



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ - ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

*Μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και ταυτοποίηση των
πιγμένων και της τεχνικής κατασκευής σε πίνακες
ζωγραφικής με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΣΑΒΡΑΝΑΚΗΣ

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

ΑΘΗΝΑ 2017

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Κουή Μαρία, Καθηγήτρια ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)

Δημοτίκαλη Δήμητρα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Παυλάτου Ευαγγελία, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Περιεχόμενα

Πρόλογος	1
Περίληψη	2
Abstract.....	3
1. Θεωρητικό Μέρος.....	5
1.1. Δομικά στοιχεία πίνακα ζωγραφικής	5
1.1.1. Καμβάς.....	5
1.1.2 Τα υλικά προετοιμασίας.....	8
1.1.3 Το χρωματικό στρώμα	8
1.2. Κατάταξη χρωμάτων και πιγμέντα	11
1.2.1. Κατάταξη των πιγμένων βάσει της χρωματικής τους ταυτότητας	11
1.2.2.Λευκά χρώματα.....	13
1.2.3. Μαύρα χρώματα.....	18
1.2.4.Κόκκινα χρώματα.....	20
1.2.5. Κίτρινα χρώματα.....	24
1.2.6.Καφέ χρώματα.....	26
1.2.7. Μπλέ χρώματα	30
1.2.8. Πράσινα χρώματα	37
1.3. Ζωγραφική σε καμβά	40
1.3.1. Η ελαιογραφία.....	40
1.3.2. Η ζωγραφική με τέμπερα	42
1.4 Βιογραφικά στοιχεία του Θεόφιλου.....	43
1.4.1. Η “ζωή” μετά το θάνατο του.....	46
1.4.2. Το έργο και η τεχνοτροπία του Θεόφιλου.....	47
1.4.3. Ο Ελευθεριάδης (Τεριάντ) και η συνάντηση με τον Θεόφιλο	49
1.4.4. Αναφορά σε ερευνητικές μελέτες στο έργο του Θεόφιλου.....	50
1.5. Οι πίνακες που μελετώνται	53
1.6. Φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης.....	55
1.6.1. Γενικές Αρχές.....	55
1.6.2.Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF)	56
1.6.3. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (UV- VIS- Near IR) με Οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS).....	60
2. Πειραματικό Μέρος	66
2.1. Σκοπός.....	66

2.2. <i>In-situ</i> μετρήσεις στις χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών πινάκων.....	67
2.3. Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός	68
2.3.1. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)-Διεξαγωγή <i>in-situ</i> μετρήσεων	68
2.3.2. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης (UV- VIS- Near IR) με Οπτική ίνα (Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy, FODRS)- Διεξαγωγή <i>in-situ</i> μετρήσεων	69
3. Αποτελέσματα.....	71
3.1. Ζωγραφικός Πίνακας Ν°1: «Ο απαγχονισμός του Πατριάρχου Γρηγορίου του Ε΄» (1928)	71
3.1.1. Αποτελέσματα <i>in-situ</i> XRF μετρήσεων στον πίνακα Ν°1-Σκηνή 1	71
3.1.2. Αποτελέσματα <i>in-situ</i> FODRS μετρήσεων στον πίνακα Ν°1-Σκηνή 1	77
3.1.3. Αποτελέσματα <i>in-situ</i> XRF μετρήσεων στον πίνακα Ν°1-Σκηνές 2-3.....	81
3.1.4. Αποτελέσματα <i>in-situ</i> FODRS μετρήσεων στον πίνακα Ν°1-Σκηνές 2-3.....	85
3.2. Ζωγραφικός Πίνακας Ν°66: «Η ποιήτρια Σαπφώ και ο κιθαρωδός Αλκαίος» (1932)	89
3.2.1. Αποτελέσματα <i>in-situ</i> XRF μετρήσεων στον πίνακα Ν°66	89
3.2.2. Αποτελέσματα FODRS μετρήσεων του πίνακα Ν°66	96
3.3. Ζωγραφικός Πίνακας Ν°4: «Όργια της Ευδοξίας» (1932)	100
3.3.1. Αποτελέσματα <i>in-situ</i> XRF μετρήσεων στον πίνακα Ν°4.....	100
3.3.2. Αποτελέσματα <i>in-situ</i> FODRS μετρήσεων στον πίνακα Ν°4.....	108
4. Συμπεράσματα	112
5. Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας.....	114
6. Βιβλιογραφία	115

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων του Τομέα III «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, με σκοπό τον μη καταστρεπτικό προσδιορισμό και την ταυτοποίηση των πιγμένων ζωγραφικών πινάκων και της τεχνικής κατασκευής τους. Οι ζωγραφικοί πίνακες που επιλέχθηκαν, φιλοτεχνήθηκαν από τον λαϊκό ζωγράφο Θεόφιλο Χατζημιχαήλ και διερευνήθηκαν με τη χρήση φασματοσκοπικών μη καταστρεπτικών μεθόδων. Η εργασία αυτή αποτελεί συνέχεια της μελέτης του έργου του ζωγράφου Θεόφιλου που πραγματοποιείται από την Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων.

Οι επιτόπου μετρήσεις στους ζωγραφικούς πίνακες 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.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Επιβλέπουσα της παρούσας εργασίας κ. Μαρία Κουή, Καθηγήτρια ΕΜΠ, για την ανάθεση της εργασίας, την καθοδήγηση και τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές της.

Επιπλέον, θα ήθελα να αποδώσω ιδιαίτερες ευχαριστίες στην κ. 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.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Βασιλική Δρίτσα, μέλος ΕΔΙΠ ΕΜΠ καθώς και την Αμάνη - Χριστιάνα Σαϊντ, Υποψήφια Διδάκτωρ ΕΜΠ, για τη βοήθειά τους, τις επιστημονικές γνώσεις και συμβουλές κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Κλείνοντας, θα ήθελα να δώσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου Γιώργο και Πολυξένη, στην αδερφή μου Μαρία- Ματθίλδη καθώς και στον συνονόματο παππού μου Κωνσταντίνο και στη γιαγιά μου Αλεξάνδρα για τη στήριξη τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών και τη ζωής μου.

Μαζί με την οικογένεια μου, για την στήριξη και την εμπιστοσύνη, ευχαριστώ την Ελπίδα καθώς και τους φίλους μου Βαγγέλη, Γεώργιο, Γιώργο, Κατερίνα, Νικήτα, Μανώλη και Πέτρο.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2017

Περίληψη

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

Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν τρεις ζωγραφικοί πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, οι οποίοι χρονολογούνται από το 1928 έως το 1932. Οι πίνακες αυτοί συνθέτουν, μαζί με άλλους 83 πίνακες, μια συλλογή από ζωγραφικούς πίνακες τους Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, η οποία ανήκει στο Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία Μυτιλήνης, το οποίο σε συνεργασία με τη Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού έχει αναλάβει τη συντήρηση των πινάκων της συλλογής αυτής.

Προκειμένου να διερευνηθούν οι πίνακες αυτοί, 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).

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι για την απόδοση των διαφόρων χρωματικών εντυπώσεων των πινάκων, ο ζωγράφος χρησιμοποίησε τις χρωστικές ουσίες: ultramarine, μίνιο, caput mortuum, κίτρινη ώχρα, ψημένη σιένα, πράσινη γη, μαλαχίτη, μαγνητίτη, λιθοπόνιο ή/και λευκό του ψευδαργύρου, λευκό του μολύβδου και λευκή γη. Για την επίτευξη των διαφόρων αποχρώσεων, ο καλλιτέχνης πραγματοποίησε ανάμειξη χρωστικών ουσιών. Από τις παραπάνω χρωστικές, οι λευκές χρησιμοποιήθηκαν και για την κατασκευή του στρώματος προετοιμασίας επί του καμβά.

Ο μαλαχίτης ταυτοποιήθηκε μόνο σε πίνακα (Πίνακας N° 66 «Η ποιήτρια Σαπφώ και ο κιθαρωδός Αλκαίος») που φιλοτεγήθηκε κατά την περίοδο της συνεργασίας του ζωγράφου με τον κριτικό τέχνης Στρατή Ελευθεριάδη (Τεριάντ).

Από τη μελέτη αυτή προέκυψε ότι η συνδυαστική εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X (XRF) και της Φασματοσκοπίας Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS) αποτελεί κατάλληλη μη καταστρεπτική μεθοδολογία για την προσέγγιση της ταυτοποίησης των πιγμέντων ζωγραφικών πινάκων και της τεχνικής που εφαρμόστηκε για την κατασκευή τους, με σκοπό τη συντήρηση και αποκατάστασή τους.

Abstract

The objective of the present thesis is the non-destructive identification and characterization of pigments and their application on easel paintings of Theophilos Hatzimihail (1870-1934) using non-destructive spectroscopic techniques.

For this purpose, three paintings (1928-1932) of Theophilos Hatzimihail, were studied, which are part of a collection with other 83 paintings, belong to 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.

The experimental results led to reliable conclusions concerning the identification of the pigments and the technique applied for the creation of the paintings. The results demonstrated the use of the following pigments: ultramarine, minium, caput mortuum, yellow ochre, burnt sienna, green earth, malachite, magnetite, lithopone and / or white zinc, white of lead. 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 one painting, which was constructed in 1932, after the meeting of Theophilos with the art critic Stratis Eleftheriadis Tériade, who provided him with painting materials.

The conclusions of this research work confirmed the applicability and efficiency of the combined use of XRF and FODRS spectroscopic techniques as a non-destructive methodology for the identification of the pigments and the application technique, significantly contributing to their conservation- restoration.

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1. Δομικά στοιχεία πίνακα ζωγραφικής

Τα δομικά στοιχεία ενός πίνακα ζωγραφικής φανερώνουν και την πολυπλοκότητα του. Καθώς αυτός δεν είναι μια χρωματισμένη επιφάνεια αλλά ένα πολυδιάστατο αντικείμενο το οποίο αποτελείται από διαδοχικές στρώσεις. Τα επίπεδα από τα οποία αποτελείται είναι: [1,2]

1. Το υπόστρωμα
2. Το υλικό προετοιμασίας ,το οποίο είναι το ενδιάμεσο επίπεδο μεταξύ των τριών διαδοχικών στρώσεων
3. Η τελική στρώση χρώματος

1.1.1. Καμβάς

Ως καμβά ορίζουμε κάθε είδος τεντωμένου υφάσματος που χρησιμοποιείται από τους καλλιτέχνες ως υπόστρωμα. Υφάσματα όπως το λινό και το βαμβακερό καθώς και ο πολυεστέρας χρησιμοποιούνται ή χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στο παρελθόν για αυτό το σκοπό. Επίσης στο παρελθόν έχει γίνει χρήση υφασμάτων μεταξιού, γιούτας και κάνναβης ως καμβάδες. Ο καμβάς έχει γίνει , πλέον, το πιο συνηθισμένο μέσο υποστήριξης για την ελαιογραφία, αντικαθιστώντας τις ξύλινες πλάκες. Για πρώτη φορά τον συναντάμε τον 14^ο αιώνα στην Ιταλία. Ένα από τα πρώτα έργα σε καμβά είναι μια ελαιογραφία γαλλικής Madonna με αγγέλους από το 1410. Ακολούθησαν και άλλα έργα σε καμβά κατά τη διάρκεια του 15^{ου} αιώνα αλλά είναι μικρά σε αριθμό, όπως για παράδειγμα «ο Άγιος Γεώργιος και ο Δράκος» του Paolo Uccello περίπου και «η γέννηση της Αφροδίτης» από τον Sandro Botticelli χρονολογούνται στις δεκαετίες του 1470 και 1480 αντίστοιχα, αλλά θεωρούνται ιδιαίτερα σπάνιοι ως καμβάδες για εκείνη την περίοδο. Η χρήση ξύλινων πλαισίων παρέμεινε πιο συνηθισμένη μέχρι τον 16^ο αιώνα στην Ιταλία και τον 17^ο αιώνα στη Βόρεια Ευρώπη. Ο Andrea Mantegna καθώς και αρκετοί Ενετοί καλλιτέχνες ήταν μεταξύ εκείνων που προκάλεσαν την αλλαγή και συνέβαλαν στη διάδοση του καμβά ως υπόστρωμα. [1,3]

Οι καμβάδες που εμφανίστηκαν τον 15^ο και 16^ο αιώνα κατασκευάστηκαν από λινό ύφασμα το οποίο είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό. Στις αρχές του 20ου αιώνα, χρησιμοποιήθηκε καμβάς βαμβακιού, που συχνά αναφέρεται ως «βαμβάκι πάπιας». Τα λευκά είδη αποτελούνται από υλικό υψηλότερης ποιότητας και παραμένουν δημοφιλή σε πολλούς επαγγελματίες καλλιτέχνες, ειδικά εκείνους που εργάζονται με βαφή πετρελαίου. Η πάπια βαμβακιού, η οποία εκτείνεται πληρέστερα και έχει μια ομοιόμορφη, μηχανική ύφανση, προσφέρει μια πιο οικονομική εναλλακτική λύση. Η εμφάνιση ακρυλικού χρώματος έχει αυξήσει σημαντικά τη δημοτικότητα και τη χρήση καμβά πάπιας βαμβάκι. Τα λινό και το βαμβάκι προέρχονται από δύο εντελώς διαφορετικά φυτά, το φυτό λινού και το φυτό βαμβακιού, αντίστοιχα.[5]

Λινό ύφασμα

Το λινό ύφασμα εμφανίζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, και κατασκευάζεται από το φυτό λινάρι (*Linum usitatissimum*). Πρόκειται για ομαλή πρώτη ύλη, καθιστώντας το τελικό προϊόν ως ύφασμα χωρίς χνούδι και μαλακώνει όσο περισσότερο πλένεται. Ωστόσο, η συνεχής τσαλάκωσή του στην ίδια θέση σε αιχμηρές πτυχές τείνει να σπάσει τα νήματα από λινό. Επίσης, το λινάρι έχει φτωχή ελαστικότητα και είναι αρκετά παραμορφώσιμο υλικό. Αυτό οφείλεται στη δομή του καθώς η ποικιλία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ινών λινού αποτελείται από μακρά στελέχη που εμφανίζουν αυτές τις ιδιότητες. Το λινάρι έχει φτωχή ελαστικότητα και δεν αναπηδά εύκολα, εξηγώντας γιατί τα ρυτίδες τόσο εύκολα.[2]

Η κυτταρίνη είναι η δομική μονάδα του λινού υφάσματος, όπως και του βαμβακερού που θα εξετάσουμε στη συνέχεια. Η μακρά αλυσίδα, η οποία έχει φυσικό βαθμό πολυμερισμού (DP) πάνω από 10000, είναι κατευθυνόμενη. Στην κρυσταλλική μορφή οι φυσικές ίνες της κυτταρίνης I, οι αλυσίδες είναι παράλληλες, αλλά ορισμένες διαδικασίες επεξεργασίας όπως ο μερσερισμός ή η αναγέννηση μετατρέπουν αυτή τη μορφή σε κυτταρίνη II με αντιπαράλληλες αλυσίδες. Το μόριο είναι κορδέλα, που επιτρέπει εύκολη συστροφή και σχετικά εύκολη κάμψη σε ένα επίπεδο. Οι ομάδες υδροξυλίου, οι οποίες εξέρχονται από την αλυσίδα, σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου εντός ή μεταξύ αλυσίδων και με απορροφημένο νερό.

Πολλές χώρες ανά τον κόσμο παράγουν ύφασμα από λινάρι, παρόλα αυτά το καλύτερης ποιότητας φυτό «λινάρι» φυτρώνει στις δυτικές ευρωπαϊκές χώρες όπως το Βέλγιο, η Σουηδία, η Γερμανία καθώς και στην Ουκρανία. Ο κυριότερος παραγωγός υφάσματος λιναριού παραμένει μέχρι και σήμερα η Ρωσία.[4]

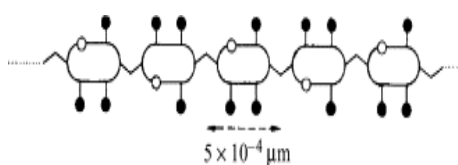
Βαμβακερό ύφασμα

Το βαμβακερό ύφασμα προέρχεται σε μεγάλο βαθμό, σε ποσοστό άνω του 96% της παγκόσμιας παραγωγής, από τα είδη φυτών «*Gossypium hirsutum*» και «*Gossypium barbadense*». Επίσης υπάρχουν τα είδη «*Gossypium arboretum*» και «*Gossypium herbaceum*» τα οποία προέρχονται από την Ινδία καθώς και αφρικανικές χώρες αλλά αποτελούν μόνο το 4% της παγκόσμιας παραγωγής. Η διαδικασία δημιουργίας του βαμβακιού έχει ως εξής. Πολλές ίνες αναπτύσσονται από κάθε έναν από τους πολλούς σπόρους μέσα στον ανθό του βαμβακιού, το οποίο σχηματίζεται μετά την ανθοφορία. Όταν οι ίνες είναι ώριμες, ανοίγει ο ανθός και οι ίνες στεγνές είναι έτοιμες για συλλογή. Το πρώιμο άνοιγμα, λόγω παγετού ή ασθένειας, οδηγεί σε ανώριμες ίνες με λεπτά τοιχώματα. Ο σχηματισμός κυττάρων ξεκινά με ένα πρωτεύον τοίχωμα, το οποίο αυξάνεται στις διαστάσεις των ινών σε λίγες μέρες. Στις επόμενες 24-30 ημέρες, το δευτερεύον τοίχωμα, το οποίο αποτελεί το κύριο μέρος της ίνας, τοποθετείται σε στρώσεις εντός του πρωτεύοντος τοιχώματος με ελικοειδή γωνία περίπου 21°. Κατά διαστήματα, η έλικα αναστρέφεται από αριστερά προς δεξιά. Κατά την ωρίμανση, ένας ανοικτός αυλός παραμένει στο κέντρο της κυκλικής ίνας. Η ξήρανση προκαλεί την κατάρρευση της ίνας σε μια πιο επίπεδη διατομή, σχήματος φασολιών. Οι αναστροφές της έλικας οδηγούν στην ίνα που παίρνει τη μορφή μιας σπειροειδούς κορδέλας. Φυσικοί κηροί υπάρχουν στην επιφάνεια της ίνας. Οι ακατέργαστες ίνες είναι ελαφρώς κιτρινωπές, αλλά μετά την λεύκανση καθίστανται

λευκές. Ορισμένες ειδικές ποικιλίες περιέχουν πράσινες ή καφέ χρωστικές ουσίες. Γνωρίζοντας ότι, το βαμβάκι εμφανίζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα και λεία επιφάνεια ζωγραφικής, καθώς επίσης, αντέχει περισσότερο σε ηλιακή ακτινοβολία, γεννάται το συμπέρασμα ότι ίσως για την εξάσκηση άλλα και την απόδοση έργων σε ένα καμβά, ίσως είναι προτιμότερος ένας καμβάς βαμβακερού υφάσματος. Τα στελέχη του βαμβακιού είναι ίνες, των οποίων οι διαστάσεις ποικίλουν από 12 έως 20 μικρόμετρα σε πλάτος και 1 έως 6 εκατοστά σε μήκος. Μόλις στις αρχές του 20ου αιώνα άρχισε η διάδοση του βαμβακερού υφάσματος ως υπόστρωμα ζωγραφικής. Εμφανίζει αρκετές ιδιότητες οι οποίες δεν το καθιστούν τόσο δημοφιλές υλικό υποστρώματος όπως το λινό, παραδείγματος χάριν οι μικρές αντοχές του βαμβακιού στην ηλιακή ακτινοβολία αλλά και της έκθεσής του σε οργανικούς διαλύτες. Παρόλα αυτά αποτελεί ένας βαμβακερός καμβάς μπορεί να αποτελέσει μία επαρκώς ποιοτική επιφάνεια για ζωγραφική.[2,3]

Υφασμα από πολυεστέρα

Το ύφασμα από πολυεστέρα αποτελεί συνθετικό υλικό, το οποίο χρησιμοποιείται ποικιλοτρόπως. Στον τομέα της ζωγραφικής άρχισε να διαδίδεται μετά το 1940, συνεπώς αποτελεί ένα σύγχρονο υλικό υποστρώματος. Η μικρή απορροφητικότητα του και η υψηλή αντοχή του στην υγρασία το καθιστούν θελκτικό υλικό υποστρώματος. Συγκεκριμένα, αν και αναφλέξιμο σε υψηλές θερμοκρασίες, το ύφασμα πολυεστέρα τείνει να συρρικνώνεται μακριά από φλόγες. Οι ίνες του εμφανίζουν υψηλή ανθεκτικότητα και μέτρο Young καθώς και ελάχιστη συστολή. Επιπλέον, παρουσιάζει υψηλές αντοχές σε έκθεση σε οξέα και ηλιακή ακτινοβολία οι οποίες σε συνδυασμό με τον υψηλό χρόνο ζωής του το καθιστούν ιδιαίτερο επιθυμητό υλικό υποστρώματος.[4]



Εικόνα 1-1 Χημική δομή Κυτταρίνης [86]

1.1.2 Τα υλικά προετοιμασίας

Τα υλικά προετοιμασίας αποτελούν ουσίες που χρησιμοποιούνται ως μέσα στα ζωγραφικά έργα έχουν την ιδιότητα να στερεοποιούνται με την πάροδο του χρόνου. Τα συγκεκριμένα υλικά εναποτίθενται σε ένα ή περισσότερα στρώματα προετοιμασίας πάχους μερικών εκατοντάδων μμ. Παράλληλα εξυπηρετούν διπλό σκοπό ως δομικά στοιχεία ενός πίνακα ζωγραφικής. Την ύπαρξη στρώματος μεταξύ του υποστρώματος και της χρωστικής αλλά και την απαραίτητη προετοιμασία που επηρεάζει τις χρωματικές εντυπώσεις και την υφή του τελικού έργου.

Παραδείγματος χάριν ο δείκτης διάθλασης και ανάκλασης αποτελούν οπτικές ιδιότητες του στρώματος της προετοιμασίας οι οποίες επιδρούν στην οπτική συμπεριφορά των υπερκείμενων χρωματικών στρωμάτων, έτσι ώστε η προετοιμασία της επιφάνειας να αποτελεί ένα από τα βασικά στάδια της δημιουργίας ενός καλλιτεχνικού έργου.

Υλικά προετοιμασίας που πρωτοστάτησαν στον μεσαίωνα και τους αιώνες που ακολούθησαν αποτέλεσαν ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), σε διάφορες μορφές, ή άλλες λευκές χρωστικές, όπως το λευκό του τιτανίου (TiO_2), το λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) ή το λευκό του μόλυβδου ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), αλλά και στην Ευρώπη του 17^{ου} αιώνα χρησιμοποιήθηκε η όμπρα ή η σιέννα για προετοιμασία σκουρόχρωμων υποστρωμάτων. Κατά βάση, πλέον ως πληρωτικά υλικά χρησιμοποιούνται οι οργανικές κόλλες, τα έλαια και τα μίγματα με έλαια και οργανικές κόλλες, φυσικές ή τεχνητές, ώστε να επιτυγχάνεται η πρόσφυση της προετοιμασίας στην επιφάνεια του υποστρώματος.[1,2]

1.1.3 Το χρωματικό στρώμα

Ως χρωματικό στρώμα ορίζεται ένα λεπτής στρώσης έγχρωμο υλικό που βρίσκεται επάνω στο υπόστρωμα. Το χρωματικό στρώμα αποτελείται από μία ή περισσότερες χρωμοφόρες καθαρές ουσίες υπό μορφή λεπτότατης σκόνης. Το ζωγραφικό αποτέλεσμα προκύπτει ως συνδυασμός όλων των στρωμάτων που δομούν το ζωγραφικό έργο. Με τις διαστάσεις του να ποικίλουν από 1 μμ ως 20 μμ περίπου, το χρωματικό στρώμα επηρεάζει τόσο το αισθητικό αποτέλεσμα που επιδιώκει ο καλλιτέχνης, όσο και την τεχνική απόθεσης του στο υπόστρωμα. Η ουσία που θα χρησιμοποιηθεί ως χρωστική, θα πρέπει να βρίσκεται υπό στερεή μορφή στις δεδομένες συνθήκες και να είναι χημικά σταθερή και αδρανής προς τα υπόλοιπα συστατικά του χρωματικού στρώματος και του αέρα. Οι έγχρωμες ουσίες παρέχουν το χρώμα, ενώ το οργανικό μέσο λειτουργεί καταρχήν σαν φορέας και ύστερα από φυσικοχημικό μετασχηματισμό και σε συγκεκριμένες τεχνικές ως συνδετικό υλικό. Ως εκ τούτου απαιτείται η ουσία να παραμένει χημικά αδρανής και σταθερή ως προς τα υπόλοιπα συστατικά του πίνακα. Τέλος, ο διαλύτης διευκολύνει την απόθεση της λεπτής στρώσης στο υπόστρωμα, μεταβάλλοντας τις ρεολογικές ιδιότητες του μίγματος.[4]

Τα πιγμέντα [5,6]

Τα πιγμένα αποτυπώνουν τις χρωματικές εντυπώσεις επειδή αντανακλούν επιλεκτικά και απορροφούν ορισμένα μήκη κύματος του ορατού φωτός. Το λευκό φως είναι ένα κατά προσέγγιση ίσο μείγμα ολόκληρου του φάσματος ορατού φωτός με μήκος κύματος σε ένα εύρος από περίπου 400 νανόμετρα έως περίπου 780 nm. Όταν το φως συναντά μια χρωστική ουσία, τμήματα του φάσματος απορροφώνται από τα μόρια ή τα ιόντα της χρωστικής ουσίας. Σε οργανικές χρωστικές ουσίες το φως απορροφάται από τα συζευγμένα συστήματα διπλών δεσμών στο μόριο. Μερικές από τις ανόργανες χρωστικές ουσίες όπως το βερμύλιο (σουλφίδιο του υδραργύρου) ή το κίτρινο κάδμιο (σουλφίδιο του καδμίου) απορροφούν το φως μεταφέροντας ένα ηλεκτρόνιο από το αρνητικό ιόν (S^{2-}) στο θετικό ιόν (Hg^{2+} ή Cd^{2+}). Τέτοιες ενώσεις χαρακτηρίζονται ως σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου, με ευρείες ζώνες απορρόφησης που αφαιρούν τα περισσότερα από τα χρώματα του προσπίπτοντος λευκού φωτός. Τα άλλα μήκη κύματος ή τμήματα του φάσματος αντανακλώνται ή διασκορπίζονται. Το νέο ανακλώμενο φάσμα φωτός δημιουργεί την εμφάνιση ενός χρώματος. Οι χρωστικές, σε αντίθεση με τις φθορίζουσες ή φωσφορίζουσες ουσίες, μπορούν να αφαιρέσουν μόνο τα μήκη κύματος από το φως πηγής.[5,6]

Άλλες ιδιότητες ενός χρώματος, όπως ο κορεσμός ή η ελαφρότητα του, μπορούν να προσδιοριστούν από τις άλλες ουσίες που συνοδεύουν τα πιγμένα. Τα συνδεδετικά και τα πληρωτικά υλικά που προστίθενται στις χημικές ουσίες καθαρής χρωστικής έχουν επίσης τα δικά τους σχήματα αντανάκλασης και απορρόφησης, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν το τελικό φάσμα. Παρομοίως, σε μείγματα χρωστικής / συνδεδετικού υλικού, μεμονωμένες ακτίνες φωτός μπορεί να μην συναντούν μόρια χρωστικής ουσίας και μπορεί να αντανακλώνται ως έχουν. Αυτές οι ακτίνες φωτός πηγής συμβάλλουν σε ένα ελαφρώς λιγότερο κορεσμένο χρώμα. Η καθαρή χρωστική ουσία επιτρέπει τη διαφυγή πολύ λίγο λευκού φωτός, δημιουργώντας ένα πολύ κορεσμένο χρώμα. Μια μικρή ποσότητα χρωστικής που αναμιγνύεται με πολλή λευκή συνδεδετική ουσία, ωστόσο, θα φαίνεται ακόρεστη και απαλή, λόγω της μεγάλης ποσότητας λευκού φωτός που διαφεύγει.

Σχετικά με την ιστορική εξέλιξη, τα πιγμένα που απαντώνται στη φύση, όπως οι ώχρες και τα οξειδία σιδήρου, έχουν χρησιμοποιηθεί ως χρωστικές ουσίες από τα προϊστορικά χρόνια. Οι αρχαιολόγοι έχουν αποκαλύψει ότι οι πρώτοι άνθρωποι χρησιμοποίησαν χρώμα για αισθητικούς σκοπούς, όπως είναι η διακόσμηση σώματος. Χρωστικές και ο εξοπλισμός λείανσης χρωμάτων που πιστεύεται ότι είναι μεταξύ 350.000 και 400.000 ετών έχουν εντοπιστεί σε μια σπηλιά κοντά στη Λουσάκα της Ζάμπια.

Ιδιότητες των πιγμένων [5,6]

- Η ικανότητα χρωματισμού δηλαδή η ικανότητα της χρωμοφόρας ουσίας να μεταδίδει το χρώμα της σε άλλα υλικά.
- Η ικανότητα επικάλυψης η οποία σχετίζεται με το ελάχιστο πάχος του χρωματικού στρώματος το οποίο είναι απαραίτητο για την πλήρη επικάλυψη όλων των στοιχείων του υποκείμενου στρώματος.

- Η χημική σταθερότητα και η αδράνεια. Λίγες, όμως, είναι εκείνες οι χρωστικές που εκπληρώνουν απόλυτα τις παραπάνω απαιτήσεις, όπως είναι το κάρβουνο, το οξειδίο του χρωμίου και το μπλε του κοβαλτίου. Σπανίως και υπό συγκεκριμένες μόνο συνθήκες, χρωστικές που περιέχουν θείο και χαλκό ή μόλυβδο αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό του μίγματος. Οι οργανικοί φορείς που δρουν ως συνδετικά υλικά, βοηθούν στην αποφυγή τέτοιων φαινομένων δημιουργώντας ένα προστατευτικό περίβλημα γύρω από κάθε κόκκο, περιορίζοντας έτσι οποιαδήποτε επαφή της χρωστικής με τον αέρα, την υγρασία και με άλλες τυχόν χρωστικές του μίγματος.
- Η αντοχή σε θερμική και ηλιακή ακτινοβολία, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν χημική αλλοίωση των χρωστικών κι εν συνεχεία μεταβολή, εξασθένηση καθώς και απώλεια του χρώματός τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το λευκό του μολύβδου το οποίο με την επίδραση του φωτός ή της θερμοκρασίας αποκτά καφέ-κίτρινη χροιά. Ωστόσο, τα απλά οξείδια των μετάλλων καθώς και τα θειικά, φωσφορικά και ανθρακικά τους άλατα, είναι από τις πιο σταθερές ανόργανες χρωστικές.
- Το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων μιας χρωστικής επηρεάζουν την ομοιομορφία και την ευκολία επίστρωσης του χρωματικού στρώματος στο υπόστρωμα, τη δημιουργία λείων επιφανειών καθώς και την ανάπτυξη των χρωματικών εντυπώσεων. Όσο πιο λεπτόκοκκες είναι οι χρωστικές, τόσο μεγαλύτερος βαθμός κάλυψης επιτυγχάνεται. Εκείνες που προέρχονται από την κατάτμηση των ορυκτών όπως ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης ή το κιννάβαρι, παρουσιάζουν πολυγωνικούς κόκκους ακανόνιστου μεγέθους, ενώ μερικές από τις γαιώδεις χρωστικές, που προέρχονται από ιζηματογενή εδάφη, αποτελούνται από μικρούς κόκκους, διαφορετικών αποχρώσεων με λιγότερο ή περισσότερο στρογγυλεμένα άκρα, ανάλογα με τη διαδικασία προετοιμασίας τους. Χρωστικές αυτού του χαρακτήρα είναι η πράσινη γη και η ωμή σιέννα.
- Το ειδικό βάρος των χρωστικών ουσιών αποτελεί μια ιδιότητα που εξετάζεται κατά την επίστρωση του χρωματικού στρώματος, ώστε να εξασφαλισθεί ομοιογένεια στα χρωματικά στρώματα. Σε περίπτωση χρήσης μιγμάτων βαρέων και ελαφρών χρωστικών συγχρόνως, παρατηρείται ελαφρός διαχωρισμός των συστατικών.
- Ο δείκτης διάθλασης των χρωστικών επηρεάζει άμεσα την καλυπτική ικανότητα των χρωματικών στρωμάτων, η οποία εξαρτάται και από το συνδετικό μέσο. Ο δείκτης διάθλασης της χρωστικής δεν πρέπει ποτέ να είναι μικρότερος από εκείνον του συνδετικού μέσου. Επίσης, όσο μεγαλύτερη διαφορά υπάρχει μεταξύ δείκτη διάθλασης πιγμέντου και φορέα, τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο βαθμός διάχυσης του προσπίπτοντος φωτός, άρα καλύτερη και η καλυπτική ικανότητα.
- Η ικανότητα απορρόφησης οργανικού μέσου και κυρίως του λαδιού. Η ικανότητα αυτή εκφράζεται ως το ποσό του λινελαίου, που απαιτείται ανά 100 g χρωστικής, ώστε να μετατραπεί η ποσότητα αυτή σε μια συνεκτική πάστα.

1.2. Κατάταξη χρωμάτων και πιγμέντων

1.2.1. Κατάταξη των πιγμέντων βάσει της χρωματικής τους ταυτότητας

Λευκά πιγμένα [4,5,6]

Πρόκειται για τα πιγμένα εκείνα, που δεν απορροφούν καμία ακτινοβολία, αλλά επανεκπέμπουν όλο το φάσμα των ακτινοβολιών φωτός. Στην πραγματικότητα, όμως, απορροφούν ομοιόμορφα όλες τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες από όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος. Τα πιο σημαντικά πιγμένα αυτής της κατηγορίας είναι το οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO), το διοξειδίο του τιτανίου (TiO₂) και το θειικό βάριο (BaSO₄). Ένα λευκό πιγμένο με του οποίου θα εξετάσουμε τη χρήση είναι το λιθοπόνιο (BaSO₄·ZnS). Τα λίγα λευκά πιγμένα οργανικής προελεύσεως, αποτελούνται από ειδικές ρητίνες σε μορφή σκόνης ή σφαιριδίων και παρουσιάζουν περιορισμένη χρήση.

Μαύρα πιγμένα[4,5,6]

Θεωρητικά τα μαύρα πιγμένα απορροφούν όλες τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες χωρίς να επανεκπέμπουν καμία. Στην πράξη, επανεκπέμπουν μικρό ποσοστό απ' όλες τις ακτινοβολίες σε ισοδύναμες ποσότητες. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι ανόργανα και κυρίως ο άνθρακας σε διάφορες μορφές και καθαρότητα ενώ το μοναδικό οργανικής προελεύσεως, που δεν χρησιμοποιείται πια, είναι το «μαύρο της Ανιλίνης».

Χρωματιστά πιγμένα[4,5,6]

Απορροφούν όλες τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες του λευκού φωτός εκτός των ακτινών μικρής περιοχής του φάσματος, τις οποίες και επανεκπέμπουν δίνοντας την απόχρωση του πιγμένου. Το σύνολο σχεδόν των εν χρήσει πιγμένων είναι χρωματιστά και διακρίνονται σε ανόργανα (οξειδία ή άλατα διαφόρων μετάλλων) και οργανικά (προέρχονται από πλήθος οργανικών ενώσεων, ομοκυκλικών και ετεροκυκλικών, αρκεί να διαθέτουν μία ή περισσότερες χρωμοφόρες ομάδες).

Κατοπτρικά ή μεταλλικά πιγμένα[4,5,6]

Πρόκειται για πιγμένα που ανακλούν το σύνολο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας χωρίς μείωση της έντασης υπό μορφή πολωμένου φωτός και χωρίς να δημιουργούν καμία άλλη εκτροπή. Τα πιγμένα αυτά είναι μόνο ανόργανα και υφίστανται υπό τη μορφή λαμπερών φυλλιδίων αλουμινίου που λειτουργούν σαν κάτοπτρα και χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με οργανικής προέλευσης χρωματιστά πιγμένα με σκοπό να δημιουργήσουν την εντύπωση μεταλλικής εμφάνισης.

Ιριδίζοντα πιγμένα[4]

Πρόκειται για πιγμέντα των οποίων τα σωματίδια βρίσκονται υπό κρυσταλλική μορφή ή μορφή φυλλιδίων, οργανικά ή ανόργανα, που χρησιμοποιούνται στη δημιουργία μεταλλικής και ιριδίζουσας εμφάνισης. Εμφανίζουν εξαιρετικά μεγάλο δείκτη διάθλασης, ενώ το σχήμα τους επιτρέπει κατά μικρό ποσοστό τη διέλευση φωτός με αποτέλεσμα να προκαλείται ταυτοχρόνως και διάχυση του φωτός. Ο παραπάνω συνδυασμός συντελεί στην εμφάνιση πέρλας, δηλαδή ο τόνος της απόχρωσης να εξαρτάται από τη γωνία παρατήρησης και τη γωνία φωτισμού του αντικειμένου.

Φθορίζοντα πιγμέντα [6]

Πιγμέντα τα οποία απορροφούν φωτεινή ενέργεια από όλο το φάσμα μήκους κύματος φωτός, την οποία και επανεκπέμπουν υπό μορφή φωτεινής ακτινοβολίας μικρότερης συχνότητας και κατ'έκταση μεγαλύτερου μήκους κύματος. Είναι πάντοτε οργανικής προέλευσης, φυσικά ή τεχνητά και κυρίως φθοροπαράγωγα ή παράγωγα της ροδαμίνης, της θειοφλαβίνης και της υδροξυναφθαλδαζίνης.

Φωσφορίζοντα πιγμέντα [4,6]

Πιγμέντα αυτής της κατηγορίας 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. Σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται και πιγμέντα που λειτουργούν έξω από το ορατό φάσμα (υπεριώδες, υπέρυθρο) ακόμη και σε θερμικά μήκη κύματος (θερμοευαίσθητα χρώματα). Εκτός από το φώσφορο, εντάσσονται επίσης τα σουλφίδια του ψευδαργύρου, του καδμίου κ.α., που έχουν ενεργοποιηθεί με χαλκό, άργυρο, μαγγάνιο ή νικέλιο.

1.2.2. Λευκά χρώματα

Ασβεστίτης [11,12]

Ανήκει στην κατηγορία των λευκών ορυκτών «Λευκές γαίες-Terra alba» μαζί με το γύψο και τον καολίνη. Ο ασβεστίτης γνωστός και ως κιμωλία ή ανθρακικό ασβέστιο, είναι ένα από τα πιο κοινά ορυκτά που απαντώνται στη φύση. Πρόκειται για ανθρακικό ανόργανο άλας και το πιο σταθερό πολύμορφο ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3). Παρουσιάζει σκληρότητα 3 της κλίμακας Mohs. Άλλα πολύμορφα ανθρακικού ασβεστίου είναι τα ορυκτά αραγονίτης και βατερίτης. Ο αραγονίτης θα μετουσιώνεται σε ασβεστίτη στους $380\text{-}470^\circ\text{C}$. Οι κύριες πηγές για την παραγωγή του πιγμέντου αποτελούν ο ασβεστόλιθος, και στο μάρμαρο καθώς επίσης σταλαγμίτες και πορώδεις ηφαιστειογενείς λίθοι.



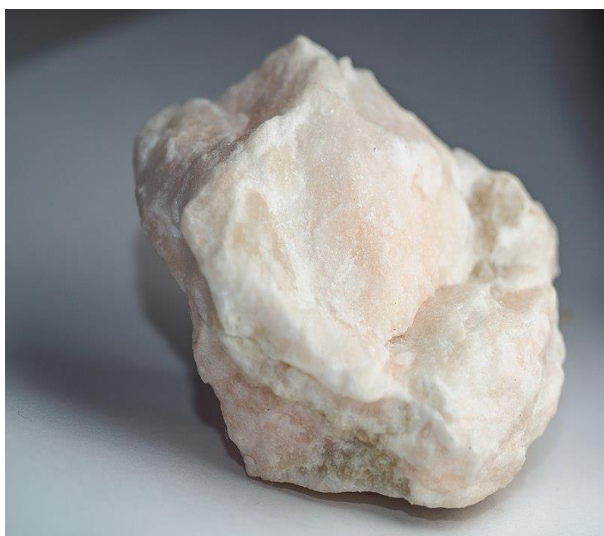
Εικόνα 1-2 Ασβεστίτης [87]

Ως πιγμέντο ο ασβεστίτης σε μορφή κιμωλίας διατηρεί χαμηλή την απορρόφηση λαδιού, γεγονός που ευνοεί τη χρήση του στις ελαιογραφίες. Ως υλικό υποστρώματος ενδείκνυται στη ζωγραφική με αυγοτέμπερα και τέμπερα καζεΐνης, καθώς επίσης στην εγκαυστική ζωγραφική και στην ελαιογραφία. Με απορροφητικότητα ελαίου 8 έως 25 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια χρωστικής ουσίας, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων χρωστικής ουσίας, δεν επιβραδύνει την ξήρανση της ελαιομπογιάς και διασκορπίζεται καλά σε χρώματα με βάση το λάδι και το νερό και είναι εύκολο να αλέθει λόγω του ελαφρώς μεγαλύτερου μέσου μεγέθους σωματιδίων. Η μη τοξικότητα του ασβεστίτη των καθιστά αρκετά δημοφιλή και συναντάται σε πάρα πολλά έργα.

Γύψος [13,14,15]

Ο γύψος είναι ένα μαλακό θειικό άλας που αποτελείται από διένυδρο θειικό ασβέστιο, με χημικό τύπο $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Είναι εξορύσσεται ευρέως και χρησιμοποιείται ως λίπασμα, και ως κύριο συστατικό σε πολλές μορφές γύψου. Μια λεπτόκοκκη λευκή ή ελαφρώς χρωματισμένη ποικιλία γύψου, που ονομάζεται αλάβαστρο, έχει χρησιμοποιηθεί για τη γλυπτική από πολλούς πολιτισμούς, όπως η Αρχαία Αίγυπτος, η Μεσοποταμία, η Αρχαία Ρώμη, η Βυζαντινή Αυτοκρατορία και οι αλάβαστροι του Νότιγγαμ της Μεσαιωνικής Αγγλίας. Εμφανίζει σκληρότητα 2 της κλίμακας Mohs. Σχηματίζεται ως ανόργανο άλας εξαμίτη και ως προϊόν ενυδάτωσης ανυδρίτη.

Μεγάλες εξορύξεις γύψου γίνονται στις πόλεις Araripina και Grajaú στη Βραζιλία. στο Πακιστάν, στη Τζαμάικα, στο Ιράν (ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός παγκοσμίως) στην Ισπανία (τον κύριο παραγωγό στην Ευρώπη), στη Γερμανία και στις Ηνωμένες Πολιτείες.



Εικόνα 1-3 Γύψος [88]

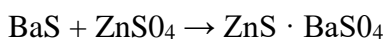
Σε συνδυασμό με ζωική κόλλα, ο γύψος συνθέτει το "Gesso", επίσης γνωστό ως "κόλλα gesso" ή "ιταλικό gesso" και χρησιμοποιείται ως υλικό υποστρώματος με ιδιαίτερα απορροφητικές ιδιότητες. Το χρώμα του gesso ήταν συνήθως λευκό ή υπόλευκο. Η απορροφητικότητα του το καθιστούσε ικανό για χρήση με όλα τα μέσα ζωγραφικής, συμπεριλαμβανομένων των μέσων με βάση το νερό και το λάδι. Η ανάμειξη και η εφαρμογή του είναι μια μορφή τέχνης από μόνη της, αφού συνήθως εφαρμόζεται σε 10 ή περισσότερα εξαιρετικά λεπτά στρώματα. Πρόκειται για ένα μόνιμο και λαμπερό λευκό υπόστρωμα που χρησιμοποιείται σε ξύλο, μασονίτη στους καμβάδες χρησιμοποιείται ως ένα γαλάκτωμα ελαίου gesso και λιναρόσπορου.

Λιθοπόνιο [12,15]

Το λιθοπόνιο είναι ένα μείγμα ανόργανων ενώσεων, που χρησιμοποιείται ευρέως ως σκόνη λευκού χρώματος. Αποτελείται από ένα μίγμα θειικού βαρίου και θειούχου ψευδαργύρου. Αυτές οι αδιάλυτες ενώσεις ενώνονται καλά με οργανικές ενώσεις και προσδίδουν αδιαφάνεια. Έγινε δημοφιλής λόγω του φθηνού κόστους παραγωγής του.

Σχετικές λευκές χρωστικές περιλαμβάνουν το διοξείδιο του τιτανίου, το οξείδιο του ψευδαργύρου ("λευκό ψευδάργυρο") και το σουλφίδιο του ψευδαργύρου και βρίσκει εφαρμογή στις χρωστικές, τα μελάνια, το δέρμα, το χαρτί, τον μουσαμά και τις πούδρες προσώπου.

Ο σχηματισμός του προκύπτει με συγκαθίζηση θειικού βαρίου και θειούχου ψευδαργύρου. Η συνηθέστερη κατακρήμνιση πραγματοποιείται με συνδυασμό ισομοριακών ποσοτήτων θειικού ψευδαργύρου και θειούχου βαρίου:



Έτσι προκύπτει προϊόν που είναι 29,4% κατά βάρος ZnS και 70,6% κατά βάρος BaSO₄. Υπάρχουν, ωστόσο παραλλαγές με παραγωγή προϊόντος πλούσιο σε ZnS όταν προστίθεται γλωριούχο ψευδάργυρο στο μείγμα θειικού ψευδαργύρου και θειούχου βαρίου. Το θειούχο βάριο παράγεται με καρβοθερμική αναγωγή θειικού βαρίου. Ο θειικός ψευδάργυρος λαμβάνεται από μια ποικιλία προϊόντων ψευδαργύρου, συνήθως από απόβλητα, με κατεργασία με θειικό οξύ.



Εικόνα 1-4 Ασβεστίτης [89]

Το λιθοπόνιο θεωρείται ότι ανακαλύφθηκε στα μέσα του 19^{ου} αιώνα ως υποκατάστατο του λευκού του μολύβδου διότι εμφανίζει αντοχή σε ηλιακή ακτινοβολία και δεν είναι τοξικό. Παράχθηκε σε μεγάλη κλίμακα για πρώτη φορά το 1874 και το 1920 αποτέλεσε έτος με τη μεγαλύτερη ζήτησή του. Παρόλα αυτά χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα σε ένα εύρος εφαρμογών, όπως στην παραγωγή πλαστικών, στόκου και νερομπογιάς.

Λευκό του μολύβδου [9,11]

Ως ορυκτό ο λευκός μολύβδος είναι ο ανθρακικός μολύβδος $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Είναι ένα πολύπλοκο άλας, που περιέχει τόσο ανθρακικά όσο και ιόντα υδροξειδίου. Ο λευκός μολύβδος εμφανίζεται φυσικά ως ανόργανο άλας, το οποίο είναι ως υδροκερυσίτης, ένας ένυδρος κερυσίτης. Χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν ως συστατικό για το μολυβδόχρωμα και ένα καλλυντικό που ονομάζεται βενετσιάνικο Cefuse, λόγω της αδιαφάνειάς του και του ομαλού μείγματος που έκανε με ξηρά

έλαια. Ωστόσο, η ικανότητα δηλητηρίασης από μόλυβδο έχει συντελέσει στην απαγόρευση της χρήσης του στις περισσότερες χώρες.

Ως πιγμέντο το λευκό του μολύβδου ήταν η κύρια λευκή χρωστική ουσία της κλασικής ευρωπαϊκής ελαιογραφίας. Υπήρξαν ισχυρισμοί ότι είναι εν μέρει υπεύθυνο για το σκοτάδι των παλιών ζωγραφιών με την πάροδο του χρόνου, αντιδρώντας με ιχνοστοιχεία υδρόθειου στον αέρα παράγοντας μαύρο σουλφίδιο μολύβδου. Η πιο παραδοσιακή άποψη είναι ότι οι μόνιμες χρωστικές ουσίες και τα βερνίκια είναι πιο πιθανό να ευθύνονται για τις σκοτεινές χρωματικές εντυπώσεις. Παλαιότερα, ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένο πιγμέντο λόγω της πυκνότητάς του, της αδιαφάνειας, της εξαιρετικής καλυπτικής του ικανότητας και της ξηραντικής του δράσης.



Εικόνα 1-5 Λευκό του μολύβδου [89]

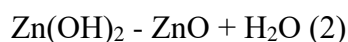
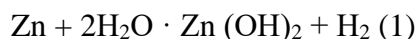
Σε κάθε περίπτωση, το λευκό του μολύβδου έχει αντικατασταθεί ως επί το πλείστον σε καλλιτεχνική χρήση από λευκό τιτάνιο, το οποίο έχει πολύ μεγαλύτερη αντοχή χρωματισμού από το λευκό μόλυβδο. Ωστόσο, ορισμένοι ειδικοί υποστηρίζουν ότι πολλά από αυτά τα υποκατάστατα είναι λιγότερο μόνιμα. Το λευκό του μολύβδου χρησιμοποιείται λιγότερο από τους σημερινούς ζωγράφους, όχι λόγω του φόβου της τοξικότητάς του αλλά επειδή η τοξικότητά του έχει οδηγήσει σε εμπορικούς περιορισμούς που καθιστούν το συγκεκριμένη χρωστική, δύσκολα προσβάσιμη σε επαρκείς ποσότητες για τους καλλιτέχνες.

Λευκό του ψευδαργύρου [8,12]

Το πιγμέντο «λευκό του ψευδαργύρου» προέρχεται κυρίως από το οξείδιο του ψευδαργύρου. Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι μια ανόργανη ένωση με τον τύπο ZnO . Το ZnO είναι μια λευκή σκόνη που είναι αδιάλυτη στο νερό και χρησιμοποιείται ευρέως ως πρόσθετο σε πολυάριθμα υλικά και προϊόντα όπως καουτσούκ, πλαστικά, κεραμικά, γυαλί, τσιμέντο, λιπαντικά, χρώματα, αλοιφές, κόλλες, τρόφιμα, μπαταρίες, φερρίτες, επιβραδυντές φωτιάς και ταινίες πρώτων βοηθειών. Αν και εμφανίζεται φυσικά ως ορυκτό ζινσίτη, τα περισσότερα οξείδια ψευδαργύρου παράγονται συνθετικά.

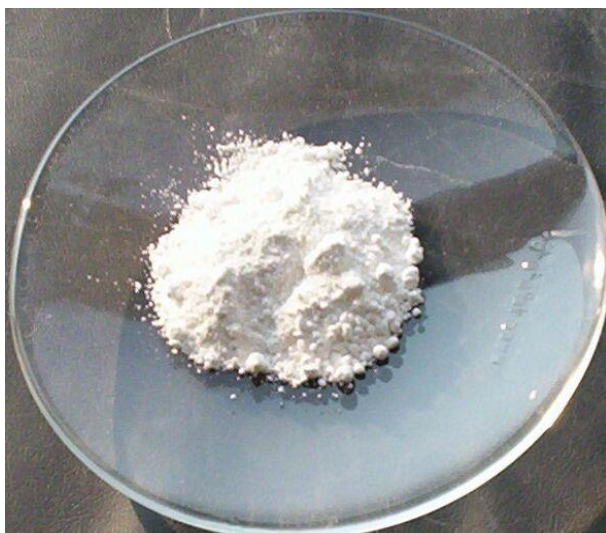
Εντός εργαστηρίου, το οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να παραχθεί με ηλεκτρόλυση ενός διαλύματος διττανθρακικού νατρίου με μια άνοδο ψευδαργύρου. Τα προϊόντα

είναι το υδροξείδιο ψευδαργύρου και το αέριο υδρογόνο. Το υδροξείδιο του ψευδαργύρου κατά την θέρμανση αποσυντίθεται σε οξείδιο ψευδαργύρου.



Το ZnO είναι ένας ημιαγωγός ευρείας ζώνης τύπου II-VI. Αυτός ο ημιαγωγός έχει αρκετές ευνοϊκές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της καλής διαφάνειας, της υψηλής κινητικότητας των ηλεκτρονίων, της ευρείας ζώνης και της ισχυρής φωτεινότητας στην θερμοκρασία δωματίου.

Ο λευκός ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία στα χρώματα και είναι πιο αδιαφανής από το λιθοπόνιο, αλλά λιγότερο αδιαφανής από το διοξείδιο του τιτανίου. Χρησιμοποιείται επίσης ως υλικό υποστρώματος. Το κινέζικο λευκό είναι μια ειδική ποιότητα λευκού ψευδαργύρου που χρησιμοποιείται στις χρωστικές των καλλιτεχνών. Η χρήση του λευκού ψευδαργύρου (οξείδιο του ψευδαργύρου) ως χρωστικού στην ελαιογραφία άρχισε στα μέσα του 18^{ου} αιώνα και έχει αντικαταστήσει εν μέρει το δηλητηριώδες λευκό μόλυβδο. Χρησιμοποιήθηκε από ζωγράφους όπως οι Böcklin, Van Gogh, Manet, Munch.



Εικόνα 1-6 Λευκό του ψευδαργύρου[89]

1.2.3. Μαύρα χρώματα

Μαύρο του άνθρακα [9,10]

Ως όρος το μαύρο του άνθρακα αναφέρεται στο όνομα μιας κοινής μαύρης χρωστικής, που παράγεται παραδοσιακά από οργανικά υλικά όπως το ξύλο ή τα οστά. Εμφανίζεται μαύρο επειδή αντανακλά πολύ μικρό φως στο ορατό τμήμα του φάσματος. Η πραγματική φωταύγεια ποικίλλει ανάλογα με το υλικό προέλευσης και τη μέθοδο παραγωγής. Είναι γνωστό από μια ποικιλία ονομάτων, καθένα από τα οποία αντικατοπτρίζει μια παραδοσιακή μέθοδο αιθάλης, από την οποία και προέρχεται η συγκεκριμένη χρωστική.

- Το μαύρο του ελεφαντόδοντο παράγεται παραδοσιακά με τη συσσώρευση ελεφαντόδοντου ή οστών.
- Το μαύρο από ξυλοκάρβουνο κληματόβεργας παράγεται παραδοσιακά με τη συσσώρευση αποξηραμένων αμπέλων και στελεχών.
- Το μαύρο της λάμπας παράγεται παραδοσιακά με τη συλλογή αιθάλης, από λάμπες λαδιού.



Εικόνα 1-7 Μαύρο του άνθρακα[89]

Όλοι οι παραπάνω τύποι χρωστικών ουσιών άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς στη ζωγραφική από τους προϊστορικούς χρόνους. Ζωγράφοι όπως ο Rembrandt, ο Vermeer, ο Van Dyck, αλλά και πιο πρόσφατα οι Cézanne, Picasso και Manet.

Οι νεότερες μέθοδοι παραγωγής αιθάλης έχουν αντικαταστήσει αυτές τις παραδοσιακές πηγές, αν και ορισμένα υλικά παράγονται ακόμη με παραδοσιακές μεθόδους. Για βιοτεχνικούς σκοπούς, ο άνθρακας που παράγεται με οποιοδήποτε μέσο παραμένει ένα στοιχείο που χρησιμοποιείται ευρέως.

Ως προς τη χημική τους δομή, τα σωματίδια του εντάσσονται στο εύρος του 1 έως 100 μm. Εμφανίζουν υψηλή διαλυτότητα και χημική σταθερότητα. Επίσης,

παρουσιάζουν ιδιαίτερη αντοχή στη ηλιακή ακτινοβολία, στην έκθεση σε οξέα ή βάσεις καθώς και στον αέρα.

Μαγνητίτης [9,12]

Ο μαγνητίτης είναι ένα ορυκτό οξείδιο του σιδήρου με τον χημικό τύπο Fe_3O_4 , είναι ένα από τα οξείδια του σιδήρου. Ο μαγνητίτης είναι φερομαγνητικό ορυκτό δηλαδή εμφανίζει την ιδιότητα να έλκεται από έναν μαγνήτη και μπορεί να μαγνητιστεί για να γίνει μόνιμος μαγνήτης. Πρόκειται για το πιο μαγνητικό από όλα τα φυσικά ορυκτά στη Γη. Φυσικά μαγνητισμένα κομμάτια μαγνητίτη, που ονομάζονται υποστύλωμα, θα προσελκύσουν μικρά κομμάτια σιδήρου, τα οποία οι αρχαίοι λαοί ανακάλυψαν για πρώτη φορά την ιδιότητα του μαγνητισμού. Ως αποτέλεσμα, αυτό εξέπληξε αρκετούς αρχαίους πολιτισμούς και οδήγησε στην κατανόηση των μαγνητικών ιδιοτήτων ορισμένων μετάλλων. Παρόλα αυτά δεν εντοπίζεται συχνά σε σύγχρονα έργα ζωγραφικής



Εικόνα 1-8 Μαγνητίτης[89]

Μικροί κόκκοι μαγνητίτη εμφανίζονται σχεδόν σε όλους τους πυριγενείς και μεταμορφωμένους βράχους. Ο μαγνητίτης είναι μαύρος ή καφέ-μαύρος με μεταλλική λάμψη, έχει σκληρότητα 5-6 της κλίμακας Mohs. Εκτός από τους πυριγενείς βράχους, ο μαγνητίτης εμφανίζεται επίσης σε ιζηματογενείς βράχους, συμπεριλαμβανομένων των σχηματισμών σχηματισμού ζωνών και σε λιμναία και θαλάσσια ιζήματα, τόσο υπό τη μορφή κόκκων αποκόλλησης όσο και ως μαγνήτες. Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη πιστεύεται επίσης ότι σχηματίζονται σε εδάφη, όπου πιθανότατα οξειδώνονται γρήγορα στο μαγκαιμίτη.

1.2.4.Κόκκινα χρώματα

Κιννάβαρι [15,17]

Η κιννάβαρι πρόκειται για μία φωτεινή κόκκινη φαιά ουσία σουλφιδίου, που είναι το πιο συνηθισμένο μέταλλευμα για τον εξευγενισμό του στοιχειακού υδραργύρου και αποτελεί την ιστορική πηγή για το λαμπρό κόκκινο ή κόκκινο χρωστικό που ονομάζεται vermilion.

Η κιννάβαρι γενικά εμφανίζεται ως ορυκτό και μοιάζει με τον χαλαζία σε συμμετρία και στην εκθεσιακή διχρωμία του. Έχει δείκτη διάθλασης περίπου 3.2, σκληρότητα μεταξύ 2 και 2.5 της κλίμακας Mohs και ειδικό βάρος περίπου 8.1. Το χρώμα και οι ιδιότητες προέρχονται από μια δομή που είναι ένα ρομβοεδρικό κρυσταλλικό πλέγμα που ανήκει στο εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα, κρυστάλλους που μερικές φορές παρουσιάζουν αδελφοποίηση. Έχει χρησιμοποιηθεί για το χρώμα του από την αρχαιότητα στην Εγγύς Ανατολή, από τον πολιτισμό Olmec στο Μεξικό και στην Κίνα από την εποχή της δυναστείας των Song. Οι σχετικές σύγχρονες προφυλάξεις για τη χρήση και το χειρισμό της κιννάβαρης προκύπτουν από την τοξικότητα του συστατικού υδραργύρου, το οποίο αναγνωρίστηκε ήδη από την αρχαία Ρώμη. Εξακολούθησε να χρησιμοποιείται από ευρωπαίους ζωγράφους από την Αναγέννηση μέχρι τον 20^ο αιώνα. Ωστόσο, λόγω του κόστους παραγωγής και της τοξικότητάς του, αντικαταστάθηκε σχεδόν εξ'ολοκλήρου από μία νέα συνθετική κόκκινη χρωστική, το κόκκινο κάδμιο, στα μέσα του 20^{ου} αιώνα.



Εικόνα 1-9 Κιννάβαρι[89]

Οι Κινέζοι ήταν πιθανώς οι πρώτοι που συνέθεσαν την χρωστική κιννάβαρι από συνθετικό βερμύλλιο ήδη από τον 4ο αιώνα π.Χ. Ο Έλληνας αλχημιστής Ζωσίμος της Πανόπολης (τρίτος-τέταρτος αιώνας μ.Χ.) έγραψε ότι υπήρχε μια τέτοια μέθοδος. Στις αρχές του 9ου αιώνα η διαδικασία περιγράφηκε με ακρίβεια από τον αλχημιστή Jabir ibn Hayyan (722-804) στο βιβλίο του με τις συνταγές των χρωμάτων και η διαδικασία άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως στην Ευρώπη.

Κατά τον 17^ο αιώνα εισήχθη μια νέα μέθοδος κατασκευής της χρωστικής, γνωστή ως η «ολλανδική» μέθοδος. Ο υδράργυρος και το τετηγμένο θείο εισάγονται σε λουτρό νερού για να σχηματίσουν μαύρο σουλφίδιο του υδραργύρου, στη συνέχεια θερμαίνονται σε σχιστόλιθο, παράγοντας ατμούς οι οποίοι ύστερα από συμπύκνωση παράγουν ένα φωτεινό, κόκκινο σουλφίδιο υδραργύρου. Για να απομακρυνθεί το θείο, αυτοί οι κρύσταλλοι κατεργάζονται με ένα ισχυρό αλκάλι, καθαρίζονται και τελικά λειοτριβήθηκαν κάτω από νερό για να δώσουν την εμπορική μορφή σκόνης χρωστικής ουσίας. Η χρωστική εξακολουθεί να γίνεται σήμερα ουσιαστικά με την ίδια διαδικασία.

Mίνιο (Minium) [20,21,23]

Το μίνιο επί της ουσίας πρόκειται για το οξειδίο του μολύβδου, που ονομάζεται επίσης ερυθρός μολύβδος ή τριπλωβικό τετροξείδιο. Πρόκειται για μια λαμπερή κόκκινη ή πορτοκαλί κρυσταλλική ή άμορφη χρωστική ουσία. Ως προς τη χημική του μορφή, το κόκκινο μολύβδο είναι το Pb_3O_4 ή το $2Pb \cdot PbO_2$. Ως χρωστική ουσία χρησιμοποιείται ευρέως στον Μεσαίωνα για τη διακόσμηση χειρόγραφων και για ζωγραφική. Δημιουργήθηκε με ψήσιμο λευκού μολύβδου χρωστικής ουσίας στον αέρα.

Κατά τη διάρκεια της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, ο όρος *minium* θα μπορούσε να αναφέρεται είτε στη χρωστική ουσία που κατασκευάστηκε από το γινόμενο της κιννάβαρης είτε στο λιγότερο δαπανηρό κόκκινο μολύβδο. Το όνομα προήλθε από τον ποταμό *Minius* στην Iberia (που τώρα αποτελεί τμήμα της ισπανικής-πορτογαλικής συνόρων και είναι γνωστό ως *Miño* ή *Minho*), που βρίσκεται κοντά στα κύρια ρωμαϊκά μεταλλεία. Ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος το ανέφερε ως πιγμέντο που έδινε την εντύπωση της φλόγας. Το μίνιο του κόκκινου μολύβδου ήταν εύκολο να εξορυχτεί και λιγότερο ακριβό από τη χρωστική που παρασκευάστηκε από το μεταλλικό κίτρινο, και ήταν λαμπερό και χαρούμενο, γι 'αυτό έγινε το πιο διαδεδομένο λαμπερό κόκκινο στη μεσαιωνική ζωγραφική μέχρι την εισαγωγή του βερμιλίου.



Εικόνα 1-10 Μίνιο[89]

Το χρώμα χρησιμοποιήθηκε ειδικότερα για τα σημάδια των παραγράφων, τα στίγματα, τα κεφαλαία και τις επικεφαλίδες που είχαν χρώμα κόκκινο στα μεσαιωνικά χειρόγραφα. Το λατινικό ρήμα για αυτό το είδος δουλειάς ήταν *miniare*, ώστε να εντυπωθεί το συγκεκριμένο σημείο με χρωστική μινίου, και το άτομο που το έκανε αυτό ήταν γνωστό ως μινιατούρα. Αυτοί οι μεσαιωνικοί καλλιτέχνες έκαναν επίσης μικρά εικονογραφήματα και διακοσμητικά σχέδια στα χειρόγραφα, τα οποία έγιναν γνωστά ως μινιατούρες, η πηγή της αγγλικής λέξης για μικρά έργα τέχνης.

Υπήρξε και υπάρχει ως σήμερα σημαντική σύγχυση ανάμεσα στα ονόματα των αρχαίων και των μεσαιωνικών χρωστικών ουσιών. Ο όρος *minium* χρησιμοποιήθηκε για τη κιννάβρι, το *vermilion*, και για το κόκκινο μόλυβδο. Το μίνιο του κόκκινου μολύβδου ονομάστηκε μερικές φορές σιλίο στα κλασσικά Λατινικά, προκαλώντας μεγαλύτερη σύγχυση στη διάκριση των χρωστικών.

Το μίνιο κατασκευάστηκε στην Κίνα ήδη από το 300 π.Χ. Ήταν γνωστό στη Δυναστεία των Χαν (200 π.Χ.-200 μ.Χ.) με την ονομασία "cinabar lead" (*ch'ien tan*). Η διαδικασία κατασκευής περιγράφηκε σε ένα κινεζικό χειρόγραφο του 5^{ου} αιώνα. Το μίνιο χρησιμοποιήθηκε ευρέως στην περσική μικρογραφία και στην ινδική μικρογραφία.

Αιματίτης [24,26,29]

Ο αιματίτης, ως ορυκτό, είναι η ορυκτή μορφή του οξειδίου του σιδήρου (III) (Fe_2O_3), ενός από τα πολλά οξείδια του σιδήρου. Ο αιματίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα πλέγματος και έχει την ίδια κρυσταλλική δομή με τον ιλμενίτη και το κορούνδιο. Ο αιματίτης και ο λαμινίτης σχηματίζουν ένα πλήρες στερεό διάλυμα σε θερμοκρασίες άνω των 950°C. Εξορύσσεται ως το κύριο μέταλλευμα του σιδήρου. Οι ποικιλίες περιλαμβάνουν μεταλλεύματα μαρτίτη και οσχάλκιτη (κατοπτρικός αιματίτης). Ενώ οι μορφές αιματίτη ποικίλλουν, όλες έχουν μια σκουριά κόκκινη ράβδωση. Ο αιματίτης είναι πιο σκληρός από τον καθαρό σίδηρο, αλλά πολύ πιο εύθραυστος.



Εικόνα 1-11 Αιματίτης [89]

Ως πιγμέντο το όνομα του προέρχεται από το χρώμα του αιματίτη όταν έχει συνθλιβεί σε λεπτή σκόνη και θυμίζει την απόχρωση του αίματος. Οι πρωτόγονοι άνθρωποι ανακάλυψαν ότι ο αιματίτης μπορεί να συνθλιβεί και να αναμιγνύεται με ένα υγρό για να χρησιμοποιηθεί ως χρώμα. Οι ζωγραφισμοί των σπηλαίων, γνωστοί ως «εικονογραφήσεις», που χρονολογούνται πριν από 40.000 χρόνια δημιουργήθηκαν με χρωστικές αιματίτη.

Ο αιματίτης εξακολουθεί να είναι μία από τις πιο σημαντικές χρωστικές ουσίες. Εξορύσσεται σε πολλές τοποθεσίες σε όλο τον κόσμο και έχει διατεθεί εκτεταμένα ως κόκκινη χρωστική ουσία. Κατά τη διάρκεια της Αναγέννησης, όταν πολλοί ζωγράφοι άρχισαν να χρησιμοποιούν λάδι και καμβά, ο αιματίτης ήταν ένα από τα πιο σημαντικά πιγμέντα. Το χρώμα του αιματίτη ήταν αδιαφανές και μόνιμο. Η ανάμιξή του με λευκή χρωστική ουσία μπορούσε να παράξει μια ποικιλία από ροζ χρώματα.

Κόκκινη ώχρα [19,20]

Η ώχρα είναι ένα φυσικό γήινο πιγμέντο που περιέχει ένυδρο οξειδίο του σιδήρου, το οποίο μεταβάλλεται ανάλογα με το χρώμα από κίτρινο έως βαθύ πορτοκαλί ή καφέ. Μία παραλλαγή της ώχρας που περιέχει μια μεγάλη ποσότητα αιματίτη ή αφυδατωμένο οξειδίο του σιδήρου έχει μια κοκκινωπή απόχρωση γνωστή ως "κόκκινη ώχρα". Το κύριο συστατικό της κόκκινης ώχρας είναι το οξειδίο του σιδήρου (III) (Fe_2O_3 -αιματίτης). Στην περίπτωση που ο αιματίτης βρίσκεται σε μίγμα με αργιλοπυριτικά πετρώματα και μερικές φορές CaCO_3 , ιλμενίτη (ορυκτό οξειδίο του τιτανίου και του σιδήρου - FeTiO_3), ρουτίλιο (ορυκτό του τιτανίου), άστριους και μαγνητίτη, αποκαλείται κόκκινη ώχρα.

Το οξειδίο του άνθρακα είναι ένα από τα πιο κοινά ορυκτά που βρέθηκαν στη γη και υπάρχουν πολλές αποδείξεις ότι η χρωστική κίτρινη και κόκκινη ώχρα χρησιμοποιήθηκε στην προϊστορική και αρχαία εποχή από πολλούς διαφορετικούς πολιτισμούς σε διαφορετικές ηπείρους. Κομμάτια ωχραγραφίας με αφηρημένα σχέδια έχουν βρεθεί στο χώρο του σπηλαίου Blombos στη Νότια Αφρική, που χρονολογείται περίπου 75.000 χρόνια πριν. Στην Ουαλία, η παλαιολιθική ταφή που ονομάζεται Κόκκινη Κυρία της Paviland από την επίστρωση της κόκκινης ώχρας έχει χρονολογηθεί σε περίπου 33.000 χρόνια πριν από σήμερα. Ζωγραφικοί πίνακες με κόκκινα χρώματα ώχρας έχουν βρεθεί σε παλαιολιθικές τοποθεσίες στη Pech Merle στη Γαλλία (ηλικίας περίπου 25.000 ετών) και στη σπηλιά της Altamira στην Ισπανία (περίπου 15.000-16.500 π.Χ.). Σύμφωνα με μερικούς μελετητές, οι νεολιθικές ταφές χρησιμοποίησαν συμβολικά κόκκινες χρωματιστές ώχρες, είτε για να αντιπροσωπεύσουν μια επιστροφή στη γη είτε πιθανώς ως μορφή τελετουργικής αναγέννησης, όπου το χρώμα συμβολίζει το αίμα και τη Μεγάλη Θεά.

Η κόκκινη ώχρα ήταν η πιο συνηθισμένη χρωστική ουσία για ζωγραφική στους τοίχους στον αρχαίο Μεσογειακό κόσμο. Στην Αρχαία Ελλάδα, η κόκκινη ώχρα ονομάστηκε μίλτος. Στην κλασική αρχαιότητα, η κόκκινη ώχρα προήλθε από μια ελληνική αποικία στη Μαύρη Θάλασσα όπου βρίσκεται η σύγχρονη πόλη Sinop στην Τουρκία. Ήταν προσεκτικά ρυθμισμένη, ακριβή και χαρακτηριζόμενη από μια ειδική σφραγίδα, και αυτό το χρώμα ονομάστηκε σφραγισμένη Σινώπη. Αργότερα η λαϊκή και η ιταλική ονομασία συνόπωση δόθηκε σε ένα ευρύ φάσμα σκούρων κόκκινων χρωμάτων χρωστικών ουσιών.



Εικόνα 1-12 Κόκκινη Ωχρα[88]

1.2.5. Κίτρινα χρώματα

Μασσικότης [30,37,38]

Ο μασσικότης είναι ορυκτό οξειδίου του μολύβδου (II) με ορθορομβική δομή πλέγματος. Το οξείδιο του μολύβδου (II) (τύπος: PbO) υφίσταται σε δύο μορφές πλέγματος, ορθορομβικό και τετραγωνικό. Η τετραγωνική μορφή ονομάζεται litharge. Το PbO μπορεί να μετουσιωθεί από μασσικότη σε λιθάργυρο (ή αντίστροφα) με ελεγχόμενη θέρμανση και ψύξη. Αντίστοιχα από τις δύο διαφορετικές μορφές του πορέρχονται τα πιγμέντα μασσικότης και λιθάργυρος. Σε θερμοκρασία δωματίου εμφανίζει σκληρότητα 2 της κλίμακας Mohs, με ειδικό βάρος 9.64. Ο μασσικότης μπορεί να βρεθεί ως φυσικό ορυκτό, αν και πλέον υπάρχουν μικρές ποσότητες. Ο ορισμός του μασσικότη ως ορθορομβικό PbO χρονολογείται από τη δεκαετία του 1840, αλλά η ουσία μασσικότης και το όνομα μασσικότης έχει χρησιμοποιηθεί από την ύστερη μεσαιωνική εποχή. Υπάρχουν κάποιες ενδείξεις ότι οι αρχαίοι Ρωμαίοι χρησιμοποίησαν την ουσία. Επίσης, υπάρχουν ενδείξεις χρήσης της στην Αίγυπτο, στην Ευρώπη γενικότερα, καθώς και στη Βόρεια και Νότια Αμερική.



Εικόνα 1-13 Μασσικότης[89]

Κίτρινη ώχρα [30,32,36,39,40]

Η χρωστική ουσία «κίτρινη ώχρα» είναι το υδροξείδιο του οξειδίου του σιδήρου γκαιίτης [$\alpha\text{-FeO(OH)}$]. Επειδή, τα κοιτάσματα καθαρού γκαιίτη είναι δυσεύρετα, συνήθως παρουσιάζονται και άλλα ορυκτά με το ίδιο όνομα όπως κίτρινο του υδροξείδιου του οξειδίου του σιδήρου lepidocrocite [$\gamma\text{-FeO(OH)}$], αργιλοπυριτικών προσμίξεων, ανθρακικών αλάτων και πολλών άλλων φάσεων ανάλογα με τη γεωλογική προέλευση του υλικού. Ο λειμωνίτης [$\text{FeO(OH)}\cdot\text{H}_2\text{O}$] πρόκειται για ένα ένυδρο οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου με συμμετοχή υδροξυλίων στο μόριο. Το φυσικό χρώμα του συγκεκριμένου ορυκτού είναι το κίτρινο της ώχρας και συνήθως υποκαθιστά τον γκαιίτη.

Συνθετική κίτρινη ώχρα, γνωστό και ως κίτρινο του Άρη, έχει κατασκευαστεί από τις αρχές της δεκαετίας του 1920. Σήμερα, η συνθετική κίτρινη ώχρα χρησιμοποιείται ευρέως.



Εικόνα 1-14 Κίτρινη Ώχρα[89]

Ως πιγμέντο η κίτρινη ώχρα απαντάται από αρχαίων χρόνων. Στο σπήλαιο του Lascaux υπάρχει μια εικόνα άλογο με κίτρινη ώχρα που εκτιμάται ότι είναι 17.300 ετών. Στην αρχαία Αίγυπτο, επειδή το κίτρινο συνδέθηκε με το χρυσό, το οποίο θεωρήθηκε αιώνιο και άφθαρτο, γινόταν ευρεία χρήση της κίτρινης ώχρας στους πίνακες και τις τοιχογραφίες. Το δέρμα και τα οστά των θεών πιστεύεται ότι είναι από χρυσό, για αυτό το λόγο στους πίνακες των τάφων, οι άντρες εμφανίζονταν πάντα με καφέ πρόσωπα, γυναίκες με κίτρινη ώχρα ή χρυσά πρόσωπα. Οι Ρωμαίοι, επίσης, χρησιμοποίησαν κίτρινη ώχρα στους πίνακές τους για να αναπαραστήσουν τους χρυσούς και τόνους του δέρματος και ως χρώμα φόντου, όπως για παράδειγμα στις τοιχογραφίες της Πομπηίας.

1.2.6.Καφέ χρώματα

Σιένα [32,42,43]

Η σιένα (από την ιταλική: terra di Siena, "Σιένα γη") είναι μια γήινη χρωστική που περιέχει οξειδίο σιδήρου και οξειδίο μαγγανίου. Στη φυσική της κατάσταση, έχει κίτρινη-καφέ απόχρωση και ονομάζεται ωμή σιέννα. Όταν θερμαίνεται, γίνεται κοκκινωπό καφέ και ονομάζεται ψημένη σιέννα. Το όνομα της προέρχεται από την πόλη-κράτος Σιένα της Ιταλίας. Μαζί με την ώχρα και η όμπρα, ήταν από τις πρώτες χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο και βρίσκεται σε πολλές ζωγραφίες σπηλαίων. Από την Αναγέννηση, είναι ένα από τα καφέ χρώματα που χρησιμοποιούνται ευρέως από τους καλλιτέχνες. Η πρώτη καταγεγραμμένη χρήση της σιένα ως όνομα χρώματος ήταν το 1760, στην αγγλική γλώσσα.

Η χρωστική ουσία σιένα ήταν γνωστή και χρησιμοποιήθηκε, στη φυσική της μορφή, από τους αρχαίους Ρωμαίους. Αρχικά, εξορυσσόταν κοντά στο Arcidosso, περιοχή η οποία βρισκόταν υπό την εποπτεία του κράτους της Σιένας. Πλέον, εξορύσσεται στην επαρχία Grosseto, στο Monte Amiata στη νότια Τοσκάνη. Ονομάστηκε terra rossa (κόκκινη γη), terra gialla, ή terra di Siena. Κατά τη διάρκεια της Αναγέννησης, διαπιστώθηκε από τον πιο διαδεδομένο συγγραφέα για τις τεχνικές ζωγραφικής, Giorgio Vasari, με την ονομασία terra rossa. Έγινε, μαζί με την όμπρα και την κίτρινη ώχρα, ένα από τα πρότυπα καφέ που χρησιμοποίησαν καλλιτέχνες από τον 16^ο έως τον 19^ο αιώνα, συμπεριλαμβανομένων των Caravaggio (1571-1610) και Rembrandt (1606-1669), που χρησιμοποίησαν όλα τα χρώματα της γης, σιένα και όμπρα, στην παλέτα του.

Μέχρι τη δεκαετία του 1940 οι παραδοσιακές πηγές στην Ιταλία ήταν σχεδόν εξαντλημένες. Μεγάλο μέρος της σημερινής παραγωγής σιενών πραγματοποιείται στα ιταλικά νησιά της Σαρδηνίας και της Σικελίας, ενώ άλλα σημαντικά αποθέματα βρίσκονται στα βουνά της Απαλαχίας, όπου βρίσκονται συχνά μαζί με τις εναποθέσεις σιδήρου της περιοχής. Παράγεται ακόμα στις γαλλικές Αρδένες, στη μικρή πόλη Bonne Fontaine κοντά στην Ecordal.

Τον 20^ο αιώνα, οι χρωστικές άρχισαν να παράγονται χρησιμοποιώντας συνθετικό οξείδιο σιδήρου και όχι φυσική γη.



Εικόνα 1-15 Σιένα[89]

Ωμή σιένα

Η ωμή σιένα είναι μια κιτρινωπή-καφέ φυσική γη χρωστική ουσία, που αποτελείται κυρίως από υδροξείδιο του σιδήρου. Περιέχει μεγάλη ποσότητα οξειδίου του σιδήρου και μικρή ποσότητα (περίπου πέντε τοις εκατό) οξειδίου του μαγγανίου. Αυτό το είδος χρωστικής είναι γνωστό ως κίτρινη ώχρα, κίτρινη γη, λιμονίτη ή terra gialla.

Ψημένη σιένα

Η ψημένη σιένα περιέχει μεγάλη αναλογία ανύδρου οξειδίου του σιδήρου. Κατασκευάζεται με θέρμανση της ακατέργαστης σιένα, η οποία αφυδατώνει το οξείδιο του σιδήρου, αλλάζοντάς το μερικώς σε αιματίτη, δίνοντάς του πλούσιο κόκκινο-καφέ χρώμα. Η χρωστική ουσία είναι επίσης γνωστή ως κόκκινη γη, κόκκινη ώχρα και terra rossa. Η πρώτη καταγεγραμμένη χρήση της ψημένης σιένα ως όνομα χρώματος, υπήρξε στην αγγλική γλώσσα ήταν το 1853.

Caput mortuum [37,38,42,43]

Το Caput mortuum (πληθυντικός: capita mortua) είναι ένας λατινικός όρος του οποίου η κυριολεκτική έννοια είναι «νεκρό κεφάλι» ή «άχρηστα υπολείμματα», που χρησιμοποιούνται στην αλχημεία. Ως πιγμέντο ονομάστηκε έτσι διότι έδινε την εντύπωση των παρακάτω καστανόχρωμων μεταλλικών ενώσεων, όπως ονομάζονταν στα λατινικά, του *crocus martis* (θειικός σίδηρος) και του *crocus veneris* (οξείδιο του χαλκού)

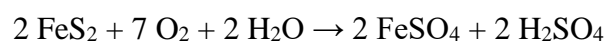
Το Caput mortuum, το οποίο είναι, επίσης, γνωστό και ως καρδινάλιο μοβ, είναι το όνομα που δίνεται σε μια πορφυρή ποικιλία χρωστικής οξειδίου σιδήρου αιματίτη που χρησιμοποιείται σε χρώματα λαδιού και βαφές χαρτιού. Ήταν ένα πολύ

δημοφιλές χρώμα για τη ζωγραφική των ρομπών των θρησκευτικών μορφών και των σημαντικών προσώπων (π.χ. καλλιτεχνών).

Το όνομα αυτής της χρωστικής μπορεί να προέρχεται από την αλχημική χρήση, αφού το οξείδιο του σιδήρου (σκουριά) είναι το άχρηστο υπόλειμμα οξείδωσης. Ήταν αρχικά ένα υποπροϊόν της παραγωγής θειικού οξέος κατά τη διάρκεια του 17^{ου} και 18^{ου} αιώνα, και ήταν ίσως μια πρώιμη μορφή της διαδικασίας χαλκού που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του βενετσιάνικου κόκκινου και του χαλκού κόκκινου.

Το *Caput mortuum* χρησιμοποιείται επίσης μερικές φορές ως εναλλακτικό όνομα για το αιγυπτιακό καφέ, μια χρωστική ουσία που αρχικά κατασκευάστηκε τον 16^ο και 17^ο αιώνα από μούμιες που είχαν ξεραθεί και η χρήση της οποίας σταμάτησε τον 19^ο αιώνα.

Πλέον το συγκεκριμένο πιγμέντο παράγεται εμπορικά ως προϊόν οξείδωσης του σιδηροπυρίτη:



Εικόνα 1-16 Caput Mortuum[88]

Όμπρα [41,45,46,47]

Η όμπρα είναι μια φυσική καφέ ή κοκκινόχρωμη γη που περιέχει οξείδιο σιδήρου και οξείδιο μαγγανίου. Είναι πιο σκούρο από τις άλλες παρόμοιες γήινες χρωστικές ουσίες, ώχρα και σιένα. Αποτελεί μία από τις πρώτες χρωστικές που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος.

Στη φυσική της μορφή, ονομάζεται ωμή όμπρα. Όταν θερμαίνεται (ασβεστοποιείται), το χρώμα γίνεται πιο έντονο είναι γνωστή ως καμένη όμπρα. Το όνομα προέρχεται από την *terra d'ombra* ή τη γη της *Umbria*, την ιταλική ονομασία της χρωστικής ουσίας. Η Ούμπρια είναι μια ορεινή περιοχή στην κεντρική Ιταλία, από όπου η χρωστική ουσία εξήχθη αρχικά. Η όμπρα δεν είναι ένα ακριβές χρώμα, αλλά μια

σειρά διαφορετικών χρωμάτων, από μεσαίο έως σκοτεινό, από κιτρινωπό έως έως γκριζωπό. Το χρώμα της φυσικής γης εξαρτάται από την ποσότητα του οξειδίου του σιδήρου και του μαγγανίου στον πηλό. Τα γήινα χρώματα όμπρας περιέχουν μεταξύ πέντε και είκοσι τοις εκατό οξείδιο του μαγγανίου, το οποίο θεωρείται ότι είναι πιο σκούρο χρώμα από την κίτρινη ώχρα ή τη σιένα.



Εικόνα 1-17 Όμπρα[89]

Την όμπρα τη συναντάμε μαζί με το μαύρο του άνθρακα, την κόκκινη και κίτρινη ώχρα σε ζωγραφιές σπηλαίου από τη νεολιθική εποχή. Οι σκούρες καφέ χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν σπάνια στη μεσαιωνική τέχνη. Οι καλλιτέχνες εκείνης της περιόδου προτιμούσαν φωτεινά, ξεχωριστά χρώματα όπως το κόκκινο, το μπλε και το πράσινο, αντί για τα άχρωμα χρώματα. Οι όμπρες δεν χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στην Ευρώπη πριν από το τέλος του δέκατου πέμπτου αιώνα. Ο αναγεννησιακός ζωγράφος και συγγραφέας Giorgio Vasari (1511-1574) τη θεωρούσε ως καινούρια χρωστική ουσία για την εποχή του.

Η εποχή που ήκμασε η όμπρα ήταν η εποχή του μπαρόκ, όπου συχνά παρείχε τις σκούρες αποχρώσεις στο σκηνοθεραπευτικό σκηνικό (light-dark). Ήταν ένα σημαντικό μέρος της παλέτας του Caravaggio (1571-1610) και του Rembrandt (1606-1669). Ο Ρέμπραντ το χρησιμοποίησε ως σημαντικό στοιχείο των πλούσιων και πολύπλοκων καφέ αποχρώσεών του και εκμεταλλεύτηκε επίσης τις άλλες ποιότητες του. Αποξηραινόταν πιο γρήγορα από άλλα καφέ πιγμέντα, και ως εκ τούτου τα χρησιμοποιούσε συχνά ως υπόστρωμα, ώστε να μπορεί να δουλεύει πιο γρήγορα ή να τα αναμιγνύει με άλλες χρωστικές για να επιταχύνει τη διαδικασία ξήρανσης. Ο ολλανδός καλλιτέχνης Johannes Vermeer χρησιμοποίησε την όμπρα για να δημιουργήσει σκιές σε ασβεστομένα τοιχώματα που ήταν πιο ζεστά και πιο αρμονικά από αυτά που δημιουργήθηκαν με μαύρη χρωστική ουσία. Κατά το δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα, οι ιμπρεσιονιστές επαναστάτησαν ενάντια στη χρήση ανθρακικών και άλλων γήινων χρωμάτων. Ο Camille Pissarro καταγγέλλει τα "παλιά, θαμνώδη χρώματα της γης" και είπε σταμάτησε να τα χρησιμοποιεί. Οι ιμπρεσιονιστές επέλεξαν να κάνουν τα δικά τους καφέ από μείγματα κόκκινου, κίτρινου, πράσινου, μπλε και άλλων χρωστικών, ιδιαίτερα των νέων συνθετικών χρωστικών ουσιών όπως

μπλε κοβαλτίου και πράσινου σμαραγδιού που μόλις είχαν ανακαλυφθεί. Τον 20^ο αιώνα, οι φυσικές χρωστικές άρχισαν να αντικαθίστανται από χρωστικές ουσίες κατασκευασμένες με συνθετικό οξείδιο σιδήρου και οξείδιο μαγγανίου.

1.2.7. Μπλε χρώματα

Indigo [44,48,49,50,52]

Το Indigo ($C_6H_{10}N_2O_2$) είναι ένα βαθύ και πλούσιο πιγμέντο κοντά στο μπλε χρώμα του τροχού, καθώς και σε ορισμένες παραλλαγές του ultramarine. Παραδοσιακά θεωρείται ως ένα χρώμα στο ορατό φάσμα, καθώς και ένα από τα επτά χρώματα του ουράνιου τόξου, το χρώμα μεταξύ του μπλε και του μοβ. Ωστόσο, οι πηγές διαφέρουν ως προς την πραγματική θέση του στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Το χρώμα indigo ονομάζεται έτσι λόγω της indigo βαφής που προέρχεται από το φυτό *Indigofera tinctoria* και τα συναφή είδη. Η πρώτη γνωστή καταγεγραμμένη χρήση του indigo ως όνομα χρώματος ήταν το 1289.

Τα είδη των *Indigofera* καλλιεργήθηκαν στην Ανατολική Ασία, την Αίγυπτο, το Πακιστάν και το Περού κατά την αρχαιότητα. Οι πρώτες αποδείξεις για τη χρήση του indigo χρονολογούνται γύρω στο 4000 π.Χ. και προέρχονται από την Huaca Prieta στο σύγχρονο Περού. Ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος αναφέρει τη γη της Sindh ως πηγή της βαφής από την οποία ονομάστηκε. Εισήχθη από εκεί σε μικρές ποσότητες μέσω του Δρόμου του Μεταξιού. Ο αρχαιοελληνικός όρος για τη βαφή ήταν «*Ἰνδικαὶν φάρμακον*», ο οποίος υιοθετήθηκε στα λατινικά ως ενδεικτικό και μέσω πορτογαλικής προέκυψε η σύγχρονη λέξη indigo. Το Ελ Σαλβαδόρ υπήρξε πρόσφατα ο μεγαλύτερος παραγωγός του indigo. Το indigo ήταν στην πραγματικότητα ένα φυτό που πήρε το όνομά του επειδή προέρχεται από την κοιλάδα του Ινδού, που ανακαλύφθηκε πριν από περίπου 5.000 χρόνια, όπου ονομάστηκε νίλα, δηλαδή σκούρο μπλε. Και από τον 7^ο αιώνα π.Χ., οι άνθρωποι άρχισαν να χρησιμοποιούν το φυτό ως βαφή. Οι Μεσοποτάμιοι έβγαζαν ακόμη και συνταγές για την κατασκευή ινδικού χρώματος σε δισκία από πηλό για την τήρηση αρχείων. Μέχρι το 1289, η γνώση της βαφής έφτασε στην Ευρώπη, όταν αναφέρθηκε από το γνωστό ενετικό εμπορικό ταξιδιώτη Marco Polo. Ωστόσο, από το 1640 αυξήθηκε η ζήτηση για indigo. Οι Ισπανοί εξερευνητές ανακάλυψαν ένα αμερικανικό είδος indigo και άρχισαν να καλλιεργούν το προϊόν στη Γουατεμάλα. Οι Άγγλοι και οι Γάλλοι άρχισαν στη συνέχεια να ενθαρρύνουν την καλλιέργεια indigo στις αποικίες τους στις Δυτικές Ινδίες.

Η χρωστική Indigo μπορεί να κατασκευαστεί από δύο διαφορετικούς τύπους φυτών: το φυτό indigo, το οποίο παρήγαγε τα καλύτερα αποτελέσματα, και από το φυτό woad. Οι Βρετανοί παρήγαγαν indigo με woad, ένα φυτό που παρήγαγε μια χρωστική χαμηλότερης ποιότητας, αλλά ήταν ένα φυτό που ευδοκίμούσε. Προσπαθούσαν να κρατήσουν το μονοπώλιό τους στη βαφή ινδικού χρώματος, καταφέροντας να απαγορεύσουν για χρόνια το φυτό του indigo, υποστηρίζοντας ότι ήταν δηλητηριώδες. Αλλά τελικά οι Βρετανοί άρχισαν να επικεντρώνονται στο τσάι και σε

άλλες καλλιέργειες, και εν τω μεταξύ, οι Γάλλοι άρχισαν να παίρνουν το μερίδιό τους στην αγορά.

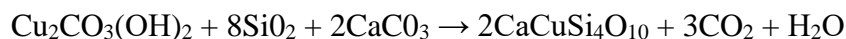


Εικόνα 1-18 Indigo[88]

Αιγυπτιακό μπλε [51,53,54,57]

Το αιγυπτιακό μπλε, επίσης γνωστό ως πυριτικό ασβέστιο ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ή $\text{CaOCuO}(\text{SiO}_2)_4$) ή cuprorivaite, είναι μια χρωστική ουσία που χρησιμοποιήθηκε στην αρχαία Αίγυπτο για χιλιάδες χρόνια. Θεωρείται ότι είναι η πρώτη συνθετική χρωστική ουσία. Ήταν γνωστή στους Ρωμαίους με το όνομα caeruleum - από το οποίο προέρχεται η αγγλική λέξη cerulean. Μετά τη ρωμαϊκή εποχή, το αιγυπτιακό μπλε σταμάτησε να χρησιμοποιείται και ο τρόπος δημιουργίας του ξεχάστηκε. Η αρχαία αιγυπτιακή λέξη wadjet σημαίνει μπλε, μπλε-πράσινο και πράσινο.

Αρκετά πειράματα έχουν διεξαχθεί από επιστήμονες και αρχαιολόγους που ενδιαφέρονται να αναλύσουν τη σύνθεση του αιγυπτιακού μπλε και τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του. Πλέον, θεωρείται γενικά ως ένα πολυφασικό υλικό το οποίο παράγεται με θέρμανση από χαλαζιακή άμμο, μια ένωση χαλκού, ανθρακικό ασβέστιο και μια μικρή ποσότητα αλκαλίου (τέφρα από ανεκτικά σε άλατα φυτά αλοφυτικών ή natron) σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 800 και 1.000°C (ανάλογα με την ποσότητα αλκαλίων που χρησιμοποιείται) για αρκετές ώρες. Το προϊόν είναι cuprorivaite ή αιγυπτιακό μπλε, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμοί:



Στην τελική του μορφή, το αιγυπτιακό μπλε αποτελείται από ορθογώνια μπλε κρύσταλλα μαζί με χαλαζία που δεν έχει αντιδράσει και με λίγο γυαλί. Από την ανάλυση ενός αριθμού δειγμάτων από την Αίγυπτο και αλλού, το ποσοστό βάρους των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την απόκτηση αιγυπτιακού κυανού στην αρχαιότητα προσδιορίστηκε συνήθως μέσα σε αυτά τα ποσά.

- 60-70% διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2)
- 7-15% οξείδιο ασβεστίου (CaO)
- 10-20% οξείδιο του χαλκού (II) (CuO)



Εικόνα 1-19 Αιγυπτιακό μπλε[88]

Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι είχαν το μπλε χρώμα σε πολύ μεγάλη εκτίμηση. Επιθυμούσαν επίσης να μιμηθούν τις ημιπολύτιμες πέτρες τουρκουάζ και lapis lazuli, οι οποίες εκτιμήθηκαν για τη σπανιότητά τους και το έντονο μπλε χρώμα τους. Η χρήση ορυκτών που απαντώνται στη φύση, όπως ο αζουρίτης, ήταν δύσκολο να χρησιμοποιηθούν στη ζωγραφική, τόσο λόγω του υψηλού τους κόστους, όσο και λόγω της δυσκολίας στην επεξεργασία τους. Επομένως, για να έχουν πρόσβαση στις μεγάλες ποσότητες μπλε χρώματος που χρειαζόνταν, ήταν απαραίτητο για τους Αιγυπτίους να βρουν μια παρόμοια χρωστική ουσία. Οι Αιγύπτιοι ανέπτυξαν ένα ευρύ φάσμα χρωστικών ποικιλιών, συμπεριλαμβανομένου αυτού που σήμερα είναι γνωστό ως αιγυπτιακό μπλε. Αυτό το επίτευγμα οφείλεται στην πρόοδο της Αιγύπτου ως μια σταθερή γεωργική κοινωνία. Αυτός ο σταθερός και εδραιωμένος πολιτισμός ενθάρρυνε την ανάπτυξη ενός μη εργατικού δυναμικού, συμπεριλαμβανομένων των κληρικών και της αιγυπτιακής θεοκρατίας, που ασχολήθηκε με τις τέχνες. Οι Αιγύπτιοι Φαραώ ήταν προστάτες των τεχνών και ως εκ τούτου ήταν ένα κίνητρο για την πρόοδο της τεχνολογίας χρωστικών.

Τα πρώτα στοιχεία για τη χρήση του αιγυπτιακού μπλε, που προσδιορίζονται από την αιγυπτιολόγο Lorelei H. Corcoran του Πανεπιστημίου του Μέμφις, υπάρχουν σε ένα μπολ αλάβαστρο το οποίο χρονολογείται στα τέλη της προ-δυναστικής περιόδου ή της Αιγύπτου (περίπου 3250 π.Χ.).

Ultramarine[55,56,58]

Το Ultramarine είναι ένα βαθύ μπλε χρώμα και μια χρωστική ουσία που αρχικά κατασκευάστηκε με λείανση lapis lazuli σε σκόνη. Το όνομα προέρχεται από τη λατινική ultramarinus, που σημαίνει "πέρα από τη θάλασσα", επειδή η χρωστική

ουσία εισήχθη στην Ευρώπη από ορυχεία στο Αφγανιστάν από Ιταλούς εμπόρους κατά τον 14^ο και 15^ο αιώνα.

Το Ultramarine ήταν το λεπτότερο και πιο ακριβό μπλε που χρησιμοποιούν οι ζωγράφοι της Αναγέννησης. Συχνά χρησιμοποιείται για τα ρούχα της Παναγίας και συμβολίζει την αγιότητα και την ταπεινοφροσύνη. Εξακολουθεί να είναι μια εξαιρετικά δαπανηρή χρωστική ουσία έως ότου εφευρέθηκε ένα συνθετικό ultramarine το 1826. Η χρωστική αποτελείται κυρίως από ένα ορυκτό με βάση το ζεόλιθο που περιέχει μικρές ποσότητες πολυσουλφιδίων. Εμφανίζεται στη φύση ως εγγύς συστατικό του lapis lazuli που περιέχει λαζουρίτη. Το κύριο συστατικό του λαζουρίτη είναι ένα πολύπλοκο πυριτικό νάτριο που περιέχει θείο ($\text{Na}^8\text{-10Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}^{4_2}$), το οποίο καθιστά το ultramarine το πιο πολύπλοκο όλων των ορυκτών χρωστικών ουσιών. Κάποιο χλωριούχο είναι συχνά παρόν και στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το μπλε χρώμα της χρωστικής οφείλεται στο S^{3-} ριζικό ανιόν, το οποίο περιέχει ένα μη ζευγαρωμένο ηλεκτρόνιο.

Κατά τη διάρκεια της Αναγέννησης, το ultramarine ήταν το λεπτότερο και πιο ακριβό μπλε που μπορούσε να χρησιμοποιηθεί από τους ζωγράφους. Ο καλλιτέχνης του 15^{ου} αιώνα Cennino Cennini έγραψε στο εγχειρίδιο των ζωγράφων του: "Το Ultramarine blue είναι ένα ένδοξο, υπέροχο και απόλυτα τέλειο πιγμέντο πέρα από όλες τις χρωστικές ουσίες. Δεν θα ήταν δυνατόν να πούμε τίποτα ή να κάνουμε τίποτα γι' αυτό ώστε να παρουσιάσει καλύτερες ιδιότητες.". Στις αρχές του 13^{ου} αιώνα τέθηκε σε εφαρμογή μια βελτιωμένη μέθοδος, την οποία περιγράφει ο Cennino Cennini τον 15^ο αιώνα. Αυτή η διαδικασία αποτελείται από την ανάμιξη του αλεσμένου υλικού με τηγμένο κερί, ρητίνες και έλαια, και περιτύλιξη της προκύπτουσας μάζας σε ένα ύφασμα και στη συνέχεια ζύμωμα. Τα μπλε σωματίδια συλλέγονται στον πυθμένα της κατσαρόλας, ενώ παραμένουν οι ακαθαρσίες και οι άχρωμοι κρύσταλλοι. Η διαδικασία αυτή διεξάγεται τουλάχιστον τρεις φορές, με κάθε διαδοχική εξαγωγή να παράγει υλικό χαμηλότερης ποιότητας. Η τελική εκχύλιση, αποτελούμενη σε μεγάλο βαθμό από άχρωμο υλικό καθώς και μερικά μπλε σωματίδια, αναδεικνύει τέφρα υπερμαρίνης.

Η χρωστική ουσία χρησιμοποιήθηκε εκτενέστερα κατά τη διάρκεια του 14^{ου} έως και 15^{ου} αιώνα, καθώς η λαμπρότητα της συμπληρώθηκε με το χρυσό των φωτισμένων χειρογράφων και των ιταλικών πινάκων ζωγραφικής. Εκτιμήθηκε κυρίως λόγω της λαμπρότητάς του και της αδράνειας του σε αντίθεση με το φως του ήλιου, το πετρέλαιο και το ασβέστιο. Εντούτοις, είναι εξαιρετικά ευαίσθητο ακόμη και σε λεπτά και αραιά ανόργανα οξέα και όξινους ατμούς. Τα αραιωμένα HCl , HNO_3 και H_2SO_4 καταστρέφουν γρήγορα το μπλε χρώμα, παράγοντας υδρόθειο (H_2S) στη διαδικασία. Το οξικό οξύ προσβάλλει τη χρωστική ουσία με πολύ βραδύτερο ρυθμό από τα ανόργανα οξέα. Το Ultramarine χρησιμοποιήθηκε μόνο για τοιχογραφίες όταν εφαρμόστηκε "secco" επειδή το ποσοστό απορρόφησης της τοιχογραφίας καθιστούσε το κόστος χρήσης απαγορευτικό. Οι Ευρωπαίοι καλλιτέχνες χρησιμοποίησαν στις αγιογραφίες την χρωστική με φειδώ, διατηρώντας τα μπλε της υψηλότερης ποιότητας για τις ρόμπες της Μαρίας και του παιδιού του Χριστού. Ως αποτέλεσμα της μεγάλης τιμής, οι καλλιτέχνες μερικές φορές εξοικονομούν χρήματα χρησιμοποιώντας ένα

φθηνότερο μπλε, αζουρίτη, για τη ζωγραφική. Πιθανότατα εισήχθη στην Ευρώπη μέσω της Βενετίας, η χρωστική σπάνια παρατηρήθηκε στη γερμανική τέχνη ή στην τέχνη των χωρών βόρεια της Ιταλίας. Λόγω έλλειψης αζουρίτη στα τέλη του 16^{ου} και 17^{ου} αιώνα, η τιμή για το ήδη ακριβό ultramarine αυξήθηκε δραματικά.

Η αρχή της ανάπτυξης του τεχνητού γαλάζιου ultramarine ήταν γνωστή από τον Goethe. Περίπου το 1787, παρατηρούσε τις μπλε αποθέσεις στους τοίχους των κλιβάνων ασβέστη κοντά στο Παλέρμιο της Ιταλίας. Γνώριζε τη χρήση αυτών των υαλοειδών αποθέσεων ως υποκατάστατο του lapis lazuli σε διακοσμητικές εφαρμογές.



Εικόνα 1-20 Ultramarine[89]

Μπλε του κοβαλτίου [52,59,60]

Το μπλε του κοβαλτίου είναι μια μπλε χρωστική ουσία που παρασκευάζεται με τη σύντηξη οξειδίου κοβαλτίου (II) με αλουμίνα στους 1200°C. Χημικά, η χρωστική μπλε κοβαλτίου είναι οξείδιο κοβαλτίου (II) -οξείδιο αργιλίου ή αλουμινικό κοβάλτιο (II), CoAl_2O_4 . Το μπλε του κοβαλτίου είναι ελαφρύτερο και λιγότερο έντονο από το χρωστικό μπλε Πρωσίας (βασισμένο σε σίδηρο-κυανιούχο). Είναι εξαιρετικά σταθερό και έχει χρησιμοποιηθεί ιστορικά ως παράγοντας χρωματισμού σε κεραμικά (κυρίως κινεζική πορσελάνη), κοσμήματα και βαφή. Τα διαφανή γυαλιά είναι χρωματισμένα με το σμάλτο χρωστικής ουσίας με βάση το διοξείδιο του πυριτίου.



Εικόνα 1-21 Μπλε του Κοβαλτίου[89]

Το μπλε κοβαλτίου σε ακάθαρτες μορφές χρησιμοποιήθηκε από καιρό στην κινεζική πορσελάνη, αλλά ανακαλύφθηκε ανεξάρτητα ως χρωστική ουσία καθαρής αλουμίνας από τον Louis Jacques Thénard το 1802. Η εμπορική παραγωγή άρχισε στη Γαλλία το 1807. Η πρώτη καταγραφείσα χρήση μπλε κοβαλτίου ως χρώμα ήταν το 1777. Το 19^ο αιώνα η νορβηγική εταιρεία Blaafarvenværket του Benjamin Wegner πρωτοστάτησε στην παραγωγή μπλε του κοβαλτίου.

Prussian blue [61,63,64,65,66]

Το Prussian blue είναι μια σκούρα μπλε χρωστική με χημικό τύπο $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$. Ένα άλλο όνομα για το χρώμα είναι το μπλε του Βερολίνου ή, στη ζωγραφική, το Παριζιάνικο ή το Παρίσι μπλε. Το μπλε του Turnbull είναι η ίδια ουσία, αλλά είναι κατασκευασμένο από διαφορετικά αντιδραστήρια και το ελαφρώς διαφορετικό του χρώμα προέρχεται από διαφορετικές ακαθαρσίες. Το Prussian blue ήταν η πρώτη σύγχρονη συνθετική χρωστική ουσία. Χρησιμοποιείται ως μια πολύ λεπτή κολλοειδής ουσία, καθώς η ίδια η ένωση δεν είναι διαλυτή στο νερό. Είναι πολύ περίπλοκη, λόγω της παρουσίας μεταβλητών ποσοτήτων άλλων ιόντων και της ευαίσθητης εξάρτησης της εμφάνισής του από το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων που σχηματίζονται όταν πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις.

Η συγκεκριμένη χρωστική παρασκευάστηκε για πρώτη φορά στο Βερολίνο από τον Diesbach, ο οποίος κατά λάθος έφτιαξε το πιγμέντο καθώς πειραματιζόταν με την οξείδωση του σιδήρου. Πλέον, το Prussia blue παρασκευάζεται μέσω της δράσης ενός οξειδωτικού παράγοντα, όπως το διχρωμικό κάλιο και το θειικό οξύ, σε μίγμα θειικού σιδήρου και σιδηροκυανιούχου νατρίου. Επειδή είναι φθηνό, μη τοξικό και έντονα χρωματισμένο, το Prussian blue χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές. Εγκρίθηκε ως χρωστική ουσία πολύ σύντομα μετά την εφεύρεσή της και σχεδόν αμέσως χρησιμοποιείται ευρέως σε λάδι, ακουαρέλα και βαφή. Περίπου 12.000 τόνοι Prussian blue παράγονται ετησίως για χρήση ως μαύρο και μπλε μελάνι. Μια ποικιλία άλλων χρωστικών περιέχει επίσης το υλικό.

Η χρωστική Prussian blue είναι σημαντική, δεδομένου ότι ήταν η πρώτη σταθερή και σχετικά ελαφρώς γαλάζια χρωστική που χρησιμοποιείται ευρέως μετά από την

απώλεια γνώσεων σχετικά με τη σύνθεση του αιγυπτιακού μπλε. Οι Ευρωπαίοι ζωγράφοι χρησιμοποίησαν προηγουμένως αρκετούς χρωστικούς παράγοντες όπως το indigo dye, το smalt και το Tyrian purple, που τείνουν να ξεθωριάζουν, καθώς και το εξαιρετικά ακριβό ultramarine από lapis lazuli. Οι Ιάπωνες ζωγράφοι και οι καλλιτέχνες εκτύπωσης ξύλου δεν είχαν επίσης πρόσβαση σε μια μακράς διάρκειας μπλε χρωστική ουσία μέχρι να αρχίσουν να εισάγουν το μπλε της Πρωσίας από την Ευρώπη. Μέχρι σήμερα, ο Ενταφιασμός του Χριστού, που χρονολογείται από το 1709 από τον Pieter van der Werff (Πινακοθήκη, Sanssouci, Potsdam) είναι η παλαιότερη γνωστή ζωγραφική όπου χρησιμοποιήθηκε το μπλε της Πρωσίας. Περίπου το 1710, ζωγράφοι χρησιμοποιούν ήδη το πιγμέντο για τη διακόσμηση των πρωσικών δικαστηρίων. Την ίδια εποχή έφθασε στο Παρίσι το Prussian blue, όπου ο Antoine Watteau και αργότερα οι διάδοχοί του Nicolas Lancret και Jean-Baptiste Pater το χρησιμοποίησαν στους πίνακές τους.



Εικόνα 1-22 Prussian Blue [89]

Αζουρίτης [62,67,68,69]

Ο αζουρίτης είναι ένα απαλό, βαθύ μπλε μέταλλο. Είναι επίσης γνωστό ως Chessylite από τη τοποθεσία εξόρυξης στο Chessy-les-Mines κοντά στη Λυών της Γαλλίας. Το ορυκτό, ένα ανθρακικό άλας, είναι γνωστό από την αρχαιότητα και αναφέρθηκε στην φυσική ιστορία του Πλίνιου Γέροντα με την ελληνική ονομασία “κυανός”= «βαθύ μπλε», και το λατινικό όνομα caeruleum. Το μπλε του αζουρίτη είναι εξαιρετικά βαθύ και καθαρό και για το λόγο αυτό το ορυκτό τείνει να συσχετίζεται από την αρχαιότητα με το βαθύ μπλε χρώμα του ερήμου. Η σύγχρονη αγγλική ονομασία του ορυκτού αντικατοπτρίζει αυτή τη σχέση, αφού και τα δύο azurite και azure προέρχονται από τα αραβικά από το Persian lazward (لازورد), μια περιοχή γνωστή για τις κοιλότητες της μπλε πέτρας, lapis lazuli.

Ο αζουρίτης είναι ασταθής στον αέρα, ωστόσο, χρησιμοποιήθηκε ως μπλε χρωστική στην αρχαιότητα. Απαντάται σε φυσική μορφή στο όρος Σινά και στην Ανατολική Έρημο της Αιγύπτου. Αναφέρεται από τον F.C.J.Spurrell (1895) στα ακόλουθα παραδείγματα: Σε ένα πανί πάνω από το πρόσωπο της μούμιας της Πενταστής

Δυναστείας (2494 - 2345 π.Χ.) και σε μια σειρά τοιχογραφιών της Δέκατης Δυναστεία (1543-1292 π.Χ.).

Ανάλογα με τον βαθμό λεπτότητας με τον οποίο αλέστηκε και με τη βασική του περιεκτικότητα σε ανθρακικό χαλκό, έδωσε ένα ευρύ φάσμα μπλε χρωστικών. Είναι γνωστό ως μπλε του βουνού ή αρμενική πέτρα. Επιπλέον ήταν παλαιότερα γνωστό ως *Azurro Della Magna* (από την ιταλική). Όταν αναμιγνύεται με λάδι, γίνεται ελαφρώς πράσινο. Όταν αναμιγνύεται με κρόκο αυγού γίνεται πράσινο-γκρι. Τα παλαιότερα παραδείγματα χρωστικής ουσίας αζουρίτη μπορεί να εμφανίζουν μια πιο πρασινωπή απόχρωση λόγω της αντοχής του σε μαλαχίτη. Καθώς βελτιώνεται η χημική ανάλυση των ζωγραφιών από τον Μεσαίωνα, ο αζουρίτης αναγνωρίζεται ως σημαντική πηγή των μπλε που χρησιμοποιούνται από τους μεσαιωνικούς ζωγράφους. Εξορύσσεται από τον 12^ο αιώνα στη Σαξονία.

Η θέρμανση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμού του αζουρίτη από το καθαρό φυσικό γαλάκτωμα *ultramarine*, ένα πιο ακριβό αλλά πιο σταθερό μπλε πιγμέντο, όπως περιγράφεται από τον Cennino D'Andrea Cennini. Το *Ultramarine* αντιστέκεται στη θερμότητα, ενώ ο αζουρίτης μετατρέπεται σε μαύρο οξειδίο του χαλκού. Ωστόσο, η απαλή θέρμανση του αζουρίτη παράγει μια βαθιά μπλε χρωστική που χρησιμοποιείται στις ιαπωνικές τεχνικές ζωγραφικής.



Εικόνα 1-23 Αζουρίτης[89]

1.2.8. Πράσινα χρώματα

Μαλαχίτης [70,71,72]

Ο μαλαχίτης είναι ένα ανόργανο ανθρακικό υδροξείδιο του χαλκού, με τον τύπο $Cu_2CO_3(OH)_2$. Αυτό το αδιαφανές, πράσινο μεταλλικό ορυκτό κρυσταλλώνεται στο μονοκλωνικό κρυσταλλικό σύστημα και συχνά σχηματίζει ινώδεις ή σταλαγματικές μάζες, σε σπήλαια και στο βαθύ υπέδαφος, όπου οι υδάτινες μάζες και τα υδροθερμικά

υγρά παρέχουν τα μέσα για χημική κατακρήμνιση. Οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι είναι σπάνιοι αλλά εμφανίζονται ως λεπτά πρίσματα.

Ο μαλαχίτης χρησιμοποιήθηκε ως μεταλλική χρωστική ουσία σε πράσινες βαφές από την αρχαιότητα μέχρι το 19^ο αιώνα περίπου. Η χρωστική ουσία «μαλαχίτης» είναι μέτρια φωτεινή, πολύ ευαίσθητη σε οξέα και ποικίλει στο χρώμα. Αυτή η φυσική μορφή πράσινης χρωστικής έχει αντικατασταθεί πλέον από συνθετικά πιγμέντα. Ο μαλαχίτης χρησιμοποιείται, επίσης, για διακοσμητικούς σκοπούς, όπως στο *δωμάτιο του Μαλαχίτη* στο Ερμιτάζ, το οποίο διαθέτει ένα τεράστιο βάζο, κατασκευασμένο από μαλαχίτη, και το *δωμάτιο του Μαλαχίτη* στο Καστίγιο ντε Τσαπουλτέκετ στην πόλη του Μεξικού. Το "Tazza", ένα μεγάλο βάζο μαλαχίτη, ένα από τα μεγαλύτερα κομμάτια μαλαχίτη στη Βόρεια Αμερική και ένα δώρο από τον Τσάρο Νικόλαο τον Δεύτερο. Στη ζωγραφική, γνώρισε ιδιαίτερη απήχηση κατά τον 15^ο και 16^ο στην ευρωπαϊκή τέχνη, μέχρι που σταμάτησε η χρήση του στις αρχές του 19^{ου} αιώνα.



Εικόνα 1-24 Μαλαχίτης[89]

Ως ορυκτό, ο μαλαχίτης εξορυσσόταν εκτενώς στα ορυχεία του Great Orme στη Βρετανία πριν από 3.800 χρόνια χρησιμοποιώντας εργαλεία πέτρας και οστών. Τα αρχαιολογικά ευρήματα δείχνουν ότι η δραστηριότητα εξόρυξης έληξε περίπου το 600 π.Χ. με παραγωγή 1.760 τόνων χαλκού από τον εξορύξιμο μαλαχίτη. Αρχαιολογικά στοιχεία δείχνουν, επίσης, ότι το ορυκτό εξορυσσόταν και καιγόταν με σκοπό τη δημιουργία χαλκού στην κοιλάδα Timna στο Ισραήλ για πάνω από 3.000 χρόνια. Από τότε, ο μαλαχίτης έχει χρησιμοποιηθεί, τόσο ως διακοσμητική πέτρα, όσο και ως πολύτιμος λίθος. Στην αρχαία Αίγυπτο το πράσινο χρώμα (wadj) συνδέθηκε με το θάνατο και τη δύναμη της ανάστασης, καθώς και με τη νέα ζωή και τη γονιμότητα.

Πράσινη γη[73,74]

Η πράσινη γη, επίσης γνωστή ως terre verte και ως πράσινο Verona, είναι μια ανόργανη χρωστική που προέρχεται από τα ορυκτά σελαδονίτης και γλαυκονίτης. Ο χημικός τύπος είναι $K[(Al,Fe^{III}), (Fe^{II},Mg)(AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2]$. Ο σελαδονίτης και ο γλαυκονίτης παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύσταση, παρόλα αυτά σχηματίζονται κάτω από διαφορετικές γεωλογικές συνθήκες και διαφέρουν στο εξής: ο σελαδονίτης

απαντάται κυρίως ως δευτερέων προϊόν εξαλλοίωσης βασαλτικών πυριγενών πετρωμάτων, ενώ ο γλαυκονίτης ανευρίσκεται μόνο σε θαλάσσια ιζήματα. Κατά συνέπεια, ο πρώτος εμφανίζεται ως καθαρή ουσία σε μικρές ποσότητες σε κυστιώδεις κοιλότητες ή δομές σε ηφαιστειογενή πετρώματα, ενώ ο δεύτερος, λιγότερο καθαρός αλλά κατανεμημένος σε μεγαλύτερο εύρος, συναντάται συχνά με τη μορφή μικρών πράσινων πελετών.



Εικόνα 1-25 Πράσινη γη[88]

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε από τους αρχαίους Ρωμαίους, καθώς έχει εντοπιστεί σε τοιχογραφίες στην Πομπηία. Ο αναγεννησιακός ζωγράφος και συγγραφέας Cennino Cennini ισχυρίστηκε ότι "οι αρχαίοι χρησιμοποιούσαν μόνο αυτό το πράσινο για επιχρύσωση" προφανώς αναφερόμενος στο ρόλο της ως υπόστρωμα. Υψηλής ποιότητας φυσικά κοιτάσματα βρίσκονται στην Αγγλία, τη Γαλλία, την Κύπρο, τη Γερμανία και το Monte Baldo κοντά στη Βερόνα της Ιταλίας. Το χρώμα κυμαίνεται από ουδέτερο κίτρινο πράσινο έως ανοιχτό πράσινο γκρι έως μαύρο ματ ελιά. Ένα, ακόμη, παράδειγμα είναι η χρήση της στις ρωσικές εικονογραφίες. Βρίσκεται, επίσης, ως φυσική χρωστική σε τοιχογραφίες από την αρχαία ρωμαϊκή επαρχία, Γαλατία.

Επιπλέον, η πράσινη γη αποτελεί την κύρια χρωστική που δεν διαθέτει στη σύνθεσή της χαλκό, και δεν παρουσιάζει καμία φυσική ομοιότητα με τον μαλαχίτη. Εν αντιθέσει με το μαλαχίτη, ο οποίος είναι ανοικτού χρώματος πιγμέντο, αδιαφανής και κρυσταλλικός, η πράσινη γη είναι μάλλον διαφανής και σαπωνοειδούς υφής χρωστική ουσία. Σχετικά με τις ιδιότητές τους, οι πράσινες γαίες έχουν μικρή καλυπτική ικανότητα και ως εκ τούτου σπάνια αναμιγνύονται με λάδι, αλλά εμφανίζονται συχνά στην ζωγραφική με τέμπερα. Όταν θερμαίνονται, αποκτούν κόκκινο-καφετί χρώμα και δεν επηρεάζονται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες, εμφανίζοντας υψηλή αντοχή σε ηλιακή ακτινοβολία, στην έκθεση σε οξέα και βάσεις καθώς και στον αέρα. Τέλος, πρόκειται για πιγμέντα που δεν παρουσιάζουν τοξικότητα.

1.3. Ζωγραφική σε καμβά

1.3.1. Η ελαιογραφία

Η ελαιογραφία είναι η διαδικασία βαφής με χρωστικές ουσίες με ένα μέσο ξήρανσης πετρελαίου ως συνδετικό υλικό. Τα συνήθως χρησιμοποιούμενα ξηραντικά έλαια περιλαμβάνουν έλαιο λιναρόσπορου, έλαιο παπαρούνας και έλαιο καρυδιού. Η επιλογή του λαδιού δίνει μια ποικιλία ιδιοτήτων στο χρώμα του λαδιού, όπως είναι το κιτρίνισμα ή ο χρόνος ξήρανσης. Ορισμένες διαφορές, ανάλογα με το έλαιο, είναι επίσης ορατές στη λάμψη των χρωμάτων. Ένας καλλιτέχνης μπορεί να χρησιμοποιήσει διαφορετικά έλαια στον ίδιο πίνακα, ανάλογα με τις συγκεκριμένες χρωστικές προκειμένου να έχει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Αν και η λαδομπογιά χρησιμοποιήθηκε για βουδιστικούς πίνακες από ινδούς και κινέζους ζωγράφους στο δυτικό Αφγανιστάν το διάστημα μεταξύ του πέμπτου και του δέκατου αιώνα αγνοήθηκε, μέχρι να αυξηθεί η ζήτηση της τον 15^ο αιώνα. Η λαδομπογιά τελικά έγινε το κύριο μέσο που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία καλλιτεχνικών έργων, καθώς τα πλεονεκτήματά της έγιναν ευρέως γνωστά. Η μετάβαση άρχισε με την πρώιμη ολλανδική ζωγραφική στη Βόρεια Ευρώπη και από την υψηλή αισθητική της αναγεννησιακής ελαιογραφίας που είχε σχεδόν αντικαταστήσει τη χρήση βαφών τέμπρας στην πλειονότητα της Ευρώπης. Τα τελευταία χρόνια, η αναμίξιμη με το νερό λαδομπογιά κατείχε εξέχουσα θέση και, σε κάποιο βαθμό, αντικατέστησε την παραδοσιακή λαδομπογιά. Τα υδατοδιαλυτά χρώματα περιέχουν έναν γαλακτωματοποιητή που τους επιτρέπει να αραιώνονται με νερό αντί να διαλύουν τα χρώματα και να επιτρέπουν πολύ γρήγορους χρόνους ξήρανσης (1-3 ημέρες) σε σύγκριση με τα παραδοσιακά έλαια (1-3 εβδομάδες).

Οι παραδοσιακές τεχνικές ελαιογραφίας συχνά αρχίζουν με τον καλλιτέχνη να σκιαγραφεί το θέμα πάνω στον καμβά με κάρβουνο ή λεπτές βαφές. Η λαδομπογιά συνήθως αναμιγνύεται με λιναρόσπορο ή άλλους διαλύτες για να καταστήσουν τη βαφή λεπτότερη. Ένας βασικός κανόνας της εφαρμογής λαδομπογιάς είναι "η παχιά πάνω από τη λεπτή". Αυτό σημαίνει ότι κάθε επιπρόσθετο στρώμα χρώματος πρέπει να περιέχει περισσότερο λάδι από το κάτω στρώμα για να επιτρέψει την κατάλληλη ξήρανση. Αν κάθε πρόσθετη στρώση περιέχει λιγότερο λάδι, ο τελικός χρωματισμός θα σπάσει και θα ξεφλουδίσει. Αυτός ο κανόνας δεν διασφαλίζει τη μονιμότητα. Είναι η ποιότητα και ο τύπος της λαδομπογιάς που οδηγεί σε ένα ισχυρό και σταθερό φιλμ βαφής. Υπάρχουν πολλά άλλα μέσα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τη λαδομπογιά, συμπεριλαμβανομένου του κρύου κεριού, των ρητινών και των βερνικιών. Αυτά τα πρόσθετα μέσα μπορούν να βοηθήσουν τον ζωγράφο να ρυθμίσει τη διαφάνεια του χρώματος, τη λάμψη του χρώματος, την πυκνότητα ή το «σώμα» του χρώματος και την ικανότητα του χρώματος να συγκρατεί ή να αποκρύπτει το πινέλο. Παραδοσιακά, η βαφή μεταφέρθηκε στην επιφάνεια ζωγραφικής χρησιμοποιώντας πινέλα, αλλά υπάρχουν και άλλες μέθοδοι, όπως η χρήση παλετών με μαχαίρια και κουρέλια. Το χρώμα του λαδιού παραμένει υγρό περισσότερο από πολλά άλλα είδη καλλιτεχνών, επιτρέποντας στον καλλιτέχνη να αλλάξει το χρώμα, την υφή ή τη μορφή του σχήματος. Κατά καιρούς, ο ζωγράφος μπορεί να αφαιρέσει

ακόμη ένα ολόκληρο στρώμα χρώματος και να ξεκινήσει εκ νέου. Αυτό μπορεί να γίνει με ένα κουρέλι και με κάποια τερεβινθίνη για κάποιο χρονικό διάστημα, ενώ το χρώμα είναι βρεγμένο, αλλά μετά από λίγο το σκληρό στρώμα πρέπει να ξύνεται. Το λάδι στεγνώνει με οξείδωση, χωρίς εξάτμιση, και είναι συνήθως ξηρό στην αφή μέσα σε διάστημα δύο εβδομάδων (μερικά χρώματα να στεγνώσουν μέσα σε λίγες μέρες).



Εικόνα 1-26 Ελαιογραφία[90]

Το ίδιο το έλαιο λιναρόσπορου προέρχεται από τον σπόρο λιναριού, μια κοινή καλλιέργεια ινών. Το λινό, ένα "στήριγμα" για την ελαιογραφία (βλ. Σχετικό τμήμα), προέρχεται επίσης από το φυτό λίνου. Το έλαιο κρόκου ή το λάδι από καρύδι ή παπαρουνόσπορο χρησιμοποιούνται μερικές φορές για τη διαμόρφωση ελαφρύτερων χρωμάτων όπως το λευκό, επειδή είναι "κίτρινα" λιγότερο σε ξήρανση από το έλαιο λιναρόσπορου, αλλά έχουν το μικρό μειονέκτημα ότι στεγνώνουν πιο αργά και μπορεί να μην παρέχουν την ισχυρότερη μεμβράνη χρώματος. Λινέλαιο τείνει να στεγνώσει κίτρινο και μπορεί να αλλάξει την απόχρωση του χρώματος.

Ως προς τη δομή και τα υλικά της σύγχρονης ελαιογραφίας, οι πρόσφατες εξελίξεις στη χημεία έχουν δημιουργήσει σύγχρονα υδατοδιαλυτά χρώματα λαδιού που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και να καθαριστούν με νερό. Μικρές μεταβολές στη μοριακή δομή του ελαίου δημιουργούν αυτή την ιδιότητα ανάμιξης με το νερό. Ένας ακόμη νεότερος τύπος βαφής, τα θερμικά καθορισμένα "έλαια" (που είναι στην πραγματικότητα θερμοπλαστικά) παραμένουν υγρά μέχρις ότου θερμανθούν στους 130-138°C για περίπου 15 λεπτά. Από τη στιγμή που το χρώμα δεν στεγνώνει αλλιώς, δεν απαιτείται καθαρισμός. Αν και δεν πρόκειται για αληθινές βαφές ελαίου, οι πίνακες που κατασκευάζονται με αυτό το χρώμα μοιάζουν με ελαιογραφίες και συνήθως παρουσιάζονται ως τέτοιες. [3,4,6]

1.3.2. Η ζωγραφική με τέμπερα

Η ζωγραφική με τέμπερα, είναι μια τεχνική ζωγραφικής ταχείας ξήρανσης που αποτελείται από έγχρωμες χρωστικές που αναμιγνύονται με ένα υδατοδιαλυτό συνδετικό μέσο (συνήθως με κρόκο αυγού ή κάποιο άλλο μέγεθος). Οι ζωγραφίες με τέμπερα εμφανίζουν αντοχή στο χρόνο καθώς υπάρχουν παραδείγματα από τον πρώτο αιώνα μ.Χ. Η αυγοτέμπερα ήταν μια βασική μέθοδος ζωγραφικής μέχρι το 1500, όταν αντικαταστάθηκε από την εφεύρεση της ελαιογραφίας. Η ζωγραφική με τέμπερα βρέθηκε στις πρώιμες αιγυπτιακές διακοσμήσεις σαρκοφάγων. Πολλές από τις προσωπογραφίες της μούμιας του Fayum έγιναν με τέμπερα. Ιστορικά, η σχετική τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί και σε αρχαία και πρώιμα μεσαιωνικά έργα ζωγραφικής που βρέθηκαν σε σπηλιές και πέτρινους ναούς της Ινδίας. Δημιουργήματα υψηλής αισθητικής δημιουργήθηκαν με τη βοήθεια της τέμπερας στις σπηλιές της Bagh μεταξύ του τέλους 4^{ου} και 10^{ου} αιώνα μ.Χ. στο καταφύγιο Ravan Chhaya.

Η τεχνική της ζωγραφικής με τέμπερα ήταν γνωστή από τον κλασικό κόσμο και ήταν το κύριο μέσο που χρησιμοποιήθηκε για τη ζωγραφική των πάνελ και τα έγχρωμα χειρόγραφα στον βυζαντινό κόσμο και στην Μεσαιωνική και την Πρώιμη Αναγέννηση της Ευρώπης. Η ζωγραφική με τέμπερα ήταν το κύριο μέσο ζωγραφικής για κάθε ζωγράφο στην ευρωπαϊκή μεσαιωνική και την πρώιμη αναγεννησιακή περίοδο μέχρι το 1500. Για παράδειγμα, κάθε ζωγραφικός πίνακα που σώζεται από τον Michelangelo είναι από αυγοτέμπερα.

Η τέμπερα δημιουργείται παραδοσιακά με χονδρόκοκκες ξηρές κονιοποιημένες χρωστικές ουσίες αναμειγμένες με συνδετικό μέσο, όπως το αυγό, το μέλι, το γάλα (υπό μορφή καζεΐνης) και μια ποικιλία φυτικών κόμμεων. Αρχικά, η ζωγραφική με τέμπερα ξεκινά με την τοποθέτηση μιας μικρής ποσότητας κονιοποιημένης χρωστικής σε μια παλέτα, πιάτο ή μπολ και προσθέτοντας περίπου ίσο όγκο συνδετικού υλικού (αναλογία 1:1). Ορισμένες χρωστικές απαιτούν ελαφρώς περισσότερη συνδετική ουσία, μερικές απαιτούν λιγότερη. Προστίθενται μερικές σταγόνες αποσταγμένου νερού και τότε το συνδετικό (γαλάκτωμα αυγού) προστίθεται σταδιακά στην επιθυμητή διαφάνεια. Όσο περισσότερο γαλάκτωμα αυγών, τόσο πιο διαφανές είναι το χρώμα. Πλέον, υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία χρωμάτων κατάλληλων ποιοτικά για τέμπερα, τουλάχιστον πενήντα. [4,5,6]



Εικόνα 1-27 Ζωγραφική με τέμπερα[87]

1.4 Βιογραφικά στοιχεία του Θεόφιλου

Ο λαϊκός ζωγράφος Θεόφιλος Χατζημιχαήλ ή Κεφαλάς γεννήθηκε στο προάστιο της Μυτιλήνης Βαρεία. Η χρονολογία γέννησής του δεν είναι γνωστή, αλλά από πολλούς βιογράφους του τοποθετείται ανάμεσα στα 1868 με 1870. Γιος του Γαβριήλ Χατζημιχαήλ και της Πηνελόπης το γένος Ζωγράφου, είναι το μεγαλύτερο από τα οκτώ παιδιά της οικογένεια, τέσσερα αγόρια και τέσσερα κορίτσια. Τα αδέρφια του στρέφονται σε πρακτικά επαγγέλματα ενώ ο Θεόφιλος από την παιδική του ηλικία εκδηλώνει την κλίση του προς τη ζωγραφική. Το επάγγελμα του ζωγράφου – αιογράφου ασκούσε και ο παππούς του, από την πλευρά της μητέρας του, Κωνσταντής ο οποίος, όμως, ούτε δίδαξε τον εγγονό του ούτε άσκησε καμιά επίδραση στην τεχνοτροπία του. Άλλωστε, ανάμεσα τους δεν υπήρξαν εγκάρδιες σχέσεις.

Η νηπιακή και παιδική ηλικία του Θεόφιλου σημαδεύεται από σοβαρές αρρώστιες που του άφησαν τραυλισμό και σωματική καχεξία για ολόκληρη τη ζωή του. Εκτός από αυτά, ήταν και αριστερόχειρας, πράγμα που και από τον ίδιο και από το στενό κοινωνικό του περίγυρο, θεωρήθηκε οργανική μειονεκτικότητα. Το γεγονός αυτό προκαλούσε προσβλητικά σχόλια, που, μαζί με τις αδέξιες και καταπιεστικές προσπάθειες των γονιών του να τον φέρουν στη δεξιοχειρία, του δημιούργησαν πλέγμα μειονεξίας. Λέγεται ότι ο δάσκαλος του στο Δημοτικό Σχολείο του έδενε το αριστερό χέρι, τον τιμωρούσε και του έλεγε πως ποτέ δε θα γίνει ικανός άνθρωπος. Παρόλα αυτά, όπως συχνά συμβαίνει σε ανθρώπους με οργανική μειονεκτικότητα, συγκέντρωσε την προσοχή του σε αυτή και όχι μόνο τη ξεπέρασε με το δικό του τρόπο αλλά ανέπτυξε και ανάλογες πνευματικές και ψυχικές ικανότητες. Απομονώνεται στο άβολο υπόγειο του πατρικού του σπιτιού και ασκείται επίμονα στη ζωγραφική, τέχνη που απαιτεί αξιοσύνη του χεριού. Όντα απομακρυσμένος από το στενό κοινωνικό του περίγυρο, ισορροπεί μέσω της επίμονης ενασχόλησής του με τη ζωγραφική. Όταν αισθάνεται ώριμος, προσπαθεί να επανενταχθεί στο κοινωνικό του περίγυρο, ζωγραφίζοντας το πορτρέτο μίας αδελφής του, γεγονός για το οποίο παραδέχεται ο περίγυρος του την ικανότητα του να αποτυπώνει με μοναδικό τρόπο αυτό που βλέπει στον καμβά.

Ωστόσο, το χάσμα ανάμεσα σε αυτόν και το οικογενειακό του περιβάλλον δεν μπόρεσε να κλείσει. Έχοντας την εικόνα του άρρωστου και περιφρονημένου δημιουργεί με τη ζωή και την τέχνη του έναν φανταστικό ηρωικό κόσμο, μέσα στον οποίο θα ζήσει και θα δημιουργήσει. Από πολύ νέος και για ολόκληρη τη ζωή του φοράει φουστάνελα, που δεν είναι ούτε τοπική φορεσιά της πατρίδας του Μυτιλήνης ούτε της κοσμοπολίτικης Σμύρνης, όπου έζησε μερικά χρόνια, ούτε του Πηλίου, στο οποίο έμεινε τριάντα χρόνια. Είναι για αυτόν η ηρωική κλεφτουριά και κυρίως η λεβεντιά που θεωρούσε ότι του στέρησε η ζωή. Αυτή η λαχτάρα αποτυπώνεται σε ολόκληρο το ψυχικό του βίο. Τις Απόκριες ντύνεται Μέγας Αλέξανδρος με στολή δικής του κατασκευής και περιφέρεται ευτυχής στα σοκάκια της Σμύρνης και του Βόλου. Μέσα σε αυτό το κλίμα εντάσσονται και οι φανταστικές διηγήσεις στους οικείους του όπως το σκότωμα ενός Τούρκου Μπέη στη Σμύρνη. Όμως ο Θεόφιλος

δε ψευδολογούσε αλλά περιέγραφε, συνειδητά τα κατορθώματα που έπλασε στο δικό του κόσμο.

Κάποια μέρα, σε ηλικία 16 ή 17 ετών, δραπετεύει από τη Βαρεία και φεύγει για τη Σμύρνη, δραστήριο ναυτικό, μεταποιητικό και εμπορικό κέντρο της Μικράς Ασίας. Η επικράτηση του ελληνικού στοιχείου σε όλους τους τομείς της κοινωνικής, οικονομικής και πολιτιστικής δραστηριότητας δικαιολογούν το χαρακτηρισμό της περιοχής ως «Γκικαούρ Ισμίρ» (ελλ. Σμύρνη των Ελλήνων) που έδωσαν οι Τούρκοι. Γύρω από το ελληνικό προξενείο κινείται και ο Θεόφιλος, χωρίς ποτέ όμως να λάβει τη θέση του Καβάση, όπως έγραφε ο ίδιος αργότερα στις αυτό προσωπογραφίες του.

Προκειμένου να επιβιώσει, ασχολήθηκε με ευκαιριακές εργασίες. Στη Σμύρνη ο Θεόφιλος διαμορφώνει την εικαστική του γλώσσα και σχηματίζει το βασικό θεματολόγιό του από τον κόσμο της Αρχαιότητας, του Βυζαντίου και της νεότερης Ελλάδας. Λέγεται ότι στο χωριό Κουκλουτζά, ο Θεόφιλος είχε ζωγραφίσει στο παντοπωλείο όλα τα δοχεία με ήρωες της επανάστασης του 1821 και στο υπόστεγο της πλατείας του χωριού, τον Ερωτόκριτο και την Αρετούσα. Επίσης, από άλλη πηγή μεταφέρεται το εξής: «Στο σπίτι του Δρουσάκη στη Σμύρνη ζωγράφιζε θέματα από την ελληνική ιστορία. Όταν τον κατηγορήσαν στους Τούρκους ότι ζωγραφίζει θέματα από την ελληνική ιστορία, το αφεντικό ισχυρίστηκε πως είναι τρελός και παράξενος και να μην του δίνουν σημασία. Τότε ο Τούρκος αξιωματούχος μονολόγησε: «Αν τούτος είναι τρελός ντροπή σε μας τους γνωστικούς». Τότε ήταν η χρονική στιγμή που μετατράπηκε σε επαγγελματία ζωγάφο. Με την κήρυξη του Ελληνοτουρκικού Πολέμου το 1897 φεύγει για την Ελλάδα, με την πρόθεση να καταταγεί εθελοντής. Αμφιβολίες υπάρχουν σχετικά με το αν κατάφερε να κάνει πράξη τα ηρωικά του οράματα, που στάθηκαν τόσο αποδοτικά στην τέχνη του. Οι εχθροπραξίες σταμάτησαν πριν προλάβει ο Θεόφιλος να γνωρίσει τις πραγματικές συνθήκες του πολέμου. Όταν φτάνει στο Βόλο, το θεσσαλικό λιμάνι το οποίο ύστερα από δεκαπέντε χρόνια ελεύθερου εθνικού βίου, βρίσκεται πάλι κάτω από τουρκική κατοχή, η οποία τερματίζεται την άνοιξη του 1898.

Στο Βόλο η ζωή για το Θεόφιλο δεν είναι εύκολη. Για τους ντόπιους κατοίκους ο φουστανελάς ζωγάφος με τα παράξενα φερσίματα είναι ευκαιρία διασκέδασης και αστεϊσμών. Σχετικά καλύτερα, όμως, είναι η αποδοχή του από τους κατοίκους των κοντινών χωριών. Ζει μέσα στη φτώχεια και την απομόνωση. Ζωγραφίζει στους τοίχους μικρομάγαζων του Βόλου και των γύρω περιοχών όπως στις Μηλίες που ζωγράφιζε στην εκκλησία της Αγίας Μαρίνας, στην Πορταριά που ζωγράφιζε το καφενείο 'ΚΑΡΑΒΟΣ' που έχει κατεδαφιστεί, ζωγράφιζε ένα καφενείο στη Μακρινίτσα, στο χωριό Άγιος Βλάσης το σπίτι του Γκέκα, στην Ανακασιά το μύλο του Κοντογιάννη, το ελαιοτριβείο του Βαραλή. Η αμοιβή για τη δουλειά του αυτή ήταν πενιχρή – λίγα κέρματα που άξιζαν όσο οι πρώτες ύλες για τη ζωγραφική – ή/και κάποιο μικρό γεύμα. Στα παραπάνω αξίζει να προστεθεί και η τοιχογράφηση του σπιτιού του εύπορου μυλωνά Γιάννη Κοντού στην Ανακασιά το 1912. Αυτό καθότι το σπίτι άντεξε από τους σεισμούς του 1955 και σήμερα, μετά από κατάλληλες αναστηλωτικές εργασίες, διατηρείται σε πολύ καλή κατάσταση και στο οποίο υπάρχουν έργα του Θεόφιλου όπως σκηνές από την Επανάσταση του 1821 – ελεύθερα αντίγραφα του Βαυαρού ζωγράφου Φον Ες – αρχαίοι Θεοί, τοπία και πλήθος διακοσμητικών. Ο Θεόφιλος κάνει, επίσης, και πίνακες σε χαρτόνι, σανίδι, πανί και τενεκέ.

Ο Θεόφιλος , όμως, δεν παρέμεινε μόνο στο Βόλο καθώς πηγές αναφέρουν ότι επέστρεψε στη Σμύρνη στα μέσα της πρώτης δεκαετίας του 20^{ου} αιώνα και στη συνέχεια επανέρχεται το 1910 στο Βόλο.

Με την ομαδική εγκατάσταση προσφύγων στον Βόλο το 1922 η ζωή του βελτιώνεται κάπως μετά τη Μικρασιατική Καταστροφή, όταν πρόσφυγες στήνουν πρόχειρες παράγκες όπου εγκαθίστανται επαγγελματικά. Αναθέτουν στο Θεόφιλο τη διακόσμηση των ραφτάδικων, τσαγκαράδικων και άλλων μικρομάγαζων που εγκαταστάθηκαν εκεί. Είναι ο κατάλληλος να τους εκφράσει, αφού σχημάτισε το ζωγραφικό του ύφος στη χαμένη τους πατρίδα. Σε αυτές τις παράγκες ξεδίπλωσε , όπως παντού, τον ηρωικό του κόσμο. Ο Έκτορας, ο Μέγας Αλέξανδρος, ο Κολοκοτρώνης και ο Αθανάσιος Διάκος, ο Παύλος Μελάς και η ηρωίδα Ελένη, ο Κουταλιανός και ο Σαμψών απεικονίζονταν από το Θεόφιλο. Μαζί τους τοπία από την Πόλη, τη Σμύρνη και τα μικρασιατικά χωριά. Πρότυπά του λαϊκές χαλκογραφίες και λιθογραφίες, επιστολικά δελτάρια, αποκόμματα εφημερίδων και περιοδικών, φωτογραφίες. Από τέτοια ταπεινή αφετηρία υψωνόταν προς έναν ζωγραφικό κόσμο, ελεύθερο και φωτεινό, με καθαρά και ζωηρά χρώματα αρμονικά δεμένα μεταξύ τους. Χωρίς το τέχνασμα της προοπτικής, που δημιουργεί αταίριαστο πλασματικό βάθος στη ζωγραφισμένη επιφάνεια, έδινε στα έργα του ένα άλλης ποιότητας βάθος, νεοελληνικό και συγχρόνως πανανθρώπινο.

Λίγα χρόνια αργότερα, πυρκαγιά που ξέσπασε στο σημείο , και δε θεωρήθηκε καθόλου τυχαία, κατέστρεψε τις παράγκες και εξαφάνισε τις πυρκαγιές. Ψυχικά τραυματισμένος και απογοητευμένος από αυτό που του έκαναν, ο Θεόφιλος φεύγει πρόωρα το 1927 για τη νησιωτική πατρίδα του. Εκεί φιλοξενείται στο σπίτι του αδερφού του Σταύρου στην Κολυμπάρα. Ο πρόωρα γερασμένος ζωγράφος ξαναβρίσκει εκεί τον παιδικό του κόσμο. Το πέρασμα του χρόνου απάλυνε τις πικρίες. Συναντιέται ώριμος με τους παιδικούς του φίλους , ξαναβλέπει το γνώριμο τοπίο της Λέσβου, δέχεται τις περιποιήσεις και την εγκαρδιότητα των συγγενών του. Εκείνη τη χρονική περίοδο τον συναντά ο Μυτιληνιός κριτικός τέχνης Στρατής Ελευθεριάδης που διαπρέπει στο Παρίσι με το εκγαλλισμένο επίθετο Τεριάντ. Ο Ελευθεριάδης έχει μια πρώτη επαφή με το έργο του Θεόφιλου από φωτογραφίες που του έστειλαν από την Ελλάδα οι ζωγράφοι Φώτης Κόντογλου και Γιώργος Γουναρόπουλος. Όταν πήγε το καλοκαίρι για διακοπές στην πατρίδα τους, αναζήτησε και συνάντησε το Θεόφιλο. Η άμεση επαφή με το έργο του φουστανελά ζωγράφου επιβεβαιώνει όσα είχε διαισθανθεί. Του μιλά με ενθουσιασμό για την τέχνη του και του υπόσχεται έκθεση στο Παρίσι. Του αγοράζει πανιά, χρώματα και πινέλα και αναθέτει στον πατέρα του να παραλαμβάνει όσα έργα ετοιμάζει ο Θεόφιλος.

Σε αυτή την περίοδο της ζωής του κάποια σημαντική αλλαγή γίνεται μέσα του η οποία εμφανίζεται στο έργο του. Κουρασμένος , πλέον, από τον ηρωικό κόσμο, στρέφεται προς τα κοντινά, τα οικεία, τα καθημερινά όπως τοπία, σκηνές από την απλή ζωή των χωρικών, την οικογενειακή θαλπωρή, το μόχθο του αγροτικού βίου, τη γυναικεία ομορφιά. Στους πίνακες αυτής τη περιόδου της ζωής του συναντάμε φιγούρες όπως την υφάντρια, τον λυράρη και τον αρκουδιάρη. Παρόλα αυτά, κάνει ορισμένες αναδρομές και στα παλιά του θέματα. Στις τοιχογραφίες ζωγραφίζει τους Μάηδες του Παλίου, τοπία, λουλούδια, πουλιά.

Όλα αυτά ως το Μάρτιο του 1934. Στα τέλη αυτού του μήνα, ανήμερα του Ευαγγελισμού οι γείτονες του ανήσυχοι, επειδή είχε δύο μέρες να φανεί, μετακίνησαν με δύναμη την πόρτα του δωματίου του και τον βρίσκουν νεκρό σε αρχόμενη σήψη

ανάμεσα στα κουρέλια που είχε στρώσει για να κοιμάται. Η ιατρική νεκροψία αναφέρει ως αίτιο θανάτου ανακοπή της καρδιάς ενώ άλλες πηγές αποδίδουν το θάνατο του σε τροφική δηλητηρίαση. [75,76,77]

1.4.1. Η “ζωή” μετά το θάνατο του

Στις 20 Σεπτεμβρίου 1935 ο Τεριάντ δημοσιεύει στην εφημερίδα «Αθηναϊκά Νέα» συνέντευξη, όπου τον χαρακτηρίζει « άγνωστο μεγάλο Έλληνα ζωγράφο». Το 1936 διοργανώνει ο Τεριάντ στο Παρίσι μεγάλη έκθεση έργων του, στο Μουσείο Διακοσμητικών Τεχνών. Τότε ο μεγάλος αρχιτέκτονας Λε Κορμπυζιέ τον αποκαλεί σε άρθρο του «έναν ζωγράφο γεννημένο από το ελληνικό τοπίο και τα έθιμά του» και συνεχίζει «μέσω του Θεόφιλου, ιδού το τοπίο και οι άνθρωποι της Ελλάδας: κοκκινόχωμα, πευκότοπος και ελαιώνας, θάλασσα και βουνά των Θεών, άνθρωποι που λούονται σε μια τολμηρά επικίνδυνη ηρεμία που προσφέρεται στα μυτερά σκιρτήματα της ψυχής». Το 1936 ο Μωρίς Ραϋναλ αφιερώνει στο περιοδικό «Arts et Métiers» εγκωμιαστικό άρθρο με τίτλο «Θεόφιλος, Έλληνας χωρικός ζωγράφος». Τον Μάρτιο του 1937 στο περιοδικό «Νέα Γραμμή» συσχετίζει το Θεόφιλο με το Μακρυγιάννη. Παράλληλα ο Γιάννης Τσαρούχης, ο Τάκης Μπάρλας και άλλοι μιλούν με ενθουσιασμό. Το 1938 εκτίθενται έργα του σε έκθεση του Συλλόγου Ελληνικής Λαϊκής Τέχνης. Το 1939 ο Ζαχαρίας Παπαντωνίου δημοσιεύει στα «Νεοελληνικά Γράμματα» συνέντευξη. Αρνείται κάθε αξία στο Θεόφιλο και γενικά στη λαϊκή τέχνη. Το φθινόπωρο του 1939 εκδίδεται στο Βόλο το βιβλίο του Κίτσου Μακρή «Ο ζωγράφος Θεόφιλος στο Πήλιο». Το 1945 ο Ελύτης κάνει έκκληση προς τους κρατικούς μηχανισμούς «να φροντίσουν για την περισυλλογή και διάσωση του έργου του Θεόφιλου». Το Μαΐο του 1947 οργανώνεται στο Βρετανικό Συμβούλιο της Αθήνας μεγάλη έκθεση έργων του Θεόφιλου. Στα εγκαίνια μιλάει ο Γιώργος Σεφέρης. Δίνεται τότε η ευκαιρία να αποτιμηθεί το έργο του από διαφορετικές οπτικές γωνίες. Στον κύκλο των συζητητών, ανάμεσα σε πολλούς άλλους είναι και ο Ηλίας Βενέζης, ο Κλέων Παράσχος, ο Δημήτρης Ευαγγελίδης, ο Μανώλης Χατζηδάκης, ο Σπύρος Βασιλείου, ο Μαρίνος Καλλιγιάς, ο Άγγελος Σικελιανός, ο Ι.Μ. Παναγιωτόπουλος. Ακούστηκαν και μερικές επικριτικές φωνές από τον Μ. Δόρι-Παπαγεωργίου, τον Αλέξανδρο Γεωργιάδη, τον Γεράσιμο Σπαταλά και λίγους ακόμη. Το 1961 ξεκινούν οι προετοιμασίες για το Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία, με σχέδια του αρχιτέκτονα Γιανουλέλλη, δωρεά του Στρατή Ελευθεριάδη (Τεριάντ). Τον Αύγουστο του 1965 εγκαινιάζεται το Μουσείο Θεόφιλου. Στα εγκαίνια συγκεντρώθηκαν σημαντικοί άνθρωποι των γραμμάτων και της τέχνης. Ο καθηγητής κ. Κατακουζηνός ανέφερε κατά τη διάρκεια των εγκαινίων «Ήλθαμε όχι μονάχα να προσκυνήσουμε αλλά και να αποκαταστήσουμε τον εαυτό μας απέναντί του». Το 1980 ο Τεριάντ οργανώνει έκθεση στη Βέρνη προς τιμή του Θεόφιλου. Το 1981 επαναλαμβάνει την οργάνωση μίας έκθεσης στο Μουσείο Διακοσμητικών Τεχνών στο Παρίσι αφιερωμένη στο έργο του Θεόφιλου. [75,76]



Εικόνα 1-28 Τοιχογραφία στην οικία Γιάννη Κοντού[91]

1.4.2. Το έργο και η τεχνοτροπία του Θεόφιλου

Οι σημαντικές αλλαγές στη ζωή του Θεόφιλου, οριοθετούν και τις διαφορετικές περιόδους των έργων του. Έτσι θα μπορούσαμε να χωρίσουμε το έργο του σε τέσσερις διαφορετικές περιόδους.

Η πρώτη περίοδος συμπίπτει με τη χρονική περίοδο της παραμονής του στη Σμύρνη. Πρόκειται για την περίοδο που μυείται και εξασκείται στη ζωγραφική. Ως σήμερα δεν έχουν βρεθεί και πιθανότατα και δεν έχουν διασωθεί έργα από αυτή την περίοδο.

Η δεύτερη περίοδος συμπίπτει με την παραμονή του στο Πήλιο (1899-1927). Η συγκεκριμένη περίοδος αποδείχτηκε ιδιαίτερα παραγωγική για το Θεόφιλο γεγονός το αποτυπώνεται σε τοιχογραφίες, πίνακες και εικόνες ορισμένες εκ των οποίων διασώζονται ως σήμερα.

Η Τρίτη περίοδος (1927-1929) θα μπορούσε να οριοθετηθεί από την επιστροφή του Θεόφιλου στη Μυτιλήνη μέχρι τη γνωριμία του με τον Στρατή Ελευθεριάδη (Τεριάντ). Την περίοδο αυτή, περιπλανιέται σε χωριά της γενέτειράς του γεγονός που αποτυπώνεται στη θεματολογία των έργων της συγκεκριμένης περιόδου.

Η τέταρτη περίοδος (1929-1934), αναφέρεται στην εποχή που δημιουργούσε για τον Τεριάντ, μέχρι και το θάνατό του. Πλέον αφού εργάζεται για τον Τεριάντ, ασχολείται απερίσπαστος με τη ζωγραφική. Στη συγκεκριμένη περίοδο ζωγραφίζει αξιόλογους πίνακες πάνω σε πανί, μερικοί εκ των οποίων σήμερα κοσμούν το Μουσείο Θεόφιλου στη Λέσβο.

Οι επιφάνειες που χρησιμοποιεί ο ζωγράφος Θεόφιλος προκειμένου να εκφραστεί καλλιτεχνικά ποικίλλουν και μπορεί να είναι τοίχος, πανί, ντενεκές, ξύλο, οτιδήποτε μπορεί να δεχτεί τα χρώματά του.

Το βάθος και η διαβάθμιση των χρωματικών, με την έννοια της κλασικής προοπτικής, των γεωμετρικών γραμμών και των σημείων φυγής, δεν παρατηρείται στη ζωγραφική του. Παραδείγματος χάριν, αντικείμενα όπως τα σπίτια ή τα βουνά που είναι μακριά, είναι το ίδιο χρωματισμένα όσο και τα μπροστινά. Η απόδοση του βάθους

επιτυγχάνεται με την αποτύπωση των αντικειμένων που βρίσκονται στο βάθος, σε μικρότερη κλίμακα, κάνοντας το έργο να φαίνεται επίπεδο. Μιμούμενος τη βυζαντινή ζωγραφική, ο Θεόφιλος ξεκινάει την απόδοση του βάθους από αυτή την επιφάνεια και την προεκτείνει προς τα έξω, προς το θεατή. Ο Θεόφιλος όταν σκόπευε να απεικονίσει πολυπρόσωπες παραστάσεις, τοποθετούσε τον κεντρικό ήρωα της σύνθεσης στο μέσο και σε μεγαλύτερο μέγεθος από τα άλλα εικονιζόμενα πρόσωπα. Έχοντας την πεποίθηση ότι στη ζωγραφική πρέπει όλα να φαίνονται, είχε την τάση να τοποθετεί όλες τις μορφές σε σειρά και κατά μέτωπο, ώστε να μη κρύβει ποτέ η μία την άλλη. Μοναδικές περιπτώσεις που δεν τηρεί τον παραπάνω «κανόνα» αποτελούν οι συνθέσεις που αντιγράφει από άλλους ζωγράφους ή από κάρτες.



Εικόνα 1-29 Πίνακας Θεόφιλου[91]

Σχετικά με την απεικόνιση του ανθρωπίνου σώματος, η ανατομία ακολουθεί τους κανόνες της προσωπικής του αντίληψης και έκφρασης. Αφετηρία αποτελεί πάντα ένα δυσανάλογα μεγάλο κεφάλι και καθώς συνεχίζει την απεικόνιση του υπόλοιπου σώματος, το απεικονίζει ατροφικό, καταλήγει στα πόδια, που μαζί με τα παπούτσια, είναι μικρότερα από τα χέρια. Αντιγράφοντας στοιχεία από τα βυζαντινά πρότυπα, οι τύποι των γυναικείων προσώπων του είναι σχεδόν πάντα οι ίδιοι, με ωοειδή πρόσωπα και με τη συνηθισμένη σακούλα κάτω από τα μάτια. Μεγάλη δυσκολία αντιμετωπίζει στην προσπάθεια του να απεικονίσει παιδιά. Τα παιδικά πρόσωπά στους πίνακες του, έχουν μορφή ηλικιωμένων ατόμων. Σχετικά με τους ήρωες της ελληνικής επανάστασης ιδιαίτερη έμφαση δίνει στη λεβέντικη έκφραση των προσώπων τους, διακοσμώντας τα με μεγάλα μουστάκια. Επίσης, χρωματίζει τις φορεσιές τους με ιδιαίτερη προσοχή και τις διακοσμεί πολύ προσεκτικά.

Ο Θεόφιλος προσέχει ιδιαίτερα το φόντο του, καθώς δε το αφήνει ποτέ γυμνό, αλλά το διακοσμεί με δένδρα, λουλούδια, και γλάστρες, τόσο έντονα χρωματισμένες, που πολλές φορές κλέβουν την παράσταση. Κάνοντας χρήση φτηνών σκονών για

χρώματα, ο Θεόφιλος χρησιμοποιούσε για συνδετικές ύλες λινέλαιο, κόλλες και γάλα. Απέφευγε την αγορά έτοιμων σωληναρίων ακόμα και για τις ελαιογραφίες του και χρησιμοποιούσε τις κοινές λαδομπογιές που χρωματίζουν μέχρι σήμερα τις πόρτες και τα παράθυρα, υλικό που δύσκολα δουλεύεται και δεν προσφέρεται για τον τονισμό και την απόδοση των λεπτομερειών.

Γνωρίζουμε ότι χρησιμοποιούσε συνήθως σκληρά και χοντρά πινέλα, εκτός από λίγες ελαιογραφίες πορτρέτων, όπου υπάρχουν σαφείς ενδείξεις λεπτών και μαλακών πινέλων. Η χρήση χρωμάτων-σκονών τον βοηθούσαν ιδιαίτερα, αφού δουλεύονταν και διαλύονταν εύκολα. Παρόλο που ήταν λαϊκός και αυτοδίδακτος ζωγράφος, τοποθετούσε το χρώμα σαν ένας έμπειρος και επαγγελματίας καλλιτέχνης. Σε όλους τους πίνακές του επικρατεί ένα βασικό χρώμα και γύρω απ' αυτό, αρμονικά τοποθετούνται όλα τα άλλα χρώματα. Για παράδειγμα όταν ο ουρανός του έχει σκούρο μπλε χρώμα, χρησιμοποιεί και το ίδιο σκούρο χρώμα στη θάλασσα. Ομοίως αν κάνει χρήση γαλάζιου για τον ουρανό το ίδιο θα κάνει και για την απεικόνιση της θάλασσας. Σε περίπτωση όπου η ζωγραφιά περιέχει σύννεφα που αποδοθούν με χρήση ώχρας ή πορτοκαλί χρώματος, τα ίδια χρώματα τοποθετούνται και στο έδαφος, μετατρέποντας ασυνείδητα τη γη και το νερό σε μεγάλο καθρέφτη, όπου μέσα καθρεφτίζονται όλα τα χρώματα του ουρανού. Χρωματίζει το ανθρώπινο δέρμα πάντα με ώχρα και για τις σκιές χρησιμοποιεί το ίδιο περίπου χρώμα, λίγο πιο σκούρο, προς το καφέ. Τοποθετεί αυτές τις σκούρες σκιές συνήθως γύρω από τα γυμνά μέρη, για να τονισθεί το περίγραμμα και δεν έχουν καμιά σχέση με το φωτισμό, την πηγή και τη θέση στοιχεία που αγνοεί τελείως. Για να αποτυπώσει τα δένδρα του χρησιμοποιεί όλες τις αποχρώσεις του πράσινου, μικρές δε μαύρες γραμμές σχηματίζουν τα φυλλώματα, ενώ άλλες τονίζουν το περίγραμμα των κορμών. Αυτές τις ίδιες λεπτές γραμμές, χρησιμοποιεί και στα ζώα του, με σκοπό να μας δώσουν το φουντωτό τους τρίχωμα.

Προκειμένου να αποτυπώσει πόλεις και χωριά χρησιμοποιεί μία διάσταση με τα σπίτια να φαίνονται πάντα το ένα δίπλα στο άλλο και ποτέ τα μπροστινά δεν κρύβουν τα πίσω. Και σε αυτή την περίπτωση η μαύρη γραμμή τονίζει το περίγραμμά τους και φυλακίζει τη φόρμα. Η επικράτηση του άσπρου χρώματος είναι φανερή, σε καμία περίπτωση, όμως, δε διαταράσσεται η χρωματική αρμονία της πολιτείας του. Συνεπώς, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο Θεόφιλος υπήρξε μεγάλος τεχνίτης του χρώματος. Υπήρξε γλυκός, ανάλαφρος, και απαλός στους συνδυασμούς του. Δίχως την πυξίδα της μόρφωσης και των κανόνων και μόνο με το ένστικτό του καθοδηγήθηκε σωστά, όμως και τα παιδικά βιώματα, όταν ο παππούς του, Κωσταντής μεταμόρφωσε το ξύλο με το χρωστήρα του σε αγίους, καθόρισαν την πορεία του. [76,77]

1.4.3. Ο Ελευθεριάδης (Τεριάντ) και η συνάντηση με τον Θεόφιλο

Ο Στρατής Ελευθεριάδης γνωστός και ως Τεριάντ ήταν καλλιτέχνης και αισθητικός της τέχνης. Γεννήθηκε στη Βαρειά της Μυτιλήνης το 1897 και απεβίωσε το 1983 στο Παρίσι. Σε νεαρή ηλικία ταξιδεύει στο Παρίσι για να σπουδάσει νομικά. Από παιδί ζωγράφιζε. Όταν το 1925 ο Κρίστιαν Ζερβός άρχισε να εκδίδει τα περίφημα Cahiers d'Art, του εμπιστεύθηκε τα θέματα σύγχρονη τέχνης. Ήδη από την εποχή αυτή ο Τεριάντ είναι φίλος με ιερά τέρατα της πρωτοποριακής ζωγραφικής, με τον Ματίς,

τον Πικάσο και τον Μπρακ. Φιλοδοξία του ήταν να αναδείξει την οικουμενικότητα της πλαστικής γλώσσας μέσα από εύληπτα, διεισδυτικά κείμενα και εκδόσεις αισθητικά άσπογες. Από τις 5 Μαρτίου 1928 ως τις 21 Ιουνίου 1932 αναλαμβάνει με τον φίλο του Μωρίς Ρεϋναλ την ευθύνη της καλλιτεχνικής σελίδας «l'Intransigeant». Και οι δύο υπογράφουν με το ψευδώνυμο «Οι τυφλοί». Τα θέματα που τον απασχολούν αυτή τη περίοδο είναι ο κυβισμός και ο Πικάσο, η ζωγραφική του Ρουώ. Έγραψε για το έργο των Λεζέ, Σαγκάλ και Λε Κορμπυζιέ. Το 1932 ο Αλμπερ Σκιρά συνεργάστηκε με τον Τεριάντ για την έκδοση πολυτελούς λευκώματος αφιερωμένου στο Ματίς και για την έκδοση του «Minotaure», περιοδικό των υπερρεαλιστών. Υπό τη διεύθυνσή του εκδόθηκαν τα πρώτα 9 τεύχη του περιοδικού. Σε αυτά έκανε μικρές εισαγωγές και μετά άφηνε τους ίδιους τους καλλιτέχνες να μιλούν για το έργο τους. Παράλληλα κυκλοφόρησε, πάλι με τον Ρεϋναλ, ένα μικρό μηνιαίο περιοδικό με τίτλο «Le Bete noire» (Το μαύρο κτήνος) κατά τα έτη 1935-1936 το οποίο κάλυψε συνολικά 8 τεύχη. Το 1937 ο διευθυντής ενός αμερικάνικου περιοδικού του πρότεινε να εκδώσει το περιοδικό με τον τίτλο «Verve» (Οίστρος). Σε αυτό το περιοδικό-έργο τέχνης παρουσιάστηκαν κείμενα των Ζίντ, Κλωντέλ, Βαλερύ και άλλων. Ως τυπογράφος ο Τεριάντ είχε τους περίφημους Draeger και ως λιθογράφο τον Φ.Μουρλό. Συνολικά παρουσιάστηκαν 26 τεύχη. Δημοσιεύθηκαν κείμενα των Μπασελάρ, Ντωμάλ, Λόρκα, Τζούς, Ντος Πάσος, Χεμινγκουεϋ, Ρίλκε, Ελύτη, Ταγκόρ, Μπαταίγ, Βολάρ, Μαλρώ. Ακόμη και τα ανέκδοτα ημερολόγια του Μπράκ, τα έργα του Πικάσο από την Αντίμπ και το Βαλωρί.

Ιδιαίτερα γνωστή είναι και η λατρεία του Τεριάντ για τον Θεόφιλο, τον οποίο ουσιαστικά ανακάλυψε. Συγκεκριμένα είχε δει στο Παρίσι. Μερικές φωτογραφίες έργων του Θεόφιλου από το Βόλο και το 1929 τον συνάντησε ο ίδιος στη Μυτιλήνη και του έδωσε παραγγελίες έργων. Προτρέποντας τον Θεόφιλο να εργαστεί για πρώτη φορά στη ζωή τουσε τελάρο, ουσιαστικά διαφοροποίησε την καλλιτεχνική του δημιουργία. Ο Θεόφιλος πέθανε το 1934 αλλά ο Τεριάντ δεν τον ξέχασε. Το 1936 οργάνωσε προς τιμήν του μεγάλη έκθεση έργων του στο Μουσείο Διακοσμητικών Τεχνών. Δεν ήταν αυτή η ενέργειά η μόνη προσφορά του στην Ελλάδα. Δώρισε στο δήμο Μυτιλήνης το Μουσείο Θεόφιλου και ίδρυσε στη Βαρειά Λέσβου το «Μουσείο-Βιβλιοθήκη Στρατή Ελευθεριάδη», ένα κτήριο 1000 τετραγωνικών μέτρων, έργο του αρχιτέκτονα Γιώργου Γιαννουλέλλη. Το μουσείο του Τεριάντ έχει ακάλυπτο χώρο 26 στρεμμάτων και 20 αίθουσες. Στις 18 εκτίθενται εκδόσεις του Τεριάντ και έργα της προσωπικής του συλλογής και στις άλλες 2 τα 36 έργα του Θεόφιλου που κατείχε. Ο χώρος αυτός, μοναδικός στην Ελλάδα, αποτελεί ένα ινστιτούτο μελέτης και έρευνας της τέχνης του 20^{ου} αιώνα. [77]

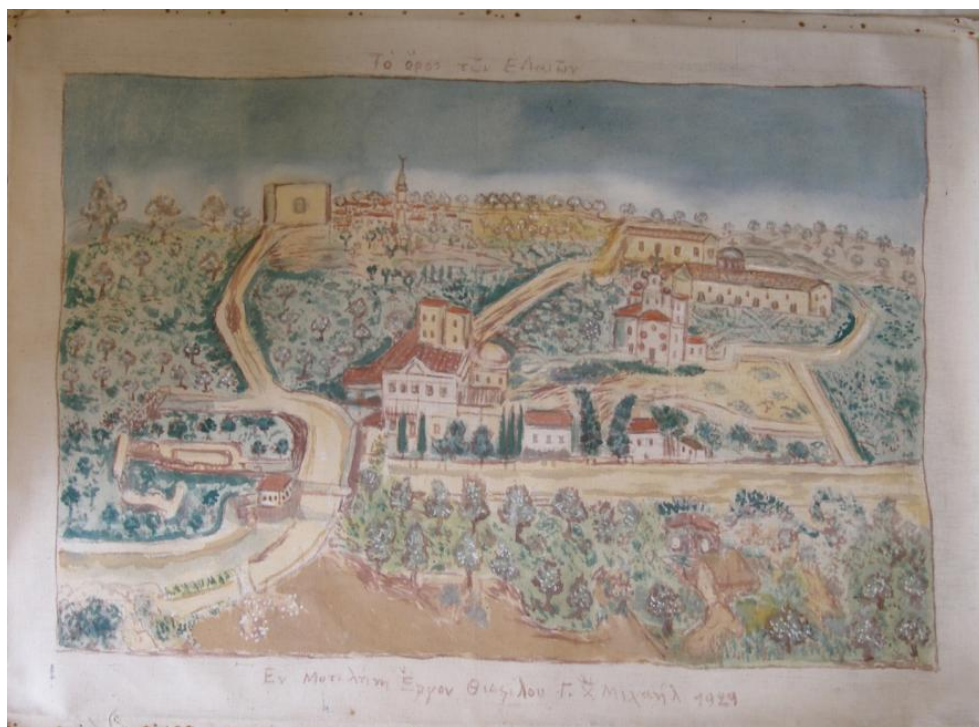
1.4.4. Αναφορά σε ερευνητικές μελέτες στο έργο του Θεόφιλου

Η παρούσα ερευνητική εργασία αποτελεί συνέχεια προηγούμενων μελετών που εκπόνησε η Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων του Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών», με σκοπό το χαρακτηρισμό των υλικών που χρησιμοποιεί ο ζωγράφος καθώς και της τεχνικής κατασκευής των πινάκων ζωγραφικής.

Οι ζωγραφικοί πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ που έχουν μελετηθεί παρουσιάζονται στις Εικόνες 1-30 έως 1-33.



Εικόνα 1-30 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 1-31 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)

Στους πίνακες που έχουν μελετηθεί τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι για την απόδοση των διάφορων χρωματικών εντυπώσεων των πινάκων, ο ζωγράφος χρησιμοποίησε τα πιγμέντα: ultramarine, πράσινη γη πλούσια σε σελαδονίτη και γλαυκονίτη, μίνιο, χρωστικές γαιώδους προέλευσης πλούσιες σε αιματίτη ή/και γκαϊτίτη (carpit mortuum, ώχρες), λιθοπόνιο ή/και λευκό του ψευδαργύρου, λευκό του μολύβδου και λευκή γη. Κατά περίπτωση, πραγματοποιήθηκε ανάμειξη των πιγμέντων για την απόδοση των επιθυμητών αποχρώσεων και τόνων. Επιπλέον, η χρήση του μαλαχίτη παρατηρήθηκε μόνο στον Πίνακα «Νέος τύπος χωρικού Μυτιληναίου», ο οποίος φιλοτεχνήθηκε το 1931, ένα ή δύο χρόνια μετά την έναρξη συνεργασίας του ζωγράφου με τον κριτικό τέχνης Στρατή Ελευθεριάδη Τέτιαδε (1929

ή 1930). Ο τελευταίος είναι γνωστό ότι παρείχε στον Θεόφιλο τα υλικά που χρειαζόταν, γεγονός που εξηγεί αυτή τη διαφοροποίηση. [80,81,84]



Εικόνα 1-32 Πίνακας Νο 75: «Δύο παλαιστής στη Σμύρνη» 1930 (εικόνα από το αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 75,5 cm x 188,5 cm)



Εικόνα 1-33 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)

1.5. Οι πίνακες που μελετώνται στην παρούσα διπλωματική εργασία

Οι εξεταζόμενοι πίνακες τοποθετούνται στην χρονική περίοδο από το 1928 έως το 1932 και παρουσιάζονται με χρονολογική σειρά:



Πίνακας Ν^ο1: «Ο απαγχονισμός του Πατριάρχου Γρηγορίου του Ε΄» 1928 (αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 122,5 cm x 155 cm)



Πίνακας Ν°66: «Η ποιήτρια Σαπφώ και ο κιθαρωδός Αλκαίος» 1932 (αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 72 cm x 176 cm)



Πίνακας Ν°4: «Όργια της Ευδοξίας» 1932 (αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 130 cm x 150 cm)

1.6. Φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης

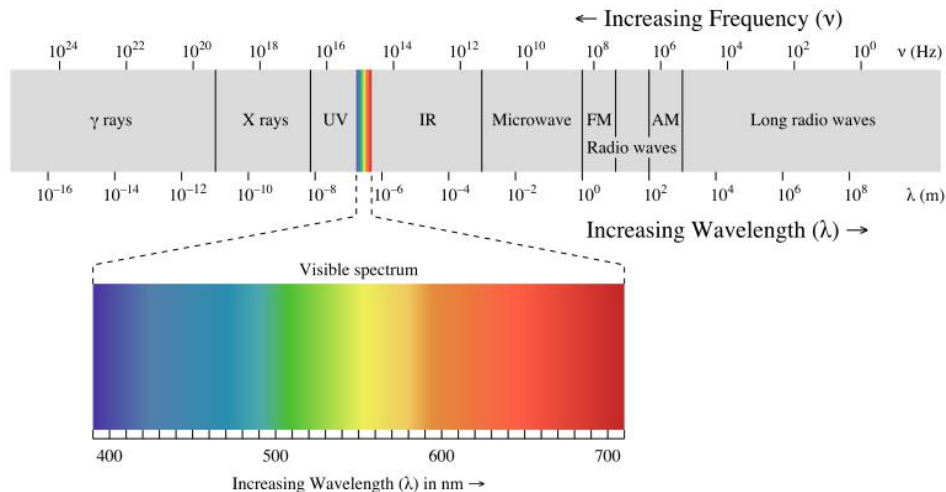
1.6.1. Γενικές Αρχές

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι αποτελούν μια μεγάλη ομάδα οπτικών αναλυτικών τεχνικών, οι οποίες βασίζονται στην αλληλοεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα άτομα ή τα μόρια ενός δείγματος. Μέσω αυτών επιτυγχάνεται η σωστή συντήρηση αρχαίων ζωγραφικών έργων, καθώς ο συντηρητής γνωρίζει τη φύση των αυθεντικών υλικών και έτσι χρησιμοποιεί ίδια ή παρόμοια υλικά συντήρησης. Πιο συγκεκριμένα, οι μη καταστρεπτικές φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης επιτρέπουν αυτή τη μελέτη χωρίς να αλλοιώνουν και να καταστρέφουν τα έργα τέχνης.

Η φασματοσκοπία είναι οπτική αναλυτική τεχνική, η οποία έχει ως κύριο χαρακτηριστικό την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως) με την ύλη (χημικές ενώσεις) και τις κβαντικές μεταβολές ενέργειας κατά την απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας. Διακρίνεται σε δύο κατηγορίες:

- Στην ατομική φασματοσκοπία, κατά την οποία επιτυγχάνεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων σε διάφορες μορφές της ύλης, όπως η φασματομετρία ακτίνων X για παράδειγμα.
- Στην μοριακή φασματοσκοπία κατά την οποία επιτυγχάνεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των μορίων ενός δείγματος και προσδιορίζεται η δομή των μοριακών ειδών.

Αρχικά, η απορρόφηση, η εκπομπή, η φωταύγεια (φθορισμός ή φωσφορισμός) και η σκέδαση ακτινοβολίας είναι οι κυριότερες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλεπιδρά με την ύλη και επιφέρει μεταβολές του μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Ως ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ορίζεται η έκταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που περιλαμβάνει συχνότητες από την περιοχή των ραδιοκυμάτων μέχρι τις ακτίνες γ. Μεταξύ των ραδιοκυμάτων και των ακτίνων γ βρίσκονται τα μικροκύματα, η υπέρυθη περιοχή, η ορατή, η υπεριώδης και οι ακτίνες X. Η φύση των ακτινοβολιών αυτών είναι ίδια και κινούνται με την ταχύτητα του φωτός (3×10^8 m/s). Διαφορές μεταξύ των διαφόρων φασματικών περιοχών αποτελεί το μήκος κύματος ή η ενέργεια των παραγόμενων ακτινοβολιών καθώς και τα αποτελέσματα που προκαλούν στην ύλη στην οποία προσπίπτουν. Αναλόγως της μεταβολές, πυρηνικές, μοριακές και ηλεκτρονιακές, που συμβαίνουν σε κάθε περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, προκαλούνται κβαντικές ενεργειακές μεταθέσεις στις καταστάσεις των χημικών μορίων. [78,79,80]



Εικόνα 1-30 Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [89]

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

Φασματοσκοπία ακτίνων X [78,80,81,82]

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

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

Τα όργανα ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X, ανάλογα με τον τρόπο ανίχνευσης των ακτίνων X, διακρίνονται σε όργανα διασποράς μήκους κύματος (WD-XRF) και σε όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF).

Στην ανάλυση διασποράς ενέργειας, οι φθορίζουσες ακτίνες X που εκπέμπονται από το δείγμα υλικού κατευθύνονται σε ανιχνευτή στερεής κατάστασης, ο οποίος παράγει μια "συνεχή" κατανομή παλμών, οι τάσεις των οποίων είναι ανάλογες με τις εισερχόμενες ενέργειες φωτονίων. Το σήμα αυτό επεξεργάζεται με έναν πολυκαναλικό αναλυτή (MCA) ο οποίος παράγει ένα συσσωρευμένο ψηφιακό φάσμα το οποίο μπορεί να επεξεργαστεί για τη λήψη αναλυτικών δεδομένων.

Στην ανάλυση διασποράς μήκους κύματος, οι φθορίζουσες ακτίνες X που εκπέμπονται από το δείγμα του υλικού κατευθύνονται σε ένα μονόχρωμο πλέγμα

περιθλάσεως. Το χρησιμοποιούμενο πλέγμα περιθλάσεως είναι συνήθως ένας μόνο κρύσταλλος. Μεταβάλλοντας τη γωνία πρόσπτωσης και την απογείωση στον κρύσταλλο, μπορεί να επιλεγεί ένα μόνο μήκος κύματος ακτίνων X. Το μήκος κύματος που λαμβάνεται δίνεται από την εξίσωση Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin(\theta)$$

όπου n η τάξη της ακτινοβολίας ($n=1,2,3\dots$), λ το μήκος κύματος μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, d η απόσταση των επιπέδων ενός κρυστάλλου και θ η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας. [78,79]

Φάσμα εκπομπής ακτίνων X [78,80,81]

Η δομή των φασμάτων εκπομπής ακτίνων X είναι σχετικά απλή. Αρχικά, το φάσμα εκπομπής ενός καθαρού στοιχείου παράγεται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας X. Αυτό αποτελείται από ένα συνεχές φάσμα και από ένα γραμμικό φάσμα με λίγες φασματικές γραμμές. Το συνεχές φάσμα ακτίνων X σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της απότομης επιβράδυνσης επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων από τα άτομα του μετάλλου της πηγής, οπότε ένα μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων αυτών μετατρέπεται σε ακτινοβολία X.

Το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων που βομβαρδίζουν το μεταλλικό στόχο αυξάνεται και όταν αυτό ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή, χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο, εμφανίζονται έντονες υπερτιθέμενες φασματικές γραμμές στο φάσμα εκπομπής, που οφείλονται στη διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων K, L, M των ατόμων του μετάλλου στόχου της πηγής. Η 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.

$$I_{int} \approx (i \cdot Z \cdot V^2)$$

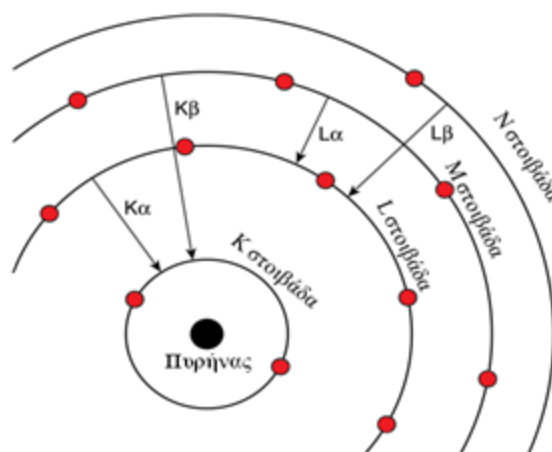
Τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των ακτίνων X είναι απλά εάν συγκριθούν με τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής της υπεριώδους περιοχής καθώς αποτελούνται από δύο σειρές γραμμών, τις K και L, ανάλογα με τα ηλεκτρόνια των αντίστοιχων εσωτερικών στιβάδων που διεγείρονται. Τα μικρά μήκη κύματος που παράγονται από στοιχεία με ατομικό αριθμό μικρότερο του 23 ονομάζονται K και η άλλη ονομάζεται L σειρά, αναλόγως με τα ηλεκτρόνια των αντίστοιχων εσωτερικών στιβάδων που διεγείρονται.

Τέλος, τα φάσματα φθορισμού ακτίνων X τείνουν να εμφανίζουν ένα καλύτερο σήμα ως προς το ύψος του υποστρώματος και προτιμούνται για αναλυτική εργασία επειδή παράγονται από ακτίνες X υψηλής ενέργειας (πρωτογενής ακτινοβολία) και αποτελούνται μόνο από το γραμμικό φάσμα των στοιχείων χωρίς το υπόστρωμα (συνεχές φάσμα). [78,79]

Μηχανισμός εκπομπής χαρακτηριστικού φάσματος [78,80,81]

Ο μηχανισμός διέγερσης του ατόμου και η εκπομπή του χαρακτηριστικού φάσματος κάθε στοιχείου αποτελείται από τα εξής στάδια:

1. Αρχικά, ένα φωτόνιο ακτίνων X της πρωτογενούς ακτινοβολίας ($h\nu$) προσκρούει σε ένα ηλεκτρόνιο μιας εσωτερικής στάθμης (π.χ. K, $n=1$) του ατόμου και το μετατοπίζει σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες.
2. Στη συνέχεια, σε χρόνο 10^{-12} έως 10^{-15} δευτερόλεπτα, επιτυγχάνεται η μετάπτωση του ατόμου καθώς τη θέση του καταλαμβάνει ένα άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής ενεργειακής στάθμης, με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου ακτίνων X ενέργειας ($h\nu'$) ίσης με τη διαφορά της ενέργειας που είχε το ηλεκτρόνιο στην ενεργειακή στάθμη που βρισκόταν και εκείνης στην οποία μεταπήδησε.



Εικόνα 1-31 Σχηματική αναπαράσταση των μεταπτώσεων λόγω φθορισμού ακτίνων X [80, 90]

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

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

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

σταθερά που εξαρτάται από την κάθε σειρά φασματικών γραμμών

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

R η σταθερά Rydberg, σ = σταθερά Slater, Z = ατομικός αριθμός, n_1, n_2 = κύριοι κβαντικοί αριθμοί ($n_1 < n_2$).

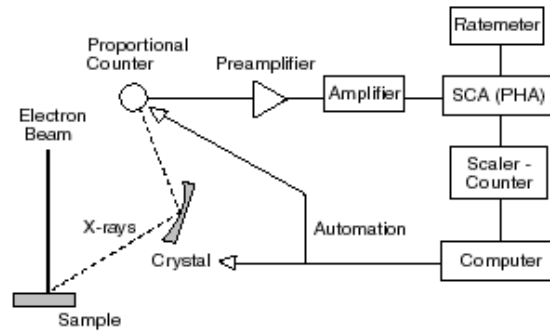
Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X ενδείκνυται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό σχεδόν όλων των στοιχείων του περιοδικού συστήματος από Be έως U. Γενικότερα για στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό ισχύει ότι εξασθενίζουν, δηλαδή απορροφούν τις ακτίνες X λιγότερο από εκείνα με μεγάλο ατομικό αριθμό.

Όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF) [78,80,81]

Η φασματοσκοπία ακτινοβολίας ακτίνων X με διασπορά ενέργειας, είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος. Οι δυνατότητες ανίχνευσης της οφείλονται σε μεγάλο βαθμό στη θεμελιώδη αρχή ότι κάθε στοιχείο έχει μια μοναδική ατομική δομή που επιτρέπει ένα μοναδικό σύνολο κορυφών στο φάσμα ηλεκτρομαγνητικών εκπομπών του (που είναι η κύρια αρχή της φασματοσκοπίας).

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 στοιχειακή ανάλυση ED-XRF το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες X ή γ και ανιχνεύεται το δευτερογενές φάσμα που εκπέμπεται από το ίδιο το δείγμα. Ο ανιχνευτής Si ψύχεται στους 90 K με υγρό άζωτο ή με σύστημα Peltier και διακρίνει φωτόνια ακτίνων X διαφορετικών ενεργειών που μετρώνται σε διαφορετικά κανάλια. Αφού, κάθε μήκος κύματος μιας ακτινοβολίας X έχει μια συγκεκριμένη ενέργεια, οι ακτίνες X με διαφορετικές ενέργειες στην EDX μετρούνται σε διαφορετικά κανάλια, χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο. Πλέον, η παρασκευή μικρών και χαμηλής ισχύος σωλήνων ακτίνων X, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενων ημιαγωγικών ανιχνευτών και μικρών αναλυτών ύψους παλμών έχει οδηγήσει στη ανάπτυξη φορητών φασματομέτρων ED-XRF για την επιτόπου στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων τα οποία συναρμολογούνται επιτόπου και το βάρος τους κυμαίνεται από 500 g έως μερικά κιλά.

Η ED-XRF μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει ποια χημικά στοιχεία υπάρχουν σε ένα δείγμα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η σχετική αφθονία τους. Η ακρίβεια αυτής της ποσοτικής ανάλυσης της σύνθεσης του δείγματος επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Πολλά στοιχεία έχουν αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές εκπομπής ακτίνων X όπως για παράδειγμα τα TiK_{β} και VK_{α} , MnK_{β} και FeK_{α} . Η ακρίβεια της μέτρησης επηρεάζεται επίσης από τη φύση του δείγματος. Οι ακτίνες X εκπέμπονται προς όλες τις κατευθύνσεις (ισότροπα) και έτσι μπορεί να μην εξέρχονται όλες από το δείγμα. Η επιτυχία της ανίχνευσης εξαρτάται από την ενέργεια της ακτινογραφίας και τη συγκέντρωση, την ποσότητα και την πυκνότητα του υλικού που πρέπει να περάσει για να φτάσει στον ανιχνευτή. Λόγω αυτών, η ακριβής εκτίμηση της σύνθεσης του δείγματος από το μετρούμενο φάσμα εκπομπής ακτίνων X απαιτεί την εφαρμογή ποσοτικών διαδικασιών διόρθωσης, οι οποίες μερικές φορές αναφέρονται ως διορθώσεις μήτρας.



Εικόνα 1-32 Διάταξη EDX οργάνου [90]

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

Το χρώμα και η αντίληψή του[79,81,82]

Η έννοια του χρώματος σχετίζεται με τον χαρακτηρισμό ενός φασματικού μεγέθους, το οποίο είναι αποτέλεσμα της εκτροπής που υφίσταται η φωτεινή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατά την αλληλεπίδρασή της με την ύλη. Η αντίληψη του χρώματος προέρχεται από την διέγερση των κωνικών κυττάρων στο ανθρώπινο μάτι με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στο φάσμα του φωτός. Οι κατηγορίες χρωμάτων και οι φυσικές προδιαγραφές του χρώματος συσχετίζονται με τα εύρη του μήκος κύματος του φωτός που αντανακλώνται από τα αντικείμενα. Αυτή η αντανάκλαση διέπεται από τις φυσικές ιδιότητες του αντικειμένου, όπως η απορρόφηση του φωτός, τα φάσματα εκπομπής Έγχρωμες χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που απορροφούν στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, δηλαδή ακτινοβολία μήκους κύματος 380-780 nm. Συνεπώς, όταν η ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος του ορατού φάσματος προσπέσει πάνω σε ένα υλικό, τότε μέρος αυτής απορροφάται και το υπόλοιπο ανακλάται ή διαπερνά τη μάζα του υλικού. Ως εκ τούτου, το υλικό εμφανίζεται έγχρωμο και το χρώμα του δίνεται από τη συνισταμένη όλων των ακτινοβολιών που το διαπερνούν ή που ανακλώνται, δίνοντας στον αμφιβληστροειδή χιτώνα του ανθρώπινου οφθαλμού την αίσθηση του συμπληρωματικού χρώματος αυτού που απορροφήθηκε.

Η οπτική αντίληψη του χρώματος ενός αντικειμένου καθορίζεται από τους ακόλουθους παράγοντες

1. Την πηγή φωτός (light source), η οποία προσδιορίζεται μέσω της σχετικής φασματικής κατανομής της ακτινοβολούμενης ισχύος $S(\lambda)$.
2. Το αντικείμενο (object), η διάδοση των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών του καθώς και οι οπτικές ιδιότητες του οποίου καθορίζουν την ανάκλαση. Ένα συγκεκριμένο ποσοστό της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας του αντικειμένου ανακλάται, γεγονός που εξαρτάται από τις γεωμετρικές συνθήκες φωτισμού και παρατήρησης.

3. Η ανταπόκριση του οπτικού συστήματος του παρατηρητή. Η ένταση του φωτός που εισέρχεται στον ανθρώπινο οφθαλμό και προκαλεί την αίσθηση του χρώματος εκφράζεται από το γινόμενο των δύο παραπάνω όρων.

Οπτική αντίληψη του χρώματος[79,81,82]

Η ικανότητα του ανθρώπινου ματιού να διακρίνει χρώματα βασίζεται στην ποικίλη ευαισθησία διαφορετικών κυττάρων του αμφιβληστροειδή, στο φως διαφορετικών μηκών κύματος. Οι άνθρωποι είναι τριχρωματικοί, δηλαδή ο αμφιβληστροειδής περιέχει τρεις τύπους κυττάρων υποδοχέα χρώματος ή κώνους. Ένας τύπος, σχετικά διαφορετικός από τους άλλους δύο, ανταποκρίνεται περισσότερο στο φως που γίνεται αντιληπτό ως μπλε ή μπλε-ιώδες, με μήκη κύματος γύρω στα 450 nm. Οι κώνοι αυτού του τύπου καλούνται μερικές φορές κώνοι μικρού μήκους κύματος, κώνοι S ή μπλε κώνους. Οι άλλοι δύο τύποι είναι στενά συνδεδεμένοι μεταξύ τους: οι κώνοι μεσαίου μήκους κύματος, οι κώνοι M ή οι πράσινοι κώνοι οι οποίοι είναι πιο ευαίσθητοι στο φως που αντιλαμβανόμαστε ως πράσινο, με μήκος κύματος περίπου 540 nm, ενώ οι κώνοι μήκους κύματος L, κώνοι L ή κόκκινοι κώνοι, μας βοηθούν στην αντίληψη πρασινοκίτρινου χρώματος, με μήκος κύματος περίπου 570 nm. Το φως, ανεξάρτητα από το πόσο σύνθετη είναι η σύνθεσή του σχετικά με τα μήκη κύματος, κατηγοριοποιείται σε τρία έγχρωμα στοιχεία από το μάτι. Κάθε τύπος κώνου ακολουθεί την αρχή της μονομεταβλητής, που σημαίνει ότι η έξοδος κάθε κώνου καθορίζεται από την ποσότητα φωτός που πέφτει επάνω σε όλα τα μήκη κύματος. Για κάθε θέση στο οπτικό πεδίο, οι τρεις τύποι κώνων δίνουν τρία σήματα βάσει του βαθμού στον οποίο διεγείρεται η κάθε μία. Αυτές οι ποσότητες διεγερσης ονομάζονται τριμεταβλητές τιμές. Η καμπύλη απόκρισης συναρτήσεως του μήκους κύματος ποικίλει για κάθε τύπο κώνου. Επειδή οι καμπύλες αλληλεπικαλύπτονται, ορισμένες τριμεταβλητές τιμές δεν εμφανίζονται για κανέναν συνδυασμό εισερχόμενου φωτός. Για παράδειγμα, δεν είναι δυνατό να διεγείρουν μόνο τους κώνους μεσαίου μήκους κύματος (λεγόμενος "πράσινος") κώνοι. Οι άλλοι κώνοι αναπόφευκτα θα τονωθούν σε κάποιο βαθμό ταυτόχρονα. Το σύνολο όλων των πιθανών τρισθενών τιμών καθορίζει τον ανθρώπινο χώρο χρώματος. Έχει υπολογιστεί ότι οι άνθρωποι μπορούν να διακρίνουν περίπου 10 εκατομμύρια διαφορετικά χρώματα.

Εγκεφαλική αντίληψη του χρώματος[79,81,82]

Ενώ οι μηχανισμοί της έγχρωμης όρασης στο επίπεδο του αμφιβληστροειδούς είναι καλά περιγραφόμενοι από την άποψη των τριμεταβλητών τιμών, η επεξεργασία χρώματος μετά από αυτό το σημείο οργανώνεται διαφορετικά από τον ανθρώπινο οργανισμό. Μια κυρίαρχη θεωρία της έγχρωμης όρασης ισχυρίζεται ότι οι πληροφορίες χρώματος μεταδίδονται έξω από το μάτι από τρεις διαφορετικές εγκεφαλικές διεργασίες ή από διαφορετικούς νευρώνες (κανάλια) που προκαλούνται από την εξαγωγή του οπτικού ερεθίσματος (κόνων): ένα κόκκινο-πράσινο κανάλι, ένα μπλε-κίτρινο κανάλι και ένα μαύρο-λευκό κανάλι "φωτεινότητας". Αυτή η θεωρία υποστηρίχθηκε από τη νευροβιολογία και αποδίδει τη δομή της υποκειμενικής εμπειρίας μας στο χρώμα. Συγκεκριμένα, εξηγεί γιατί ο άνθρωπος δεν μπορεί να αντιληφθεί ένα "κοκκινωπό πράσινο" ή "κιτρινωπό μπλε" και προβλέπει τον τροχό χρώματος: είναι η συλλογή χρωμάτων για την οποία τουλάχιστον ένας από τους δύο διαύλους χρώματος μετρά μια τιμή σε ένα από τα άκρα του.

Η ιστορική ανάπτυξη της θεωρίας χρωμάτων[79,81,82]

Παρόλο που ο Αριστοτέλης και άλλοι αρχαίοι επιστήμονες είχαν ήδη γράψει για τη φύση του φωτός και της έγχρωμης όρασης, ο Newton αναγνώρισε το φως ως την πηγή της αίσθησης χρώματος. Το 1810, ο Goethe δημοσίευσε την περιεκτική Θεωρία των Χρωμάτων στην οποία αποδίδει φυσιολογικές επιδράσεις στο χρώμα που τώρα νοούνται ως ψυχολογικές.

Το 1801 ο Thomas Young πρότεινε την τριχρωματική θεωρία του, βασισμένη στην παρατήρηση ότι οποιοδήποτε χρώμα μπορεί να εκφραστεί με ένα συνδυασμό τριών φώτων. Αυτή η θεωρία βελτιώθηκε αργότερα από τον James Clerk Maxwell και τον Hermann von Helmholtz. Όπως αναφέρει ο Helmholtz, "οι αρχές του νόμου του Νεύτωνα του μίγματος επιβεβαιώθηκαν πειραματικά από τον Maxwell το 1856. Η θεωρία του Young για τις αισθητικές χρωματικές επιπτώσεις, όπως και πολλά άλλα που ο μεγάλος αυτός ερευνητής πέτυχε πριν από την εποχή του, παρέμεινε απαρατήρητη."

Παράλληλα με τον Helmholtz, ο Ewald Hering ανέπτυξε τη θεωρία του χρώματος του αντιπάλου, σημειώνοντας ότι η χρωματική τύφλωση και οι afterimages έρχονται συνήθως σε ζεύγη αντιπάλων (κόκκινο-πράσινο, μπλε-πορτοκαλί, κίτρινο-ιώδες και ασπρόμαυρο). Τελικά αυτές οι δύο θεωρίες συντέθηκαν το 1957 από τους Hurvich και Jameson, οι οποίοι έδειξαν ότι η επεξεργασία του αμφιβληστροειδούς αντιστοιχεί στην τριχρωματική θεωρία, ενώ η επεξεργασία στο επίπεδο του πλευρικού πυρήνα γονιδιώματος αντιστοιχεί στη θεωρία του αντιπάλου. Το 1915, ο Albert H. Munsell, ένας Αμερικάνος καθηγητής τέχνης χρησιμοποίησε τη δουλειά του ζωγράφου Runge οποίος θεωρούσε την ύπαρξη ενός τριασδιάστατου χρωματικού μοντέλου, γνωστού ως σφαίρα του Runge. Το 1931, μια διεθνής ομάδα εμπειρογνομόνων γνωστή ως Διεθνής Επιτροπή για την Εκπαίδευση (CIE) ανέπτυξε ένα μαθηματικό μοντέλο χρώματος, το οποίο χαρτογράφησε το χώρο των παρατηρούμενων χρωμάτων και έδωσε ένα σύνολο τριών αριθμών σε καθένα.

Η μαθηματική απεικόνιση του φωτός [80,82]

Το διεθνές μοντέλο CIE

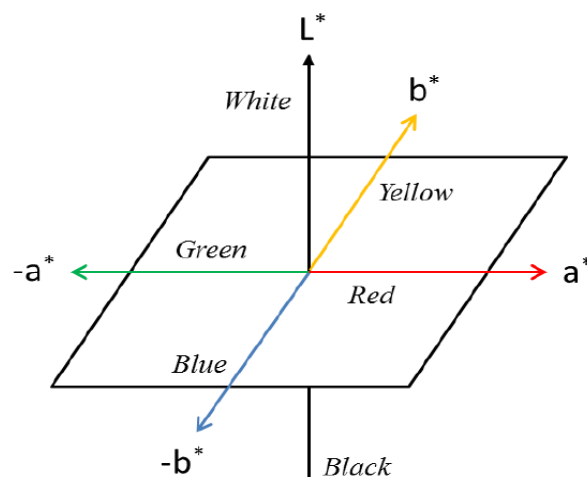
Η Διεθνής Επιτροπή για την Εκπαίδευση (CIE) έχει καθιερώσει καθολικά πρότυπα για τη δοκιμή οπτικών ιδιοτήτων. Αυτά τα πρότυπα βασίζονται σε ένα σύνολο τριών συναρτήσεων χρωμάτων που αντιπροσωπεύουν τα κόκκινα, πράσινα και μπλε χρώματα που αντιλαμβάνονται φυσιολογικά από τους υποδοχείς κώνου ανθρώπου-οφθαλμού. Τα πειράματα που πραγματοποίησε η CIE το 1931 για τη δημιουργία των λειτουργιών αντιστοίχισης χρωμάτων βασίστηκαν σε ανθρώπινες παρατήρηση σε γωνία θέασης 2°. Αργότερα, το 1964, εισήχθη μια δεύτερη σειρά λειτουργιών αντιστοίχισης χρώματος για γωνία θέασης 10°

Οι συναρτήσεις αντιστοίχισης χρωμάτων αποδίδουν τρεις συντεταγμένες, τιμές XYZ (τριμεταβλητές τιμές), οι οποίες είναι ουσιαστικά το θεμέλιο για την παραγωγή σχεδόν οποιουδήποτε μοντέλου χρώματος, όπως παρουσιάζεται παρακάτω. Ένα έγχρωμο μοντέλο περιλαμβάνει τον συνδυασμό τριών πηγών φωτός που μπορούν να παρουσιαστούν σε ένα τριγωνικό διάγραμμα, γνωστό και ως χρωματικό εύρος. Ο συνδυασμός δύο αρχέγονων στοιχείων εμπίπτει σε μία γραμμή του τριγώνου και ο συνδυασμός των τριών συντεταγμένων σε διάφορες αναλογίες μπορεί να εξάγει όλα τα πιθανά χρώματα μέσα στο τρίγωνο.

Το πρότυπο CIELAB

Ένα άλλο πρότυπο, που εκδόθηκε αργότερα από το CIE, είναι η $L^*a^*b^*$ χρωματική αναπαράσταση, που ονομάζεται επίσης CIELAB. Αυτό το σύστημα συντεταγμένων χρωμάτων χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία. Η κλίμακα ελαφρότητας υποδηλώνεται με L^* , ενώ τα συστατικά a^* και b^* , που σχετίζονται με την χρωματική απόχρωση και τον κορεσμό, αντιπροσωπεύουν την κλίμακα κόκκινου-πράσινου και την κίτρινη-μπλε κλίμακα. Αυτές οι τρεις συντεταγμένες προέρχονται από τις τιμές XYZ και εκφράζονται από τις ακόλουθες εξισώσεις

$$L^* = 116\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{\frac{1}{3}} - 16$$
$$a^* = 500\left[\left(\frac{X}{X_n}\right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{\frac{1}{3}}\right]$$
$$b^* = 200\left[\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{\frac{1}{3}}\right]$$



Εικόνα 1-33 Lab άξονες [90]

Από τα παραπάνω, η οπτική εμφάνιση ενός αντικειμένου εξαρτάται από την ελαφρότητα, την απόχρωση και τον κορεσμό του. Η αλλαγή του χρώματος εξαρτάται από την αλλαγή σε μία από αυτές τις πτυχές ή από όλες. Η διαφορά του χρώματος μεταξύ δύο μετρήσεων υποδηλώνεται από τη ΔE , και εκφράζεται από:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)}$$

Φασματοφωτόμετρο ανάκλασης και διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS) [82,83]

Ο χαρακτηρισμός των πιγμένων ιστορικών έργων είναι πολύ σημαντικός για τη συγκριτική μελέτη των υλικών και τεχνικών ζωγραφικής που χρησιμοποιούνταν σε διάφορες περιοχές και χρονικές περιόδους και σε συνδυασμό με τις φυσικοχημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τον

προσδιορισμό των διαθέσιμων χρωστικών που περιλαμβάνονταν στην παλέτα του καλλιτέχνη της εποχής και της προέλευσής τους. Λαμβάνοντας υπόψη τους αυστηρούς κανονισμούς όπου η δειγματοληψία για χημική ανάλυση των ιστορικών έργων μεγάλης πολιτισμικής και αρχαιολογικής αξίας είναι περιορισμένη και ως κατά βάση απαγορευτική, η ανάγκη για τη χρήση μη καταστρεπτικών τεχνικών είναι επιτακτική. Εκτός αυτού, λόγω ότι η απομάκρυνση των αρχαιολογικών αντικειμένων από τις προθήκες στις οποίες εκτίθενται είναι δύσκολη, όπως επίσης και το παρατεταμένο άνοιγμα των προθηκών, δεν επιτρέπεται, καθιστώντας αναγκαία τη χρήση μεθόδων ικανών να παρέχουν γρήγορες μετρήσεις, προκειμένου να ελαχιστοποιούνται οι παρεμβολές με τις δραστηριότητες των μουσείων και των ιδρυμάτων που κατέχουν τα αρχαιολογικά αντικείμενα.

Η Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μη καταστρεπτικές τεχνικές που χρησιμοποιείται ευρέως από τους επιστήμονες ως μοναδικό εργαλείο για την επιτόπου ανάλυση των χρωστικών ουσιών ιστορικών έργων διαμέσου της φασματικής μέτρησης του χρώματός τους, χωρίς να απαιτείται οποιαδήποτε δειγματοληψία. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως ευκολία στη χρήση, καθώς και υψηλή ταχύτητα λήψης και ερμηνείας των δεδομένων, επιτρέποντας τη γρήγορη διερεύνηση των αρχαιολογικών έργων και τον άμεσο και αξιόπιστο χαρακτηρισμό των πιγμέντων τους.

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.

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 υπέρυθρη περιοχή του φάσματος και μετατρέπουν το λαμβανόμενο φάσμα σε χρωματικές συντεταγμένες XYZ. Από αυτές τις χρωματικές συντεταγμένες υπολογίζονται οι συντεταγμένες σε οποιοδήποτε άλλο χρωματομετρικό σύστημα (CIELAB), μέσω των αντίστοιχων μαθηματικών σχέσεων.

Η 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.

Τυπικά ένα φασματοφωτόμετρο διάχυτης ανάκλασης με οπτική ίνα, η φωτεινή πηγή μεταφέρει την ακτινοβολία σε ένα σύστημα οπτικών ινών οι οποίες περιβάλλουν μία κεντρική ίνα, η οποία δέχεται την ακτινοβολία που διαχέεται από την εξεταζόμενη επιφάνεια. 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.

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. Στη συνέχεια, η σφαίρα ολοκλήρωσης φέρει επικάλυψη της εσωτερικής επιφάνειας με ανακλαστικά υλικά που εμφανίζουν υψηλή ανακλαστικότητα (BaSO_4 , MgO , Spectralon κλπ). Με τη μέθοδο αυτή, η γεωμετρία της σφαίρας είναι τέτοια, ώστε η ανακλώμενη ακτινοβολία από το δείγμα και από την αναφορά να εστιάζεται στον ανιχνευτή, ο οποίος βρίσκεται στο κέντρο της σφαίρας ολοκλήρωσης. Για δεδομένη γωνία πρόσπτωσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και συγκεκριμένη πρότυπη φωτεινή πηγή, το φάσμα της έντασης της διαχέομενης 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.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1. Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί ο μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και η ταυτοποίηση των πιγμένων ζωγραφικών πινάκων καθώς και της τεχνικής εφαρμογής τους.

Για τη μελέτη αυτή, επιλέχθηκαν τρεις ζωγραφικοί πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, οι οποίοι χρονολογούνται από το 1928 έως το 1932, και διερευνήθηκαν με τη χρήση φασματοσκοπικών μη καταστρεπτικών μεθόδων.

Οι πίνακες αυτοί αποτελούν μέρος μιας συλλογής από ζωγραφικούς πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, η οποία ανήκει στο Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία Μυτιλήνης. Η Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού έχει αναλάβει τη συντήρηση των πινάκων της συλλογής αυτής.

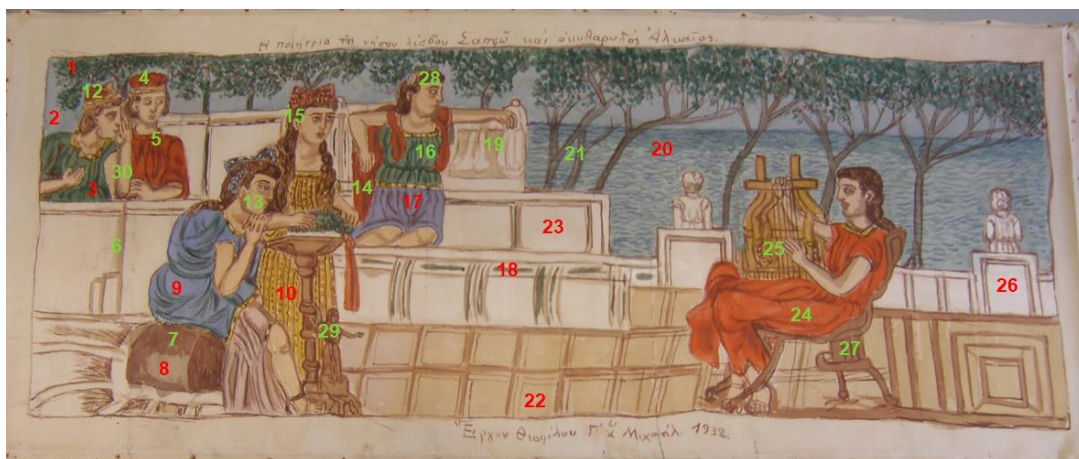
Η εργασία αυτή αποτελεί συνέχεια της έρευνας που διεξάγεται από την Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων της Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, κατά την οποία έχουν ήδη μελετηθεί πίνακες του οι οποίοι χρονολογούνται από το 1927 μέχρι το 1931.

Εφαρμόστηκαν οι 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, με τη χρήση φορητών φασματοφωτόμετρων. 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.

2.2. *In-situ* μετρήσεις στις χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών πινάκων



Εικόνα 2-1. Πίνακας Νο1: «Ο απαγχονισμός του Πατριάρχου Γρηγορίου του Ε΄» 1928 (αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων)



Εικόνα 2-2. Πίνακας Νο66: «Η ποιήτρια Σαπφώ και ο κιθαρωδός Αλκαίος» 1932 (αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων)



Εικόνα 2-3. Πίνακας Ν°4: «Οργια της Ευδοξίας» 1932 (αρχείο της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων)

2.3. Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός

2.3.1. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF)-Διεξαγωγή *in-situ* μετρήσεων

Για τη στοιχειακή ανάλυση των πιγμέντων, διεξήχθησαν *in-situ* μετρήσεις με τη φασματοσκοπική μέθοδο XRF, σε διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των προαναφερθέντων ζωγραφικών πινάκων (ζωγραφικοί πίνακες Ν°1, Νο 66, και Ν°4), 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 X, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενο (σύστημα Peltier) ανιχνευτή στερεάς κατάστασης πυριτίου τύπου PIN, σε τάση λειτουργίας 40 kV με τροφοδοσία από εξωτερική πηγή 15 μ A, ενώ η λήψη κάθε φάσματος γινόταν για 200s χρησιμοποιώντας κατάλληλο φίλτρο (σύνθεσης 1 mil Ti /12 mil Al). Τα ραδιοϊσότοπα χρησιμοποιούνται συχνά λόγω της σταθερότητάς τους και του μικρού τους μεγέθους όταν απαιτούνται συνεχείς και μονοχρωματικές πηγές. Το σύστημα εκπομπής ακτίνων X περιορίζει τις L φασματικές γραμμές του Rh, ώστε να είναι δυνατή και η ανίχνευση ιχνοστοιχείων στο φάσμα. Η στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση των φασμάτων που ελήφθησαν με την XRF πραγματοποιήθηκε μέσω των λογισμικών SIXRF και ARTAX της Bruker-AXS.

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 ακτινοβόλησή 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 2-4 Φορητή συσκευή XRF τύπου Tracer III-V της Bruker-AXS [89]

2.3.2. 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 N°1, No 66, και N°4), 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 διγάλας, το φορητό φασματοφωτόμετρο USB4000 (VIS-Near IR) και ένα φορητό υπολογιστή με τον οποίο συνδέεται μέσω θύρας USB.

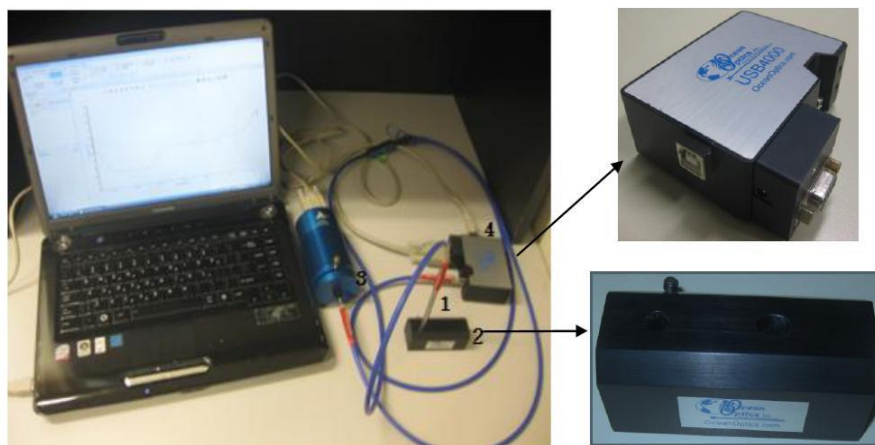
Η δέσμη των οπτικών ινών αποτελείται από έξι ίνες (illumination fibers) που περιβάλλουν μία κεντρική ίνα (read fiber). Η πηγή μεταφέρει την ακτινοβολία στις έξι ίνες που χρησιμοποιούνται για το φωτισμό του δείγματος και η κεντρική ίνα, η οποία είναι συνδεδεμένη με το φασματοφωτόμετρο, ανιχνεύει την ακτινοβολία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

μήκος κύματός της. Ο ανιχνευτής φωτός CCD αποτελείται από 3648 φωτοδιόδους οι οποίες λαμβάνουν το φωτεινό σήμα σε πραγματικό χρόνο.

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

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 (45o) 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 2-6 Πειραματική διάταξη VIS-NearIR φασματοφωτομέτρου USB4000: οπτική ίνα (1) τοποθετημένη στην ειδική βάση στήριξης (2), φωτεινή πηγή HL-2000-FHSA (3), Φασματοφωτόμετρο USB4000 (4) [90]

3. Αποτελέσματα

3.1. Ζωγραφικός Πίνακας Ν°1: «Ο απαγχονισμός του Πατριάρχου Γρηγορίου του Ε΄» (1928)

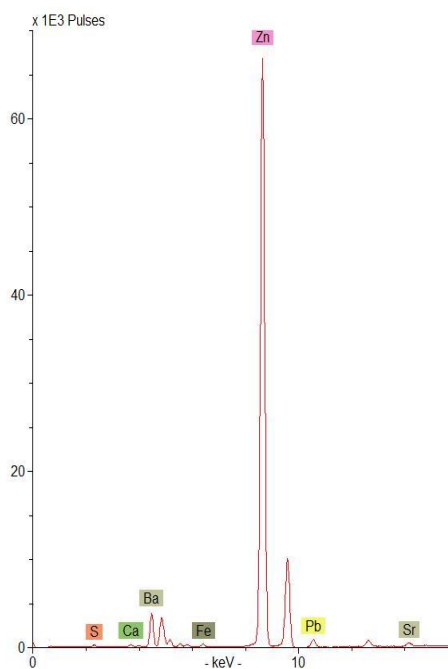
3.1.1. Αποτελέσματα in-situ XRF μετρήσεων στον πίνακα Ν°1-Σκηνή 1

Τα XRF φάσματα στοιχειακής χημικής ανάλυσης που ελήφθησαν από τα σημεία 7, 25 και 21 του πίνακα Ν°1 λευκής, λευκής-μπεζ και μπεζ χρωματικής εντύπωσης αντίστοιχα, παρουσιάζονται στα Σχήματα 3-1 έως 3-3.

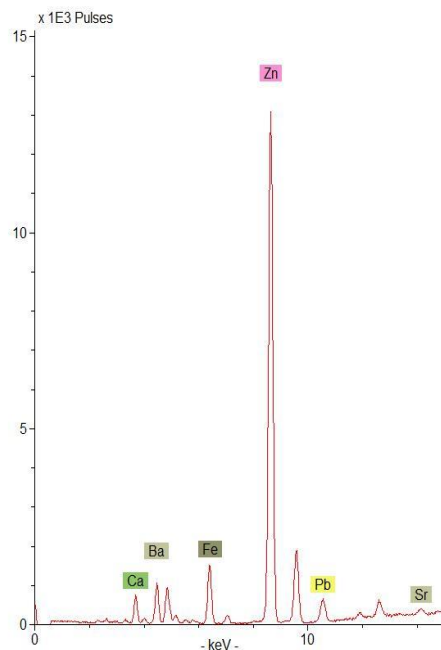
Η υψηλή περιεκτικότητα σε Zn και η χαμηλότερη περιεκτικότητα του Ba στον πίνακα Ν°1 στο σημείο 7 μας επιτρέπει την υπόθεση ότι ο Θεόφιλος χρησιμοποίησε κυρίως το λιθοπόνιο (μίξη $BaSO_4$ και ZnS) ή/και το λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) για την απόδοση των λευκών χρωματικών εντυπώσεων. Η παρουσία Pb ενδεχομένως παραπέμπει στην ανάμιξη του λιθοπονίου με λευκό του μολύβδου ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), ενώ η παρουσία Ca μπορεί να οφείλεται σε ανάμιξη και με λευκό από ασβέστη.

Η παρουσία Fe στα σημεία 25 και 21 κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται σε ανάμιξη των χρησιμοποιούμενων λευκών χρωστικών με κάποια σιδηρούχα χρωστική ουσία κίτρινου χρώματος, γεγονός που αιτιολογεί και τη μπεζ απόχρωση των συγκεκριμένων σημείων.

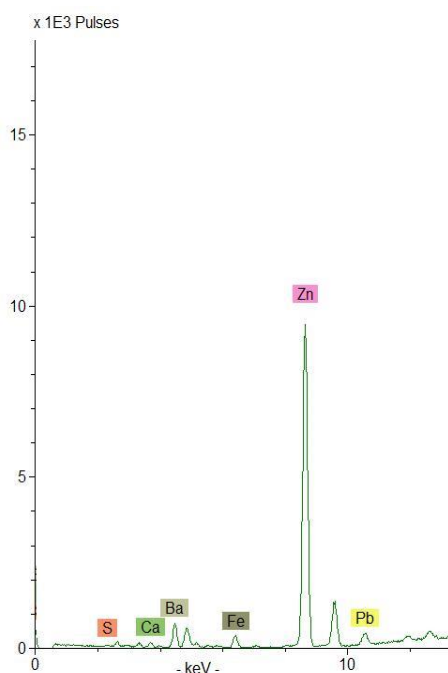
Η παρουσία Zn (σε υψηλή περιεκτικότητα) και η παρουσία Ba, Ca και Pb (σε μικρότερες, κατά κανόνα, περιεκτικότητες) σε όλα τα φάσματα που ελήφθησαν από τις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Ν°1 (Σχήματα 3-1 έως 3-12) αποδεικνύουν τη σύσταση του υλικού υποστρώματος, καθώς η στοιχειακή χημική ανάλυση XRF δεν αποτελεί επιφανειακή ανάλυση αλλά ανίχνευση και στοιχεία που βρίσκονται σε μεγαλύτερο βάθος, σε έναν πίνακα.[82,84]



Σχήμα 3-1 XRF φάσμα στο σημείο 7,λευκής χρωματικής εντόπωσης

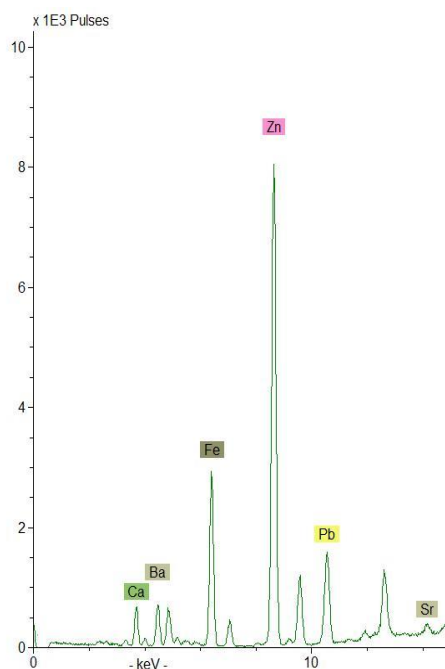


Σχήμα 3-2 XRF φάσμα στο σημείο 21,μπεζ χρωματικής εντόπωσης



Σχήμα 3-3 XRF φάσμα στο σημείο 25,λευκής-μπεζ χρωματικής εντόπωσης

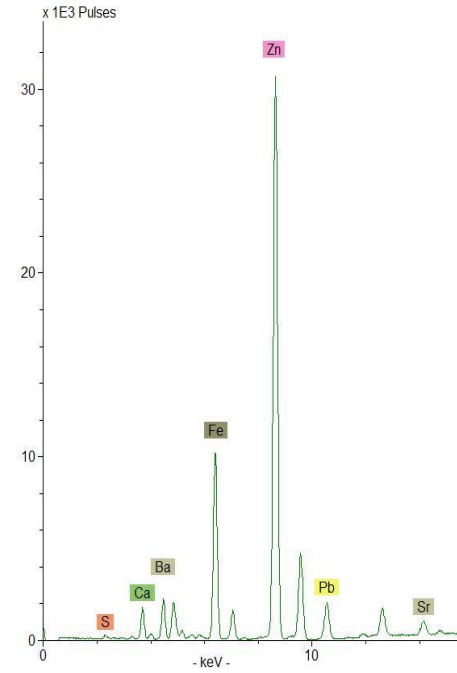
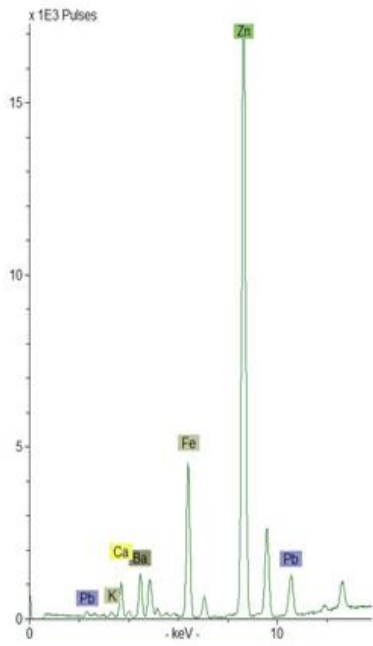
Το XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης στο σημείο 23 του πίνακα Ν°1, μαύρης χρωματικής εντόπωσης απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-4). Η υψηλή περιεκτικότητα σε Zn στον πίνακα Ν°1 στο σημείο 23 μας οδηγεί στην υπόθεση ότι πρόκειται για μαγνητίτη (Fe_3O_4).



Σχήμα 3-4 XRF φάσμα στο σημείο 23,μαύρης χρωματικής εντύπωσης

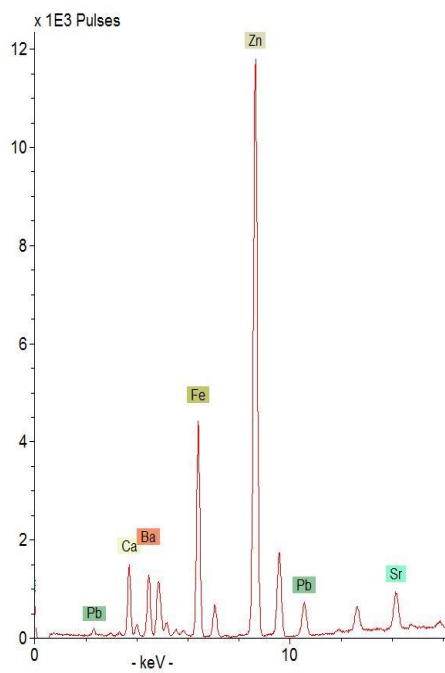
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη στοιχειακή χημική ανάλυση XRF στα σημεία 1, 4, 10, 24 και 25 του πίνακα Ν°1 (Σχήματα 3-5 έως 3-9) , τα οποία αντιστοιχούν σε μπλε χρωματικές εντυπώσεις, μας επιτρέπουν, απουσία Cu, να υποθεθεί η χρήση κάποιας μπλε χρωστικής ουσίας που περιέχει κυρίως ή αποκλειστικά ελαφριά στοιχεία τα οποία δεν προσδιορίζονται μέσω της XRF (π.χ τα στοιχεία Na,Si,Al,O,S,Cl,C,H,N). Έτσι, αυτή η χρωστική ουσία θα μπορούσε να είναι η ultramarine $((Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,S,Cl)_2)$, ή η indigo $(C_6H_{10}N_2O_2)$ ή ακόμα η Prussian blue $(Fe_4(Fe(CN)_6)_3 \cdot nH_2O)$.

Στα σημεία 4 και 25, τα οποία φαίνονται πιο ανοιχτόχρωμα σε σχέση με τα σημεία 1,10 και 24, τα οποία φαίνονται πιο σκούρα μπλε, είναι σημαντική η αύξηση της περιεκτικότητας σε Zn, συνεπώς μπορεί να υποθεθεί μεγαλύτερη αραίωση με λευκό του ψευδαργύρου. [82,85]

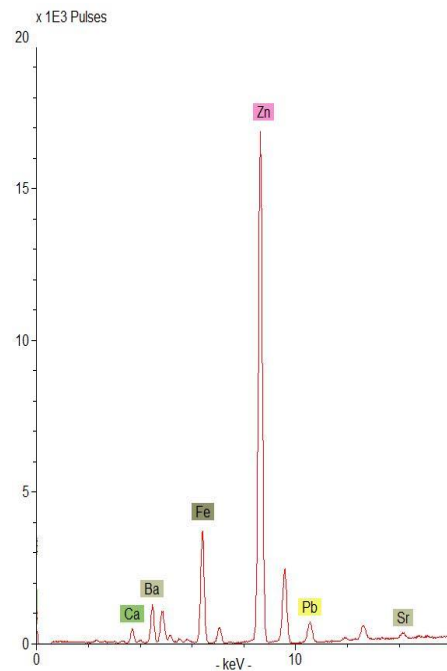


Σχήμα 3-5 XRF φάσμα στο σημείο 1,μπλε χρωματικής εντόπωσης

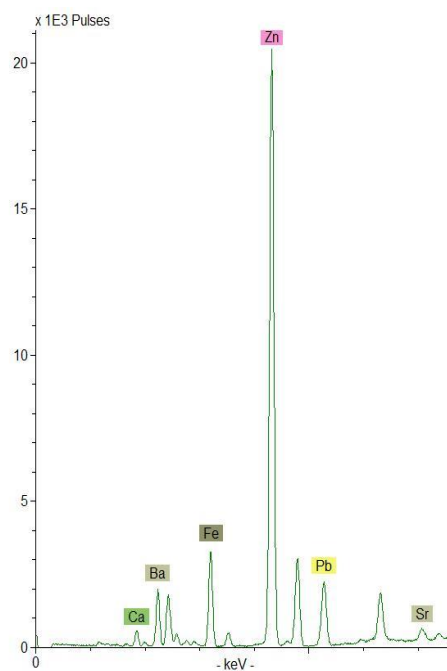
Σχήμα 3-6 XRF φάσμα στο σημείο 4,μπλε χρωματικής εντόπωσης



Σχήμα 3-7 XRF φάσμα στο σημείο 10,μπλε χρωματικής εντόπωσης

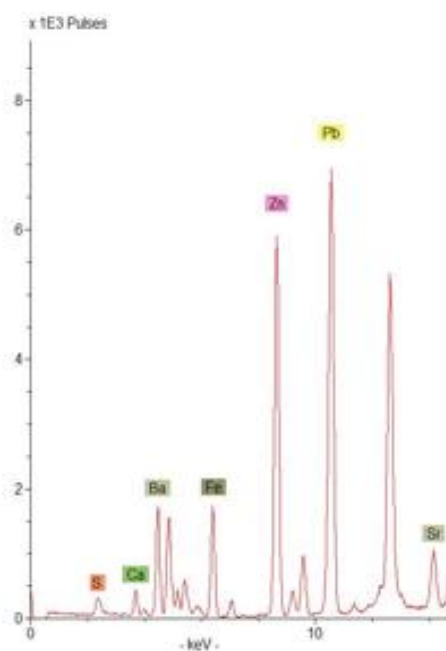


Σχήμα 3-8 XRF φάσμα στο σημείο 24,μπλε χρωματικής εντόπωσης



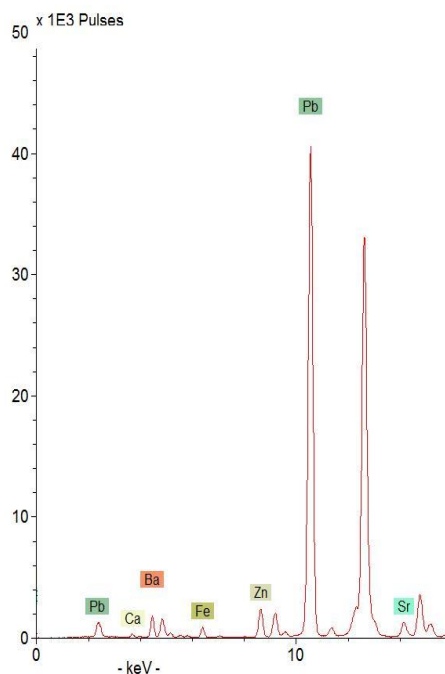
Σχήμα 3-9 XRF φάσμα στο σημείο 25,μπλε χρωματικής εντύπωσης

Το XRF φάσμα στοιχειακής χημικής ανάλυσης το οποίο ελήφθη από το σημείο 19 πράσινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Ν° 1, παρουσιάζεται παρακάτω στο Σχήμα 3-10. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Fe μας επιτρέπει να υποθέσουμε τη χρήση πράσινης γης πλούσιας σε σελαδονίτη $(K,Al,Fe^{3+}, (Fe^{2+},Mg)](AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2$ και γλαυκονίτη $(K,Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων [85].



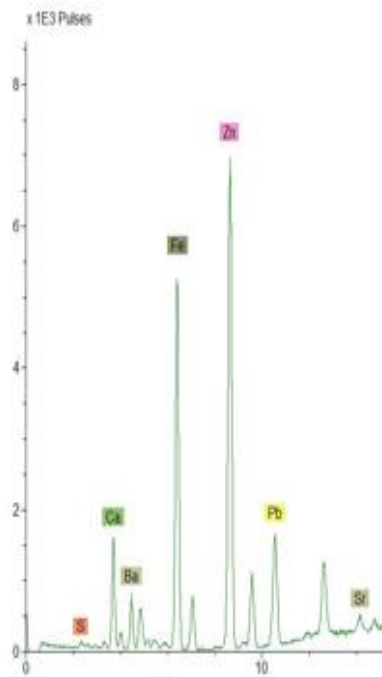
Σχήμα 3-10 XRF φάσμα στο σημείο 19,πράσινης χρωματικής εντύπωσης

Πέραν των σταθερά παρουσιαζόμενων στοιχείων, στο παρακάτω Σχήμα 3-11 παρουσιάζεται το φάσμα που ελήφθη από το σημείο 22 του πίνακα Ν°1, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης, του οποίου η παρουσία υψηλής περιεκτικότητας σε Pb, αποτελεί ισχυρή ένδειξη της παρουσίας μίνιου (Pb_3O_4).



Σχήμα 3-11 XRF φάσμα στο σημείο 22, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης

Στη συνέχεια (Σχήμα 3-12) παρουσιάζεται το φάσμα XRF του σημείου 13 του πίνακα Ν°1 που αντιστοιχεί σε καφέ χρωματική εντύπωση. Η έντονη αύξηση της περιεκτικότητας σε Fe, συγκριτικά με τα φάσματα που ελήφθησαν από άλλες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα, υποδηλώνει τη χρήση κάποιας σιδηρούχας γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe_2O_3) ή/και τον γκαιτίτη ($FeO(OH)$), όπως το carput mortuum ή κάποια ώχρα καστανής απόχρωσης.

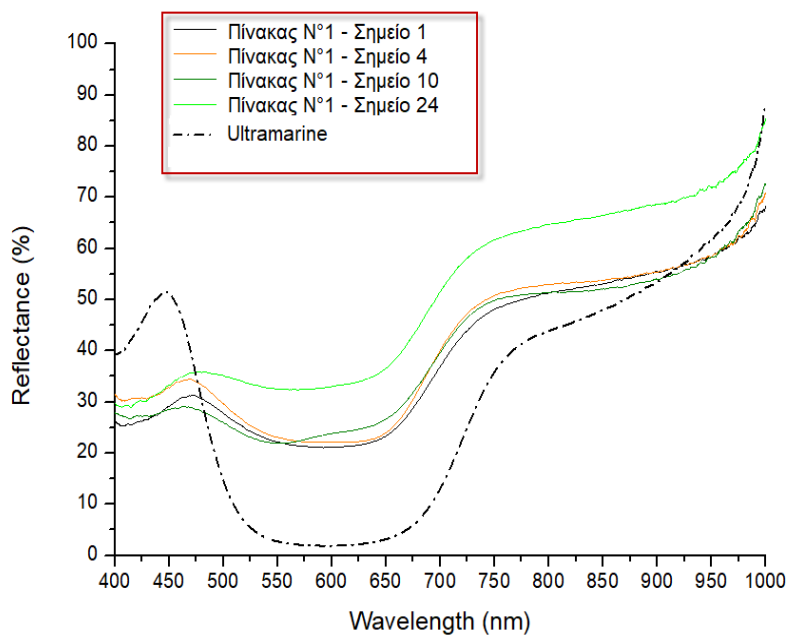


Σχήμα 3-12 XRF φάσμα στο σημείο 13, καφέ χρωματικής εντύπωσης

3.1.2. Αποτελέσματα in-situ FODRS μετρήσεων στον πίνακα Ν°1-Σκηνή 1

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις in-situ μετρήσεις στις μπλε χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Ν° 1 (σημεία 1, 4, 10 και 24) παρουσιάζονται στο Σχήμα 3-16, μαζί με το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς ultramarine, για λόγους ταυτοποίησης της μπλε χρωστικής.

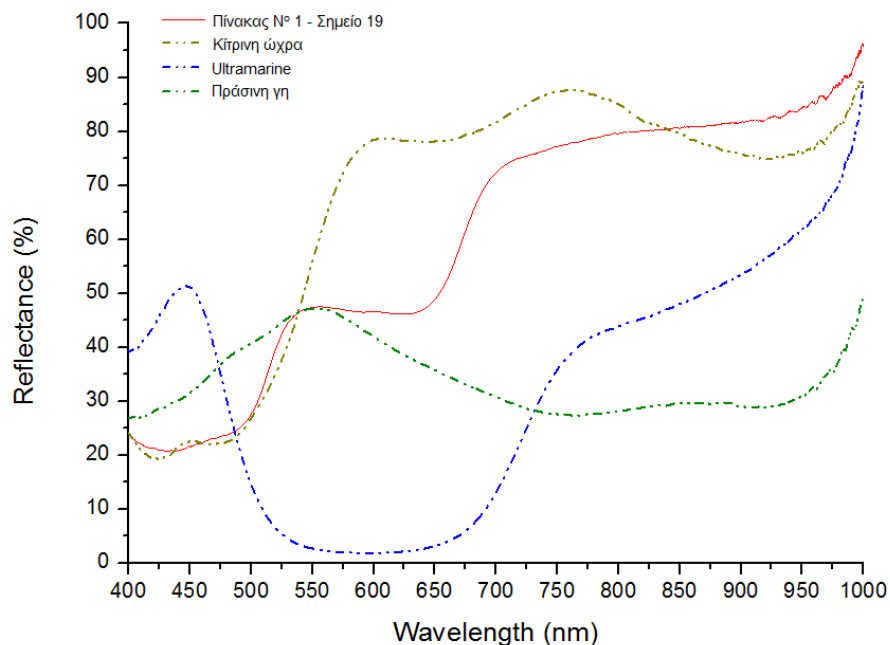
Συγκρίνοντας τα φάσματα των in-situ μετρήσεων με το φάσμα αναφοράς του ultramarine, γίνεται εμφανής η ομοιότητα μεταξύ των μορφολογικών χαρακτηριστικών τους, ενώ διαφοροποιούνται ως προς την ένταση της ανάκλασης. Τα μέγιστα ανάκλασης που παρουσιάζουν τα φάσματα των σημείων 1, 4, και 10 παρατηρούνται στα 460- 470 nm, ενώ του ultramarine περίπου στα 450 nm. Όλα τα φάσματα εκτός αυτού του σημείου 24 μπλε χρωματικής εντύπωσης παρουσιάζουν ευρεία ζώνη απορρόφησης μεταξύ των 525 και 650 nm, όπως το φάσμα του ultramarine, ενώ το φάσμα από το σημείο 24 παρουσιάζει στενότερη ζώνη απορρόφησης και ευρύ μέγιστο ανάκλασης. Αυτές οι διαφοροποιήσεις πιθανόν να οφείλονται στην μεγαλύτερη αραιώση της μπλε χρωστικής με λευκή χρωστική. Συνεπώς, ο Θεόφιλος έκανε χρήση ultramarine για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Ν°1, κάτι το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης του πίνακα Ν°1. [82,86]



Σχήμα 3-16 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των μπλε χρωματικών εντύψεων

Στη συνέχεια (Σχήμα 3-17) παρουσιάζεται το φάσμα διάχυτης ανάκλασης του σημείου 19 του πίνακα Ν°1, πράσινης χρωματικής εντύπωσης. Για συγκριτικούς σκοπούς, παρουσιάζονται στο ίδιο σχήμα τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών κίτρινη ώχρα, ultramarine και πράσινη γη.

Συγκρίνοντας τα φάσματα των in- situ μετρήσεων με τα φάσματα αναφοράς, αν και φαινομενικά πρόκειται για σημεία πράσινης χρωματικής εντύπωσης, κατά πάσα πιθανότητα αποτελεί ανάμιξη δύο χρωστικών. Το φάσμα του σημείου 19 παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης στα 530- 550 nm, δηλαδή σε ίδια μήκη κύματος με εκείνα στα οποία παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης κίτρινη ώχρα (530- 550 nm). Όμως στη συνέχεια παρατηρείται εμφάνιση ώμου στα 700-710 nm και είναι εμφανής η ομοιότητα με το φάσμα της χρωστικής ultramarine. Συνεπώς στο σύνολο της η μορφή του φάσματος του συγκεκριμένου σημείου, όπως ομαλή ζώνη απορρόφησης του σημείου 19 είναι , κατά πάσα πιθανότητα, αποτέλεσμα της αραίωσης κίτρινης χρωστικής όπως η κίτρινη ώχρα σε ποσότητα χρωστικής μπλε χρωματικής απόχρωσης. [81,84]



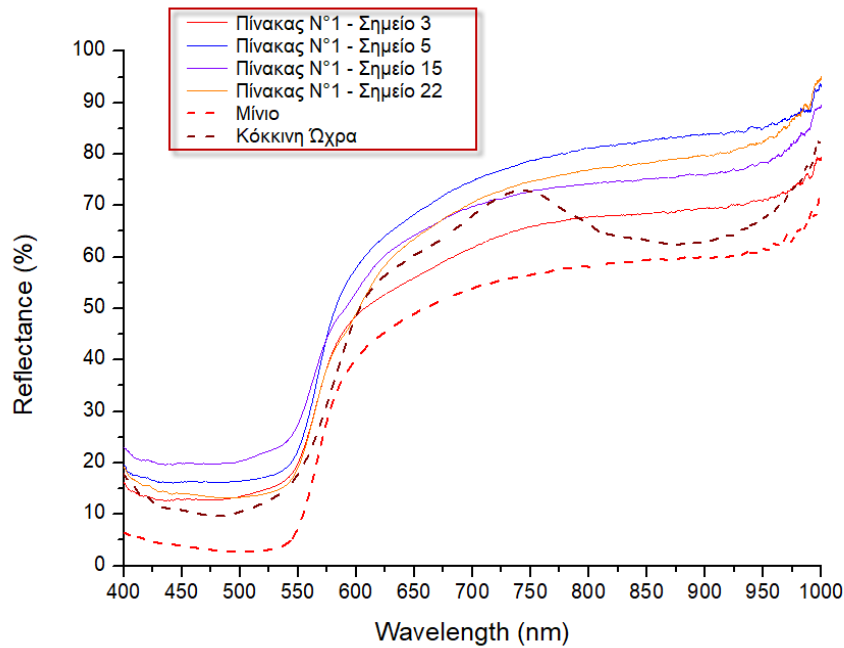
Σχήμα 3-17 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων

Η συγκριτική φασματική μελέτη των σημείων 3,5,15 και 22 κόκκινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Ν°4, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3-18. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται και το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς μίνιο και κόκκινης ώχρας, για λόγους ταυτοποίησης της κόκκινης χρωστικής.

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 ομοιότητα της κλίσης αύξησης της έντασης της ανάκλασης στα φάσματα που ελήφθησαν από σημεία κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Ν°1 και του μίνιου, παρουσιάζεται στην περιοχή μηκών κύματος 550 - 600 nm, και είναι εμφανής.

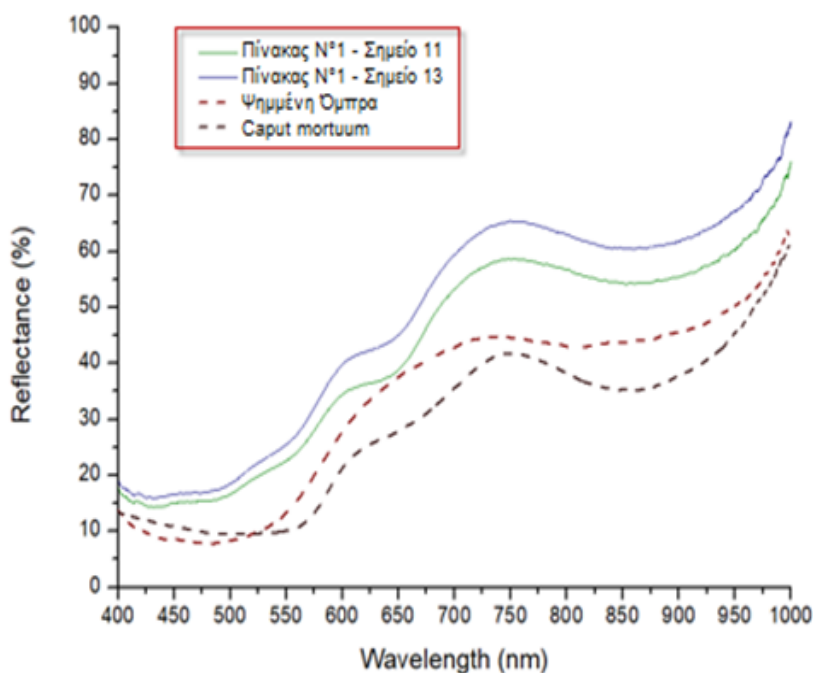
Αντίθετα το φάσμα της κόκκινης ώχρας εμφανίζει ένα οξύ μέγιστο ανάκλασης 750 nm και στη συνέχεια μία ευρεία ζώνη απορρόφησης στα 800-930 nm. [83]

Κατά συνέπεια η ομοιότητα σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες XRF στοιχειακές αναλύσεις, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έγινε η χρήση του μίνιου για την απόδοση των κόκκινων αποχρώσεων του πίνακα Ν°1.



Σχήμα 3-18 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων

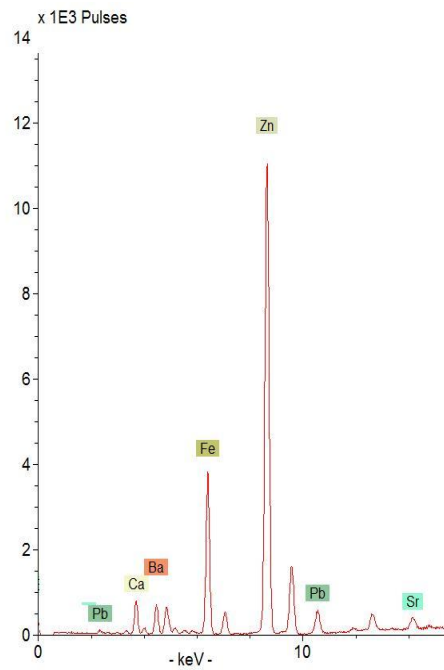
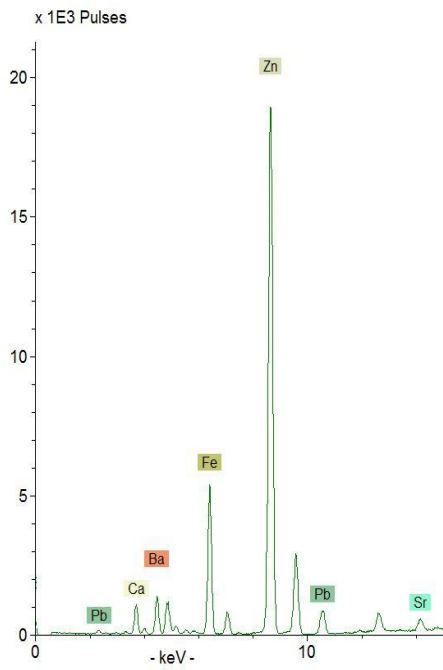
Στο Σχήμα 3-19 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν από τα σημεία 11 και 13 καφέ χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Ν°1. Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζονται στο ίδιο σχήμα τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών ψημένη όμπρα και *caput mortuum*. Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση, προκύπτει ότι τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φασμάτων των *in-situ* μετρήσεων μοιάζουν με αυτά των φασμάτων αναφοράς του *caput mortuum* και της ψημένης όμπρας, παρουσιάζοντας μικρές διαφοροποιήσεις. Πιο συγκεκριμένα, η οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης στα φάσματα που ελήφθησαν από σημεία καφέ χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Ν°1, παρατηρείται μεταξύ των 550 - 700 nm ενώ στο φάσμα του *caput mortuum* η ένταση της ανάκλασης αυξάνεται απότομα στα μήκη κύματος 570 - 630 nm και στο φάσμα της ψημένης όμπρας στα 530- 6300 nm. Επίσης, στα 720 - 760 nm περίπου, το μέγιστο ανάκλασης που παρουσιάζει η ψημένη όμπρα, στα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων καθίσταται λιγότερο εμφανές. Συνεπώς, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι πιθανόν ο Θεόφιλος έκανε χρήση *caput mortuum* για τη σημεία καφέ χρωματικών εντυπώσεων.



Σχήμα 3-19 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των καφέ χρωματικών εντυπώσεων

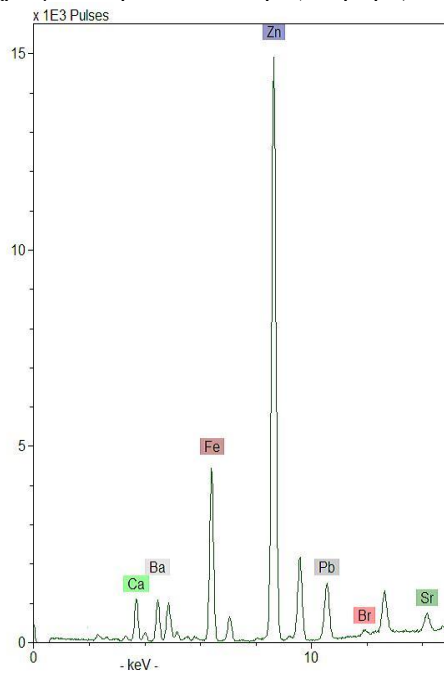
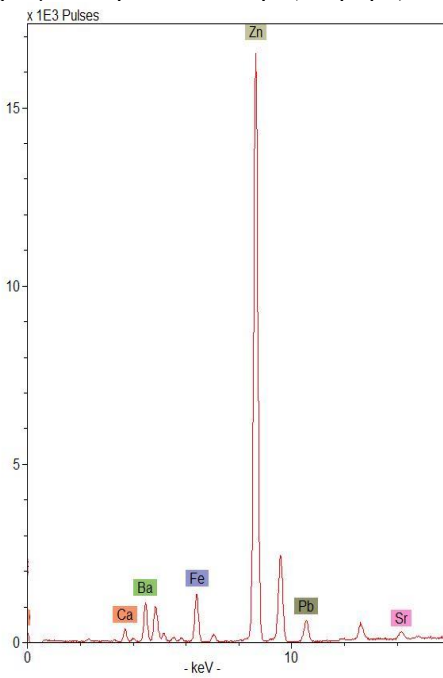
3.1.3. Αποτελέσματα in-situ XRF μετρήσεων στον πίνακα Ν°1-Σκηνές 2-3

Τα αποτελέσματα από την XRF στοιχειακή χημική ανάλυση στα σημεία 1,3,4,8, και 10 του πίνακα Ν°1 (Σχήματα 3-20 έως 3-24) μπλε χρωματικής εντύπωσης, αποκαλύπτουν υψηλές περιεκτικότητες σε Zn και χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Ba, Pb και Ca. Στις συγκεκριμένες στοιχειακές χημικές αναλύσεις οφείλουμε να αναφέρουμε την υψηλή περιεκτικότητα σε Fe στα σημεία 1,4 και 10, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη κάποιας γαιώδους χρωστικής με βάση το Fe. Η εν μέρει χρήση Prussian blue ($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) θα μπορούσε να αιτιολογήσει το γεγονός αυτό, όμως θεωρείται λιγότερο πιθανό, λόγω των περιορισμένων πόρων που διέθετε ο ζωγράφος Θεόφιλος. Η έλλειψη Cu και Co, μας επιτρέπει να απορρίψουμε την ύπαρξη αζουρίτη (ή $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), μπλε του κοβαλτίου ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) και αιγυπτιακού μπλε ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$). Με βάση τις μετρήσεις μας υποδηλώνεται η χρήση ultramarine ($(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2$), ή indigo ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$). Επιπλέον, στις XRF στοιχειακές χημικές αναλύσεις (Σχήματα 3-20 έως 3-24) παρατηρείται αυξημένη η περιεκτικότητα σε Zn, λόγω αραίωσης σε λευκή χρωστική.



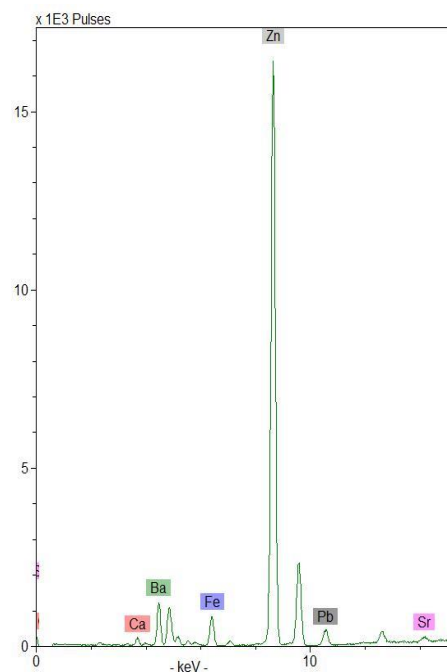
Σχήμα 3-20 XRF φάσμα στο σημείο 1,μπλε χρωματικής εντόπωσης (σκηνή 2)

Σχήμα 3-21 XRF φάσμα στο σημείο 4,μπλε χρωματικής εντόπωσης (σκηνή 2)



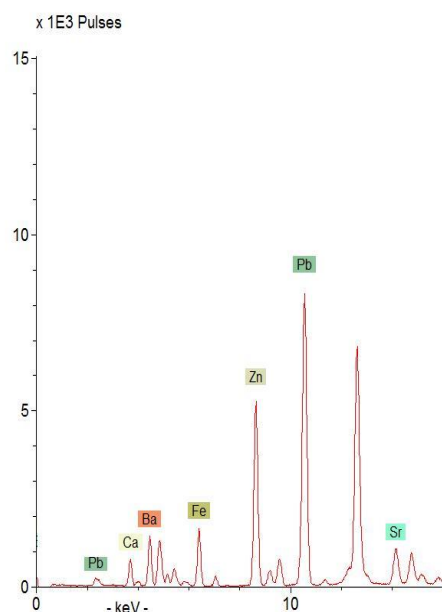
Σχήμα 3-22 XRF φάσμα στο σημείο 3,μπλε χρωματικής εντόπωσης (σκηνή 2)

Σχήμα 3-23 XRF φάσμα στο σημείο 10,μπλε χρωματικής εντόπωσης (σκηνή 3)



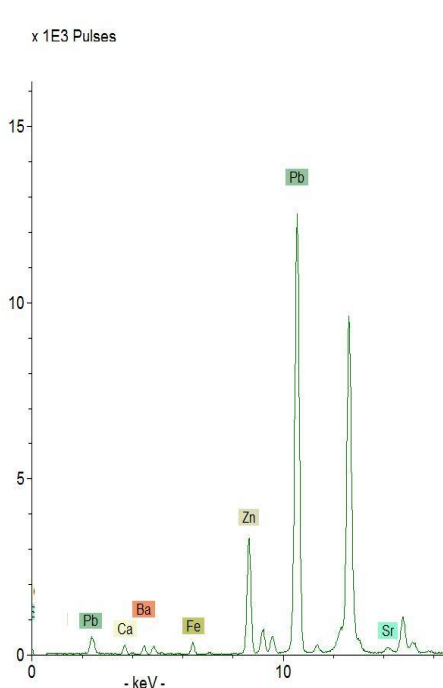
Σχήμα 3-24 XRF φάσμα στο σημείο 8, μπλε χρωματικής εντύπωσης (σκηνή 2)

Το XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης το οποίο ελήφθη από σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης (σημείο 7) του πίνακα N^ο1 παρουσιάζεται παρακάτω (Σχήμα 3-25). Η υψηλή περιεκτικότητα σε Pb υποδηλώνει τη χρήση περισσότερου λευκού του μόλυβδου, ώστε να αποδοθεί μια πιο ανοιχτόχρωμη πράσινη χρωματική εντύπωση ενώ η παρουσία Fe επιτρέπει να υποτεθεί η χρήση πράσινης γης ή άλλων σιδηρούχων χρωστικών.

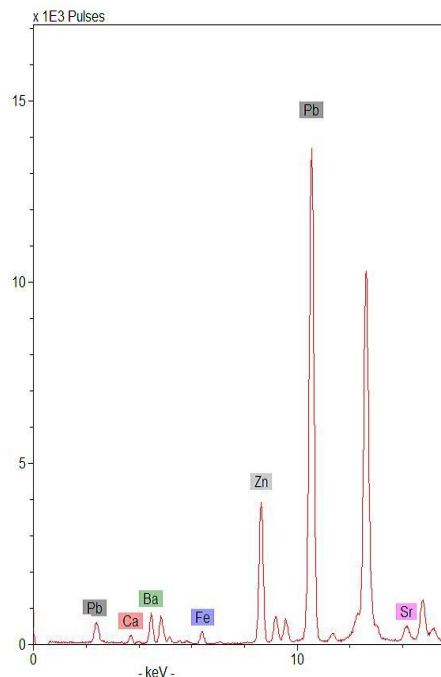


Σχήμα 3-25 XRF φάσμα στο σημείο 7, πράσινης χρωματικής εντύπωσης (σκηνή 2)

Τα XRF φάσματα πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης στα σημεία 6 και 11 του πίνακα Ν°1, το οποίο παρουσιάζεται στα Σχήματα 3-26 έως 3-27, 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 ή κάποιες από τις προαναφερθείσες λευκές χρωστικές.



Σχήμα 3-26 XRF φάσμα στο σημείο 6, πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης (σκηνή 2)

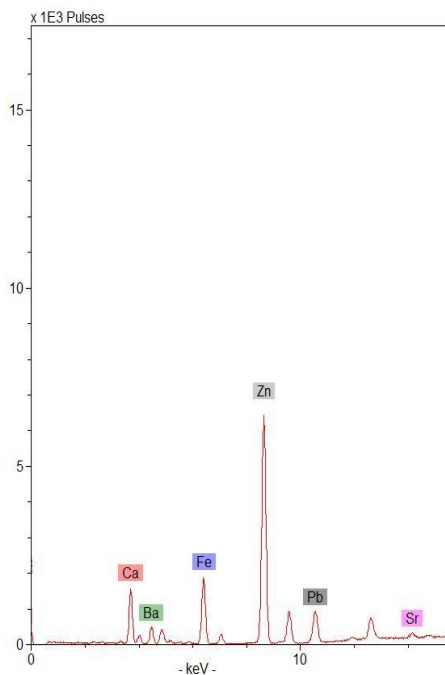


Σχήμα 3-27 XRF φάσμα στο σημείο 11, πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης (σκηνή 2)

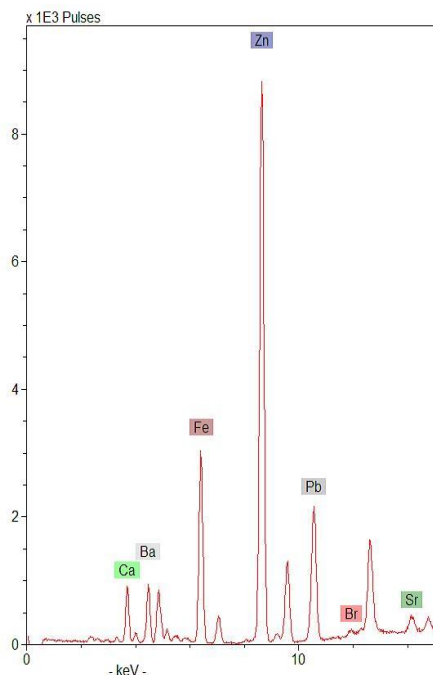
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη στοιχειακή χημική ανάλυση XRF στα σημεία 5 και 2 του πίνακα Ν°1, τα οποία αντιστοιχούν σε μπλε και μαύρη χρωματική εντύπωση, αντίστοιχα, παρουσιάζονται στα Σχήματα 3-28 έως 3-29.

Στο σημείο 5, θα μπορούσε κανείς να υποθέσει, βασιζόμενος στα ίχνη Fe, ότι έχει χρησιμοποιηθεί κάποιο χρωστική με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη (κίτρινη όχρα) πολύ αραιωμένο με λευκή χρωστική, ή, βασιζόμενος στα ίχνη Pb, ότι πρόκειται για μασσικότη (PbO), επίσης αραιωμένο.

Στο σημείο 2 του πίνακα Ν°1 η αξιοσημείωτη περιεκτικότητα του Fe υποδηλώνει τη χρήση μαγνητίτη (Fe_3O_4).



Σχήμα 3-28 XRF φάσμα στο σημείο 5, μπλε χρωματικής εντύπωσης (σκηνή 2)



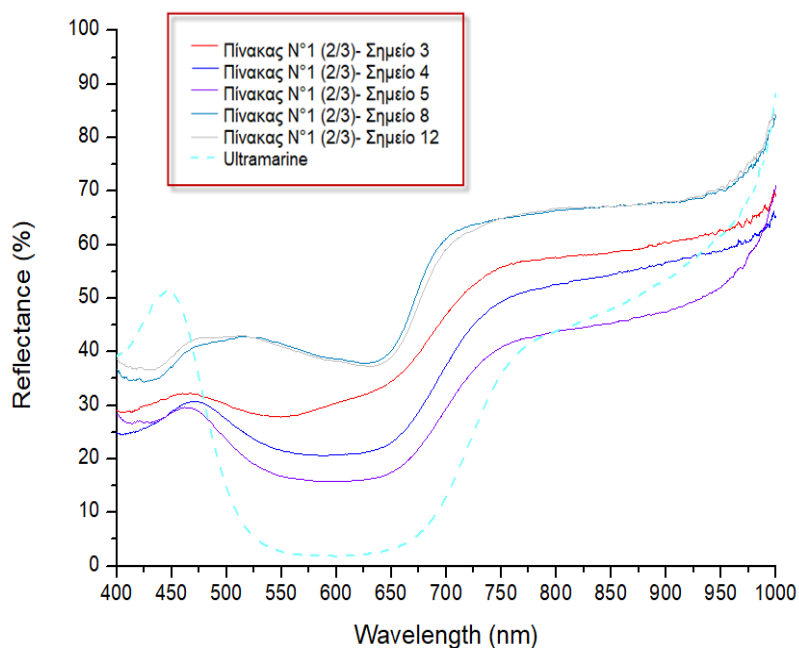
Σχήμα 3-29 XRF φάσμα στο σημείο 2, μαύρης χρωματικής εντύπωσης (σκηνή 2)

3.1.4. Αποτελέσματα in-situ FODRS μετρήσεων στον πίνακα Ν°1-Σκηνές 2-3

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις in-situ μετρήσεις στις μπλε χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Ν°1 (σημεία 3,4,5,8 και 12) παρουσιάζονται στο Σχήμα 3-30, μαζί με το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς ultramarine, για λόγους ταυτοποίησης της μπλε χρωστικής.

Εμφανής είναι η ομοιότητα μεταξύ των μορφολογικών χαρακτηριστικών των φασμάτων με το φάσμα αναφοράς του ultramarine, ενώ διαφορές εμφανίζονται ως προς την ένταση της ανάκλασης. Τα μέγιστα ανάκλασης που παρουσιάζουν τα φάσματα όλων των σημείων παρατηρούνται στα 460- 520 nm, ενώ του ultramarine περίπου στα 450 nm. Τα φάσματα που ελήφθησαν από τα σημεία 3,4 και 5 μπλε χρωματικής εντύπωσης παρουσιάζουν ευρεία ζώνη απορρόφησης μεταξύ των 530 και 650 nm, όπως το φάσμα του ultramarine, ενώ τα φάσματα από τα σημεία 8 και 12 ανοιχτής μπλε χρωματικής εντύπωσης, παρουσιάζουν στενότερες και λιγότερο έντονες ζώνες απορρόφησης στα αντίστοιχα μήκη κύματος. [86]

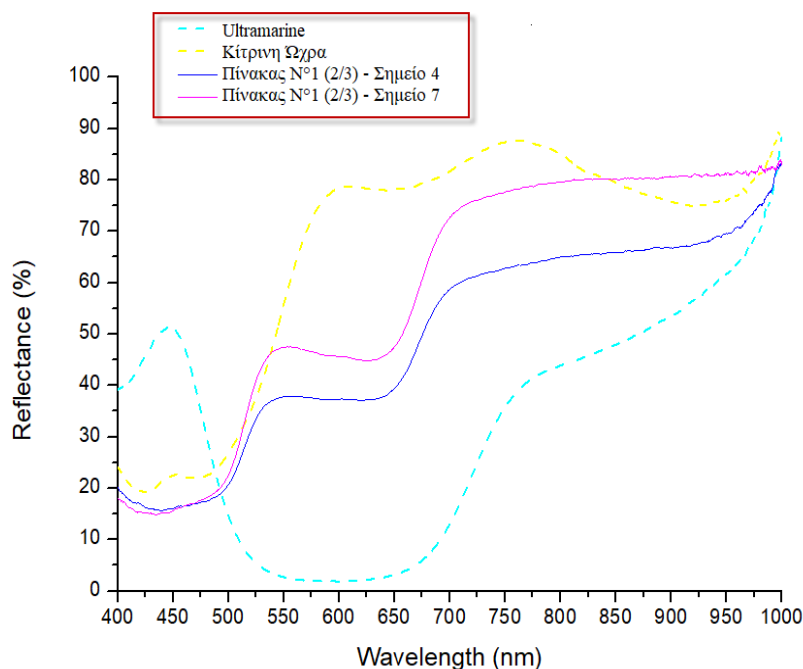
Συνεπώς, ο ζωγράφος Θεόφιλος φαίνεται να χρησιμοποίησε ultramarine για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Ν°1 75, κάτι το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης του πίνακα Ν°1.



Σχήμα 3-30 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των μπλε χρωματικών εντυπώσεων

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3-31) παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των σημείων 4 και 7 του πίνακα Ν°1, τα οποία αντιστοιχούν σε πράσινες χρωματικές εντυπώσεις. Για συγκριτικούς σκοπούς, παρουσιάζονται στο ίδιο σχήμα τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών ultramarine και κίτρινη όχρα.

Συγκρίνοντας τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων με τα φάσματα αναφοράς, παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές με τα φασματικά χαρακτηριστικά του μαλαχίτη ενώ μεγαλύτερες ομοιότητες φαίνονται να υφίστανται με το φάσμα του *caput mortuum* παρ'ότι πρόκειται για σημεία πράσινης χρωματικής εντύπωσης. Η εμφάνιση του ασθενούς μεγίστου στα 550-650 nm τείνει να ομοιάζει με τη μείωση της κλίσης του *caput mortuum* στα 600-700 nm. Επίσης, η απότομη αύξηση της ανάκλασης των σημείων 4 και 7 στα 670-730 nm αποτελεί μια ακόμη ομοιότητα με το φάσμα αναφοράς *caput mortuum*, γεγονός που συγκλίνει στην άποψη η πράσινη χρωστική που χρησιμοποιήθηκε να αναμείχθηκε με σημαντική ποσότητα *caput mortuum*. Παρόμοια παραδείγματα αναμίξεων χρωστικών έχουν οδηγήσει στην εμφάνιση φασματικών χαρακτηριστικών που αποτελούν συνδυασμό αυτών που παρουσιάζουν οι επιμέρους χρωστικές.[80,84]

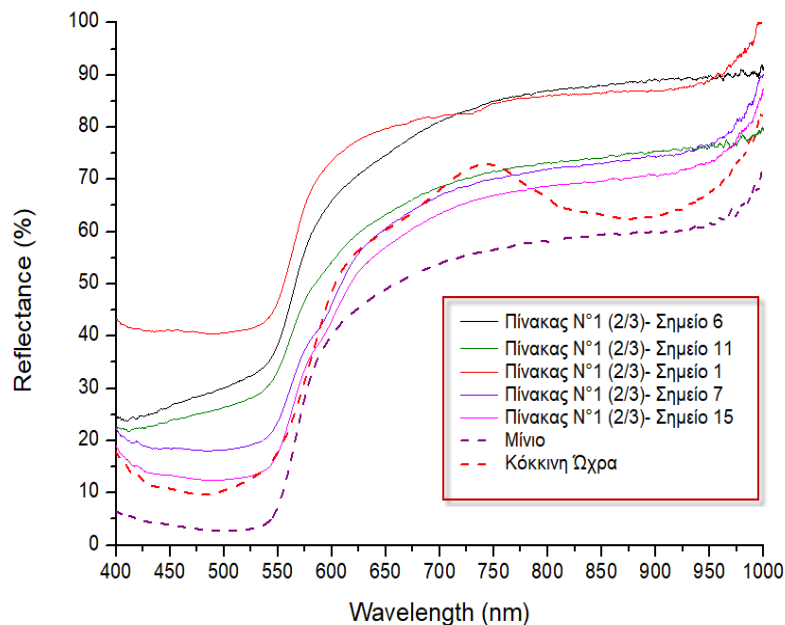


Σχήμα 3-31 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων

Στο Σχήμα 3-32 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης τα οποία ελήφθησαν από τα σημεία 1,6,7,11 και 15 του πίνακα N°1, καθώς επίσης για συγκριτικούς λόγους, τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών μίνιο και κόκκινη ώχρα.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση γίνεται αντιληπτό ότι τα φάσματα που ελήφθησαν παρουσιάζουν στο σύνολο τους όμοια μορφολογικά χαρακτηριστικά με το φάσμα του μίνιου. Συγκεκριμένα, εμφανίζουν οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 550 και 620 nm, με μοναδικές διαφοροποιήσεις, την ένταση της ανάκλασης των φασμάτων και την ηπιότερη κλίση του φάσματος του σημείου 11.

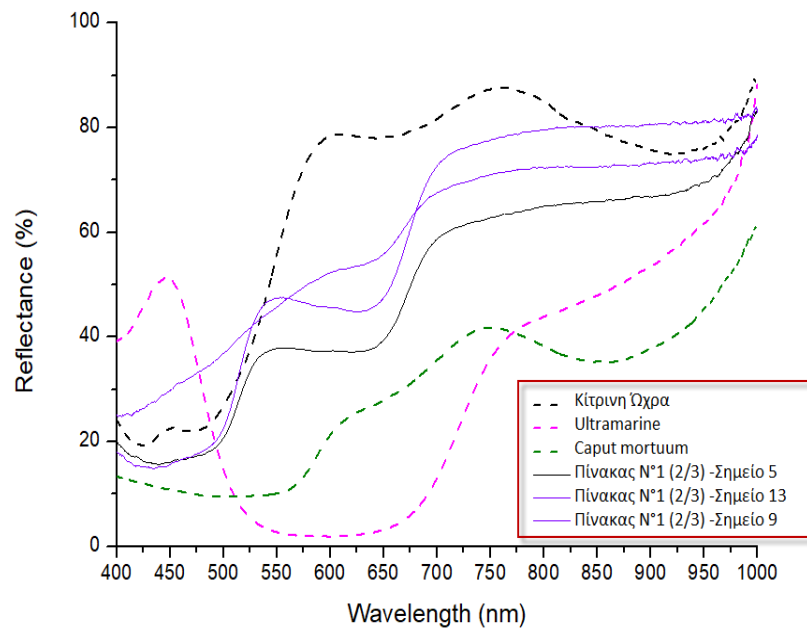
Συνεπώς, μπορούμε να οδηγηθούμε στο συμπέρασμα ότι ο ζωγράφος Θεόφιλος χρησιμοποίησε το μίνιο για την απόδοση των πορτοκαλί χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα N°1. Η ταυτοποίηση του μίνιου μέσω της FODRS φασματικής ανάλυσης επιβεβαιώνει τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης.



Σχήμα 3-32 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κόκκινων χρωματικών εντύψεων

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης κίτρινης χρωματικής εντύπωσης των σημείων 5,9 και 13 του πίνακα Ν°1 παρουσιάζονται στο Σχήμα 3-33, μαζί με το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη, για λόγους ταυτοποίησης της κίτρινης χρωστικής.

Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα, γίνεται φανερό το γεγονός ότι το φάσμα της κίτρινης απόχρωσης του πίνακα Ν° 1 παρουσιάζει παρεμφερή χαρακτηριστικά με τα φάσματα αναφοράς της κίτρινης ώχρας και του *caput mortuum*. Συγκεκριμένα, τα φάσματα όλων των σημείων παρουσιάζουν S- μορφή, η οποία χαρακτηρίζεται από ήπια κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης στα 5 και 13 συμβαδίζοντας με το φάσμα του *caput mortuum* ενώ μεγαλύτερη είναι η κλίση αύξησης της ανάκλασης στο σημείο 9 μεταξύ των 530 και 600 nm, όπως και η κίτρινη ώχρα. Επίσης, κοινό χαρακτηριστικό είναι η εμφάνιση ασθενούς ώμου στα 720 nm και ελάττωση της κλίσης στα μεγαλύτερα μήκη κύματος όπως το Ultramarine. Συνεπώς, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φασμάτων μας επιτρέπουν να υποθέσουμε τη χρήση κίτρινης ώχρας αραιωμένη σε ποσότητες Ultramarine, χαρακτηριστικό που εμφανίζεται και σε άλλα σημεία του συγκεκριμένου πίνακα.[81,83]

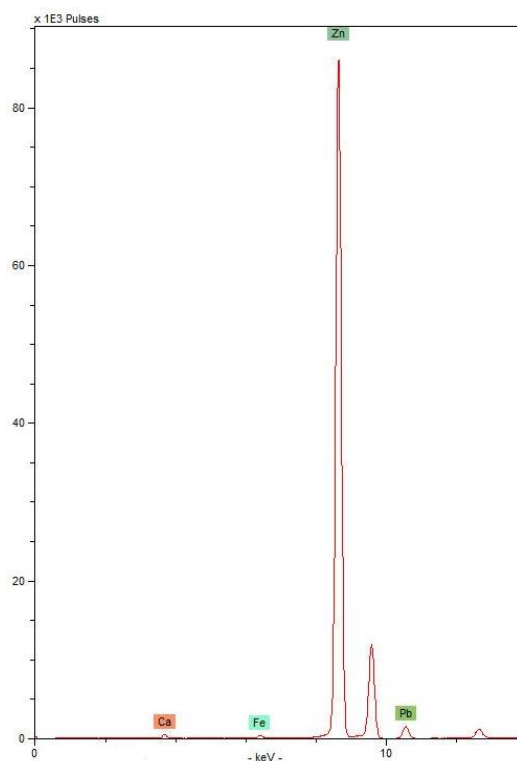


Σχήμα 3-33 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων

3.2. Ζωγραφικός Πίνακας Ν°66: «Η ποιήτρια Σαφώ και ο κιθαρωδός Αλκαίος» (1932)

3.2.1. Αποτελέσματα in-situ XRF μετρήσεων στον πίνακα Ν°66

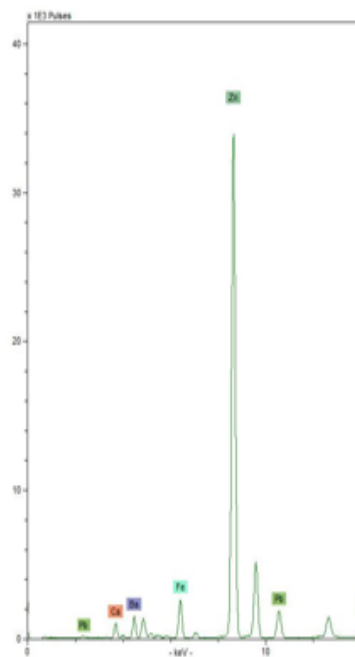
Το XRF φάσμα στοιχειακής ανάλυσης ελήφθη από το σημείο 26 του πίνακα Ν°66 και αντιστοιχεί σε λευκή χρωματική εντύπωση, παρουσιάζεται παρακάτω (Σχήμα 3-34). Η υψηλή περιεκτικότητα σε Zn και η ύπαρξη Pb στον πίνακα Ν°66 στο σημείο 26 μας επιτρέπει την υπόθεση ότι ο Θεόφιλος χρησιμοποίησε το λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) σε συνδυασμό με λευκό του μολύβδου ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)



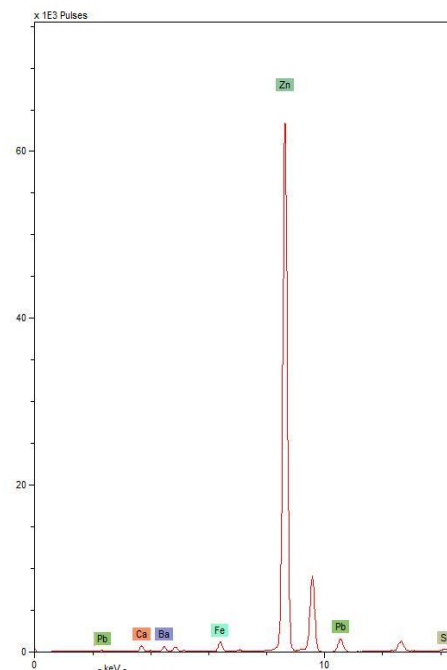
Σχήμα 3-34 XRF φάσμα στο σημείο 26, λευκής χρωματικής εντύπωσης

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη στοιχειακή χημική ανάλυση XRF σε διάφορες χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Ν° 66, παρουσιάζονται στα Σχήματα 3-35 έως 3-56. Οι υψηλές περιεκτικότητες σε Zn καθώς και οι πολύ μικρότερες, κατά κανόνα, περιεκτικότητες σε Pb, Ba και Ca υποδηλώνουν τη χρήση λευκού του ψευδαργύρου (ZnO) ή/και λιθοπόνιου (μίγμα ZnS και BaSO₄), λευκού του μόλυβδου (2PbCO₃·Pb(OH)₂) και λευκού από ασβέστη (ασβεστίτη -CaCO₃, γύψο -CaSO₄·2H₂O).

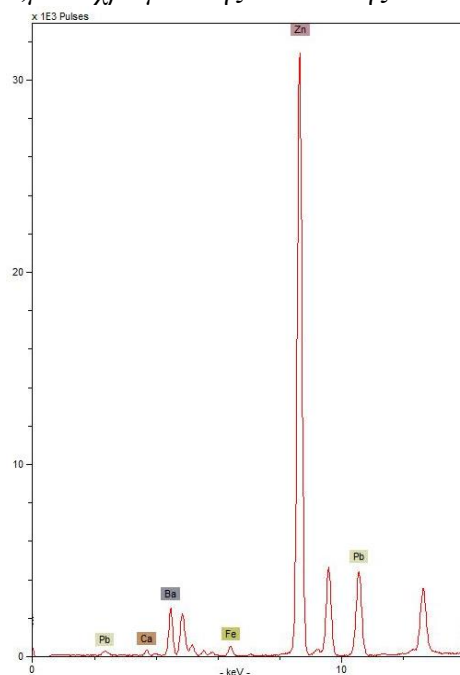
Τα XRF φάσματα στοιχειακής ανάλυσης που ελήφθησαν από τα σημεία 1,2,9 και 20 του πίνακα Ν°66 και τα οποία αντιστοιχούν σε γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις, παρουσιάζονται στα Σχήματα 3-35 έως 3-38. Η απουσία Cu μας επιτρέπει να απορρίψουμε τη χρήση κάποιας μπλε χρωστικής που βασίζεται στον χαλκό. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Zn υποδηλώνει τη χρήση μεγάλης ποσότητας λευκού του ψευδαργύρου ή/και λιθοπόνιου με σκοπό την απόδοση γαλάζιων/ ανοιχτών μπλε αποχρώσεων. Η 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) γιατί οι κορυφές του Fe που παρουσιάζονται είναι μικρές.[81,83]



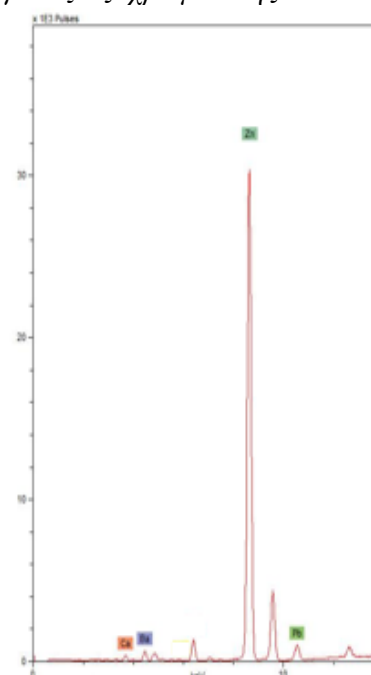
Σχήμα 3-35 XRF φάσμα στο σημείο 2, μπλε χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 3-36 XRF φάσμα στο σημείο 9, γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης



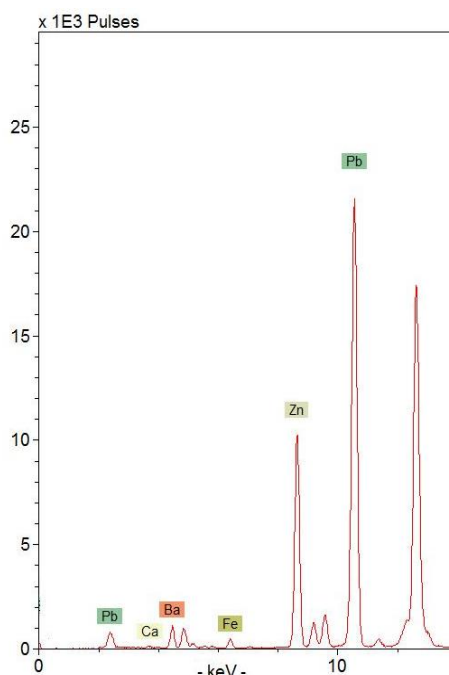
Σχήμα 3-37 XRF φάσμα στο σημείο 1, γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης



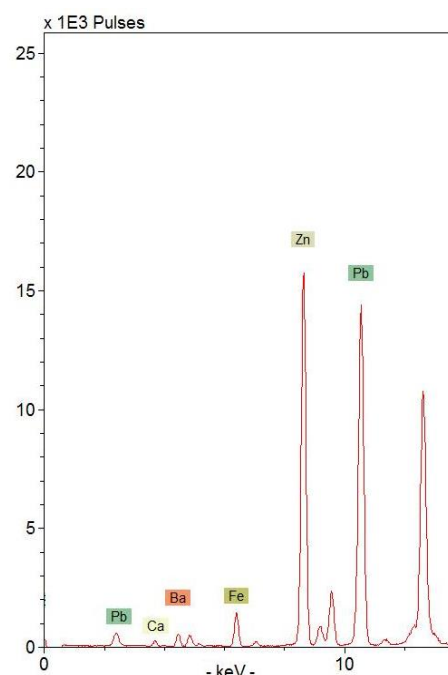
Σχήμα 3-38 XRF φάσμα στο σημείο 20, μπλε χρωματικής εντύπωσης

Τα φάσματα της XRF στοιχειακής ανάλυσης της κόκκινης χρωματικής εντύπωσης στα σημεία 4,12 και 24 του πίνακα Ν°66 παρουσιάζονται στα Σχήματα 3-39 έως 3-41. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε Pb, συγκριτικά με τα φάσματα από τις υπόλοιπες χρωματικές εντύπώσεις του πίνακα, αποτελεί ισχυρή ένδειξη της παρουσίας μίνιου

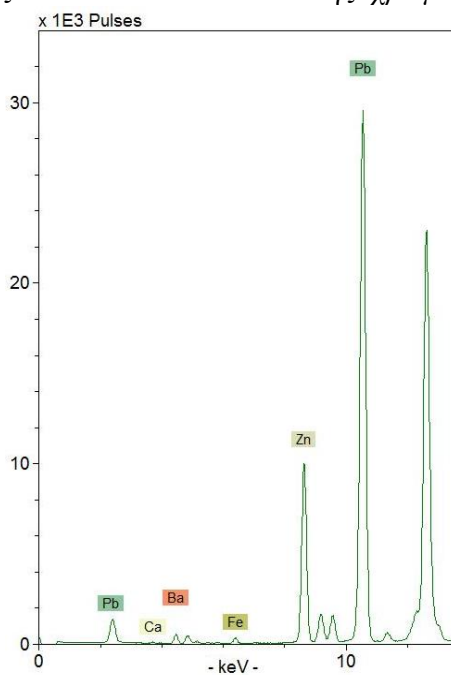
(Pb₃O₄). Συνεπώς, τα στοιχεία που προέκυψαν από τις XRF στοιχειακές αναλύσεις, συγκλίνουν στο γεγονός ότι έγινε πιθανότατα χρήση μινίου.



Σχήμα 3-39 XRF φάσμα στο σημείο 4, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



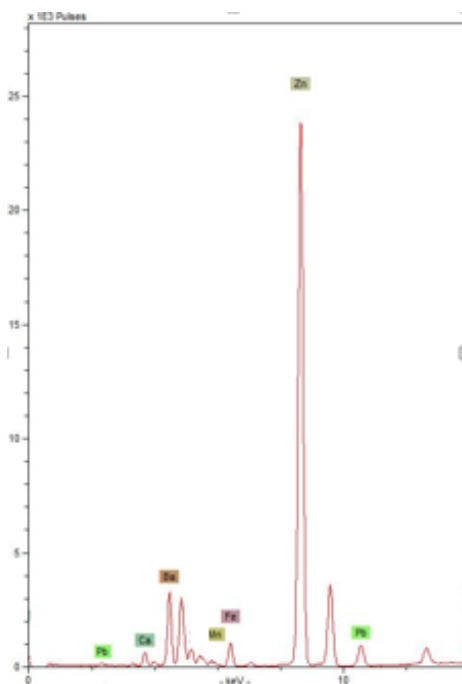
Σχήμα 3-40 XRF φάσμα στο σημείο 12, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



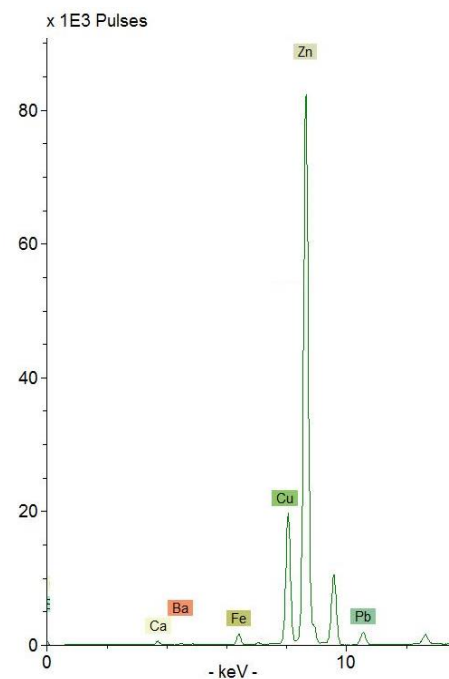
Σχήμα 3-41 XRF φάσμα στο σημείο 24, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης

Τα XRF φάσματα στοιχειακής ανάλυσης, τα οποία ελήφθησαν από σημεία πράσινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα N°66 (σημεία 1 και 16), παρουσιάζονται στα Σχήματα 3-42 έως 3-43. Στο σημείο 1, η παρουσία περιεκτικότητας Ba και Fe στο σημείο 1 μας προϊδεάζει για ανάμιξη χρωστικής πράσινης απόχρωσης, δεδομένης της

οπτικής εξέτασης του σημείου, με κίτρινη χρωστική. Αντιθέτως η ύπαρξη σχετικά υψηλής περιεκτικότητας Cu στο σημείο 16, μας επιτρέπει να υποθέσουμε ότι πρόκειται για ανάμειξη μαλαχίτη που περιέχει Cu με κίτρινη χρωστική όπως για παράδειγμα η κίτρινη όχρα που περιέχει Fe. Πρόκειται για δείγματα όπου η φασματική ανάλυση FODRS είναι απαραίτητη για την εξαγωγή ενός σχετικά ασφαλούς συμπεράσματος.

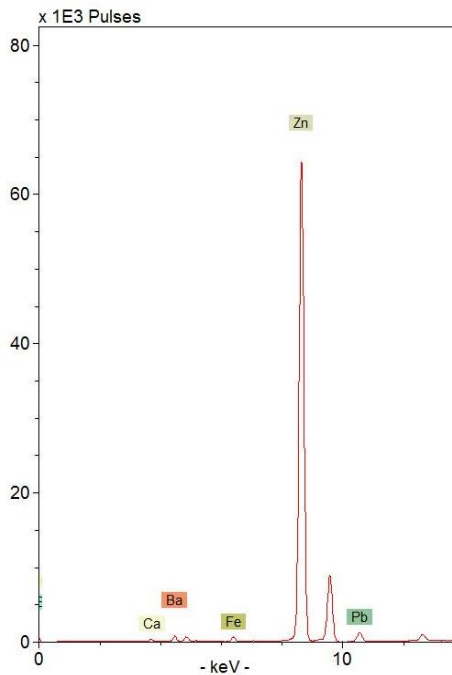


Σχήμα 3-42 XRF φάσμα στο σημείο 1 ,πράσινης χρωματικής εντύπωσης

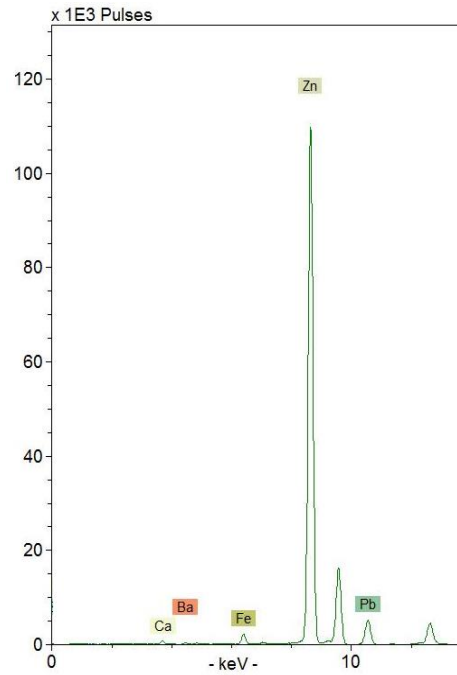


Σχήμα 3-43 XRF φάσμα στο σημείο 16, πράσινης χρωματικής εντύπωσης

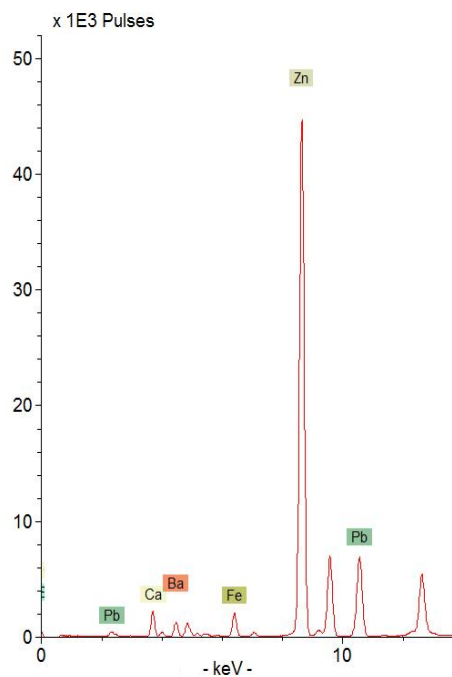
Τα φάσματα XRF στοιχειακής ανάλυσης που ελήφθησαν από τα σημεία 10,23,25 και 30 του πίνακα Ν°66, τα οποία αντιστοιχούν σε κίτρινο-μπεζ χρωματικές εντυπώσεις, παρουσιάζονται στα Σχήματα 3-44 έως 3-47. Η σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας σε Zn, συγκριτικά με τα φάσματα από τις υπόλοιπες χρωματικές εντυπώσεις, σε συνδυασμό με τη μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε Ba, μας επιτρέπει να υποθέσουμε ότι μάλλον χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα λευκού του λιθοπονίου προκειμένου να αποδοθούν τόσο ανοιχτόχρωμες αποχρώσεις. Η χρήση της λευκής χρωστικής κατά πάσα πιθανότητα έγινε σε συνδυασμό με κάποια σιδηρούχα χρωστική γαιώδους προέλευσης, όπως η κίτρινη όχρα, ισχυρισμός βασισμένος στην παρουσία Fe, αλλά και στην χρωματική εντύπωση των σημείων αυτών.[82,83]



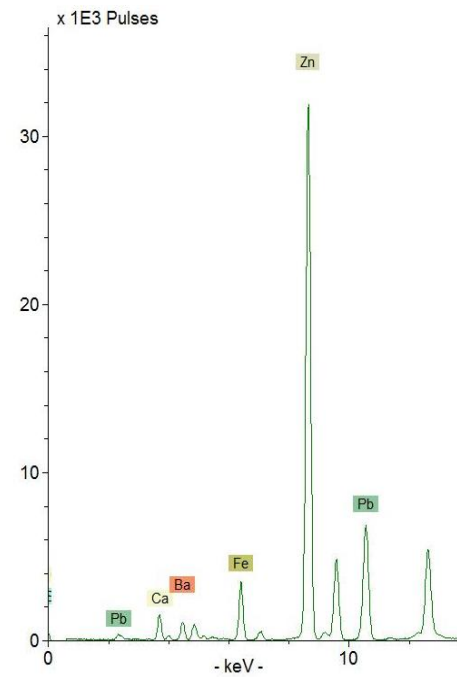
Σχήμα 3-44 XRF φάσμα στο σημείο 23, μπεζ χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 3-45 XRF φάσμα στο σημείο 30, μπεζ χρωματικής εντύπωσης



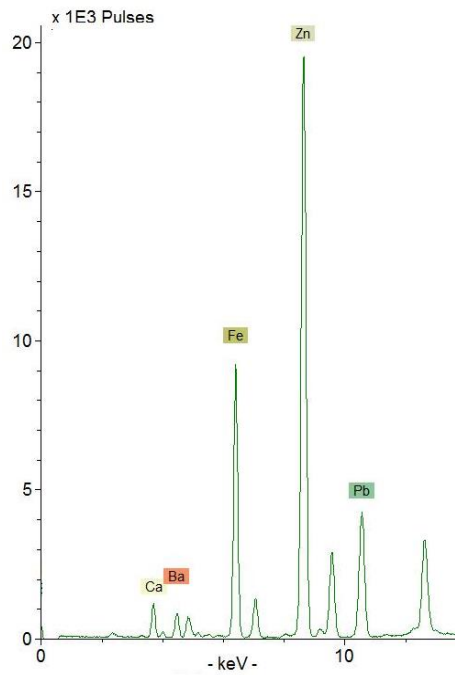
Σχήμα 3-46 XRF φάσμα στο σημείο 10, μπεζ χρωματικής εντύπωσης



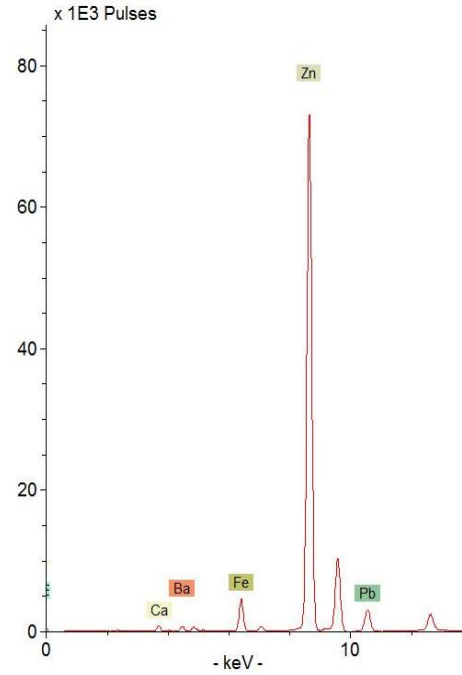
Σχήμα 3-47 XRF φάσμα στο σημείο 25, μπεζ χρωματικής εντύπωσης

Στα Σχήματα 3-48 έως 3-51 παρουσιάζονται τα φάσματα XRF στοιχειακής ανάλυσης των καφέ χρωματικών εντυπώσεων στα σημεία 7,27,28 και 29 του πίνακα Ν°66. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Fe που εμφανίζεται σε όλα τα φάσματα των σημείων που ελήφθησαν, τα οποία αντιστοιχούν σε σκούρο καφέ, αποτελεί ένδειξη της χρήσης

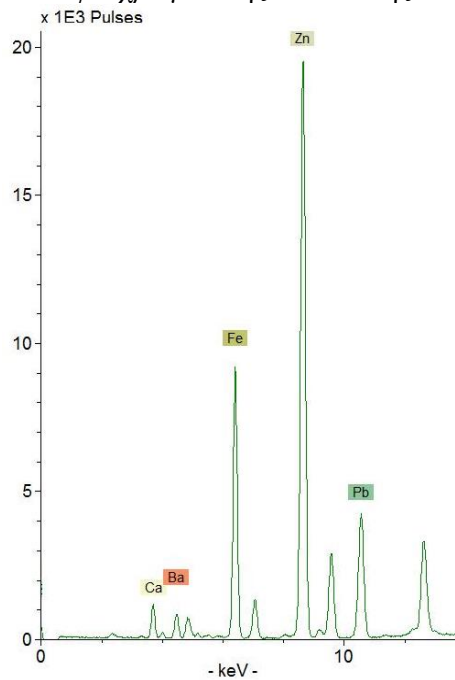
σιδηρούχων χρωστικών γαιώδους προέλευσης όπως το *caput mortuum* ή ψημένης όμπρας.



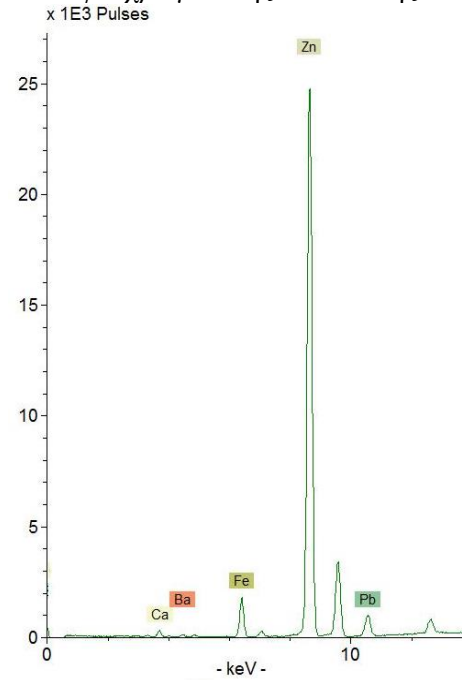
Σχήμα 3-48 XRF φάσμα στο σημείο 7, καφέ χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 3-49 XRF φάσμα στο σημείο 27, καφέ χρωματικής εντύπωσης



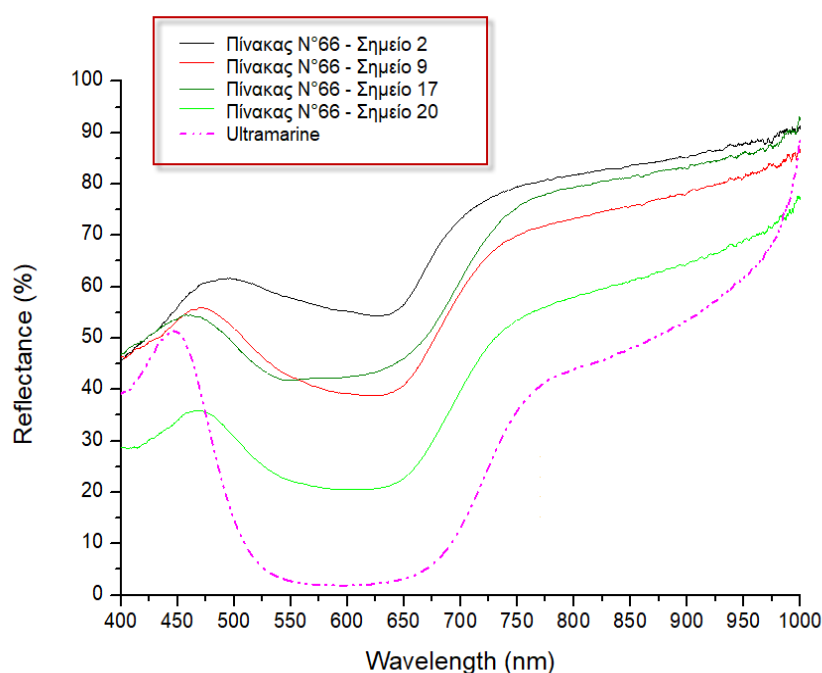
Σχήμα 3-50 XRF φάσμα στο σημείο 28, καφέ χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 3-51 XRF φάσμα στο σημείο 29, καφέ χρωματικής εντύπωσης

3.2.2. Αποτελέσματα FODRS μετρήσεων του πίνακα N°66

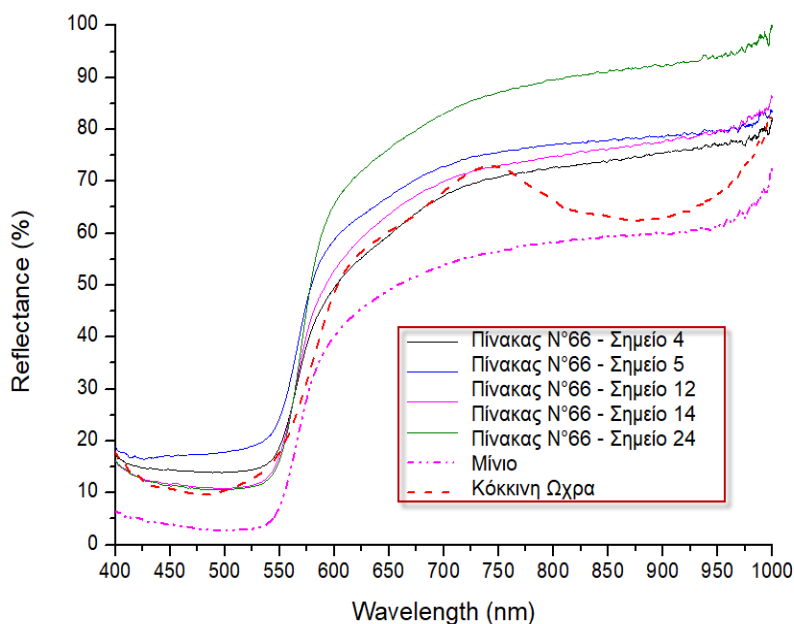
Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση των σημείων 2,9,17 και 20 του πίνακα N°66 (Σχήμα 3-52) παρατηρούμε ότι τα φάσματα των in-situ μετρήσεων παρουσιάζουν ομοιότητες με το φάσμα αναφοράς του ultramarine και διαφοροποιούνται στην ένταση της διάχυτης ανάκλασης και την εμφάνιση μεγίστων διάχυτης ανάκλασης σε λίγο μεγαλύτερα μήκη κύματος συγκριτικά με τα μήκη κύματος στα οποία εμφανίζεται το μέγιστο του ultramarine. Επίσης, στα σημεία 2 και 9 παρατηρείται εμφάνιση ηπιότερων και στενότερων ζωνών απορρόφησης, γεγονός που τα διαφοροποιεί λίγο από τα χαρακτηριστικά του φάσματος διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς ultramarine. Αντίθετα, τα σημεία 17 και 20 εμφανίζουν ευρύτερες ζώνες απορρόφησης και συγκλίνουν περισσότερο με τη χρωστική αναφοράς ultramarine. Παρόλα αυτά, οι αναλύσεις στο σύνολο τους έχουν αρκετές ομοιότητες με τη χρωστική αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε και μας επιτρέπει να υποθέσουμε ότι ο Θεόφιλος έκανε χρήση ultramarine για την απόδοση μπλε-γαλάζιων χρωματικών εντυπώσεων.



Σχήμα 3-52 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των μπλέ χρωματικών εντυπώσεων

Στο Σχήμα 3-53 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθησαν από τα σημεία 4,5,12,14 και 24 κόκκινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα N°66, μαζί με τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών κόκκινη ώχρα και μίνιο, για συγκριτικούς σκοπούς. Οι ομοιότητες των μορφολογικών χαρακτηριστικών των φασμάτων που ελήφθησαν και του φάσματος αναφοράς του μινίου είναι μεγάλες. Ως

μοναδική διαφορά μπορεί να αναφερθεί η ένταση της ανάκλασης. Συγκεκριμένα, τα φάσματα παρουσιάζουν μια S-μορφή, η οποία χαρακτηρίζεται από 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. Τα παραπάνω ευρήματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι χρησιμοποιήθηκε μίνιο, για την απόδοση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα N°66.[79,82]

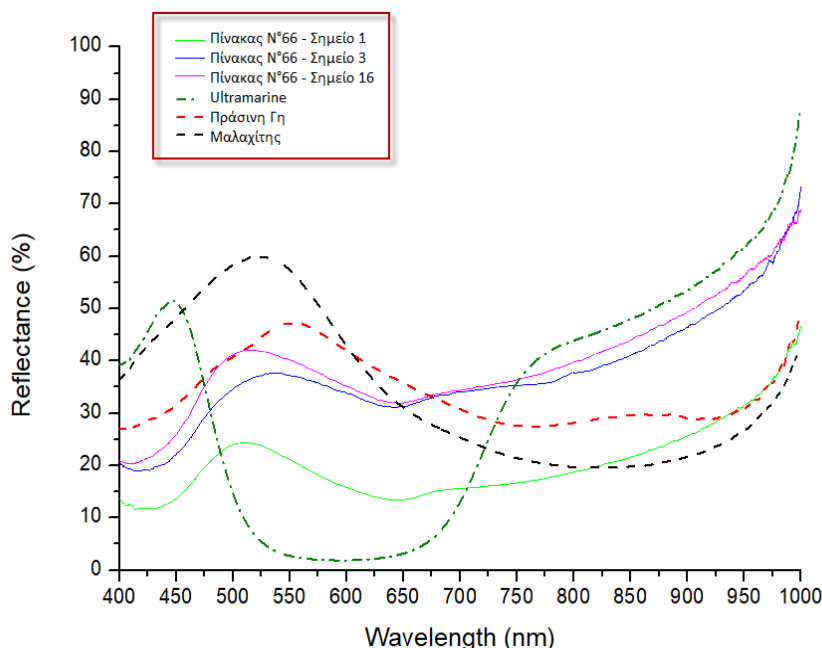


Σχήμα 3-53 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων

Στη συνέχεια στο Σχήμα 3-54 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των σημείων 1,3 και 16 του πίνακα N°66, τα οποία αντιστοιχούν σε πράσινες χρωματικές εντυπώσεις. Για συγκριτικούς σκοπούς, παρουσιάζονται στο ίδιο σχήμα τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών ultramarine, πράσινη γη και μαλαχίτη.

Στη συγκριτική φασματική ανάλυση γίνεται φανερή η παρουσία φασματικών χαρακτηριστικών τόσο του ultramarine όσο και της πράσινης γης καθώς και του μαλαχίτη. Όλα τα φάσματα παρουσιάζουν μέγιστο ανάκλασης στα 500 - 550 nm, δηλαδή κοντινά μήκη κύματος από εκείνα στα οποία παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης η πράσινη γη (550- 560 nm). Αυτές οι μικρές μετατοπίσεις του μεγίστου ανάκλασης στα φάσματα των in-situ μετρήσεων συγκριτικά με το φάσμα της πράσινης γης, ενδεχομένως οφείλονται στην παρουσία μαλαχίτη, η οποία παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης περίπου στα 550 nm. Στην παρουσία ultramarine οφείλεται πιθανόν η εμφάνιση ζωνών απορρόφησης στα 630 nm περίπου στα φάσματα των όλων των σημείων καθώς επίσης και η απότομη αύξηση της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 650 και 680 nm για τα προαναφερθέντα στοιχεία. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις αποτελούν παραδείγματα αναμίξεων χρωστικών που έχουν οδηγήσει στην εμφάνιση

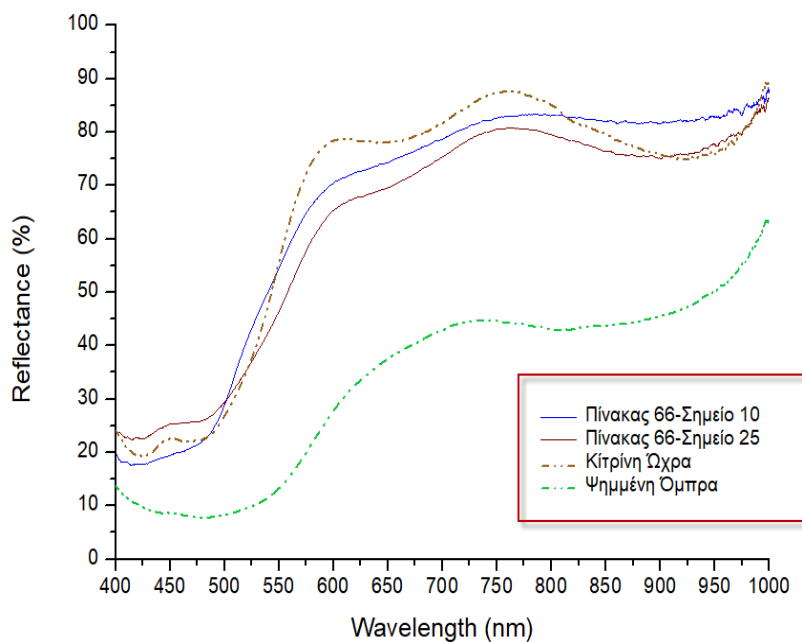
φασματικών χαρακτηριστικών τα οποία αποτελούν συνδυασμό αυτών που παρουσιάζουν οι επιμέρους χρωστικές.[78,83]



Σχήμα 3-54 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων

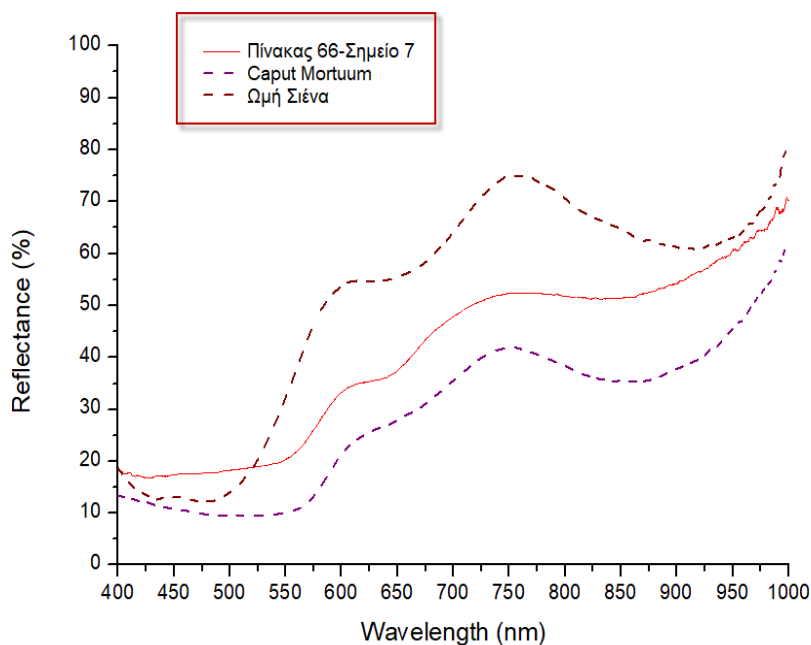
Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις in-situ μετρήσεις στις κίτρινο-μπεζ χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Ν°66 (σημεία 10 και 25) παρουσιάζονται στο Σχήμα 3-55, μαζί με τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης των χρωστικών αναφοράς κίτρινη ώχρα και ψημένη όμπρα για λόγους σύγκρισης.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση γίνεται αντιληπτό ότι τα φάσματα που προέκυψαν από σημεία κίτρινο - μπεζ απόχρωσης του πίνακα Ν°66 παρουσιάζουν παρεμφερή χαρακτηριστικά με το φάσμα της κίτρινης ώχρας. Συγκεκριμένα, παρουσιάζουν S- μορφή, η οποία χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση ώμου στα 450-480 nm ιδιαίτερα στο σημείο 25, ενώ παρατηρείται οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 500 και 600 nm, όπως συμβαίνει και στο φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας. Συνεπώς, μπορούμε να υποθέσουμε ότι στα σημεία των κίτρινων – μπεζ αποχρώσεων έγινε χρήση κυρίως κίτρινης ώχρας αραιωμένης σε λευκή χρωστική, σύμφωνα με τα δεδομένα της XRF στοιχειακής ανάλυσης.[79]



Σχήμα 3-55 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων

Στο Σχήμα 3-56 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που ελήφθη από το σημείο 7 καφέ χρωματικής εντύπωσης του πίνακα N°66. Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζονται στο ίδιο σχήμα τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών ωμή σιένα 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 carput mortuum και παρουσιάζουν μερικές διαφοροποιήσεις. Πιο συγκεκριμένα, η οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης στα φάσματα που ελήφθησαν από σημεία καφέ χρωματικής εντύπωσης του πίνακα N°66, παρατηρείται μεταξύ των 550-580 nm στο σημείο, ενώ στο φάσμα του carput mortuum η ένταση της ανάκλασης αυξάνεται απότομα στα μήκη κύματος 570-580 nm και στο φάσμα ωμής σιένας στα 500-580 nm. Επίσης, στα 750-760 nm περίπου, το μέγιστο ανάκλασης που παρουσιάζει τόσο το carput mortuum όσο και η ωμή σιένα, στα φάσματα των in-situ μετρήσεων καθίσταται λιγότερο εμφανές και τείνει να εξαλειφθεί και η ζώνη απορρόφησης που το carput mortuum παρουσιάζει στα 830- 900 nm και η ωμή σιένα γύρω στα 930 nm. Η αραίωση του χρώματος με λευκές χρωστικές μπορούν να θεωρηθούν ως αιτία για τα λιγότερο έντονα φασματικά χαρακτηριστικά των in-situ μετρήσεων. [79,82,83]



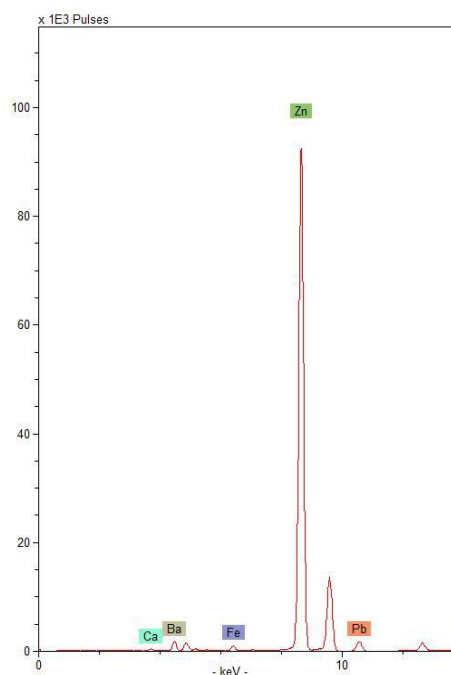
Σχήμα 3-56 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των καφέ χρωματικών εντυπώσεων

3.3. Ζωγραφικός Πίνακας N°4: «Όργια της Ευδοξίας» (1932)

3.3.1. Αποτελέσματα in-situ XRF μετρήσεων στον πίνακα N°4

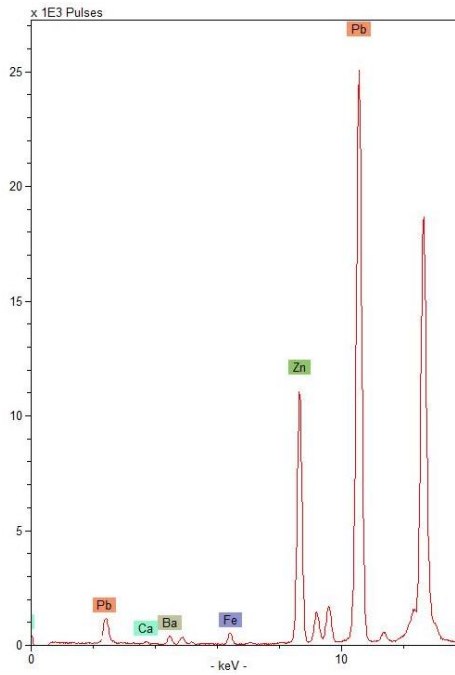
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται τα XRF φάσματα που προέκυψαν από τις in-situ μετρήσεις στις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα N°4.

Στο σχήμα 3-57 απεικονίζεται το φάσμα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης σημείο 16 του πίνακα N°4 και αποδεικνύει την παρουσία Zn σε υψηλή περιεκτικότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα στοιχεία, καθώς επίσης και Ba σε χαμηλότερη περιεκτικότητα, ενώ ως ίχνη παρουσιάζονται τα στοιχεία Pb, Ca και Fe. Συνεπώς μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το λευκό χρώμα που χρησιμοποίησε ο Θεόφιλος, ήταν το λιθοπόνιο (μίξη BaSO_4 και ZnS) σε συνδυασμό με λευκό του μολύβδου ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) ή το λευκό του ψευδαργύρου (ZnO). Η μικρή ποσότητα Fe κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται σε πρόσμιξη των χρησιμοποιούμενων λευκών χρωστικών και τα ίχνη Ca ενδεχομένως υποδεικνύουν την ύπαρξη λευκού από ασβέστη (CaCO_3) ή από γύψο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

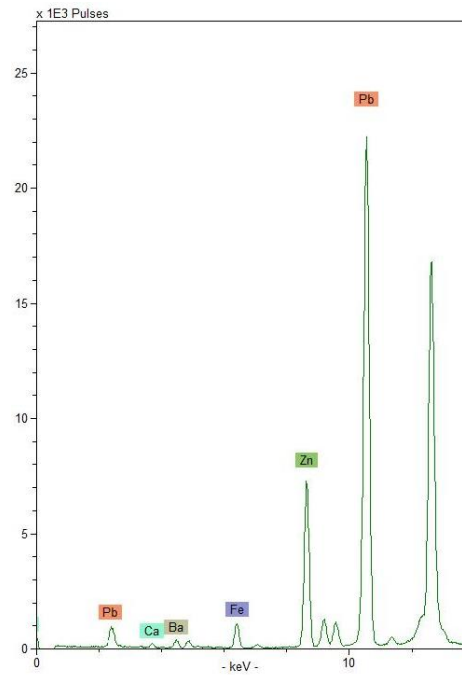


Σχήμα 3-57 XRF φάσμα στο σημείο 16, λευκής χρωματικής εντύπωσης

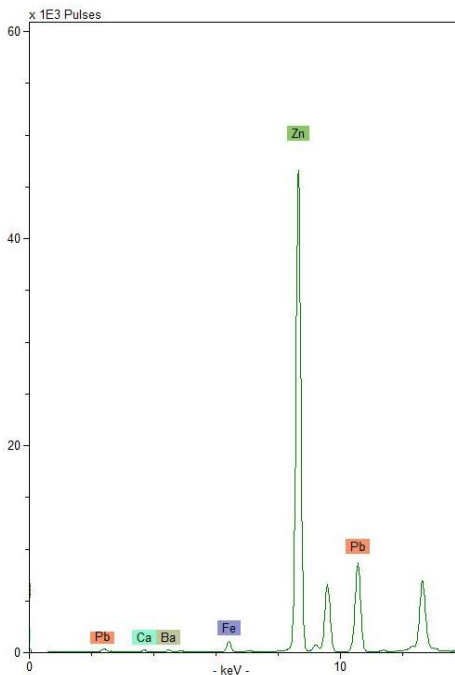
Παράλληλα, οφείλουμε να σχολιάσουμε ότι υψηλές περιεκτικότητες σε Zn και χαμηλότερες, κατά κανόνα, περιεκτικότητες σε Ba και Pb καθώς και ίχνη Ca εντοπίζονται σε όλες τις εξεταζόμενες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα N°4 (Σχήματα 3-57 έως 3-80), γεγονός το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έγινε χρήση των προαναφερθέντων λευκών χρωστικών είτε για την αραίωση των χρωμάτων ή και ως υλικό προετοιμασίας του καμβά. Στα παρακάτω φάσματα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης της κόκκινης χρωματικής εντύπωσης στα σημεία 11,21,26 και 29 του πίνακα N°4 (Σχήματα 3-58 έως 3-61) προκύπτει μεγάλη περιεκτικότητα σε Pb. Σε σύγκριση ,λοιπόν, με τα φάσματα από τις υπόλοιπες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα, αποτελεί η υψηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο ένδειξη της παρουσίας μίνιου (Pb_3O_4). Επίσης, οι περιεκτικότητες Fe ,συγκριτικά με τα ίχνη των υπολοίπων στοιχείων, αποτελεί εύρημα που μας παραπέμπει σε χρήση του μίνιου ή σε συνδυασμό με κάποια πλούσια σε οξείδια του πυριτίου όπως ο αιματίτης (Fe_2O_3) ή η κόκκινη ώχρα.



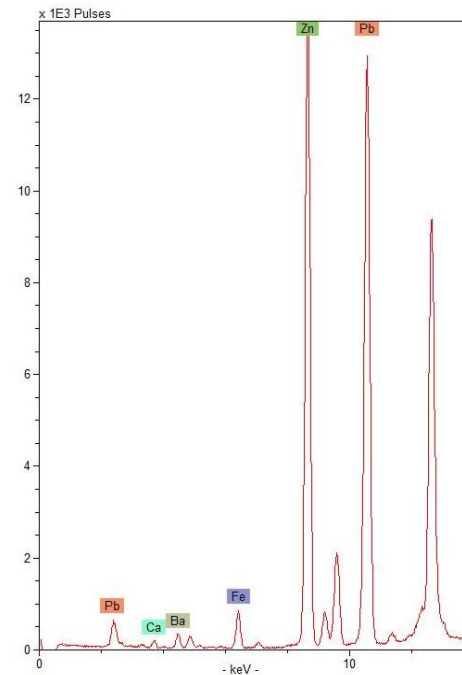
Σχήμα 3-58 XRF φάσμα στο σημείο 11, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 3-59 XRF φάσμα στο σημείο 21, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 3-60 XRF φάσμα στο σημείο 26, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης

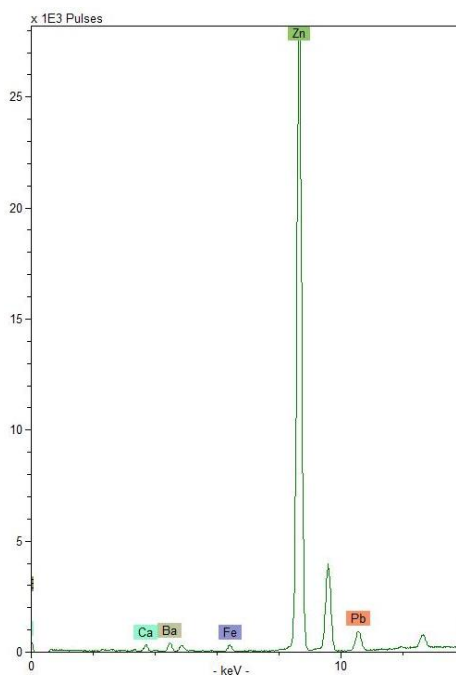


Σχήμα 3-61 XRF φάσμα στο σημείο 29, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης

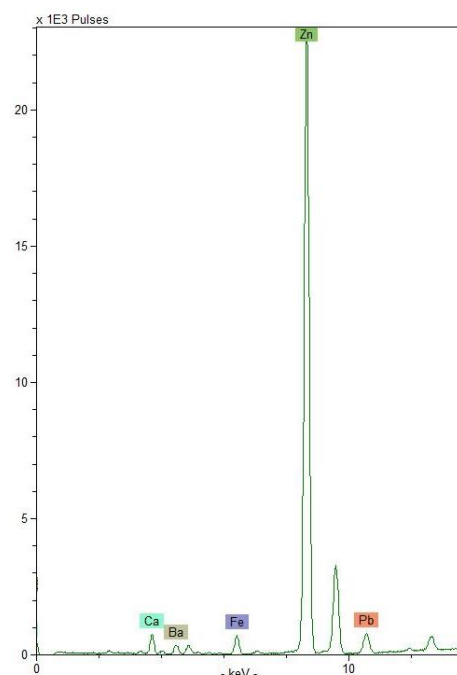
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την XRF στοιχειακή χημική ανάλυση στα σημεία 1 και 14 του πίνακα Νº4 (Σχήματα 3-62 έως 3-63) μπλε χρωματικής εντύπωσης, αποκαλύπτουν υψηλές περιεκτικότητες σε Zn και χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Ba, Pb, Fe και Ca. Η έλλειψη Cu και Co καθώς και η ύπαρξη πολύ χαμηλών περιεκτικότητων σε Ca και Fe μας επιτρέπει να απορρίψουμε την

ύπαρξη αζουρίτη (ή $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), μπλε του κοβαλτίου ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) και αιγυπτιακού μπλε ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) και του Prussian blue ($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Με βάση τις μετρήσεις μας υποδηλώνεται η χρήση ultramarine ($(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSi}_4\text{O}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2$), ή indigo ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$). Ωστόσο, η μεγάλη αξία του indigo και η δυσκολία στη διάλυσή του μειώνουν τις πιθανότητες χρήσης του από τον Θεόφιλο.

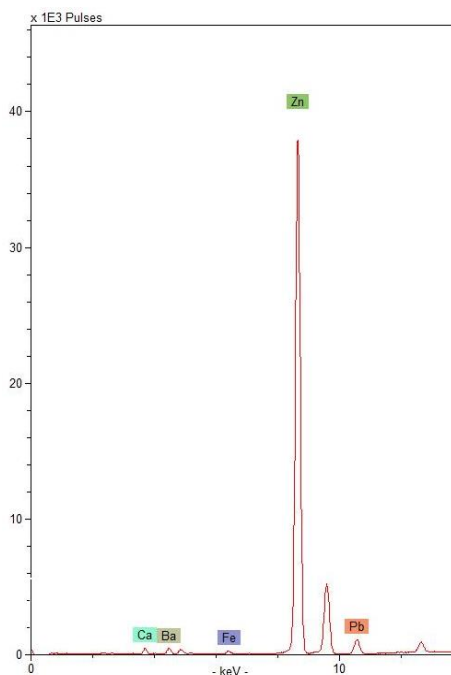
Στο σημείο 25 του πίνακα N°4 η μέτρηση που προέκυψε από την XRF στοιχειακή χημική ανάλυση (Σχήμα 3-64) παρατηρείται αυξημένη η περιεκτικότητα σε Zn, όμως η σειρά των περιεκτικότητας των υπόλοιπων σημείων μας επιτρέπουν να το κατατάξουμε ως σημείο με χρωστική ουσία μπλε χρωματικής εντύπωσης ultramarine ή indigo, αραιωμένο σε ποσότητα λευκής χρωματικής εντύπωσης.



Σχήμα 3-62 XRF φάσμα στο σημείο 1, μπλέ χρωματικής εντύπωσης



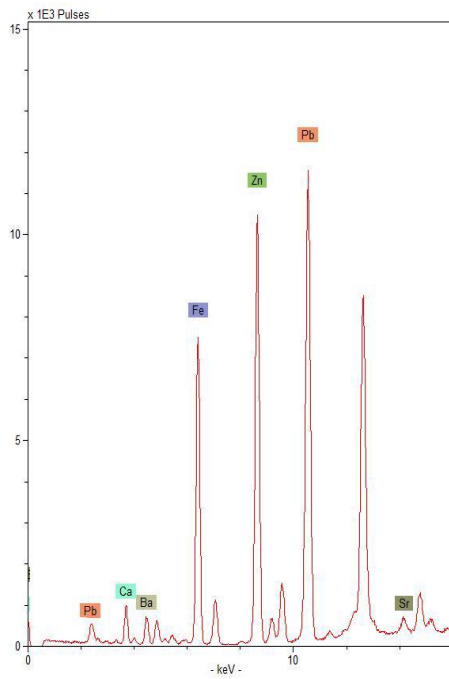
Σχήμα 3-63 XRF φάσμα στο σημείο 14, μπλε χρωματικής εντύπωσης



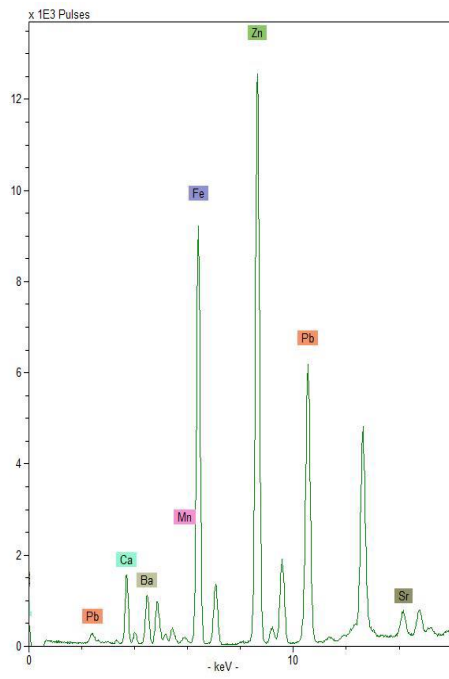
Σχήμα 3-64 XRF φάσμα στο σημείο 25, μπλε χρωματικής εντύπωσης

Τα XRF φάσματα στοιχειακής ανάλυσης που ελήφθησαν από τα σημεία 4,12,28,30, και 31 του πίνακα Ν°4 και τα οποία αντιστοιχούν σε καφέ χρωματικές εντυπώσεις, παρουσιάζονται στα (Σχήματα έως 3-69). Συγκεκριμένα τα σημεία 4,8,12 και 31 του πίνακα Ν°4 και παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε Pb, πέραν των σταθερά παρουσιαζόμενων στοιχείων που συνδέονται με τη χρήση των λευκών χρωστικών, γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη παρουσίας μίνιου (Pb_3O_4). Επίσης, η ισχυρή παρουσία Fe υποδεικνύει την ύπαρξη κάποιας γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe_2O_3) ή/και τον γκαιτίτη ($FeO(OH)$). [79,81]

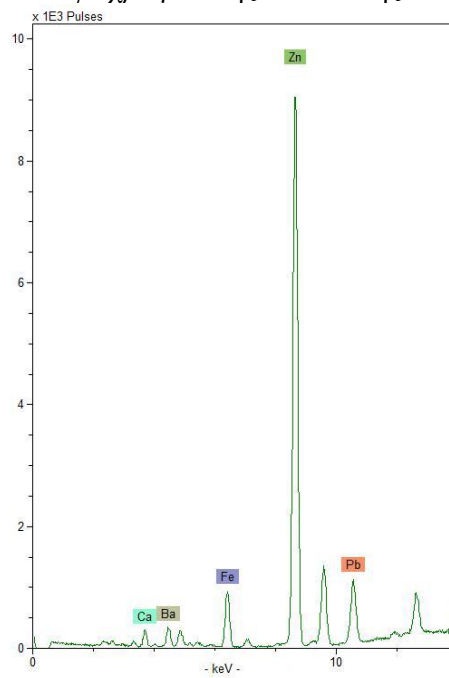
Αντιθέτως το σημείο 30 του πίνακα Ν°4 (Σχήμα 3-66) εμφανίζει υψηλότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο. Αυτό μας επιτρέπει να υποθέσουμε ότι στο συγκεκριμένο σημείο έγινε χρήση χρωστικής κόκκινης χρωματικής απόχρωσης αραιωμένης σε χρωστική καφέ χρωματικής απόχρωσης.



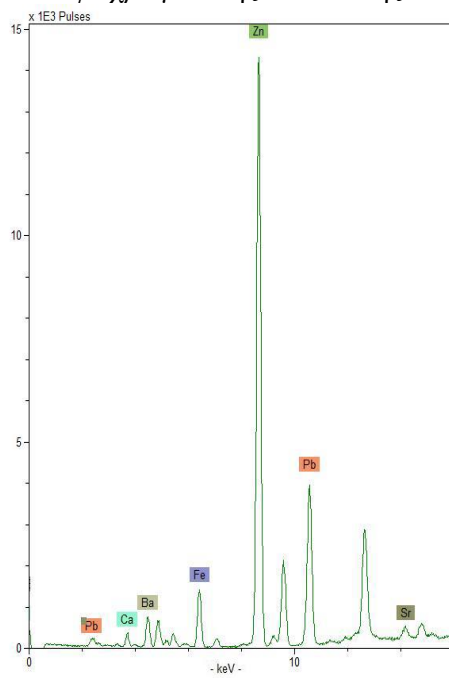
Σχήμα 3-65 XRF φάσμα στο σημείο 4, καφέ χρωματικής εντύπωσης



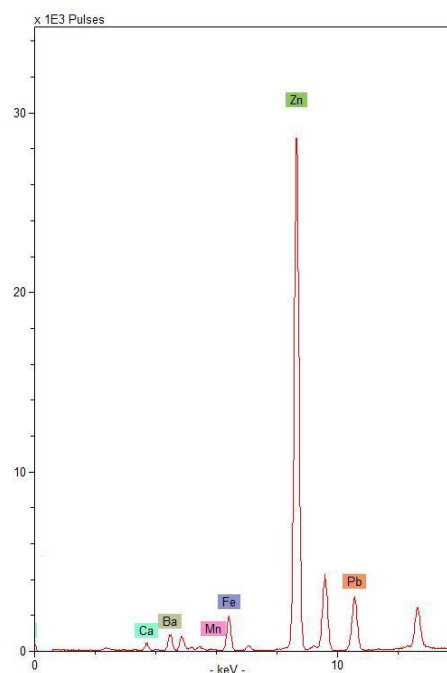
Σχήμα 3-66 XRF φάσμα στο σημείο 30, καφέ χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 3-67 XRF φάσμα στο σημείο 28, καφέ χρωματικής εντύπωσης

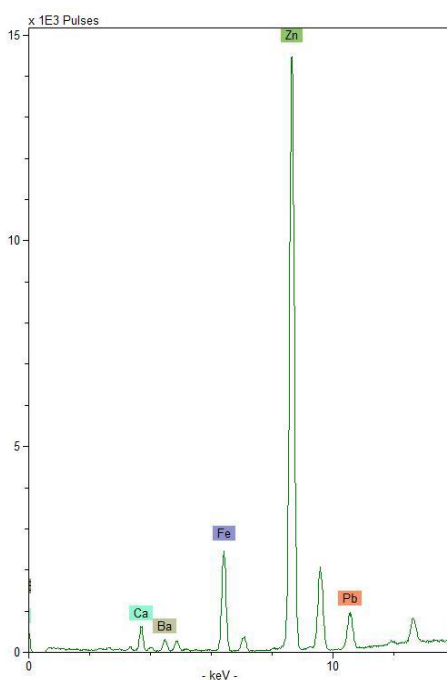


Σχήμα 3-68 XRF φάσμα στο σημείο 12, καφέ χρωματικής εντύπωσης

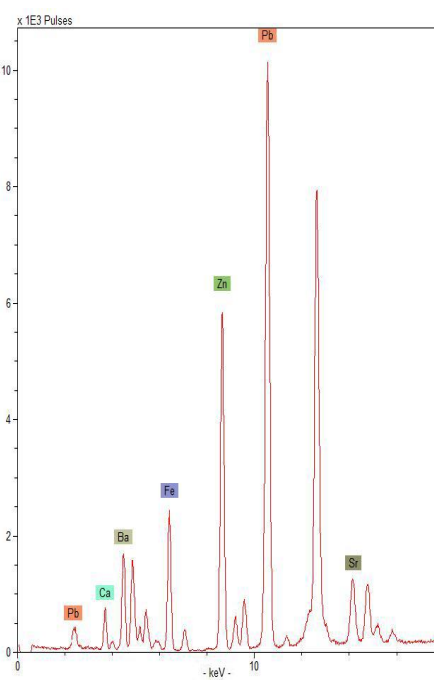


Σχήμα 3-69 XRF φάσμα στο σημείο 31, καφέ χρωματικής εντύπωσης

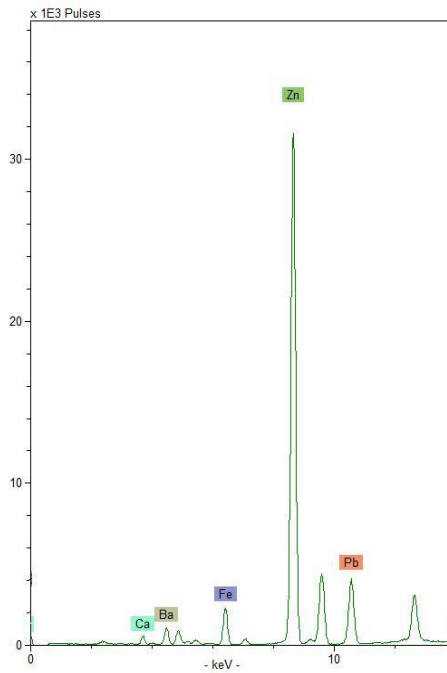
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται τα φάσματα της στοιχειακής χημικής ανάλυσης XRF σε σημεία κίτρινο-μπεζ χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Ν°4 (Σχήματα 3-70 έως 3-74). Η περιεκτικότητα σε Pb θα μπορούσε να υποδηλώνει τη χρήση μασσικότη (PbO), ή πιθανότερα, την μεγάλη αραίωση του χρώματος με λευκές χρωστικές ενώ η μικρή περιεκτικότητα σε Fe μας επιτρέπει να υποθέσουμε την παρουσία κάποιας ώχρας, κατά βάση κίτρινης.



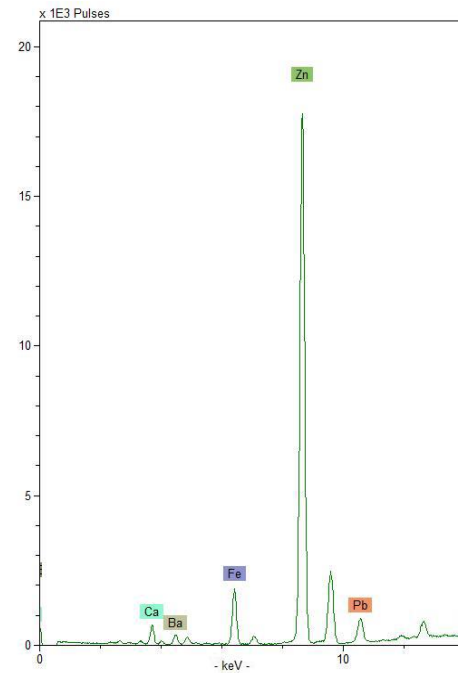
Σχήμα 3-70 XRF φάσμα στο σημείο 27, κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



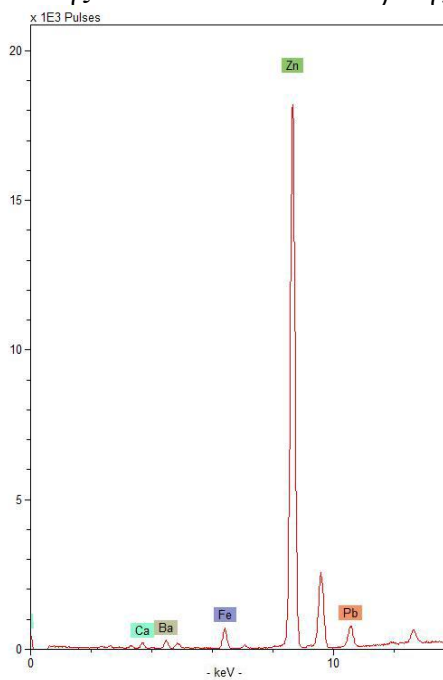
Σχήμα 3-71 XRF φάσμα στο σημείο 22, κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 3-72 XRF φάσμα στο σημείο 23, κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 3-73 XRF φάσμα στο σημείο 8, κίτρινης χρωματικής εντύπωσης

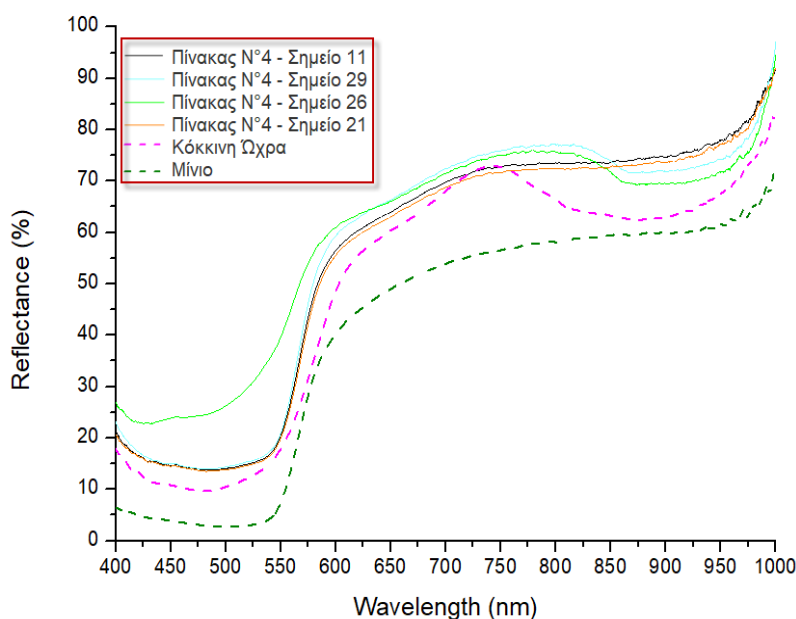


Σχήμα 3-74 XRF φάσμα στο σημείο 33, κίτρινης χρωματικής εντύπωσης

3.3.2. Αποτελέσματα in-situ FODRS μετρήσεων στον πίνακα N°4

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται το φάσμα διάχυτης ανάκλασης από τα σημεία 11,21,26 και 29 κόκκινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα N°4, μαζί με τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών κόκκινη ώχρα και μίνιο, για συγκριτικούς σκοπούς. Προκύπτει πως τα φάσματα των προαναφερθέντων, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα N°4 (Σχήμα 3-75) παρουσιάζουν μορφολογικά χαρακτηριστικά περισσότερο παρεμφερή με τα φασματικά χαρακτηριστικά της κόκκινης ώχρας, και λιγότερο με αυτά του μίνιου, ενώ διαφοροποιούνται ως προς την ένταση της ανάκλασης. Συγκεκριμένα, παρουσιάζουν 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- 900 nm (μετατοπισμένη σε λίγο χαμηλότερα μήκη κύματος από αυτά στα οποία παρουσιάζει ελάχιστο ανάκλασης η κόκκινη ώχρα, δηλαδή στα 800 - 860 nm).

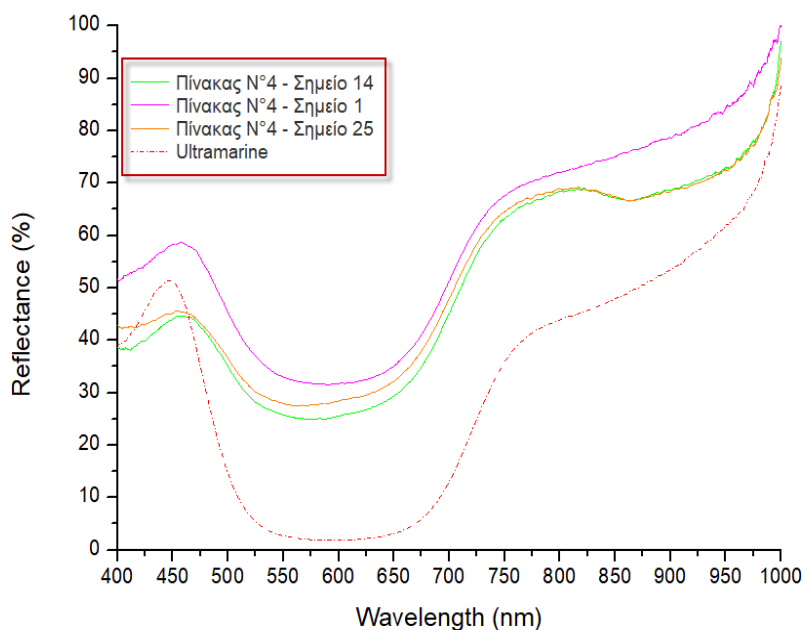
Τα παραπάνω ευρήματα μας επιτρέπουν να συμπεράνουμε ότι έγινε χρήση κόκκινης ώχρας και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από την XRF ανάλυση που απέδειξε την ύπαρξη υψηλών περιεκτικότητας Pb, πιθανότατα αναμείχθηκε με μίνιο.[78,80]



Σχήμα 3-75 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στις μπλε χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Ν°4 στα σημεία 1, 14, 25 (Σχήμα 3-76) μαζί με το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς ultramarine. Το φάσμα διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς ultramarine παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης περίπου στα 450-460 nm, στη συνέχεια μια 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 750 nm.

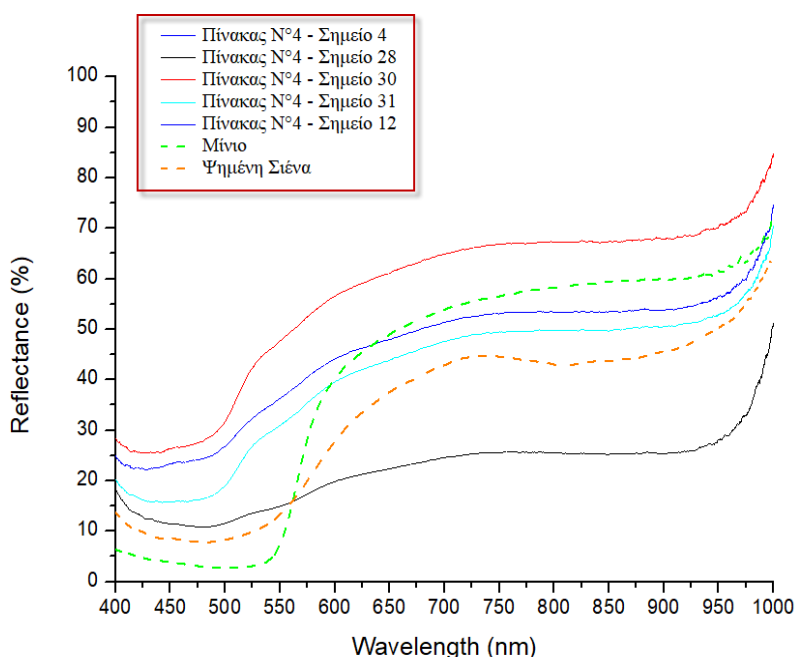
Στη συγκριτική φασματική ανάλυση παρατηρούμε ότι τα φάσματα των μετρήσεων παρουσιάζουν ομοιότητες με το φάσμα αναφοράς του ultramarine και διαφοροποιούνται ως προς την ένταση της διάχυτης ανάκλασης και την εμφάνιση μεγίστων διάχυτης ανάκλασης σε λίγο μεγαλύτερα μήκη κύματος συγκριτικά με τα μήκη κύματος στα οποία εμφανίζεται το μέγιστο του ultramarine. Επίσης, στα σημεία 14 και 25 παρατηρείται εμφάνιση ενός τοπικού ελαχίστου ανάκλασης που τα διαφοροποιεί λίγο από τα χαρακτηριστικά του φάσματος διάχυτης ανάκλασης της χρωστικής αναφοράς ultramarine, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στο ότι τα συγκεκριμένα σημεία είναι πιο σκούρα, όπως αποδεικνύεται από τη χαμηλότερη σε Zn από το σημείο 1.[79,82]



Σχήμα 3-76 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των μπλε χρωματικών εντυπώσεων

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στις καφέ – μπεζ χρωματικές εντυπώσεις, του πίνακα Ν° 4 παρουσιάζονται στο σχήμα 3-77. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται, για λόγους σύγκρισης, τα φάσματα αναφοράς των χρωστικών μινίου και ψημένης σιένα. Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση, προκύπτει ότι τα φάσματα των *in-situ* μετρήσεων παρουσιάζουν ομοιότητες με το φάσμα της ψημένης σιένα και όχι με το φάσμα του μινίου. Όλα τα φάσματα που ελήφθησαν από τα σημεία 4,12,28,30,31 καφέ-μπεζ χρωματικής εντύπωσης παρουσιάζουν S- μορφή, η οποία χαρακτηρίζεται από την αύξηση της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 500 και 750 nm. Εκτός των διαφορετικών τιμών έντασης της ανάκλασης που παρουσιάζουν τα προαναφερθέντα φάσματα, σε αυτά παρατηρείται επίσης τάση εξάλειψης του μεγίστου ανάκλασης που η ψημένη σιένα παρουσιάζει στα 800 nm περίπου.

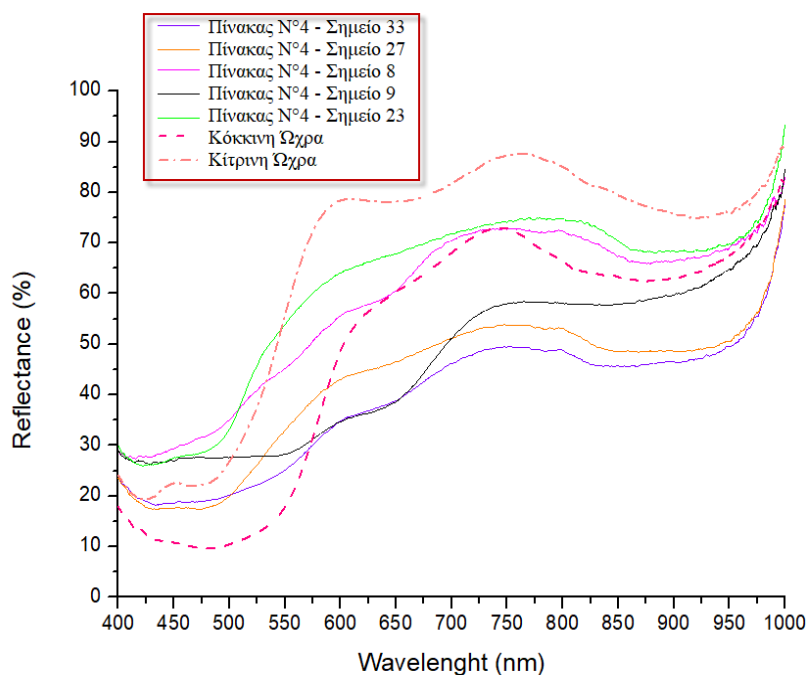
Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης, υποδηλώνοντας την κύρια χρήση κάποιας χρωστικής, όπως η σιένα, συνδυασμό με μίνιο για την απόδοση των μπεζ αποχρώσεων. Επιπλέον, επιβεβαιώνουν και τα αντίστοιχα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης των καφέ - μπεζ χρωματικών εντυπώσεων, τα οποία επίσης υποδηλώνουν τη χρήση σιδηρούχας χρωστικής.



Σχήμα 3-77 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των καφέ χρωματικών εντυπώσεων

Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης που προέκυψαν από τις *in-situ* μετρήσεις στις κίτρινο-μπεζ χρωματικές εντυπώσεις του ζωγραφικού πίνακα Ν°4 παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.

Από τη συγκριτική φασματική ανάλυση γίνεται αντιληπτό ότι τα φάσματα που προέκυψαν από σημεία κίτρινο-μπεζ απόχρωσης του πίνακα παρουσιάζουν παρεμφερή χαρακτηριστικά με το φάσμα της κίτρινης ώχρας (στο σχήμα 3-78) και ταυτίζονται με τη μέτρηση στο σημείο 9. 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 590 nm, όπως συμβαίνει και στο φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας. Εκτός των διαφορετικών τιμών έντασης της ανάκλασης που παρουσιάζουν τα προαναφερθέντα φάσματα, για τα σημεία 8,23,27 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 αραίωση του χρώματος με μεγάλη ποσότητα λευκών χρωστικών προκειμένου να προκύψουν ανοιχτόχρωμες μπεζ αποχρώσεις.[79,81]



Σχήμα 3-78 - Φάσματα διάχυτης ανάκλασης των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων

4. Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των μη καταστρεπτικών μεθόδων XRF και FODRS σε ζωγραφικούς πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ (πίνακες N° 1, N° 66 και N°4) οδηγήθηκαμε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

Οι XRF στοιχειακές χημικές αναλύσεις σε όλες τις εξεταζόμενες χρωματικές εντυπώσεις των τριών ζωγραφικών πινάκων εμφάνισαν υψηλή περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο (Zn), καθώς και σημαντική περιεκτικότητα σε μόλυβδο (Pb) και ασβέστιο (Ca), 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).

Οι λευκές χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν για την απόδοση των λευκών χρωματικών εντυπώσεων, αλλά και στο υλικό προετοιμασίας της επιφάνειας του καμβά και σε ανάμειξη με τις διάφορες χρωστικές για την απόδοση διαφορετικών τόνων των χρωματικών εντυπώσεων.

Από τη συγκριτική μελέτη μεταξύ των φασμάτων FODRS από τις in- situ μετρήσεις και τις χρωστικές αναφοράς σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της XRF στοιχειακής χημικής ανάλυσης, οδηγούμαστε στα εξής συμπεράσματα:

Στον πίνακα N°1 «Ο απαγχονισμός του Πατριάρχου Γρηγορίου του Ε'», ο Θεόφιλος χρησιμοποίησε ultramarine ((Na,Ca)₈(AlSiO₄)₆(SO₄,S,Cl)₂) για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων και την ίδια χρωστική σε ανάμειξη με κίτρινη ώχρα για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων. Επιπλέον, για τις κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις χρησιμοποίησε το μίνιο (Pb₃O₄), ενώ για την απόδοση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων, ο ζωγράφος πρέπει να χρησιμοποίησε χρωστική γαιώδους προέλευσης πλούσια σε αιματίτη (Fe₂O₃), όπως το caput mortuum σε ανάμειξη με χρωστική κίτρινη χρωματικής εντύπωσης όπως η κίτρινη ώχρα.

Στον πίνακα N°66 «Η ποιήτρια Σαφώ και ο κιθαρωδός Αλκαίος» ο Θεόφιλος χρησιμοποίησε ultramarine για την απόδοση των γαλάζιων-μπλε χρωματικών εντυπώσεων. Επιπλέον, αναφορικά με τις κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις, ταυτοποιήθηκε η χρήση μινίου. Για την απόδοση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων, ο ζωγράφος χρησιμοποίησε γαιώδη χρωστική πλούσια σε αιματίτη ή/και γκαϊτίτη, όπως το caput mortuum ή κάποια ώχρα ή συνδυασμό αυτών. Τέλος, για την απόδοση των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων, ο ζωγράφος πρέπει να χρησιμοποίησε κίτρινη ώχρα σε ανάμειξη με λευκό χρώμα.

Στον πίνακα N°4 «Όργια της Ευδοξίας» ταυτοποιήθηκε η χρήση ultramarine για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων. Αναφορικά με τις κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις, ταυτοποιήθηκε η ανάμειξη κόκκινης ώχρας με μίνιο. Για την απόδοση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων, ο ζωγράφος πρέπει να χρησιμοποίησε γαιώδη χρωστική. Τέλος, η αραιώση της κίτρινης ώχρας με λευκό χρώμα οδήγησε στην απόδοση κιτρινο- μπλε χρωματικών εντυπώσεων.

Επιπλέον, παρατηρείται διαφοροποίηση στις χρωστικές που χρησιμοποίησε ο Θεόφιλος, κατά την περίοδο της συνεργασίας του με τον Στρατή Ελευθεριάδη

(Τεριάντ), καθώς το 1928 χρησιμοποιούσε πράσινη γη ή ανάμιξη ultramarine με κίτρινη ώχρα για την απόδοση πράσινων χρωματικών εντυπώσεων, ενώ σε πίνακα που φιλοτεχνήθηκαν το 1932 παρατηρείται και η χρήση μαλαχίτη.

Σε ότι αφορά στην τεχνική κατασκευής, προέκυψε ότι οι χρωστικές που χρησιμοποιούσε ο ζωγράφος Θεόφιλος για την κατασκευή του στρώματος προετοιμασίας στους τρεις εξεταζόμενους ζωγραφικούς πίνακες (1928- 1932) είναι: λιθοπόνιο ή/και λευκό του ψευδαργύρου, λευκό του μολύβδου και λευκή γη.

Ως γενικό συμπέρασμα από τη μελέτη αυτή, προκύπτει ότι η συνδυαστική εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF) και της Φασματοσκοπίας Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS) αποτελεί κατάλληλη μη καταστρεπτική μεθοδολογία για την προσέγγιση της ταυτοποίησης των πιγμένων ζωγραφικών πινάκων και της τεχνικής που εφαρμόστηκε για την κατασκευή τους, με σκοπό τη συντήρηση και αποκατάστασή τους.

5. Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

Τα αποτελέσματα της εργασίας ανέδειξαν την αποτελεσματικότητα της συνδυαστικής εφαρμογής της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF) και της Φασματοσκοπίας Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (FODRS) ως τεχνικές ταυτοποίησης των πιγμένων.

Ωστόσο, σε περιπτώσεις που, με τη χρήση των δύο παραπάνω τεχνικών, τα συμπεράσματα δεν είναι ασφαλή, απαιτείται και η εφαρμογή των παρακάτω τεχνικών:

Η εφαρμογή της Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (ESEM- EDX), της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και της Φασματοσκοπίας micro- Raman στους πίνακες με σκοπό τη διερεύνηση της μικροδομής και τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των χρωματικών στρωμάτων, των στρωμάτων προετοιμασίας και των διαφόρων οργανικών μέσων διασποράς των πιγμένων.

Τέλος, η διερεύνηση επιπλέον ζωγραφικών πινάκων του Θεόφιλου, αλλά και άλλων έργων του (λ.χ. τοιχογραφιών) θα επιτρέψει την ολοκληρωμένη μελέτη του έργου του καθώς και τον πλήρη διαχωρισμό των διαφορετικών ζωγραφικών περιόδων της ζωής του.

6. Βιβλιογραφία

1. De Antonio, Emile. *Painters Painting, a Candid History of The Modern Art Scene 1940-1970*, p.82, Abbeville Press 1984.
2. Saward, Blanche C. *Encyclopedia of Victorian needlework: Dictionary of needlework, Volume 1*, 1887.
3. Bendure, Zelma & Gladys, *America's fabrics: origin and history, manufacture, characteristics and uses*. Macmillan Company. p. 616,1946.
4. Ed Brickler, *Making Art: Materials and Techniques for Today's Artist*, 2013, p.31.
5. Roy A. Ed., *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics, Vol. 2*, Oxford University Press 1993.
6. Meyer, Ralph *The Artist's Handbook of Materials and Techniques, Fifth Edition*. Viking, 1991.
7. Bomford D, Kirby J, Leighton, J., Roy A. *Art in the Making: Impressionism*. National Gallery Publications, London, p.112–118,1990.
8. Hurlbut, Cornelius Searle; W. Edwin Sharp; Edward Salisbury Dana «Dana's minerals and how to study them» John Wiley and Sons. p. 98,1998.
9. Harrison, R. J.; Dunin-Borkowski, RE; Putnis, A (2002). "Direct imaging of nanoscale magnetic interactions in minerals" *Proceedings of the National Academy of Sciences*.
10. Maher, B. A.; Taylor, R. M. "Formation of ultrafine-grained magnetite in soils". p.368–370,1988.
11. Frederick H. Pough, Roger Tory Peterson, Jeffrey (PHT) Scovil, *A Field Guide to Rocks and Minerals*, Houghton Mifflin Harcourt, p.54,1988.
12. Klein, Cornelis; Hurlbut, Cornelius S., Jr. , *Manual of Mineralogy (20th ed.)*, John Wiley, p. 352–353, 1985.
13. Bock, E. "On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25 °C, 30 °C, 40 °C, and 50 °C". *Canadian Journal of Chemistry*,1961.
14. Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. London: Longman. p. 56,1966.
15. *The Painter's Handbook: A Complete Reference* by Mark David Gottsegen. p.321
16. *The materials and techniques of medieval painting* By Daniel Varney Thompson. p.32.
17. Elizabeth Tolley, *Oil Painter's Solution Book - Landscapes: Over 100 Answers to Your Oil Painting*, p.28.
18. Klein, Cornelis; Hurlbut, Cornelius S., Jr., *Manual of Mineralogy (20th ed.)*, John Wiley, p. 352–353, 1985.
19. Anthony, John W.; Bideaux, Richard A.; Bladh, Kenneth W.; Nichols, Monte C., *Handbook of Mineralogy*, p.352, 2003.
20. Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. London: Longman. p. 469.1966.

21. Hernberg, S. Lead Poisoning in a Historical Perspective, *American Journal of Industrial Medicine* 38:p.244-254 2000.
22. Holley, Clifford Dyer (1909). *The Lead and Zinc Pigments*. John Wiley & Sons. p.2,1909.
23. 'Toxic Purity: The progressive era origins of America's lead paint poisoning epidemic'. *Business History Review*. Vol. 73,p.32,1992.
24. Stillman, John Maxson. *The Story of Early Chemistry*. D. Appleton. p. 19–20, 1924.
25. Takahashi, Kiyoshi; Yoshikawa, Akihiko; Sandhu, Adarsh, Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices. Springer. p. 357, 2007.
26. Hernandezbattez, A; Gonzalez, R.; Viesca, J.; Fernandez, J.; Diazfernandez, J.; MacHado, A.; Chou, R.; Riba, J. "CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants". P. 422–428, 2008.
27. Elen, K.; et al. "Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods: a statistical determination of the significant parameters in view of reducing the diameter". *Nanotechnology*.2009.
28. Kuhn, H., Zinc White, in *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 1, L. Feller, Ed., Cambridge University Press, London, p. 169 – 186, 1986.
29. Vincent van Gogh, 'Wheatfield with Cypresses, 1889, pigment analysis at ColourLex.
30. Bouchez, Colette. "The Lowdown on Mineral Makeup". WebMD. Retrieved January 25, 2009.
31. Maerz and Paul A Dictionary of Color New York:1930 McGraw-Hill Page 193; Color Sample of Cinnabar (It is noted on page 193 that Cinnabar is the same color as Vermilion), p.27.
32. Gettens, Rutherford J.; Stout, George L., *Painting Materials: A Short Encyclopedia*. Courier Dover Publications. p. 171,1966.
33. Martín-Gil, J.; Martín-Gil, F. J.; Delibes-de-Castro, G.; Zapatero-Magdaleno, P.; Sarabia-Herrero, F. J.. "The first known use of vermilion". p. 759–761, 1995.
34. Daniel Thompson, *The Materials and Techniques of Medieval Painting*, p. 101-102 1956.
35. Dunlop, David J.; Özdemir, Özden (2001). *Rock magnetism : fundamentals and frontiers* (1st pbk. ed.). Cambridge: Cambridge univ. press. p. 73, 2001
36. Vallina, B., Rodriguez-Blanco, J.D., Brown, A.P., Benning, L.G. and Blanco, J.A. Enhanced magnetic coercivity of α -Fe₂O₃ obtained from carbonated 2-line ferrihydrite. *Journal of Nanoparticle Research*, vol.16, p.22,2014
37. Helwig, K. Iron Oxide Pigments, in *Artists' Pigments*, Berrie, B.H., Ed., National Gallery of Art Washington, p. 38 – 109, 2011.
38. Isabelle Roelofs and Fabien Petillion, *La couleur expliquée aux artistes*, Editions Eyrolles,p.121,2012.
39. Philip Ball, *Histoire vivante des couleurs*, Hazan Publishers, p.92,2001

40. Fuller, Carl; "Natural Colored Iron Oxide Pigments" in Pigment Handbook, 2nd Edition. Lewis, P. (ed.). New York: John Wiley & Sons, p. 281–286. 1988.
41. Thomas, Anne Wall. Colors From the Earth, New York: Van Nostrand Reinhold, 1980.
42. Palache, C., H. Berman, and C. Frondel Dana's system of mineralogy, (7th edition), v. I, p.516–517, 1944.
43. Daniel V. Thompson, The Materials and Techniques of Medieval Painting, Dover Publications, New York, p.77,1956.
44. Lara Broecke, Cennino Cennini's Il Libro dell'Arte: a New English Translation and Commentary with Italian Transcription, Archetype, London, p.132-134,2015.
45. "A Non Destructive Study of Identification of Pigments on Monuments by Colorimetry", E. Cheilakou M. Kartsonaki, M. Kouli, P. Callet, "International Journal of Microstructure and Materials Properties", Vol. 4, No 1, pp. 112-127. (2009).
46. Stone, Jon R. The Routledge Dictionary of Latin Quotations. Routledge. p. 142,2005.
47. Eastaugh, Nicholas Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments. Butterworth-Heinemann. p. 81.2004.
48. Liungman, Carl G., Symbols: Encyclopedia of Western Signs and Ideograms. Ionfox AB. p. 236.2004.
49. Roelofs, Isabelle; Petillion, Fabien (2012). La couleur expliquée aux artistes. Editions Eyrolles.
50. Maerz and Paul A Dictionary of Color New York:1930 McGraw-Hill Page 191; Color Sample of Burnt Umber: Page 53 Plate 15 Color Sample A12
51. Rosen, Joe (26 June 2017). "Encyclopedia of Physics". Infobase Publishing – via Google Books.
52. Robin J. H. Clark, Christopher J. Cooksey, Marcus A. M. Daniels, Robert Withnall: "Indigo, woad, and Tyrian Purple: important vat dyes from antiquity to the present", Endeavour p.191–199.1997.
53. Pritchard, James . In Search of Empire: The French in the Americas, 1670–1730. Cambridge: Cambridge University Press. p. 127,2004.
54. Ottenheimer, Harriet Joseph. The anthropology of language: an introduction to linguistic anthropology (2nd ed.). Belmont, CA: Wadsworth. p. 29, 2009
55. Maerz and Paul A Dictionary of Color New York,McGraw-Hill p.194, 1930
56. Pagès-Camagna S,"Bleu et vert égyptiens en question: vocabulaire et analyses" in La couleur dans la peinture et l'émaillage de l'Égypte Ancienne, CUEBC, Ravello, 20–22 mars 1997 (Colinart S, Menu M, eds), Ed. Edipuglia, Bari, p.51–59, 1998
57. "Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS).", E. Cheilakou, M. Troullinos, M. Kouli (2014) Journal of Archaeological Science Vol. 41, pp. 541-555 (2014).
58. Sir Humphry Davy (1815) "Some experiments and observations on the colours used in painting by the ancients," Philosophical Transactions of the Royal

- Society of London, vol. 105, pages 97–124. Reprinted in: *The Collected Works of Sir Humphry Davy...* (London, England: Smith, Elder, and Co., 1840), vol. VI, pages 131–159.
59. Maerz and Paul A Dictionary of Color New York:1930--McGraw Hill p.206.
 60. Paterson, Ian, A dictionary of colour, pp. 35, 169, 228, 396 (2003).
 61. Eastaugh, Nicholas; Walsh, Valentine; Chaplin, Tracey; Siddall, Ruth, *Pigment Compendium – A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, pp. 585–587, 2008.
 62. Kerr, Rose; Wood, Nigel , *Science and Civilisation in China Volume 5. Part 12, Ceramic Technology*, Cambridge: Cambridge University Press, pp. 658–692, 2004.
 63. Dunbar, K. R. & Heintz, R. A., "Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives". *Progress in Inorganic Chemistry*. *Progress in Inorganic Chemistry*. 45: p,283–391. 1997.
 64. Berrie, Barbara H. (1997). "Prussian Blue". In *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, E. W. FitzHugh (ed.). Washington, DC: National Gallery of Art.
 65. Egon Wiberg, Nils Wiberg, Arnold Frederick Holleman: *Inorganic chemistry*, p.1444. Academic Press, 2001.
 66. Ozeki, Toru.; Matsumoto, Koichi.; Hikime, Seiichiro."Photoacoustic spectra of prussian blue and photochemical reaction of ferric ferricyanide". *Analytical Chemistry*. p.56, 1984.
 67. Zigan, F.; Schuster, H.D."Verfeinerung der Struktur von Azurit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, durch Neutronenbeugung". *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 135: p.416–436, 1972.
 68. Hurlbut, Cornelius S.; Klein, Cornelis, 1985, *Manual of Mineralogy*, 20th ed., Wiley, Gettens, R.J. and Fitzhugh, E.W., *Azurite and Blue Verditer*, in *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 2: A. Roy (Ed.) Oxford University Press , p. 23–24,1993.
 69. Parr, Peter J. Review of "Timma: Valley of the Biblical Copper Mines" by Beno Rothenberg *Bulletin of the School of Oriental and African Studies, University of London*, Vol. 37, No. 1, In Memory of W. H. Whiteley, p. 223–224,1974.
 70. Gettens, R.J. and Fitzhugh, E. W. "Malachite and Green Verditer", p.183–202,1993.
 71. Varichon, Anne (2000). *Couleurs – pigments et teintures dans les mains des peuples*. Seuil. pp. 210–211.
 72. Grissom, C.A. *Green Earth*, in *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 1, L. Feller, (Ed), Cambridge University Press, London, p. 141 – 167, 1986.
 73. Chieffo, Clifford T.:*Contemporary Oil Painter's Handbook*, Prentice Hall, 1976.
 74. *The Artist's Handbook of Materials and Techniques*, comprehensive reference book by Ralph Mayer (1940),p. 211-219.
 75. Κ. Α. Μακρής, Α. Καρακατσάνη, Θεόφιλος, Πινακοθήκη Νέου Ελληνισμού, Εκδόσεις Ελληνικά Γράμματα, 2006.

76. Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος Larousse Britannica, Θεόφιλος, Τόμος 19, p.183
77. Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος Larousse Britannica, Ελευθεριάδης, Τόμος 15, p.59,
78. Ε. Λ. 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.
79. 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.
80. "Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών", Μ. Κουή, Ε. Χειλάκου, Π. Θεοδωρακάς, Β. Δρίτσα, Ν. Αβδελίδης, Σύγγραμμα από την δράση «ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα», Αθήνα, 2016, σ. 220.
81. "Non destructive identification of the colouring substances on the monuments" Μ. Kartsonaki, Μ. Kouí, Ρ. Callet, Ε. Cheilakou, In. Proc. the 4th International Conference on Non - Destructive Testing of Hellenic Society for Non - Destructive Testing (ICNDT) of Hellenic Society for NDT, Crete, Greece, October (2007), on line at URL: <http://www.ndt.net/article/hsndt2007/files/KOUI.pdf> .
82. "Non-invasive identification of pigments on Mycenaean wallpaintings (14th - 12th Century BC) from the archaeological sites of Mycenae and Tiryns, Peloponnese", Ε. Cheilakou, V. Dritsa, Α. Saint, Ρ. Theodorakeas, Μ. Kouí, Κ. Kostanti, Α. Christopoulou. In Proc. the 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Ankara, Turkey (2014) (in press).
83. "The combined use of XRF and VIS-NIR FORS spectroscopic techniques for the non-invasive identification of pigments on archaeological works of art", Saint, Α.Α., Cheilakou, Ε., Dritsa, V., Kouí, Μ., Kostanti, Κ., Christopoulou, Α., In Proc. the TECHNART 2015 Conference - Non-destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage, 27-30 April (2015), Catania, Italy, art. no. p2-123.
84. "Non-invasive identification of the pigments and their application on Theophilos Hatzimihail's easel paintings", 10th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Amani-Christiana Saint, Vasiliki Dritsa, Eleni Cheilakou, Evangelia Valavani, Maria Kouí, Athens (2017) (in press).
85. Β. Η. Stuart, Analytical Techniques in Materials Conservation, 2007, p.86,127
86. T. Cavaleri, Α. Giovagnoli, Μ. Nervo, Pigments and mixtures identification by Visible Reflectance Spectroscopy, Procedia Chemistry 8, 2013, p.45- 54
87. www.webexhibits.org
88. www.pinterest.com
89. www.earthpigments.com
90. www.bruker.com
91. www.lesvosgreece.gr