



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

*Διερεύνηση Ταυτοποίησης
των Πιγμένων και της Εφαρμογής τους
σε Πίνακες Ζωγραφικής του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ
με Μη Καταστρεπτικές Μεθόδους*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



«Η Τρικυμία» 1927, Θεόφιλος Χατζημιχαήλ

ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΒΑΛΑΒΑΝΗ

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

ΑΘΗΝΑ 2016

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

- Κουή Μαρία, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα)
- Δήμητρα Δημοτίκαλη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
- Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Περιεχόμενα

| | |
|---|----|
| Πρόλογος..... | 4 |
| Περίληψη..... | 5 |
| Abstract..... | 7 |
| 1 Γενικό Θεωρητικό Μέρος..... | 8 |
| 1.1 Τα δομικά στοιχεία ενός πίνακα ζωγραφικής..... | 8 |
| 1.1.1 Ο καμβάς..... | 8 |
| 1.1.2 Η βάση (υλικό προετοιμασίας)..... | 10 |
| 1.1.3 Το χρώμα..... | 10 |
| 1.2 Κατηγορίες χρωμάτων και χρωστικές..... | 13 |
| 1.2.1 Κατάταξη των πιγμέντων με βάση τη χρωματική τους ταυτότητα..... | 13 |
| 1.2.2 Μαύρα χρώματα..... | 14 |
| 1.2.3 Λευκά χρώματα..... | 15 |
| 1.2.4 Κόκκινα χρώματα..... | 19 |
| 1.2.5 Κίτρινα χρώματα..... | 22 |
| 1.2.6 Καφέ χρώματα..... | 24 |
| 1.2.7 Μπλε χρώματα..... | 27 |
| 1.2.8 Πράσινα χρώματα..... | 32 |
| 1.3 Τεχνικές ζωγραφικής σε καμβά..... | 37 |
| 1.3.1 Η ελαιογραφία..... | 37 |
| 1.3.2 Η ζωγραφική με τέμπερα..... | 38 |
| 2 Ειδικό Θεωρητικό Μέρος..... | 40 |
| 2.1 Θεόφιλος Χατζημιχαήλ..... | 40 |
| 2.1.1 Η ζωή του..... | 40 |
| 2.1.2 Τα γεγονότα μετά τον θάνατό του..... | 43 |
| 2.1.3 Ποιος ήταν ο Tériade – ο ρόλος του στην πορεία του Θεόφιλου..... | 44 |
| 2.1.4 Το έργο του Θεόφιλου..... | 45 |
| 2.2 Οι ζωγραφικοί πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ που μελετώνται..... | 48 |
| 2.3 Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Ανάλυσης..... | 50 |
| 2.3.1 Γενικές Αρχές..... | 50 |
| 2.3.2 Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF)..... | 51 |
| 2.3.3 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (UV- VIS- Near IR) με Οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS)..... | 56 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 2.3.4 | Υπέρυθρη Φασματομετρία (Infrared Spectrometry, IR) | 62 |
| 3 | Πειραματικό Μέρος..... | 68 |
| 3.1 | Σκοπός | 68 |
| 3.2 | In-situ μετρήσεις στις χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών πινάκων και σημεία δειγματοληψίας | 69 |
| 3.3 | Μετρήσεις στο εργαστήριο σε χρωστικές αναφοράς | 71 |
| 3.4 | Μετρήσεις στο εργαστήριο στα δείγματα από τους ζωγραφικούς πίνακες | 71 |
| 3.5 | Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός..... | 71 |
| 3.5.1 | Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)-Διεξαγωγή <i>in-situ</i> μετρήσεων | 71 |
| 3.5.2 | Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (UV- VIS- Near IR) με Οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS)- Διεξαγωγή <i>in-situ</i> μετρήσεων | 72 |
| 3.5.3 | Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR- FTIR)- Διεξαγωγή εργαστηριακών μετρήσεων | 74 |
| 3.5.4 | Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)- Διεξαγωγή εργαστηριακών μετρήσεων | 74 |
| 4 | Αποτελέσματα και Συζήτηση | 76 |
| 4.1 | Αποτελέσματα <i>in-situ</i> XRF και FODRS μετρήσεων στους ζωγραφικούς πίνακες..... | 76 |
| 4.1.1 | Ζωγραφικός πίνακας Νο 82: <i>Η τρικυμία</i> (1927) | 76 |
| 4.1.2 | Ζωγραφικός πίνακας Νο 30: <i>Το όρος των ελαιών</i> (1929) | 86 |
| 4.1.3 | Ζωγραφικός πίνακας Νο 75: <i>Δύο παλαιστής στην Σμύρνη</i> (1930)..... | 94 |
| 4.1.4 | Ζωγραφικός πίνακας Νο 7: <i>Νέος τύπος χωρικού Μυτιληναίου</i> (1931)..... | 104 |
| 4.2 | Αποτελέσματα μετρήσεων ATR- FTIR στις χρωστικές αναφοράς..... | 113 |
| 4.2.1 | Κόκκινες χρωστικές αναφοράς | 113 |
| 4.2.2 | Κίτρινες χρωστικές αναφοράς..... | 115 |
| 4.2.3 | Καφέ χρωστικές αναφοράς..... | 117 |
| 4.2.4 | Μπλε χρωστικές αναφοράς | 120 |
| 4.2.5 | Πράσινες χρωστικές αναφοράς | 124 |
| 4.3 | Αποτελέσματα FTIR μετρήσεων στο εργαστήριο στα δείγματα από τους ζωγραφικούς πίνακες..... | 128 |
| 5 | Συμπεράσματα | 132 |
| 6 | Προτάσεις για την συνέχιση της έρευνας | 135 |
| | Βιβλιογραφία..... | 136 |
| | Ιστοσελίδες | 139 |

Πρόλογος

Η διπλωματική αυτή 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 πιγμέντων και της τεχνικής εφαρμογής τους σε ζωγραφικούς πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ με τη χρήση φασματοσκοπικών μη καταστρεπτικών μεθόδων.

Οι επιτόπου μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού όπου είχαν μεταφερθεί οι υπό μελέτη πίνακες με σκοπό τη συντήρησή τους. Οι πίνακες αυτοί συνθέτουν, μαζί με άλλους 82 πίνακες, μια συλλογή από ζωγραφικούς πίνακες τους Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, η οποία ανήκει στο Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία Μυτιλήνης.

Οι εργαστηριακές μετρήσεις με τη χρήση ATR-FTIR πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επιβλέπουσα της παρούσας εργασίας, Μαρία Κουή, Καθηγήτρια ΕΜΠ, για την ανάθεση της εργασίας, την καθοδήγηση και τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές της, καθώς και την βοήθεια που μου προσέφερε όσον αφορά στη συνέχιση των σπουδών μου.

Επιπλέον, θα ήθελα να αποδώσω ιδιαίτερες ευχαριστίες στην κα Μαρία Μερτζάνη, Προϊσταμένη της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού καθώς και στην Δρ. Χριστίνα Μαργαρίτη για την παραχώρηση άδειας επιτόπου μετρήσεων και δειγματοληψίας καθώς και για την παραγωγική συνεργασία μεταξύ μας.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Δρ. Δημήτρη Τσιούρβα, ερευνητή Α', και την Δρ. Ωραιοζήλη Σιδεράτου, ερευνήτρια Β', στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος για τη διεξαγωγή των μετρήσεων με τη χρήση ATR-FTIR.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Αμάνη- Χριστιάνα Σαϊντ, Υ.Δ. ΕΜΠ, για την πολύτιμη καθοδήγησή της, τον χρόνο που αφιέρωσε στην εκπόνηση της εργασίας αυτής, τις επιστημονικές γνώσεις αλλά και τη στήριξη σε προσωπικό επίπεδο που μου παρείχε.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Βασιλική Δρίτσα, μέλος ΕΔΙΠ ΕΜΠ, για τη βοήθειά της, τις επιστημονικές γνώσεις και συμβουλές που μου παρείχε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω για την πολύτιμη και συνεχή στήριξή τους:

Την οικογένειά μου Νίκο, Βούλα, Σπύρο και Ράνια.

Την Καρολίνα, την Κατερίνα, την Ελισάβετ, τον Γιώργο και τον Ζαφείρη.

Τον Γιώργο, την Σοφία και την Άννι.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2016

Περίληψη

Αντικείμενο της διπλωματικής αυτής εργασίας αποτελεί ο μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και η ταυτοποίηση των πιγμένων και της τεχνικής εφαρμογής τους σε ζωγραφικούς πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ με τη χρήση φασματοσκοπικών μη καταστρεπτικών μεθόδων.

Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν τέσσερις ζωγραφικοί πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, οι οποίοι χρονολογούνται από το 1927 έως το 1931. Οι πίνακες αυτοί συνθέτουν, μαζί με άλλους 82 πίνακες, μια συλλογή από ζωγραφικούς πίνακες τους Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, η οποία ανήκει στο Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία Μυτιλήνης. Η δε Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού έχει αναλάβει τη συντήρηση των πινάκων της συλλογής αυτής, με σκοπό την επανέκθεσή 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 περιοχή (VIS-NearIR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι δύο παραπάνω μέθοδοι εφαρμόστηκαν για τη διεξαγωγή *in-situ* μετρήσεων στις χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών πινάκων με στόχο το χαρακτηρισμό της στοιχειακής χημικής σύστασης και την ανάλυση της φασματικής ανάκλασης των πιγμένων τους. Επιπλέον, ελήφθησαν μικρές ποσότητες δειγμάτων των χρωματικών επιστρώσεων από μερικές χρωματικές εντυπώσεις των πινάκων, με σκοπό την πραγματοποίηση μετρήσεων στο εργαστήριο, με χρήση της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR). Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance- Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR- FTIR) σε πιγμένα αναφοράς της εταιρείας KREMER, και πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη μεταξύ των ληφθέντων φασμάτων από τα δείγματα των πινάκων και τα πιγμένα αναφοράς.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι για την απόδοση των διάφορων χρωματικών εντυπώσεων των πινάκων, ο ζωγράφος χρησιμοποίησε τα εξής πιγμένα: ultramarine, πράσινη γη πλούσια σε σελαδονίτη και γλαυκονίτη, μίνιο, χρωστικές γαιώδους προέλευσης πλούσιες σε αιματίτη ή/και γκαιτίτη (*caput mortuum*, ώχρες), λιθοπόνιο ή/και λευκό του ψευδαργύρου, λευκό του μολύβδου και λευκή γη. Κατά περίπτωση, πραγματοποιήθηκε ανάμειξη των πιγμένων για την απόδοση των επιθυμητών αποχρώσεων και τόνων. Από τις προαναφερθείσες χρωστικές, οι λευκές χρησιμοποιήθηκαν και για την κατασκευή του στρώματος προετοιμασίας του καμβά.

Επιπλέον, στον μοναδικό εξεταζόμενο πίνακα που σίγουρα φιλοτεχνήθηκε μετά τη γνωριμία του ζωγράφου με τον κριτικό τέχνης Στρατή Ελευθεριάδη Τέριαν, ο οποίος είναι γνωστό ότι παρείχε στον Θεόφιλο τα υλικά που χρειαζόταν, χρησιμοποιήθηκε και μαλαχίτης.

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρέχουν επίσης σημαντικές πληροφορίες για την παρουσία οργανικών ουσιών, ως συνδετικά μέσα για την παρασκευή των χρωμάτων ή/και των στρωμάτων προετοιμασίας και υποδεικνύουν τη χρήση ελαίου ενδεχομένως σε συνδυασμό με ρητίνη

(ελαιογραφία) καθώς και αυγού (αυγοτέμπερα) ή γάλακτος.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν επιβεβαιώνουν την καταλληλότητα και αποτελεσματικότητα της συνδυαστικής εφαρμογής των XRF, VIS- NearIR FODRS και FTIR μη καταστρεπτικών τεχνικών για την ταυτοποίηση των πιγμένων και των συνδετικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν σε έργα τέχνης, συμβάλλοντας αποφασιστικά στη συντήρηση και την αποκατάστασή τους.

Abstract

The objective of the present research work is the characterisation of the pigments and their applications on easel paintings of Theophilos Hatzimihail (1870-1934) using non-destructive spectroscopic techniques.

For this purpose, four easel paintings (1927- 1931) were studied, which are part of a large collection belonging to the Theophilos Museum in Varia, Mytilene.

In- situ measurements were performed with the use of X-Ray Fluorescence (XRF) and VIS-NearIR Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FODRS) techniques at multiple spots on various colour impressions for the determination of the chemical elemental composition and the reflectance spectral characteristics of the pigments. Limited samples (flakes) from the surfaces were taken and studied via the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) technique in the laboratory. Furthermore, the Attenuated Total Reflectance- Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) was applied on reference pigments in view of comparative spectral analysis.

The experimental results led to reliable conclusions concerning the identification of the pigments, the organic binding media and the technique applied for the creation of the paintings. The results demonstrated the use of the following pigments: ultramarine, green earth with the form of celadonite and glauconite, minium, various earth pigments with the form of hematite and/or goethite (caput mortuum, ochres), lithopone and/or zinc white, lead white and white earths. Mixtures of these pigments are responsible for several colour impressions and hues. Among the aforementioned pigments were used in the ground layer.

Malachite is present only at the sole examined painting certainly constructed after the meeting of Theophilos with the art critic Stratis Eleftheriadis Tériade, who would provide him with painting materials.

As for the binding media, the presence of organic materials is indicated, namely oils maybe combined with resins (oil painting) as well as egg (tempera) or milk.

The conclusions of this research work confirmed the applicability and efficiency of the combined use of XRF, FODRS and FTIR spectroscopic techniques as a non-destructive methodology for the identification of the pigments and the binding media used in works of art, significantly contributing to their conservation- restoration.

1 Γενικό Θεωρητικό Μέρος

1.1 Τα δομικά στοιχεία ενός πίνακα ζωγραφικής

Ένα έργο ζωγραφικής δεν είναι απλά μια χρωματισμένη επιφάνεια. Είναι ένα ιδιαίτερα περίπλοκο αντικείμενο τριών διαστάσεων, αποτελούμενο από διαδοχικές στρώσεις. Με απλά λόγια ένας πίνακας ζωγραφικής αποτελείται από τρία επίπεδα:

1. την αρχική επιφάνεια (υπόστρωμα)
2. το υλικό προετοιμασίας (βάση), το οποίο λειτουργεί ως ενδιάμεσο μεταξύ του υποστρώματος και της τελικής στρώσης χρώματος, και
3. την τελική στρώση χρώματος, η οποία αποτελείται από χρωματιστά σωματίδια πιγμέντου αιωρούμενα σε κάποιου είδους συνδετικό μέσο, όπως το κερί, το λάδι ή το αυγό.

Σαν ζωγραφικές επιφάνειες (υποστρώματα) έχει χρησιμοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός υλικών, όπως ο χαλκός, η πέτρα, το δέρμα, το πλαστικό κ.ά., αλλά τα πιο κοινά είναι το ξύλο και ο καμβάς. [2, 3]

1.1.1 Ο καμβάς [1, 2, 3]

Ο όρος **καμβάς** αναφέρεται σε όλους τους τύπους τεντωμένου υφάσματος που παραδοσιακά χρησιμοποιούνται από τους καλλιτέχνες ως υποστρώματα, συμπεριλαμβανομένων του λινού υφάσματος, του βαμβακερού καθώς και συνθετικών υλικών όπως ο πολυεστέρας. Το μετάξι, η κάνναβη και η γιούτα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν. Το ύφασμα σαν υλικό που χρησιμεύει στη ζωγραφική, το συναντάμε γύρω στη 12^η δυναστεία στην Αίγυπτο –περίπου 4000 χρόνια πριν- και ύστερα διαδόθηκε η χρήση του σε όλες τις εποχές. Στους χριστιανικούς χρόνους ο διάκοσμος των εκκλησιών γινόταν με ζωγραφική σε ξύλο, αλλά υπάρχει ένα χειρόγραφο του 12^{ου} αιώνα που υποδηλώνει ότι υπήρχε καλή κατανόηση των ιδιοτήτων του καμβά και αναφέρει τον τρόπο προετοιμασίας του υφάσματος και τεντώματος σε ξύλινο πλαίσιο. Ο καμβάς έγινε δημοφιλές υπόστρωμα τον 15^ο αιώνα και παραμένει δημοφιλές μέχρι σήμερα, παρά το γεγονός ότι απαιτεί πολλή προσοχή και χρονοβόρα προετοιμασία, σε βαθμό μεγαλύτερο σε σχέση με την πλειοψηφία των άλλων υλικών.

- Το **λινό ύφασμα**

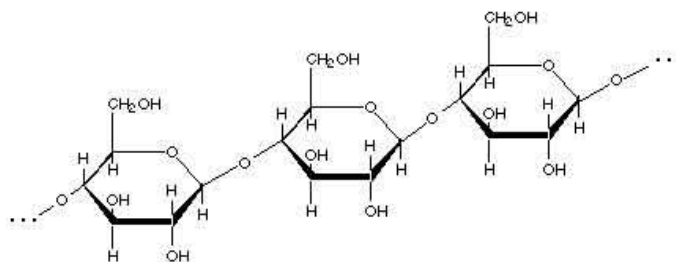
Το λινό ύφασμα φτιάχνεται από τις ίνες του φυτού «λινάρι» (*Linum usitatissimum*). Η ποικιλία που χρησιμοποιείται για τις ίνες της έχει μακρύ στέλεχος, σχετικά χωρίς διακλαδώσεις, συγκρινόμενη με την ποικιλία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή λινέλαιου, η οποία έχει πιο κοντό στέλεχος, με διακλαδώσεις και μεγαλύτερους σπόρους. Το ύφασμα από λινάρι παράγεται σε όλο τον κόσμο, με κύριο παραγωγό την Ρωσία.

- Το **βαμβακερό ύφασμα**

Η χρήση του βαμβακερού υφάσματος ως υπόστρωμα ζωγραφικής, διαδόθηκε μόλις το 1930. Παρότι δεν είναι τόσο δημοφιλές όσο το παραδοσιακό λινό, ένα καλής ποιότητας βαμβακερό καμβάς παρέχει μία απόλυτα αποδεκτή επιφάνεια πάνω στην οποία μπορεί κανείς να ζωγραφίσει. Το βαμβάκι προέρχεται από δύο είδη φυτών: *Gossypium hirsutum* και *Gossypium barbadense*.

Βαμβάκι και λινό: σύγκριση

Υπάρχει η άποψη ότι το βαμβάκι είναι μακράν κατώτερο του λινού και ότι κάθε καλλιτέχνης που εκτιμά την εμφάνιση θα πρέπει να αποφεύγει τη χρήση βαμβακερού καμβά. Στην πραγματικότητα, υπάρχουν πολύ λίγες αποδείξεις ότι κάτι τέτοιο ισχύει. Είναι γεγονός ότι οι ίνες λιναριού είναι μακρύτερες και πιο ανθεκτικές από τις βαμβακερές, αλλά αυτό δεν αναιρεί το ότι ένας καλής ποιότητας βαμβακερός καμβάς είναι μια απόλυτα αποδεκτή επιφάνεια για μόνιμη ζωγραφική.



Σχήμα 1-1 Χημική Δομή Κυτταρίνης [71]

Οι ομοιότητες μεταξύ βαμβακιού και λινού είναι πολλές. Για παράδειγμα, η δομική μονάδα κάθε υλικού είναι πανομοιότυπη: και τα δύο αποτελούνται από κυτταρίνη. Το βαμβάκι και το λινό έχουν παρόμοια υγρή και ξηρή αντοχή και χαρακτηρίζονται από ραγδαία απορρόφηση υγρασίας. Οι ίνες διαφέρουν κυρίως στον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών κυτταρίνης. Ο μεγαλύτερος βαθμός προσανατολισμού των ινών του λινού, το καθιστούν πολύ πιο ανθεκτικό και λείο, αλλά τα πλεονεκτήματα αυτά αντισταθμίζονται από τη μεγαλύτερη ευαισθησία του στην τριβή. Η ευαισθησία αυτή είναι ακόμα μεγαλύτερη όταν το ύφασμα είναι βρεγμένο.

Η επιφάνεια του λινού υφάσματος που χρησιμοποιείται από τους καλλιτέχνες είναι πολύ χαρακτηριστική και ποικίλει πολύ περισσότερο από τη βαμβακερή, ανάλογα με το βάρος, το πόσο σφιχτά έχει υφανθεί και το μήκος των ινών που χρησιμοποιήθηκαν στο νήμα. Το βαμβάκι παρέχει μια πιο ομοιόμορφη υφασμάτινη επιφάνεια η οποία, όσον αφορά στα ποιοτικά κριτήρια των καλλιτεχνών, είναι πιο σφιχτά υφασμένη επειδή είναι πιο βαριά.

Ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας του βαμβακερού υφάσματος λόγω της έκθεσης στο φως είναι πιο αργός από αυτόν του λινού. Βέβαια, σε έναν πίνακα στον οποίο το ύφασμα είναι καλυμμένο με αδιαφανές πιγμέντο και με το πίσω μέρος του σε τοίχο, η υποβάθμιση είναι κυρίως θερμική και οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σχετίζονται με τις περιβάλλουσες συνθήκες του δωματίου.

- **Ύφασμα από πολυεστέρα**

Ένα αριθμός συνθετικών υφασμάτων έχει χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή των καμβάδων, συμπεριλαμβανομένου του πολυπροπυλενίου, του νάιλον και του πολυεστέρα. Από αυτά, ο πολυεστέρας, έχει αποδειχθεί ο πιο κατάλληλος, καθώς έχει καλύτερες ιδιότητες προσκόλλησης. Το πολυεστερικό ύφασμα έχει χαρακτηριστικά που λείπουν και από το λινό και από το βαμβάκι. Πρώτον, έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και είναι ισχυρά ανθεκτικό στην επίθεση από οξέα. Δεύτερον, απορροφά πολύ λίγη υγρασία (6% νερό σε 65% σχετική υγρασία σε σύγκριση με απορρόφηση 12% από το λινό). Τέλος, παρουσιάζει εξαιρετική διαστατική σταθερότητα και καλές ιδιότητες ελαστικής επαναφοράς. Με δεδομένο βέβαια ότι ο πολυεστέρας

κατασκευάστηκε και διαδόθηκε μετά το 1940, δε θα απασχολήσει περαιτέρω την παρούσα εργασία.

1.1.2 Η βάση (υλικό προετοιμασίας) [2, 3]

Το ύφασμα πρέπει να προετοιμαστεί κατάλληλα με κάποιο υλικό (βάση). Η βάση παίζει διπλό ρόλο: από φυσικής άποψης, αποτελεί ένα ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του υποστρώματος και του χρώματος και από χημικής άποψης, η φύση της καθορίζει την υφή και συχνά τα χρωματικά αποτελέσματα του τελικού έργου. Τα συστατικά της βάσης ποικίλουν ανάλογα με το είδος του υποστρώματος, την παράδοση της εποχής και τις ατομικές απαιτήσεις του καλλιτέχνη. Τα απαραίτητα συστατικά είναι ένα αδρανές πληρωτικό υλικό και ένα συνδετικό μέσο. Τρεις είναι οι κύριοι τύποι συνδετικού υλικού: η οργανική κόλλα, το λάδι και το μείγμα των δύο.

Στην Ιταλία, την εποχή του Μεσαίωνα, χρησιμοποιούσαν ως πληρωτικό υλικό το gesso (θειικό άλας του ασβεστίου), ενώ στις Κάτω Χώρες την κιμωλία (ανθρακικό άλας του ασβεστίου) ανακατεμένη με ζωική κόλλα. Πολλές φορές χρησιμοποιούσαν και κάποια χρωστική. Μέχρι τον 17^ο αιώνα, η προετοιμασία της ζωγραφικής επιφάνειας ήταν δουλειά του καλλιτέχνη, αλλά από το 1600 μ.Χ. αρχίζει να παίρνει μορφή βιομηχανοποιημένη. Τον 18^ο αιώνα, υπήρχαν πλέον διαθέσιμοι στο εμπόριο έτοιμοι προετοιμασμένοι καμβάδες.

1.1.3 Το χρώμα [2, 3]

Το χρώμα αποτελείται από τρία συστατικά: τα σωματίδια του πιγμέντου, το υλικό στο οποίο αιωρούνται τα σωματίδια (medium) και ένα διαλυτικό, δηλαδή ένα πτητικό υγρό όπως το νερό ή η τερεβινθίνη (νέφτι) που δίνει στον καλλιτέχνη τη δυνατότητα να ελέγχει τη συνεκτικότητα του χρώματος ώστε να επιτύχει τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Τα πιγμέντα [1, 2, 3, 4, 5]

Η ζωγραφική είναι η τέχνη της διανομής πιγμέντου πάνω στην επιφάνεια ενός υποστρώματος και συνεπώς, τα σωματίδια πιγμέντου είναι τα πιο σημαντικά συστατικά όσον αφορά στη διαδικασία παραγωγής ζωγραφικού έργου. Η εμφάνιση ενός πιγμέντου μπορεί να τροποποιηθεί από τη φύση του υλικού στο οποίο αιωρούνται τα σωματίδια και το οποίο προσκολλάται στο υπόστρωμα, από τη φύση του ίδιου του υποστρώματος, από το υλικό προετοιμασίας στο οποίο προσκολλάται και από την ποικίλη δράση του φωτός.

Αρχικά, τα περισσότερα πιγμέντα προέρχονταν από φυσικές ουσίες. Τα πρώτα πιγμέντα, τα οποία χρησιμοποιούνταν στις σπηλαιογραφίες, προέρχονταν από τη γη και ήταν η λευκή κιμωλία, το γαιώδες πράσινο, ώχρες διαφόρων χρωμάτων και το μαύρο από το καμένο ξύλο. Κατά την εποχή του χαλκού χρησιμοποιούνταν στην Αίγυπτο πιγμέντα από ορυκτά όπως ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης, η ερυθρά σανδαράχη και η κινάβαρη. Οι Αιγύπτιοι κατασκεύασαν επίσης τις πρώτες συνθετικές χρωστικές, όπως το άσπρο του μολύβδου, το μπλε που έχει το χρώμα του γυαλιού (τριμμένο μπλε) και το ψιμίθιο του μολύβδου (σκόνη ανθρακικού μολύβδου με λευκό χρώμα) που χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα. Τον 14^ο αιώνα προστίθενται καινούρια χρώματα, όπως το κίτρινο του μολύβδου, το χρώμα του ριζαριού (ερυθρό) και άλλα οργανικά. Καθώς αυξήθηκε η γνώση της χημείας τον 18^ο και 19^ο αιώνα, νέα στοιχεία απομονώθηκαν και εμφανίστηκε ένας αριθμός νέων πιγμέντων, συμπεριλαμβανομένων αυτών που βασίζονται στο χρώμιο, το κάδμιο και τον ψευδάργυρο. Τον 20^ο

αιώνα, δημιουργήθηκε μία ολόκληρη γκάμα συνθετικών πιγμέντων, ως αποτέλεσμα των τεχνολογικών και επιστημονικών εξελίξεων που έλαβαν χώρα στη χημική βιομηχανία.

Το πιγμέντο είναι ένα στερεό υλικό σε μορφή μικρών διακεκριμένων σωματιδίων. Στην ξηρή τους κατάσταση, τα σωματίδια αυτά συναντώνται σε δύο κύριες δομικές μορφές: στη μορφή σωματιδίων που δεν έχουν υποστεί πυρήνωση και στη μορφή συσσωματωμάτων. Το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει την εμφάνιση του χρώματος: μεγάλα σωματίδια τείνουν να παράγουν χρώματα με ματ, κοκκώδη υφή, καθώς επίσης με ιδιότητες όπως ανθεκτικότητα στο φως, αδιαφάνεια, συνοχή, ικανότητα για ροή και άπλωμα με πινέλο. Επιπροσθέτως, το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει και τη σταθερότητα –όσο πιο μικρά τα σωματίδια, τόσο πιο αργά «τακτοποιούνται» σε μια υγρή μιογία.

Προτού χρησιμοποιηθεί ένα πιγμέντο, πρέπει να διασπαρθεί σε ένα μέσο, όπως το κερί, το κόμμι, το αυγό, το λάδι και από το 1945 το ακρυλικό (ένα πολυμερισμένο ρητινώδες συνδετικό υλικό). Μία χρωστική αποτελείται από συνεχές αιώρημα του πιγμέντου στο επιλεγμένο μέσο. Ένα τέλει διασπαρμένο πιγμέντο είναι αυτό στο οποίο κάθε σωματίδιο είναι διακεκριμένο και περιβάλλεται πλήρως από ένα φιλμ του μέσου.

Ιδιότητες των πιγμέντων:

- Η ικανότητα απορρόφησης λαδιού, η οποία αναφέρεται στο μικρότερο ποσό λινέλαιου που χρειάζεται να αναμιχθεί με δεδομένη ποσότητα του πιγμέντου, ώστε να σχηματιστεί μια συνεκτική πάστα.
- Το χρώμα του πιγμέντου ή χρωματική εντύπωση, το οποίο εξαρτάται από την απορρόφηση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος.
- Η αδιαφάνεια. Οι ακτίνες φωτός, όταν περνούν από ένα διαφανές μέσο σε ένα άλλο, διαθλώνται προς διάφορες κατευθύνσεις. Η ιδιότητα αυτή εξαρτάται από τον δείκτη διάθλασης του μέσου σε σχέση με τον δείκτη διάθλασης του αέρα. Η αδιαφάνεια ενός χρώματος θα είναι μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά του δείκτη διάθλασης του πιγμέντου και του δείκτη διάθλασης του συνδετικού μέσου. Η μεγάλη τιμή του δείκτη διάθλασης εξασφαλίζει και τον υψηλό βαθμό καλυπτικής ικανότητας.
- Η ικανότητα χρωματισμού είναι η ικανότητα της χρωμοφόρας ουσίας να μεταδίδει το χρώμα της σε άλλα υλικά.
- Η καλυπτική ικανότητα σχετίζεται με το ελάχιστο πάχος του χρωματικού στρώματος, το οποίο είναι απαραίτητο για την πλήρη επικάλυψη όλων των στοιχείων του υποκείμενου στρώματος.
- Η ανθεκτικότητα στο φως ή μονιμότητα ενός πιγμέντου, είναι η ικανότητά του να αντιστέκεται στις μεταβολές που οφείλονται στη έκθεση στο φως (ειδικά στο υπεριώδες φως). Εξαρτάται από τη χημική δομή του πιγμέντου, τη συγκέντρωσή του και το χρησιμοποιούμενο συνδετικό μέσο.
- Η χημική σταθερότητα και η αδράνεια ενός πιγμέντου ως προς τις άλλες χημικές ουσίες που συνθέτουν τα στρώματα του ζωγραφικού έργου. Σπάνιες είναι οι περιπτώσεις αλληλεπίδρασης των χρωστικών μεταξύ τους. Κάτω από συγκεκριμένες μόνο συνθήκες, είναι δυνατό να συμβεί χημική αντίδραση σε μίγματα χρωστικών που περιέχουν θείο και

χαλκό ή μόλυβδο, με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό του μίγματος. Μια τέτοια συμπεριφορά θα αποτελούσε μεγάλο πρόβλημα στη χρήση των ουσιών αυτών στη ζωγραφική. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται οργανικοί φορείς ως συνδετικά υλικά, οι οποίοι δημιουργούν ένα προστατευτικό περίβλημα γύρω από κάθε κόκκο, περιορίζοντας έτσι την οποιαδήποτε επαφή της χρωστικής ουσίας με άλλες ουσίες του μίγματος.

- Το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων μιας χρωστικής επηρεάζουν την ομοιομορφία και την ευκολία επίστρωσης του χρωματικού στρώματος, τη δημιουργία λείων επιφανειών και την ανάπτυξη των χρωματικών αποχρώσεων.
- Το ειδικό βάρος, το οποίο επηρεάζει την ομοιογένεια των χρωματικών στρωμάτων. Για παράδειγμα, αν χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα μίγματα ελαφρών και βαρέων χρωστικών, είναι πιθανό να συμβεί ελαφρύς διαχωρισμός των συστατικών, όταν το χρωματικό στρώμα «απλώνεται» σε οριζόντια επιφάνεια.

Οι ρητίνες [1]

Οι ρητίνες προέρχονται φυσικά από τις εκκρίσεις συγκεκριμένων ζωντανών ή -στην περίπτωση των απολιθωμένων ρητινών- νεκρών δέντρων. Χρησιμοποιούνται στην προετοιμασία βερνικιών για ολοκληρωμένα έργα ζωγραφικής και στα συνδετικά υλικά ελαιογραφιών, παρότι τείνουν να σκουραίνουν πιο πολύ απ' το λάδι και είναι γενικά λιγότερο ανθεκτικές. Σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως και συνθετικές ρητίνες.

Οι ρητίνες είναι σκληρά, υαλώδη, μη κρυσταλλικά, άμορφα στερεά. Μαλακώνουν όταν θερμαίνονται, λιώνουν και μετατρέπονται σε κολλώδη υγρά και καίγονται με καπνώδη φλόγα. Είναι αδιάλυτες στο νερό, αλλά μερικώς ή πλήρως διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες. Φυσικές ρητίνες είναι για παράδειγμα η γομμολάκα, η μαστίχα και το dammar.

1.2 Κατηγορίες χρωμάτων και χρωστικές

1.2.1 Κατάταξη των πιγμέντων με βάση τη χρωματική τους ταυτότητα [4, 5, 6]

Με τον όρο *πιγμένα ή χρωστικές ύλες* εννοούμε τόσο οργανικά όσο και ανόργανα υλικά, τα οποία είναι αδιάλυτα στο μίγμα των χρησιμοποιούμενων διαλυτικών. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται πολλά και διαφορετικά προϊόντα με διαφορετικές ιδιότητες. Τα πιγμένα μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τη χημική δομή τους, την προέλευσή τους (φυσικά ή συνθετικά) και τη χρωματική τους ταυτότητα (χρωματική αντίληψη). Κατατάσσοντάς τα, λοιπόν, με βάση τη χρωματική τους ταυτότητα προκύπτουν οι εξής κατηγορίες:

- Λευκά πιγμένα: θεωρητικά δεν απορροφούν καμία ακτινοβολία, αλλά επανεκπέμπουν όλο το φάσμα των ακτινοβολιών φωτός που προσπίπτουν σε αυτά. Στην πράξη, ωστόσο, απορροφούν και επανεκπέμπουν ομοιόμορφα όλες τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες από όλα τα μήκη κύματος του φάσματος του ορατού φωτός. Λευκά πιγμένα οργανικής προέλευσης δεν είναι πολλά. Τα ανόργανης προέλευσης λευκά πιγμένα είναι εκείνα που χρησιμοποιούνται παντού (χρώμα, χαρτί, πλαστικό, καλλυντικά, τρόφιμα κλπ) και παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στους δείκτες διάθλασής τους (δηλαδή στην καλυπτική τους ικανότητα).
- Μαύρα πιγμένα: θεωρητικά απορροφούν όλες τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες φωτός χωρίς να επανεκπέμπουν καμία. Στην πραγματικότητα, επανεκπέμπουν μικρό ποσοστό από όλες τις ακτινοβολίες του ορατού φάσματος σε ισοδύναμες ποσότητες περίπου. Τα σημαντικότερα μαύρα πιγμένα είναι ανόργανα και μάλιστα *άνθρακας* σε διάφορες μορφές και καθαρότητα, ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής τους, από την οποία παίρνουν και το όνομά τους (π.χ. Λάμπα, Φούρνου, Αερίου κ.λ.π.). Από τα οργανικά μαύρα πιγμένα σχεδόν μοναδικό είναι το «μαύρο της Ανιλίνης», το οποίο μάλιστα δε χρησιμοποιείται πλέον στα χρώματα επίστρωσης.
- Χρωματιστά πιγμένα: απορροφούν όλες τις ακτίνες του προσπίπτοντος λευκού φωτός, εκτός από τις ακτίνες μικρής περιοχής του φάσματος, τις οποίες επανεκπέμπουν και οι οποίες είναι υπεύθυνες για την απόχρωση του πιγμένου. Το σύνολο σχεδόν των εν χρήσει πιγμένων είναι χρωματιστά και διακρίνονται σε ανόργανα (οξείδια ή άλατα διαφόρων μετάλλων) και οργανικά (προέρχονται από πλήθος οργανικών ενώσεων, ομοκυκλικών και ετεροκυκλικών, αρκεί να διαθέτουν μία ή περισσότερες χρωμοφόρες ομάδες).
- Λαμπερά ή μεταλλικά πιγμένα: είναι υπό μορφή φυλλιδίων, τα οποία λειτουργούν ως κάτοπτρα. Ανακλούν το σύνολο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, χωρίς μείωση της έντασής της, υπό μορφή πολωμένου φωτός και χωρίς να δημιουργούν καμία άλλη εκτροπή. Τα πιγμένα αυτά είναι μόνο ανόργανα και μάλιστα λαμπερά φυλλίδια καθαρών μετάλλων (αλουμινίου, χαλκού κ.ά.). Χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με οργανικής προέλευσης χρωματιστά πιγμένα, προκειμένου να δημιουργήσουν την εντύπωση της μεταλλικής εμφάνισης στο αντικείμενο στο οποίο εφαρμόζονται.
- Ιριδίζοντα πιγμένα: είναι σωματίδια υπό κρυσταλλική μορφή ή μορφή φυλλιδίων, οργανικών ή ανόργανων, χρησιμοποιούμενων στη δημιουργία μεταλλικής και ιριδίζουσας εμφάνισης στο αντικείμενο στο οποίο εφαρμόζονται. Έχουν εξαιρετικά μεγάλο δείκτη διάθλασης, λόγω δε σχήματος επιτρέπουν και την κατά μικρό ποσοστό διέλευση φωτός, με αποτέλεσμα να προκαλείται ταυτόχρονα και διάχυση του φωτός. Ο συνδυασμός αυτός έχει

ως αποτέλεσμα ο τόνος της απόχρωσης να εξαρτάται και από τη γωνία παρατήρησης και τη γωνία φωτισμού του αντικειμένου, το οποίο αποκτά έτσι εμφάνιση μαργαριταριού (πέρλας).

- **Φθορίζοντα πιγμέντα:** απορροφούν ενέργεια στις περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος του υπεριώδους, ορατού και υπέρυθρου, την οποία και επανεκπέμπουν υπό μορφή φωτεινής ενέργειας, μεγαλύτερου όμως μήκους κύματος φωτός (μικρότερης συχνότητας). Είναι πάντοτε οργανικής προέλευσης (φυσικά ή όχι) και κυρίως φθοροπαράγωγα ή παράγωγα της ροδαμίνης, της θειοφλαβίνης και της υδροξυναφθαλδαζίνης.
- **Φωσφορίζοντα πιγμέντα:** έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν, εν μέρει ή συνολικά, την ενεργειακή κατάσταση των φωτονίων του ορατού κυρίως φωτός (και όχι μόνο) σε θερμική ή γενικά σε ενέργεια μεγαλύτερου μήκους κύματος, όχι απαραίτητα φωτεινή. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα πιγμέντα που λειτουργούν έξω από το ορατό φάσμα (υπεριώδες, υπέρυθρο), ακόμα και σε θερμικά μήκη κύματος (θερμοευαίσθητα χρώματα). Εκτός απ' τον φώσφορο, είναι σουλφίδια ψευδαργύρου, καδμίου ή στροντίου με αλκαλικές γαίες κ.ά., που έχουν ενεργοποιηθεί με χαλκό, άργυρο, μαγγάνιο ή νικέλιο.

1.2.2 Μαύρα χρώματα

Μαύρο του άνθρακα

Ο όρος *μαύρο του άνθρακα* χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει όλα τα μαύρα πιγμέντα που βασίζονται στον άνθρακα. Σύμφωνα με μια άποψη, πρόκειται για το *μαύρο της λάμπας*, ενώ άλλη άποψη θεωρεί ότι πρόκειται για το *μαύρο του φυσικού αερίου*, δηλαδή το μαύρο πιγμέντο που σχηματίζεται κατά την ατελή καύση του φυσικού αερίου. Στους Μεσαιωνικούς χρόνους, τα μαύρα του άνθρακα προέρχονταν είτε από την καπνιά (φούμο) ή από τα ξυλοκάρβουνα διαφόρων πρώτων υλών, με πρωτίστης σημασίας την καπνιά από λάδι και το ξυλοκάρβουνο από κληματόβεργες. Σε κάθε περίπτωση, πρόκειται για μαύρα πιγμέντα που παράγονται με διάφορους τρόπους και περιέχουν άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο και ο όρος «μαύρα βασισμένα σε άνθρακα» έχει προταθεί ως πιο κατάλληλος για την περιγραφή τους. [4, 7, 8]



Εικόνα 1-1 Μαύρο του άνθρακα [60]

Το μαύρο του άνθρακα χρησιμοποιείται από τους προϊστορικούς χρόνους για σχεδίαση και γραφή. Σήμερα το πιγμέντο χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στην τέχνη όσο και στη βιομηχανία και είναι γνωστό για την εξαιρετική καλυπτική του ικανότητα ανεξαρτήτως μορφής στάχτης (λόγω διαφορετικής προέλευσης). Τα σωματίδια ποικίλουν ως προς το μέγεθος (από 1- 100 μm) και το σχήμα, ενώ παρατηρούνται γενικά και αδιαφανείς νιφάδες. Όλα τα μαύρα του άνθρακα είναι πολύ σταθερά, καθώς δεν επηρεάζονται από το φως, τον αέρα ή πυκνά οξέα ή βάσεις. Ο μόνος τρόπος να καταστραφούν είναι με καύση, η οποία τα μετατρέπει σε διοξείδιο του άνθρακα. Ως προς την

διαλυτότητά τους, είναι επίσης σταθερά και με καλή μονιμότητα. Τα μαύρα του άνθρακα σε λάδι ως μέσο, μερικές φορές ξηραίνονται αργά, ενώ όσο πιο απαλλαγμένα είναι από προσμίξεις, τόσο καλύτερα ξηραίνονται. [7, 8]

Μαγνητίτης

Ο μαγνητίτης είναι ένα ορυκτό οξείδιο του σιδήρου με ιδανική σύνθεση $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ (ή Fe_3O_4), παρότι μπορεί να υπάρχουν και ελάχιστες ποσότητες Mg, Al, Ti, Mn, Ca και Ni. Ο μαγνητίτης εμφανίζεται συνήθως ως μαύροι οκτάεδροι κρύσταλλοι με μεταλλική λάμψη ή σε κοκκώδη ή συμπαγή μορφή. Όπως υποδηλώνει και το όνομά του, είναι ένα ισχυρά μαγνητικό ορυκτό και μάλιστα, ως ένα από τα λίγα φυσικά μαγνητικά υλικά, ο μαγνητίτης ενθουσίαζε τους αρχαίους πολιτισμούς και «έδειξε τον δρόμο» προς τη μοντέρνα πυξίδα. Βρίσκεται σε πυριγενή πετρώματα, σε πετρώματα που έχουν υποστεί μεταβολές λόγω υψηλής θερμοκρασίας, πίεσης ή άλλων φυσικών παραγόντων και σε υδροθερμικές φλέβες. Παρά την συχνή εμφάνιση του μαγνητίτη στη φύση, σε λίγα ιστορικά αντικείμενα έχει ταυτοποιηθεί. [8, 59]



Εικόνα 1-2 Μαγνητίτης [59]

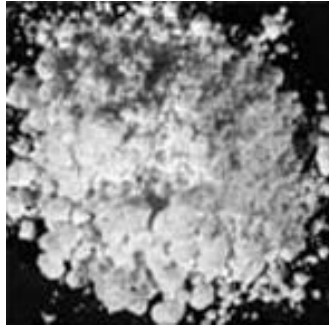
1.2.3 Λευκά χρώματα

Λευκό του μολύβδου

Το λευκό του μολύβδου ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) είναι και ήταν πάντα ένα από τα πιο σημαντικά χρώματα σκόνης για διάφορα είδη ζωγραφικής. Απαντάται στη φύση ως ορυκτό με τη μορφή του κερουσίτη, το οποίο αποτελεί ανθρακικό ορυκτό του μολύβδου ($PbCO_3$), και το όνομά του προέρχεται από τη λατινική λέξη *cerussa* που σημαίνει λευκός μολύβδος. Χρησιμοποιούνταν από την αρχαιότητα μέχρι τον 19^ο αιώνα, οπότε και απαγορεύτηκε η κατασκευή και πώληση του πιγμέντου λόγω του περιεχόμενου δηλητηριώδους μολύβδου. Σήμερα, ωστόσο, βελτιωμένες τεχνικές και πρότυπα ασφαλείας έχουν οδηγήσει στην αναβίωση της παρασκευής του, αλλά ακόμα δεν παράγεται ως χρωστική για ζωγραφική. Η χρήση του συνηθιζόταν περισσότερο κατά τον Μεσαίωνα, τόσο σε λάδι όσο και σε νερό ως μέσα αιωρηματοποίησης. Το λευκό του μολύβδου είναι το μοναδικό σχεδόν λευκό που χρησιμοποιούνταν στους πίνακες ζωγραφικής ως τον 19^ο αιώνα. [4, 7]

Οι βασικές χαρακτηριστικές ιδιότητες του λευκού του μολύβδου είναι η πυκνότητα, η αδιαφάνεια, η απαστράπτουσα λευκότητα και η εξαιρετική καλυπτική ικανότητα που διαθέτει, εξαλείφοντας τις ατέλειες του υποστρώματος της ζωγραφικής επιφάνειας, καθώς επίσης και η σημαντική διατήρησή του στον χρόνο. Ωστόσο, έχει μια τάση να κιτρινίζει όταν δεν εκτίθεται στο φως του ήλιου και η επιφάνειά του μαυρίζει όταν έρχεται σε επαφή με σουλφίδια στον αέρα, καθώς λαμβάνει χώρα η χημική αντίδραση που μετατρέπει τον ανθρακικό μολύβδο σε μαύρο σουλφίδιο του μολύβδου (PbS).

Η ξηραντική δράση του λευκού του μολύβδου στα λάδια ήταν ένας ακόμα λόγος της ευρείας χρήσης του. [4, 7]



Εικόνα 1-3 Λευκό του μολύβδου [60]

Ασβεστίτης

Ο ασβεστίτης (CaCO_3), γνωστός και ως κιμωλία ή ανθρακικό ασβέστιο, είναι ένα από τα πιο κοινά ορυκτά που απαντώνται στη φύση. Ανήκει στην κατηγορία των *Λευκών Γαιών* (terra alba), μαζί με τον γύψο και τον καολινίτη. Φυσιολογικά είναι άχρωμο, μερικές φορές όμως περιέχει ακαθαρσίες που του προσδίδουν γκρι, κίτρινες, μπλε, κόκκινες, καφέ ή μαύρες αποχρώσεις. Συναντάται κυρίως σε ιζηματογενή πετρώματα, όπως ο ασβεστόλιθος, και στο μάρμαρο. Αυτές είναι και οι κύριες πηγές για την παραγωγή του πιγμέντου, στην πραγματικότητα όμως υπάρχουν πολλές άλλες πηγές ασβεστίτη: νύχια, δόντια, σταλακτίτες και σταλαγμίτες, πορώδεις ηφαιστειογενείς λίθοι (tufa) κ.ά. Η τεχνητά κατασκευασμένη κιμωλία είναι ανθρακικό ασβέστιο στην πιο λευκή και καθαρή του μορφή. [4, 7, 8]

Ο ασβεστίτης είναι το πιο παλιό γνωστό λευκό πιγμέντο και χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα τόσο στην σχεδίαση όσο και στην ζωγραφική. Συναντάται πολύ συχνά σε έργα ζωγραφικής της Βόρειας Ευρώπης και αναμεμιγμένο με ζωική κόλλα ώστε να χρησιμεύσει ως υλικό προετοιμασίας, ενώ έχει βρεθεί και σε κινέζικα και ιαπωνικά ζωγραφικά έργα προερχόμενο από κοχύλια. Ένας από τους λόγους της ευρείας χρήσης του είναι ότι πρόκειται για ένα πολύ σταθερό πιγμέντο σε φυσιολογικές περιβαλλοντικές συνθήκες, ενώ δεν είναι τοξικό. Είναι, όμως, ασύμβατο με πιγμέντα ευαίσθητα στα αλκάλια, όπως το Prussian blue. [7, 8]



Εικόνα 1-4 Ασβεστίτης στη μορφή ροζ μάρμαρου από την πολιτεία Georgia των Η.Π.Α. [61]

Γύψος

Ο γύψος είναι το ένυδρο θειικό ασβέστιο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), γνωστός από την αρχαιότητα ως *Τυμφαική γη*. Ο Έλληνας συγγραφές Θεόφραστος προσδιορίζει την Κύπρο ως πηγή σημαντικών ποσοτήτων γύψου στην αρχαιότητα. Ο γύψος, όπως και ο ασβεστίτης, ανήκει στις Λευκές γαίες ή αλλιώς Λευκά από ασβέστη. [4, 7, 8]

Ο γύψος είναι το πιο σύννηθες ορυκτό με θείο και βρίσκεται κυρίως σε ιζηματογενείς αποθέσεις, οι οποίες σχετίζονται με ασβεστόλιθους, σχιστόλιθους και αργιλοπηριτικά άλατα. Εμφανίζεται σε διάφορες ποικιλίες και συχνά συσχετίζεται με αποθέσεις άλατος. Κοιτάσματα βρίσκονται σε όλο τον κόσμο, αλλά κυρίως στη Ευρώπη, τις Η.Π.Α. και τον Καναδά. [7, 8]

Παρότι υπάρχουν αναφορές της παρουσίας του γύψου στα υλικά προετοιμασίας του καμβά, στα γλυπτά και στις τοιχογραφίες, λίγες αναφορές υπάρχουν της χρήσης του γύψου ως πιγμέντο. Ο γύψος, με κατάλληλη κατεργασία, μπορεί να παράγει ένα υλικό προετοιμασίας για τους πίνακες ζωγραφικής, γνωστό ως gesso ή γύψος του Παρισιού, ενώ χρησιμοποιείται επίσης και στην παρασκευή του τσιμέντου. Σπάνια χρησιμοποιείται με έλαια, λόγω του χαμηλού δείκτη διάθλασής του. Πρόκειται για ένα πολύ σταθερό πιγμέντο, το οποίο ξηραίνεται μόνο με θέρμανση. Είναι ελαφρά διαλυτό στο νερό και πολύ διαλυτό στο αραιό υδροχλωρικό οξύ. [7, 8]



Εικόνα 1-5 Γύψος- ορυκτό από το Michigan των Η.Π.Α. [61]

Λιθοπόνιο

Το λιθοπόνιο είναι ένα λαμπερό λευκό πιγμέντο που βρίσκει εφαρμογή στις χρωστικές, τα μελάνια, το δέρμα, το χαρτί, τον μουσαμά και τις πούδρες προσώπου. σχηματίζεται κατά την ταυτόχρονη καταβύθιση θειούχου ψευδάργυρου (ZnS) και θειικού βαρίου (BaSO_4), με αναλογία περίπου 30% ZnS και 70% BaSO_4 . Υποβάλλεται σε ειδική κατεργασία, κατά την οποία μεταβάλλονται οι φυσικές ιδιότητες του μίγματος, ώστε να είναι κατάλληλο για πιγμέντο. Θεωρείται ότι ανακαλύφθηκε γύρω στο 1850 ως υποκατάστατο (ή συμπληρωματικό) του λευκού του μολύβδου, για να καταπολεμήσει τα μειονεκτήματά του τελευταίου: τοξικότητα, κιτρίνισμα όταν δεν εκτίθεται στο φως του ήλιου, μαύρισμα όταν εκτίθεται σε περιβάλλον που περιέχει ενώσεις του θείου. Παράχθηκε σε μεγάλη κλίμακα για πρώτη φορά το 1874. Παρότι το λιθοπόνιο έχει αντικατασταθεί σε πολλές εφαρμογές από το διοξείδιο του τιτανίου, το οποίο εισήχθη μετά τον Πρώτο Παγκόσμιο Πόλεμο, χρησιμοποιείται ακόμα σε ένα εύρος εφαρμογών, όπως οι νερομπογιές. [8, 9, 62]



Εικόνα 1-6 Λιθοπόνιο [63]

Λευκό του ψευδαργύρου

Ο όρος *λευκό του ψευδαργύρου* συνήθως αναφέρεται στο οξείδιο του ψευδαργύρου, αλλά στην πραγματικότητα υπάρχουν και άλλες ενώσεις του ψευδαργύρου, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως λευκά πιγμέντα. Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) υπάρχει στη φύση ως το ορυκτό *zincite*, παρά το γεγονός ότι το ορυκτό αυτό είναι συνήθως κόκκινο λόγω της παρουσίας σημαντικής ποσότητας μαγγανίου. Το λευκό οξείδιο του ψευδαργύρου ήταν γνωστό από την αρχαιότητα, ως παραπροϊόν της παραγωγής ορείχαλκου, η οποία περιλάμβανε λιώσιμο χαλκού και ανθρακικού ψευδαργύρου. Ωστόσο, δε χρησιμοποιούνταν ευρέως ως πιγμέντο μέχρι τα τέλη του 18^{ου} αιώνα, οπότε οι καλλιτέχνες –και όχι μόνο- αναζητούσαν εναλλακτική λύση για να αντικατασταθεί το τοξικό λευκό του μολύβδου. Το λευκό του ψευδαργύρου, μαζί με το λευκό διοξείδιο του τιτανίου και το λευκό του μολύβδου, ήταν τα τρία κύρια λευκά πιγμέντα που χρησιμοποιούνταν στα μέσα με τέλη του 20^{ου} αιώνα. Συχνά, μάλιστα, μικρή ποσότητα λευκού του ψευδαργύρου αναμιγνυόταν με διοξείδιο του τιτανίου και λευκό του μολύβδου, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων του χρώματος, ειδικά σε εφαρμογές σε εξωτερικούς χώρους. [7, 8]



Εικόνα 1-7 Λευκό του ψευδαργύρου [60]

Μολονότι το λευκό του ψευδαργύρου είναι ανθεκτικό στην επίδραση του φωτός, μελέτες έχουν δείξει ότι τείνει να σαπωνοποιεί τα λιπαρά οξέα που περιέχονται σε ορισμένα έλαια, με το βαθμό σαπωνοποίησης να εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων του πιγμέντου. Όταν τα οξείδια του ψευδαργύρου ακτινοβοληθούν με εγγύς υπεριώδες φως, προωθείται ο σχηματισμός υπεροξειδίου του υδρογόνου, κάτι το οποίο μπορεί να προκαλέσει αφυδάτωση των άλλων πιγμένων, το οποίο με τη σειρά του αυξάνει την ευθραυστότητά τους. Σε περιβάλλον υγρασίας, το λευκό του ψευδαργύρου μπορεί να μετατραπεί σε ανθρακικό ψευδάργυρο, ή παρουσία υγρασίας και διοξειδίου του θείου, σε θειικό ψευδάργυρο. Αναφέρεται, επίσης, ότι το οξείδιο του ψευδαργύρου μετατρέπεται σε θειούχο ψευδάργυρο παρουσία υδρόθειου, ειδικά σε πιγμέντα διασπαρμένα σε νερό. Ωστόσο, ο θειούχος

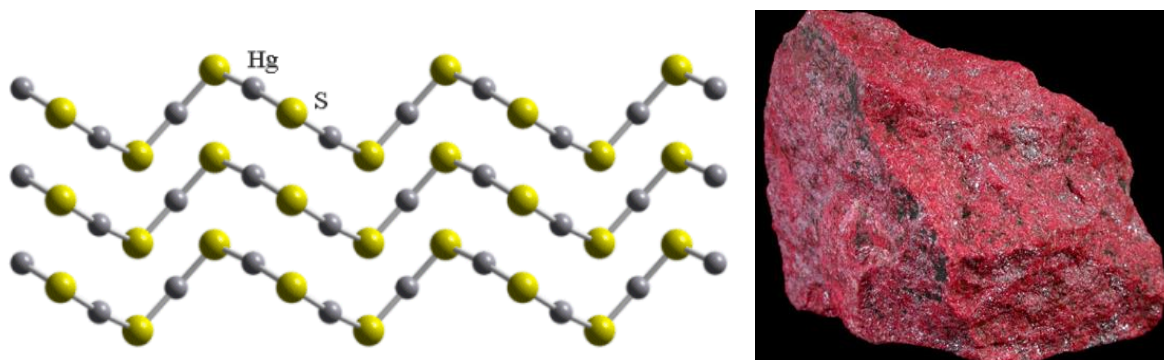
ψευδάργυρος είναι επίσης λευκός, οπότε μικρή αλλαγή παρατηρείται οπτικά, εκτός κι αν το πιγμέντο περιέχει μόλυβδο, που σε αυτή την περίπτωση θα σκουρύνει. Τέλος, είναι διαλυτό στα αραιά αλκάλια και τα οξέα και έχει την τάση να γίνεται εύθραυστο με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρωγμών (κρακελάρισμα). [7, 8]

1.2.4 Κόκκινα χρώματα

Κιννάβαρι

Η κόκκινη χρωστική *κιννάβαρι*, η οποία έχει τον χημικό τύπο HgS (θειούχος υδράργυρος), είναι ιστορικά ένα από τα σημαντικότερα πιγμέντα, από τις κινέζικες επιγραφές σε οστά (2000 π.Χ.), τα αιγυπτιακά πορτραίτα “Fayum” της Κοπτικής περιόδου και τις ρωμαϊκές τοιχογραφίες (1^{ος} -3^{ος} αι. μ.Χ.) ως την εποχή της αναγέννησης στην Ιταλία (σε έργα των Bellini, Titian & Botticelli). Θεωρείται ότι η κιννάβαρι ήταν γνωστή στην Ελλάδα από τον 6^ο αιώνα π.Χ. και ίσως από πολύ πιο πριν στη Μικρά Ασία, ενώ σαφής αναφορά στην κιννάβαρι δίνεται από τον Έλληνα φιλόσοφο του 4^{ου} αιώνα π.Χ. Θεόφραστο. Παραδείγματα πρόσφατων σημαντικών έργων στα οποία υπάρχει κιννάβαρι είναι κινέζικα και ιαπωνικά ζωγραφικά έργα του 19^{ου} αιώνα σε χαρτί και μετάξι, ισπανικές τοιχογραφίες καθώς και γεωμετρικά σχέδια στη Ιεραποστολική εκκλησία Tumacacosi στην Αριζόνα που τοποθετούνται στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Τέλος, αναφέρεται η χρήση της χρωστικής κιννάβαρι στο έργο του Claude Monet “Water-Lilies”, το οποίο χρονολογείται μετά το 1916. Σήμερα υπάρχουν κοιτάσματα με κιννάβαρι στη Ρωσία, τη Γιουγκοσλαβία, τη Γερμανία, την Ιταλία, το Περού, το Μεξικό, το Τέξας και την Καλιφόρνια. [10, 16]

Όταν το πιγμέντο προέρχεται από φυσική πηγή, το σύννηθες είναι να ονομάζεται κιννάβαρι (το όνομα του ορυκτού), ενώ όταν το πιγμέντο έχει κατασκευαστεί συνθετικά, λέγεται βερμύλιον (vermillion). Στη φυσική της κατάσταση η κιννάβαρι έχει κατά κανόνα καστανωπό χρώμα, αν και μερικές φορές βρίσκεται και με βαθύ άλικο κόκκινο χρώμα. Δείγματα από κιννάβαρι καλής ποιότητας, όταν κονιοποιηθούν, δίνουν ένα φωτεινό κόκκινο μέχρι και πορτοκαλί ερυθρό χρώμα σκόνης, που ήταν γνωστό από την αρχαιότητα. Βασικό μειονέκτημά της είναι ότι παρουσιάζει χαμηλή ανθεκτικότητα στο φως και η έκθεσή της σε ισχυρή υπεριώδη ακτινοβολία μπορεί να τη μετατρέψει σε σκούρο καστανό ή μαύρο υποπροϊόν του HgS (μετακιννάβαρι). [4, 10]



Εικόνα 1-8 Κρυσταλλική δομή της χρωστικής κιννάβαρι [74] και ορυκτό κιννάβαρι [75]

Η κιννάβαρι, θεωρείται στις μέρες μας βλαβερή για την υγεία και είναι σχεδόν αδύνατο να αποκτηθεί χωρίς την απαραίτητη εξουσιοδότηση. Παλαιότερα -πριν τους περιορισμούς περί υγείας- ο μοναδικός περιορισμός ήταν οικονομικής φύσης. Η κιννάβαρι ήταν ένα από τα πιο ακριβά

πιγμέντα και σύμβολο υψηλής κοινωνικής θέσης. Καθένας που είχε χρήματα μπορούσε να αναθέσει την κατασκευή ενός πίνακα σε έναν καλλιτέχνη, αλλά μόνο οι πολύ πλούσιοι μπορούσαν να αντέξουν οικονομικά τη χρήση της χρωστικής αυτής από τον καλλιτέχνη. [10]

Μίνιο

Το μίνιο, γνωστό και ως πορτοκαλί του μολύβδου (Pb_3O_4), είναι το τεχνητό φωτεινό κόκκινο πιγμέντο, από τα πρώτα που παρασκευάστηκαν, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ευρέως από τους κλασσικούς χρόνους και κατά τον Μεσαίωνα, ενώ χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα. Το φυσικό ορυκτό μίνιο (από το λατινικό όνομα *minium*) χρησιμοποιήθηκε ως πιγμέντο μόνο για ένα σύντομο χρονικό διάστημα, αν θεωρηθεί ότι όντως χρησιμοποιήθηκε κάποτε. Ήδη από τις αρχές του 5^{ου} αιώνα π.Χ. αναφέρεται στην Κίνα η τεχνητή παρασκευή πιγμέντου από μόλυβδο, ενώ δεν υπάρχουν αποδείξεις ότι το φυσικό μίνιο χρησιμοποιήθηκε ποτέ στην Κίνα. Κόκκινο του μολύβδου βρέθηκε επίσης σε αντικείμενα στην αρχαιολογική τοποθεσία Hawara της Αιγύπτου. Κόκκινο του μολύβδου έχει ταυτοποιηθεί και σε τοιχογραφίες και ζωγραφικά έργα σε μετάξι στην Κεντρική Ασία, που χρονολογούνται από τον 10^ο έως τον 11^ο αιώνα. Χρησιμοποιούταν ευρέως σε μεσαιωνικά χειρόγραφα, τόσο μόνο του όσο και με βερμύλιον. Δε θεωρείται σύνηθες πιγμέντο στους ευρωπαϊκούς πίνακες ζωγραφικής, ωστόσο έχει βρεθεί σε ευρωπαϊκά έργα που χρονολογούνται από το 1300 ως το 1900. [4, 14]

Το μίνιο δίνει πολύ φωτεινό και ζωνρό χρώμα, και όσο καιρό η εξασφάλιση της χρωστικής κιννάβαρι ήταν δύσκολη και δεν είχε διαδοθεί ακόμα η χρήση του συνθετικού βερμύλιον, το πορτοκαλέρυθρο μίνιο αποτελούσε την πιο κοντινή λύση στο φωτεινό κόκκινο χρώμα για την καθημερινή εργασία ενός ζωγράφου. Το μίνιο παράγεται με διάφορες μεθόδους: ψήσιμο λιθάργυρου (PbO) σε αέρα ή οξειδωση λιωμένου λευκού του μολύβδου για κάποιες ώρες σε θερμοκρασία 480°C. Χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα και λεπτή υφή. Τα βασικά μειονεκτήματά του είναι ότι όταν εκτίθεται στον ήλιο υφίσταται φωτοξείδωση και αποκτά ανοιχτό ροζ ή καφετί-κόκκινο χρώμα, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, καθώς και η μεγάλη τοξικότητά του. Έχει την τάση να σκουραίνει στις νερομπογιές και τις τοιχογραφίες, αλλά σε λάδι είναι αρκετά σταθερό, έτσι χρησιμοποιείται ευρέως στις ελαιογραφίες, παρά την χαμηλή του αντοχή χρωματισμού. Πολλές από τις καλές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του κόκκινου του μολύβδου στο λινέλαιο μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό σαπώνων του μολύβδου, λόγω της αντίδρασης του πιγμέντου με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα του λινέλαιου. Μεγάλης σημασίας είναι οι αντιοξειδωτικές του ιδιότητες στο σίδηρο. [4, 7, 14]

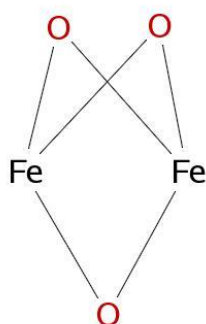


Εικόνα 1-9 Μίνιο [60]

Όπως αναφέρεται παραπάνω, το πιγμέντο είναι δηλητηριώδες, όπως και οι περισσότερες ενώσεις που περιέχουν μόλυβδο,. Ο Έλληνας γιατρός του 1^{ου} αιώνα μ.Χ. Διοσκουρίδης ανέφερε ότι το κόκκινο του μολύβδου ήταν πιο δηλητηριώδες από το βερμίλιον και περιέγραψε μέτρα που θα μπορούσαν να εμποδίσουν τη δηλητηρίαση. [4, 14]

Αιματίτης

Ο *αιματίτης* (Fe_2O_3 –άνυδρο οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου) είναι ένα από τα πιο συνηθισμένα κόκκινα πιγμέντα που υπάρχουν στα αντικείμενα πολιτισμικής κληρονομιάς, από τις ζωγραφιές σε σπήλαια ως τα σύγχρονα κεραμικά, το σκυρόδεμα, τα τούβλα, το γυαλί και τις ζωγραφιές. Ο αιματίτης ανήκει στην κατηγορία των οξειδίων του σιδήρου, τα οποία καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος χρωμάτων, όπως κίτρινο, πράσινο, κόκκινο, καφέ και μαύρο καθώς και ποικιλία αποχρώσεων. Είναι ιδιαίτερα σταθερά, μη τοξικά, δεν ξεθωριάζουν και παρουσιάζουν υψηλή ανθεκτικότητα στα οξέα και τα αλκάλια και συνεπώς μπορούν να εκτεθούν σε συνθήκες εξωτερικού χώρου, π.χ. ζωγραφιές σε βράχους. Ο αιματίτης, ως ορυκτό, εμφανίζει καστανόμαυρο χρώμα, και σε ορισμένες μόνο περιπτώσεις καστανοκόκκινο. Εντούτοις, όταν κονιοποιηθεί, φέρει καστανοκόκκινη ή κερασόχρωμη χροιά. [4, 10]



Εικόνα 1-10 Χημική δομή αιματίτη (αριστερά) και το ορυκτό αιματίτης (δεξιά) [66]

Κόκκινη ώχρα

Ο όρος «ώχρα» είναι γενικός και αναφέρεται σε ουσίες με ένα εύρος χρωμάτων από κίτρινο έως βαθύ μοβ, όπου το κύριο χρωμοφόρο είναι ένα οξείδιο του σιδήρου. Φαίνεται πως τρεις κύριοι παράγοντες επηρεάζουν το χρώμα. Ο πρώτος είναι η φύση του οξειδίου του σιδήρου. Οι πιο σκούρες, κοκκινωπές ώχρες περιέχουν κυρίως αιματίτη (Fe_2O_3), ενώ οι πιο αχνές, κίτρινες ώχρες είναι πλούσιες σε οξείδια του δισθενούς σιδήρου. Ο δεύτερος παράγοντας είναι η παρουσία άλλων ορυκτών, π.χ. αργιλοπυριτικών ορυκτών (συνήθως καολινίτη) ή άλλων μεταλλικών οξειδίων καθώς και η περιεκτικότητα αυτών. Ο τρίτος παράγοντας είναι η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Ανάλογα με τα παραπάνω, όταν κονιοποιηθούν, οι ώχρες δίνουν γραμμή σκόνης όπου το εύρος του χρώματός της κυμαίνεται από βαθύ πορφυρό και φαιοκαστανό έως ανοιχτό κίτρινο. [4, 18]

Ένα από τα πιο δημοφιλή πιγμέντα που χρησιμοποιούνταν από την αρχαιότητα στις σπηλαιογραφίες και τις τοιχογραφίες, είναι η *κόκκινη ώχρα*. Ο όρος *κόκκινη ώχρα* είναι γενικός και καλύπτει ένα

εύρος αποχρώσεων του κόκκινου με διάφορους βαθμούς διαφάνειας. Το κύριο συστατικό της κόκκινης ώχρας είναι το οξείδιο του σιδήρου (III) (Fe_2O_3 -αιματίτης). Όταν ο αιματίτης βρίσκεται σε μίγμα με αργιλοπυριτικά πετρώματα (συνήθως καολινίτη) και μερικές φορές CaCO_3 , ιλμενίτη (ορυκτό οξείδιο του τιτανίου και του σιδήρου - FeTiO_3), ρουτίλιο (ορυκτό του τιτανίου), άστριους και μαγνητίτη, καλείται κόκκινη ώχρα. [8, 13]

Οι κόκκινες ώχρες προκύπτουν είτε ως φυσικές γαίες αργιλοπυριτικών πετρωμάτων πλούσιες σε οξείδια του σιδήρου, είτε από τη διαπύρωση της κίτρινης ώχρας. Το χρώμα των φυσικών γαιών εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους σε άνυδρα οξείδια του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου και, ανάλογα με την περιεκτικότητα αυτή, όταν κονιοποιηθούν δίνουν τις διάφορες αποχρώσεις. [4, 8]

Είναι κατάλληλες για χρήση τόσο σε εξωτερικούς όσο και σε εσωτερικούς χώρους, συμβατές με όλα τα μέσα αιωρηματοποίησης, μόνιμες και πολύ σταθερές. Η πρώτη χρήση κόκκινης ώχρας χρονολογείται περίπου 270.000 με 170.000 χρόνια πριν, από τους Homo Sapiens. Από τότε και μέχρι σήμερα, το πιγμέντο αυτό χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις χρονικές περιόδους και σε όλα τα μέρη του κόσμου. Σημαντικές πηγές κόκκινης ώχρας σήμερα υπάρχουν στη Γαλλία, την Αυστραλία, την Κύπρο, την Ιταλία και τις ΗΠΑ. [8]

Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται και άλλες κόκκινες χρωστικές με διαφορετική ονομασία. Μερικές είναι αρκετά φωτεινές και θερμές, όπως αυτή που αποκαλείται κόκκινο της Βενετίας, ενώ άλλες είναι πολύ σκούρες και ψυχρές, όπως το κόκκινο των Ινδιών ή το *caput mortuum*. Υπάρχει ακόμα ένα κόκκινο, η κόκκινη γη (*terra rosa*) από την περιοχή της πόλης Pozzuoli κοντά στη Νάπολη της Ιταλίας, με ένα γοητευτικό ροζ-σομόν χρώμα. [4]



Εικόνα 1-11 Κόκκινη ώχρα [65]

1.2.5 Κίτρινα χρώματα

Μασσικότης

Ο *Μασσικότης* (PbO) είναι ένα ορυκτό οξείδιο του μολύβδου το οποίο, όταν κονιοποιηθεί, παρουσιάζει χρυσίζουσα κίτρινη απόχρωση. Το χρώμα του μπορεί να ποικίλει από καθαρό κίτρινο μέχρι κοκκινωπό κίτρινο. Έχει καλή μονιμότητα και καλυπτικότητα και διαλύεται στο νιτρικό και το οξικό οξύ. Οι όροι *Μασσικότης* και *Λιθάργυρος* συχνά χρησιμοποιούνται για το ίδιο πιγμέντο, αλλά πιο σωστά, πρόκειται μεν για κρυσταλλικά μονοξείδια του μολύβδου, προερχόμενα δε από

διαφορετικές πηγές. Ο μασσικότης προέρχεται από το ήπιο ψήσιμο του λευκού του μολύβδου στους 300°C. Κατά τη θέρμανση του λευκού του μολύβδου, εκλύεται μονοξείδιο του άνθρακα και νερό, ενώ μένει μια κίτρινη σκόνη, ο μασσικότης. Ο λιθάργυρος προέρχεται από την απευθείας οξείδωση τηγμένου μεταλλικού μολύβδου. Ο μασσικότης είναι η ορθορομβική δομή του PbO, ενώ ο λιθάργυρος είναι η τετραγωνική δομή. [4, 7, 8, 10, 11]

Ο λιθάργυρος παρουσιάζει περισσότερο πορτοκαλί απόχρωση σε σχέση με τον μασσικότη, λόγω του ότι περιέχει και πορτοκαλί του μολύβδου σε μικρή ποσότητα (Pb₃O₄). Ο λιθάργυρος σπάνια έχει χρησιμοποιηθεί ως πιγμέντο, αλλά έχει βρει πολλές εφαρμογές στα βερνίκια. Η παρασκευή του κίτρινου μονοξειδίου του μολύβδου ήταν γνωστή από την αρχαιότητα και συναντάται στην Αίγυπτο, στην Ιταλία, στην Ευρώπη γενικότερα, καθώς και στη Βόρεια και Νότια Αμερική. Κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα, χρησιμοποιήθηκε από τους ζωγράφους της εποχής αντικαθιστώντας το ιδιαίτερα τοξικό κίτρινο πιγμέντο της *σανδάραχης*. Σήμερα χρησιμοποιείται πλέον σπάνια. [4, 7, 11]



Εικόνα 1-12 Μασσικότης [64]

Κίτρινη ώχρα

Το κύριο συστατικό της *κίτρινης ώχρας* είναι το υδροξείδιο του οξειδίου του σιδήρου *γκαιτίτης* [α -FeO(OH)]. Βέβαια, τα κοιτάσματα σπάνια είναι αμιγή και συνήθως παρουσιάζονται σε αυτά ένα μεγάλο εύρος και άλλων ορυκτών, συμπεριλαμβανομένων του λιγότερο συνηθισμένου κίτρινου υδροξείδιου του οξειδίου του σιδήρου *lepidocrocite* [γ -FeO(OH)], αργιλοπυριτικών προσμίξεων και ορυκτών της ομάδας *άστριοι*, ανθρακικών αλάτων (ασβεστίτη και δολομίτη) και πολλών άλλων φάσεων ανάλογα με τη γεωλογική προέλευση του υλικού. Ο *λειμωνίτης* [FeO(OH)·H₂O] είναι ένυδρο οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου με συμμετοχή υδροξυλίων στο μόριο. Το φυσικό χρώμα του ορυκτού είναι κίτρινο της ώχρας (οπότε αποκαλείται *λειμωνιτική ώχρα*) ή καστανοκίτρινο με διάφορες αποχρώσεις από καστανό μέχρι μαύρο, ενώ η γραμμή σκόνης του, όπως και στην περίπτωση του γκαιτίτη, είναι φαιοκαστανή ή κίτρινη. [4, 8]

Οι κίτρινες ώχρες προετοιμάζονται με πλύσιμο, υγρή άλεση και λείανση ώστε να παραχθεί ένα πολύ σταθερό πιγμέντο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλα τα μέσα. Μπορούν να ψηθούν, ώστε να παραχθούν καφέ, κόκκινες και βιολετί σκιές μέσω της οξείδωσης σε οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, οπότε και παράγεται η κόκκινη ώχρα με κύριο συστατικό τον αιματίτη (Fe₂O₃). Αυτή η τεχνολογία ήταν γνωστή από την Παλαιολιθική εποχή. [8]

Οι κίτρινες ώχρες σχηματίζονται σε όλες τις συνθήκες κλίματος και περιβάλλοντος και ο γκαιτίτης είναι στην πραγματικότητα το πιο σύνηθες οξείδιο του σιδήρου που εμφανίζεται στα εδάφη.

Ωστόσο, σε αντίθεση με τα τυπικά Μεσογειακά εδάφη πλούσια σε κόκκινη ώχρα, τα πλούσια σε γκαιίτη εδάφη είναι πιο συνηθισμένα σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη, σε περιβάλλοντα με υγρασία, όπου το έδαφος σπάνια ξηραίνεται. Αναπτύσσονται πάνω από πετρώματα χαμηλής οξύτητας, ειδικά πάνω από μαλακούς ασβεστόλιθους και μάργες, αλλά και από ηφαιστειογενείς βράχους. Τωρινά σημαντικά κοιτάσματα κίτρινης ώχρας βρίσκονται στη Νοτιοαφρικανική Δημοκρατία και στη Γαλλία, αλλά υπάρχουν και άλλες τοποθεσίες με μικρότερης κλίμακας παραγωγή, καθώς και άλλα κοιτάσματα κίτρινης ώχρας καλής ποιότητας που έχουν εξαντληθεί. [8]

Οι κίτρινες ώχρες συγκαταλέγονται στα πρώτα πιγμέντα που χρησιμοποιήθηκαν. Έχουν ταυτοποιηθεί σε Ευρωπαϊκή Παλαιολιθική σπηλαιογραφία, έχουν χρησιμοποιηθεί στην Αιγυπτιακή τέχνη, έχουν βρεθεί σε τοιχογραφίες και ανάγλυφα από την Περσέπολη και αποτελούν σημαντικά πιγμέντα που χρησιμοποιούνταν σε ρωμαϊκές τοιχογραφίες. Επίσης, αποτελούν σημαντικά πιγμέντα στη Βυζαντινή και τη μεσαιωνική δυτική τέχνη, ειδικά σε εικόνες αγίων. Τέλος, η χρήση τους ήταν ευρέως διαδεδομένη στην Αναγεννησιακή τέχνη. Η ευρεία αυτή χρήση της κίτρινης ώχρας σίγουρα οφείλεται στη χημική σταθερότητα που παρουσιάζει, καθώς επίσης στην πολύ καλή καλυπτική της ικανότητα, την εύκολη εφαρμογή και το χαμηλό της κόστος. [4, 8]

Υπάρχει η πιθανότητα σύγχυσης, όσον αφορά στην ορολογία, με τις σιένες, καθότι οι τελευταίες πολλές φορές περιγράφονται ως μια ποικιλία κίτρινης ώχρας. Ωστόσο, παρουσιάζουν διαφορές στη χημική δομή τους. Οι σιένες περιέχουν πολύ μικρή ποσότητα οξειδίου του μαγγανίου, σε αντίθεση με τις ώχρες που δεν περιέχουν. [8]



Εικόνα 1-13 Κίτρινη ώχρα από την Ισπανία [60]

1.2.6 Καφέ χρώματα

Σιένα

Οι σιένες είναι γήινα χρώματα και περιγράφονται γενικά ως απλά μια ποικιλία κίτρινης ώχρας. Ωστόσο, διαφέρουν ως προς τη χημική σύνθεση στο ότι περιέχουν ένα μικρό ποσοστό οξειδίων του μαγγανίου (λιγότερο από 10%) επιπλέον των οξειδίων του σιδήρου (κυρίως το ένυδρο οξείδιο του σιδήρου), που είναι και τα κύρια χρωστικά συστατικά. Με αυτόν τον τρόπο, η σύνθεσή τους μεταβάλλεται μεταξύ αυτών της ώχρας και της όμπρας. Επιπροσθέτως, μπορεί να περιέχουν ένα μικρό ποσοστό φυτικού ή οργανικού υλικού. Παρόλο που τα πιγμέντα αυτά είναι ευρέως γνωστά και χρησιμοποιούνται ακόμα σε μεγάλο βαθμό, υπάρχουν πολύ λίγες διαθέσιμες πληροφορίες γι' αυτά. Το αρχικό πιγμέντο προήλθε από την πόλη Σιένα στην Τοσκάνη της Ιταλίας (από την οποία πήρε και το όνομά του). [8]

Υπάρχει μια φυσική ποικιλία στο χρώμα. Όταν το χρώμα τους είναι αυτό της κίτρινης ώχρας, ονομάζονται κίτρινες γαίες, ενώ όταν είναι καστανό, ονομάζονται πιγμέντα bole (κορμός δέντρου). Όπως και οι ώχρες, οι σιένες παράγουν ένα πολύ σταθερό πιγμέντο. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη φυσική τους κατάσταση, αφού προηγηθεί πλύσιμο, υγρή άλεση και λείανση (οπότε παράγεται η *ωμή σιένα*- *raw sienna*) ή και ψήσιμο (οπότε παράγεται η *ψημένη σιένα* -*sienna burnt*). Ως *ωμή σιένα* θεωρείται το φυσικό γαιώδες πιγμέντο που αποτελείται από αργιλοπυριτικά άλατα μαζί με το κίτρινο ένυδρο οξειδίο του σιδήρου (γκαιτίτης). Περιγράφεται επίσης ως μια ποικιλία όμπρας με υψηλή περιεκτικότητα σε γκαιτίτη. Η ψημένη σιένα ήταν δημοφιλής λόγω της όμορφης, ζεστής, κόκκινης απόχρωσής της. [8, 12]

Οι σιένες έχουν αναγνωρισθεί παγκοσμίως, παρόλο που η ακριβής χημική τους σύνθεση σπάνια καθορίζεται. Πρόσφατα ταυτοποιήθηκε η παρουσία σιέννας σε παλαιολιθική ζωγραφιά σε βράχο στο σπήλαιο της Αλταμίρα (Ισπανία), σε νωπογραφίες στην Ινδία, σε ιρλανδικές μεσαιωνικές τοιχογραφίες κ.α. Το πιγμέντο ονομαζόταν *Terra di Sienna*, είτε ψημένο είτε άψητο, μέχρι τον 19^ο αιώνα, οπότε επικράτησαν οι όροι *ψημένη σιένα* και *ωμή σιένα*. [8, 12]



Εικόνα 1-14 Σιένα ωμή (αριστερά) και σιένα ψημένη (δεξιά) από την Ιταλία [65]

Caput mortuum

Παραδοσιακά, το όνομα *caput mortuum* συνδέεται με ένα τεχνητό, μωβ-καφετί πιγμέντο προερχόμενο από το οξειδίο του σιδήρου (III) (Fe_2O_3). Θεωρείται ότι το υλικό σχηματιζόταν ως παραπροϊόν της διεργασίας παρασκευής θεικού οξέος κατά τον 17^ο και 18^ο αιώνα. *Caput mortuum* σημαίνει στα λατινικά «το κεφάλι του θανάτου». Η φράση αυτή δεν είναι ρωμαϊκής προέλευσης. Χρησιμοποιούνταν αρχικά από τους αλχημιστές του 17^{ου} αιώνα, οι οποίοι με αυτή αναφέρονταν στα «άχρηστα» υπολείμματα των πειραμάτων τους. Ο όρος αναφέρεται πρώτη φορά σε πιγμέντο τον 18^ο αιώνα. Πιο πρόσφατες χρήσεις του όρου *caput mortuum* αναφέρονται στο φυσικό -πλούσιο σε αιματίτη- πιγμέντο, το οποίο, έχοντας υποστεί θερμική κατεργασία, δίνει ένα βιολετί χρώμα που χρησιμοποιούταν στη Ρωμαϊκή, Βυζαντινή και μετα-Βυζαντινή τέχνη. Σε πρόσφατη επιστημονική δημοσίευση αναφέρεται ότι το «αληθινό» *caput mortuum* είναι το πιγμέντο που αναφερόταν στα Ρωμαϊκά κείμενα ως αιματίτης αναμεμιγμένος με ανθρακικό ασβέστιο και καολινίτη. Σήμερα, συνίσταται ο όρος να αναφέρεται στο τεχνητά κατασκευασμένο πιγμέντο. [8, 13]

Γνωστό επίσης και ως βιολετί του Άρη ή κόκκινο των Ινδιών, το *caput mortuum* εμφανίζει μια ευρεία γκάμα αποχρώσεων, από κόκκινο έως βαθύ βιολετί, κάτι το οποίο αποδίδεται κυρίως στα διαφορετικά μεγέθη των κόκκων και στην ενυδάτωση. Πρόσφατη ανάλυση SEM έδειξε ότι το *caput*

mortuum και ο αιματίτης έχουν παρόμοια στοιχειακή σύνθεση: και στις δύο περιπτώσεις, το κύριο συστατικό είναι ο σίδηρος (92%), ενώ δευτερεύοντα συστατικά είναι ο ψευδάργυρος (~2%), ο χαλκός (~2,5%) και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις μαγγάνιο, ασβέστιο, θείο και αργίλιο. Η μόνη σημαντική διαφορά είναι το περιεχόμενο πυρίτιο: 3% στο caput mortuum, ενώ περίπου 1% στον αιματίτη. [8, 13]



Εικόνα 1-15 Caput mortuum [67]

Όμπρα

Η όμπρα έλαβε το όνομά της απ' την περιοχή Umbria της Ιταλίας, που αποτελούσε αρχικά την πηγή παραγωγής της χρωστικής. Κατ' άλλους προέρχεται από την ιταλική λέξη *ombra* που σημαίνει σκιά. Οι όμπρες είναι φυσικές γαίες και διακρίνονται σε *ωμή όμπρα* (raw umber) που περιέχει γκαιτίτη και *ψημένη όμπρα* (burnt umber) που περιέχει αιματίτη. Η ψημένη όμπρα παράγεται με ψήσιμο της ωμής, διεργασία κατά την οποία ο γκαιτίτης μετατρέπεται σε αιματίτη. Ως προς τη σύνθεσή τους, οι όμπρες περιέχουν γύρω στο 45 με 55% οξείδια του σιδήρου, 15% οξείδια του μαγγανίου και μικρές ποσότητες πυριτίου, αργιλίου κ.λ.π. Η υψηλή περιεκτικότητα οξειδίων του μαγγανίου είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα της όμπρας και είναι αυτό που της προσδίδει την καστανωπή χροιά, ενώ ανάλογα με τη σύσταση το φυσικό χρώμα της όμπρας παρουσιάζει αποχρώσεις από καφέ έως κίτρινες. Θεωρούνται κατάλληλες για την απόδοση σκιών ή για την σκίαση άλλων χρωμάτων. [4, 7, 12]

Η όμπρα χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα. Φυσικά κοιτάσματα υπάρχουν σε όλη την Ευρώπη συμπεριλαμβανομένης της Αγγλίας, της Γερμανίας, της Γαλλίας και της Κύπρου. Φυσικά κοιτάσματα υπάρχουν επίσης και στις Η.Π.Α. Η καλύτερη ποικιλία προέρχεται από την Κύπρο. Εξορύσσεται ως ακατέργαστη μάζα και, όπως συμβαίνει με άλλα ορυκτά, οι μάζες αυτές αλέθονται, πλένονται και κοσκινίζονται προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως πιγμέντα. [7, 12]

Πιθανότατα χρησιμοποιούταν ως πιγμέντο από τους προϊστορικούς χρόνους, αλλά σίγουρα αρκετά περισσότερο κατά τους Μεσαιωνικούς χρόνους οπότε και η χρήση της συνηθιζόταν στους ζωγραφικούς πίνακες. Γενικά, είναι η κύρια πηγή καφέ πιγμέντου για τις μπογιές των καλλιτεχνών. Οι όμπρες ξηραίνονται καλά σε λάδι εξαιτίας του περιεχόμενου μαγγανίου και ως εκ τούτου βρίσκονται συχνά σε ελαιώδη μέσα και βερνίκια. [7]

Γενικά, τα σωματίδια της όμπρας είναι ετερογενή και στρογγυλεμένα, με μέγεθος συνήθως 1 -50 μm. Τα σωματίδια της ψημένης όμπρας είναι σχεδόν πανομοιότυπα με αυτά της ωμής. Ωστόσο, αυτά της ψημένης τείνουν να έχουν ένα πιο κοκκινωπό χρώμα και μερικές φορές εμφανίζονται πιο διαφανή. Όλες οι όμπρες θεωρείται ότι έχουν εξαιρετική μονιμότητα, είναι μη τοξικές και δεν επηρεάζονται από αλκάλια και αραιά οξέα. Όλες έχουν υψηλή απορροφητικότητα λαδιού, με απαίτηση αλέσματος με 18% περίπου λάδι στις λαδομπογιές. [7]



Εικόνα 1-16 Όμπρα ωμή (αριστερά) και ψημένη (δεξιά) [68]

1.2.7 Μπλε χρώματα

Indigo

Το *indigo* ($C_6H_{10}N_2O_2$) είναι ένα βιολετί- μπλε (λουλακί) χρώμα φυτικής προέλευσης, το οποίο προέρχεται από τα φύλλα των φυτών του γένους *Indigofera* που ευδοκιμούν κυρίως στην Ινδία. Από τα φυτά αυτά, το *I. Tinctora* ήταν η κύρια πηγή του χρώματος μέχρι την ανακάλυψη της διεργασίας παρασκευής τεχνητού χρώματος από τους Baeyer και Emmerling το 1870. Η λέξη indigo προέρχεται από το ελληνικό *ινδικό* και το λατινικό *indicum*, που σημαίνουν «προερχόμενο από την Ινδία». [7, 8]

Οι πρώτες καταγραφές για χρήσεις του πιγμέντου προέρχονται από την Άπω Ανατολή, όπου χρησιμοποιούνταν κυρίως για τον χρωματισμό υφασμάτων. Ήταν γνωστό στην Αίγυπτο, ενώ προηγουμένως παραγόταν κυρίως στην Ινδία, την Κίνα και την Βεγγάλη. Εξαπλώθηκε ραγδαία στην Ευρώπη και αναφέρεται σε έγγραφα εμπορικών συναλλαγών του 12^{ου} αιώνα. Έχει ταυτοποιηθεί σε ρωμαϊκές τοιχογραφίες του 1^{ου} αιώνα μ.Χ., όπου, από τα οργανικά μπλε χρώματα, το indigo θεωρούνταν το μεγαλύτερης αξίας χρώμα. Χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα, αλλά μετά το 1900 και την ανακάλυψη της παρασκευής του τεχνητού indigo, σπάνια χρησιμοποιείται το φυσικό χρώμα. [7, 8]

Έχει καλή αντοχή χρωματισμού, αλλά κακή μονιμότητα, αφού τείνει να ξεθωριάζει με το φως του ήλιου. Θεωρείται δύσκολο πιγμέντο, καθώς είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό στο ζεστό νερό, τους αιθέρες, τις αλκοόλες, τις αλυσίβες και το υδροχλωρικό οξύ. Το νιτρικό οξύ το αποσυνθέτει με τον σχηματισμό μιας κίτρινης ένωσης που λέγεται *ισατίνη*. Παρουσία αναγωγικών μέσων, μετατρέπεται στο διαλυτό λευκό indigo. Η διεργασία αυτή είναι σημαντική, όταν το χρώμα απορροφάται από τις ίνες του υφάσματος και στη συνέχεια οξειδώνεται από τον αέρα προς το μπλε indigo. Το πιγμέντο μπορεί επίσης να λευκανθεί από υποχλωριώδη διαλύματα. [7]



Εικόνα 1-17 Indigo [76]

Αιγυπτιακό μπλε

Αιγυπτιακό μπλε είναι το όνομα που δόθηκε στο ανόργανο μπλε πιγμέντο που αποτελείται από το τεχνητό τετραπυριτικό άλας του ασβεστίου και του χαλκού ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$). Αντιστοιχεί στο σπάνιο φυσικό ορυκτό *cuprorivaite* και αποτελεί το πρώτο πιγμέντο που παρασκευάστηκε τεχνητά από τον άνθρωπο. Το χρώμα του ποικίλει από βαθύ μπλε μέχρι αχνό μπλε με ίχνη μωβ. Το Αιγυπτιακό μπλε παρασκευαζόταν και χρησιμοποιούνταν εκτενώς στην Αίγυπτο κατά την 4^η Δυναστεία μέχρι το τέλος της Ρωμαϊκής περιόδου στην Ευρώπη, καθώς επίσης και σε άλλες συγκεκριμένες περιόδους, που όμως αποτελούν σπάνιες εξαιρέσεις. Παρόμοιο πιγμέντο είναι το πυριτικό άλας του χαλκού και του βαρίου ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$), το οποίο παρασκευαζόταν στην Κίνα κατά τη Δυναστεία των Χαν και ονομάζεται Κινέζικο μπλε ή μπλε των Χαν. [8, 11, 17]

Τα τεχνητά μπλε πιγμέντα που αποτελούνται από πυριτικά άλατα του χαλκού (τόσο το Κινέζικο όσο και το Αιγυπτιακό μπλε) περιέχουν επίσης ποικίλες ποσότητες από άλλες φάσεις προερχόμενες από τις πρώτες ύλες και τις τεχνικές παρασκευής των πιγμένων (π.χ. χαλαζία, βολλαστονίτη, άμορφες υαλώδεις προσμίξεις κ.ά.). [8, 11, 17]



Εικόνα 1-18 Αιγυπτιακό μπλε [60]

Οι πρώτες χρήσεις του Αιγυπτιακού μπλε αναφέρονται στην 4^η Δυναστεία της Αιγύπτου (περίπου 2613- 2494 π.Χ.), όπου το χρησιμοποιούσαν σε φυλακτά, αλλά και σε γλυπτά και σαρκοφάγους. Ήταν το σύνηθες μπλε πιγμέντο της Αιγυπτιακής τέχνης μέχρι την Δυναστεία των Πτολεμαίων (4^{ος} αιώνας π.Χ.). Το Αιγυπτιακό μπλε εμφανίζεται στη Μινωική τέχνη στην Κρήτη και στην Θήρα. Επιπλέον, έχει ταυτοποιηθεί σε τοποθεσίες της Μεσοποταμίας, όπως η Περσέπολη και η Νινευή. Το Αιγυπτιακό μπλε χρησιμοποιήθηκε ευρέως από τους Έλληνες και ιδίως από τους Ρωμαίους, ενώ έχει ταυτοποιηθεί στην Ρωμο-Βρετανική και Σαξονική (δυτικό- κεντρική) Αγγλία και σε ασπίδα του

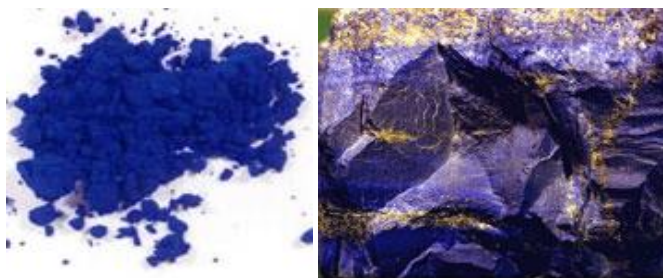
3^ο αιώνα μ.Χ. από τη Νορβηγία. Η χρήση του πιγμέντου ελαττώθηκε κατά την τελευταία Ρωμαϊκή περίοδο και τον Μεσαίωνα, ενώ η τελευταία του εμφάνιση αναφέρεται σε χριστιανικές τοιχογραφίες του 9^ο αιώνα μ.Χ. [8]

Ultramarine

Το *ultramarine* προέρχεται από τον ημιπολύτιμο λίθο *λαζουρίτη*. Πρόκειται για ένα θειούχο αργιλοπυριτικό άλας ασβεστίου και νατρίου, με χημικό τύπο $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2$. Το αργίλιο (Al), το πυρίτιο (Si) και το οξυγόνο (O) είναι τοποθετημένα σε έναν αργιλοπυριτικό σκελετό σε σταθερές αναλογίες, ενώ οι αναλογίες των άλλων στοιχείων -τα οποία βρίσκονται στη μορφή ιόντων- ποικίλουν. Ο λαζουρίτης περιέχει μπλε κόκκους, που αποτελούν και το βασικό συστατικό του πιγμέντου. Περιέχει, ωστόσο, πάντα μια μεγάλη ποσότητα υλικών τα οποία δεν είναι μπλε, όπως ο λευκός ασβεστίτης και ο σιδηροπυρίτης, ο οποίος σπινθηροβολεί όπως ο χρυσός. Με την κονιοποίησή του, η σκόνη δεν αποκτά μπλε χρώμα αλλά γκρι, εκτός κι αν πρόκειται για μια πέτρα λαζουρίτη με ασυνήθιστα βαθύ χρώμα και πολύ πλούσια σε χρωστική ύλη, της οποίας η λειοτριβημένη σκόνη φέρει ανοιχτές αποχρώσεις του μπλε. Ο λαζουρίτης συνήθως συνευρίσκεται μαζί με άλλα ορυκτά, όπως χαουλίνη, σοδάλιθο και νοσεάνη. Σε αυτή την περίπτωση, σχηματίζει ένα είδος πετρώματος, γνωστού ως lapis lazuli, όπου ο λαζουρίτης αποτελεί το επικρατέστερο συστατικό. Η κύρια πηγή της καλύτερης ποιότητας του πετρώματος εντοπίζεται στα λατομεία στην περιοχή Badakhshan στο Αφγανιστάν, από όπου υποστηρίζεται ότι εξορυσσόταν χωρίς διακοπή για παραπάνω από έξι χιλιετίες. [4, 7, 16]

Παρότι υπάρχουν αρχαιολογικές αποδείξεις ότι ο λαζουρίτης χρησιμοποιούνταν ως ημιπολύτιμος λίθος και διακοσμητική πέτρα για τα κτίρια από τον καιρό της αρχαίας Αιγύπτου, δεν υπάρχουν αποδείξεις ότι χρησιμοποιούνταν ως πιγμέντο στη ζωγραφική ούτε από τους αρχαίους Αιγύπτιους, ούτε από τους αρχαίους Έλληνες και Ρωμαίους. Η πρώτη εμφάνιση του λαζουρίτη ως πιγμέντο στη ζωγραφική αναφέρεται στον 6^ο με 7^ο αιώνα σε σπηλαιογραφίες στο Αφγανιστάν. Έχει ταυτοποιηθεί η χρήση του σε επόμενους αιώνες στην Περσία, το Θιβέτ και την Κίνα. Στην Ευρώπη, το πιγμέντο φαίνεται να χρησιμοποιήθηκε εκτενώς τον 14^ο και 15^ο αιώνα. Ήταν βασικά ένα πολύ ακριβό υλικό και αποτελούσε στην ουσία ένδειξη πολυτέλειας. Το υψηλό του κόστος και η εγγενής αξία του μπλε από τον λαζουρίτη, το τοποθετούσαν στην ίδια κλάση με τους πολύτιμους λίθους. Η χρήση του φυσικού *ultramarine* ελαττώθηκε με την εισαγωγή της συνθετικής μορφής το 1828, ωστόσο κάποιοι καλλιτέχνες το εκτιμούσαν ακόμα. Υπάρχουν αναφορές ότι τη δεκαετία του 1980 υπήρχε ακόμα ζήτηση και πωλούνταν τόσο το φυσικό όσο και το συνθετικό *ultramarine*. [4, 7, 16]

Η καλυπτική ικανότητα του *ultramarine* είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή που θα περίμενε κανείς λόγω του χαμηλού δείκτη διάθλασής του. Μπορεί να θεωρηθεί ως ημιδιαφανές γυαλιστερό χρώμα όταν χρησιμοποιείται σε λάδι. Φαίνεται ημιδιαφανές στο υπέρυθρο φως και μπλε στο υπεριώδες. Το *ultramarine* (φυσικό ή συνθετικό) έχει υψηλή σταθερότητα στο φως, δεν επηρεάζεται από τα αλκάλια, το μπλε χρώμα του όμως καταστρέφεται από τα οξέα, ακόμα και τα πολύ αραιά. Τέλος, συμπεριφέρεται ως σχετικά μόνιμο πιγμέντο, ωστόσο έχει παρατηρηθεί κατά καιρούς ένας αποχρωματισμός που οδηγεί σε γκριζό ή γκριζο- κίτρινο χρώμα. [7, 16]



Εικόνα 1-19 Σκόνη ultramarine (αριστερά) [64] και ο λίθος lapis lazuli (δεξιά) [60]

Μπλε του κοβαλτίου

Πρόκειται για ένα ανόργανο οξείδιο του κοβαλτίου και του αλουμινίου ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - αργλικό κοβάλτιο). Το χρώμα του ποικίλει, ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής του και το ποσοστό ακαθαρσιών. Είναι ένα από τα πιο ακριβά πιγμέντα και συχνά υποκαθίσταται από το ultramarine και τις μπλε λάκες. Χρησιμοποιείται κυρίως για τον χρωματισμό περιοχών του ουρανού. Λειτουργεί καλά σε όλα τα μέσα και συνεπώς μπορεί να βρεθεί σε ελαιογραφίες, ζωγραφίες σε ακουαρέλα ή με ακρυλικά. Έχει μοναδική απόχρωση, πολύτιμη στα βιολετί μίγματα, εξαιτίας της κόκκινης χροιάς που διαθέτει. Η πιο απλή του μορφή παρασκευάζεται ψήνοντας μίγμα οξειδίου του κοβαλτίου και ένυδρου αλουμινίου (32% Co_3O_4 και 68% Al_2O_3) προς σχηματισμό αργλικού κοβαλτίου. Η διεργασία παρασκευής του ανακαλύφθηκε στα τέλη του 18^{ου} με αρχές του 19^{ου} αιώνα και σύντομα έγινε πολύ δημοφιλές, ιδιαίτερα στη Γαλλία. Η πρώτη εμφάνιση αργλικού κοβαλτίου αναφέρεται στα χρόνια των δυναστειών της Αιγύπτου, ενώ μπλε του κοβαλτίου έχει ταυτοποιηθεί σε ελαιογραφίες του 19^{ου} αιώνα. [7, 8]

Το μπλε του κοβαλτίου ουσιαστικά είναι λεπτόκοκκο γυαλί με πολύ μικρούς ωχρούς μπλε κρυστάλλους. Τα σωματίδια του είναι ακανόνιστου μεγέθους, στρογγυλεμένα και μερικά έχουν τραχιά υφή. Θα μπορούσαν να θεωρηθούν ότι ανήκουν στον αζουρίτη ή το ultramarine, αλλά μικροσκοπικά δεν έχουν κρυσταλλική εμφάνιση. Περιστασιακά, παρατηρούνται νιφάδες γυαλιού. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι συνήθως 1-50 μm . [7]



Εικόνα 1-20 Μπλε του κοβαλτίου [60]

Συνήθως, το μπλε του κοβαλτίου ξηραίνεται προς ένα πιο σκούρο μπλε με μέτρια αδιαφάνεια. Χημικά, είναι πολύ σταθερό όντας αδιάλυτο σε ισχυρά οξέα και αλκάλια και δεν επηρεάζεται από το υδροχλωρικό οξύ, την υγρασία και το οξυγόνο. Επίσης, χημικά δεν επηρεάζεται και κατά τη μίξη του με άλλα πιγμέντα. Το μπλε του κοβαλτίου, κατά συνέπεια, έχει εξαιρετική σταθερότητα και μονιμότητα. [7]

Prussian blue

Το *Prussian blue*, με χημικό τύπο $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$, παρασκευάστηκε στα μέσα του 18^{ου} αιώνα και χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα. Η χρονολογία παρασκευής του θεωρείται ότι είναι πιθανότατα το 1704, ενώ κατ' άλλους μια ημερομηνία ανάμεσα στο 1704 και στο 1710, σε κάθε περίπτωση πάντως, η ημερομηνία παρασκευής του Prussian blue θεωρείται ως η έναρξη της εποχής των μοντέρνων πιγμέντων. Είχε γίνει ευρέως διαθέσιμο στους καλλιτέχνες μέχρι το 1730. [7, 8, 51]

Το πιγμένο παρασκευάστηκε για πρώτη φορά στο Βερολίνο από τον Diesbach, ο οποίος κατά λάθος έφτιαξε το πιγμένο καθώς πειραματιζόταν με την οξείδωση του σιδήρου. Σήμερα, παρασκευάζεται συνήθως μέσω της δράσης ενός οξειδωτικού παράγοντα, όπως το διχρωμικό κάλιο και το θειικό οξύ, σε μίγμα θειικού σιδήρου και σιδηροκυανιούχου νατρίου. [7, 8]

Το Prussian blue έγινε γνωστό για το έντονο μπλε χρώμα του με πρασινωπή χροιά και χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό στις νεορομπογιές. Συχνά αναφέρεται ότι περιέχονται διάφορες προσμίξεις στο Prussian blue, όπως αργίλιο, κιμωλία και οξείδιο του σιδήρου. Χαρακτηρίζεται από εξαιρετική ικανότητα ξήρανσης, διαφάνεια στο χρώμα, υψηλή αντοχή χρωματισμού και ικανοποιητική μονιμότητα στον αέρα και το φως, ενώ δεν επηρεάζεται από τα αραιά ανόργανα οξέα. Είναι όμως ιδιαίτερα ευαίσθητο στα αλκάλια και η επαφή με αυτά προκαλεί χημική αντίδραση που οδηγεί τα σωματίδια του πιγμένου στο να αποκτήσουν καφέ χρώμα. [7, 8]



Εικόνα 1-21 Prussian blue [85]

Αζουρίτης

Ο *αζουρίτης* είναι ένα φυσικό ανθρακικό άλας του χαλκού με χημικό τύπο $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (ή $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Η δομή του περιλαμβάνει άτομα Cu δύο σθενών τοποθετημένα σε γεωμετρία επίπεδου τετραγώνου ως προς τις δύο υδροξυλικές ομάδες και τις ανθρακικές ομάδες (όλες οι γωνίες γύρω από τα άτομα χαλκού είναι 90°). Τα υδροξύλια και τα ανθρακικά ιόντα που είναι συνδεδεμένα με τον μονοσθενή χαλκό (Cu_I), βρίσκονται σε trans- τοποθέτηση, ενώ τα υδροξύλια και τα ανθρακικά ιόντα που είναι συνδεδεμένα με τον δισθενή χαλκό (Cu_{II}) βρίσκονται σε cis- τοποθέτηση. Βαθύ κυανό στο χρώμα του. Το όνομα “azure” προέρχεται από την αραβική λέξη για το μπλε. Το πιγμένο προέρχεται από το ορυκτό αζουρίτης, το οποίο μπορεί να βρεθεί ως φυσικό κοίτασμα σε πολλά μέρη του κόσμου. Η Ουγγαρία φαίνεται πως παρείχε μία μεγάλη πηγή του ορυκτού τον 16^ο αιώνα. Όπως άλλα ορυκτά, το πιγμένο εξάγεται από την πέτρα μέσω μιας χρονοβόρας διαδικασίας που περιλαμβάνει λείανση, πλύσιμο, υγρή άλεση και επίπλευση. [4, 7, 15]

Ο αζουρίτης χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα τόσο στην Ανατολή όσο και στη Δύση, αλλά

σπάνια χρησιμοποιείται σήμερα. Πρόκειται για το πιο σημαντικό μπλε πιγμέντο στην Ευρωπαϊκή ζωγραφική, από τον 15^ο ως τον 17^ο αιώνα. Θεωρείται ότι ο φυσικός αζουρίτης χρησιμοποιούνταν στους ευρωπαϊκούς πίνακες ζωγραφικής έως το 1800 περίπου, ενώ αναφέρεται ότι χρησιμοποιούνταν ως επί το πλείστον πριν το τελευταίο τέταρτο του 17^{ου} αιώνα. Η εφεύρεση του Prussian blue στις αρχές του 18^{ου} αιώνα φαίνεται πως εκτόπισε σε μεγάλο βαθμό τον αζουρίτη από την ευρωπαϊκή παλέτα. Ο αζουρίτης, πέρα από την Ευρώπη, έχει βρεθεί σε τοιχογραφίες και σπηλαιογραφίες στην Κίνα, ενώ έχει καταγραφεί και χρήση του στην Ιαπωνία και την αρχαία Αίγυπτο. [7, 16]

Ο αζουρίτης αποτελείται από ανομοιογενείς κρυστάλλους χωρίς συγκεκριμένο σχήμα. Τα κρυσταλλικά σωματίδια έχουν πιο έντονο χρώμα όταν είναι χονδροκομμένα. Δομείται από διαφανείς έως και μεγαλύτερους αδιαφανείς κρυστάλλους μεγέθους 1- 50μm. Ο λεπτοκομμένος αζουρίτης τείνει να έχει αχνό χρώμα και πολύ μειωμένη αντοχή χρωματισμού. Η ένταση του μπλε χρώματος οφείλεται στην παρουσία χαλκού και τον τρόπο που είναι χημικά συνδεδεμένος με το υδροξύλιο (OH) και τις ανθρακικές ομάδες (CO₃). Το χρώμα των κρυστάλλων που βρίσκονται εναποθετημένοι στο πέτρωμα κυμαίνεται από κυανό λουλακί μέχρι μπλε του ωκεανού (ultramarine), και από το μπλε του κοβαλτίου μέχρι το τρκουάζ. Μερικές φορές, μοιάζει λίγο με τον λαζουρίτη και γι' αυτό το λόγο συγχέονταν πάρα πολύ κατά τους Μέσους Χρόνους. Για τον ασφαλή διαχωρισμό τους, τα πετρώματα θερμαίνονταν μέχρι να κοκκινίσουν και κατ' αυτόν τον τρόπο ο αζουρίτης γινόταν μαύρος, ενώ ο αληθινός λαζουρίτης δεν υφίστατο καμία αλλοίωση. [4, 7]

Η οξειδωμένη μορφή του αζουρίτη είναι ο πράσινος *μαλαχίτης*. Ως εκ τούτου, ο οξειδωση είναι αυτό που προκαλεί την αλλαγή του χρώματος από μπλε σε πράσινο. Δύο μόρια αζουρίτη αντιδρούν με ένα μόριο νερού και παράγουν τρία μόρια μαλαχίτη, εκλύοντας παράλληλα ένα μόριο διοξειδίου του άνθρακα: $2[\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{CuCO}_3)] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3 + \text{CO}_2$. [7]



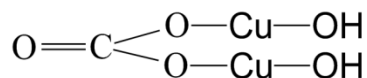
Εικόνα 1-22 Σκόνη αζουρίτη (αριστερά) [77] και το ορυκτό αζουρίτης (δεξιά) [60]

1.2.8 Πράσινα χρώματα

Μαλαχίτης

Ο *μαλαχίτης* είναι επίσης φυσικό ανθρακικό άλας του χαλκού, με χημικό τύπο Cu₂(OH)₂CO₃ (ή CuCO₃·Cu(OH)₂). Η διευθέτηση των ατόμων στο μόριο του μαλαχίτη είναι παρόμοια με αυτή στο μόριο του αζουρίτη. Ο μαλαχίτης προετοιμάζεται μέσω μιας σειράς διαδικασιών, οι οποίες είναι

λείανση, πλύσιμο και κοσκίνισμα ώστε να εξαχθούν καθαρά πράσινα σωματίδια. Μεγάλα κοιτάσματα μαλαχίτη μπορούν να βρεθούν στην Αίγυπτο και τη χερσόνησο του Σινά, ενώ μικρότερα δευτερογενή κοιτάσματα βρίσκονται σε όλο τον κόσμο. [4, 7, 15]



Σχήμα 1-2 Συντακτικός τύπος του μαλαχίτη

Παρόμοιος και από ιστορικής άποψης με τον αζουρίτη, ο μαλαχίτης είναι ένα από τα πιο παλιά πράσινα πιγμέντα που βρίσκονται σε ζωγραφικά έργα τόσο στην Ανατολή όσο και στη Δύση. Έχει βρεθεί κυρίως στην Κίνα από την αρχαιότητα και στην Ευρώπη περισσότερο κατά τον Μεσαίωνα. Στους ευρωπαϊκούς πίνακες ζωγραφικής ο μαλαχίτης φαίνεται να είχε ιδιαίτερη σημασία κυρίως τον 15^ο και τον 16^ο αιώνα, τόσο σε αυγοτέμπερα όσο και σε ελαιώδες μέσο, ενώ η χρήση του γνώρισε περιορισμένη αναβίωση τον 19^ο αιώνα. Σε κάθε περίπτωση, τεχνητά πράσινα χρώματα βασισμένα στον χαλκό, όπως το verdigris και η ρητίνη χαλκού βασισμένη στον μαλαχίτη ή σε άλλα ορυκτά με χαλκό, ήταν πιο ικανοποιητικά πράσινα ακόμα και κατά τον μεσαίωνα, ειδικά σε ελαιώδη μέσα. Σήμερα η χρήση του συνεχίζεται στην Ανατολή, αλλά σπάνια στη Δύση καθώς τεχνητά πράσινα χρώματα επικράτησαν σε δημοτικότητα και ποιότητα χρώματος. [7, 16]

Ως ορυκτό, έχει μεγάλα σωματίδια και, όπως ο αζουρίτης, είναι σε πολύ μεγάλο βαθμό κοκκώδες, συγκριτικά με τα λεπτόκοκκα και καλά αλεσμένα τεχνητά χρώματα του σήμερα. Οι κρύσταλλοι είναι ομοιογενείς και κάποιος μπορεί να εμφανίζονται με χρώμα έντονο έως αχνό πράσινο. Διαφέρουν ως προς το μέγεθος, το οποίο εξαρτάται από τη διεργασία παραγωγής και το ποσό λείανσης. Το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται από 1 έως 50 μm. Έχει μέτρια μονιμότητα και, ως ανθρακικό άλας, αποσυντίθεται από οξέα αλλά δεν επηρεάζεται από το φως. Πιο συχνά συναντάται σε ελαιώδες μέσο παρά σε τέμπερα. Ο μαλαχίτης απαντάται σε πολλές παραλλαγές στη φύση, ποικίλων αποχρώσεων, μερικές με ελαφρά αδύνατο και ψυχρό χρώμα, άλλες με φωτεινό πράσινο, άλλες πολύ σκληρές και με μορφή συμπαγούς πέτρας και άλλες μάλλον εύθρυπτες, προσφερόμενες καλύτερα για την παραγωγή χρώματος. [4, 7]



Εικόνα 1-23 Σκόνη μαλαχίτη (αριστερά) [64] και το ορυκτό μαλαχίτης (δεξιά) [60]

Πράσινη γη

Ο όρος *πράσινες γαίες*, γνωστές επίσης με την ονομασία *terre verte*, χρησιμοποιείται για να περιγράψει έναν μεγάλο αριθμό γεωλογικών κοιτασμάτων αποτελούμενων από μίγματα διαφόρων

αργιλικών (ένυδρων αργιλοπυριτικών) πρασινωπών ορυκτών, εκ των οποίων τα σημαντικότερα είναι ο *σελαδονίτης* και ο *γλαυκονίτης*. Ο σελαδονίτης και ο γλαυκονίτης παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύσταση, ωστόσο σχηματίζονται κάτω από διαφορετικές γεωλογικές συνθήκες: ο μεν πρώτος απαντάται κυρίως ως δευτερέων προϊόν εξαλλοίωσης βασαλτικών πυριγενών πετρωμάτων, ενώ ο δεύτερος ανευρίσκεται μόνο σε θαλάσσια ιζήματα. Έτσι, ο σελαδονίτης εμφανίζεται ως σχετικά καθαρή ουσία σε μικρές ποσότητες σε κυστιώδεις κοιλότητες (amygdales) ή δομές σε ηφαιστειογενή πετρώματα. Ο γλαυκονίτης, λιγότερο καθαρός αλλά κατανεμημένος σε μεγαλύτερο εύρος, συναντάται συχνά με τη μορφή μικρών πράσινων πελετών (πράσινη άμμος). [4, 14]

Άλλα πρασινωπά αργιλικά ορυκτά είναι δυνατόν να περιλαμβάνονται στα πιγμέντα που ονομάζονται πράσινες γαίες, όπως ο *χλωρίτης*, ο *μοντιμοριλλονίτης* και ο *καολινίτης* και επίσης οι *κρύσταλλοι πυρίτη, αιματίτη, γκαιτίτη και άλλων οξειδίων του σιδήρου (Fe_xO_y)*. Οι προσμίξεις αυτές ανήκουν στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών πετρωμάτων (μαρμαρυγίες) και αποτελούνται κατά βάση από πυρίτιο (Si) και αργίλιο (Al) με προσμίξεις ιόντων, όπως Fe^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . [4, 14]

Οι πράσινες γαίες χρησιμοποιούνται από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα, σε μεγάλο βαθμό σε όλη την Ευρώπη. Έχουν ταυτοποιηθεί σε ρωμαϊκές τοιχογραφίες στην Πομπηία. Τα σώματα και τα πρόσωπα σε ιταλικές τοιχογραφίες συχνά γεμίζονταν με πράσινη γη. Η πράσινη γη χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα, τόσο ως ξηρό πιγμέντο όσο και ως μίγμα. Φυσικά κοιτάσματα συναντώνται σε όλη την Ευρώπη, αλλά τα καλής ποιότητας είναι λίγα συμπεριλαμβανομένων αυτών της Κορνούλης στην Αγγλία, της Γαλλίας, της Γερμανίας και του Monte Valdo κοντά στη Βερόνα της Ιταλίας. Μια από τις πιο σημαντικές πηγές σήμερα βρίσκεται στην Κύπρο. Το φυσικό τους χρώμα ποικίλει από κιτρινωπό έως πρασινωπό και γκριζωπό, με το καθαρό πράσινο χρώμα να είναι περιζήτητο. Έτσι, το χρώμα της σκόνης των πράσινων γαιών δεν είναι σταθερό. Κυμαίνεται από φωτεινό γκρι που μπλεδίζει, με μία πράσινη χροιά, μέχρι σκούρο προς το καφετί λαδί. Στη σύγχρονη εποχή, ένα υποκατάστατο μίγμα κόκκινης γης και *viridian* (πράσινη-μπλε χρωστική), μπορεί να θεωρηθεί εσφαλμένα ως πράσινη γη. [4, 7, 14]



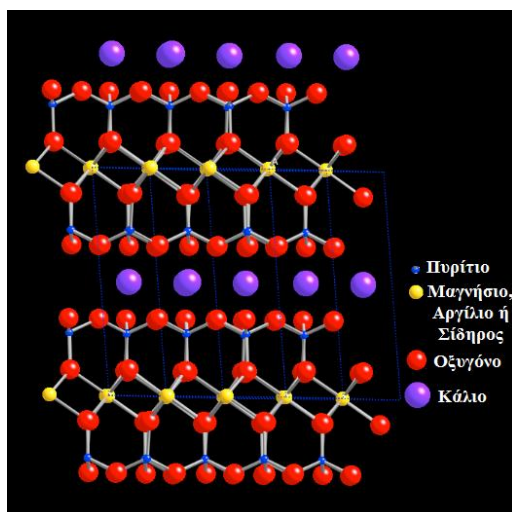
Εικόνα 1-24 Πράσινη Γη από την Βερόνα [64]

Η πράσινη γη αποτελεί την κύρια χρωστική που δεν διαθέτει στη σύνθεσή της χαλκό, και επιπλέον δεν παρουσιάζει καμία φυσική ομοιότητα με τον μαλαχίτη. Σε αντίθεση με τον τελευταίο, ο οποίος είναι ανοικτού χρώματος, αδιαφανής και κρυσταλλικός, η πράσινη γη είναι μάλλον μουντή, διαφανής και σαπωνοειδούς υφής. Οι γαίες, και ειδικά οι πράσινες, θεωρούνται γενικά ως τα πιο μόνιμα από τα φυσικά πιγμέντα. Έχουν μικρή καλυπτική ικανότητα και ως εκ τούτου σπάνια αναμιγνύονται με λάδι, αλλά εμφανίζονται συχνά στην ζωγραφική με τέμπρα. Με τη θέρμανση, αποκτούν κόκκινο-καφετί χρώμα. Δεν επηρεάζονται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες,

συμπεριλαμβανομένου του αέρα και του φωτός. Επίσης, δεν επηρεάζονται από αραιά οξέα και βάσεις. Είναι συμβατά με όλα τα μέσα και τα άλλα πιγμέντα και δεν παρουσιάζουν τοξικότητα. [4, 7, 14]

Χημική σύνθεση- κύρια και δευτερεύοντα ορυκτά που συνιστούν τις πράσινες γαίες

Τα ορυκτά σελαδονίτης και γλαυκονίτης έχουν δομές πυριτικών φύλλων όμοιες με αυτές των ορυκτών mica. Ανήκουν στην κατηγορία των διοκταεδρικών φυλλοπυριτικών ορυκτών (ομάδα mica) στρωματικής δομής 2:1. [4, 14]



Σχήμα 1-3 Σχηματική αναπαράσταση της δομής των γλαυκονίτη- σελαδονίτη [86]

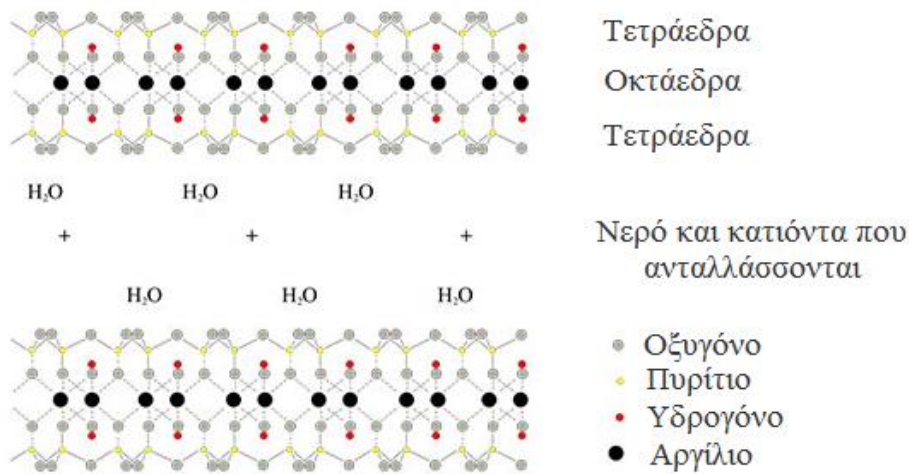
Η βασική δομική μονάδα αποτελείται από ένα φύλλο οκταεδρικά συντεταγμένων κατιόντων (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} και Fe^{2+}) που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο φύλλα πυριτικών τετραέδρων. Το κατιόν Si^{4+} αποτελεί το κεντρικό άτομο των τετραεδρικών θέσεων, ενώ τα κατιόντα Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} και Fe^{2+} αποτελούν τα κεντρικά άτομα των οκταεδρικών θέσεων. Ενδοστρωματικά ιόντα K^+ (στον χώρο ανάμεσα στα φύλλα) ενώνουν μεταξύ τους τις δομικές μονάδες. Οι ομάδες $-\text{OH}$ εντοπίζονται στα κέντρα των εξαγωνικών δακτυλίων που σχηματίζονται από τα ακραία άτομα οξυγόνου στα $[\text{SiO}_4]^{4-}$ τετραεδρικά φύλλα, και αντιστοιχούν στις εσωτερικές ομάδες $-\text{OH}$ των οκταεδρικών φύλλων. [4, 14]

Η χημική σύνθεση και των δύο ορυκτών ποικίλει λόγω ιοντικών υποκαταστάσεων. Συγκεκριμένα, στα ορυκτά αυτού του τύπου είναι δυνατόν να συμβεί μερική υποκατάσταση του τετρασθενούς πυριτίου Si^{4+} των τετραεδρικών θέσεων από τα τρισθενή κατιόντα αργιλίου Al^{3+} , λόγω του ότι είναι μικρότερου σθένους και μπορούν να εισέρχονται σε τετραεδρικές θέσεις συμβάλλοντας σημαντικά στην ποικιλία των πυριτικών δομών. Η αναλογία μεταξύ των ιόντων αργιλίου και πυριτίου οδηγεί στον σχηματισμό διαφορετικών αλυσίδων. [4]

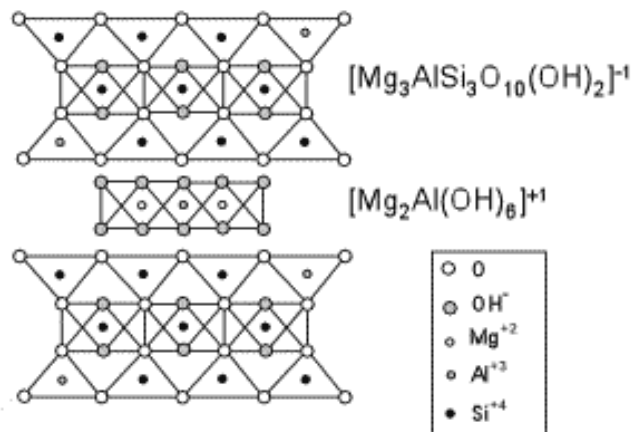
Η χημική σύσταση του σελαδονίτη είναι περίπου $\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}), (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, με χαμηλή περιεκτικότητα σε Al και πολύ μικρή υποκατάσταση των κατιόντων Si^{4+} από Al^{3+} στο SiO_4 τετραεδρικό φύλλο. Το πράσινο χρώμα του οφείλεται στην παρουσία του σιδήρου κυρίως υπό τη δισθενή μορφή του (Fe^{2+}) και εξαρτάται από την αναλογία μεταξύ των δισθενών και τρισθενών ιόντων του. Η χημική σύσταση του γλαυκονίτη είναι περίπου $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,

με μεγαλύτερο περιεχόμενο Al έναντι του σελαδονίτη, λόγω της μερικής υποκατάστασης του τετρασθενούς Si^{4+} από τρισθενή Al^{3+} στο πυριτικό φύλλο. Το κιτρινωπό λαδί χρώμα του οφείλεται στην παρουσία Fe, ο οποίος βρίσκεται στην οξειδωμένη του κατάσταση (Fe^{3+}). Ο διαχωρισμός των δύο ορυκτών είναι δύσκολος λόγω της ομοιότητας που παρουσιάζουν ως προς τη χημική τους σύσταση, ωστόσο είναι δυνατόν να επιτευχθεί με FTIR φασματοσκοπία. [4]

Ο μοντμοριλλονίτης παρουσιάζει ομοιότητα ως προς τη σύνθεση και τη δομή του με τον γλαυκονίτη και τον σελαδονίτη, με τη διαφορά ότι ο ενδοστρωματικός χώρος μεταξύ των δομικών μονάδων στον μοντμοριλλονίτη είναι πιο εκτεταμένος καθώς περιέχει νερό. Ο χλωρίτης έχει όμοια δομική μονάδα με τα τρία παραπάνω ορυκτά, αλλά στον χλωρίτη υπάρχει ένα επιπλέον φύλλο με ιόντα Al^{3+} ή Mg^{2+} οκταεδρικά συντεταγμένα ως προς τις υδροξυλικές ομάδες. [14]



Σχήμα 1-4 Σχηματική αναπαράσταση της δομής του μοντμοριλλονίτη [78]



Σχήμα 1-5 Σχηματική αναπαράσταση της δομής του χλωρίτη [79]

1.3 Τεχνικές ζωγραφικής σε καμβά

1.3.1 Η ελαιογραφία [1, 2, 3]

Η ελαιογραφία εξαπλώθηκε πολύ γρήγορα από τα μέσα του 16^{ου} αιώνα και από τότε το λάδι κυριαρχεί σαν υλικό. Η ζωγραφική με λάδι γίνεται με ξηρή σκόνη πιγμέντου ανακατεμένη έως ένα επιθυμητό ιξώδες με κάποιο φυτικής προέλευσης λάδι. Στρώσεις από χρώμα τοποθετούνται επάνω στην προετοιμασμένη επιφάνεια και μετά άλλες διαδοχικές καθώς στεγνώνουν. Η οξείδωση με το στέγνωμα δίνει έναν πλούτο στα χρωματικά στρώματα. Ανάλογα με την ποσότητα του λαδιού που μπαίνει στο μίγμα, προκύπτουν επιφάνειες αδιαφανείς ή διαφανείς, ματ ή γυαλιστερές. Με τον χρόνο, η ζωγραφική με λάδι έχει τάση να παίρνει όψη ελαφρά κιτρινωπή. Με το λάδι είναι δυνατό το σβήσιμο και ο εκ νέου χρωματισμός μιας επιφάνειας. Το λάδι θεωρείται το πιο εύπλαστο μέσο ζωγραφικής.

Σχεδόν όλα τα αριστουργήματα που έχουν ζωγραφιστεί με λάδια, έχουν ζωγραφιστεί πάνω σε καμβά. Ο καμβάς είναι μοναδικά επιδεκτικός στο χρώμα και στο άπλωμά του με πινέλο. Ένα σωστά τετνωμένο και προετοιμασμένο ύφασμα είναι η ιδανική επιφάνεια για ζωγραφική με λάδι. Η προετοιμασία είναι σημαντική, καθώς η βάση θα προστατέψει το υπόστρωμα από την επίδραση του λαδιού. Το λάδι επηρεάζει αρνητικά τις ίνες του καμβά σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα καθιστώντας τον εύθραυστο και επιρρεπή στο σάπισμα.

Τα πιγμέντα που χρησιμοποιούνται στις ελαιογραφίες είναι ιδανικά όταν διατηρούν το χρώμα τους, ανεπηρέαστα από οξέα, αλκάλια, θερμότητα, φως ή υγρασία. Μόνο το πρασινο-μπλε viridian (ένυδρο οξειδίο του χρωμίου), το μπλε του κοβαλτίου και το μαύρο του κάρβουνου πλησιάζουν την πλήρωση των κριτηρίων. Το χρώμα απλώνεται στον καμβά με πινέλο ή ειδικό μαχαίρι.

Τα λάδια

Τα φυσικά λάδια που χρησιμοποιούνται στην ελαιογραφία προέρχονται από καρπούς και σπόρους συγκεκριμένων φυτών. Είναι γνωστά ως *φυτικής προέλευσης λάδια* και κατηγοριοποιούνται στα ξηραϊνόμενα, ημιξηραϊνόμενα και μη-ξηραϊνόμενα λάδια, ανάλογα με την ικανότητά τους να ξηραίνονται υπό φυσιολογικές συνθήκες όταν απλώνονται σε λεπτές στρώσεις. Από τις τρεις παραπάνω κατηγορίες, μόνο τα έλαια που ανήκουν στις δύο πρώτες χρησιμοποιούνται ευρέως στη ζωγραφική.

Οι χαρακτηριστικές οσμές των φυτών οφείλονται, σχεδόν σε κάθε περίπτωση, στα αιθέρια έλαια. Αυτά διαφέρουν από τα λιπαρά (φυτικής προέλευσης λάδια) στο ότι εξατμίζονται ραγδαία χωρίς να αφήνουν υπολείμματα. Για τους καλλιτέχνες, το πιο σημαντικό από τα αιθέρια έλαια είναι η τερεβινθίνη (νέφτι), η οποία χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλυτικό ώστε να ελαττωθεί η συνεκτικότητα της λαδομπογιάς και να γίνει πιο εύκολος ο χειρισμός της στον καμβά.

- *Φυτικής προέλευσης λάδια*

Χρησιμοποιούνται για τη λείανση των χρωμάτων και ως συνδετικά μέσα. Τα κυριότερα είναι το λινέλαιο, το οποίο είναι ένα ξηραϊνόμενο λάδι, το λάδι κνήκου, το ηλιέλαιο και το λάδι από σπόρους παπαρούνας, τα οποία είναι ημιξηραϊνόμενα. Τα τρία τελευταία είναι πιο ωχρά και έχουν μικρότερη τάση προς το κίτρινο. Το καρυδέλαιο χρησιμοποιούνταν εκτενώς στο

παρελθόν, και ήταν ιδιαίτερα προτιμητέο λόγω του ότι είναι ημιξηραινόμενο και δεν κιτρινίζει. Σήμερα δεν προτιμάται για τον λόγο ότι αν δε χρησιμοποιηθεί φρέσκο, αλλοιώνεται και αποκτά μια δυνατή δυσάρεστη οσμή.

Τα λάδια αυτά δεν εξατμίζονται, αλλά σχηματίζουν ξηρά, στερεά φιλμ απορροφώντας οξυγόνο της ατμόσφαιρας (όταν εκτίθενται στον αέρα, αυτοξειδώνονται και πολυμερίζονται, μεταπίπτοντας σε στερεή κατάσταση). Οι πολύπλοκες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία αυτή, μεταβάλλουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του λαδιού και, όταν στεγνώσει, το φιλμ λαδιού δεν μπορεί να επανέλθει στην αρχική του υγρή κατάσταση.

Τα ξηραινόμενα λάδια εξυπηρετούν τέσσερις σκοπούς: Πρώτον, προστατεύουν τα σωματίδια του πιγμέντου τυλίγοντάς τα σε ένα φιλμ λαδιού, δεύτερον αποτελούν το μέσο στο οποίο διασπείρονται οι χρωστικές στην ελαιογραφία, τρίτον δρουν ως κολλητική ουσία που προσκολλά το πιγμέντο στη βάση (υλικό προετοιμασίας) και τέταρτον, συνεισφέρουν στα οπτικά αποτελέσματα του πίνακα φανερώνοντας το βάθος και την χροιά του χρώματος.

Τα φυτικής προέλευσης λάδια έχουν τα ίδια χημικά χαρακτηριστικά με τα λίπη και ανήκουν στους εστέρες. Αποτελούνται από τριγλυκερίδια λιπαρών οξέων μαζί με μικρά ποσοστά ακαθαρσιών που στο μεγαλύτερο μέρος τους απομακρύνονται.

- *Αιθέρια έλαια*

Πολλά αιθέρια έλαια είναι μίγματα πτητικών συστατικών με μη πτητικά υλικά. Είναι άχρωμα ή κίτρινα υγρά όταν είναι φρέσκα, αλλά συχνά σκουραίνουν όταν εκτίθενται στο φως ή τον αέρα, δίνοντας ρητινώδη υλικά. Τα αιθέρια έλαια χρησιμοποιούνται συχνά ως διαλυτικά, αλλά μερικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να καθυστερήσουν το στέγνωμα της λαδομπογιάς, ως συντηρητικά για να καθυστερήσουν την εμφάνιση μούχλας ή και για να καλύψουν δυσάρεστες οσμές κατά την κατασκευή ενός πίνακα.

Η σύνθεση των αιθέριων ελαίων είναι πολύπλοκη, τα κύρια δε χαρακτηριστικά τους οφείλονται στην παρουσία διαφόρων υδρογονανθράκων και αλκοολών. Η ακριβής σύνθεση ενός λαδιού μπορεί να ποικίλει σημαντικά ανάλογα με την προέλευσή του. Τα κυριότερα αιθέρια έλαια που ενδιαφέρουν τους καλλιτέχνες είναι η τερεβινθίνη (νέφτι), τα λάδια λεβάντας, γαρύφαλλου, λεμονιάς, πεύκου και θυμαριού.

1.3.2 Η ζωγραφική με τέμπερα [1, 2, 3]

Η λέξη «τέμπερα» κυριολεκτικά σημαίνει κάθε ουσία που χρησιμοποιείται ως συνδετικό μέσο για ένα πιγμέντο σε μορφή σκόνης. Στην πράξη, η τέμπερα είναι ένα εύπλαστο υλικό με βάση το αβγό. Στεγνώνει σχεδόν αμέσως, ενώ μπορεί να αφαιρεθεί από την επιφάνεια ξύνοντάς την. Παραδοσιακά ο κρόκος του αβγού αναμιγνύεται με νερό, αλλά μπορεί να σχηματίσει και γαλάκτωμα με λάδι ή ακόμα και κερί μέλισσας. Η πιο ασφαλής ανάμιξη, ωστόσο, είναι με νερό καθώς το μίγμα στεγνώνει σε δευτερόλεπτα, ενώ αντίθετα στα γαλακτώματα, τα διάφορα συστατικά έχουν και διαφορετικούς ρυθμούς ξήρανσης. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι η επιφάνεια που έχει γίνει με σκόνες και αβγό παρουσιάζει λεία όψη και δεν σκουραίνει με τον χρόνο, όπως εάν χρησιμοποιηθούν σκόνες και λάδια οπότε η επιφάνεια έχει την τάση να κιτρινίζει. Τα γαλακτώματα με αβγό και λάδι παράγουν μια πιο γυαλιστερή επιφάνεια από την κλασική τέμπερα και στεγνώνουν πιο δύσκολα. Οι σκόνες

με τέμπερα δουλεύονται πιο εύκολα από τα λάδια. Η τέμπερα κατασκευάζεται από φρέσκα αυγά, νερό και το πιγμέντο σε μορφή σκόνης και αποτελεί την πιο απλή τεχνική κατασκευής χρωμάτων. Όταν, όμως, παρασκευαστούν τα χρώματα, πρέπει να δουλευτούν αμέσως, αλλιώς στεγνώνουν.

Η προέλευση της τεχνικής αυτής είναι άγνωστη. Πάντως, η χρήση χρωμάτων σε μορφή σκόνης με αβγό χαρακτηρίζει τη ζωγραφική σε ξύλο κατά τον Μεσαίωνα. Τη συναντάμε στη Βυζαντινή και Ρωμανική τέχνη και διατηρείται σε όλο τον 15^ο αιώνα. Η τεχνική της τέμπερας αντικαταστάθηκε σταδιακά από την τεχνική του λαδιού, αλλά όχι πλήρως, καθώς ακόμα και τον 18^ο αιώνα συναντάμε μεγάλων διαστάσεων έργα με τέμπερα, όπως η οροφή της Βίλας Μποργκέζε στη Ρώμη, έργο του Ρότσι.

Η τέμπερα, απαιτεί καλής ποιότητας καμβά, με ύφασμα λεπτό και ποιοτικά καλό. Η προετοιμασία είναι το πιο σημαντικό και δύσκολο στάδιο της τεχνικής, καθώς όλα εξαρτώνται από τη βάση. Για τον καμβά, χρησιμοποιείται το ίδιο υλικό προετοιμασίας που χρησιμοποιείται και για τα ξύλινα πανώ: gesso με κάποια κόλλα. Στον καμβά, προστίθεται και λίγο λινέλαιο, ώστε να προστατευθεί η βάση από το κρακελάρισμα (εμφάνιση ρωγμών) λόγω του τεντώματος του υφάσματος. Πολλές φορές προστίθεται και λευκό του ψευδαργύρου, καθώς ο ψευδάργυρος αντισταθμίζει τον αποχρωματισμό που προκαλεί το λάδι.

Υπάρχει μια μεγάλη γκάμα χρωμάτων κατάλληλων ποιοτικά για τέμπερα, τουλάχιστον πενήντα. Τα χρώματα με μόλυβδο και χρώμιο πρέπει να αποφεύγονται λόγω της τοξικότητάς τους. Η τέμπερα απλώνεται με πινέλο ή ειδικό μαχαίρι.

2 Ειδικό Θεωρητικό Μέρος

2.1 Θεόφιλος Χατζημιχαήλ

Ήταν μεταξωτός.

Όταν έβλεπες τις ζωγραφίες,

εκείνα τα χρώματα

νοικοκυρευόταν η ψυχή σου.

Και σήμερα στη Βαριά

σ' ένα σπιτέλι

που μοιάζει μ' εκκλησούδα

έχουν όλα του τα εργόχειρά του.

Τριαντάφυλλος, πλανόδιος Μυτιληνιός βιολιστής

2.1.1 Η ζωή του [21, 22, 23]

Ο Θεόφιλος Χατζημιχαήλ γεννήθηκε στη Βαρεία Μυτιλήνης. Στις μελέτες όσων ασχολήθηκαν με τη ζωή και το έργο του επικρατεί σύγχυση ως προς τη χρονολογία γέννησής του. Ο Κίτσος Μακρής την ανάγει το 1866, ο Γιώργος Πετρής το 1867, το ίδιο και ο Βασίλης Πλάτανος, ο Αλέξανδρος Ξύδης το 1868, ο Οδυσσέας Ελύτης το 1870 και ο Στρατής Ελευθεριάδης το 1879.

Ο πατέρας του Θεόφιλου, Γαβριήλ Κεφαλάς, ήταν τσαγκάρης. Δεν αποκλείεται το επίθετο αυτό να προήλθε από παρατσούκλι, σημαίνοντας περιπαιχτικά άνθρωπο με δυσανάλογα μεγάλο κεφάλι ή αγύριστο κεφάλι. Η μητέρα του, Πηνελόπη Μιχαήλ, ήταν κόρη αγιογράφου και αργότερα, όταν ο αγιογράφος αξιώθηκε να προσκυνήσει τους Αγίους Τόπους, μετονομάστηκε σε Χατζημιχαήλ. Ο Θεόφιλος ήταν το πρωτότοκο από οκτώ παιδιά.

Η μόρφωση του Θεόφιλου περιορίζεται στην ύλη κάποιων τάξεων του Δημοτικού (το πιθανότερο μέχρι την τρίτη τάξη). Η αμέλεια και η έκδηλη αδιαφορία του για τη διδακτέα ύλη, εκτός από τα μαθήματα της ιστορίας, η επιμονή του να γεμίζει τα μαθητικά του τετράδια με σχέδια και φιγούρες, και η περιπαιχτική συμπεριφορά των συνομήλικων του γίνονταν η αφορμή για συχνές και πολλές φορές ταπεινωτικές τιμωρίες από τον δάσκαλο. Παθολογική φαινόταν να είναι η αγάπη που έδειχνε από μικρός για τον παππού του, τον αγιογράφο. Τον παρακολουθούσε ώρες να δουλεύει και εκείνος του έλεγε ιστορίες για τα «παλικάρια του Ελληνισμού, όλο αλόγατα και κονταρομαχίες», όπως αναφέρει ο Ελύτης.

Ο πατέρας του αναγκάστηκε να διακόψει τη φοίτησή του στο σχολείο και τον έστειλε να μάθει την τέχνη του υποδηματοποιού. Και αυτή όμως σύντομα την εγκατέλειψε –ή σύμφωνα με άλλη πηγή, δούλεψε μαζί με τον πατέρα του κι εκείνος τον έδωξε ως αδέξιο- και βρέθηκε βοηθός του θείου του, ο οποίος ήταν οικοδόμος και κοσμηματογράφος (ζωγράφος διακοσμητικών θεμάτων) νεοαναγειρόμενων αστικών σπιτιών. Κάποια μέρα όμως, λόγω των αναθυμιάσεων από το στουπέτσι, ζαλίστηκε, έπεσε από τη σκάλα όπου ήταν ανεβασμένος και χτύπησε σοβαρά στο κεφάλι. Λόγω του τραυματισμού του, απομακρύνθηκε και από αυτή την εργασία. Οι συνεχώς αποτυχημένες επαγγελματικές προσπάθειες, ο συνεχόμενος χλευασμός και εξευτελισμός από συγχωριανούς και συγγενείς, η αδιαφορία του για κάθε μορφή κοινωνικής συμβατικότητας και η ανεξάρτητη φύση

του, οδήγησαν τον Θεόφιλο να κλειστεί στον εαυτό του.

Σε ηλικία 15 ή 17 ετών εγκατέλειψε το νησί και πήγε στη Σμύρνη, όπου έμεινε για 15 ή 18 χρόνια. Σε ένα από τα τέσσερα χειρόγρατά του αναφέρει πως εργαζόταν ως καβάσης (κλητήρας) στο Ελληνικό Προξενείο. Οι βιογράφοι του όμως, Καρτσωνάκης- Νάκης και Πετρήs, θεωρούν απίθανο να προσλήφθηκε ο Θεόφιλος καβάσης στο προξενείο και υποστηρίζουν ότι μάλλον ψευδόταν και υπερέβαλλε κολακευόμενος από ένα τέτοιο γεγονός. Το πλέον πιθανό είναι ότι έκανε θελήματα στους καβάσηδες. Για να επιβιώσει, ασχολούταν με ευκαιριακές βοηθητικές εργασίες. Τυπογράφος από τη Σμύρνη μνημονεύει ότι στο χωριό Κουκλουτζά, ο Θεόφιλος είχε ζωγραφίσει στο κεντρικό παντοπωλείο όλα τα δοχεία με τα τουρσιά, με ήρωες της επανάστασης του 1821 και στην πλατεία του χωριού, σε υπόστεγο ειδικά διαμορφωμένου χώρου για θεατρικές παραστάσεις, τον Ερωτόκριτο και την Αρετούσα. Το ίδιο θέμα είδε να επαναλαμβάνεται και στο μεγάλο καφενείο της Σμύρνης «Πορτάρης», ενώ ζωγραφίες του με ποικίλα άλλα θέματα είδε σε καταστήματα, κυρίως καφενεία, σε διάφορες περιοχές της Σμύρνης. Δεν είναι γνωστό αν διασώθηκε κάποιο από αυτά.

Στις εθνικές γιορτές άρχισε να φοράει φουστανέλα και περικεφαλαία και να παριστάνει τον Μέγα Αλέξανδρο. Μαζί με μια ομάδα παιδιών, έδινε υπαίθριες εικονικές παραστάσεις μαχών εμπνευσμένες από τα κατορθώματα του Μακεδόνα Στρατηλάτη και από μεσαιωνικά ποιητικά δράματα. Πολλές φορές συνήθιζε να φωτογραφίζεται με το τσούρμιο μετά τις παραστάσεις. Τέτοιες φωτογραφίες βρέθηκαν, μετά το θάνατό του, στα χέρια συγγενών του στη Μυτιλήνη.

Δεν είναι ακριβώς γνωστό πότε εγκατέλειψε τη Μικρασιατική ακτή και επέστρεψε στην Ηπειρωτική Ελλάδα. Για τους λόγους που πήρε αυτή την απόφαση, τίθενται πολλά ερωτηματικά. Ο ίδιος, πάντως, σημειώνει σε χειρόγραφό του ότι πήρε μέρος σε συμπλοκή, όταν έγινε απόπειρα δολοφονίας του Έλληνα προξένου, σκότωσε έναν Τούρκο Μπέη και φυγαδεύτηκε για να μη συλληφθεί. Αλλού, αναφέρει πως θέλησε να πολεμήσει στην Ελλάδα, στον ελληνοτουρκικό πόλεμο του 1897.

Ύστερα από τον πόλεμο, ή σύμφωνα με άλλη πηγή, γύρω στα 1894-1895, εγκαταστάθηκε σε συγγενείς του στον Βόλο. Εκεί, περιφερόταν στα χωριά του Πηλίου αναζητώντας ευκαιριακές εργασίες για να συντηρείται και πρόσφορους χώρους για να ζωγραφίζει. Πλέον φορούσε μόνιμα φουστανέλα. Συχνά, του ανέθεταν να ασβεστούνει, να σκίζει ξύλα, να κάνει μεταφορές. Ζωγράφιζε σε τοίχους μικρομάγαζων, σε πάγκους μπακάλικων, σε βαρέλια, πολλές φορές με μοναδική αμοιβή ένα πιάτο φαγητό και λίγο κρασί. Η θεματολογία του ήταν πάντα ηρωικές σκηνές, ήρωες της επανάστασης, τοπία, γεωργικές εργασίες.

Δεν έμεινε οριστικά ούτε στον Βόλο, αφού γύρισε πάλι στη Σμύρνη, όπου εικάζεται ότι παρέμεινε από το 1902 ως το 1907. Από μαρτυρίες πάντως, αποδεικνύεται ότι βρισκόταν σίγουρα εκεί το 1904. Και αυτή τη φορά ζωγράφιζε ασταμάτητα.

Τελικά έφυγε πάλι από τη Σμύρνη και επέστρεψε στον Βόλο το 1910, όπου και πάλι ασχολούταν με βοηθητικές εργασίες και ζωγράφιζε κάτω από τις ίδιες δύσκολες συνθήκες, δημιουργώντας ωστόσο αξιόλογες τοιχογραφίες. Το 1912 φιλοτέχνησε τις τοιχογραφίες στο σπίτι του Γιάννη Κοντού στην

Ανακασιά, από τα ελάχιστα διατηρημένα σήμερα τοιχογραφικά του σύνολα. Με την ομαδική εγκατάσταση προσφύγων στον Βόλο το 1922 και τη δημιουργία καινούριων καταστημάτων, τα οποία γίνονταν με τη βοήθεια της «Επιτροπής Αποκαταστάσεως Προσφύγων», ανέλαβε να ζωγραφίσει προσόψεις και εσωτερικά τους με θέματα ανάλογα με το εμπόρευμα. Πολλά έργα κήκαν στον μεσοπόλεμο, όταν στο λιμάνι του Βόλου οι παράγκες των προσφύγων πήραν φωτιά. Τοιχογραφίες του καταστράφηκαν στους σεισμούς του 1955 και κατά το διάστημα της μεγάλης ανοικοδόμησης στον Βόλο.



Εικόνα 2-1 Τοιχογραφία στην οικία Γιάννη Κοντού, γνωστή σήμερα ως αρχοντικό Χατζηναστάση ή Μουσείο Θεόφιλου στην Ανακασιά του Δήμου Ιωλκού [72]

Ταλαιπωρημένος, πληγωμένος και συνεχώς χλευαζόμενος, επέστρεψε στη Μυτιλήνη το 1925, όπου έμεινε στο σπίτι του αδερφού του Σταύρου στην Κολυμπάρα. Σε ανταπόδοση της φιλοξενίας, ο Θεόφιλος ζωγράφισε σε τοίχους του κάτω ορόφου του σπιτιού τον Ερωτόκριτο, τον Ηρακλή και μια γοργόνα. Στον επάνω όροφο ζωγράφισε τις τρεις μοίρες Κλωθώ, Λάχεση και Ατροπώ. Το σπίτι αυτό κήκε αργότερα και εγκαταστάθηκε μαζί με τη μητέρα του αρχικά στο σπίτι της αδερφής του, Σοφίας Μερέτζου, και κατόπιν νοίκιασαν ένα μικρό πέτρινο σπίτι στον Άγιο Παντελεήμονα. Γέμισε με τοιχογραφίες το πατρικό του σπίτι και το σπίτι της αδερφής του, Φώτος Βερτουμή, που δε διασώθηκαν. Τοιχογράφησε καφενεία και εσωτερικά και εξωτερικά χώρων, αμειβόμενος με φαγητό ή μικρά χρηματικά ποσά. Από αυτή την περίοδο σώζονται μόνο φορητά έργα του πάνω σε σανίδια, κάμποτ (χοντρό βαμβακερό ύφασμα), τενεκέδες και οποιοδήποτε υλικό έπεφτε στα χέρια του.

Το 1929 (ή το 1930 σύμφωνα με άλλη πηγή) τον συνάντησε ο συντοπίτης του και σπουδαίος κριτικός τέχνης της Γαλλίας, Στρατής Ελευθεριάδης Tériade. Του είχε μιλήσει γι' αυτόν ο Γιώργος Γουναρόπουλος στο Παρίσι και, όταν ο Tériade μετέβη στη Μυτιλήνη, αναγνώρισε έργο του Θεόφιλου σε τοίχο καφενείου. Τον αναζήτησε, αγόρασε έργα του τα οποία πήρε στο Παρίσι, και, πριν φύγει, συμφώνησε μαζί του να συνεχίζει να ζωγραφίζει γι' αυτόν. Ο Tériade παρείχε στον Θεόφιλο τα μέσα για να ζωγραφίζει και έκτοτε όλη η δουλειά του βρίσκεται σε μετακινούμενες επιφάνειες, σε πανί ή κάμποτ. Τα 123 έργα που φιλοτέχνησε εκείνη την περίοδο (από το 1932 ως το 1934) αποτελούν έναν ικανό αριθμό φορητών πινάκων για να γεμίσουν τα δύο μουσεία που ιδρύονται πολύ αργότερα στη Βαρεία: το Μουσείο Θεόφιλου (1964) και το Μουσείο- Βιβλιοθήκη Στρατή Ελευθεριάδη (1978).



Εικόνα 2-2 Το Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία Μυτιλήνης [72]

Το 1932 πέθανε η μητέρα του Θεόφιλου. Δύο χρόνια αργότερα, το 1934, ο Θεόφιλος βρέθηκε νεκρός στο σπίτι του αδελφού του, Παναγιώτη. Ο θάνατός του αποδόθηκε σε καρδιακό νόσημα. Ο τάφος του δεν υπάρχει πια.

2.1.2 Τα γεγονότα μετά τον θάνατό του [19, 22, 23]

- Τρεις μέρες μετά τον θάνατο του Θεόφιλου, καταφθάνει στο νησί ο Μυτιληνιός Γιώργος Γιανουλέλλης, φοιτητής της αρχιτεκτονικής στο Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Με σύσταση του καθηγητή Δημήτρη Πικιώνη, που γνωρίζει για το έργο του ζωγράφου, τον αναζητά και μελετά τα χειρόγρατά του.
- Το 1935 ο Οδυσσέας Ελύτης και ο Ανδρέας Εμπειρικός μεταβαίνουν στο νησί για να συλλέξουν κάθε δυνατή πληροφορία για τυχόν σκόρπια έργα του.
- Το 1936 ο Tériade παρουσιάζει δημόσια για πρώτη φορά τον Θεόφιλο. Κυκλοφορούν σε αθηναϊκές εφημερίδες άρθρα των Σπύρου Μελά, Μιχάλη Τόμπρου, Κώστα Ουράνη. Τον ίδιο χρόνο, ο Γάλλος αρχιτέκτονας Le Corbusier και ο -γνωστός από τους αγώνες του για τους πρωτοπόρους της σύγχρονης τέχνης- Maurice Raynal παρουσιάζουν τον Θεόφιλο σε παριζιάνικα περιοδικά.
- Το 1937 ο Σεφέρης υποσημειώνει σε δοκίμιό του τη σημασία της ζωγραφικής του Θεόφιλου.
- Το 1938, σε έκθεση του Συλλόγου Ελληνικής Λαϊκής Τέχνης, εκτίθενται έργα του. Το εξώφυλλο του καταλόγου της έκθεσης σχεδιάζει ο Νίκος Εγγονόπουλος. Τον ίδιο χρόνο, ξυλογραφικά αντίγραφα έργων του παρουσιάζονται σε παρόμοια έκθεση στην Στουτγκάρδη.
- Το 1939 ο λαογράφος Κίτσος Μακρής εκδίδει μελέτη με υλικό που συγκεντρώνει από την πηλιορείτικη κυρίως παραγωγή του Θεόφιλου.
- Το 1945 ο Ελύτης ζητά από το κράτος «να φροντίσει για την περισυλλογή και διάσωση του έργου του Θεόφιλου».
- Το 1947 γίνεται έκθεση στο Βρετανικό Συμβούλιο, η οποία γίνεται αφορμή να ξεσπάσει μεγάλη διαμάχη ανάμεσα στους υποστηρικτές του Θεόφιλου και σε αυτούς που τον χαρακτήριζαν ως «μπογιατζή» και «ζωγράφο των κουκουέδων».
- Το 1961 ο Tériade οργανώνει έκθεση έργων του στο Musée des Arts Décoratifs του

Λούβρου.

- Το 1961 ξεκινούν οι προετοιμασίες για το Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρειά, με σχέδια του αρχιτέκτονα Γιανουλέλλη και τρία χρόνια αργότερα ολοκληρώνεται η κατασκευή του. Ο Tériade αναθέτει στον Γιάννη Τσαρούχη τη μεταφορά των έργων από το Παρίσι στη Μυτιλήνη, ενώ ο ίδιος έχει την καλλιτεχνική εποπτεία.
- Το 1966 ο Στρατής Ανδρεάδης χρηματοδότησε την έκδοση εξαιρετου αφιερώματος για τον Θεόφιλο με πλήθος έγχρωμων εικόνων, υπό την επιμέλεια των ζωγράφων Γιάννη Τσαρούχη και Γιώργου Μανουσάκη.
- Το 1980 ο Tériade οργανώνει έκθεση στη Βέρνη και το 1981 στο Μουσείο Διακοσμητικών Τεχνών στο Παρίσι. Έκτοτε πραγματοποιούνται συνεχώς εκθέσεις αφιερωμένες στο έργο του Θεόφιλου.
- Ο Δήμος Μυτιλήνης το 1986 εξέδωσε έγχρωμο λεύκωμα με όλα τα έργα που βρίσκονται στο Μουσείο Θεόφιλου.

Ο ασβεστωμένος τοίχος ζυπνούσε μέσα στον Θεόφιλο το παλιό μεράκι του Έλληνα για χρωματικές θεωρίες, [...] σ' ένα νησί όπως η Λέσβος θα 'λεγες ότι πρέπει να 'ναι κανένας τρελός ή αόμματος ώστε να μείνει δώθε από το φως. Και όμως, χρειάστηκε ένας τρελός ή σχεδόν, για να προχωρήσει ολόισια μες στην καρδιά του ήλιου.

Οδυσσέας Ελύτης

Το τοπίο ζανθό και απολλώνειο, βουτηγμένο στη μαγεία του φωτός. Ζωγράφος αληθινός. Αληθινός μ' έναν τρόπο μεγαλόπρεπο, λαμπρό, αλλά και φυσικό. Βρισκόμαστε δια μιας στην επικράτεια του αυθεντικού, του αναμφισβήτητου, του πραγματικού. Η τεχνική του; Μια γραφή ειλικρινής, με σωστούς χρωματισμούς. Ο χειρισμός του; Η αναπαυτική βεβαιότητα της διάρκειας.

Le Corbusier

Δεν ζητούσε παρά να προσφέρει στους συγχρόνους του τις χρωματικές χάρες, τα ελληνικά φώτα που είχε ο ίδιος θησαυρίσει ασυνείδητα στην ψυχή του και κατόρθωσε χρωματικά αριστουργήματα που πλησιάζουν την επιστημονική προσπάθεια ενός Henri Matisse.

Tériade

2.1.3 Ποιος ήταν ο Tériade – ο ρόλος του στην πορεία του Θεόφιλου [19, 22, 23]

Ο Στρατής Ελευθεριάδης (Tériade είναι σύντμηση και απόδοση στα γαλλικά του επιθέτου του «Ελευθεριάδης») του Θρασυβούλου γεννήθηκε στη Μυτιλήνη το 1897 και σε ηλικία 18 ετών βρέθηκε στο Παρίσι να σπουδάζει νομικά. Αυτός όμως τα παράτησε για να ασχοληθεί με την κριτική εικαστικών τεχνών.

Ένα σπουδαίο χάρισμα του Tériade, που το απέκτησε καλλιεργώντας μια έμφυτη διάθεση, βλέποντας τις δημιουργίες των μεγαλύτερων ζωγράφων της εποχής και ακούγοντας προσεκτικά τις απόψεις τους, ήταν η ικανότητά του να ξεχωρίζει αλάνθαστα το αυθεντικό από τη μίμηση, το πρωτότυπο από το αντίγραφο. Με όπλο τα φυσικά του χαρίσματα και την πείρα που απέκτησε,

συνεργάστηκε αρχικά με τον Έλληνα τεχνοκρίτη Χριστιάν Ζερβό στο περιοδικό «Τετράδια Τέχνης» (Cahiers d' Art). Από το 1928 έως το 1932 μαζί με τον φίλο του Maurice Raynal ανέλαβε την ευθύνη της καλλιτεχνικής σελίδας του φημισμένου περιοδικού «Ο Αδιάλλακτος» (L' Intransigeant). Τον καιρό αυτό ήρθε σε επαφή με τους πιο σπουδαίους ζωγράφους της εποχής Picasso, Matisse, Rouault, Léger και πολλούς άλλους. Το 1932, ο Albert Skira, ο αναμορφωτής των εκδόσεων Τέχνης, συνεργάζεται με τον Tériade στη δημιουργία του περιοδικού «Μινώταυρος» (Minotaure), ενώ παράλληλα ο Tériade και ο Raynal εκδίδουν ένα μικρό περιοδικό «Το μαύρο κτήνος» (La bête noire), που σκοπό του είχε το χτύπημα των εκμεταλλευτών της μοντέρνας τέχνης. Τέλος, το 1937, σε ηλικία 40 ετών, εξέδωσε και διεύθυνε το περιοδικό «Οίστρος» (Verve), ένα από τα καλύτερα περιοδικά τέχνης παγκοσμίως. Ο Tériade είχε την ικανότητα και το απαιτούμενο θάρρος να πείσει τους μεγαλύτερους ζωγράφους του καιρού του να εκφράσουν γραπτά τις σκέψεις τους στο περιοδικό «Οίστρος», κάτι που για πρώτη φορά συνέβαινε.

Τον μεσοπόλεμο, ο Tériade είχε την ευκαιρία να συναντήσει και αρκετούς Έλληνες ζωγράφους που έμεναν την εποχή εκείνη στο Παρίσι. Ένας από αυτούς ήταν ο Γιώργος Γουναρόπουλος, ο οποίος το 1928 βρισκόταν στον Βόλο όπου είδε και φωτογράφησε τοιχογραφίες του Θεόφιλου. Τις φωτογραφίες αυτές έδειξε στον Tériade και του μίλησε με ενθουσιασμό για τον άγνωστο καλλιτέχνη. Το 1929 (ή το 1930) ο Tériade πήγε στη Μυτιλήνη, γνώρισε τον Θεόφιλο και αγόρασε μερικά έργα του. Του μίλησε για μια έκθεση στο Παρίσι και του έδωσε παραγγελία για τα έργα που θα ταξίδευαν στην καλλιτεχνική πρωτεύουσα του κόσμου. Δημοσιοποίησε τα έργα του Θεόφιλου στο Παρίσι και πρότεινε στον ίδιο, σε έκθεση που ήθελε να οργανώσει, να παραβρεθεί για να τον γνωρίσει ο καλλιτεχνικός κόσμος. Ο Θεόφιλος αρνήθηκε γιατί του ζήτησε να βγάλει τη φουστανέλα. Η έκθεση πραγματοποιήθηκε τελικά το 1936, μετά τον θάνατό του.

Ο Tériade παρείχε στον Θεόφιλο πολλά μέτρα κάμποι και χρώματα, ο οποίος από τότε ζωγράφιζε για εκείνον. Ο Tériade ήταν αυτός που τον καθιέρωσε και διέσωσε το πλείστο του πιο πρόσφατου έργου του σε πίνακες. Επίσης, χρηματοδότησε την ανέγερση του Μουσείου Θεόφιλου, έδωσε συνεντεύξεις και οργάνωσε εκθέσεις προς τιμήν του μετά τον θάνατό του.

2.1.4 Το έργο του Θεόφιλου [20, 21, 23]

Σχεδόν όλες οι περιγραφές του Θεόφιλου τον παρουσιάζουν σαν έναν φουστανελά που είχε τα σύνεργα της τέχνης του- πινέλα και σακουλάκια με χρώματα- περασμένα στη ζώνη του. Η πραγματικότητα ήταν μάλλον λιγότερο γραφική. Ο Θεόφιλος είχε, εκτός από το μπαούλο του σπιτιού του και ένα φορητό κασελάκι με πινέλα, χρώματα, κόλλες κλπ.

Σύμφωνα με ένα παραμύθι, ο Θεόφιλος, μόλις έπαιρνε την παραγγελία, στρωνόταν στη δουλειά και του «έδειχνε το μουστάκι του» τι να ζωγραφίσει. Στην πραγματικότητα, συμφωνούσε με τον πελάτη του για την επιφάνεια που θα διακοσμούσε, τη θεματολογία, τις ώρες που θα δούλευε, την αμοιβή και μετά έφευγε, ξεχώριζε τα πρότυπα που χρειαζόταν και επέστρεφε την ίδια μέρα ή μια από τις επόμενες. Τα πρότυπά του, με την ορισμένη αναλογία των διαστάσεών τους, δεν τον δέσμευαν. Άλλαζε τις αναλογίες, πρόσθετε ή αφαιρούσε στοιχεία της σύνθεσης, τροποποιούσε τη διάταξη προσώπων και πραγμάτων.

Για τα χρώματα που χρησιμοποιούσε ο Θεόφιλος υπάρχουν διάφορες απόψεις. Σύμφωνα με μία πηγή, τα χρώματά του ήταν φτηνές σκόνες και για συνδετικά υλικά χρησιμοποιούσε λινέλαιο, κόλλες, γάλα. Σύμφωνα με άλλη πηγή, έφτιαχνε τα χρώματά του επιτόπου με αυγό, γάλα συκιάς, χυμό από φλούδες ροδιού, σκόνη από κεραμίδια και χρωματιστές πέτρες που έβρισκε ή ό,τι άλλο υπαγόρευε η έμπνευση της στιγμής και η ευρηματικότητα του. Υπάρχει η φήμη ότι είχε χρησιμοποιήσει ακόμα και ούρα για την παρασκευή των χρωμάτων του. Τελευταία χρησιμοποιούσε και νερό. Σύμφωνα με τρίτη πηγή, χρησιμοποιούσε και αβγό. Πάντως όλες οι πηγές συμφωνούν στο ότι είναι άγνωστο τι ουσίες χρησιμοποιούσε ακριβώς και ότι δεν αγόραζε έτοιμα χρώματα σε σωληνάκια, ακόμα και για τις ελαιογραφίες του σε χαρτόνι ή πανί.

Μεταχειριζόταν συνήθως σκληρά και κάπως χοντρά πινέλα, εκτός από λίγες ελαιογραφίες- ιδιαίτερα στα πορτραίτα- όπου υπάρχουν σαφείς ενδείξεις λεπτών και μαλακών πινέλων. Δεν έκανε καμία προετοιμασία της επιφάνειας που θα ζωγράφιζε. Έτσι, σε σημεία που έμεναν αζωγράφιστα φαίνεται γυμνή η ύλη της επιφάνειας.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι επιγραφές στα έργα του Θεόφιλου, οι οποίες αποτελούν απαραίτητα στοιχεία της ζωγραφικής σύνθεσης και όχι απλές υπομνήσεις του θέματος μόνο. Άλλοτε στο πλαίσιο της εικόνας, άλλοτε στον ουρανό, στο έδαφος, δίπλα ή πάνω από τις μορφές, γεμίζουν κενά που ενοχλούσαν τον ζωγράφο, δημιουργούν χρήσιμους οριζόντιους άξονες, ισορροπούν με άλλα στοιχεία της σύνθεσης.

Οι σκιές και το φως δεν έχουν ούτε θέση ούτε σημασία στους πίνακες του Θεόφιλου, ακριβώς όπως και στη βυζαντινή και μεταβυζαντινή παράδοση. Ο χώρος είναι ολόκληρος ομοιόμορφα φωτισμένος με ένα διάχυτο φως. Τις σκιές που ρίχνουν οι μορφές και τα αντικείμενα, ο Θεόφιλος τις χρησιμοποιεί σπάνια, μόνο όταν πρόκειται να εξυπηρετήσουν τη συμμετρία της σύνθεσης, και σχεδόν ποτέ για όλες τις μορφές και τα αντικείμενα του πίνακα.

Τα χρώματα τα χρησιμοποιεί σε καθαρούς τόνους που, όντες σκληροί και λαμπεροί (κόκκινο της φωτιάς, εκτυφλωτικό κίτρινο, χτυπητό πράσινο, μεταλλικό γαλάζιο, σκληρό ροζ, βαρύ καφέ) είναι και δυσκολομεταχείριστοι. Ο Θεόφιλος δουλεύει το χρώμα και τη γραμμή καθαρά, χωρίς να υποτάσσει το ένα στο άλλο. Η γραμμή ορίζει την επιφάνεια που θα γεμίσει το χρώμα κι αυτό με τη σειρά του δε σκεπάζει ποτέ τη γραμμή, το αντίθετο μάλιστα, τονίζει τον ρυθμιστικό της ρόλο.

Ο Θεόφιλος δίνει μια απλοποίηση των μορφών. Τα πρόσωπά του δε μορφάζουν ποτέ, δε μαρτυρούν αλλοιώσεις που να οφείλονται σε ψυχολογικούς παράγοντες. Με το χρώμα κυριολεκτικά σχεδιάζει.

Το έργο του μπορεί να χωριστεί σε τρεις περιόδους. Πρώτη είναι η περίοδος της Θεσσαλίας, που στην πλειονότητα τα έργα αφορούν τοιχογραφίες, μεταξύ των οποίων ξεχωρίζουν αυτές στο σπίτι του Γιάννη Κοντού στον Άνω Βόλο και στο μπακάλικο του Βελέντζα στον Βόλο. Το χρώμα του την περίοδο αυτή είναι συντηρητικό και κάπως σκληρό. Η δεύτερη περίοδος συμπίπτει με την εποχή της επανόδου του στη Μυτιλήνη, η οποία αναφέρεται και αυτή κυρίως σε τοιχογραφίες, όπου ξεχωρίζει το τοιχογραφικό αριστούργημα- όπως το αποκαλεί ο Τσαρούχης- σε ένα μικρό καφενείο στο χωριό Παπάδος της Μυτιλήνης. Στη δεύτερη αυτή περίοδο, τις ζωγραφίες του τις μεταμορφώνουν τα

λαμπερά χρώματα που προτιμά και οι τολμηρές αρμονίες που χρησιμοποιεί. Η τρίτη περίοδος συμπίπτει με τη γνωριμία του με τον Τέριαδε και συνεχίζεται μέχρι τον θάνατό του και αφορά κυρίως πίνακες ζωγραφισμένους σε κάμποτ. Στην τρίτη περίοδο οι χρωματικές κατακτήσεις του πλουτίζουν και σταθεροποιούνται, παράλληλα όμως δουλεύει και έργα σε χαμηλότερους τόνους και αρμονίες που ξαφνιάζουν, όχι πια για την τόλμη ή τη φαντασία τους, αλλά για την ευγένεια και τη λεπτότητά τους.

Σχετικά με τη θεματογραφία του, αυτή συνίστατο σε ιστορικές συνθέσεις, προσωπογραφίες, τοπία και απόψεις πόλεων, σκηνές από την καθημερινή ζωή. Τα θέματα αυτά τα δούλεψε σε όλη τη ζωή του, με εξαίρεση τις σκηνές από την καθημερινή ζωή, τις οποίες ζωγράφισε μόνο στην τελευταία περίοδο της ζωής του.

Τα έργα του που μας είναι γνωστά σήμερα, προέρχονται από τέσσερις ιδιωτικές συλλογές: του Τέριαδε, του Ανδρέα Εμπειρικού, του Τάκη Ελευθεριάδη και του Δ. Ευαγγελίδη.

Ο Θεόφιλος βγήκε νικητής με το χρώμα.[...] Μας παρέχει το δικαίωμα να τον συγκρίνουμε με τους μεγάλους καθιερωμένους ζωγράφους των χρόνων μας. Το χρώμα είναι το μεγάλο του όπλο. Το φως μέσα στο ελληνικό ύπαιθρο στάθηκε ο μεγάλος σκόπελος, όπου προσκούσανε οι μεγαλύτεροι ζωγράφοι μας, προπάντων τον 19^ο αιώνα. [...] Χρειάστηκε η πρώτη αίσθηση του Θεόφιλου για να το καθηλώσει.

Οδυσσέας Ελύτης

2.2 Οι ζωγραφικοί πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ που μελετώνται

Οι ζωγραφικοί πίνακες που επιλέχθηκαν να μελετηθούν καλύπτουν την χρονική περίοδο λίγο πριν και μετά τη γνωριμία του ζωγράφου με τον κριτικό τέχνης Στρατή Ελευθεριάδη Τέγιάδε. Ο τελευταίος, από το 1929 (ή το 1930) παρείχε πλέον στον Θεόφιλο τα απαραίτητα υλικά για να ζωγραφίζει, ενώ τα προηγούμενα χρόνια ο Θεόφιλος προμηθευόταν από μόνος του τα υλικά που χρειαζόταν. Οι πίνακες αυτοί ανήκουν στο Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία Μυτιλήνης και αποτελούν μέρος μιας συλλογής από ζωγραφικούς πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, η οποία συνολικά περιλαμβάνει 86 πίνακες. Οι πίνακες, λοιπόν, που επιλέχθηκαν καλύπτουν τη χρονική περίοδο από το 1927 έως το 1931 και παρουσιάζονται με χρονολογική σειρά:



Εικόνα 2-3 Πίνακας Νο 82: «Η τρικυμία» 1927 (εικόνα από το αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 68,5 cm x 87,5 cm)



Εικόνα 2-4 Πίνακας Νο 30: «Το όρος των ελαιών» 1929 (εικόνα από το αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 84,5 cm x 119,5 cm)



Εικόνα 2-5 Πίνακας Νο 75: «Δύο παλαιστές στη Σμύρνη» 1930 (εικόνα από το αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 75,5 cm x 188,5 cm)



Εικόνα 2-6 Πίνακας Νο 7: «Νέος τύπος χωρικού Μυτιληναίου» 1931 (εικόνα από το αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 129 cm x 67,5 cm)

Η Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού έχει αναλάβει τη συντήρηση των πινάκων της συλλογής αυτής, με σκοπό την επανέκθεσή τους.

2.3 Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Ανάλυσης

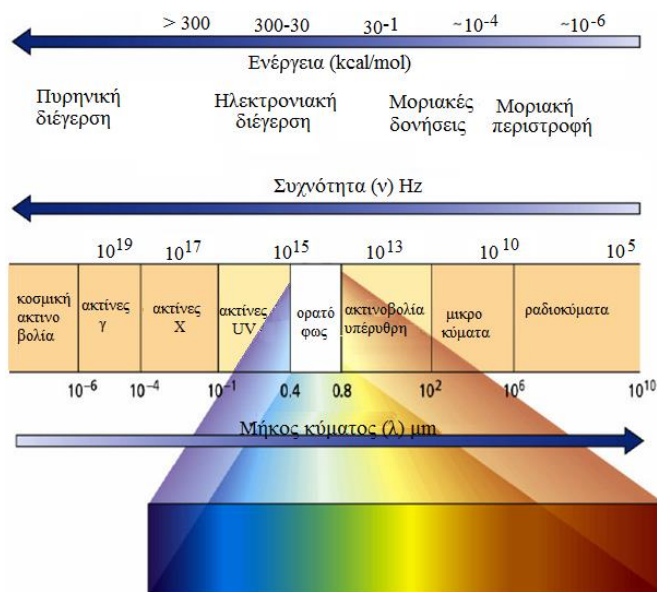
2.3.1 Γενικές Αρχές

Οι *φασματοσκοπικές μέθοδοι* είναι μια μεγάλη ομάδα οπτικών αναλυτικών τεχνικών, οι οποίες βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως) με την ύλη (χημικές ενώσεις) και το κύριο χαρακτηριστικό της φασματοσκοπίας είναι οι κβαντικές μεταβολές ενέργειας κατά την απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας. Διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

1. στις μεθόδους *Ατομικής Φασματομετρίας* (Atomic Spectrometry), όπως η ατομική φασματομετρία ακτίνων X και, με τις οποίες επιτυγχάνεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων σε διάφορες μορφές της ύλης και
2. στις μεθόδους *Μοριακής Φασματομετρίας* (Molecular Spectrometry), όπως η υπέρυθρη φασματοσκοπία, με τις οποίες προσδιορίζεται η δομή των μοριακών ειδών και επιτυγχάνεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των μορίων ενός δείγματος. [4, 24]

Είναι τεχνικές που επιτρέπουν με ακρίβεια τη μέτρηση της ποσότητας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται από τις διάφορες χημικές ενώσεις σε μεγάλη ποικιλία περιοχών συχνοτήτων (ή μήκη κύματος). Το αποτέλεσμα είναι η καταγραφή ενός φάσματος, δηλαδή η σχέση της έντασης της παρατηρούμενης ακτινοβολίας με το μήκος κύματος, και αυτό αποτελεί τη βάση της ποιοτικής ανίχνευσης ατόμων και μορίων. Για τον ποσοτικό τους προσδιορισμό, χρησιμοποιούνται οι κατάλληλες καμπύλες αναφοράς, οι οποίες βασίζονται στην ποσοτική έκφραση της μετρούμενης ακτινοβολίας με τη συγκέντρωση του αναλυτή. Τα πλεονεκτήματα των φασματοσκοπικών μεθόδων είναι, μεταξύ άλλων, ο μικρός χρόνος ανάλυσης, η ανάλυση ιχνοστοιχείων και η δυνατότητα ελέγχου καθαρότητας, η μεγάλη ευαισθησία, τα χαμηλά όρια ανίχνευσης και η ικανοποιητική ακρίβεια, η ανάλυση πολύπλοκων και ελάχιστα μεταξύ τους διαφορετικών από χημικής και φυσικής πλευράς συστατικών και η ανάλυση πολλαπλών στοιχείων συγχρόνως. Το πλεονέκτημα, όμως, που παρουσιάζουν και που ενδιαφέρει κυρίως τους συντηρητές μουσειακών αντικειμένων, ιστορικών έργων και έργων τέχνης είναι ότι πρόκειται για μη καταστρεπτικές μεθόδους. Έτσι, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης επιτρέπουν την μελέτη τέτοιων έργων, χωρίς να τα αλλοιώνουν ή να τα καταστρέφουν, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα στους συντηρητές, γνωρίζοντας τη φύση των υλικών από τα οποία αποτελούνται, να χρησιμοποιήσουν παρόμοια (συμβατά) υλικά για την αποκατάστασή τους. [4, 24, 25]

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα είναι η ευρεία ενέργεια των ακτινοβολιών που εκτείνονται από τα χαμηλής ενέργειας ραδιοκύματα ως τις υψηλής ενέργειας ακτίνες γ. Η φύση των ακτινοβολιών σε αυτή την περιοχή είναι ίδια και όλες κινούνται με την ταχύτητα του φωτός ($3 \cdot 10^8$ m/s). Η διαφορά συνίσταται στα μήκη κύματος ή την ενέργεια των παραγόμενων ακτινοβολιών και στα αποτελέσματα που προκαλούν στην ύλη, στην οποία προσπίπτουν. Κάθε περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος χαρακτηρίζεται από πυρηνικές, μοριακές ή ηλεκτρονιακές μεταβολές, οι οποίες οδηγούν σε ενεργειακές μεταθέσεις (κβαντικές) στα μόρια. [4, 24, 25]



Σχήμα 2-1 Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

2.3.2 Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF)

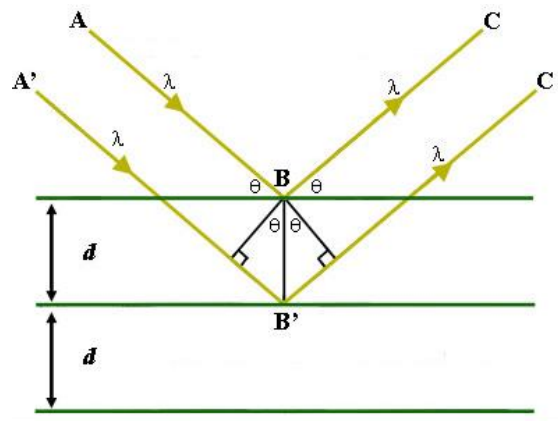
Γενικά

Η φασματομετρία ακτίνων X βασίζεται, όπως όλες οι τεχνικές οπτικής φασματομετρίας, στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη. Όταν μία δέσμη ακτίνων X προσπίπτει σε άτομα της ύλης, τότε προκαλείται φωτοηλεκτρική απορρόφηση, σκέδαση και εκπομπή/ μετάδοση ακτίνων X. Η περιοχή ακτίνων X που χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς είναι το τμήμα του φάσματος από 0,1 έως 25 Å και παράγεται από βομβαρδισμό των στοιχείων με ηλεκτρόνια σε υψηλό κενό. Ευρεία εφαρμογή στην ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση έχει η μέθοδος ανάλυσης με Φθορισμό ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF), ενώ για τη διαλεύκανση της δομής κρυσταλλικών ενώσεων χρησιμοποιείται ευρέως η μέθοδος ανάλυσης με Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD). [24, 25]

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Γερμανό Φυσικό Wilhelm Conrad Röntgen και τις ονόμασε «ακτίνες X» επειδή δεν ήξερε την προέλευσή τους. Αργότερα αποδείχθηκε ότι πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ μικρότερου μήκους κύματος από την ορατή ακτινοβολία, η οποία εκπέμπεται από κάθε στοιχείο όταν του προσδοθεί υψηλή ενέργεια. Το 1912 ανακαλύφθηκε ότι οι ακτίνες X περιθλώνται από τα άτομα ενός κρυστάλλου, όπως περιθλάται το φως από ένα γραμμικό φράγμα. Το φαινόμενο αυτό περιγράφει ποσοτικά ο νόμος του Bragg και αποτελεί τη βάση τόσο της XRF όσο και της XRD ανάλυσης:

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin\theta$$

όπου n η τάξη της ακτινοβολίας (n=1,2,3...), λ το μήκος κύματος μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, d η απόσταση των επιπέδων ενός κρυστάλλου και θ η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας. [24, 25]



Σχήμα 2-2 Περίθλαση των ακτίνων X από κρύσταλλο [87]

Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)

Η τεχνική XRF έχει το πλεονέκτημα της μη καταστροφικής και χαμηλού κόστους ανάλυσης. Είναι πολύ- στοιχειακή, ταχεία και εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων. Επίσης, επιτρέπει τη μέτρηση 83 στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα, σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων και σε δείγματα διαφόρων τύπων: στερεά ή υγρά, αγώγιμα ή μη. Δεν απαιτείται πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων, ενώ η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Η βασική αδυναμία της είναι ότι προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο. [25, 26]

Η XRF ανάλυση βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, το οποίο λαμβάνει χώρα όταν ένα άτομο απορροφά ένα φωτόνιο X και ιονίζεται. Στη συνέχεια, τα εναπομείναντα ηλεκτρόνια μεταπίπτουν από εξωτερικές προς εσωτερικές στιβάδες και κάθε τέτοια μετάπτωση συνοδεύεται από την εκπομπή δευτερογενών φωτονίων με χαρακτηριστικό μήκος κύματος, τα οποία αποτελούν την ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων X. Η ακτινοβολία αυτή είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο. [26]

Δεν απορροφώνται φωτοηλεκτρικά όλες οι ακτίνες X. Μερικές από αυτές δε φτάνουν στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων και εκτρέπονται (σκεδάζονται) από την πορεία διάδοσής τους με ή χωρίς απώλεια ενέργειας. [26]

Φάσματα εκπομπής ακτίνων X

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 σχετικά 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. Οι υπερτιθέμενες φασματικές γραμμές οφείλονται στη διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων (K, L, M) των ατόμων του στόχου της πηγής. [24, 25]

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.

$$I_{\text{int}} \approx i \times Z \times V^2$$

Τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των ακτίνων X είναι πολύ απλά συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής της υπεριώδους περιοχής και αποτελούνται βασικά από δύο σειρές γραμμών, τις K και L, ανάλογα με τα ηλεκτρόνια των αντίστοιχων εσωτερικών στιβάδων που διεγείρονται. Για παράδειγμα, μια γραμμή K_{α} εκπέμπεται όταν ένα ηλεκτρόνιο L μεταπίπτει στη στιβάδα K και μία K_{β} όταν ένα ηλεκτρόνιο M μεταπίπτει στην K. Στοιχεία με $Z < 23$ ($Z=23$ είναι ο ατομικός αριθμός που αντιστοιχεί στο βανάδιο) παράγουν μόνο τη σειρά K των ακτίνων X, ενώ αυτά που έχουν μεγαλύτερο Z παράγουν και τις δύο σειρές K και L [24, 25]

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), έτσι ώστε να εμφανίζονται μεγαλύτερο σήμα ως προς το ύψος του υποστρώματος. [24]

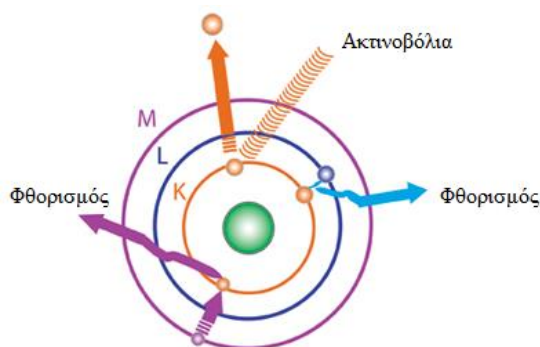
Τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των ακτίνων X σχετίζονται με τις ενεργειακές στάθμες των εσωτερικών τροχιακών των ατόμων και είναι ανεξάρτητα από τη φυσική κατάσταση και τους χημικούς δεσμούς που βρίσκονται τα άτομα. Έτσι, το γραμμικό φάσμα είναι μια θετική ταυτοποίηση του στοιχείου. [24]

Ο μηχανισμός διέγερσης του ατόμου

Ο μηχανισμός διέγερσης του ατόμου στην ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X και η εκπομπή του χαρακτηριστικού για κάθε στοιχείο φάσματος μπορεί να περιγραφεί από τα εξής δύο στάδια:

Στο πρώτο στάδιο, ένα φωτόνιο ακτίνας X της πρωτογενούς ακτινοβολίας ($h\nu$) προσκρούει πάνω σε ένα ηλεκτρόνιο μια εσωτερικής στιβάδας του ατόμου (π.χ. K στιβάδα με κύριο κβαντικό αριθμό $n=1$) και το μετατοπίζει σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες του ατόμου.

Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει τη μετάπτωση του ατόμου στη βασική του κατάσταση. Έτσι, σε χρόνο $10^{-12} - 10^{-15}$ s, πληρώνεται η κενή θέση του μετατοπισθέντος ηλεκτρονίου από ένα άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής (ανώτερης) ενεργειακής στάθμης (π.χ. L στιβάδα με $n=2$) με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων X, του οποίου η ενέργεια ($h\nu'$) είναι η διαφορά ΔE της ενέργειας που είχε το ηλεκτρόνιο στην ενεργειακή στάθμη που βρισκόταν (E_L) και αυτή που έχει τώρα, δηλαδή στην ενεργειακή στάθμη όπου μεταπήδησε (E_K). [24, 25]



Σχήμα 2-3 Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού διέγερσης του ατόμου

Η φασματοσκοπία ακτίνων X βασίζεται στον νόμο του Moseley, σύμφωνα με τον οποίο το αντίστροφο του μήκους κύματος της παρατηρούμενης φασματικής γραμμής είναι ανάλογο του τετραγώνου του ατομικού αριθμού Z του αντίστοιχου στοιχείου ή αυξανόμενου του ατομικού αριθμού ενός στοιχείου, μειώνεται το μήκος κύματος (τετραγωνική ρίζα) της παρατηρούμενης εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

$$\frac{1}{\lambda} = k (Z - 1)^2$$

όπου,

$$k = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

σταθερά που εξαρτάται από την κάθε σειρά φασματικών γραμμών,

$$R = \frac{2\pi^2 \times m_e \times e^4}{h^3 \times c}$$

R η σταθερά Rydberg, m_e = μάζα του ηλεκτρονίου, e = φορτίο σωματιδίου, h = σταθερά του Planck, c = ταχύτητα του φωτός και n_1, n_2 = κύριοι κβαντικοί αριθμοί ($n_1 < n_2$). [24]

Οργανολογία της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X

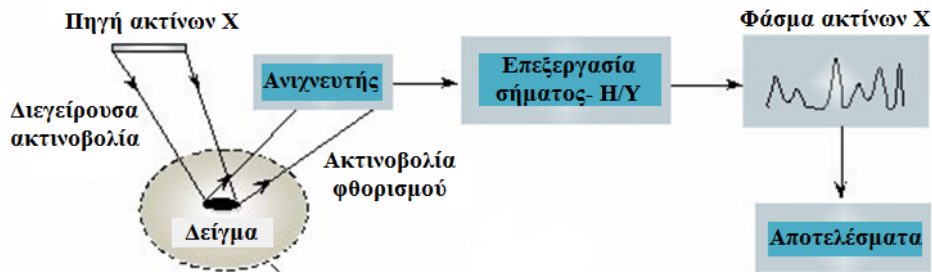
Τα χρησιμοποιούμενα φασματόμετρα ακτίνων X αποτελούνται από διάφορα τμήματα, όπως την πηγή παραγωγής ακτίνων X, τον δειγματοφορέα, τον αναλυτή κρύσταλλο (μονοχρωμάτορα) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης από το δείγμα δευτερογενούς ακτινοβολίας, δύο ευθυγραμμιστές- ο ένας πριν και ο άλλος μετά τον κρύσταλλο, τον ανιχνευτή και το σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος. [24, 25]

Τα όργανα ακτίνων X διακρίνονται σε

- *όργανα διασποράς μήκους κύματος (WD- XRF, Wavelength- Dispersive XRF)*, τα οποία βασίζονται στην εξίσωση Bragg και διαθέτουν διάταξη (κρύσταλλο) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X που γίνεται με βάση το διαφορετικό μήκος κύματος των εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών και
- *όργανα διασποράς ενέργειας (ED- XRF, Energy- Dispersive XRF)*, όπου οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X διακρίνονται με βάση τη διαφορετική ενέργεια που έχουν κατά τη μέτρησή τους- και όχι το μήκος κύματός τους- σε διαφορετικά κανάλια ενέργειας. [24]

Όργανα διασποράς ενέργειας (ED- XRF)

Αποτελούνται από μία πηγή ακτίνων X, η οποία μπορεί να είναι είτε μια λυχνία ακτίνων X ή μια ραδιενεργή ουσία, το δείγμα, έναν ημιαγωγό ανιχνευτή Si (Li) και από διάφορα ηλεκτρονικά τμήματα που απαιτούνται για τη διάκριση των ενεργειών. [24]



Σχήμα 2-4 Σχηματική διάταξη ενός οργάνου EDX [83]

Ένα πλεονέκτημα των ED- XRF οργάνων έναντι των WD- XRF οργάνων είναι ότι το κόστος των πρώτων είναι 4-5 φορές μικρότερο από εκείνο των δεύτερων. Κι' αυτό γιατί τα όργανα ED-XRF δεν έχουν κρύσταλλο- αναλυτή και ευθυγραμμιστές να παρεμβάλλονται ανάμεσα στο δείγμα και τον ανιχνευτή- όπως έχουν τα WD- XRF-, με αποτέλεσμα η απόσταση μεταξύ δείγματος και ανιχνευτή να είναι μικρή κι έτσι να αυξάνεται κατά 100 περίπου φορές η ενέργεια που φθάνει στον ανιχνευτή. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται χαμηλής ισχύος πηγές παραγωγής ακτίνων X, όπως ραδιενεργά ισότοπα (Fe^{55} , Am^{241} , Cd^{109} , Pb^{210}), τα οποία είναι φθηνότερα απ' ό,τι οι λυχνίες ακτίνων X. [24, 27, 28]

Σε όποια μορφή κι αν βρίσκεται το δείγμα, εάν τα στοιχεία βρίσκονται σε συγκεντρώσεις από επίπεδα ppm έως ποσοστών, μπορούν να προσδιοριστούν με μικρή ή και καθόλου προετοιμασία δείγματος. Κατά την ED-XRF 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 90K είτε με υγρό άζωτο ή με το σύστημα Peltier και έχει τη δυνατότητα να διακρίνει φωτόνια ακτίνων X διαφορετικών ενεργειών, τα οποία μετρώνται σε διαφορετικά κανάλια. Κάθε μήκος κύματος μιας ακτινοβολίας X έχει μια συγκεκριμένη ενέργεια, π.χ. K_{α} (Fe) αντιστοιχεί σε 6,4 keV, επομένως οι ακτίνες X με διαφορετικές ενέργειες μετρούνται στο EDX σε διαφορετικά κανάλια, χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο. Πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις έχουν οδηγήσει στην παρασκευή μικρών και χαμηλής ισχύος σωλήνων ακτίνων X, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενων ημιαγωγικών ανιχνευτών και μικρών αναλυτών ύψους παλμών. Οι εξελίξεις αυτές επέτρεψαν τη χρήση φορητών φασματομέτρων ED-XRF 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. [24, 27, 28]

Ένα μειονέκτημα των ED- XRF οργάνων είναι το γεγονός ότι, για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων υπάρχει ένα ανώτατο όριο, καθώς οι ανιχνευτές στο EDX δεν μπορούν να μετρήσουν πάνω από 50 keps (δηλαδή 50000 παλμούς το δευτερόλεπτο). Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται ειδικά φίλτρα για να φιλτράρουν το φάσμα, π.χ. των κύριων στοιχείων σε ένα δείγμα, έτσι ώστε να μπορέσουν να μετρηθούν τα δευτερεύοντα στοιχεία ή τα ιχνοστοιχεία. Επίσης, χρησιμοποιούνται δευτερεύοντες στόχοι για τη διέγερση μόνο ορισμένων στοιχείων του περιοδικού συστήματος. Ένα άλλο μειονέκτημα των οργάνων EDX είναι η μικρότερη, περίπου κατά 10 φορές, σε σύγκριση με τα όργανα WDX, διακριτική τους ικανότητα. Επίσης, η ευαισθησία και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων, ιδιαίτερα για τα στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό (B, C, N, O, F, Na, Mg...) είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με τα όργανα WDX. Τα όργανα EDX χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με

ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης (SEM= Scanning Electron Microscopes), όπως SEM- EDX ή στα φορητά όργανα XRF. [24, 27, 28]

Στα φάσματα που λαμβάνονται με όργανα EDX, ο άξονας των τετμημένων βαθμονομείται σε αύξοντες αριθμούς διαύλων ή σε ενέργειες (keV). Κάθε στιγμή το φάσμα αποδίδεται από τον αριθμό των παλμών που έχουν συσσωρευτεί στον καθέναν από τους διαύλους, που αντιστοιχεί στη φασματική γραμμή ενός στοιχείου. Η EDX 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.[24, 27, 28]

Ποιοτική ανάλυση στοιχείων με XRF

Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X ενδείκνυται για τον ποιοτικό προσδιορισμό σχεδόν όλων των στοιχείων του περιοδικού συστήματος από Be μέχρι U και πάνω από ένα κατώτερο όριο ανίχνευσης (LLD= Lower Limit of Detection) λίγων ppm. Για τις αναλύσεις ιχνοστοιχείων ενδείκνυται η XRF στις περιοχές υψηλής έντασης φθορισμού, που αντιστοιχεί στους ατομικούς αριθμούς $Z= 20- 55$ και $80- 90$. Έτσι, στοιχεία με $Z \geq 20$ ($Z=20$ για το Ca) ανιχνεύονται εύκολα με την XRF, ενώ για τα στοιχεία με $11 < Z < 20$ ($Z=11$ για το Na) απαιτείται η χρήση κενού και για τα στοιχεία Be, C, N, O, F ειδικό κρύσταλλο και χρήση υψηλού κενού. [24, 25]

2.3.3 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (UV- VIS- Near IR) με Οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS)

Χρώμα- Χρωματομετρία- Χρωματομετρικά συστήματα

Το χρώμα είναι ένα βασικό στοιχείο της ανθρώπινης αντίληψης και μπορεί να οριστεί ως μια εντύπωση που σχηματίζεται στο μάτι λόγω των διαφορετικών φωτεινών ακτινοβολιών και μηκών κύματος. Η έννοια του χρώματος σχετίζεται με τον χαρακτηρισμό ενός φασματικού μεγέθους, το οποίο είναι αποτέλεσμα της εκτροπής που υφίσταται η φωτεινή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όταν αλληλεπιδρά με τη ύλη. Από το σύνολο των εκπεμπόμενων ακτινοβολιών από φωτεινή πηγή, το ανθρώπινο μάτι μπορεί να αντιλαμβάνεται μόνο το τμήμα 380- 780 nm περίπου, το οποίο για το λόγο αυτό καλείται και «φάσμα ορατού φωτός» (Visual Spectrum). Μια ένωση, λοιπόν, εμφανίζεται ως «έγχρωμη» στο ανθρώπινο μάτι όταν απορροφά στην ορατή περιοχή του φάσματος. Όταν ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος του ορατού φάσματος πέσει πάνω σε ένα υλικό, μέρος αυτής απορροφάται και το υπόλοιπο ανακλάται ή διαπερνά τη μάζα του υλικού, κι έτσι το υλικό εμφανίζεται έγχρωμο. Το χρώμα του δίνεται από τη συνισταμένη όλων των ακτινοβολιών που το διαπερνούν ή που ανακλώνται (εμφανίζεται δηλαδή με το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφά). Το σύνολο των απορροφούμενων ακτινοβολιών και εκείνων που διαπερνούν ή ανακλώνται, αποτελούν ένα ζεύγος συμπληρωματικών χρωμάτων σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Για παράδειγμα, στην ακτινοβολία μήκους κύματος 435- 480 nm αντιστοιχεί το μπλε χρώμα με συμπληρωματικό του το κίτρινο χρώμα. [4, 6, 29]

Κάποια από τα χαρακτηριστικά ενός χρώματος είναι:

- Η *φωτεινότητα* (brightness) που εξαρτάται απ' την ισχύ της φωτεινής ακτινοβολίας που ανακλάται από το έγχρωμο υλικό. Περιγράφει τη δυνατότητα του χρώματος να ερεθίσει, με την είσοδό του στο μάτι, τα φωτοευαίσθητα κύτταρά του. Έτσι, το πράσινο εμφανίζεται φωτεινότερο από το κόκκινο ή το μπλε.
- Η *απόχρωση* (hue) που χαρακτηρίζεται απ' το κυρίαρχο μήκος κύματος της ακτινοβολίας και χρησιμοποιείται προκειμένου να περιγράψουμε κατά πόσο έχουμε την αίσθηση ότι μία «χρoιά» ή «τόνος» χρώματος ταυτίζεται ή διαφέρει ελάχιστα προς μια άλλη, με την οποία συγκρίνουμε.
- Ο *κορεσμός* (saturation) που καθορίζει τον βαθμό καθαρότητας του χρώματος. Ο όρος χρησιμοποιείται προκειμένου να εκφράσουμε κατά πόσο μια απόχρωση είναι έντονη ή «γεμάτη».
- Η *λευκότητα* (lightness) που εκφράζει κατά πόσο κοντά ή όχι στο απόλυτο λευκό είναι μια απόχρωση και είναι συνάρτηση της φωτεινότητά της. Η λευκότητα είναι μέγεθος μετρήσιμο (σε κλίμακα 0- 100 με 0 το απόλυτο μαύρο και 100 το απόλυτο λευκό). [4-6]

Η χρωματομετρία έχει ως αντικείμενο τον αριθμητικό προσδιορισμό του χρώματος, με τη βοήθεια τριών κωδικών μεγεθών που ονομάζονται «χρωματικές συντεταγμένες». Ένα πλήθος χρωματικών ερεθισμών μπορεί να παραχθεί από την ανάμιξη τριών πρωταρχικών βασικών ερεθισμών: ενός ερυθρού, ενός πράσινου και ενός μπλε. Σε ένα καρτεσιανό σύστημα (διάγραμμα χρωματικότητας), η θέση του χρωματικού σημείου ενός χρωματικού ερεθισμού Q ορίζεται από τρεις συντεταγμένες r_Q , g_Q , b_Q , τις συντεταγμένες χρωματικότητας. Οι άξονες αυτού του συστήματος, οι οποίοι είναι κάθετοι μεταξύ τους, είναι διανύσματα τα οποία αντιστοιχούν στις τρεις μονοχρωματικές ακτίνες R, G, B (**R**ed, **G**reen, **B**lue) και οι συντεταγμένες χρωματικότητας είναι οι αποστάσεις του χρωματικού σημείου από τις πλευρές του τριγώνου RGB. Οι συντεταγμένες χρωματικότητας συνδέονται με τις τιμές των πρωταρχικών ερεθισμών R_Q , G_Q , B_Q με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$r_Q = \frac{R_Q}{R_Q + G_Q + B_Q}$$

$$g_Q = \frac{G_Q}{R_Q + G_Q + B_Q}$$

$$b_Q = \frac{B_Q}{R_Q + G_Q + B_Q}$$

$$r_Q + g_Q + b_Q = 1$$

Η CIE (Commission Internationale de l' Eclairage) πρότεινε το σύστημα με συντελεστές X, Y, Z, οι οποίοι προκύπτουν με μαθηματική επεξεργασία του συστήματος RGB. Αυτή η τριάδα αριθμών, γνωστή με τα γράμματα X, Y, Z, δεν είναι πραγματική, δηλαδή δεν υπάρχει καμία φωτεινή πηγή ή συνδυασμός από λαμπτήρες ο οποίος να δώσει στην πράξη τέτοια τριάδα αριθμών, γι' αυτό και στα X, Y, Z καλούνται «φανταστικές συναρτήσεις υπολογισμού χρώματος» ή «τριχρωματικές ποσότητες

υπολογισμού φάσματος X, Y, Z ». Δηλαδή, κάθε χρωματικός ερεθισμός περιγράφεται από ένα διάνυσμα με τρεις θετικές συνιστώσες X, Y, Z , όπου οι X και Z εκφράζουν τη χρωματικότητα του ερεθισμού και η Y τη φωτεινότητά του. Το πιο διαδεδομένο σύστημα όμως είναι το CIELAB ή $L^* a^* b^*$ όπου το L^* παριστάνει τη φωτεινότητα (λαμπρότητα) και παίρνει τιμές από 0 έως 100, το a^* τη θέση του χρωματικού ερεθισμού στον άξονα ερυθρού (θετικές τιμές) – πρασίνου (αρνητικές τιμές) και το b^* τη θέση στον άξονα κίτρινου (θετικές τιμές) – μπλε (αρνητικές τιμές). [4-6]

Στον υπολογισμό των φανταστικών συντελεστών X, Y, Z , σημαντικό ρόλο έχει μία παράμετρος που ονομάζεται συντελεστής «ανακλαστικότητας φάσματος» ή «φασματικής ανάκλασης» (spectral reflectance) $R(\lambda)$. Εκφράζει το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας ως προς την προσπίπτουσα σε μια χρωματισμένη επιφάνεια, σε κάθε μήκος κύματος του ορατού φάσματος και είναι διαφορετικός για κάθε μήκος κύματος. Παρέχει πληροφορίες σχετικά με το κυρίαρχο μήκος κύματος και τη χρωματικότητα ή απόδοση μιας απόχρωσης. Το μέλαν σώμα εξ ορισμού δεν επανεκπέμπει (ανακλά) καμία από τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες σε όλο το ορατό φάσμα (και όχι μόνο), οπότε θα έχει $R(\lambda)=0,0$. Αντίθετα, η ιδανική λευκή και απόλυτα διαχέουσα επιφάνεια, επειδή επανεκπέμπει το σύνολο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, έχει $R(\lambda)=1,0$. Συνεπώς ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης εκφράζεται σε ποσοστό % ή με δεκαδικό αριθμό μεταξύ 0,0 και 1,0, οπότε και εκφράζει οποιαδήποτε άλλη κατάσταση μεταξύ του μέλανος σώματος και της απόλυτα λευκής επιφάνειας. [4, 6, 29]

Θεωρία των Kubelka –Munk

Κατά τη διέλευση της φωτεινής ακτινοβολίας μέσα από ένα υλικό, τα σημαντικότερα φαινόμενα που συμβαίνουν είναι η ανάκλαση και η απορρόφηση. Έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες για την μελέτη της πορείας της φωτεινής ακτινοβολίας μέσα από έναν φορέα. Ως φορέας ορίζεται οποιοδήποτε χρωματισμένο υλικό, απόλυτα ομοιογενές, συνεχές, χωρίς κενά ή σωματίδια και ισότροπο ακόμα και σε μοριακό επίπεδο. Η θεωρία των Kubelka & Munk βρίσκει ιδιαίτερη εφαρμογή στη μελέτη φασμάτων ανάκλασης χρωματικών φορέων που προήλθαν από ανάμειξη χρωμάτων. Οι Kubelka & Munk βασίστηκαν στους νόμους των Lambert και Bouguer και δημιούργησαν τη γνωστή θεωρία τους σχετικά με τις εκτροπές, οι οποίες εμφανίζονται σε δέσμη φωτός, όταν αυτή διέρχεται μέσα από στοιβάδα με διαφορετική πυκνότητα. [4-6]

Έστω ότι δέσμη μονοχρωματικού φωτός προσπίπτει κάθετα σε χρωματισμένο υλικό πάχους x (με παράλληλες επιφάνειες) και με ένταση I κι ότι εξετάζουμε τη μεταβολή της έντασης αυτής σε στοιχειώδες πάχος dx . Από το άνω μέρος του στοιχειώδους αυτού πάχους θα περάσει τμήμα της αρχικής ακτινοβολίας $dI(x)$, της οποίας ένα τμήμα θα απορροφηθεί, ένα τμήμα θα ανακλαστεί και το υπόλοιπο $dJ(x)$ θα περάσει στα υπόλοιπα στρώματα του χρώματος. Έτσι, αν S είναι ο συντελεστής ανάκλασης και K ο συντελεστής απορρόφησης (αφορούν στην ανάκλαση και στην απορρόφηση αντίστοιχα που υφίσταται η ακτινοβολία από τα πιγμέντα κατά τη διέλευσή της μέσα από τον φορέα και είναι συνάρτηση της φύσης τους), κατά την είσοδο του τμήματος της δέσμης εντός της στοιβάδας dx θα έχουμε μείωση της ακτινοβολίας κατά $KIdx$, μείωσή της επίσης λόγω ανάκλασης κατά $SIdx$ και διέλευσή της κατά $SJdx$. Ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης R σε μήκος κύματος λ εξαρτάται από τους συντελεστές K και S στο ίδιο μήκος κύματος με τη σχέση:

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

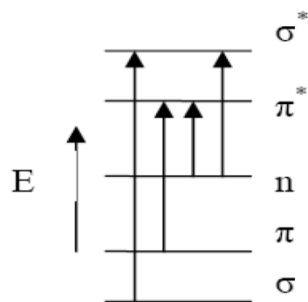
όπου R_{∞} ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης απείρου πάχους. Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως «εκθετική έκφραση» της θεωρίας των Kubelka & Munk. Στην περίπτωση όπου η χρωματική εντύπωση προέρχεται από την ανάμιξη διαφορετικών πιγμέντων, μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$\frac{K}{S} = \frac{\sum C_i K_i}{\sum C_i S_i}$$

όπου K_i και S_i οι συντελεστές απορρόφησης και ανάκλασης κάθε συστατικού του μίγματος και C_i οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους. [4-6]

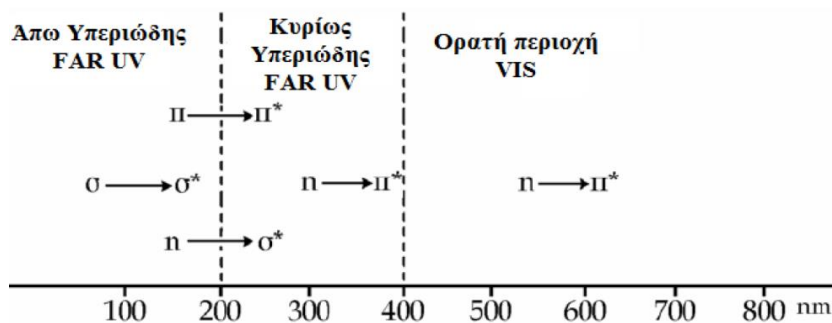
Μοριακή δομή και φάσματα διάχυτης ανάκλασης

Όταν δύο άτομα σχηματίζουν έναν χημικό δεσμό, ηλεκτρόνια κι από τα δύο άτομα συμμετέχουν στον δεσμό και καταλαμβάνουν ένα νέο τροχιακό, ένα μοριακό τροχιακό. Τα ατομικά τροχιακά από δύο συνδεδεμένα άτομα συνδυάζονται και σχηματίζουν δεσμικό μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας και ένα αντιδεσμικό πολύ υψηλής ενέργειας. Οι σ δεσμοί σχηματίζονται όταν υπάρχει «κατά μέτωπο» επικάλυψη των ατομικών τροχιακών και οι π δεσμοί, όταν υπάρχει παράλληλη επικάλυψη. Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, κάθε δεσμικό τροχιακό σ πρέπει να έχει ένα αντίστοιχο σ^* αντιδεσμικό και κάθε δεσμικό τροχιακό π πρέπει να έχει ένα π^* αντιδεσμικό. Τα ηλεκτρόνια σθένους (της εξωτερικής τροχιάς) που δε συμμετέχουν στους χημικούς δεσμούς των μορίων, αναφέρονται ως μη δεσμικά ή n ηλεκτρόνια. Η απορρόφηση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας από το μόριο μιας ένωσης προκαλεί διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους, δηλαδή προκαλεί ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο μόριο από μια επιτρεπτή θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις (διεγερμένες). Συγκεκριμένα, παράγει τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$. [4, 25]



Σχήμα 2-5 Ενεργειακό διάγραμμα ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων [4]

Η ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων ανταποκρίνεται στην εμφάνιση απορροφήσεων στην περιοχή UV και VIS. Έτσι, η μετάβαση $\sigma \rightarrow \sigma^*$ απαιτεί ενέργεια της οποίας το μήκος κύματος πέφτει στην άπω υπεριώδη περιοχή, οι μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ και $n \rightarrow \sigma^*$ εμφανίζονται στη διαχωριστική γραμμή της άπω UV και κυρίως UV και η μετάβαση $n \rightarrow \pi^*$ στην υπεριώδη και ορατή περιοχή. [4, 25]



Σχήμα 2-6 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, προσφυείς 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). [4]

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. [4]

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=Charge Transfer), 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). Μεταφορά φορτίου ανάμεσα σε μέταλλο και υποκαταστάτη συμβαίνει στον αιματίτη (Fe_2O_3), όπου ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το οξυγόνο (υποκαταστάτης) στα ιόντα Fe^{3+} . 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. [4]

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 Near IR) φωτονίων που προκαλούν τη διέγερση των ηλεκτρονίων. [4]

Φασματοφωτόμετρο ανάκλασης και διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS)

Η εμφάνιση του χρώματος ενός υλικού απαιτεί την ύπαρξη

- ✓ μιας φωτεινής πηγής,
- ✓ ενός υλικού που αλληλεπιδρά με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και
- ✓ ενός ανιχνευτή, που θα καταγράψει και θα επεξεργαστεί το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας (ο οποίος θα είναι είτε το ανθρώπινο μάτι είτε κάποιο όργανο όπως το φασματοφωτόμετρο). [4]

Υπάρχουν δύο τύποι ανάκλασης: η διάχυτη (diffuse reflectance) και η κατοπτρική ανάκλαση (specular reflectance). 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. [4, 6]

Τα φασματοφωτόμετρα είναι όργανα που μετρούν σε κάθε σημείο του φάσματος ορατού φωτός τη διαφοροποίηση που υφίσταται δέσμη φωτός, όταν διέρχεται (transmitted) μέσα από ή ανακλάται (reflected) από επιφάνεια που μπορεί να την μεταβάλει. Για τον ακριβή καθορισμό του χρώματος μιας επιφάνειας 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.[4, 6, 29]

Η λειτουργία των οργάνων αυτών βασίζεται στην ανάλυση της ανακλώμενης ακτινοβολίας μετά την πλήρη διάχυσή της, όταν δέσμη φωτός προσπίπτει σε χρωματισμένη επιφάνεια, η οποία προέρχεται από δεδομένη πρότυπη πηγή 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.[4, 6]

Η σφαίρα ολοκλήρωσης αποτελεί εξάρτημα που παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης της ανακλώμενης

ακτινοβολίας από τα στερεά δείγματα και μάλιστα η χρήση της στα φασματοφωτόμετρα της πρώτης κατηγορίας εξαλείφει πλήρως τις ανεπιθύμητες εσωτερικές και κατοπτρικές ανακλάσεις και εξασφαλίζεται η μέγιστη δυνατή διάχυση της ανακλώμενης φωτεινής δέσμης σε όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος, επιτυγχάνοντας τον ακριβέστερο προσδιορισμό του χρώματος. Η σφαίρα ολοκλήρωσης φέρει επικάλυψη της εσωτερικής επιφάνειας με ανακλαστικά υλικά που εμφανίζουν υψηλή ανακλαστικότητα (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. [4, 6]

Για 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. [4, 29]

Σε ένα τυπικό 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. Το ανακλώμενο σήμα μεταφέρεται σε έναν ανιχνευτή CCD (Charge Coupled Device) ο οποίος σε συνδυασμό με ένα ειδικό λογισμικό καταγράφει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. [4]

Η μη καταστρεπτική μέθοδος της ανάκλασης και διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS) στην ορατή (Vis) και στην εγγύς υπέρυθη (Near IR) περιοχές του φάσματος παρέχει στους επιστήμονες χρήσιμες πληροφορίες για τη μελέτη ιστορικών έργων. Θεωρείται πολύ χρήσιμο εργαλείο για την συλλογή φασματικών πληροφοριών, ειδικά από πίνακες ζωγραφικής και τοιχογραφίες, για την ταυτοποίηση των πιγμέντων μέσω της σύγκρισης του φάσματος του δείγματος με κατάλληλη βάση δεδομένων. [29]

2.3.4 Υπέρυθη Φασματομετρία (Infrared Spectrometry, IR)

Η υπέρυθη περιοχή του φάσματος βρίσκεται μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων, δηλαδή περίπου μεταξύ 0,78 έως 300 μm και διακρίνεται σε τρεις περιοχές:

- a) το εγγύς IR (near IR, N.I.R.) (780 nm ή 0,78 μm έως 3 μm)
- b) το μέσο IR (middle IR, M.I.R.) (3 μm έως 30 μm)
- c) το άπω IR (far IR, F.I.R.) (30 μm έως 300 μm)

Στη Χημεία χρησιμοποιείται, με τα διαθέσιμα στο εμπόριο φασματομέτρα υπέρυθρου, περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που περιλαμβάνει κυρίως το μέσο IR, δηλαδή η περιοχή μήκους κύματος από 2,5 μέχρι 50 μm , η οποία αντιστοιχεί στους κυματάριθμους $\bar{\nu}$ ($\bar{\nu} = 1 / \lambda$) 4000 μέχρι 200 cm^{-1} . Στην περιοχή του εγγύς και κυρίως IR παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ στο άπω IR παρατηρούνται μεταβολές στην περιστροφή τους. [4, 24, 30]

Η φασματομετρία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια

μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (IR- active) είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή, όπως στα μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα (πχ CO, HCl, NO) ή στα μόρια (ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό πχ —C—C— , —C=C—) όπου αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής διαδικασίας. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο με ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου. Αν ένα διατομικό μόριο, όπως τα H₂, Cl₂, N₂, δ, δεν έχει διπολική ροπή, δεν διεγείρεται η περιστροφή και η δόνησή του με απορρόφηση ακτινοβολίας, οπότε είναι αδρανές στην υπέρυθη φασματομετρία (IR- inactive). [4, 24]

Γενικά το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση για τη διαλεύκανση της δομής μιας ένωσης, δηλαδή για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και τη διάταξή τους στον χώρο, δίνοντας το δακτυλικό αποτύπωμα (fingerprint) μιας ουσίας. Έτσι, με τη χρήση φασματομέτρων IR και FT-IR γίνεται ταυτοποίηση μιας ουσίας και έλεγχος για την καθαρότητά της. Από την άλλη πλευρά, επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, προκύπτουν από το IR φάσμα πληροφορίες ως προς τη συγκέντρωση ενός συστατικού σ' ένα δείγμα, συγκρίνοντας το βάθος μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης προς το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του προς ανάλυση συστατικού. [4, 24, 26]

Η ποσότητα φωτός που απορροφάται από ένα υλικό, όταν αυτό ακτινοβολείται με φως εκφράζεται με τη διαπερατότητα T (transmission):

$$T = \frac{I}{I_0}$$

όπου I η ένταση της εξερχόμενης από το υλικό ακτινοβολίας και I₀ η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αρκετά συχνά, όμως, και κυρίως στην υπεριώδη φασματοσκοπία, χρησιμοποιείται η απορρόφηση ή απορροφητικότητα ή οπτική πυκνότητα A (absorbance):

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Ο λόγος που χρησιμοποιείται είναι κυρίως επειδή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του δείγματος, σύμφωνα με τον νόμο Lambert- Beer:

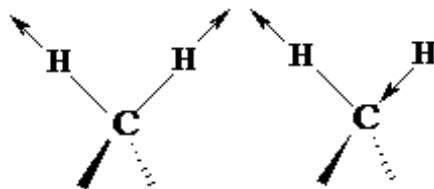
$$A = \varepsilon \times b \times c$$

Όπου ε η μοριακή απορροφητικότητα ή συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας (l/mol*cm), b το πάχος της κυβελίδας (cm) και c η συγκέντρωση της απορροφούσας ουσίας (mol/l). [4, 24]

Δόνηση πολυατομικών μορίων

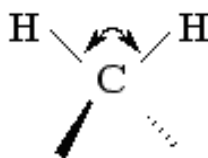
Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων, όπως περιγράφονται παρακάτω στο παράδειγμα της μεθυλενικής ομάδας.

1. Οι **δονήσεις τάσεις** (stretching vibrations) είναι αυτές κατά τις οποίες δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση, χωρίς όμως να αλλάζουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού ($\leftarrow\text{C-H}\rightarrow$). Η απαιτούμενη ενέργεια είναι μεγαλύτερη εκείνης των δονήσεων κάμψης και εξαρτάται από την ένταση του δεσμού.



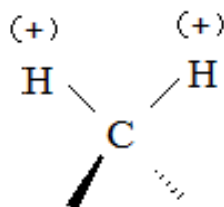
Σχήμα 2-7 Συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσης [55]

2. Οι **δονήσεις κάμψης ή ψαλίδισης** (bending or scissoring vibrations) χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.



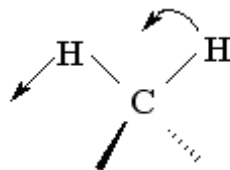
Σχήμα 2-8 Δονήσεις κάμψης ή ψαλίδισης [55]

3. Οι **δονήσεις σείσης** (wagging vibrations) παράγονται όταν μία μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς. Κατά τον συμβολισμό, το + σημαίνει πάνω από το επίπεδο, ενώ το - σημαίνει κάτω από το επίπεδο.



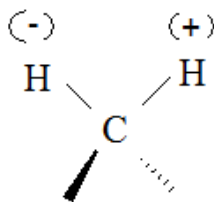
Σχήμα 2-9 Δονήσεις σείσης [55]

4. Οι **δονήσεις αιώρησης** (rocking vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα ($-\text{CH}_2$) πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας (επίπεδο H-C-H).



Σχήμα 2-10 Δονήσεις αιώρησης [55]

5. Οι **δονήσεις συστροφής** (twisting vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.



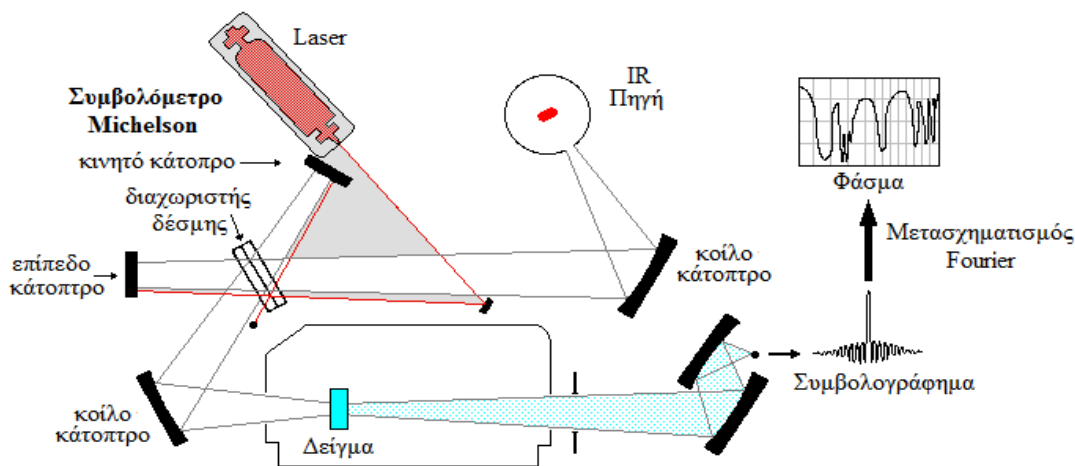
Σχήμα 2-11 Δονήσεις συστροφής [55]

Έτσι, αν περάσουν από ένα δείγμα διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστούν στο IR φάσμα μια σειρά από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στους ανωτέρω τρόπους δόνησης. Οι κυριότερες δονήσεις που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση ενός μορίου είναι οι δονήσεις τάσης (ν), κάμψης (δ) και ψαλιδισμού (σ), οι οποίες πχ για τα αλκάνια εμφανίζονται στους κυματάριθμους: ν (C-H) \approx 2900 cm^{-1} , δ (C-CH₃) \approx 1380 cm^{-1} και σ (-CH₂) \approx 1470 cm^{-1} . [4, 24, 25, 55]

Φασματόμετρο IR μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

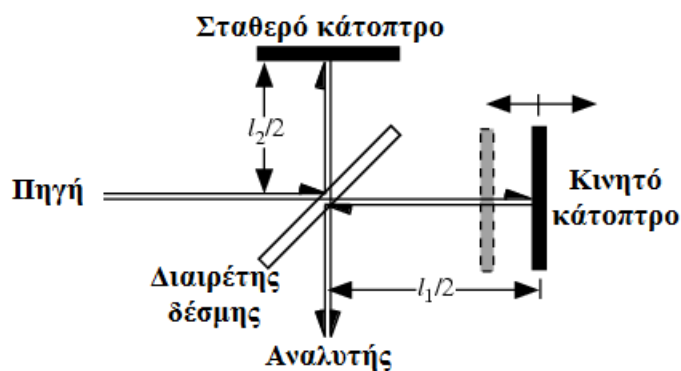
Τα φασματόμετρα FTIR εμφανίστηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970. Είναι φασματόμετρα απλής δέσμης, που χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο (interferometer) τύπου Michelson, που τοποθετείται μεταξύ της πηγής και του δείγματος. Παρακάτω απεικονίζονται τα διάφορα εξαρτήματα ενός φασματόμετρου IR μετασχηματισμού Fourier. [4, 26]

Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σ' έναν διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητάς του, δημιουργούνται δύο δέσμες. Η μία δέσμη προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο, ενώ η άλλη σε ένα κινητό κάτοπτρο- του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά λίγα mm από τον διαχωριστή δέσμης- και στη συνέχεια, αφού ανακλαστούν, επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης, όπου συμβάλλουν. Μετά την συμβολή, ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στον χώρο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα είναι ότι περίπου το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή, παρ' όλο που οι δύο δέσμες διέσχισαν διαφορετικές διαδρομές. [4, 24-26]



Σχήμα 2-12 FT-IR φασματοφωτόμετρο [4]

Όταν το κινούμενο κάτοπτρο κινείται βηματικά (σταματά περιοδικά και για μικρά χρονικά διαστήματα) και η διαφορά διαδρομής δ των δύο φωτεινών δεσμών είναι μηδέν ή ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της φωτεινής ακτίνας ($\delta = n\lambda$, όπου $n=0,1,2,3,\dots$), τότε παρατηρείται ενίσχυση της ακτινοβολίας. Αν, όμως, η διαφορά διαδρομής είναι $\delta = n \times 0.5 \times \lambda$, όπου $n=0,1,2,3,\dots$, τότε παρατηρείται απόσβεση και η ακτινοβολία επιστρέφει στην πηγή. Στην περίπτωση που το κινητό κάτοπτρο κινείται με σταθερή ταχύτητα, το σήμα στον ανιχνευτή μεταβάλλεται ημιτονοειδώς. [4]



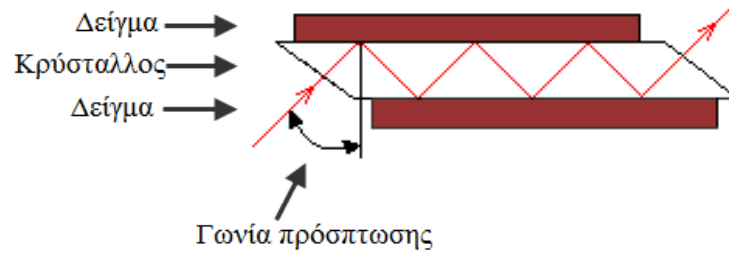
Σχήμα 2-13 Συμβολόμετρο Michelson [70]

Φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR- FTIR)

Για τον προσδιορισμό στερεών δειγμάτων όπως λεπτά φύλλα και ίνες πολυμερών, τρόφιμα, ελαστικά, υμένια, πάστες, κολλοειδή κ.ά., τα οποία είναι δύσκολα στον χειρισμό τους και δεν μπορούν να εξεταστούν με τις συμβατικές τεχνικές προετοιμασίας στερεών δειγμάτων στο IR (πχ σχηματισμός δισκίων με KBr), χρησιμοποιείται η τεχνική της φασματομετρίας ανάκλασης στην περιοχή κυρίως του μέσου υπέρυθρου. [4, 24, 26]

Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία διέρχεται από τη διεπιφάνεια ενός δεύτερου υλικού με μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης, θα υποστεί ολική ή μερική ανάκλαση μετά τη διείσδυσή της στο υλικό στο ήμισυ περίπου του μήκους κύματος (2-10 μm για το κυρίως IR). Το δείγμα απορροφά ένα μέρος της ακτινοβολίας. Στην τεχνική αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection, ATR), η υπέρυθρη ακτινοβολία διαπερνά το δείγμα με γωνία 45° και υφίσταται πολλαπλές ανακλάσεις στη διεπιφάνεια μεταξύ ενός κρυστάλλου με υψηλό δείκτη διάθλασης (πχ ZnSe, σεληνιούχος ψευδάργυρος) και του δείγματος. Οι πολλαπλές ανακλάσεις της IR ακτινοβολίας στο δείγμα έχουν ως αποτέλεσμα να αυξάνουν τον λόγο του σήματος προς τον θόρυβο και επομένως να αυξάνει με αυτόν τον τρόπο η ένταση των ταινιών του φάσματος, ακόμα και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Για την επίτευξη καλής επαφής μεταξύ του κρυστάλλου και του δείγματος, χρησιμοποιείται κατάλληλος εξοπλισμός που πιέζει το δείγμα πάνω στον κρύσταλλο. [4, 24]

Το βασικό πλεονέκτημα της ATR-FTIR μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι απαιτείται απειροελάχιστη ποσότητα δείγματος, το οποίο δεν υπόκειται σε καμία επεξεργασία, ούτε ομογενοποιείται για το σχηματισμό δισκίου του δείγματος με σκόνη KBr, καθιστώντας την ιδιαίτερα σημαντική και απαραίτητη για την ανάλυση ιστορικών έργων, από τα οποία είναι απαγορευτική η δειγματοληψία. [4, 24]



Σχήμα 2-14 Σχηματική αναπαράσταση της διαδρομής της δέσμης στην ATR ανάλυση [tydexoptics]

3 Πειραματικό Μέρος

3.1 Σκοπός

Αντικείμενο της διπλωματικής αυτής εργασίας αποτελεί ο μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και η ταυτοποίηση των πιγμένων και της τεχνικής εφαρμογής τους σε ζωγραφικούς πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ με τη χρήση φασματοσκοπικών μη καταστρεπτικών μεθόδων.

Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν τέσσερις ζωγραφικοί πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, οι οποίοι χρονολογούνται από το 1927 έως το 1931. Οι πίνακες αυτοί συνθέτουν, μαζί με άλλους 82 πίνακες, μια συλλογή από ζωγραφικούς πίνακες τους Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, η οποία ανήκει στο Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία Μυτιλήνης. Η δε Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού έχει αναλάβει τη συντήρηση των πινάκων της συλλογής αυτής, με σκοπό την επανέκθεσή τους.

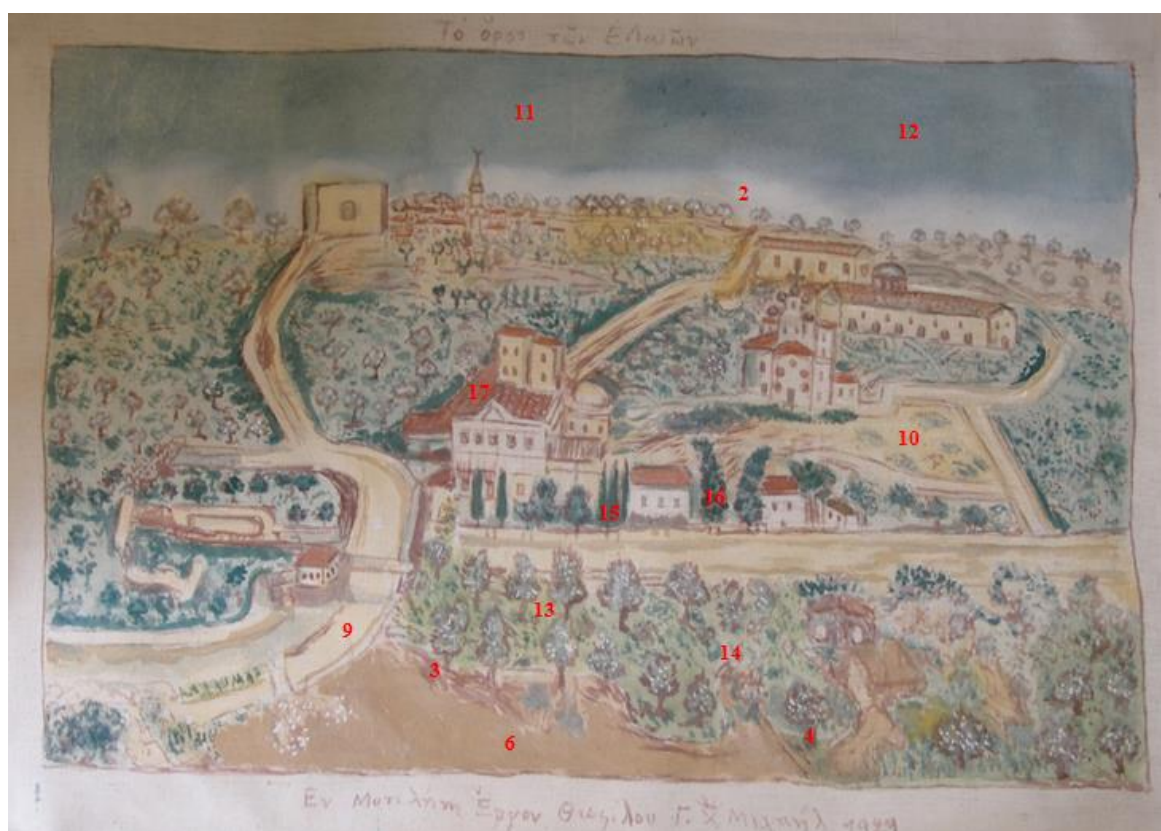
Για τη μελέτη αυτή εφαρμόστηκαν οι φορητές μη καταστρεπτικές μέθοδοι της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF) και της Φασματοσκοπίας Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS) στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή (VIS-NearIR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι δύο παραπάνω μέθοδοι εφαρμόστηκαν για τη διεξαγωγή *in-situ* μετρήσεων στις χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών πινάκων με στόχο το χαρακτηρισμό της στοιχειακής χημικής σύστασης και την ανάλυση της φασματικής ανάκλασης των πιγμένων τους. Επιπλέον, ελήφθησαν μικρές ποσότητες δειγμάτων των χρωματικών επιστρώσεων από μερικές χρωματικές εντυπώσεις των πινάκων, με σκοπό την πραγματοποίηση μετρήσεων στο εργαστήριο, με χρήση της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR). Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance- Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR- FTIR) σε πιγμένα αναφοράς της εταιρείας KREMER, και πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη μεταξύ των ληφθέντων φασμάτων από τα δείγματα των πινάκων και τα πιγμένα αναφοράς.

3.2 In-situ μετρήσεις στις χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών πινάκων και σημεία δειγματοληψίας

Στις Εικόνες 3.1- 3.4 παρουσιάζονται οι εξεταζόμενοι ζωγραφικοί πίνακες του Θεόφилου Χατζημιχαήλ, μαζί με τα σημεία όπου διεξήχθησαν *in-situ* μετρήσεις (σημειωμένα με κόκκινους αριθμούς), καθώς και τα σημεία από τα οποία ελήφθησαν δείγματα (σημειωμένα με κίτρινα κεφαλαία αγγλικά γράμματα).



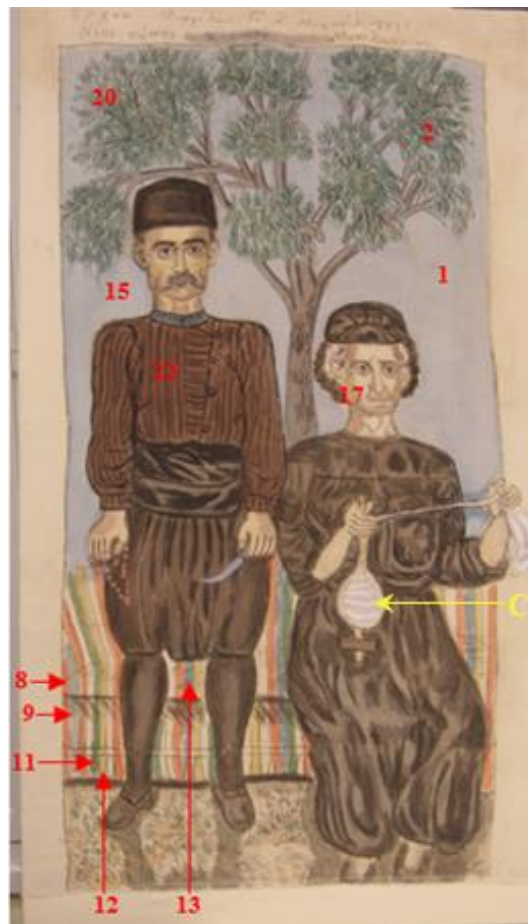
Εικόνα 3-1 Πίνακας Νο 82: «Η τρικυμία» 1927 (εικόνα από το αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων)



Εικόνα 3-2 Πίνακας Νο 30: «Το όρος των ελαιών» 1929 (εικόνα από το αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων)



Εικόνα 3-3 Πίνακας Νο 75: «Δύο παλαιστές στη Σμύρνη» 1930 (εικόνα από το αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων)



Εικόνα 3-4 Πίνακας Νο 7: «Νέος τύπος χωρικού Μυτιληναίου» 1931 (εικόνα από το αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων)

3.3 Μετρήσεις στο εργαστήριο σε χρωστικές αναφορές

Για την καλύτερη ταυτοποίηση των πιγμέντων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο εργαστήριο με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR- FTIR) σε πιγμένα αναφοράς της εταιρείας KREMER (κόκκινης, κίτρινης, καφέ, μπλε και πράσινης χρωματικής εντύπωσης) ώστε να γίνει σύγκριση με τα υπέρυθρα φάσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις στα δείγματα των ζωγραφικών πινάκων.

3.4 Μετρήσεις στο εργαστήριο στα δείγματα από τους ζωγραφικούς πίνακες

Μικρής ποσότητας δείγματα χρωματικών επιστρώσεων ελήφθησαν από τους εξής πίνακες:

- Από τον ζωγραφικό πίνακα Νο 75 «Δύο παλαιστές στην Σμύρνη» ελήφθησαν δείγματα χρωματικών επιστρώσεων μπλε και κόκκινης χρωματικής εντύπωσης. Τα σημεία δειγματοληψίας (σημεία Α και Β) υποδεικνύονται στην Εικόνα 3-3.
- Από τον ζωγραφικό πίνακα Νο 7 «Νέος τύπος χωρικού Μυτιληναίου» ελήφθη δείγμα χρωματικής επίστρωσης λευκής χρωματικής εντύπωσης. Το σημείο δειγματοληψίας (σημείο C) υποδεικνύεται στην Εικόνα 3-4.

Στα προαναφερθέντα δείγματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο εργαστήριο με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) με σκοπό τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των χρησιμοποιούμενων πιγμένων, καθώς και του μέσου διασποράς αυτών.

3.5 Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός

3.5.1 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)-Διεξαγωγή *in-situ* μετρήσεων

Για τη στοιχειακή ανάλυση των πιγμένων, διεξήχθησαν *in-situ* μετρήσεις με τη φασματοσκοπική μέθοδο XRF, σε διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των προαναφερθέντων ζωγραφικών πινάκων (ζωγραφικοί πίνακες Νο 82, Νο 30, Νο 75 και Νο 7), με τη χρήση της φορητής συσκευής XRF τύπου Tracer III-V της Bruker-AXS. Η συσκευή ήταν εξοπλισμένη με λυχνία ροδίου (Rh) για την παραγωγή ακτίνων Χ, 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 Χ 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 S1XRF και

ARTAX της Bruker-AXS.

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 (δευτερογενών ακτίνων X), η οποία ακολουθεί τη μετατόπιση ηλεκτρονίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες, μετά την ακτινοβολήσή τους με ακτίνες X υψηλής ενέργειας. Για την ανίχνευση των στοιχείων αρκεί η ανεύρεση 1-2 χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής της K ή L στοιβάδας.



Εικόνα 3-5 Φορητή συσκευή XRF τύπου Tracer III-V της Bruker-AXS [73]

3.5.2 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (UV- VIS- Near IR) με Οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS)- Διεξαγωγή *in-situ* μετρήσεων

Για τη λήψη φασμάτων διάχυτης ανάκλασης, διεξήχθησαν *in-situ* μετρήσεις με τη φασματοσκοπική μέθοδο FODRS, σε διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των προαναφερθέντων ζωγραφικών πινάκων (ζωγραφικοί πίνακες Νο 82, Νο 30, Νο 75 και Νο 7), 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 πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, 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 USB.

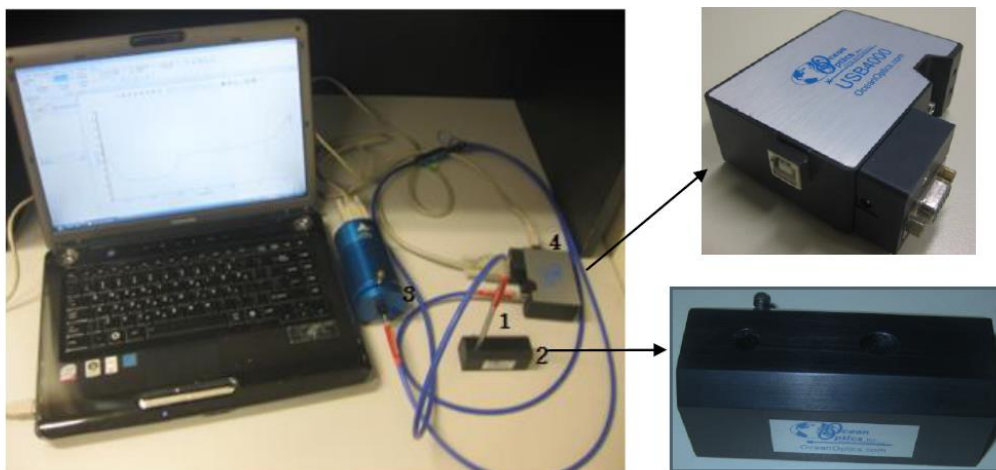
Η δέσμη των οπτικών ινών αποτελείται από έξι ίνες (illumination fibers) που περιβάλλουν μία κεντρική ίνα (read fiber). Η πηγή μεταφέρει την ακτινοβολία στις έξι ίνες που χρησιμοποιούνται για το φωτισμό του δείγματος και η κεντρική ίνα, η οποία είναι συνδεδεμένη με το φασματοφωτόμετρο, ανιχνεύει την ακτινοβολία που διαχέεται από την επιφάνεια του δείγματος. Το ανακλώμενο σήμα μεταφέρεται (μέσω της κεντρικής ίνας) στον ανιχνευτή φωτός CCD (Toshiba TCD1304AP) του φασματοφωτόμετρου 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.

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.

Τέλος, 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.



Εικόνα 3-6 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]

3.5.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR- FTIR)- Διεξαγωγή εργαστηριακών μετρήσεων

Η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση εφαρμόστηκε για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των πιγμένων αναφοράς.

Το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Nicolet 6700 thermoscientific του οίκου Thermo Electron Corporation, με διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} . Χρησιμοποιήθηκε, ειδικά, η τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR), οπότε τα δείγματα δεν υπέστησαν καμία επεξεργασία, ούτε ομογενοποιήθηκαν ώστε να παρασκευαστούμε δισκία με σκόνη KBr. Το κάθε FTIR φάσμα προέκυπτε από τον μέσο όρο 120 φασμάτων (scans), αν και το φάσμα δεν παρουσίαζε μεταβολές με μικρότερο αριθμό σαρώσεων. Επίσης, υπήρχε η διαδικασία επιλογής των θέσεων λήψης των φασμάτων. Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OMNIC.



Εικόνα 3-7 Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR), Nicolet 6700 thermoscientific, διακριτικής ικανότητας 4 cm^{-1} , με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR) [82]

3.5.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)- Διεξαγωγή εργαστηριακών μετρήσεων

Για τη λήψη των φασμάτων FTIR από τα δείγματα των χρωματικών επιστρώσεων, μικρής ποσότητας, που ελήφθησαν από τους πίνακες, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος παρασκευής διάφανων δισκίων (pellets) με την βοήθεια κατάλληλης πρέσας. Προκειμένου να παρασκευαστούν οι παστίλιες ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: κατ' αρχήν σε ιγδίο από αχάτη τοποθετήθηκαν ελάχιστες ποσότητες από το προς μελέτη δείγμα (απαλλαγμένο από υγρασία) και από το κατάλληλα επεξεργασμένο (απαλλαγμένο από υγρασία) KBr σε αναλογία 1:20. Αφού το παραπάνω μίγμα ομογενοποιηθεί πολύ καλά, τοποθετήθηκε σε κατάλληλο φορέα, ο οποίος με την σειρά του εισήλθε στην ειδική θέση της πρέσας, όπου και παρέμεινε τόσο ώστε να δημιουργηθεί το επιθυμητό δισκίο. Το δισκίο αυτό με τη σειρά του μεταφέρθηκε σε κατάλληλο υποδοχέα και προσαρμόστηκε στην προς μέτρηση θέση του Φασματοφωτόμετρου, έτσι ώστε η εξερχόμενη από την πηγή ακτινοβολία

να διέρχεται από το κέντρο της παστίλιας .

Τα φάσματα ελήφθησαν χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier Biorad FTS 3000MX Excalibur Series με διακριτική ικανότητα (resolution) 4 cm^{-1} και κάθε φάσμα προέκυψε μετά από τον υπολογισμό Fourier 32 φασμάτων (scans). Το λογισμικό του οργάνου είναι το Biorad Win-IR Pro 3.0, ενώ για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OMNIC. Η περιοχή στην οποία ελήφθησαν τα φάσματα ήταν μεταξύ των ορίων 4000 και 400 cm^{-1} .

4 Αποτελέσματα και Συζήτηση

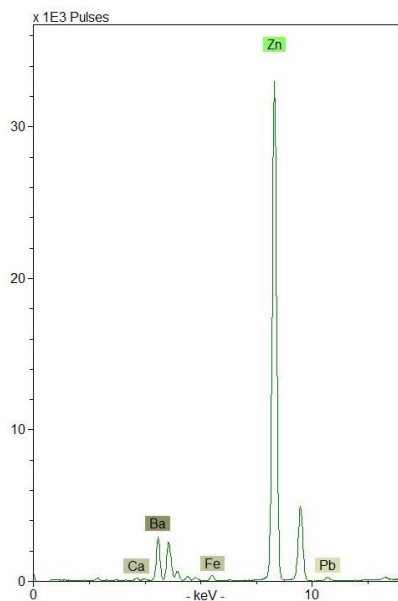
4.1 Αποτελέσματα *in-situ* XRF και FODRS μετρήσεων στους ζωγραφικούς πίνακες

4.1.1 Ζωγραφικός πίνακας Νο 82: Η τρικυμία (1927)

4.1.1.1 Αποτελέσματα *in-situ* XRF μετρήσεων στον πίνακα Νο 82

Τα XRF φάσμα που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα Νο 82 παρουσιάζονται στα Σχήματα 4-2 έως 4-11.

Το φάσμα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης στο σημείο 23 του πίνακα Νο 82, λευκής χρωματικής εντύπωσης, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-2, και αποκαλύπτει την παρουσία Zn σε υψηλή περιεκτικότητα, καθώς επίσης Ba σε χαμηλότερη περιεκτικότητα, ενώ τα στοιχεία Pb, Ca και Fe παρουσιάζονται σε ίχνη. Τα παραπάνω οδηγούν στην υπόθεση ότι το λευκό χρώμα που χρησιμοποίησε ο Θεόφιλος, είναι το λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) ή πιο πιθανά το λιθοπόνιο (μίγμα ZnS και BaSO₄) σε συνδυασμό με λευκό του μολύβδου (2PbCO₃·Pb(OH)₂). Τα ίχνη Ca ενδεχομένως παραπέμπουν στην παρουσία και λευκού από ασβέστη (ασβεστίτη- CaCO₃, γύψο- CaSO₄·2H₂O). Η μικρή ποσότητα Fe πιθανότατα οφείλεται σε πρόσμιξη των χρησιμοποιούμενων λευκών χρωστικών.

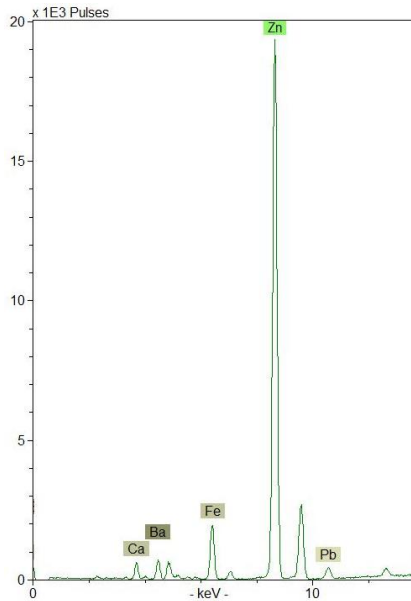


Σχήμα 4-1 XRF φάσμα στο σημείο 23
λευκής χρωματικής εντύπωσης

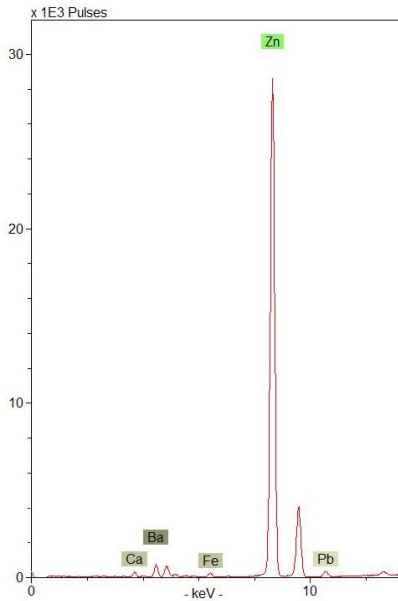
Επιπλέον, υψηλές περιεκτικότητες σε Zn, χαμηλότερες, κατά κανόνα, περιεκτικότητες σε Ba και Pb, καθώς επίσης και ίχνη Ca εντοπίζονται σε όλες τις εξεταζόμενες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα Νο 82 (Σχήματα 4-2 έως 4-11), ευρήματα τα οποία συνηγορούν στη χρήση των προαναφερθέντων λευκών χρωστικών και για την αραίωση των χρωμάτων και πιθανόν, σε συνδυασμό με κάποιο συνδετικό υλικό, ως υλικό προετοιμασίας του καμβά.

Η χρήση διάφορων λευκών χρωστικών στο υλικό προετοιμασίας του καμβά αλλά και σε ανάμειξη

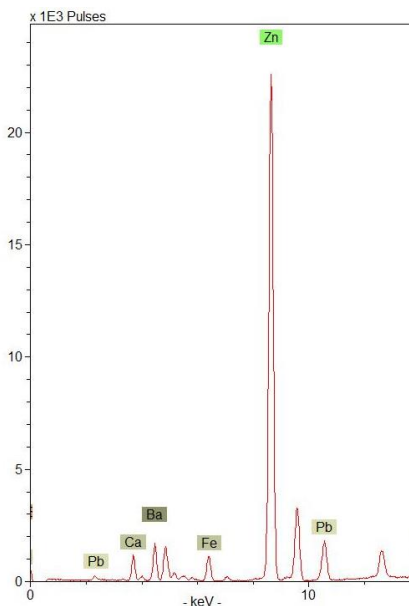
με χρωστικές για την απόδοση διαφορετικών τόνων των χρωματικών εντύπων αναφέρεται σε πολλά παραδείγματα της βιβλιογραφίας [47-54].



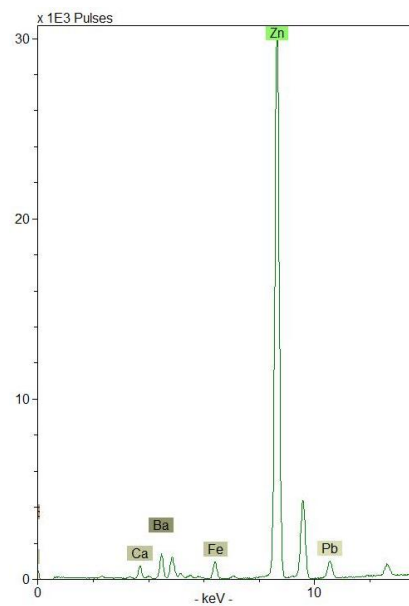
Σχήμα 4-2 XRF φάσμα στο σημείο 11a μπλε χρωματικής εντύωσης



Σχήμα 4-3 XRF φάσμα στο σημείο 18 μπλε χρωματικής εντύωσης



Σχήμα 4-4 XRF φάσμα στο σημείο 9a γαλαζοπράσινης χρωματικής εντύωσης



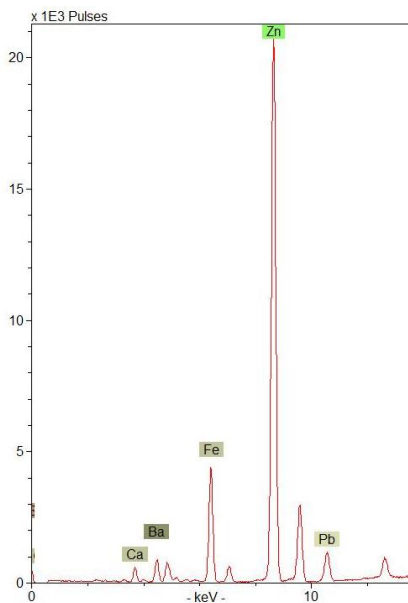
Σχήμα 4-5 XRF φάσμα στο σημείο 15 γαλαζοπράσινης χρωματικής εντύωσης

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την XRF ανάλυση στα σημεία 11a και 18, μπλε χρωματικής εντύωσης, και στα σημεία 9a και 15, γαλαζοπράσινης χρωματικής εντύωσης, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4-3 έως 4-6 και αποκαλύπτουν υψηλές περιεκτικότητες σε Zn και χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Ba, Pb, Fe και Ca. Απουσία Cu, τα ανωτέρω υποδηλώνουν την χρήση ultramarine ((Na,Ca)₈(AlSiO₄)₆(SO₄,S,Cl)₂), ή indigo (C₆H₁₀N₂O₂), ή ακόμα Prussian blue

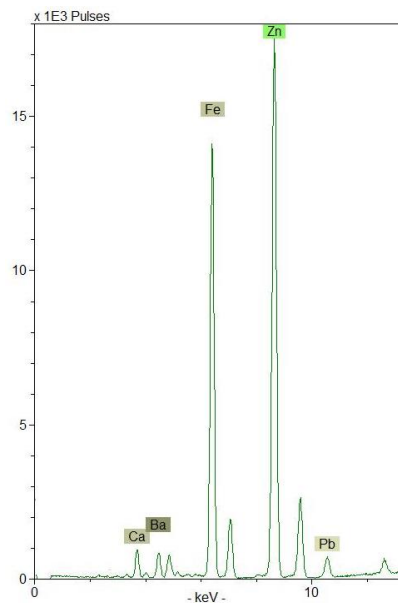
($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων (τα στοιχεία Na, Si, Al, O, S, Cl, C, H, N δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν μέσω της XRF). Ωστόσο, η μεγάλη αξία του indigo και η δυσκολία στη διάλυσή του καθιστούν μάλλον απίθανη τη χρήση του από τον Θεόφιλο. Επιπλέον, η μικρή περιεκτικότητα σε Fe καθιστά μικρή την πιθανότητα να έχει χρησιμοποιηθεί Prussian blue. Παράλληλα, εάν υποθέσουμε ότι για την απόδοση των χρωμάτων στα σημεία 9a και 15 χρησιμοποιήθηκε μια πράσινη χρωστική σε ανάμειξη με την μπλε, αυτή θα μπορούσε να είναι μια πράσινη γη.

Στο σημείο 11a (μπλε σκούρο) ελαττώνεται αρκετά η περιεκτικότητα του Zn, γεγονός που συνάδει με τη χρήση των ανωτέρω αναφερόμενων λευκών χρωστικών σε ανάμειξη με τη μπλε χρωστική για την απόδοση των διαφορετικών τόνων, υποδηλώνοντας τη χρήση λιγότερης λευκής χρωστικής προκειμένου να προκύψει πιο σκούρο χρώμα. Αντίθετα, στο σημείο 18 (ανοιχτόχρωμο μπλε) παρατηρείται αυξημένη η περιεκτικότητα σε Zn, κάτι το οποίο υποδηλώνει αντίστοιχα τη χρήση περισσότερης λευκής χρωστικής, προκειμένου να προκύψει πιο ανοιχτό χρώμα.

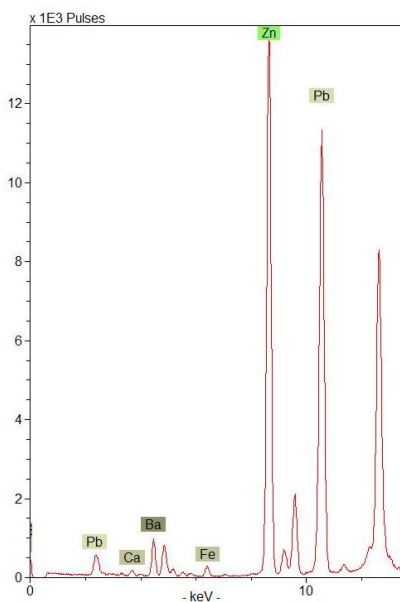
Τα XRF φάσματα στοιχειακής ανάλυσης που ελήφθησαν από τα σημεία 5 και 12 του πίνακα Νο 82 και τα οποία αντιστοιχούν σε καφέ χρωματικές εντυπώσεις, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4-7 και 4-8 και παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε Fe, πέραν των σταθερά παρουσιαζόμενων στοιχείων που συνδέονται με τη χρήση των λευκών χρωστικών. Η ισχυρή παρουσία Fe υποδηλώνει την χρήση κάποιας γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe_2O_3) ή/και τον γκαιτίτη ($\text{FeO}(\text{OH})$), όπως *caput mortuum* ή *ώχρα* με καστανή απόχρωση.



Σχήμα 4-6 XRF φάσμα στο σημείο 5 καφέ χρωματικής εντύπωσης

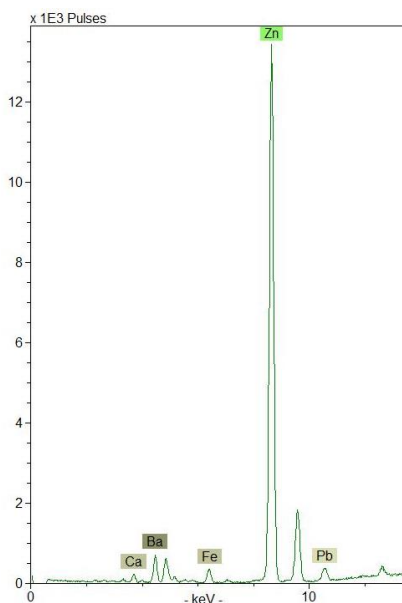


Σχήμα 4-7 XRF φάσμα στο σημείο 12 καφέ χρωματικής εντύπωσης

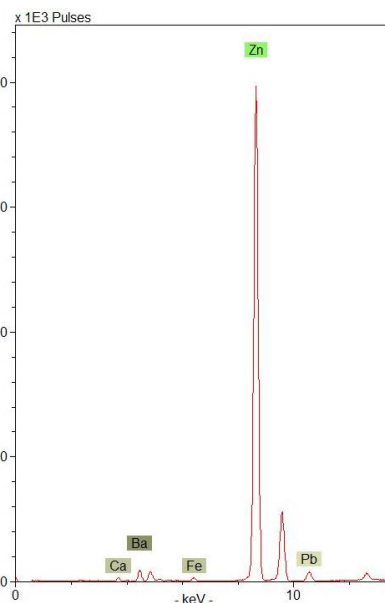


Σχήμα 4-8 XRF φάσμα στο σημείο 16a πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης

Στο Σχήμα 4-9 παρουσιάζεται το XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης της πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης στο σημείο 16a του πίνακα Νο 82. Η σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας του Pb, συγκριτικά με τα φάσματα από τις άλλες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα, αποτελεί ισχυρή ένδειξη της παρουσίας του πορτοκαλο-κόκκινου μίνιου (Pb_3O_4) σε συνδυασμό με τις προαναφερθείσες λευκές χρωστικές (λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε Zn).



Σχήμα 4-9 XRF φάσμα στο σημείο 21 μπεζ- κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 4-10 XRF φάσμα στο σημείο 22 μπεζ- κίτρινης χρωματικής εντύπωσης

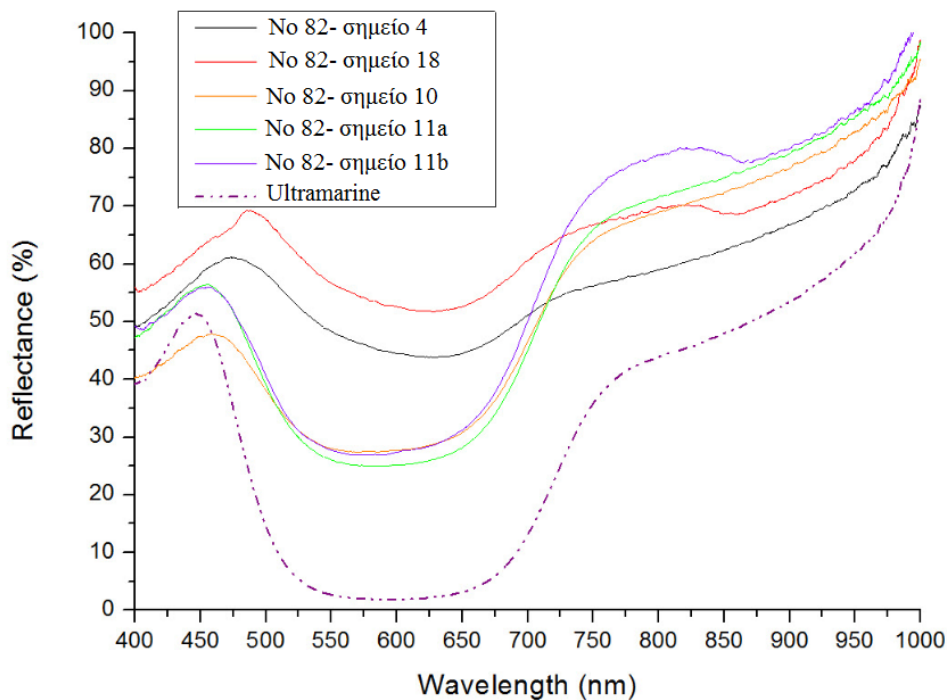
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη στοιχειακή χημική ανάλυση XRF στα σημεία 21 και 22 του πίνακα Νο 82, τα οποία αντιστοιχούν σε μπεζ-κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις, παρουσιάζονται

στα Σχήματα 4-10 και 4-11, μη διαφοροποιούμενα από το XRF φάσμα της λευκής χρωματικής εντύπωσης. Όσον αφορά, λοιπόν, στην κίτρινη χρωστική που χρησιμοποίησε ο Θεόφιλος, θα μπορούσε κανείς να υποθέσει, βασιζόμενος στα ίχνη Fe, ότι έχει χρησιμοποιηθεί κάποιο ορυκτό με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη (κίτρινη όχρα) πολύ αραιωμένο με λευκή χρωστική, ή, βασιζόμενος στα ίχνη Pb, ότι πρόκειται για μασσικότη (PbO), επίσης αραιωμένο.

4.1.1.2 Αποτελέσματα *in-situ* FODRS μετρήσεων στον πίνακα Νο 82

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Νο 82 παρουσιάζονται στα Σχήματα 4-12, 4-13 και 4-16 έως 4-18, μαζί με φάσματα χρωστικών αναφοράς που συμπεριλαμβάνονται στη βάση φασματικών δεδομένων FORS πιγμέντων αναφοράς που ταυτοποιούνται σε έργα τέχνης διαφόρων ιστορικών περιόδων, η οποία έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο, για συγκριτικούς σκοπούς και για λόγους ταυτοποίησης.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στις μπλε χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Νο 82 (σημεία 4, 10, 11a, 11b και 18) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-12, μαζί με το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς ultramarine.



Σχήμα 4-11 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των μπλε χρωματικών εντυπώσεων

Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς ultramarine παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης περίπου στα 450 nm, μια ευρεία και ισχυρή ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) στην περιοχή μηκών κύματος 550- 650 nm, την οποία ακολουθεί οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης, η οποία χαρακτηρίζεται από έναν ώμο γύρω στα 775 nm. [49-51]

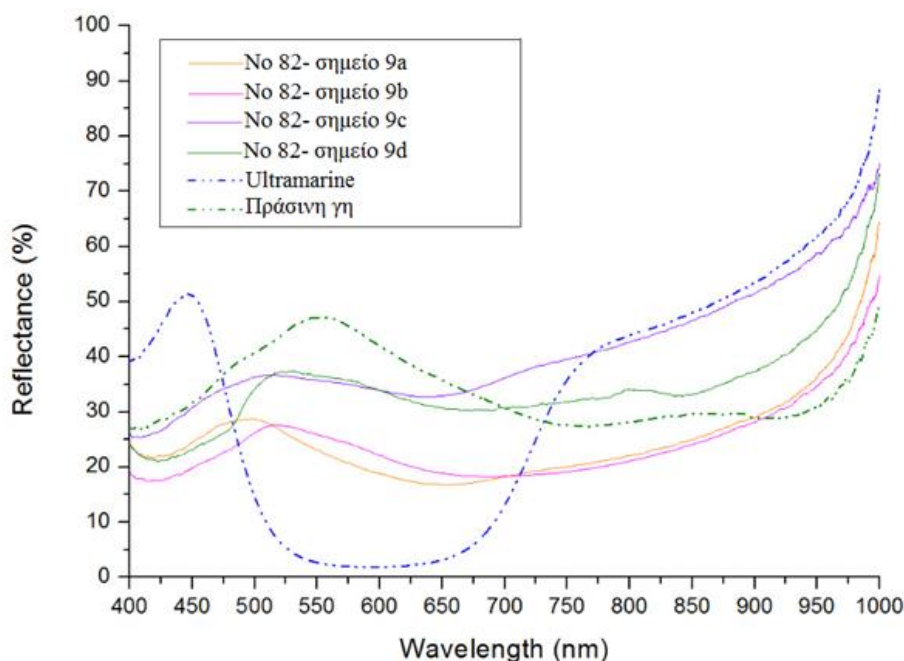
Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση παρατηρείται ότι τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων

παρουσιάζουν όμοια μορφή με το φάσμα αναφοράς του ultramarine και διαφοροποιούνται ως προς την ένταση της διάχυτης ανάκλασης. Ακόμη, εντοπίζονται οι εξής διαφορές: η εμφάνιση μεγίστων διάχυτης ανάκλασης σε λίγο μεγαλύτερα μήκη κύματος συγκριτικά με τα μήκη κύματος στα οποία εμφανίζεται το μέγιστο του ultramarine, ενώ τα φάσματα που ελήφθησαν από τα σημεία 4 και 18 παρουσιάζουν ζώνη απορρόφησης μικρότερου εύρους (610- 640 nm) και ώμους κοντά στα 725 nm. Αυτή η διαφοροποίηση πιθανόν να οφείλεται στην μεγαλύτερη αραίωση της μπλε χρωστικής με λευκή χρωστική, καθώς τα σημεία αυτά εμφανίζονται πιο ανοιχτόχρωμα (γαλάζια) από τα σημεία 10, 11a και 11b [49- 52].

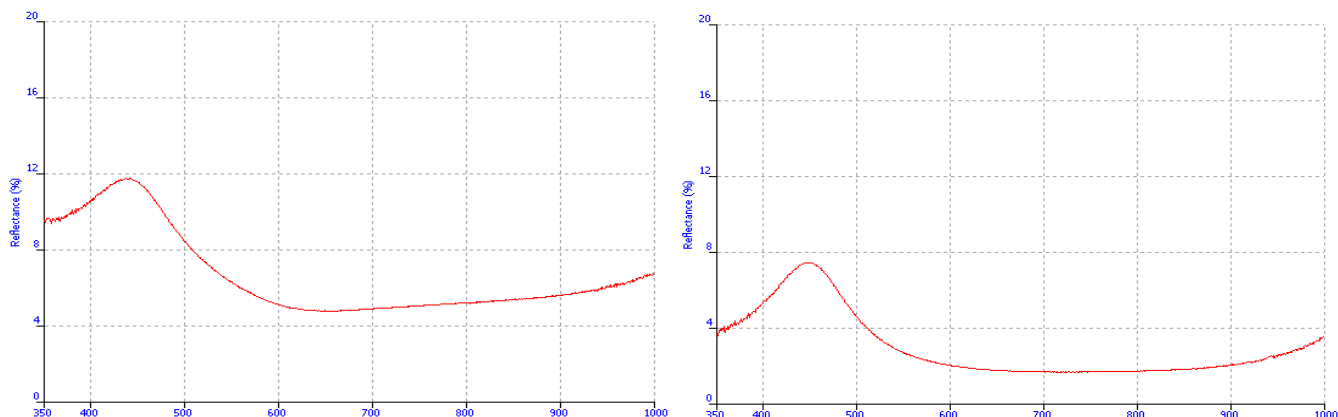
Σύμφωνα με τα παραπάνω, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 82, ο ζωγράφος Θεόφιλος χρησιμοποίησε ultramarine, κάτι το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης.

Στο Σχήμα 4-13 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν από τα σημεία 9a, 9b, 9c και 9d γαλαζοπράσινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 82, μαζί με τα φάσματα των χρωστικών αναφοράς ultramarine και πράσινη γη με κύρια συστατικά τον σελαδονίτη και τον γλαυκονίτη.

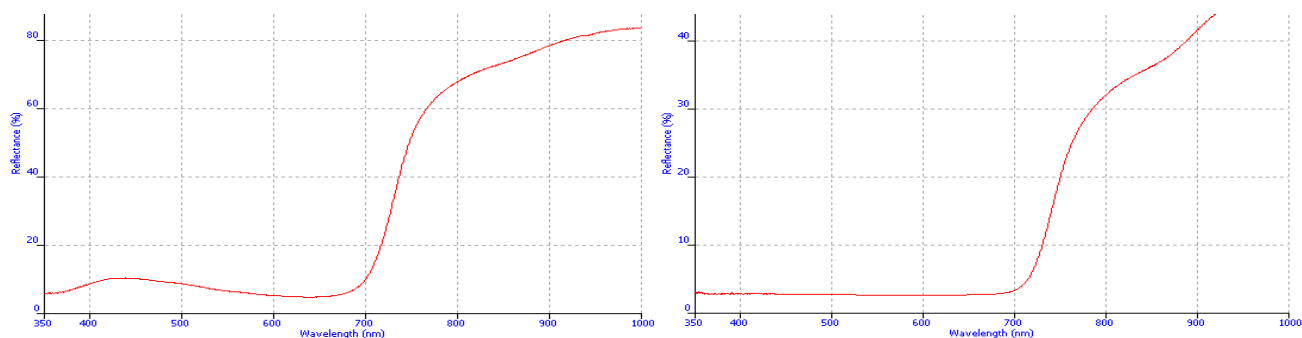
Για συγκριτικούς σκοπούς, παρουσιάζονται επίσης τα φάσματα των χρωστικών Prussian blue και indigo αντίστοιχα στα Σχήματα 4-14 και 4-15 [84].



Σχήμα 4-12 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των γαλαζοπράσινων χρωματικών εντυπώσεων



Σχήμα 4-14 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης του Prussian blue σε ανάμιξη με λευκό του μολύβδου, με συνδετικό μέσο αυγό (αριστερά) και με συνδετικό μέσο λινέλαιο (δεξιά) [84]



Σχήμα 4-13 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης του indigo, με συνδετικό μέσο αυγό (αριστερά) και με συνδετικό μέσο λινέλαιο (δεξιά) [84]

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση προκύπτει ότι τα φάσματα που ελήφθησαν από σημεία γαλαζοπράσινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 82 παρουσιάζουν μορφολογικά χαρακτηριστικά, τα οποία ενδεχομένως να έχουν προκύψει από τον συνδυασμό ultramarine με μια πράσινη γη πλούσια σε γλαυκονίτη και σελαδονίτη. Η υπόθεση αυτή βασίζεται στο ότι τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων παρουσιάζουν μέγιστο ανάκλασης σε μήκη κύματος μεταξύ των μηκών κύματος όπου βρίσκονται τα μέγιστα ανάκλασης του ultramarine (περίπου 450 nm) [49-51] και της πράσινης γης (550- 560 nm) [4, 50] και παρουσιάζουν πιο ασθενή ζώνη απορρόφησης από αυτή του ultramarine και μετατοπισμένη σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, πιθανόν λόγω της επίδρασης των φασματικών χαρακτηριστικών της πράσινης γης.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται παρόμοια παραδείγματα αναμίξεων χρωστικών, όπου τα φασματικά χαρακτηριστικά του μείγματος προκύπτουν από τον συνδυασμό των φασματικών χαρακτηριστικών των χρωστικών που συνιστούν το μείγμα [49-52]. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα αντίστοιχα της XRF στοιχειακής ανάλυσης.

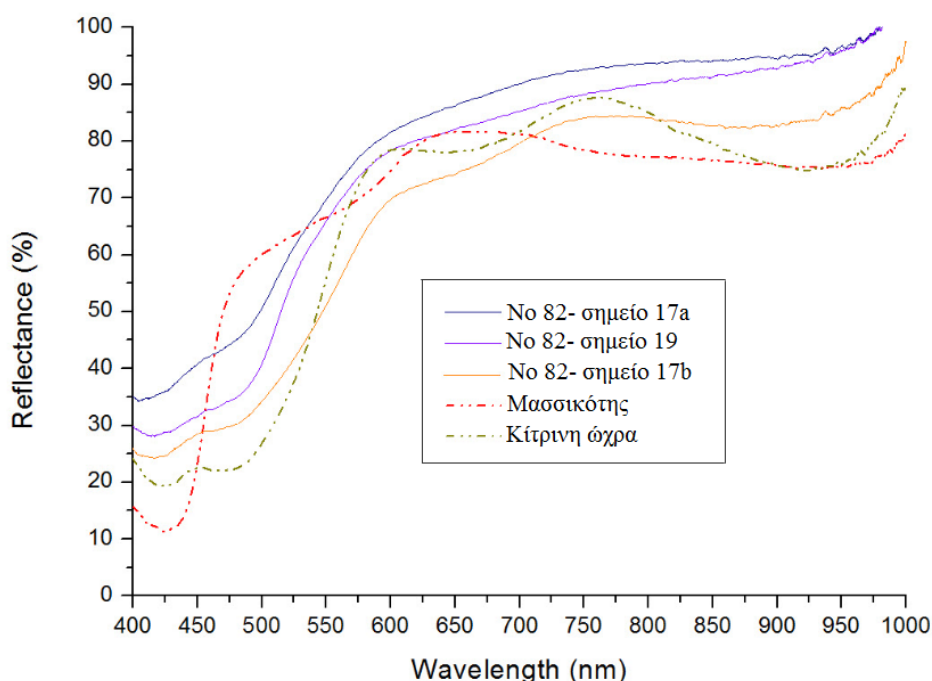
Παράλληλα, γίνεται αντιληπτή η ομοιότητα των φασμάτων των *in-situ* μετρήσεων και με το φάσμα διάχυτης ανάκλασης του Prussian blue, το οποίο προσομοιάζει το φάσμα αναφοράς της πράσινης γης, ενώ παρουσιάζει το μέγιστο ανάκλασής του κοντά στα 450 nm (όπως και το ultramarine) [51, 84]. Ωστόσο, η αύξηση της έντασης της ανάκλασης των *in-situ* φασμάτων μετά τα 650 ή 700 nm συνηγορεί στη χρήση ultramarine, και όχι Prussian blue, σε ανάμιξη με πράσινη γη για την

απόδοση των γαλαζοπράσινων χρωματικών εντυπώσεων.

Τέλος, τα *in-situ* φάσματα δεν παρουσιάζουν ομοιότητες με το φάσμα διάχυτης ανάκλασης του indigo (Σχήμα 4-15).

Συμπερασματικά, ο ζωγράφος Θεόφιλος είναι πιθανό να χρησιμοποίησε ultramarine σε συνδυασμό με κάποια πράσινη γη για την απόδοση των γαλαζοπράσινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 82.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις σε μπεζ- κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα No 82 (σημεία 17a, 17b και 19) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-16, μαζί με τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των χρωστικών αναφοράς μασσικότης και κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη.

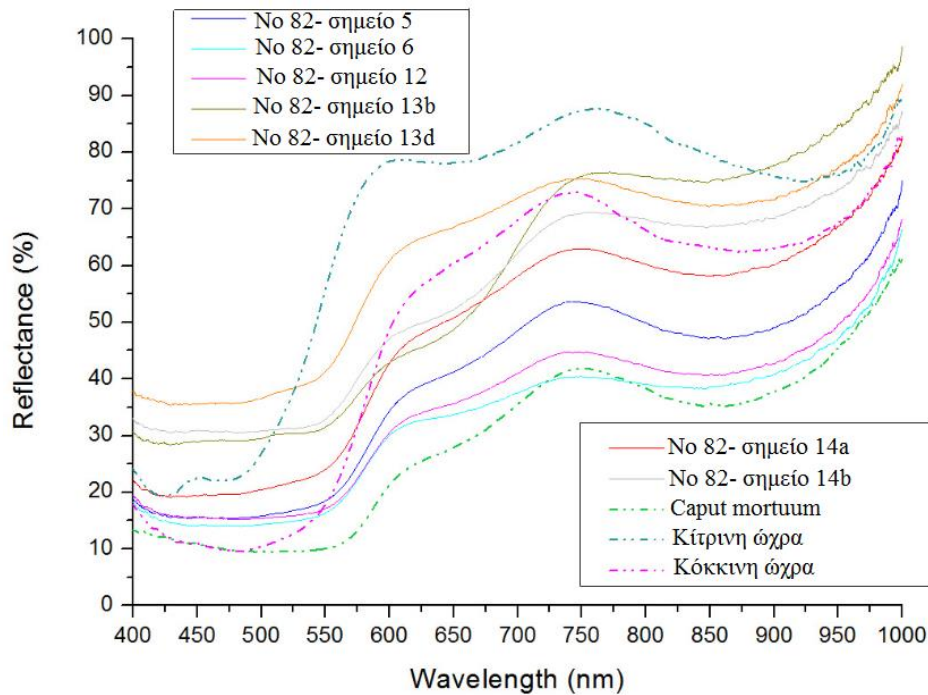


Σχήμα 4-15 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των μπεζ- κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση γίνεται αντιληπτό ότι τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων παρουσιάζουν παρεμφερή μορφολογικά χαρακτηριστικά με το φάσμα της κίτρινης ώχρας και όχι με το φάσμα του μασσικότη. Το φάσμα κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη παρουσιάζει S- μορφή που χαρακτηρίζεται από οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 500 και 580 nm, την παρουσία μιας ευρείας ζώνης απορρόφησης κοντά στα 660 nm, την εμφάνιση ενός ώμου στα 450- 480 nm και ενός μεγίστου ανάκλασης κοντά στα 760 nm και, τέλος, την παρουσία μιας ευρύτερης ζώνης απορρόφησης γύρω στα 930 nm [4, 50]. Τα φάσματα που ελήφθησαν από τα σημεία 17a, 17b και 19 μπεζ- κίτρινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 82 είναι επίσης καμπύλες S- μορφής με απότομη αύξηση της έντασης της ανάκλασης στην περιοχή μηκών κύματος 500- 580 nm και εμφάνιση ώμου γύρω στα 450 nm, ο οποίος ωστόσο είναι αρκετά ασθενέστερος από τον αντίστοιχο ώμο που παρουσιάζει το φάσμα της κίτρινης ώχρας. Η εξάλειψη των ζωνών

απορρόφησης κοντά στα 660 nm και γύρω στα 930 nm στα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων, πιθανότατα οφείλονται στην μεγάλη αραιώση της κίτρινης χρωστικής με λευκή χρωστική για την απόδοση ανοιχτόχρωμων μπλεζ- κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων [49-52].

Τα ληφθέντα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των σημείων 5, 6, 12, 13b, 13d, 14a και 14b του πίνακα Νο 82, τα οποία αντιστοιχούν σε καφέ χρωματικές εντυπώσεις, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-17, μαζί με τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη, κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη και *caput mortuum*.



Σχήμα 4-16 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των καφέ χρωματικών εντυπώσεων

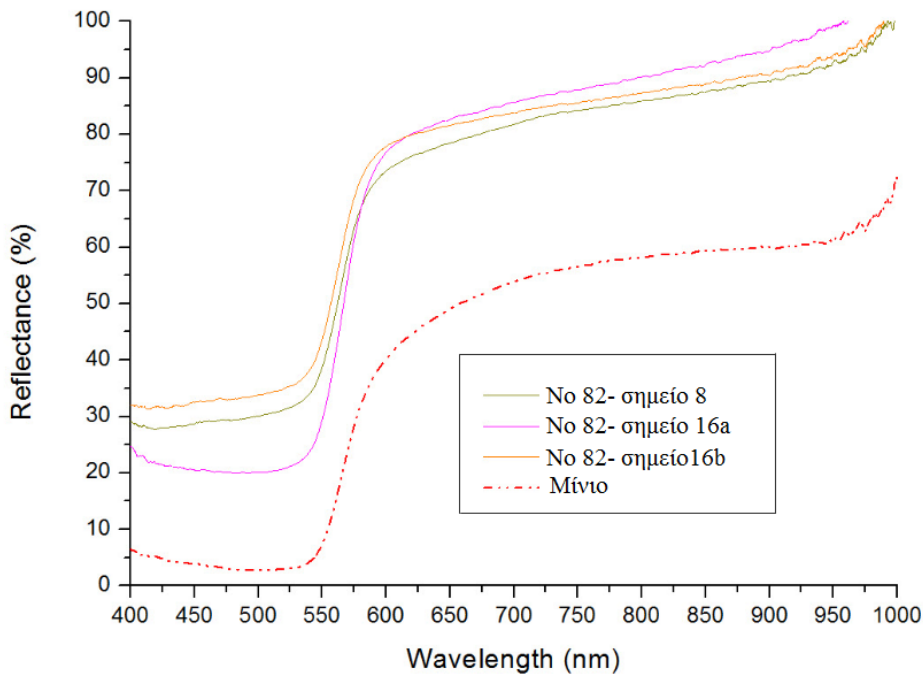
Το φάσμα της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη παρουσιάζει S- μορφή και παρόμοια χαρακτηριστικά με εκείνα της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη. Διαφοροποιείται, όμως, ως προς την οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης, η οποία παρατηρείται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (550- 600 nm), την απουσία ζώνης απορρόφησης γύρω από τα 660 nm και ώμου στα 450- 480 nm και τέλος την εμφάνιση δύο ζωνών απορρόφησης: κοντά στα 490 nm και στην περιοχή μηκών κύματος 850- 870 nm [4, 50]. Το φάσμα του *caput mortuum* παρουσιάζει επίσης S- μορφή και χαρακτηριστικά που μοιάζουν με αυτά της κόκκινης ώχρας, κάτι το οποίο είναι λογικό αν αναλογιστεί κανείς ότι και οι δύο αυτές χρωστικές είναι πλούσιες σε αιματίτη. Η μικρή τους διαφορά έγκειται στο ότι το φάσμα αναφοράς του *caput mortuum* παρουσιάζει αύξηση της έντασης της ανάκλασης που ξεκινά σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, συγκριτικά με αυτό της κόκκινης ώχρας, και ζώνη απορρόφησης ελαφρώς μετατοπισμένη σε μικρότερα μήκη κύματος.

Τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων παρουσιάζουν απότομη αύξηση της έντασης της ανάκλασης στα 550- 600 nm, ζώνη απορρόφησης στα 850- 870 nm και μέγιστο ανάκλασης κοντά στα 750 nm.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση αυτών με τα φάσματα των χρωστικών αναφοράς, προκύπτει ότι χρησιμοποιήθηκε κάποια γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη, όπως η κόκκινη ώχρα ή το *caput mortuum* ή συνδυασμός αυτών, για την απόδοση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων στον πίνακα Νο 82. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης, τα οποία καταδεικνύουν μεγάλη περιεκτικότητα σε Fe υποδηλώνοντας την παρουσία σιδηρούχας χρωστικής γαιώδους προέλευσης. Επιπλέον, ειδικά το σημείο 14b, παρουσιάζει μωβ απόχρωση, κάτι το οποίο συνηγορεί υπέρ της χρήσης του μωβ-καφετί πιγμέντου *caput mortuum*.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στις πορτοκαλί χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Νο 82 (σημεία 8, 16a και 16b) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-18. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς μίνιο για λόγους ταυτοποίησης της κόκκινης χρωστικής.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση, γίνεται εμφανής η ομοιότητα των φασμάτων των *in-situ* μετρήσεων με το φάσμα αναφοράς της χρωστικής μίνιο, με διαφοροποίηση στην ένταση διάχυτης ανάκλασης. Έτσι, σε όλα τα φάσματα των πορτοκαλί χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 82 παρατηρείται οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 550 και 600 nm, ενώ σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 600 nm παρατηρείται ομαλή αύξηση της έντασης της ανάκλασης, όπως ακριβώς συμβαίνει και στο φάσμα του μινίου [50].



Σχήμα 4-17 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των πορτοκαλί χρωματικών εντυπώσεων

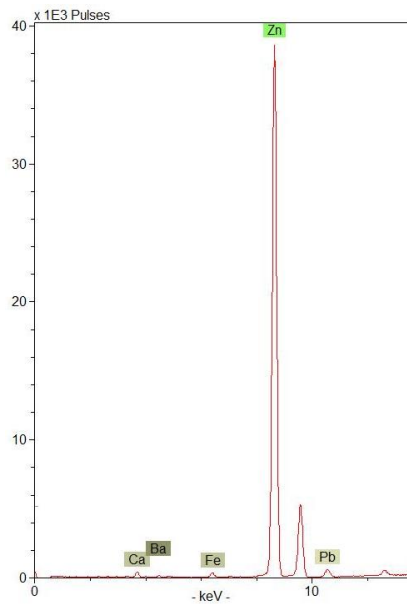
Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι η χρωστική που χρησιμοποίησε ο ζωγράφος Θεόφιλος για την απόδοση των πορτοκαλί χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 82, είναι το πορτοκαλο-κόκκινο μίνιο. Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης.

4.1.2 Ζωγραφικός πίνακας No 30: Το όρος των ελαιών (1929)

4.1.2.1 Αποτελέσματα *in-situ* XRF μετρήσεων στον πίνακα No 30

Το XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης που ελήφθη από το σημείο 2 του πίνακα No 30 και το οποίο αντιστοιχεί σε λευκή χρωματική εντύπωση, παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-18. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Zn και η σημαντική ελάττωση της περιεκτικότητας του Ba σε σχέση με το φάσμα λευκής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 82 ο οποίος δημιουργήθηκε δύο χρόνια πριν από τον πίνακα No 30 (§ 4.2.1), επιτρέπει την υπόθεση ότι ο Θεόφιλος ενδεχομένως χρησιμοποίησε αυτή τη φορά κυρίως λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) και λιγότερο λιθοπόνιο (μίγμα ZnS και BaSO₄), σε συνδυασμό με λευκό του μολύβδου (2PbCO₃·Pb(OH)₂) και λευκό από ασβέστη (ασβεστίτη -CaCO₃, γύψο -CaSO₄·2H₂O), όπως υποδηλώνεται από τα ίχνη Pb και Ca.

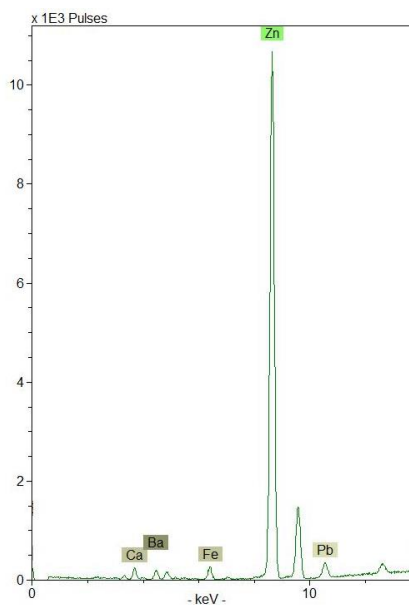
Υπέρ της χρήσης των παραπάνω λευκών χρωστικών και για την αραίωση των χρωμάτων αλλά και ενδεχομένως ως υλικό προετοιμασίας του καμβά, συνηγορεί η παρουσία Zn (σε υψηλή περιεκτικότητα) και η παρουσία Ba, Ca και Pb (σε μικρότερες, κατά κανόνα, περιεκτικότητες) σε όλα τα φάσματα που ελήφθησαν από διάφορες χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα No 30 (Σχήματα 4-19 έως 4-28) [47-54].



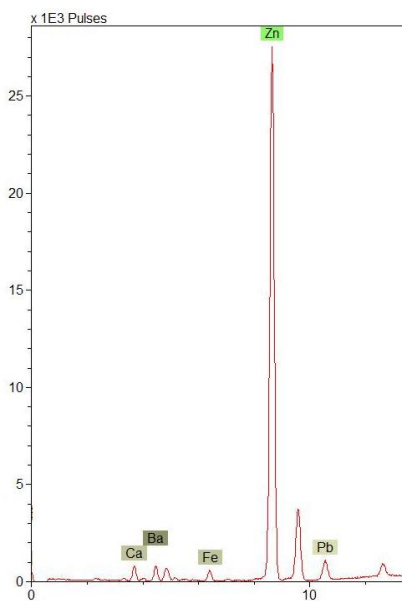
Σχήμα 4-18 XRF φάσμα στο σημείο 2 λευκής χρωματικής εντύπωσης

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη στοιχειακή χημική ανάλυση XRF στα σημεία 13, 14 και 15 του πίνακα No 30 (Σχήματα 4-21 έως 4-23), τα οποία αντιστοιχούν σε πράσινες χρωματικές εντυπώσεις, καθώς και στο σημείο 11 (Σχήμα 4-20) γαλαζοπράσινης χρωματικής εντύπωσης, υποδηλώνουν τη χρήση πράσινης γης λόγω της παρουσίας Fe. Μάλιστα, στο φάσμα του σημείου 15, το οποίο είναι πιο σκούρο, είναι μεγαλύτερη η περιεκτικότητα σε Fe και μικρότερη η περιεκτικότητα σε Zn, συγκριτικά με τα φάσματα των σημείων 13 και 14, τα οποία είναι πιο ανοιχτόχρωμα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει τη χρήση λιγότερης λευκής χρωστικής και περισσότερης πράσινης γης για την απόδοση των σκούρων πράσινων χρωματικών εντυπώσεων. Το δε σημείο 11 θα μπορούσε να έχει αποδοθεί από χρήση πράσινης γης σε συνδυασμό με ένα μπλε πιγμέντο όπως το ultramarine ((Na,Ca)₈(AlSiO₄)₆(SO₄,S,Cl)₂) ή, με μικρότερη πιθανότητα, το Prussian blue (Fe₄(Fe(CN)₆)₃·nH₂O),

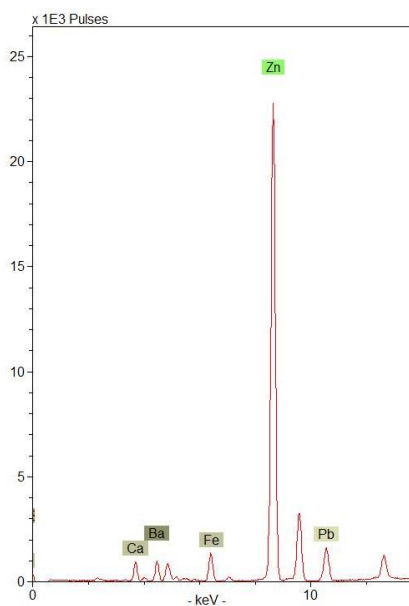
λόγω της μικρής περιεκτικότητας σε Fe.



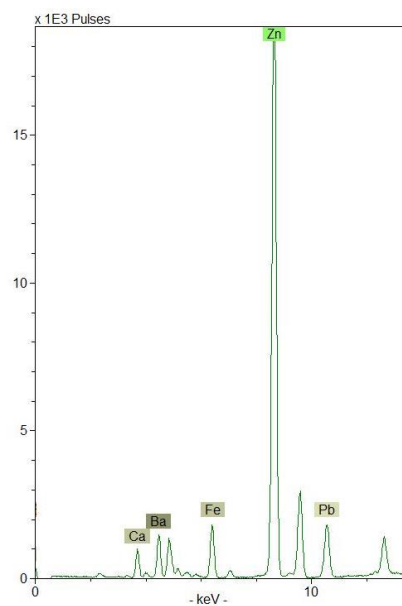
Σχήμα 4-19 XRF φάσμα στο σημείο 11 γαλαζοπράσινης χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 4-20 XRF φάσμα στο σημείο 13 πράσινης χρωματικής εντύπωσης

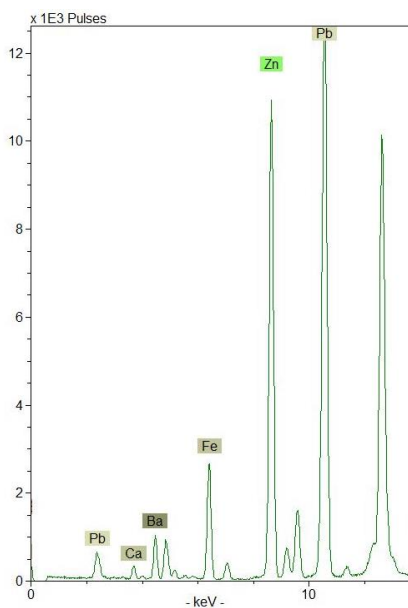


Σχήμα 4-21 XRF φάσμα στο σημείο 14 πράσινης χρωματικής εντύπωσης



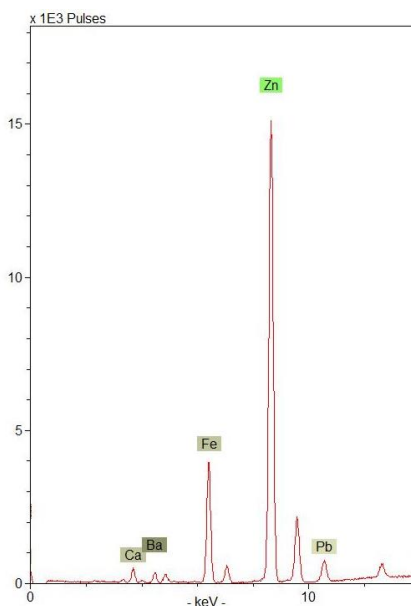
Σχήμα 4-22 XRF φάσμα στο σημείο 15 πράσινης χρωματικής εντύπωσης

Το φάσμα της XRF στοιχειακής ανάλυσης της κόκκινης χρωματικής εντύπωσης στο σημείο 17 του πίνακα Νο 30 παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-24. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε Pb, συγκριτικά με τα φάσματα από τις υπόλοιπες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα, αποτελεί ισχυρή ένδειξη της παρουσίας μίνιου (Pb_3O_4). Επιπλέον, παρουσιάζεται σημαντική περιεκτικότητα σε Fe, εύρημα που ενδεχομένως παραπέμπει σε χρήση του μίνιου σε συνδυασμό με κάποια χρωστική πλούσια σε αιματίτη (Fe_2O_3), όπως η κόκκινη ώχρα ή caput mortuum με κοκκινωπή απόχρωση.

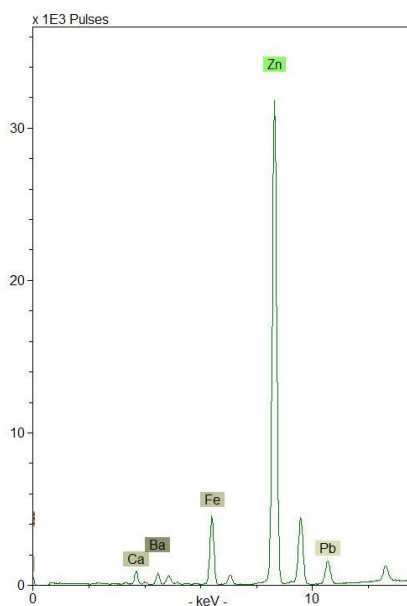


Σχήμα 4-23 XRF φάσμα στο σημείο 17 κόκκινης χρωματικής εντύπωσης

Στα XRF φάσματα στοιχειακής ανάλυσης των καφέ χρωματικών εντυπώσεων στα σημεία 4 και 6 του πίνακα Νο 32, τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 4-25 και 4-26, παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας του Fe, συγκριτικά με τις προαναφερθείσες χρωματικές εντυπώσεις, γεγονός που οδηγεί στην υπόθεση ότι χρησιμοποιήθηκαν σιδηρούχες χρωστικές γαιώδους προέλευσης όπως το caput mortuum ή ώχρα με καστανή απόχρωση για την απόδοση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων. Επιπλέον, στο φάσμα του σημείου 4, το οποίο είναι πιο σκουρόχρωμο, παρατηρείται σημαντική ελάττωση του Zn σε σχέση με το φάσμα του σημείου 6, κάτι το οποίο πιθανότατα σχετίζεται με τη χρήση λιγότερης λευκής χρωστικής.

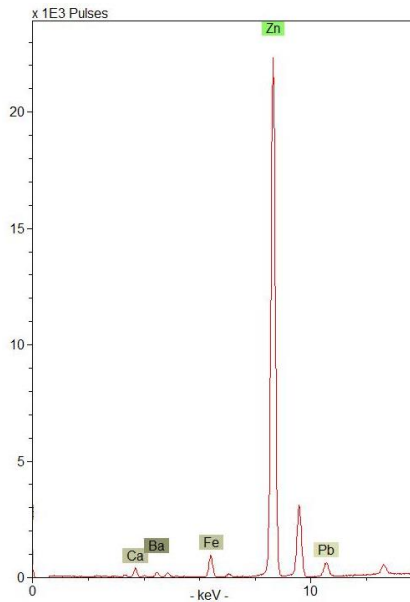


Σχήμα 4-24 XRF φάσμα στο σημείο 4 καφέ χρωματικής εντύπωσης

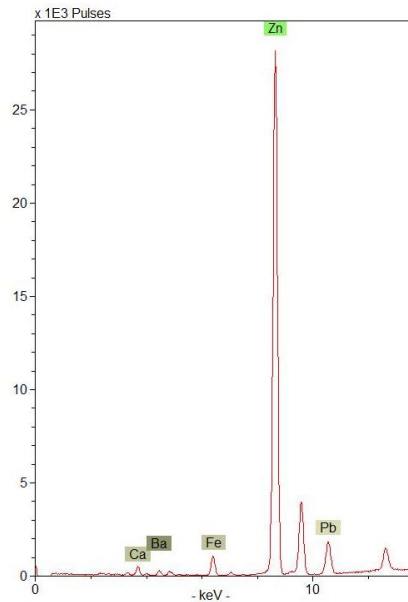


Σχήμα 4-25 XRF φάσμα στο σημείο 6 καφέ χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 30

Τέλος, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4-27 και 4-28 τα φάσματα της στοιχειακής χημικής ανάλυσης XRF σε σημεία κιτρινο- μπεζ χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 30 και συγκεκριμένα στα σημεία 9 και 10. Η μικρή περιεκτικότητα σε Fe επιτρέπει να υποθεθεί η παρουσία κάποιας ώχρας, ενώ η μικρή περιεκτικότητα σε Pb θα μπορούσε να υποδηλώνει τη χρήση μασσικότη (PbO), ή πιθανότερα, την μεγάλη αραίωση του χρώματος με λευκές χρωστικές, συμπεριλαμβανομένου και λευκού του μολύβδου για την απόδοση των κιτρινο- μπεζ χρωματικών εντυπώσεων.



Σχήμα 4-26 XRF φάσμα στο σημείο 9 κιτρινο- μπεζ χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 4-27 XRF φάσμα στο σημείο 10 κιτρινο- μπεζ χρωματικής εντύπωσης

4.1.2.2 Αποτελέσματα *in-situ* FODRS μετρήσεων στον πίνακα Νο 30

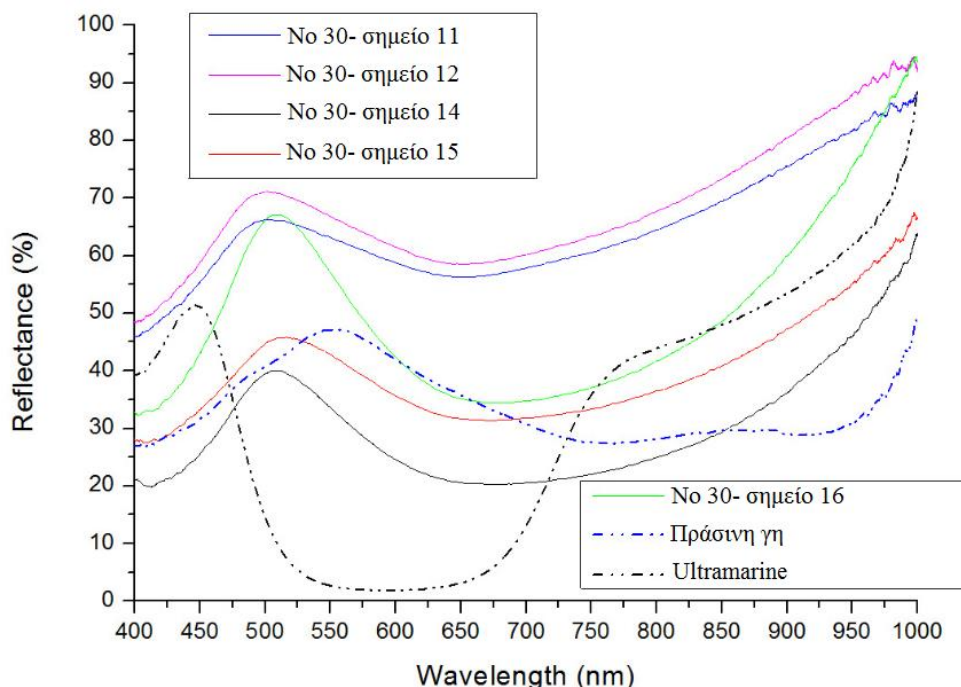
Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στα σημεία 14, 15 και 16 πράσινης χρωματικής εντύπωσης, καθώς και στα σημεία 11 και 12 γαλαζοπράσινης χρωματικής εντύπωσης του ζωγραφικού πίνακα Νο 30 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-29. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των χρωστικών αναφοράς ultramarine και πράσινη γη με βασικά συστατικά σελαδονίτη και γλαυκονίτη (από τη βάση φασματικών δεδομένων FODRS χρωστικών αναφοράς που έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο), για λόγους ταυτοποίησης, ενώ για τους ίδιους λόγους παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-30 το φάσμα της χρωστικής Prussian blue.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση, παρατηρείται ότι τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων παρουσιάζουν μορφολογικά χαρακτηριστικά, τα οποία είναι πιθανό να έχουν προκύψει από την ανάμιξη ultramarine και πράσινης γης πλούσιας σε σελαδονίτη και γλαυκονίτη. Αναμείξεις διάφορων χρωστικών αναφέρονται συχνά στη βιβλιογραφία που αποδίδουν φάσματα FODRS με χαρακτηριστικά που αποτελούν συνδυασμό των επιμέρους χαρακτηριστικών [49-52]. Συγκεκριμένα, τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων παρουσιάζουν μέγιστο ανάκλασης ανάμεσα στα μήκη κύματος, στα οποία παρουσιάζουν μέγιστα ανάκλασης το ultramarine και η πράσινη γη. Ειδικά στα φάσματα των σημείων 11 και 12, τα οποία αντιστοιχούν σε γαλαζοπράσινη χρωματική εντύπωση, παρατηρείται η εμφάνιση μεγίστου ανάκλασης πλησιέστερα στα μήκη κύματος όπου παρουσιάζει

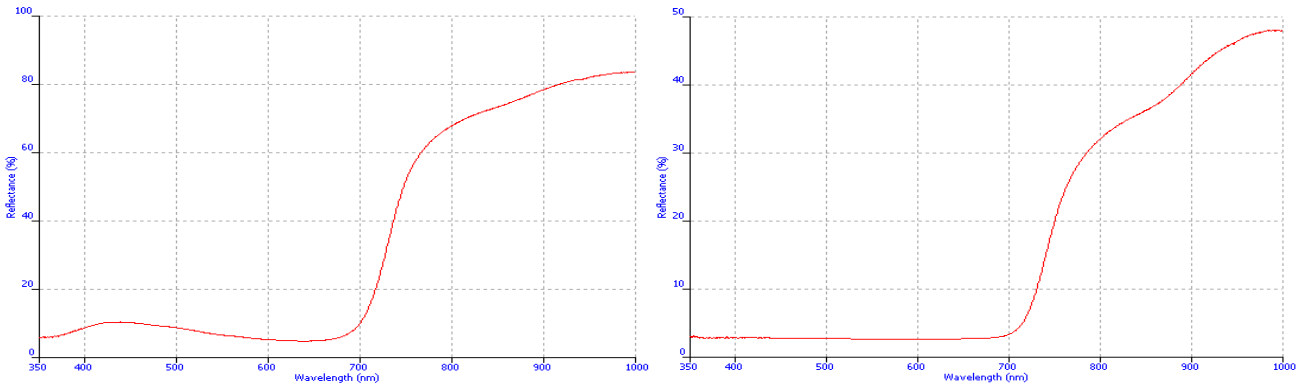
μέγιστο ανάκλασης το ultramarine (περίπου 450 nm) [49-51]. Αντίθετα, στα φάσματα των σημείων 14, 15 και 16, τα οποία αντιστοιχούν σε πράσινη χρωματική εντύπωση, παρατηρείται η εμφάνιση μεγίστου ανάκλασης πλησιέστερα στα μήκη κύματος όπου παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης η πράσινη γη (550- 560 nm) [4, 50]. Επιπλέον, τα φάσματα των σημείων 11 και 12 παρουσιάζουν ζώνη απορρόφησης μεταξύ των 640 και 660 nm, ενώ τα φάσματα των σημείων 14, 15 και 16 παρουσιάζουν ζώνη απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (650- 680 nm), δηλαδή πιο απομακρυσμένα από τα μήκη κύματος στα οποία παρουσιάζει ζώνη απορρόφησης το ultramarine (550- 650 nm) [49-51]. Επιπλέον, παρότι το φάσμα της πράσινης γης παρουσιάζει δύο ζώνες απορρόφησης στα 500 και 750 nm περίπου [4, 50], τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων παρουσιάζουν ομαλή αύξησης της έντασης της ανάκλασης, λόγω της μίξης με ultramarine, του οποίου η ένταση ανάκλαση συνεχίζει να αυξάνεται και πέραν από τα 775 nm [49-51].

Άλλη υπόθεση αποτελεί η ανάμειξη της πράσινης γης με Prussian blue, η οποία βασίζεται στο γεγονός ότι τα μέγιστα ανάκλασης των φασμάτων των *in-situ* μετρήσεων εντοπίζονται ανάμεσα στα μήκη κύματος όπου παρουσιάζουν μέγιστα ανάκλασης το Prussian blue (κοντά στα 450 nm) [51, 84] και η πράσινη γη. Όμως, η αύξηση της έντασης της ανάκλασης που παρατηρείται στα σημεία 11 και 12 μετά τα 650 nm και στα σημεία 14, 15 και 16 μετά τα 700 nm, προσομοιάζοντας το ultramarine, δεν συνηγορεί υπέρ αυτής.

Συνεπώς, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκε κάποια πράσινη γη σε συνδυασμό, πιθανότατα, με ultramarine, για την απόδοση των πράσινων και γαλαζοπράσινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 30. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης.

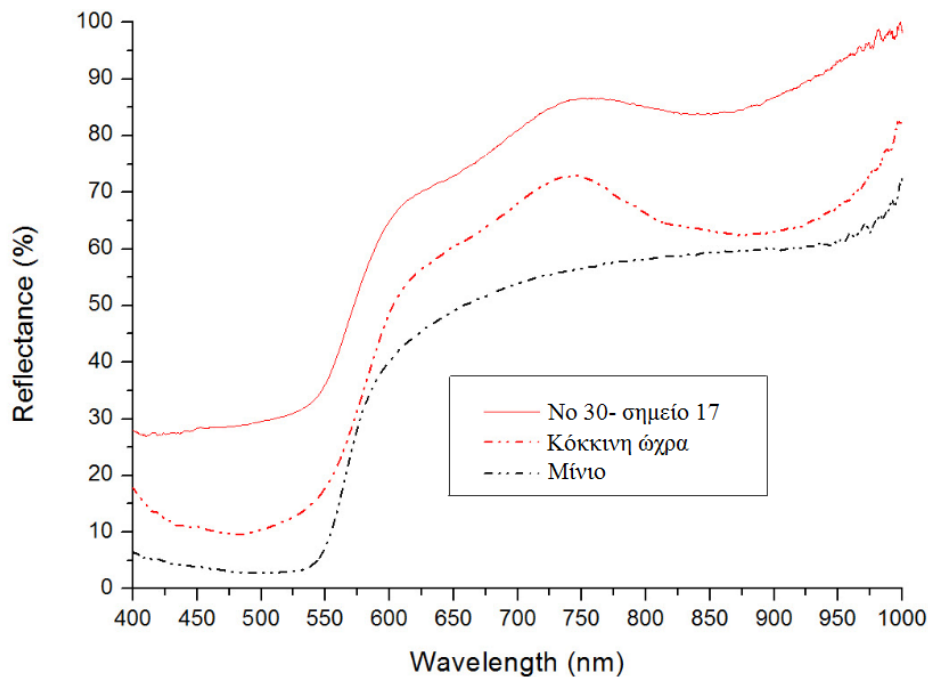


Σχήμα 4-28 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των πράσινων και γαλαζοπράσινων χρωματικών εντυπώσεων



Σχήμα 4-29 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης του Prussian blue σε ανάμιξη με λευκό του μολύβδου, με συνδετικό μέσο αυγό (αριστερά) και με συνδετικό μέσο λινέλαιο (δεξιά) [84]

Στο Σχήμα 4-31 παρουσιάζεται το φάσμα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθη από το σημείο 17 κόκκινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 30, μαζί με τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη και μίνιο, για συγκριτικούς σκοπούς.



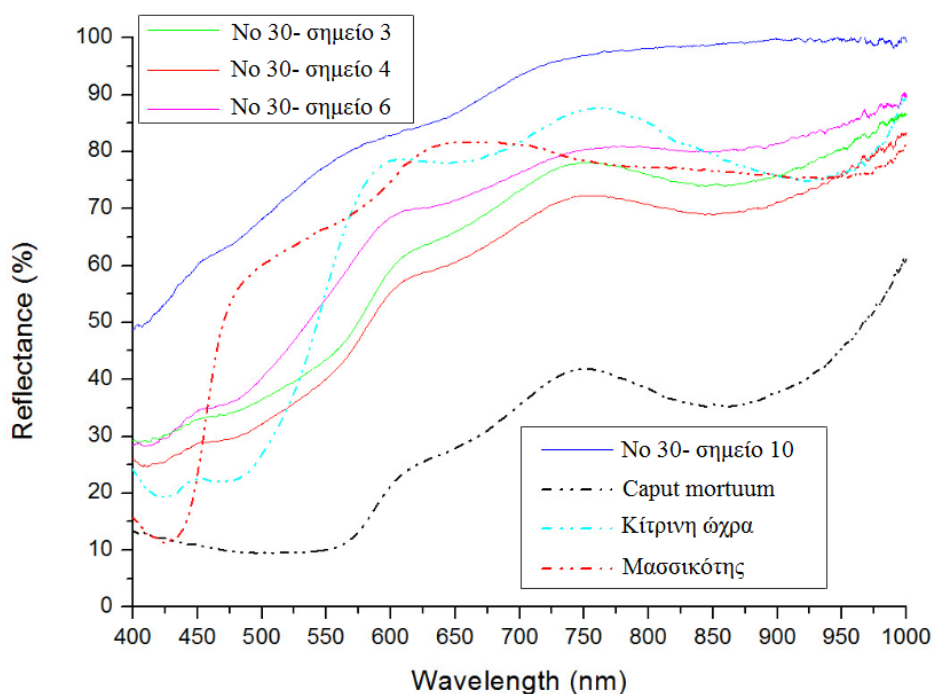
Σχήμα 4-30 Φάσμα διάχυτης ανάκλασης κόκκινης χρωματικής εντύπωσης

Γίνεται αντιληπτό πως το φάσμα του σημείου 17 κόκκινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 30 παρουσιάζει μορφολογικά χαρακτηριστικά περισσότερο παρεμφερή με τα φασματικά χαρακτηριστικά της κόκκινης ώχρας, και λιγότερο με αυτά του μίνιου, ενώ διαφοροποιείται ως προς την ένταση της ανάκλασης. Συγκεκριμένα, παρουσιάζει S –μορφή, η οποία χαρακτηρίζεται από οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 550 και 600 nm (όπως και η κόκκινη ώχρα και το μίνιο), ένα μέγιστο ανάκλασης στα 740- 750 nm (όπως η κόκκινη ώχρα) και μία ζώνη απορρόφησης στα 830- 860 nm (μετατοπισμένη σε λίγο χαμηλότερα μήκη κύματος από αυτά στα

οποία παρουσιάζει ελάχιστο ανάκλασης η κόκκινη ώχρα, δηλαδή στα 850- 870 nm) [4, 50].

Τα παραπάνω ευρήματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι χρησιμοποιήθηκε κόκκινη ώχρα πλούσια σε αιματίτη, ενώ βάσει κυρίως των αντίστοιχων αποτελεσμάτων της XRF ανάλυσης (υψηλές περιεκτικότητες σε Pb και Fe), και λιγότερο των φασματικών χαρακτηριστικών της *in-situ* μέτρησης FODRS, αυτή πιθανότατα αναμείχθηκε με μίνιο, για την απόδοση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 30.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στις καφέ χρωματικές εντυπώσεις (σημεία 3, 4 και 6), καθώς και το φάσμα διάχυτης ανάκλασης από κιτρινο- μπεζ χρωματική εντύπωση (σημείο 10) του πίνακα No 30 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-32. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται, για λόγους σύγκρισης, τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών *caput mortuum*, κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη και μασσικότης.



Σχήμα 4-31 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης καφέ και κιτρινο- μπεζ χρωματικών εντυπώσεων

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση, προκύπτει ότι τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων παρουσιάζουν ομοιότητες με τα φάσματα της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη και του *caput mortuum* και όχι με το φάσμα του μασσικότη. Συγκεκριμένα, τα φάσματα που ελήφθησαν από τα σημεία 3, 4 και 6 καφέ χρωματικής εντύπωσης παρουσιάζουν S- μορφή, η οποία χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση ενός ώμου στα 450- 480 nm (όπως και η κίτρινη ώχρα) και οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 500 και 580 nm (επίσης όπως η κίτρινη ώχρα) [4, 50]. Τα φάσματα των σημείων 3, 4 και 6 καφέ χρωματικής εντύπωσης παρουσιάζουν μέγιστο ανάκλασης στα 750 nm (όπως και το *caput mortuum*) και ζώνη απορρόφησης στα 840- 860 (πλησιέστερα στα μήκη κύματος που παρουσιάζει ζώνη απορρόφησης το *caput mortuum*). Το φάσμα του σημείου 10 κιτρινο- μπεζ χρωματικής εντύπωσης παρουσιάζει μια γενική αύξηση της έντασης

της ανάκλασης, η οποία χαρακτηρίζεται από την τάση προς εξάλειψη των φασματικών χαρακτηριστικών της κίτρινης ώχρας και του *caput mortuum*, κάτι το οποίο ενδεχομένως οφείλεται στην μεγάλη αραίωση του χρώματος με λευκή χρωστική ώστε να προκύψει πολύ ανοιχτόχρωμη κιτρινο- μπεζ απόχρωση [49-52].

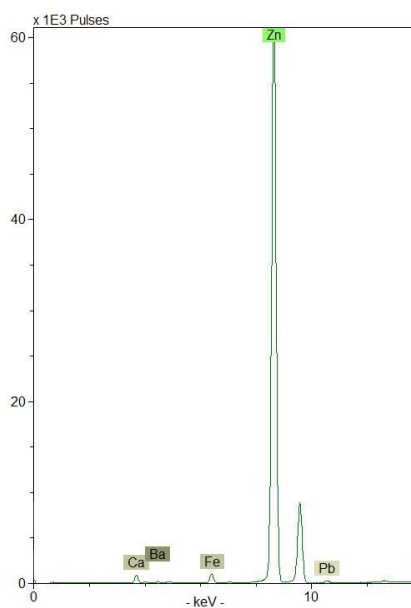
Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης, υποδηλώνοντας τη χρήση κάποιας σιδηρούχας γαιώδους χρωστικής, όπως το *caput mortuum* ή/και κάποια ώχρα για την απόδοση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων. Επιπλέον, επιβεβαιώνουν και τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης των κιτρινο- μπεζ χρωματικών εντυπώσεων, τα οποία επίσης υποδηλώνουν τη χρήση σιδηρούχας χρωστικής, πιθανότατα κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη, αραιωμένη σε μεγάλο βαθμό με λευκές χρωστικές.

4.1.3 Ζωγραφικός πίνακας No 75: Δύο παλαιστές στην Σμύρνη (1930)

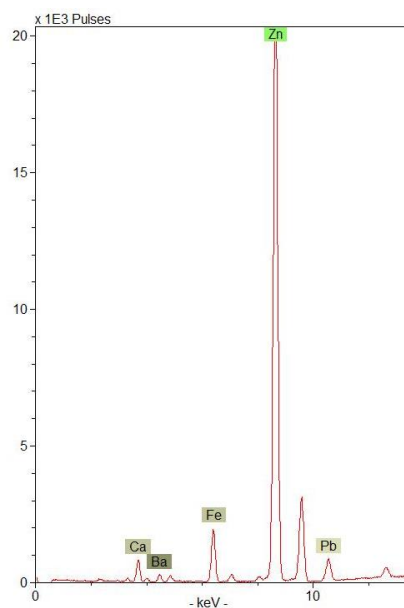
4.1.3.1 Αποτελέσματα *in-situ* XRF μετρήσεων στον πίνακα No 75

Σε όλα τα φάσματα XRF στοιχειακής ανάλυσης που προέκυψαν από τις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα No 75 (Σχήματα 4-33 έως 4-47), παρουσιάζεται υψηλή περιεκτικότητα σε Zn καθώς και μικρότερες, κατά κανόνα, περιεκτικότητες σε Ba, Ca και Pb, γεγονός που οδηγεί στην υπόθεση ότι χρησιμοποιήθηκαν οι λευκές χρωστικές λευκό του ψευδαργύρου (ZnO), λιθοπόνιο (μίγμα ZnS και BaSO₄), λευκό από ασβέστη (ασβεστίτης- CaCO₃, γύψος- CaSO₄·2H₂O), λευκό του μολύβδου (2PbCO₃·Pb(OH)₂) για την αραιώση των χρωμάτων και πιθανόν ως υλικό προετοιμασίας του καμβά [47-54].

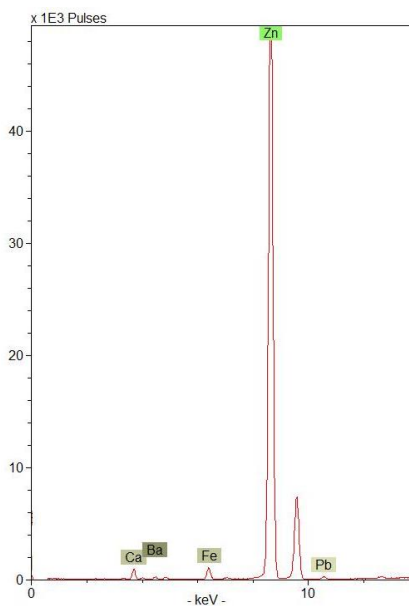
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη στοιχειακή χημική ανάλυση XRF στα σημεία 1, 3, 5 και 14 του πίνακα No 75, τα οποία αντιστοιχούν σε μπλε χρωματικές εντυπώσεις, παρουσιάζονται Σχήματα 4-33 έως 4-36 και επιτρέπουν, απουσία Cu, να υποτεθεί η χρήση ultramarine ((Na,Ca)₈(AlSiO₄)₆(SO₄,S,Cl)₂). Στο φάσμα του σημείου 14 παρατηρείται αυξημένη περιεκτικότητα σε Pb, πράγμα το οποίο θα μπορούσε να σημαίνει ότι χρησιμοποιήθηκε περισσότερο λευκό του μολύβδου. Στα σημεία 1 και 5, τα οποία φαίνονται πιο ανοιχτόχρωμα σε σχέση με τα σημεία 3 και 14, τα οποία φαίνονται πιο σκούρα μπλε, είναι σημαντική η αύξηση της περιεκτικότητας σε Zn, γεγονός το οποίο καταδεικνύει την ενδεχόμενη μεγαλύτερη αραιώση με λευκό του ψευδαργύρου.



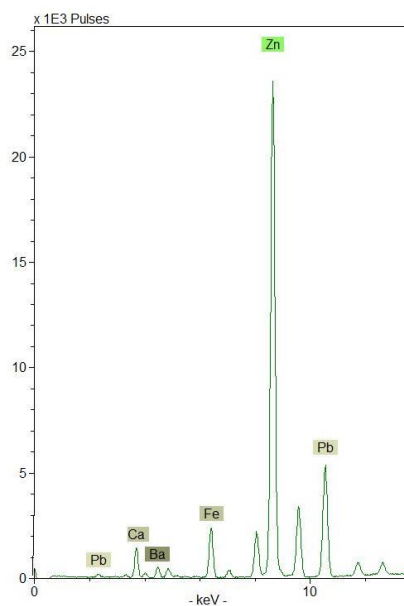
Σχήμα 4-32 XRF φάσμα στο σημείο 1 μπλε χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 4-33 XRF φάσμα στο σημείο 3 μπλε χρωματικής εντύπωσης

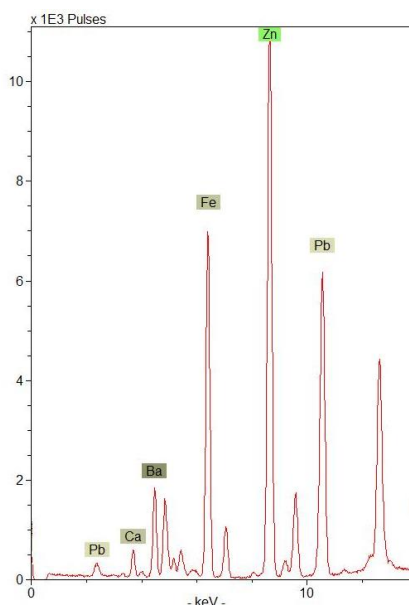


Σχήμα 4-34 XRF φάσμα στο σημείο 5 μπλε χρωματικής εντύπωσης

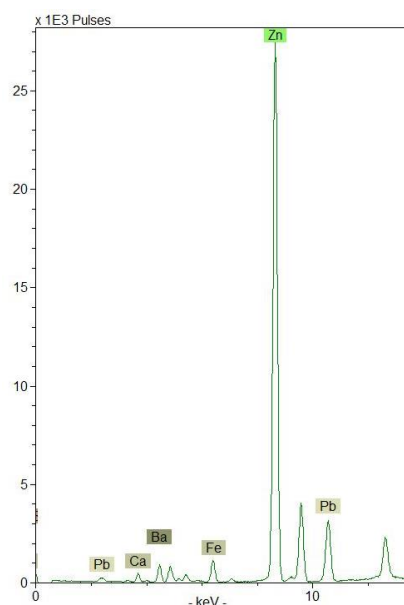


Σχήμα 4-35 XRF φάσμα στο σημείο 14 μπλε χρωματικής εντύπωσης

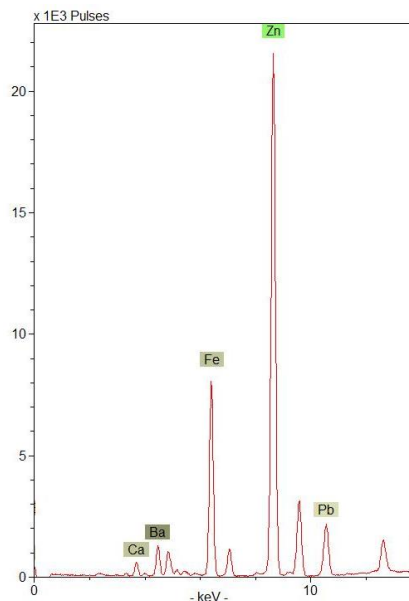
Στα Σχήματα 4-37 έως 4-39 παρουσιάζονται τα φάσματα XRF στοιχειακής ανάλυσης των καφέ χρωματικών εντυπώσεων στα σημεία 6, 8 και 15 του πίνακα Νο 75. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Fe που εμφανίζεται στα φάσματα των σημείων 6 και 15, τα οποία αντιστοιχούν σε σκούρο καφέ, αποτελεί ένδειξη της χρήσης σιδηρούχων χρωστικών γαιώδους προέλευσης με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe_2O_3) ή/και τον γκαιτίτη ($FeO(OH)$), όπως το *caput mortuum* ή ώχρα καστανής απόχρωσης για την απόδοση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων. Η αυξημένη περιεκτικότητα σε Pb, η οποία παρατηρείται κυρίως στα φάσματα των σημείων 6 και 8, καθώς και η ελαττωμένη περιεκτικότητα του Fe στο σημείο 8, θα μπορούσε να συσχετιστεί με χρήση περισσότερου λευκού του μολύβδου και μικρότερης ποσότητας σιδηρούχας χρωστικής στα σημεία αυτά.



Σχήμα 4-36 XRF φάσμα στο σημείο 6 καφέ χρωματικής εντύπωσης

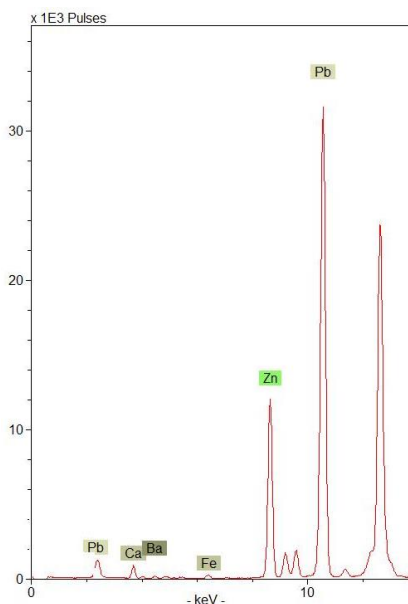


Σχήμα 4-37 XRF φάσμα στο σημείο 8 καφέ χρωματικής εντύπωσης

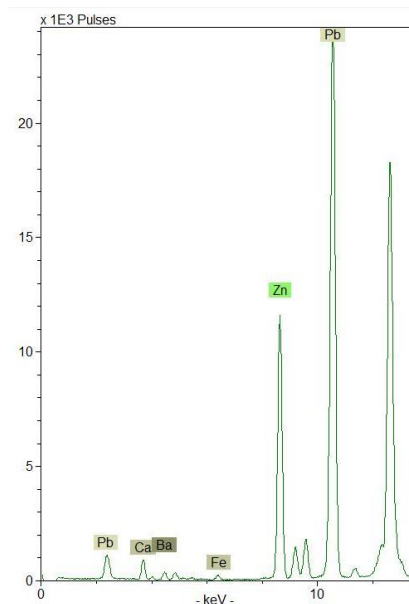


Σχήμα 4-38 XRF φάσμα στο σημείο 15 καφέ χρωματικής εντύπωσης

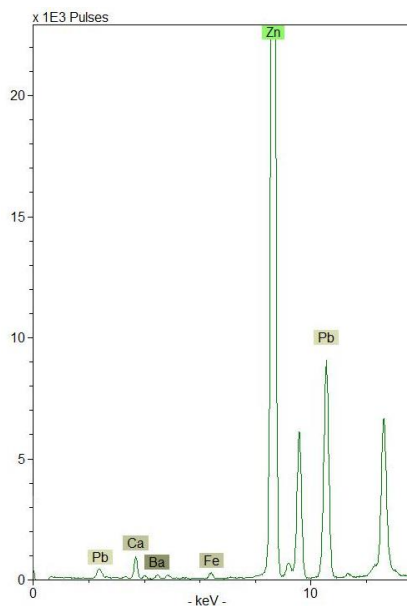
Στα Σχήματα 4-40 έως 4-42 παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν από τα σημεία 2 και 7 του πίνακα Νο 75 κόκκινης χρωματικής εντύπωσης, καθώς και από το σημείο 18 ροζ χρωματικής εντύπωσης, τα οποία αποκαλύπτουν την παρουσία υψηλής περιεκτικότητας σε Pb, το οποίο αποτελεί ισχυρή ένδειξη της παρουσίας μίνιου (Pb_3O_4). Στο δε σημείο 18 παρουσιάζεται μειωμένη περιεκτικότητα σε Pb και αυξημένη περιεκτικότητα σε Zn, που υποδεικνύει μεγάλη αραίωση του μίνιου με λευκό του ψευδαργύρου ή λιθοπόνιο για την απόδοση των ροζ χρωματικών εντυπώσεων.



Σχήμα 4-39 XRF φάσμα στο σημείο 2 κόκκινης χρωματικής εντύπωσης

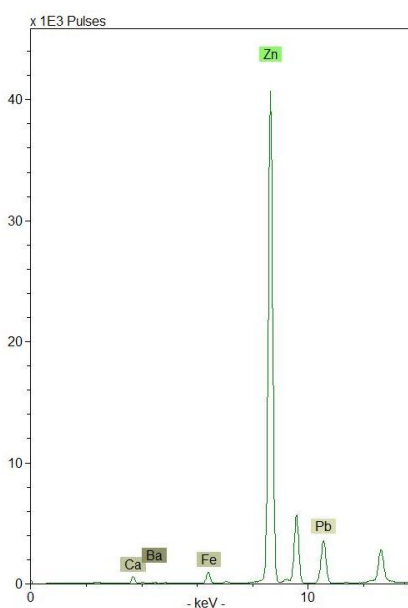


Σχήμα 4-40 XRF φάσμα στο σημείο 7 κόκκινης χρωματικής εντύπωσης

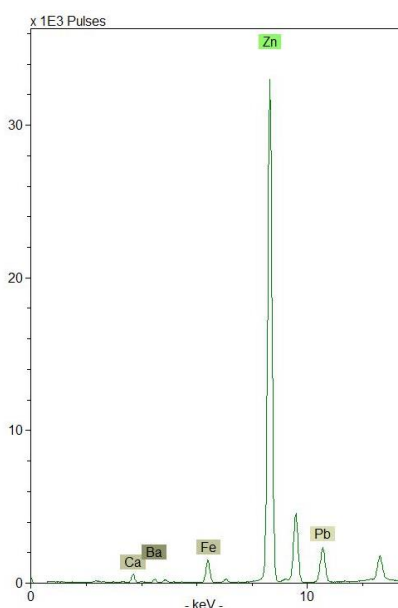


Σχήμα 4-41 XRF φάσμα στο σημείο 18 ροζ χρωματικής εντύπωσης

Τα φάσματα XRF στοιχειακής ανάλυσης που ελήφθησαν από τα σημεία 17 και 19 του πίνακα Νο 75, τα οποία αντιστοιχούν σε κίτρινο- μπλε χρωματικές εντυπώσεις, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4-43 και 4-44. Η σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας σε Zn, συγκριτικά με τα φάσματα από τις υπόλοιπες χρωματικές εντυπώσεις, σε συνδυασμό με την μηδαμινή αύξηση της περιεκτικότητας σε Ba, οδηγούν στην υπόθεση ότι μάλλον χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα λευκού του ψευδαργύρου (και όχι λιθοπόνιου), προκειμένου να αποδοθούν τόσο ανοιχτόχρωμες αποχρώσεις. Η λευκή χρωστική χρησιμοποιήθηκε ενδεχομένως σε συνδυασμό με κάποια σιδηρούχα χρωστική γαιώδους προέλευσης, όπως η κίτρινη άχρα, ισχυρισμός βασισμένος στην παρουσία Fe, αλλά και στην χρωματική εντύπωση των σημείων αυτών.

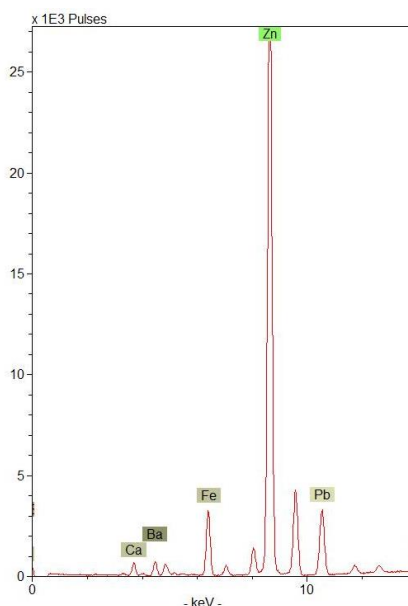


Σχήμα 4-42 XRF φάσμα στο σημείο 17 κίτρινο- μπλε χρωματικής εντύπωσης

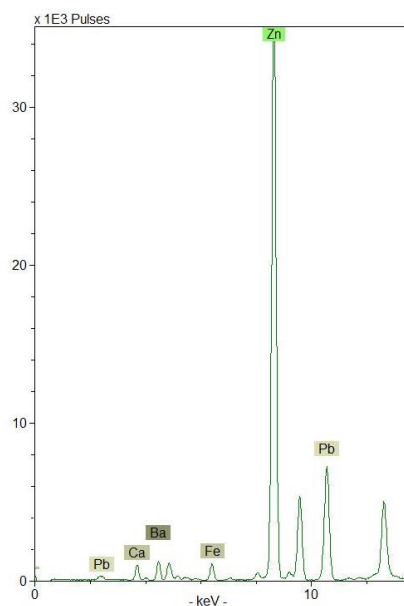


Σχήμα 4-43 XRF φάσμα στο σημείο 19 κίτρινο- μπλε χρωματικής εντύπωσης

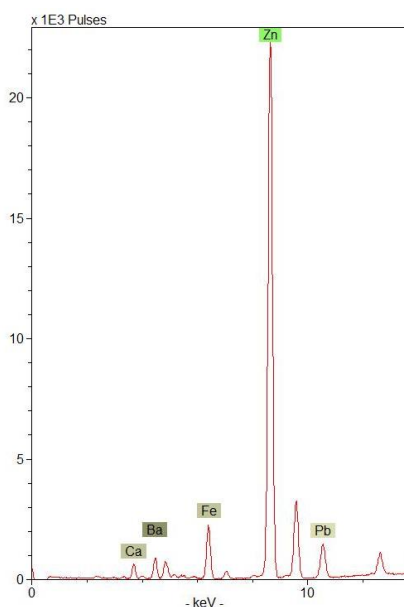
Τέλος, τα XRF φάσματα στοιχειακής ανάλυσης, τα οποία ελήφθησαν από σημεία πράσινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 75 (σημεία 4, 11 και 12), παρουσιάζονται Σχήματα 4-45 έως 4-47. Η παρουσία Fe επιτρέπει να υποθεθεί η χρήση πράσινης γης, ενώ η αυξημένη περιεκτικότητα σε Pb στα σημεία 4 και 11 υποδηλώνει πιθανόν τη χρήση περισσότερου λευκού του μολύβδου, ώστε να αποδοθεί μια πιο ανοιχτόχρωμη πράσινη χρωματική εντύπωση.



Σχήμα 4-44 XRF φάσμα στο σημείο 4 πράσινης χρωματικής εντύπωσης



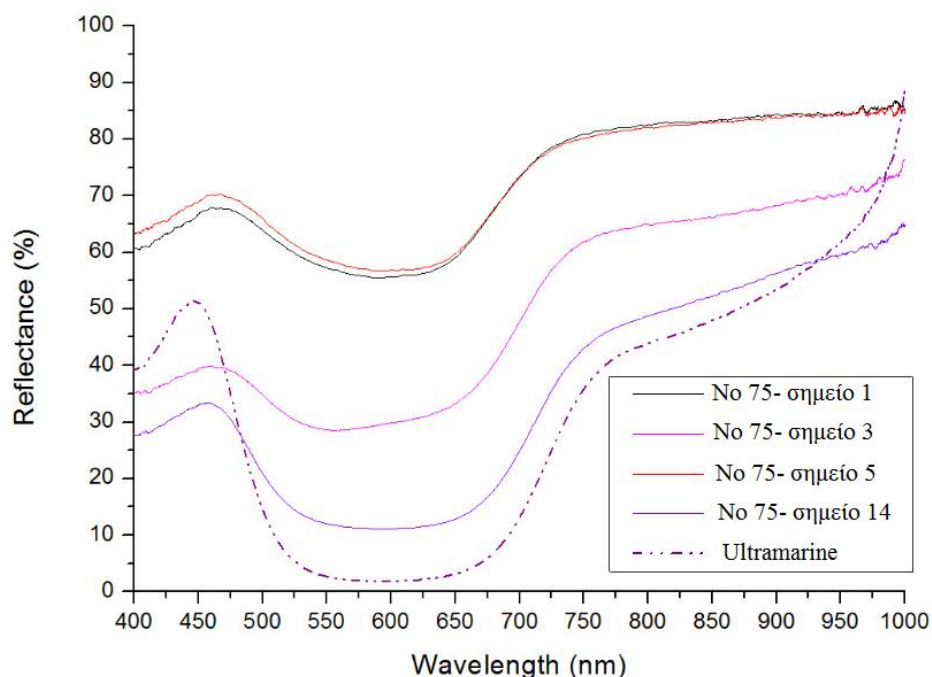
Σχήμα 4-45 XRF φάσμα στο σημείο 11 πράσινης χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 4-46 XRF φάσμα στο σημείο 12 πράσινης χρωματικής εντύπωσης

4.1.3.2 Αποτελέσματα *in-situ* FODRS μετρήσεων στον πίνακα Νο 75

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στις μπλε χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Νο 75 (σημεία 1, 3, 5 και 14) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-48, μαζί με το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς ultramarine, για λόγους ταυτοποίησης της μπλε χρωστικής.



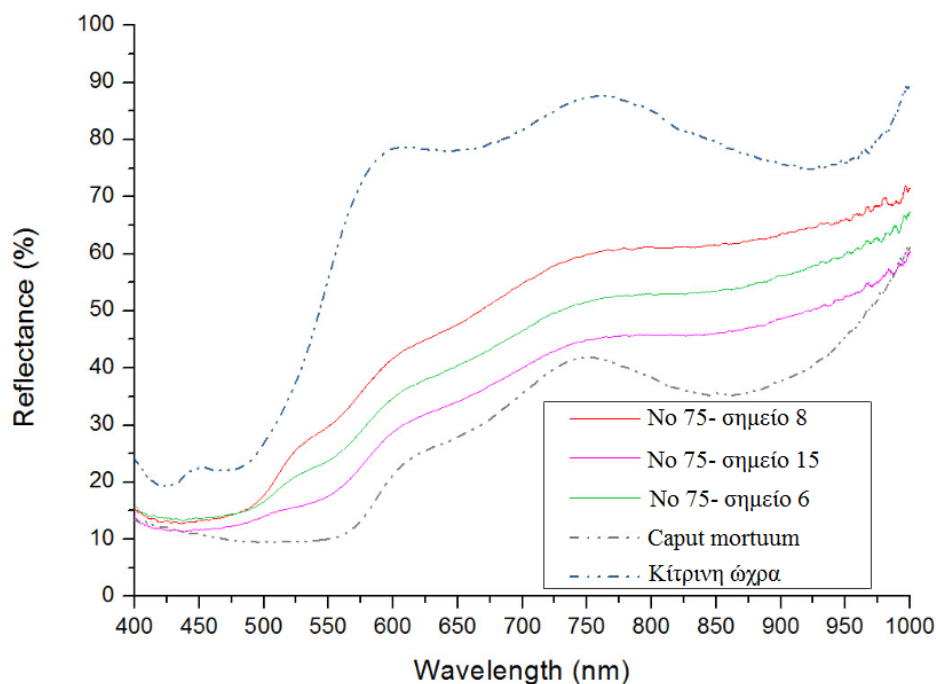
Σχήμα 4-47 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των μπλε χρωματικών εντυπώσεων

Συγκρίνοντας τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων με το φάσμα αναφοράς του ultramarine, γίνεται εμφανής η ομοιότητα μεταξύ των μορφολογικών χαρακτηριστικών τους, ενώ διαφοροποιούνται ως προς την ένταση της ανάκλασης. Τα μέγιστα ανάκλασης που παρουσιάζουν τα φάσματα των σημείων 1, 3, 5 και 14 παρατηρούνται στα 460- 470 nm, ενώ του ultramarine περίπου στα 450 nm. Το φάσμα που ελήφθη από το σημείο 14 μπλε χρωματικής εντύπωσης παρουσιάζει ευρεία ζώνη απορρόφησης μεταξύ των 550 και 650 nm, όπως το φάσμα του ultramarine, ενώ τα φάσματα από τα σημεία 3 (πιο ανοιχτόχρωμο), 1 και 5 (αρκετά πιο ανοιχτόχρωμο) παρουσιάζουν στενότερες και λιγότερο έντονες ζώνες απορρόφησης στα αντίστοιχα μήκη κύματος. [49-51]

Συμπερασματικά, ο ζωγράφος Θεόφιλος χρησιμοποίησε ultramarine για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 75, κάτι το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης του πίνακα Νο 75.

Στο Σχήμα 4-49 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν από τα σημεία 6, 8 και 15 καφέ χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 75. Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζονται στο ίδιο σχήμα τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη και carput mortuum.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση, προκύπτει ότι τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φασμάτων των *in-situ* μετρήσεων μοιάζουν με αυτά των φασμάτων αναφοράς του *caput mortuum* και της κίτρινης ώχρας, παρουσιάζοντας μικρές διαφοροποιήσεις. Πιο συγκεκριμένα, η οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης στα φάσματα που ελήφθησαν από σημεία καφέ χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 75, παρατηρείται μεταξύ των 550- 580 nm, ενώ στο φάσμα του *caput mortuum* η ένταση της ανάκλασης αυξάνεται απότομα στα μήκη κύματος 570- 580 nm και στο φάσμα της κίτρινης ώχρας στα 500- 580 nm [4, 50]. Επιπλέον, στα 750- 760 nm περίπου, το μέγιστο ανάκλασης που παρουσιάζει τόσο το *caput mortuum* όσο και η κίτρινη ώχρα, στα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων καθίσταται λιγότερο εμφανές, κατ' επέκταση τείνει να εξαλειφθεί και η ζώνη απορρόφησης που το *caput mortuum* παρουσιάζει στα 830- 870 nm και η κίτρινη ώχρα γύρω στα 930 nm [4, 50]. Τα λιγότερο έντονα φασματικά χαρακτηριστικά των *in-situ* μετρήσεων πιθανόν οφείλονται σε μεγάλη αραίωση του χρώματος με λευκές χρωστικές [49-52].

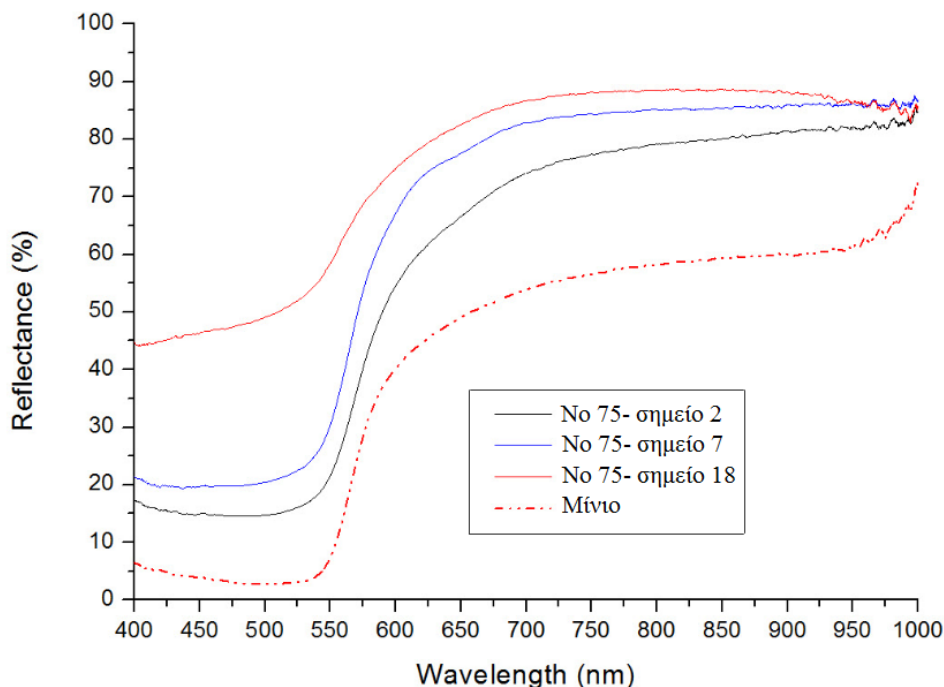


Σχήμα 4-48 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των καφέ χρωματικών εντυπώσεων

Τέλος, στα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων παρατηρείται η εμφάνιση ώμου σε μήκη κύματος όπου το *caput mortuum* εμφανίζει απορρόφηση, ενώ η κίτρινη ώχρα εμφανίζει απότομη αύξηση της έντασης της ανάκλασης (στα 510- 550 nm στο φάσμα του σημείου 15 και στα 525- 550 nm στα φάσματα των σημείων 6 και 8) [4, 50]. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στον συνδυασμό *caput mortuum* με κίτρινη ώχρα, καθώς κατά την μίξη χρωστικών συνδυάζονται και τα φασματικά τους χαρακτηριστικά [49- 52].

Από τα παραπάνω, μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι ο ζωγράφος Θεόφιλος χρησιμοποίησε κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη σε συνδυασμό με *caput mortuum* για την απόδοση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 75. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα υψηλά επίπεδα Fe που προσδιορίστηκαν στις XRF αναλύσεις των καφέ χρωματικών εντυπώσεων.

Τα ληφθέντα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των σημείων 2 και 7 κόκκινης χρωματικής εντύπωσης, καθώς και του σημείου 18 ροζ χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 75, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-50. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται και το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς μίνιο, για λόγους ταυτοποίησης της κόκκινης χρωστικής.



Σχήμα 4-49 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κόκκινων και ροζ χρωματικών εντυπώσεων

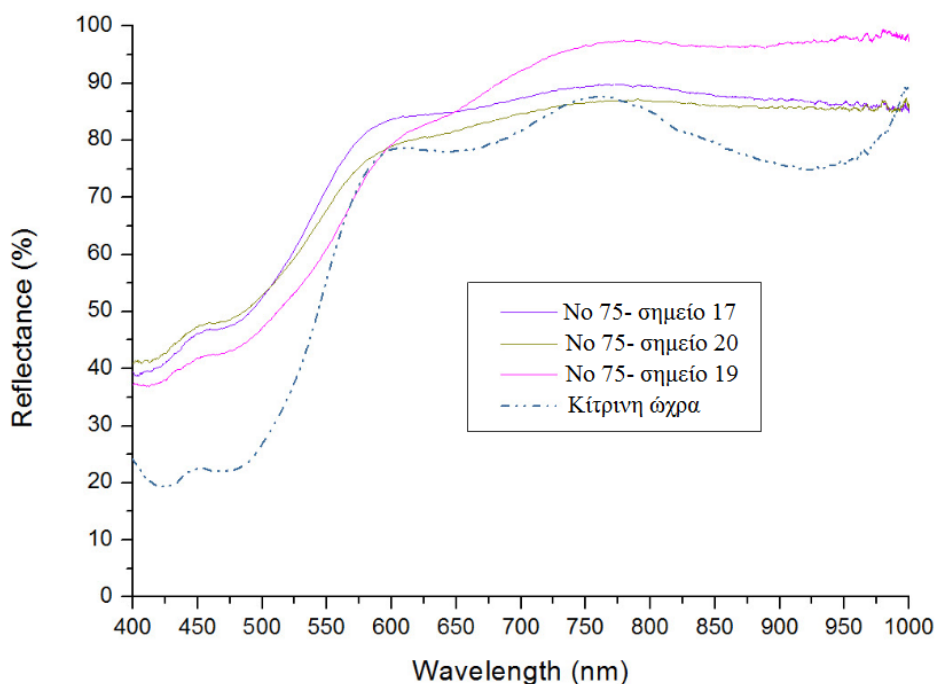
Από τη σύγκριση των προαναφερθέντων φασμάτων φαίνεται η ομοιότητα μεταξύ των φασμάτων των *in-situ* μετρήσεων και του φάσματος αναφοράς του μίνιου και η διαφορά τους μόνο ως προς την ένταση της ανάκλασης. Η οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης στα φάσματα που ελήφθησαν από σημεία κόκκινων και ροζ χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 75 παρουσιάζεται στην περιοχή μηκών κύματος 550- 600 nm, όπως και στο φάσμα του μίνιου [50].

Σύμφωνα με τα παραπάνω και σε συνδυασμό με την υψηλή περιεκτικότητα σε Pb που αποκαλύφθηκε από τις αντίστοιχες XRF στοιχειακές αναλύσεις, συμπεραίνεται η χρήση του μίνιου για την απόδοση των κόκκινων και ροζ αποχρώσεων του πίνακα Νο 75. Το φάσμα FORS του σημείου 18 είναι αυτό που διαφοροποιείται περισσότερο, εύρημα που δικαιολογείται από την μεγάλη αραίωση του μίνιου με λευκές χρωστικές για την απόδοση της ροζ χρωματικής εντύπωσης της περιοχής αυτής.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στις κιτρινο-μπεζ χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Νο 75 (σημεία 17, 19 και 20) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-51, μαζί με το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη, για λόγους σύγκρισης.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση γίνεται αντιληπτό ότι τα φάσματα που προέκυψαν από

σημεία κιτρινο- μπεζ απόχρωσης του πίνακα Νο 75 παρουσιάζουν παρεμφερή χαρακτηριστικά με το φάσμα της κίτρινης ώχρας. Συγκεκριμένα, παρουσιάζουν S- μορφή, η οποία χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση ώμου στα 450- 480 nm, ενώ παρατηρείται οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 500 και 580 nm, όπως συμβαίνει και στο φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας. Εκτός των διαφορετικών τιμών έντασης της ανάκλασης που παρουσιάζουν τα προαναφερθέντα φάσματα, σε αυτά παρατηρείται επίσης τάση εξάλειψης του μεγίστου ανάκλασης που η κίτρινη ώχρα παρουσιάζει στα 760 nm περίπου, καθώς και της ζώνης απορρόφησης που η κίτρινη ώχρα παρουσιάζει γύρω από τα 930 nm. Τα χαρακτηριστικά αυτά πιθανότατα οφείλονται στην αραιώση του χρώματος με μεγάλη ποσότητα λευκών χρωστικών προκειμένου να προκύψουν ανοιχτόχρωμες μπεζ αποχρώσεις. [4, 49-52]



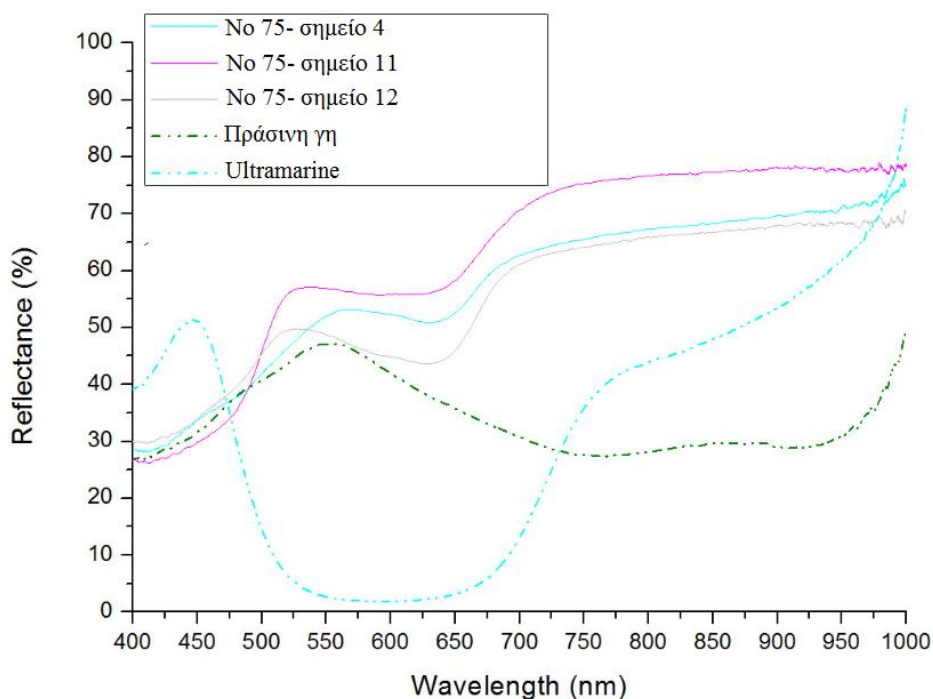
Σχήμα 4-50 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κιτρινο- μπεζ χρωματικών εντυπώσεων

Από τα παραπάνω ευρήματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο ζωγράφος Θεόφιλος χρησιμοποίησε κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη ως κίτρινη χρωστική στον πίνακα Νο 75, η οποία, αραιωμένη με λευκό χρώμα, οδήγησε στην απόδοση των κιτρινο- μπεζ χρωματικών εντυπώσεων. Η ταυτοποίηση της κίτρινης ώχρας μέσω της FODRS φασματικής ανάλυσης επιβεβαιώνει τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης ως προς τη χρήση κάποιας σιδηρούχας γαιώδους χρωστικής.

Στο Σχήμα 4-52 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των σημείων 4, 11 και 12 του πίνακα Νο 75, τα οποία αντιστοιχούν σε πράσινες χρωματικές εντυπώσεις. Για συγκριτικούς σκοπούς, παρουσιάζονται στο ίδιο σχήμα τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών ultramarine και πράσινη γη πλούσια σε σελαδονίτη και γλαυκονίτη.

Συγκρίνοντας τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων με τα φάσματα αναφοράς, γίνεται φανερή η

παρουσία φασματικών χαρακτηριστικών τόσο του ultramarine όσο και της πράσινης γης. Το φάσμα του σημείου 12 παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης στα 520- 540 nm, δηλαδή σε χαμηλότερα μήκη κύματος από εκείνα στα οποία παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης η πράσινη γη (550- 560 nm) [4, 50]. Ομοίως, το φάσμα του σημείου 11, το οποίο παρουσιάζει ασθενές μέγιστο στα 530- 550 nm. Το φάσμα του σημείου 4 παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης στα 560- 575 nm, δηλαδή σε λίγο μεγαλύτερα μήκη κύματος από εκείνα στα οποία παρουσιάζεται μέγιστο ανάκλασης στο φάσμα της πράσινης γης. Αυτές οι μετατοπίσεις του μεγίστου ανάκλασης στα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων συγκριτικά με το φάσμα της πράσινης γης, ενδεχομένως οφείλονται στην ανάμιξη με ultramarine, το οποίο παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης περίπου στα 450 nm [49-51]. Στην παρουσία ultramarine οφείλεται πιθανόν και η εμφάνιση ζωνών απορρόφησης στα 630 nm περίπου στα φάσματα των σημείων 4 και 12 και στα 580- 630 nm στο φάσμα που ελήφθη από το σημείο 11, καθώς επίσης και η απότομη αύξηση της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 640 και 680 nm για τα σημεία 4 και 12 και μεταξύ των 640 και 710 nm για το σημείο 11. Παρόμοια παραδείγματα αναμίξεων χρωστικών έχουν οδηγήσει στην εμφάνιση φασματικών χαρακτηριστικών που αποτελούν συνδυασμό αυτών που παρουσιάζουν οι επιμέρους χρωστικές [49-52].



Σχήμα 4-51 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων

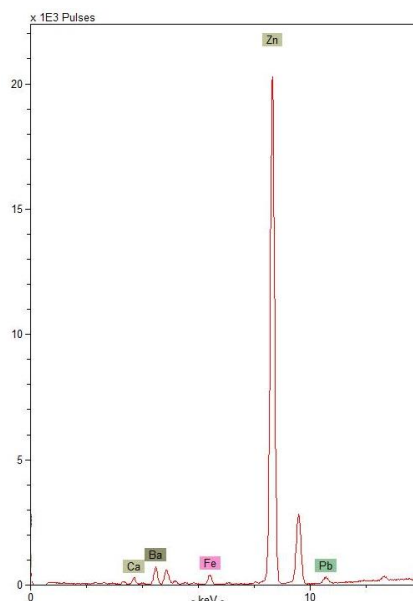
Συμπερασματικά, για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 75 χρησιμοποιήθηκε πράσινη γη με βασικά συστατικά σελαδονίτη και γλαυκονίτη, πιθανότατα σε συνδυασμό με τη μπλε χρωστική ultramarine. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης.

4.1.4 Ζωγραφικός πίνακας Νο 7: Νέος τύπος χωρικού Μοντιλιναίου (1931)

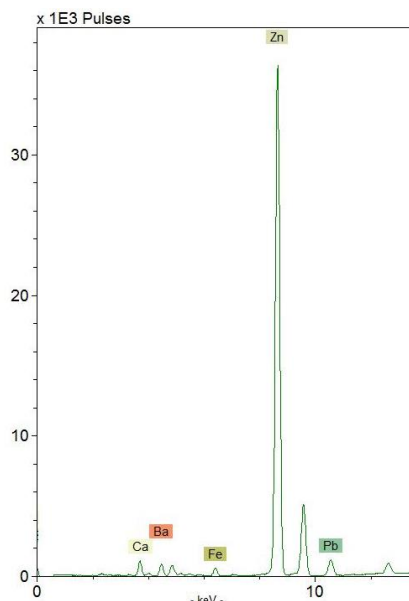
4.1.4.1 Αποτελέσματα *in-situ* XRF μετρήσεων στον πίνακα Νο 7

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη στοιχειακή χημική ανάλυση XRF σε διάφορες χρωματικές εντύψεις του ζωγραφικού πίνακα Νο 7, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4-53 έως 4-61. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Zn που παρουσιάζεται σε όλα τα φάσματα, καθώς και οι πολύ μικρότερες, κατά κανόνα, περιεκτικότητες σε Ba, Pb και Ca υποδηλώνουν τη χρήση λευκού του ψευδαργύρου (ZnO) ή/και λιθοπόνιου (μίγμα ZnS και BaSO₄), λευκού του μολύβδου (2PbCO₃·Pb(OH)₂) και λευκού από ασβέστη (ασβεστίτη -CaCO₃, γύψο -CaSO₄·2H₂O). Οι παραπάνω λευκές χρωστικές πιθανόν να χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό, εκτός από την αραίωση των χρωμάτων, και ως υλικό προετοιμασίας του καμβά. [47-54]

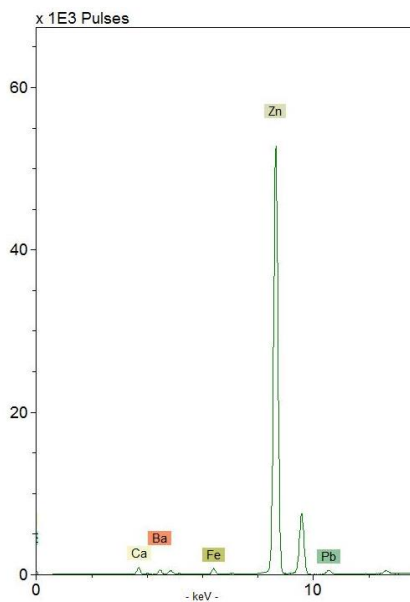
Τα XRF φάσματα στοιχειακής ανάλυσης που ελήφθησαν από τα σημεία 1, 9 και 15 του πίνακα Νο 7 και τα οποία αντιστοιχούν σε γαλάζιες χρωματικές εντύψεις, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4-53 έως 4-55. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Zn καταδεικνύει τη χρήση μεγάλης ποσότητας λευκού του ψευδαργύρου ή/και λιθοπόνιου (βασιζόμενοι στο παρουσιαζόμενο Ba) ώστε να προκύψουν ανοιχτόχρωμες γαλάζιες αποχρώσεις. Όσον αφορά στη μπλε χρωστική που χρησιμοποίησε ο Θεόφιλος, θα μπορούσε να είναι το ultramarine ((Na,Ca)₈(AlSiO₄)₆(SO₄,S,Cl)₂) ή, με μικρότερη πιθανότητα, το Prussian blue (Fe₄(Fe(CN)₆)₃·nH₂O) αφού οι κορυφές του Fe που παρουσιάζονται είναι μικρές. Σε κάθε περίπτωση, η απουσία Cu υποδηλώνει τη χρήση κάποιας μπλε χρωστικής που δε βασίζεται στον χαλκό.



Σχήμα 4-52 XRF φάσμα στο σημείο 1 γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης

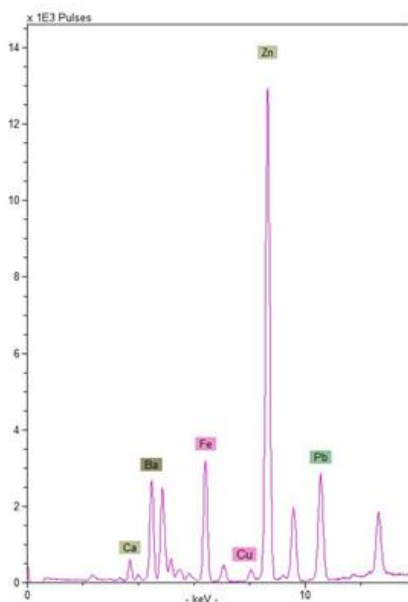


Σχήμα 4-53 XRF φάσμα στο σημείο 9 γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης

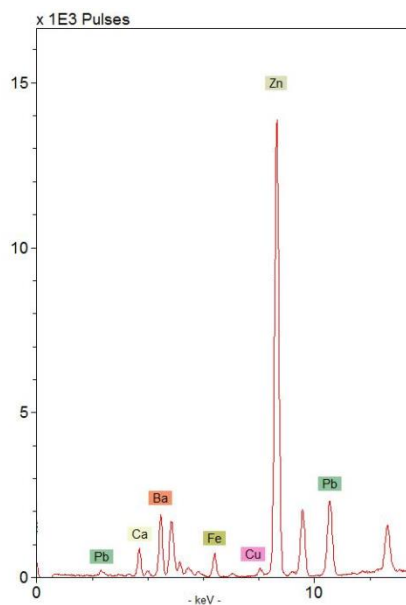


Σχήμα 4-54 XRF φάσμα στο σημείο 15 γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης

Τα φάσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης που αντιστοιχούν σε πράσινες (σημεία 2 και 20) και κιτρινο-πράσινες χρωματικές εντυπώσεις (σημείο 17) του πίνακα Νο 7, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4-56 έως 4-58. Η σημαντική, κατά βάση, παρουσία Fe οδηγεί στην υπόθεση ότι χρησιμοποιήθηκε πράσινη γη, ενώ η μεγάλη περιεκτικότητα σε Zn υποδηλώνει τη χρήση λευκού του ψευδαργύρου για την αραίωση του χρώματος. Παράλληλα, στα σημεία 2 και 20, παρουσιάζονται, επιπλέον των προαναφερθέντων, ίχνη Cu, υποδηλώνοντας πιθανή ανάμειξη με μικρή ποσότητα μαλαχίτη ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).



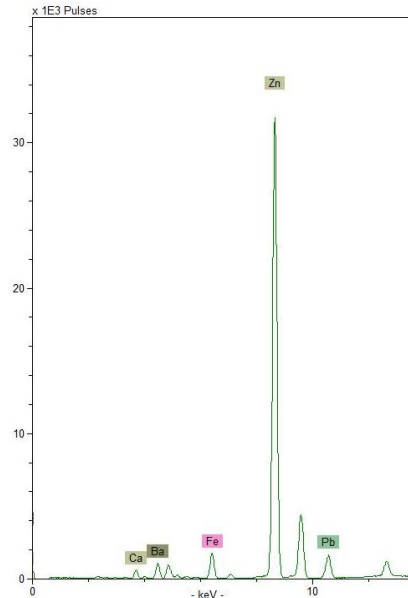
Σχήμα 4-55 XRF φάσμα στο σημείο 2 πράσινης χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 4-56 XRF φάσμα στο σημείο 20 πράσινης χρωματικής εντύπωσης

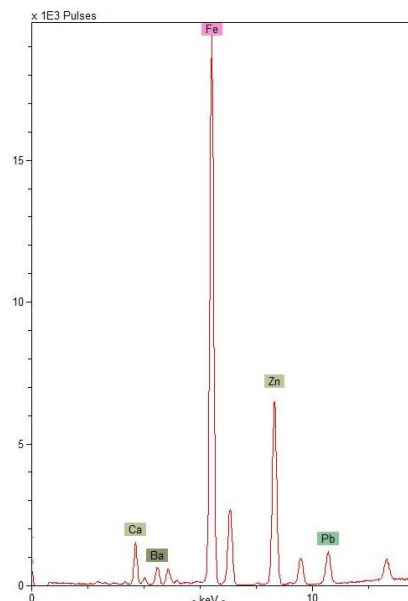
Ειδικά το φάσμα του σημείου 17, το οποίο αντιστοιχεί σε ανοιχτόχρωμη κιτρινωπή απόχρωση με πράσινη χροιά, παρουσιάζει και την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Zn συγκριτικά με τα φάσματα

των σημείων 2 και 20 υποδηλώνοντας μεγαλύτερη αραίωση με λευκή χρωστική, ενώ απουσιάζει ο Cu. Παράλληλα, βάσει της παρουσίας Fe, μπορεί να υποτεθεί ότι η κίτρινη χρωστική που χρησιμοποιήθηκε είναι κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη ($\text{FeO}(\text{OH})$), ενδεχομένως σε συνδυασμό με κάποια πράσινη γη, για την απόδοση κιτρινο- πράσινης χρωματικής εντύπωσης.



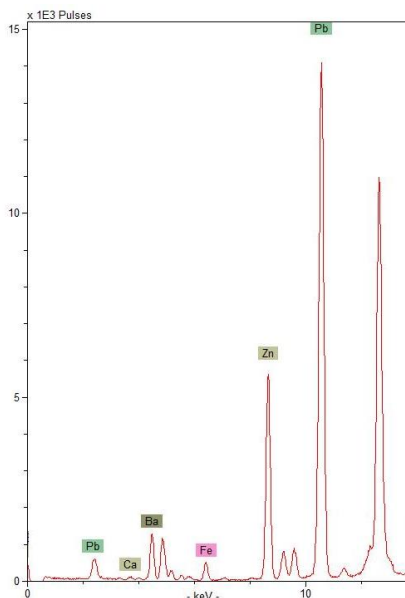
Σχήμα 4-57 XRF φάσμα στο σημείο 17 κιτρινο- πράσινης χρωματικής εντύπωσης

Στο Σχήμα 4-59 παρουσιάζεται το φάσμα XRF του σημείου 22 του πίνακα Νο 7 που αντιστοιχεί σε καφέ χρωματική εντύπωση. Η έντονη αύξηση της περιεκτικότητας σε Fe, συγκριτικά με τα φάσματα που ελήφθησαν από άλλες χρωματικές εντύπώσεις του πίνακα, υποδηλώνει τη χρήση κάποιας σιδηρούχας γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe_2O_3) ή/και τον γκαϊτίτη ($\text{FeO}(\text{OH})$), όπως το caput mortuum ή ώχρα καστανής απόχρωσης.



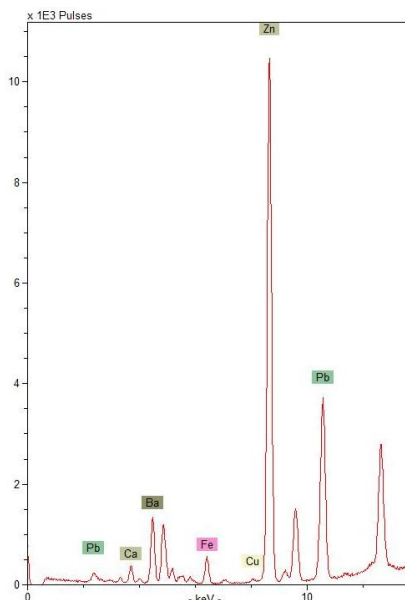
Σχήμα 4-58 XRF φάσμα στο σημείο 22 καφέ χρωματικής εντύπωσης

Το XRF φάσμα πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης (σημείο 8) του πίνακα Νο 7, το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-60, αποκαλύπτει την παρουσία υψηλής περιεκτικότητας σε Pb, ως κύριο συστατικό χρωστικής για την απόδοση των πορτοκαλί χρωματικών εντύπων, γεγονός που υποδεικνύει τη χρήση μίνιου (Pb_3O_4), ενδεχομένως αραιωμένου με κάποια από τις προαναφερθείσες λευκές χρωστικές.



Σχήμα 4-59 XRF φάσμα στο σημείο 8 πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης

Τέλος, στο Σχήμα 4-61 παρουσιάζεται το XRF φάσμα του σημείου 12 του πίνακα Νο 7, το οποίο αντιστοιχεί σε κίτρινη χρωματική εντύπωση.



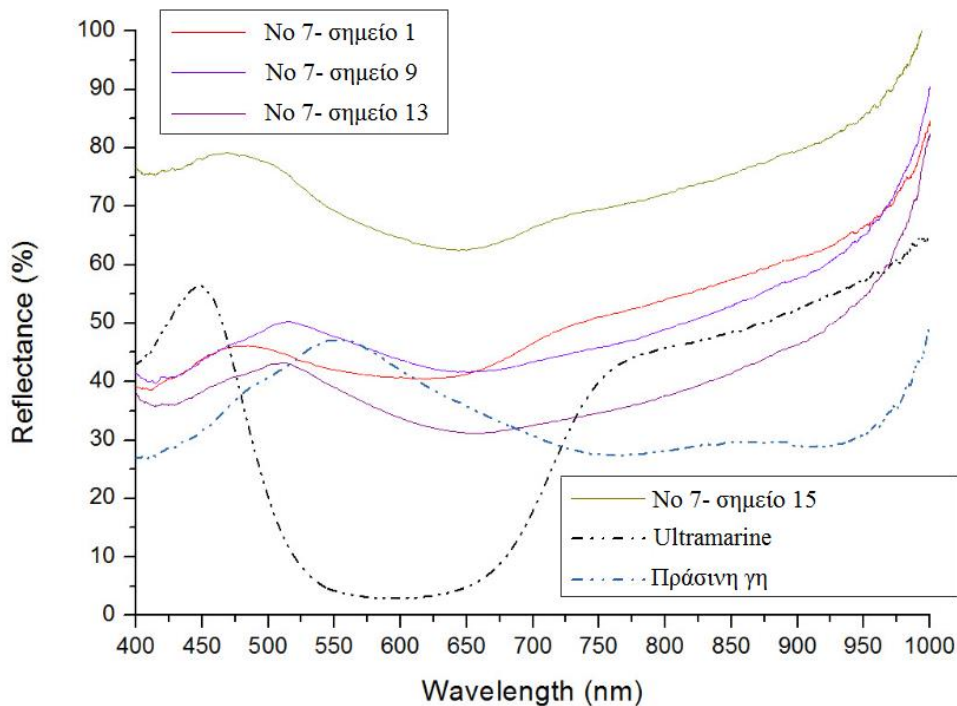
Σχήμα 4-60 XRF φάσμα στο σημείο 12 κίτρινης χρωματικής εντύπωσης

Η σχετική αύξηση της περιεκτικότητας σε Pb, συγκριτικά με τα φάσματα που ελήφθησαν από άλλα σημεία του πίνακα, υποδηλώνει τη χρήση μασσικότη (PbO) ως κίτρινη χρωστική ή την αραίωση του χρώματος κυρίως με λευκό του μολύβδου. Παράλληλα, η παρουσία Fe δεν αποκλείει τη χρήση μιας κίτρινης χρωστικής γαιώδους προέλευσης, όπως η κίτρινη ώχρα.

4.1.4.2 Αποτελέσματα *in-situ* FODRS μετρήσεων στον πίνακα No 7

Στο Σχήμα 4-62 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν από τα σημεία 1, 9, 13 και 15 γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 7. Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζονται στο ίδιο σχήμα τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών ultramarine και πράσινη γη πλούσια σε σελαδονίτη και γλαυκονίτη.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση, φαίνεται ότι τα φάσματα που ελήφθησαν από σημεία γαλάζιων χρωματικών εντυπώσεων παρουσιάζουν μορφολογικά χαρακτηριστικά τα οποία ενδεχομένως έχουν προκύψει από τον συνδυασμό των χαρακτηριστικών των χρωστικών ultramarine και πράσινη γη, όπως έχει συμβεί και σε άλλες περιπτώσεις ανάμιξης χρωστικών. [49-52]



Σχήμα 4-61 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των γαλάζιων χρωματικών εντυπώσεων

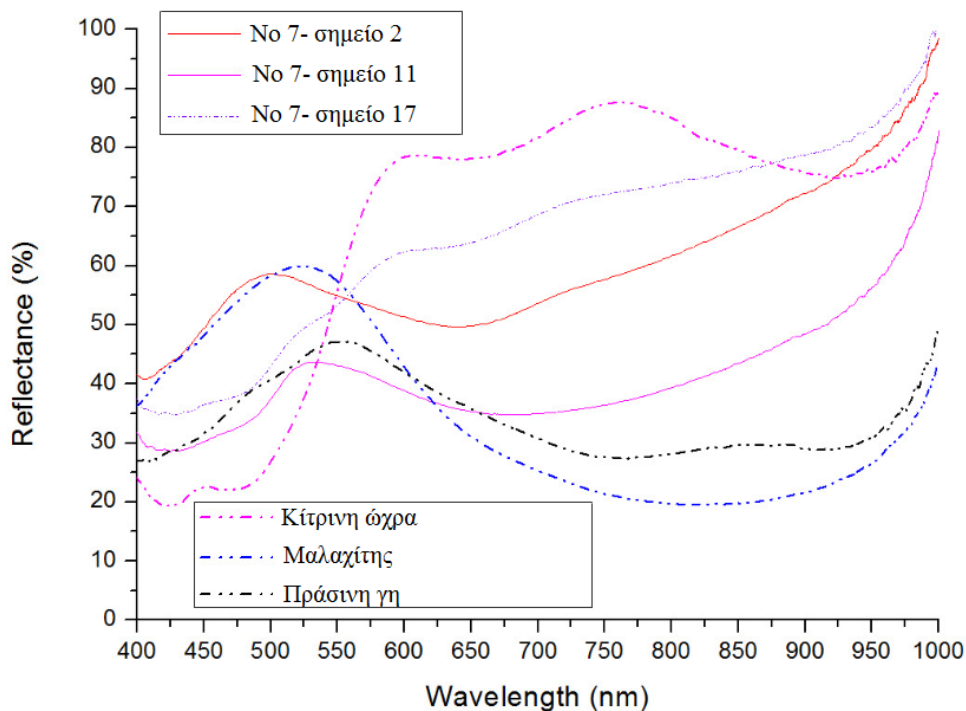
Πιο συγκεκριμένα, τα φάσματα των σημείων 9 και 13 παρουσιάζουν μέγιστο ανάκλασης κοντά στα 520 nm (σε μήκος κύματος πλησιέστερα σε εκείνο όπου παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης η πράσινη γη, δηλαδή στα 550- 560 nm) [4, 50] και ζώνη απορρόφησης σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από εκείνα στα οποία παρουσιάζεται απορρόφηση στο φάσμα του ultramarine, καθώς επίσης λιγότερο ευρεία και έντονη σε σχέση με την αντίστοιχη του ultramarine [49-51]. Επιπλέον, παρουσιάζουν ομαλή αύξηση της έντασης της ανάκλασης μετά τα 675 nm, ενδεχομένως λόγω της επίδρασης των φασματικών χαρακτηριστικών της πράσινης γης σε συνδυασμό με την έντονη αύξηση της έντασης

της ανάκλασης που παρουσιάζει το ultramarine μετά τα 650 nm [4, 49-51].

Τα φάσματα των σημείων 1 και 15 παρουσιάζουν μέγιστο ανάκλασης σε μήκη κύματος πλησιέστερα στο μήκος κύματος όπου παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης το ultramarine (στα 475- 490 nm το φάσμα του σημείου 1 και κοντά στα 470 nm το φάσμα του σημείου 15, ενώ το ultramarine παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης περίπου στα 450 nm) [49-51]. Στα φάσματα αυτά καθίσταται φανερή η ισχυρή επίδραση των φασματικών χαρακτηριστικών του ultramarine, και λόγω της ζώνης απορρόφησης και της οξείας κλίσης αύξησης της έντασης της ανάκλασης που παρουσιάζουν (απορρόφηση στα 600- 630 nm στο φάσμα του σημείου 1 και γύρω από τα 640 nm στο φάσμα του σημείου 2 και απότομη αύξηση της έντασης ανάκλασης στα 650- 720 nm στο φάσμα του σημείου 1 και στα 670- 730 nm στο φάσμα του σημείου 2).

Από τα παραπάνω ευρήματα, σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης, θα μπορούσε να συμπεράνει κανείς ότι, για την απόδοση των γαλάζιων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 7, χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός ultramarine και πράσινης γης με βασικά συστατικά σελαδονίτη και γλαυκονίτη.

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στα σημεία 2 και 11 πράσινης χρωματικής εντύπωσης, καθώς επίσης και στο σημείο 17 κιτρινο- πράσινης χρωματικής εντύπωσης του ζωγραφικού πίνακα Νο 7 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-63, μαζί με τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των χρωστικών αναφοράς μαλαχίτης, πράσινη γη πλούσια σε σελαδονίτη και γλαυκονίτη και κίτρινη όχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη, για λόγους ταυτοποίησης.



Σχήμα 4-62 Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των πράσινων και κιτρινο- πράσινων χρωματικών εντυπώσεων

Τα φάσματα των σημείων 2 και 11 πράσινης χρωματικής εντύπωσης παρουσιάζουν μέγιστο ανάκλασης σε μήκη κύματος χαμηλότερα από εκείνα στα οποία παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης το φάσμα της πράσινης γης (στα 500 nm περίπου το φάσμα του σημείου 2 και στα 525- 540 nm το φάσμα του σημείου 11, ενώ η πράσινη γη παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης στα 550- 560 nm) [4, 50]. Αυτή η μετατόπιση του μεγίστου ανάκλασης ενδεχομένως οφείλεται σε ανάμιξη της πράσινης γης με μαλαχίτη, ο οποίος παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης στα 520- 530 nm [50, 52]. Η αύξηση της έντασης της ανάκλασης που εμφανίζεται στα φάσματα των σημείων 2 και 11 μετά τα 650 nm (για το σημείο 2) ή τα 700 nm (για το σημείο 11) πιθανόν να οφείλεται στην αραίωση με λευκή χρωστική [49, 52].

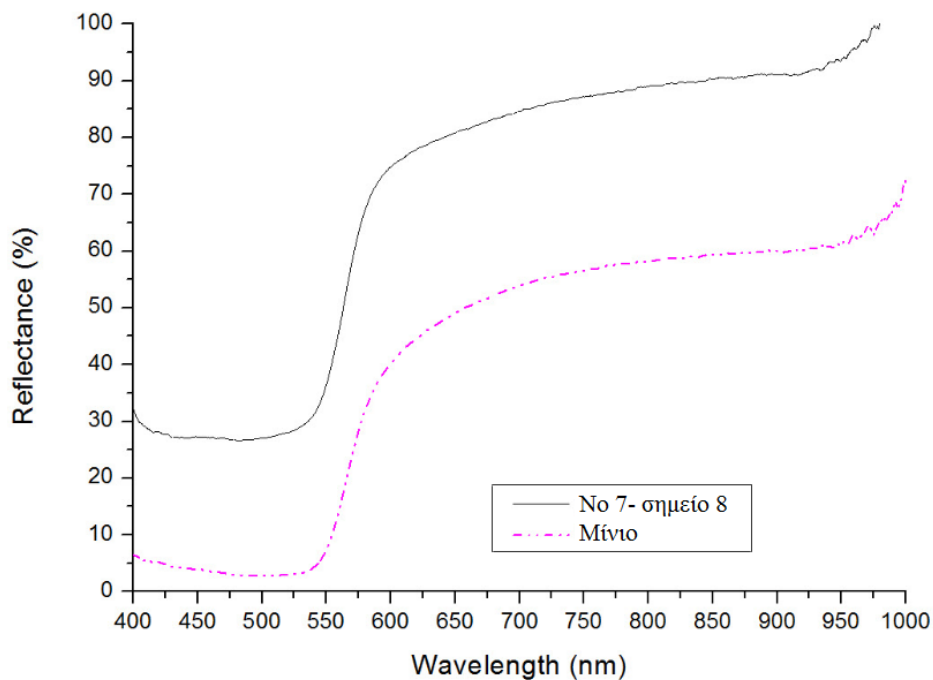
Το φάσμα που ελήφθη από το σημείο 17, το οποίο αντιστοιχεί σε κιτρινο- πράσινη χρωματική εντύπωση, φαίνεται να μοιάζει περισσότερο στο φάσμα διάχυτης ανάκλασης της κίτρινης ώχρας και οι διαφοροποιήσεις που εμφανίζονται ενδεχομένως οφείλονται στην προσθήκη μικρής ποσότητας πράσινης γης στο μείγμα [49-52]. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 480 και 530 nm, ενώ στα 530 nm περίπου η κλίση ελαττώνεται ελαφρά πιθανόν λόγω της επίδρασης των φασματικών χαρακτηριστικών της πράσινης γης. Στη συνέχεια η ένταση της ανάκλασης αυξάνεται ακολουθώντας τα φασματικά χαρακτηριστικά της κίτρινης ώχρας, ενώ υπάρχει τάση εξάλειψης του μεγίστου ανάκλασης που παρουσιάζει η κίτρινη ώχρα στα 760 nm περίπου, καθώς και του ώμου στα 450- 480 nm. Τέλος, έχει εξαλειφθεί η ζώνη απορρόφησης που παρουσιάζεται κοντά στα 930 nm περίπου στο φάσμα της κίτρινης ώχρας [4, 50], γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην αραίωση του χρώματος με λευκές χρωστικές.

Συμπερασματικά, ο ζωγράφος Θεόφιλος χρησιμοποίησε μίγμα πράσινης γης, πλούσιας σε σελαδονίτη και γλαυκονίτη, και μαλαχίτη, σε μικρή πιθανότατα ποσότητα, για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 7. Για την απόδοση των κιτρινο- πράσινων αποχρώσεων του πίνακα Νο 7 είναι πιθανό να χρησιμοποίησε κίτρινη ώχρα πλούσια σε γκαϊτίτη σε συνδυασμό με μικρή ποσότητα πράσινης γης. Τα ανωτέρω αναφερόμενα βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης.

Στο Σχήμα 4-64 παρουσιάζεται το φάσμα διάχυτης ανάκλασης το οποίο ελήφθη από το σημείο 8 πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 7, καθώς επίσης και το φάσμα αναφοράς της χρωστικής μίνιο, για λόγους σύγκρισης.

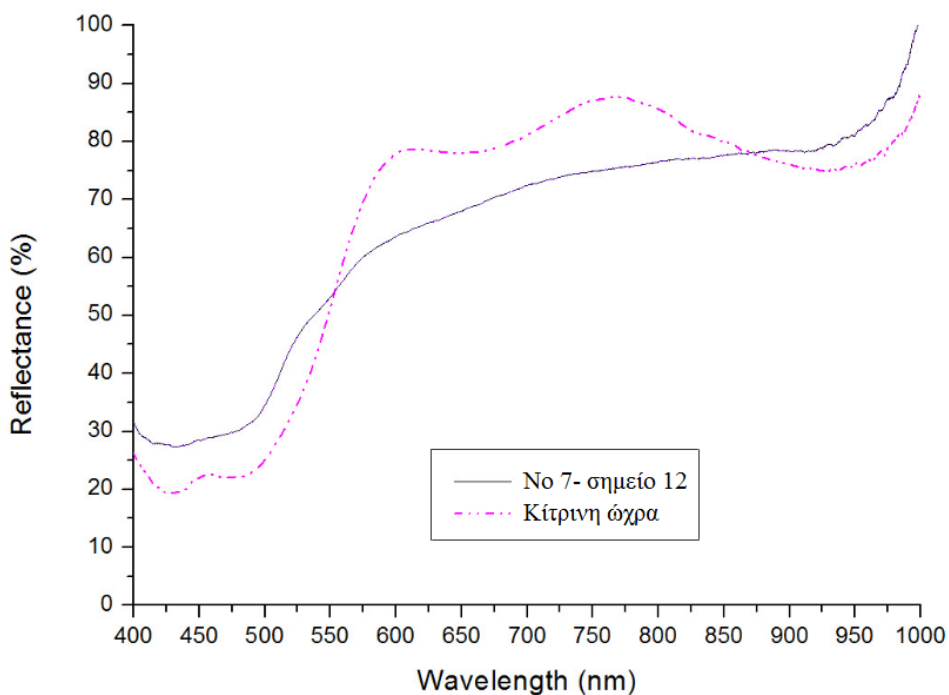
Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση γίνεται αντιληπτό ότι το φάσμα του σημείου 8 παρουσιάζει όμοια μορφολογικά χαρακτηριστικά με το φάσμα του μίνιου. Συγκεκριμένα, τα δύο προαναφερθέντα φάσματα παρουσιάζουν οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 550 και 600 nm [50], ενώ η μοναδική διαφοροποίηση των φασμάτων εντοπίζεται στην ένταση της ανάκλασης.

Τα παραπάνω ευρήματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο ζωγράφος Θεόφιλος χρησιμοποίησε το πορτοκαλο- κόκκινο μίνιο για την απόδοση των πορτοκαλί χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 7. Η ταυτοποίηση του μίνιου μέσω της FODRS φασματικής ανάλυσης επιβεβαιώνει τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης.



Σχήμα 4-63 Φάσμα διάχυτης ανάκλασης πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης

Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης κίτρινης χρωματικής εντύπωσης (σημείο 12) του πίνακα Νο 7 παρουσιάζεται στο Σχήμα 4-65, μαζί με το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς κίτρινη όχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη, για λόγους ταυτοποίησης της κίτρινης χρωστικής.



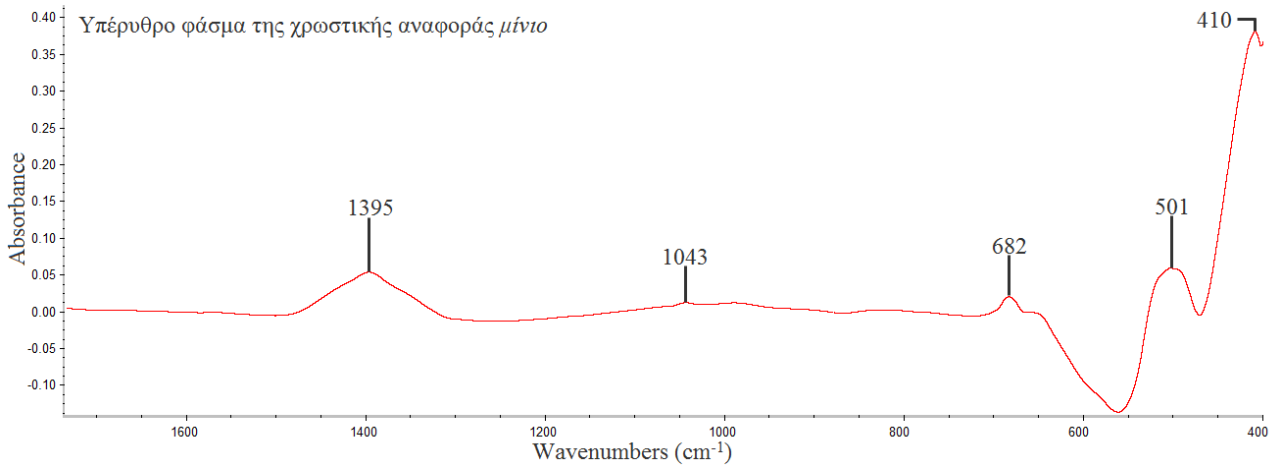
Σχήμα 4-64 Φάσμα διάχυτης ανάκλασης κίτρινης χρωματικής εντύπωσης

Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα, γίνεται φανερό το γεγονός ότι το φάσμα της κίτρινης απόχρωσης του πίνακα Νο 7 παρουσιάζει παρεμφερή χαρακτηριστικά με το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας. Πιο συγκεκριμένα, το φάσμα του σημείου 12 παρουσιάζει S- μορφή, η οποία χαρακτηρίζεται από οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 500 και 580 nm, όπως και η κίτρινη ώχρα [4, 50], με τη διαφορά ότι στα 530 nm παρουσιάζεται ένας πολύ ασθενής ώμος και ελαττώνεται ελάχιστα η κλίση της αύξησης της έντασης της ανάκλασης. Σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 600 nm, παρατηρείται στο φάσμα του σημείου 12 ομαλή αύξηση της έντασης της ανάκλασης, ενώ απουσιάζει το μέγιστο ανάκλασης που παρουσιάζεται γύρω στα 760 nm στο φάσμα της κίτρινης ώχρας, καθώς επίσης και η ζώνη απορρόφησης κοντά στα 660 nm που επίσης εμφανίζει η κίτρινη ώχρα [4, 50]. Τέλος, φαίνεται να απουσιάζει και ο ώμος, τον οποίο η κίτρινη ώχρα παρουσιάζει στα 450- 480 nm [4, 50]. Οι διαφοροποιήσεις αυτές από το φάσμα της κίτρινης ώχρας ενδεχομένως οφείλονται στην αραίωση με μεγάλη ποσότητα λευκών χρωστικών, περισσότερο με λευκό του μολύβδου, αν αναλογιστούμε τα αντίστοιχα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης XRF [49-52].

4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ATR- FTIR στις χρωστικές αναφορές

4.2.1 Κόκκινες χρωστικές αναφορές

Μίνιο



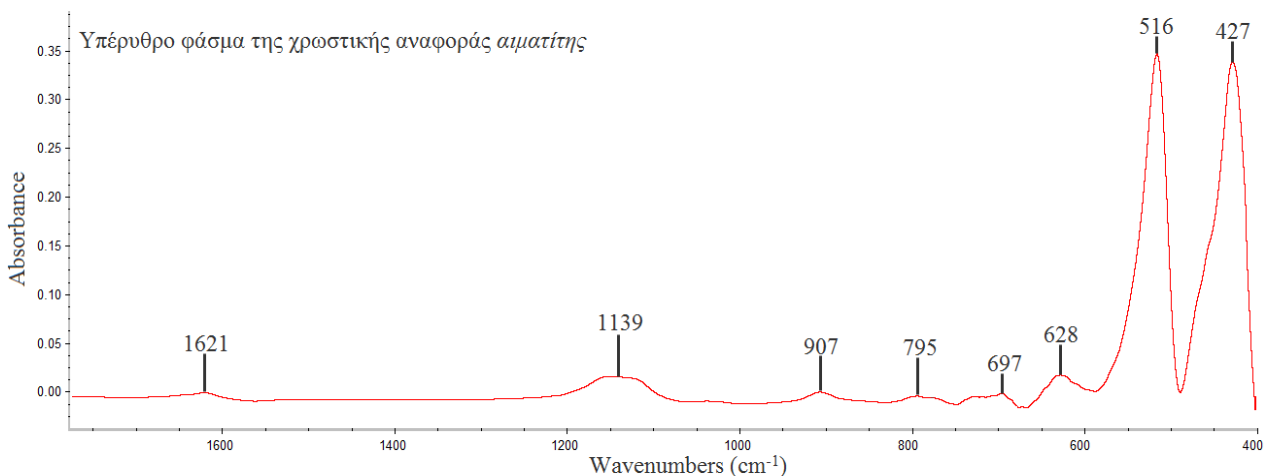
Εικόνα 4-1 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς μίνιο

Οι ταινίες απορρόφησης του μίνιου είναι έντονες και εμφανίζονται όλες κάτω των 600 cm^{-1} [10, 14]. Οι κορυφές που εμφανίζονται πάνω από τα 600 cm^{-1} πιθανόν να οφείλονται σε ακαθαρσίες [10]. Οι κορυφές στα 501 και 410 cm^{-1} αποδίδονται στον μόλυβδο [10, 14, 31].

Αιματίτης

Οι ταινίες απορρόφησης του αιματίτη που παρατηρούνται στην FIR περιοχή, μπορεί να ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων, τη θερμοκρασία, το βαθμό λείανσης και τον τρόπο παραγωγής του αιματίτη. Γενικά, οι ταινίες απορρόφησης εμφανίζονται στα $550 \pm 24,5$, 459 ± 19 και $324 \pm 26\text{ cm}^{-1}$. [10]

Ο αιματίτης έχει εξαγωνική δομή. Στις κόκκινες ώχρες, μικρή ποσότητα σιδήρου στον αιματίτη μπορεί να έχει υποκατασταθεί από αλουμίνιο στην κρυσταλλική δομή. Αυτό μπορεί να προκαλέσει μετατόπιση των ταινιών απορρόφησης. [10]

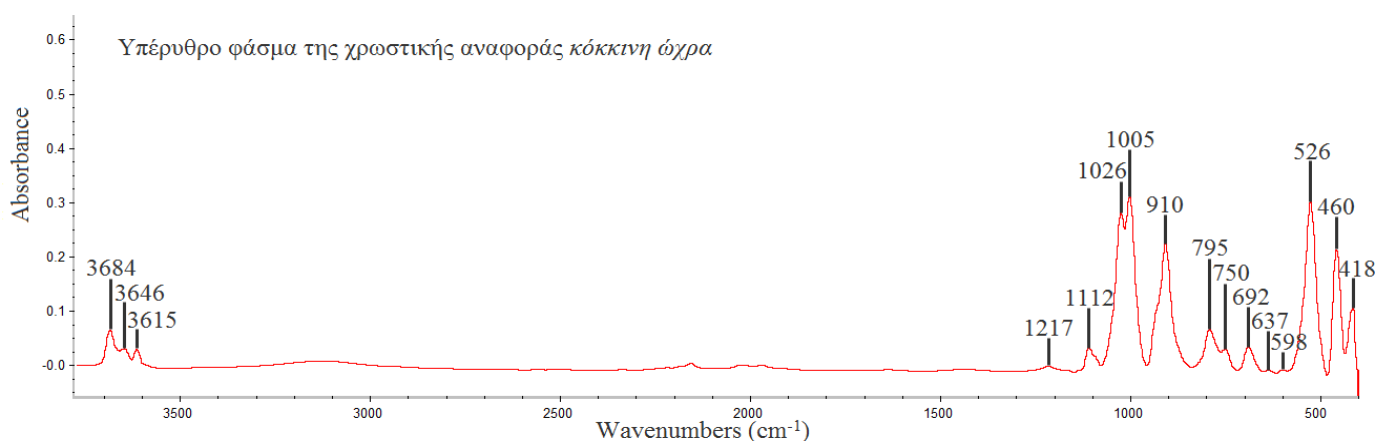


Εικόνα 4-2 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς αιματίτης

Οι ταινίες απορρόφησης του αιματίτη εμφανίζονται κάτω από τα 650 cm^{-1} περίπου [34], συνεπώς οι κορυφές που εμφανίζονται πάνω από τα 650 cm^{-1} αποδίδονται σε προσμίξεις. Η κορυφή στα 1621 cm^{-1} υποδηλώνει την παρουσία κρυσταλλικών μορίων νερού ή, εάν υποθεθεί ότι ο αιματίτης προέκυψε με πύρωση γκαιτίτη και ότι στο δείγμα παρέμειναν υπολείμματα γκαιτίτη, η κορυφή μπορεί να αποδοθεί στις υδροξυδομάδες του γκαιτίτη [12, 32]. Η ευρεία κορυφή με κέντρο περίπου τα 1139 cm^{-1} πιθανόν να οφείλεται σε πρόσμιξη καολινίτη, και συγκεκριμένα στην δόνηση τάσης $\nu\text{Si-O-Si}$ [4] ή ακόμα και σε παρουσία χαλαζία [12]. Η κορυφή στα 907 cm^{-1} πιθανόν να οφείλεται και πάλι στον καολινίτη, και συγκεκριμένα στη δόνηση κάμψης $\delta\text{Al-OH}$ [4], ενώ μπορεί να αποδοθεί και στον γκαιτίτη [12, 18]. Ομοίως, η ασθενής απορρόφηση στα 795 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται σε παρουσία γκαιτίτη [18], ή να υποδηλώνει την ύπαρξη αργιλοπυριτικών με πιθανή δομή καολινίτη και συγκεκριμένα να οφείλεται στις δονήσεις τάσης $\nu\text{Si-O-Si(Al)}$ και κάμψης $\delta\text{Si-O-Si}$ [4], ή θα μπορούσε ακόμα και να παρουσιάζεται και λόγω παρουσίας πρόσμιξης χαλαζία [12].

Στις δονήσεις πλέγματος του οξειδίου του σιδήρου (III) οφείλεται η διακριτή κορυφή στα 628 cm^{-1} [10, 33, 34], όπως και οι ισχυρές και οξείες κορυφές στα 516 και 427 cm^{-1} [10].

Κόκκινη όχρα



Εικόνα 4-3 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς κόκκινη όχρα

Η παρουσία καολινίτη στο δείγμα φαίνεται ξεκάθαρα από τις κορυφές στα 3684 και 3646 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις τάσης των επιφανειακών υδροξυλομάδων του καολινίτη [4, 12, 33, 36], καθώς και από την κορυφή στα 3615 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στις εσωτερικές ομάδες $-\text{OH}$ του καολινίτη [4, 12, 36].

Οι απορροφήσεις στα 1112 , 1026 και 1005 cm^{-1} επιβεβαιώνουν την ύπαρξη καολινίτη. Η κορυφή στα 1112 αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης $\nu\text{Si-O-Si}$ με μοριακή δομή πιθανόν καολινίτη [4]. Η ισχυρή κορυφή στα 1026 cm^{-1} οφείλεται και πάλι στον καολινίτη και συγκεκριμένα στις εντός επιπέδου δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si [4, 12, 33]. Η κορυφή στα 1005 cm^{-1} αποδίδεται στις εντός επιπέδου δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Al του καολινίτη [4, 12, 33, 36].

Η κορυφή στα 910 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης $\delta\text{Al-O-H}$ των εσωτερικών ομάδων $-\text{OH}$ του καολινίτη [4, 12, 33]. Θα μπορούσε όμως να οφείλεται και σε μικρή ποσότητα γκαιτίτη στο δείγμα, καθώς σε αυτόν τον κυματαριθμό απορροφά η α - μορφή του ένυδρου οξειδίου του σιδήρου [12, 18].

Η κορυφή στα 795 cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία χαλαζία και συγκεκριμένα στις συμμετρικές δονήσεις τάσης $\nu\text{Si-O}$ [4, 12], κάτι το οποίο δεν είναι διόλου παράξενο αφού, συνήθως, μικρές ποσότητες χαλαζία βρίσκονται μαζί με τον καολινίτη [12]. Δεν αποκλείεται όμως να οφείλεται και στην παρουσία μικρής ποσότητας γκαϊτίτη [18, 35]. Η κορυφή στα 750 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται επίσης στον χαλαζία [12]. Η παρουσία χαλαζία επιβεβαιώνεται και από την κορυφή στα 692 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις κάμψης $\delta\text{Si-O}$ με μοριακή δομή χαλαζία [4, 12, 36].

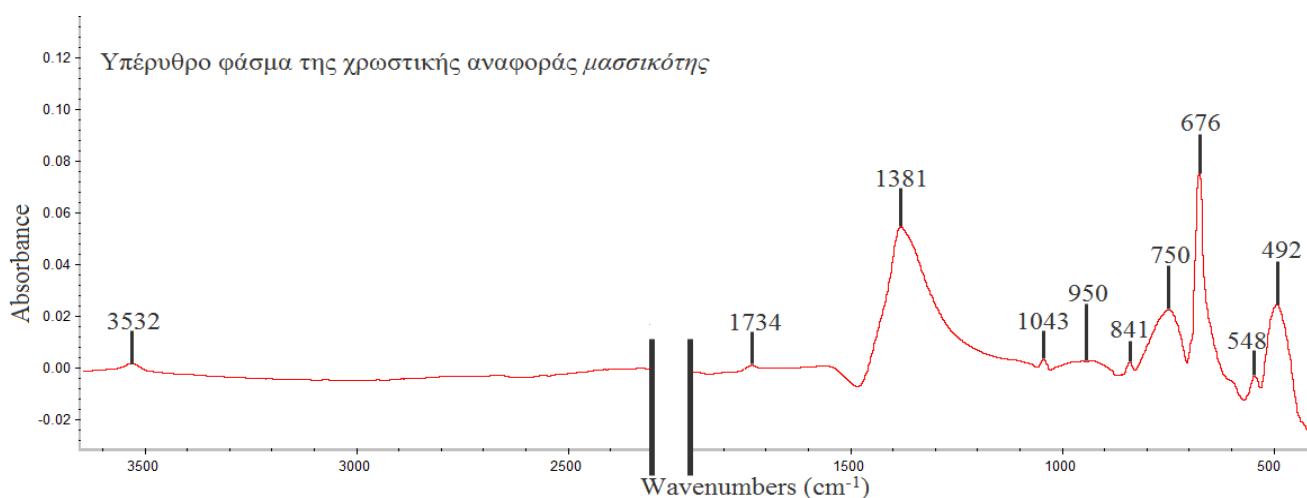
Η παρουσία αιματίτη γίνεται φανερή από τις απορροφήσεις στα 637 cm^{-1} και σε μικρότερους κυματάρθμους. Η κορυφή στα 637 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις πλέγματος του αιματίτη [10, 33, 34], ενώ η κορυφή στα 598 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται επίσης στον αιματίτη [34], στον χαλαζία [12], ή ακόμα και σε μικρή ποσότητα γκαϊτίτη [18]. Η κορυφή στα 526 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις πλέγματος του αιματίτη [10, 34] ή στις δονήσεις κάμψης $\delta\text{Si-O}$ του καολινίτη [4].

Ο αιματίτης γίνεται ξεκάθαρος από τις κορυφές στα 460 και 418 cm^{-1} , η πρώτη από τις οποίες αντιστοιχεί σε δονήσεις πλέγματος του αιματίτη [10, 34] και η δεύτερη συγκεκριμένα στις δονήσεις κάμψης Fe-O [4, 10, 34].

4.2.2 Κίτρινες χρωστικές αναφορές

Μασσικότητα

Το οξείδιο του μολύβδου -τόσο ο λιθάργυρος, όσο και ο μασσικότης- δίνει ταινίες απορρόφησης στο υπέρυθρο κάτω από τα 500 cm^{-1} . [10, 11, 37]



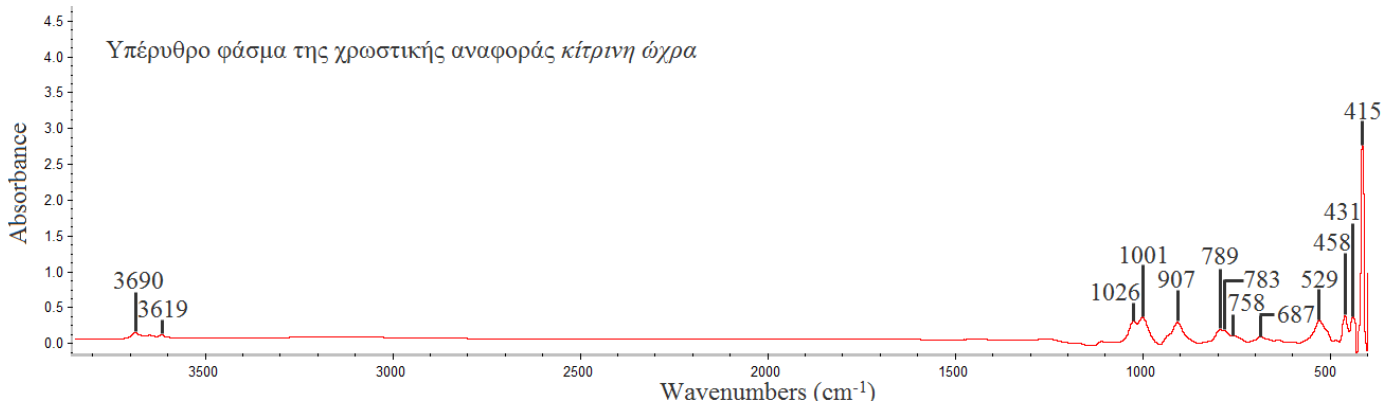
Εικόνα 4-4 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς μασσικότης

Οι απορροφήσεις του μολύβδου παρατηρούνται στις δύο τελευταίες κορυφές του φάσματος: στην ασθενή κορυφή στα 548 cm^{-1} [10, 14, 37] και στην πιο ισχυρή κορυφή στα 492 cm^{-1} [10, 14, 37, 38]. Οι ταινίες απορρόφησης από τα 1750 περίπου ως τα 550 περίπου υποδηλώνουν την παρουσία λευκού του μολύβδου ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) ως πρόσμιξη, πιθανόν λόγω της χρήσης του ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του μασσικότη [10]. Συγκεκριμένα, η ισχυρή κορυφή στα 1381 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των ανθρακικών ιόντων [10, 15, 16], η ασθενής κορυφή στα 1043 cm^{-1} και η ευρεία απορρόφηση με κέντρο περίπου τα 950 cm^{-1} αντιστοιχούν στις εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης των δεσμών O-H [10, 15, 16], η ασθενής αλλά οξεία κορυφή στα 841 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των ανθρακικών ιόντων [10, 15, 16] και οι κορυφές στα 750 και 676 cm^{-1}

αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των ανθρακικών ιόντων [10, 15, 16]. Τέλος, η πολύ ασθενής απορρόφηση στα 1734 cm^{-1} οφείλεται και αυτή στην ύπαρξη λευκού του μολύβδου [10].

Η κορυφή στα 3532 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των κρυσταλλικών μορίων νερού και στις υδροξυλομάδες του λευκού του μολύβδου.

Κίτρινη όχρα



Εικόνα 4-5 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς κίτρινη όχρα

Από το παραπάνω φάσμα υποδηλώνεται η παρουσία καολινίτη στο δείγμα, αφού οι απορροφήσεις στα 3690 και 3619 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης νOH των κρυσταλλικών μορίων νερού [4, 12, 33] και των υδροξυλομάδων του καολινίτη ή του γκαιτίτη [4, 12] αντίστοιχα. Οι κορυφές στα 1026 και 1001 cm^{-1} επίσης αποδίδονται στον καολινίτη και συγκεκριμένα στις εντός επιπέδου δονήσεις τάσης των Si-O-Si και Si-O-Al δεσμών του καολινίτη αντίστοιχα [4, 12, 33].

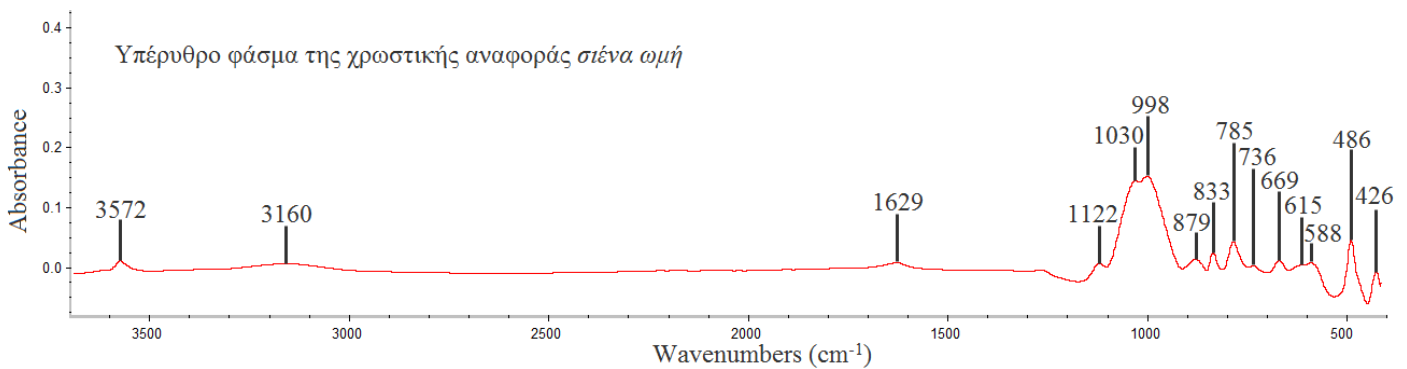
Η απορρόφηση στα 907 cm^{-1} κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στον γκαιτίτη [18, 36], ενώ μπορεί να αποδοθεί και στις δονήσεις κάμψης δAl-OH των εσωτερικών ομάδων -OH του καολινίτη [4]. Επιπλέον, παρατηρείται κορυφή στα 789 cm^{-1} συνοδευόμενη από έναν ώμο στα 783 cm^{-1} , η οποία μπορεί να αποδοθεί τόσο στις δονήσεις τάσης των Si-O-Al δεσμών του καολινίτη [4], όσο και στον γκαιτίτη [18, 35], ενώ δεν αποκλείεται να οφείλεται στην παρουσία λειμωνίτη [33] ή ακόμα και χαλαζία, καθώς η απορρόφηση σε αυτούς περίπου τους κυματάρθμους αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις τάσης νSi-O με μοριακή δομή χαλαζία [4, 12]. Η απορρόφηση στα 758 cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία χαλαζία [12] ή στις δονήσεις τάσης των Si-O-Al δεσμών του καολινίτη [4]. Ασθενής απορρόφηση παρατηρείται και στα 687 cm^{-1} , η οποία το πιο πιθανό είναι να οφείλεται στον χαλαζία και συγκεκριμένα στις συμμετρικές δονήσεις κάμψης δSi-O [4, 12], ενώ υπάρχει μια μικρότερη πιθανότητα να οφείλεται σε παρουσία λειμωνίτη [33]. Η κορυφή στα 529 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης δSi-O και στις τερματικές ομάδες νAl-O του καολινίτη [4], ενώ δεν αποκλείεται να αποτελεί απορρόφηση του γκαιτίτη ή του αιματίτη, αν υπάρχει [12]. Η κορυφή στα 458 cm^{-1} κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην παρουσία αιματίτη [18] ή μπορεί να οφείλεται στις δονήσεις των δεσμών Fe-O του γκαιτίτη [18, 35, 37], ή στην παρουσία λειμωνίτη [33], ή ακόμα και στις δονήσεις κάμψης δSi-O και στις τερματικές ομάδες νAl-O του καολινίτη [4]. Η απορρόφηση στα 431 cm^{-1} ίσως αποδίδεται στις τερματικές ομάδες νAl-O του καολινίτη [4] ή στον γκαιτίτη [35]. Τέλος, παρατηρείται μία οξεία κορυφή στα 415 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στις δονήσεις Fe-O του γκαιτίτη [35, 37].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το δείγμα κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη, απ' το οποίο ελήφθη το παραπάνω φάσμα, περιέχει επίσης каоλινίτη, χαλαζία, χωρίς να αποκλείεται η παρουσία λειμωνίτη και αιματίτη.

4.2.3 Καφέ χρωστικές αναφορές

Σιένα ωμή

Το υπέρυθρο φάσμα της ωμής σιένας παρουσιάζει τις κορυφές του ένυδρου οξειδίου του σιδήρου (γκαιτίτης), καθώς επίσης και άλλων συστατικών όπως ασβεστίτη (CaCO_3), χαλαζία, каоλινίτη και διένυδρου θεικού ασβεστίου (gypsum- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Επίσης παρουσιάζει την κορυφή που αποδίδεται στο οξείδιο του μαγγανίου.



Εικόνα 4-6 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς σιένα ωμή

Η κορυφή που παρατηρείται στα 3572 cm^{-1} οφείλεται στο διένυδρο θεικό ασβέστιο και συγκεκριμένα στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-H και στα κρυσταλλικά μόρια νερού [12, 36]. Η ασθενής απορρόφηση στα 3160 cm^{-1} αποδίδεται στο ένυδρο οξειδίου του σιδήρου και συγκεκριμένα στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-H του γκαιτίτη [12, 36]. Η ασθενής απορρόφηση στα 1629 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης δO-H του διένυδρου θεικού ασβεστίου [12, 36]. Η πιο έντονη απορρόφηση στα 1122 cm^{-1} οφείλεται είτε στην ασύμμετρη δόνηση τάσης των ομάδων SO_4^{2-} του θεικού άλατος [12, 36], ή στις δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si με μοριακή δομή χαλαζία [36] ή каоλινίτη [4]. Η κορυφή στα 1030 cm^{-1} αντιστοιχεί στο MnO_2 [12], δεν αποκλείεται όμως να οφείλεται και στις εντός επιπέδου δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si του каоλινίτη [4, 12]. Η κορυφή στα 998 cm^{-1} αντιστοιχεί στις εντός επιπέδου δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Al του каоλινίτη [4, 12, 36].

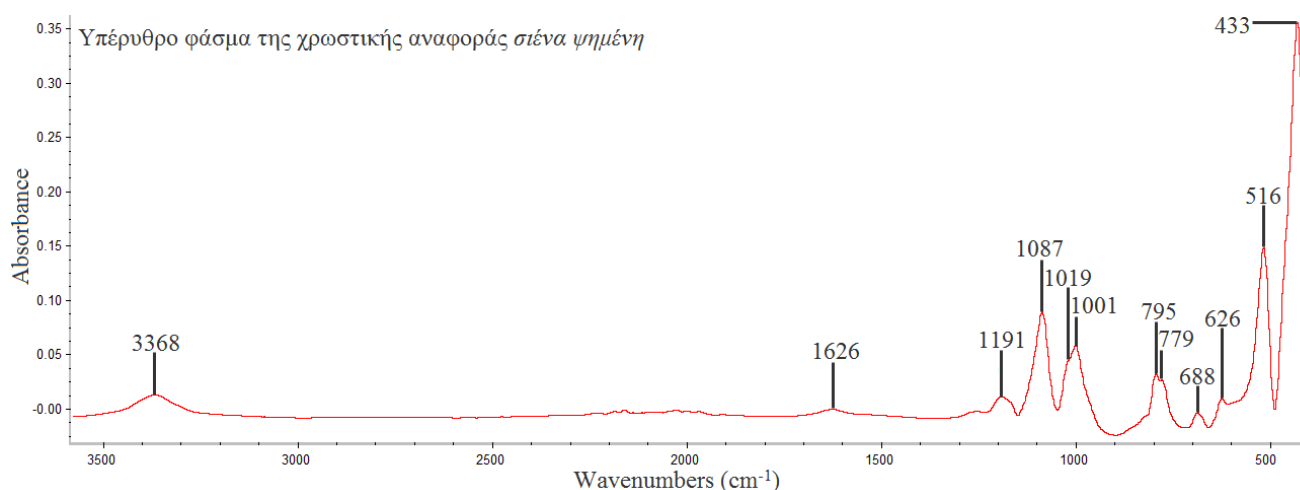
Η κορυφή στα 879 cm^{-1} αποδίδεται είτε στις μη συμμετρικές εκτός επιπέδου δονήσεις τάσης των ομάδων CO_3^{2-} του ασβεστίτη [4, 10, 12] ή στον γκαιτίτη [12, 18, 35, 36]. Η κορυφή στα 833 cm^{-1} οφείλεται είτε στον ασβεστίτη [10] ή στον γκαιτίτη [35]. Η κορυφή στα 785 cm^{-1} οφείλεται είτε στις συμμετρικές δονήσεις τάσης νSi-O με μοριακή δομή χαλαζία [4, 12, 36, 39] ή στον γκαιτίτη [18, 35, 36]. Η ασθενής απορρόφηση στα 736 cm^{-1} αντιστοιχεί στις συμμετρικές εντός επιπέδου δονήσεις κάμψης των ομάδων CO_3^{2-} του ασβεστίτη [4, 10].

Η κορυφή στα 669 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης των ομάδων SO_4^{2-} του διένυδρου θεικού ασβεστίου [12, 36], ενώ δεν αποκλείεται να οφείλεται και στον γκαιτίτη [35]. Η απορρόφηση στα 615 cm^{-1} οφείλεται είτε σε ασύμμετρες δονήσεις κάμψης του ανθρακικού

ασβεστίου [12] ή στον γκαϊτίτη [35]. Η εξίσου ασθενής απορρόφηση στα 588 cm^{-1} αποδίδεται είτε στις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης του θεικού άλατος [12] ή στον γκαϊτίτη [18]. Η πιο έντονη κορυφή στα 486 cm^{-1} αντιστοιχεί στον γκαϊτίτη [12], ενώ δεν αποκλείεται να οφείλεται και στην παρουσία χαλαζία [12]. Τέλος, η κορυφή στα 426 cm^{-1} αποδίδεται στον γκαϊτίτη [18, 35].

Σιένα ψημένη

Το υπέρυθρο φάσμα της ψημένης σιένας παρουσιάζει κορυφές που αντιστοιχούν σε συστατικά που περιέχει και η ωμή σιένα, με τη διαφορά ότι αντί του ένυδρου οξειδίου του σιδήρου (γκαϊτίτης), εμφανίζονται οι κορυφές του άνυδρου οξειδίου του σιδήρου (αιματίτης).

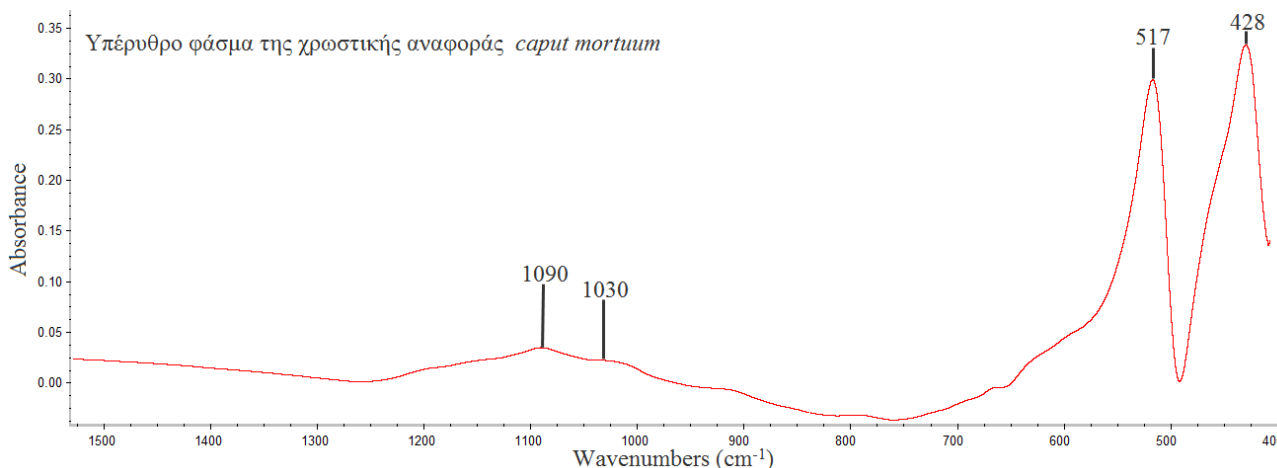


Εικόνα 4-7 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς σιένα ψημένη

Οι απορροφήσεις στα 3368 και 1626 cm^{-1} αποδίδονται στο διένυδρο θεικό ασβέστιο και συγκεκριμένα στις δονήσεις τάσης και κάμψης των δεσμών O-H αντίστοιχα [12, 36]. Η κορυφή στα 1191 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si του χαλαζία [12, 36]. Η έντονη κορυφή στα 1087 cm^{-1} οφείλεται στις μη συμμετρικές δονήσεις τάσης $\nu\text{Si-O}$ με μοριακή δομή χαλαζία [4, 39]. Η κορυφή στα 1001 cm^{-1} , η οποία συνοδεύεται από έναν ώμο στα 1019 cm^{-1} , αντιστοιχεί στο MnO_2 [12], ενώ δεν αποκλείεται να αποδίδεται στις εντός επιπέδου δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Al του καολινίτη [4, 12, 39]. Η κορυφή στα 795 cm^{-1} με έναν ώμο στα 779 cm^{-1} , οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O του χαλαζία [4, 12, 36, 39]. Η ασθενής κορυφή στα 688 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης των ομάδων SO_4^{2-} του διένυδρου θεικού ασβεστίου [12, 36] ή στις συμμετρικές δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O του χαλαζία [4, 12] ή στον καολινίτη και συγκεκριμένα στις δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O ή στις δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών Al-OH [4]. Η απορρόφηση στα 626 cm^{-1} καθώς επίσης και η έντονη κορυφή στα 433 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης των δεσμών Fe-O του αιματίτη [4, 10, 34, 39]. Τέλος, η έντονη κορυφή στα 516 cm^{-1} αποδίδεται και αυτή στον αιματίτη και συγκεκριμένα στις δονήσεις τάσης των δεσμών Fe-O [4, 10, 39].

Caput mortuum

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του caput mortuum εμφανίζονται γενικά κάτω από τα 600 cm^{-1} . Αξιοσημείωτο είναι ότι όσο μεταβάλλεται το μέγεθος των σωματιδίων, μετατοπίζονται και οι ταινίες: όσο πιο μεγάλο το σωματίδιο, τόσο μικρότερος ο κυματαριθμός στον οποίο εμφανίζεται κορυφή λόγω δόνησης. [13]

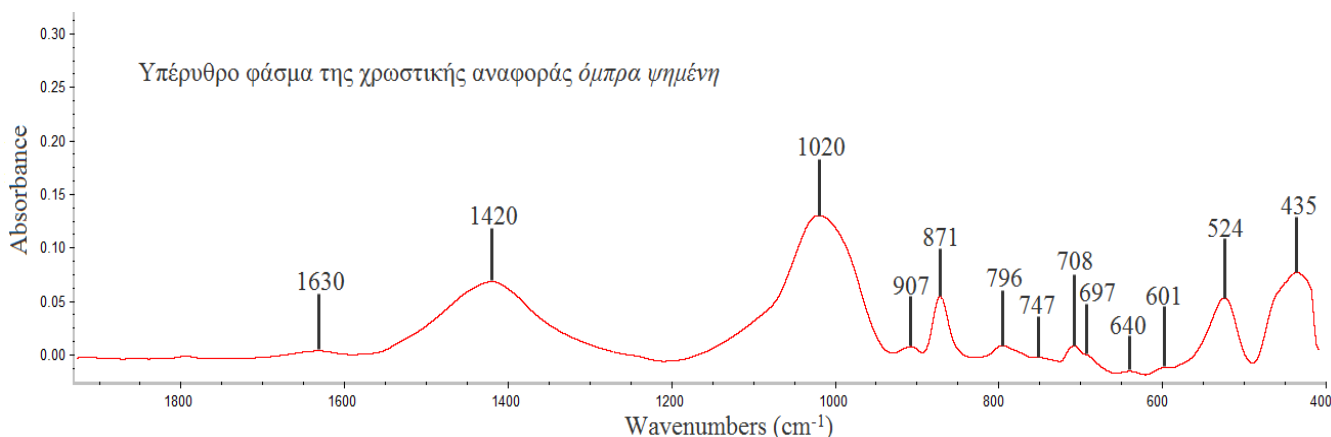


Εικόνα 4-8 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς *caput mortuum*

Η κορυφή που παρουσιάζεται στα 1090 cm^{-1} αποδίδεται σε φάση διαφορετική του αιματίτη. Πιθανόν να πρόκειται για ασβεστίτη [10] ή καολινίτη ή χαλαζία, οπότε στην δεύτερη περίπτωση να οφείλεται στις δονήσεις τάσης $\nu\text{Si-O-Si(Al)}$ και κάμψης $\delta\text{Si-O-Si}$ του καολινίτη και στην τρίτη στις μη συμμετρικές δονήσεις τάσης $\nu\text{Si-O}$ του χαλαζία [4]. Η ασθενής απορρόφηση στα 1030 cm^{-1} αντιστοιχεί στις εντός επιπέδου δονήσεις τάσης των Si-O-Si δεσμών του καολινίτη [4, 12, 33], ενώ δεν αποκλείεται να οφείλεται στις παλινδρομικές κινήσεις των OH υποδηλώνοντας την παρουσία μορίων νερού [13].

Χαρακτηριστικές του αιματίτη είναι οι ισχυρές κορυφές στα 517 και 428 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις πλέγματος του οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου [10, 34].

Όμπρα ψημένη



Εικόνα 4-9 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς *όμπρα ψημένη*

Η ασθενής απορρόφηση στα 1630 cm^{-1} υποδηλώνει την παρουσία μορίων κρυσταλλικού νερού [12].

Η ευρεία κορυφή στα 1420 cm^{-1} υποδηλώνει την παρουσία ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3), καθώς αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης των ανθρακικών ιόντων (CO_3^{2-}) [4, 12]. Η παρουσία του ασβεστίτη επιβεβαιώνεται και από την κορυφή στα 871 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ασβεστίου [10, 12].

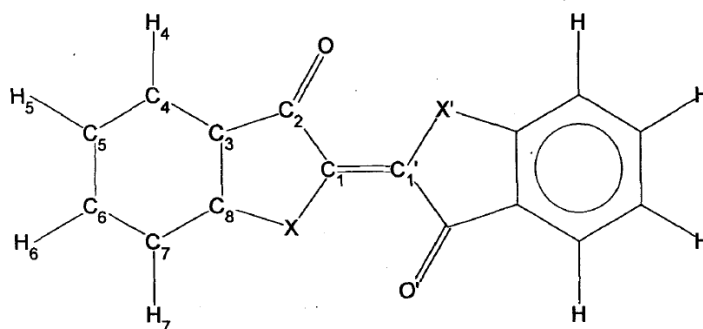
Η ισχυρή κορυφή στα 1020 cm^{-1} οφείλεται στο MnO_2 [12, 33]. Η κορυφή στα 907 cm^{-1} μπορεί να οφείλεται στην παρουσία καολινίτη και συγκεκριμένα στις δονήσεις κάμψης δAl-OH των υδροξυλίων του καολινίτη [4, 12, 33], ή σε υπολείμματα ένυδρου οξειδίου του σιδήρου (γκαιτίτης) [18, 36]. Σημειώνεται ότι όταν υπάρχει στο δείγμα γκαιτίτης, αυτό ταυτοποιείται ως ωμή όμπρα, ενώ όταν υπάρχει οξείδιο του σιδήρου ως αιματίτης, μας επιτρέπει να ταυτοποιήσουμε το δείγμα ως ψημένη όμπρα [12]. Η απορρόφηση στα 796 cm^{-1} μπορεί επίσης να οφείλεται σε υπολείμματα γκαιτίτη [12, 18, 35], ή στην παρουσία καολινίτη και συγκεκριμένα στους δεσμούς Si-O-Al [4] ή στις συμμετρικές δονήσεις τάσης νSi-O με μοριακή δομή χαλαζία [4, 12, 36]. Η ασθενής απορρόφηση στα 747 cm^{-1} αποδίδεται στον ασβεστίτη [10], ή στους δεσμούς Si-O-Al του καολινίτη [4]. Η κορυφή στα 708 cm^{-1} , η οποία παρουσιάζει ώμο στα 697 cm^{-1} , αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των ανθρακικών ιόντων του ασβεστίτη [4, 10] ή στις δονήσεις νSi-O με μοριακή δομή χαλαζία [4, 12].

Ο αιματίτης γίνεται φανερός από τις ασθενείς απορροφήσεις στα 640 και 601 cm^{-1} [10, 33, 34, 37], καθώς και από τις ισχυρές κορυφές στα 524 cm^{-1} [10, 12, 33, 34, 37] και στα 435 cm^{-1} [10, 34, 37], οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις πλέγματος του Fe_2O_3 .

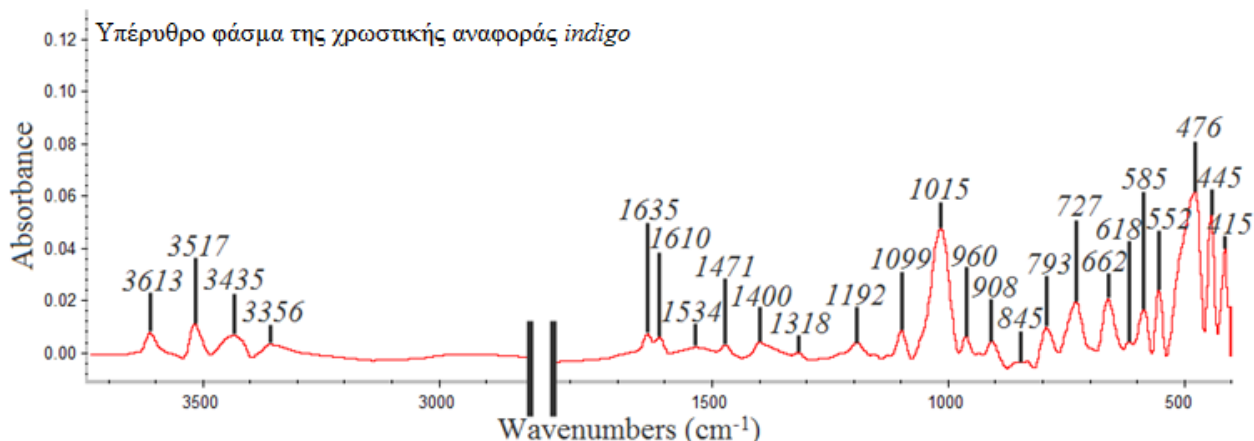
4.2.4 Μπλε χρωστικές αναφορές

Indigo

Το indigo είναι ένα οργανικό πικνέντο, του οποίου το μόριο αποτελείται από ένα βενζολικό και ένα πενταμελή δακτύλιο. Είναι γενικά αποδεκτό ότι το indigo σχηματίζει ενδο- και δια- μοριακούς δεσμούς υδρογόνου. Η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου εξηγεί και το υψηλό σημείο τήξης του ($390\text{-}392\text{ }^\circ\text{C}$) αλλά και τη χαμηλή διαλυτότητά του. [42]



Σχήμα 4-65 Μοριακή δομή του indigo: το X του πενταμελούς δακτυλίου είναι συνήθως NH, αλλά μπορεί να αντικατασταθεί από O, S, Se ή NCH₃. [42]



Εικόνα 4-10 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς *indigo*

Το *indigo* εμφανίζει μια ταινία απορρόφησης στα 1635 cm^{-1} , χαρακτηριστική των καρβονυλικών ομάδων (C=O), οι οποίες ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου [40-42]. Η κορυφή στα 1610 cm^{-1} μπορεί επίσης να οφείλεται στα καρβονύλια [40], ενώ δεν αποκλείεται να οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-C του βενζολικού δακτυλίου [42]. Οι δονήσεις τάσης των δεσμών C-C του βενζολικού δακτυλίου δίνουν επίσης τις εξής απορροφήσεις: στα 1534 , 1471 , 1318 και 908 cm^{-1} [41, 42]. Οι εντός επιπέδου δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H δίνουν την έντονη κορυφή στα 1015 cm^{-1} [42]. Οι εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H δίνουν ταινίες στα 960 και 845 cm^{-1} [42]. Οι δονήσεις του πενταμελούς δακτυλίου του μορίου του *indigo* δίνουν ταινίες στα 1192 , 1099 , 793 , 727 και 552 cm^{-1} [42]. Στις εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης των δεσμών N-H οφείλεται η κορυφή στα 662 cm^{-1} [42]. Στις δονήσεις αυτές πιθανόν να οφείλεται και η ασθενής απορρόφηση στα 618 cm^{-1} , ενώ μπορεί να αντιστοιχεί και στις δονήσεις $\delta\text{C-CO-C=C}$ [42]. Η απορρόφηση στα 1400 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις $\delta\text{C-H}$ [42]. Η κορυφή στα 585 cm^{-1} οφείλεται είτε στις δονήσεις του πενταμελούς δακτυλίου ή στις δονήσεις $\delta\text{C-CO-C=C}$ [42]. Η έντονη κορυφή στα 476 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις $\delta\text{C=C-C=O}$ [42]. Η κορυφή στα 445 cm^{-1} οφείλεται είτε στις δονήσεις των δεσμών C-C ή στις δονήσεις των δεσμών C-H [42], ενώ η κορυφή στα 415 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις των δεσμών C-CO-C ή των δεσμών N-C=C [42].

Οι κορυφές στα 3613 , 3517 και 3435 cm^{-1} υποδηλώνουν την παρουσία νερού [40-42].

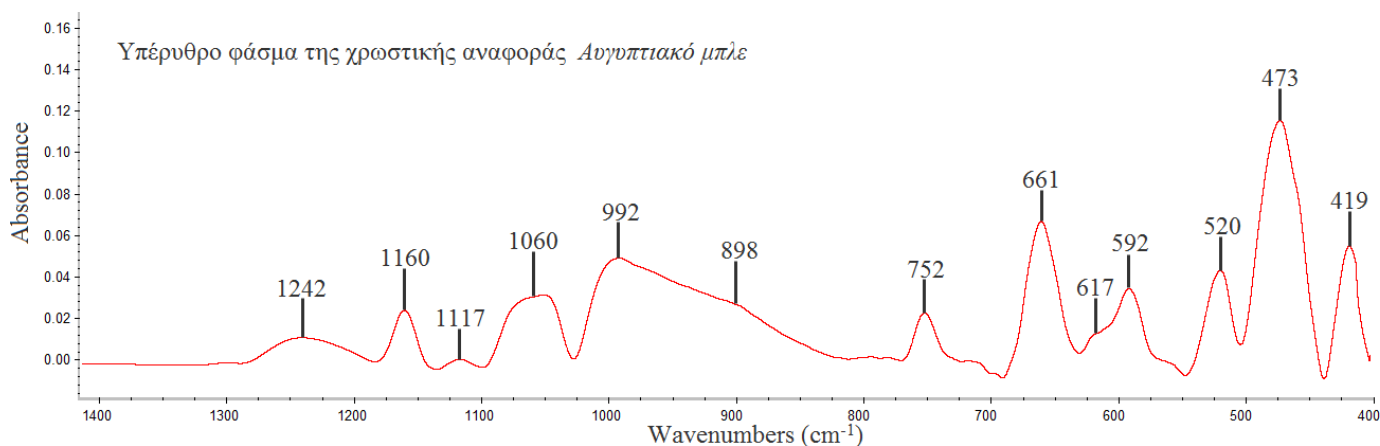
Αιγυπτιακό μπλε

Στην περιοχή $1280\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ παρουσιάζονται οι ταινίες που αποδίδονται στις ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si, χαρακτηριστικές του αιγυπτιακού μπλε [17]. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται ταινίες απορρόφησης στα 1242 [17], 1160 [17, 44], 1117 [11, 17], 1060 [11, 17] cm^{-1} καθώς και μια πλατιά ταινία στα 992 cm^{-1} [11, 17, 43, 44], η οποία συνοδεύεται από έναν ώμο στα 898 cm^{-1} .

Η κορυφή στα 752 cm^{-1} οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης $\nu\text{Si-O}$ με μοριακή δομή χαλαζία [4, 12]. Η κορυφή στα 661 cm^{-1} οφείλεται και πάλι στην παρουσία πρόσμιξης χαλαζία και συγκεκριμένα στις συμμετρικές δονήσεις κάμψης $\delta\text{Si-O}$ [4, 12].

Η κορυφή στα 592 cm^{-1} , η οποία παρουσιάζει έναν ώμο στα 617 cm^{-1} , οφείλεται στις δονήσεις τάσης

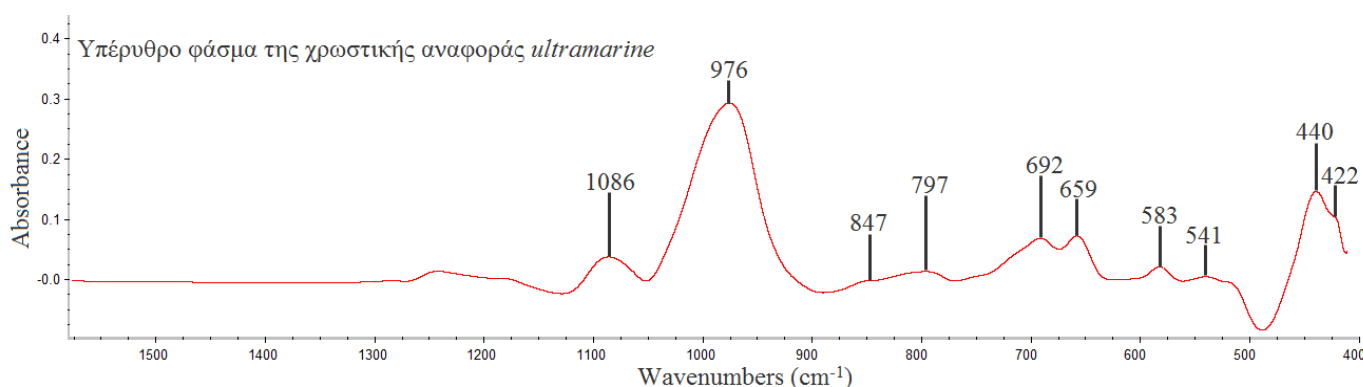
$\nu\text{Cu-O}$ [10, 15, 16]. Η κορυφή στα 520 cm^{-1} αποδίδεται είτε στον χαλαζία [12] ή στις δονήσεις $\nu\text{Cu-O}$ [10, 15, 16]. Η έντονη κορυφή στα 473 cm^{-1} αντιστοιχεί επίσης στις δονήσεις $\nu\text{Cu-O}$ [10, 15, 16], ενώ η απορρόφηση στα 419 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις τάσης δεσμών του χαλκού $\nu\text{Cu-X}$ [10, 15, 16].



Εικόνα 4-11 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς *αιγυπτιακό μπλε*

Ultramarine

Κατά την ταυτοποίηση του πιγμέντου μπλε ultramarine μέσω της FTIR φασματομετρίας, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η αδυναμία να οριστεί ένα μοναδικό δείγμα αναφοράς με τη μορφή του λαζουρίτη λόγω των διαφορετικών ορυκτών που είναι παρόντα στον ημιπολύτιμο λίθο lapis lazuli. Το υπέρυθρο φάσμα από βαθύ μπλε ultramarine είναι ελαφρά διαφορετικό από αυτό του lapis lazuli. Ωστόσο, το υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής ultramarine είναι ελαφρά διαφορετικό από αυτό του lapis lazuli, καθώς το lapis lazuli περιέχει και άλλα συστατικά. [17, 37]



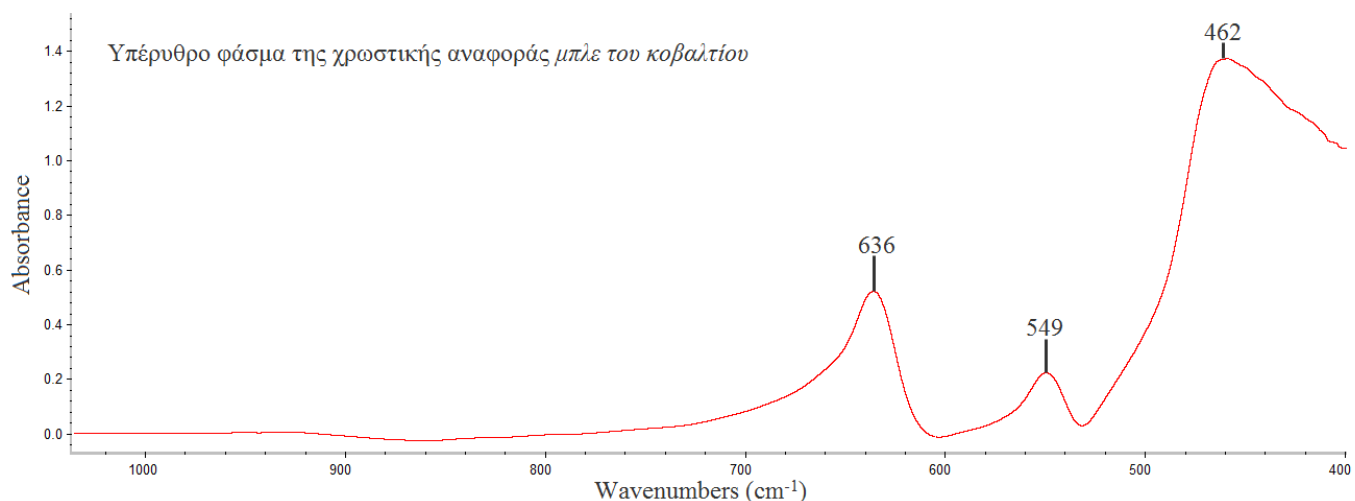
Εικόνα 4-12 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς *ultramarine*

Στον λαζουρίτη αποδίδονται οι απορροφήσεις στα $1086, 976, 797, 692, 659, 583, 541, 440$ και 422 cm^{-1} . Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές στα $1086, 976, 797$ και 659 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O [4, 16, 17, 35], η κορυφή στα 692 cm^{-1} αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O [4], οι ασθενείς απορροφήσεις στα 583 και 541 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si (Al) και στις δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O-Si [4], και

η κορυφή στα 440 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις των δεσμών O-Si-O [35, 37]. Η τελευταία κορυφή συνοδεύεται από έναν ώμο στα 422 cm^{-1} , ο οποίος αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O ή στις δονήσεις τάσης των δεσμών Al-O [4].

Η πολύ ασθενής απορρόφηση στα 847 cm^{-1} θα μπορούσε να οφείλεται σε πρόσμιξη CaCO_3 και για την ακρίβεια στις μη συμμετρικές εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης των ανθρακικών ιόντων [4, 12].

Μπλε του κοβαλτίου



Εικόνα 4-13 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς μπλε του κοβαλτίου

Το υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς μπλε του κοβαλτίου παρουσιάζει κορυφές στα 636, 549 και 462 cm^{-1} , ενώ σε παραπλήσιους κυματάριθμους παρουσιάζονται οι κορυφές του φάσματος της χρωστικής στη βιβλιογραφία [10, 45, 57]. Ειδικά οι κορυφές στα 549 και 462 cm^{-1} αποδίδονται στους δεσμούς Al-O [4, 33, 69].

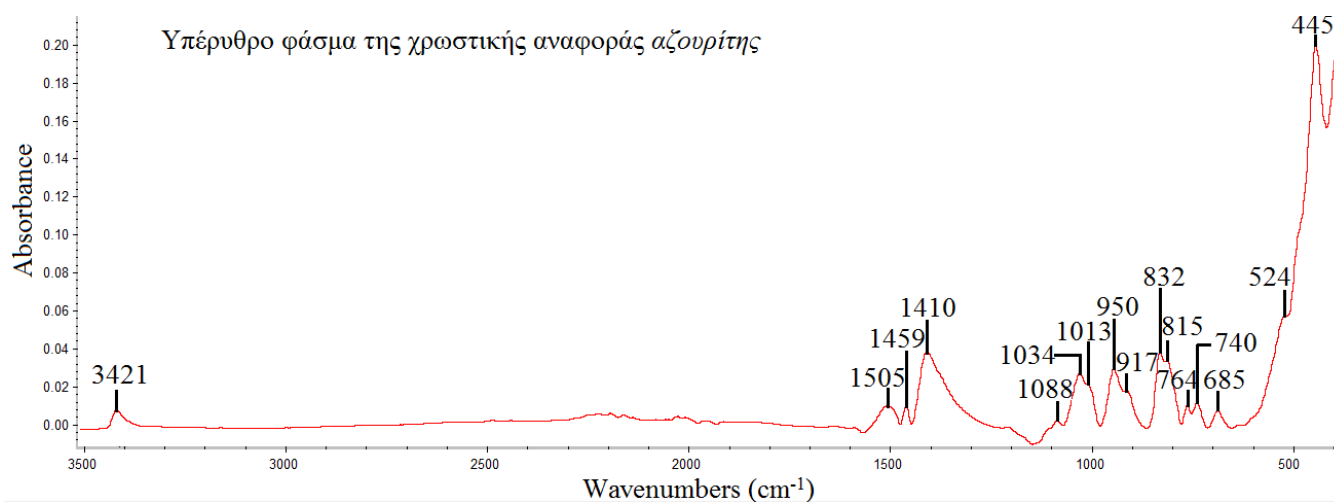
Αζουρίτης

Το φάσμα του αζουρίτη παρουσιάζει τις εξής ταινίες απορρόφησης:

- στα 3421 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης [10, 15] ή δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου [16] του δεσμού O-H.
- στα 1505, 1459, 1410 και 1088 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις τάσης των ανθρακικών ιόντων (CO_3^{2-}) [10, 15, 16].
- στα 1034 cm^{-1} με έναν ώμο στα 1013 cm^{-1} , που αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου του δεσμού O-H [10, 15].
- στα 950 cm^{-1} με έναν ώμο στα 917 cm^{-1} , που οφείλεται σε δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου του δεσμού O-H [10, 15, 16]
- στα 832 cm^{-1} με έναν ώμο στα 815 cm^{-1} , που αποδίδεται σε δονήσεις της ανθρακικής ομάδας και συγκεκριμένα στις δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ιόντος [10, 15, 16].
- στα 764 και 740 cm^{-1} , που οφείλονται σε δονήσεις τάσης [15] ή κάμψης [10] των ανθρακικών ιόντων.
- στα 445 cm^{-1} με έναν ώμο στα 524 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στην απορρόφηση του σκελετού χαλκού-οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα 445 cm^{-1} οφείλεται στην

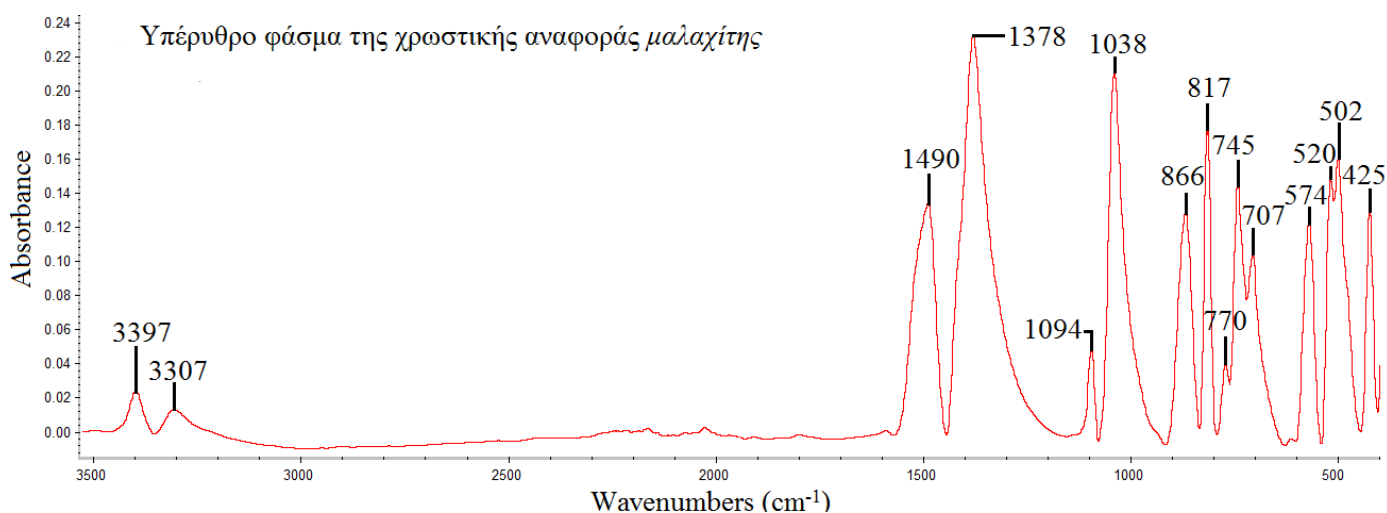
παρουσία υδροξυλίου και αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Cu-OH [10, 15]. Ο ώμος στα 524cm^{-1} πιθανόν να οφείλεται στις δονήσεις τάσης του δεσμού Cu-O [10, 15].

Γενικά, στην περιοχή κάτω από τα 600 cm^{-1} , όπου παρουσιάζει ταινίες απορρόφησης ο σκελετός χαλκού-οξυγόνου, αποκαλύπτονται ξεκάθαρα οι δομικές διαφορές ανάμεσα στον αζουρίτη και τον μαλαχίτη. [16]



Εικόνα 4-14 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς αζουρίτης

4.2.5 Πράσινες χρωστικές αναφορές Μαλαχίτης



Εικόνα 4-15 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς μαλαχίτης

Το παραπάνω φάσμα παρουσιάζει τις εξής ταινίες απορρόφησης:

- στα 3397 και 3307 cm^{-1} , οι οποίες είναι υδροξυλικές απορροφήσεις και συγκεκριμένα αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού O-H [10, 15, 16].
- στα 1490 και 1378 cm^{-1} , οι οποίες είναι ανθρακικές απορροφήσεις και συγκεκριμένα

αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του ανθρακικού ιόντος (CO_3^{2-}) [10, 15, 16].

Γενικά, το φάσμα του μαλαχίτη χαρακτηρίζεται από μία ευρεία ανθρακική απορρόφηση ανάμεσα στα 1400 και 1500 cm^{-1} [16].

- στα 1094 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του ανθρακικού ιόντος [10, 15, 16].
- στα 1038 και 866 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου του δεσμού O-H [15, 16].
- στα 817 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του ανθρακικού ιόντος [16] ή σε δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ιόντος [10, 15].
- στα 770 , 745 και 707 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις τάσης των ανθρακικών ιόντων [15, 16] ή σε δονήσεις κάμψης των ανθρακικών ιόντων [10].
- στα 574 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Cu-O [10, 15, 16].

Κάτω από τα 600 cm^{-1} , οι ταινίες απορρόφησης οφείλονται στον σκελετό χαλκού-οξυγόνου. Το φάσμα σε αυτή την περιοχή είναι πιο πολύπλοκο για τον μαλαχίτη, απ' ό,τι για τον αζουρίτη. [16] Σε αυτή την περιοχή παρουσιάζονται οι εξής ταινίες απορρόφησης:

- στα 520 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στις δονήσεις τάσης του σκελετού Cu-O [16] και πιο συγκεκριμένα σε δονήσεις τάσης του δεσμού Cu-OH [10, 15].
- στα 502 cm^{-1} που αποδίδεται σε δόνηση τάσης του δεσμού Cu-O [10, 15, 16].

στα 425 cm^{-1} , για την οποία ευθύνονται οι δονήσεις τάσης δεσμών στους οποίους συμμετέχει ο χαλκός (Cu-X) [10, 15], ενώ βιβλιογραφική πηγή αποδίδει την κορυφή στα 425 cm^{-1} συγκεκριμένα σε δόνηση τάσης του σκελετού χαλκού-οξυγόνου [16].

Πράσινη γη

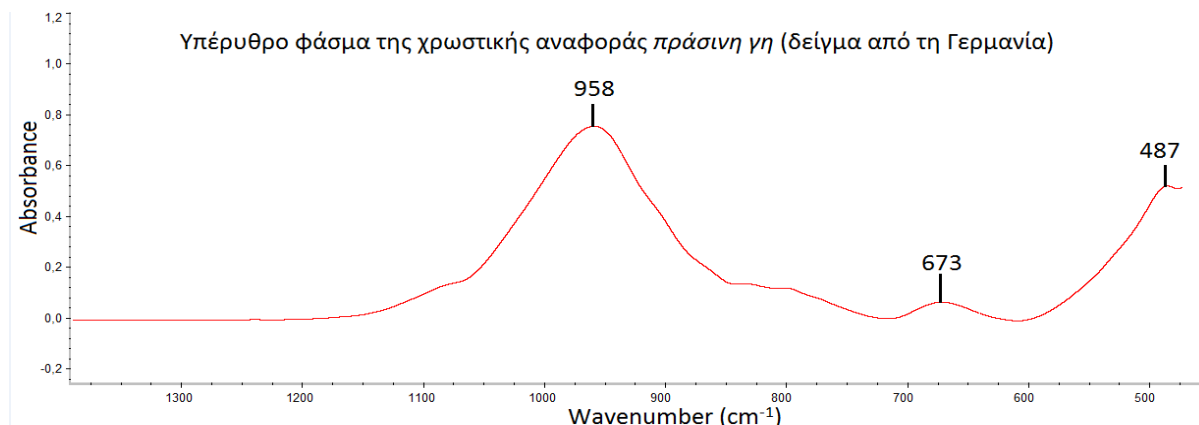
Γενικά, το IR φάσμα του σελαδονίτη δίνει οξείες και ξεκάθαρες ταινίες, υποδηλώνοντας καλή κρυσταλλική διάταξη. Το IR φάσμα του γλαυκονίτη είναι πιο ασθενές και πεπλατυσμένο από αυτό του σελαδονίτη, με ταινίες που αλληλεπικαλύπτονται ή δεν είναι και τόσο ξεκάθαρες. [14, 32, 46]

Στην περιοχή $3400-3700 \text{ cm}^{-1}$, στο φάσμα του σελαδονίτη, παρατηρούνται ταινίες χαρακτηριστικές των δονήσεων τάσης των υδροξυλικών ομάδων. Στην περιοχή $1115-950 \text{ cm}^{-1}$, ο σελαδονίτης παρουσιάζει πολλές ταινίες απορρόφησης που οφείλονται σε δονήσεις τάσης εντός του τετραεδρικού φύλλου. Στον γλαυκονίτη, η καλή δομή της ταινίας που οφείλεται σε δονήσεις του δεσμού Si-O μπορεί να εξαφανιστεί σε μεγάλο βαθμό, αφήνοντας μόνο μια φαρδιά ταινία, με πιθανή την εμφάνιση ώμων. Αυτές οι διαφοροποιήσεις στο φάσμα του γλαυκονίτη οφείλονται σε μια μείωση της συμμετρίας στο φύλλο του πυριτικού άλατος, κάτι το οποίο οφείλεται στην υποκατάσταση του Si από Al σε κάποια από τα SiO_4 τετράεδρα και τη μεγαλύτερη απόκλιση από τη 1:1 αναλογία των R^{2+} , R^{3+} στο οκταεδρικό φύλλο. Ο σελαδονίτης περιέχει 0-0,2 Al, ενώ ο γλαυκονίτης περιέχει 0,3-0,8 Al, και εξαιτίας της ευαισθησίας των υπερόθρων φασμάτων στις διάφορες ιοντικές υποκαταστάσεις, υπάρχει μία διαφοροποίηση στις θέσεις των ταινιών απορρόφησης. Οι υπόλοιπες κύριες ταινίες απορρόφησης εμφανίζονται κάτω από τα 500 cm^{-1} και είναι γνωστό ότι είναι πολύ ευαίσθητες στις διαφορές στα οκταεδρικά συντεταγμένα ιόντα και ειδικά στο Fe^{3+} . [14, 32, 46]

Τα φάσματα των δευτερευόντων ορυκτών που συνιστούν τις πράσινες γαίες είναι συχνά διακριτά. Για παράδειγμα, το φάσμα του χλωρίτη είναι επαρκώς μοναδικό ώστε να μπορεί να διαφοροποιηθεί από αυτό του σελαδονίτη. Από την άλλη μεριά, οι κύριες ταινίες του μοντμοριλλονίτη παρουσιάζουν τόσο λίγα χαρακτηριστικά, που το υπέρυθρο φάσμα αυτού του ορυκτού έχει περιορισμένη χρήση σε

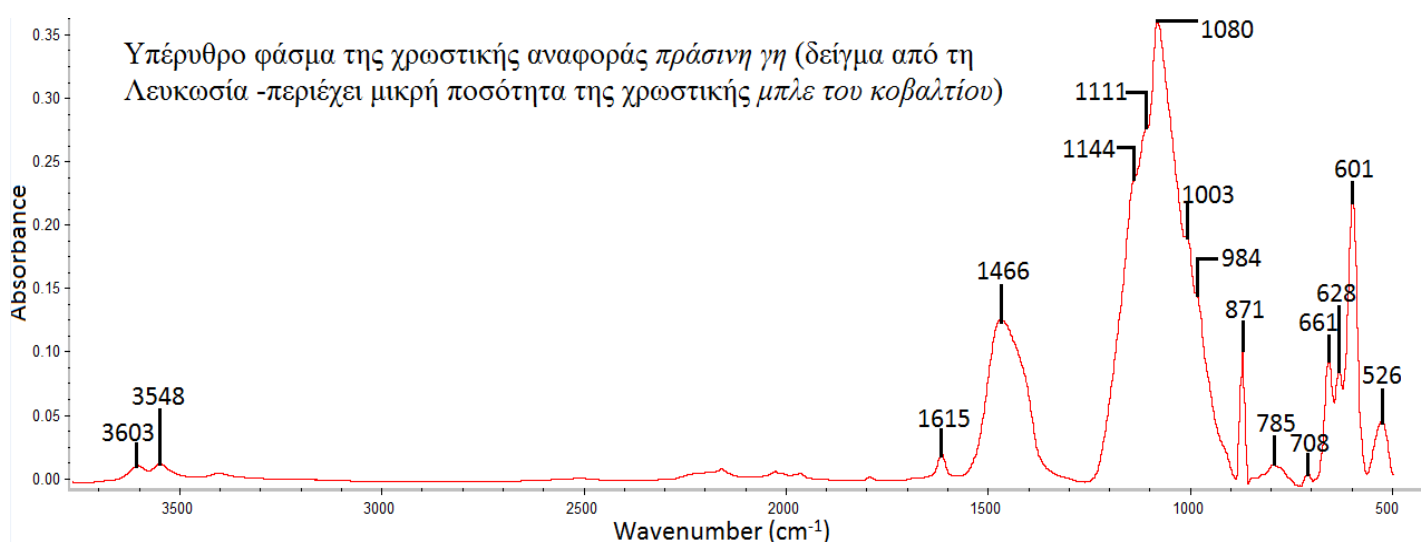
ταυτοποιήσεις. [14, 32, 46]

Ο ασβεστίτης και άλλες ανθρακικές ακαθαρσίες μπορούν εύκολα να ανιχνευθούν, επειδή οι κορυφές τους στην περιοχή των 1400 cm^{-1} είναι οξείες και τα φάσματά τους δεν μπλέκονται με αυτά του σελαδονίτη και του γλαυκονίτη. Άλλες συνήθεις ακαθαρσίες, όπως ο χαλαζίας, είναι πιο δύσκολα ανιχνεύσιμες. Παρουσιάζουν πλατιές απορροφήσεις γύρω στα 1100 cm^{-1} και άλλες ταινίες που συμπίπτουν με αυτές του σελαδονίτη και του γλαυκονίτη. Ο χαλαζίας, ωστόσο, έχει ένα ζευγάρι διακριτών ταινιών στα $798\text{-}778\text{ cm}^{-1}$, οι οποίες συχνά είναι αρκετά εμφανείς. [14, 32, 46]



Εικόνα 4-16 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς πράσινη γη (δείγμα από την Γερμανία)

Στο υπέρυθρο φάσμα που ελήφθη από δείγμα πράσινης γης από την Γερμανία (Εικόνα 4-16), η κορυφή στα 958 cm^{-1} αποδίδεται στις εντός επιπέδου δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O [4, 14, 32, 46], ενώ, βάσει των παραπάνω, το γεγονός ότι αποτελεί ευρεία κορυφή παραπέμπει περισσότερο στον γλαυκονίτη. Η απορρόφηση στα 673 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις των υδροξυλομάδων που συμπεριλαμβάνουν και οκταεδρικά κατιόντα. Συγκεκριμένα πρόκειται για δονήσεις κάμψης των R-O-H, όπου R οκταεδρικό ιόν (της μορφής R^{2+} ή R^{3+}) [14, 32, 46]. Η απορρόφηση στα 487 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις των Si-O- R^{3+} και R^{3+} -OH [14, 32, 46].



Εικόνα 4-17 Υπέρυθρο φάσμα της χρωστικής αναφοράς πράσινη γη (δείγμα από την Λευκωσία- περιέχει μικρή ποσότητα μπλε του κοβαλτίου)

Στο υπέρυθρο φάσμα που ελήφθη από δείγμα πράσινης γης από τη Λευκωσία, το οποίο περιέχει και μικρή ποσότητα μπλε του κοβαλτίου (Εικόνα 4-17), οι κορυφές απορρόφησης στα 3603 και 3548 cm^{-1} είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων τάσης των υδροξυλικών ομάδων [4, 14, 32, 46]. Η κορυφή στα 1615 cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία κρυσταλλικού νερού [32]. Η κορυφή στα 1466 cm^{-1} αποδίδεται σε ανθρακικές προσμίξεις που έχουν τις κορυφές τους στην περιοχή των 1400 cm^{-1} [14].

Επίσης στο φάσμα της Εικόνας 4-17, η κορυφή στα 1080 cm^{-1} , η οποία συνοδεύεται από ώμους στα 1144 , 1111 , 1003 και 984 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις πλέγματος των δεσμών Si-O (εντός επιπέδου δονήσεις τάσης) [4, 14, 32, 46]. Η περιοχή από τα 1100 έως τα 900 cm^{-1} (δονήσεις τάσης των Si-O) είναι μια από τις πιο χαρακτηριστικές περιοχές του φάσματος, η οποία χαρακτηρίζεται από δύο διπλές κορυφές στην περίπτωση του σελαδονίτη, με τις πιο έντονες κορυφές να εμφανίζονται στα $970-975\text{ cm}^{-1}$ [14, 32]. Η εμφάνιση μιας πιο φαρδιάς ταινίας απορρόφησης με ώμους αντί για δύο ξεκάθαρες διπλές κορυφές πιθανόν να μαρτυρά την παρουσία γλαυκονίτη.

Η κορυφή στα 871 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ιόντος. [10, 12]

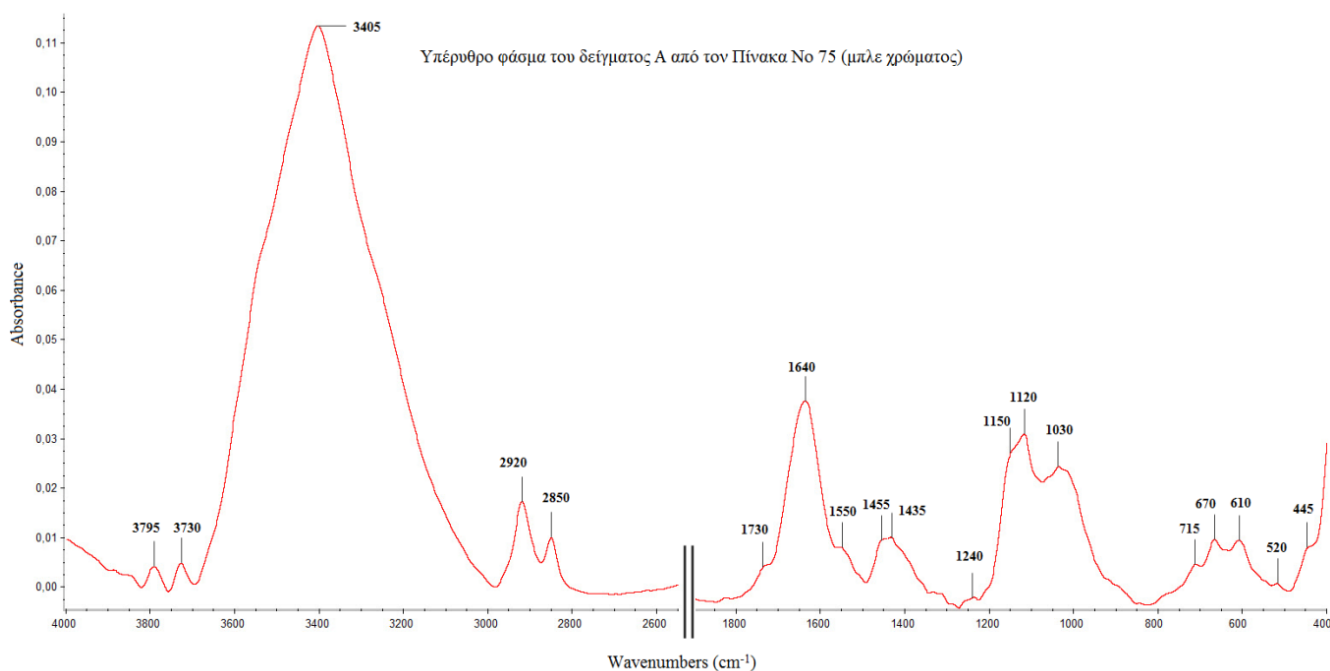
Οι απορροφήσεις στα 785 και 708 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης ή κάμψης των ανθρακικών ιόντων. [4, 10]

Η απορρόφηση στα 661 cm^{-1} είναι πιθανό οφείλεται στην παρουσία του μπλε του κοβαλτίου, καθώς αυτό απορροφά στην περιοχή $450-650\text{ cm}^{-1}$ [10]. Στο μπλε του κοβαλτίου οφείλονται και οι κορυφές στα 628 , 601 και 526 cm^{-1} . Ωστόσο, έχει βρεθεί κορυφή στα 566 cm^{-1} στο φάσμα του γλαυκονίτη, θεωρώντας ότι είναι από τις κορυφές που τον διαχωρίζουν από τον σελαδονίτη [14]. Συνεπώς, δεν αποκλείεται οι κορυφές που παρουσιάζονται μεταξύ 600 και 500 cm^{-1} να οφείλονται στα κύρια ορυκτά της πράσινης γης και όχι στο μπλε του κοβαλτίου που περιέχεται ως πρόσμιξη στο συγκεκριμένο δείγμα.

4.3 Αποτελέσματα FTIR μετρήσεων στο εργαστήριο στα δείγματα από τους ζωγραφικούς πίνακες

Τα αποτελέσματα της εφαρμογής της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) σε δείγματα που ελήφθησαν από τους ζωγραφικούς πίνακες Νο 75 (δείγματα Α και Β) και Νο 7 (δείγμα C) παρουσιάζονται στις Εικόνες 4-18 έως 4-20.

Δείγμα Α από τον Πίνακα Νο 75 (μπλε χρώματος):



Εικόνα 4-18 Υπέρυθρο φάσμα του δείγματος Α από τον πίνακα Νο 75 (μπλε χρώματος)

Στην περιοχή του φάσματος μεταξύ $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ διακρίνονται οι χαρακτηριστικές ταινίες των δονήσεων τάσης των ομάδων νOH , νNH καθώς και οι συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των μεθυλ ($\nu_{\text{s,as}}\text{CH}_3$) και μεθυλενομάδων ($\nu_{\text{s,as}}\text{CH}_2$). Οι ταινίες 3795 , 3730 και 3405 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των εσωτερικών και επιφανειακών υδροξυλομάδων (νOH), ενώ η υψηλή και ευρεία κορυφή στα 3405 cm^{-1} έχει επίσης βρεθεί ότι εμφανίζεται κατά τη γήρανση του λινελαίου.

Στην περιοχή 3000 cm^{-1} μέχρι 2850 cm^{-1} αναμένονται οι ταινίες των αντισυμμετρικών και συμμετρικών δονήσεων τάσης των μεθυλ και μεθυλενομάδων νCH_3 και νCH_2 των λιπαρών οξέων. Οι ταινίες αυτές παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη χρήση οργανικής ουσίας ως το συνδετικό μέσο για την παρασκευή του χρώματος ή ενδεχομένως το συνδετικό υλικό για την παρασκευή του στρώματος προετοιμασίας (έλαιο που έχει οξειδωθεί, ρητίνη).

Η ταινία στα 1730 cm^{-1} υποδεικνύει την παρουσία καρβονυλικών ομάδων. Οι δονήσεις τάσης της ομάδας $\nu\text{C}=\text{O}$ δίνουν μια ισχυρή ζώνη απορρόφησης στην περιοχή του φάσματος μεταξύ 1800 και

1650 cm^{-1} . Η εμφάνιση της ταινίας στην περιοχή 1730- 1750 cm^{-1} υποδεικνύει την παρουσία εστέρων, ενώ η παρουσία κετονών εμφανίζει τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις στην περιοχή 1690-1720 cm^{-1} .

Η ταινία απορρόφησης στα 1640 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης $\nu\text{C}=\text{O}$ του καρβονυλίου των (κύριων και δευτερευόντων) ομάδων αμιδίου $-\text{CONH}-$ και στις εντός επιπέδου δονήσεις κάμψης $\delta\text{C}-\text{N}$, γνωστή ως Αμίδιο τύπου I και αποδίδεται στην παρουσία πρωτεϊνών. Παράλληλα, η ταινία αυτή θεωρείται ότι αποτελεί αντιπροσωπευτική παράμετρο της οξειδωσης και γίνεται εντονότερη με την πάροδο του χρόνου. Η ταινία αυτή χαρακτηρίζει την διαμόρφωση της έλικας των πρωτεϊνών. Η ταινία στα 1550 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των Αμιδίων II στην οποία συμμετέχει η δόνηση τάσης της ομάδας $\nu\text{C}-\text{N}$ με την δόνηση κάμψης της ομάδας $\delta\text{N}-\text{H}$ του πεπτιδικού δεσμού, χαρακτηρίζοντας την δευτεροταγή δομή των πρωτεϊνών. Η ταινία δεν είναι ισχυρή λόγω της καταστροφής της δευτεροταγούς δομής των πρωτεϊνών από την υπεροξείδωση που προήλθε από τις περιβαλλοντικές συνθήκες με την πάροδο του χρόνου. Η παρουσία πρωτεϊνών υποδεικνύει τη χρήση αυγού ή γάλακτος.

Βάσει της βιβλιογραφίας [56] η ταινία απορρόφησης στα 1640 cm^{-1} μπορεί να εξηγηθεί και από τη δημιουργία καρβοξυλικού άλατος του ψευδαργύρου (1631 cm^{-1} για το οξαλικό άλας του Zn), γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα XRF με την έντονη παρουσία του Zn.

Η απορρόφηση στα 1455 cm^{-1} και 1435 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των μεθυλ ομάδων δCH_3 των ανθρακικών αλυσίδων των λιπιδίων και στις δονήσεις τάσης των ομάδων του ανθρακικού ιόντος νCO_3^{-2} . Η ταινία στα 1250 cm^{-1} αντιστοιχεί στην δόνηση τάσης των Αμιδίων III των πρωτεϊνών. Στην περιοχή 1200- 1000 cm^{-1} , η απορρόφηση στα 1150 cm^{-1} , αποδίδεται στη δόνηση κάμψης $\delta\text{C}-\text{O}$ των εστέρων. Οι ταινίες στα 1120 και 1030 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών $\text{Si}-\text{O}$ και $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, που επιβεβαιώνουν τη χρήση του ultramarine για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων. Παράλληλα, η ταινία απορρόφησης στα 1120 cm^{-1} μπορεί επίσης να αποδοθεί στις δονήσεις τάσης των $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$ και $\text{C}-\text{O}$. Η κορυφή στα 715 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των ανθρακικών ιόντων $\nu_{4s}\text{CO}_3^{-2}$.

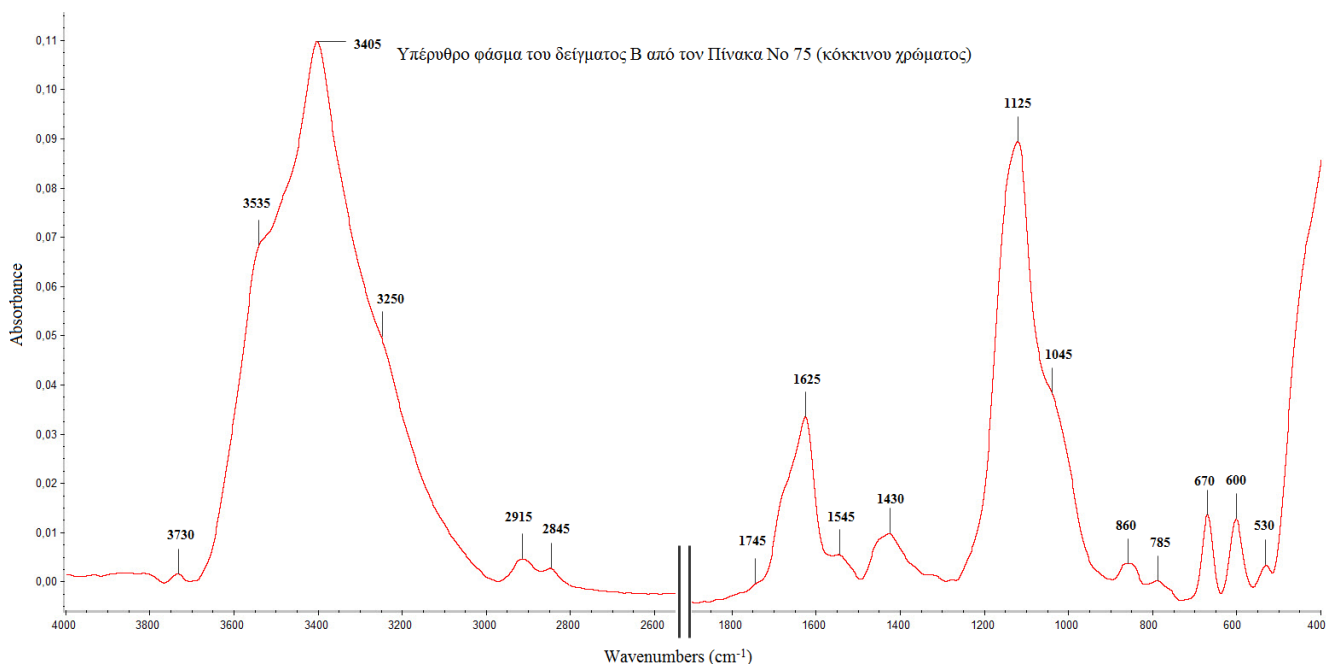
Η κορυφή στα 670 cm^{-1} αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις κάμψης των δεσμών $\text{Si}-\text{O}$ και στις δονήσεις τάσεις των ομάδων $\text{C}-\text{S}$, η απορρόφηση στα 610 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης και κάμψης των δεσμών $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (Al) και στις δονήσεις τάσης $\text{S}-\text{S}$, η απορρόφηση στα 520 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των δεσμών $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (Al) και η κορυφή στα 445 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις των δεσμών $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$. [4, 17, 35, 37, 47-49, 56-58].

Δείγμα Β από τον Πίνακα Νο 75 (κόκκινου χρώματος):

Στην περιοχή του φάσματος μεταξύ 4000-2500 cm^{-1} , διακρίνονται οι χαρακτηριστικές ταινίες των δονήσεων τάσης των ομάδων νOH , νNH καθώς και οι συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των μεθυλ ($\nu_{s,as}\text{CH}_3$) και μεθυλενομάδων ($\nu_{s,as}\text{CH}_2$). Οι ταινίες 3730, 3535 και 3405 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των εσωτερικών και επιφανειακών υδροξυλομάδων (νOH), ενώ η υψηλή και ευρεία κορυφή στα 3405 cm^{-1} έχει επίσης βρεθεί ότι εμφανίζεται κατά τη γήρανση του λινελαίου. Η δόνηση στα 3250 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης NH της αμινομάδας των

πρωτεϊνών.

Στην περιοχή από 3000 cm^{-1} μέχρι 2850 cm^{-1} αναμένονται οι ταινίες των αντισυμμετρικών και συμμετρικών δονήσεων τάσης των μεθυλ και μεθυλενομάδων νCH_3 και νCH_2 των λιπαρών οξέων. Οι ταινίες αυτές παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη χρήση οργανικής ουσίας ως το συνδετικό μέσο για την παρασκευή του χρώματος ή ενδεχομένως το συνδετικό υλικό για την παρασκευή του στρώματος προετοιμασίας.



Εικόνα 4-19 Υπέρυθρο φάσμα του δείγματος Β από τον πίνακα Νο 75 (κόκκινου χρώματος)

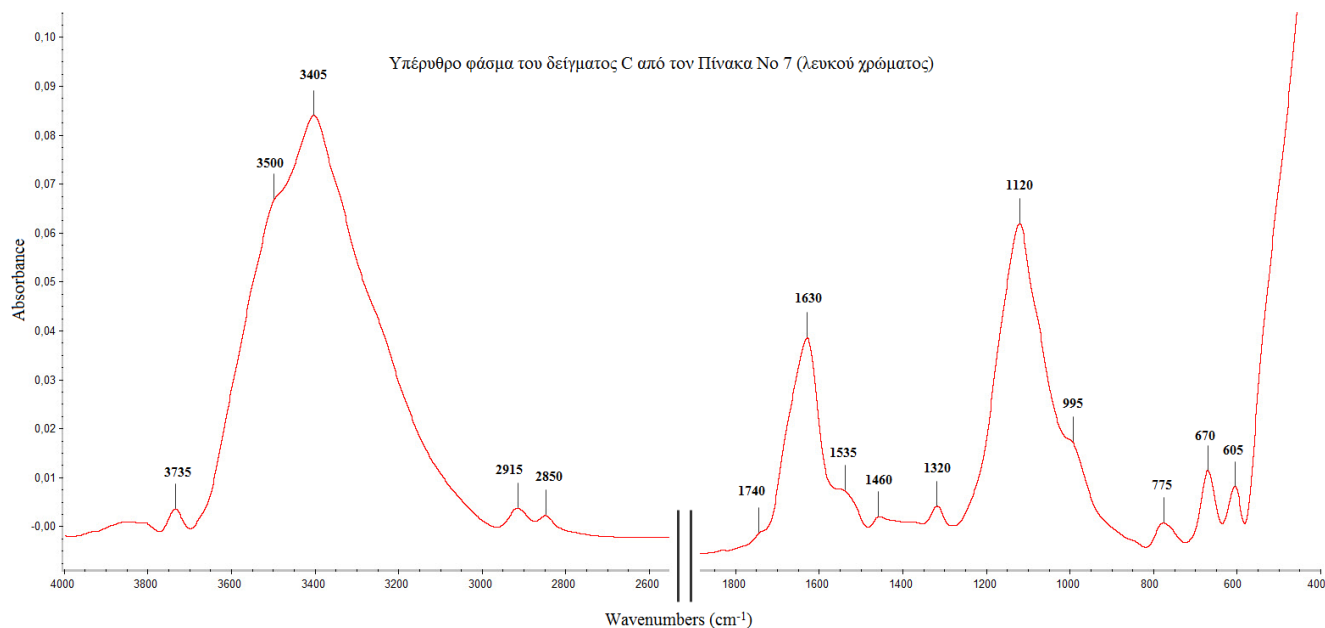
Η ταινία στα 1745 cm^{-1} υποδεικνύει την παρουσία καρβονυλικών ομάδων, πιθανόν εστέρων. Οι ταινίες απορρόφησης των Αμιδίων I και Αμιδίων II εμφανίζονται στα 1625 και 1545 cm^{-1} . Η μετατόπιση της ταινίας των Αμιδίων I σε μικρότερους κυματάρθμους από το αναμενόμενο δείχνει την αλλαγή της δομής των πρωτεϊνών από α -έλικα σε τυχαία δομή λόγω της υπεροξειδωσης. Όπως προαναφέρθηκε, η ταινία απορρόφησης στα 1625 cm^{-1} μπορεί επίσης να αποδοθεί στη δημιουργία οξαλικού άλατος του Zn.

Η ευρεία κορυφή στα 1430 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των μεθυλ ομάδων δCH_3 των ανθρακικών αλυσίδων των λιπιδίων και στις δονήσεις τάσης των ομάδων του ανθρακικού ιόντος νCO_3^{2-} . Στην περιοχή $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, οι ταινίες στα 1125 και 1045 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O αλλά και στη δόνηση των θειικών ανιόντων (SO_4^{2-}), πιθανόν του BaSO_4 ή του γύψου όπως υποδεικνύεται από τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης και από τη μορφή της κορυφής απορρόφησης, η οποία φαίνεται να υπερκαλύπτει επιμέρους κορυφές.

Η κορυφή στα 860 cm^{-1} αντιστοιχεί στις μη συμμετρικές εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης των ανθρακικών ιόντων $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$. Η κορυφή στα 670 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσεις των ομάδων C-S, η απορρόφηση στα 600 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης S-S, ενώ η κορυφή στα 530 cm^{-1}

αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O-Si. Παράλληλα, οι κορυφές 670 και 600 cm^{-1} μπορούν και αυτές να αποδοθούν στο θειικό ανιόν. [4, 17, 47-49, 56-58].

Δείγμα C από τον Πίνακα Νο 7 (λευκού χρώματος):



Εικόνα 4-20 Υπέρυθρο φάσμα του δείγματος C από τον πίνακα Νο 7 (λευκού χρώματος)

Το υπέρυθρο φάσμα του δείγματος C λευκού χρώματος που ελήφθη από τον Πίνακα Νο 7 παρουσιάζει ανάλογες κορυφές με τα προηγούμενα φάσματα αλλά κυρίως τις κορυφές του δείγματος B κόκκινου χρώματος που ελήφθη από τον Πίνακα Νο 75.

Συγκεκριμένα, από τις κορυφές που εμφανίζονται στις περιοχές 3000- 2800 cm^{-1} και 1800- 1500 cm^{-1} υποδεικνύεται η χρήση οργανικών ουσιών ως συνδετικό μέσο των χρωστικών ή ενδεχομένως ως υλικό του στρώματος προετοιμασίας. Οι κορυφές στην περιοχή 1300- 600 υποδηλώνουν τη χρήση λιθοπόνιου ή/και λευκού του ψευδαργύρου και γύψου, όπως προκύπτει και από τα ληφθέντα φάσματα της XRF ανάλυσης. [4, 17, 47-49, 56-58].

5 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των μη καταστρεπτικών μεθόδων XRF, FODRS, ATR- FTIR και FTIR στους ζωγραφικούς πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ (πίνακες Νο 82, Νο 30, Νο 75 και Νο 7) και στις χρωστικές αναφορές, οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με την ταυτοποίηση των πιγμένων και τον χαρακτηρισμό των συνδυασμών που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των πινάκων.

1. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις XRF χημικές στοιχειακές αναλύσεις σε όλες τις εξεταζόμενες χρωματικές εντυπώσεις των τεσσάρων ζωγραφικών πινάκων έδειξαν σημαντικές περιεκτικότητες σε Ψευδάργυρο (Zn) και μικρότερες, κατά κανόνα, περιεκτικότητες σε Μόλυβδο (Pb), Βάριο (Ba) και Ασβέστιο (Ca), ανεξαρτήτως χρωματικής εντύπωσης, γεγονός που υποδηλώνει τη χρήση των λευκών χρωστικών λιθοπόνιο (μίγμα ZnS και BaSO₄) ή/και λευκό του ψευδαργύρου (ZnO), λευκό του μολύβδου (2PbCO₃·Pb(OH)₂) και λευκή γη (ασβεστίτη- CaCO₃, γύψο- CaSO₄·2H₂O). Η χρήση των παραπάνω λευκών χρωστικών αφορά, σε συνδυασμό με τη χρήση συνδυασμού μέσου, στο υλικό προετοιμασίας του καμβά και στην ανάμειξη με τις διάφορες χρωστικές για την απόδοση διαφορετικών τόνων των χρωματικών εντυπώσεων.
2. Τα αποτελέσματα από τη συγκριτική μελέτη μεταξύ των φασμάτων FODRS από τις *in-situ* μετρήσεις και τις χρωστικές αναφορές (που περιλαμβάνονται στη βάση φασματικών δεδομένων FODRS πιγμένων αναφορές της Εργαστηριακής Μονάδας Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων) και τα αποτελέσματα της XRF χημικής στοιχειακής ανάλυσης, οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα:
 - Στον πίνακα Νο 82 «Η τρικυμία», ο οποίος φιλοτεχνήθηκε το 1927, ο Θεόφιλος χρησιμοποίησε ultramarine ((Na,Ca)₈(AlSiO₄)₆(SO₄,S,Cl)₂) για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων και, ενδεχομένως, την ίδια χρωστική σε ανάμειξη με πράσινη γη πλούσια σε σελαδονίτη και γλαυκονίτη για την απόδοση των γαλαζοπράσινων χρωματικών εντυπώσεων. Επιπλέον, για την απόδοση των κιτρινο- μπλε χρωματικών εντυπώσεων πρέπει να χρησιμοποίησε κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη (FeO(OH)) αραιωμένη με λευκό χρώμα, ενώ για τις πορτοκαλί χρωματικές εντυπώσεις χρησιμοποίησε το μίνιο (Pb₃O₄). Τέλος, για την απόδοση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων, ο ζωγράφος πρέπει να χρησιμοποίησε χρωστική γαιώδους προέλευσης πλούσια σε αιματίτη (Fe₂O₃), όπως η κόκκινη ώχρα ή το *caput mortuum* ή συνδυασμός τους.
 - Στον πίνακα Νο 30 «Το όρος των ελαιών», ο οποίος φιλοτεχνήθηκε το 1929, πιθανώς χρησιμοποιήθηκε και πάλι μίγμα ultramarine και πράσινης γης πλούσιας για την απόδοση των γαλαζοπράσινων, αλλά και των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων. Επιπλέον, αναφορικά με τις κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις, ταυτοποιήθηκε η ανάμειξη κόκκινης ώχρας με μίνιο. Για την απόδοση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων, ο ζωγράφος χρησιμοποίησε γαιώδη χρωστική πλούσια σε αιματίτη ή/και γκαιτίτη, όπως το *caput mortuum* ή κάποια ώχρα ή συνδυασμό αυτών. Τέλος, για την απόδοση των κιτρινο- μπλε χρωματικών εντυπώσεων, ο ζωγράφος πρέπει να χρησιμοποίησε και πάλι κίτρινη ώχρα σε ανάμειξη με λευκό χρώμα.

- Στον πίνακα Νο 75 «Δύο παλαιστές στην Σμύρνη», ο οποίος φιλοτεχνήθηκε το 1930, ταυτοποιήθηκε η χρήση ultramarine για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων, καθώς επίσης και η χρήση μίνιου για την απόδοση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων. Το μίνιο χρησιμοποιήθηκε σε ανάμειξη με μεγάλη ποσότητα λευκού χρώματος για την απόδοση των ροζ χρωματικών εντυπώσεων. Για την απόδοση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων, ο ζωγράφος πρέπει να χρησιμοποίησε κίτρινη όχρα πλούσια σε γκαϊτίτη σε συνδυασμό με *caput mortuum*. Η αραίωση της κίτρινης όχρας με λευκό χρώμα οδήγησε στην απόδοση κιτρινο- μπεζ χρωματικών εντυπώσεων. Τέλος, η χρήση πράσινης γης, πιθανώς σε συνδυασμό με ultramarine, οδήγησε στην απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων.
- Για τον πίνακα Νο 7 «Νέος τύπος χωρικού Μυτιληναίου», ο οποίος φιλοτεχνήθηκε το 1931, ενδέχεται να χρησιμοποιήθηκε μίγμα ultramarine και πράσινης γης για την απόδοση των γαλάζιων χρωματικών εντυπώσεων. Η παρουσία χαλκού υποδεικνύει τη χρήση μικρής ποσότητας μαλαχίτη ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) σε ανάμειξη με πράσινη γη για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων. Ως προς τις πορτοκαλί και κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις, ο ζωγράφος χρησιμοποίησε μίνιο και κίτρινη όχρα αντίστοιχα. Τέλος, για την απόδοση των κιτρινο- πράσινων χρωματικών εντυπώσεων, είναι πιθανό να χρησιμοποιήθηκε μίγμα κίτρινης όχρας και μικρής ποσότητας πράσινη γης.

Συνεπώς, οι χρωστικές που χρησιμοποιεί ο ζωγράφος Θεόφιλος για την κατασκευή του στρώματος προετοιμασίας και την απόδοση των διάφορων χρωματικών εντυπώσεων στους τέσσερις εξεταζόμενους ζωγραφικούς πίνακες (1927- 1931) είναι: λιθοπόνιο ή/και λευκό του ψευδαργύρου, λευκό του μολύβδου, λευκή γη, ultramarine, πράσινη γη πλούσια σε σελαδονίτη και γλαυκονίτη, μίνιο και χρωστικές γαιώδους προέλευσης πλούσιες σε αιματίτη ή/και γκαϊτίτη (όπως το *caput mortuum* και οι όχρες). Επιπλέον, η χρήση του μαλαχίτη παρατηρήθηκε μόνο στον Πίνακα Νο 7, ο οποίος φιλοτεχνήθηκε το 1931, ένα ή δύο χρόνια μετά τη γνωριμία του ζωγράφου με τον κριτικό τέχνης Στρατή Ελευθεριάδη *Tériade* (1929 ή 1930). Ο τελευταίος είναι γνωστό ότι παρείχε στον Θεόφιλο τα υλικά που χρειαζόταν, γεγονός που εξηγεί αυτή τη διαφοροποίηση.

3. Από τη συγκριτική μελέτη των φασμάτων ATR- FTIR των χρωστικών αναφοράς με τα φάσματα FTIR των δειγμάτων από τους πίνακες Νο 75 και Νο 7, προκύπτει η χρήση μίνιου για την απόδοση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων, ultramarine για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων καθώς και λιθοπόνιου ή/και λευκού του ψευδαργύρου και γύψου, για την απόδοση των λευκών χρωματικών εντυπώσεων αλλά και για την αραίωση των χρωμάτων και ενδεχομένως ως υλικό του στρώματος προετοιμασίας.
4. Επιπλέον, τα φάσματα FTIR από τα δείγματα των ζωγραφικών πινάκων Νο 75 και Νο 7, παρουσιάζουν κορυφές που παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη χρήση οργανικής ουσίας ως συνδετικό μέσο για την παρασκευή του χρώματος ή ενδεχομένως και για την παρασκευή του στρώματος προετοιμασίας. Συγκεκριμένα, υποδεικνύουν τη χρήση ελαίου ενδεχομένως σε συνδυασμό με τη χρήση ρητίνης (ελαιογραφία). Παράλληλα, υποδεικνύουν τη χρήση γάλακτος ή αυγού (αυγοτέμπερα).

Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF), η Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS) στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή του φάσματος (VIS- NearIR) και η Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) αποτελούν κατάλληλες μη καταστρεπτικές τεχνικές για την ταυτοποίηση των πιγμέντων και των συνδετικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν σε έργα τέχνης, συμβάλλοντας αποφασιστικά στη συντήρηση και την αποκατάστασή τους.

6 Προτάσεις για την συνέχιση της έρευνας

Για την ολοκλήρωση της μελέτης της ζωγραφικής του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, ως προς τα χρησιμοποιούμενα πιγμέντα και τις τεχνικές κατασκευής των ζωγραφικών πινάκων, προτείνονται τα παρακάτω:

1. Η διερεύνηση μεγαλύτερου αριθμού ζωγραφικών πινάκων του, με σκοπό να επιβεβαιωθούν διαφοροποιήσεις στα υλικά που χρησιμοποιούσε ο ζωγράφος πριν και μετά την γνωριμία του με τον Στρατή Ελευθεριάδη Τέριαδε. Ιδιαίτερη έμφαση πρέπει να δοθεί στους πίνακες που φιλοτεχνήθηκαν από το 1932 έως το 1934, περίοδος που είναι η πιο παραγωγική της ζωγραφικής του.
2. Σε δείγματα ινών από τους ζωγραφικούς πίνακες του Θεόφιλου, προτείνεται η εφαρμογή της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (ESEM- EDX) για την καλύτερη ταυτοποίηση των χρωστικών καθώς και τη διερεύνηση της μικροδομής των χρωματικών στρωμάτων και των στρωμάτων προετοιμασίας.
3. Η εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) σε περισσότερα δείγματα χρωματικών επιστρώσεων και στρωμάτων προετοιμασίας, καθώς και η εφαρμογή της Φασματοσκοπίας micro- Raman, ως συμπληρωματική της πρώτης, κρίνεται ως σκόπιμη και αναγκαία για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των πιγμένων και κυρίως την πλήρη ταυτοποίηση των διάφορων οργανικών μέσων.

Βιβλιογραφία

1. R. Smith, *The Artist's Handbook*, published by Dorling Kindersley Limited, London 1987
2. C. Hayes, *The Complete Guide to Painting and Drawing- Techniques and Materials*, published by Phaidon Press Limited, Oxford 1979
3. Ε.- Μ. Μ. Τσίλαγα, *Οι τεχνικές της ζωγραφικής μέσα από το έργο μεγάλων ζωγράφων*, Εκδόσεις Επίκεντρο, Θεσ/νίκη 2011
4. Ε. Α. Χειλάκου, *Η Εφαρμογή των Φασματοσκοπικών και Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων στο χαρακτηρισμό, τον έλεγχο της φθοράς και τη συντήρηση- αποκατάσταση ιστορικών έργων*, Διδακτορική Διατριβή στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα 2011
5. Μ. Κουή, *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, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007
6. Β. Κ. Ορφανάκος, *Χρωματομετρία, Βασικές Αρχές*, Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα 2004
7. C. McBride, *A pigment particle & Fiber Atlas for Paper Conservators*, Graphics Conservation Laboratory, Cornell University, 2002
8. N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall, *Pigment Compendium A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, Elsevier 2008
9. W. J. O'Brien, *A Study of Lithopone*, *The Journal of Physical Chemistry*, 1915, pp 113-144
10. E. L. Kendix, *Transmission and Reflection (ATR) Far- Infrared Spectroscopy Applied in the Analysis of Cultural Heritage Materials*, *Dottorato di Ricerca, Science For Conservation, Alma Mater Studiorum- Universita di Bologna*, 2009
11. M.L. Franquelo, A. Duran, L.K. Herrera, M.C. Jimenez de Haro, J.L. Perez- Rodriguez, *Comparison between micro- Raman and micro- FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage*, *Journal of Molecular Structure* 924- 926 (2009), p: 404- 412
12. C. Genestar, C. Pons, *Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM- EDS microanalysis*, *Anal Bioanal Chem* 382, pp 269- 274, 2005
13. L.F.C. de Oliveira, H.G.M. Edwards, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, P.S. Middleton, *Caput mortuum: spectroscopic and structural studies of an ancient pigment*, *Royal Society of Chemistry*, 2002, p. 536-541
14. R. L. Feller, *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics, Volume 1*, National Gallery of Art, Washington, distributed by Oxford University Press, New York, 1986
15. J. A. Goldsmith, S. D. Ross, *The infrared spectra of azurite and malachite*, *Spectrochimica Acta*, Vol. 24A, pp. 2131-2137, 1968
16. A. Roy, *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics, Volume 2*, National Gallery of Art, Washington, distributed by Oxford University Press, New York, 1993

17. S. Bruni, F. Cariati, F. Casadio, L. Toniolo, Spectrochemical characterization by micro- FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art, *Vibrational Spectroscopy* 20 (1991) pp 15-25
18. J. L. Mortimore, L. R. Marshall, M. J. Almond, P. Hollins, W. Matthews, Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques, *Spectrochimica Acta Part A* 60, pp 1179- 1188, 2004
19. Γ. Ν. Γιαννουλέλλης, Ο ζωγράφος Θεόφιλος- Η προσωπικότητα και το έργο του- Το μουσείο Θεόφιλου- Ποιος ήταν ο Τεριάντ, Εκδόσεις Στεφ. Δ. Βασιλόπουλος, Αθήνα 1986
20. Κ. Α. Μακρής, Α. Καρακατσάνη, Θεόφιλος, Πινακοθήκη Νέου Ελληνισμού, Εκδόσεις Ελληνικά Γράμματα, 2006
21. Ο. Ελύτης, Ο ζωγράφος Θεόφιλος, Εκδόσεις Ύψιλον, 1996
22. Ε. Καπλάνη- Κοκκίνη, Θεόφιλος, Δημοτική Πινακοθήκη Θεσσαλονίκης, Εκδόσεις Ιανός, Θεσσαλονίκη 1998
23. Π. Ζωιόπουλος, Θεόφιλος ο ιδιοφυής σαλός, Εκδόσεις Αρμός, 2008
24. Μ. Όξενκιουν- Πετροπούλου, Φασματομετρικές Μέθοδοι, Γ' Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2012
25. Μ. Κουή, Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού των Υλικών, Ε.Μ.Π. Αθήνα 2005
26. Μ. Όξενκιουν- Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις, Α. Παππά, 3η Έκδοση Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009
27. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης. Μετάφραση Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης, Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα 2005
28. R. Cesareo, G. E. Gigante, A. Castellano, S. Ridolfi, Portable and Handheld Systems for Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* R.A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd., 2009
29. E. Cheilakou, M. Kartsonaki, M. Koui, P. Callet, A Non Destructive study of the identification of pigments on monuments by colorimetry, *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, January 2009
30. Θ. Θεοφανίδης, Ι. Αναστασοπούλου, Φασματοσκοπία Δονήσεων. Συμμετρία. Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1997
31. S. Vahur, U. Knuutinen, I. Leito, ATR- FT- IR spectroscopy in the region of 500-230cm⁻¹ for identification of inorganic red pigments, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, p 766
32. R. Newman, Some applications of infrared spectroscopy in the examination of painting materials, *Journal of the American Institute for Conservation* 19, 1980, pp 42-62
33. D. Bikiaris, Sister Daniila, S. Sotiropoulou, O. Katsimbiri, E. Pavlidou, A.P. Moutsatsou, Y. Chryssoulakis, Ochre- differentiation through micro- Raman and micro- FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece, *Spectrochimica Acta Part A* 56, pp 3-18, 1999
34. J. L. Rendon, C. J. Serna, IR Spectra of Powder Hematite: Effects of particle size and shape, *Clay Minerals* 16, 1981, pp 375- 381
35. C. E. Silva, L. P. Silva, H. G. M. Edwards, L. F. C. de Oliveira, Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments, *Anal Bioanal Chem* 386, pp 2183- 2191, 2006

36. C. Montagner, D. Sanches, J. Pedroso, M. J. Melo, M. Vilarigues, Ochres and earths: Matrix and chromophores characterization of 19th and 20th century artist materials, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 103, pp 409- 416, 2013
37. S. Vahur, A. Teearu, I. Leito, ATR- FT- IR spectroscopy in the region of 550- 230cm⁻¹ for identification of inorganic pigments, *Spectrochimica Acta Part A* 75 (2010): Molecular and Biomolecular Spectroscopy, pp 1061- 1072
38. K. Sakellariou, C. Miliani, A. Morresi, M. Ombelli, Spectroscopic investigation of yellow majolica glazes, *Journal of Raman Spectroscopy* 2004, 35, pp 61-67
39. E. Kendix, G. Moscardi, R. Mazzeo, P. Baraldi, S. Prati, E. Joseph, S. Capelli, Far infrared and Raman spectroscopy analysis of inorganic pigments, *Journal of Raman Spectroscopy* 39, pp 1104- 1112, 2008
40. J. Weinstein, G.M. Wyman, Spectroscopic Studies on Dyes. I. The Association of Indigo Dyes in the Solid Phase, Contribution from the Quartermaster Research & Development Center, Vol. 78, 1955, pp 2387- 2390
41. W.R. Brode, E.G. Pearson, G.M. Wyman, The Relation between the Absorption Spectra and the Chemical Constitution of Dyes. XXVII. cis- trans Isomerism and Hydrogen Bonding in Indigo Dyes, Contribution from the National Bureau of Standards, Vol. 76, 1953, pp 1034- 1036
42. E. Tatsh, B. Schradert, Near- Infrared Fourier Transform Raman Spectroscopy of Indigoids, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 26, 1995, pp 467- 473
43. S. Richter, A. Schwedt, EMC 2008, 14th European Microscopy Congress, 1-5 September 2008, Aachen, Germany, Volume 2, Materials Science, Springer 2008
44. G.A. Mazzocchin, F. Agnoli, M. Salvadori, Analysis of Roman age wall paintings found in Pordenone, Trieste and Montegrotto, *Talanta* 64 (2004) pp 732- 741
45. T. J.S. Learner, Analysis of modern paints, The Getty conservation institute, Getty publications, 2004
46. F. Ospitali, D. Bersani, G. Di Lonardo, P.P. Lottici, 'Green earths': vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments, *Journal of Raman Spectroscopy* 39, 2008
47. Lj. Damjanović, M.Gajić-Kvašček, J. Đurđević, V.Andrić, M.Marić-Stojanović, T.Lazić, S.Nikolić, The characterization of canvas painting by the Serbian artist Milo Milunović using X-ray fluorescence, micro-Raman and FTIR spectroscopy, *Radiation Physics and Chemistry* 115, 2015, pp 135- 142
48. A.M. Cardeira, S. Longelin, S. Costa, A. Candeias, M.L. Carvalho, M. Manso, Analytical characterization of academic nude paintings by José Veloso Salgado, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 2016, pp 379- 385
49. L. Bonizzoni, S. Bruni, A. Galli, M. Gargano, V. Guglielmi, N. Ludwig, L. Lodi, M. Martini, Non- invasive in situ analytical techniques working in synergy : The application on graduals held in the Certosa di Pavia, *Microchemical Journal* 126, 2016, pp 172- 180
50. M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, A. Idone, M. Gulmini, M. Picollo, P. Ricciardi, J. K. Delaney, Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry, Royal Society of Chemistry, 2014

51. M. Bacci, D. Magrini, M. Picollo, M. Vervat, A study of the blue colors used by Telemaco Signorini (1835–1901), *Journal of Cultural Heritage* 10, 2009, pp 275- 280
52. T. Cavaleri, A. Giovagnoli, M. Nervo, Pigments and mixtures identification by Visible Reflectance Spectroscopy, *Procedia Chemistry* 8, 2013, pp 45- 54
53. V. Gonzalez, T. Calligaro, G. Wallez, M. Eveno, K. Toussaint, M. Menu, Composition and microstructure of the lead white pigment in Masters paintings using HR Synchrotron XRD, *Microchemical Journal* 125, 2016, pp 43- 49
54. V. Košařová, D. Hradil, J. Hradilová, Z. Čermáková, I. Němec, M. Schreiner, The efficiency of micro-Raman spectroscopy in the analysis of complicated mixtures in modern paints: Munch's and Kupka's paintings under study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 156, 2016, pp 36- 46
55. Ι. Αναστασοπούλου, Θ. Θεοφανίδης, Βιοϋλικά, Χημικός δεσμός δότη- δέκτη , Μακρομόρια-Υπερμόρια, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010
56. J. van der Weerd, A. van Loon and J. J. Boon, FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil, *Studies in Conservation*, Vol. 50, No. 1, 2005, pp 3-22
57. L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, 1958
58. C. Duce, V. Della Porta, M.R. Tine, A. Spepi, L. Ghezzi, M.P. Colombini, E. Bramanti, FTIR study of ageing of fast drying oil colour (FDOC) alkyd paint replicas, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 130, 2014, pp 214-221

Ιστοσελίδες

59. Magnetite, University of Minnesota, on line at URL: www.esci.umn.edu
60. Pigments through the Ages, on line at URL: www.webexhibits.org
61. www.geology.com
62. Encyclopedia Britannica, on line at URL: www.britannica.com
63. Langfang Rainbow Pigment Products Co, Ltd, on line at URL: www.lfcaihong.com
64. shop.kremerpigments.com
65. www.naturalpigments.com
66. Minerals, Blinn College, on line at URL: www.blinn.edu
67. www.pinterest.com
68. www.earthpigments.com
69. IRUG, Spectral Database, on line at URL: www.irug.org
70. scienceworld.wolfram.com
71. www.chm.bris.ac.uk
72. www.lesvosgreece.gr
73. Bruker Corporation, on line at URL: www.bruker.com
74. www.chemexplore.net
75. On line Mineral Museum, at URL: www.johnbetts-fineminerals.com
76. In Situ, on line at URL: www.insituconservation.com
77. Art History Today, on line at URL: www.artintheblood.com

78. durablehealth.net
79. Tulane University, on line at URL: www.tulane.edu
80. projects.exeter.ac.uk
81. www.tydexoptics.com
82. Thermo Electron Corporation, on line at URL: www.thermoscientific.com
83. www.goldtester.in
84. Fiber Optics Reflectance Spectra database, on line at URL: fors.ifac.cnr.it
85. Daily Tech, on line at URL: www.dailytech.com
86. clay.uga.edu
87. serc.carleton.edu