



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Διερεύνηση Προτυποποίησης Μεθοδολογιών
Εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων
σε Έργα Πολιτισμικής Κληρονομιάς



ΑΜΑΝΗ-ΧΡΙΣΤΙΑΝΑ ΣΑΪΝΤ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

Επιβλέπουσα: Μαρία Κουή
Ομ. Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Διερεύνηση Προτυποποίησης Μεθοδολογιών
Εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων
σε Έργα Πολιτισμικής Κληρονομιάς

ΑΜΑΝΗ-ΧΡΙΣΤΙΑΝΑ ΣΑΪΝΤ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

Επιβλέπουσα: Μαρία Κουή
Ομ. Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2021



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

DOCTORAL THESIS

Investigation of the Standardization
of Non-Destructive Testing Application Methodologies
on Cultural Heritage Artifacts

AMANI-CHRISTIANA SAINT

CHEMICAL ENGINEER N.T.U.A.

Supervisor: Maria Kouï
Professor Emerita, School of Chemical Engineering N.T.U.A.

ATHENS 2021

Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή

- Μαρία Κουή, Ομ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα)
- Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
- Δήμητρα Δημοτίκαλη, σ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Επταμελής συμβουλευτική επιτροπή

- Μαρία Κουή, Ομ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
- Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
- Δήμητρα Δημοτίκαλη, σ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
- Γεώργιος Μπατής, Ομ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.
- Κωνσταντίνος Κορδάτος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
- Σπύρος Ζερβός, Καθηγητής ΠΑ.Δ.Α.
- Δημήτριος Κουής, Επίκουρος Καθηγητής ΠΑ.Δ.Α.

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε με τη χορήγηση υποτροφίας από τον Ε.Λ.Κ.Ε. - Ε.Μ.Π.

.....

Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/ 1932, Άρθρο 202).

*Σ' αυτούς που αγωνίστηκαν
Σ' αυτούς που αγωνίζονται
Σ' αυτούς που έπεσαν στον αγώνα*

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή ανατέθηκε σε εμένα τον Απρίλιο του 2014 από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών, ύστερα από εισήγηση της κ. Μαρίας Κουή, Ομ. Καθηγήτριας ΕΜΠ, με σκοπό τη διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς. Για την εκπόνησή της, τα τελευταία χρόνια, έλαβα υποτροφία από τον ΕΛΚΕ - ΕΜΠ.

Η διατριβή πραγματοποιήθηκε στον Τομέα III «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών και συγκεκριμένα στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων, με τη χρήση των Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων ελέγχου των υλικών της Εργαστηριακής Μονάδας (φορητή οργανολογία). Στη διατριβή συντέλεσαν οι ακόλουθες συνεργασίες: **1)** Η συνεργασία με το Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο (ΕΑΜ), στο πλαίσιο της πράξης «ΘΑΛΗΣ - ΕΜΠ - Ανάπτυξη Ολοκληρωμένου Περιβάλλοντος Αποτίμησης και Τεκμηρίωσης των Επεμβάσεων Συντήρησης Πολιτισμικών Έργων με Μη Καταστρεπτικές Μεθόδους - MIS 379472 (2012-2015)» που χρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (ΕΚΤ) και αφορά στα Κεφάλαια 1, 3 και 4 της παρούσας διατριβής. **2)** Στο πλαίσιο της ίδιας πράξης και σε συνεργασία με το Εργαστήριο Γραφικών, Πολυμέσων και Γεωγραφικών Συστημάτων του Τμήματος Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών και Πληροφορικής του Πανεπιστημίου Πατρών και **3)** Με το Εργαστήριο Διαχείρισης της Πληροφορίας του Τμήματος Αρχειονομίας, Βιβλιοθηκονομίας και Συστημάτων Πληροφόρησης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, προέκυψε η έρευνα που αναπτύσσεται στο Κεφάλαιο 4. **4)** Με τη συνεργασία της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού προέκυψε η έρευνα του Κεφαλαίου 2.

Ορισμένες μετρήσεις διεξήχθησαν σε άλλα εργαστήρια της Σχολής, με τη χρήση των FTIR, ESEM-EDX και micro-Raman, ενώ άλλες διεξήχθησαν: στο Εργαστήριο Φασματοσκοπίας Υπερύθρου FT-IR του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος καθώς και επιτόπου με τη χρήση του φορητού φασματοφωτόμετρου Raman της εταιρείας B&W Tek που παραχωρήθηκε για τον σκοπό αυτό από την εταιρεία Metrolab.

Περνώντας στις ευχαριστίες που οφείλω αλλά και θέλω να εκφράσω στους ανθρώπους που βοήθησαν καταλυτικά στην εκπόνηση της διδακτορικής μου διατριβής, κατ' αρχάς και πάνω από όλους θέλω να αναφερθώ στην Επιβλέπουσα Καθηγήτριά μου κ. Μαρία Κουή, αρχικά για την εμπιστοσύνη της, για την καθοδήγησή της, την επιμελή επίβλεψη αυτής της διατριβής και τη βοήθειά της, σε πολλαπλά επίπεδα, αλλά όχι μόνο για αυτά. Την ευχαριστώ θερμά για την υποστήριξή της, για όλες τις ευκαιρίες που μου έδωσε μέσα σε αυτά τα χρόνια αλλά και για τη θερμή σχέση που αναπτύχθηκε μεταξύ μας και εκτός του πλαισίου της συνεργασίας μας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω και στα άλλα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής επίβλεψης της διατριβής μου, κ. Στεφανία-Χαίδω Καραγιάννη, Καθηγήτρια ΕΜΠ και κ. Δήμητρα Δημοτικάλη, σ. Καθηγήτρια ΕΜΠ, για την καθοδήγησή τους και τη βοήθειά τους στην ολοκλήρωση της διατριβής μου.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω θερμά και μέσα από την καρδιά μου τη Δρ. Βασιλική Δρίτσα, μέλος ΕΔΙΠ ΕΜΠ, την καλή μου φίλη Βίκυ, πλέον, στην οποία θέλω να

εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την απόλυτη υποστήριξή της, τη βοήθειά της, σε επιστημονικό αλλά και προσωπικό επίπεδο και για τον πολύτιμο χρόνο της που μου χάρισε απλόχερα. Είναι σίγουρο ότι χωρίς την βοήθειά της, δεν θα είχα προχωρήσει και ολοκληρώσει τη δουλειά μου.

Ευχαριστώ ιδιαίτερος τον κ. Δημήτρη Κουή, Επ. Καθηγητή του Τμήματος Αρχειονομίας, Βιβλιοθηκονομίας και Συστημάτων Πληροφόρησης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, για την πολύτιμη βοήθειά του στην εκπόνηση του Κεφαλαίου 4 της παρούσας εργασίας, τον χρόνο που μου αφιέρωσε, τις συμβουλές του, τις πολλαπλές διορθώσεις του καθώς και για την ευρύτερη συνεργασία μας.

Ιδιαίτερη θέση μεταξύ των ανθρώπων στους οποίους οφείλω και επιθυμώ να αποδώσω τις ευχαριστίες μου κατέχει η Δρ. Ελένη Χειλάκου, η οποία με καθοδήγησε στενά τα πρώτα χρόνια της εκπόνησης της διατριβής μου και στη δουλειά της οποίας βασίστηκα για να αναπτύξω τη δική μου. Θα ήθελα να την ευχαριστήσω θερμά, σε επίπεδο συνεργασίας αλλά και σε προσωπικό επίπεδο. Αυτά τα πρώτα χρόνια, είχα την ευκαιρία να συνεργαστώ και με τον Δρ. Παναγιώτη Θεοδωρακέα, τον οποίον ευχαριστώ για αυτό καθώς και για τη συναδελφικότητα που τον χαρακτηρίζει και την ηρεμία που πάντα επιδείκνυε.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω ιδιαίτερος όλη την επιστημονική ομάδα του ΕΑΜ και κυρίως τη Δρ. Αλεξάνδρα Χριστοπούλου, πρώην Αναπληρώτρια Διευθύντρια του ΕΑΜ καθώς και την κ. Κατερίνα Κωνσταντή, Αρχαιολόγο, για την ιστορική και αρχαιολογική τεκμηρίωση των εξεταζόμενων αντικειμένων των Κεφαλαίων 1 και 3. Την κ. Κωσταντή δε, ευχαριστώ θερμά για την προθυμία της, τον χρόνο που μου αφιέρωσε και την πολύτιμη βοήθειά της στην ιστορική τεκμηρίωση και μετά την ολοκλήρωση της συνεργασίας.

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 στις Δρ. Χριστίνα Μαργαρίτη, κ. Κατερίνα Ευθυμίου και κ. Ειρήνη Σάβου, για την παραχώρηση άδειας επιτόπου μετρήσεων και δειγματοληψίας των έργων του Κεφαλαίου 2 καθώς και για την παραγωγική συνεργασία μεταξύ μας. Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά τη Δρ. Κατερίνα Φτίκου, μέσω της οποίας πραγματοποιήθηκε η συνεργασία αυτή.

Ευχαριστώ θερμά όλα τα μέλη των δύο επιστημονικών ομάδων, του Εργαστηρίου Γραφικών, Πολυμέσων και Γεωγραφικών Συστημάτων του Τμήματος Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών και Πληροφορικής του Πανεπιστημίου Πατρών και του Εργαστηρίου Διαχείρισης της Πληροφορίας του Τμήματος Αρχειονομίας, Βιβλιοθηκονομίας και Συστημάτων Πληροφόρησης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, για την καλή μας συνεργασία στο πλαίσιο της πράξης ΘΑΛΗΣ - ΕΜΠ. Ιδιαίτερος ευχαριστώ τον Δρ. Ερίον-Βασίλη Πίκουλη για την ευγένειά του, την προθυμία του και τη βοήθειά του και μετά την ολοκλήρωση της συνεργασίας.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω την κ. Ιωάννα Αναστασοπούλου, σ. Καθηγήτρια ΕΜΠ για τη διεξαγωγή των μετρήσεων με τη χρήση του ATR-FTIR στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος καθώς και για τη βοήθειά της, όπως επίσης και τους Δρ. Δημήτρη Τσιούρβα και Δρ. Ωραιοζήλη Σιδεράτου, ερευνητές στο εργαστήριο αυτό.

Ευχαριστώ θερμά τη Δρ. Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα, μέλος ΕΔΙΠ ΕΜΠ, για την πολύτιμη βοήθειά της στην διεξαγωγή των μετρήσεων με τη χρήση του FTIR της Σχολής

καθώς και για την προθυμία της να με εξυπηρετήσει. Αντίστοιχα, ευχαριστώ τις Δρ. Πηνελόπη Γύφτου και Δρ. Κατερίνα Μικέδη, μέλη ΕΔΙΠ ΕΜΠ, για τη διεξαγωγή των μετρήσεων με τη χρήση του micro-Raman της Σχολής και τη βοήθειά τους, την δε κ. Μικέδη ευχαριστώ επιπλέον για την ευγένειά της και την έκφραση της συμπαράστασής της στις δυσκολίες που αντιμετωπίζει ένας/ μία ΥΔ.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τον κ. Θοδωρή Αντωνάκο από την εταιρεία Metrolab για την παραχώρηση του φορητού φασματοφωτόμετρου Raman της εταιρείας B&W Tek για τη διεξαγωγή των επιτόπου μετρήσεων στα αντικείμενα του Κεφαλαίου 2, καθώς και για την προσωπική του δουλειά για τον σκοπό αυτό.

Ευχαριστώ θερμά και τον κ. Ηλία Λογαρίδη, για την παραχώρηση των προτύπων χρυσού για τις μετρήσεις με τη χρήση FORS, στο εργαστήριο αργυροχρυσοχόιας του, κάτι που συνέβαλε σημαντικά στη δουλειά του Κεφαλαίου 3.

Ολοκληρώνοντας με τις ευχαριστίες μου προς τους ανθρώπους από το ΕΜΠ, θα ήθελα να ευχαριστήσω κάθε έναν και κάθε μία καθηγητή ή καθηγήτρια, μέλος ΕΔΙΠ, μέλος ΕΤΕΠ, μέλος ΙΔΑΧ, φοιτητή ή φοιτήτρια ή συνάδελφο, όλους όσοι με υποστήριξαν, ενδιαφέρθηκαν για μένα και με βοήθησαν με οποιονδήποτε τρόπο, οι οποίοι, αν τυχόν διαβάσουν αυτές τις γραμμές, σίγουρα θα καταλάβουν ότι συμπεριλαμβάνονται στους ανθρώπους αυτούς. Μεταξύ αυτών, η Νάσια, η Όλγα, ο Μιχάλης, ο Αντώνης και ο Στέλιος αλλά και όλοι οι συνάδελφοι που στέκονται αρωγοί στους συναδέλφους τους και στην κοινότητα των ΥΔ.

Καθώς η ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής αποτελεί και μια ολοκλήρωση σε προσωπικό επίπεδο, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους οι οποίοι με υποστήριξαν κατά τη διάρκεια αυτών των ετών και των οποίων η συμβολή επιθυμώ να αναγνωριστεί, είτε συντέλεσαν με τη στενή έννοια σε κάποιο σημείο της διατριβής μου, είτε, κυρίως, με την αγάπη τους αλλά και την πίστη τους σε μένα, με τις ατελείωτες συζητήσεις μας και την παρότρυνσή τους, πράγματα που συνέβαλαν καθοριστικά στην υποστήριξη και ολοκλήρωση της δουλειάς μου.

Έτσι, λοιπόν, αφιερώνω τη διατριβή μου σε όλους αυτούς τους φίλους.

Στην παντοτινή μου φίλη Ειρήνη με την οποία, παρά τα όσα μας διαφοροποιούν, άλλα τόσα και περισσότερα μας ενώνουν.

Στη μοναδική και πολύτιμη φίλη μου Αναστασία, η οποία έχει σταθεί δίπλα μου παντού και πάντα, ως καλόκαρδος και τίμιος άνθρωπος.

Στον Βαγγέλη που με στηρίζει και μου δείχνει την κατανόησή του εδώ και πολλά χρόνια, παρά τη διαφορετικότητα των προσωπικοτήτων μας και ο οποίος με τίμησε πρόσφατα καθώς με επέλεξε για νονά του γιου του. Στη σύντροφό του και φίλη μου Σίσσυ και στον αγαπημένο μου βαφτισιμιό Γιώργο.

Στην Κόννυ μου για την κατανόησή της, τον υπέροχο χαρακτήρα της και την ειλικρινή προθυμία της να βοηθήσει με όποιον τρόπο μπορεί.

Στην παλιά, καλή μου φίλη Σταυρούλα και πλέον κουμπάρα μου, που πάντα πιστεύει σε μένα, με αντέχει και με στηρίζει με όποιον τρόπο μπορεί.

Στη Χαρά για τη δοτικότητα της.

Στην Ανδρονίκη την οποία θαυμάζω για τη στάση ζωής που επιδεικνύει καθημερινά, σε μεγάλα και μικρά πράγματα, ως πραγματική μαχήτρια.

Στην πολύτιμη, υπέροχη Χριστίνα μου.

Στην αγαπημένη μου φίλη Λίλλυ καθώς και στην Ελμίνα και στην Ιλιάνα, τις οποίες αν δεν είχα θα ήμουν φτωχότερη.

Στη Γεωργία και τη Λευκοθέα.

Στον Μελέτη.

Στον Δημήτρη που με βοηθάει σαν αδερφός, σε όλα τα επίπεδα.

Στους φίλους που δεν βλέπω συχνά λόγω καταστάσεων και αποστάσεων.

Στους παλιούς φίλους που έφυγαν, αλλά η υποστήριξή τους υπήρξε πολύτιμη.

Θέλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της στενής οικογένειάς μου, για την αγάπη τους, τα οποία έχουν για μένα την ιδιαίτερη θέση που τους αξίζει. Ιδιαίτερος θέλω να ευχαριστήσω τη μητέρα μου, τις αδελφές μου Κατερίνα και Νόρα και τον μικρό μου ανιψιό Θάνο για την ενέργεια που μου δίνει.

Θέλω να αναφέρω τη καλύτερη μικρή μου φίλη Αλίκη, η οποία, μερικά χρόνια πριν, μου έδειξε ξανά τον κόσμο της παιδικότητας και της χαράς, κάτι στο οποίο συνέβαλαν οι υπέροχοι γονείς της τους οποίους εκτιμώ και θαυμάζω.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου τον σύντροφό μου Χρήστο για την υπομονή του, την υποστήριξή του, την αμέριστη συμπαράστασή του και την αγάπη του, αυτά τα τελευταία χρόνια.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτελεί η διερεύνηση της προτυποποίησης μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς. Κατά κύριο λόγο, σε έργα μεγάλης αρχαιολογικής και καλλιτεχνικής αξίας, είναι απαγορευτική η δειγματοληψία αλλά και η μεταφορά τους εκτός του χώρου όπου εκτίθενται. Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκαν οι ακόλουθες κατηγορίες πολιτισμικών αντικειμένων.

A) Μελετήθηκαν αρχαίες μυκηναϊκές τοιχογραφίες και θραύσματα τοιχογραφιών (14^{ος}-12^{ος} αι. π.Χ.) από τις Ακροπόλεις των Μυκηνών και της Τίρυνθας καθώς και η κυκλαδική τοιχογραφία της «Άνοιξης» (16^{ος} αι. π.Χ.) από το Ακρωτήριο της Θήρας [Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου]. Η μελέτη αυτή αφορά στον προσδιορισμό και ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών, των συνδεδειγμένων μέσων και της τεχνικής κατασκευής τους, αλλά και την αποτίμηση της φθοράς και των επεμβάσεων συντήρησης στις οποίες έχουν υποβληθεί τα έργα. Για τα έργα αυτά, απαγορεύεται η δειγματοληψία. Σε μία περίπτωση μόνο, επιτράπη η απόσπαση ενός μικρο-δείγματος, σε ένα από τα εξεταζόμενα θραύσματα.

Λαμβάνοντας υπόψη την ανάγκη για προστασία των αρχαίων πολιτισμικών ευρημάτων, εκτός από τους περιορισμούς που τίθενται σχετικά με τη δειγματοληψία, πολλές φορές, απαιτείται, η διερεύνηση να πραγματοποιηθεί σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ως εκ τούτου, για την ανάπτυξη της μεθοδολογίας εφαρμογής NDT στα έργα αυτής της κατηγορίας, επιλέχθηκαν και εφαρμόστηκαν επιτόπου οι μέθοδοι XRF και FORS (VIS-NearIR), με τη χρήση φορητού εξοπλισμού. Στόχος της διερεύνησης ήταν ο χαρακτηρισμός της στοιχειακής σύστασης και η ανάλυση των φασμάτων ανάκλασης των χρωστικών, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του μικρο-δείγματος, εφαρμόστηκε η μέθοδος ATR-FTIR, με στόχο τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των χρωστικών και των οργανικών συνδεδειγμένων μέσων.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή οδήγησαν σε αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με την ταυτοποίηση των χρωστικών, των συνδεδειγμένων τους μέσων και της τεχνικής κατασκευής των εξεταζόμενων τοιχογραφιών αλλά και με την αποτίμηση της φθοράς και την επίδραση των υλικών συντήρησης που φέρουν.

Από τη διερεύνηση αυτή προέκυψε ότι η συνδυαστική εφαρμογή των NDT μεθόδων XRF και FORS αποτελεί κατάλληλη και αποτελεσματική Μη Καταστρεπτική Μεθοδολογία για τη μελέτη αρχαίων τοιχογραφιών και μπορεί να συμβάλει τα μέγιστα στη συντήρηση και αποκατάσταση αυτών.

Στην κατεύθυνση της προτυποποίησής της, προτείνεται η συνδυαστική μεθοδολογία XRF και FORS, ως βέλτιστη, για τη διερεύνηση αρχαίων τοιχογραφιών.

B) Μελετήθηκαν ζωγραφικά έργα σε καμβά (της περιόδου 1927-1933) του μεγάλου Έλληνα λαϊκού ζωγράφου Θεόφιλου Χατζημιχαήλ [1870 (;) - 1934], τα οποία αποτελούν μέρος της συλλογής των έργων του και ανήκουν στο Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία Μυτιλήνης [Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού]. Σκοπός ήταν ο προσδιορισμός και ταυτοποίηση των

χρωστικών ουσιών, των συνδεδετικών μέσων, της τεχνικής κατασκευής τους αλλά και η αποτίμηση της φθοράς τους. Τα έργα που επιλέχθηκαν μελετήθηκαν σε δύο φάσεις και με δύο διαφορετικές μεθοδολογίες διερεύνησης που αναπτύχθηκαν για τον σκοπό αυτό, ενώ η δεύτερη αποτελεί βελτιστοποιημένη μεθοδολογία της πρώτης.

Α' μεθοδολογία: Αρχικά, εφαρμόστηκαν συνδυαστικά οι NDT μέθοδοι XRF και FORS, με τη χρήση φορητών οργάνων για τη διεξαγωγή επιτόπου μετρήσεων στις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών πινάκων, με στόχο τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης και την ανάλυση των φασμάτων ανάκλασης των χρωματικών επιστρώσεων, αντίστοιχα. Σε μικρο-δείγματα των χρωματικών επιστρώσεων που ελήφθησαν από χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών έργων, εφαρμόστηκε η FTIR, στο εργαστήριο, με στόχο τη διερεύνηση της μοριακής δομής των πιγμένων και των οργανικών συνδεδετικών μέσων.

Επίσης, μελετήθηκε μία τοιχογραφία του ζωγράφου που εμπίπτει στο ίδιο χρονικό διάστημα με τα εξεταζόμενα έργα σε καμβά (1928), από τις ελάχιστες που σώζονται, με σκοπό τη συγκριτική μελέτη της παλέτας του καλλιτέχνη στις τοιχογραφίες και στους πίνακες ζωγραφικής. Σχετικά με τις χρωστικές για τη δημιουργία της τοιχογραφίας προέκυψε ότι δεν διαφοροποιούνται από αυτές των πινάκων σε καμβά.

Β' μεθοδολογία: Επιπλέον των παραπάνω μεθόδων XRF και FORS, εφαρμόστηκαν, με τη χρήση φορητών οργάνων, η Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία (DOM), με στόχο την παρατήρηση της δομής των επιφανειών και τη διερεύνηση των αναμειξιών των χρωστικών, και η Raman, με στόχο τη διερεύνηση της μοριακής δομής των χρωστικών και των συνδεδετικών μέσων. Στη συνέχεια, για την επιβεβαίωση της βελτιστοποιημένης NDT Μεθοδολογίας (χωρίς τη λήψη δείγματος), εφαρμόστηκαν η FTIR και η micro-Raman, στο εργαστήριο, σε μικρο-δείγματα των χρωματικών επιστρώσεων.

Από όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν καθώς και από τη συγκριτική μελέτη των δύο μεθοδολογιών συμπεραίνεται ότι η βελτιστοποιημένη μεθοδολογία διερεύνησης των έργων ζωγραφικής σε καμβά, που περιλαμβάνει την επιτόπου εφαρμογή των NDT μεθόδων DOM, XRF, FORS και Raman, οδηγεί σε ολοκληρωμένα και αξιόπιστα συμπεράσματα αναφορικά με τις χρωστικές που χρησιμοποιούσε ο ζωγράφος, τα οργανικά συνδεδετικά μέσα, την τεχνική κατασκευής και την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησής τους.

Στην κατεύθυνση της προτυποποίησής της, η βελτιστοποιημένη μεθοδολογία αυτή προτείνεται ως κατάλληλη και αποτελεσματική, για τα ιστορικά έργα αυτής της κατηγορίας.

Γ.1) Μελετήθηκαν αρχαία χάλκινα αντικείμενα, κατασκευασμένα από διαφορετικά κράματα χαλκού, της Πρώιμης (2700-2300 π.Χ.) και της Ύστερης Εποχής του Χαλκού (1600-1100 π.Χ.) [Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου]. Εφαρμόστηκε η NDT μέθοδος XRF, για τη διεξαγωγή επιτόπου πολλαπλών μετρήσεων στις επιφάνειές τους. Στόχος ήταν η διερεύνηση της καταλληλότητας εφαρμογής και της αποτελεσματικότητας, ως προς την ακρίβεια και την αξιοπιστία, των αναλυτικών δεδομένων που μπορούμε να αντλήσουμε, αναφορικά με τη στοιχειακή σύσταση των κραμάτων αρχαίων χάλκινων αντικειμένων και την κατηγοριοποίησή τους στις ιστορικές περιόδους που ανήκουν, χωρίς καμία λήψη δείγματος.

Επιπλέον, ένα θραύσμα από τα χάλκινα αντικείμενα της Ύστερης Εποχής του Χαλκού διερευνήθηκε με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (ESEM-EDX), στο εργαστήριο, για τη στοιχειακή ανάλυση του κύριου όγκου του και των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης και τη διερεύνηση της μικροδομής του.

Από τη συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων που προέκυψαν μέσω των μεθόδων XRF και ESEM-EDX καθώς και με τη στοιχειακή σύσταση του κύριου όγκου των αντικειμένων η οποία έχει προσδιοριστεί σε προηγούμενες μελέτες του εργαστηρίου μέσω των καταστρεπτικών μεθόδων AAS και ICP-AES, συμπεραίνεται ότι η εφαρμογή της NDT μεθόδου XRF οδηγεί σε αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με τη ποιοτική και ποσοτική σύσταση του κύριου όγκου των κραμάτων των αρχαίων χάλκινων αντικειμένων. Έτσι, καθίσταται δυνατή η κατηγοριοποίησή τους στις ιστορικές τους περιόδους, χωρίς καμία λήψη δείγματος. Επιπλέον, μέσω της XRF είναι δυνατή η αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης αλλά και των επεμβάσεων καθαρισμού στις οποίες έχουν υποβληθεί τα αντικείμενα αυτά.

Στην κατεύθυνση της προτυποποίησής της, προτείνεται η μεθοδολογία αυτή ως ενδεδειγμένη, ειδικά για τις περιπτώσεις που είναι απαγορευμένη η δειγματοληψία, αλλά και η μεταφορά τους εκτός του περιβάλλοντός τους.

Γ.2) Στη συνέχεια της διερεύνησης ιστορικών μεταλλικών ευρημάτων, μελετήθηκαν αρχαία μυκηναϊκά αντικείμενα κατασκευασμένα από κράματα χρυσού (16^{ος} - 14^{ος} αι. π.Χ.) [Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου]. Στην περίπτωση αυτή, δεν επιτράπη οποιαδήποτε δειγματοληψία, ούτε η μεταφορά τους εκτός του χώρου του Μουσείου, καθιστώντας αναγκαία την επιτόπου διερεύνησή τους.

Για το σκοπό αυτό, αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε συνδυασμένη μεθοδολογία διερεύνησης που περιλαμβάνει την εφαρμογή των XRF και FORS, σε πολλαπλά σημεία της επιφάνειάς τους. Η XRF εφαρμόστηκε για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των κραμάτων των αντικειμένων, των σημείων συγκόλλησης των μερών από τα οποία αποτελούνται, των υλικών ένθεσης που φέρουν αλλά και των σημείων όπου εμφανώς υπήρχαν διακοσμητικά στοιχεία, που έχουν απολεσθεί. Η FORS εφαρμόστηκε για την ανάλυση των φασμάτων ανάκλασης των κραμάτων τους και των υλικών ένθεσης που φέρουν.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την εφαρμογή της XRF, οδήγησαν στον προσδιορισμό της χρήσης γηγενών κραμάτων χρυσού. Τα κράματα αυτά περιέχουν Au σε υψηλές συγκεντρώσεις, Ag σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, Cu σε μικρότερα ποσοστά καθώς και ιχνοστοιχεία. Επιπλέον, κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός της διαφοροποίησης της στοιχειακής σύστασης στα σημεία σύνδεσης των μερών από τα οποία αποτελούνται, που οδηγεί στην προσέγγιση της μεθόδου συγκόλλησης για τη συνένωσή τους. Ακόμα, προσδιορίστηκαν τα ίχνη που έχουν αφήσει τα απολεσθέντα διακοσμητικά στοιχεία, επιβεβαιώνοντας τις υποθέσεις των αρχαιολόγων του EAM για τη φύση τους. Από την εφαρμογή της FORS, επιβεβαιώθηκαν τα αποτελέσματα ως προς τη

γηγενή¹ φύση των κραμάτων και προσδιορίστηκαν τα διακοσμητικά υλικά ένθεσης που φέρουν σε ίχνη τα αντικείμενα.

Από τη διερεύνηση αυτή συμπεραίνεται ότι η συνδυαστική εφαρμογή των NDT μεθόδων XRF και FORS αποτελεί κατάλληλη και αποτελεσματική μεθοδολογία διερεύνησης των έργων αυτής της κατηγορίας. Η μεθοδολογία αυτή προτείνεται ως βέλτιστη, στην κατεύθυνση της προτυποποίησής της, ειδικά για τις περιπτώσεις που είναι απαγορευμένη η δειγματοληψία, αλλά και η μεταφορά τους εκτός του περιβάλλοντός τους.

Δ) Ιδιαίτερη συμβολή στα παραπάνω είχαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διεπιστημονική συνεργασία με ερευνητικές ομάδες στο πεδίο των Πληροφοριακών Συστημάτων και Ψηφιακής Επεξεργασίας καθώς και της Τεκμηρίωσης και Προτυποποίησης, που αφορούν στη δημιουργία εργαλείων πληροφορικής για την επεξεργασία των πρωτογενών δεδομένων των NDT μεθόδων καθώς και στην προτυποποίηση της περιγραφής και τεκμηρίωσης των μεθοδολογιών εφαρμογής και των δεδομένων των NDT μεθόδων στα εξεταζόμενα έργα. Τα αποτελέσματα αυτά εφαρμόστηκαν στην κατεύθυνση:

α) της ανάπτυξης νέων εργαλείων/ τεχνικών αριθμητικής ανάλυσης των δεδομένων των μεθόδων XRF και FORS στις αρχαίες τοιχογραφίες και στα αρχαία αντικείμενα από κράματα χαλκού και

β) της μελέτης και επιλογής προτύπων μεταδεδομένων και της ανάπτυξης εννοιολογικού μοντέλου προφίλ εφαρμογής για τη δημιουργία πιλοτικού Ολοκληρωμένου Περιβάλλοντος Αποτίμησης και Τεκμηρίωσης των Επεμβάσεων Συντήρησης Πολιτισμικών Έργων με Μη Καταστρεπτικές Μεθόδους.

Οι παραπάνω εφαρμογές οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα και επιτεύγματα:

α) στη μοντελοποίηση των συνόλων τιμών που προκύπτουν από την εφαρμογή των XRF και FORS, στη δημιουργία βιβλιοθηκών πρότυπων μετρήσεων/ φασμάτων XRF και FORS που μπορούν να λειτουργήσουν ως οδηγοί καθώς και στη δυνατότητα της αυτόματης, αξιόπιστης και γρήγορης ταυτοποίησης των χρωστικών σε έργα που φέρουν πολυχρωμία και της αυτόματης κατηγοριοποίησης των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού στις ιστορικές τους περιόδους.

β) στην επέκταση του προτύπου μεταδεδομένων CIDOC-CRM – ISO 21127:2006, με την εισαγωγή νέων οντοτήτων σε αυτό, που αφορούν στα δεδομένα και μεταδεδομένα που προκύπτουν από την εφαρμογή των NDT μεθόδων, η οποία οδήγησε στην προτυποποίηση της τεκμηρίωσης των μεθοδολογιών εφαρμογής μη καταστρεπτικών μεθόδων, των ρών εργασίας και των αποτελεσμάτων τους στο CIDOC-CRM. Με τον τρόπο αυτό οι μεθοδολογίες καθίστανται διαλειτουργικές και μεταφέρσιμες, ενώ οι επιμέρους πληροφορίες αναπαρίστανται σημασιολογικά και είναι αναζητήσιμες και επεξεργάσιμες.

¹ Γηγενής χρυσός: «native» gold, σε αντιπαράθεση με τον σκοπίμως κραματοποιημένο χρυσό: «alloyed» gold (όπως δίνονται οι όροι στην ξενόγλωσση βιβλιογραφία)

Abstract

The objective of this thesis is to investigate the standardization of Non-Destructive Testing (NDT) application methodologies on cultural heritage artifacts. In most cases, concerning works of remarkable archaeological and artistic value, sampling as well as their transfer outside the environment where they are exhibited is prohibited. For this purpose, the following cases of were studied.

A) Mycenaean wall paintings and fragments (14th - 12th cent. BC) originated from the Acropolis of Mycenae and the Acropolis of Tiryns as well as the so-called “Spring” fresco (16th cent. BC) from Akrotiri, Thera [prehistoric collection of National Archaeological Museum, Athens, Greece] were studied, for the identification of the pigments, the binding media and the technique applied for their creation, as well as for the damage evaluation and the previous conservation interventions assessment. In this case, sampling was prohibited, while, only in one case, the collection of a micro-sample was allowed from a region of blue color impression of one of the fragments.

Considering the need for protecting the archaeological findings, in addition to the sampling restriction, in many cases, in-situ analysis is required to be rapid. Therefore, for the development of the application methodology of NDT methods on the artifacts of this case, in-situ measurements were performed on the surface of the under investigation artifacts, utilizing XRF and FORS (VIS-NearIR) portable spectrometers for the characterization of the chemical elemental composition and the reflectance spectral analysis of the pigments, respectively. Moreover, the NDT method ATR-FTIR was applied on the micro-sample to characterise the molecular structure of the pigments and the organic binding media.

The results obtained from this study led to reliable conclusions regarding the identification of the pigments, the binding media and the technique applied for the creation of the examined wall paintings as well as the damage evaluation and the previous conservation interventions assessment.

From this research work, it is concluded that the combined application of the NDT methods XRF and FORS constitutes an appropriate and effective NDT methodology for examining historical wall paintings, contributing significantly to their conservation and restoration.

The combined NDT methodology which includes the application of XRF and FORS is suggested in the direction of its standardization.

B) Canvas paintings (1927-1933) created by the famous Greek folk painter Theophilos Hatzimihail [1870(?) - 1934] were studied, which are part of an extensive collection of his paintings belonging to the Theophilos Museum in Varia, Lesvos [Directorate of Conservation of Ancient and Modern Monuments, Ministry of Culture and Sports, Hellenic Republic], for the characterization of the pigments and their application, the identification of the binding media, as well as the assessment of the preservation state. The selected objects were studied in two phases using two different methodologies developed for this purpose, the second one being the first one's optimised methodology.

1st Methodology: At first, the artifacts were studied with the combined application of the NDT methods XRF and FORS, using portable instruments for in-situ measurements on the surface of the paintings, of various color impressions, for the characterization of the chemical elemental composition and the reflectance spectral analysis of the paint layers, respectively. Then, the FTIR Spectroscopy was applied in the laboratory on limited micro-samples (as flakes) that were detached from the paint layers of representative color impressions of the paintings, for the characterization of the molecular structure of the pigments and the binding media.

Additionally, a wall painting of Theophilos Hatzimihail, created at the same period of the investigated canvas paintings (1928) and being one of the few surviving wall paintings of his, was investigated, with the use of the first methodology (meaning a comparative study of the pigments used by Theophilos in his wall paintings and canvas paintings). Regarding the pigments used for creating the examined wall painting, it is concluded that they do not differ from those of the canvas paintings.

2nd Methodology: In addition the XRF and FORS, the NDT methods Digital Optical Microscopy (DOM), and Raman Spectroscopy were applied, for the surface structure observation and the investigation of the mixtures of the pigments and the characterization of the molecular structure of the materials, respectively, using portable equipment to perform in-situ analysis. Afterwards, limited micro-samples were detached from the paint layers and were studied using the NDT methods FTIR and micro-Raman in the laboratory to verify the optimized methodology developed that doesn't require any sampling.

From the results obtained from the two methodologies and their comparative study, it is concluded that the optimized methodology, which combines the in-situ application of the NDT methods DOM, XRF, FORS and Raman, is reliable and conclusive concerning the investigation of the pigments, the binding media, the technique applied and the preservation state of the under examination canvas paintings.

In the direction of its standardization, this optimized methodology is suggested as an appropriate and effective methodology for the investigation of historical canvas paintings.

C.1) Copper-based artifacts manufactured of different copper alloys and dated at the Early (2700-2300 BC) and Late Bronze Age (1600-1100 BC) [prehistoric collection of National Archaeological Museum, Athens, Greece] were studied by employing portable XRF spectrometer. In-situ measurements were performed at multiple spots of their surface, with the aim of investigating the suitability and efficiency, in terms of accuracy and reliability, of the analytical data that can be obtained for the identification of the alloy chemical composition of historical copper-based objects and their classification into different historical periods, in-situ and without any sampling.

Also, a fragment of one of Late Bronze Age artifacts was studied using the NDT method ESEM-EDX in the laboratory for the chemical elemental analysis of its bulk and its surface corrosion products, as well as for the investigation of its microstructure.

From the comparative study of the results obtained via the XRF and ESEM-EDX and the chemical composition of artifacts' bulk, determined in previous laboratory studies by the destructive methods AAS and ICP-AES, it is concluded that the application of the NDT method XRF leads to reliable conclusions concerning the qualitative and quantitative

analysis of the bulk of historic copper-based objects and their classification into their historical periods, without any sampling. Moreover, via the XRF application, the assessment of their preservation state and the previous conservation interventions to which the artifacts have been subjected is possible.

In the direction of its standardization, the above-described methodology is suggested as the optimal for examining historical copper-based artifacts, especially for cases where both sampling and the transfer of the artifacts are prohibited.

C.2) In the same framework of investigating historical metal objects, Mycenaean gold alloy artifacts (16th - 14th cent. BC) [prehistoric collection of National Archaeological Museum, Athens, Greece] were studied. In this case, sampling was not allowed at all, nor their transfer outside the Museum environment; therefore, only in-situ analysis could be performed.

For this purpose, a combined methodology was applied, which includes investigating the artifacts via the NDT methods XRF and FORS, to perform in-situ measurements at multiple spots of their surface. The former was selected and applied for the determination of the chemical elemental composition of the main alloys, the joining areas of the different parts, the inlay materials as well as the areas with apparent traces of now missing decorative parts, the latter for the reflectance spectral analysis of the alloys and the inlay materials (present in traces).

The results obtained via the application of XRF led to the determination of the use of native gold alloys to manufacture the examined artifacts, containing high Au and lower Ag concentrations while Cu was detected as a minor element, as well as the identification of the trace elements. Moreover, the XRF analysis results allowed the differentiation of the chemical composition at the joining areas of the different parts, thus, leading to the approach of the joining process followed as well as the determination of the traces the lost decorative parts have left, confirming the assumptions about their nature made by the Museum archaeologists. The application of FORS allowed the confirmation of the use of native gold alloys and the identification of the inlay materials.

From the above-described research work, it is concluded that the combined application of the NDT methods XRF and FORS constitutes an appropriate and effective methodology for the investigation of objects of this case, and it is suggested as the optimal, in the direction of its standardization, especially when neither sampling nor the transfer of the artifacts is possible.

D) In addition to all of the above-described, through the interdisciplinary collaboration with the research teams of Computer Science and Image Digital Processing and the Information Science, the results obtained through the investigation of the standardization of NDT application methodologies on the examined cultural heritage artifacts were applied in the framework of:

a) the development of new tools/ techniques for the numerical analysis of the raw data obtained through the application of the NDT methods XRF and FORS on the historic wall paintings and the copper-based artifacts; and

b) the study and selection of the appropriate metadata models and the employment of a conceptual application profile model for the Development of an Integrated Information Environment (IIE) for the assessment and the documentation of conservation interventions to cultural objects using NDT methods.

These applications led to the following conclusions and achievements:

***a)** the modelling of the value sets obtained from the application of XRF and FORS, the development of standard measurements libraries (of XRF and FORS spectra) that can act as guides as well as the automatic, reliable and fast identification of pigments in works of art bearing polychromy and the automatic classification of copper alloys of historical artifacts into their historical periods.*

***b)** the extension of the metadata standard CIDOC-CRM – ISO 21127: 2006, so as to include the data and metadata resulting from the application of NDT methods, which led to the standardization of the documentation of NDT application methodologies, the workflows and their results, in the framework of CIDOC-CRM. In this way, the methodologies become interoperable and transferable, while the individual information is semantically represented and is searchable and processable.*

Περιεχόμενα

Πρόλογος	i
Περίληψη	v
Abstract	ix
I. Εισαγωγή - Συνοπτική περιγραφή	1
II. Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι ανάλυσης	5
II.α Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy, OM)	5
II.β Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-ray Fluorescence, XRF)	5
II.γ Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (Fiber Optics diffuse Reflectance Spectroscopy, FORS)	6
II.δ Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)	7
II.ε Φασματοσκοπία Raman	8
II.στ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X Ray Analysis, SEM-EDX)	9
II.ζ Βιβλιογραφία	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων σε Αρχαίες Τοιχογραφίες από τις Ακροπόλεις των Μυκηνών και της Τίρυνθας (14^{ος} - 12^{ος} αι. π.Χ.) και από τον Προϊστορικό Οικισμό του Ακρωτηρίου Θήρας (16^{ος} αι. π.Χ.)	11
1.1 Θεωρητικό μέρος	11
1.1.1. Χρωστικές ουσίες - πιγμέντα	11
1.1.1.1. Φύση και ιδιότητες των πιγμένων	11
1.1.2. Οι χρωστικές ουσίες στην Αρχαία Ελλάδα - Κατάταξή τους βάσει της χρωματικής εντύπωσης που δημιουργούν	13
1.1.3. Η τοιχογραφία	27
1.1.3.1. Δομικά στοιχεία - Κατασκευή ζωγραφικών έργων σε κονίαμα	27
1.1.3.1.1. Υπόστρωμα - Στρώματα προετοιμασία	27
1.1.3.1.2. Οργανικά συνδετικά μέσα - Φορείς των χρωστικών	29
1.1.3.1.3. Διαλυτικά - αραιωτικά μέσα των χρωστικών	30
1.1.3.1.4. Χρωματικό στρώμα	30
1.1.3.2. Βασικοί παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών	30
1.1.4. Τεχνικές τοιχογραφίας κατά τους αρχαίους ελληνικούς χρόνους	33
1.1.4.1. Τεχνική της Νωπογραφίας - Fresco	33
1.1.4.2. Τεχνική της Ξηρογραφία - Secco	34
1.1.4.3. Τεχνικές τοιχογραφίας στη Μυκηναϊκή εποχή	35
1.1.5. Διερεύνηση και χαρακτηρισμός των υλικών και της τεχνικής κατασκευής ιστορικών τοιχογραφιών με τη χρήση Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων - Βιβλιογραφική διερεύνηση	36

1.2	Πειραματικό μέρος	38
1.2.1.	Ο Μυκηναϊκός πολιτισμός	38
1.2.1.1.	Οι τοιχογραφίες	41
1.2.2.	Ο Κυκλαδικός Πολιτισμός	47
1.2.2.1.	Οι τοιχογραφίες	52
1.2.3.	Σκοπός	56
1.2.4.	Εξεταζόμενα αντικείμενα - Σημεία in-situ μετρήσεων και δειγματοληψίας.....	57
1.2.5.	Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός	62
1.2.5.1.	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων	62
1.2.5.2.	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική ίνα (FORS) στην Ορατή και Κοντινή Υπέρυθρη περιοχή του Ηλεκτρομαγνητικού Φάσματος (VIS- Near IR) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων	62
1.2.5.3.	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR - FTIR) - Διεξαγωγή εργαστηριακών μετρήσεων	64
1.2.6.	Αποτελέσματα - Συζήτηση	65
1.2.6.1.	Λευκές χρωματικές εντυπώσεις.....	65
1.2.6.1.1.	Αποτελέσματα in-situ XRF.....	65
1.2.6.2.	Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις	67
1.2.6.2.1.	Αποτελέσματα in-situ XRF.....	67
1.2.6.2.2.	Αποτελέσματα in-situ FORS	68
1.2.6.3.	Κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις	70
1.2.6.3.1.	Αποτελέσματα in-situ XRF	70
1.2.6.3.2.	Αποτελέσματα in-situ FORS	72
1.2.6.4.	Μπλε - γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις.....	73
1.2.6.4.1.	Αποτελέσματα in-situ XRF.....	73
1.2.6.4.2.	Αποτελέσματα in-situ FORS	77
1.2.6.4.3.	Αποτελέσματα ATR-FTIR	83
1.3	Συμπεράσματα.....	85
1.4	Προτάσεις για την προτυποποίηση μεθοδολογίας διερεύνησης των υλικών και της τεχνικής κατασκευής και αποτίμησης της φθοράς και των επεμβάσεων συντήρησης/ αποκατάστασης σε αρχαίες τοιχογραφίες	87
1.5	Βιβλιογραφία	89

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	Διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων σε ζωγραφικά έργα του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ [1870 (;) - 1934]	97
2.1	Θεωρητικό μέρος	97
2.1.1	Ζωγραφική σε καμβά	97
2.1.1.1	Πίνακες ζωγραφικής - Δομικά στοιχεία	97
2.1.1.1.1.	Ο καμβάς.....	97
2.1.1.1.2.	Η βάση (υλικό προετοιμασίας)	99
2.1.1.1.3.	Το χρώμα.....	100
2.1.2	Οι χρωστικές ουσίες της νεότερης ζωγραφικής τέχνης	101
2.1.3	Τεχνικές ζωγραφικής σε καμβά	108

2.1.3.1	Η ελαιογραφία	108
2.1.3.2	Η ζωγραφική με τέμπερα	109
2.1.4	Διερεύνηση και χαρακτηρισμός των υλικών και της τεχνικής κατασκευής ζωγραφικών πινάκων σε καμβά με τη χρήση Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων - Βιβλιογραφική διερεύνηση	110
2.2	Πειραματικό μέρος	114
2.2.1	Ο Θεόφιλος Χατζημιχαήλ	114
2.2.1.1	Η ζωή του	114
2.2.1.2	Τα γεγονότα μετά τον θάνατό του	117
2.2.1.3	Ποιος ήταν ο Tériade - Ο ρόλος του στην πορεία του Θεόφιλου	119
2.2.1.4	Το έργο του Θεόφιλου	120
2.2.2	Σκοπός	121
2.2.3	Τα ζωγραφικά έργα του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ που μελετώνται - Σημεία in-situ μετρήσεων και δειγματοληψίας	124
2.2.4	Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός	134
2.2.4.1	Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία (OM) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων.....	134
2.2.4.2	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων ..	134
2.2.4.3	Φασματοσκοπία διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (FORS) στην Ορατή και Κοντινή Υπέρυθρη περιοχή του Ηλεκτρομαγνητικού Φάσματος (VIS-Near IR) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων	134
2.2.4.4	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) - Διεξαγωγή εργαστηριακών μετρήσεων	134
2.2.4.5	Φασματοσκοπία Raman - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων	135
2.2.4.6	Φασματοσκοπία micro-Raman - Διεξαγωγή εργαστηριακών μετρήσεων	135
2.2.5	Αποτελέσματα - Συζήτηση	137
2.2.5.1	Αποτελέσματα in-situ XRF και FORS - Ζωγραφικοί πίνακες σε καμβά (Α' μεθοδολογία)	137
2.2.5.2	Αποτελέσματα in-situ XRF και FORS - Τοιχογραφία (Α' μεθοδολογία)	152
2.2.5.3	Αποτελέσματα in-situ Ψηφιακής OM, XRF και FORS - Ζωγραφικοί πίνακες σε καμβά (Β' μεθοδολογία)	154
2.2.5.4	Αποτελέσματα FTIR (Α' και Β' μεθοδολογία)	173
2.2.5.5	Αποτελέσματα in-situ Raman και lab Raman (Β' μεθοδολογία).....	181
2.3	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα & Συμπεράσματα	192
2.4	Προτάσεις για την προτυποποίηση μεθοδολογίας διερεύνησης των υλικών και της τεχνικής κατασκευής και αποτίμησης της κατάστασης διατήρησης σε ζωγραφικά έργα σε καμβά.....	195
2.5	Βιβλιογραφία	198
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	Διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων για τον προσδιορισμό της σύστασης του κράματος σε αρχαία μεταλλικά αντικείμενα	203
3.1	Θεωρητικό μέρος	203
3.1.1	Ο χαλκός στην αρχαιότητα.....	203
3.1.1.1	Η αρχαία τεχνολογία των κραμάτων χαλκού.....	203

3.1.1.2	Η επιφανειακή διάβρωση των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού	206
3.1.2	Ο χρυσός.....	210
3.1.1.3	Ο χρυσός στην αρχαιότητα	211
3.1.1.4	Η μεταλλοτεχνία στη Μυκηναϊκή Εποχή	211
3.1.1.5	Τα αρχαία κοσμήματα - Η μυκηναϊκή χρυσοχοΐα.....	213
3.1.2	Βιβλιογραφική διερεύνηση για τον προσδιορισμό της σύστασης του κράματος σε αρχαία μεταλλικά αντικείμενα.....	214
3.1.2.1	Διερεύνηση και προσδιορισμός της σύστασης του κράματος και των προϊόντων διάβρωσης σε αρχαία χάλκινα αντικείμενα.....	214
3.1.2.2	Διερεύνηση για τον προσδιορισμό της σύστασης του κράματος σε αρχαία χρυσά αντικείμενα	216
3.2	Πειραματικό μέρος - Αρχαία χάλκινα αντικείμενα της Πρώιμης (2700-2300 π.Χ.) και της Ύστερης Εποχής του Χαλκού (1600-1100 π.Χ.).....	219
3.2.1	Σκοπός	219
3.2.2	Εξεταζόμενα χάλκινα αντικείμενα	219
3.2.3	Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός	225
3.2.3.1	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων ..	225
3.2.3.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (ESEM-EDX) - Διεξαγωγή εργαστηριακών μετρήσεων	226
3.2.4	Αποτελέσματα - Συζήτηση	227
3.2.4.1	Αποτελέσματα in-situ XRF.....	227
3.2.4.2	Αποτελέσματα ESEM-EDX	233
3.3	Συμπεράσματα από τη μελέτη των αρχαίων χάλκινων αντικειμένων	244
3.4	Προτάσεις για την προτυποποίηση μεθοδολογίας διερεύνησης αρχαίων χάλκινων αντικειμένων	245
3.5	Πειραματικό μέρος - Χρυσά αντικείμενα του Μυκηναϊκού Πολιτισμού της Υστεροελλαδικής περιόδου (16 ^{ος} - 14 ^{ος} αι. π.Χ.).....	247
3.5.1	Σκοπός	247
3.5.2	Εξεταζόμενα χρυσά αντικείμενα.....	247
3.5.3	Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός	252
3.5.3.1	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων ..	252
3.5.3.2	Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (FORS) στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή του φάσματος (VIS-Near IR) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων.....	253
3.5.4	Αποτελέσματα - Συζήτηση	253
3.5.4.1	Αποτελέσματα in-situ XRF.....	253
3.5.4.2	Αποτελέσματα in-situ FORS	258
3.6	Συμπεράσματα από τη μελέτη των αρχαίων χρυσών αντικειμένων.....	262
3.7	Προτάσεις για την προτυποποίηση μεθοδολογίας διερεύνησης αρχαίων χρυσών αντικειμένων.....	263
3.8	Βιβλιογραφία	264

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	Αριθμητική ανάλυση, επεξεργασία δεδομένων και προτυποποίηση της τεκμηρίωσης (documentation) των μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς	273
4.1.	Εισαγωγή	273
4.2.	Τεχνικές - εργαλεία αριθμητικής ανάλυσης και επεξεργασίας εικόνας για δεδομένα NDT	276
4.2.1	Τεχνική 1 - FORS (χρωστικές)	277
4.2.2	Τεχνική 2 - XRF (χρωστικές)	285
4.2.3	Τεχνική 3 - XRF (μεταλλικά κράματα)	287
4.3.	Προτυποποίηση της τεκμηρίωσης (documentation) των μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων	290
4.3.1	Επιλογή προτύπων	291
4.3.1.1	Το Πρότυπο CIDOC - Conceptual Reference Model (CRM)	291
4.3.1.2	Το Πρότυπο Dublin Core	291
4.3.1.3	Συνδυασμός των CIDOC-CRM και DublinCore	292
4.3.2	Εννοιολογικό μοντέλο	293
4.3.3	Πληροφοριακό προφίλ εφαρμογής μεταδεδομένων (application profile)	294
4.3.4	Πρόταση για την επέκταση του μοντέλου μεταδεδομένων CIDOC-CRM με την εισαγωγή των δεδομένων NDT.	295
4.3.5	Ολοκληρωμένο Πληροφοριακό Σύστημα	296
4.4.	Συμπεράσματα	298
4.5.	Βιβλιογραφία	299
	Γενικά Συμπεράσματα	301
	Προοπτικές για συνέχιση της σχετικής έρευνας	305
	Παράρτημα	309
	Δημοσιεύσεις που προέκυψαν από τη διδακτορική διατριβή	341

Συντομογραφίες

Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι ανάλυσης Non-Destructive Testing methods	NDT μέθοδοι
Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (στην Ορατή και Κοντινή Υπέρυθρη Περιοχή του Ηλεκτρομαγνητικού Φάσματος) Fiber Optics diffuse Reflectance Spectroscopy (Visible - Near IR)	FORS (Vis-NIR)
Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ X-Ray Fluorescence	XRF
Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier Fourier Transform Infrared Spectroscopy	FTIR
Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση Attenuated total reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy	ATR-FTIR
Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία Digital Optical Microscopy	DOM
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X Ray Analysis	SEM-EDX
Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο	EAM

I. Εισαγωγή - Συνοπτική περιγραφή

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως αντικείμενο τη διερεύνηση της προτυποποίησης μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς.

Τα έργα που επιλέχθηκαν και μελετήθηκαν στο πλαίσιο αυτό περιλαμβάνουν:

1. Αρχαίες μυκηναϊκές τοιχογραφίες και θραύσματα τοιχογραφιών (14^{ος} - 12^{ος} αι. π.Χ.) καθώς και τοιχογραφία της κυκλαδικής τέχνης (16^{ος} αι. π.Χ.). Τα έργα αυτά αποτελούν μέρος της Συλλογής Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου (ΕΑΜ) όπου και εκτίθενται.

2. Το ζωγραφικό έργο του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ [1870 (;) - 1934], ως επί το πλείστον ζωγραφικά έργα σε καμβά (1927-1933), αλλά και τοιχογραφία του (1928) για τη συγκριτική μελέτη της παλέτας του ζωγράφου σε πίνακες και τοιχογραφίες. Οι ζωγραφικοί πίνακες αποτελούν μέρος της συλλογής του έργου του ζωγράφου που ανήκει στο Μουσείο Θεόφιλου (Βαρεία Μυτιλήνης).

3. Ιστορικά μεταλλικά αντικείμενα: **A)** Αρχαία αντικείμενα κατασκευασμένα από διαφορετικά κράματα χαλκού, που χρονολογούνται στην Πρώιμη (2700-2300 π.Χ.) και στην Ύστερη Εποχή του Χαλκού (1600-1100 π.Χ.), διαφόρων προελεύσεων και **B)** Αρχαία μυκηναϊκά αντικείμενα κατασκευασμένα από κράματα χρυσού (16^{ος} - 14^{ος} αι. π.Χ.) που προέρχονται από την Ακρόπολη των Μυκηνών και το μυκηναϊκό Ανάκτορο στον Άνω Εγκλιανό της Πύλου (Ανάκτορο του Νέστορα). Και αυτά τα έργα αποτελούν μέρος της Συλλογής Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του ΕΑΜ όπου και εκτίθενται.

Η παρούσα διατριβή δομείται σε 4 Κεφάλαια.

Στα **Κεφάλαια 1, 2 και 3** αναπτύσσεται η ερευνητική μελέτη για την κάθε κατηγορία ιστορικών αντικειμένων, όπως στην παραπάνω αρίθμηση, καθώς τα ιστορικά έργα που εξετάζονται είναι διαφορετικής φύσης (διαφορετικών υλικών) και ιστορικής περιόδου. Το καθένα περιλαμβάνει Θεωρητικό, Πειραματικό Μέρος και βιβλιογραφία.

4. Το **Κεφάλαιο 4** περιλαμβάνει τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διερεύνηση της προτυποποίησης των μεθοδολογιών εφαρμογής των Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων στα εξεταζόμενα έργα πολιτισμικής κληρονομιάς, τα οποία εφαρμόστηκαν στην κατεύθυνση:

α) της ανάπτυξης νέων εργαλείων/ τεχνικών αριθμητικής ανάλυσης των δεδομένων των NDT μεθόδων XRF και FORS και

β) της μελέτης και επιλογής προτύπων μεταδεδομένων και της ανάπτυξης εννοιολογικού μοντέλου προφίλ εφαρμογής για τη δημιουργία πιλοτικού Ολοκληρωμένου Περιβάλλοντος Αποτίμησης και Τεκμηρίωσης των Επεμβάσεων Συντήρησης Πολιτισμικών Έργων με Μη Καταστρεπτικές Μεθόδους, για τις ανάγκες του ΕΑΜ.

Εκτός από τα βασικά Κεφάλαια (1-4), η παρούσα διατριβή περιλαμβάνει δύο εισαγωγικά κεφάλαια, το παρόν (Κεφάλαιο I.) και το Κεφάλαιο II. στο οποίο παρουσιάζεται συνοπτικά η αρχή λειτουργίας της κάθε Μη Καταστρεπτικής Μεθόδου που εφαρμόστηκε για τη διερεύνηση στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής (με την αντίστοιχη βιβλιογραφία).

Η διατριβή ολοκληρώνεται με τα Γενικά Συμπεράσματα που προκύπτουν από το σύνολο αυτής της ερευνητικής δουλειάς, με τις Προοπτικές για συνέχιση της έρευνας και με τις Δημοσιεύσεις που προέκυψαν από τη διατριβή αυτή.

Για τη συγκριτική ανάλυση των φασμάτων FORS που ελήφθησαν από τα εξεταζόμενα αντικείμενα του Κεφαλαίου 1 και 2, εκτός από τα δεδομένα της σχετικής βιβλιογραφίας, χρησιμοποιήθηκαν και πρότυπα φάσματα αναφοράς από τη βάση φασματικών δεδομένων που αναπτύσσεται στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων. Η βάση αυτή περιλαμβάνει τα φάσματα FORS, XRF, FTIR και Raman από 45 καθαρές χρωστικές ουσίες, τις συνηθέστερες που ταυτοποιούνται σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς, διαφόρων ιστορικών περιόδων, που φέρουν πολυχρωμία.

Τα φάσματα αναφοράς FORS και XRF από αυτή τη βάση δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν και για την ανάπτυξη των νέων εργαλείων/ τεχνικών αριθμητικής ανάλυσης (Κεφάλαιο 4).

Τέλος, επειδή το κείμενο της διατριβής περιλαμβάνει ιστορικά στοιχεία αναφορικά με τα εξεταζόμενα αρχαία αντικείμενα των Κεφαλαίων 1 και 3, κρίνεται σκόπιμο να παρατεθεί ένας χρονολογικός πίνακας των περιόδων της ελληνικής προϊστορίας.ⁱ

ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΠΡΟΪΣΤΟΡΙΑΣ

ΠΑΛΑΙΟΛΙΘΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ	400/350.000 - 11.000 Π.Π. ⁱⁱ
Αρχαιότερη Παλαιολιθική	400/350.000 - 100.000 Π.Π.
Μέση Παλαιολιθική	100.000 - 35.000 Π.Π.
Νεότερη Παλαιολιθική	35.000 - 11.000 Π.Π.
ΜΕΣΟΛΙΘΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ	11.000 Π.Π. - 6.800 π.Χ.
ΝΕΟΛΙΘΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ	6.800 - 3.300/3.200 π.Χ.
Ακεραμική ή Προκεραμική Νεολιθική	6.800 - 6.500 π.Χ.
Πρώιμη Νεολιθική	6.500 - 5.800 π.Χ.
Μέση Νεολιθική	5.800 - 5.300 π.Χ.
Ύστερη Νεολιθική I	5.300 - 4.800 π.Χ.
Ύστερη Νεολιθική II	4.800 - 4.500 π.Χ.
Τελική Νεολιθική	4.500 - 3.300/3.200 π.Χ.

ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΠΡΟΪΣΤΟΡΙΑΣ - ΣΥΝΕΧΕΙΑ

ΠΡΩΙΜΗ ΕΠΟΧΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ	3.200 - 2.000 π.Χ.
Πρωτοκυκλαδική Ι / Πρωτομινωική Ι / Πρωτοελλαδική Ι	3.200 - 2.800 π.Χ.
Πρωτοκυκλαδική ΙΙ / Πρωτομινωική ΙΙ / Πρωτοελλαδική ΙΙ	2.800 - 2.300 π.Χ.
Πρωτοκυκλαδική ΙΙΙ / Πρωτομινωική ΙΙΙ / Πρωτοελλαδική ΙΙΙ	2.300 - 2.000 π.Χ.
ΜΕΣΗ ΕΠΟΧΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ	2.000 - 1.600 π.Χ.
Μεσοκυκλαδική Ι / Μεσομινωική Ι / Μεσοελλαδική Ι	2.000 - 1.800 π.Χ.
Μεσοκυκλαδική ΙΙ / Μεσομινωική ΙΙ / Μεσοελλαδική ΙΙ	1.800 - 1.700 π.Χ.
Μεσοκυκλαδική ΙΙΙ / Μεσομινωική ΙΙΙ / Μεσοελλαδική ΙΙΙ	1.700 - 1.600 π.Χ.
ΥΣΤΕΡΗ ΕΠΟΧΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ	1.600 - 1.100 π.Χ.
Υστεροκυκλαδική Ι / Υστερομινωική ΙΑ, ΙΒ / Υστεροελλαδική Ι	1.600 - 1.500 π.Χ.
Υστεροκυκλαδική ΙΙ / Υστερομινωική ΙΙ / Υστεροελλαδική ΙΙΑ, ΙΙΒ	1.500 - 1.400 π.Χ.
Υστεροελλαδική ΙΙΙ	1.400 - 1.100 π.Χ.
Υστεροκυκλαδική ΙΙΙΑ / Υστερομινωική ΙΙΙΑ / Υστεροελλαδική ΙΙΙΑ1, ΙΙΙΑ2	1.400 - 1.300 π.Χ.
Υστεροκυκλαδική ΙΙΙΒ / Υστερομινωική ΙΙΙΒ / Υστεροελλαδική ΙΙΙΒ1, ΙΙΙΒ2	1.300 - 1.200 π.Χ.
Υστεροκυκλαδική ΙΙΙΓ / Υστερομινωική ΙΙΙΓ / Υστεροελλαδική ΙΙΙΓ	1.200 - 1.100 π.Χ.
ΥΠΟΜΥΚΗΝΑΪΚΗ	1.100/1.090 - 1.050/1.025 π.Χ.

ⁱ "The Greeks. Agamemnon to Alexander the Great." Exhibition Catalogue, USA and Canada, 2014 - 2016. M. Andreadaki-Vlazaki, A. Balaska (Eds), Ministry of Culture and Sports, Hellenic Republic.

ⁱⁱ Π.Π.: «Προ Παρόντος» και το παρόν ορίζεται επιστημονικά ως το έτος 1950, που χρησιμοποιείται διεθνώς ως σημείο αναφοράς.

II. Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι ανάλυσης

Στις ακόλουθες ενότητες παρουσιάζεται συνοπτικά η αρχή λειτουργίας των Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής.

Ο όρος Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι αφορά σε αυτές οι οποίες δεν απαιτούν καμία δειγματοληψία και εφαρμόζονται επιτόπου ή αυτές που απαιτούν μικρο-ποσότητα δείγματος. Τα τελευταία χρόνια έχει επικρατήσει και ο όρος «Μη Επεμβατικές Μέθοδοι» για τις Μη Καταστρεπτικές Μεθόδους που δεν απαιτούν απολύτως καμία δειγματοληψία.

II.α Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy, OM)

Η Οπτική Μικροσκοπία, γενικά, αποτελεί σημαντική μέθοδο οπτικής παρατήρησης της μεγεθυμένης εικόνας που παρουσιάζει μία επιφάνεια και μπορεί να παράσχει πληροφορίες για τη μικροδομή και την υφή της.

Ένα σύστημα οπτικού μικροσκοπίου χρησιμοποιεί το ορατό φως καθώς και ένα σύστημα φακών. Η μέθοδος της οπτικής μικροσκοπίας έχει εξελιχθεί πολύ και έτσι, σήμερα έχουμε πλήθος αντίστοιχων συστημάτων, διαφορετικών μεγεθύνσεων, διακριτικής ικανότητας και βάρους εστίασης [1].

Το ψηφιακό μικροσκόπιο αποτελεί παραλλαγή και εξέλιξη του απλού οπτικού. Χρησιμοποιεί μια ψηφιακή κάμερα για να αποδώσει την εικόνα σε οθόνη, με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού. Από πρακτικής άποψης, διαφέρει από το απλό οπτικό στο ότι δεν παρέχει τη δυνατότητα παρατήρησης του δείγματος απευθείας μέσω ενός προσοφθάλμιου φακού.

II.β Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-ray Fluorescence, XRF)

Η φασματοσκοπία ακτίνων Χ βασίζεται, όπως όλες οι μέθοδοι οπτικής φασματοσκοπίας, στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας Χ με την ύλη. Οι αλληλεπιδράσεις των ακτίνων Χ με την ύλη προκαλούν διαφορετικά φαινόμενα: απορρόφηση, σκέδαση, περίθλαση, εκπομπή και διάθλαση. Στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, οι ακτίνες Χ βρίσκονται στην περιοχή μεταξύ των ακτίνων γ και της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η περιοχή ακτίνων Χ που χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς είναι το τμήμα του φάσματος από 0,1 έως 25 Å και παράγεται από βομβαρδισμό των στοιχείων με ηλεκτρόνια σε υψηλό κενό.

Συγκεκριμένα, η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF) χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή χημική ανάλυση και έχει βρει ευρεία εφαρμογή.

Η μέθοδος XRF βασίζεται στη δημιουργία μιας στενής δέσμης ακτίνων Χ, η οποία προσπίπτει στο δείγμα και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Η ανάπτυξη της μεθόδου στηρίχτηκε στα οπτικά φαινόμενα των ακτίνων Χ, που επιτρέπει την αποτελεσματική διέγερση μικρής περιοχής δείγματος, αποδίδοντας μια σημαντική ένταση φθορισμού. Καθώς ένα άτομο απορροφά ένα φωτόνιο ακτίνας Χ, ιονίζεται (φωτοηλεκτρικό

φαινόμενο). Τα μη ιονισμένα ηλεκτρόνια μεταπίπτουν από εξωτερικές προς εσωτερικές στιβάδες και κάθε τέτοια μετάπτωση συνοδεύεται από την εκπομπή δευτερογενών φωτονίων με χαρακτηριστικό μήκος κύματος, τα οποία αποτελούν την ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων Χ. Η ακτινοβολία αυτή είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο.

Τα όργανα ακτίνων Χ διακρίνονται σε:

- ❖ Όργανα διασποράς μήκους κύματος (WD- XRF, Wavelength- Dispersive XRF), τα οποία βασίζονται στην εξίσωση Bragg και διαθέτουν διάταξη (κρύσταλλο) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας Χ που γίνεται με βάση το διαφορετικό μήκος κύματος των εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών.
- ❖ Όργανα διασποράς ενέργειας (ED- XRF, Energy- Dispersive XRF), όπου οι εκπεμπόμενες, από το δείγμα, ακτίνες Χ διακρίνονται με βάση τη διαφορετική ενέργεια που έχουν κατά τη μέτρησή τους -και όχι το μήκος κύματός τους- σε διαφορετικά κανάλια ενέργειας [2-6].

II.γ Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (Fiber Optics diffuse Reflectance Spectroscopy, FORS)

Μια ένωση εμφανίζεται ως έγχρωμη στο ανθρώπινο μάτι, όταν απορροφά στην ορατή περιοχή του φάσματος. Στην περιοχή του ορατού φάσματος, από την ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος που προσπίπτει σε υλικό, ένας μέρος της απορροφάται και το υπόλοιπο μέρος ανακλάται ή διαπερνά το υλικό αυτό. Ως αποτέλεσμα, το υλικό δίνει την εντύπωση του έγχρωμου, χρώματος που προκύπτει από τη συνισταμένη όλων των ακτινοβολιών που το διαπερνούν ή που ανακλώνται. Η αίσθηση του χρώματος που γίνεται αντιληπτή, είναι το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφήθηκε.

Ο λόγος της ανακλώμενης ακτινοβολίας προς την προσπίπτουσα σε μία έγχρωμη επιφάνεια, για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος του ορατού φάσματος, ορίζεται ως φασματική ανάκλαση. Ο συντελεστής φασματικής ανάκλασης ισούται με τον λόγο της ακτινοβολίας που ανακλάται από μία έγχρωμη επιφάνεια, προς την ανακλώμενη ακτινοβολία μιας πρότυπης λευκής επιφάνειας αναφοράς (στις ίδιες γεωμετρικές συνθήκες φωτισμού και μέτρησης) και παρέχει πληροφορίες σχετικά με το κυρίαρχο μήκος κύματος ενός χρώματος. Το μέλαν σώμα, εξ ορισμού δεν ανακλά καμία από τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες σε όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος. Για αυτό ισχύει: $R(\lambda) = 0$. Αντίθετα, για την ιδανική λευκή επιφάνεια, που ανακλά το σύνολο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ισοδύναμα προς όλες τις κατευθύνσεις, ισχύει $R(\lambda)=1$. Κάθε άλλη κατάσταση (χρώμα) παρουσιάζει $0 < R(\lambda) < 1$.

Τα φασματοφωτόμετρα μέτρησης του χρώματος μετρούν τη σχετική ποσότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που διέρχεται ή ανακλάται από την επιφάνεια ενός αντικειμένου. Έτσι, δίνουν τους φασματικούς συντελεστές ανάκλασης ή/και διαπερατότητας του αντικειμένου, για κάθε μήκος κύματος της φωτεινής ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω σε αυτό. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν οι φασματικές καμπύλες συναρτήσεως του μήκους κύματος λ.

Διακρίνονται δύο τύποι ανάκλασης, η διάχυτη και η κατοπτρική. Στη διάχυτη ανάκλαση μία δέσμη φωτός ανακλάται, από μια αδρή επιφάνεια και διαχέεται προς όλες τις διευθύνσεις. Στην κατοπτρική ανάκλαση η προσπίπτουσα δέσμη φωτός ανακλάται στην κατοπτρική της διεύθυνση, από μια λεία επιφάνεια που προσομοιάζει σε κάτοπτρο. Τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (VIS-NearIR) χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής φύσης διαφόρων υλικών (ορυκτών, χρωστικών κ.α.) και παρέχουν πληροφορίες για τη χημική τους σύσταση. Το χρώμα τους σχετίζεται με την παρουσία στοιχείων μετάπτωσης στην ένωση (όπως Fe, Cu, Cr) και τις διεγέρσεις των μη δεσμικών ηλεκτρονίων τους, έτσι, αποτελούν το δακτυλικό αποτύπωμα των χημικών χαρακτηριστικών του έγχρωμου υλικού [2, 7, 8].

II.δ Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

Στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων βρίσκεται η υπέρυθρη περιοχή (περίπου 0,78 μm - 300 μm), η οποία διακρίνεται:

- α) στο εγγύς IR (near IR, N.I.R.) (0,78 μm - 3 μm)
- β) στο μέσο IR (middle IR, M.I.R.) (3 μm - 30 μm)
- γ) στο άπω IR (far IR, F.I.R.) (30 μm - 300 μm).

Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου χρησιμοποιούν περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, που περιλαμβάνει κυρίως το μέσο IR (2,5 μm - 50 μm , που αντιστοιχεί σε κυματάρθμους 4000 - 200 cm^{-1}). Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων, λόγω απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας (στο άπω IR παρατηρούνται μεταβολές στην περιστροφή τους), στην οποία βασίζεται η μέθοδος αυτή. Συνήθως, ένα φασματοφωτόμετρο FTIR λειτουργεί στην περιοχή 4000 - 400 cm^{-1} .

Καθώς τα μόρια μιας ένωσης απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία, διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι εκείνες στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή (π.χ. μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα ή μόρια με ομοιοπολικό δεσμό). Η διπολική ροπή των μορίων αυτών αλλάζει κατά τη διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής διαδικασίας. Απορρόφηση παρατηρείται όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου. Αντίθετα, αν ένα διατομικό μόριο (π.χ. H_2 , Cl_2) δεν έχει διπολική ροπή, δεν διεγείρεται η περιστροφή και η δόνησή του με απορρόφηση ακτινοβολίας, οπότε είναι αδρανές στην υπέρυθρη φασματοσκοπία.

Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα και χρησιμεύει στην ποιοτική ανάλυση και τον προσδιορισμό της δομής μιας ένωσης. Δηλαδή, ελέγχεται η φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και η διάταξή τους στον χώρο. Καθώς, όμως, η ποσότητα της ενέργειας που απορροφάται είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, προκύπτουν και πληροφορίες σχετικά με τη συγκέντρωση ενός συστατικού σ' ένα δείγμα.

Τα πολυατομικά μόρια δονούνται με πολλαπλούς τρόπους και προκύπτουν οι αντίστοιχες δονήσεις: τάσης, κάμψης (ή ψαλιδισμού), σείσης, αιώρησης, συστροφής. Οι κυριότερες δονήσεις που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση ενός μορίου, είναι οι δονήσεις τάσης (ν) και κάμψης (δ).

Στα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR), ακτινοβολία από μια πηγή προσπίπτει σε έναν διαχωριστή δέσμης, που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητάς του, δημιουργούνται δύο δέσμες. Η μία δέσμη προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο, ενώ η άλλη σε ένα κινητό κάτοπτρο, του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά λίγα nm από τον διαχωριστή δέσμης. Οι δύο δέσμες αυτές, αφού ανακλαστούν, επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης, όπου συμβάλλουν. Μετά την συμβολή, ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στον χώρο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Ως αποτέλεσμα, περίπου το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή, παρ' όλο που οι δύο δέσμες διέσχισαν διαφορετικές διαδρομές.

Τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance, ATR) χρησιμοποιούνται για την ανάλυση δειγμάτων, που είναι δύσκολα στον χειρισμό τους ως προς τις τεχνικές προετοιμασίας (π.χ. παρασκευή δισκίων με KBr). Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία διέρχεται από τη διεπιφάνεια, ενός δεύτερου υλικού με μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης, υφίσταται ολική ή μερική ανάκλαση μετά τη διείσδυσή της στο υλικό στο ήμισυ περίπου του μήκους κύματος. Το δείγμα απορροφά ένα μέρος της ακτινοβολίας. Στην μέθοδο αυτή, η υπέρυθη ακτινοβολία διαπερνά το δείγμα με γωνία 45° και υφίσταται πολλαπλές ανακλάσεις στη διεπιφάνεια ενός κρυστάλλου με υψηλό δείκτη διάθλασης (π.χ. ZnSe) και του δείγματος. Οι πολλαπλές ανακλάσεις της IR ακτινοβολίας στο δείγμα έχουν ως αποτέλεσμα να αυξάνουν τον λόγο του σήματος προς τον θόρυβο και επομένως να αυξάνει με αυτόν τον τρόπο η ένταση των ταινιών του φάσματος, ακόμα και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Για την επίτευξη καλής επαφής μεταξύ του κρυστάλλου και του δείγματος, χρησιμοποιείται κατάλληλος εξοπλισμός που πιέζει το δείγμα πάνω στον κρύσταλλο. Το βασικό πλεονέκτημα της ATR-FTIR έναντι στην FTIR έγκειται στο ότι απαιτείται απειροελάχιστη ποσότητα δείγματος, το οποίο δεν υπόκειται σε καμία επεξεργασία, ούτε ομογενοποιείται για το σχηματισμό δισκίου με σκόνη KBr [2, 6, 9-11].

II.ε Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της μοριακής δομής οργανικών και ανόργανων υλικών και βασίζεται στο φαινόμενο της σκέδασης μέρους της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας πάνω στα μόρια ενός δείγματος. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία αυτή είναι διαφορετικής συχνότητας από την αρχική (η αρχική συχνότητα καλείται ακτίνα Rayleigh) και το φαινόμενο αυτό καλείται μη ελαστική σκέδαση, μεταβολή που είναι χαρακτηριστική της ταυτότητας των μορίων. Το μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που σκεδάζεται είναι πολύ μικρό, έτσι είναι απαραίτητη η χρήση ισχυρών πηγών μονοχρωματικής ακτινοβολίας για τη διέγερση αυτή. Όταν η σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι μεγαλύτερου μήκους κύματος από την προσπίπτουσα

(μικρότερης ενέργειας), η σκέδαση ονομάζεται Stokes. Οι φασματικές γραμμές Stokesοφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Στην αντίθετη περίπτωση έχουμε τη σκέδαση anti-Stokes και οι φασματικές γραμμές αυτές οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις. Οι γραμμές anti-Stokes είναι πολύ ασθενείς, επειδή οι μεταπτώσεις γίνονται από μία διεγερμένη στάθμη και καταλήγουν στη θεμελιώδη στάθμη.

Το φάσμα Raman παράγεται όταν η μοριακή δόνηση ή περιστροφή ενός μορίου προκαλεί κάποια μεταβολή στη πολωσιμότητά του. Η πολωσιμότητα είναι μέτρο της δυνατότητας επαγωγής διπόλου (δυνατότητα κίνησης ηλεκτρονίων) ως αποτέλεσμα του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του εισερχόμενου φωτονίου. Η διαφορά από τα φάσματα υπερύθρου είναι ότι σε αυτά η μοριακή δόνηση ή περιστροφή παράγει μεταβολή της διπολικής ροπής και όχι της πολωσιμότητας. Όπως και στο IR, έχουμε ενεργές και μη ενεργές ουσίες στο Raman. Συνδυαστικά, μπορούμε να αντλήσουμε σημαντικές πληροφορίες για τις εξεταζόμενες ουσίες.

Γενικά, στην περιοχή κάτω από τα 400 cm^{-1} , παρουσιάζονται οι δονήσεις των δεσμών μεταλλικών στοιχείων, που είναι συνηθισμένα στοιχεία των χρωστικών ουσιών. Καθώς τα φασματοφωτόμετρα Raman λειτουργούν συνήθως έως κάτω από τα 200 cm^{-1} ή έως τα 100 cm^{-1} , η φασματοσκοπία Raman προσφέρεται για τη μελέτη χρωστικών ουσιών και συμπληρώνει τη φασματοσκοπία FTIR.

Το φασματοφωτόμετρο Raman διαθέτει πηγή λέιζερ, η οποία εκπέμπει ακτινοβολία που διέρχεται πρώτα από μονοχρωμάτορα. Στη συνέχεια η ακτινοβολία διέρχεται από πολωτή και φακό εστίασης και καταλήγει στο δείγμα. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται από φακό συλλογής, οδηγείται σε δεύτερο πολωτή (αναλυτή) και καταλήγει στο φασματοφωτόμετρο, όπου η ακτινοβολία αναλύεται μέσω φωτοπολλαπλασιαστή. Η καταγραφή των φασμάτων γίνεται γραμμικά ως προς τη συχνότητα της ακτινοβολίας (σε κυματάρια).

Τα φασματοφωτόμετρα micro-Raman διαθέτουν μικροσκόπιο και κάμερα CCD, όπου ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου εστιάζει τη δέσμη λέιζερ και λειτουργεί ταυτόχρονα ως φακός συλλογής. Συγκριτικά με τα φασματοφωτόμετρα Raman υπερτερούν καθώς παρέχουν τη δυνατότητα ανάλυσης απειροελάχιστης ποσότητας δείγματος και συγκεκριμένων περιοχών [11, 12].

II.στ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X Ray Analysis, SEM-EDX)

Ένα από τα πιο κατάλληλα και αποτελεσματικά όργανα για τη μελέτη της μικροδομής των υλικών είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, το οποίο επιτρέπει τη μεγέθυνση της απεικόνισης έως $\times 100.000$ και παρουσιάζει διακριτική ικανότητα της τάξης nm ή λιγότερο.

Η λειτουργία της μεθόδου βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας του δείγματος με την υψηλής ενέργειας προσπίπτουσα ακτινοβολία Χ: Η πηγή διέγερσης

παράγει ηλεκτρόνια που επιταχύνονται με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού. Όταν αυτά προσπέσουν στην επιφάνεια του δείγματος, παράγεται ένα πλήθος σημάτων: οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και φωσφορισμός ακτίνων Χ. Με το κατάλληλο σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών ακτίνων Χ (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDX και Energy Dispersive Analysis, EDS), συλλέγονται τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

Αν η ενέργεια των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να προκαλέσει διέγερση ατόμου του δείγματος με απελευθέρωση ηλεκτρονίων από εσωτερική στιβάδα, έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ, ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στιβάδων, είναι χαρακτηριστική του στοιχείου από το οποίο εκπέμπονται και δίνει πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από τα άτομα του δείγματος, καθώς συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας παρέχουν πληροφορίες για την τοπογραφία.

Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν απαιτείται προετοιμασία του δείγματος, έτσι αποτελεί πολύτιμη μέθοδο ανάλυσης επειδή διατηρείται η ακεραιότητά του [5, 6].

II.ζ Βιβλιογραφία

1. Sheppard C. (2004) Microscopy Overview. In Encyclopedia of Modern Optics, Volume 3, Publisher: Elsevier Editors: R. D. Guenther, D. G. Steel, L. Bayvel, DOI: 10.1016/B0-12-369395-0/00823-X.
2. Κουή Μ., Χειλάκου Ε., Θεοδωρακέας Π., Δρίτσα Β., Αβδελίδης Ν. (2016) Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών. Σύγγραμμα από την δράση «ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα», Αθήνα, σ. 220
3. Shugar A. N., Mass J. L. (2012) Studies in Archaeological Science. Handheld XRF for Art and Archaeology. Leuven University Press, Belgium.
4. Van Grieken R. and Markowicz A. (2002) Handbook of X-Ray Spectrometry, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York.
5. Κουή Μ. (2005) Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού των Υλικών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα
6. Ώξενκιουν-Πετροπούλου Μ. (2012) Φασματομετρικές Μέθοδοι, Γ' Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα
7. Ορφανάκος Β. Κ. (2004) Χρωματομετρία. Βασικές Αρχές. Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε., Αθήνα
8. Hunt R.W.G. and Pointer M.R. (2011), Measuring Color, 4th Edition (The Wiley-IS&T series in imaging science and technology) John Wiley & Sons, Ltd, UK.
9. Θεοφανίδης Θ., Αναστασοπούλου Ι. (1997) Φασματοσκοπία Δονήσεων. Συμμετρία. Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα
10. Stuart B. (2004) Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. ATTS-Analytical Techniques in the Sciences Series. ISBN: 978-0-470-85428-0.
11. Lin-Vien D. et al (1991) The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Academic Press.
12. Ράπτης Ι. (2016) Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μεθόδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», Ε.Μ.Π., σ. 20-23

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων σε Αρχαίες Τοιχογραφίες από τις Ακροπόλεις των Μυκηνών και της Τίρυνθας (14^{ος} - 12^{ος} αι. π.Χ.) και από τον Προϊστορικό Οικισμό του Ακρωτηρίου Θήρας (16^{ος} αι. π.Χ.)

1.1 Θεωρητικό μέρος

1.1.1. Χρωστικές ουσίες - πιγμέντα

Χρωστικό υλικό είναι μια λεπτόκοκκη χρωμοφόρος ουσία η οποία όταν αναμιχθεί με απόλυτα διαφανές υλικό, το χρωματίζει και δημιουργεί τη χρωματική εντύπωση ή αντίληψη.

Διακρίνονται δύο κατηγορίες χρωστικών υλικών, με βάση τη φύση τους, τα **βαφικά υλικά ή βαφές** και οι **χρωστικές ουσίες ή πιγμέντα** (pigments). Οι βαφές είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες διαλύονται σε διαλυτικό μέσο και συνήθως χρησιμοποιούνται για τη βαφή υφασμάτων κ.α. Οι χρωστικές ουσίες είναι συνήθως ανόργανες ουσίες, αλλά και οργανικές, που σχηματίζουν αιώρημα με το διαλυτικό μέσο και χρησιμοποιούνται κυρίως στη ζωγραφική, λόγω της καλυπτικής τους ικανότητας.

Για τις χρωμοφόρες ουσίες που χρησιμοποιούνται στη ζωγραφική απαιτείται να βρίσκονται σε στερεή κατάσταση σε δεδομένες συνθήκες και να είναι χημικά σταθερές και αδρανείς προς τα υπόλοιπα συστατικά του χρωματικού στρώματος και του αέρα. Η χημική αδράνεια της ουσίας, κάποιες φορές, απαιτείται κι ως προς τα ισχυρά οξέα ή τις βάσεις. Επιπλέον, απαιτείται η σταθερότητά της σε υψηλές θερμοκρασίες [1-3].

1.1.1.1. Φύση και ιδιότητες των πιγμέντων

Οι χρωστικές ουσίες (pigments) είναι έγχρωμα, λεπτόκοκκα υλικά τα οποία δεν διαλύονται αλλά σχηματίζουν αιώρημα με το μέσο στο οποίο διασπείρονται. Βάσει της προέλευσής τους, διακρίνονται σε **φυσικές ή τεχνητές**, ενώ βάσει της χημικής φύσης τους κατηγοριοποιούνται σε **οργανικές ή ανόργανες**.

Στις ανόργανες χρωστικές εντάσσονται διάφορα οξείδια και σουλφίδια, ανθρακικά, θειικά, χρωμικά και πυριτικά άλατα μετάλλων. Λίγες χρωστικές ουσίες είναι σύμπλοκα άλατα, όπως το μπλε της Πρωσίας $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, και το πράσινο του σμαραγδιού (emerald green) $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, ενώ οι μοναδικές που χρησιμοποιούνται σε στοιχειακή μορφή είναι το μαύρο του άνθρακα (κάρβουνο φυτικής ή ζωικής προέλευσης), ο χρυσός και ο άργυρος.

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των πιγμέντων είναι η χρωματική εντύπωση, η ικανότητα χρωματισμού, η ικανότητα επικάλυψης, η χημική σταθερότητα και αδράνεια και η ικανότητα προσρόφησης οργανικού μέσου. Αναλυτικά, η **χρωματική εντύπωση (ή αντίληψη)** μιας χρωστικής ουσίας, οφείλεται στην ενεργειακή κατάσταση των ατομικών τροχιακών των ατόμων από τα οποία αποτελείται, αλλά και στα μοριακά τροχιακά, που

προκύπτουν από την υπερκάλυψη των ατομικών τροχιακών του μεταλλικού ιόντος και του υποκαταστάτη, κάτι που επηρεάζει την ορατή ακτινοβολία που εκπέμπεται. Η **ικανότητα χρωματισμού** είναι η ικανότητα του πιγμέντου να δίνει το χρώμα σε άλλα υλικά. Η **ικανότητα επικάλυψης** αφορά στο ελάχιστο πάχος του χρωματικού στρώματος, το οποίο χρειάζεται για να επικαλυφθεί πλήρως το υποκείμενο στρώμα και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Οι παράγοντες αυτοί είναι η φύση του συνδετικού μέσου και ο δείκτης διάθλασης του πιγμέντου αυτού καθαυτού αλλά και σε σχέση με τον δείκτη διάθλασης του συνδετικού μέσου. Η **χημική σταθερότητα και αδράνεια** προς τις άλλες ουσίες είναι πολύ σημαντικές ιδιότητες των πιγμένων. Σε λίγες περιπτώσεις ουσιών μπορεί να παρατηρηθεί χημική αλληλεπίδραση μεταξύ τους, σε συγκεκριμένες συνθήκες ικανές να ευνοήσουν χημική αντίδρασή τους. Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου χρησιμοποιούνται στο μείγμα συνδετικά υλικά, που είναι οργανικοί φορείς. Ένας τέτοιος φορέας περιβάλλει κάθε κόκκο της χρωστικής, έτσι ώστε να μην έρχεται σε επαφή με τους κόκκους των άλλων χρωστικών του μείγματος αλλά ούτε να εκτίθεται στους περιβαλλοντικούς παράγοντες. Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες (το οξυγόνο του αέρα, η θερμοκρασία, η υγρασία, η ακτινοβολία) επηρεάζουν επίσης την χημική σταθερότητα των πιγμένων, όμως τα περισσότερα πιγμένα είναι χημικά σταθερά ως προς τους παράγοντες αυτούς.

Άλλοι παράγοντες οι οποίοι ενδιαφέρουν, επειδή επηρεάζουν τις ιδιότητες ενός πιγμέντου, είναι το μέγεθος των κόκκων, το σχήμα των κόκκων, το ειδικό βάρος και ο δείκτης διάθλασης του πιγμέντου. Το **μέγεθος των κόκκων** επηρεάζει την ένταση με την οποία ένα πιγμένο ανακλά το φως (το επιθυμητό μέγεθος είναι περίπου 0,2 - 0,4 μm). Όταν το μέγεθος είναι μικρότερο (έως 0,01 μm) αυξάνεται η διαφάνεια του χρωματικού στρώματος (δηλαδή επηρεάζεται αρνητικά η ικανότητα επικάλυψης), ενώ όταν είναι μεγαλύτερο (έως μερικά μm), επηρεάζεται αρνητικά η ομαλότητα της χρωματικής επίστρωσης. Το **σχήμα των κόκκων** μπορεί να είναι κυβικό, σφαιρικό, ακανόνιστο κ.α. και επιδρά σε πολλές ιδιότητες των πιγμένων. Η μικροκρυσταλλική μορφή προσδίδει στο πιγμένο καλή ικανότητα χρωματισμού. Τα πιγμένα που έχουν πολυγωνικούς κόκκους ακανόνιστου μεγέθους είναι αυτά που παράγονται από λειοτριβήση ορυκτών, όπως ο μαλαχίτης ή το κιννάβαρι, ενώ ο βαθμός της λειοτριβήσης επηρεάζει το μέγεθός τους. Μερικές γαιώδεις χρωστικές (προερχόμενες από ιζηματογενή εδάφη) έχουν μικρούς κόκκους, διαφόρων αποχρώσεων με περισσότερο ή λιγότερο στρογγυλεμένα άκρα, όπως η πράσινη γη. Οι χρωστικές που παράγονται από την χημική επίδραση χημικών ουσιών σε μέταλλα έχουν κατά κανόνα κρυσταλλικούς κόκκους, όπως το λευκό του μολύβδου, ενώ οι χρωστικές που είναι προϊόντα καύσης, όπως το λευκό του ψευδαργύρου και το μαύρο του άνθρακα, έχουν πιο μικρούς ομοιόμορφους κόκκους. Αναφορικά με το **ειδικό βάρος** των χρωστικών ουσιών, αυτό πρέπει να είναι παραπλήσιο, όταν κάποιες χρωστικές χρησιμοποιούνται στο ίδιο μείγμα, διαφορετικά μπορεί να προκύψει μερικός διαχωρισμός τους και να επηρεάσει αρνητικά την ομοιογένεια στο χρωματικό στρώμα. Ο **δείκτης διάθλασης** των χρωστικών έχει άμεση σχέση με την ικανότητα επικάλυψης (ή καλυπτική ικανότητα) του χρωματικού στρώματος, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται ο δείκτης διάθλασης της χρωστικής να είναι μεγαλύτερος από τον δείκτη διάθλασης του συνδετικού μέσου. Ακόμα, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ των δύο, τόσο καλύτερη είναι η ικανότητα επικάλυψης ενός χρωματικού στρώματος [1-4].

1.1.2. Οι χρωστικές ουσίες στην Αρχαία Ελλάδα - Κατάταξή τους βάσει της χρωματικής εντύπωσης που δημιουργούν

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι χρωστικές ουσίες που είναι γνωστό ότι χρησιμοποιούνταν στην αρχαία Ελλάδα, τόσο από γραπτές πηγές, όσο και από πληθώρα ερευνητικών μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί και τεκμηριώνουν τη συστηματική τους χρήση, οι οποίες ταξινομούνται βάσει της χρωματικής τους ταυτότητας [5-28, 103-108].

✓ Μαύρα χρώματα

Μαύρο του άνθρακα: Ο όρος αυτός είναι μια γενική ονομασία και συχνά αντιπροσωπεύει όλα τα μαύρα πιγμέντα που βασίζονται στον άμορφο άνθρακα. Στην αρχαιότητα, το μαύρο του άνθρακα προερχόταν από την καύση διαφόρων υλικών. Συγκεκριμένα, από την καπνιά (φούμο, αιθάλη) που δημιουργείται από την ατελή καύση λαδιού (lamp black), ρετσινιού, πίσσας ή άλλης πρώτης ύλης, από τα ξυλοκάρβουνα (μαύρο του κάρβουνου) που δημιουργούνται καίγοντας κληματόβεργες (vine black) ή άλλου είδους ξυλεία, ή ακόμα και από την καύση οστών (bone black) γενικά ή συγκεκριμένα του ελεφαντοστού (ivory black). Το μαύρο αυτό έχει καλή ικανότητα επικάλυψης και χρησιμοποιείται από τους προϊστορικούς χρόνους, αρχικά για γραφή και σχεδίαση, ενώ η χρήση του δεν σταμάτησε ποτέ. Σήμερα, το πιγμέντο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στην τέχνη και ιδιαιτέρως στα σκίτσα των καλλιτεχνών στα υποστρώματα των ζωγραφικών έργων, όσο και στη βιομηχανία και είναι γνωστό για την εξαιρετική καλυπτική του ικανότητα, ανεξάρτητα από τη μορφή του υλικού, που μπορεί να διαφέρει λόγω της διαφορετικής προέλευσης της πρώτης ύλης. Το μέγεθος των σωματιδίων ποικίλει (1-100 μm) όπως και το σχήμα. Όλα τα μαύρα του άνθρακα, ανεξαρτήτως πρώτης ύλης, είναι πολύ σταθερά και δεν επηρεάζονται από περιβαλλοντικούς ή χημικούς παράγοντες ή διεργασίες, εκτός από την καύση η οποία μετατρέπει το μαύρο του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα.

Πυρολουσίτης (MnO₂): Αναφέρεται και ως μαύρο του μαγγανίου και έχει χρησιμοποιηθεί από τους προϊστορικούς χρόνους. Ως ορυκτό είναι από το συνηθέστερα και σημαντικότερα ορυκτά του μαγγανίου. Συνδέεται και απαντάται μαζί με άλλα οξειδία και υδροξειδία του μαγγανίου και του σιδήρου καθώς και με άλλα ορυκτά όπως ο ασβεστίτης. Το χρώμα του μπορεί να ποικίλει από μεταλλικό μαύρο, μαύρο-μπλε, μεταλλικό γκρι ή καφέ-μαύρο.

Μαγνητίτης (Mars black): Ορυκτό οξείδιο του σιδήρου με ιδανική σύνθεση Fe²⁺Fe₂³⁺O₄ (ή Fe₃O₄), παρότι μπορεί να υπάρχουν και ελάχιστες ποσότητες Mg, Al, Ti, Mn, Ca και Ni. Ο μαγνητίτης εμφανίζεται συνήθως ως μαύροι οκτάεδροι κρύσταλλοι με μεταλλική λάμψη ή σε κοκκώδη ή συμπαγή μορφή. Όπως υποδηλώνει και το όνομά του, είναι ένα ισχυρά μαγνητικό ορυκτό και μάλιστα, ως ένα από τα λίγα φυσικά μαγνητικά υλικά, ο μαγνητίτης ενθουσίαζε τους αρχαίους πολιτισμούς και «έδειξε τον δρόμο» προς τη μοντέρνα πυξίδα. Βρίσκεται σε πυριγενή πετρώματα, σε πετρώματα που έχουν υποστεί μεταβολές λόγω υψηλής θερμοκρασίας, πίεσης ή άλλων φυσικών παραγόντων και σε υδροθερμικές φλέβες.

Παρά την συχνή εμφάνιση του μαγνητίτη στη φύση, σε λίγα ιστορικά αντικείμενα έχει ταυτοποιηθεί.

✓ **Λευκά χρώματα**

Λευκό του μολύβδου ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$): Γνωστό από την αρχαιότητα ως *cerussa* (ψιμύθιο), το λευκό του μολύβδου ως ορυκτό απαντάται στη φύση με τη μορφή του κερουσίτη ($PbCO_3$) και του υδροκερουσίτη ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$). Χαρακτηρίζεται από μεγάλη πυκνότητα, πολύ καλή καλυπτική ικανότητα, σταθερότητα και αντοχή στο χρόνο. Όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα, το λευκό του μολύβδου μπορεί να μετατραπεί σε θειούχο μόλυβδο (μαύρου χρώματος), γι' αυτό απαιτούσε τη χρήση οργανικού συνδετικού μέσου.

Το λευκό του μολύβδου ήταν το σημαντικότερο λευκό χρώμα στη ζωγραφική, λόγω των ιδιοτήτων του και της εντυπωσιακής λευκότητάς του, μέχρι και τον 19^ο αι., οπότε εγκαταλείφθηκε, λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του και αντικαταστάθηκε από άλλες λευκές χρωστικές όπως το λευκό του τιτανίου ή το λευκό του ψευδαργύρου. Παρά τη δηλητηριώδη δράση του έχει χρησιμοποιηθεί ακόμα και ως καλλυντικό.

Ιστορικά, υπάρχουν πάρα πολλές συνταγές για την παρασκευή αυτής της χρωστικής, από τον Θεόφραστο καθώς και μεταγενέστερες (μεσαιωνικές).

Λευκά από ασβέστη - Λευκές γαίες: Στις λευκές γαίες περιλαμβάνονται τα λευκά ορυκτά ασβεστίτης, γύψος και καολινίτης.

Ο **ασβεστίτης** (ή κιμωλία ή ανθρακικό ασβέστιο $CaCO_3$) αποτελεί ένα από τα πιο συνηθισμένα ορυκτά και απαντάται στη φύση κυρίως σε ιζηματογενή πετρώματα όπως ο ασβεστόλιθος καθώς και στο μάρμαρο. Ως καθαρό ορυκτό είναι λευκό με θαμπή ή υαλώδη λάμψη, όμως πολλές φορές οι προσμίξεις που περιέχει του προσδίδουν διάφορες αποχρώσεις (πρασινωπές, κοκκινωπές, γκριζες κ.α.). Ο ασβεστίτης μετά από επεξεργασία που περιλαμβάνει σύνθλιψη σε λεπτόκοκκη λευκή σκόνη, είναι η παλαιότερη λευκή χρωστική. Χρησιμοποιείται ευρέως από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα σε όλα τα είδη ζωγραφικής, καθώς είναι πολύ σταθερή χρωστική, δεν είναι τοξική και παρουσιάζει συμβατότητα με σχεδόν όλες τις χρωστικές. Εξάιρεση αποτελεί το μπλε της Πρωσίας, το οποίο είναι ευαίσθητο στα αλκάλια.

Ο **γύψος** (ένυδρο θειικό ασβέστιο - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) είναι γνωστός από την αρχαιότητα και ως Τυμφαϊκή γη και αποτελεί το συνηθέστερο ορυκτό θείου. Απαντάται κυρίως σε ιζηματογενείς αποθέσεις μαζί με ασβεστόλιθους και αργιλοπυριτικά άλατα, σε όλο τον κόσμο, αλλά κυρίως στην Ευρώπη, στις Η.Π.Α. και τον Καναδά, ενώ ο Θεόφραστος αναφέρει την Κύπρο ως σημαντική πηγή γύψου κατά την αρχαιότητα. Ο γύψος παρουσιάζεται κυρίως στα υλικά προετοιμασίας του καμβά (*gesso*), αλλά και των γλυπτών και των τοιχογραφιών.

Ο **καολινίτης** ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) είναι γνωστός από τον Θεόφραστο ως Μηλία γη (επειδή προερχόταν από τη Μήλο) και ως ορυκτό έχει χρώμα λευκό ή σε μερικές περιπτώσεις υποκίτρινο.

✓ Κόκκινα χρώματα

Κιννάβαρι: Το κιννάβαρι (HgS) είναι μέταλλευμα φυσικού θειούχου υδραργύρου και ιστορικά μία από τις σημαντικότερες και ακριβότερες χρωστικές ουσίες, σύμβολο υψηλής κοινωνικής θέσης, γνωστή από την αρχαιότητα.

Το χρώμα του ορυκτού (κινναβαρίτης) είναι συνήθως καστανωπό ή βαθύ κόκκινο, όμως όταν κονιορτοποιηθεί γίνεται φωτεινό κόκκινο. Ως τεχνητή χρωστική ουσία παρασκευάστηκε από τον 8^ο αι. και ονομάζεται vermilion (βερμίλιον). Έχει χρησιμοποιηθεί σε κινέζικες επιγραφές σε οστά (2000 π.Χ.), σε αιγυπτιακά πορτραίτα "Fayum" της Κοπτικής περιόδου, σε ρωμαϊκές τοιχογραφίες (1^{ος} -3^{ος} αι. μ.Χ.) αλλά και σε έργα των Bellini, Botticelli κ.α. από την εποχή της Αναγέννησης στην Ιταλία. Θεωρείται ότι ήταν γνωστό στην Ελλάδα από τον 6^ο αι. π.Χ. και πιθανώς από πολύ πιο πριν στη Μικρά Ασία. Σαφής αναφορά στο κιννάβαρι γίνεται από τον Θεόφραστο.

Κύριες πηγές της πολυπόθητης αυτής χρωστικής ύλης στην αρχαιότητα κατά τον Θεόφραστο και τον Πλίνιο ήταν η Ανδαλουσία και η Ίστρια.

Παραδείγματα πρόσφατων σημαντικών έργων στα οποία υπάρχει κιννάβαρι είναι κινέζικα και ιαπωνικά ζωγραφικά έργα του 19^{ου} αι. σε χαρτί και μετάξι, ισπανικές τοιχογραφίες καθώς και γεωμετρικά σχέδια στη Ιεραποστολική εκκλησία Tumacasogí στην Αριζόνα που τοποθετούνται στις αρχές του 19^{ου} αι. Τέλος, αναφέρεται η χρήση της χρωστικής κιννάβαρι στο έργο του Monet "Water-Lilies", το οποίο χρονολογείται μετά το 1916.

Ως ουσία είναι τοξική και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ανθεκτικότητα στο φως, ενώ όταν εκτίθεται σε ισχυρή υπεριώδη ακτινοβολία μπορεί να γίνει σκούρα καστανή ή μαύρη, καθώς μετατρέπεται σε υποπροϊόν του θειούχου υδραργύρου (μετακιννάβαρι).

Μίνιο: Το μίνιο, γνωστό και ως πορτοκαλί ή κόκκινο του μολύβδου (Pb₃O₄), είναι το τεχνητό φωτεινό πορτοκαλέρυθρο πιγμέντο, από τα πρώτα που παρασκευάστηκαν, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ευρέως από τους κλασσικούς χρόνους και κατά τον Μεσαίωνα, ενώ χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα. Είναι ιδιαίτερα τοξική χρωστική, όπως και οι περισσότερες ενώσεις του μολύβδου. Το φυσικό ορυκτό μίνιο (από το λατινικό minium) ίσως χρησιμοποιήθηκε ως πιγμέντο μόνο για ένα σύντομο χρονικό διάστημα. Ήδη από τις αρχές του 5^{ου} αι. π.Χ. αναφέρεται στην Κίνα η τεχνητή παρασκευή πιγμέντου από μόλυβδο, ενώ δεν υπάρχουν αποδείξεις ότι το φυσικό μίνιο χρησιμοποιήθηκε ποτέ στην Κίνα. Κόκκινο του μολύβδου βρέθηκε επίσης σε αντικείμενα στην αρχαιολογική τοποθεσία Hawara της Αιγύπτου. Κόκκινο του μολύβδου έχει ταυτοποιηθεί και σε τοιχογραφίες και ζωγραφικά έργα σε μετάξι στην Κεντρική Ασία, που χρονολογούνται από τον 10^ο έως τον 11^ο αι. Χρησιμοποιούταν ευρέως σε μεσαιωνικά χειρόγραφα, τόσο μόνο του όσο και με βερμίλιον. Δε θεωρείται σύννηθες πιγμέντο στους ευρωπαϊκούς πίνακες ζωγραφικής, ωστόσο έχει βρεθεί σε ευρωπαϊκά έργα που χρονολογούνται από το 1300 ως το 1900. Όταν η εξασφάλιση της χρωστικής κιννάβαρι ήταν δύσκολη και δεν είχε διαδοθεί ακόμα η χρήση του συνθετικού βερμίλιον, το πορτοκαλέρυθρο μίνιο αποτελούσε την πιο κοντινή λύση στο φωτεινό κόκκινο χρώμα για έναν ζωγράφο.

Το μίνιο παράγεται με διάφορες μεθόδους: ψήσιμο λιθάργυρου (PbO) σε αέρα ή οξείδωση λιωμένου λευκού του μολύβδου για κάποιες ώρες σε θερμοκρασία 480°C.

Χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα και λεπτή υφή. Τα βασικά μειονεκτήματά του είναι ότι όταν εκτίθεται στον ήλιο υφίσταται φωτοξείδωση και αποκτά ανοιχτό ροζ ή καφετί-κόκκινο χρώμα, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, καθώς και η μεγάλη τοξικότητά του. Έχει την τάση να σκουραίνει στις νερομπογιές και τις τοιχογραφίες, αλλά σε λάδι είναι αρκετά σταθερό, έτσι χρησιμοποιείται ευρέως στις ελαιογραφίες, παρά την χαμηλή του ικανότητα χρωματισμού. Πολλές από τις καλές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του κόκκινου του μολύβδου στο λινέλαιο μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό σαπώνων του μολύβδου, λόγω της αντίδρασης του πιγμέντου με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα του λινέλαιου. Μεγάλης σημασίας είναι οι αντιοξειδωτικές του ιδιότητες στο σίδηρο.

Αιματίτης: Ο αιματίτης (Fe_2O_3) είναι άνυδρο οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου και αποτελεί βασικό συστατικό πολλών γαιωδών χρωστικών κοκκινωπής, συνήθως, απόχρωσης, όπως η κόκκινη ώχρα που περιγράφεται ακολούθως. Ως ορυκτό η απόχρωσή του είναι καστανοκόκκινη έως καστανόμαυρη, ενώ όταν κονιορτοποιηθεί παρουσιάζει καστανοκόκκινη ή κερασόχρωμη απόχρωση. Συνυπάρχει με άλλα ορυκτά όπως ο λειμωνίτης, ο ιλμενίτης, ο μαγνητίτης, ο σιδηρίτης κ.α.

Κόκκινες ώχρες: Η ώχρα είναι μια γενική ονομασία και περιλαμβάνει τις φυσικές γαίες που παρουσιάζουν διάφορα χρώματα και αποχρώσεις, κίτρινο, καστανοκίτρινο, καστανέρυθρο, κόκκινο έως βαθύ πορφυρό, το κύριο χρωμοφόρο συστατικό των οποίων είναι ένα οξείδιο του σιδήρου. Το χρώμα μιας ώχρας εξαρτάται κυρίως από τρεις παράγοντες. Αρχικά, από την ταυτότητα του οξειδίου του σιδήρου που περιέχουν ως κύριο συστατικό, με τις πιο σκουρόχρωμες κοκκινωπές ώχρες να περιέχουν κυρίως τον **αιματίτη** και τις πιο κιτρινωπές να είναι πλούσιες σε οξείδια του δισθενούς σιδήρου. Άλλος παράγοντας του χρώματος είναι η παρουσία και η περιεκτικότητα άλλων ορυκτών όπως ο καολινίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και άλλα αργιλοπυριτικά ορυκτά ή διάφορα μεταλλικά οξείδια. Επιπλέον, το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να μεταβάλει το χρώμα μιας ώχρας, όταν κονιορτοποιηθεί, από πορφυρό, καστανό έως ανοιχτό κίτρινο.

Οι κόκκινες ώχρες είναι από τις πιο συνηθισμένες χρωστικές που χρησιμοποιούνταν από την αρχαιότητα στις σπηλαιογραφίες και τις τοιχογραφίες έως σήμερα. Κυριολεκτικά, παρουσιάζονται ευρέως σε όλα τα μέρη της γης, στη ζωγραφική τέχνη όλων των ειδών και όλων των εποχών. Η πρώτη χρήση κόκκινης ώχρας πραγματοποιήθηκε από 270.000 έως 170.000 χρόνια πριν, από τους Homo Sapiens. Και αυτός ο όρος είναι γενικός και καλύπτει τις φυσικές γαίες αργιλοπυριτικών πετρωμάτων πλούσιων σε οξείδια του σιδήρου με πολλές αποχρώσεις του κόκκινου. Η απόχρωση εξαρτάται, μεταξύ των άλλων, από την περιεκτικότητα σε αιματίτη και ποικίλει από το πορτοκαλί έως το καφέ. Συνήθως, μια κόκκινη ώχρα περιέχει κυρίως αιματίτη σε μείγμα με καολινίτη ή και άλλα αργιλοπυριτικά πετρώματα, ενώ μερικές φορές περιέχει και ασβεστίτη, ιλμενίτη (ορυκτό οξείδιο του τιτανίου και του σιδήρου $-\text{FeTiO}_3$), ρουτίλιο (TiO_2), άστριους (διάφορα τεκτοπυριτικά ορυκτά με Al και Si) και μαγνητίτη (Fe_3O_4).

Επιπλέον, οι κόκκινες ώχρες μπορούν να παραχθούν από την έψηση της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη (περιγράφεται ακολούθως).

Όλες οι ώχρες είναι πολύ σταθερές, συμβατές με όλα τα διαλυτικά μέσα και δεν επηρεάζονται από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Σήμερα, βρίσκονται σε αφθονία στην Κύπρο, την Ιταλία, τη Γαλλία, τις Η.Π.Α και την Αυστραλία.

Κι άλλες κοκκινωπές χρωστικές ανήκουν στην κατηγορία αυτή, όπως το Κόκκινο της Βενετίας (αρκετά φωτεινής και θερμής απόχρωσης), το Κόκκινο των Ινδιών και το *Carpi Mortuum* (σκούρας και ψυχρής απόχρωσης) και η Κόκκινη γη (Terra Rosa) από την Pozzuoli της Ιταλίας (χρώματος ροζ-σομόν).

✓ Κίτρινα χρώματα

Κίτρινες ώχρες: Οι κίτρινες ώχρες μαζί με τις κόκκινες ώχρες είναι από τις πρώτες και πολύ διαδεδομένες χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στην ιστορία, από τις παλαιολιθικές και νεολιθικές σπηλαιογραφίες έως και σήμερα, καθώς παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες και αφθονία στη φύση.

Μια κίτρινη ώχρα περιέχει ως κύρια συστατικά οξείδια του δισθενούς και του τρισθενούς σιδήρου αλλά σε ένυδρη μορφή. Συνήθως, το ορυκτό που επικρατεί σε μια κίτρινη ώχρα είναι ο **γκαιτίτης** [$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$] ή ο **λειμωνίτης** [$\text{FeO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$], έτσι έχουμε μια κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη (συνηθέστερα) ή τον λειμωνίτη, αντίστοιχα. Τα κοιτάσματα όμως δεν είναι αμιγή, έτσι τα παραπάνω συνυπάρχουν μαζί με άλλα ορυκτά όπως ο λεπιδοκροκίτης, [$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$], διάφορες αργιλοπυριτικές προσμίξεις (όπως καολινίτη), άστριους, ανθρακικά άλατα (ασβεστίτης, δολομίτης) αλλά και διάφορα άλλα, ανάλογα με την προέλευση της ώχρας.

Μια κίτρινη ώχρα παρουσιάζει ποικιλία αποχρώσεων του κίτρινου, καστανοκίτρινου και φαιοκάστανου.

Η προετοιμασία της κίτρινης ώχρας περιλαμβάνει πλύσιμο, υγρή άλεση και λείανση, οπότε παράγεται η χρωστική αυτή η οποία είναι κατάλληλη, όπως και οι κόκκινες ώχρες, για όλες τις συνθήκες και όλα τα διαλυτικά μέσα.

Με την έψηση της κίτρινης ώχρας, διεργασία γνωστή από την Παλαιολιθική εποχή, παράγεται κόκκινη ώχρα, μέσω της οξειδωσης σε οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου (αιματίτης), οπότε προκύπτει ώχρα με κοκκινωπή, καστανή ή βιολετί απόχρωση.

Ο γκαιτίτης είναι το πιο συνηθισμένο οξείδιο του σιδήρου που σχηματίζεται στη γη. Εδάφη πλούσια σε γκαιτίτη απαντώνται συνήθως σε μεγάλα γεωγραφικά πλάτη όπου το περιβάλλον έχει υψηλή υγρασία, ενώ εδάφη πλούσια σε αιματίτη είναι συνήθως τα τυπικά μεσογειακά. Κίτρινες ώχρες αναπτύσσονται πάνω από πετρώματα χαμηλής οξύτητας, ειδικά πάνω από μαλακούς ασβεστόλιθους και μάργες, αλλά και από ηφαιστειογενείς βράχους, με τα μεγαλύτερα κοιτάσματα, σήμερα, να τοποθετούνται στη Γαλλία και τη Νότια Αφρική.

Οι κίτρινες ώχρες πρέπει να διαχωρίζονται από τις σιένες (βλ. Καστανωπά και γήινα χρώματα - Σιένες), κάτι που πολλές φορές δεν γίνεται, καθότι οι τελευταίες παρουσιάζουν κάποιες διαφορές στη χημική σύσταση περιέχοντας και μικρές ποσότητες οξειδίου του μαγγανίου.

Κίτρινη σανδαράχη: (Orpiment, As_2S_2): Μαλακό ορυκτό με χρυσοκίτρινη έως πορτοκαλοκίτρινη απόχρωση που απαντάται σε υδροθερμικές φλέβες χαμηλών θερμοκρασιών, σε ηφαιστειογενείς περιοχές και θερμές πηγές και συνήθως δημιουργείται από την εξαλλοίωση της **κόκκινης σανδαράχης** (realgar As_4S_4) ή άλλων ορυκτών του αρσενικού.

Ως χρωστική, παρουσιάζει ανοιχτό κίτρινο χρώμα και ήταν διαδεδομένη από την αρχαιότητα, καθότι έχει ταυτοποιηθεί σε περσικά και αιγυπτιακά καθώς και σε έργα από όλη την Ασία. Αναφέρεται, δε, σε ελληνικές (ως «αρσενικό») και ρωμαϊκές πηγές.

Είναι εξαιρετικά τοξική, ασταθής κατά την έκθεσή της σε όζον απουσία φωτός (μετατρέπεται σε τριοξείδιο του αρσενικού) και ασύμβατη με χρωστικές του μολύβδου (π.χ. λευκό του μολύβδου, μίνιο) ή του χαλκού (π.χ. verdigris), χαρακτηριστικά που επέφεραν τον σημαντικό περιορισμό της χρήσης κατά τον μεσαίωνα.

✓ **Καστανωπά και γήινα χρώματα**

Όμπρες: Υπάρχουν δύο εκδοχές για την προέλευση της λέξης όμπρα. Η μία είναι η περιοχή Umbria της Ιταλίας, αρχική πηγή της παραγωγής της χρωστικής και η άλλη είναι η ιταλική λέξη ombra που σημαίνει σκιά. Οι φυσικές γαίες αυτές περιλαμβάνουν την **ωμή όμπρα** (raw umber) και την **ψημένη όμπρα** (burnt umber) οι οποίες περιέχουν ως κύριο συστατικό γκαιτίτη και αιματίτη, αντίστοιχα. Έτσι, με το ψήσιμο της ωμής όμπρας παράγεται η ψημένη όμπρα, διεργασία κατά την οποία ο γκαιτίτης μετατρέπεται σε αιματίτη. Ως προς τη χημική σύσταση, μια όμπρα περιέχει κατά 45-55% οξείδια του σιδήρου, 15% οξείδια του μαγγανίου και μικρές ποσότητες πυριτίου, αργιλίου κ.α., με την υψηλή αυτή περιεκτικότητα σε οξείδια του μαγγανίου να αποτελεί το χαρακτηριστικό γνώρισμα της όμπρας, τη διαφορά της δηλαδή από την ώχρα και αυτό που της προσδίδει την καστανωπή απόχρωση. Ανάλογα με την ακριβή σύσταση, η απόχρωση μιας όμπρας κυμαίνεται από το καφέ έως το κίτρινο.

Οι όμπρες χρησιμοποιούνται πιθανότατα από τους προϊστορικούς χρόνους, σίγουρα όμως αρκετά περισσότερο κατά τον Μεσαίωνα, μέχρι σήμερα. Κοιτάσματα βρίσκονται στη Γαλλία, τη Γερμανία, την Αγγλία και την Κύπρο, με την Κύπρο να έχει πολύ καλή ποικιλία, αλλά και σε όλη την Ευρώπη, καθώς και στις Η.Π.Α.

Όπως συμβαίνει και με άλλα ορυκτά, η όμπρα εξορύσσεται ως μάζα και για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική ουσία ακολουθείται η διαδικασία της άλεσης, πλύσης και κοσκίνισης. Τα σωματίδιά της είναι στρογγυλεμένα, με μέγεθος από 1 έως 50 μm. Οι όμπρες, όπως και οι ώχρες, παρουσιάζουν πολύ καλή μονιμότητα, δεν είναι τοξικές και δεν προσβάλλονται από τα αραιά οξέα και τα αλκάλια.

Σιένες: Πολλές φορές περιγράφονται ως ένα είδος κίτρινης ώχρας, όμως διαφέρουν ως προς τη χημική σύνθεση καθότι περιέχουν και ένα μικρό ποσοστό οξειδίων του μαγγανίου (λιγότερο από 10%), μικρότερο από αυτό που περιέχουν οι όμπρες. Έτσι, η σύνθεσή τους κυμαίνεται μεταξύ αυτής της ώχρας και αυτής της όμπρας. Η σιένες πήραν το όνομά τους από την πόλη Σιένα στην Τοσκάνη της Ιταλίας, όπου ήταν η αρχική πηγή της παραγωγής της χρωστικής αυτής. Όπως και οι όμπρες, οι σιένες διακρίνονται στις **ωμές σιένες** και τις **ψημένες σιένες**, με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη και τον αιματίτη, αντίστοιχα. Το χρώμα

τους ποικίλει και παρουσιάζει αποχρώσεις από κιτρινωπές έως καστανωπές, με τις ψημένες να παρουσιάζουν πιο κοκκινωπές αποχρώσεις. Ανάλογη με αυτή της όμπρας είναι η διαδικασία προετοιμασίας της σιένας.

Σιένα έχει ταυτοποιηθεί σε παλαιολιθική βραχογραφία σε σπήλαιο της Αλταμίρα, σε νωπογραφίες στην Ινδία, σε μεσαιωνικές τοιχογραφίες κ.α.

✓ Μπλε χρώματα

Λαζουρίτης - Lapis Lazouli: Ο Λαζουρίτης $[(Na,Ca)_8(Al,Si)_{12}O_{24}](S,Cl,SO_4)_2$ ως ορυκτό είναι θειούχο αργιλοπυριτικό άλας νατρίου και ασβεστίου και απαντάται κυρίως σε μεταμορφωσιγενή ασβεστολιθικά πετρώματα. Συναντάται συνήθως μαζί με ασβεστίτη, βολλαστονίτη και σιδηροπυρίτη και κατ' αυτόν τον τρόπο, σχηματίζει το πέτρωμα Lapis Lazouli με τον λαζουρίτη να αποτελεί το κύριο συστατικό του. Το Lapis Lazouli, λοιπόν, παρουσιάζει ένα βαθύ μπλε χρώμα από τον Λαζουρίτη, που κατά τόπους εμφανίζει μεταλλικές χρυσές περιοχές, χάρις στον σιδηροπυρίτη. Όταν κονιορτοποιηθεί, ανάλογα με τη σύνθεση του πετρώματος, παρουσιάζει από γκρι έως γαλάζια απόχρωση.

Η κύρια και καλύτερης ποιότητας πηγή του Lapis Lazouli υπήρχε σε αρχαία λατομεία του Αφγανιστάν από όπου εξορυσσόταν για περισσότερο από έξι χιλιετίες και χρησιμοποιούνταν στα κοσμήματα ως διακοσμητικός ημιπολύτιμος λίθος καθώς και στα κτήρια. Θεωρητικά, μπορεί να χρησιμοποιήθηκε και ως χρωστική ουσία, όμως δεν υπάρχουν αποδείξεις ότι πράγματι έλαβε αυτή τη χρήση, ούτε από τους αρχαίους Αιγύπτιους, ούτε από τους αρχαίους Έλληνες και Ρωμαίους. Άλλωστε, η πρώτη τεχνητή χρωστική ουσία, το Αιγυπτιακό μπλε, ήταν γνωστή στους αρχαίους Αιγύπτιους από το 3000 π.Χ. (βλ. Αιγυπτιακό μπλε, παρακάτω).

Το πέτρωμα αυτό, κατά τα αρχαία χρόνια μεταφερόταν αρχικά στην Αίγυπτο και στη συνέχεια στην Ευρώπη, ερχόταν λοιπόν «πέρα από τις θάλασσες» (ultramarine).

Σήμερα, ο όρος **ultramarine** αναφέρεται στο τεχνητό ανάλογο του Λαζουρίτη, με παρόμοια χημική σύσταση.

Ο Λαζουρίτης ως χρωστική ταυτοποιείται σε σπηλαιογραφίες του Αφγανιστάν του 6^{ου} - 7^{ου} αι. και σε μεταγενέστερα έργα τέχνης στην Περσία, το Θιβέτ και την Κίνα. Στην Ευρώπη, φαίνεται να χρησιμοποιήθηκε εκτενώς τον 14^ο και 15^ο αι. Γενικά ήταν ένα πολύ ακριβό υλικό και αποτελούσε ένδειξη πολυτέλειας.

Η χρήση του φυσικού ultramarine ελαττώθηκε με την εισαγωγή της συνθετικής μορφής το 1828.

Αιγυπτιακό μπλε: Το αιγυπτιακό μπλε είναι η πρώτη τεχνητή χρωστική ουσία που παρασκευάστηκε από τον άνθρωπο. Είναι ανόργανη χρωστική του τετραπυριτικού άλατος του ασβεστίου και του χαλκού ($CaCuSi_4O_{10}$), σε μορφή κονιορτοποιημένης υαλόμαζας. Παρασκευάζεται από μείγμα ασβεστόλιθου, χαλαζία υπό τη μορφή άμμου, μέταλλευμα μαλαχίτη και νιτρικών αλάτων έπειτα από θέρμανση σε πολύ υψηλή θερμοκρασία. Είναι το αντίστοιχο τεχνητό του φυσικού ορυκτού κουπροριβαΐτης (cuprorivaite), όμως αυτό το ορυκτό είναι πολύ σπάνιο, έτσι οι μεγάλες ποσότητες αιγυπτιακού μπλε που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αρχαιότητα δεν θα μπορούσαν να έχουν προέλθει από το φυσικό ορυκτό. Το χρώμα του διαφοροποιείται, ανάλογα με την κοκκομετρία του, από

βαθύ έως ανοιχτό αχνό μπλε, με το πιο χονδρόκοκκο να αποδίδει πιο σκούρο χρώμα (κατά τον Πλίνιο και τον Θεόφραστο).

Παρόμοιο πιγμέντο είναι το πυριτικό άλας του χαλκού και του βαρίου ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$), το οποίο παρασκευαζόταν στην Κίνα κατά τη Δυναστεία των Χαν και ονομάζεται Κινέζικο μπλε ή μπλε των Χαν.

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

Το αιγυπτιακό μπλε είναι γνωστό από το 3000 π.Χ. στην Αίγυπτο, όπου το ανακάλυψαν τυχαία και έκτοτε το χρησιμοποίησαν για να αντικαταστήσουν το σπάνιο και ακριβό ορυκτό *lapis lazuli* (με κύριο συστατικό τον λαζουρίτη). Από την 4^η Δυναστεία της Αιγύπτου (περίπου 2613- 2494 π.Χ.) παράγεται και χρησιμοποιείται ευρέως (σε φυλακτά, σε γλυπτά και σαρκοφάγους) και αποτέλεσε το σύνηθες μπλε της Αιγυπτιακής τέχνης μέχρι την Δυναστεία των Πτολεμαίων (4^{ος} αι. π.Χ.), ενώ η συστηματική του χρήση εκτείνεται μέχρι το τέλος της Ρωμαϊκής περιόδου στην Ευρώπη, οπότε και ελαττώθηκε πολύ, ενώ δύσκολα εμφανίζεται σε μεταγενέστερα ζωγραφικά έργα. Έχει ταυτοποιηθεί σε τοιχογραφίες της Κνωσού (σε δείγματα που χρονολογούνται όχι μετά το 1400 π.Χ. και ίσως ανάγονται στο 1700-1600 π.Χ.), της Θήρας (1600-1500 π.Χ.), των Μυκηνών (1400-1100 π.Χ.) και της Βεργίνας (4^{ος} αι. π.Χ.).

Αιγυπτιακό μπλε έχει ταυτοποιηθεί και σε τοποθεσίες της Μεσοποταμίας, όπως η Περσέπολη και η Νινευή.

Χρησιμοποιήθηκε ευρέως και από τους Ρωμαίους, ενώ ταυτοποιήθηκε και στην Ρωmano-Βρετανική και Σαξονική (δυτικό- κεντρική) Αγγλία και σε ασπίδα του 3^{ου} αι. μ.Χ. από τη Νορβηγία.

Γλαυκοφανής και Ριβεκίτης: Τα δύο ορυκτά αυτά ανήκουν στην ομάδα των (ινοπυριτικών) **αμφιβόλων πλούσιων σε νάτριο** και ανευρίσκονται στους γλαυκοφανιτικούς σχιστόλιθους, συχνά μαζί με **κροσσίτη** (crossite). Οι γλαυκοφανιτικοί σχιστόλιθοι απαντώνται σε αφθονία στην παράκτια Καλιφόρνια, στη Σίφνο και τη Σύρο, αλλά και στη Σαντορίνη και την Κρήτη, στην Ιταλία και την Ιαπωνία, ενώ είναι σπάνια σε άλλες περιοχές και αποτελούν προϊόντα περιοχικής μεταμόρφωσης σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας.

Το όνομα γλαυκοφανής είναι φανερό ότι προέρχεται από το χρώμα των ορυκτών αυτών (γλαυκός).

Ο γενικός τους χημικός τύπος είναι $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ και αποκαλούνται μπλε αμφίβολοι. Σε αυτή την ομάδα των αμφιβόλων περιλαμβάνονται ο **σιδηρούχος γλαυκοφανής** (ή Σιδηρο-γλαυκοφανής ή Φερρογλαυκοφανής, Ferro-Glaucophane) $\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, ο **γλαυκοφανής** (Glaucophane) $\text{Na}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, η ενδιάμεση φάση τους που είναι ο **κροσσίτης** (Crossite) $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, ο **ριβεκίτης** (Riebeckite) $\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ και ο **(μαγνησιο-)ριβεκίτης** (Magnesio-Riebeckite) $\text{Na}_2(\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$.

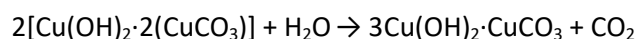
Το χρώμα τους εξαρτάται από τη σχετική περιεκτικότητα σε σίδηρο/μαγνήσιο. Στην πραγματικότητα, μόνο ο μαγνησιο-ριβεκίτης είναι μπλε, ενώ ο γλαυκοφανής παρουσιάζει μια σκούρα μπλε-γκρι απόχρωση, όταν όμως κονιορτοποιείται γίνεται γκρι και ο ριβεκίτης έχει χρώμα σκούρο μπλε έως μαύρο.

Ο Κροσσίτης (crossite) $[\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ δεν είναι γνωστό να έχει χρησιμοποιηθεί ως χρωστική, ανευρίσκεται όμως με τα άλλα δύο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Αζουρίτης $[2\text{CuCO}_3 \cdot (\text{OH})_2$ ή $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$]: Ο αζουρίτης είναι δευτερογενές ορυκτό, φυσικό ανθρακικό άλας του χαλκού με βαθύ κυανό χρώμα και υαλώδη λάμψη. Ανευρίσκεται στα οξειδωμένα τμήματα χαλκούχων φλεβών με μαλαχίτη, χρυσόκολλα, κυπρίτη, χαλκό, οξείδια του σιδήρου, ασβεσίτη κ.α. σε πολλά μέρη του κόσμου.

Διασπάται εύκολα και παρέχει CO_2 και νερό με αποτέλεσμα να μετατρέπεται σε μαλαχίτη και υδροξείδιο του χαλκού.

Ο αζουρίτης είναι ασταθής καθώς οξειδώνεται εύκολα και μετατρέπεται σε μαλαχίτη (που έχει πράσινο χρώμα) μέσω της αντίδρασης:



Για την παραγωγή χρωστικής ουσίας από τον αζουρίτη απαιτείται η θραύση του κι έπειτα η κονιορτοποίησή του. Οι προσμίξεις απομακρύνονται μέσω της έκπλυσής του με νερό και έπειτα παραλαμβάνονται οι κόκκοι του αζουρίτη διαφορετικού μεγέθους. Ο αζουρίτης αποτελείται από ανομοιογενείς κρυστάλλους χωρίς συγκεκριμένο σχήμα μεγέθους 1- 50 μm . Οι κόκκοι του μπορούν να διαχωριστούν στους λεπτούς, στους μεσαίους και στους χονδρούς μέσω των διαφορετικών χρόνων καθίζησης. Όσο πιο χονδρόκοκκη είναι η σκόνη του τόσο πιο βαθύ μπλε αποδίδεται ενώ όσο μικρότερη είναι η κοκκομετρία του τόσο πιο αχνό χρώμα αποδίδει και παρουσιάζει χαμηλότερη ικανότητα χρωματισμού. Η ένταση του μπλε χρώματος οφείλεται στην παρουσία χαλκού και τον τρόπο που είναι χημικά συνδεδεμένος με το υδροξύλιο (OH) και τις ανθρακικές ομάδες (CO_3).

Οι Αιγύπτιοι τον χρησιμοποιούσαν ήδη από την τέταρτη δυναστεία, ενώ δείγματα αζουρίτη έχουν βρεθεί και σε οστέινες χρωματοθήκες της Πρωτοκυκλαδικής II περιόδου (περ. 2500 π.Χ.). Ωστόσο, δεν παρατηρείται έντονη χρήση του στην Αίγυπτο, την Ελλάδα και τη Ρώμη, όπου χρησιμοποιούταν το αιγυπτιακό μπλε που ήταν πιο εύχρηστο στη ζωγραφική και δεν παρουσιάζει τη χημική αστάθεια του αζουρίτη. Η χρήση του επανεμφανίζεται στον Μεσαίωνα και αποτελεί κατ' εξοχήν κυανό που χρησιμοποιήθηκε στην Κίνα και την Ιαπωνία. Είναι το πιο σημαντικό μπλε πιγμέντο στην Ευρωπαϊκή ζωγραφική, από τον 15^ο ως τον 17^ο αι. Θεωρείται ότι ο φυσικός αζουρίτης χρησιμοποιούνταν στους ευρωπαϊκούς πίνακες ζωγραφικής έως το 1800 περίπου, ενώ αναφέρεται ότι χρησιμοποιούνταν ως επί το πλείστον πριν το τελευταίο τέταρτο του 17^{ου} αι. Η εφεύρεση του Prussian blue στις αρχές του 18^{ου} αι. φαίνεται πως εκτόπισε σε μεγάλο βαθμό τον αζουρίτη από την ευρωπαϊκή παλέτα.

✓ Πράσινα χρώματα

Είναι πολύ συνηθισμένο οι πράσινες χρωματικές εντυπώσεις να προκύπτουν από την ανάμειξη μπλε και κίτρινης χρωστικής ουσίας. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να επιτευχθούν και διάφορες αποχρώσεις του πράσινου χρώματος.

Όσον αφορά συγκεκριμένα παραδείγματα, η πρακτική αυτή έχει εντοπιστεί μέσω ερευνών σε αρχαίες τοιχογραφίες της Κρήτης και της Θήρας, στις οποίες έχει προσδιορισθεί ο συνδυασμός αιγυπτιακού μπλε με κίτρινη ώχρα για την απόδοση πράσινων χρωματικών εντυπώσεων.

Όμως, από την αρχαιότητα έχουν χρησιμοποιηθεί και οι παρακάτω πράσινες χρωστικές για την απόδοση πράσινων χρωματικών εντυπώσεων.

Μαλαχίτης ($Cu_2(OH)_2CO_3$ ή $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$): Ο μαλαχίτης είναι φυσικό ανθρακικό άλας του χαλκού, όπως και ο αζουρίτης που αποτελεί το συγγενές του πέτρωμα. Το χρώμα του ποικίλει από ανοιχτό πράσινο μέχρι μαύρο-πράσινο και όταν κονιορτοποιείται αποκτά ανοιχτή πράσινη απόχρωση με κρυσταλλική λάμψη. Η σκληρότητα του πετρώματος ποικίλει σημαντικά, με τις ψαθυρές μορφές του να προσφέρονται περισσότερο για την παραγωγή χρωστικής.

Ο μαλαχίτης αποτελεί παράγωγο της αποσύνθεσης του αζουρίτη, του γενεσιουργού πετρώματος, και βρίσκεται στη ζώνη οξειδωσης χαλκούχων φλεβών με αζουρίτη, χρυσόκολλα, κυπρίτη, χαλκό, οξειδία του σιδήρου κ.α.

Για την παραγωγή της χρωστικής από το ορυκτό ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως και για τον αζουρίτη και όπως και για τις περισσότερες χρωστικές ουσίες από ορυκτά, που περιλαμβάνει λείανση, πλύσιμο, κοσκίνισμα και άλλες διεργασίες.

Παρόμοιος και από ιστορικής άποψης με τον αζουρίτη, ο μαλαχίτης είναι ένα από τα πιο παλιά πράσινα πιγμέντα, που βρίσκονται σε ζωγραφικά έργα τόσο στην Ανατολή όσο και στη Δύση. Έχει βρεθεί κυρίως στην Κίνα από την αρχαιότητα και στην Ευρώπη περισσότερο κατά τον Μεσαίωνα. Στους ευρωπαϊκούς πίνακες ζωγραφικής ο μαλαχίτης φαίνεται να είχε ιδιαίτερη σημασία κυρίως τον 15^ο και τον 16^ο αι., τόσο σε αυγοτέμπερα όσο και σε ελαιώδες μέσο, ενώ η χρήση του γνώρισε περιορισμένη αναβίωση τον 19^ο αι.

Μεγάλα κοιτάσματα μαλαχίτη βρίσκονται στην Αίγυπτο και τη χερσόνησο του Σινά, ενώ μικρότερα δευτερογενή κοιτάσματα βρίσκονται σε όλο τον κόσμο.

Πράσινες γαίες: Οι πράσινες γαίες (terre verte) είναι ένας γενικός όρος και περιλαμβάνει πολλά γεωλογικά κοιτάσματα που αποτελούν μείγματα ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών με πρασινωπή απόχρωση, εκ των οποίων τα σημαντικότερα είναι ο **σελαδονίτης** $K[(Al,Fe^{+3}),Fe^{+2},Mg](AlSi_3,Si_4)O_{10}(OH)_2$ και ο **γλαυκονίτης** $(K,Na)(Fe^{+3},Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ και λιγότερο ο **χλωρίτης**.

Ο σελαδονίτης και ο γλαυκονίτης παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύσταση, με διαφορετική όμως γεωλογική προέλευση. Ο πρώτος απαντάται κυρίως ως δευτερεύον προϊόν εξαλλοίωσης βασαλτικών πυριγενών πετρωμάτων, ενώ ο δεύτερος ανευρίσκεται μόνο σε θαλάσσια ιζήματα.

Πολύ καλής ποιότητας πράσινη γη (σελαδονίτης), απαντάται στην Κύπρο και ονομάζεται ειδικότερα Κυπριακή γη.

Οι διάφορες πράσινες γαίες είναι η κύρια χρωστική ουσία πράσινου χρώματος από την οποία απουσιάζει ο χαλκός. Όταν κονιορτοποιούνται το χρώμα τους ποικίλει μεταξύ πολλών διαφορετικών αποχρώσεων με γκρι σκούρα χροιά έως και καφετί-λαδί.

Κατά τον Βιτρούβιο και τον Πλίνιο, σημαντικότερες πηγές πράσινης γης στην αρχαιότητα ήταν η Σμύρνη και η Κυρηναϊκή περιοχή της Λιβύης.



Εικόνα 1.1 Μαύρο του άνθρακα [104]



Εικόνα 1.2 Πυρολουσίτης [109]



Εικόνα 1.3 Μαγνητίτης από τη Βολιβία [110]



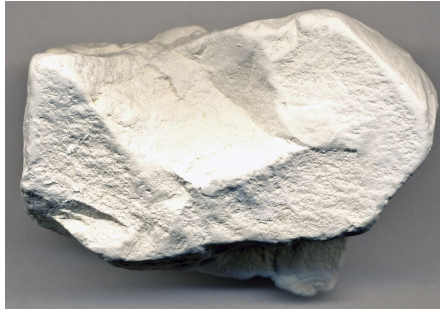
Εικόνα 1.4 Λευκό του μολύβδου [111]



Εικόνα 1.5 Ασβεστίτης [112]



Εικόνα 1.6 Γύψος [113]



Εικόνα 1.7 Καολινίτης [110]



Εικόνα 1.8 Κινναβαρίτης [114]



Εικόνα 1.9 Σκόνη μινίου [111]



Εικόνα 1.10 Αιματίτης [103]



Εικόνα 1.11 Λειμωνίτης με φλέβες κερραγγυρίτη [103]



Εικόνα 1.12 Γκαϊτίτης [103]



Εικόνα 1.13 Ώχρα καστανο-κίτρινης απόχρωσης [110]



Εικόνα 1.14 Όμπρα ωμή [111]



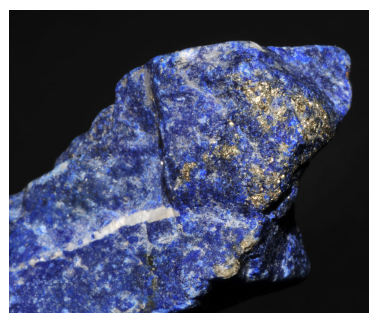
Εικόνα 1.15 Όμπρα ψημένη [111]



Εικόνα 1.16 Κίτρινη (με κόκκινη) σανδαράχη [115]



Εικόνα 1.17 Lapis Lazuli [116]



Εικόνα 1.18 Λαζουρίτης, Σιδηροπυρίτης, Ασβεστίτης [115]



Εικόνα 1.19 Σκόνη Lapis Lazuli [111]



Εικόνα 1.20 Ultramarine [110]



Εικόνα 1.21 Αιγυπτιακό μπλε [111]



Εικόνα 1.22 Γλαυκοφαντικός σχιστόλιθος από το ΒΔ τμήμα της Σύρου [117]



Εικόνα 1.23 Σιδηρούχος γλαυκοφάνης [116]



Εικόνα 1.24 Ριβεκίτης [118]



Εικόνα 1.25 Μαγνησιο-ριβεκίτης [118]



Εικόνα 1.26 Αζουρίτης [103]



Εικόνα 1.27 Μαλαχίτης [103]



Εικόνα 1.28 Αζουρίτης με μαλαχίτη [103]



Εικόνα 1.29 Σκόνη μαλαχίτη [114]



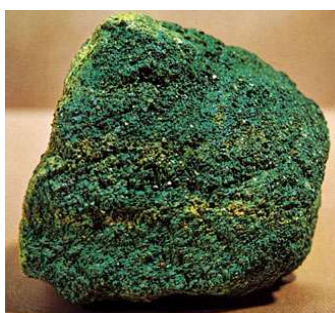
Εικόνα 1.30 Σκόνη αζουρίτη [111]



Εικόνα 1.31 Πράσινη γη Βερόνας [111]



Εικόνα 1.32 Σελαδονίτης [118]



Εικόνα 1.33 Γλαυκονίτης [119]

1.1.3. Η τοιχογραφία

1.1.3.1. Δομικά στοιχεία - Κατασκευή ζωγραφικών έργων σε κονίαμα

1.1.3.1.1. Υπόστρωμα - Στρώματα προετοιμασίας

Για τα διάφορα ζωγραφικά έργα, γενικά, το υπόστρωμα (support, ground) είναι μία κατάλληλα προετοιμασμένη επιφάνεια (με την εφαρμογή στρωμάτων προετοιμασίας), στην οποία τοποθετούνται ένα ή περισσότερα χρωματικά στρώματα, για τη σύνθεση του ζωγραφικού έργου.

Ως υποστρώματα των ζωγραφικών έργων έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα είδη ξύλου, όπως στις βυζαντινές και μεταβυζαντινές εικόνες ή στην ζωγραφική των primitifs, διάφορα είδη υφάσματος που άρχισαν να χρησιμοποιούνται από τα τέλη του 15^{ου} αι., διάφορα είδη πέτρας, όπως το μάρμαρο κατά την αρχαιότητα αλλά και σήμερα, ή οι σχιστόλιθοι, που χρησιμοποιήθηκαν κυρίως στην Ιταλία τον 16^ο και τον 17^ο αι. και στην Φλάνδρα, ο πηλός (ζωγραφική διακόσμηση στα κεραμικά), το χαρτί (διακοσμήσεις χειρογράφων), διάφορα μέταλλα, γυαλιά, κ.α. Επάνω στο υπόστρωμα τοποθετούνται ένα ή περισσότερα στρώματα προετοιμασίας (preparation), πάχους μερικών εκατοντάδων μm, με σκοπό τη δημιουργία μιας στερεής, συμπαγούς, λείας και επίπεδης επιφάνειας. Τα υλικά επιλέγονται κατάλληλα ώστε αφενός να παρουσιάζουν συνάφεια προς την επιφάνεια, που πρόκειται να ζωγραφιστεί και αφ' ετέρου να επηρεάζουν κατά τον επιθυμητό βαθμό το επιδιωκόμενο αισθητικό αποτέλεσμα.

Οι οπτικές ιδιότητες του στρώματος της προετοιμασίας (δείκτης διάθλασης, ανάκλασης κ.α.) επιδρούν στην οπτική συμπεριφορά των υπερκείμενων χρωματικών

στρωμάτων, έτσι η προετοιμασία της επιφάνειας αποτελεί ένα από τα βασικά στάδια της δημιουργίας ενός καλλιτεχνικού έργου.

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

Ως υλικά προετοιμασίας, χρησιμοποιούνται η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), σε διάφορες μορφές, ή άλλες λευκές χρωστικές, όπως το λευκό του μολύβδου ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) ενώ σήμερα χρησιμοποιούνται και άλλες σύγχρονες λευκές χρωστικές. Στην περίπτωση των σκουρόχρωμων προετοιμασιών, χρησιμοποιούνται η όμπρα ή η σιένα, σε μείγματα με έλαια και οργανικές κόλλες, φυσικές ή τεχνητές, ώστε να επιτυγχάνεται η πρόσφυση του στρώματος προετοιμασίας στην επιφάνεια του κονιάματος [1, 5, 29].

❖ Το ασβεστοκονίαμα ως υπόστρωμα προετοιμασίας

Στην τοιχογραφία, το υπόστρωμα του ζωγραφικού έργου είναι το ασβεστιτικό κονίαμα, το κύριο συστατικό του οποίου είναι ο ασβεστίτης, ή η γύψος. Πάνω σε αυτό τοποθετούνται άλλα στρώματα ασβεστιτικού κονιάματος ως στρώματα προετοιμασίας και κατόπιν τα χρωματικά στρώματα.

Στο ασβεστιτικό στρώμα προετοιμασίας υπάρχουν δύο ήδη ασβεστίτη, ο πρωτογενής και ο δευτερογενής. Ο πρωτογενής ασβεστίτης συνίσταται σε μεγάλους κρυστάλλους έως και μερικά χιλιοστά και συχνά με κρυσταλλογραφικές διδυμίες και προέρχεται από κονιορτοποιημένο ασβεστόλιθο ή μάρμαρο. Ο δευτερογενής ασβεστίτης είναι λεπτόκοκκο υλικό και η παρουσία του οφείλεται στην τεχνική παραγωγής του κονιάματος: Ο ασβεστίτης (CaCO_3) αρχικά μετατρέπεται, μέσω θερμικής διάσπασης άνω των 850 °C, σε οξειδίο του ασβεστίου, ύστερα, με την προσθήκη νερού, σχηματίζεται υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ο γνωστός ασβέστης, και τέλος στο επίχρισμα με τη γήρανση και ωρίμανση του κονιάματος σχηματίζεται ξανά ασβεστίτης που οφείλεται στη μετατροπή του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό ασβέστιο. Ο δευτερογενής ασβεστίτης αποτελεί τη μήτρα μέσα στην οποία βρίσκεται ο πρωτογενής ασβεστίτης με τους μεγάλους κρυστάλλους.

Το ασβεστοκονίαμα εισήχθη για πρώτη φορά ως καταλληλότερο υπόστρωμα για την ανάπτυξη της τοιχογραφίας από τους Μινωίτες και αντικατέστησε τη γύψο που χρησιμοποιούταν ως τότε από τους Αιγύπτιους, εξελίσσοντας έτσι την τέχνη της τοιχογραφίας.

Η γύψος στεγνώνει και σκληραίνει σε μικρό χρονικό διάστημα κι έτσι οι Αιγύπτιοι ζωγράφιζαν με μια τεχνική παρεμφερή με εκείνη της τέμπερας η οποία προϋπέθετε την ανάμειξη των χρωστικών με συνδετικό μέσο.

Αντιθέτως, ο ασβέστης εξασφαλίζει την σταθερότητα της τοιχογραφίας στον τοίχο και την καλή συνοχή της με το υπόστρωμα. Η διαδικασία στερεοποίησής του είναι αρκετά αργή και αρχίζει αμέσως μετά την εφαρμογή του στον τοίχο, δίνοντας έτσι περισσότερο χρόνο στον καλλιτέχνη για την εκτέλεση του έργου του [30].

1.1.3.1.2. Οργανικά συνδεδετικά μέσα - Φορείς των χρωστικών

Στα ζωγραφικά έργα χρησιμοποιούνται κάποια οργανικά, συνήθως, συνδεδετικά υλικά φυσικά ή τεχνητά, τα οποία στερεοποιούνται με την πάροδο του χρόνου και παρουσιάζουν διπλή χρησιμότητα.

Όταν βρίσκονται σε υγρή φάση, λειτουργούν ως μέσα διασποράς των χρωστικών για τη δημιουργία μιας ομογενούς και πολτώδους μάζας και ονομάζονται **φορείς** (vehicle, charge), ενώ όταν στερεοποιούνται (μέσω φυσικής ή χημικής διεργασίας στερεοποίησης) συγκρατούν τα διεσπαρμένα σωματίδια σταθερά στις θέσεις τους επιτυγχάνοντας τη συνοχή των υλικών και συγχρόνως την πρόσφυση του χρωματικού στρώματος στο υπόστρωμα και σε αυτή τη φάση ονομάζονται **συνδεδετικά μέσα** (binder, liant). Παράλληλα, καθιστούν την πορώδη επιφάνεια του υποστρώματος συμπαγή, διευκολύνοντας έτσι την απόθεση του χρωματικού στρώματος.

Μέσω μιας χημικής διεργασίας, πολυμερισμού ή οξειδωσης, στερεοποιούνται τα διάφορα έλαια, το κίτρινο του αυγού, το κόμμι, τα ακρυλικά ή βινυλικά πολυμερή, ενώ μέσω φυσικής διεργασίας στερεοποιούνται το κερί (ψύξη) και οι διάφορες κόλλες, το λευκό του αυγού και οι φυσικές ρητίνες (εξάτμιση).

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

Η χημική σύνθεση των μέσων μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου, σε αντίθεση με τις χρωστικές ουσίες, οι οποίες είναι ως επί το πλείστον χημικά σταθερές. Υπό την επίδραση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του φωτός, οξειδώνονται και στη συνέχεια διασπώνται προς άλλες χημικές ουσίες έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνοχής του χρωματικού στρώματος, δημιουργώντας έτσι ρηγματώσεις. Η αλλαγή της χημικής σύστασης επηρεάζει την τιμή του δείκτη διάθλασης και εν συνεχεία την καλυπτική ικανότητα του χρωματικού στρώματος. Έχει παρατηρηθεί ότι η τιμή του δείκτη διάθλασης του οργανικού μέσου αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου και πλησιάζει εκείνη της χρωστικής, γεγονός που επιτρέπει την ανίχνευση των πρώτων σταδίων ενός ζωγραφικού έργου λόγω μείωσης της καλυπτικής ικανότητας των παλαιότερων χρωματικών στρωμάτων [1].

1.1.3.1.3. Διαλυτικά - αραιωτικά μέσα των χρωστικών

Οι οργανικές ή ανόργανες ουσίες οι οποίες, προστιθέμενες στο μείγμα, εξατμίζονται κατά την ξήρανση, καλούνται διαλυτικά μέσα. Η χρησιμότητά τους έγκειται στο ότι διευκολύνουν τη χρήση των υλικών αλλάζοντας τις ρεολογικές τους ιδιότητες, ελέγχουν το πάχος του χρωματικού στρώματος που αποτίθεται στο υπόστρωμα και ρυθμίζουν τη συγκέντρωση των χρωστικών στο λεπτό στρώμα τη στιγμή της απόθεσης, επηρεάζοντας έτσι την ικανότητα επικάλυψης.

Ανάλογα με τη φυσικοχημική συμπεριφορά που παρουσιάζει αυτή η πτητική ουσία, σε σχέση με τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του μείγματος, χαρακτηρίζεται ως διαλύτης ή αραιωτικό μέσο. Συγκεκριμένα, ένα υγρό χαρακτηρίζεται ως διαλύτης (solvent) όταν έχει την ιδιότητα να μετατρέπει μια στερεή ή ημιστέρεη οργανική ουσία (κερί, ρητίνες, κόλλες, λάδι κ.λπ.) σε ένα ευκίνητο υγρό, που μπορεί να αποτεθεί σε λεπτά στρώματα, ενώ αν δεν παρουσιάζει αυτή την ιδιότητα, αλλά μπορεί να αναμιχθεί κάτω από συγκεκριμένες αναλογίες με το διάλυμα ενός άλλου διαλύτη, τότε χαρακτηρίζεται ως αραιωτικό (diluent). Για παράδειγμα, η τερεβινθίνη δρα ως διαλύτης στην περίπτωση της ρητίνης από μαστίχα, ενώ σε διαλύματα ορισμένων συνθετικών ρητινών αποτελεί μέσο αραιώσης. Άλλα διαλυτικά μέσα είναι οι αλκοόλες, οι αιθέρες, ο τετραχλωράνθρακας, η βενζίνη κ.α. [1].

1.1.3.1.4. Χρωματικό στρώμα

Το χρωματικό στρώμα είναι ένα μείγμα που περιλαμβάνει μία ή περισσότερες έγχρωμες στερεές ουσίες σε μορφή κόκκων, το οργανικό μέσο στο οποίο αυτές διασπείρονται και τον διαλύτη. Εφαρμόζεται επάνω στο υπόστρωμα ως λεπτή στρώση πάχους 1-200 μm το οποίο επηρεάζεται από την τεχνική εφαρμογής και ελέγχεται βάσει του επιδιωκόμενου αισθητικού αποτελέσματος.

Οι λειτουργίες των συστατικών του χρωματικού στρώματος είναι οι εξής: οι έγχρωμες ουσίες παρέχουν το χρώμα, το οργανικό μέσο λειτουργεί αρχικά ως **φορέας** και έπειτα από τον φυσικοχημικό μετασχηματισμό που υφίσταται ως **συνδετικό μέσο** και ο διαλύτης διευκολύνει την απόθεση της λεπτής στρώσης στο υπόστρωμα, μεταβάλλοντας τις ρεολογικές ιδιότητες του μείγματος [1].

1.1.3.2. Βασικοί παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών

Οι βασικοί παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών είναι η υγρασία, οι διάφοροι βιολογικοί παράγοντες, η θερμότητα, η ρύπανση της ατμόσφαιρας, η ακτινοβολία και η επίδραση των αλάτων σε αυτές [4, 31]:

➤ Υγρασία

Οι περισσότερες και σοβαρότερες φθορές στο υπόστρωμα-κονίαμα και στο χρωματικό στρώμα των τοιχογραφιών, οφείλονται στην παρουσία της **εσωτερικής υγρασίας**. Οι μεταβολές της υγρασίας, σε συνδυασμό με τους υπόλοιπους περιβαλλοντικούς παράγοντες, προκαλούν συνήθως διάβρωση και μη αντιστρέψιμες μεταβολές στα δομικά

στοιχεία των τοιχογραφιών. Πηγή υγρασίας μπορεί να αποτελεί η ανερχόμενη υγρασία μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης από τα θεμέλια της τοιχοποιίας, η είσοδος του βρόχινου νερού στην τοιχοποιία ή η συμπύκνωση υδρατμών από την ατμόσφαιρα. Το νερό, σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, απορροφάται από τα υγροσκοπικά υλικά της τοιχογραφίας (ζωγραφική επιφάνεια), όπως το ανθρακικό ασβέστιο και τα άλλα διαλυτά και αδιάλυτα άλατα και εξατμίζεται από τις πορώδεις επιφάνειες, σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας. Η επαναλαμβανόμενη αυτή διαδικασία, λόγω αυξομείωσης της θερμοκρασίας, εξασθενεί το κονίαμα λόγω θιξοτροπίας και ιονεναλλακτικής εξαλλοίωσης των αργίλων του και οδηγεί στην απόσπασή του από τη τοιχοδομή, στην ανάπτυξη μικροοργανισμών, στην κρυστάλλωση διαλυτών και αδιάλυτων αλάτων κ.α.

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

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

➤ Βιολογικοί παράγοντες

Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται σε ποσοστά υγρασίας 65-70% και εκτός από την επιφανειακή μηχανική φθορά που προκαλούν, κάποια είδη μικροοργανισμών μπορούν να προκαλέσουν φθορά εις βάθος επειδή τρέφονται με το ασβέστιο και το πυρίτιο του υποστρώματος. Επιπλέον, κατά το μεταβολισμό τους εκκρίνουν οργανικά οξέα που αντιδρούν με τα συστατικά της τοιχογραφίας, όπως κιτρικό και οξαλικό οξύ. Οι μικροοργανισμοί κατατάσσονται σε δύο ομάδες, εκείνη των **αυτότροφων** όπως κυανοφύκη, λειχήνες, αυτότροφα βακτήρια και εκείνη των **ετερότροφων** όπως βακτήρια, μύκητες, στρεπτομύκητες.

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

Σε εγκαταλελειμμένα μνημεία συχνά εγκαθίστανται πουλιά, νυχτερίδες και τρωκτικά που προκαλούν μηχανικές ή χημικές αλλοιώσεις μέσω της εναπόθεσης των απεκκρίσεών τους που περιέχουν φωσφορικά και νιτρικά άλατα και γίνονται πηγές διαλυτών αλλά και άλλων αδιάλυτων αλάτων για τα υλικά

➤ Θερμότητα

Υπό την επίδραση κεριών, καντηλιών ή θερμαντικών σωμάτων όταν αυτά βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια, ή στην περίπτωση πυρκαγιάς, οι τοιχογραφίες μπορεί να υποστούν θερμική αποικοδόμηση.

Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι από μια ελαφριά χρωματική αλλοίωση μέχρι και την ολοκληρωτική καταστροφή του χρωματικού στρώματος και εξαρτάται από τη σύσταση των χρωστικών και του κονιάματος καθώς και από την ποσότητα της θερμότητας. Για

παράδειγμα, το ανθρακικό ασβέστιο αρχίζει να αποσυντίθεται πάνω από τους 500 °C και σταδιακά παρατηρείται επιφανειακό γκριζάρισμα με τη μορφή εναπόθεσης σκόνης, που οφείλεται συνήθως στην παρουσία προσμίξεων του κονιάματος. Η χρωστική πράσινη γη (αποτελούμενη από ένυδρα πυριτικά άλατα των Fe, Mg, Al, K) μετά τους 500 °C αρχίζει να παίρνει καφέ απόχρωση ενώ η κίτρινη ώχρα πάνω από τους 300 °C αρχίζει να κοκκινίζει λόγω μετατροπής σε κόκκινη ώχρα.

Και οι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες επιδρούν αρνητικά στις τοιχογραφίες καθώς το νερό παγώνει εντός των πόρων και των ρωγμών του κονιάματος, προκαλώντας έτσι τον θρυμματισμό του υλικού.

➤ **Ρύπανση της ατμόσφαιρας**

Οι συνηθισμένοι ρυπαντές της ατμόσφαιρας, το διοξείδιο και το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου και του θείου, οι υδρογονάνθρακες, οι πτητικές οργανικές ενώσεις κ.α., προκαλούν σημαντικές φθορές στις τοιχογραφίες. Επιπλέον, οι ρυπαντές περιέχουν θειικά, νιτρικά αλλά και άλλα άλατα από το θαλάσσιο περιβάλλον καθώς και οξείδια μετάλλων.

Οι ρύποι αυτοί, υπό την παρουσία της ακτινοβολίας και της υγρασίας, μετατρέπονται σε όξινα οξείδια που προσβάλλουν και εξασθενούν τα αλκαλικά συστατικά του κονιάματος, των χρωστικών και των συνδετικών μέσων όπως το αυγό κ.α.

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

➤ **Η ακτινοβολία**

Το ηλιακό φως ή ο εσωτερικός φωτισμός μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές φθορές στις τοιχογραφίες. Η επίδραση του φωτός και ιδιαίτερα της υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να προκαλέσει χρωματικές αλλοιώσεις των χρωστικών και επιτάχυνση της αποσύνθεσης των οργανικών συστατικών που μπορεί να περιέχονται στα υλικά κατασκευής μιας τοιχογραφίας. Αυτό συμβαίνει λόγω της υψηλής ενέργειας που μεταφέρει η ακτινοβολία και επιταχύνει τις αντιδράσεις φθοράς.

Ο χαμηλός φωτισμός, αντιθέτως, σε συνδυασμό με την υψηλή υγρασία, ευνοεί την ανάπτυξη λειχήνων και άλλων μικροοργανισμών στη ζωγραφική επιφάνεια της τοιχογραφίας.

➤ **Η δράση των αλάτων**

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

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

Η φθορά που τα άλατα μπορούν να προκαλέσουν εξαρτάται από το είδος τους, το βαθμό απορροφητικότητας του κονιάματος και την τεχνική που χρησιμοποίησε ο καλλιτέχνης για την εκτέλεση της τοιχογραφίας.

1.1.4. Τεχνικές τοιχογραφίας κατά τους αρχαίους ελληνικούς χρόνους

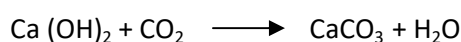
1.1.4.1. Τεχνική της Νωπογραφίας - Fresco

Η τεχνική της νωπογραφίας είναι γνωστή εδώ και 10.000 χρόνια και πλέον και αποτελεί μία από τις πιο παλιές τεχνικές επιτοίχιας ζωγραφικής. Αρχαίοι πολιτισμοί παγκοσμίως, ζωγράφιζαν με τη τεχνική αυτή ως αποτέλεσμα της αυτόνομης ανακάλυψής της.

Κατά την νωπογραφία, ο καλλιτέχνης αραιώνει τις χρωστικές ουσίες που θα χρησιμοποιήσει σε νερό ή ασβεστόνερο και εφαρμόζει στο νωπό ακόμη ασβεστοκονίαμα. Το νερό λειτουργεί ως διαλύτης που εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Με τη διάλυση των χρωστικών στο ασβεστόνερο επιτυγχάνεται η καλύτερη διασπορά τους στην επιφάνεια του κονιάματος και διευκολύνεται η διαδικασία της ξήρανσης και της σύνδεσης με το υπόστρωμα. Τα χρώματα απορροφούνται εις βάθος από το κονίαμα δημιουργώντας έτσι ένα ενιαίο σύνολο ανθεκτικό στη πάροδο του χρόνου.

Για τη σωστή εκτέλεση της τοιχογραφίας, πολύ σημαντικό ρόλο είχε η προετοιμασία του υποστρώματος με την οποία επιτυγχάνεται μια λεία λευκή και επίπεδη επιφάνεια. Για τις λιθόκτιστες τοιχοποιίες, αρχικά, εφαρμόζονταν στην επιφάνεια μία στρώση λάσπης μαζί με άχυρο, για την εξομάλυνσή της. Στη συνέχεια, στην αδρή επιφάνεια του υποστρώματος εφαρμόζονταν μία στρώση ασβεστοκονιάματος πάχους περίπου 15 χιλιοστών και πάνω σε αυτό εφαρμόζονταν ένα ή περισσότερα αλλεπάλληλα επιχρίσματα πάχους έως 5 χιλιοστών, κάθε φορά και πιο λεπτόκοκκα. Κάθε υποκείμενη επιφάνεια ήταν αδρή για την καλύτερη πρόσφυση της υπερκείμενης. Τα αλλεπάλληλα στρώματα περιέχουν όλο και μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβέστη για να αυξάνεται η συνδετική ικανότητα του κονιάματος. Το τελευταίο στρώμα κονιάματος αποτελείται μόνο από πυκνό διάλυμα ασβέστη (0,5-1 mm) και εφαρμόζονταν μόνο από εξειδικευμένους τεχνίτες και σε μεγάλες επιφάνειες. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνονταν μια λεία και λευκή επιφάνεια. Μέσω της τεχνικής των αλλεπάλληλων στρωμάτων αυξάνεται ο χρόνος ενανθράκωσης και μειώνεται η πιθανότητα δημιουργίας ρωγμών στο υπόστρωμα.

Καθώς το νερό εξατμίζεται, το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 μεταφέρεται προς την επιφάνεια, αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 της ατμόσφαιρας και μετατρέπεται σταδιακά σε ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 :



Το ανθρακικό ασβέστιο δημιουργεί στην επιφάνεια κρυσταλλικό επίστρωμα, αδιάλυτο στο νερό και τα σωματίδια της χρωστικής εγκλωβίζονται στην κρυσταλλική δομή του ανθρακικού ασβεστίου.

Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας ανθεκτικής τοιχογραφίας, στην οποία τα χρώματα διατηρούνται φωτεινά και σε καλή κατάσταση. Με αυτόν τον τρόπο, το κονίαμα αποκτά τριπλό ρόλο, αποτελεί την επιφάνεια εφαρμογής χρωμάτων, το υπόστρωμα και το συνδετικό μέσο [6, 11, 29].

1.1.4.2. Τεχνική της Ξηρογραφία - Secco

Στην ξηρογραφία, τα χρώματα εφαρμόζονται σε απόλυτα στεγνό κονίαμα. Η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί αυτόνομα ή σε συνδυασμό. Συγκεκριμένα, μπορεί να εφαρμόζεται έπειτα από την εφαρμογή της νωπογραφίας και αφού το κονίαμα στεγνώσει, ή χωρίς της χρήση της νωπογραφίας, η τοιχογραφία να εκτελεστεί με την τεχνική της ξηρογραφίας εξ ολοκλήρου, σε απολύτως στεγνό υπόστρωμα, έτσι ώστε ο ασβέστης να μη διατηρεί τις καυστικές του ιδιότητες. Το υπόστρωμα σε αυτή την περίπτωση έχει παρασκευαστεί με τον ίδιο τρόπο όπως και στη νωπογραφία.

Η ξηρογραφία χρησιμοποιούνταν στις περιπτώσεις μερικών σκούρων χρωστικών, οι οποίες αποδίδουν θολές ή μουντές χρωματικές εντυπώσεις, λόγω της λευκότητας του επιφανειακού κρυσταλλικού επιστρώματος του ανθρακικού ασβεστίου. Επιπλέον, κάποιες χρωστικές όπως το μίνιο, το verdigris, η κίτρινη σανδαράχη κ.α., δεν είναι συμβατές με την τεχνική της νωπογραφίας λόγω της μη αντοχής τους στην αλκαλική δράση του ασβέστη. Σε αυτές τις περιπτώσεις, χρησιμοποιούταν κάποιο οργανικό συνδετικό μέσο όπως το αυγό ή η ζωική κόλλα.

Στην αιγιακή τοιχογραφία ο καλλιτέχνης χρησιμοποιούσε την τεχνική της ξηρογραφίας, αφού είχε εφαρμοστεί πρώτα η νωπογραφία, χρησιμοποιούσε δηλαδή την μεικτή εκδοχή των τεχνικών. Για τις περιπτώσεις των χρωμάτων που δεν ήταν συμβατά με τη νωπογραφία αλλά και για την εκτέλεση των λεπτομερειών, εφαρμόζονταν η ξηρογραφία με τη χρήση ζωικής κόλλας ή άλλου οργανικού μέσου όπως, πιθανόν, το λεύκωμα του αυγού.

Σε αντίθεση με τη νωπογραφία, μέσω της ξηρογραφίας δεν επιτυγχάνεται η σύνδεση του χρωματικού επιστρώματος με το υπόστρωμα, καθώς αυτό είναι άνυδρο. Έτσι, στις περιοχές που έχει εφαρμοστεί η ξηρογραφία (συνήθως για τις λεπτομέρειες και κατόπιν της εφαρμογής της νωπογραφίας) μπορεί να παρατηρηθεί ο σχηματισμός κρουστών ή η απολέπισή τους υπό την επίδραση της υγρασίας ή της τριβής. Γενικότερα, με την ξηρογραφία, τα έργα ή τα τμήματα των έργων παρουσιάζουν μειωμένη αντοχή στη φθορά του χρόνου. Για τους παραπάνω λόγους, στην αιγιακή τοιχογραφία και στις περιπτώσεις που αυτό ήταν δυνατό, θεωρείται πιθανή η ανάμιξη των χρωστικών με λίγο ασβέστη για την καλύτερη σύνδεση τους με το κονίαμα [6, 11, 29].

1.1.4.3. Τεχνικές τοιχογραφίας στη Μυκηναϊκή εποχή

Οι Μυκηναϊκές τοιχογραφίες είναι κυρίως νωπογραφίες και κάποιες φορές με εναλλαγές μεταξύ fresco και secco.

Ο καλλιτέχνης ξεκινά την εκτέλεση της τοιχογραφίας όταν ο σοβάς είναι νωπός και στην περίπτωση που δεν ολοκληρώσει το έργο του πριν αυτός στεγνώσει, είτε τον ξαναβρέχει και συνεχίζει, είτε συνεχίζει στο στεγνό πλέον υπόστρωμα με την τεχνική της ξηρογραφίας. Ως αποτέλεσμα, συχνά, στην ίδια τοιχογραφία, τα χρώματα παρουσιάζουν ανομοιομορφία στη διατήρησή τους. Άλλα χρώματα έχουν θωρακιστεί από το κρυσταλλικό επίστρωμα του ασβεστίτη που δημιουργείται στην επιφάνεια στην περίπτωση της νωπογραφίας και διατηρούνται σε καλή κατάσταση, ενώ άλλα που έχουν τοποθετηθεί ως δεύτερα ή τρίτα στρώματα με χρονική καθυστέρηση (σε όχι και τόσο νωπό κονίαμα) ή με την τεχνική της ξηρογραφίας, αποκολλούνται εύκολα. Η πρακτική αυτή, παρόλο που έδινε στον καλλιτέχνη περισσότερο χρόνο και άνεση συγκριτικά με τη νωπογραφία, είχε ως αποτέλεσμα την τμηματική εκτέλεση και σε σχετικά μικρές επιφάνειες. Έτσι, το φόντο μπορεί να αλλάζει χρώμα από μορφή σε μορφή ή από περιοχή σε περιοχή, ή αν δεν αλλάζει, μπορεί να παρατηρούνται διαφορές στον τόνο ή στην πυκνότητα του χρώματος.

Αρχικά ο καλλιτέχνης όριζε τα πλαίσια (πάνω και κάτω) μέσα στα οποία θα ζωγραφίσει, τραβώντας οριζόντιες γραμμές με τεντωμένο σχοινί, όσο το κονίαμα ήταν ακόμη νωπό. Έπειτα, χάραζε ένα προσχέδιο, σε νωπό ακόμη κονίαμα, με κάποιο αιχμηρό αντικείμενο ενώ χάραζε τους κύκλους με διαβήτη. Γι' αυτό, κάποιες φορές στις τοιχογραφίες διακρίνονται χαράξεις. Ωστόσο προσχέδια γίνονταν και σε στεγνή επιφάνεια. Το προσχέδιο του ζωγραφικού έργου γινόταν συνήθως με ένα απαλό κίτρινο χρώμα και ελάχιστες φορές με ροζ, το οποίο καλύπτονταν με ένα πολύ λεπτό στρώμα κονιάματος.

Στη συνέχεια, ο καλλιτέχνης ζωγράφιζε το φόντο και τα περιγράμματα, ύστερα τις λεπτομέρειες και τελευταίες τις επιφάνειες των σχημάτων του. Το φόντο ήταν συνήθως λευκό ή μπλε και σπανίως κόκκινο. Το ανοιχτόχρωμο φόντο απλωνόταν σε ολόκληρη την επιφάνεια του τοίχου εξαιρώντας τα σημεία που έπρεπε να παραμείνουν λευκά (άκρα, πρόσωπο) και σκεπαζόταν κατόπιν από τα χρώματα των μορφών. Όταν όμως αυτό ήταν σκουρόχρωμο τότε σταματούσε στα περιγράμματα του σχεδίου. Στις εκτεταμένες παραστάσεις γινόταν εξαίρεση των μορφών, για λόγους οικονομίας χρώματος αλλά και για την καλύτερη απόδοση αποτελέσματος και σταθερότητας χρωμάτων εφόσον δεν τοποθετούνταν πάνω από άλλο χρώμα.

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

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

Όλα αυτά εντοπίζονται με διάφορες διαβαθμίσεις στο σύνολο των έργων της μυκηναϊκής ζωγραφικής με μόνη εξαίρεση τη «Μυκηναία» η οποία αποτελεί εξαίρετο δημιούργημα και σταθμό στην εξέλιξη της μυκηναϊκής ζωγραφικής και γενικότερα της αρχαίας Ελλάδας, κατατάσσοντας τον δημιουργό της στις μεγάλες μορφές της ιστορίας της τέχνης [32-36].

1.1.5. Διερεύνηση και χαρακτηρισμός των υλικών και της τεχνικής κατασκευής ιστορικών τοιχογραφιών με τη χρήση Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων - Βιβλιογραφική διερεύνηση

Η ταυτοποίηση των υλικών των ιστορικών έργων και μνημείων έχει αποτελέσει το αντικείμενο έρευνας πολλών επιστημόνων εδώ και πολλά χρόνια, καθώς αποτελεί ζήτημα ζωτικής σημασίας τόσο για τη βαθιά κατανόηση των πρώτων υλών και της τεχνικής εφαρμογής τους που χρησιμοποιήθηκαν όσο και για σκοπούς προστασίας αυτών, καθώς μπορεί να συμβάλει αποφασιστικά στην επιλογή και την εφαρμογή των καταλληλότερων υλικών και μεθόδων συντήρησης-αποκατάστασής τους [37].

Συγκεκριμένα, οι φυσικοχημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις των χρωστικών ουσιών που φέρουν τα έργα παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την παλέτα του καλλιτέχνη καθώς και για την προέλευση των υλικών αυτών και για την τεχνική εφαρμογής τους, ενώ συμβάλλουν στην περαιτέρω κατανόηση της διαδικασίας παρασκευής τους. Επιπλέον, βοηθούν σημαντικά στον προσδιορισμό των αρχικών αποχρώσεων, καθώς πολλές φορές μέσω των διεργασιών της γήρανσης τα χρώματα μπορεί να αλλοιώνονται ενώ μπορεί ακόμα να παράγονται έγχρωμα προϊόντα διάβρωσης.

Προκειμένου να χαρακτηριστούν τα χρωστικά υλικά της παλέτας που χρησιμοποίησε ο καλλιτέχνης και να αντληθούν πληροφορίες χρήσιμες στους επιστήμονες, ερευνητές και συντηρητές που ασχολούνται με τον τομέα της προστασίας της πολιτισμικής κληρονομιάς, διατίθενται αρκετές αναλυτικές μέθοδοι [38-44]. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη τους αυστηρούς κανονισμούς κατά τους οποίους η δειγματοληψία για χημική ανάλυση είναι περιορισμένη ή ακόμα και απαγορευμένη, ώστε να μην καταστρέφεται η ακεραιότητα και η ιστορική και καλλιτεχνική αξία του έργου τέχνης, η ανάγκη για μη καταστρεπτική μελέτη και επιτόπου διερεύνηση είναι υψίστης σημασίας [44-49].

Επιπλέον, όταν πρόκειται για μουσειακό περιβάλλον, σε πολλές περιπτώσεις δεν επιτρέπεται ούτε η μετακίνηση του πολιτισμικού αντικειμένου από την προθήκη όπου εκτίθεται αλλά ούτε και η επί μακρόν διερεύνησή τους. Συμπερασματικά, η ανάγκη για ταχεία λήψη των αναλυτικών δεδομένων με σκοπό να ελαχιστοποιείται η παρεμβολή στις δραστηριότητες των μουσείων και εν γένει των οργανισμών καθίσταται επιτακτική. Συνεπώς, οι μέθοδοι που θα εφαρμοστούν απαιτείται να επιτρέπουν την επιτόπου και ταχεία λήψη των δεδομένων.

Στην πρόσφατη βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλος αριθμός ερευνητικών έργων σχετικά με τη συνδυασμένη χρήση προηγμένων Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) για τον χαρακτηρισμό των χρωστικών ουσιών, των συνδετικών μέσων και των φαινομένων φθοράς σε ιστορικές τοιχογραφίες, με τον κύριο όγκο αυτών να επικεντρώνεται στη βυζαντινή τέχνη. Μεταξύ αυτών, οι ευρέως χρησιμοποιούμενες για αυτούς τους σκοπούς και

καθιερωμένες μέθοδοι είναι: η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF), η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Detector, SEM-EDX), η Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD), η Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) και η Φασματοσκοπία Raman. Οι παραπάνω μέθοδοι παρέχουν ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών πληροφοριών όπως ανάλυση της στοιχειακής σύστασης, εξέταση της μικροδομής και χαρακτηρισμό μοριακής δομής [38-45, 49].

Μερικές από τις παραπάνω μεθόδους μπορούν να εφαρμοστούν επιτόπου, με τη χρήση φορητού εξοπλισμού, έτσι, η αναλυτική προσέγγιση καθίσταται όχι απλώς μη καταστρεπτική αλλά μη επεμβατική, καθώς δεν απαιτείται οποιαδήποτε δειγματοληψία. Μεταξύ των μεθόδων που διατίθενται σε φορητό εξοπλισμό, η XRF και η Raman έχουν αναδειχθεί σε πολύτιμα διαγνωστικά εργαλεία, στο πεδίο του χαρακτηρισμού των τοιχογραφιών [50, 51].

Όσο για την αποτελεσματικότητα της φασματοσκοπίας FORS στην ταυτοποίηση των χρωστικών, αυτή έχει καταστεί εμφανής από τα αποτελέσματα, ενώ παράλληλα επιτρέπει ταχεία λήψη των δεδομένων και άρα την εξέταση των τοιχογραφιών σε μικρό χρονικό διάστημα, είναι, δε, κατάλληλη για χρήση σε όλες τις επιφάνειες και σε δύσκολα προσβάσιμες περιοχές (π.χ. σκαλωσιές) χάρη στην ευελιξία της. Έτσι, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει σημαντικά συγκριτικά πλεονεκτήματα στην επιτόπου διερεύνηση των έργων τέχνης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [52-55], παρόλο που η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί σε αρκετά ζωγραφικά έργα, όσον αφορά στις τοιχογραφίες, η χρήση της έχει επικεντρωθεί κυρίως σε εκείνες του Μεσαίωνα και της Αναγέννησης [56].

1.2 Πειραματικό μέρος

1.2.1. Ο Μυκηναϊκός πολιτισμός

❖ Ιστορικό πλαίσιο

Μυκηναϊκός ονομάζεται ο πολιτισμός που αναπτύχθηκε στην Ηπειρωτική Ελλάδα κατά την Ύστερη Εποχή του Χαλκού (1.600-1.100 π.Χ.) και χαρακτηρίζεται από την αστική και ανακτορική οργάνωση, την ανάπτυξη των τεχνών και της γραφής, την πληθυσμιακή αύξηση και τον πολλαπλασιασμό των θέσεων κατοίκησης.

Τις πληροφορίες μας για αυτή την περίοδο τις αντλούμε τόσο από τα αρχαιολογικά ευρήματα, όσο και από τις γραπτές μαρτυρίες που μας προσφέρουν κυρίως οι πινακίδες της Πύλου και των Μυκηνών. Ήδη στο τέλος της προηγούμενης Μεσοελλαδικής περιόδου διαμορφώνονται κέντρα δύναμης στον ελλαδικό χώρο, στα οποία η άρχουσα τάξη κάνει επίδειξη πλούτου κατά την ταφή των ηγεμόνων. Τα πλούσια ευρήματα των Ταφικών Κύκλων Α και Β των Μυκηνών αποτελούν το κορυφαίο παράδειγμα αυτής της επιδεικτικής κατάθεσης πλούτου. Μέσα στους επόμενους τρεις αιώνες η εξέλιξη θα είναι ραγδαία. Κατασκευάστηκαν θολωτοί τάφοι, αναπτύχθηκαν νέα ανακτορικά κέντρα τα οποία περιβλήθηκαν από επιβλητικά τείχη που ονομάστηκαν **κυκλώπεια** εξαιτίας του τεράστιου όγκου των λίθων με τους οποίους χτίστηκαν. Οι ογκώδεις αυτές ακροπόλεις συχνά περικλείουν εκτεταμένες επιφάνειες γης και επιδεικνύουν αξιοσημείωτη πολεοδομική υποδομή.

Όσον αφορά τις γραπτές μαρτυρίες, όπως ήδη αναφέρθηκε, διαθέτουμε, πέρα από τα ευρήματα των πινακίδων της Πύλου και των Μυκηνών, μερικές ακόμα δεκάδες πήλινες πινακίδες που ανακαλύφθηκαν σε διάφορα άλλα μέρη (Κνωσός, Τίρυνθα, Θήβα, κ.α.). Η γραφή αυτών των πινακίδων, η λεγόμενη **Γραμμική Β**, που αποκρυπτογραφήθηκε το 1952 από τον Άγγλο Μ. Ventris με τη βοήθεια του φιλόλογου J. Chadwick, χρησιμοποιείται για τη διευκόλυνση της λειτουργίας του ανακτόρου, αυτού του περίπλοκου γραφειοκρατικού οργανισμού. Η γραφή δεν ήταν διαδεδομένη στις μεγάλες μάζες του πληθυσμού, είχε δημιουργηθεί για τις ανάγκες της διοίκησης, ενώ δεν αποκλείεται να την γνώριζαν και ορισμένα ενδιαμέσα κοινωνικά στρώματα.

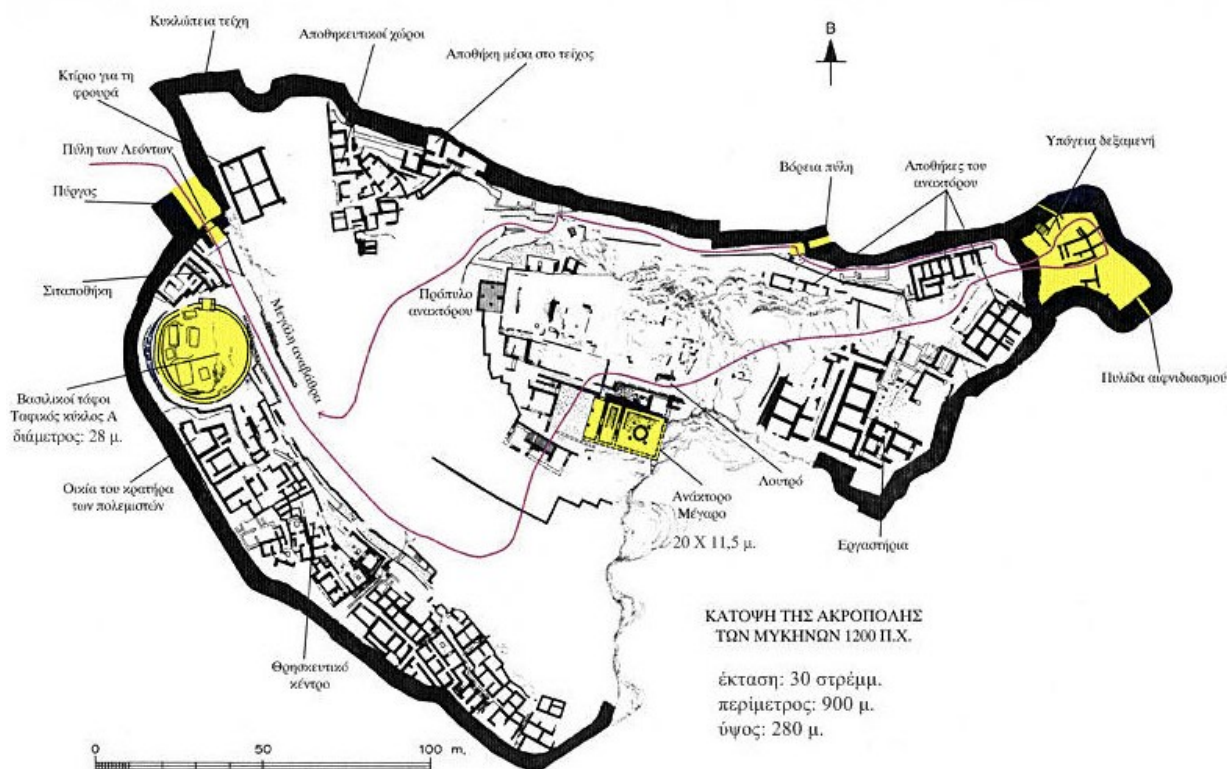
Αυτή την εποχή αναδύεται βαθμιαία μια κοινωνική τάξη τοπικών αρχηγών οι οποίοι δίνουν ιδιαίτερη σημασία στην δύναμη και την ικανότητα στο κυνήγι και τον πόλεμο. Η εικόνα που σχηματίζουμε από τη μελέτη των σκελετών δείχνει άτομα με ψηλότερο ανάστημα και καλύτερη υγεία. Αυτοί οι καινούργιοι αριστοκράτες, σκεπασμένοι από χρυσάφι, κατέχουν μία εξέχουσα θέση ανάμεσα στα υπόλοιπα μέλη της κοινωνίας, ενώ η παρουσία ατόμων που συνδέονται με οικογενειακούς δεσμούς, μέσα στους τάφους, υποβάλλει μάλλον την ιδέα μιας δυναστικής εξουσίας.

Στην κορυφή της διοίκησης βρίσκεται ο **άναξ** που ηγεμονεύει το ανάκτορο και την ευρύτερη περιοχή του. Διαθέτει τη μεγαλύτερη έκταση γης αλλά δεν είναι απόλυτος μονάρχης. Δίπλα του συνδιοικούν και άλλοι αξιωματούχοι όπως στρατιωτικοί αρχηγοί και ακόλουθοι. Σε αυτούς προστίθενται και ορισμένοι τοπικοί διοικητικοί υπάλληλοι. Ενδιαφέρουσα περίπτωση μέσα σε αυτό το μοντέλο αποτελούν οι επονομαζόμενες κοινότητες υπαίθρου οι οποίες διαθέτουν δική τους γη και αποφασίζουν για εσωτερικά ζητήματα χωρίς ανακτορικές επεμβάσεις.

Η εικόνα που σχηματίζουμε από τα όσα παρατέθηκαν παραπάνω αποτυπώνει μια κοινωνία ιεραρχημένη και γραφειοκρατικά συγκροτημένη, με πλήθος υπαλλήλων και κάθε είδους αξιωματούχων, στο εσωτερικό κρατών τα οποία, αν και περιορισμένα ακόμη σε έκταση, λειτουργούν με δυναμισμό και επιδεικνύουν αξιοσημείωτη συνοχή, αποτέλεσμα μιας αδιάκοπης και ευρύτατης επικοινωνίας [33-36, 57-62].

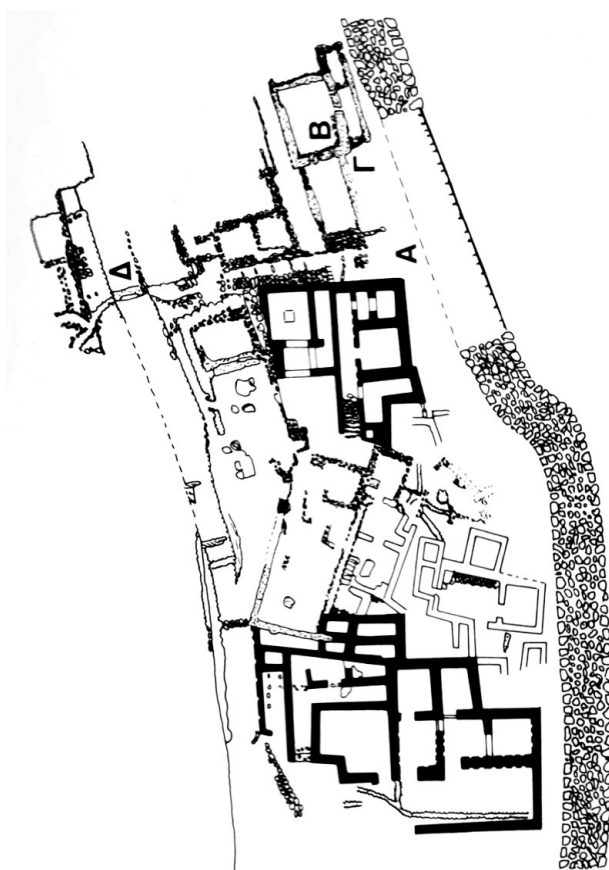
❖ Τα ανάκτορα και τα Θρησκευτικά Κέντρα των Ακροπόλεων

Ένα από τα χαρακτηριστικότερα πολεοδομικά στοιχεία της περιόδου που μας απασχολεί είναι η οργάνωση του οικισμού γύρω από την Ακρόπολη. Στα ψηλότερα σημεία των ακροπόλεων ήταν χτισμένα τα ανάκτορα των ηγεμόνων. Τα μυκηναϊκά ανάκτορα συγγενεύουν αρκετά με τα μινωικά, όσον αφορά την αρχική τους σύλληψη. Οι λειτουργικές ανάγκες που έπρεπε να εξυπηρετούν ήταν οι ίδιες, δηλαδή έπρεπε να περικλείουν τα ιδιωτικά διαμερίσματα των ηγεμόνων, καθώς επίσης και εργαστήρια, αποθήκες και τόπους υποδοχής του κοινού. Κοινά στοιχεία με τα μινωικά ανάκτορα παρατηρούνται επίσης στην πολυτελή εσωτερική διακόσμηση, η οποία περιλάμβανε τοιχογραφημένο διάκοσμο και λίθινες επενδύσεις. Ο σχεδιασμός τους όμως δε θυμίζει καθόλου την πολυπλοκότητα και την έκταση των μινωικών ανακτόρων. Τα ανάκτορα της ηπειρωτικής Ελλάδας ήταν απλούστερα κτίσματα περιορισμένης έκτασης, δομημένα γύρω από ένα κεντρικό μέγαρο, το οποίο αποτελούσε ένα προγενέστερο στοιχείο της ελλαδικής αρχιτεκτονικής.

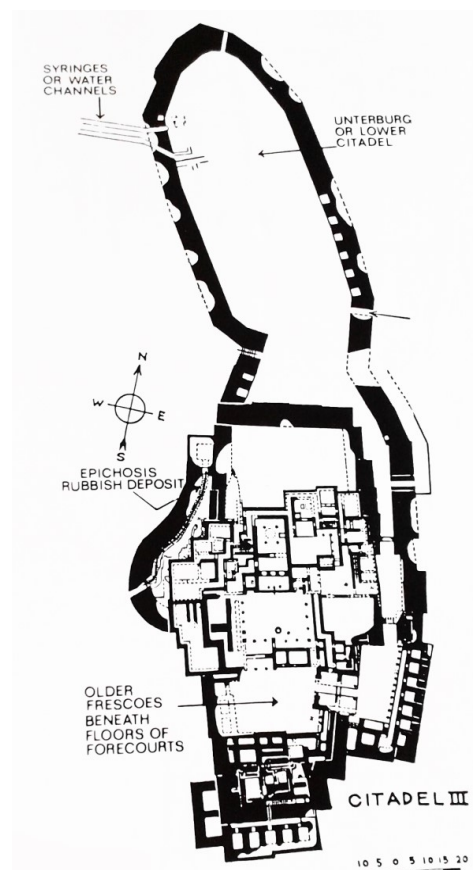


Εικόνα 1.34 Τοπογραφικό της Ακρόπολης των Μυκηνών [120]

Όσον αφορά τα Θρησκευτικά Κέντρα των μυκηναϊκών Ακροπόλεων, τις περισσότερες πληροφορίες τις αντλούμε από αυτό των Μυκηνών που βρίσκεται στο κεντρικό τμήμα της δυτικής κλιτύς της ακροπόλεως. Πρόκειται για ένα συγκρότημα κτηρίων θρησκευτικού χαρακτήρα, ο οποίος επιβεβαιώνεται τόσο από τα αρχιτεκτονικά κατάλοιπα όσο και από τα ευρήματα λατρευτικού χαρακτήρα που βρέθηκαν εκεί. Στο Θρησκευτικό Κέντρο βρέθηκαν επίσης οι περισσότερες και καλύτερα σωζόμενες τοιχογραφίες με θρησκευτικές παραστάσεις. Η ιδιαιτερότητά του έγκειται στο ότι καταλαμβάνει μια μεγάλη έκταση στο χώρο της Ακρόπολης. Η ανασκαφή στο Θρησκευτικό Κέντρο ξεκίνησε από τον Τσουντα, συνεχίστηκε από τον Wace, και μετά τον Taylour και ολοκληρώθηκε από τον Μυλωνά. Σε αυτόν τον χώρο τέσσερα είναι τα σημεία που απέδωσαν κονιάματα με έγχρωμες παραστάσεις (Περιοχές Α, Β, Γ και Δ) πλουτίζοντας σημαντικά τις γνώσεις μας για αυτή την πτυχή της δραστηριότητας των Μυκηναίων [33-36, 57-62].



Εικόνα 1.35 Ο χώρος του Θρησκευτικού Κέντρου των Μυκηνών [34]

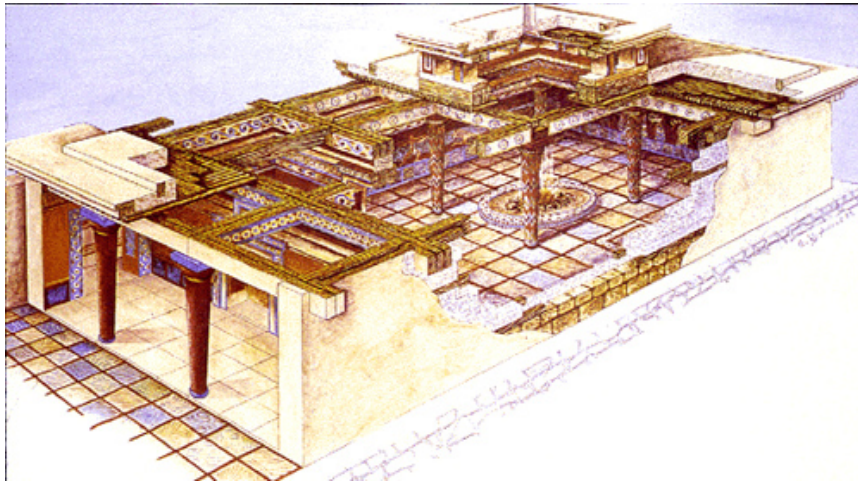


Εικόνα 1.36 Κάτοψη της Ακρόπολης της Τίρυνθας [35]

1.2.1.1. Οι τοιχογραφίες

Από τη μυκηναϊκή ζωγραφική σώθηκαν τοιχογραφίες, αγγειογραφίες και παραστάσεις σε ταφικές λάρνακες. Οι τοιχογραφίες, φιλοτεχνημένες σε ασβεστοκονίαμα, στόλιζαν τα ανάκτορα και τις σχετικά πολυτελέστερες ιδιωτικές κατοικίες. Η τεχνική, τα θέματα και ο τρόπος απόδοσης μαρτυρούν μια έκδηλη συγγένεια με τις μινωικές τοιχογραφίες. Θα πρέπει να επισημάνουμε επίσης ότι στις Κυκλάδες, οι τοιχογραφίες δεν συνδέονται αποκλειστικά με την ανακτορική αρχιτεκτονική, γεγονός που δικαιολογεί, ίσως, τη μεγάλη εκφραστική ελευθερία των τοιχογραφιών της Θήρας.

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



Εικόνα 1.37 Μυκηναϊκό ανάκτορο [120]

Οι μορφές είναι επίπεδα σχεδιασμένες με έντονο μαύρο περίγραμμα και γεμισμένες με αμιγές χρώμα επάνω σε μονοχρωματικό φόντο. Τα πρόσωπα είναι ζωγραφισμένα σε κατατομή με τα μάτια κατά πρόσωπο. Η δορά των ζώων και το πτέρωμα των πουλιών αποδίδονται συχνά με σταυρούς, ρόδακες και κυματοειδείς γραμμές και άλλα παραπληρωματικά κοσμήματα που δεν έχουν σχέση με την πραγματικότητα. Στα ανθρώπινα σώματα τα γυμνά μέρη των γυναικών αφήνονται πάντοτε λευκά ενώ των ανδρών βάφονται καστανά. Τα χρώματα είναι πάντοτε και παντού τα ίδια χωρίς

διαβαθμίσεις. Εκτός από το λευκό της ασβεστωμένης επιφάνειας του τοίχου υπάρχουν το ανοιχτό κόκκινο και το σκούρο καστανό, το κιτρινωπό, το γαλάζιο, το μαύρο και σπανίως το πράσινο. Οι μορφές είναι συχνά διατεταγμένες σε οριζόντιες υπερκείμενες σειρές ή ξεχωρισμένες με γραμμές που αποδίδουν το φόντο ενώ υπάρχουν και περιπτώσεις που οι γραμμές λείπουν και τα επίπεδα των μορφών συγχέονται δημιουργώντας έτσι ένα είδος προοπτικού αποτελέσματος.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τοιχογραφίες του ΝΔ κτηρίου στις Μυκήνες. Οι τοίχοι του είναι κατασκευασμένοι από ωμές πλίνθους πάνω σε λίθινη υποδομή ύψους 1 μ. και επικαλύπτονται στην εσωτερική πλευρά με παχύ αργιλώδες στρώμα αναμεμιγμένο με άχυρα. Η επιφάνεια αυτή είναι ανώμαλη ώστε να συνδεθεί καλύτερα μαζί της το πρώτο στρώμα ασβεστοκονιάματος το οποίο παρουσιάζει διακυμάνσεις ως προς το πάχος. Το δεύτερο στρώμα ασβεστοκονιάματος έχει πάχος λίγων χιλιοστών και αποτελείται από καθαρό ασβέστη για περισσότερη στιλπνότητα και ομοιομορφία. Αυτή η τελευταία στρώση λειανόταν με προσοχή διότι πάνω ζωγραφίζονταν οι τοιχογραφίες. Τα χρώματα, σε μορφή σκόνης, διαλύονται σε νερό ή ασβεστόνερο και τοποθετούνται κατευθείαν στην υγρή στρώση του τοίχου χωρίς συνδετικό μέσο με τη μέθοδο της νωπογραφίας (fresco). Συμπληρωματικά ή και κατά περιπτώσεις χρησιμοποιείται η τεχνική της ξηρογραφίας (secco). Τα χρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα βασικά τέσσερα: Μαύρο, κόκκινο, γαλάζιο και κίτρινο. Τα χρώματα είναι, όπως ήδη αναφέρθηκε, σταθερά και παντού τα ίδια χωρίς διαβαθμίσεις. Μόνο το κόκκινο παρουσιάζεται σε δύο τόνους (ανοιχτό και σκούρο). Ο τεχνίτης χρησιμοποιεί χρωματιστές γραμμές προσχεδίου και έντυπες ή εγχάρακτες γραμμές με τεντωμένα νήματα ή ένα αιχμηρό αντικείμενο πάνω στον ασβέστη. Τα περιγράμματα είναι συνήθως σε κίτρινο χρώμα. Στις γυναικείες πομπές του ΝΔ κτηρίου δεν υπάρχουν ορατά οριζόντια δοκάρια στο κάτω διαχωριστικό σημείο της παράστασης αλλά ούτε και πάνω. Δεν αποκλείεται πάλι, πέρα από τη ζώνη αυτή, να εμφανιζόταν στο επάνω μέρος του τοίχου οριζόντιο δοκάρι. Στους ορθοστάτες η διακόσμηση χωρίζονταν σε μετόπες τα κατακόρυφα στοιχεία των οποίων δημιουργούνταν με μια απλή μαύρη γραμμή ή ταινίες με μαύρα περιγράμματα. Περισσότερη ποικιλία χαρακτηρίζει το αντίστοιχο επάνω τμήμα της διακόσμησης, από την οποία διασώθηκαν τρία είδη ζωφόρων:

1. Κυματιστή άσπρη ταινία πάνω από την οποία πλατιά μονόχρωμη επιφάνεια κοσμείται με φυτικά ή γραμμικά σχέδια.
2. Επάνω άσπρη ταινία και οδοντωτό κόσμημα ή σειρές οδοντωτού και ζώνη σπείρας και κισσού.
3. Συνεχείς σειρές απλών πολύχρωμων ταινιών τοποθετούνται πάνω από τις σκηνές που αποτελούν την κεντρική διακόσμηση του τοίχου. Δεν γνωρίζουμε αν πέρα από τις ταινίες ο τοίχος παρέμενε ακόσμητος [32-36, 57-62].

❖ Η τοιχογραφία της «Μυκηναίας»

Η «Μυκηναία» βρέθηκε στο διάδρομο Μ σε βάθος 3,45 μ. της περιοχής Β του Θρησκευτικού Κέντρου της Ακρόπολης των Μυκηνών και η κατασκευή της χρονολογείται το β' μισό του 13^{ου} αι. π.Χ.. Το σωζόμενο τμήμα της τοιχογραφίας έχει μέγιστο ύψος 0,53 μ., πλάτος 0,50 μ. ενώ το ύψος κεφαλιού φτάνει τα 0,163 μ..

Ένα μεγάλο της τμήμα βρέθηκε σχεδόν άθικτο ενώ ταυτόχρονα εντοπίστηκε και πλήθος έγχρωμων κονιαμάτων (Εικ. 1.38-1.39).

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

Η «Μυκηναία» φορά φόρεμα που αποτελείται από ένα κίτρινο πουκάμισο με τριγωνικό άνοιγμα που φέρει ασπροκόκκινα σιρίτια. Το ύφασμα, διάφανο, αφήνει να διακρίνονται οι θηλές του στήθους, δύο κόκκινες κουκίδες με περίγραμμα άσπρου κύκλου. Πάνω από αυτό φορά περικόρμιο με κοντά μανίκια που περιγράφονται από κόκκινες και άσπρες ταινίες και διπλές μαύρες γραμμές.

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

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

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

Για τις κορδέλες των μαλλιών και για το νήμα των περιδεραιών που κρατάει η «Μυκηναία» χρησιμοποιήθηκε πρόσθετο άσπρο χρώμα. Σε αυτό το σημείο υπάρχουν τρεις στρώσεις χρωμάτων γαλάζιο (φόντο), άσπρο (νήμα), κόκκινο και κίτρινο (χάντρες).

Τα περιγράμματα των χεριών και το στήθος έχουν σχεδιαστεί με ιδιαίτερη ευχέρεια και σταθερότητα, γεγονός που αναδεικνύει την δεξιοτεχνία του καλλιτέχνη. Ιδιαίτερα στον αριστερό βραχίονα παρατηρούνται μεγάλες και συνεχείς γραμμές, που έπρεπε να σχεδιασθούν χωρίς διακοπές, καθώς η εκτέλεση σε μεγάλη επιφάνεια προϋποθέτει ανάλογες κινήσεις των χεριών [32, 34-36].



Εικόνα 1.38 Η «Μικηναία» - Τοιχογραφία από το Θρησκευτικό Κέντρο της Ακρόπολης των Μυκηνών (Υστεροελλαδική ΙΙΒ, β' μισό 13^{ου} αι. π.Χ) (Φωτ. Μαρία Κουή)



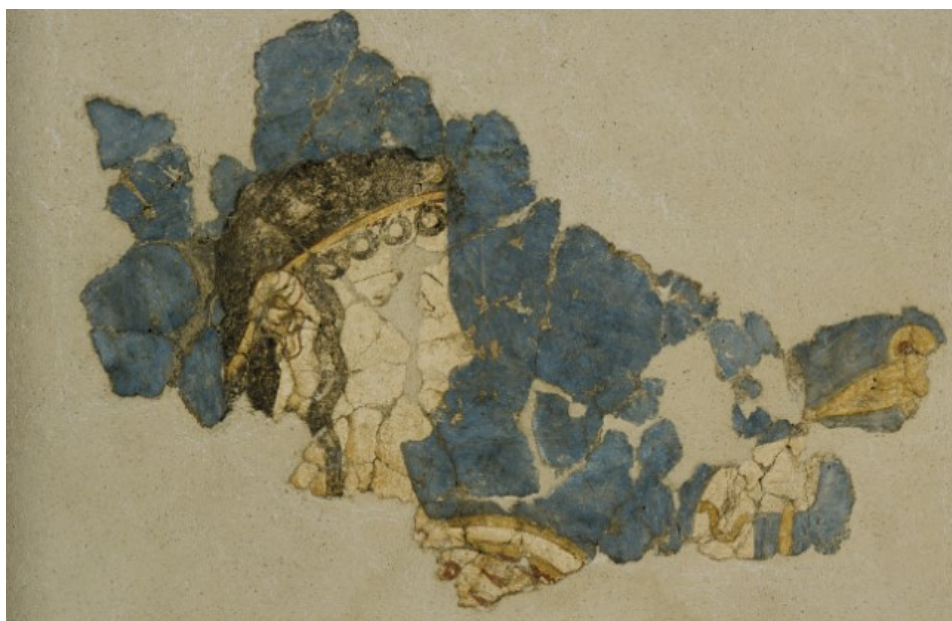
Εικόνα 1.39 Λεπτομέρεια της «Μικηναίας», όπως βρέθηκε [34]

❖ **Η τοιχογραφία της γυναικείας μορφής που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή από το Θρησκευτικό Κέντρο της Ακρόπολης των Μυκηνών**

Το σωζόμενο τμήμα που απεικονίζει γυναικεία μορφή βρέθηκε στην περιοχή Γ του Θρησκευτικού Κέντρου της Ακρόπολης των Μυκηνών και χρονολογείται τον 12^ο αι. π.Χ. Έχει

μέγιστο μήκος 0,50 μ., ύψος 0,25/0,33 μ., πάχος 0,01 μ. και ύψος κεφαλιού 0,16 μ. (Εικόνα 1.40).

Η γυναικεία μορφή κοιτάζει προς τα δεξιά. Μία λεπτή μαύρη γραμμή λειτουργεί ως περίγραμμα του προσώπου, του λαιμού και του χεριού της. Με κόκκινο χρώμα έχουν σχεδιαστεί τα χείλη και το αυτί. Έχει αμυγδαλόσχημο μάτι, τοξωτό φρύδι και διπλό σαγόνι άσπρου χρώματος. Τα μαλλιά της είναι συμπαγή με τέσσερις κυκλικούς βοστρύχους πάνω στο μέτωπο και μια δεσμίδα μαλλιού μπροστά από το αυτί. Το κεφάλι περικυκλώνει μια κίτρινη κορδέλα με κόκκινα περιγράμματα. Τέλος, η κόμμωση σχηματίζεται από κυματιστό περίγραμμα.



Εικόνα 1.40 Γυναικεία μορφή που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή - Τοιχογραφία από το Θρησκευτικό Κέντρο της Ακρόπολης των Μυκηνών (Υστεροελλαδική ΙΙΙΓ ,12^{ος} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)

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

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

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

Το γαλάζιο χρώμα του εδάφους τοποθετήθηκε πρώτο, αφού πρώτα αφέθηκε κενός χώρος για τη μορφή. Τα περιγράμματα διορθώθηκαν με λίγο άσπρο χρώμα και τελευταίες σχεδιάστηκαν οι μαύρες γραμμές. Το ότι η μορφή εξαιρέθηκε από το φόντο φαίνεται και από τις προσεγγμένες πινελιές του γαλάζιου, που ακολουθούν τα περιγράμματα του κεφαλιού, του λαιμού και του χεριού. Εν αντιθέσει με τη μορφή, το άνθος ζωγραφίστηκε πάνω στη γαλάζια στρώση του εδάφους και για να μην δημιουργηθεί πρασινωπή απόχρωση με την τοποθέτηση του κίτρινου χρώματος, τοποθετήθηκε ενδιάμεση στρώση άσπρου χρώματος [32, 34-36].

❖ **Θεματολογία και τεχνοτροπία των τοιχογραφιών από το Θρησκευτικό Κέντρο της Ακρόπολης των Μυκηνών**

Η τοιχογραφία που απεικονίζει γυναικεία μορφή (Εικ. 1.40) και η «Μυκηναία» (Εικ. 1.39) παρουσιάζουν χαρακτηριστικές ομοιότητες τόσο στη θεματολογία όσο και στην τεχνοτροπία παρόλο που ανήκουν σε διαφορετική εποχή.

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

Από πλευράς τεχνοτροπίας δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές. Οι μορφές είναι ζωγραφισμένες περίπου στην ίδια κλίμακα σε γαλάζιο φόντο. Ίδια μαύρα λεπτά περιγράμματα, ίδιες ελεύθερες πινελιές στο σχεδιασμό των ματιών και των φρυδιών, ίδια κόμμωση με μια παρατηρούμενη όμως απλότητα στη κόμμωση της γυναικείας μορφής. Ακόμη, τόσο η ενδυμασία όσο και τα κοσμήματα παρουσιάζουν έντονες ομοιότητες. Ο καλλιτέχνης της γυναικείας μορφής ενδεχομένως να ακολουθεί ως πρότυπο τη σύνθεση με τη «Μυκηναία» ή άλλων ανάλογων συνθέσεων προσαρμόζοντας όμως τη γυναικεία μορφή σε ένα πιο απλοϊκό πρότυπο. Ο ζωγράφος της γυναικείας μορφής δεν παρουσιάζει τη δεξιοτεχνία του ζωγράφου της «Μυκηναίας» αλλά δεν στερείται καλλιτεχνικής πνοής [32, 34-36].

❖ **Η τοιχογραφία της γυναικείας μορφής που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή από το νεότερο ανάκτορο της Ακρόπολης της Τίρυνθας**

Το σωζόμενο τμήμα που απεικονίζει γυναικεία μορφή προέρχεται από το νεότερο ανάκτορο της Ακρόπολης της Τίρυνθας και η κατασκευή της τοιχογραφίας χρονολογείται στο β' μισό του 13^{ου} αι. π.Χ. Έχει μέγιστο ύψος 0,38 μ. και πλάτος 0,33/0,40 μ. (Εικ. 1.41).

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

φιγούρα. Η σκηνή πλαισιώνεται στο επάνω μέρος από οριζόντιες ταινίες κίτρινου, γαλάζιου, κόκκινου, άσπρου και μαύρου χρώματος, στυλιζαρισμένα φύλλα κισσού και ρόδακες [32, 35, 36, 62].



Εικόνα 1.41 - Αριστερά: Γυναικεία μορφή που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή - Τοιχογραφία από το νεότερο ανάκτορο της Ακρόπολης της Τίρυνθας (Υστεροελλαδική IIIB, β' μισό 13^{ου} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή) - **Δεξιά:** Αναπαράστασή της [32]

1.2.2. Ο Κυκλαδικός Πολιτισμός

❖ Ιστορικό πλαίσιο

Τα Κυκλαδίτικα νησιά, σύμφωνα με τα αρχαιολογικά δεδομένα, ήταν επισκέψιμα ήδη από την 9^η χιλιετία π.Χ., ενώ στη Νάξο, τα νέα ευρήματα δείχνουν ανθρώπινη δραστηριότητα ήδη από τη Μέση Παλαιολιθική. Οπωσδήποτε, όμως, οι περιορισμένες δυνατότητές τους (απομόνωση από τις μεγάλες στεριές, ανεπαρκή και ανασφαλή μεταφορικά μέσα, μικρές καλλιεργήσιμες επιφάνειες κ.ά.) φαίνεται πως λειτούργησαν ως αντικίνητρα για μόνιμη εγκατάσταση σ' αυτά. Μόνο όταν τα πλωτά μέσα είχαν ήδη εξελιχθεί σε σημαντικό βαθμό, άρχισε και ο εκτεταμένος εποικισμός των νησιών, στις αρχές της Νεότερης Νεολιθικής, δηλαδή γύρω στα τέλη της 5^{ης} ή τις αρχές της 4^{ης} χιλιετίας π.Χ. Τα πετρώματα των νησιών, ηφαιστειογενή ή μεταμορφωσιγενή, παρέχουν στους κατοίκους βασικά υλικά για την κατασκευή εργαλείων της εποχής, ενώ επίσης αναπτύσσεται και η κατεργασία του μαρμάρου. Επιπλέον, η ύπαρξη μεταλλευτικών κοιτασμάτων σε αρκετά νησιά αποτέλεσε βασική προϋπόθεση για την πρώιμη ανάπτυξη της μεταλλοτεχνίας.

Το νησιώτικο περιβάλλον ευνοεί τη διαμόρφωση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών: η απομόνωση καλλιεργεί ένα είδος συντηρητισμού, τόσο βιολογικού όσο και πολιτισμικού, ενώ παράλληλα, οι δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες (περιορισμένη καλλιεργήσιμη έκταση, έλλειψη νερών για άρδευση, χαμηλός δείκτης βροχοπτώσεων, σφοδροί άνεμοι κλπ.) διαμόρφωσαν το λιτοδίαιτο χαρακτήρα του κατοίκου της εποχής. Οι περιορισμοί όμως αυτοί εξώθησαν στην επινόηση μέσων και μεθόδων, με τις οποίες όχι μόνο εξουδετερώθηκαν οι δυσμενείς παράγοντες, αλλά και κατέστη δυνατή η εκμετάλλευση του νησιωτικού περιβάλλοντος στο έπακρο. Έτσι, οι νησιώτες έγιναν εφευρετικοί και ανέπτυξαν τεχνολογία, την οποία με αρκετή καθυστέρηση βρίσκουμε στην ηπειρωτική χώρα. Επιπλέον, με την κατασκευή γρήγορων και ασφαλών πλωτών μεταφορικών μέσων αφενός προκάλεσαν αποφασιστικά ρήγματα στον απομονωτισμό τους και αφετέρου πήραν στα δικά τους χέρια κάθε πρωτοβουλία σχέσεως και επαφής με τον «έξω κόσμο». Αγαθά και ιδέες που εισάγονταν ήταν δικές τους επιλογές και γι' αυτό υιοθετούνταν και αφομοιώνονταν γρήγορα και σε βαθμό που απέβαλλαν τον ξενικό τους χαρακτήρα.

Η κυκλαδική κοινωνία παρουσιάζει μια συνεχή εξέλιξη και ανάπτυξη από τη Μέση Νεολιθική ως το τέλος της Χαλκοκρατίας (Εποχή του Χαλκού). Η έλλειψη εδαφικής συνοχής και η ανυπαρξία δυνατοτήτων για τη δημιουργία μεγάλων γεωργικών πλεονασμάτων απέτρεψαν τη δημιουργία ενιαίας κεντρικής εξουσίας στα νησιά, πράγμα που συνέβη στην ηπειρωτική χώρα. Αντίθετα, η εδαφική διάσπαση και η ανάπτυξη του εμπορίου και της ναυσιπλοΐας ανέδειξαν το άτομο σε βασικό και κυρίαρχο κύτταρο της κοινωνίας και ευνόησαν τη δημιουργία θεσμών συλλογικής διακυβέρνησης και εξουσίας.

Ολόκληρη η Εποχή του Χαλκού, δηλαδή χονδρικά η 3^η και η 2^η χιλιετία π.Χ., για τη συστηματικότερη μελέτη και κατανόηση του κυκλαδικού πολιτισμού, έχει συμβατικά διαιρεθεί σε περιόδους: Η Πρωτοκυκλαδική περίοδος καλύπτει το διάστημα από το 3200 περίπου π.Χ. ως το 2000 π.Χ. Μεταξύ 2000 και 1600 περίπου π.Χ. εκτείνεται η Μεσοκυκλαδική περίοδος, ενώ η Υστεροκυκλαδική καταλαμβάνει το διάστημα από το 1600 ως το 1100 περίπου π.Χ.

Οι γνώσεις μας για την κυκλαδική κοινωνία της Πρωτοκυκλαδικής περιόδου, προέρχονται κυρίως από νεκροταφεία και λιγότερο από οικισμούς, οι οποίοι άλλωστε έχουν ερευνηθεί λιγότερο. Αντίθετα, οι Μεσοκυκλαδική και Υστεροκυκλαδική περίοδοι μας είναι περισσότερο γνωστές από ανασκαφές σε οικισμούς μάλλον, παρά σε νεκροταφεία.

Κατά την Πρωτοκυκλαδική I περίοδο (βλ. Κεφάλαιο I Εισαγωγή - Συνοπτική περιγραφή), φαίνεται πως ο εποικισμός των Κυκλάδων είχε ήδη ολοκληρωθεί, αφού υλικά κατάλοιπα του πολιτισμού απαντούν και στα πιο μικρά νησιά. Οι οικισμοί δεν πρέπει να αποτελούνταν παρά από μικρές συστάδες σπιτιών για την κάλυψη των αναγκών ίσως μιας εκτεταμένης οικογένειας ή γένους. Αυτό μας επιτρέπει να φανταστούμε την οργάνωση των νεκροταφείων της φάσης αυτής σε μικρές συστάδες τάφων μιας μόνο χρήσης. Αύξηση του πληθυσμού και κάποιες αλλαγές στην κοινωνική οργάνωση προδίδουν τα νεκροταφεία της Πρωτοκυκλαδικής II περιόδου: την οργάνωση των τάφων σε συστάδες αντικατέστησε η εισαγωγή του τάφου πολλαπλών ταφών, συχνά διώροφου ή τριώροφου. Κατά την Πρωτοκυκλαδική III περίοδο σημειώθηκε ακόμη μεγαλύτερη αύξηση του πληθυσμού και παρατηρήθηκε συνοικισμός κωμών σε παραλιακές θέσεις που παρείχαν ασφαλές αγκυροβόλιο και προσφέρονταν για την ανάπτυξη των θαλάσσιων μεταφορών. Η Φυλακωπή της Μήλου και το Ακρωτήρι της Θήρας θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως τα

πρώτα δείγματα εξαστισμού στις Κυκλάδες. Αυτές τις πρωτοαστικές κοινωνίες τις εξυπηρετούσαν θαλαμωτοί τάφοι, λαξευμένοι στο μαλακό βράχο και προορισμένοι να εξυπηρετήσουν πολλαπλές ταφές.

Η αγροτική οικονομία που χαρακτηρίζει τις πρώιμες φάσεις του πρωτοκυκλαδικού πολιτισμού σταδιακά παραχωρεί όλο και μεγαλύτερη θέση στην τεχνολογία, τη ναυτιλία και το εμπόριο.

Η Μέση Χαλκοκρατία (~2000-1600 π.Χ.) θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως η περίοδος της μεγάλης ακμής των Κυκλάδων. Είναι η περίοδος κατά την οποία ο κυκλαδικός κόσμος εξελίχθηκε από κοινωνία του χωριού σε κοινωνία της πόλης. Πράγματι, τα πρωτοαστικά κέντρα της Πρωτοκυκλαδικής ΙΙΙ περιόδου, όπως το Ακρωτήρι στη Θήρα και η Φυλακωπή στη Μήλο, πήραν ανάπτυξη μεγάλων αστικών κέντρων και αναδείχθηκαν σε σταθμούς-λιμάνια διεθνούς διαμετακομιστικού εμπορίου. Τα μικρά πρωτοκυκλαδικά πλοία, όπως τα γνωρίζουμε από τις παραστάσεις σε αγγεία και σε βραχογραφίες και από ομοιώματα σε πέτρα και σε μόλυβδο, έδωσαν τη θέση τους στα μεγάλα ιστιοφόρα. Με τα σκάφη αυτά οι Κυκλαδίτες αναδείχθηκαν στους κατεξοχήν εμπόρους και διακινητές αγαθών όχι μόνο μέσα στο Αιγαίο (Κρήτη, νησιά, ηπειρωτική Ελλάδα, Μικρά Ασία) αλλά και στην ανατολική, πιθανότατα δε και στη δυτική Μεσόγειο. Πήλινα και λίθινα σκεύη από την Κρήτη, πήλινα αγγεία από την ηπειρωτική Ελλάδα, είδη διατροφής και πρώτες ύλες και από τις δύο (κέρατα ελαφιού, ξυλεία κ.α.), πήλινα σκεύη από τα νησιά του ανατολικού Αιγαίου, αυγά στρουθοκαμήλου από τη Συρία και την Αίγυπτο, λίθινα και πήλινα σκεύη, ενδεχομένως και σιτηρά από τη Συρία και την Παλαιστίνη βεβαιώνουν με την παρουσία τους στο Ακρωτήρι τις εξωτερικές δεσοληψίες του νησιού. Ακόμη και η μεγάλη ζωγραφική της Θήρας επιβεβαιώνει τις σχέσεις αυτές. Θεματογραφικά στοιχεία, όπως οι πίθηκοι, οι αντιλόπες, οι αγριόγατοι, τα ελάφια και τα λιοντάρια, οι γρύπες, έχουν αντληθεί από το φυσικό περιβάλλον και το φανταστικό κόσμο της ευρύτερης περιοχής της ανατολικής Μεσογείου. Αλλά και τεχνοτροπικά στοιχεία, που αποτελούν καλλιτεχνικές συμβάσεις στην τέχνη της Μεσοποταμίας και της Αιγύπτου, τα βρίσκουμε και στις τοιχογραφίες της Θήρας. Η συσσώρευση πλούτου που χαρακτηρίζει την κοινωνία του Ακρωτηρίου αποτελεί την πιο τρανή απόδειξη ότι μεταφορείς και διακινητές αγαθών και ιδεών σ' όλο αυτό τον κόσμο ήταν οι ίδιοι οι Κυκλαδίτες.

Την εμπειρία των νησιωτών στη ναυτιλία και το εμπόριο φαίνεται πως εκμεταλλεύτηκε η Κρήτη, όταν με το τέλος της Πρώιμης Χαλκοκρατίας αντιμετώπισε το πρόβλημα της συσσώρευσης αγροτικού πλεονάσματος. Οι εμπορικές σχέσεις της Κρήτης, η οποία χάρη στην αυτάρκειά της δεν αντιμετώπισε την ανάγκη να εμπλακεί σε θαλασσινές περιπέτειες, και η ανταλλαγή αγαθών με το υπόλοιπο Αιγαίο και τις χώρες της ανατολικής Μεσογείου μόνο χάρη στις υπηρεσίες των Κυκλαδικών ναυτικών μπόρεσαν να αναπτυχθούν. Προφανώς αυτό απηχείται στις αφηγήσεις του Ηροδότου και του Θουκυδίδη, οι οποίοι ρητώς αναφέρουν ότι ο βασιλιάς Μίνως στελέχωσε τα πλοία του με νησιώτες. Και αυτό βεβαιώνει η έντονη υλική παρουσία του πολιτισμού της Κρήτης στα νησιά. Παρουσία που εσφαλμένα ερμηνεύτηκε συχνά ως εκμινωισμός των Κυκλάδων.

Την πόλη του Ακρωτηρίου μετέτρεψε σε σωρούς ερειπίων μια τρομερή σεισμική καταστροφή που πρέπει να συνέβη στις αρχές του 17^{ου} αι. π.Χ. (1700-1601 π.Χ.). Ήταν όμως τόσο μεγάλη η οικονομική άνθηση του νησιού, ώστε αμέσως μέσα από τα ερείπια αναδύθηκε μια νέα πόλη με πολυτελή και πολυόροφα οικοδομήματα και πλούσιο

τοιχογραφικό διάκοσμο. Έτσι, η σεισμική καταστροφή φαίνεται πως υπήρξε απλώς η αφορμή και έδωσε την ευκαιρία για να επιδειχθεί ο πλούτος σε μια άμιλλα μεταξύ των μελών της θηραϊκής κοινωνίας και μεταξύ των καλλιτεχνών της, να προβάλουν οι μεν την κοινωνικής τους θέση, οι δε την καλλιτεχνική τους υπόσταση.

Η έκρηξη του ηφαιστείου της Θήρας, λίγο μετά τα μέσα του 17^{ου} αι. π.Χ., έπληξε την κυκλαδική κοινωνία τη στιγμή που βρισκόταν στο υψηλότερο σημείο της ακμής της και σημάδεψε την αρχή της Υστεροκυκλαδικής περιόδου. Η ίδια η Θήρα θάφτηκε κάτω από παχιά στρώματα τέφρας. Όμως, στα άλλα νησιά, παρά την προφανή αναστάτωση που προκάλεσε η έκρηξη, η ζωή συνεχίστηκε, ίσως με λιγότερο έντονους ρυθμούς. Η δεξιοτεχνία και η προαιώνια πείρα των Κυκλαδιτών στη ναυπηγική, τη ναυσιπλοΐα και το διαμετακομιστικό εμπόριο μπήκαν στην υπηρεσία της νέας ανερχόμενης δύναμης μέσα στο Αιγαίο: των Μυκηναίων. Αποτέλεσμα της στροφής αυτής των Κυκλαδιτών είναι ο εμφανής σταδιακός εκμυκηναϊσμός των νησιών και η ραγδαία ανάπτυξη των σχέσεων του μυκηναϊκού κόσμου με την ανατολική Μεσόγειο.

Από τους οικισμούς που συνέχισαν τη ζωή τους και κατά την Υστεροκυκλαδική περίοδο είναι γνωστοί η Φυλακωπή στη Μήλο, η Αγία Ειρήνη στην Κέα, η Γκρόττα στη Νάξο. Το αξιόλογο νεκροταφείο της τελευταίας, με πλούσια κεραμική της Υστεροκυκλαδικής IIIΓ περιόδου, δείχνει όχι μόνο τη σημασία που εξακολούθησαν να έχουν τα νησιά, αλλά και τη δύναμη που ακόμη διέθεταν, να διατηρούν, μέσα στη μυκηναϊκή κοινή, το νησιωτικό χαρακτήρα τους. Ένας άλλος οικισμός στη γειτονική Πάρο, οι Κουκουναριές, αν και έδωσε ενδείξεις για την πρώιμη κατοίκησή του, φαίνεται πως αποτέλεσε αξιόλογο κέντρο προς το τέλος της περιόδου.

Από τα ανωτέρω καταδεικνύεται ότι ο πολιτισμός των Κυκλάδων καθόλη τη διάρκεια της Εποχής του Χαλκού βασίστηκε στη ναυτιλία και το εμπόριο [63, 64, 122].

Η ακριβής ημερομηνία της έκρηξης του ηφαιστείου της Θήρας (λέγεται και μινωική έκρηξη), η οποία είναι υψίστης σημασίας για τη χρονολόγηση της Υστερης Εποχής του Χαλκού, αποτελεί αντικείμενο συζήτησης και διερεύνησης για σχεδόν έναν αιώνα [65, 66, 67].

Ο Μαρινάτος [65, 68] διατύπωσε την υπόθεση ότι η παρακμή του μινωικού πολιτισμού στην Κρήτη, κάποια στιγμή στη διάρκεια του 15^{ου} αι. π.Χ., μπορεί να οφείλεται στις επιπτώσεις της κατακλυσμικής ηφαιστειακής έκρηξης, και ειδικότερα, ενός τσουνάμι που προκλήθηκε. Ωστόσο, η παρουσία των επικαθίσεων από αυτό το τσουνάμι επιβεβαιώθηκε μόνο στο βορειοανατολικό τμήμα της Κρήτης [65, 69, 70]. Σήμερα, οι περισσότεροι επιστήμονες πιστεύουν ότι ακόμη και αν η έκρηξη αποδυνάμωσε τον Μινωικό πολιτισμό, η τελική του παρακμή συνέβη αρκετές δεκαετίες, αν όχι έναν αιώνα, αργότερα, λόγω εσωτερικών κοινωνικών συγκρούσεων, οικονομικών λόγων, εισβολής από τους Μυκηναίους ή ακόμη και κλιματικών αλλαγών [65, 71-73].

Σχετικά με την χρονολόγηση της έκρηξης, μία πλευρά προτείνει ότι συνέβη στα μέσα του 15^{ου} αι. π.Χ. [74-77], ενώ μέσω της ραδιοχρονολόγησης (σε αρχαιολογικά δείγματα, θαμμένο ξύλο, δακτύλιους δέντρων ή σπηλαιοθέματα -οι κρυσταλλικοί σχηματισμοί που δημιουργούνται μέσα στα σπήλαια όπως οι σταλακτίτες και οι σταλαγμίτες-) υποστηρίζεται ότι η έκρηξη συνέβη 100-150 έτη νωρίτερα, δηλαδή μεταξύ 1630-1600 π.Χ. [66, 78-83]. Ωστόσο, πρόσφατες λεπτομερείς αναλύσεις σχετικά με τη χρονολόγηση των δακτυλίων δέντρων, της εποχής της έκρηξης, αποκάλυψαν κάποια προβλήματα σχετικά με την

ακρίβεια της χρονολόγησης με ^{14}C και απέδωσαν στην έκρηξη μία πιο πρόσφατη χρονολογία, μεταξύ 1600 και 1525 π.Χ. [84, 85], η οποία συμπίπτει με τις αρχαιολογικές ενδείξεις [65].

❖ Η Κυκλαδική τέχνη

Ένα από τα σπουδαιότερα δημιουργήματα του κυκλαδικού πολιτισμού είναι η τέχνη του, μοναδική για την εποχή της, όχι μόνο στο Αιγαίο αλλά και σε όλο τον κόσμο. Η λιτότητα και η εφευρετικότητα που χαρακτηρίζουν τον Κυκλαδίτη της Εποχής του Χαλκού αντανακλώνται και στις καλλιτεχνικές δημιουργίες του. Τα φτηνά υλικά που άφθονα παρείχε το άμεσο φυσικό περιβάλλον του, χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για να ικανοποιήσουν τις καλλιτεχνικές ανησυχίες και αναζητήσεις του. Εκτός από φθαρτά υλικά που δεν μας άφησαν ίχνη και που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν στην τέχνη (π.χ. ξύλο, δέρμα κ.τ.ό.), είναι βέβαιο πως απόπειρες έγιναν σε κοχύλι, κόκαλο, ακόμη και στο μέταλλο, όταν και αυτό έγινε προσιτό. Τα υλικά όμως που κατεξοχήν δουλεύτηκαν από τους Κυκλαδίτες καλλιτέχνες ήταν ο πηλός, το μάρμαρο και, μετά την ανακάλυψη του ασβέστη, το κονίαμα και τα ορυκτά χρώματα, οι ώχρες.

Το φυσικό περιβάλλον, όμως, αποτέλεσε και την κύρια πηγή της έμπνευσής τους. Σχήματα, μορφές, όγκοι στην κυκλαδική τέχνη ανακαλούν αντίστοιχα στοιχεία του νησιωτικού περιβάλλοντος. Η καθαρότητα των χρωμάτων, η σαφήνεια των περιγραμμάτων, η απλότητα των μορφών, η διαύγεια του φωτός, η ρευστότητα του υγρού στοιχείου που περιβάλλει τα νησιά, ασφαλώς επέδρασαν στη διαμόρφωση της αποκλειστικής ταυτότητας της κυκλαδικής τέχνης.

Οι Κυκλαδίτες καλλιτέχνες έθεσαν κανόνες, τους οποίους τήρησαν πιστά επί χιλιάδες χρόνια. Μια τάση για φυσιοκρατική απόδοση των μορφών χαρακτηρίζει την κυκλαδική τέχνη σε όλη την ιστορική διαδρομή της. Ακόμη και όταν χρησιμοποιείται η αφαίρεση για την απλούστευση των μορφών, αυτή περιορίζεται στις λεπτομέρειες εκείνες που δεν είναι απαραίτητες για την ασφαλή αναγνώριση της εικονιζόμενης μορφής. Ζώα της στεριάς ή της θάλασσας, φυτά διαφόρων ειδών, ανθρώπινες μορφές αποδίδονται όσο πιο λιτά γίνεται.

Στην πρώιμη κυκλαδική τέχνη συναντά κανείς τα σπέρματα του ανθρωποκεντρισμού, που χαρακτηρίζει ολόκληρο τον πολιτισμό του Αιγαίου. Στα έργα της εποχής, σε καμιά περίπτωση δεν ξεπεράστηκε η ανθρώπινη κλίμακα. Δεν δημιουργήθηκαν μνημειώδεις, ταφικές ή άλλες κατασκευές, σαν αυτές που εμφανίστηκαν στους σύγχρονους πολιτισμούς της Αιγύπτου και της Ανατολής. Εδώ, βασικό κύτταρο της κοινωνίας είναι το άτομο. Η κυκλαδική τέχνη δεν γεννήθηκε για να υπηρετήσει υπερφυσικές δυνάμεις ή να προπαγανδίσει το κύρος και την εξουσία κάποιου δυνάστη. Δημιουργήθηκε από ανώνυμους καλλιτέχνες για να υπηρετήσει τις ανάγκες και να ικανοποιήσει τις αισθητικές προτιμήσεις των ατόμων, των κοινών θνητών. Η μεγάλη διάδοση των έργων της βεβαιώνει την απήχηση που είχε στην κυκλαδική κοινωνία. Ήταν τέχνη που απευθύνθηκε και συγκίνησε τους πολλούς, ήταν λαϊκή τέχνη.

Τον ανθρωποκεντρισμό της κυκλαδικής τέχνης αναγνωρίζει κανείς και στη θεματογραφία της. Η ανθρώπινη μορφή είναι το κατεξοχήν αντικείμενο σπουδής του γλύπτη της 3^{ης} χιλιετίας π.Χ., ενώ οι ασχολίες και τα προβλήματα του ανθρώπου αποτελούν την πηγή έμπνευσης των ζωγράφων αργότερα.

Ίσως θα άξιζε να τονίσει κανείς ότι ακόμη και στην περίπτωση που ορισμένα από τα έργα της τέχνης αυτής παριστάνουν θεϊκές μορφές, αυτές έχουν πέρα για πέρα ανθρώπινα χαρακτηριστικά. Μέσα στην τέχνη του Αιγαίου, στην τέχνη των Κυκλάδων, ανθρωποποιήθηκε ο θεός ή θεοποιήθηκε ο άνθρωπος [63].

1.2.2.1. Οι τοιχογραφίες

Τα επιτεύγματα της αγγειογραφίας κατά τις περιόδους Πρωτοκυκλαδική II και Πρωτοκυκλαδική III και η εισαγωγή της πολυχρωμίας στη διακόσμηση των αγγείων της Μεσοκυκλαδικής ασφαλώς συνέβαλαν στην ανάδειξη της ζωγραφικής σε σπουδαίο μέσο καλλιτεχνικής έκφρασης. Παράλληλα, η ανακάλυψη του ασβεστοκονιάματος -επίτευγμα της πυροτεχνολογίας- συνέβαλε στη γέννηση της μνημειώδους ζωγραφικής.

Η ανακάλυψη των αριστουργηματικών τοιχογραφιών της Θήρας, εξαιτίας της κρητοκεντρικής προσέγγισης, θεωρήθηκαν στην αρχή ως έργα έντονα επηρεασμένα από τη μινωική Κρήτη, αν όχι και δημιουργήματα Κρητικών καλλιτεχνών που εργάστηκαν στη Θήρα. Η συστηματική όμως μελέτη τους οδήγησε ακόμα και τους πιο δύσπιστους στο συμπέρασμα ότι τα έργα αυτά διαπνέονται από πρωτοτυπία και χάρη αποκλειστικά κυκλαδική.

Το Ακρωτήρι της Θήρας, κατά το πρώτο μισό της 2^{ης} χιλιετίας π.Χ., ήταν ένα σπουδαίο εμπορικό λιμάνι, ένα κοσμοπολίτικο κέντρο διεθνούς εμπορίου. Οι σχέσεις και ανταλλαγές με τις χώρες της ανατολικής Μεσογείου έχουν βεβαιωθεί αρχαιολογικά και αποκαλύπτουν τις έντονες ναυτιλιακές δραστηριότητες των Θηραίων. Είναι ακριβώς αυτές οι δραστηριότητες που απέφεραν πλούτο στο φτωχό νησί και συντέλεσαν στη δημιουργία κοινωνίας με έντονα αστικά χαρακτηριστικά. Ένα από τα χαρακτηριστικά αυτά είναι και η άμιλλα των κατοίκων του να στολίσουν τα σπίτια τους με έργα τέχνης, με αποτέλεσμα πληθώρα των έργων τέχνης που χαρακτηρίζει το Ακρωτήρι και η πλούσια θεματογραφία τους.

Γεωμετρικά ή αφηρημένα σχέδια χρησιμοποιούνται είτε καθαυτά είτε ως συμπληρωματικά μεγαλύτερων συνθέσεων που ζωγραφίζονται επάνω σε ασβεστοκονίαμα. Σπείρες, ρόδακες, δικτυωτά, μίμηση ορθομαρμάρωσης, είναι από τα πιο συνηθισμένα του είδους. Οι τοιχογραφίες χαρακτηρίζονται από ποικιλία θεμάτων, όπως οι τοιχογραφίες της «Άνοιξης», των «Πιθήκων», των «Αντιλοπών», των «Πυγμαχών».

Ασφαλώς επίσημες στιγμές απεικονίζουν σκηνές, όπως η τοιχογραφία των «Γυναικών» από το ομώνυμο σπίτι. Σε τρία άλλα σύνολα από ένα δημόσιο κτήριο, κτισμένο με πελεκητές πέτρες, την Ξεστή 3, κατά την ομηρική ορολογία, έχουμε τις συνθέσεις των «Λατρευτριών», των «Κροκοσυλλεκτριών» και των «Γυμνών Αγοριών», όπου φαίνεται πως εικονίζονται σκηνές από τελετουργίες μύησης. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε καθεμία περίπτωση οι μορφές που συμμετέχουν ανήκουν στο ίδιο φύλο και γίνεται σαφής διάκριση μεταξύ ώριμων μυστών και νεαρών μουμένων. Έτσι, με τις σκηνές αυτές εισαγόμαστε σε περιοχές που ανήκουν στον πνευματικό χώρο.

Η «Μικρογραφική Ζωφόρος της Νηοπομπής», τέλος, από τη Δυτική Οικία είναι ένα από τα σημαντικότερα μνημεία της ευρωπαϊκής τέχνης. Ο σαφής αφηγηματικός χαρακτήρας της παράστασης και η φλύαρη παράθεση λεπτομερειών από το περιβάλλον, τις

κατασκευές, τα ζώα, τους ανθρώπους κ.λπ. μας δίνουν την εντύπωση πως έχουμε να κάνουμε με έργο ραψωδού που, αντί να αφηγείται απαγγέλλοντας, αφηγείται ζωγραφίζοντας. Οι τοπογραφικές λεπτομέρειες του τελευταίου λιμανιού, στο οποίο καταπλέει ο στόλος, που ευτυχώς σώζονται αρκετά καλά, δεν αφήνουν αμφιβολία ότι πρόκειται για το λιμάνι του Ακρωτηρίου. Και αν δεχτούμε ότι με παρόμοια πιστότητα ο καλλιτέχνης ζωγράφισε και τις άλλες περιοχές που επισκέφτηκε ο στόλος, τότε η «Μικρογραφική Ζωφόρος» αποκτά ακόμη πιο μεγάλο ενδιαφέρον γιατί στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να είναι ο αρχαιότερος σωζόμενος χάρτης, τουλάχιστον για τη Μεσόγειο.

Εξετάζοντας τις θηραϊκές τοιχογραφίες μπορούμε να δούμε στοιχεία και καλλιτεχνικές συμβάσεις κοινές στην τέχνη ολόκληρης της ανατολικής Μεσογείου. Η επάλληλη απεικόνιση διαφορετικών σκηνών χωρίς αλληλοεπικάλυψη είναι σύμβαση, που εφαρμόστηκε από τους Αιγύπτιους καλλιτέχνες για την απόδοση του βάθους της εικόνας. Τη σύμβαση αυτή τη βρίσκουμε να εφαρμόζεται και στην περίπτωση της «Μικρογραφικής Ζωφόρου». Η πλευρική στρωματογραφική παράσταση των κινούμενων μορφών ή η κατακόρυφη των στατικών μορφών, που χαρακτηρίζουν την αιγυπτιακή τέχνη, απαντούν επίσης στην τέχνη της Θήρας. Η επίσης αιγυπτιακή στάση για την απόδοση του πόνου και της θλίψης αναγνωρίζεται στην καθιστή λατρεύτρια με το πληγωμένο πόδι. Γνώρισμα της αιγυπτιακής τέχνης είναι και η προσπάθεια να παρασταθούν χέρια και πόδια όπως είναι στην πραγματικότητα και όχι όπως φαίνονται, με συνέπεια να παριστάνονται μορφές με δύο αριστερά ή δεξιά πόδια και χέρια, ανάλογα με την κατεύθυνση προς την οποία κινούνται. Αν και οι Θηραίοι ζωγράφοι κατέβαλαν προσπάθεια να ξεφύγουν από τη σύμβαση αυτή, συχνά με επιτυχία, υπάρχουν και περιπτώσεις στις οποίες τα πράγματα δεν τους επέτρεπαν πολλές επεμβάσεις. Ο κοινός τρόπος απόδοσης του κηλιδωτού δέρματος του βοδιού στην αιγυπτιακή και μεσοποταμιακή τέχνη απαντά και στην τέχνη της Θήρας, όπως επίσης η χαρακτηριστική της Ανατολής παράσταση πιθήκων σε ανθρώπινες δραστηριότητες.

Θα μπορούσε κανείς να βρει και να αναφέρει ακόμη περισσότερα κοινά στοιχεία στην τέχνη της ανατολικής Μεσογείου κατά τη 2^η χιλιετία π.Χ. Εκείνο που έχει ιδιαίτερη σημασία είναι ότι και μέσα από τα έργα τέχνης αποκαλύπτεται μια πολιτιστική «κοινή» στην περιοχή αυτή, παρά τις τοπικές ιδιομορφίες και ιδιαιτερότητες. Αποκαλύπτονται οι στενές σχέσεις και ανταλλαγές μεταξύ του Αιγαίου και της Ανατολής πολύ νωρίς μέσα στη χιλιετία. Στις τοιχογραφίες του ανακτόρου στο Μάρι (Μέσος Ευφράτης) απαντούν στοιχεία, όπως η σπείρα, που θεωρήθηκαν αιγαιακές εισαγωγές. Άλλα στοιχεία που βρίσκουμε στις θηραϊκές τοιχογραφίες, όπως η απομίμηση ορθομαρμάρωσης, ένα είδος δικτυωτού, το ζατρίκιο, είναι επίσης γνωστά στο Μάρι.

Οι φορείς των επαφών αυτών θα πρέπει να είχαν μεγάλη ναυτική παράδοση για να αποτολμούν τόσο μακρινά ταξίδια. Αναρωτιέται, λοιπόν, κανείς μήπως, μαζί με τα υλικά αγαθά, οι νησιώτες έμποροι και ναυτικοί του Αιγαίου εισήγαγαν πρώτοι και την τεχνική της τοιχογραφίας από την Ανατολή. Άλλωστε αυτό συνέβη και με ορισμένα ανατολικά θεματογραφικά στοιχεία, όπως ο γρύπας που απαντά ήδη στα μεσοκυκλαδικά αγγεία. Η συνεχώς αυξανόμενη αμφισβήτηση της υψηλής χρονολόγησης των τοιχογραφιών της Κνωσού θα μπορούσε να θεωρηθεί ενισχυτική της άποψης αυτής, αν μάλιστα συνδυαστεί με το γεγονός ότι τοιχογραφίες υπήρχαν στο Ακρωτήρι και πριν από την εποχή των μεγάλων που αναφέρθηκαν.

Οι τοιχογραφίες του Ακρωτηρίου, όμως, δεν είναι τα μοναδικά δείγματα της κυκλαδικής τοιχογραφίας. Εξαιρετικά δείγματά της μας έχουν δώσει άλλοι δύο σημαντικοί χώροι, που ανασκάφηκαν στις Κυκλάδες, η Φυλακωπή στη Μήλο και η Αγία Ειρήνη στην Κέα [11, 63, 86].

❖ Η τοιχογραφία της «Άνοιξης» - Ακρωτήρι της Θήρας

Από τις περίφημες τοιχογραφίες που αποκαλύφθηκαν στον προϊστορικό οικισμό του Ακρωτηρίου της Θήρας, η «τοιχογραφία της Άνοιξης» είναι αυτή που διατηρήθηκε καλύτερα και η μοναδική που κοσμούσε ισόγειο χώρο, το δωμάτιο Δ2 του συγκροτήματος Δ, και η μοναδική που βρέθηκε ολόκληρη κατά χώραν σε τρεις τοίχους του, τον νότιο, τον δυτικό και τον βόρειο. Ο τέταρτος τοίχος του δωματίου είχε πόρτα και διπλό παράθυρο. Παρουσιάζει τη δυνατή εικόνα της θηραϊκής φύσης κατά τη χρονική στιγμή της αναγέννησής της και πιθανότατα σχετιζόταν με θρησκευτικές γιορτές, που υμνούσαν τον ερχομό της άνοιξης. Είναι πιθανό ο χώρος όπου βρέθηκε να ήταν ιερός, κάτι στο οποίο συνηγορεί και το γεγονός ότι έξω από αυτόν, προς στην ανατολή, βρέθηκαν σκεύη θρησκευτικής τελετουργίας.



Εικόνα 1.42 Η «τοιχογραφία της Άνοιξης», Ακρωτήρι της Θήρας, Συγκρότημα Δ, Δωμάτιο Δ2 (16^{ος} αι. π.Χ.) (Φωτ. Marsyas (2007), CC BY 2.5 [123])



Εικόνα 1.43 Λεπτομέρεια από τον δυτικό τοίχο (Φωτ. Μαρία Κουή)

Η τοιχογραφία (Εικ. 1.42-1.46) απεικονίζει το βραχώδες ηφαιστειακό τοπίο της Στρογγυλής (Σαντορίνη), πριν από την έκρηξη του ηφαιστείου, όπου δεσπόζουν ανθισμένα και μισανοιγμένα κόκκινα κρίνα με κίτρινους μίσχους και στήμονες, σε συστάδες και ανάμεσά τους πετούν χελιδόνια, μόνα ή σε ζεύγη, που ερωτοτροπούν, κατά τη δημοφιλέστερη άποψη, ενώ άλλη άποψη θέλει τα χελιδόνια να είναι αρσενικά και να μάχονται για κυριαρχία επί των υλικών με τα οποία θα φτιάξουν τις φωλιές τους. Οι κρίνοι φύονται ανά τρεις από τα ηφαιστειογενή βράχια τα οποία έχουν απροσδόκητα σχήματα και χρώματα κόκκινο, κίτρινο ή γκριζο-γαλάζιο, κάτι που θεωρείται ότι υποδηλώνει την ηφαιστειακή τους προέλευση.



Εικόνα 1.44 Λεπτομέρεια από τον νότιο τοίχο (Φωτ. TAP-Service, Athens, Greece - Carl Feldmaier, Judith McRae: Die neuen Lilien. Ulmer, Stuttgart 1982, ISBN 3-80016-121-4, Κοινό Κτήμα [124])



Εικόνα 1.45 Λεπτομέρεια από τον βόρειο τοίχο [Φωτ. αγνώστου - Από: Le musée absolu, Phaidon, 10-2012, Κοινό Κτήμα [125])

Η σκηνή χαρακτηρίζεται από χρωματική ποικιλία με τη χρήση μαύρου, άσπρου, κόκκινου, κίτρινου και γαλάζιου, αλλά και από έντονη κίνηση, με το λίκνισμα των κρίνων στον αέρα και το παιχνίδι των χελιδονιών. Αποδίδεται στο λεγόμενο ζωγράφο των Κροκοσυλλεκτριών (άλλη τοιχογραφία του οικισμού) και διακρίνεται για την πρωτοτυπία και τον πλούτο των συνθέσεών του, καθώς και για τη φωτογραφική, σχεδόν, απόδοση των

στιγμιαίων κινήσεων. Στο πάνω τμήμα του δωματίου υπάρχει ράφι, πάνω από το οποίο ο τοίχος είναι χρωματισμένος κόκκινος. Στο βόρειο τοίχο υπάρχει μικρή θυρίδα επικοινωνίας προς άλλο χώρο [11, 63, 87, 88].

1.2.3. Σκοπός

Με σκοπό τη διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε αρχαίες τοιχογραφίες, για τον προσδιορισμό και ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών, των συνδεδειγμένων μέσων και της τεχνικής κατασκευής τους αλλά και τον έλεγχο της φθοράς και την αποτίμηση των επεμβάσεων συντήρησης, μελετήθηκαν:

- **τοιχογραφίες από το Θρησκευτικό Κέντρο της Ακρόπολης των Μυκηνών και το νεότερο ανάκτορο της Ακρόπολης της Τίρυνθας καθώς και θραύσματα τοιχογραφιών από το κτήριο της Αναβάθρας της Ακρόπολης των Μυκηνών -Ramp House-** (μέρος μίας σειράς κτηρίων που πιθανότατα ήταν κατοικίες αξιωματούχων) που χρονολογούνται στην Υστεροελλαδική ΙΙΙ περίοδο (14^{ος} - 12^{ος} αι. π.Χ.),
- **τοιχογραφία από το Ακρωτήριο της Θήρας** που χρονολογείται στην Υστεροκυκλαδική Ι περίοδο (16^{ος} αι. π.Χ.).

Οι τοιχογραφίες αυτές αποτελούν μέρος της Συλλογής Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου (ΕΑΜ) όπου και εκτίθενται.

Λόγω της μεγάλης αρχαιολογικής και καλλιτεχνικής αξίας των τοιχογραφιών αυτών, η δειγματοληψία, αρχικά, δεν επιτράπη, έτσι, ήταν αναγκαία η εξ ολοκλήρου μη καταστρεπτική και επιτόπου διερεύνηση. Στη συνέχεια, για την επιβεβαίωση της προτεινόμενης μεθοδολογίας αλλά και τη συμπλήρωση των συμπερασμάτων σχετικά με τα οργανικά συνδεδειγμένα μέσα (πληρέστερη διερεύνηση της τεχνικής κατασκευής), σε μία περίπτωση (βλ. 1.2.6.4.3.) επιτράπη η λήψη ενός μόνο δείγματος μεγέθους μικρο-κλίμακας από περιοχή μπλε χρωματικής εντύπωσης ενός από τα εξεταζόμενα θραύσματα (με αρ. ευρ. 19175, άδεια με αρ. πρωτ.: ΥΠΠΟΑ/ΓΔΑΠΚ/ΕΑΜ/66676/37418/3483 - 7/4/2014).

Ως εκ τούτου και για την ανάπτυξη της μεθοδολογίας εφαρμογής NDT μεθόδων σε αρχαίες τοιχογραφίες, επιλέχθηκαν και εφαρμόστηκαν συνδυαστικά η **Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)** και η **Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με οπτική ίνα (FORS)** στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (VIS-NearIR). Οι παραπάνω μέθοδοι εφαρμόστηκαν **με τη χρήση φορητού εξοπλισμού για τη διεξαγωγή επιτόπου μετρήσεων** σε όλες τις χρωματικές εντυπώσεις των τοιχογραφιών και των θραυσμάτων, με στόχο τον χαρακτηρισμό της στοιχειακής σύστασης και την ανάλυση των φασμάτων ανάκλασης των χρωστικών, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του μικρο-δείγματος μπλε χρωματικής εντύπωσης που ελήφθη από το θραύσμα, επιλέχθηκε και εφαρμόστηκε η **Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR)**, με στόχο τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των χρωστικών αλλά και των οργανικών συνδεδειγμένων μέσων.

Για τη συγκριτική ανάλυση των επιτόπου μετρήσεων FORS, εκτός από τα δεδομένα της σχετικής βιβλιογραφίας, χρησιμοποιήθηκαν και τα φάσματα αναφοράς των καθαρών

χρωστικών ουσιών από τη βάση φασματικών δεδομένων που αναπτύσσεται στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων.

Βασικός στόχος αυτής της μελέτης είναι η διερεύνηση της καταλληλότητας εφαρμογής και η αποτίμηση της αποτελεσματικότητας της προτεινόμενης μεθοδολογίας, για τα πολιτισμικά έργα αυτής της κατηγορίας, στα οποία μάλιστα δεν επιτρέπεται η δειγματοληψία, η οποία μπορεί να συμβάλει αποφασιστικά στην συντήρηση/ αποκατάσταση και προστασία τους.

1.2.4. Εξεταζόμενα αντικείμενα - Σημεία in-situ μετρήσεων και δειγματοληψίας

Σε συνεργασία με την επιστημονική ομάδα του ΕΑΜ, πραγματοποιήθηκαν επιτόπου μετρήσεις σε πολλαπλά σημεία των διαφόρων χρωματικών εντυπώσεων που παρουσιάζουν οι εξεταζόμενες τοιχογραφίες και τα θραύσματα τοιχογραφιών (λευκές, κόκκινες, κίτρινες και μπλε-γαλάζιες).

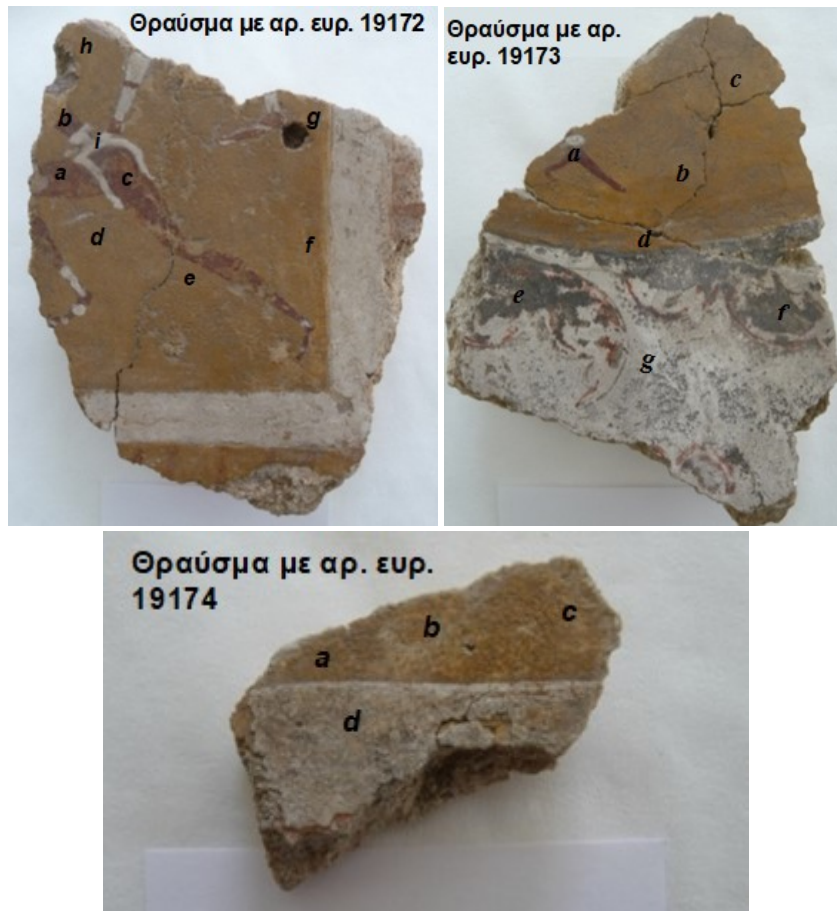
Τα αντικείμενα αυτά παρουσιάζονται σε δύο μέρη, Α και Β, για τις δύο ιστορικές περιόδους στις οποίες ανήκουν, στις Εικόνες 1.47-1.53, όπου είναι σημειωμένα τα σημεία των επιτόπου μετρήσεων (π.χ. a, b, c κ.λπ).

Στο θραύσμα με αρ. ευρ. 19175, πραγματοποιήθηκε η λήψη ενός μόνο δείγματος μεγέθους μικρο-κλίμακας από σημείο μπλε χρωματικής εντύπωσης, το οποίο σημειώνεται στην Εικόνα 1.48 - Αριστερά με διακεκομμένο βέλος.

Α) Μυκηναϊκές τοιχογραφίες και θραύσματα τοιχογραφιών

Τα εξεταζόμενα πολιτισμικά αντικείμενα της μυκηναϊκής τέχνης είναι τοιχογραφίες από το Θρησκευτικό Κέντρο της Ακρόπολης των Μυκηνών και το νεότερο ανάκτορο της Ακρόπολης της Τίρυνθας (επίχωση Δυτικού Κλιμακοστασίου) και θραύσματα τοιχογραφιών από το κτήριο της Αναβάθρας (Ramp House) της Ακρόπολης των Μυκηνών, που χρονολογούνται στην Υστεροελλαδική ΙΙΙ περίοδο (14^{ος} - 12^{ος} αι. π.Χ.). Συγκεκριμένα:

1) Τα θραύσματα τοιχογραφιών, που εξετάζονται, παρουσιάζονται στις Εικόνες 1.47-1.49, στις οποίες σημειώνονται τα σημεία των επιτόπου μετρήσεων και προέρχονται από το κτήριο της Αναβάθρας (Ramp House) της Ακρόπολης των Μυκηνών και χρονολογούνται στην Υστεροελλαδική ΙΙΙΑ περίοδο (14ος αι. π.Χ.). Συγκεκριμένα, τα θραύσματα με αρ. ευρ. 19172-19174 (Εικ. 1.47) πιθανότατα ανήκουν στην ίδια τοιχογραφία η οποία απεικονίζει την τελετή των ταυροκαθαψίων. Επίσης, τα θραύσματα με αρ. ευρ. 19175 και 19176 (Εικ. 1.48) ανήκουν πιθανότατα σε μία τοιχογραφία. Το θραύσμα με αρ. ευρ. 19177 (Εικ. 1.49) προέρχεται από τοιχογραφία η οποία απεικονίζει ανδρική μορφή με ερυθρό δέρμα.



Εικόνα 1.47 Θραύσματα τοιχογραφιών με αρ. ευρ. 19172, 19173 και 19174, που πιθανότατα ανήκουν στην ίδια τοιχογραφία, κτήριο της Αναβάθρας, Ακρόπολη των Μυκηνών, Υστεροελλαδική IIIA περίοδος (14^{ος} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)

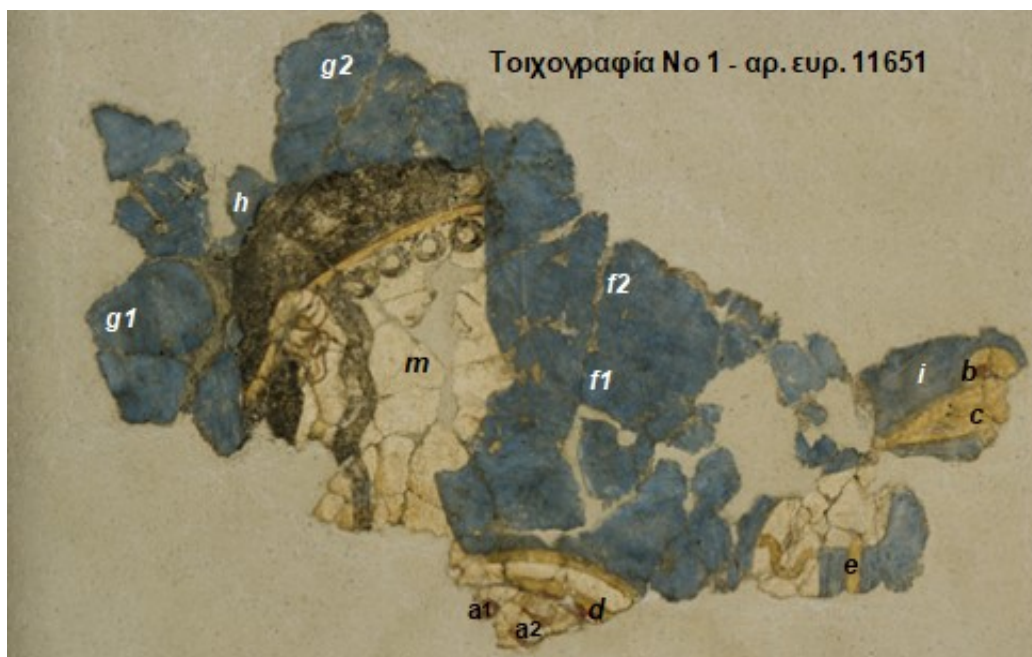


Εικόνα 1.48 Θραύσματα τοιχογραφιών με αρ. ευρ. 19175 (Αριστερά) και 19176 (Δεξιά), που πιθανότατα ανήκουν στην ίδια τοιχογραφία, κτήριο της Αναβάθρας, Ακρόπολη των Μυκηνών, Υστεροελλαδική IIIA περίοδος (14^{ος} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)



Εικόνα 1.49 Θραύσμα τοιχογραφίας με αρ. ευρ. 19177, κτήριο της Αναβάθρας, Ακρόπολη των Μυκηνών, Υστεροελλαδική IIIA περίοδος (14^{ος} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)

2) Οι δύο μυκηναϊκές τοιχογραφίες από το Θρησκευτικό Κέντρο της Ακρόπολης των Μυκηνών που εξετάζονται, παρουσιάζονται στις Εικόνες 1.50 και 1.51. Συγκεκριμένα, η τοιχογραφία Νο 1, με αρ. ευρ. 11651, (Εικ. 1.50) απεικονίζει γυναικεία μορφή που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή (προέρχεται από το νότιο-δυτικό κτήριο και την περιοχή Γ) και χρονολογείται στην Υστεροελλαδική IIIΓ περίοδο (12^{ος} αι. π.Χ.) και η τοιχογραφία Νο 2 (Εικ. 1.51), με αρ. ευρ. 11670, γνωστή ως «Η Μυκηναία», που χρονολογείται στην Υστεροελλαδική IIIB περίοδο (β' μισό του 13^{ου} αι. π.Χ.). Περισσότερα ιστορικά - αρχαιολογικά στοιχεία για αυτές τις δύο τοιχογραφίες παρατίθενται στην ενότητα 1.2.1.1.



Εικόνα 1.50 Τοιχογραφία Νο 1, με αρ. ευρ. 11651, Θρησκευτικό Κέντρο της Ακρόπολης των Μυκηνών, Υστεροελλαδική IIIΓ περίοδος (12^{ος} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)



Εικόνα 1.51 Τοιχογραφία Νο 2, με αρ. ευρ. 11670, Η «Μυκηναία», Θρησκευτικό Κέντρο της Ακρόπολης των Μυκηνών, Υστεροελλαδική ΙΙΒ περίοδος (β' μισό του 13^{ου} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)

3) Στην Εικόνα 1.52 παρουσιάζεται η εξεταζόμενη μυκηναϊκή τοιχογραφία, τοιχογραφία Νο 3, με αρ. ευρ. 5883, από το νεότερο ανάκτορο της Ακρόπολης της Τίρυνθας (συγκεκριμένα από την επίχωση του Δυτικού Κλιμακοστασίου) που απεικονίζει γυναικεία μορφή που συμμετέχει σε τελετουργική πομπή και χρονολογείται στην Υστεροελλαδική ΙΙΒ περίοδο (β' μισό του 13^{ου} αι. π.Χ.). Περισσότερα ιστορικά - αρχαιολογικά στοιχεία παρατίθενται στην ενότητα 1.2.1.1.



Εικόνα 1.52 Τοιχογραφία Νο 3, με αρ. ευρ. 5883, νεότερο ανάκτορο της Ακρόπολης της Τίρυνθας, Υστεροελλαδική ΙΙΒ περίοδος (β' μισό του 13^{ου} αι. π.Χ.) (Φωτ. Μαρία Κουή)

Β) Κυκλαδική τέχνη - Η τοιχογραφία της «Άνοιξης» - προϊστορικός οικισμός του Ακρωτηρίου Θήρας

4) Η τοιχογραφία προέρχεται από τον προϊστορικό οικισμό του Ακρωτηρίου της Θήρας και είναι γνωστή ως η τοιχογραφία της «Άνοιξης», με αρ. ευρ. ΒΕ 1974.29, για τη μελέτη αυτή, τοιχογραφία Νο 4 (Εικ. 1.53). Χρονολογείται στην Υστεροκυκλαδική Ι περίοδο (16^{ος} αι. π.Χ.) και κοσμούσε τον νότιο, τον δυτικό και τον βόρειο τοίχο του δωματίου Δ2 στο Συγκρότημα Δ του προϊστορικού οικισμού, σχηματίζοντας ένα ενιαίο σύνολο που έφτανε έως το δάπεδο, είναι, δε, η μοναδική τοιχογραφία του Ακρωτηρίου που βρέθηκε ολόκληρη στην θέση της. Περισσότερα ιστορικά - αρχαιολογικά στοιχεία παρατίθενται στην ενότητα 1.2.2.1.



Εικόνα 1.53 Πάνω: Τοιχογραφία Νο 4, με αρ. ευρ. ΒΕ 1974.29, Η τοιχογραφία της «Άνοιξης», Συγκρότημα Δ, Δωμάτιο Δ2, Ακρωτήρι Θήρας, Υστεροκυκλαδική Ι περίοδος (16^{ος} αι. π.Χ.), (Φωτ. Μαρία Κουή)

1.2.5. Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός

1.2.5.1. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων

Για τη στοιχειακή ανάλυση των χρωματικών επιστρώσεων και των υποστρωμάτων, διεξήχθησαν επιτόπου μετρήσεις με τη φασματοσκοπική μέθοδο XRF, σε σημεία της επιφάνειας των προαναφερθέντων ιστορικών έργων, διαφόρων χρωματικών εντυπώσεων, με τη χρήση της φορητής συσκευής XRF τύπου Tracer III-SD της Bruker-AXS. Η συσκευή είναι εξοπλισμένη με λυχνία ροδίου (Rh) για την παραγωγή ακτίνων Χ, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενο (σύστημα Peltier) ανιχνευτή στερεάς κατάστασης πυριτίου τύπου PIN, σε τάση λειτουργίας 40 kV με τροφοδοσία από εξωτερική πηγή 15 μ A. Η λήψη του κάθε φάσματος πραγματοποιήθηκε για 200 s, με τη χρήση κατάλληλου φίλτρου (σύνθεσης 1 mil Ti /12 mil Al). Το σύστημα εκπομπής ακτίνων Χ περιορίζει τις L φασματικές γραμμές του Rh, ώστε να είναι δυνατή και η ανίχνευση ιχνοστοιχείων στο φάσμα.

Σε όλες τις επιλεγμένες χρωματικές εντυπώσεις, έγιναν 10 μετρήσεις σε κάθε σημείο, για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Η επεξεργασία των φασμάτων (στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση) πραγματοποιήθηκε μέσω των λογισμικών S1XRF και ARTAX της Bruker-AXS. Οι κορυφές που ταυτοποιούνται προκύπτουν κατά την εκπομπή φωτονίων χαρακτηριστικής ενέργειας (δευτερογενών ακτίνων Χ), η οποία ακολουθεί τη μετατόπιση ηλεκτρονίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες, μετά την ακτινοβολή τους με ακτίνες Χ υψηλής ενέργειας. Για τον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων αρκεί η ανεύρεση 1-2 χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής της K ή L στιβάδας.



Εικόνα 1.54 Φορητή συσκευή XRF τύπου Tracer III-SD της Bruker-AXS [126]

1.2.5.2. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική ίνα (FORS) στην Ορατή και Κοντινή Υπέρυθρη περιοχή του Ηλεκτρομαγνητικού Φάσματος (VIS-Near IR) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων

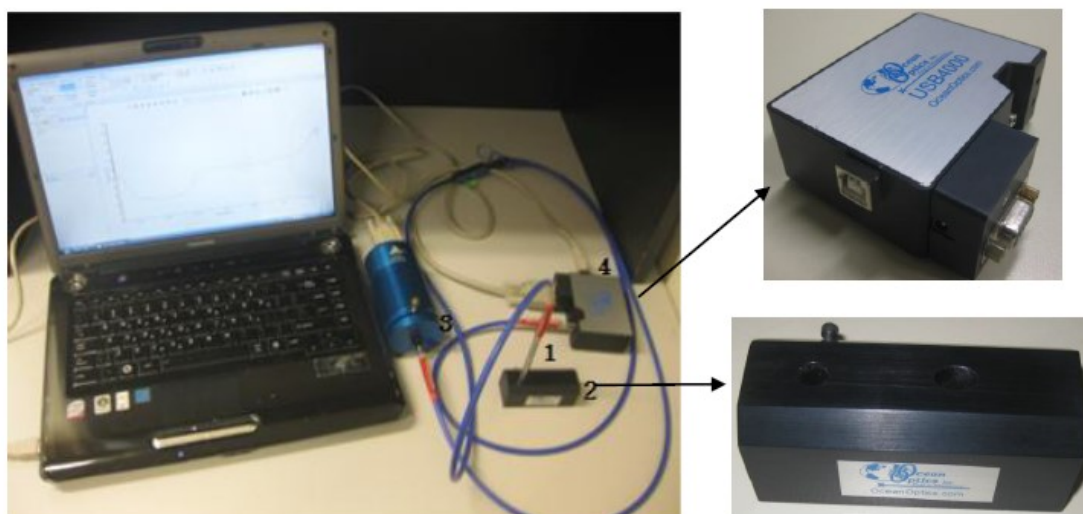
Για τη λήψη φασμάτων διάχυτης ανάκλασης στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (VIS-Near IR - 400-1000 nm), διεξήχθησαν επιτόπου μετρήσεις με τη μέθοδο FORS, στις επιλεγμένες χρωματικές εντυπώσεις των

ιστορικών έργων, με τη χρήση του φορητού φασματοφωτόμετρου USB4000-VIS-NIR με οπτική ίνα της Ocean Optics. Το όργανο έχει διακριτική ικανότητα 1,5 nm και λειτουργεί με το λογισμικό Spectrasuite Spectroscopy στην περιοχή των 350-1000 nm. Μέσω της μεθόδου αυτής, λαμβάνονται φάσματα διάχυτης ανάκλασης από την επιφάνεια των έργων.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από πηγή λευκού φωτός (λάμπα βολφραμίου-αλογόνου, HL-2000-FHSA) που εκπέμπεται μέσω δέσμης έξι οπτικών ινών διαμέτρου 400 μm (QR400-7-VIS/NIR). Το κύριο μέρος της διάταξης είναι το φασματοφωτόμετρο USB4000 (Εικ. 1.55 - 4) που συνδέεται με φορητό υπολογιστή μέσω θύρας USB.

Η δέσμη των έξι οπτικών ινών (illumination fibers) 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 εξεταζόμενη επιφάνεια, μέσω του ανιχνευτή φωτός CCD (Toshiba TCD1304AP), ο οποίος καταγράφει το μήκος κύματος. Ο ανιχνευτής φωτός CCD αποτελείται από 3648 φωτοδιόδους οι οποίες λαμβάνουν το φωτεινό σήμα σε πραγματικό χρόνο.

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει και μία ειδική βάση στήριξης από ανοδιωμένο αλουμίνιο και με σπές υποδοχής της οπτικής ίνας στις 45° και 90°, η χρήση της οποίας βοηθά στην αποφυγή λήψης εξωτερικού φωτισμού καθώς και στην επίτευξη σταθερής εστίασης στα σημεία μέτρησης.



Εικόνα 1.55 Πειραματική διάταξη VIS-NearIR φασματοφωτομέτρου USB4000: οπτική ίνα (1) τοποθετημένη στην ειδική βάση στήριξης (2), φωτεινή πηγή HL-2000-FHSA (3), Φασματοφωτόμετρο USB4000 (4) (Φωτ. Ε. Χειλάκου)

Σε όλες τις υπό εξέταση περιπτώσεις και σε όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής των μετρήσεων, η απόσταση μεταξύ της οπτικής ίνας και των σημείων μέτρησης (0,5 cm) καθώς και η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας (45°) διατηρούνταν σταθερά. Σε όλες τις επιλεγμένες χρωματικές εντυπώσεις πραγματοποιήθηκαν 10 μετρήσεις, για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Πριν την έναρξη των μετρήσεων, καταγράφονταν δύο

φάσματα αναφοράς (reference spectra). Πρώτα, το φάσμα αναφοράς που αντιστοιχεί στο απόλυτο λευκό χρώμα (χρησιμοποιήθηκε το απόλυτο λευκό πρότυπο Spectralon WS-1 της εταιρίας Ocean Optics με ανακλαστικότητα 98%), με την πηγή σε λειτουργία. Στη συνέχεια, το φάσμα σκοτεινότητας (dark spectrum) που αντιστοιχεί στη μέτρηση κατά την οποία η πηγή βρίσκεται εκτός λειτουργίας. Το φάσμα αυτό περιέχει την παρασιτική ακτινοβολία και το σήμα σκοτεινότητας του φωτοανιχνευτή.

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 πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Spectrasuite της Ocean Optics προσαρμοσμένο στο Origin.

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

Η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση εφαρμόστηκε στο μικρο-δείγμα από σημείο μπλε χρωματικής εντύπωσης του θραύσματος με αρ. ευρ. 19175, στο εργαστήριο, για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των χρωστικών αλλά και των οργανικών συνδετικών μέσων.

Το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Nicolet 6700 Thermoscientific του οίκου Thermo Electron Corporation, με διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} . Χρησιμοποιήθηκε, ειδικά, η μέθοδος της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης, οπότε το δείγμα δεν υποβλήθηκε σε καμία επεξεργασία. Το φάσμα FTIR προέκυψε μετά από τον υπολογισμό Fourier 120 φασμάτων (scans), στην περιοχή μεταξύ 4000 και 400 cm^{-1} . Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OMNIC.



Εικόνα 1.56 Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR), Nicolet 6700 Thermoscientific, διακριτικής ικανότητας 4 cm^{-1} , με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR) [127]

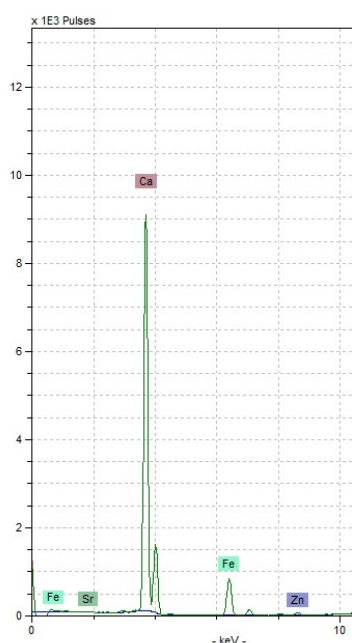
1.2.6. Αποτελέσματα - Συζήτηση

Στις ακόλουθες ενότητες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις επιτόπου μετρήσεις XRF και FORS στις χρωματικές εντυπώσεις των εξεταζόμενων αντικειμένων καθώς και από τη μέτρηση με τη χρήση ATR-FTIR σε μικρο-δείγμα μπλε χρωματικής εντύπωσης από το θραύσμα τοιχογραφίας με αρ. ευρ. 19175. Τα φάσματα των επιτόπου μετρήσεων που παρουσιάζονται είναι μέρος από το σύνολο που ελήφθησαν, τα οποία κρίθηκαν ως αντιπροσωπευτικά του κάθε αντικειμένου.

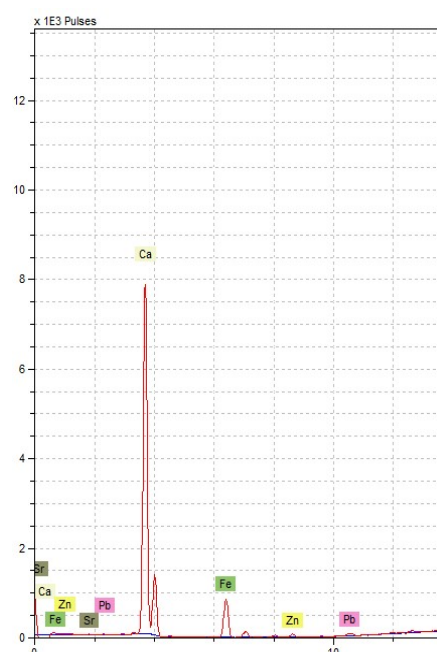
1.2.6.1. Λευκές χρωματικές εντυπώσεις

1.2.6.1.1. Αποτελέσματα in-situ XRF

Στα Σχήματα 1.1-1.6 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα XRF από τις περιοχές λευκής χρωματικής εντύπωσης των εξεταζόμενων έργων.



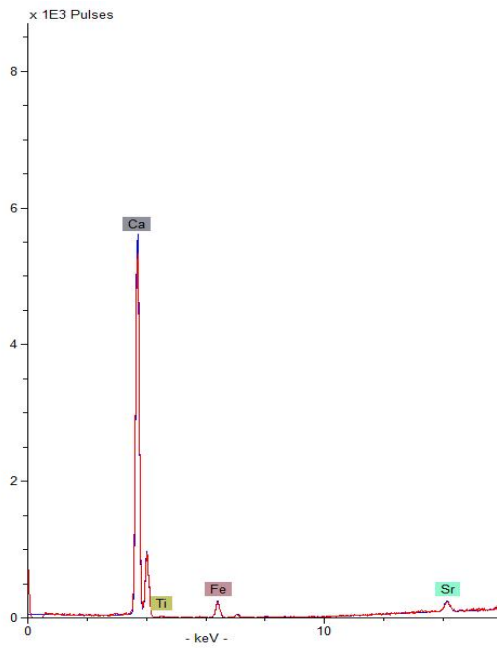
Σχήμα 1.1 Φάσμα XRF στο σημείο i του θραύσματος με αρ. ευρ. 19172 (Εικ. 1.47)



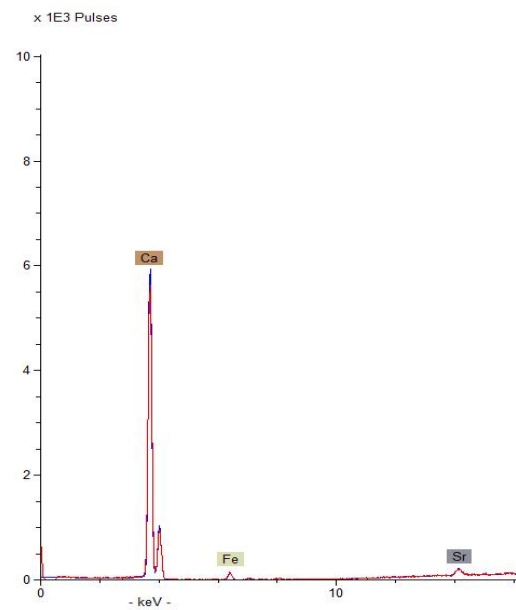
Σχήμα 1.2 Φάσμα XRF στο σημείο j του θραύσματος με αρ. ευρ. 19176 (Εικ. 1.48)

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την XRF ανάλυση, στις λευκές χρωματικές εντυπώσεις των εξεταζόμενων τοιχογραφιών και θραυσμάτων, αποκαλύπτουν την υψηλή περιεκτικότητα σε Ca ως κύριο συστατικό της χρωστικής λευκού χρώματος, η οποία παραπέμπει στην παρουσία ενώσεων ασβεστίου. Τα παραπάνω ευρήματα οδηγούν στην υπόθεση ότι **η λευκή χρωστική που χρησιμοποιήθηκε ήταν το CaCO_3 , πιθανότατα με τη μορφή του ασβεστίτη, ή ότι για τις περιοχές των λευκών χρωματικών εντυπώσεων δεν χρησιμοποιήθηκε καμία χρωστική**. Σε αυτή την περίπτωση, οι αντίστοιχες περιοχές εξαιρέθηκαν από την εφαρμογή χρωματικής επίστρωσης και η χρωματική εντύπωση

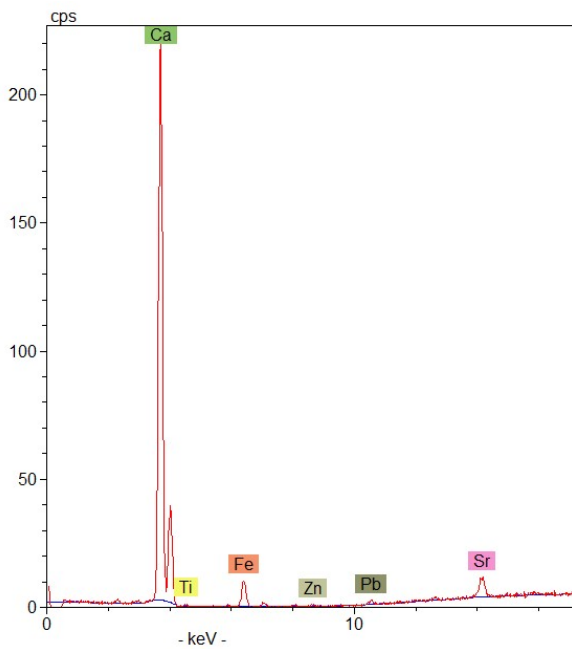
προκύπτει από το χρώμα του ασβεστοκονιάματος. Τα ίχνη Fe που εντοπίζονται σχετίζονται με την παρουσία σιδηρούχων ορυκτών στο κονίαμα.



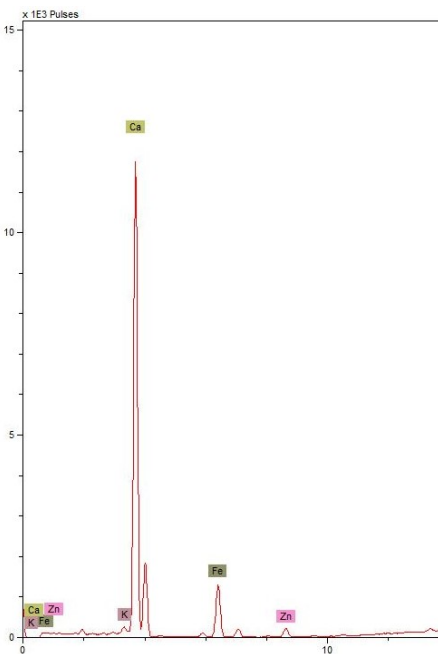
Σχήμα 1.3 Φάσμα XRF στο σημείο m της τοιχογραφίας No 1 (Εικ. 1.50)



Σχήμα 1.4 Φάσμα XRF στο σημείο w της τοιχογραφίας No 2 (Εικ. 1.51)



Σχήμα 1.5 Φάσμα XRF στο σημείο k της τοιχογραφίας No 3 (Εικ. 1.52)



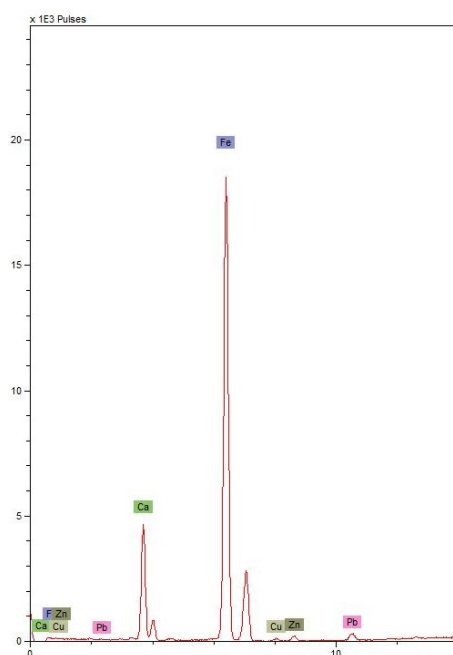
Σχήμα 1.6 Φάσμα XRF στο σημείο w της τοιχογραφίας No 4 (Εικ. 1.53)

Επιπλέον, σημαντική περιεκτικότητα Ca εντοπίστηκε στα φάσματα XRF από όλες τις εξεταζόμενες χρωματικές εντυπώσεις, κόκκινες, κίτρινες και μπλε, (Σχ. 1.7-1.12, 1.15-1.20, 1.23-1.32), γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη για την παρουσία ασβεστίτη και μας επιτρέπει να υποθέσουμε ότι **για τη δημιουργία αντικειμένων αυτών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας (fresco), κατά την οποία πραγματοποιείται ανάμειξη των χρωστικών ουσιών με νερό ή ασβεστόνερο και εφαρμογή του μείγματος σε νωπό ασβεστοκονίαμα.**

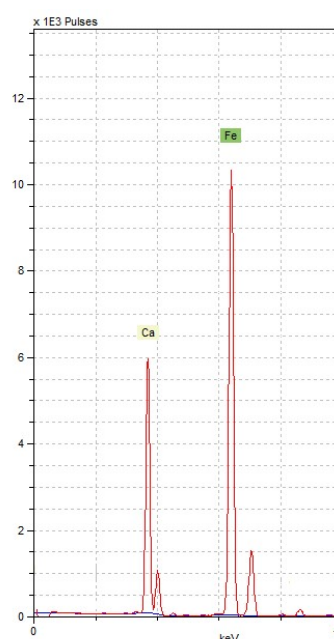
1.2.6.2. Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις

1.2.6.2.1. Αποτελέσματα in-situ XRF

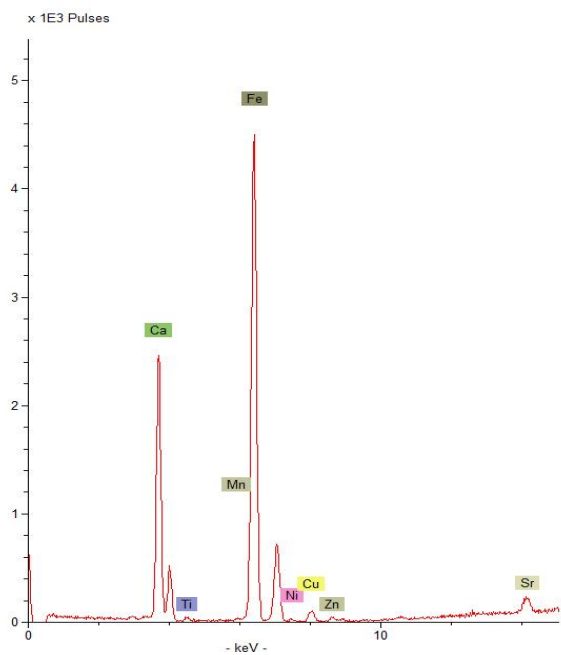
Τα φάσματα XRF που ελήφθησαν από τα σημεία κόκκινης χρωματικής εντύπωσης των τοιχογραφιών και των θραυσμάτων δείχνουν σημαντική περιεκτικότητα σε Fe ως το κύριο συστατικό της χρωστικής για την απόδοση του κόκκινου χρώματος. Το αποτέλεσμα αυτό μας παραπέμπει στη χρήση του αιματίτη (Fe_2O_3) για την απόδοση της κόκκινης χρωματικής εντύπωσης. Αντιπροσωπευτικά φάσματα XRF από τις κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις των αντικειμένων παρουσιάζονται στα Σχήματα 1.7-1.12.



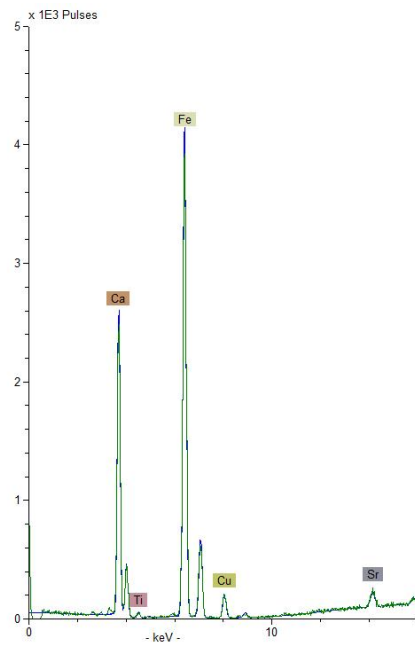
Σχήμα 1.7 Φάσμα XRF στο σημείο a1 του θραύσματος με αρ. ευρ. 19175 (Εικ. 1.48)



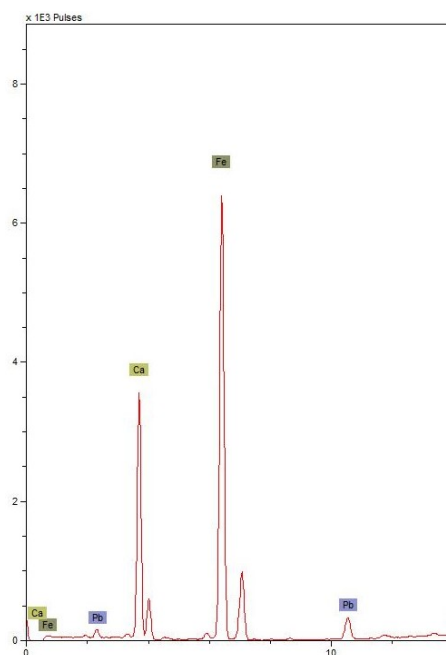
Σχήμα 1.8 Φάσμα XRF στο σημείο a του θραύσματος με αρ. ευρ. 19176 (Εικ. 1.48)



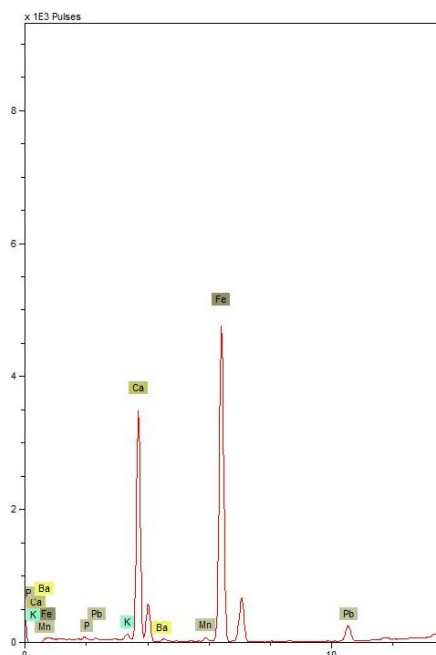
Σχήμα 1.9 Φάσμα XRF στο σημείο α2 της τοιχογραφίας No 1 (Εικ. 1.50)



Σχήμα 1.10 Φάσμα XRF στο σημείο I της τοιχογραφίας No 2 (Εικ. 1.51)



Σχήμα 1.11 Φάσμα XRF στο σημείο b της τοιχογραφίας No 4 (Εικ. 1.53)

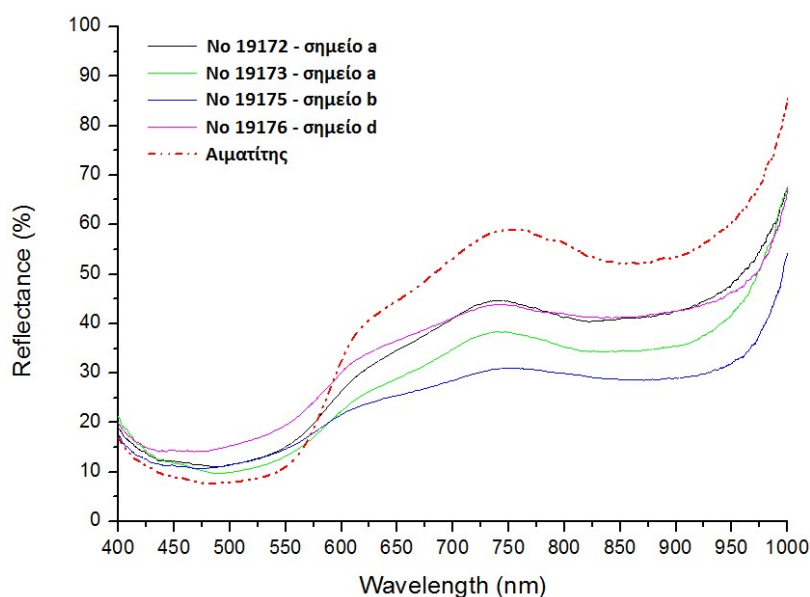


Σχήμα 1.12 Φάσμα XRF στο σημείο k της τοιχογραφίας No 4 (Εικ. 1.53)

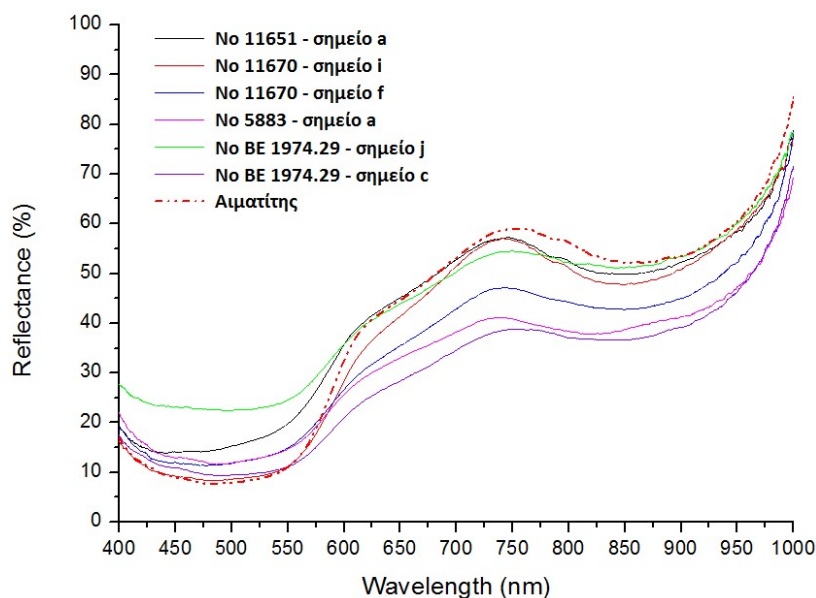
1.2.6.2.2. Αποτελέσματα in-situ FORS

Στα Σχήματα 1.13 και 1.14 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα FORS που ελήφθησαν από τις επιτόπου μετρήσεις στις κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις των

θραυσμάτων με αρ. ευρ. 19172, 19173, 19175, 19176, των τοιχογραφιών Νο 1, 2, 3 και 4 καθώς και το φάσμα αναφοράς του αιματίτη, για λόγους σύγκρισης και ταυτοποίησης.



Σχήμα 1.13 Φάσματα FORS των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων των θραυσμάτων με αρ. ευρ. 19172, 19173, 19175, 19176 (Εικ. 1.47, 1.48)



Σχήμα 1.14 Φάσματα FORS των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων των τοιχογραφιών Νο 1, 2, 3 και 4 (Εικ. 1.50-1.53)

Από τη συγκριτική ανάλυση παρατηρείται ότι τα φάσματα των επιτόπου μετρήσεων παρουσιάζουν όμοια μορφή με το φάσμα αναφοράς του αιματίτη και διαφοροποιούνται μόνο ως προς την ένταση της ανάκλασης.

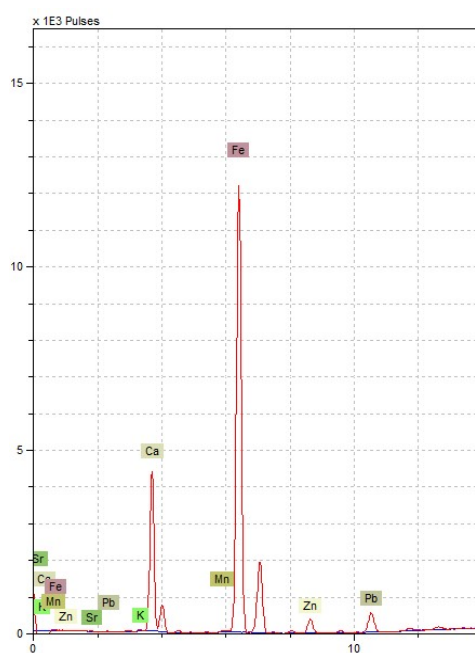
Συγκεκριμένα, οι καμπύλες των φασμάτων (Σχ. 1.13, 1.14) έχουν S-μορφή στην οποία διακρίνονται 4 ζώνες: μία έντονη ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) στη μπλε-πράσινη περιοχή κοντά στα 490 nm, μία αύξηση της έντασης ανάκλασης με οξεία κλίση στην περιοχή μεταξύ των 550 nm και 600 nm, ένα μέγιστο ανάκλασης στα 740 nm με 750 nm και μία ασθενέστερη ζώνη απορρόφησης στην κοντινή υπέρυθρη περιοχή μεταξύ των 850 nm με 870 nm.

Όλα τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά συμπίπτουν με εκείνα των φασμάτων FORS της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe_2O_3) [44, 45, 56, 89]. Η ταυτοποίηση της κόκκινης ώχρας, μέσω της ανάλυσης των φασμάτων FORS, επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης (υψηλά επίπεδα Fe).

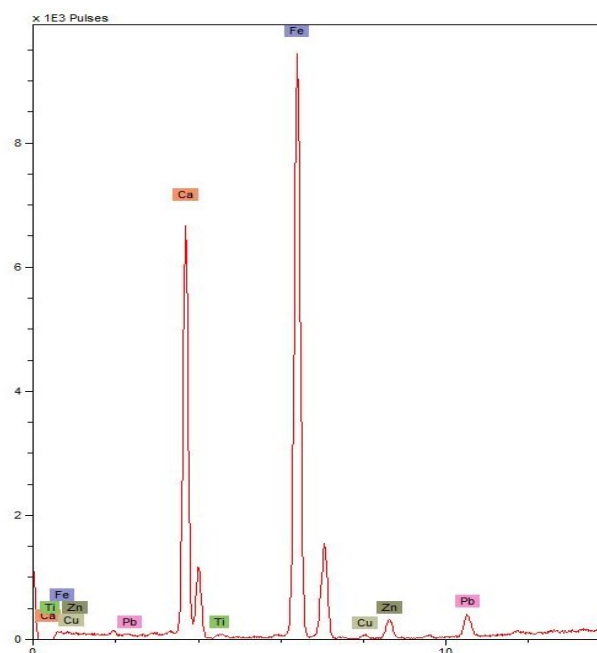
Από τα παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα ότι **για την απόδοση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων των εξεταζόμενων τοιχογραφιών και θραυσμάτων χρησιμοποιήθηκε κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe_2O_3).**

1.2.6.3. Κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις

1.2.6.3.1. Αποτελέσματα in-situ XRF



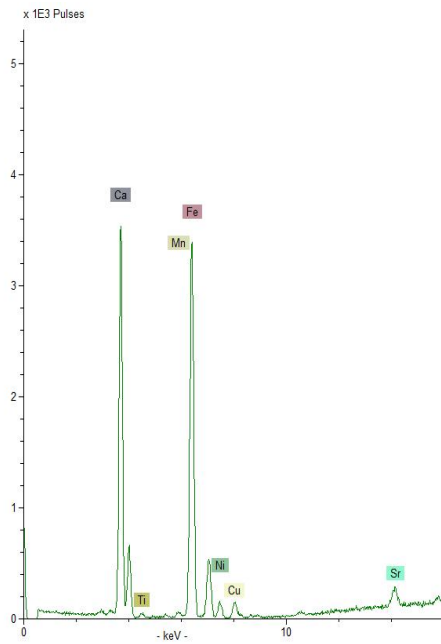
Σχήμα 1.15 Φάσμα XRF στο σημείο d του θραύσματος με αρ. ευρ. 19173 (Εικ. 1.47)



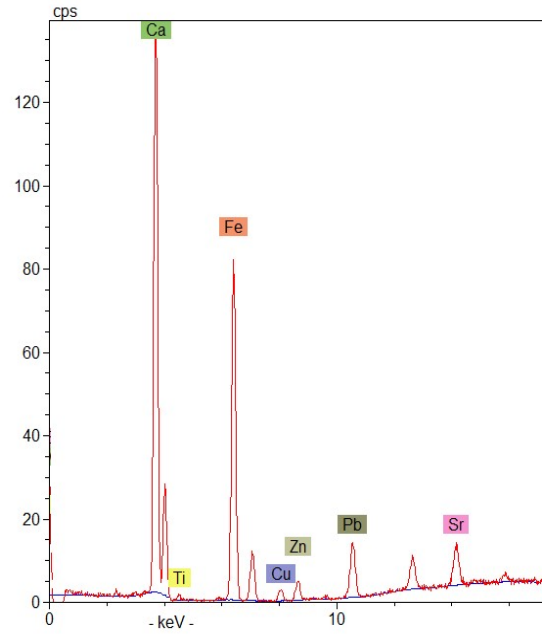
Σχήμα 1.16 Φάσμα XRF στο σημείο e του θραύσματος με αρ. ευρ. 19175 (Εικ. 1.48)

Τα φάσματα XRF των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων στα θραύσματα με αρ. ευρ. 19172-19176 και στις 4 τοιχογραφίες αποκαλύπτουν υψηλές συγκεντρώσεις Ca οι οποίες υποδηλώνουν την παρουσία ασβεστιτικών ενώσεων, υπό τη μορφή ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3). Επιπλέον, οι σημαντικές συγκεντρώσεις Fe που εντοπίζονται παραπέμπουν στην παρουσία του ένυδρου οξειδίου του σιδήρου (II), ως βασικού συστατικού της χρωστικής, που αποδίδει το κίτρινο χρώμα, υπό την μορφή του γκαιτίτη [$\text{FeO}(\text{OH})$] ή του λειμωνίτη

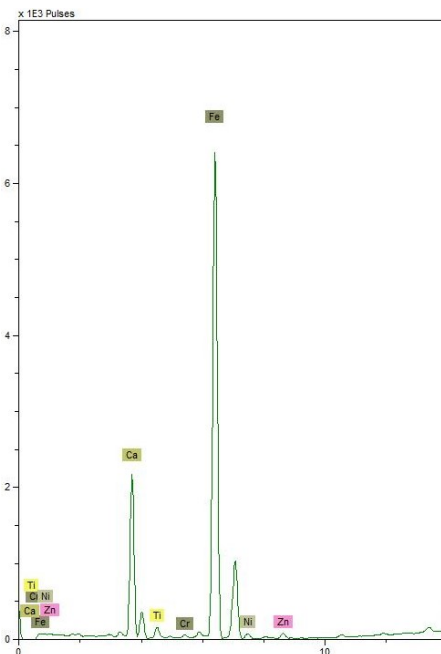
[FeO(OH)·H₂O]. Αντιπροσωπευτικά φάσματα XRF από αυτές τις περιοχές παρουσιάζονται στα Σχήματα 1.15-1.20.



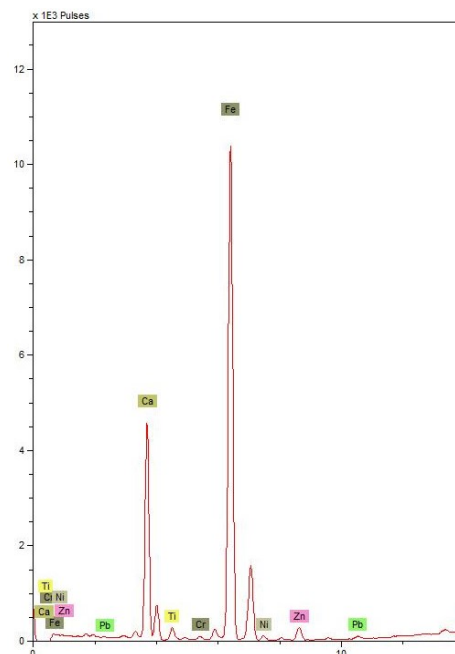
Σχήμα 1.17 Φάσμα XRF στο σημείο d της τοιχογραφίας No 1 (Εικ. 1.50)



Σχήμα 1.18 Φάσμα XRF στο σημείο h της τοιχογραφίας No 3 (Εικ. 1.52)



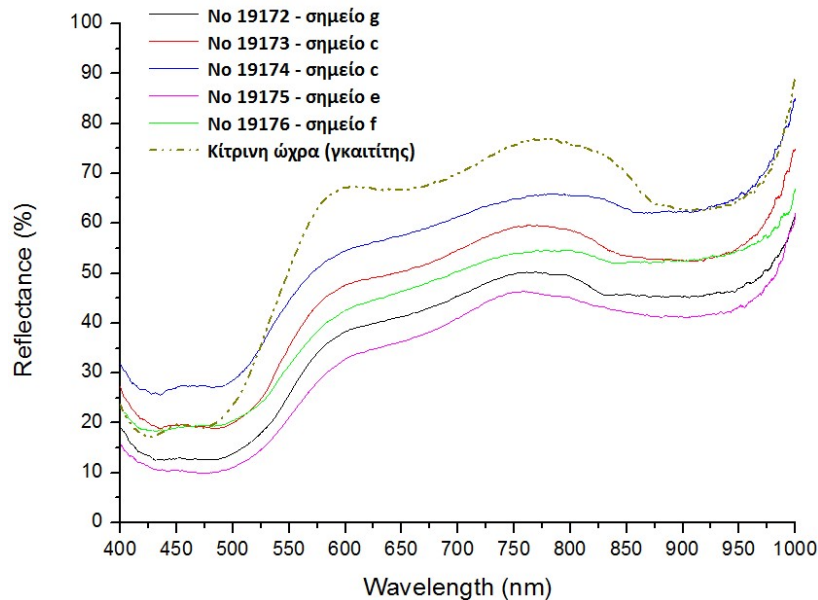
Σχήμα 1.19 Φάσμα XRF στο σημείο n της τοιχογραφίας No 4 (Εικ. 1.53)



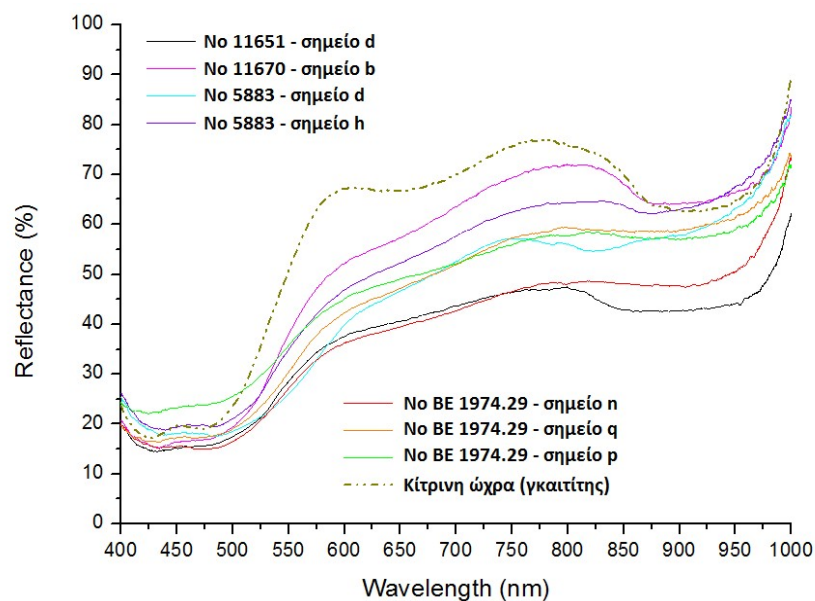
Σχήμα 1.20 Φάσμα XRF στο σημείο o της τοιχογραφίας No 4 (Εικ. 1.53)

1.2.6.3.2 Αποτελέσματα in-situ FORS

Στα Σχήματα 1.21 και 1.22 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα FORS που προέκυψαν από τις επιτόπου μετρήσεις στις κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις των θραυσμάτων με αρ. ευρ. 19172-19176 και των 4 εξεταζόμενων τοιχογραφιών, αντίστοιχα, μαζί με το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας, για συγκριτικούς σκοπούς.



Σχήμα 1.21 Φάσματα FORS των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων των θραυσμάτων με αρ. ευρ. 19172, 19173, 19174, 19175, 19176 (Εικ. 1.47, 1.48)



Σχήμα 1.22 Φάσματα FORS των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων των τοιχογραφιών No 1, 2, 3 και 4 (Εικ. 1.50-1.53)

Από την συγκριτική ανάλυση προκύπτουν κοινά μορφολογικά χαρακτηριστικά μεταξύ των φασμάτων από τα εξεταζόμενα σημεία και του φάσματος αναφοράς της κίτρινης ώχρας με κύριο συστατικό τον γκαιτίτη.

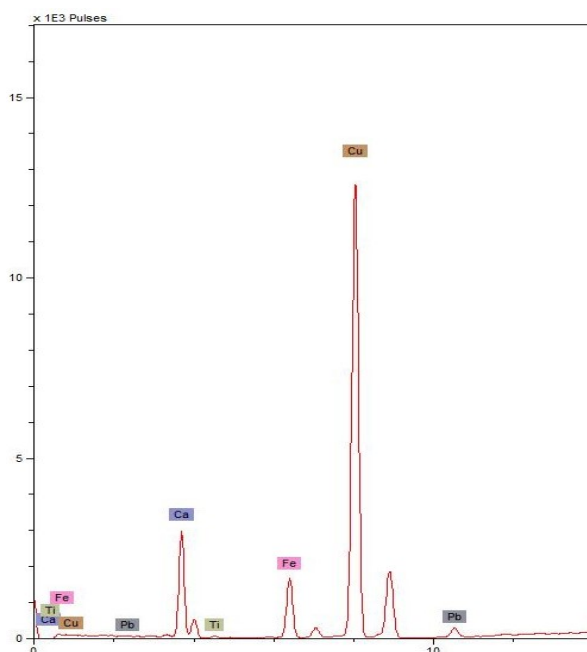
Συγκεκριμένα, οι καμπύλες των φασμάτων παρουσιάζουν S-μορφή που χαρακτηρίζεται από: έναν ώμο μεταξύ των 450-480 nm, μία ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) περίπου στα 490 nm, μία αύξηση της έντασης ανάκλασης οξείας κλίση στην περιοχή των 500-580 nm, μία ευρεία ταινία απορρόφησης κοντά στα 660 nm, ένα μέγιστο ανάκλασης περίπου στα 750 nm και μία ευρεία ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) κοντά στα 930 nm. Τα χαρακτηριστικά αυτά αποδίδονται στον γκαιτίτη [44, 45, 56, 89].

Τα προαναφερθέντα ευρήματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα υψηλά επίπεδα Fe που προέκυψαν από τις αναλύσεις XRF, επιβεβαιώνοντας τη **χρήση της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη [FeO(OH)] για την απόδοση των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων.**

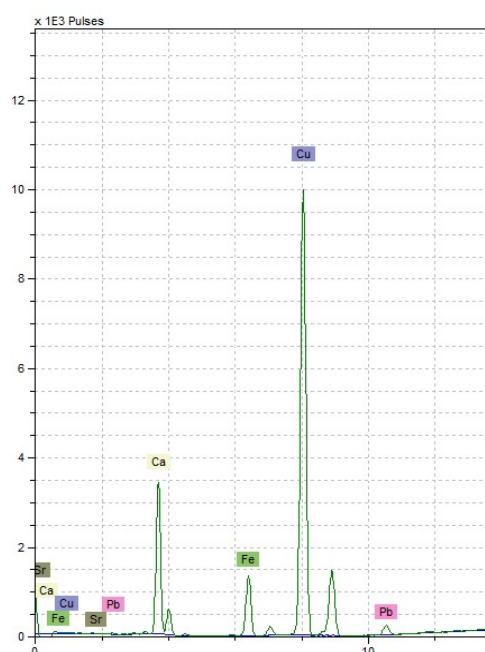
1.2.6.4. Μπλε - γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις

1.2.6.4.1. Αποτελέσματα in-situ XRF

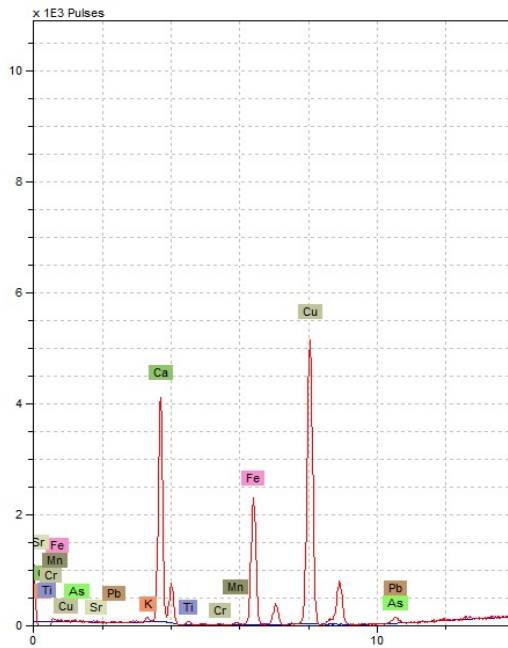
Στα Σχήματα 1.23-1.28 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα XRF από τις μπλε χρωματικές εντυπώσεις των θραυσμάτων με αρ. ευρ. 19175-19177 και των τοιχογραφιών No 1, No 2 και No 3 (μυκηναϊκές), ενώ στα Σχήματα 1.29-1.32 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα XRF από τις μπλε χρωματικές εντυπώσεις της τοιχογραφίας No 4 (τοιχογραφία της «Άνοιξης»).



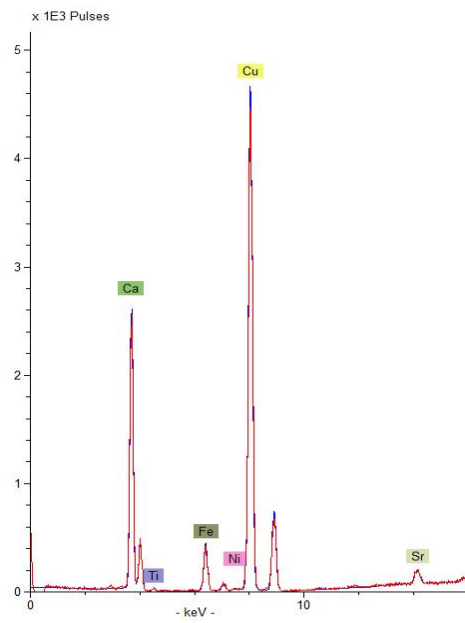
Σχήμα 1.23 Φάσμα XRF στο σημείο k του θραύσματος με αρ. ευρ. 19175 (Εικ. 1.48)



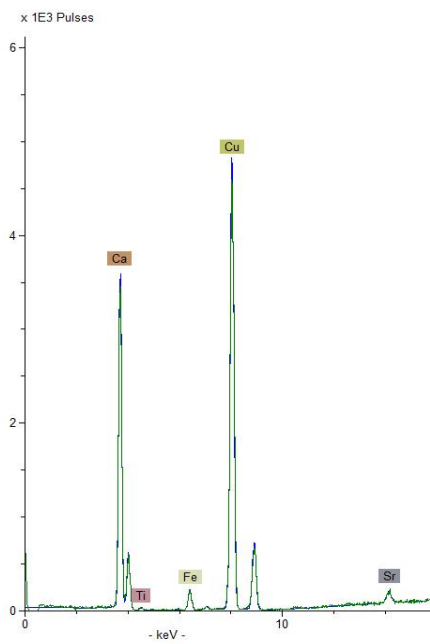
Σχήμα 1.24 Φάσμα XRF στο σημείο i του θραύσματος με αρ. ευρ. 19176 (Εικ. 1.48)



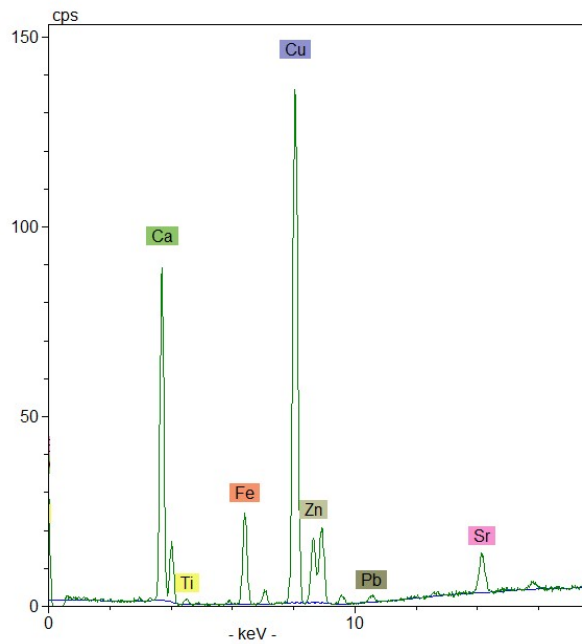
Σχήμα 1.25 Φάσμα XRF στο σημείο α του θραύσματος με αρ. ευρ. 19177 (Εικ. 1.49)



Σχήμα 1.26 Φάσμα XRF στο σημείο g1 της τοιχογραφίας No 1 (Εικ. 1.50)



Σχήμα 1.27 Φάσμα XRF στο σημείο p της τοιχογραφίας No 2 (Εικ. 1.51)



Σχήμα 1.28 Φάσμα XRF στο σημείο f1 της τοιχογραφίας No 3 (Εικ. 1.52)

❖ Μυκηναϊκές τοιχογραφίες

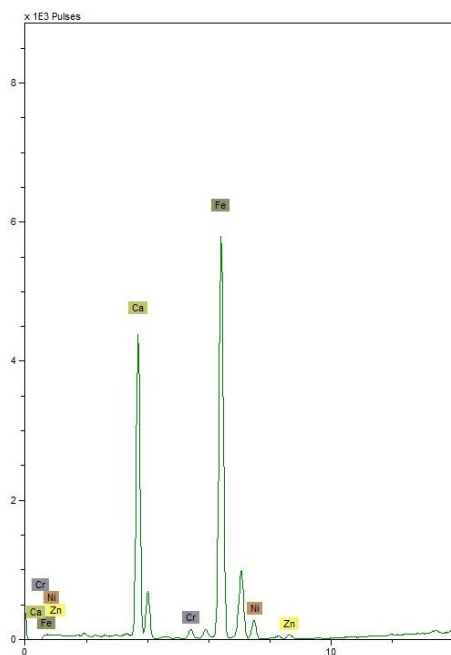
Στις τοιχογραφίες No 1, 2 και 3, όπως φαίνεται στα φάσματα των Σχημάτων 1.23-1.28, παρουσιάζεται υψηλή περιεκτικότητα σε Cu, ως κύριο συστατικό, καθώς και χαμηλή

περιεκτικότητα σε Fe. Ο Cu αποτελεί ισχυρή ένδειξη της χρήσης μιας μπλε χρωστικής πλούσιας σε Cu, όπως είναι ο αζουρίτης ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) ή το αιγυπτιακό μπλε ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) (κουπρוריβαΐτης), ενώ ο Fe που εντοπίζεται είναι πιθανό να σχετίζεται με την παρουσία σιδηρούχων ορυκτών στο κονίαμα [26].

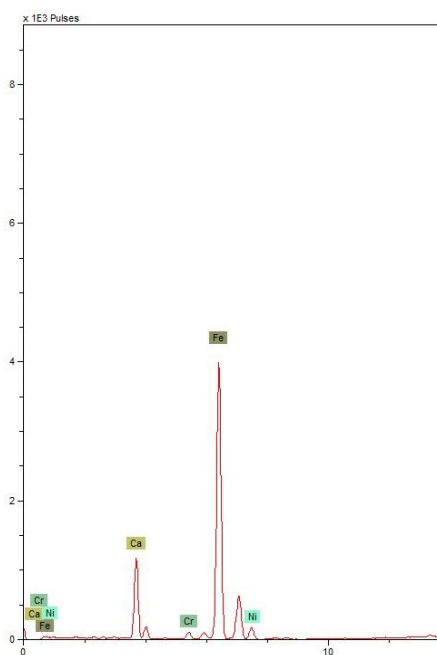
❖ Η τοιχογραφία της «Άνοιξης»

Στα Σχήματα 1.29-1.32 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα XRF από τις περιοχές γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας No 4 (τοιχογραφία της «Άνοιξης»), όπου παρατηρούνται διαφοροποιήσεις συγκριτικά με την πρώτη περίπτωση (μυκηναϊκές τοιχογραφίες και θραύσματα, Σχ. 1.23-1.28). Στα φάσματα αυτά παρουσιάζεται υψηλή συγκέντρωση Fe, που υποδηλώνει την παρουσία ορυκτών από την ομάδα των μπλε ινοπυριτικών αμφιβόλων, ενώ ο Cu δεν εντοπίζεται.

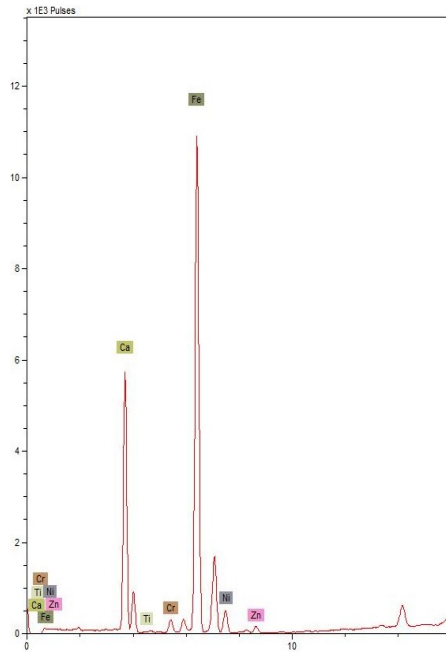
Σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές, τα πιγμέντα που χρησιμοποιήθηκαν για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων, στην Εποχή του Χαλκού, ήταν κυρίως δύο. Το τεχνητό Αιγυπτιακό μπλε και ορυκτά της ομάδας των ινοπυριτικών αμφιβόλων. Συγκεκριμένα, από προηγούμενες έρευνες [10, 26, 90], έχουν προσδιοριστεί αυτές οι χρωστικές σε πολλές τοιχογραφίες της Εποχής του Χαλκού από τη Θήρα, την Κνωσό και άλλα μέρη της Ελλάδας, όπου εντοπίστηκαν ποσότητες Fe αλλά και Cu, στοιχεία που αποτελούν δακτυλικό αποτύπωμα για τη χρήση αμφιβόλου και αιγυπτιακού μπλε, αντίστοιχα (αρχικά θεωρείτο ότι ο Fe αποτελεί δακτυλικό αποτύπωμα συγκεκριμένα του γλαυκοφανή - αναλύεται στη συνέχεια). Η ανάμειξη των δύο χρωστικών για την απόδοση μπλε χρωματικών εντυπώσεων έχει προσδιοριστεί στις περιπτώσεις όπου ο Fe εντοπίζεται ως κύριο συστατικό, συνοδευόμενος από διαφορετικά ποσοστά Cu.



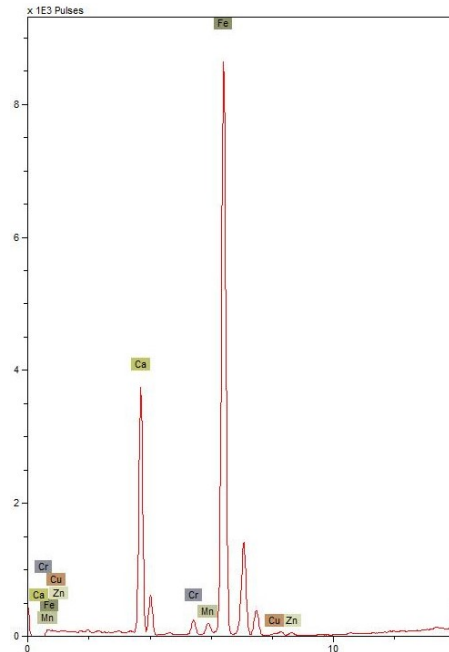
Σχήμα 1.29 Φάσμα XRF στο σημείο r της τοιχογραφίας No 4 (Εικ. 1.53)



Σχήμα 1.30 Φάσμα XRF στο σημείο s της τοιχογραφίας No 4 (Εικ. 1.53)



Σχήμα 1.31 Φάσμα XRF στο σημείο t της τοιχογραφίας Νο 4 (Εικ. 1.53)



Σχήμα 1.32 Φάσμα XRF στο σημείο u της τοιχογραφίας Νο 4 (Εικ. 1.53)

Η αποκλειστική χρήση του Αιγυπτιακού μπλε έχει επιβεβαιωθεί ως πρωτογενής χρωστική ουσία μπλε χρωματικής εντύπωσης από τα ανάκτορα της Τίρυνθας, των Μυκηνών και της Πύλου, τα οποία χρονολογούνται μετά το 1400 π.Χ. και στα οποία προσδιορίζεται και σημαντική περιεκτικότητα σε Fe, η οποία όμως σχετίζεται με την παρουσία σιδηρούχων ορυκτών στο κονίαμα [26]. Οι μπλε αμφίβολοι εμφανίζονται στην Μέση και Ύστερη Εποχή του Χαλκού (πριν το 1700 π.Χ. κι όχι αργότερα από το 1500 π.Χ.). Από έρευνες που έγιναν σε χρονολογημένα δείγματα, διαπιστώθηκε ότι στην Κνωσό μετά τον καταστροφικό σεισμό της Σαντορίνης (περίπου 1500 π.Χ.), σταματά η χρήση του μπλε αμφιβόλου ως χρωστικής [5].

Από αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο παρελθόν στις χρωστικές της Θήρας [26, 91, 92], ταυτοποιήθηκε η χρήση του Αιγυπτιακού μπλε αλλά και των «μπλε αμφιβόλων», και ειδικά του γλαυκοφανή. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκε ότι οι μπλε χρωματικές εντυπώσεις προέκυψαν: α) από το αιγυπτιακό μπλε με κύριο στοιχείο τον Cu, β) από τον γλαυκοφανή με κύριο στοιχείο τον Fe και πλήρη απουσία Cu ή γ) από την ανάμειξη αυτών των δύο με τον Fe να υπερισχύει και τον Cu να παρουσιάζεται σε σημαντική ποσότητα. Όμως, οι αναλύσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με XRD και XRF και συνεπώς, δεν ήταν δυνατόν να γίνει διάκριση μεταξύ σιδηρούχου γλαυκοφανή και μαγνησιο-ριβεκίτη, καθώς στο XRD τα ορυκτά της ομάδας των αμφιβόλων παρουσιάζουν την ίδια χαρακτηριστική κορυφή [93], ενώ με τη χρήση της XRF εντοπίστηκε μεν ο Fe ως το κύριο συστατικό της χρωμοφόρου ουσίας, αλλά τα ελαφριά στοιχεία δεν ήταν δυνατόν να ταυτοποιηθούν (Na, Mg). Επιπλέον, ο γλαυκοφανής παρουσιάζει βαθύ μπλε-γκρι χρώμα, όταν όμως κονιορτοποιείται γίνεται γκρι, ενώ ο μαγνησιο-ριβεκίτης αποδίδει ένα μπλε-γκρι ή σε κάποιες περιπτώσεις, καθαρό μπλε χρώμα το οποίο και συναντάται πολύ συχνά στις ζωγραφικές συνθέσεις του Κτηρίου Β του Ακρωτηρίου της Θήρας και σε άλλα κτήρια.

Μεταγενέστερα, πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω αναλύσεις, με τη χρήση SEM και Οπτικής Μικροσκοπίας [94, 95], και έτσι ταυτοποιήθηκε ο μαγνησιο-ριβεκίτης, ως ο μπλε αμφίβλος στους κόκκους των στρωματοποιημένων διατομών με μπλε λεπτομέρειες, μέσω του προσδιορισμού του μαγνησίου, που δίνει το μπλε-γκρι χρώμα που παρουσιάζεται στις τοιχογραφίες του Ακρωτηρίου αλλά και στην Κνωσό [93].

Φαίνεται ότι η πρώτη ύλη αυτή ήταν διαθέσιμη στη Θήρα, ή σε μια ευρύτερη περιοχή των Κυκλάδων [96], σε εντυπωσιακή αντίθεση με τη σημερινή σπανιότητά της.

Επίσης, ένα κομμάτι από μπλε σχιστόλιθο, που χωρίς αμφιβολία σχετίζεται με τη χρωστική που χρησιμοποιήθηκε στις τοιχογραφίες της Θήρας, αναλύθηκε και ταυτοποιήθηκε ως μαγνησιο-ριβεκίτης [97].

Οι Perdikatsis et al [94] προσδιόρισαν, επιπλέον, την κοκκομετρία και το πάχος του χρωματικού στρώματος, κάτι που δεν είχε γίνει στις άλλες μελέτες. Με βάση αυτά τα δεδομένα, προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση και την απόχρωση του χρώματος είναι η συγκέντρωση των συστατικών του τελικού χρώματος, το πάχος του χρωματικού στρώματος, καθώς και το μέγεθος των κόκκων. Για το Αιγυπτιακό μπλε, οι αποχρώσεις κυμαίνονται από μπλε έως γκρι (για το πιο λεπτόκοκκο υλικό). Το ίδιο ισχύει για τους μπλε αμφίβλους, οι οποίοι, σε μικρά μεγέθη κόκκων, μετατρέπονται σε γκρι ή γίνονται σχεδόν άχρωμοι.

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, σε σχέση με την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων, στις **Μυκηναϊκές τοιχογραφίες** (Σχ. 1.23-1.28) υποδεικνύεται η χρήση του **αιγυπτιακού μπλε ($CaCuSi_4O_{10}$) (κουπρוריβαΐτης)** ενώ για την **τοιχογραφία της «Άνοιξης»** υποδεικνύεται η χρήση ενός **μπλε αμφιβόλου**.

1.2.6.4.2 Αποτελέσματα in-situ FORS

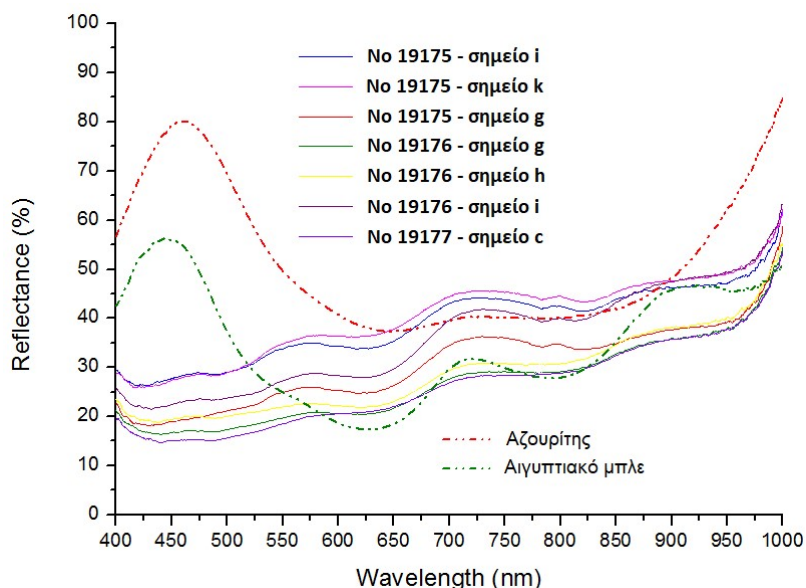
❖ Μυκηναϊκές τοιχογραφίες

Αντιπροσωπευτικά φάσματα FORS που προέκυψαν από τις επιτόπου μετρήσεις στις μπλε χρωματικές εντυπώσεις των μυκηναϊκών τοιχογραφιών και θραυσμάτων (θραύσματα με αρ. ευρ. 19172-19177 και τοιχογραφίες Νο 1, Νο 2 και Νο 3) παρουσιάζονται στα Σχήματα 1.33-1.36, μαζί με τα φάσματα αναφοράς του αζουρίτη και του αιγυπτιακού μπλε, για λόγους ταυτοποίησης της χρωστικής ουσίας.

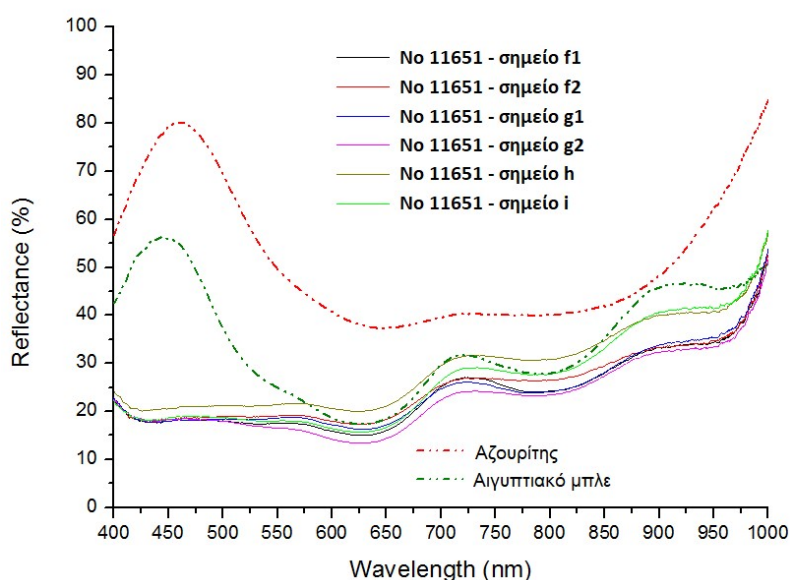
Από τη συγκριτική ανάλυση προκύπτει ότι τα φάσματα των επιτόπου μετρήσεων διαφέρουν αισθητά από εκείνο του αζουρίτη, ενώ προσεγγίζουν τη μορφή του φάσματος του αιγυπτιακού μπλε, ιδιαίτερα σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Οι κορυφές που εμφανίζουν και οι δύο καμπύλες των φασμάτων αναφοράς στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι χαρακτηριστικές του μπλε χρώματος (το φάσμα του αζουρίτη παρουσιάζει ένα μέγιστο στα 470 nm, ενώ του αιγυπτιακού μπλε περίπου στα 450 nm).

Συγκεκριμένα, τα φάσματα των επιτόπου μετρήσεων παρουσιάζουν δύο ισχυρές ταινίες απορρόφησης (ελάχιστα ανάκλασης) στην περιοχή των 800 nm και 630 nm και, στις περισσότερες περιπτώσεις, μία ασθενέστερη στα 530 nm, χαρακτηριστικά τα οποία μπορούν να αποδοθούν στο αιγυπτιακό μπλε [98], αποκλείοντας, έτσι, την παρουσία αζουρίτη.

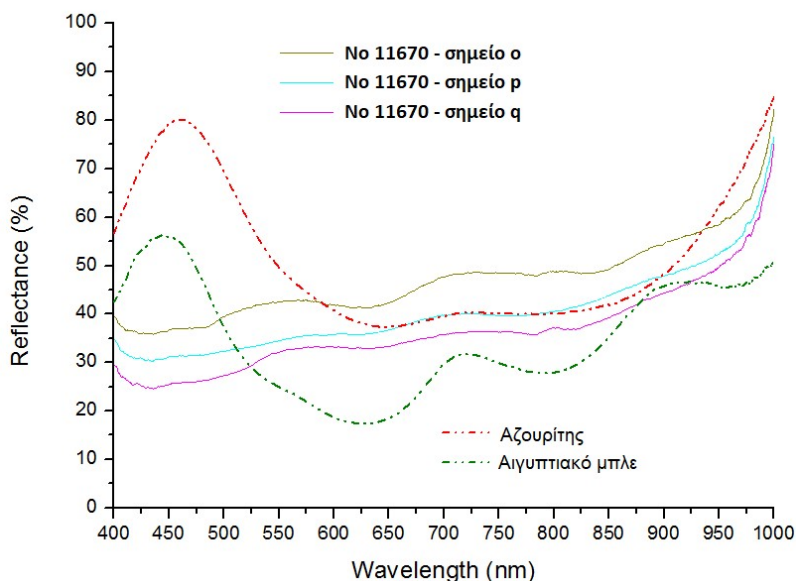
Ωστόσο, τα φάσματα δεν παρουσιάζουν, ή παρουσιάζουν σε πολύ μικρή ένταση, την χαρακτηριστική κορυφή του μπλε χρώματος του αιγυπτιακού μπλε στην ορατή περιοχή. Αυτό μπορεί να αποδοθεί αφενός στην επίδραση των διαφόρων παραγόντων φθοράς που αλλοιώνουν την επιφάνεια, αφετέρου στις διαφορετικές αποχρώσεις του μπλε που εμφανίζουν τα θραύσματα και οι τοιχογραφίες, κατά περίπτωση γκριζωπές-γαλάζιες, μουντές ή και ξεθωριασμένες, που προκαλούν τη σημαντική αυτή μείωση της έντασης του μεγίστου, τη διεύρυνσή του και τη μικρή μετατόπισή του προς μεγαλύτερα μήκη κύματος.



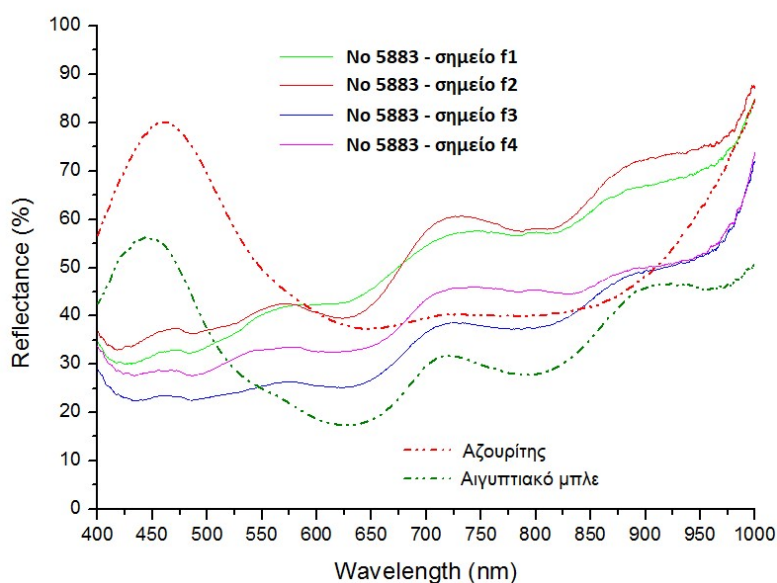
Σχήμα 1.33 Φάσματα FORS των μπλε χρωματικών εντυπώσεων των θραυσμάτων με αρ. ευρ. 19175, 19176 και 19177 (Εικ. 1.48, 1.49)



Σχήμα 1.34 Φάσματα FORS των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 1 (Εικ. 1.50)



Σχήμα 1.35 Φάσματα FORS των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας Νο 2 (Εικ. 1.51)



Σχήμα 1.36 Φάσματα FORS των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας Νο 3 (Εικ. 1.52)

Άλλη υπόθεση για τον λόγο της εξάλειψης και διεύρυνσης του μέγιστου ανάκλασης του αιγυπτιακού μπλε είναι η επίδραση του υλικού στερέωσης που έχει εφαρμοστεί στις τοιχογραφίες.

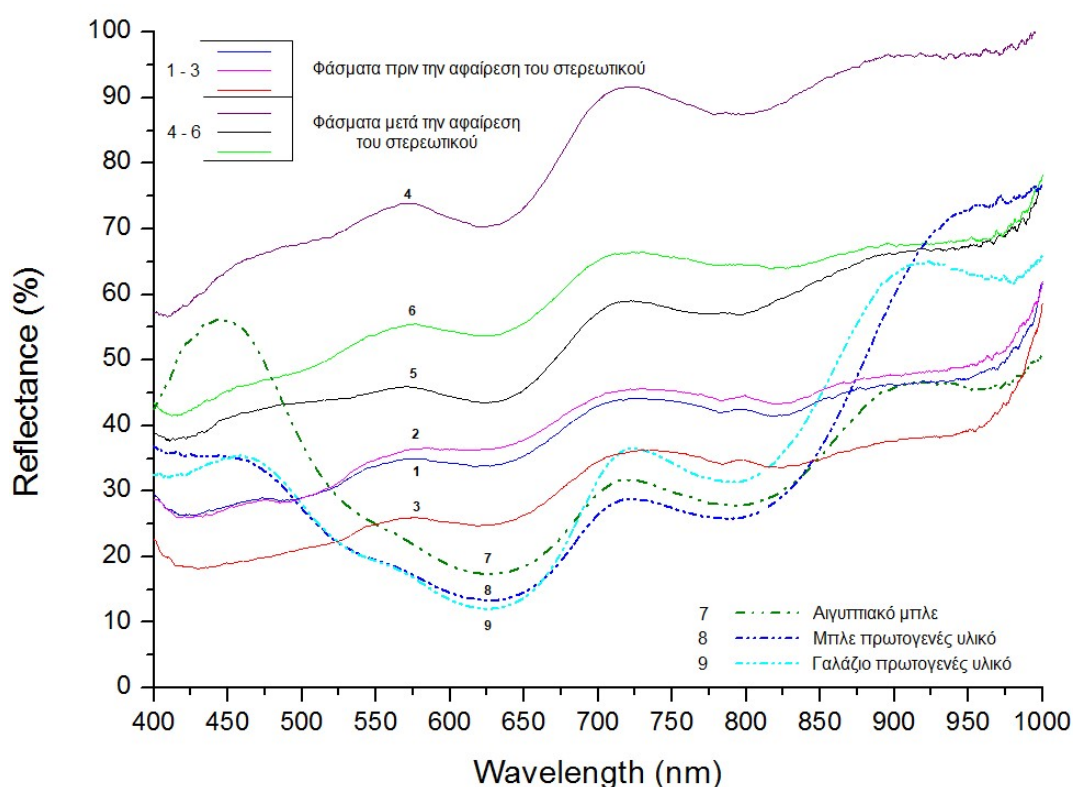
Για τη διερεύνηση αυτής της υπόθεσης πραγματοποιήθηκαν τα εξής:

1. Αρχικά, έγινε αφαίρεση του υλικού στερέωσης από μια μικρή περιοχή μπλε χρωματικής εντύπωσης του θραύσματος με αρ. ευρ. 19175, από τους συντηρητές του ΕΑΜ, και κατόπιν πραγματοποιήθηκαν εκ νέου μετρήσεις FORS στη συγκεκριμένη περιοχή.

2. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν επιτόπου μετρήσεις FORS σε πρωτογενές υλικό μπλε και γαλάζιου χρώματος που βρέθηκε ως άμορφη μάζα στην Ακρόπολη των Μυκηνών,

κατά τη διάρκεια των ανασκαφών, το οποίο, σύμφωνα με τους αρχαιολόγους, σχετίζεται άμεσα με το μπλε πιγμέντο που χρησιμοποιήθηκε σε αυτές τις τοιχογραφίες.

Τα φάσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.37, μαζί με τα φάσματα που ελήφθησαν από τις μπλε χρωματικές εντυπώσεις του θραύσματος με αρ. ευρ. 19175 πριν την αφαίρεση του στερεωτικού (που έχουν ήδη παρουσιαστεί στο Σχήμα 1.33) αλλά και με το φάσμα αναφοράς του αιγυπτιακού μπλε, για συγκριτικούς σκοπούς.



Σχήμα 1.37 Φάσματα FORS των μπλε χρωματικών εντυπώσεων του θραύσματος με αρ. ευρ. 19175 (Εικ. 1.48), πριν και μετά την αφαίρεση του στερεωτικού και του πρωτογενούς υλικού μπλε και γαλάζιου χρώματος

Από τη συγκριτική ανάλυση προκύπτει ότι οι καμπύλες που αντιστοιχούν στις μετρήσεις μετά την αφαίρεση του στερεωτικού (καμπύλες 4-6) προσομοιάζουν σε αυτές των προηγούμενων μετρήσεων (πριν την αφαίρεση του στερεωτικού, καμπύλες 1-3), ενώ διαφοροποιούνται μόνο ως προς την ένταση της ανάκλασης.

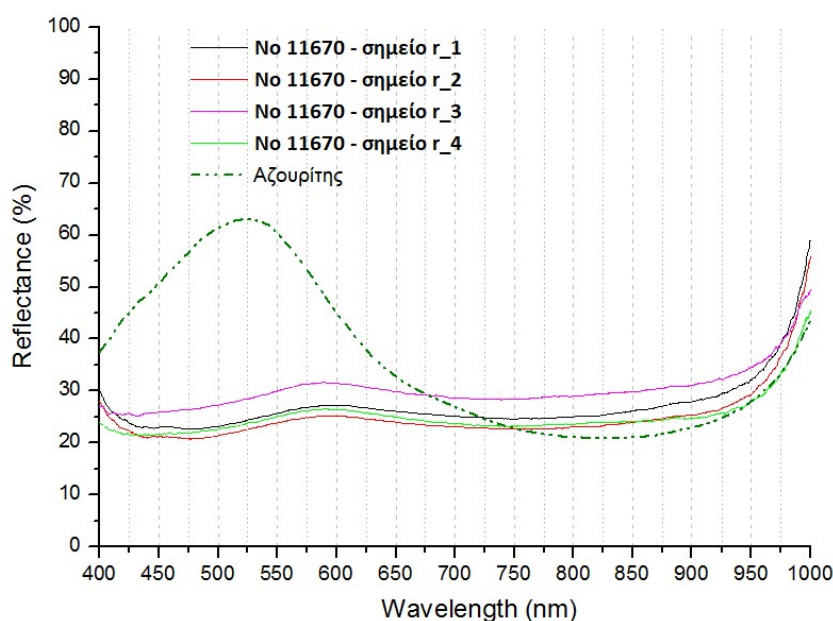
Έτσι διαπιστώνεται ότι η εφαρμογή του στερεωτικού δεν αλλοίωσε τα φασματικά χαρακτηριστικά του μπλε πιγμέντου και άρα αποκλείουν αυτήν την υπόθεση ως προς τον λόγο εξάλειψης του μέγιστου στη μπλε περιοχή. Η υψηλότερη ένταση ανάκλασης που παρουσιάζουν τα νέα φάσματα αποδίδεται στο εντονότερο μπλε χρώμα που αποκαλύφθηκε αφού αφαιρέθηκε το στερεωτικό από την περιοχή, το οποίο ήταν εμφανές και οπτικά.

Επιπλέον, οι καμπύλες που αντιστοιχούν στο πρωτογενές υλικό που βρέθηκε στην περιοχή (καμπύλες 8 και 9, μπλε και γαλάζιου χρώματος, αντίστοιχα), παρουσιάζουν όμοια

χαρακτηριστικά με το φάσμα αναφοράς του Αιγυπτιακού μπλε, με ελάχιστες διαφοροποιήσεις, κάτι που αποδεικνύει ότι το υλικό που βρέθηκε εκεί ήταν όντως το Αιγυπτιακό μπλε πιγμέντο.

Σύμφωνα με τα παραπάνω και σε συνδυασμό με τις XRF αναλύσεις, συμπεραίνεται η **χρήση του αιγυπτιακού μπλε για την απόδοση των μπλε εντυπώσεων στις μυκηναϊκές τοιχογραφίες.**

Στην περίπτωση της τοιχογραφίας της «Μυκηναίας» (τοιχογραφία No 2), έχουμε μία διαφοροποίηση, που αφορά στην περιοχή του «μάρτυρα» (σημείο r - Εικ. 1.51), όπως αποκαλείται, περιοχή μπλε χρωματικής εντύπωσης στην οποία δεν έχει πραγματοποιηθεί καμία εργασία συντήρησης/ καθαρισμού/ στερέωσης και παρουσιάζει μια σκούρα απροσδιόριστη απόχρωση. Τα φάσματα FORS που ελήφθησαν από αυτήν την περιοχή παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.38 μαζί με το φάσμα αναφοράς του μαλαχίτη (τα φάσματα FORS που ελήφθησαν από τις άλλες περιοχές μπλε χρωματικής εντύπωσης, στις οποίες έχει εφαρμοστεί καθαρισμός έχουν παρουσιαστεί στο Σχήμα 1.35).



Σχήμα 1.38 Φάσματα FORS από την περιοχή του «μάρτυρα» - σημείο r της τοιχογραφίας No 2 - Η «Μυκηναία» (Εικ. 1.51)

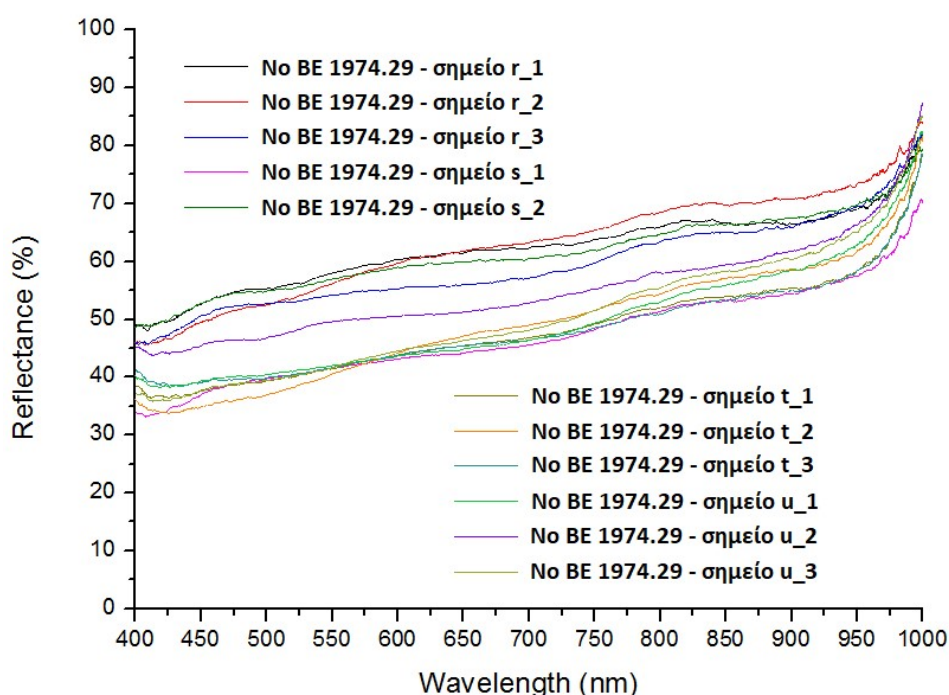
Τα φάσματα των επιτόπου μετρήσεων παρουσιάζουν ένα μέγιστο ανάκλασης, αν και χαμηλής έντασης και διευρυμένο, περίπου στα 580 nm καθώς και μία ευρεία ζώνη απορρόφησης μεταξύ 650 και 900 nm. Το φάσμα αναφοράς του μαλαχίτη παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης στα 540 nm και ευρεία ζώνη απορρόφησης μεταξύ 600 και 900 nm [99, 100]. Επιπλέον, ο μαλαχίτης $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ και ο αζουρίτης $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ απαντούν συνήθως μαζί στη φύση, ενώ ο μαλαχίτης είναι και προϊόν διάσπασης του αζουρίτη. Βάσει των ανωτέρω, θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι στην περιοχή αυτή έχει χρησιμοποιηθεί αζουρίτης, ο οποίος έχει σήμερα, μετατραπεί σε μαλαχίτη και η μετατόπιση του μέγιστου ανάκλασης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος οφείλεται στην παρουσία των προϊόντων

διάβρωσης. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν συνάδει με τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με τη χρήση αιγυπτιακού μπλε για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων σε αυτό το έργο, καθώς και με το γεγονός ότι αυτή η περιοχή (που σημειώνεται με «r») δεν απεικονίζει κάτι διαφορετικό από την ευρύτερη, έτσι ώστε, σκόπιμα, ο καλλιτέχνης να έχει χρησιμοποιήσει άλλη μπλε χρωστική. Η περιοχή αυτή αποτελεί μέρος του μπλε φόντου της τοιχογραφίας και εξαιρέθηκε από τις εργασίες καθαρισμού και στερέωσης για να αποτελέσει τον «μάρτυρα» της κατάστασης στην οποία βρέθηκε το έργο αυτό και των προϊόντων διάβρωσης που φέρει.

Δεδομένων των ανωτέρω και βάσει του συμπεράσματος για τη χρήση αιγυπτιακού μπλε σε αυτό το έργο, φαίνεται ότι η μορφή των φασμάτων προκύπτει από το χρώμα της περιοχής, το οποίο είναι αρκετά σκούρο, λόγω της παρουσίας των αλάτων και των άλλων προϊόντων διάβρωσης και προκαλεί την έντονη απορρόφηση.

❖ Η τοιχογραφία της «Άνοιξης»

Τα φάσματα FORS (Σχ. 1.39) των επιτόπου μετρήσεων στις μπλε χρωματικές εντυπώσεις της τοιχογραφίας της «Άνοιξης» (τοιχογραφία No 4 με αρ. ευρ. BE 1974.29) παρουσιάζουν δύο πολύ ασθενή μέγιστα ανάκλασης, ένα πριν τα 500 nm και ένα περίπου στα 800 nm. Τα χαρακτηριστικά αυτά παρουσιάζουν έντονη τάση εξάλειψης λόγω του πολύ ανοιχτόχρωμου, ξεθωριασμένου χρώματος των περιοχών από όπου ελήφθησαν.



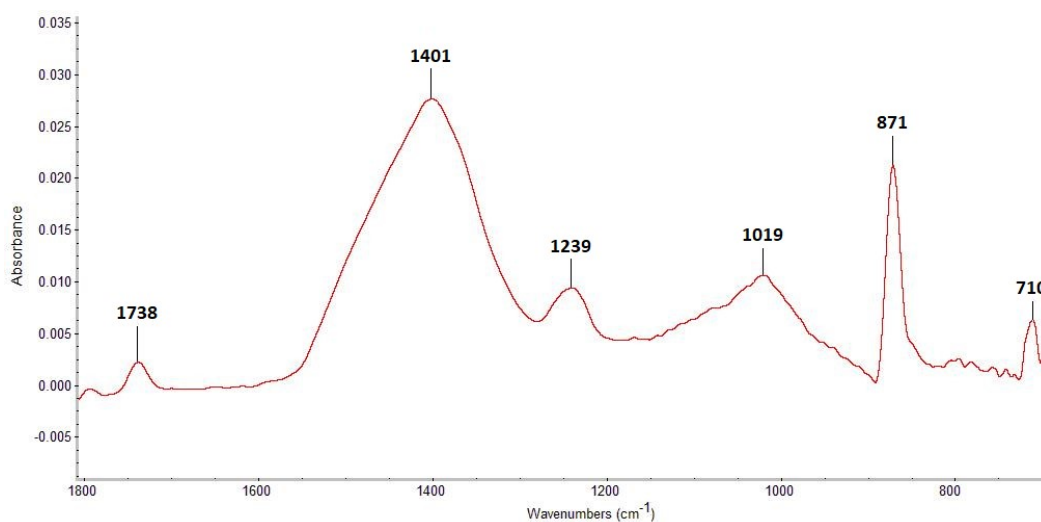
Σχήμα 1.39 Φάσματα FORS των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας No 4 - η τοιχογραφία της «Άνοιξης» (Εικ. 1.53)

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [101, 128], παρόμοια φάσματα ανάκλασης παρουσιάζουν τα ορυκτά της ομάδας των μπλε αμφιβόλων γλαυκοφανής και ριβεκίτης.

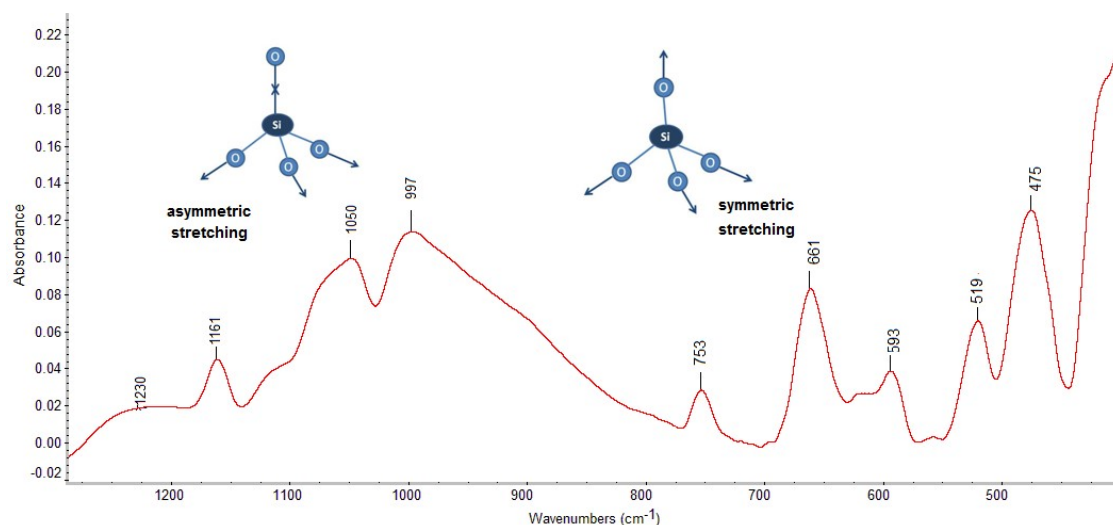
Συμπερασματικά, βάσει των αποτελεσμάτων XRF και FORS, είναι πιθανό να έχει χρησιμοποιηθεί ένα ορυκτό από την ομάδα των μπλε ινοφυριτικών αμφιβόλων για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων στην τοιχογραφία της «Άνοιξης», κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με τη σχετική βιβλιογραφία [5, 10, 26, 90-97].

1.2.6.4.3. Αποτελέσματα ATR-FTIR

Για την περαιτέρω διερεύνηση των μπλε χρωστικών και της τεχνικής κατασκευής των εξεταζόμενων τοιχογραφιών και την επιβεβαίωση της προτεινόμενης μεθοδολογίας διερεύνησης, ζητήθηκε η λήψη δειγμάτων από τις μπλε χρωματικές εντυπώσεις των έργων. Τελικά, επιτράπη η λήψη ενός μόνο δείγματος, μικρο-ποσότητας, από την επιφάνεια του θραύσματος μυκηναϊκής τοιχογραφίας με αρ. ευρ. 19175, το οποίο αναλύθηκε με την μέθοδο ATR-FTIR στο εργαστήριο. Το φάσμα που ελήφθη παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.40.



Σχήμα 1.40 Φάσμα FTIR του μικρο-δείγματος μπλε χρωματικής εντύπωσης από το θραύσμα με αρ. ευρ. 19175 (Εικ. 1.48)



Σχήμα 1.41 Φάσμα FTIR της χρωστικής αναφοράς Αιγυπτιακό μπλε

Για λόγους σύγκρισης, στο Σχήμα 1.41 παρατίθεται το φάσμα ATR-FTIR της χρωστικής αναφοράς Αιγυπτιακό μπλε (από τη βάση φασματικών δεδομένων καθαρών χρωστικών ουσιών αναφοράς που αναπτύσσεται στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων). Το φάσμα αυτό, στην περιοχή $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτες κορυφές. Οι ταινίες απορρόφησης στα $1230, 1161, 1050$ και 997 cm^{-1} αποδίδονται στις αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si. Οι συμμετρικές δονήσεις τάσης των ίδιων δεσμών παρατηρούνται στα 800 (ώμος), $753, 661$ και 593 cm^{-1} και οι δονήσεις κάμψης στα 519 και 475 cm^{-1} [98].

Στο φάσμα που ελήφθη από το δείγμα (Σχ. 1.40) εντοπίζονται οι ταινίες απορρόφησης στα $1401, 871$ και 710 cm^{-1} , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των ανθρακικών ανιόντων CO_3^{2-} και μαρτυρούν την παρουσία CaCO_3 [44]. Η ταινία απορρόφησης στα 1738 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των εστερικών καρβονυλικών ομάδων, ενώ η ταινία στα 1239 cm^{-1} υποδεικνύει την παρουσία εστερικών χοληστερικών ομάδων οξειδωμένων μορίων χοληστερόλης. Οι ταινίες αυτές αποδίδονται στην παρουσία πρωτεϊνικού συνδετικού μέσου, όπως το αυγό ή η ζωική κόλλα [102]. Ωστόσο, στο φάσμα αυτό δεν εντοπίζονται οι ταινίες απορρόφησης του Αιγυπτιακού μπλε, λόγω της ελάχιστης ποσότητας του δείγματος. Έτσι, δεν κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση της μπλε χρωστικής. Μέσω του φάσματος αυτού **επιβεβαιώνεται ότι για την κατασκευή της συγκεκριμένης τοιχογραφίας εφαρμόστηκε η τεχνική της νωπογραφίας (*fresco*) και συμπεραίνεται η χρήση αυγού ως οργανικού συνδετικού μέσου που συνδέεται με την τεχνική της ξηρογραφίας (*secco*)**. Η τεχνική της ξηρογραφίας πιθανότατα εφαρμόστηκε συμπληρωματικά για την απόδοση των λεπτομερειών.

1.3 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διερεύνηση των εξεταζόμενων έργων, με τις μεθόδους XRF και FORS, καθώς και από την ανάλυση της μπλε χρωματικής εντύπωσης σε ένα από τα θραύσματα, με την ATR-FTIR, με σκοπό την ανάπτυξη πρότυπης μεθοδολογίας εφαρμογής των NDT μεθόδων σε αρχαίες τοιχογραφίες, οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα:

➤ Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις XRF αναλύσεις, σε όλες τις εξεταζόμενες χρωματικές εντυπώσεις των έργων, αποκάλυψαν σημαντικές περιεκτικότητες σε ασβέστιο (Ca). Αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη για την παρουσία ασβεστίτη και μας επιτρέπει να συμπεράνουμε ότι **για την εκτέλεση των τοιχογραφιών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας (fresco)** (βλ. § 1.1.4.1.). Το ίδιο επιβεβαιώνεται και από την παρουσία των ταινιών απορρόφησης των ανθρακικών ανιόντων στο φάσμα ATR-FTIR από το θραύσμα με αρ. ευρ. 19175.

➤ Το φάσμα ATR-FTIR από το θραύσμα με αρ. ευρ. 19175 επέτρεψε τον προσδιορισμό της φύσης του οργανικού πρωτεϊνικού υλικού, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι **για την εκτέλεση αυτής της τοιχογραφίας ολοκληρώθηκε με την τεχνική της ξηρογραφίας (secco)** (βλ. § 1.1.4.2.).

➤ Για τις **λευκές χρωματικές εντυπώσεις**, από τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης προσδιορίστηκαν υψηλές περιεκτικότητες ασβεστίου (Ca) ως κύριο συστατικό της λευκής χρωστικής, υποδεικνύοντας την παρουσία ασβεστιτικών ενώσεων, πιθανότατα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃). Τα παραπάνω ευρήματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι **η χρωστική που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των λευκών χρωματικών εντυπώσεων των έργων ήταν ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃), πιθανότατα υπό την μορφή του ασβεστίτη.**

➤ Σχετικά με τις **κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις**, τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης κατέδειξαν την παρουσία υψηλών περιεκτικότητων σε σίδηρο (Fe), ενώ από τη συγκριτική ανάλυση FORS ταυτοποιήθηκε η κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe₂O₃), επιβεβαιώνοντας τις αναλύσεις XRF. Βάσει των παραπάνω συμπεραίνεται ότι **για την απόδοση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων των τοιχογραφιών χρησιμοποιήθηκε κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe₂O₃).**

➤ Όσον αφορά στις περιοχές των **κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων**, από τα αποτελέσματα των XRF αναλύσεων προσδιορίστηκαν σημαντικές συγκεντρώσεις σιδήρου (Fe) σε όλα τα εξεταζόμενα έργα, υποδεικνύοντας την παρουσία ένυδρου οξειδίου του σιδήρου ως βασικού συστατικού του πιγμέντου που παράγει το κίτρινο χρώμα. Η ταυτοποίηση της κίτρινης ώχρας με τη μορφή του γκαιτίτη που επετεύχθη μέσω της ανάλυσης FORS, επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι **η χρωστική που χρησιμοποιήθηκε για την απόδοση των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων είναι κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη [FeO(OH)].**

➤ Τα αποτελέσματα των XRF αναλύσεων για τις **μπλε χρωματικές εντυπώσεις των μυκηναϊκών τοιχογραφιών και θραυσμάτων** αποκάλυψαν την παρουσία υψηλών περιεκτικότητων σε χαλκό (Cu), υποδηλώνοντας τη χρήση μιας χρωστικής με κύριο συστατικό τον χαλκό (Cu), όπως είναι το αιγυπτιακό μπλε (CaCuSi₄O₁₀)-κουπροφοβαΐτης- ή ο αζουρίτης (Cu₃(OH)₂(CO₃)₂), ενώ μέσω της συγκριτικής ανάλυσης FORS, επιβεβαιώθηκε ότι

για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων των μυκηναϊκών τοιχογραφιών χρησιμοποιήθηκε το Αιγυπτιακό μπλε.

➤ Σε ότι αφορά τη **μπλε χρωστική που χρησιμοποιήθηκε στην τοιχογραφία της «Άνοιξης»**, παρουσιάζεται διαφοροποίηση σε σχέση με την μπλε χρωστική στις μυκηναϊκές, καθώς η XRF ανάλυση αποκαλύπτει την απουσία Cu και την υψηλή συγκέντρωση Fe. Από τη σύγκριση των φασμάτων FORS των επιτόπου μετρήσεων με το φάσμα FORS του γλαυκοφανή από τη βιβλιογραφία αλλά και από γενικότερη βιβλιογραφική διερεύνηση, συμπεραίνεται ότι πιθανότατα χρησιμοποιήθηκε **ορυκτό από την ομάδα των ινοπυριτικών αμφιβόλων για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων σε αυτή.**

➤ Σε ότι αφορά τη **φθορά που παρουσιάζουν τα εξεταζόμενα έργα** καθώς και την **επίδραση των υλικών συντήρησης**, που έχουν εφαρμοστεί σε αυτά, από τη συγκριτική ανάλυση FORS καταδεικνύεται ότι **μερικά φασματικά χαρακτηριστικά, κυρίως αυτών από τις μπλε χρωματικές εντυπώσεις, έχουν εξαλειφθεί ή/και έχουν μετατοπιστεί, αποτέλεσμα που προκύπτει από την επίδραση του χρόνου** που αλλοιώνει τις επιφάνειες και τις χρωματικές εντυπώσεις, που σήμερα εμφανίζονται γκριζωπές, άχρωμες και ξεθωριασμένες. Η δε συγκριτική ανάλυση μεταξύ των φασμάτων FORS από το θραύσμα με αρ. ευρ. 19175 πριν και μετά την αφαίρεση του στερεωτικού υλικού, που πραγματοποιήθηκε ειδικά για τη μελέτη αυτή, κατέδειξε ότι **η εφαρμογή του στερεωτικού αυτού δεν αλλοίωσε τα φασματικά χαρακτηριστικά της μπλε χρωστικής.**

Όλα τα παραπάνω συμπεράσματα συμφωνούν με αυτά που προκύπτουν από την επισκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με αναλύσεις άλλων μυκηναϊκών και κυκλαδικών τοιχογραφιών.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή οδήγησαν σε αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με τον χαρακτηρισμό και ταυτοποίηση των χρωστικών, των συνδετικών μέσων και της τεχνικής κατασκευής των εξεταζόμενων τοιχογραφιών, αλλά και σε σχέση με την αποτίμηση της φθοράς και την επίδραση των υλικών συντήρησης που φέρουν.

Επιπλέον, η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε παρουσιάζει πλεονεκτήματα συγκριτικά με αντίστοιχες μεθοδολογίες διερεύνησης, όπως η ταχύτητα λήψης των μετρήσεων, η αποφυγή μετακίνησης των έργων εκτός του περιβάλλοντος που εκτίθενται και, κυρίως, η αποφυγή λήψης δειγμάτων.

Τέλος, από όλα τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι, η συνδυαστική εφαρμογή της Φασματοσκοπίας XRF και της Φασματοσκοπίας FORS αποτελεί κατάλληλη και αποτελεσματική Μη Καταστρεπτική Μεθοδολογία για τη μελέτη αρχαίων τοιχογραφιών, στις οποίες δεν επιτρέπεται η δειγματοληψία και μπορεί να συμβάλει τα μέγιστα στη συντήρηση και αποκατάσταση αυτών.

1.4 Προτάσεις για την προτυποποίηση μεθοδολογίας διερεύνησης των υλικών και της τεχνικής κατασκευής και αποτίμησης της φθοράς και των επεμβάσεων συντήρησης/ αποκατάστασης σε αρχαίες τοιχογραφίες

Ανάπτυξη μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε αρχαίες τοιχογραφίες

Στη μελέτη αυτή, διερευνήθηκε η συνδυασμένη εφαρμογή ενδεδειγμένων NDT μεθόδων σε αρχαίες τοιχογραφίες και θραύσματα τοιχογραφιών της μυκηναϊκής και της κυκλαδικής τέχνης, με σκοπό την ανάπτυξη κατάλληλης μεθοδολογίας εφαρμογής τους.

Στην κατεύθυνση της προτυποποίησης της μεθοδολογίας, προτείνεται, αρχικά, η συνδυαστική εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων εύχρηστων, αποτελεσματικών και που παρέχουν τη δυνατότητα ταχείας λήψης δεδομένων, όπως είναι η XRF και η FORS. Όπως επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, οι μέθοδοι αυτές μπορούν να οδηγήσουν σε αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με την ταυτοποίηση των υλικών και της τεχνικής κατασκευής των αρχαίων τοιχογραφιών αλλά και την αποτίμηση της φθοράς και των επεμβάσεων συντήρησης στις οποίες έχουν υποβληθεί. Η εφαρμογή αυτή αποτελεί την πρώτη φάση της προτεινόμενης μεθοδολογίας. Συγκεκριμένα:

Α' φάση:

Διεξάγεται επιτόπου εκτεταμένη διερεύνηση των αρχαίων τοιχογραφιών με τη χρήση:

α) της Φασματοσκοπίας XRF με την οποία πραγματοποιείται επιφανειακή και σε ικανοποιητικό βάθος στοιχειακή ανάλυση των χρωστικών και επιτυγχάνεται ο έμμεσος χαρακτηρισμός τους, μέσω του προσδιορισμού των χαρακτηριστικών στοιχείων τους αλλά και η διερεύνηση της τεχνικής κατασκευής και

β) της Φασματοσκοπίας FORS με την οποία γίνεται ο άμεσος χημικός και ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των χρωστικών στα επιφανειακά στρώματα.

Συνδυαστικά, τα δεδομένα αυτά μπορούν να οδηγήσουν στην ταυτοποίηση των χρωστικών και της τεχνικής κατασκευής των αρχαίων τοιχογραφιών.

Τα πλεονεκτήματα της συνδυαστικής εφαρμογής των XRF και FORS είναι ότι αποτελεί μια Μη Καταστρεπτική Μεθοδολογία με καθολική αποφυγή δειγματοληψίας, η οποία παρέχει τη δυνατότητα επιτόπου διερεύνησης των αρχαίων πολιτισμικών αντικειμένων, καθώς και η ταχεία λήψη των δεδομένων.

Β' φάση:

Μετά την ανάλυση των αποτελεσμάτων από τη συνδυασμένη εφαρμογή των XRF και FORS, εάν απαιτείται και επιτρέπεται, διεξάγεται πιο λεπτομερής εξέταση, σε μικρο-δείγματα, στο εργαστήριο, και από ελάχιστα σημεία τα οποία υποδεικνύουν τα αποτελέσματα των παραπάνω, με τη χρήση άλλων αναλυτικών μεθόδων όπως:

α) η Φασματοσκοπία FTIR και ιδανικά με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR) (χωρίς επεξεργασία του δείγματος), για τη μελέτη της μοριακής δομής των

υλικών των τοιχογραφιών (χρωστικών και συνδετικών μέσων) και την πληρέστερη διερεύνηση της τεχνικής κατασκευής και

β) η Φασματοσκοπία Raman, συμπληρωματικά της Φασματοσκοπίας FTIR και για τους ίδιους σκοπούς.

Αυτή η προτεινόμενη Μη Καταστρεπτική Μεθοδολογία απαιτεί μικρο-ποσότητα δείγματος.

Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς της δειγματοληψίας και τους χρονικούς που τίθενται και με σκοπό την προτυποποίηση της αναλυτικής διαδικασίας, καθίσταται σαφές ότι η μεθοδολογία της συνδυασμένης εφαρμογής των προτεινόμενων NDT μεθόδων αποτελεί τη βέλτιστη.

1.5 Βιβλιογραφία

- 1 Αλεξοπούλου-Αγορανού Α., Χρυσουλάκης Γ. (1993) Θετικές επιστήμες και έργα τέχνης, Εκδόσεις Γκόνη, Αθήνα
- 2 Ορφανάκος Β. (2004) Χρωματομετρία-Βασικές Αρχές, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, Αθήνα
- 3 Κουή Μ. (2007) Σημειώσεις για το μάθημα επιλογής «Ειδικές τεχνολογίες συντήρησης και προστασίας» του ΔΠΜΣ «Προστασία Μνημείων» της Β' Κατεύθυνσης «Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης», Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα
- 4 Λαμπρόπουλος Β. (2003) Περιβάλλον Μνημείων, Μουσείων και Αρχαιολογικών Χώρων, Αθήνα
- 5 Περδικάτης Β. (1993) Ανάλυση Χρωστικών Ουσιών Αρχαίων Ελληνικών Μνημείων Τέχνης, Τέχνη και Τεχνολογία: Πρακτικά Επιστημονικού Συμποσίου: Αθήνα 13 & 14 Νοεμβρίου 1993, Αθήνα, Δ/ση Καλλιτεχνικής Συντήρησης και Αποκατάστασης Έργων Τέχνης σελ. 50-59
- 6 Πλίνιος ο Πρεσβύτερος (1994) Περί της Αρχαίας Ελληνικής Ζωγραφικής, 35^ο βιβλίο της «Φυσικής Ιστορίας», Μετάφραση Τ. Ρούσσος και Α. Λεβίδης, Εκδόσεις Άγρα, Αθήνα
- 7 Berrie B. (2007) Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics, Vol. 4, National Gallery of Art, Washington and Archetype Publications, London Ltd.
- 8 David H., Grygar T., Hradilova J., Bezdicka P. (2003) Clay and iron oxide pigments in the history of painting. Applied clay science 22 pp. 223-236
- 9 Profi S., Weier L., Filippakis S. (1974) X-Ray Analysis of Greek Bronze Age Pigments from Mycenae. Studies in Conversations 19 pp.105-112.
- 10 Pantazis T., Karydas A. G., Doulas C., Vlachopoulos A., Nomikos P., Dinsmore M. (2002) X-Ray Fluorescence Analysis of a Gold Ibex and other Artifacts from Akrotiri. In Proc. the 9th International Aegean Conference - Metron, Measuring the Aegean Bronze Age at Yale University.
- 11 Ντούμας Χ. (1992) Οι τοιχογραφίες της Θήρας. «Ίδρυμα Θήρας - Πέτρος Μ. Νομικός», Αθήνα
- 12 Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R. (2008) Pigment Compendium: A dictionary and optical microscopy of historical pigments, Elsevier Ltd., New York
- 13 Feller R. L. (1986) Artists Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, Vol. 1. National Gallery of Art, Washington & Oxford University Press, New York
- 14 Fitzhugh E. W. (1997) Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, Vol. 3. National Gallery of Art, Washington & Oxford University Press, New York
- 15 Hradil D., Grygar T., Hradilova J., Bezdicka P. (2003) Clay and iron oxide pigments in the history of painting. Applied Clay Science 22 pp. 223- 236
- 16 Roy A. (1993) Artists Pigments: A Handbook of their History and Characteristics, Vol. 2. National Gallery of Art, Washington, distributed by Oxford University Press, New York
- 17 McBride C. (2002) A pigment particle & Fiber Atlas for Paper Conservators, Graphics Conservation Laboratory, Cornell University
- 18 Kendix E. L. (2009) Transmission and Reflection (ATR) Far- Infrared Spectroscopy Applied in the Analysis of Cultural Heritage Materials, Dottorato di Ricerca, Science For Conservation, Alma Mater Studiorum - Universita di Bologna
- 19 Franquelo M. L., Duran A., Herrera L. K., Jimenez de Haro M. C., Perez-Rodriguez J. L. (2009) Comparison between micro- Raman and micro- FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage. Journal of Molecular Structure 924-926 pp. 404-412

- 20 Genestar C., Pons C. (2005) Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM- EDS microanalysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382 pp. 269-274
- 21 De Oliveira L. F. C., Edwards H. G. M., Frost R. L., Kloprogge J. T., Middleton P. S. (2002) Caput mortuum: spectroscopic and structural studies of an ancient pigment. *Royal Society of Chemistry* pp. 536-541
- 22 Goldsmith J. A., Ross S. D. (1968) The infrared spectra of azurite and malachite, *Spectrochimica Acta Part A* 24 (12) pp. 2131-2137
- 23 Roy A. (1993) *Artists' Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, Vol. 2, National Gallery of Art, Washington, distributed by Oxford University Press, New York
- 24 Bruni S., Cariati F., Casadio F., Toniolo L. (1991) Spectrochemical characterization by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art. *Vibrational Spectroscopy* 20 pp. 15-25
- 25 Mortimore J. L., Marshall L. R., Almond M. J., Hollins P., Matthews W. (2004) Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. *Spectrochimica Acta Part A* 60 pp. 1179- 1188
- 26 Filippakis S. E., Perdikatsis B., Paradellis T. (1976) An analysis of blue pigments from the Greek Bronze Age. *Studies in Conservation* 21 pp. 143-153
- 27 Vlachopoulos A., Sotiropoulou S. (2012) The blue colour on the Akrotiri wall-paintings: from the palette of the Thera painter to the laboratory analysis. *Talanta proceedings of the Dutch archaeological and historical society XLIV*, Papadopoulos A. (Ed.) pp. 245-272
- 28 Katagas Ch. (1974) Alkali Amphiboles Intermediate in Composition between Actinolite and Riebeckite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 46(4) pp. 257-264
- 29 Χρυσάνθου Α. (2010) Εφαρμογή των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) και του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της Ύστερο-Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο- Κύπρος. Μεταπτυχιακή Εργασία στο πλαίσιο του ΔΠΜΣ «Προστασία, Συντήρηση και Αποκατάσταση Έργων Τέχνης και Μηχανισμών», ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη
- 30 Τσιλαγά Ε. (2011) *Οι τεχνικές της ζωγραφικής μέσα από το έργο μεγάλων ζωγράφων*, Εκδόσεις Επίκεντρο, Αθήνα
- 31 Μίνως Ν. (1987) Η συντήρηση των τοιχογραφιών. *Περιοδικό Αρχαιολογία και Τέχνες* 22, Αθήνα
- 32 Βασιλικού Ν. (1988) Η τοιχογραφία στη Μυκηναϊκή Ελλάδα. *Περιοδικό Αρχαιολογία και Τέχνες* 26, Αθήνα
- 33 *Ιστορία του Ελληνικού Έθνους* (1971) Τόμος Α, Εκδοτική Αθηνών, Αθήνα
- 34 Κριτσέλη- Προβίδη Ι. (1982) *Τοιχογραφίες του θρησκευτικού κέντρου των Μυκηνών*, Εκδόσεις Εστία, Αθήνα
- 35 Immerwahr S. (1990) *Aegean Painting in the Bronze Age*, The Pennsylvania State University Press, University park & London
- 36 Βασιλικού Ν. (1995) *Μυκηναϊκός πολιτισμός*, Βιβλιοθήκη της εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας 152, Αθήνα
- 37 Thompson D. (1998) *Τα υλικά και οι τεχνικές της μεσαιωνικής ζωγραφικής*, Πρώτη έκδοση 1936, Εκδόσεις Αρμός, Αθήνα
- 38 Bikiaris D., Sister Daniilia, Sotiropoulou S., Katsimbiri O., Pavlidou E., Moutsatsou A. P., Chrysoulakis Y. (1999) Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Spectrochimica Acta Part A* 56 pp. 3-18

- 39 Sister Daniilia, Sotiropoulou S., Bikiaris D., Salpistis C., Karagiannis G., Chrysoulakis Y., Priced A. B., Carlone H. J. (2000) Panselinos' Byzantine wall paintings in the Protaton Church, Mount Athos, Greece: a technical examination. *Journal of Cultural Heritage* 1 pp. 91-110
- 40 Pavlidou E. Arapi M., Zorba T., Anastasiou M., Civici N., Stamati F., Praskevopoulos K. M. (2006) Onoufrios, the famous XVI's century iconographer, creator of the "Berati School": studying the technique and materials used in wall paintings of inscribed churches. *Applied Physics A* 83 pp. 709-716
- 41 Sister Daniilia, Minopoulou E., Andrikopoulos S. K., Tsakalof A., Bairachtari K. (2008) From Byzantine to post-Byzantine art: the painting technique of St Stephen's wall paintings at Meteora, Greece. *Journal of Archaeological Science* 35 pp. 2474-2485
- 42 Hein A., Karatasios I., Mourelatos D. (2009) Byzantine wall paintings from Mani (Greece): microanalytical investigation of pigments and plasters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395 pp. 2061-2071
- 43 Iordanidis A., Garcia-Guinea J., Strati A., Gkimourtzina A., Papoulidou A. (2011) Byzantine wall paintings from Kastoria, northern Greece: Spectroscopic study of pigments and efflorescing salts. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 78 pp. 874- 887
- 44 Cheilakou E., Troullinos M., Kouli M. (2014) Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS). *Journal of Archaeological Science* 41 pp. 541-555
- 45 Cheilakou E., Kartsonaki M., Kouli M., Callet P. (2009) A Non Destructive study of the identification of pigments on monuments by colorimetry. *International Journal of Microstructure and Materials Properties* 4 (1) pp. 112-127
- 46 Cheilakou E., Dritsa V., Saint A., Theodorakeas P., Kouli M., Kostanti K., Christopoulou A. (2014) Non-invasive identification of pigments on Mycenaean wallpaintings (14th - 12th Century BC) from the archaeological sites of Mycenae and Tiryns, Peloponnese. In Proc. the 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, 3-5 June, 2014, Ankara, Turkey, pp. 505-517, ISBN: 978-605-66435-7-6
- 47 Σαΐντ Α.-Χ., Δρίτσα Β., Χειλάκου Ε., Μαργαρίτη Χ., Σάβου Ε., Κουή Μ. (2019) Μη καταστρεπτικός έλεγχος για τον χαρακτηρισμό των πιγμέντων και τη διερεύνηση της τεχνικής κατασκευής ζωγραφικών έργων του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ (1870-1934). Πρακτικά 12^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (ΠΕΣΧΜ 2019), Αθήνα, 29-31 Μαΐου
- 48 Saint A. C., Dritsa V., Cheilakou E., Valavani E., Margariti C., Efthimiou K., Kouli M. (2017) 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, Natural and Anthropogenic Hazards and Sustainable Preservation, Springer pubs, Chapter 22, pp. 217-231, M. Kouli, F. Zezza, D. Kouis (Eds.)
- 49 Sfarra S., Cheilakou E., Theodorakeas P., Kouli M. (2017) S.S. Annunziata Church (L'Aquila, Italy) unveiled by non- and micro-destructive testing techniques. *Journal of Applied Physics A: Materials Science & Processing* 123 (3) art. no. 215.
- 50 Appolonia L., Vaundan, D., Chatel, V., Aceto, M., Mirti, P. (2009) Combined use of FORS, XRF and RAMAN spectroscopy in the study of mural paintings in Aosta Valley (Italy). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395 (7) pp. 2005-2013
- 51 Perardi A., Appolonia A., Mirti P. (2003) Non destructive in situ determination of pigments in 15th century wall paintings by Raman microscopy. *Analytica Chimica Acta* 480 (2) pp. 317-325
- 52 Bacci M. (1995) Fiber Optics applications to works of art. *Sensors and Actuators B* 29 pp. 190-196

- 53 Bacci M., Picollo M., Porcinai S., Radicati B. (1997) Non-destructive spectrophotometry and colour measurements applied to the study of the works of art. *Techné: Research in Philosophy and Technology* 5 pp. 28- 33
- 54 Bacci M. (2006) Non-invasive instrumentation for detection and color control of paintings and artworks. *Archaometriai Műhely* 1 pp. 46-50
- 55 Dupuis G., Elias M., Simonot, L. (2002) Pigments identification by Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 56 (10) pp. 1329-1336
- 56 Picollo M., Bacci M., Casini A., Lotti F., Porcinai S., Radicati B., Stefani L. (2000) Fiber Optics Reflectance Spectroscopy, A Non-Destructive Technique for the analysis of works of art. *Optical Sensors and Microsystems: New Concept, Materials, Technologies*, in Martellucci et al (Eds), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York pp. 259- 265
- 57 Mossé C., Schnapp-Gourbeillon A. (2013) *Επίτομη Ιστορία της Αρχαίας Ελλάδας (2.000-31 π.Χ.)*, Μετάφραση Λ. Στεφάνου, Εκδόσεις Δημ. Ν. Παπαδήμας, Αθήνα
- 58 Baslez M. - F. (2013) *Πολιτική ιστορία του αρχαίου Ελληνικού κόσμου*, Μετάφραση Μ. Στεφάνου, Εκδόσεις Πατάκη, Αθήνα
- 59 Treuil R., Darceque P., Poursat J. -C. (2012) *Οι πολιτισμοί του Αιγαίου κατά τη Νεολιθική και την Εποχή του Χαλκού*, Μετάφραση Ό. Πολυχρονοπούλου, Ά. Φιλίππα-Touchais, Εκδόσεις Καρδαμίτσα, Αθήνα
- 60 Schuller W. (2007) *Ιστορία της Αρχαίας Ελλάδας*, Μ.Ι.Ε.Τ., Αθήνα
- 61 Σπαθάρη Έ. (2004) *Μυκήνες: Ιστορικός και αρχαιολογικός οδηγός*, Εκδόσεις Έσπερος, Αθήνα
- 62 Peterson S. (1981) *Wall paintings in the Aegean Bronze Age: The Procession Frescoes*. Dissertation, University of Minnesota
- 63 Ντούμας Χ. (1994) «Κυκλαδική τέχνη», Τομ. "Η αυγή της ελληνικής τέχνης", ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΤΕΧΝΗ, Γ. Σακελλαράκης, Χ. Ντούμας, Έ. Σαπουνά Σακελλαράκη, Σ. Ε. Ιακωβίδης. Φωτογράφιση Η. Ηλιάδης, Δ. Μπενέτος, Ρ. Παρίσης κ.α. (1η έκδ.), Εκδοτική Αθηνών, ISBN 960-213-289-2, Αθήνα, 348 σ.
- 64 Σαρόγλου-Τσάκου Ε. (2016) *Κυκλαδικός Πολιτισμός, Τετραλογία του Αιγαίου* , Ίδρυμα «Μαρία Τσάκος», Αθήνα
- 65 Karátson D., Telbisz T., Gertisser R., Strasser T. Nomikou P., Druitt T., Vereb V., Quidelleur X., Kósik S. (2020) Constraining the landscape of Late Bronze Age Santorini prior to the Minoan eruption: Insights from volcanological, geomorphological and archaeological findings. *Journal of Volcanology and Geothermality Research* 401 (106911) <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2020.106911>
- 66 Manning S. (2014) A test of time and a test of time revisited. *The Volcano of Thera and the Chronology and History of the Aegean and East Mediterranean in the Mid-second Millennium BC*, Oxbow, Oxford
- 67 Manning S. W., Kromer B., Cremaschi M., Dee M. W., Friedrich R., Griggs C., Hadden C. S. (2020) Mediterranean radiocarbon offsets and calendar dates for prehistory. *Science Advances* 6 (12) eaaz1096, DOI: 10.1126/sciadv.aaz1096
- 68 Marinatos S. (1939) The volcanic destruction of Minoan Crete. *Antiquity* 13 (52) pp. 425-439
- 69 Dominey-Howes D. (2004) A re-analysis of the Late Bronze Age eruption and tsunami of Santorini, Greece, and the implications for the volcano–tsunami hazard. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 130 (1-2) pp. 107-132.
- 70 Bruins H. J., Mac Gillivray J. A., Synolakis C. E., Benjamini C., Keller J., Kisch, H.J., Klügel A., Van Der Plicht J. (2008) Geoarchaeological tsunami deposits at Palaikastro (Crete) and the Late Minoan IA eruption of Santorini. *Journal of Archaeological Science* 35(1) pp. 191-212
- 71 Rehak P., Younger J. G. (1998) Review of Aegean Prehistory VII: Neopalatial, Final Palatial, and Postpalatial Crete. *American Journal of Archaeology* 102(1) pp. 91-173

- 72 Doumas C. G., Palyvou K., Devetzi A., Boulotis C. (2015) Akrotiri, Thera 17th century BC: A Cosmopolitan Harbour Town 3,500 Years Ago. Society for the Promotion of Studies on Prehistoric Thera, 99 p.
- 73 Tsonis A., Swanson K., Sugihara G., Tsonis P. (2010) Climate change and the demise of Minoan civilization. *Climate of the Past* 6(4) pp. 525-530
- 74 Warren P., Czerny E., Hein I., Hunger H., Melman D., Schwab A. (2006) The date of the Thera eruption in relation to Aegean-Egyptian interconnections and the Egyptian historical chronology. *Timelines: studies in honour of Manfred Bietak* 2 pp. 305-321
- 75 Wiener M. H. (2009) The state of the debate about the date of the Thera eruption. In: Warburton, D. A. (ed.), *Time's Up! Acts of the Minoan Eruptive Chronology Workshop*, Sandbjerg, November 2007. Monographs of the Danish Institute at Athens, Aarhus University Press 10 pp. 197-206
- 76 Bronk Ramsey C., Dee M. W., Rowland J. M., Higham T. F., Harris S. A., Brock F., Quiles A., Wild E. M., Marcus E. S., Shortland A. J. (2010) Radiocarbon-based chronology for dynastic Egypt. *Science* 328 (5985) pp. 1554-1557
- 77 Höflmayer F. (2012) The date of the Minoan Santorini eruption: Quantifying the "offset". *Radiocarbon* 54(3-4) pp. 435-448
- 78 Friedrich W. L., Kromer B., Friedrich M., Heinemeier J., Pfeiffer T., Talamo S. (2006) Santorini eruption radiocarbon dated to 1627-1600 BC. *Science* 312(5773) pp. 548-548
- 79 Vinther B. M., Clausen H. B., Johnsen S. J., Rasmussen S. O., Andersen K. K., Buchardt S. L., Dahl-Jensen D., Seierstad I. K., Siggaard-Andersen M. L., Steffensen J. P. (2006) A synchronized dating of three Greenland ice cores throughout the Holocene. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111(D13)
- 80 Siklósy Z., Demény A., Vennemann T. W., Pilet S., Kramers J., Leél-Őssy S., Bondár M., Shen C. C., Hegner E. (2009) Bronze Age volcanic event recorded in stalagmites by combined isotope and trace element studies. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: An International Journal Devoted to the Rapid Dissemination of Up-to-the-Minute Research in Mass Spectrometry* 23(6) pp. 801-808
- 81 Badertscher S., Borsato A., Frisia S., Cheng H., Edwards R., Tüysüz O., Fleitmann D. (2014) Speleothems as sensitive recorders of volcanic eruptions—the Bronze Age Minoan eruption recorded in a stalagmite from Turkey. *Earth and Planetary Science Letters* 392 pp. 58-66
- 82 Demény A., Kern Z., Czuppon G., Németh A., Schöll-Barna G., Siklósy Z., Leél-Őssy S., Cook G., Serlegi G., Bajnóczi B., Sümegi P., Király Á., Kiss V., Kulcsár G., Bondár M. (2019) Middle Bronze Age humidity and temperature variations, and societal changes in East-Central Europe. *Quaternary International* 504 pp. 80-95
- 83 McAneney J., Baillie M. (2019) Absolute tree-ring dates for the Bronze Age eruptions of Aniakchak and Thera in light of a proposed revision of ice-core chronologies. *Antiquity* 99 (367) pp. 99-112
- 84 Pearson C. L., Brewer P. W., Brown D., Heaton T. J., Hodgins G. W., Jull A. T., Lange T., Salzer M. W. (2018) Annual radiocarbon record indicates 16th century BCE date for the Thera eruption. *Science Advances* 4(8) eaar8241
- 85 Kutschera W. (2020) On the enigma of dating the Minoan eruption of Santorini. *PNAS*, 117 (16) pp. 8677-8679, DOI: 10.1073/pnas.2004243117
- 86 Morris S. P. (2000) From Thera to Scheria: Aegean art and narrative, The Wall Paintings of Thera. *Proceedings of the First International Symposium*. pp. 317-333
- 87 Marinatos S. (1999) Excavations at Thera IV-V, 1970-1971 season, The archaeological society at Athens Library 179, second edition, Athens
- 88 Polinger Foster K. (1995) A flight of swallows. *American Journal of Archaeology* 99 (3) pp. 409-425

- 89 Elias M., Chartier C., Prévot G., Garay H., Vignaud C. (2006) The colour of ochres explained by their composition. *Materials Science and Engineering B* 127 pp. 70-80
- 90 Aloupi E., Karydas A. G., Paradellis T. (2000) Pigment analysis of wall paintings and ceramics from Greece and Cyprus. The optimum use of X- Ray Spectrometry on specific archaeological issues. *X- Ray Spectrometry* 29 pp. 18-24
- 91 Filippakis S. (1980) Analysis of Pigments from Thera. in: Doulas, C. (ed.), *Thera and the Aegean World II. Papers and Proceedings of the Second International Scientific Congress, Santorini, Greece, August 1978*, London pp. 599-604
- 92 Perdikatsis V. (1997) Analysis of Greek Bronze Age Wall-painting Pigments. in: Colinart S., Menu M. (eds.), *La couleur dans la peinture et l'émailage de l'Égypte ancienne*, Bari pp. 103-108
- 93 Westlake P., Siozos P., Philippidis A., Apostolaki C., Derham B., Terlix A., Perdikatsis V., Jones R., Anglos D. (2012) Studying Pigments on Painted Plaster in Minoan, Roman and Early Byzantine Crete. A Multi-analytical Technique Approach. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402(4) pp. 1413-1432
- 94 Perdikatsis V. Kilikoglou V., Sotiropoulou S., Chryssikopoulou E. (2000) Physicochemical Characterisation of Pigments from Thera Wall-paintings. in: Sherratt S. (ed.), *The Wall paintings of Thera 1*, Athens, pp. 103-118
- 95 Chryssikopoulou E. Kilikoglou V., Perdikatsis V., Sotiropoulou S., Birtaha K., Zaharioudakis M. (2000) Making Wall Paintings: An Attempt to Reproduce Painting Techniques in Thera. in: Sherratt S. (ed.), *First International Congress on Thera Wall Paintings*, Athens, pp. 119-128
- 96 Groppo C., Forster M., Lister G., Compagnoni R. (2009) Glaucofane Schists and Associated Rocks from Sifnos (Cyclades, Greece): New Constraints on the P-T Evolution from Oxidized Systems. *Lithos* 109 pp. 254-273
- 97 Sotiropoulou S. Perdikatsis V., Birtacha K., Apostolaki C., Devetzi A. (2012) Physicochemical Characterization and Provenance of Colouring Materials from Akrotiri-Thera in Relation to their Archaeological Context and Application. *Archaeological and Anthropological Sciences* 4(4) pp. 263-275
- 98 Mirti P., Applonia L. Casoli A., Ferrari R. P., Lurenti E., Amisano C., Chiari G. (1995) Spectrochemical and Structural Studies on a Roman Sample of Egyptian blue. *Spectrochimica Acta* 51A (3) pp. 437-446
- 99 Cavaleri T., Giovagnoli A., Nervo M. (2013) Pigments and mixtures identification by Visible Reflectance Spectroscopy. *Procedia Chemistry* 8 pp. 45- 54
- 100 Aceto M., Agostino A., Fenoglio G., Idone A., Gulmini M., Picollo M., Ricciardi P., Delaney J. K. (2014) Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Analytical Methods* 6 pp. 1488-1500
- 101 Fan C., Xie H., Wu J., Birnbaum S. (2012) Analysis of United States Geological Survey spectral library of silicate minerals: implication for remote sensing applications. *Journal of Applied Remote Sensing* 6 (063515-1)
- 102 Brecoulaki H., Fiorin E., Vigato P. A. (2006) The funerary klinai of tomb 1 from Amphipolis and a sarcophagus from ancient Tragilos, eastern Macedonia: a physico-chemical investigation on the painting materials. *Journal of Cultural Heritage* 7(4) pp. 301-311

Διαδικτυακές πηγές

- 103** Τμήμα Γεωλογίας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, on line at URL: <http://www.geo.auth.gr/106/>
- 104** Pigments through the Ages, on line at URL: <http://www.webexhibits.org/pigments/>
- 105** Pigments: Historical, Chemical, and Artistic Importance of Coloring Agents, on line at URL: <http://www.jcsparks.com/painted/pigment-chem.html>
- 106** <http://masterpigments.com>
- 107** Mineralogical Society of America, Handbook of Mineralogy (2011), on line at URL: <http://www.handbookofmineralogy.org>
- 108** Magnetite, University of Minnesota, on line at URL: www.esci.umn.edu
- 109** <http://el.wikipedia.org>
- 110** <http://en.wikipedia.org>
- 111** <http://www.naturalpigments.com>
- 112** <https://mineralsmaster.com>
- 113** <https://www.earthmagazine.org/>
- 114** <https://geology.com/minerals>
- 115** <https://geologyscience.com/minerals>
- 116** <https://www.mindat.org/>
- 117** <https://www.orykta.gr/>
- 118** Mineralogy database, on line at URL: <http://webmineral.com>
- 119** <https://www.britannica.com/>
- 120** <http://www.hippodamos.edu.gr/topografiko.htm>
- 121** Ο Μυκηναϊκός Πολιτισμός, on line at URL: <http://history-pages.blogspot.gr/>
- 122** Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο, Συλλογές Προϊστορικών Αρχαιοτήτων, online at URL: <https://www.namuseum.gr/>
- 123** <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=472993>
- 124** <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1810887>
- 125** <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=36191800>
- 126** Bruker Corporation, on line at URL: www.bruker.com
- 127** Thermo Electron Corporation, on line at URL: www.thermoscientific.com
- 128** USGS Spectroscopy Laboratory online at URL: <http://speclab.cr.usgs.gov/aboutlab.html>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων σε ζωγραφικά έργα του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ [1870 (;) - 1934]

2.1 Θεωρητικό μέρος

Σε αυτό το Κεφάλαιο εξετάζονται 14 πίνακες ζωγραφικής σε καμβά και 1 τοιχογραφία, του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ. Η τοιχογραφία μελετάται προκειμένου να συγκριθούν οι χρωστικές της με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στους πίνακες.

Αυτή η ενότητα περιλαμβάνει το Θεωρητικό μέρος σχετικά με τη ζωγραφική σε καμβά, με έμφαση στην περίοδο που ανήκουν τα εξεταζόμενα έργα. Σε ότι αφορά την τεχνική των τοιχογραφιών, αυτή έχει αναπτυχθεί στο Κεφάλαιο 1.

2.1.1 Ζωγραφική σε καμβά

2.1.1.1 Πίνακες ζωγραφικής - Δομικά στοιχεία

Ένας πίνακας ζωγραφικής είναι ένα ιδιαίτερα σύνθετο έργο τριών διαστάσεων, αποτελούμενο από τρία επίπεδα - στρώσεις:

1. την αρχική επιφάνεια (υπόστρωμα)

2. το υλικό προετοιμασίας (βάση), το οποίο λειτουργεί ως ενδιάμεσο μεταξύ του υποστρώματος και της τελικής στρώσης των χρωμάτων, και

3. την τελική στρώση χρώματος, η οποία αποτελείται από σωματίδια πιγμέντων αιωρούμενα σε κάποιο συνδετικό μέσο, όπως το κερί, το λάδι, το αυγό.

Πολλές φορές, εφαρμόζεται και ένα προστατευτικό βερνίκι ως τελική στρώση.

Ως ζωγραφικό υπόστρωμα έχει χρησιμοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός υλικών, όπως ο χαλκός, η πέτρα, το δέρμα, το πλαστικό κ.α., αλλά τα πιο κοινά είναι το ξύλο και ο καμβάς [1-3].

2.1.1.1.1. Ο καμβάς

Ο όρος καμβάς αναφέρεται σε όλους τους τύπους τεντωμένου υφάσματος, που παραδοσιακά χρησιμοποιούνται από τους καλλιτέχνες ως υποστρώματα. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται το λινό ύφασμα, το βαμβακερό καθώς και συνθετικά υλικά όπως ο πολυεστέρας. Το μετάξι, η κάνναβη και η γιούτα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν.

Το ύφασμα, ως υλικό για τη ζωγραφική, το συναντάμε για πρώτη φορά στη 12^η δυναστεία της Αιγύπτου (περίπου πριν 4000 χρόνια) και μετέπειτα η χρήση του διαθόθηκε. Στους χριστιανικούς χρόνους ο διάκοσμος των εκκλησιών γινόταν με ζωγραφική σε ξύλο, αλλά έχει βρεθεί χειρόγραφο του 12^{ου} αι. που υποδηλώνει ότι υπήρχε καλή γνώση των ιδιοτήτων του καμβά και αναφέρεται ο τρόπος προετοιμασίας του υφάσματος και τεντώματος σε ξύλινο πλαίσιο [4].

Ο καμβάς έγινε δημοφιλές υπόστρωμα τον 15^ο αι. και παραμένει δημοφιλές μέχρι σήμερα, παρά το γεγονός ότι απαιτεί πολλή προσοχή και χρονοβόρα προετοιμασία, σε βαθμό μεγαλύτερο σε σχέση με τα άλλα υλικά [1-4].

❖ Το λινό ύφασμα

Το λινό ύφασμα φτιάχνεται από τις ίνες του φυτού «λινάρι» (*Linum usitatissimum*). Η ποικιλία που χρησιμοποιείται για τις ίνες της έχει μακρύ στέλεχος, σχετικά χωρίς διακλαδώσεις, συγκρινόμενη με την ποικιλία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή λινελαίου, η οποία έχει πιο κοντό στέλεχος με διακλαδώσεις και μεγαλύτερους σπόρους. Το ύφασμα από λινάρι παράγεται σε όλο τον κόσμο, με κύριο παραγωγό την Ρωσία [2-4].

❖ Το βαμβακερό ύφασμα

Η χρήση του βαμβακερού υφάσματος, ως υποστρώματος ζωγραφικής, διαδόθηκε ευρέως μόλις το 1930. Παρότι δεν είναι τόσο δημοφιλές, όσο το παραδοσιακό λινό, ένας καλής ποιότητας βαμβακερός καμβάς αποτελεί μια καλή επιφάνεια για ζωγραφική. Το βαμβάκι προέρχεται από δύο είδη φυτών: *Gossypium hirsutum* και *Gossypium barbadense* [1, 2, 4].

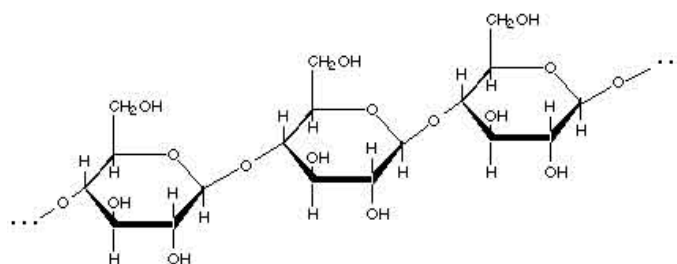
❖ Βαμβάκι και λινό: σύγκριση

Κατά μία άποψη, το βαμβάκι είναι κατώτερο του λινού και θεωρείται ότι οι καλλιτέχνες που ενδιαφέρονται για την εμφάνιση του πίνακα ζωγραφικής θα πρέπει να αποφεύγουν τη χρήση του βαμβακερού καμβά. Στην πραγματικότητα, λίγες αποδείξεις υπάρχουν για αυτό. Είναι γεγονός ότι οι ίνες του λιναριού είναι μακρύτερες και πιο ανθεκτικές από τις βαμβακερές, αλλά αυτό δεν αναιρεί το ότι ένας καλής ποιότητας βαμβακερός καμβάς είναι μια απόλυτα αποδεκτή επιφάνεια για ζωγραφική.

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

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

Ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας του βαμβακερού υφάσματος, λόγω της έκθεσης στο φως, είναι πιο αργός από αυτόν του λινού. Βέβαια, σε έναν πίνακα στον οποίο το ύφασμα είναι καλυμμένο με αδιαφανές πιγμέντο και με το πίσω μέρος του σε τοίχο, η υποβάθμιση είναι κυρίως θερμική και οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σχετίζονται με τις περιβάλλουσες συνθήκες του δωματίου [1, 2, 4].



Εικόνα 2.1 Δομή Κυτταρίνης [76]

❖ Ύφασμα από πολυεστέρα

Ένα αριθμός συνθετικών υφασμάτων έχει χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή των καμβάδων, συμπεριλαμβανομένου του πολυπροπυλενίου, του νάιλον και του πολυεστέρα. Από αυτά, ο πολυεστέρας, έχει αποδειχθεί ο πιο κατάλληλος, καθώς έχει καλύτερες ιδιότητες πρόσφυσης. Το πολυεστερικό ύφασμα έχει χαρακτηριστικά που λείπουν από τα υφάσματα φυτικής προέλευσης. Πρώτον, έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και είναι ισχυρά ανθεκτικό στην επίδραση των οξέων. Δεύτερον, απορροφά πολύ λίγη υγρασία (6% νερό σε 65% σχετική υγρασία σε σύγκριση με απορρόφηση 12% από το λινό). Τέλος, παρουσιάζει εξαιρετική διαστατική σταθερότητα και καλές ιδιότητες ελαστικής επαναφοράς. Με δεδομένο βέβαια ότι ο πολυεστέρας κατασκευάστηκε και διαδόθηκε μετά το 1940, δε θα απασχολήσει την παρούσα μελέτη [1, 2, 4].

2.1.1.1.2. Η βάση (υλικό προετοιμασίας)

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

Τρεις είναι οι κύριοι τύποι συνδετικού υλικού: η **οργανική κόλλα**, το **λάδι** και **μείγμα των δύο**.

Οι ζωικές κόλλες είναι πρωτεϊνούχα υλικά, που είναι συνηθισμένο να χρησιμοποιούνται ως συνδετικά υλικά στη ζωγραφική. Λαμβάνονται με εκχύλιση και μερική υδρόλυση του κολλαγόνου από το δέρμα και τα οστά ζώων. Ενώ το κολλαγόνο είναι διαλυτό στο νερό στη φυσική του μορφή, οι ζωικές κόλλες διαλύονται μόνο σε ζεστό νερό, αν και η διαλυτότητά τους μειώνεται με τη γήρανση [5].

Στην Ιταλία, τον Μεσαίωνα, χρησιμοποιούσαν ως πληρωτικό υλικό το γκέσο (gesso) - θειικό άλας του ασβεστίου-, ενώ στις Κάτω Χώρες την κιμωλία -ανθρακικό άλας του ασβεστίου- αναμεμιγμένη με ζωική κόλλα. Πολλές φορές, προσέθεταν στο μείγμα και κάποια χρωστική. Μέχρι τον 17^ο αι., η προετοιμασία της ζωγραφικής επιφάνειας ήταν δουλειά του καλλιτέχνη, αλλά από το 1600 μ.Χ. αρχίζει να παίρνει βιομηχανοποιημένη

μορφή. Τον 18^ο αι., υπήρχαν πλέον διαθέσιμοι στο εμπόριο έτοιμοι προετοιμασμένοι καμβάδες [1, 2].

2.1.1.1.3. Το χρώμα

Το χρώμα (η επίστρωση χρώματος) αποτελείται από τρία συστατικά:

α) τα σωματίδια της χρωστικής ουσίας (ή πιγμέντο),

β) το υλικό μέσο στο οποίο αιωρούνται τα σωματίδια (medium) και

γ) ένα διαλυτικό, δηλαδή ένα πτητικό υγρό όπως το νερό ή η τερεβινθίνη (νέφτι) που δίνει στον καλλιτέχνη τη δυνατότητα να ελέγχει τη ρευστότητα του χρώματος, ώστε να επιτυγχάνει τα επιθυμητά αποτελέσματα [1, 2].

❖ Τα πιγμέντα

Στη ζωγραφική εφαρμόζεται η τεχνική της απόθεσης πιγμένων πάνω στην επιφάνεια ενός υποστρώματος και συνεπώς, τα σωματίδια του πιγμέντου είναι τα πιο σημαντικά συστατικά, όσον αφορά στη διαδικασία κατασκευής ενός ζωγραφικού έργου.

Η εμφάνιση ενός πιγμέντου μπορεί να τροποποιηθεί και εξαρτάται και από:

α) τη φύση του υλικού στο οποίο αιωρούνται τα σωματίδια και το οποίο προσκολλάται στο υπόστρωμα,

β) τη φύση του ίδιου του υποστρώματος,

γ) το υλικό προετοιμασίας στο οποίο εφαρμόζεται και

δ) την επίδραση του φωτός.

Στις απαρχές της ζωγραφικής τέχνης, τα περισσότερα πιγμέντα προέρχονταν από φυσικές ουσίες. Τα πρώτα πιγμέντα, τα οποία χρησιμοποιούνταν στις σπηλαιογραφίες, προέρχονταν από τη γη και ήταν η λευκή κιμωλία, το γαϊώδες πράσινο (πράσινη γη), ώχρες διαφόρων χρωμάτων και το μαύρο από το καμένο ξύλο (μαύρο του άνθρακα). Στην Αίγυπτο, την Εποχή του Χαλκού, χρησιμοποιούνταν πιγμέντα από ορυκτά όπως ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης, η ερυθρά σανδαράχη και το κιννάβαρι. Οι Αιγύπτιοι κατασκεύασαν, επίσης, τις πρώτες συνθετικές χρωστικές, όπως το λευκό του μολύβδου και το αιγυπτιακό μπλε.

Τον 14^ο αι. προστίθενται καινούρια χρώματα, όπως το κίτρινο του μολύβδου, το χρώμα του ριζαριού (φυτικό ερυθρό χρώμα) και άλλα οργανικά.

Καθώς αναπτύχθηκε η γνώση της χημείας τον 18^ο και 19^ο αι., νέα στοιχεία απομονώθηκαν και παρήχθη ένας αριθμός νέων πιγμένων, συμπεριλαμβανομένων αυτών που βασίζονται στο χρώμιο, το κάδμιο τον ψευδάργυρο κ.α.

Η τέχνη του 19^{ου} αι. παραμέρισε την πρακτική της δημιουργίας του υποστρώματος με θερμά χρώματα όπως οι ώχρες και άλλες κοκκινωπές γαϊώδεις χρωστικές και στράφηκε στα ανοιχτόχρωμα (λευκά, ανοιχτά γκρίζα κ.α.).

Τον 20^ο αι., δημιουργήθηκε μία ολόκληρη γκάμα συνθετικών πιγμένων, ως αποτέλεσμα των τεχνολογικών και επιστημονικών εξελίξεων της χημικής βιομηχανίας [6].

Το πιγμέντο είναι ένα στερεό υλικό, σε μορφή μικρών διακεκριμένων κόκκων. Το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων επηρεάζει την εμφάνιση του χρώματος: μεγάλοι κόκκοι τείνουν να παράγουν χρώματα ματ καθώς επίσης με ιδιότητες όπως ανθεκτικότητα στο φως, αδιαφάνεια, συνοχή, ικανότητα για ροή και «άπλωμα» με πινέλο. Επιπλέον, το μέγεθος των κόκκων επηρεάζει και τη σταθερότητα (βλ. και § 1.1.1 Χρωστικές ουσίες - πιγμέντα).

Προτού χρησιμοποιηθεί ένα πιγμέντο, πρέπει να αναμιχθεί σε ένα μέσο, όπως το κερί, το κόμμι, το αυγό, το λάδι και από το 1945 το «ακρυλικό» (ένα πολυμερισμένο ρητινώδες συνδετικό υλικό). Μία χρωστική αποτελείται από συνεχές αιώρημα του πιγμέντου στο επιλεγμένο μέσο. Ένα τέλεια αναμεμιγμένο πιγμέντο είναι αυτό στο οποίο κάθε σωματίδιο είναι διακεκριμένο και περιβάλλεται πλήρως από ένα λεπτό φιλμ του μέσου [1-4, 7].

Η προέλευση και οι ιδιότητες των πιγμένων έχουν αναπτυχθεί στην ενότητα 1.1.1.1. του Κεφαλαίου 1.

❖ Οι ρητίνες

Οι φυσικές ρητίνες προέρχονται από τις εκκρίσεις ζωικών και φυτικών οργανισμών ή, στην περίπτωση των απολιθωμένων ρητινών, νεκρών δέντρων.

Πολλές φορές, για την προστασία της ζωγραφισμένης επιφάνειας, γίνεται επικάλυψη με ένα ρητινώδες βερνίκι. Επίσης, τα βερνίκια χρησιμοποιούνται και ως συνδετικά υλικά ελαιογραφιών, παρότι τείνουν να σκουραίνουν περισσότερο από το λάδι και, γενικά, είναι λιγότερο ανθεκτικά.

Οι ρητίνες είναι σκληρά, υαλώδη, μη κρυσταλλικά, άμορφα στερεά. Όταν θερμαίνονται, τήκονται και μετατρέπονται σε κολλώδη υγρά και όταν καίγονται, παράγουν καπνώδη φλόγα. Είναι αδιάλυτες στο νερό, αλλά μερικώς ή πλήρως διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες.

Σήμερα, χρησιμοποιούνται ευρέως και συνθετικές ρητίνες. Κάποιες φυσικές ρητίνες περιλαμβάνουν τη γομολάκα, τη μαστίχα και το dammar [3, 4].

2.1.2 Οι χρωστικές ουσίες της νεώτερης ζωγραφικής τέχνης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μερικές χρωστικές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν από τους αρχαίους χρόνους και χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα, ενώ, πιο πρόσφατα, με την ανάπτυξη της χημείας και τις τεχνολογικές εξελίξεις, ένα πλήθος άλλων χρωστικών προστέθηκαν στην παλέτα του καλλιτέχνη.

Από τα τέλη του 18^{ου} αι. και μετά, νέες **συνθετικές ανόργανες χρωστικές** άρχισαν να διατίθενται στο εμπόριο, όπως το λευκό του ψευδαργύρου (zinc white - Chinese white), το λευκό του τιτανίου, διάφορες κίτρινες χρωστικές (με κύρια στοιχεία το κοβάλτιο, το κάδμιο ή το χρώμιο), το συνθετικό ultramarine, το πράσινο σμαραγδί (Emerald green) κ.α., ενώ μέσα στον 20^ο αι. άρχισαν να χρησιμοποιούνται οι **συνθετικές οργανικές χρωστικές**.

Πιο αναλυτικά, με την εξέλιξη της αγοράς σε ότι αφορά στην τέχνη, πολλαπλασιάστηκαν και τα διαθέσιμα υλικά στο εμπόριο και όσον αφορά στα πιγμέντα και τις βαφές. Έτσι, τον 19^ο αι., θα λέγαμε ότι η παλέτα του καλλιτέχνη «διπλασιάστηκε», με την κάθε δεκαετία να φέρνει και νέα χρώματα, αρχικά με το μπλε του κοβαλτίου και το

«λεμονί κίτρινο» (κίτρινο του στροντίου - SrCrO_4 ή κίτρινο του βαρίου - BaCrO_4). Στις αρχές, ακόμα, του 19^{ου} αι., γίνονται διαθέσιμες και άλλες χρωστικές όπως το πράσινο σμαραγδί και το κίτρινο του χρωμίου. Κατά τη δεκαετία του 1820, έχουμε την εμφάνιση του συνθετικού ultramarine. Το λευκό του ψευδαργύρου και το viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) διατίθενται από τη δεκαετία του 1830, ενώ ακολουθούν το κίτρινο και το πορτοκαλί του καδμίου κατά τη δεκαετία του 1840. Κατά τη δεκαετία του 1850 εμφανίστηκαν, μεταξύ άλλων, οι βαφές ανιλίνης και κατά τη δεκαετία του 1860 το κίτρινο του κοβαλτίου (cobalt yellow, aureolin), το πράσινο του οξειδίου του χρωμίου, το συνθετικό αλιζαρίν (βαφή), το βιολετί του μαγγανίου, το μπλε του κοβαλτίου (cobalt blue ή cerulean blue) κ.α. Μερικά από αυτά αποδείχθηκαν, με το χρόνο, ασταθή και κάποια παραμερίστηκαν από τους ζωγράφους [8, 9].

Καθώς οι κύριες χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν από τους αρχαίους χρόνους έχουν αναπτυχθεί στο Κεφάλαιο 1 (§ 1.2.1), σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται μερικές χρωστικές ουσίες που ανακαλύφθηκαν μεταγενέστερα, οι οποίες ταξινομούνται βάσει της χρωματικής τους ταυτότητας. Φυσικά, η εξαντλητική αναφορά σε όλες τις νεώτερες χρωστικές, οι οποίες είναι κυριολεκτικά εκατοντάδες, ξεφεύγει από τους σκοπούς αυτής της μελέτης, έτσι εξετάζονται κάποιες χρωστικές που επικράτησαν στην παλέτα του καλλιτέχνη των αρχών του 20^{ου} αι., όπου και τοποθετούνται χρονολογικά τα ζωγραφικά έργα που εξετάζονται σε αυτή την εργασία.

✓ **Λευκά χρώματα**

Λιθοπόνιο: Πρόκειται για ένα λαμπερό λευκό πιγμέντο που βρίσκει εφαρμογή στις χρωστικές, τα μελάνια, το δέρμα, το χαρτί, τον μουσαμά και τις πούδρες προσώπου. Σχηματίζεται κατά τη συγκαταβύθιση θειούχου ψευδάργυρου (ZnS) και θειικού βαρίου (BaSO_4), σε αναλογία περίπου 30% ZnS και 70% BaSO_4 . Υποβάλλεται σε ειδική κατεργασία, κατά την οποία μεταβάλλονται οι φυσικές ιδιότητες του μείγματος, ώστε να είναι κατάλληλο για πιγμέντο. Θεωρείται ότι ανακαλύφθηκε γύρω στο 1850 ως υποκατάστατο (ή συμπληρωματικό) του λευκού του μολύβδου, για να εξαλείψει τα μειονεκτήματά του τελευταίου: τοξικότητα, κιτρίνισμα όταν εκτίθεται στο φως του ήλιου και μαύρισμα όταν εκτίθεται σε περιβάλλον που περιέχει ενώσεις του θείου. Παρήχθη σε μεγάλη κλίμακα για πρώτη φορά το 1874. Παρότι το λιθοπόνιο έχει αντικατασταθεί σε πολλές εφαρμογές από το διοξείδιο του τιτανίου, το οποίο εισήχθη μετά τον Πρώτο Παγκόσμιο Πόλεμο, χρησιμοποιείται ακόμα σε ένα εύρος εφαρμογών, όπως οι νερομπογιές [9, 10].

Λευκό του τιτανίου (λευκό διοξείδιο του τιτανίου): Το διοξείδιο του τιτανίου είναι γενικός όρος ως **φυσική χρωστική ουσία** καθώς αφορά σε πολλές κρυσταλλικές μορφές του ορυκτού, κυρίως το **ρουτίλιο** και τον **ανατάση**. Ο ανατάσης δεν είναι γνωστό να έχει χρησιμοποιηθεί ως χρωστική στη ζωγραφική, κυρίως επειδή σπανίζει στη φύση, όμως το ρουτίλιο είναι πιθανό να έχει χρησιμοποιηθεί. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να γίνεται διάκριση μεταξύ των ορυκτών και της ανάλογης **συνθετικής χρωστικής**, η οποία παρουσιάζει πιο λαμπερή λευκή απόχρωση. Η συγκεκριμένη ουσία, ως συνθετική, θεωρήθηκε κατάλληλη ως χρωστική τον 20^ο αι., ενώ πριν το 1916, παραγόταν σε μικρές δοκιμαστικές ποσότητες και δοκιμαζόταν ως χρωστική από ελάχιστους ζωγράφους, ίσως

αυτούς που συνδέονταν με τους ερευνητές που ασχολούνταν με το θέμα αυτό. Έτσι, η χρωστική αυτή σε ικανές ποσότητες ξεκίνησε να διατίθεται μετά τον Α΄ Παγκόσμιο Πόλεμο, όμως άργησε να γίνει ευρέως αποδεκτή, τόσο από τις βιομηχανίες χρωμάτων όσο και από τους καλλιτέχνες. Προσμίξεις διοξειδίου του τιτανίου παρουσιάζονται σε πολλές χρωστικές του εμπορίου [9].

Λευκό του ψευδαργύρου: Ο όρος αυτός συνήθως αναφέρεται στο οξείδιο του ψευδαργύρου, αλλά στην πραγματικότητα υπάρχουν και άλλες ενώσεις του ψευδαργύρου, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως λευκά πιγμέντα. Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) υπάρχει στη φύση ως το ορυκτό ψευδαργυρίτης ή ζινκίτης (zincite), αν και το ορυκτό αυτό είναι συνήθως κόκκινο λόγω της παρουσίας σημαντικής ποσότητας μαγγανίου. Το λευκό οξείδιο του ψευδαργύρου ήταν γνωστό από την αρχαιότητα, ως παραπροϊόν της παραγωγής ορείχαλκου, κατά την οποία γινόταν τήξη χαλκού και ανθρακικού ψευδαργύρου. Ωστόσο, δε χρησιμοποιούνταν ευρέως ως πιγμέντο μέχρι τα τέλη του 18^{ου} αι., οπότε οι καλλιτέχνες αναζητούσαν εναλλακτική λύση για να αντικατασταθεί το τοξικό λευκό του μολύβδου. Το λευκό του ψευδαργύρου, μαζί με το λευκό διοξείδιο του τιτανίου και το λευκό του μολύβδου, ήταν τα τρία κύρια λευκά πιγμέντα που χρησιμοποιούνταν στο β΄ μισό του 20^{ου} αι. Συχνά, μάλιστα, μικρή ποσότητα λευκού του ψευδαργύρου αναμιγνυόταν με διοξείδιο του τιτανίου και λευκό του μολύβδου, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων του χρώματος, ειδικά σε εφαρμογές σε εξωτερικούς χώρους [9, 11].

Μολονότι το λευκό του ψευδαργύρου είναι ανθεκτικό στην επίδραση του φωτός, μελέτες έχουν δείξει ότι τείνει να σαπωνοποιεί τα λιπαρά οξέα που περιέχονται σε ορισμένα έλαια, με το βαθμό σαπωνοποίησης να εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων του πιγμέντου. Όταν τα οξείδια του ψευδαργύρου ακτινοβοληθούν με εγγύς υπεριώδες φως, προωθείται ο σχηματισμός υπεροξειδίου του υδρογόνου, κάτι το οποίο μπορεί να προκαλέσει αφυδάτωση των άλλων πιγμένων, το οποίο με τη σειρά του αυξάνει την ευθραυστότητά τους. Σε περιβάλλον υγρασίας, το λευκό του ψευδαργύρου μπορεί να μετατραπεί σε ανθρακικό ψευδάργυρο, ή παρουσία υγρασίας και διοξειδίου του θείου, σε θειικό ψευδάργυρο. Αναφέρεται, επίσης, ότι το οξείδιο του ψευδαργύρου μετατρέπεται σε θειούχο ψευδάργυρο παρουσία υδρόθειου, ειδικά σε πιγμέντα αναμεμιγμένα με νερό. Ωστόσο, ο θειούχος ψευδάργυρος είναι επίσης λευκός, οπότε μικρή αλλαγή παρατηρείται οπτικά, εκτός κι αν περιέχεται και μόλυβδος, που σε αυτή την περίπτωση θα σκουρύνει. Τέλος, είναι διαλυτό στα αραιά αλκάλια και τα οξέα και έχει την τάση να γίνεται εύθραυστο με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρωγμών (κρακελάρισμα) [9, 11].

✓ Κίτρινα χρώματα

Μασσικότης και Λιθάργυρος: Ο μασσικότης είναι ορυκτό οξείδιο του μολύβδου (PbO) το οποίο, όταν κονιοποιηθεί, παρουσιάζει χρυσίζουσα κίτρινη απόχρωση. Το χρώμα του μπορεί να ποικίλει από καθαρό κίτρινο μέχρι κοκκινωπό κίτρινο. Έχει καλή μονιμότητα και καλυπτικότητα και διαλύεται στο νιτρικό και το οξικό οξύ. Οι όροι μασσικότης και λιθάργυρος συχνά χρησιμοποιούνται για το ίδιο πιγμέντο, αλλά, πρόκειται μεν για κρυσταλλικά μονοοξείδια του μολύβδου, παραγόμενα όμως με διαφορετική διεργασία. Ο μασσικότης προέρχεται από το ήπιο ψήσιμο του λευκού του μολύβδου στους 300°C. Κατά

τη θέρμανση του λευκού του μολύβδου, εκλύεται μονοξείδιο του άνθρακα και νερό, ενώ απομένει μια κίτρινη σκόνη, ο μασσικότης. Ο λιθάργυρος προέρχεται από την απευθείας οξειδωση τηγμένου μεταλλικού μολύβδου. Ο μασσικότης έχει ορθορομβική κρυσταλλική δομή, ενώ ο λιθάργυρος έχει τετραγωνική δομή [9, 11-13]. Ο λιθάργυρος παρουσιάζει πιο πορτοκαλί απόχρωση σε σχέση με τον μασσικότη, λόγω του ότι περιέχει και πορτοκαλί του μολύβδου σε μικρή ποσότητα (Pb_3O_4). Ο λιθάργυρος σπάνια έχει χρησιμοποιηθεί ως πιγμέντο, αλλά έχει βρει πολλές εφαρμογές στα βερνίκια. Η παρασκευή του κίτρινου μονοξειδίου του μολύβδου ήταν γνωστή από την αρχαιότητα και συναντάται στην Αίγυπτο, στην Ιταλία, στην Ευρώπη, γενικότερα, καθώς και στη Βόρεια και Νότια Αμερική. Κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα, χρησιμοποιήθηκε από τους ζωγράφους της εποχής αντικαθιστώντας το ιδιαίτερα τοξικό κίτρινο πιγμέντο της σανδάραχης. Σήμερα χρησιμοποιείται πλέον σπάνια [11, 13].

Κίτρινο του χρωμίου: Ο όρος αυτός αφορά στον χρωμικό μόλυβδο (IV) ($PbCrO_4$) (με αντίστοιχο ορυκτό τον κροκοΐτη) ή στον θειικό και χρωμικό μόλυβδο $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$. Καταγράφεται ως χρωστική για πρώτη φορά το 1817 [9, 11]. Είναι λεπτόκοκκη και αδιαφανής χρωστική με κρυσταλλική μορφή, που παρουσιάζει ποικιλία στο χρώμα της από κίτρινο του λεμονιού έως πορτοκαλί, κάτι που εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων, το οποίο ελέγχεται από τις συνθήκες καθίζησης κατά την παρασκευή του (προσθήκη διαλύματος άλατος του μολύβδου (οξικό ή νιτρικό) σε διάλυμα αλκαλικού χρωμικού ή διχρωμικού άλατος). Οι πιο ανοιχτόχρωμες αποχρώσεις είναι αυτές που περιέχουν και περισσότερο θειικό μόλυβδο ή άλλα δυσδιάλυτα άλατα του μολύβδου ως προσμίξεις, ενώ όταν το κίτρινο του χρωμίου παρουσιάζει υψηλή χημική καθαρότητα είναι αρκετά σταθερό στο φως. Συχνά, όμως, σκουραίνει και γίνεται καφέ μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Καλύτερη χημική συμπεριφορά παρουσιάζει όταν εφαρμόζεται με συνδετικό μέσο το λάδι. Σήμερα, δεν χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη ζωγραφική καθώς διατίθενται πιο σταθερά ανάλογα χρώματα. Πολλές φορές, η χρωστική αυτή περιέχει και άλλα συστατικά για αραίωση όπως θειικό βάριο, γύψο, κιμωλία ή/και καολινίτη. Η χρωστική αυτή, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε ανάμειξη με μπλε χρωστικές για την απόδοση πράσινων χρωματικών εντυπώσεων [9].

✓ Καστανωπά - βιολετί χρώματα

Caput mortuum: Παραδοσιακά, το όνομα *caput mortuum* συνδέεται με ένα τεχνητό, μωβ-καφετί πιγμέντο προερχόμενο από το οξείδιο του σιδήρου (III) (Fe_2O_3). Θεωρείται ότι το υλικό αυτό σχηματιζόταν ως παραπροϊόν της διεργασίας παρασκευής θειικού οξέος κατά τον 17^ο και 18^ο αι. *Caput mortuum* σημαίνει στα λατινικά «το κεφάλι του θανάτου». Η φράση αυτή δεν είναι ρωμαϊκής προέλευσης. Χρησιμοποιούνταν αρχικά από τους αλχημιστές του 17^{ου} αι., οι οποίοι με αυτή αναφέρονταν στα «άχρηστα» υπολείμματα των πειραμάτων τους. Ο όρος αναφέρεται πρώτη φορά σε πιγμέντο τον 18^ο αι. Πιο πρόσφατες χρήσεις του όρου *caput mortuum* αναφέρονται στο φυσικό, πλούσιο σε αιματίτη, πιγμέντο, το οποίο, έχοντας υποστεί θερμική κατεργασία, δίνει ένα βιολετί χρώμα που χρησιμοποιούνταν στη Ρωμαϊκή, Βυζαντινή και μετα-Βυζαντινή τέχνη. Σε πρόσφατη επιστημονική δημοσίευση αναφέρεται ότι το «αληθινό» *caput mortuum* είναι το πιγμέντο

που αναφερόταν στα Ρωμαϊκά κείμενα ως αιματίτης αναμεμιγμένος με ανθρακικό ασβέστιο και καολινίτη. Σήμερα, έχει επικρατήσει ο όρος να αναφέρεται για το τεχνητά κατασκευασμένο πιγμέντο [9, 14].

Γνωστό επίσης και ως **βιολετί του Άρη** ή **κόκκινο των Ινδιών**, το *carput mortuum* εμφανίζει μια ευρεία γκάμα αποχρώσεων, από κόκκινο έως βαθύ βιολετί, κάτι το οποίο αποδίδεται κυρίως στα διαφορετικά μεγέθη των κόκκων και στην ενυδάτωση. Πρόσφατη ανάλυση SEM έδειξε ότι το *carput mortuum* και ο αιματίτης έχουν παρόμοια στοιχειακή σύνθεση: και στις δύο περιπτώσεις, το κύριο συστατικό είναι ο σίδηρος (92%), ενώ δευτερεύοντα συστατικά είναι ο ψευδάργυρος (~2%), ο χαλκός (~2,5%) και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις μαγγάνιο, ασβέστιο, θείο και αργίλιο. Η μόνη σημαντική διαφορά είναι το περιεχόμενο πυρίτιο: 3% στο *carput mortuum*, ενώ περίπου 1% στον αιματίτη [9, 14].

✓ Μπλε χρώματα

Indigo: Πρόκειται για ένα μπλε-βιολετί χρώμα φυτικής προέλευσης με χημικό τύπο $C_6H_{10}N_2O_2$, το οποίο προέρχεται από τα φύλλα των φυτών του γένους *Indigofera* που ευδοκιμούν κυρίως στην Ινδία. Από τα φυτά αυτά, το *Indigofera Tinctora* ήταν η κύρια πηγή του χρώματος μέχρι την ανακάλυψη της διεργασίας παρασκευής τεχνητού χρώματος από τους Baeyer και Emmerling το 1870. Η λέξη *indigo* προέρχεται από το ελληνικό «ινδικό» και το λατινικό «*indicum*», που σημαίνουν «προερχόμενο από την Ινδία» [9, 11].

Οι πρώτες καταγραφές για χρήσεις του πιγμέντου προέρχονται από την Άπω Ανατολή, όπου χρησιμοποιούνταν κυρίως για τον χρωματισμό υφασμάτων. Ήταν γνωστό στην Αίγυπτο, ενώ προηγουμένως παραγόταν κυρίως στην Ινδία, την Κίνα και την Βεγγάλη. Εξαπλώθηκε ραγδαία στην Ευρώπη και αναφέρεται σε έγγραφα εμπορικών συναλλαγών του 12^{ου} αι. Έχει ταυτοποιηθεί σε ρωμαϊκές τοιχογραφίες του 1^{ου} αι. μ.Χ., όπου, από τα οργανικά μπλε χρώματα, το *indigo* θεωρούνταν το μεγαλύτερης αξίας χρώμα. Χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα, αλλά μετά το 1900 και την ανακάλυψη της παρασκευής του τεχνητού *indigo*, σπάνια χρησιμοποιείται το φυσικό χρώμα [9, 11].

Έχει καλή ικανότητα επικάλυψης, αλλά με την επίδραση του φωτός τείνει να ξεθωριάζει. Θεωρείται «δύσκολο» πιγμέντο, καθώς είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό στο ζεστό νερό, τους αιθέρες, τις αλκοόλες και το υδροχλωρικό οξύ. Το νιτρικό οξύ το αποσυνθέτει προς σχηματισμό μιας κίτρινης ένωσης που λέγεται ισατίνη. Παρουσία αναγωγικών μέσων, μετατρέπεται στο διαλυτό λευκό *indigo*. Η διεργασία αυτή είναι σημαντική, όταν το χρώμα απορροφάται από τις ίνες του υφάσματος και στη συνέχεια οξειδώνεται από τον αέρα προς το μπλε *indigo*. Το πιγμέντο μπορεί επίσης να λευκανθεί από υποχλωριώδη διαλύματα [11].

Μπλε του κοβαλτίου: Πρόκειται για ανόργανο οξείδιο του κοβαλτίου και του αλουμινίου ($CoO \cdot Al_2O_3$ - αργλικό κοβάλτιο). Το χρώμα του ποικίλει, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής του και το ποσοστό προσμείξεων. Είναι ένα από τα πιο ακριβά πιγμέντα και συχνά υποκαθίσταται από το *ultramarine* και τις μπλε λάκες. Χρησιμοποιείται κυρίως για τον χρωματισμό απόδοσης του ουρανού. Λειτουργεί καλά σε όλα τα μέσα και συνεπώς ταυτοποιείται σε ελαιογραφίες, ζωγραφίες σε ακουαρέλα ή με ακρυλικά. Έχει ιδιαίτερη

απόχρωση, η οποία έχει αποδειχθεί πολύτιμη για την απόδοση του βιολετί, εξαιτίας της κόκκινης χροιάς που διαθέτει. Η πιο απλή του μορφή παρασκευάζεται με τη θέρμανση μείγματος οξειδίου του κοβαλτίου και ένυδρου αλουμινίου (32% Co_3O_4 και 68% Al_2O_3) προς σχηματισμό αργλικού κοβαλτίου. Η διεργασία παρασκευής του ανακαλύφθηκε στα τέλη του 18^{ου} με αρχές του 19^{ου} αι. και σύντομα έγινε πολύ δημοφιλές, ιδιαίτερα στη Γαλλία. Η πρώτη εμφάνιση αργλικού κοβαλτίου αναφέρεται στα χρόνια των δυναστειών της Αιγύπτου, ενώ μπλε του κοβαλτίου έχει ταυτοποιηθεί σε ελαιογραφίες του 19^{ου} αι. [9, 11].

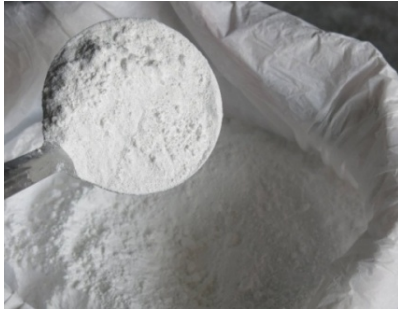
Το μπλε του κοβαλτίου ουσιαστικά είναι λεπτόκοκκο γυαλί με πολύ μικρούς, ωχρούς μπλε κρυστάλλους. Οι κόκκοι του είναι ακανόνιστου μεγέθους, στρογγυλεμένοι και μερικοί έχουν αδρή υφή. Προσομοιάζουν σε αυτούς του αζουρίτη ή του ultramarine, αλλά μικροσκοπικά δεν παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα. Το μέγεθος των κόκκων είναι συνήθως 1-50 μm [11].

Συνήθως, το μπλε του κοβαλτίου, όταν ξηραίνεται αποκτά πιο σκούρα μπλε απόχρωση με μέτρια αδιαφάνεια. Χημικά, είναι πολύ σταθερό, καθώς είναι αδιάλυτο σε ισχυρά οξέα και αλκάλια και δεν επηρεάζεται από το υδροχλωρικό οξύ, την υγρασία και το οξυγόνο. Επιπλέον, χημικά δεν επηρεάζεται κατά την ανάμειξή του με άλλα πιγμέντα. Από τα παραπάνω, φαίνεται ότι το μπλε του κοβαλτίου έχει εξαιρετική σταθερότητα και ανθεκτικότητα [11].

Prussian blue [$\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$]: Αυτό το πιγμέντο παρασκευάστηκε κατά τον 18^ο αι. και χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα. Η χρονολογία παρασκευής του θεωρείται ότι είναι πιθανότατα το 1704, ενώ κατ' άλλους μια χρονολογία μεταξύ του 1704 και 1710. Σε κάθε περίπτωση πάντως, **η χρονολογία παρασκευής του Prussian blue θεωρείται ως η έναρξη της εποχής των μοντέρνων πιγμένων**, ενώ είχε γίνει ευρέως διαθέσιμο στους καλλιτέχνες μέχρι το 1730 [9, 11, 15].

Το πιγμέντο παρασκευάστηκε για πρώτη φορά στο Βερολίνο από τον Diesbach, τυχαία, καθώς πειραματιζόταν με την οξείδωση του σιδήρου. Σήμερα, συνήθως παρασκευάζεται μέσω της δράσης ενός οξειδωτικού παράγοντα, όπως το διχρωμικό κάλιο και το θειικό οξύ, σε μείγμα θειικού σιδήρου και σιδηροκυανιούχου νατρίου [9, 11].

Το Prussian blue έγινε γνωστό για το έντονο μπλε χρώμα του, που παρουσιάζει πρασινωπή χροιά και χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό στις νεορομπογιές. Συχνά αναφέρεται ότι περιέχονται διάφορες προσμίξεις στο Prussian blue, όπως αργίλιο, κιμωλία και οξείδιο του σιδήρου. Χαρακτηρίζεται από εξαιρετική ικανότητα ξήρανσης (στέγνωμα), διαφάνεια στο χρώμα, υψηλή ικανότητα χρωματισμού και ανθεκτικότητα στον αέρα και το φως, ενώ δεν επηρεάζεται από τα αραιά ανόργανα οξέα. Είναι όμως ιδιαίτερα ευαίσθητο στα αλκάλια και η επαφή με αυτά προκαλεί χημική αντίδραση που οδηγεί τους κόκκους του πιγμέντου στο να αποκτήσουν καφέ χρώμα [9, 11].



Εικόνα 2.2 Λιθοπόνιο [77]



Εικόνα 2.3 Λευκό του ψευδαργύρου [78]



Εικόνα 2.4 Μασσικότης από το ορυχείο Monte Cristo στη Νεβάδα [79] - [Rob Lavinsky, iRocks.com – CC-BY-SA-3.0, CC BY-SA 3.0]



Εικόνα 2.5 Caput mortuum [78]



Εικόνα 2.6 Indigo [77]



Εικόνα 2.7 Μπλε του κοβαλτίου [80]



Εικόνα 2.8 Prussian blue [77]



Εικόνα 2.9 Κίτρινο του χρωμίου [81]

2.1.3 Τεχνικές ζωγραφικής σε καμβά

2.1.3.1 Η ελαιογραφία

Η ελαιογραφία εξαπλώθηκε πολύ γρήγορα από τα μέσα του 16^{ου} αι. και από τότε το λάδι κυριαρχεί ως υλικό στη ζωγραφική. Η ζωγραφική με λάδι γίνεται με ξηρή σκόνη πιγμέντου αναμειγμένη έως ένα επιθυμητό ιξώδες με κάποιο φυτικής προέλευσης λάδι. Στρώσεις από χρώμα τοποθετούνται επάνω στην προετοιμασμένη επιφάνεια διαδοχικά, καθώς στεγνώνουν. Ανάλογα με την ποσότητα του λαδιού που αναμειγνύεται, προκύπτουν επιφάνειες αδιαφανείς ή διαφανείς, ματ ή γυαλιστερές. Με τον χρόνο, η ζωγραφική με λάδι έχει τάση να παίρνει ελαφρά κιτρινωπή όψη. Με το λάδι είναι δυνατό το σβήσιμο και ο εκ νέου χρωματισμός μιας επιφάνειας. Το λάδι θεωρείται το πιο εύπλαστο μέσο ζωγραφικής.

Οι περισσότερες από τις πιο «αριστουργηματικές» ελαιογραφίες έχουν ζωγραφιστεί πάνω σε καμβά. Ο καμβάς είναι μοναδικός στην επιδεκτικότητά του στο χρώμα και στο άπλωμά του με πινέλο. Έτσι, ένα σωστά τεντωμένο και προετοιμασμένο ύφασμα είναι η ιδανική επιφάνεια για ζωγραφική με λάδι. Η προετοιμασία της βάσης είναι σημαντική, προκειμένου να προστατέψει το υπόστρωμα από την επίδραση του λαδιού. Το λάδι επηρεάζει αρνητικά τις ίνες του καμβά σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα καθιστώντας τον εύθραυστο και επιρρεπή στην αποσύνθεση.

Τα πιγμέντα που χρησιμοποιούνται στις ελαιογραφίες είναι ιδανικά όταν διατηρούν το χρώμα τους, ανεπηρέαστα από οξέα, αλκάλια, θερμότητα, φως ή υγρασία. Μόνο το πράσινο-μπλε viridian (ένυδρο οξείδιο του χρωμίου), το μπλε του κοβαλτίου και το μαύρο του κάρβουνου ικανοποιούν όλα τα κριτήρια [1, 2, 4].

❖ Τα λάδια

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

Οι χαρακτηριστικές οσμές των φυτών οφείλονται, σχεδόν πάντα, στα αιθέρια έλαια. Αυτά διαφέρουν από τα λιπαρά (φυτικής προέλευσης λάδια) στο ότι εξατμίζονται γρήγορα χωρίς να αφήνουν υπολείμματα. Για τους καλλιτέχνες, το πιο σημαντικό από τα αιθέρια έλαια είναι η τερεβινθίνη (νέφτι), η οποία χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλυτικό, ώστε να ελαττωθεί η συνεκτικότητα του μείγματος και να γίνει πιο εύκολος ο χειρισμός της στον καμβά [1, 2, 4].

❖ Φυτικής προέλευσης λάδια

Τα φυτικά λάδια χρησιμοποιούνται για τη λάμψη των χρωμάτων και ως συνδετικά μέσα. Τα κυριότερα είναι το λινέλαιο (που είναι ένα ξηραίνόμενο λάδι), το λάδι κνήκου, το ηλιέλαιο και το λάδι από σπόρους παπαρούνας (τα οποία είναι ημιξηραίνόμενα). Τα τρία τελευταία είναι πιο ωχρά και έχουν μικρότερη τάση προς κιτρίνισμα. Το καρυδέλαιο

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

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

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

Τα φυτικής προέλευσης λάδια έχουν τα ίδια χημικά χαρακτηριστικά με τα λίπη και ανήκουν στους εστέρες. Αποτελούνται από τριγλυκερίδια λιπαρών οξέων και μικρά ποσοστά προσμείξεων [1, 2, 4].

❖ Αιθέρια έλαια

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

Η σύνθεση των αιθέριων ελαίων είναι πολύπλοκη. Τα κύρια χαρακτηριστικά τους οφείλονται στην παρουσία διαφόρων και πολλών οργανικών ενώσεων. Η ακριβής σύνθεση ενός λαδιού μπορεί να ποικίλει σημαντικά ανάλογα με την προέλευσή του. Τα κυριότερα αιθέρια έλαια που ενδιαφέρουν τους καλλιτέχνες είναι η τερεβινθίνη (νέφτι) και τα λάδια λεβάντας, γαρύφαλλου, λεμονιάς, πεύκου και θυμαριού [1, 2, 4].

2.1.3.2 Η ζωγραφική με τέμπερα

Η λέξη «τέμπερα» κυριολεκτικά σημαίνει κάθε ουσία που χρησιμοποιείται ως συνδετικό μέσο για πιγμέντα σε μορφή σκόνης (αναφέρονται και ως «σκόνες»).

Στην πράξη, η τέμπερα είναι ένα εύπλαστο υλικό με βάση το αβγό. Στεγνώνει σχεδόν αμέσως, ενώ μπορεί να αφαιρεθεί από την επιφάνεια ξύνοντάς την. Παραδοσιακά, ο κρόκος του αβγού αναμιγνύεται με νερό, αλλά μπορεί να σχηματίσει και γαλάκτωμα με λάδι ή ακόμα και κερί μέλισσας. Η πιο ασφαλής ανάμειξη, ωστόσο, είναι με νερό καθώς το μείγμα στεγνώνει σε δευτερόλεπτα, ενώ στα γαλακτώματα, τα διάφορα συστατικά έχουν και διαφορετικούς ρυθμούς ξήρανσης. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι η επιφάνεια που

έχει ζωγραφιστεί με σκόνες και αβγό παρουσιάζει στιλπνή όψη και δεν σκουραίνει με τον χρόνο, όπως συμβαίνει εάν χρησιμοποιηθούν σκόνες με λάδια. Τα γαλακτώματα με αβγό και λάδι αποδίδουν μια πιο στιλπνή επιφάνεια από την κλασική τέμπερα και στεγνώνουν πιο δύσκολα. Οι σκόνες με τέμπερα έχουν καλύτερη εργασιμότητα από ότι με τα λάδια. Η τέμπερα παρασκευάζεται από αυγό, νερό και το πιγμέντο σε σκόνη και αποτελεί την πιο απλή τεχνική κατασκευής χρωμάτων. Όταν, όμως, παρασκευαστούν τα χρώματα, πρέπει να εφαρμοστούν αμέσως, αλλιώς στεγνώνουν.

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

Η τέμπερα, απαιτεί καλής ποιότητας καμβά, με ύφασμα λεπτό και ποιοτικό. Η προετοιμασία είναι το πιο σημαντικό και δύσκολο στάδιο της τεχνικής, καθώς όλα εξαρτώνται από τη βάση. Για τον καμβά, χρησιμοποιείται το ίδιο υλικό προετοιμασίας που χρησιμοποιείται και για τις ξύλινες επιφάνειες: γκέσο με κάποια κόλλα. Στον καμβά, προστίθεται και λίγο λινέλαιο, ώστε να προστατευθεί η βάση από το κρακελάρισμα (εμφάνιση ρωγμών) λόγω του τεντώματος του υφάσματος. Πολλές φορές προστίθεται και λευκό του ψευδαργύρου, καθώς ο ψευδάργυρος αντισταθμίζει τον αποχρωματισμό που προκαλεί το λάδι. Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία χρωμάτων ποιοτικά κατάλληλων για τέμπερα, τουλάχιστον πενήντα. Τα χρώματα με μόλυβδο και χρώμιο πρέπει να αποφεύγονται λόγω της τοξικότητάς τους [1, 2, 4].

2.1.4 Διερεύνηση και χαρακτηρισμός των υλικών και της τεχνικής κατασκευής ζωγραφικών πινάκων σε καμβά με τη χρήση Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων - Βιβλιογραφική διερεύνηση

Η ταυτοποίηση των υλικών ιστορικών έργων τέχνης παρουσιάζει ιδιαίτερες δυσκολίες λόγω των περιορισμών στην ποσότητα και το μέγεθος των δειγμάτων που μπορούν να ληφθούν για εργαστηριακές αναλύσεις καθώς και της παρουσίας πολλών διαφορετικών ουσιών, ανόργανων και οργανικών, σε πολύπλοκα μείγματα [16]. Ειδικά για τη μελέτη των ζωγραφικών έργων σε καμβά, καθώς αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερη στρωματογραφία με διαφορετικά υλικά (βλ. § 2.1.1.1), η δυσκολία αυτή είναι μεγαλύτερη.

Για τους παραπάνω λόγους, οι ερευνητικές μελέτες στον τομέα αυτό απαιτούν την εφαρμογή διαφόρων αναλυτικών μεθόδων, που συμπληρώνουν η μία την άλλη, για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό των υλικών και της τεχνικής κατασκευής των έργων [16, 17]. Οι μελέτες αυτές είναι σημαντικές για λόγους ιστορίας της τέχνης αλλά και για τη σωστή συντήρησή τους [18], ώστε τα έργα αυτά να διατηρηθούν στο χρόνο από υλικής και αισθητικής άποψης.

Στη βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα ερευνητικών μελετών για πίνακες ζωγραφικής σε καμβά, οι οποίες χρησιμοποιούν, συνήθως συνδυαστικά και πολύ λιγότερο μεμονωμένα, κυρίως τις μεθόδους που αναφέρονται παρακάτω. Τα τελευταία χρόνια, αφενός το πλήθος

των μελετών αυξάνεται, αφετέρου, καθώς κάθε έργο τέχνης είναι μοναδικό, καθίσταται απαραίτητη η μη καταστρεπτική διερεύνηση αυτών, με τη λήψη δειγμάτων μικροποσότητας ή, ακόμα, χωρίς καμία δειγματοληψία (μη επεμβατική προσέγγιση) [6, 17, 19].

Οι κύριες μέθοδοι για τη μελέτη των έργων τέχνης αυτής της κατηγορίας είναι οι φασματοσκοπικές, οι οποίες, αποτελούν σημαντικά εργαλεία για την ταυτοποίησή τους [3, 19]. Υπάρχουν όμως και χρησιμοποιούνται και άλλες, κυρίως μέθοδοι απεικόνισης [19].

Από τις φασματοσκοπικές μεθόδους, η Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR και ATR-FTIR) είναι μία από τις πιο πολύ-χρησιμοποιούμενες στο πεδίο αυτό, καθώς επιτρέπει τον χαρακτηρισμό των **ανόργανων και των οργανικών ουσιών** που μπορεί να οδηγήσει στην προσέγγιση των υλικών αλλά και της τεχνικής κατασκευής των έργων αυτών [6, 13, 16, 18, 20-33].

Η Φασματοσκοπία Raman, στο εργαστήριο αλλά τα τελευταία χρόνια και με τη χρήση φορητού εξοπλισμού, χρησιμοποιείται ευρέως με σκοπό τον μοριακό χαρακτηρισμό [3, 6, 13, 21, 25, 27-29, 31, 33-36] και συμπληρώνει τη Φασματοσκοπία FTIR, καθώς επιτρέπει την ταυτοποίηση **ανόργανων και οργανικών ουσιών** και έχει εφαρμοστεί επιτυχώς για τη μη καταστρεπτική ανάλυση αυτών σε ζωγραφικά έργα. Ωστόσο, κυρίως όταν το μήκος κύματος της πηγής διέγερσης είναι στο ορατό, η παρουσία των οργανικών ουσιών έχει αποδειχθεί προβληματική, καθώς μπορεί να προκαλέσει φθορισμό ο οποίος μπορεί να επικαλύψει τις κορυφές των ουσιών που δεν είναι ισχυρά ενεργές στη Raman [6]. Επιπλέον, σε ετερογενή μείγματα, όπως είναι αυτά στους ζωγραφικούς πίνακες σε καμβά, οι πολύ ενεργές ουσίες πολλές φορές καλύπτουν άλλες, έτσι, δεν είναι δυνατή η ταυτοποίηση όλων των ανόργανων ουσιών που παρουσιάζονται μόνο με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Raman [6]. Φυσικά, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, προκειμένου για τη μελέτη αυτής της κατηγορίας έργων, καμία μέθοδος, εφαρμοζόμενη μεμονωμένα, δεν μπορεί να δώσει ολοκληρωμένα αποτελέσματα.

Για την ακριβή ταυτοποίηση των **οργανικών ουσιών** των συνδετικών μέσων και των βερνικιών, η Αέρια Χρωματογραφία, συνδυασμένη ή μη με τη Φασματομετρία Μάζας, η οποία τα τελευταία χρόνια εφαρμόζεται με πυρόλυση (GC, GC/MS, Py-GC/MS), αποτελεί μια άλλη μέθοδο που εφαρμόζεται με επιτυχία στις περιπτώσεις αυτές [16, 20, 28, 32, 36].

Για την ταυτοποίηση των **χρωστικών ουσιών**, πολύ συνηθισμένη είναι η χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (SEM-EDX) [13, 16, 20-24, 26, 29, 31]. Μέσω της SEM, καθίσταται δυνατή η ανάλυση της στοιχειακής κατανομής στις επιφάνειες των δειγμάτων. Επίσης, καθίσταται δυνατή η διερεύνηση της στρωματογραφίας του πίνακα, εάν υπάρχει δυνατότητα να αποσπαστεί κομμάτι από το σύνολο των στρώσεων του έργου [6, 13, 21, 23, 30, 32, 36].

Η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF) ανήκει στις πιο σημαντικές μεθόδους για τον ποιοτικό και ημι-ποσοτικό στοιχειακό χαρακτηρισμό, αυτών των έργων, επειδή επιτρέπει την ανάλυση στο σύνολο του πάχους των επιστρώσεων [3]. Η μέθοδος έχει εξελιχθεί σε φορητή και έχει βρει ευρεία εφαρμογή στη διερεύνηση των ζωγραφικών έργων ως Μη Καταστρεπτική Μέθοδος (NDT) [3, 6, 25, 27, 29, 31, 33, 34, 37].

Άλλη μέθοδος που έχει εφαρμοστεί για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών χρωστικών ουσιών είναι η Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) [20, 25, 26, 28], η οποία τελευταίως εφαρμόζεται και με ακτινοβολία σύγχροτων (SR-XRD) [38].

Ως εναλλακτικές των μεθόδων XRD, SEM-EDX και FTIR για τον χαρακτηρισμό των **χρωστικών**, έχει προταθεί η εφαρμογή ηλεκτροχημικών μεθόδων, συγκεκριμένα της κυκλικής και της διαφορικής παλμικής βολταμετρίας (Cyclic and Differential Pulse Voltammetry) [16].

Επιπλέον, σε μικρότερο βαθμό, στη βιβλιογραφία βρίσκουμε την εφαρμογή της μεθόδου Εκπομπής Ακτίνων Χ επαγόμενης από φορτισμένα σωματίδια (Particle Induced X-ray Emission - PIXE) [3, 21], της Ανάλυση Ενεργοποίησης Ταχέων Νετρονίων (Fast Neutron Activation Analysis - FNAA) [3, 21], της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance - NMR) [28, 33], της Φασματοσκοπίας Απορρόφησης Ακτίνων Χ πλησίον της αιχμής απορρόφησης (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy - XANES) [30] καθώς και της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) [31].

Η Οπτική Μικροσκοπία (OM) βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε επιφανειακές χρωματικές επιστρώσεις, για τη διερεύνηση της μικροδομής τους [31], ακόμα και σε τομή δειγμάτων για τη διερεύνηση της στρωματογραφίας τους (εάν υπάρχει η δυνατότητα δειγματοληψίας) [6, 21, 26, 27, 36]. Για τον ίδιο σκοπό, μπορεί να γίνει και παρατήρηση με υπεριώδη ακτινοβολία για τη διάκριση των υλικών [17, 27, 30, 33].

Επίσης, η Ραδιογραφία Ακτίνων Χ (X-ray Radiography) και κυρίως η Ανακλαστογραφία Υπερύθρου (IR Reflectography) έχουν εφαρμοστεί σε ζωγραφικούς πίνακες με σκοπό τη διερεύνηση των **προσχεδίων** που μπορεί να υπάρχουν, υποκείμενα της επιφάνειας [17, 29, 31, 33].

Μία άλλη σημαντική φασματοσκοπική μέθοδος που χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια είναι η Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (FORS) και έχει καθιερωθεί ως ισχυρό διαγνωστικό εργαλείο μέσω του οποίου μπορούν να ληφθούν σημαντικές πληροφορίες, χωρίς τη λήψη δειγμάτων, για τις **χρωστικές** που παρουσιάζονται στην επιφάνεια [15, 17, 28, 37, 39]. Επίσης, εφαρμόζεται ευρέως και για τη μελέτη τοιχογραφιών και άλλων ιστορικών έργων που φέρουν χρωστικές (βλ. § 1.1.5). Επιπλέον, καθώς διατίθεται σε φορητό και ελαφρύ εξοπλισμό, καθίσταται δυνατή η πραγματοποίηση των μετρήσεων επιτόπου, σε αντικείμενα που δεν μπορούν να μεταφερθούν εκτός του περιβάλλοντός τους για εργαστηριακές αναλύσεις, είτε λόγω θεσμικών περιορισμών, είτε λόγω τεχνικών δυσκολιών (π.χ. πίνακες ζωγραφικής μεγάλων διαστάσεων).

Η FORS, ως μη καταστρεπτική μέθοδος και καθώς επιτρέπει την ταχεία λήψη των δεδομένων, επιτρέπει τη λήψη φασμάτων από πολλαπλά σημεία της επιφάνειας, κάτι το οποίο δεν είναι εφικτό όταν λαμβάνονται δείγματα για αναλύσεις στο εργαστήριο [17, 39].

Όσον αφορά στη διερεύνηση των αναμειξων χρωστικών ουσιών, έχουν πραγματοποιηθεί μερικές ερευνητικές προσπάθειες [39, 40], ωστόσο διάφοροι παράγοντες, όπως η ταυτόχρονη παρουσία πολλών χρωστικών ουσιών (λευκών και έγχρωμων), οι διαφορετικές αναλογίες, η παρουσία και η γήρανση των οργανικών μέσων και βερνικιών, που αλλοιώνουν τη φασματική ανάκλαση, αποτελούν εμπόδια στην εξέλιξη της προσπάθειας αυτής [39, 40].

Έτσι, η Φασματοσκοπία FORS αποτελεί ισχυρό διαγνωστικό εργαλείο αναφορικά με τις χρωστικές ουσίες, όμως, όπως ισχύει και με τις άλλες μεθόδους που αναφέρθηκαν, θα

πρέπει να εφαρμόζεται συνδυαστικά με άλλες μεθόδους για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό των υλικών των ζωγραφικών έργων [40].

Στη συνέχεια του Κεφαλαίου αυτού, αναπτύσσεται μεθοδολογία διερεύνησης στο έργο του μεγάλου Έλληνα λαϊκού ζωγράφου Θεόφιλου Χατζημιχαήλ [1870 (;) - 1934], με σκοπό την προτυποποίησής της. **Αξίζει δε να σημειωθεί ότι το έργο, ενός από τους μεγαλύτερους Έλληνες λαϊκούς ζωγράφους, μελετάται για πρώτη φορά.**

2.2 Πειραματικό μέρος

2.2.1 Ο Θεόφιλος Χατζημιχαήλ

Ήταν μεταξωτός.

Όταν έβλεπες τις ζωγραφιές,

εκείνα τα χρώματα

νοικοκυρευόταν η ψυχή σου.

Και σήμερα στη Βαριά

σ' ένα σπιτέλι

που μοιάζει μ' εκκλησούδα

έχουν όλα του τα εργόχειρά του.

Τριαντάφυλλος, πλανόδιος Μυτιληνιός βιολιστής

2.2.1.1 Η ζωή του

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

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

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

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

συγγενείς, η αδιαφορία του για κάθε μορφή κοινωνικής συμβατικότητας και η ανεξάρτητη φύση του, οδήγησαν τον Θεόφιλο να κλειστεί στον εαυτό του.

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

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

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

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

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

Τελικά έφυγε πάλι από τη Σμύρνη και επέστρεψε στον Βόλο το 1910, όπου και πάλι ασχολούταν με βοηθητικές εργασίες και ζωγράφιζε κάτω από τις ίδιες δύσκολες συνθήκες, δημιουργώντας ωστόσο αξιόλογες τοιχογραφίες. Το 1912 φιλοτέχνησε τις τοιχογραφίες στο σπίτι του Γιάννη Κοντού στην Ανακασία, από τα ελάχιστα διατηρημένα σήμερα τοιχογραφικά του σύνολα. Με την ομαδική εγκατάσταση προσφύγων στον Βόλο το 1922

και τη δημιουργία καινούριων καταστημάτων, τα οποία γίνονταν με τη βοήθεια της «Επιτροπής Αποκατάστασης Προσφύγων», ανέλαβε να ζωγραφίσει προσόψεις και εσωτερικά τους με θέματα ανάλογα με το εμπόρευμα. Πολλά έργα κήκαν στον μεσοπόλεμο, όταν στο λιμάνι του Βόλου οι παράγκες των προσφύγων πήραν φωτιά. Τοιχογραφίες του καταστράφηκαν στους σεισμούς του 1955 και κατά το διάστημα της μεγάλης ανοικοδόμησης στον Βόλο.



Εικόνα 2.10 Τοιχογραφία στην οικία Γιάννη Κοντού, γνωστή σήμερα ως αρχοντικό Χατζηναστάση ή Μουσείο Θεόφιλου στην Ανακασιά του Δήμου Ιωλκού [82]



Εικόνα 2.11 Το Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία Μυτιλήνης [82]

Ταλαιπωρημένος, πληγωμένος και συνεχώς χλευαζόμενος, επέστρεψε στη Μυτιλήνη το 1925, όπου έμεινε στο σπίτι του αδερφού του Σταύρου στην Κολυμπάρα. Σε ανταπόδοση της φιλοξενίας, ο Θεόφιλος ζωγράφησε σε τοίχους του κάτω ορόφου του σπιτιού τον Ερωτόκριτο, τον Ηρακλή και μια γοργόνα. Στον επάνω όροφο ζωγράφησε τις τρεις μοίρες Κλωθώ, Λάχηση και Ατροπώ. Το σπίτι αυτό κήκε αργότερα και εγκαταστάθηκε μαζί με τη μητέρα του αρχικά στο σπίτι της αδερφής του, Σοφίας Μερέτζου, και κατόπιν νοίκιασαν ένα μικρό πέτρινο σπίτι στον Άγιο Παντελεήμονα. Γέμισε με τοιχογραφίες το πατρικό του σπίτι και το σπίτι της αδερφής του, Φώτως Βερτουμή, που δε διασώθηκαν. Τοιχογράφησε καφεενεία και εσωτερικά και εξωτερικά χώρων, αμειβόμενος με φαγητό ή μικρά χρηματικά

ποσά. Από αυτή την περίοδο σώζονται μόνο φορητά έργα του πάνω σε σανίδια, κάμποτ (χοντρό βαμβακερό ύφασμα), τενεκέδες και οποιοδήποτε υλικό έπεφτε στα χέρια του.

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

Το 1932 πέθανε η μητέρα του Θεόφιλου. Δύο χρόνια αργότερα, το 1934, ο Θεόφιλος βρέθηκε νεκρός στο σπίτι του αδελφού του, Παναγιώτη. Ο θάνατός του αποδόθηκε σε καρδιακό νόσημα. Ο τάφος του δεν υπάρχει πια [41-43].

2.2.1.2 Τα γεγονότα μετά τον θάνατό του

- Τρεις μέρες μετά τον θάνατο του Θεόφιλου, καταφθάνει στο νησί ο Μυτιληνιός Γιώργος Γιανουλέλλης, φοιτητής της αρχιτεκτονικής στο Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Με σύσταση του καθηγητή Δημήτρη Πικιώνη, που γνωρίζει για το έργο του ζωγράφου, τον αναζητά και μελετά τα χειρόγρατά του.

- Το 1935 ο Οδυσσέας Ελύτης και ο Ανδρέας Εμπειρικός μεταβαίνουν στο νησί για να συλλέξουν κάθε δυνατή πληροφορία για σκόρπια έργα του που τυχόν υπάρχουν.

- Το 1936 ο Τέριade παρουσιάζει δημόσια για πρώτη φορά τον Θεόφιλο. Κυκλοφορούν σε αθηναϊκές εφημερίδες άρθρα των Σπύρου Μελά, Μιχάλη Τόμπρου, Κώστα Ουράνη. Τον ίδιο χρόνο, ο Γάλλος αρχιτέκτονας Le Corbusier και ο -γνωστός από τους αγώνες του για τους πρωτοπόρους της σύγχρονης τέχνης- Maurice Raynal παρουσιάζουν τον Θεόφιλο σε παριζιάνικα περιοδικά.

- Το 1937 ο Σεφέρης υποσημειώνει σε δοκίμιό του τη σημασία της ζωγραφικής του Θεόφιλου.

- Το 1938, σε έκθεση του Συλλόγου Ελληνικής Λαϊκής Τέχνης, εκτίθενται έργα του. Το εξώφυλλο του καταλόγου της έκθεσης σχεδιάζει ο Νίκος Εγγονόπουλος. Τον ίδιο χρόνο, ξυλογραφικά αντίγραφα έργων του παρουσιάζονται σε παρόμοια έκθεση στην Στουτγκάρδη.

- Το 1939 ο λαογράφος Κίτσος Μακρής εκδίδει μελέτη με υλικό που συγκεντρώνει από την ηλιογραφική κυρίως παραγωγή του Θεόφιλου.

- Το 1945 ο Ελύτης ζητά από το κράτος «να φροντίσει για την περισυλλογή και διάσωση του έργου του Θεόφιλου».

- Το 1947 γίνεται έκθεση στο Βρετανικό Συμβούλιο, η οποία γίνεται αφορμή να ξεσπάσει μεγάλη διαμάχη ανάμεσα στους υποστηρικτές του Θεόφιλου και σε αυτούς που τον χαρακτήριζαν ως «μπογιατζή» και «ζωγράφο των κουκουέδων».

- Το 1961 ο Tériade οργανώνει έκθεση έργων του στο Musée des Arts Décoratifs του Λούβρου.

- Το 1961 ξεκινούν οι προετοιμασίες για το Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία, με σχέδια του αρχιτέκτονα Γιανουλέλλη και τρία χρόνια αργότερα ολοκληρώνεται η κατασκευή του. Ο Tériade αναθέτει στον Γιάννη Τσαρούχη τη μεταφορά των έργων από το Παρίσι στη Μυτιλήνη, ενώ ο ίδιος έχει την καλλιτεχνική εποπτεία.

- Το 1966 ο Στρατής Ανδρεάδης χρηματοδότησε την έκδοση εξαίρετου αφιερώματος για τον Θεόφιλο με πλήθος έγχρωμων εικόνων, υπό την επιμέλεια των ζωγράφων Γιάννη Τσαρούχη και Γιώργου Μανουσάκη.

- Το 1980 ο Tériade οργανώνει έκθεση στη Βέρνη και το 1981 στο Μουσείο Διακοσμητικών Τεχνών στο Παρίσι. Έκτοτε πραγματοποιούνται συνεχώς εκθέσεις αφιερωμένες στο έργο του Θεόφιλου.

- Ο Δήμος Μυτιλήνης το 1986 εξέδωσε έγχρωμο λεύκωμα με όλα τα έργα που βρίσκονται στο Μουσείο Θεόφιλου [42-44].

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

Οδυσσέας Ελύτης

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

Le Corbusier

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

Tériade

2.2.1.3 Ποιος ήταν ο Tériade - Ο ρόλος του στην πορεία του Θεόφιλου

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

Ένα σπουδαίο χάρισμα του Tériade, που το καλλιέργησε βλέποντας τις δημιουργίες των μεγαλύτερων ζωγράφων της εποχής και ακούγοντας προσεκτικά τις απόψεις τους, ήταν η ικανότητά του να ξεχωρίζει αλάνθαστα το αυθεντικό από τη μίμηση, το πρωτότυπο από το αντίγραφο. Με όπλο τα φυσικά του χαρίσματα και την πείρα που απέκτησε, συνεργάστηκε αρχικά με τον Έλληνα κριτικό τέχνης Χριστιάν Ζερβό στο περιοδικό «Τετράδια Τέχνης» (Cahiers d' Art). Από το 1928 έως το 1932 μαζί με τον φίλο του Maurice Raynal ανέλαβε την ευθύνη της καλλιτεχνικής σελίδας του φημισμένου περιοδικού «Ο Αδιάλλακτος» (L' Intransigeant). Τον καιρό αυτό ήρθε σε επαφή με τους πιο σπουδαίους ζωγράφους της εποχής Picasso, Matisse, Rouault, Léger και πολλούς άλλους. Το 1932, ο Albert Skira, ο αναμορφωτής των εκδόσεων Τέχνης, συνεργάζεται με τον Tériade στη δημιουργία του περιοδικού «Μινώταυρος» (Minotaure), ενώ παράλληλα ο Tériade και ο Raynal εκδίδουν ένα μικρό περιοδικό «Το μαύρο κτήνος» (La bête noire), που σκοπό του είχε το χτύπημα των εκμεταλλευτών της μοντέρνας τέχνης. Τέλος, το 1937, σε ηλικία 40 ετών, εξέδωσε και διεύθυνε το περιοδικό «Οίστρος» (Verve), ένα από τα μεγαλύτερης φήμης περιοδικά τέχνης παγκοσμίως. Ο Tériade είχε την ικανότητα και το απαιτούμενο θάρρος να πείσει τους μεγαλύτερους ζωγράφους του καιρού του να εκφράσουν γραπτά τις σκέψεις τους στο περιοδικό «Οίστρος», κάτι που για πρώτη φορά συνέβαινε.

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

Ο Tériade παρείχε στον Θεόφιλο πολλά μέτρα κάμποτ και χρώματα, ο οποίος από τότε ζωγράφιζε για εκείνον. Ο Tériade ήταν αυτός που τον καθιέρωσε και διέσωσε το μεγαλύτερο μέρος του πιο πρόσφατου έργου του σε πίνακες. Επίσης, χρηματοδότησε την ανέγερση του Μουσείου Θεόφιλου, έδωσε συνεντεύξεις και οργάνωσε εκθέσεις προς τιμήν του μετά τον θάνατό του [42-44].

2.2.1.4 Το έργο του Θεόφιλου

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

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

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

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

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

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

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

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

Το έργο του μπορεί να χωριστεί σε τρεις περιόδους. Πρώτη είναι η περίοδος της Θεσσαλίας, που στην πλειονότητα τα έργα αφορούν τοιχογραφίες, μεταξύ των οποίων ξεχωρίζουν αυτές στο σπίτι του Γιάννη Κοντού στον Άνω Βόλο και στο μπακάλικο του Βελέντζα στον Βόλο. Το χρώμα του την περίοδο αυτή είναι συντηρητικό και κάπως σκληρό. Η δεύτερη περίοδος συμπίπτει με την εποχή της επανόδου του στη Μυτιλήνη, η οποία αναφέρεται και αυτή κυρίως σε τοιχογραφίες, όπου ξεχωρίζει το τοιχογραφικό αριστούργημα- όπως το αποκαλεί ο Τσαρούχης- σε ένα μικρό καφενείο στο χωριό Παπάδος της Μυτιλήνης. Στη δεύτερη αυτή περίοδο, τις ζωγραφιές του τις μεταμορφώνουν τα λαμπερά χρώματα που προτιμά και οι τολμηρές αρμονίες που χρησιμοποιεί. Η τρίτη περίοδος συμπίπτει με τη γνωριμία του με τον Τέγιοδε και συνεχίζεται μέχρι τον θάνατό του και αφορά κυρίως πίνακες ζωγραφισμένους σε κάμπο. Στην τρίτη περίοδο οι χρωματικές κατακτήσεις του πλουτίζονται και σταθεροποιούνται, παράλληλα όμως δουλεύει και έργα σε χαμηλότερους τόνους και αρμονίες που ξαφνιάζουν, όχι πια για την τόλμη ή τη φαντασία τους, αλλά για την ευγένεια και τη λεπτότητά τους.

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

Τα έργα του που μας είναι γνωστά σήμερα, προέρχονται από τέσσερις ιδιωτικές συλλογές: του Τέγιοδε, του Ανδρέα Εμπειρικού, του Τάκη Ελευθεριάδη και του Δ. Ευαγγελίδη [41, 43, 45].

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

Οδυσσέας Ελύτης

2.2.2 Σκοπός

Με σκοπό τη διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε ζωγραφικά έργα τέχνης σε καμβά, για τον προσδιορισμό και ταυτοποίηση των χρωστικών, των συνδετικών μέσων, της τεχνικής κατασκευής τους αλλά και την αποτίμηση της φθοράς τους, **μελετήθηκαν 14 ζωγραφικοί πίνακες σε καμβά, έργα του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, σε δύο φάσεις και με δύο διαφορετικές μεθοδολογίες** [άδεια υπ' αριθμ. πρωτ. 314/19-2-2014 «Χορήγηση άδειας για μη-καταστροφικές αναλύσεις και δειγματοληψία σε χρωστικές πινάκων Θεόφιλου»,

Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, Υπουργείο Πολιτισμού και Αθλητισμού].

Οι εξεταζόμενοι πίνακες αποτελούν μέρος της συλλογής 86 ζωγραφικών πινάκων του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ, που ανήκει στο Μουσείο Θεόφιλου στη Βαρεία Μυτιλήνης και καλύπτουν το χρονικό διάστημα 1927-1933. Η Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού έχει αναλάβει τη συντήρησή τους, με σκοπό την επανέκθεσή τους.

Το Μουσείο Θεόφιλου ιδρύθηκε το 1964 με χρηματοδότηση από τον *Tériade*, στον τόπο όπου γεννήθηκε και μεγάλωσε ο Θεόφιλος και το 1965 δωρήθηκε στον Δήμο Λέσβου, μαζί με τους 86 αυτούς πίνακες, υπογεγραμμένους και τιτλοδοτημένους από τον ζωγράφο (βλ. § 2.2.1).

Α' φάση διερεύνησης: Αρχικά επιλέχθηκαν και μελετήθηκαν 10 ζωγραφικοί πίνακες [1927-1933]. Για τη διερεύνηση των έργων αυτών αναπτύχθηκε συνδυαστική μεθοδολογία διερεύνησης η οποία περιγράφεται παρακάτω:

Α' μεθοδολογία:

α) Εφαρμογή της Φασματοσκοπίας XRF, με στόχο τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των χρωστικών των χρωματικών επιστρώσεων αλλά και της προετοιμασίας του καμβά.

β) Εφαρμογή της Φασματοσκοπίας FORS (VIS-NearIR), με στόχο την ανάλυση των φασμάτων ανάκλασης των χρωματικών επιστρώσεων.

Η μεθοδολογία αυτή εφαρμόστηκε **με τη χρήση φορητών οργάνων για τη διεξαγωγή επιτόπου μετρήσεων** στις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών πινάκων.

Επιπλέον, ελήφθησαν μικρο-ποσότητες δειγμάτων (μικρο-δείγματα) των χρωματικών επιστρώσεων από αντιπροσωπευτικές χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών έργων με σκοπό την **διεξαγωγή μετρήσεων στο εργαστήριο**, με χρήση:

γ) της Φασματοσκοπίας FTIR, για τη διερεύνηση της μοριακής δομής των πιγμένων και των οργανικών συνδετικών μέσων.

Επιπλέον, σε αυτή τη φάση διερεύνησης, **μελετήθηκε 1 τοιχογραφία του ζωγράφου**, από τις ελάχιστες τοιχογραφίες του που σώζονται, με την ίδια μεθοδολογία, με σκοπό τη συγκριτική μελέτη των χρωστικών που χρησιμοποιούσε ο Θεόφιλος στις τοιχογραφίες και στους πίνακες ζωγραφικής.

Η εξεταζόμενη τοιχογραφία αποτελεί μέρος του τοιχογραφημένου δωματίου (το «καλό δωμάτιο») της οικίας της οικογένεια Μαριγώς Ζόλκου στο Κλομιδάδο (Νάπη) Αγίας Παρασκευής Λέσβου. Ο τοιχογραφημένος διάκοσμος του δωματίου φιλοτεχνήθηκε από τον ζωγράφο το 1928, την περίοδο που φιλοξενούνταν στην οικία αυτή. Ο Θεόφιλος συνήθιζε να ζει φιλοξενούμενος από τους κατοίκους χωριών και ως ευγνωμοσύνη τους χάριζε τα έργα που ζωγράφιζε. Το Υπουργείο Πολιτισμού και το Μουσείο Λαϊκής Τέχνης αγόρασαν το σύνολο του διακόσμου τον Δεκέμβριο του 1972, ο οποίος είχε αποτοιχιστεί και μεταφερθεί στην Αθήνα προς έκθεση και πώληση. Αφού συντηρήθηκε, αποκαταστάθηκε και ανασυντέθηκε, τοποθετήθηκε στην αίθουσα του «Θεόφιλου» στο Μουσείο Ελληνικής Λαϊκής Τέχνης όπου και εκτίθεται. Η είσοδος της αίθουσας βρίσκεται στον ανατολικό τοίχο,

ενώ υπάρχουν δύο παράθυρα στο δυτικό τοίχο και ένα στο νότιο. Η εξεταζόμενη τοιχογραφία αποτελεί 1 από τα 33 τμήματα αποσπασμένης τοιχογραφίας του ανατολικού τοίχου.

Β' φάση διερεύνησης: Στη συνέχεια επιλέχθηκαν άλλοι 4 ζωγραφικοί πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ [1929-1932] οι οποίοι εμπίπτουν στο ίδιο χρονικό διάστημα με τους πρώτους 10 εξεταζόμενους πίνακες.

Τα **κριτήρια της επιλογής των συγκεκριμένων πινάκων** ήταν: *i)* να παρουσιάζουν πολλές χρωματικές εντυπώσεις, ιδιαίτερα εκείνες για τις οποίες τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την Α' φάση διερεύνησης και με την Α' μεθοδολογία δεν είναι βέβαια και *ii)* να παρουσιάζουν εντυπώσεις που φαίνεται να έχουν προκύψει από την ανάμειξη χρωστικών. Καθώς η δυνατότητα διερεύνησης περιορίστηκε σε 4 πίνακες, επιλέχθηκε 1 πίνακας για κάθε χρονιά από το κεντρικό μέρος του χρονικού διαστήματος στο οποίο ανήκει το έργο του ζωγράφου που μελετάται, συνολικά.

Β' μεθοδολογία:

Με σκοπό τη βελτιστοποίηση της μεθοδολογίας διερεύνησης των ζωγραφικών έργων σε καμβά αυτής της κατηγορίας, στην κατεύθυνση της προτυποποίησής της, οι πίνακες αυτοί διερευνήθηκαν με την εφαρμογή μεθοδολογίας, που περιλαμβάνει τις εξής μεθόδους και για τους αντίστοιχους σκοπούς:

α) την **Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία (DOM)**, με στόχο την παρατήρηση της δομής των επιφανειών, για τη διερεύνηση των αναμειξεων των χρωστικών, για την απόδοση διαφόρων χρωματικών τόνων και αποχρώσεων.

β) τη **Φασματοσκοπία XRF**, με στόχο τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των χρωστικών των χρωματικών επιστρώσεων αλλά και της προετοιμασίας του καμβά.

γ) τη **Φασματοσκοπία FORS**, με στόχο την ανάλυση των φασμάτων ανάκλασης των χρωματικών επιστρώσεων.

δ) τη **Φασματοσκοπία Raman**, με στόχο τη διεξοδική διερεύνηση της μοριακής δομής των χρωστικών και των συνδεδετικών μέσων.

Και πάλι, στη φάση αυτή, η διερεύνηση πραγματοποιήθηκε **με τη χρήση φορητών οργάνων για τη διεξαγωγή επιτόπου μετρήσεων** στις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών πινάκων.

Επιπλέον, ελήφθησαν μικρο-ποσότητες δειγμάτων των χρωματικών επιστρώσεων από αντιπροσωπευτικές χρωματικές εντυπώσεις, με σκοπό την **διεξαγωγή μετρήσεων στο εργαστήριο**, με χρήση:

ε) της **Φασματοσκοπίας FTIR**.

στ) της **Φασματοσκοπίας micro-Raman**.

για τη διερεύνηση της μοριακής δομής των πιγμένων και των οργανικών συνδεδετικών μέσων και την επιβεβαίωση της βελτιστοποιημένης μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε, η οποία εφαρμόζεται χωρίς καμία λήψη δείγματος (μη επεμβατική προσέγγιση).

Βασικός στόχος αυτής της μελέτης είναι η διερεύνηση της καταλληλότητας εφαρμογής και η αποτίμηση της αποτελεσματικότητας της προτεινόμενης μεθοδολογίας, για τα

πολιτισμικά έργα αυτής της κατηγορίας, η οποία μπορεί να συμβάλει αποφασιστικά στην συντήρηση/ αποκατάσταση και προστασία τους.

2.2.3 Τα ζωγραφικά έργα του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ που μελετώνται - Σημεία in-situ μετρήσεων και δειγματοληψίας

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα εξεταζόμενα έργα (10 πίνακες σε καμβά και 1 τοιχογραφία) που μελετήθηκαν στην Α' φάση διερεύνησης και με την Α' μεθοδολογία (οι ζωγραφικοί πίνακες παρατίθενται με χρονολογική σειρά). Τα έργα αυτά απεικονίζονται στις Εικόνες 2.12-2.22, όπου σημειώνονται τα σημεία των in situ μετρήσεων (με αριθμούς) και της δειγματοληψίας (με κεφαλαία λατινικά γράμματα).

Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα δείγματα χρωματικών επιστρώσεων που ελήφθησαν από τα έργα της Α' φάσης διερεύνησης, τα οποία αναλύθηκαν στο εργαστήριο με τη χρήση της Φασματοσκοπίας FTIR. Συνολικά ελήφθησαν 12 δείγματα από 6 έργα. Ωστόσο, 4 από αυτά τα δείγματα ήταν εξαιρετικά μικρής ποσότητας και δεν κατέστη δυνατό να μελετηθούν με τη χρήση της Φασματοσκοπίας FTIR. Αυτό συνέβη λόγω της φύσης των χρωματικών επιστρώσεων, καθώς, ουσιαστικά, τα χρώματα και τα μέσα αιώρησής τους έχουν απορροφηθεί από τον καμβά. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο, αρχικά, έγινε η υπόθεση ότι στα έργα αυτά δεν παρουσιάζεται στρώμα προετοιμασίας.

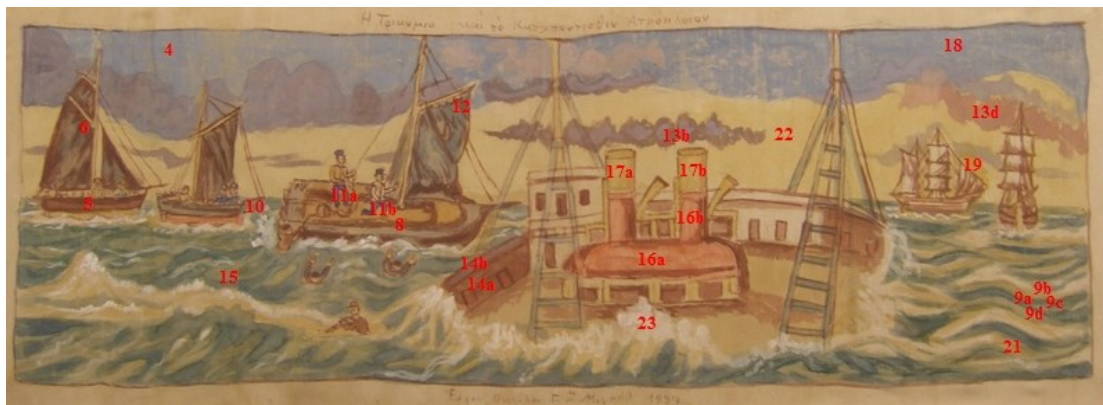
Α' φάση (Α' μεθοδολογία διερεύνησης)

Πίνακας 2.1 Α' φάση: Οι εξεταζόμενοι ζωγραφικοί πίνακες και τοιχογραφίες του Θεόφιλου

Αρ. καταλόγου πίνακα	Τίτλος	Χρονολογία	Διαστάσεις (cm x cm)
82	Η Τρικυμία	1927	68,5 x 87,5
1	Ο απαγχονισμός του Πατριάρχου Γρηγορίου του	1928	122,5 x 155
30	Το όρος των Ελαιών	1929	84,5 x 119,5
75	Δύο παλαιστές στη Σμύρνη	1930	75,5 x 188,5
7	Νέος τύπος χωρικού Μυτιληναίου	1931	129 x 67,5
66	Η ποιήτρια Σαπφώ και ο κιθαρωδός Αλκαίος	1932	72 x 176
4	Τα όργανα της Ευδοξίας	1932	130 x 150
23	Κωνσταντίνος Παλαιολόγος εις την μάχην το 1453	1932	122,5 x 154,5
25	Θεόδωρος Κολοκοτρώνης στη Λέρνα	1933	78 x 164,5
62	Ερωτόκριτος και Αρετούσα	1933	118,5 x 74
Τοιχογραφία	Ερωτόκριτος και Αρετούσα	1928	

Πίνακας 2.2 Δείγματα που ελήφθησαν από τα ζωγραφικά έργα της Α' φάσης για την εφαρμογή της Φασματοσκοπίας FTIR στο εργαστήριο

Δείγμα	Ζωγραφικό έργο (αρ. καταλόγου)	Παρατηρήσεις
Μαύρο	1 (δείγμα Α)	
Ροζ και μπορντό	1 (δείγμα Β)	Το δείγμα δεν ήταν αρκετό
Κεραμιδί	1 (δείγμα C)	
Μπλε	75 (δείγμα D)	
Κόκκινο φωτεινό	75 (δείγμα Ε)	
Λευκό	7 (δείγμα F)	
Κίτρινο	66 (δείγμα G)	
Λαδί (πράσινο)	4 (δείγμα Η)	Το δείγμα δεν ήταν αρκετό
Σκούρο καφέ	4 (δείγμα Ι)	
Χρυσό-Κίτρινο	4 (δείγμα J)	Το δείγμα δεν ήταν αρκετό
Βεραμάν	4 (δείγμα Κ)	Το δείγμα δεν ήταν αρκετό
Ροζ και μπορντό	Τοιχογραφία (δείγμα L)	



Εικόνα 2.12 Πίνακας Νο 82 «Η τρικυμία» 1927 (φωτογραφία αρχείου της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 68,5 cm x 87,5 cm)



Εικόνα 2.13 Πίνακας Νο 1 «Ο απαγχονισμός του Πατριάρχη Γρηγορίου του Ε΄» 1928 (φωτογραφία αρχείου της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 122,5 cm x 155 cm)



Εικόνα 2.14 Πίνακας Νο 30 «Το όρος των ελαιών» 1929 (φωτογραφία αρχείου της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 84,5 cm x 119,5 cm)



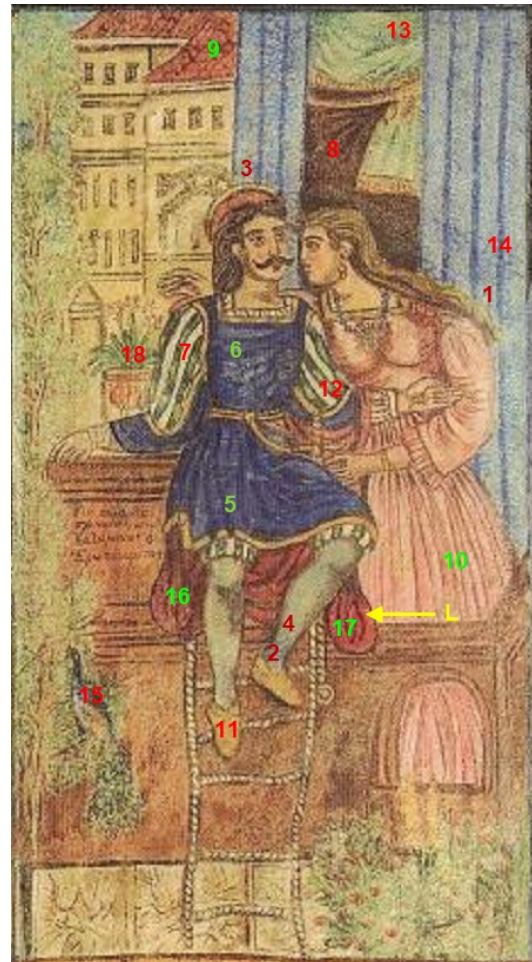
Εικόνα 2.15 Πίνακας Νο 75 «Δύο παλαιστές στη Σμύρνη» 1930 (φωτογραφία αρχείου της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 75,5 cm x 188,5 cm)



Εικόνα 2.16 Πίνακας Νο 7 «Νέος τύπος χωρικού Μυτιληναίου» 1931 (φωτογραφία αρχείου της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 129 cm x 67,5 cm)



Εικόνα 2.21 Πίνακας Νο 62 «Ερωτόκριτος και Αρετούσα» 1933 (φωτογραφία αρχείου της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 118,5 cm x 74 cm)



Εικόνα 2.22 Τοιχογραφία «Ερωτόκριτος και Αρετούσα», 1928, (φωτογραφία αρχείου της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων), Μουσείο Ελληνικής Λαϊκής Τέχνης

Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι 4 ζωγραφικοί πίνακες (Εικόνες 2.23-2.26 με τα σημεία των in situ μετρήσεων σημειωμένα με αριθμούς και τα σημεία δειγματοληψίας με κεφαλαία λατινικά γράμματα) που μελετήθηκαν στη Β' φάση διερεύνησης, με χρονολογική σειρά.

Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται τα δείγματα που ελήφθησαν από τα έργα της Β' φάσης διερεύνησης, τα οποία μελετήθηκαν στο εργαστήριο με τη χρήση της Φασματοσκοπίας FTIR και της Φασματοσκοπίας micro-Raman. Συνολικά ελήφθησαν 7 δείγματα από 3 ζωγραφικούς πίνακες. Σε 3 περιπτώσεις, όμως, τα δείγματα ήταν εξαιρετικά μικρής ποσότητας και δεν κατέστη δυνατό να μελετηθούν με την FTIR, ενώ σε 1 από αυτά η Φασματοσκοπία Raman κατέστη δυνατό να εφαρμοστεί μόνο με τη χρήση της μίας από τις δύο πηγές (βλ. § 2.2.4.6), κάτι που συνέβη για τον ίδιο λόγο (όπως τα δείγματα της Α' μεθοδολογίας).

Β' φάση (Β' μεθοδολογία διερεύνησης)

Πίνακας 2.3 Β' φάση: Οι 4 εξεταζόμενοι ζωγραφικοί πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ

Αρ. καταλόγου πίνακα	Τίτλος	Χρονολογία	Διαστάσεις (cm x cm)
26	Ο χορός του Ζαλόγγου	1929	74,5 x 165,5
71	Μονομαχία Αχιλλέως και Έκτορος έξωθεν του φρουρίου της Τρωάδας / Ο Πάρης και η οικογένεια του	1930	102,5 x 86
11	Καβαλλαρία επί όνους δεσποινίδων	1931	68 x 181
19	Οδός Μυτιλήνης επί Τουρκοκρατίας, το 1888	1932	121,5 x 74

Πίνακας 2.4 Δείγματα που ελήφθησαν από τους 4 ζωγραφικούς πίνακες της Β' φάσης για την εφαρμογή της Φασματοσκοπίας FTIR και της Φασματοσκοπίας Raman στο εργαστήριο

Δείγμα	Ζωγραφικό έργο (αρ. καταλόγου)	Παρατηρήσεις
Μπλε	26 (δείγμα Μ)	Το δείγμα δεν ήταν αρκετό για την FTIR και μερικώς για τη Raman
Κίτρινο φωσφοριζέ - λαχανί	26 (δείγμα Ν)	Το δείγμα δεν ήταν αρκετό για την FTIR
Ροζ-καφέ	26 (δείγμα Ο)	Το δείγμα δεν ήταν αρκετό για την FTIR
Πράσινο	11 (δείγμα Ρ)	
Λευκό	19 (δείγμα Q)	
Μαύρο	19 (δείγμα R)	
Πράσινο	19 (δείγμα S)	



Εικόνα 2.23 Πίνακας Νο 26 «Ο χορός του Ζαλόγγου» 1929 (φωτογραφία αρχείου της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 74,5 cm x 165,5 cm)



Εικόνα 2.24 Πίνακας Νο 71 «Μονομαχία Αχιλλέως και Ἑκτορος ἐξώθεν του φρουρίου της Τρωάδας» με το σχόλιο «Ο Πάρης και η οικογένεια του» που αναφέρεται στο πλήθος στην κορυφή του τείχους, 1930 (φωτογραφία αρχείου της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 102,5 cm x 86 cm)



Εικόνα 2.25 Πίνακας Νο 11 «Καβαλλάρια ἐπὶ ὄνους δεσποινίδων» 1931 (φωτογραφία αρχείου της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 68 cm x 181 cm)



Εικόνα 2.26 Πίνακας Νο 19 «Οδός Μυτιλήνης επί Τουρκοκρατίας, το 1888» με σχόλιο «περιβόλι παρά τον ποταμόν αλισύδα και σήμερον δεν υπάρχει το εχάλασαν», 1932 (φωτογραφία αρχείου της Διεύθυνσης Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, διαστάσεις: 121,5 cm x 74 cm)

2.2.4 Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός

2.2.4.1 Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία (DOM) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων

Για την παρατήρηση της δομής των επιφανειών των ζωγραφικών έργων επιτόπου και τη λήψη ψηφιακών Εικόνων DOM (Β' μεθοδολογία διερεύνησης) χρησιμοποιήθηκε το φορητό ψηφιακό μικροσκόπιο USB της Dino-Lite μοντέλου AM7515MΖΤ - EDGE (Εικ. 2.27α).

Το μικροσκόπιο αυτό έχει τα εξής χαρακτηριστικά: ανάλυση εικόνας 5 MPixels, εύρος μεγέθυνσης 20-220x, 8 LED λευκού φωτισμού με δυνατότητα απομόνωσης για τον έλεγχο της έντασης του φωτισμού, αυτόματη αναγνώριση της μεγέθυνσης και ενσωματωμένο φίλτρο πόλωσης για την μείωση των αντανακλάσεων, όπου απαιτείται. Το μικροσκόπιο χρησιμοποιεί το λογισμικό DinoCapture.

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

Για τη στοιχειακή ανάλυση των χρωματικών επιστρώσεων και των υποστρωμάτων, διεξήχθησαν επιτόπου μετρήσεις με τη φασματοσκοπική μέθοδο XRF, σε σημεία της επιφάνειας των εξεταζόμενων πινάκων, διαφόρων χρωματικών εντυπώσεων (Α' και Β' μεθοδολογία διερεύνησης). Τα χαρακτηριστικά του οργάνου και η μεθοδολογία λήψης των φασμάτων αναφέρονται στην ενότητα 1.2.5.1. (Κεφάλαιο 1).

2.2.4.3 Φασματοσκοπία διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (FORS) στην Ορατή και Κοντινή Υπέρυθρη περιοχή του Ηλεκτρομαγνητικού Φάσματος (VIS-Near IR) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων

Για τη λήψη φασμάτων διάχυτης ανάκλασης στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (VIS-Near IR - 400-1000 nm), διεξήχθησαν επιτόπου μετρήσεις με τη μέθοδο FORS, στις επιλεγμένες χρωματικές εντυπώσεις των εξεταζόμενων πινάκων (Α' και Β' μεθοδολογία διερεύνησης). Τα χαρακτηριστικά του οργάνου και η μεθοδολογία λήψης των φασμάτων αναφέρονται στην ενότητα 1.2.5.2. (Κεφάλαιο 1).

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

Για τη λήψη των φασμάτων FTIR από τα μικρο-δείγματα των χρωματικών επιστρώσεων που ελήφθησαν από τους πίνακες (Α' και Β' μεθοδολογία διερεύνησης), χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος παρασκευής διάφανων δισκίων (pellets) με τη βοήθεια κατάλληλης πρέσας. Προκειμένου να παρασκευαστούν οι παστίλιες ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Η μικροποσότητα του δείγματος και το KBr τοποθετήθηκαν σε ιγδίο από αχάτη σε αναλογία 1:20,

αφού ξηράνθηκαν καταλλήλως. Το μείγμα ομογενοποιήθηκε πολύ καλά και τοποθετήθηκε σε κατάλληλο φορέα ο οποίος τοποθετήθηκε στην ειδική θέση της πρέσας, όπου και παρέμεινε τόσο ώστε να δημιουργηθεί το επιθυμητό δισκίο. Το δισκίο αυτό μεταφέρθηκε σε κατάλληλο υποδοχέα και προσαρμόστηκε στην προς μέτρηση θέση του φασματοφωτόμετρου, έτσι ώστε η εξερχόμενη ακτινοβολία από την πηγή να διέρχεται από το κέντρο της παστίλιας.

Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο υπερέυθρου μετασχηματισμού Fourier Biorad FTS 3000MX Excalibur Series με διακριτική ικανότητα (resolution) 4 cm^{-1} (Εικ. 2.27β). Κάθε φάσμα προέκυψε μετά από τον υπολογισμό Fourier 32 φασμάτων (scans). Το λογισμικό του οργάνου είναι το Biorad Win-IR Pro 3.0, ενώ για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OMNIC. Η περιοχή στην οποία ελήφθησαν τα φάσματα ήταν μεταξύ των ορίων 4000 και 400 cm^{-1} .

2.2.4.5 Φασματοσκοπία Raman - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων

Για τη λήψη των φασμάτων Raman επιτόπου από τις επιφάνειες των ζωγραφικών πινάκων (Β' μεθοδολογία διερεύνησης), χρησιμοποιήθηκε το φορητό φασματοφωτόμετρο Raman της εταιρείας B&W Tek μοντέλου NanoRam® (Εικ. 2.27γ - Αριστερά). Το φασματοφωτόμετρο αυτό παρέχει τη δυνατότητα λήψης φασμάτων στην περιοχή 176 - 2900 cm^{-1} και χρησιμοποιεί γραμμή διέγερσης laser μήκους κύματος 785 nm , τελικής ισχύος 300 mW . Η χρησιμοποιούμενη ισχύς επιλέχθηκε στο 10% της τελικής, καθώς δεν είναι δυνατή η επιλογή μικρότερου βήματος. Διαθέτει ανιχνευτή υψηλής ευαισθησίας CCD και λειτουργεί με το ενσωματωμένο λογισμικό NanoRam OS (NOS). Για για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OMNIC.

2.2.4.6 Φασματοσκοπία micro-Raman - Διεξαγωγή εργαστηριακών μετρήσεων

Για τη λήψη των φασμάτων Raman από τα μικρο-δείγματα των χρωματικών επιστρώσεων (Β' μεθοδολογία διερεύνησης), χρησιμοποιήθηκε η συσκευή micro-Raman της εταιρείας Renishaw, μοντέλου Invia-Reflex (Εικ. 2.27γ - Δεξιά), που παρέχει τη δυνατότητα λήψης φασμάτων στην περιοχή 100 - 3200 cm^{-1} .

Οι γραμμές διέγερσης laser που χρησιμοποιήθηκαν είναι μήκους κύματος 532 nm και 785 nm , τελικής ισχύος 200 και 300 mW , αντίστοιχα. Η χρησιμοποιούμενη ισχύς επιλέχθηκε κατά περίπτωση μεταξύ των ποσοστών $0,0001\%$, $0,05\%$, $0,1\%$, $0,5\%$ ή 1% της ισχύος κάθε πηγής.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, η ακτίνα του λέιζερ εστιάζει σε ένα σημείο στην επιφάνεια των δειγμάτων μέσω φακού $50\times$ ή $100\times$.

Η ανάλυση της σκεδαζόμενης ακτίνας πραγματοποιήθηκε σε εστιακό μήκος 250 mm , με φράγμα περίθλασης 1800 γραμμές/mm και ανιχνευτή υψηλής ευαισθησίας CCD. Στα φάσματα που λαμβάνονται, ο άξονας x είναι η μετατόπιση κατά Raman και ο άξονας των y η ένταση των κορυφών. Το κάθε φάσμα ελήφθη με 1-10 συσσωρεύσεις (accumulations). Το λογισμικό του οργάνου είναι το WiRE™ 3.0 και για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OMNIC.



Εικόνα 2.27α Φορητό ψηφιακό μικροσκόπιο USB, Dino-Lite AM7515MZT - EDGE [83]



Εικόνα 2.27β Φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier, Biorad FTS 3000MX Excalibur Series [84]



Εικόνα 2.27γ Αριστερά - Φασματοφωτόμετρο Raman, B&W Tek NanoRam® [85]
Δεξιά - Φασματοφωτόμετρο micro-Raman, Renishaw Invia-Reflex [86]

2.2.5 Αποτελέσματα - Συζήτηση

2.2.5.1 Αποτελέσματα in-situ XRF και FORS - Ζωγραφικοί πίνακες σε καμβά (Α' μεθοδολογία)

Στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επιτόπου εφαρμογή της Φασματοσκοπίας FORS και της Φασματοσκοπίας XRF στις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των εξεταζόμενων πινάκων της Α' φάσης διερεύνησης (10 ζωγραφικοί πίνακες), ανά πίνακα και ανά χρωματική εντύπωση. Σχετικά με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την XRF ανάλυση, τα στοιχεία που παρουσιάζονται στα φάσματα, αναφέρονται στον Πίνακα αυτό (και στους Πίνακες 2 και 3 που ακολουθούν, επίσης στο Παράρτημα) ως **κύρια, δευτερεύοντα και ίχνη**. Επιπλέον, για τη συγκριτική ανάλυση των φασμάτων FORS, της παρούσας ενότητας αλλά και των §2.2.5.2 και §2.2.5.3, χρησιμοποιήθηκαν τα φάσματα αναφοράς των καθαρών χρωστικών ουσιών από τη βάση φασματικών δεδομένων που αναπτύσσεται στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων, καθώς και δεδομένα από τη σχετική βιβλιογραφία.

❖ *Λευκές χρωματικές εντυπώσεις*

Αναφορικά με τις λευκές χρωματικές εντυπώσεις, **στους πίνακες No 82 και No 1**, που φιλοτεχνήθηκαν το 1927 και το 1928, αντίστοιχα, τα **φάσματα XRF** αποκαλύπτουν την παρουσία Zn σε υψηλή περιεκτικότητα, καθώς επίσης Ba σε χαμηλότερη περιεκτικότητα, ενώ τα στοιχεία Pb, Ca και Fe παρουσιάζονται σε ίχνη. Τα παραπάνω υποδηλώνουν ότι το λευκό χρώμα που χρησιμοποίησε ο Θεόφιλος είναι το **λιθοπόνιο** (μείγμα ZnS και BaSO₄) και πιθανώς το **λευκό του ψευδαργύρου** (ZnO), σε συνδυασμό με **λευκό του μολύβδου** (2PbCO₃·Pb(OH)₂). Τα ίχνη Ca παραπέμπουν στην παρουσία και **λευκής γης** (ασβεστίτη-CaCO₃, γύψο-CaSO₄·2H₂O). Η μικρή ποσότητα Fe πιθανότατα οφείλεται σε προσμίξεις των χρησιμοποιούμενων λευκών χρωστικών. Ενδεικτικά, παρατίθεται ένα φάσμα XRF από σημείο λευκής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 82 (Σχ. 2.1).

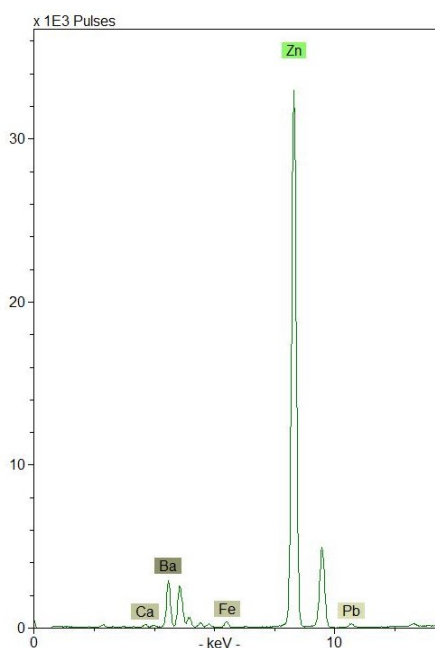
Επιπλέον, υψηλές περιεκτικότητες σε Zn, χαμηλότερες, κατά κανόνα, περιεκτικότητες σε Ba και Pb, καθώς επίσης και ίχνη Ca εντοπίζονται σε όλες τις εξεταζόμενες χρωματικές εντυπώσεις στους πίνακες αυτούς. Τα ευρήματα αυτά συνηγορούν στη **χρήση των προαναφερθέντων λευκών χρωστικών και για την αραίωση των χρωμάτων αλλά και ως υλικό προετοιμασίας του καμβά**, σε συνδυασμό με κάποιο συνδετικό υλικό (λαμβάνοντας υπόψη το βάθος διείδυσης των ακτίνων X της XRF). Η χρήση διαφόρων λευκών χρωστικών ως υλικό προετοιμασίας του καμβά αλλά και σε ανάμειξη με άλλες χρωστικές για την απόδοση διαφορετικών τόνων αναφέρεται σε πολλά παραδείγματα της βιβλιογραφίας [6, 15, 27, 29, 38, 39, 46, 47].

Αναφορικά με τις λευκές χρωματικές εντυπώσεις **των πινάκων No 30, No 66, No 4, No 23 και No 25**, που φιλοτεχνήθηκαν από το 1929 έως το 1933, τα φάσματα της XRF ανάλυσης αποκαλύπτουν υψηλή περιεκτικότητα σε Zn και σημαντικά ελαττωμένη περιεκτικότητα σε Ba, σε σχέση με τα φάσματα των πινάκων No 82 και No 1, αποτέλεσμα που επιτρέπει την υπόθεση ότι **ο Θεόφιλος, από το 1929 και μετά, πιθανώς άρχισε να**

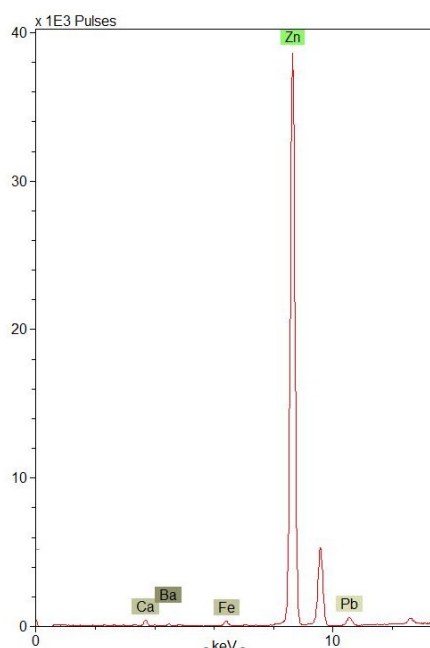
χρησιμοποιεί περισσότερο το λευκό του ψευδαργύρου (ZnO), ως κύρια λευκή χρωστική, και λιγότερο το λιθοπόνιο (μείγμα ZnS και BaSO₄).

Επιπλέον, η παρουσία Zn (σε υψηλή περιεκτικότητα) και η παρουσία Ba, Ca και Pb (σε μικρότερες, κατά κανόνα, περιεκτικότητες) σε όλα τα φάσματα XRF που ελήφθησαν από τις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των πινάκων αυτών, υποδεικνύουν τη **χρήση των λευκών χρωστικών και για την αραίωση των χρωμάτων αλλά και ως υλικό προετοιμασίας του καμβά**. Ενδεικτικά, παρατίθεται ένα φάσμα XRF από σημείο λευκής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 30 (Σχ. 2.2).

Τα φάσματα FORS από τις λευκές χρωματικές εντυπώσεις δεν παρουσιάζουν σαφή φασματικά χαρακτηριστικά καθώς δίνουν, ως αναμενόμενο της χρωματικής τους ταυτότητας, μεγάλη ένταση ανάκλασης.



Σχήμα 2.1 Φάσμα XRF από σημείο λευκής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 82 (Εικ. 2.12)

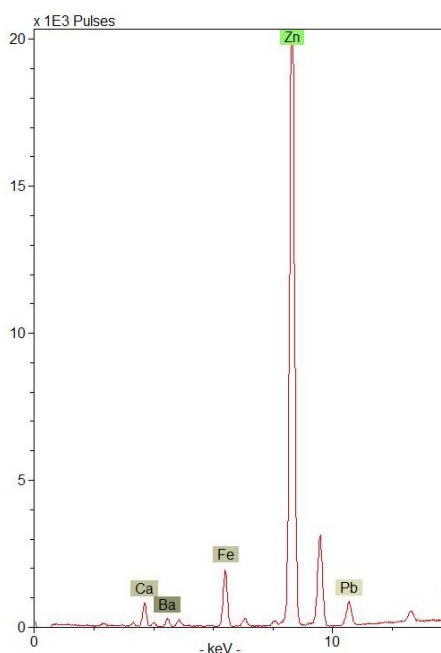


Σχήμα 2.2 Φάσμα XRF από σημείο λευκής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 30 (Εικ. 2.14)

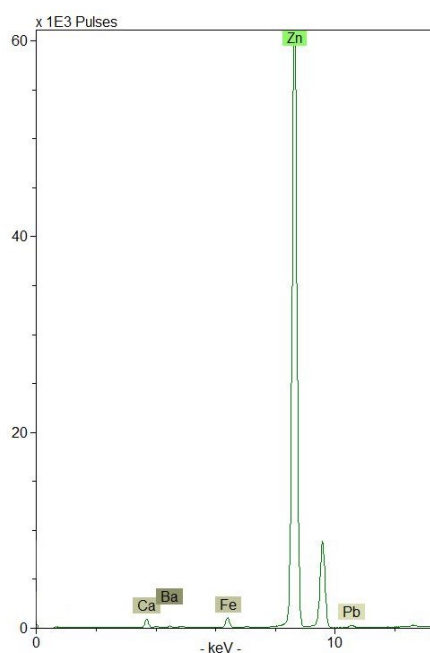
❖ Μπλε και γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις

Αναφορικά με τις μπλε και γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις, σε όλους τους ζωγραφικούς πίνακες, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την XRF ανάλυση αποκαλύπτουν υψηλές περιεκτικότητες Zn και χαμηλότερες περιεκτικότητες Ba, Pb, Fe και Ca, κυρίως σε ίχνη. Απουσία Cu, τα ανωτέρω υποδηλώνουν την χρήση *ultramarine* ((Na,Ca)₈(AlSiO₄)₆(SO₄,S,Cl)₂), ή *indigo* (C₆H₁₀N₂O₂), ή *Prussian blue* (Fe₄(Fe(CN)₆)₃·nH₂O), καθώς τα στοιχεία Na, Si, Al, O, S, Cl, C, H, N δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν μέσω της XRF. Ωστόσο, η μεγάλη αξία του indigo και η δυσκολία στη διάλυσή του καθιστούν μάλλον απίθανη τη χρήση του από τον Θεόφιλο. Επιπλέον, η μικρή περιεκτικότητα σε Fe καθιστά μικρή την πιθανότητα να έχει χρησιμοποιηθεί Prussian blue. Ειδικά για την απόδοση των γαλάζιων χρωματικών εντυπώσεων, συμπεραίνεται η χρήση των λευκών χρωστικών ουσιών

για την αραιώση της μπλε χρωστικής και την απόδοση πιο ανοιχτόχρωμης απόχρωσης. Στα Σχήματα 2.3 και 2.4 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα XRF από σημείο μπλε και γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης, αντίστοιχα, του πίνακα Νο 75.



Σχήμα 2.3 Φάσμα XRF από σημείο μπλε χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 75 (Εικ. 2.15)



Σχήμα 2.4 Φάσμα XRF από σημείο γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 75 (Εικ. 2.15)

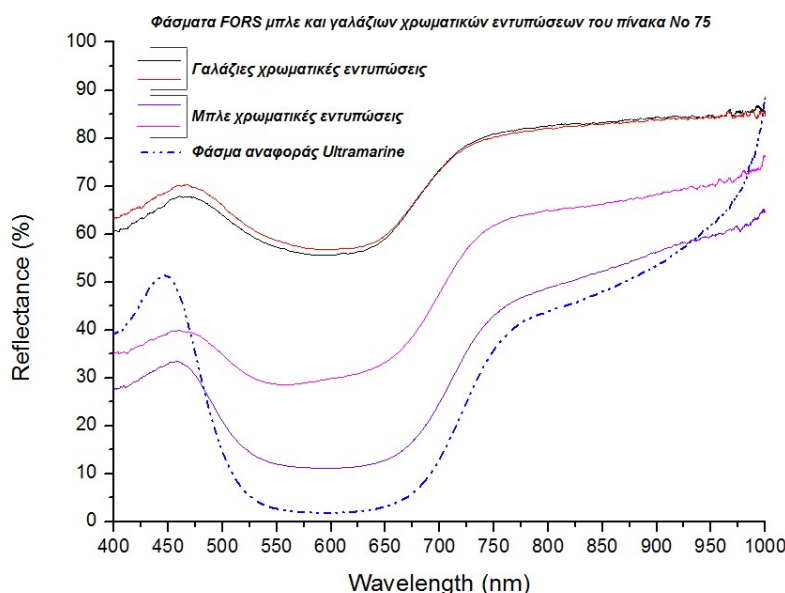
Ενδεικτικά και αντιπροσωπευτικά **φάσματα FORS** από τις μπλε και γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα Νο 75 παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.5, μαζί με το φάσμα αναφοράς του ultramarine.

Από τη συγκριτική ανάλυση FORS, συμπεράνουμε ότι χρησιμοποιήθηκε το **ultramarine** $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$, **κατά περίπτωση αραιωμένο με τις λευκές χρωστικές** για την απόδοση πιο ανοιχτόχρωμων αποχρώσεων.

Συγκεκριμένα, το φάσμα FORS του ultramarine παρουσιάζει ένα μέγιστο ανάκλασης στα ~450 nm, μία ευρεία και ισχυρή ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) στην περιοχή 550- 650 nm, την οποία ακολουθεί αύξηση της έντασης ανάκλασης, οξείας κλίσης, και ένας ώμος στα ~775 nm [15, 46, 47].

Τα φάσματα FORS των επιτόπου μετρήσεων προσομοιάζουν σε αυτό του ultramarine και διαφοροποιούνται μόνο σε μερικά σημεία, κατά περίπτωση: συγκεκριμένα, τα φάσματα παρουσιάζουν μικρή μετατόπιση στο μέγιστο ανάκλασης (στα 455-475 nm για τις μπλε και στα 470-510 nm για τις γαλάζιες εντυπώσεις). Επιπλέον, παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις ως προς την ένταση της ανάκλασης (μεγαλύτερη), τη ζώνη απορρόφησης (μικρότερου εύρους και λιγότερο έντονη) καθώς και την αύξηση της έντασης της ανάκλασης από τα 650 nm και πάνω (λιγότερο έντονη). Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι εντονότερες όσο πιο ανοιχτόχρωμη είναι η απόχρωση.

Συμπερασματικά, βάσει των αναλύσεων XRF και FORS, ο ζωγράφος χρησιμοποίησε ultramarine, κατά περίπτωση αραιωμένο με τις λευκές χρωστικές για την απόδοση των μπλε και γαλάζινων χρωματικών εντυπώσεων σε όλους τους πίνακες.



Σχήμα 2.5 Φάσματα FORS των μπλε και γαλάζινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 75 (Εικ. 2.15)

❖ Πράσινες και πρασινωπές χρωματικές εντυπώσεις

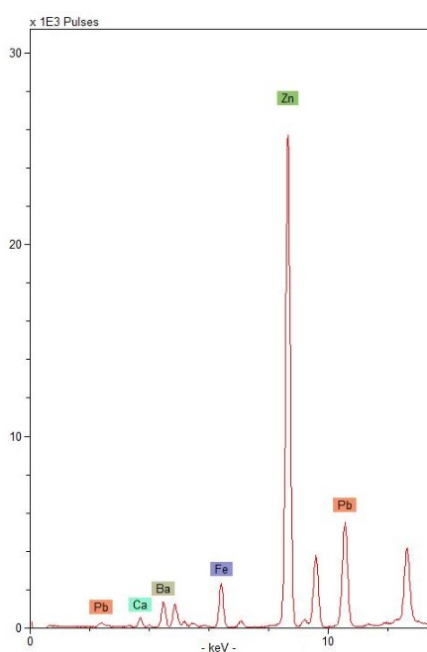
Αναφορικά με τις πράσινες (ανοιχτόχρωμες και σκούρες) και πρασινωπές χρωματικές εντυπώσεις (π.χ. κυπαρισσί), από την **ανάλυση XRF σε όλους τους πίνακες** προκύπτει ότι ο Zn αποτελεί το κύριο στοιχείο σε όλες τις περιπτώσεις. Ο Pb και ο Fe αποτελούν δευτερεύοντα ή στοιχεία που παρουσιάζονται σε ίχνη, ενώ τα στοιχεία Ba και Ca παρουσιάζονται σε ίχνη. Στα Σχήματα 2.6 και 2.7 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα XRF από σημεία πράσινης χρωματικής εντύπωσης των πινάκων No 23 και No 25, αντίστοιχα.

Αναφορικά με τους πίνακες **No 1, 75, 4, 23 και 25**, τα **φάσματα FORS παρουσιάζουν χαρακτηριστικά που πιθανόν να έχουν προκύψει από τον συνδυασμό των φασματικών χαρακτηριστικών του ultramarine και της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιίτη [FeO(OH)].**

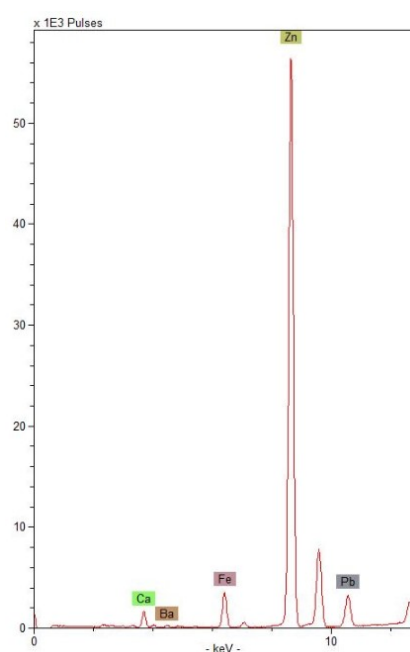
Συγκεκριμένα, το φάσμα της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιίτη παρουσιάζει S-μορφή που χαρακτηρίζεται από: έναν ώμο μεταξύ των 450-480 nm, μία ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) περίπου στα 490 nm, μία αύξηση της έντασης ανάκλασης, οξείας κλίσης, στην περιοχή των 500-580 nm, μία ευρεία ζώνη απορρόφησης κοντά στα 660 nm, ένα μέγιστο ανάκλασης περίπου στα 750 nm και μία ευρεία ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) κοντά στα 930 nm [47, 48]. Ειδικά ο ώμος στα 450-480 nm είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα του γκαιίτη και όχι του αιματίτη (ακολουθεί, στις κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις).

Τα φάσματα των επιτόπου μετρήσεων από τα 400 nm μέχρι το μέγιστο ανάκλασης, παρουσιάζουν τα φασματικά χαρακτηριστικά της κίτρινης ώχρας, συνήθως με την απουσία του ώμου στα 450-480 nm. Στα 500-550 nm, παρουσιάζουν μέγιστο ανάκλασης, βάσει χρωματικής ταυτότητας και ανάλογα με τον τόνο και την απόχρωση. Από το σημείο του μεγίστου και πάνω παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά του ultramarine (αναφέρθηκαν παραπάνω). Το ίδιο προκύπτει και για τις γαλαζοπράσινες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα Νο 82.

Αναφορικά με τα αποτελέσματα για τους πίνακες Νο 30, Νο 7, Νο 66 και Νο 62, τα φάσματα FORS παρουσιάζουν ασαφή φασματικά χαρακτηριστικά, έτσι δεν προκύπτουν βέβαια συμπεράσματα για αυτές τις περιπτώσεις, ωστόσο, **πιθανολογείται η χρήση ultramarine σε ανάμειξη με κίτρινη ώχρα για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων και σε αυτούς τους πίνακες, καθώς δεν παρατηρούνται διαφοροποιήσεις ως προς τα στοιχεία που παρουσιάζονται στα φάσματα XRF, αλλά ούτε προκύπτει ομοιότητα με το φάσμα κάποιας πράσινης χρωστικής ουσίας.**



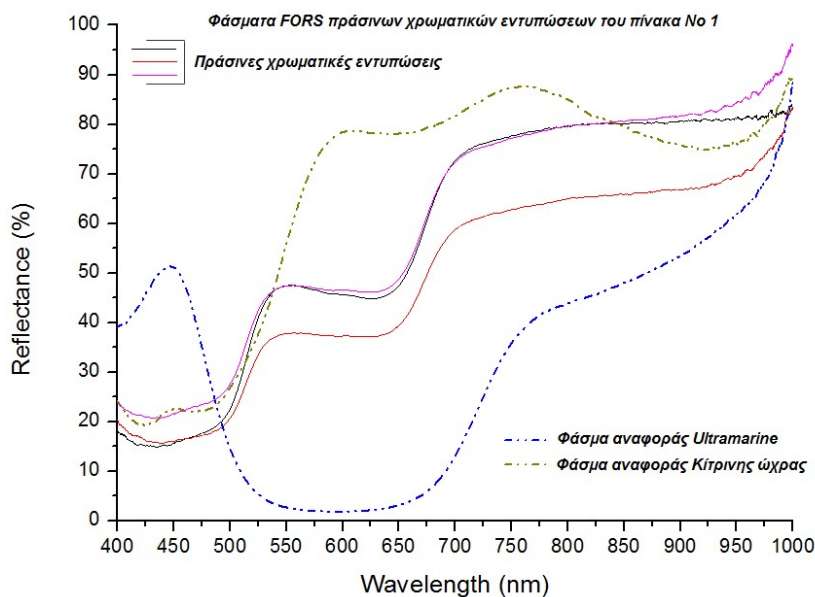
Σχήμα 2.6 Φάσμα XRF από σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 23 (Εικ. 2.19)



Σχήμα 2.7 Φάσμα XRF από σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 25 (Εικ. 2.20)

Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζονται ενδεικτικά και αντιπροσωπευτικά, τα φάσματα FORS που ελήφθησαν από τις πράσινες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα Νο 1.

Συνεπώς, **η απόδοση των πράσινων και πρασινωπών χρωματικών εντυπώσεων, πιθανώς έχει προκύψει από την ανάμειξη ultramarine και κίτρινης ώχρας.** Ανάλογα με τον επιθυμητό τόνο, έχει πραγματοποιηθεί και **αραίωση με λευκές χρωστικές.**



Σχήμα 2.8 Φάσματα FORS των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 1 (Εικ. 2.13)

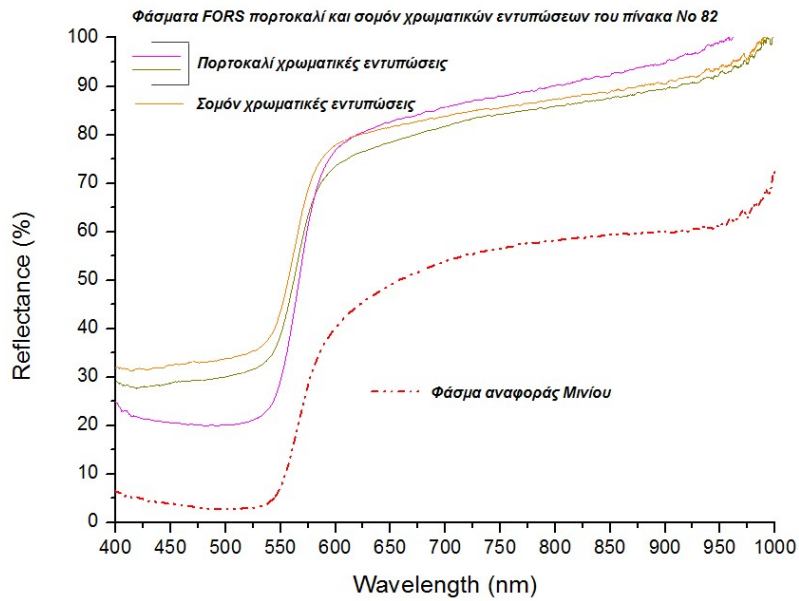
❖ **Κόκκινες, κοκκινωπές και πορτοκαλί χρωματικές εντυπώσεις**

Αναφορικά με τις κόκκινες, κοκκινωπές και πορτοκαλί χρωματικές εντυπώσεις, τα αποτελέσματα της **ανάλυσης XRF** υποδεικνύουν ότι **οι πιο γήινες όπως και οι μπορντό, πιθανώς έχουν προκύψει είτε από τη χρήση γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη (Fe_2O_3), όπως η κόκκινη ώχρα, είτε από την ανάμειξη κόκκινης ώχρας και μινίου (Pb_3O_4).** Οι πιο φωτεινές κόκκινες αποχρώσεις καθώς και οι πορτοκαλί, έχουν προκύψει από τη χρήση μινίου, κατά περίπτωση αραιωμένου με λευκές χρωστικές. Στα φάσματα XRF, το μίνιο υποδεικνύεται μέσω της αυξημένης περιεκτικότητας σε Pb, ενώ ο αιματίτης μέσω της αυξημένης περιεκτικότητας σε Fe (βλ. και Πίνακα 1 του Παραρτήματος). **Οι ροζ και σομόν εντυπώσεις πιθανώς έχουν προκύψει από τη χρήση μινίου πολύ αραιωμένου.**

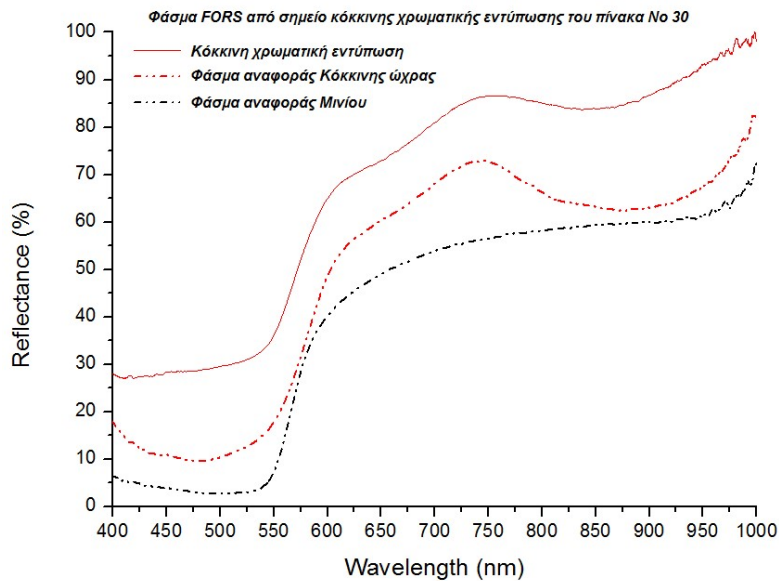
Στα Σχήματα 2.9-2.12 παρουσιάζονται τα **φάσματα FORS** από τις παραπάνω χρωματικές εντυπώσεις, από τους πίνακες Νο 82, Νο 30, Νο 75 και Νο 66. Γενικά, **κυριαρχούν τα φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου, εκτός από τις πιο θερμές κόκκινες εντυπώσεις, στα φάσματα των οποίων κυριαρχούν τα χαρακτηριστικά της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη** (βλ. και Πίνακα 1 του Παραρτήματος).

Το φάσμα της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη παρουσιάζει S-μορφή που χαρακτηρίζεται από: μία έντονη ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) στη μπλε-πράσινη περιοχή κοντά στα 490 nm, μία αύξηση της έντασης ανάκλασης, οξείας κλίσης, στην περιοχή μεταξύ των 550 nm και 600 nm, ένα μέγιστο ανάκλασης στα 740 nm με 750 nm και μία ασθενέστερη ζώνη απορρόφησης στην κοντινή υπέρυθρη περιοχή μεταξύ των 850 nm με 870 nm [47, 48]. Ο αιματίτης δεν παρουσιάζει τον ώμο στα 450-480 nm που είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα του γκαιτίτη (παρουσιάστηκε παραπάνω).

Το μίνιο παρουσιάζει μια αύξηση της έντασης ανάκλασης, οξείας κλίσης, μεταξύ των 550 και 600 nm και ομαλή αύξηση της έντασης ανάκλασης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος [47].

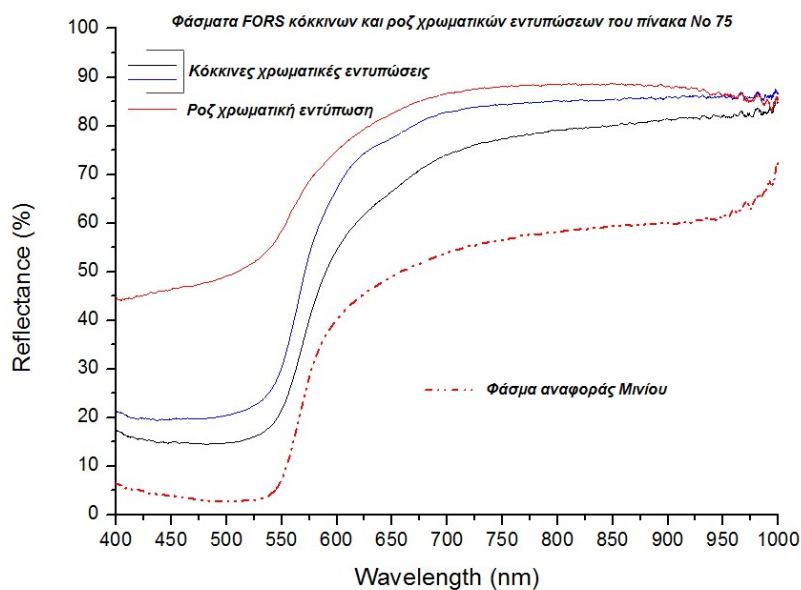


Σχήμα 2.9 Φάσματα FORS των πορτοκαλί και σομόν χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 82 (Εικ. 2.12)

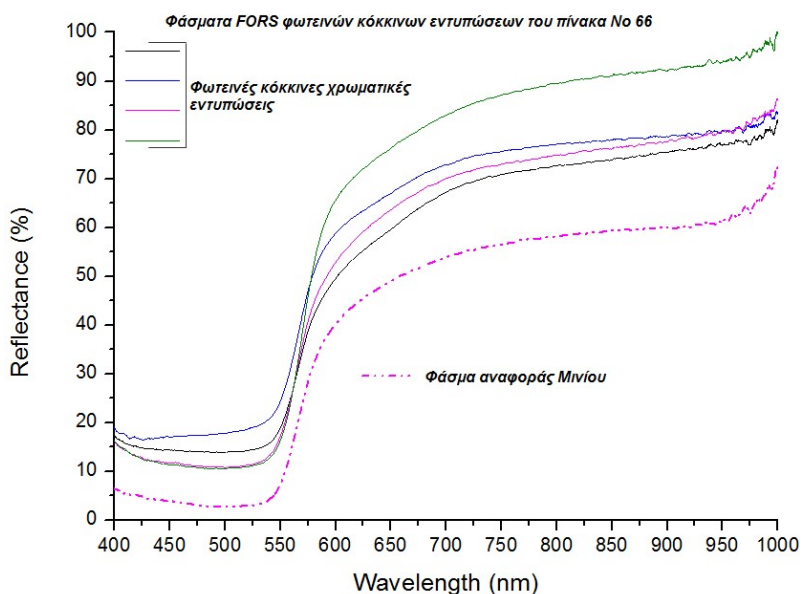


Σχήμα 2.10 Φάσμα FORS από σημείο κόκκινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 30 (Εικ. 2.14)

Από όλα τα παραπάνω προκύπτει ότι **οι κόκκινες φωτεινές, πορτοκαλί, ροζ και σομόν χρωματικές εντυπώσεις έχουν προκύψει από τη χρήση μινίου, κατάλληλα αραιωμένου, για την απόδοση της επιθυμητής απόχρωσης και τόνου**, κατά περίπτωση, ενώ **οι θερμές, γήινες κόκκινες εντυπώσεις, έχουν προκύψει κυρίως από τη χρήση κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη.**



Σχήμα 2.11 Φάσματα FORS των κόκκινων και ροζ χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 75 (Εικ. 2.15)



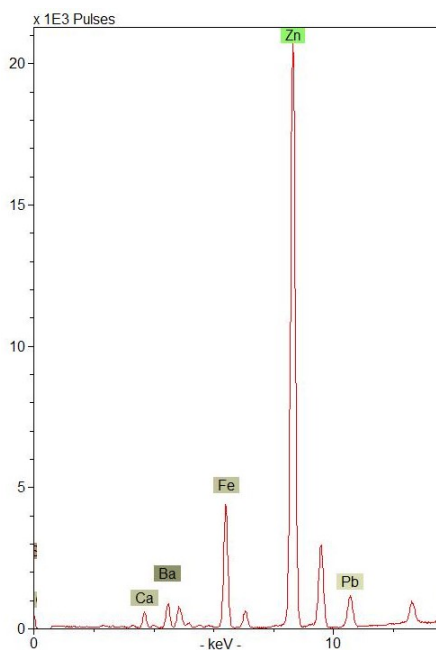
Σχήμα 2.12 Φάσματα FORS των φωτεινών κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 66 (Εικ. 2.17)

❖ Καφέ και καστανωπές χρωματικές εντυπώσεις

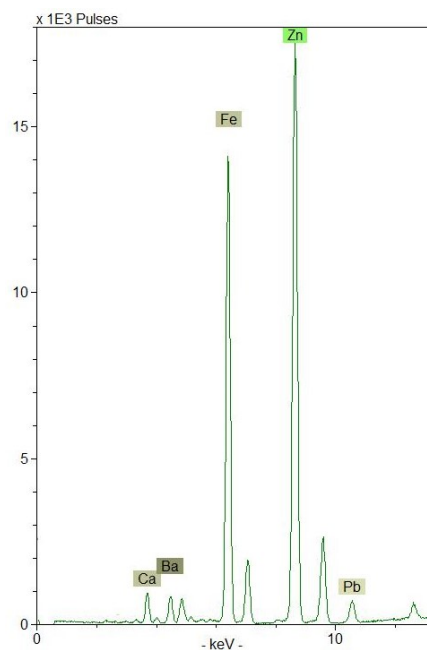
Αναφορικά με τις καφέ (ανοιχτόχρωμες και σκουρόχρωμες) και καστανωπές χρωματικές εντυπώσεις (γκρίζο-καφέ στον πίνακα No 23), τα **φάσματα XRF** αποκαλύπτουν την παρουσία Fe, ως κύριου ή δευτερεύοντος στοιχείου. Σε αντίστοιχες περιεκτικότητες προσδιορίζεται και ο Zn, κάτι που **πιθανώς υποδεικνύει την παρουσία λευκού του ψευδαργύρου ως υλικό προετοιμασίας του καμβά**. Ο Pb παρουσιάζεται ως κύριο, ως δευτερεύον και ως στοιχείο σε ίχνη, κατά περίπτωση, κάτι που **πιθανώς υποδεικνύει την**

αραίωση των χρωμάτων με λευκό του μολύβδου. Τα στοιχεία Ba και Ca παρουσιάζονται σε ίχνη.

Η αυξημένη περιεκτικότητα σε Fe οδηγεί στην υπόθεση ότι χρησιμοποιήθηκε κάποια **σιδηρούχα γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη, όπως το *carput mortuum* ή κάποια ώχρα καστανής απόχρωσης ή σιένα.** Χαρακτηριστικά φάσματα XRF από τις καφέ χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα No 82 παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.13 και 2.14.



Σχήμα 2.13 Φάσμα XRF από σημείο καφέ χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 82 (Εικ. 2.12)

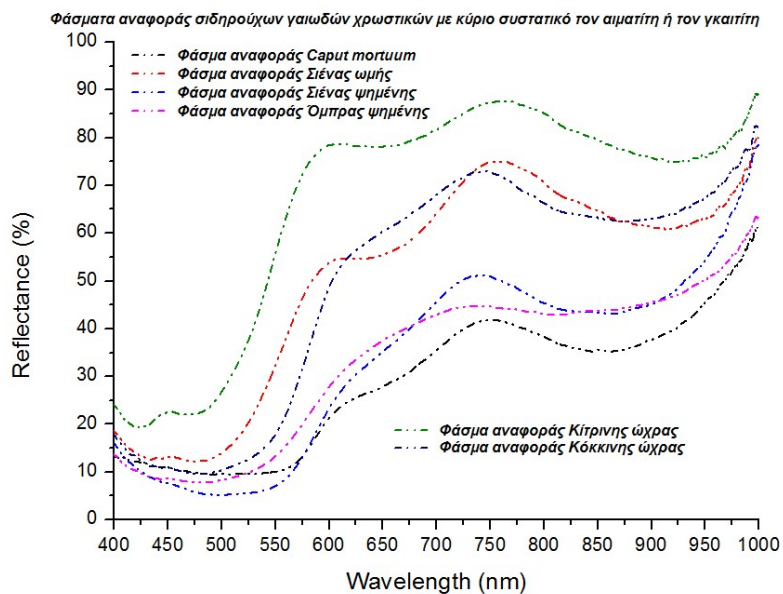


Σχήμα 2.14 Φάσμα XRF από σημείο καφέ χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 82 (Εικ. 2.12)

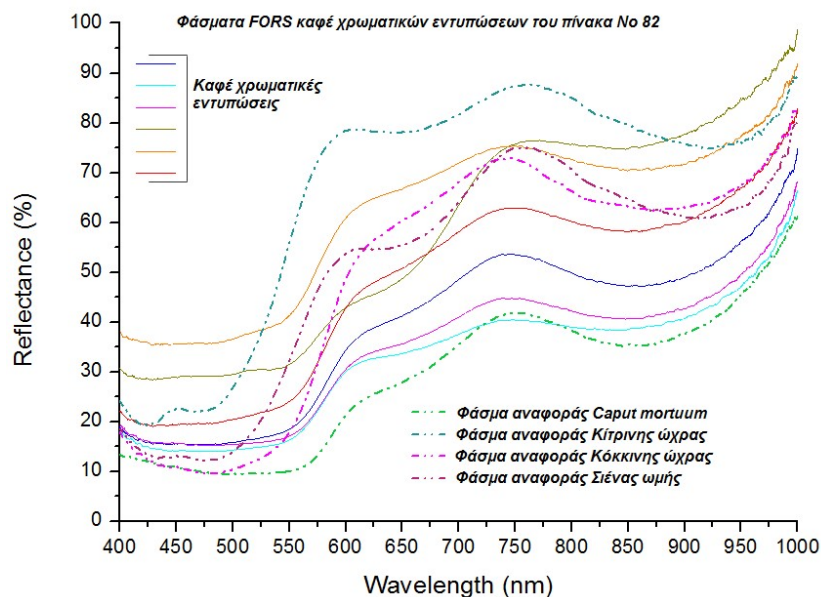
Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από τη συγκριτική ανάλυση FORS, καθώς τα φάσματα των επιτόπου μετρήσεων παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά των σιδηρούχων γαιωδών χρωστικών με βασικό συστατικό τον αιματίτη. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη ομοιότητα παρουσιάζεται με το φάσμα αναφοράς του *carput mortuum* (βλ. και Πίνακα 1 του Παραρτήματος).

Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζονται φάσματα αναφοράς των σιδηρούχων γαιωδών χρωστικών με κύριο συστατικό τον αιματίτη ή τον γκαιτίτη (*carput mortuum*, σιένα ωμή, σιένα ψημένη, όμπρα ψημένη, κίτρινη ώχρα, κόκκινη ώχρα - βλ. και § 1.1.2 του Κεφαλαίου 1). Τα φασματικά χαρακτηριστικά FORS της κόκκινης ώχρας, με βασικό συστατικό των αιματίτη και της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη έχουν παρουσιαστεί παραπάνω. Οι σιδηρούχες γαιώδεις χρωστικές παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά FORS, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.15, ενώ, συγκεκριμένα ο ώμος στα 450-480 nm είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα του γκαιτίτη και όχι του αιματίτη.

Στο Σχήμα 2.16 παρουσιάζονται τα φάσματα FORS των επιτόπου μετρήσεων από τις καφέ χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα Νο 82.



Σχήμα 2.15 Φάσματα FORS γαιωδών σιδηρούχων χρωστικών με κύριο συστατικό τον αιματίτη ή τον γκαϊτίτη

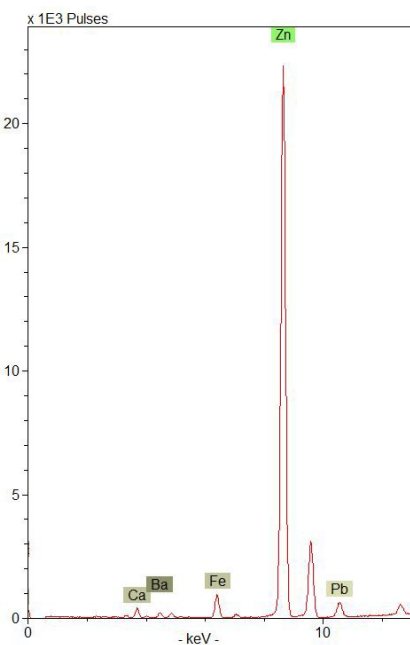


Σχήμα 2.16 Φάσματα FORS των καφέ χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 82 (Εικ. 2.12)

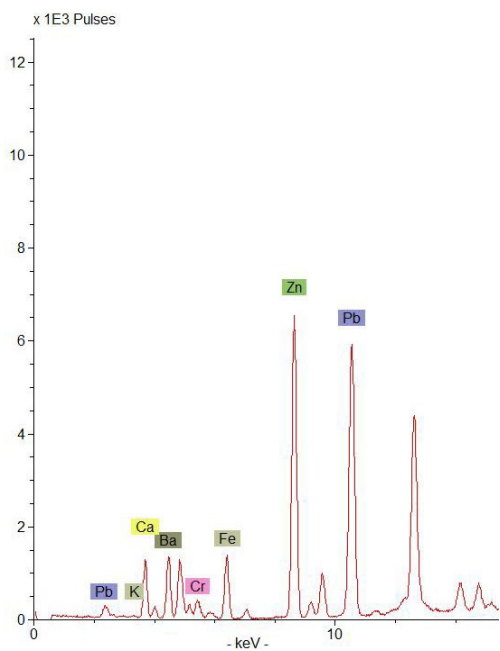
❖ **Κίτρινες και μπλε χρωματικές εντυπώσεις**

Σχετικά με τις κίτρινες και μπλε χρωματικές εντυπώσεις, από την **ανάλυση XRF** προσδιορίζεται ο Zn ως το κύριο στοιχείο. Ο Fe παρουσιάζεται ως δευτερεύον ή στοιχείο σε ίχνη (ειδικά στις ανοιχτόχρωμες μπλε αποχρώσεις), ενώ ο Pb παρουσιάζεται κυρίως σε ίχνη. **Στις περιπτώσεις που ο Pb βρίσκεται σε υψηλή περιεκτικότητα** (πίνακες Νο 1, Νο 7 και Νο

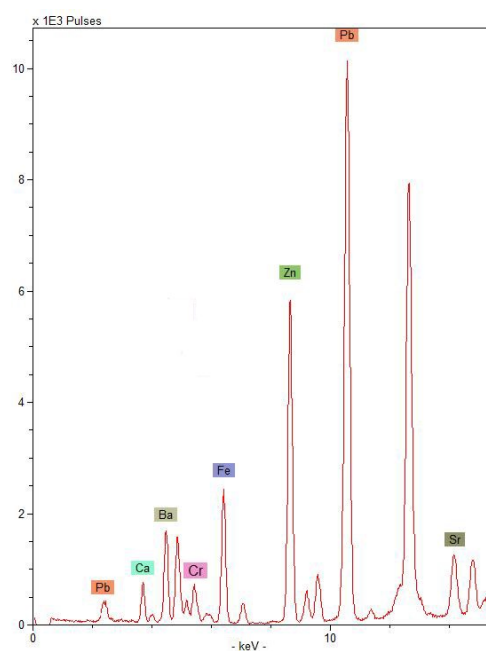
4), είναι πιθανή η ανάμειξη της κίτρινης χρωστικής με λευκό του μολύβδου για την απόδοση ανοιχτόχρωμων εντυπώσεων. Άλλη υπόθεση για αυτές τις περιπτώσεις, που προκύπτει σε συνδυασμό με την παρουσία Cr σε ίχνη, είναι η ανάμειξη της κίτρινης ώχρας με κίτρινο του χρωμίου για την απόδοση πιο φωτεινών κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων.



Σχήμα 2.17 Φάσμα XRF από σημείο κίτρινης χρωματικής εντύπωση του πίνακα No 30 (Εικ. 2.14)



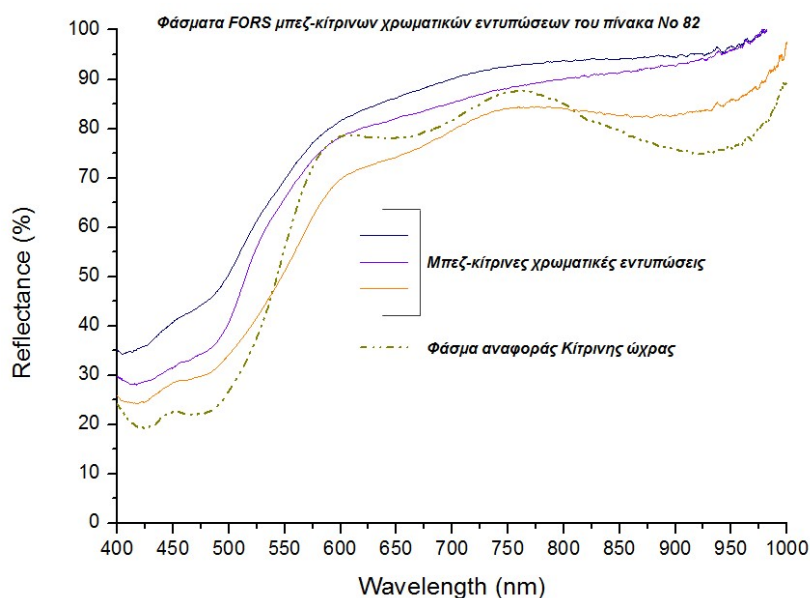
Σχήμα 2.18 Φάσμα XRF από σημείο κίτρινης χρωματικής εντύπωση του πίνακα No 1 (Εικ. 2.13)



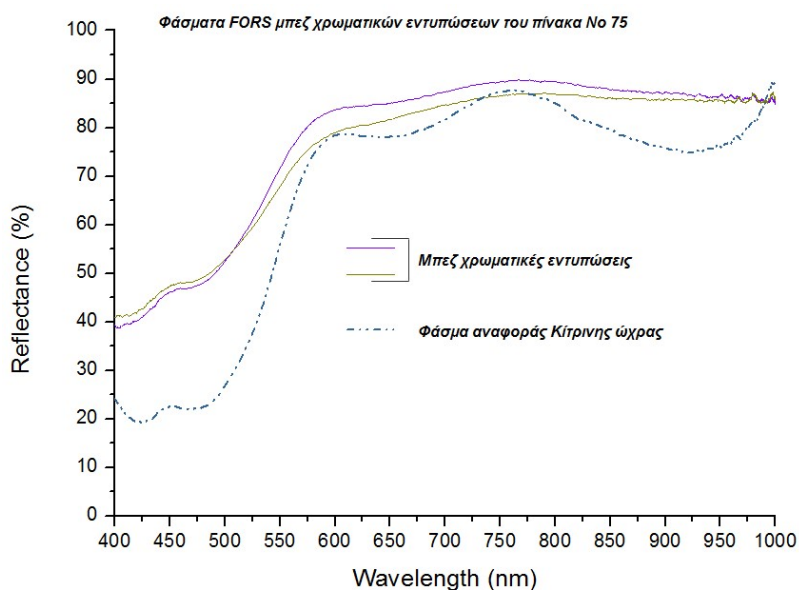
Σχήμα 2.19 Φάσμα XRF από σημείο κίτρινης χρωματικής εντύπωση του πίνακα No 4 (Εικ. 2.18)

Στο Σχήμα 2.17 παρουσιάζεται ένα φάσμα XRF από σημείο κίτρινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 30, όπου δεν παρουσιάζονται ίχνη Cr και η παρουσία Pb είναι σε επίπεδο ιχνών.

Στα Σχήματα 2.18 και 2.19 παρουσιάζονται φάσματα XRF από σημεία κίτρινης χρωματικής εντύπωσης των πινάκων No 1 και No 4, αντίστοιχα, όπου παρουσιάζονται ίχνη Cr, ενώ ο Pb αποτελεί δευτερεύον ή το πρωτεύον στοιχείο.



Σχήμα 2.20 Φάσματα FORS των μπεζ-κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 82 (Εικ. 2.12)

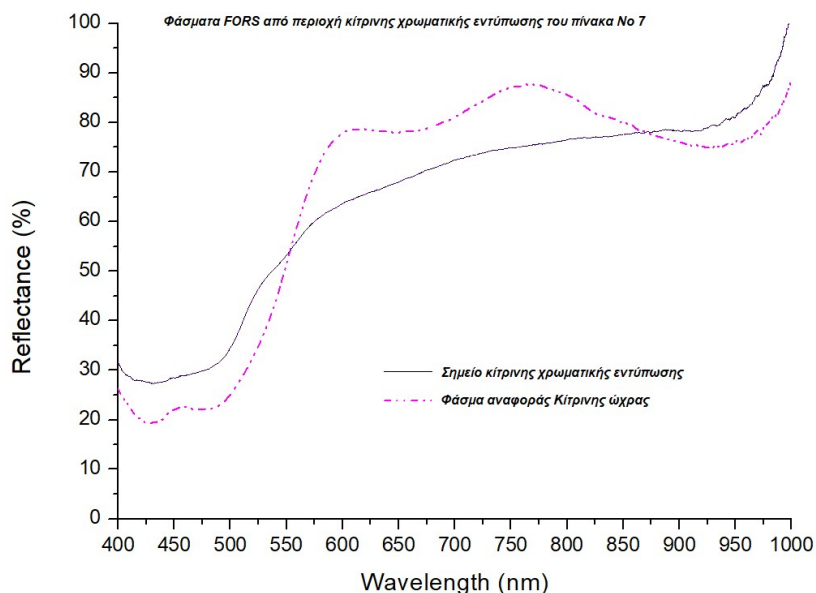


Σχήμα 2.21 Φάσματα FORS των μπεζ χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 75 (Εικ. 2.15)

Στα Σχήματα 2.20 και 2.21 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα φάσματα FORS που ελήφθησαν από σημεία μπεζ-κίτρινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 82 και μπεζ χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 75, αντίστοιχα.

Μέσω της **συγκριτικής ανάλυσης FORS**, καθίσταται εμφανής η **ομοιότητα των περισσότερων φασμάτων με τα χαρακτηριστικά των σιδηρούχων γαιωδών χρωστικών με κύριο συστατικό τον αιματίτη ή τον γκαιτίτη, περισσότερο, με αυτά της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη**. Τα χαρακτηριστικά του φάσματος FORS της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη παρουσιάστηκαν παραπάνω (στις πράσινες χρωματικές εντυπώσεις).

Σε πολλά φάσματα, παρατηρείται **έντονη τάση εξάλειψης των φασματικών χαρακτηριστικών, ειδικά στις ανοιχτόχρωμες μπεζ εντυπώσεις, που οφείλεται στην μεγάλη αραιώση της κίτρινης ώχρας με λευκές χρωστικές** [15, 39, 46, 47] (βλ. και Πίνακα 1 του Παραρτήματος).



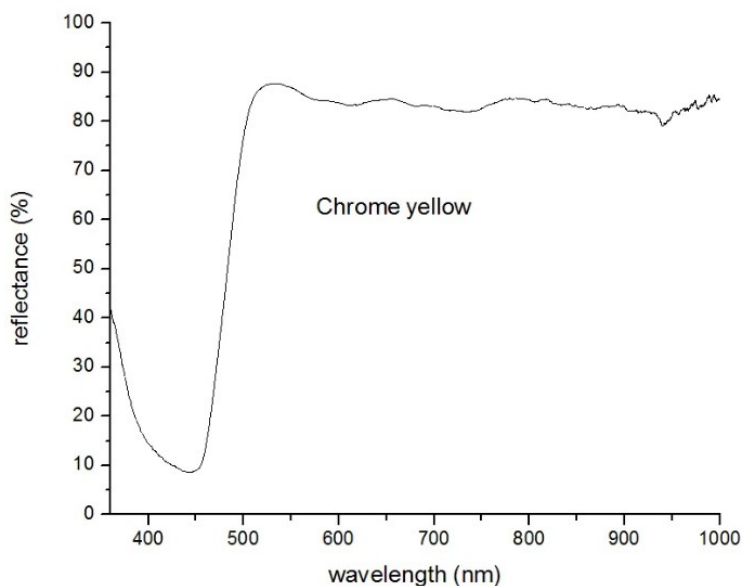
Σχήμα 2.22 Φάσμα FORS από περιοχή κίτρινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 7 (Εικ. 2.16)

Όμως στα φάσματα από τις κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις, συγκεκριμένα των πινάκων Νο 1, Νο 7 και Νο 4, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις οι οποίες πιθανώς οφείλονται στην επιρροή των φασματικών χαρακτηριστικών του κίτρινου του χρωμίου.

Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 2.22 παρουσιάζεται φάσμα FORS από περιοχή κίτρινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 7, μαζί με το φάσμα αναφοράς της κίτρινης ώχρας.

Το φάσμα αναφοράς του κίτρινου του χρωμίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.23 [49]. Το κίτρινο του χρωμίου παρουσιάζει ένα ελάχιστο ανάκλασης γύρω από τα 445 nm, μία αύξηση της έντασης ανάκλασης οξείας κλίσης στην περιοχή 455-510 nm και ένα μέγιστο ανάκλασης στα ~515 nm. Κατά τους Kühn και Curran [50] και ανάλογα με την απόχρωση του κίτρινου του χρωμίου (η οποία είναι εξαρτημένη από την ακριβή σύσταση, βλ. § 2.1.2),

το κίτρινο του χρωμίου παρουσιάζει μια αύξηση της έντασης ανάκλασης οξείας κλίσης από τα 460-490 έως τα 550-580 nm. *Η ανάμειξη κίτρινης ώχρας με κίτρινο του χρωμίου έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία [29, 51]. Επιπλέον, το κίτρινο του χρωμίου αναφέρεται ως συνηθισμένη προσθήκη στην κίτρινη ώχρα [9].*



Σχήμα 2.23 Φάσμα FORS του Κίτρινου του χρωμίου [49]

❖ Άλλες χρωματικές εντυπώσεις

Στους 10 εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης διερεύνησης, εκτός από τις βασικές χρωματικές εντυπώσεις που αναλύθηκαν, παρουσιάζονται, κατά περίπτωση, και άλλες χρωματικές εντυπώσεις.

Στον πίνακα Νο 1 (Εικ. 2.13) παρουσιάζονται **μωβ, γκριζογάλανες** καθώς και **μαύρες** και **γκριζόμαυρες αποχρώσεις**.

Στις **μωβ χρωματικές εντυπώσεις**, μέσω της **ανάλυσης XRF** ταυτοποιούνται ο Zn και ο Pb ως κύρια στοιχεία, ο Fe ως δευτερεύον και τα Ba και Ca σε ίχνη. Τα **φάσματα FORS** παρουσιάζουν ένα μέγιστο (μικρής έντασης) στα ~460 nm, ενώ από τα 650 nm και πάνω παρουσιάζονται τα φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine. Βάσει των παραπάνω, συμπεραίνεται ότι **πιθανώς έχει γίνει ανάμειξη του μπλε ultramarine με το κόκκινο μίνιο και η μεγάλη αραιώση με λευκές χρωστικές για την απόδοση των μωβ χρωματικών εντυπώσεων**.

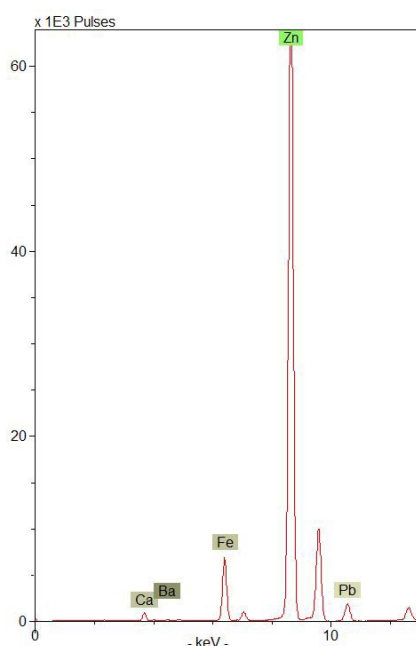
Στις **γκριζογάλανες χρωματικές εντυπώσεις**, με την **ανάλυση XRF** προσδιορίζεται ο Zn ως κύριο στοιχείο, ο Fe ως δευτερεύον και τα Pb, Ba και Ca ως ίχνη. Τα χαρακτηριστικά των **φασμάτων FORS** παρουσιάζονται ασαφή μέχρι τα 625 nm, ενώ από τα 625 nm και πάνω, παρουσιάζονται τα φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine. Σύμφωνα με τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι **πιθανώς έχει πραγματοποιηθεί κάποια ανάμειξη, ενδεχομένως με λευκό, μαύρο και λίγο μπλε ultramarine**. Τα ασαφή φασματικά χαρακτηριστικά δικαιολογούνται από τη συμπεριφορά των λευκών και μαύρων χρωμάτων στη

Φασματοσκοπία FORS, καθώς τα πρώτα δίνουν μεγάλη ένταση ανάκλασης ενώ τα δεύτερα μεγάλη απορρόφηση, ως αναμενόμενο της χρωματικής τους ταυτότητας.

Για τις **μαύρες και γκριζόμαυρες χρωματικές εντυπώσεις**, με την **ανάλυση XRF** προσδιορίζονται τα ίδια στοιχεία, στην ίδια ένταση, όπως στις γκριζογάλανες, ενώ τα **φάσματα FORS** παρουσιάζουν ασαφή φασματικά χαρακτηριστικά, έτσι δεν προκύπτουν βέβαια συμπεράσματα.

Στους **πίνακες Νο 66** (Εικ. 2.17) και **Νο 4** (Εικ. 2.18) παρουσιάζονται **γαλάζιες-μωβ** αποχρώσεις, για τις οποίες, μέσω της **ανάλυσης XRF**, προσδιορίζονται ο Zn ως κύριο στοιχείο, ο Pb ως δευτερεύον και τα Ba, Fe και Ca ως ίχνη. Τα χαρακτηριστικά των **φασμάτων FORS από τον πίνακα Νο 66** παρουσιάζουν ομοιότητα με αυτά του ultramarine και διαφοροποιούνται ως προς την ένταση της ανάκλασης (μεγαλύτερη), το μέγιστο ανάκλασης (ελαφρώς μετατοπισμένο στα 460-470 nm) ενώ, γενικά, τα χαρακτηριστικά είναι λιγότερο έντονα, ωστόσο είναι εμφανή. Τα **φάσματα FORS από τον πίνακα Νο 4** παρουσιάζουν ασαφή φασματικά χαρακτηριστικά σε μήκη κύματος μικρότερα από 625 nm και ομοιότητα με τα χαρακτηριστικά του ultramarine σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 625 nm. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι **πιθανώς έχει χρησιμοποιηθεί ultramarine πολύ αραιωμένο με λευκές χρωστικές**. Επιπλέον, **πιθανόν να έχει αναμιχθεί και μικρή ποσότητα μινίου για την επίτευξη ελαφρώς μωβ απόχρωσης**, κάτι που προκύπτει από την χρωματική ταυτότητα και τη σημαντική παρουσία Pb στα φάσματα XRF. Τα φάσματα FORS δεν υποδεικνύουν την παρουσία μινίου, ωστόσο, αυτό δικαιολογείται, καθώς η προσθήκη του μινίου πιθανότατα είναι πολύ μικρή.

Στον **πίνακα Νο 4** (Εικ. 2.18) παρουσιάζονται και **γκρίζες χρωματικές εντυπώσεις**, για τις οποίες, μέσω της **ανάλυσης XRF** προσδιορίζονται ο Zn ως κύριο στοιχείο, ο Fe ως δευτερεύον και τα Pb, Ca και Ba ως ίχνη. Τα **φάσματα FORS**, λόγω της πολύ σκούρας απόχρωσης, που προκαλεί μεγάλη απορρόφηση, δεν έδωσαν σαφή χαρακτηριστικά, έτσι δεν προκύπτουν βέβαια συμπεράσματα.



Σχήμα 2.24 Φάσμα XRF από σημείο μαύρης χρωματικής εντύπωση του πίνακα Νο 25

Στους πίνακες No 25 (Εικ. 2.20) και No 1 (Εικ. 2.13) παρουσιάζονται περιοχές **μαύρης χρωματικής εντύπωσης**. Στο Σχήμα 2.24 παρουσιάζεται φάσμα XRF, από σημείο μαύρης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 25. Για τις μαύρες εντυπώσεις, δεν κατέστη δυνατό να εξαχθούν βέβαια συμπεράσματα. Συγκεκριμένα, τα φάσματα FORS από αυτά τα σημεία παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση, βάσει χρωματικής ταυτότητας. **Η σημαντική παρουσία του Fe στα φάσματα XRF θα μπορούσε να υποδεικνύει την παρουσία μαγνητίτη, ενώ, άλλη υπόθεση αφορά σε ανάμειξη σκούρας καφέ σιδηρούχας γαιώδους χρωστικής με μαύρο του άνθρακα.**

2.2.5.2 Αποτελέσματα in-situ XRF και FORS - Τοιχογραφία (Α' μεθοδολογία)

Στην Α' φάση διερεύνησης, με την Α' μεθοδολογία, μελετήθηκε και μία τοιχογραφία του Θεόφιλου (Εικ. 2.22), από τις ελάχιστες τοιχογραφίες του που σώζονται, με σκοπό τη σύγκριση των χρωστικών που χρησιμοποιούσε ο Θεόφιλος στις τοιχογραφίες και στους πίνακες ζωγραφικής.

Στον Πίνακα 2 του Παραρτήματος παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επιτόπου εφαρμογή της Φασματοσκοπίας FORS και της Φασματοσκοπίας XRF στις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις της εξεταζόμενης τοιχογραφίας, ανά χρωματική εντύπωση.

Στο Σχήμα 2.25 παρουσιάζεται ενδεικτικά ένα φάσμα XRF από σημείο λευκής χρωματικής εντύπωσης που αποκαλύπτει την υψηλή περιεκτικότητα σε Ca, ως το κύριο συστατικό, υποδηλώνοντας την **κυρίαρχη παρουσία λευκής γης** (ασβεστίτης - CaCO_3 , γύψος - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Τα στοιχεία Zn, Pb, Fe και Ba παρουσιάζονται σε ίχνη. Σχετικά με τα Zn, Pb και Ba, **μπορεί να υποτεθεί η παρουσία, σε πολύ μικρές ποσότητες, λιθοπονίου και πιθανώς λευκού του ψευδαργύρου καθώς και λευκού του μολύβδου**. Η παρουσία του Fe σε ίχνη πιθανότατα σχετίζεται με την παρουσία σιδηρούχων ορυκτών στο κονίαμα.

Παράλληλα, υψηλό περιεχόμενο σε Ca παρουσιάζεται στα φάσματα XRF από όλες σχεδόν τις χρωματικές εντυπώσεις, κάτι που μας επιτρέπει να υποθέσουμε ότι για τη δημιουργία της τοιχογραφίας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας -fresco (βλ. και Πίνακα 2 του Παραρτήματος).

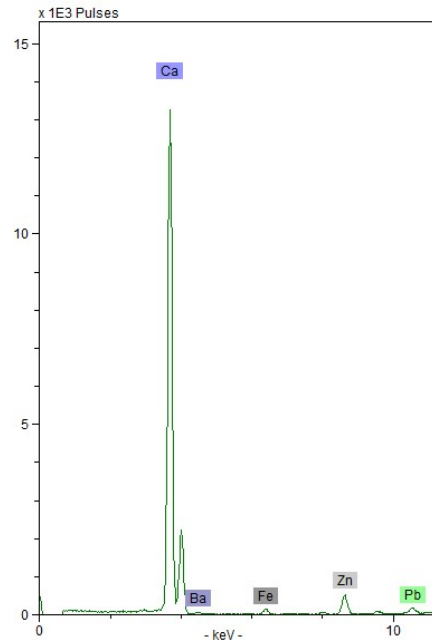
Από τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του Πίνακα 2 (Παράρτημα), προκύπτει ότι **δεν υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις χρησιμοποιούμενες χρωστικές για την απόδοση των χρωματικών εντυπώσεων, εκτός των λευκών.**

Συγκεκριμένα, για την απόδοση των **μπλε εντυπώσεων**, χρησιμοποιήθηκε το *ultramarine*, ενώ για τις **γαλάζιες**, το *ultramarine* **αραιώθηκε με μεγάλη ποσότητα των λευκών χρωστικών.**

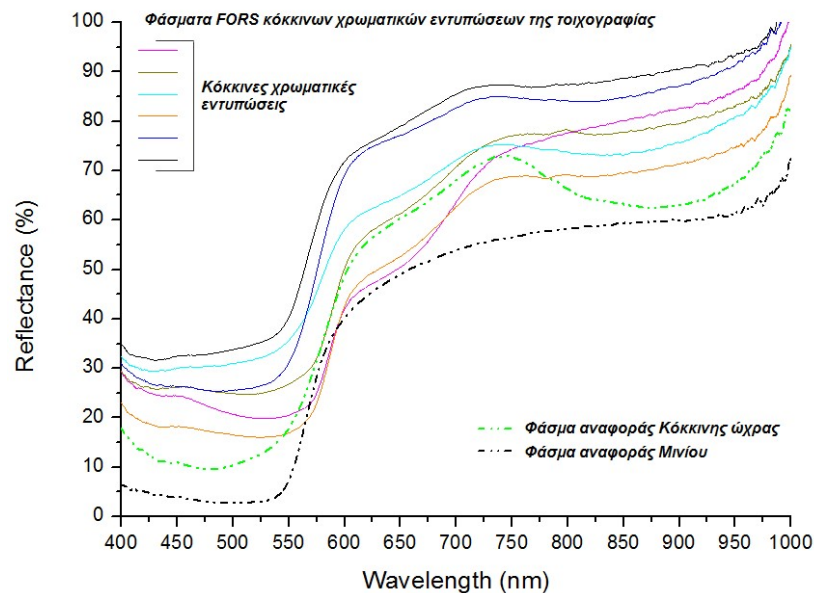
Οι **λευκές χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν για τις αραιώσεις περιλαμβάνουν τη λευκή γη αλλά και το λιθοπόνιο και πιθανώς το λευκό του ψευδαργύρου καθώς και το λευκό του μολύβδου.**

Οι **πράσινες χρωματικές εντυπώσεις**, πιθανώς έχουν προκύψει από **ανάμειξη της κίτρινης ώχρας με ultramarine**, όπως και στους εξεταζόμενους πίνακες (§ 2.2.5.1).

Οι καστανωπές αποχρώσεις (καφέ και μπεζ) όπως και οι μπορντό έχουν προκύψει από τη χρήση γαιωδών χρωστικών με κύριο συστατικό τον αιματίτη ή τον γκαϊτίτη, όπως το *carot mortuum* ή κάποια κόκκινη ή καστανή ώχρα.



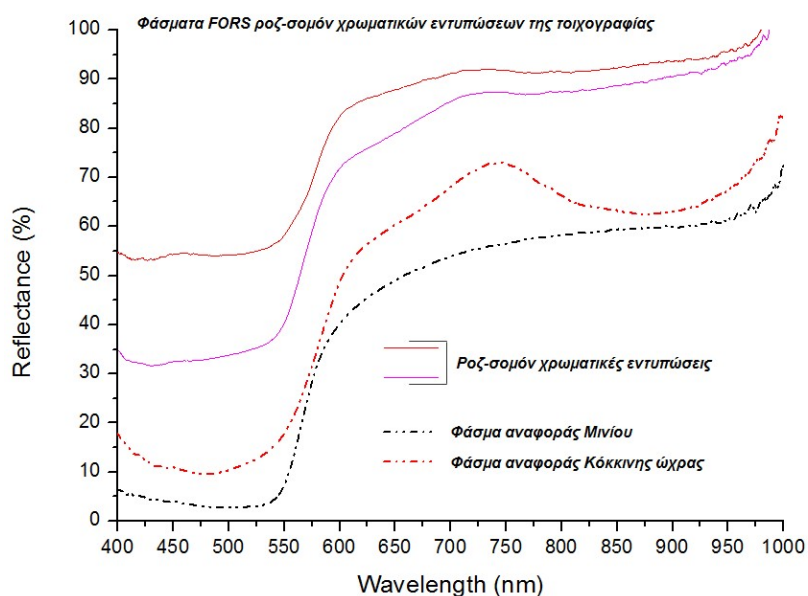
Σχήμα 2.25 Φάσμα XRF από σημείο λευκής χρωματικής εντύπωση της τοιχογραφίας (Εικ. 2.22)



Σχήμα 2.26 Φάσματα FORS των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας (Εικ. 2.22)

Οι κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις έχουν προκύψει από την ανάμειξη μινίου (που προσδιορίζεται κυρίως από την ανάλυση XRF που αποκαλύπτει την υψηλή περιεκτικότητα σε Pb) και γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη (που προσδιορίζεται κυρίως από τη συγκριτική ανάλυση FORS). Στο Σχήμα 2.26 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα

φάσματα FORS που ελήφθησαν από τις κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις της τοιχογραφίας. Από τη συγκριτική ανάλυση συμπεραίνεται η ομοιότητα των φασμάτων με τη φάσμα αναφοράς της κόκκινης ώχρας (βλ. ανάλυση στην § 2.2.5.1 για τις κόκκινες και κοκκινωπές αποχρώσεις και τα φασματικά χαρακτηριστικά της κόκκινης ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη).



Σχήμα 2.27 Φάσματα FORS των ροζ-σομόν χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας (Εικ. 2.22)

Οι ροζ-σομόν αποχρώσεις πιθανότατα έχουν προκύψει από την **ανάμειξη μινίου και κόκκινης ώχρας (αιματίτη), σε μικρή ποσότητα** (βάσει των φασμάτων XRF), **πολύ αραιωμένων με τις προαναφερθείσες λευκές χρωστικές**. Στο Σχήμα 2.27 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα φάσματα FORS, που ελήφθησαν από περιοχές ροζ-σομόν χρωματικής εντύπωσης, μαζί με τα φάσματα αναφοράς του μινίου και της κόκκινης ώχρας.

2.2.5.3 Αποτελέσματα in-situ DOM, XRF και FORS - Ζωγραφικοί πίνακες σε καμβά (Β' μεθοδολογία)

➤ Αποτελέσματα in-situ DOM

Οι Εικόνες DOM (60x) που παρουσιάζονται στη συνέχεια (Εικ. 2.28-2.54) ελήφθησαν από τις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των εξεταζόμενων πινάκων της Β' φάσης διερεύνησης.

- ❖ Οι Εικόνες 2.28-2.39 ελήφθησαν από περιοχές διαφόρων χρωματικών εντυπώσεων του **πίνακα Νο 26** (Εικ. 2.23). Από την κάθε μία προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις.

Στην Εικόνα 2.28 φαίνεται περιοχή μπλε χρωματικής εντύπωσης στην οποία διακρίνεται και χρωστική ουσία πράσινου χρώματος. Επίσης, είναι εμφανής η ύφανση του καμβά.

Η Εικόνα 2.29 είναι από περιοχή γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης. Η χρωματική επίστρωση φαίνεται πολύ αραιή, ενώ διακρίνεται καθαρά η ύφανση του καμβά.

Στην Εικόνα 2.30 εικονίζεται περιοχή πράσινης χρωματικής εντύπωσης με απόχρωση φωτεινή, όπως αυτή του μαλαχίτη. Η περιοχή βρίσκεται σε επαφή με άλλη, καφέ χρωματικής εντύπωσης και επίσης είναι εμφανής η ύφανση του καμβά, κυρίως στην πράσινη περιοχή.

Στην Εικόνα 2.31 εικονίζεται περιοχή σκούρας πράσινης χρωματικής εντύπωσης μέσα στην οποία διακρίνεται και χρωστική ουσία μπλε χρώματος. Η περιοχή είναι σε επαφή με άλλη, καφέ χρώματος, η οποία είναι επίσης σε επαφή με άλλη περιοχή μπλε χρώματος. Φαίνεται ότι χρωστική από τη μπλε περιοχή έχει αναμιχθεί στην καφέ αλλά και στην πράσινη.

Στην Εικόνα 2.32 φαίνεται περιοχή πράσινης χρωματικής εντύπωσης στην οποία είναι εμφανής η παρουσία και χρωστικής άλλου χρώματος. Επίσης, είναι εμφανής η ύφανση του καμβά κατά τόπους.

Στην Εικόνα 2.33 παρουσιάζεται περιοχή πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης. Η απόχρωση είναι φωτεινή, όπως αυτή του μινίου, ενώ η χρωματική επίστρωση είναι συνεχής.

Η Εικόνα 2.34 έχει ληφθεί από περιοχή ανοιχτόχρωμης καφέ εντύπωσης. Παρουσιάζεται ως αραιή στρώση, καθώς είναι ιδιαίτερα εμφανής η ύφανση του καμβά, ενώ παρουσιάζεται και χρωστική άλλου χρώματος, ίσως μπλε.

Η Εικόνα 2.35 έχει ληφθεί από περιοχή σκούρας καφέ χρωματικής εντύπωσης. Κατά τόπους είναι εμφανής η ύφανση του καμβά, ενώ κατά τόπους παρουσιάζεται μια πρασινωπή απόχρωση.

Η Εικόνα 2.36 έχει ληφθεί από περιοχή καφέ χρώματος σε επαφή με περιοχή κίτρινου χρώματος, πάνω στην οποία έχει επιστρωθεί λίγο λευκό χρώμα. Στην κίτρινη περιοχή διακρίνεται και χρωστική άλλου χρώματος.

Στην Εικόνα 2.37 όπου εικονίζεται κίτρινη φωσφοριζέ - λαχανί περιοχή, είναι διακριτή χρωστική ουσία άλλου χρώματος, μάλλον πράσινου, ή μπλε που φαίνεται πράσινη στο κίτρινο φόντο.

Η Εικόνα 2.38 έχει ληφθεί από περιοχή μωβ χρωματικής εντύπωσης. Η χρωματική επίστρωση φαίνεται αραιή, καθώς είναι ιδιαίτερα εμφανής η ύφανση του καμβά, ενώ διακρίνονται και χρωστικές κόκκινου χρώματος (κυρίως) και μπλε (λιγότερο). Είναι πιθανό, λοιπόν, η χρωματική εντύπωση αυτή να έχει προκύψει από ανάμειξη μπλε και κόκκινης χρωστικής.

Τέλος, η Εικόνα 2.39 έχει ληφθεί από περιοχή ροζ-καφέ χρωματικής εντύπωσης. Αυτή η εντύπωση, πιθανώς έχει προκύψει από χρωστική φωτεινού κόκκινου χρώματος, όπως του μινίου και από χρωστική γήινου κοκκινωπού ή καστανωπού χρώματος, όπως αυτό μιας ώχρας. Επίσης, σε μερικά σημεία διακρίνεται και χρωστική μαύρου χρώματος, ενώ, κατά τόπους είναι εμφανής και η ύφανση του καμβά.

- ❖ Οι Εικόνες 2.40-2.48 ελήφθησαν από περιοχές διαφόρων χρωματικών εντυπώσεων του **πίνακα Νο 11** (Εικ. 2.25).

Η Εικόνα 2.40 έχει ληφθεί από περιοχή που δεν παρουσιάζει χρωματική εντύπωση, η οποία εικονίζει μόνο τον καμβά και είναι αντιπροσωπευτική της εικόνας που παρουσιάζει ο καμβάς σε όλους τους εξεταζόμενους πίνακες.

Η Εικόνα 2.41 έχει ληφθεί από περιοχή λευκής χρωματικής εντύπωσης. Η επίστρωση φαίνεται μεγάλου πάχους και επίσης είναι εμφανής η δημιουργία ρωγμών («κρακελάρισμα»).

Στην Εικόνα 2.42 παρουσιάζεται μια περιοχή κόκκινης φωτεινής χρωματικής εντύπωσης, όπου κατά τόπους είναι εμφανής ο καμβάς, σε επαφή με περιοχή γήινου κόκκινου χρώματος.

Η Εικόνα 2.43 έχει ληφθεί από περιοχή καφέ ανοιχτόχρωμης εντύπωσης. Κατά τόπους παρουσιάζεται μια κόκκινη φωτεινή απόχρωση, ενώ σε άλλες περιοχές η απόχρωση εμφανίζεται κιτρινωπή.

Η Εικόνα 2.44 έχει ληφθεί από περιοχή επίστρωσης κιτρινωπού (γήινου) χρώματος πάνω σε γαλάζιο φόντο. Είναι εμφανές ότι η επίστρωση αυτή έχει «κρακελάρει», ενώ μέσα από τις ρωγμές ξεπροβάλλουν ίνες γαλάζιου χρώματος.

Η επίστρωση γαλάζιου χρώματος που εικονίζεται στην Εικόνα 2.45 είναι αραιή και δεν παρουσιάζει συνέχεια, καθώς είναι ιδιαίτερα εμφανής ο καμβάς.

Στην Εικόνα 2.46 φαίνεται μια περιοχή μπλε χρωματικής εντύπωσης, στην οποία παρουσιάζεται και πράσινο χρώμα. Κατά τόπους είναι εμφανής η ύφανση του καμβά.

Στην Εικόνα 2.47 παρουσιάζεται περιοχή πράσινης φωτεινής χρωματικής εντύπωσης, όπως αυτής του μαλαχίτη. Και σε αυτή είναι κατά τόπους εμφανής η ύφανση του καμβά.

Τέλος, στην Εικόνα 2.48 εικονίζεται περιοχή με πολλά χρώματα. Καφέ, στην οποία διακρίνεται και μπλε χρώμα, μια μικρής έκτασης μπλε περιοχή στην οποία διακρίνεται και πράσινο χρώμα, μια περιοχή με πολύ αραιή επίστρωση πράσινου φωτεινού χρώματος, στην οποία κατά τόπους διακρίνεται και λίγο μπλε.

- ❖ Οι Εικόνες 2.49-2.54 ελήφθησαν από περιοχές διαφόρων χρωματικών εντυπώσεων του **πίνακα Νο 19** (Εικ. 2.26).

Στην Εικόνα 2.49 παρουσιάζεται περιοχή γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης, η οποία κατά τόπους φαίνεται πράσινη.

Η Εικόνα 2.50 έχει ληφθεί από περιοχή πολύ αραιής χρωματικής επίστρωσης, η οποία κατά τόπους είναι ροζ χρώματος και σε κάποια σημεία καφέ.

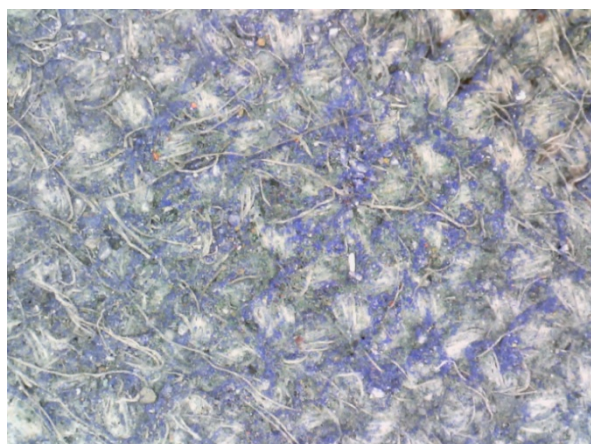
Στην Εικόνα 2.51 παρουσιάζεται περιοχή με πολλά χρώματα, από αριστερά προς τα δεξιά, σκούρο καφέ, πορτοκαλί-κόκκινο φωτεινό, κίτρινο φωτεινό, ροζ που φαίνεται να έχει εφαρμοστεί πάνω σε πορτοκαλί και σκούρο καφέ προς το μαύρο.

Στην Εικόνα 2.52 φαίνεται μια συνεκτική και πυκνή πρασινόμαυρη χρωματική επίστρωση. Το πράσινο αυτό, δεν φαίνεται φωτεινό όπως στις Εικόνες από τους πίνακες Νο 26 και Νο 11. Επίσης, διακρίνεται κόκκος πράσινου χρώματος μέσα στην επίστρωση. Συνολικά, αριστερά η εντύπωση είναι πιο πρασινωπή, ενώ δεξιά είναι πιο σκούρα καστανωπή προς μαύρη.

Στην Εικόνα 2.53 εικονίζεται περιοχή πράσινης χρωματικής εντύπωσης. Και εδώ, το πράσινο αυτό φαίνεται ότι δεν είναι φωτεινής απόχρωσης. Στην Εικόνα διακρίνεται και κόκκος πράσινου χρώματος, ενώ διακρίνονται και άλλα χρώματα διάσπαρτα στην περιοχή, κόκκινο φωτεινό, κίτρινο και ίσως μπλε. Κατά τόπους η περιοχή παρουσιάζει μια καστανωπή - καστανοκόκκινη απόχρωση.

Τέλος, στην Εικόνα 2.54 παρουσιάζεται περιοχή με πολλά χρώματα, μια καφέ όπου διάσπαρτα διακρίνονται και άλλα χρώματα, μια γαλάζια στην οποία διακρίνονται και χρωστικές μπλε και λευκές και μια περιοχή λευκού χρώματος.

Εικόνες DOM από τον πίνακα No 26



Εικόνα 2.28 Εικόνα DOM από τον πίνακα No 26 από περιοχή μπλε χρωματικής εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.29 Εικόνα DOM από τον πίνακα No 26 από περιοχή γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.30 Εικόνα DOM από τον πίνακα No 26. Περιοχή πράσινης φωτεινής σε επαφή με καφέ χρωματικής εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.31 Εικόνα DOM από τον πίνακα No 26. Περιοχή σκούρας πράσινης σε επαφή με σκούρας καφέ εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.32 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 26 από περιοχή πράσινης χρωματικής εντύπωσης (60x)



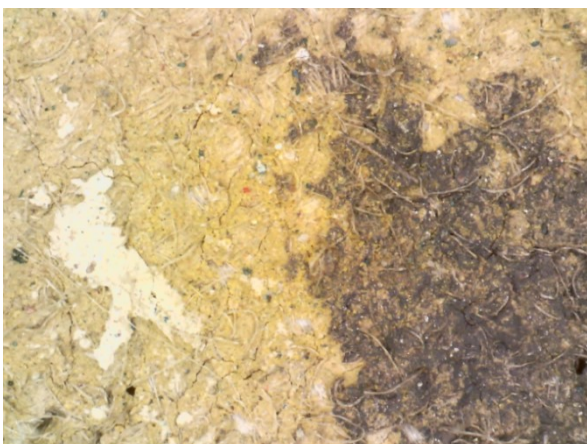
Εικόνα 2.33 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 26 από περιοχή πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης (60x)



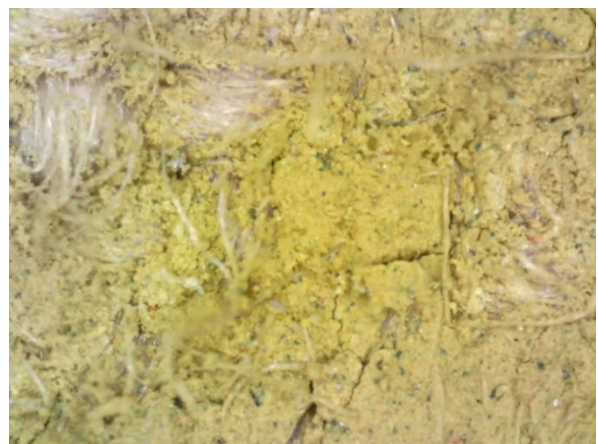
Εικόνα 2.34 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 26 από περιοχή ανοιχτόχρωμης καφέ εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.35 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 26 από περιοχή σκούρας καφέ χρωματικής εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.36 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 26. Περιοχή με λευκό πάνω σε κίτρινο και καφέ (60x)



Εικόνα 2.37 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 26 από περιοχή κίτρινης φωσφοριζέ - λαχανί χρωματικής εντύπωσης (160x)



Εικόνα 2.38 Εικόνα DOM από τον πίνακα No 26 από περιοχή μωβ χρωματικής εντύπωσης (60x)

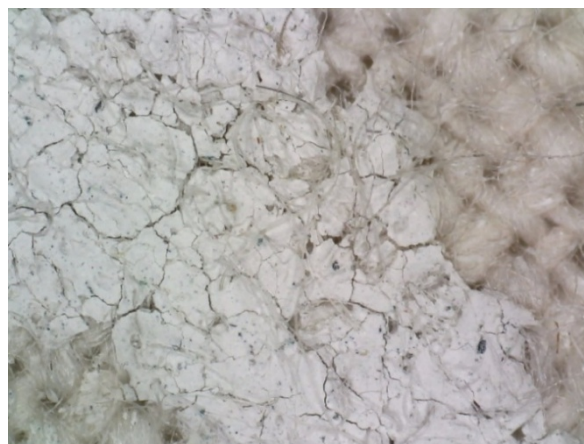


Εικόνα 2.39 Εικόνα DOM από τον πίνακα No 26 από περιοχή ροζ-καφέ χρωματικής εντύπωσης (60x)

Εικόνες DOM από τον πίνακα No 11



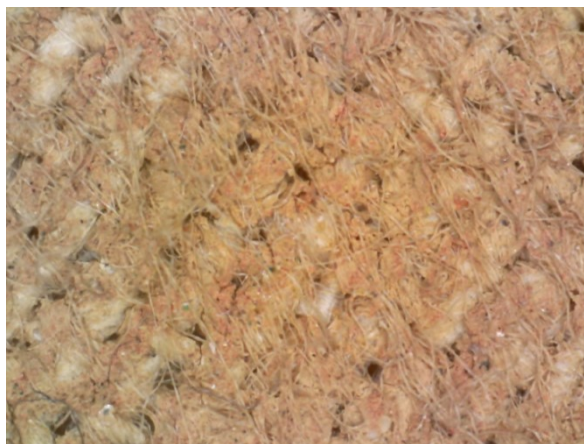
Εικόνα 2.40 Εικόνα DOM από τον πίνακα No 11 Περιοχή του καμβά χωρίς χρώμα (60x)



Εικόνα 2.41 Εικόνα DOM από τον πίνακα No 11. Περιοχή με λευκό και περιοχή χωρίς χρώμα (60x)



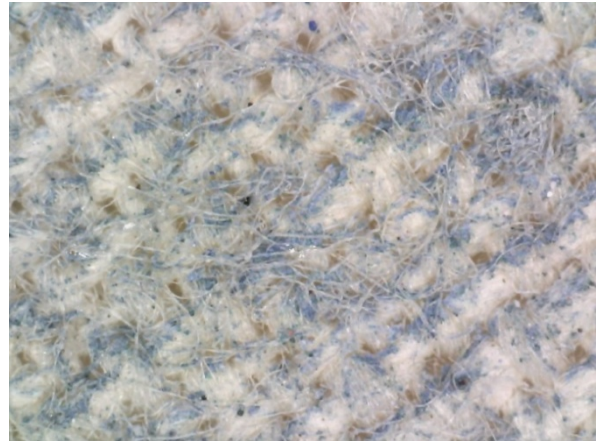
Εικόνα 2.42 Εικόνα DOM από τον πίνακα No 11. Περιοχή κόκκινης φωτεινής σε επαφή με κόκκινης θερμής εντύπωσης (60x)



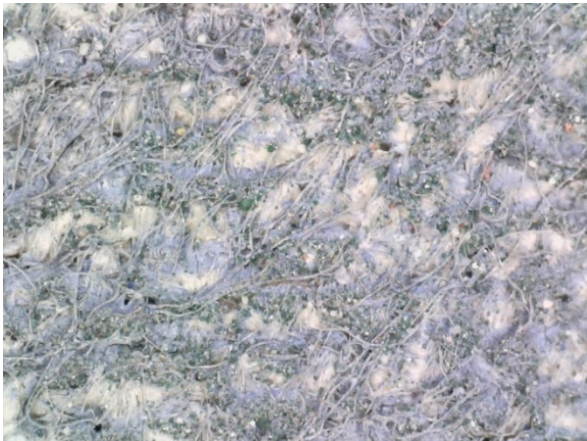
Εικόνα 2.43 Εικόνα DOM από τον πίνακα No 11 από περιοχή καφέ ανοιχτής χρωματικής εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.44 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 11. Περιοχή με κίτρινο σε γαλάζιο φόντο (60x)



Εικόνα 2.45 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 11 από περιοχή γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.46 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 11 από περιοχή μπλε χρωματικής εντύπωσης (60x)

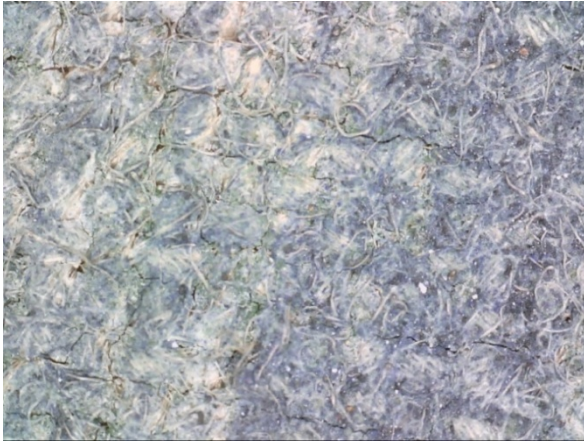


Εικόνα 2.47 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 11 από περιοχή πράσινης χρωματικής εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.48 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 11 Περιοχή με καφέ, μπλε και πράσινο (60x)

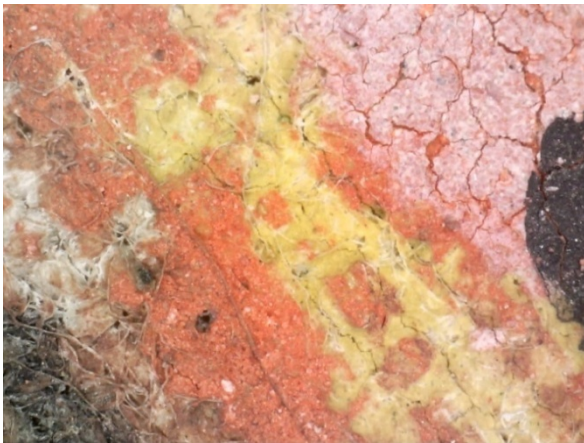
Εικόνες DOM από τον πίνακα Νο 19



Εικόνα 2.49 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 19 από περιοχή γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.50 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 19 από περιοχή με ροζ με καφέ (60x)



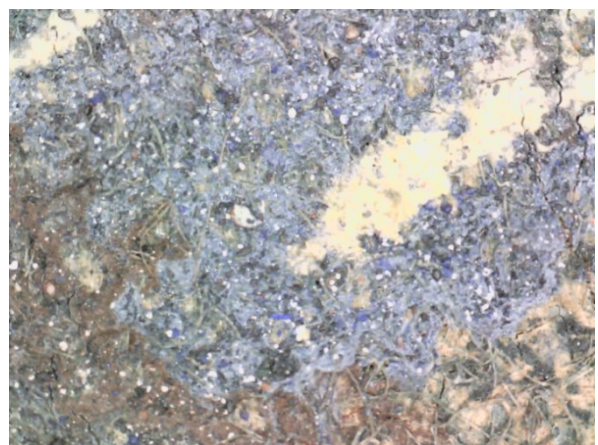
Εικόνα 2.51 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 19 Περιοχή με πολλά χρώματα (60x)



Εικόνα 2.52 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 19 από περιοχή πρασινόμαυρης χρωματικής εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.53 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 19 από περιοχή πράσινης χρωματικής εντύπωσης (60x)



Εικόνα 2.54 Εικόνα DOM από τον πίνακα Νο 19. Περιοχή με πολλά χρώματα (60x)

➤ **Αποτελέσματα in-situ XRF και FORS**

Στον Πίνακα 3 του Παραρτήματος παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επιτόπου εφαρμογή της Φασματοσκοπίας FORS και της Φασματοσκοπίας XRF στις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των εξεταζόμενων πινάκων της Β' φάσης διερεύνησης, ανά πίνακα και ανά χρωματική εντύπωση. Τα στοιχεία που ταυτοποιούνται μέσω της XRF παρουσιάζονται στον Πίνακα ως κύρια, δευτερεύοντα και ίχνη. Ο χαρακτηρισμός πραγματοποιείται βάσει και των Εικόνων DOM 2.28-2.54, που παρουσιάστηκαν παραπάνω.

❖ **Λευκές χρωματικές εντυπώσεις**

Η ανάλυση των **φασμάτων XRF** που ελήφθησαν επιτόπου από τους εξεταζόμενους πίνακες στη Β' φάση διερεύνησης οδήγησαν στα ακόλουθα αποτελέσματα.

Στον **πίνακα Νο 26** (Εικ. 2.23), προσδιορίζονται ο Zn ως κύριο στοιχείο, ο Pb και το Ba ως δευτερεύοντα, ενώ ο Fe παρουσιάζεται σε ίχνη. Τα παραπάνω παραπέμπουν στη **χρήση λιθοπονίου και πιθανώς λευκού του ψευδαργύρου καθώς και λευκού του μολύβδου** για την απόδοση των λευκών χρωματικών εντυπώσεων σε αυτόν τον πίνακα.

Ο πίνακας Νο 71 δεν παρουσιάζει λευκές χρωματικές εντυπώσεις.

Στον **πίνακα Νο 11** (Εικ. 2.25), προσδιορίζεται ο Zn ως το κύριο στοιχείο, ενώ τα στοιχεία Pb, Fe, Ba, Ca αλλά και Ti παρουσιάζονται σε ίχνη. Τα παραπάνω παραπέμπουν στη **χρήση κυρίως του λευκού του ψευδαργύρου** για την απόδοση των λευκών χρωματικών εντυπώσεων σε αυτόν τον πίνακα. Η παρουσία των ιχνοστοιχείων οδηγεί στην υπόθεση ότι **παρουσιάζονται προσμίξεις και άλλων λευκών χρωστικών ουσιών**, ενώ συγκεκριμένα η παρουσία Ti δεν οφείλεται απαραίτητα σε εσκεμμένη χρήση του λευκού του τιτανίου (TiO₂) αλλά μπορεί να υποδεικνύει την παρουσία των ανάλογων ορυκτών ανατάση ή ρουτίλιο, ως πρόσμειξη της λευκής γης [6] η οποία πιθανόν να είναι παρούσα, βάσει του Ca.

Στον **πίνακα Νο 19** (Εικ. 2.26), το κύριο στοιχείο είναι ο Zn, το δευτερεύον το Ba, ενώ τα στοιχεία Pb, Fe και Ca παρουσιάζονται σε ίχνη. Τα παραπάνω παραπέμπουν στη **χρήση κυρίως του λιθοπονίου και πιθανώς του λευκού του ψευδαργύρου**, για την απόδοση των λευκών χρωματικών εντυπώσεων σε αυτόν τον πίνακα. **Το λευκό του μολύβδου και η λευκή γη πιθανώς παρουσιάζονται σε πολύ μικρές ποσότητες.**

Επιπλέον, **όλα τα παραπάνω στοιχεία παρουσιάζονται σε όλα τα εξεταζόμενα σημεία των πινάκων, ανεξαρτήτως χρωματικής απόχρωσης**, κάτι που επιτρέπει την υπόθεση της **χρήσης των προαναφερθέντων λευκών χρωστικών και για την αραίωση των χρωμάτων και ως υλικό προετοιμασίας του καμβά** (λαμβάνοντας υπόψη και το βάθος διείδυσης των ακτίνων X στη Φασματοσκοπία XRF) [6, 15, 27, 29, 38, 39, 46, 47].

❖ **Μπλε και γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις**

Στον **πίνακα Νο 26** (Εικ. 2.23), από τα **φάσματα XRF** των **μπλε χρωματικών εντυπώσεων** προσδιορίζονται τα στοιχεία Zn και Pb ως πρωτεύοντα, ο Cu ως δευτερεύον ενώ τα Fe, Ba και Ca παρουσιάζονται σε ίχνη. Στις **γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις**

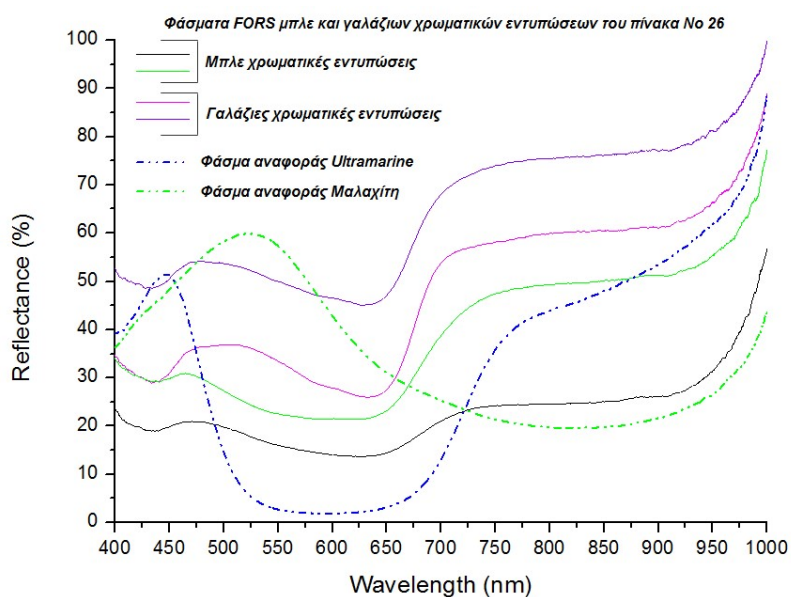
προσδιορίζονται ο Zn, ως κύριο, τα Pb και Fe, ως δευτερεύοντα στοιχεία και τα Cu, Ba και Ca σε ίχνη.

Στο Σχήμα 2.28 παρουσιάζονται τα **φάσματα FORS** που ελήφθησαν από τις περιοχές μπλε και γαλάζιας χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 26. Στο ίδιο Σχήμα παρουσιάζονται και τα φάσματα αναφοράς του ultramarine και του μαλαχίτη, για λόγους σύγκρισης.

Ο μαλαχίτης παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης στα 520-530 nm, ενώ χαρακτηρίζεται από ισχυρή απορρόφηση από τα 700 nm και πάνω [39, 47].

Τα φάσματα FORS των μετρήσεων από τις **μπλε περιοχές** παρουσιάζουν μέγιστο ανάκλασης στα 475 nm χαμηλής έντασης, τα φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine μεταξύ 525 και 700 nm (αναφέρθηκαν στην § 2.2.5.1) [15, 46, 47], ενώ από τα 700 nm και πάνω τα χαρακτηριστικά προσομοιάζουν περισσότερο σε αυτά του μαλαχίτη $[Cu_2(OH)_2CO_3]$ ή $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

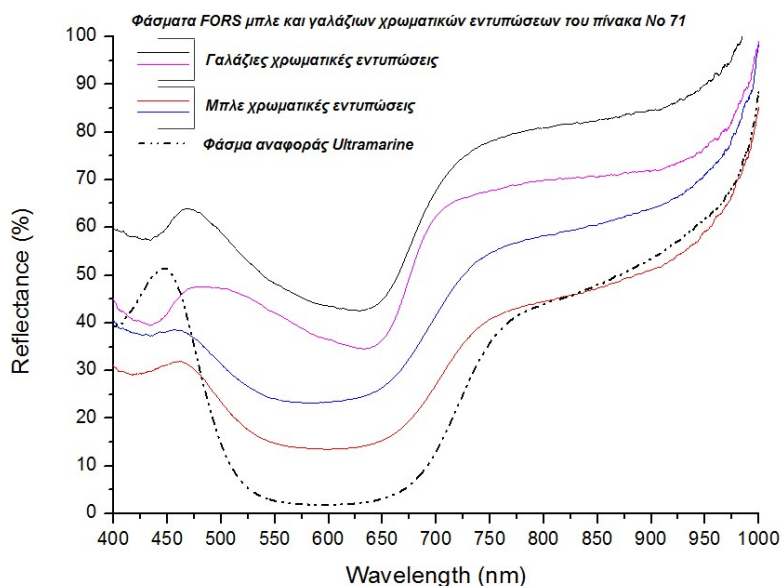
Τα φάσματα FORS που ελήφθησαν από τις **περιοχές γαλάζιου χρώματος** παρουσιάζουν μέγιστο ανάκλασης στα 500 nm, ενώ από τα 650 nm και πάνω, τα χαρακτηριστικά προσομοιάζουν περισσότερο σε αυτά του ultramarine. Οι διαφοροποιήσεις των φασμάτων, από το φάσμα αναφοράς του ultramarine, οφείλονται στην μεγάλη αραίωση και στην ανοιχτόχρωμη εντύπωση, που προκαλεί αύξηση της έντασης ανάκλασης.



Σχήμα 2.28 Φάσματα FORS των μπλε και γαλάζιων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα Νο 26 (Εικ. 2.23)

Συμπερασματικά, για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων, ο ζωγράφος έχει χρησιμοποιήσει ultramarine το οποίο έχει αναμείξει με μαλαχίτη. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από τις Εικόνες DOM, όπου παρουσιάζεται χρωστική πράσινου χρώματος στις μπλε περιοχές. Οι Εικόνες DOM από τις αμιγώς πράσινες περιοχές του ίδιου πίνακα, παρουσιάζουν φωτεινή απόχρωση, όπως αυτή του μαλαχίτη.

Για τις γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις, συμπεραίνεται η ανάμειξη *ultramarine* με λευκές χρωστικές, ενώ η παρουσία του μαλαχίτη είναι σε επίπεδο ίχνών. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις Εικόνες DOM, όπου δεν είναι διακρίνεται πράσινη χρωστική.



Σχήμα 2.29 Φάσματα FORS των μπλε και γαλάζιων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 71 (Εικ. 2.24)

Αναφορικά με τον πίνακα No 71 (Εικ. 2.24), μέσω των φασμάτων XRF από τις μπλε και γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις, προσδιορίζεται ως το κύριο στοιχείο ο Pb, ο Fe ως το δευτερεύον, ενώ τα Cu, Ba και Ca παρουσιάζονται σε ίχνη.

Στο Σχήμα 2.29 παρουσιάζονται τα φάσματα FORS των επιτόπου μετρήσεων τα οποία παρουσιάζουν ομοιότητα με τα χαρακτηριστικά του *ultramarine* και διαφοροποιούνται ως προς το μέγιστο της ανάκλασης (465 nm για τις μπλε, 475 nm για τις γαλάζιες), την ένταση της ανάκλασης (μεγαλύτερη όσο πιο ανοιχτόχρωμη είναι η εντύπωση) και την ένταση και το εύρος της απορρόφησης. Ενώ το *ultramarine* ως καθαρή ουσία παρουσιάζει έντονη ζώνη απορρόφηση στα 550-650 nm [15, 46, 47], όσο πιο ανοιχτόχρωμη είναι η εντύπωση, τα φάσματα παρουσιάζουν στενότερη και λιγότερο έντονη ζώνη απορρόφησης.

Οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται στην μεγάλη αραιώση του *ultramarine* με τις λευκές χρωστικές για την απόδοση ανοιχτόχρωμων εντυπώσεων. Για τις σκούρες μπλε αποχρώσεις, τα φάσματα παρουσιάζουν πολύ καλή ομοιότητα με το φάσμα αναφοράς.

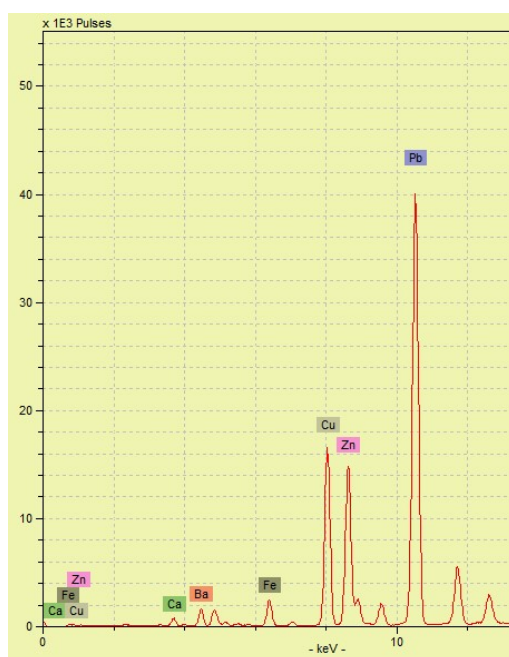
Συμπερασματικά, για την απόδοση των μπλε και γαλάζιων εντυπώσεων, σε αυτόν τον πίνακα χρησιμοποιήθηκε το *ultramarine*, κατάλληλα αραιωμένο ανάλογα με τον επιθυμητό τόνο.

Αναφορικά με τον πίνακα No 11 (Εικ. 2.25), τα αποτελέσματα για τις μπλε και γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις είναι ανάλογα με αυτά του πίνακα No 71. Η παρουσία του Cu σε ίχνη στις μπλε χρωματικές εντυπώσεις, μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή προσθήκη ποσότητας μαλαχίτη, κατά περίπτωση (βλ. και Πίνακα 3 του Παραρτήματος), κάτι που ενισχύεται και από τις αντίστοιχες Εικόνες DOM.

Σχετικά με τον πίνακα No 19 (Εικ. 2.26), συμπεραίνεται η χρήση του *ultramarine*, κατάλληλα αραιωμένου για την απόδοση των μπλε και γαλάζιων χρωματικών εντυπώσεων (βλ. και Πίνακα 3 του Παραρτήματος).

❖ Πράσινες χρωματικές εντυπώσεις

Ο πίνακας No 11 (Εικ. 2.25) παρουσιάζει φωτεινές πράσινες χρωματικές εντυπώσεις. Στο Σχήμα 2.30 παρουσιάζεται αντιπροσωπευτικά ένα φάσμα XRF που ελήφθη από σημείο του πίνακα αυτής της εντύπωσης, μέσω του οποίου προσδιορίζεται ο Cu ως δευτερεύον στοιχείο, εκτός από τα σταθερά παρουσιαζόμενα στοιχεία.



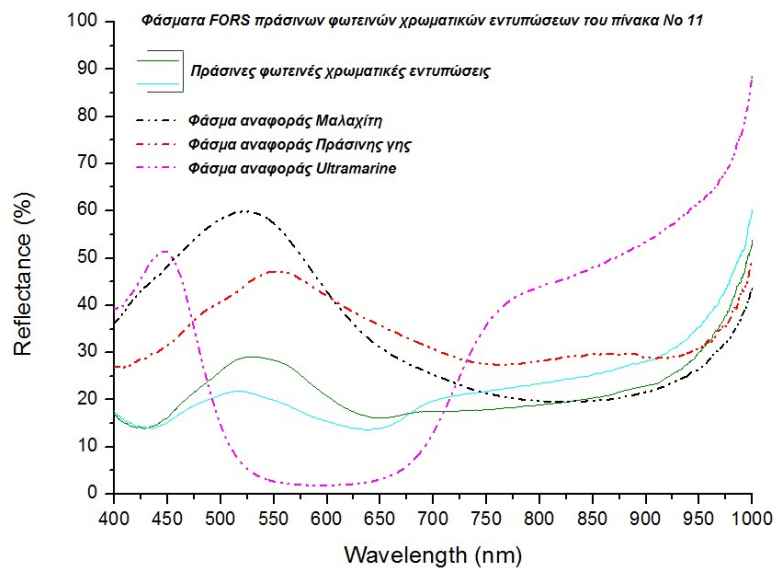
Σχήμα 2.30 Φάσμα XRF από σημείο πράσινης φωτεινής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 11 (Εικ. 2.25)

Στο Σχήμα 2.31 παρουσιάζονται τα φάσματα FORS που ελήφθησαν από τις πράσινες φωτεινές χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα αυτού.

Στο ίδιο Σχήμα παρουσιάζεται και το φάσμα αναφοράς της πράσινης γης με κύριο συστατικό τον σελαδονίτη $K[(Al, Fe^{3+}), (Fe^{2+}, Mg)](AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2$ ή/και τον γλαυκονίτη $(K, Na)(Fe^{3+}, Al, Mg)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$. Το φάσμα FORS της πράσινης γης παρουσιάζει μέγιστο ανάκλασης στα 550- 560 nm [47, 52], ενώ αυτό του μαλαχίτη στα 520-530 nm (αναφέρθηκε στις Μπλε και γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις της παρούσας ενότητας).

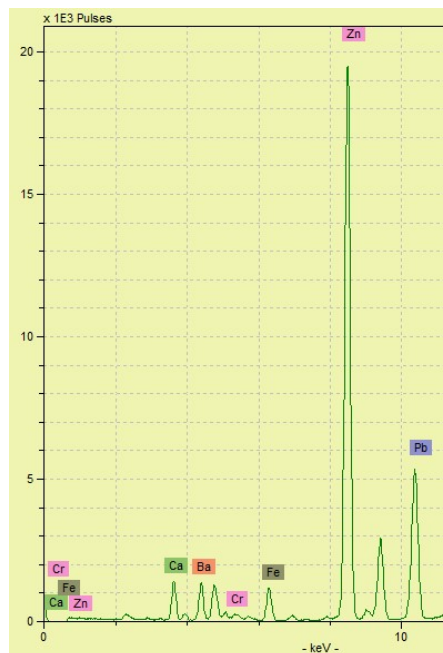
Από τη συγκριτική ανάλυση προκύπτει ότι τα φάσματα παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες με το φάσμα αναφοράς του μαλαχίτη (βλ. Πίνακα 3 του Παραρτήματος).

Συμπερασματικά, για τις πράσινες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα No 11, έχει χρησιμοποιηθεί μαλαχίτης. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τις Εικόνες DOM.



Σχήμα 2.31 Φάσματα FORS των πράσινων φωτεινών χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 11 (Εικ. 2.25)

Στο Σχήμα 2.32 παρουσιάζεται ένα **φάσμα XRF**, που ελήφθη από σημείο πράσινης (ανοιχτόχρωμης) εντύπωσης του **πίνακα No 19** (Εικ. 2.26). Από την XRF ανάλυση προκύπτει ότι το κύριο στοιχείο είναι ο Zn, τα δευτερεύοντα ο Fe και ο Pb, ενώ τα Ba, Ca αλλά και Cr παρουσιάζονται σε ίχνη.

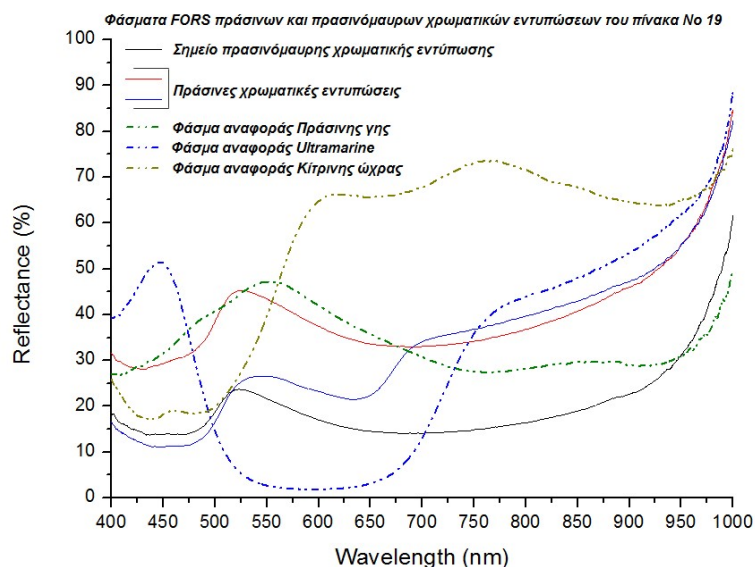


Σχήμα 2.32 Φάσμα XRF από σημείο πράσινης ανοιχτόχρωμης εντύπωσης του πίνακα No 19 (Εικ. 2.26)

Στο Σχήμα 2.33 παρουσιάζονται τα φάσματα FORS από τα σημεία πράσινης χρωματικής εντύπωσης του πίνακα αυτού, μαζί με αυτά των χρωστικών αναφοράς πράσινη γη, ultramarine και κίτρινη ώχρα (γκαιτίτης). Τα φάσματα των επιτόπου μετρήσεων παρουσιάζουν χαρακτηριστικά που προσομοιάζουν σε αυτά της πράσινης γης (αναφέρθηκαν παραπάνω), με μέγιστο ανάκλασης στα 520 nm, ενώ από τα 650 nm ή από τα 750 nm και πάνω, ανάλογα με την περίπτωση, παρουσιάζουν ομοιότητα με τα χαρακτηριστικά του ultramarine (αναφέρθηκαν στις Μπλε και γαλάζιες εντυπώσεις της ενότητας 2.2.5.1).

Για την περίπτωση αυτή, δεν προκύπτουν βέβαια συμπεράσματα (βλ. Πίνακα 3 στο Παράρτημα), ωστόσο, λόγω της απουσίας Cu, πιθανολογείται η χρήση μιας πράσινης γης ή η ανάμειξη ultramarine πιθανώς με κίτρινη ώχρα, βάσει χρωματικής ταυτότητας, για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων. Η παρουσία του Cr σε ίχνη πιθανώς σχετίζεται με την αντίστοιχη παρουσία του στις περιοχές κίτρινης (φωτεινής) χρωματικής εντύπωσης του ίδιου πίνακα (ακολουθεί).

Στις περιπτώσεις των πρασινόμαυρων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα αυτού, πιθανώς έχει αναμιχθεί και κάποια μαύρη χρωστική όπως ο άμορφος C ή ο μαγνητίτης [$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ (ή Fe_3O_4)] (βλ. Πίνακα 3 - Παράρτημα).



Σχήμα 2.33 Φάσματα FORS των πράσινων και πρασινόμαυρων χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 19 (Εικ. 2.26)

Για τον πίνακα No 71 (Εικ. 2.24), λόγω της απουσίας Cu και με βάση τα αποτελέσματα της XRF και FORS ανάλυσης, συμπεραίνεται η ανάμειξη ultramarine και γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη, κιτρινωπής απόχρωσης [47, 48], για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων (βλ. Πίνακα 3 στο Παράρτημα). Η παρουσία του Cr σε ίχνη πιθανώς σχετίζεται με την αντίστοιχη παρουσία του στις περιοχές κίτρινης φωτεινής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα (ακολουθεί).

Για τον πίνακα No 26 (Εικ. 2.23), συμπεραίνεται η παρουσία του μαλαχίτη, σε ποσότητα ανάλογη με τον επιθυμητό τόνο, στον οποίο έχουν αναμιχθεί και άλλες

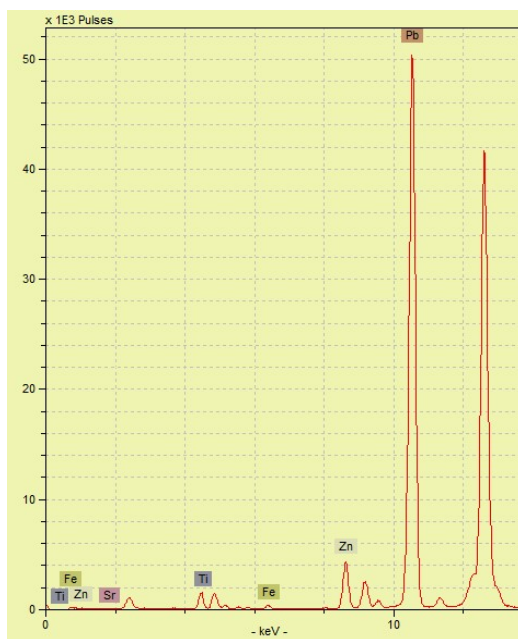
χρωστικές, κατά περίπτωση (βλ. Πίνακα 3 στο Παράρτημα). Τα αποτελέσματα συμφωνούν και με τις Εικόνες DOM από αυτόν τον πίνακα.

❖ **Κόκκινες και κοκκινωπές χρωματικές εντυπώσεις**

Τα αποτελέσματα αναφορικά με τις κόκκινες, κόκκινες φωτεινές, πορτοκαλί, ροζ και σομόν αποχρώσεις είναι ανάλογα με αυτά που προέκυψαν από τη μελέτη των 10 πινάκων της Α' φάσης διερεύνησης (βλ. § 2.2.5.1.1.).

Ανάλογα με τον επιθυμητό τόνο και απόχρωση, έχει χρησιμοποιηθεί γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη (κόκκινη ώχρα) ή μίνιο, ή ανάμειξη αυτών. Για τις ανοιχτόχρωμες εντυπώσεις (ροζ, σομόν) έχει πραγματοποιηθεί αραίωση του χρώματος με μεγάλη ποσότητα λευκών χρωστικών (βλ. Πίνακα 3 στο Παράρτημα).

Σε κάποιες περιπτώσεις, στα φάσματα XRF παρουσιάζεται και Τί σε ίχνη, το οποίο, όπως προαναφέρθηκε, δεν οδηγεί απαραίτητα στο συμπέρασμα της εσκεμμένης χρήσης του λευκού του τιτανίου (TiO₂) αλλά μπορεί να υποδεικνύει την παρουσία των ανάλογων ορυκτών ανατάση ή ρουτίλιο, ως πρόσμειξη [6]. Ένα φάσμα XRF στο οποίο προσδιορίζεται το Τί σε ίχνη παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.34.



Σχήμα 2.34 Φάσμα XRF από σημείο κόκκινης φωτεινής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 11 (Εικ. 2.25)

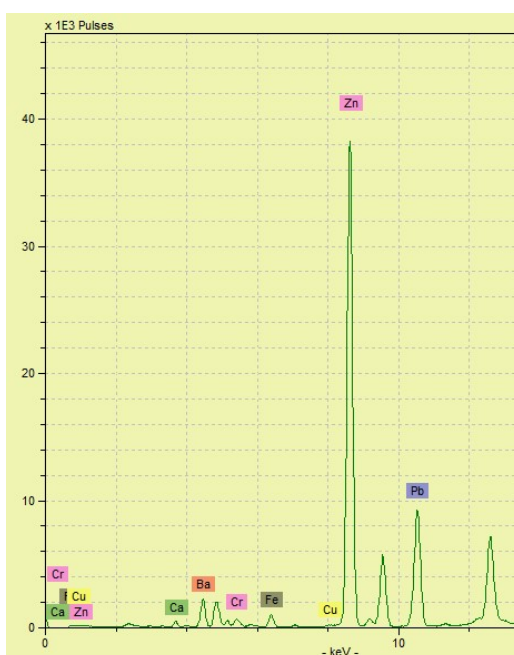
❖ **Καφέ, καστανωπές και κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις**

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των XRF και FORS σχετικά με τις καφέ, καστανοκόκκινες, κίτρινες γήινες και μπεζ αποχρώσεις είναι αντίστοιχα με αυτά, που προέκυψαν για τους 10 πίνακες της Α' φάσης διερεύνησης (βλ. § 2.2.5.1.1.). Συμπεραίνεται η χρήση γαιωδών χρωστικών με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαϊτίτη, όπως η κίτρινη ώχρα, το *carpi mortuum* και η ωμή σιένα. Για τις μπεζ

αποχρώσεις, έχει πραγματοποιηθεί εκτεταμένη αραίωση με τις λευκές χρωστικές (βλ. Πίνακα 3 στο Παράρτημα).

Σε αντίθεση με τις κίτρινες γήινες αποχρώσεις, οι κίτρινες φωτεινές αποχρώσεις (σε όλους τους πίνακες) και οι κίτρινες φωσφοριζέ και λαχανί του πίνακα No 26 παρουσιάζουν αποτελέσματα που υποδεικνύουν, αρχικά, βάσει ιχνών Cr στα φάσματα XRF και σημαντικής περιεκτικότητας σε Pb, την παρουσία και άλλης κίτρινης χρωστικής ουσίας, σε ανάμειξη, πιο φωτεινής απόχρωσης από αυτή της κίτρινης ώχρας, όπως το κίτρινο του χρωμίου ($PbCrO_4$).

Στο Σχήμα 2.35 παρουσιάζεται ένα φάσμα XRF που ελήφθη από σημείο λαχανί απόχρωσης του πίνακα No 26. Το κύριο στοιχείο είναι ο Zn, τα δευτερεύοντα ο Fe και ο Pb, ενώ τα Ba, Ca, Cr και Cu παρουσιάζονται σε ίχνη.

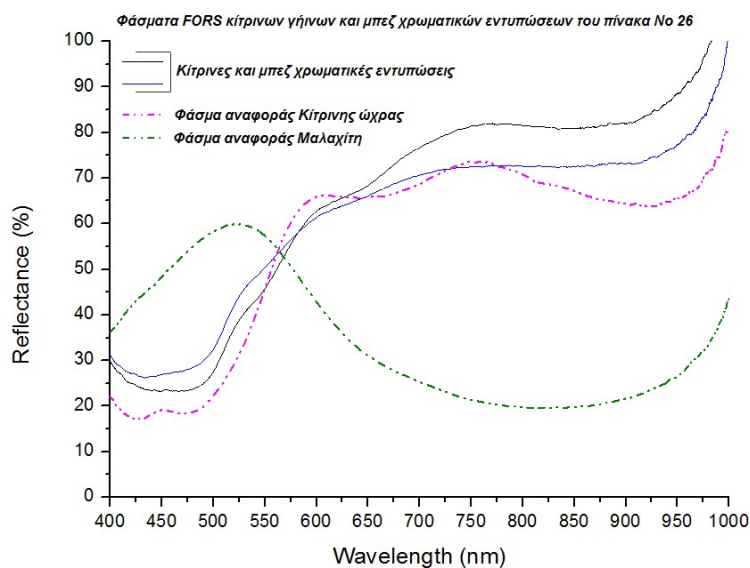


Σχήμα 2.35 Φάσμα XRF από σημείο λαχανί χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 26 (Εικ. 2.23)

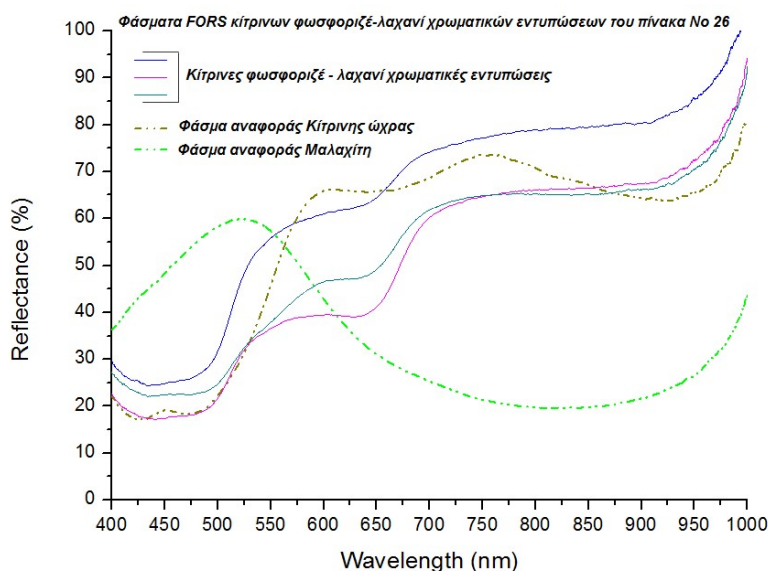
Στο Σχήμα 2.36 παρουσιάζονται τα φάσματα FORS, που ελήφθησαν από σημεία κίτρινης γήινης και μπεζ απόχρωσης του πίνακα No 26.

Στο Σχήμα 2.37 παρουσιάζονται τα φάσματα FORS, που ελήφθησαν από σημεία κίτρινης φωσφοριζέ - λαχανί απόχρωσης του ίδιου πίνακα. Στο Σχήμα 2.38 παρουσιάζεται το φάσμα FORS του κίτρινου του χρωμίου [49].

Από τη συγκριτική ανάλυση προκύπτει ότι τα φάσματα από τις φωτεινές αποχρώσεις διαφοροποιούνται από αυτά που ελήφθησαν από τις γήινες αποχρώσεις και πιθανώς έχουν επηρεαστεί από τα φάσμα του κίτρινου του χρωμίου.



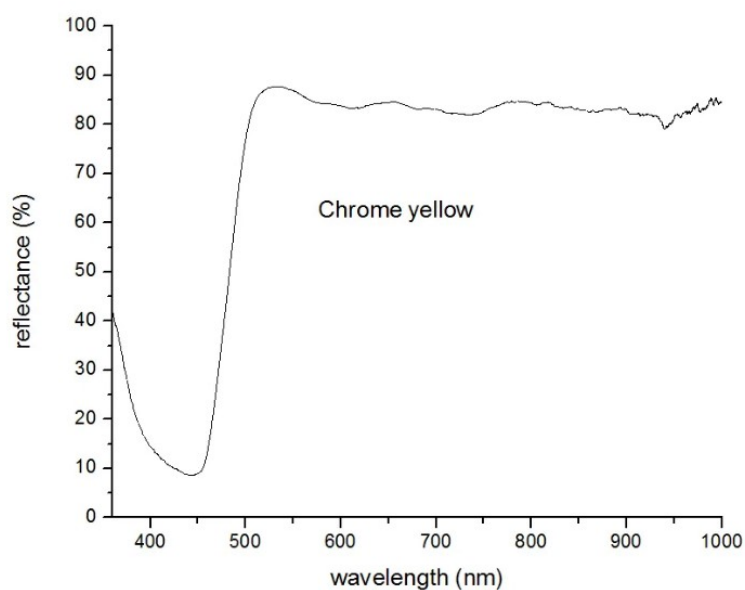
Σχήμα 2.36 Φάσματα FORS των κίτρινων γήινων και μπεζ χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 26 (Εικ. 2.23)



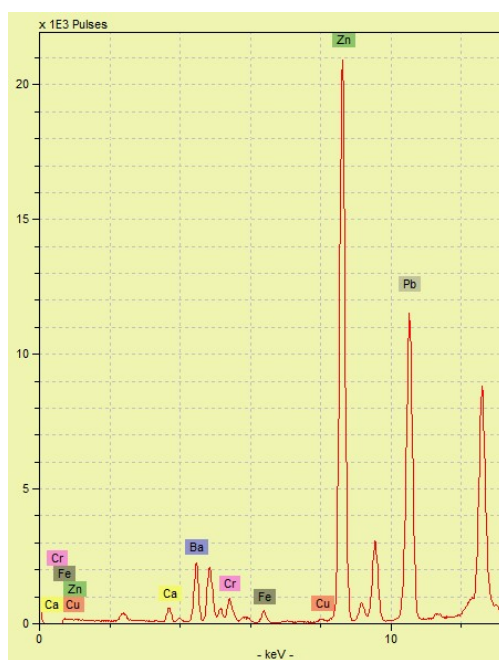
Σχήμα 2.37 Φάσματα FORS των κίτρινων φωσφοριζέ-λαχανί χρωματικών εντυπώσεων του πίνακα No 26 (Εικ. 2.23)

Το κίτρινο του χρωμίου παρουσιάζει ελάχιστο ανάκλασης γύρω από τα 445 nm, αύξηση της έντασης ανάκλασης οξείας κλίσης στην περιοχή 455-510 nm και μέγιστο ανάκλασης στα ~515 nm. Κατά τους Kühn και Curran [50] και ανάλογα με την απόχρωση του κίτρινου του χρωμίου (η οποία είναι εξαρτημένη από την ακριβή σύσταση, βλ. § 2.1.2), το κίτρινο του χρωμίου παρουσιάζει αύξηση της έντασης ανάκλασης οξείας κλίσης από τα 460-490 έως τα 550-580 nm. Η ανάμειξη κίτρινης ώχρας με κίτρινο του χρωμίου έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία [29, 51]. Επιπλέον, το κίτρινο του χρωμίου αναφέρεται ως συνηθισμένη προσθήκη στην κίτρινη ώχρα [9].

Στις περιοχές λαχανί αποχρώσεων, πιθανώς παρουσιάζεται και μαλαχίτης σε ίχνη, βάσει των ιχνών Cu στα φάσματα XRF (ενδεικτικό φάσμα XRF στο Σχήμα 2.35), κάτι το οποίο ενισχύεται ως συμπέρασμα και από την αντίστοιχη Εικόνα DOM (Εικ. 2.37).



Σχήμα 2.38 Φάσμα FORS του Κίτρινου του χρωμίου [49]

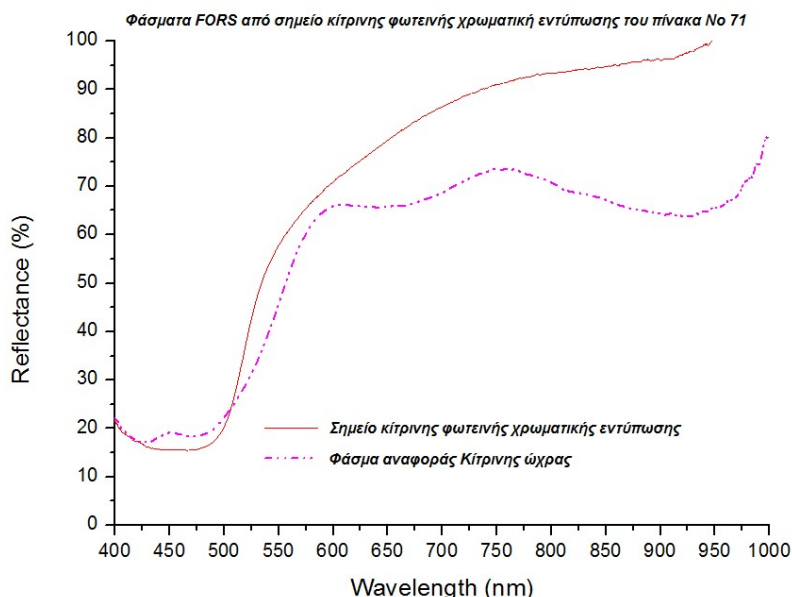


Σχήμα 2.39 Φάσμα XRF από σημείο κίτρινης φωτεινής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 71 (Εικ. 2.24)

Αναφορικά με τις κίτρινες (φωτεινές) χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα No 71, όπως παρουσιάζεται στο φάσμα XRF του Σχήματος 2.39, προσδιορίζονται ίχνη Cr σε συνδυασμό με σημαντική περιεκτικότητα σε Pb.

Τα χαρακτηριστικά των **φασμάτων FORS** που ελήφθησαν από τα σημεία αυτά (π.χ. φάσμα του Σχήματος 2.40), **πιθανόν να έχουν επηρεαστεί από αυτά του κίτρινου του χρωμίου** (Σχ. 2.38).

Τα αποτελέσματα για τις κίτρινες φωτεινές χρωματικές εντύπώσεις του πινάκων No 11 (Εικ. 2.25) και No 19 (Εικ. 2.26) είναι ανάλογα με αυτά του πίνακα No 71.



Σχήμα 2.40 Φάσμα FORS από σημείο κίτρινης φωτεινής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 71 (Εικ. 2.24)

❖ **Σημεία χωρίς χρωματική εντύπωση (καμβάς)**

Επιπλέον, στη Β' φάση διερεύνησης, εφαρμόστηκε η Φασματοσκοπία XRF και σε περιοχές των πινάκων που δεν παρουσιάζουν χρωματική εντύπωση, δηλαδή, σε σημεία του καμβά χωρίς χρωματική επιστρώση. Στο Σχήμα 2.41 παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα XRF από τον καμβά του πίνακα No 71.

Αρχικά είχε γίνει η υπόθεση ότι στα έργα αυτά δεν παρουσιάζεται στρώμα προετοιμασίας, επειδή, στη μεγαλύτερη έκταση των πινάκων, τα χρώματα φαίνεται να έχουν απορροφηθεί από τον καμβά και αυτός μάλιστα ήταν ο λόγος της μεγάλης δυσκολίας απόσπασης δειγμάτων (βλ. § 2.2.2).

Ωστόσο, τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης καταδεικνύουν τη **χρήση κυρίως λευκού του ψευδαργύρου και πιθανώς λιθοπονίου σε ανάμειξη με μικρές ποσότητες λευκού του μολύβδου και λευκής γης (ασβεστίτη ή/και γύψου), ως πληρωτικών υλικών προετοιμασίας του καμβά.**



Σχήμα 2.41 Φάσμα XRF από σημείο χωρίς χρωματική εντύπωση (καμβάς) του πίνακα No 71 (Εικ. 2.24)

❖ Άλλες χρωματικές εντυπώσεις

Στους εξεταζόμενους πίνακες αυτής της φάσης διερεύνησης παρουσιάζονται, κατά περίπτωση και άλλες αποχρώσεις, εκτός από τις βασικές (βλ. Πίνακα 3 - Παράρτημα).

Για παράδειγμα, στον **πίνακα No 26 (Εικ. 2.23)**, παρουσιάζονται μωβ και ροζ-καφέ χρωματικές εντυπώσεις. Για τις **μωβ χρωματικές εντυπώσεις**, από την ανάλυση XRF και FORS προκύπτει η **ανάμειξη κοκκινωπής γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη και ultramarine κατάλληλα αραιωμένων** (βλ. Πίνακα 3 - Παράρτημα), συμπέρασμα στο οποίο συνηγορεί και η Εικόνα DOM (Εικ. 2.38). Για τις **ροζ-καφέ αποχρώσεις** («σάπιο μήλο»), βάσει των αποτελεσμάτων DOM (βλ. Εικ. 2.39), XRF και FORS (βλ. Πίνακα 3 - Παράρτημα), προκύπτει η παρουσία **μινίου και ώχρας κοκκινωπής ή καστανωπής απόχρωσης με βασικό συστατικό τον αιματίτη**.

2.2.5.4 Αποτελέσματα FTIR (Α' και Β' μεθοδολογία)

Στον Πίνακα 2.5 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εργαστηριακή ανάλυση με τη χρήση της Φασματοσκοπίας FTIR σε μικρο-δείγματα από τους ζωγραφικούς πίνακες και την τοιχογραφία που μελετώνται στην Α' και τη Β' φάση διερεύνησης.

Σε όλα τα φάσματα παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα $2844-2854\text{ cm}^{-1}$ και στα $2917-2926\text{ cm}^{-1}$, ενώ στο φάσμα από το δείγμα πράσινου χρώματος από τον πίνακα No 11 παρουσιάζεται και η 2965 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στις συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των CH_2 και CH_3 των λιπαρών οξέων [31-33, 53-55], και **υποδηλώνουν την παρουσία κάποιου ξηραϊνόμενου ελαίου [29, 56], πιθανόν λινελαίου [18, 58]**. Είναι γνωστό ότι η ένταση των παραπάνω κορυφών μειώνεται κατά τη γήρανση

των ελαιογραφιών, κυρίως λόγω της απώλειας των πτητικών αλειφατικών ουσιών. [53] Στο δείγμα από την τοιχογραφία οι αντίστοιχες κορυφές παρουσιάζονται στα 2869 και 2932 cm^{-1} , αντίστοιχα. Επιπλέον, η κορυφή στα $\sim 1446 \text{ cm}^{-1}$ που παρουσιάζεται σε πολλά δείγματα από τους πίνακες, αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των δCH_3 και CH_2 του ελαίου [18, 55].

Επίσης, **σε όλα τα φάσματα** που ελήφθησαν από τα δείγματα από τους πίνακες παρατηρείται μια ευρεία κορυφή στα 3400-3416 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στις δονήσεις τάσεις των υδροξυλομάδων, η ένταση της οποίας έχει βρεθεί ότι αυξάνεται σημαντικά με τη **γήρανση (οξειδωση) λινελαίου** [53, 55].

Οι κορυφές που παρουσιάζονται στην περιοχή από τα 3400 cm^{-1} μέχρι τα 3800 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσεις των εσωτερικών και επιφανειακών υδροξυλομάδων (ν OH) [58].

Στο φάσμα από την **τοιχογραφία** η ευρεία κορυφή στα 3355 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις τάσης των N-H των αμινών και των αμιδίων των **πρωτεϊνών** [31, 33].

Στην περιοχή από τα 3400 cm^{-1} μέχρι τα 4000 cm^{-1} , ο **γύψος** παρουσιάζει δύο σημαντικές κορυφές: την 3555 cm^{-1} και την 3405 cm^{-1} που αποδίδονται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των υδροξυλομάδων του νερού του γύψου $\nu_3 \text{OH}$ και $\nu_1 \text{OH}$, αντίστοιχα [53, 59]. Σε μικρότερους κυμματαριθμούς, παρουσιάζει επίσης τις κορυφές 3240 cm^{-1} , 1685 cm^{-1} και 1620 cm^{-1} (οι πρωτεύουσές του με φθίνουσα σειρά: 3555 cm^{-1} , 3405 cm^{-1} , 1620 cm^{-1}) [53]. Σαφής διαχωρισμός των κορυφών 3545 cm^{-1} και 3404 cm^{-1} παρατηρείται στο φάσμα που ελήφθη από το **δείγμα πράσινου χρώματος από τον πίνακα No 19**, στο οποίο παρουσιάζονται και οι κορυφές 3243 cm^{-1} , 1684 cm^{-1} και 1620 cm^{-1} . Επίσης, μια πιο έντονη τάση παρουσίας της 1672-1676 cm^{-1} ως ώμου της 1628 cm^{-1} καθώς και της 3531 cm^{-1} ως ώμου της 3404-3405 cm^{-1} παρουσιάζουν και το φάσμα από το **δείγμα κόκκινου χρώματος από τον No 75** καθώς και το **δείγμα κίτρινου χρώματος από τον No 66**, ενώ και το **δείγμα χρώματος σκούρου καφέ από τον No 4** παρουσιάζει πιο έντονα μια τέτοια τάση σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Σε χαμηλότερους κυμματαριθμούς, ο γύψος παρουσιάζει επιπλέον μία έντονη κορυφή στα 1148 cm^{-1} , ή μια διπλή στα 1147 cm^{-1} και 1120 cm^{-1} [23, 56, 60]. Στα παραπάνω δείγματα που παρουσιάζονται οι υπόλοιπες κορυφές του γύψου, παρουσιάζεται και αυτή (στα φάσματά μας: 1120-1123 cm^{-1}), ενώ συγκεκριμένα στο δείγμα πράσινου χρώματος από τον 19 παρουσιάζεται διπλή κορυφή στα 1116 cm^{-1} και 1143 cm^{-1} . Ακόμα, ο γύψος παρουσιάζει μία επιπλέον κορυφή στα 603 cm^{-1} [60] ή στα 600 cm^{-1} [59], η οποία υπάρχει στα φάσματά μας που αναφέρθηκαν παραπάνω (602-605 cm^{-1}) που παρουσιάζουν και τις υπόλοιπες κορυφές του γύψου. Παράλληλα η κορυφή στα 3240-3246 cm^{-1} αποδίδεται επίσης και στις δονήσεις τάσης NH των πρωτεϊνών.

Το BaSO_4 ως συστατικό του **λιθοπονίου** εμφανίζει κορυφές στα 1150-1181 cm^{-1} , 1112-1115 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} , 981-983 cm^{-1} [26, 32]. Αυτές οι κορυφές παρουσιάζονται στα φάσματά μας στα δείγματα: **μπλε χρώματος από τον πίνακα No 75**, **κεραμιδί χρώματος από τον πίνακα No 1**, **λευκού χρώματος από τον πίνακα No 19**, **πράσινου χρώματος από τον πίνακα No 11**, ενώ οι αντίστοιχες κορυφές και του δείγματος **πράσινου χρώματος από τον πίνακα No 19** θα μπορούσαν να αποδοθούν στο BaSO_4 του λιθοπονίου, στο οποίο έχουν βρεθεί και οι κορυφές του γύψου. [32] Επίσης, τα φάσματα των δειγμάτων **λευκού χρώματος από τον πίνακα No 7** και **μαύρου χρώματος από τον πίνακα No 19** παρουσιάζουν τις κύριες κορυφές του λιθοπονίου, η οποίες πιθανότατα υποδηλώνουν την

παρουσία του. Σε μερικά από αυτά τα φάσματα παρουσιάζεται και η κορυφή στα 633-640 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των ν (Ba-O, Zn-O, S-O) του λιθοπονίου [61].

Ωστόσο, καθώς το λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) είναι μη ενεργή ουσία στην περιοχή 400-4000 cm^{-1} της FTIR και επειδή οι κορυφές του γύψου και του λιθοπονίου δεν είναι πλήρως διακριτές μεταξύ τους, καθώς το θειικό ανιόν συμμετέχει και στις δύο ουσίες και είναι κυρίως υπεύθυνο για τις δονήσεις αυτές, **σε όλες τις περιπτώσεις των πινάκων μπορεί να έχει χρησιμοποιηθεί λιθοπόνιο (μείγμα ZnS και BaSO₄), και πιθανώς λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) σε συνδυασμό με λευκή γη (γύψο - CaSO₄·2H₂O, ασβεστίτη - CaCO₃).**

Οι κορυφές που παρουσιάζονται **σε όλα τα φάσματα** στα 1628-1645 cm^{-1} αποδίδονται στην παρουσία των Αμιδίων I (δονήσεις τάσης του C=O των ομάδων αμιδίου -CONH- και εντός επιπέδου δονήσεις κάμψης δ C-N) των **πρωτεϊνών** [31]. Αυτή η κορυφή βρίσκεται χαμηλότερα στο φάσμα από το δείγμα πράσινου χρώματος από τον πίνακα Νο 19 (στα 1620 cm^{-1}), η οποία έχει αποδοθεί και στην παρουσία του γύψου, ενώ το φάσμα από το δείγμα λευκού χρώματος από τον πίνακα Νο 19 παρουσιάζονται δύο κορυφές, μία στα 1647 cm^{-1} και μία στα 1623 cm^{-1} . Στο δείγμα από την τοιχογραφία, η αντίστοιχη κορυφή βρίσκεται στα 1655 cm^{-1} [53].

Οι πρωτεΐνες παρουσιάζονται στα φάσματά μας μέσω της παραπάνω κορυφής στα 1620-1655 cm^{-1} , που αποδίδεται στα Αμίδια I, της κορυφής στα 1535-1557 cm^{-1} , που αποδίδεται στα Αμίδια II (δονήσεις κάμψεις εντός επιπέδου του δ N-H και δονήσεις τάσης των ν C-N του πεπτιδικού δεσμού) και σε μερικές περιπτώσεις μέσω της κορυφής στα 1232-1247 cm^{-1} που αποδίδεται στα Αμίδια III (δονήσεις τάσης του ν C-N και στις δονήσεις κάμψης εντός επιπέδου του δ N-H) [31, 32]. Η παρουσία αυτή **υποδεικνύει την πρωτεϊνική φύση της κόλλας (ζωική κόλλα)** [5]. Στις πρωτεΐνες αποδίδεται και η μικρής έντασης κορυφή που παρουσιάζεται στα 1320-1321 cm^{-1} σε μερικά από τα φάσματά μας [32]. Παράλληλα, **η κορυφή στα 1535-1557 cm^{-1} θα μπορούσε να αποδοθεί και στις δονήσεις τάσης των καρβονυλικών ενώσεων του Zn που δημιουργούνται** [53], **ή γενικά καρβονυλικών ενώσεων με κατιόντα μετάλλου λόγω της διεργασίας της φθοράς του ελαίου που προκαλείται από την αλληλεπίδρασή του με τα μεταλλικά στοιχεία των χρωστικών** [23, 31, 33, 62].

Η κορυφή στα 1730-1748 cm^{-1} που παρουσιάζεται **σε όλα τα δείγματα, εκτός από το δείγμα κεραμιδί χρώματος από τον πίνακα Νο 1 και το δείγμα κίτρινου χρώματος από τον πίνακα Νο 66**, αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των ν C=O των εστέρων [53-55] και επίσης **υποδηλώνει την παρουσία ξηραίνόμενου ελαίου** [55, 56], **όπως το λινέλαιο** [57]. Στο δείγμα μαύρου χρώματος από τον πίνακα Νο 1 παρουσιάζεται και η κορυφή στα 1707 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις ίδιες δονήσεις [55].

Στο φάσμα από το **δείγμα μπλε χρώματος από τον πίνακα Νο 75**, οι κορυφές στα 1120 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 670 cm^{-1} , 610 cm^{-1} , 520 cm^{-1} και 445 cm^{-1} αποδίδονται στην παρουσία **ultramarine** (ν Si-O, ν Si-O-Si (Al), O-Si-O (Al)) για την απόδοση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων [58], κάτι που επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της XRF και FORS ανάλυσης.

Η κορυφή στα 1320-1321 cm^{-1} που παρουσιάζεται **σε μερικά δείγματα** αποδίδεται στα **οξαλικά άλατα του ασβεστίου** [59].

Οι ταινίες απορρόφησης που παρουσιάζονται **στα περισσότερα φάσματα** στις περιοχές 1097 cm^{-1} , $1017\text{-}1036\text{ cm}^{-1}$, 944 cm^{-1} και $769\text{-}787\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των $\nu\text{ Si-O-Si (Al)}$. Οι κορυφές στα $670\text{-}688\text{ cm}^{-1}$ και $603\text{-}611\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης και τάσης των $\delta, \nu\text{ Si-O-Si}$. Οι ταινίες στα $530\text{-}537\text{ cm}^{-1}$, $453\text{-}466\text{ cm}^{-1}$ και 430 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις κάμψης $\delta\text{ Si-O-Si}$ και τις τερματικές ομάδες Al-O. Όλες αυτές οι ταινίες παρουσιάζονται στον **καολινίτη ή /και στον χαλαζία**, προσμίξεις που συνήθως παρουσιάζονται στην κόκκινη ώχρα και σε άλλα γαιώδη σιδηρούχα ορυκτά, ενώ ο καολινίτης παρουσιάζεται ως πρόσμιξη και σε πολλές άλλες χρωστικές όπως το φυσικό ultramarine και η πράσινη γη [9, 23, 31, 63, 64].

Στο πράσινο δείγμα από τον πίνακα Νο 19 δεν βρέθηκαν οι πρωτεύουσες κορυφές της πράσινης γης, όμως μπορεί να καλύπτονται από τις 1143 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} , καθώς η πράσινη γη παρουσιάζει αρκετές κορυφές σε αυτό το διάστημα. [65]. Επίσης, η παρουσία των κορυφών που αποδίδονται σε αργιλοπυριτικά συστατικά ενδέχεται να αντιστοιχεί στην πράσινη γη [23, 60].

Η παρουσία των ανθρακικών ενώσεων υποδηλώνεται στα **δείγματα από τους πίνακες** μέσω των κορυφών $1429\text{-}1457\text{ cm}^{-1}$ και $856\text{-}881\text{ cm}^{-1}$ [23, 29, 31], οι οποίες μπορούν να **υποδηλώνουν την παρουσία ασβεστίτη ή λευκού του μολύβδου** ($2\text{PbCO}_3\text{-Pb(OH)}_2$).

Στο δείγμα από την τοιχογραφία, το φάσμα παρουσιάζει **όλες τις κορυφές του ασβεστίτη** στα 2509 cm^{-1} , 1795 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} , 874 cm^{-1} , 711 cm^{-1} . [31], [29] Επιπλέον, στο ίδιο δείγμα, η παρουσία της κορυφής στα 796 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί σε **οξαλικά άλατα**, ενώ ο ώμος στα 1655 cm^{-1} σχετίζεται με τις δονήσεις κάμψης των $\delta\text{ HOH}$ στα μόρια του νερού και αποδίδεται σε μεγάλο βαθμό ενυδάτωσης των αλάτων [60].

Τα παραπάνω αποτελέσματα, ως προς την ταυτοποίηση των οργανικών ουσιών, για τους μεν **πίνακες** παραπέμπουν στη **χρήση ξηραίνόμενου ελαίου, όπως το λινέλαιο, ως συνδετικού μέσου των πιγμέντων και ζωικής κόλλας για την προετοιμασία του καμβά**, ενώ σχετικά με το δείγμα από την **τοιχογραφία**, υποδηλώνεται η χρήση **πρωτεϊνούχου υλικού για την εκτέλεσή της με την τεχνική secco**.

Στο Σχήμα 2.42 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα φάσματα που ελήφθησαν από τα δείγματα κόκκινου φωτεινού χρώματος του πίνακα Νο 75, κεραμιδί χρώματος του πίνακα Νο 1 και σκούρου καφέ χρώματος του πίνακα Νο 4.

Πίνακας 2.5 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των FTIR αναλύσεων σε όλους τους εξεταζόμενους πίνακες και την τοιχογραφία

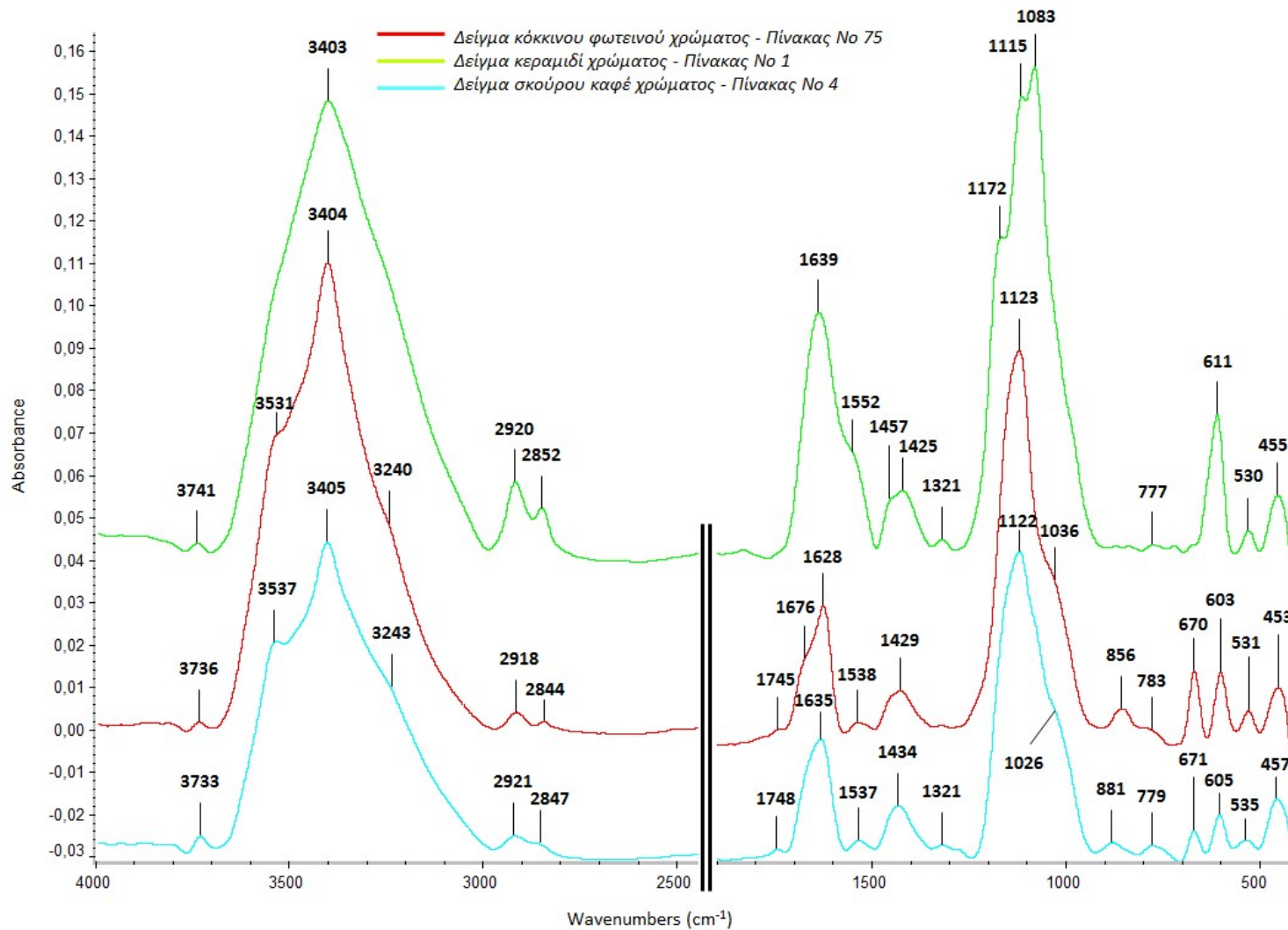
Δείγματα (χρωματική εντύπωση - αρ. καταλόγου πίνακα)	ν OH	Λιπίδια	Πρωτεΐνες	Γύψος	Λιθοπόλιο	Ανθρακικά	Άργιλο- πυριτικά	Ultramarine	Οξαλικά άλατα Ca	Καρβονυλικές ενώσεις μετάλλου
Μπλε - Νο 75	3795, 3730, 3405	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2920, 2850 ν C=O: 1730 δ CH ₃ , δ CH ₂ : 1455, 1435 δ C-O: 1150	Αμίδια I: 1640 Αμίδια II: 1550 Αμίδια III: 1240		1150, 1120, 610			ν Si-O, ν Si-O-Si (Al), O-Si-O (Al): 1120, 1030, 670, 610, 520, 445		1550
Κεραμιδί - Νο 1	3741, 3403	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2920, 2852 δ CH ₃ : 1457, 1425	Αμίδια I: 1639 Αμίδια II: 1552, 1321		1172, 1115, 1083, 611		δ , ν Si-O-Si: 611 δ Si-O-Si, Al-O: 530, 455		1321	1552
Κόκκινο φωτεινό - Νο 75	3736, 3531, 3404	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2918, 2844 ν C=O: 1745 δ CH ₃ : 1429	ν NH: 3240 Αμίδια I: 1628 Αμίδια II: 1538	3531, 3404, 3240, 1676, 1628, 1123, 603		1429, 856	ν Si-O-Si (Al): 1036 δ , ν Si-O-Si: 670, 603 δ Si-O-Si, Al-O: 531, 453			1538
Σκούρο καφέ - Νο 4	3733, 3537, 3405	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2921, 2847 ν C=O: 1748 δ CH ₃ : 1434	ν NH: 3243 Αμίδια I: 1635 Αμίδια II 1537, 1321	3537, 3405, 3243, 1635 με ώμο σε υψηλότερους κυμματαριθμούς, 1122, 605		1434, 881	ν Si-O-Si (Al): 1026 δ , ν Si-O-Si: 671, 605 δ Si-O-Si, Al-O: 535, 457		1321	1537

Πίνακας 2.5 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των FTIR αναλύσεων σε όλους τους εξεταζόμενους πίνακες και την τοιχογραφία

Δείγματα (χρωματική εντύπωση - αρ. καταλόγου πίνακα)	ν OH	Λιπίδια	Πρωτεΐνες	Γύψος	Λιθοπόλιο	Ανθρακικά	Άργιλο- πυριτικά	Ultramarine	Οξαλικά άλατα Ca	Καρβονυλικές ενώσεις μετάλλου
Λευκό - Νο 19	3745, 3540, 3400	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2920, 2850 ν C=O: 1745	Αμίδια I: 1647, 1623 Αμίδια II 1545		1183, 1122, 1078, 985, 610 640: ν (Ba-O, Zn-O, S-O)					1545
Λευκό - Νο 7	3735, 3500, 3405	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2920, 2850 ν C=O: 1740	Αμίδια I: 1630 Αμίδια II: 1545, 1321		1120, 995, 605				1320	1545
Πράσινο - Νο 19	3750, 3545, 3404	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2917, 2849 ν C=O: 1736, 1684 δ CH ₃ : 1456	ν NH: 3243 Αμίδια I: 1620 Αμίδια II: 1543	3545, 3404 , 3243, 1684, 1620, 1143, 1116, 605	1143, 1116, 982, 633: ν (Ba-O, Zn-O, S-O)	1456, 877	ν Si-O-Si (Al): 1017 δ , ν Si-O-Si: 671, 605 δ Si-O-Si, Al-O: 465			1543
Πράσινο - Νο 11	3747, 3543, 3416	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2965, 2926, 2852 ν C=O: 1741, 1680 δ CH ₃ : 1453	ν NH: 3244 Αμίδια I: 1645 Αμίδια II: 1557		1178, 1112, 1077, 979, 608 638: ν (Ba-O, Zn-O, S-O)	1453, 871	ν Si-O-Si (Al): 1026, 769 δ , ν Si-O-Si: 608 δ Si-O-Si, Al-O: 455			1557

Πίνακας 2.5 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των FTIR αναλύσεων σε όλους τους εξεταζόμενους πίνακες και την τοιχογραφία

Δείγματα (χρωματική εντύπωση - αρ. καταλόγου πίνακα)	ν OH	Λιπίδια	Πρωτεΐνες	Γύψος	Λιθοπόλιο	Ανθρακικά	Άργιλο- πυριτικά	Ultramarine	Οξαλικά άλατα Ca	Καρβονυλικές ενώσεις μετάλλου
Κίτρινο - Νο 66	3735, 3531, 3405	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2923, 2854 ν C=O: 1672 δ CH ₃ : 1455	ν NH: 3246 Αμίδια I: 1628 Αμίδια II: 1535	3531, 3405, 3246 1672, 1628, 1123, 602		1455, 874	ν Si-O-Si: 770 δ , ν Si-O-Si: 672 δ Si-O-Si, Al-O: 458, 430			1535
Μαύρο - Νο 1	3733, 3403	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2920, 2849 ν C=O: 1741 δ CH ₃ : 1444	Αμίδια I: 1641 Αμίδια II: 1540 Αμίδια III: 1247			1444, 869	ν Si-O-Si (Al): 1011, 787 δ Si-O-Si, Al-O: 535, 466 δ , ν Si-O-Si: 677, 603			1540
Μαύρο - Νο 19	3748, 3551, 3408	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2923, 2854 ν C=O: 1739, 1707 δ CH ₃ : 1457, 1406	Αμίδια I: 1646 Αμίδια II: 1546		1137, 1118, 604	1457, 869	δ , ν Si-O-Si: 668 δ Si-O-Si, Al-O: 463			1546
Ροζ και μπορντό Τοιχογραφία	3750, 3648, 3618	ν CH ₃ , ν CH ₂ : 2932, 2869 ν C=O: 1745	ν NH: 3355 Αμίδια I: 1655 Αμίδια II: 1536 Αμίδια III: 1232			2509, 1795, 1453, 1384, 874, 711	ν Si-O-Si: 1097 ν Si-O-Si (Al): 1024, 944 δ Si-O-Si, Al-O: 537, 460			1536



Σχήμα 2.42 Φάσματα FTIR - Πράσινη γραμμή: δείγμα κεραμιδι χρώματος από τον πίνακα Νο 1 (Εικ. 2.13) - Κόκκινη γραμμή: δείγμα κόκκινου φωτεινού χρώματος από τον πίνακα Νο 75 (Εικ. 2.15) - Γαλάζια γραμμή: δείγμα σκούρου καφέ χρώματος από τον πίνακα Νο 4 (Εικ. 2.18)

2.2.5.5 Αποτελέσματα in-situ Raman και lab Raman (B' μεθοδολογία)

Στον Πίνακα 2.6 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Raman επιτόπου με τη χρήση φορητού εξοπλισμού (πηγή διέγερσης στα 785 nm) στους 4 ζωγραφικούς πίνακες που μελετώνται στη Β' φάση διερεύνησης και από την εφαρμογή της Φασματοσκοπίας micro-Raman στο εργαστήριο (πηγή διέγερσης στα 785 nm και στα 532 nm) σε μικρο-δείγματα που ελήφθησαν από τους ίδιους ζωγραφικούς πίνακες.

Αναφορικά με την εφαρμογή της **in-situ Φασματοσκοπίας Raman στα 785 nm**, καθώς το συγκεκριμένο όργανο που χρησιμοποιήθηκε παρέχει τη δυνατότητα λήψης φασμάτων στο 10% της τελικής ισχύος και όχι με μικρότερο βήμα, δεν κατέστη δυνατή η λήψη φασμάτων που παρέχουν αποτελέσματα από όλες τις εξεταζόμενες χρωματικές εντυπώσεις. Επιπλέον, γενικά, με τη χρήση των φορητών οργάνων Raman, δεν λαμβάνονται, απαραίτητα, φάσματα της ίδιας ποιότητας με αυτά που λαμβάνονται με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Raman στο εργαστήριο, κάτι που οφείλεται κυρίως στο μικρό τους μέγεθος [6]. Ωστόσο, από αρκετές περιοχές **ελήφθησαν φάσματα που παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τη χρήση ανόργανων και οργανικών ουσιών**, οι κορυφές των οποίων παρατίθενται στον Πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.6).

Αναφορικά με την εφαρμογή της **Φασματοσκοπίας micro-Raman στο εργαστήριο**, σε δείγματα που ελήφθησαν από τις χρωματικές επιστρώσεις των πινάκων ζωγραφικής, **με χρήση της πηγής διέγερσης στα 532 nm, ελήφθησαν λιγοστά αποτελέσματα, επειδή, κυρίως όταν η πηγή διέγερσης είναι στο ορατό, η παρουσία των οργανικών ουσιών έχει αποδειχθεί προβληματική, καθώς μπορεί να προκαλέσει φθορισμό ο οποίος μπορεί να επικαλύψει τις κορυφές των ουσιών που δεν είναι ισχυρά ενεργές στη Raman** [6]. Αντίθετα, **με χρήση της πηγής στα 785 nm, προέκυψαν πολύ περισσότερα και σαφή αποτελέσματα.**

Συγκεκριμένα, το μοναδικό δείγμα από τον πίνακα No 11 πράσινου χρώματος, δεν έδωσε κανένα φάσμα με τη χρήση της πηγής διέγερσης στα 532 nm, παρά τις πολυάριθμες δοκιμές σε διαφορετικά σημεία και με τη χρήση διαφορετικού ποσοστού της έντασης. Αντίθετα, με τη χρήση της πηγής διέγερσης στα 785 nm ελήφθησαν αξιόλογα φάσματα.

Το ίδιο συνέβη με το δείγμα από τον πίνακα No 19 πράσινου χρώματος.

Από το δείγμα του πίνακα No 19 λευκού χρώματος κατέστη δυνατό να ληφθούν φάσματα με τη χρήση και των δύο πηγών.

Το δείγμα από τον πίνακα No 19 μαύρου χρώματος δεν έδωσε κανένα αξιόλογο φάσμα με καμία πηγή διέγερσης.

Το δείγμα από τον πίνακα No 26 ροζ-καφέ χρώματος δεν έδωσε αξιόλογα φάσματα με τη χρήση της πηγής διέγερσης στα 532 nm, ενώ κατέστη δυνατό να ληφθούν αξιόλογα φάσματα με τη χρήση της πηγής στα 785 nm.

Το δείγμα από τον πίνακα No 26 κίτρινου φωσφοριζέ χρώματος έδωσε αξιόλογα φάσματα με τη χρήση και των δύο πηγών διέγερσης.

Τέλος, το δείγμα από τον πίνακα No 26 μπλε χρώματος χρησιμοποιήθηκε, αρχικά, για την εφαρμογή της Φασματοσκοπίας micro-Raman με χρήση της πηγής στα 532 nm, οπότε και ελήφθη ένα φάσμα μετά από πολυάριθμες προσπάθειες με τη χρήση διαφορετικού ποσοστού της έντασης, ωστόσο, καθώς ήταν εξαιρετικά μικρού μεγέθους, δεν κατέστη

δυνατό να χρησιμοποιηθεί για επιπλέον ανάλυση, με τη χρήση της πηγής στα 785 nm, έτσι δεν έχουν ληφθεί φάσματα με αυτή την πηγή.

Στον πίνακα Νο 71, εφαρμόστηκε μόνο η in-situ Φασματοσκοπία Raman, καθώς δεν ελήφθη κανένα δείγμα από την επιφάνειά του.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με την ταυτοποίηση των ανόργανων και των οργανικών ουσιών.

❖ *Ανόργανες χρωστικές*

Οι κορυφές που παρουσιάζονται στα 121, 148-153, 225-235, 311-314, 388-392, 458-461, 480 και 547-551 cm^{-1} , αποδίδονται στο **μίνιο** (με κύρια την κορυφή στα 547-551 cm^{-1}) [66-68] και **εντοπίζονται σε κόκκινες φωτεινές, πορτοκαλί, ροζ, ροζ-καφέ, καφέ, μωβ και μπορντό χρωματικές εντυπώσεις, σε όλα τα εξεταζόμενα έργα, εκτός από τον πίνακα Νο 71**. Όμως, από τον πίνακα αυτό δεν ελήφθησαν δείγματα και οι επιτόπου μετρήσεις δεν πραγματοποιήθηκαν σε αντίστοιχες χρωματικές εντυπώσεις ή/ και δεν έδωσαν αξιόλογα φάσματα, **ωστόσο μέσω των αποτελεσμάτων XRF και FORS** (βλ. § 2.2.5.3) **έχει επιβεβαιωθεί η παρουσία του μινίου και σε αυτόν τον πίνακα**.

Οι κορυφές που παρουσιάζονται στα 261, 350-380, 537-552 (στις περισσότερες περιπτώσεις στα 537-544), 805, 1091 και 1345-1357 cm^{-1} (με κύρια την κορυφή στα 537-552 cm^{-1}) [29, 66, 67], αποδίδονται στο **ultramarine** και αφορούν στις **μπλε και γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις όλων των πινάκων**, καθώς και στις **πράσινες του πίνακα Νο 11**. Όπως αποκαλύπτεται από τις Εικόνες DOM, σε αυτόν τον πίνακα παρουσιάζεται και χρωστική μπλε χρώματος στις πράσινες χρωματικές εντυπώσεις. Επίσης οι κορυφές αυτές παρουσιάζονται και στα φάσματα από τα δείγματα πράσινου χρώματος από τον πίνακα **Νο 11 και από τον πίνακα Νο 19**, κυρίως μαζί με κορυφές που αποδίδονται σε κίτρινες χρωστικές (αναφέρεται παρακάτω), κάτι που **πιθανότατα υποδεικνύει την ανάμειξη κίτρινων και μπλε χρωστικών για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων**. Επιπλέον, οι κορυφές αυτές παρουσιάζονται και σε φάσματα από σημεία λευκής χρωματικής εντύπωσης, κάτι που **αποδίδεται πιθανότατα σε παρουσία ιχνών στο πινέλο του ζωγράφου ή και σε παρουσία του ultramarine σε υποκείμενη στρώση**.

Μαλαχίτης δεν παρουσιάστηκε στα φάσματα, καθώς δεν είναι ενεργός στην ακτινοβολία 785 nm [66, 67, 69] ενώ στα φάσματα που ελήφθησαν με ακτινοβολία 532 nm στο εργαστήριο παρουσιάστηκε έντονος φθορισμός, που, πιθανότατα, επικάλυψε στις κορυφές του μαλαχίτη. Ωστόσο, **σε ένα φάσμα από δείγμα πράσινου χρώματος από τον πίνακα Νο 11**, οι κορυφές που παρουσιάζονται στα 150, 174, 215, 242, 537, 758 cm^{-1} (με κύρια την κορυφή στα 174 cm^{-1}) μπορούν να αποδοθούν στον **μαλαχίτη** [66, 67, 69] κάτι που συμφωνεί με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των μεθόδων XRF και FORS καθώς και τις Εικόνες DOM. **Στο ίδιο φάσμα παρουσιάστηκαν κορυφές που αποδίδονται στο ultramarine** (αναφέρθηκε).

Στο φάσμα σημείου μπορντό χρωματικής εντύπωσης που ελήφθη από το **δείγμα χρώματος ροζ-καφέ από τον πίνακα Νο 26** παρουσιάζονται οι κορυφές στα 225 και 290 cm^{-1} (με κύρια την κορυφή στα 290 cm^{-1}) που αποδίδονται στην παρουσία **γαιώδους χρωστικής με κύριο συστατικό τον αιματίτη** (όπως η κόκκινη ώχρα, η ψημένη όμπρα, το caput mortuum) [6, 14, 29, 66, 67]. Η αντίστοιχη περιοχή, όπως φαίνεται στο ψηφιακό

μικροσκόπιο αλλά και με βάση τα αποτελέσματα XRF και FORS, **πιθανώς έχει προκύψει από επίστρωση μινίου (αραιωμένου) και έπειτα την εφαρμογή δεύτερης επίστρωσης από πάνω με κάποια κοκκινωπή ή, πιο πιθανώς, καστανωπή ώχρα σε πολύ μικρή ποσότητα και πολύ αραιωμένη**. Καθώς στο συγκεκριμένο σημείο παρουσιάζονται και οι κορυφές του **μινίου** (αναφέρθηκαν), αλλά και οι 1335, 1430 και 1545 cm^{-1} που **μπορούν να αποδοθούν στον άμορφο C** [29, 31, 66, 67], τα αποτελέσματα συνολικά παρουσιάζονται σε συμφωνία. Ο άμορφος C παρουσιάζει αδύναμες και ευρείες κορυφές και γι' αυτό το λόγο, η παρουσία των παραπάνω κορυφών (με κύριες τις ~ 1335 και $\sim 1545 \text{ cm}^{-1}$) και σε άλλα φάσματα θα μπορούσε επίσης να αποδοθεί στον άμορφο C, χωρίς όμως αυτό να αποτελεί ισχυρή απόδειξη, αφενός μεν λόγω του παραπάνω, αφετέρου επειδή οι ίδιες κορυφές αποδίδονται και στην παρουσία οργανικών ουσιών (ακολουθεί). Οι κορυφές του **αιματίτη** παρουσιάζονται και σε φάσματα από τα δείγματα που ελήφθησαν από τις πράσινες χρωματικές εντυπώσεις των πινάκων No 11 και No 19 καθώς και σε φάσμα από το δείγμα που ελήφθη από σημείο λευκής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα No 19, κάτι το οποίο μπορεί να έχει προκύψει από την παρουσία ιχνών γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη στο πινέλο του ζωγράφου ή στην παρουσία αιματίτη στην κίτρινη ώχρα, στις περιπτώσεις που στα ίδια φάσματα παρουσιάζεται και ο γκαιτίτη.

Οι κορυφές στα 210-228, 255, 375-405, 458, 674, 710 και 1319 cm^{-1} (με κύρια την κορυφή στα 375-405 cm^{-1}) αποδίδονται στην παρουσία **γαιωδών χρωστικών με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη** (όπως η κίτρινη ώχρα αλλά και η ωμή σιένα και άλλες) [29, 66, 67] και παρουσιάζονται κυρίως σε περιοχές κίτρινης και καφέ χρωματικής εντύπωσης και σε περιοχές πράσινης χρωματικής εντύπωσης με την ταυτόχρονη παρουσία **ultramarine** (αναφέρθηκε).

Ο **χαλαζίας** παρουσιάζεται σε μερικές περιπτώσεις με την κύρια κορυφή του στα 462-465 cm^{-1} [69, 70] σε φάσματα που παρουσιάζονται και οι κορυφές γαιώδους χρωστικής με κύριο συστατικό τον γκαιτίτη, κάτι που είναι δικαιολογημένο, καθώς ο χαλαζίας είναι συνηθισμένη πρόσμιξη πολλών γαιωδών χρωστικών (λευκών και έγχρωμων).

Σε μερικά από τα φάσματα που ελήφθησαν από σημεία κίτρινης χρωματικής εντύπωσης παρουσιάζονται και οι κορυφές 339, 354-360, 377-378, 400-405 και 840 cm^{-1} (με κύρια την κορυφή στα 840 cm^{-1}), οι οποίες αποδίδονται στο **κίτρινο του χρωμίου** [6, 29, 31, 49, 66], μεταξύ αυτών, σε φάσματα από τον **πίνακα No 11**.

Ειδικά στο φάσμα που ελήφθη επιτόπου από περιοχή κίτρινης φωσφοριζέ χρωματικής εντύπωσης από τον πίνακα No 26, παρουσιάζονται οι **κορυφές του κίτρινου του χρωμίου**, μαζί με τις **κορυφές της κίτρινης ώχρας** και μαζί με την **κύρια κορυφή του ultramarine**. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τις Εικόνες DOM από το σημείο αυτό, καθώς, αφενός παρουσιάζεται μια πιο λαμπερή κίτρινη χρωματική εντύπωση συγκριτικά με τη χρωματική εντύπωση που δίνει η κίτρινη ώχρα, αφετέρου παρουσιάζεται και χρωστική πράσινης χρωματικής εντύπωσης που όμως θα μπορούσε να είναι μπλε που δίνει την εντύπωση του πράσινου σε ανάμειξη με το κίτρινο χρώμα και από ότι φαίνεται είναι αυτή που προσδίδει τη λαχανιά απόχρωση. **Το κίτρινο του χρωμίου παρουσιάζεται και στα φάσματα των in situ μετρήσεων στις κίτρινες και πράσινες χρωματικές εντυπώσεις του πίνακα No 71**. Έτσι, η συγκεκριμένη χρωστική παρουσιάζει κορυφές σε φάσματα από τους πίνακες No 11, No 26 και No 71, ενώ απουσιάζει από αυτά του πίνακα No 19.

❖ *Λευκές ανόργανες χρωστικές*

Στη μεγάλη πλειοψηφία των φασμάτων, παρουσιάζονται κορυφές που αποδίδονται στο **λιθοπόνιο**, συγκεκριμένα οι κορυφές στα 339-360 (ZnS), 436, 453-457 (δ SO_4^{2-} του BaSO_4), 462-464, 987-991 (ν SO_4^{2-} του BaSO_4) και 1141-1142 cm^{-1} (με κύρια την αυτή στα 987-991 cm^{-1}) [6, 29, 61, 66], **ενώ η κορυφή στα 462-464 cm^{-1} αποδίδεται και στον χαλαζία** (αναφέρθηκε). Τα αποτελέσματα αυτά μας επιτρέπουν να συμπεράνουμε ότι **το λιθοπόνιο είναι η κύρια λευκή χρωστική που χρησιμοποιήσε ο ζωγράφος**.

Σε μερικά φάσματα, παρουσιάζεται και η κορυφή στα 1083-1095 cm^{-1} , η οποία είναι η **κύρια κορυφή του ασβεστίτη**. Σε ένα από αυτά, η κύρια κορυφή συνοδεύεται από μία δευτερεύουσά του, αυτή στα 286 cm^{-1} [6, 59, 66, 69].

Σε μερικά από τα φάσματα που ελήφθησαν από διάφορες χρωματικές εντυπώσεις παρουσιάζονται και οι κορυφές στα 139-151 και 617-620 cm^{-1} (με κύρια αυτή στα 139-151 cm^{-1}) που **αποδίδονται στο λευκό του τιτανίου (TiO_2)**. [6, 29, 66] Ωστόσο, δεν είναι δυνατή η διάκριση του τεχνητού TiO_2 , από τα ανάλογα ορυκτά ανατάση ή ρουτίλιο. Έτσι, **η παρουσία αυτή είναι πιθανό να μην οφείλεται σε εσκεμμένη επιλογή του λευκού του τιτανίου, αλλά σε πρόσμιξη του αντίστοιχου φυσικού ορυκτού στα αργιλοπυριτικά συστατικά των άλλων χρωστικών ουσιών, όπως οι ώχρες και οι λευκές γαίες που αποτελούνται κυρίως από αργιλοπυριτικά ορυκτά** [6].

Σε δύο επιτόπου μετρήσεις, μία σε ροζ χρωματική εντύπωση του πίνακα No 19 και μία σε ροζ-καφέ χρωματική εντύπωση του πίνακα No 26, παρουσιάζονται οι κορυφές στα 674-677 [33, 66, 67] και 1066-1071 cm^{-1} [6, 29, 31, 33, 59, 66, 67] (με κύρια αυτή στα 1066-1071 cm^{-1}), οι οποίες **μπορούν να αποδοθούν στην παρουσία λευκού του μολύβδου**. Καθώς, είναι σαφές ότι οι χρωστικές που έχουν εφαρμοστεί σε αυτές τις περιοχές έχουν αραιωθεί σημαντικά με λευκές χρωστικές, **τα αποτελέσματα αυτά πιθανόν να υποδεικνύουν τη χρήση του λευκού του μολύβδου στις περιπτώσεις που ο ζωγράφος επιθυμούσε την αραιώση των χρωμάτων για την απόδοση διαφορετικών τόνων**.

Ο γύψος δεν είναι ισχυρά ενεργή ουσία στη Raman και έτσι, οι κορυφές του εύκολα επικαλύπτονται από τις κορυφές άλλων ουσιών. Ωστόσο, μπορεί να παρουσιάζει μερικές κορυφές, με μοναδική σημαντική την κορυφή στα 1007-1010 cm^{-1} . Σε μερικά από τα φάσματα που ελήφθησαν από τα πράσινα δείγματα των πινάκων No 11 και No 19, από το λευκό δείγμα του πίνακα No 19 και από το κίτρινο δείγμα του πίνακα No 26, παρουσιάζονται οι κορυφές στα 1008-1010 και 1134-1143 cm^{-1} , με κύρια αυτή στα 1008-1010 1134-1143 cm^{-1} που **αποδίδονται στον γύψο** [6, 29, 59, 66], **ωστόσο οι κορυφές αυτές αποδίδονται και σε οργανικές ουσίες** (ακολουθεί).

Το δε λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) είναι σχεδόν καθολικά μη ενεργή ουσία στη Raman [6, 29, 66], έτσι οι κορυφές του (που ειδικά όσον αφορά την πηγή διέγερσης 785 nm είναι μία στα 439 cm^{-1} και δυσδιάκριτη μέσα στον θόρυβο που προκαλεί [29]) **δεν μπορούν να εντοπιστούν σε δείγματα από έργα τέχνης όπου περιέχονται και πολλές άλλες ουσίες**.

❖ *Οργανικές ουσίες*

Σχετικά με την παρουσία οργανικών ουσιών στα φάσματα που ελήφθησαν από τις επιτόπου μετρήσεις και από τα δείγματα, οι κορυφές που παρουσιάζονται κατά

περίπτωση στα: 1757-1769 (ν C=O), 1643-1648 (ν C=C isolated), 1527-1545, 1430-1445 (δ CH₂ deformations ή δ C-H του μεθυλίου), 1281 (C=C), 1233-1252 (γ CH=CH *cis* ή ν C-O του δεσμού C-O-C των εστέρων), 1134-1143, 710-719 (δ CH₂ rocking) και 531-535 cm⁻¹, μπορούν να αποδοθούν στο **λινέλαιο** [71-73].

Στην **καζεΐνη του γάλακτος** μπορούν να αποδοθούν οι κορυφές που παρουσιάζονται στα 2727 (aliphatic C-H stretching), 1673 (Amide I), 1527-1545 (τρυπτοφάνη), 1430-1445 (δ C-H), 1332-1349 (CH₂ deformation), 1233-1252 (Amide III), 1134-1143 (aliphatic CH₃ antisymmetric), 1008-1010 (Phe ring breathing), 646 (τρυπτοφάνη), 617 (Amide VI N-H deformation) και 531-535 (S-S) cm⁻¹ [71, 74, 75]. **Ωστόσο η κορυφή στα 1008-1010 cm⁻¹ έχει αποδοθεί και στην παρουσία του γύψου, κάποιες φορές συνοδευόμενη από την 1334-1343 η οποία αποδίδεται και στο λινέλαιο και στην καζεΐνη** (αναφέρθηκε).

Είναι εμφανές ότι αρκετές από τις κορυφές των οργανικών ουσιών παρουσιάζονται στις ίδιες θέσεις. Ωστόσο, **οι κορυφές στα 1757-1769, 1643-1648, 1281 και 710-719 1134-1143 cm⁻¹ που αναφέρθηκαν αποδίδονται μόνο στο λινέλαιο, ενώ οι κορυφές στα 2727, 1673, 1332-1349, 1008-1010, 646 και 617 1134-1143 cm⁻¹ αποδίδονται μόνο στην καζεΐνη.**

Στα Σχήματα 2.43 και 2.44 παρουσιάζονται ενδεικτικά το φάσμα που ελήφθη επιτόπου από σημείο κόκκινης φωτεινής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 11 και το φάσμα που ελήφθη στο εργαστήριο με χρήση της πηγής στα 785 nm από δείγμα κίτρινου χρώματος από τον πίνακα 26, αντίστοιχα.

Πίνακας 2.6 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των Raman αναλύσεων (in-situ και lab) σε όλους τους εξεταζόμενους πίνακες και τοιχογραφίες

Χρωματική εντύπωση σημείου	Μίνιο (Pb ₃ O ₄)	Ultra-marine	Malachite	Αιματίτης	Γκαιτίτης	Κίτρινο Cr	Λιθοπόνιο	Ασβεστίτης	TiO ₂	Λευκό Pb	Γύψος	Άμορφος C	Χαλαζίας	Λινέλαιο	Καζεΐνη
Πίνακας Νο 26															
<i>In-situ (785 nm) πίνακα Νο 26</i>															
Ροζ-καφέ	389, <u>551</u>						<u>991</u>			677, <u>1066</u>				1248	1248
Μωβ ανοιχτή	388, <u>550</u>						<u>989</u>								
Κίτρινο φωσφοριζέ - λαχανί		<u>544</u>			228, <u>405</u> , 458, 674	360, 405, <u>841</u>	360, <u>988</u>								
<i>Ροζ-καφέ δείγμα (785 nm) πίνακα Νο 26</i>															
Πορτοκαλί	122, 225, 314, 391, 458, <u>550</u>						<u>989</u>								
Μπορντό	153, 392, 459, <u>550</u>			225, <u>290</u>					150, 617			1335, 1430, 1545		1245, 1140	1349, 1245, 1140, 1035
<i>Κίτρινο φωσφοριζέ δείγμα (532 nm) πίνακα Νο 26</i>															
Κίτρινη						360, 405, <u>840</u>	339, <u>988</u>		139						1673

Πίνακας 2.6 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των Raman αναλύσεων (in-situ και lab) σε όλους τους εξεταζόμενους πίνακες και τοιχογραφίες

Χρωματική εντύπωση σημείου	Μίνιο (Pb ₃ O ₄)	Ultra-marine	Malachite	Αιματίτης	Γκαιτίτης	Κίτρινο Cr	Λιθοπόνιο	Ασβεστίτης	TiO ₂	Λευκό Pb	Γύψος	Άμορφος C	Χαλαζίας	Λινέλαιο	Καζεΐνη
Κίτρινο φωσφοριζέ δείγμα (785 nm) πίνακα No 26															
Κίτρινη					220, 400 , 1319	339, 359, 377, 400, 841	464, 989 , 1141		140, 618					1238- 1250 531	1238- 1250 531
Κίτρινη						339, 360, 377, 402, 842	457, 989		140, 618		1008 1143			1238- 1245 1143 535	1238- 1245 1143 1008 535
Μπλε δείγμα (532 nm) πίνακα No 26															
Μπλε		261, 547 , 805, 1357						1091						1643	2726
Πίνακας No 71															
In-situ (785 nm) πίνακα No 71															
Κίτρινη						359, 403, 842	359, 988 , 1142							1252	1252
Μπλε		540 , 1091													
Πράσινη						360, 842									

Πίνακας 2.6 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των Raman αναλύσεων (in-situ και lab) σε όλους τους εξεταζόμενους πίνακες και τοιχογραφίες

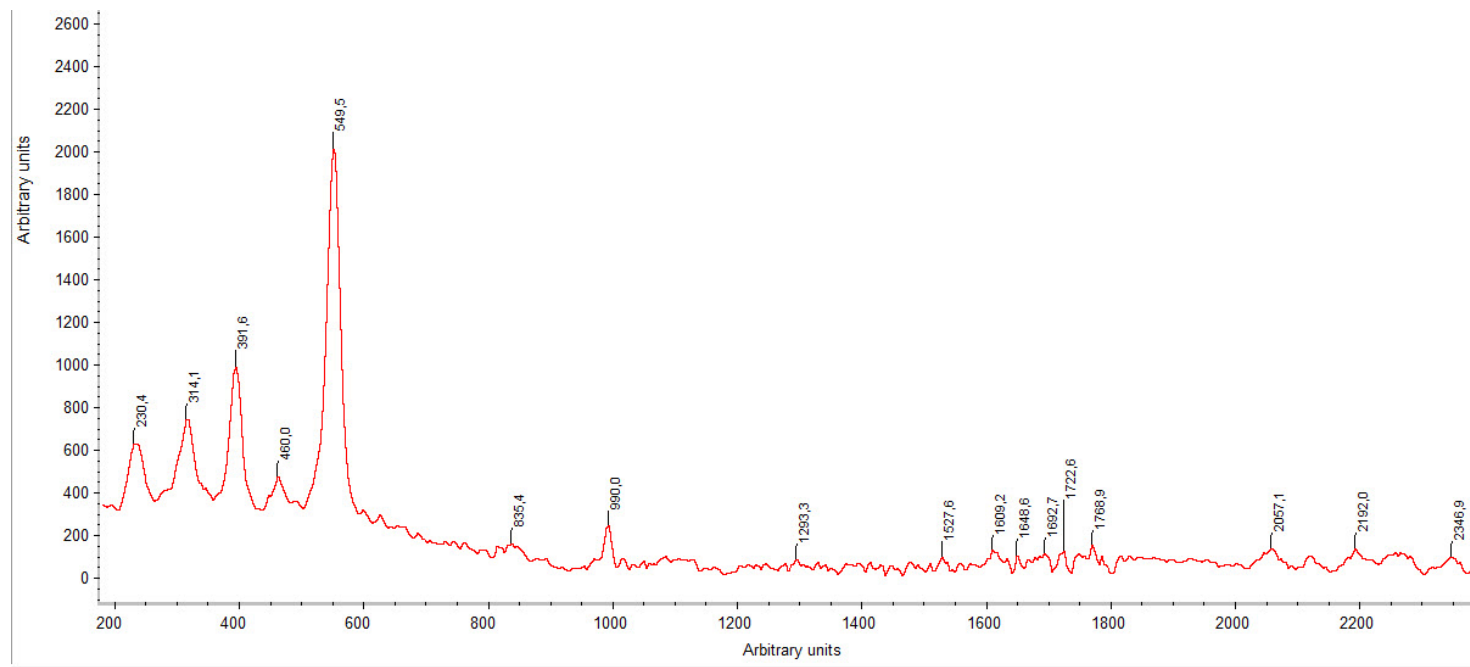
Χρωματική εντύπωση σημείου	Μίνιο (Pb ₃ O ₄)	Ultra-marine	Malachite	Αιματίτης	Γκαιτίτης	Κίτρινο Cr	Λιθοπόνιο	Ασβεστίτης	TiO ₂	Λευκό Pb	Γύψος	Άμορφος C	Χαλαζίας	Λινέλαιο	Καζεΐνη
Πίνακας No 11															
In-situ (785 nm) πίνακα No 11															
Λευκή		<u>552</u>					436, <u>987</u>	<u>1093</u>							
Καφέ ανοιχτή	389, <u>550</u>				<u>389</u>										
Κόκκινη φωτεινή	230, 314, 391, 460, <u>549</u>				<u>391</u>		<u>990</u>							1769 1648 1527	1527
Πράσινο δείγμα (785 nm) πίνακα No 11															
Πράσινη		369, <u>537</u> , 1355	150, <u>174</u> , 215, 242, 537, 758	215, <u>289</u>			<u>987</u>							1550 1431	1550 1431
Πράσινη		375, <u>542</u>			218, <u>375</u>		<u>988</u>		151, 617				462	1757 1535 1438 1249, 1231 1140	1535 1438 1344 1249, 1231 1140
Καφέ	121, 148, 225, 313, 390, 458, <u>548</u>						<u>988</u>		148, 620					1540 1281	1540 1341

Πίνακας 2.6 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των Raman αναλύσεων (in-situ και lab) σε όλους τους εξεταζόμενους πίνακες και τοιχογραφίες

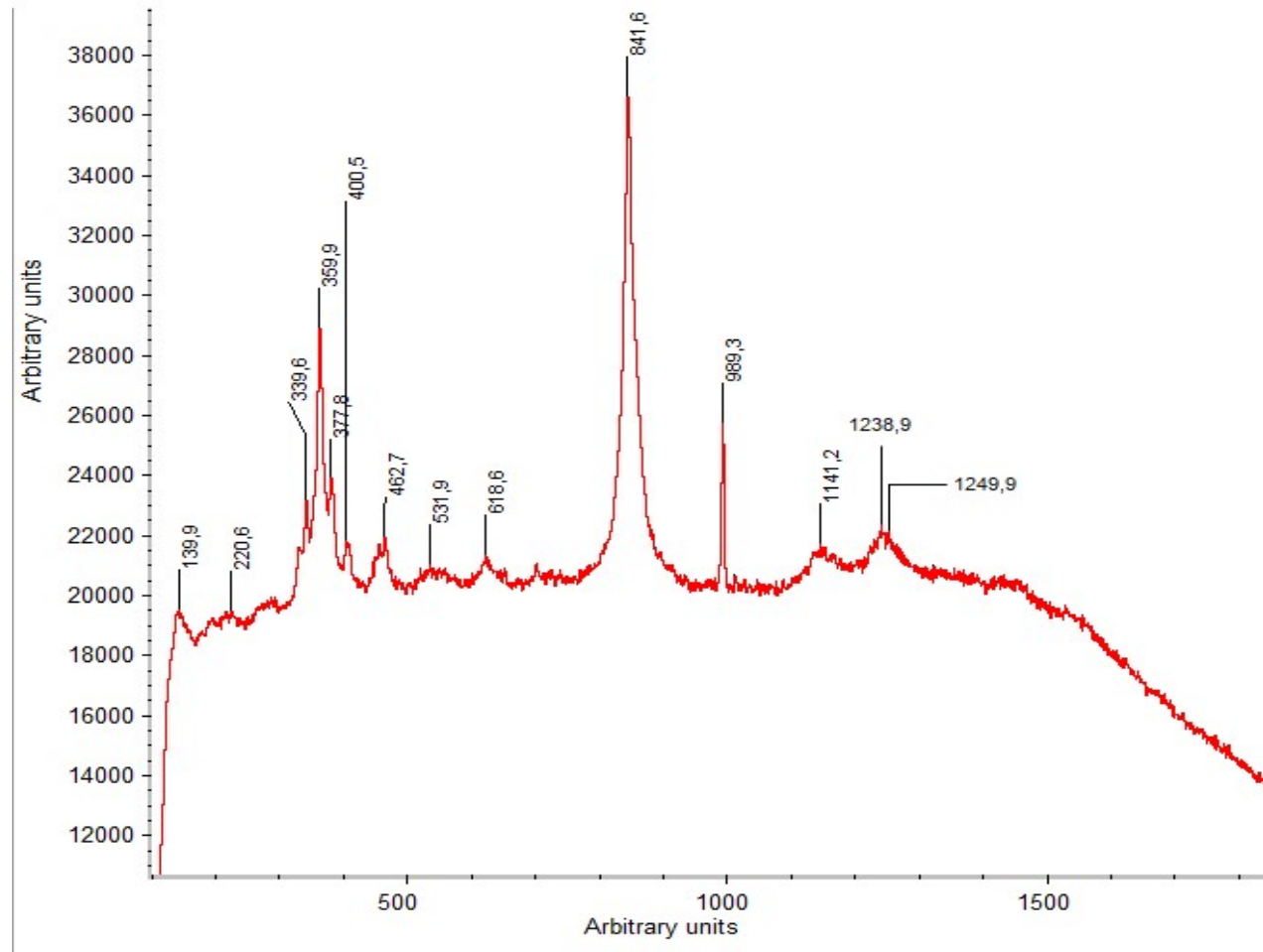
Χρωματική εντύπωση σημείου	Μίνιο (Pb ₃ O ₄)	Ultra-marine	Malachite	Αιματίτης	Γκαιτίτης	Κίτρινο Cr	Λιθοπόνιο	Ασβεστίτης	TiO ₂	Λευκό Pb	Γύψος	Άμορφος C	Χαλαζίας	Λινέλαιο	Καζεΐνη
Κίτρινη		378, <u>543</u> , 1345		<u>282</u>	216, <u>378</u>	354, 378, <u>840</u>	354, <u>988</u>		150, 620		1008, 1134		465	1538, 1445, 1245, 1134, 719	1538, 1445, 1008, 1245, 1134
Πίνακας No 19															
In-situ (785 nm) πίνακα No 19															
Ροζ	235, 388, <u>548</u>						355, <u>990</u>			674, <u>1071</u>					
Κόκκινη φωτεινή	234, 311, 390, 461, <u>550</u>						<u>987</u>								
Γαλάζια		350, <u>542</u> ,						286, 1083							
Πράσινο δείγμα (785 nm) πίνακα No 19															
Πράσινη		<u>538</u>		<u>280</u>	212, <u>375</u> , 710		462, <u>989</u>				1009, 1140		462	1760, 1545, 1440, 1233, 1140	1545, 1440, 1332, 1009, 1233, 1140, 616
Λευκό δείγμα (532 nm) πίνακα No 19															
Κόκκινη φωτεινή	480, <u>549</u>							1095							

Πίνακας 2.6 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των Raman αναλύσεων (in-situ και lab) σε όλους τους εξεταζόμενους πίνακες και τοιχογραφίες

Χρωματική εντύπωση σημείου	Μίνιο (Pb ₃ O ₄)	Ultra-marine	Malachite	Αιματίτης	Γκαιτίτης	Κίτρινο Cr	Λιθοπόνιο	Ασβεστίτης	TiO ₂	Λευκό Pb	Γύψος	Άμορφος C	Χαλαζίας	Λινέλαιο	Καζεΐνη
Λευκό δείγμα (785 nm) πίνακα Νο 19															
Κίτρινη				<u>280</u>	210-217, 255, <u>375</u>		436, <u>989</u>				1010				
Λευκή		<u>538</u>		<u>279</u>			349, 453, 462, <u>989</u> , 1142						462		617, 646



Σχήμα 2.43 In-situ φάσμα Raman, 785 nm, από σημείο κόκκινης φωτεινής χρωματικής εντύπωσης του πίνακα Νο 11 (Εικ. 2.25)



Σχήμα 2.44 Φάσμα Raman, 785 nm, από δείγμα κίτρινου χρώματος του πίνακα 26 (Εικ. 2.23)

2.3 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα & Συμπεράσματα

❖ *Α' μεθοδολογία Μη Καταστρεπτικής διερεύνησης σε ζωγραφικούς πίνακες σε καμβά*

Αναφορικά με τις **βασικές χρωματικές εντυπώσεις**, τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην Α' φάση διερεύνησης (Α' μεθοδολογία) οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα.

Οι **λευκές χρωματικές εντυπώσεις**, σε όλους τους εξεταζόμενους πίνακες, προέκυψαν από τη χρήση **λιθοπονίου** και πιθανώς **λευκού του ψευδαργύρου** σε συνδυασμό με **λευκό του μολύβδου**. Επιπλέον, παρουσιάζονται και **λευκές γαίες** (ασβεστίτης, γύψος) σε μικρές ποσότητες. Οι παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν **και για την αραιώση των χρωμάτων** αλλά **και ως υλικό προετοιμασίας του καμβά**.

Οι **μπλε και οι γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις** προέκυψαν από τη χρήση του **ultramarine**, κατάλληλα αραιωμένου με τις λευκές χρωστικές.

Οι **πράσινες και πρασινωπές χρωματικές εντυπώσεις**, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, προέκυψαν από **ανάμειξη του ultramarine με κίτρινη ώχρα**, κατάλληλα αραιωμένων με τις λευκές χρωστικές.

Οι **κόκκινες φωτεινές, πορτοκαλί, ροζ και σομόν χρωματικές εντυπώσεις** έχουν προκύψει από το **μινίο**, κατάλληλα αραιωμένο, ειδικά για τις ανοιχτόχρωμες ροζ και σομόν.

Οι **γήινες κόκκινες και κοκκινωπές χρωματικές εντυπώσεις**, έχουν προκύψει κυρίως από την **κόκκινη ώχρα** με βασικό συστατικό τον **αιματίτη** ή από **ανάμειξη κόκκινης ώχρας και μινίου**.

Οι **καφέ και καστανωπές χρωματικές εντυπώσεις** έχουν προκύψει από τη χρήση γαιωδών σιδηρούχων χρωστικών με βασικό συστατικό τον **αιματίτη** (ώχρες, όμπρες), κατάλληλα αραιωμένων με τις λευκές χρωστικές.

Οι **κίτρινες και μπεζ χρωματικές εντυπώσεις** έχουν προκύψει από σιδηρούχες γαιώδεις χρωστικές με βασικό συστατικό **τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη, κυρίως κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη**, κατάλληλα αραιωμένων με τις λευκές χρωστικές.

Οι **πιο φωτεινές κίτρινες αποχρώσεις**, που εμφανίζονται στους πίνακες Νο 1, Νο 7 και Νο 4, **υποδεικνύεται η ανάμειξη κίτρινης ώχρας και κίτρινου του χρωμίου**, με μειωμένη βεβαιότητα.

Αναφορικά με τις **άλλες αποχρώσεις**, που παρουσιάζονται κατά περίπτωση στους εξεταζόμενους πίνακες, λόγω της ανάμειξης διαφόρων χρωστικών, για ορισμένες χρωματικές εντυπώσεις προκύπτει αβεβαιότητα στον ακριβή προσδιορισμό τους, όπως:

Οι **μωβ χρωματικές εντυπώσεις** πιθανόν να έχουν προκύψει από **ανάμειξη του ultramarine με το μινίο** (και αραιώση).

Το ίδιο προκύπτει και για τις **γαλάζιες-μωβ αποχρώσεις** (με προσθήκη μικρότερης ποσότητας μινίου).

Για τις **μαύρες, γκριζόμαυρες και γκριζες χρωματικές εντυπώσεις** δεν προκύπτουν βέβαια συμπεράσματα. Ωστόσο, **υποδεικνύεται η παρουσία μαγνητίτη, ή η ανάμειξη σκούρας καφέ σιδηρούχας γαιώδους χρωστικής με μαύρο του άνθρακα** (κατάλληλη αραιώση με τις λευκές χρωστικές).

Το ίδιο υποδεικνύεται και για τις **γκριζογάλανες χρωματικές εντυπώσεις, σε συνδυασμό και με μικρή ποσότητα ultramarine.**

Αναφορικά με την **τεχνική κατασκευής**, μέσω των αποτελεσμάτων FTIR, συμπεραίνεται η παρουσία **λιπιδίων (λιπαρών οξέων)**, που υποδεικνύει τη χρήση κάποιου **ξηραινόμενου ελαίου** (πιθανότατα λινελαίου), ως συνδετικού μέσου του υλικού προετοιμασίας του καμβά ή/και ως υλικό μέσο αιώρησης των πιγμένων των χρωματικών επιστρώσεων.

Επίσης, ταυτοποιείται η παρουσία **πρωτεϊνών**, η οποία υποδεικνύει τη χρήση κάποιας **ζωικής κόλλας** ως συνδετικού μέσου του υλικού προετοιμασίας του καμβά, ή τη χρήση **αβγού** ως μέσου αιώρησης των χρωστικών (αυγοτέμπερα), ή ακόμα την χρήση **γάλακτος** στο αιώρημα των χρωματικών επιστρώσεων.

Επιπλέον, μέσω της FTIR, ελήφθησαν σημαντικές πληροφορίες για τη **φθορά** που παρουσιάζουν τα υλικά (κατάσταση διατήρησης των πινάκων). Παρατηρήθηκε μειωμένη ένταση των κορυφών των λιπιδίων λόγω **γήρανσης** (απώλεια των πτητικών αλειφατικών ουσιών) και αυξημένη ένταση της κορυφής των δονήσεων τάσης των υδροξυλομάδων του ελαίου για τον ίδιο λόγο (οξειδωση). Επιπλέον, ταυτοποιούνται καρβονυλικές ενώσεις μετάλλων και οξαλικά άλατα ασβεστίου, που σχηματίστηκαν λόγω της διεργασίας της φθοράς του ελαίου που προκαλείται από την αλληλεπίδρασή του με τα μεταλλικά στοιχεία των χρωστικών.

❖ **A' μεθοδολογία διερεύνησης στην εξεταζόμενη τοιχογραφία**

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της τοιχογραφίας του ζωγράφου (προκειμένου να γίνει σύγκριση των χρωστικών που χρησιμοποιούσε ο Θεόφιλος στις τοιχογραφίες και στους πίνακες ζωγραφικής) οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι **χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες χρωστικές για όλες τις χρωματικές εντυπώσεις.**

Αναφορικά με την **τεχνική κατασκευής**, συμπεραίνεται η εφαρμογή της **τεχνικής της νωπογραφίας** - fresco και της **τεχνικής της ξηρογραφίας** - secco.

❖ **B' (βελτιστοποιημένη) Μη Καταστρεπτική μεθοδολογία διερεύνησης στους εξεταζόμενους πίνακες ζωγραφικής σε καμβά**

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν στην B' φάση διερεύνησης (B' μεθοδολογία) οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα.

Οι χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν, στην πλειοψηφία τους, είναι οι ίδιες με αυτές στους πίνακες που μελετήθηκαν στην A' φάση διερεύνησης.

Επιπλέον, μέσω της B' μεθοδολογίας διερεύνησης (που περιλαμβάνει την εφαρμογή επιπλέον της Φασματοσκοπίας Raman -in situ και στο εργαστήριο- και της Ψηφιακής Οπτικής Μικροσκοπίας), διευκρινίστηκαν οι αβεβαιότητες της A' μεθοδολογίας. Επίσης, προσδιορίστηκαν κάποιες νέες χρωστικές. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα ακόλουθα:

- Επιβεβαιώθηκαν και προσδιορίστηκαν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι **αναμειξεις** των χρωστικών για την απόδοση διαφορετικών αποχρώσεων και τόνων. Ένα τέτοιο

παράδειγμα είναι η απόδοση των **μωβ χρωματικών εντυπώσεων** με ανάμειξη του **αιματίτη** με το **μίνιο** (το μίνιο δεν προσδιορίστηκε με την Α' μεθοδολογία) και το **ultramarine**, και η αραιώσή τους με τις λευκές χρωστικές.

- Άλλη περίπτωση αποτελεί η ανάμειξη του **αιματίτη** με **μίνιο** για την απόδοση **ροζ-καφέ χρωματικών εντυπώσεων**.
- Για τις **κόκκινες και κοκκινωπές χρωματικές εντυπώσεις**, επιβεβαιώθηκε η ανάμειξη του **αιματίτη** με το **μίνιο**.
- Οι δύο παραπάνω περιπτώσεις προκύπτουν από τη διαφορετική τεχνική εφαρμογής, αναλογίας του χρώματος και αραιώσης.
- Σε πολλές περιπτώσεις, **επιβεβαιώθηκε η παρουσία ίχνών άλλων χρωστικών σε χρωματικές εντυπώσεις**, που είναι πιθανό να οφείλονται στην παρουσία υπολειμμάτων στο πινέλο του ζωγράφου.
- Στους πίνακες Νο 11 και Νο 26, προσδιορίστηκε η χρήση του **μαλαχίτη**, με ή χωρίς ανάμειξη με άλλες χρωστικές, για την απόδοση των **πράσινων χρωματικών εντυπώσεων**, που δεν είχε προσδιοριστεί με την Α' μεθοδολογία.
- Στον πίνακα Νο 26, στις **μπλε και γαλάζιες χρωματικές εντυπώσεις**, εκτός από **ultramarine** προσδιορίστηκε και **μαλαχίτης**.
- Το **λευκό το μολύβδου** χρησιμοποιήθηκε περισσότερο **για τις αραιώσεις των χρωστικών**.
- Επιβεβαιώθηκε, με τη Raman (in-situ και στο εργαστήριο), η ανάμειξη **κίτρινης ώχρας** και **κίτρινου του χρωμίου** στις **κίτρινες φωτεινές χρωματικές εντυπώσεις** (κάτι που δεν επιβεβαιώθηκε με την Α' μεθοδολογία).
- Στις **φωσφοριζέ και λαχανί χρωματικές εντυπώσεις** του πίνακα Νο 26, εκτός από **κίτρινο του χρωμίου** και **κίτρινη ώχρα**, ταυτοποιήθηκε και η παρουσία **ultramarine** σε ίχνη.
- Παράλληλα, σε μερικές περιπτώσεις, η Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία αποκάλυψε την **εμφάνιση ρωγμών** (κρακελάρισμα) στις χρωματικές επιστρώσεις.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της FTIR σχετικά με την **τεχνική κατασκευής** των έργων και τη **φθορά** που παρουσιάζουν οδήγησαν στα **ίδια συμπεράσματα, όπως και με την Α' μεθοδολογία διερεύνησης**.

Μέσω της Φασματοσκοπίας Raman, σε όλους τους πίνακες, προσδιορίστηκε η χρήση συγκεκριμένα του **λινελαίου**, ως συνδετικού μέσου του υλικού προετοιμασίας του καμβά ή/και ως υλικού μέσου αιώρησης των πιγμέντων των χρωματικών επιστρώσεων. Επίσης, ταυτοποιήθηκε η **καζεΐνη**, που παραπέμπει στη χρήση γάλακτος στο αιώρημα των χρωματικών επιστρώσεων.

2.4 Προτάσεις για την προτυποποίηση μεθοδολογίας διερεύνησης των υλικών και της τεχνικής κατασκευής και αποτίμησης της κατάστασης διατήρησης σε ζωγραφικά έργα σε καμβά

Σε αυτή τη μελέτη, κατόπιν της αξιολόγησης των διαθέσιμων μεθόδων και των δυνατοτήτων τους αναφορικά με τη μελέτη των ιστορικών έργων αυτής της κατηγορίας, πραγματοποιήθηκε η διερεύνηση της προτυποποίησης της μεθοδολογίας εφαρμογής NDT μεθόδων σε ζωγραφικά έργα τέχνης σε καμβά, για τον προσδιορισμό και ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών, των συνδετικών μέσων, της τεχνικής κατασκευής τους αλλά και την αποτίμηση της φθοράς τους, μέσω της μελέτης του ζωγραφικού έργου του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ. Το έργο του ζωγράφου μελετήθηκε σε δύο φάσεις και με δύο διαφορετικές μεθοδολογίες.

Α' μεθοδολογία διερεύνησης

Αρχικά, αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε συνδυασμένη μεθοδολογία διερεύνησης στους επιλεγμένους 10 πίνακες του ζωγράφου (σύμφωνα με την § 2.2.2 και § 2.2.3 - Α' μεθοδολογία διερεύνησης), που περιλαμβάνει:

α) Εφαρμογή της Φασματοσκοπίας XRF, με στόχο τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των χρωστικών των χρωματικών επιστρώσεων αλλά και της προετοιμασίας του καμβά.

β) Εφαρμογή της Φασματοσκοπίας FORS (VIS-NearIR), με στόχο την ανάλυση των φασμάτων ανάκλασης των χρωματικών επιστρώσεων.

Η μεθοδολογία αυτή εφαρμόστηκε **με τη χρήση φορητών οργάνων για τη διεξαγωγή επιτόπου μετρήσεων** στις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών πινάκων, έτσι, καθίσταται μη επεμβατική.

Επιπλέον, ελήφθησαν μικρο-ποσότητες των χρωματικών επιστρώσεων από αντιπροσωπευτικές χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών έργων με σκοπό την **πραγματοποίηση μετρήσεων στο εργαστήριο**, με χρήση:

γ) της Φασματοσκοπίας FTIR για τη διερεύνηση της μοριακής δομής των πιγμέντων και των οργανικών συνδετικών μέσων.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μεθοδολογία διερεύνησης αυτή οδήγησαν σε σημαντικά συμπεράσματα αναφορικά με τις χρωστικές που χρησιμοποιούσε ο ζωγράφος, τα οργανικά συνδετικά μέσα, την τεχνική κατασκευής καθώς και την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησής τους.

Ωστόσο, σε μερικές περιπτώσεις, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν μέσω της μεθοδολογίας αυτής, δεν οδήγησαν σε βέβαια συμπεράσματα. Χαρακτηριστικά τέτοια παραδείγματα και αιτίες για αυτό αποτελούν:

❖ Η αδυναμία απόσπασης μικρο-δειγμάτων ικανοποιητικής ποσότητας από τις χρωματικές επιστρώσεις, λόγω της φύσης τους, καθώς, ουσιαστικά, τα χρώματα και τα

μέσα αιώρησής τους, στις περισσότερες περιπτώσεις, φαίνεται ότι έχουν απορροφηθεί από τον καμβά.

❖ Η υπόθεση της παρουσίας του κίτρινου του χρωμίου μαζί με την κίτρινη ώχρα σε μερικές περιπτώσεις κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων, η οποία δεν κατέστη δυνατό να επιβεβαιωθεί, μέσω της συγκεκριμένης μεθοδολογίας.

❖ Ο μερικός προσδιορισμός των οργανικών ουσιών μέσω της Φασματοσκοπίας FTIR, δηλαδή, η ταυτοποίηση της παρουσίας πρωτεϊνών, η οποία δεν κατέστη δυνατό να αποδοθεί σε συγκεκριμένη οργανική ουσία, μόνο με τη χρήση της FTIR.

❖ Η ανάμειξη των χρωστικών για την απόδοση πολλών διαφορετικών αποχρώσεων και τόνων, που έχει πραγματοποιηθεί εκτεταμένα, η οποία δυσκολεύει ιδιαίτερα την εξαγωγή συμπερασμάτων μέσω της συγκεκριμένης μεθοδολογίας.

❖ Η παρουσία διαφορετικών χρωματικών επιστρώσεων που έχουν εφαρμοστεί η μία πάνω στην άλλη.

❖ Η παρουσία ιχνών άλλων χρωστικών σε χρωματικές εντυπώσεις, που είναι πιθανό να οφείλονται στην παρουσία υπολειμμάτων στο πινέλο του ζωγράφου.

B' (βελτιστοποιημένη) μεθοδολογία διερεύνησης

Για τους παραπάνω λόγους, αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε βελτιστοποιημένη μεθοδολογία διερεύνησης στους επιλεγμένους 4 πίνακες του ζωγράφου (σύμφωνα με την § 2.2.2 και § 2.2.3 - B' μεθοδολογία διερεύνησης), στην κατεύθυνση της προτυποποίησής της, που περιλαμβάνει:

α) την ***Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία (DOM)***, με στόχο την παρατήρηση της δομής των επιφανειών, για τη διερεύνηση των αναμειξεων των χρωστικών ουσιών για την απόδοση διαφόρων χρωματικών τόνων και αποχρώσεων

β) τη ***Φασματοσκοπία XRF***, με στόχο τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των χρωστικών των χρωματικών επιστρώσεων αλλά και της προετοιμασίας του καμβά

γ) τη ***Φασματοσκοπία FORS (VIS-NearIR)***, με στόχο την ανάλυση των φασμάτων ανάκλασης των χρωστικών και

δ) τη ***Φασματοσκοπία Raman***, με στόχο τη διεξοδική διερεύνηση της μοριακής δομής των χρωστικών και των συνδετικών μέσων.

Η μεθοδολογία αυτή εφαρμόστηκε **με τη χρήση φορητών οργάνων για τη διεξαγωγή επιτόπου μετρήσεων** στις διάφορες χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών πινάκων.

Επιπλέον, ελήφθησαν μικρο-ποσότητες δειγμάτων των χρωματικών επιστρώσεων από αντιπροσωπευτικές χρωματικές εντυπώσεις των ζωγραφικών έργων με σκοπό **την πραγματοποίηση μετρήσεων στο εργαστήριο**, με τη χρήση:

ε) της ***Φασματοσκοπίας FTIR*** και

στ) της ***Φασματοσκοπίας micro-Raman***,

για τη διερεύνηση της μοριακής δομής των πιγμένων και των οργανικών συνδετικών μέσων και την επιβεβαίωση της προτεινόμενης μεθοδολογίας, η οποία εφαρμόζεται χωρίς καμία λήψη δείγματος (μη επεμβατική προσέγγιση).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη βελτιστοποιημένη μεθοδολογία οδήγησαν στην ολοκληρωμένη διερεύνηση των ζωγραφικών έργων σε καμβά, αναφορικά με τις χρωστικές που χρησιμοποιούσε ο ζωγράφος, τα οργανικά συνδετικά μέσα, την τεχνική κατασκευής και την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησής τους.

Συγκεκριμένα, η Ψηφιακή Οπτική Μικροσκοπία που εφαρμόστηκε επιτόπου αποδείχθηκε ιδιαίτερα χρήσιμη για τη διερεύνηση των αναμείξεων των χρωμάτων, της παρουσίας ιχνών άλλων χρωστικών σε χρωματικές εντυπώσεις, που είναι πιθανό να οφείλονται στην παρουσία υπολειμμάτων στο πινέλο του ζωγράφου αλλά και της στρωματογραφίας, κατά περίπτωση. Επιπλέον, αποκάλυψε την κατάσταση διατήρησης των χρωματικών επιστρώσεων (π.χ. εμφάνιση ρωγμών - κρακελάρισμα) καθώς και την πυκνότητα των χρωματικών επιστρώσεων. Τα αποτελέσματα, χωρίς την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, πολλές φορές, μπορεί να οδηγήσουν σε λανθασμένα συμπεράσματα, π.χ. στις περιπτώσεις παρουσίας στοιχείων σε επίπεδο ιχνών που συνδέεται με την τυχαία παρουσία μιας χρωστικής σε πολύ μικρή ποσότητα που αφορά άλλη χρωματική επίστρωση και όχι την εξεταζόμενη.

Μέσω της Φασματοσκοπίας Raman, κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση της παρουσίας του κίτρινου του χρωμίου στις φωτεινές κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις, η οποία δεν επιβεβαιώθηκε με την Α' μεθοδολογίας καθώς και η πλήρης ταυτοποίηση περισσότερων χρωστικών ουσιών, αναφορικά με την παρουσία τους σε μικρή ποσότητα σε χρωματικές επιστρώσεις που έχουν προκύψει κατά κύριο λόγο από τη χρήση άλλων χρωστικών. Επιπλέον, κατέστη δυνατός ο καλύτερος προσδιορισμός των αναμείξεων για την απόδοση διαφορετικών αποχρώσεων και τόνων, όπως και των προσμίξεων που ούτως ή άλλως ενυπάρχουν σε πολλές χρωστικές γαιώδους προέλευσης. Επίσης, μέσω της Φασματοσκοπίας Raman, ταυτοποιήθηκε η χρήση του λινελαίου ως συνδετικού μέσου του υλικού προετοιμασίας του καμβά ή/και ως υλικού μέσου αιώρησης των πιγμέντων των χρωματικών επιστρώσεων, που δεν επιβεβαιώθηκε μέσω της εφαρμογής της FTIR. Ακόμα, ταυτοποιήθηκε η παρουσία της καζεΐνης και άρα η χρήση του γάλακτος στο αιώρημα των χρωματικών επιστρώσεων, ως του πρωτεϊνούχου υλικού. Η παρουσία πρωτεϊνούχου υλικού προσδιορίστηκε μεν μέσω της FTIR αλλά δεν αποδόθηκε σε συγκεκριμένη ουσία.

Συμπερασματικά, η Β' (βελτιστοποιημένη) μεθοδολογία που αναπτύχθηκε είναι κατάλληλη και αποτελεσματική για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό των ανόργανων και οργανικών ουσιών, τη διερεύνηση των αναμείξεων, την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης των έργων και τον προσδιορισμό της τεχνικής κατασκευής τους, η οποία και προτείνεται στην κατεύθυνση της προτυποποίησής της.

2.5 Βιβλιογραφία

1. Hayes C. (1979), *The Complete Guide to Painting and Drawing - Techniques and Materials*, published by Phaidon Press Limited, Oxford
2. Τσίλαγα Ε.-Μ. (2011) *Οι τεχνικές της ζωγραφικής μέσα από το έργο μεγάλων ζωγράφων*, Εκδόσεις Επίκεντρο, Θεσσαλονίκη
3. Bitossi G., Giorgi R., Mauro M., Salvadori B., Dei L. (2005) *Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey*. *Applied Spectroscopy Reviews* 40 (3) pp. 187-228, DOI: 10.1081/ASR-200054370
4. Smith R. (1987) *The Artist's Handbook*, published by Dorling Kindersley Limited, London
5. Pellegrini D., Duce C., Bonaduce I., Biagi S., Ghezzi L., Colombini M.-P., Tinè M.-R., Bramanti E. (2016) *Fourier transform infrared spectroscopic study of rabbit glue/inorganic pigments mixtures in fresh and aged reference paint reconstructions*. *Microchemical Journal* 124 pp. 31-35
6. Košařová V., Hradil D., Hradilová J., Čermáková Z., Němec I., Schreiner M. (2016) *The efficiency of micro-Raman spectroscopy in the analysis of complicated mixtures in modern paints: Munch's and Kupka's paintings under study*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 156 pp. 36-46
7. Κουή Μ. (2007) *Σημειώσεις για το μάθημα επιλογής «Ειδικές τεχνολογίες συντήρησης και προστασίας» του ΔΠΜΣ «Προστασία Μνημείων» της Β' Κατεύθυνσης «Υλικά και επεμβάσεις συντήρησης», Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα*
8. Lightweaver C. (ed.) (1996 - second printing) *Historical painting techniques materials and studio practice*. The Getty conservation institute, University of Leiden, The Netherlands, © 1995 by The J. Paul Getty Trust, ISBN: 0-89236-322-3
9. Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R. (2008) *Pigment Compendium A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, Elsevier, ISBN: 978-0-7506-8980-9
10. O' Brien W. J. (1915) *A Study of Lithopone*, *The Journal of Physical Chemistry* pp 113-144
11. McBride C. (2002) *A pigment particle & Fiber Atlas for Paper Conservators*, Graphics Conservation Laboratory, Cornell University,
12. Kendix E. L. (2009) *Transmission and Reflection (ATR) Far - Infrared Spectroscopy Applied in the Analysis of Cultural Heritage Materials*, Dottorato di Ricerca, Science For Conservation, Alma Mater Studiorum - Università di Bologna
13. Franquelo M. L., Duran A., Herrera L. K., Jimenez de Haro M. C., Perez- Rodriguez J. L. (2009) *Comparison between micro- Raman and micro- FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage*. *Journal of Molecular Structure* 924-926 pp. 404-412
14. De Oliveira L. F. C., Edwards H. G. M., Frost R. L., Kloprogge J. T., Middleton P. S. (2002) *Caput mortuum: spectroscopic and structural studies of an ancient pigment*. *Royal Society of Chemistry* pp. 536-541
15. Bacci M., Magrini D., Picollo M., Vervat M. (2009) *A study of the blue colors used by Telemaco Signorini (1835–1901)*. *Journal of Cultural Heritage* 10 pp. 275-280
16. Doménech-Carbó M. T., Casas-Catalán M. J., Doménech-Carbó A., Mateo-Castro R., Gimeno-Adelantado J. V., Bosch-Reig F. (2001) *Analytical study of canvas painting collection from the Basilica de la Virgen de los Desamparados using SEM/EDX, FT-IR, GC and electrochemical techniques*. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 369 pp. 571575
17. Bacci M., Casini A., Cucci C., Picollo M., Radicati B., Vervat M. (2003) *Non-invasive spectroscopic measurements on the Il ritratto della figliastra by Giovanni Fattori:*

- identification of pigments and colourimetric analysis. *Journal of Cultural Heritage* 4 pp. 329-336
18. Marengo E., Liparota M. C., Robotti E., Bobba M. (2005) Multivariate calibration applied to the field of cultural heritage: Analysis of the pigments on the surface of a painting. *Analytica Chimica Acta* 553 pp. 111-122
 19. Agnoletto F. C., De Ferri L., Bersani D., Pojana G. (2020) The Jacopo Tintoretto “Wedding Feast at Cana”: A non-invasive and multi-technique analytical approach for studying painting materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 229 (117954)
 20. Higgitt C., Spring M., Saunders D. (2003) Pigment-medium interactions in oil paint films containing red lead or lead-tin yellow. Yale University Press, National Gallery Technical Bulletin 24 © National Gallery Company Limited
 21. Ortega-Avilés M., Vandenabeele P., Tenorio D., Murillo G., Jiménez-Reyes M., Gutiérrez N. (2005) Spectroscopic investigation of a ‘Virgin of Sorrows’ canvas painting: A multi-method approach. *Analytica Chimica Acta* 550 pp. 164-172
 22. Van der Weerd J., Van Loon A., Boon J. J. (2005) FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil. *Studies in Conservation*. 50 (1) pp 3-22
 23. Kaszowska Z., Malek K., Panczyk M., Mikołajska A. (2013) A joint application of ATR-FTIR and SEM imaging with high spatial resolution: Identification and distribution of painting materials and their degradation products in paint cross sections. *Vibrational Spectroscopy* 65 pp. 1- 11
 24. Monico L., Rosi F., Miliani C., Daveri A., Brunetti B. G. (2013) Non-invasive identification of metal-oxalate complexes on polychrome artwork surfaces by reflection mid-infrared spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 116 pp. 270-280
 25. Montagner C., Sanches D., Pedroso J., Melo M. J., Vilarigues M. (2013) Ochres and earths: Matrix and chromophores characterization of 19th and 20th century artist materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 103 pp 409- 416
 26. Osmond G., Ebert B., Drennan J. (2014) Zinc oxide-centred deterioration in 20th century Vietnamese paintings by Nguyễn Trọng Kiệm (1933–1991). *AICCM Bulletin* 34 (1) pp. 4-14, DOI: 10.1179/bac.2013.34.1.002
 27. Damjanović Lj., Gajić-Kvašček M., Đurđević J., Andrić V., Marić-Stojanović M., Lazić T., Nikolić S. (2015) The characterization of canvas painting by the Serbian artist Milo Milunović using X-ray fluorescence, micro-Raman and FTIR spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry* 115 pp. 135-142
 28. Bartolozzi G., Picollo M., Marchiafava V., Centeno S. A., Duvernois I., Di Girolamo F., Modugno F., La Nasa J., Colombini M. P., Rava A. (2016) Anselm Kiefer: a study of his artistic materials. *Archaeological and Anthropological Sciences* 8 pp. 563-574, DOI 10.1007/s12520-015-0238-3
 29. Cardeira A. M., Longelin S., Costa S., Candeias A., Carvalho M. L., Manso M. (2016) Analytical characterization of academic nude paintings by José Veloso Salgado. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 153 pp 379-385
 30. Cato E., Borca C., Huthwelker T., Ferreira E. S. B. (2016) Aluminium X-ray absorption near-edge spectroscopy analysis of discoloured ultramarine blue in 20th century oil paintings. *Microchemical Journal* 126 pp. 18-24
 31. Rusu R. D., Simionescu B., Oancea A. V., Geba M., Stratulat L., Salajanc D., Ursua L. E., Popescu M. C., Dobromir M., Murariu M., Cotofana C., Olarua M. (2016) Analysis and structural characterization of pigments and materials used in Nicolae Grigorescu heritage

- paintings. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 168 pp. 21-229
32. Andersen C. K., Bonaduce I., Andreotti A., Van Lanschot J., Vila A. (2017) Characterisation of preparation layers in nine Danish Golden Age canvas paintings by SEM–EDX, FTIR and GC–MS. *Heritage Science* 5 (34) DOI 10.1186/s40494-017-0147-0
 33. Saladino M. L., Ridolfi S., Carocci I., Martino D. C., Lombardo R., Spinella A., Traina G., Caponetti E. (2017) A multi-analytical non-invasive and micro-invasive approach to canvas oil paintings. General considerations from a specific case. *Microchemical Journal* 133 pp. 607-613
 34. Borgia I., Brunetti B. G., Miliani C., Ricci C., Seccaroni C., Sgamellotti A. (2007) The combined use of leadetin yellow type I and II on a canvas painting by Pietro Perugino. *Journal of Cultural Heritage* 8 pp. 65-68
 35. Gutiérrez-Neira P. C., Agulló-Rueda F., Climent-Font A., Garrido C. (2013) Raman spectroscopy analysis of pigments on Diego Velázquez paintings (Review). *Vibrational Spectroscopy* 69 pp. 13-20
 36. Sefcu R., Pitthard V., Chlumská S., Turková I. (2017) A multianalytical study of oil binding media and pigments on Bohemian Panel Paintings from the first half of the 14th century. *Journal of Cultural Heritage* 23 pp. 77-86
 37. Rebollo E., Nodari L., Russo U., Bertinello R., Scardellato C., Romano F., Ratti F., Poletto L. (2013) Non-invasive multitechnique methodology applied to the study of two 14th century canvases by Lorenzo Veneziano. *Journal of Cultural Heritage* 14S pp. 153-160
 38. Gonzalez V., Calligaro T., Wallez G., Eveno M., Toussaint K., Menu M. (2016) Composition and microstructure of the lead white pigment in Masters paintings using HR Synchrotron XRD. *Microchemical Journal* 125 pp 43-49
 39. Cavaleri T., Giovagnoli A., Nervo M. (2013) Pigments and mixtures identification by Visible Reflectance Spectroscopy. *Procedia Chemistry* 8 pp 45-54
 40. Pronti L., Pelagotti A., Uccheddu F., Massini Rosati L., Felici A. C. (2018) Intrinsic limits of reflectance spectroscopy in identifying pigments in paint layers. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 364 (012061), DOI:10.1088/1757-899X/364/1/012061
 41. Ελύτης Ο. (1996) Ο ζωγράφος Θεόφιλος. Εκδόσεις Ύψιλον
 42. Καπλάνη-Κοκκίνη Ε. (1998) Θεόφιλος. Δημοτική Πινακοθήκη Θεσσαλονίκης, Εκδόσεις Ιανός, Θεσσαλονίκη
 43. Ζωιόπουλος Π. (2008) Θεόφιλος ο ιδιοφυής σαλός, Εκδόσεις Αρμός
 44. Γιανουλέλλης Γ. Ν. (1986) Ο ζωγράφος Θεόφιλος- Η προσωπικότητα και το έργο του- Το μουσείο Θεόφιλου- Ποιος ήταν ο Τεριάντ. Εκδόσεις Στεφ. Δ. Βασιλόπουλος, Αθήνα
 45. Μακρής Κ. Α., Καρακατσάνη Α. (2006) Θεόφιλος. Πινακοθήκη Νέου Ελληνισμού, Εκδόσεις Ελληνικά Γράμματα,
 46. Bonizzoni L., Bruni S., Galli A., Gargano M., Guglielmi V., Ludwig N., Lodi L., Martini M. (2016) Non- invasive in situ analytical techniques working in synergy : The application on graduals held in the Certosa di Pavia. *Microchemical Journal* 126 pp. 172- 180
 47. Aceto M., Agostino A., Fenoglio G., Idone A., Gulmini M., Picollo M., Ricciardi P., Delaney J. K. (2014) Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Analytical Methods* 6 pp. 1488-1500
 48. Elias M., Chartier C., Prévot G., Garay H., Vignaud C. (2006) The colour of ochres explained by their composition. *Materials Science and Engineering B* 127 pp. 70-80
 49. Pigments Checker v. 5, Cultural Heritage Science Open Source (CHSOS) on line at: <https://chsopensource.org/pigments-checker/>

50. Kühn H., Curran M. (1986) Chrome yellow and other chromate pigments, in *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, ed. R. L. Feller, vol. 1, National Gallery of Art, Washington pp. 187-217.
51. Cristea-Stan D., Constantinescu B., Chiojdeanu C., Simion C. A. (2017) Application of X-Ray Fluorescence Elemental Analysis for Mural Painting Restoration of Oteteleşanu Church in Măgurele (painted by Gh. Tattarescu). *Romanian Journal of Physics* 62 (902)
52. Latour G., Elias M. Frigerio J. M. (2009) Determination of the Absorption and Scattering Coefficients of Pigments: Application to the Identification of the Components of Pigment Mixtures. *Applied Spectroscopy* 63 (6) pp. 604-610
53. Balakhnina I. A., Brandt N. N., Yu Chikishev A., Grenberg Y. I., Grigorieva I. A., Kadikova I. F., Pisareva S. A. (2016) Fourier Transform Infrared (FT-IR) Microspectroscopy of 20th Century Russian Oil Paintings: Problem of Dating. *Applied Spectroscopy* 0(0) pp. 1-7, DOI: 10.1177/0003702816652330
54. Duce C., Della Porta V., Tine M. R., Spepi A., Ghezzi L., Colombini M. P., Bramanti E. (2014) FTIR study of ageing of fast drying oil colour (FDOC) alkyd paint replicas. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 130 pp 214-221
55. Agnoletto F. C., De Ferri L., Bersani D., Pojana G. (2020) The Jacopo Tintoretto "Wedding Feast at Cana": A non-invasive and multi-technique analytical approach for studying painting materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 229 (117954)
56. Rampazzi L., Brunello V., Corti C., Lissoni E. (2017) Non-invasive techniques for revealing the palette of the Romantic painter Francesco Hayez. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 176, pp.142-154, 10.1016/j.saa.2017.01.011. hal-02098043
57. Vahur S., Teearu A., Peets P., Joosu L., Leito I. (2016) ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm⁻¹. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408 pp. 3373-3379, DOI: 10.1007/s00216-016-9411-5
58. Bruni S., Cariati F., Casadio F., Toniolo L. (1999) Spectrochemical characterization by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art. *Vibrational Spectroscopy* 20 pp 15-25
59. Stanzani E., Bersani D., Lottici P. P., Colomban P. (2016) Analysis of artist's palette on a 16th century wood panel painting by portable and laboratory Raman instruments. *Vibrational Spectroscopy* 85 pp. 62-70
60. Robeva-Čukovska L., Šijakova-Ivanova T., Kokolanski Ž. (2017) Analytical study of the XIV century wall painting and lime mortars in the "St. George" church in Staro Nagoričane, Republic of Macedonia. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 36 (1) pp. 41-58
61. Abdel-Maksoud G., Issa Y. M., Magdy M. (2016) Implementation of spectroscopic techniques for characterization of icons of Deir El Sankoria, El Minia, Egypt. *Measurement* 91 pp. 210-220
62. Mazzeo R., Prati S., Quaranta M., Joseph E., Kendix E., Galeotti M. (2008) Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment-binder interaction in reconstructed paint films. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 392 pp. 65-76
63. Saikia B. J., Parthasarathy G. (2010) Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal of Modern Physics* 1 (4) pp. 206-210
64. Bikiaris D., Sister Daniila, Sotiropoulou S., Katsimbiri O., Pavlidou E., Moutsatsou A. P., Chrysoulakis Y., (1999) Ochre- differentiation through micro- Raman and micro- FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Spectrochimica Acta Part A* 56. pp 3-18

65. Newman R. (1980) Some applications of infrared spectroscopy in the examination of painting materials. *Journal of the American Institute for Conservation* 19 pp 42-62
66. Caggiani M. C., Cosentino A., Mangone A. (2016) Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database. *Microchemical Journal* 129 pp. 123-132
67. Marucci G., Beeby A., Parker A. W., Nicholson C. E. (2018) Raman spectroscopic library of medieval pigments collected with five different wavelengths for investigation of illuminated manuscripts. *Analytical Methods* 10 (1219)
68. García-Bucio M. A., Casanova-González E., Ruvalcaba-Sil J. L., Arroyo-Lemus E., Mitrani-Viggiano A. (2016) Spectroscopic characterization of sixteenth century panel painting references using Raman, surface-enhanced Raman spectroscopy and helium-Raman system for in situ analysis of Ibero-American Colonial paintings. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 374 (20160051), <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2016.0051>
69. Coccato A., Bersani D., Coudray A., Sanyova J., Moens L., Vandenabeele P. (2016) Raman spectroscopy of green minerals and reaction products with an application in Cultural Heritage research. *Journal of Raman Spectroscopy* 47 pp. 1429-1443
70. RRUFF™ Project, spectral data of minerals, online at: <https://rruff.info/>
71. Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Edwards H., De Reu M., Van Hooydonk G. (2000) Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. *Analytica Chimica Acta* 407 pp. 261-274
72. Schönemann A., Edwards H. G. M. (2011) Raman and FTIR microspectroscopic study of the alteration of Chinese tung oil and related drying oils during ageing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 400 pp. 1173–1180, DOI: 10.1007/s00216-011-4855-0
73. Gomez M., Reggio D., Lazzari M. (2018) Linseed oil as a model system for surface enhanced Raman spectroscopy detection of degradation products in artworks. *Journal of Raman Spectroscopy* 50 pp. 242-249, <https://doi.org/10.1002/jrs.5472>
74. Nevin A., Osticioli I., Anglos D., Burnstock A., Cather S., Castellucci E. (2007) Raman Spectra of Proteinaceous Materials Used in Paintings: A Multivariate Analytical Approach for Classification and Identification. *Analytical Chemistry* 79 pp. 6143-6151
75. Rygula A., Majzner K., Marzec K. M., Kaczor A., Pilarczyk M. Baranska M. (2013) Raman spectroscopy of proteins: a review. *Journal of Raman Spectroscopy* 44 pp. 1061-1076

Διαδικτυακές πηγές

76. www.chm.bris.ac.uk/
77. <https://www.kremer-pigmente.com/en/>
78. <https://colourlex.com/>
79. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10151418>, Rob Lavinsky, iRocks.com – CC-BY-SA-3.0, CC BY-SA 3.0
80. <https://en.wikipedia.org/>
81. www.naturalpigments.com/
82. www.lesvosgreece.gr/
83. <https://qcontrol.gr/>
84. <https://www.ifj.edu.pl/>
85. <https://metrolab.blog/>
86. <https://www.renishaw.com/>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων για τον προσδιορισμό της σύστασης του κράματος σε αρχαία μεταλλικά αντικείμενα

3.1 Θεωρητικό μέρος

3.1.1 Ο χαλκός στην αρχαιότητα

Το πρώτο μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε ευρέως στην αρχαιότητα ήταν ο χαλκός (Cu), ο οποίος και έδωσε το όνομά του σε μια ολόκληρη ιστορική περίοδο, την **Εποχή του Χαλκού**. Τα παλαιότερα ευρήματα από καθαρό χαλκό προέρχονται από την Ανατολία και το Ιράν και χρονολογούνται στην 9^η - 7^η χιλιετία π.Χ., ενώ οι ενδείξεις σύντηξης των οξειδωμένων, κυρίως, μεταλλευμάτων του, τοποθετούνται στην αρχή της 5^{ης} χιλιετίας π.Χ. Η μετάβαση από τη μεταλλουργία του χαλκού στην τεχνολογία παραγωγής κραμάτων του τοποθετείται στη διάρκεια της 4^{ης} χιλιετίας π.Χ., αρχικά, με την παραγωγή **κραμάτων χαλκού-αρσενικού** τα οποία στη συνέχεια αντικαθίστανται από τα **κράματα χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζος)**. Αρκετούς αιώνες αργότερα, γύρω στον 2^ο αι. π.Χ. ανακαλύφθηκε ο **ορείχαλκος** από τους Ρωμαίους, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ευρέως κατά τη Ρωμαϊκή εποχή, με την αναγωγή μικτών μεταλλευμάτων χαλκού-ψευδαργύρου [1, 2].

3.1.1.1 Η αρχαία τεχνολογία των κραμάτων χαλκού

Τα ορυκτά του χαλκού

Ο χαλκός ανευρίσκεται στη φύση στις ορυκτές του μορφές που είναι:

- ❖ Στοιχειακός, στον οποίο μπορεί να περιέχεται και άργυρος (Ag)
- ❖ Ως χαλκοπυρίτης [chalcopyrite - CuFeS_2] στον οποίο μπορεί να περιέχονται Ag, βισμούθιο (Bi), νικέλιο (Ni) και κασσίτερος (Sn)
- ❖ Ως τετραεδρίτης ή τενναντίτης [tetrahedrite, tennantite - $(\text{Cu,Ag})_{10}(\text{Fe,Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ - $(\text{Cu,Ag})_{10}(\text{Fe,Zn})_2\text{As}_4\text{S}_{13}$] στους οποίους μπορεί να περιέχονται Ag και Bi
- ❖ Ως εναργίτης [enargite - Cu_3AsS_4] στον οποίο μπορεί να περιέχονται Ag, αντιμόνιο (Sb) και ψευδάργυρος (Zn)
- ❖ Ως αρσеноπυρίτης [arsenopyrite- FeAsS] στον οποίο μπορεί να περιέχονται Ag και Bi
- ❖ Ως κασσιτερίτης [cassiterite - SnO_2] στον οποίο περιέχεται και ίνδιο (In) αλλά μπορεί να περιέχονται και Ag, Bi, μόλυβδος (Pb) ή Sb.

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία που περιέχουν ή μπορεί να περιέχουν τα διάφορα ορυκτά, προσεγγίζεται και η πιθανή μορφή του χαλκού που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των αρχαίων χάλκινων αντικειμένων από κράματα χαλκού [3].

❖ **Κράματα χαλκού - αρσενικού (Cu-As)**

Η χρήση των κραμάτων χαλκού-αρσενικού συνέστησε μία ξεχωριστή χρονική περίοδο η οποία διήρκεσε περίπου δύο χιλιετίες (3500-1500 π.Χ.) στη δυτική Ασία και Ευρώπη. Στον

Ελλαδικό χώρο, η χρήση του αρσενικούχου χαλκού και, σε μικρότερο βαθμό, του σχετικά καθαρού χαλκού αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια της Ύστερης Νεολιθικής Εποχής και της **Πρώιμης Εποχής του Χαλκού**. **Υποστηρίζεται, επίσης, ότι η ευρεία διάδοση αυτού του κράματος συνέβη κυρίως στην Πρώιμη Εποχή του Χαλκού II (2800-2300 π.Χ.)** και ως επί το πλείστον στον Αιγιακό χώρο, ο οποίος θεωρείτο ένα από τα πιο σημαντικά κέντρα μεταλλουργικών δραστηριοτήτων σε όλη τη Χαλκοκρατία. Η μετάβαση από την μεταλλουργική τεχνική παραγωγής χαλκού στην τεχνολογία των κραμάτων αποτέλεσε το έναυσμα για την παραγωγή ενός ευρέως φάσματος μεταλλικών αντικειμένων, μερικά από τα οποία σώζονται μέχρι σήμερα, τα περισσότερα από τα οποία κατασκευάζονταν με δευτερογενή σφυρηλάτηση ύστερα από αρχική χύτευση [4].

Πολλές ερευνητικές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στα πλεονεκτήματα που παρουσίαζαν τα κράματα Cu-As, έναντι του αυτοφυούς μεταλλεύματος, μέσω των οποίων έχει καταδειχθεί ότι η προσθήκη As στον Cu είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της σκληρότητας και της αντοχής του παραγόμενου αντικειμένου [5-10]. Η παρουσία As σε ποσοστά έως και 7% προσέδιδε στα κράματα υψηλή εργασιμότητα, αφού είχε την ιδιότητα να χαμηλώνει τη θερμοκρασία του σημείου τήξεως και να διευκολύνει τη χύτευση του αντικειμένου. Παράλληλα, μείωνε σημαντικά τον κίνδυνο σπασισμάτων και ρωγμών, διότι το ρευστό μέταλλο ήταν πιο ομοιογενές και κατά την ψύξη του γινόταν αρκετά πυκνό και λιγότερο σπογγώδες [5]. Σύμφωνα με τα παραπάνω, εικάζεται ότι οι αρχαίοι μεταλλουργοί είχαν αναγνωρίσει τις βελτιωμένες ιδιότητες του αρσενικούχου χαλκού σε σύγκριση με τον καθαρό χαλκό και για αυτό τον λόγο τον χρησιμοποιούσαν ευρέως για την κατασκευή διαφόρων αντικειμένων [1, 11, 12].

Όσον αφορά στην **παραγωγή αυτών των κραμάτων**, έχουν διατυπωθεί πολλές απόψεις σχετικά με το αν οφείλεται σε εσκεμμένη επιλογή των αρχαίων μεταλλοτεχνιτών ή σε τυχαίο αποτέλεσμα που προήλθε από τη σύνθεση των μεταλλευμάτων. Οι περισσότεροι από τους ερευνητές υποστηρίζουν ότι η αρχική ανακάλυψη των αρσενικούχων κραμάτων χαλκού ήταν ακούσια, πιθανόν ως τυχαίο προϊόν εκκαμίνευσης μεταλλευμάτων χαλκού αναμεμιγμένων με ορυκτά πλούσια σε As. Στη συνέχεια, όταν έγιναν γνωστές οι ιδιότητές τους, αναζητήθηκαν τα μεταλλεύματα που θα έδιναν το επιθυμητό κράμα [5, 6, 9, 10]. Σύμφωνα με τους Tylecote [9] και Pernicka et al [13], συγκέντρωση As στα χάλκινα αντικείμενα μέχρι 2% θεωρείται ως προερχόμενη από το αρχικό μέταλλευμα, ενώ όταν οι συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερες του 2%, πρόκειται για κράμα Cu-As μέσω της εσκεμμένης προσθήκης As στον χυτό Cu, πιθανόν υπό τη μορφή μεταλλεύματος πλούσιου σε As. Ο Craddock [14] υπέδειξε ότι το όριο μεταξύ της τυχαία πρόσμειξης και της εσκεμμένης κραματοποίησης είναι το ποσοστό As της τάξης του 1%.

Αναφορικά με τον τρόπο που γινόταν η προσθήκη του As, έχουν διατυπωθεί αρκετές απόψεις. Σύμφωνα με τον Tylecote [2], αυτό επιτυγχανόταν είτε με προσθήκη ορυκτών υψηλής περιεκτικότητας As σε χυτό χαλκό, κάτω από αναγωγικές συνθήκες, είτε μέσω της επιλογής αρσενικούχων ορυκτών και την άμεση σύντηξη. Οι Hosler [3] και Merkel et al [15] υποδεικνύουν διάφορους τρόπους παραγωγής αρσενικούχων κραμάτων χαλκού, όπως μέσω της τήξης μεταλλευμάτων θειοαρσενικούχου χαλκού, π.χ. εναργίτη ή τετραεδρίτη - τενναντίτη που μπορεί να περιέχουν και Bi (βλ. § 3.1.1.1, «Τα ορυκτά του χαλκού»), ύστερα από την αρχική όπτησή τους, προκειμένου να απομακρυνθεί το θείο. Αυτά τα ορυκτά μεταλλεύματα περιέχουν Cu και As και το προϊόν που ανακτάται είναι το άμεσο κράμα Cu-

As. Μία άλλη μέθοδος παρασκευής συνίσταται στη σύντηξη μικτών θειούχων ορυκτών μεταλλευμάτων: ορυκτών του χαλκού όπως χαλκοπυρίτη και ορυκτών που περιέχουν αρσενικό όπως αρσενοπυρίτη (βλ. § 3.1.1.1, «Τα ορυκτά του χαλκού») ή οξειδωμένων μεταλλευμάτων τους που μπορεί να είναι μαλαχίτης $[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]$ με αρσενικούχο ορυκτό του χαλκού. Βεβαίως, η μέθοδος παραγωγής ήταν εξαρτημένη κυρίως από τα ορυκτά και τα μεταλλεύματα που υπήρχαν στο υπέδαφος της κάθε περιοχής. Η διαθεσιμότητα ενός ευρέως φάσματος μεταλλευμάτων χαλκού, με σημαντικές περιεχόμενες ποσότητες As, σε πολλά από τα κοιτάσματα της γης ίσως εξηγεί τον λόγο που ο αρσενικούχος χαλκός αποτελούσε ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα κράματα στον αρχαίο πολιτισμό.

Η παραγωγή των κραμάτων Cu-As παρήκμασε σημαντικά κατά τη Μέση και την Ύστερη Εποχή του Χαλκού, και τη θέση τους έλαβαν ο λεγόμενος αρσενικούχος μπρούντζος και στη συνέχεια ο μπρούντζος [2].

Ο **αρσενικούχος μπρούντζος** άρχισε να παρουσιάζεται σποραδικά κατά την Πρώιμη Εποχή του Χαλκού και χρησιμοποιήθηκε και κατά τη διάρκεια της Μέσης Εποχής του Χαλκού και θεωρείται ως το μεταβατικό στάδιο από το κράμα Cu-As στον μπρούντζο [2].

Τα αρσενικούχα κράματα ήταν ευρέως διαδεδομένα στις Κυκλάδες και την Κρήτη. Καθώς η παραγωγή τους μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω ανάμειξης και σύντηξης οξειδωμένων μεταλλευμάτων Cu και As και λαμβάνοντας υπόψη ότι στις περιοχές αυτές τα κύρια μεταλλεύματα είναι αυτά, ενώ τα μεταλλεύματα του Sn σπανίζουν, έτσι ίσως εξηγείται το γιατί τα αρσενικούχα κράματα χαλκού συνέχισαν να χρησιμοποιούνται στους περισσότερους κυκλαδικούς οικισμούς της εποχής της Χαλκοκρατίας, για αρκετό διάστημα αφότου είχαν αναγνωριστεί τα πλεονεκτήματα των κασσιτερούχων κραμάτων [4].

Τα αρσενικούχα κράματα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τελικά εγκαταλείφθηκαν και πιθανή αιτία για αυτό ήταν η μεγάλη τοξικότητα του As που επέφερε σοβαρές βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς κατά την κατεργασία των κραμάτων του Cu σχηματίζονται στον αέρα δηλητηριώδεις ατμοί As_2O_5 [16, 17].

❖ **Κράματα χαλκού - κασσιτέρου (Cu-Sn) ή μπρούντζος ή κρατέρωμα**

Ο μπρούντζος άρχισε να χρησιμοποιείται στην περιοχή του Αιγαίου, στην Κρήτη και στην ηπειρωτική Ελλάδα σταδιακά από τη Μέση Εποχή του Χαλκού, ενώ η ευρεία διάδοση του τοποθετείται στην **Ύστερη Εποχή του Χαλκού** (1600-1100 π.Χ.) [18-20]. Ωστόσο, ήδη από την Πρώιμη Εποχή του Χαλκού, σε περιοχές του βορειοανατολικού Αιγαίου όπως η Τροία, η Πολιόχνη, η Θέρμη και το Καστρί παρουσιάζεται σημαντικός αριθμός μπρούντζινων αντικειμένων. Ο μπρούντζος αποτελεί προϊόν εσκεμμένης κραματοποίησης και παρουσιάζει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και σκληρότητα και ευκολότερη δυνατότητα χύτευσης από αυτή του χαλκού. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε ευρέως για την κατασκευή αντικειμένων, η λειτουργικότητα των οποίων απαιτούσε τη χρήση υλικού με αυτές τις ιδιότητες [21].

Σχεδόν σε όλους του πολιτισμούς της Πρώιμης Εποχής παρουσιάζονται κράματα χαλκού με πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε Sn και, πολύ συχνά, με την παρουσία As. Σύμφωνα με τον Tylecote [2], συνήθως οι περιεχόμενες ποσότητες Sn ήταν αποτέλεσμα της σύντηξης μεταλλευμάτων χαλκού που περιείχαν ίχνη Sn, ενώ αργότερα μπορεί να

προέρχονταν από την προσθήκη κασσιτερούχου μπρούντζου υπό τη μορφή άχρηστου υλικού. Στον αρσενικούχο μπρούντζο, τα ποσοστά As κυμαίνονται συνήθως από 1 έως 4% και του Sn από 1 έως 2%, προερχόμενα από το αρχικό μέταλλευμα του Cu που περιέχει ήδη As και Sn.

Τα αντικείμενα από μπρούντζο με περιεχόμενο κασσίτερο πάνω από 5%, είναι αποδεδειγμένο ότι παραγόntonταν με τους εξής δύο τρόπους: είτε μέσω της εσκεμμένης προσθήκης Sn, ο οποίος ήταν προϊόν της αρχικής εκκαμίνευσης μεταλλευμάτων πλούσιων σε Sn όπως ο κασσιτερίτης, σε χυτό χαλκό, είτε μέσω της σύντηξης κασσιτερίτη με ορυκτά μεταλλεύματα του χαλκού [3]. Με τα ανώτερα όρια Sn, μεταξύ 8 και 10%, έχουμε τον «ιδανικό» κασσιτερούχο μπρούντζο που μαρτυρά την πιο ελεγχόμενη χρήση του Sn, αν και η προσθήκη σε ακριβείς αναλογίες δεν ήταν αποφασιστικής σημασίας για την τελική σκληρότητα του προϊόντος καθώς αυτή ελεγχόταν και κατά τη διεργασία της σκλήρυνσης.

Η προέλευση του Sn και ο τρόπος εισαγωγής του ως πρώτης ύλης στον Ελλαδικό χώρο αποτελούν αβέβαια ζητήματα, δεδομένου ότι δεν υπήρχαν πηγές Sn στην περιοχή. Η πιο σημαντική μαρτυρία αφορά στη χρήση Sn με προέλευση από την Κορνούαλη που εισαγόταν στο Αιγαίο μέσω εμπορικών συναλλαγών. Συγκεκριμένα, μέσω ανταλλαγής των προϊόντων που κατασκευάζονταν στην Αιγιακή λεκάνη, κυρίως αυτών της μυκηναϊκής μεταλλουργικής βιομηχανίας, με πρώτες ύλες από τη Δυτική Ευρώπη. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχουν σχετικές μαρτυρίες για διεξαγωγή αυτού του είδους εμπορίου πριν από το 1600 π.Χ. Στο ανατολικό Αιγαίο, όπου ο μπρούντζος ήταν πιο διαδεδομένος στην Πρώιμη Εποχή του Χαλκού II (2800-2300 π.Χ.), υποστηρίζεται ότι η πιο πιθανή πηγή προέλευσης ήταν οι αλλουβιακές αποθέσεις Sn κοντά ή και στην περιοχή της Τροίας [22].

3.1.1.2 Η επιφανειακή διάβρωση των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού

Πολλά από τα προϊόντα που σχηματίζονται στην επιφάνεια των αρχαίων κραμάτων χαλκού, που προκαλούνται από τις χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις του μετάλλου με το περιβάλλον στο οποίο εκτίθενται, αντιστοιχούν σε ορυκτά μεταλλεύματα που απαντώνται και στη φύση. Συνήθως, η συσσώρευση των προϊόντων αυτών οδηγεί στο σχηματισμό λεπτών επιφανειακών στιβάδων, οι οποίες λειτουργούν ως προστατευτικά επικαλυπτικά στρώματα των λιγότερο σταθερών συστατικών ενώσεων του μετάλλου. Επιπλέον, τα προϊόντα διάβρωσης συνήθως παρουσιάζουν μια πολυστρωματική δομή με δύο ή και περισσότερα διαφορετικά προϊόντα, και έτσι, οι εξωτερικές στιβάδες με τις πιο σταθερές ενώσεις λειτουργούν ως προστατευτικές επικαλύψεις για τις ασταθείς ενώσεις που βρίσκονται στις κατώτερες στιβάδες. Για αυτά τα λεπτά διαβρωτικά στρώματα που σχηματίζονται στην επιφάνεια του χαλκού και των κραμάτων του έχει επικρατήσει ο όρος «πατίνα».

Οι πατίνες αυτές, υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα, σκληρότητα και χαμηλό πορώδες, και έτσι, συμβάλλουν σημαντικά στην προστασία του αντικειμένου. Ακόμα, σε πολλές περιπτώσεις, η όψη τους καθίσταται τελικά ελκυστική, ανάλογα με την απόχρωση που παρουσιάζουν, έτσι που, πολύ συχνά, επιδιώκεται η τεχνητή παραγωγή πατίνων σε σύγχρονα αντικείμενα, έτσι ώστε να προκαλείται η εντύπωση της αρχαίας αυθεντικότητας. Αντίθετα, άλλα προϊόντα διάβρωσης, που σχηματίζονται στην επιφάνεια των μεταλλικών αντικειμένων επιδρούν καταστρεπτικά

σε αυτά και μάλιστα τους προσδίδουν ανεπιθύμητη όψη, όπως συμβαίνει στις περιπτώσεις της σκουριάς στον σίδηρο, των αμαυρωμάτων στον άργυρο και των στιβάδων από χλωριούχες ενώσεις του χαλκού που σχηματίζονται στα χάλκινα και μπρούντζινα αρχαία αντικείμενα.

Οι τύποι των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται στα μεταλλικά αρχαία αντικείμενα εξαρτώνται από την ίδια τη σύσταση του μετάλλου ή κράματος, την πυκνότητά του και το περιβάλλον στο οποίο εκτίθενται, όπως η ατμόσφαιρα (υπό την επίδραση των καιρικών συνθηκών), ένας εσωτερικός χώρος (π.χ. μουσείο), το θαλάσσιο περιβάλλον, οι ταφονομικές συνθήκες [23-25]. Έτσι, ανάλογα με το περιβάλλον, έχουμε και τους παράγοντες που συμβάλλουν στις διεργασίες διάβρωσης των αντικειμένων αυτών: το οξυγόνο, τα διάφορα άλατα, τα διττανθρακικά ιόντα, το pH, τη θερμοκρασία, την υγρασία κ.α.

Η πλειονότητα των αρχαίων χάλκινων και μπρούντζινων αντικειμένων έχουν βρεθεί εντός του εδάφους, απευθείας στο χώμα ή σε ταφικά ή και άλλα περιβάλλοντα. Σε αυτή την περίπτωση, ο ενταφιασμός έχει διαρκέσει πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα (έως και χιλιάδες χρόνια) και έχει προκαλέσει ποικίλες και πολύπλοκες διαβρωτικές δράσεις στα αντικείμενα, οι οποίες εξαρτώνται και από το συγκεκριμένο περιβάλλον ταφής και το έδαφός του.

Τα προϊόντα επιφανειακής διάβρωσης των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού.

Τα συνηθέστερα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται στον χαλκό και τα κράματά του είναι αυτά που αναφέρονται στη συνέχεια [25-37]. Πιο αναλυτικά περιγράφονται εκείνα που παρουσιάζονται σε ενταφιασμένα αντικείμενα από κράματα χαλκού, που είναι και η περίπτωση μελέτης αυτού του Κεφαλαίου.

❖ Οξειδία του χαλκού

Στα αρχαία αντικείμενα από κράματα χαλκού, σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον ή σε περιβάλλον ταφής, το πιο συνηθισμένο προϊόν διάβρωσης που σχηματίζεται είναι ο **κυπρίτης** [cuprite - Cu_2O], με χρώμα βαθύ πορφυρό, ως κρυσταλλικός, και πορτοκαλέρυθρο έως κιτρινωπό, ως λεπτόκοκκος στις εσωτερικές ή ενδιάμεσες στιβάδες διάβρωσης.

Συνήθως, στα μπρούντζινα αντικείμενα, ο κυπρίτης δημιουργείται στην εξωτερική στιβάδα η οποία καλύπτει άμεσα την επιφάνεια του αντικειμένου. Με την εξέλιξη της διάβρωσης, ιόντα χαλκού μεταναστεύουν προς την επιφάνεια και, με αυτόν τον τρόπο, ο κυπρίτης μπορεί να αναπτύσσεται πάνω από την κατώτερη στιβάδα διάβρωσης και ακόμα να παρουσιάζεται σε πολλαπλά στρώματα. Το αποτέλεσμα στην όψη του αντικειμένου είναι μια θαμπή καστανοκόκκινη έως πολύ σκούρα απόχρωση. Το στρώμα του κυπρίτη συνήθως δρα ως προστατευτική επικάλυψη της αυθεντικής μεταλλικής επιφάνειας, καθώς παρουσιάζει υψηλή πυκνότητα και καλή συνεκτικότητα με αυτή. Πολλές φορές, ο κυπρίτης απαντάται υποκείμενος των εξωτερικών πράσινων και μπλε στιβάδων διάβρωσης.

Άλλο οξείδιο του χαλκού που είναι δυνατό να σχηματιστεί σε τέτοια αντικείμενα είναι ο **τενορίτης** [tenorite - CuO], χρώματος μεταλλικού γκριζου έως μαύρου, όμως σπανίως έχει προσδιοριστεί. Ο τενορίτης είναι δυνατό να σχηματιστεί λόγω υψηλών θερμοκρασιών π.χ.

από φωτιά, πριν από, ή, κατά τον ενταφιασμό του. Εάν σχηματιστεί, συνήθως συνευρίσκεται με άλλα προϊόντα, κυρίως κυπρίτη.

❖ **Ανθρακικές ενώσεις του χαλκού**

Το πιο συνηθισμένο προϊόν διάβρωσης που σχηματίζεται στην επιφάνεια αρχαίων ενταφιασμένων αντικειμένων από κράματα χαλκού, κυρίως στις περιπτώσεις επαφής με υπόγεια ύδατα ή συμπυκνώματα βρόχινου νερού που φέρει CO₂ και παρουσία υγρασίας, είναι ο **μαλαχίτης** [malachite - CuCO₃·Cu(OH)₂], πράσινου χρώματος. Συνήθως σχηματίζει ομοιόμορφο, συνεκτικό και συμπαγές στρώμα. Άλλες φορές, μπορεί να εμφανίζεται κατά τόπους με τη μορφή σφαιροειδών μαζών. Το στρώμα αυτό αναπτύσσεται πάνω στο υποκείμενο στρώμα κυπρίτη και αποτελεί ένα παράδειγμα καλαίσθητης πατίνας των αρχαίων μπρούντζινων ευρημάτων. Η ανάπτυξή του είναι δυνατό να αποτελεί ισχυρή ένδειξη αυθεντικότητας.

Ο **αζουρίτης** [azurite - 2CuCO₃·Cu(OH)₂], μπλε υαλώδους χρώματος, αποτελεί προϊόν διάβρωσης που απαντάται πολύ λιγότερο, καθώς είναι πιο ασταθής από τον μαλαχίτη και εύκολα μετατρέπεται σε αυτόν, με απώλεια CO₂, παρουσία υγρασίας. Όταν ταυτοποιείται, συνήθως ανευρίσκεται ανάμεσα σε μαλαχίτη και κυπρίτη, ως μικροκρυσταλλικά συσσωματώματα, ενώ σπανίως παρουσιάζεται ως λεπτό και συνεκτικό διαβρωτικό στρώμα. Πολύ πιο συχνή είναι η παρουσία του στο εσωτερικό κοίλων αγγείων, όπου επικρατούν συνθήκες μειωμένης υγρασίας.

Ο **ροζασίτης** [rosasite - (Cu,Zn)₂CO₃(OH)₂], χρώματος υποκίανου-πράσινου, σχηματίζεται κυρίως σε ορειχάλκινα αντικείμενα, αλλά και σε μπρούντζινα με υψηλή περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο.

Ο **χαλκονατρονίτης** [chalconatronite - Na₂Cu(CO₃)₂·3H₂O], χρώματος πρασινωπού-μπλε, αποτελεί σπάνιο προϊόν διάβρωσης ή, ακόμα, προϊόν χημικής μεταβολής υπολειμμάτων από διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν για τον καθαρισμό αρχαίων χάλκινων ευρημάτων.

❖ **Χλωρίδια του χαλκού**

Τα χλωρίδια του χαλκού σχηματίζονται σε αρχαία χάλκινα και μπρούντζινα αντικείμενα, ενταφιασμένα σε εδάφη υποθαλάσσια ή κοντά στη θάλασσα. Σχηματίζουν μια πρασινωπή στιβάδα η οποία είναι μείγμα χλωριδίων και αποτελεί παράδειγμα διάβρωσης που προσδίδει στα αντικείμενα όψη μειωμένης αισθητικής.

Τα πιο συνηθισμένα χλωρίδια του χαλκού που απαντώνται ως προϊόντα διάβρωσης σε αυτές τις περιπτώσεις είναι ο χλωριούχος χαλκός (I) ή **ναντοκίτης** [nantokite - CuCl] και τα τριυδροξυχλωρίδια του χαλκού (ισομερή) **ατακαμίτης**, **παρατακαμίτης** και **μποταλλακίτης** [atacamite, paratakamite, botallackite - Cu₂(OH)₃Cl].

Ο ναντοκίτης συνήθως σχηματίζεται υποκείμενος ενός στρώματος κυπρίτη και παρουσιάζει αχνό γκριζο έως γκριζοπράσινο χρώμα. Έχει κηρώδη υφή και χαμηλή σκληρότητα. Μακροπρόθεσμα, μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα στο αντικείμενο, γι' αυτό και πολλές φορές αφαιρείται μέσω μηχανικού καθαρισμού.

Αναφορικά με τα τριυδροξυχλωρίδια του χαλκού, ο μποταλλακίτης ταυτοποιείται σπανίως σε αρχαιολογικά ευρήματα, πιθανότατα επειδή είναι πιο ασταθής από τα ισομερή του. Ο παρατακαμίτης, αχνού πρασινωπού χρώματος, σχηματίζεται από τον ασταθή ναντοκίτη και παρουσιάζεται με τη μορφή πούδρας στις επιφάνειες των πατίνων. Όταν στον παρατακαμίτη πραγματοποιηθεί υποκατάσταση του Cu από τον Zn, αυτός μετασχηματίζεται σε $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, ανοιχτού πράσινου χρώματος (anarakite). Ο δε ατακαμίτης, φωτεινού έως σκούρου πράσινου χρώματος, παρουσιάζεται σε πολλά αρχαία ευρήματα, συνήθως ως συνεχές ζαχαροειδές στρώμα, ενώ, άλλες φορές, κατά τόπους σε κηλίδες.

Η παραμονή του χλωριούχου χαλκού στις επιφάνειες του αντικείμενου προκαλεί τη λεγόμενη «ασθένεια του μπρούντζου», καθώς αυτός μετατρέπεται σε τριυδροξείδιο του χαλκού, σε συνθήκες υγρασίας και παρουσία οξυγόνου, μπορεί, δε, να βρίσκεται σε αδράνεια έως ότου αναπτυχθούν οι συνθήκες αυτές. Αυτά τα προϊόντα προκαλούν την ανάπτυξη τάσεων στο αντικείμενο η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ρωγμών ή και τη θραύση και απώλεια υλικού. Οπτικά, τα προσβεβλημένα αντικείμενα παρουσιάζουν εύθρυπτα εξογκώματα ή εξανθήσεις κυανο-πράσινων αποχρώσεων.

❖ **Θεικές ενώσεις του χαλκού**

Θεικές ενώσεις του χαλκού, όπως ο **βροσαντίτης** [brochantite - $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$] ή ο **αντλερίτης** [antlerite - $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$], υαλώδους πράσινου χρώματος, σχηματίζονται κυρίως σε αντικείμενα που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα, ιδιαίτερα σε αστικό περιβάλλον όπου επιδρούν οι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές, ενώ σχηματίζονται εξαιρετικά σπανίως σε ενταφιασμένα αντικείμενα.

❖ **Σουλφίδια του χαλκού**

Τα πιο συνηθισμένα σουλφίδια του χαλκού που σχηματίζονται σε αντικείμενα ενταφιασμένα σε μέρη όπου ανευρίσκονται ιζήματα νερού, θαλασσινού ή φρέσκου, είναι ο **κοβελίτης** [covellite - CuS], χρώματος μπλε-λουλακί και ο **χαλκοσίτης** [chalcocite Cu_2S], χρώματος μεταλλικού γκριζόμαυρου, όπου τα ιόντα του θείου προέρχονται από την αναγωγή των διαλυτών θεικών ιόντων από τη δράση των βακτηριδίων, απουσία οξυγόνου.

Άλλα σουλφίδια του χαλκού είναι ο **χαλκοπυρίτης** [chalcopyrite - CuFeS_2], ο **βορνίτης** [bornite - Cu_3FeS_3] και ο **εναργίτης** [enargite - Cu_3AsS_4].

Τα σουλφίδια του χαλκού χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή του νιέλου (niello) - ένα πυκνό μεταλλικό κράμα μαύρου χρώματος - με το οποίο διακοσμούσαν τις επιφάνειες μεταλλικών αντικειμένων κατά την Εποχή του Χαλκού.

❖ **Φωσφορικές ενώσεις του χαλκού**

Ως προϊόντα διάβρωσης αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού, οι φωσφορικές ενώσεις του χαλκού παρουσιάζονται σε ευρήματα ενταφιασμένα μαζί με οστά σε τάφους, όπου έχει πραγματοποιηθεί αποσύνθεση των οστών, ή, γενικά, σε αποτεφρωτικούς χώρους.

Η κυριότερη από αυτές, για τα μπρούντζινα αντικείμενα, είναι ο **λιμπεθενίτης** [libethenite - $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$]. Σε μερικές περιπτώσεις ταυτοποιείται και ο **κορνετίτης** [cornetite - $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$].

❖ **Νιτρικές ενώσεις του χαλκού**

Καθώς τα νιτρικά άλατα είναι διαλυτά στο νερό, οι νιτρικές ενώσεις δεν απαντώνται ως προϊόντα διάβρωσης των χάλκινων αντικειμένων, αφού, εάν σχηματιστούν, θα αποπλυθούν. Μία τέτοια ένωση που έχει προσδιοριστεί ως μέρος της πράσινης πατίνας αρχαίων χάλκινων αντικειμένων είναι ο **γεραρντίτης** [gerhardtite - $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$], χρώματος διάφανου πράσινου.

❖ **Οξειδία του κασσιτέρου**

Σε μπρούντζινα αντικείμενα με υψηλές περιεκτικότητες σε κασσίτερο, ένα σημαντικό προϊόν επιφανειακής διάβρωσης που σχηματίζεται είναι ο **κασσιτερίτης** [cassiterite - SnO_2], καστανωπού ή ελαφρώς μαύρου χρώματος. Πολλές φορές, ταυτοποιείται στην επιφάνεια μπρούντζινων αντικειμένων με πατίνα χρώματος γκριζοπράσινου, ως το συστατικό που δίνει τη γκριζωπή χροιά.

❖ **Ενώσεις του μολύβδου**

Σε ενταφιασμένα χάλκινα αντικείμενα από κράματα χαλκού που περιέχουν ιδιαίτερα υψηλές περιεκτικότητες σε μόλυβδο, σχηματίζονται ενώσεις του μολύβδου ως προϊόντα διάβρωσής του. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι ο **κερουσίτης** [cerussite - PbCO_3], γκριζωπού χρώματος, ο **λιθάργυρος** [litharge - PbO], κοκκινωπού χρώματος και ο **πλατνερίτης** [plattnerite - PbO_2], χρώματος σκούρου καστανού.

❖ **Ενώσεις του ψευδαργύρου**

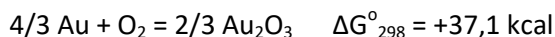
Στα αρχαία αντικείμενα από ορείχαλκο, που είναι το πιο επιδεκτικό στη διάβρωση κράμα, τα συνηθισμένα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται είναι ο **υδροζινκίτης** [hydrozincite - $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$] και ο **ροζασίτης** [rosasite - $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$].

3.1.2 **Ο χρυσός**

Ο χρυσός ανευρίσκεται στη φύση σε **δευτερογενείς** (προσχωσιγενείς) αποθέσεις, ως αυτοφυής (σε μεταλλική κατάσταση), σε σκόνη και ψήγματα, από όπου μπορεί να ληφθεί με απλή διαδικασία που περιλαμβάνει το κοσκίνισμα και την έκπλυσή του. Πολύ συχνά, ο χρυσός απαντάται σε κράματα μαζί με άλλα μέταλλα, όπως ο **άργυρος**, ο **χαλκός**, ο **υδράργυρος** αλλά και άλλα όπως ο **λευκόχρυσος**, ο **κασσίτερος**, το **αντιμόνιο** και ο **μόλυβδος** [38, 41].

Σε **πρωτογενείς** αποθέσεις ανευρίσκεται σε φλέβες χαλαζία ή σε κροκαλοπαγή πετρώματα στα οποία το συνδετικό χαλαζιακό υλικό των κροκάλων είναι χρυσοφόρο, με τη μορφή τελλουριδίων, όπως επίσης και με πυρίτες και αρσеноπυρίτες [38, 41].

Η οξείδωση του χρυσού είναι αδύνατη υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, βάσει των θερμοδυναμικών δεδομένων της αντίδρασης:



Για το λόγο αυτό, ο χρυσός απαντάται στη φύση πολύ πιο συχνά στη μεταλλική του κατάσταση. Τα τελλουρίδια που αναφέρθηκαν παραπάνω, όπως ο καλαβερίτης [AuTe₂] ή ο συλβανίτης [(Au,Ag)Te₂] που περιέχει και άργυρο, είναι από τις λιγοστές ενώσεις του που απαντώνται στη φύση [41].

Ο χρυσός συχνά απαντάται μαζί με πυρίτες και αρσενοπυρίτες και πάντοτε είναι διεσπαρμένος σε λεπτομερή κατάσταση [41].

Το **ήλεκτρο** αποτελεί ένα αξιοσημείωτο κράμα χρυσού και αργύρου που ανευρίσκεται στη φύση. Το φυσικό κράμα ήλεκτρου περιέχει πάνω από 20-25% άργυρο. Το συγκεκριμένο κράμα χρησιμοποιήθηκε πολύ από τους Λύδιους για την κατασκευή νομισμάτων [41, 42].

3.1.1.3 Ο χρυσός στην αρχαιότητα

Η ιστορία του χρυσού συμβαδίζει με την εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού και επηρέασε την ανάπτυξη και επέκτασή του από την αρχή της χρήσης του σε αντικείμενα, θα λέγαμε, από το πρώτο κιόλας χρυσό αντικείμενο που κατασκευάστηκε [41, 43]. Οι αρχαίοι πολιτισμοί ταύτιζαν τον χρυσό με τους θεούς και τους κυβερνήτες και τον χρησιμοποιούσαν για την εξύμνησή τους [44]. Ο χρυσός έχει χρησιμοποιηθεί σε όλα τα μέρη του κόσμου από το 3000 π.Χ., καθώς το εντυπωσιακό κίτρινο χρώμα του ήταν πάντα ελκυστικό για τον άνθρωπο [43].

3.1.1.4 Η μεταλλοτεχνία στη Μυκηναϊκή Εποχή

Το ιστορικό πλαίσιο καθώς και μερικά γενικά στοιχεία για τα ανάκτορα και τα θρησκευτικά κέντρα των Ακροπόλεων του Μυκηναϊκού πολιτισμού έχουν περιγραφεί στην ενότητα 1.2.1 του Κεφαλαίου 1.

Στον Μυκηναϊκό πολιτισμό, ιδιαίτερη άνθηση γνώρισε η μεταλλοτεχνία, η οποία αποτελεί έναν από τους τομείς στον οποίο οι Μυκηναίοι αναδείχθηκαν ως αξιόλογοι καλλιτέχνες, μαζί με άλλους τομείς της ζωγραφικής και της πλαστικής (αγγειογραφία, τοιχογραφία, λιθοτεχνία, ειδώλια, αρχιτεκτονικά ανάγλυφα, ελεφαντουργία, σφραγιδογλυφία) [45]. Η μυκηναϊκή μεταλλοτεχνία ήταν ξακουστή και είχε επιτύχει υψηλό τεχνικό επίπεδο και αισθητική υπεροχή, ακόμη από το πρώιμο στάδιο της ανάπτυξης του Μυκηναϊκού πολιτισμού [46].

Τα μυκηναϊκά μεταλλοτεχνήματα που κατασκευάστηκαν εκείνη την εποχή περιλαμβάνουν **είδη πολυτελείας** αλλά και **άλλα αντικείμενα που έχουν και πρακτική χρήση**, όπως αγγεία και σκεύη, όπλα, εργαλεία και αντικείμενα ειδικής χρήσης (π.χ. νεκρικές προσωπίδες) και είναι κατασκευασμένα από χρυσό, άργυρο και χαλκό, ή κράματα αυτών, με διακόσμηση **έκκρουστη, έκτυπη** (geroussé), **εμπίεστη** και **περίκλειστη** [45].

Εξαιτίας της συνεχούς ανακύκλωσης των μετάλλων, πρακτική συνηθισμένη εκείνα τα χρόνια, τα δείγματα αυτού του τομέα που σώθηκαν και παρουσιάζουν καλλιτεχνικό ενδιαφέρον είναι λίγα [45]. Παράλληλα, πολλά από τα μεταλλικά αντικείμενα από μη ευγενή μέταλλα, τα οποία τείνουν να οξειδώνονται, σώζονται μόνο σε θραύσματα [46].

Τα περισσότερα μεταλλικά πολιτισμικά αντικείμενα που σώζονται, έχουν βρεθεί κυρίως σε τάφους και χρονολογούνται στους δύο πρώτους αιώνες της μυκηναϊκής περιόδου (16^ο και 15^ο αι. π.Χ.). Αυτά είναι αγγεία από ευγενή μέταλλα με γλυπτή ή ένθετη διακόσμηση και όπλα στολισμένα στις λαβές και στις λεπίδες [45, 46]. Τα παλαιότερα μεταλλοτεχνήματα ήταν έργα διαφόρων καλλιτεχνών, ενώ τα νεότερα είναι κατασκευασμένα από πεπειραμένους τεχνίτες με «ασφαλέστερο» χέρι αλλά λιγότερη φαντασία [45].

❖ *Τεχνικές διακόσμησης των αρχαίων μεταλλοτεχνημάτων*

Έκκρουστα: Έκκρουστα είναι τα αντικείμενα από φύλλο μετάλλου το οποίο απλώνεται σε επιφάνεια από μαλακό υλικό (π.χ. ξύλο, μολύβι, πίσσα) και σφυρηλατείται στο πίσω μέρος, ώσπου να πάρει το επιθυμητό ανάγλυφο σχήμα. Τα παλαιότερα δείγματα τέτοιων αντικειμένων είναι μικρές αφιερωματικές μορφές θεοτήτων, πουλιών, γυναικών και προσόψεων κτηρίων, κομμένες σε λεπτότατο φύλλο χρυσού, όπου οι λεπτομέρειες δηλώνονται συμβατικά αλλά και άλλα που παρουσιάζουν ιδιαίτερη καλλιτεχνία. Άλλη κατηγορία αποτελούν χρυσά και αργυρά σκεύη με διακόσμηση σπειρών, ροδάκων ή λεόντων. Καλύτερα επεξεργασμένα είναι μερικά μεταγενέστερα αγγεία με σπείρες στην οριζόντια στεφάνη του χείλους, με ρόδακες που περιέχουν πουλιά που πετούν, με σκυλιά που κυνηγούν ελάφι σε ιπτάμενο καλπασμό και με υδρόφυτα, δελφίνια, ναυτίλους και χταπόδια, σχηματοποιημένα αλλά αρκετά κοντά στα φυσικά πρότυπα. Τα λαμπρότερα δείγματα της κατηγορίας αυτής, πραγματικά αριστουργήματα, ίσως έργα Κρητών καλλιτεχνών, είναι δύο χρυσά κύπελλα που βρέθηκαν στο Βαφειό της Λακωνίας με σκηνές ταύρων και αγελάδων στο ύπαιθρο και σύλληψης ταύρων από νέους άντρες [45].

Έκτυπα (geroussé): Η τεχνική αυτή, όπου το φύλλο του μετάλλου σφυρηλατείται στο μπροστινό μέρος πάνω σε μήτρα, ώσπου να προσαρμοστεί στο σχήμα της, χρησιμοποιήθηκε κυρίως σε επενδύσεις λαβών ξιφών και εγχειριδίων με φύλλο χρυσού. Εδώ η διακόσμηση είναι πιο περίπλοκη και διαβαθμισμένη ώστε να προσαρμόζεται στο ιδιότυπο σχήμα της επιφάνειας που καλύπτει. Διακοσμημένα με αυτή την τεχνική σώζονται δείγματα που αποτυπώνουν πλούσια φαντασία καθώς και εξοικείωση με την τεχνική, τις δυσκολίες και τις ιδιοτυπίες της. Άλλα παρουσιάζουν μηχανικά επαναλαμβανόμενα διακοσμητικά στοιχεία που δεν προδίδουν ιδιαίτερη έμπνευση [45].

Εμπίεστα: Στα έργα αυτά, τα διακοσμητικά στοιχεία, κομμένα από λεπτό φύλλο μετάλλου (χρυσού ή αργυρού), θερμαίνονται και σφυρηλατούνται πάνω στο επίσης μεταλλικό αντικείμενο, σε φόντο από νιέλο (συνδυασμός από μεταλλικά θειούχα άλατα μαύρου χρώματος), ώσπου να κολλήσουν. Τα καλύτερα δείγματα της τεχνικής αυτής προέρχονται από τους βασιλικούς τάφους των Μυκηνών και του Ρουσιού Αρκαδίας (1500 π.Χ.). Χρησιμοποιήθηκε κυρίως για τη διακόσμηση των λεπίδων χάλκινων εγχειριδίων με

παραστάσεις σπειρών, κρίνων, κυνηγιού λεόντων, λεόντων σε ιπτάμενο καλπασμό, ρυακιού με αιλουροειδή που κυνηγούν αγριόπαπιες και λεοπαρδάλειν σε βραχώδες τοπίο με φυτά που έχουν λεπτά κλαδιά. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι συνθέσεις είναι ζωηρές και ισορροπημένες, γεμάτες κίνηση και φυσικότητα, που γεμίζουν την επιφάνεια της λεπίδας χωρίς να τη φορτώνουν. Το αποτέλεσμα δίνει την εντύπωση έργου πολύχρωμης ζωγραφικής («μεταλλοζωγραφική»). Μεταγενέστερα εμπίεστα έργα σώθηκαν ελάχιστα [45].

Περίκλειστα: Η τεχνική αυτή, κατά την οποία έχουμε σμάλτο ή γυαλί χυμένο σε κοίλα σχήματα, τα οποία έχουν έκτυπο περιθώριο, άφησε πολύ λίγα δείγματα [45]. Επόμενο βήμα της περικλειστής τεχνικής είναι τα κοσμήματα, αγγεία και άλλα διακοσμητικά αντικείμενα που χαρακτηρίζονται ως **υαλόστικτα** (cloisonné). Η διαφορά των υαλόστικτων είναι ότι οι διακοσμήσεις γίνονται με σύρμα - πλάκα, ενώ, στα περικλειστα κοσμήματα χρησιμοποιείται το στρογγυλό σύρμα [45, 47].

3.1.1.5 Τα αρχαία κοσμήματα - Η μυκηναϊκή χρυσοχοΐα

❖ Γενικά

Τα κοσμήματα εμφανίζονται, σε παγκόσμια επίπεδο, από τις πρώιμες φάσεις του πολιτισμού, καθώς ο άνθρωπος, με την πίστη του στην ύπαρξη υπερφυσικών δυνάμεων και τη μαγεία, διαμόρφωνε τις υποδομές της θρησκείας. Έτσι, σε εκείνα τα χρόνια, τα κόσμηματα θεωρούνταν ότι λειτουργούν ως «μαγικά μέσα», δηλαδή ότι μπορούν να προσελκύουν ευνοϊκές δυνάμεις ή να αποτρέπουν το κακό, κάτι που εξακολούθησε να ισχύει ως πεποίθηση για πολλούς αιώνες. Το κόσμημα, με καθοριστικό τρόπο, συνδέθηκε με τα μέταλλα, και ιδιαίτερα με τον χρυσό. Ο χρυσός, καθώς είναι «άφθαρτος» και έχει «αθάνατη λάμψη», έφερε από μόνος του «υπερφυσικές ιδιότητες».

Με το πέρασα των χρόνων, στον νου του ανθρώπου παραμερίστηκε αυτός ο «μαγικός χαρακτήρας», όμως ποτέ δεν αποβλήθηκε ολοκληρωτικά [48].

❖ Η μυκηναϊκή χρυσοχοΐα

Τα μυκηναϊκά κοσμήματα αποτελούν τα πιο πολυάριθμα και με τη μεγαλύτερη ποικιλία τεχνουργήματα, τα οποία είναι κατασκευασμένα από μέταλλα, κυρίως ευγενή. Άλλα υλικά που αυτά φέρουν είναι ημιπολύτιμοι λίθοι, υαλόμαζα και φαγεντιανή (κεραμική ύλη από πυροσυσσωματωμένο χαλαζία). Μεταξύ αυτών, τα δείγματα του 16^{ου} και 15^{ου} αι. π.Χ. είναι τα πιο εντυπωσιακά, κάτι που ίσως συνδέεται με το γεγονός ότι προέρχονται από βασιλικούς τάφους. Μετά το 1400 π.Χ., τα ευγενή μέταλλα και οι λίθοι αρχίζουν να χρησιμοποιούνται όλο και λιγότερο στην κατασκευή των κοσμημάτων, ενώ, από το 1200 π.Χ. και μετά, αντικαθίστανται σχεδόν εξ ολοκλήρου από το γυαλί και συναφείς τεχνητές ύλες. Στη φάση αυτή, τα κοσμήματα περιορίζονται σε τυποποιημένες και απλουστευμένες παραλλαγές των ήδη γνωστών τύπων.

Πολλές φορές, οι μεταφυσικές και θρησκευτικές αντιλήψεις της κάθε εποχής επηρέασαν τη μορφή του κοσμήματος, έτσι που οι μορφολογικές μεταβολές του μαρτυρούν τους ιστορικούς παράγοντες που συντέλεσαν στην εξέλιξη της ελληνικής τέχνης.

Πάντα, η κατασκευή τους ήταν εξαρτημένη από τη δυνατότητα απόκτησης του πολύτιμου αυτού μετάλλου. Αρχικά, με την ίδρυση των αποικιών και αργότερα, με τη μακεδονική εξάπλωση, οι Έλληνες προσέγγισαν τις πηγές της πρώτης ύλης αυτής καθώς και τα παραδοσιακά κέντρα της χρυσοχοϊκής τέχνης, από όπου «παρέλαβαν» και νέους τύπους κοσμήματος, τους οποίους «μετουσίωσαν» σε ελληνικούς. Έτσι, τελικά διαμορφώθηκε μια «κοινή γλώσσα» κοσμήματος, η οποία εξαπλώθηκε από τα βόρεια παράλια του Εύξεινου Πόντου έως την Αίγυπτο και από την Ιταλία έως την Ασία [48].

Στους βασιλικούς περιβόλους (ταφικούς κύκλους) της εποχής βρέθηκαν πολλά τέτοια δείγματα, τα οποία φέρουν χρυσές ταινίες και διαδήματα με έκκρουστη διακόσμηση σπειρών, ροδάκων ή στιγμών με άνθη στην κορυφή τους, περόνες με κεφάλια από χρυσό ή ορεία κρύσταλλο (διάφανη μονοκρυσταλλική μορφή του χαλαζία), περίπλοκα χρυσά σκουλαρίκια, περιβραχιόνια με εγχάρακτες στεφάνες και ρόδακες, περιδέρια από χάντρες ηλέκτρο και χρυσού σε διάφορα σχήματα και πλήθος στρογγυλών χρυσών επιρραμμάτων με έκτυπες ή χαραγμένες σπείρες, έντομα ή χταπόδια.

Στα μεταγενέστερα κοσμήματα περιλαμβάνονται δαχτυλίδια, απλά ή με σφενδόνη εγχάρακτη ή ένθετη με ήλεκτρο ή σμάλτο, σκουλαρίκια σε σχήμα βουκρανίων, μηνίσκων ή κρίκων (τα περισσότερα κυπρο-ανατολικής έμπνευσης), σφηκωτήρες δύο ή τριών περιελίξεων και βραχιόλια. Πολυάριθμες και πολύ συνηθισμένες είναι οι χάντρες που συνθέταν περιδέρια, βραχιόλια και διαδήματα, πολλές από τις οποίες έχουν σχήματα γεωμετρικά (σφαιρικές, βαρελόσχημες, κρικοειδείς, κυλινδρικές, τετράπλευρες). Άλλες έχουν σχήμα σπόρων (σίτου, κολοκυθίου), πυρήνων ή καψακίων φυτών (πικρίδας, παπαρούνας), φύλλων, λουλουδιών ή ζώων. Άλλα συνηθισμένα διακοσμητικά θέματα είναι οι ρόδακες και οι οκτώσχημες ασπίδες. Οι περισσότερες είναι σφυρήλατες ή χυτές, καθώς έχουν βρεθεί αρκετές τέτοιες μήτρες. Μερικές από αυτές φέρουν και πρόσθετη διακόσμηση κοκκιδωτή, περίκλειστη ή άλλης τεχνικής.

Η αφθονία των κοσμημάτων, η ποικιλία και η πολυτέλεια των υλικών, η εκλεπτυσμένη τέχνη τους και προπαντός η παρουσία τους σε όλους τους τάφους και εγκαταστάσεις της εποχής εκείνης είναι ακόμη μια απόδειξη του υψηλού βιοτικού επιπέδου και της εξελιγμένης αισθητικής τόσο του λαού όσο και των ηγεμόνων της μυκηναϊκής Ελλάδας [45].

3.1.2 Βιβλιογραφική διερεύνηση για τον προσδιορισμό της σύστασης του κράματος σε αρχαία μεταλλικά αντικείμενα

3.1.2.1 Διερεύνηση και προσδιορισμός της σύστασης του κράματος και των προϊόντων διάβρωσης σε αρχαία χάλκινα αντικείμενα

Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της σύστασης αρχαίων χάλκινων ευρημάτων, διαφόρων ιστορικών περιόδων και προελεύσεων, έχει αποτελέσει το αντικείμενο πολλών ερευνών. Η προσπάθεια αυτή έχει θεμελιώδη σημασία, τόσο για την αποτελεσματική αλλά και συμβατή συντήρησή τους όσο και για τον εμπλουτισμό των γνώσεών μας σχετικά με το επίπεδο της αρχαίας μεταλλοτεχνίας και μεταλλουργίας [18-20, 49].

Οι πλέον διαδεδομένες και καθιερωμένες μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον προσδιορισμό της σύστασης του κύριου όγκου αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού είναι καταστρεπτικής φύσης και περιλαμβάνουν τη Φασματοσκοπία Ατομικής

Απορρόφησης (AAS) [13, 18-21, 50-55], τη Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής Συζευγμένου Πλάσματος, (ICP-AES) [49, 55-57] και τη Φασματοσκοπία Ενεργοποίησης Νετρονίων (NAA) [55, 58-60].

Επιπλέον του προσδιορισμού της σύστασης του κύριου όγκου των αντικειμένων αυτών, η ερευνητική προσπάθεια επικεντρώνεται και στον χαρακτηρισμό και ανάλυση της δομής των επιφανειακών στρωμάτων προϊόντων διάβρωσης και του μηχανισμού σχηματισμού τους, καθώς οι πατίνες που φέρουν τα χάλκινα ευρήματα, ειδικά των αντικειμένων που έχουν παραμείνει ενταφιασμένα στο έδαφος, είναι φορείς πολύτιμων ιστορικών και επιστημονικών πληροφοριών. Συγκεκριμένα, οι πατίνες αυτές μπορούν να δώσουν σημαντικές ενδείξεις για τη σύσταση των κραμάτων, καθώς αυτή διαφοροποιεί σημαντικά και τη φύση των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται στην επιφάνειά τους [23, 24], για την ηλικία τους, για τον τόπο προέλευσής τους αλλά και για το περιβάλλον ταφής τους μέσω του προσδιορισμού των φυσικοχημικών διεργασιών που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάβρωσή τους. Για τους παραπάνω λόγους, τα προϊόντα διάβρωσης που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια ενταφιασμένων αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού έχουν αποτελέσει από πολύ νωρίς το αντικείμενο πολλών ερευνητικών μελετών [28, 32, 61-63].

Με σκοπό τον χαρακτηρισμό των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης, απαιτείται η συνδυαστική εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων [64]. Ένα πλήθος αναλυτικών μεθόδων έχουν εφαρμοστεί για το σκοπό αυτό, είτε μεμονωμένα είτε συνδυαστικά: η Οπτική Μικροσκοπία (OM) για τη μικροσκοπική παρατήρηση των στρωμάτων διάβρωσης, η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (SEM-EDX) για τη διερεύνηση της μικροδομής, τη μελέτη της μορφολογίας και τον προσδιορισμό της στοιχειακής κατανομής των στρωμάτων διάβρωσης και η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF) για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασής τους [23-25, 32-37, 65-67].

Επιπλέον, ευρεία είναι η εφαρμογή των αναλυτικών μεθόδων διερεύνησης της μοριακής και κρυσταλλικής δομής των προϊόντων διάβρωσης οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως την Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD), την Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και τη Φασματοσκοπία Raman. Οι δύο πρώτες, δε, τα τελευταία χρόνια εφαρμόζονται και με ακτινοβολία σύγχροτρον [23-25, 33, 68-71]. Άλλες μέθοδοι που έχουν εφαρμοστεί για το σκοπό αυτό περιλαμβάνουν τη Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (XPS) [72, 73] και τη Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ακτίνων Χ (XANES) [25].

Ωστόσο, λόγω της μεγάλης αρχαιολογικής και καλλιτεχνικής αξίας των χάλκινων ευρημάτων, η δειγματοληψία που μπορεί να πραγματοποιηθεί για χημική ανάλυση είναι περιορισμένη και ως επί το πλείστον απαγορευμένη, καθιστώντας από πολύ νωρίς αναγκαία την εφαρμογή Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων ανάλυσης (NDT), ικανών να παρέχουν αξιόπιστα δεδομένα όσον αφορά **στη σύσταση του κύριου όγκου των αντικειμένων** και εξίσου ανταγωνιστικών με τις μεθόδους AAS και ICP-AES.

Αναφορικά με τη Φασματοσκοπία XRF, η σημαντική πρόοδος που καταγράφεται στην τεχνολογία τα τελευταία χρόνια έχει οδηγήσει στην εξέλιξη των οργάνων XRF από εργαστηριακά σε φορητά, με την ίδια αξιοπιστία [74-76].

Η XRF με τη χρήση φορητού εξοπλισμού εφαρμόστηκε από το 1996 από τους Lutz και Pernicka [77] για τον προσδιορισμό της στοιχειακή σύστασης αρχαίων χάλκινων αντικειμένων. Ωστόσο, σε αυτή την εργασία, οι ερευνητές επισημαίνουν ότι τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι αρκετά αξιόπιστα μόνο στην περίπτωση που τα αντικείμενα παρουσιάζουν περιοχές όπου εκτίθεται η αυθεντική μεταλλική επιφάνεια.

Έκτοτε, η χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου για τον προσδιορισμό της σύστασης των αρχαίων μεταλλικών κραμάτων γίνεται, σταδιακά, πολύ δημοφιλής και έχουν πραγματοποιηθεί πολλές σχετικές ερευνητικές προσπάθειες [37, 78-84].

Η εφαρμογή της Φασματοσκοπίας XRF με τη χρήση φορητού εξοπλισμού, για τη διερεύνηση αρχαίων αντικειμένων αυτής της κατηγορίας, παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς δεν προκαλεί καμία επίπτωση σε αυτά και παρέχει τη δυνατότητα πολλαπλών μετρήσεων στις επιφάνειές τους. Αντίθετα, η εφαρμογή των εργαστηριακών αναλυτικών μεθόδων μπορεί να μην δώσει αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα του κράματος συνολικά, καθώς πραγματοποιείται σε ένα μόνο δείγμα, δεδομένου ότι η δειγματοληψία πρέπει να περιορίζεται όσο το δυνατόν περισσότερο. Επιπλέον, καθώς παρέχει τη δυνατότητα επιτόπου μετρήσεων και ταχείας λήψης δεδομένων, μπορεί να εφαρμοστεί εκεί όπου φυλάσσονται ή εκτίθενται τα αρχαία αντικείμενα, ικανοποιώντας έτσι τους αυστηρότερους κανονισμούς που μπορεί να ισχύουν στην κάθε περίπτωση [85].

Ακόμα, έχει παρατηρηθεί ότι το χρώμα των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης είναι δυνατόν να αποτελέσει σημαντική ένδειξη και να χρησιμοποιηθεί για τον άμεσο προσδιορισμό τους [25]. Επίσης, έχει διερευνηθεί η εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (FORS) σε χάλκινα αντικείμενα της Πρώιμης και της Ύστερης Εποχής του Χαλκού, που είναι κατασκευασμένα από κράματα Cu-As και Cu-Sn, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα με τη χρήση αυτής της NDT μεθόδου κατέδειξαν την καταλληλότητα και αποτελεσματικότητά της για την προσέγγιση της σύστασης του κύριου όγκου των αντικειμένων, μέσω της φασματικής μέτρησης του χρώματος των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσής τους [86-90]. Επίσης, καθίσταται δυνατή η προσέγγιση της κατηγοριοποίησης των χάλκινων αντικειμένων, από τα οποία είναι απαγορευτικό να ληφθούν δείγματα, στις ιστορικές περιόδους που ανήκουν.

Στην παρούσα Δ.Δ., μελετήθηκαν τα ίδια χάλκινα αντικείμενα, που διερευνήθηκαν με τη χρήση FORS, καθώς και ορισμένα επιπλέον [20, 49, 53, 54, 57], με σκοπό τη διερεύνηση της καταλληλότητας και αποτελεσματικότητας της εφαρμογής της φορητής XRF για τον προσδιορισμό της σύστασης του κύριου όγκου αυτών που οδηγεί στην κατηγοριοποίησή τους στις ιστορικές περιόδους που ανήκουν.

Και σε αυτή την περίπτωση, στόχο αποτελεί η διερεύνηση της προτυποποίησης μεθοδολογίας εφαρμογής NDT μεθόδων σε αρχαία μεταλλικά αντικείμενα.

3.1.2.2 Διερεύνηση για τον προσδιορισμό της σύστασης του κράματος σε αρχαία χρυσά αντικείμενα

Η μελέτη των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χρυσού, διαφόρων ιστορικών περιόδων, έχει αποτελέσει το αντικείμενο αρκετών ερευνητικών μελετών, κυρίως ως προς τον **προσδιορισμό της σύστασης του κράματός τους και της τεχνικής κατασκευής τους και συγκόλλησης των μερών από τα οποία αποτελούνται**, με σκοπό τον προσδιορισμό της

προέλευσης των πρώτων υλών τους και τη διεύρυνση των γνώσεων σχετικά με την αρχαία χρυσοχοΐα και τις εμπορικές και πολιτισμικές ανταλλαγές των αρχαίων πολιτισμών.

Αναφορικά με την **προέλευση των κραμάτων** που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των χρυσών αντικειμένων, η εκτίμηση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω του προσδιορισμού στοιχείων της «ομάδας του λευκόχρυσου» - PGEs (Platinum Group Elements: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) καθώς και των στοιχείων Sn, Sb, Hg, Pb, Te, που ενυπάρχουν σε ίχνη στα γηγενή¹ κράματα χρυσού, πρωτογενή ή δευτερογενή [38, 91-94].

Οι καθιερωμένες, τα τελευταία χρόνια, μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό περιλαμβάνουν τη Φασματοσκοπία XRF, η οποία πιο προσφάτως χρησιμοποιείται και με ακτινοβολία σύγχροτρον (Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence, SR-XRF), τη Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS), την Ανάλυση Ενεργοποίησης Πρωτονίων (PAA), την Ανάλυση Ενεργοποίησης Ταχέων Νετρονίων (FNAA). Επίσης χρησιμοποιούνται Μέθοδοι Ανάλυσης με Δέσμες Ιόντων (Εκπομπής Ακτίνων X επαγόμενης από φορτισμένα σωματίδια - PIXE και Εκπομπής Ακτίνων γ επαγόμενης από φορτισμένα σωματίδια - PIGE) [38, 91-104]. Οι τελευταίες αποτελούν και τις πιο πολύ-εφαρμοζόμενες, ενώ η PIXE έχει χρησιμοποιηθεί και σε συνδυασμό με την XRF.

Ευρεία, επίσης, είναι και η εφαρμογή της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας SEM-EDX [97, 98, 100-103, 105, 106], μέσω της οποίας μπορεί να πραγματοποιηθεί η παρατήρηση της μικροδομής των επιφανειών και ο προσδιορισμός της στοιχειακής σύστασης των κραμάτων και υποεπιφανειακά, στον κύριο όγκο των αντικειμένων (σε τομή). Επίσης, μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον ενδεχόμενο εμπλουτισμό σε χρυσό που μπορεί να έχει προκληθεί στην επιφάνεια των αντικειμένων, λόγω απώλειας αργύρου/χαλκού, μέσω του σχηματισμού διαλυτών προϊόντων διάβρωσης, κυρίως του χαλκού, τα οποία αποπλένονται από τις επιφάνειες μέσω της δράσης του περιβάλλοντος ταφής τους [100]. Ωστόσο, η απώλεια αυτή θεωρείται σημαντική όταν το περιεχόμενο ποσοστό χρυσού είναι μικρότερο από 65% κ.β [107]. Η SEM έχει εφαρμοστεί σε αυτές τις περιπτώσεις και με τη χρήση φορητού εξοπλισμού [96].

Η ICP-MS αποτελεί ιδιαίτερα καθιερωμένη μέθοδο στο πεδίο αυτό, όμως απαιτεί δειγματοληψία και, έτσι, καθίσταται καταστρεπτική για τα αρχαία αντικείμενα. Οι μέθοδοι PIXE και SR-XRF παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία, όμως, συνήθως απαιτούν τη λήψη μικρο-δειγμάτων, αν και η εφαρμογή τους δεν καταστρέφει τα δείγματα [91, 108, 109].

Λαμβάνοντας υπόψη, λοιπόν, ότι στις περισσότερες περιπτώσεις, αυστηροί κανονισμοί διέπουν τα αρχαία αντικείμενα χρυσού, καθίσταται επιτακτική η εναλλακτική διερεύνησή τους. Συγκεκριμένα, συνήθως δεν επιτρέπεται η δειγματοληψία, ούτε σε επίπεδο μικρο-δειγμάτων αλλά πολλές φορές δεν επιτρέπεται ούτε η μεταφορά τους εκτός τους περιβάλλοντός τους για εργαστηριακές αναλύσεις (συνήθως εκτίθενται ή φυλάσσονται σε μουσεία). Ακόμα, σε μερικές περιπτώσεις που τα αντικείμενα αυτά εκτίθενται σε προθήκες, δεν επιτρέπεται ούτε η αφαίρεσή τους από αυτές, αλλά ούτε και η επί μακρόν επιτόπου διερεύνησή τους.

¹ Γηγενής χρυσός: «native» gold, σε αντιπαράθεση με τον σκοπίμως κραματοποιημένο χρυσό: «alloyed» gold (όπως δίνονται οι όροι στην ξενόγλωσση βιβλιογραφία)

Συμπερασματικά, κρίνεται αναγκαία η επιτόπου και σε μικρό χρονικό διάστημα λήψη των μετρήσεων σε αρχαία ευρήματα αυτής της κατηγορίας. Υπό αυτό το πρίσμα, απαιτείται, οι μέθοδοι που θα εφαρμοστούν να επιτρέπουν τη μη επεμβατική προσέγγιση.

Έτσι, η φορητή XRF αποτελεί, τα τελευταία χρόνια, μία ενδεδειγμένη μέθοδο που επιτρέπει τον επιτόπου προσδιορισμό της σύστασης του κράματος των χρυσών αντικειμένων σε ικανοποιητικό επίπεδο [78, 91, 93, 96, 98, 101-103, 105, 106, 110-116]. Επιπλέον, παρουσιάζει και το σημαντικό πλεονέκτημα ότι παρέχει τη δυνατότητα πολλαπλών μετρήσεων σε διάφορα σημεία της επιφάνειας. Έτσι, ενώ ένα δείγμα μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικό του κράματος συνολικά, μέσω της XRF, μπορεί να προσδιοριστεί η στοιχειακή σύσταση από το σύνολο της επιφάνειας των αντικειμένων. Παράλληλα, πολλά χρυσά αντικείμενα είναι κατασκευασμένα από επί μέρους κομμάτια τα οποία έχουν συγκολληθεί. Η διερεύνηση της στοιχειακής σύστασης στα σημεία συγκόλλησης μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με την τεχνική κατασκευής [117].

Στην παρούσα Δ.Δ. διερευνάται η συνδυασμένη εφαρμογή των NDT μεθόδων XRF και FORS για τον προσδιορισμό του κράματος των χρυσών ευρημάτων, από τα οποία είναι απαγορευτικό να ληφθούν δείγματα ή να μεταφερθούν στο εργαστήριο.

Η Φασματοσκοπία FORS έχει εφαρμοστεί επιτυχώς για τη μελέτη ιστορικών αντικειμένων, όπως τοιχογραφίες, πίνακες ζωγραφικής, μαρμάρινα ειδώλια και αγάλματα με πολυχρωμία [βλ. § 1.1.5 και § 2.1.4], που αποτέλεσαν και το αντικείμενο των Κεφαλαίων 1 και 2 (τοιχογραφίες και πίνακες ζωγραφικής). **Αξίζει, δε, να σημειωθεί ότι η FORS εφαρμόζεται για πρώτη φορά για τη μελέτη αρχαίων αντικειμένων από κράματα χρυσού.**

3.2 Πειραματικό μέρος - Αρχαία χάλκινα αντικείμενα της Πρώιμης (2700-2300 π.Χ.) και της Ύστερης Εποχής του Χαλκού (1600-1100 π.Χ.)

3.2.1 Σκοπός

Με σκοπό τη διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε αρχαία χάλκινα αντικείμενα, μελετήθηκαν αντικείμενα κατασκευασμένα από διαφορετικά κράματα χαλκού, που χρονολογούνται στην Πρώιμη (2700-2300 π. Χ.) και στην Ύστερη Εποχή του Χαλκού (1600-1100 π.Χ.).

Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε **φορητό φασματοφωτόμετρο XRF, για τη διεξαγωγή επιτόπου μετρήσεων** σε πολλαπλά σημεία της επιφάνειας των επιλεγμένων αντικειμένων, για τον προσδιορισμό της σύστασης του κράματος, μέσω της ποιοτικής και ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης των διαβρωμένων επιφανειών, που οδηγεί στην κατηγοριοποίησή τους στις ιστορικές περιόδους που ανήκουν.

Επιλέχθηκαν και διερευνήθηκαν 32 χάλκινα αντικείμενα, με προέλευση από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, τα οποία σήμερα ανήκουν στη Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου (ΕΑΜ) και των οποίων η στοιχειακή σύσταση του κύριου όγκου τους έχει προσδιοριστεί στο παρελθόν μέσω των καταστρεπτικών (με απόσπαση δειγμάτων) μεθόδων της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και της Φασματοσκοπίας Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-AES), από την Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ και το Τμήμα Χημικών και Φυσικών Ερευνών του ΕΑΜ.

Ένα από τα αντικείμενα της Ύστερης Εποχής του Χαλκού (με αρ. ευρ. 10816), για το οποίο η στοιχειακή ανάλυση μέσω AAS δεν είχε δώσει ακριβή αποτελέσματα, μελετήθηκε και με την **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (ESEM-EDX), στο εργαστήριο**. Για την εφαρμογή αυτή, ένα από τα θραύσματά του μεταφέρθηκε στο εργαστήριο της Σχολής Χ.Μ. Ε.Μ.Π. (άδεια υπ' αριθμ. πρωτ. ΕΑΜ: 3483/7-04-2014), με σκοπό τη στοιχειακή ανάλυση του κύριου όγκου του και των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης και τη διερεύνηση της μικροδομής του.

Στόχος αυτής της μελέτης είναι η διερεύνηση της καταλληλότητας και η αποτίμηση της αποτελεσματικότητας, ως προς την ακρίβεια και την αξιοπιστία, των αναλυτικών δεδομένων που μπορούμε να αντλήσουμε μέσω της in-situ Φασματοσκοπίας XRF, σε σύγκριση με αυτά που έχουν ληφθεί στο παρελθόν με τις καταστρεπτικές μεθόδους AAS και ICP-AES και μέσω της ESEM-EDX που εφαρμόστηκε στο παραπάνω θραύσμα.

Βασικός στόχος της μελέτης αποτελεί η ανάπτυξη Μη Καταστρεπτικής Μεθοδολογίας για τη διερεύνηση αντικειμένων αυτής της κατηγορίας, ειδικά για τις περιπτώσεις που είναι απαγορευμένη η δειγματοληψία, αλλά και η μεταφορά τους εκτός του περιβάλλοντός τους.

3.2.2 Εξεταζόμενα χάλκινα αντικείμενα

Για τη μελέτη αυτή και σε συνεργασία με την επιστημονική ομάδα του ΕΑΜ, πραγματοποιήθηκαν επιτόπου μετρήσεις, με τη χρήση φορητού φασματοφωτόμετρου XRF, σε πολλαπλά σημεία των διαβρωμένων επιφανειών των χάλκινων αντικειμένων.

Επιπλέον, σε θραύσμα του αντικειμένου με αρ. ευρ. 10816 της Ύστερης Εποχής του Χαλκού, εφαρμόστηκε και η Φασματοσκοπία ESEM-EDX στο εργαστήριο.

Τα αντικείμενα αυτά παρουσιάζονται σε δύο μέρη, **A** και **B**, για τις δύο ιστορικές περιόδους στις οποίες ανήκουν (**Πρώιμη** και **Ύστερη Εποχή του Χαλκού**, αντίστοιχα).

Αρχαία χάλκινα αντικείμενα

A. Μελετήθηκαν 19 **χάλκινες σμίλες** (chisels), που χρονολογούνται στην **Πρώιμη Εποχή του Χαλκού** (2700-2300 π.Χ.) και ανήκουν στον «θησαυρό» των Πετραλώνων Χαλκιδικής, με αρ. ευρ. 17794-17812 (Εικ. 3.1).

«Θησαυρός», στην αρχαιολογία, είθισται να ονομάζεται ένα εύρημα που αποτελείται από πολλά μεταλλικά αντικείμενα, κρυμμένα ή εναποθεθειμένα κάπου όλα μαζί, εκτός τρέχουσας χρήσης, συνήθως σε περιόδους αναταραχής [86]. Η «απόκρυψη» χάλκινων αντικειμένων είχε ως σκοπό την ανταλλαγή και ανακύκλωση και εντοπίζεται συνήθως σε τόπους με εμπορική δραστηριότητα [πληροφορίες των αρχαιολόγων του ΕΑΜ].

Η στοιχειακή τους ανάλυση έχει πραγματοποιηθεί στο παρελθόν μέσω της καταστρεπτικής μεθόδου AAS, στο Τμήμα Χημικών και Φυσικών Ερευνών του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου [54].

Τα εξεταζόμενα αντικείμενα της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού δεν έχουν υποβληθεί σε καμία επέμβαση καθαρισμού.

B. Μελετήθηκαν 13 χάλκινα αντικείμενα, διαφορετικών τύπων και προελεύσεων, που χρονολογούνται στην **Ύστερη Εποχή του Χαλκού** (1600-1100 π.Χ.) και περιλαμβάνουν:

❖ 9 χάλκινα αντικείμενα που αποτελούν μέρος του **μυκηναϊκού «θησαυρού» από τους Ανδρονιάνους Ευβοίας** (στο σύνολο 10 αντικείμενα), λίγα χιλιόμετρα μακριά από το λιμάνι της Κύμης. Τα αντικείμενα αυτά αποτελούν τα «όπλα του πολεμιστή», τα «εργαλεία - σύνεργα του ξυλουργού» και τα «αντικείμενα πολυτελείας» (αρ. ευρ. 10797, 10798, 10810-10816 - Εικ. 3.2). Τα αντικείμενα του θησαυρού, μικρής χρονολογικής διαφοράς και ανόμοιας μεταξύ τους χρήσης, βρέθηκαν κάτω από αδιευκρίνιστες συνθήκες, λίγο πριν την κήρυξη του Β' Παγκοσμίου Πολέμου και φέρονται να προήλθαν από έναν θαλαμοειδή ή λακοειδή τάφο [πληροφορίες των αρχαιολόγων του ΕΑΜ]. Αναλυτικά:

➤ Τα «όπλα του πολεμιστή»:

- Δύο ξίφη, ένα σταυρόσχημο τύπου 1 κατά Catling (αρ. ευρ. 10812) [118], ακέραιο με μήκος 56 cm και ένα βραχύ ξίφος, «συναφούς» τύπου A κατά Kilian - Dirlmeier (αρ. ευρ. 10813) [119], ακέραιο και μήκους 49,2 cm, συγκολλημένο από τρία κομμάτια.
- Δύο εγχειρίδια σταυρόσχημου τύπου (αρ. ευρ. 10810, ακέραιο και μήκους 29,2 cm, συγκολλημένο από δύο κομμάτια και αρ. ευρ. 10811, ακέραιο και μήκους 30 cm, συγκολλημένο από πέντε κομμάτια).
- Μία πολεμική λόγχη (αρ. ευρ. 10815), ακέραιη και μήκους 32,60 cm.

Τα φονικά όπλα αυτά χαρακτηρίζουν τις «ταφές πολεμιστών» του μυκηναϊκού κόσμου.

➤ **Τα «εργαλεία - σύνεργα του ξυλουργού»:**

- Ένα πριόνι, μοναδικό για το μέγεθός του, με τετραγωνισμένη πτέρνα (αρ. ευρ. 10797), ακέραιο και μήκους 55,7 cm.
- Ένας διπλός πέλεκυς μυκηναϊκής παραλλαγής του αιγαιακού τύπου (αρ. ευρ. 10798), ακέραιος και μήκους 16,8 cm.
- Ένα φυλλόσχημο ξυράφι (αρ. ευρ. 10814), μήκους 16,6 cm, ελλίπες στο μεγαλύτερο μέρος της περιμέτρου της κόψης και στην πτέρνα με το σύστημα προσήλωσης της λαβής.

➤ **«Αντικείμενο πολυτελείας»:**

- Θραύσματα και η λαβή μίας μόνωτης (με μία λαβή), ρηχής φιάλης (αρ. ευρ. 10816), ύψους 11,6 cm (με τη λαβή) και μέγιστης διαμέτρου 19,5 cm.

Σε όλα τα παραπάνω αντικείμενα, η στοιχειακή τους ανάλυση έχει πραγματοποιηθεί στο παρελθόν μέσω της μεθόδου AAS, στο Τμήμα Χημικών και Φυσικών Ερευνών του ΕΑΜ [53].

❖ **2 χάλκινα ξίφη τύπου Naue II** (αρ. ευρ. 9885 και 13905), άγνωστης προέλευσης (Εικ. 3.3).

Ο τύπος αυτός πήρε το όνομά του από τον αρχαιολόγο που τον μελέτησε πρώτος. Έγινε γνωστός στον ελλαδικό χώρο κατά το β' μισό του 13^{ου} αι. π.Χ. και αποτελεί τον τελευταίο τύπο στην εξέλιξη της μυκηναϊκής σπλουργίας. Είναι, δε, ο μόνος που αναβιώνει μεταγενέστερα (11^{ος} - 8^{ος} αι. π.Χ.), και αναπαράγεται στα σιδηρά, πλέον, ξίφη [86].

Η στοιχειακή σύσταση αυτών των δύο ξιφών αλλά και άλλων ξιφών τύπου Naue II έχει προσδιοριστεί στο παρελθόν από τους Kouι et al [49, 57], μέσω των καταστρεπτικών μεθόδων AAS (στο Τμήμα Χημικών και Φυσικών Ερευνών του ΕΑΜ) και ICP-AES (στη Σχολή Χ.Μ. του ΕΜΠ).

❖ Επιπλέον, μελετήθηκαν **δύο χάλκινα αντικείμενα από την Πελοπόννησο** (Εικ. 3.3) για τα οποία επίσης είναι γνωστή η στοιχειακή σύσταση, μέσω AAS και ICP-AES [20], και συγκεκριμένα:

- Μία μόνωτη φιάλη με προέλευση από την Ασίνη Αργολίδας (αρ. ευρ. 11934)
- Μία μόνωτη φιάλη λεκανοειδούς σχήματος με προέλευση από τα Δενδρά Αργολίδας (αρ. ευρ. 11949).

Τα εξεταζόμενα αντικείμενα της Ύστερης Εποχής του Χαλκού έχουν υποβληθεί σε μηχανικό καθαρισμό της επιφάνειάς τους και συγκεκριμένα των υπολειμμάτων από το έδαφος καθώς και των εξωτερικών, πιο ασταθών στιβάδων με προϊόντα διάβρωσης.

Τα περισσότερα από τα αντικείμενα αυτά, έχουν διερευνηθεί στο παρελθόν με τη χρήση της Φασματοσκοπίας FORS, με σκοπό τη μη καταστρεπτική προσέγγιση της σύστασης του κράματος διαμέσου της φασματικής μέτρησης του χρώματος των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης [86-90].



αρ. ευρ. 17794



αρ. ευρ. 17795



αρ. ευρ. 17796



αρ. ευρ. 17797



αρ. ευρ. 17798



αρ. ευρ. 17799



αρ. ευρ. 17800



αρ. ευρ. 17801



αρ. ευρ. 17802



αρ. ευρ. 17803

Εικόνα 3.1α Χάλκινες σμίλες από τον «θησαυρό» των Πετραλώνων Χαλκιδικής, της **Πρώιμης Εποχής του Χαλκού**, (2700-2300 π.Χ.), Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του ΕΑΜ (Φωτ. Ε. Χειλάκου).



αρ. ευρ. 17804



αρ. ευρ. 17805



αρ. ευρ. 17806



αρ. ευρ. 17807



αρ. ευρ. 17808



αρ. ευρ. 17809



αρ. ευρ. 17810



αρ. ευρ. 17811



αρ. ευρ. 17812

Εικόνα 3.1β Χάλκινες σμίλες από τον «θησαυρό» των Πετραλώνων Χαλκιδικής, της **Πρώιμης Εποχής του Χαλκού**, (2700-2300 π.Χ.), Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του ΕΑΜ (Φωτ. Ε. Χειλάκου).



αρ. ευρ. 10810



αρ. ευρ. 10811



αρ. ευρ. 10813



αρ. ευρ. 10815



αρ. ευρ. 10812



αρ. ευρ. 10816 Θραύσματα μόνωτης φιάλης



αρ. ευρ. 10797



αρ. ευρ. 10798



αρ. ευρ. 10814

Εικόνα 3.2 Χάλκινα όπλα, εργαλεία και σκεύη, από το σύνολο του «θησαυρού» των Ανδρονιάνων Ευβοίας, της **Υστερης Εποχής του Χαλκού** (1600-1100 π.Χ.), Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του ΕΑΜ (Φωτ. Ε. Χειλάκου).



αρ. ευρ. 9885



αρ. ευρ. 13905



αρ. ευρ. 11934



αρ. ευρ. 11949

Εικόνα 3.3 Χάλκινα αντικείμενα από τον Ελλαδικό χώρο, άγνωστης προέλευσης (αρ. ευρ. 9885 και 13905), από την Ασίνη Αργολίδας (αρ. ευρ. 11934) και τα Δενδρά Αργολίδας (αρ. ευρ. 11949), της **Υστερης Εποχής του Χαλκού** (1600-1100 π.Χ.), Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του ΕΑΜ (Φωτ. Ε. Χειλάκου).

3.2.3 Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός

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

Για τη στοιχειακή ανάλυση των αντικειμένων, διεξήχθησαν επιτόπου μετρήσεις με τη φασματοσκοπική μέθοδο XRF, σε σημεία της επιφάνειας των εξεταζόμενων αντικειμένων. Τα χαρακτηριστικά του οργάνου και η μεθοδολογία λήψης των φασμάτων αναφέρονται στην ενότητα 1.2.5.1. (Κεφάλαιο 1).

Η ποσοτική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα αντικείμενα βασίζεται σε εμπειρική μαθηματική σχέση μεταξύ της αναλυόμενης παραμέτρου (συγκέντρωση) και της αντίστοιχης καταγραφής των παλμών (count rates), η οποία προκύπτει από ένα σύνολο πρότυπων δειγμάτων αναφοράς (standards) γνωστών συγκεντρώσεων, από τη βιβλιοθήκη του οργάνου, που έχουν αναλυθεί με πολλές άλλες μεθόδους, και με παρόμοια σύσταση με το άγνωστο προς ανάλυση «δείγμα».

3.2.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (ESEM-EDX) - Διεξαγωγή εργαστηριακών μετρήσεων

Για τη στοιχειακή ανάλυση του κύριου όγκου και των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης αλλά και τη διερεύνηση της μικροδομής ενός μικρού θραύσματος του αντικειμένου με αρ. ευρ. 10816, χρησιμοποιήθηκε το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) Quanta 200 της εταιρείας FEI, με φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (EDX) της ίδιας εταιρείας.

Το όργανο αυτό παρέχει τη δυνατότητα εξέτασης των δειγμάτων ως έχουν (Environmental SEM - ESEM), χωρίς να απαιτείται η επικάλυψη με άνθρακα ή χρυσό, ενώ επιτυγχάνει μεγεθύνσεις έως 100.000x, με διακριτική ικανότητα 6 nm. Χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου ως πηγή ηλεκτρονίων και μπορεί να λειτουργεί σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης στο θάλαμο του δείγματος, υψηλού κενού, χαμηλού κενού και περιβάλλοντος, έτσι ώστε να επιτυγχάνει την ανάλυση πολλών ειδών δειγμάτων.

Το όργανο διαθέτει:

- Δύο δειγματοφορείς, έναν διαμέτρου 2 cm και έναν διαμέτρου 5 cm, των οποίων η κίνηση στις τρεις διαστάσεις ελέγχεται ηλεκτρονικά.
- Τρεις ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons, SE), έναν για κάθε διαφορετικό τρόπο λειτουργίας κενού, Everhart - Thornley Detector (ETD), Large Field Detector (LFD) και Gaseous Electron Detector (GED).
- Ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (backscattered electrons, BSE) που ονομάζεται ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector - SSD).
- Σύστημα ανίχνευσης της ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (Energy Dispersive X Ray analysis - EDX)
- Οθόνη τεσσάρων πλαισίων, σε κάθε ένα από τα οποία παρουσιάζονται ξεχωριστά: η επιφάνεια του δείγματος (μορφολογία) από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE), η κατανομή των φάσεων από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), μία μεικτή εικόνα που είναι ο ψηφιακός συνδυασμός των δύο ανωτέρω (mix) και «ζωντανή» εικόνα από τον θάλαμο του δείγματος μέσω κάμερας.

Παράλληλα, διαθέτει δεύτερο υπολογιστή, με ξεχωριστή οθόνη, στην οποία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ακτινανάλυσης με το λογισμικό EDX Genesis. Οι αναλύσεις που μπορούν να γίνουν είναι οι εξής: στοιχειακή ανάλυση σε ένα σημείο του δείγματος (spot analysis) και στοιχειακή απεικόνιση ευρύτερης περιοχής του δείγματος (σάρωση - mapping). Στη δεύτερη περίπτωση, η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα και σταματά σε συγκεκριμένα σημεία, όπου μετρά την εκπομπή ακτίνων Χ που φτάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου παρουσιάζεται σε χάρτη κατανομής των διαφόρων στοιχείων. Το εμβαδό της εκάστοτε ανάλυσης σάρωσης είναι της τάξης των μερικών mm² και αποτελεί συνάρτηση της μεγέθυνσης της αντίστοιχης εικόνας και της απόστασης εργασίας (working distance) στην οποία λαμβάνεται.

Για την ανάλυση του δείγματος αυτού, επιλέχθηκαν οι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων ETD και LFD, ενώ οι παράμετροι της απεικόνισης ρυθμίστηκαν ως εξής: τάση επιτάχυνσης στα 30 kV και μεγέθυνση έως 12.000x.

Πραγματοποιήθηκαν στοιχειακές αναλύσεις σε διάφορα επιλεγμένα σημεία και στοιχειακές απεικονίσεις - σαρώσεις ευρύτερων περιοχών, στη διαβρωμένη επιφάνεια του θραύσματος καθώς και στην επιφάνεια του δείγματος μετά από τομή, που αποκάλυψε τον κυρίως όγκο του κράματος, χωρίς να πραγματοποιηθεί επανθράκωση ή επιχρυσωση, έτσι ώστε οι εικόνες που ελήφθησαν να προσεγγίζουν την πραγματική κατάσταση του δείγματος.

3.2.4 Αποτελέσματα - Συζήτηση

3.2.4.1 Αποτελέσματα in-situ XRF

Ο μέσος όρος της στοιχειακής σύστασης των χάλκινων αντικειμένων της **Πρώιμης** και της **Ύστερης Εποχής του Χαλκού**, που προέκυψαν από τις μετρήσεις XRF σε πολλαπλά σημεία των αντικειμένων, παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.1 και 3.2, αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής σύστασης του κύριου όγκου όλων των παραπάνω αντικειμένων, που έχουν ληφθεί από προηγούμενες μελέτες μέσω των καταστρεπτικών μεθόδων AAS και ICP-AES [20, 49, 53, 54, 57], παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.3 και 3.4, με σκοπό τη σύγκρισή τους με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με τη NDT μέθοδο XRF.

❖ *Αποτελέσματα XRF για τα αντικείμενα της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού*

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 3.1, τα αποτελέσματα από τη στοιχειακή ανάλυση XRF για τα αντικείμενα της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού (Εικ. 3.1) κατέδειξαν ότι **ο Cu αποτελεί το κύριο στοιχείο** της σύστασής τους, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 86,66 έως 96,04%. Επιπλέον, **όλα τα αντικείμενα περιέχουν As** που κυμαίνεται από 1,13 έως 2,6%, αλλά και **αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις Bi** που κυμαίνονται από 0,08 έως 1,65%, το οποίο, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα [3], αποτελεί στοιχείο του κράματος Cu-As-Bi.

Τα στοιχεία Ni, Co, Ag, Zn, Sn, Pb και Sb, είτε ανιχνεύονται ως ιχνοστοιχεία είτε δεν ανιχνεύονται καθόλου. Συγκεκριμένα, ο Pb προσδιορίζεται μόνο στα αντικείμενα με αρ. ευρ. 17804 και 17805, στα οποία η μέση περιεκτικότητα είναι 1,23 και 1,75%, αντίστοιχα. Η παρουσία του Pb μπορεί να θεωρηθεί τυχαία, αφού παρουσιάζεται μόνο σε αυτά τα δύο αντικείμενα και μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία προσμίξεων στο μέταλλευμα του χαλκού που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή τους [120].

Ο μέσος όρος της περιεκτικότητας σε Ag, Zn, Sn και Sb είναι μικρότερος από 0,2%, σε όλα τα εξεταζόμενα αντικείμενα (με εξαίρεση 4 τιμές που είναι 0,22, 0,26, 0,27 και 0,4), γι' αυτό, η παρουσία τους αποδίδεται σε προσμίξεις στο μέταλλευμα του χαλκού. Τα στοιχεία Ni και Co, στις περισσότερες περιπτώσεις δεν ανιχνεύονται.

Στα περισσότερα αντικείμενα, παρουσιάζεται **σχετικά υψηλή περιεκτικότητα Fe**, έως 3,7% (με μέση τιμή 1,5%), στοιχείο που **πιθανότατα προέρχεται από υπολείμματα στο περιβάλλον των αντικειμένων**, τα οποία αποτέθηκαν στις επιφάνειες, αφού **τα εξεταζόμενα αντικείμενα της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού δεν έχουν υποβληθεί σε καμία επέμβαση καθαρισμού**.

Πίνακας 3.1 % Στοιχειακή χημική σύσταση μέσω XRF των αντικειμένων με αρ. ευρ. 17794- 17812, Πρώιμη Εποχή του Χαλκού (2700-2300 π.Χ.)

αρ. ευρ.	Cu	As	Bi	Ni	Co	Ag	Zn	Sn	Pb	Sb	Fe
17794	90,91	1,929	0,257	n.d.	n.d.	0,145	0,061	0,117	n.d.	0,125	2,884
17795	91,00	1,977	1,441	n.d.	n.d.	0,092	0,046	0,038	n.d.	0,120	1,377
17796	93,18	2,313	1,029	0,040	n.d.	0,074	0,067	0,116	n.d.	0,168	1,180
17797	90,50	2,125	1,647	n.d.	n.d.	0,195	0,057	0,059	n.d.	0,189	2,224
17798	88,81	2,034	0,641	n.d.	n.d.	0,054	0,045	0,062	n.d.	0,185	3,694
17799	86,66	2,605	1,060	n.d.	n.d.	0,007	n.d.	0,024	n.d.	0,137	0,783
17800	93,72	1,255	0,607	n.d.	n.d.	0,095	0,072	0,015	n.d.	0,098	1,476
17801	94,85	1,708	0,883	0,016	n.d.	0,125	0,077	0,016	n.d.	0,082	0,354
17802	95,42	1,610	0,288	n.d.	n.d.	0,092	0,078	0,022	n.d.	0,223	n.d.
17803	92,79	1,955	0,448	0,079	n.d.	0,083	0,051	0,047	n.d.	0,113	0,862
17804	87,23	1,715	0,840	n.d.	n.d.	0,109	0,014	0,041	1,232	0,126	1,547
17805	94,92	1,390	0,795	0,025	0,008	0,103	0,149	0,020	1,750	0,071	0,290
17806	96,04	1,200	0,454	0,023	n.d.	0,132	0,096	0,403	n.d.	0,126	0,287
17807	94,31	2,338	0,216	0,159	n.d.	0,101	0,078	0,093	n.d.	0,151	0,591
17808	93,30	1,913	0,804	0,151	n.d.	0,084	0,090	0,116	n.d.	0,183	1,026
17809	91,28	1,486	0,293	n.d.	n.d.	0,145	0,096	0,179	n.d.	0,182	2,554
17810	91,52	1,299	0,083	n.d.	n.d.	0,270	0,104	0,189	n.d.	0,132	2,740
17811	91,69	1,131	0,223	n.d.	n.d.	0,156	0,110	0,176	n.d.	0,259	2,743
17812	92,37	2,159	1,059	0,036	n.d.	0,141	0,076	0,133	n.d.	0,134	0,697

*n.d.= not detected

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με την XRF για τα αντικείμενα της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού συγκλίνουν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προσδιορίστηκαν με την AAS (Πίνακας 3.3). Μέσω της AAS ελήφθησαν παρόμοιες συστάσεις αναφορικά με τις συγκεντρώσεις Cu που κυμαίνονται από 85,45 έως 89,39%, καθώς και σημαντικές περιεκτικότητες σε As \approx 2% και μικρή παρουσία προσμίξεων.

Οι συγκεντρώσεις σε Fe είναι σημαντικά χαμηλότερες, όμως αυτό είναι αναμενόμενο καθώς, τα δείγματα, που αναλύθηκαν με την AAS, ελήφθησαν από τον κύριο όγκο των αντικειμένων και όχι από τη διαβρωμένη και μη καθαρισμένη επιφάνειά τους.

Επιπλέον, με την AAS προσδιορίστηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Bi από ότι με την XRF, γεγονός που δείχνει ότι το Bi παρουσιάζεται στον κύριο όγκο του αντικειμένου και όχι στην επιφάνεια.

Οι περιορισμένες διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται, οφείλονται στην ανάπτυξη των προϊόντων διάβρωσης στις επιφάνειες των αντικειμένων, αλλά και στους περιορισμούς της κάθε μεθόδου. Ωστόσο, η ανάλυση XRF που πραγματοποιήθηκε προσεγγίζει πολύ ικανοποιητικά τη δεδομένη στοιχειακή σύσταση που προέκυψε από την εφαρμογή των καταστρεπτικών μεθόδων.

Πίνακας 3.2 % Στοιχειακή χημική σύσταση μέσω **XRF** των αντικειμένων με αρ. ευρ. 10797, 10798, 10810-10816, 9885, 13905, 11934, 11949, **Υστερη Εποχή του Χαλκού** (1600-1100 π.Χ.)

αρ. ευρ.	Cu	Sn	As	Ni	Co	Ag	Zn	Pb	Sb	Fe	Bi
10797	85,87	12,49	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	0,15	n.d.	0,020	0,910	0,030
10798	84,24	14,15	0,11	n.d.	0,001	0,03	0,25	0,190	0,120	0,320	0,100
10810	84,44	15,21	0,34	0,11	0,018	n.d.	0,35	0,130	0,040	0,113	0,080
10811	88,21	11,85	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	n.d.	0,048	0,150	0,020
10812	84,98	14,82	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	0,039	n.d.	0,370	0,020
10813	82,95	15,88	0,11	n.d.	0,001	n.d.	0,28	0,255	0,140	0,330	0,150
10814	79,87	18,84	0,25	n.d.	n.d.	n.d.	0,20	n.d.	0,090	0,560	0,100
10815	83,27	10,85	0,60	n.d.	0,050	n.d.	3,17	0,093	0,030	0,380	0,010
10816	86,97	9,31	0,39	n.d.	0,020	n.d.	2,49	n.d.	0,004	0,080	0,006
9885	92,10	5,80	0,12	n.d.	0,014	n.d.	0,10	n.d.	0,030	0,870	0,010
13905	89,65	9,04	0,19	0,07	0,018	0,01	0,11	0,130	0,110	0,290	0,050
11934	86,53	12,70	0,10	n.d.	n.d.	n.d.	0,10	n.d.	0,030	0,510	0,040
11949	90,03	9,81	0,01	n.d.	n.d.	0,01	0,11	0,060	0,060	0,170	0,030

*n.d.= not detected

Πίνακας 3.3 % Στοιχειακή χημική σύσταση προσδιοριζόμενη μέσω **AAS** των αντικειμένων με αρ. ευρ. 17794- 17812, **Πρώμη Εποχή του Χαλκού** (2700-2300 π.Χ.)

αρ. ευρ.	Cu	As	Bi	Ni	Co	Ag	Zn	Sn	Pb	Sb	Fe	Au
17794	88,70	2,062	1,307	0,212	0,002	0,059	0,008	0,198	0,400	0,164	0,016	0,0080
17795	85,60	2,146	3,380	0,334	0,002	0,039	0,006	0,197	1,020	0,188	0,020	0,0004
17796	87,03	2,590	4,400	0,367	0,010	0,032	0,006	0,198	0,440	0,277	0,002	0,0002
17797	87,77	2,112	2,741	0,400	0,002	0,051	0,008	0,197	0,510	0,241	0,008	0,0004
17798	87,27	2,348	4,472	0,321	0,002	0,009	0,006	0,197	0,670	0,251	0,022	0,0004
17799	86,56	1,793	3,550	0,250	0,002	0,046	0,014	0,199	2,700	0,248	0,008	0,0004
17800	89,39	1,304	3,178	0,284	0,002	0,050	0,006	0,199	0,400	0,179	0,004	0,0004
17801	88,77	1,447	2,328	0,304	0,002	0,032	0,006	0,199	0,720	0,182	0,010	0,0004
17802	86,81	1,832	1,072	0,308	0,002	0,053	0,006	0,195	0,200	0,285	0,004	0,0008
17803	87,51	1,357	1,619	0,375	0,002	0,051	0,004	0,187	1,980	0,161	0,012	0,0014
17804	85,45	1,852	3,062	0,340	0,002	0,039	0,012	0,195	3,880	0,193	0,006	0,0002
17805	86,96	1,756	1,680	0,242	0,002	0,056	0,006	0,192	0,540	0,148	0,013	0,0006
17806	89,36	1,071	0,962	0,255	0,002	0,059	0,008	0,196	0,400	0,136	0,012	0,0001
17807	88,04	2,601	2,039	0,308	0,002	0,049	0,006	0,196	0,180	0,274	0,004	0,0004
17808	86,52	2,089	3,898	0,300	0,002	0,040	0,006	0,198	0,720	0,228	0,012	0,0004
17809	86,50	1,486	2,068	0,278	0,002	0,048	0,008	0,199	0,320	0,160	0,026	0,0012
17810	88,86	2,014	0,276	0,142	0,002	0,114	0,006	0,197	0,100	0,070	0,028	0,0026
17811	86,71	4,626	0,238	0,014	0,002	0,030	0,004	0,198	0,040	0,124	0,018	0,0006
17812	88,10	1,712	1,596	0,311	0,002	0,045	0,006	0,197	1,360	0,147	0,012	0,0008

Πίνακας 3.4 % Στοιχειακή χημική σύσταση μέσω **AAS** και **ICP-AES** των αντικειμένων με αρ. ευρ. 10797, 10798, 10810-10816, 9885, 13905, 11934, 11949, **Ύστερη Εποχή του Χαλκού** (1600-1100 π.Χ.)

αρ. ευρ.	Cu	Sn	As	Ni	Co	Ag	Zn	Pb	Sb	Fe	Bi
10797	87,70	8,31	0,10	0,02	n.d.	0,01	0,03	n.d.	0,01	0,12	n.d.
10798	86,60	12,06	0,11	0,02	n.d.	0,01	0,01	n.d.	0,02	0,16	n.d.
10810	84,54	13,09	0,11	0,30	n.d.	0,01	0,01	n.d.	0,01	0,06	n.d.
10811	86,54	12,21	0,20	0,04	n.d.	0,01	0,01	n.d.	0,03	0,18	n.d.
10812	83,58	12,02	0,05	0,02	n.d.	0,01	0,01	0,04	0,03	0,26	n.d.
10813	81,60	14,07	0,17	0,02	n.d.	0,01	0,01	0,05	0,04	0,14	n.d.
10814	73,49	12,31	0,02	0,03	n.d.	0,03	0,01	0,03	0,02	0,16	n.d.
10815	87,16	9,82	0,06	0,03	n.d.	0,01	0,03	0,03	0,02	0,14	n.d.
10816	58,78	9,16	0,36	0,04	n.d.	0,20	0,01	0,14	0,42	0,18	n.d.
9885	90,00	9,01	0,37	0,05	0,10	0,10	0,01	0,05	0,07	0,20	n.d.
13905	88,81	10,08	0,25	0,07	0,04	0,10	0,01	0,31	0,17	0,20	n.d.
11934	84,47	12,43	0,42	0,03	0,12	n.d.	0,02	0,21	0,01	0,38	0,05
11949	85,26	11,18	0,15	0,02	0,01	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	0,02	0,06

*n.d.= not detected

Τα αποτελέσματα από τη στοιχειακή ανάλυση XRF επέτρεψαν τον προσδιορισμό των κραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των χάλκινων αντικειμένων της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού. Ο ακριβής προσδιορισμός του περιεχόμενου Cu, ως του κύριου συστατικού των κραμάτων, αλλά και των As και Bi, αποτέλεσε τον καθοριστικό παράγοντα για την κατηγοριοποίηση των χάλκινων αντικειμένων στη συγκεκριμένη ιστορική περίοδο.

Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν ότι οι επιπτώσεις από τη διάβρωση που έχουν υποστεί τα αντικείμενα, τουλάχιστον μέχρι στιγμής, δεν είναι ικανές να αλλοιώσουν τα αποτελέσματα και την ακρίβεια της στοιχειακής ανάλυσης μέσω XRF, παρόλο που τα αντικείμενα της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού δεν έχουν υποβληθεί σε καμία επέμβαση καθαρισμού της επιφάνειάς τους.

Επιπλέον, μέσω της ανάλυσης XRF κατέστη δυνατή η **αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης των αντικειμένων αυτών**, με τον προσδιορισμό του Fe, ως στοιχείου προερχόμενου από το έδαφος, σε σημαντική περιεκτικότητα, κάτι που δεν ήταν δυνατό με την εφαρμογή της AAS, καθώς αυτή πραγματοποιήθηκε σε δείγματα από τον κύριο όγκο των αντικειμένων.

❖ **Αποτελέσματα XRF για τα αντικείμενα της Ύστερης Εποχής του Χαλκού**

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζεται ο μέσος όρος της στοιχειακής σύστασης των αντικειμένων της Ύστερης Εποχής του Χαλκού (Εικ. 3.2, 3.3), που προσδιορίστηκε μέσω της XRF. Τα αντικείμενα αυτά είναι κατασκευασμένα από **κράματα Cu-Sn υψηλής καθαρότητας**, με περιεχόμενο Sn που κυμαίνεται από 9,04 έως 18,84% (σε μία μόνο περίπτωση είναι 5,8) και χαμηλή παρουσία προσμίξεων, ανεξάρτητα από την προέλευσή τους και την τυπολογία τους (τα κατασκευαστικά τους στοιχεία και την προοριζόμενη χρήση). Η μέση περιεκτικότητα σε Cu είναι περίπου 86,1% (με τυπική απόκλιση 3,3), ενώ η μέση περιεκτικότητα του Sn είναι περίπου 12,4% (με τυπική απόκλιση 3,5), ως κύριο

συστατικό του κράματος των αντικειμένων της Ύστερης Εποχής του Χαλκού, σε αντίθεση με τα αντικείμενα της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού, στα οποία ο Sn αποτελεί πρόσμιξη.

Τα στοιχεία As, Ni, Co, Ag, Zn, Pb, Sb, Fe και Bi προσδιορίζονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ως επί το πλείστον, σε επίπεδο ιχνοστοιχείων.

Αξιοσημείωτο είναι ότι τα εξεταζόμενα αντικείμενα της Ύστερης Εποχής του Χαλκού έχουν υποβληθεί σε μηχανικό καθαρισμό της επιφάνειάς τους και έτσι, προσδιορίζονται χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε Fe, σε σύγκριση με τα αντικείμενα της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την XRF για τα αντικείμενα της Ύστερης Εποχής του Χαλκού συγκλίνουν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των αναλύσεων μέσω των AAS και ICP-AES, όπως παρατηρείται στους Πίνακες 3.2 και 3.4.

Οι συγκεντρώσεις σε Cu και Sn είναι παρόμοιες, χωρίς σημαντικές διαφοροποιήσεις. Συγκεκριμένα, στον Πίνακα 3.4 (στοιχειακές αναλύσεις μέσω AAS και ICP-AES) η περιεκτικότητα σε Sn κυμαίνεται από 8,31 έως 14,07%. Εξάιρεση αποτελεί το αντικείμενο με αρ. ευρ. 10816, για το οποίο η ανάλυση που έχει πραγματοποιηθεί στο παρελθόν δεν ήταν ακριβής, καθώς το άθροισμα των συγκεντρώσεων των στοιχείων του δεν είναι 100%. Για αυτό το λόγο, καθώς και με σκοπό τη διερεύνηση των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσής του, θραύσμα από το αντικείμενο αυτό μελετήθηκε με τη χρήση ESEM-EDX (βλ. § 3.2.4.2).

Ο Sn σχηματίζει προϊόντα οξειδωσης, τα οποία είναι πιο σταθερά και πιο αδιάλυτα σε σχέση με τα προϊόντα οξειδωσης του Cu ή των άλλων μετάλλων που συνήθως αποτελούν μέρος των κραμάτων. Έτσι, ο Sn τείνει να παραμένει στην οξειδωμένη επιφάνεια, ενώ ο Cu ελαττώνεται στα επιφανειακά στρώματα του κράματος, οι μετρούμενες περιεκτικότητες σε Sn είναι συνήθως μεγαλύτερες από αυτές που προσδιορίζονται στο αρχικό κράμα που χρησιμοποιήθηκε [121, 122].

Ως αποτέλεσμα, οι υπολογιζόμενες περιεκτικότητες σε Sn, που ελήφθησαν μέσω της ανάλυσης XRF (Πίνακας 3.2), είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες που ελήφθησαν μέσω AAS και ICP-AES (Πίνακας 3.4).

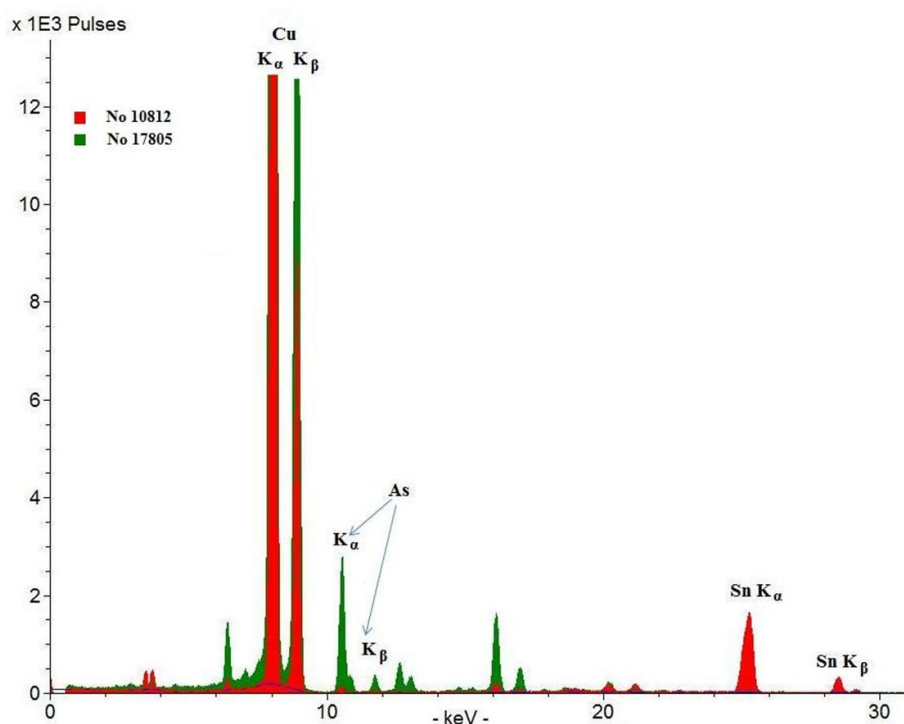
Ωστόσο, η στοιχειακή ανάλυση XRF προσεγγίζει πολύ ικανοποιητικά τη δεδομένη στοιχειακή σύσταση των αντικειμένων αυτών, που έχει προσδιοριστεί στο παρελθόν με καταστρεπτικές μεθόδους και επέτρεψε τον προσδιορισμό των κραμάτων των αντικειμένων της Ύστερης Εποχής του Χαλκού, μέσω του προσδιορισμού των συγκεντρώσεων Cu, ως κύριου στοιχείου, και του περιεχομένου Sn, ως καθοριστικού παράγοντα, που κατηγοριοποιεί τα αρχαία χάλκινα αντικείμενα στη συγκεκριμένη ιστορική περίοδο.

Επιπλέον, τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν ότι οι επιπτώσεις από τη διάβρωση που έχουν υποστεί τα αντικείμενα, τουλάχιστον μέχρι στιγμής, δεν είναι ικανές να αλλοιώσουν τα αποτελέσματα και την ακρίβεια της στοιχειακής ανάλυσης μέσω της XRF.

Μέσω της ανάλυσης XRF κατέστη δυνατή και η **αποτίμηση του μηχανικού καθαρισμού** στον οποίο έχουν υποβληθεί τα αντικείμενα αυτά, με τη σημαντικά μειωμένη περιεκτικότητα Fe, ως στοιχείου που προέρχεται κυρίως από τα υπολείμματα του εδάφους. Συμπερασματικά, η επέμβαση καθαρισμού τους είναι ικανοποιητική.

❖ **Σύγκριση αποτελεσμάτων XRF για τα αντικείμενα της Πρώιμης και της Ύστερης Εποχής του Χαλκού**

Αντιπροσωπευτικά φάσματα XRF παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1, από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 17805 που ανήκει στην Πρώιμη Εποχή του Χαλκού και το αντικείμενο με αρ. ευρ. 10812 που ανήκει στην Ύστερη Εποχή του Χαλκού.



Σχήμα 3.1 Σύγκριση των φασμάτων XRF του αντικειμένου με αρ. ευρ. 17805 της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού (πράσινο) και του αντικειμένου με αρ. ευρ. 10812 της Ύστερης Εποχής του Χαλκού (κόκκινο)

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, **η στοιχειακή ανάλυση αποκάλυψε σημαντικές διαφορές στη σύσταση του κράματος των αντικειμένων των δύο ιστορικών περιόδων.**

Αναφορικά με τα χάλκινα αντικείμενα της **Πρώιμης Εποχής του Χαλκού**, η ανάλυση XRF έδωσε φάσματα στα οποία, ως αναμενόμενο, ο Cu είναι το κύριο στοιχείο. Η αυξημένη ένταση των κορυφών του As υποδηλώνει ότι αποτελεί το δεύτερο στοιχείο του κράματος. Ο Sn, σε αυτές τις περιπτώσεις, αποτελεί πρόσμιξη, λόγω της απουσίας των φασματικών του κορυφών (Sn K α και K β), όπως παρατηρείται στο φάσμα του αντικειμένου με αρ. ευρ. 17805, στο Σχήμα 3.1.

Αντίθετα, στο φάσμα του αντικειμένου με αρ. ευρ. 10812 της **Ύστερης Εποχής του Χαλκού**, στο Σχήμα 3.1, οι χαρακτηριστικές κορυφές του Sn είναι εμφανείς, καθώς αποτελεί το δεύτερο στοιχείο του κράματος. Το φάσμα του αποκαλύπτει ότι το αντικείμενο αυτό, όπως και όλα τα εξεταζόμενα αντικείμενα της ίδιας περιόδου, είναι κατασκευασμένο από κράμα Cu-Sn υψηλής καθαρότητας.

3.2.4.2 Αποτελέσματα ESEM-EDX

Σε μικρό θραύσμα του αντικειμένου με αρ. ευρ. 10816 (Εικ. 3.2), που χρονολογείται στην Ύστερη Εποχή του Χαλκού, πραγματοποιήθηκαν στοιχειακές αναλύσεις σε πολλαπλά επιλεγμένα σημεία και στοιχειακές απεικονίσεις - σαρώσεις ευρύτερων περιοχών, **στη διαβρωμένη επιφάνεια του θραύσματος** καθώς και **σε τομή του δείγματος που αποκάλυψε τον κύριο όγκο του κράματος**.

Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης του κύριου όγκου του αντικειμένου αυτού, επειδή η ανάλυση μέσω AAS που πραγματοποιήθηκε στο παρελθόν δεν έδωσε ακριβή αποτελέσματα. Επίσης, με σκοπό τη διερεύνηση των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης και τη σύγκριση της στοιχειακής σύστασης που λαμβάνουμε μέσω των διαφορετικών καταστρεπτικών και Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων.

❖ Διαβρωμένη επιφάνεια

Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές στοιχειακές αναλύσεις που προέκυψαν μέσω της ESEM-EDX στη διαβρωμένη επιφάνεια θραύσματος του αντικειμένου με αρ. ευρ. 10816, σε πολλαπλά σημεία και περιοχές.

Πίνακας 3.5 EDX στοιχειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας θραύσματος από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 10816 σε πολλαπλά σημεία και περιοχές (wt%)

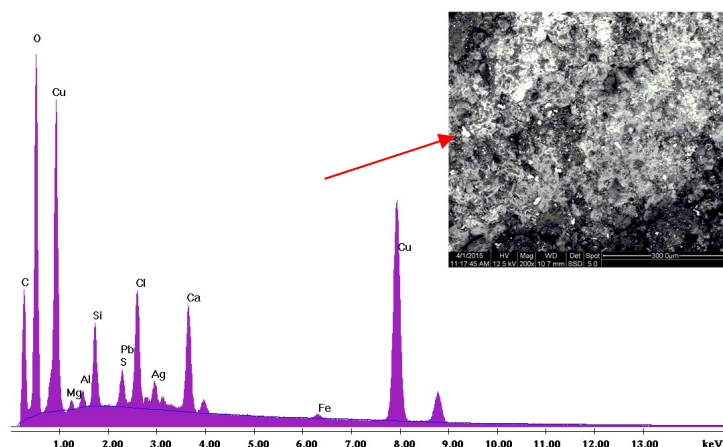
El.	Σάρωση στην περιοχή του Σχ. 3.2 (200x)	Σημειακή ανάλυση σε σημείο του Σχ. 3.3 (6000x)	Σάρωση στην περιοχή του Σχ. 3.4 (200x)	Πλήρης σάρωσης στην περιοχή του Σχ. 3.5 (400x)
O	40,30	25,08	28,65	24,01
C	23,41	13,74	20,58	25,67
Cu	20,72	28,54	39,10	39,48
Ca	3,81	2,25	2,28	1,40
Cl	3,72	1,98	3,56	3,26
Si	2,82	1,85	2,19	2,10
Ag	2,53	22,12	1,66	3,21
S	1,45	3,46	0,97	0,54
Al	0,59	0,41	0,48	0,32
Mg	0,45	0,44	0,33	-
Fe	0,21	0,12	0,22	-
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sum.	100,00	100,00	100,00	100,00

* n.d.: not detected

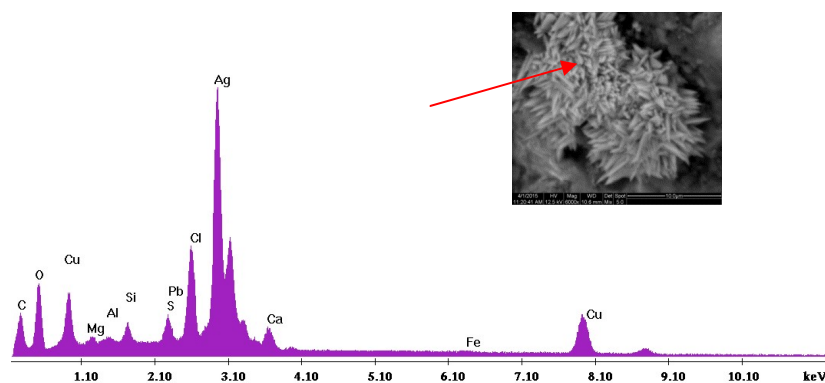
Στο Σχήμα 3.2 απεικονίζεται μέρος της διαβρωμένης επιφάνειας του εξεταζόμενου θραύσματος (200x), όπου με το βέλος υποδεικνύεται αντιπροσωπευτικό σημείο υψηλής συγκέντρωσης Ag (σημεία που εμφανίζονται λαμπρότερα στην Εικόνα SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων), και η EDX στοιχειακή ανάλυσή του (σάρωση). Σε αυτή την περιοχή τα κύρια στοιχεία είναι τα O, C και Cu, ενώ παρουσιάζονται επίσης

αξιοσημείωτες περιεκτικότητες σε Ca, Cl, Si και Ag (EDX του ίδιου Σχήματος και Πίνακας 3.5).

Στο Σχήμα 3.3 απεικονίζεται ένας βελονοειδής σχηματισμός στη διαβρωμένη επιφάνεια του δείγματος (6000x) και η EDX σημειακή ανάλυσή του (στο σημείο που σημειώνεται με κόκκινο βέλος). Ο σχηματισμός αυτός είναι πλούσιος σε Ag, ενώ προσδιορίζονται και υψηλές συγκεντρώσεις σε O, C και Cu. Αξιοσημείωτη είναι και η συγκέντρωση S (Πίνακας 3.5).



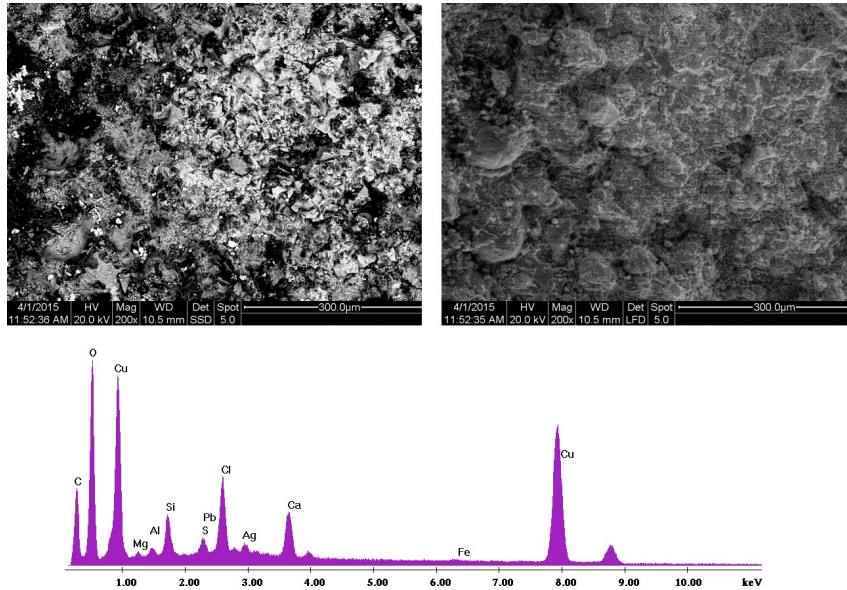
Σχήμα 3.2 Εικόνα SEM-BSE της διαβρωμένης επιφάνειας (200x), όπου υποδεικνύεται η παρουσία Ag (κόκκινο βέλος) στα λαμπρότερα σημεία και EDX στοιχειακή ανάλυση (σάρωση) της περιοχής



Σχήμα 3.3 Εικόνα SEM βελονοειδούς σχηματισμού στη διαβρωμένη επιφάνεια (6000x) και EDX στοιχειακή ανάλυση του σημείου που υποδεικνύεται με κόκκινο βέλος

Σε άλλη περιοχή, η διαβρωμένη επιφάνεια (Σχ. 3.4 - 200x) παρουσιάζει ανάλογα αποτελέσματα με την επιφάνεια του Σχήματος 3.2, με μειωμένη αλλά υπολογίσιμη παρουσία Ag και αυξημένη περιεκτικότητα Cu (Πίνακας 3.5 και EDX στοιχειακή ανάλυση του ίδιου Σχήματος).

Επίσης σε άλλη περιοχή (Σχ. 3.5 - 400x) πραγματοποιήθηκε πλήρης σάρωση (full mapping), με σκοπό να προσδιοριστεί σε ποια περιοχή εντοπίζεται το κάθε στοιχείο και να διερευνηθούν τα πιθανά προϊόντα διάβρωσης της επιφάνειας του δείγματος (στοιχειακή σύσταση στον Πίνακα 3.5).



Σχήμα 3.4 Εικόνες SEM της διαβρωμένης επιφάνειας (200x) και EDX στοιχειακή ανάλυση (σάρωση) της περιοχής

Στα Σχήματα 3.6-3.11 παρουσιάζονται υπερθέσεις της εικόνας SEM-SE (Σχ. 3.5), με την διασπορά του κάθε στοιχείου στην επιφάνεια, που προσδιορίστηκε κατά την πλήρη σάρωση της περιοχής -full mapping- (Πίνακας 3.5). Στα Σχήματα 3.12-3.16, παρουσιάζονται υπερθέσεις της ίδιας εικόνας με ζεύγη στοιχείων, για τη διερεύνηση των πιθανών ενώσεων που παρουσιάζονται στη διαβρωμένη επιφάνεια.

Από την ανάλυση αυτή προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις. Το Cl συνυπάρχει με τον Cu σε μερικές περιοχές, όπως φαίνεται στην εικόνα του Σχήματος 3.13, τα οποία **πιθανόν να σχηματίζουν $CuCl_2$, ή τριυδροξειχλωρίδιο του χαλκού ($Cu_2(OH)_3Cl$)** [29, 32] στις περιοχές όπου φαίνεται ότι τα δύο στοιχεία συνυπάρχουν και με O.

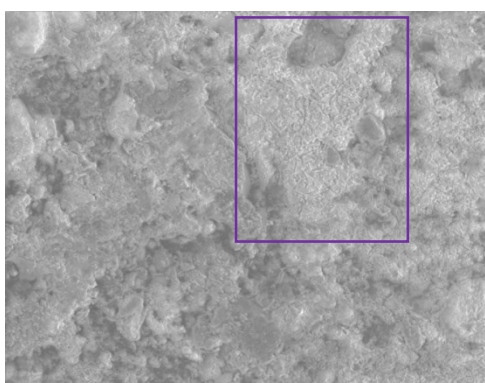
Επίσης, αποκαλύπτεται μια άλλη περιοχή με υψηλή συγκέντρωση Cl (ενδεικτικό πλαίσιο με μωβ στις εικόνες των Σχημάτων 3.5 και 3.8). Σε άλλη περιοχή, το Cl εντοπίζεται μαζί με Ag, **πιθανότατα σχηματίζοντας $AgCl$** , όπως αποκαλύπτεται από τις εικόνες των Σχημάτων 3.8 και 3.11 (ενδεικτικά πλαίσια με κόκκινο) και επιβεβαιώνεται από την υπέρθεσή τους (εικόνα του Σχήματος 3.14). Γενικά, τα χλωρίδια αποτελούν χαρακτηριστικά προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται σε αρχαία χάλκινα ευρήματα, ενταφιασμένα σε περιοχές με υψηλά ποσοστά NaCl, πιθανώς κοντά σε θαλάσσιο περιβάλλον ή υποθαλάσσιους χώρους (βλ. § 3.1.1.2).

Άλλες περιοχές, οι οποίες παρουσιάζονται πλούσιες σε S (ενδεικτικά πλαίσια με μαύρο στην εικόνα του Σχήματος 3.9), φαίνεται ότι αποτελούν περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις και σε O (ενδεικτικά πλαίσια με μαύρο στην εικόνα του Σχήματος 3.10), κάτι που παραπέμπει στην παρουσία **θεικών ενώσεων του χαλκού και σουλφιδίων του**. Βεβαίως όμως, το O εντοπίζεται σε πολύ πιο εκτεταμένες περιοχές από ότι το S, αφού το O περιέχεται στα περισσότερα προϊόντα διάβρωσης του Cu.

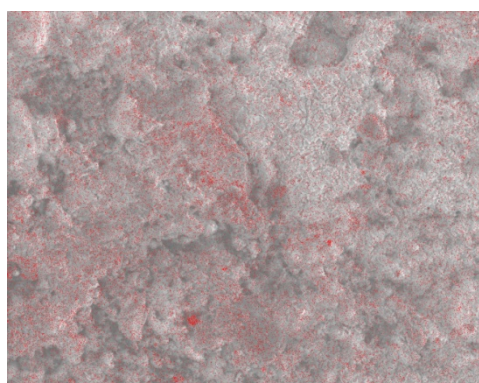
Στο Σχήμα 3.12 η παρουσία Cu και O στις ίδιες περιοχές, παραπέμπει στον σχηματισμό **οξειδίων ή και υδροξειδίων του χαλκού**. Είναι γενικώς αποδεκτό ότι στα κράματα Cu-Sn, σε περιβάλλον ταφής εδάφους, το επιφανειακό στρώμα διάβρωσης περιλαμβάνει ανθρακικά άλατα του Cu (II), συνηθέστερα μαλαχίτη [$Cu_2(CO_3)(OH)_2$], ο οποίος παρουσιάζει μια

πρασινωπή απόχρωση [32], ενώ σε άλλα περιβάλλοντα όπως ο αέρας ή το θαλασσινό νερό, προκύπτουν άλλες ενώσεις. Η **παρουσία αλάτων του Cu (II)** επιβεβαιώνεται από τις υπερθέσεις των στοιχείων (εικόνα του Σχήματος 3.15 για τα C και O και εικόνα του Σχήματος 3.16 για τα C, O και Cu) αλλά και από το χρώμα του δείγματος. Επιπλέον, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [32], μεταξύ του εξωτερικού στρώματος και του κύριου όγκου συνήθως παρεμβάλλεται ένα στρώμα κυπρίτη (Cu_2O).

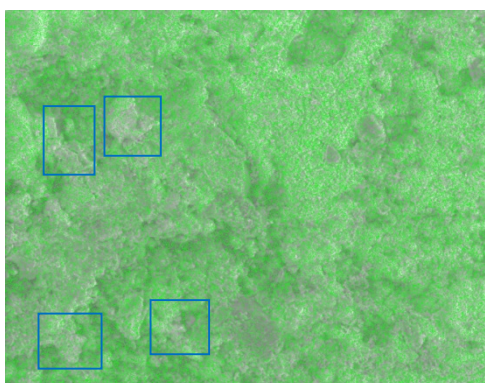
Οι αναλύσεις αποκάλυψαν, επίσης, τη συνύπαρξη Al και Si, ενώ το Si παρουσιάζεται και σε περιοχές από όπου απουσιάζει το Al, που οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στη διαβρωμένη επιφάνεια του δείγματος παρουσιάζονται **υδροπυριτικά με SiO_2 ή αργιλοπυριτικά, προερχόμενα από το έδαφος**, τα οποία αποτελούν συνηθισμένα προϊόντα διάβρωσης του εξωτερικού στρώματος κραμάτων Cu-Sn [32].



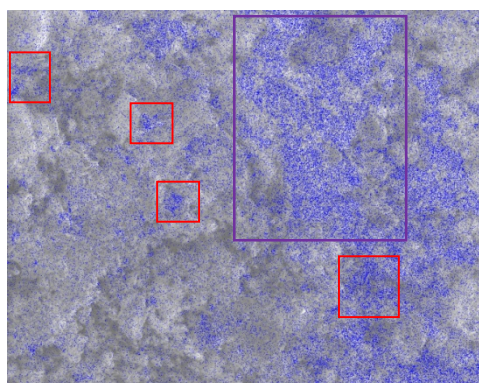
Σχήμα 3.5 Εικόνα SEM-SE της διαβρωμένης επιφάνειας (400x) -πλήρης σάρωση-



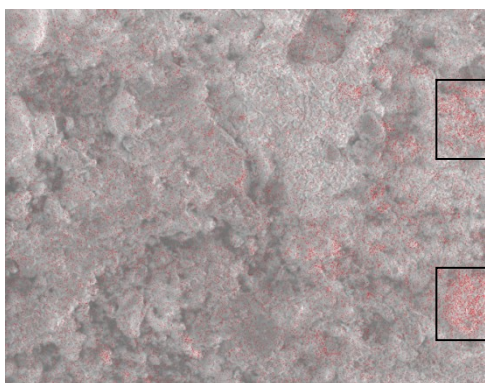
Σχήμα 3.6 Διασπορά του C



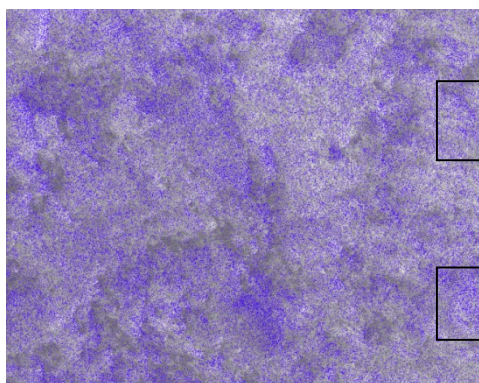
Σχήμα 3.7 Διασπορά του Cu



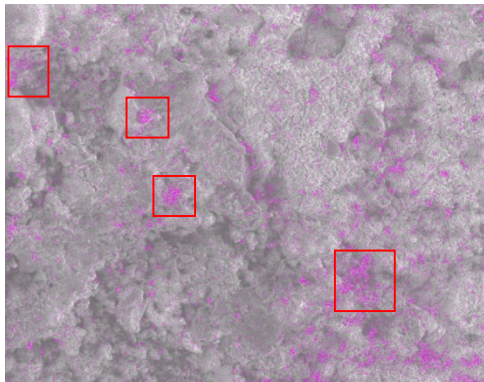
Σχήμα 3.8 Διασπορά του Cl



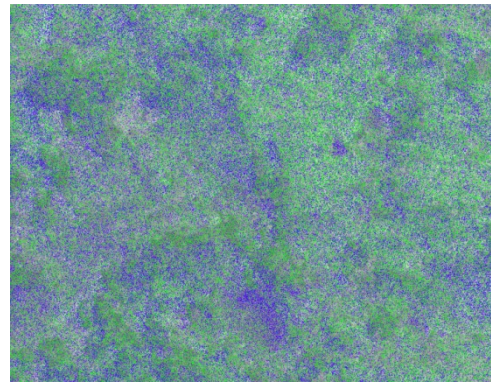
Σχήμα 3.9 Διασπορά του S



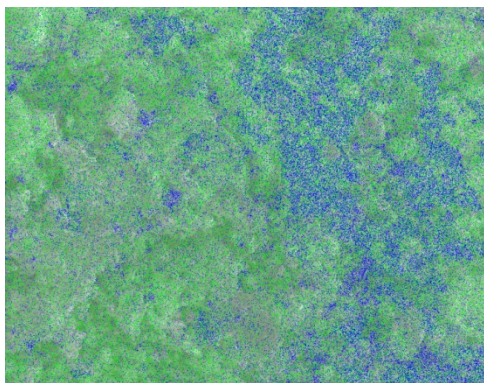
Σχήμα 3.10 Διασπορά του O



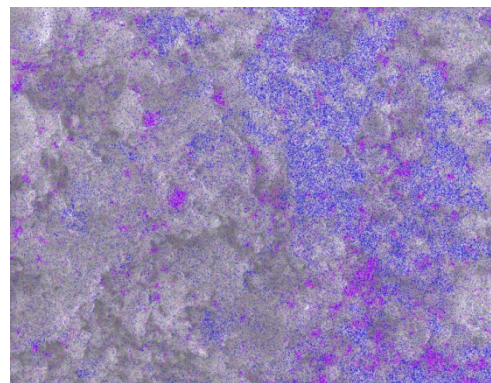
Σχήμα 3.11 Διασπορά του Ag



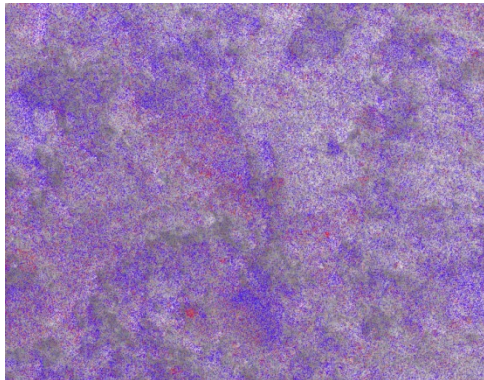
Σχήμα 3.12 Διασπορά του Cu (πράσινο) και του O (μπλε)



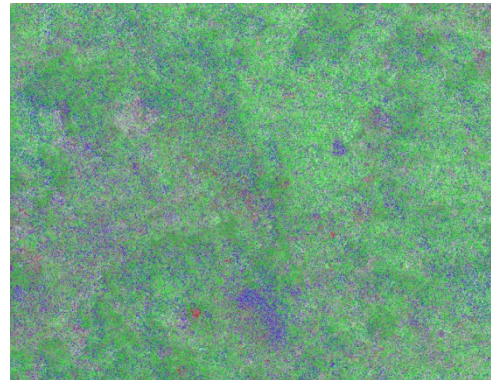
Σχήμα 3.13 Διασπορά του Cu (πράσινο) και του Cl (μπλε)



Σχήμα 3.14 Διασπορά του Cl (μπλε) και του Ag (ροζ)



Σχήμα 3.15 Διασπορά του O (μπλε) και του C (κόκκινο)



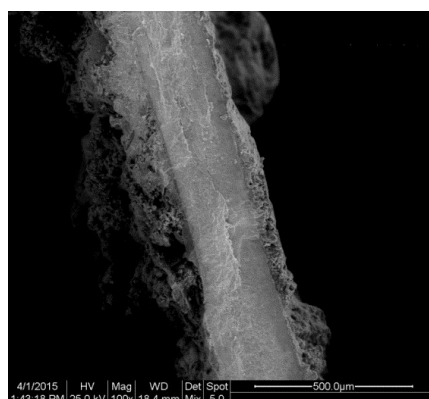
Σχήμα 3.16 Διασπορά του O (μπλε), του C (κόκκινο) και του Cu (πράσινο)

❖ **Τομή (κύριος όγκος δείγματος)**

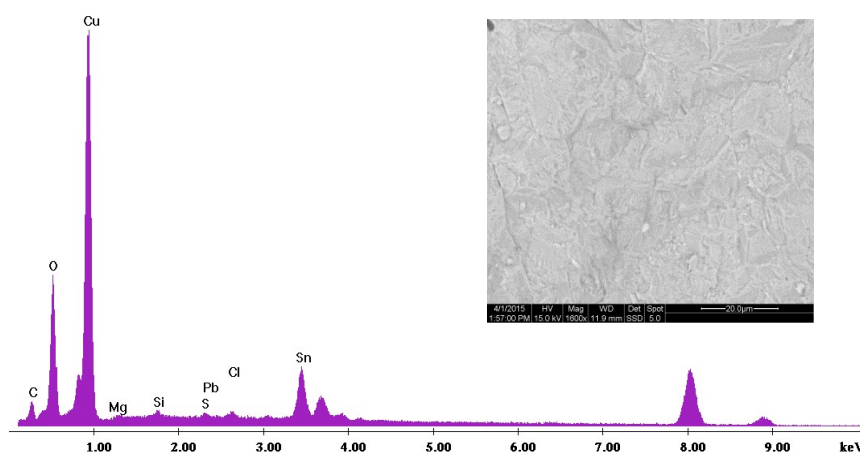
Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος μετά από τομή που αποκάλυψε τον κύριο όγκο του κράματος (Σχ. 3.17, 100x) και προσδιορίστηκε η στοιχειακή σύσταση δύο περιοχών.

Στην περιοχή του Σχήματος 3.18, η οποία απεικονίζει **μόνο τον κύριο όγκο του δείγματος** (1600x), τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (Σχήμα 3.18 και Πίνακας 3.6) αποκαλύπτουν μειωμένες συγκεντρώσεις C και O καθώς και αυξημένη συγκέντρωση Cu, συγκρινόμενα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων στη διαβρωμένη επιφάνεια, όπως είναι αναμενόμενο, αφού η επιφάνεια αυτή δεν έχει οξειδωθεί στο βαθμό που έχει

οξειδωθεί η διαβρωμένη επιφάνεια. Επίσης, αποκαλύπτεται η παρουσία επιπλέον του Sn, ως μέρους του κράματος Cu-Sn της Ύστερης Εποχής του Χαλκού, ο οποίος δεν προσδιορίστηκε με τις στοιχειακές αναλύσεις στη διαβρωμένη επιφάνεια.



Σχήμα 3.17 Εικόνα SEM επιφάνειας του δείγματος σε τομή (100x)



Σχήμα 3.18 Εικόνα SEM από την τομή του δείγματος -μόνο ο κύριος όγκος- (1600x) και EDX στοιχειακή ανάλυση

Ωστόσο, στις μετρήσεις μέσω XRF στη διαβρωμένη επιφάνεια (βλ. § 3.2.4.1), ο Sn προσδιορίστηκε με επιτυχία, λόγω του μεγαλύτερου βάθους διείσδυσης των ακτίνων X στην XRF από ότι στη SEM.

Επιπλέον, συγκριτικά με τα αποτελέσματα SEM από την διαβρωμένη επιφάνεια, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις Cl και Si είναι μειωμένες, ενώ το Al δεν ανιχνεύτηκε. Επίσης, είναι αξιοσημείωτη η απουσία Ag, στοιχείο που ως επί το πλείστον ανιχνεύθηκε στη διαβρωμένη επιφάνεια (σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σημειακές αναλύσεις), αλλά και στη στοιχειακή ανάλυση μέσω AAS σε δείγμα από τον κύριο όγκο του αντικειμένου, σε συγκέντρωση 0,2% (βλ. § 3.2.4.1). Η συγκέντρωση αυτή είναι χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης μέσω SEM. Τέλος, αξιοσημείωτη είναι και η απουσία Ca, κάτι που επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι η παρουσία του στη διαβρωμένη επιφάνεια αποτελεί επικάλυψη και προέρχεται από το περιβάλλον ταφής του αντικειμένου.

Στην περιοχή της εικόνας του Σχήματος 3.19 (600x), η οποία περιλαμβάνει **περιοχή του κύριου όγκου αλλά και διαβρωμένη επιφάνεια** (σε τομή), πραγματοποιήθηκε πλήρης

σάρωση, με σκοπό να προσδιοριστεί σε ποια περιοχή εντοπίζεται το κάθε στοιχείο. Η στοιχειακή ανάλυση αποκάλυψε σημαντικές διαφοροποιήσεις στη σύσταση του κύριου όγκου του δείγματος, συγκριτικά με τη σύσταση της διαβρωμένης επιφάνειας (Πίνακας 3.6).

Πίνακας 3.6 EDX στοιχειακή ανάλυση του κύριου όγκου του δείγματος από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 10816, σε τομή (wt%)

ΕΙ.	Σάρωση στην περιοχή του Σχ. 3.18 (1600x) (μόνο κύριος όγκος)	Πλήρης σάρωση στην περιοχή του Σχ. 3.19 (600x) (κύριος όγκος και διαβρωμένες επιφάνειες)
O	19,41	20,87
C	5,19	16,52
Cu	55,80	49,39
Ca	-	-
Cl	0,66	0,97
Si	0,52	3,34
Ag	-	0,18
S	0,48	0,44
Al	-	0,17
Mg	0,34	-
Fe	-	-
Pb	n.d.	0,17
Sn	17,59	7,95
Sum.	100,00	100,00

* n.d.: not-detected

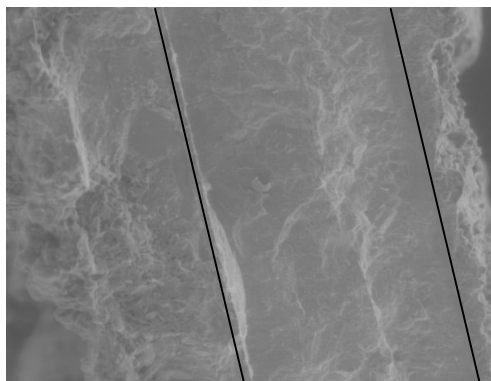
Στα Σχήματα 3.20-3.23 παρουσιάζονται οι περιοχές συγκέντρωσης-διασποράς του κάθε στοιχείου, που προσδιορίζονται κατά την πλήρη σάρωση, οι οποίες αντιστοιχούν στην εξεταζόμενη επιφάνεια του Σχήματος 3.19. Οι παράλληλες γραμμές σε αυτές τις εικόνες ορίζουν τον κύριο όγκο του δείγματος, ενώ αριστερά και δεξιά από αυτές βρίσκονται οι δύο διαβρωμένες επιφάνειές του. Παρατηρείται ότι ο Cu (εικόνα του Σχήματος 3.20) παρουσιάζει υψηλότερη συγκέντρωση στον κύριο όγκο του δείγματος, όμως είναι παρών και στις διαβρωμένες επιφάνειες. Ο C είναι συγκεντρωμένος κυρίως στις διαβρωμένες επιφάνειες (εικόνα του Σχήματος 3.21). Το O παρουσιάζει διασπορά σε ολόκληρη την εξεταζόμενη περιοχή, αλλά μεγαλύτερη συγκέντρωση στις διαβρωμένες επιφάνειες (εικόνα του Σχήματος 3.22). Τέλος, ο Sn είναι περισσότερο συγκεντρωμένος στον κύριο όγκο του δείγματος (εικόνα του Σχήματος 3.23).

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα (διαβρωμένη επιφάνεια και τομή) οδηγούν στο συμπέρασμα ότι **παρουσιάζονται τρία στρώματα διάβρωσης.**

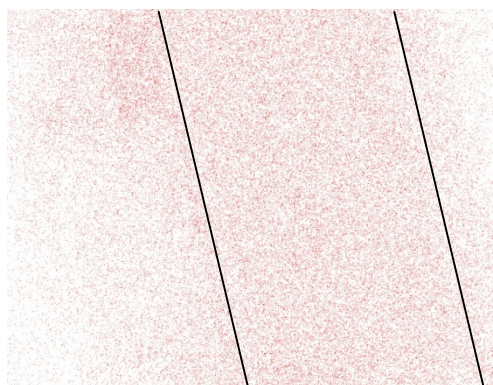
Το εξωτερικό στρώμα διάβρωσης (πρασινωπής απόχρωσης) **συνίσταται σε ανθρακικά άλατα του Cu (II), υδρογονάνθρακες και υδροχλωρίδια, υδροπυριτικά με SiO₂ ή αργιλοπυριτικά τα οποία προέρχονται από το έδαφος.**

Το ενδιάμεσο στρώμα συνίσταται σε οξείδια του χαλκού και σε χλωρίοντα.

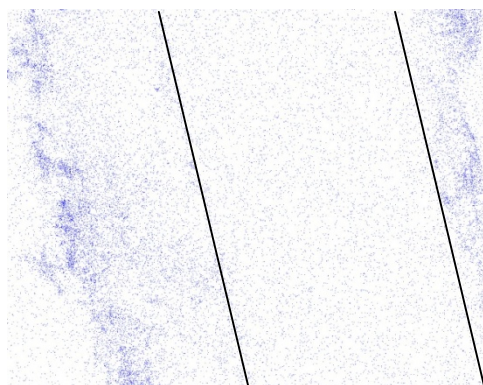
Το εσωτερικό στρώμα διάβρωσης (σε επαφή με τον κύριο όγκο του δείγματος) χαρακτηρίζεται από την **παρουσία Cu με O και Si σε ορισμένα σημεία καθώς και Sn και Cl** [23, 25, 29, 32-37].



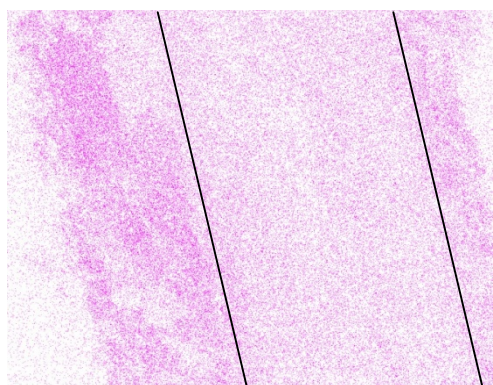
Σχήμα 3.19 Εικόνα SEM SE από την τομή του δείγματος (600x), -πλήρης σάρωση-



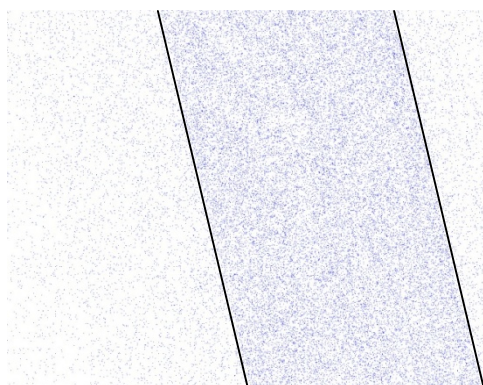
Σχήμα 3.20 Διασπορά του Cu



Σχήμα 3.21 Διασπορά του C



Σχήμα 3.22 Διασπορά του O



Σχήμα 3.23 Διασπορά του Sn

❖ Σύγκριση των Αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις NDT μεθόδους XRF και ESEM-EDX και της καταστρεπτικής μεθόδου AAS

Στον συγκεντρωτικό Πίνακα 3.7 (αποτελέσματα από Πίνακες 3.2, 3.4, 3.5 και 3.6), για λόγους σύγκρισης, παρατίθενται η στοιχειακή σύσταση του κύριου όγκου του αντικειμένου (με αρ. ευρ. 10816), που είχε προσδιοριστική μέσω AAS, μαζί με τα αποτελέσματα XRF

(από τη διαβρωμένη επιφάνεια) του αντικειμένου και τα αποτελέσματα SEM (από τη διαβρωμένη επιφάνεια και από την τομή αυτού).

Αναφορικά με τα αποτελέσματα AAS, δεν έγινε προσδιορισμός των στοιχείων O, C, Ca, Cl, Si, S, Al και Mg, ενώ τα στοιχεία Co και Bi αναλύθηκαν αλλά δεν ανιχνεύθηκαν. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ανάλυση AAS του συγκεκριμένου αντικειμένου δεν ήταν ακριβής, καθώς το άθροισμα των συγκεντρώσεων των στοιχείων του δεν είναι 100%.

Με τη φασματοσκοπία XRF, τα ελαφριά στοιχεία (έως $Z = 10$) δεν μπορούν να προσδιοριστούν, έτσι, τα στοιχεία O και C, που αποτελούν στοιχεία των ενώσεων των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης, απουσιάζουν από τα αποτελέσματα. Τα στοιχεία με Z έως 20 προσδιορίζονται δύσκολα όταν οι συγκεντρώσεις τους είναι χαμηλές, έτσι, τα στοιχεία Ca, Cl, Si, S, Al και Mg απουσιάζουν και αυτά από τα αποτελέσματα. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του Cu να παρουσιάζονται ελαφρώς μεγαλύτερες μέσω της XRF από ότι μέσω της AAS.

Όσον αφορά στη SEM-EDX, τα στοιχεία με συγκέντρωση $< 0,5\%$ είτε καθίστανται μη ανιχνεύσιμα είτε το αποτέλεσμα που προκύπτει για αυτά είναι μη αξιόπιστο.

Δεδομένων, λοιπόν, των περιορισμών της κάθε μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του εν λόγω αντικειμένου, **τα αποτελέσματα που προκύπτουν βρίσκονται σε καλή συμφωνία μεταξύ τους.**

Αυτό είναι εμφανές στον Πίνακα 3.8 όπου παρουσιάζονται τα ίδια αποτελέσματα με αυτά του Πίνακα 3.7, με τις εξής διαφορές:

- Αρχικά, παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα μέσω AAS και XRF, για το συγκεκριμένο αντικείμενο αλλά και για όλα τα εξεταζόμενα αντικείμενα, είναι σε καλή συμφωνία μεταξύ τους (εκτός από τον Cu για το αντικείμενο με αρ. ευρ. 10816). Για το λόγο αυτό, σε αυτόν τον Πίνακα, η συγκέντρωση του Cu αυξήθηκε τόσο ώστε το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των στοιχείων να είναι 100%.
- Επιπλέον, σε αυτόν τον Πίνακα, εξαιρέθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων O, C, Ca, Cl, Si, S, Al και Mg και οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων στοιχείων υπολογίστηκαν με αναγωγή σε συνολική συγκέντρωση 100%.

Πίνακας 3.7 Συγκριτικά αποτελέσματα για το αντικείμενο με αρ. ευρ. 10816 που προκύπτουν από τις αναλύσεις μέσω των μεθόδων AAS, XRF και ESEM-EDX, συγκεντρωμένα από τους Πίνακες 3.2, 3.4, 3.5 και 3.6 (wt%)

Στοιχείο	AAS (Πίν. 3,4)	XRF (Πίν. 3.2)	SEM				
			Μέσος όρος των σαρώσεων 200x (Πίν. 3.5)	Πλήρης σάρωση 400x (Πίν. 3.5)	Σημειακή ανάλυση (σε σημείο αυξημένου Ag) (6000x) (Πίν. 3.5)	Τομή (κύριος όγκος): Σάρωση 1600x (Πίν. 3.6)	Τομή (κύριος όγκος και διαβρωμένες επιφάνειες): Πλήρης σάρωση 600x (Πίν. 3.6)
O			34,475	24,01	25,08	19,41	20,87
C			21,995	25,67	13,74	5,19	16,52
Cu	58,78	86,97	29,91	39,48	28,54	55,80	49,39
Ca			3,045	1,40	2,25		
Sn	9,16	9,31				17,59	7,95
Cl			3,64	3,26	1,98	0,66	0,97
Zn	0,01	2,49					
Pb	0,14						0,17
As	0,36	0,39					
Sb	0,42	0,004					
Si			2,505	2,10	1,85	0,52	3,34
S			1,21	0,54	3,46	0,48	0,44
Al			0,535	0,32	0,41		0,17
Mg			0,39		0,44	0,34	
Fe	0,18	0,08	0,215		0,12		
Ni	0,04						
Co		0,02					
Ag	0,20		2,095	3,21	22,12		0,18
Bi		0,006					
SUM	69,29	99,27	100	99,99	99,99	99,99	100,00

Πίνακας 3.8 Συγκριτικά αποτελέσματα για το αντικείμενο με αρ. ευρ. 10816 που προκύπτουν από τις αναλύσεις μέσω των μεθόδων AAS, XRF και ESEM-EDX, συγκεντρωμένα από τους Πίνακες 3.2, 3.4, 3.5 και 3.6 (wt%) και με αναγωγή στα προσδιοριζόμενα στοιχεία

Στοιχείο	AAS (Πίν. 3.4)	XRF (Πίν. 3.2)	SEM				
			Μέσος όρος των σαρώσεων 200x (Πίν. 3.5)	Πλήρης σάρωση 400x (Πίν. 3.5)	Σημειακή ανάλυση (σε σημείο αυξημένου Ag) (6000x) (Πίν. 3.5)	Τομή (κύριος όγκος): Σάρωση 1600x (Πίν. 3.6)	Τομή (κύριος όγκος και διαβρωμένες επιφάνειες): Πλήρης σάρωση 600x (Πίν. 3.6)
Cu	89,49	86,97	93,47	92,48	56,203	76,032	85,613
Sn	9,16	9,31				23,968	13,781
Zn	0,01	2,49					
Pb	0,14						0,295
As	0,36	0,39					
Sb	0,42	0,004					
Fe	0,18	0,08	0,67		0,236		
Ni	0,04						
Co		0,02					
Ag	0,20		6,55	7,52	43,56		0,312
Bi		0,006					

3.3 Συμπεράσματα από τη μελέτη των αρχαίων χάλκινων αντικειμένων

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης XRF από τις επιτόπου μετρήσεις στα εξεταζόμενα χάλκινα αντικείμενα οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα.

Μέσω της ανάλυσης XRF πραγματοποιήθηκε ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των κύριων και δευτερευόντων στοιχείων των αρχαίων χάλκινων αντικειμένων της Πρώιμης και της Ύστερης Εποχής του Χαλκού, που επέτρεψε την κατηγοριοποίησή τους στις ιστορικές περιόδους που ανήκουν (καθοριστικά στοιχεία τα As και Bi για τα αντικείμενα της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού και ο Sn για τα αντικείμενα της Ύστερης Εποχής του Χαλκού).

Τα αποτελέσματα XRF, συνολικά, συγκλίνουν με αυτά των AAS και ICP-AES, που προέκυψαν από προηγούμενες μελέτες, και καταδεικνύουν τη χρήση διαφορετικών κραμάτων χαλκού για την κατασκευή των εξεταζόμενων αντικειμένων, συγκεκριμένα κράμα Cu-As για την Πρώιμη Εποχή του Χαλκού και κράμα Cu-Sn για την Ύστερη Εποχή του Χαλκού.

Παρόλο που οι μετρήσεις XRF πραγματοποιούνται στη διαβρωμένη επιφάνεια, δεν αφορούν μόνο στην επιφανειακή σύσταση αλλά καλύπτουν σημαντικά και τη σύσταση του κύριου όγκου, δεδομένου του βάθους διείσδυσης των ακτίνων X σε αυτή τη μέθοδο. Σε μερικές περιπτώσεις, παρουσιάζονται μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων των διαφορετικών μεθόδων, δεδομένων των περιορισμών της κάθε μεθόδου.

Επιπλέον, η XRF κατέδειξε την κατάσταση διατήρησης των χάλκινων αντικειμένων της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού τα οποία δεν έχουν υποβληθεί σε καμία επέμβαση καθαρισμού, μέσω του προσδιορισμού του Fe, ως στοιχείου προερχόμενου από το έδαφος, σε σημαντική περιεκτικότητα. Ο Fe δεν προσδιορίστηκε με την AAS, καθώς η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε σε δείγματα από τον κύριο όγκο των αντικειμένων.

Επίσης, για τα αντικείμενα της Ύστερης Εποχής του Χαλκού, μέσω της XRF κατέστη δυνατή η αποτίμηση του μηχανικού καθαρισμού, στον οποίο έχουν υποβληθεί, καθώς προσδιορίζεται σημαντικά μειωμένη περιεκτικότητα Fe, ως στοιχείου που προέρχεται κυρίως από τα υπολείμματα του εδάφους. Έτσι, συμπεραίνεται ότι η επέμβαση καθαρισμού είναι ικανοποιητική.

Μέσω της ESEM-EDX, επιβεβαιώθηκε η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων που μπορεί να δώσει η XRF, καθώς τα αποτελέσματά των δύο NDT μεθόδων βρίσκονται σε καλή συμφωνία μεταξύ τους. Επιπλέον, μέσω της SEM, κατέστη δυνατή η διαφοροποίηση των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης από τη στοιχειακή σύσταση του κύριου όγκου του εξεταζόμενου αντικειμένου.

Με τη μελέτη αυτή, επιβεβαιώνεται η καταλληλότητα και η αποτελεσματικότητα, ως προς την ακρίβεια και την αξιοπιστία, των αναλυτικών δεδομένων που μπορούμε να αντλήσουμε από την επιτόπου εφαρμογή της φασματοσκοπίας XRF.

3.4 Προτάσεις για την προτυποποίηση μεθοδολογίας διερεύνησης αρχαίων χάλκινων αντικειμένων

Στο πεδίο της μελέτης των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού, αρκετές αναλυτικές μέθοδοι έχουν καθιερωθεί και εφαρμόζονται με σκοπό τον χαρακτηρισμό των κραμάτων, την επακόλουθη κατηγοριοποίηση τους στις ιστορικές περιόδους που ανήκουν, και την ολοκληρωμένη διερεύνηση των προϊόντων διάβρωσής τους [13, 18-21, 23-25, 28, 32, 33, 49, 50-57, 61-63, 66-69, 72, 73] (βλ. § 3.1.3.1).

Ωστόσο, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, η ανάλυση απαιτείται να είναι μη καταστρεπτική (ενδεχομένως σε κάποιες περιπτώσεις με τη λήψη ελάχιστων μικρο-δειγμάτων) ή ακόμα και μη επεμβατική (καμία λήψη δείγματος). Επιπλέον, η διερεύνηση θα πρέπει να απαιτεί πολύ μικρό χρονικό διάστημα, βάσει των αυστηρότερων κανονισμών που πολλές φορές ισχύουν για τα αρχαία ευρήματα αυτής της κατηγορίας, οριζόμενων από την ανάγκη προστασίας της ακεραιότητας των πολιτισμικών αντικειμένων μεγάλης αρχαιολογικής και καλλιτεχνικής αξίας.

Συνεπώς, η μεθοδολογία διερεύνησης των αντικειμένων αυτών απαιτείται να περιλαμβάνει NDT μεθόδους, διαθέσιμες σε φορητό εξοπλισμό και με τις οποίες να γίνεται ταχεία λήψη δεδομένων (βλ. § 3.1.3.1). Η εφαρμογή της μεθοδολογίας αυτής μπορεί να οδηγήσει σε κατάλληλη επιλογή περιορισμένων σημείων δειγματοληψίας για περαιτέρω διερεύνηση στο εργαστήριο, σε περίπτωση που απαιτείται και επιτρέπεται.

Ανάπτυξη μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε αρχαία χάλκινα αντικείμενα

Σε αυτή τη μελέτη, διερευνήθηκε η εφαρμογή των Φασματοσκοπικών NDT μεθόδων XRF και ESEM-EDX, σε αρχαία αντικείμενα από κράματα χαλκού, της Πρώιμης (2700-2300 π.Χ.) και της Ύστερης Εποχής του Χαλκού (1600-1100 π.Χ.), με σκοπό την ανάπτυξη της κατάλληλης μεθοδολογίας για τη διερεύνησή τους.

Μεταξύ των δύο μεθόδων, η XRF παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της SEM και των άλλων καθιερωμένων μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της σύστασης των κραμάτων. Κατ' αρχάς, αποφεύγεται καθολικά η δειγματοληψία, κάτι που αποτελεί καθοριστικό κριτήριο για την επιλογή της προκειμένου για τη μελέτη αρχαίων αντικειμένων. Επιπλέον, προσδιορίζεται σε ικανοποιητικό βαθμό η σύσταση του κύριου όγκου τους, δεδομένου του βάθους διείσδυσης των ακτίνων Χ. Επίσης, ενώ η χημική ανάλυση στο εργαστήριο σε δείγμα που λαμβάνεται από το αντικείμενο μπορεί να μην αντιπροσωπεύει το σύνολό του, με την XRF μπορεί να γίνει εκτεταμένη διερεύνηση καθώς επιτρέπει πολλαπλές μετρήσεις σε διάφορα σημεία. Επιπλέον, η XRF παρέχει τη δυνατότητα επιτόπου και ταχείας διερεύνησης, έτσι, ικανοποιεί τους αυστηρότερους κανονισμούς που πολλές φορές διέπουν τα αρχαία ευρήματα αυτής της κατηγορίας και μπορεί να συμβάλει αποφασιστικά στη συντήρηση και αποκατάστασή τους.

Στην κατεύθυνση της προτυποποίησης της μεθοδολογίας διερεύνησης αρχαίων χάλκινων αντικειμένων, προτείνεται η εφαρμογή της Φασματοσκοπίας XRF, η οποία, όπως επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή, οδηγεί

σε αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με τη ποιοτική και ποσοτική σύσταση του κύριου όγκου των κραμάτων τους και την κατηγοριοποίησή τους στις ιστορικές περιόδους που ανήκουν. Η μεθοδολογία αυτή προτείνεται ως ενδεδειγμένη ειδικά για τις περιπτώσεις που είναι απαγορευμένη η δειγματοληψία, αλλά και η μεταφορά τους εκτός του περιβάλλοντός τους. Επίσης, μέσω της εφαρμογής αυτής είναι δυνατή η αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης αλλά και των επεμβάσεων καθαρισμού στις οποίες έχουν υποβληθεί τα αντικείμενα αυτά, μέσω του ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των χημικών στοιχείων που έχουν προέλθει από τα υπολείμματα του εδάφους.

3.5 Πειραματικό μέρος - Χρυσά αντικείμενα του Μυκηναϊκού Πολιτισμού της Υστεροελλαδικής περιόδου (16^{ος} - 14^{ος} αι. π.Χ.)

3.5.1 Σκοπός

Με σκοπό τη διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε αρχαία χρυσά αντικείμενα, μελετήθηκαν αντικείμενα από κράματα χρυσού που χρονολογούνται στην Υστεροελλαδική I - IIIA περίοδο (16^{ος} - 14^{ος} αι. π.Χ.) και προέρχονται από την Ακρόπολη των Μυκηνών (συγκεκριμένα από τον Λακκοδειδή Τάφο IV του Ταφικού Κύκλου Α' (Shaft Grave IV, Grave Circle A) και το Μυκηναϊκό Ανάκτορο στον Άνω Εγκλιανό της Πύλου (Ανάκτορο του Νέστορα).

Τα αντικείμενα αυτά ανήκουν στη Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του ΕΑΜ. Λόγω της μεγάλης αρχαιολογικής και καλλιτεχνικής αξίας των υπό μελέτη αντικειμένων, δεν επιτρέπεται οποιαδήποτε δειγματοληψία, ούτε η μεταφορά τους εκτός του χώρου του Μουσείου, καθιστώντας αναγκαία την επιτόπου διερεύνησή τους.

Για το σκοπό αυτό, **εφαρμόστηκαν οι NDT μέθοδοι XRF και FORS, με τη χρήση φορητών οργάνων για τη διεξαγωγή επιτόπου μετρήσεων.** Η XRF εφαρμόστηκε για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των κραμάτων των αντικειμένων, των σημείων συγκόλλησης των μερών από τα οποία αποτελούνται, των διακοσμητικών υλικών ένθεσης που φέρουν αλλά και των σημείων όπου εμφανώς υπήρχαν διακοσμητικά στοιχεία, που έχουν απολεσθεί. Η FORS εφαρμόστηκε για την ανάλυση των φασμάτων ανάκλασης των κραμάτων τους και των διακοσμητικών υλικών ένθεσης που φέρουν. Αξίζει, δε, να σημειωθεί ότι η FORS εφαρμόζεται για πρώτη φορά για τη μελέτη αρχαίων αντικειμένων από κράματα χρυσού.

Στόχος αυτής της μελέτης είναι η διερεύνηση της καταλληλότητας και η αποτίμηση της αποτελεσματικότητας, ως προς την ακρίβεια και την αξιοπιστία, των αναλυτικών δεδομένων που μπορούμε να αντλήσουμε μέσω της συνδυαστικής εφαρμογής των NDT μεθόδων XRF και FORS.

Βασικός στόχος της μελέτης αποτελεί η ανάπτυξη Μη Καταστρεπτικής Μεθοδολογίας για τη διερεύνηση αντικειμένων αυτής της κατηγορίας, ειδικά για τις περιπτώσεις που είναι απαγορευμένη η δειγματοληψία, αλλά και η μεταφορά τους εκτός του περιβάλλοντός τους.

3.5.2 Εξεταζόμενα χρυσά αντικείμενα

Για τη μελέτη αυτή και σε συνεργασία με την επιστημονική ομάδα του ΕΑΜ πραγματοποιήθηκαν **επιτόπου μετρήσεις, με τη χρήση φορητού φασματοφωτόμετρου XRF και φορητού φασματοφωτόμετρου FORS, σε πολλαπλά σημεία των επιφανειών των χρυσών αντικειμένων που επιλέχθηκαν.**

Τα αντικείμενα που επιλέχθηκαν είναι 4, προέρχονται από τον Λακκοειδή Τάφο IV του Ταφικού Κύκλου Α' της Ακρόπολης των Μυκηνών και από το Μυκηναϊκό Ανάκτορο στον Άνω Εγκλιανό της Πύλου (Ανάκτορο του Νέστορα) και χρονολογούνται στην Υστεροελλαδική I - IIIA περίοδο (16^{ος} - 14^{ος} αι. π.Χ.).

Ακολούθως παρουσιάζονται τα αντικείμενα αυτά σε δύο μέρη, **A** και **B**, ανάλογα με τον τόπο προέλευσης.

A. Αντικείμενα από τον Λακκοειδή Τάφο IV (Shaft Grave IV) του Ταφικού Κύκλου Α' (Grave Circle A) της Ακρόπολης των Μυκηνών, που βρέθηκαν κατά τις ανασκαφές του Ερρίκου Σλήμαν και του Παναγιώτη Σταματάκη και χρονολογούνται στην Υστεροελλαδική Ι περίοδο (16^{ος} αι. π.Χ.).

1) Αντικείμενο με αρ. ευρ. 351: Μόνωτο (με μία λαβή) χρυσό κύπελλο (κύλικα) με ψηλό, κούφιο πόδι και έκτυπη (geroussé) διακόσμηση με άνθη καθώς και οριζόντιες περιφερειακές αυλακώσεις (Εικ. 3.4α), μέσα στο οποίο βρέθηκε διπλωμένο, ένα ένθετο λεπτό φύλλο χρυσού στο σχήμα του εσωτερικού του, όπου βρέθηκαν υπολείμματα καύσης οστών (Εικ. 3.4β). Γενικά το αντικείμενο φέρει πολλαπλές ενδείξεις καύσης. Η λαβή του είναι δισκοειδής και στην περιφέρειά της φέρει ανάγλυφες κουκίδες. Το χερούλι φέρει εγχάρακτη (engraved) διακόσμηση και συνδέεται με το κύριο σώμα με ένα καρφάκι και με το χείλος με τρία καρφάκια. Βρέθηκε άθικτο αλλά ελαφρώς παραμορφωμένο από μηχανικές τάσεις πιθανότατα λόγω της «αδύναμης» ένωσης του σώματος με το πόδι. Φέρει κηλίδες κόκκινου-καφέ χρώματος στην εξωτερική του επιφάνεια, πιθανότατα από προϊόντα οξείδωσης του χαλκού. Ο ίδιος τύπος διάβρωσης παρατηρείται και στο εσωτερικό φύλλο. Το αντικείμενο έχει υποβληθεί σε καθαρισμό της εξωτερικής επιφάνειάς [45, 123-125].



Εικόνα 3.4α Αντικείμενο με αρ. ευρ. ΕΑΜ 351: Μόνωτο κύπελλο (κύλικα)
Υψος: 0,15 m, Διάμετρος: 0,168 m, Βάρος χωρίς το εσωτερικό φύλλο: 938 g.
(Φωτ. αριστερά: [45], Φωτ. δεξιά: Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο, Αθήνα © Hellenic Ministry of Culture and Tourism /Archaeological Receipts Fund)



Εικόνα 3.4β Το ένθετο λεπτό φύλλο χρυσού που βρέθηκε στο εσωτερικό του
(Φωτ.: Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο, Αθήνα © Hellenic Ministry of Culture and Tourism /Archaeological Receipts Fund)

2) Αντικείμενο με αρ. ευρ. 440: Κάνθαρος (βαθύ κύπελλο με 2 υπερυψωμένες λαβές), από σφυρήλατο παχύ φύλλο χρυσού. Τυπικός Υστεροελλαδικός τύπος που απομμείται τύπο αγγείου της Μεσοελλαδικής περιόδου. Αποδίδεται σε Μυκηναίο τεχνίτη βάσει διαφόρων τεχνικών χαρακτηριστικών. Ένα σχεδόν πανομοιότυπο χρυσό κύπελλο της ίδιας περιόδου βρέθηκε στον Κάμπο Μεσσηνίας. Οι δύο του λαβές είναι συνδεδεμένες με το σώμα και το χείλος με ένα και δύο καρφάκια, αντίστοιχα (Εικ. 3.5). Βρέθηκε άθικτο με ίχνη οξειδίων χαλκού στα χερούλια, κυρίως γύρω από τα καρφιά. Το εσωτερικό του είναι καλυμμένο από κοκκινωπά οξείδια χαλκού και υπολείμματα αιθάλης. Το αντικείμενο έχει υποβληθεί σε καθαρισμό της εξωτερικής επιφάνειας από το χώμα και διάφορα υπολείμματα [45, 124-126].



Εικόνα 3.5 Αντικείμενο με αρ. ευρ. EAM 440: Κάνθαρος (βαθύ κύπελλο με δύο υπερυψωμένες λαβές) Ύψος: 0,092 m, Διάμετρος στο χείλος: 0,112 m, Βάρος: 205 g. (Φωτ.: [45])

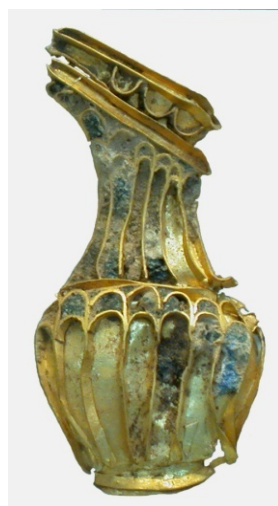
3) Αντικείμενο με αρ. ευρ. 263: Περιβραχιόνιο από κράμα χρυσού. Αποτελείται από έναν πυρήνα από άλλο υλικό (το οποίο εκτιμάται από τους αρχαιολόγους ότι είναι μόλυβδος) που περιβάλλεται από δύο ελάσματα χρυσού. Το εξωτερικό έλασμα είναι διακοσμημένο με εγχάρακτες εγκάρσιες αυλακωτές ταινίες. Στο κέντρο του, ένα περίτμητο έλασμα διαφορετικού κράματος χρυσού αποτελεί το φόντο ενός απολεσθέντος διακοσμητικού στοιχείου σε σχήμα τετραπλού πέλεκου, πιθανόν από χαλκό. Το χάλκινο έλασμα σε σχήμα τεσσάρων πελέκων ακτινωτά διατεταγμένων στερεωνόταν στα δύο άκρα του περιβραχιονίου κάτω από τις εγκάρσιες χρυσές αυλακωτές ταινίες με χρυσά καρφάκια. Κάθε πέλεκυ στερεωνόταν επίσης στο κεντρικό χρυσό φόντο με μικρά, σιδερένια πιθανώς καρφάκια, δεκαοκτώ στο σύνολο, κρίνοντας από τις οπές που διατηρούνται. Η χρωματική αντίθεση του κοκκινωπού χάλκινου διακοσμητικού στοιχείου με το χρυσό φόντο πρέπει να ήταν εντυπωσιακή. Η μορφή του περιβραχιονίου και η χρήση του σιδήρου, μέταλλο σπάνιο για την εποχή, κατατάσσουν το αντικείμενο στα σύμβολα εξουσίας των Μυκηναίων ηγεμόνων. Το αντικείμενο βρέθηκε άθικτο, ελαφρώς παραμορφωμένο στη μία πλευρά, με παρουσία προϊόντων διάβρωσης κυρίως στην επιφάνεια και στα άκρα του κεντρικού μοτίβου (Εικ. 3.6). Δεν υπάρχουν καταγεγραμμένες επεμβάσεις στις οποίες να έχει υποβληθεί το αντικείμενο αυτό. Το περιβραχιόνιο έχει υποβληθεί σε ακτινογράφιση στο παρελθόν στο Τμήμα Χημικών και Φυσικών Ερευνών του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου, η οποία επιβεβαίωσε την παρουσία δεκαοκτώ μικρών οπών στο κεντρικό μοτίβο καθώς και ότι ο πυρήνας φαίνεται εν μέρει διαβρωμένος. Δεν υπάρχουν καταγεγραμμένες επεμβάσεις στις οποίες να έχει υποβληθεί το αντικείμενο αυτό [124-127].



Εικόνα 3.6 Αντικείμενο με αρ. ευρ. ΕΑΜ 263: Περιβραχιόνιο με περίτμητο έλασμα στο κέντρο του
Διάμετρος: 0,092-0,10 m, Πάχος: 0,022 m, Βάρος: 151, 6 g.
 (Φωτ.: Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο, Αθήνα © Hellenic Ministry of Culture and Tourism
 /Archaeological Receipts Fund)

Β. Αντικείμενα από το μυκηναϊκό ανάκτορο στον Άνω Εγκλιανό της Πύλου, Μεσσηνία, Πελοπόννησος (ανάκτορο του Νέστορα), που χρονολογούνται στην Υστεροελλαδική Ι-ΙΙΙΑ (16^{ος}-14^{ος} αι. π.Χ.).

4) Αντικείμενο με αρ. ευρ. ΕΑΜ 7776: Χρυσή κεφαλή περόνης σε σχήμα σπονδικής πρόχου που βρέθηκε στο ανατολικό τμήμα του προπύλου, κοντά στον νοτιοανατολικό τοίχο. Το σχήμα της πρόχου είναι ωσειδές, ο λαιμός ψηλός και το προφίλ του κοίλο. Φέρει κάθετες ραβδώσεις στο σώμα και το λαιμό, ο οποίες σχηματίζουν διπλή αψίδα στην κορυφή τους. Το διπλό ρύγχος του φέρει δύο διαμήκεις ραβδώσεις και καμάρες ανάστροφες μεταξύ τους, είναι μακρύ με ανοδική κλίση. Στα διάχωρα των ραβδώσεων υπήρχε ένθετο υλικό μπλε χρώματος, ίχνη του οποίου διατηρούνται. Το σχήμα αυτό είναι μινωικό με θρησκευτικό, πιθανότατα, συμβολισμό. Θεωρείται ότι έχει κατασκευαστεί με την τεχνική cloisonné, η οποία πιθανότατα εισήχθη στο Αιγαίο από Μινωίτες τεχνίτες κατά την 3^η χιλιετία π.Χ. Το αντικείμενο έχει υποστεί κάποιες μηχανικές βλάβες (Εικ. 3.7). Δεν υπάρχουν καταγεγραμμένες επεμβάσεις στις οποίες να έχει υποβληθεί το αντικείμενο αυτό [128-131].



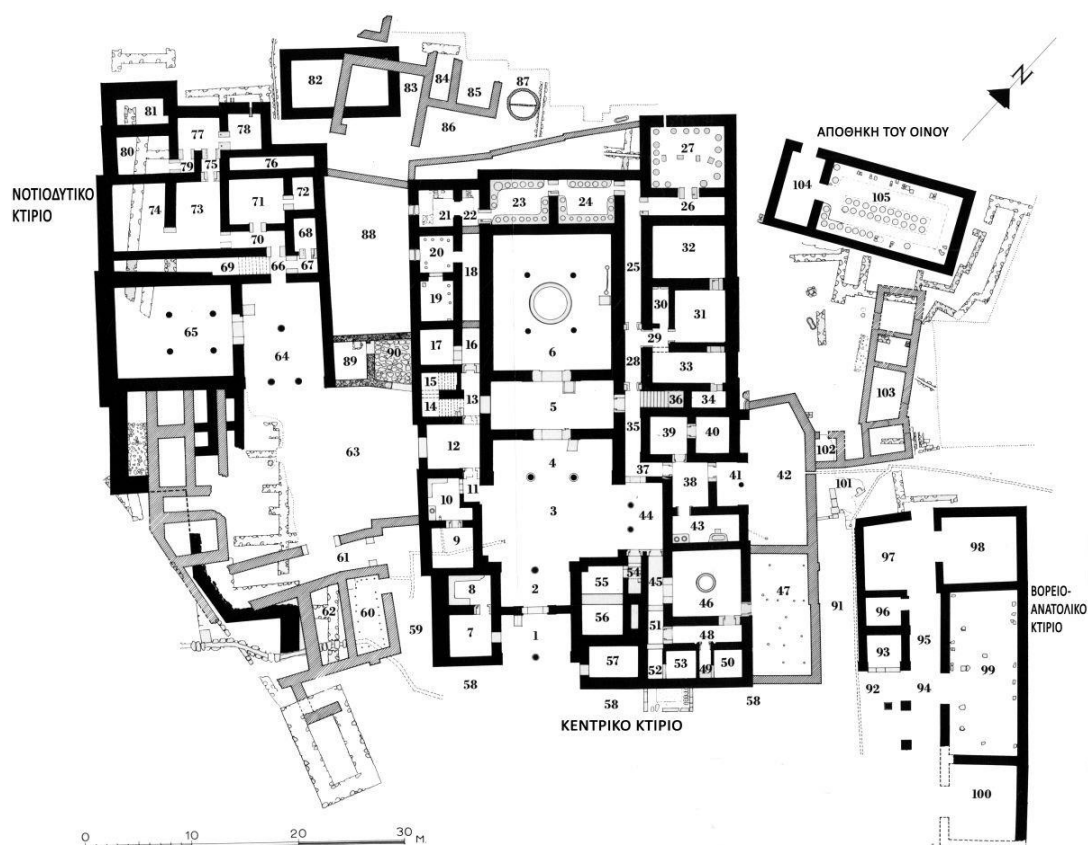
Εικόνα 3.7 Αντικείμενο με αρ. ευρ. ΕΑΜ 7776: Χρυσή κεφαλή περόνης στη μορφή σπονδικής πρόχου με διάχωρα που φέρουν ίχνη ένθεσης άλλου (διακοσμητικό) υλικού μπλε χρώματος
Υψος: 0,048 m, Μέγιστο πλάτος: 0,025 m, Πλάτος λαιμού: 0,011 m, Μήκος ρύγχους: 0,019 m.
 (Φωτ.: Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο, Αθήνα © Hellenic Ministry of Culture and Tourism
 /Archaeological Receipts Fund)

Μερικά ιστορικά στοιχεία για την Ακρόπολη των Μυκηνών έχουν παρατεθεί στην ενότητα 1.2.1 «Ο Μυκηναϊκός Πολιτισμός», καθώς αυτή είναι η προέλευση πολλών εξεταζόμενων αντικειμένων του Κεφαλαίου 1.

Ακολουθως, παρουσιάζονται μερικά ιστορικά στοιχεία σχετικά με το μυκηναϊκό ανάκτορο της Πύλου (ανάκτορο του Νέστορα).

Το μυκηναϊκό Ανάκτορο της Πύλου (Ανάκτορο του Νέστορα)

Το μυκηναϊκό ανάκτορο στον λόφο του Άνω Εγκλιανού είναι το καλύτερα διατηρημένο μυκηναϊκό ανάκτορο και βρίσκεται σε απόσταση 4 χλμ. από το χωριό Χώρα και 14 χλμ. από την Πύλο.



Εικόνα 3.8 Κάτοψη Ανακτόρου Νέστορα με αρίθμηση των χώρων. (φωτ.: [132], Σχέδιο Ι. Τραυλού)

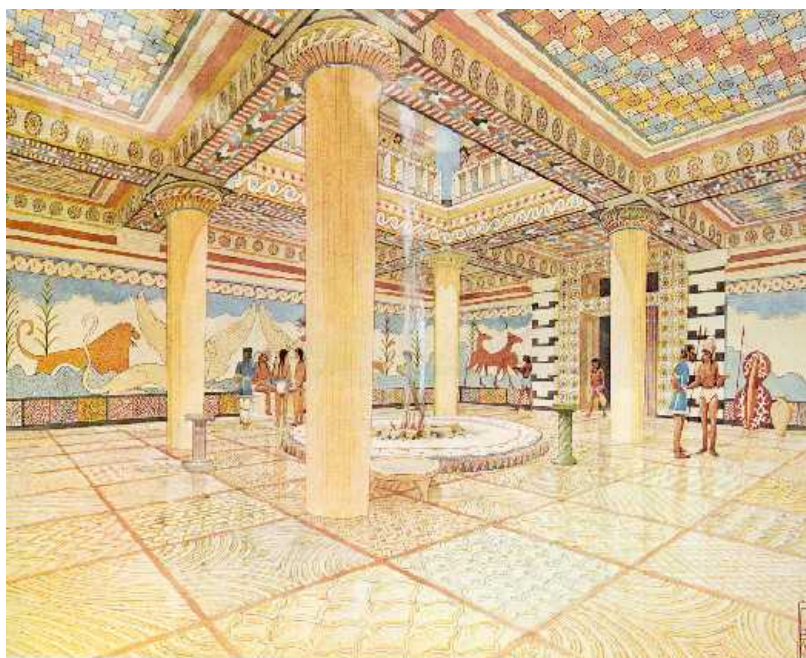
Οι πρώτες, ανεπιτυχείς, έρευνες για τον εντοπισμό του ξεκίνησαν το 1888 από τον Ερρίκο Σλήμαν. Το 1912 και το 1926 έλαβαν χώρα κάποιες σημαντικές ανακαλύψεις από τον έφορο αρχαιοτήτων Κ. Κουρουνιώτη, σχετικά με θολωτούς τάφους στην γύρω περιοχή, έτσι, με πρωτοβουλία του, συστήθηκε αποστολή για έρευνα στην περιοχή της Δυτικής Μεσσηνίας, με τις σημαντικότερες ανακαλύψεις να πραγματοποιούνται το 1939, οι οποίες οδήγησαν στην απόφαση των δοκιμαστικών ανασκαφών στην περιοχή του Άνω Εγκλιανού, οι οποίες απέβησαν ιδιαίτερα καρποφόρες από την αρχή. Στο κτήριο που ανακαλύφθηκε εκεί, βρέθηκε πληθώρα πινακιδών σε Γραμμική Β.

Μετά το τέλος του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου, οι έρευνες συνεχίστηκαν από τον καθηγητή Σπ. Μαρινάτο και την Αμερικανική Σχολή Κλασικών Σπουδών και ολοκληρώθηκαν το 1962 [128, 132-134].

Το ανάκτορο αυτό, αποτελείται από τέσσερα συγκροτήματα (νοτιοδυτικό, κεντρικό, βορειοανατολικό και αποθήκες) και άλλα μικρότερα κτίσματα, ενώ παρουσιάζει αρκετά χαρακτηριστικά των Μινωικών ανακτόρων, όπως η απουσία ισχυρής οχύρωσης.

Στα σημεία 1 και 2 της κάτοψης του ανακτόρου που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.8, ήταν η κύρια είσοδος προς το κεντρικό κτήριο, το πρόπυλο, όπου βρέθηκε το εξεταζόμενο αντικείμενο από το Ανάκτορο του Νέστορα.

Στο σημείο 6 βρισκόταν η «αίθουσα του θρόνου» ή το «κυρίως μέγαρο». Η αναπαράσταση της μορφής που είχε η σημαντικότερη αίθουσα του συγκροτήματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.9.



Εικόνα 3.9 Αναπαράσταση της αίθουσας του θρόνου στο ανάκτορο της Πύλου [134]

3.5.3 Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι - Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων και εξοπλισμός

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

Για τη στοιχειακή ανάλυση των αντικειμένων, διεξήχθησαν επιτόπου μετρήσεις με τη φασματοσκοπική μέθοδο XRF, σε σημεία της επιφάνειας των εξεταζόμενων αντικειμένων. Τα χαρακτηριστικά του οργάνου και η μεθοδολογία λήψης των φασμάτων αναφέρονται στην ενότητα 1.2.5.1. (Κεφάλαιο 1).

Η ποσοτική στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε όπως περιγράφεται στην ενότητα 3.2.3.1.

3.5.3.2 Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (FORS) στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή του φάσματος (VIS-Near IR) - Διεξαγωγή in-situ μετρήσεων

Για τη λήψη φασμάτων διάχυτης ανάκλασης στην ορατή και κοντινή υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (VIS-Near IR - 400-1000 nm), διεξήχθησαν επιτόπου μετρήσεις με τη μέθοδο FORS, σε όλες τις επιφάνειες των αντικειμένων. Τα χαρακτηριστικά του οργάνου και η μεθοδολογία λήψης των φασμάτων αναφέρονται στην ενότητα 1.2.5.2. (Κεφάλαιο 1), με μόνες τις ακόλουθες διαφορές.

Για τη λήψη των φασμάτων από τις μεταλλικές επιφάνειες, η οπτική ίνα διατηρήθηκε, με τη βοήθεια της ειδικής βάσης στήριξης, σε γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας 90° και όχι 45° (όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 1 για τις αρχαίες τοιχογραφίες και όπως έγινε στην περίπτωση του διακοσμητικού υλικού ένθεσης μπλε χρώματος του αντικειμένου με αρ. ευρ. 7776 του παρόντος Κεφαλαίου).

Στην περίπτωση του διακοσμητικού υλικού ένθεσης μπλε χρώματος του αντικειμένου με αρ. ευρ. 7776, καταγραφόταν το φάσμα αναφοράς που αντιστοιχεί στο απόλυτο λευκό χρώμα (λευκό πρότυπο Spectralon WS-1 της εταιρίας Ocean Optics), με την πηγή λευκού φωτός σε λειτουργία και, στη συνέχεια, το φάσμα σκοτεινότητας, με την πηγή εκτός λειτουργίας. Για τη λήψη των φασμάτων από τις μεταλλικές επιφάνειες, αντί για το φάσμα αναφοράς του απόλυτου λευκού, καταγραφόταν το φάσμα αναφοράς που αντιστοιχεί στο φάσμα της ακτινοβολίας που ανακλά το πρότυπο υψηλής ανακλαστικότητας (χρησιμοποιήθηκε το κατοπτρικό πρότυπο Spectralon STAN-SSH της εταιρίας Ocean Optics με ανακλαστικότητα 98%), με την πηγή σε λειτουργία. Το δε φάσμα σκοτεινότητας καταγραφόταν όπως σε όλες τις άλλες περιπτώσεις.

3.5.4 Αποτελέσματα - Συζήτηση

3.5.4.1 Αποτελέσματα in-situ XRF

Στον Πίνακα 3.9 παρουσιάζονται οι στοιχειακές συστάσεις των κραμάτων χρυσού που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των εξεταζόμενων αρχαίων χρυσών αντικειμένων, κανονικοποιημένων ως προς τα στοιχεία Au, Ag και Cu, όπως προέκυψαν από τη στοιχειακή ανάλυση XRF σε πολλαπλά σημεία των επιφανειών τους.

Αναφορικά με τα αντικείμενα με αρ. ευρ. 351 (Εικ. 3.4) και 440 (Εικ. 3.5), τα κύρια στοιχεία των κραμάτων τους είναι ο Au και ο Ag, ενώ ο Cu αποτελεί δευτερεύον στοιχείο. Συγκεκριμένα, τα αντικείμενα έχουν κατασκευαστεί από κράματα υψηλής περιεκτικότητας Au (μεγαλύτερης από 78%), ενώ το περιεχόμενο σε Ag κυμαίνεται από 14 έως 22%.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές, το αρχικό περιεχόμενο σε Ag στον γηγενή χρυσό μπορεί να κυμαίνεται από 1 έως 50% ή και περισσότερο [42, 94, 135], έως 40% κατά άλλους [136, 137], όμως συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 5 και 30% [94, 135, 138, 139].

Ο περιεχόμενος Cu των εξεταζόμενων αντικειμένων είναι περίπου 2,4%. Γενικά, ο Cu προσδιορίζεται στον αυτοφυή χρυσό σε ποσοστά έως 2,5%, συνήθως όμως, μικρότερα του 1% [94, 136, 137, 139].

Το σημείο σύνδεσης της λαβή του αντικειμένου με αρ. ευρ. 440 παρουσιάζει διαφορετικά αποτελέσματα: ο περιεχόμενος Ag είναι αυξημένος, ο Au ελαττωμένος, ενώ ο Cu είναι επίσης αυξημένος (Πίνακας 3.9). Τα αποτελέσματα αυτά πιθανώς σχετίζονται με τη μέθοδο συγκόλλησης που εφαρμόστηκε για τη σύνδεση της λαβής. Βάσει των αποτελεσμάτων, είναι πιθανό να πραγματοποιήθηκε **ετερογενής κόλληση** - brazing (ετερογενής είναι η κόλληση κατά την οποία χρησιμοποιείται συγκολλητικό υλικό διαφορετικό από το υλικό των μερών που ενώνονται), με τη χρήση άλλου κράματος ως πληρωτικού υλικού, με χαμηλότερο σημείο τήξης από το κυρίως κράμα, σε αναγωγική ατμόσφαιρα.

Ανάλογα με το κράμα πλήρωσης που χρησιμοποιείται, η κόλληση χαρακτηρίζεται ως μαλακή (με χαμηλό σημείο τήξης) ή σκληρή (με υψηλό σημείο τήξης, όχι πάντως υψηλότερο από το σημείο τήξης του κυρίως κράματος) [78, 94-96, 101, 114, 115, 140].

Οι γνωστές τεχνικές συνένωσης των μερών αρχαίων αντικειμένων από κράματα χρυσού είναι η **σκληρή κόλληση** - brazing (όπου το σημείο συνένωσης παρουσιάζει αυξημένο περιεχόμενο Ag και Cu και μειωμένο περιεχόμενο Au), η **συγκόλληση στερεάς κατάστασης με διάχυση** (όπου χρησιμοποιούνται άλατα του χαλκού ως πληρωτικό υλικό και παρουσιάζεται αυξημένο περιεχόμενο Cu και πιθανώς μειωμένο περιεχόμενο Au και Ag) και η **συγκόλληση τήξης - στερεοποίησης (αυτογενής συγκόλληση)**, χωρίς τη χρήση συγκολλητικού υλικού, όπου παρουσιάζεται αυξημένο περιεχόμενο Au και μειωμένο περιεχόμενο Cu (κυρίως) και Ag (λιγότερο) [101, 114, 141].

Σε όλα τα εξεταζόμενα αντικείμενα παρουσιάζονται ίχνη μολύβδου (Σχ. 3.24-3.30). Αναφορικά με την παρουσία αυτή, έχει προταθεί ότι είναι αναμενόμενη στο «ραφινάρισμένο» ασήμι που μπορεί να κραματοποιηθεί με χρυσό, αλλά όχι στο αυτούσιο ήλεκτρο (το αυτούσιο ήλεκτρο είναι κράμα χρυσού και αργύρου με πάνω από 20 - 25% περίπου περιεχόμενο Ag), όμως το στοιχείο αυτό δεν αποτελεί αλάθητο οδηγό. Ίχνη Pb έχουν βρεθεί σε αυτούσιο ήλεκτρο στη Δυτική Αφρική καθώς επίσης και σε χρυσά αντικείμενα διαφόρων κατηγοριών της Προϊστορικής Ευρώπης. Επίσης, σε μερικά χρυσά αντικείμενα από την Ανατολία της Εποχής του Χαλκού και σε μερικά πρώιμα Λυδικά νομίσματα και άλλα νομίσματα από ήλεκτρο της Ανατολίας, γεγονός που μπορεί να υποδηλώνει παρουσία Pb σε μικρό ποσοστό σε κάποια κοιτάσματα χρυσού [42].

Τα αποτελέσματα για το αντικείμενο με αρ. ευρ. 263 (Εικ. 3.6) παρουσιάζονται αρκετά διαφοροποιημένα, συγκριτικά με τα υπόλοιπα αντικείμενα, αλλά και μεταβαλλόμενα από σημείο σε σημείο.

Η εξωτερική του επιφάνεια έχει κατασκευαστεί από κράμα χρυσού υψηλότερης περιεκτικότητας σε Au, συγκριτικά με τα αντικείμενα με αρ. ευρ. 351 και Νο 440.

Στο κεντρικό μοτίβο του αντικειμένου (περίτμητο έλασμα) ο περιεχόμενος Au είναι ελαττωμένος ενώ αυξημένες είναι οι συγκεντρώσεις σε Ag και Cu, **αποτέλεσμα που επιβεβαιώνει ότι το συγκεκριμένο τμήμα του περιβραχιονίου είναι κατασκευασμένο από διαφορετικό κράμα**. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται περαιτέρω μέσω των φασμάτων XRF που ελήφθησαν από το κεντρικό μοτίβο, τα οποία αποκαλύπτουν επιπλέον την παρουσία Ni και Fe σε ίχνη, ενώ στο φάσμα XRF από σημείο στερέωσης μαύρου χρώματος στο περίτμητο έλασμα (Σχ. 3.28), που είναι σημείο που υπήρχε ένα από τα δεκαοκτώ καρφάλια (βλ. § 3.5.2), η παρουσία Fe είναι ακόμα υψηλότερη, **επιβεβαιώνοντας ότι τα χαμένα καρφάλια που στερέωναν το χάλκινο έλασμα στο κεντρικό χρυσό μοτίβο ήταν από σίδηρο**.

Όμως, ειδικά για τη συγκέντρωση του Cu, αυτή πιθανόν να είναι αυξημένη και λόγω του απολεσθέντος χάλκινου διακοσμητικού στοιχείου που ήταν στερεωμένο στο χρυσό μοτίβο.

Στην αριστερή άκρη του περίτμητου ελάσματος (στην περιοχή σύνδεσης με το κυρίως σώμα του περιβραχιονίου), έχουμε αυξημένες συγκεντρώσεις Ag και ιδίως Cu, ενώ ο Au είναι ελαττωμένος, συγκριτικά με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την εξωτερική κυρίως επιφάνειά του. Αν και σπάνια ο Cu ξεπερνάει το 2,5% στον γηγενή χρυσό, και για αυτό όταν χρυσά αντικείμενα παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό σε Cu θεωρείται ότι έχουν κατασκευαστεί από υλικό σκόπιμα κραματοποιημένο, αυτό δεν αποτελεί απόλυτο κανόνα: υπάρχουν καταγραφές από γηγενή χρυσό από τη Βόρνεο και τα Ουράλια με περιεχόμενο Cu 5% ή και παραπάνω [42]. Όμως, η συγκέντρωση του Cu σε αυτή την περίπτωση είναι $16,0 \pm 5,4\%$, αρκετά υψηλότερη από τα γενικώς αποδεκτά όρια. Για τον λόγο αυτό, **η σκόπιμη κραματοποίηση με Cu, για την παραγωγή ενός κράματος πλήρωσης που θα εξυπηρετήσει την κόλληση στο σημείο αυτό, είναι η πιο πιθανή περίπτωση**. Έτσι, **συμπεραίνεται ότι και σε αυτή την περίπτωση, η συνένωση του κεντρικού μοτίβου με το υπόλοιπο σώμα έχει πραγματοποιηθεί με την τεχνική της ετερογενούς κόλλησης (brazing)**, αφού ο Au παρουσιάζεται ελαττωμένος και οι συγκεντρώσεις σε Ag και Cu είναι αυξημένες [78, 94-96, 101, 114, 115, 140].

Ο Ogden [42] υποστηρίζει ότι η σκόπιμη παραγωγή κραμάτων χρυσού πλούσιων σε Cu (κραματοποίηση με Cu) καθιερώθηκε από το 1500 περίπου έως το 700 π.Χ., αν και η κραματοποίηση Cu με Au χρονολογείται στην 3^η χιλιετία π.Χ., τουλάχιστον στην Αίγυπτο, αν όχι και αλλού.

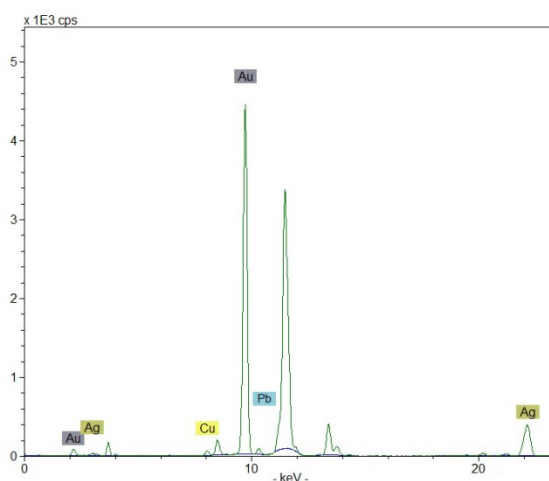
Στη δεξιά άκρη του περίτμητου ελάσματος, λαμβάνουμε πολύ διαφορετικά αποτελέσματα συγκριτικά με την αριστερή: ο Ag αποτελεί το κύριο στοιχείο ($74,2 \pm 5,4$), ο Au παρουσιάζεται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ($22,7 \pm 5,2$), ενώ ο Cu είναι στα όρια του περιεχόμενου στο γηγενές κράμα.

Τα αποτελέσματα αυτά, αποκαλύπτουν τη **διαφορετική σύσταση στα δύο σημεία συνένωσης του κεντρικού μοτίβου με το κυρίως σώμα του αντικειμένου και παραπέμπει στην υπόθεση ότι ίσως αυτή η συγκεκριμένη κόλληση έχει πραγματοποιηθεί σε διαφορετικό χρόνο από ότι η άλλη**, εφόσον φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε και υλικό διαφορετικής σύστασης για τη συνένωση αυτή.

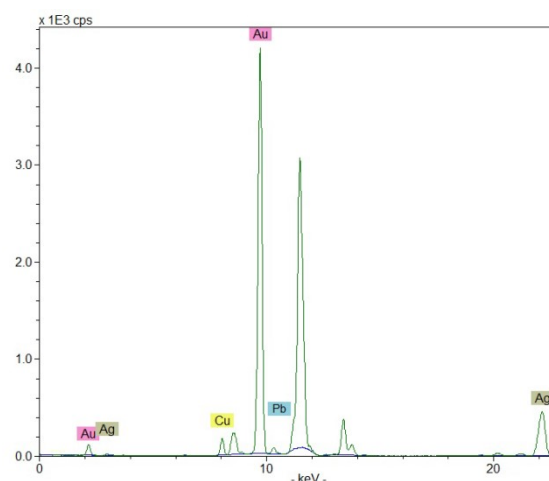
Το αντικείμενο με αρ. ευρ. 7776 (Εικ. 3.7) παρουσιάζει αποτελέσματα που είναι παρόμοια με εκείνα των αντικειμένων με αρ. ευρ. 351 και 440, ωστόσο αυτό **το κράμα είναι πλουσιότερο σε Ag, ενώ το περιεχόμενο σε Cu είναι κάπως υψηλότερο από αυτό που είναι γενικά αποδεκτό ως φυσικά ενυπάρχον στον γηγενή χρυσό**. Επιπλέον, όπως παρουσιάζεται στο φάσμα του Σχήματος 3.30, εντοπίζονται και ίχνη Fe και Ca. Αν και ο σίδηρος σε ίχνη, ή και σε ποσοστό έως 5% είναι αναμενόμενος στον γηγενή χρυσό [136, 137], σε αυτή την περίπτωση πιθανότατα προέρχεται από το χώμα, όπως και το ασβέστιο, αφού **το αντικείμενο δεν έχει υποβληθεί σε καμία διαδικασία καθαρισμού** (σε αντίθεση με τα αντικείμενα με αρ. ευρ. 351 και 440 τα οποία έχουν υποβληθεί σε καθαρισμό από το χώμα και τα υπολείμματα) και μάλιστα το συγκεκριμένο φάσμα ελήφθη από το ανώτερο μέρος του που φέρει ορατά υπολείμματα χώματος. Το διακοσμητικό υλικό ένθεσης μπλε χρώματος που φέρει το αντικείμενο αυτό δεν κατέστη δυνατό να διερευνηθεί με την XRF, λόγω της μορφολογίας και του μικρού μεγέθους του αντικειμένου και της μικρής περιοχής στην οποία διατηρείται το υλικό αυτό.

Πίνακας 3.9 % Κανονικοποιημένη στοιχειακή χημική σύσταση των αρχαίων χρυσών αντικειμένων, αναφορικά με τα στοιχεία Au, Ag και Cu

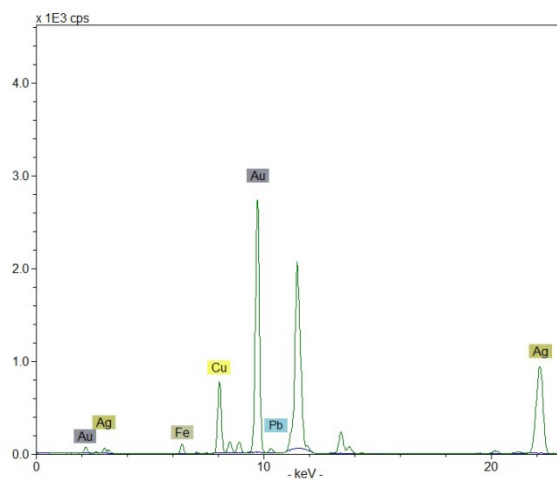
Αρ. ευρ. αντικειμένου - περιοχή	Au	Ag	Cu
351- κύλινδρος	82,0 ± 1,6	15,60 ± 1,6	2,4 ± 0,2
351- φύλλο χρυσού - εξωτερική επιφάνεια	82,1	15,5	2,4
351- φύλλο χρυσού - εσωτερική επιφάνεια	77,7	19,9	2,4
440- εσωτερική επιφάνεια	78,8 ± 1,8	18,9 ± 1,7	2,4 ± 0,1
440- εξωτερική επιφάνεια	80,5 ± 2,1	17,2 ± 2,0	2,2 ± 0,1
440- σημείο σύνδεσης στη λαβή	74,3	22,5	3,3
263- εξωτερική κυρίως επιφάνεια	88,7 ± 0,5	8,8 ± 0,4	2,5 ± 0,1
263- μοτίβο (περίτμητο έλασμα)	83,9 ± 0,4	11,8 ± 0,3	4,2 ± 0,1
263- σημείο στερέωσης στο μοτίβο	81,0	13,9	5,1
263- αριστερή άκρη του μοτίβου	61,4 ± 7,5	22,5 ± 12,8	16,0 ± 5,4
263- δεξιά άκρη του μοτίβου	22,7 ± 5,2	74,2 ± 5,4	3,2 ± 0,2
7776- κυρίως επιφάνεια	75,1 ± 1,5	21,8 ± 1,7	3,4 ± 0,1



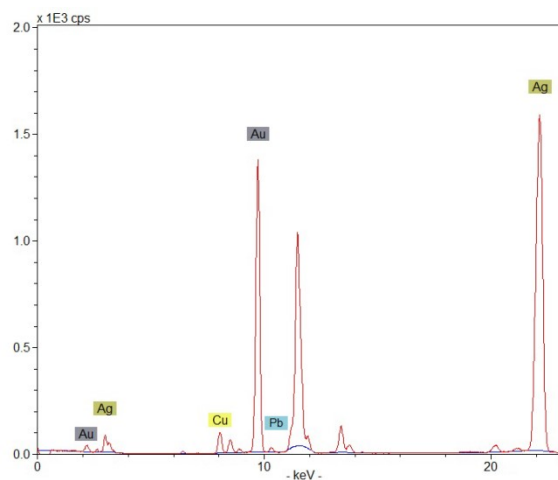
Σχήμα 3.24 Φάσμα XRF από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 351 (Εικ. 3.4)



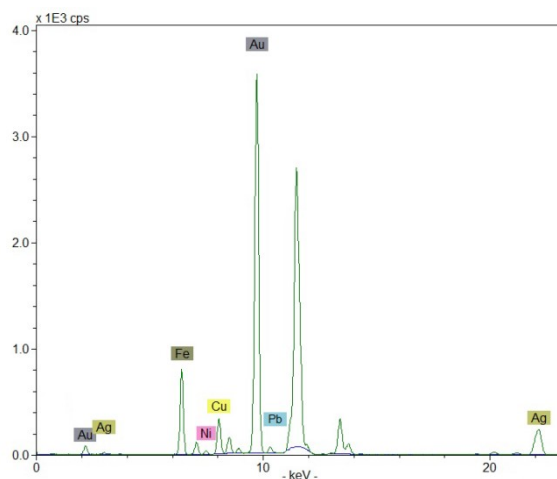
Σχήμα 3.25 Φάσμα XRF από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 440 - σημείο σύνδεσης στη λαβή (Εικ. 3.5)



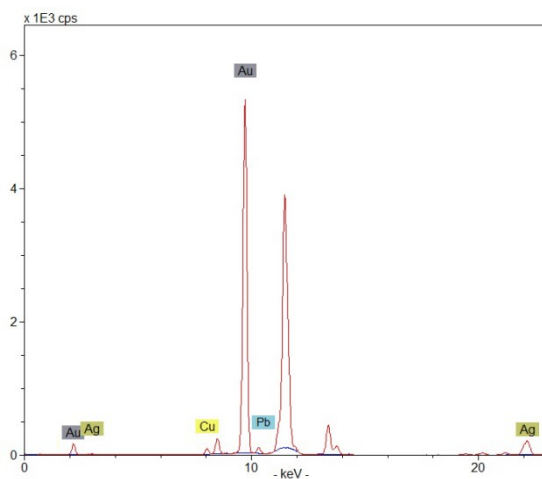
Σχήμα 3.26 Φάσμα XRF από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 263 - αριστερή άκρη του ελάσματος (Εικ. 3.6)



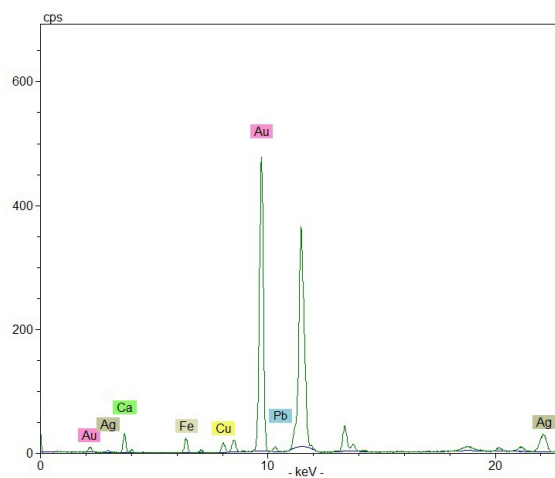
Σχήμα 3.27 Φάσμα XRF από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 263 - δεξιά άκρη του ελάσματος (Εικ. 3.6)



Σχήμα 3.28 Φάσμα XRF από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 263 - σημείο στερέωσης στο περίμητο έλασμα (Εικ. 3.6)



Σχήμα 3.29 Φάσμα XRF από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 263 - εξωτερική κυρίως επιφάνεια (Εικ. 3.6)

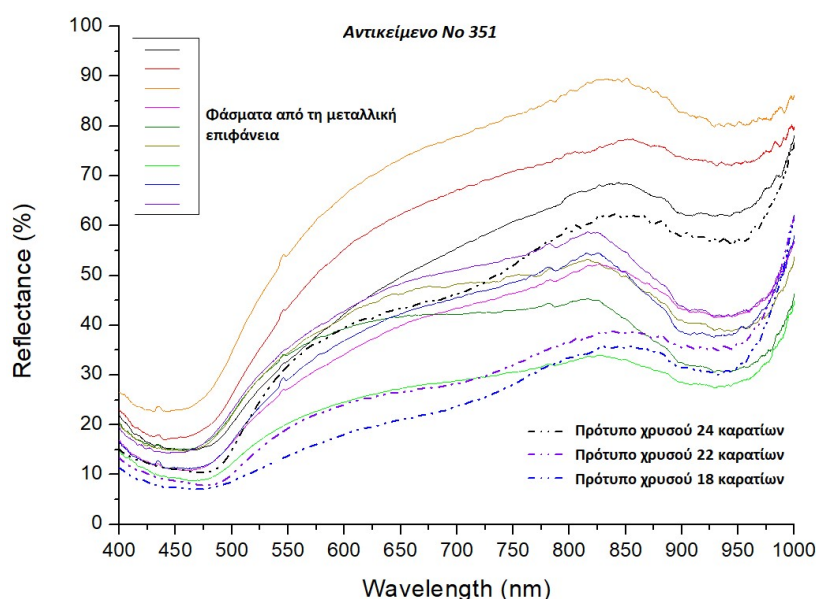


Σχήμα 3.30 Φάσμα XRF από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 7776 - ανώτερο μέρος με υπολείμματα χώματος (Εικ. 3.7)

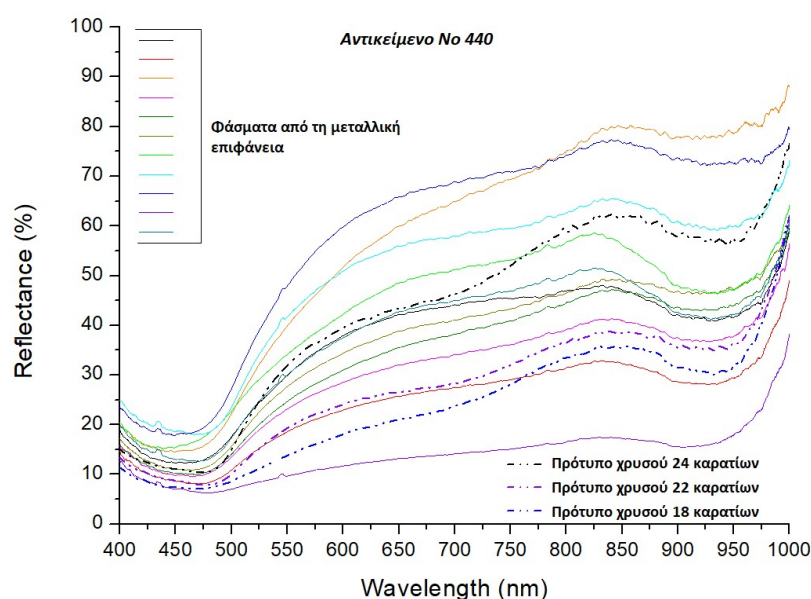
3.5.4.2 Αποτελέσματα in-situ FORS

Στα Σχήματα 3.31-3.34 παρουσιάζονται τα φάσματα FORS που ελήφθησαν από τις επιτόπου μετρήσεις σε πολλαπλά σημεία των επιφανειών των χρυσών αντικειμένων με αρ. ευρ. 351, 440, 263 και 7776, ενώ στο Σχήμα 3.35 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των φασμάτων αυτών. Στα ίδια Σχήματα παρουσιάζονται και τα φάσματα αναφοράς που ελήφθησαν στο εργαστήριο από πρότυπα χρυσού 24, 22 και 18 καρατίων, για συγκριτικούς σκοπούς (φάσματα 5, 6 και 7, αντίστοιχα, στο Σχήμα 3.35).

Το πρότυπο χρυσού 24 καρατίων περιέχει Au κατά 99,95-99,99%, το πρότυπο 22 καρατίων περιέχει 91,6% Au και Cu, ενώ το πρότυπο των 18 καρατίων περιέχει Au σε ποσοστό 75% και Ag και Cu σε ποσοστό 25%.

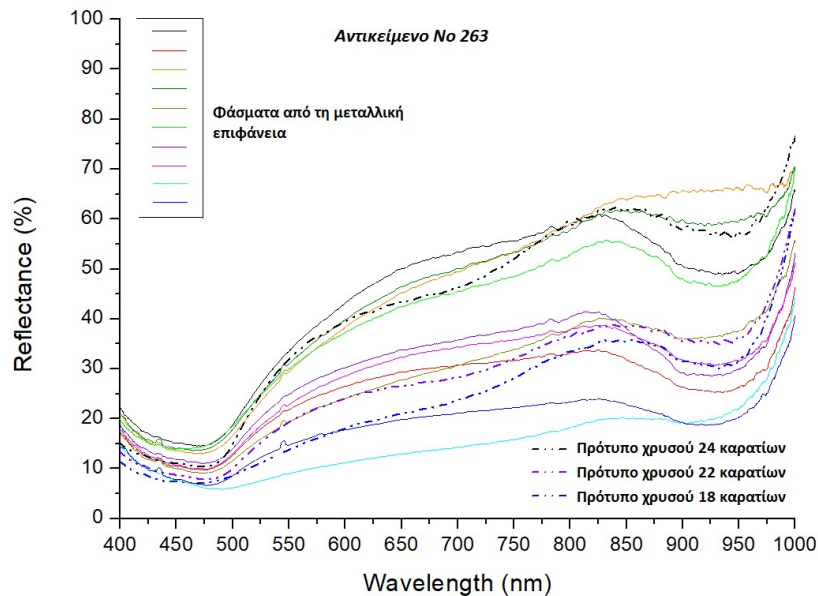


Σχήμα 3.31 Φάσματα FORS από διάφορα σημεία του Αντικειμένου με αρ. ευρ. 351 (Εικ. 3.4)

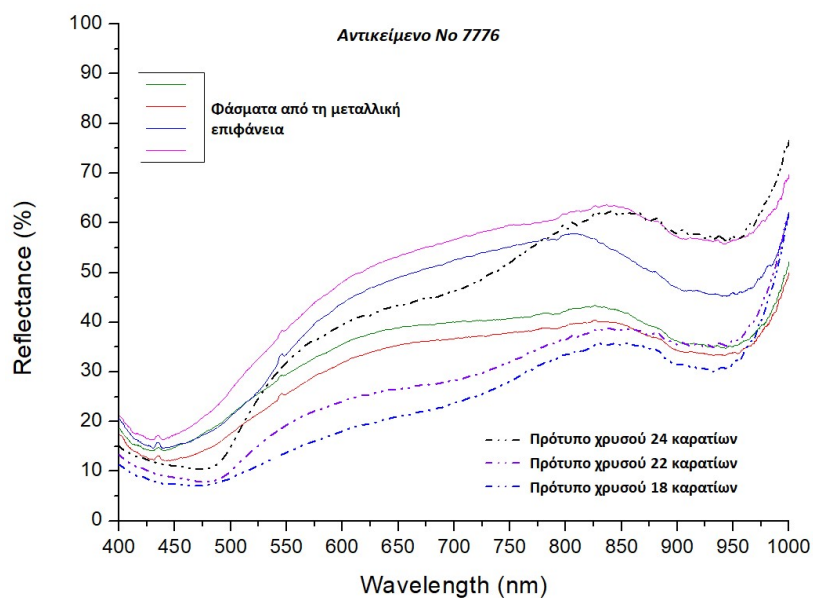


Σχήμα 3.32 Φάσματα FORS από διάφορα σημεία του Αντικειμένου με αρ. ευρ. 440 (Εικ. 3.5)

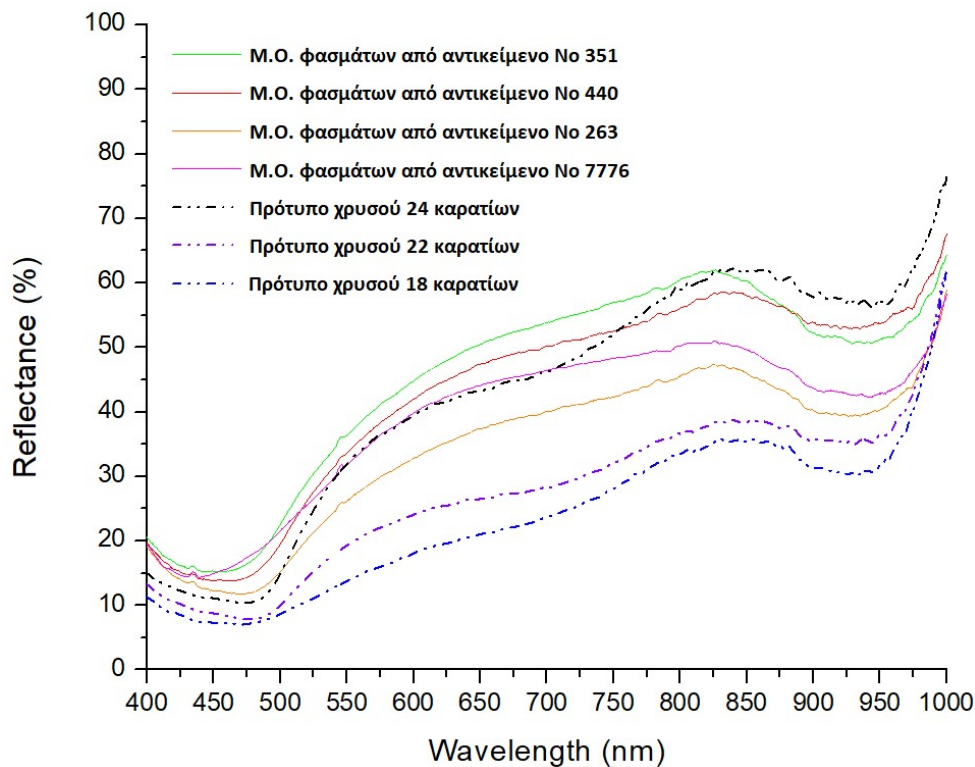
Στη βιβλιογραφία, το φάσμα ανάκλασης, στην ορατή περιοχή, του καθαρού χρυσού βρέθηκε πανομοιότυπο με αυτό που ελήφθη από το πρότυπο χρυσού των 24 καρατίων (Σχ. 3.35, καμπύλη 5) [142, 143].



Σχήμα 3.33 Φάσματα FORS από διάφορα σημεία του Αντικειμένου με αρ. ευρ. 263 (Εικ. 3.6)



Σχήμα 3.34 Φάσματα FORS από διάφορα σημεία του Αντικειμένου με αρ. ευρ. 7776 (Εικ. 3.7)



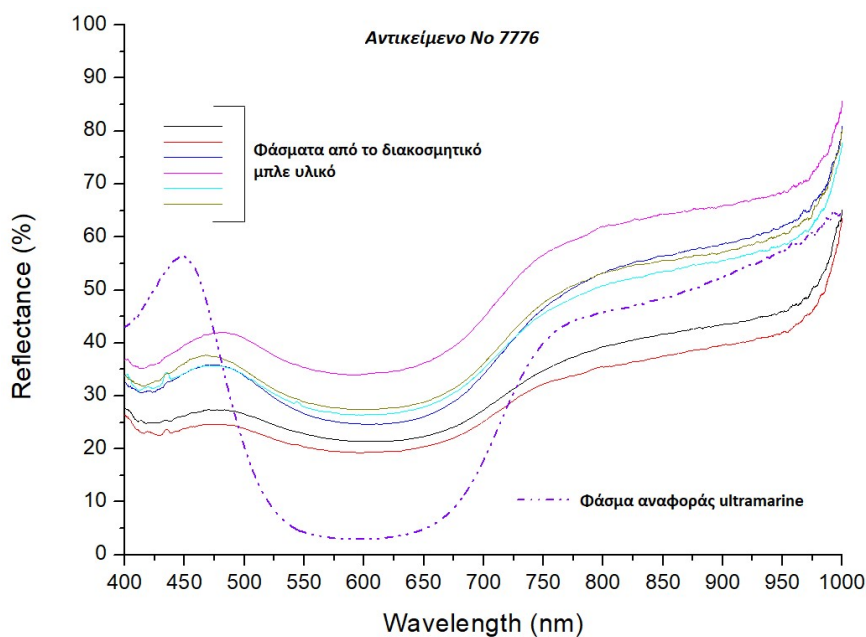
Σχήμα 3.35 Μέσοι όροι των φασμάτων FORS από τις επιφάνειες όλων των αντικειμένων

Από τη συγκριτική ανάλυση παρατηρείται ότι **τα φάσματα που ελήφθησαν από τις επιτόπου μετρήσεις παρουσιάζουν ίδια μορφή με τα πρότυπα φάσματα χρυσού και διαφοροποιούνται μόνο ως προς την ένταση της ανάκλασής τους.** Συγκεκριμένα, τα φάσματα από τα αντικείμενα παρουσιάζουν ένα ελάχιστο ανάκλασης (ζώνη μέγιστης απορρόφησης) γύρω στα 470 nm, το οποίο ακολουθείται από αύξηση της έντασης ανάκλασης, ένα μέγιστο ανάκλασης στην κοντινή υπέρυθη περιοχή μεταξύ 800-850 nm καθώς και μια ευρεία ταινία απορρόφησης με κέντρο τα ~925 nm. Επιπλέον, παρατηρείται ότι τα μέγιστα στα φάσματα των αντικειμένων είναι ελαφρώς μετατοπισμένα προς μικρότερα μήκη κύματος συγκριτικά με τα μέγιστα των προτύπων χρυσού, γεγονός που **πιθανότατα προκαλείται από τη θαμπή επιφάνεια που παρουσιάζουν τα αντικείμενα, λόγω της επίδρασης των διαφόρων παραγόντων φθοράς του χρόνου, της διαφορετικής σύστασης και των υπολειμμάτων που φέρουν, κατά περίπτωση. Επιπλέον, συμπεραίνεται ότι τα χαρακτηριστικά των φασμάτων FORS καθορίζονται από το κύριο στοιχείο των κραμάτων που είναι ο Au. Επίσης, παρατηρείται ότι όσο ο περιεκτικότητα Au ελαττώνεται, η ένταση της ανάκλασης είναι χαμηλότερη.**

Στο Σχήμα 3.36 παρουσιάζονται τα φάσματα FORS που ελήφθησαν από τις επιτόπου μετρήσεις στα σημεία του **διακοσμητικού μπλε υλικού ένθεσης που φέρει το αντικείμενο με αρ. ευρ. 7776**, μαζί με το φάσμα αναφοράς της συνθετικής χρωστικής ultramarine.

Το ultramarine αποτελεί το τεχνητό ανάλογο του ορυκτού lapis lazuli του οποίου ο λαζουρίτης αποτελεί το κύριο συστατικό που δίνει στο πέτρωμα το μπλε χρώμα. Το ultramarine και το lapis lazuli παρουσιάζουν όμοια φασματικά χαρακτηριστικά. Το lapis lazuli έχει χρησιμοποιηθεί στα αρχαία χρόνια ως διακοσμητικός ημιπολύτιμος λίθος στα κοσμήματα (βλ. § 1.1.2).

Όπως παρατηρείται, τα φάσματα παρουσιάζουν όμοια μορφή με το φάσμα αναφοράς του ultramarine, με τη διαφορά ότι το ultramarine παρουσιάζει μέγιστο στα 450 nm, ενώ τα φάσματα που ελήφθησαν από τα αντικείμενα στα ~ 480 nm [144]. Η μετατόπιση αυτή του μεγίστου, σε μεγαλύτερο μήκος κύματος, πιθανότατα αποδίδεται στο γεγονός ότι το διακοσμητικό υλικό ένθεσης παρουσιάζει ωχρή απόχρωση και στην παρουσία προϊόντων διάβρωσης και υπολειμμάτων, καθώς το αντικείμενο δεν έχει υποβληθεί σε καμία διαδικασία καθαρισμού.



Σχήμα 3.36 Φάσματα FORS από το διακοσμητικό μπλε υλικό ένθεσης του αντικειμένου No 7776 (Εικ. 3.7)

Τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι **το διακοσμητικό μπλε υλικό ένθεσης που φέρει το αντικείμενο αυτό είναι το πέτρωμα lapis lazuli.**

3.6 Συμπεράσματα από τη μελέτη των αρχαίων χρυσών αντικειμένων

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω της στοιχειακής ανάλυσης XRF από τις επιτόπου μετρήσεις στα εξεταζόμενα χρυσά αντικείμενα οδήγησαν στον προσδιορισμό της χρήσης **γηγενών κραμάτων χρυσού** για την κατασκευή τους, που αποτελεί **ένδειξη για την αυθεντικότητά τους**. Τα κράματα αυτά περιέχουν Au σε υψηλές συγκεντρώσεις, Ag σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ ο Cu περιέχεται σε μικρότερα ποσοστά. Παράλληλα, ταυτοποιήθηκαν τα **ιχνοστοιχεία**.

Επιπλέον, κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός της **διαφοροποίησης της στοιχειακής σύστασης στα σημεία σύνδεσης** των μερών από τα οποία αποτελούνται τα αντικείμενα, που οδηγεί στην **προσέγγιση της μεθόδου συγκόλλησης** για τη συνένωσή τους.

Ακόμα, **προσδιορίστηκαν τα ίχνη που έχουν αφήσει τα απολεσθέντα διακοσμητικά στοιχεία, επιβεβαιώνοντας τις υποθέσεις των αρχαιολόγων του EAM για τη φύση τους**.

Επίσης, από την εφαρμογή της FORS, **επιβεβαιώθηκαν τα αποτελέσματα ως προς τη γηγενή φύση των κραμάτων**, καθώς τα χαρακτηριστικά των φασμάτων που ελήφθησαν από τις επιφάνειες των αντικειμένων αυτών προσομοιάζουν σε αυτά των φασμάτων των προτύπων χρυσού.

Επιπλέον, **προσδιορίστηκαν τα διακοσμητικά υλικά ένθεσης που φέρουν σε ίχνη τα αντικείμενα**.

Αξίζει, δε, να σημειωθεί ότι η FORS εφαρμόζεται για πρώτη φορά για τη μελέτη αρχαίων αντικειμένων από κράματα χρυσού.

Με τη μελέτη αυτή, επιβεβαιώνεται η καταλληλότητα και η αποτελεσματικότητα, ως προς την ακρίβεια και την αξιοπιστία, των αναλυτικών δεδομένων που μπορούμε να αντλήσουμε από τη συνδυαστική επιτόπου εφαρμογή των Φασματοσκοπικών NDT μεθόδων XRF και FORS.

3.7 Προτάσεις για την προτυποποίηση μεθοδολογίας διερεύνησης αρχαίων χρυσών αντικειμένων

Στο πεδίο της διερεύνησης των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χρυσού, αρκετές αναλυτικές μέθοδοι έχουν καθιερωθεί και εφαρμόζονται με σκοπό τον προσδιορισμό των αρχαίων κραμάτων, της τεχνικής κατασκευής τους και συγκόλλησης των μερών από τα οποία αποτελούνται.

Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις, αυστηροί κανονισμοί διέπουν τα αντικείμενα της κατηγορίας αυτής, λόγω της μεγάλης ιστορικής και καλλιτεχνικής τους αξίας, που αποσκοπούν στην προστασία τους. Έτσι, συνήθως δεν επιτρέπεται καμία λήψη δειγμάτων αλλά ούτε και η μεταφορά τους για εργαστηριακές αναλύσεις. Ακόμα, καθώς τα αντικείμενα αυτά συνήθως εκτίθενται σε μουσεία μέσα σε προθήκες, πολλές φορές δεν επιτρέπεται ούτε η επί μακρόν διερεύνησή τους επιτόπου.

Συνεπώς, η μεθοδολογία διερεύνησης των αντικειμένων αυτών απαιτείται να περιλαμβάνει μεθόδους με τις οποίες γίνεται επιτόπου και ταχεία λήψη των δεδομένων (βλ. § 3.1.3.2).

Ανάπτυξη μεθοδολογίας εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε αρχαία χρυσά αντικείμενα

Σε αυτή τη μελέτη, διερευνήθηκε η συνδυασμένη εφαρμογή ενδεδειγμένων NDT μεθόδων σε αρχαία μυκηναϊκά αντικείμενα από κράματα χρυσού της Υστεροελλαδικής περιόδου, με σκοπό την ανάπτυξη της κατάλληλης μεθοδολογίας διερεύνησής τους.

Η συνδυασμένη μεθοδολογία διερεύνησης XRF και FORS που εφαρμόστηκε, παρουσιάζει όλα τα συγκριτικά πλεονεκτήματα της καθολικής αποφυγής δειγματοληψίας, της δυνατότητας επιτόπου και εκτεταμένης διερεύνησης και της ταχείας λήψης δεδομένων. Έτσι, ικανοποιεί και τους αυστηρότερους κανονισμούς και μπορεί να συμβάλει αποφασιστικά στη συντήρηση και αποκατάσταση αρχαίων χρυσών ευρημάτων.

Ως εκ τούτου, στην κατεύθυνση της προτυποποίησης της μεθοδολογίας διερεύνησης αρχαίων χρυσών αντικειμένων, προτείνεται η εφαρμογή συνδυασμένης αναλυτικής προσέγγισης που περιλαμβάνει τις Φασματοσκοπικές NDT μεθόδους XRF και FORS. Η μεθοδολογία αυτή, όπως επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, οδηγεί σε αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με τον προσδιορισμό των κραμάτων των αντικειμένων και των διακοσμητικών υλικών ένθεσης που φέρουν. Επιπλέον, καθίσταται δυνατή η προσέγγιση της φύσης των απολεσθέντων διακοσμητικών τους στοιχείων και της μεθόδου συνένωσης των μερών από τα οποία αποτελούνται. Η μεθοδολογία αυτή προτείνεται ως ενδεδειγμένη ειδικά για τις περιπτώσεις που είναι απαγορευμένη η δειγματοληψία, αλλά και η μεταφορά τους εκτός του περιβάλλοντός τους.

3.8 Βιβλιογραφία

1. De Ryck I., Adriaens A., Adams F. (2005) An overview of Mesopotamian bronze metallurgy during the 3rd millennium BC. *Journal of Cultural Heritage* 6 pp. 261- 268
2. Tylecote R. F. (1992) A history of metallurgy (2nd Edition). Maney Materials Science Publ., London
3. Hosler D. (1993) The sound and colors of power: the sacred metallurgical technology of Ancient West Mexico. The MIT Press, Cambridge, Massachusetts
4. Katsa L. (1997) Copper alloys and Cycladic metallurgy during the Bronze Age. pp.73-83
5. Charles J. A. (1967) Early Arsenical Bronzes - A Metallurgical View. *American Journal of Archaeology* 71 pp. 21- 26
6. Charles J. A. (1980) The Coming of Copper and Copper- Based Alloys and Iron: A Metallurgical Sequence. In T.A. Wertime and J. M. Muhly (eds.), *The Coming of the Age of Iron*, Yale
7. Coghlan H. (1972) Some reflections on the Prehistoric working of Copper and Bronze. *Archaeologica Austriaca* 52 pp. 93- 109
8. Northover J.P. (1989) Properties and use of arsenic- copper alloys. *Archäometallurgie der Alten Welt*, Beiheft 7 pp. 111-118
9. Tylecote R. F. (1991) Early copper base alloys: natural or man- made?. In J.-P. Mohen (eds), *La Decouverte du metal*, Picard, Paris pp. 213 - 222
10. Zwicker U. (1980) Natural copper- arsenic alloys and smelted arsenic bronzes in early metal production. In J.-P. Mohen (eds.), *La Decouverte du metal*, Picard, Paris pp. 331- 340
11. Budd P., Ottaway B. (1989) The properties of arsenical copper alloys: implications for the development of Neolithic Metallurgy. In P. Budd, B. Chapman, C. Jackson, R. C. Janaway, B., Ottaway (eds.), *Archaeological Sciences 89*, Proceedings of a conference on the application of scientific techniques to archaeology, Bradford Oxford: Oxbow Monograph 9 pp. 32- 42
12. Gale N. H., Stos Gale Z. H., Gilmore G. R. (1985) Alloy types and Copper sources of Anatolians Copper alloy artifacts. *Anatolian Studies* 35 pp. 143- 173
13. Pernicka E., Begemann F., Sphmitt- Stecker S., Grimanis A. P. (1990) On the composition of metal artifacts from Poliochni on Lemnos. *Oxford Journal of Archaeology* 9 (3) pp. 263- 297
14. Craddock P. (1976) The Composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilisations: The Greeks before the Archaic Period. *Journal of Archaeological Sciences* 3 pp. 93- 113
15. Merkel J., Shimada I., Swann C. P., Doonan R. (1994) Investigation of prehistoric copper production at Batan Grande, Peru: Interpretation of the analytical data for ore samples. *Archaeometry of Pre-Columbian Sites and Artifacts*. Proceedings of a Symposium, UCLA Institute of Archaeology, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, (D. Scott & P. Meyers eds) 1992 pp. 199-227
16. Υφαντής Δ.Κ. (2008) Υλικά. Διάβρωση και Προστασία. Σχολή Χημικών Μηχανικών. Έκδοση ΕΜΠ, Αθήνα
17. Υφαντής Δ.Κ. (2009-2010) Διάβρωση και Προστασία των Μεταλλικών Υλικών στην Αρχαιότητα- μία Διεπιστημονική Προσέγγιση. Σεμιναριακός κύκλος για τις ανάγκες των ΔΠΜΣ "Προστασία Μνημείων" και "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών", ΕΜΠ, Αθήνα
18. Mangou H., Ioannou P. V. (1997) On the chemical composition of Prehistoric Greek Copper- Based Artifacts form the Aegean Region. *BSA* 92 pp. 59-72
19. Mangou H., Ioannou P. V. (1998) On the chemical composition of Prehistoric Greek Copper- Based Artifacts form Crete. *BSA* 93 pp. 91- 102
20. Mangou H., Ioannou P. V. (1999) On the chemical composition of Prehistoric Greek Copper- Based Artifacts form Mainland Greece. *BSA* 94 pp. 81- 100
21. Stos - Gale Z., Sampson A., Mangou E. (1996) Analyses of metal artifacts from the Early

- Helladic Cemetery of Manika on Euboia. *Aegean Archaeology* 3 pp. 49- 62
22. Muhly J. D. (1973) *Copper and Tin*. Hamden, Connecticut: Archon Books, Conn. Acad. Of Arts and Sciences, Trans. 43
 23. De Ryck I., Pantos E., Adriaens A. (2007) Near Eastern ancient bronze objects from Tell Beydar (NE- Syria): Insights into their corrosion. *Europhysics news* 38 (5) pp. 29-33, <http://dx.doi.org/10.1051/eprn:2007022>
 24. Constantinides I., Adriaens A., Adams F. (2002) Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials. *Applied Surface Science* 189 pp. 90- 101
 25. De Ryck I., Adriaens A., Pantos E., Adams F. (2003) A comparison of microbeam techniques for the analysis of corroded ancient bronze objects. *Analyst* 128 pp. 1104- 1109
 26. Υφαντής Δ. Κ. (2007) Διάβρωση και Προστασία Μεταλλικών Υλικών στην Αρχαιότητα- μία Διεπιστημονική Προσέγγιση. Πρακτικά 3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, σελ. 477- 485, Πάτρα
 27. Krapchev A. T. (1980) Literary survey on corrosion and corrosion products of copper and bronze observed in ancient artifacts. Archives, Massachusetts Institute of Technology Libraries
 28. Mattsson E., Nord A.G., Tronner K., Fjaestad M., Laglerlof A., Ullen I., Borg G.Ch. (1996) Deterioration of archaeological material in soil - Results on bronze artefacts, *Konserveringstekniska studier, RIK 10. Riksantikvarieambetet, Stockholm* pp. 16- 80
 29. Scott A. D. (2002) *Copper and Bronze in Art. Corrosion, Colorants, Conservation*. Getty Publications, The Getty Conservation Institute, Los Angeles
 30. Nord A. G., Tronner K., Mattsson E., Borg G. C., Ullén I. (2005) Environmental Threats to Buried Archaeological Remains. *AMBIO A Journal of the Human Environment* 34 (3) pp. 256- 262
 31. Nord A. G., Mattsson E., Tronner K. (2005) Factors Influencing the Long-term Corrosion of Bronze Artefacts in Soil. *Protection of Metals* 41 (4) pp. 309-316
 32. Robbiola L., Blengino J. M., Fiaud C. (1998) Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu - Sn alloys. *Corrosion Science* 40 (12) pp. 2083- 2111
 33. Casaletto M.P, Ingo G. M., Albinì M., Lapenna A., Pierige I., Riccucci C., Faraldi F. (2010) An integrated analytical characterization of corrosion products on ornamental objects from the necropolis of Colle Badetta - Tortoreto (Teramo - Italy). *Applied Physics A - Materials Science and Processing* 100 pp. 801- 808
 34. Ingo G.M., de Caro T., Riccucci C., Angelini E., Grassini S., Balbi S., Bernardini P., Salvi D., Bousselmi L., Çilingiroglu A., Gener M., Gouda V. K., Al Jarrah O., Khosroff S., Mahdjoub Z., Al Saad Z., El-Saddik W., Vassiliou P. (2006) Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean basin. *Applied Physics A* 83, pp. 513-520
 35. Oudbashi O., Emami S. M., Ahmadi H., Davami P. (2013) Micro-stratigraphical investigation on corrosion layers in ancient Bronze artefacts by scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry and optical microscopy. *Heritage Science* 1 (21)
 36. He L., Liang J., Zhao X., Jiang B. (2011) Corrosion behavior and morphological features of archeological bronze coins from ancient China. *Microchemical Journal* 99 pp. 203-212
 37. Arafat A., Na'és M., Kantarelou V., Haddada N., Giakoumaki A., Argyropoulos V., Anglos D., Karydas A. G. (2013) Combined in situ micro-XRF, LIBS and SEM-EDS analysis of base metal and corrosion products for Islamic copper alloyed artefacts from Umm Qais museum, Jordan. *Journal of Cultural Heritage* 14 pp. 261-269
 38. Guerra M. F., Calligaro T. (2004) Gold traces to trace gold. *Journal of Archaeological Science* 31 pp. 1199-1208
 39. Healy J.F. (1978) *Mining and Metallurgy in the Greek and Roman World*, Thames and

- Hudson, London
40. Morteani G. (1995) Mineral economics, mineralogy, geochemistry and structure of gold deposits. in: G. Morteani, P. Northover (Eds.), *Prehistoric Gold in Europe*, Kluwer Academic Publishers, Germany pp. 97-113
 41. Yannopoulos J. C. (1991) *The Extractive Metallurgy of Gold*, Van Nostrand Reinhold, New York, ISBN: 978-1-4684-8425-0
 42. Ogden J. (1993) *Metal Plating and Patination. Cultural, Technical and Historical Developments. Aesthetic and technical considerations regarding the colour and texture of ancient goldwork*. Butterworth-Heinemann Ltd, p. 39
 43. Cretu C., van der Lingen E. (1999) Coloured Gold Alloys. *Gold Bulletin* 32 (4) pp. 115-126
 44. Gimeno M.C. (2008) *The Chemistry of Gold*, in *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications*. Edited by Antonio Laguna, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim pp. 1-63
 45. Ιακωβίδης Σ. Ε. (1994) «Μυκηναϊκή Τέχνη», Τομ. «Η αυγή της ελληνικής τέχνης», ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΤΕΧΝΗ, Γ. Σακελλαράκης, Χ. Ντούμας, Έ. Σαπουνά Σακελλαράκη, Σ. Ε. Ιακωβίδης. Φωτογράφιση Η. Ηλιάδης, Δ. Μπενέτος, Ρ. Παρίσης κ.α. (1^η έκδ.), Εκδοτική Αθηνών, ISBN 960-213-289-2, Αθήνα, 348 σ.
 46. Feuer B. A. (2004) *Mycenaean Civilization: An Annotated Bibliography through 2002*. Jefferson, NC: McFarland & Company, Inc.
 47. Boccia Paterakis A., Omura S., van Bork E. (2015) An unusual example of gold cloisonné from Central Anatolia. *STAR: Science & Technology of Archaeological Research*, 1:2 pp. 106-114, DOI: 10.1080/20548923.2016.1183961
 48. Δεσποίνη Α. (1996) Τομ. «Αρχαία χρυσά κοσμήματα», ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΤΕΧΝΗ, Εκδοτική Αθηνών, ISBN 960-213-292-2, Αθήνα
 49. Kouli M., Papandreopoulos P. Andreopoulou-Mangou E., Papazoglou- Manioudaki E. Priftaj-Vevecka A., Stamati, F. (2006) Study of Bronze Age copper based swords of type Naue II and spearheads from Greece and Albania. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 6 (2) pp. 5-22
 50. Gilmore R., G., Ottaway S., B. (1980) Micromethods for the Determination of Trace Elements in Copper-based Metal Artifacts. *Journal of Archaeological Science* 7 pp. 241- 254
 51. Mangou H., Ioannou P. V. (2000) Studies of the Late Bronze Age copper- based ingots found in Greece. *BSA* 95 pp. 207-217
 52. Mangou H., Ioannou P. (2002) Trends in the making of Greek copper-based artefacts during the prehistoric period (4000-1050 BC). *Opuscula Atheniensia* 27 pp.105- 118
 53. Ανδρεοπούλου-Μάνγκου Ε. (2005) Χημική ανάλυση μεταλλικών αντικειμένων μυκηναϊκής εποχής από τους Ανδρονιάνους Ευβοίας. *EAM Το Μουσείο Συμβολές* 5 σελ. 45- 50
 54. Γραμμένος Δ., Τζαχίλη Ι., Μάνγκου Ε. (1994) Ο θησαυρός των Πετραλώνων της Χαλκιδικής και άλλα χάλκινα ευρήματα της ΠΕΧ από την ευρύτερη περιοχή. *Αρχαιολογική Εφημερίς Ανάπτυπον* σελ. 75-116
 55. Pernicka E., Begemann F., Schmitt-Strecker S., Todorova H. and Kuleff I. (1997) Prehistoric copper in Bulgaria, its composition and provenance *Eurasia Antiqua* 3 pp. 41-180
 56. Bourgarit D., Mille B. (2003) The elemental analysis of ancient copper based- artefacts by inductively-coupled- plasma atomic- emission spectrometry: an optimized methodology reveals some secrets of the Vix crater. *Institute of Physics Publishing, Measurement Science and Technology* 14 pp. 1538 - 1555
 57. Kouli M., Andreopoulou-Mangou E., Papazoglou- Manioudaki E., Papandreopoulos P. (2004) Preliminary results from the study of the composition and the Manufacturing technique of Prehistoric Age copper objects from the Greek area (*in Greek*). *Proceedings of the 2nd Greek Congress of Metal Materials*, NTUA, Athens pp. 143- 150

58. Glascock M. D., Spalding T. G., Biers J. C., Cornman M. F. (1984) Analysis of copper-based metallic artifacts by prompt gamma-ray neutron activation analysis. *Archaeometry* 26 (1) pp. 96-103
59. Hölltä P., Rosenberg R. (1987) Determination of the elemental composition of copper and bronze objects by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 114 (2) pp. 403-408
60. Mauk J. L., Hancock R. G. V. (1998) Trace element geochemistry of native copper from the White Pine mine, Michigan (USA): implications for sourcing artefacts. *Archaeometry* 40 pp. 97-107
61. Geilmann W. (1956) Verwitterung von Bronzen in Sandboden. Ein Beitrag zu Korrosionsforschung. *Angewandte Chemie* 68 (6) pp. 201- 211
62. Scott A. D. (1985) Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities. *Studies in Conservation* 30 pp. 49- 57
63. Tylecote R. F. (1979) The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper. *Journal of Archaeological Science* 6 pp 345- 368
64. Noli F., Misaelides P., Hatzidimitriou A., Pavlidou E., Kokkoris M. (2003) Investigation of artificially produced and natural copper patina layers. *Journal of Materials Chemistry* 13 pp. 114-120
65. Moorey P.R.S., Schweizer F. (1972) Copper and Copper alloys in ancient Iraq, Syria, and Palestine: Some new analysis. *Archaeometry* 14 (2) pp. 177- 198
66. Figueiredo E., Araujo M. F., Silva R. J. C., Braz Fernandes F. M., Senna-Martinez, J. C., Inês Vaz, J. L. (2006) Metallographic studies of copper based scraps from the Late Bronze Age Santa Luzia archaeological site (Viseu, Portugal). In *Proc. of the Heritage, Weathering and Conservation - Fort, Alvarez de Buergo, Gomez-Heras & Vazquez-Calvo (eds.)*, Taylor & Francis Group, London, Vol. I, pp. 143- 149
67. Robbiola L., Portier R. (1998) Electron microscopy and EDX analysis in the investigation of the decuprification phenomena in Cu-Sn alloys: a comparison between archaeological and synthetic bronzes. In *Electron Microscopy*, eds. H. A. Calderon Benavides and M.J. Yacamán. Institute of Physics Publishing, London, Vol. III pp. 289- 290
68. Giumlia-Mair A., Keall J. E., Shugar N.A., Stock S. (2002) Investigation of a Copper-based Hoard from the Megalithic Site of al-Midamman, Yemen: an Interdisciplinary Approach. *Journal of Archaeological Science* 29 pp. 195- 209
69. Heyez V., Segato T., Hubin A., Terryn H. (2006) Study of copper- nitrate based patinas. *Journal of Raman spectroscopy* 37 pp. 1211- 1220
70. Pantos E., Kockelman W., Chapon L. C., Lutterotti L., Bennet S. L., Tobin M. J., Mosselmans J. F. W., Pradell T., Salvado N., Butí S., Garner R., Prag A. J. N. W. (2005) Neutron and X-ray characterisation of the metallurgical properties of a 7th century BC Corinthian-type bronze helmet. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 239 (1-2) pp. 16-26
71. Leysens K., Adriaens A., Dowsett M. G., Schotte B., Oloff I., Pantos E., Bell A. M. T. and Thompson S. P. (2005) Simultaneous in situ time resolved SR-XRD and corrosion potential analyses to monitor the corrosion on copper. *Electrochemistry Communications* 7 (12) pp. 1265-1270
72. Ingo G. M., Angelini E., De Caro T., Bultrini G., Mezzi A. (2004) Combined use of XPS and SEM - EDS for the study of surface microchemical structure of archaeological bronze mirrors. *Surface and interface analysis* 36 pp. 871- 875
73. Squarcialupi M. C., Bernardini G. P., Faso V., Atrei A., Roviada G. (2002) Characterization by XPS of the corrosion patina formed on bronze surfaces. *Journal of Cultural Heritage* 3 (3) pp. 199-204
74. *Studies in Archaeological Sciences* (2012) *Handheld XRF for Art and Archaeology*. Leuven

- University Press, A. Shugar, J. Mass (eds)
75. Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis (2008) P. Potts, M. West (eds) Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry
 76. Piorek S. (1997) Field-Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry: Past, Present, and Future. *Field Analytical Chemistry and Technology* 1 (6) pp. 317-329
 77. Lutz J., Pernicka E. (1996) Energy dispersive X- ray fluorescence analysis of ancient copper alloys: Empirical values for precision and accuracy. *Archaeometry* 38 (2) pp. 313- 323
 78. Karydas A. G. (2007) Application of a portable XRF spectrometer for the non-invasive analysis of museum metal artefacts. *Annali di Chimica* 97 pp. 419-432
 79. Charalambous A., Kassianidou V., Papassavas G. (2014) A compositional study of Cypriot bronzes dating to the Early Iron Age using portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF). *Journal of Archaeological Science* 46 pp. 205-216
 80. Nicholas M., Manti P. (2014) Testing the applicability of handheld portable XRF to the characterisation of archaeological copper alloys. In *Proc. The ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints*, Melbourne, 15-19 September 2014
 81. Orfanou V., Rehren T. (2015) A (not so) dangerous method: pXRF vs. EPMA-WDS analyses of copper-based artefacts. *Archaeological and Anthropological Sciences* 7 pp. 387-397
 82. Vianello A., Tykot R. H. (2017) Investigating Technological Changes in Copper-Based Metals Using Portable XRF Analysis. A Case Study in Sicily. *Open Archaeology* 3 pp. 392-408
 83. Nørgaard H. W. (2017) Portable XRF on Prehistoric Bronze Artefacts: Limitations and Use for the Detection of Bronze Age Metal Workshops. *Open Archaeology* 3 (1) pp. 101-122
 84. Maróti B., Révay Z., Szentmiklósi L., Kleszcz K., Párkányi D., Belgya T. (2018) Benchmarking PGAA, in-beam NAA, reactor-NAA and handheld XRF spectrometry for the element analysis of archeological bronzes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 317 pp. 1151-1163
 85. Saint A.C., Dritsa V., Cheilakou E., Kouli M. (2014) Non-invasive discrimination of early and late Bronze Age copper-based objects by means of XRF spectroscopy. In *Proc. the 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, 3-5 June, 2014, Ankara, Turkey pp. 521-529, ISBN: 978-605-66435-7-6
 86. Χειλάκου Ε. Λ. (2011) 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
 87. Cheilakou E., Kouli M. (2009) Corrosion products identification of simulated ancient copper alloys and Bronze Age copper based objects by Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy technique (FODRS). In *Proc. the XIII Balkan Mineral Processing Congress*, Bucharest – Romania, 2009 Vol. I pp. 79-86, CD ROM
 88. Cheilakou E., Kouli M. (2009) Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FODRS) as a tool for the non destructive characterization of ancient copper based artefacts through the measurement of their colour. In *Proc. the 6th International Conference on Instrumental Methods of Analysis IMA*, Athens, Greece, Book of Abstracts pp. 152
 89. Χειλάκου Ε., Κουή Μ. (2008) Εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Ορατού για το μη καταστρεπτικό προσδιορισμό της χημικής σύστασης πιγμένων και προϊόντων επιφανειακής διάβρωσης μεταλλικών αντικειμένων. Πρακτικά 6^ο Εθνικό Συνέδριο Μη Καταστροφικών Ελέγχων, Αθήνα, CD ROM
 90. Χειλάκου Ε., Παπανδρεόπουλος Π., Κουή Μ. (2009) Μη καταστρεπτικός προσδιορισμός των προϊόντων επιφανειακής διάβρωσης προσομοιωμένων αρχαίων κραμάτων χαλκού και αρχαίων χάλκινων αντικειμένων μέσω της μέτρησης του χρώματός αυτών με Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης με Οπτική Ίνα (FODRS). Πρακτικά 7^ο Πανελλήνιο

Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, CD ROM

91. Constantinescu B., Bugoi R., Cojocaru V., Radtke M., Calligaro T., Salomon J., Pichon L., Rohrs S., Ceccato D., Oberlander-Tarnoveanu E. (2008) Micro-SR-XRF and micro-PIXE studies for archaeological gold identification - The case of Carpathian (Transylvanian) gold and of Dacian bracelets., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 pp. 2325-2328
92. Guerra M.F., Radtke M., Reiche I., Riesemeier H., Strub E. (2008) Analysis of trace elements in gold alloys by SR-XRF at high energy at the BAMline. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 pp. 2334-2338
93. Constantinescu B., Bugoi R., Cojocaru V., Simon R., Grambole D., Munnik F., Oberlander-Tarnoveanu E. (2009) Elemental analysis through X-ray techniques applied in archaeological gold authentication - the case of Transylvanian gold and of the Dacian bracelets., *Spectrochimica Acta B* 64 pp. 1198-1203
94. Pantazis T., Karydas A. G., Doumas C., Vlachopoulos A., Nomikos P., Dinsmore M. (2002) X-Ray Fluorescence Analysis of a Gold Ibex and other Artifacts from Akrotiri, In Proc. the 9th International Aegean Conference -Metron, Measuring the Aegean Bronze Age at Yale University, April 18-21
95. Ortega-Feliu I., Gómez-Tubío B., Ontalba Salamanca M. A., Respaldiza M. A., de la Bandera M. L., Ovejero Zappino G. (2007) Gold and electrum jewellery in the strategic area of Gadirin Phoenician period. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 260 pp. 329-335
96. Tissot I. Tissot M., Manso L. C., Alves M. A., Barreiros T., Marcelo M. L., Carvalho V. Corregidor, Guerra M. F. (2013) The earrings of Pancas treasure: Analytical study by X-ray based techniques - A first approach. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 306 pp. 236-240
97. Schlosser S., Reinecke A., Schwab R., Pernicka E., Sonetra S., Laychour V. (2012) Early Cambodian gold and silver from Prohear: composition, trace elements and gilding. *Journal of Archaeological Science* 39 pp. 2877-2887
98. Martín-Torres M., Uribe-Villegas M. A. (2015) The prehistoric individual, connoisseurship and archaeological science: The Muisca goldwork of Colombia. *Journal of Archaeological Science* 63 pp. 136-155
99. Lemasson Q., Moignard B., Pacheco C., Pichon L., Guerra M. F. (2015) Fast mapping of gold jewellery from ancient Egypt with PIXE: Searching for hard-solders and PGE inclusions. *Talanta* 143 pp. 279-286
100. Blakelock E., La Niece S., Fern C. (2016) Secrets of the Anglo-Saxon goldsmiths: Analysis of gold objects from the Staffordshire Hoard. *Journal of Archaeological Science* 72 pp. 44-56
101. Scrivano S., Gómez-Tubío B., Ortega-Feliu I., Ager F. J., Moreno-Suárez A. I., Respaldiza M. A., de la Bandera M. L., Marmolejo A. (2013) Identification of soldering and welding processes in ancient gold jewelry by micro-XRF spectroscopy. *X-Ray Spectrometry* 42 pp. 251-255
102. Guerra M. F. (2014) Role of radiation physics in the study and authentication of ancient gold work. *Radiation Physics and Chemistry* 95 pp. 356-361
103. Troalen L. G., Tate J., Guerra M. F. (2014) Goldwork in Ancient Egypt: workshop practices at Qurneh in the 2nd Intermediate Period. *Journal of Archaeological Science* 50 2014 pp. 219-226
104. Radtke M., Reinholz U., Gebhard R. (2017) Synchrotron Radiation-Induced X-Ray Fluorescence (SRXRF) Analyses of the Bernstorff Gold. *Archaeometry* 59 (5) pp. 891-899
105. Guerra M. F., Tissot I. (2016) Bronze Age and Iron Age gold torcs and earrings from the Iberian Atlantic façade: a non-invasive multi-analytical approach to the characterisation of the alloys and the corrosion. *X-Ray Spectrometry* 45 pp. 5-13
106. Troalen L., Guerra M. F., Maitland M., Ponting M., Price C. (2019) Analytical study of the Middle Kingdom group of gold jewellery from tomb 124 at Riqqa, Egypt. *X-Ray Spectrometry*

48 pp. 586-596

107. Troalen L., Guerra M. F. (2016) Gold from the tomb of Scribe Beri: a comparative analytical approach to the New Kingdom gold grave goods from Riqqa (Egypt). *Applied Physics A* 122: 210, doi: 10.1007/s00339-016-9699-1
108. Demortier G., Morciaux Y., Dozot D. (1999) PIXE, XRF and GRT for the global investigation of ancient gold artefacts. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150 pp. 640-644
109. Constantinescu B., Cristea-Stan D., Vasilescu A., Simon R., Ceccato D. (2012) Archaeometallurgical characterization of ancient gold artifacts from Romanian museums using XRF, Micro-Pixe and micro-SR-XRF methods. *Proceedings of the Romanian Academy, Series A* 13 (1) pp. 19-26
110. Milazzo M., Cicardi C. (1997) Simple Methods for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis of Ancient Metal Objects of Archaeological Interests. *X-Ray Spectrometry* 26 pp. 211-216
111. Baldassarri M., de Holanda Cavalcanti G., Ferretti M., Gorghinian A., Grifoni E., Legnaioli S., Lorenzetti G., Pagnotta S., Marras L., Violano E., Lezzerini M., Palleschi V. (2014) X-Ray Fluorescence Analysis of XII–XIV Century Italian Gold Coins. *Journal of Archaeology*, Volume 2014, Article ID: 519218
112. Karydas A. G., Kotzamani D., Bernard R., Barrandon J. N., Zarkadas C. (2004) A compositional study of a museum jewellery collection (7th–1st BC) by means of a portable XRF spectrometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226 pp. 15-28
113. Buccolieria A., Degl'Innocenti E., Cesareo R., Castellano A., Buccolieri G. (2018) Non-invasive in-situ analysis of a wreath of gold leaves from the National Archaeological Museum of Taranto, Italy. *Measurement* 126 pp. 164-167
114. Scrivano S., Ortega-Feliu I., Gómez-Tubío B., Ager F. J., de la Bandera M. L., Respaldiza M. A., Ontalba-Salamanca M. A. (2017) Non-destructive micro-analytical system for the study of the manufacturing processes of a group of gold jewels from “El Carambolo” treasure. *Radiation Physics and Chemistry* 130 pp. 133-141
115. Scrivano S., Ruberto C., Gómez-Tubío B., Mazzinghi A., Ortega-Feliu I., Ager F. J., Laclavetine K., Giuntini L., Respaldiza M. A. (2017) In-situ non-destructive analysis of Etruscan gold jewels with the micro-XRF transportable spectrometer from CAN. *Journal of Archaeological Science: Reports* 16 pp. 185-193
116. Guerra M. F., Rehren T. (2009) In-situ examination and analysis of the gold jewellery from the Phoenician tomb of Kition (Cyprus). *ArcheoSciences, Revue d' archéométrie* 33 pp. 151-158
117. Saint A. C., Cheilakou E., Dritsa V., Kouli M., Kostanti K., Kontaki M., Christopoulou A., Zezza F. (2015) A non-invasive study of golden artifacts from the archaeological sites of Mycenae and Pylos, Peloponnese, Πρακτικά 10^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (ΠΕΣΧΜ2015) Πάτρα, 4-6 Ιουνίου 2015
118. Catling H. (1961) A new bronze sword from Cyprus. *Antiquity* 35 pp. 115- 122
119. Kilian-Dirlmeier I. (1993) Die Schwerter in Griechenland (ausserhalb der Peloponnes), Bulgarien und Albanien, *Prähistorische Bronzefunde* IV, 12
120. Bottaini C. E., Silva M. A. L., Covita D.S., Moutinho L. M., Veloso J. F. C. A., (2012) Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of archeological metal artifacts from the Final Bronze Age. *X-Ray Spectrometry* 41 pp. 144-149
121. Satovic D., Desnica V., Fazini S. (2013) Use of portable X-ray fluorescence instrument for bulk alloy analysis on low corroded indoor bronzes. *Spectrochimica Acta Part B* 89 pp. 7-13
122. Vittiglio G., Janssens K., Vekemansa B., Adams F., Oost A (1999) A compact small-beam XRF instrument for in-situ analysis of objects of historical and/or artistic value. *Spectrochimica Acta Part B* 54, pp. 1697-1710
123. Schliemann H. (1880) Mycenae: a narrative of researches and discoveries at Mycenae and

- Tiryas, New York, Charles Scribner's Sons
124. Karo G. (1930-33) *Die Schachtgräber von Mykenai*, Munich
 125. Davis E.N. (1977) *The Vapheio cups and Aegean Gold and Silver ware*, London
 126. Demakopoulou K. (ed.) (1990) *Troy, Mycenae, Tiryas, Orchomenos. Heinrich Schliemann: The 100th Anniversary of his Death*, Athens National Archaeological Museum 15th June-2nd September 1990/Berlin Altes Museum 4th October 1990-15th January 1991, Athens
 127. Papazoglou-Manioudaki L., Nafplioti A., Musgrave J. H., Prag A. J. N. W. (2010) *Mycenae Revisited Part 3. The human Remains from Grave Circle A at Mycenae. Behind the Masks: A Study of the Bones of Shaft Graves I-V. Annual of the British School at Athens 105 pp. 157-224 (p. 163)*
 128. Blegen C. W., Rawson M. (1966) *The Palace of Nestor at Pylos in Western Messenia: Vol. I: The Buildings and Their Contents*, Princeton University Press for the University of Cincinnati, Princeton
 129. Higgins R. A. (1961) *Greek and Roman jewellery*, Methuen, London
 130. Κωνσταντινίδη-Συβρίδη Ελένη (2002-2003) Σφαιρικές κοκκιωτές χάντρες της Μυκηναϊκής εποχής: Προϊόντα κρητικού εργαστηρίου. Το Μουσείον 3. Περιοδική έκδοση του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου σελ. 87-88
 131. Onassoglou A. (1985) *Die 'Talismanischen' Siegel*, Gebr. Mann, Berlin
 132. Blegen C. W., Rawson M. (1970) Το Ανάκτορο του Νέστορος: Σύντομος Οδηγός”, Γεν. Διεύθυνσις Αρχαιοτήτων και Αναστηλώσεως
 133. Υπουργείο Πολιτισμού και Αθλητισμού, Ανάκτορο Νέστορος, online at: http://odysseus.culture.gr/h/3/gh352.jsp?obj_id=2562
 134. Ιστορία του Ελληνικού Έθνους (1971) τόμ. Α., Εκδοτική Αθηνών, Αθήνα
 135. Ogden J. (1982) *Jewelry of the Ancient World* pp. 144-149
 136. Figueiredo E., Silva R. J. C., Araújo M. F., Senna-Martinez J. C. (2010) Identification of ancient gilding technology and Late Bronze Age metallurgy by EDXRF, Micro-EDXRF, SEM-EDS and metallographic techniques. *Microchimica Acta* 168 pp. 283-291. DOI: 10.1007/s00604-009-0284-6
 137. Guerra M. F., Calligaro T. (2003) Gold cultural heritage objects: a review of studies of provenance and manufacturing technologies. *Measurement Science and Technology* 14 pp. 1527-1537
 138. Tylecote R. F. (1987) *The early history of metallurgy in Europe*, London: Longman
 139. Craddock P., Meeks N., Cowell M., Middleton A., Hook D., Ramage A., Geckinli E. (1998) The Refining of Gold in the Classical World, *Art of the Greek Goldsmith* pp.111-121
 140. Roberts P. M. (1973) Gold Brazing in Antiquity. Technical achievements in the earliest civilizations. *Gold Bulletin* 6 pp. 112-119
 141. Demortier G. (1996) Ion beam studies of archaeological gold jewellery items. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 113 pp. 347-353
 142. Lousa A., Esteve J., Mejia J. P., Devia A. (2007) Influence of deposition pressure on the structural mechanical and decorative properties of TiN thin films deposited by cathodic arc evaporation. *Vacuum* 81 pp.1507-1510
 143. Qian L., Shen W., Shen B., Qin G. W., Das B. (2010) Nanoporous gold–alumina core–shell films with tunable optical properties. *Nanotechnology* 21, doi: 10.1088/0957-4484/21/30/305705
 144. Ma X., Pasco H., Balonis M., Kakoulli I. (2019) Investigation of the Optical, Physical, and Chemical Interactions between Diammonium Hydrogen Phosphate (DAP) and Pigments. *Sustainability* 11, 3803, doi: 10.3390/su11143803

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Αριθμητική ανάλυση, επεξεργασία δεδομένων και προτυποποίηση της τεκμηρίωσης (documentation) των μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς

4.1. Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της πράξης «ΘΑΛΗΣ - ΕΜΠ - Ανάπτυξη Ολοκληρωμένου Περιβάλλοντος Αποτίμησης και Τεκμηρίωσης των Επεμβάσεων Συντήρησης Πολιτισμικών Έργων με μη Καταστρεπτικές Μεθόδους (DOC-CULTURE) - MIS 379472 (2012-2015)» που χρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (ΕΚΤ), συνεργάστηκαν τρεις ερευνητικές ομάδες από τρία αντίστοιχα επιστημονικά πεδία με στόχο τη διεπιστημονική και πολύπλευρη διερεύνηση της εφαρμογής των μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε ότι αφορά τον χαρακτηρισμό των υλικών καθώς και την αποτίμηση της φθοράς και των αποτελεσμάτων των επεμβάσεων συντήρησης σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς. Συγκεκριμένα, οι ομάδες που συνεργάστηκαν είναι οι:

- **Ερευνητική Ομάδα 1:** Ομάδα Μη Καταστρεπτικών Τεχνικών (Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.)
- **Ερευνητική Ομάδα 2:** Ομάδα Πληροφοριακών Συστημάτων και Ψηφιακής Επεξεργασίας (Εργαστήριο Γραφικών, Πολυμέσων και Γεωγραφικών Συστημάτων, Τμήμα Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών και Πληροφορικής, Πανεπιστήμιο Πατρών)
- **Ερευνητική Ομάδα 3:** Ομάδα Τεκμηρίωσης και Προτυποποίησης (Εργαστήριο Διαχείρισης της Πληροφορίας, Τμήμα Αρχειονομίας, Βιβλιοθηκονομίας και Συστημάτων Πληροφόρησης, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής)

Βασικό αντικείμενο της συνεργασίας των τριών ομάδων ήταν η αξιοποίηση των επιστημονικών εργαλείων και μεθόδων των ερευνητικών πεδίων των ομάδων 2 και 3 και η εφαρμογή τους με σκοπό την προτυποποίηση της τεκμηρίωσης των μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς, με τελικό στόχο την προτυποποίησή τους.

Η συνεργασία αυτή συνέβαλε ιδιαίτερα στα αποτελέσματα των προηγούμενων Κεφαλαίων.

Η σχέση μεταξύ των ερευνητικών ομάδων χαρακτηρίστηκε από τη διαρκή τροφοδότηση **αναγκών, προδιαγραφών** και **απαιτήσεων** εκ μέρους της ομάδας 1 προς τις ομάδες 2 και 3 και ανατροφοδότησης των τελευταίων με προσαρμοσμένα εργαλεία, τεχνικές και πρότυπα, ειδικά για τις ανάγκες του έργου.

Συγκεκριμένα, οι ομάδες συνεργάστηκαν σε ότι αφορά την αριθμητική/ στατιστική ανάλυση των δεδομένων που προέκυπταν από την εφαρμογή των Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς καθώς και στην προτυποποίηση της τεκμηρίωσης των διαδικασιών/μεθοδολογιών και των δεδομένων και μεταδεδομένων που τις προσδιορίζουν, όπως αναλυτικά παρουσιάζονται παρακάτω:

- Διερεύνηση, ανάπτυξη και καταγραφή μεθοδολογιών εφαρμογής των κατάλληλων NDT μεθόδων για την κάθε κατηγορία πολιτισμικών αντικειμένων, για τον

ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό και ταυτοποίηση των υλικών, της τεχνικής κατασκευής και την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης (της φθοράς) και των αποτελεσμάτων των επεμβάσεων συντήρησης/αποκατάστασής τους, από την ομάδα 1.

Μέρος των αποτελεσμάτων της έρευνας της ομάδας 1 παρουσιάστηκαν στα Κεφάλαια 1 και 3 της παρούσας διατριβής.

- Τα δεδομένα των Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων καθώς και οι **προδιαγραφές** όπως αυτές καθορίστηκαν από την ομάδα 1 παραδόθηκαν στην ομάδα 2, η οποία δημιούργησε μια σειρά από εργαλεία πληροφορικής (εφαρμογές λογισμικού) και συγκεκριμένα:
 - Εφαρμογή τεχνικών για την αριθμητική/ στατιστική ανάλυση και επεξεργασία των αντίστοιχων δεδομένων με τελικό στόχο την αυτόματο, αξιόπιστο και γρήγορο προσδιορισμό των χρωστικών σε έργα που φέρουν πολυχρωμία (αφορά στα εξεταζόμενα αντικείμενα του κεφαλαίου 1) και των κραμάτων χαλκού αρχαίων αντικειμένων, μέσω της αυτόματης κατηγοριοποίησής τους στις ιστορικές τους περιόδους (αφορά στα εξεταζόμενα αντικείμενα του Κεφαλαίου 3 - ενότητα 3.2). Η εφαρμογή αυτή υλοποιήθηκε μέσω της δημιουργίας βιβλιοθηκών με τιμές αναφοράς σε σχέση με τις μεθόδους XRF και FORS που εφάρμοσε η ομάδα 1.
 - Εφαρμογή τεχνικών επεξεργασίας εικόνας για τη δημιουργία οπτικών αναπαραστάσεων των υπό εξέταση έργων πολιτισμικής κληρονομιάς, με την εισαγωγή πολλαπλών επιπέδων πληροφορίας (layers) με τη χρήση επισημειώσεων επί των εικόνων (annotations).

Τα αποτελέσματα των εφαρμογών αυτών περιγράφονται στην ενότητα 4.2 του παρόντος Κεφαλαίου.

- Προτυποποίηση της τεκμηρίωσης των μεθοδολογιών και των αποτελεσμάτων (δεδομένων) και αποτύπωσή τους στο πρότυπο μεταδεδομένων CIDOC-CRM (ISO 21127/2006) από την ομάδα 3, έτσι ώστε η καταγραφή των δεδομένων να ακολουθεί μια διεθνώς αναγνωρισμένη τυποποίηση και προτυποποίηση, η οποία θα επιτρέπει την ευρεσιμότητα (findability) και την επαναχρησιμοποίησή τους (reusability) από το σύνολο της επιστημονικής και ερευνητικής κοινότητας. Στο πλαίσιο αυτό, δόθηκε έμφαση στα ακόλουθα σημεία:
 - Στην Ψηφιακή Διαχείριση της Πολιτισμικής Πληροφορίας (Digital Cultural Information Management)
 - Στην αποτύπωση και τεκμηρίωση των μεταδεδομένων της εφαρμογής των NDT που περιλαμβάνουν πληροφορίες όπως: τον δημιουργό, την ημερομηνία, τη θέση των πρωτογενών δεδομένων κ.α.
 - Στην υποβολή πρότασης για την επέκταση του προτύπου CIDOC-CRM, έτσι ώστε να περιλαμβάνει και τις Μη Καταστρεπτικές Μεθόδους. Με την εισαγωγή των δεδομένων και μεταδεδομένων που προκύπτουν από την εφαρμογή των NDT, πραγματοποιήθηκε η προτυποποίηση της τεκμηρίωσης

των μεθοδολογιών εφαρμογής NDT σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς, βασισμένη σε διεθνή πρότυπα.

Τα αποτελέσματα αυτά περιγράφονται στην ενότητα 4.3 του παρόντος Κεφαλαίου.

- Δημιουργία ενός πιλοτικού Ολοκληρωμένου Περιβάλλοντος Αποτίμησης και Τεκμηρίωσης των Επεμβάσεων Συντήρησης Πολιτισμικών Έργων με μη Καταστρεπτικές Μεθόδους, με τη μορφή Πληροφοριακού Συστήματος και εφαρμογή των αποτελεσμάτων μέσω αυτού.

Η δράση αυτή πραγματοποιήθηκε με τη συμβολή όλων των ερευνητικών ομάδων, όπως περιγράφεται στην ενότητα 4.3 του παρόντος Κεφαλαίου.

Το Πληροφοριακό Σύστημα αυτό, δημιουργήθηκε στο πλαίσιο του ερευνητικού προγράμματος ως πρωτότυπο και όχι ως εμπορικό προϊόν.

Στο παρόν Κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα σημαντικότερα σημεία/αποτελέσματα των ερευνητικών δράσεων των ομάδων 2 και 3, με σκοπό την ανάδειξη της συμβολής τους στη βελτιστοποίηση και προτυποποίηση των μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς καθώς και του κρίσιμου ρόλου που διαδραματίζει η διεπιστημονική συνεργασία για την πρόοδο στην επιστήμη.

4.2. Τεχνικές - εργαλεία αριθμητικής ανάλυσης και επεξεργασίας εικόνας για δεδομένα NDT

Τα τελευταία χρόνια, έχει καταβληθεί μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη τεχνικών επεξεργασίας των δεδομένων που λαμβάνονται από την εφαρμογή των μεθόδων NDT [1-6]. Αυτές οι τεχνικές βασίζονται συνήθως σε ένα σύνολο βασικών εργαλείων που έχουν αναπτυχθεί για το σκοπό αυτό. Αυτά τα εργαλεία παράγουν, ως επί το πλείστον, εικόνες και αριθμητικά δεδομένα τα οποία, μετά από κατάλληλη επεξεργασία, μετατρέπονται σε γραφήματα (π.χ. φασματικά δεδομένα). Τα εν λόγω εργαλεία είναι συνήθως μέρος των οργάνων (με τη μορφή των συνοδευτικών λογισμικών) που χρησιμοποιούνται για τη λήψη των μετρήσεων των Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων, χωρίς δυνατότητα παρέμβασης/ παραμετροποίησης (customization) από τους χρήστες ή συνδυαστικής επεξεργασίας τους. Επομένως, καθώς παρέχουν μικρό βαθμό αξιοποίησης, υπάρχει η ανάγκη για ολοκληρωμένη ανάλυση των δεδομένων που λαμβάνονται, σε συνεργασία με τους επιστήμονες που εφαρμόζουν και ερμηνεύουν τα δεδομένα που προκύπτουν από τις μεθόδους NDT, με σκοπό τον καθορισμό μιας συγκεκριμένης δομής δεδομένων που μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί και στόχο τη συγκέντρωση όσο το δυνατόν περισσότερων πληροφοριών αναφορικά με την κατάσταση διατήρησης του πολιτισμικού αντικειμένου και τον τύπο, την έκταση και την φύση της φθοράς που παρουσιάζει [7].

Διευκρινίζεται ότι τα πρωτογενή δεδομένα (raw data) που παράγονται από την εφαρμογή των Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων μπορεί να έχουν αριθμητική (π.χ. μέθοδοι XRF, FORS) ή οπτική μορφή (π.χ. μέθοδος της θερμογραφίας). Στην παρούσα Δ.Δ. και σε ότι αφορά το παρόν Κεφάλαιο, η αριθμητική ανάλυση των δεδομένων εφαρμόστηκε σε πρωτογενή δεδομένα που έχουν αριθμητική μορφή (βλ. ενότητα 4.2).

❖ *Ανάπτυξη και εφαρμογή*

Από την ερευνητική ομάδα 2 πραγματοποιήθηκε **μελέτη των αλγορίθμων για την αναγνώριση γραφικών/ αριθμητικών μοτίβων στα λαμβανόμενα φάσματα**, βάσει συγκεκριμένων φασματικών περιοχών, **και την επεξεργασία των δεδομένων NDT** σε διάφορα επίπεδα, προκειμένου να αξιοποιηθούν με βέλτιστο τρόπο οι πληροφορίες που λαμβάνονται. Κατόπιν αυτού, πραγματοποιήθηκε μελέτη και **ανάπτυξη νέων τεχνικών**, προκειμένου να αξιοποιηθούν οι πληροφορίες που περιέχονται σε φασματικά δεδομένα και διαγράμματα.

Οι **νέες τεχνικές (εργαλεία)** αριθμητικής ανάλυσης και επεξεργασίας εικόνας για δεδομένα Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων που αναπτύχθηκαν αφορούν στις FORS και XRF. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν 3 νέα εργαλεία - τεχνικές, που αφορούν:

1. Στη FORS σχετικά με τον χαρακτηρισμό χρωστικών ουσιών
2. Στην XRF σχετικά με τον χαρακτηρισμό χρωστικών ουσιών και
3. Στην XRF σχετικά με τον προσδιορισμό της στοιχειακής χημικής σύστασης του κράματος αρχαίων χάλκινων πολιτισμικών αντικειμένων.

Η ροή εργασίας έλαβε χώρα ως εξής: η ομάδα 1 όρισε τα **δεδομένα** και τις **προδιαγραφές** τα οποία διοχετεύτηκαν στην ομάδα 2. Η τελευταία ανέπτυξε και χρησιμοποίησε εργαλεία αριθμητικής ανάλυσης επί των πρωτογενών δεδομένων των NDT

μεθόδων καθώς και επεξεργασίας εικόνας με την εισαγωγή επισημειώσεων (annotations) για τη δημιουργία επιπλέον επιπέδων πληροφοριών. Οι επισημειώσεις επί των εικόνων εξυπηρετούν στην εισαγωγή επιπλέον δεδομένων που αφορούν στα ακριβή σημεία των αντικειμένων από τα οποία ελήφθησαν οι μετρήσεις NDT.

Μέσω αυτών των εργαλείων δημιουργήθηκαν οι βιβλιοθήκες πρότυπων μετρήσεων XRF και FORS, για τη μοντελοποίηση των συνόλων τιμών που προκύπτουν από την εφαρμογή τους, με στόχο τον αυτόματο, αξιόπιστο και γρήγορο προσδιορισμό των χρωστικών σε έργα που φέρουν πολυχρωμία (αφορά στα εργαλεία 1 και 2) και των κραμάτων χαλκού αρχαίων αντικειμένων και άρα την αυτόματη κατηγοριοποίησή τους στις ιστορικές περιόδους που ανήκουν (αφορά στο εργαλείο 3).

Η **διαδικασία ανάπτυξης** των τεχνικών αυτών στηρίζεται στη χρήση του αλγορίθμου-ταξινομητή **k-Πλησιέστεροι Γείτονες (kNN)**, επίσης γνωστός ως **k-Nearest Neighbors classifier - algorithm** [7-11]. Πρόκειται για μια τεχνική εξόρυξης δεδομένων (data mining) που στηρίζεται στη χρήση ήδη γνωστών τιμών δεδομένων εισόδου και εξόδου που επιτρέπει να υπολογιστεί η τιμή εξόδου για μια άγνωστη (νέα) τιμή εισόδου. Ο αλγόριθμος kNN αποτελεί ευρέως διαδεδομένη μεθοδολογία για την κατηγοριοποίηση των δεδομένων και στηρίζεται στην έννοια της απόστασης.

Η παραπάνω τεχνική περιλαμβάνει **α)** την επιλογή του μοντέλου του συστήματος (δηλαδή του Ταξινομητή kNN) μεταξύ άλλων πιθανών προσεγγίσεων, **β)** τη συλλογή των συνόλων δεδομένων «εκπαίδευσης» και «επαλήθευσης», **γ)** την παραγωγή κατάλληλης διαδικασίας βελτιστοποίησης των δεδομένων και **δ)** την επιλογή των παραμέτρων του συστήματος μέσω μιας σειράς δοκιμών επαλήθευσης.

Το αποτέλεσμα της ανάπτυξης των νέων τεχνικών αυτών είναι η αυτόματη ταξινόμηση ενός άγνωστου προτύπου (μοτίβου), δηλαδή ενός φάσματος XRF ή FORS που λαμβάνεται από ένα αντικείμενο, σε μία κατηγορία (κλάση) από ένα σύνολο γνωστών κατηγοριών.

Στις ενότητες που ακολουθούν αναλύεται περισσότερο η κάθε νέα τεχνική που αναπτύχθηκε.

4.2.1 Τεχνική 1 - FORS (χρωστικές)

Η νέα τεχνική αυτή που αναπτύχθηκε, αφορά στην αυτόματη ταυτοποίηση των χρωστικών, βάσει των μετρήσεων με τη χρήση της FORS. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ανάπτυξη αλγορίθμου για την αναγνώριση των μοτίβων που παρουσιάζονται στα λαμβανόμενα φάσματα FORS από τις διαφορετικές χρωστικές. Ο αλγόριθμος χρησιμοποιεί έναν ταξινομητή kNN (k-Nearest Neighbors classifier), με σκοπό τον αυτόματο προσδιορισμό των χρωστικών στα έργα πολιτισμικής κληρονομιάς που φέρουν πολυχρωμία.

Ο ταξινομητής kNN είναι ένας από τους πλέον χρησιμοποιούμενους αλγορίθμους ταξινόμησης, καθώς, παρά τη σχετική απλότητά του και το χαμηλό υπολογιστικό κόστος, μπορεί να επιτυγχάνει πολύ καλά αποτελέσματα ακόμα και σε απαιτητικές εφαρμογές [7-11].

Για την **ανάπτυξη της τεχνικής** αναγνώρισης των μοτίβων που παρουσιάζονται στα φάσματα, αρχικά συλλέχθηκε ένα σύνολο δεδομένων «εκπαίδευσης» του αλγορίθμου kNN,

δηλαδή, ένα σύνολο από μετρήσεις αντικειμένων των οποίων η κλάση (χρωστική) είναι εκ των προτέρων γνωστή. Συγκεκριμένα, τα δεδομένα εκπαίδευσης προέκυψαν από τα φάσματα FORS των χρωστικών αναφοράς που περιλαμβάνονται στη βάση φασματικών δεδομένων που αναπτύσσεται στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων. Αυτά τα φάσματα αποτελούν και τα φάσματα αναφοράς, δηλαδή, τα πρότυπα φάσματα FORS των χρωστικών που ταυτοποιούνται σε ιστορικά έργα πολιτισμικής κληρονομιάς.

Για την εφαρμογή αυτή, η κάθε μία από τις χρωστικές αναφοράς αποτελεί και μία κλάση του συστήματος. Στον Πίνακα 4.1 παρατίθενται μερικές από τις χρωστικές αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για την εν λόγω εφαρμογή, με τον (ενδεικτικό) αριθμό ταυτότητας της κάθε μίας, ως παραδείγματα. Στα Σχήματα 4.1-4.12 (αριστερά) παρουσιάζονται τα φάσματα FORS που ελήφθησαν από τις συγκεκριμένες χρωστικές αναφοράς, με την ίδια σειρά, η οποίες αποδίδουν **χρωματικές εντυπώσεις κόκκινες και κοκκινωπές, κίτρινες και κιτρινωπές, μπλε και πράσινες**.

Η διαδικασία για την αυτόματη ταυτοποίηση των χρωστικών σε ιστορικά αντικείμενα διακρίνεται σε δύο φάσεις, τη φάση σχεδιασμού και τη φάση εφαρμογής, όπως περιγράφονται παρακάτω.

Κατά τη **φάση σχεδιασμού** γίνεται ο καθορισμός και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων του συστήματος με στόχο τη μεγιστοποίηση της απόδοσής του. Πιο συγκεκριμένα, σε αυτή τη φάση:

- Γίνεται η επιλογή του πλήθους προτύπων/ αντιπροσώπων κάθε κλάσης. Η επιλογή Α είναι κάθε μέτρηση εκπαίδευσης να αποτελεί και πρότυπο. Σε αυτήν την περίπτωση, κάθε κλάση αντιπροσωπεύεται από το σύνολο των μετρήσεων που λαμβάνονται από την κάθε χρωστική αναφοράς. Η επιλογή Β είναι κάθε κλάση να αντιπροσωπεύεται από ένα μόνο πρότυπο (π.χ. μία από τις μετρήσεις ή τον μέσο όρο -ή κάποιο άλλο μέτρο κεντρικής τάσης- των μετρήσεων που ανήκουν στην κλάση).
- Προσδιορίζονται οι παράμετροι του συστήματος, μέσω των δοκιμών επαλήθευσης:
 - ✓ Επιλογή Α ή Β από το παραπάνω.
 - ✓ Επιλογή τιμής για το k .
 - ✓ Επιλογή Συνάρτησης Απόστασης μεταξύ των: α) Σταθμισμένης Ευκλείδειας απόστασης (Weighted Euclidean distance), β) Συντελεστή (αντίστροφης) συσχέτισης (Inverse correlation coefficient).

Αντίστοιχα, κατά τη **φάση εφαρμογής**:

- Αρχικά, εισάγεται μια μέτρηση FORS που λαμβάνεται από αντικείμενο από περιοχή που φέρει «**άγνωστη**» χρωστική.
- Μέσω του αλγορίθμου υπολογίζονται οι αποστάσεις από τα πρότυπα εκπαίδευσής του και αυτές διατάσσονται μέσω της επιλογής των k -Πλησιέστερων Γειτόνων (k -ΠΓ) - k NN (k -Nearest Neighbors classifier - algorithm).
- Πραγματοποιείται η καταμέτρηση της αντιπροσώπευσης κάθε κλάσης στους k -ΠΓ και η μέτρηση εισόδου «ανατίθεται» στην κλάση με τη μεγαλύτερη αντιπροσώπευση.

Με αυτόν τον τρόπο, πραγματοποιείται ο προσδιορισμός/ ταυτοποίηση μιας άγνωστης χρωστικής ως μίας από τις γνωστές.

Πίνακας 4.1 Κλάσεις των χρωστικών αναφοράς (παραδείγματα)

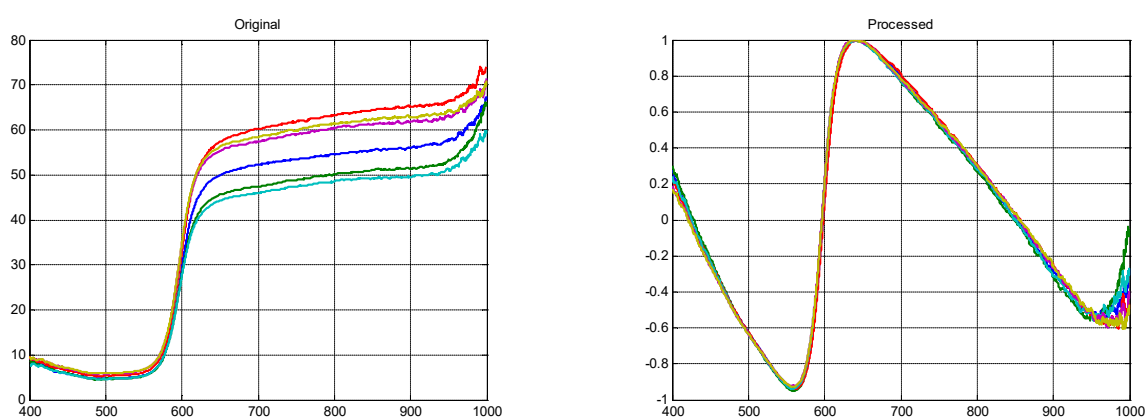
ID κλάσης	Χρωστική	ID κλάσης	Χρωστική
Κόκκινη και κοκκινωπή χρωματική εντύπωση		Κίτρινη και κιτρινωπή χρωματική εντύπωση	
1	Κιννάβαρι	7	Γκαιτίτης (κίτρινη ώχρα)
2	Caput mortuum	8	Μασσικότης
3	Αιματίτης (κόκκινη ώχρα)	9	Σιένα ωμή
4	Μίνιο	Καφέ και καστανωπή χρωματική εντύπωση	
		10	Σιένα ψημένη
Μπλε χρωματική εντύπωση		11	Όμπρα ψημένη
5	Ultramarine	Πράσινη χρωματική εντύπωση	
6	Μπλε του κοβαλτίου	12	Πράσινη γη

Επιπλέον, στο σύστημα προστέθηκε και ένα **στάδιο προ-επεξεργασίας** των δεδομένων με στόχο τη βελτίωση της κυματομορφής εισόδου, για την ενίσχυση των φασματικών χαρακτηριστικών. Συγκεκριμένα, η τεχνική της προ-επεξεργασίας στοχεύει στην εξάλειψη των φασματικών χαρακτηριστικών που δεν σχετίζονται με τις κλάσεις και την ανάδειξη χαρακτηριστικών που σχετίζονται με τις κλάσεις, διευκολύνοντας με αυτόν τον τρόπο το διαχωρισμό μεταξύ των κλάσεων.

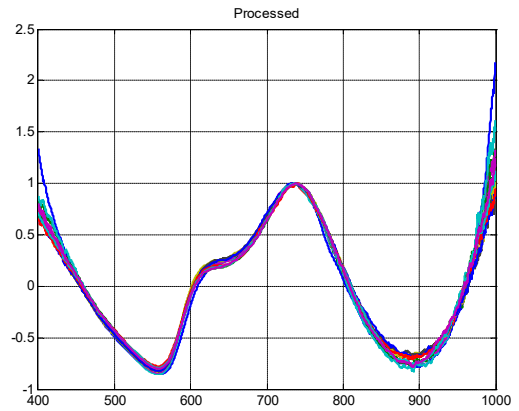
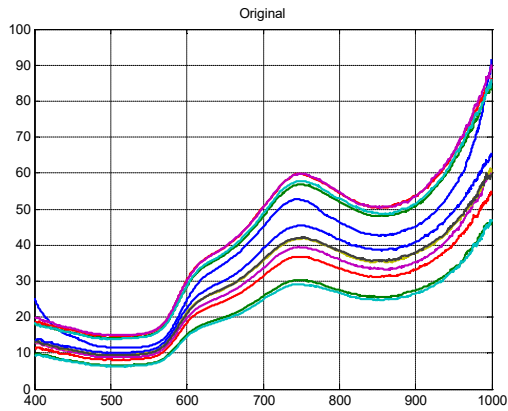
Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται:

- ✓ Αφαίρεση της γραμμικής κλήσης μέσω:
 - Προσαρμογής της καμπύλης στα δείγματα εισόδου
 - Αφαίρεσης της προσαρμοσμένης ευθείας
- ✓ Κανονικοποίηση μέσω:
 - Διαίρεσης με τη μέγιστη τιμή της μέτρησης

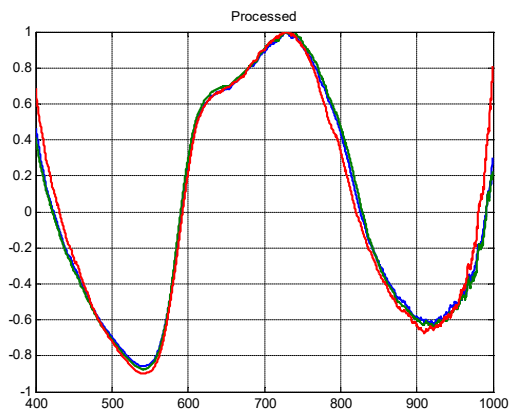
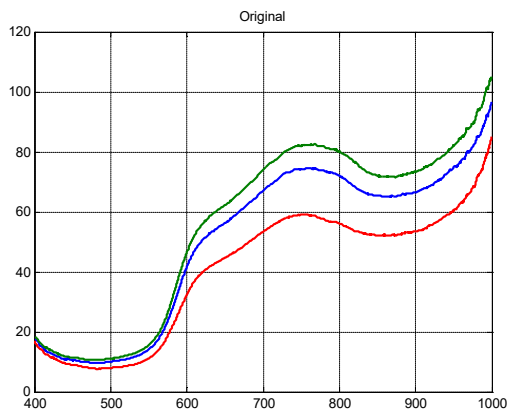
Τα προ-επεξεργασμένα φάσματα FORS των χρωστικών αναφοράς που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.1-4.12 αριστερά, εικονίζονται στα αντίστοιχα Σχήματα δεξιά.



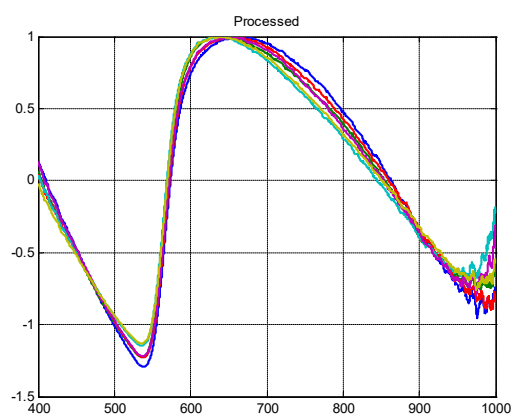
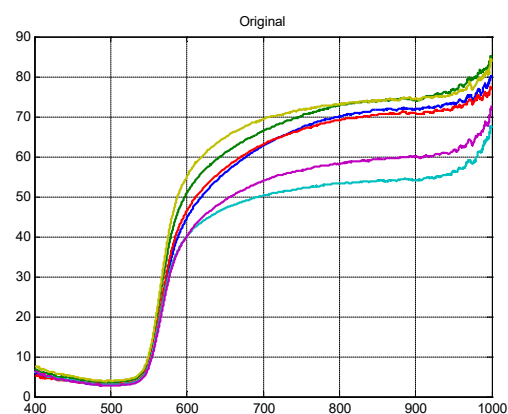
Σχήμα 4.1 - Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς κιννάβαρι - Δεξιά Προ-επεξεργασμένα φάσματα



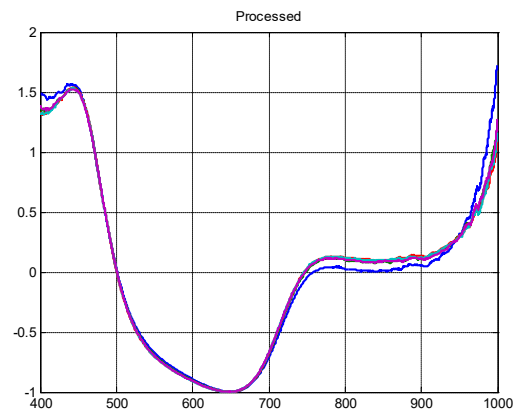
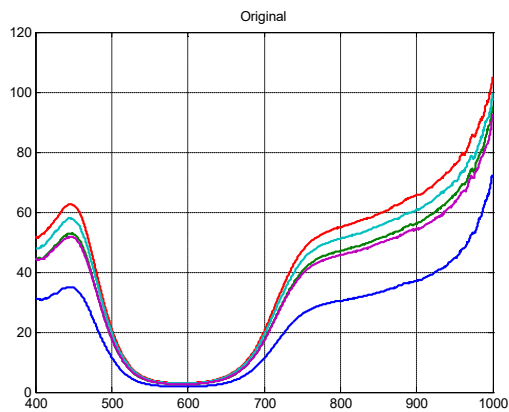
Σχήμα 4.2 - Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς carut mortuum - **Δεξιά** Προ-επεξεργασμένα φάσματα



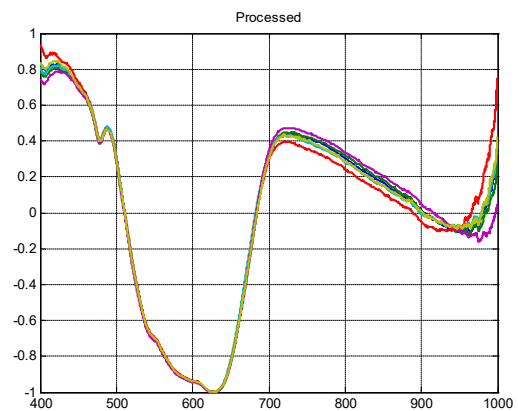
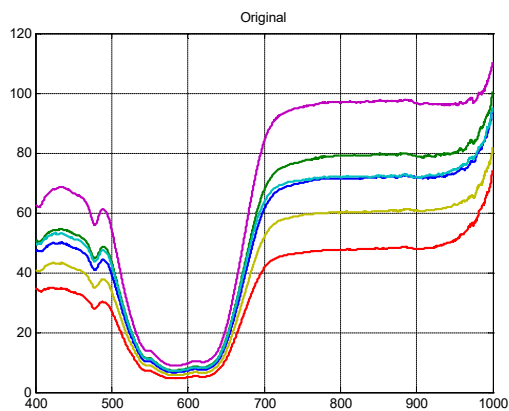
Σχήμα 4.3 - Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς αιματίτης (κόκκινη χώρα) - **Δεξιά** Προ-επεξεργασμένα φάσματα



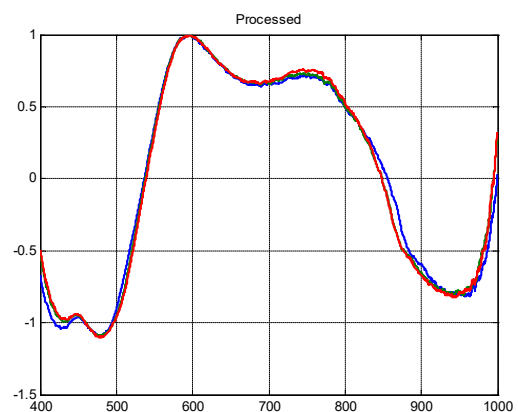
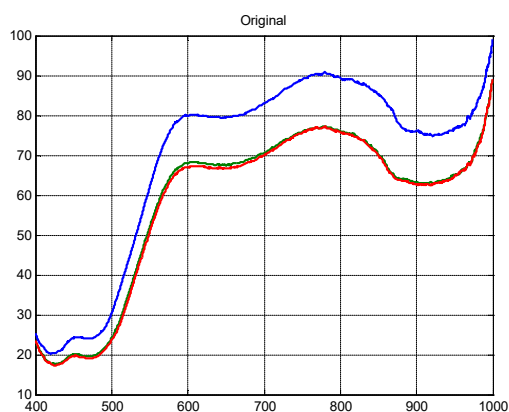
Σχήμα 4.4 - Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς μίνιο - **Δεξιά** Προ-επεξεργασμένα φάσματα



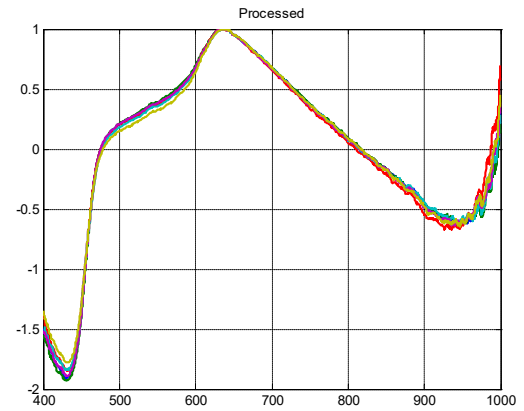
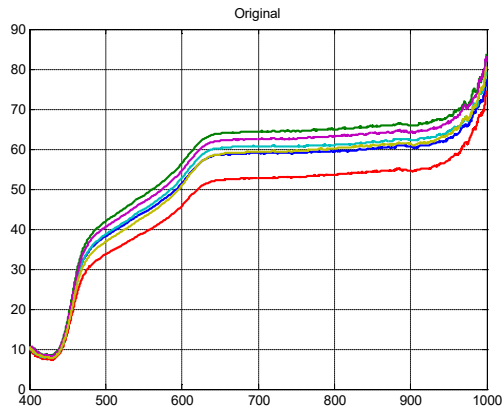
Σχήμα 4.5 - Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς ultramarine - **Δεξιά** Προ-επεξεργασμένα φάσματα



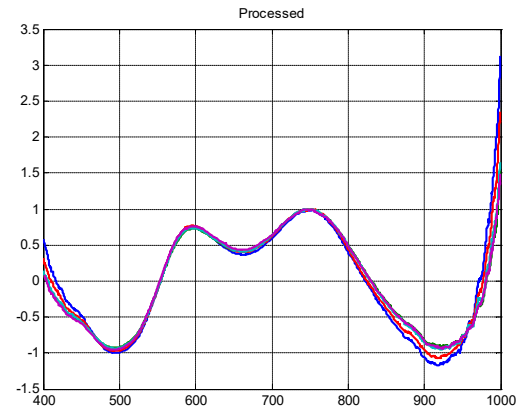
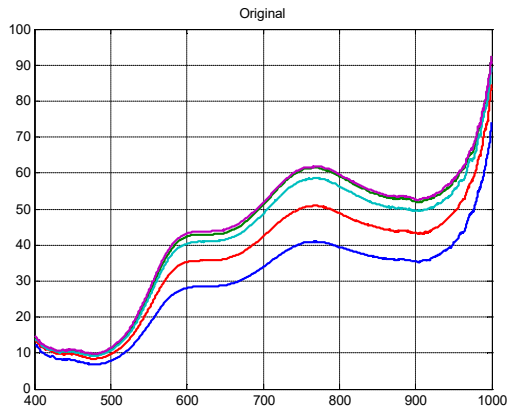
Σχήμα 4.6 - Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς μπλε του κοβαλτίου - **Δεξιά** Προ-επεξεργασμένα φάσματα



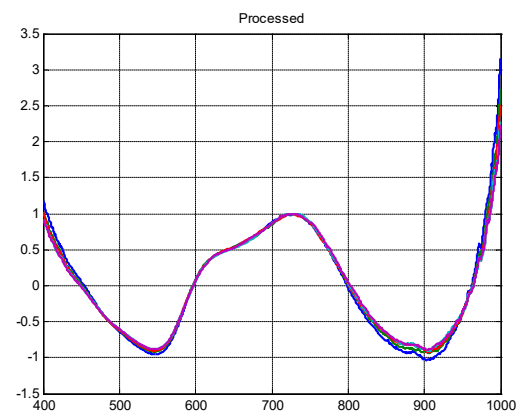
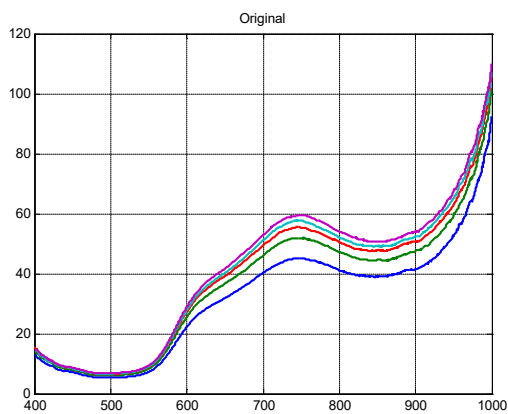
Σχήμα 4.7 - Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς γκαϊτίτης (κίτρινη ώχρα) - **Δεξιά** Προ-επεξεργασμένα φάσματα



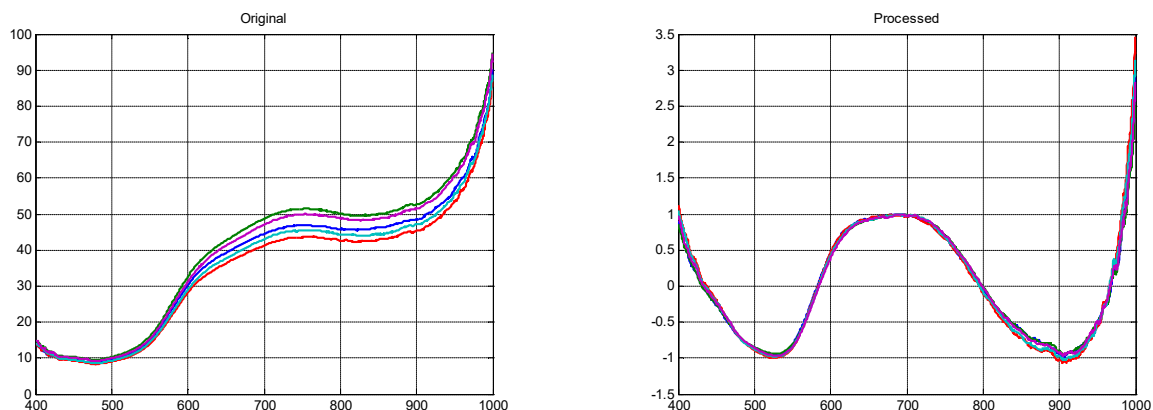
Σχήμα 4.8 - Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς μασικότητας - **Δεξιά** Προ-επεξεργασμένα φάσματα



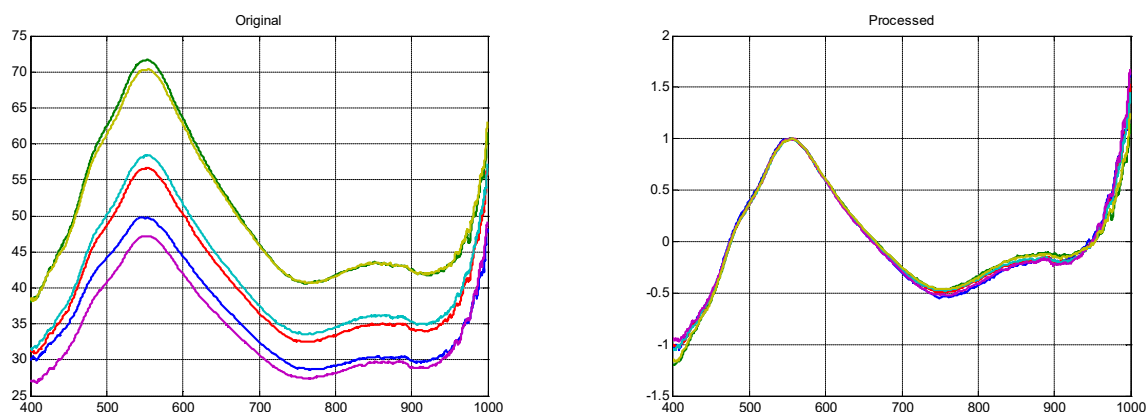
Σχήμα 4.9 - Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς ωμή σιένα - **Δεξιά** Προ-επεξεργασμένα φάσματα



Σχήμα 4.10 - Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς ψημένη σιένα - **Δεξιά** Προ-επεξεργασμένα φάσματα



Σχήμα 4.11- Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς ψημένη όμπρα - **Δεξιά** Προ-επεξεργασμένα φάσματα



Σχήμα 4.12 - Αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς πράσινη γη - **Δεξιά** Προ-επεξεργασμένα φάσματα

Τέλος, οι **δοκιμές επαλήθευσης** του συστήματος πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση πραγματικών δεδομένων, δηλαδή, μέσω μετρήσεων φασμάτων FORS από ιστορικά αντικείμενα τα οποία έχουν χαρακτηριστεί (ως προς τις χρησιμοποιούμενες χρωστικές) από τον ομάδα 1 [7, 8, 11].

Η τεχνική που αναπτύχθηκε μπορεί να εφαρμοστεί είτε ως αυτόνομο σύστημα, είτε ως μέρος ενός πιο ολοκληρωμένου εργαλείου ανάλυσης/ ταξινόμησης, σε συνδυασμό με άλλες φασματοσκοπικές, NDT μεθόδους που παρέχουν άλλου είδους δεδομένα/ φάσματα (π.χ. XRF - τεχνική 2).

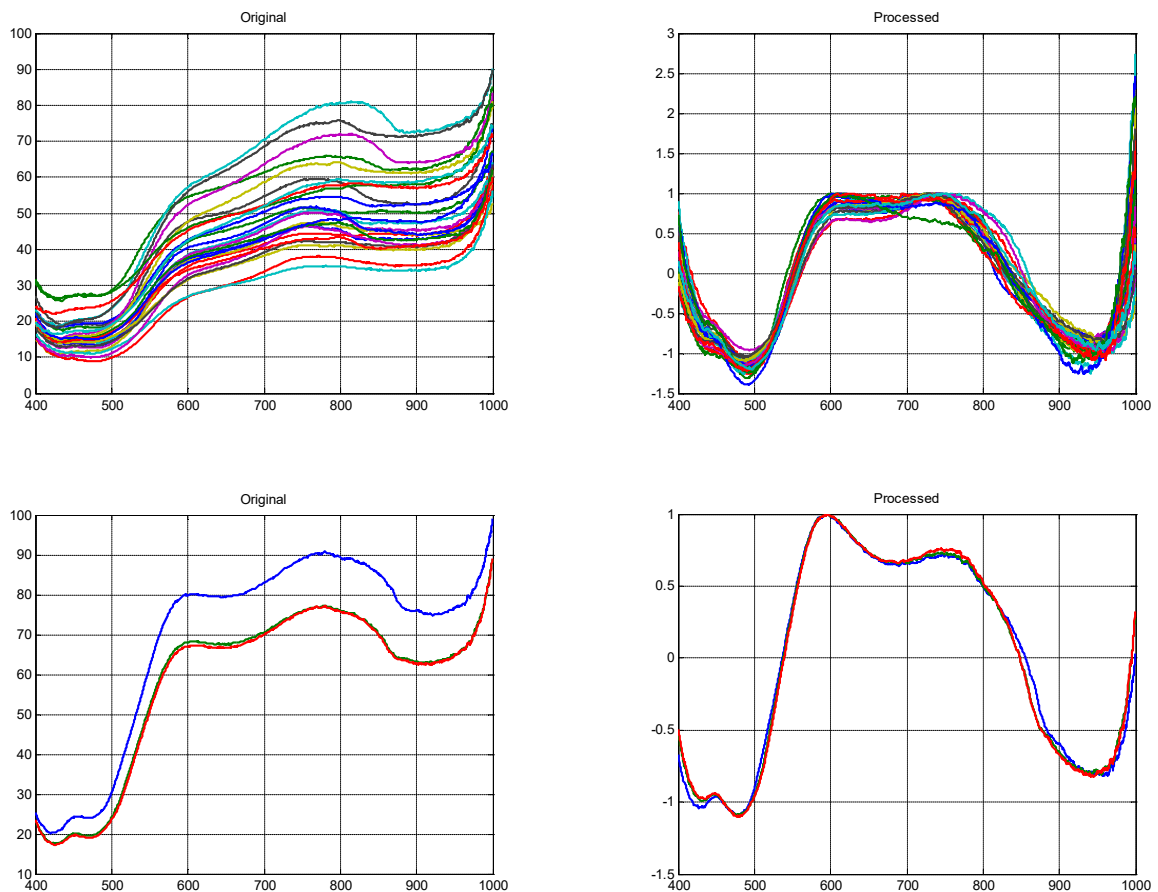
❖ Παράδειγμα εφαρμογής

Για παράδειγμα, στο Σχήμα 4.13 - Πάνω αριστερά, παρουσιάζονται τα φάσματα FORS που λαμβάνονται από περιοχές **κίτρινης χρωματικής εντύπωσης** του αντικειμένου με αρ. ευρ. 5883 (αποτελεί ένα από τα εξεταζόμενα αντικείμενα του Κεφαλαίου 1), το οποίο απεικονίζεται στην Εικόνα 4.1. Μέσω της φασματικής ανάλυσης, που πραγματοποιεί η ομάδα 1, ταυτοποιείται η παρουσία της χρωστικής κίτρινη ώχρα. Τα προ-επεξεργασμένα

φάσματα που λαμβάνονται με την τεχνική που αναλύθηκε ανωτέρω παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.13 - Πάνω δεξιά.



Εικόνα 4.1 Αντικείμενο με αρ. ευρ. 5883



Σχήμα 4.13 - Πάνω αριστερά Φάσματα FORS από περιοχές κίτρινης χρωματικής εντύπωσης του αντικειμένου με αρ. ευρ. 5883 που παρουσιάζουν τα φασματικά χαρακτηριστικά της κίτρινης ώχρας - Πάνω δεξιά Προ-επεξεργασμένα φάσματα για τη βελτίωση της κυματομορφής εισόδου - Κάτω αριστερά Φάσματα FORS που ελήφθησαν από τη χρωστική αναφοράς γκαϊτίτης (κίτρινη ώχρα) - Κάτω δεξιά Προ-επεξεργασμένα φάσματα.

Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται τα πειράματα επαλήθευσης με την επιλογή του πλήθους των προτύπων και των παραμέτρων του συστήματος.

Η δουλειά αυτή αναπτύχθηκε και επαληθεύτηκε βάσει των μετρήσεων FORS, που ελήφθησαν από τις επιφάνειες του συνόλου των αρχαίων τοιχογραφιών, του Κεφαλαίου 1.

Στο Σχήμα 4.13 (Κάτω αριστερά, Κάτω δεξιά), παρατέθηκαν ξανά τα φάσματα FORS που ελήφθησαν από την χρωστική αναφοράς κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη (βλ. Σχήμα 4.7 - Αριστερά) και τα αντίστοιχα προ-επεξεργασμένα φάσματα (βλ. Σχήμα 4.7 - Δεξιά), για συγκριτικούς λόγους με τα φάσματα του αντικείμενου με αρ. ευρ. 5883. Παρατηρείται ότι το φάσμα του Σχήματος 4.13 - Πάνω δεξιά παρουσιάζει την καλύτερη αντιστοίχιση (μικρότερη απόσταση) με το διάγραμμα του Σχήματος 4.7 - Δεξιά (ή Σχήμα 4.13 - Κάτω δεξιά), συγκριτικά με τα προ-επεξεργασμένα φάσματα των υπολοίπων χρωστικών αναφορών (Σχήματα 4.1-4.12).

4.2.2 Τεχνική 2 - XRF (χρωστικές)

Η νέα τεχνική αυτή που αναπτύχθηκε αφορά στον αυτόματο χαρακτηρισμό των χρωστικών που φέρουν τα εξεταζόμενα ιστορικά αντικείμενα, μέσω της ανάλυσης των φασμάτων XRF που λαμβάνονται από αυτά και με βάση τα κύρια χημικά στοιχεία (χημικά στοιχεία - κλειδιά) που χαρακτηρίζουν κάθε χρωστική.

Για την ανάπτυξη αυτής της τεχνικής χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα που προέκυψαν από τα XRF φάσματα αναφοράς των καθαρών χρωστικών ουσιών από τη βάση φασματικών δεδομένων που αναπτύσσεται στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων, με σκοπό την ανάπτυξη μιας σειράς δεδομένων, ικανών για την «εκπαίδευση» του αλγορίθμου, με την ίδια λογική όπως στην τεχνική 1. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται μερικές από τις χρωστικές αναφορές που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπαίδευση του αλγορίθμου (οι ίδιες που παρουσιάστηκαν ως παραδείγματα για την ανάπτυξη της τεχνικής 1), με τους χημικούς τύπους των συστατικών τους, τα χημικά στοιχεία από την παρουσία των οποίων χαρακτηρίζονται (χημικά στοιχεία - κλειδιά) καθώς και τις κύριες και δευτερεύουσες κορυφές τους στα φάσματα XRF (ενεργειακές ζώνες).

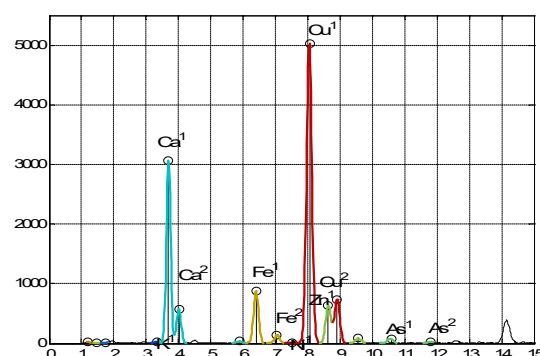
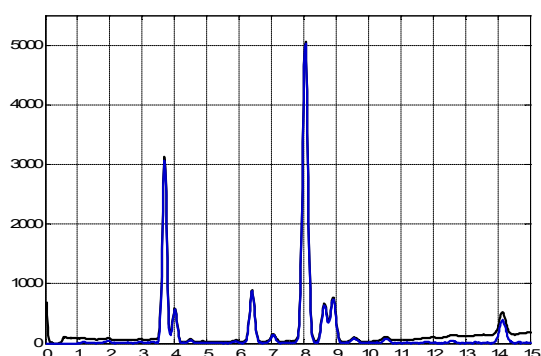
Την είσοδο του συστήματος αποτελεί μία μέτρηση XRF από σημείο αντικείμενου που φέρει χρωστική. Στο φάσμα που εισάγεται, εντοπίζονται οι φασματικές κορυφές οι οποίες αντιστοιχίζονται στα χημικά στοιχεία. Οι κορυφές διατάσσονται με βάση τη σημαντικότητά τους (μέγιστες τιμές που λαμβάνουν) και αναφέρονται τα k σημαντικότερα χημικά στοιχεία που προσδιορίζονται.

Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα εντοπισμού των κορυφών σε φάσμα XRF που ελήφθη από σημείο **μπλε χρωματικής εντύπωσης** από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 5883 (απεικονίζεται στην Εικόνα 4.1), που παρουσιάστηκε ως παράδειγμα και για την τεχνική 1.

Και σε αυτή την τεχνική, πραγματοποιείται κατάλληλη προ-επεξεργασία των φασμάτων εισόδου XRF, για παράδειγμα, εξάλειψη της γραμμής βάσης (baseline) η οποία μπορεί να αλλοιώσει τη διάταξη σημαντικότητας των κορυφών. Τα άκρα των διαστημάτων κάθε κορυφής (η νοητή βάση της) δίνουν μια ικανοποιητική εκτίμηση της τάσης που ακολουθεί η γραμμή της βάσης [7, 8, 11].

Πίνακας 4.2 Ενεργειακές ζώνες των κορυφών των χημικών στοιχείων των χρωστικών αναφοράς

α/α	Χρωστικές	Χημικός τύπος (χημικοί τύποι) βασικών συστατικών	Ανιχνεύσιμα χημικά στοιχεία	Βασικό στοιχείο	Κύρια κορυφή (keV)	Δευτερεύουσα κορυφή (keV)	Τρίτη κορυφή (keV)
1	Κιννάβαρι	HgS	Hg	Hg	9.989	11.9058	2.195
			S		2.3084		
2	CaputMortuum	Fe ₂ O ₃	Fe	Fe	6.405	7.0593	
3	Αιματίτης (κόκκινη ώχρα)	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Fe	Fe	6.405	7.0593	
			Al		1.4865		
			Si		1.7398		
4	Μίνιο	Pb ₃ O ₄	Pb	Pb	10.551	2.342	12.6007
5	Σιένα ψημένη	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	Fe	Fe	6.405	7.0593	
			Al		1.4865		
			Si		1.7398		
6	Μασσικότης	PbO	Pb	Pb	10.551	2.342	12.6007
7	Γκαιτίτης (κίτρινη ώχρα)	FeO(OH) + Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Fe	Fe	6.405	7.0593	
			Al		1.4865		
			Si		1.7398		
8	Πράσινη γη	[K[(Al,Fe ³⁺),(Fe ²⁺ ,Mg)] (AlSi ₃ ,Si ₄)O ₁₀ (OH) ₂]	Fe	Fe	6.405	7.0593	
			Si		1.7398		
			K		3.3111		
			Al		1.4865		
			Mg		1.2538		
9	Ωμή σιένα	Fe ₂ O ₃	Fe	Fe	6.405	7.0593	
10	Ψημένη όμπρα	Fe ₂ O ₃ +MnO ₂	Fe	Fe, Mn	6.405	7.0593	
			Mn		5.903		
11	Μπλε του κοβαλτίου	CoO·Al ₂ O ₃	Co	Co	6.9309	7.6491	
12	Ultramarine	Na ₈₋₁₀ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₂₋₄	Si	Si,S	1.7398		
			S		2.3084		
			Na		1.0404		
			Al		1.4865		

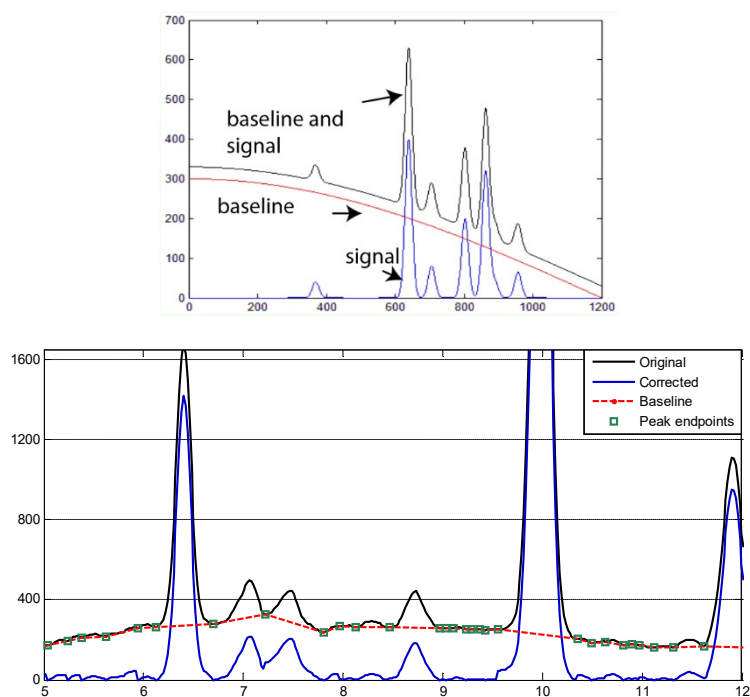


Σχήμα 4.14 - Αριστερά Φάσμα XRF από σημείο μπλε χρωματικής εντύπωσης - Δεξιά Εντοπισμός των κορυφών και αναγνώριση των σημαντικότερων χημικών στοιχείων σε φάσμα XRF από σημείο αντικειμένου που φέρει χρωστική. Τα σημαντικότερα χημικά στοιχεία: 1. Cu: 5030, 2. Ca: 3067, 3. Fe: 874, 4. Zn: 631 (counts)

Στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα που επιφέρει στα φάσματα XRF η αφαίρεση της γραμμής βάσης [12].

Η δουλειά αυτή αναπτύχθηκε και επαληθεύτηκε βάσει των μετρήσεων XRF που ελήφθησαν από τις επιφάνειες του συνόλου των αρχαίων τοιχογραφιών, του Κεφαλαίου 1.

Οι νέες τεχνικές 1 και 2 που αναπτύχθηκαν εφαρμόζονται αυτόνομα η μία από την άλλη και εξάγουν διαφορετικά αποτελέσματα, ωστόσο μπορούν να συνδυαστούν, με σκοπό να οδηγηθούμε σε ολοκληρωμένα συμπεράσματα, σε συνδυασμό και με την άποψη του ειδικού επιστήμονα.



Σχήμα 4.15 (Πάνω και Κάτω) Διαγράμματα που εικονίζουν το αποτέλεσμα που επιφέρει στο φάσμα XRF η αφαίρεση της γραμμής βάσης [12]

4.2.3 Τεχνική 3 - XRF (μεταλλικά κράματα)

Η νέα τεχνική αυτή που αναπτύχθηκε αφορά στην αυτόματη ταυτοποίηση των μεταλλικών κραμάτων, μέσω των καθοριστικών χημικών στοιχείων που προσδιορίζονται με τη Φασματοσκοπία XRF, ποιοτικά και ποσοτικά, και την επακόλουθη **κατηγοριοποίηση/ταξινόμηση των αρχαίων μεταλλικών αντικειμένων από κράματα χαλκού στις ιστορικές περιόδους που ανήκουν** (κράματα Cu-As για τα αντικείμενα της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού και κράματα Cu-Sn για τα αντικείμενα της Ύστερης Εποχής του Χαλκού), μέσω της ανάλυσης των φασμάτων XRF που λαμβάνονται από αυτά. Η δουλειά αυτή αναπτύχθηκε και επαληθεύτηκε βάσει των μετρήσεων XRF που ελήφθησαν από τις επιφάνειες των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού, που αναπτύσσεται στο Κεφάλαιο 3 - ενότητα 3.2.

Η ομάδα 1 διοχέτευσε τα δεδομένα αναφορικά με τις χαρακτηριστικές κορυφές των χημικών στοιχείων, που προσδιορίζονται στα αντικείμενα αυτά στα φάσματα XRF (ενεργειακές ζώνες). Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Επιπλέον, από την ομάδα 1 ορίστηκαν τα καθοριστικά χημικά στοιχεία, ποιοτικά και ποσοτικά, προκειμένου για την κατηγοριοποίηση των κραμάτων των αντικειμένων σε κράματα Cu-Sn και Cu-As. Για τον προσδιορισμό κράματος Cu-Sn ορίστηκε η συγκέντρωση Sn > 4%. Για τον προσδιορισμό κράματος Cu-As ορίστηκε η συγκέντρωση Sn ≤ 3% και ταυτόχρονα η συγκέντρωση As ≤ 2%, έτσι ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ως προερχόμενη από το αρχικό μετάλλευμα και όχι ότι προέκυψε από την εσκεμμένη προσθήκη του (βλ. Κεφάλαιο 3, § 3.1.1.1).

Πίνακας 4.3 Ενεργειακές ζώνες των κορυφών των χημικών στοιχείων που προσδιορίζονται στα αρχαία χάλκινα αντικείμενα

Χημικά στοιχεία	Κύρια κορυφή (keV)	Δευτερεύουσα κορυφή (keV)	Βασικά στοιχεία καθορισμού κράματος
Cu	8.0463	8.9039	Cu
Sn	25.271	28.4854	Sn
As	10.5079	11.7258	As
Ni	7.463		
Co	6.9309		
Ag	22.163	24.941	
Zn	8.6372	9.5704	
Pb	10.551	12.614	
Sb	26.359	29.7246	
Fe	6.4052	7.0593	
Bi	10.839	13.023	

Την είσοδο του συστήματος αποτελεί μία μέτρηση XRF από σημείο της επιφάνειας ιστορικού χάλκινου αντικειμένου. Στο φάσμα που εισάγεται εντοπίζονται οι φασματικές κορυφές, οι οποίες αντιστοιχίζονται στα χημικά στοιχεία As και Sn. Υπολογίζεται η χαρακτηριστική ελεγχουσυνάρτηση (λόγος μέγιστων) και λαμβάνεται η απόφαση: το κράμα του αντικειμένου είναι **κράμα Cu-Sn** ή **κράμα Cu-As**.

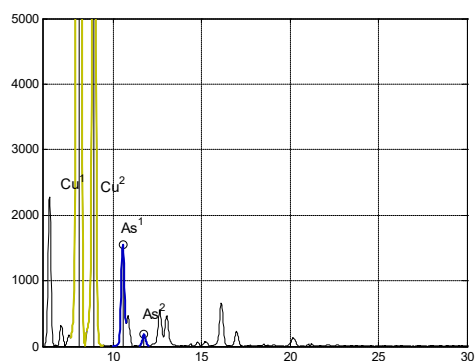
Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζεται φάσμα XRF από σημείο του αντικειμένου με αρ. ευρ. 17796 (παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.2), όπου εντοπίζονται οι φασματικές κορυφές που αντιστοιχούν στον Cu και στο As, ως καθοριστικό χημικό στοιχείο, ο ποσοτικός προσδιορισμός του οποίου οδηγεί στην απόφαση ότι το κράμα του αντικειμένου είναι κράμα Cu-As και άρα το ιστορικό αντικείμενο αυτό τοποθετείται στην Πρώιμη Εποχή του Χαλκού (επιπλέον της χαμηλής περιεκτικότητας σε Sn).

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται φάσμα XRF από σημείο του αντικειμένου με αρ. ευρ. 10810 (παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.3), όπου εντοπίζονται οι φασματικές κορυφές που αντιστοιχούν στον Cu και στον Sn, ως καθοριστικό χημικό στοιχείο, ο ποσοτικός προσδιορισμός του οποίου οδηγεί στην απόφαση ότι το κράμα του αντικειμένου είναι κράμα Cu-Sn και άρα το ιστορικό αντικείμενο αυτό τοποθετείται στην Ύστερη Εποχή του Χαλκού (οι φασματικές γραμμές του As επίσης εντοπίζονται στο συγκεκριμένο φάσμα, οι οποίες είναι μικρής σημαντικότητας και ο As σπροσδιορίζεται ποσοτικά ως χαμηλής συγκέντρωσης).

Και σε αυτή την τεχνική πραγματοποιείται κατάλληλη προ-επεξεργασία των φασμάτων εισόδου XRF, ως ανωτέρω (βλ. τεχνική 2) [7, 8, 11].



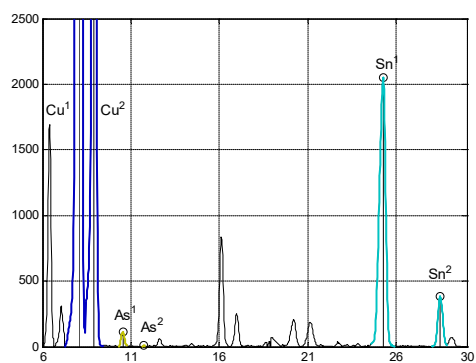
Εικόνα 4.2 Αντικείμενο με αρ. ευρ. 17796 κράματος Cu-As της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού



Σχήμα 4.16 Φάσμα XRF από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 17796 κράματος Cu-As



Εικόνα 4.3 Αντικείμενο με αρ. ευρ. 10810 κράματος Cu-Sn της Ύστερης Εποχής του Χαλκού



Σχήμα 4.17 Φάσμα XRF από το αντικείμενο με αρ. ευρ. 10810 κράματος Cu-Sn

4.3. Προτυποποίηση της τεκμηρίωσης (documentation) των μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων

Στο πλαίσιο της ερευνητικής εργασίας της ομάδας 3 πραγματοποιήθηκε μια συνολική προσέγγιση για τη δημιουργία ενός πληροφοριακού προφίλ (προφίλ εφαρμογής μεταδεδομένων - application profile), για τις ανάγκες καταγραφής και παρακολούθησης των διαδικασιών τεκμηρίωσης των βασικών δεδομένων των έργων πολιτισμικής κληρονομιάς, με έμφαση στην εφαρμογή Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων για τη διάγνωση και συντήρηση αυτών. Η συνολική αυτή θεώρηση είχε ιδιαίτερη σημασία καθώς το νέο αυτό πληροφοριακό προφίλ θα έπρεπε να εξυπηρετήσει διαφορετικές ομάδες επιστημόνων με διαφορετικές προσεγγίσεις και ξέχωρες πληροφοριακές ανάγκες. Οι δύο ομάδες, δηλαδή, οι επιστήμονες συντηρητές και οι επιμελητές σε οργανισμούς, που έχουν την ευθύνη για έργα πολιτισμικής κληρονομιάς, έχουν κοινά σημεία κυρίως σε θέματα παρακολούθησης της πορείας του κάθε αντικειμένου αλλά και της πλήρους αποτύπωσης των επεμβάσεων συντήρησης. Με βάση αυτά τα στοιχεία προέκυψαν οι ακόλουθες **γενικές παράμετροι** μέσα στις οποίες κινήθηκε η όλη ερευνητική διαδικασία:

1. Τον σαφή και πλήρη προσδιορισμό των πληροφοριακών αναγκών των εμπλεκόμενων ομάδων και εν δυνάμει χρηστών.
2. Την αναγκαιότητα διασφάλισης ανοιχτών δεδομένων (open data) και της διαλειτουργικότητάς τους.
3. Τη διερεύνηση των υπαρχόντων σχημάτων μεταδεδομένων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ή να βοηθήσουν στην ανάπτυξη συνδεδεμένων σχημάτων και ενός ειδικού, για το έργο, προφίλ εφαρμογής μεταδεδομένων (application profile).
4. Την παρουσίαση του προφίλ εφαρμογής τεκμηρίωσης επεμβάσεων συντήρησης με NDT, με τη χρήση των σχημάτων μεταδεδομένων CIDOC-CRM και Dublin Core.

Με βάση τις παραπάνω γενικές αρχές και μέσω της διεπιστημονικής δουλειάς των τριών ομάδων που συνεργάστηκαν από το Ε.Μ.Π., το Πανεπιστήμιο Πατρών και το Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, επετεύχθη η επέκταση του προτύπου μεταδεδομένων CIDOC-CRM – ISO 21127:2006, με την εισαγωγή των δεδομένων που προκύπτουν από την εφαρμογή των NDT.

Συγκεκριμένα, η περιγραφή των μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων και των δεδομένων που τις συνοδεύουν πραγματοποιείται με προτυποποιημένο τρόπο, έτσι ώστε όλες οι επιμέρους πληροφορίες να αναπαρίστανται σημασιολογικά και να συμβάλλουν στην εφαρμογή των αρχών FAIR, δηλαδή Findable (ευρεσιμότητα των δεδομένων), Accessible (προσβασιμότητα στα δεδομένα), Interoperable (διαλειτουργικά μεταδεδομένα) και Reusable (επαναχρησιμοποιήσιμα δεδομένα από τρίτους). Στο πλαίσιο της προτυποποίησης της τεκμηρίωσης της χρήσης των NDT, οι μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν καθίστανται πλήρως διαλειτουργικές (interoperable) και εύκολα μεταφέρσιμες (transferable).

Τα αποτελέσματα της παραπάνω ερευνητικής διαδικασίας αποτυπώθηκαν τόσο μέσα από την δημιουργία ενός πιλοτικού πληροφοριακού συστήματος όσο και μέσα από τις **προτάσεις για επέκταση του προτύπου μεταδεδομένων CIDOC-CRM – ISO 21127:2006.**

4.3.1 Επιλογή προτύπων

Για τις ανάγκες της συγκεκριμένης εφαρμογής, δηλαδή τη δημιουργία ενός πιλοτικού Ολοκληρωμένου Περιβάλλοντος Αποτίμησης και Τεκμηρίωσης των Επεμβάσεων Συντήρησης Πολιτισμικών Έργων με Μη Καταστρεπτικές Μεθόδους (βλ. § 4.3.5), έγινε αντιληπτό ότι απαιτείται ένα σχήμα μεταδεδομένων που να μπορεί να περιγράψει απλά και σύνθετα ψηφιακά αντικείμενα (π.χ. κείμενο, σελ. δεδομένων, πίνακες, φάσματα, εικόνες και βίντεο) με έμφαση στα φάσματα που λαμβάνονται από την εφαρμογή των NDT, καθώς αυτά, συνήθως, είναι σε μορφή που υποστηρίζει μια εφαρμογή της εκάστοτε εταιρείας που παράγει και εμπορεύεται τα επιστημονικά όργανα με τα οποία πραγματοποιούνται οι μετρήσεις.

Για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των οντοτήτων που εισήχθησαν στο Ολοκληρωμένο Πληροφοριακό Σύστημα, χρησιμοποιήθηκαν δύο πρότυπα μεταδεδομένων, το CIDOC-Conceptual Reference Model (CRM) και το Dublin Core. Αυτά τα δύο πρότυπα αποτελούν καθιερωμένα και παγκόσμια πρότυπα που χρησιμοποιούνται από πληθώρα Οργανισμών, με σκοπό τη διαχείριση των πολιτισμικών πληροφοριών.

4.3.1.1 Το Πρότυπο CIDOC - Conceptual Reference Model (CRM)

Το CIDOC-Conceptual Reference Model (CRM) είναι ένα πρότυπο (μοντέλο) μεταδεδομένων, το κατ'εξοχήν πρότυπο περιγραφής της τεκμηρίωσης που χρησιμοποιείται από τα μουσεία αλλά και άλλους οργανισμούς για την περιγραφή, την τεκμηρίωση και την αναπαράσταση των πληροφοριών, των ροών εργασίας, των διαδικασιών, των συσχετίσεων και άλλων χρήσιμων στοιχείων σχετικά με τα μουσειακά αντικείμενα. Είναι ένα άρτιο εννοιολογικό - σημασιολογικό μοντέλο, το οποίο περιγράφει τη μεθοδολογία με έναν τυποποιημένο τρόπο και έτσι, επιτρέπει την επικοινωνία μεταξύ των μεταδεδομένων των μουσείων, των αρχείων και των βιβλιοθηκών. Αποτελεί αποτέλεσμα της δουλειάς της επιτροπής του ICOM (International Council of Museums) και ως σχήμα προτυποποίησης υιοθετήθηκε από την ISO ως πρότυπο ISO 21127:2006, ενώ το 2014 ανανεώθηκε ως ISO 21127:2014 [13-16]. Η μετάφρασή του στα ελληνικά έχει πραγματοποιηθεί από το Κέντρο Πολιτισμικής Πληροφορίας του Ινστιτούτου Πληροφορικής του Ιδρύματος Τεχνολογίας & Έρευνας [17].

4.3.1.2 Το Πρότυπο Dublin Core

Το Dublin Core ξεκίνησε ως πρωτοβουλία με σκοπό να βελτιώσει την ανακάλυψη ψηφιακών πόρων στο διαδίκτυο, ακόμα και απλές ιστοσελίδες, μέσω απλών κανόνων, για την καταλογογράφηση και ευρετηρίαση των πηγών, με σκοπό την ομοιομορφία και την απλοποίηση των εγγραφών στην βιβλιοθηκονομία. Επεκτάθηκε σε καθιερωμένο Σύνολο Στοιχείων Μεταδεδομένων από τον οργανισμό, που δημιουργήθηκε με σκοπό την ανάπτυξη του (Dublin Core Metadata Initiative - DCMI), με στόχο να καλύψει τα προβλήματα που παρουσιάζουν τα πιο «πλούσια» πρότυπα, ως πρότυπο περιγραφής «απλών πόρων», με έμφαση στην απλότητα στη σημασιολογία και στην ευκολία στη χρήση, χωρίς να υποκαθιστά τα πρότυπα που έχουν σχεδιαστεί για την περιγραφή «περίπλοκων πόρων». Το

πρότυπο αυτό εκφράζεται σε δύο παραλλαγές εφαρμογής, στην απλή του εκδοχή και στην πιο εξειδικευμένη που αποτελεί επέκταση της απλής. Στο απλό του επίπεδο έχει αποτυπωθεί ως πρότυπο IETF RFC 5013, ANSI/NISO Standard Z39.85-2007, και ISO Standard 15836:2009. Αποτελείται από 15 πεδία μεταδεδομένων (ιδιότητες ή στοιχεία), τα οποία παρέχουν τη βασική «σημασιολογική διαλειτουργικότητα» και βρίσκουν εφαρμογή στην περιγραφή των επιθυμητών πληροφοριών. [16, 18, 19]

4.3.1.3 Συνδυασμός των CIDOC-CRM και Dublin Core

Η μελέτη των δύο συστημάτων μεταδεδομένων, του CIDOC-CRM και του Dublin Core, οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με τα αποτελέσματα που θα επιφέρει η συνδυασμένη χρήση τους, προκειμένου για την εξυπηρέτηση των αναγκών τεκμηρίωσης των ίδιων των μουσειακών αντικειμένων, όλων των πληροφοριών που συνδέονται με αυτά καθώς και των αναγκών παρακολούθησής τους.

Το πρότυπο CIDOC-CRM επιτρέπει την ενσωμάτωση επεκτάσεων στη βασική του δομή, ενώ το πρότυπο Dublin Core παρέχει τη δυνατότητα χρήσης στοιχείων από άλλα πρότυπα, με σκοπό την εξυπηρέτηση των ειδικών πληροφοριακών αναγκών αντικειμένων και διαδικασιών.

Καθώς, όμως, οι συλλογές κάθε μουσείου είναι μοναδικές και η καθμία πιθανόν να απαιτεί ειδικές διεργασίες συντήρησης/ αποκατάστασης, μπορεί να παρουσιάζονται διαφορετικές απαιτήσεις, ανάλογα με τα αντικείμενα.

Τα δύο αυτά πρότυπα παρέχουν πολλά διαφορετικά στοιχεία και υπό-στοιχεία και έτσι, μπορούν να εξυπηρετήσουν την πλειοψηφία των αναγκών τεκμηρίωσης κάθε πολιτισμικού αντικειμένου και της πλειοψηφίας των διαδικασιών συντήρησης [8].

Κατόπιν αυτών, κατέστη σαφές ότι η εισαγωγή των μεταδεδομένων που προκύπτουν από την εφαρμογή των NDT στα σχήματα μεταδεδομένων περιγραφής μουσειακών αντικειμένων θα επιφέρει το αποτέλεσμα της πληρέστερης τεκμηρίωσης της αρχικής μορφής και κατάστασης του αντικειμένου, των παρεμβάσεων στις οποίες ενδέχεται να έχει υποβληθεί, των επεμβάσεων συντήρησης και αποκατάστασής του και της πορείας και εξέλιξής του, ως προς την κατάσταση διατήρησής του, στον χρόνο.

Η καταγραφή αυτή θα εξυπηρετεί τις ανάγκες παρακολούθησης του αντικειμένου και δημιουργίας μιας «τράπεζας» πληροφοριών για την καταχώριση επεμβάσεων και αποτελεσμάτων σε πραγματικά μουσειακά αντικείμενα και την παράλληλη καταχώριση όλου του δευτερογενούς υλικού που παράγει η κάθε διαδικασία (φωτογραφικό υλικό, κείμενα, μετρήσεις, παρατηρήσεις κ.λπ.), θα αποτελεί, δηλαδή, το μοναδικό αποτύπωμα του κάθε αντικειμένου.

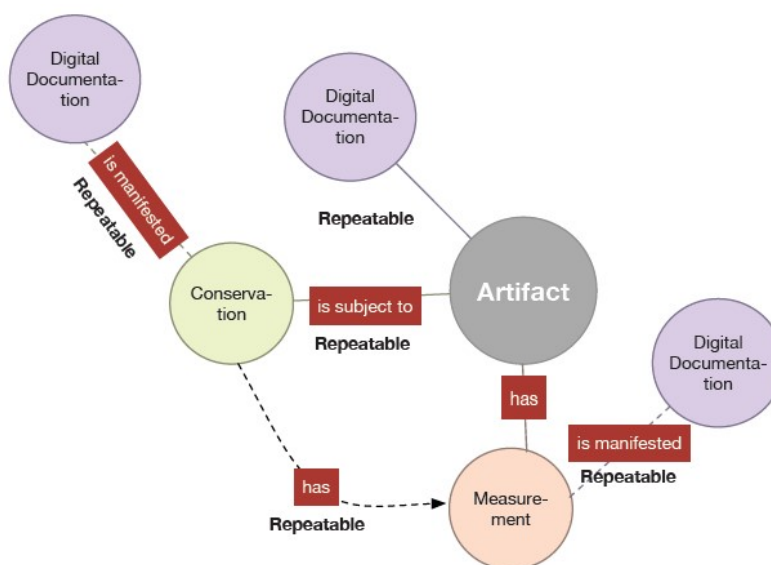
Τα δύο αυτά συστήματα μεταδεδομένων επιλέχθηκαν επειδή παρουσιάζουν τη δυνατότητα να προσαρμοστούν έτσι ώστε να περιγράψουν τα παραπάνω αντικείμενα με ψηφιακό τρόπο.

4.3.2 Εννοιολογικό μοντέλο

Στην Εικόνα 4.4, που ακολουθεί, παρουσιάζεται σχηματικά η βασική διαμόρφωση του εννοιολογικού μοντέλου τεκμηρίωσης των δεδομένων και των μεταδεδομένων για την περιγραφή των επεμβάσεων και των αποτελεσμάτων συντήρησης και διάγνωσης της φθοράς σε πολιτισμικά αντικείμενα και την παράλληλη καταχώριση του συνόλου των δεδομένων που παράγει η κάθε διαδικασία, συμπεριλαμβανομένων και των Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων.

Η δομή του εννοιολογικού αυτού μοντέλου προσδιορίζει και τις ανάγκες που θα εξυπηρετήσει η δημιουργία του πιλοτικού πληροφοριακού προφίλ εφαρμογής μεταδεδομένων, μέσω του οποίου τίθενται οι βασικοί όροι, οι έννοιες και οι οντότητες που θα χρησιμοποιούνται από πληροφοριακό προφίλ εφαρμογής.

Στον πυρήνα του μοντέλου αυτού (Εικόνα 4.4) βρίσκεται το ίδιο το πολιτισμικό αντικείμενο (artifact), το οποίο περιγράφεται από την ψηφιακή του τεκμηρίωση (digital documentation), δηλαδή, φωτογραφίες, κείμενα, συνδυασμός αυτών κ.α. Επιπλέον, οι μετρήσεις (measurements) που έχουν πραγματοποιηθεί στο ίδιο το αντικείμενο αποτελούν μέρος της περιγραφής του, οι οποίες και καταγράφονται με την ψηφιακή τεκμηρίωσή τους (digital documentation). Καθώς μπορεί να πραγματοποιούνται επαναλαμβανόμενες μετρήσεις στο αντικείμενο, αυτή η διαδικασία της τεκμηρίωσης αυτών μπορεί να επαναλαμβάνεται επίσης. Επιπλέον, το πολιτισμικό αντικείμενο υπόκειται σε διαδικασία συντήρησης/ αποκατάστασης (conservation), οι οποίες αφενός καταγράφονται με την ψηφιακή τους τεκμηρίωση (digital documentation), αφετέρου καθώς μπορεί να πραγματοποιούνται μετρήσεις στο αντικείμενο (measurements) κατόπιν της υποβολής του στην επέμβαση συντήρησης, παρέχεται η δυνατότητα και αυτές να τεκμηριώνονται ψηφιακά. Καθώς οι διαδικασίες συντήρησης/ αποκατάστασης και οι μετρήσεις που πραγματοποιούνται στο αντικείμενο ακολούθως μπορεί να επαναλαμβάνονται, αυτή η διαδικασία της τεκμηρίωσης αυτών μπορεί να επαναλαμβάνεται επίσης [20].



Εικόνα 4.4 Βασικό εννοιολογικό μοντέλο τεκμηρίωσης του πληροφοριακού προφίλ εφαρμογής μεταδεδομένων [20]

4.3.3 Πληροφοριακό προφίλ εφαρμογής μεταδεδομένων (application profile)

Στο Ολοκληρωμένο Πληροφοριακό Σύστημα και στο πλαίσιο της δημιουργίας «προφίλ εφαρμογών» με τη χρήση διαφορετικών εξειδικευμένων «λεξιλογίων», χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα προφίλ εφαρμογών της τεκμηρίωσης των επεμβάσεων συντήρησης με τη χρήση NDT μεθόδων, με σκοπό την ολοκληρωμένη ικανοποίηση των διαφορετικών αναγκών περιγραφής των αντικείμενων και των επεμβάσεων συντήρησης και αποκατάστασης που εφαρμόζονται από το Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο (ΕΑΜ).

Αυτά τα προφίλ (πρότυπα) λειτουργούν συμπληρωματικά προς το πρότυπο Dublin Core, καθώς, μέσω της διερεύνησης που πραγματοποιήθηκε για τις ανάγκες της συγκεκριμένης εφαρμογής, κατέστη σαφές ότι τα μεταδεδομένα των NDT για την περιγραφή μουσειακών αντικειμένων απαιτείται να τεκμηριωθούν μέσω πιο συγκεκριμένων προτύπων από το Dublin Core.

Στον Πίνακα 4.4 παρατίθενται τα μεταδεδομένα που χρησιμοποιούνται στο ολοκληρωμένο πληροφοριακό σύστημα που αναπτύχθηκε για τις ανάγκες του ΕΑΜ [20]. Σημειώνεται ότι για την αποφυγή λαθών κατά την τεκμηρίωση των πολιτισμικών αντικειμένων χρησιμοποιήθηκαν ελεγχόμενα λεξιλόγια (controlled vocabularies) σε αρκετά από τα πεδία (βλ. ένδειξη στον Πίνακα 4.4 ddlist: dropdownlist).

Πίνακας 4.4 Μεταδεδομένα που χρησιμοποιούνται στο Ολοκληρωμένο Πληροφοριακό Σύστημα

Πολιτισμικό Αντικείμενο Artifact	Δράση Συντήρησης Conservation	Μέτρηση Measurement	Ψηφιακό Τεκμήριο Digital Documentation
Identifier / Object Identification Number	Event / Conservation	Measurement (ddlist)	Electronic re-production manifestation
Date	Identifier / Priority (ddlist)	Type (ddlist)	Format (ddlist)
Title	Event / Previous conservation interventions	Operator (creator) (ddlist)	Date (captured)
Alternative title	Date modified (conservation interventions)	is affiliated with / Institution (ddlist)	Date created
Creator	Description of Preservation State (ddlist)	Media type (instrument) (ddlist)	Title / caption
is referenced by	Policy (preservation) (ddlist)	Media type or extent (instrument settings)	Extent / file size
Temporal coverage	Date of conservation	Samples (agent class)	Identifier / fixity / file format (ddlist)
Spatial coverage	Duration (of conservation)	Sample location (Location)	Description
Date created	Type of conservation (ddlist)	Sample period (location period or jurisdiction)	Subject (ddlist)
Subject (ddlist)	Alternative name of conservation type (ddlist)	Sample format (file format) (ddlist)	Creator
Description of item	Description of technique		is affiliated with / Institution (ddlist)
Description of item. Notes	Frequency		Extent
Description of item. Metadata history	Conservator (ddlist)		is version of

Πίνακας 4.4 - Συνέχεια Μεταδεδομένα που χρησιμοποιούνται στο Ολοκληρωμένο Πληροφοριακό Σύστημα

Πολιτισμικό Αντικείμενο Artifact	Δράση Συντήρησης Conservation	Μέτρηση Measurement	Ψηφιακό Τεκμήριο Digital Documentation
Location	is affiliated with / Institution		
Relation	Bibliographic citation (conservation)		
has part of	Software (ddlist)		
is part of	Physical object (conservation equipment) (ddlist)		
Rights (ddlist)	Alternative name of physical object (equipment) (ddlist)		
Rights holder	Production statement (equipment) (ddlist)		
License	has location of item (equipment) (ddlist)		
Provenance / origin	Physical Description (ddlist)		
Source	Applied material (ddlist)		
Type / cultural object category (ddlist)	Unit of measurement (ddlist)		
Extent / dimension			
Physical medium			

4.3.4 Πρόταση για την επέκταση του μοντέλου μεταδεδομένων CIDOC-CRM με την εισαγωγή των δεδομένων NDT.

Το σύνολο των επεκτάσεων αλλά και των προσαρμογών, τόσο στο μοντέλο όσο και στα πρότυπα, διαμορφώθηκαν κατάλληλα για τα δεδομένα των διαγνωστικών ελέγχων των NDT και υποβλήθηκε η επέκταση του Μοντέλου CIDOC-CRM.

Ως αποτέλεσμα των παραπάνω, πραγματοποιήθηκε η επέκταση του Μοντέλου CIDOC-CRM, με τη δημιουργία των ακόλουθων οντοτήτων και την εισαγωγή των δεδομένων και μεταδεδομένων που προκύπτουν από την εφαρμογή των NDT:

- Πολιτισμικό αντικείμενο - CIDOC entity: E1 Cultural Object

Η οντότητα αυτή περιλαμβάνει το σύνολο των δεδομένων που περιγράφουν το πολιτισμικό αντικείμενο.

- Επέμβαση συντήρησης - CIDOC entity: E5 event Extension, E94 Conservation activity

Η οντότητα αυτή ανατίθεται στην κατηγορία E7: Activity και περιλαμβάνει τον χρόνο, τη διάρκεια, το είδος και την περιγραφή της επέμβασης συντήρησης που εφαρμόζεται στο αντικείμενο (αναλυτική περιγραφή).

- Μέτρηση - CIDOC entity: E16 Measurement

Η οντότητα αυτή περιλαμβάνει τον χρόνο, τον κύριο υπεύθυνο, το είδος και την περιγραφή της πραγματοποιούμενης μέτρησης (με τη χρήση NDT μεθόδου).

HTML5 και αντιμετωπίζει ένα κρίσιμο ζήτημα στον τομέα της συντήρησης πολιτισμικών έργων που είναι η τεκμηρίωσή της. Με τον τρόπο αυτό βοηθά στην επιλογή κατάλληλων υλικών και επεμβάσεων για την προστασία της ακεραιότητας και την όσο το δυνατό μεγαλύτερη και καλύτερη διατήρηση και προστασία των αγαθών της πολιτισμικής κληρονομιάς στο χρόνο.

Μέσω του συστήματος αυτού, ο υπεύθυνος του κάθε πολιτισμικού έργου (π.χ. ο συντηρητής) μπορεί εύκολα και άμεσα να ανεβάσει τα αρχεία ή τις εικόνες του στο σύστημα, που προκύπτουν από την εφαρμογή οποιασδήποτε NDT μεθόδου. Ειδικά για τις XRF και FORS, το σύστημα παρέχει επιπλέον τη δυνατότητα της άμεσης επεξεργασίας των αρχείων, μέσω των εργαλείων που αναπτύχθηκαν, δηλαδή των αλγορίθμων ανάλυσης των πρωτογενών δεδομένων όσον αφορά στις FORS και XRF, με τη βοήθεια των βιβλιοθηκών των μετρήσεων XRF και FORS, που ενσωματώθηκαν στο σύστημα αυτό (βλ. § 4.2), αλλά και άλλων εργαλείων και φίλτρων εικόνας που αναπτύχθηκαν και ενσωματώθηκαν. ***Το σύστημα αυτό αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε πιλοτικά για τις ανάγκες του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου.***

Το Πληροφοριακό Σύστημα που αναπτύχθηκε, σχεδιάστηκε έτσι ώστε να συμπεριλαμβάνει τόσο τα δεδομένα και μεταδεδομένα που αφορούν στο ίδιο το μουσειακό αντικείμενο (τύπος, δομικά υλικά, προέλευση, χρονολογία, διαστάσεις, κατάσταση διατήρησης, περιγραφή, ιστορικά/ αρχαιολογικά δεδομένα, προηγούμενες αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί, προηγούμενες επεμβάσεις συντήρησης/ αποκατάστασης, αναφορές κ.α.), όσο και αυτά που προκύπτουν από την εφαρμογή των NDT μεθόδων.

Οι δυνατότητες που παρέχει το σύστημα αυτό περιλαμβάνουν τη ***διαχείριση των μεταδεδομένων***, την ***εφαρμογή επισημειώσεων επί των εικόνων*** και την ***επεξεργασία των φασμάτων NDT***. Οι επισημειώσεις επί των εικόνων εξυπηρετούν στην εισαγωγή επιπλέον δεδομένων, που αφορούν στα ακριβή σημεία και περιοχές των αντικειμένων στα οποία έχουν πραγματοποιηθεί οι επεμβάσεις συντήρησης/ αποκατάστασης [8, 21, 22].

4.4. Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διεπιστημονική δουλειά που πραγματοποιήθηκε και περιγράφεται στο παρόν κεφάλαιο που αφορά αφενός στην ανάπτυξη των νέων εργαλείων/ τεχνικών αριθμητικής ανάλυσης των δεδομένων των NDT μεθόδων XRF και FORS και αφετέρου στη μελέτη και επιλογή των προτύπων που θα εξυπηρετήσουν τις ανάγκες του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου, μέσω του προσδιορισμού και της ανάπτυξης του εννοιολογικού μοντέλου του προφίλ εφαρμογής καθώς και της ανάπτυξης του Πληροφοριακού Συστήματος για την εφαρμογή αυτή, οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα και επιτεύγματα.

- ❖ Μέσω της ανάπτυξης των νέων τεχνικών/ εργαλείων αριθμητικής ανάλυσης των δεδομένων που προκύπτουν από την εφαρμογή των NDT μεθόδων XRF και FORS **α)** στις αρχαίες τοιχογραφίες και **β)** στα αρχαία αντικείμενα από κράματα χαλκού, επετεύχθησαν τα ακόλουθα:
 - ❖ η μοντελοποίηση των συνόλων τιμών που προκύπτουν από την εφαρμογή των XRF και FORS,
 - ❖ η δημιουργία βιβλιοθηκών πρότυπων μετρήσεων/ φασμάτων XRF και FORS που μπορούν να λειτουργήσουν ως οδηγοί καθώς και
 - ❖ η δυνατότητα **α)** της αυτόματης, αξιόπιστης και γρήγορης ταυτοποίησης των χρωστικών σε έργα που φέρουν πολυχρωμία και **β)** της αυτόματης κατηγοριοποίησης των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού στις ιστορικές τους περιόδους.
- ❖ Η επέκταση του προτύπου μεταδεδομένων CIDOC-CRM – ISO 21127:2006, που επετεύχθη με την εισαγωγή νέων οντοτήτων σε αυτό που αφορούν στα δεδομένα και μεταδεδομένα που προκύπτουν από την εφαρμογή των NDT, οδήγησε στα ακόλουθα αποτελέσματα και συμπεράσματα:
 - ❖ Στην προτυποποίηση της τεκμηρίωσης των μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων, των ροών εργασίας και των αποτελεσμάτων τους (των δεδομένων που τις συνοδεύουν) μέσω της αποτύπωσή τους στο πρότυπο μεταδεδομένων CIDOC-CRM. Με τον τρόπο αυτό οι μεθοδολογίες καθίστανται διαλειτουργικές και μεταφέρσιμες.
 - ❖ Στην επίτευξη της περιγραφής των μεθοδολογιών και των δεδομένων αυτών με προτυποποιημένο τρόπο, έτσι ώστε όλες οι επιμέρους πληροφορίες να αναπαρίστανται σημασιολογικά, να είναι αναζητήσιμες και επεξεργάσιμες.

4.5. Βιβλιογραφία

1. Theodorakeas P., Avdelidis N. P., Cheilakou E., Kouli M. (2014) Quantitative analysis of plastered mosaics by means of active infrared thermography. *Construction and Building Materials* 73 pp. 417-425
2. Kaczmarek M., Nowakowski A. (2016) Active IR-Thermal Imaging in Medicine. *J Nondestruct Eval* 35:19
3. Brierley N., Tippetts T., Cawley P. (2014) Data fusion for automated non-destructive inspection. *Proc. R. Soc. A* 470: 20140167
4. Sadoughi F., Kazemy Z., Hamedan F., Owji L., Rahmanikatiqari M., Azadboni T. T. (2018) Artificial intelligence methods for the diagnosis of breast cancer by image processing: a review. *Breast Cancer - Targets and Therapy* 10 pp. 219-230
5. Van Loon L. L., Stewart McIntyre N., Bauer M., Sherry N. S.A., Banerjee N. R. (2019) Peakaboo: Advanced software for the interpretation of X-ray fluorescence spectra from synchrotrons and other intense X-ray sources. *Software Impacts* 2, 100010
6. Sindern S., Meyer F. M. (2016) Automated Quantitative Rare Earth Elements Mineralogy by Scanning Electron Microscopy. *Physical Sciences Reviews*, 20160063
7. Sakkopoulos E., Pikoulis E.-V., Viennas E., Nodarakis N., Cheilakou E., Saint A.-C., Kouli M., Tsakalidis A. (2017) Intelligent System for Materials Identification, Damage Assessment and Restoration of Cultural Objects. *International Journal of Intelligent Information and Database Systems* 10 (3/4) pp. 224-245
8. Kouli D., Vassilakaki E., Vraimaki E., Cheilakou E., Saint A. C., Sakkopoulos E., Viennas E., Pikoulis E.-V., Nodarakis N., Achilleopoulos N., Zervos S., Giannakopoulos G., Kyriaki-Manessi D., Tsakalidis A., Kouli M. (2015) Standardizing NDT& E Techniques and Conservation Metadata for Cultural Artifacts. Chapter Title: Metadata and Semantics Research. Vol. 544 of the series *Communications in Computer and Information Science*. Springer International Publishing Switzerland, E. Garoufallou et al. (Eds.): MTSR 2015, CCIS 544 pp. 439-450
9. Polikar R. (2006) Pattern Recognition. in *Wiley Encyclopedia of Biomedical Engineering*. John Wiley & Sons, M. Akay (Ed.), doi: 10.1002/9780471740360.ebs0904
10. Jain A. K., Duin R.P.W., Mao J. (2000) Statistical Pattern Recognition: a review. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 22 (1) pp. 4-37
11. Pikoulis E.-V., Sakkopoulos E., Viennas E., Achilleopoulos N., Cheilakou E., Saint A.-C., Kouli M., Tsakalidis A. (2015) Data Engineering for Materials Identification, Damage Assessment and Restoration of Cultural Objects. Chapter Title: Model and Data Engineering. Vol. 9344 of the series *Lecture Notes in Computer Science*. Springer International Publishing Switzerland, L. Bellatreche and Y. Manolopoulos (Eds.): MEDI 2015, LNCS 9344 pp. 154-165
12. Zhu F., Qin B., Feng W., Wang H., Huang S., Lv Y., Chen Y. (2013) Reducing Poisson noise and baseline drift in X-ray spectral images with bootstrap Poisson regression and robust nonparametric regression. *Physics in Medicine & Biology* 58(6) pp. 1739-1758, doi:10.1088/0031-9155/58/6/1739
13. CIDOC Conceptual Reference Model (CRM), ISO 21127:2006
14. <http://www.cidoc-crm.org/>
15. Doerr M. (2003) The CIDOC conceptual reference module: an ontological approach to semantic interoperability of metadata. *AI Magazine* 24 (3) pp. 75-92
16. Κυριάκη-Μάνεση Δ., Κουλούρης Α. (2015) Διαχείριση ψηφιακού περιεχομένου. Σύγγραμμα από την δράση «ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα», Αθήνα, σ. 266.
17. https://projects.ics.forth.gr/CULTUREstandards/paradotea/by_section/by_section.htm
18. <http://dublincore.org>

19. Καπιδάκης Σ., Λαζαρίνης Φ., Τοράκη Κ. (2015) Θέματα βιβλιοθηκονομίας και επιστήμης των πληροφοριών. Σύγγραμμα από την δράση «ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα», Αθήνα, σ. 368.
20. Kouis D., Kyriaki-Manessi D., Zervos S., Giannakopoulos G., Cheilakou E., Kouli M. (2014) Integrating Non Destructive Testing Techniques data for cultural heritage monuments to CIDOC Conceptual Reference Model. In Proc. the 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin MONUBASIN 9, 3-5 June 2014, Ankara, Turkey pp. 921-933, ISBN: 978-605-66435-7-6
21. Kouis D., Giannakopoulos G. (2014) Incorporate Cultural Artifacts Conservation Documentation to Information Exchange Standards - The DOC-CULTURE Case. Procedia - Social and Behavioral Sciences 147 pp. 495-504
22. Kouis D., Tsoukala V., Pouli K., Cheilakou E., Kouli M. (2010) Extending standards to incorporate metadata from non destructive testing techniques (NDT) – Application to the damage assessment and rehabilitation process. In Proc. the 8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin –MONUBASIN 8, 31 May - 2 June 2010, Patras, Greece, Vol. 2 pp. 510-523

Γενικά Συμπεράσματα

Τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της διερεύνησης για την προτυποποίηση μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων (NDT) σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς, διαφορετικής φύσης και διαφορετικών προελεύσεων και ιστορικών περιόδων, είναι τα ακόλουθα:

❖ Αρχαίες τοιχογραφίες

Με σκοπό την ανάπτυξη της κατάλληλης μεθοδολογίας για τη μελέτη αρχαίων τοιχογραφιών, διερευνήθηκε η εφαρμογή ενδεδειγμένων NDT μεθόδων, σε αρχαίες τοιχογραφίες και θραύσματα τοιχογραφιών της μυκηναϊκής και της κυκλαδικής τέχνης [Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου - ΕΑΜ].

Στην κατεύθυνση της προτυποποίησης της μεθοδολογίας διερεύνησης, προτείνεται, αρχικά, η επιτόπου εφαρμογή των NDT μεθόδων XRF και FORS και, στη συνέχεια, η εφαρμογή της (ATR-)FTIR, επιτόπου, ή στο εργαστήριο σε μικρο-δείγματα.

Η μεθοδολογία αυτή, όπως επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, οδηγεί σε αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με:

- ✓ την ταυτοποίηση των χρωστικών,
- ✓ την ταυτοποίηση των οργανικών συνδετικών μέσων,
- ✓ τον προσδιορισμό της τεχνικής κατασκευής των αρχαίων τοιχογραφιών,
- ✓ την αποτίμηση της φθοράς,
- ✓ την αποτίμηση της επίδρασης των υλικών συντήρησης.

Η προτεινόμενη μεθοδολογία της συνδυασμένης εφαρμογής αυτών των NDT μεθόδων αποτελεί την κατάλληλη και αποτελεσματική Μη Καταστρεπτική Μεθοδολογία για τη διερεύνηση αρχαίων τοιχογραφιών.

❖ Ζωγραφικά έργα σε καμβά

Με σκοπό τη διερεύνηση για την προτυποποίηση μεθοδολογίας εφαρμογής NDT μεθόδων, για τη μελέτη ζωγραφικών έργων τέχνης σε καμβά, αρχικά, αναπτύχθηκε συνδυασμένη μεθοδολογία διερεύνησης (XRF, FORS και FTIR) και εφαρμόστηκε σε 10 ζωγραφικούς πίνακες του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ.

Στη συνέχεια και κατόπιν της αξιολόγησης των αποτελεσμάτων της, αναπτύχθηκε **βελτιστοποιημένη μεθοδολογία διερεύνησης που περιλαμβάνει επιπρόσθετα την επιτόπου εφαρμογή των DOM και Raman** και εφαρμόστηκε σε 4 ζωγραφικούς πίνακες του ζωγράφου.

Επιπλέον, **εφαρμόστηκαν στο εργαστήριο οι NDT μέθοδοι FTIR και Raman**, σε δείγματα από τις χρωματικές επιστρώσεις των πινάκων, μικρο-ποσότητας, για την επιβεβαίωση της βελτιστοποιημένης μεθοδολογίας διερεύνησης που περιλαμβάνει αποκλειστικά επιτόπου εφαρμοζόμενες NDT μεθόδους και χωρίς καμία λήψη δείγματος.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη βελτιστοποιημένη μεθοδολογία οδήγησαν σε αξιόπιστα συμπεράσματα αναφορικά με:

- ✓ τον χαρακτηρισμό των χρωστικών,

- ✓ τη διερεύνηση των αναμειγμών τους,
- ✓ τον προσδιορισμό της τεχνικής κατασκευής των έργων,
- ✓ την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησής τους.

Ως εκ τούτου, η μεθοδολογία αυτή προτείνεται για την ολοκληρωμένη διερεύνηση των ζωγραφικών έργων σε καμβά, στην κατεύθυνση της προτυποποίησής της.

Από τη μελέτη τοιχογραφίας, που πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη σύγκριση των χρωστικών που χρησιμοποιούσε ο ζωγράφος στις τοιχογραφίες και στους πίνακες ζωγραφικής, προέκυψε ότι χρησιμοποιούσε τις ίδιες χρωστικές ουσίες.

❖ **Αρχαία αντικείμενα από κράματα χαλκού**

Με σκοπό την ανάπτυξη της κατάλληλης μεθοδολογίας για τη μελέτη αρχαίων χάλκινων αντικειμένων, διερευνήθηκε η εφαρμογή των NDT μεθόδων XRF και ESEM-EDX, σε αρχαία αντικείμενα από διαφορετικά κράματα χαλκού, της Πρώιμης και της Ύστερης Εποχής του Χαλκού [Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του EAM].

Μεταξύ των δύο μεθόδων και στην κατεύθυνση της προτυποποίησης NDT μεθοδολογίας διερεύνησης των αρχαίων ευρημάτων αυτής της κατηγορίας, προτείνεται η επιτόπου εφαρμογή της XRF.

Όπως επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η XRF οδηγεί σε αξιόπιστα συμπεράσματα αναφορικά με:

- ✓ τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης του κύριου όγκου των κραμάτων των αρχαίων χάλκινων αντικειμένων,
- ✓ την κατηγοριοποίησή τους στις ιστορικές περιόδους που ανήκουν,
- ✓ την αποτίμηση των επεμβάσεων καθαρισμού στις οποίες έχουν υποβληθεί τα αντικείμενα,
- ✓ την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης των αντικειμένων που δεν έχουν υποβληθεί σε καμία επέμβαση καθαρισμού.

Η μεθοδολογία αυτή προτείνεται ως ενδεδειγμένη ειδικά για τις περιπτώσεις που είναι απαγορευμένη η δειγματοληψία, αλλά και η μεταφορά των αντικειμένων εκτός του περιβάλλοντός τους.

❖ **Αρχαία αντικείμενα από κράματα χρυσού**

Με σκοπό την ανάπτυξη της κατάλληλης μεθοδολογίας για τη μελέτη αρχαίων χρυσών αντικειμένων, διερευνήθηκε η συνδυασμένη εφαρμογή των NDT μεθόδων XRF και FORS, επιτόπου, σε αρχαία μυκηναϊκά αντικείμενα από κράματα χρυσού της Υστεροελλαδικής περιόδου [Συλλογή Προϊστορικών Αρχαιοτήτων του EAM].

Η μεθοδολογία αυτή οδήγησε σε αξιόπιστα συμπεράσματα αναφορικά με:

- ✓ τον προσδιορισμό των κραμάτων των αντικειμένων,
- ✓ τον προσδιορισμό των διακοσμητικών υλικών ένθεσης που φέρουν,
- ✓ την προσέγγιση της φύσης των απολεσθέντων διακοσμητικών τους στοιχείων,
- ✓ την προσέγγιση της μεθόδου συνένωσης των μερών από τα οποία αποτελούνται.

Ως εκ τούτου, στην κατεύθυνση της προτυποποίησής της, **προτείνεται η εφαρμογή συνδυασμένη αναλυτικής προσέγγισης που περιλαμβάνει τις NDT μεθόδους XRF και FORS**, ως ενδεδειγμένη μεθοδολογία διερεύνησης, ειδικά για τις περιπτώσεις που είναι απαγορευμένη η δειγματοληψία, αλλά και η μεταφορά των αντικειμένων εκτός του περιβάλλοντός τους.

❖ **Αριθμητική ανάλυση, επεξεργασία δεδομένων και προτυποποίηση της τεκμηρίωσης των μεθοδολογιών εφαρμογής NDT σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς**

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διερεύνηση της προτυποποίησης των μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων στα έργα πολιτισμικής κληρονομιάς που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, εφαρμόστηκαν στην κατεύθυνση:

α) της ανάπτυξης νέων εργαλείων/ τεχνικών αριθμητικής ανάλυσης των δεδομένων των NDT τεχνικών XRF και FORS και

β) της μελέτης και επιλογής προτύπων μεταδεδομένων και της ανάπτυξης εννοιολογικού μοντέλου προφίλ εφαρμογής για τη δημιουργία πιλοτικού Ολοκληρωμένου Περιβάλλοντος Αποτίμησης και Τεκμηρίωσης των Επεμβάσεων Συντήρησης Πολιτισμικών Έργων με NDT μεθόδους, για τις ανάγκες του EAM,

Οι εφαρμογές αυτές οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα και επιτεύγματα:

➤ Μέσω της ανάπτυξης των νέων τεχνικών/ εργαλείων αριθμητικής ανάλυσης των δεδομένων που προκύπτουν από την εφαρμογή των NDT τεχνικών XRF και FORS **α)** στις αρχαίες τοιχογραφίες και **β)** στα αρχαία αντικείμενα από κράματα χαλκού, επετεύχθησαν τα ακόλουθα:

- η μοντελοποίηση των συνόλων τιμών που προκύπτουν από την εφαρμογή των XRF και FORS,
- η δημιουργία βιβλιοθηκών πρότυπων μετρήσεων/ φασμάτων XRF και FORS που μπορούν να λειτουργήσουν ως οδηγοί καθώς και
- η δυνατότητα **i)** της αυτόματης, αξιόπιστης και γρήγορης ταυτοποίησης των χρωστικών σε έργα που φέρουν πολυχρωμία και **ii)** της αυτόματης κατηγοριοποίησης των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού στις ιστορικές τους περιόδους.

➤ Η επέκταση του προτύπου μεταδεδομένων CIDOC-CRM – ISO 21127:2006, που επετεύχθη με την εισαγωγή νέων οντοτήτων σε αυτό, που αφορούν στα δεδομένα και μεταδεδομένα που προκύπτουν από την εφαρμογή των NDT, οδήγησε στα ακόλουθα αποτελέσματα και συμπεράσματα:

- Στην προτυποποίηση της τεκμηρίωσης των μεθοδολογιών εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων, των ροών εργασίας και των αποτελεσμάτων τους (των δεδομένων που τις συνοδεύουν) μέσω της αποτύπωσή τους στο πρότυπο μεταδεδομένων CIDOC-CRM. Με τον τρόπο αυτό οι μεθοδολογίες καθίστανται διαλειτουργικές και μεταφέρσιμες.
- Στην επίτευξη της περιγραφής των μεθοδολογιών και των δεδομένων αυτών με προτυποποιημένο τρόπο, έτσι ώστε όλες οι επιμέρους πληροφορίες να αναπαρίστανται σημασιολογικά, να είναι αναζητήσιμες και επεξεργάσιμες.

Προοπτικές για συνέχιση της σχετικής έρευνας

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα διδακτορική διατριβή συμπεραίνεται ότι οι μεθοδολογίες που εφαρμόστηκαν για τα διαφορετικά είδη ιστορικών έργων αποδείχθηκαν κατάλληλες και αποτελεσματικές για τη μη καταστρεπτική διερεύνηση των έργων αυτών, στην κατεύθυνση της προτυποποίησής τους. Παράλληλα, επετεύχθη η προτυποποίηση της τεκμηρίωσης των μεθοδολογιών αυτών.

Ωστόσο, η έρευνα, στην κατεύθυνση αυτή, θα μπορούσε να συνεχιστεί ως ακολούθως:

❖ Όσον αφορά στη διερεύνηση αρχαίων τοιχογραφιών:

Στην κατεύθυνση της προτεινόμενης μεθοδολογίας προκειμένου για τη διερεύνηση αρχαίων τοιχογραφιών μεγάλης ιστορικής και καλλιτεχνικής αξίας, προτείνονται τα ακόλουθα:

🚧 Η εφαρμογή των NDT μεθόδων FTIR και Raman, με τη χρήση φορητού εξοπλισμού για τη διεξαγωγή επιτόπου μετρήσεων, στα αντικείμενα που μελετήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της διδακτορικής διατριβής, με στόχο: **α)** την πληρέστερη διερεύνηση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας της «Μυκηναίας», η οποία παρουσίασε διαφοροποίηση στα ληφθέντα φάσματα, και την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από αυτή την έρευνα, **β)** την πληρέστερη διερεύνηση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων της τοιχογραφίας της «Άνοιξης», για την επιβεβαίωση της χρήσης ορυκτού από την ομάδα των ινοπυριτικών αμφιβόλων για την απόδοση των μπλε/γαλάζιων χρωματικών εντυπώσεων και τον προσδιορισμό της ακριβούς φύσης του (γλαυκοφανής, ριβεκίτης) και **γ)** την επιβεβαίωση του συνόλου των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τη μελέτη των αντικειμένων αυτής της κατηγορίας και κυρίως, της τεχνικής κατασκευής secco που εφαρμόστηκε για την εκτέλεσής τους.

🚧 Η εφαρμογή της μεθοδολογίας διερεύνησης, που προτείνεται, για τη μελέτη άλλων αρχαίων τοιχογραφιών, όπως επίσης και τη διερεύνηση και άλλων χρωματικών εντυπώσεων, που δεν απαντώνται συχνά και δεν διερευνήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της διατριβής (π.χ. μωβ, μαύρες).

Τα αποτελέσματα που θα προκύψουν, αφενός θα συμπληρώσουν την έρευνα στην κατεύθυνση της μελέτης αρχαίων τοιχογραφιών, αφετέρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω δοκιμές επαλήθευσης του υπολογιστικού εργαλείου που αναπτύχθηκε, για την αυτόματη ταυτοποίηση των χρωστικών, μέσω των φασμάτων FORS από ιστορικά αντικείμενα που φέρουν πολυχρωμία, με στόχο τη βελτιστοποίησή του [Τεχνική 1 - FORS (χρωστικές), § 4.2.1].

❖ Όσον αφορά στη διερεύνηση του ζωγραφικού έργου του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ:

🚧 Προτείνεται η διερεύνηση μεγάλου αριθμού των ζωγραφικών του έργων σε καμβά, με τη χρήση της βελτιστοποιημένης μεθοδολογίας διερεύνησης που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, με στόχο την πληρέστερη μελέτη του έργου του

ζωγράφου, καθώς η συγκεκριμένη μεθοδολογία αποδείχθηκε κατάλληλη και αποτελεσματική για τον σκοπό αυτό.

✚ Τα δείγματα χρωματικής επιστρώσης που ελήφθησαν από τους πίνακες ζωγραφικής που μελετήθηκαν ήταν μικρο-ποσότητας, καθώς ουσιαστικά, τα χρώματα και τα μέσα αιώρησής τους έχουν απορροφηθεί από τον καμβά. Στην περίπτωση, όμως, που καταστεί δυνατό να ληφθούν δείγματα μεγαλύτερης ποσότητας, προτείνεται η συμπληρωματική εφαρμογή της μεθόδου GC-MS, με στόχο την πληρέστερη διάκριση των οργανικών ουσιών (συνδεδετικά μέσα των στρωμάτων προετοιμασίας και μέσα αιώρησης των χρωματικών επιστρώσεων).

✚ Προτείνεται η εφαρμογή της SEM-EDX, εάν υπάρχει η δυνατότητα να αποσπαστεί δείγμα από το σύνολο των στρώσεων του έργου, με στόχο την πληρέστερη διερεύνηση της στρωματογραφίας.

✚ Επιπλέον, κρίνεται απαραίτητη η επισταμένη ιστορική και επιτόπια έρευνα, σχετικά με την ακριβή χρονολογία της γνωριμίας του ζωγράφου με τον κριτικό τέχνης Στρατή Ελευθεριάδη Τέριαδε, καθώς οι βιβλιογραφικές πηγές δεν συμφωνούν απόλυτα ως προς αυτό το σημείο, αλλά και με την ακριβέστερη χρονολογική τοποθέτηση της έναρξης της «συνεργασίας» τους, καθώς είναι τεκμηριωμένο ότι ο Τέριαδε προμήθευε τον ζωγράφο με όλα τα υλικά για τη ζωγραφική του. Τα αποτελέσματα από αυτή την έρευνα θα βοηθήσουν σημαντικά στη μελέτη της διαφοροποίησης των υλικών που χρησιμοποιούσε ο ζωγράφος πριν και μετά τη συνεργασία του με τον Τέριαδε.

✚ Αναφορικά με τις τοιχογραφίες που έχει φιλοτεχνήσει ο συγκεκριμένος ζωγράφος, επειδή ελάχιστες από αυτές σώζονται, στο πλαίσιο αυτής της διατριβής μελετήθηκε μόνο μία. Προτείνεται η διερεύνηση των υπολοίπων τοιχογραφιών του που σώζονται καθώς και άλλων έργων του (π.χ. σε ξύλο), για την ολοκλήρωση της έρευνας σχετικά με το έργο του ζωγράφου, καθώς ο Θεόφιλος Χατζημιχαήλ είναι αναγνωρισμένος ως ένας από τους σημαντικότερους Έλληνες λαϊκούς ζωγράφους της νεοελληνικής τέχνης.

✚ Η βελτιστοποιημένη μεθοδολογία διερεύνησης που αναπτύχθηκε, προτείνεται να εφαρμοστεί και για τη μελέτη των ζωγραφικών έργων σε καμβά και άλλων ζωγράφων, κάτι που θα βοηθήσει σημαντικά και θα εξελίξει την έρευνα στο αντικείμενο αυτό, καθώς η συγκεκριμένη μεθοδολογία αποδείχθηκε κατάλληλη και αποτελεσματική για τον σκοπό αυτό.

❖ Όσον αφορά στη διερεύνηση των αρχαίων χάλκινων αντικειμένων:

✚ Η NDT μεθοδολογία διερεύνησης (XRF) που αναπτύχθηκε και προτείνεται στην παρούσα διατριβή, μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλα ιστορικά χάλκινα αντικείμενα για την κατηγοριοποίησή τους στις ιστορικές τους περιόδους, χωρίς καμία λήψη δείγματος, συμβάλλοντας σημαντικά στην έρευνα αυτής της κατεύθυνσης.

✚ Επιπλέον, τα αποτελέσματα που θα προκύψουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω δοκιμές επαλήθευσης του υπολογιστικού εργαλείου που αναπτύχθηκε και που αφορά στην αυτόματη ταξινόμηση των αρχαίων αντικειμένων από κράματα χαλκού στις ιστορικές περιόδους που ανήκουν, με στόχο τη βελτιστοποίησή του

[Τεχνική 3 - XRF (μεταλλικά κράματα), § 4.2.3]. Το εργαλείο αυτό, με τα δεδομένα που θα προκύψουν από τη στοιχειακή ανάλυση χάλκινων αντικειμένων διαφορετικών ιστορικών περιόδων, μπορεί να αναπτυχθεί περαιτέρω έτσι ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί και σε μεταλλικά κράματα διαφορετικής σύστασης.

✚ Στην περίπτωση που είναι επιθυμητή η ολοκληρωμένη διερεύνηση των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης αντικειμένων αυτής της κατηγορίας, προτείνεται, αρχικά, η διερεύνησή τους με τη χρήση της XRF και, στη συνέχεια, ο προσδιορισμός της σύστασης και της δομής των προϊόντων διάβρωσης, με τη χρήση φασματοσκοπικών NDT μεθόδων όπως η Raman, η FTIR και η SEM-EDX. Οι μέθοδοι αυτές μπορούν να εφαρμοστούν σε μικρο-δείγματα στο εργαστήριο (εάν επιτραπεί η δειγματοληψία) που θα ληφθούν από ελάχιστα σημεία τα οποία θα επιλεγούν βάσει των αποτελεσμάτων XRF, σε θραύσματα των αντικειμένων αυτών, στο εργαστήριο (εάν επιτραπεί η μεταφορά τους), δεδομένου ότι πολλά από τα αρχαία αντικείμενα από κράματα χαλκού σώζονται σε θραύσματα, χωρίς να καταστραφούν (SEM), ή επιτόπου, με τη χρήση φορητών οργάνων.

❖ **Όσον αφορά στη διερεύνηση των αρχαίων χρυσών αντικειμένων:**

✚ Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής αποδείχθηκε κατάλληλη και αποτελεσματική για τη διερεύνηση των αρχαίων ευρημάτων αυτής της κατηγορίας. Για τον λόγο αυτό, προτείνεται η εφαρμογή της και σε άλλα χρυσά ευρήματα, των ίδιων ή διαφορετικών προελεύσεων και ιστορικών περιόδων. Τα αποτελέσματα που θα προκύψουν μπορούν να συμβάλουν τα μέγιστα στην έρευνα αυτής της κατεύθυνσης.

✚ Στην περίπτωση που είναι επιθυμητή η διερεύνηση για διαφορετικούς σκοπούς και επιτραπεί η λήψη μικρο-δειγμάτων ή/ και η μεταφορά τους εκτός του περιβάλλοντός τους, προτείνεται η μελέτη των αντικειμένων αυτών: **α)** με την εφαρμογή προηγμένων τεχνικών ανάλυσης όπως οι Μέθοδοι Ανάλυσης με Δέσμες Ιόντων PIXE και PIGE, για τη διερεύνηση της προέλευση των κραμάτων, μέσω του προσδιορισμού των ιχνοστοιχείων που ενυπάρχουν στα γηγενή κράματα χρυσού και **β)** με την εφαρμογή της SEM-EDX, για τη διερεύνηση της μικρο-δομής των επιφανειών και της πιθανής διαφοροποίησης της σύστασης στην επιφάνεια και στον κύριο όγκο των αντικειμένων, λόγω φαινομένων εμπλουτισμού σε Au (μέσω της απώλεια Cu ή/και Ag από τον σχηματισμό διαλυτών προϊόντων διάβρωσης).

❖ **Όσον αφορά στη βάση φασματικών δεδομένων που αναπτύσσεται στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων:**

Στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων αναπτύσσεται βάση πρότυπων φασμάτων αναφοράς FORS, XRF, FTIR και Raman, από 45 καθαρές χρωστικές ουσίες, τις συνηθέστερες που ταυτοποιούνται σε έργα πολιτισμικής κληρονομιάς, διάφορων ιστορικών περιόδων. Η βάση αυτή, αφενός αναπτύχθηκε εν μέρει στο πλαίσιο της επικούρησης της παρούσας διατριβής αλλά και χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για την ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών των εξεταζόμενων αντικειμένων της παρούσας διατριβής, αφετέρου χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των υπολογιστικών εργαλείων του

Κεφαλαίου 4 [Τεχνική 1 - FORS (χρωστικές), § 4.2.1 και Τεχνική 2 - XRF (χρωστικές), § 4.2.2]. Βάσει των παραπάνω, προτείνεται η συμπλήρωσή της με δεδομένα από επιπλέον χρωστικές ουσίες, κυρίως της νεώτερης ζωγραφικής τέχνης, έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ταυτοποίηση των χρωστικών των νεώτερων ζωγραφικών έργων.

Παράρτημα

Πίνακας 1 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 82 «Η Τρικυμία» 1927	Λευκές	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Ba Ίχνη: Fe, Pb, Ca	Τα λευκά χρώματα δεν παρουσιάζουν σαφή φασματικά χαρακτηριστικά καθώς δίνουν μεγάλη ένταση ανάκλασης.	Κύριες λευκές χρωστικές: ✓ λιθοπόνιο (μείγμα ZnS και BaSO ₄) ή και ✓ λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) Δευτερεύουσες λευκές χρωστικές: λευκό του μολύβδου (2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂) λευκή γη (ασβεστίτης CaCO ₃ , γύψος CaSO ₄ ·2H ₂ O)
	Μπλε	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Ba, Ca, Pb	Όμοια μορφή με ultramarine. Διαφοροποιήσεις: ένταση της διάχυτης ανάκλασης μικρή μετατόπιση μεγίστων: ~ 470 nm	Ultramarine (Na,Ca) ₈ (AlSiO ₄) ₆ (SO ₄ S,Cl) ₂ Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine: ▪ μέγιστο ανάκλασης ~ 450 nm ▪ ευρεία και ισχυρή ζώνη απορρόφησης (ελάχιστο ανάκλασης) στην περιοχή 550- 650 nm, την οποία ακολουθεί: ▪ αύξηση της έντασης της ανάκλασης οξείας κλίσης ▪ ώμο ~ 775 nm.
	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Ίχνη: Ba, Ca, Fe, Pb	Όμοια μορφή με ultramarine. Διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην αραίωση: ένταση της διάχυτης ανάκλασης μετατόπιση μεγίστων: ~ 480-490 nm ζώνη απορρόφησης μικρότερου εύρους (610-640 nm) την οποία ακολουθεί: μικρότερη αύξηση της έντασης ανάκλασης εξάλειψη ώμου	Ultramarine αραιωμένο με λευκές χρωστικές

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 82 «Η Τρικυμία» 1927	Γαλαζοπράσινες	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Ba, Ca, Fe	Φασματικά χαρακτηριστικά που προκύπτουν από τον συνδυασμό των φασματικών χαρακτηριστικών του ultramarine και της κίτρινης ώχρας <ul style="list-style-type: none"> ▪ μέγιστο ανάκλασης: ~ 475-525 nm ▪ 	<i>Ultramarine</i> πιθανώς αναμεμιγμένο με κίτρινη ώχρα και αραιωμένο με λευκές χρωστικές <i>ultramarine</i> : μέγιστο ανάκλασης ~ 450 nm κίτρινη ώχρα: μέγιστο ανάκλασης στα 760 nm
	Πορτοκαλί	Κύρια: Zn, Pb Ίχνη: Ba, Fe, Ca	Όμοια μορφή με μίνιο Διαφοροποιήσεις: ένταση της διάχυτης ανάκλασης	<i>Μίνιο (Pb₃O₄)</i> αραιωμένο με λευκές χρωστικές Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 550 και 600 nm ▪ Σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 600 nm: ομαλή αύξηση της έντασης της ανάκλασης
	Καφέ	Κύρια: Zn, Fe Ίχνη: Pb, Ba, Ca	<ul style="list-style-type: none"> ▪ S- μορφή ▪ απότομη αύξηση της έντασης της ανάκλασης στα 550- 600 nm ▪ ζώνη απορρόφησης γύρω από τα 490 nm ▪ ζώνη απορρόφησης στα 850- 870 nm ▪ μέγιστο ανάκλασης κοντά στα 750 nm 	<i>Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη Fe₂O₃ (carpit mortuum ή ώχρα καστανής απόχρωσης)</i> Φασματικά χαρακτηριστικά της ώχρας με βασικό συστατικό τον αιματίτη: <ul style="list-style-type: none"> ▪ S- μορφή ▪ Οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 550 και 600 nm) ▪ Μέγιστο στα 740 nm ▪ Δύο ζώνες απορρόφησης: γύρω από τα 490 nm και μία ασθενέστερη στην περιοχή 850- 870 nm

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 82 «Η Τρικυμία» 1927	Μπεζ-κίτρινες	Κύρια: Zn Ίχνη: Fe, Ba, Pb, Ca	Όμοια μορφή με κίτρινη ώχρα. Διαφοροποιήσεις που οφείλονται στη μεγάλη αραιώση με λευκές χρωστικές: <ul style="list-style-type: none"> ▪ εξάλειψη της ζώνης απορρόφησης κοντά στα 660 nm ▪ εξάλειψη της ζώνης απορρόφησης γύρω στα 930 nm 	Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη $FeO(OH)$ (κίτρινη ώχρα) πολύ αραιωμένη με λευκές χρωστικές Φασματικά χαρακτηριστικά της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη: <ul style="list-style-type: none"> ▪ S- μορφή ▪ Οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 500 και 580 nm ▪ Μέγιστο ανάκλασης κοντά στα 760 nm ▪ Ευρεία ζώνη απορρόφησης γύρω στα 930 nm ▪ Ώμος μεταξύ 450-480 nm
No 1 «Ο απαγχονισμός του Πατριάρχου Γρηγορίου του Ε'» 1928	Λευκές	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Ba Ίχνη: Pb, Fe, Ca	-	Κύριες λευκές χρωστικές: <ul style="list-style-type: none"> ✓ λιθοπόνιο (μείγμα ZnS και $BaSO_4$) ή και ✓ λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) Δευτερεύουσες λευκές χρωστικές: <ul style="list-style-type: none"> ✓ λευκό του μολύβδου ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) ✓ λευκή γη (ασβεστίτης $CaCO_3$, γύψος $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)
	Μπλε	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ba, Ca	Όμοια μορφή με ultramarine Διαφοροποιήσεις: <ul style="list-style-type: none"> ▪ ένταση της διάχυτης ανάκλασης ▪ όσο πιο ανοιχτόχρωμη η απόχρωση, τόσο μεγαλύτερη η ένταση της ανάκλασης ▪ μικρή μετατόπιση μεγίστων: 460-475 nm ▪ ζώνη απορρόφησης στενότερου εύρους, όσο πιο ανοιχτόχρωμη είναι η απόχρωση 	Ultramarine αραιωμένο με λευκές χρωστικές σε ποσότητα ανάλογα με την απόχρωση
	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ba, Ca		

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των *in-situ* XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 1 «Ο απαγχονισμός του Πατριάρχου Γρηγορίου του Ε΄» 1928	Πράσινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Fe, Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά που προκύπτουν από τον συνδυασμό των φασματικών χαρακτηριστικών του ultramarine και της κίτρινης ώχρας <ul style="list-style-type: none"> ▪ Μέγιστο ανάκλασης: ~ 535 nm βάσει χρωματικής ταυτότητας ▪ Έως τα 535 nm: φασματικά χαρακτηριστικά κίτρινης ώχρας με απουσία του ώμου στα 450-480 nm ▪ Από τα 535 nm και μετά: φασματικά χαρακτηριστικά ultramarine 	<i>Πιθανότατα ultramarine αναμεμιγμένο με κίτρινη ώχρα και ίσως αραιωμένο με λευκές χρωστικές</i> <i>ultramarine: μέγιστο ανάκλασης ~ 450 nm</i> <i>κίτρινη ώχρα: μέγιστο ανάκλασης στα 760 nm</i>
	Κόκκινες	Κύρια: Pb Ίχνη: Zn, Ba, Fe, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου με ενδεχόμενη επιρροή από τα χαρακτηριστικά των σιδηρούχων γαιωδών χρωστικών	<i>Μίνιο στο οποίο είναι πιθανό να έχει προστεθεί γαιώδης σιδηρούχα χρωστική, βάσει φασμάτων FORS και απόχρωσης</i>
	Πορτοκαλί	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ba, Fe, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου	<i>Μίνιο</i>
	Ροζ-σομόν	Κύρια: Zn Ίχνη: Ba, Pb, Fe, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου	<i>Μίνιο πολύ αραιωμένο με λευκές χρωστικές</i>
	Καφέ	Κύρια: Zn, Fe Ίχνη: Pb, Ca, Ba	Φασματικά χαρακτηριστικά των γαιωδών χρωστικών, κυρίως του <i>caput mortuum</i>	<i>Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη (<i>caput mortuum</i> ή ώχρα καστανής απόχρωσης)</i>

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των *in-situ* XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 1 «Ο απαγχονισμός του Πατριάρχου Γρηγορίου του Ε΄» 1928	Κίτρινες	Κύρια: Zn, Pb Ίχνη: Fe, Ba, Ca, Cr	Φασματικά χαρακτηριστικά των σιδηρούχων γαιωδών χρωστικών, κυρίως της κίτρινης ώχρας με έντονη τάση εξάλειψης ή επιρροή από τα φασματικά χαρακτηριστικά του κίτρινου του χρωμίου.	Κυρίως γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη (κίτρινη ώχρα) πιθανώς αραιωμένη με λευκές χρωστικές. Τα ίχνη χρωμίου και η σημαντική περιεκτικότητα σε Pb υποδεικνύουν την παρουσία και κίτρινου του χρωμίου
	Μπεζ	Κύρια: Zn Ίχνη: Fe, Ba, Pb, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά των γαιωδών χρωστικών, κυρίως του carut mortuum με έντονη τάση εξάλειψης λόγω μεγάλης αραιώσης	Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη (carut mortuum ή ώχρα καστανής απόχρωσης) πολύ αραιωμένη
	Μωβ	Κύρια: Zn, Pb Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Ba, Ca	Μέγιστο (μικρής έντασης) στα ~ 460 nm Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine από τα 650 nm και πάνω	Πιθανή ανάμειξη του μπλε ultramarine με μίνιο και μεγάλη αραιώση με λευκές χρωστικές
	Γκριζογάλανες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ba, Ca	Ασαφή φασματικά χαρακτηριστικά μέχρι τα 625 nm Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine από τα 625 nm και πάνω	Κάποια ανάμειξη ενδεχομένως με λευκό, μαύρο και λίγο ultramarine Τα λευκά και μαύρα χρώματα δεν παρουσιάζουν σαφή φασματικά χαρακτηριστικά καθώς, τα πρώτα δίνουν μεγάλη ένταση ανάκλασης ενώ τα δεύτερα μεγάλη απορρόφηση.
	Μαύρες, Γκριζόμαυρες	Κύρια: Zn, Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ba, Ca	Τα μαύρα χρώματα δεν παρουσιάζουν σαφή φασματικά χαρακτηριστικά καθώς δίνουν μεγάλη απορρόφηση.	Δεν προκύπτουν ασφαλή συμπεράσματα

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 30 «Το όρος των Ελαιών» 1929	Λευκές	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ca, Ba	-	Κύρια λευκή χρωστική: ✓ λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) Δευτερεύουσες λευκές χρωστικές: ✓ λιθοπόνιο (μείγμα ZnS και BaSO ₄) ή και ✓ λευκό του μολύβδου (2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂) ✓ λευκή γη (ασβεστίτης CaCO ₃ , γύψος CaSO ₄ ·2H ₂ O)
	Πράσινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe, Ba, Ca	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Μέγιστο ανάκλασης στα 510-515 nm, βάσει χρωματικής ταυτότητας ▪ Από τα 750 nm και πάνω, ομοιότητα με τα φασματικά χαρακτηριστικά του Ultramarine 	Δεν προκύπτουν ασφαλή συμπεράσματα, ωστόσο πιθανότατα έχει πραγματοποιηθεί ανάμειξη ultramarine και κίτρινης ώχρας
	Γαλαζοπράσινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe, Ba, Ca		
	Κόκκινες	Κύρια: Pb, Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Ba, Ca	Μορφολογικά φασματικά χαρακτηριστικά περισσότερο παρεμφερή με αυτά της κόκκινης ώχρας, και λιγότερο με αυτά του μινίου. Διαφοροποιήσεις συγκριτικά με την ώχρα: <ul style="list-style-type: none"> ▪ ως προς την ένταση της ανάκλασης ▪ ζώνη απορρόφησης μετατοπισμένη σε λίγο χαμηλότερα μήκη κύματος (830-860 nm) 	Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη (κόκκινη ώχρα) πιθανώς αναμεμιγμένη με μίνιο (κυρίως βάσει XRF)
Καφέ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ca, Ba	<ul style="list-style-type: none"> ▪ S- μορφή ▪ Όμος στα 450-480 nm (κίτρινη ώχρα) ▪ Οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 500 και 580 nm (κίτρινη ώχρα) ▪ Μέγιστο ανάκλασης στα 750 nm (caput mortuum) ▪ Ζώνη απορρόφησης στα 840- 860 (πλησιέστερα στο caput mortuum) 	Σιδηρούχες χρωστικές γαιώδους προέλευσης όπως το caput mortuum ή ώχρα με καστανή απόχρωση με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη	

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 30 «Το όρος των Ελαιών» 1929	Μπεζ-κίτρινες	Κύρια: Zn Ίχνη: Fe, Pb, Ca, Ba	Φάσματα με αυξημένη ένταση ανάκλαση λόγω ανοιχτόχρωμης απόχρωσης και φασματικά χαρακτηριστικά της κίτρινης ώχρας με τάση εξάλειψής τους λόγω μεγάλης αραιώσης	<i>Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη (κίτρινη ώχρα) πολύ αραιωμένη με λευκές χρωστικές</i>
No 75 «Δύο παλαιστές στη Σμύρνη» 1930	Μπλε	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe, Pb Ίχνη: Ca, Ba	Όμοια μορφολογικά χαρακτηριστικά με αυτά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις: ▪ ως προς την ένταση της ανάκλασης ▪ ως προς τα μέγιστα ανάκλασης (460- 470 nm, μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος)	<i>Ultramarine</i>
	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Ίχνη: Fe, Pb, Ca, Ba	Επιπλέον διαφοροποιήσεις των ανοιχτόχρωμων περιοχών: ▪ στενότερη ζώνη απορρόφησης ▪ μεγαλύτερη ένταση ανάκλασης Όσο πιο ανοιχτόχρωμη είναι η απόχρωση, τόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της ανάκλασης και στενότερη και λιγότερο έντονη η ζώνη απορρόφησης.	<i>Ultramarine αραιωμένο με λευκές χρωστικές</i>

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 75 «Δύο παλαιστές στη Σμύρνη» 1930	Πράσινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe Ίχνη: Ba, Ca	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Έως τα 525 nm: φασματικά χαρακτηριστικά κίτρινης ώχρας με απουσία του ώμου στα 450-480 nm ▪ Στα 525 nm: μέγιστο ανάκλασης βάσει χρωματικής ταυτότητας ▪ Από τα 525 nm και μετά: φασματικά χαρακτηριστικά ultramarine 	<i>Ανάμειξη ultramarine και κίτρινης ώχρας για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων</i>
	Κόκκινες	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ca, Fe, Ba	Όμοια μορφή με μίνιο Διαφοροποιήσεις: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Στην ένταση της διάχυτης ανάκλασης ▪ όσο πιο ανοιχτόχρωμη η απόχρωση, τόσο μεγαλύτερη η ένταση της ανάκλασης ▪ Στην αύξηση της έντασης ανάκλασης σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 600 nm ▪ Όσο πιο ανοιχτόχρωμη η απόχρωση τόσο λιγότερο έντονη η αύξηση της έντασης της ανάκλασης 	<i>Μίνιο αραιωμένο με λευκές χρωστικές</i>
	Ροζ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Ca, Fe, Ba		

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 75 «Δύο παλαιστές στη Σμύρνη» 1930	Καφέ	Κύρια: Zn, Fe Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Ba, Ca	<p>Συνδυασμός φασματικών χαρακτηριστικών του carput mortuum και της κίτρινης ώχρας με εντονότερα αυτά του αιματίτη (carput mortuum).</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Οξεία κλίση αύξησης της έντασης της ανάκλασης μεταξύ των 550-580 nm (στο carput mortuum στα 570-580 nm) (στην κίτρινη ώχρα στα 500- 580 nm) ▪ Μέγιστο ανάκλασης στα 750-760 nm που τείνει να εξαλειφθεί (ίδιο με carput mortuum και κίτρινη ώχρα) ▪ Ζώνη απορρόφησης μετά τα 830 nm η οποία τείνει να εξαλειφθεί (το carput mortuum στα 830- 870 nm και η κίτρινη ώχρα γύρω στα 930 nm) ▪ Όμος στην περιοχή 510-550 nm (στην ίδια περιοχή το carput mortuum εμφανίζει απορρόφηση, ενώ η κίτρινη ώχρα εμφανίζει απότομη αύξηση της έντασης της ανάκλασης) <p>Λιγότερο έντονα φασματικά χαρακτηριστικά που πιθανώς οφείλονται σε μεγάλη αραιώση του χρώματος με λευκές χρωστικές.</p>	<p>Σιδηρούχες χρωστικές γαιώδους προέλευσης με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη, όπως το carput mortuum ή ώχρα καστανής απόχρωσης ή συνδυασμός αυτών</p> <p>✓ Αυξημένη περιεκτικότητα σε Pb και ελαττωμένη περιεκτικότητα σε Fe στα πιο ανοιχτόχρωμα σημεία που πιθανότατα σχετίζεται με μεγαλύτερη αραιώση με λευκό του μολύβδου.</p>
	Μπεζ-κίτρινες	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ca, Ba	<p>Φάσματα με αυξημένη ένταση ανάκλαση λόγω ανοιχτόχρωμης απόχρωσης και φασματικά χαρακτηριστικά της κίτρινης ώχρας με τάση εξάλειψής τους λόγω αραιώσης</p>	<p>Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη (κίτρινη ώχρα) πολύ αραιωμένη με λευκές χρωστικές</p>

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 7 «Νέος τύπος χωρικού Μυτιληναίου» 1931	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Ba, Ca, Fe	Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις: Στο μέγιστο ανάκλασης: 515 nm και 475 nm για τα πολύ ανοιχτόχρωμα. Λιγότερο έντονα φασματικά χαρακτηριστικά αναφορικά με: Εύρος ζώνης απορρόφησης, ένταση απορρόφησης, ένταση της αύξησης της ανάκλασης	<i>Ultramarine</i> πολύ αραιωμένο με λευκές χρωστικές
	Πράσινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Ba, Fe Ίχνη: Ca	Μέγιστο στα 500-525 nm βάσει χρωματικής ταυτότητας. Από τα 650 nm και μετά, ομοιότητα με το φάσματα του ultramarine.	<i>Δεν προκύπτουν ασφαλή συμπεράσματα, ωστόσο πιθανότατα έχει πραγματοποιηθεί ανάμειξη ultramarine και κίτρινης ώχρας</i>
	Πορτοκαλί	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ba, Fe, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου με μόνη διαφοροποίηση ως προς την ένταση της ανάκλασης που οφείλεται στην αραιώση	<i>Μίνιο αραιωμένο με λευκή χρωστική</i>
	Καφέ και μπεζ	Κύρια: Fe Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ca, Pb, Ba	Η πολύ σκούρα απόχρωση των καφέ χρωματικών εντυπώσεων και η πολύ ανοιχτόχρωμη των μπεζ οδήγησε στη λήψη φασμάτων μεγάλης απορρόφησης και μεγάλης έντασης ανάκλασης, αντίστοιχα. Τα φασματικά χαρακτηριστικά προσομοιάζουν σε αυτά των σιδηρούχων γαιωδών χρωστικών, ωστόσο παρουσιάζουν έντονη τάση εξάλειψης, λόγω των ανωτέρω.	<i>Σιδηρούχα γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη, όπως το carpit mortuum ή ώχρα καστανής απόχρωσης</i>

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 7 «Νέος τύπος χωρικού Μυτιληναίου» 1931	Κίτρινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Ba, Fe, Ca, Cr	Ομοιότητα με το φάσμα της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη, ωστόσο με μεγάλη εξάλειψη των φασματικών χαρακτηριστικών. Ενδεχόμενη επιρροή από φασματικά χαρακτηριστικά του κίτρινου του χρωμίου.	<i>Πιθανότατα, κίτρινη ώχρα με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη Τα ίχνη χρωμίου και η σημαντική περιεκτικότητα σε Pb υποδεικνύουν την παρουσία και κίτρινου του χρωμίου</i>
No 66 «Η ποιήτρια Σαπφώ και ο κιθαρωδός Αλκαίος» 1932	Λευκές	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Ca, Fe	-	<i>Κύρια λευκή χρωστική: λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) Δευτερεύουσες λευκές χρωστικές: ✓ λευκό του μολύβδου (2PbCO₃·Pb(OH)₂) ✓ λευκή γη (ασβεστίτης CaCO₃, γύψος CaSO₄·2H₂O)</i>
	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ca, Ba	Όμοια φασματικά χαρακτηριστικά με αυτά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις: Στην ένταση της ανάκλασης Στο μέγιστο ανάκλασης: μεταβαλλόμενο μέγιστο ανάκλασης ανάλογα με την απόχρωση (καταγράφεται εύρος από 470 έως 510 nm) Λιγότερο έντονα φασματικά χαρακτηριστικά: Εύρος ζώνης απορρόφησης, ένταση απορρόφησης, ένταση της αύξησης της ανάκλασης	<i>Ultramarine πολύ αραιωμένο με λευκές χρωστικές</i>

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
Νο 66 «Η ποιήτρια Σαφρώ και ο κιθαρωδός Αλκαίος» 1932	Πράσινες	Κύρια: Zn Ίχνη: Ba, Pb, Fe, Ca	Ασαφή φασματικά χαρακτηριστικά	Ασαφές
	Κόκκινες φωτεινές	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ba, Fe, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου	Μίνιο
	Καφέ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe, Pb Ίχνη: Ca, Ba	Φασματικά χαρακτηριστικά που έχουν ομοιότητες με αυτά των γαιωδών σιδηρούχων χρωστικών, κυρίως με αυτά του carpit mortuum με βασικό συστατικό των αιματίτη	Σιδηρούχα γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη, όπως το carpit mortuum ή ώχρα καστανής απόχρωσης
	Κίτρινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe Ίχνη: Ca, Ba	Όμοια μορφή με κίτρινη ώχρα Διαφοροποιήσεις: ▪ Τάση εξάλειψης της ζώνης απορρόφησης κοντά στα 660 nm ▪ Τάση εξάλειψης της ζώνης απορρόφησης γύρω στα 930 nm	Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη (κίτρινη ώχρα)
	Μπεζ	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ca, Ba	Φάσματα με αυξημένη ένταση ανάκλαση λόγω ανοιχτόχρωμης απόχρωσης και φασματικά χαρακτηριστικά της κίτρινης ώχρας με τάση εξάλειψής τους λόγω μεγάλης αραιώσης.	Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη (κίτρινη ώχρα) πολύ αραιωμένη με λευκές χρωστικές

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των *in-situ* XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 66 «Η ποιήτρια Σαπφώ και ο κιθαρωδός Αλκαίος» 1932	Γαλάζιες-μωβ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Ba, Fe, Ca	Όμοια φασματικά χαρακτηριστικά με αυτά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Στην ένταση της ανάκλασης ▪ Στο μέγιστο ανάκλασης: 460-470 nm ▪ Λιγότερο έντονα φασματικά χαρακτηριστικά, ωστόσο πολύ εμφανή 	<i>Ultramarine</i> πολύ αραιωμένο με λευκές χρωστικές. Ενδεχομένως έχει πραγματοποιηθεί ανάμειξη με μικρή ποσότητα μινίου για την επίτευξη ελαφρώς μωβ απόχρωσης, υπόθεση βάσει της χρωματικής εντύπωσης και του παρουσιαζόμενου Pb ως αξιοσημείωτου χημικού στοιχείου για τα φάσματα XRF. Τα φάσματα FORS δεν το αποτυπώνουν, ωστόσο μάλλον είναι λογικό καθώς η προσθήκη του μινίου πρέπει να είναι πολύ μικρή.
No 4 «Τα όργανα της Ευδοξίας» 1932	Λευκές	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Ba, Fe, Ca	-	Κύρια λευκή χρωστική: λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) Δευτερεύουσες λευκές χρωστικές: <ul style="list-style-type: none"> ✓ λιθοπόνιο (μείγμα ZnS και BaSO₄) ή και ✓ λευκό του μολύβδου (2PbCO₃·Pb(OH)₂) ✓ λευκή γη (ασβεστίτης CaCO₃, γύψος CaSO₄·2H₂O)
	Μπλε	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ca, Ba	Όμοια φασματικά χαρακτηριστικά με αυτά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Στην ένταση της ανάκλασης ▪ Στο μέγιστο ανάκλασης: μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερη μήκη κύματος (~455 nm) 	<i>Ultramarine</i>

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 4 «Τα όργια της Ευδοξίας» 1932	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Ba, Fe, Ca	Όμοια φασματικά χαρακτηριστικά με αυτά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις: Στην ένταση της ανάκλασης (όσο πιο ανοιχτόχρωμη η απόχρωση τόσο μεγαλύτερη ένταση ανάκλασης) Στο μέγιστο ανάκλασης: μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερη μήκη κύματος (~455-470 nm βάσει τόνου χρώματος)	<i>Ultramarine αραιωμένο με λευκές χρωστικές</i>
	Κυπαρισσί	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe, Pb Ίχνη: Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά που προκύπτουν από τον συνδυασμό των φασματικών χαρακτηριστικών του ultramarine και της κίτρινης ώχρας με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη. Μέγιστο ανάκλασης στα 520-525 nm βάσει χρωματικής ταυτότητας Στα μήκη κύματος 525-750 nm φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine (πανομοιότυπα στα 650-750 nm) Μέγιστο ανάκλασης κοντά στα 760 nm όπως η κίτρινη ώχρα	<i>Ανάμειξη ultramarine με κίτρινη ώχρα</i>
	Κόκκινες	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Fe, Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου	<i>Μίνιο</i>
	Ροζ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Fe, Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου	<i>Μίνιο αραιωμένο με λευκές χρωστικές</i>

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 4 «Τα όργια της Ευδοξίας» 1932	Καφέ σκούρες	Κύρια: Pb, Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά των γαιωδών χρωστικών με κύριο συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη. Τα φάσματα παρουσιάζουν μεγάλη εξάλειψη των φασματικών χαρακτηριστικών.	<i>Σιδηρούχες γαιώδεις χρωστικές με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη, όπως το carpit mortuum ή ώχρα καστανής απόχρωσης</i>
	Καφέ ανοιχτές	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ca, Ba		
	Μπεζ	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ba, Ca		
	Κίτρινες (χρυσοκίτρινες)	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn, Fe Ίχνη: Ba, Ca, Cr	Φασματικά χαρακτηριστικά που φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από αυτά του κίτρινου του χρωμίου.	<i>Κίτρινη ώχρα, ενδεχομένως σε ανάμειξη με κίτρινο του χρωμίου.</i>
	Γαλάζιες-μωβ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Fe, Ca, Ba	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ασαφή φασματικά χαρακτηριστικά σε μήκη κύματος μικρότερα από 625 nm. ▪ Ομοιότητα με ultramarine σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 625 nm. 	<i>Βάσει χρωματικής ταυτότητας (μωβ που προκύπτει από προσθήκη κόκκινου χρώματος σε μπλε) και απόχρωσης αλλά και αξιοσημείωτης αυξημένης ποσότητας Pb, είναι πιθανό η απόχρωση αυτή να προέκυψε από προσθήκη μικρής ποσότητας μινίου σε γαλάζιο χρώμα το οποίο παρήχθη από ultramarine με αραιώση με λευκές χρωστικές.</i>
	Γκρι	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ca, Ba	Λόγω πολύ σκούρας απόχρωσης που προκαλεί μεγάλη απορρόφηση, τα φάσματα δεν έδωσαν σαφή φασματικά χαρακτηριστικά.	<i>Δεν προκύπτουν ασφαλή συμπεράσματα</i>

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 23 «Κωνσταντίνος Παλαιολόγος εις την μάχην το 1453» 1932	Λευκές	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Ba, Fe, Ca	-	Κύρια λευκή χρωστική: ✓ λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) Δευτερεύουσες λευκές χρωστικές: ✓ λιθοπόνιο (μείγμα ZnS και BaSO ₄) ή και ✓ λευκό του μολύβδου (2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂) ✓ λευκή γη (ασβεστίτης CaCO ₃ , γύψος CaSO ₄ ·2H ₂ O)
	Μπλε	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Ba, Fe, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις: ▪ Στην ένταση της ανάκλασης (όσο πιο ανοιχτόχρωμη η απόχρωση τόσο μεγαλύτερη ένταση ανάκλασης) ▪ Στο μέγιστο ανάκλασης: μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερη μήκη κύματος (~460-475 nm βάσει τόνου χρώματος)	<i>Ultramarine αραιωμένο με λευκές χρωστικές σε ποσότητα ανάλογη με τον τόνο</i>
	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Ba, Fe, Ca		
	Πράσινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe Ίχνη: Ba, Ca	▪ Έως τα 530 nm: φασματικά χαρακτηριστικά κίτρινης ώχρας και γενικά των γαιωδών χρωστικών με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη, με απουσία του ώμου στα 450-480 nm ▪ Στα 525 nm: μέγιστο ανάκλασης βάσει χρωματικής ταυτότητας ▪ Από τα 525 nm και μετά: φασματικά χαρακτηριστικά ultramarine	<i>Ανάμειξη ultramarine και γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη, κίτρινωπής απόχρωσης, πιθανότατα αραιωμένης προς τούτο, για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων</i>

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των *in-situ* XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 23 «Κωνσταντίνος Παλαιολόγος εις την μάχην το 1453» 1932	Κόκκινες φωτεινές	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn (στο 4) Ίχνη: Ba, Fe, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου	<i>Μίνιο</i>
	Καφέ σκούρες	Κύρια: Fe, Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ca, Pb, Ba	Φασματικά χαρακτηριστικά των σιδηρούχων γαιωδών χρωστικών με βασικό συστατικό των αιματίτη ή τον γκαιτίτη, κυρίως του <i>caput mortuum</i>	<i>Σιδηρούχες γαιώδεις χρωστικές με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη, όπως το caput mortuum ή ώχρα καστανής απόχρωσης ή ωμή σιένα</i>
	Καφέ ανοιχτές	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe Ίχνη: Ba, Ca ή Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ba, Ca (ανάλογα με την απόχρωση)		
	Μπεζ	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Ba, Fe, Ca		
	Γκρίζο-καφέ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Fe, Ba, Ca		

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 25 «Θεόδωρος Κολοκοτρώνης στη Λέρνα» 1933	Λευκές	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ca (-), Ba (-)	-	Κύρια λευκή χρωστική: ✓ λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) Δευτερεύουσες λευκές χρωστικές: ✓ λιθοπόνιο (μείγμα ZnS και BaSO ₄) ή και ✓ λευκό του μολύβδου (2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂) ✓ λευκή γη (ασβεστίτης CaCO ₃ , γύψος CaSO ₄ ·2H ₂ O)
	Μπλε	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ca, Ba	Όμοια φασματικά χαρακτηριστικά με αυτά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις:	Ultramarine πολύ αραιωμένο με λευκές χρωστικές
	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ca, Ba	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Στην ένταση της ανάκλασης ▪ Στο μέγιστο ανάκλασης: ~ 485 nm ▪ Λιγότερο έντονα φασματικά χαρακτηριστικά: ▪ Πιο στενό εύρος ζώνης απορρόφησης, μικρότερη ένταση απορρόφησης, μικρότερη ένταση της αύξησης της ανάκλασης 	
	Πράσινες σκούρες	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ca, Ba	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ασαφή φασματικά χαρακτηριστικά ▪ Μέγιστο ανάκλασης στα ~ 550 nm βάσει χρωματικής ταυτότητας 	Δεν προκύπτουν ασφαλή συμπεράσματα, ωστόσο είναι πιθανή η ανάμειξη κίτρινης γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον γκαϊτίτη και ultramarine
Πράσινες ανοιχτές	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe Ίχνη: Ca, Ba			

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 25 «Θεόδωρος Κολοκοτρώνης στη Λέρνα» 1933	Μπορντό	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe (στο 5,5) Ίχνη: Pb, Ca, Ba	Φασματικά χαρακτηριστικά των γαιωδών χρωστικών με βασικό συστατικό τον αιματίτη.	<i>Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη</i>
	Κόκκινες	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ba, Fe, Ca	Όμοια φασματικά χαρακτηριστικά με αυτά του μινίου	<i>Μίνιο αραιωμένο με λευκές χρωστικές για τις πιο ανοιχτόχρωμες αποχρώσεις (πορτοκαλί)</i>
	Πορτοκαλί	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ba, Fe, Ca		
	Καφέ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ca, Ba	Φασματικά χαρακτηριστικά των σιδηρούχων γαιωδών χρωστικών με κύριο συστατικό των αιματίτη ή / και τον γκαιτίτη. Τάση εξάλειψης της έντασης των φασματικών χαρακτηριστικών, κατά περίπτωση μεγάλη.	<i>Σιδηρούχες γαιώδεις χρωστικές με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη, όπως το carpit mortuum ή ώχρα καστανής απόχρωσης ή ωμή σιένα</i>
	Κίτρινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe (στο 5) Ίχνη: Ca, Ba		
	Μπεζ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe Ίχνη: Ca, Ba		
	Μαύρες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ca, Ba	–	<i>Δεν προκύπτουν ασφαλή συμπεράσματα</i>

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των *in-situ* XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 62 «Ερωτόκριτος και Αρετούσα» 1933	Μπλε	Κύρια: Zn Ίχνη: Ba, Pb, Fe, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine με διαφοροποιήσεις: Στο μέγιστο ανάκλασης (~ 475 nm) Στην ένταση της ανάκλασης	<i>Ultramarine</i> κατά περίπτωση αραιωμένο με λευκές χρωστικές
	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Ίχνη: Ba, Pb, Fe, Ca		
	Πράσινες σκούρες (κυπαρισσί)	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ba, Ca	Ασαφή φασματικά χαρακτηριστικά, τα οποία διαφοροποιούνται ανάλογα με την απόχρωση	<i>Δεν προκύπτουν ασφαλή συμπεράσματα, ωστόσο είναι πιθανή η ανάμειξη κίτρινης γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη και ultramarine</i>
	Πράσινες ανοιχτές	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ba, Ca		
Σομόν (ανοιχτόχρωμο ροζ)	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Ba, Fe, Ca	Κυριαρχούν τα φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου	<i>Μίνιο</i> πολύ αραιωμένο με λευκές χρωστικές	

Πίνακας 1 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Α' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
No 62 «Ερωτόκριτος και Αρετούσα» 1933	Μπορντό	Κύρια: Fe Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Pb, Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά των σιδηρούχων γαιωδών χρωστικών με κύριο συστατικό των αιματίτη ή / και τον γκαιτίτη. Τάση εξάλειψης της έντασης των φασματικών χαρακτηριστικών, κατά περίπτωση μεγάλη.	Σιδηρούχες γαιώδεις χρωστικές με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη, όπως το <i>carut mortuum</i> ή ώχρα καστανής απόχρωσης ή ωμή σιένα
	Καφέ	Κύρια: Zn, Pb Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Ba, Ca		
	Κίτρινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ba, Ca		
	Μπεζ	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Ba, Fe, Ca		

Πίνακας 2 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στην εξεταζόμενη τοιχογραφία (Α' φάση)

Τοιχογραφία «Ερωτόκριτος και Αρετούσα», 1928			
Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
Λευκές	Κύρια: Ca Ίχνη: Zn, Pb, Fe, Ba	–	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Λευκή γη (πιθανότατα $CaCO_3$) ✓ λιθοπόνιο ή /και λευκό του ψευδαργύρου, λευκό του μολύβδου ✓ Τεχνική κατασκευής fresco
Μπλε	Κύρια: Ca Δευτερεύοντα: Fe, Zn Ίχνη: Ba, Pb	Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις ως προς: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Το μέγιστο ανάκλασης 465-475 για τα μπλε, ~480-485 για τα γαλάζια. ▪ Την ένταση της ανάκλασης Μεγαλύτερη όσο πιο ανοιχτόχρωμη η απόχρωση. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ultramarine κατά περίπτωση αραιωμένο με λευκές χρωστικές (λευκή γη, λιθοπόνιο ή /και λευκό του ψευδαργύρου)
Γαλάζιες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Ca Ίχνη: Ba, Fe, Pb		
Πράσινες ανοιχτές	Κύρια: Ca Ίχνη: Fe, Zn, Ba, Pb	Η πολύ ανοιχτόχρωμη απόχρωση του πράσινου δεν επέτρεψε τη λήψη φασμάτων με σαφή φασματικά χαρακτηριστικά, ωστόσο από τα 650 nm και πάνω τα φάσματα ακολουθούν την ομαλή αύξηση της έντασης της ανάκλασης που παρουσιάζει και το φάσμα του ultramarine.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Πιθανή ανάμειξη ultramarine με κιτρινωπή γαιώδη χρωστική

Πίνακας 2 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των *in-situ* XRF και FORS αναλύσεων στην εξεταζόμενη τοιχογραφία (Α' φάση)

Τοιχογραφία «Ερωτόκριτος και Αρετούσα», 1928			
Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
Πράσινες σκούρες	Κύρια: Ca Δευτερεύοντα: Ba, Zn Ίχνη: Fe, Pb	Μέγιστο ανάκλασης στα 505-525 nm Από τα 750 nm και πάνω, δεν φαίνεται να υπάρχει ομοιότητα με τα φασματικά χαρακτηριστικά της πράσινης γης, ενώ τα φάσματα παρουσιάζουν ομαλή αύξηση της έντασης της ανάκλασης, όπως το φάσμα του ultramarine.	
Μπορντό	Κύρια: Fe Ίχνη: Pb, Ca, Ba, Zn	Φασματικά χαρακτηριστικά των σιδηρούχων γαιωδών χρωστικών με κύριο συστατικό των αιματίτη ή / και τον γκαιτίτη.	✓ Σιδηρούχες γαιώδεις χρωστικές με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή/και τον γκαιτίτη, όπως το <i>caput mortuum</i> ή ώχρα κόκκινης ή καστανής απόχρωσης.
Καφέ	Κύρια: Fe Δευτερεύοντα: Ca Ίχνη: Zn, Ba		
Μπεζ σκούρο	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Ca Fe, Ba	Παρουσιάζονται κυρίως τα φασματικά χαρακτηριστικά των γαιωδών σιδηρούχων χρωστικών με κύριο συστατικό τον αιματίτη ή τον γκαιτίτη. Τάση εξάλειψης της έντασης των φασματικών χαρακτηριστικών, κατά περίπτωση μεγάλη, κυρίως στις πιο ανοιχτές αποχρώσεις.	✓ Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή /και τον γκαιτίτη. ✓ Μεγάλη αραιώση με λευκές χρωστικές (λιθοπόνιο ή/και λευκό του ψευδαργύρου, λευκό του μολύβδου) στις πιο ανοιχτές αποχρώσεις.
Μπεζ ανοιχτόχρωμο	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ca, Ba, Fe		

Πίνακας 2 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των *in-situ* XRF και FORS αναλύσεων στην εξεταζόμενη τοιχογραφία (Α' φάση)

Τοιχογραφία «Ερωτόκριτος και Αρετούσα», 1928			
Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός
Κόκκινο	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn, Ca Ίχνη: Ba, Fe	Παρουσιάζονται κυρίως τα φασματικά χαρακτηριστικά των γαιωδών σιδηρούχων χρωστικών με κύριο συστατικό τον αιματίτη ή τον γκαιτίτη.	✓ <i>Ανάμειξη κόκκινης ώχρας (βάσει FORS) με μίνιο (βάσει XRF)</i>
Ροζ-σομόν	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ca, Ba, Fe	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου με επιρροή από αυτά γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή τον γκαιτίτη.	✓ <i>Μίνιο πολύ αραιωμένο με λευκές χρωστικές</i> ✓ <i>Παρουσία μικρής (βάσει XRF) ποσότητας κόκκινης ώχρας, βάσει φασματικών χαρακτηριστικών FORS</i>

Πίνακας 3 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Β' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός (DOM, XRF, FORS)
No 26 «Ο χορός του Ζαλόγγου» 1929	Λευκές	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Ba Ίχνη: Fe	-	✓ Λιθοπόνιο (μείγμα ZnS και BaSO ₄) ή και ✓ Λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) ✓ Λευκό του μολύβδου
	Μπλε	Κύρια: Zn, Pb Δευτερεύοντα: Cu Ίχνη: Fe, Ba, Ca	Μέγιστο στα 475 nm χαμηλής έντασης Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine μεταξύ 525 και 700 nm Φασματικά χαρακτηριστικά του μαλαχίτη από τα 700 nm και πάνω	✓ Ultramarine στο οποίο έχει αναμιχθεί και μαλαχίτης Ultramarine: μέγιστο στα 450 nm Μαλαχίτης: μέγιστο στα 520 - 530 nm
	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe Ίχνη: Cu, Ba, Ca	Μέγιστο στα 500 nm Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine από τα 650 nm και πάνω	✓ Ultramarine πολύ αραιωμένο με λευκές χρωστικές στο οποίο έχει αναμιχθεί μικρή ποσότητα μαλαχίτη
	Πράσινες φωτεινές	Κύρια: Zn, Pb Δευτερεύοντα: Cu, Fe Ίχνη: Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine από τα 650 μέχρι τα 700 nm Φασματικά χαρακτηριστικά του μαλαχίτη από τα 700 nm και πάνω	✓ Μαλαχίτης στον οποίο κατά περίπτωση έχουν αναμιχθεί και άλλα χρώματα: Μικρή ποσότητα ultramarine ή Σκούρο καφέ ή μαύρο και ενδεχομένως και ultramarine για τις πιο σκούρες αποχρώσεις.
	Πράσινες σκούρες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe, Cu Ίχνη: Ba, Ca	Μέγιστο ανάκλασης: - Πράσινες: ~ 540 nm - Σκούρες αποχρώσεις: οριακή εξάλειψη	
	Πορτοκαλί	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ba, Fe, Ca, Cu	Φασματικά χαρακτηριστικά του μίνιου με αμυδρή υποψία επιρροής από τα φασματικά χαρακτηριστικά των γαιωδών χρωστικών	✓ Μίνιο αραιωμένο με λευκές χρωστικές. Παρουσία σε χαμηλή συγκέντρωση γαιώδους χρωστικής με κύριο συστατικό, πιθανότατα, τον αιματίτη
	Καφέ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe, Pb Ίχνη: Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά των γαιωδών χρωστικών με κύριο συστατικό τον αιματίτη, κυρίως του caput mortuum.	✓ Γαιώδης σκουρόχρωμη χρωστική με κύριο συστατικό τον αιματίτη, πιθανότατα Caput mortuum

Πίνακας 3 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Β' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός (DOM, XRF, FORS)
No 26 «Ο χορός του Ζαλόγγου» 1929	Κίτρινες γήινες - μπεζ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe Ίχνη: Ba, Ca, Cu, Cr, Ti	Φασματικά χαρακτηριστικά τα κίτρινης ώχρας με κύριο συστατικό τον γκαϊτίτη, ελαφρώς μετατοπισμένα προς χαμηλότερα μήκη κύματος.	✓ Κυρίως κίτρινη ώχρα με κύριο συστατικό τον γκαϊτίτη, κατά περίπτωση αραιωμένη με λευκές χρωστικές
	Κίτρινες φωσφοριζέ - λαχανί	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe, Pb Ίχνη: Ba, Ca, Cr, Cu	Φασματικά χαρακτηριστικά της κίτρινης ώχρα που φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από αυτά του κίτρινου του χρωμίου	✓ Πιθανολογείται η ανάμειξη κίτρινης ώχρας (βάσει Fe) με κίτρινο του χρωμίου (βάσει Cr και Pb) και των φασματικών χαρακτηριστικών ✓ Στις λαχανί αποχρώσεις πρέπει να παρουσιάζεται και μαλαχίτης σε ίχνη ✓ Οι Εικόνες DOM συμφωνούν με τα παραπάνω
	Ροζ-καφέ	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ba, Fe, Ca, Cu, Ti	Φασματικά χαρακτηριστικά κυρίως του μινίου με μικρή επιρροή από τα χαρακτηριστικά γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη	✓ Μίνιο σε ανάμειξη με μικρή ποσότητα γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη
	Μωβ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ba, Ca, Cu	Συνδυασμός φασματικών χαρακτηριστικών γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη και ultramarine	✓ Ανάμειξη κοκκινωπής γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη και ultramarine, αραιωμένο με λευκές χρωστικές

Πίνακας 3 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Β' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός (DOM, XRF, FORS)
<p>No 71 «Μονομαχία Αχιλλέως και Έκτορος έξωθεν του φρουρίου της Τρωάδας / Ο Πάρης και η οικογένεια του» 1930</p>	<p>Μπλε Γαλάζιες</p>	<p>Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe Ίχνη: Ca, Ba</p>	<p>Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις ως προς:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Το μέγιστο ανάκλασης: 465 nm για τα μπλε, 475 nm για τα γαλάζια ▪ Την ένταση της ανάκλασης: Μεγαλύτερη όσο πιο ανοιχτόχρωμη η απόχρωση ▪ Την ένταση και το εύρος της ζώνης απορρόφησης <p>Στενότερη και λιγότερο έντονη ζώνη απορρόφησης όσο πιο ανοιχτόχρωμη είναι η εντύπωση</p>	<p>✓ Ultramarine κατά περίπτωση αραιωμένο με λευκές χρωστικές (λιθοπόνιο ή /και λευκό του ψευδαργύρου, λευκό του μολύβδου, λευκή γη)</p>
	<p>Πράσινες</p>	<p>Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe, Pb Ίχνη: Ba, Ca, Cr</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Έως τα 530 nm: φασματικά χαρακτηριστικά κίτρινης ώχρας και γενικά των γαιωδών χρωστικών με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη, με απουσία του ώμου στα 450-480 nm ▪ Στα 530 nm: μέγιστο ανάκλασης βάσει χρωματικής ταυτότητας ▪ Από τα 530 nm και μετά: φασματικά χαρακτηριστικά ultramarine 	<p>✓ Ανάμειξη ultramarine και γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη, κίτρινωπής απόχρωσης, πιθανότατα αραιωμένης προς τούτο, για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων</p>
	<p>Κόκκινες</p>	<p>Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Fe, Zn Ίχνη: Ba</p>	<p>Φασματικά χαρακτηριστικά κυρίως της ώχρας, που φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από τα χαρακτηριστικά του μινίου</p>	<p>✓ Ανάμειξη μινίου και ώχρας</p>

Πίνακας 3 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Β' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός (DOM, XRF, FORS)
No 71 «Μονομαχία Αχιλλέως και Έκτορος έξωθεν του φρουρίου της Τρωάδας / Ο Πάρης και η οικογένειά του» 1930	Πορτοκαλί	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Fe, Ba	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου, που φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από τα χαρακτηριστικά ώχρας	✓ Κυρίως μίνιο
	Σομόν	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Fe, Ba, Ca	Συνδυασμός φασματικών χαρακτηριστικών του μινίου και κάποιων ώχρας, με μεγάλη ένταση ανάκλασης λόγω της πολύ ανοιχτόχρωμης εντύπωσης	✓ Ανάμειξη μινίου και ώχρας σε μεγάλη αραιώση με τις λευκές χρωστικές
	Καφέ και κίτρινες γήινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe, Pb Ίχνη: Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του γκαιτίτη	✓ Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη όπως η κίτρινη ώχρα και η ωμή σιένα
	Κίτρινες φωτεινές	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe, Pb Ίχνη: Ba, Ca, Cr, Cu	Φασματικά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν επηρεαστεί από αυτά του κίτρινου του χρωμίου	✓ Κίτρινη ώχρα και κίτρινο του χρωμίου σε ανάμειξη
No 11 «Καβαλαρία επί όνους δεσποινίδων» 1931	Λευκές	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ba, Ca, Ti	–	✓ Κυρίως λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) ✓ Πιθανή πρόσμειξη και άλλων λευκών χρωστικών
	Μπλε	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Fe, Ca, Cu, Ba	Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις ως προς: ▪ Το μέγιστο ανάκλασης: Μετατόπιση του μεγίστου ανάκλασης στα 480 nm και μείωση της έντασής του ▪ Την ένταση της ανάκλασης	✓ Ultramarine με πιθανή ανάμειξη μικρής ποσότητας μαλαχίτη

Πίνακας 3 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Β' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός (DOM, XRF, FORS)
No 11 «Καβαλλαρία επί όνους δεσποινίδων» 1931	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις ως προς: ▪ Το μέγιστο ανάκλασης: Μετατόπιση του μεγίστου ανάκλασης στα 480 nm και μείωση της έντασής του ▪ Την ένταση της ανάκλασης: Μεγαλύτερη όσο πιο ανοιχτόχρωμη η απόχρωση	✓ <i>Ultramarine αραιωμένο με λευκές χρωστικές</i>
	Πράσινες φωτεινές	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Cu, Zn Ίχνη: Fe, Ca, Ba	Φασματικά χαρακτηριστικά του μαλαχίτη. Μέγιστο ανάκλασης στα 520-530 nm.	✓ <i>Μαλαχίτης αραιωμένος με λευκές χρωστικές</i> ✓ <i>Πιθανή παρουσία και μικρής ποσότητας ultramarine κατά περίπτωση</i>
	Κόκκινες (φωτεινές)	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Ti, Fe	Φασματικά χαρακτηριστικά κυρίως του μινίου με μικρή τάση εμφάνισης χαρακτηριστικών των γαιωδών χρωστικών με βασικό συστατικό τον αιματίτη	✓ <i>Μίνιο με μικρή παρουσία γαιώδους χρωστικής με βασικό συστατικό τον αιματίτη (κόκκινη ώχρα)</i>
	Καφέ και καστανοκόκκινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe, Pb Ίχνη: Ba, Ca, Ti	Φασματικά χαρακτηριστικά των καφέ γαιωδών χρωστικών με κύριο συστατικό των γκαϊτίτη (σιένα ωμή)	✓ <i>Καφέ γαιώδης χρωστική με κύριο συστατικό τον γκαϊτίτη</i> ✓ <i>Ενδεχομένως υπάρχουν ίχνη μινίου, ηθελημένα ή μη, βάσει του σημαντικού περιεχομένου σε Pb και της Εικόνας DOM</i>
	Κίτρινες (φωτεινές)	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe, Pb Ίχνη: Ba, Ca, Cr, Ti	Φασματικά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν επηρεαστεί από αυτά του κίτρινου του χρωμίου	✓ <i>Κίτρινη ώχρα και κίτρινο του χρωμίου σε ανάμειξη</i>
	Μπεζ	Κύρια: Zn Ίχνη: Pb, Fe, Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά των καφέ γαιωδών χρωστικών με κύριο συστατικό των γκαϊτίτη (σιένα ωμή). Υψηλή ένταση ανάκλασης.	✓ <i>Γαιώδης χρωστική με κύριο συστατικό τον γκαϊτίτη, πολύ αραιωμένη με λευκές χρωστικές</i>

Πίνακας 3 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Β' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός (DOM, XRF, FORS)
<p>No 19 «Οδός Μυτιλήνης επί Τουρκοκρατίας, το 1888» 1932</p>	Λευκές	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Ba Ίχνη: Pb, Fe, Ca	-	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Λιθοπόνιο (μείγμα ZnS και BaSO₄) ή και ✓ Λευκό του ψευδαργύρου (ZnO) ✓ Λευκό του μολύβδου σε ποσότητα επιπέδου πρόσμειξης
	Γαλάζιες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Fe, Ba, Ca	<p>Φασματικά χαρακτηριστικά του ultramarine. Διαφοροποιήσεις ως προς:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Το μέγιστο ανάκλασης: Μετατόπιση του μεγίστου ανάκλασης στα 480 nm και μείωση της έντασής του ▪ Τη ζώνη απορρόφησης Στενότερη και λιγότερο έντονη ▪ Ενδεχόμενη επιρροή από φασματικά χαρακτηριστικά πράσινης χρωστικής όπως η πράσινη γη 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ultramarine αραιωμένο με λευκές χρωστικές <p>Οι λευκές χρωστικές για την αραιώση πρέπει να περιλαμβάνουν και το λευκό του μολύβδου, βάσει σημαντικής περιεκτικότητας σε Pb.</p>
	Πράσινες	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe, Pb Ίχνη: Ba, Ca, Cr	<p>Φασματικά χαρακτηριστικά που προσομοιάζουν σε αυτά της πράσινης γης με μέγιστο ανάκλασης στα 520 nm Από τα 650 nm ή από τα 750 nm και πάνω, ανάλογα με την περίπτωση, ομοιότητα με τα χαρακτηριστικά του ultramarine</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Δεν προκύπτουν ασφαλή συμπεράσματα ✓ Πιθανότητα χρήσης πράσινη γης ή ανάμειξη ultramarine με κιτρινωπή σιδηρούχα γαιώδη χρωστική όπως η κίτρινη ώχρα
Πρασινόμαυρες	Κύρια: Fe, Zn Δευτερεύοντα: Pb Ίχνη: Ba, Ca	<p>Φασματικά χαρακτηριστικά που προσομοιάζουν σε αυτά της πράσινης γης, με χαμηλότερη ένταση και μέγιστο ανάκλασης στα ~ 525 nm Ομοιότητα με χαρακτηριστικά του ultramarine από τα 750 nm και πάνω</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Δεν προκύπτουν ασφαλή συμπεράσματα ✓ Πράσινη γη ή ανάμειξη ultramarine και κίτρινης ώχρας, πιθανότατα με την προσθήκη μαγνητίτη ή άμορφου C για την απόδοση σκούρας απόχρωσης 	

Πίνακας 3 - Συνέχεια Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα των in-situ XRF και FORS αναλύσεων στους εξεταζόμενους πίνακες της Β' φάσης

Ζωγραφικό έργο	Χρωματικές εντυπώσεις	XRF Κύρια & δευτερεύοντα στοιχεία, ίχνη	FORS	Χαρακτηρισμός (DOM, XRF, FORS)
No 19 «Οδός Μυτιλήνης επί Τουρκοκρατίας, το 1888» 1932	Κόκκινες	Κύρια: Pb Δευτερεύοντα: Zn Ίχνη: Fe, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου	✓ Μίνιο
	Ροζ	Κύρια: Zn, Pb Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά του μινίου με μικρή επιρροή από αυτά των γαιδών χρωστικών με κύριο συστατικό τον αιματίτη	✓ Μίνιο αραιωμένο με λευκές χρωστικές ✓ Παρουσία καστανωπής γαιώδους χρωστικής με κύριο συστατικό τον αιματίτη
	Καφέ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά των γαιδών χρωστικών με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή /και τον γκαιτίτη	✓ Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον αιματίτη ή /και τον γκαιτίτη
	Κίτρινες φωτεινές	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Pb, Fe, Ba, Ca, Cr	Φασματικά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν επηρεαστεί από αυτά του κίτρινου του χρωμίου	✓ Κίτρινη ώχρα και κίτρινο του χρωμίου σε ανάμειξη
	Μπεζ	Κύρια: Zn Δευτερεύοντα: Fe Ίχνη: Pb, Ba, Ca	Φασματικά χαρακτηριστικά γαιώδους χρωστικής με κύριο συστατικό τον γκαιτίτη	✓ Γαιώδης χρωστική με βασικό συστατικό τον γκαιτίτη αραιωμένη με λευκές χρωστικές

Δημοσιεύσεις που προέκυψαν από τη διδακτορική διατριβή

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά και Ειδικές Εκδόσεις Αριθμημένων Τόμων με Κριτές

“Development of an optimized NDT methodology for the investigation of ancient copper-based artifacts of Early and Late Bronze Age from archaeological sites of Greece” (2021) A. C. Saint, V. Dritsa, M. Kouï. Special Issue: Cultural Heritage Materials Degradation and Its Prevention. Corrosion and Materials Degradation, ISSN: 2624-5558, MDPI (accepted)

“Non-invasive identification of the pigments and their application on Theophilos Hatzimihail’s easel paintings.” (2017) A.-C. Saint, V. Dritsa, E. Cheilakou, E. Valavani, C. Margariti, K. Efthimiou and M. Kouï. 10th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Natural and Anthropogenic Hazards and Sustainable Preservation, Springer pubs, ISBN: 978-3-319-78092-4, Chapter 22, pp. 217-231, M. Kouï, F. Zezza, D. Kouis (Eds.)

“The combined use of non-invasive methods for the identification of pigments and the weathering damage on marble figurines and statues.” (2017) A.-C. Saint, E. Cheilakou, V. Dritsa, M. Kouï, K. Kostanti, A. Christopoulou and F. Zezza. 10th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Natural and Anthropogenic Hazards and Sustainable Preservation, Springer pubs, ISBN: 978-3-319-78092-4, Chapter 23, pp. 233-242, M. Kouï, F. Zezza, D. Kouis (Eds.)

“Intelligent System for Materials Identification, Damage Assessment and Restoration of Cultural Objects.” (2017) E. V. Pikoulis, E. Sakkopoulos, E. Viennas, N. Achilleopoulos, N. Nodarakis, E. Cheilakou, A.-C. Saint, M. Kouï, A. Tsakalidis. International Journal of Intelligent Information and Database Systems (IJIDS), Vol.10 No.3/4, pp.224-245.

“Data Engineering for Materials Identification, Damage Assessment and Restoration of Cultural Objects.” (2015) E. Sakkopoulos, E. V. Pikoulis, E. Viennas, E. Cheilakou, A. C. Saint, N. Achilleopoulos, M. Kouï, A. Thaskalidis. Chapter Title: Model and Data Engineering. Vol. 9344 of the series Lecture Notes in Computer Science. Springer International Publishing Switzerland, L.Bellatreche and Y. Manolopoulos (Eds.): MEDI 2015, LNCS 9344, pp. 154-165.

“Standardizing NDT& E Techniques and Conservation Metadata for Cultural Artifacts.” (2015) D. Kouis, E. Vassilakaki, E. Vraimaki, E. Cheilakou, A. C. Saint, E. Sakkopoulos, E. Viennas, E.-V.Pikoulis, N. Nodarakis, N. Achilleopoulos, S. Zervos, G. Giannakopoulos, D. K.Manessi, A. Tsakalidis, M. Kouï. Chapter Title: Metadata and Semantics Research. Vol. 544 of the series Communications in Computer and Information Science. Springer International Publishing Switzerland, E. Garoufallou et al. (Eds.): MTSR 2015, CCIS 544, pp. 439-450.

Δημοσιεύσεις σε Πρακτικά Διεθνών Συνεδρίων με Πλήρη Ανάπτυξη μετά από Κρίση

“The effects of textile conservation on “outside influence”.” (2021) C. Margariti, K. Efthimiou, C. Prili, P. Kostaloupis, A.-C. Saint, V. Dritsa, M. Kouï. The effects of textile conservation on “outside influences”. In: Howard Sutcliffe (ed.) Preprints 13th Biennial North American Textile Conservation Conference, virtual, October 2021 (accepted)

“Non-invasive identification of pigments on Mycenaean wallpaintings (14th -12th Century BC) from the archaeological sites of Mycenae and Tiryns, Peloponnese” (2014) E. Cheilakou, V. Dritsa, A. Saint, P. Theodorakeas, M. Kouï, K. Kostanti, A. Christopoulou. In

Proc. the 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, 3-5 June, 2014, Ankara, Turkey, pp. 505-517, ISBN: 978-605-66435-7-6

“Non-invasive discrimination of early and late Bronze Age copper-based objects by means of XRF spectroscopy” (2014) A. C. Saint, V. Dritsa, E. Cheilakou, M. Kouli. In Proc. the 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, 3-5 June, 2014, Ankara, Turkey, pp. 521-529, ISBN: 978-605-66435-7-6

“Historic materials characterization and decay mapping following the application of integrated documentation protocols - The case of Douroutis residence in Athens” (2014) N. Skordaki, A. Kioussi, A. C. Saint, M. Karoglou, E. Delegou, K. Labropoulos, A. Bakolas, A. Moropoulou. In Proc. the 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, 3-5 June, 2014, Ankara, Turkey, pp. 833-843. ISBN: 978-605-66435-7-6 (εκτός διδακτορικής διατριβής)

Ανακοινώσεις σε Διεθνή Συνεδρία με Τεύχη Περιλήψεων

“The combined use of XRF and VIS-NIR FORS spectroscopic techniques for the non-invasive identification of pigments on archaeological works of art” (2015) A. C. Saint, E. Cheilakou, V. Dritsa, M. Kouli, K. Kostanti, A. Christopoulou. 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

Δημοσιεύσεις σε Πρακτικά Ελληνικών Συνεδρίων με Πλήρη Ανάπτυξη, μετά από κρίση

“Μη καταστρεπτικός έλεγχος για τον χαρακτηρισμό των πιγμέντων και τη διερεύνηση της τεχνικής κατασκευής ζωγραφικών έργων του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ (1870-1934)” (2019) Α.-Χ. Σαϊντ, Β. Δρίτσα, Ε. Χειλάκου, Χ. Μαργαρίτη, Ε. Σάβου, Μ. Κουή. Πρακτικά 12^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (ΠΕΣΧΜ), Αθήνα, 29-31 Μαΐου 2019

“A non-invasive study of golden artifacts from the archaeological sites of Mycenae and Pylos, Peloponnese” (2015) A. C. Saint, E. Cheilakou, V. Dritsa, M. Kouli, K. Kostanti, M. Kontakki, A. Christopoulou, F. Zezza, Πρακτικά 10^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής (ΠΕΣΧΜ), Πάτρα, 4-6 Ιουνίου 2015

Τεχνικές Εκθέσεις

“Μελέτη των χρωστικών και των ψηφιδωτών του λόφου Καστά της Αμφίπολης”, Μ. Κουή, Κ. Φτίκου, Ε. Χειλάκου, Β. Δρίτσα, Π. Θεοδωρακέας, Α. Χ. Σαϊντ, Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων και Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2015-2017). (εκτός διδακτορικής διατριβής)

“Διερεύνηση ταυτοποίησης των πιγμέντων και της εφαρμογής τους σε πίνακες ζωγραφικής του Θεόφιλου Χατζημιχαήλ με μη καταστρεπτικές μεθόδους”, Μ. Κουή, Β. Δρίτσα, Ε. Χειλάκου, Α. Χ. Σαϊντ, Χ. Μαργαρίτη, Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων και Νεωτέρων Μνημείων, Υπουργείο Πολιτισμού & Αθλητισμού, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2014-2017).