

Vilniaus Universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Ieva Neimantaitė

XIX A. IKONŲ GRUNTINIO SLUOKSNIO SPEKTRINĖ ANALIZĖ

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Gyvybės ir cheminės fizikos
studijų programa

Studentė: Ieva Neimantaitė

Darbo vadovas: Doc. Valdemaras Aleksa

Instituto direktorius: Prof. Valdas Šablinskas

Vilnius 2022

Turinys

| | |
|--|-----------|
| ĮVADAS | 3 |
| 1. TEORINĖ DALIS..... | 5 |
| 1.1 Klasikinė ikonos sandara..... | 5 |
| 1.2 Gruntinis sluoksnis..... | 6 |
| 1.3 Kalcio sulfatas..... | 6 |
| 1.4 FT-IR ATR spektroskopija | 9 |
| 1.5 Ramano spektroskopijos metodas | 12 |
| 2. EKSPERIMENTINĖ DALIS..... | 15 |
| 2.1 Bandiniai | 15 |
| 2.1.1. Ikonų bandiniai | 15 |
| 2.1.2. Anhidrito bandiniai | 15 |
| 2.1.3. Dihidratinio gipso ir anhidrito II mišinių bandiniai..... | 17 |
| 2.2 Virpesinių spektrų registravimo metodika | 18 |
| 2.3 Kalibracinė kreivė kiekybiniam ikonos grunto užpildo nustatymui..... | 19 |
| 3. VIRPESINIŲ SPEKTRŲ ANALIZĖ | 20 |
| 3.1 Grynų DG, PG ir anhidrito virpesinių spektrinių juostų analizė..... | 20 |
| 3.2 Klajinio ir aliejinio grunto charakterizavimas iš FT-IR ATR spektrų..... | 23 |
| 3.3 Anhidrito FT-IR ATR spektrinės juostos $\Delta\nu_{612}$ pločio priklausomybės nuo iškaitinimo temperatūros tyrimas..... | 27 |
| 3.4 Gipso ir anhidrito FTIR – ATR juostų $\Delta\nu_{612}$ ir $\Delta\nu_{593}$ intensyvumo koncentracinės priklausomybės tyrimas..... | 28 |
| 3.5 Ikonų gruntinio sluoksnio sudėties nustatymas | 30 |
| PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS..... | 36 |
| LITERATŪRA..... | 37 |
| SANTRAUKA | 41 |

SANTRUMPOS

IK1 – ikona „Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“

IK2 – ikona „Viešpats visagalis“

IK3 – ikona „Dievo motina“

IK4 – ikona „Dievo motina“ priklausanti privačiai kolekcijai

IK1B2, IK1B3, IK1B4, IK1B5, IK1B6, IK1B7, IK1B8– ikonos „Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“ 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 bandiniai

DG – dihidratis gipsas

PG – pushidratis gipsas

AH – anhidritas

AHII - netirpus anhidritas (β -CaSO₄)

$\Delta\tilde{\nu}^{1008}$ – Dihidračio gipso Ramano sklaidos spektrinė juostos ties 1008 cm⁻¹

$\Delta\tilde{\nu}^{1018}$ – Anhidrito II Ramano sklaidos spektrinė juosta ties 1018 cm⁻¹

$\Delta\tilde{\nu}^{612}$ - Anhidrito FT-IR ATR spektrinė juosta ties 612 cm⁻¹

$\delta\tilde{\nu}^{612}$ - Anhidrito FT-IR ATR spektrinės juostos ties 612 cm⁻¹ plotis

I_{AH}^{612} - Anhidrito FT-IR ATR spektrinės juostos ties 612 cm⁻¹ integrinis intensyvumas

I_{AH}^{1018} - Anhidrito Ramano sklaidos spektrinės juostos ties 1018 cm⁻¹ integrinis intensyvumas

FTIR – infraraudonoji Furje vaizdavimo spektroskopija (angl. *Fourier transform infrared spectroscopy*)

ATR – pažeistojo visiškojo vidaus aspindžio spektroskopija (angl. *attenuated total reflection spectroscopy*)

GC/MS- dujų chromatografijos - masių spektroskopijos metodas (angl. *gas chromatography–mass spectrometry*)

vs – labai intensyvi (angl. *very strong*), s – intensyvi (*strong*), m – vidutinė (*middle*), w – silpna (*weak*), vw – labai silpna – (*very weak*), br – plati (*broaden*), spektrinė juosta; sh – petys (*shoulder*).

IVADAS

Tapybos kūrinys – daugiakomponentė sistema, kurios analizei nėra vieno fizikinio-cheminio universalaus metodo, suteikiančio visą reikiamą informaciją. Todėl, analizuojant meno kūrinio sudedamąsias medžiagas, struktūrinius pokyčius ir esamą būklę, siekiama taikyti kompleksinius tyrimo metodus, kurie leidžia gauti tikslesnius duomenis [1]. Paveldo tapybos objektų analizei naudojami tokie spektriniai metodai kaip: Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (*FTIR*) [2], skenuojamoji elektronų mikroskopija (*SEM*), Rentgeno spindulių difrakcija (*XRD*), Rentgeno fluorescencija (*XRF*) [3, 4], protonų indukuota Rentgeno spindulių emisijos (*PIXE*), Ramano sklaidos spektrometrija ir kt. [1, 2]. Atliekant kultūros paveldo objektų analizę naudojamos technologinių tyrimų duomenų bazės. Gauti rezultatai lyginami su esančiais duomenų bazėje. Lietuvoje, skirtingai nei kitose Europos šalyse, duomenų bazės pradėtos kaupti tik prieš kelis dešimtmečius. Didžioji dalis tyrimų atlikti taikant stratigrafijos metodą bei mikrochemijos metodu išanalizavus kokybinius tyrimų rezultatus. Siekiant kuo tiksliau nustatyti kūrinių cheminę sudėtį, tikslingiausia naudoti kompleksinius instrumentinius tyrimo metodus. Todėl tokio tipo kultūros paveldo objektų kompleksiniai tyrimai bei rezultatų interpretavimo modeliai ne tik papildo duomenų bazes, suteikia tikslią informaciją restauratoriams, bet ir yra labai svarbūs atliekant Lietuvos kultūros paveldo objektų analizę [5,6].

Restauravimo metu stengiamasi išryškinti ir atkurti kūrinio meninę, istorinę ir mokslinę vertę. Esant tapybos kūrinio gruntinio sluoksnio pažeidimams, siekiama juos stabilizuoti bei atkurti gruntinį sluoksnį. Ruošiant gruntą restauravimui specialistai įvertina atliktų technologinių tyrimų rezultatus. Tapybinį gruntą sudarantis anhidritas bei jo mišiniai su dihidračiu gipsu plačiai naudotas ikonų tapyboje. Skirtingų anhidrito tipų (α , β , γ) savybės skiriasi, tad tikslus tipo nustatymas yra ypač svarbi informacija ruošiant restauracinį gruntą. Anhidritas turi būti panašios sudėties bei tokių savybių, kaip ir kūrinio autoriaus naudotas gruntas [7, 8]. Ypač svarbi yra naudoto anhidrito iškaitinimo temperatūra, nes nuo jos priklauso tapybos gruntui naudoto anhidrito savybės. Beta anhidrito subkategorijos nustatomos iš Ramano sklaidos spektrinių juostų pločio [9], tačiau šiame darbe pabandyta pritaikyti paprastesnį ir labiau prieinamą restauratoriams FT-IR ATR metodą: iškelta hipotezė, kad anhidrito iškaitinimo temperatūrą galima nustatyti ir iš FT-IR ATR spektrinių juostų pločio temperatūrinių priklausomybių. Tyrimo objektai – Vilniuje įsikūrusiame LDM Prano Gudyno restauravimo centre restauruojamos keturios XIX a. ikonos: „Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“, „Viešpats visagalis“, „Dievo motina“ bei privačiai kolekcijai priklausanti ikona „Dievo motina“. Siekiant nustatyti ikonų gruntinio sluoksnio sudėtį, tyrimams panaudoti virpesinės spektrometrijos metodai: FT-IR ATR bei Ramano mikrospektrometrijos įranga, esanti VU NFTMC Cheminės fizikos institute.

Dėkoju LDM P. Gudyno restauravimo centro restauravimo technologijų ekspertei dr. J. Bagdzevičienei už restauruojamų ikonų, rišamųjų medžiagų bandinius ir galimybę pasinaudoti bandinių kaitinimo įranga.

Tyrimo tikslas – atlikti ikonų gruntinio sluoksnio spektrinę analizę naudojant virpesnės spektroskopijos metodus.

Tyrimo uždaviniai:

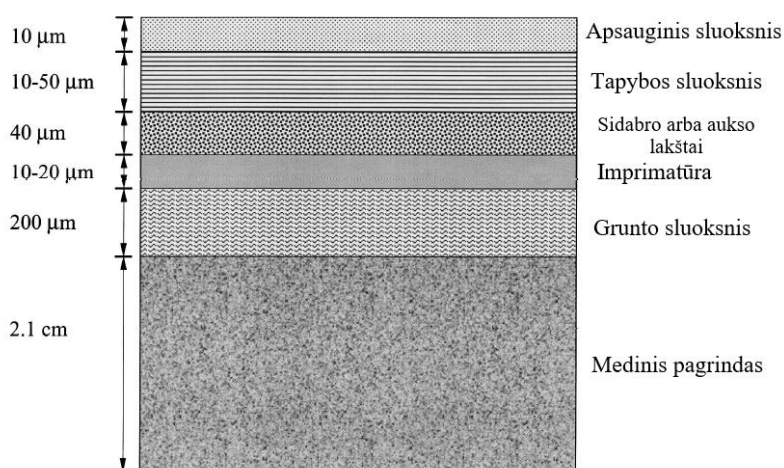
1. Užregistruoti skirtingos koncentracijos dihidračio gipso ir anhidrito mišinių FT-IR ATR spektrus asimetrinių deformacinių SO₄ virpesių srityje ir nustatyti šių juostų intensyvumo koncentracines priklausomybes.
2. Užregistruoti skirtingose temperatūrose (400-900 °C) iškaitintų anhidrito bandinių FT-IR ATR spektrus asimetrinių deformacinių SO₄ virpesių srityje ir nustatyti šių virpesinių juostų pločio temperatūrinę priklausomybę.
3. Iš ikonų bandinių FT-IR ATR ir Ramano sklaidos spektrų nustatyti ikonų grunto sluoksnyje naudotas rišamąsias medžiagas.
4. Iš DG ir AH virpesinių spektrų koncentracinių bei AH temperatūrinių priklausomybių nustatyti keturių ikonų bandinių gruntinio sluoksnio sudėtį bei užpilde naudoto anhidrito iškaitinimo temperatūrą.

Medžiaga pristatyta stendiniame pranešime 44-oji Lietuvos nacionalinėje fizikos konferencijoje, 2021 m. spalio 6–8 d., Vilniuje : I. Neimantaitė „XIX a. ikonų gruntinio sluoksnio kiekybinė analizė taikant Ramano mikrospektroskopijos metodą“ (4 priedas). ISBN 978-609-95511-8-0 136 p.

1. TEORINĖ DALIS

1.1 Klasikinė ikonos sandara

Ikona – sakralinis paveikslas, vaizduojantis šventuosius, jų gyvenimą, biblijinius epizodus. Ikonos būdingos rytų krikščionių bažnyčioms bei šimtmečiais buvo tapomos sekant Ortodoksų bažnyčios ikonos tapybos taisyklėmis [10]. Nors kuriamos liturginiams bei asmeninio naudojimo tikslams, ikonos yra eksponuojamos muziejuose, galerijose bei privačiose kolekcijose [11]. Klasikinė ikonos sandara (1 pav.): medinis pagrindas, grunto sluoksnis, imprimatūra, sidabro ar aukso lakštai, tapybos sluoksnis, apsauginis sluoksnis.



1 pav. Ikonos sandaros schema. Adaptuota pagal [11]

Ikonos pagrindui dažniausiai naudota mediena – eglės, pušys, maumedis, liepa. Pagrindui naudota mediena turėjo pasižymėti atsparumu defektams, įtrūkimams, vabzdžių atakoms, tad medinės lentos būdavo kruopščiai atrenkamos bei paruošiamos. Norint padidinti atsparumą drėgmei, lentos kartais būdavo padengiamos derva ar klėjais, o ant paruošto medinio pagrindo, dedamas lininis pluoštas bei sluoksniuojamas gruntas. Siekiant sureguliuoti gruntinio sluoksnio poringumą, tepamas imprimatūros sluoksnis. Imprimatūrai naudotos tokios medžiagos kaip gliutininiai klėjai ar gamtinės dervos. Vėliau dedami sidabro ar aukso lakštai bei tepami dažai, kurie sudaryti iš pigmento ir rišamosios medžiagos. Ikonų tapybai naudoti tiek organiniai tiek neorganiniai pigmentai, dažnai rišamajai medžiagai naudotas kiaušinio trynys. Aliejiniai dažai ikonų tapyboje pradėti naudoti vėliau [11]. Dažų sluoksnis padengiamas apsauginiu sluoksniu, kuriam būdavo naudojamas sėmenų, saulėgražų ar aguonų sėklų aliejus ir kita. Kartais aliejai būdavo pakaitinami bei sumaišomi su gamtinėmis dervomis ar gintaru [1, 7].

1.2 Gruntinis sluoksnis

Gruntinis sluoksnis, kuris yra sluoksniuojamas ant pagrindo ar lininio pluošto, išlygina paviršiaus nelygumus bei defektus. Gruntas susideda iš užpildo ir rišiklio. Pagal panaudotą rišiklį gruntas klasifikuojamas į tokias grupes:

- klijinis (baltyminės kilmės klijai),
- emulsinis (baltyminiai klijai maišomi su aliejumi),
- aliejinis (džiūstantys aliejai).

Gruntas, kuriame buvo panaudotas klijinis rišiklis, yra trapus bei jautrus, tuo tarpu aliejinis gruntas pirmaisiais metais pasižymi didesniu elastingumu bei mechaniniu atsparumu, tačiau dėl vykstančios aliejaus polimerizacijos bei oksidacijos, susidaro linoksino plėvelė, kuri dėl atmosferos poveikio pakeičia spalvą – pagelsta, tampa trapi ir nebeelastinga [1]. Pagal panaudotą užpildą gruntas gali būti kreidinis, gipsinis ir mišrus. Grunto kokybė, priklausanti nuo panaudotų medžiagų bei gruntavimo technikos, būdo, daro didelę įtaką kūrinio ilgaamžiškumui. Gruntai, kuriuose buvo panaudoti dekstrinai ar gyvulinės kilmės klijai, jautriai reaguoja į drėgmę, temperatūros pokyčius, mechaninius bei biologinius pokyčius [1]. Ikonų gruntinio sluoksnio užpildui dažnai naudota smulkinta kreida ar gipsas bei jo mišiniai su anhidritu, rišikliui plačiai naudoti gyvulinės kilmės klijai [11].

Kultūrinio paveldo objektai restauruojami – remiantis moksliniais tyrimais. Restauracijos metu stengiamasi išryškinti ir kūrinio meninę, istorinę ir mokslinę vertę. Tarp restauracijos tikslų tokie kaip – stabilizuoti objekto būklę, sulėtinti medžiagų irimo procesus, apsaugoti nuo kenksmingų išorinių veiksnių ir kita. Restauruojant ištrupėjusį ar kitaip pažeistą gruntinį sluoksnį, ruošiamas restauracinis gruntinis sluoksnis. Jis turi būti panašios sudėties, savybių, panašiai reaguoti su aplinka kaip ir autorinis darbas. Restauracinis gruntas dažniausiai gaminamas iš vandenyje tirpstančių baltyminių klijų, kuris maišomas su užpildo medžiagomis [11,1].

1.3 Kalcio sulfatas

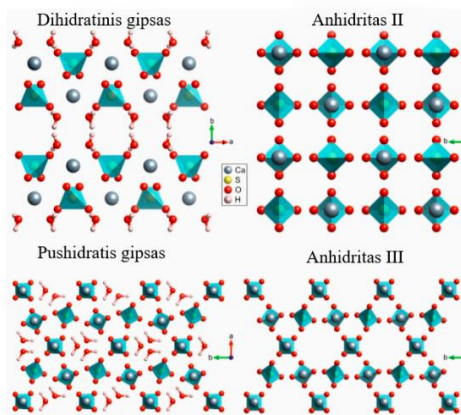
Kalio sulfatas gali sudaryti skirtingus mineralus, turinčius skirtingą hidratacijos lygį:

- dihidračio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- pushidračio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)
- anhidrito (CaSO_4).

1 lentelė. Skirtingų kalcio sulfato kristalinių struktūrų charakteristika. Adaptuota pagal [12]

| Pavadinimas | Kiti naudojami pavadinimai | Cheminė formulė | Kristalinė struktūra | Stabilumo režiai | Santykinė fazinio virsmo temperatūra |
|--------------------|----------------------------|--|----------------------|---|--------------------------------------|
| Dihidratis gipsas | Alebasteris | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Monoklininė | $<60-90^\circ\text{C}$ ore $<40-60^\circ\text{C}$ H_2O | |
| Pushidratis gipsas | Hemidritas | $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ | | | $>45-110^\circ\text{C}$ |
| | Paryžiaus tinkas | $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ | Monoklininė | Metastabilus vandenyje (H_2O) | $>45-110^\circ\text{C}$ |
| Anhidritas | AIII, Tirpus anhidritas | $\gamma\text{-CaSO}_4$ | Heksagoninė | Metastabilus vandenyje (H_2O) ir ore | $110-300^\circ\text{C}$ |
| | AII, Netirpus anhidritas | $\beta\text{-CaSO}_4$ | Ortorombinė | Stabilus $<\sim 1200^\circ\text{C}$ | $300-1180^\circ\text{C}$ |
| | AI | $\alpha\text{-CaSO}_4$ | Kubinė | Stabilus $>\sim 1200^\circ\text{C}$ | $>1180^\circ\text{C}$ |

Dihidratis gipsas – sulfatinis mineralas, kurio cheminė formulė $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Šis sulfatinis mineralas turi monoklininę kristalinę struktūrą (2 pav.) ir yra dažniausiai išgaunamas iš natūraliai susiformavusių gamtinių šaltinių, kurie susiformuoja iš uždaro tipo palaiptamsi garuojančių vandens telkinių, iškyla prie karštų šaltinių, iš vulkaninių plyšių ar sulfatais turtingų versmių [13].



2 pav. Kalcio sulfato kristalinių struktūrų modeliai. Adaptuota pagal [13]

Dihidratis gipsas, dažnai vadinamas tiesiog gipsu, yra bespalvis arba baltas, tačiau esant įvairioms priemaišoms gali būti rudas, raudonas ar oranžinis. Gipsas yra minkštos tekstūros, kietumas moso skalėje vertinamas 1,5-2. Jo kristalai yra lankstūs – plonus kristalus galima šiek tiek sulenkti. Dihidratinio gipso tankis – $2,31-2,33 \text{ g/cm}^3$. Kartais gipsas formuojasi smėlėtose vietovėse, tuomet smėlis gali būti įstrigęs kristalo viduje, taip gipso kristalas tampa rudas, nebepermatomas. Gipsas – labai plačiai paplitęs

mineralas, randamas daugybėje vietovių. [14] Susmulkintas jis plačiai naudojamas įvairiose pramonės srityse: statybose, odontologijoje, žemės ūkyje, farmacijoje, dailėje ir t. t. Kaitinant dihidratą gipsą, esant $>45\text{ }^{\circ}\text{C}$ [12] susidaro dihidruota fazė – pushidratinis gipsas, kuris, priklausomai nuo dehidracijos proceso gali būti skirtingų tipų α (šildant gipsą drėgnoms sąlygoms) ar β (šildant sausomis sąlygomis) [12]. Šios fazės skiriasi kristalinės gardelės struktūra (α labiau prizminė nei β), savo reaktyvumu kontakte su vandeniu bei galutinio produkto mechaninėmis savybėmis. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad PG struktūrose vandens kiekis gali svyruoti gan plačiame diapazone ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kur $0 \leq x \leq 0,8$). Tikėtina todėl, kad kristalinėje gardelėje gali būti sutalpintas skirtingas vandens kiekis [15]. Tačiau remiantis vieno kristalo struktūros optimizavimu, naudojant DFT skaičiavimus, buvo padaryta išvada, kad pushidratinio gipso formulėje turėtų būti rašoma būtent 0,5 vandens molekulės ir tai, kad subhidratų, kurių vandens kiekis yra didesnis nei 0,5, susidarymas mažai tikėtinas [16]. Vykstant dehidracijos procesui aukštesnėje nei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, pushidratis gipsas sudaro anhidritą [12]. Anhidritas turi tris polimorfus: (1) AIII arba $\gamma\text{-CaSO}_4$, su heksagonine kristaline struktūra (paprastai yra metastabilus), formuojasi pasiekus $110\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$.; (2) AII arba $\beta\text{-CaSO}_4$, su ortorombine struktūra, susiformuoja pasiekus $300\text{--}1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ arba yra randamas natūraliai susiformavęs gamtoje, bei (3) AI faze arba $\alpha\text{-CaSO}_4$, su kubine struktūra, kuri susiformuoja esant didesnei nei $>1180\text{ }^{\circ}\text{C}$. AIII veikiamas drėgnos oro aplinkos lengvai rehidratuoja į pushidratą gipsą, tačiau tai stabilizuojasi esant $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9]. Gamtoje randams AII ($\beta\text{-CaSO}_4$) yra kietas kristalas, kurio kietumas yra 3,5 (moso skalėje) bei tankis siekia apie $3,00\text{ g/cm}^3$. Anhidritas yra retas mineralas, susidarantis dažniausiai sausose vietose dehidratavus gipsui. Palankiausia aplinka formuotis anhidrito kristalams yra druskos kupolai, kadangi jie sugeria bet kokį požeminį vandenį, ir taip neleidžia jam patekti į anhidrito struktūrą, dėl kurio jis rehidratuotų į gipsą. Taigi, veikiamas vandens, anhidritas lėtai virsta gipsu, todėl svarbu anhidritą laikyti sausomis sąlygomis. Šis mineralas yra retas. Anhidritas naudojamas pramonėje, pvz. kaip džiovinimo agentas arba cemento priedas [14]. Anhidritas taip pat gali būti gaunamas kaitinant dihidratą ar pushidratą gipsą aukštoje temperatūroje. Buvo pastebėtas anhidrito II hidratacijos reaktyvumo sumažėjimas priklausomai nuo kalcinavimo temperatūros, tad pagal tai AII dar skirstomas į smulkesnes subkategorijas – retai tirpus AII-s kurio gavimo temperatūra ($<500\text{ }^{\circ}\text{C}$); netirpus AII-u ($500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$) ir estricho (angl. *estrich*) gipso AII -E ($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Šios trys anhidrito II (AII) fazės turi skirtingas makroskopines charakteristikas (pvz., morfologiją, hidratacijos reaktyvumą ir kt.). Pirmasis analitinis sub-fazinis požiūris buvo pademonstruotas palyginus neseniai, 2017 m. [17], kuomet buvo pastebėta, kad kaitinimo temperatūros diapazone nuo 500 iki 900, anhidrito II savitasis paviršiaus plotas sumažėja dėl kristalito dydžio padidėjimo (nustatyta taikant XRD metodą). Bendrą kristališkumo padidėjimą galima pastebėti kiekybiškai įvertinant kambario temperatūros Ramano juostų pločius, kurie smailėja (angl. *sharper*) didėjant kaitinimo temperatūrai [17]. Tyrimai praplėstoje $400\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

temperatūros diapazone patvirtino šią tendenciją [18]. AI fazė, kuri pasiekama aukštoje temperatūroje (>1180 °C), kambario temperatūroje nėra stabili, tik šildymo kameroje atliktos rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai suteikia informaciją apie AI kubinę kristalinę struktūrą [14].

1.4 FT-IR ATR spektroskopija

IR sugerties spektroskopija – virpesinės spektroskopijos metodas, plačiai naudojamas medžiagų struktūriniam nagrinėjimui ir junginių identifikavimui. Esant IR spinduliuotės ir molekulos sąveikai, molekulė sugeria spinduliuotės kvantą ir pereina iš žemesniojo energijos lygmens į aukštesnįjį, tampa sužadinta molekulė. Sugertų ir išspinduliuotų elektromagnetinių bangų kvantų energija lygi energijos lygmenų, tarp kurių vyksta šuolis, energijos skirtumui. Priverstinio šuolio iš žemesniojo virpesinio energijos lygmens – ν' į aukštesnį – ν'' , tikimybė proporcinga šuolio dipoliniui momentui, kuris apibrėžiamas kaip:

$$R_{\nu''\nu'} = \int \psi_{\nu''}^* \mu \psi_{\nu'} dx \quad (1)$$

Čia μ - dipolinio momento operatorius, x – atstumo pokytis tarp branduolių.

Dviatomių molekulių, sudarytų iš vienodų atomų, dipolinis momentas ir jo operatorius visada lygus nuliui. Iš to seka pirmoji atrankos taisyklė – homopoliarinės dviatomės molekulės virpesys nėra aktyvus IR spektre nes nekinta dipolinis momentas. Esant heteroatominių molekulių, dipolinis momentas nebus lygus nuliui, o dipolinio momento modulis lygus:

$$R_{\nu'\nu''} = \mu_e \int \psi_{\nu'}^* \psi_{\nu''} dx + \left(\frac{d\mu_{red}}{dx} \right)_e \int \psi_{\nu'}^* x \psi_{\nu''} dx + \dots \quad (2)$$

Banginės funkcijos yra ortogonalios, todėl:

$$\int \psi_{\nu'}^* \psi_{\nu''} dx = 0 \quad (3)$$

Kai $\nu'' \neq \nu'$, dipolinį momentą galime išreikšti

$$R_{\nu'\nu''} = \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e \int \psi_{\nu'}^* x \psi_{\nu''} dx + \dots \quad (4)$$

Šis integralas yra nelygus nuliui tik tuomet, kai $\Delta\nu = \pm 1$. Tad iš to išplaukia – IR spektruose bus aktyvūs tik tie virpesniai šuoliai, kuriems įvykus kvantinis skaičius pakinta ± 1 . [20]. Registruojant infraraudonosios sugerties spektrus, matuojamas pralaidumas $T=I/I_0$ (I_0 - į bandinį kritusios spinduliuotės stipris, I – pro bandinį praėjusios spinduliuotės stipris) arba optinis tankis $A=-\log_{10}T$. Bandinio optinis tankis gali būti išreiškiamas:

$$A(\tilde{\nu}) = \varepsilon(\tilde{\nu})cl \quad (5)$$

Čia $\varepsilon(\tilde{\nu})$ – molinis sugerties koeficientas, c – spinduliavimą sugeriančio tirpinio koncentracija, l – spinduliuotės kelio ilgis bandinyje [20].

Infraraudonųjų spindulių (IR) spektrinė sritis elektromagnetiniame spektre yra tarp regimosios ir mikrobangų sričių. Ji skirstomas į tris sritis: artimąją infraraudonąją sritį (angl. *near infrared*, NIR), viduriniąją IR sritį (angl. *middle infrared*, MIR) ir tolimąją IR sritį (angl. *far infrared*, FIR). Dažniausiai kultūros paveldo objektų tyrimams naudojama MIR sritis ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). FIR sritis ($10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) naudinga tiriant molekules kuriose yra sunkiųjų atomų, tokių kaip neorganiniai, metalo-organiniai junginiai. Gardelės virpesiai kristaluose registruojami NIR srityje ($4000\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$) [3]. IR spektroskopijoje naudojami skirtingai veikimo režimai. Labiausiai paplitusi – sugerties spektroskopija, pažeistojo visiškojo vidaus atspindžio, difuzinio atspindžio spektroskopija (DRIFTS), dujų chromatografija/FT-IR spektroskopija (*GC/FT-IR*) ir kita. Pastaraisiais metais vis plačiau taikoma FTIR mikrospektroskopija dėl galimybės tirti labai mažus mėginius [19].

Taikant pažeistojo visiškojo vidaus atspindžio (angl. *Attenuated Total Reflection* – ATR) metodą, į tiriamąjį bandinį, per visiško vidaus atspindžio optinį elementą (ATR prizmę), kurio lūžio rodiklis yra daug didesnis, nukreipiamas IR spinduliuotės pluoštelis. IR spinduliuotės pluoštas krenta kampu θ , krintančios spinduliuotės kampui θ viršijant kritinį kampą, vyksta visiškas vidaus atspindinys. Kritinis kampas θ_c :

$$\sin(\phi) \geq \frac{n_2}{n_1} \quad (6)$$

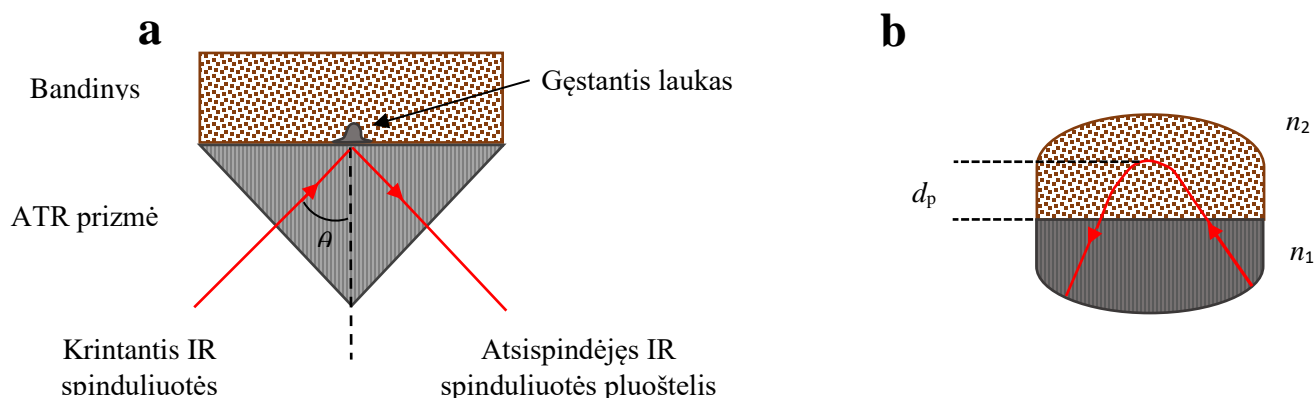
čia n_1 – ATR prizmės lūžio rodiklis, n_2 – bandinio lūžio rodiklis.

Tenkinant šią sąlygą, kiekvieno atspindžio metu infraraudonoji spinduliuotė įsismelkia į bandinį ir yra selektyviai sugerama (3 pav.), tiriamojo bandinio paviršiuje susidaro elektromagnetinė banga, kuri dar vadinama gėstančiuoju lauku (angl. *evanescent wave*). Infraraudonosios spinduliuotės įsiskverbimo gylis yra nusakomas Harrick sąryšiu:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_k \sqrt{\sin^2 \phi - \left(\frac{n_b}{n_k}\right)^2}} \quad (7)$$

Čia n_k – ATR prizmės lūžio rodiklis, n_b – bandinio lūžio rodiklis, ϕ – kritimo kampas. [20]. Prasiskverbimo į bandinį gylis d_p – tai atstumas kuriame gėstančios bangos amplitudė, lyginant su bandinio paviršiumi, sumažėja 2,7 karto, o intensyvumas iki $(1/e)^2$. [20] Kaip galime matyti iš Harrick sąryšio, prasiskverbimo į bandinį gylis priklauso nuo kritimo kampo, lūžių rodiklių bei spinduliuotės bangos ilgio. Taigi siekiant

reguluoti įsiskverbimo gylį, gali būti keičiami ATR priedai su ATR prizme. Kuo mažesnis ATR prizmės lūžio rodiklis, tuo didesnis įsiskverbimo gylis. Dažniausiai naudojamos medžiagos ATR prizmėms – Deimantinės, Ge, Si, ZnSe. Pačios naudojamos ATR prizmės gali būti daugkartinio ir vieno atspindžio prizmės.



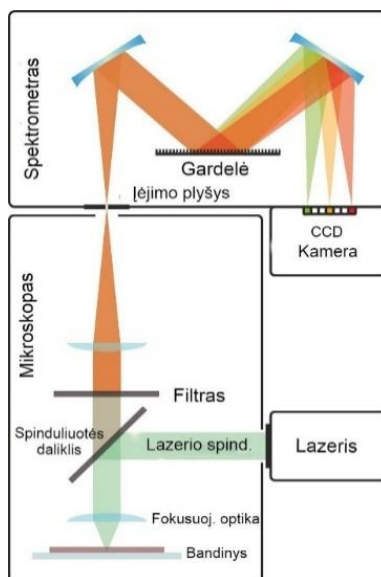
3 pav. Vieno atspindžio ATR eksperimento (a) ir spinduliuotės įsiskverbimo į bandinį iš ATR prizmės (b) schemas (adaptuota pagal [10])

Taikant FT-IR ATR spektroskopiją galima gauti tiek cheminę, tiek struktūrinę informaciją. FT-IR ATR spektroskopija plačiai taikoma technika kultūrinio paveldo objektų tyrimų srityje, siekiant identifikuoti ir apibūdinti originalias sudėtines medžiagas, įrimo ir restauravimo produktus. Ši informacija gaunama nustatant funkcinės grupes, kurios turi tam tikrus būdingus virpesinius dažnius IR srityje. Publikuotas didelis skaičius mokslinių tyrimų, kuriuose FTIR metodas taikomas tiriant įvairių tipų kultūrinės vertybes: sienų freskas [21], keramiką [22], ikonas [23, 24], skulptūras ir kt. [25]. Kultūros paveldo objektams tirti dažniausiai naudojama vidurinėsios IR srities spinduliuotė ($400-4000\text{ cm}^{-1}$). Šioje IR srityje galime identifikuoti daugumą organinių ir neorganinių medžiagų, iš kurių susideda kultūros paveldo objektai. Medžiagos, kurių spektruose nėra virpesinių juostų vidurinio infraraudonųjų spindulių srityje (pvz., tam tikrų sulfidų ir oksidų), gali būti analizuojamos naudojant FT-IR [25]. Tarp FT-IR ATR spektroskopijos privalumų kultūros paveldo srityje dažnai yra minimi tokie kaip greitas bandinių paruošimas ir didelė skiriamoji geba. FT-IR ATR spektroskopinio metodo taikymo privalumas taip pat yra ir galimybė atlikti dvimatį vaizdavimą, o tai ypač naudinga daugiasluoksnių tapybos, polichrominės skulptūros, istorinių senų popierinių dokumentų bandinių tyrimui. Šiuo metu didelio susidomėjimo sulaukia FT-IR ATR gylio profiliavimo spektroskopija naudojant nešiojamus *in situ* spektrometrus [25].

1.5 Ramano spektroskopijos metodas

Ramano spektrometrija – metodas, paremtas netampria fotonų sklaida – Ramano sklaidos reiškiniu. Užregistravus Ramano sklaidos spektrą, gaunamos spektrinės juostos, kurių padėtis atitinka tam tikrus bangos skaičius (cm^{-1}), žyminčius gardelės normaliuosius virpesius, priklausančius tam pačiam simetrijos tipui. Todėl galime gauti informaciją apie molekulės struktūrą ir cheminę sandarą [26].

Bandinys sužadinimas intensyvia monochromatine spinduliuote (4 pav.). Žadinimui naudojami tokie lazeriai kaip: argono (Ar^+) jonų lazeriai (488 nm ir 514,5 nm), kriptono (Kr^+) jonų lazeriai (530,9 nm ir 647,1 nm), helio – neono (He-Ne) (632,8 nm), artimojo IR diodų lazeriai (785 nm ir 830 nm) ir kita [27]. Filtro pagalba išskiriama Ramano sklaida ir išfiltruojama Ramano anti-Stokso ir Reilio sklaida. Išskirta Ramano sklaida naudojant lęšių sistemą yra nukreipiama į monochromatoriaus įėjimo plyšį, kur sferinis veidrodis nukreipia išskirtą spinduliuotę į difrakcinę gardelę (600-1800 rėžių/mm). Difrakcinės gardelės posūkio kampas keičiamas ir difragavusi spinduliuotė antru veidrodžiu yra nukreipiama į jutikli – imtuvą, kur fotonų srautas yra nuskaitomas kaip spektrinė informacija [28].



4 pav. Principinė gardelinio Ramano mikrospektrometro schema. Adaptuota pagal [29]

Naudojant Ramano spektrometrijos metodą galima analizuoti skirtingus bandinius (kietąsias medžiagas, skysčius, dujas, miltelius ir t. t.), taip pat labai mažų matmenų bandinius (iki $1 \mu\text{m}$), o bandinių paruošimas – nesudėtingas. Dėl savo privalumų Ramano spektroskopijos metodas taikomas įvairiose srityse: farmacijoje, geologijoje, gyvybės mokslų tyrimuose, kriminalistikoje, plačiai taikoma kultūrinio paveldo tyrimuose, analizuojant archeologinius radinius, tapybos kūrinius [30].

Kultūros paveldo objektų tyrimams naudojamus spektrometrus galime suskirstyti į tris pagrindines grupes: stacionarūs, transportuojami bei rankiniai. Trumpai apžvelgsime šių spektrometrų naudojimo privalumus bei trūkumus.

Plačiausiai naudojamas Ramano instrumentas – stacionarus, pasižymintis geriausia spektrine geba, greičiu, signalo intensyvumu ir kt. Naudojamas mikroskopas užtikrina tikslų norimos vietos sužadinimą. Su šia įranga galima susieti įvairius lazerius ir taip išgauti geriausią Ramano sklaidos signalą bei išvengti šiluminės dekompozicijos. Stacionarūs Ramano spektrometrų atliekami tyrimai apriboti tiriamojo bandinio matmenų – po mikroskopu ne visuomet telpą tiriamasis bandinys (pvz. Panelinis paveikslas ar kita), todėl norint atlikti analizę tenka paimti bandinius iš tiriamųjų objektų, o tai prieštarauja kultūros paveldo objektų keliamiems reikalavimams – kiek įmanoma mažiau pažeisti paveldo objektą [1]. Sėkmingą stacionaraus Ramano spektrometro pritaikymą kultūrinio paveldo objektų tyrimams galime iliustruoti I. Marcaida ir kt. [31] atliktu tyrimu. Tirti trys *geltonosios ochros* bei keturi *raudonosios ochros* pigmentai, paimti nuo Pompėjoje rastų keramikinių dubenų. Tyrimui naudota Ramano mikrospektrometrija (532 ir 785 nm, 1 mW, 60 - 1,800 cm^{-1}) ir XRD. Pompėjos dirvožemiai bei paviršiai padengti skirtingais sluoksniais, kurių kiekvienas iš jų atspindi skirtingus vulkaninius įvykius ar to paties išsiveržimo įvykio fazes. Analizuojant bandinius, rasta: *langitas* ((SO_4)(OH) $_6$ ·2H $_2$ O), *jarozitas* (KFe $_3$ (OH)6(SO $_4$) $_2$), *anatazės* (β -TiO $_2$), *atakamito* (Cu $_2$ Cl(OH) $_3$). Visi šie junginiai asocijuojami su vulkaniniu aktyvumu. Taip pat be pagrindinių sudedamųjų pigmentų (*kvarcas*, *kalцитas*, *hematitas* ir kt.), pigmentuose rasti labai maži kiekiai (<5%) *Egipto mėlynojo* pigmento bei *huntino* pigmento. Autoriai iškelia hipotezes, kad keramikiniuose induose prieš tai, galėjo būti laikyti šie pigmentai, arba, autoriaus teptukas galėjo būti užterštas šiais pigmentais.

Transportuojami Ramano spektrometrai – lengvai transportuojama įranga, kuri gali būti naudojama vietoje kasimo metu arba ant nejudančių objektų, pvz. sienų tapyba, urvų tapyba, mozaikos ir t. t. Ramano zondai yra įtaisai, kuriuose naudojamos skaidulos sužadinimo lazerio spinduliui perduoti į mėginį ir surinkti signalą, todėl mėginio laikiklis yra lankstesnis. Zondo viduje esančiais filtrais „iškerpama“ žadinančioji Ramano sklaidos spektrinė juosta. Zondo trūkumai – sumažintas signalo intensyvumas, mažesnė erdvinė ir spektrinė skiriamoji geba, apribotas lazerių pasirinkimas [32]. Transportuojamas Ramano spektrometras pritaikytas [33] tiriant 17-18 a. Sicilietišką juvelyrikos kolekciją. Naudotas *Rock Hound* (DeltaNu) Ramano spektrometras su diodiniu 785 nm lazeriu, maksimali galia 120 mW, skiriamoji geba 8 cm^{-1} , diapazonas 200-2000 cm^{-1} . Ramano sklaidos spektrus maskavo intensyvi fluorescencija, nes daugumoje brangakmenių (berilų, korundų) yra Cr $^{3+}$ jonų. Nepaisant to, Ramano sklaidos spektrai buvo pakankamai geri, bandant atlikti brangakmenių indentifikavimą. Spektrinė skiriamoji geba, net jei ir mažesnė nei laboratorinės įrangos, buvo pakankamai gera. Taigi, gauti daugelio

brangakmenių Ramano sklaidos spektrai, klasifikuojamų kaip *topazas*, *agatas*, *deimantas*, *rubinas*, *smaragdas*, *perlas* ir *stiklas*, daugeliu atvejų Ramano sklaidos spektrai patvirtino muziejaus specialistų hipotezes. Tačiau Ramano matavimai taip pat atskleidė klaidingą klasifikaciją, ypač vertingiausių brangakmenių, tokių kaip *topazas*, *deimantai* ir *rubinai*. Identifikuota, kad kai kurie brangakmeniai pakeisti stiklu. Nebrangių brangakmenių buvimas svarbiuose artefaktuose gerai žinomas senuose papuošaluose dėl juvelyro sąmoningo ar nesąmoningo pasirinkimo, brangakmenių pakeitimas taip pat gali būti nulemti istorinių įvykių. Taigi, Ramano spektroskopija leido tikslesnę brangakmenių identifikaciją, taip pat šiame kontekste gauti nauji duomenys apie brangenybes leidžia gauti naudingos ir nežinomos informacijos apie tyrinėtų meno objektų gamybą ir istoriją, atveria naujus įdomius klausimus apie Sicilijos auksakalystės meną XVII-XVIII a. [33]

Kultūros paveldo objektų tyrimams vis plačiau naudojami ir rankiniai Ramano spektrometrai. Šio tipo instrumentus lengva naudoti ir jis ypač tinka neorganinių medžiagų analizei. Tačiau jis turi dar labiau ribotą spektrinę skiriamąją gebą ir kitus parametrus, lyginant su transportuojamais bei stacionariais Ramano spektrometrais [32]. Sunku parinkti tikslią tiriamąją vietą bei parinkti žadinimui reikiamą galią. F. Pozzi ir kiti. [34], darbe įvertino naują rankinį *Bruker Bravo* Ramano spektrometrą pagal in situ, neinvazinę organinių ir neorganinių medžiagų analizę. Tirti meno kūriniai iš penkių prestižinių Niujorko muziejų. *Bruker Bravo* rankinis Ramano spektrometras 785 and 853 nm, *Duo LASER*, skiriamoji geba 10–12 cm⁻¹, sritis (keliais skenavimais) 170 cm⁻¹ – 3200 cm⁻¹, išėjimo lazerio galia apie 50 mW, žadinamas plotas apie 1 mm. Autoriams sėkmingai pavyko identifikuoti naudojamus pigmentus. Darbe iškeliami šio nešiojamo spektrometro privalumai. Lyginant su kitais nešiojamais spektrometrais *Bunker* sistema nereikalauja sudėtingo derinimo procedūrų (paprastas kalibravimas su kalcitu ir polistirenu turi būti atliekamas kas kelias savaites, išplėstas spektrinis diapazonas, kurio apatinė riba 170 cm⁻¹. Šis rankinis spektrometras naudoja du lazerius, ir taip gali eliminuoti fluorescencinį foną, bei atlikti kitus spektrinius apdorėjimus. Tačiau autoriai pastebi ir šios įrangos minusus: prastesnė skiriamoji geba lyginant su stalniais spektrometrais sukelia sunkumų atskirti medžiagas su panašiais Ramano „pirštų anspaudais“, ypač jei užregistruotas spektras turi prastą S/N santykį; reikalingas stabilus spektrometro padėjimas, komplikotas tikslios padėties nustatymas; kameros nebuvimas, neleidžia tiksliai sufokusuoti, tai ypač apsunkina analizę, kuomet analizuojami kūriniai turi smulkių detalių; riboti eksperimentiniai nustatymai (lazerio galios nustatymas, skenavimų skaičius, lazerių pasirinkimas ir kita.) [34]

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1 Bandiniai

2.1.1. Ikonų bandiniai

Eksperimento metu buvo tiriami keturių ikonų bandiniai gauti iš P. Gudyno restauravimo centro. Gruntinio sluoksnio bandiniai restauratorių buvo paimti iš skirtingų ikonų, kurių charakteristika pateikta 2 lentelėje.

2 lentelė. Ikonų, iš kurių buvo paimti bandiniai, informacija.

| | Pavadinimas | Matmenys | Amžius | Autorius |
|-----|--|-----------------|---------------|-----------|
| IK1 | „Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“ | 58 (59) x 55 cm | XIX a. | Nežinomas |
| IK2 | „Viešpats visagalis“ | 44 x 39,5 cm | XIX a. | Nežinomas |
| IK3 | „Dievo Motina“ | 42 x 34,5 cm | XIX a. I pusė | Nežinomas |
| IK4 | „Dievo Motina“ iš privačios kolekcijos | - | - | Nežinomas |

Bandinių paėmimo vietas iš IK1 galime matyti 5 paveiksle. Kadangi bandinių matmenys labai maži (matmenys maždaug 1 x 1 x 1 mm)), dalis IK1 bandinių restauratorių buvo paruošti kaip mikrošlifai (IK1B2, IK1B3, IK1B5, IK1B6, IK1B7), kiti tiesiog įdėti į popierinius vokelius (IK1B8, IK1B2, IK1B3, IK1B4, bei IK2, IK3, IK4). Siekiant bandinius paruošti kaip mikrošlifus, jie įtvirtinami į skaidrią polimerinę dervą, kuri vėliau yra nušlifuojama [16]. Gautame mikrošliffe (matmenys maždaug 9 x 9 x 9 mm) yra matomas bandinio skerspjūvis, kuris suteikia informaciją apie sluoksnių eiliškumą, jų storį ir kt.



IK1 bandiniai paimti iš įvairių ikonų vietų, nuotraukoje pažymėtų skaitmenimis:

2 ir 4 bandiniai; žymėjimas tekste IK1B2 ir IK1B4, atitinkamai;

3 band. – žym. IK1B3;

5 band. – žym. IK1B5;

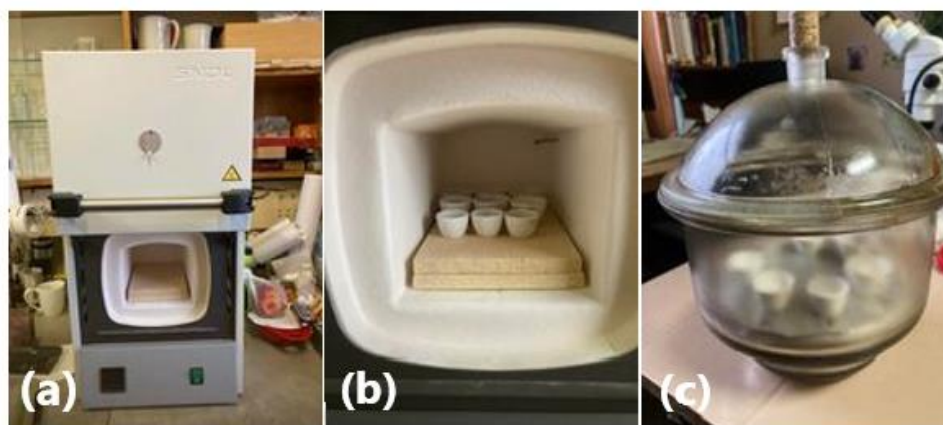
6, 7, 8 band. – žym., IK1B6, IK1B7 ir IK1B8, atitinkamai.

5 pav. XIX a. Ikona. „Šventas Simonas ir Šventas Mikolajus“

2.1.2. Anhidrito bandiniai

Siekiant nustatyti temperatūrą, kurioje buvo iškaitintas gruntinio sluoksnio suformavimui naudotas AH, remiantis literatūroje [35-37] aprašytais kalcio sulfato sistemos fazijų virsmų

temperatūromis, tyrimui naudotas dihidratis gipsas iškaitintas iki skirtingų temperatūrų anhidrito. Natūralios kilmės dihidratinio gipso milteliai įsigyti iš tiekėjo „Brouwland“. Produkto aprašyme tekėjas nurodo, kad gipso grynumas ne mažesnis nei 99 %. Užregistruotas Ramano sklaidos spektras patvirtinti medžiagos cheminę sudėtį. Skirtingų temperatūrų Anhidritas II gautas remiantis santykinė fazinio virsmo temperatūra pateikta literatūroje [37]. P. Gudyno restauravimo centre, dihidratis gipsas kaitintas SNOLE E5CC aukštatemperatūrės laboratorinės varžinės elektros krosnyje (temperatūros stabilumas darbinėje kameroje nusistovėjusioje termodinaminėje pusiausvyroje ± 10 °C). Dihidratis gipsas pasvertas po 1 g. naudojant elektronines svarstyklės, LaboChema (svarstyklių paklaida $\pm 0,1$ mg) ir sudėtas į keraminius tigliukus, kurie buvo išvalyti metanoliu (CH_3OH) ir palikti išdžiūti laboratorijos džiovinimo spintoje. Keraminiai tigliukai su dihidratiniu gipsu sudėti į krosnį (6 pav.).



6 pav. Aukštatemperatūrė laboratorinė varžinė elektros krosnis (a), keraminiai tigliukai krosnyje (b), ištraukti bandiniai sudėti į vakuuminį indą (c).

Remianti literatūra [37], AHII santykinė fazinio virsmo temperatūra iš AHIII į AHII yra apie 300°C (skyrus 1.3). AHII iškaitinimo temperatūrai esant < 400 °C, tarp susidariusio AHII randamas reikšmingas kiekis AHIII, tačiau pasiekus aukštesnę nei 400°C, aptinkami AHIII kiekiai tampa spektrometriškai nebeaptinkami [36]. AHII dar skirstomas į smulkesnes subkategorijas – mažai tirpus AHII-s, kurio gavimo temperatūra (< 500 °C); netirpus AHII-u (500-700 °C) ir estricho (angl. *estrich*) gipso AHII -E (> 700 °C) [37]. Todėl siekiant apimti visas šias smulkesnes subkategorijas, bei išvengti AHIII įtakos AHII Ramano sklaidos spektrams, pasirinkta bandinius iškaitinti 400-900 °C srityje, keičiant temperatūrą žingsniais po 100 °C (4 lentelė). Literatūroje [36] teigiama, kad skirtingos iškaitinimo taktikos – ar įdedant bandinį jau į įkaitintą krosnį (pvz. 450 °C), ar kaitinant palaipsniui (pvz. 450 °C pasiekta kaitinant 30 K min⁻¹ greičiu per 14 min), ar kaitinant lėtai (pvz., 2 val.) – nedaro įtakos Ramano sklaidos spektrams. Todėl buvo pasirinkta visus tigliukus sudėti į krosnį ir kaitinimo temperatūrą pasiekti

palaipsniui (25 °C /min) tam, kad bandiniai kaistų tolygiai. Kiekvienoje temperatūroje bandiniai palaikyti po 30 min. (neįskaičiuojamas kaitinimo bei atvėsimo laikas). Praėjus 30 min. vienas tigliukas ištraukiamas ir temperatūra keliama 100 °C. Taip kartojant procesą iki 900 °C.

3 lentelė. Skirtingų iškaitinimo temperatūrų AH, bandinių numeriai

| Bandinio numeris | 1AH | 2AH | 3AH | 4AH | 5AH | 6AH |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Iškaitinimo temperatūra (°C) | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |

Ištraukti tigliukai sudedami į paruoštą vakuuminį indą, kurio apačioje buvo sudėti sausinimo maišeliai su silikageliu, siekiant apsaugoti bandinius nuo drėgmės. Iškaitinto anhidrito bandiniai paliekami atvėsti. Vėliau iškaitinto AHII milteliai sudedami į plastmasinius indelius, kurie užsandarinami apvyniojant parafinine juoste. AHII bandinius atvežus į Cheminės fizikos instituto laboratoriją, AH milteliai sudėti į plastmasinius indelius sutrombuoti, pasinaudojant aliuminio cilindrinį strypelį, siekiant minimalizuoti oro porų susidarymą. Paruošti bandiniai sutvirtinti ant metalinio padėkliuko (7 pav.). Skirtingų iškaitinimo temperatūrų AHII bandinių ATR spektrų registravimas atliktas esant kambario temperatūrai.



7 pav. Paruošti 1AH-6AH bandiniai

2.1.3. Dihidratinio gipso ir anhidrito II mišinių bandiniai

Siekiant nustatyti AHII ir DG kiekį, naudotą ikonų gruntiniame sluoksnyje, buvo paruošti mišiniai, su skirtingais AHII ir DG kiekiais juose. Naudojant šiuos bandinius buvo sudaryta kalibracinė kreivė, kuri vėliau buvo panaudota atlikti kiekybinę ikonų analizę. Natūralios kilmės dihidratinio gipso milteliai įsigyti iš tiekėjo *Brouwland*. Produkto aprašyme tekėjas nurodo, kad gipso grynumas ne mažesnis nei 99 %. Užregistruotas Ramano sklaidos spektras patvirtinti medžiagos cheminę sudėtį. Anhidritas II pagamintas remiantis santykinę fazinio virsmo temperatūra pateikta literatūroje [37]. P. Gudyno restauravimo centre, pushidratinis gipsas kaitintas mufelyje 500 °C temperatūroje 3 val. Gauta medžiaga patikrinta Ramano sklaidos spektrometru, gautas Ramano sklaidos spektras patvirtino įvykusį fazinį virsmą.

4 lentelė. Skirtingų DG ir AH mišinių procentinė sudėtis

| Bandinio numeris | K1 | K2 | K3 | K4 | K5 | K6 | K7 | K8 | K9 | K10 | K11 |
|------------------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|
| DG (%) | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| AHII (%) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |

Bandiniai paruošti tokiu būdu: medžiagos buvo pasvertos naudojant elektronines svarstyklas *LaboChema* (paklaida $\pm 0,1$ mg), vėliau supiltos į keraminį grūstuvą bei kruopščiai sugrūstos. Skirtingų proporcijų (4 lentelė) mišiniai sudėti į plastmasinius indelius, kurie prieš tai buvo išvalyti metanolio (CH_3OH) ir palikti išdžiūti laboratorijos džiovavimo spintoje. Paruošti bandiniai pritvirtinti ant stiklinio padėkliuko.

Siekiant identifikuoti ikonų gruntinio sluoksnio rišamosios medžiagos tipą (1.2 skyrius), paruošti bandiniai (4 lentelė) sumaišyti su rišamosiomis medžiagomis. Naudotos dvi skirtingos rišamosios medžiagos: baltyminės kilmės – odos klijai (92 % vandens) ir aliejinės kilmės – linų sėmenų aliejus. Užpildas ir rišamosios medžiagos sumaišytos santykiu 2:1. Šie mišiniai įdėti į plastmasinius indelius ir palikti išdžiūti.

2.2 Virpesinių spektrų registravimo metodika

FT-IR ATR spektrai registruoti naudojant Cheminės fizikos instituto laboratorijoje esantį *Bruker Alpha* FT-IR ATR spektrometrą. Matavimai atlikti $400 \div 4000$ cm^{-1} spektrinėje srityje kambario temperatūroje, suvidurkinant po 50 spektrų; vieno spektro registravimo trukmė 1 s.; skiriamoji geba 4 cm^{-1} ; naudota deimantinė prizmė.

Ramano sklaidos spektrai registruoti naudojant Cheminės fizikos instituto laboratorijoje stovintį S&I GmbH konfokalinį Ramano gardelinį spektrometrą su mikroskopu „MonoVista CRS“. Vaizdo kamera, esanti mikroskope, leido įvertinti bandinių skerspjūvių eiliškumą, jų storį, pasirinkti tiriamąją vietą. Tyrimuose naudota 785 nm bangų ilgio žadinančioji spinduliuotė, kurios galia 2,8 mW. Matavimai atlikti naudojant 1500 rėžių/mm difrakcinę gardelę, parinktas įėjimo plyšio plotis $100 \mu\text{m}$, skiriamoji geba 2 cm^{-1} . Siekiant geriausio triukšmo ir signalo santykio spektruose, kiekvieno bandinio Ramano sklaidos spektras užregistruojamas sukaupiant 500 spektrų, kurių vieno registravimo trukmė 1s. Siekiant sudaryti dvimatį cheminį žemėlapi, naudojant mikroskopo vaizdo kamerą parinktas mikrošlifo IKB6 gruntinio sluoksnio paviršiaus stačiakampio plotas, kurio kraštinės $80 \times 120 \mu\text{m}$ bei nustatytas 150 registravimo taškų skaičius. Cheminio žemėlapio sudarymui naudota programinė įranga *VistaControl V4.4.13*. Matavimai atlikti $900 \div 1200 \text{ cm}^{-1}$ spektrinėje srityje esant kambario temperatūrai.

Spektrų apdorojimui ir analizei buvo naudota *Origin* bei *Opus* programinė įranga. Užregistruotiems spektrams buvo atliktos bazinės linijos korekcijos bei juostų aproksimavimas teoriniais kontūrais – Foigto konvoliucija (7):

$$F(\nu) = G(\nu)L(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} L(x)G(x)dx, \quad (8)$$

kuri apima Gauso (8) ir Lorencio (9) funkcijas:

$$G(\nu) \sim \exp\left(-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\Delta\nu_a^2}\right) \quad (9)$$

$$L(\nu) \sim \frac{1}{1+\frac{(\nu+\nu_0)^2}{\Delta\nu_a^2/4}} \quad (10)$$

2.3 Kalibracinė kreivė kiekybiniam ikonos grunto užpildo nustatymui

Dihidratinio gipso, anhidrito bei pushidračio gipso FT-IR ATR spektrus galime matyti 7 pav. Kiekybinei analizei buvo pasirinkta analizuoti AH spektrinė juosta ties 612 cm^{-1} (toliau tekste žymima $\Delta\tilde{\nu}^{612}$), bei spektrinė juosta ties 594 cm^{-1} (žym. $\Delta\tilde{\nu}^{594}$), būdinga tiek AH tiek DG. Taigi, spektrinės juostos $\Delta\tilde{\nu}^{594}$ intensyvumas gali būti išreikštas:

$$I(594 \text{ cm}^{-1}) = k_1 \times x_{AH} + k_2 \times x_{DG} \quad (11)$$

čia k_1 ir k_2 yra standartiniai koreliacijos koeficientai tarp $I(594 \text{ cm}^{-1})$ su x_{AH} bei $I(594 \text{ cm}^{-1})$ su x_{DG} atitinkamai.

Kadangi $\tilde{\nu}^{612}$ priskiriama tik AH, jos intensyvumas gali būti išreikštas kaip:

$$I(612 \text{ cm}^{-1}) = k_3 \times x_{AH} \quad (12)$$

Kur k_3 koreliacijos koeficientas tarp $I(612 \text{ cm}^{-1})$ su x_{AH} . Jeigu (11) padaliname iš (12) gauname:

$$\frac{I(612 \text{ cm}^{-1})}{I(594 \text{ cm}^{-1})} = \frac{k_1}{k_3} + \frac{k_2}{k_3} \times \frac{x_{DG}}{x_{AH}} \quad (13)$$

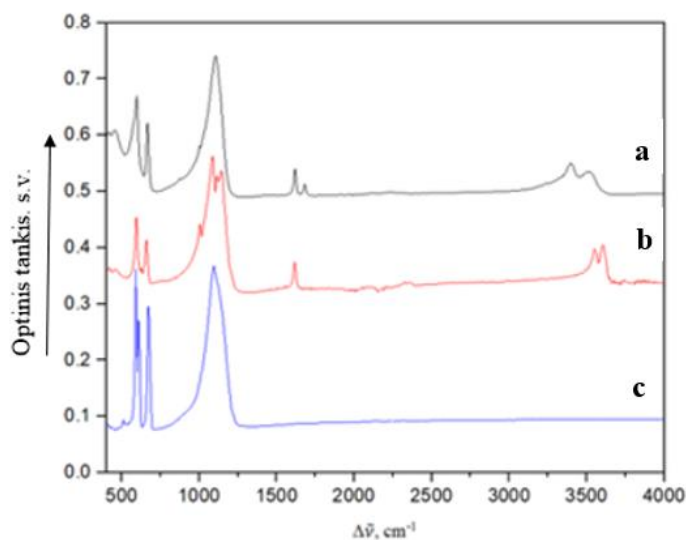
Laikant, kad $x_{DG} + x_{AH} = 100$, dihidratinio gipso dalis mišinyje gali būti išreikšta: $x_{DG} = 100 - x_{AH}$, tuomet (13) formulę galime perrašyti kaip [39]:

$$\frac{I(612 \text{ cm}^{-1})}{I(594 \text{ cm}^{-1})} = \frac{k_1 - k_2}{k_3} + \frac{k_2}{k_3} \times \frac{100}{x_{AH}} \quad (14)$$

3. VIRPESINIŲ SPEKTRŲ ANALIZĖ

3.1 Grynų DG, PG ir anhidrito virpesinių spektrinių juostų analizė

Matavimai pradėti nuo grynų medžiagų FT-IR ATR spektrų registravimo. Gryno dihidratinio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pushidračio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ir anhidrito (CaSO_4) bandiniai buvo skirti Prano Gudyno restauravimo centro technologų. Gautų rezultatai panaudoti atliekant pirminę ikonos bandinių gruntinio sluoksnio užpildo analizę. Užregistruoti grynų medžiagų spektrai (8 pav.).



8 pav. Dihidračio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (a), pushidračio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (b) ir anhidrito (CaSO_4) (c), FT-IR ATR spektrai 400 – 4000 cm^{-1} srityje

Dihidratinio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) užregistruotų FT-IR ATR spektrinių juostų priskyrimas pateiktas 5 lentelėje.

5 lentelė. Dihidračio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) FT-IR ATR spektrinių juostų priskyrimas

| Gipsas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) | Gipsas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [40] | Gipso milteliai [41] | Virpesiai [40] |
|--|---|--|-----------------------------|
| $\Delta\tilde{\nu}$, cm^{-1} | $\Delta\tilde{\nu}$, cm^{-1} | $\Delta\tilde{\nu}$, cm^{-1} | |
| 3508 w | 3489 w | 3547 | $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ |
| 3394 w | 3395 w | 3405 | $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1681 w | 1682 w | 1685 | $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1619 w | 1619 w | 1621 | $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1110 vs | 1112 v s | 1110 | $\nu_3(\text{SO}_4)$ |
| 1005 w | 1003 w | 1005 | $\nu_1(\text{SO}_4)$ |
| 669 m | 667 m | 669 | $\nu_4(\text{SO}_4)$ |
| 600 m | 595 m | 601 | $\nu_4(\text{SO}_4)$ |
| 465 m | | | $\nu_2(\text{SO}_4)$ |

Sugerties spektrinė juosta ties 465 cm^{-1} priskirta SO_4 simetriniams deformaciniams virpesiams (angl. *symetric bending*), 669 cm^{-1} ir 600 cm^{-1} – SO_4 asimetriniams deformaciniams virpesiams (angl. *antisymmetric bending*) juosta ties 1110 cm^{-1} – SO_4 asimetriniams valentiniams virpesiams (angl. *antisymmetric stretch*), 1005 cm^{-1} – simetriniams valentiniams virpesiams (angl. *symmetric stretch*) bei 3394 cm^{-1} – OH simetriniams valentiniams virpesiams, 3508 cm^{-1} – OH asimetriniams deformaciniams virpesiams ir spektrinės OH juostos ties $1619, 1681\text{ cm}^{-1}$ asimetriniams valentiniams virpesiams [40].

Užregistruotų pushidračio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) FT-IR ATR spektrinių juostų priskyrimas, remiantis literatūra [40] pateiktas 6 lentelėje.

6 lentelė. Pushidračio gipso FT-IR ATR spektrinių juostų priskyrimas

| Pushidratis gipsas ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) | Pushidratis gipsas [40] | Pushidratis gipsas [41] | Virpesiai [40] |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| $\Delta\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ | $\Delta\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ | $\Delta\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ | |
| 3604 w | 3605 w | 3610 | $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ |
| 3550 w | 3553 w | 3550 | $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1615 w | 1617 w | 1620 | $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1110 vs | 1111 vs | 1110 | $\nu_3(\text{SO}_4)$ |
| 1005 w | 1007 w | 1008 w | $\nu_1(\text{SO}_4)$ |
| 659 m | 659 m | 660 | $\nu_4(\text{SO}_4)$ |
| 594 m | 594 m | 601 | $\nu_4(\text{SO}_4)$ |
| 463 m | | | $\nu_2(\text{SO}_4)$ |

Juosta ties 463 cm^{-1} priskirta SO_4 simetriniams deformaciniams virpesiams, 659 cm^{-1} , 594 cm^{-1} SO_4 asimetriniams deformaciniams virpesiams. Pati intensyviausia spektrinė juosta 1010 cm^{-1} priskirta SO_4 asimetriniams valentiniams virpesiams. FT-IR ATR sugerties juosta ties 1005 cm^{-1} priskirtas SO_4 simetriniams valentiniams virpesiams bei bei 3553 cm^{-1} – OH simetriniams valentiniams virpesiams, 3604 cm^{-1} - OH asimetriniams valentiniams virpesiams.

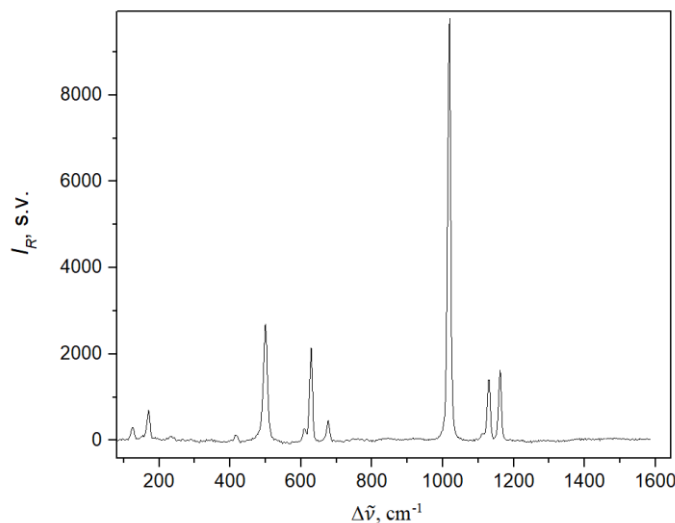
Anhidrito II (CaSO_4) FT-IR ATR spektrinių juostų priskyrimus galime matyti pateiktus 7 lentelėje.

7 lentelė. Užregistruoto anhidrito (CaSO_4) FT-IR ATR spektrinių juostų priskyrimas

| Anhidritas (CaSO_4) | Anhidritas [40] | Anhidritas [41] | Virpesiai [40] |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| $\Delta\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ | $\Delta\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ | $\Delta\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ | |
| 1093 vs | 1094 vs | 1100 | $\nu_3(\text{SO}_4)$ |
| 1015 w | 1015 w | 1014 | $\nu_1(\text{SO}_4)$ |
| 674 m | 672 m | 676 | $\nu_4(\text{SO}_4)$ |
| 610 m | 610 m | 615 | $\nu_4(\text{SO}_4)$ |
| 592 m | 591 m | 595 | $\nu_4(\text{SO}_4)$ |

Anhidrito FT-IR ATR spektrinės juostos ties 592 cm^{-1} , 674 cm^{-1} , 610 cm^{-1} – asimetriniams deformaciniams SO_4 virpesiams. Intensyviausia spektrinė juosta ties 1093 cm^{-1} priskirta asimetriniams valentiniams SO_4 1115 cm^{-1} – SO_4 simetriniams valentiniams virpesiams.

Siekiant nustatyti anhidrito tipą, kuris buvo naudojamas skirtingų DG ir AH mišinių bandinių paruošimui užregistruotas anhidrito Ramano sklaidos spektras, kurį matome 9 pav.



9 pav. Anhidrito (CaSO_4) Ramano sklaidos spektras $100 - 1600\text{ cm}^{-1}$ srityje (žadinančiosios spinduliuotės bangos ilgis 633 nm , galia $1,89\text{ mW}$)

Anhidrito (CaSO_4) Ramano sklaidos spektrinių juostų priskyrimai pateikiami 7 lentelėje.

7 lentelė. Užregistruoto anhidrito (CaSO_4) Ramano sklaidos spektro juostų priskyrimas

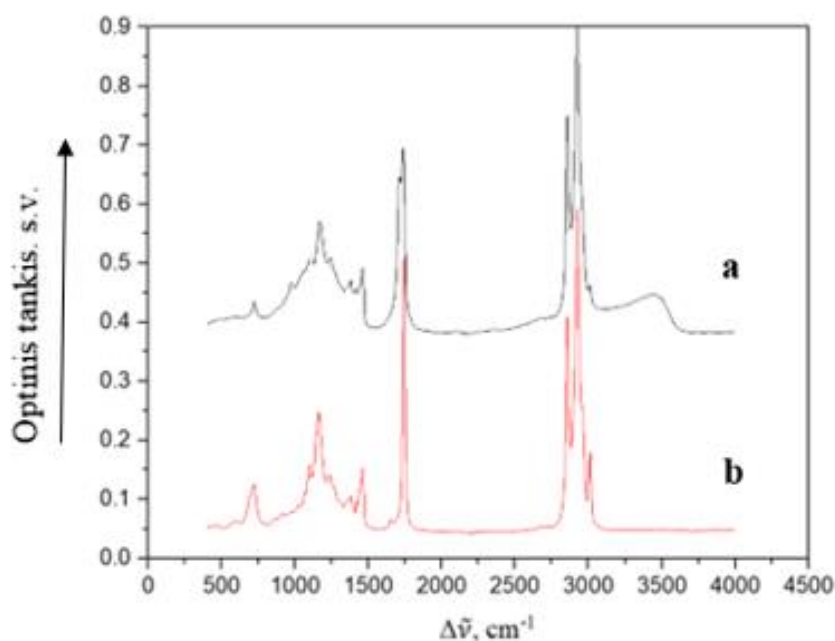
| Anhidritas (CaSO_4) | Anhidritas II [37] | Anhidritas [42] | Virpesiai [37] |
|--|--|--|----------------------|
| $\Delta\tilde{\nu}$, cm^{-1} | $\Delta\tilde{\nu}$, cm^{-1} | $\Delta\tilde{\nu}$, cm^{-1} | |
| 1160 m | 1160 w | 1161 w | $\nu_3(\text{SO}_4)$ |
| 1130 m | 1129 w | 1130 m | $\nu_3(\text{SO}_4)$ |
| 1110 w, sh | 1111 w | - | $\nu_3(\text{SO}_4)$ |
| 1017 vs | 1017 vs | 1018 s | $\nu_1(\text{SO}_4)$ |
| 675 w | 675 w | 675 m | $\nu_4(\text{SO}_4)$ |
| 627 m | 628 m | 627 m | $\nu_4(\text{SO}_4)$ |
| 609 w | 609 m | 608 m | $\nu_4(\text{SO}_4)$ |
| 500 s | 499 m | 498 m | $\nu_2(\text{SO}_4)$ |
| 417 vw | 417 m | 416 m | $\nu_2(\text{SO}_4)$ |
| 169 w | 169 w | | Ca- SO_4 |
| 123 w | 123 w | | Ca- SO_4 |

Anhidrito Ramano sklaidos juostos ties 417 cm^{-1} , 500 cm^{-1} priskirtos SO_4 simetriniams deformaciniams virpesiams, 627 cm^{-1} , 675 cm^{-1} , 609 cm^{-1} – asimetriniams deformaciniams SO_4

virpesiams. Pati intensyviausia Ramano sklaidos spektrinė juosta ties 1017 cm^{-1} priskirta simetriniams valentiniams SO_4 virpesiams, 1130 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} – SO_4 asimetriniams valentiniams virpesiams. Kadangi registruoti asimetriniams deformaciniai SO_4 virpesiai ties 609 cm^{-1} , tačiau spektrinė juosta ties 969 cm^{-1} nebuvo užregistruota, tai, remiantis literatūra [37], galima teigti, kad užregistruotas Ramano sklaidos spektras yra netirpaus anhidrito (dar vadinamo $\beta\text{-CaSO}_4$ arba anhidritu II (AII)).

3.2 Klijinio ir aliejinio grunto charakterizavimas iš FT-IR ATR spektrų

Siekiant nustatyti ikonų gruntinio sluoksnio rišiklius, užregistruoti grynų rišamųjų medžiagų FT-IR ATR spektrai. Gauti rezultatai panaudoti atliekant pirminę ikonos bandinių gruntinio sluoksnio analizę. Gryno bei ištirpinto vandenyje odos klijų, linų aliejaus (~30 m. senumo) bandiniai buvo skirti P. Gudyno restauravimo centro technologų. Skystas nerafinuotas linų sėmenų aliejus įsigytas iš gamintojo *Naturalisimo*. Linų sėmenų aliejaus FT-IR ATR spektrus galime matyti 10 pav.



10 pav. Linų sėmenų aliejaus FT-IR ATR spektrai: senas linų sėmenų aliejus (a), šviežias linų sėmenų aliejus (b)

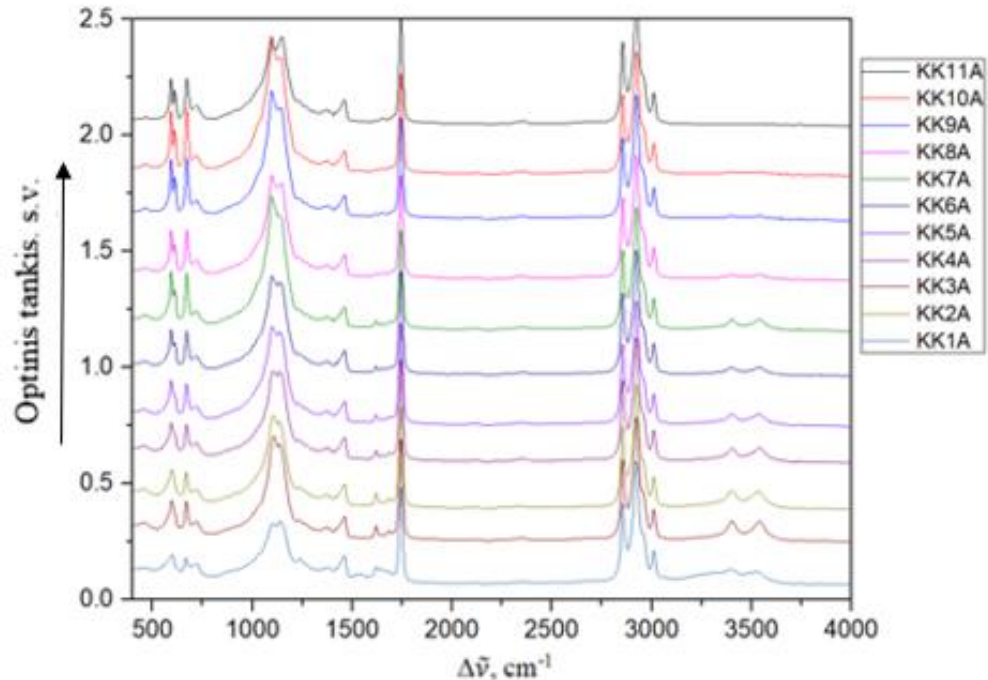
Augaliniai aliejai yra glicerolio ir riebiųjų rūgčių esteriai, tad užregistruotame FT-IR ATR spektre galime matyti lipidams būdingas absorbcines juostas. Senėjant aliejams kinta jų fizinės ir cheminės savybės, tačiau lygindami seno ir šviežio linų sėmenų aliejus galime matyti, kad spektre išlieka lipidams būdingos sklaidos juostos, tai patvirtina ir literatūroje aprašyti rezultatai [1, 35]. Pagrindinius seno ir šviežio augalinio aliejaus spektrinių juostų priskyrimus galime matyti 8 lentelėje.

8 lentelė. Linų sėmenų aliejaus FT-IR ATR spektrinių juostų priskyrimas

| Linų sėmenų aliejus skystas | Senas linų sėmenų aliejus | Linų sėmenų sendintas aliejus [35] | Virpesiai [35] |
|--|--|--|--|
| $\Delta\tilde{\nu}$, cm^{-1} | $\Delta\tilde{\nu}$, cm^{-1} | $\Delta\tilde{\nu}$, cm^{-1} | |
| | 3427 m | 3425 | v(OH) |
| 3008 m | 3007 w | 3008 | v(CH) -CHCH=CH ₂ |
| 2954 m, sh | 2951 w, sh | 2956 | v(CH) CH ₃ |
| 2922 vs | 2922 vs | 2927 | v _a (CH) CH ₂ |
| 2853 s | 2854 s | 2853 | vs(CH) CH ₂ |
| 1742 s | 1738 s | 1747 | v (C=O) |
| | 1715 s | 1714 m | v (C=O) COOH |
| 1455 m | 1453 m | - | |
| 1421 w | 1419 m | 1418 | v (C-O) COOH ₄ |
| 1373 w | 1369 m | 1370 | ω (CH ₂) ₂ |
| 1234 m | 1238 m | 1238 | v (C-O) |
| 1164 s | 1170 s | 1170 | v(C-O) |
| 1104 m | 1106 m | 1107 | v (C-O-C) |
| 1064 w | 1064 m | 1060 | v (C-O-C) |
| 965 w | 978 m | | |
| 967 w | 975 m | 970 | (C-H) |
| 717 w | 720 w | 722 | (C-H) |

Spektrinė juosta ties 720 cm^{-1} priskiriama C-H ryšio svyravimams, aliejui senstant šios spektrinės juostos intensyvumas mažėja, ši tendencija stebima ir spektrinėms juostoms ties 2853 cm^{-1} , 2922 cm^{-1} , 2954 cm^{-1} kurios priskiriamos C-H virpesiams. Senstant aliejui susiformuoja O-H virpesius atitinkanti spektrinė juosta ties 3427 cm^{-1} bei spektrinė juosta 1715 cm^{-1} priskiriama C=O virpesiams. Intensyvi spektrinė juosta ties 1742 cm^{-1} priskiriama C=O virpesiams gali būti taikoma amžiaus nustatymui, kadangi senstant aliejui ši spektrinė juosta plėtėja bei galime stebėti spektrinės juostos pozicijos poslinkį žemadažnės srities link. Tuo tarpu, spektrinės juostos ties 1234 cm^{-1} bei 1170 cm^{-1} , kurios priskiriamos C-O virpesiams, intensyvumas senstant aliejui didėja. Gautus rezultatus patvirtina ir mokslinėje literatūroje [35] aprašytos tendencijos.

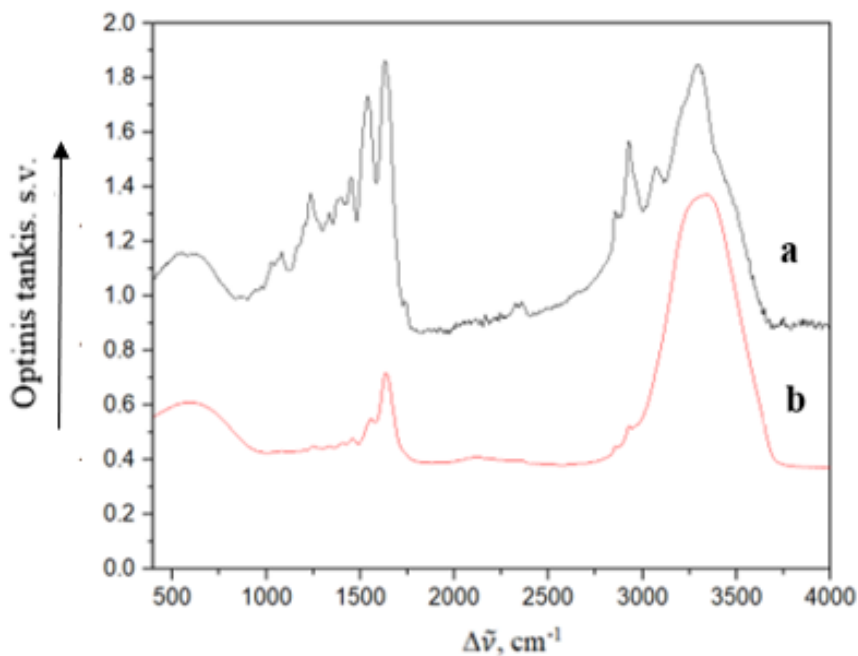
Užregistruoti bandinių, turinčių skirtingą AHII ir DG kiekį juose (3 lentelė), sumaišytų su linų sėmenų aliejumi FT-IR ATR spektrai. Aliejinio grunto spektrus galime matyti 11 paveiksle.



11 pav. AHII ir DG mišinių su linų sėmenų aliejumi FT-IR ATR spektrai (AHII ir DG proporcijos mišinyje pateiktos 4 lentelėje)

Iš užregistruotų aliejinio grunto spektrų galime matyti, kad spektre išlieka matomos lipidams būdingos spektrinės juostos $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ srityje, jos nepersikloja su AHII ir DG spektrinėmis juostomis, tad gali būti naudojamos aliejinio grunto, kurio užpildą sudaro AHII ar DG bei jų mišiniai, identifikacijai. Svarbu paminėti, kad remiantis [43] literatūra, senstant aliejui šių spektrinių juostų intensyvumas mažėja. Intensyvi spektrinė juosta ties 1742 cm^{-1} priskiriama C=O virpesiams ne tik tinkama aliejinio grunto indentifikavimui, bet ir gali būti naudojama darant išvadas apie rišamosios medžiagos senėjimą, šios spektrinės juostos plotis senstant aliejui didėja, taip pat keičiasi spektrinės juostos pozicija, spektrinė juosta slenkasi į žemadažnę sritį [43]. Šias tendencijas patvirtino ir šiame darbe atlikta šviežio bei seno linų aliejaus FT-IR ATR spektrinė analizė. Aliejams būdingos spektrinės juostos $990\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ srityje yra užklojamos intensyviomis AHII ir DG juostomis.

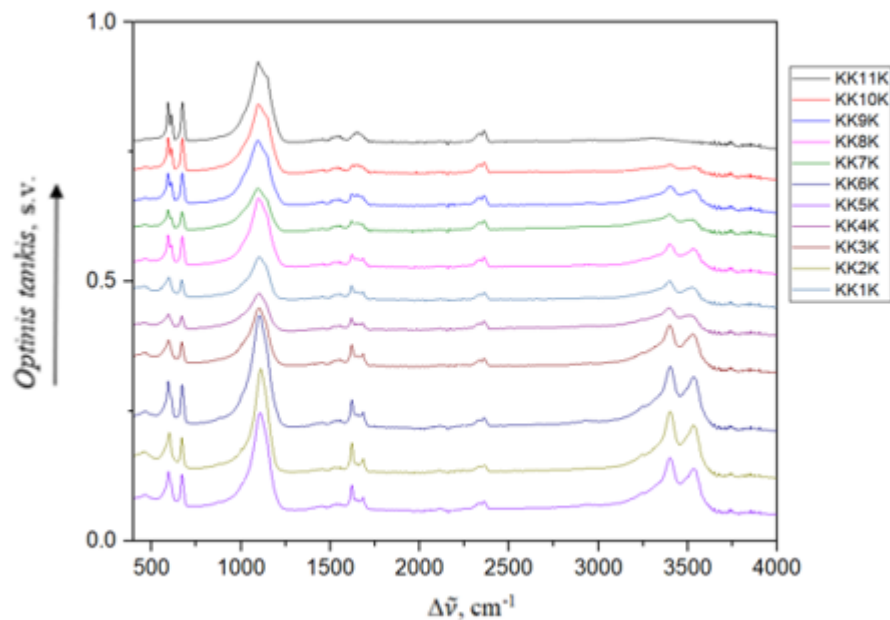
Užregistruoti baltyminės kilmės rišamosios medžiagos – odos klijų ATR metodu spektrai, kuriuos galime matyti 12 paveiksle.



12 pav. Kietų odos klijų (a), odos klijų (8%), ištirpintų vandenyje, (b) FT-IR ATR spektrai

Baltyminių medžiagų pagrindą sudaro amino rūgštys, į kurių sudėtį įeina laisvosios karboksilo (-COOH) ir amino grupės (-NH₂). Tad baltyminės kilmės rišamųjų medžiagų spektruose stebime būdingas spektrines juostas ties 3400-3200 cm^{-1} kurios priskiriamos N-H ryšio valentiniams svyravimams, 2800-3100 cm^{-1} priskiriamus C-H ryšio valentiniams svyravimams, 2000-2350 cm^{-1} žemo intensyvumo spektrines juostas atitinkančias N-H ryšio valentinius svyravimus. Spektrinės juostos 1630-1680 cm^{-1} srityje priskiriamos C=O karbonilinio ryšio valentiniams svyravimams (Amino I), bei 1500-1560 cm^{-1} atitinkantys N-H ryšio plokštuminius deformacinius svyravimus (Amino II), bei spektrinė juosta ties 1450 cm^{-1} atitinkanti C-H ryšio deformaciniai svyravimus [1]. Remiantis literatūra [1, 44], analizuojant senėjimo procesų paveiktų baltyminės kilmės rišamųjų medžiagų spektrus žymesni spektrinių juostų pokyčiai nestebimi.

Klijinio grunto, kurio užpildą sudaro skirtingi AHII ir DG kiekiai, FT-IR ATR spektrus galime matyti 13 paveiksle.



13 pav. AH ir DG mišinių su odos klijais FT-IR ATR spektrai (AHII ir DG proporcijos mišinyje pateiktos 4 lentelėje)

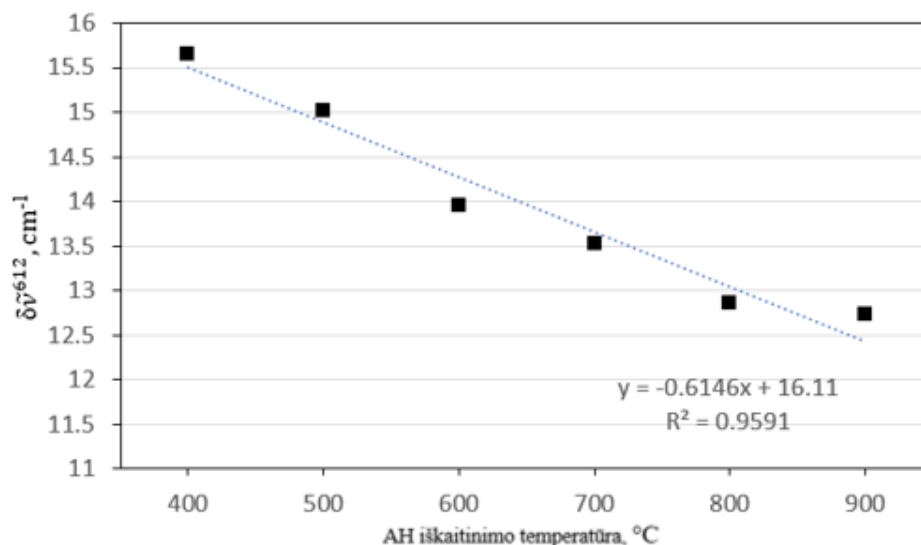
Iš užregistruotų spektrų galime matyti, kad DG spektrinės juostos persikloja su baltyminės kilmės spektrinėmis juostomis: DG atveju, spektrinės juostos ties 1619 ir 1681 cm^{-1} priskiriamos asimetriniams valentiniams O-H virpesiams persikloja su klijų C=O karbonilinio ryšio valentiniais svyravimais (Amino I), taip pat dihidračio gipso O-H virpesiams priskiriamų spektrinių juostų aukštadažnėje srityje ties 3394 cm^{-1} ir 3508 cm^{-1} persikloja su 3400-3200 cm^{-1} srityje esančiais N-H ryšio valeniniams svyravimams, tuo tarpu 2000-2350 cm^{-1} žemo intensyvumo spektrines juostas atitinkančias N-H ryšio valentinius svyravimus išlieka matomos [1].

3.3 Anhidrito FT-IR ATR spektrinės juostos $\Delta\tilde{\nu}^{612}$ pločio priklausomybės nuo iškaitinimo temperatūros tyrimas

Siekiant nustatyti ikonų gruntinio sluoksnio anhidrito iškaitinimo temperatūrą, užregistruoti 1AH-6AH Ramano sklaidos spektrai ir ištirtos anhidrito virpesinių juostų pločio priklausomybės nuo atitinkamų bandinių iškaitinimo temperatūrų (4 lentelė). AHII bandinių paruošimas aprašytas 2.1.2 skyriuje. Registruojant 1AH- 6AH FT-IR ATR sugerties spektrus, nustatyta, kad jie persikloja su bandinių priemaišų fluorescencijos spektrais, todėl vėliau analizuojant spektrus atlikta bazinės linijos korekcija ir tiriamų AH spektrinių juostų aproksimavimas kontūrais naudojant Voigt'o funkciją. Parenkant funkcijos

skirtingus parametrus (plotį, aukštį, maksimumo padėtį), siekta gauti geriausią atitikimą su eksperimentine kreive.

Siekiant nustatyti 1AH-6AH bandinių FT-IR ATR spektrinių juostų pločių priklausomybes nuo kaitinimo temperatūros, išmatuoti užregistruotų FT-IR ATR spektrinių juostų pločiai (angl. *full width half maximum* (FWHM)), toliau tekste žymimi kaip $\delta\tilde{\nu}^{612}$. 14 paveiksle galime matyti anhidrito II FT-IR ATR spektrinės juostos $\delta\tilde{\nu}^{612}$ priklausomybę nuo AH iškaitinimo temperatūros.



14 pav. Anhidrito II FT-IR ATR juostos $\Delta\tilde{\nu}^{612}$ pločio priklausomybė nuo AHII iškaitinimo temperatūros

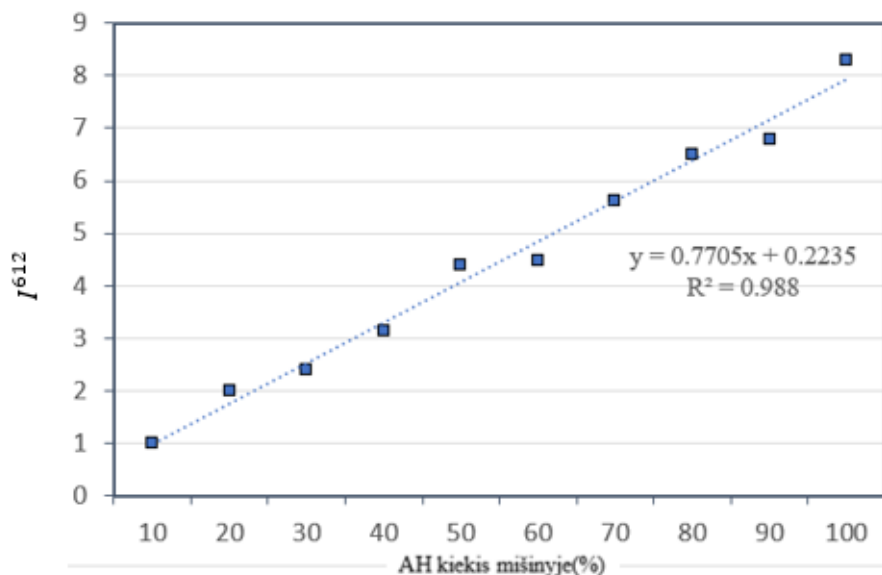
Šios tiesės koreliacijos koeficientas $R^2 = 0,9591$ yra pakankamai aukštas. Galime matyti, kad $\Delta\tilde{\nu}^{612}$ siaurėja didėjant iškaitinimo temperatūrai. Remiantis literatūra [36], didėjant AHII iškaitinimo temperatūrai AHII kristališkumas didėja bei mažėja kristalinės gardelės defektų kiekis [38]. Mokslinėje literatūroje, mūsų žiniomis, FT-IR ATR spektrinių juostų parametrų priklausomybės nuo AHII iškaitinimo temperatūros neanalizuotos, tačiau literatūroje [36, 38] galime rasti aprašytas Ramano sklaidos spektrinių juostų tendencijas, kurios atitinka su gautais rezultatais. Apžvelgtoje mokslinėje literatūroje [36, 38] 400-1100 °C temperatūroje iškaitinto AH atveju denatūravimas, kurio pasekoje suirtų cheminiai ryšiai, neminimas.

3.4 Gipso ir anhidrito FTIR – ATR juostų $\Delta\tilde{\nu}^{612}$ ir $\Delta\tilde{\nu}^{593}$ intensyvumo koncentracinės priklausomybės tyrimas

Siekiant nustatyti ikonų gruntinio sluoksnio sudedamųjų medžiagų kiekį, užregistruoti KK1-KK11 bandinių FT-IR ATR spektrai ir ištirtos gipso ir anhidrito asimetriniams deformaciniams SO_4

virpesius atitinkančių juostų integrinio intensyvumo priklausomybės nuo atitinkamų bandinių koncentracijos (3 lentelė). AHII ir DG mišinių paruošimas aprašytas 2.1.3 skyriuje

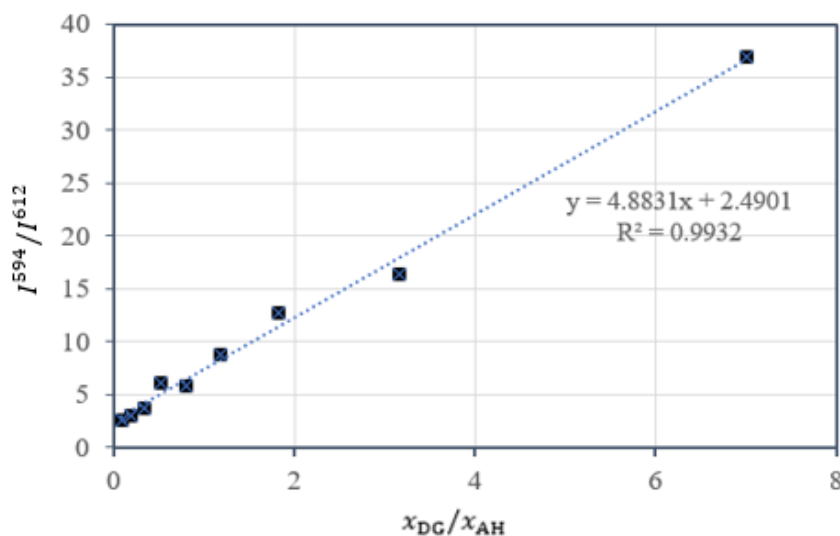
Siekiant nustatyti integrinius $\Delta\tilde{\nu}^{612}$ ir $\Delta\tilde{\nu}^{593}$ intensyvumus, gauti kontūrai suintegruoti. Atidėtą integrinio intensyvumo $\tilde{\nu}^{612}$ priklausomybę nuo AHII koncentracijos DG ir AHII mišinyje galime matyti 15 paveiksle.



15 pav. DG ir AHII mišinio FT-IR ATR juostos I_{AH}^{612} priklausomybė nuo AHII koncentracijos

Gauta priklausomybė – tiesinė, kas atitinka teoriją, teigiančią, kad integrinis juostos intensyvumas yra proporcingas analitės koncentracijai mišinyje. Gautas I^{612} koncentracinės priklausomybės kreivės, koreliacijos koeficientas $R^2 = 0,988$.

16 paveiksle galime matyti I^{594}/I^{612} priklausomybės nuo x_{DG}/x_{AH} (11 pav.).



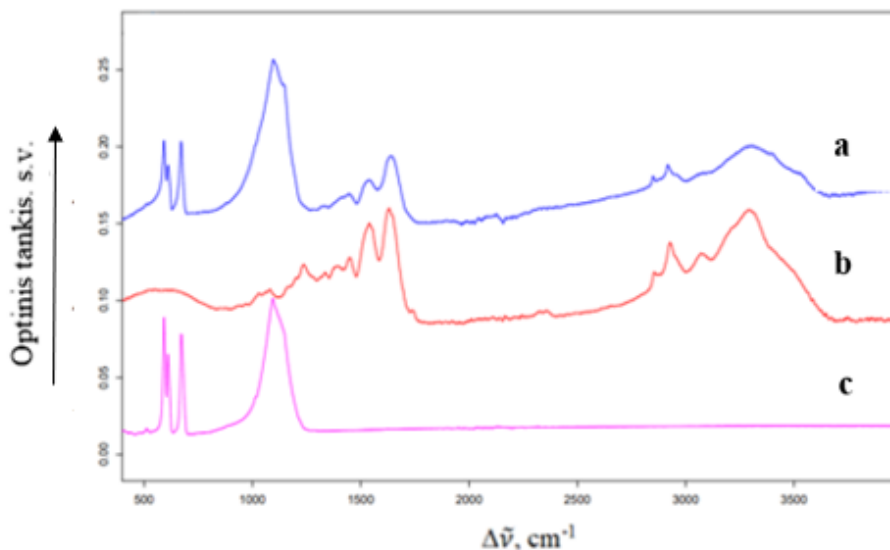
16 pav. DG ir anhidrito FT-IR ATR I^{594}/I^{612} juostų intensyvumų santykio priklausomybė nuo x_{DG}/x_{AH} DG ir AH mišinyje

Kalibracinės kreivės koreliacijos koeficientas $R^2 = 0,9932$. Remiantis literatūra [45] apskaičiuota numatoma vidutinio kvadratinio nuokrypio reikšmė RMSEP (angl. *root mean square error of prediction*) reikšmė, nurodanti gautos formulės, kiekybinės analizės neapibrėžtumą. Kuo mažesnė RMSEP vertė, tuo didesnis modelio gebėjimas numatyti esamą koncentraciją bandinyje. Gautas rezultatas 0,89 parodė patenkinamą nustatomos koncentracijos tikslumą. Remiantis kitais moksliniais darbais [46], kuriuose yra tyrinėjami tapybos kūriniai, jų cheminė sudėtis, taip pat mokslinė literatūra, kurioje atliekamos miltelių mišinių kiekybinės analizės [47], galime teigti, kad gauti rezultatai yra pakankamai tikslūs. Tačiau reikia turėti omenyje, kad tiriant tapybos paveldo objektų gruntinį sluoksnį, jis yra daugiakomponentis. Gruntiniame sluoksnyje galime aptikti ne tik užpildą ir rišančiąją medžiagą, tačiau ir įsimaišiusių pigmentų, kitų sluoksnių sudedamųjų medžiagų. Taip pat kultūros paveldo objektai yra paveikti laiko, įrimo procesų ir kita [50]. Tad tiriant meno objektų bei taikant naudoti sudarytą I^{594}/I^{612} priklausomybę nuo DG ir AHII koncentracijų santykio x_{DG}/x_{AH} mišinyje, siekiant kuo objektyviau įvertinti gruntinio sluoksnio sudėtį, rekomenduojama taikyti kelis spektrinius metodus [49, 50], kaip pavyzdžiui, Ramano spektroskopijos, FT-IR ATR bei GC/MS [49].

3.5 Ikonų gruntinio sluoksnio sudėties nustatymas

Siekiant ištirti P. Gudyno restauravimo centro suteiktų ikonų bandinių gruntinio sluoksnio sudėtį, bei papildyti pirminių tyrimų duomenis, užregistruoti ikonų gruntinio sluoksnio FT-IR ATR spektrai. Analizuojant spektrus pasinaudota užregistruotais grynų medžiagų FT-IR ATR spektrais, sudarytomis koncentracinėmis bei spektrinių juostų pločio kitimo nuo AH iškaitimo temperatūros priklausomybėmis.

Ikonos „Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“ FT-IR ATR sugerties spektrus 400-4000 cm^{-1} srityje galime matyti 17 paveiksle.



17 pav. IK1 bandinio gruntinio sluoksnio (a), kietų odos klijų (b) ir anhidrito (c) FT-IR ATR spektrai 400 – 4000 cm⁻¹ srityje

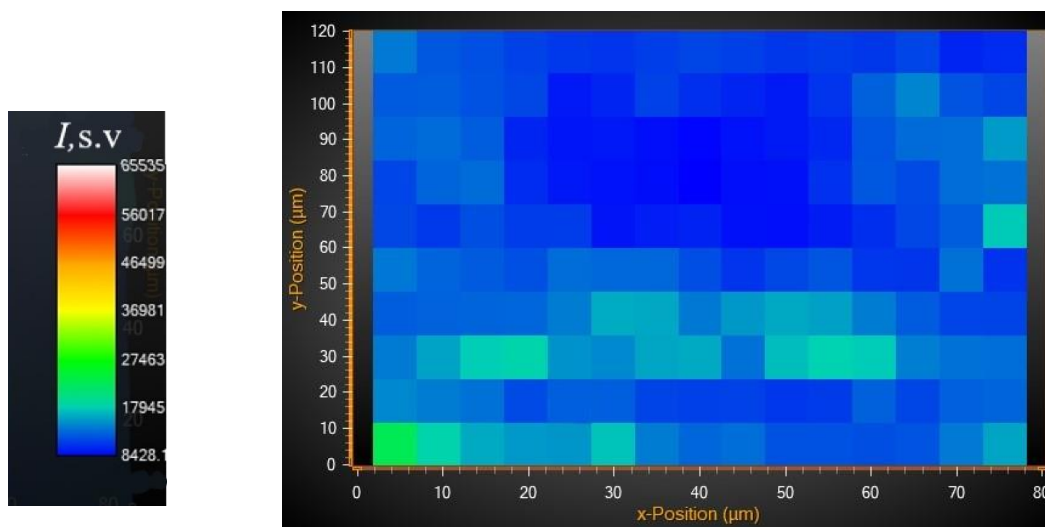
Iš užregistruotų IK1 gruntinio FT-IR ATR spektrinių juostų santykio I^{594}/I^{612} nustatyta, kad IK1 gruntinio sluoksnio užpildui naudotas anhidritas. Šiuos rezultatus patvirtina ir mokslo tiriamojo metu atlikta IK1 bandinių Ramano sklaidos spektrų analizė.

Spektrinė juosta ties 612 cm⁻¹ priskirta anhidrito antisimetriniams deformaciniams SO₄ virpesiams. FT-IR ATR spektrinė juosta $\Delta\tilde{\nu}^{612}$ aproksimuota Voigto kontūru, gautas atitikimas – 97,5 %. Nustatytas $\tilde{\nu}^{612}$ plotis yra (15,2 ± 0,2) cm⁻¹. Iš anhidrito II FT-IR ATR spektrinės juostos $\delta\tilde{\nu}^{612}$ priklausomybės nuo AH iškaitinimo temperatūros nustatyta, kad ikonos IK1 gruntinio sluoksnio užpildui naudotas anhidritas buvo iškaitintas (440 ± 40) °C temperatūroje. Ši iškaitinimo temperatūra atitinka tirpaus AII-s (skyrius 1.3) susiformavimo temperatūrą.

Užregistruotam IK1 gruntinio sluoksnio FT-IR ATR spektre galime stebėti baltyminės kilmės rišamųjų medžiagų spektruose būdingas spektrinės juostos ties 3400-3200 cm⁻¹ kurios priskiriamos N-H ryšio valentiniams svyravimams, 2800-3100 cm⁻¹ priskiriamas C-H ryšio valentiniams svyravimams, 2000-2350 cm⁻¹ žemo intensyvumo spektrines juostas atitinkančias N-H ryšio valentinius svyravimus, spektrinės juostas 1630-1680 cm⁻¹ srityje priskiriamas C=O karbonilinio ryšio valentiniams svyravimams (Amino I), bei 1500-1560 cm⁻¹ atitinkančius N-H ryšio plokštuminius deformacinius svyravimus (Amino II) ir spektrinę juostą ties 1450 cm⁻¹ atitinkanti C-H ryšio deformaciniai svyravimus. Tad galime teigti, jog grunto užpildui surišti naudota baltyminės kilmės rišamoji medžiaga. Registruojant IK1 gruntinio sluoksnio Ramano sklaidos spektrus (2 priedas), rišamosios medžiagos nustatyti nepavyko dėl intensyvaus fluorescencijos fono.

Vilniuje įsikūrusiame LDM Prano Gudyno restauravimo centre buvo atlikti pirminiai IK1 tyrimai FT-IR ATR spektrometrijos metodu. Gautuose rezultatuose teigiama, kad gruntiniame sluoksnyje dominuoja anhidritas, tačiau galima aptikti ir gipso. Šiame darbe analizuojant užregistruotus IK1 bandinių FT-IR ATR spektrus gipsui būdingos spektrinės juostos neaptiktos, todėl buvo užregistruotas ir sudarytas Ramano cheminis žemėlapis, siekiant nustatyti AH pasiskirstymą IK1B6 gruntinio sluoksnio plote (80 x 120 μm).

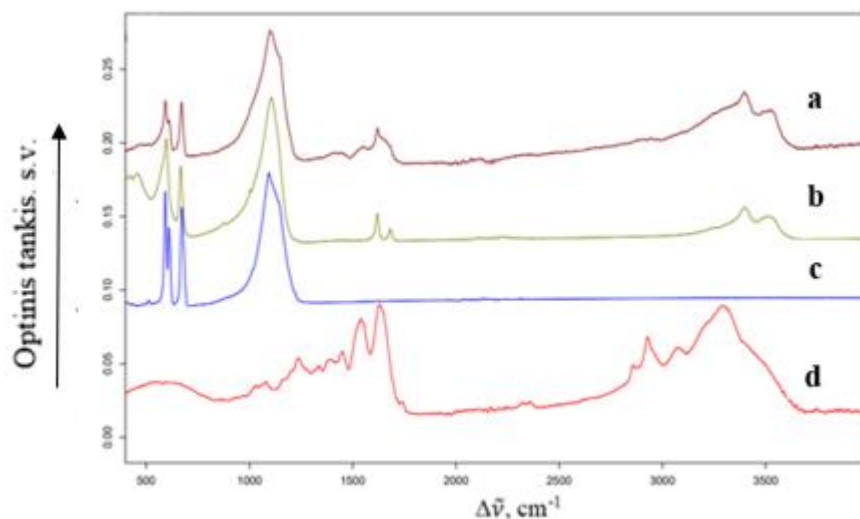
18 pav. matome Ramano sklaidos cheminio žemėlapi, sudarytą pagal intensyviausios AHII spektrinės juostos 1018 cm^{-1} intensyvumą. Ši spektrinė juosta priskiriama simetriniams valentiniams SO_4 virpesiams. Galime matyti, kad AHII registruotas per visą plotą, tačiau jis pasiskirstęs netolygiai.



18 pav. Anhidrito pasiskirstymo ant IK1B6 bandinio paviršiaus žemėlapis, sudarytas pagal Ramano sklaidos spektrinės juostos $\delta\tilde{\nu}^{1018}$ integrinio intensyvumo kitimą

Išanalizavus 150 užregistruotų Ramano sklaidos spektrų (1 priedas), DG būdingų virpesinių juostų neaptikta. Gautus rezultatus patvirtina ir mokslo praktikos metu užregistruotų IKB2 - IKB8 bandinių Ramano sklaidos spektrų analizė. Išanalizavus Ramano sklaidos spektrus DG intensyviausia spektrinė juosta ties 1008 cm^{-1} , priskiriama simetriniams valentinimas SO_4 virpesiams, neaptikta (3 priedas). Remiantis literatūra [45], $\Delta\tilde{\nu}^{1008}$ detektuojama net esant labai mažam DG kiekiui bandiniuose ($\sim 1\%$), dėl esamo didelio SO_4 virpesių aktyvumo. Aštuonių (15-16 a.) tapybos kūrinių gruntinio sluoksnio tyrimuose taikant Ramano mikrospektrometrijos metodą, tais atvejais, kuomet gruntiniame sluoksnyje būdavo randamas DG ir AH mišinys, buvo registruojamos tiek $\Delta\tilde{\nu}^{1008}$, tiek $\Delta\tilde{\nu}^{1017}$ [46].

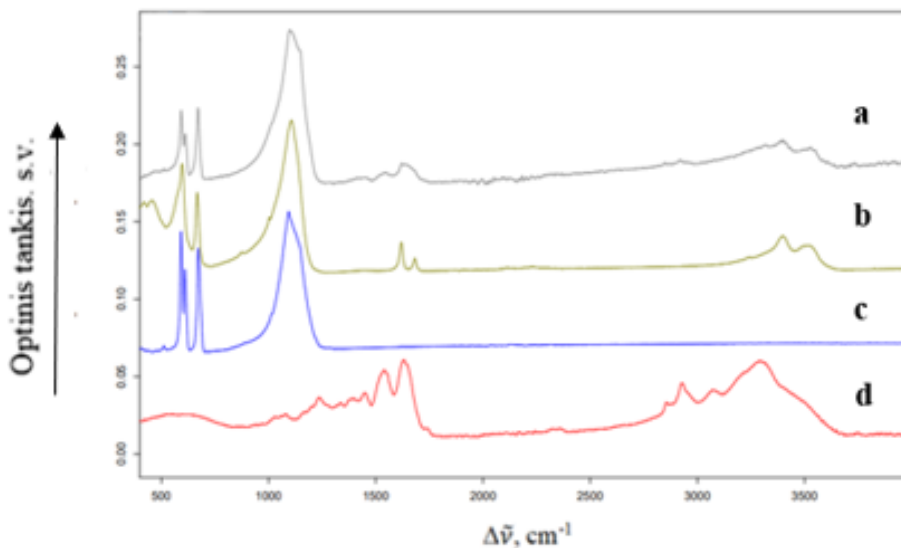
Ikonos „Viešpats visagalys“ FT-IR ATR sugerties spektras pateiktas 19 paveiksle.



19 pav. IK2 bandinio gruntinio sluoksnio (a), dihidračio gipso (b), anhidrito (c) ir odos klijų (d) FT-IR ATR spektrai 400 – 4000 cm^{-1} srityje

Eksperimento metu užregistruotos spektrinės juostos ties 612 cm^{-1} bei 594 cm^{-1} apksimuotos Voigto kontūrais. Gauti kontūrai suintegruoti. Gautas apksimuoto kontūro atitikimas su eksperimentiniais duomenimis – 95,285%. Integriniai intensyvumai, įstatyti į išvestą formulę ir apskaičiuoti DG ir AHII kiekiai grunte. Gautas dihidratinio gipso kiekis grunte ~58 %, anhidrito ~40%. Nustatytas anhidrito FT-IR ATR spektrinės juostos $\tilde{\nu}^{612}$ plotis yra $(15,43 \pm 0,2) \text{ cm}^{-1}$, pasinaudojus $\tilde{\nu}^{612}$ pločio priklausomybe nuo iškaitinimo temperatūros nustatyta, kad grunto užpildui naudoto tirpaus AHII-s iškaitinimo temperatūra siekė $(430 \pm 40) \text{ }^\circ\text{C}$. Išanalizavus užregistruotus IK2 gruntinio sluoksnio FT-IR ATR spektrus, nustatyta, kad gruntiniame sluoksnyje naudota rišamoji medžiaga – baltyminės kilmės klijai.

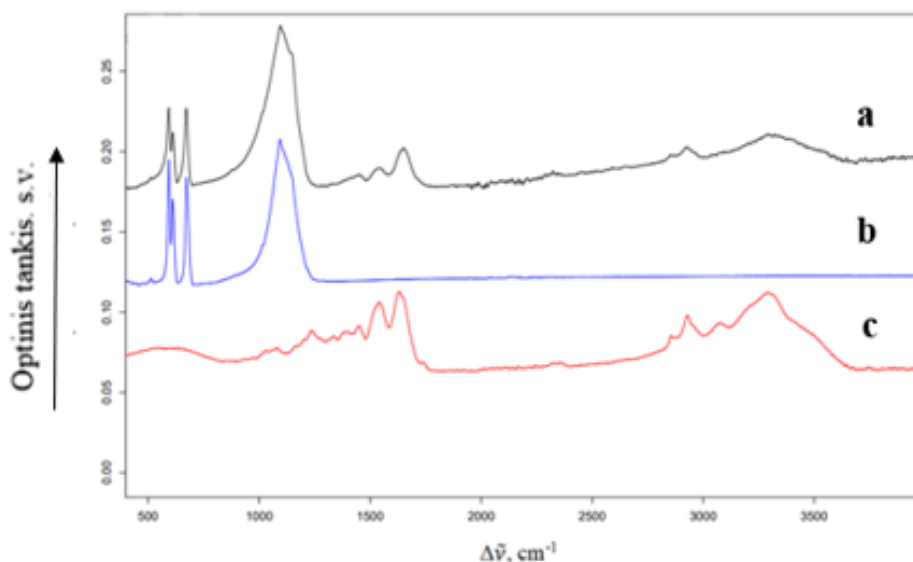
Ikonos „Dievo Motina“ FT-IR ATR spektrą galime matyti 20 paveiksle.



20 pav. IK3 bandinio gruntinio sluoksnio (a), dihidračio gipso (b), anhidrito (c) ir odos klijų (d) FT-IR ATR spektrai 400 – 4000 cm^{-1} srityje

Atlikus matematinius skaičiavimus iš užregistruotų IK3 gruntinio sluoksnio FT-IR ATR spektrinių juostų santykio I^{594}/I^{612} nustatyta, kad IK3 grunte dominuoja AHII (~84%), tačiau galime aptikti ir dihidratinio gipso (~10 %). Iš AHII spektrinės juostos $\tilde{\nu}^{612}$ pločio ($15.76 \pm 0,5$) cm^{-1} , nustatyta AH II iškaitinimo temperatūra (400 ± 40) $^{\circ}\text{C}$, atitinkanti tirpaus AII-s susiformavimo temperatūrą. IK3 gruntinio sluoksnio rišamoji medžiaga – baltyminės kilmės klijai.

Privačiai kolekcijai priklausančios ikonos „Dievo motina“ FT-IR ATR spektras pateikiamas 21 paveiksle.



21 pav. IK4 bandinio gruntinio sluoksnio (a), anhidrito (b) ir odos klijų (c) FT-IR ATR spektrai 400 – 4000 cm^{-1} srityje

Ikonos gruntinio sluoksnio užpildą sudaro AHII, rišamoji medžiaga – baltyminės kilmės klijai. Atlikus Ramano sklaidos spektrinės juostos aproksimaciją teoriniu kontūru, nustatytas $\delta\tilde{\nu}^{612} = (13.8 \pm 0,1)$ cm^{-1} , vadinasi, galime teigti, jog grunte naudotas AH buvo iškaitintas (660 ± 40) $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Iš literatūroje [17] pateikiamų rezultatų, galime teigti, jog grunte naudotas netirpus AII-u.

Skirtingų anhidrito tipų (α , β , γ) savybės skiriasi (pvz., skirtingai reaguoja su vandeniu), o tai ypač svarbi informacija ruošiant restauracinį gruntą, kadangi jis turėtų būti identiškos sudėties, savybių kaip ir kūrinio autoriaus naudotas gruntas. Nustatyta [9], kad anhidrito II spektrinės juostos plotis priklauso nuo AHII iškaitinimo temperatūros, tad atlikus spektrinių juostų pločio analizę galima nustatyti šią temperatūrą. Mokslo praktikos metu tirtos AHII Ramano sklaidos spektrinių juostų pločio priklausomybės, kurios atitiko pateiktas mokslinėje literatūroje. Šiame darbe taikytas FT-IR ATR metodas ir paaiškėjo, kad FT-IR ATR spektrinių juostų pločio analizė taip pat leidžia nustatyti AHII iškaitinimo temperatūrą. Stebimos tos pačios juostų pločio siaurėjimo tendencijos, kurios siejamos su AH kristališkumo bei kristalinės gardelės tvarkos didėjimu [36]. Tad tiek Ramano spektroskopijos metodas,

ties FT-IR ATR metodas gali būti taikomas AHII temperatūros nustatymui, tačiau, taikant Ramano sklaidos spektroskopijos metodą, gauti rezultatai yra ženkliai tikslesni: taikant Ramano sklaidos metodą AHII iškaitinimo temperatūra nustatyta ± 20 °C, o taikant FT-IR ATR metodą ± 40 °C tikslumu. Gruntuose, kuriuose užpildą sudaro DG ir AHII mišinys, taikant FT-IR ATR metodą koncentracijos nustatymui, esame apriboti AHII spektrinių juostų pasirinkime, kadangi AH ir DG intensyviausios asimetriniams valentiniams SO₄ virpesiams priskiriamos spektrinės juostos persikloja. Taip pat taikant FT-IR ATR (*Bruker Alpha*) metodą nėra galimybės tiksliai parinkti tiriamosios bandinio vietos – ikonos gruntinio sluoksnio bandinys yra tiesiog prispaudžiamas prie mažos deimantinės prizmės paviršiaus (1x1mm) ploto, tad tiriant bandinį kartu yra sužadinamos ir rišamosios medžiagos, o tai apsunkina registruojamų AHII spektrų analizę. Taikant Ramano mikrospektroskopijos metodą, galime vizualiai (pro mikroskopo kamerą) pasirinkti žadinamąjį plotą (iki 1x1µm) ir taip daug tiksliau sufokusuoti žadinančios spinduliuotė pluoštelį ant tiriamo AHII paviršiaus. Anhidrito II Ramano sklaidos spektrinė juosta ties 1018 cm⁻¹ priskiriama simetriniams valentiniams SO₄ virpesiams, yra pati intensyviausia ir esant intensyviame fluorescenciniame fonui išlieka matoma, ji nepersikloja su kitomis spektrinėmis juostomis, tad analizė yra paprastesnė.

Užregistruotuose visų ikonų gruntinio sluoksnio Ramano sklaidos spektruose stebimas intensyvus fluorescencinis fonas (pavyzdys pateiktas 3 priede), tad rišamosios medžiagos identifikavimo iš Ramano sklaidos spektrų atlikti nepavyko. Organinių junginių ikonų grunto sudėtyje nustatymui šiame darbe pasirinktas FT-IR ATR metodas, kurį naudojant pavyko užregistruoti FT-IR ATR spektrus (16 - 20 pav). Atlikus ikonų gruntinio sluoksnio rišamosios medžiagos identifikavimą iš FT-IR ATR spektrų nustatyta, kad visose keturiose ikonose naudoti baltyminės kilmės klijai. Tai, kad baltyminės kilmės rišamosios medžiagos plačiai naudotos ikonų tapyboje, patvirtina ir kiti autoriai [48], kurie atliko penkių XVI-XVII amžiaus rusų kilmės autorių tapybos ikonų spektrinę analizę ir nustatė, kad visų penkių ikonų gruntinio sluoksnio rišamoji medžiaga – baltyminės kilmės klijai.

PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Taikant virpesinės spektroskopijos metodus užregistruoti keturių LDM Prano Gudyno restauravimo centre restauruojamų XIX a. ikonų gruntinio sluoksnio bandinių spektrai ir nustatyta, kad rišamoji medžiaga – baltyminės kilmės klijai, gruntinio sluoksnio užpildą sudaro anhidrito II ir dihidračio gipso mišiniai, o ikonų „Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“ ir „Dievo motina“ (privati kolekcija) atveju – tik anhidritas II.
2. Iš gipso ir anhidrito SO_4 asimetrinius deformacinius valentinius virpesius atitinkančių virpesinių juostų integrinio intensyvumo priklausomybės nuo gipso ir anhidrito mišinių koncentracijos pagal sudarytą kalibracinę kreivę galima identifikuoti DG ir AHII kiekį ikonų grunte.
3. Užregistruoti gryno anhidrito II, iškaitinto $400\text{ }^\circ\text{C}$ – $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, bandinių FT-IR ATR spektrai ir nustatytos SO_4 virpesinės juostos $\Delta\tilde{\nu}^{612}$ pločio temperatūrinės priklausomybės. Pirmą kartą FT-IR ATR metodas pritaikytas ikonų grunte naudoto anhidrito iškaitinimo temperatūros nustatymui. Iš šiame darbe atliktų tyrimų rezultatų galima teigti, kad anhidrito II iškaitinimo temperatūros nustatymui galima naudoti ne tik Ramano spektroskopijos, bet ir FT-IR ATR metodą.
4. Iš užregistruotų FT-IR ATR spektrinių juostų $\Delta\tilde{\nu}^{612}$ pločio temperatūrinės priklausomybės nustatyta keturių ikonų gruntinio sluoksnio užpilde esančio anhidrito II iškaitinimo temperatūra: $(440 \pm 40)\text{ }^\circ\text{C}$ („Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“); $(430 \pm 40)\text{ }^\circ\text{C}$ („Viešpats visagalis“), $(400 \pm 40)\text{ }^\circ\text{C}$ („Dievo Motina“) bei $(660 \pm 40)\text{ }^\circ\text{C}$ („Dievo Motina“ iš privačios kolekcijos).

LITERATŪRA

- [1] Jurga Bagdzevičienė, Laima Kruopaitė. (2002) Tapybos grunto tyrimai IR spektroskopijos metodu. Lietuvos dailės muziejus. Metraštis. T. V. Vilnius, „Baltos lankos“, P. 277-293.
- [2] Burgio, L., Clark, R. J. H., Stratoudaki, T., Doulgeridis, M., & Anglos, D. (2000). Pigment Identification in Painted Artworks: A Dual Analytical Approach Employing Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Raman Microscopy. *Applied Spectroscopy*, 54(4), 463–469. doi:10.1366/0003702001949861
- [3] Burgio, L., Clark, R. J. H., & Theodoraki, K. (2003). Raman microscopy of Greek icons: identification of unusual pigments. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(10), 2371–2389. doi:10.1016/s1386-1425(03)00079-9
- [4] Strommen, D., and Nakamoto, K., in *Laboratory Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, 1984, pp. 71–75.
- [5] J. Bagdzevičienė (2012) Senovinių pigmentų tapybos kūriniuose ir archeologinio stiklo radiniuose tyrimas ir apibūdinimas <https://epublications.vu.lt/object/elaba:1990058/>
- [6] Development of FTIR spectra database of reference art and archaeological materials Z. I. Glavcheva1 *, D. Y. Yancheva1 , Y. K. Kancheva2 , E. A. Velcheva1 , B. A. Stamboliyska
- [7] Mikalauskas, A. (2017). Nežinomo tapytojo paveikslo „Moters portretas“, Molbertinės tapybos gruntas: Struktūra, raida bei restauraciniai grunto atkūrimo metodai: Magistro darbas. Vilnius: Vilniaus dailės akademija. Prieiga per eLABa – nacionalinė Lietuvos akademinė elektroninė biblioteka.
- [8] Fuster-lopez Laura (2012), „Filling”, in: the conservation of easel paintings, united kingdom, 2 park square, milton park, abingdon, oxon ox14 4rn,. p. 594 isbn 978-0-7506-8199-5
- [9] Schmid, T., Jungnickel, R., & Dariz, P. (2019). Raman band widths of anhydrite II reveal the burning history of high-fired medieval gypsum mortars. *Journal of Raman Spectroscopy*. doi:10.1002/jrs.5632
- [10] About icons and iconography. Museum of Russian Icons Prieiga per internetą <https://www.museumofrussianicons.org/about-icons/> [žiūrėta 2022-2-10]
- [11] Vera Beaver-Bricken Espinola (1992) Russian Icons: Spiritual and Material Aspects, *Journal of the American Institute for Conservation*, 31:1, 17-22, doi: 10.1179/019713692806156376-15]
- [12] Prieto-Taboada, Nagore & Laserna, Olivia & Martínez-Arkarazo, Irantzu & Olazabal, María & Madariaga, Juan. (2014). Raman Spectra of the Different Phases in the CaSO₄-H₂O System. *Analytical chemistry*. 86. 10.1021/ac501932f.
- [13] Difference Between Gypsum and Anhydrite, Prieiga per internetą: <http://www.differencebetween.net/object/difference-between-gypsum-and-anhydrite/> Žiūrėta [2022-02-14]
- [14] Schmid, & Jungnickel, & Dariz,. (2020). Insights into the CaSO₄-H₂O System: A Raman-Spectroscopic Study. *Minerals*. 10. 115. 10.3390/min10020115.

- [15] AbrielW(1983) Calcium sulfate subhydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr Sect C* 39:956–958
- [16] Weiss H, Bräu MF (2009) How much water does calcined gypsum contain? *Angew Chem Int Ed* 48:3520–3524
- [17] Dariz, P. Jakob, C. Ectors, D. Neubauer, J. Schmid, T (2017) Measuring the burning temperatures of anhydrite micrograins in a high-fired medieval gypsum mortar. *Chemistry Select*, 2, 9153–9156
- [18] Dariz, P.; Schmid, T (2019). Phase composition and burning history of medieval high-fired gypsum mortars studied by Raman microspectroscopy. *Mater. Charact.* 151, 292–301.
- [19] C. P. Sherman Hsu, Prentice Hall. *Infrared Spectroscopy*. [knygos aut.] Frank A. Settle. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. s.l. : Prentice Hall, 1997. [13] *An Introduction to Raman Spectroscopy: Introduction and Basic Principles*. Laserna, Javier. 2014 m., *Analytical Science*.
- [20] V. Šablinskas, J. Čeponkus, (2014) *Modernioji molekulių virpesinė spektrometrija*. Vilnius: Vilniaus universitetas
- [21] C. Maruțoiu, I. Bratu, A. Trifa, M. Botiș, V. C. Maruțoiu, *Int. J. Conserv. Sci.*, 2, 29 (2011).
- [22] D. Barilaro, G. Barone, V. Crupi, D. Majolino, P. Mazzoleni, G. Tigano, V. Venuti, *Vib. Spectrosc.*, 48, 269 (2008).
- [23] D. Kovala-Demertzi, L. Papathanasis, R. Mazzeo, M. A. Demertzis, E. A. Varella, S. Prati, *J. Cult. Herit.*, 13, 107 (2012)
- [24] A. Baciú, Z. Moldovan, I. Bratu, O.F. Măruțoiu, I. Kacsó, I. Glăjar, A. Hernanz, C. Măruțoiu, *Curr. Anal. Chem.*, 6, 53 (2010).
- [25] Liu, Guan-Lin & Kazarian, Sergei. (2022). Recent advances in studies of cultural heritage using ATR-FTIR spectroscopy and ATR-FTIR spectroscopic imaging. *The Analyst*. 147. 10.1039/D2AN00005A.
- [26] F.A. Settle *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry* Prentice, Inc., New Jersey (1997)
- [27] Gurvinder Singh Bumbrah, Rakesh Mohan Sharma, Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse, *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, Volume 6, Issue 3, 2016, Pages 209-215, ISSN 2090-536X, <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>.
- [28] Thomas Schmid; Petra Dariz (2019), "Raman Microspectroscopic Imaging of Binder Remnants in Historical Mortars Reveals Processing Conditions". *Heritage*. 2 (2): 1662–1683. doi:10.3390/heritage2020102
- [29] Choi, Soojin & Kim, Dongyoung & Yang, Jun-Ho & Yoh, Jack. (2017). Accuracy Enhancement of Raman Spectroscopy Using Complementary Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Geologically Mixed Samples. *Applied Spectroscopy*. 71. 000370281769128. 10.1177/0003702817691289.

- [30] What is Raman Spectroscopy?, Horiba. Prieiga per internetą : https://www.horiba.com/en_en/raman-imaging-and-spectroscopy/ [žiūrėta 2021-12-14]
- [31] Marcaida, I., Maguregui, M., Morillas, H., Veneranda, M., Prieto-Taboada, N., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., & Madariaga, J. M. (2018). Raman microscopy as a tool to discriminate mineral phases of volcanic origin and contaminations on red and yellow ochre raw pigments from Pompeii. *Journal of Raman Spectroscopy*. doi:10.1002/jrs.5414
- [32] Bersani, D., Conti, C., Matousek, P., Pozzi, F., & Vandenabeele, P. (2016). Methodological evolutions of Raman spectroscopy in art and archaeology. *Analytical Methods*, 8, 8395-8409.
- [33] Barone, G., Bersani, D., Jehlička, J., Lottici, P. P., Mazzoleni, P., Raneri, S., ... Larinà, G. (2015). Nondestructive investigation on the 17-18th centuries Sicilian jewelry collection at the Messina regional museum using mobile Raman equipment. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(10), 989–995. doi:10.1002/jrs.4649
- [34] Pozzi, F., Basso, E., Rizzo, A., Cesaratto, A., & Tague, Jr., T. J. (2019). Evaluation and optimization of the potential of a handheld Raman spectrometer: in situ, noninvasive materials characterization in artworks. *Journal of Raman Spectroscopy*. doi:10.1002/jrs.5585
- [35] Schmid, & Jungnickel, & Dariz,. (2020). Insights into the CaSO₄–H₂O System: A Raman-Spectroscopic Study. *Minerals*. 10. 115. 10.3390/min10020115.
- [36] Schmid T., Jungnickel, R., & Dariz, P. (2019). Raman band widths of anhydrite II reveal the burning history of high-fired medieval gypsum mortars. *Journal of Raman Spectroscopy*. doi:10.1002/jrs.5632
- [37] Prieto-Taboada, Nagore & Laserna, Olivia & Martínez-Arkarazo, Irantzu & Olazabal, María & Madariaga, Juan. (2014). Raman Spectra of the Different Phases in the CaSO₄-H₂O System. *Analytical chemistry*. 86. 10.1021/ac501932f.
- [38] Dariz, P.; Jakob, C.; Ectors, D.; Neubauer, J.; Schmid, T. (2017), Measuring the burning temperatures of anhydrite micrograins in a high-fired medieval gypsum mortar. *ChemistrySelect* ,2, 9153–9156.
- [39] Chrisikou, I., Orkoula, M., & Kontoyannis, C. (2020). FT-IR/ATR Solid Film Formation: Qualitative and Quantitative Analysis of a Piperacillin-Tazobactam Formulation. *Molecules* (Basel, Switzerland), 25(24), 6051. <https://doi.org/10.3390/molecules25246051>
- [40] Liu, Y. & Wang, Alian & Freeman, J.. (2009). Raman, MIR, and NIR Spectroscopic Study of Calcium Sulfates: Gypsum, Bassanite, and Anhydrite. 37
- [41] Prasad, P. S. R. (2005). Direct formation of the -CaSO₄ phase in dehydration process of gypsum: In situ FTIR study. *American Mineralogist*, 90(4), 672–678. doi:10.2138/am.2005.1742 38
- [42] Aramendia, J.; Gomez-Nubla, L.; Arrizabalaga, I.; PrietoTaboada, N.; Castro, K.; Madariaga, J. M. *Corros. Sci.* 2013, 76, 154–162.
- [43] L. de Viguerie, P.A. Payard, E. Portero, Ph. Walter, M. Cotte, (2016) The drying of linseed oil investigated by Fourier transform infrared spectroscopy: Historical recipes and influence of lead compounds, *Progress in Organic Coatings*, Volume 93, Pages 46-60,

- [44] R. Derick, M. Landry (1999), *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Getty Conservation institut,.
- [45] M. J. Pelletier (2003), "Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry," *Appl. Spectrosc.* 57, 20A-42A
- [46] Prieto-Taboada, N., Gómez-Laserna, O., Ibarrodo, I., Martínez- Arkarazo, I., Olazabal, M. A. and Madariaga, J. M. in conference on micro-raman and luminescence studies in the earth and planetary sciences (corals ii), madrid, Spain, May 18–20, 2011; Lunar and Planetary Institute: Houston, TX, 2011; pp 66–67.
- [47] Gurvinder Singh Bumbrah, Rakesh Mohan Sharma, (2016) Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse, *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, Volume 6, Issue 3, Pages 209-215, ISSN 2090-536X, <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>.
- [48] Irina Crina Anca Sandu; Susanna Bracci; Ion Sandu; Mariella Lobefaro (2009). Integrated analytical study for the authentication of five Russian icons (XVI–XVII centuries). , 72(10), 755–765. doi:10.1002/jemt.2072
- [49] Daher, C., Pimenta, V., & Bellot-Gurlet, L. (2014). Towards a non-invasive quantitative analysis of the organic components in museum objects varnishes by vibrational spectroscopies: Methodological approach. *Talanta*, 129, 336–345. doi:10.1016/j.talanta.2014.05.059
- [50] Casadio, Francesca & Daher, Celine & Bellot-Gurlet, Ludovic. (2016). Raman Spectroscopy of cultural heritage Materials: Overview of Applications and New Frontiers in Instrumentation, Sampling Modalities, and Data Processing. *Topics in Current Chemistry*. 374. 62. 10.1007/s41061-016-0061-z.

SANTRAUKA

XIX A. IKONŲ GRUNTINIO SLUOKSNIO SPEKTRINĖ ANALIZĖ

Ieva Neimantaitė

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Įvairūs spektrinės analizės metodai taikomi identifikuojant tapybinio paveldo objektų sudedamąsias medžiagas, o ši informacija restauratoriams leidžia pasirinkti tinkamas konservavimo sąlygas bei restauravimo būdus. Esant gruntinio sluoksnio pažeidimams, siekiama juos stabilizuoti bei atkurti, tad ruošiamas restauracinis gruntas. Ruošiant šį gruntą restauravimui, specialistai įvertina atliktų technologinių tyrimų rezultatus. Tapybinį gruntą sudarantis anhidritas bei jo mišiniai su dihidračiu gipsu plačiai naudotas ikonų tapyboje. Skirtingų anhidrito tipų savybės skiriasi, tad tikslus anhidrito iškaitinimo temperatūrų nustatymas yra ypač svarbi informacija ruošiant restauracinį gruntą. Beta anhidrito subkategorijos nustatomos iš Ramano sklaidos spektrinių juostų pločio, tačiau šiame darbe pirmą kartą pademonstruotas anhidrito iškaitinimo temperatūrų nustatymas iš FT-IR ATR spektrinių juostų pločio temperatūrinių priklausomybių. Šio darbo tyrimo objektai – Vilniuje įsikūrusiame LDM Prano Gudyno restauravimo centre restauruojamos keturios XIX a. ikonos: „Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“, Viešpats visagalis“ „Dievo motina“ bei privačiai kolekcijai priklausanti ikona „Dievo motina“. Šio darbo tikslas – atlikti ikonų gruntinio sluoksnio spektrinę analizę, naudojant virpesnės spektroskopijos metodus. Tikslui pasiekti iškelti šie uždaviniai:

1. Užregistruoti skirtingos koncentracijos dihidračio gipso ir anhidrito mišinių FT-IR ATR spektrus asimetrinių deformacinių SO_4 virpesių srityje ir nustatyti šių juostų intensyvumo koncentracines priklausomybes.
2. Užregistruoti skirtingose temperatūrose (400-900 °C) iškaitintų anhidrito bandinių FT-IR ATR spektrus asimetrinių deformacinių SO_4 virpesių srityje ir nustatyti šių virpesinių juostų pločio temperatūrinės priklausomybes.
3. Iš ikonų bandinių FT-IR ATR ir Ramano sklaidos spektrų nustatyti ikonų grunto sluoksnyje naudotas rišamąsias medžiagas.
4. Iš DG ir AH virpesinių spektrų koncentracinių bei AH temperatūrinių priklausomybių nustatyti keturių ikonų bandinių gruntinio sluoksnio sudėtį bei užpilde naudoto anhidrito iškaitinimo temperatūrą.

Užregistravus keturių restauruojamų XIX a. ikonų gruntinio sluoksnio bandinių virpesinius spektrus nustatyta, kad rišamoji medžiaga – baltyminės kilmės klijai, o iš gipso ir anhidrito SO_4 asimetrinius deformacinius valentinius virpesius atitinkančių virpesinių juostų integrinio intensyvumo priklausomybės nuo gipso ir anhidrito mišinių koncentracijos pagal sudarytą kalibracinę kreivę identifikuoti DG ir AHII kiekiai ikonų grunte. Užregistruoti gryno anhidrito II, iškaitinto 400°C - 900°C temperatūroje, bandinių FT-IR ATR spektrai ir nustatytos SO_4 virpesinės juostos $\Delta \tilde{\nu}^{612}$ pločio temperatūrinės priklausomybės. Pirmą kartą FT-IR ATR metodas pritaikytas ikonų grunte naudoto anhidrito iškaitinimo temperatūros nustatymui. Iš šiame darbe atliktų tyrimų rezultatų galima teigti, kad anhidrito II iškaitinimo temperatūros nustatymui galima naudoti ne tik Ramano spektroskopijos, bet ir FT-IR ATR metodą.

SUMMARY

SPECTRAL ANALYSIS OF 19th CENTURY GROUND LAYER OF ICONS

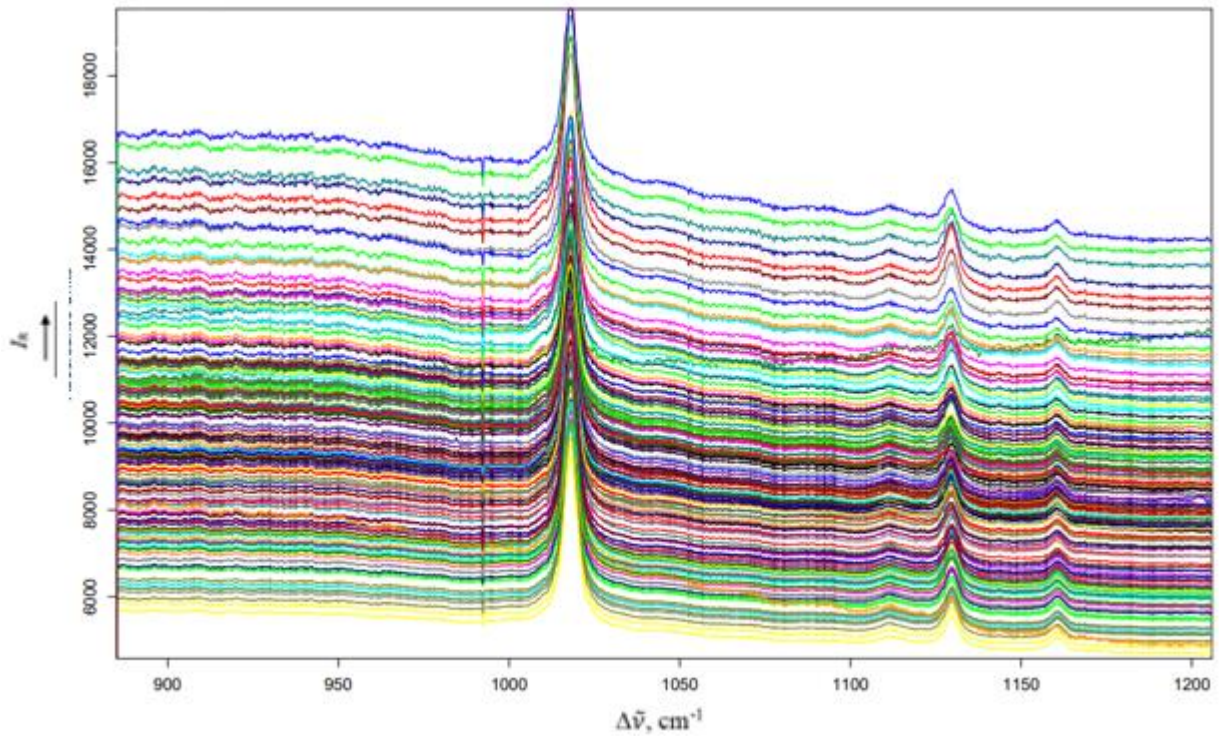
Ieva Neimantaitė

Various methods of spectral analysis are used to identify the constituents of historical heritage objects. This information allows restorers to choose the appropriate conservation conditions and restoration methods. In case of damage to the ground layer, the aim is to stabilize and restore it, so the restoration ground is being prepared. In preparing this ground, specialists evaluate the results of technological research. The anhydrite and its mixtures with dihydric gypsum is widely used as ground layer fillers in icon paintings. The properties of different types of anhydrite differ, so accurate determination of anhydrite burning temperatures is particularly important information when preparing a restorative ground. The subcategories of beta anhydrite are determined from the width of the Raman scattering spectral bands, but in this work the determination of anhydrite burning temperatures from the temperature dependences of the FT-IR ATR spectral bands is demonstrated for the first time. The objects of this research are four 19th century icons under the restoration process: "St. Simon and St. Nicholas", "Lord Almighty" "Mother of God" and the icon "Mother of God" belonging to a private collection. The aim of this work is to perform spectral analysis of the ground layer of icons using vibrational spectroscopy methods. To achieve this goal, the following tasks have been set:

1. To record the FT-IR ATR spectra of different concentrations of dihydrate gypsum and anhydrite mixtures in the region of asymmetric deformation SO_4 oscillations and to determine the concentration dependences of the intensity of these bands.
2. Record the FT-IR ATR spectra of anhydrite samples ignited at different temperatures (400–900 °C) in the region of asymmetric deformation SO_4 oscillations and determine the temperature dependences of the width of these oscillation bands.
3. To determine the binders used in the iconic ground layer from the FT-IR ATR and Raman scattering spectra of the icon samples.
4. From the concentration and temperature dependences of the vibrational spectra of DG and AH, determine the composition of the ground layer of the four icon samples and the burning temperature of the anhydrite used in the filler.

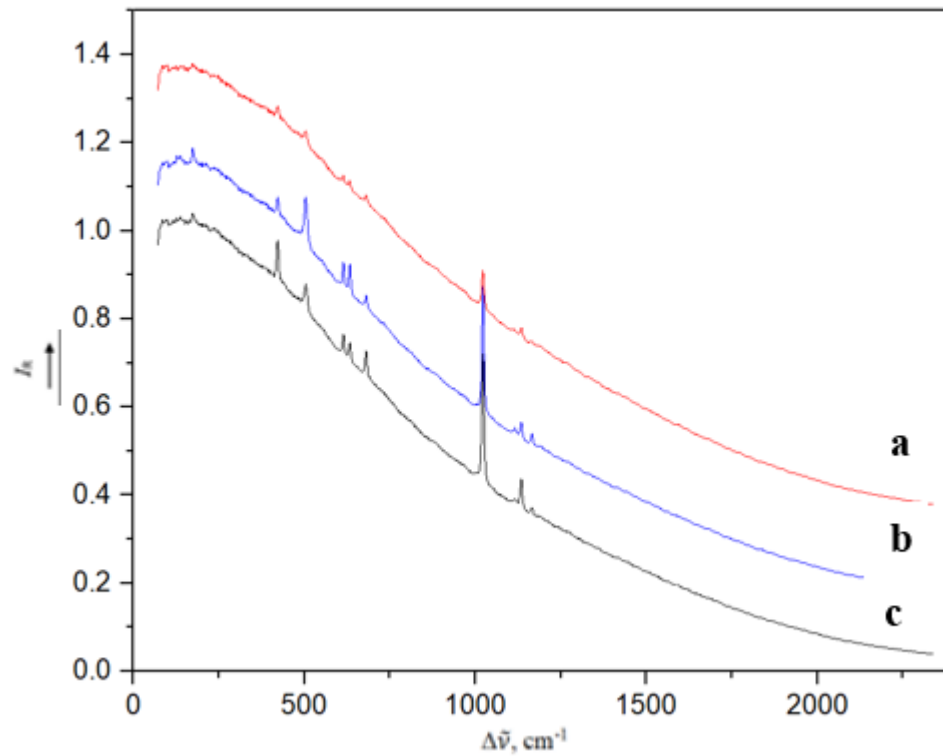
The vibrational spectra of the icons ground layers were recorded and the binding medium of ground layer was determined. In all icons binding medium was protein origin glue. It was determined that from integral intensity dependences of the vibrational bands corresponding to the asymmetric deformation valence vibrations of SO_4 from the gypsum and anhydrite mixture you can determine the concentration. The FT-IR ATR spectra of the samples of pure anhydrite II burned from 400°C to 900°C were recorded and the temperature dependences of the SO_4 oscillation band were determined. For the first time, the FT-IR ATR method was applied to determine the burning temperature of anhydrite used in icon ground layer. From the results of the research carried out in this work, it can be stated that not only Raman spectroscopy but also FT-IR ATR method can be used to determine the burning temperature of anhydrite II.

Priedas Nr. 1



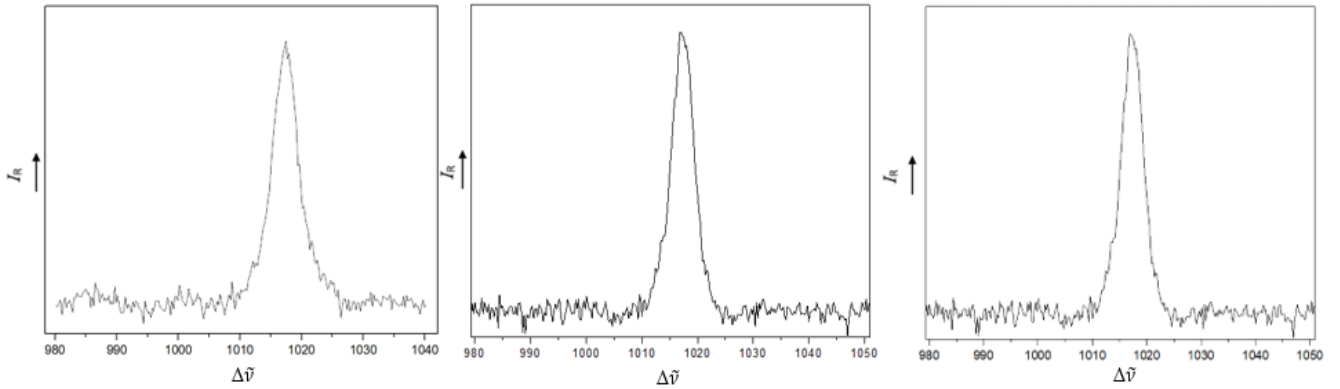
22 pav. Bandinio IK1B6 paviršiaus Ramano sklaidos spektrai 820-1210 cm^{-1} srityje, užregistruoti keičiant sklaidos žadinimo vietą ant bandinio paviršiaus (stačiakampio plotas 80 x120 μm). Žadinančiosios spinduliuotės bangos ilgis 785 nm, galia 2,8 mW, visų (150) spektrų registravimo trukmė 21 val.

Priedas Nr. 2



23 pav. Užregistruoti IK1 bandinių gruntinio sluoksnio Ramano sklaidos spektrai 50 – 2400 cm^{-1} srityje (žadinančiosios spinduliuotės bangos ilgis 785 nm; galia 28,2 mW) (a) IK1B2; (b) IK1B6; (c) IK1B8.

Priedas Nr. 3



24 pav. Užregistruoti IK1 bandinių gruntinio sluoksnio Ramano sklaidos spektrai 980 – 1040 cm^{-1} srityje (žadinančiosios spinduliuotės bangos ilgis 785 nm; galia 28,2 mW) (a) IK1B2; (b) IK1B6; (c) IK1B8.

XIX a. ikonų gruntinio sluoksnio kiekybinė analizė taikant Ramano mikrospektroskopijos metodą

Quantitative analysis of 19th century icons' ground layers using Raman microspectroscopy.

Ieva Neimantaitė¹, Valdemaras Aleksa², Jurga Bagdzevičienė³

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, 10222, Vilnius

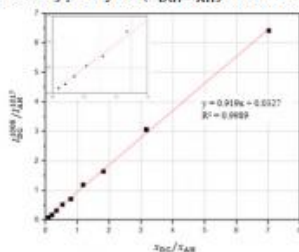
²Cheminės fizikos institutas, Saulėtekio al. 3, 10257, Vilnius

valdemaras.aleksa@ff.vu.lt

Šiuo metu Vilniuje įsikūrusiame LDM Prano Gudyno restauravimo centre restauruojamos trys XIX a. ikonos: „Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“, „Viešpats visagalys“ ir „Dievo motina“. Restauruojant meno kūrinius labai svarbu tiek kokybiškai įvertinti medžiagas, tiek ir kiekybiškai tiksliai nustatyti sudedamųjų medžiagų proporcijas, kad gruntas būtų kiek įmanoma panašios sudėties ir savybių kaip naudotas originalo autorius. Siekiant tiksliai nustatyti ikonų gruntinio sluoksnio užpildo sudėtį, tyrimams panaudotas virpesinės spektroskopijos metodas – Ramano sklaidos mikrospektroskopija.

Ramano sklaidos spektrai registruoti naudojant S&I GmbH konfokalinį Ramano gardelinį spektrometrą su mikroskopu „MonoVista CRS“. Pasirinkta 785 nm bangų ilgio žadinančioji spinduliuotė, kurios galia 2,8 mW. Matavimai atlikti naudojant 1500 rėžių/mm difrakcinę gardelę, parinktas įėjimo plyšio plotis 100 μm, skiriamoji geba 2 cm⁻¹.

Pirminiuose ikonų gruntinio sluoksnio tyrimuose nustatyta, kad užpildus sudaro anhidritas II (β-CaSO₄) ar jo mišiniai su dihidračiu gipsu (CaSO₄·2H₂O). Siekiant nustatyti anhidrito II (AHII) bei dihidračio gipso (DG) kiekį ikonose, buvo paruošti mišiniai su skirtingais AHII ir DG kiekiais juose, bei užregistruotos šių bandinių DG Ramano sklaidos spektrinės juostos ties 1008 cm⁻¹ (simetriniai valentiniai SO₄ virpesiai) ir AH II Ramano sklaidos spektrinės juostos ties 1017 cm⁻¹ (simetriniai valentiniai SO₄ virpesiai) intensyvumų koncentracinės priklausomybės. Gauti rezultatai atitiko teoriją [1], kad Ramano sklaidos integrinis juostos intensyvumas yra proporcingas analitės koncentracijai mišinyje. Tuomet apskaičiuota integrinių intensyvumų santykio priklausomybė nuo dihidračio gipso ir anhidrito II koncentracijų santykio (x_{DG}/x_{AH}) mišiniuose (1 pav).



1 pav. Ramano sklaidos juostų intensyvumų santykio $I_{DG}^{1008} / I_{AH}^{1017}$ priklausomybė nuo x_{DG} / x_{AH} mišinyje.

Iš $I_{DG}^{1008} / I_{AH}^{1017}$ tiesinės priklausomybės nuo x_{DG} / x_{AH} nustatytas koeficientas $K = 0,919$ ir koreliacijos koeficientas $R^2 = 0,9989$, kurie tenkina kiekybinę analizę keliamus patikimumo reikalavimus.

Remiantis literatūroje [2] aprašyta metodika, išvesta formulė (1), pagal kurią, laikant, kad $x_{DG} + x_{AH} = 1$, gali būti randama dihidračio gipso ir anhidrito dalis mišinyje:

$$\frac{I_{DG}^{1008}}{I_{AH}^{1017}} = 0,919 \times \frac{x_{DG}}{x_{AH}} \quad (1)$$

Užregistruoti trijų restauruojamų ikonų gruntinio sluoksnio Ramano sklaidos spektrai simetrinį valentinių SO₄ virpesių srityje. Pagal (1) apskaičiuoti DG ir AHII kiekiai tirtų ikonų grunte. Nustatyta, kad gruntinio sluoksnio užpildą ikonoje „Šventasis Simonas ir Šventasis Mikalojus“ sudaro anhidritas II, o kitose dvejose ikonose („Viešpats visagalys“, „Dievo motina“) gruntinio sluoksnio užpildą sudaro dihidračio gipso ir anhidrito II mišinys: 63 % (DG) ir 33 % (AHII) ir atitinkamai 88 % (DG) ir 10 % (AHII). Vidutinė kvadratinė prognozavimo paklaidos (RMSEP) skaitinė vertė 3,9 %.

Reikšminiai žodžiai: gruntinis sluoksnis, kiekybinė analizė, anhidritas, dihidratis gipsas, Ramano mikrospektroskopija.

Literatūra

- [1] M. J. Pelletier, "Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry," *Appl. Spectrosc.* 57, 20A-42A (2003).
 [2] Kontoyannis, C. et al. "Quantitative Analysis of Sulfated Calcium Carbonates Using Raman Spectroscopy and X-ray Powder Diffraction." *Analyst* 122 (1997): 33-38.