



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ
ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ ΜΥΚΗΝΑΪΚΕΣ ΤΟΙΧΟΓΡΑΦΙΕΣ 13⁰⁰ – 12⁰⁰ α. π.Χ. ΜΕ ΤΗ
ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ»**

ΠΕΡΓΑΝΤΗ ΜΑΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΚΟΥΗ ΜΑΡΙΑ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2015

	ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	
	ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
	ABSTRACT	v
1	ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
	1.1 Δομικά στοιχεία ζωγραφικών έργων τέχνης	1
	1.1.1 Υπόστρωμα - Προετοιμασία	1
	1.1.2 Οργανικά μέσα – Φορείς	3
	1.1.3 Διαλυτικά μέσα	4
	1.1.4 Χρωματικό στρώμα	4
	1.2 Χρωστικές ουσίες - πιγμέντα	6
	1.2.1 Φύση και ιδιότητες των πιγμέντων	6
	1.2.2 Κατάταξη των πιγμέντων βάσει της χρωματικής τους ταυτότητας	9
	1.2.3 Βοηθητικές χρωστικές	11
	1.3 Οι κυριότερες χρωστικές στην αρχαία Ελλάδα	12
	1.4 Τεχνικές τοιχογραφίας κατά τους αρχαίους ελληνικούς χρόνους	22
	1.4.1 Τεχνική buon fresco ή afresco - Νωπογραφία	22
	1.4.2 Τεχνική secco – Ξηρογραφία	23
	1.4.3 Τεχνικές τοιχογραφίας στη Μυκηναϊκή Ελλάδα	24
	1.5 Βασικοί παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών	26
2	ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	29
	2.1 Τοιχογραφίες της Μυκηναϊκής περιόδου του 13^{ου} έως 12^{ου} αι. π.Χ. από τις ακροπόλεις των Μυκηνών και της Τίρυνθας	29
	2.1.1 Μυκηναϊκός Πολιτισμός	29
	2.1.2 Τα Ανάκτορα και τα θρησκευτικά κέντρα των ακροπόλεων	30
	2.1.3 Οι τοιχογραφίες	32
	2.1.3.1 Η «Μυκηναία»	35
	2.1.3.2 Απεικόνιση γυναικείας μορφής που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή από το θρησκευτικό κέντρο της ακρόπολης των Μυκηνών	37
	2.1.3.3 Εκτίμηση των τοιχογραφιών από το θρησκευτικό κέντρο της ακρόπολης των Μυκηνών	39
	2.1.3.4 Απεικόνιση γυναικείας μορφής που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή από το νεότερο ανάκτορο της ακρόπολης της Τίρυνθας	39
	2.2 Φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης	41
	2.2.1 Γενικές αρχές	41
	2.2.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτινών Χ - XRF (X-Ray Fluorescence)	42
	2.2.2.1 Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων Χ	42
	2.2.2.2 Φάσμα εκπομπής ακτίνων Χ	43
	2.2.2.3 Όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF)	45
	2.2.3 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (UV-VIS-Near IR) με Οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS)	47
	2.2.3.1 Χρώμα - Χρωματομετρία - Χρωματομετρικά συστήματα	47

	2.2.3.2 Μελέτη της πορείας της φωτεινής ακτινοβολίας - Θεωρία των Kubelka & Munk	49
	2.2.3.3 Σχέση μοριακής δομής χρώματος – Φάσματα διάχυτης ανάκλασης	50
	2.2.3.4 Φασματοφωτόμετρο ανάκλασης και διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα(FODRS)	52
3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	55
	3.1 Σκοπός	55
	3.2 In situ μετρήσεις στις χρωματικές εντυπώσεις των τοιχογραφιών	55
	3.3 Μετρήσεις σε αντίστοιχες χρωστικές αναφορές στο εργαστήριο	58
	3.4 Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων	59
	3.4.1 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS) στην ορατή και κοντινή υπέρυθη περιοχή του φάσματος (VIS-Near IR)	59
	3.4.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF)	60
4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	63
	4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων FODRS στις χρωστικές αναφορές	63
	4.2 Αποτελέσματα in-situ XRF και FODRS μετρήσεων στην τοιχογραφία No 1	68
	4.2.1 Λευκές χρωματικές εντυπώσεις	68
	4.2.1.1 In-situ XRF μετρήσεις	68
	4.2.2 Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις	69
	4.2.2.1 In-situ XRF μετρήσεις	69
	4.2.2.2 In-situ FODRS μετρήσεις	69
	4.2.3 Κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις	70
	4.2.3.1 In-situ XRF μετρήσεις	70
	4.2.3.2 In-situ FODRS μετρήσεις	71
	4.2.4 Μπλε χρωματικές εντυπώσεις	72
	4.2.4.1 In-situ XRF μετρήσεις	72
	4.2.4.2 In-situ FODRS μετρήσεις	74
	4.3 Αποτελέσματα in-situ XRF και FODRS μετρήσεων στην τοιχογραφία No 2	76
	4.3.1 Λευκές χρωματικές εντυπώσεις	76
	4.3.1.1 In-situ XRF μετρήσεις	76
	4.3.2 Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις	77
	4.3.2.1 In-situ XRF μετρήσεις	77
	4.3.2.2 In-situ FODRS μετρήσεις	79
	4.3.3 Κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις	80
	4.3.3.1 In-situ XRF μετρήσεις	80
	4.3.3.2 In-situ FODRS μετρήσεις	81
	4.3.4 Μπλε χρωματικές εντυπώσεις	82
	4.3.4.1 In-situ XRF μετρήσεις	82
	4.3.4.2 In-situ FODRS μετρήσεις	83
	4.4 Αποτελέσματα in-situ XRF και FODRS μετρήσεων στην τοιχογραφία No 3	85
	4.4.1 Λευκές χρωματικές εντυπώσεις	85

	<i>4.4.1.1 In-situ XRF μετρήσεις</i>	85
	4.4.2 Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις	86
	<i>4.4.2.1 In-situ XRF μετρήσεις</i>	86
	<i>4.4.2.2 In-situ FODRS μετρήσεις</i>	87
	4.4.3 Κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις	88
	<i>4.4.3.1 In-situ XRF μετρήσεις</i>	88
	<i>4.4.3.2 In-situ FODRS μετρήσεις</i>	89
	4.4.4 Μπλε χρωματικές εντυπώσεις	90
	<i>4.4.4.1 In-situ XRF μετρήσεις</i>	90
	<i>4.4.4.2 In-situ FODRS μετρήσεις</i>	91
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	93
6	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	95
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	97

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα μη Καταστρεπτικών Ελέγχων του Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, με σκοπό τον μη καταστρεπτικό προσδιορισμό και την ταυτοποίηση των χρωστικών σε μυκηναϊκές τοιχογραφίες 13^{ου} – 12^{ου} αι. π.Χ. προερχόμενες από τις Ακροπόλεις των Μυκηνών και της Τίρυνθας, με τη χρήση φασματοσκοπικών μη καταστρεπτικών μεθόδων και αποτελεί μέρος της έρευνας του Προγράμματος: «ΘΑΛΗΣ – ΕΜΠ -- Ανάπτυξη Ολοκληρωμένου Περιβάλλοντος Αποτίμησης και Τεκμηρίωσης των Επεμβάσεων Συντήρησης Πολιτισμικών Έργων με μη Καταστρεπτικές Μεθόδους» (MIS 379472). Οι επιτόπου μετρήσεις στις τοιχογραφίες πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο της Αθήνας όπου και εκτίθενται.

Κατ' αρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επιβλέπουσα της διπλωματικής εργασίας μου, Μαρία Κουή Καθηγήτρια ΕΜΠ, για την ανάθεση της εργασίας καθώς και για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Δρ. Αλεξάνδρα Χριστοπούλου, Αναπληρώτρια Διευθύντρια του ΕΑΜ και τις κυρίες Κατερίνα Κωστάντη, αρχαιολόγο και Μαρία Κοντάκη, συντηρήτρια αρχαιοτήτων και έργων τέχνης, στο ΕΑΜ, για την ιστορική και αρχαιολογική τεκμηρίωση των εξεταζόμενων τοιχογραφιών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Αμάνη-Χριστιάνα Σαϊντ, Υ.Δ. ΕΜΠ, για την πολύτιμη καθοδήγησή της, τις επιστημονικές γνώσεις που μου παρείχε αλλά και για τη φιλική σχέση που αναπτύχθηκε μεταξύ μας, καθ' όλη τη διάρκεια ολοκλήρωσης της εργασίας. Της εύχομαι καλή επιτυχία στη συνέχιση της διδακτορικής της διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τις Δρ. Ελένη Χειλάκου, χημικό μηχανικό και Δρ. Βασιλική Δρίτσα, χημικό, μέλος ΕΔΙΠ ΕΜΠ, για τη συμβολή τους και τις επιστημονικές γνώσεις που μου παρείχαν κατά το διάστημα ολοκλήρωσης της εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να αποδώσω ιδιαίτερες ευχαριστίες:

Στις αγαπημένες μου φίλες Εύα Παρασκευοπούλου, Ιωάννα Ντούτση και Κάτια Χανδρά για τη βοήθεια και τις συμβουλές που μου παρείχαν σχετικά με τη συγγραφή της διπλωματικής εργασίας.

Στον φίλο μου Αργύρη Σανδάλη για την αγάπη του και την αφοσίωσή του καθώς και για τη βοήθειά του σχετικά με την επιμέλεια των εικόνων της εργασίας.

Στους γονείς μου Κατερίνα και Τάσο, καθώς και στη γιαγιά μου Μαρία για την αγάπη, την υποστήριξη και τη συμπαράσταση που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στην αδερφή μου Παναγιώτα Περγαντή που είναι κοντά μου σε κάθε στιγμή της ζωής μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες σε όλους μου τους φίλους/ες.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κ. Αργυρώ Γεράση που τα τελευταία χρόνια της ζωής μου βρίσκεται δίπλα μου και με στηρίζει στις καλές και στις δύσκολες στιγμές.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί ο μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και η ταυτοποίηση των χρωστικών σε ιστορικές τοιχογραφίες με τη χρήση φασματοσκοπικών μη καταστρεπτικών μεθόδων.

Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν δύο μυκηναϊκές τοιχογραφίες από το θρησκευτικό κέντρο της ακρόπολης των Μυκηνών, οι οποίες χρονολογούνται στο β' μισό του 13^{ου} αι. π.Χ. και στον 12^ο αι. π.Χ., καθώς και μία τρίτη τοιχογραφία από το νεότερο ανάκτορο της ακρόπολης της Τίρυνθας που χρονολογείται το β' μισό του 13^{ου} αι. π.Χ.. Οι τοιχογραφίες αυτές σήμερα εκτίθενται στο Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο Αθηνών.

Λόγω της μεγάλης ιστορικής και καλλιτεχνικής αξίας των υπό εξέταση τοιχογραφιών δεν επιτράπη οποιαδήποτε δειγματοληψία καθιστώντας αναγκαία την επιτόπου διερεύνησή τους. Ως εκ τούτου εφαρμόστηκαν οι φορητές μη καταστρεπτικές μέθοδοι της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF) και της Φασματοσκοπίας Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS) στην ορατή και κοντινή υπέρυθη (VIS-NearIR) περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, για τη διεξαγωγή *in-situ* μετρήσεων σε όλες σχεδόν τις χρωματικές εντυπώσεις (λευκό, κόκκινο, κίτρινο, μπλε) των τοιχογραφιών με στόχο το χαρακτηρισμό της στοιχειακής χημικής σύστασης και την ανάλυση της φασματικής ανάκλασης των πιγμένων τους. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο εργαστήριο με τη χρήση της FODRS τεχνικής σε αντίστοιχα πιγμένα αναφοράς (κόκκινου, κίτρινου και μπλε χρώματος) της εταιρίας KREMER, και έγινε συγκριτική μελέτη μεταξύ των ληφθέντων φασμάτων διάχυτης ανάκλασης (FODRS) των υπό εξέταση τοιχογραφιών και των φασμάτων FODRS των πιγμένων αναφοράς.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν οδήγησαν σε αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με την ταυτοποίηση των πιγμένων των τοιχογραφιών. Τα πιγμένα που προσδιορίστηκαν περιλαμβάνουν: ασβεστίτη, κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη, κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη και αιγυπτιακό μπλε για την απόδοση των λευκών, κόκκινων, κίτρινων και μπλε χρωματικών εντυπώσεων, αντίστοιχα. Επιπλέον οι υψηλές περιεκτικότητες σε ασβέστιο που ανιχνεύτηκαν σε όλες τις υπό εξέταση χρωματικές εντυπώσεις μας επιτρέπουν να υποθέσουμε ότι για την κατασκευή των τοιχογραφιών εφαρμόστηκε η τεχνική της νωπογραφίας (*fresco*).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα ερευνητική εργασία επιβεβαιώνουν την καταλληλότητα της συνδυαστικής εφαρμογής και την αποτελεσματικότητα των XRF και VIS-NearIR FODRS μη καταστρεπτικών τεχνικών για τον επιτόπου προσδιορισμό και ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών σε ιστορικές τοιχογραφίες, στις οποίες δεν είναι επιτρεπτή η δειγματοληψία και μπορούν να συμβάλλουν τα μέγιστα στη συντήρηση και αποκατάσταση αυτών.

ABSTRACT

The objective of the present work is the identification of pigments in historical wall paintings by means of non-destructive spectroscopic methods.

For this purpose, three Mycenaean wall paintings (13th-12th c. BC) originated from the acropolis of Mycenae and the acropolis of Tiryns were investigated, which are today exhibited in the National Archeological Museum of Athens.

Their great archaeological and artistic value did not allow any sampling, therefore only in-situ analysis could be performed. For this purpose, a combined non-invasive analytical methodology was employed involving portable X-Ray Fluorescence (XRF) and VIS-NIR Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FODRS) techniques. In-situ measurements were performed with the use of XRF and FODRS techniques at multiple spots on almost all color impressions (white, red, yellow, blue) appearing on the wall paintings, for the determination of the chemical elemental composition and the reflectance spectral characteristics of the pigments.

The results obtained allowed the characterisation of pigments through evidence of their key-chemical elements and by comparing the acquired diffuse reflectance spectra with a suitable reference pigments spectral database developed, using KREMER's reference pigments. Pigments identified were calcite, red (hematite) and yellow (goethite) ochre, and egyptian blue. Moreover, the fact that significant Ca content was identified in all color impressions examined, allow us to assume that the fresco technique was applied for the construction of the wall paintings.

The results obtained from this work confirmed the effectiveness of the combined use of XRF and FODRS techniques for the in-situ wall painting pigments' characterization, in cases where sampling is not permitted, and they can significantly contribute towards their compatible conservation-restoration.

1. ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Δομικά στοιχεία ζωγραφικών έργων τέχνης

1.1.1 Υπόστρωμα - Προετοιμασία [1,2,3,4]

Με τον όρο υπόστρωμα (support, ground) θεωρούμε μία κατάλληλα προετοιμασμένη επιφάνεια, στην οποία τοποθετούνται ένα ή περισσότερα χρωματικά στρώματα, απλά ή σύνθετα, από τα οποία αποτελείται ένα ζωγραφικό έργο. Το υλικό του υποστρώματος ποικίλει ανάλογα με την χρονική τοποθέτηση του έργου, το είδος της ζωγραφικής ή τον καλλιτέχνη. Ως υποστρώματα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα είδη ξύλου, όπως στις βυζαντινές και μεταβυζαντινές εικόνες ή στην ζωγραφική των primitifs, διάφορα είδη υφάσματος που άρχισαν να χρησιμοποιούνται από τα τέλη του 15^{ου} αι., διάφορα είδη πέτρας, όπως το μάρμαρο κατά την αρχαιότητα αλλά και σήμερα, ή οι σχιστόλιθοι, που χρησιμοποιήθηκαν κυρίως στην Ιταλία τον 16^ο και τον 17^ο αιώνα και στην Φλάνδρα, ο πηλός (ζωγραφική διακόσμηση στα κεραμικά), το χαρτί (διακοσμήσεις χειρογράφων), διάφορα μέταλλα, γυαλιά, κ.α..

Επάνω στο υπόστρωμα τοποθετούνται ένα ή περισσότερα στρώματα προετοιμασίας (preparation), πάχους μερικών εκατοντάδων μm ($1\mu\text{m}=0,001\text{mm}$), με σκοπό τη δημιουργία μιας στερεής, συμπαγούς, λείας και επίπεδης επιφάνειας. Τα υλικά επιλέγονται κατάλληλα ώστε αφενός να παρουσιάζουν συνάφεια προς την επιφάνεια, που πρόκειται να ζωγραφιστεί και αφ' ετέρου να επηρεάζουν κατά τον επιθυμητό βαθμό το επιδιωκόμενο αισθητικό αποτέλεσμα.

Οι οπτικές ιδιότητες του στρώματος της προετοιμασίας (δείκτης διάθλασης, ανάκλασης κ.α.) επιδρούν στην οπτική συμπεριφορά των υπερκείμενων χρωματικών στρωμάτων, έτσι ώστε η προετοιμασία της επιφάνειας να αποτελεί ένα από τα βασικά στάδια της δημιουργίας ενός καλλιτεχνικού έργου.

Ανάλογα με τα οπτικά χαρακτηριστικά της προετοιμασίας διακρίνουμε τη ζωγραφική επάνω σε ανοιχτόχρωμη προετοιμασία (λευκό ή ελαφρά κίτρινο υπόστρωμα), που αποτελεί την περισσότερο συνηθισμένη περίπτωση, την ζωγραφική επάνω σε σκουρόχρωμη προετοιμασία (καφέ κόκκινη και σπανίως μαύρη) που εμφανίζεται κυρίως τον 17^ο και τον 18^ο αιώνα, και την απ' ευθείας ζωγραφική, όπου η προετοιμασία παίζει από πολύ μικρό ως ανύπαρκτο ρόλο στην ολοκλήρωση του έργου. Αρκετές φορές επάνω στο υπόστρωμα, πριν από την προετοιμασία, τοποθετείται λεπτό ύφασμα με σκοπό την εξομάλυνση των παραμορφώσεων του υποστρώματος και την ενίσχυση της σταθερότητας της προετοιμασίας.

Ως υλικά προετοιμασίας, χρησιμοποιούνται η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), σε διάφορες μορφές, ή άλλες λευκές χρωστικές, όπως το

λευκό του μολύβδου ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), το λευκό του τιτανίου (TiO_2) ή το λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) ενώ στην περίπτωση των σκουρόχρωμων προετοιμασιών, η όμπρα ή η σιέννα, σε μίγματα με έλαια και οργανικές κόλλες, φυσικές ή τεχνητές, ώστε να επιτυγχάνεται η πρόσφυση της προετοιμασίας στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Το ασβεστοκονίαμα

Στις αρχαίες τοιχογραφίες, το βασικό επίχρισμα πάνω στο οποίο τοποθετούνταν το χρωματικό στρώμα με τις επιμέρους χρωστικές ουσίες, ήταν ένα ασβεστιτικό κονίαμα γνωστό και ως "σοβάς" με βασικό συστατικό τον ασβεστίτη και ελάχιστο χαλαζία, που προέρχονταν από ασβεστόλιθο και άμμο.

Πάνω σε αυτά τα κονιάματα, που αποτελούν την προετοιμασία πάνω στην οποία βρίσκεται το χρωματικό στρώμα παρατηρούνται δύο γενιές ασβεστίτη. Στην πρώτη διακρίνεται ένας πρωτογενής ασβεστίτης με μεγάλους κρυστάλλους έως και μερικά χιλιοστά και συχνά με κρυσταλλογραφικές διδυμίες, όπου πρόκειται για κονιοποιημένο ασβεστόλιθο ή μάρμαρο. Η δεύτερη γενιά ασβεστίτη χαρακτηρίζεται από πολύ λεπτό υλικό, μερικών χιλιοστών και η παρουσία του οφείλεται στην τεχνική του κονιάματος. Ο ασβεστίτης (CaCO_3) αρχικά μετατρέπεται, μέσω θερμικής διάσπασης άνω των $850\text{ }^\circ\text{C}$, σε οξειδίο του ασβεστίου κι ύστερα με την προσθήκη νερού, σχηματίζεται υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ο γνωστός ασβέστης, και τέλος στο επίχρισμα με τη γήρανση και ωρίμανση του κονιάματος σχηματίζεται ξανά ασβεστίτης που οφείλεται στη μετατροπή του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό ασβέστιο.

Αυτό το ανθρακικό ασβέστιο είναι ο δευτερογενής, ο λεπτόκοκκος ασβεστίτης, κοκκομετρίας κάτω των $10\text{ }\mu\text{m}$ και αποτελεί τη matrix, μέσα στην οποία βρίσκεται ο πρωτογενής ασβεστίτης με τους μεγάλους κρυστάλλους.

Το ασβεστοκονίαμα εισήχθη για πρώτη φορά ως καταλληλότερο υπόστρωμα για την ανάπτυξη της τοιχογραφίας από τους Μινωίτες, οι οποίοι πρωτοπορώντας αντικατέστησαν τη γύψο που χρησιμοποιούνταν ως τότε από τους Αιγύπτιους, εξελίσσοντας έτσι την τέχνη της τοιχογραφίας. Η γύψος στεγνώνει και σκληραίνει σε μικρό χρονικό διάστημα κι έτσι οι Αιγύπτιοι ζωγράφιζαν με μια τεχνική παρεμφερή με εκείνη της τέμπερας η οποία προϋπέθετε την ανάμειξη των χρωστικών με συνδετικό μέσο.

Αντιθέτως, ο ασβέστης εξασφαλίζει την σταθερότητα της τοιχογραφίας στον τοίχο και την καλή συνοχή της με το υποστήριγμα. Η διαδικασία στερεοποίησής του είναι αρκετά αργή και αρχίζει αμέσως μετά την εφαρμογή του στον τοίχο, παραχωρώντας περισσότερο χρόνο στον καλλιτέχνη. Για την καλύτερη συνοχή του υποστρώματος ο ασβέστης πρέπει να είναι παγωμένος, απαλλαγμένος από κάθε είδους πρόσθετα, τουλάχιστον δύο ετών παλαιωμένος. Η άμμος πρέπει να είναι ποταμίσις και το νερό απαλλαγμένο από άλατα, τα οποία σε μείξη με τον ασβέστη μπορούν να προκαλέσουν ζημιές στο έργο. [5]

Σε αυτό το κονίαμα κάποιες φορές πρόσθεταν οργανική ύλη, όπως άχυρο, ώστε να γίνεται πιο ανθεκτικό στην υγρασία καθώς και στη αποφυγή ρωγμών του ασβέστη κι εν συνεχεία στην καταστροφή της χρωστικής.

1.1.2 Οργανικά μέσα - Φορείς [1]

Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται ως μέσα στα ζωγραφικά έργα έχουν την ιδιότητα να στερεοποιούνται με την πάροδο του χρόνου ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν διπλή λειτουργία. Όταν βρίσκονται σε υγρή φάση, λειτουργούν ως μέσα διασποράς των χρωστικών για τη δημιουργία μιας ομογενούς και πολτώδους μάζας και ονομάζονται φορείς (vehicle, charge). Έπειτα όμως από τη φυσική ή χημική διαδικασία στερεοποίησης τους, συγκρατούν τα διεσπαρμένα σωματίδια σταθερά στις θέσεις τους επιτυγχάνοντας τη συνοχή των υλικών και συγχρόνως την πρόσφυση του χρωματικού στρώματος στο υπόστρωμα, όπου σε αυτή την περίπτωση ονομάζονται συνδετικά μέσα (binder, liant). Παράλληλα, καθιστούν την πορώδη επιφάνεια του υποστρώματος συμπαγή διευκολύνοντας έτσι την απόθεση του χρωματικού στρώματος.

Ο φορέας είναι συνήθως οργανικό υλικό, φυσικό ή τεχνητό, και στερεοποιείται είτε μέσω μιας διαδικασίας πολυμερισμού ή οξειδωσης (λάδι, κίτρινο του αυγού, κόμμι, ακρυλικά ή βινυλικά πολυμερή), είτε με απλή ψύξη (κερί) ή εξάτμιση του διαλύτη (κόλλες, λευκό του αυγού, φυσικές ρητίνες).

Από τις πρώτες ουσίες, που χρησιμοποιήθηκαν στη ζωγραφική ως μέσα ήταν το κερί, όπου λόγω της φυσικής διαθεσιμότητάς του, έκανε την εμφάνιση του ήδη από τους Αιγυπτιακούς χρόνους και διαδόθηκε ευρέως στη ζωγραφική εικόνων στους πρώτους μεταχριστιανικούς αιώνες (μέθοδος της εγκαυστικής). Το αυγό, λόγω ευκολίας στη χρήση του, χρησιμοποιήθηκε κι αυτό αρκετά στις τοιχογραφίες, στη βυζαντινή και τη μεταβυζαντινή αιογραφία και στις διακοσμήσεις χειρογράφων (τεχνική της αυγοτέμπερας), ενώ τα ελαιώδη οργανικά μέσα, αποτέλεσαν επανάσταση στη ζωγραφική με την εμφάνιση τους τον 15^ο αι.

Εν αντιθέσει με τις χρωστικές, η χημική σύνθεση των μέσων μεταβάλλεται στο χρόνο. Υπό την επίδραση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του φωτός, οξειδώνονται και στη συνέχεια διασπώνται προς άλλες χημικές ουσίες έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνοχής του χρωματικού στρώματος, δημιουργώντας έτσι ρηγματώσεις. Η αλλαγή της χημικής σύστασης επηρεάζει την τιμή του δείκτη διάθλασης και εν συνεχεία την καλυπτική ικανότητα του χρωματικού στρώματος. Έχει παρατηρηθεί ότι η τιμή του δείκτη διάθλασης του οργανικού μέσου αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου και πλησιάζει εκείνη της χρωστικής, γεγονός που επιτρέπει την ανίχνευση των πρώτων σταδίων ενός ζωγραφικού έργου λόγω μείωσης της καλυπτικής ικανότητας των παλαιότερων χρωματικών στρωμάτων.

1.1.3 Διαλυτικά μέσα [1]

Τα διαλυτικά μέσα είναι οργανικές ή ανόργανες ουσίες οι οποίες εξατμίζονται κατά την ξήρανση και αξιοποιούνται ώστε να διευκολύνουν τη χρήση των υλικών αλλάζοντας τις ρεολογικές τους ιδιότητες, ελέγχουν το πάχος του χρωματικού στρώματος που αποτίθεται στο υπόστρωμα και ρυθμίζουν τη συγκέντρωση των χρωστικών στο λεπτό στρώμα τη στιγμή της απόθεσης, επηρεάζοντας έτσι την ικανότητα επικάλυψης.

Μια πτητική ουσία, ανάλογα με τη φυσικοχημική συμπεριφορά που παρουσιάζει σε σχέση με τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του μίγματος, χαρακτηρίζεται ως διαλύτης ή αραιωτικό μέσο. Ένα υγρό, χαρακτηρίζεται ως διαλύτης (solvent), όταν έχει την ιδιότητα να μετατρέπει μια στερεή ή ημιστερεή οργανική ουσία (κερί, ρητίνες, κόλλες, λάδι κλπ.), σε ένα ευκίνητο υγρό, που μπορεί να αποτεθεί σε λεπτά στρώματα, ενώ αν δεν παρουσιάζει αυτή την ιδιότητα, αλλά μπορεί να αναμιχθεί κάτω από συγκεκριμένες αναλογίες με το διάλυμα ενός άλλου διαλύτη, τότε χαρακτηρίζεται ως αραιωτικό (diluent). Για παράδειγμα, η τερεβινθίνη δρα ως διαλύτης στην περίπτωση της ρητίνης από μαστίχα, ενώ σε διαλύματα ορισμένων συνθετικών ρητινών αποτελεί μέσο αραιώσης. Άλλα διαλυτικά μέσα είναι οι αλκοόλες (οινόπνευμα), οι αιθέρες, ο τετραχλωράνθρακας, η βενζίνη κ.α..

1.1.4 Χρωματικό στρώμα [1]

Το χρωματικό στρώμα αποτελεί ένα έγχρωμο υλικό, το οποίο εφαρμόζεται επάνω στο υπόστρωμα με τη μορφή λεπτής στρώσης. Το πάχος του ποικίλει από 1 μm έως 200 μm περίπου και εξαρτάται από την τεχνική απόθεσής του στο υπόστρωμα καθώς κι από το αισθητικό αποτέλεσμα που επιδιώκει ο καλλιτέχνης.

Ως χρωματικό μίγμα, αποτελείται από μία ή περισσότερες στερεές έγχρωμες ουσίες σε μορφή μικρών κόκκων, που διασπείρονται μέσα σε ένα οργανικό μέσο. Το οργανικό μέσο επιλέγεται κατάλληλα ώστε να στερεοποιείται με την πάροδο του χρόνου. Στη ζωγραφική, τα βασικά συστατικά ενός χρωματικού στρώματος είναι τρία: Οι έγχρωμες ουσίες που παρέχουν το χρώμα, το οργανικό μέσο το οποίο λειτουργεί αρχικά σαν φορέας και έπειτα από τον φυσικοχημικό μετασχηματισμό που υφίσταται, σαν συνδετικό υλικό και τέλος, ο διαλύτης που διευκολύνει την απόθεση της λεπτής στρώσης στο υπόστρωμα, μεταβάλλοντας τις ρεολογικές ιδιότητες του μίγματος.

Στη ζωγραφική, η χρωμοφόρος ουσία που θα χρησιμοποιηθεί, θα πρέπει να βρίσκεται υπό στερεή μορφή στις δεδομένες συνθήκες και να είναι χημικά σταθερή και αδρανής προς τα υπόλοιπα συστατικά του χρωματικού στρώματος και του αέρα. Η χημική αδράνεια της ουσίας, κάποιες φορές, απαιτείται κι ως προς τα ισχυρά οξέα ή τις βάσεις. Επιπλέον, απαιτείται η σταθερότητά της σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι παραπάνω προϋποθέσεις αποτελούσαν περιοριστικό παράγοντα για τη χρωματική παλέτα του καλλιτέχνη, μέχρι τον 19^ο αι. όπου παρασκευάστηκαν οι πρώτες τεχνητές

οργανικές χρωστικές. Οι χρωμοφόρες ουσίες που χρησιμοποιούνται στη ζωγραφική, διακρίνονται στην κατηγορία των χρωστικών και σε εκείνη των βαφών.

1.2 Χρωστικές ουσίες - πιγμέντα [4,6,7]

Ως χρωστικό υλικό ορίζεται οποιαδήποτε λεπτόκοκκη, καθαρή, χρωμοφόρος ουσία, η οποία αναμίξιμη με ένα απόλυτα διαφανές υλικό, το χρωματίζει και δημιουργεί την αίσθηση της χρωματικής αντίληψης.

Τα χρωστικά υλικά ανάλογα με τη φύση και τη χρήση τους διακρίνονται στα βαφικά υλικά και στις χρωστικές ουσίες ή πιγμέντα (pigments). Αναφερόμενοι στα βαφικά υλικά, εννοούμε αποκλειστικά οργανικές ενώσεις, διαλυτές ή μη στο χρησιμοποιηθέν διαλυτικό μέσο, αδρανείς ή ακόμη και αντιδρούσες με την προς βαφή επιφάνεια που χρησιμοποιούνται για τον χρωματισμό βάμβακος, μαλλιού κ.ά.. Αντιθέτως, οι χρωστικές ουσίες αποτελούν οργανικά αλλά και ανόργανα υλικά, τα οποία είναι κατά κανόνα αδιάλυτα (σε αιώρηση) στο μείγμα του χρησιμοποιηθέντος διαλυτικού μέσου και βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην ζωγραφική τέχνη λόγω της καλυπτικής τους ικανότητας. Επιπλέον, ελαττώνουν την αδιαφάνεια του γυαλιού, χρωματίζουν το πλαστικό και δημιουργούν τα χρώματα επίστρωσης.

1.2.1 Φύση και ιδιότητες των πιγμένων [1,4,7,8]

Οι χρωστικές ουσίες (pigments) είναι λεπτόκοκκα, έγχρωμα υλικά, που σχηματίζουν αιωρήματα με το οργανικό μέσο στο οποίο διασπείρονται. Λόγω απουσίας χημικής συνάφειας με τα άλλα συστατικά του χρωματικού στρώματος κρίνεται απαραίτητη η χρήση συνδετικού υλικού.

Οι χρωστικές, με βάση την προέλευση τους, ταξινομούνται σε **φυσικές** ή **τεχνητές**, ενώ με βάση την χημική τους κατάταξη διακρίνονται σε **οργανικές** ή **ανόργανες** ουσίες.

Στις ανόργανες εντάσσονται τα οξείδια και τα θειούχα, ανθρακικά, θειικά, χρωμικά και πυριτικά άλατα ορισμένων μετάλλων. Ελάχιστες αποτελούν σύμπλοκα άλατα, όπως το μπλε της Πρωσσίας, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, και το πράσινο του σμαραγδιού (emerald green), $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, ενώ τα μόνα στοιχεία που χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή είναι ο άνθρακας σε μορφή φυτικού ή ζωικού κάρβουνου, ο χρυσός και ο άργυρος.

Η χρωματική εντύπωση (αντίληψη) των ανόργανων χρωστικών ουσιών, οφείλεται αφ' ενός στην ενεργειακή κατάσταση των ατομικών τροχιακών των ατόμων από τα οποία αποτελούνται και αφ' ετέρου στα μοριακά τροχιακά, που προκύπτουν από την υπερκάλυψη των ατομικών τροχιακών του μεταλλικού ιόντος και του υποκαταστάτη που επηρεάζουν την εκπεμπόμενη ορατή ακτινοβολία.

Η ικανότητα χρωματισμού είναι η ικανότητα της χρωμοφόρας ουσίας να μεταδίδει το χρώμα της σε άλλα υλικά.

Η ικανότητα επικάλυψης σχετίζεται με το ελάχιστο πάχος του χρωματικού στρώματος το οποίο είναι απαραίτητο για την πλήρη επικάλυψη όλων των στοιχείων του υποκείμενου στρώματος.

Η χημική σταθερότητα και η αδράνεια προς τις άλλες χημικές ουσίες αποτελούν τις κυριότερες ιδιότητες που πρέπει να χαρακτηρίζουν τις χρωστικές. Επί της ουσίας, όμως, είναι πολύ λίγες εκείνες που εκπληρώνουν απόλυτα τις παραπάνω απαιτήσεις, όπως είναι το κάρβουνο, το οξειδίο του χρωμίου και το μπλε του κοβαλτίου. Σπανίως και υπό συγκεκριμένες μόνο συνθήκες, χρωστικές που περιέχουν θείο και χαλκό ή μόλυβδο αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό του μίγματος. Για την αποφυγή λοιπόν τέτοιων περιπτώσεων χρησιμοποιούνται οργανικοί φορείς που δρουν ως συνδετικά υλικά δημιουργώντας ένα προστατευτικό περίβλημα γύρω από κάθε κόκκο, περιορίζοντας έτσι οποιαδήποτε επαφή της χρωστικής με τον αέρα, την υγρασία και με άλλες τυχόν χρωστικές του μίγματος.

Η θερμοκρασία, το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα καθώς και διάφορες ακτινοβολίες μπορούν να προκαλέσουν χημική αλλοίωση των χρωστικών κι εν συνεχεία μεταβολή, εξασθένηση καθώς και απώλεια του χρώματός τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το λευκό του μολύβδου το οποίο με την επίδραση του φωτός ή της θερμοκρασίας αποκτά καφέ-κίτρινη χροιά. Ωστόσο, τα απλά οξείδια των μετάλλων καθώς και τα θειικά, φωσφορικά και ανθρακικά τους άλατα, είναι από τις πιο σταθερές ανόργανες χρωστικές.

Το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων μιας χρωστικής αποτελούν βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ομοιομορφία και την ευκολία επίστρωσης του χρωματικού στρώματος στο υπόστρωμα, τη δημιουργία λείων επιφανειών καθώς και την ανάπτυξη των χρωματικών εντυπώσεων. Όσο πιο λεπτόκοκκες είναι οι χρωστικές, τόσο μεγαλύτερος βαθμός κάλυψης επιτυγχάνεται. Εκείνες που προέρχονται από την κατάτμιση των ορυκτών όπως ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης ή το κιννάβαρι, παρουσιάζουν πολυγωνικούς κόκκους ακανόνιστου μεγέθους, αποτέλεσμα που συνήθως εξαρτάται από τον βαθμό λειοτρίβησης. Αντιθέτως, μερικές από τις γαιώδεις χρωστικές, που προέρχονται από ιζηματογενή εδάφη, αποτελούνται από μικρούς κόκκους, διαφορετικών αποχρώσεων με λιγότερο ή περισσότερο στρογγυλεμένα άκρα, ανάλογα με τη διαδικασία προετοιμασίας τους. Χρωστικές αυτού του χαρακτήρα είναι η πράσινη γη και η ωμή σιέννα. Χρωστικές προερχόμενες από τη διαβρωτική επίδραση χημικών ουσιών πάνω σε μέταλλα, όπως το λευκό του μολύβδου και το κιννάβαρι, έχουν συνήθως κρυσταλλικούς κόκκους, ενώ μεγάλη ομοιομορφία και μικρό μέγεθος κόκκων παρουσιάζουν οι χρωστικές που προέρχονται από καύσεις, όπως ο ζωικός άνθρακας (κάρβουνο) και το λευκό του ψευδαργύρου.

Το σχήμα των σωματιδίων μπορεί να είναι σφαιρικό, κυβικό, με στρογγυλεμένες γωνίες, ακανόνιστο σε λάμες ή σε ράβδους και επηρεάζει την καλυπτική ικανότητα καθώς και άλλες ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως η ροή, η καθίζηση, η επίπλευση κ.α.. Συνήθως ακολουθεί την μορφή των κρυστάλλων του υλικού. Η κρυσταλλική μορφή των πιγμένων επηρεάζει την απόχρωση και τη χρωστική δύναμη των τελικών προϊόντων. Παρουσιάζουν μεγαλύτερη χρωστική ικανότητα εάν βρίσκονται σε μορφή μικροκρυστάλλων ενώ τα περισσότερα βρίσκονται σε κρυσταλλική ή λεπτοκρυσταλλική κατάσταση και έχουν συγκεκριμένη σύνταξη και χαρακτηριστικό σχήμα που το διατηρούν έστω κι αν λειοτριβηθούν σε πολύ μικρά σωματίδια. Τα πιγμένα είναι καλύτερο να κυκλοφορούν στη σταθερή κρυσταλλική τους μορφή, ούτως ώστε να εξασφαλίζεται και η σταθερότητα του τελικού προϊόντος.

Το μέγεθος των σωματιδίων ενός προϊόντος καθορίζει και την ένταση της ανάκλασης του προσπίπτοντος φωτός. Συνήθως, η διάμετρος των σωματιδίων των πιγμένων αρχίζει από 0,01 μm και προχωρά στα 1, 2, 3 μm κ.λπ.. Το καταλληλότερο μέγεθος, όμως, είναι της τάξεως των 0,2 - 0,4 μm (διάμετρος περίπου στο ήμισυ των μηκών κύματος της ορατής ακτινοβολίας), ώστε να μην υπάρχει επικινδυνότητα διαφανούς επιστρώματος στην περίπτωση των πολύ μικρών σωματιδίων, αλλά και προβλήματα ομαλότητας στην επιφάνεια όταν τα σωματίδια είναι πολύ μεγάλα. Επί προσθέτως, το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να επηρεάζει τη στιλπνότητα, την καλυπτική ικανότητα, τη σταθερότητα, καθώς και άλλες ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Το ειδικό βάρος των χρωστικών ουσιών είναι μία παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επίστρωση του χρωματικού στρώματος, ώστε να εξασφαλισθεί ομοιογένεια στα χρωματικά στρώματα. Σε περίπτωση χρησιμοποίησης μιγμάτων βαρέων και ελαφρών χρωστικών συγχρόνως, παρατηρείται ελαφρός διαχωρισμός των συστατικών, όταν το χρωματικό στρώμα είναι μεγάλου πάχους και απλώνεται σε οριζόντια επιφάνεια.

Ο δείκτης διάθλασης των χρωστικών αποτελεί μέτρο της ικανότητας των σωματιδίων να εκτρέπουν το φως (διάθλαση) και σχετίζεται άμεσα με την διαφάνεια ή την αδιαφάνεια (καλυπτική ικανότητα) των χρωματικών στρωμάτων, η οποία εξαρτάται και από το συνδετικό μέσο. Ο δείκτης διάθλασης της χρωστικής δεν πρέπει ποτέ να είναι μικρότερος από εκείνον του συνδετικού μέσου. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερη διαφορά υπάρχει μεταξύ δείκτη διάθλασης πιγμένου και φορέα, τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο βαθμός διάχυσης του προσπίπτοντος φωτός, άρα καλύτερη και η καλυπτική ικανότητα. Σε περίπτωση ίδιας τιμής δείκτη διάθλασης πιγμένου και συνδετικού μέσου, δεν γίνεται ανάκλαση με αποτέλεσμα να διακρίνεται το υπόστρωμα παρόλο που το πιγμένο είναι έγχρωμο.

Από την εκτροπή της πορείας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι δυνατή η ταυτοποίηση του υλικού που την προκάλεσε.

Η τιμή του δείκτη διάθλασης είναι χαμηλή για μικρά μήκη κύματος απορρόφησης και αντίστοιχα μεγάλη για τα μεγαλύτερα μήκη κύματος. Για παράδειγμα, κόκκινες, πορτοκαλόχρωμες και κίτρινες χρωστικές, οι οποίες απορροφούν μικρά μήκη κύματος ακτινοβολίας, παρουσιάζουν μεγάλο δείκτη διάθλασης για μήκη κύματος της ακτινοβολίας που δεν απορροφώνται, ενώ οι μπλε, ιώδεις και πράσινες χρωστικές, παρουσιάζουν μικρό δείκτη διάθλασης στην περιοχή αυτή, λόγω του ότι απορροφούν στην περιοχή του φάσματος μεγάλων μηκών κύματος.

Οι διάφορες τιμές του δείκτη διάθλασης της ίδιας χρωστικής, εξαρτάται και από την ομοιογένεια, την κρυσταλλογραφία του υλικού, τον βαθμό ενυδάτωσης ή την υγρασία του και τις προσμίξεις, όταν πρόκειται για μη καθαρή ουσία.

Μια ακόμη ιδιότητα μιας χρωστικής, αποτελεί η ικανότητά της να προσροφά το οργανικό μέσο και κυρίως το λάδι. Η ικανότητα αυτή εκφράζεται ως το ποσό του οργανικού μέσου, που απαιτείται ανά 100 g χρωστικής, ώστε να μετατραπεί η ποσότητα αυτή σε μια πολτώδη και εύπλαστη μάζα.

1.2.2 Κατάταξη των πιγμένων βάσει της χρωματικής τους ταυτότητας [4,6,7]

▪ Λευκά πιγμένα

Είναι τα πιγμένα εκείνα, που θεωρητικά δεν απορροφούν καμία ακτινοβολία, αλλά επανεκπέμπουν όλο το φάσμα των ακτινοβολιών φωτός. Πρακτικά, απορροφούν και επανεκπέμπουν ομοιόμορφα όλες τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες απ' όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος. Είναι ανόργανες ουσίες, μεγάλης καλυπτικής ικανότητας γεγονός που τις καθιστά ευρέως αξιοποιήσιμες. Τα πιο σημαντικά από αυτά είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και το θειικό βάριο (BaSO_4). Άλλα λευκά πιγμένα είναι το λιθοπόνιο ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$), ο καολίνης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3). Αντίθετα, τα λίγα λευκά πιγμένα οργανικής προελεύσεως, αποτελούνται από ειδικές ρητίνες σε μορφή σκόνης ή σφαιριδίων και παρουσιάζουν περιορισμένη χρήση.

▪ Μαύρα πιγμένα

Εν αντιθέσει με τα λευκά, τα μαύρα πιγμένα θεωρητικά απορροφούν όλες τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες χωρίς να επανεκπέμπουν καμία. Στην πράξη, επανεκπέμπουν μικρό ποσοστό απ' όλες τις ακτινοβολίες σε ισοδύναμες ποσότητες. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι ανόργανα και το μοναδικό οργανικής προελεύσεως, που δεν χρησιμοποιείται πια, είναι το "μαύρο της Ανιλίνης".

- **Χρωματιστά πιγμέντα**

Πρόκειται για εκείνα τα πιγμέντα τα οποία απορροφούν όλες τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες του λευκού φωτός εκτός των ακτινών μικρής περιοχής του φάσματος, τις οποίες και επανεκπέμπουν δίνοντας την απόχρωση του πιγμέντου. Σε αυτά περιλαμβάνονται σχεδόν όλα τα εν χρήσει πιγμέντα, τα οποία από χημική άποψη διακρίνονται σε ανόργανα (οξείδια ή άλατα διάφορων μετάλλων) και οργανικά (ομοκυκλικές ή ετεροκυκλικές οργανικές ενώσεις που διαθέτουν μία ή περισσότερες χρωμοφόρες ομάδες).

- **Κατοπτρικά (λαμπερά) ή μεταλλικά πιγμέντα**

Τα πιγμέντα της κατηγορίας αυτής ανακλούν το σύνολο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας χωρίς μείωση της έντασης υπό μορφή πολωμένου φωτός και χωρίς να δημιουργούν καμία άλλη εκτροπή. Τα πιγμέντα αυτά είναι μόνο ανόργανα (λαμπερά φυλλίδια αλουμινίου που λειτουργούν σαν κάτοπτρα) και χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με οργανικής προέλευσης χρωματιστά πιγμέντα με σκοπό να δημιουργήσουν την εντύπωση μεταλλικής εμφάνισης.

- **Ιριδίζοντα πιγμέντα**

Είναι σωματίδια υπό κρυσταλλική μορφή ή μορφή φυλλιδίων, οργανικά ή ανόργανα, που χρησιμοποιούνται στη δημιουργία μεταλλικής και ιριδίζουσας εμφάνισης. Έχουν εξαιρετικά μεγάλο δείκτη διάθλασης, ενώ το σχήμα τους επιτρέπει κατά μικρό ποσοστό τη διέλευση φωτός με αποτέλεσμα να προκαλείται ταυτοχρόνως και διάχυση του φωτός. Ο συνδυασμός αυτός έχει ως απόρροια το αντικείμενο να αποκτά την εμφάνιση πέρλας, δηλαδή ο τόνος της απόχρωσης να εξαρτάται από τη γωνία παρατήρησης και τη γωνία φωτισμού του αντικειμένου.

- **Φθορίζοντα πιγμέντα**

Σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται τα πιγμέντα τα οποία απορροφούν φωτεινή ενέργεια απ' όλο το φάσμα μήκους κύματος φωτός (υπεριώδες, ορατό, υπέρυθρο), την οποία και επανεκπέμπουν υπό μορφή φωτεινής ακτινοβολίας μεγαλύτερου μήκους κύματος (μικρότερης συχνότητας). Είναι πάντα οργανικής προέλευσης, φυσικά ή τεχνητά και κυρίως φθοροπαράγωγα ή παράγωγα της ροδαμίνης, της θειοφλαβίνης και της υδροξυναφθαλδαζίνης.

- **Φωσφορίζοντα πιγμέντα**

Πιγμέντα αυτής της κατηγορίας μετατρέπουν εν μέρει ή συνολικά την ενεργειακή κατάσταση των φωτονίων του ορατού, κυρίως, φωτός σε θερμική ή γενικά ενέργεια μεγαλύτερου μήκους κύματος, όχι απαραίτητως φωτεινή. Σε αυτή την κατηγορία, εκτός από το φώσφορο, εντάσσονται επίσης τα σουλφίδια του ψευδαργύρου, του καδμίου κ.α., που έχουν ενεργοποιηθεί με χαλκό, άργυρο, μαγγάνιο ή νικέλιο. Επίσης περιλαμβάνονται

πιγμέντα που λειτουργούν έξω από το ορατό φάσμα (υπεριώδες, υπερύθρο) ακόμη και σε θερμικά μήκη κύματος (θερμοευαίσθητα χρώματα).

1.2.3 Βοηθητικές χρωστικές [1]

Παράλληλα με τις χρωστικές και τις βαφές, υπάρχουν και οι βοηθητικές χρωστικές (extenders). Αυτές είναι λευκές χρωστικές, όπως η γύψος, το λευκό του βαρίου ή η κιμωλία, που χαρακτηρίζονται από μικρή ικανότητα κάλυψης ή ικανότητα χρωματισμού. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν σχεδόν ίδιο δείκτη διάθλασης με το χρωματικό στρώμα, με αποτέλεσμα να μην ανιχνεύονται οπτικά. Χρησιμοποιούνται με σκοπό τη «διάλυση» των έγχρωμων χρωστικών, μεταβάλλοντας την ικανότητα επικάλυψης και την σκληρότητα του χρωματικού στρώματος, μειώνοντας ταυτόχρονα το κόστος και υπό ορισμένες αναλογίες, βελτιώνουν τις ιδιότητες επίστρωσης του μίγματος επάνω στο υπόστρωμα.

1.3 Οι κυριότερες χρωστικές στην αρχαία Ελλάδα [2,4,9,10-14,38-41]

▪ Κόκκινα χρώματα

Κόκκινες ώχρες: Οι κόκκινες ώχρες, γνωστές και ως φυσικές γαίες, είναι αργιλοπυριτικά πετρώματα (συνήθως καολινίτη) πλούσια σε οξειδία του σιδήρου ή παράγονται από το ψήσιμο της κίτρινης ώχρας. Συχνά εμπεριέχουν και άλλα ορυκτά όπως πυρολουσίτη και ανθρακικό ασβέστιο τα οποία επηρεάζουν το αποτέλεσμα της χρωστικής. Το χρώμα τους εξαρτάται από την περιεκτικότητα των οξειδίων του σιδήρου και περιλαμβάνει ένα φάσμα από πορτοκαλί, κόκκινες ως και καφέ αποχρώσεις.

Η χρωστική με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξείδιο του σιδήρου και κυριότερη πηγή για το κόκκινο χρώμα, είναι ο αιματίτης (Fe_2O_3), όπου πήρε το όνομα της από το αίμα. Πρόκειται για κοινό σιδηρούχο ορυκτό των ιζημάτων και μεταμορφωμένων ιζημάτων με μεταλλική, ημιμεταλλική ή και θαμπή λάμψη. Το χρώμα του είναι καστανόμαυρο, κάποιες φορές καστανοκόκκινο, ενώ μπορεί να παρουσιάζει και ιριδίζουσα χροιά, όταν όμως λειοτριβηθεί παρουσιάζει κερασόχρωση ή καστανοκόκκινη χροιά. Βρίσκεται με λειμωνίτη, μαγνητίτη, σιδηρίτη, ιλμενίτη, χαλκηδόνιο κ.ά.

Οι αρχαίοι χαρακτηρίζαν όλα τα γαιώδη κόκκινα με τον όρο «μίλτος» (*tubrica* στα λατινικά). Κύρια πηγή της κόκκινης ώχρας, κατά την κλασική αρχαιότητα, αποτελούσε ο Εύξεινος Πόντος. Η καλύτερη ποιότητα κόκκινης ώχρας, γνωστή ως Σινωπική μίλτος-ώχρα (*sinopis*), προερχόταν από την Καππαδοκία και εξαγόταν από την πόλη Σινώπη, στη νότια ακτή της Μαύρης Θάλασσας, από την οποία πήρε και το όνομα της. Ήταν σχετικά καθαρός αιματίτης κι είχε χρώμα σαν αυτό του συκωτιού. Ήταν τόσο φημισμένη στην αρχαιότητα όπου ο όρος *σινωπής* κατέληξε συνώνυμο του κόκκινου χρώματος. Καλύτερης ποιότητας μίλτου θεωρούταν και η Λημνία που προερχόταν από τις σπηλιές της Λήμνου, και μάλιστα κάποιοι τη θεωρούσαν ακόμη καλύτερη κι από τη Σινωπική, ενώ με βάση τον Θεόφραστο, καλύτερη είναι εκείνη της Κέας.

Η ψημένη κίτρινη ώχρα δεν είναι απαραίτητο να είναι κατώτερης ποιότητας από μία φυσική κόκκινη ώχρα, επειδή όμως οι περισσότερες ώχρες περιέχουν αρκετά μεγάλη αναλογία άμμου και αργίλου, ενδεχομένως το τελικό προϊόν να περιέχει μικρότερη ποσότητα οξειδίου του σιδήρου από τη φυσική, με αποτέλεσμα να μειώνεται η χρωστική της δύναμη. Για να αποφύγουν να συμβεί κάτι τέτοιο, οι αρχαίοι, σκέπαζαν τις χύτρες με πηλό, ώστε να αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες και να μη θρυμματίζονται σκορπώντας κι αλλοιώνοντας την ώχρα, χρησιμοποιώντας κάθε φορά καινούρια χύτρα. Επιπλέον, έσβηναν την ψημένη κίτρινη μαρμαρίνη ώχρα με ξίδι για να αποδίδετε λαμπερότερο, σκούρο καφετί κόκκινο χρώμα απομακρύνοντας ξένες ουσίες.

Κιννάβαρι (HgS): Το κιννάβαρι (HgS) αποτελεί το κύριο μέταλλευμα του φυσικού θειούχου υδραργύρου. Αλλοιώνεται σε αυτοφυή υδράργυρο, οξείδιο του υδραργύρου (*μοντροϋδίτης*) και γλωρίδιο του υδραργύρου (*καλομέλας*). Βρίσκεται σε φλέβες και εμποτίσματα που σχηματίστηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες κοντά σε πρόσφατα ηφαιστειακά πετρώματα και θερμές πηγές και αποτελεί την αποκλειστική πηγή

υδραργύρου. Το όνομά του προέρχεται από την περσική λέξη *zinjifrah*. Ο Πλίνιος ονόμαζε κιννάβαρι (*cinnabaris*) μια φυτική χρωστική στην οποία απέδιδε μυθική προέλευση (αίμα φιδιών και ελέφαντα). Πρόκειται για έναν ρητινώδη χυμό που συλλέγεται από τους καρπούς του δένδρου της ινδικής *calamus draco W.* αλλά κι από άλλα φυτά της ίδιας οικογένειας και σήμερα ονομάζεται *dragon's blood*.

Είναι γνωστό στην Ελλάδα από τον 6^ο αι. π.Χ. και με βάση τον Θεόφραστο, το κιννάβαρι υπήρχε αυτοφυές στην Ιβηρία και στους Κόλχους αλλά προέκυπτε κι από κατεργασία άμμου, η οποία προερχόταν μόνο από την Έφεσο. Κατά τη δεύτερη περίπτωση, πρόκειται για κόκκινη λαμπερή άμμο που τη λειοτριβούσαν σε λίθινα αγγεία, μετά την έπλεναν σε χάλκινα επαναλαμβάνοντας αρκετές φορές την διαδικασία αυτή ώστε να εξασφαλίσουν καθαρότερο κιννάβαρι (μάλλον μια πιο καθαρή ποιότητα ορυκτού).

Το χρώμα του είναι κυρίως καστανωπό, όταν όμως κονιοποιηθεί δίνει φωτεινό κόκκινο μέχρι και ερυθρό πορτοκαλί. Αποτελούσε ιδιαίτερα δαπανηρή χρωστική, την οποία κάποιες φορές για τον λόγο αυτό νόθευαν με μίνιο, ενώ ταυτόχρονα για τους Ρωμαίους θεωρούταν χρώμα ιερό.

Το κιννάβαρι είναι τοξικό με χαμηλή ανθεκτικότητα στο φως και η έκθεση του σε ισχυρή υπεριώδη ακτινοβολία μπορεί να το μετατρέψει σε σκούρο καστανό ή μαύρο υποπροϊόν του HgS (μετακιννάβαρι). Επιπλέον γίνεται ιδιαίτερα σταθερή σε μίγματα με λευκό του μολύβδου.

Μίνιο (Pb₃O₄): Πρόκειται για το πορτοκαλί-κόκκινο του μολύβδου ή αλλιώς καυστό ψιμίθιο επειδή προέρχεται από την καύση του λευκού του μολύβδου (βασικός ανθρακικός μόλυβδος 2PbCO₃·Pb(OH)₂), όπου αρχικά μετατρέπεται σε κίτρινο χρώμα και στη συνέχεια σε πορτοκαλί τετροξείδιο του μολύβδου. Επειδή το χρώμα του μοιάζει με τη σανδαράχη, οι αρχαίοι το θεωρούσαν τεχνητή σανδαράχη. Πρόκειται για ιδιαίτερα τοξική χρωστική η οποία όταν εκτίθεται στο φως μαυρίζει.

▪ Κίτρινα χρώματα

Κίτρινες ώχρες: οι κίτρινες ώχρες είναι προϊόντα αποσαθρώσεως σιδηρούχων ορυκτών κάτω από οξειδωτικές συνθήκες. Αποτελούνται κυρίως από οξειδία του σιδήρου, FeO και Fe₂O₃, σε ένυδρη μορφή, αναμιγμένα με αργιλοπυριτικά (συνήθως каолинίτη) και άλλα ορυκτά.

Κυριότερο ορυκτό ένυδρου οξειδίου του σιδήρου αποτελεί ο Γκαιτίτης FeO(OH), όπου ονομάστηκε έτσι προς τιμήν του Γερμανού ποιητή *Johann Wolfgang von Goethe*. Άλλη διαδεδομένη μορφή της κίτρινης ώχρας αποτελεί ο Λειμωνίτης FeO(OH)·H₂O, από την ελληνική λέξη *λειμών* που σημαίνει λιβάδι (λόγω της εκτεταμένης εμφάνισης του σε ελώδη λιβάδια). Σαν ορυκτά παρουσιάζουν διάφορες αποχρώσεις από κίτρινο, καστανό, φαιοκάστανο μέχρι και μαύρο οι οποίες οφείλονται στα οξειδία και τα

υδροξειδία (κιτρινωπό) του σιδήρου. Και τα δύο έχουν μεταλλική ή μεταξώδη λάμψη και η σκόνη τους είναι φαιοκάστανη ή κίτρινη.

Η κίτρινη ώχρα, όταν θερμανθεί, μετατρέπεται σε κόκκινη κι όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο πιο πλούσιο και κορεσμένο χρώμα παράγεται. Ωστόσο, πρέπει να είναι απαλλαγμένη από διάφορες προσμίξεις όπως κιμωλία, ώστε να μην οδηγηθεί σε γρήγορη ασβεστοποίηση. Χαρακτηρίζεται από την χημική της σταθερότητα και την καλυπτική της ικανότητα αλλά απαιτεί μεγάλο ποσοστό συνδετικού μέσου, ενώ παράλληλα διατίθεται σε χαμηλό κόστος.

Η χρήση της είναι ήδη γνωστή από τις βραχογραφίες της νεολιθικής περιόδου. Στην αρχαιότητα, καλύτερης ποιότητας ώχρα ήταν η αττική, ακολουθούσε η μαρμαρίνη και έπειτα η σκούρα ώχρα «scyricum» που προερχόταν από την Σκύρο. Τη χρησιμοποιούσαν για να χρωματίζουν σκιές. Ακόμη πιο οικονομική ήταν η φωτεινή ώχρα και προερχόταν από τη Γαλατία. Τη φωτεινή και την αττική τη χρησιμοποιούσαν για να αποδώσουν στη ζωγραφική τους φωτισμούς. Για τους τοίχους χρησιμοποιούσαν τη μαρμαρίνη λόγω του ότι το μάρμαρο αντιστέκεται στην καυστικότητα του ασβέστη.

Κίτρινη σανδαράχη (Orpiment, As_2S_2): πρόκειται για ένα ορυκτό που ανευρίσκεται σε υδροθερμικές φλέβες χαμηλών θερμοκρασιών, σε θερμικές πηγές και σε φουμαρόλες. Συνήθως αποτελεί προϊόν αλλοίωσης άλλων αρσενικούχων ορυκτών και κυρίως της κόκκινης σανδαράχης. Έχει χρυσή-κίτρινη ως πορτοκαλοκίτρινη απόχρωση και ρητινώδη λάμψη. Όταν κονιοποιηθεί, η σκόνη της είναι ανοιχτή κίτρινη με χρυσές σπίθες και αναδύεται οσμή σκόρδου. Δεν πρέπει να αναμιχθεί ή έστω να βρίσκεται σε κοντινή απόσταση με χρωστικές που περιέχουν μόλυβδο (μίνιο, λευκό του μολύβδου) ή χαλκό (π.χ. verdigris) επειδή εξατμίζεται και μπορεί να τις προσβάλει με θείο, προκαλώντας το γκριζάρισμά τους. Επίσης, κατά την έκθεσή της σε όζον απουσία φωτός μετατρέπεται σε τριοξείδιο του αρσενικού μεταβάλλοντας τον χρωματικό της τόνο. Δεν πρέπει να έρχεται σε επαφή με μεταλλικά σκεύη γιατί αποχρωματίζεται. Επιπλέον, παρουσιάζει διαβρωτική δράση στα συνδετικά υλικά, φθείρεται και μπορεί να αποκολληθεί εύκολα από τοιχογραφίες και περγαμηνές. Είναι ιδιαίτερα τοξική όταν κονιοποιηθεί, παρ' όλα αυτά χρησιμοποιήθηκε σαν χρωστική αλλά και στην αποτρίχωση.

Είναι ήδη διαδεδομένη από τους αρχαίους χρόνους καθώς έχει βρεθεί σε αιγυπτιακά και περσικά έργα καθώς και σε έργα απ' όλη την Ασία, η οποία αποτελούσε πηγή προέλευσής της. Γνωστό στους Έλληνες ως αρσενικό που προέρχεται από τη περσική λέξη zarnikh που σημαίνει χρυσό.

▪ Μαύρα χρώματα

Μαύρο του άνθρακα (Άμορφος C) και άλλα μαύρα: Στην αρχαιότητα, τα μαύρα προέρχονταν από την καύση, την απανθράκωση διάφορων ουσιών. Μαύρο παραγόταν κι από την αιθάλη που προέκυπτε από την καύση ρετσινιού ή πίσσας. Έτσι παραγόταν καλής ποιότητας μαύρο από ξύλο πεύκου νοθεύοντας το με καπνιά. Άλλοι έκαιγαν τον ξεραμένο τρύγο του καλού κρασιού ή τα σταφυλοκούκουτσα ενώ ο Απελλής έφτιαξε μαύρο από ελεφαντόδοντο. Η επεξεργασία των μαύρων χρωμάτων για τη ζωγραφική ολοκληρωνόταν με την προσθήκη ταυρόκολλας (παραγόταν από τα αυτιά και τα γεννητικά όργανα του ταύρου) ενώ διέλυαν το μαύρο σε ξίδι για να μην σβήνει εύκολα.

Πυρολουσίτης (MnO₂): Είναι από τα πιο κοινά και πιο σημαντικά ορυκτά του μαγγανίου. Συνδέεται με άλλα οξείδια και υδροξείδια του μαγγανίου και σιδήρου καθώς και με ροδονίτη, ροδοχρωσίτη, σιδηρίτη, ασβεστίτη κ.ά.. Η λάμψη του μπορεί περιλαμβάνει διαβαθμίσεις από μεταλλική ως θαμπή και το χρώμα του μπορεί να είναι σιδηρόμαυρο, χαλυβδότεφο ή υποκύανο. Όταν κονιοποιηθεί η σκόνη του είναι μαύρη ή ακόμη και κυανόμαυρη.

▪ Λευκά χρώματα

Λευκό του μολύβδου (2PbCO₃·Pb(OH)₂): Είναι γνωστό από την αρχαιότητα και ως *cerussa*=ψιμύθιον που σημαίνει λευκό του μολύβδου. Πρόκειται για ορυκτό που απαντάται στη φύση με τη μορφή του κερουσίτη το οποίο αποτελεί ανθρακικό ορυκτό του μολύβδου (PbCO₃). Διακρίνεται για την πυκνότητά του, τη μεγάλη σταθερότητα, την απαστρέπτουσα λευκότητα, την εξαιρετική καλυπτική του ικανότητα και την διατήρησή του στο χρόνο. Δεν πρέπει να έρχεται όμως σε επαφή με θειούχους ατμούς (έκρηξη ηφαιστείου), διότι από ανθρακικό μόλυβδο (λευκό) μετατρέπεται σε θειούχο μόλυβδο (μαύρο), γι' αυτό και απαιτούσε τη χρήση οργανικών συνδετικών μέσων για να προστατεύεται από την επαφή με τον αέρα. Είναι ιδιαίτερα τοξική χρωστική και επικίνδυνη.

Είναι το σημαντικότερο χρώμα στην ιστορία της ζωγραφικής και παρά τη δηλητηριώδη του δράση χρησιμοποιήθηκε και ως καλλυντικό. Η χρήση του στη ζωγραφική κατά την αρχαιότητα είναι αβέβαιη, παρ' όλα αυτά έχει βρεθεί σε πίνακες από το Φαγιούμ του 2^{ου} και 3^{ου} αι. μ.Χ.. [9]

Κατά τον Θεόφραστο, για να παρασκευάσουν το λευκό του μολύβδου τοποθετούσαν μόλυβδο σε μέγεθος τούβλου μέσα σε πιθάρι με ξίδι, όταν σχηματιζόταν ένα παχύ στρώμα πάνω από τον μόλυβδο (σε δέκα μέρες) άνοιγαν το πιθάρι, έξυναν αυτό το στρώμα και επαναλάμβαναν τη διαδικασία μέχρι να καταναλωθεί όλος ο μόλυβδος. Έτριβαν αυτό το στρώμα μέσα σε νερό και μετά το στράγγιζαν και έπαιρναν το ψιμύθιο. Τα πιθάρια ψήνονταν στον ελεύθερο αέρα ή υπάρχει περίπτωση να τοποθετούνταν σε

θερμή κοπριά (ολλανδική μέθοδος). Φυσικά υπήρχαν κι άλλες παραπλήσιες παραλλαγές. Το πιο ξακουστό λευκό του μολύβδου ήταν αυτό της Ρόδου.

Λευκά του ασβέστη - Λευκή γη: Στις λευκές γαίες περιλαμβάνονται τα λευκά ορυκτά όπως ο ασβεστίτης, ο γύψος και ο καολινίτης. Ο ασβεστίτης (CaCO_3) ή κιμωλία, βρίσκεται κυρίως σε ιζηματογενή πετρώματα και αποτελεί κύριο συστατικό των ασβεστολίθων, της κιμωλίας, του τραβερίνη και των μαρμάρων. Σαν ορυκτό έχει υαλώδης λάμψη ή και θαμπή. Παρουσιάζεται σε διάφορα χρώματα όπως πράσινο, κόκκινο, κυανό, καστανό, κίτρινο και μαύρο όταν όμως κονιοποιηθεί η σκόνη του είναι λευκή. Ο Πλίνιος αναφέρει ως λευκό και το παραιτόνιο, του οποίου κύριο συστατικό θεωρείται το CaCO_3 με λίγο διοξείδιο του πυριτίου, μαγνήσιο και οξείδιο του φωσφόρου μαζί με κάποιες οργανικές ουσίες.

Ο γύψος είναι ένυδρο θειικό ασβέστιο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), βρίσκεται σε ιζηματογενή πετρώματα και είναι γνωστός από την αρχαιότητα και ως Τυμφαϊκή γη. Με τον όρο γύψο, οι αρχαίοι, εννοούσαν και το ορυκτό αλλά και τον ασβέστη. Σήμαινε τη γεώδη ύλη την οποία όταν την έβηναν και την ανακάτευαν γινόταν συμπαγής και σκληρή και την αξιοποιούσαν σε διάφορες εργασίες και κατασκευές καθώς και στα υφάσματα.

Ο καολινίτης ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) γνωστός από τον Θεόφραστο ως μηλία γη επειδή προερχόταν από τη Μήλο, διακρινόταν για την τραχύτητά της και την έλλειψη λιπαρότητας, ενώ θεωρούταν το καλύτερο λευκό και το καταλληλότερο για ζωγραφική. Πρόκειται για ορυκτό λευκού ή σπάνια υποκίτρινου χρώματος.

▪ Μπλε χρώματα

Αιγυπτιακό μπλε: Πρόκειται για τεχνητό χρώμα, με χημικό τύπο $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ και αποτελεί κονιοποιημένη υαλόμαζα που έχει παρασκευασθεί από μίγμα ασβεστόλιθου, χαλαζία υπό τη μορφή άμμου, μέταλλευμα χαλκού (μαλαχίτη) και νιτρικών αλάτων έπειτα από θέρμανση στους 850°C . Υπάρχει με την ίδια σύσταση σαν ορυκτό, με το όνομα κουπροριβαΐτης, αλλά το ορυκτό αυτό είναι τόσο σπάνιο που σε καμία περίπτωση δεν θα μπορούσε να αποτελέσει πρώτη ύλη για τις μεγάλες ποσότητες του αιγυπτιακού μπλε που χρησιμοποιούνταν κατά την αρχαιότητα. Η κοκκομετρία του όταν τριφτεί επηρεάζει τις χρωματικές του αποδόσεις. Το χοντρόκοκκο αποδίδει σκούρο κυανό ενώ το λεπτόκοκκο ανοιχτόχρωμο (κατά τον Πλίνιο και τον Θεόφραστο). Σε δείγματα χρωμάτων από τοιχογραφίες των Μυκηνηών αναλύσεις έδειξαν ότι ένα γκρι χρώμα ήταν πολύ λεπτοτριμμένο αιγυπτιακό μπλε [9]. Πρόκειται για αρκετά σταθερή χρωστική με εξαιρετικά μεγάλη καλυπτική ικανότητα αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο στη νωπογραφία. Είναι αδιάλυτο σε οξέα ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες.

Κατά τον Βιτρούβιο, η μέθοδος παρασκευής του αιγυπτιακού μπλε ήταν η εξής: αλέθεται άμμος με άνθη σόδας μέχρι να γίνει λεπτή σαν αλεύρι και ραντίζουν λεπτή σκόνη κυπριακού χαλκού ώστε να γίνει μίγμα. Ύστερα πλάθεται με τα χέρια σε μπάλες

και τοποθετούνται μαζί να στεγνώσουν. Μετά τοποθετούνται σε πήλινο δοχείο που οδηγείται προς ψήσιμο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Με αυτόν τον τρόπο ο χαλκός και η άμμος στεγνώνουν μαζί και ανταλλάζοντας τους ατμούς του χάνουν τις ιδιότητες τους και τον χαρακτήρα τους και αποκτούν μπλε χρώμα.

Από αυτή την περιγραφή έχει παραληφθεί, ως συστατικό της σύνθεσης, το ανθρακικό ασβέστιο το οποίο είναι απαραίτητο ωστόσο η άμμος, ειδικά η αιγυπτιακή, περιέχει ανθρακικό ασβέστιο. Επιπλέον, έχει παραληφθεί ο τρόπος ψησίματος, που πραγματοποιείται σε δύο φάσεις, μία πρώτη πύρωση στους 1100 °C και μια δεύτερη στους 850 °C. Στις περιπτώσεις που η θερμοκρασία ήταν μικρότερη από 850 °C ή υπήρχε μεγαλύτερη αναλογία ασβεστίου σε σχέση με την άμμο, λαμβάνονταν ημιαποτυχημένα δείγματα χρωστικής, που είχαν πράσινο χρώμα.

Η χρήση του αιγυπτιακού μπλε είναι γνωστή από το 3000 π.Χ. από την Αίγυπτο, όπου την ανακάλυψαν τυχαία οι Αιγύπτιοι με σκοπό την αντικατάσταση του σπάνιου κι ακριβού *lapis lazuli* (λαζουρίτης) . Ωστόσο, έχει χρησιμοποιηθεί σε τοιχογραφίες της Κνωσού (σε δείγματα που χρονολογούνται όχι μετά το 1400 π.Χ. και ίσως ανάγονται στο 1700-1600 π.Χ.), της Θήρας (1600-1500 π.Χ.), των Μυκηνών (1400-1100 π.Χ.) και της Βεργίνας (4^{ος} αι. π.Χ.) [9]. Επιπλέον, έχει ανακαλυφθεί εργαστήριο παρασκευής αιγυπτιακού μπλε στην αρχαία αγορά της Κω (ελληνιστική περίοδος) και χρησιμοποιήθηκε μέχρι και το τέλος της Ρωμαϊκής περιόδου, ενώ δύσκολα εφαρμόστηκε στα ζωγραφικά έργα των επόμενων αιώνων.

Γλαυκοφανής: Πρόκειται για ορυκτό με χημικό τύπο $\text{Na}_2(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, που εμφανίζεται μαζί με γλωρίτη, επίδοτο, λοσονίτη κ.ά. στους γλαυκοφανιτικούς σχιστόλιθους, οι οποίοι είναι προϊόντα περιοχικής μεταμόρφωσης σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας και εμφανίζουν κυανό και πρασινο-κυανό χρώμα. Ο γλαυκοφάνης ανήκει στην κατηγορία των ινοφυριτικών ορυκτών, στην ομάδα των αμφιβόλων και παρουσιάζει κυανό χρώμα.

Ύστερα από έρευνες σε δείγματα που ήταν χρονολογημένα, διαπιστώνεται ότι στην Κνωσό, μετά τον καταστροφικό σεισμό της Σαντορίνης (περίπου 1500 π.Χ.), σταματά η χρήση του γλαυκοφάνη ως χρωστικής. Πιθανόν αυτό να οφείλεται στο ότι ο γλαυκοφάνης μεταφερόταν ή υπήρχαν κάποιες διασυνδέσεις μεταξύ Θήρας και Κρήτης οι οποίες μετά την καταστροφή έπαψαν να υπάρχουν [2].

Αζουρίτης ($2\text{CuCO}_3 \cdot (\text{OH})_2$): Ο αζουρίτης είναι ορυκτό του χαλκού, κυανού χρώματος, από σκούρο μέχρι ανοικτό με λάμψη υαλώδη και γραμμή σκόνης ανοιχτή κυανή. Αποτελεί δευτερογενές ορυκτό που βρίσκεται στα οξειδωμένα τμήματα χαλκούχων φλεβών με μαλαχίτη, χρυσόκολλα, κυπρίτη, χαλκό, σιδηροξειδία, ασβεστίτη κ.ά.. Διασπάται εύκολα και παρέχει CO_2 και νερό με αποτέλεσμα να αλλοιώνεται σε μαλαχίτη και υδροξείδιο του χαλκού. Οι Αιγύπτιοι τον χρησιμοποιούσαν ήδη από την τέταρτη δυναστεία ενώ δείγματα αζουρίτη έχουν βρεθεί σε οστέινες χρωματοθήκες της

πρωτοκυκλαδικής II περιόδου (περ. 2500 π.Χ.). Ωστόσο, δεν παρατηρείται έντονη χρήση του στην Αίγυπτο, την Ελλάδα και τη Ρώμη, όπου χρησιμοποιούταν το αιγυπτιακού μπλε που ήταν πιο εύχρηστο στη ζωγραφική. Η χρήση του επανεμφανίζεται στον Μεσαίωνα και αποτελεί κατ' εξοχήν κυανό που χρησιμοποιήθηκε στην Κίνα και την Ιαπωνία.

Η ονομασία του προέρχεται από την περσική λέξη *lazhward*, *lazhuward* ή *lazaward* που σημαίνει κυανός ενώ με βάση τους Έλληνες συγγραφείς αναφέρεται ως *κύπριος κύανος* ή στα λατινικά *caeruleum Cyprium* επειδή παραγόταν στα μεταλλεία χαλκού της Κύπρου. Ωστόσο, κύρια πηγή προμήθειας αποτελούσε και το Λαύριο. Στα χρόνια του Πλίνιου το προμηθεύονταν από την Αρμενία, την Ισπανία και την Ιταλία και τον αποκαλούσαν «Αρμένικη πέτρα».

Για την παραγωγή χρώματος από τον αζουρίτη απαιτείται η θραύση του κι έπειτα η κονιοποίηση του. Οι προσμίξεις απομακρύνονται μέσω της έκπλυσής του με νερό και έπειτα παραλαμβάνονται τρία μεγέθη κόκκων, λεπτοί, μέσοι και χονδροί που διαχωρίζονται λόγω των διαφορετικών χρόνων καθίζησης. Όσο πιο χονδρόκοκκη είναι η σκόνη του τόσο πιο βαθύ μπλε αποδίδεται ενώ όσο μικρότερη είναι η κοκκομετρία του τόσο πιο εύκολα ξεθωριάζει.

Χρησιμοποιήθηκε κυρίως στη τέμπερα και στην τοιχογραφία αλλά και στην ελαιογραφία παρόλο που δεν δουλεύεται καλά με το λάδι. Συνήθως χρησιμοποιείται κόλλα ως συνδετικό μέσον για την συγκράτηση των σωματιδίων του, κυρίως όταν είναι χονδρόκοκκος. Είναι χρώμα σταθερό και ανθεκτικό στο φως και στα χημικά προϊόντα, αλλά όχι στα οξέα γιατί τον αποσυνθέτουν γρήγορα. Δεν μαυρίζει από τις επιπτώσεις των αερίων του θείου, αλλά από την εσφαλμένη εφαρμογή ισχυρών αλκαλίων κατά των καθαρισμό των έργων τέχνης στα οποία βρίσκεται, καθώς και από την εφαρμογή βερνικιού πάνω σε αυτόν (το οποίο καθώς εισχωρεί στα σωματίδια του, τον κάνει να χάνει την λαμπρότητα του και να σκουραίνει).

▪ Πράσινα χρώματα

Σε έρευνες όπου έχουν πραγματοποιηθεί σε αρχαίες τοιχογραφίες της Κρήτης και της Θήρας, έχει προσδιορισθεί ο συνδυασμός αιγυπτιακού μπλε με κίτρινη όχρα για την απόδοση πράσινων χρωματικών εντυπώσεων [11,13]. Ωστόσο κατά την αρχαιότητα έχουν χρησιμοποιηθεί και οι παρακάτω πράσινες χρωστικές για την απόδοση πράσινων χρωματικών εντυπώσεων.

Μαλαχίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$): Πρόκειται για βασικό ανθρακικό χαλκό, παρεμφερές με το ορυκτό του αζουρίτη. Το χρώμα του, όπως απαντάται στη φύση, ποικίλει από ανοιχτό πράσινο μέχρι μαυροπράσινο με γραμμή σκόνης ανοιχτή πράσινη. Η υφή του μπορεί να είναι από πολύ σκληρή ως και εύθρυπτη. Αποτελεί παράγωγο της αποσύνθεσης του αζουρίτη και βρίσκεται στη ζώνη οξειδωσης χαλκούχων φλεβών με

αζουρίτη, χρυσόκολλα, κυπρίτη, χαλκό, σιδηροξείδια κ.ά.. Αναβράζει με αραιό ψυχρό υδροχλωρικό οξύ και σαν χρωστική είναι ευαίσθητη σε οξέα και στη θερμότητα.

Η ονομασία του προέρχεται από την ελληνική λέξη *μαλάχη-μολόχη* = μολόχα λόγω του πράσινου χρώματός του. Στην αρχαιότητα αποκαλούνταν χρυσόκολλα ενώ κάτω από αυτή την ονομασία πιθανόν να περιλαμβανόταν και ο πυριτικός χαλκός ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, το ορυκτό που σήμερα ονομάζεται χρυσόκολλα). Κατά τον Πλίνιο, η χρυσόκολλα βρισκόταν στα ορυχεία χρυσού, αργυρού και χαλκού και χρησιμοποιούταν στην κόλληση του χρυσού που περιείχε ασήμι, εξού και η ονομασία της. Ο ίδιος αναφέρει ότι τη φυσική χρυσόκολλα αφού την έτριβαν σε λεπτή σκόνη την έβαφαν χρησιμοποιώντας μια πρόστυψη με ρεζεδά για να τονωθεί το χρώμα της. Η μετά τη βαφή χρωστική ουσία ονομαζόταν «οροβίτης» (Πλίνιος) και υπήρχε σε δύο είδη, σε στεγνή μορφή σε σκόνη ή σε σφαιρίδια και σε υγρή. Η καλύτερης ποιότητας χρυσόκολλα ήταν η αρμένικη, έπειτα η μακεδονική και τελευταία η κυπρία (Διοσκουρίδης, Πλίνιος).

Πράσινες γαίες: Ο όρος Πράσινες γαίες ή αλλιώς *terre verte* αναφέρεται σε έναν μεγάλο αριθμό γεωλογικών κοιτασμάτων αποτελούμενων από μείγματα ένυδρων αργιλοπυριτικών πρασινωπών ορυκτών, εκ των οποίων τα σημαντικότερα είναι ο σελαδονίτης $\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{+3}), (\text{Fe}^{+2}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ και ο γλαυκονίτης $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{+3}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ και λιγότερο ο χλωρίτης. Ο σελαδονίτης και ο γλαυκονίτης παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύσταση με διαφορετική όμως γεωλογική προέλευση. Ο πρώτος απαντάται κυρίως ως δευτερεύον προϊόν εξαλλοίωσης βασαλτικών πυριγενών πετρωμάτων, ενώ ο δεύτερος ανευρίσκεται μόνο σε θαλάσσια ιζήματα. Πολύ καλής ποιότητας πράσινη γη, ως σελαδονίτης, απαντάται στην Κύπρο (Κυπριακή γη).

Οι πράσινες γαίες αποτελούν την κύρια χρωστική που δε διαθέτει στη σύνθεση της χαλκό. Το χρώμα σκόνης τους ποικίλει από φωτεινό γκρι που μπλεδίζει, με πράσινη χροιά, μέχρι σκούρο προς καφετί λαδί. Κατά τον Βιτρούβιο και τον Πλίνιο, σημαντικότερες πηγές πράσινης γης στην αρχαιότητα ήταν η Σμύρνη και η Κυρήνεια της Λιβύης.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται εικόνες από διάφορα προαναφερθέντα ορυκτά από τα οποία προέρχονται οι διάφορες χρωστικές.



Εικόνα 1.1: Κινναβαρίτης [HgS] [38]



Εικόνα 1.2: Μίνιο [Pb_3O_4] [42]



Εικόνα 1.3: Κίτρινη σανδαράχη [As_2S_2] [41]



Εικόνα 1.4: Λευκό του μολύβδου
[$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$] [43]



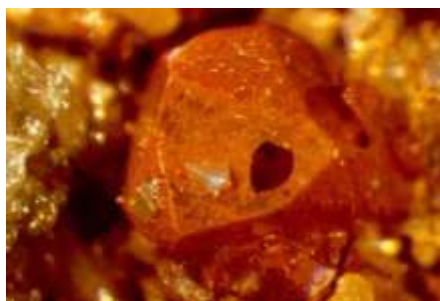
Εικόνα 1.5: Αιγυπτιακό μπλε
[$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$] [40]



Εικόνα 1.6: Μαλαχίτης
[$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$] [41]



Εικόνα 1.7: Αιματίτης [Fe_2O_3] [38]



Εικόνα 1.8: Γκαϊτίτης [$\text{FeO}(\text{OH})$] [38]



Εικόνα 1.9: Λειμωνίτης [$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$] [38]



Εικόνα 1.10: Άμορφος C [44]



Εικόνα 1.11: Πυρολουσίτης [MnO_2] [38]



Εικόνα 1.12: Γύψος [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] [38]



Εικόνα 1.13: Καολινίτης [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] [38]



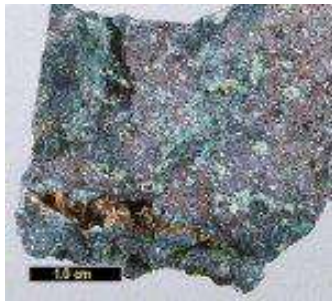
Εικόνα 1.14: Ασβεστίτης [CaCO_3] [38]



Εικόνα 1.15: Αζουρίτης [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] [38]



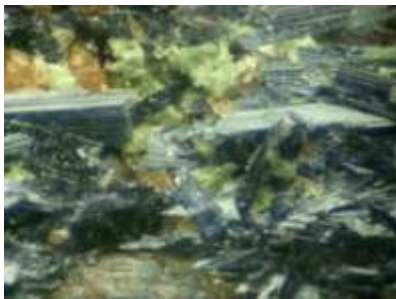
Εικόνα 1.16: Αζουρίτης με μαλαχίτη [38]



Εικόνα 1.17: Σελαδονίτης
[$\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{+3}), (\text{Fe}^{+2}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$] [4]



Εικόνα 1.18: Γλαυκονίτης
[$(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{+3}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$] [38]



Εικόνα 1.19: Γλαυκοφανής [$\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$] [38]

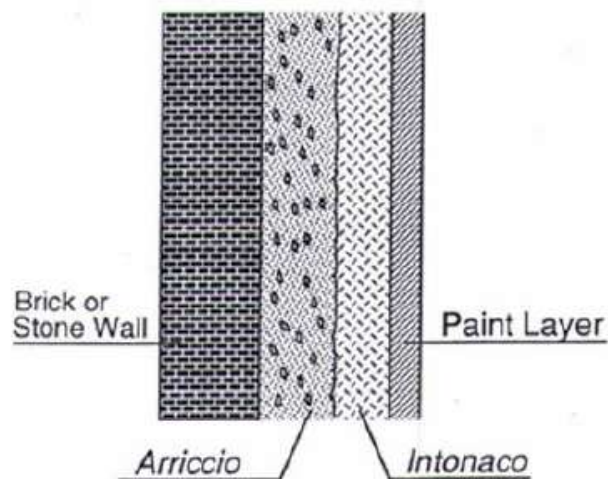
1.4 Τεχνικές τοιχογραφίας κατά τους αρχαίους ελληνικούς χρόνους

1.4.1 Τεχνική buon fresco ή afresco - Νωπογραφία [3,4,9,14]

Η νωπογραφία αποτελεί μια τεχνική τοιχογράφησης κατά την οποία ο καλλιτέχνης αραιώνει τα ορυκτά χρώματα που πρόκειται να χρησιμοποιήσει σε νερό ή ασβεστόνερο και τα τοποθετεί στο νωπό ακόμη ασβεστοκονίαμα. Το νερό δεν διαθέτει καμία συνδετική ικανότητα και λειτουργεί σαν διαλύτης που εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Με τη διάλυση των χρωστικών στο ασβεστόνερο επιτυγχάνεται η καλύτερη διασπορά τους στο κονίαμα και διευκολύνεται η διαδικασία της ξήρανσης και της σύνδεσης με το υπόστρωμα. Τα χρώματα απορροφούνται εις βάθος από το κονίαμα δημιουργώντας έτσι ένα ενιαίο σύνολο ανθεκτικό στη πάροδο του χρόνου.

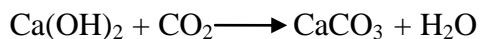
Πολύ σημαντικό ρόλο στην σωστή εκτέλεση της τοιχογραφίας αποτελεί η προετοιμασία του υποστρώματος για την επίτευξη μιας λείας λευκής και επίπεδης επιφάνειας.

Αρχικά, οι επιφάνειες των λιθόκτιστων τοίχων εξομαλύνονταν με ένα στρώμα από αχυρόλασπη. Στη συνέχεια, η αδρή και αλείαστη επιφάνεια του υποστρώματος αλειφόταν με ασβεστοκονίαμα πάχους περίπου 15 χιλιοστών (*arriccio*) κι από πάνω στρώνονταν ένα ή περισσότερα αλλεπάλληλα επιχρίσματα έως 5 χιλιοστά (*intonacco*), κάθε φορά και πιο λεπτόκοκα. Κάθε προηγούμενη επιφάνεια ήταν αδρή για την καλύτερη πρόσφυση της επόμενης. Τα αλλεπάλληλα στρώματα περιέχουν όλο και μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβέστη για να αυξάνεται η συνδετική ικανότητα του κονιάματος. Το τελευταίο στρώμα κονιάματος αποτελείται μόνο από ασβέστη (0,5-1 mm), ο οποίος πρέπει να είναι πολύ σφιχτός, και εφαρμόζοταν μόνο από εξειδικευμένους τεχνίτες και σε μεγάλες επιφάνειες. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχανόταν μια λεία και λευκή επιφάνεια. Μέσω της τεχνικής των αλλεπάλληλων στρωμάτων αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης και μειώνεται η πιθανότητα ραγίσματος του υποστρώματος.



Εικόνα 1.20: Στρωματογραφία τοιχογραφίας [39]

Στη τεχνική της νωπογραφίας λαμβάνει χώρα μια σειρά από χημικές αντιδράσεις. Καθώς το νερό εξατμίζεται και το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 της ατμόσφαιρας και μετατρέπεται σταδιακά σε ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 , το κονίαμα λαμβάνει την τελική του μορφή. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Το ανθρακικό ασβέστιο δημιουργεί στην επιφάνεια κρυσταλλικό επίστρωμα, αδιάλυτο στο νερό. Τα σωματίδια της χρωστικής εγκλωβίζονται στην κρυσταλλική δομή του ανθρακικού ασβεστίου, έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ανθεκτικής τοιχογραφίας όσο και ο τοίχος αλλά και το ίδιο ευάλωτη στις καιρικές μεταπτώσεις. Η υγρασία είναι ο παράγοντας που επιτρέπει στις χρωστικές να διεισδύσουν στο κονίαμα με αποτέλεσμα να διατηρηθούν τα χρώματα φωτεινά και σε καλή κατάσταση. Σε αυτή την περίπτωση το κονίαμα αποκτά τριπλό ρόλο, αποτελεί την επιφάνεια εφαρμογής χρωμάτων, το υπόστρωμα και το συνδετικό μέσο.

1.4.2 Τεχνική secco – Ξηρογραφία [3,4,9,14]

Σύμφωνα με την τεχνική secco τα χρώματα εφαρμόζονται σε απόλυτα στεγνό κονίαμα. Είναι μία τεχνική η οποία εφαρμόζεται με αρκετούς συνδυασμούς. Μπορεί να χρησιμοποιείται ύστερα από την εκτέλεση της νωπογραφίας, αφού όμως έχει στεγνώσει το κονίαμα, ή απευθείας σε υπόστρωμα, το οποίο έχει στεγνώσει απολύτως και ο ασβέστης δεν έχει καθόλου καυστικές ιδιότητες. Το υπόστρωμα αυτό έχει δημιουργηθεί με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως προαναφέρθηκε στην νωπογραφία.

Σε ορισμένες περιπτώσεις κάποια χρώματα (σκούρα) αποδίδονται μουντά ή με θολότητα λόγω της λευκότητας του επιφανειακού κρυσταλλικού επιστρώματος του ανθρακικού ασβεστίου κι έτσι για την εφαρμογή τους χρησιμοποιούνταν ως συνδετικό μέσο οργανική ύλη όπως αυγό, ζωική κόλλα και άλλα. Ωστόσο κάποιες χρωστικές, όπως το μίνιο, το verdigris, η κίτρινη σανδαράχη κ.ά., δεν είναι συμβατές με την τεχνική της νωπογραφίας λόγω της μη αντοχής τους στην αλκαλική δράση του ασβέστη.

Στην αιγιακή τοιχογραφία ο καλλιτέχνης χρησιμοποιούσε την τεχνική αυτή, αφού είχε εφαρμοστεί η νωπογραφία σε περιπτώσεις που το χρώμα δεν ήταν συμβατό με τη τεχνική αλλά και για την εκτέλεση των λεπτομερειών, χρησιμοποιώντας ως συνδετικό μέσο οργανικές ύλες όπως ζωική κόλλα πιθανώς όμως και λεύκωμα αυγού. Επίσης θεωρείτε πιθανή η ανάμειξη των χρωστικών με λίγο ασβέστη για την καλύτερη σύνδεση τους με το κονίαμα.

Εν αντιθέσει με τη νωπογραφία, στην τεχνική της ξηρογραφίας οι λεπτομέρειες που συμπληρώνονται είναι ανεπαρκώς συνδεδεμένες με το υπόστρωμα λόγω της εφαρμογής τους σε άνυδρο κονίαμα, με συνέπεια τον σχηματισμό κρουστών και σχετικά την εύκολη

απολέπισή τους υπό την επίδραση της υγρασίας και των τριβών. Τα ζωγραφικά έργα που έχουν δημιουργηθεί με την τεχνική της ξηρογραφίας παρουσιάζουν χαμηλότερη ανθεκτικότητα στη φθορά με το πέρασμα του χρόνου.

1.4.3 Τεχνικές τοιχογραφίας στη Μυκηναϊκή Ελλάδα [16,17,18,19]

Οι Μυκηναϊκές τοιχογραφίες είναι κυρίως νωπογραφίες παρουσιάζοντας κάποιες διαβαθμίσεις μεταξύ «buon fresco» και «secco».

Ο καλλιτέχνης αρχίζει να ζωγραφίζει όταν ο σοβάς είναι νωπός αλλά αν δεν έχει ολοκληρωθεί το έργο του, τον ξαναβρέχει ή ζωγραφίζει στην στεγνή πλέον επιφάνεια (ξηρογραφία). Έτσι συχνά στην ίδια τοιχογραφία η διατήρηση των χρωμάτων είναι άνιση. Άλλα χρώματα έχουν εισχωρήσει σε βάθος και διατηρούνται σε καλή κατάσταση ενώ άλλα που έχουν τοποθετηθεί ως δεύτερα ή τρίτα στρώματα με χρονική καθυστέρηση (σε όχι και τόσο νωπό κονίαμα) ή με την τεχνική της ξηρογραφίας, ξεφλουδίζουν εύκολα.

Αρχικά ο καλλιτέχνης όριζε τα πλαίσια (πάνω και κάτω) μέσα στα οποία θα κινηθεί, τραβώντας οριζόντιες γραμμές με τεντωμένο σχοινί, όσο το κονίαμα ήταν ακόμη νωπό. Έπειτα, χάραζε ένα προσχέδιο, σε νωπό ακόμη κονίαμα, με κάποιο αιχμηρό αντικείμενο ενώ χάραζε τους κύκλους με διαβήτη. Γι' αυτό, κάποιες φορές στις τοιχογραφίες διακρίνονται χαρακίες. Ωστόσο προσχέδια γίνονταν και σε στεγνό έδαφος. Το προσχέδιο ζωγραφιζόταν με ένα απαλό κίτρινο χρώμα και ελάχιστες φορές με ροζ, το οποίο κάλυπταν με ένα πολύ λεπτό κονίαμα του ενός χιλιοστού. Ορισμένες φορές χρησιμοποιούσαν και έντυπες γραμμές.

Στη συνέχεια, έβαφε το φόντο και ζωγράφιζε πρώτα τα περιγράμματα, ύστερα τις λεπτομέρειες και τελευταίες τις επιφάνειες των σχημάτων του. Το φόντο ήταν συνήθως άσπρο (του κονιάματος) ή μπλε και σπανίως κόκκινο. Το ανοιχτόχρωμο φόντο απλωνόταν σε ολόκληρη την επιφάνεια του τοίχου εξαιρώντας τα σημεία που έπρεπε να αφηθούν λευκά (άκρα, πρόσωπο) και σκεπαζόταν κατόπιν από τα χρώματα των μορφών. Όταν όμως αυτό ήταν σκουρόχρωμο τότε σταματούσε στα περιγράμματα του σχεδίου.

Στις μεγαλογραφικές παραστάσεις συνέφερε η εξαίρεση των μορφών, για λόγους οικονομίας χρώματος αλλά και για την καλύτερη απόδοση αποτελέσματος και σταθερότητας χρωμάτων εφόσον δεν τοποθετούνταν πάνω από άλλο χρώμα.

Τελικό στάδιο της τοιχογραφίας αποτελεί το στίλβωμα ώστε να φαίνεται η ζωγραφική επιφάνεια εντελώς λεία, τεχνική η οποία είναι ήδη γνωστή από την Πρωτομινωική εποχή. Στη Θήρα έχουν βρεθεί πολλά βότσαλα που προορίζονταν για το στίλβωμα των τοιχογραφιών.

Η τεχνική αυτή, παρόλο που παραχωρούσε στον καλλιτέχνη περισσότερο χρόνο και άνεση συγκριτικά με την afresco, τον υποχρέωνε να ζωγραφίζει τμηματικά και σε σχετικά μικρές επιφάνειες. Έτσι εξηγείται γιατί το φόντο αλλάζει συχνά χρώμα από μορφή σε μορφή και από σύμπλεγμα σε σύμπλεγμα κατά πλατείες κυματοειδείς ή

ευθύγραμμες κατακόρυφες λωρίδες, ή αν δεν αλλάζει, γιατί πολλές φορές εντοπίζονται διαφορές τόνου και πυκνότητας.

Ο καλλιτέχνης, λόγω τυποποιημένων και καθιερωμένων προτύπων, αποκτούσε οικειότητα με τα θέματα και τον τρόπο εκτέλεσης του έργου του και μπορούσε να εργάζεται με την ταχύτητα που απαιτούσε το υλικό του. Ορισμένες όμως φορές, η ταχύτητα αυτή κι ίσως κάποια δέσμευση στη δημιουργική του φαντασία, είχαν ως αποτέλεσμα τη βιαστική και συχνά απρόσεκτη απόδοση των θεμάτων, έντονα και λίγο ασταθή περιγράμματα, συγκεχυμένα όρια μεταξύ χρωματικών επιφανειών και επιτηδευμένες ή αφύσικες αναλογίες των μορφών.

Όλα αυτά εντοπίζονται με διάφορες διαβαθμίσεις στο σύνολο των έργων της μυκηναϊκής ζωγραφικής με μόνη εξαίρεση τη «Μυκηναία» η οποία αποτελεί εξαιρετο δημιούργημα και σταθμό στην εξέλιξη της μυκηναϊκής ζωγραφικής και γενικότερα της αρχαίας Ελλάδας, κατατάσσοντας τον δημιουργό της στις μεγάλες μορφές της ιστορίας της τέχνης.

1.5 Βασικοί παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών [4,8,15]

▪ Υγρασία

Οι περισσότερες και σοβαρότερες φθορές στο υπόστρωμα-κονίαμα και στο χρωματικό στρώμα των τοιχογραφιών, οφείλεται στην παρουσία της εσωτερικής υγρασίας. Οι μεταβολές της υγρασίας, σε συνδυασμό με τους υπόλοιπους περιβαλλοντικούς παράγοντες, προκαλούν συνήθως διάβρωση και αναντίστρεπτες μεταβολές στα δομικά στοιχεία των τοιχογραφιών καθώς προσπαθούν να έρθουν σε ισορροπία με τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Πηγή υγρασίας μπορεί να αποτελεί η ανερχόμενη υγρασία μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης από τα θεμέλια της τοιχοποιίας, είτε η είσοδος του βρόχινου νερού στους τοίχους λόγω φθορών της τοιχοποιίας, της στέγης ή των παραθύρων, ή η συμπύκνωση υδρατμών από την ατμόσφαιρα. Το νερό, σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, απορροφάται από τα υγροσκοπικά υλικά της τοιχογραφίας (ζωγραφική επιφάνεια), όπως το ανθρακικό ασβέστιο και τα άλλα διαλυτά και αδιάλυτα άλατα και εξατμίζεται από τις πορώδεις επιφάνειες, σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας. Η επαναλαμβανόμενη αυτή διαδικασία, λόγω αυξομειώσεως της θερμοκρασίας, εξασθενεί το κονίαμα λόγω θιξοτροπίας και ιονεναλλακτικής εξαλλοίωσης των αργίλων του και οδηγεί στην απόσπασή του από τη τοιχοδομή, στην ανάπτυξη μικροοργανισμών, στην κρυστάλλωση διαλυτών και αδιάλυτων αλάτων κ.λπ..

Η συνεχής ροή υγρασίας αδυνατίζει τους δεσμούς μεταξύ κόκκων-άμμου-συνδετικού μέσου και μεταξύ κόκκων-χρωστικής-συνδετικού μέσου, προκαλώντας κονιορτοποιήσεις του κονιάματος και του ζωγραφικού στρώματος. Σε αυτή την περίπτωση, το ζωγραφικό στρώμα χάνει τη μηχανική αντοχή του και οι κόκκοι της χρωστικής μένουν εκτεθειμένοι στις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Η υψηλή υγρασία, επιπλέον, προκαλεί χημικές μεταβολές στις χρωστικές μέσω διαδικασιών υδρόλυσης και ενυδάτωσης. Για παράδειγμα, αν ο αιματίτης (Fe_2O_3) ενυδατωθεί μετατρέπεται σε λειμωνίτη ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$), μεταβάλλοντας το χρώμα της χρωστικής από κόκκινο σε κίτρινο.

▪ Βιολογικοί παράγοντες

Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται υπό ποσοστά υγρασίας 65-70%. Τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξή τους βρίσκονται ακόμα και σε ένα ανόργανο υπόστρωμα (τεχνική fresco), λόγω των προσμίξεων στα υλικά κατασκευής τους και επικαθίσεων από το περιβάλλον. Έτσι, εκτός από την επιφανειακή μηχανική φθορά που προκαλούν, κάποια είδη μικροοργανισμών μπορούν να προκαλέσουν φθορά εις βάθος επειδή τρέφονται με το ασβέστιο και το πυρίτιο του υποστρώματος. Επιπλέον, κατά το μεταβολισμό τους εκκρίνουν οργανικά οξέα που αντιδρούν με τα συστατικά της τοιχογραφίας, όπως κιτρικό και οξαλικό οξύ. Οι μικροοργανισμοί κατατάσσονται σε δύο ομάδες, εκείνη των αυτότροφων όπως κυανοφύκη, λειχήνες, αυτότροφα βακτήρια και εκείνη των ετερότροφων όπως βακτήρια, μύκητες, στρεπτομύκητες.

Τα φυτά που μπορεί να αναπτυχθούν στην τοιχοποιία, μπορεί να προκαλέσουν ρωγμές, αποκολλήσεις, κατάρρευση τμημάτων και χημικές επιδράσεις στα συστατικά των τοιχογραφιών με όξινες ή αλκαλικές εκκρίσεις των ριζών τους.

Διάφορα ζώα μπορεί να προκαλέσουν οπές, εκδορές, εναποθέσεις απεκκρίσεων με αποτέλεσμα χημικές αλλοιώσεις και συμμετοχή στην παρουσία διαλυτών και αδιάλυτων αλάτων.

Σε εγκαταλελειμμένα μνημεία συχνά εγκαθίστανται πουλιά, νυχτερίδες και τρωκτικά που προκαλούν μηχανικές ή χημικές φθορές με τα περιττώματά τους που περιέχουν φωσφορικά και νιτρικά άλατα και γίνονται πηγές διαλυτών αλάτων για τα υλικά.

▪ **Θερμότητα**

Οι τοιχογραφίες μπορεί να υποστούν θερμική αποικοδόμηση σε μία πυρκαγιά ή με την επίδραση των κεριών, καντηλιών ή θερμαντικών σωμάτων, που βρίσκονται πολύ κοντά στη ζωγραφική επιφάνεια. Φθορές τέτοιου είδους καλύπτουν ένα φάσμα από ελαφριά χρωματική αλλοίωση μέχρι και την ολοκληρωτική καταστροφή του χρωματικού στρώματος.

Η επίδραση της θερμότητας στις χρωστικές και το κονίαμα εξαρτάται από τη σύσταση αυτών κι από το μέγεθός της. Το ανθρακικό ασβέστιο αρχίζει να αποσυντίθεται πάνω από τους 500 °C. Σταδιακά παρατηρείται επιφανειακό γκριζάρισμα με τη μορφή εναπόθεσης σκόνης, που οφείλεται συνήθως στην παρουσία προσμίξεων του κονιάματος. Η χρωστική πράσινη γη, που είναι ένυδρα πυριτικά άλατα των Fe, Mg, Al, K, μετά τους 500 °C αρχίζει να παίρνει καφέ απόχρωση ενώ η κίτρινη ώχρα πάνω από τους 300 °C αρχίζει να κοκκινίζει λόγω μετατροπής σε κόκκινη ώχρα.

Επιπλέον όμως, φθορά μπορεί να προκληθεί κι από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Το νερό που πληρώνει τους πόρους και τις ρωγμές του κονιάματος μετατρέπεται σε πάγο, προκαλώντας έτσι θρυμματισμό του υλικού.

▪ **Ρύπανση της ατμόσφαιρας**

Οι ρύποι της ατμόσφαιρας, όπως διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου και του θείου, πυριτικές ενώσεις, υδρογονάνθρακες κ.α. προκαλούν σημαντικές φθορές στις τοιχογραφίες. Επιπλέον, οι ρυπαντές περιέχουν θειικά και νιτρικά άλατα καθώς και οξείδια μετάλλων.

Οι ρύποι αυτοί, υπό την παρουσία της ακτινοβολίας και της υγρασίας, μετατρέπονται στα αντίστοιχα οξέα που προσβάλλουν και εξασθενούν τα αλκαλικά συστατικά του κονιάματος, των χρωστικών και των συνδετικών μέσων όπως το αυγό, γόμες κ.λπ..

Η εναπόθεση των ρύπων στις τοιχογραφίες εξαρτάται από την υγρασία της ατμόσφαιρας, τη χημική σύσταση των ρύπων, την κοκκομετρία τους, το ηλεκτρικό τους φορτίο, την υγροσκοπικότητά τους, την υφή της ζωγραφικής επιφάνειας, την πλαστικότητα της, την θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητά της κ.λπ..

▪ Οι ακτινοβολίες

Οι τοιχογραφίες που βρίσκονται εκτιθέμενες στο ηλιακό φως ή ακόμη και σε εσωτερικούς φωτισμούς, υφίστανται σημαντική φθορά. Η επίδραση του φωτός και ιδιαίτερα της υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να προκαλέσει χρωματικές αλλοιώσεις των χρωστικών και επιτάχυνση της αποσύνθεσης των οργανικών συστατικών που μπορεί να περιέχονται στα υλικά κατασκευής μιας τοιχογραφίας. Αυτό συμβαίνει λόγω της υψηλής ενέργειας που μεταφέρουν οι ακτινοβολίες και επιταχύνουν τις αντιδράσεις φθοράς.

Αντιθέτως, το χαμηλό φως, σε συνδυασμό με την υψηλή υγρασία, ευνοεί την ανάπτυξη λειχήνων και άλλων μικροοργανισμών στη ζωγραφική επιφάνεια της τοιχογραφίας.

▪ Η δράση των αλάτων

Η μετακίνηση της υγρασίας στο εσωτερικό του κονιάματος συμπαρασύρει μεγάλο ποσοστό αλάτων, τα οποία προέρχονται κυρίως από το έδαφος, από τα υλικά που αποτελούν το κτίριο, από τα θαλάσσια ύδατα μέσω της αλατονέφωσης κι από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Η σύσταση τους εξαρτάται από την πηγή προέλευσης τους και μπορεί να είναι θειικά, νιτρικά, ανθρακικά, πυριτικά, φωσφορικά. Χλωριούχα άλατα επίσης μπορούν να προέρχονται από την ατμόσφαιρα σε παραθαλάσσιες περιοχές.

Ανάλογα με τη διαλυτότητα τους στο νερό, διακρίνονται σε διαλυτά και αδιάλυτα. Τα διαλυτά άλατα, κατά τη διάρκεια μεταβολής των συνθηκών περιβάλλοντος (υγρασίας- θερμοκρασίας), μεταφέρονται σε μορφή διαλύματος στο υπόστρωμα της τοιχογραφίας και φτάνουν στη ζωγραφική επιφάνεια, όπου το νερό που τα μεταφέρει εξατμίζεται και αυτά παραμένουν, κρυσταλλώνονται με μορφή εξανθήσεων με αντίστοιχη αύξηση του όγκου με αποτέλεσμα τη διάβρωση και αλλοίωση των υλικών των τοιχογραφιών. Η εκτεταμένη δράση των αλάτων εκτός από την παρουσία εξανθήσεων ή/και απολεπίσεων, επιπλέον γίνεται εμφανής με την παρουσία ενός λευκού φιλμ στην επιφάνεια της τοιχογραφίας, το οποίο καλύπτει τις λεπτομέρειες του έργου.

Ο βαθμός φθοράς, που μπορεί να προκαλέσουν, εξαρτάται από το είδος τους, το βαθμό απορροφητικότητας του κονιάματος και την τεχνική που χρησιμοποίησε ο καλλιτέχνης για την πραγματοποίηση της τοιχογραφίας.

2. ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Τοιχογραφίες της Μυκηναϊκής περιόδου του 13^{ου} έως 12^{ου} αι. π.Χ. από τις ακροπόλεις των Μυκηνών και της Τίρυνθας [17-25]

2.1.1 Μυκηναϊκός Πολιτισμός

Ο μυκηναϊκός πολιτισμός ή αλλιώς το ανακτορικό σύστημα, καλύπτει το χρονικό διάστημα από τον 15^ο έως τον 12^ο αιώνα π. Χ. και είναι ένα πολιτικό-κοινωνικό μοντέλο το οποίο δεν θα εμφανιστεί με την ίδια μορφή ποτέ ξανά στον ελλαδικό χώρο. Ο πληθυσμός, αυτή την εποχή, αυξάνεται και οι κατοικημένες θέσεις πολλαπλασιάζονται. Ο χώρος οργανώνεται γύρω από δείκτες τοπίου, όπως ήταν τα μνημειακά οχυρά και οι μνημειώδεις θολωτοί τάφοι κατά τον 15^ο και 14^ο αιώνα, κι έπειτα, κατά τον 14^ο και 13^ο αιώνα, γύρω από το ανάκτορο, κάτι που παραπέμπει σε ένα πολιτικό σύστημα γνωστό ήδη στη μεσογειακή ανατολή.

Τις πληροφορίες μας για αυτή την περίοδο τις αντλούμε τόσο από τα αρχαιολογικά κατάλοιπα, όσο και από τις γραπτές μαρτυρίες που μας προσφέρουν κυρίως οι πινακίδες της Πύλου και των Μυκηνών. Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνονται κατ' αρχήν τα πλούσια ευρήματα των περιφημων λακκοειδών τάφων (shaft graves) οι οποίοι ανακαλύφθηκαν ακριβώς κάτω από την Ακρόπολη των Μυκηνών και χωρίζονται σε δύο ταφικούς κύκλους [ταφικός κύκλος Α (1600-1500 π.Χ.), ταφικός κύκλος Β (1650-1550 π.Χ.)]. Ωστόσο, οι κύκλοι αυτών των τάφων είναι μόνο το ξεκίνημα καθώς μέσα στους επόμενους τρεις αιώνες η εξέλιξη θα είναι ραγδαία. Υψώθηκαν οι εκπληκτικοί θολωτοί τάφοι που σφράγισαν για πάντα τα τοπία κι έπειτα αναπτύχθηκαν νέοι οικισμοί οι οποίοι περιβλήθηκαν από επιβλητικά τείχη που ονομάστηκαν κυκλώπεια εξαιτίας του τεράστιου όγκου των λίθων με τους οποίους χτίστηκαν. Οι ογκώδεις αυτές ακροπόλεις συχνά περικλείουν τεράστιες επιφάνειες γης και επιδεικνύουν αξιοσημείωτη πολεοδομική υποδομή.

Όσον αφορά τις γλωσσικές μαρτυρίες, όπως ήδη αναφέρθηκε, διαθέτουμε, πέρα από τα ευρήματα των πινακίδων της Πύλου και των Μυκηνών, μερικές ακόμα δεκάδες που ανακαλύφθηκαν σε διάφορα άλλα μέρη (Τίρυνθα, Θήβα, Ελευσίνα, Ορχομενός). Η γλώσσα αυτών των πινακίδων, η λεγόμενη Γραμμική Β –που αποκρυπτογραφήθηκε το 1952 από τον Άγγλο Μ. Ventris, με τη βοήθεια του φιλόλογου J. Chadwick– χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τη διευκόλυνση της λειτουργίας του ανακτόρου, αυτού του περίπλοκου γραφειοκρατικού οργανισμού στο οποίο εδράζονται και από το οποίο πηγάζουν όλες οι εξουσίες. Όπως είναι φυσικό, η γλώσσα αυτή δεν ήταν διαδεδομένη στις μεγάλες μάζες του πληθυσμού, έχοντας δημιουργηθεί ουσιαστικά για τις ανάγκες

της διοίκησης, ενώ δεν αποκλείεται να την γνώριζαν και ορισμένα ενδιάμεσα άτομα π.χ. οι έμποροι.

Αυτή την εποχή αναδύεται βαθμιαία μια κοινωνική τάξη τοπικών αρχηγών που η κύρια ενασχόλησή τους φαίνεται να είναι ο πόλεμος. Η εικόνα που σχηματίζουμε από τη μελέτη των σκελετών δείχνει άτομα με ψηλότερο ανάστημα και καλύτερη υγεία. Αυτοί οι καινούργιοι αριστοκράτες, σκεπασμένοι από χρυσάφι, κατέχουν μία εξέχουσα θέση ανάμεσα στα υπόλοιπα μέλη της κοινωνίας, ενώ η παρουσία ατόμων που συνδέονται με οικογενειακούς δεσμούς, μέσα στους τάφους, υποβάλλει μάλλον την ιδέα μιας δυναστικής εξουσίας. Υποθέτουμε ότι η άρχουσα αυτή τάξη είχε προχωρήσει σε μια αποτελεσματική κατανομή της εξουσίας αλλιώς δεν θα μπορούσε να δικαιολογηθεί η ταυτόχρονη ύπαρξη σημαντικών ανακτορικών συγκροτημάτων όπως αυτό των Μυκηνών και της Τίρυνθας.

Στην κορυφή της διοίκησης βρίσκεται ο wanax (άνακτας) που ηγεμονεύει το ανάκτορο και την ευρύτερη περιοχή του. Διαθέτει τη μεγαλύτερη έκταση γης αλλά δεν είναι απόλυτος μονάρχης. Δίπλα του συνδιοικούν και άλλοι αξιωματούχοι όπως ο lawagetas (στρατιωτικός αρχηγός) και ο eqeta (ανήκει στα επίλεκτα σώματα του βασιλιά). Σε αυτούς προστίθενται και ορισμένοι τοπικοί διοικητικοί υπάλληλοι (korete, porokorete, qasireu, damokoro). Ενδιαφέρουσα περίπτωση μέσα σε αυτό το μοντέλο αποτελούν οι επονομαζόμενες κοινότητες υπαίθρου (damos) οι οποίες διαθέτουν δική τους γη και αποφασίζουν για εσωτερικά ζητήματα χωρίς ανακτορικές επεμβάσεις.

Με τη βοήθεια των πινακίδων είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε το μέγεθος του συγκεντρωτισμού που χαρακτηρίζει το ανακτορικό σύστημα. Το ανάκτορο έλεγχε τη γη και παρακρατούσε ένα σημαντικό μέρος του πλούτου του βασιλείου, είτε φορολογώντας όλη την παραγωγή στο σύνολο της επικράτειας, είτε επιβάλλοντας σε ένα συγκεκριμένο προϊόν έναν πολύ υψηλό φόρο. Έλεγχε επίσης ένα μέρος της κλωστοϋφαντουργικής βιοτεχνίας και τη χαλκουργία και προέβαινε κατόπιν σε διάφορων ειδών αναδιανομές (υφάσματα, μερίδες τροφίμων κ.α.).

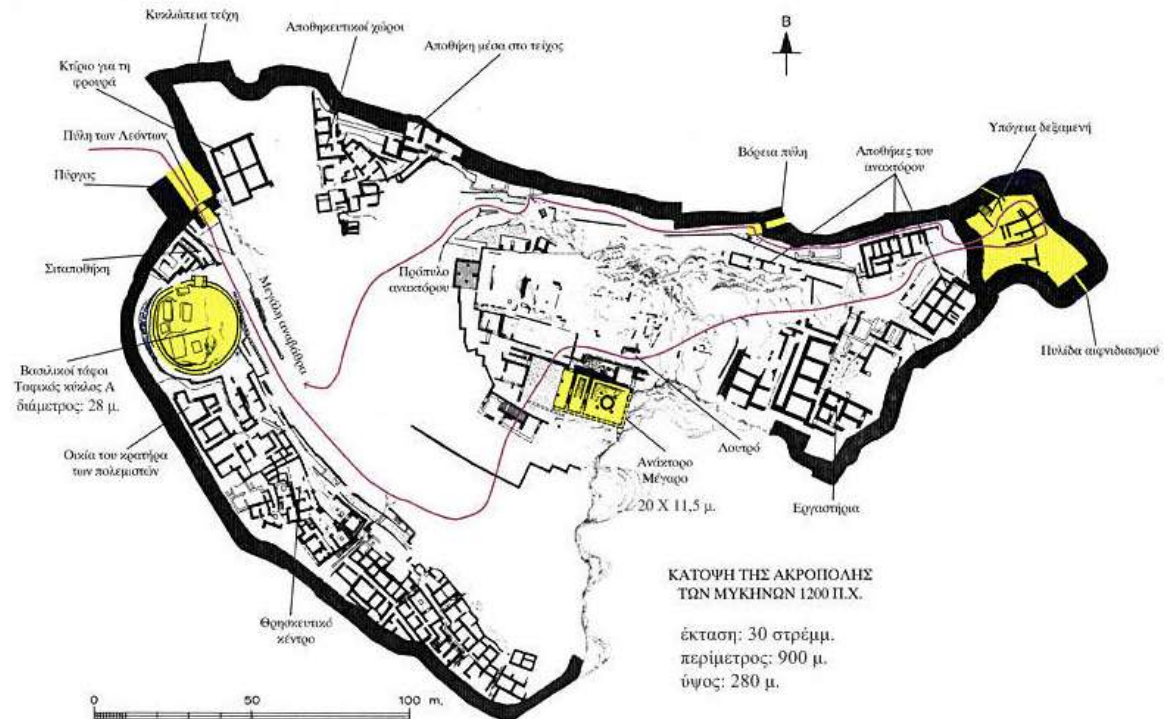
Η εικόνα που σχηματίζουμε από τα όσα παρατέθηκαν παραπάνω είναι αυτή μιας κοινωνίας ιεραρχημένης και γραφειοκρατικά συγκροτημένης, με πλήθος υπαλλήλων και κάθε είδους αξιωματούχων, στο εσωτερικό κρατών τα οποία, αν και περιορισμένα ακόμη σε έκταση, λειτουργούν με δυναμισμό και επιδεικνύουν αξιοσημείωτη συνοχή αποτέλεσμα μιας αδιάκοπης και ευρύτατης επικοινωνίας.

2.1.2 Τα Ανάκτορα και τα θρησκευτικά κέντρα των ακροπόλεων

Ένα από τα χαρακτηριστικότερα πολεοδομικά στοιχεία της περιόδου που μας απασχολεί είναι η οργάνωση του οικισμού γύρω από την ακρόπολη. Στα ψηλότερα σημεία των ακροπόλεων ήταν χτισμένα τα ανάκτορα των ηγεμόνων. Τα μυκηναϊκά ανάκτορα συγγενεύουν αρκετά με τα μινωικά, όσον αφορά την αρχική τους σύλληψη. Οι λειτουργικές ανάγκες που έπρεπε να εξυπηρετούν ήταν οι ίδιες, δηλαδή έπρεπε να

περικλείουν τα ιδιωτικά διαμερίσματα των ηγεμόνων, καθώς επίσης και εργαστήρια, αποθήκες και τόπους υποδοχής του κοινού. Κοινά στοιχεία με τα μινωικά ανάκτορα παρατηρούνται επίσης στην πολυτελή εσωτερική διακόσμηση, η οποία περιλάμβανε τοιχογραφημένο διάκοσμο και λίθινες επενδύσεις. Ο σχεδιασμός τους όμως δε θυμίζει καθόλου την πολυπλοκότητα και την έκταση των μινωικών ανακτόρων. Τα ανάκτορα της ηπειρωτικής Ελλάδας ήταν απλούστερα κτίσματα περιορισμένης έκτασης, δομημένα γύρω από ένα κεντρικό μέγαρο, το οποίο αποτελούσε ένα προγενέστερο στοιχείο της ελλαδικής αρχιτεκτονικής.

Όσον αφορά τα θρησκευτικά κέντρα των μυκηναϊκών ακροπόλεων, τις περισσότερες πληροφορίες τις αντλούμε από αυτό των Μυκηνών που βρίσκεται στο κεντρικό τμήμα της δυτικής κλιτύς της ακροπόλεως. Πρόκειται για ένα συγκρότημα κτηρίων θρησκευτικού χαρακτήρα, ο οποίος επιβεβαιώνεται τόσο από τα αρχιτεκτονικά κατάλοιπα όσο και από τα ευρήματα λατρευτικού χαρακτήρα που βρέθηκαν εκεί. Στο θρησκευτικό κέντρο βρέθηκαν επίσης οι περισσότερες και καλύτερα σωζόμενες τοιχογραφίες με θρησκευτικές παραστάσεις. Η ιδιαιτερότητά του έγκειται στο ότι καταλαμβάνει μια μεγάλη έκταση στο χώρο της ακρόπολης. Η ανασκαφή στο θρησκευτικό κέντρο ξεκίνησε από τον Τσουντα, συνεχίστηκε από τον Wace, και μετά τον Taylour και ολοκληρώθηκε από τον Μυλωνά. Σε αυτόν τον χώρο τέσσερα είναι τα σημεία που απέδωσαν κονιάματα με έγχρωμες παραστάσεις (Περιοχές Α, Β, Γ και Δ) πλουτίζοντας σημαντικά τις γνώσεις μας για αυτή την πτυχή της δραστηριότητας των Μυκηναίων.



Εικόνα 2.1: Τοπογραφικό της ακρόπολης των Μυκηνών [45]



Εικόνα 2.2: Ο χώρος του θρησκευτικού κέντρου των Μυκηναίων [18]



Εικόνα 2.3: Κάτοψη της ακρόπολης της Τίρυνθας και υπόδειξη των σημείων που βρέθηκαν οι περισσότερες τοιχογραφίες [19]

2.1.3 Οι τοιχογραφίες

Από τη μυκηναϊκή ζωγραφική σώθηκαν μόνο τοιχογραφίες και αγγειογραφίες. Οι τοιχογραφίες φιλοτεχνημένες σε ασβεστοκονίαμα, στόλιζαν τα ανάκτορα και τις σχετικά πολυτελέστερες ιδιωτικές κατοικίες. Η τεχνική, τα θέματα και ο τρόπος απόδοσης μαρτυρούν μια έκδηλη συγγένεια με τις μινωικές τοιχογραφίες. Ωστόσο, στις τοιχογραφίες αυτές εύκολα διακρίνουμε πρωτότυπα τεχνοτροπικά χαρακτηριστικά που τις διαφοροποιούν από τις κρητικές συνθέσεις: σε γενικές γραμμές η τεχνική παρουσιάζει ορισμένες ατέλειες, αλλά το θεματολόγιο είναι πλουσιότερο, η εκτέλεση έχει μεγαλύτερη δύναμη και αυθορμητισμό και ο ανεκδοτολογικός χαρακτήρας των λεπτομερειών ενισχύεται σε βάρος της στερεότυπης απεικόνισης. Θα πρέπει να επισημάνουμε επίσης ότι στις Μυκήνες, όπως και στις Κυκλάδες, οι τοιχογραφίες δεν συνδέονται αποκλειστικά με την ανακτορική αρχιτεκτονική – γεγονός που δικαιολογεί, ίσως, τη

μεγάλη εκφραστική ελευθερία των τοιχογραφιών της Θήρας. Είναι επίσης αμφίβολο αν είχαν πάντοτε, όπως υποστηρίχτηκε, κάποια θρησκευτική σημασία.

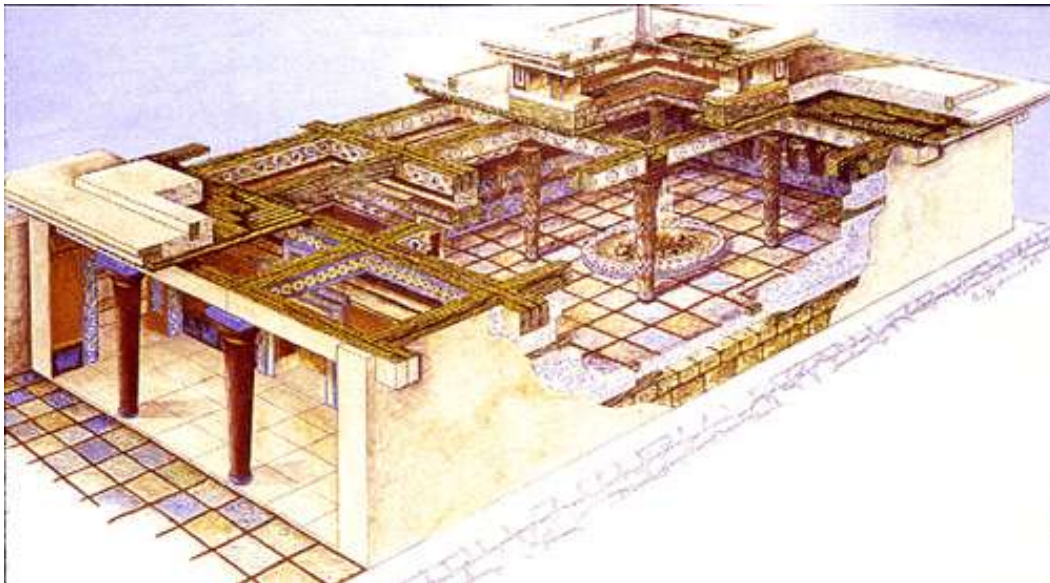
Τα επίπεδα τοιχογραφήσεως ήταν τα βασικά τρία: Γραμμικά σχέδια στη βάση του τοίχου, στο μέσο η κύρια παράσταση που καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του τοίχου και το διακοσμητικό διάζωμα πάνω από την κύρια σύνθεση. Στη διακόσμηση του κάτω μέρους υπήρχαν βαμμένες πλατειές λωρίδες άλλοτε μονόχρωμες και άλλοτε ζωγραφισμένες με διακοσμητικά στοιχεία ή με χρωματιστές φλέβες που αποτελούσαν μίμηση ορθομαρμαρώσεως. Επάνω από αυτό το χαμηλό περιθώριο ήταν ζωγραφισμένες οι κύριες παραστάσεις. Οι ζωγραφικές συνθέσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες βάσει των θεμάτων. Η μία που επαναλαμβάνεται στα ανάκτορα των Θηβών, της Πύλου, των Μυκηνών και της Τίρυνθας συνίσταται σε σειρές γυναικών αποδοσμένες σε φυσικό μέγεθος να προχωρούν σε πομπή κρατώντας προσφορές για τους θεούς. Η άλλη κατηγορία αποτελείται από ποικίλες παραστάσεις εμπνευσμένες από τη ζωή και τις συνήθειες των Μυκηναίων. Το σχέδιο είναι πάντα δισδιάστατο, επίπεδο, χωρίς προοπτική.

Οι μορφές είναι επίπεδα σχεδιασμένες με έντονο μαύρο περίγραμμα και γεμισμένες με αμιγές χρώμα επάνω σε μονοχρωματικό φόντο. Τα πρόσωπα είναι ζωγραφισμένα σε κατατομή με τα μάτια κατά πρόσωπο. Η δορά των ζώων και το πτέρωμα των πουλιών αποδίδονται συχνά με σταυρούς, ρόδακες και κυματοειδείς γραμμές και άλλα παραπληρωματικά κοσμήματα που δεν έχουν σχέση με την πραγματικότητα. Στα ανθρώπινα σώματα τα γυμνά μέρη των γυναικών αφήνονται πάντοτε λευκά ενώ των ανδρών βάφονται καστανά. Τα χρώματα είναι πάντοτε και παντού τα ίδια χωρίς διαβαθμίσεις. Εκτός από το λευκό της ασβεστομένης επιφάνειας του τοίχου υπάρχουν το ανοιχτό κόκκινο και το σκούρο καστανό, το κιτρινωπό, το γαλάζιο, το μαύρο και σπανίως το πράσινο. Οι μορφές είναι συχνά διατεταγμένες σε οριζόντιες υπερκείμενες σειρές ή ξεχωρισμένες με γραμμές που αποδίδουν το έδαφος ενώ υπάρχουν και περιπτώσεις που οι γραμμές λείπουν και τα επίπεδα των μορφών συγχέονται δημιουργώντας έτσι ένα είδος προοπτικού αποτελέσματος.

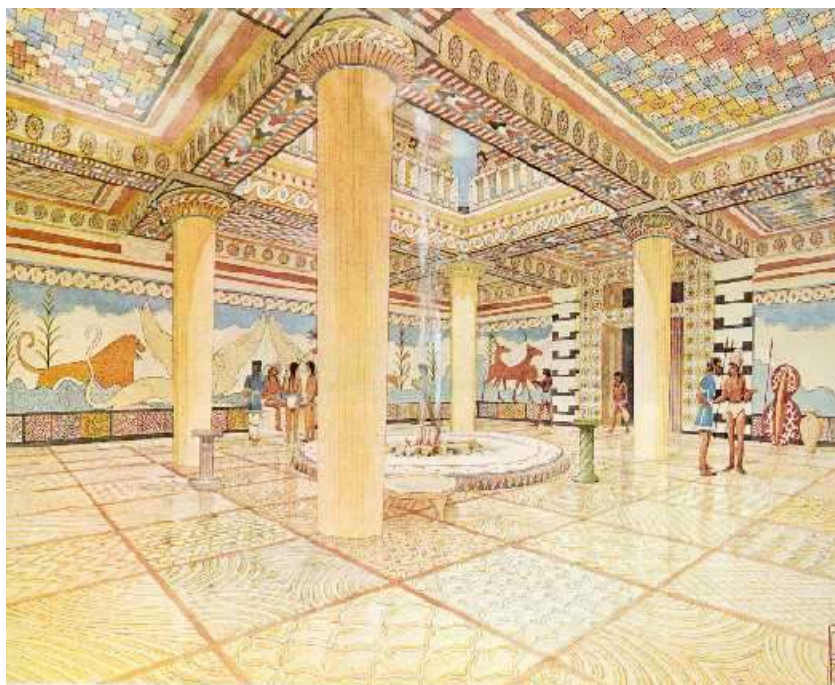
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τοιχογραφίες του ΝΔ κτιρίου στις Μυκήνες. Οι τοίχοι του είναι κατασκευασμένοι από ωμές πλίνθους πάνω σε λίθινη υποδομή ύψους 1 μ. και επικαλύπτονται στην εσωτερική πλευρά με παχύ στρώμα κίτρινης λάσπης (πλέσας) που είναι αναμεμειγμένη με άφθονα άχυρα. Η επιφάνεια της πλέσας είναι ανώμαλη και ανεπεξέργαστη ώστε να συνδεθεί καλύτερα μαζί της το πρώτο στρώμα ασβεστοκονιάματος που λόγω της ανωμαλίας της πλέσας παρουσιάζει διακυμάνσεις ως προς το πάχος. Το δεύτερο στρώμα ασβεστοκονιάματος έχει πάχος λίγων χιλιοστών και αποτελείται από καθαρό ασβέστη για περισσότερη στιλπνότητα και ομοιομορφία. Αυτή η τελευταία στρώση λειανόταν με προσοχή διότι πάνω ζωγραφίζονταν οι τοιχογραφίες. Τα χρώματα, σε μορφή σκόνης, διαλύονται σε νερό ή ασβεστόνερο και τοποθετούνται κατευθείαν στην υγρή στρώση του τοίχου χωρίς συνδετικό μέσο με τη μέθοδο της νωπογραφίας (*buon fresco*). Συμπληρωματικά ή και κατά περιπτώσεις χρησιμοποιείται η

τεχνική της ξηρογραφίας (secco). Τα χρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα βασικά τέσσερα: Μαύρο, κόκκινο, γαλάζιο και κίτρινο. Τα χρώματα είναι, όπως ήδη αναφέρθηκε, σταθερά και παντού τα ίδια χωρίς διαβαθμίσεις. Μόνο το κόκκινο παρουσιάζεται σε δύο τόνους (ανοιχτό και σκούρο). Ο τεχνίτης χρησιμοποιεί χρωματιστές γραμμές προσχεδίου και έντυπες ή εγγάρακτες γραμμές με τεντωμένα νήματα ή ένα αιχμηρό αντικείμενο πάνω στον ασβέστη. Τα περιγράμματα είναι συνήθως σε κίτρινο χρώμα. Στις γυναικείες πομπές του ΝΔ κτιρίου δεν υπάρχουν ορατά οριζόντια δοκάρια στο κάτω διαχωριστικό σημείο της παράστασης αλλά ούτε και πάνω. Δεν αποκλείεται πάλι, πέρα από τη ζώνη αυτή, να εμφανιζόταν στο επάνω μέρος του τοίχου οριζόντιο δοκάρι. Στους ορθοστάτες η διακόσμηση χωρίζονταν σε μετόπες τα κατακόρυφα στοιχεία των οποίων δημιουργούνταν με μια απλή μαύρη γραμμή ή ταινίες με μαύρα περιγράμματα. Περισσότερη ποικιλία χαρακτηρίζει το αντίστοιχο επάνω τμήμα της διακόσμησης, από την οποία διασώθηκαν τρία είδη ζωφόρων:

1. Κυματιστή άσπρη ταινία πάνω από την οποία πλατιά μονόχρωμη επιφάνεια κοσμεύεται με φυτικά ή γραμμικά σχέδια.
2. Επάνω άσπρη ταινία και οδοντωτό κόσμημα ή σειρές οδοντωτού και ζώνη σπείρας και λωτού.
3. Συνεχείς σειρές απλών πολύχρωμων ταινιών τοποθετούνται πάνω από τις σκηνές που αποτελούν την κεντρική διακόσμηση του τοίχου. Δεν γνωρίζουμε αν πέρα από τις ταινίες ο τοίχος παρέμενε ακόσμητος.



Εικόνα 2.4: Μυκηναϊκό ανάκτορο [46]



Εικόνα 2.5: Αναπαράσταση της αίθουσας του θρόνου στο ανάκτορο της Πύλου [17]

2.1.3.1 Η «Μυκηναία»

Η «Μυκηναία» βρέθηκε στο διάδρομο Μ σε βάθος 3,45 μ. της περιοχής Β του θρησκευτικού κέντρου της ακρόπολης των Μυκηνών και η κατασκευή της χρονολογείται το β' μισό του 13^{ου} αι. π.Χ.. Το σωζόμενο τμήμα της τοιχογραφίας έχει μέγιστο ύψος 0,53 μ., πλάτος 0,50 μ. ενώ το ύψος κεφαλιού φτάνει τα 0,163 μ.. Ένα μεγάλο της τμήμα βρέθηκε σχεδόν άθικτο ενώ ταυτόχρονα εντοπίστηκε και πλήθος έγχρωμων κονιαμάτων (Εικόνες 2.6-2.7).

Στην παρούσα τοιχογραφία παριστάνεται μετωπικά μία γυναικεία μορφή, από το στήθος και επάνω, σε γαλάζιο έδαφος. Το κεφάλι στρέφεται προς τα δεξιά κοιτάζοντας τα περιδέραια που κρατάει στο δεξί της χέρι. Τα περιγράμματα έχουν σχεδιαστεί με λεπτή μαύρη γραμμή ενώ τα χείλη και το αυτί με κόκκινη. Έχει φρύδι τοξωτό και μαύρο αμυγδαλόσχημο μάτι με μαύρη ελλειψοειδή κόρη. Τα μαλλιά της αποτελούνται από βοστρύχους που συγκρατούνται από κόκκινες και άσπρες ταινίες. Ο ζωγράφος δίνει λεπτομέρειες με λεπτές λευκές γραμμές τόσο στην απόδοση των μαλλιών όσο και στους τρεις ελικωτούς βοστρύχους του μετώπου που έχει αποτυπώσει με μαύρο χρώμα εξαιρώντας το από το μαύρο των μαλλιών. Τέλος, το αυτί, δυσανάλογα μεγάλο, βρίσκεται πιο ψηλά από την κανονική του θέση.

Η «Μυκηναία» φορά φόρεμα που αποτελείται από ένα κίτρινο πουκάμισο με τριγωνικό άνοιγμα που φέρει ασπροκόκκινα σιρίτια. Το ύφασμα, διάφανο, αφήνει να διακρίνονται οι θηλές του στήθους, δύο κόκκινες κουκίδες με περίγραμμα άσπρου

κύκλου. Πάνω από αυτό φορά περικόρμιο με κοντά μανίκια που περιγράφονται από κόκκινες και άσπρες ταινίες και διπλές μαύρες γραμμές.

Τα χέρια της κάμπτονται στον αγκώνα και φέρονται προς τα πάνω. Σε όλα τα δάχτυλα δηλώνονται τα νύχια καθώς και οι πτυχές του δέρματος. Είναι πιθανό ο καλλιτέχνης να χρησιμοποίησε το δικό του δεξί χέρι για την απόδοση του αριστερού χεριού. Στο δεξί χέρι κρατάει δύο σειρές περιδέραια ενώ τρεις σειρές περιδέραιων στολίζουν και το λαιμό. Τα κοσμήματα συμπληρώνονται με άφθονα βραχιόλια από κόκκινες και κίτρινες αμυγδαλόσχημες και σφαιρικές χάντρες. Φέρει επίσης κόκκινο βραχιόλι σχήματος U.

Η «Μυκηναία» παρουσιάζεται καθισμένη γεγονός που δηλώνει τη θεϊκή της υπόσταση. Η Θεά έχει μόλις δεχθεί τα κοσμήματα που της προσέφερε η ιέρεια μιας γυναικείας πομπής.



Εικόνα 2.6: «Μυκηναία». Τοιχογραφία από το θρησκευτικό κέντρο της ακρόπολης των Μυκηνών (ΥΕ IIIΒ, β' μισό 13ου αι. π.Χ) (Φωτ. Μαρία Κουή)

Όσον αφορά τη σειρά χρωμάτων που ακολούθησε ο καλλιτέχνης, πρώτα τοποθετήθηκε το γαλάζιο για το έδαφος, από το οποίο εξαιρέθηκε χώρος για το κεφάλι, το σώμα και τα χέρια. Έπειτα ζωγράφησε τα κόκκινα και τα κίτρινα και τελευταίο τοποθέτησε το μαύρο στα μαλλιά και στα περιγράμματα. Το κίτρινο χρώμα του πουκάμισου ζωγραφίστηκε με πλατιές πινελιές, γι' αυτό είναι και χονδρόκοκκο, ενώ το κίτρινο στις χάντρες ζωγραφίστηκε με λεπτό πινέλο και λίγο χρώμα απαλλαγμένο από κατακάθια. Το γαλάζιο χρώμα του εδάφους είναι κι αυτό χονδρόκοκκο.

Για τις κορδέλες των μαλλιών και για το νήμα των περιδεραιών που κρατάει η «Μυκηναία» χρησιμοποιήθηκε πρόσθετο άσπρο χρώμα. Σε αυτό το σημείο υπάρχουν

τρεις στρώσεις χρωμάτων γαλάζιο (έδαφος), άσπρο (νήμα), κόκκινο και κίτρινο (χάντρες).

Τα περιγράμματα των χεριών και το στήθος έχουν σχεδιαστεί με ιδιαίτερη ευχέρεια και σταθερότητα, γεγονός που αναδεικνύει την δεξιοτεχνία του καλλιτέχνη. Ιδιαίτερα στον αριστερό βραχίονα παρατηρούνται μεγάλες και συνεχείς γραμμές, που έπρεπε να σχεδιασθούν χωρίς διακοπές, καθώς η εκτέλεση σε μεγάλη επιφάνεια προϋποθέτει ανάλογες κινήσεις των χεριών.



Εικόνα 2.7: Λεπτομέρεια της «Μυκηναίας» (όπως βρέθηκε) [18]

2.1.3.2 Απεικόνιση γυναικείας μορφής που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή από το θρησκευτικό κέντρο της ακρόπολης των Μυκηνών

Το σωζόμενο τμήμα που απεικονίζει γυναικεία μορφή βρέθηκε στην περιοχή Γ του θρησκευτικού κέντρου της ακρόπολης των Μυκηνών και η κατασκευή της τοιχογραφίας χρονολογείται τον 12^ο αι. π.Χ.. Έχει μέγιστο μήκος 0,50 μ., ύψος 0,25/0,33 μ., πάχος 0,01 μ. και ύψος κεφαλιού 0,16 μ. (Εικόνα 2.8).

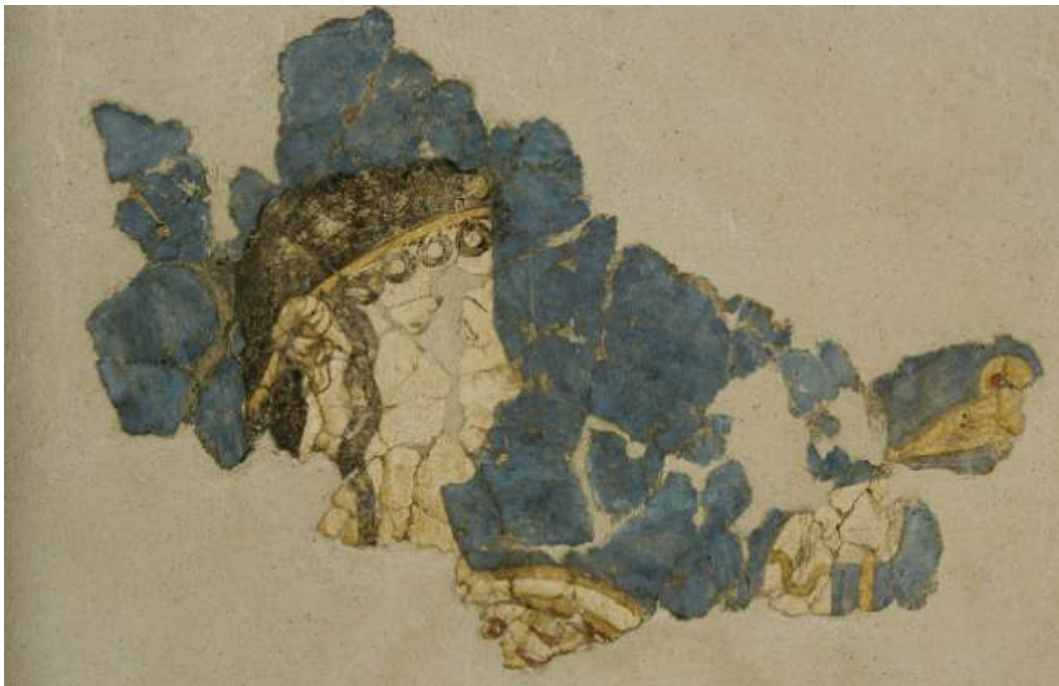
Η γυναικεία μορφή της παράστασης κοιτάζει προς τα δεξιά. Μία λεπτή μαύρη γραμμή λειτουργεί ως περίγραμμα του προσώπου, του λαιμού και του χεριού της. Με κόκκινο χρώμα έχουν σχεδιαστεί τα χείλη και το αυτί. Έχει αμυγδαλόσχημο μάτι, τοξωτό

φρύδι και διπλό σαγόνι άσπρου χρώματος. Τα μαλλιά της είναι συμπαγή με τέσσερις κυκλικούς βοστρύχους πάνω στο μέτωπο και μια δεσμίδα μαλλιού μπροστά από το αυτί. Το κεφάλι περικυκλώνει μια κίτρινη κορδέλα με κόκκινα περιγράμματα. Τέλος, η κόμμωση σχηματίζεται από κυματιστό περίγραμμα.

Το επάνω μέρος του σώματος παριστάνεται μετωπικά. Το περικόρμιο (διατηρείται μόνο το σιρίτι του μανικιού) αποτελείται από τρεις ταινίες με μαύρα περιγράμματα και μια ενδιάμεση άσπρη. Τέσσερις σειρές περιδεραιών, από σφαιρικές και σταγονόσχημες χάντρες κόκκινες και γαλάζιες (εδώ περασμένες σε κίτρινη κλωστή), γνωστές από την παράσταση της Μυκηναίας, ξεκινούν από το εσωτερικό του μανικιού. Μέχρι το λαιμό υπάρχουν τρεις ακόμη σειρές από στρογγυλές γαλάζιες χάντρες και κόκκινα παραλληλόγραμμα πλακίδια, περασμένα σε κόκκινη κλωστή.

Στην κλειστή παλάμη του αριστερού ανορθωμένου χεριού η γυναίκα κρατάει έναν κρίνο με ανοιχτό, κίτρινου χρώματος, άνθος. Τα δάχτυλα σχηματίζονται από ελάχιστα ίχνη μαύρων γραμμών ενώ στον καρπό φορά κίτρινο κρίκο σχήματος U. Το κόκκινο χρώμα στην άκρη του κονιάματος αποδεικνύει την ύπαρξη άλλων σειρών βραχιολιών.

Από τη στάση της γυναίκας και το άνθος συμπεραίνουμε πως πρόκειται για μία κλασσική γυναικεία μορφή μέρος μιας πομπής με προορισμό την προσφορά δώρων.



Εικόνα 2.8: Απεικόνιση γυναικείας μορφής που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή. Τοιχογραφία από το θρησκευτικό κέντρο της ακρόπολης των Μυκηνών (ΥΕ IIIΓ, 12ος αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)

Το γαλάζιο χρώμα του εδάφους τοποθετήθηκε πρώτο αφού όμως πρώτα αφέθηκε κενός χώρος για τη μορφή. Τα περιγράμματα διορθώθηκαν με λίγο άσπρο χρώμα και τελευταίες σχεδιάστηκαν οι μαύρες γραμμές. Το ότι η μορφή εξαιρέθηκε από το φόντο φαίνεται και από τις προσεγμένες πινελιές του γαλάζιου, που ακολουθούν τα

περιγράμματα του κεφαλιού, του λαιμού και του χεριού. Εν αντιθέσει με τη μορφή, το άνθος ζωγραφίστηκε πάνω στη γαλάζια στρώση του εδάφους και για να μην δημιουργηθεί πρασινωπή απόχρωση με την τοποθέτηση του κίτρινου χρώματος, τοποθετήθηκε ενδιάμεση στρώση άσπρου χρώματος.

2.1.3.3 Εκτίμηση των τοιχογραφιών από το θρησκευτικό κέντρο της ακρόπολης των Μυκηνών

Η τοιχογραφία που απεικονίζει γυναικεία μορφή και η «Μυκηναία» παρουσιάζουν χαρακτηριστικές ομοιότητες τόσο στη θεματολογία όσο και στην τεχνοτροπία παρόλο που ανήκουν σε διαφορετική εποχή.

Και οι δύο γυναίκες ανήκουν σε τελετουργική παράσταση πομπής με τη διαφορά ότι η «Μυκηναία» αποτελεί τον προορισμό της πομπής ενώ η γυναικεία μορφή είναι μέλος της πομπής. Οι δυο αυτές πομπές περικλείουν μια προσφορά δώρων, θεματολογία αγαπητή στους Μυκηναίους η οποία φαίνεται να συνεχίζεται και στην τελευταία μυκηναϊκή περίοδο.

Από πλευράς τεχνοτροπίας δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές. Οι μορφές είναι ζωγραφισμένες περίπου στην ίδια κλίμακα σε έδαφος γαλάζιο. Ίδια μαύρα λεπτά περιγράμματα, ίδιες ελεύθερες πινελιές στο σχεδιασμό των ματιών και των φρυδιών, ίδια κόμμωση με μια παρατηρούμενη όμως απλότητα στη κόμμωση της γυναικείας μορφής. Ακόμη, τόσο η ενδυμασία όσο και τα κοσμήματα παρουσιάζουν έντονες ομοιότητες. Ο καλλιτέχνης της γυναικείας μορφής ενδεχομένως να ακολουθεί ως πρότυπο τη σύνθεση με τη «Μυκηναία» ή άλλων ανάλογων συνθέσεων προσαρμόζοντας όμως τη γυναικεία μορφή σε ένα πιο απλοϊκό πρότυπο. Ο ζωγράφος της γυναικείας μορφής δεν παρουσιάζει τη δεξιοτεχνία του ζωγράφου της «Μυκηναίας» αλλά δεν στερείται καλλιτεχνικής πνοής.

2.1.3.4 Απεικόνιση γυναικείας μορφής που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή από το νεότερο ανάκτορο της ακρόπολης της Τίρυνθας

Το σωζόμενο τμήμα που απεικονίζει γυναικεία μορφή προέρχεται από το νεότερο ανάκτορο της ακρόπολης της Τίρυνθας και η κατασκευή της τοιχογραφίας χρονολογείται στο β' μισό του 13^{ου} αι. π.Χ.. Έχει μέγιστο ύψος 0,38 μ. και πλάτος 0,33/0,40 μ. (Εικόνες 2.9-2.10).

Πρόκειται για μέρος τοιχογραφίας που απεικονίζει οκτώ γυναίκες, σε φυσικό μέγεθος, σε τελετουργική πομπή πιθανώς προς μία θεά. Στο σπάραγμα διασώζεται, πάνω σε γαλάζιο φόντο, η μορφή μιας γυναίκας σε αριστερό προφίλ. Φοράει ένα κόκκινο πανωφόρι, ανοιχτό στο στήθος με κεντημένους άσπρους ρόδακες στο κίτρινο-γαλάζιο περιθώριο. Τα μαλλιά της πέφτουν στο στήθος της και στην πλάτη της σε πλούσιες πτυχώσεις που συγκρατούνται από μία κόκκινη κορδέλα με λευκές τελείες, που είναι

πιθανότατα χάντρες. Το εσωτερικό του ματιού είναι ζωγραφισμένο κόκκινο και ένα μάλλον ντροπαλό χαμόγελο δίνει ζωή στη φιγούρα. Η σκηνή πλαισιώνεται στο επάνω μέρος από οριζόντιες ταινίες κίτρινου, γαλάζιου, κόκκινου, άσπρου και μαύρου χρώματος, στυλιζαρισμένα φύλλα κισσού και ρόδακες.



Εικόνα 2.9: Απεικόνιση γυναικείας μορφής που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή. Τοιχογραφία από το νεότερο ανάκτορο της ακρόπολης της Τίρυνθας (ΥΕ ΙΙΒ, β' μισό 13^{ου} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)



Εικόνα 2.10: Απεικόνιση γυναικείας μορφής που συμμετέχει τελετουργική πομπή. Τοιχογραφία από το νεότερο ανάκτορο της ακρόπολης της Τίρυνθας (ΥΕ ΙΙΒ, β' μισό 13^{ου} αι. π.Χ.). Αναπαράσταση. [16]

2.2 Φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης

2.2.1 Γενικές αρχές [2,4,26,27]

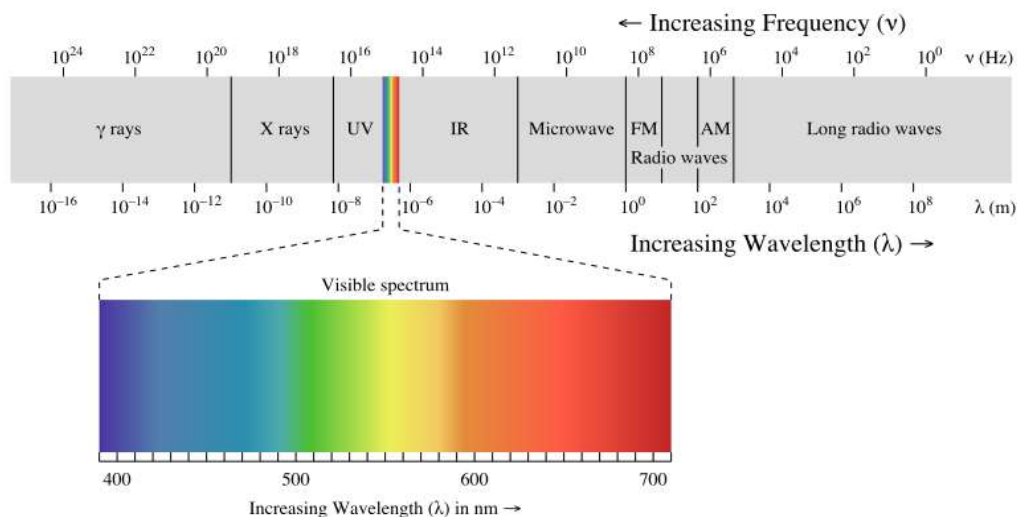
Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης συμβάλουν σημαντικά στον προσδιορισμό και τη μελέτη των χρωστικών ουσιών κι εν συνεχεία στη γνώση και τη μελέτη των τεχνικών ζωγραφικής καθώς και των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στα ζωγραφικά έργα διαφόρων περιοχών και εποχών της αρχαιότητας. Κατά συνέπεια, επιτρέπουν τη σωστή συντήρηση αρχαίων ζωγραφικών έργων, καθώς ο συντηρητής γνωρίζει τη φύση των αυθεντικών υλικών και έτσι χρησιμοποιεί ίδια ή παρόμοια (συμβατά) υλικά συντήρησης-αποκατάστασης με αυτά που προσδιορίστηκαν. Πιο συγκεκριμένα, οι μη καταστρεπτικές φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης επιτρέπουν αυτή τη μελέτη χωρίς να αλλοιώνουν και να καταστρέφουν τα έργα τέχνης.

Η φασματοσκοπία είναι οπτική αναλυτική τεχνική, η οποία έχει ως κύριο χαρακτηριστικό την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως) με την ύλη (χημικές ενώσεις) και τις κβαντικές μεταβολές ενέργειας κατά την απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας. Διακρίνεται στην ατομική φασματοσκοπία, κατά την οποία επιτυγχάνεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων σε διάφορες μορφές της ύλης, καθώς και στη μοριακή φασματοσκοπία κατά την οποία προσδιορίζεται η δομή των μοριακών ειδών και επιτυγχάνεται ο ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των μορίων ενός δείγματος.

Οι κυριότερες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλεπιδρά με την ύλη και επιφέρει μεταβολές του μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι η απορρόφηση, η εκπομπή, η φωταύγεια (φθορισμός ή φωσφορισμός) και η σκέδαση ακτινοβολίας.

Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα αποκαλείται η έκταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που περιλαμβάνει συχνότητες από την περιοχή των ραδιοκυμάτων μέχρι τις ακτίνες γ (1010 ως 1020 Hz). Στο ενδιάμεσο συναντώνται τα μικροκύματα, η υπέρυθρη περιοχή, η ορατή, η υπεριώδης και οι ακτίνες X. Η φύση των ακτινοβολιών αυτών είναι ίδια και κινούνται με την ταχύτητα του φωτός (3×10^8 m/s). Η διαφορά συνίσταται στα μήκη κύματος ή την ενέργεια των παραγόμενων ακτινοβολιών καθώς και στα αποτελέσματα που προκαλούν στην ύλη στην οποία προσπίπτουν.

Οι πυρηνικές, μοριακές και ηλεκτρονιακές μεταβολές που συμβαίνουν σε κάθε περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, οδηγούν σε κβαντικές ενεργειακές μεταθέσεις στις καταστάσεις των χημικών μορίων. Στην περιοχή των ραδιοκυμάτων προκαλούνται περιστροφικές κινήσεις των μορίων, το πυρηνικό spin (NMR) και το spin του ηλεκτρονίου (ESR). Στην υπέρυθρη περιοχή διεγείρονται οι ενεργειακές στάθμες που αντιστοιχούν στις δονήσεις των ατόμων και των μορίων, ενώ στο ορατό και το υπεριώδες διεγείρονται οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Στην περιοχή των ακτίνων γ και X προκαλούνται ιοντισμοί και σχάσεις των μορίων.



Εικόνα 2.11: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [47]

2.2.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X - XRF (X-Ray Fluorescence)

2.2.2.1 Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X [26,27]

Η φασματοσκοπία ακτίνων X, όπως όλες οι τεχνικές οπτικής φασματοσκοπίας, βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη που παρατηρείται ως φαινόμενο εκπομπής, απορρόφησης, φθορισμού, περίθλασης και σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η περιοχή ακτίνων X που χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς αποτελεί το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από $\lambda=0,1$ ως 25 \AA που παράγεται από βομβαρδισμό των στοιχείων με ηλεκτρόνια σε υψηλό κενό.

Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X εφαρμόζεται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση στοιχείων. Είναι μια μορφή φασματοσκοπίας εκπομπής ακτίνων X και βασίζεται στη διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ενεργειακών στοιβάδων των στοιχείων, από ακτινοβολία υψηλής ενέργειας του φάσματος των ακτίνων X, τα οποία επανερχόμενα στη θεμελιώδη τους ενεργειακή κατάσταση εκπέμπουν ακτινοβολία (ακτίνες X) χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο φάσματος.

Τα όργανα ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X, ανάλογα με τον τρόπο ανίχνευσης των ακτίνων X, διακρίνονται σε όργανα διασποράς μήκους κύματος (WD-XRF) και σε όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF). Πρόκειται για μια μέθοδο ανάλυσης που έχει εξελιχθεί σε μια ταχύτατη και αυτοματοποιημένη τεχνική ανάλυσης πολλαπλών στοιχείων με ευρεία εφαρμογή στον ερευνητικό και βιομηχανικό χώρο.

2.2.2.2 Φάσμα εκπομπής ακτίνων X [26,27]

Τα φάσματα εκπομπής ακτίνων X παρουσιάζουν σχετικά απλή δομή. Το φάσμα εκπομπής ενός καθαρού στοιχείου, που παράγεται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας X, αποτελείται από ένα συνεχές φάσμα και από ένα υπερτιθέμενο, χαρακτηριστικό για το στοιχείο, γραμμικό φάσμα με λίγες φασματικές γραμμές. Το συνεχές φάσμα ακτίνων X σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της απότομης επιβράδυνσης επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων από τα άτομα του μετάλλου της πηγής, οπότε ένα μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων αυτών μετατρέπεται σε ακτινοβολία X.

Καθώς το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων που βομβαρδίζουν το μεταλλικό στόχο αυξάνει πάνω από μια κρίσιμη τιμή, χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο, εμφανίζονται έντονες υπερτιθέμενες φασματικές γραμμές στο φάσμα εκπομπής, που οφείλονται στη διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων K, L, M των ατόμων του μετάλλου στόχου της πηγής. Η ακτινοβολία συνεχούς φάσματος ονομάζεται λευκή ακτινοβολία ή Bremsstrahlung, που σημαίνει ακτινοβολία παραγόμενη από επιβράδυνση ηλεκτρονίων.

Τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των ακτίνων X αποτελούνται κυρίως από δύο σειρές γραμμών. Η ομάδα μικρών μηκών κύματος που παράγεται από στοιχεία με ατομικό αριθμό μικρότερο του 23 ονομάζεται K και η άλλη L σειρά, ανάλογα με τα ηλεκτρόνια των αντίστοιχων εσωτερικών στιβάδων που διεγείρονται.

Η ένταση της εκπεμπόμενης συνεχούς ακτινοβολίας σε μορφή ολοκληρώματος I_{int} είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού Z του μετάλλου στόχου, του τετραγώνου της επιταχύνουσας τάσης V και του ρεύματος i του νήματος της λυχνίας παραγωγής ακτίνων X (Εξίσωση 2.1).

$$I_{\text{int}} \sim (i \cdot Z \cdot V^2) \quad (2.1)$$

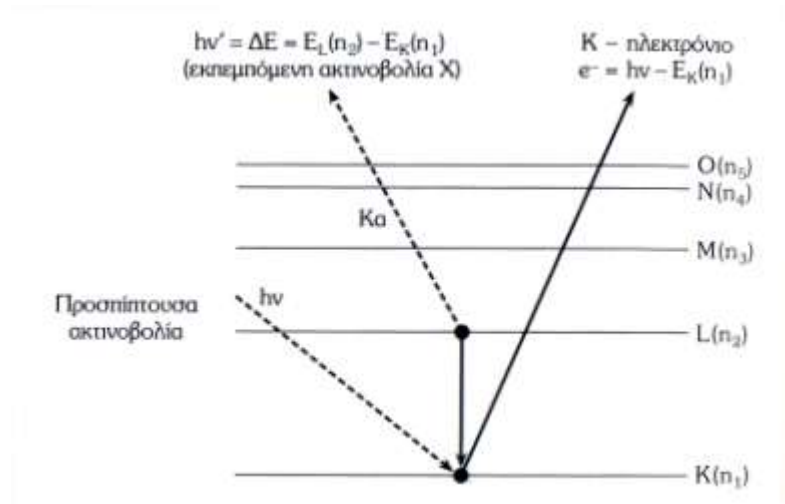
Το ελάχιστο δυναμικό επιτάχυνσης, V_{min} , που απαιτείται για την εμφάνιση του γραμμικού φάσματος ενός στοιχείου, αυξάνει με τον ατομικό αριθμό.

Τα φάσματα φθορισμού ακτίνων X, επειδή παράγονται από ακτίνες X υψηλής ενέργειας (πρωτογενής ακτινοβολία), αποτελούνται μόνο από το γραμμικό φάσμα των στοιχείων χωρίς το υπόστρωμα (συνεχές φάσμα) για να εμφανίζουν ένα καλύτερο σήμα ως προς το ύψος του υποστρώματος και να προτιμούνται για αναλυτική εργασία.

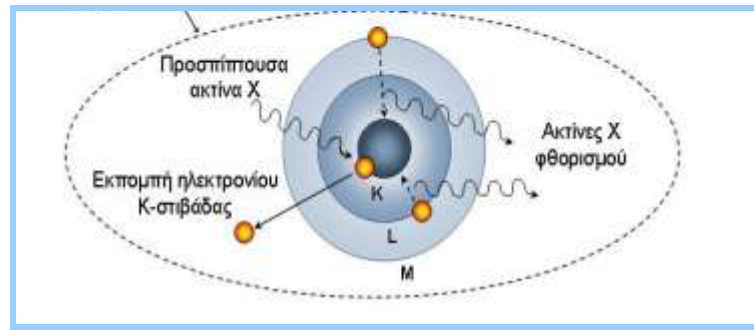
Ο μηχανισμός διέγερσης του ατόμου και η εκπομπή του χαρακτηριστικού φάσματος κάθε στοιχείου περιγράφεται ως εξής: ένα φωτόνιο ακτίνων X της πρωτογενούς ακτινοβολίας ($h\nu$) προσκρούει σε ένα ηλεκτρόνιο μιας εσωτερικής στάθμης (π.χ. K, $n=1$) του ατόμου και το μετατοπίζει σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Έπειτα, σε χρόνο 10^{-12} - 10^{-15} s, τη θέση του καταλαμβάνει ένα άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής ενεργειακής στάθμης (π.χ. L, $n=2$), με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου ακτίνων X ενέργειας ($h\nu'$) ίσης με τη διαφορά ΔE της ενέργειας που είχε το ηλεκτρόνιο στην ενεργειακή στάθμη που βρισκόταν και εκείνης στην οποία μεταπήδησε (Εικόνα 2.12).

Έτσι προκύπτουν οι φασματικές γραμμές $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$ κ.λπ. από μετάπτωση ηλεκτρονίων της L_3 στην K , της L_2 στην K , της M_3 στην K κ.λπ..

Για την ταυτοποίηση των στοιχείων ενδιαφέρουν οι πιο έντονες γραμμές ανάλογα με την πιθανότητα των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων οι οποίες είναι οι $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$ από τη στιβάδα K και οι $L_{\alpha 1}$ και $L_{\beta 1}$ από την L στιβάδα.



Εικόνα 2.12: Μετακίνηση ενός K ηλεκτρονίου ενός ατόμου από ένα πρωτογενές φωτόνιο ακτίνων X ($n_1, n_2, \dots, n_5 =$ κύριοι κβαντικοί αριθμοί) [27]



Εικόνα 2.13: Εκπομπή ηλεκτρονίου K - στιβάδας ύστερα από πρόσπτωση ακτίνας X [38]

Η φασματοσκοπία ακτίνων X βασίζεται στον νόμο του Moseley κατά τον οποίο αυξανόμενου του ατομικού αριθμού ενός στοιχείου μειώνεται το μήκος κύματος (τετραγωνική ρίζα) της παρατηρούμενης εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (Εξίσωση 2.2).

$$1/\lambda = k (Z - \sigma)^2 \quad (2.2)$$

όπου $k = R (1/n_1^2 - 1/n_2^2) =$ σταθερά που εξαρτάται από την κάθε σειρά φασματικών γραμμών, $Z =$ ατομικός αριθμός, $n_1, n_2 =$ κύριοι κβαντικοί αριθμοί ($n_1 < n_2$), $\sigma =$ σταθερά Slater και $R = (2\pi^2 \cdot m_e \cdot e^4)/(h^3 \cdot c) =$ σταθερά Rydberg.

Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X ενδείκνυται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό σχεδόν όλων των στοιχείων του περιοδικού συστήματος από Be έως U. Στοιχεία με $Z \geq 20$ (Ca) ανιχνεύονται εύκολα, ενώ για τα στοιχεία με 11 (Na) $< Z < 20$ απαιτείται η χρήση κενού και για τα στοιχεία Be, C, N, O, F ειδικοί κρύσταλλοι και χρήση υψηλού κενού.

Γενικά ισχύει ότι στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό εξασθενίζουν, δηλαδή απορροφούν τις ακτίνες X λιγότερο από εκείνα με μεγάλο ατομικό αριθμό. Επιπλέον, ακτίνες X μεγάλης ενέργειας (hard X-rays) εξασθενίζουν λιγότερο απ' ό,τι οι ακτίνες X (soft X-rays) μικρής ενέργειας.

2.2.2.3 Όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF) [26,27,28,29]

Τα όργανα διασποράς ενέργειας αποτελούνται από μια πολυχρωματική πηγή η οποία μπορεί να είναι είτε μια λυχνία (σωλήνας) ακτίνων X είτε μια ραδιενεργός ουσία, τον υποδοχέα του δείγματος, έναν ημιαγωγό ανιχνευτή Si (Li) και από διάφορα ηλεκτρονικά τμήματα που απαιτούνται για τη διάκριση των ενεργειών. Οι ακτίνες X, ανάλογα με την ενέργεια τους, διαχωρίζονται μέσα στον ανιχνευτή. Η οργανολογική διάταξη των οργάνων διασποράς ενέργειας παρουσιάζεται στις Εικόνες 2.14 και 2.15.

Σε όποια μορφή κι αν βρίσκεται το δείγμα, εάν τα στοιχεία βρίσκονται σε συγκεντρώσεις από επίπεδα ppm έως ποσοτών, μπορούν να προσδιοριστούν με μικρή ή και καθόλου προετοιμασία δείγματος. Κατά την EDXRF στοιχειακή ανάλυση ακτινοβολείται το δείγμα με ακτίνες X ή γ και ανιχνεύεται το δευτερογενές φάσμα που εκπέμπεται από το ίδιο το δείγμα. Ο ανιχνευτής Si (Li) ψύχεται στους 90 K με υγρό άζωτο ή με σύστημα Peltier και διακρίνει φωτόνια ακτίνων X διαφορετικών ενεργειών που μετρώνται σε διαφορετικά κανάλια. Κάθε μήκος κύματος μιας ακτινοβολίας X έχει μια συγκεκριμένη ενέργεια, επομένως οι ακτίνες X με διαφορετικές ενέργειες στην EDX μετρούνται σε διαφορετικά κανάλια, χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο. Οι ανιχνευτές στο EDX δεν μπορούν να μετρήσουν πάνω από 50 keV κι έτσι χρησιμοποιούνται ειδικά φίλτρα για να φιλτράρουν το φάσμα ενώ επιπλέον χρησιμοποιούνται δευτερεύοντες στόχοι για τη διέγερση μόνο ορισμένων στοιχείων του περιοδικού συστήματος.

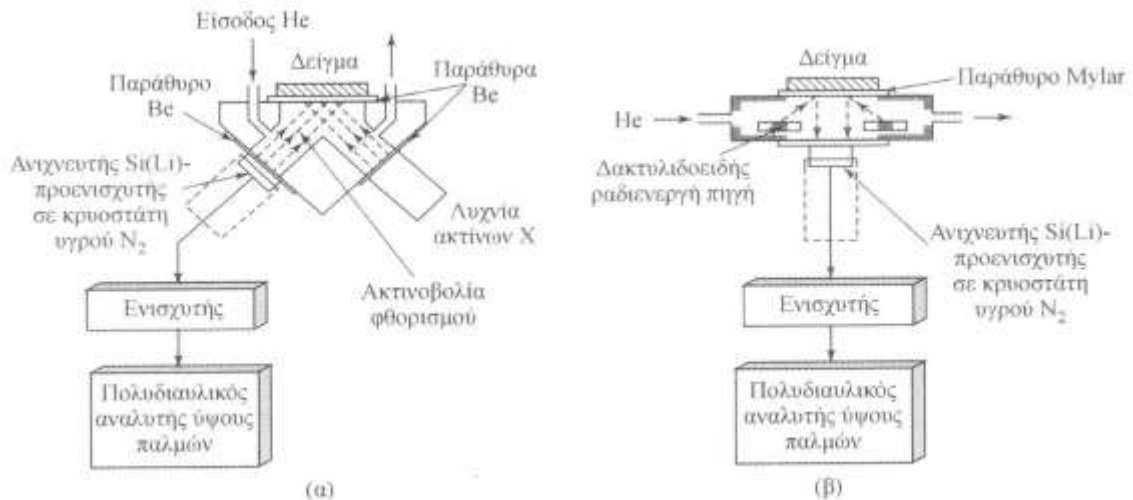
Πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις έχουν οδηγήσει στην παρασκευή μικρών και χαμηλής ισχύος σωλήνων ακτίνων X, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενων ημιαγωγικών ανιχνευτών και μικρών αναλυτών ύψους παλμών. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται φορητά φασματόμετρα EDXRF για την επιτόπου στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων. Συναρμολογούνται επιτόπου και το βάρος τους κυμαίνεται από 500 g έως μερικά κιλά, ανάλογα με το αν περιλαμβάνουν πηγή ραδιενεργούς ουσίας ή σωλήνα ακτίνων X αντίστοιχα.

Ένας σωλήνας ακτίνων X τυπικά εκπέμπει ακτινοβολία bremsstrahlung με ενέργεια από το μηδέν (θεωρητικά) έως την τιμή (σε keV) της μέγιστης τάσης σωλήνα, καθώς και χαρακτηριστικές γραμμές X λόγω του υλικού της ανόδου. Οι πηγές ραδιενεργούς ουσίας

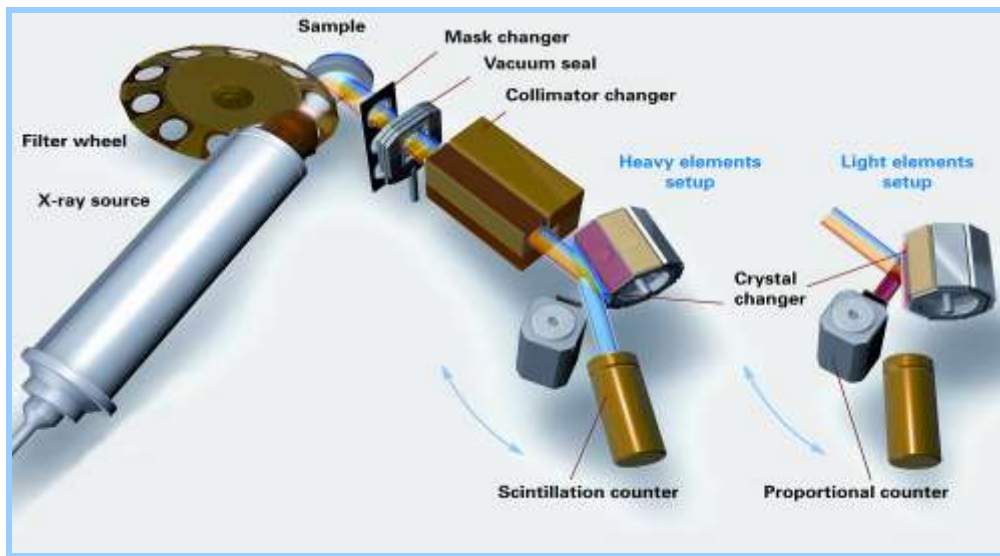
είναι πολύ μικρότερες και παρουσιάζουν χαμηλή παραγωγή φωτονίων συγκριτικά με τους σωλήνες ακτίνων X. Ωστόσο, η ενέργεια των πηγών αυτών δεν μπορεί να αλλάξει και συχνά δεν είναι επαρκής για τη διέγερση των ηλεκτρονίων, ενώ η ενέργεια που παράγεται από σωλήνα ακτίνων X μπορεί να μονοχρωματιστεί σε διάφορες ενέργειες με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων. Η EDXRF τεχνική είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος, εξαιρετικά κατάλληλη για τη στοιχειακή ανάλυση οποιουδήποτε υλικού κι έτσι οι φορητές αυτές συσκευές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως, όπως σε έργα τέχνης, κράματα κ.ά..

Επειδή τα όργανα διασποράς (EDX) δεν έχουν κρύσταλλο-αναλυτή και ευθυγραμμιστές, η απόσταση μεταξύ δείγματος και ανιχνευτή είναι μικρή κι έτσι η ενέργεια που φτάνει σε αυτόν αυξάνεται κατά 100 περίπου φορές. Έτσι χρησιμοποιούνται πηγές παραγωγής ακτίνων X χαμηλής ισχύος, όπως ραδιενεργά ισότοπα χαμηλότερου κόστους συγκριτικά με τους σωλήνες ακτίνων X. Επιπλέον, βασικό πλεονέκτημα των συστημάτων διασποράς ενέργειας είναι η απλότητά τους και η απουσία κινητών τμημάτων στα τμήματα διέγερσης και ανίχνευσης του φασματοφωτομέτρου.

Συγκριτικά με τα WDX, τα EDX όργανα παρουσιάζουν χαμηλότερη διακριτική ικανότητα σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 1 Å, ενώ παρουσιάζουν καλύτερη σε μικρότερα μήκη κύματος. Η ευαισθησία και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων, ειδικά για στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό, είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά με τα WDX όργανα και για τη διεξαγωγή τους απαιτείται υψηλό κενό. Γενικά, τα όργανα EDX χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης (SEM-EDX) ή στα φορητά όργανα φθορισμού ακτίνων X (EDXRF) και κοστίζουν κατά 4-5 φορές λιγότερο από τα όργανα διασποράς μήκους κύματος.



Εικόνα 2.14: Φασματομέτρο φθορισμού ακτίνων X διασποράς ενέργειας. Διέγερση με ακτίνες X προερχόμενες από (α) σωλήνα ακτίνων X και (β) ραδιενεργό ουσία. [28]



Εικόνα 2.15: Μέρη φασματοσκοπίου φθορισμού ακτίνων X [38]

2.2.3 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (UV-VIS-Near IR) με Οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS) [4,29,30]

2.2.3.1 Χρώμα - Χρωματομετρία - Χρωματομετρικά συστήματα

Η έννοια του χρώματος σχετίζεται με ένα φασματικό μέγεθος το οποίο είναι αποτέλεσμα της εκτροπής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατά την αλληλεπίδραση της με την ύλη. Οι ενώσεις όπου απορροφούν στην ορατή περιοχή του φάσματος (400-750nm), εμφανίζονται έγχρωμες. Όταν σε μια επιφάνεια προσπίπτει ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, από την περιοχή του ορατού, ένα μέρος της απορροφάται και το υπόλοιπο ανακλάται ή διαπερνά από την επιφάνεια. Έτσι εμφανίζεται έγχρωμη και το χρώμα της δίνεται από τη συνισταμένη όλων των ακτινοβολιών που τη διαπερνούν ή που ανακλώνται (εμφανίζεται με το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφά). Το σύνολο των ακτινοβολιών που διαπερνούν ή ανακλώνται από την επιφάνεια καθώς και εκείνων που απορροφώνται, αποτελούν ένα ζεύγος συμπληρωματικών χρωμάτων σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Τα χαρακτηριστικά ενός χρώματος είναι η φωτεινότητα (brightness), η απόχρωση (hue) και ο κορεσμός (saturation), τα οποία αποτελούν τις τρεις συντεταγμένες του χρώματος στα διάφορα συστήματα περιγραφής. Η χρωματομετρία είναι μια μέθοδος που οπτικοποιεί το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φωτός με μία έγχρωμη επιφάνεια και είναι ικανή να αναπαράγει τα τρία βασικά ερεθίσματα, κόκκινο (R), πράσινο (G) και μπλε (B) που είναι υπεύθυνα για τη διέγερση των ανθρώπινων οπτικών κυττάρων, μέσω χρωματομετρικών συστημάτων. Το 1931, η CIE, ύστερα από μαθηματική επεξεργασία του συστήματος RGB πρότεινε το χρωματομετρικό σύστημα XYZ με φανταστικούς

συντελεστές τους X, Y, Z. Το πιο διαδεδομένο όμως σύστημα είναι το CIELAB ή $L^*a^*b^*$, που εισήγαγε το 1976 η CIE.

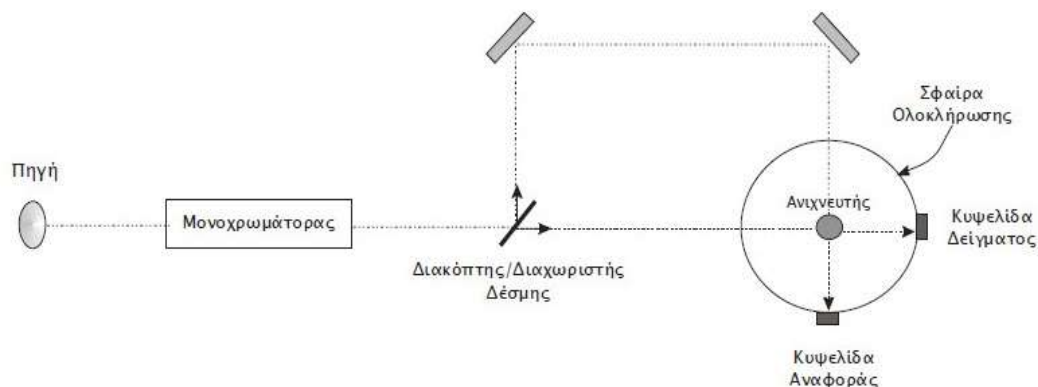
Ιδιαίτερα σημαντική φασματική παράμετρο της χρωματομετρίας για τον υπολογισμό των τριερεθισμικών τιμών X, Y, Z στη χρωματομετρία, αποτελεί ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης $R(\lambda)$, ο οποίος εκφράζει το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας ως προς την προσπίπτουσα σε μία χρωματισμένη επιφάνεια, για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος του ορατού φάσματος. Παρέχει πληροφορίες σχετικά με το κυρίαρχο μήκος κύματος και τη χρωματικότητα ή την απόδοση μιας απόχρωσης.

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) είναι φασματοσκοπική τεχνική που βασίζεται στην ανάκλαση από ένα κονιοποιημένο δείγμα ακτινοβολίας της περιοχής του υπεριώδους, ορατού και εγγύς υπέρυθρου φωτός. Είναι μέθοδος ανάλυσης αδιαφανών στερεών υλικών, η οποία μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη συμμετρία και το σθένος χημικών ειδών που βρίσκονται σε ένα στερεό δείγμα, την ποσότητα στην οποία περιέχονται στην καταλυτική επιφάνεια και τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα στηριγμένα είδη μεταξύ τους και με το φορέα.

Με τη μέθοδο αυτή καταγράφονται μεταπτώσεις d-d και μεταφοράς φορτίου. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως in situ τεχνική ενώ παρέχει τη δυνατότητα για ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων. Μειονέκτημα της τεχνικής αποτελεί το γεγονός της ύπαρξης ευρέων και αλληλεπικαλυπτόμενων ζωνών απορρόφησης που αυξάνουν την πολυπλοκότητα και τη δυσκολία της ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συμπληρωματικά με άλλες τεχνικές ανάλυσης στερεών καθώς συχνά δεν μπορεί να δώσει άμεσα και αδιαμφισβήτητα συμπεράσματα.

Αρχικά, η επιφάνεια του δείγματος ακτινοβολείται είτε με διάχυτο φως είτε με μια δέσμη παράλληλων ακτινών υπό σταθερή γωνία πρόσπτωσης. Έπειτα, καταγράφεται ο λόγος της διάχυτα ανακλώμενης ακτινοβολίας από το απείρου πάχους δείγμα προς τη διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία από ένα ιδανικό μη απορροφητικό δείγμα αναφοράς ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ . Ο λόγος των δύο εντάσεων ακτινοβολίας συνιστά την ανακλαστικότητα του δείγματος-συντελεστής φασματικής ανάκλασης $R(\lambda)$.

Η ακτινοβολία των δειγμάτων που βρίσκονται σε μορφή σκόνης οδηγεί σε διάχυση της ακτινοβολίας από το δείγμα. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ένα κονιοποιημένο δείγμα υφίσταται μερικώς απορρόφηση από το δείγμα, μερικώς σκέδαση ενώ ένα μικρό μέρος είναι δυνατό να υποστεί κατοπτρική ανάκλαση. Ο παράγοντας της ανάκλασης είναι δυνατό να καταστεί αμελητέος με κατάλληλη ρύθμιση των γεωμετρικών παραμέτρων της διάταξης ακτινοβολίας και ανίχνευσης της ακτινοβολίας καθώς και με τη χρήση κατάλληλα κονιοποιημένων δειγμάτων, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι μικρές ανακλαστικές επιφάνειες στο δείγμα. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία που εξέρχεται από το δείγμα συλλέγεται και ανιχνεύεται στη σφαίρα ολοκλήρωσης, η οποία είναι ειδικά σχεδιασμένη διάταξη για τη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Εικόνα 2.16).



Εικόνα 2.16: Διάταξη φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης [31]

2.2.3.2 Μελέτη της πορείας της φωτεινής ακτινοβολίας - Θεωρία των Kubelka & Münk [4,7]

Κατά τη διέλευση της φωτεινής ακτινοβολίας μέσα από ένα υλικό λαμβάνουν χώρα σημαντικά φαινόμενα όπως η ανάκλαση και η απορρόφηση και συνδέονται άμεσα με το φάσμα ανάκλασης και τη φύση της ύλης. Λαμβάνοντας υπόψη τα φαινόμενα αυτά σε συνάρτηση με το πάχος του φορέα, η φυσική και μαθηματική περιγραφή του τρόπου με τον οποίο λαμβάνεται το φάσμα ανάκλασης ενός φορέα οδήγησε στη διατύπωση διαφόρων θεωριών οι οποίες μελετούν την πορεία της φωτεινής ακτινοβολίας. Ως φορέας ορίζεται οποιοδήποτε χρωματισμένο υλικό, που είναι απόλυτα ομοιογενές, συνεχές, χωρίς κενά ή σωματίδια και ισότροπο ακόμη και σε μοριακό επίπεδο.

Οι σημαντικότερες από αυτές τις θεωρίες είναι: α) η θεωρία των δύο διαδρομών, β) η θεωρία των τεσσάρων διαδρομών, γ) η θεωρία των πολλών διαδρομών και δ) η θεωρία των Kubelka & Münk. Λόγω του ότι η β και η γ παρουσιάζουν μαθηματική πολυπλοκότητα, επικράτησε η θεωρία των δύο διαδρομών. Η θεωρία των Kubelka & Münk αποτελεί προέκταση της θεωρίας των δύο διαδρομών συνδυάζοντας τις βασικές αρχές της με τη σωματιδιακή θεωρία και βρίσκει εφαρμογή στη μελέτη φασμάτων ανάκλασης χρωματικών φορέων που προήλθαν από ανάμειξη χρωμάτων.

Οι Kubelka & Münk βασίστηκαν στη θεωρία των Lambert-Bouguer και διατύπωσαν τη θεωρία τους σχετικά με τις εκτροπές τις οποίες υφίσταται η φωτεινή ακτινοβολία όταν αυτή διέρχεται μέσα από στοιβάδα με διαφορετική πυκνότητα. Το 1931, προκειμένου να εξηγήσουν πιο απλά το φαινόμενο της πολλαπλής διάχυσης του φωτός από επιφάνειες με χρωστικές ουσίες, πρότειναν ορισμένες σχέσεις που εισήγαγαν καινούριους συντελεστές. Στην περίπτωση των πιγμέντων, η παρουσία μέσου διασποράς προκαλεί φαινόμενα κατοπτρικής ανάκλασης τα οποία δεν μπορούν να αγνοηθούν, σε αντίθεση με τα βαφικά υλικά τα οποία, πλήρως διαλυμένα στο συνδετικό υλικό, απορροφούν την ακτινοβολία.

Άμεση συνέπεια της φύσης των πιγμέντων, είναι ότι η ανακλαστικότητα, συνδέεται άμεσα με τους συντελεστές ανάκλασης S και απορρόφησης K . Ο συντελεστής

απορρόφησης αναφέρεται στην απορρόφηση που υφίσταται η φωτεινή ακτινοβολία από τα πιγμέντα κατά τη διέλευσή της μέσα από τον φορέα και η οποία, κατά συνέπεια, είναι ανάλογη της φύσης τους. Ο συντελεστής ανάκλασης S αφορά στην ανάκλαση που υφίσταται η ακτινοβολία από τα πιγμέντα και συνεπώς είναι και αυτός συνάρτηση της φύσης τους. Οι Kubelka & Munk απέδειξαν την εξάρτηση του συντελεστή φασματικής ανάκλασης από τους συντελεστές K και S με την παρακάτω σχέση:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}}$$

όπου R_{∞} ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης απείρου πάχους.

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή και ως «εκθετική έκφραση» της θεωρίας Kubelka & Munk. Στην περίπτωση όπου η χρωματική εντύπωση προέρχεται από την ανάμειξη διαφορετικών πιγμένων, μπορεί να πάρει τη μορφή :

$$\frac{K}{S} = \frac{\left(\sum_i C_i K_i \right)}{\left(\sum_i C_i S_i \right)}$$

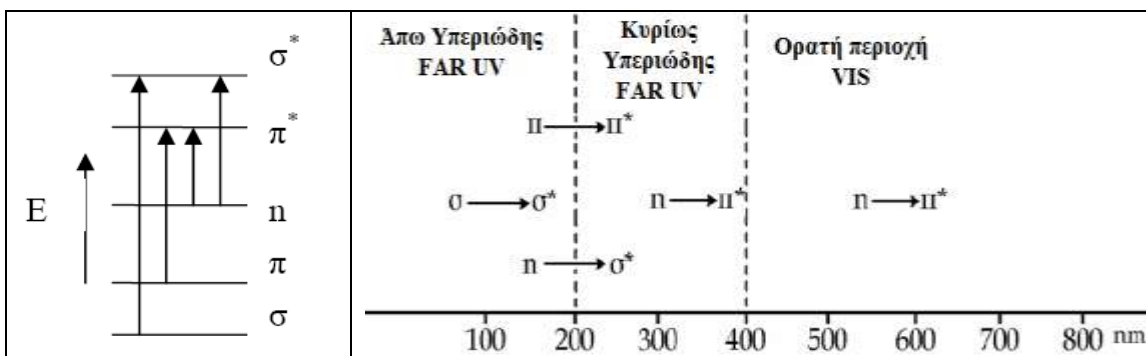
όπου K_i και S_i οι συντελεστές απορρόφησης και ανάκλασης κάθε συστατικού του μίγματος και C_i οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους. Αν τα K_i , S_i και C_i είναι γνωστά, μπορούμε να εφαρμόσουμε έναν προσθετικό κανόνα των οπτικών ιδιοτήτων του μέσου διάδοσης.

2.2.3.3 Σχέση μοριακής δομής χρώματος – Φάσματα διάχυτης ανάκλασης [4,26]

Όταν το μόριο μιας χημικής ένωσης απορροφά υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία τα ηλεκτρόνια σθένους διεγείρονται, δηλαδή προκύπτουν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο μόριο από μία επιτρεπτή θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε μοριακά δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας όπως είναι τα n , σ ή π τροχιακά μεταπηδούν σε αντιδεσμικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας όπως σ^* και π^* .

Τα σ -ηλεκτρόνια είναι πιο σταθερά, προσκολλημένα στους πυρήνες, άρα απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια για να διεγερθούν συγκριτικά με τα π - και n - που απαιτούν μικρότερη. Τα n - συνήθως απαιτούν μικρότερη από τα π - αλλά όχι πάντα. Τα ποσά

ενέργειας που απαιτούνται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων ανταποκρίνονται στην εμφάνιση απορροφήσεων στην περιοχή UV και VIS. Έτσι, η μετάβαση από σ σε σ^* απαιτεί ενέργεια της οποίας το μήκος κύματος εμφανίζεται στην άπω UV, οι μεταβάσεις από π σε π^* και από n σε σ^* εμφανίζονται στη διαχωριστική γραμμή μεταξύ της άπω και κυρίως UV ενώ η μετάβαση από n σε π^* στην κυρίως UV και VIS (Εικόνα 2.17).



Εικόνα 2.17: Σπουδαιότεροι τύποι ηλεκτρονιακών διεγέρσεων και ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στη UV-VIS φασματοσκοπία [4]

Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που προκαλούνται στα μόρια των ενώσεων από την απορρόφηση της UV-VIS ακτινοβολίας, παράγουν τυπικές, προσφυσείς φασματικές ιδιομορφίες οι οποίες εμφανίζονται στα φάσματα απορρόφησης ή ανάκλασης. Η θέση, το εύρος και η ένταση των ταινιών απορρόφησης είναι χαρακτηριστικά των διάφορων ομάδων των ενώσεων. Οι θέσεις των ταινιών απορρόφησης δίνονται ως μήκος κύματος σε nm, στο σημείο της μέγιστης απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης).

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής φύσης διαφόρων υλικών, όπως ορυκτών, χρωστικών κ.ά. και παρέχουν πληροφορίες για τη χημική τους σύσταση. Το χρώμα τους σχετίζεται με την παρουσία μεταβατικών στοιχείων στην ένωση (όπως Fe, Cu, Cr) και τις διεγέρσεις των αδέσμευτων ηλεκτρονίων τους. Σε ένα απομονωμένο άτομο, τα αδέσμευτα d τροχιακά όλων των μεταβατικών στοιχείων έχουν την ίδια ενέργεια αλλά τα ενεργειακά επίπεδα διασπώνται όταν το άτομο βρίσκεται σε ένα κρυσταλλικό πεδίο. Λόγω της διάσπασης αυτής, ηλεκτρόνια χαμηλότερων ενεργειακών σταθμών, απορροφώντας ένα φωτόνιο (κβάντο φωτός), μπορούν και μεταπηδούν σε υψηλότερα ενεργειακές στάθμες, έχοντας ενέργεια ίση με τη διαφορά των δύο ενεργειακών σταθμών.

Τα ενεργειακά επίπεδα καθορίζονται από το σθένος του ατόμου (π.χ. Fe^{+2} , Fe^{+3}), τη συμμετρία των θέσεων που καταλαμβάνει και τον αριθμό σύνταξης στο κρυσταλλικό πλέγμα. Επιπλέον, εξαρτώνται από το είδος των υποκαταστατών, την απόσταση μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη και από την παραμόρφωση της συμμετρίας των θέσεων. Πρόκειται για τις μεταπτώσεις του πεδίου υποκαταστατών ή d-d μεταπτώσεις.

Οι ταινίες απορρόφησης μπορούν επίσης να προκληθούν από τη μεταφορά φορτίου, τη μεταφορά δηλαδή ενός ηλεκτρονίου από ένα ιόν μεταβατικού μετάλλου σε άλλο (ετεροπυρηνική CT), ύστερα από απορρόφηση ενός φωτονίου, ή ανάμεσα σε ιόντα του ίδιου μετάλλου αλλά με διαφορετικά σθένη (ομοπυρηνική CT), ή μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη (ligand-to-metal charge CT). Αυτές οι ζώνες απορρόφησης εμφανίζονται συνήθως στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος και εκτείνονται ως τα μικρότερα μήκη κύματος του ορατού. Αυτές οι ζώνες, επί το πλείστον, ευθύνονται για το χρώμα που εμφανίζουν τα ορυκτά.

Στην περίπτωση ημιαγωγών (HgS, TiO_2), οι ταινίες απορρόφησης οφείλονται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που συμβαίνουν από τη χαμηλότερη ενεργειακή ζώνη σθένους, η οποία είναι κατειλημμένη από ηλεκτρόνια δεσμευμένα σε ξεχωριστά άτομα, στην υψηλότερη ενεργειακή ζώνη αγωγιμότητας, στην οποία τα ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η διαφορά μεταξύ αυτών των ενεργειακών επιπέδων καλείται ενεργειακό χάσμα και ουσιαστικά αντιστοιχεί στην ενέργεια των (VIS και NearIR) φωτονίων που προκαλούν τη διέγερση των ηλεκτρονίων.

2.2.3.4 Φασματοφωτόμετρο ανάκλασης και διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS) [4,6,26,30]

Η εμφάνιση του χρώματος ενός υλικού απαιτεί την ύπαρξη μιας φωτεινής πηγής, ενός υλικού που αλληλεπιδρά με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και ενός ανιχνευτή, ο οποίος θα είναι είτε το ανθρώπινο μάτι είτε κάποιο όργανο όπως το φασματοφωτόμετρο που θα καταγράψει και θα επεξεργαστεί το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας.

Η ανάκλαση διακρίνεται σε διάχυτη και κατοπτρική ανάκλαση. Στην πρώτη περίπτωση, μια δέσμη φωτός ανακλάται από μια αδρή επιφάνεια και διαχέεται προς όλες τις διευθύνσεις ενώ στη δεύτερη, η προσπίπτουσα δέσμη φωτός ανακλάται στην κατοπτρική της διεύθυνση από μία επιφάνεια που μοιάζει με κάτοπτρο.

Τα φασματοφωτόμετρα είναι όργανα που μετρούν σε κάθε σημείο του φάσματος ορατού φωτός τη διαφοροποίηση που υφίσταται δέσμη φωτός, όταν αυτό διέρχεται μέσα από (transmitted) ή ανακλάται από (reflected) επιφάνεια που μπορεί να την μεταβάλλει. Για τον καθορισμό και την ακρίβεια μιας απόχρωσης χρησιμοποιούνται φασματοφωτόμετρα ανάκλασης UV-VIS. Ο προσδιορισμός του χρώματος, επί της ουσίας, αντιστοιχεί στη μέτρηση της ενέργειας που εκπέμπεται από την επιφάνεια για κάθε μήκος κύματος της φωτεινής ακτινοβολίας που μεταδίδεται (υπεριώδες, ορατό ή κοντινό υπέρυθρο φάσμα). Τα όργανα αυτά μετρούν τον συντελεστή φασματικής ανάκλασης, στην υπεριώδη, ορατή και κοντινή υπέρυθη περιοχή του φάσματος και μετατρέπουν το λαμβανόμενο φάσμα σε χρωματικές συντεταγμένες XYZ. Από αυτές τις χρωματικές συντεταγμένες υπολογίζονται οι συντεταγμένες σε οποιοδήποτε άλλο χρωματομετρικό σύστημα (CIELAB), μέσω των αντίστοιχων μαθηματικών σχέσεων.

Η βασική λειτουργία των οργάνων αυτών βασίζεται στην ανάλυση της ανακλώμενης δέσμης φωτός μετά την πλήρη διάχυσή της, η οποία λαμβάνεται από μια χρωματισμένη επιφάνεια, όταν αυτή φωτίζεται από δέσμη φωτός δεδομένης πρότυπης πηγής φωτισμού.

Τα φασματοφωτόμετρα διάχυσης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το αν το ανακλώμενο φως έχει υποστεί προηγούμενη διάχυση ή όχι.

Στην πρώτη κατηγορία η φωτεινή δέσμη εισέρχεται στην σφαίρα ολοκλήρωσης από συγκεκριμένο σημείο της σφαίρας, ανακλάται από την επιφάνεια του δοκιμίου, διαχέεται εντός της σφαίρας και από συγκεκριμένο πάλι σημείο λαμβάνεται τμήμα της διαχεόμενης ακτινοβολίας.

Στη δεύτερη κατηγορία η φωτεινή δέσμη εισέρχεται στη σφαίρα ολοκλήρωσης από συγκεκριμένο σημείο της σφαίρας, διαχέεται από την επιφάνεια της σφαίρας και ένα μέρος της διαχεόμενης ακτινοβολίας ανακλάται από την επιφάνεια του δοκιμίου και τμήμα του λαμβάνεται από συγκεκριμένο σημείο της σφαίρας.

Η σφαίρα ολοκλήρωσης αποτελεί εξάρτημα που παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης της ανακλώμενης ακτινοβολίας από τα στερεά δείγματα και φέρει επικάλυψη της εσωτερικής επιφάνειας με ανακλαστικά υλικά που εμφανίζουν υψηλή ανακλαστικότητα. Τα υλικά αυτά είναι ταυτόσημα με αυτά που χρησιμοποιούνται ως αναφορά κατά τη λήψη των φασμάτων DRS (BaSO_4 , MgO , Spectralon κλπ). Η γεωμετρία της σφαίρας είναι τέτοια, ώστε η διάχυτα ανακλώμενη ακτινοβολία από το δείγμα και από την αναφορά να εστιάζεται στον ανιχνευτή, ο οποίος βρίσκεται στο κέντρο της σφαίρας ολοκλήρωσης.

Με τη μέθοδο αυτή εξαλείφονται οι εσωτερικές και κατοπτρικές ανακλάσεις, εξασφαλίζοντας τη μέγιστη δυνατή και ισότροπη διάχυση της ανακλώμενης ακτινοβολίας σε όλα τα μήκη κύματος του φάσματος του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται ακριβέστερα αποτελέσματα για τον προσδιορισμό του χρώματος. Υπό δεδομένη γωνία πρόσπτωσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και συγκεκριμένη πρότυπη φωτεινή πηγή, το φάσμα της έντασης της διαχεόμενης ακτινοβολίας παρέχει πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά μιας έγχρωμης επιφάνειας. Κάθε φάσμα είναι συνάρτηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και μέσω σύγκρισης των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης, πραγματοποιείται ταυτοποίηση των χρωμάτων ή αντίστοιχα διαφοροποίησή τους.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα, η φωτεινή πηγή μεταφέρει την ακτινοβολία σε ένα σύστημα οπτικών ινών οι οποίες περιβάλλουν μία κεντρική ίνα η οποία δέχεται την ακτινοβολία που διαχέεται από την εξεταζόμενη επιφάνεια, μεταφέροντας το ανακλώμενο σήμα σε έναν ανιχνευτή CCD (Charge Coupled Device) ο οποίος σε συνδυασμό με ένα ειδικό λογισμικό καταγράφει το μήκος κύματός της.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Σκοπός

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί ο μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και η ταυτοποίηση των χρωστικών σε ιστορικές τοιχογραφίες με τη χρήση φασματοσκοπικών μη καταστρεπτικών μεθόδων.

Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν δύο μυκηναϊκές τοιχογραφίες από το θρησκευτικό κέντρο της ακρόπολης των Μυκηνών, οι οποίες χρονολογούνται στο β' μισό του 13ου αι. π.Χ. και στον 12ο αι. π.Χ., καθώς και μία τρίτη τοιχογραφία από το νεότερο ανάκτορο της ακρόπολης της Τίρυνθας που χρονολογείται το β' μισό του 13ου αι. π.Χ.. Οι τοιχογραφίες αυτές σήμερα εκτίθενται στο Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο Αθηνών. Λόγω της μεγάλης ιστορικής και καλλιτεχνικής αξίας των υπό εξέταση τοιχογραφιών δεν επιτράπη οποιαδήποτε δειγματοληψία καθιστώντας αναγκαία την επιτόπου διερεύνησή τους.

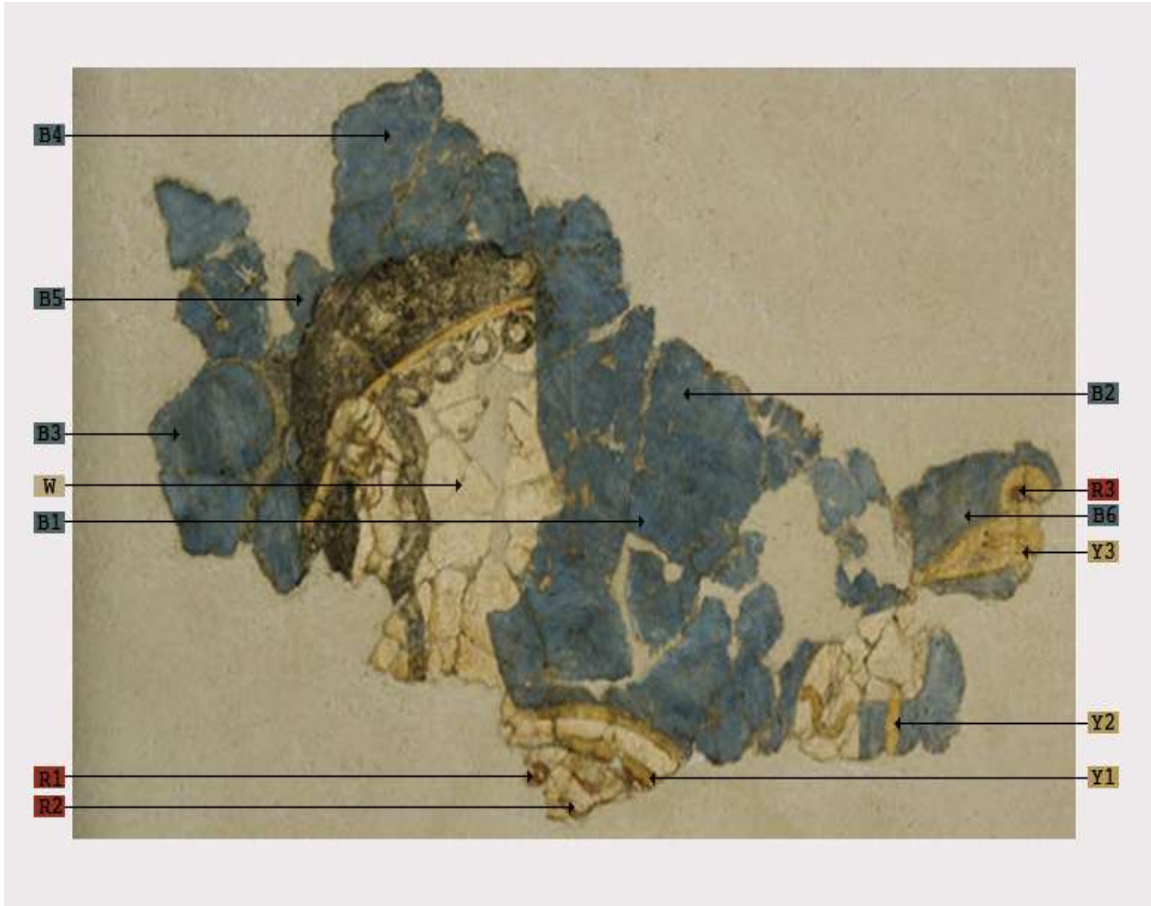
Για τη μελέτη αυτή εφαρμόστηκαν οι φορητές μη καταστρεπτικές μέθοδοι της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF) και της Φασματοσκοπίας Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS) στην ορατή και κοντινή υπέρυθη (VIS-NearIR) περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, για τη διεξαγωγή in-situ μετρήσεων στις χρωματικές εντυπώσεις των τοιχογραφιών με στόχο το χαρακτηρισμό της στοιχειακής χημικής σύστασης και την ανάλυση της φασματικής ανάκλασης των πιγμέντων τους. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο εργαστήριο με τη χρήση της FODRS τεχνικής σε πιγμέντα αναφοράς της εταιρίας KREMER, και έγινε συγκριτική μελέτη μεταξύ των ληφθέντων φασμάτων διάχυτης ανάκλασης των υπό εξέταση τοιχογραφιών και των φασμάτων των πιγμέντων αναφοράς.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αναλυτικά τα σημεία διαφόρων χρωματικών εντυπώσεων των επιλεγμένων τοιχογραφιών όπου διεξήχθησαν οι επιτόπου μετρήσεις με τις δύο προαναφερθείσες τεχνικές.

3.2 In situ μετρήσεις στις χρωματικές εντυπώσεις των τοιχογραφιών

Στις Εικόνες 3.1, 3.2 και 3.3 παρουσιάζονται οι τοιχογραφίες του θρησκευτικού κέντρου της ακρόπολης των Μυκηνών και της ακρόπολης της Τίρυνθας, στις οποίες διεξήχθησαν επιτόπου μετρήσεις σε πολλαπλά σημεία των λευκών, κόκκινων, κίτρινων και μπλε χρωματικών εντυπώσεων. Επιπλέον, υποδεικνύονται με βέλη τα σημεία, καθώς και οι χρωματικές εντυπώσεις τους, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.

Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζεται η τοιχογραφία Νο 1, όπου εικονίζει γυναικεία μορφή που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή, από τη Γ περιοχή του θρησκευτικού κέντρου της ακρόπολης των Μυκηνών (12^{ος} αι. π.Χ.), στην οποία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στα σημεία W (white), R1-R3 (red), Y1-Y3 (yellow) και B1-B6 (blue) που παρουσιάζουν λευκή, κόκκινη, κίτρινη και μπλε χρωματική εντύπωση αντίστοιχα.



Εικόνα 3.1: Τοιχογραφία Νο 1. Απεικόνιση γυναικείας μορφής που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή - θρησκευτικό κέντρο της ακρόπολης των Μυκηνών (ΥΕ ΙΙΓ ,12^{ος} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)

Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζεται η τοιχογραφία Νο 2 "Μυκηναία", από την περιοχή Β του θρησκευτικού κέντρου της ακρόπολης των Μυκηνών (β' μισό 13^{ου} αι. π.Χ.), στην οποία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στα σημεία W, R1-R6, Y1-Y4 και B1-B3 που παρουσιάζουν λευκή, κόκκινη, κίτρινη και μπλε χρωματική εντύπωση αντίστοιχα.



Εικόνα 3.2: Τοιχογραφία Νο 2. «Μυκηναία» - θρησκευτικό κέντρο της ακρόπολης των Μυκηνών (ΥΕ ΙΙΒ, β' μισό 13^{ου} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)

Στην Εικόνα 3.3 παρουσιάζεται η τοιχογραφία Νο 3, όπου εικονίζει γυναικεία μορφή που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή (β' μισό 13^{ου} αι. π.Χ.), από το νεότερο ανάκτορο της ακρόπολης της Τίρυνθας, στην οποία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στα σημεία W, R1-R5, Y1-Y2 και B1-B5 που παρουσιάζουν λευκή, κόκκινη, κίτρινη και μπλε χρωματική εντύπωση αντίστοιχα.



Εικόνα 3.3: Τοιχογραφία Νο 3. Απεικόνιση γυναικείας μορφής που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή - νεότερο ανάκτορο της ακρόπολης της Τίρυνθας (YE III B, β' μισό 13^{ου} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)

3.3 Μετρήσεις σε αντίστοιχες χρωστικές αναφοράς στο εργαστήριο

Για την καλύτερη ταυτοποίηση των ιστορικών χρωστικών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο εργαστήριο με την τεχνική της FODRS σε αντίστοιχες χρωστικές αναφοράς της εταιρίας KREMER (κόκκινης, κίτρινης και μπλε χρωματικής εντύπωσης) ώστε να γίνει σύγκριση με τα φάσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις στις ιστορικές τοιχογραφίες.

3.4 Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων

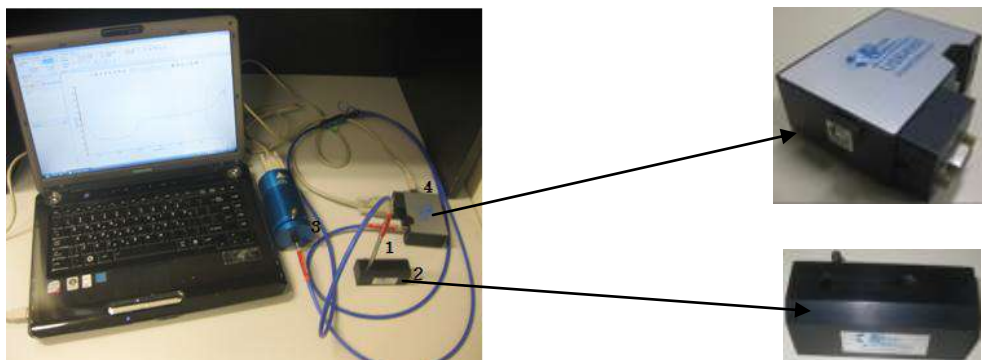
3.4.1 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS) στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή του φάσματος (VIS-Near IR)

Για τη λήψη φασμάτων διάχυτης ανάκλασης, διεξήχθησαν *in situ* μετρήσεις με τη φασματοσκοπική μέθοδο FODRS, στις κόκκινες, κίτρινες και μπλε χρωματικές εντυπώσεις των προαναφερθέντων τοιχογραφιών (τοιχογραφίες No1, No 2 και No 3) του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου καθώς και μετρήσεις στο εργαστήριο σε αντίστοιχες χρωστικές αναφοράς κόκκινης, κίτρινης και μπλε χρωματικής εντύπωσης, λαμβάνοντας φάσματα διάχυτης ανάκλασης στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή (VIS-Near IR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (400-1000 nm), με τη χρήση του φορητού φασματοφωτόμετρου USB4000-VIS-NIR με οπτική ίνα της Ocean Optics, με διακριτική ικανότητα 1.5 nm ενισχυμένο με λειτουργικό λογισμικό Spectrasuite Spectroscopy, το οποίο λειτουργεί στην περιοχή των 350-1000 nm.

Η χρησιμοποιηθείσα πειραματική διάταξη, η οποία εμφανίζεται στην Εικόνα 3.4, αποτελείται από μια πηγή λευκού φωτός (λάμπα βολφραμίου-αλογόνου-, HL-2000-FHSA), μια δέσμη 7 οπτικών ινών διαμέτρου 400 μm (QR400-7-VIS/NIR) και τύπου διχάλας, το φορητό φασματοφωτόμετρο USB4000 (VIS-Near IR) και ένα φορητό υπολογιστή με τον οποίο συνδέεται μέσω θύρας.

Η δέσμη των οπτικών ινών αποτελείται από έξι ίνες (illumination fibers) που περιβάλλουν μία κεντρική ίνα (read fiber). Η πηγή μεταφέρει την ακτινοβολία στις έξι ίνες που χρησιμοποιούνται για το φωτισμό του δείγματος και η κεντρική ίνα, η οποία είναι συνδεδεμένη με το φασματοφωτόμετρο, ανιχνεύει την ακτινοβολία που διαχέεται από την επιφάνεια του δείγματος. Το ανακλώμενο σήμα μεταφέρεται (μέσω της κεντρικής ίνας) στον ανιχνευτή φωτός CCD (Toshiba TCD1304AP) του φασματοφωτομέτρου ο οποίος σε συνδυασμό με ειδικό λογισμικό καταγράφει το μήκος κύματός της. Ο ανιχνευτής φωτός CCD αποτελείται από 3648 φωτοδιόδους οι οποίες λαμβάνουν το φωτεινό σήμα σε πραγματικό χρόνο.

Ταυτόχρονα, ο εξοπλισμός περιλαμβάνει μια ειδική βάση στήριξης οξειδωμένη με ανοδική επεξεργασία από αλουμίνιο και με οπές υποδοχής της οπτικής ίνας στις 45° και 90°, η χρήση της οποίας βοηθά στην αποφυγή λήψης εξωτερικού φωτισμού καθώς και στην επίτευξη σταθερής εστίασης στα σημεία μέτρησης.



Εικόνα 3.4: Πειραματική διάταξη VIS-NearIR φασματοφωτομέτρου USB4000: οπτική ίνα (1) τοποθετημένη στην ειδική βάση στήριξης (2), φωτεινή πηγή HL-2000-FHSA (3), Φασματοφωτόμετρο USB4000 (4) [4]

Σε όλες τις υπό εξέταση περιπτώσεις και καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής των μετρήσεων, η απόσταση μεταξύ της οπτικής ίνας και των σημείων μέτρησης (0,5 cm) καθώς και η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας (45°) διατηρούνταν σταθερά. Για τη λήψη της φασματικής καταγραφής του χρώματος, καταγράφονταν αρχικά τα δύο φάσματα αναφοράς.

Αρχικά, το φάσμα αναφοράς (reference spectrum) που αντιστοιχεί στο φάσμα της ακτινοβολίας που ανακλά το απόλυτο λευκό χρώμα αναφοράς, το οποίο λαμβάνεται όταν η πηγή βρίσκεται σε λειτουργία. Για την εκτέλεση αυτή χρησιμοποιήθηκε το απόλυτο λευκό πρότυπο Spectralon WS-1 της εταιρίας Ocean Optics το οποίο εγγυάται ανακλαστικότητα 98% ή και περισσότερο στη φασματική περιοχή που διερευνάται (ορατό φάσμα).

Στη συνέχεια, καταγράφηκε το φάσμα σκοτεινότητας (dark spectrum), φάσμα του μαύρου χρώματος που αντιστοιχεί στη μέτρηση κατά την οποία η πηγή βρίσκεται εκτός λειτουργίας. Το αποτέλεσμα περιέχει την παρασιτική ακτινοβολία και το σήμα σκοτεινότητας του φωτοανιχνευτή που αφαιρείται από κάθε μέτρηση.

Στη συνέχεια ρυθμιζόταν ο χρόνος ολοκλήρωσης ο οποίος ήταν της τάξης των 8 ms με 15 ms. Για κάθε μέτρηση τα δεδομένα που συλλέχθηκαν παρουσίαζαν διαφορετικές τιμές φασματικών εντάσεων διάχυτης ανάκλασης που μετρήθηκαν για 3648 υποδιαίρεσεις της περιοχής του φάσματος στα 350 nm με 1000 nm. Η φασματική επεξεργασία των δεδομένων έγινε με λογισμικό Spectrasuite (Ocean Optics) προσαρμοσμένο στο Origin.

3.4.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF)

Για τον προσδιορισμό της στοιχειακής ανάλυσης των χρωστικών, διεξήχθησαν *in situ* μετρήσεις με τη φασματοσκοπική μέθοδο XRF, στις λευκές, κόκκινες, κίτρινες και μπλε χρωματικές εντυπώσεις των προαναφερθέντων τοιχογραφιών (τοιχογραφίες No1,

No 2 και No 3) του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου, με τη χρήση της φορητής συσκευής XRF τύπου Tracer III-V της Bruker-AXS (Εικόνα 3.5). Η συσκευή ήταν εξοπλισμένη με λυχνία ροδίου (Rh) για την παραγωγή ακτίνων X, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενο (σύστημα Peltier) ανιχνευτή στερεάς κατάστασης πυριτίου τύπου PIN, σε τάση λειτουργίας 40 kV με τροφοδοσία από εξωτερική πηγή 15 μ A, ενώ η λήψη κάθε φάσματος γινόταν για 200s χρησιμοποιώντας κατάλληλο φίλτρο (σύνθεσης 1 mil Ti /12 mil Al). Τα ραδιοϊσότοπα χρησιμοποιούνται συχνά λόγω της σταθερότητάς τους και του μικρού τους μεγέθους όταν απαιτούνται συνεχείς και μονοχρωματικές πηγές.

Το σύστημα εκπομπής ακτίνων X περιορίζει τις L φασματικές γραμμές του Rh, ώστε να είναι δυνατή και η ανίχνευση ιχνοστοιχείων στο φάσμα. Η στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση των φασμάτων που ελήφθησαν με την XRF πραγματοποιήθηκε μέσω των λογισμικών SIXRF και ARTAX της Bruker-AXS.



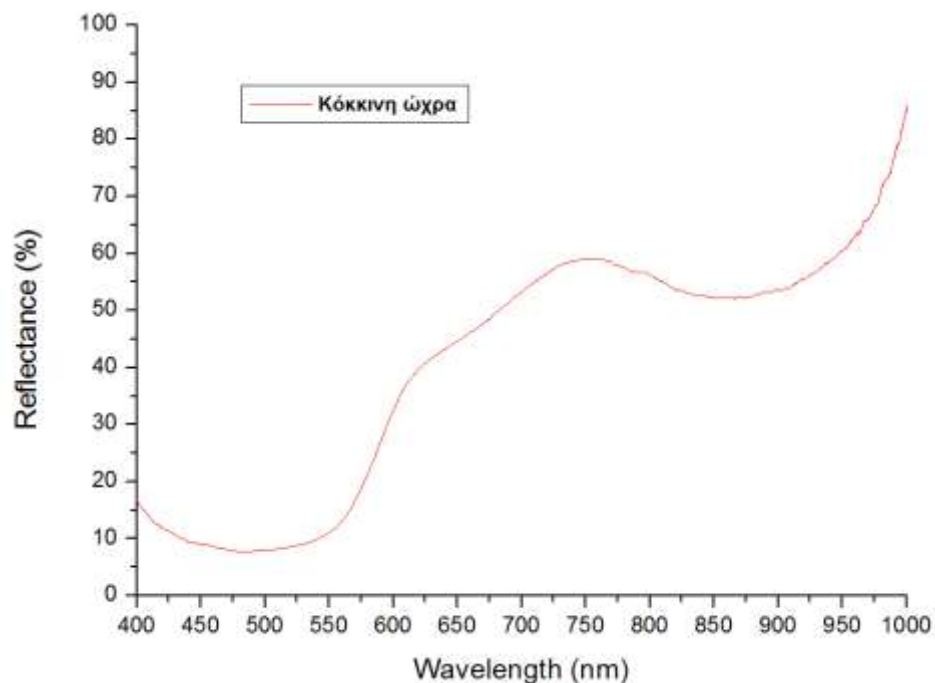
Εικόνα 3.5: Φορητή συσκευή XRF τύπου Tracer III-V της Bruker-AXS [48]

Σε όλες τις υπό εξέταση περιπτώσεις, σε σταθερές συνθήκες, ελήφθησαν δέκα μετρήσεις από κάθε σημείο για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Τα φάσματα επεξεργάστηκαν με το λογισμικό πρόγραμμα ARTAX και έγινε ταυτοποίηση των κορυφών που προκύπτουν κατά την εκπομπή φωτονίων χαρακτηριστικής ενέργειας που συνοδεύει τη μετακίνηση ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στοιβάδες, μετά την ακτινοβόλησή τους με ακτίνες X υψηλής ενέργειας, η οποία προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ακτίνων X (φθορίζουσες). Για την ανίχνευση των στοιχείων αρκεί η ανεύρεση 1-2 χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής της K ή L στοιβάδας.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

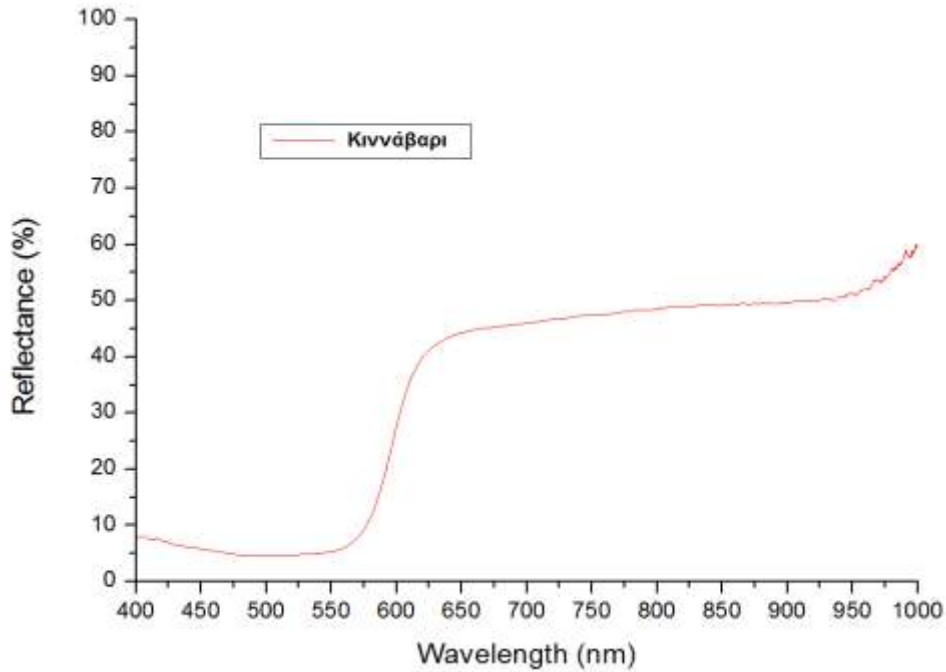
4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων FODRS στις χρωστικές αναφορές

Στα Σχήματα 4.1-4.6 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν από τις χρωστικές αναφορές κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη, κιννάβαρι και μίνιο, τη χρωστική κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό το γκαιτίτη και τις χρωστικές αζουρίτης και αιγυπτιακό μπλε.



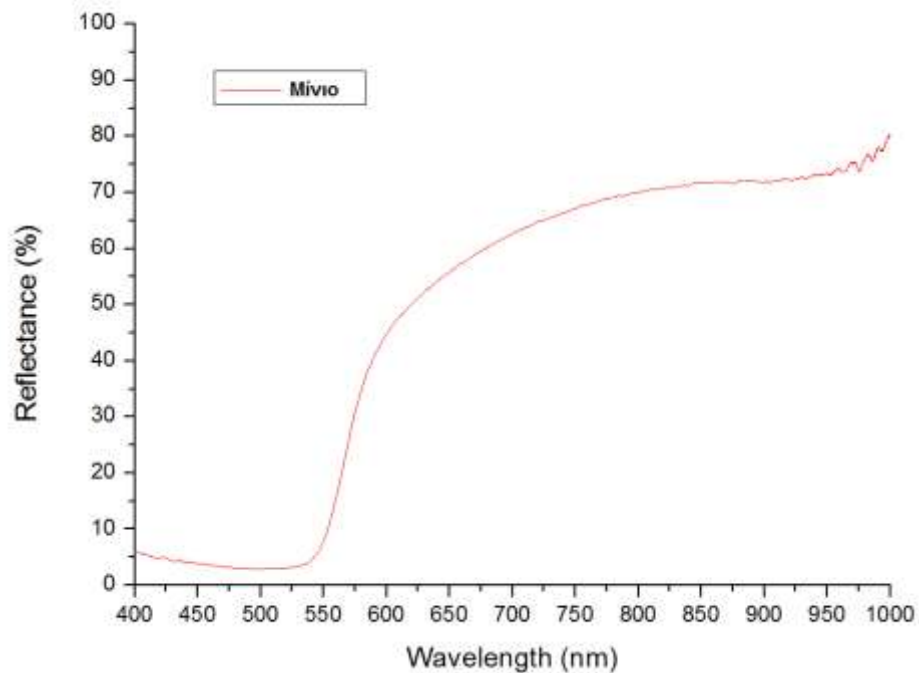
Σχήμα 4.1: Φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.1, το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη παρουσιάζει S-μορφή που χαρακτηρίζεται από μία οξεία κλίση στην περιοχή μεταξύ των 550 nm και 600 nm και ενός μεγίστου ανάκλασης στα 740 με 750 nm. Επιπλέον χαρακτηρίζονται από δύο ζώνες απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης), μία έντονη στη μπλε-πράσινη περιοχή κοντά στα 490 nm και μία ασθενέστερη στην κοντινή υπέρυθη περιοχή μεταξύ των 850 nm με 870 nm.



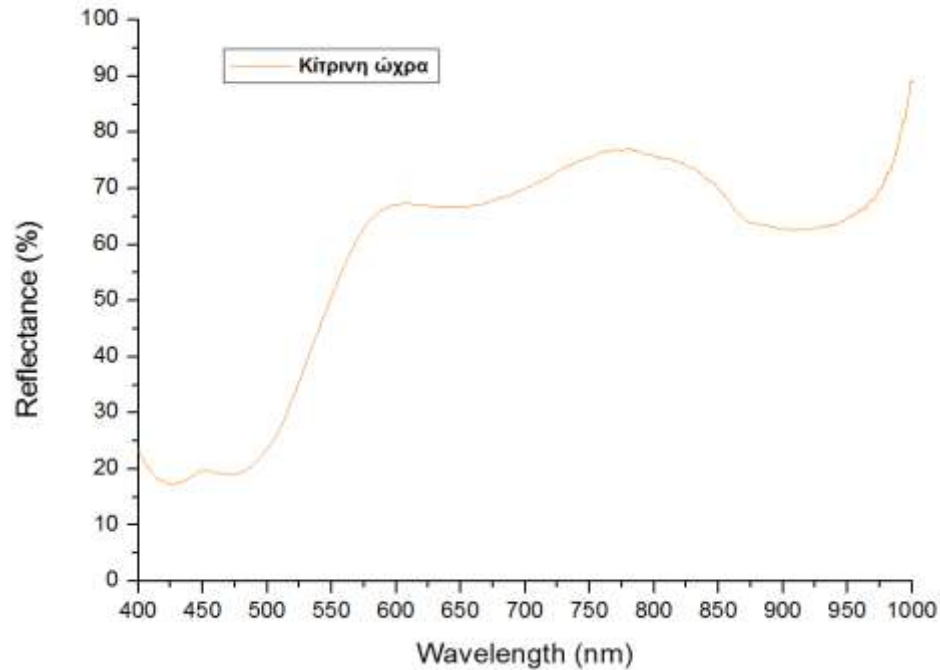
Σχήμα 4.2: Φάσμα διάχυτης ανάκλισης της χρωστικής αναφοράς κιννάβαρι

Το φάσμα διάχυτης ανάκλισης της κόκκινης χρωστικής κιννάβαρι (Σχήμα 4.2) παρουσιάζει μια ιδιαίτερος οξεία κλίση (πολύ απότομη αύξηση της έντασης διάχυτης ανάκλισης) από τα 580 έως τα 620 nm.



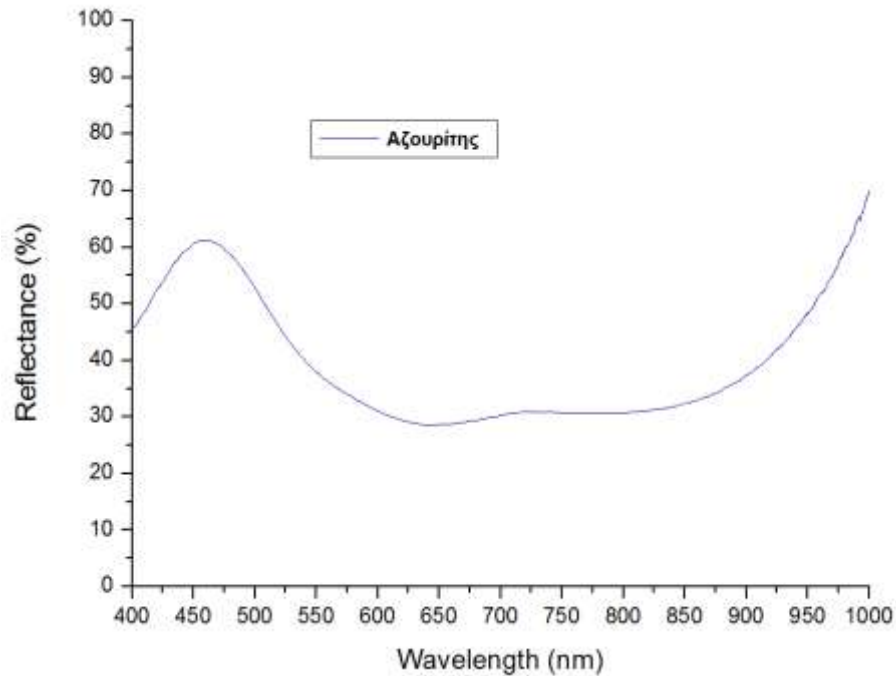
Σχήμα 4.3: Φάσμα διάχυτης ανάκλισης της χρωστικής αναφοράς μίνιο

Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της κόκκινης χρωστικής μίνιο (Σχήμα 4.3.) παρουσιάζει παρόμοια μορφή με εκείνο του κιννάβαρι (Σχήμα 4.2). Διαφοροποιείται στην περιοχή που παρουσιάζεται η οξεία κλίση, αφού στο μίνιο αυτή παρουσιάζεται στα 550-600 nm, ενώ από τα 600 nm και πάνω η ένταση της ανάκλασης συνεχίζει να αυξάνεται ομαλά.



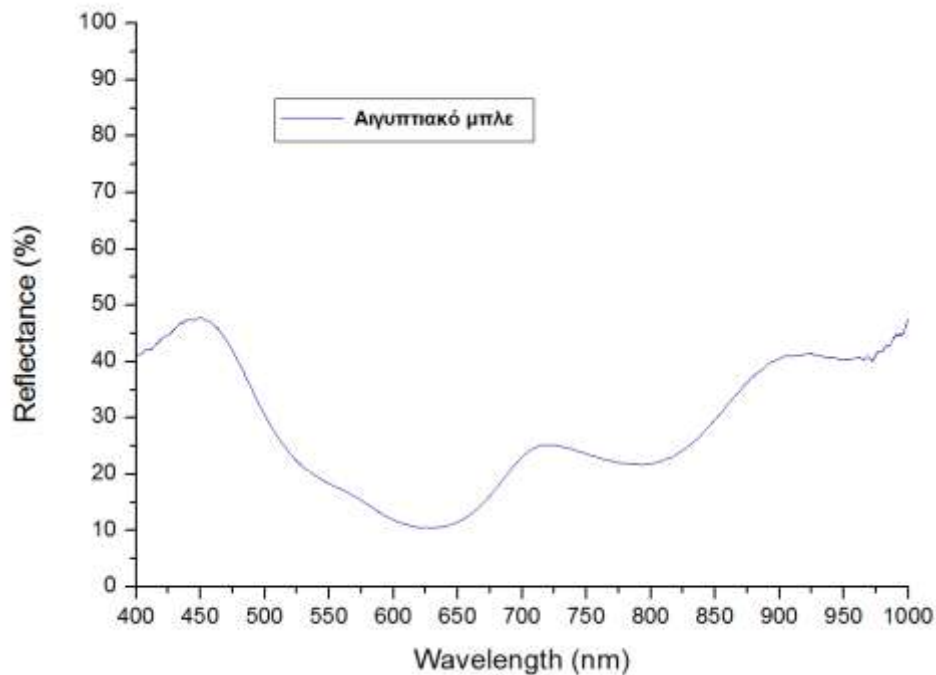
Σχήμα 4.4: Φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη. Το φάσμα παρουσιάζει S-μορφή και παρόμοια χαρακτηριστικά με εκείνα της κόκκινης ώχρας (Σχήμα 4.1). Διαφοροποιείται όμως ως προς την οξεία κλίση που παρουσιάζεται σε χαμηλότερα μήκη κύματος, στην περιοχή των 500-580 nm, εν συγκρίσει με την κόκκινη ώχρα, στην παρουσία μίας ευρείας ζώνης απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) κοντά στα 660 nm που δεν παρουσιάζει το φάσμα της κόκκινης ώχρας, στην εμφάνιση ενός ώμου στα 450-480 nm και στην παρουσία μιας ευρύτερης ζώνης απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) κοντά στα 930 nm.



Σχήμα 4.5: Φάσμα διάχυτης ανάκλισης της χρωστικής αναφοράς αζουρίτης

Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της μπλε χρωστικής του αζουρίτη (Σχήμα 4.5) παρουσιάζει ένα μέγιστο ανάκλασης περίπου στα 470 nm, ενώ χαρακτηρίζεται και από δύο ευρείες ταινίες απορρόφησης στα 640 nm και στα 800 nm.



Σχήμα 4.6: Φάσμα διάχυτης ανάκλισης της χρωστικής αναφοράς αιγυπτιακό μπλε

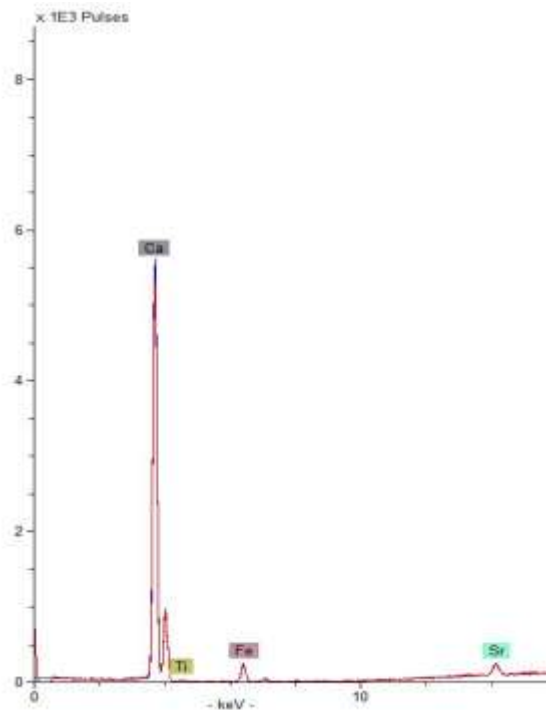
Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζεται το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της μπλε χρωστικής αιγυπτιακό μπλε. Το φάσμα παρουσιάζει ένα μέγιστο ανάκλασης περίπου στα 450 nm και δύο ισχυρές ταινίες απορρόφησης (ελάχιστα ανάκλασης) στην περιοχή των 630 nm και 800 nm και μια πιο αδύναμη στα 530 nm.

4.2 Αποτελέσματα in-situ XRF και FODRS μετρήσεων στην τοιχογραφία No 1

4.2.1 Λευκές χρωματικές εντυπώσεις

4.2.1.1 In-situ XRF μετρήσεις

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την στοιχειακή χημική ανάλυση XRF, στη λευκή περιοχή της τοιχογραφίας No 1 (σημείο W), παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7 και αποκαλύπτουν την παρουσία υψηλής περιεκτικότητας σε Ca ως κύριο συστατικό της λευκής χρωστικής, υποδηλώνοντας έτσι την παρουσία ενώσεων ασβεστίου, ενδεχομένως ανθρακικού ασβεστίου [CaCO₃]. Τα παραπάνω ευρήματα οδηγούν στην υπόθεση ότι η λευκή χρωστική που χρησιμοποιήθηκε ήταν CaCO₃, πιθανότατα υπό την μορφή του ασβεστίτη. Τα ίχνη Fe που εντοπίζονται θα μπορούσαν να σχετίζονται με την παρουσία σιδηρούχων ορυκτών στο κονίαμα. Επιπλέον, το γεγονός ότι σημαντική περιεκτικότητα Ca εντοπίστηκε σε όλα τα εξεταζόμενα χρώματα (Σχ. 4.8, Σχ. 4.10-4.11, Σχ. 4.13-4.16) της τοιχογραφίας No 1, αποτελεί ισχυρή ένδειξη για την παρουσία ασβεστίτη και μας επιτρέπει να υποθέσουμε ότι για τη δημιουργία της υπό εξέταση τοιχογραφίας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας (fresco).

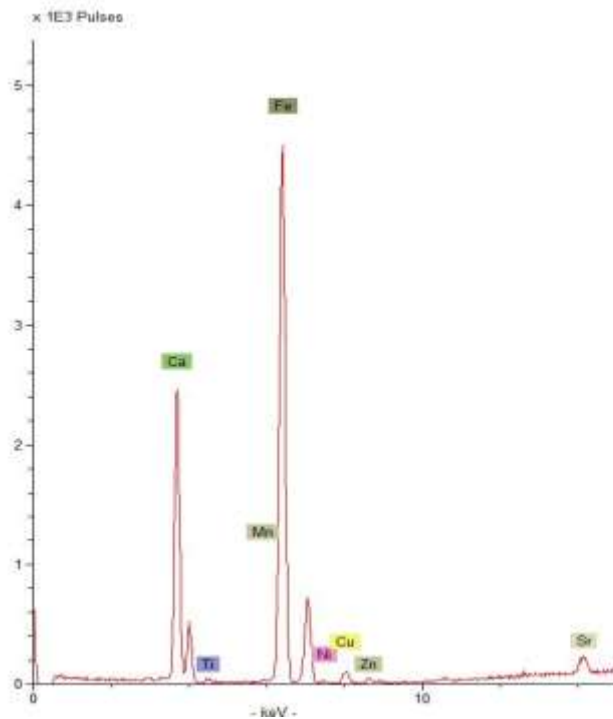


Σχήμα 4.7: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο W

4.2.2 Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις

4.2.2.1 In-situ XRF μετρήσεις

Το XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης που ελήφθη από σημείο κόκκινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας Νο 1 (σημείο R2) παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8, το οποίο καταδεικνύει την παρουσία υψηλής περιεκτικότητας σε Fe ως το κύριο συστατικό της χρωστικής που αποδίδει το κόκκινο χρώμα, αποτέλεσμα το οποίο μας επιτρέπει να υποθέσουμε τη χρήση του αιματίτη [Fe₂O₃] για την απόδοση της κόκκινης χρωματικής εντύπωσης.



Σχήμα 4.8: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο R2

4.2.2.2 In-situ FODRS μετρήσεις

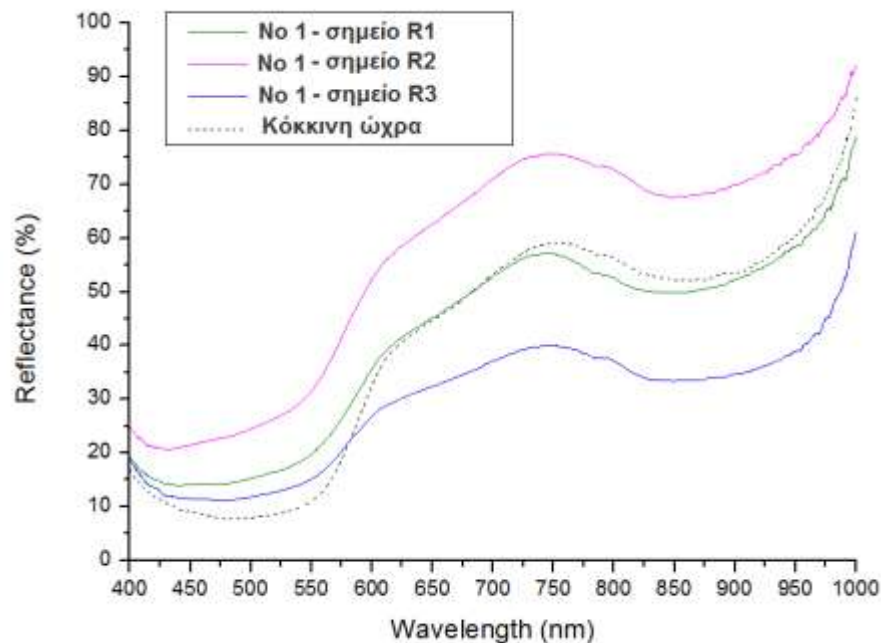
Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που λαμβάνονται από τις in-situ μετρήσεις στις κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις της τοιχογραφίας Νο 1 (σημεία R1, R2, R3) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.9, μαζί με το φάσμα αναφοράς της χρωστικής της κόκκινης ώχρας του Σχήματος 4.1, για συγκριτικούς σκοπούς και για λόγους ταυτοποίησης.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση παρατηρείται ότι τα φάσματα των in-situ μετρήσεων παρουσιάζουν όμοια μορφή με το φάσμα αναφοράς της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη και διαφοροποιούνται ως προς την ένταση της διάχυτης ανάκλασης.

Πιο συγκεκριμένα, οι καμπύλες του Σχήματος 4.9 παρουσιάζουν μια S-μορφή που χαρακτηρίζεται από μία οξεία κλίση στην περιοχή μεταξύ των 550 nm και 600 nm και ενός μεγίστου ανάκλασης στα 740 nm με 750 nm. Επιπλέον χαρακτηρίζονται από δύο ζώνες απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης), μία έντονη στη μπλε-πράσινη περιοχή κοντά στα 490 nm και μία ασθενέστερη στην κοντινή υπέρυθρη περιοχή μεταξύ των 850 nm με 870 nm.

Όλα τα προαναφερθέντα φασματικά χαρακτηριστικά συμπίπτουν με εκείνα των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη [Fe₂O₃].[30,32-34]. Η ταυτοποίηση της κόκκινης ώχρας μέσω της FODRS φασματικής ανάλυσης επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης του σημείου R2 κατά τα οποία εντοπίστηκαν υψηλά επίπεδα Fe.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι **για την απόδοση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 1 χρησιμοποιήθηκε κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη.**



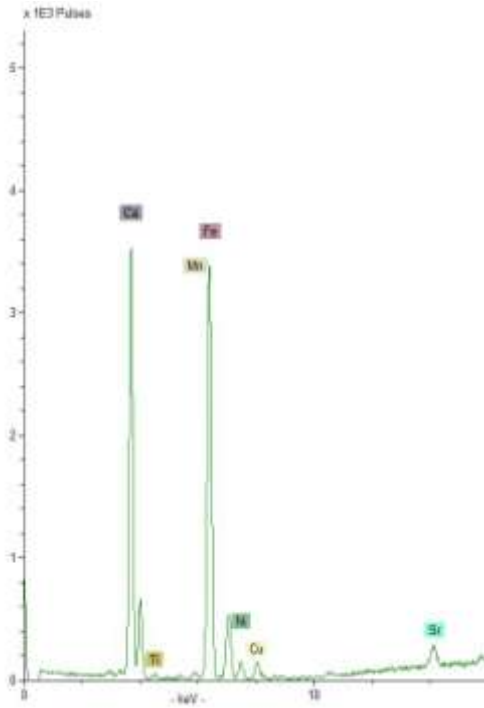
Σχήμα 4.9: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 1

4.2.3 Κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις

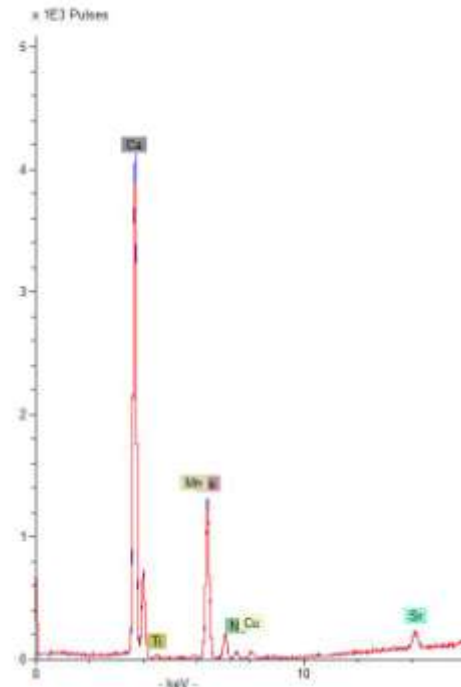
4.2.3.1 In-situ XRF μετρήσεις

Τα φάσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 1 (σημεία Y1, Y3) εμφανίζονται στα σχήματα 4.10 και 4.11. Ο

προσδιορισμός των υψηλών συγκεντρώσεων Ca υποδηλώνει την παρουσία ασβεστιτικών ενώσεων, ενδεχομένως υπό την μορφή ανθρακικού ασβεστίου [CaCO₃], ενώ οι σημαντικές συγκεντρώσεις Fe υποδεικνύουν την παρουσία του ένυδρου οξειδίου του σιδήρου ως βασικό συστατικό της χρωστικής που αποδίδει το κίτρινο χρώμα, πιθανότατα υπό την μορφή του γκαιτίτη [FeO(OH)] ή του λειμωνίτη [FeO(OH)·H₂O].



Σχήμα 4.10: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο Y1



Σχήμα 4.11: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο Y3

4.2.3.2 In-situ FODRS μετρήσεις

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις in-situ μετρήσεις στις κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις της τοιχογραφίας No 1 (σημεία Y1, Y2) απεικονίζονται στο Σχήμα 4.12. Στο ίδιο σχήμα απεικονίζεται και το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας του Σχήματος 4.4 για συγκριτικούς σκοπούς.

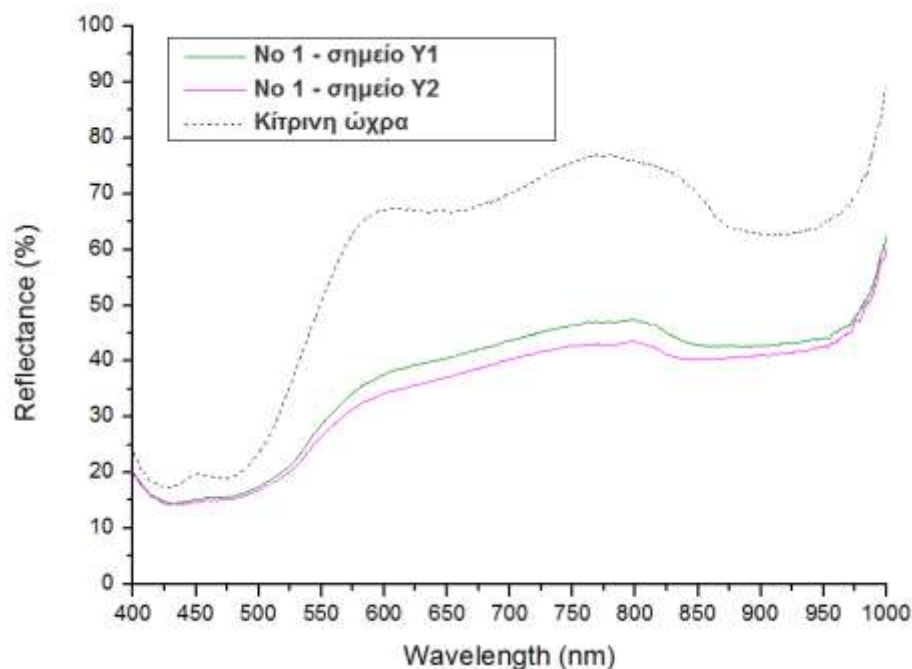
Από την συγκριτική φασματική ανάλυση προκύπτουν κοινά μορφολογικά χαρακτηριστικά με το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας με κύριο συστατικό τον γκαιτίτη, ενώ παρουσιάζονται μικρές διαφοροποιήσεις ως προς την ένταση διάχυτης ανάκλασης.

Οι καμπύλες των φασμάτων παρουσιάζουν S-μορφή και παρεμφερή φασματικά χαρακτηριστικά με εκείνα της κόκκινης ώχρας (Σχήμα 4.9). Διαφοροποιούνται όμως ως προς την οξεία κλίση που εμφανίζεται σε χαμηλότερα μήκη κύματος (στην περιοχή των 500-580 nm) συγκριτικά με την κόκκινη ώχρα, και την παρουσία μίας ευρείας ζώνης

απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) κοντά στα 660 nm, φασματικά χαρακτηριστικά τα οποία συμπίπτουν με εκείνα της κίτρινης ώχρας του φάσματος αναφοράς.

Τα δύο φάσματα παρουσιάζουν ένα αδύναμο ώμο μεταξύ των 450-480 nm και μία ευρεία ζώνη απορρόφησης κοντά στα 930 nm, τα οποία θα μπορούσαν να αποδοθούν στον γκαιτίτη. [30,32-34]

Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα υψηλά επίπεδα Fe που προσδιορίστηκαν στις XRF αναλύσεις, επιβεβαιώνοντας την **χρησιμοποίηση της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη για την απόδοση των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 1.**



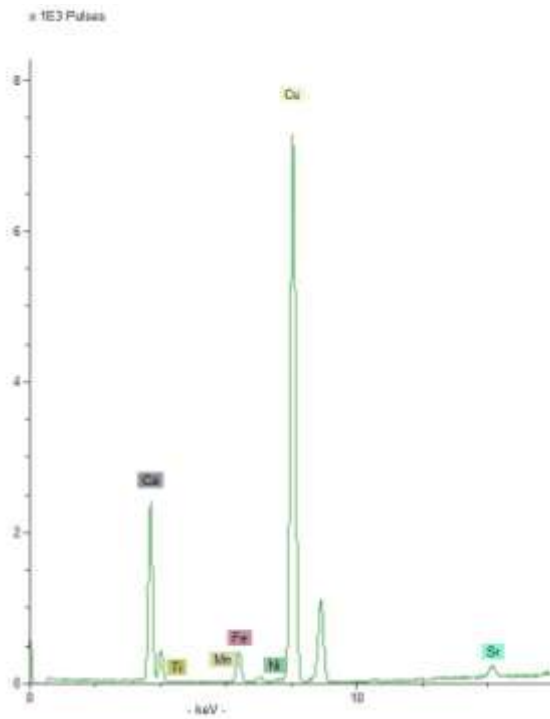
Σχήμα 4.12: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 1

4.2.4 Μπλε χρωματικές εντυπώσεις

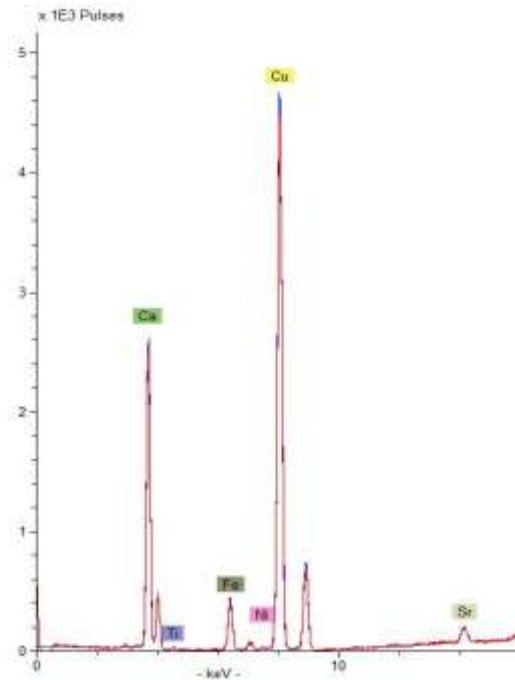
4.2.4.1 In-situ XRF μετρήσεις

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις in-situ XRF μετρήσεις στις μπλε χρωματικές εντυπώσεις της τοιχογραφίας No 1 (σημεία B1, B3, B5, B6) παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.13-4.16. Με βάση τα φασματοσκοπικά δεδομένα της XRF στοιχειακής ανάλυσης εντοπίζεται υψηλή περιεκτικότητα σε Cu ως κύριο συστατικό καθώς και μικρή ποσότητα Fe. Το πρώτο αποτελεί ισχυρή ένδειξη της χρήσης μιας χρωστικής με κυρίαρχο συστατικό τον Cu, όπως είναι ο αζουρίτης ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) ή το αιγυπτιακό μπλε ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) (κουπροριβαΐτης). Τα ίχνη Fe που εντοπίζονται είναι πιθανό να

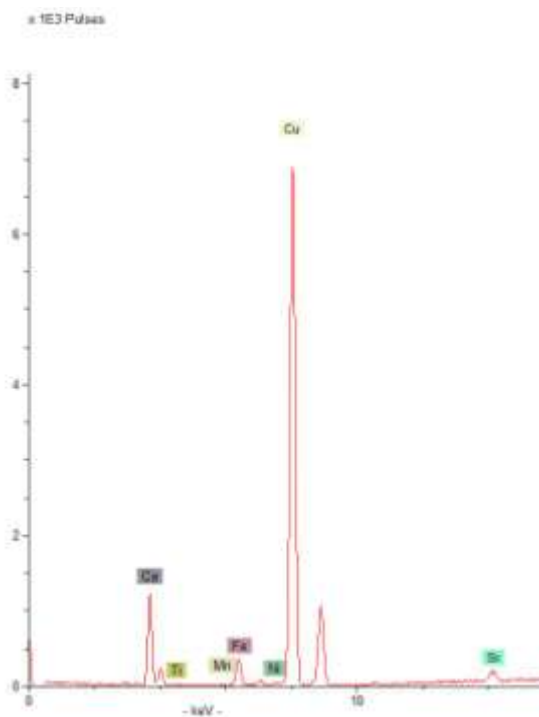
σχετίζονται με την παρουσία σιδηρούχων ορυκτών στο κονίαμα. Σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές πηγές, τα πιγμέντα που χρησιμοποιήθηκαν για την απόδοση των μπλε χρωμάτων, στην Εποχή του Χαλκού, ήταν κυρίως δύο. Ο γλαυκοφανής από την ομάδα των ινοπυριτικών αμφιβόλων και το τεχνητό αιγυπτιακό μπλε. Από προηγούμενες έρευνες [13,35,36] έχουν προσδιοριστεί οι συγκεκριμένες χρωστικές σε πολλές τοιχογραφίες της Εποχής του Χαλκού από τη Θήρα, την Κνωσό και την ηπειρωτική Ελλάδα, όπου εντοπίστηκαν ποσότητες Fe αλλά και Cu, στοιχεία που αποτελούν δακτυλικό αποτύπωμα για τη χρήση αμφιβόλου και αιγυπτιακού μπλε αντίστοιχα. Επιπλέον, έχει προσδιορισθεί και η μίξη των δύο χρωστικών για την απόδοση μπλε χρωματικών εντυπώσεων, όπου ο Fe εντοπίζεται ως κυρίαρχο συστατικό συνοδευόμενος από ποικίλα ποσοστά Cu. Ύστερα από έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε θραύσματα μπλε αποχρώσεων από τα ανάκτορα της Τίρυνθας, των Μυκηνών και της Πύλου, η χρήση του αιγυπτιακού μπλε κατά αποκλειστικότητα χρονολογείται μετά το 1400 π.Χ., ενώ ο γλαυκοφανής εμφανίζεται στην Μέση και Ύστερη Εποχή του Χαλκού (πριν το 1700 π.Χ. κι όχι αργότερα από το 1500 π.Χ.).



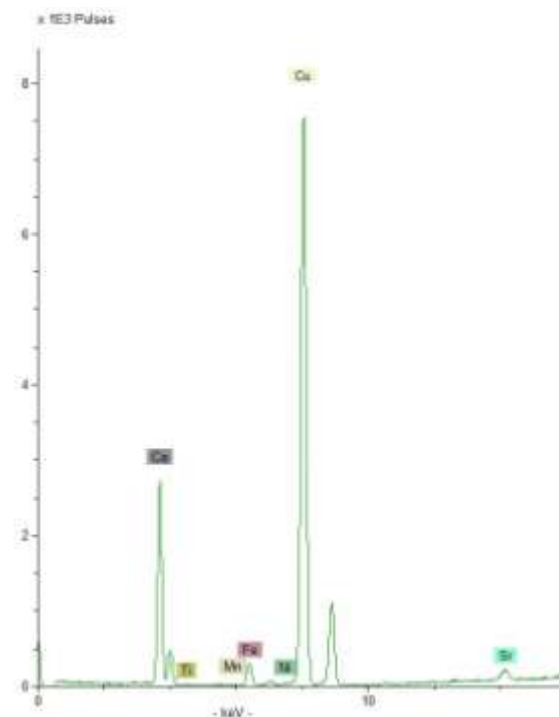
Σχήμα 4.13: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο B1



Σχήμα 4.14: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο B3



Σχήμα 4.15: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο B5



Σχήμα 4.16: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο B6

4.2.4.2 In-situ FODRS μετρήσεις

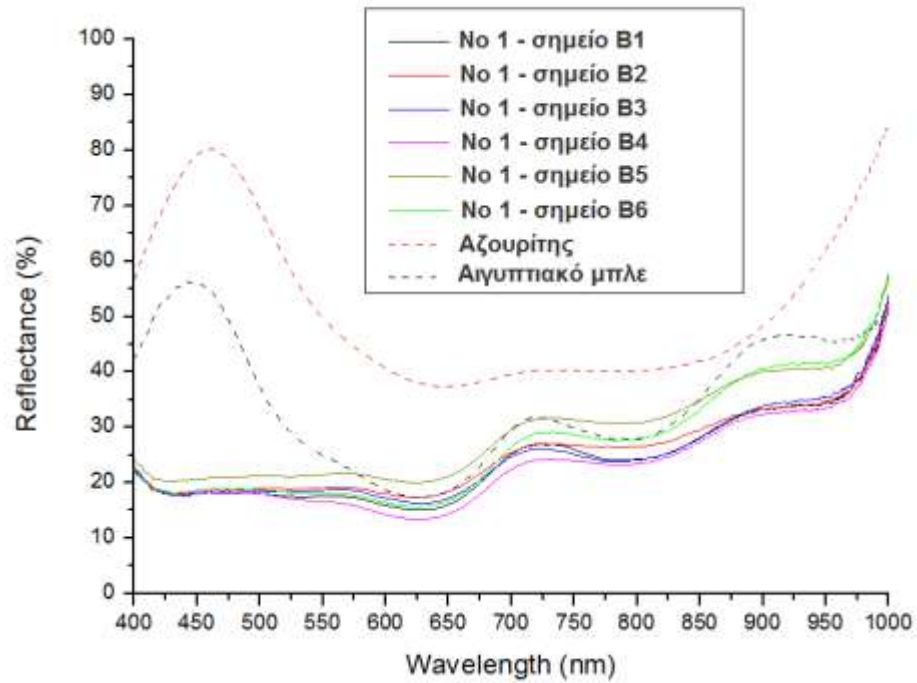
Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις in-situ μετρήσεις στις μπλε χρωματικές εντυπώσεις της τοιχογραφίας No 1 (σημεία B1, B2, B3, B4, B5, B6) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.17. Εν παραλλήλω, στο ίδιο Σχήμα παρουσιάζονται και τα φάσματα αναφοράς του αζουρίτη του Σχήματος 4.5 και του αιγυπτιακού μπλε του Σχήματος 4.6 για λόγους ταυτοποίησης της χρωστικής ουσίας.

Γίνεται αντιληπτό πως τα φάσματα των in-situ μετρήσεων διαφέρουν αισθητά από εκείνο του αζουρίτη και προσεγγίζουν τη μορφή του φάσματος του αιγυπτιακού μπλε, ιδιαίτερα σε υψηλότερα μήκη κύματος. Οι κορυφές που εμφανίζουν και οι δύο καμπύλες των φασμάτων αναφοράς στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι χαρακτηριστικές του μπλε χρώματος. Το φάσμα του αζουρίτη παρουσιάζει ένα μέγιστο στα 470 nm, ενώ του αιγυπτιακού μπλε περίπου στα 450 nm.

Πιο συγκεκριμένα, τα φάσματα των in-situ μετρήσεων παρουσιάζουν δύο έντονες ταινίες απορρόφησης (ελάχιστα ανάκλασης) στην περιοχή των 800 nm και 630 nm, φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά τα οποία μπορούν να αποδοθούν στο αιγυπτιακό μπλε, αποκλείοντας έτσι την πιθανή παρουσία αζουρίτη. [37] Ωστόσο, τα φάσματα δεν παρουσιάζουν σχεδόν καθόλου την χαρακτηριστική κορυφή του μπλε χρώματος του αιγυπτιακού μπλε, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί αφενός στην επίδραση των διαφόρων παραγόντων φθοράς διαμέσου των αιώνων που αλλοιώνουν την επιφάνεια, αφετέρου

στην απόχρωση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας που διαφοροποιείται από το μπλε του αιγυπτιακού μπλε.

Σύμφωνα με τα παραπάνω και σε συνδυασμό με τις XRF στοιχειακές αναλύσεις, συμπεραίνεται η **χρησιμοποίηση του αιγυπτιακού μπλε για την απόδοση των μπλε αποχρώσεων της τοιχογραφίας No 1.**



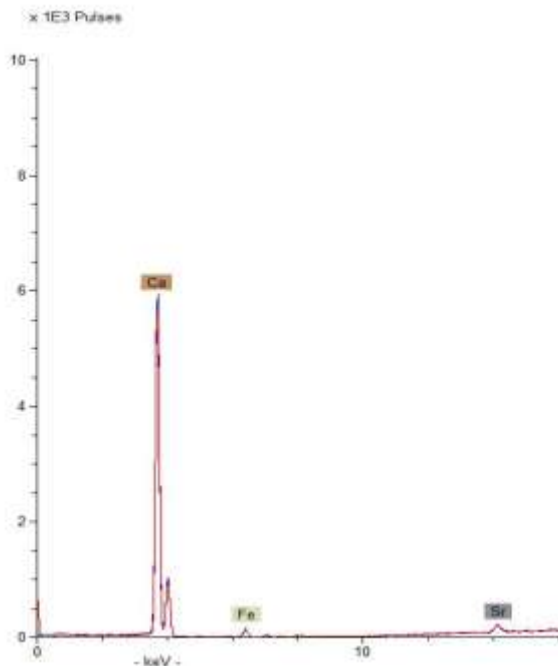
Σχήμα 4.17: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 1

4.3 Αποτελέσματα in-situ XRF και FODRS μετρήσεων στην τοιχογραφία Νο 2

4.3.1 Λευκές χρωματικές εντυπώσεις

4.3.1.1 In-situ XRF μετρήσεις

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την στοιχειακή ανάλυση XRF, της λευκής περιοχής της τοιχογραφίας Νο 2 (σημείο W), παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.18, αποκαλύπτοντας την παρουσία υψηλής περιεκτικότητας σε Ca ως μείζον συστατικό της λευκής χρωστικής, υποδεικνύοντας έτσι την παρουσία ενώσεων ασβεστίου, ενδεχομένως ανθρακικού ασβεστίου [CaCO₃]. Πιθανολογείται λοιπόν πως η λευκή χρωστική που χρησιμοποιήθηκε ήταν CaCO₃, πιθανότατα υπό την μορφή του ασβεστίτη. Τα ίχνη Fe που εντοπίζονται θα μπορούσαν να σχετίζονται άμεσα με την παρουσία σιδηρούχων ορυκτών στο κονίαμα. Επιπλέον, σημαντική περιεκτικότητα σε Ca εντοπίστηκε σε όλες τις εξεταζόμενες χρωματικές εντυπώσεις (Σχ. 4.19-4.23, Σχ. 4.25-4.27, Σχ. 4.29-4.30) της τοιχογραφίας Νο 2, γεγονός το οποίο μας οδηγεί στην υπόθεση ότι η τεχνική η οποία επιλέχθηκε από τον καλλιτέχνη για την δημιουργία της εξεταζόμενης τοιχογραφίας περιελάμβανε την ανάμειξη των χρωστικών ουσιών με νερό ή ασβεστόνερο και την μετέπειτα εφαρμογή του μίγματος σε νωπό ασβεστοκονίαμα, δηλαδή η τεχνική της νωπογραφίας (fresco).

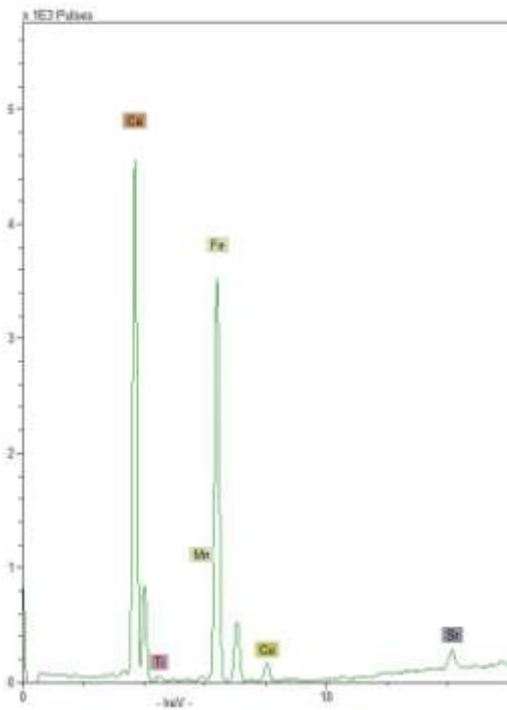


Σχήμα 4.18: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο W

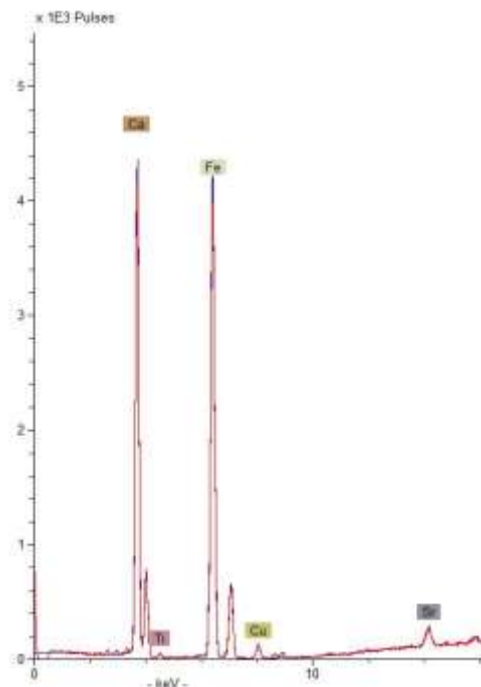
4.3.2 Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις

4.3.2.1 In-situ XRF μετρήσεις

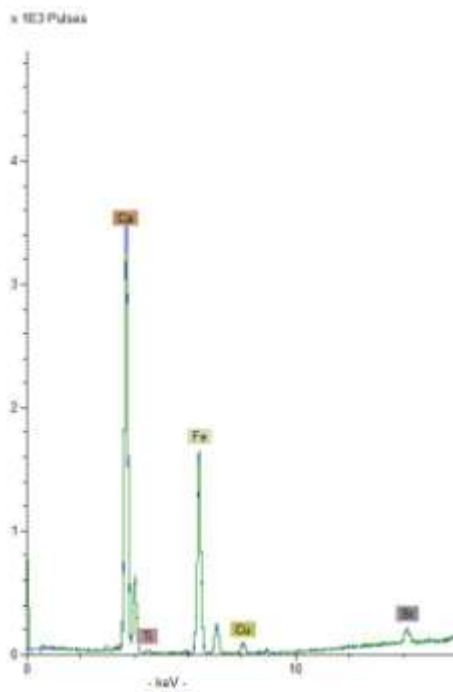
Τα ληφθέντα φάσματα της in-situ XRF στοιχειακής ανάλυσης κόκκινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας No 2 (σημεία R1, R2, R3, R4, R6), παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.19-4.23 και αποκαλύπτουν την υψηλή περιεκτικότητα σε Fe, σε άλλα σημεία υψηλότερη και σε άλλα χαμηλότερη, ως βασικού συστατικού της χρωστικής που αποδίδει το κόκκινο χρώμα, υποδεικνύοντας τη χρήση του αιματίτη $[Fe_2O_3]$ για την απόδοση της κόκκινης χρωματικής εντύπωσης.



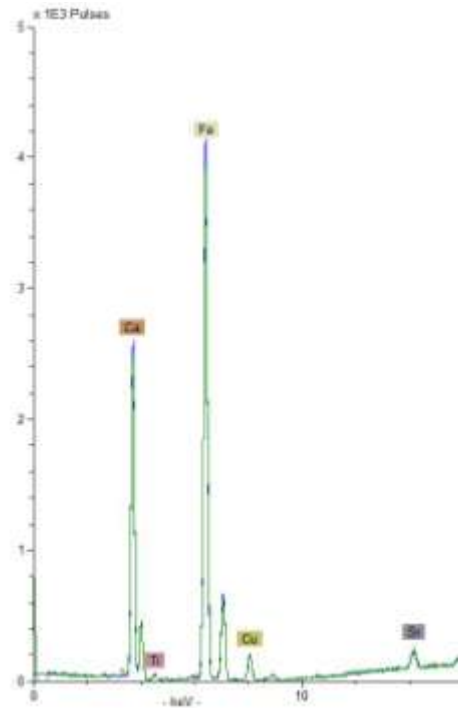
Σχήμα 4.19: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο R1



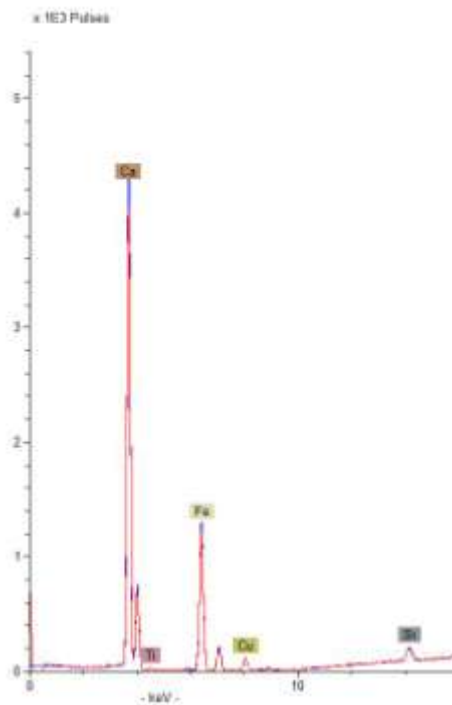
Σχήμα 4.20: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο R2



Σχήμα 4.21: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο R3



Σχήμα 4.22: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο R4



Σχήμα 4.23: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο R6

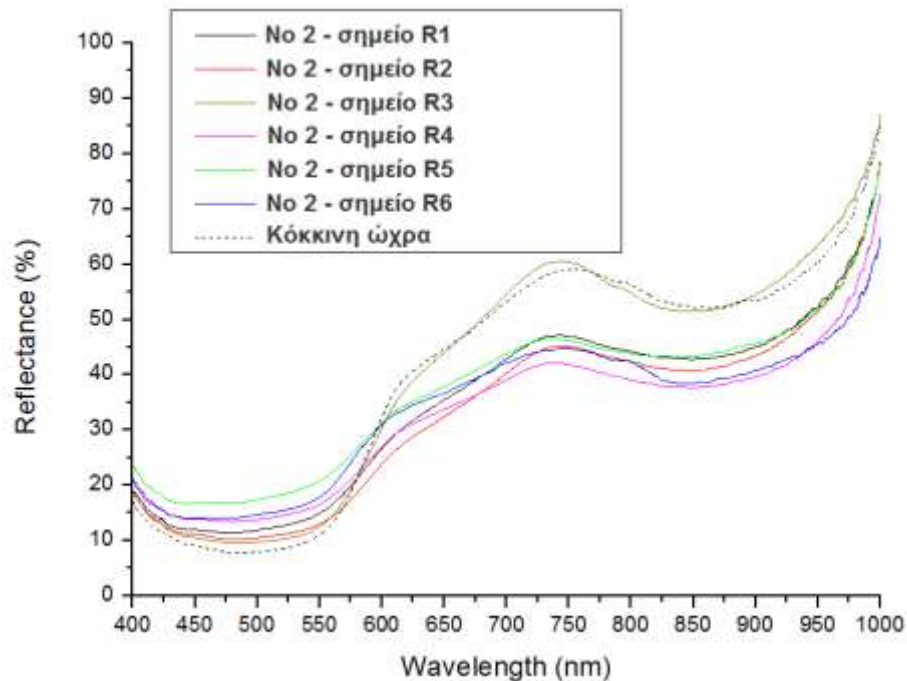
4.3.2.2 In-situ FODRS μετρήσεις

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που λαμβάνονται από τις in-situ μετρήσεις των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας Νο 2 (σημεία R1, R2, R3, R4, R5, R6), παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.24. Στο ίδιο σχήμα απεικονίζεται και το φάσμα αναφοράς της χρωστικής της κόκκινης ώχρας του Σχήματος 4.1 για λόγους ταυτοποίησης.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση προκύπτει ότι τα φάσματα των in-situ μετρήσεων παρουσιάζουν όμοια μορφή με το αναφορικό φάσμα της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη, συνοδευόμενα από μια μικρή διαφοροποίηση στην ένταση της διάχυτης ανάκλασης τους.

Συγκεκριμένα, οι καμπύλες του Σχήματος 4.24 παρουσιάζουν μια S-μορφή που χαρακτηρίζεται από μία οξεία κλίση στην περιοχή μεταξύ των 550 nm και 600 nm και ενός μεγίστου ανάκλασης στα 740 nm ως 750 nm. Επιπλέον, οι καμπύλες χαρακτηρίζονται από δύο ζώνες απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης), μία ισχυρή στη μπλε-πράσινη περιοχή κοντά στα 490 nm και μία ασθενέστερη στην κοντινή υπέρυθρη περιοχή μεταξύ των 850 nm με 870 nm.

Όλα τα προαναφερθέντα φασματικά χαρακτηριστικά ταιριάζουν με εκείνα των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη [Fe₂O₃]. [30,32-34] Η ταυτοποίηση της κόκκινης ώχρας μέσω της FODRS φασματικής ανάλυσης επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης των σημείων R1, R2, R3, R4 και R6 κατά τα οποία εντοπίστηκαν υψηλά επίπεδα Fe.



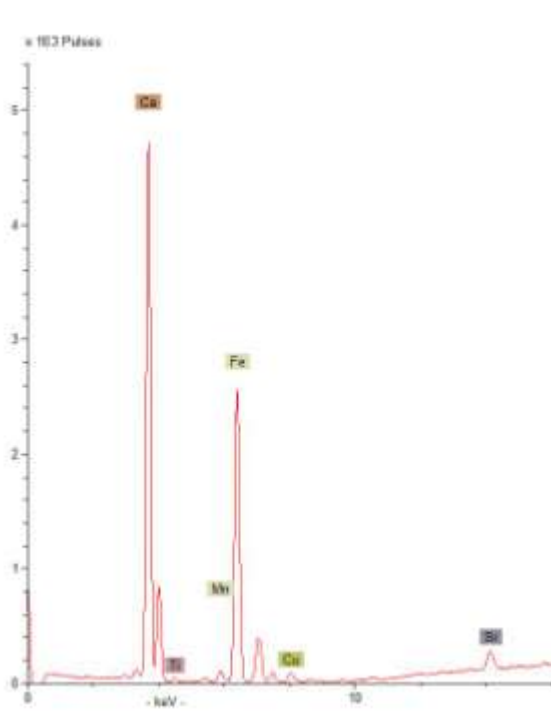
Σχήμα 4.24: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας Νο2

Σύμφωνα με τα παραπάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για την απόδοση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας ‘Μυκηναία’ (Τοιχογραφία Νο 2) χρησιμοποιήθηκε κόκκινη ώχρα με κύριο συστατικό τον αιματίτη.

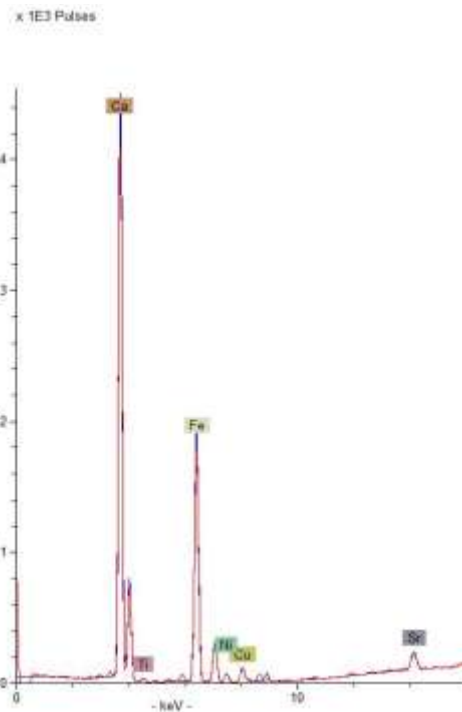
4.3.3 Κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις

4.3.3.1 In-situ XRF μετρήσεις

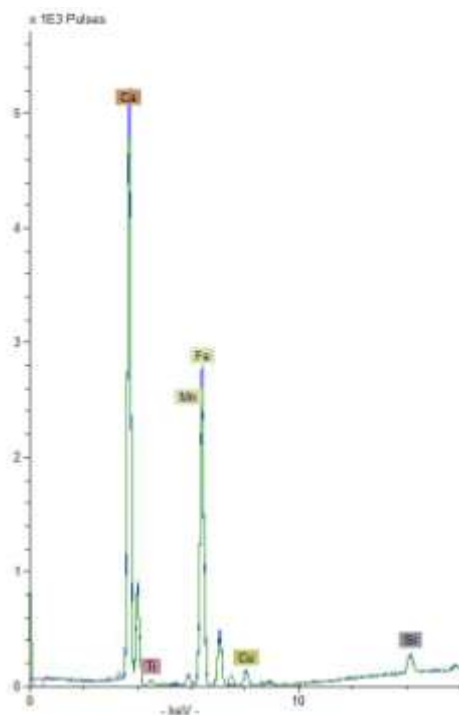
Τα φάσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης κίτρινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας Νο 2 (σημεία Y1, Y2, Y3) εμφανίζονται στα Σχήματα 4.25-4.27. Ο προσδιορισμός των υψηλών συγκεντρώσεων Ca υποδηλώνει την παρουσία ασβεστίτικών ενώσεων, ενδεχομένως υπό την μορφή ανθρακικού ασβεστίου [CaCO₃]. Η ανίχνευση σημαντικών συγκεντρώσεων Fe υποδεικνύει την παρουσία του ένυδρου οξειδίου του σιδήρου ως κύριο συστατικό της χρωστικής που αποδίδει το κίτρινο χρώμα, πιθανότατα υπό την μορφή του γκαιίτη [FeO(OH)] ή του λειμωνίτη [FeO(OH)·H₂O].



Σχήμα 4.25: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο Y1



Σχήμα 4.26: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο Y2



Σχήμα 4.27: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο Y3

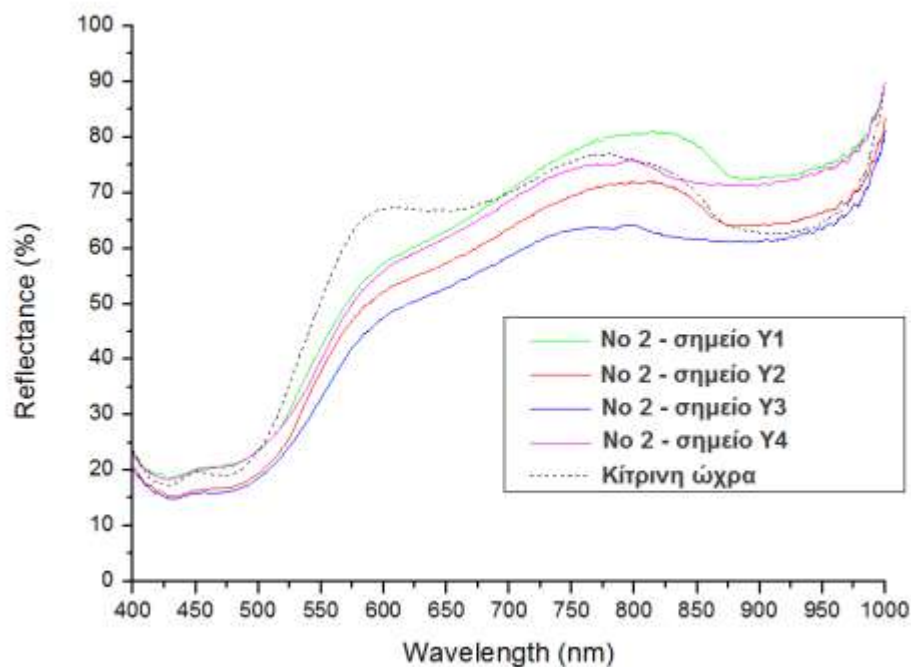
4.3.3.2 In-situ FODRS μετρήσεις

Τα φάσματα της διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις in-situ μετρήσεις των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας Νο 2 (σημεία Y1, Y2, Y3, Y4), απεικονίζονται στο Σχήμα 4.28. Ταυτόχρονα στο ίδιο σχήμα απεικονίζεται και το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας του Σχήματος 4.4 για συγκριτικούς σκοπούς.

Από την συγκριτική φασματική ανάλυση προκύπτουν κοινά μορφολογικά χαρακτηριστικά των φασμάτων που λαμβάνονται από τα εξεταζόμενα σημεία με το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας με κύριο συστατικό τον γκαιίτη.

Οι καμπύλες των φασμάτων παρουσιάζουν S-μορφή που χαρακτηρίζεται από μία οξεία κλίση στην περιοχή των 500-580 nm, μία ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) περίπου στα 490 nm, μία ευρεία ταινία απορρόφησης κοντά στα 660 nm καθώς και ένα μέγιστο ανάκλασης περίπου στα 750 nm. Επιπλέον, τα φάσματα παρουσιάζουν έναν ώμο μεταξύ των 450-480 nm και μία ευρεία ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) κοντά στα 930 nm, φασματικά χαρακτηριστικά που θα μπορούσαν να αποδοθούν στον γκαιίτη. [30,32-34]

Τα προαναφερθέντα ευρήματα καταλήγουν σε συμφωνία με τα υψηλά επίπεδα Fe που ανιχνεύθηκαν στις XRF αναλύσεις, επιβεβαιώνοντας την **χρησιμοποίηση της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιίτη για την απόδοση των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων.**

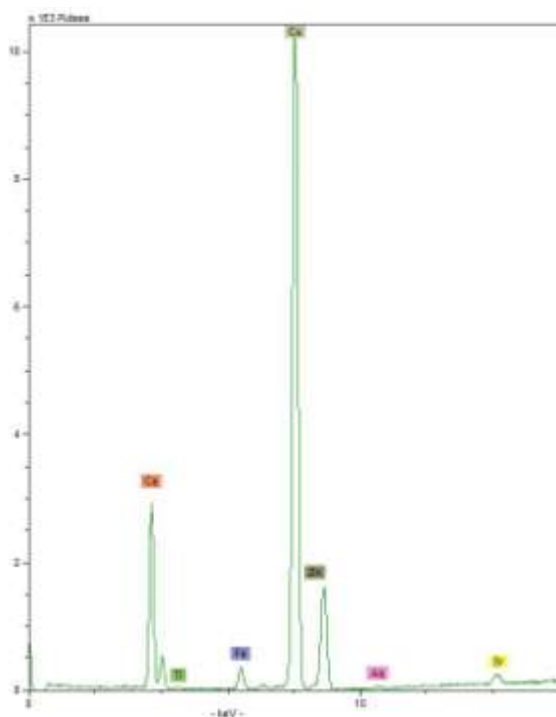


Σχήμα 4.28: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 2

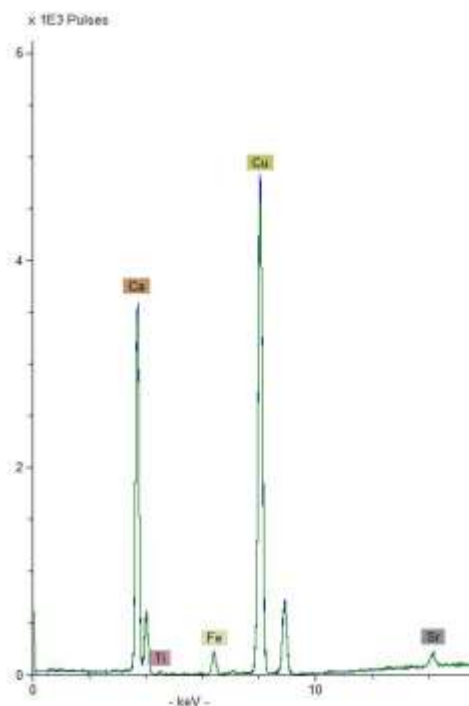
4.3.4 Μπλε χρωματικές εντυπώσεις

4.3.4.1 In-situ XRF μετρήσεις

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις in-situ XRF αναλύσεις για τις μπλε χρωματικές εντυπώσεις της τοιχογραφίας No 2 (σημεία B1, B2), παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.29 και 4.30. Με βάση τα φασματοσκοπικά δεδομένα της XRF στοιχειακής ανάλυσης εντοπίζεται υψηλή περιεκτικότητα σε Cu ως κύριο συστατικό, καθώς και μικρή ποσότητα Fe. Ο Cu αποτελεί ισχυρή ένδειξη της χρήσης μιας χρωστικής με κυρίαρχο συστατικό τον Cu, όπως είναι ο αζουρίτης ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) ή το αιγυπτιακό μπλε ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) (κουπροριβαΐτης). Τα ίχνη Fe ενδεχομένως να σχετίζονται με την παρουσία σιδηρούχων ορυκτών στο κονίαμα.



Σχήμα 4.29: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο B1



Σχήμα 4.30: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο B2

4.3.4.2 In-situ FODRS μετρήσεις

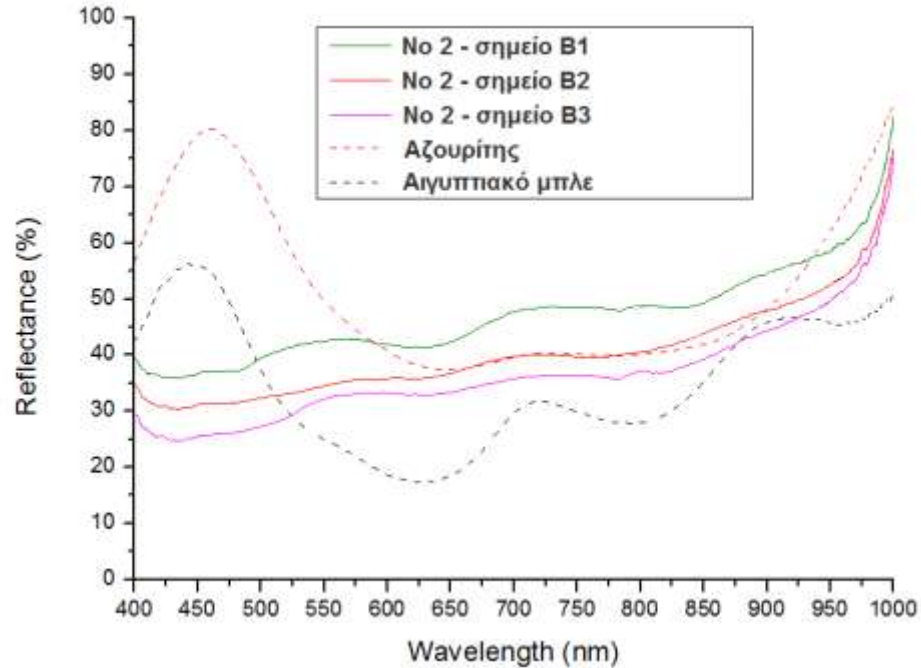
Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν από τις in-situ μετρήσεις των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας Νο 2 (σημεία B1, B2, B3), αποδίδονται στο Σχήμα 4.31. Παράλληλα, στο ίδιο Σχήμα παρουσιάζονται και τα φάσματα αναφοράς του αζουρίτη του Σχήματος 4.5 και του αιγυπτιακού μπλε του Σχήματος 4.6 για λόγους ταυτοποίησης της χρωστικής ουσίας.

Διακρίνεται πως τα φάσματα των in-situ μετρήσεων διαφέρουν αισθητά από εκείνο του αζουρίτη ενώ έχουν παρόμοια μορφή με το φάσμα του αιγυπτιακού μπλε, ιδιαίτερα σε υψηλότερα μήκη κύματος. Οι κορυφές που εμφανίζουν και οι δύο καμπύλες των φασμάτων αναφοράς στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι χαρακτηριστικές του μπλε χρώματος. Το φάσμα του αζουρίτη παρουσιάζει ένα μέγιστο στα 470 nm, ενώ του αιγυπτιακού μπλε περίπου στα 450 nm.

Πιο συγκεκριμένα, τα φάσματα των in-situ μετρήσεων παρουσιάζουν δύο ισχυρές ταινίες απορρόφησης (ελάχιστα ανάκλασης) στην περιοχή των 800 nm και 630 nm και μία πιο αδύναμη στα 530 nm, φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά τα οποία θα μπορούσαν να αποδοθούν στο αιγυπτιακό μπλε [37], αποκλείοντας έτσι την πιθανή παρουσία αζουρίτη. Ωστόσο, τα φάσματα παρουσιάζουν σε πολύ μικρό βαθμό την χαρακτηριστική κορυφή του μπλε χρώματος του αιγυπτιακού μπλε, ενδεχομένως λόγω της επίδρασης των διαφόρων παραγόντων φθοράς διαμέσου των αιώνων που αλλοιώνουν την επιφάνεια,

καθώς και εξαιτίας της απόχρωσης των μπλε περιοχών της τοιχογραφίας που παρουσιάζεται γκριζωπή γαλάζια, πιθανότατα προκαλώντας τη σημαντική αυτή μείωση της έντασης ανάκλασης του μεγίστου, τη διεύρυνσή του και τη μικρή μετατόπισή του προς μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Σύμφωνα με τα παραπάνω και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης συμπεραίνεται η **χρησιμοποίηση του αιγυπτιακού μπλε για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφία No 2 "Μοκηναία"**.



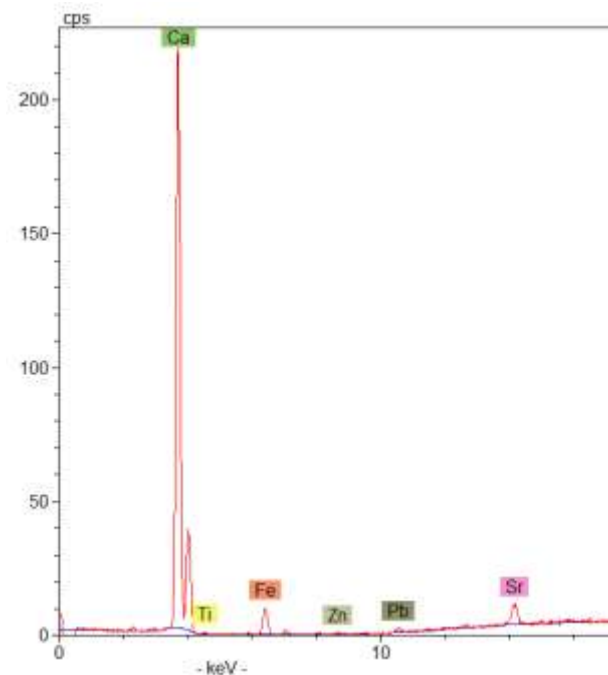
Σχήμα 4.31: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 2

4.4 Αποτελέσματα in-situ XRF και FODRS μετρήσεων στην τοιχογραφία Νο 3

4.4.1 Λευκές χρωματικές εντυπώσεις

4.4.1.1 In-situ XRF μετρήσεις

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την XRF στοιχειακή ανάλυση της λευκής περιοχής της τοιχογραφίας Νο 3 (σημείο W) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.32. Προσδιορίζεται υψηλή περιεκτικότητα σε Ca ως κύριο συστατικό της λευκής χρωστικής, ένδειξη που υποδηλώνει την παρουσία ασβεστιτικών ενώσεων, πιθανότατα ανθρακικού ασβεστίου [CaCO₃]. Τα παραπάνω ευρήματα οδηγούν στην υπόθεση ότι **η λευκή χρωστική που χρησιμοποιήθηκε ήταν CaCO₃, πιθανότατα υπό την μορφή του ασβεστίτη**. Η ανίχνευση Fe θα μπορούσε να σχετίζεται άμεσα με την παρουσία σιδηρούχων ορυκτών στο κονίαμα. Επί προσθέτως, σημαντική περιεκτικότητα Ca εντοπίστηκε σε όλες τις χρωματικές εντυπώσεις που εξετάστηκαν (Σχ. 4.33-4.36, Σχ. 4.38-4.39, Σχ. 4.41-4.42) στην τοιχογραφία Νο 3, γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη για την παρουσία ασβεστίτη, επιτρέποντας μας να υποθέσουμε πως **η τεχνική όπου χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση της τοιχογραφίας ήταν νωπογραφία (fresco)**.

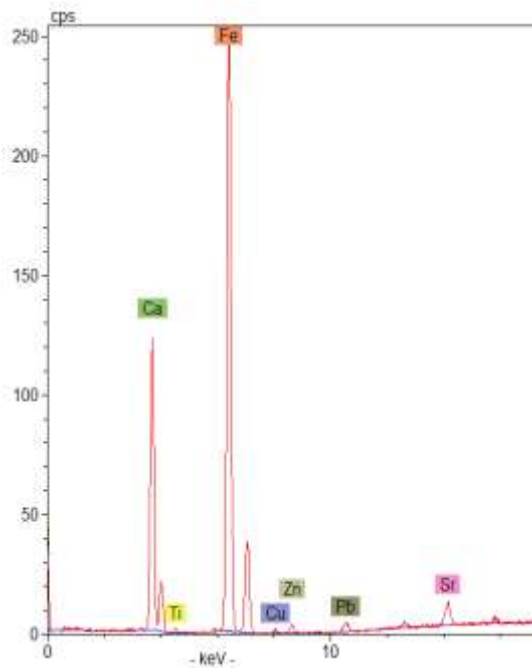


Σχήμα 4.32: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο W

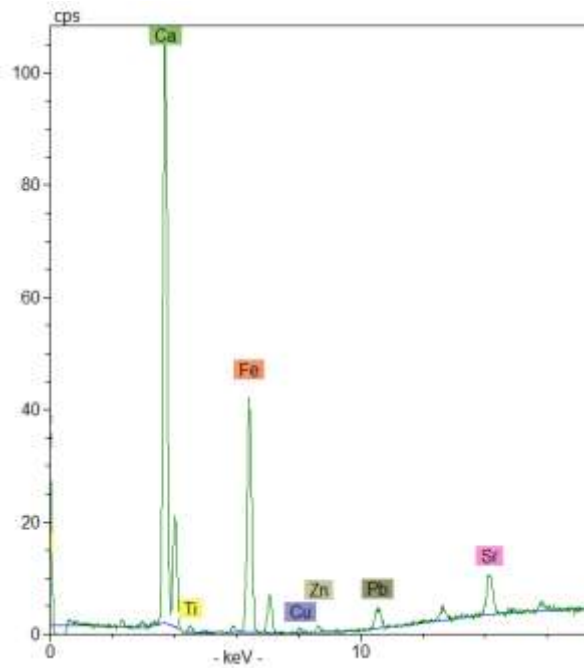
4.4.2 Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις

4.4.2.1 In-situ XRF μετρήσεις

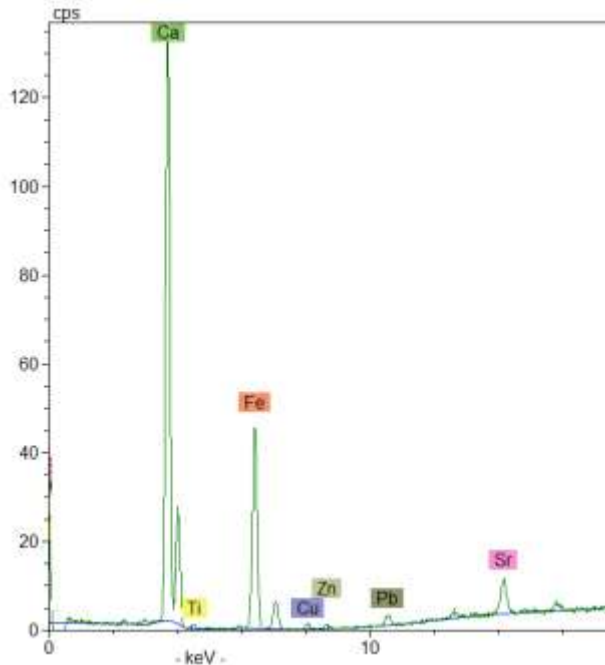
Τα φάσματα που ελήφθησαν από την XRF στοιχειακή ανάλυση στις κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις της τοιχογραφίας Νο 3 (σημεία R1, R2, R3, R4), εμφανίζονται στα Σχήματα 4.33-4.36. Εντοπίστηκε υψηλή περιεκτικότητα σε Fe, υποδηλώνοντας έτσι την ύπαρξη του σιδήρου ως βασικό συστατικό της χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε για την απόδοση του κόκκινου χρώματος, αποτέλεσμα με βάση το οποίο μπορούμε να υποθέσουμε τη χρήση του αιματίτη [Fe_2O_3] για την απόδοση της κόκκινης χρωματικής εντύπωσης.



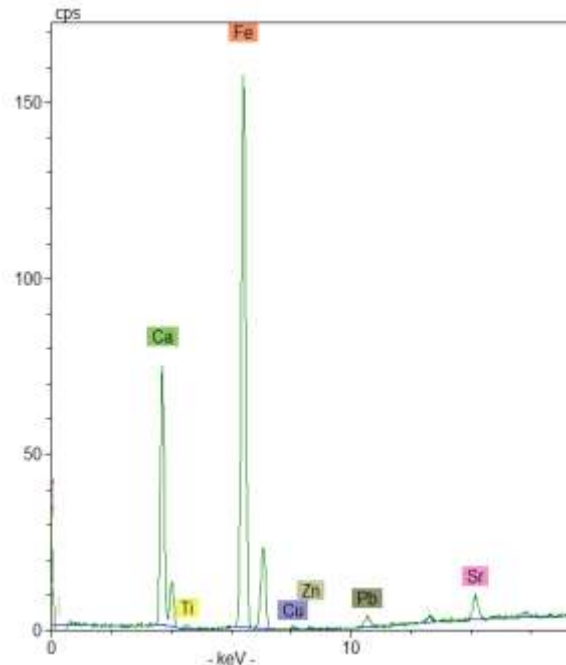
Σχήμα 4.33: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο R1



Σχήμα 4.34: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο R2



Σχήμα 4.35: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο R3



Σχήμα 4.36: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο R4

4.4.2.2 In-situ FODRS μετρήσεις

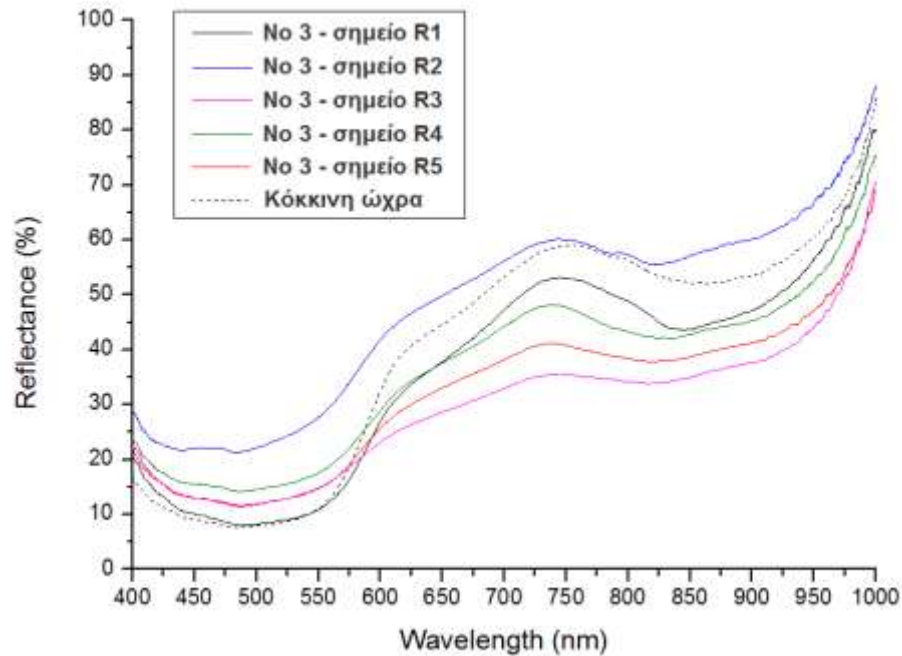
Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που λαμβάνονται από τις in-situ μετρήσεις των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 3 (σημεία R1, R2, R3, R4, R5), παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.37. Στο ίδιο σχήμα εμφανίζεται και το φάσμα αναφοράς της χρωστικής της κόκκινης ώχρας του Σχήματος 4.1 για συγκριτικούς σκοπούς.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση παρατηρείται ότι τα φάσματα των in-situ μετρήσεων παρουσιάζουν κοινά μορφολογικά χαρακτηριστικά με το φάσμα αναφοράς της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη και διαφοροποιούνται ως προς την ένταση της διάχυτης ανάκλασής τους.

Οι καμπύλες του Σχήματος 4.37 παρουσιάζουν μια S-μορφή που χαρακτηρίζεται από μία οξεία κλίση στην περιοχή μεταξύ των 550 nm και 600 nm και ενός μεγίστου ανάκλασης στα 740 nm ως 750 nm. Επιπλέον, χαρακτηρίζονται από δύο ζώνες απορρόφησης (ελάχιστα ανάκλασης), μία ισχυρή στη μπλε-πράσινη περιοχή κοντά στα 490 nm και μία ασθενέστερη στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή μεταξύ των 850 nm με 870 nm.

Τα παραπάνω φασματικά χαρακτηριστικά συμπίπτουν με εκείνα των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης της κόκκινης ώχρας με κύριο συστατικό τον αιματίτη [Fe₂O₃]. [30,32-34] Η ταυτοποίηση της κόκκινης ώχρας μέσω της FODRS φασματικής ανάλυσης επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης των σημείων R1, R2, R3 και R4 κατά τα οποία εντοπίστηκαν υψηλά επίπεδα Fe.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι για την απόδοση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 3 χρησιμοποιήθηκε η χρωστική κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη.

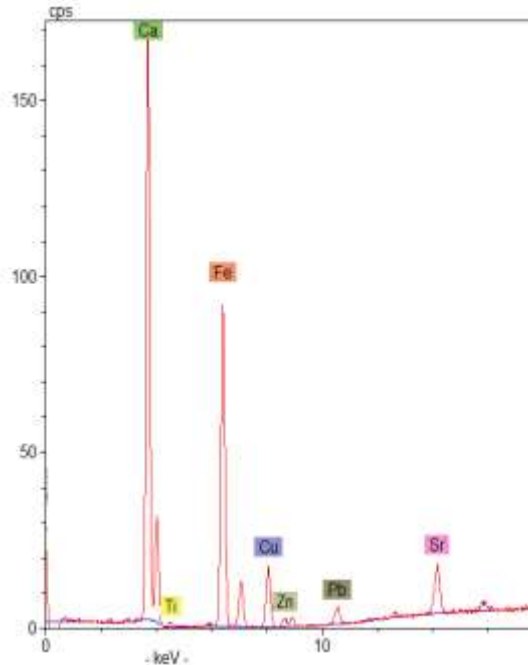


Σχήμα 4.37: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No3

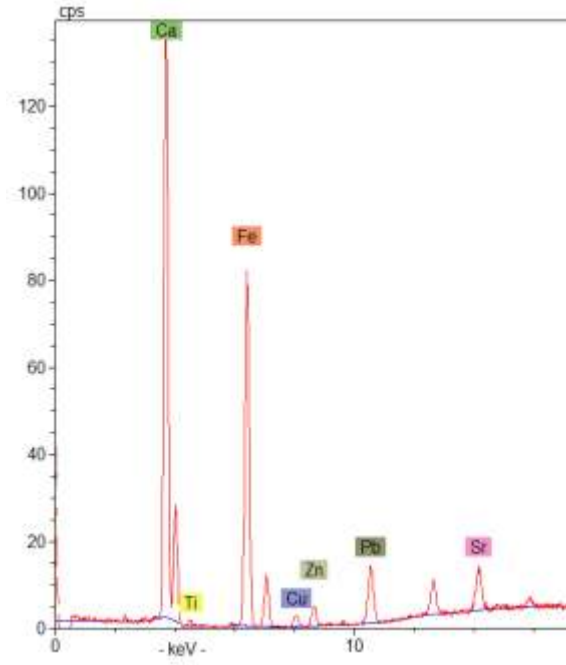
4.4.3 Κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις

4.4.3.1 In-situ XRF μετρήσεις

Στα Σχήματα 4.38 και 4.39 παρουσιάζονται τα φάσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης κίτρινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας No 3 (σημεία Y1, Y2). Οι υψηλές συγκεντρώσεις Ca υποδηλώνουν την παρουσία ασβεστιτικών ενώσεων, ενδεχομένως υπό την μορφή ανθρακικού ασβεστίου $[CaCO_3]$. Η εμφάνιση σημαντικών συγκεντρώσεων Fe υποδεικνύει την παρουσία του ένυδρου οξειδίου του σιδήρου ως κύριο συστατικό της χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε για την απόδοση του κίτρινου χρώματος, πιθανότατα υπό την μορφή του γκαιτίτη $[FeO(OH)]$ ή του λειμωνίτη $[FeO(OH) \cdot H_2O]$.



Σχήμα 4.38: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο Y1



Σχήμα 4.39: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο Y2

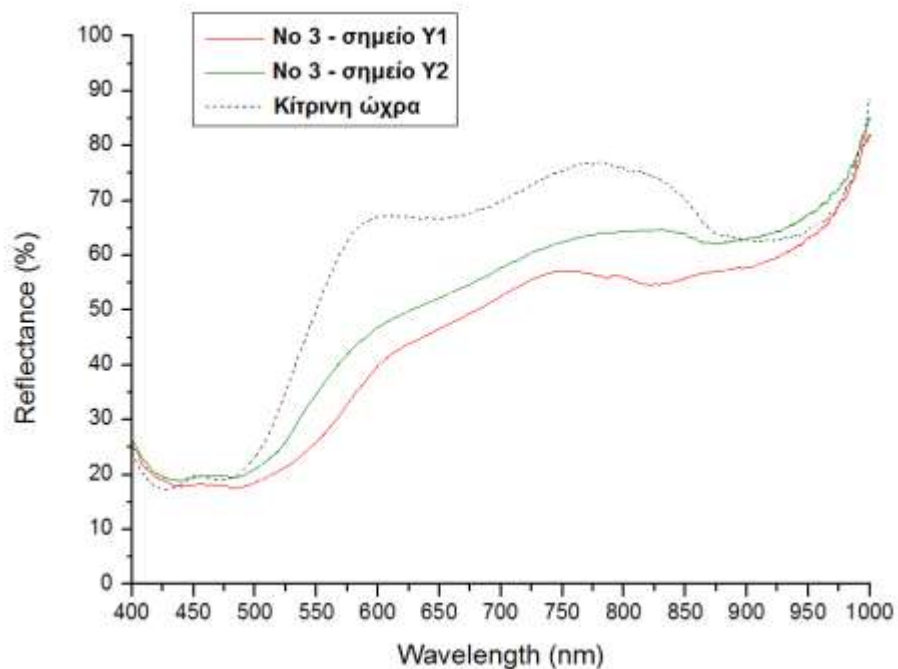
4.4.3.2 In-situ FODRS μετρήσεις

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν από τις in-situ μετρήσεις των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 3 (σημεία Y1, Y2) εμφανίζονται στο Σχήμα 4.40. Επιπλέον, στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται και το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας του Σχήματος 4.4 για συγκριτικούς σκοπούς.

Από τη συγκριτική ανάλυση των φασμάτων του Σχήματος 4.40, παρατηρούνται κοινά μορφολογικά χαρακτηριστικά με εκείνα του φάσματος αναφοράς της κίτρινης ώχρας με κύριο συστατικό τον γκαιτίτη, ενώ διαφοροποιούνται ως προς την ένταση διάχυτης ανάκλασής τους.

Συγκεκριμένα, οι καμπύλες των φασμάτων παρουσιάζουν S-μορφή που χαρακτηρίζεται από μία οξεία κλίση στην περιοχή των 500-580 nm, μία ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) περίπου στα 490 nm, μία ευρεία ταινία απορρόφησης κοντά στα 660 nm καθώς και ένα μέγιστο ανάκλασης περίπου στα 750 nm. Επιπλέον, τα φάσματα παρουσιάζουν έναν ώμο μεταξύ των 450-480 nm και μία ευρεία ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) κοντά στα 930 nm, φασματικά χαρακτηριστικά που θα μπορούσαν να αποδοθούν στον γκαιτίτη. [30,32-34]

Τα παραπάνω φασματοσκοπικά δεδομένα βρίσκονται σε συμφωνία με τα υψηλά επίπεδα Fe που ανιχνεύθηκαν στις XRF αναλύσεις, επιβεβαιώνοντας την **χρησιμοποίηση της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη για την απόδοση των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων.**

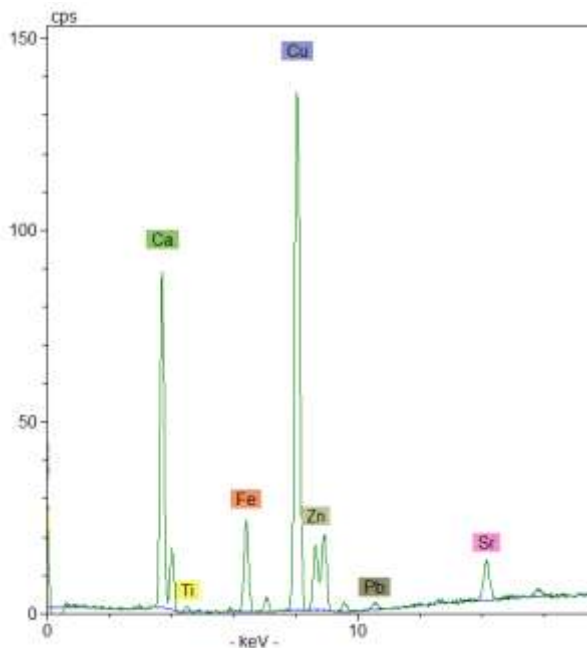


Σχήμα 4.40: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 3

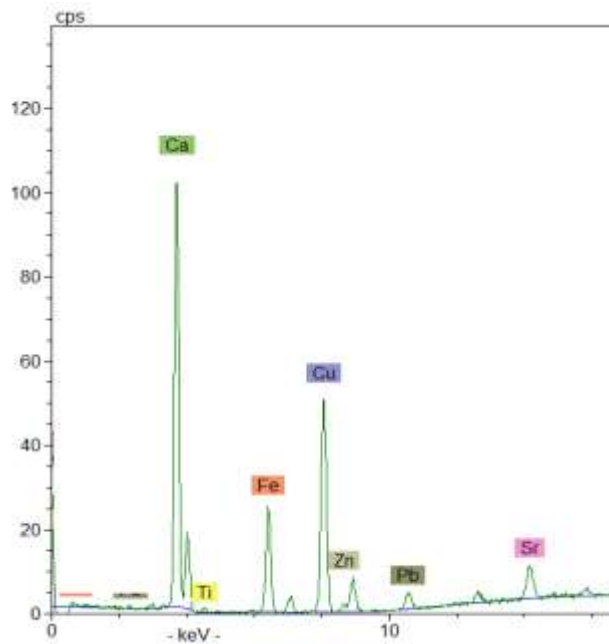
4.4.4 Μπλε χρωματικές εντυπώσεις

4.4.4.1 In-situ XRF μετρήσεις

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις in-situ XRF αναλύσεις των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 3 (σημεία B1, B2) παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.41 και 4.42 αντίστοιχα. Βάσει των φασματοσκοπικών δεδομένων της XRF στοιχειακής ανάλυσης, εντοπίζεται υψηλή περιεκτικότητα σε Cu ως κύριο συστατικό καθώς και μικρή ποσότητα Fe. Το πρώτο αποτελεί ισχυρή ένδειξη της χρήσης μιας χρωστικής με κυρίαρχο συστατικό τον Cu, όπως είναι ο αζουρίτης ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) ή το αιγυπτιακό μπλε ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) (κουπροριβαΐτης). Τα ίχνη Fe πιθανόν σχετίζονται με την παρουσία σιδηρούχων ορυκτών στο κονίαμα. Στο Σχήμα 4.42 παρουσιάζεται μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ca από ότι σε Cu που θα μπορούσε να αποδοθεί στο γαλάζιο χρώμα της περιοχής.



Σχήμα 4.41: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο B1



Σχήμα 4.42: XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο B2

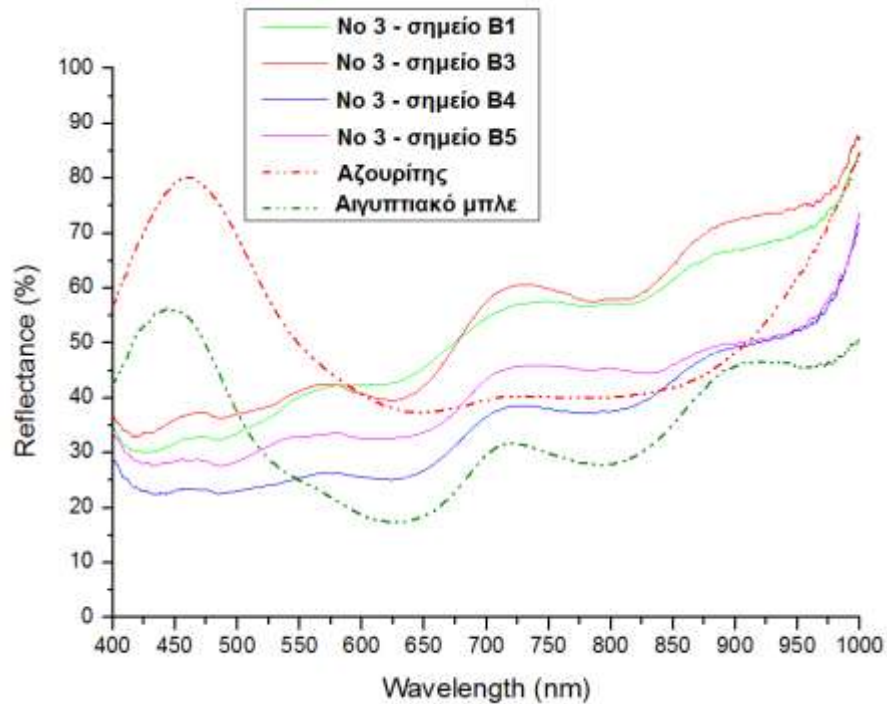
4.4.4.2 In-situ FODRS μετρήσεις

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν από τις in-situ μετρήσεις στις μπλε χρωματικές εντυπώσεις της τοιχογραφίας No 3 (σημεία B1, B3, B4, B5) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.43. Ταυτόχρονα, στο ίδιο Σχήμα, παρουσιάζονται και τα φάσματα αναφοράς του αζουρίτη του Σχήματος 4.5 και του αιγυπτιακού μπλε του Σχήματος 4.6 για συγκριτικούς σκοπούς.

Τα φάσματα των in-situ μετρήσεων διαφέρουν αισθητά από εκείνο του αζουρίτη αλλά παρουσιάζουν ομοιομορφία με το φάσμα του αιγυπτιακού μπλε, ιδιαίτερα σε υψηλότερα μήκη κύματος. Οι κορυφές που εμφανίζουν και οι δύο καμπύλες των φασμάτων αναφοράς στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι χαρακτηριστικές του μπλε χρώματος. Το φάσμα του αζουρίτη παρουσιάζει ένα μέγιστο στα 470 nm, ενώ του αιγυπτιακού μπλε περίπου στα 450 nm.

Συγκεκριμένα, τα φάσματα των in-situ μετρήσεων παρουσιάζουν δύο ισχυρές ταινίες απορρόφησης (ελάχιστα ανάκλασης) στην περιοχή των 800 nm και 630 nm και μία ασθενέστερη περίπου στα 530 nm, φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά τα οποία θα μπορούσαν να αποδοθούν στο αιγυπτιακό μπλε [37], αποκλείοντας έτσι την πιθανή παρουσία αζουρίτη. Ωστόσο, τα φάσματα παρουσιάζουν σε μικρό βαθμό την χαρακτηριστική κορυφή του μπλε χρώματος στην ορατή περιοχή, πιθανότατα λόγω της επίδρασης των διαφόρων παραγόντων φθοράς διαμέσου των αιώνων που αλλοιώνουν την επιφάνεια, καθώς και εξαιτίας της απόχρωσης των μπλε περιοχών της τοιχογραφίας που παρουσιάζεται γκριζωπή-γαλάζια και ξεθωριασμένη, προκαλώντας τη σημαντική

αυτή μείωση της έντασης ανάκλασης του μεγίστου, τη διεύρυνσή του και τη μικρή μετατόπισή του προς μεγαλύτερα μήκη κύματος.



Σχήμα 4.43: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 3

Σύμφωνα με τα παραπάνω και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης, συμπεραίνεται η **χρησιμοποίηση του αιγυπτιακού μπλε για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφία No 3.**

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των XRF φασμάτων χημικής στοιχειακής ανάλυσης και των VIS-NearIR φασμάτων διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν κατά τη διεξαγωγή των in-situ XRF και FORS μετρήσεων, αντίστοιχα, στις τοιχογραφίες της ακρόπολης των Μυκηνών και της Τίρυνθας που σήμερα εκτίθενται στο Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο της Αθήνας, οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με την ταυτοποίηση των πιγμένων και την τεχνική κατασκευής των τοιχογραφιών των δύο ακροπόλεων.

1. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις XRF χημικές στοιχειακές αναλύσεις σε όλες τις εξεταζόμενες χρωματικές εντυπώσεις των τριών τοιχογραφιών αποκάλυψαν σημαντικές περιεκτικότητες σε ασβέστιο (Ca), γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη για την παρουσία ασβεστίτη και μας επιτρέπει να υποθέσουμε πως για την εκτέλεση των τοιχογραφιών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας (fresco).
2. Στις εξεταζόμενες λευκές περιοχές των τριών τοιχογραφιών, από τα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης προσδιορίστηκαν υψηλές περιεκτικότητες ασβεστίου (Ca) ως κύριο συστατικό της λευκής χρωστικής, υποδεικνύοντας την παρουσία ασβεστιτικών ενώσεων, ενδεχομένως ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3). Τα παραπάνω ευρήματα οδηγούν στην υπόθεση πως η λευκή χρωστική που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των λευκών χρωματικών εντυπώσεων των τοιχογραφιών ήταν ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), πιθανότατα υπό την μορφή του ασβεστίτη.
3. Τα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης των κόκκινων εξεταζόμενων χρωματικών εντυπώσεων έδειξαν την παρουσία υψηλών περιεκτικοτήτων σε σίδηρο (Fe) και στις τρεις τοιχογραφίες. Από τη FODRS φασματική ανάλυση ταυτοποιήθηκε η κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe_2O_3) επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης. Βάσει των παραπάνω συμπεραίνεται ότι για την παραγωγή των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων των τοιχογραφιών χρησιμοποιήθηκε κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe_2O_3).

4. Όσον αφορά στις εξεταζόμενες περιοχές των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων, από τα αποτελέσματα των XRF στοιχειακών αναλύσεων ανιχνεύτηκαν σημαντικές συγκεντρώσεις σιδήρου (Fe) και στις τρεις τοιχογραφίες, υποδεικνύοντας την παρουσία ένυδρου οξειδίου του σιδήρου ως βασικού συστατικού του πιγμέντου που παράγει το κίτρινο χρώμα. Η ταυτοποίηση της κίτρινης ώχρας με τη μορφή του γκαιτίτη που επιτεύχθηκε μέσω της FODRS φασματικής ανάλυσης και στις τρεις τοιχογραφίες, επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης οδηγώντας μας στο συμπέρασμα ότι το κίτρινο πιγμέντο που χρησιμοποιήθηκε ήταν κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη (FeO(OH)).

5. Τα αποτελέσματα των XRF στοιχειακών αναλύσεων για τις μπλε χρωματικές εντυπώσεις των τριών τοιχογραφιών αποκάλυψαν την παρουσία υψηλών περιεκτικότητας σε χαλκό (Cu), υποδηλώνοντας τη χρήση μιας χρωστικής με κυρίαρχο συστατικό το χαλκό (Cu), όπως είναι το αιγυπτιακό μπλε ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) - κουπροριβαΐτης- ή ο αζουρίτης ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$). Από τα ληφθέντα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των FODRS αναλύσεων των μπλε περιοχών των τριών τοιχογραφιών έγινε ταυτοποίηση του αιγυπτιακού μπλε αποκλείοντας έτσι την πιθανή παρουσία αζουρίτη. Σύμφωνα με τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι οι μπλε χρωματικές εντυπώσεις στις τοιχογραφίες προκύπτουν από το αιγυπτιακό μπλε.

Από όλα τα προαναφερθέντα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι, η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF) και η Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS) στην ορατή και κοντινή υπέρυθη περιοχή του φάσματος (VIS-NearIR) αποτελούν κατάλληλες μη καταστρεπτικές τεχνικές για τον επιτόπου προσδιορισμό και ταυτοποίηση των πιγμένων ιστορικών τοιχογραφιών, στις οποίες δεν επιτρέπεται η δειγματοληψία και μπορούν να συμβάλλουν τα μέγιστα στη συντήρηση και αποκατάσταση αυτών.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία κατέδειξαν την καταλληλότητα των φασματοσκοπικών μη καταστρεπτικών τεχνικών XRF και VIS-NearIR FODRS για τον επιτόπου προσδιορισμό και ταυτοποίηση των χρωστικών ιστορικών τοιχογραφιών.

Για τη συνέχιση της έρευνας προτείνονται τα παρακάτω:

A. Η διερεύνηση και άλλων μυκηναϊκών τοιχογραφιών από τις ίδιες ή/και άλλες περιοχές, ως προς τον χαρακτηρισμό και ταυτοποίηση των χρωστικών τους, σε αντίστοιχες αλλά και άλλες, όχι συχνά απαντώμενες χρωματικές εντυπώσεις, με τις ίδιες τεχνικές, με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς τα είδη των χρησιμοποιούμενων χρωστικών κατά τη μυκηναϊκή περίοδο και την ολοκλήρωση της μελέτης.

B. Στις περιπτώσεις που επιτραπεί περιορισμένη δειγματοληψία, η εφαρμογή των ακόλουθων τεχνικών κρίνεται ως σκόπιμη και αναγκαία με στόχο την τεκμηρίωση των αποτελεσμάτων των επιτόπου XRF και FODRS μετρήσεων και την πληρέστερη ταυτοποίηση των χρωστικών και των συνδεδετικών μέσων:

Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των χρωστικών

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (ESEM-EDX) για τη διερεύνηση της μικροδομής και τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των περιεχομένων ορυκτολογικών φάσεων

Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) καθώς και Φασματοσκοπία micro-Raman για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των χρωστικών αλλά και των οργανικών φορέων τους που πιθανώς έχουν χρησιμοποιηθεί, που θα καταδείξει την τεχνική εκτέλεσης των τοιχογραφιών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική και ξενόγλωσση βιβλιογραφία

1. Αλεξοπούλου-Αγορανού Αθηνά, Χρυσουλάκης Γιάννης. (1993) Θετικές επιστήμες και έργα τέχνης. Εκδόσεις Γκόνη, Αθήνα.
2. Περδικάτσης Β. (1993) Ανάλυση Χρωστικών Ουσιών Αρχαίων Ελληνικών Μνημείων Τέχνης. Τέχνη και Τεχνολογία: Πρακτικά Επιστημονικού Συμποσίου: Αθήνα 13 & 14 Νοεμβρίου 1993. Αθήνα: Δ/ση Καλλιτεχνικής Συντήρησης και Αποκατάστασης Έργων Τέχνης, σελ. 50- 59.
3. Χρυσάνθου Αντρέας. (2010) Εφαρμογή των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) και του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της Ύστερο –Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο- Κύπρος. Μεταπτυχιακή Εργασία στο πλαίσιο του ΔΠΜΣ ‘‘Προστασία, Συντήρηση και Αποκατάσταση Έργων Τέχνης και Μηχανισμών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
4. Χειλάκου Ελένη. (2011) Η Εφαρμογή των Φασματοσκοπικών και Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων στον χαρακτηρισμό, τον έλεγχο της φθοράς και τη συντήρηση-αποκατάσταση ιστορικών έργων. Διδακτορική Διατριβή στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα.
5. Τσιλαγά Ευαγγελία. (2011) Οι τεχνικές της ζωγραφικής μέσα από το έργο μεγάλων ζωγράφων. Εκδόσεις Επίκεντρο, Αθήνα.
6. Ορφανάκος Βασίλειος. (2004) Χρωματομετρία-Βασικές Αρχές. Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, Αθήνα.
7. Κουή Μαρία. (2007) Σημειώσεις για το μάθημα επιλογής «Ειδικές τεχνολογίες συντήρησης και προστασίας» του ΔΠΜΣ ‘‘Προστασία Μνημείων’’ της Β’ Κατεύθυνσης ‘‘Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης’’. Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα.
8. Λαμπρόπουλος Βασίλειος. (2003) Περιβάλλον Μνημείων, Μουσείων και Αρχαιολογικών Χώρων. Αθήνα.
9. Πλίνιος ο Πρεσβύτερος. (1994) Περί της Αρχαίας Ελληνικής Ζωγραφικής, 35^ο βιβλίο της «Φυσικής Ιστορίας». Μετάφραση Τ. Ρούσσος και Α. Λεβίδης. Εκδόσεις Άγρα, Αθήνα.
10. Barbara Berrie. (2007) Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics: Volume 4. National Gallery of Art, Washington and Archetype Publications, London Ltd.

11. David H., Grygar T., Hradilova J., Bezdicka P. (2003) Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied clay science* 22, pp. 223-236.
12. Profi S., Weier L., Filippakis S. (1974) X-Ray Analysis of Greek Bronze Age Pigments from Mycenae. *Studies in Conversations* 19, pp.105-112.
13. Pantazis, T., Karydas, A. G., Doumas, C., Vlachopoulos, A., Nomikos, P., Dinsmore, M. (2002) X-Ray Fluorescence Analysis of a Gold Ibez and other Artifacts from Akrotiri. In *Proc. the 9th International Aegean Conference – Metron, Measuring the Aegean Bronze Age at Yale University*.
14. Ντούμας Χρίστος, Ζαφειροπούλου Ντιάνα. (1992) Οι τοιχογραφίες της Θήρας. Ίδρυμα Θήρας, Αθήνα.
15. Μίνως Νίκος. (1987) Η συντήρηση των τοιχογραφιών. *Περιοδικό Αρχαιολογία και Τέχνες*, Τεύχος 22, Αθήνα.
16. Βασιλικού Ντόρα. (1988) Η τοιχογραφία στη Μυκηναϊκή Ελλάδα. *Περιοδικό Αρχαιολογία και Τέχνες*, Τεύχος 26, Αθήνα.
17. Ιστορία του Ελληνικού Έθνους. (1971) τόμ. Α. Εκδοτική Αθηνών, Αθήνα.
18. Κριτσέλη- Προβίδη Ιωάννα. (1982) Τοιχογραφίες του θρησκευτικού κέντρου των Μυκηνών. Εκδόσεις Εστία, Αθήνα.
19. S. Immerwahr. (1990) *Aegean Painting in the Bronze Age*. The Pennsylvania State University Press, University park & London.
20. Claude Mossé, Annie Schnapp-Gourbeillon. (2013) *Επίτομη Ιστορία της Αρχαίας Ελλάδας (2.000-31 π.Χ.)*. Μετάφραση Λύντια Στεφάνου. Εκδόσεις Δημ. Ν. Παπαδήμας, Αθήνα.
21. Marie-Francoise Baslez. (2013) *Πολιτική ιστορία του αρχαίου Ελληνικού κόσμου*. Μετάφραση Μαίρη Στεφάνου. Εκδόσεις Πατάκη, Αθήνα.
22. Treuil René, Darcque Pascal, Poursat Jean-Claude. (2012) *Οι πολιτισμοί του Αιγαίου κατά τη Νεολιθική και την Εποχή του Χαλκού*. Μετάφραση Όλγα Πολυχρονοπούλου, Άννα Φιλίππα-Touchais. Εκδόσεις Καρδαμίτσα, Αθήνα.
23. Wolfgang Schuller. (2007) *Ιστορία της Αρχαίας Ελλάδας*. Μ.Ι.Ε.Τ., Αθήνα.
24. Έλση Σπαθάρη. (2004) *Μυκήνες: Ιστορικός και αρχαιολογικός οδηγός*. Εκδόσεις Έσπερος, Αθήνα.
25. Peterson S. (1981) *Wall paintings in the Aegean Bronze Age: The Procession Frescoes*. Dissertation, Univ. of Minnesota.
26. Κουή Μαρία. (2005) *Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού των Υλικών*. Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα.
27. Όξενκιουν-Πετροπούλου Μαρία. (2006) *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Φασματομετρικές Μέθοδοι*. Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.
28. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. (2005) *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*. Μετάφραση Καραγιάννης Μ., Ευσταθίου Κ., Χανιωτάκης Ν. Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα.

29. Roberto Cesareo, Giovanni E. Gigante, Alfredo Castellano, Stefano Ridolfi. (2009) Portable and Handheld Systems for Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis. Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd.
30. Cheilakou, E., Kartsonaki, M., Kouli, M., Callet, P. (2009) A Non Destructive study of the identification of pigments on monuments by colorimetry. Int. J. Microstructure and Materials Properties 4 (1), pp. 112-127.
31. Νταραράς Ευάγγελος. (2008) Φωτοκαταλυτική Συμπεριφορά των Στηριζόμενων σε Οξειδικούς Φορείς Φουλερενίων. Διδακτορική Διατριβή, ΔΠΜΣ στις Περιβαλλοντικές Επιστήμες, Πανεπιστήμιο Πατρών.
32. Cheilakou, E., Troullinos, M., Kouli M. (2014) Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS). Journal of Archaeological Science Vol. 41, pp. 541-555.
33. Picollo, M., Bacci, M., Casini, A., Lotti, F., Porcinai, S., Radicati, B., Stefani, L. (2000) Fiber Optics Reflectance Spectroscopy, A Non-Destructive Technique for the analysis of works of art, Optical Sensors and Microsystems: New Concept, Materials, Technologies, in Martellucci et al (Eds), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 259- 265.
34. Elias, M., Chartier, C., Prévot, G., Garay, H., Vignaud, C. (2006) The colour of ochres explained by their composition. Materials Science and Engineering B 127, pp. 70- 80.
35. Aloupi, E., Karydas, A. G., Paradellis, T. (2000) Pigment analysis of wall paintings and ceramics from Greece and Cyprus. The optimum use of X- Ray Spectrometry on specific archaeological issues. X- Ray Spectrometry 29, pp. 18- 24.
36. Philippakis, S. Perdikatsis, V., Paradellis, Th. (1976) Analysis of Blue pigment from the Greek Bronze Age. Studies in Conservation 21, pp.143-153.
37. Mirti, P., Applonia, L. Casoli, A., Ferrari, R.P., Lurenti, E., Amisano, C., Chiari, G. (1995) Spectrochemical and Structural Studies on a Roman Sample of Egyptian blue, Spectrochimica Acta 51A (3), pp. 437-446.

Διαδικτυακές πηγές

38. Τμήμα Γεωλογίας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, on line at URL: <http://www.geo.auth.gr/>
39. Pigments through the Ages, on line at URL: <http://www.webexhibits.org/pigments/>
40. Pigments: Historical, Chemical, and Artistic Importance of Coloring Agents, on line at URL: <http://www.jcsparks.com/painted/pigment-chem.html>

41. <http://masterpigments.com>
42. <http://www.naturalpigments.com/>
43. Χρωστικές, Λευκό του μολύβδου, on line at URL:
http://photonics.ucy.ac.cy/optikon/xr_lefkomoluvdou.htm
44. Ομάδα του άνθρακα, on line at URL: <http://el.wikipedia.org/>
45. <http://www.hippodamos.edu.gr/topografiko.htm>
46. Ο Μυκηναϊκός Πολιτισμός, on line at URL: <http://history-pages.blogspot.gr/>
47. <https://canvas.instructure.com>
48. <http://www.bruker.com/>