



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΠΜΣ «ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΝΗΜΕΙΩΝ»

Β' ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ, «ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Διερεύνηση της κατάστασης διατήρησης και ταυτοποίηση
των χρωστικών των τοιχογραφιών του Καθολικού της Ιεράς
Μονής Δαφνίου**

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΣΤΟΥΡΑΪΤΗΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΜΑΡΙΑ ΚΟΥΗ, Ομ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ

2022



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING

INTERDEPARTMENTAL POSTGRADUATE STUDIES PROGRAM "PROTECTION
OF MONUMENTS"

DIRECTION B': "CONSERVATION OF BUILDING MATERIALS"

MASTER THESIS

Study on the conservation status and pigment
identification of the wall paintings in the "Katholikon"
of Daphni Monastery in Attica, Greece

ALEXANDROS STOURAITIS

CHEMIST

SUPERVISOR: MARIA KOUE, Professor Emeritus, N.T.U.A.

ATHENS

2022

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κουή Μαρία, Ομ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Δημοτικάλη Δήμητρα, σ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Μπατής Γεώργιος, Ομ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δρ. Δρίτσα Βασιλική, Ε.Δι.Π. Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΠΙΒΛΕΨΗΣ:

Κουή Μαρία, Ομ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Δρ. Δρίτσα Βασιλική, Ε.Δι.Π. Ε.Μ.Π.

Δρ. Φτίκου Αικατερίνη-Ζωή, Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων & Νεωτέρων Μνημείων

Περίληψη

Η Μονή Δαφνίου αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα βυζαντινά μνημεία της Ελλάδας, ενταγμένο στον κατάλογο Μνημείων Παγκόσμιας Κληρονομιάς της UNESCO ήδη από το 1990. Το καθολικό της Μονής, χρονολογείται στα τέλη του 11^{ου} αιώνα και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο ως αντιπροσωπευτικό δείγμα της «ελλαδικής σχολής» της Μεσοβυζαντινής ναοδομίας αλλά και λόγω του εξαιρετικού ψηφιδωτού διακόσμου του εσωτερικού του, που διατηρείται σήμερα στα ανώτερα τμήματα της ναοδομής. Τα κατώτερα τμήματα του ναού καταλαμβάνονται από αξιόλογες μεταβυζαντινές τοιχογραφίες που αναπαριστούν κυρίως Αγίους και Αγίες της Ορθόδοξης Εκκλησίας και οι οποίες αποκαλύφθηκαν κατά τις εργασίες συντήρησης του καθολικού που πραγματοποιήθηκαν στα τέλη του 19^{ου} αιώνα. Η χρονολόγηση των τοιχογραφιών τις τοποθετεί στον 17^ο και 18^ο αιώνα. Στην παρούσα εργασία έγινε επί τόπου εξέταση επιλεγμένων τοιχογραφιών, λόγω δυσκολίας πρόσβασης σε αυτές, με μη καταστρεπτικές τεχνικές (φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ, υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier, πολυφασματική απεικόνιση, ψηφιακή μικροσκοπία) με σκοπό την ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών, την τεχνική ζωγραφικής καθώς και την κατάσταση διατήρησης τους. Οι τοιχογραφίες παρουσιάζουν στο σύνολο τους σημαντικές φθορές που οφείλονται κυρίως σε ανθρώπινες επεμβάσεις (χτυπήματα, αποξέσεις κ.α.). Οι χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι χαρακτηριστικές της μεταβυζαντινής ζωγραφικής. Με τη χρήση της φασματοσκοπίας XRF, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των πιγμέντων με βάση τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν. Για την απόδοση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων υποδεικνύεται η χρήση της κόκκινης ώχρας με την μορφή του αιματίτη (Fe_2O_3). Για την απόδοση των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων υποδεικνύεται η χρήση της κίτρινης ώχρας με τη μορφή του γκαϊπίτη [$\text{FeO}(\text{OH})$] ή του λειμωνίτη [$\text{FeO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$]. Για τις καφέ αποχρώσεις του δέρματος και των μαλλιών χρησιμοποιήθηκαν συνδυασμοί πιγμέντων όπως καφέ ώχρας (ούμπρα) σε ανάμειξη με πιγμέντο του μολύβδου όπως το μάσικοτ (PbO), και κίτρινης ώχρας μαζί με μάσικοτ. Για τις πράσινες χρωματικές εντυπώσεις χρησιμοποιήθηκαν πράσινες γαίες όπως ο κελαδονίτης ή ο γλαυκονίτης ενώ για τις μπλε χρωματικές εντυπώσεις έγινε συνδυαστική χρήση μαύρου του άνθρακα, οξειδίων του σιδήρου και ασβεστίτη. Το λευκό οφείλεται στον ασβεστίτη (CaCO_3). Δεν ταυτοποιήθηκαν ακριβά ή σπάνια πιγμέντα όπως η ουλτραμαρίνα ή το κιννάβαρι. Η ανίχνευση στοιχείων όπως το χρώμιο και το νικέλιο σε ορισμένες τοιχογραφίες, τα οποία συνταντώνται σε σύγχρονα πιγμέντα, υποδεικνύει επεμβάσεις αποκατάστασης. Η ανίχνευση ασβεστίου σε όλα τα

σημεία των τοιχογραφιών που εξετάστηκαν καθώς και η παρουσία των δονήσεων των ανθρακικών ιόντων στα φάσματα FT-IR στοιχειοθετούν την δημιουργία των τοιχογραφιών με την τεχνική της νωπογραφίας (fresco). Στα φάσματα FT-IR, οι ταινίες απορρόφησης των αμιδίων καθώς και η ταινία απορρόφησης στα 1692 cm^{-1} που αντιστοιχεί στις δονήσεις $\nu\text{C}=\text{O}$ σε μόρια λιπιδίων υποδεικνύουν τη χρήση οργανικού συνδετικού μέσου (π.χ. αυγού) για την παρασκευή των χρωμάτων. Η χρήση πολυφασματικής κάμερας σε συνδυασμό με το ψηφιακό μικροσκόπιο οδήγησαν σε χρήσιμα συμπεράσματα ως προς την κατάσταση διατήρησης των τοιχογραφιών, τεκμηριώνοντας επιφανειακές φθορές όπως τα πλέγματα μικρορωγμών, απώλεια χρωματικών εντυπώσεων, ξεθώριασμα χρώματος, αποφλοιώσεις, απολεπίσεις και απώλειες αυθεντικού υλικού. Η ανάλυση των εικόνων της πολυφασματικής κάμερας έδωσε επίσης πληροφορίες για τα σκαριφήματα των τοιχογραφιών και συμπληρωματικές ενδείξεις για το είδος των χρωστικών.

Abstract

The Monastery of Daphni is one of the most important Byzantine monuments of Greece, inscribed in UNESCO's World Heritage List since 1990. The church of the Monastery (the "Katholikon") is dated in the late 11th century and is of particular interest both as an outstanding example of the so-called "Helladic School" of Middle Byzantine architecture but also because of its excellent quality mosaics that can be found in the upper parts of the interior of the church. The lower parts of the walls are occupied by post-Byzantine wall paintings depicting mainly Saints of the Eastern-Orthodox Church. These paintings were uncovered during the conservation works that took place in the late 19th century and are dated on the 17th and 18th centuries. In this work, we examined the wall paintings in situ using non-destructive techniques (portable X-Ray fluorescence, portable Fourier Transform Infrared Spectroscopy, multispectral imaging and digital microscopy) in order to identify the pigments used, determine the painting technique and assess their conservation status. All of the paintings show serious damage probably caused by human actions (hitting and scraping marks etc). The pigments that have been used are typical of the post-Byzantine painting. Hematite (Fe_2O_3), in the form of red ochre was determined for the red colour impressions while for the yellow impressions goethite $[\text{FeO}(\text{OH})]$ or limonite $[\text{FeO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ were used in the form of yellow ochres. For the green impressions green earths like celadonite or glauconite were determined. Blue impressions were achieved using a mixture of carbon black, iron oxides and calcite. Different pigment combinations were determined for the brown impressions of the skin and hair, including umbras with lead pigments (massicot, PbO) and yellow ochre with massicot. Calcite was the main pigment used for the white areas. No rare or expensive pigments such as ultramarine or vermilion were detected. The detection of calcium in all of the wall paintings using pXRF as well as the detection of CO_3^{2-} vibrations in the FTIR spectra is indicative of a fresco painting technique. FTIR bands that correspond to organic material (absorbance band at 1692 cm^{-1} corresponding to $\nu\text{C}=\text{O}$ vibrations in lipid molecules) also indicate that details have been added al secco, using organic binders (egg), a common practice during that period. Multispectral and optical microscopy pictures gave useful insight on the conservation status of the wall paintings, revealing surface wear, with micro-cracking, loss of colour, loss of original material etc. Multispectral images also helped in revealing parts of the underdrawings of the paintings.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	3
Abstract	5
Κατάλογος Εικόνων.....	9
1. Χρώματα και ζωγραφικές τεχνικές τοιχογραφιών.....	17
1.1. Σύσταση των χρωμάτων και ιστορικές χρωστικές ύλες	17
1.1.1. Πιγμέντα στην ελληνική αρχαιότητα και στον ρωμαϊκό κόσμο.....	19
1.1.2. Πιγμέντα στον Μεσαίωνα, το Βυζάντιο και την Αναγέννηση.....	26
1.2. Ζωγραφικές τεχνικές τοιχογραφιών.....	31
1.2.1. <i>Fresco</i> (Νωπογραφία).....	31
1.2.2. <i>Fresco secco</i> (ζωγραφική «επί ξηρού»)	33
1.2.3. Η τεχνική των βυζαντινών τοιχογραφιών («βυζαντινό fresco»).....	34
1.2.4. Άλλες ζωγραφικές τεχνικές.....	35
2. Απαρχές και εξέλιξη της τέχνης των τοιχογραφιών.....	38
2.1. Βραχογραφίες.....	38
2.2. Αιγυπτιακές τοιχογραφίες.....	39
2.3. Οι τοιχογραφίες των Αιγαιακών πολιτισμών της Εποχής του Χαλκού.	40
2.4. Η μνημειακή ζωγραφική από τα γεωμετρικά ως τα ελληνιστικά χρόνια.	42
2.5. Βυζαντινή και Μεταβυζαντινή τέχνη	45
2.5.1. Απαρχές και εξέλιξη της Χριστιανικής τέχνης στο Βυζάντιο	45
2.5.2. Η μεταβυζαντινή ζωγραφική.....	47
3. Η Μονή Δαφνίου	52
3.1. Γενικά ιστορικά και αρχιτεκτονικά στοιχεία	52
3.2. Ο εσωτερικός διάκοσμος	55
4. Μη καταστρεπτικές μέθοδοι ανάλυσης.....	60
4.1. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF).....	60
4.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)	61
4.3. Απεικόνιση με πολυφασματική κάμερα (Multispectral Imaging, MSI).....	62
4.4. Απεικόνιση με ψηφιακό μικροσκόπιο (Digital Microscopy, DM).....	63

5. Σκοπός της μελέτης και μεθοδολογία των μετρήσεων	65
5.1. Σκοπός της εργασίας	65
5.2. In situ μετρήσεις για την ταυτοποίηση των πιγμένων και την διερεύνηση της κατάστασης διατήρησης	66
5.3. Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης–Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων	70
5.3.1. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ	70
5.3.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier	71
5.3.3. Απεικόνιση με πολυφασματική κάμερα	71
5.3.4. Απεικόνιση με ψηφιακό μικροσκόπιο	73
6. Πειραματικά αποτελέσματα μη καταστρεπτικών μετρήσεων	75
6.1. Μακροσκοπικός οπτικός έλεγχος	75
6.2. Αποτελέσματα in-situ μετρήσεων XRF	75
6.2.1. Λευκά πιγμένα	75
6.2.2. Μαύρα πιγμένα	76
6.2.3. Κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις	76
6.2.4. Καφέ χρωματικές εντυπώσεις	77
6.2.5. Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις	78
6.2.6. Πράσινες χρωματικές εντυπώσεις	80
6.2.7. Μπλε χρωματικές εντυπώσεις	81
6.3. Αποτελέσματα in situ μετρήσεων FTIR	82
6.3.1. Κόκκινη χρωματική εντύπωση, σημείο 6d	82
6.3.2. Κίτρινη χρωματική εντύπωση, σημείο 6b	83
6.3.3. Πράσινη χρωματική εντύπωση, σημείο 9d	84
6.4. Αποτελέσματα απεικόνισης με πολυφασματική κάμερα	85
6.5. Αποτελέσματα in situ DOM	89
7. Συμπεράσματα - Προοπτικές	91
Π1. Παράρτημα I - Φωτογραφίες από τις τοιχογραφίες που μελετήθηκαν	94
Π2. Παράρτημα II - Φάσματα pXRF	101

Πρόλογος

Η παρούσα ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα Μη Καταστρεπτικών Ελέγχων του Τομέα III «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., με σκοπό την ταυτοποίηση των πιγμένων στις μεταβυζαντινές τοιχογραφίες του Καθολικού της Ιεράς Μονής Δαφνίου αλλά και την διερεύνηση της κατάστασης διατήρησης τους *in situ*, χρησιμοποιώντας μη καταστρεπτικές μεθόδους.

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κ. Βασιλική Δρίτσα, Δρ. χημικό και μέλος ΕΔΙΠ του ΕΜΠ, για την καθοδήγησή της, τις επιστημονικές της γνώσεις και το χρόνο που αφιέρωσε στην εκπόνηση αυτής της εργασίας καθώς και την κ. Αικατερίνη Φτίκου, Δρ. συντηρήτρια αρχαιοτήτων από την Διεύθυνση Συντήρησης Αρχαίων & Νεωτέρων Μνημείων για την πολύτιμη βοήθεια και τις συμβουλές της κατά την πραγματοποίηση των μετρήσεων και κατά την επεξεργασία τους.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, την κ. Δήμητρα Δημοτίκαλη, Καθηγήτρια του ΕΜΠ, και τον κ. Γεώργιο Μπατή, Καθηγητή του ΕΜΠ.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους γονείς μου Γιάννη και Βασιλική, την αδερφή μου Ιωάννα καθώς και την φίλη μου Βάσια για την υποστήριξη και την συμπαράσταση τους κατά την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2022

Κατάλογος Εικόνων

- Εικόνα 1: Αιγυπτιακό μπλε σε μορφή σκόνης (33).....19
- Εικόνα 2: Φυσικό πιγμέντο μαλαχίτη σε μορφή σκόνης, ορυκτό μαλαχίτη-αζουρίτη και φυσικό πιγμέντο αζουρίτη σε μορφή σκόνης. (33)21
- Εικόνα 3: Κόκκινη ώχρα Ανδαλουσίας. (33)22
- Εικόνα 4: Κίτρινη ώχρα από την Πλάκα Λαυρίου. (167).....22
- Εικόνα 5: Φυσικό πιγμέντο κιννάβαρι από την Κίνα (33)23
- Εικόνα 6: Κομμάτι πετρώματος λάπης λάζουλι όπου φαίνονται οι ζώνες ασβεστίτη και οι κρύσταλλοι πυρίτη (57) και στην διπλανή εικόνα, σκόνη πιγμέντου φυσικής ουλτραμαρίνας (58).28
- Εικόνα 7: Verdigris από συνταγή που αναφέρεται στο *Mappae Clavicula* (61)28
- Εικόνα 8: Κελαδονίτης από την Ιταλία (Monte Baldo) και γλαυκονίτης (πράσινη άμμος) από τις ΗΠΑ. (67).....30
- Εικόνα 9: Πιγμέντο κόκκινου μολύβδου σε σκόνη (33)30
- Εικόνα 10: Αριστερά: πορτραίτο Φαγιούμ έφηβου αγοριού, ενσωματωμένο σε μούμια, 100-120 μ.Χ., Αίγυπτος, συλλογή Βρετανικού μουσείου (173). Κέντρο και δεξιά: λεπτομέρειες από την εικόνα του Αγίου Πέτρου από την Μονή Αγίας Αικατερίνης Σινά, εγκαυστική σε ξύλο 6^{ος} μ.Χ. αιώνας (174)37
- Εικόνα 11: Βραχογραφία μνημειακών διαστάσεων (μήκος 2,2 m) που απεικονίζει θηλυκό ούρο (εξαφανισμένο είδος βοοειδούς). Σπήλαιο Λασκώ, Γαλλία, περίπου 17000 π.Χ. (99), (100).....38
- Εικόνα 12: Αριστερά: τοιχογραφία της «Παριζιάνας». Παριστάνει νεαρή γυναίκα με ζωντανά χαρακτηριστικά που φοράει πλούσιο ιερατικό ένδυμα. Ανήκε σε μεγαλύτερη τοιχογραφική σύνθεση, με θέμα την προσφορά σπονδών. Ανάκτορο Κνωσού, Νεοανακτορική Περίοδος, περίπου 1450 π.Χ. (166) Δεξιά: νεαρή κροκοσυλλέκτρια, λεπτομέρεια τμήματος τοιχογραφίας από την Ξεστή 3, Ακρωτήρι, Θήρα, Ύστερη Κυκλαδική ΙΑ. (107)41
- Εικόνα 13: Λεπτομέρεια ζωγραφισμένης πήλινης πλάκας από τον ναό του Απόλλωνα Θερμίου στην Αιτωλοακαρνανία. Αρχαϊκή Περίοδος, περίπου 640 π.Χ. (117)43
- Εικόνα 14: Όψεις της Χριστιανικής ζωγραφικής: Αριστερά: πρωτοχριστιανική τοιχογραφία με την Θεραπεία της Αιμορροούσας, από την Κατακόμβη των Μαρκελλίνου και Πέτρου, αρχές 4ου αι. (175) Κέντρο: Λεπτομέρεια με μορφές αυλικών γυναικών από το ψηφιδωτό της αυτοκράτειρας Θεοδώρας στην Βασιλική του Αγίου Βιταλίου στην Ραβέννα, 6^{ος} αιώνας. (176) Δεξιά: Μορφές γυναικών, λεπτομέρεια από την αριστουργηματική βυζαντινή τοιχογραφική σύνθεση των Εισοδίων της Θεοτόκου του Μανουήλ Πανσέληνου στο Πρωτάτο του Αγίου Όρους, τέλη 13^{ου} αιώνα. (172)46

Εικόνα 15: Τοιχογραφίες του Παλαιού Καθολικού της Μονής του Μεγάλου Μετεώρου (Μεταμόρφωσης) του 1483: ο Επιτάφιος Θρήνος και η Ψηλάφηση του Θωμά (130)	48
Εικόνα 16: Ο Μυστικός Δείπνος, έργο του Θεοφάνη του Κρητός στη μονή Σταυρονικήτα. .	49
Εικόνα 17: Αριστερά: Ιωάννινα, Νησί. Μονή Φιλανθρωπητών. Λεπτομέρεια από την τοιχογραφία Ο Χριστός Ελκόμενος, 1531/32. (177) Δεξιά: Άγιον Όρος. Μονή Σταυρονικήτα, Άγγελος Κυρίου, 1546, Θεοφάνης ο Κρης. (177)	50
Εικόνα 18: Η Σταύρωση, ψηφιδωτό από το Καθολικό της Μονής Δαφνίου και δεξιά λεπτομέρεια του ψηφιδωτού από την μορφή του Ιωάννη. Η έκφραση της συγκρατημένης θλίψης, οι στάσεις και οι χειρονομίες παραπέμπουν σε κλασικά επιτύμβια γλυπτά ενώ οι κλασικές επιρροές είναι εμφανείς και στις σωστές αναλογίες, τις ζυγιασμένες κινήσεις, την ρυθμική πτυχολογία, τους χαμηλούς χρωματικούς τόνους. (148).....	56
Εικόνα 19: Ο τρούλος του Καθολικού με το ψηφιδωτό του Παντοκράτορα και τις μορφές 16 προφητών στο τύμπανο να τον περιβάλλουν. Στο ημιχώνιο, παράσταση του Ευαγγελισμού. (Φωτογραφία προσωπικού αρχείου)	57
Εικόνα 20: Άποψη του εσωτερικού του Καθολικού με τα βυζαντινά ψηφιδωτά στα ανώτερα τμήματα του ναού και μεταβυζαντινές αγιογραφίες στα κατώτερα. (Φωτογραφία προσωπικού αρχείου).....	58
Εικόνα 21: Κάτοψη του καθολικού όπου έχουν σημειωθεί με κόκκινες τελείες και αντίστοιχο αριθμό οι θέσεις των υπό εξέταση τοιχογραφιών.	65
Εικόνα 22: Τοιχογραφία με την Θεοτόκο	67
Εικόνα 23: Τοιχογραφία με τον Άγιο Κοσμά.	67
Εικόνα 24: Τοιχογραφία με τον Άγιο Ιωάννη τον Πρόδρομο	68
Εικόνα 25: Τοιχογραφία με τον Ιησού Χριστό	69
Εικόνα 26: Φορητή συσκευή XRF τύπου Tracer III-V της Bruker-AXS.....	70
Εικόνα 27: Φορητή συσκευή FTIR 4300 Handheld της Agilent	71
Εικόνα 28: Σύστημα πολυφασματικής απεικόνισης MuSES9-MS.....	72
Εικόνα 29: Φορητό ψηφιακό μικροσκόπιο USB Dino-Lite, AM7515MZT - EDGE	73
Εικόνα 30: Λήψεις με την πολυφασματική κάμερα από την τοιχογραφία αρ. 4: (a) Εικόνα στο ορατό (Vis), (b) εικόνα στο IR, (c) εικόνα false-colour IR, (d) εικόνα στο UV..	85
Εικόνα 31: Λήψεις με την πολυφασματική κάμερα από την τοιχογραφία αρ. 8: (a) Εικόνα στο ορατό (Vis), (b) Συνδυασμένες εικόνες Vis και IR (blend mode: luminosity), (c) εικόνα false-colour IR, (d) εικόνα στο UV	85
Εικόνα 32: Λήψεις με την πολυφασματική κάμερα από την τοιχογραφία αρ. 9: (a) Εικόνα στο ορατό (Vis), (b) Συνδυασμένες εικόνες Vis και IR (blend mode: luminosity)...	85

Εικόνα 33: Λήψεις με την πολυφασματική κάμερα από την τοιχογραφία αρ. 6: (a) Εικόνα στο ορατό (Vis), (b) Συνδυασμένες εικόνες Vis και IR (blend mode: luminosity)...	85
Εικόνα 34: Εικόνα DOM από σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 9	85
Εικόνα 35: Εικόνα DOM από σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 10. Διακρίνονται κόκκοι μαύρης χρωστικής.....	85
Εικόνα 36: Εικόνα DOM από σημείο πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 8. Διακρίνονται οι στρώσεις του πορτοκαλί χρώματος	85
Εικόνα 37: Εικόνα DOM από σημείο πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 9 (σημείο 9e)	85
Εικόνα 43: Εικόνα DOM από σημείο μαύρης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 10. Διακρίνεται δίκτυο μικρορωγμών στην μαύρη περιοχή.....	85
Εικόνα 42: Εικόνα DOM από σημείο ροζ χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 9 (σημείο 9c).....	85
Εικόνα 41: Εικόνα DOM από σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 12	85
Εικόνα 40: Εικόνα DOM από σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 7	85
Εικόνα 39: Εικόνα DOM από σημείο της τοιχογραφίας αρ. 10	85
Εικόνα 38: Εικόνα DOM από σημείο κόκκινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 12	85
Εικόνα 44: Τοιχογραφία με την Παναγία.....	85
Εικόνα 45: Τοιχογραφία της βάπτισης (;) του Ιησού.	85
Εικόνα 46: Τοιχογραφία με άγνωστο Άγιο ή Αγία	85
Εικόνα 47: Ζωγραφικός φυτικός διάκοσμος σε έναν από τους πεσσούς του κυρίως ναού..	85
Εικόνα 48: Τοιχογραφία με τον Άγιο Ιωάννη.....	85
Εικόνα 49: Τοιχογραφία άγνωστου Αγίου.....	85
Εικόνα 50: Τοιχογραφία που παρουσιάζει τον Ιησού Χριστό καθήμενο, με τον Άγιο Ιωάννη τον Θεολόγο εκ δεξιών του και μη προσδιορισμένο Άγιο εξ ευωνύμων.....	85
Εικόνα 51: Μορφές Αγίων γυναικών.....	85
Εικόνα 52: Τοιχογραφία με τον Άγιο Ανδρέα.....	85
Εικόνα 53: Τοιχογραφία άγνωστου Αγίου	85
Εικόνα 54: Τοιχογραφία με την μορφή της Παναγίας.....	85

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Διαδοχικά στρώματα κονιαμάτων προετοιμασίας της επιφάνειας για εκτέλεση ωπογραφίας. A: <i>arricio</i> , B: <i>intonacco</i> , Γ: <i>intonachino</i>	32
Σχήμα 2: Κάτοψη του χώρου της Μονής Δαφνίου. Στο μέσον βρίσκεται το Καθολικό της Μονής, βόρεια του η Βυζαντινή τραπεζαρία και νότια η τετράγωνη αυλή με τα κελιά και τα ερείπια που αποκαλύφθηκαν κατά τις ανασκαφές. Περιμετρικά του συγκροτήματος τα οχυρωματικά τείχη. (135)	52
Σχήμα 3: Κάτοψη του Καθολικού της Μονής Δαφνίου. A: εξωνάρθηκας, B: νάρθηκας, Γ: κυρίως ναός, Δ: ιερό.....	54
Σχήμα 4: Φάσμα XRF από το σημείο 4c λευκής εντύπωσης	75
Σχήμα 5: Φάσμα XRF από το σημείο 15c μαύρης εντύπωσης	76
Σχήμα 6: Φάσμα XRF από το σημείο 1a κίτρινης χρωματικής εντύπωσης	77
Σχήμα 7: Φάσμα XRF από το σημείο 4a καφέ χρωματικής εντύπωσης.....	77
Σχήμα 8: Φάσμα XRF από το σημείο 12a καφέ χρωματικής εντύπωσης.....	78
Σχήμα 9: Φάσμα XRF από το σημείο 15b κόκκινης χρωματικής εντύπωσης.....	79
Σχήμα 10: Φάσμα XRF από το σημείο 9c ροζ χρωματικής εντύπωση.....	79
Σχήμα 11: Φάσμα XRF από το σημείο 10a κόκκινης χρωματικής εντύπωσης.....	80
Σχήμα 12: Φάσμα XRF από το σημείο 5b πράσινης χρωματικής εντύπωσης.....	80
Σχήμα 13: Φάσμα XRF από το σημείο 1c μπλε χρωματικής εντύπωσης.....	81
Σχήμα 14: Φάσμα FTIR από το σημείο 6d, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	82
Σχήμα 15: Φάσμα FTIR από το σημείο 6b, κίτρινης χρωματικής εντύπωσης.....	83
Σχήμα 16: Φάσμα FTIR από το σημείο 9d, πράσινης χρωματικής εντύπωσης.....	84
Σχήμα 17: Φάσμα XRF από το σημείο 2a κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 18: Φάσμα XRF από το σημείο 1b κόκκινης χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 19: Φάσμα XRF από το σημείο 2c.....	85
Σχήμα 20: Φάσμα XRF από το σημείο 2b μπλε χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 21: Φάσμα XRF από το σημείο 2d μπλε χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 22: Φάσμα XRF από το σημείο 3a κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 23: Φάσμα XRF από το σημείο 4b κίτρινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 24: Φάσμα XRF από το σημείο 6c κίτρινης χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 25: Φάσμα XRF από το σημείο 6b κίτρινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 26: Φάσμα XRF από το σημείο 6a λευκής-γκρι χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 27: Φάσμα XRF από το σημείο 5a λευκής-γκρι χρωματικής εντύπωσης	85

Σχήμα 28: Φάσμα XRF από το σημείο 6d κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 29: Φάσμα XRF από το σημείο 7b κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 30: Φάσμα XRF από το σημείο 6f κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 31: Φάσμα XRF από το σημείο 6g πράσινης-μπλε χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 32: Φάσμα XRF από το σημείο 6e σκούρας μπλε χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 33: Φάσμα XRF από το σημείο 7a καφέ-κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 34: Φάσμα XRF από το σημείο 9a μπλε χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 35: Φάσμα XRF από το σημείο 8c πράσινης χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 36: Φάσμα XRF από το σημείο 8a κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 37: Φάσμα XRF από το σημείο 8b κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 38: Φάσμα XRF από το σημείο 7c λευκής - κίτρινης χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 39: Φάσμα XRF από το σημείο 7d πράσινης - μπλε χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 40: Φάσμα XRF από το σημείο 12b κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 41: Φάσμα XRF από το σημείο 10c κίτρινης χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 42: Φάσμα XRF από το σημείο 10b κίτρινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 43: Φάσμα XRF από το σημείο 9e πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 44: Φάσμα XRF από το σημείο 9b κίτρινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 45: Φάσμα XRF από το σημείο 9d πράσινης χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 46: Φάσμα XRF από το σημείο 12c κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 47: Φάσμα XRF από το σημείο 12d πράσινης χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 48: Φάσμα XRF από το σημείο 14b πράσινης χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 49: Φάσμα XRF από το σημείο 14a καφέ χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 50: Φάσμα XRF από το σημείο 13b σκούρας μπλε χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 51: Φάσμα XRF από το σημείο 13a κίτρινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 52: Φάσμα XRF από το σημείο 15e κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 53: Φάσμα XRF από το σημείο 15d κόκκινης χρωματικής εντύπωσης	85
Σχήμα 54: Φάσμα XRF από το σημείο 15f πράσινης χρωματικής εντύπωσης.....	85
Σχήμα 55: Φάσμα XRF από το σημείο 15a πράσινης χρωματικής εντύπωσης.....	85

A. Θεωρητικό μέρος

1. Χρώματα και ζωγραφικές τεχνικές τοιχογραφιών

1.1. Σύσταση των χρωμάτων και ιστορικές χρωστικές ύλες

Τα χρώματα ή μπογιές (paints) είναι υλικά που χρησιμοποιούνται για τον χρωματισμό και την προστασία επιφανειών. Αποτελούνται από πιγμέντα σε λεπτό διαμερισμό τα οποία περιέχονται σε έναν υγρό φορέα όπως κάποιο λάδι, κόμμα ή άλλο μέσο και εφαρμόζονται στις επιφάνειες συνήθως με κάποιο πινέλο. Ανάλογα με την σύσταση κάθε μπογιάς μπορεί να χρειαστεί αραίωσή της με κάποιον διαλύτη όπως νέφτι ή νερό. [1] Ο φορέας συγκρατεί τα σωματίδια των πιγμένων και σχηματίζει με την ξήρανσή του το φιλμ του χρώματος. Τα πιγμέντα βρίσκονται σε διασπορά μέσα στον φορέα και είναι αυτά που δίνουν στο χρώμα τις βασικές του ιδιότητες όπως την αδιαφάνεια, την καλυπτικότητα και την απόχρωση. Οι διαλύτες έχουν παροδική χρήση, όσο το χρώμα βρίσκεται σε υγρή κατάσταση και επηρεάζουν ιδιότητές του όπως η ικανότητα "απλώματος". [2] Υπάρχουν διαθέσιμα πολλά διαφορετικά είδη χρωμάτων. Ενδεικτικά, στην ζωγραφική με ελαιοχρώματα (ελαιογραφία), τεχνική που χρησιμοποιείται εδώ και εκατοντάδες χρόνια, τα πιγμέντα βρίσκονται διεσπαρμένα σε έλαιο, το οποίο συνήθως είναι λινέλαιο, σε άλλα χρώματα με βάση το νερό όπως οι νερομπογιές και το γκουας (*gouache*) χρησιμοποιείται το αραβικό κόμμα σαν συνδετικό υλικό, στην τέμπερα ο φορέας μπορεί να είναι ζωική κόλλα, αυγό, ιχθυόκολλα, γάλα, γόμα κ.α. ενώ στην νωπογραφία φορέας του πιγμένου είναι το νερό. [3]

Τα πιγμέντα είναι έγχρωμες ουσίες σε λεπτό διαμερισμό κατάλληλες για χρώση άλλων υλικών, είτε με απευθείας ανάμειξη με αυτά είτε με σχηματισμό ενός λεπτού έγχρωμου υμένα στην επιφάνειά τους. Δεν διαλύονται στον φορέα τους αλλά βρίσκονται σε διασπορά μέσα σε αυτόν και χρησιμοποιούνται με την φυσική μορφή στην οποία παρασκευάστηκαν, διατηρώντας δηλαδή την ίδια κρυσταλλική δομή και κατανομή μεγεθών των σωματιδίων τους. [4, pp. 45-46]. Μια συνήθης κατηγοριοποίηση των πιγμένων είναι σε ανόργανα και οργανικά. Τα ανόργανα πιγμέντα προέρχονται από ορυκτά ή παρασκευάζονται από μέταλλα ή ενώσεις μετάλλων. Τα οργανικά μπορούν να είναι φυτικής προέλευσης όπως από ρίζες, φλοιούς ή καρπούς φυτών ή ζωικής προέλευσης όπως από έντομα, μαλάκια ή όστρακα. [5] Εκτός από τα πιγμέντα, ως χρωστικές ύλες χαρακτηρίζονται και οι βαφές (dyes). Σε αντίθεση με τα πιγμέντα, οι βαφές είναι διαλυτές στον φορέα τους και η φυσική τους μορφή καταστρέφεται κατά την εφαρμογή τους. [4, pp. 45-46] Ορισμένες βαφές, όπως

για παράδειγμα η αλιζαρίνη¹, μπορούν ωστόσο με χημική μετατροπή τους να χρησιμοποιηθούν ως πιγμέντα μέσω του σχηματισμού συμπλόκου με κάποιο μεταλλικό κατιόν οπότε και δημιουργούν λάκες (lakes). Αντίστροφα, ορισμένα πιγμέντα, όπως το φυτικό indigo, μπορούν να μετατραπούν σε υδατοδιαλυτές βαφές με αναγωγή τους ενώ στην συνέχεια επανοξειδώνονται και μετατρέπονται ξανά στο αρχικό πιγμέντο. [6]

Η πρώτη χρήση πιγμένων από τον άνθρωπο εντοπίζεται στις βραχογραφίες σπηλαίων όπως του Λασκώ στην Γαλλία (Εποχή του Λίθου, περίπου 15000 π.Χ.). Τα βασικά πιγμέντα που χρησιμοποιούνταν ήταν ενώσεις του σιδήρου που περιέχονταν σε φυσικές κόκκινες και κίτρινες γαίες οι οποίες λειοτριβούνταν σε σκόνη και αναμιγνύονταν με λιωμένο λίπος ή εμφυσούνταν απευθείας με την μορφή σκόνης στην επιφάνεια. [7] Η χρωματική παλέτα διευρύνεται αρκετές χιλιετίες αργότερα, με την προσθήκη πιγμένων από ορυκτά όπως ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης, το κιννάβαρι, η κόκκινη και κίτρινη σανδαράχη και άλλα. [8] Το πρώτο συνθετικό πιγμέντο, το «αιγυπτιακό μπλε», παρασκευάζεται για πρώτη φορά την 3^η π.Χ. χιλιετία στην Αίγυπτο και ακολουθούν άλλα όπως το *κίτρινο Νάπολης* (~1500 π.Χ.) και το *Han Blue* στην Κίνα (~1000 π.Χ.) ενώ η παραγωγή συνθετικών χρωστικών στην Ευρώπη αυξάνεται κατακόρυφα την περίοδο μετά την Αναγέννηση, παράλληλα με την ανάπτυξη της χημείας, και συνεχίζεται αδιάλειπτα τους ακόλουθους αιώνες. [9]

Οι γνώσεις μας γύρω από τις χρωστικές ύλες που χρησιμοποιούνταν κατά την αρχαιότητα προέρχονται από έργα αρχαίων συγγραφέων, του Θεόφραστου (*Περί λίθων*, 4^{ος} π.Χ. αιώνας), του Διοσκουρίδη (*Περί ύλης ιατρικής*, 1^{ος} μ.Χ. αιώνας), του Πλινίου του Πρεσβύτερου (*Φυσική Ιστορία*, 77 μ.Χ.) και του Βιτρούβιου (*Περί Αρχιτεκτονικής*, 1^{ος} μ.Χ. αιώνας) [10, 11], από αναλύσεις των ίδιων των χρωστικών όπως έχουν διατηρηθεί σε διάφορα αντικείμενα και έργα τέχνης όπως αποθηκευτικά δοχεία και δοχεία ανάμιξης χρωμάτων, γλυπτά, τοιχογραφίες, κεραμικά [12, 13, 14, 15] αλλά και από τα ευρήματα σε τοποθεσίες αρχαίων εργαστηρίων παρασκευής χρωστικών όπως αυτό στην αρχαία αγορά της Κω. [16] Αντίστοιχα, οι γνώσεις μας για την τεχνολογία, και κατά συνέπεια και για τις χρωστικές που χρησιμοποιούνταν κατά τον Μεσαίωνα, προέρχονται κυρίως από την απευθείας μελέτη των έργων τέχνης και των αντικειμένων που έχουν έρθει στο φως από τους αρχαιολόγους αλλά και από την μελέτη ενός περιορισμένου αριθμού Μεσαιωνικών Λατινικών χειρογράφων όπως το *Mappae Clavicula* (9^{ος} μ.Χ. αιώνας) που περιέχουν

¹ **αλιζαρίνη**: Οργανική ένωση (ακριβέστερα 1,2-διϋδροξυανθρακινόνη) που αντιστοιχεί στον τύπο C₁₄H₈O₄ και χρησιμοποιείται στη βαφική.

συλλογές συνταγών για παρασκευές πιγμέντων, βαφών, χρωματιστών μετάλλων κ.α. [17] Έργα μεταγενέστερων συγγραφέων όπως του Θεόφιλου του Πρεσβύτερου (*Schedula diversarum artium*, 12^{ος} μ.Χ. αιώνας) και του Ιταλού ζωγράφου Cennino Cennini (*Il libro dell' arte*, 15^{ος} μ.Χ. αιώνας) έχουν επίσης διασώσει πολύτιμες πληροφορίες για τα υλικά και τις τεχνικές της μεσαιωνικής ζωγραφικής. [17, 18] Τέλος, ο ιερομόναχος Διονύσιος ο εκ Φουρνά στο έργο του *Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης* γραμμένο την περίοδο 1728 - 1733 ασχολείται αποκλειστικά με τις τεχνικές των βυζαντινών τοιχογραφιών διασώζοντας σημαντικά στοιχεία της βυζαντινής αιογραφικής παράδοσης. [19]

1.1.1. Πιγμένα στην ελληνική αρχαιότητα και στον ρωμαϊκό κόσμο

Τα πιγμένα που χρησιμοποιούνταν από τους καλλιτέχνες της αρχαίας Ελλάδας και στην συνέχεια του ρωμαϊκού κόσμου ήταν κατά κανόνα φυσικά ανόργανα πιγμένα προερχόμενα από ορυκτά ωστόσο υπήρχαν και συνθετικά ανόργανα πιγμένα καθώς και οργανικές χρωστικές ζωικής ή φυτικής προέλευσης. Χρησιμοποιούνταν είτε αυτούσια είτε, ορισμένα από αυτά, σε μείγματα προκειμένου να επιτευχθούν επιθυμητές αποχρώσεις. Στα πιγμένα περιλαμβάνονται κόκκινες και κίτρινες ώχρες, το κιννάβαρι, το αιγυπτιακό μπλε, ο μαλαχίτης, το ανθρακικό ασβέστιο και άλλα. [12, 11, 20, 21, 22, 23, 24] Ορισμένα από αυτά όπως οι κόκκινες και κίτρινες ώχρες προέρχονταν από ορυκτά κοινά στον ελληνικό χώρο και είχαν κατά συνέπεια σχετικά χαμηλή τιμή και ευρεία χρήση ενώ άλλα όπως ο κονιχαλκίτης² και ο λαζουρίτης, λόγω της σπανιότητας και της υψηλής τους τιμής ήταν είδη πολυτελείας. [25] Αξίζει να σημειωθεί ότι πολλές από τις χρωστικές της ελληνικής και ρωμαϊκής αρχαιότητας βρίσκονταν ήδη σε χρήση από τους πολιτισμούς της εποχής του Χαλκού, στις Κυκλάδες, την Κρήτη και την ηπειρωτική Ελλάδα. [26, 27] Ακολουθεί μια παρουσίαση των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών ορισμένων ιστορικών χρωστικών.

Το **αιγυπτιακό μπλε** (*egyptian blue*), όπως ονομάστηκε κατά τον 19^ο μ.Χ. αιώνα, είναι το πρώτο συνθετικό πιγμένο (**Εικ. 1**).



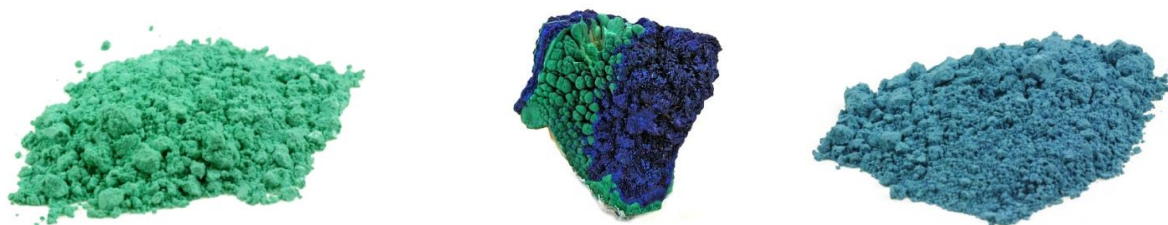
Εικόνα 1: Αιγυπτιακό μπλε σε μορφή σκόνης [33]

² Ο **κονιχαλκίτης** (αγγλ. conichalcite) είναι αρσενικό ορυκτό του ασβεστίου και του χαλκού. Έλαβε το όνομά του από τις ελληνικές λέξεις *κόνις* και *χαλκός* λόγω υφής και χημικής σύστασης.

Η ευρεία παραγωγή και χρήση του στην Αίγυπτο χρονολογείται από την 4^η Δυναστεία (2575–2465 π.Χ.). Αποτελείται κυρίως από συνθετικό τετραπυριτικό άλας του ασβεστίου και του χαλκού με τύπο $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. Το φυσικό ορυκτό κουπρוריβαΐτης (cuprorivaite) έχει την ίδια κρυσταλλική δομή με το αιγυπτιακό μπλε ωστόσο συναντάται σε τόσο μικρές περιεκτικότητες που καθιστούν αδύνατη την αξιοποίηση του σαν χρωστική. [28] Η παραγωγή του πιγμέντου γινόταν με θέρμανση μιας ασβεστούχας ένωσης όπως ο κονιορτοποιημένος ασβεστόλιθος, χαλκού σε μορφή κράματος ή ορυκτού όπως ο μαλαχίτης, κουαρτζ (Quartz) και καυστικής σόδας ή ποτάσας, σε θερμοκρασίες 850–1000 °C. [29] Η παραγωγή του πιγμέντου πραγματοποιούνταν και εκτός Αιγύπτου, σε περιοχές όπως το Pozzuoli, το Liternum και η Κύμη στην Ιταλία αλλά και σε ελληνικά εργαστήρια όπως αυτό της Κω. [16] Χρησιμοποιούνταν μόνο του αλλά και σε ανάμειξη με άλλα ανόργανα πιγμέντα. Για παράδειγμα, αναμειγνυόταν με κίτρινα οξειδία του σιδήρου (γκαιίτη) για επίτευξη πράσινων αποχρώσεων ή με κόκκινα οξειδία του σιδήρου (αιματίτη) για καφέ αποχρώσεις. [30] Ο Πλίνιος αναφέρει επίσης την ανάμειξη με κόκκινες χρωστικές όπως το *purpurissum* για την δημιουργία υποκατάστατου χρώματος της ιδιαίτερα ακριβής *πορφύρας*. [31] Είναι ένα ιδιαίτερα σταθερό πιγμέντο, ανθεκτικό στην όξινη και αλκαλική προσβολή αλλά και την επίδραση του φωτός. Έχουν αναφερθεί ωστόσο ορισμένες περιπτώσεις αλλοίωσης του χρώματος (αμαύρωσης), κυρίως σε αιγυπτιακές σαρκοφάγους και παπύρους, φαινόμενο που σχετίζεται κυρίως με την αλλοίωση των οργανικών φορέων και βερνικιών με τα οποία χρησιμοποιείται. [32] Το αιγυπτιακό μπλε είναι το βασικό μπλε πιγμέντο της αρχαίας ελληνικής ζωγραφικής ήδη από την 3^η χιλιετία π.Χ.. Έχει ανιχνευθεί μεταξύ άλλων σε Μινωικές και Μυκηναϊκές τοιχογραφίες στην Κρήτη, την Κέρο, τις Μυκήνες, την Πύλο και την Τίρυνθα, σε μνημεία της Κλασικής και της Ελληνιστικής εποχής στην Μακεδονία και σε περιοχές όπως η Αίγυπτος, το Ισραήλ και η Κύπρος αλλά και στις εξαιρετικές τοιχογραφίες ετρουσκικών τάφων στην Ταρκυνία και το Τσερβετέρι. [31] Η χρήση του αιγυπτιακού μπλε άρχισε να περιορίζεται την ύστερη Ρωμαϊκή εποχή και τον Μεσαίωνα αν και διαπιστώνεται ξανά σε χριστιανικές τοιχογραφίες του 9^{ου} μ.Χ. αιώνα. [28] Εκτός από το αιγυπτιακό μπλε, άλλα πιγμέντα μπλε χρώματος με περιορισμένη χρήση στην αρχαία ελληνική ζωγραφική είναι ο **γλαυκοφάνης**, ο **αζουρίτης** και, σε μία επιβεβαιωμένη περίπτωση, το ιδιαίτερα πολύτιμο *λάπις λάζουλι*, στην μινωική σαρκοφάγο της Αγίας Τριάδας. [31]

Ο **μαλαχίτης** είναι ένα πράσινο βασικό ανθρακικό ορυκτό του χαλκού με σύσταση $\text{Cu}_2\text{CO}_2(\text{OH})_2$ (**Εικ. 2**). Είναι το ανθρακικό ορυκτό του χαλκού που βρίσκεται σε μεγαλύτερη

αφθονία στην φύση και συναντάται συχνά στα κοιτάσματα του μαζί με αζουρίτη αλλά και με χρυσόκολλα και κυπρίτη, γι' αυτό και τα τελευταία ανιχνεύονται συχνά ως προσμίξεις στα πιγμέντα του. Για την χρήση του ως πιγμέντο ακολουθούνταν μια διαδικασία θραύσης, λειοτρίβισης και έκπλυσης. Η χρήση του χρονολογείται ήδη από την προδυναστική Αίγυπτο ενώ εμφανίζεται σε ταφικές τοιχογραφίες μετά την 4^η δυναστεία. [28]



Εικόνα 2: Φυσικό πιγμέντο μαλαχίτη σε μορφή σκόνης (αριστερά), ορυκτό μαλαχίτη-αζουρίτη (κέντρο) και φυσικό πιγμέντο αζουρίτη σε μορφή σκόνης (δεξιά). [33]

Ως **ώχρες** χαρακτηρίζονται πετρώματα και γαίες διαφόρων χρωμάτων αποτελούμενα κυρίως από οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου. Το χρώμα τους ποικίλει μεταξύ πορφυρού, κόκκινου, πορτοκαλί και κίτρινου. Καθώς εμφανίζουν παγκόσμια διασπορά, η ακριβής τους σύσταση και κατά συνέπεια οι χρωματικές και άλλες τους ιδιότητες καθορίζονται κατά κανόνα από γεωγραφικούς και γεωλογικούς παράγοντες. [28] Είναι τα πρώτα πιγμέντα που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο, με την χρήση τους να πιστοποιείται ήδη από την Νεότερη Παλαιολιθική εποχή στις βραχογραφίες των σπηλαίων της Δυτικής Ευρώπης ενώ είναι τεκμηριωμένη η χρήση τους ακόμα και πριν την εμφάνιση του Homo Sapiens. [28] Το χρώμα τους μπορεί να μεταβληθεί με έψηση, οπότε προκύπτουν οι ψημένες ώχρες. Με την έψηση, οι κίτρινες ώχρες αποκτούν κόκκινο ή καφέ χρώμα και οι κόκκινες σκουραίνουν. [28] Οι φυσικές ώχρες αποτελούνται από οκταεδρικά οξειδία του σιδήρου, κυρίως αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ή/και γκαιτίτη ($\alpha\text{-FeOOH}$) σε διάφορες αναλογίες καθώς και καολινίτη, κουαρτζ, ασβεστίτη, γύψο, δολομίτη κ.α.. Όταν το κυρίαρχο οξείδιο του σιδήρου είναι ο αιματίτης, το πιγμέντο έχει κόκκινο χρώμα (κόκκινη ώχρα) ενώ αν επικρατεί ο γκαιτίτης κίτρινο (κίτρινη ώχρα). [34]

Η κύρια χρωστική στις **κόκκινες ώχρες** είναι το φυσικό οξείδιο του σιδήρου (III) αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (**Εικ. 3**). Στα λατινικά χρησιμοποιούνταν ο όρος *rubrica* για τα πιγμέντα κόκκινης ώχρας. [28] Ο Θεόφραστος χρησιμοποιεί την λέξη *μίλτος* και αναφέρει το νησί της Κέας ως πηγή της καλύτερης ποιότητας κόκκινης ώχρας ενώ την περιοχή της Καππαδοκίας στην Μικρά Ασία σαν πηγή τόσο κόκκινης όσο και κίτρινης. Ωστόσο καλής ποιότητας ώχρες υπήρχαν και στην ηπειρωτική Ελλάδα και ιδιαίτερα στην Αττική. [20]

Η βασική χρωστική στις **κίτρινες ώχρες** είναι το ένυδρο οξειδίο του σιδήρου (III) γκαϊπίτης ($\alpha\text{-FeOOH}$). Σχηματίζονται ως προϊόντα αποσάθρωσης σιδηρούχων ορυκτών ή ως πλούσιες σε σίδηρο γαίες από το βραχώδες υπόστρωμα. Η κίτρινη ώχρα από τα μεταλλεία του Λαυρίου ήταν η πιο δημοφιλής και ακριβή ποικιλία την ρωμαϊκή εποχή. [28]



Εικόνα 4: Κίτρινη ώχρα από την Πλάκα Λαυρίου. [194]



Εικόνα 3: Κόκκινη ώχρα Ανδαλουσίας. [33]

Οι κόκκινες και κίτρινες ώχρες (**Εικ. 3 & 4**) ήταν τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα πιγμέντα στην αρχαία ελληνική ζωγραφική. Αποτελούσαν βασικά στοιχεία του συστήματος της *τετραχρωμίας* που υιοθετήθηκε από σημαντικούς ζωγράφους της αρχαιότητας όπως ο Πολύγνωτος και ο Μίκων. Στην ελληνιστική περίοδο οι κίτρινες ώχρες είναι οι μοναδικές χρωστικές που χρησιμοποιούνται για το κίτρινο χρώμα στην Μακεδονική ζωγραφική ενώ για το κόκκινο χρώμα χρησιμοποιούνται κόκκινες ώχρες και κιννάβαρι. Η ευρεία τους χρήση σχετίζεται τόσο με την διαθεσιμότητα τους αλλά και με τις ιδιαίτερες χρωματικές τους ποιότητες, την μεγάλη ποικιλία αποχρώσεων και τόνων που μπορούν να αποδώσουν, την συμβατότητα τους με όλες τις τεχνικές ζωγραφικής, την συμβατότητα τους με άλλα πιγμέντα καθώς και με την σταθερότητα και ανθεκτικότητα τους κάτω από διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. [35]

Η **κίτρινη σανδαράχη** (*orpiment*) είναι ένα κίτρινου χρώματος θειούχο ορυκτό του αρσενικού με χημικό τύπο As_2S_3 . Από τον Θεόφραστο αναφέρεται με το όνομα *αρσενικόν*. Το χρώμα της θεωρούνταν πιο λαμπερό από αυτό της κίτρινης ώχρας, πλησιάζοντας στο χρυσό. [36] Σε μεσαιωνικά κείμενα αναφέρεται ανάμειξη κίτρινης σανδαράχης με κίτρινη ώχρα για αναβάθμιση των χρωματικών ιδιοτήτων της τελευταίας. [36] Παρά το εξαιρετικό της χρώμα, που είναι και το βασικό της πλεονέκτημα ως χρωστική, η κίτρινη σανδαράχη είναι ιδιαίτερα τοξική γεγονός που καθιστά την χρήση της επικίνδυνη. Η τοξικότητα της ήταν από τους βασικούς λόγους που η χρήση της εγκαταλείφθηκε στα τέλη του 19^{ου} μ.Χ. αιώνα. Επιπλέον, λειοτριβείται δύσκολα, είναι ασύμβατη με πιγμέντα που περιέχουν χαλκό ή μόλυβδο και το χρώμα της δεν είναι ιδιαίτερα μόνιμο. [36]

Η **κόκκινη σανδαράχη** (*realgar*) είναι πορτοκαλί-κόκκινου χρώματος θειούχο ορυκτό του αρσενικού με χημικό τύπο As_2S_2 . Απαντάται συχνά μαζί με κίτρινη σανδαράχη, στην οποία μπορεί και να μετατραπεί. Η κίτρινη σανδαράχη μπορεί να μετατραπεί σε κόκκινη με θέρμανση, ωστόσο δεν έχει το ίδιο φωτεινό χρώμα με την φυσική. [28, p. 325, 36] Όπως και η κίτρινη σανδαράχη, αντιδρά με πιγμέντα που περιέχουν μόλυβδο ή χαλκό. Παρότι τόσο η κίτρινη όσο και η κόκκινη σανδαράχη αναφέρονται από τους αρχαίους συγγραφείς, η χρήση τους φαίνεται ότι ήταν περιορισμένη. [28, p. 325, 36]

Το **κιννάβαρι** (*cinnabar*) είναι θειούχο ορυκτό του υδραργύρου (II) (HgS) ερυθρού χρώματος. Εδώ και χιλιετίες χρησιμοποιείται ως χρωστική από διάφορους πολιτισμούς καθώς διαθέτει επιθυμητά χαρακτηριστικά όπως έντονο λαμπερό κόκκινο χρώμα και καλυπτικότητα ενώ εμφανίζει αντίσταση στην οξειδωση και την όξινη βροχή γι' αυτό και έχει διατηρηθεί σε παλιά αντικείμενα και επιφάνειες. [37] Το σημαντικότερο κοιτάσμα κιννάβαρι στην Ευρώπη βρίσκεται στην Ισπανία ενώ κοιτάσματα εντοπίζονται και στην Ιταλία, την Γερμανία, την Κίνα και αλλού. Άλλωστε, ο Θεόφραστος αναφέρει ήδη από τον 4^ο π.Χ. αιώνα την Ιβηρική χερσόνησο και την Κολχίδα ως περιοχές προέλευσης φυσικού κιννάβαρι. [28] Το κιννάβαρι ήταν ήδη από την αρχαιότητα μια πολύ ακριβή χρωστική, ιδιαίτερα αγαπητή στους Ρωμαίους οι οποίοι την χρησιμοποιούσαν σε μεγαλόπνοα έργα, επιδεικνύοντας τον μεγάλο τους οικονομικό πλούτο (**Εικ.5**).



Εικόνα 5: Φυσικό πιγμέντο κιννάβαρι από την Κίνα [33]

Χαρακτηριστική είναι η χρήση του στην ζωγραφική ζωφόρο της Βίλας των Μυστηρίων στην Πομπηία. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα αρχαία ρωμαϊκά κείμενα το κιννάβαρι αναφέρεται ως μίνιο (*minium*) ενώ ως κιννάβαρι στα κείμενα του Πλινίου νοείται μια άλλη ερυθρή ρητινούχα χρωστική φυτικής προέλευσης. Ο Πλίνιος και ο Βιτρούβιος κρίνουν την χρήση του κιννάβαρι ως ακατάλληλη για χρώση επιφανειών εκτεθειμένων στην ηλιακή ακτινοβολία ή ακόμη και στο φεγγαρόφως καθώς προκαλείται αλλοίωση του χρώματος (μαύρισμα). [28, p. 111] Η αλλοίωση αυτή σχετίζεται με την φωτοευαισθησία της χρωστικής και την ύπαρξη χλωριόντων ως προσμίξεων και οφείλεται σε αντιδράσεις σχηματισμού μεταλλικού υδραργύρου και προϊόντων όπως τα $\alpha-Hg_3S_2Cl_2$ και Hg_2Cl_2 . [37] Το πιγμέντο του συνθετικού θειούχου υδραργύρου (II) ονομάζεται **βερμιγιόν** (*vermilion*), παράγεται έμμεσα

από το ορυκτό κιννάβαρι και η σύνθεση του στον ευρωπαϊκό χώρο ανάγεται στον 8^ο μ.Χ. αιώνα. Το κόκκινο πιγμέντο του θειούχου υδραργύρου (II) συναντάται ουσιαστικά σε τρεις μορφές: (1) ως φυσικό κονιορτοποιημένο ορυκτό κιννάβαρι, (2) ως συνθετική χρωστική που καλείται βερμιγιόν και παράγεται με την *dry-process*, μέθοδο που θεωρείται ότι επινοήθηκε στην Κίνα και (3) ως συνθετική χρωστική που επίσης καλείται βερμιγιόν και παράγεται με την *wet-process*, μέθοδο που αναπτύχθηκε στην Γερμανία κατά το 17^ο μ.Χ. αιώνα. [38]

Το **λευκό του μολύβδου** (*white lead*) είναι ένα από τα πρώτα συνθετικά πιγμέντα που παρασκευάστηκαν και το σημαντικότερο από τα λευκά πιγμέντα που χρησιμοποιήθηκαν στην Ευρώπη, από την ρωμαϊκή εποχή και μετά. [28, pp. 239-240] Ο χημικός του τύπος είναι $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.³ Ο Βιτρούβιος και ο Πλίνιος αναφέρουν την μέθοδο σύνθεσης του λευκού πιγμέντου (*cerussa*) με επίδραση ξυδιού σε μόλυβδο. Η μεσαιωνική μέθοδος παραγωγής βασίστηκε στην ρωμαϊκή. Ήταν μια ιδιαίτερα επικίνδυνη και αβέβαιη διαδικασία που περιελάμβανε την τοποθέτηση φύλλων μολύβδου πάνω από πήλινα δοχεία που περιείχαν ξύδι και ήταν σκεπασμένα με κοπριά ή άλλη ουσία που υφίσταται ζύμωση. Καθώς οι ατμοί του οξικού οξέος από το ξύδι προσέβαλλαν τα φύλλα μολύβδου και σε συνδυασμό με την θερμότητα και το διοξείδιο του άνθρακα από την ζύμωση της κοπριάς, ο οξικός μόλυβδος μετατρέπεται σε ανθρακικό μόλυβδο. Η μέθοδος αυτή (*stack process* και σε παραλλαγή, *Dutch process*) χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή λευκού του μολύβδου μέχρι και τον 19^ο μ.Χ. αιώνα [28]. Λευκός μόλυβδος έχει ανιχνευθεί και σε δείγματα από την Αγορά των Αθηνών. Αν και μόλυβδος υπήρχε διαθέσιμος από τα ορυχεία του Λαυρίου και ο Θεόφραστος περιγράφει αναλυτικά την διαδικασία παρασκευής του πιγμέντου, δεν έχει διευκρινιστεί αν πράγματι παραγόταν στην Αθήνα. Παραγωγή λευκού του μολύβδου υψηλής ποιότητας αναφέρεται από τον Διοσκουρίδη να γίνεται στην Κόρινθο, την Λακεδαιμονία και το νησί της Ρόδου. [20] Το λευκό του μολύβδου δίνει ένα λαμπερό λευκό χρώμα, πυκνό και με εξαιρετική καλυπτική ικανότητα, συνεργάζεται πολύ καλά με έλαια όμως εμφανίζει το σοβαρό πρόβλημα της υψηλής τοξικότητας. [39] Όταν το πιγμέντο χρησιμοποιηθεί με λάδια σε ελαιογραφίες και προστατευτεί με βερνίκια είναι ιδιαίτερα σταθερό, όμως, σε τεχνικές με βάση το νερό και σε τοιχογραφίες παρατηρούνται έντονες αμαυρώσεις που οφείλονται στον σχηματισμό θειούχου μολύβδου (γαληνίτης, PbS) ή διοξειδίου του μολύβδου (πλατνερίτη, PbO_2). [40] Στις τοιχογραφίες, η αμαύρωση σχετίζεται με την μετατροπή του ανθρακικού μολύβδου σε διοξείδιο του μολύβδου, διαδικασία που

³ Ο **λευκός μόλυβδος** είναι ο βασικός ανθρακικός μόλυβδος $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Είναι ένα σύνθετο άλας, που περιέχει ανθρακικά ιόντα και ιόντα υδροξειδίου. Ο λευκός μόλυβδος εμφανίζεται φυσικά ως ορυκτό και στο πλαίσιο αυτό είναι γνωστός ως υδροκερουσίτης.

ευνοείται από το αλκαλικό pH του υποστρώματος και ίσως την ύπαρξη ενώσεων με χλώριο. [40]

Άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται για το λευκό είναι τα **λευκά από ασβέστη**, διάφορες γαίες, ανθρακικό ασβέστιο σε διάφορες μορφές καθώς και το λευκό από οστά. Το ασβεστόνερο (*limewash*) παρασκευάζεται με έσβεση ασβέστου με μεγάλη ποσότητα νερού και χρησιμοποιείται εκτενώς στις νωπογραφίες. [28] Ο όρος **λευκή γαία** (*terra alba*) αναφέρεται συνήθως σε καθαρή και λεπτόκοκκη μορφή γύψου ωστόσο μπορεί να αναφέρεται και στον καολινίτη $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$. [28]

Για το **μαύρο**, οι περισσότερες ύλες που χρησιμοποιούνταν είχαν σαν βάση τον άνθρακα. Οι χρωστικές αυτές παράγονταν από σκόνη κάρβουνου, από καμένο ελεφαντόδοντο, από την υποστάθμη του κρασιού, την αιθάλη από καμένα ξύλα κ.α. [23, 24] Το μοναδικό μεταλλικό ορυκτό που έχει ανιχνευθεί είναι το οξειδίο του μαγγανίου πυρολουσίτης (MnO_2). [23, 24]

1.1.2. Πιγμέντα στον Μεσαίωνα, το Βυζάντιο και την Αναγέννηση

Κατά την διάρκεια του Μεσαίωνα και της Αναγέννησης συνέχισαν να χρησιμοποιούνται πολλές από τις χρωστικές της ελληνορωμαϊκής αρχαιότητας. Στην Ιταλία εμφανίζονται νέα πιγμέντα όπως η **ουλτραμαρίνη** (*ultramarine*), το **κίτρινο Νάπολης** $Pb_2Sb_2O_7$ (κίτρινο του αντιμονίου), το **κίτρινο μολυβδοκασσίτερου** (lead-tin yellow), διάφορες γαίες όπως η ούμπρα και η σιέννα ενώ, με βάση πρώτες ύλες εισαγωγής παρασκευάζονται και λάκκες φυσικής προέλευσης όπως το **Brazil** από το ξύλο του δέντρου *Caesalpinia*, το **καρμίνιο**, μια οργανική φυσική χρωστική που παράγεται από το έντομο κοχενίλη και το indian lac από το θηλυκό έντομο *Coccus lacca*, ενδημικό της Ινδίας. [41, 42, 43]

Οι δυτικοί καλλιτέχνες, από τον 14^ο μέχρι τον 17^ο μ.Χ. αιώνα είχαν πρόσβαση σε μία περιορισμένη γκάμα πιγμέντων που αριθμούσαν περί τα δεκαπέντε. Τα πιο συνηθισμένα ήταν τρία μπλε, ο αζουρίτης, η ουλτραμαρίνα και το μπλε του κοβαλτίου και πιθανόν τέσσερα κόκκινα, το ερυθρό του μολύβδου, το βερμιγιόν, ο αιματίτης και το καρμίνιο. Χρησιμοποιούνταν επίσης και άλλα απλά ορυκτά και γαίες για χρώματα όπως το κίτρινο και το καφέ. [44] Η υψηλή τιμή ορισμένων πιγμέντων, όπως της ουλτραμαρίνας περιόριζε ωστόσο ακόμα περισσότερο τις διαθέσιμες επιλογές για πολλούς καλλιτέχνες. Ο πειραματισμός στην χρήση βαφών οδήγησε στην διεύρυνση της χρωματικής παλέτας αν και τις περισσότερες φορές οι χρωστικές αυτές αποδεικνύονταν ασύμβατες με τα άλλα υλικά και με μικρότερες αντοχές. [44] Εκτός από την ζωγραφική τοιχογραφιών, πινάκων και εικόνων, οργανικά κι ανόργανα πιγμέντα χρησιμοποιούνταν εκτενώς και στην *ιστόρηση* των μεσαιωνικών χειρογράφων (manuscript illumination) τόσο στην Δύση όσο και στο Βυζάντιο. [45]. Από τον 18^ο αιώνα κάνουν την εμφάνιση τους και νέα συνθετικά πιγμέντα [46].

Στις βυζαντινές τοιχογραφίες χρησιμοποιούνται τα συνήθη φυσικά ορυκτά πιγμέντα και γαίες αλλά και συνθετικές χρωστικές, μόνα τους ή σε μίγματα για επίτευξη επιθυμητών αποχρώσεων. Έτσι, οι βασικές χρωστικές που έχουν ανιχνευθεί είναι κόκκινες και κίτρινες ώχρες (αιματίτης, λειμωνίτης, γκαιτίτης), κιννάβαρι και βερμιγιόν, κόκκινο του μολύβδου (μίνιο), πράσινες γαίες, ουλτραμαρίνα, αζουρίτης μαύρο του άνθρακα, λευκό ασβέστη, και λευκό του μολύβδου. [47, 48, 49, 50, 51, 52]

Ακολουθεί μια παρουσίαση της ιστορίας, των μεθόδων παρασκευής, των ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών ορισμένων πιγμέντων που χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς από τους καλλιτέχνες της μεσαιωνικής Ευρώπης και του Βυζαντίου αλλά και κατά την Αναγέννηση και τους ακόλουθους αιώνες.

Ο **αζουρίτης** (*azurite*) είναι βασικό ανθρακικό ορυκτό του χαλκού με φωτεινό μπλε χρώμα και τύπο $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Στα κοιτάσματα του βρίσκεται πάντα μαζί με μαλαχίτη και άλλα πλούσια σε χαλκό ορυκτά όπως ο κυπρίτης, ο τενορίτης και η χρυσόκολλα. [28] Το μπλε πιγμέντο του αζουρίτη ήταν το σημαντικότερο μπλε πιγμέντο στην ευρωπαϊκή ζωγραφική κατά τον Μεσαίωνα, την Αναγέννηση και μέχρι τον 18^ο μ.Χ. αιώνα ενώ η χρήση του στην αρχαία Αίγυπτο και τον Κλασικό κόσμο ήταν περιορισμένη. [53] Χρησιμοποιούνταν τόσο μόνο του όσο και σε μείγματα με άλλα πιγμέντα και ειδικότερα κίτρινου χρώματος όπως το lead-tin yellow, κίτρινες ώχρες και κίτρινες λάκκες για την επίτευξη πράσινων τόνων για δέντρα και τοπία. [53] Η διαδικασία παρασκευής του πιγμέντου περιλάμβανε λειοτρίβιση του ορυκτού και έκπλυση της σκόνης με νερό ή διαλύματα που περιείχαν σάπωνες, κόμμεα ή αλισίβα αλλά και μέλι και ιχθυόκολλα. [54] Το πιγμέντο του αζουρίτη μπορεί να αλλοιωθεί θερμικά ή/και χημικά, με συνηθέστερη τη χρωματική μεταβολή από μπλε σε πράσινο, λόγω μετατροπής του αζουρίτη σε μαλαχίτη ή σε κάποιο βασικό χλωρίδιο του χαλκού. Λιγότερο συχνή είναι η μετατροπή του αζουρίτη σε ενώσεις μαύρου χρώματος και συγκεκριμένα σε θειούχο χαλκό (κοβελλίτης, CuS) ή οξειδίο του χαλκού (τενορίτης, CuO). [55]

Το **λάπις λάζουλι** είναι ένα πέτρωμα αποτελούμενο από μίγμα ορυκτών, συνήθως ασβεσίτη, πυρίτη και κυρίως λαζουρίτη. Εμφανίζει μπλε χρώμα, με λαμπερούς κρυστάλλους πυρίτη και λευκές φλέβες λόγω του ασβεσίτη. Το σημαντικότερο κοιτάσμα του πετρώματος βρίσκεται στην κοιλάδα Kokcha στο Αφγανιστάν απ' όπου και εξορύσσεται για πάνω από 6000 χρόνια και βρίσκει χρήσεις στην κοσμηματοποιία, στην διακόσμηση αλλά και σαν πιγμέντο. [28, pp. 223-224] Το λάπις λάζουλι χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή του μπλε πιγμέντου που ονομάστηκε **ουλτραμαρίνα** (*ultramarine*) (**Εικ. 6**). Ο λαζουρίτης, $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S},\text{Cl})_2$, που περιέχεται στο πέτρωμα είναι το βασικό συστατικό του πιγμέντου. [56] Η συνήθης διαδικασία θραύσης, άλεσης και έκπλυσης του πετρώματος που ακολουθείται για την παραγωγή άλλων πιγμένων οδηγεί συνήθως σε προϊόν γκρι-μπλε χρώματος, που υπολείπεται σε καθαρότητα και βάθος χρώματος, εκτός κι αν το πέτρωμα είναι υψηλής ποιότητας και περιεκτικότητας σε λαζουρίτη. Τέτοια πιγμέντα ουλτραμαρίνας έχουν ανιχνευθεί σε βυζαντινά χειρόγραφα του 6^{ου} - 12^{ου} μ.Χ. αιώνα. [56] Η μέθοδος παραγωγής του πιγμέντου βελτιώθηκε από το 1200 μ.Χ. και η χρήση ουλτραμαρίνας υψηλής ποιότητας γενικεύεται στην Ευρώπη τον 14^ο και 15^ο μ.Χ. αιώνα, ειδικά σε *ιστορημένα χειρόγραφα* (illuminated manuscripts) και ιταλικούς πίνακες. [56] Λόγω της σπανιότητας του πετρώματος και της χρονοβόρας και δύσκολης διεργασίας για την

παραγωγή καλής ποιότητας ουλτραμαρίνας η τιμή της ήταν αντίστοιχη του χρυσού και οι καλλιτέχνες την χρησιμοποιούσαν μόνο στις απεικονίσεις ιδιαίτερα σημαντικών θρησκευτικών θεμάτων όπως π.χ. στα ενδύματα της Παρθένου. [56] Άλλωστε, η υψηλή τιμή του πιγμέντου οδήγησε τον 19^ο αιώνα σε προσπάθειες παρασκευής συνθετικής ουλτραμαρίνας με προσιτό κόστος, σύνθεση που επετεύχθη από τον Γάλλο χημικό Guimet, ο οποίος και βραβεύθηκε για αυτήν το 1828. [57] Το μπλε χρώμα της ουλτραμαρίνας είναι λαμπερό και ιδιαίτερα σταθερό στην ηλιακή ακτινοβολία, χωρίς μεταβολή της έντασης του με την πάροδο του χρόνου. [58] Έχουν αναφερθεί ωστόσο περιπτώσεις ξεθωριάσματος του χρώματος σε ζωγραφικά έργα που φαίνεται να σχετίζονται με την απελευθέρωση και μετατροπή των χρωμοφόρων από το κρυσταλλικό πλέγμα, τόσο σε όξινο όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον. [59] Τα χρωμοφόρα στα οποία οφείλεται το χρώμα του λάπης λάζουλι και των πιγμένων ουλτραμαρίνας είναι μικρά μόρια θείου όπως το S₃ (κίτρινο) και S₄ (κόκκινο) καθώς και οι ανιοντικές ρίζες S₂⁻ (κίτρινο), S₃⁻ (μπλε) και S₄⁻ (κόκκινο) τα οποία βρίσκονται στις κοιλότητες του κρυσταλλικού πλέγματος του σοδαλίτη. [58]



Εικόνα 6: Κομμάτι πετρώματος λάπης λάζουλι όπου φαίνονται οι ζώνες ασβεστίτη και οι κρύσταλλοι πυρίτη [60] και στην διπλανή εικόνα, σκόνη πιγμέντου φυσικής ουλτραμαρίνας [61].

Το **verdigris** (σε μεσαιωνικά κείμενα *viride Graecum* → *verd/vert de Grèce* απ' όπου πιθανότατα και το «verdigris») είναι ένας γενικός όρος για να περιγράψει συνθετικά μπλε και πράσινα πιγμέντα με βάση τον χαλκό. [28, p. 391] (**Εικ. 7**).



Εικόνα 7: Verdigris από συνταγή που αναφέρεται στο *Mappae Clavicula* [64]

Οι φιλολογικές πηγές αναφέρουν ότι χρησιμοποιούνταν συχνά ως πιγμέντο κατά την αρχαιότητα αλλά και κατά τον Μεσαίωνα και την Αναγέννηση. Έχει ανιχνευθεί σε έργα ευρωπαϊκών καλλιτεχνών από τον 13^ο έως τον 19^ο μ.Χ. αιώνα και συχνότερα σε πίνακες του 15^{ου} - 17^{ου} αιώνα, μόνο του ή μαζί με άλλα πιγμέντα όπως το λευκό του μολύβδου και το

Lead-tin Yellow. [62] Η διαδικασία παραγωγής του verdigris αναφέρεται από τους αρχαίους Έλληνες και Ρωμαίους συγγραφείς και στην συνέχεια σε παραλλαγές σε διάφορα μεσαιωνικά κείμενα. Αν και οι μέθοδοι, οι συνθήκες και τα συστατικά των διάφορων συνταγών διαφοροποιούνται ως ένα βαθμό, η βάση της παραγωγής είναι η διάβρωση χαλκού ή κραμάτων του από καρβοξυλικά οξέα, συνήθως από οξικό οξύ (από ξύδι). [63]. Το μέταλλο τοποθετούνταν πάνω από δοχεία που περιείχαν ξύδι και διαβρωνόταν από την δράση των ατμών του οξικού οξέος ή, σε παραλλαγές, εμβαπτιζόταν στο ξύδι και το σχηματιζόμενο πιγμέντο συλλεγόταν μετά από την εξάτμιση του ξυδιού. [63] Εκτός από τις συνταγές που αναφέρονται στην παρασκευή του πιγμέντου υπάρχουν και άλλες που περιγράφουν τις διαδικασίες καθαρισμού και ανακρυστάλλωσης του με σκοπό την υψηλότερη ποιότητα του παραγόμενου πιγμέντου. [64] Η σύσταση του πιγμέντου διαφοροποιείται ανάλογα με τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν και τις διαδικασίες που ακολουθήθηκαν κατά την παρασκευή του και κατά συνέπεια το χρώμα του κυμαίνεται από πρασινωπό έως πράσινο-μπλε. [64] Υπάρχουν δύο κατηγορίες verdigris, το ουδέτερο (neutral) και το βασικό (basic). Το ουδέτερο αναφέρεται στα άλατα $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ενώ το βασικό σε μια ομάδα οξικών υδροξυ-αλάτων του χαλκού (II) με γενικό τύπο $x\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot y\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, όπου x,y,z αριθμοί που καθορίζουν την σύσταση κάθε φάσης. [65] Το χρώμα του συχνά αλλοιώνεται με την πάροδο του χρόνου, τείνοντας προς το καφέ, ωστόσο το φαινόμενο δεν είναι συστηματικό κι έτσι μπορεί στο ίδιο έργο να συνυπάρχουν περιοχές με αλλοιωμένο και μη αλλοιωμένο χρώμα. [66] Επίσης, υπάρχουν περιπτώσεις μεσαιωνικών έργων ή έργων που έχει χρησιμοποιηθεί η τεχνική της τέμπρας στα οποία το πιγμέντο έχει διατηρήσει το αυθεντικό του χρώμα. Αντίθετα το φαινόμενο είναι εντονότερο όταν το πιγμέντο χρησιμοποιείται με λάδια (ελαιογραφία). [66]

Οι **πράσινες γαίες** (terre verte) είναι πιγμέντα που προέρχονται από διάφορα ορυκτά, κυρίως κελαδονίτη και γλαυκονίτη. Μαζί με τον μαλαχίτη και το verdigris είναι από τα πρώτα πιγμέντα πράσινου χρώματος που χρησιμοποιήθηκαν. [67] Ήδη από την αρχαιότητα οι Ρωμαίοι τα χρησιμοποιούσαν στις νωπογραφίες ενώ από τον Μεσαίωνα η βασικότερη χρήση τους εντοπίζεται ως υπόστρωμα των θερμών τόνων της σάρκας. [67] Ο κελαδονίτης και ο γλαυκονίτης ανήκουν στην ομάδα των μαρμαρυγιών (micas) και οι χημικοί τους τύποι μπορούν να γραφούν ως $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ και $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ αντίστοιχα. [68] Και τα δύο ορυκτά δίνουν χρώματα που κυμαίνονται από ψυχρές αποχρώσεις του μπλε-πράσινου έως πιο ζεστές κίτρινου-λαδί με το χρώμα να καθορίζεται σε πολλές περιπτώσεις από την αναλογία δισθενών και

τριθενών ιόντων σιδήρου. [68] Παρότι η χημική σύσταση των δύο ορυκτών είναι παραπλήσια, οι γεωλογικές διαδικασίες σχηματισμού τους είναι διαφορετικές: ο κελαδονίτης βρίσκεται σε αρκετά καθαρή μορφή σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα ενώ ο γλαυκονίτης σε μορφή μικρών πρασινωπών κόκκων (πράσινη άμμος) σε θαλάσσια ιζηματογενή πετρώματα. [69] Στις πράσινες γαίες μπορεί να περιέχονται και πρασινωπά ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, του σερπεντίνη, χλωρίτες και πυρόξενοι τα οποία επηρεάζουν το χρώμα του πιγμέντου. [69] Αν και η χροιά τους δεν είναι τόσο έντονη όσο του μαλαχίτη και αζουρίτη, τα πιγμέντα πράσινων γαιών εμφανίζουν πλεονεκτήματα όπως το ότι είναι σταθερά ηλιακή ακτινοβολία και στον αέρα, συμβατά με όλα τα ζωγραφικά μέσα και όλα τα υπόλοιπα πιγμέντα, ευρέως διαθέσιμα και με εύκολη διαδικασία παρασκευής αλλά και μη τοξικά. [70]



Εικόνα 8: Αριστερά, κελαδονίτης από την Ιταλία (Monte Baldo) και δεξιά γλαυκονίτης (πράσινη άμμος) από τις ΗΠΑ. [70]

Το οξείδιο του μολύβδου (II,IV) με χημικό τύπο $2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$ (ή Pb_3O_4), γνωστό και ως **κόκκινος μολύβδος** θεωρείται ένα από τα πρώτα συνθετικά πιγμέντα, αν και υπάρχει και ως ορυκτό που λέγεται μίνιο, ονομασία που χρησιμοποιείται ορισμένες φορές και για το ίδιο το συνθετικό πιγμέντο. [28, p. 235] (**Εικ. 9**).



Εικόνα 9: Πιγμέντο κόκκινου μολύβδου σε σκόνη [33]

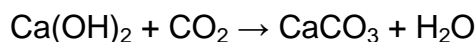
Η παραγωγή του με έψηση λευκού του μολύβδου ($2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$) αναφέρεται ήδη από τον Βιτρούβιο και τον Διοσκουρίδη ενώ στην Κίνα η παραγωγή του από μεταλλικό μολύβδο ανάγεται στον 5^ο π.Χ. αιώνα. [71] Η ευρεία χρήση του πιγμέντου εντοπίζεται κατά τον Μεσαίωνα, κυρίως στις διακοσμήσεις και στην ζωγραφική χειρογράφων αλλά και στην πολυχρωμία γλυπτών, σε πίνακες και σπανιότερα σε τοιχογραφίες. Στην Κίνα, κατά την περίοδο 5^{ου} - 9^{ου} μ.Χ. αιώνα, χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ζωγραφική τοιχογραφιών ενώ

η χρήση του διαπιστώνεται και σε άλλες περιοχές την Κεντρικής Ασίας (Tun Huang, 10^{ος} - 11^{ος} μ.Χ. αιώνας), την Ιαπωνία (ναός Horyuji, 7^{ος} - 8^{ος} μ.Χ. αιώνας) και μεταγενέστερα στην Ινδία και αλλού. [71] Ήδη από την εποχή του Cennino Cennini (15^{ος} αιώνας) είχαν παρατηρηθεί οι χρωματικές αλλοιώσεις του κόκκινου μολύβδου, είτε με την μορφή ξεθωριάσματος του χρώματος είτε, κυρίως, με την αμαύρωση του. Οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στις αλλοιώσεις αυτές δεν είναι ξεκάθαροι ωστόσο φαίνεται ότι επιδρούν τόσο περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η υγρασία, η ακτινοβολία, οι ρύποι και η μικροβιακή δραστηριότητα όσο και ενδογενείς, όπως το είδος του φορέα του χρώματος, η αλληλεπίδραση με άλλα πιγμέντα και η ζωγραφική τεχνική. [72] Η αμαύρωση που παρατηρείται σε τοιχογραφίες που έχουν εκτελεστεί με την τεχνική του fresco και άλλες παρόμοιες τεχνικές οφείλεται στον σχηματισμό μαύρων ορυκτών, κυρίως πλατνερίτη (β-PbO₂) και γαληνίτη (PbS) ενώ σε τεχνικές που χρησιμοποιείται οργανικός φορέας, όπως ζωική κόλλα ή λάδι ο κόκκινος μολύβδος μπορεί να μετατραπεί σε ανθρακικό μολύβδο (PbCO₃), προκαλώντας αποχρωματισμούς. [72, 73]

1.2. Ζωγραφικές τεχνικές τοιχογραφιών

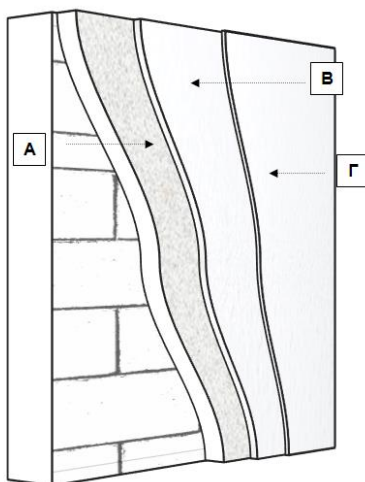
1.2.1. Fresco (Νωπογραφία)

Η νωπογραφία είναι μια μέθοδος τοιχογραφίας κατά την οποία τα πιγμέντα προστίθενται σε απλό νερό και εφαρμόζονται απευθείας στην νωπή επιφάνεια ασβεστοκονιάματος. [74, pp. 224-226] Καθώς ο τοίχος στεγνώνει, το υδροξείδιο του ασβεστίου που περιέχεται στο κονίαμα ενανθρακώνεται από το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας ανθρακικό ασβέστιο σύμφωνα με την αντίδραση:



Κατά την διαδικασία αυτή τα πιγμέντα ενσωματώνονται στο κονίαμα, σχηματίζοντας ένα διάφανο, υαλώδες στρώμα στην επιφάνεια. [74, pp. 224-226] Στην τεχνική της νωπογραφίας, το υλικό που χρησιμοποιείται για την χρώση δεν εμπίπτει στον τυπικό ορισμό του χρώματος, υπό την έννοια ότι δεν περιέχει κάποιο συνδετικό υλικό το οποίο με την ξήρανση του να δημιουργεί τον υμένα του χρώματος. Το νερό δεν έχει συνδετικές ιδιότητες και δρα απλά σαν φορέας για να αραιώσει το χρώμα και να επιτρέψει την ευκολότερη εφαρμογή του ενώ στην συνέχεια εξατμίζεται. Η σύνδεση των χρωστικών με το επίχρισμα είναι το αποτέλεσμα μιας χημικής διαδικασίας που οδηγεί στην μηχανική συγκράτηση των σωματιδίων της χρωστικής από το σχηματιζόμενο ανθρακικό ασβέστιο. Το επίχρισμα επιτελεί ουσιαστικά τριπλό ρόλο, ως επιφάνεια εφαρμογής του χρώματος,

υπόστρωμα και συνδετικό μέσο. [44, pp. 15-19] Την περίοδο της Ιταλικής Αναγέννησης παρατηρούνται ορισμένες καινοτομίες στην τεχνική της νωπογραφίας όπως η προσθήκη μικρών ποσοτήτων ασβέστη ή ασβεστόνερου στο μίγμα του χρώματος. [39, p. 336] Για την εκτέλεση της τοιχογραφίας ο τοίχος προετοιμαζόταν ώστε η επιφάνεια του να γίνει λεία, επίπεδη και λευκή. Αρχικά πραγματοποιούνταν προσεκτικό τρίψιμο και ύγρανση. Στην συνέχεια εφαρμόζονταν στρώματα κονιάματος διαφορετικής σύστασης σε ασβέστη, νερό και αδρανή. Κάθε διαδοχικό στρώμα περιείχε όλο και μεγαλύτερο ποσοστό ασβέστη, αυξάνοντας την συνδετική ισχύ του κονιάματος. Το πρώτο στρώμα κονιάματος που εφαρμοζόταν περιείχε πιο χονδρόκοκκα αδρανή και είχε αδρό φινίρισμα (*arriccio*) ενώ το τελικό στρώμα ήταν πιο λεπτόκοκκο (*intonacco*) και πάνω του γινόταν συνήθως η τοιχογραφία (**Σχήμα 1**). [74, pp. 224-226]



Σχήμα 1: Διαδοχικά στρώματα κονιαμάτων προετοιμασίας της επιφάνειας για εκτέλεση νωπογραφίας.
A: *arriccio*, B: *intonacco*, Γ: *intonachino*.

Ορισμένες φορές, ειδικά στις ρωμαϊκές νωπογραφίες και σπάνια στις αναγεννησιακές, εφαρμοζόταν και ένα επιπλέον στρώμα κονιάματος, ακόμα πιο λεπτόκοκκου (*intonachino*). Κάθε στρώμα έπρεπε να διατηρείται νωπό μέχρι την εφαρμογή του επόμενου. [74, pp. 224-226] [44, pp. 16-19] Καθότι πολλές φορές οι νωπογραφίες είναι μεγάλης κλίμακας, το επιφανειακό στρώμα, το *intonacco*, εφαρμόζεται συνήθως κατά τμήματα ώστε ο καλλιτέχνης να προλαβαίνει να ολοκληρώσει την ζωγραφική σε κάθε τμήμα πριν το στρώμα στεγνώσει. Τα τμήματα αυτά αποκαλούνται *giornate*, αντιστοιχούν σε ζωγραφική εργασία μιας ημέρας και τα όρια τους μπορούν να διακριθούν με προσεκτική παρατήρηση του ζωγραφικού έργου. [44, pp. 16-19]

Ο αριθμός των πιγμένων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο *buon fresco* είναι περιορισμένος διότι πολλά από αυτά όπως ο λευκός και ο κόκκινος μόλυβδος, ο μαλαχίτης, ο αζουρίτης και διάφορα οργανικά πιγμένα είναι ασύμβατα με το υψηλής αλκαλικότητας υπόστρωμα. [75] Αντιθέτως, συμβατά με την τεχνική πιγμένα (lime-proof) είναι οι πράσινες και κόκκινες γαίες, το αιγυπτιακό μπλε, ο αζουρίτης, ο αιματίτης, ο γκαιτίτης, το λάπις λάζουλι (ουλτραμαρίνα), το μαύρο του άνθρακα κ.α. [76]

Η τεχνική της νωπογραφίας θεωρείται ότι χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τους καλλιτέχνες των Αιγαιακών πολιτισμών της Εποχής του Χαλκού στις τοιχογραφίες που βρέθηκαν στα Μινωικά και Μυκηναϊκά κέντρα της Κνωσού, της Τίρυνθας, των Μυκηνών, του Ορχομενού, της Πύλου και αλλού. [77] Σε ρωμαϊκές τοιχογραφίες, οι οποίες συχνά θεωρούνται από τεχνικής σκοπιάς ως πρόδρομοι των αναγεννησιακών *fresci*, έχουν ανιχνευθεί πιγμένα ασύμβατα με την τεχνική καθώς και ίχνη οργανικών συνδετικών όπως αυγό και γαλάκτωμα κεριού μέλισσας, αλλά κυρίως δεν εντοπίζονται τα χαρακτηριστικά *giornate*. [75] Το *buon fresco* ως τεχνική στην οποία (i) η ζωγραφική γίνεται στο νωπό *intonaco*, (ii) δεν χρησιμοποιείται κάποιο συνδετικό μέσο στα χρώματα και (iii) το έργο εκτελείται ανά ημερήσια τμήματα (*giornate*) εμφανίζεται πρώτη φορά στη Ιταλία του 13^{ου} αιώνα, σε τοιχογραφίες όπως αυτές της Βασιλικής του Αγίου Φραγκίσκου της Ασίζης. [78]

1.2.2. *Fresco secco* (ζωγραφική «επί ξηρού»)

Στην τεχνική του *fresco secco* η ζωγραφική πραγματοποιείται στην επιφάνεια ασβεστιτικού κονιάματος που έχει στεγνώσει. Το προηγούμενο βράδυ και το πρωινό της ημέρας εκτέλεσης του έργου, η επιφάνεια διαβρέχεται με ασβεστόνερο μέχρι κορεσμού και τα χρώματα εφαρμόζονται όσο είναι ακόμη υγρή. [79] Τα χρώματα που χρησιμοποιούνται είναι πιγμένα σε νερό και ασβεστόνερο αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πιγμένα με κάποιο οργανικό συνδετικό μέσο όπως η καζεΐνη. [79] Η επιφάνεια στην οποία εφαρμόζεται το χρώμα είναι ήδη ενανθρακωμένη, έχοντας σχηματίσει στρώμα ανθρακικού ασβεστίου. Το νερό που βρίσκεται στο χρώμα απορροφάται μερικώς από την επιφάνεια, εξασφαλίζοντας την προσκόλληση του πιγμένου, ενώ με την εξάτμισή του δημιουργείται ένα δεύτερο στρώμα ανθρακικού ασβεστίου σημαντικά μικρότερου πάχους τόσο από το πρώτο αλλά όσο και από αυτό που παρατηρείται σε τοιχογραφίες *buon fresco*, διότι το υδροξείδιο του ασβεστίου που ενανθρακώνεται προέρχεται κυρίως από το ίδιο το χρώμα και όχι από το υποκείμενο επίχρισμα. [80] Ο όρος *secco* χρησιμοποιείται και με ευρύτερη σημασία για να συμπεριλάβει όλες εκείνες τις ξηρές τεχνικές τοιχογράφησης όπως η

συμπλήρωση λεπτομερειών με τέμπερα σε μια ήδη στεγνή τοιχογραφία fresco. [39] Η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και για την εφαρμογή πιγμέντων, όπως αυτών του χαλκού, τα οποία είναι ασύμβατα με το αλκαλικό περιβάλλον που δημιουργεί το υδροξείδιο του ασβεστίου. [44]

1.2.3. Η τεχνική των βυζαντινών τοιχογραφιών («βυζαντινό fresco»)

Στις βυζαντινές τοιχογραφίες η επιφάνεια προετοιμαζόταν συνήθως με δύο στρώματα επιχρίσματος (*arriccio* και *intonaco*) συνολικού πάχους μέχρι 3 cm. Τα επιχρίσματα παρασκευάζονταν από ασβέστη ο οποίος αναμειγνυόταν με άμμο, μαρμαρόσκονη ή θραυσμένα κεραμικά που λειτουργούσαν ως πληρωτικά υλικά ενώ χρησιμοποιούνταν και ινώδη υλικά φυτικής προέλευσης όπως άχυρο, λινάρι και κάνναβη ως συνδετικά. [81, 82] Η χρήση ινωδών συστατικών όπως το άχυρο φαίνεται ότι περιορίζε επίσης και την υπέρμετρη συστολή του επιχρίσματος κατά την ξήρανση του αλλά και διατηρούσε για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα την υγρασία στο νωπό επίχρισμα. [83, 84] Πάνω στο δεύτερο στρώμα του επιχρίσματος, στο *intonaco*, σχεδιάζόταν με κόκκινο πιγμέντο ένα γρήγορο προκαταρκτικό σχέδιο (*sinopia*) της σύνθεσης και ξεκινούσε η ζωγραφική βάσει του σχεδίου. [85] Τα φωτοστέφανα των μορφών σχεδιάζονταν με διαβήτη ενώ για τα υφάσματα και τις πτυχώσεις χαράσσονταν αρχικά οδηγοί και στην συνέχεια απλώνονταν διαδοχικά στρώματα χρωμάτων, από το πιο σκούρο (*προπλασμός*) στο πιο ανοιχτόχρωμο. Τελευταία ζωγραφίζονταν τα πρόσωπα και οι σάρκες των μορφών, συνήθως με την τεχνική της ξηρογραφίας. [85] Δεν υπάρχουν στοιχεία που να πιστοποιούν την μεταφορά του σχεδίου στην επιφάνεια με διάτρηση χάρτινων σχεδίων (*cartoons*) και σκόνη άνθρακα, όπως συνέβαινε στην Ιταλία από τον 15^ο μ.Χ. αιώνα. [85] Η πρακτική αυτή υιοθετείται κυρίως από τους μεταβυζαντινούς ζωγράφους οι οποίοι και χρησιμοποιούν τέτοια σχέδια εργασίας (*ανθίβολα*) για την αναπαραγωγή των εικονογραφικών θεμάτων. [86] Μια άλλη διαφοροποίηση των βυζαντινών μνημειακών τοιχογραφιών από τις αναγεννησιακές είναι ότι εκτελούνταν κυρίως ανά οριζόντια τμήματα κατάλληλου ύψους (*pontate*) σε αντίθεση με τα fresco της Ιταλικής Αναγέννησης στα οποία αναγνωρίζονται εύκολα τα *giornate* υποδηλώνοντας την ολοκλήρωση της τοιχογράφησης κατά μικρά τμήματα, όσο το επίχρισμα ήταν ακόμα νωπό. [85] Η εκτέλεση των βυζαντινών τοιχογραφιών ξεκινούσε μεν σε νωπό επίχρισμα (*al fresco*) όμως ολοκληρωνόταν σε στεγνό (*al secco*), χρησιμοποιώντας κάποια τεχνική τέμπερας για την προσθήκη λεπτομερειών ή την πραγματοποίηση αλλαγών. [84, 87] Τα πιγμέντα για τις τεχνικές fresco χρησιμοποιούνταν και μαζί με οργανικά συνδετικά μέσα όπως ασπράδια, κρόκους και ολόκληρα αυγά, καζεΐνη,

ζωικές κόλλες, άλευρα, ρητίνες, κήρους κ.α. Η ζωγραφική των αγιογραφιών από τον Μανουήλ Πανσέληνο στο Πρωτάτο του Αγίου Όρους για παράδειγμα, ξεκίνησε σε νωπό επίχρισμα με χρώματα με ασβεστόνερο και αυγό ή ζωική κόλλα και ολοκληρώθηκε σε στεγνό επίχρισμα με ασβεστόνερο και το ίδιο συνδετικό μέσο. [84] Ακόμα, στις Βυζαντινές αλλά και τις μεταβυζαντινές τοιχογραφίες ορισμένα στοιχεία όπως τα φωτοστέφανα των αγίων και λεπτομέρειες των ενδυμάτων συχνά επιχρυσώνονταν. Μικρά κομμάτια φύλλου χρυσού στερεώνονταν στις επιθυμητές περιοχές της επιφάνειας χρησιμοποιώντας κάποια συγκολλητική ουσία με βάση ξηραίνόμενα έλαια ή/και φυσικές ρητίνες. [88] Άλλωστε ο χρυσός, λόγω του συμβολισμού και της σύνδεσης του με το θεϊκό φως αποτελούσε πάντα αναπόσπαστο κομμάτι της Βυζαντινής εικονογραφίας.⁴ [88]

Στην μεταβυζαντινή μνημειακή ζωγραφική εντοπίζονται ορισμένες ιδιαιτερότητες που αφορούν τόσο τα υλικά όσο και την εφαρμογή τους. Για παράδειγμα, ενώ στις βυζαντινές τοιχογραφίες χρησιμοποιούνται κυρίως πράσινες γαίες για την απόδοση των πράσινων τόνων των ενδυμάτων, στις μεταβυζαντινές παρατηρείται η χρήση πράσινων πιγμέντων του χαλκού όπως το *verdigris* και ο μαλαχίτης τα οποία δίνουν εντονότερες και πιο κορεσμένες αποχρώσεις. [89] Μια ακόμα σημαντική διαφορά εντοπίζεται στα καστανέρυθρα ενδύματα όπου στα μεταβυζαντινά έργα η υποζωγράφιση γίνεται με καθαρό αιματίτη αναμεμιγμένο με κιννάβαρι στα πρώτα φώτα και στα τελικά χρησιμοποιείται καθαρό κιννάβαρι ενώ στα βυζαντινά η υποζωγράφιση γίνεται με κόκκινη ώχρα, τα πρώτα φώτα με κιννάβαρι και τα δεύτερα με μίνιο. [89] Διαφοροποιήσεις εντοπίζονται επίσης και στον διαχωρισμό των τοιχογραφιών σε ζώνες όπου στις βυζαντινές είναι συνήθως δύο, μια ανώτερη μπλε χρώματος και μεγαλύτερη σε έκταση και μια κατώτερη σε λαδί-πράσινο. Στις μεταβυζαντινές τοιχογραφίες παρατηρείται μια προτίμηση για διαχωρισμό σε τρεις ζώνες, μια ανώτερη μπλε χρώματος, μια μεσαία πράσινου χρώματος και μεγαλύτερης έκτασης και μια κατώτερη καφέ χρώματος, επιλογή η οποία εκτός από τον συμβολικό της χαρακτήρα σχετίζεται και με περιορισμό της χρήσης των πιο ακριβών μπλε πιγμέντων. [89]

1.2.4. Άλλες ζωγραφικές τεχνικές

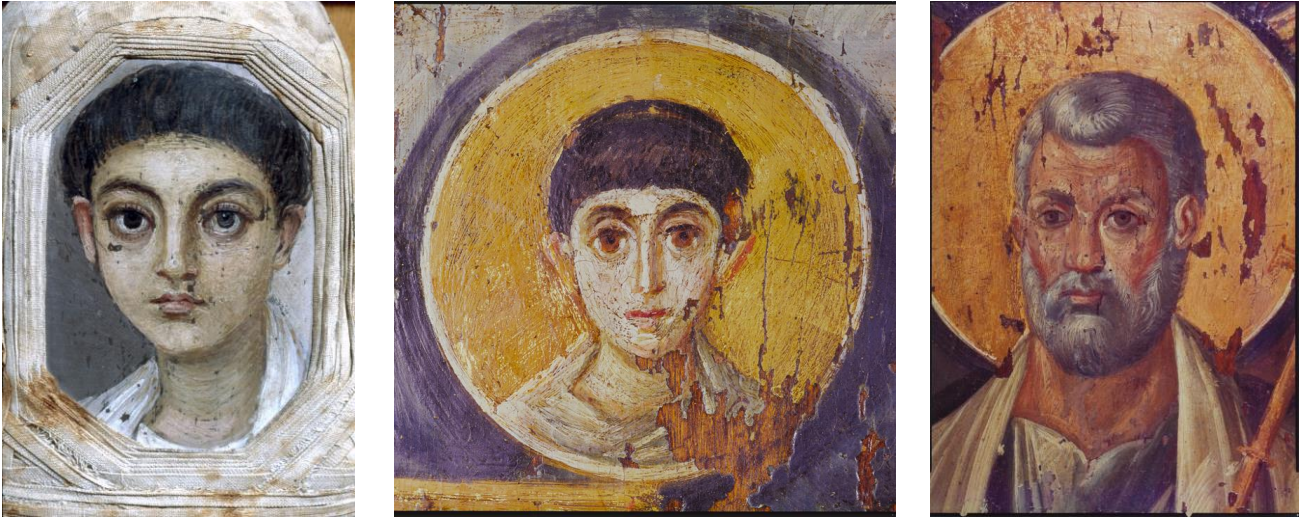
Στην ζωγραφική με **τέμπρα** ο φορέας του χρώματος είναι ένα γαλάκτωμα. Το νερό μπορεί να δημιουργήσει γαλάκτωμα κατά την ανάμειξη του με έλαια, ρητίνες, κεριά κλπ. Φυσικά γαλακτώματα υπάρχουν και στο γάλα και τα αυγά τα οποία μπορούν να

⁴ Στην παρούσα εργασία μελετάται η βυζαντινή και μεταβυζαντινή ζωγραφική, όπως αυτή εκφράστηκε στην δημιουργία μνημειακών τοιχογραφιών. Για τα υλικά και τις τεχνικές της ζωγραφικής εικόνων υπάρχει πληθώρα μελετών, βλ. ενδεικτικά «A Byzantine Text on the Technique of Icon Painting» των Georgi R. Parpulov, Irina V. Dolgikh και Peter Cowe στο *Dumbarton Oaks Papers*, Vol. 64 (2010)

χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία χρωμάτων τέμπερας (τέμπερα καζεΐνης και αυγοτέμπερα). Ειδικότερα ο κρόκος του αυγού περιέχει περίπου 20% έλαια και συνδυάζεται συχνά με λινέλαιο, νέφτι, κόμμα κ.α. Το γαλάκτωμα μπορεί να αραιωθεί με προσθήκη νερού για να αποκτήσει την επιθυμητή πυκνότητα. [90, 91] Στην πράξη, η αυγοτέμπερα με χρήση κρόκου ή και ολόκληρου αυγού ήταν η πιο συνηθισμένη τεχνική ζωγραφικής στην Ευρώπη μέχρι και τα τέλη του 15^{ου} αιώνα ενώ η χρήση της τέμπερας καζεΐνης δεν φαίνεται να πιστοποιείται πριν τον 18^ο αιώνα. [92] Αξίζει να σημειωθεί ότι πιγμέντα που περιέχουν θείο, όπως το βερμιγιόν και η συνθετική ουλτραμαρίνα μπορεί να αποσυντεθούν όταν χρησιμοποιηθούν με αυγοτέμπερα λόγω της αντίδρασης τους με τις ενώσεις αζώτου και θείου του αυγού και τον σχηματισμό υδρόθειου. [93] Η τεχνική της τέμπερας με διάφορα συνδετικά ζωικής ή φυτικής προέλευσης ήταν η βασική ζωγραφική τεχνική στην Αρχαία Αίγυπτο ενώ φαίνεται ότι χρησιμοποιούνταν και στην κλασική Ελλάδα αν και δεν έχουν διατηρηθεί δείγματα έργων παρά μόνο αναφορές από τους κλασσικούς συγγραφείς. [93] Στην Βυζαντινή και μεταβυζαντινή ζωγραφική η τέμπερα χρησιμοποιείται στην ζωγραφική των ξύλινων εικόνων [94, 95] αλλά και στις τοιχογραφίες για την προσθήκη λεπτομερειών *a secco* ή την πραγματοποίηση αλλαγών. [84, 87]

Η **εγκαυστική** μέθοδος ζωγραφικής έχει χρησιμοποιηθεί σε τοιχογραφίες αλλά και στην ζωγραφική πινάκων σε ξύλο ή καμβά, σε κεραμικά, στην πολυχρωμία μαρμάρινων γλυπτών και σε άλλα υλικά. Ως μέθοδος ήταν γνωστή κατά την κλασική αρχαιότητα και συνέχισε να χρησιμοποιείται από τους Βυζαντινούς ωστόσο εγκαταλείπεται σταδιακά κατά τον Μεσαίωνα και αντικαθίσταται από την τεχνική του *fresco* για τις τοιχογραφίες και την ζωγραφική με τέμπερα και την ελαιογραφία για τους πίνακες. [96] Η ακριβής σύσταση της μπογιάς που χρησιμοποιούνταν στην εγκαυστική δεν είναι γνωστή ωστόσο πιθανότατα αποτελούνταν από θερμασμένο κερί μέλισσας ή μείγμα κεριού με ρητίνη στο οποίο είχε προστεθεί χρωστική ενώ έχει προταθεί και μια «ψυχρή μέθοδος» με χρήση γαλακτώματος από κερί μέλισσας επεξεργασμένο με καυστική ουσία. [96] Τα πρώτα σωζόμενα παραδείγματα έργων εγκαυστικής ζωγραφικής είναι τα νεκρικά πορτρέτα Φαγιούμ (*Fayum*) που ανακαλύφθηκαν στην Αίγυπτο και χρονολογούνται στην περίοδο 1^{ου} - 4^{ου} μ.Χ. αιώνα. [97] Τα περισσότερα από τα αυτά είναι φτιαγμένα σε ξύλο, με τεχνοτροπία που ακολουθεί την Ελληνιστική ζωγραφική παράδοση και θεωρούνται ως πρόδρομοι της τέχνης των Βυζαντινών εικόνων. [97, 98] Η εγκαυστική χρησιμοποιείται στην βυζαντινή ζωγραφική μέχρι και το τέλος του 7^{ου} αιώνα. Δείγματα της τεχνικής εντοπίζονται σε τοιχογραφίες στην Ιερά Μονή Αγίας Αικατερίνης στο Όρος Σινά και σε άλλους βυζαντινούς ναούς της Αιγύπτου

[97, 99] αλλά και σε εικόνες, κυρίως από την περίοδο πριν την Εικονομαχία, όπως αυτές του Χριστού Παντοκράτορα, του Αγίου Πέτρου και της Παρθένου, επίσης από το Σινά. [98] (Εικ. 10)



Εικόνα 10: Αριστερά: πορτραίτο Φαγιούμ έφηβου αγοριού, ενσωματωμένο σε μούμια, 100-120 μ.Χ., Αίγυπτος, συλλογή Βρετανικού μουσείου [200]. Κέντρο και δεξιά: λεπτομέρειες από την εικόνα του Αγίου Πέτρου από την Μονή Αγίας Αικατερίνης Σινά, εγκαυστική σε ξύλο 6^{ος} μ.Χ. αιώνας [201]

2. Απαρχές και εξέλιξη της τέχνης των τοιχογραφιών

2.1. Βραχογραφίες

Τα πρώτα δείγματα της ζωγραφικής τέχνης μπορούν να εντοπιστούν στις βραχογραφίες που δημιούργησαν οι τροφοσυλλέκτες - κυνηγοί της Νεότερης Παλαιολιθικής εποχής, 35.000 - 10.000 πριν, όπως αυτές έχουν διατηρηθεί στις εσωτερικές παρειές των σπηλαίων. [100] Αν και θεωρείται ότι οι πρώτες αυτές ζωγραφικές παραστάσεις με τη μορφή βραχογραφιών σχετίζονται με την άφιξη στον ευρωπαϊκό χώρο των πρώτων ανατομικά σύγχρονων ανθρώπων (*Homo Sapiens Sapiens*), πρόσφατες μελέτες ραδιοχρονολόγησης δείχνουν ότι ορισμένες βραχογραφίες χρονολογούνται ακόμη και 20.000 χρόνια πριν την άφιξη του *Homo Sapiens* και μπορούν να αποδοθούν στους *Neanderthal*. [101] Τα γνωστότερα κέντρα αυτής της τέχνης είναι η Γαλλία και η Ισπανία όπου βραχογραφίες έχουν ανακαλυφθεί σε σπήλαια όπως τα Σωβέ, Λασκώ, Νιό και Siega Verde και Αλταμίρα αντίστοιχα αλλά και σε άλλες ηπείρους όπως στην Νότια Αφρική, στην Βόρεια και την Λατινική Αμερική (Καλιφόρνια, Τέξας, Αριζόνα, Βραζιλία Αργεντινή) στην Αυστραλία και σε άλλα μέρη του κόσμου. [102] Στις βραχογραφίες απεικονίζονται κυρίως μορφές ζώων όπως λιοντάρια, βουβάλια, βίσωνες, άλογα, μαμούθ αλλά και σύμβολα και ανθρωπόμορφες φιγούρες ενώ απουσιάζουν εντελώς απεικονίσεις του τοπίου, του εδάφους του ορίζοντα καθώς και σκηνές και αφηγηματικές παραστάσεις. [103] Η ερμηνεία των βραχογραφιών και της παλαιολιθικής τέχνης γενικότερα αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της προϊστορικής αρχαιολογίας και κατά καιρούς έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες όπως ότι είχε μαγικοθρησκευτικό ή συμβολικό χαρακτήρα. [103] Τρία μόνο χρώματα χρησιμοποιούνται στις παλαιολιθικές αυτές αναπαραστάσεις: κόκκινο, από αιματίτη (Fe_2O_3), κίτρινο, από γκαιτίτη $\text{FeO}(\text{OH})$ και μαύρο, από κάρβουνο, κόκκαλα, καπνιά ή οξειδίο του μαγγανίου. [100]



Εικόνα 11: Βραχογραφία μνημειακών διαστάσεων (μήκος 2,2 m) που απεικονίζει θηλυκό ούρο (εξαφανισμένο είδος βοοειδούς). Σπήλαιο Λασκώ, Γαλλία, περίπου 17000 π.Χ. [104], [105]

2.2. Αιγυπτιακές τοιχογραφίες.

Η αιγυπτιακή ζωγραφική διατηρεί την δύναμη της νατουραλιστικής υποβολής, πολλαπλασιάζοντας παράλληλα και τονίζοντας τις συμβολικές λειτουργίες των παραστάσεων. Συναντάται σε ιερό/θρησκευτικό αλλά και σε κοσμικό πλαίσιο. Έτσι, ζωγραφικές παραστάσεις εντοπίζονται σε οικίες, παλάτια, σε βασιλικούς τάφους και τάφους ιδιωτών, ακόμα στις επιφάνειες φέρετρων, επίπλων και αλλού. [106] Μεγάλο μέρος των ζωγραφικών παραστάσεων που έχουν διατηρηθεί ως τις μέρες μας προέρχονται από ταφικά μνημεία. Τα πρώτα δείγματα τοιχογραφιών σε τάφους προέρχονται από την ύστερη Προδυναστική περίοδο⁵ (τάφος στην Ιερακόπολη, 4^η χιλιετία π.Χ.). Η διακόσμηση των τάφων σχετιζόταν με την πίστη του ιδιοκτήτη στην συνέχιση της ζωής του κατά τον ίδιο τρόπο και μετά θάνατον. Οι παραστάσεις περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων σκηνές από όλο το φάσμα της καθημερινής του ζωής αλλά και σκηνές από νεκρικές τελετές και το πέρασμα του νεκρού από τον έναν κόσμο στον επόμενο. Η εικονογραφία των τάφων είχε ισχυρή συμβολική λειτουργία. [107] Ως προς την δομή, μια τυπική αιγυπτιακή τοιχογραφία αποτελείται από τέσσερα στρώματα. Το πρώτο είναι ο ίδιος ο τοίχος του τάφου ή του ναού, το δεύτερο είναι ένα χονδρόκοκκο λευκό στρώμα προετοιμασίας από γύψο, ασβεστίτη και χαλαζία, το τρίτο ένα λευκό λεπτόκοκκο στρώμα κονιάματος γύψου ή ασβέστη ενώ το τελευταίο είναι το στρώμα που σχηματίζει το ίδιο το χρώμα με την ξήρανση του. [108] Οι αιγυπτιακές τοιχογραφίες είναι ζωγραφισμένες με την τεχνική της τέμπερας. Τα πιγμέντα, σε μορφή σκόνης αναμειγνύονταν με ένα συνδετικό μέσο ζωικής ή φυτικής προέλευσης όπως κάποια ζωική κόλλα, φυτικό κόμμι, ασπράδι αυγού ή κερί και εφαρμόζονταν στην προετοιμασμένη επιφάνεια. [109] Οι ζωγραφισμένες επιφάνειες προστατεύονταν με την εφαρμογή βερνικιού όπως κάποιας φυσικής ρητίνης ή κεριού. [109] Τα πιγμέντα που χρησιμοποιούνταν ήταν κατά βάση ανόργανα πιγμέντα από ορυκτά αλλά και τα συνθετικά πιγμέντα του αιγυπτιακού μπλε και αιγυπτιακού πράσινου. [110] Ως προς την τεχνική εκτέλεσης, τα προκαταρκτικά σκίτσα γίνονταν με κόκκινο χρώμα ενώ οι διορθώσεις με μαύρο. Από την εποχή του Μέσου Βασιλείου εισάγεται η χρήση κνάβου για διευκόλυνση των καλλιτεχνών στην τήρηση των αναλογιών των μορφών και στην οργάνωση του συνολικού θέματος. [111]

⁵ Περίοδος της αιγυπτιακής προϊστορίας έως το 3050 π.Χ. περίπου

2.3. Οι τοιχογραφίες των Αιγαιακών πολιτισμών της Εποχής του Χαλκού.

Στην περιοχή του Αιγαίου, η ανάπτυξη των Αιγαιακών πολιτισμών κατά την Εποχή του Χαλκού διήρκησε περισσότερο από δύο χιλιετίες (3500/3200 π.Χ. - 1200 π.Χ.) και οδήγησε στην άνθηση των τεχνών μεταξύ των οποίων της λίθινης μνημειακής αρχιτεκτονικής και της μνημειακής ζωγραφικής. [112, pp. 1-2] Στην Κρήτη ήδη από τις αρχές της 2^{ης} χιλιετίας π.Χ. αναπτύσσεται ένας σημαντικός πολιτισμός, οργανωμένος γύρω από τα ανακτορικά κέντρα της Κνωσού, της Φαιστού, των Μαλλίων και της Ζάκρου. Η κατασκευή των ανακτόρων αλλά και η ανάπτυξη ολόκληρου του νέου αυτού πολιτισμού οφείλεται αρχικά στις έντονες επαφές της Κρήτης με την Δυτική Ασία και την Αίγυπτο ωστόσο οι εξωτερικές επιρροές σύντομα απορροφήθηκαν και διαμορφώθηκαν στον ιδιαίτερο Μινωικό Πολιτισμό. [113, pp. 95-96] Τα πρώτα ανάκτορα καταστράφηκαν από σεισμό γύρω στο 1700 π.Χ. και ανακατασκευάστηκαν σε ακόμη μεγαλύτερη κλίμακα. Η ανακατασκευή τους ορίζει την έναρξη της Νεοανακτορικής Περιόδου (1700 π.Χ. - 1400 π.Χ.). [113, pp. 95-96] Τα ανάκτορα χαρακτηρίζονται από την πολυπλοκότητα της κάτοψης τους και τον πλούσιο ζωγραφικό τους διάκοσμο. Οι εσωτερικοί τοίχοι των δωματίων τους ήταν συχνά διακοσμημένοι με τοιχογραφίες. Οι περισσότερες από τις σωζόμενες Μινωικές τοιχογραφίες χρονολογούνται στην περίοδο 1550 π.Χ. - 1450 π.Χ. και προέρχονται από το δεύτερο ανάκτορο της Κνωσού αλλά και την Θήρα. [113] Τοιχογραφίες φαίνεται ωστόσο ότι κοσμούσαν και τους τοίχους των πρώτων ανακτόρων. Το στυλ των τοιχογραφιών είναι έντονα νατουραλιστικό, με βασικά χαρακτηριστικά την ζωντανή και ιμπρεσιονιστική αναπαράσταση των φυσικών μορφών, με χάρη και λεπτότητα και την ικανότητα προσαρμογής της παράστασης στην διαθέσιμη επιφάνεια. [114] Τα θέματα των παραστάσεων προέρχονται από τον Κόσμο των Θεών και των Ανθρώπων, την ζωή στα ανάκτορα, τη θρησκεία και τις τελετουργίες αλλά και από τον Φυσικό Κόσμο (άνθη, ζώα στο φυσικό τους περιβάλλον κ.α.) ενώ δεν λείπουν και διακοσμητικά στοιχεία ή μοτίβα (**Εικ. 12**). [114] Οι μινωικές τοιχογραφίες, σε αντίθεση με τις αιγυπτιακές, δημιουργήθηκαν κατά βάση με την τεχνική της νωπογραφίας σε ασβεστιτικό κονίαμα με προσμίξεις διοξειδίου του πυριτίου και αργιλικών ορυκτών. [26] Στις τοιχογραφίες έχουν ταυτοποιηθεί τουλάχιστον δεκαεννέα χρωστικές και οι περισσότερες από αυτές σε δείγματα από την Κνωσό. Οι χρωστικές είναι αποκλειστικά ανόργανες και περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων το «αιγυπτιακό μπλε», κόκκινες και κίτρινες ώχρες και μείγματα αυτών για την επίτευξη των κόκκινων, κίτρινων, πορτοκαλί και καφέ αποχρώσεων, ασβέστη και καολινίτη για τα λευκά κ.α. [26, 115]

Οι Κυκλάδες αποτελούν άλλο ένα πολιτιστικό κέντρο της εποχής του Χαλκού. Οι ανασκαφές Ακρωτήρι στην Θήρα έφεραν στο φως σημαντικά ευρήματα. Οι αλληλεπιδράσεις με την Κρήτη είναι έντονες και ιδιαίτερα φανερές στην τέχνη και την αρχιτεκτονική του οικισμού. [116] Η έκρηξη του ηφαιστείου τον 15^ο π.Χ αιώνα έθαψε την πόλη κάτω από παχιά στρώματα ελαφρόπετρας και τέφρας με αποτέλεσμα την άριστη διατήρηση των κτιρίων ακόμα και των τοιχογραφιών πάνω στους τοίχους τους. Η διατήρησή τους είναι σε τόσο υψηλό βαθμό, ασύγκριτο με τις αντίστοιχες Μινωικές και Μυκηναϊκές, που τις καθιστά μοναδικές για την μελέτη της τέχνης και του πολιτισμού της εποχής. [117] Όπως και στην Κρήτη, οι περισσότερες τοιχογραφίες του Ακρωτηρίου είναι φτιαγμένες με την τεχνική της νωπογραφίας. Ωστόσο, οι κυκλαδίτες ζωγράφοι προτιμούν λευκό φόντο για τις παραστάσεις τους, σε αντίθεση με το κόκκινο των Μινωιτών. Επίσης χρησιμοποιούν εκτός από τις ανόργανες ορυκτές χρωστικές και μια ποικιλία οργανικών χρωστικών που τους δίνει πρόσβαση σε μια μεγαλύτερη γκάμα χρωμάτων και ένα περισσότερο χρωματιστό και ποικίλο αποτέλεσμα. Η θεματογραφία των παραστάσεων είναι πλούσια με σκηνές από την φύση, την καθημερινή και την θρησκευτική ζωή, από τελετές κ.α. [112]



Εικόνα 12: Αριστερά: τοιχογραφία της «Παριζιάνας». Παριστάνει νεαρή γυναίκα με ζωντανά χαρακτηριστικά που φοράει πλούσιο ιερατικό ένδυμα. Ανήκε σε μεγαλύτερη τοιχογραφική σύνθεση, με θέμα την προσφορά σπονδών. Ανάκτορο Κνωσού, Νεοανακτορική Περίοδος, περίπου 1450 π.Χ. [193] Δεξιά: νεαρή κροκοσυλλέκτρια, λεπτομέρεια τμήματος τοιχογραφίας από την Ξεστή 3, Ακρωτήρι, Θήρα, Ύστερη Κυκλαδική ΙΑ. [112]

Στον ελλαδικό χώρο, κατά την διάρκεια της ακμής του Μυκηναϊκού πολιτισμού⁶, οι Μυκηναίοι κοσμούν επίσης τους τοίχους των ανακτόρων αλλά και ιδιωτικών κτιρίων με τοιχογραφίες. Τα περισσότερα δείγματα μυκηναϊκών τοιχογραφιών προέρχονται από τον 14^ο και το 13^ο αιώνα π.Χ. και είναι συνδεδεμένα με τα ανακτορικά διαμερίσματα των Μυκηνών, της Τίρυνθας και της Πύλου ή με τις έδρες τοπικών αρχόντων, όπως ο Γλας, το Άργος και το Μενελάιο. Ο τοιχογραφικός διάκοσμος αποτελούσε μια αδιαμφισβήτητη επίδειξη κύρους, αλλά η ανακάλυψή τους και σε ιδιωτικά κτήρια δείχνει ότι δεν αποτελούσαν ένα αποκλειστικό προνόμιο των ηγεμόνων. Εκτός από την παρουσία τους στην επίσημη αρχιτεκτονική οι τοιχογραφίες έχουν επισημανθεί και σε τάφους επιφανών όπως και σε ιερά κτήρια. [118] Οι Μυκηναϊκές τοιχογραφίες είναι άμεσα επηρεασμένες τόσο τεχνικά όσο και στιλιστικά από την Μινωική ζωγραφική. Ωστόσο υστερούν ως προς την ζωντάνια και τον αυθορμητισμό των μινωικών και χαρακτηρίζονται αντιθέτως από πιο βαρύ και μνημειακό στυλ. Η θεματολογία τους, ακολουθώντας την Μινωική παράδοση περιλαμβάνει εικονιστικές παραστάσεις από την θρησκευτική ζωή του πληθυσμού αλλά και παραστάσεις με σκηνές πολέμου και κυνηγιού που αποτελούν κατ' εξοχήν Μυκηναϊκά θέματα ενώ υπάρχουν και αφηρημένα διακοσμητικά θέματα. [113] [118] Οι τοιχογραφίες από το ανάκτορο των Μυκηνών είναι φτιαγμένες με την τεχνική της νωπογραφίας, σε καθαρό ασβεστοκονίαμα [119]. Οι χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνουν το «αιγυπτιακό μπλε», για το μπλε χρώμα, αιματίτη, λειμονίτη ή μείγματα τους για τις κόκκινες, πορτοκαλί, κίτρινες και καφέ αποχρώσεις καθώς και το κάρβουνο. [27, 120] Για τα λευκά τμήματα δεν χρησιμοποιήθηκε χρωστική αλλά η επιφάνεια αφέθηκε ακάλυπτη. [27] Πρόσφατα, μη καταστρεπτικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν και σε θραύσματα νωπογραφιών από το Μυκηναϊκό κέντρο της Ίκλαινας, στην Πύλο. [121] Επίσης πρόσφατες μελέτες σε δείγματα τοιχογραφιών από το Ανάκτορο του Νέστορα στην Πύλο δείχνουν την χρήση και τεχνικών αυγοτέμπερας και *fresco a secco*, αποκλειστικά ή παράλληλα με την νωπογραφία. [122]

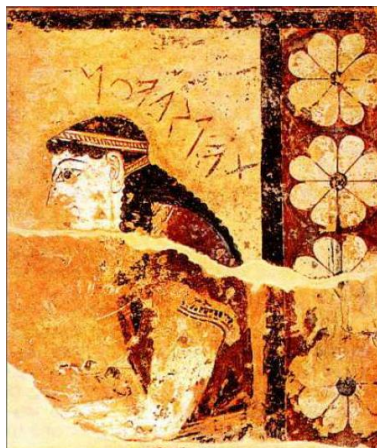
2.4. Η μνημειακή ζωγραφική από τα γεωμετρικά ως τα ελληνιστικά χρόνια.

Με την διάρρηξη του κοινωνικο-οικονομικού ιστού που ακολούθησε την παρακμή των Μυκηναϊκών ανακτορικών κέντρων στα τέλη του 13^{ου} / αρχές 12^{ου} αιώνα π.Χ., η τοιχογραφική τέχνη μαζί με τις λοιπές τέχνες γοήτρου της εποχής χάθηκε, απότομα και σχεδόν καθολικά, καθώς ξεκινούσε η περίοδος των λεγόμενων «σκοτεινών χρόνων». [123]

⁶ Το απόγειο του Μυκηναϊκού πολιτισμού τοποθετείται στον 14ο και 13ο αι. π.Χ., την περίοδο δηλαδή που άκμασαν τα ανάκτορα των Μυκηνών, της Τίρυνθας, της Πύλου, της Θήβας κ.λπ

Η ζωγραφική μνημειακού χαρακτήρα φαίνεται ότι επανεμφανίζεται κατά την Πρώιμη Αρχαϊκή Περίοδο, τον 7^ο αιώνα π.Χ., παράλληλα με την ανάπτυξη της αρχιτεκτονικής και της μεγάλης πλαστικής. Σύμφωνα με τον ανασκαφέα του ναού του Ποσειδώνα στα Ισθμία (γύρω στο 670 π.Χ.), οι εξωτερικοί τοίχοι του ναού ήταν κοσμημένοι με μεγάλες ζωγραφικές συνθέσεις, από τις οποίες όμως έχουν σωθεί μόνο σπαράγματα. [124] Τα πρωτότυπα ζωγραφικά έργα που έχουν διασωθεί και διατηρηθεί είναι λιγοστά. Η γνώση μας για την μνημειακή ζωγραφική των αρχαίων Ελλήνων είναι έμμεση και αποσπασματική, προερχόμενη κυρίως από άλλες τέχνες όπως η αγγειογραφία και από αρχαίες πηγές. Τα σημαντικότερα έργα της ζωγραφικής τέχνης έχουν σχεδόν ολοκληρωτικά χαθεί αφού ήταν κατασκευασμένα κατά κανόνα από φθαρτά υλικά όπως το δέρμα και το ξύλο (ξύλινοι πίνακες) ή κοσμούσαν τους τοίχους κτιρίων που έχουν καταστραφεί. [125]

Από τα πρωιμότερα δείγματα μνημειακής ζωγραφικής των ιστορικών χρόνων στον Ελλαδικό χώρο θεωρούνται οι πήλινες ζωγραφικές πλάκες με μυθολογικά θέματα που κοσμούσαν τον Ναό του Απόλλωνος Θερμίου στην Αιτωλοακαρνανία (**Εικ. 13**). Κάθε πλάκα παριστάνει και μια ξεχωριστή μυθολογική σκηνή από διαφορετικούς μυθολογικούς κύκλους ενώ φέρει και σχηματικές διακοσμητικές λεπτομέρειες. [126]



Εικόνα 13: Λεπτομέρεια ζωγραφισμένης πήλινης πλάκας από τον ναό του Απόλλωνα Θερμίου στην Αιτωλοακαρνανία. Αρχαϊκή Περίοδος, περίπου 640 π.Χ. [125]

Άλλο ένα σημαντικό και σπάνιο εύρημα αποτελούν οι ξύλινοι πίνακες από το σπήλαιο Πιτσών που αποτελούν μοναδικά δείγματα ζωγραφικής σε ξύλο. Ο καλύτερα σωζόμενος πίνακας παρουσιάζει πομπή θυσίας με γυναίκες και παιδιά, με τις μορφές να αποδίδονται με έντονα χρώματα σε λευκό φόντο. Οι πίνακες χρονολογούνται στο δεύτερο μισό του 6^{ου} π.Χ. αιώνα. [127] Σημαντική πηγή γνώσης για την αρχαϊκή μεγάλη ζωγραφική στη Μικρά Ασία αποτελούν και τα μικρά ή μεγαλύτερα σπαράγματα τοιχογραφιών, από χτιστούς συνήθως τάφους, που ανακαλύφθηκαν στις περιοχές της Φρυγίας, της Λυδίας, της Πισιδίας

και της Λυκίας. Οι τοιχογραφίες αυτές αντιπροσωπεύουν ένα πολύ σημαντικό υλικό για τη μελέτη της εξέλιξης της αρχαίας ζωγραφικής. [128]

Περισσότερα είναι γνωστά για τα έργα και την τεχνοτροπία των πρώτων μεγάλων ζωγράφων του πρώτου μισού του 5^{ου} π.Χ. αιώνα. Η εποχή χαρακτηρίζεται από προβληματισμούς στην σχέση των μορφών με τον χώρο και μεγαλύτερο επίτευγμα της είναι η αποδέσμευση των μορφών από το ενιαίο επίπεδο έδρασης και η διάχυση τους σε όλη την ζωγραφική επιφάνεια, σε μια πρώτη προσπάθεια απόδοσης της τρίτης διάστασης. Σημαντικοί ζωγράφοι της εποχής είναι ο Πολύγνωτος ο Θάσιος και ο Μίκων ο Αθηναίος. Έργα του Πολύγνωτου αναφέρεται ότι κοσμούσαν την Λέσχη των Κνιδίων στους Δελφούς αλλά και δημόσια κτήρια της Αθήνας ενώ από τα γνωστότερα έργα του Μίκωνα είναι η «Μάχη του Μαραθώνα» που κοσμούσε την Ποικίλη στοά στην Αθήνα. [125] Η ζωγραφική στην πρώιμη φάση της περιοριζόταν σε μια παλέτα τεσσάρων χρωμάτων, μαύρου, λευκού, κόκκινου και ώχρας, μιας προσέγγισης γνωστής ως «τετραχρωμία». Η τετραχρωμία χρησιμοποιούσε τα τέσσερα βασικά χρώματα για την δημιουργία μιας περιορισμένης γκάμας ενδιάμεσων τόνων και επιβίωσε στην ελληνική ζωγραφική για αρκετούς αιώνες. [129] Οι περισσότερες τοιχογραφίες δημιουργούνταν με την τεχνική της νωπογραφίας, ωστόσο χρησιμοποιούνταν και μια τεχνική αντίστοιχη της τέμπερας και σπανιότερα και η *εγκαυστική* τεχνική. Συχνά πραγματοποιούνταν προσχέδια στην επιφάνεια, είτε με χάραξη είτε με πινέλο. [129] Οι βασικές χρωστικές προέρχονταν από τον αζουρίτη για το μπλε, τον μαλαχίτη για το πράσινο, το κιννάβαρι για το κόκκινο, το ανθρακικό ασβέστιο για το λευκό και διάφορους τύπους ώχρας για τις αποχρώσεις του κίτρινου, κόκκινου, πορτοκαλί. Το μαύρο προερχόταν από οξείδια του σιδήρου στην μορφή του μαγνητίτη ενώ το γκρι από το κάρβουνο. Παρατηρείται επίσης η χρήση της τεχνητής χρωστικής του «αιγυπτιακού μπλε». [129]

2.5. Βυζαντινή και Μεταβυζαντινή τέχνη

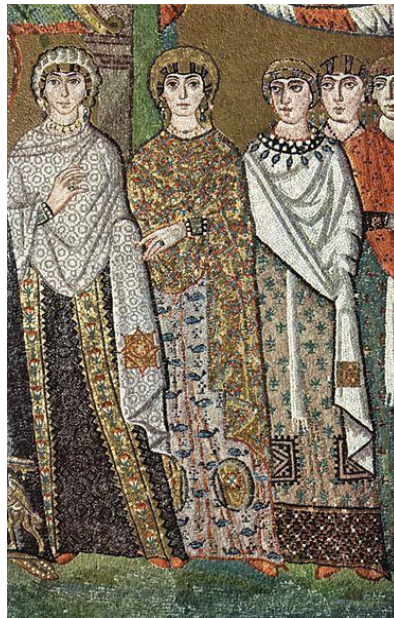
2.5.1. Απαρχές και εξέλιξη της Χριστιανικής τέχνης στο Βυζάντιο

Η Βυζαντινή τέχνη έρχεται ως απευθείας συνέχεια της Ρωμαϊκής, μέσω της οποίας αναβιώνει, μεταμορφώνει και προσαρμόζει στα Βυζαντινά αισθητικά ιδανικά και στοιχεία της Ελληνιστικής παράδοσης. [130] Στο πεδίο της ζωγραφικής, η βυζαντινή τέχνη εκφάνεται μέσω τριών ειδών εικαστικών τεχνών: (α) την μνημειακή ζωγραφική όπως αυτή αποτυπώνεται στις τοιχογραφίες και τα ψηφιδωτά, (β) την ζωγραφική φορητών εικόνων και (γ) την μικρογραφία σε φύλλα περγαμηνής. [131]

Η εμφάνιση της Χριστιανικής τέχνης, υπό την έννοια της δημιουργίας ζωγραφικών ή σκαλιστών έργων που να εκφράζουν σαφώς τις χριστιανικές θρησκευτικές πεποιθήσεις, τοποθετείται στα τέλη του 2^{ου} ή τις αρχές του 3^{ου} αιώνα καθώς οι προγενέστερες υλικές μαρτυρίες είναι εξαιρετικά σπάνιες και συχνά δεν διαφοροποιούνται από άλλα αντικείμενα του ευρύτερου πολιτιστικού πλαισίου. [132] Η τέχνη των δύο αυτών αιώνων της Προκωνσταντίνειας εποχής, όπως αποτυπώνεται κυρίως στις κατακόμβες της Ρώμης και τα ανάγλυφα σε σαρκοφάγους, δανείζεται στοιχεία από τον παγανιστικό θρησκευτικό κόσμο και τα προσαρμόζει ώστε να εξυπηρετούν την Χριστιανική διδασκαλία, χρησιμοποιεί θρησκευτικά ουδέτερες εικόνες βασισμένες σε παραδοσιακά διακοσμητικά μοτίβα αλλά και αφηγηματικές σκηνές εμπνευσμένες από την Βίβλο. Τα μοτίβα και τα θέματα είναι περιορισμένα και ιδιαίτερα συνηθισμένες είναι οι απεικονίσεις των μορφών του καλού ποιμένα και του Ιωνά αλλά και του Αβραάμ και του Ισαάκ, του Νώε, του Δανιήλ και της βάπτισης του Ιησού. [132]

Κατά την διάρκεια του 4^{ου} αιώνα, με την υποστήριξη του ίδιου του Ρωμαίου αυτοκράτορα Κωνσταντίνου, ο Χριστιανισμός μετατρέπεται από μια θρησκεία καταπιεσμένων μειοψηφιών με εσωστρεφές και περιορισμένο σύστημα οπτικών συμβόλων σε ενεργή και δημόσια θρησκεία με τέχνη που εξυπηρετεί τις νέες συνθήκες και ανάγκες. [132] Η τέχνη του Βυζαντίου χωρίζεται σε τρεις περιόδους. Στην πρώτη περίοδο, η οποία ξεκινάει με την ίδρυση της Κωνσταντινούπολης το 330 μ.Χ. και κορυφώνεται στα χρόνια του αυτοκράτορα Ιουστινιανού, η τέχνη του ψηφιδωτού τελειοποιείται από τεχνικής σκοπιάς ωστόσο δεν αναδεικνύεται καθώς οι συνθέσεις που απεικονίζει είναι ακόμα εμπνευσμένες είτε απευθείας από Ρωμαϊκές πηγές είτε από την Ανατολή και δεν διαθέτουν τις πνευματικές και συναισθηματικές αξίες και την αυθεντικότητα των μετέπειτα έργων της Βυζαντινής τέχνης. Την ίδια περίοδο, στον τομέα της εκκλησιαστικής αρχιτεκτονικής παγιώνονται οι μορφές της

βασιλικής, της ροτόντας και του οκταγωνικού ναού, ενώ εμφανίζεται και το πλέον αναγνωρίσιμο χαρακτηριστικό της βυζαντινής ναοδομίας, ο τρούλος. Αποκορύφωμα της ναοδομίας της περιόδου αυτής είναι ο ναός της Αγίας Σοφίας. [133] Έπειτα από δύο αιώνες στασιμότητας ξεκινάει η δεύτερη περίοδος της Βυζαντινής τέχνης, με την έναρξη της να τοποθετείται, στα μέσα του 9^{ου} μ.Χ. αιώνα και την λήξη της στις αρχές του 13^{ου} μ.Χ. αιώνα, με την εισβολή των Σταυροφόρων στην Κωνσταντινούπολη το 1204. Είναι η περίοδος συγκρότησης και άνθησης των Βυζαντινών εικαστικών τεχνών που επετεύχθη με τον συνδυασμό του συναισθηματικού συμβολισμού και της αναπαράστασης. Οι ναοί, όπως για παράδειγμα τα Καθολικά της μονής Δαφνίου στην Αττική και του Οσίου Λουκά στην Φωκίδα, κοσμούνται με ακριβά μάρμαρα και ψηφιδωτά σε χρυσό φόντο, ενώ η τέχνη απλώνεται σε κάθε γωνιά της αυτοκρατορίας. [133] Η λεηλασία της Κωνσταντινούπολης από τους Σταυροφόρους οδήγησε σταδιακά την αυτοκρατορία σε παρακμή, πορεία που ακολούθησε και η τέχνη της, με εξαίρεση μια σύντομη περίοδο αναγέννησης. Έτσι, για παράδειγμα οι εκκλησίες του 14^{ου} και 15^{ου} αιώνα είναι κατά κανόνα μικρές, σπάνια έχουν μαρμάρινες διακοσμήσεις και φέρουν κατά βάση ζωγραφική διακόσμηση αντί για τα πολύ ακριβότερα ψηφιδωτά (**Εικ. 14**). [133]



Εικόνα 14: Όψεις της Χριστιανικής ζωγραφικής: Αριστερά: πρωτοχριστιανική τοιχογραφία με την Θεραπεία της Αιμορροούσας, από την Κατακόμβη των Μαρκελλίνου και Πέτρου, αρχές 4ου αι. [202] Κέντρο: Λεπτομέρεια με μορφές αυλικών γυναικών από το ψηφιδωτό της αυτοκράτειρας Θεοδώρας στην Βασιλική του Αγίου Βιταλίου στην Ραβέννα, 6^{ος} αιώνας. [203] Δεξιά: Μορφές γυναικών, λεπτομέρεια από την αριστουργηματική βυζαντινή τοιχογραφική σύνθεση των Εισοδίων της Θεοτόκου του Μανουήλ Πανσέληνου στο Πρωτάτο του Αγίου Όρους, τέλη 13^{ου} αιώνα. [199]

2.5.2. Η μεταβυζαντινή ζωγραφική

Ο όρος μεταβυζαντινή τέχνη χρησιμοποιείται συχνά ως χρονικός προσδιορισμός για να περιγράψει την περίοδο εκείνη της τέχνης που ακολούθησε την Άλωση της Κωνσταντινούπολης το 1453, μπορεί ωστόσο να οριστεί και ως η Ορθόδοξη Χριστιανική τέχνη που παράχθηκε κατά την διάρκεια της πρώιμης νεώτερης περιόδου⁷ και η οποία πήγαζε από τις πολιτιστικές παραδόσεις του ύστερου Βυζαντίου. [134] Η μεταβυζαντινή τέχνη παρουσιάζει τοπικές ιδιομορφίες και δεν εξελίχθηκε με τον ίδιο ρυθμό σε όλες τις περιοχές, Βενετοκρατούμενες ή υπό Οθωμανική κατοχή, παράγοντας έτσι έργα διαφορετικής ποιότητας, χαρακτήρα και ακτινοβολίας. Παρουσιάζει ωστόσο μια ενότητα και μπορούν να διατυπωθούν μερικά γενικά χαρακτηριστικά της που την διαφοροποιούν από την αντίστοιχη σύγχρονη τέχνη της Αναγέννησης και του Μπαρόκ στην Δύση. Κυριότερο είναι ο έντονα συντηρητικός χαρακτήρας της που πηγάζει από την αντιπαράθεση της Ορθόδοξης Εκκλησίας με την Καθολική και εκδηλώνεται τόσο με την πιστή τήρηση τεχνικών και καλλιτεχνικών αρχών της Βυζαντινής τέχνης αλλά και με την συνειδητή αντίδραση στην ενσωμάτωση στοιχείων από την τέχνη της δυτικής Ευρώπης. [135]

Οι τουρκικές επιδρομές και κατακτήσεις στα βαλκανικά εδάφη της ύστερης Βυζαντινής Αυτοκρατορίας, κλιμακούμενες ήδη πριν από την Άλωση είχαν οδηγήσει σε παρακμή κέντρα καλλιτεχνικής παραγωγής και σε γενικότερη παύση των καλλιτεχνικών δραστηριοτήτων. Ζωγραφικές δραστηριότητες ξαναρχίζουν με αργό ρυθμό στα μέσα του 15^{ου} αιώνα σε περιοχές της Βαλκανικής όπως η Καστοριά, η Πρίλαπος, η Αχρίδα, η Πρέσπα και οφείλονται σε πολλές περιπτώσεις σε πρωτοβουλίες ευγενών ή προυχόντων των αντίστοιχων περιοχών. Οι ζωγράφοι είναι τις περισσότερες φορές ανώνυμοι και μεταχειρίζονται μηχανικά τις κύριες τάσεις, δηλαδή την ρεαλιστική-αρχαϊζουσα ή την αριστοκρατική-μανιερίστικη, με δάνεια ωστόσο κι επιρροές από την ιταλική ζωγραφική του προηγούμενου και του τρέχοντος αιώνα. [136] Μια ανανεωτική τάση, με επιρροές από την ιταλική ζωγραφική του 14^{ου} αιώνα, αρχίζει να εμφανίζεται γύρω στο 1480 με την δραστηριοποίηση εργαστηρίων ανώνυμων μετακινούμενων ζωγράφων σε μια ευρεία γεωγραφική περιοχή, από τα Μετέωρα της Θεσσαλίας και την Μακεδονία έως την Σόφια της Βουλγαρίας αλλά και την πιο μακρινή Μολδαβία, χώρα που βρισκόταν σε ακμή την περίοδο εκείνη. Πρώτο γνωστό σύνολο του ανανεωτικού ρεύματος είναι οι τοιχογραφίες του Παλαιού Καθολικού της Μονής του Μεγάλου Μετεώρου (Μεταμόρφωσης) του 1483 (**Εικ. 15**) ενώ

⁷ Ουσιαστικά η περίοδος από την άλωση της Κωνσταντινούπολης μέχρι τα τέλη του 18^{ου} αιώνα - αρχές 19^{ου} αιώνα

άλλα έργα αποτελούν οι τοιχογραφίες στον Άγιο Νικόλαο Μαγαλίου στην Καστοριά, στον Άγιο Νικήτα στο Τσούτσερ, κοντά στα Σκόπια, στη Μονή Αγίου Ιωάννου του Θεολόγου στο Πογκάνοβο και αλλού. [136] Σε κάθε περίπτωση τα συνεργεία αυτά φαίνεται να μην δραστηριοποιούνται στον ελλαδικό χώρο τις πρώτες δεκαετίες του 16^{ου} αιώνα οπότε και οι τοιχογραφικές δραστηριότητες παρουσιάζουν μια ανάπαυλα και οι αυξανόμενες παραγγελίες από τις διάφορες μοναστικές κυρίως κοινότητες δεν μπορούν να διεκπεραιωθούν από τους λίγους τοπικούς ζωγράφους.



Εικόνα 15: Τοιχογραφίες του Παλαιού Καθολικού της Μονής του Μεγάλου Μετεώρου (Μεταμόρφωσης) του 1483: ο Επιτάφιος Θρήνος και η Ψηλάφηση του Θωμά [137]

Η Κρήτη, με πόλεις όπως ο Χάνδακας, πρωταγωνιστούσε ήδη από τα μέσα του 15^{ου} αιώνα ως το σημαντικότερο καλλιτεχνικό κέντρο του Ορθόδοξου κόσμου, με παραγωγή ξακουστών και περιζήτητων φορητών εικόνων. Από τις αρχές του 16^{ου} αιώνα η καλλιτεχνική της επιρροή επεκτείνεται και στην ηπειρωτική Ελλάδα και αναδεικνύονται σημαντικοί κρητικοί ζωγράφοι και στην εντοίχια μνημειακή ζωγραφική που αγιογραφούν σε σημαντικά μοναστικά κέντρα όπως τα Μετέωρα και το Άγιο Όρος. [138] Στην Κρήτη και σε άλλες Βενετοκρατούμενες περιοχές οι ζωγράφοι ήταν εξοικειωμένοι με την τέχνη της Δύσης ήδη από τον 13^ο αιώνα, εξοικείωση που γίνεται ιδιαίτερα εμφανής στους ζωγράφους εικόνων κατά τον 15^ο αιώνα. Η επίδραση είναι επιλεκτική και περιορισμένη, κυρίως από την ιταλική τέχνη της προηγούμενης εποχής και σπάνια της Αναγέννησης. [139] Πράγματι, πολλοί κρητικοί ζωγράφοι εικόνων μπορούσαν να δουλεύουν τόσο ακολουθώντας την βυζαντινή ζωγραφική παράδοση («*a la greca*») όσο και «*a la latina*», χρησιμοποιώντας δηλαδή προαναγεννησιακά έργα της Λατινικής Δύσης ως πρότυπα. [139] Οι Κρήτες αγιογράφοι αναπτύσσουν έτσι ένα ιδιαίτερο κοινό ύφος αγιογράφησης, δημιουργώντας την λεγόμενη

Κρητική Σχολή της αγιογραφίας που πρωταγωνιστεί στην καλλιτεχνική παραγωγή του 16^{ου} αιώνα. [138] Σημαντικότερος εκπρόσωπος της σχολής αυτής είναι ο Θεοφάνης Στρελίτσας – Μπαθάς γνωστός και ως Θεοφάνης ο Κρης ο οποίος, επηρεασμένος τόσο από τους Κωνσταντινουπολίτες ζωγράφους της Παλαιολόγιας αναγέννησης (14^{ος} – 15^{ος} αιώνας) αλλά και την σύγχρονη προς αυτόν ιταλική τέχνη διαμορφώνει ουσιαστικά τα χαρακτηριστικά της νέας αυτής Κρητικής Σχολής όπως την προσαρμογή του εικονογραφικού προγράμματος στις αρχιτεκτονικές επιφάνειες, χωρίς ιδιαίτερη φροντίδα για την απόδοση της τρίτης διάστασης, τον κλασικίζοντα χαρακτήρα στις μεμονωμένες όρθιες μορφές, τα μουντά χρώματα, τις συγκρατημένες κινήσεις, τις μετρημένες και σταματημένες χειρονομίες. το αδρό και γωνιώδες σχέδιο [136, 140] Το πρώτο γνωστό έργο του Θεοφάνη είναι η αγιογράφηση του καθολικού της Μονής Αγίου Νικολάου Αναπαυσά στα Μετέωρα (1527 μ.Χ.) ενώ στην συνέχεια εργάστηκε μαζί με τους γιούς του Συμεών και Νεόφυτο στην εξαιρετική αγιογράφηση του Καθολικού της Μεγάλης Λαύρας (1535 μ.Χ.) αλλά και με τον Συμεών στο καθολικό της Μονής Σταυρονικήτα (**Εικ. 16**) ενώ η παρουσία του αναγνωρίζεται και σε άλλα έργα της περιόδου όπως πιθανόν και σε έναν αριθμό εικόνων. [140]



Εικόνα 16: Ο Μυστικός Δείπνος, έργο του Θεοφάνη του Κρητός στη μονή Σταυρονικήτα.

Παράλληλα με την Κρητική σχολή αναπτύσσεται κατά τον 16^ο αιώνα στην βορειοδυτική Ελλάδα και μια τοπική ηπειρωτική σχολή η οποία ακολουθεί αισθητικούς προσανατολισμούς αντίθετους της κλασικίζουσας αυστηρότητας της κρητικής ζωγραφικής,

χαρακτηρίζεται από σφρίγος και ζωτικότητα και αντλεί έμπνευση από την παράδοση των πλανόδιων ζωγράφων καλλιτεχνών της περιόδου 1480 - 1500. Πρόκειται για τη λεγόμενη σχολή των Θηβών, ονομασία που οφείλεται στην ιδιαίτερη πατρίδα των τριών επωνύμως γνωστών εκπροσώπων της, από τους οποίους σπουδαιότερος είναι ο Φράγγος Κατελάνος. [141] Παραδείγματα αγιογραφιών της σχολής αυτής υπάρχουν στα μοναστήρια του νησιού των Ιωαννίνων (Ιερά Μονή του Αγίου Νικολάου των Φιλανθρωπητών, Ιερά Μονή Στρατηγοπούλου ή Ντίλιου) αλλά και στο Μοναστήρι της Μυρτιάς στην Αιτωλία. [141] **(Εικ. 17)**. Την ίδια περίοδο δραστηριοποιείται, αρχικά στην περιοχή της κεντρικής Αλβανίας και αργότερα και σε άλλες περιοχές της Βαλκανικής χερσονήσου, μια ισχυρή καλλιτεχνική προσωπικότητα, ο Ονούφριος, ο οποίος συνδυάζοντας την τοπική ζωγραφική παράδοση με στοιχεία της ανατολικής (Παλαιολόγειας) και δυτικής (Ιταλικής) ζωγραφικής δημιούργησε την δικιά του τοπική σχολή. [142] Τα έργα της σχολής χαρακτηρίζονται από ρεαλιστική και φυσική απόδοση αυστηρά βυζαντινών θεμάτων με ιδιαιτερότητες στην απόδοση των εκφράσεων του προσώπου. [142]



Εικόνα 17: Αριστερά: Ιωάννινα, Νησί. Μονή Φιλανθρωπητών. Λεπτομέρεια από την τοιχογραφία Ο Χριστός Ελκόμενος, 1531/32. [204] Δεξιά: Άγιον Όρος. Μονή Σταυρονικήτα, Άγγελος Κυρίου, 1546, Θεοφάνης ο Κρης. [204]

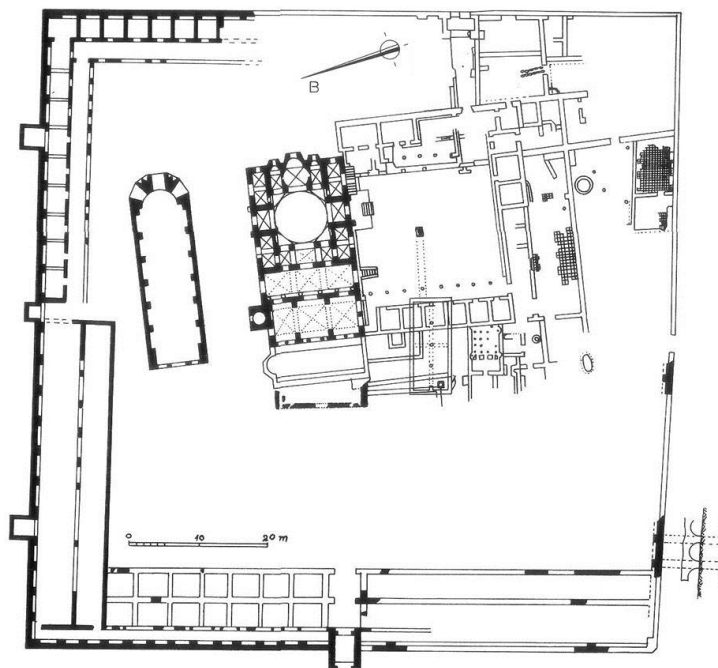
Με την άλωση του Χάνδακα το 1669 και την κατάκτηση της Κρήτης από τους Οθωμανούς πολλοί Κρήτες καλλιτέχνες βρίσκουν καταφύγιο στα ενετοκρατούμενα Επάνησα ή περνούν από εκεί ως ενδιάμεσο σταθμό με τελικό προορισμό την Βενετία. Η επιρροή που θα ασκήσουν στους καλλιτέχνες των Ιονίων Νήσων θα οδηγήσει στην άνθηση

της ζωγραφικής φορητών εικόνων και θα προετοιμάσει το έδαφος για την εμφάνιση της Επτανησιακής σχολής. Πράγματι, μετά την πρώτη εικοσιπενταετία του 18^{ου} αιώνα αναπτύσσεται στα Επτάνησα, ξεκινώντας από την Ζάκυνθο, ένα καλλιτεχνικό κίνημα που έρχεται σε πλήρη ρήξη με την προηγούμενη βυζαντινή και μεταβυζαντινή παράδοση και υιοθετεί τις τεχνικές και το νατουραλιστικό ιδίωμα της δυτικοευρωπαϊκής τέχνης. [143]

3. Η Μονή Δαφνίου

3.1. Γενικά ιστορικά και αρχιτεκτονικά στοιχεία

Η Μονή Δαφνίου βρίσκεται στον άξονα του αρχαίου δρόμου (Ιερά Οδός) που οδηγούσε από την Αθήνα στην Ελευσίνα, στην περιοχή όπου ο περιηγητής Παυσανίας τον 2^ο μ.Χ. αιώνα αναφέρει ότι υπήρχε κτιστός περίβολος και εντός αυτού ναός αφιερωμένος στον θεό Απόλλωνα καθώς και μια στοά ή ανάλογο κτίσμα με κίονες. [144] Το μοναστήρι προστατεύεται από ιδιαίτερα εντυπωσιακό, οχυρωμένο με πύργους και επάλλξεις τετράγωνο περίβολο, με δύο πύλες εισόδου, στην ανατολική και τη δυτική πλευρά με την αρχική του φάση να χρονολογείται στους βυζαντινούς χρόνους. Οι τέσσερις πλευρές, με μήκος περί τα 98 μέτρα η κάθε μία και πάχος λίγο μεγαλύτερο από 1 μέτρο, ενισχύονται εσωτερικά με μεγάλες παραστάδες, στις οποίες ακουμπούσαν πλατιές καμάρες που διαμόρφωναν τοξοστοιχία, εκ των οποίων λίγες διατηρούνται μέχρι σήμερα. Παράλληλα προς τις τέσσερις πλευρές του οχυρού περιβόλου, αλλά σε μικρή απόσταση από αυτές, διατηρούνται τα ερείπια κτισμάτων, ίσως των αρχικών κελιών. Στο εσωτερικό του οχυρού δεσπόζει το Καθολικό (ο ναός της Μονής), ενώ βόρεια αυτού βρίσκονται τα ερείπια της Τράπεζας (τραπεζαρίας). Στην νότια πλευρά του Καθολικού υπήρχε τετράγωνος αύλειος χώρος με τοξοστοιχίες, πτέρυγες κελιών και βοηθητικά κτίσματα που ανακαινίστηκαν ή ανοικοδομήθηκαν αρκετές φορές μέσα στα χρόνια ύπαρξης του μνημείου (**Σχήμα 2**) [145].



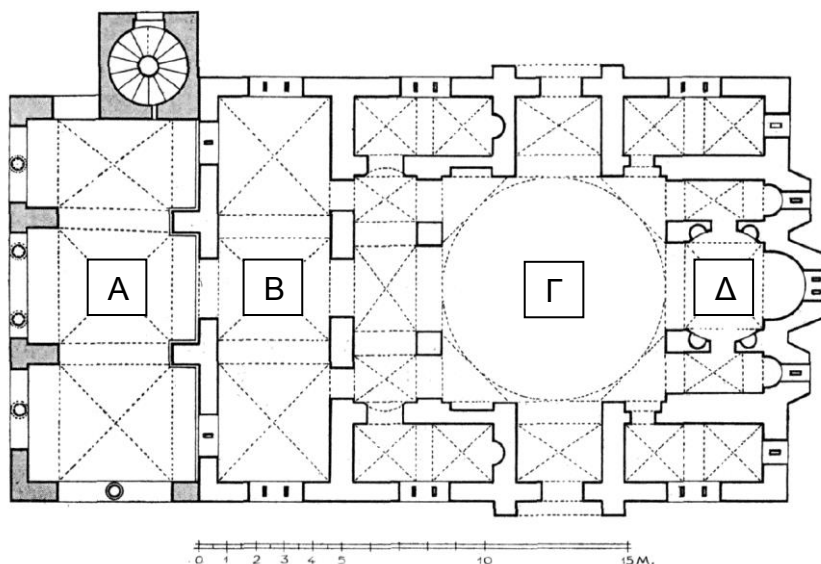
Σχήμα 2: Κάτοψη του χώρου της Μονής Δαφνίου. Στο μέσον βρίσκεται το Καθολικό της Μονής, βόρεια του η Βυζαντινή τραπεζαρία και νότια η τετράγωνη αυλή με τα κελιά και τα ερείπια που αποκαλύφθηκαν κατά τις ανασκαφές. Περιμετρικά του συγκροτήματος τα οχυρωματικά τείχη. [146]

Το Καθολικό της μονής Δαφνίου είναι χτισμένο σε αρχικό παλαιοχριστιανικό ναό που χρονολογείται στον 6^ο μ.Χ. αιώνα. Η θέση που ανεγέρθη ο παλαιοχριστιανικός ναός είχε στρατηγική σημασία καθώς από το σημείο αυτό διέρχονταν ήδη από την αρχαιότητα οι ειδωλολάτρες μύστες των Ελευσίνιων Μυστηρίων [147] Η ακριβής ημερομηνία ανέγερσης του Καθολικού και ο κτήτορας της μονής δεν είναι γνωστά, ωστόσο, βάσει τεχνοτροπικών δεδομένων, τα ψηφιδωτά που κοσμούν το εσωτερικό του χρονολογούνται στα τέλη του 11^{ου} αιώνα.⁸ [148] Πάντως, κρίνοντας από τις επιλογές του εικονογραφικού προγράμματος και την ποιότητα των ψηφιδωτών (που θεωρούνται αδιάσπαστο σύνολο με την μονή) ο κτήτορας πρέπει να ήταν κάποιο πρόσωπο με υψηλό αξίωμα, μόρφωση και μεγάλο πλούτο που έζησε κατά τον 11^ο - 12^ο αιώνα και στο πλαίσιο αυτό έχει προταθεί ως ιδιαίτερα πιθανό το όνομα του Γρηγορίου Καματηρού που χρημάτισε μεταξύ άλλων πραιτώρ Ελλάδας και Πελοποννήσου. [149] Το Καθολικό ανήκει στον γνωστό τύπο των ελλαδικών οκταγωνικών ναών, χωρίς υπερώα, αλλά με νάρθηκα καλυπτόμενο με μεγάλα σταυροθόλια. [148] Πρότυπο των λεγόμενων «ηπειρωτικών οκταγωνικών ναών» αποτελεί το καθολικό της μονής του Οσίου Λουκά στην Φωκίδα και ακολουθήθηκε στον σχεδιασμό και άλλων ναών εκτός του Δαφνίου όπως του ναού της Σωτήρας του Λυκοδήμου στην Αθήνα, της Οδηγήτριας (Αγίας Σοφίας) στη Μονεμβασία, της Μεταμορφώσεως Σωτήρος Χριστιανουπόλεως, του Αγίου Νικολάου στα Καμπιά, των Αγίων Θεοδώρων της μονής Βροντοχίου στον Μυστρά. [150] Στον οκταγωνικό τύπο ναών ο τρούλος στηρίζεται, αντί σε τέσσερις κίονες σε οκτώ πεσσούς τοποθετημένους ανά δύο σε κάθε πλευρά του κεντρικού τετραγώνου στην κάτοψη. Σχηματίζονται έτσι τέσσερις καμάρες και τέσσερις κόγχες με αποτέλεσμα ο τρούλος να ακουμπά σε οκτώ τόξα, στα μέτωπα δηλαδή των καμαρών και των κογχών. Ο χώρος του ναού είναι κατ' αυτόν τον τρόπο ελεύθερος από υποστυλώματα και ενιαίος. [151] Στην πρόσοψη του ναού, στην δυτική του μεριά, προστέθηκε γύρω στο 1200 ανοικτή στοά (εξωνάρθηκας) με αρχαίους ιωνικούς κίονες και όροφος πάνω από τον κυρίως νάρθηκα, προσπελάσιμος με ελικοειδή κλίμακα στην βόρεια πλευρά. (Σχήμα 3) [148]

Από μορφολογικής και κατασκευαστικής σκοπιάς το Καθολικό μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτικό δείγμα της «ελλαδικής σχολής» της Μεσοβυζαντινής ναοδομίας. Η

⁸ Έχουν υπάρξει διάφορες προτάσεις ως προς το έτος ανέγερσης του Καθολικού. Οι Παναζής και Παπαθανασίου ("On the date of the Katholikon of Daphni monastery. A new approach based on its orientation." στο *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, vol. 5, αρ. 1, pp. 63-72) προτείνουν μια χρονολόγηση περί το 1153, περίπου μισό αιώνα δηλαδή αργότερα από την γενικώς αποδεκτή από τους αρχαιολόγους χρονολόγηση. Άλλες προσεγγίσεις τοποθετούν την ανέγερση της Μονής έως και 150 χρόνια νωρίτερα, βλ. "Παλινωδία για τη Μονή Δαφνίου", Αγάπη Καρακατσάνη, ΑΓΡΑ, 2001.

τοιχοποιία είναι φτιαγμένη κατά το πλινθοπερίκλειστο σύστημα, τα πλαϊνά του διαμερίσματα διαθέτουν μεγάλα τρίλοβα παράθυρα, οι εξωτερικές επιφάνειες είναι οργανωμένες με οδοντωτές ταινίες γύρω από τα τόξα των παραθύρων και πάνω από τον κοσμήτη, ενώ υπάρχει και περιορισμένη χρήση κουφικών κοσμημάτων και εξωτερικός κεραμοπλαστικός διάκοσμος από λεπτά τούβλα που σχηματίζουν ζώνη με μαιάνδρους στο άνω τμήμα της αψίδας του ιερού. Επίσης παρατηρείται χρήση μεγάλων λευκών κυβόλιθων από το σημείο της γένεσης των παραθύρων και μέχρι το έδαφος, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν σταυρό. [152, 153]



Σχήμα 3: Κάτοψη του Καθολικού της Μονής Δαφνίου. Α: εξωνάρθηκας, Β: νάρθηκας, Γ: κυρίως ναός, Δ: ιερό

Την περίοδο της Φραγκοκρατίας η οικογένεια de la Roche παραχώρησε την Μονή στην ρωμαιοκαθολική αδελφότητα του τάγματος των Κιστερκιανών από το Bellevaux και το καθολικό της Μονής μετατράπηκε από ορθόδοξη εκκλησία σε ρωμαιοκαθολική. Οι Κιστερκιανοί μοναχοί προχώρησαν σε επισκευές και τροποποιήσεις στα κτίσματα της Μονής όπως την ανακατασκευή του εξωνάρθηκα του 12^{ου} αιώνα, ο οποίος είχε υποστεί ζημιές από σεισμούς και την αντικατάσταση των ημικυκλικών τόξων της πρόσοψης από οξυκόρυφα ενώ μετέτρεψαν και την κρύπτη κάτω από τον νάρθηκα σε ταφικό παρεκκλήσι για τους δούκες de la Roche και τις οικογένειες τους. [154] Ο ακριβής χρόνος και οι συνθήκες εγκατάλειψης του Δαφνίου από τους δυτικούς δεν είναι γνωστά, ωστόσο τοποθετούνται γενικά στην περίοδο της οθωμανικής κατάκτησης της Αττικής, το 1456. Το Δαφνί ανασυστάθηκε ως ορθόδοξη μονή αφιερωμένη στην Θεοτόκο λίγο πριν από τα μέσα του 16^{ου} αιώνα με πρωτοβουλία του μοναχού Ακακίου Αμπελικού, ο οποίος παρουσιάζεται ως οικονόμος, ανακαινιστής και δεύτερος κτήτορας της μονής. Την περίοδο αυτή και με

βασικό συντελεστή τον Ακάκιο πραγματοποιούνται εκτεταμένες εργασίες ανασυγκρότησης της μονής που περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων οικοδομικές επεμβάσεις και προσθήκες στο καθολικό, στα κελιά που περιβάλλουν την αυλή στα νότια του και στην ανατολική πύλη της μονής ενώ έγινε και παραγγελία ενός ξυλόγλυπτου τέμπλου σε τεχνίτη από την Κρήτη. [155] Πάντως, όπως μαρτυρείται σε κείμενα περιηγητών του 17^{ου} -19^{ου} αιώνα, το μοναστήρι αντιμετώπιζε μόνιμες δυσχέρειες κατά την περίοδο της Τουρκοκρατίας λόγω των συνεχών επιδρομών Τούρκων και πειρατών και στις αρχές του 19^{ου} αιώνα είχε ουσιαστικά εγκαταλειφθεί. Στα ίδια κείμενα μαρτυρείται η κακή κατάσταση διατήρησης των κτιρίων που επιδείνωσε η εγκατάλειψη και η απόσπαση τμημάτων τους όπως των ιονικών κιόνων της πρόσοψης του εξωνάρθηκα από τον λόρδο Έλγιν το 1802. [156] Οι πληροφορίες για το Δαφνί κατά την διάρκεια της ελληνικής επανάστασης του 1821 είναι γενικά περιορισμένες και προέρχονται κυρίως από την αλληλογραφία οπλαρχηγών και αξιωματούχων του Αγώνα. Φαίνεται ότι η Μονή λόγω της θέσης και της οχύρωσης της χρησιμοποιήθηκε από ελληνικά στρατεύματα ωστόσο καταλήφθηκε από τους Οθωμανούς κατά τα πρώτα χρόνια του εθνοαπελευθερωτικού αγώνα⁹ και χρησιμοποιήθηκε ως φρούριο. Με την κατάληψη, τμήματα της Μονής πυρπολήθηκαν και το Καθεδρικό και τα ψηφιδωτά του υπέστησαν σοβαρές βλάβες. [157]

Η λειτουργική ζωή της μονής Δαφνίου και του Καθολικού της διήρκεσε μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1920, πανηγυρίζοντας κάθε χρόνο στις 23 Αυγούστου, στην εορτή της Κοίμησης της Θεοτόκου ενώ πραγματοποιούνταν και ιδιωτικές λειτουργίες. [155] Η μονή απέκτησε έκτοτε μνημειακό χαρακτήρα και από το 1990, μαζί με άλλα δύο Μεσοβυζαντινά μοναστήρια, αυτό του Οσίου Λουκά στην Φωκίδα και την Νέα Μονή Χίου είναι ενταγμένη στον κατάλογο Μνημείων Παγκόσμιας Κληρονομιάς της UNESCO. Η ένταξη τους στον κατάλογο βασίστηκε στην ύπαρξη των υψηλής καλλιτεχνικής αξίας ψηφιδωτών τους που αποτελούν αριστουργήματα της Βυζαντινής τέχνης αλλά και στην ιδιαίτερη αρχιτεκτονική τους αξία ως εξαιρετικά δείγματα θρησκευτικής αρχιτεκτονικής της Μεσοβυζαντινής περιόδου. [158]

3.2. Ο εσωτερικός διάκοσμος

Το εσωτερικό του Καθολικού είναι διακοσμημένο με ψηφιδωτά υψηλής ποιότητας και καλλιτεχνικής αξίας με εικονογραφικά θέματα που απεικονίζουν την δογματική διδασκαλία της Εκκλησίας του 11^{ου} και 12^{ου} αιώνα. Το εικονογραφικό πρόγραμμα περιλαμβάνει σκηνές

⁹ Πιθανόν το 1826, και σύμφωνα με την παράδοση έπετα από προδοτική ενέργεια ενός μοναχού με το όνομα Παΐσιος

από γεγονότα της ζωής του Χριστού, της Παρθένου αλλά και μεμονωμένες μορφές αρχαγγέλων, προφητών, αγίων, μαρτύρων και επισκόπων ενώ απουσιάζουν μορφές Μοναχών, Οσίων και ερημιτών. Ενδεικτικά, στον τρούλο κυριαρχεί η μορφή του Χριστού Παντοκράτορα, περιστοιχισμένου από προφήτες, στο Ιερό εικονίζεται η βρεφοκρατούσα Θεοτόκος πλαισιωμένη από τους αρχαγγέλους ενώ στον νάρθηκα οι παραστάσεις είναι εμπνευσμένες από τα Πάθη του Χριστού και τον Βίο της Παναγίας. [146, 159, 149] Οι συνθέσεις αλλά και οι μεμονωμένες μορφές χαρακτηρίζονται από χάρη και αβρότητα κινήσεων, συγκρατημένες και στοχαστικές εκφράσεις στα πρόσωπα των αγίων και αγάπη για το φυσικό περιβάλλον, τη συμμετρία και την αρμονία. Τα ψηφιδωτά έχουν βαθιές καταβολές στην κλασική παράδοση, όπως μας είναι γνωστή κυρίως από τα χειρόγραφα της εποχής της αναγέννησης των Μακεδόνων, και φανερώνουν την θητεία των καλλιτεχνών σε εργαστήρια της πρωτεύουσας. **(Εικ. 18)**



Εικόνα 18: Η Σταύρωση, ψηφιδωτό από το Καθολικό της Μονής Δαφνίου και δεξιά λεπτομέρεια του ψηφιδωτού από την μορφή του Ιωάννη. Η έκφραση της συγκρατημένης θλίψης, οι στάσεις και οι χειρονομίες παραπέμπουν σε κλασικά επιτύμβια γλυπτά ενώ οι κλασικές επιρροές είναι εμφανείς και στις σωστές αναλογίες, τις ζυγισμένες κινήσεις, την ρυθμική πτυχολογία, τους χαμηλούς χρωματικούς τόνους. [160]

Η κλασική επιρροή είναι ιδιαίτερα εμφανής σε μορφές όπως αυτές των προφητών στον τρούλο που κατάγονται συχνά από πρότυπα αρχαίων αγαλμάτων φιλοσόφων. [160] Όμως ο Παντοκράτορας στον τρούλο, μερικοί προφήτες καθώς και η μορφή του

Προδρόμου και του Αγίου Νικολάου, με πυκνές σκιές γύρω από τα μάτια, προδίδουν διαφορετική καταγωγή προτύπων, αντικλασικής παράδοσης [160] (Εικ. 19).



Εικόνα 19: Ο τρούλος του Καθολικού με το ψηφιδωτό του Παντοκράτορα και τις μορφές 16 προφητών στο τύμπανο να τον περιβάλλουν. Στο ημιχώνιο, παράσταση του Ευαγγελισμού. (Φωτογραφία προσωπικού αρχείου)

Τα ψηφιδωτά είναι κατασκευασμένα από υαλοψηφίδες το χρώμα των οποίων οφείλεται στην χρήση χρωστικών, κυρίως οξειδίου του σιδήρου (III) Fe_2O_3 , οξειδίου του χαλκού (II) CuO και οξειδίου του μαγγανίου (II) MnO ενώ σε δυο περιπτώσεις ψηφίδων μπλε και πράσινου χρώματος ανιχνεύθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις και οξείδιο του μολύβδου (II), PbO . Διαφορετικές αναλογίες και συνδυασμοί των παραπάνω χρωστικών διαφοροποιούν την τελική απόχρωση της ψηφίδας. [161] Για την επίτευξη αδιαφάνειας χρησιμοποιήθηκαν στις πράσινες ψηφίδες αντιμόνιο (Sb) και ψευδάργυρος (Zn) ενώ στις μπλε και κόκκινες αντιμόνιο και κασσίτερος (Zn). [161] Το βάθος των παραστάσεων είναι αποδοσμένο με ψηφίδες στο χρώμα του χρυσού το οποίο συμβολίζει το θεϊκό φως, ενώ χρυσές και αργυρές ψηφίδες χρησιμοποιούνται και στα φωτιστέφανα, σε λεπτομέρειες των υφασμάτων, των θρόνων και αλλού. [162] Οι χρυσές και αργυρές ψηφίδες αποτελούνται από ένα στρώμα γυαλιού διάφορων αποχρώσεων που λειτουργεί ως υπόστρωμα, ένα πολύ λεπτό μεταλλικό φύλλο χρυσού, αργύρου ή και κράματος αυτών, και επιφανειακά ένα δεύτερο πολύ λεπτό

στρώμα σχεδόν άχρωμου γυαλιού που επικαλύπτει και προστατεύει το μεταλλικό φύλλο. [162]

Εκτός από τα ψηφιδωτά που κοσμούσαν τα ανώτερα τμήματα του ναού, στα τόξα και τους θόλους, τα κατώτερα μέρη των εσωτερικών τοίχων ήταν καλυμμένα με ωραία μάρμαρα ποικίλλων χρωμάτων (ορθομαρμαρώσεις) αλλά και διακοσμημένα με μαρμαροψηφοθετήματα που διαφοροποιούσαν την διακόσμηση και διέκοπταν την μονοτονία της ορθομαρμάρωσης. [163] Η διάταξη αυτή, με τις πολυτελείς ορθομαρμαρώσεις και τα ψηφιδωτά ήταν γνωστή στα επώνυμα κτίρια της Πρωτεύουσας και φανερώνει τον μεγάλο πλούτο της Μονής. Συναντάται σε τέσσερα μόνο μεσοβυζαντινά μνημεία στην Ελλάδα: στα Καθολικά Όσιου Λουκά, Δαφνιού και Νέας Μονής της Χίου, καθώς και στη Μητρόπολη Σερρών. [152] Επιπλέον, στην θέση γενέσεως των κυλινδρικών επιφανειών όπως και στην στεφάνη του τρούλου περιτρέχει τον ναό μαρμάρινος ανάγλυφος κοσμήτης με φυτικά και άλλα μοτίβα. [163] Μετά την καταστροφή των ορθομαρμαρώσεων τον 17^ο - 18^ο αιώνα ο διάκοσμος του Καθολικού συμπληρώθηκε με τοιχογραφημένες παραστάσεις στα κατώτερα τμήματα του κυρίως ναού, οι οποίες σώζονται αποσπασματικά και απεικονίζουν την Δέηση, την θυσία του Αβραάμ, ολόσωμους αγίους, ιεράρχες και διακοσμητικά θέματα. [145, 152] Οι μεταβυζαντινές αυτές τοιχογραφίες αποκαλύφθηκαν κατά την διάρκεια των εργασιών συντήρησης που πραγματοποιήθηκαν στα τέλη του 19^{ου} αιώνα με την απομάκρυνση του στρώματος ασβέστη που κάλυπτε τους εσωτερικούς τοίχους του κυρίως ναού [159] **(Εικ. 20)**.



Εικόνα 20: Άποψη του εσωτερικού του Καθολικού με τα βυζαντινά ψηφιδωτά στα ανώτερα τμήματα του ναού και μεταβυζαντινές αγιογραφίες στα κατώτερα. (Φωτογραφία προσωπικού αρχείου)

Οι τοιχογραφίες του δεξιού τμήματος περιλαμβάνουν μορφές αγίων όπως του Αγίου Βλασίου, της Αγίας Παρασκευής και του Αρχιστράτηγου Γαβριήλ και φέρουν εγχάρακτη ημερομηνία 1640 ενώ αυτές του αριστερού τμήματος τον Άγιο Ανδρέα και τον Άγιο Σάββα και φέρουν ημερομηνία 1725. [159, pp. 7-8] Ο Αναστάσιος Ορλάνδος έχει χρονολογήσει τις τοιχογραφίες της πρόθεσης στα τέλη του 17^{ου} αιώνα. [164]

Κατά τις εργασίες στερέωσης και αποκατάστασης του εξωνάρθηκα του Καθολικού που πραγματοποιήθηκαν από τον Ευστάθιο Στίκα το 1959, κατεδαφίστηκαν μεταγενέστεροι τοίχοι που έφρασαν τα τοξωτά ανοίγματα του εξωνάρθηκα και της εσωτερικής σκάλας και αποκαλύφθηκαν λείψανα τοιχογραφιών fresco καθώς και γραμμικές διακοσμήσεις στους πεσσούς και τις παραστάδες αλλά και ζωγραφιστές κουφικές διακοσμήσεις στις κορωνίδες των πεσσών. Οι ζωγραφικές αυτές διακοσμήσεις χρονολογούνται στον 12^ο ή τις αρχές του 13^{ου} αιώνα, εποχή κατά την οποία ο εξωνάρθηκας κλείστηκε και μετατράπηκε σε παρεκκλήσιο. [165]

4. Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι εξέτασης

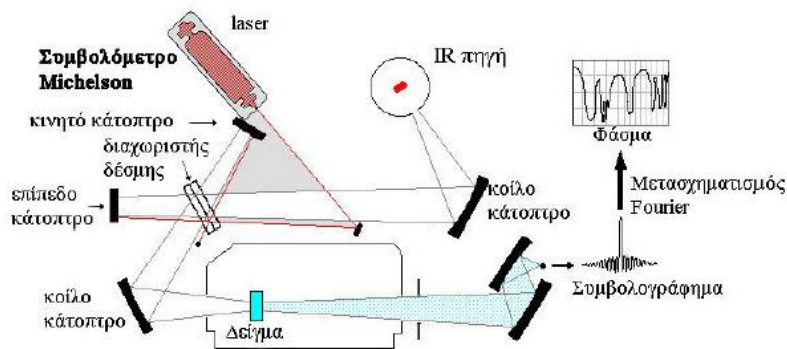
Οι Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι εξέτασης (Non-Destructive Testing techniques, NDTs) αποτελούν μια ομάδα ιδιαίτερα χρήσιμων εργαλείων στον τομέα της συντήρησης και της προστασίας της πολιτιστικής κληρονομιάς. Η δυνατότητα συγκέντρωσης μεγάλου όγκου δεδομένων για τον έλεγχο και τον χαρακτηρισμό των υλικών αλλά και για την διάγνωση φθορών και την αποτίμηση επεμβάσεων συντήρησης, χωρίς να είναι απαραίτητη η λήψη δειγμάτων, καθιστά την εφαρμογή τους αναγκαία στην σύγχρονη επιστημονική πρακτική. [166, 167, 168, 169]

4.1. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF)

Οι ακτίνες Χ αποτελούν το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με μήκη κύματος από 10^{-5} έως 100 \AA . Η φασματοσκοπία ακτίνων Χ βασίζεται στην μέτρηση της εκπομπής, απορρόφησης, σκέδασης, φθορισμού και περίθλασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκη κύματος συνήθως στην περιοχή από $0,1$ έως 25 \AA . Στην περίπτωση του Φθορισμού Ακτίνων Χ η ακτινοβολήση του δείγματος με ακτίνες Χ προκαλεί απομάκρυνση ηλεκτρονίων από εσωτερικές στιβάδες και δημιουργεί ηλεκτρονιακά διεγερμένα ιόντα. Τα διεγερμένα αυτά ιόντα επιστρέφουν στην βασική τους κατάσταση με μεταπτώσεις ηλεκτρονίων από ανώτερα ενεργειακά επίπεδα, ενώ ταυτόχρονα εκπέμπονται φωτόνια ακτίνων Χ (φθορισμός). Η ενέργεια (ή το μήκος κύματος) κάθε εκπεμπόμενου φωτονίου είναι χαρακτηριστική για το κάθε στοιχείο και μπορεί έτσι να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση της παρουσίας του στοιχείου στο δείγμα. Ως προς την οργανολογία διακρίνονται τρεις βασικοί τύποι φασματόμετρων: τα όργανα διασποράς μήκους κύματος (Wavelength-Dispersive XRF, WD-XRF), τα όργανα διασποράς ενέργειας (Energy-Dispersive XRF, ED-XRF) και μη διασποράς (Non-Dispersive XRF, ND-XRF). [170, pp. 324-354, 171] Λόγω της μη καταστρεπτικής φύσης των μετρήσεων, η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ βρίσκει εφαρμογές στο πεδίο των Καλών Τεχνών και της Αρχαιολογίας όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση μεταλλικών αντικειμένων, νομισμάτων, κεραμικών, αρχαίων υάλων, πινάκων ζωγραφικής κ.α. ενώ με την ανάπτυξη φορητών οργάνων XRF (portable XRF) κατέστη δυνατή και η *in situ* μη καταστρεπτική μελέτη έργων τέχνης που δεν μπορούν να μετακινηθούν από τον χώρο τους όπως είναι οι τοιχογραφίες ή ογκώδη μουσειακά αντικείμενα. [172, 173, 174]

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

Η υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος περιλαμβάνει ακτινοβολίες με μήκη κύματος από 0,78 έως 1000 μm . Η περιοχή αυτή χωρίζεται σε τρεις υπο-περιοχές: το εγγύς υπέρυθρο (0,78 – 2,5 μm), το μέσο υπέρυθρο (2,5 - 25 μm) και το άπω υπέρυθρο (25 - 300 μm) με τις περισσότερες μετρήσεις αναλυτικού να πραγματοποιούνται στην περιοχή 2,5 – 15 μm (ή σε κυματάριθμους 4000 - 400 cm^{-1}), δηλαδή στο μέσο υπέρυθρο. Τα φάσματα υπέρυθρου προκύπτουν από ενεργειακές μεταβολές οι οποίες είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων των μορίων από μία δονητική ή περιστροφική κατάσταση σε μια άλλη. [170, pp. 446-500] Με την απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας συγκεκριμένων συχνοτήτων ένα μόριο μπορεί να διεγερθεί σε υψηλότερο δονητικό ή περιστροφικό ενεργειακό επίπεδο. Καθώς κάθε είδος δεσμού απορροφά σε διαφορετική συχνότητα και το χημικό περιβάλλον μπορεί να διαφέρει μεταξύ δύο ενώσεων που έχουν το ίδιο είδος δεσμού, το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου είναι χαρακτηριστικό της κάθε ένωσης και αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα της, χρήσιμο στην ταυτοποίηση της ένωσης αλλά και στον προσδιορισμό της δομής της. Δεν απορροφούν όλοι οι δεσμοί στο υπέρυθρο. Για να μπορεί ένας δεσμός να απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία πρέπει να μεταβάλλεται η διπολική ροπή σε συνάρτηση με τον χρόνο και στην ίδια συχνότητα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Έτσι, συμμετρικά διατομικά μόρια όπως το H_2 ή το Cl_2 δεν απορροφούν στο υπέρυθρο. Ως προς την οργανολογία, διακρίνονται δύο βασικοί τύποι οργάνων, τα φασματοφωτόμετρα διασποράς και μετασχηματισμού Fourier. Η συμβατική φασματοσκοπία μπορεί να ορισθεί ως φασματοσκοπία στην περιοχή συχνότητας (frequency domain) αφού τα δεδομένα για την ισχύ της ακτινοβολίας καταγράφονται συναρτήσει της συχνότητας ή του μήκους κύματος. Αντίθετα, στην φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier γίνεται καταγραφή των μεταβολών της ισχύος της ακτινοβολίας συναρτήσει του χρόνου, γι' αυτό και καλείται φασματοσκοπία περιοχής χρόνου (time domain). Τα όργανα FTIR καταγράφουν ένα φάσμα περιοχής χρόνου που καλείται συμβολόγραμμα (interferogram) και το οποίο περιέχει όλες τις συχνότητες που αποτελούν το υπέρυθρο φάσμα. Με την εφαρμογή ενός μαθηματικού μετασχηματισμού που καλείται μετασχηματισμός Fourier μπορούν να παραχθούν φάσματα στην περιοχή συχνότητας. Τα όργανα αυτού του τύπου προσφέρουν μεταξύ άλλων μεγαλύτερες ταχύτητες και υψηλότερη ευαισθησία σε σχέση με τα όργανα διασποράς. [175, 176]



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμερου FTIR με συμβολόμετρο [176]

4.3. Απεικόνιση με πολυφασματική κάμερα (Multispectral Imaging, MSI)

Η πολυφασματική απεικόνιση είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική που συνδυάζει την ψηφιακή απεικόνιση με την φασματική ανάλυση με σκοπό την ανάκτηση χωρικών και φασματικών πληροφοριών για αντικείμενα ή επιφάνειες. Στην τεχνική αυτή ένας μονοχρωμάτορας τοποθετείται μπροστά από την πηγή φωτισμού ή τον αισθητήρα της συσκευής απεικόνισης και λαμβάνονται σειρές μονοχρωματικών εικόνων περιορισμένου φασματικού εύρους στην επιθυμητή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, από το υπέρυθρο έως το υπεριώδες. [177] Η τεχνική βρίσκει πολλές εφαρμογές σε διάφορους τομείς, από την ιατρική και την γεωργία μέχρι την αρχαιολογία και την διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς. Στο πεδίο της μελέτης, προστασίας και διατήρησης των έργων τέχνης και αντικειμένων ιστορικής αξίας όπως είναι τα ζωγραφικά έργα, η τεχνική αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο που συνεισφέρει στον χαρακτηρισμό των υλικών, την μελέτη της τεχνικής δημιουργίας του έργου αλλά και της κατάστασης διατήρησης του που είναι απαραίτητα τόσο για την ανάλυση του όσο και για τον σχεδιασμό των επεμβάσεων συντήρησης. [178] Ένα βασικό πλεονέκτημα της MSI είναι ότι μπορούν να ανακτηθούν φασματικές πληροφορίες ανάκλασης και φθορισμού ταυτόχρονα από μεγάλες περιοχές του υπό εξέταση έργου, σε αντίθεση με άλλες μη καταστρεπτικές τεχνικές όπως η XRF και η FTIR με τις οποίες λαμβάνονται σημειακές μετρήσεις γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε σφάλματα λόγω της υψηλής ανομοιογένειας που χαρακτηρίζει πολλά έργα τέχνης. [178] Ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή και τις απαιτήσεις υπάρχουν διαθέσιμα διάφορα ψηφιακά συστήματα πολυφασματικής απεικόνισης με παθητικές ή ενεργές διατάξεις ανίχνευσης και διαφορετικούς αισθητήρες και πηγές ακτινοβολίας (lasers, λάμπες αλογόνου, UV κ.α.). [179, 180] Έτσι, για την περίπτωση ενός ζωγραφικού έργου είναι δυνατή η λήψη εικόνων στο ορατό τμήμα του φάσματος που μπορεί να επιτρέψει π.χ. την

ταυτοποίηση ενός πιγμέντου μέσω σύγκρισης με πρότυπα από βιβλιοθήκες φασμάτων ή την αποκάλυψη λεπτομερειών όπως επεμβάσεις που δεν είναι ορατές στις τριχρωματικές εικόνες. Επίσης, μετρήσεις ανάκλασης στο εγγύς IR μπορούν να αποκαλύψουν λεπτομέρειες από υποκείμενα ζωγραφικά στρώματα αλλά και ως προς την τεχνική που ακολουθήθηκε για την δημιουργία του έργου. Η απεικόνιση στο υπεριώδες μπορεί να γίνει είτε παθητικά είτε με διέγερση της επιφάνειας και προσφέρει επίσης πολύτιμες πληροφορίες για επεμβάσεις που έχουν γίνει και για τον χαρακτηρισμό των υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί (βερνίκια, βαφές, επιχρωματισμοί κ.α.) [179, 181]

4.4. Απεικόνιση με ψηφιακό μικροσκόπιο (Digital Microscopy, DM)

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 βάθους εστίασης. 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. [182]

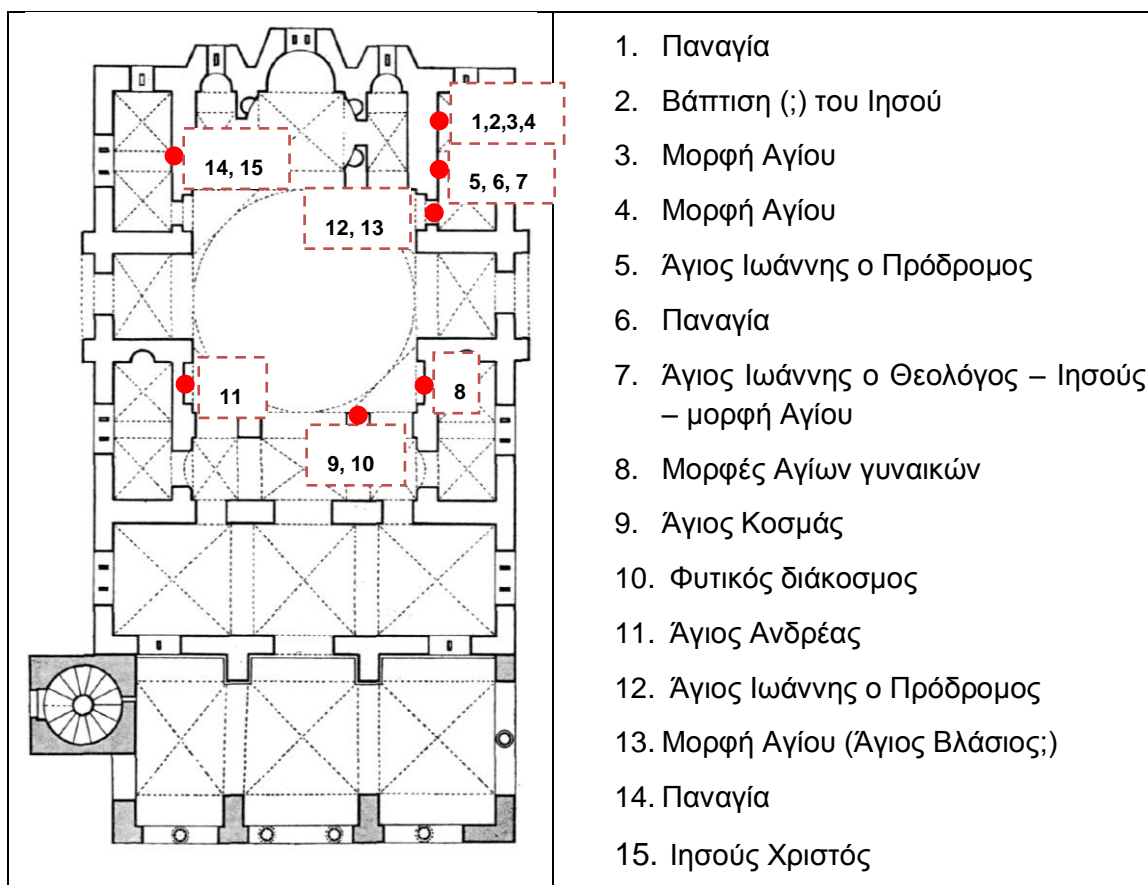
B. Πειραματικό μέρος

5. Σκοπός της μελέτης και μεθοδολογία των μετρήσεων

5.1. Σκοπός της εργασίας

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό και την ταυτοποίηση των πιγμένων που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των μεταβυζαντινών τοιχογραφιών που κοσμούν τους τοίχους του Καθολικού της Μονής Δαφνίου και χρονολογούνται στον 17^ο και 18^ο αιώνα αλλά και την διερεύνηση της κατάστασης διατήρησής τους. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν επί τόπου με τις μη καταστρεπτικές τεχνικές της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF), της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) ενώ έγιναν και απεικονίσεις με πολυφασματική κάμερα (Multispectral Imaging, MSI) αλλά και ψηφιακό μικροσκόπιο οπτικών ινών .

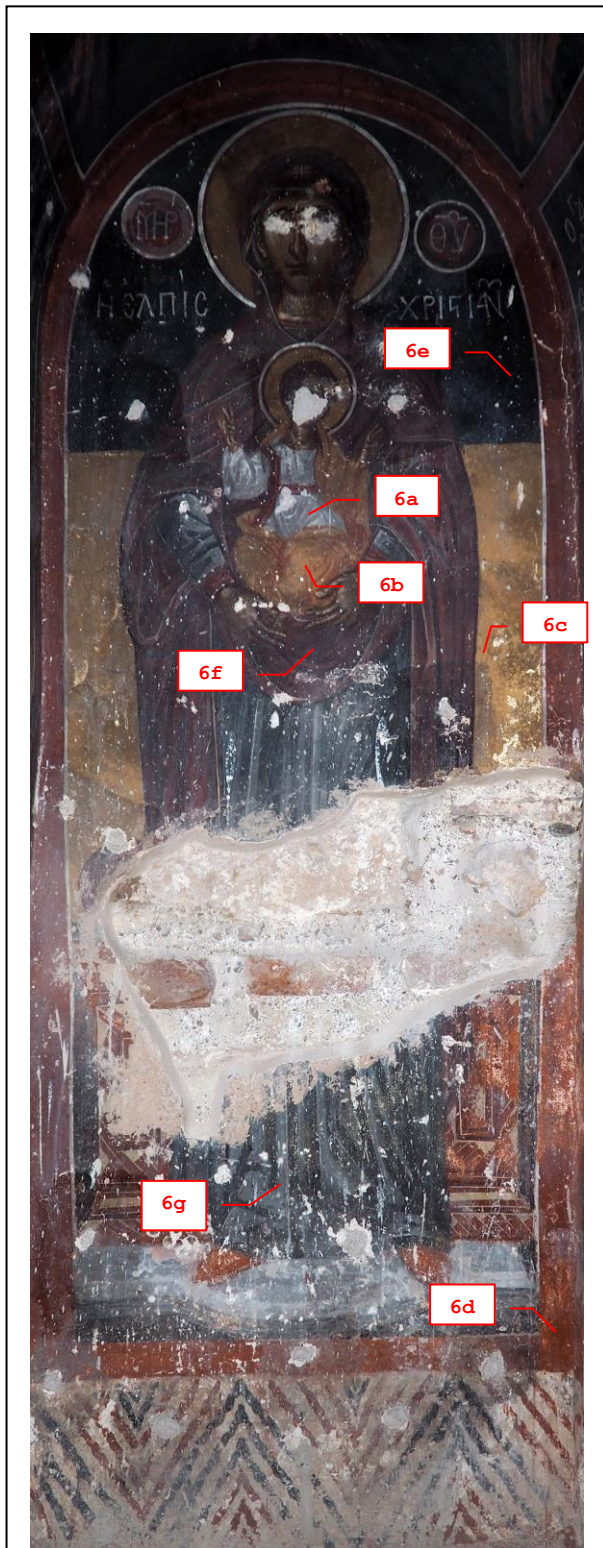
Από το σύνολο του τοιχογραφικού διακόσμου επιλέχθηκαν για μελέτη συνολικά 15 τοιχογραφίες. Όσες δεν μελετήθηκαν βρίσκονταν σε σημεία σχετικά δυσπρόσιτα, κυρίως λόγω μεγάλης απόστασης από το έδαφος. Η λίστα των τοιχογραφιών μαζί με την θέση τους στο Καθολικό παρουσιάζονται στην **Εικόνα 21**.



Εικόνα 21: Κάτοψη του καθολικού όπου έχουν σημειωθεί με κόκκινες τελείες και αντίστοιχο αριθμό οι θέσεις των υπό εξέταση τοιχογραφιών.

5.2. In situ μετρήσεις για την ταυτοποίηση των πιγμένων και την διερεύνηση της κατάστασης διατήρησης

Η επιλογή των σημείων που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις έγινε με κριτήριο την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη κάλυψη της χρωματικής παλέτας κάθε τοιχογραφίας αλλά και υπό τους περιορισμούς στην προσβασιμότητα που έθετε η θέση κάθε τοιχογραφίας. Επιλέχθηκαν έτσι σημεία των βασικών λευκών, κίτρινων, κόκκινων, πράσινων, μπλε και λοιπών χρωματικών εντυπώσεων. Στις επιλεγμένες **Εικόνες 22 - 25** παρουσιάζονται τα σημεία πραγματοποίησης των μετρήσεων. Σε κάθε σημείο αντιστοιχεί ένας κωδικός. Το σύνολο των εικόνων των τοιχογραφιών που μελετήθηκαν παρατίθεται στο Παράρτημα. Οι μετρήσεις XRF πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο των επιλεγμένων σημείων κάθε τοιχογραφίας και αντιπροσωπευτικά φάσματα κάθε χρωματικής εντύπωσης παρουσιάζονται στην αντίστοιχη ενότητα των αποτελεσμάτων. Το σύνολο των φασμάτων XRF για όλα τα εξεταζόμενα σημεία παρουσιάζονται στο Παράρτημα. Οι μετρήσεις FTIR πραγματοποιήθηκαν σε συγκεκριμένα σημεία κάθε τοιχογραφίας τα οποία και αναφέρονται στην αντίστοιχη ενότητα των αποτελεσμάτων. Η απεικόνιση με πολυφασματική κάμερα πραγματοποιήθηκε σε συγκεκριμένες τοιχογραφίες όπως και η εξέταση της επιφάνειας με το ψηφιακό μικροσκόπιο.



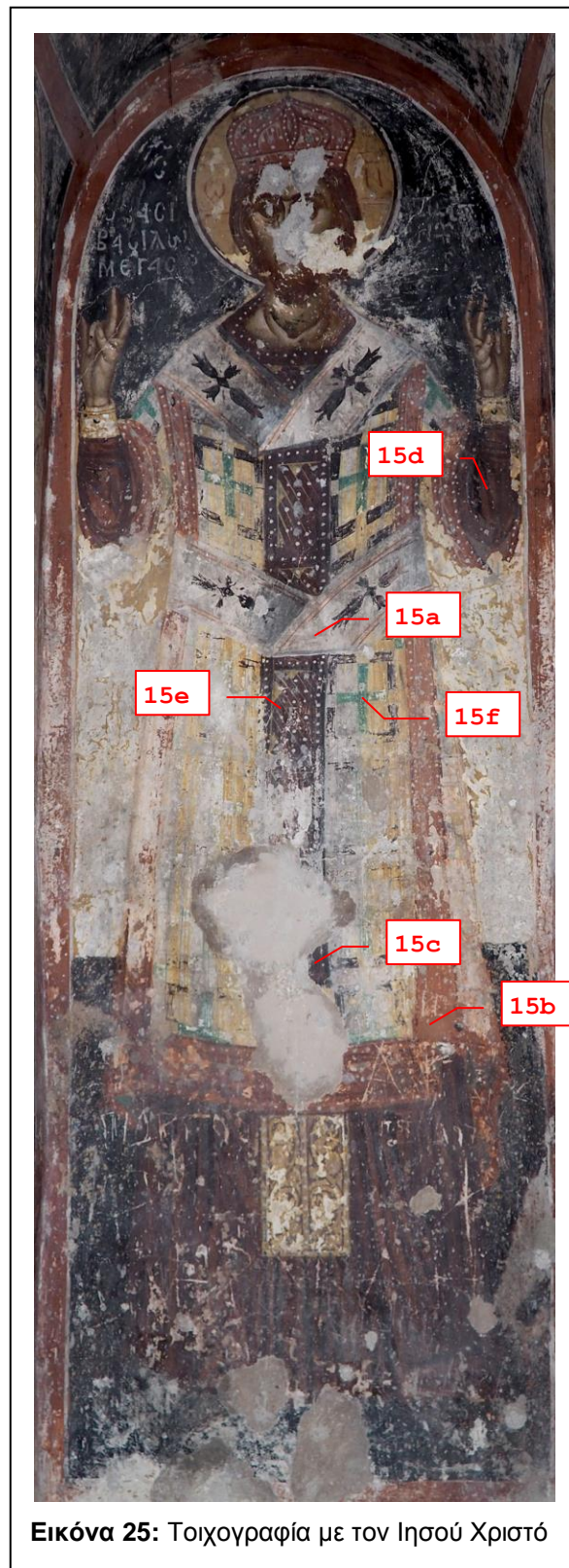
Εικόνα 23: Τοιχογραφία με την Θεοτόκο



Εικόνα 22: Τοιχογραφία με τον Άγιο Κοσμά.



Εικόνα 24: Τοιχογραφία με τον Άγιο Ιωάννη τον Πρόδρομο



Εικόνα 25: Τοιχογραφία με τον Ιησού Χριστό

5.3. Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης–Μεθοδολογία διεξαγωγής μετρήσεων

5.3.1. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ

Για τον προσδιορισμό της στοιχειακής ανάλυσης των χρωστικών διεξήχθησαν in situ μετρήσεις με τη φασματοσκοπική μέθοδο XRF σε επιλεγμένα σημεία διάφορων χρωματικών εντυπώσεων των παραπάνω τοιχογραφιών με τη χρήση της φορητής συσκευής XRF τύπου Tracer III-V της Bruker-AXS (**Εικόνα 26**). Η συσκευή ήταν εξοπλισμένη με λυχνία ροδίου (Rh) για την παραγωγή ακτίνων Χ, θερμοηλεκτρικά ψυχόμενο (σύστημα Peltier) ανιχνευτή στερεάς κατάστασης πυριτίου τύπου PIN, σε τάση λειτουργίας 40 kV με τροφοδοσία από εξωτερική πηγή 15 μ A, ενώ η λήψη κάθε φάσματος γινόταν για 200s χρησιμοποιώντας κατάλληλο φίλτρο (σύνθεσης 1 mil Ti /12 mil Al). Τα ραδιοϊσότοπα χρησιμοποιούνται συχνά λόγω της σταθερότητάς τους και του μικρού τους μεγέθους όταν απαιτούνται συνεχείς και μονοχρωματικές πηγές. Το σύστημα εκπομπής ακτίνων Χ περιορίζει τις L φασματικές γραμμές του Rh, ώστε να είναι δυνατή και η ανίχνευση ιχνοστοιχείων στο φάσμα. Η στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση των φασμάτων που ελήφθησαν με την XRF πραγματοποιήθηκε μέσω των λογισμικών S1XRF και ARTAX της Bruker-AXS.



Εικόνα 26: Φορητή συσκευή XRF τύπου Tracer III-V της Bruker-AXS

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

5.3.2. Φορητή Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier

Οι τοιχογραφίες της I.M. Δαφνίου εξετάστηκαν με το φορητό σύστημα φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier 4300 Handheld FTIR της Agilent (**Εικόνα 27**). Η φορητή Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό fourier είναι μια μη επεμβατική μέθοδος χαρακτηρισμού ομάδων οργανικών ενώσεων ή βιολογικών μορίων. Η εφαρμογή της σε ζωγραφικά έργα παρέχει χρήσιμες πληροφορίες στην ανάλυση επικαλύψεων και συνδετικών υλικών των χρωστικών . Ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δυσκολία αποτίμησης φασμάτων που προέρχονται από σύνθετες ουσίες, καθώς παρατηρείται η αλληλοεπικάλυψη των κορυφών. Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής είχε σκοπό τον χαρακτηρισμό των συνδετικών υλικών των χρωστικών των τοιχογραφιών. Στα αποτελέσματα παρατίθεται η αξιολόγηση των φασμάτων των περιοχών που μελετήθηκαν.



Εικόνα 27: Φορητή συσκευή FTIR 4300 Handheld της Agilent

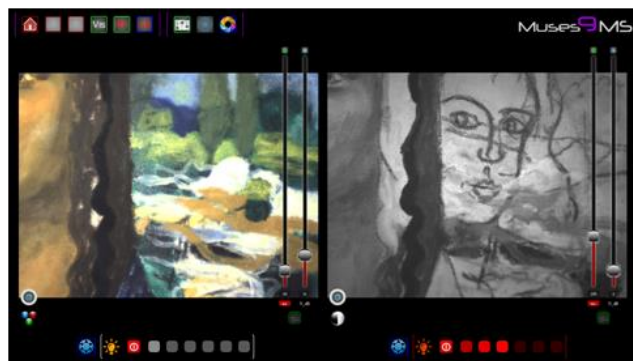
5.3.3. Απεικόνιση με πολυφασματική κάμερα

Οι τοιχογραφίες της I.M. Δαφνίου εξετάστηκαν με το σύστημα πολυφασματικής απεικόνισης MuSES9-MS της εταιρίας HOLOPTICA (**Εικόνα 28**).

Η κάμερα MuSES-9-MS αποτελεί το πιο εξελιγμένο διεθνώς σύστημα υπερφασματικής απεικόνισης. Λειτουργεί σε μια ευρεία περιοχή από 370 nm (υπεριώδες) έως 1000 nm (υπέρυθρο), με την φασματική ανάλυση να μπορεί να επιλεγεί από τον χρήστη μεταξύ 5 και 20nm. Η λειτουργία του είναι πλήρως αυτοματοποιημένη τόσο όσον αφορά στην λήψη δεκάδων εικόνων σε χρονική διαδοχή ή σε τυχαία σειρά, όσον και στην αναπαραγωγή των φασμάτων σε κάθε εικονοστοιχείο. Πλέον των προαναφερθέντων, η συσκευή μπορεί να

επιδεικνύει σε πραγματικό χρόνο ασπρόμαυρες φασματικές εικόνες της επιλογής του χρήστη καθώς και έγχρωμες εικόνες για αναφορά. Η κάμερα τοποθετήθηκε σε ύψος περίπου 1,5 m και σε απόσταση περίπου 2 m από την εκάστοτε τοιχογραφία. Οι εικόνες Vis και IR που ελήφθησαν υπέστησαν επεξεργασία με το πρόγραμμα Photoshop CC της Adobe για διόρθωση της αντίθεσης, του τόνου και άλλων παραμέτρων. [183] Αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω των συνθηκών φωτισμού στο εσωτερικό του μνημείου αλλά και περιορισμών προσβασιμότητας η λήψη αξιοποιήσιμων εικόνων στο UV φάσμα δεν κατέστη δυνατή.

Η πολυφασματική κάμερα χρησιμοποιήθηκε για την αποτίμηση της κατάστασης διατήρησης των τοιχογραφιών και την ανίχνευση σχεδιαστικών περιγραμμάτων όπου δεν είναι απολύτως ευδιάκριτα στην οπτική παρατήρηση του αντικειμένου. Στα αποτελέσματα παρατίθεται το φωτογραφικό υλικό που αφορά στα τμήματα που μελετήθηκαν.



Εικόνα 28: Σύστημα πολυφασματικής απεικόνισης MuSES9-MS

5.3.4. Απεικόνιση με ψηφιακό μικροσκόπιο

Για την παρατήρηση της δομής των επιφανειών των ζωγραφικών έργων επιτόπου και τη λήψη ψηφιακών Εικόνων DOM χρησιμοποιήθηκε το φορητό ψηφιακό μικροσκόπιο USB της Dino-Lite, μοντέλο AM7515MZT - EDGE (**Εικ. 29**). Ο τύπος αυτός του οργάνου κρίνεται κατάλληλος για την επί τόπου μη καταστρεπτική εξέταση δομικών επιφανειών σε μνημεία και ιστορικά κτίρια. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να εξεταστούν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά μιας επιφάνειας, χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερη κατεργασία, ή αλλοίωση των υλικών. Το ψηφιακό 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.



Εικόνα 29: Φορητό ψηφιακό μικροσκόπιο USB Dino-Lite, AM7515MZT - EDGE

Κατά τη διαδικασία της μικροσκοπικής εξέτασης το φως πρέπει να πέφτει κατακόρυφα στην επιφάνεια του δείγματος και να ανακλάται επιστρέφοντας διαμέσου των αντικειμενικών φακών. Συνεπώς σημαντικό ρόλο παίζει η μορφή της εξεταζόμενης επιφάνειας καθώς και ο βαθμός τραχύτητας της, αφού σε μία επίπεδη επιφάνεια ο φακός του μικροσκοπίου προσαρμόζεται πολύ καλύτερα, με αποτέλεσμα οι εικόνες που λαμβάνονται να είναι καλύτερης ποιότητας.

Η παραπάνω τεχνική εφαρμόστηκε επί τόπου σε επιλεγμένα σημεία των εξεταζόμενων τοιχογραφιών για την εξέταση της κατάστασης διατήρησής τους και την μελέτη της ζωγραφικής τεχνικής.

Γ. Αποτελέσματα

6. Πειραματικά αποτελέσματα μη καταστρεπτικών μετρήσεων

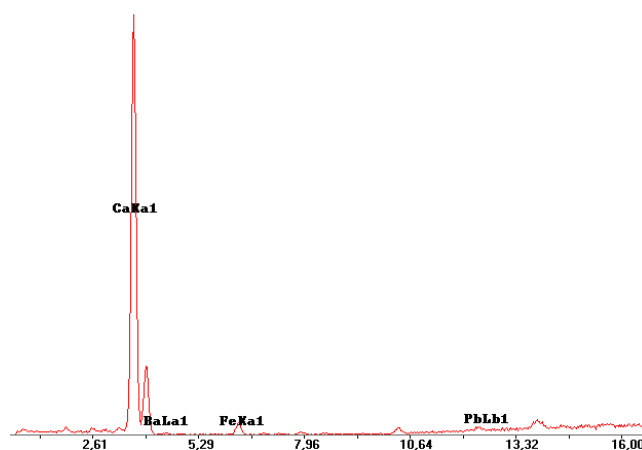
6.1. Μακροσκοπικός οπτικός έλεγχος

Οι προς μελέτη τοιχογραφίες εμφανίζουν στο σύνολο τους σημαντικές φθορές και ορισμένες από αυτές διασώζονται αποσπασματικά. Στις τοιχογραφίες 1, 2 και 3 (**Εικόνες 44, 45 και 46, Παράρτημα**) παρατηρούνται έντονες φθορές που έχουν προκληθεί πιθανόν από χτυπήματα με αιχμηρά αντικείμενα κι έχουν οδηγήσει σε απώλεια υλικού (χρώματος και υποστρώματος). Ανάλογες φθορές παρατηρούνται σε μικρότερο βαθμό και στις υπόλοιπες τοιχογραφίες ενώ όλες οι μορφές των Αγίων, με εξαίρεση αυτή ενός μη ταυτοποιημένου Αγίου (τοιχογραφία αρ. 4, Εικόνα 49, Παράρτημα) και του Ιωάννη του Προδρόμου (τοιχογραφία αρ. 5, Εικόνα 48, Παράρτημα) φέρουν φθορές στο πρόσωπο και τα μάτια. Στο σύνολο των τοιχογραφιών φαίνεται να έχουν γίνει επεμβάσεις συντήρησης με χρήση κονιαμάτων. Στις περισσότερες τοιχογραφίες υπάρχουν επίσης και διάφορα χαράγματα (graffiti) με ονόματα και λέξεις.

6.2. Αποτελέσματα in-situ μετρήσεων XRF

6.2.1. Λευκά πιγμέντα

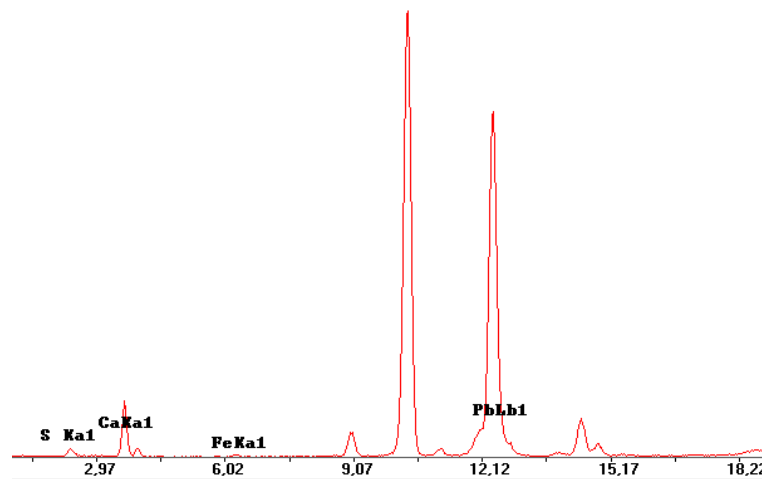
Στα λευκά σημεία που εξετάστηκαν ανιχνεύεται αποκλειστικά ασβέστιο οπότε είναι πιθανό ο ζωγράφος να άφησε εκτεθειμένο το ασβεσπιτικό υπόστρωμα, πρακτική που είναι τεκμηριωμένη και βιβλιογραφικά (Σχήμα 5). Δεν ανιχνεύθηκαν άλλα στοιχεία όπως Pb που να παραπέμπουν στην χρήση χρωστικών όπως το λευκό του μολύβδου. Σε μία περίπτωση (τοιχ. αρ. 15, σημείο 15a, Σχήμα 56 στο Παράρτημα) η ανίχνευση ψευδαργύρου και νικελίου, στοιχείων που συναντώνται σε πιο σύγχρονα πιγμέντα υποδηλώνει ότι στο σημείο αυτό έχει γίνει επέμβαση αποκατάστασης. Η χρήση λιθοπονίου για την επίτευξη του λευκού πρέπει να αποκλειστεί γιατί δεν ανιχνεύεται βάριο μαζί με τον ψευδάργυρο.



Σχήμα 5: Φάσμα XRF από το σημείο 4c λευκής εντύπωσης

6.2.2. Μαύρα πιγμέντα

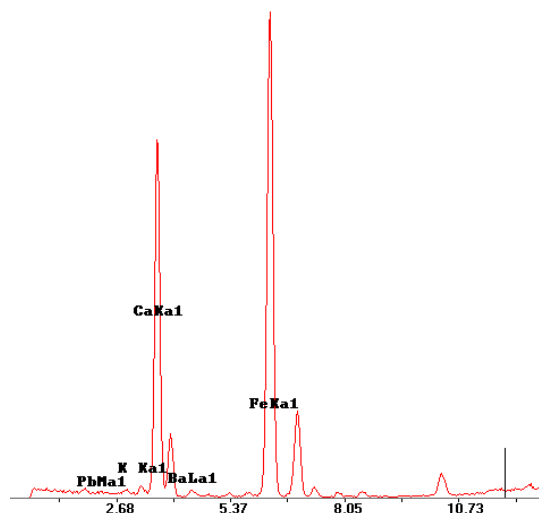
Καθώς ο άνθρακας δεν ανιχνεύεται με το pXRF, τα μαύρα πιγμέντα του άνθρακα (bone black, σκόνη κάρβουνου, αιθάλη κ.α.) μπορούν να ταυτοποιηθούν έμμεσα, λόγω της απουσίας άλλων στοιχείων που δίνουν μαύρα πιγμέντα. Άλλωστε η χρήση μαύρων πιγμέντων του άνθρακα, μόνα τους ή σε ανάμειξη ήταν συνήθης πρακτική στην μεταβυζαντινή ζωγραφική και τεκμηριώνεται βιβλιογραφικά [184, 185]. Σε μία περίπτωση (τοιχ. αρ. 15, σημείο 15b) ανιχνεύεται αποκλειστικά μόλυβδος κι έτσι το μαύρο ενδέχεται να οφείλεται σε μαύρο πιγμέντο του μολύβδου όπως ο γαληνίτης (θειούχος μόλυβδος, PbS) ή ο πλατνεριτίης (οξειδίο του μολύβδου, PbO₂) (Σχήμα 6).



Σχήμα 6: Φάσμα XRF από το σημείο 15c μαύρης εντύπωσης

6.2.3. Κίτρινες χρωματικές εντυπώσεις

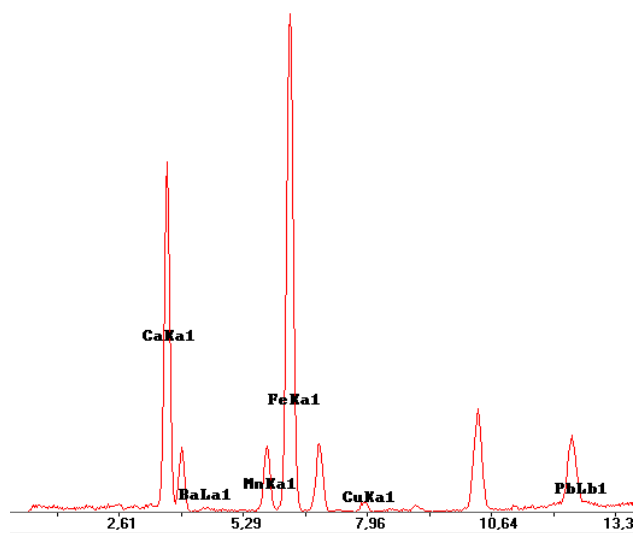
Στα σημεία των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων οι σημαντικές συγκεντρώσεις Fe που ανιχνεύονται υποδεικνύουν την παρουσία του ένυδρου οξειδίου του σιδήρου ως βασικό συστατικό του πιγμέντου (κίτρινης ώχρας) που χρησιμοποιήθηκε για το κίτρινο χρώμα, πιθανότατα με την μορφή του γκαιπίτη [FeO(OH)] ή του λειμωνίτη [FeO(OH)·H₂O] (Σχήμα 7). Το ίδιο πιγμέντο φαίνεται να χρησιμοποιείται, ίσως σε ανάμειξη και με κόκκινη ώχρα για την επίτευξη πιο σκούρων πορτοκαλί αποχρώσεων, όπως στο σημείο 9e της τοιχογραφίας αρ.9. [185, 89, 186]



Σχήμα 7: Φάσμα XRF από το σημείο 1a κίτρινης χρωματικής εντύπωσης

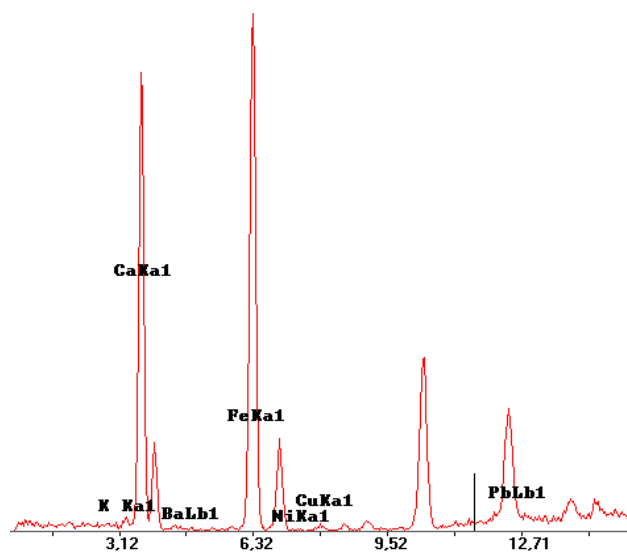
6.2.4. Καφέ χρωματικές εντυπώσεις

Για τις καφέ χρωματικές εντυπώσεις του δέρματος και των μαλλιών προσδιορίστηκαν τρεις διαφορετικοί συνδυασμοί πιγμέντων. Στο σημείο 4a της τοιχογραφίας αρ. 4 ο προσδιορισμός μαγγανίου και σιδήρου υποδηλώνει την χρήση καφέ ώχρας (ούμπρας) για την απόδοση της καφέ απόχρωσης του δέρματος ενώ η ανίχνευση σχετικά υψηλής συγκέντρωσης μολύβδου υποδεικνύει την χρήση πιγμέντου όπως το λευκό του μολύβδου, μαζί με την καφέ ώχρα για την επίτευξη του επιθυμητού τόνου (Σχήμα 8). Είναι πιθανή και η χρήση διαφορετικού πιγμέντου του μολύβδου όπως το κίτρινο μάσικο (PbO) σε ανάμειξη με την καφέ ώχρα [187].



Σχήμα 8: Φάσμα XRF από το σημείο 4a καφέ χρωματικής εντύπωσης

Ένας δεύτερος συνδυασμός χρησιμοποιήθηκε για την απόδοση του καφέ των μαλλιών στο σημείο 12a της τοιχογραφίας αρ. 12. Ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου και μολύβδου ενώ δεν ανιχνεύεται μαγγάνιο (Σχήμα 9). Έτσι, μπορεί να αποκλειστεί η χρήση καφέ ώχρας (ούμπρας) για την καφέ απόχρωση η οποία μπορεί να έχει επιτευχθεί με ανάμειξη οξειδίου του σιδήρου όπως η κίτρινη ώχρα με κίτρινο οξείδιο του μολύβδου όπως το μάσικοτ (ορθορομβικό οξείδιο του μολύβδου, PbO) και μαύρο πιγμέντο του άνθρακα. Τέλος, στο σημείο 14a ο καφέ τόνος του δέρματος έχει επιτευχθεί με χρήση πιγμέντου του σιδήρου όπως η κίτρινη ώχρα γεγονός που υποδεικνύει η αποκλειστική ανίχνευση σιδήρου.

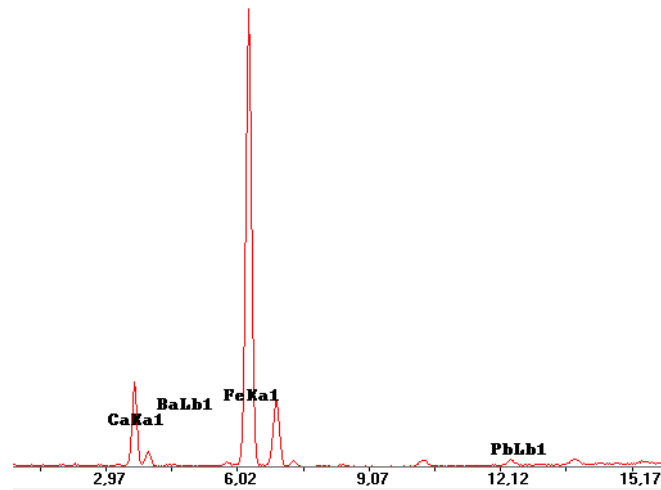


Σχήμα 9: Φάσμα XRF από το σημείο 12a καφέ χρωματικής εντύπωσης

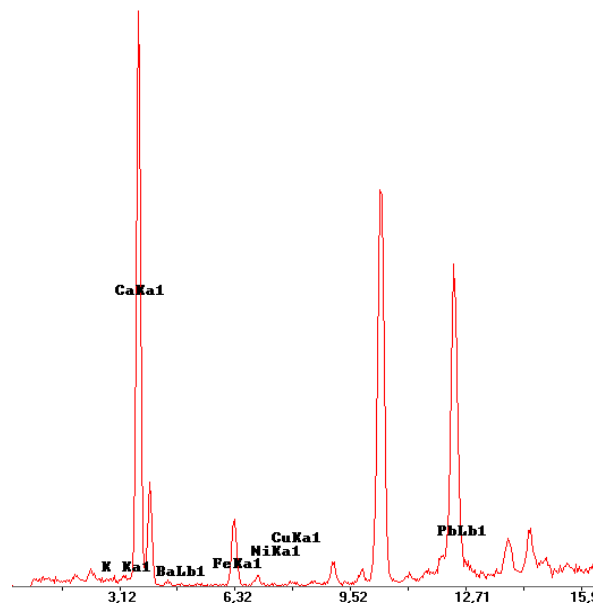
6.2.5. Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις

Στο σύνολο των σημείων των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων οι υψηλές συγκεντρώσεις Fe που ανιχνεύθηκαν υποδεικνύουν την χρήση αιματίτη (Fe_2O_3) ως το πιγμέντο για την απόδοση της κόκκινης χρωματικής εντύπωσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις (σημεία 8a και 8c της τοιχογραφίας αρ. 8, σημείο 10a της τοιχογραφίας αρ. 10, σημείο 12b της τοιχογραφίας αρ. 12) η παρουσία μολύβδου μπορεί να υποδηλώνει την ανάμειξη με κόκκινο πιγμέντο του μολύβδου όπως το μίνιο ή λευκό όπως ο ανθρακικός μόλυβδος (Σχήμα 10). Η διασπορά κόκκινων πιγμένων σε λευκό φορέα (όπως το υδροξείδιο του ασβεστίου) οδηγεί σε ροζ αποχρώσεις. Στο σημείο 9c της τοιχογραφίας αρ. 9, ροζ χρωματικής εντύπωσης η ανίχνευση υψηλής περιεκτικότητας μολύβδου υποδεικνύει την

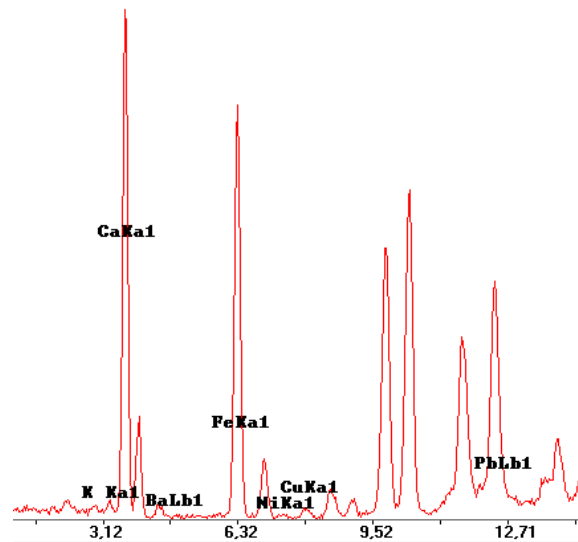
χρήση κόκκινου πιγμέντου του μολύβδου όπως το μίνιο ως το βασικό συστατικό για τη επίτευξη της ροζ απόχρωσης [187] (Σχήμα 11).



Σχήμα 10: Φάσμα XRF από το σημείο 15b κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



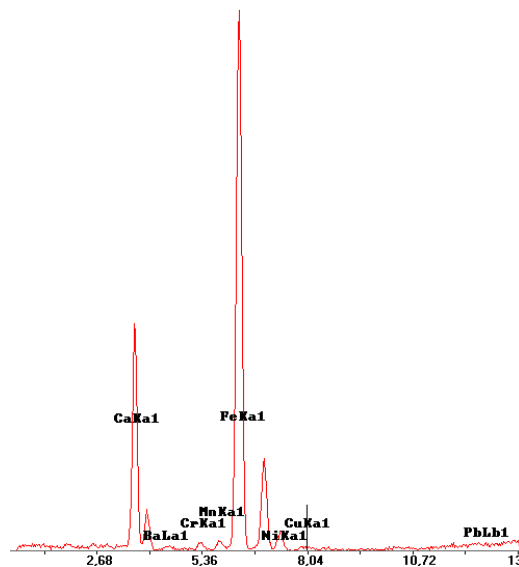
Σχήμα 11: Φάσμα XRF από το σημείο 9c ροζ χρωματικής εντύπωση



Σχήμα 12: Φάσμα XRF από το σημείο 10a κόκκινης χρωματικής εντύπωσης

6.2.6. Πράσινες χρωματικές εντυπώσεις

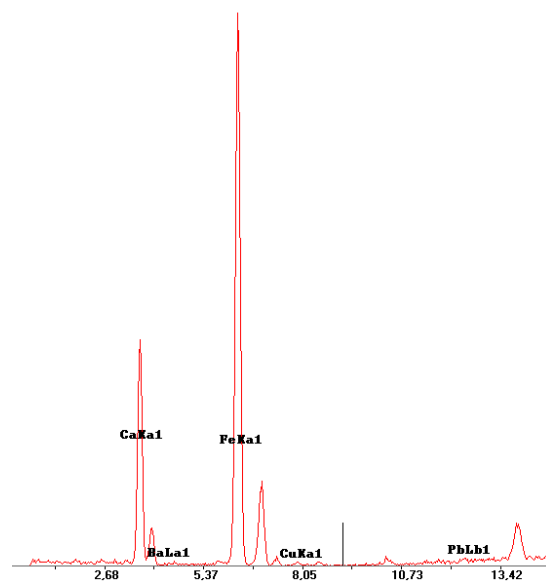
Στο σύνολο των σημείων των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου ενώ είναι μόλις ανιχνεύσιμος ο χαλκός. Έτσι, φαίνεται ότι για τις πράσινες εντυπώσεις δεν χρησιμοποιήθηκαν πιγμέντα του χαλκού αλλά πράσινες γαίες όπως ο κελαδονίτης ή ο γλαυκονίτης. Η ανίχνευση χρωμίου και νικελίου στο σημείο 5b, πιγμέντα των οποίων χρησιμοποιούνται στις πιο πρόσφατες εποχές και δεν τα συναντάμε στην μεταβυζαντινή παλέτα υποδεικνύει ότι έχει γίνει επέμβαση αισθητικής αποκατάστασης με χρήση και πιο σύγχρονων πιγμέντων (Σχήμα 13).



Σχήμα 13: Φάσμα XRF από το σημείο 5b πράσινης χρωματικής εντύπωσης

6.2.7. Μπλε χρωματικές εντυπώσεις

Ο προσδιορισμός των πιγμένων στα οποία οφείλονται οι μπλε αποχρώσεις είναι σχετικά δύσκολος. Καθώς το νάτριο δεν ανιχνεύεται με το pXRF η χρήση ουλτραμαρίνας δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί και άλλωστε, λόγω της υψηλής της τιμής η χρήση της δεν συνάδει με τις συγκεκριμένες τοιχογραφίες. Η απουσία χαλκού αποκλείει επίσης την χρήση αζουρίτη. Βιβλιογραφικά τεκμηριώνεται η συνδυαστική χρήση μαύρου του άνθρακα, οξειδίων του σιδήρου και ασβεστίτη για την επίτευξη μπλε χρωματικών εντυπώσεων [50, 89]. (Σχήμα 14). Τεκμηριώνεται επίσης βιβλιογραφικά και η επίτευξη σκούρας μπλε χρωματική εντύπωσης με αποκλειστική χρήση μαύρου του άνθρακα [185].

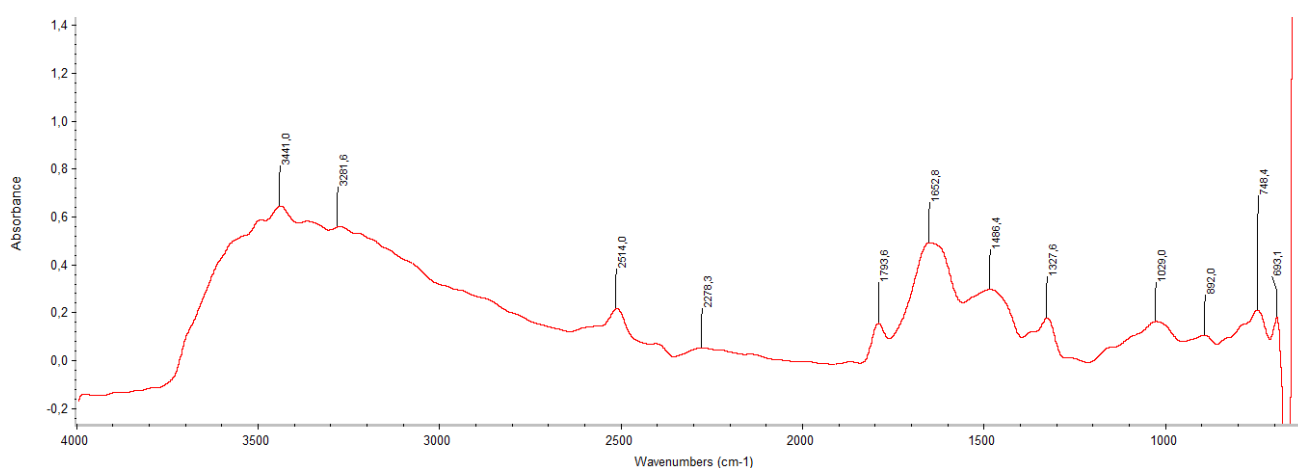


Σχήμα 14: Φάσμα XRF από το σημείο 1c μπλε χρωματικής εντύπωσης

6.3. Αποτελέσματα in situ μετρήσεων FTIR

6.3.1. Κόκκινη χρωματική εντύπωση, σημείο 6d

Στο **Σχήμα 15** που ακολουθεί παρουσιάζεται το φάσμα FTIR που ελήφθη στο σημείο κόκκινης χρωματικής εντύπωσης 6d της τοιχογραφίας αρ.6. Η έντονη παρουσία υγρασίας στην τοιχοποιία οδήγησε στην εμφάνιση της ευρείας ταινία απορρόφησης πάνω από τα 2700 cm^{-1} .

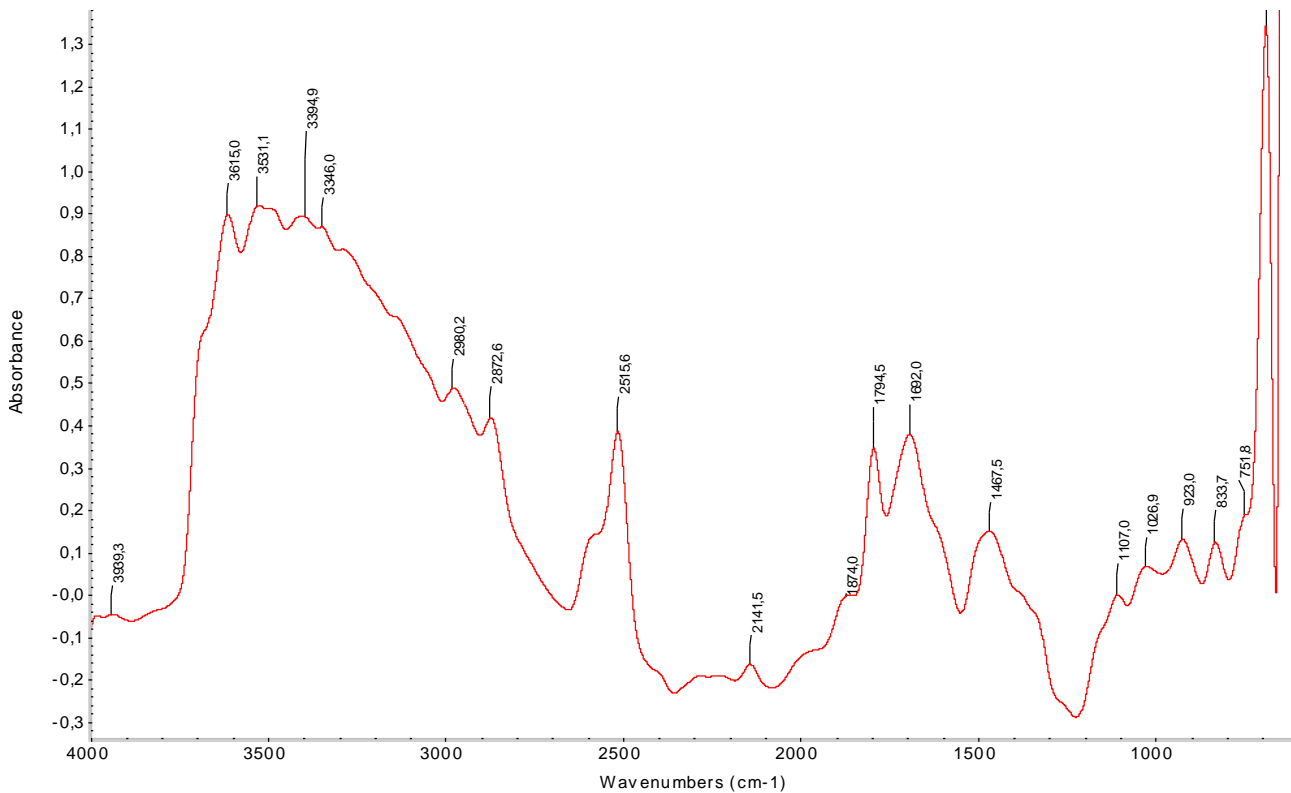


Σχήμα 15: Φάσμα FTIR από το σημείο 6d, κόκκινης χρωματικής εντύπωσης

Από την ανάλυση του φάσματος διαπιστώνεται η παρουσία ασβεστίτη και αργιλοπυριτικών ενώσεων ενώ φαίνεται να ανιχνεύονται και οργανικά υλικά. Πιο συγκεκριμένα, στην φασματική περιοχή $700 - 1490\text{ cm}^{-1}$ παρατηρούνται ταινίες απορρόφησης που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των ανθρακικών ιόντων, CO_3^{2-} . Η ταινία στα 892 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ανιόντος ενώ η ταινία στα 1466 cm^{-1} στις μη συμμετρικές δονήσεις τάσης $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$. Η κορυφή στα 1793 cm^{-1} αποδίδεται στην $\nu_1 + \nu_4$ ταινία απορρόφησης (combination band) από τον συνδυασμό του ασβεστίτη. Οι ταινίες απορρόφησης στα 748 cm^{-1} και 1029 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις τάσης Si-O-Si του χαλαζία, υποδεικνύοντας την παρουσία αργιλοπυριτικών συστατικών. Τέλος, η ταινία απορρόφησης στα 1652 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης $\nu\text{C}=\text{O}$ του καρβονυλίου των κύριων και δευτερευόντων ομάδων αμιδίου αλλά και στις εντός επιπέδου κάμψεις $\delta\text{C}-\text{N}$. Είναι η πιο χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης που δίνουν οι πρωτεΐνες στα FTIR φάσματα τους και αποτελεί ισχυρό στοιχείο για την χρήση οργανικού συνδετικού μέσου (π.χ. αυγού) για την παρασκευή των χρωμάτων [188, 189, 186].

6.3.2. Κίτρινη χρωματική εντύπωση, σημείο 6b

Στο **Σχήμα 16** που ακολουθεί παρουσιάζεται το φάσμα FTIR που ελήφθη στο σημείο κίτρινης χρωματικής εντύπωσης 6b της τοιχογραφίας αρ. 6. Η έντονη παρουσία υγρασίας στην τοιχοποιία οδήγησε στην εμφάνιση της ευρείας ταινία απορρόφησης πάνω από τα 2700 cm^{-1} .

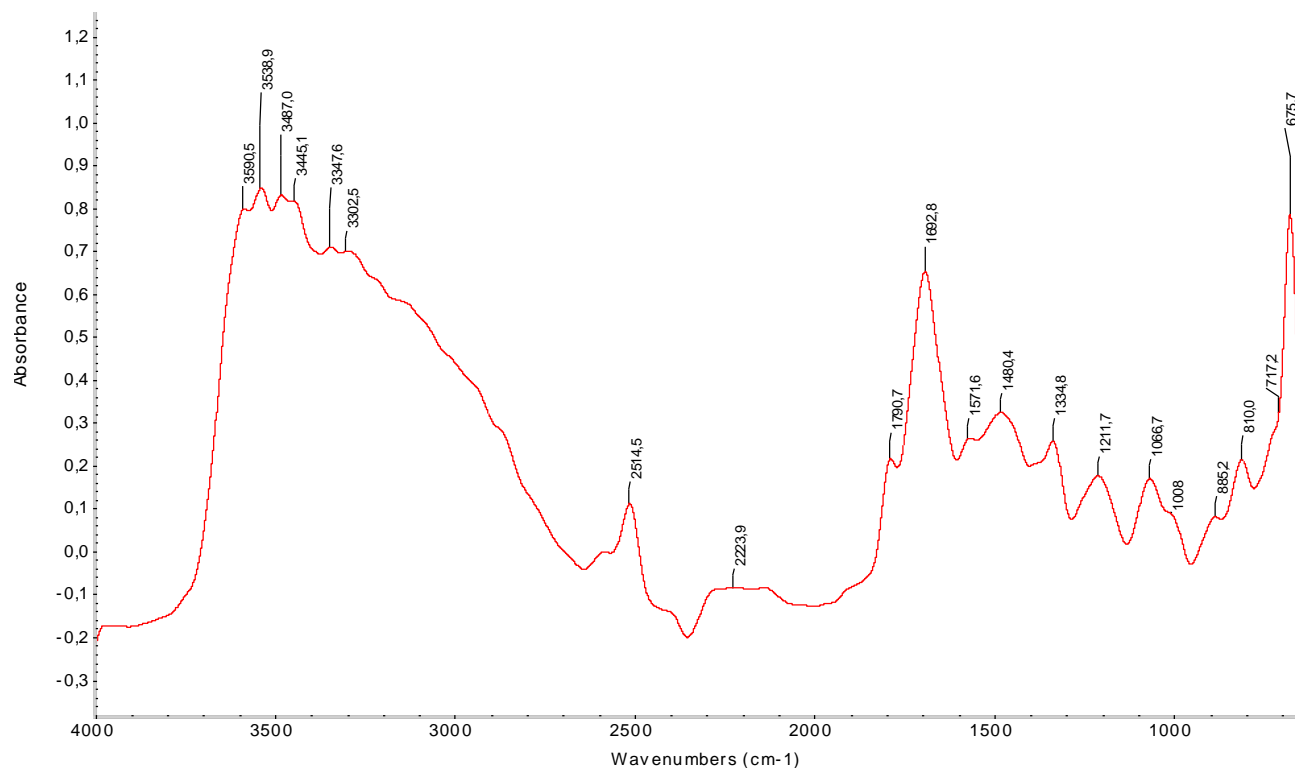


Σχήμα 16: Φάσμα FTIR από το σημείο 6b, κίτρινης χρωματικής εντύπωσης

Όπως και στο φάσμα της κόκκινης χρωματικής εντύπωσης, από την ανάλυση και αυτού του φάσματος διαπιστώνεται η παρουσία ασβεστίτη και αργιλοπυριτικών ενώσεων ενώ φαίνεται κι εδώ να ανιχνεύονται οργανικά υλικά. Πιο συγκεκριμένα, στην φασματική περιοχή $700 - 1490\text{ cm}^{-1}$ παρατηρούνται ταινίες απορρόφησης που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των ανθρακικών ιόντων, CO_3^{2-} (833 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} , 1794 cm^{-1}) ανάλογες προς το φάσμα της κόκκινης χρωματικής. Η ταινία απορρόφησης στα 1029 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στην δόνηση τάσης Si-O-Si του χαλαζία (παρουσία αργιλιπυριτικών ενώσεων). Οι ταινίες στα 2980 cm^{-1} και 2872 cm^{-1} αντιστοιχούν σε απορροφήσεις μεθυλομάδων που μαζί με την ταινία απορρόφησης στα 1692 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις σε μόρια λιπιδίων αποτελούν ισχυρές ενδείξεις για την χρήση οργανικού συνδετικού μέσου (π.χ. αυγού) για την παρασκευή των χρωμάτων [188, 189].

6.3.3. Πράσινη χρωματική εντύπωση, σημείο 9d

Στο **Σχήμα 17** που ακολουθεί παρουσιάζεται το φάσμα FTIR που ελήφθη στο σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης 9d. Η έντονη παρουσία υγρασίας στην τοιχοποιία οδήγησε στην εμφάνιση της ευρείας ταινία απορρόφησης πάνω από τα 2700 cm^{-1} .

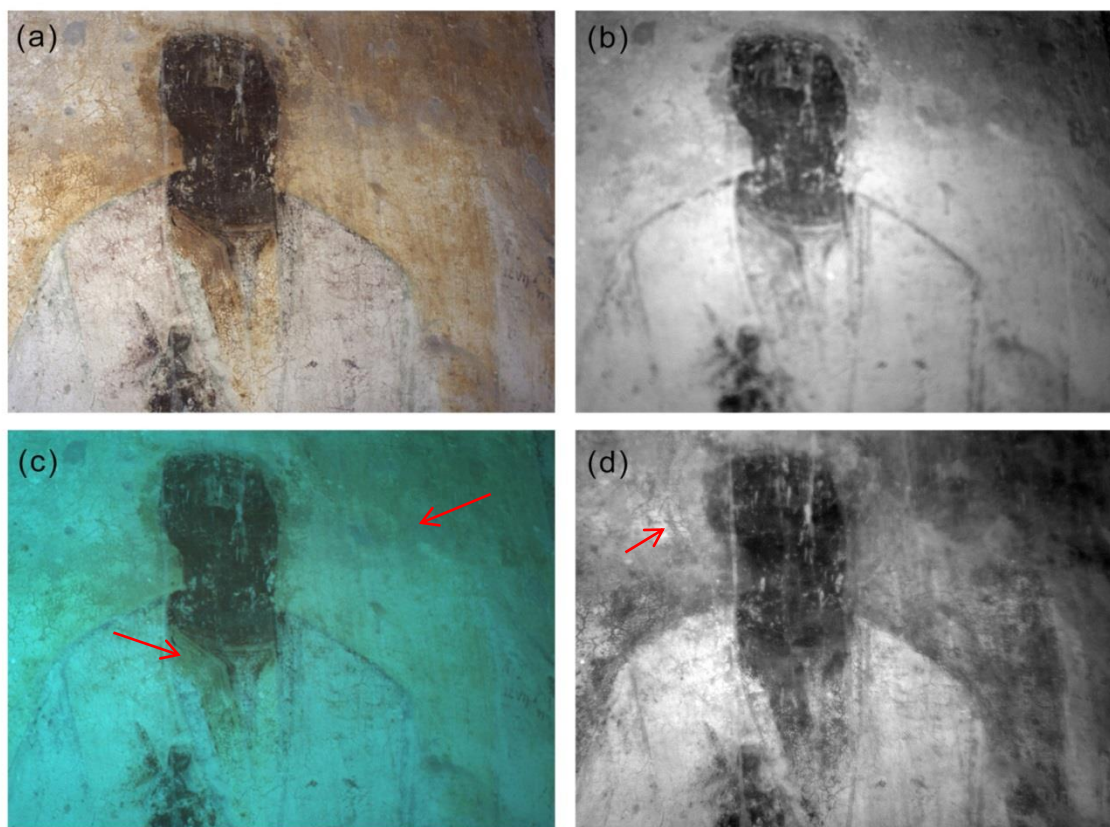


Σχήμα 17: Φάσμα FTIR από το σημείο 9d, πράσινης χρωματικής εντύπωσης

Όπως και στα φάσματα των κόκκινων και κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων, διαπιστώνεται κι εδώ η παρουσία ασβεστίτη και αργιλοπυριτικών ενώσεων ενώ ανιχνεύονται και οργανικά υλικά. Στην φασματική περιοχή $700 - 1490\text{ cm}^{-1}$ παρατηρούνται ταινίες απορρόφησης που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των ανθρακικών ιόντων, CO_3^{2-} (885 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 1790 cm^{-1}) ανάλογες προς τα φάσματα των κόκκινων και κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων. Η ταινία στα 1066 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις $\nu\text{Si-O-Si}$ και η απορροφηση στα 1008 cm^{-1} στις δονήσεις $\nu\text{Si-O-Al}$ σε πράσινες γαίες. Οι ταινίες στα 1211 cm^{-1} και 1571 cm^{-1} αντιστοιχούν σε απορροφήσεις αμιδίων (αμίδια II και αμίδια III αντίστοιχα) που μαζί με την ταινία απορρόφησης στα 1692 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις $\nu\text{C=O}$ σε μόρια λιπιδίων αποτελούν ισχυρές ενδείξεις για την χρήση οργανικού συνδετικού μέσου (π.χ. αυγού) για την παρασκευή των χρωμάτων [188, 189].

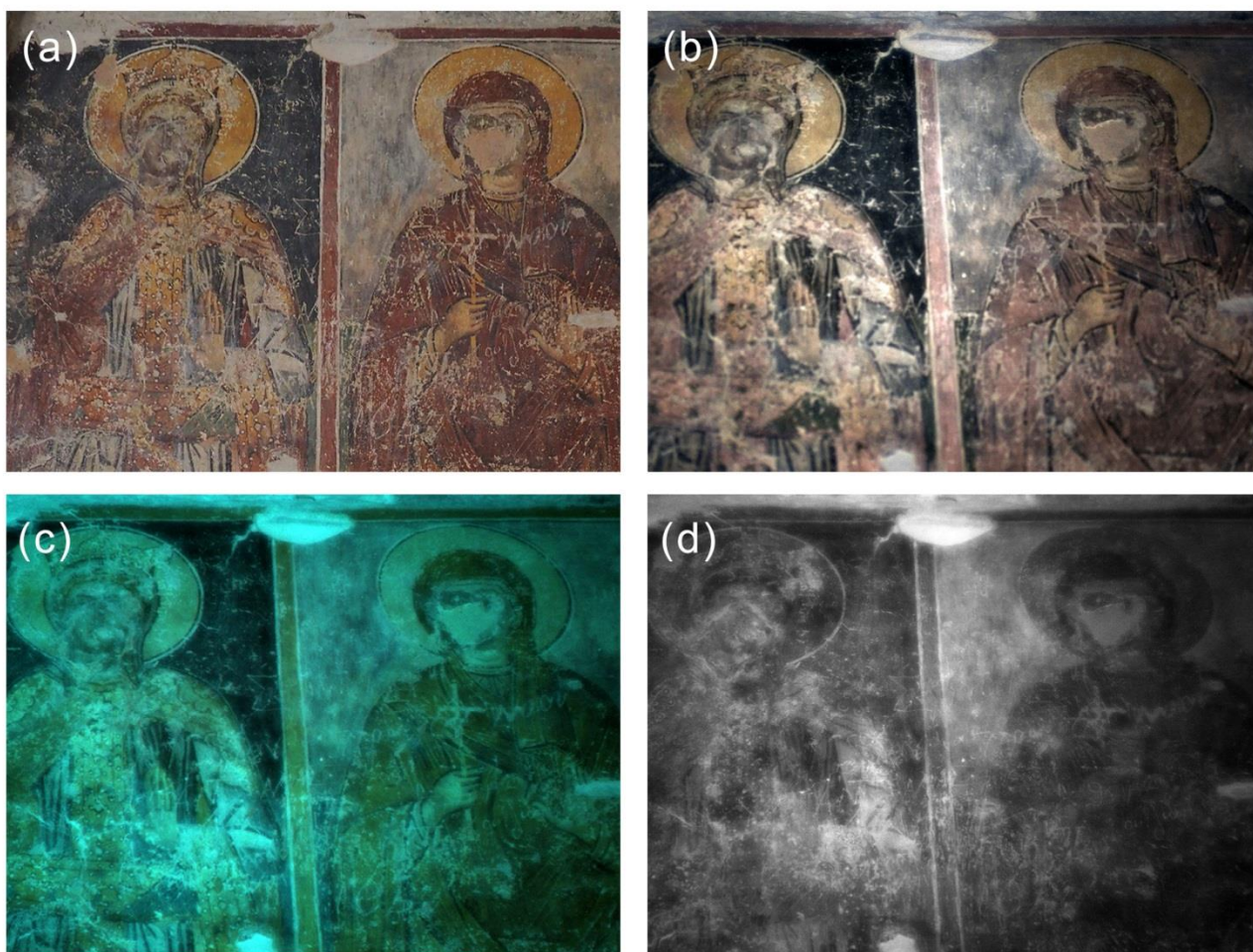
6.4. Αποτελέσματα απεικόνισης με πολυφασματική κάμερα

Οι εικόνες Vis και IR που ελήφθησαν υπέστησαν επεξεργασία με το πρόγραμμα Adobe Photoshop CC ώστε να βελτιωθεί ο χρωματικός τόνος και η αντίθεση ενώ επίσης έγιναν και συνδυασμοί λήψεων με διαφορετικά φίλτρα με σκοπό την ανάδειξη χαρακτηριστικών που δεν είναι ευδιάκριτα στο ορατό φάσμα. Στην **Εικόνα 30** παρουσιάζονται οι λήψεις που πραγματοποιήθηκαν με την πολυφασματική κάμερα στην τοιχογραφία αρ. 4, όπου απεικονίζεται άγνωστη μορφή Αγίου. Αρχικά παρατηρούμε τις έντονες φθορες που παρουσιάζει η τοιχογραφία, με μεγάλη απώλεια χρωματικής επιφάνειας, αλλοίωση των χρωματικών εντυπώσεων, απολεπίσεις και αποφλοιώσεις. Με τη χρήση των φίλτρων IR (**Εικόνα 30b**) γίνεται πιο ευδιάκριτο το σκαρίφημα (περιγράμματα) της τοιχογραφίας κυρίως στο ένδυμα και δευτερευόντως στα χαρακτηριστικά του προσώπου, ιδιαίτερα στις κόγχες των ματιών. Στην εικόνα ψευδών χρωμάτων IR (**Εικόνα 30c**) οι παρόμοιες χρωματικές εντυπώσεις σε περιοχές της τοιχογραφίας (κόκκινα βέλη) υποδεικνύουν και την πιθανή χρήση χρωστικής παρόμοιας σύστασης, γεγονός που μπορεί να επαληθευτεί από την XRF ανάλυση. Τέλος, στην εικόνα UV (**Εικόνα 30d**) διακρίνεται καλύτερα το φωτοστέφανο του Αγίου (κόκκινο βέλος) ενώ δεν διαφαίνονται ίχνη από υποκείμενη ζωγραφική.



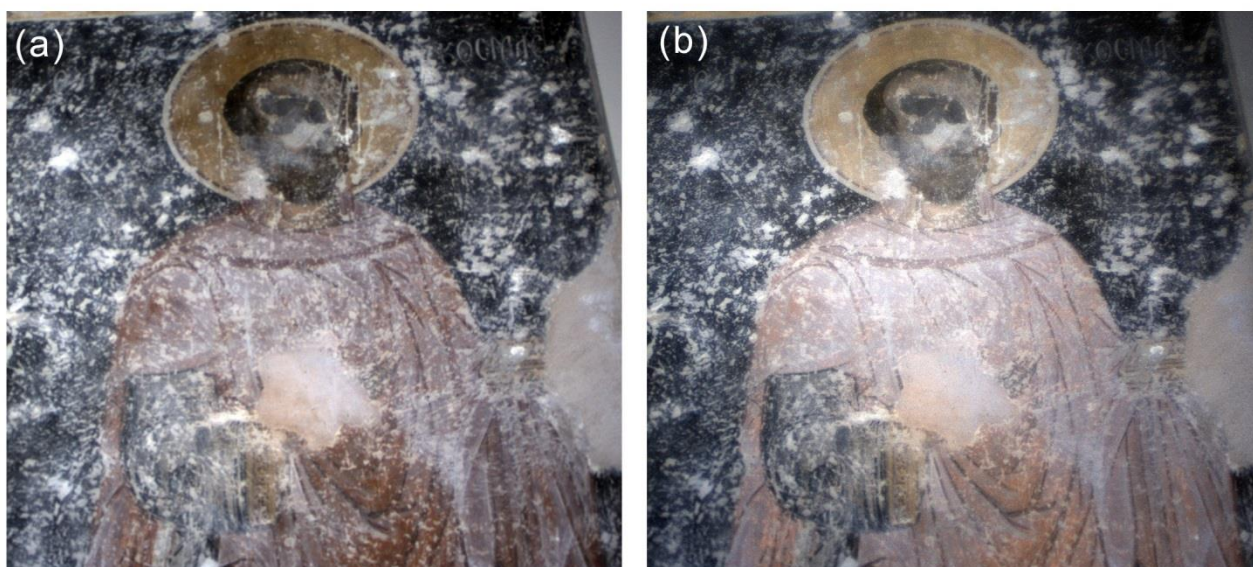
Εικόνα 30: Λήψεις με την πολυφασματική κάμερα από την τοιχογραφία αρ. 4: (a) Εικόνα στο ορατό (Vis), (b) εικόνα στο IR, (c) εικόνα false-colour IR, (d) εικόνα στο UV

Στην **Εικόνα 31** παρουσιάζονται οι λήψεις που πραγματοποιήθηκαν με την πολυφασματική κάμερα στην τοιχογραφία αρ. 8, όπου απεικονίζονται μορφές Αγίων γυναικών. Η κατάσταση διατήρησης και αυτής της τοιχογραφίας είναι κακή με απώλειες χρωματικής επιφάνειας, εκδορές και συμπληρώσεις. Ο συνδυασμός της εικόνας Vis με την αντίστοιχη IR (με αυξημένη αντίθεση) χρησιμοποιώντας το blend mode “Luminosity” του Photoshop έδωσε την **Εικόνα 31(b)** στην οποία αναδεικνύονται τα σκαριφήματα, ιδιαίτερα στις πτυχώσεις των ρούχων. Από την false-colour IR εικόνα (**Εικόνα 31c**) είναι πιθανό να οι χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν για την κίτρινη χρωματική εντύπωση στα ενδύματα και το φωστοστέφανο της αριστερής Αγίας να είναι παρόμοιας σύστασης και το ίδιο μπορεί να ειπωθεί και για την χρωστική της κόκκινης χρωματικής εντύπωσης στα ρούχα της δεξιάς φιγούρας και την μπορντούρα. Η δεύτερη αυτή παρατήρηση επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση XRF. Από την UV λήψη (**Εικόνα 31d**) δεν προκύπτει ύπαρξη υποκείμενης ζωγραφικής.



Εικόνα 31: Λήψεις με την πολυφασματική κάμερα από την τοιχογραφία αρ. 8: (a) Εικόνα στο ορατό (Vis), (b) Συνδυασμένες εικόνες Vis και IR (blend mode: luminosity), (c) εικόνα false-colour IR, (d) εικόνα στο UV

Η ίδια μεθοδολογία ακολουθήθηκε και στην περίπτωση της τοιχογραφίας αρ. 9 με την μορφή του Αγίου Κοσμά η οποία εμφανίζει εκτεταμένες φθορές (**Εικόνα 32a**). Η συνδυασμένη εικόνα IR-Vis σε blend mode “Luminosity” (**Εικόνα 32b**) καθιστά πιο εμφανές το σκαριφημα ιδιαίτερα στον μανδύα αλλά και τις χρωματικές διαφοροποιήσεις οι οποίες ήταν δυσδιάκριτες λόγω του υψηλού βαθμού φθοράς.



Εικόνα 32: Λήψεις με την πολυφασματική κάμερα από την τοιχογραφία αρ. 9: (a) Εικόνα στο ορατό (Vis), (b) Συνδυασμένες εικόνες Vis και IR (blend mode: luminosity)

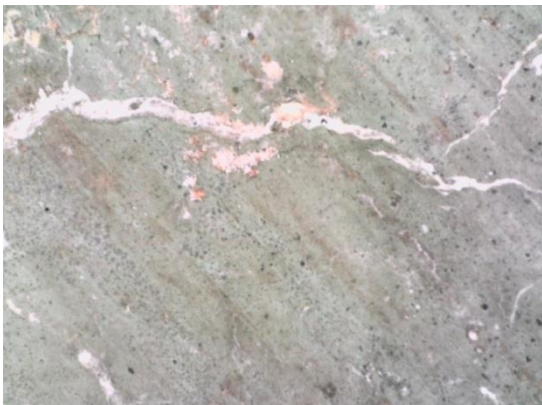
Η ίδια τεχνική αποκάλυψε λεπτομέρειες και στο μαντήλι και τα μαλλιά της μορφής της Παναγίας από την τοιχογραφία αρ. 6 (**Εικόνα 33b**, κόκκινα βέλη). Στην συγκεκριμένη τοιχογραφία έχει γίνει επέμβαση αποκατάστασης με κονίαμα στην περιοχή των ματιών. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στην περιοχή αυτή και οφείλονται σε διαφορετική απορρόφηση στο IR μπορεί να οφείλονται σε διαδοχικές επεμβάσεις πιθανόν και με διαφορετικά κονιάματα.



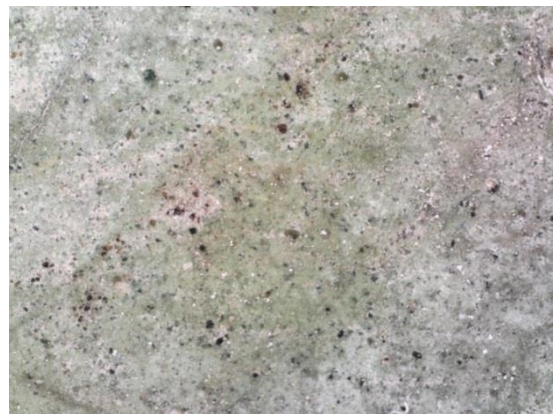
Εικόνα 33: Λήψεις με την πολυφασματική κάμερα από την τοιχογραφία αρ. 6: (a) Εικόνα στο ορατό (Vis), (b) Συνδυασμένες εικόνες Vis και IR (blend mode: luminosity)

6.5. Αποτελέσματα in situ DOM

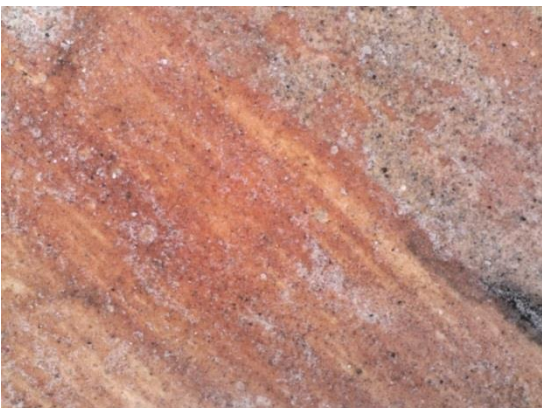
Οι εικόνες DOM (Εικ. 35 – 43) που παρουσιάζονται στην συνέχεια ελήφθησαν από σημεία διάφορων χρωματικών εντυπώσεων των υπό εξέταση τοιχογραφιών. Στις εικόνες είναι εμφανείς οι φθορές των τοιχογραφιών που έχουν οδηγήσει σε κάποιες περιπτώσεις σε απώλεια χρωματισμένης επιφάνειας ενώ σε άλλες και υποστρώματος. Στην περίπτωση της **Εικόνας 36** όπως και της **Εικόνας 43** παρατηρείται πλέγμα μικρορογμών στο πορτοκαλί και μαύρο χρώμα αντίστοιχα. Σε αρκετές περιπτώσεις (**Εικόνες 35, 36, 37, 40, 41**) παρατηρούνται μαύροι κόκκοι στο στρώμα του χρώματος οι οποίοι είναι πιθανόν σκόνη άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση της απόχρωσης. Στην **Εικόνα 36** που αντιστοιχεί σε σημείο πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης είναι εμφανής η εφαρμογή του χρώματος σε στρώσεις για να επιτευχθεί ο πιο ανοιχτός τόνος. Άλλωστε, στο συγκεκριμένο σημείο η ανάλυση XRF έδειξε την ανίχνευση σιδήρου και μολύβδου που μπορεί να σημαίνει ότι χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά πιγμέντα.



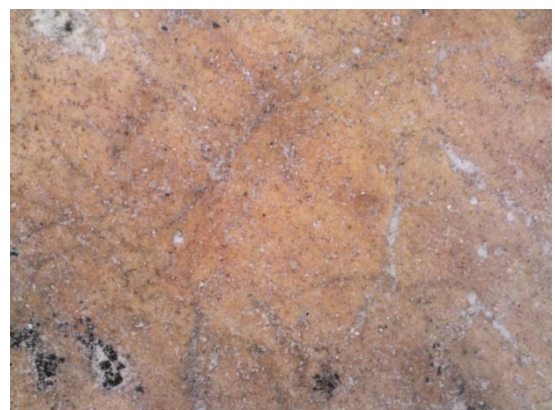
Εικόνα 34: Εικόνα DOM από σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 9



Εικόνα 35: Εικόνα DOM από σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 10. Διακρίνονται κόκκοι μαύρης χρωστικής.



Εικόνα 37: Εικόνα DOM από σημείο πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 8. Διακρίνονται οι στρώσεις του πορτοκαλί χρώματος



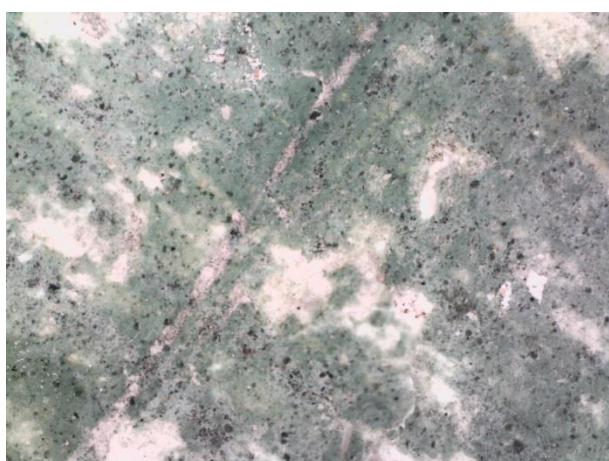
Εικόνα 36: Εικόνα DOM από σημείο πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 9 (σημείο 9ε)



Εικόνα 43: Εικόνα DOM από σημείο κόκκινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 12



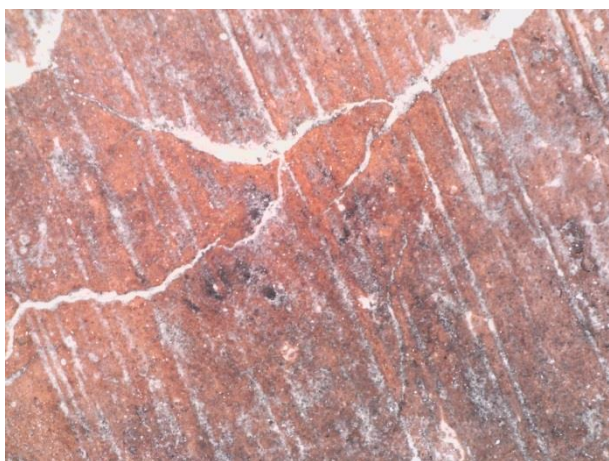
Εικόνα 42: Εικόνα DOM από σημείο της τοιχογραφίας αρ. 10



Εικόνα 41: Εικόνα DOM από σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 7



Εικόνα 40: Εικόνα DOM από σημείο πράσινης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 12



Εικόνα 39: Εικόνα DOM από σημείο ροζ χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 9 (σημείο 9c)



Εικόνα 38: Εικόνα DOM από σημείο μαύρης χρωματικής εντύπωσης της τοιχογραφίας αρ. 10. Διακρίνεται δίκτυο μικρορωγμών στην μαύρη περιοχή

7. Συμπεράσματα - Προοπτικές

Ο συνδυασμός των εφαρμοζόμενων τεχνικών (φασματοσκοπία ακτίνων Χ, υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier, απεικόνιση με μικροσκόπιο και πολυφασματική κάμερα) έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα για την ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών, την τεχνική ζωγραφικής που χρησιμοποιήθηκε και την υπάρχουσα κατάσταση διατήρησης των τοιχογραφιών. Ελήφθησαν υποψη οι ιδιαίτερες συνθήκες που επικρατούσαν στο μνημείο όπως οι συνθήκες φωτισμού, η υγρασία της τοιχοποιίας και κυρίως η έλλειψη προσβασιμότητας στα τμήματα των τοιχογραφιών που βρίσκονται στα ανώτερα τμήματα λόγω έλλειψης ικριώματος. Παρακάτω συνοψίζονται τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα έρευνα:

- Η ανάλυση των φασμάτων XRF που ελήφθησαν in situ επέτρεψε την ταυτοποίηση των πιγμέντων που χρησιμοποιήθηκαν για την απόδοση των διάφορων χρωματικών εντυπώσεων. Τα πιγμέντα που ανιχνεύθηκαν είναι στο σύνολο τους διαδεδομένα στην μεταβυζαντινή ζωγραφική ενώ δεν προσδιορίστηκαν πιγμέντα σπάνια ή μεγάλης αξίας. Για την απόδοση των κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων υποδεικνύεται η χρήση της κόκκινης ώχρας με την μορφή του αιματίτη (Fe_2O_3). Για την απόδοση των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων υποδεικνύεται η χρήση της κίτρινης ώχρας με τη μορφή του γκαιίτη [$\text{FeO}(\text{OH})$] ή του λειμωνίτη [$\text{FeO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$]. Για τις καφέ αποχρώσεις του δέρματος και των μαλλιών χρησιμοποιήθηκαν συνδυασμοί πιγμέντων όπως καφέ ώχρας (ούμπρα) σε ανάμειξη με πιγμέντο του μολύβδου όπως το μάσικοτ (PbO), και κίτρινης ώχρας μαζί με μάσικοτ. Για τις πράσινες χρωματικές εντυπώσεις χρησιμοποιήθηκαν πράσινες γαίες όπως ο κελαδονίτης ή ο γλαυκονίτης ενώ για τις μπλε χρωματικές εντυπώσεις έγινε συνδυαστική χρήση μαύρου του άνθρακα, οξειδίων του σιδήρου και ασβεστίτη. Το λευκό οφείλεται στον ασβεστίτη (CaCO_3).
- Η χρήση διαφορετικών πιγμέντων για την επίτευξη της ίδιας χρωματικής εντύπωσης σε διαφορετικές τοιχογραφίες σε συνδυασμό με τα διαφορετικά τεχνοτροπικά χαρακτηριστικά ορισμένων τοιχογραφιών και τις βιβλιογραφικές αναφορές παραπέμπουν στην δημιουργία των τοιχογραφιών σε διαφορετικές χρονικές περιόδους από διαφορετικούς καλλιτέχνες. Για παράδειγμα, στις τοιχογραφίες αρ. 4 (απροσδιόριστη μορφή Αγίου, Εικ. 49), αρ. 12 (Άγιος Ιωάννης Πρόδρομος, Εικ. 24) και αρ. 14 (Παναγία, Εικ. 54) έχουν χρησιμοποιηθεί 3 διαφορετικοί συνδυασμοί πιγμέντων για την απόδοση του καφέ τόνου του δέρματος.

- Η ανίχνευση στοιχείων όπως το χρώμιο και το νικέλιο αποδίδεται στη χρήση σύγχρονων πιγμέντων που δεν χρησιμοποιούνταν εκείνη την περίοδο, υποδεικνύοντας σύγχρονες επεμβάσεις αποκατάστασης.
- Η ανίχνευση σημαντικής συγκέντρωσης Ca σε όλα τα σημεία των τοιχογραφιών που εξετάστηκαν, αποτελεί ισχυρή ένδειξη για την παρουσία ασβεστίτη και παραπέμπει στη τεχνική της νωπογραφίας (fresco). Αυτό επιβεβαιώνεται από την ανίχνευση των δονήσεων των ανθρακικών ιόντων στα φάσματα FT-IR. Επίσης, για την επίτευξη των επιθυμητών τόνων ενός χρώματος αναμείχθηκαν τα πιγμέντα των διαφόρων χρωμάτων με ασβεστόχο λευκό πιγμένο. Η ανάμιξη πιγμένων διαφόρων χρωμάτων τόσο με λευκό όσο και μεταξύ τους ή και η χρήση τους σε επάλληλες στρώσεις αποτελεί μια συνηθισμένη πρακτική στα έργα ζωγραφικής.
- Οι εικόνες της ψηφιακής μικροσκοπίας δείχνουν επίσης την διασπορά κόκκων πιγμένων όπως σκόνης άνθρακα μέσα σε άλλα πιγμένα για την επίτευξη επιθυμητής απόχρωσης.
- Στα φάσματα FT-IR οι απορροφήσεις: στους 1652 cm^{-1} για δονήσεις τάσης $\nu\text{C}=\text{O}$ του καρβονυλίου των κύριων και δευτερευόντων ομάδων αμιδίου αλλά και στις εντός επιπέδου κάμψεις $\delta\text{C}-\text{N}$, ταινίες στους 1211 cm^{-1} και 1571 cm^{-1} για αμίδια II και αμίδια III αντίστοιχα, ταινία στους 1692 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις $\nu\text{C}=\text{O}$ λιπιδίων) που αντιστοιχούν σε οργανικό υλικό οδηγούν στο συμπέρασμα ότι λεπτομέρειες των τοιχογραφιών έχουν ζωγραφιστεί *al secco*, χρησιμοποιώντας δηλαδή πιγμένα σε οργανικό φορέα (αυγό). Η συνδυαστική χρήση των τεχνικών fresco και secco ήταν διαδεδομένη στην βυζαντινή και μεταβυζαντινή ζωγραφική.
- Η χρήση πολυφασματικής κάμερας σε συνδυασμό με το ψηφιακό μικροσκόπιο και την άμεση οπτική παρατήρηση έδωσαν χρήσιμα συμπεράσματα ως προς την κατάσταση διατήρησης των τοιχογραφιών, τεκμηριώνοντας επιφανειακές φθορές όπως τα πλέγματα μικρορωγμών, απώλεια χρωματικών εντυπώσεων, ξεθώριασμα χρώματος, αποφλοιώσεις, απολεπίσεις, απώλειες αυθεντικού υλικού.
- Η ανάλυση των εικόνων της πολυφασματικής κάμερας έδωσε πληροφορίες για τα σκαριφήματα των τοιχογραφιών και ενδείξεις για το είδος των χρωστικών αξιοποιώντας τις εικόνες false-colour IR, ειδικά σε σημεία όπου δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός με τις άλλες μεθόδους λόγω δυσκολίας στην προσβασιμότητα. Η παρόμοια απεικόνιση κόκκινης χρωματικής εντύπωσης ενός δυσπρόσιτου τμήματος στην εικόνα false-colour

IR, σε σχέση με τμήμα του οποίου έχει επιβεβαιωθεί η σύσταση μπορεί να αποτελέσει ένδειξη για το είδος της χρωστικής που χρησιμοποιήθηκε (κόκκινη ώχρα).

- Οι συνθήκες φωτισμού στο εσωτερικό του μνημείου και οι δυσκολίες στην προσβασιμότητα δεν επέτρεψαν την αξιοποίηση του υπεριώδους φίλτρου της πολυφασματικής κάμερας στο μέγιστο. Ωστόσο, από τις εικόνες που ελήφθησαν στο UV φάσμα συμπεραίνουμε ότι πιθανότατα δεν υπάρχουν υποκείμενα ζωγραφικά στρώματα στις τοιχογραφίες που εξετάστηκαν.

Προοπτικές για την ολοκλήρωση της έρευνας

Η ολοκλήρωση της μελέτης του τοιχογραφικού διακόσμου συνίσταται αφενός σε μια τεχνοτροπική ανάλυση τους η οποία πιθανόν να αναδείξει ομοιότητες με άλλα έργα της ίδιας εποχής και να αποκαλύψει πιθανές συνδέσεις με τεχνίτες ή ομάδες τεχνιτών και αφετέρου στην μη καταστρεπτική μελέτη των τοιχογραφιών στις οποίες δεν υπήρχε πρόσβαση. Η χρήση ικριωμάτων τα οποία θα παρέχουν επαρκή προσβασιμότητα στις τοιχογραφίες εκείνες των οποίων η θέση δεν επέτρεπε την μελέτη τους με pXRF και FTIR καθώς και η λήψη εικόνων στο φάσμα UV με την πολυφασματική κάμερα σε κατάλληλες συνθήκες φωτισμού θα ολοκληρώσουν την μελέτη του συνόλου του εσωτερικού τοιχογραφικού διακόσμου του Καθολικού της Μονής Δαφνίου.

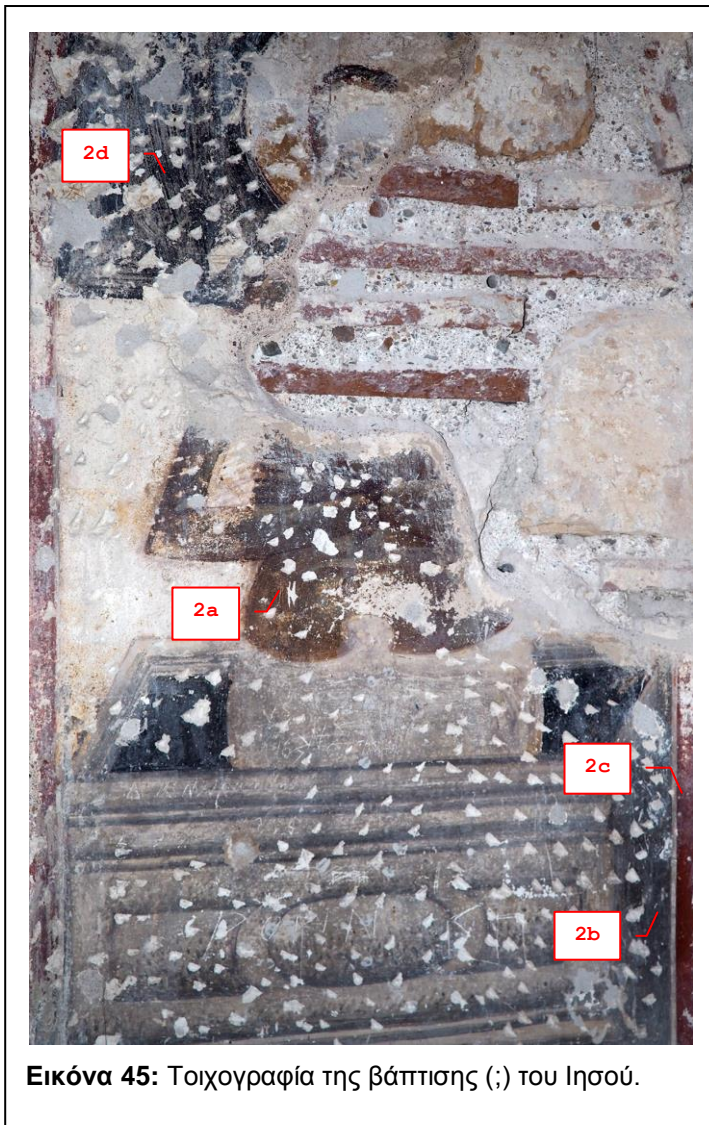
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΙ. Φωτογραφίες από τις τοιχογραφίες που μελετήθηκαν

Όλες οι φωτογραφίες των τοιχογραφιών είναι φωτογραφίες προσωπικού αρχείου.



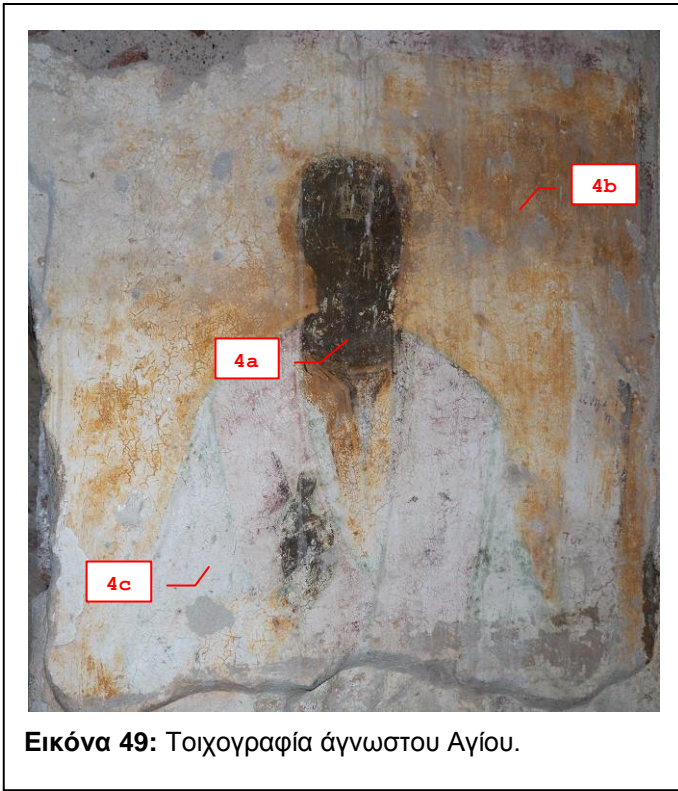
Εικόνα 44: Τοιχογραφία με την Παναγία



Εικόνα 45: Τοιχογραφία της βάπτισης (;) του Ιησού.



Εικόνα 46: Τοιχογραφία με άγνωστο Άγιο ή Αγία



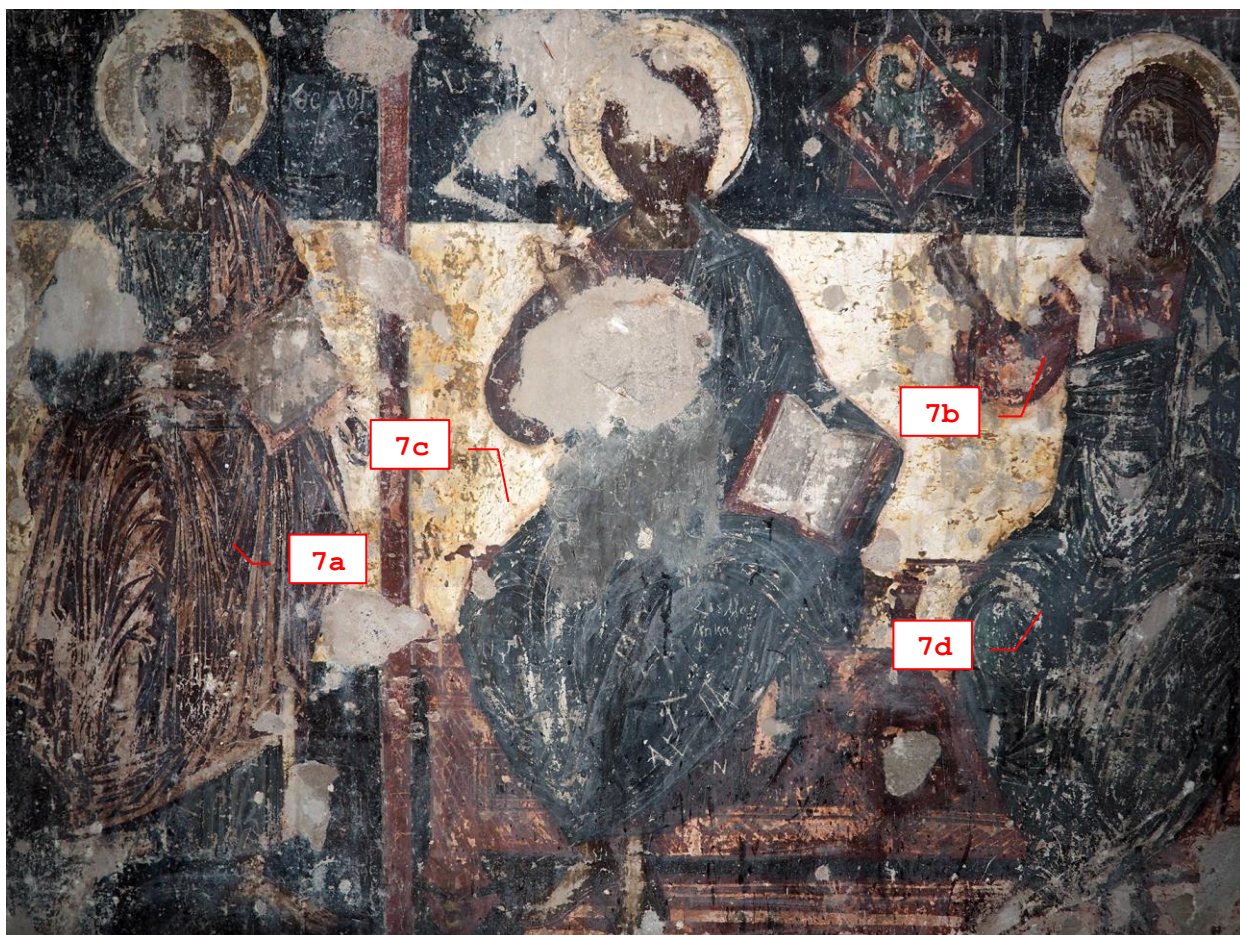
Εικόνα 49: Τοιχογραφία άγνωστου Αγίου.



Εικόνα 48: Τοιχογραφία με τον Άγιο Ιωάννη τον Πρόδρομο



Εικόνα 47: Ζωγραφικός φυτικός διάκοσμος σε έναν από τους πεσσούς του κυρίως ναού.



Εικόνα 50: Τοιχογραφία που παρουσιάζει τον Ιησού Χριστό καθήμενο, με τον Άγιο Ιωάννη τον Θεολόγο εκ δεξιών του και μη προσδιορισμένο Άγιο εξ ευωνύμων.



Εικόνα 51: Μορφές Αγίων γυναικών



Εικόνα 52: Τοιχογραφία με τον Άγιο Ανδρέα.

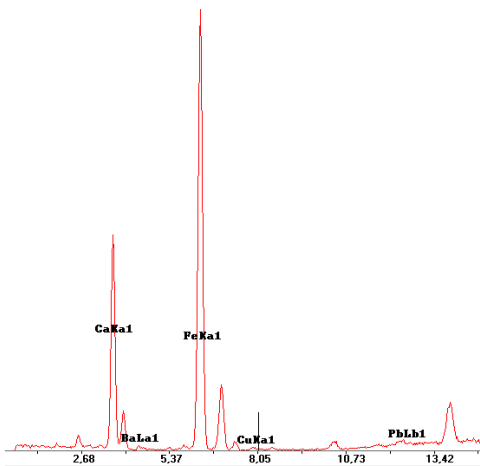


Εικόνα 54: Τοιχογραφία άγνωστου Αγίου

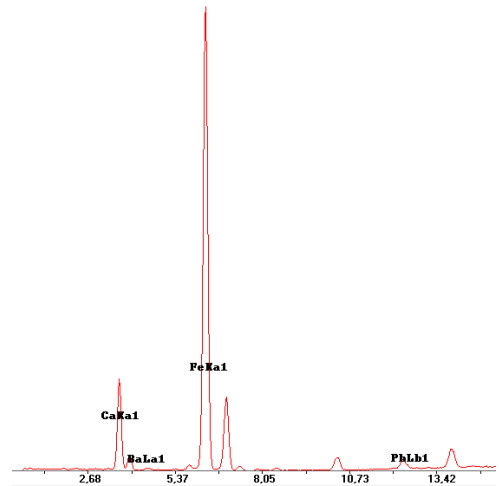


Εικόνα 53: Τοιχογραφία με την μορφή της Παναγίας.

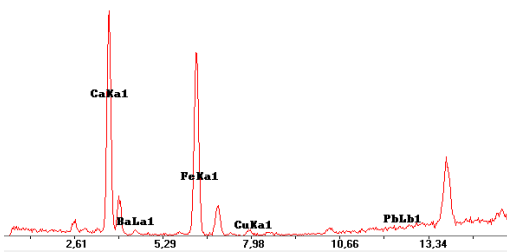
ΠΙΙ. Φάσματα pXRF



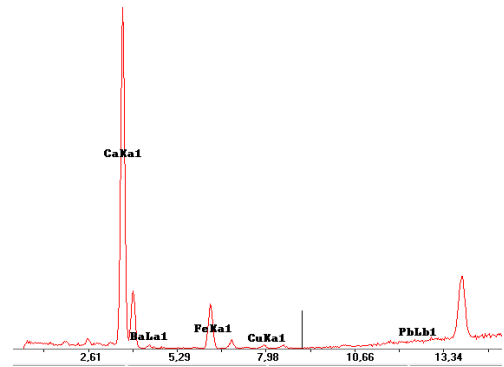
Σχήμα 18: Φάσμα XRF από το σημείο 2a κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



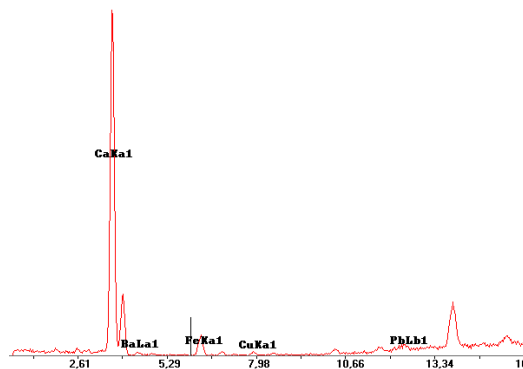
Σχήμα 19: Φάσμα XRF από το σημείο 1b κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



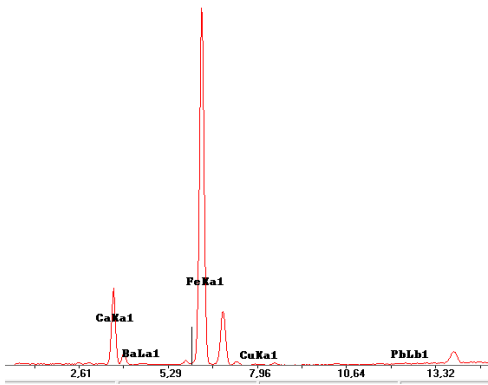
Σχήμα 20: Φάσμα XRF από το σημείο 2c κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



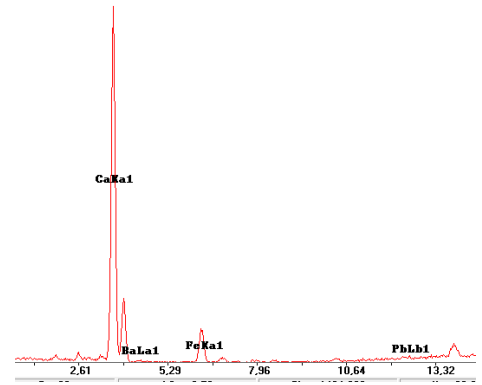
Σχήμα 21: Φάσμα XRF από το σημείο 2b μπλε χρωματικής εντύπωσης



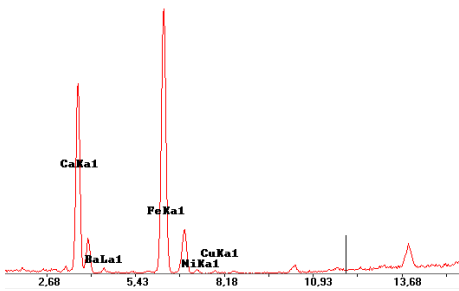
Σχήμα 22: Φάσμα XRF από το σημείο 2d μπλε χρωματικής εντύπωσης



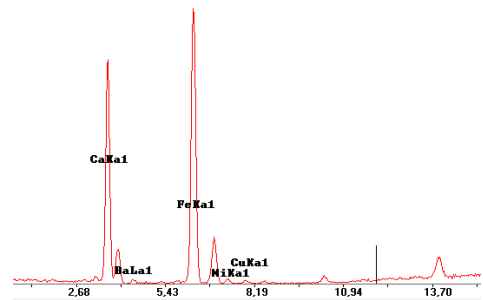
Σχήμα 23: Φάσμα XRF από το σημείο 3a κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



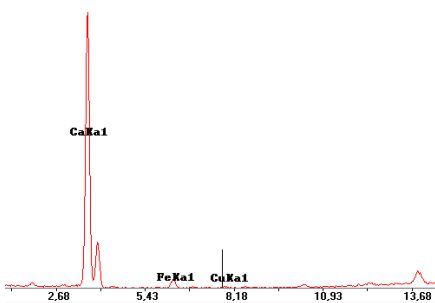
Σχήμα 24: Φάσμα XRF από το σημείο 4b κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



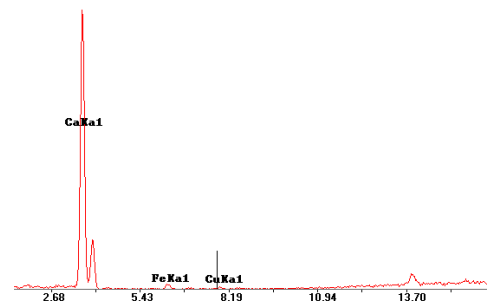
Σχήμα 27: Φάσμα XRF από το σημείο 6c κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



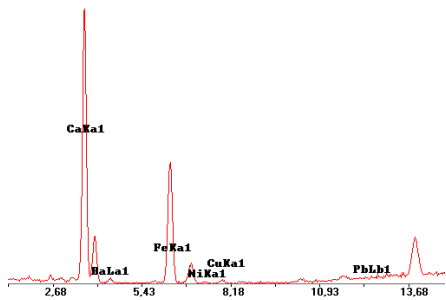
Σχήμα 28: Φάσμα XRF από το σημείο 6b κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



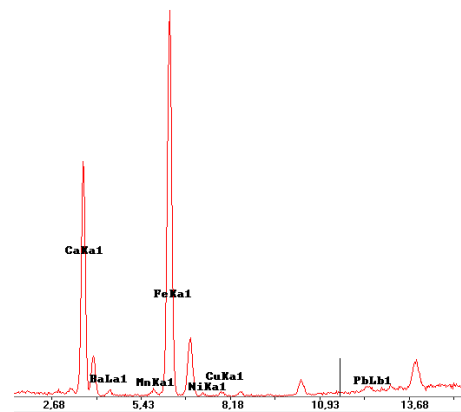
Σχήμα 25: Φάσμα XRF από το σημείο 6a λευκής-γκρι χρωματικής εντύπωσης



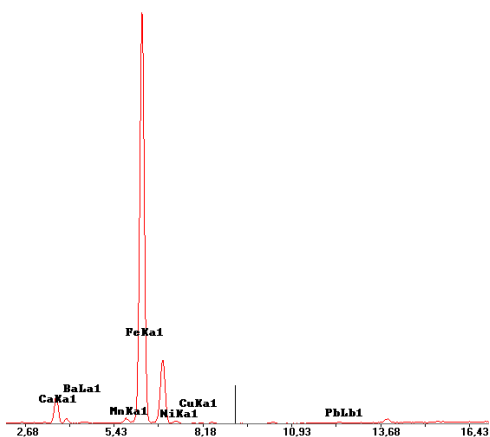
Σχήμα 26: Φάσμα XRF από το σημείο 5a λευκής-γκρι χρωματικής εντύπωσης



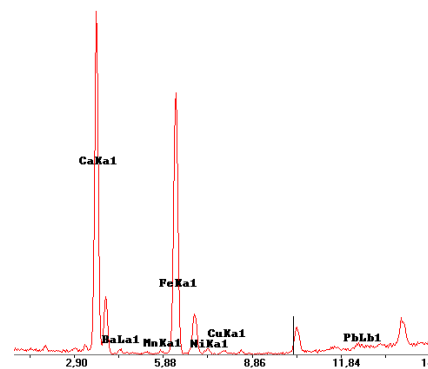
Σχήμα 30: Φάσμα XRF από το σημείο 6d κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



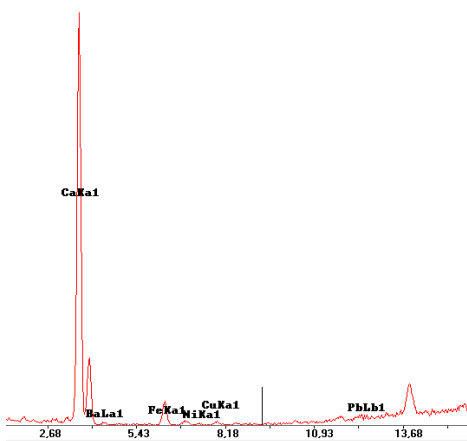
Σχήμα 29: Φάσμα XRF από το σημείο 7b κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



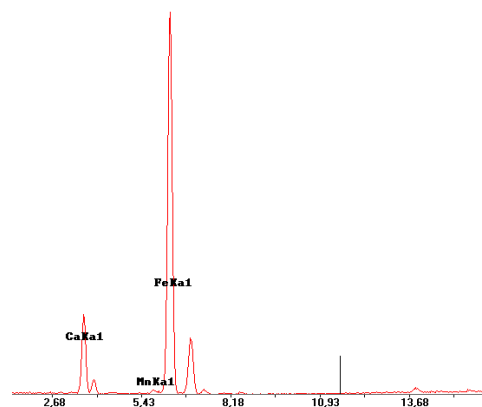
Σχήμα 33: Φάσμα XRF από το σημείο 6f κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



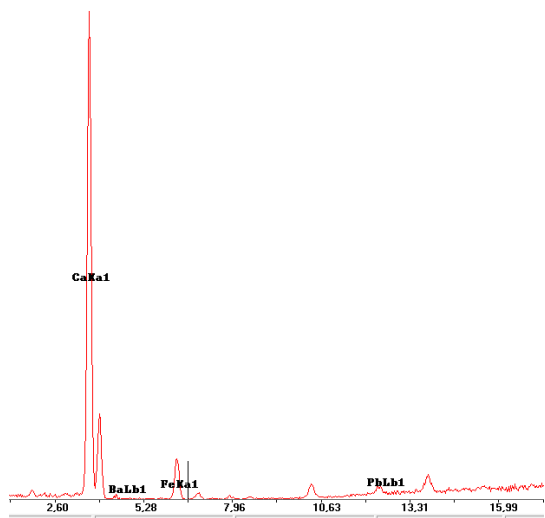
Σχήμα 34: Φάσμα XRF από το σημείο 6g πράσινης-μπλε χρωματικής εντύπωσης



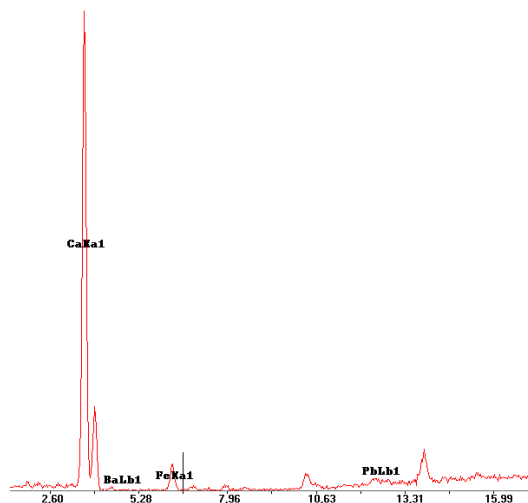
Σχήμα 31: Φάσμα XRF από το σημείο 6e σκούρας μπλε χρωματικής εντύπωσης



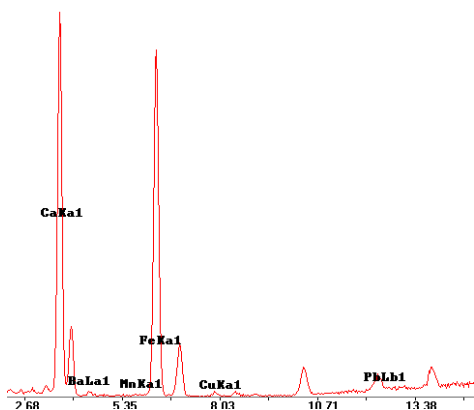
Σχήμα 32: Φάσμα XRF από το σημείο 7a καφέ-κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



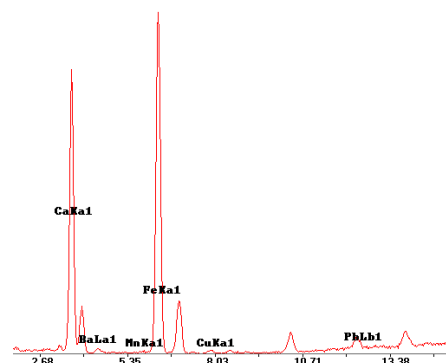
Σχήμα 38: Φάσμα XRF από το σημείο 8c πράσινης χρωματικής εντύπωσης



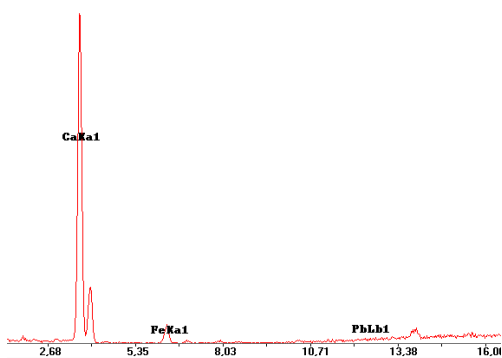
Σχήμα 39: Φάσμα XRF από το σημείο 9a μπλε χρωματικής εντύπωσης



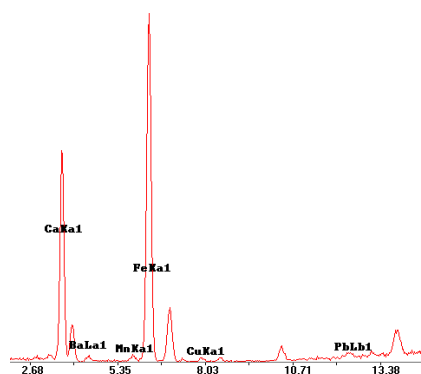
Σχήμα 40: Φάσμα XRF από το σημείο 8a κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



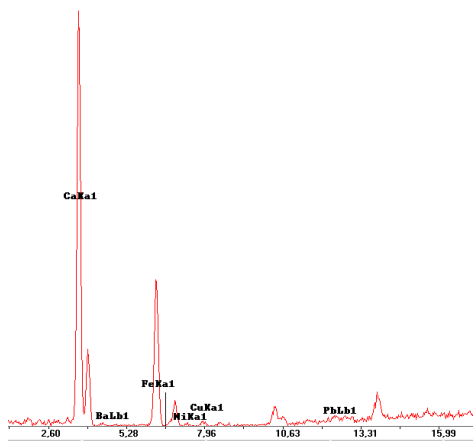
Σχήμα 37: Φάσμα XRF από το σημείο 8b κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



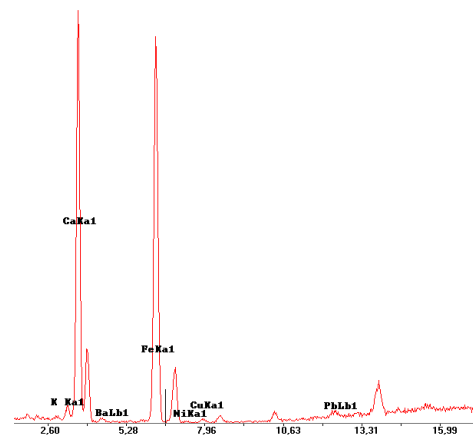
Σχήμα 35: Φάσμα XRF από το σημείο 7c λευκής - κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



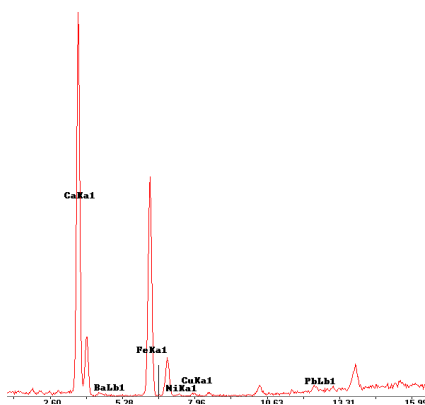
Σχήμα 36: Φάσμα XRF από το σημείο 7d πράσινης - μπλε χρωματικής εντύπωσης



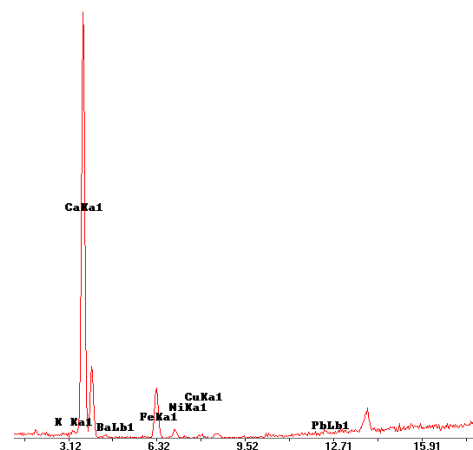
Σχήμα 45: Φάσμα XRF από το σημείο 9b κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



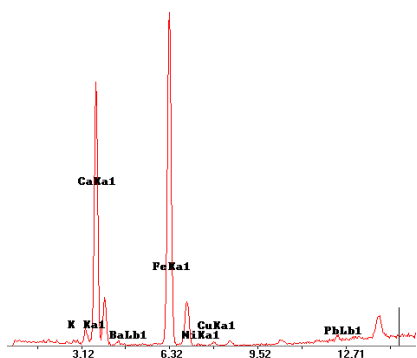
Σχήμα 46: Φάσμα XRF από το σημείο 9d πράσινης χρωματικής εντύπωσης



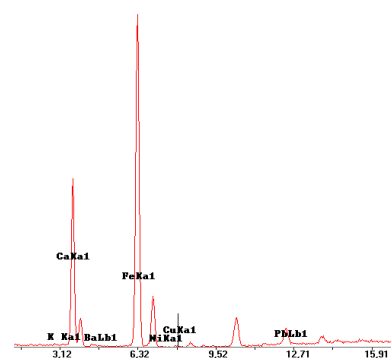
Σχήμα 44: Φάσμα XRF από το σημείο 9e πορτοκαλί χρωματικής εντύπωσης



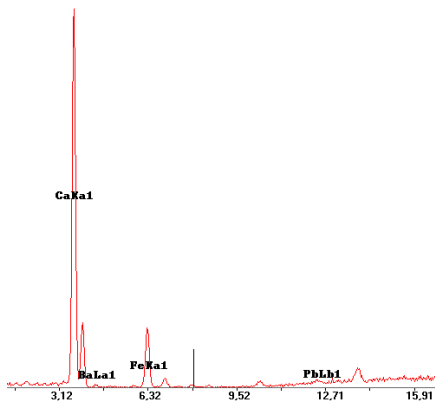
Σχήμα 43: Φάσμα XRF από το σημείο 10b κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



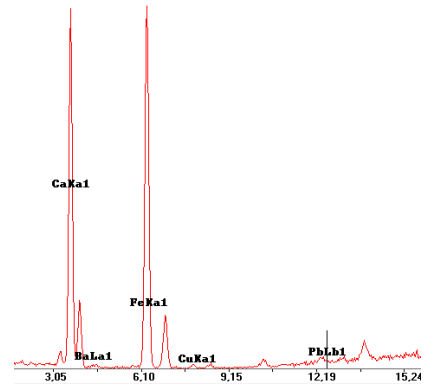
Σχήμα 42: Φάσμα XRF από το σημείο 10c κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



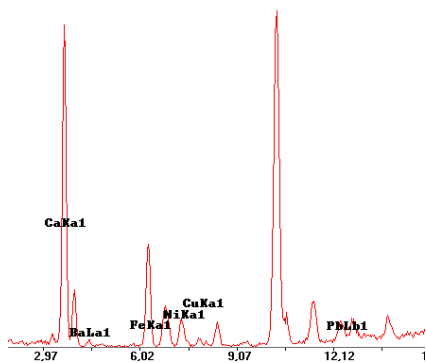
Σχήμα 41: Φάσμα XRF από το σημείο 12b κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



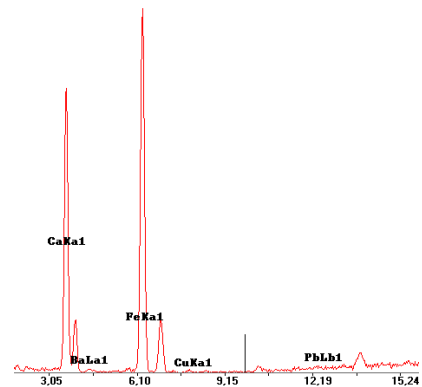
Σχήμα 47: Φάσμα XRF από το σημείο 12c κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



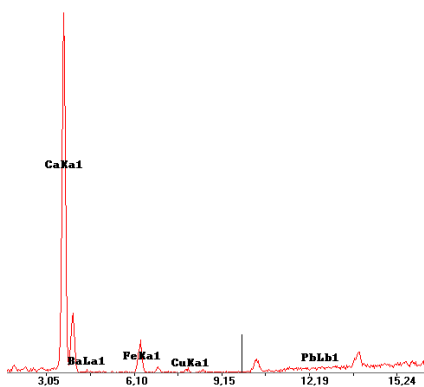
Σχήμα 48: Φάσμα XRF από το σημείο 12d πράσινης χρωματικής εντύπωσης



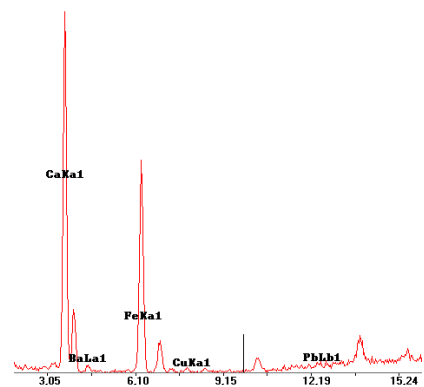
Σχήμα 51: Φάσμα XRF από το σημείο 14b πράσινης χρωματικής εντύπωσης



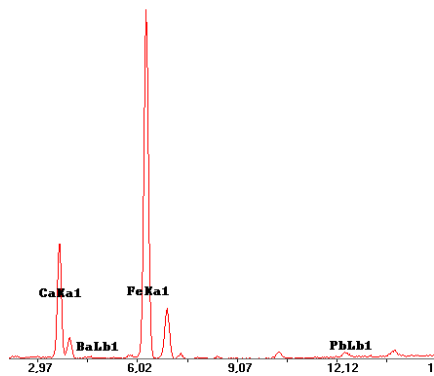
Σχήμα 49: Φάσμα XRF από το σημείο 14a καφέ χρωματικής εντύπωσης



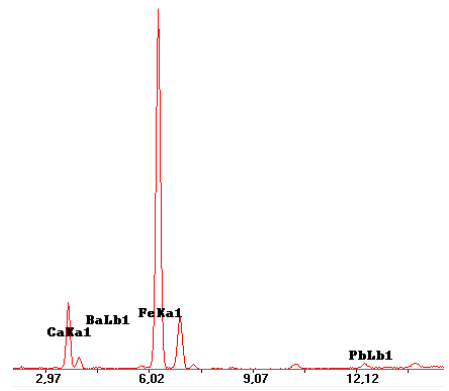
Σχήμα 50: Φάσμα XRF από το σημείο 13b σκούρας μπλε χρωματικής εντύπωσης



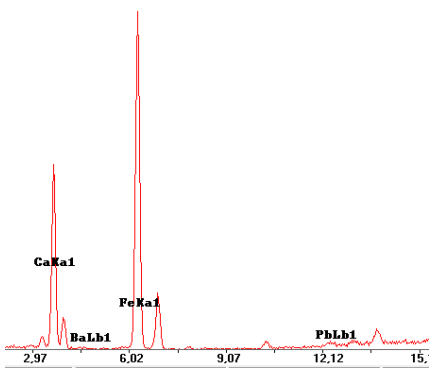
Σχήμα 52: Φάσμα XRF από το σημείο 13a κίτρινης χρωματικής εντύπωσης



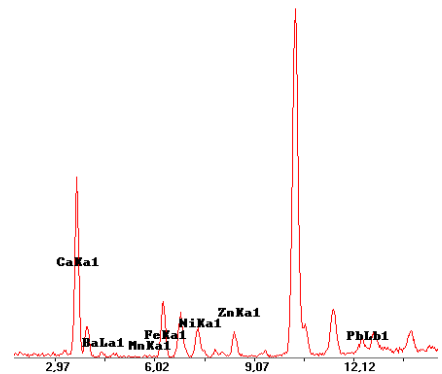
Σχήμα 56: Φάσμα XRF από το σημείο 15e κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 54: Φάσμα XRF από το σημείο 15d κόκκινης χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 53: Φάσμα XRF από το σημείο 15f πράσινης χρωματικής εντύπωσης



Σχήμα 55: Φάσμα XRF από το σημείο 15a λευκής χρωματικής εντύπωσης

Βιβλιογραφία

- [1] M. Clarke, *The Concise Oxford Dictionary of Art Terms*, 2nd Edition, Oxford University Press, 2010.
- [2] «ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/XR_VERN_SIG_OUSIES/xr_1_1.htm.
- [3] Sir Arthur H. Church, *The chemistry of paints and painting*, 4th Edition, London: Seeley & Co., 1915.
- [4] J. Shore, «Classification and general properties of colorants», in *Colorants and auxiliaries, Organic Chemistry and application properties*, 2nd Edition, vol. 1, Hampshire, UK, Society of Dyers and Colourists, 2002.
- [5] R. Doktor, «Pigments of the Painter», *Parnassus*, vol. 10, no. 5, pp. 21-27, 1938.
- [6] Z. C. Koren, «Modern Chemistry of the Ancient Chemical Processing of Organic Dyes and Pigments», in *Chemical Technology in Antiquity*, S. C. Rasmussen, (Ed.), Washington, DC, American Chemical Society, 2015.
- [7] R. Kearton, «Pigments and the artist's palette», *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, vol. 111, no. 12, pp. 368-372, 1995.
- [8] H. G. Friedstein, «A Short History of the Chemistry of Painting», *Journal of Chemical Education*, vol. 58, no. 4, pp. 291-295, 1981.
- [9] H. G. Edwards, «Historical Pigments: A Survey of Analytical Chemical Archaeometric Usage and Terminology for Forensic Art Analysis.», in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (Ed.), Wiley, 2015.
- [10] P. Railing, «Painter's Palettes from Historical Writings», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://painterspalettes.net/1st-century-colour-palettes/>.
- [11] M. V. Orna, «Historic Mineral Pigments: Colorful Benchmarks of Ancient Civilizations», in *Chemical Technology in Antiquity*, S. C. Rasmussen (Ed.), Washington, DC, American Chemical Society, 2015.
- [12] H. J. Plenderleith, «The History of Artists Pigments», *Science Progress*, vol. 38, no. 150, pp. 246-256, 1950.
- [13] T. Ganetsos et al., «Spectroscopic study of colour traces in marble sculptures and architectural parts of monuments of archaic period in Delphi, Greece», *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, vol. 19, no. 3, pp. 51-61, 2019.

- [14] B. Kiilerich, «Towards a 'Polychrome History' of Greek and Roman Sculpture», *Journal of Art Historiography*, no.15, 2016.
- [15] A. Aloupi, A. G. Karydas, T. Paradellis, «Pigment Analysis of Wall Paintings and Ceramics from Greece and Cyprus. The Optimum Use of X-Ray Spectrometry on Specific Archaeological Issues», *X-Ray Spectrom*, vol. 29, no. 1, pp. 18-24, 2000.
- [16] A. Kostomitsopoulou - Marketou, «The Pigment Production Site of the Ancient Agora of Kos (Greece): Revisiting the material evidence», *Thiasos*, vol. 8, no. 1, pp. 61-80, 2019.
- [17] C. S. Smith, J. G. Hawthorne, «Mappae Clavicula»: A Little Key to the World of Medieval Techniques», *Transactions of the American Philosophical Society*, vol. 64, no. 4, pp.1-128,1974.
- [18] C. Murray (Ed.), *Key Writers on Art: From Antiquity to the Nineteenth Century*, London: Routledge, 2003.
- [19] Διονύσιος ο εκ Φουρνά, Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης, Άγιον Όρος: Ερμηνεία, 2007.
- [20] E. R. Caley, «Ancient Greek pigments.», *J. Chem. Educ.*, vol. 23, no. 7, pp. 314-316, 1946.
- [21] I.Kakoulli, «Late Classical and Hellenistic painting techniques and materials: a review of the technical literature», *Studies in Conservation*, vol.47, sup1, pp. 56-67, 2002.
- [22] H. Béarat, «Chemical and mineralogical analyses of Gallo-Roman wall paintings from Dietikon, Switzerland», *Archaeometry*, vol. 38, no.1, pp.81-95,1996.
- [23] H. Davy, «Some Experiments and Observations on the Colours Used in Painting by the Ancients», *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 105, pp. 97-124,1815.
- [24] R. Siddall, «Not a day without a line drawn»: pigments and painting techniques of Roman Artists», *In Focus Magazine: Proceedings of the Royal Microscopical Society*, no. 2, pp.18-23,2006.
- [25] H. Brecoulaki, «“Precious colours” in Ancient Greek polychromy and painting: material aspects and symbolic values», *Revue Archéologique*, vol. 1, no. 57, pp. 3-35, 2014.
- [26] M. A. S. Cameron, R. E. Jones, S. E. Philippakis, «Scientific Analyses of Minoan Fresco Samples from Knossos», *The Annual of the British School at Athens*, vol. 72, pp. 121-184, 1977.
- [27] S. Profi, L. Weier, S. E. Filipakis, «X-Ray Analysis of Greek Bronze Age Pigments from Mycenae», *Studies in Conservation*, vol. 19, no. 2, pp. 105-112, 1974.

- [28] N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall, *Pigment Compendium, A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2008.
- [29] G. D. Hatton, A. J. Shortland, M. S. Tite, «The production technology of Egyptian blue and green frits from second millennium BC Egypt and Mesopotamia», *Journal of Archaeological Science*, no. 35, pp. 1591-1604, 2008.
- [30] M. C. Edreira, M. J. Feliu, C. Fernandez-Lorenzo, J. Martin, «Spectroscopic Study of Egyptian Blue Mixed with Other Pigments», *Helvetica Chimica Acta*, vol. 86, pp. 29-49, 2003.
- [31] I. Kakoulli, «Egyptian blue in Greek painting between 2500 and 50 BC», in *From Mine to Microscope - Advances in the Study of Ancient Technology*, A. J. Shortland, I. C. Freestone, T. Rehren (Eds.), Oxbow Books, 2009.
- [32] V. Daniels, R. Stacey, A. Middleton, «The Blackening of Paint Containing Egyptian Blue», *Studies in Conservation*, vol. 49, no. 4, p. 217–230, 2004.
- [33] «KREMER Pigmente», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.kremer-pigmente.com/en/pigments/kremer-made-and-historic-pigments/>.
- [34] M. Elias, C. Chartier, G. Prévot, H. Garay, C. Vignaud, «The colour of ochres explained by their composition», *Materials Science and Engineering B*, no. 127, pp. 70-80, 2006.
- [35] V. Perdikatsis, H. Brecoulaki, «The use of red and yellow ochres as painting materials in ancient Macedonia», in *Proceedings of the 4th Symposium of the Hellenic Society for Archaeometry, National Hellenic Research Foundation, Athens 28-31 May 2003*, Y. Facorellis, N. Zacharias, K. Polikreti (Eds.), BAR Publishing, 2008.
- [36] E. West FitzHugh, «Orpiment and Realgar», in *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics*, vol.3, E. West FitzHugh (Ed.), London, Archetype Publications, 1997.
- [37] R. Nöller, «Cinnabar reviewed: characterization of the red pigment and its reactions», *Studies in Conservation*, vol. 60, no. 2, pp. 79-87, 2015.
- [38] G. J. Rutherford, R. L. Feller, W. T. Chase, «Vermilion and Cinnabar», in *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 2, A. Roy (Ed.), National Gallery of Art, Washington - Archetype Publications, London, 1993.
- [39] R. Meyer, *The Artist's Handbook of Materials and Techniques*, New York, NY: The Viking Press, 1970.
- [40] M. Vagnini, R. Vivani, E. Viscuso, M. Favazza, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, C. Miliani, «Investigation on the process of lead white blackening by Raman

spectroscopy, XRD and other methods: Study of Cimabue's paintings in Assisi» *Vibrational Spectroscopy*, vol. 98, pp. 41-49, 2018.

- [41] H. Skelton, «A colour chemist's history of Western art», *Coloration Technology*, vol. 29, no. 1, pp. 43-64, 1999.
- [42] A. Abel, «The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments», in *Colour Design, Theories and Applications*, J. Best (Ed.), Woodhead Publishing, pp. 433-470, 2012.
- [43] E. Cheilakou, M. Kartsonaki, M. Kouli, P. Callet, «A Non Destructive Study of Identification of Pigments on Monuments by Colorimetry», *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, vol. 4, no. 1, pp. 112-127, 2009.
- [44] W. S. Taft, J. W. Mayer, «The Science of Paintings», New York, NY: Springer, 2000.
- [45] M. V. Orna, «Artists' Pigments in Illuminated Medieval Manuscripts: Tracing Artistic Influences and Connections - A Review», in *Archaeological Chemistry VIII*, 1st Edition, R. A. Armitage, J. R. Burton (Eds.), Washington, American Chemical Society, 2013.
- [46] Amani-Christiana Saint, Vasiliki Dritsa, Eleni Cheilakou, Evangelia Valavani, Christina Margariti, Katerina Efthimiou, Maria Kouli, «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., M. Kouli, F. Zezza, D. Kouli (Eds.), Chapter 22, pp. 217-231, (2017).
- [47] S. Daniilia, S. Sotiropoulou, D. Bikiaris, C. Salpistis, G. Karagiannis, Y. Chryssoulakis, B. A. Price, J. H. Carlson, «Panselinos' Byzantine wall paintings in the Protaton Church, Mount Athos, Greece: a technical examination», *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1, no. 2, pp. 91-110, 2000.
- [48] A. Hein, I. Karatasios, D. Mourelatos, «Byzantine wall paintings from Mani (Greece): microanalytical investigation of pigments and plasters», *Anal Bioanal Chem*, vol. 395, no. 7, pp. 2061-2071, 2009.
- [49] C. Pelosi, G. Agresti, M. Andaloro, P. Baraldi, P. Pogliani, S. Ulderico, «The rock hewn wall paintings in Cappadocia (Turkey). Characterization of the constituent materials and a chronological overview», *e-Preservation Science*, vol. 10, pp. 99-108, 2013.
- [50] A. Iordanakis, J. Garcia-Guinea, A. Strati, A. Gkimourtzina, «A Comparative Study of Pigments from the Wall Paintings of Two Greek Byzantine Churches», *Analytical Letters*, vol. 47, no. 16, pp. 2708-2721, 2014.
- [51] D. Bikiaris, S. Daniilia, S. Sotiropoulou, O. Katsimbiri, E. Pavlidou, A. Moutsatsou, Y. Chryssoulakis, «Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece»,

Spectrochimica Acta Part A, vol. 56, no. 1, pp. 3-18, 1999.

- [52] E. Cheilakou, M. Troullinos, M. Kouli, «Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS)», *Journal of Archaeological Science*, vol. 41, pp. 541- 555, 2014.
- [53] R. J. Gettens, E. West Fitzhugh, «Azurite and Blue Verditer», in *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 2, A. Roy (Ed.), Washington, National Gallery of Art, Washington, Archetype Publications, London, 1993.
- [54] W. Vetter, I. Latini, M. Schrein, «Azurite in medieval illuminated manuscripts: a reflection-FTIR study concerning the characterization of binding media», *Heritage Science*, vol. 7, no. 21, 2019.
- [55] E. Mattei, G. de Vivo, A. De Santis, C. Gaetani, C. Pelosi, U. Santamaria, «Raman spectroscopic analysis of azurite blackening», *J. Raman Spectrosc.*, vol. 39, no. 2, pp. 302-306, 2008.
- [56] J. Plesters, «Ultramarine Blue, Natural and Artificial», in *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 2, A. Roy (Ed.), Washington, National Gallery of Art, Washington - Archetype Publications, London, 1993.
- [57] I. Hamerton, L. Tedaldi, N. Eastaugh, «A Systematic Examination of Colour Development in Synthetic Ultramarine According to Historical Methods», *PLoS ONE*, vol. 8, no. 2, pp. 1-16, 2013.
- [58] F. Seel, «Sulfur in Artwork: Lapis Lazuli and ultramarine pigments», in *Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio-, and Cosmosphere and Technology*, 1st Edition, A. Müller, B. Krebs (Eds.), Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 1984.
- [59] E. Del Federico, W. Shöfberger, J. Schelvis, S. Kapetanaki, L. Tyne, A. Jerschow, «Insight into Framework Destruction in Ultramarine Pigments», *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 3, pp. 1270-1276, 2006.
- [60] [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://geology.com/gemstones/lapis-lazuli/>.
- [61] [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.britannica.com/technology/ultramarine-pigment>.
- [62] H. Kühn, «Verdigris and Copper Resinate», *Studies in Conservation*, vol. 15, no. 1, pp. 12-36, 1970.
- [63] M. San Andrés, J. M. de la Roja, V. G. Baonza, N. Sancho, «Verdigris pigment: a mixture of compounds. Input from Raman spectroscopy», *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 11, pp. 1468–1476, 2010.

- [64] J. M. de la Roja, V. G. Baonza, S. Andrés, «Application of Raman microscopy to the characterization of different verdigris variants obtained using recipes from old treatises», *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 68, no. 4, pp. 1120-1125, 2007.
- [65] S. Bette, R. K. Kremer, G. Eggert, R. E. Dinnebier, «On verdigris, part II: synthesis of the 2-1-5 phase, $\text{Cu}_3(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, by long-term crystallisation from aqueous solution at room temperature», *Dalton Trans.*, vol. 47, no. 25, pp. 8209-8220, 2018.
- [66] C. Santoro, K. Zarkout, A.-S. Le Hô, e. al., «New highlights on degradation process of verdigris from easel paintings», *Appl. Phys. A*, vol. 114, no. 3, pp. 637-645, 2014.
- [67] A. Fanost, A. Gimat, A. de Viguerie, P. Martinetto, A.-C. Giot, M. Clémancey, B. Geneviève, F. Gaslain, H. Glanville, P. Walter, G. Mériguet, A.-L. Rollet, M. Jaber, «Revisiting the identification of commercial and historical green earth pigments», *Colloids and Surfaces A*, vol. 584, no. 2, pp. 1-14, 2020.
- [68] A. Rafalska-Lasocha, Z. Kaszowska, W. Lasocha, R. Dziembaj, «X-ray powder diffraction investigation of green earth pigments», *Powder Diffraction*, vol. 25, no. 1, pp. 38-45, 2010.
- [69] F. Ospitali, D. Bersani, G. Di Lonardo, P. P. Lottici, «'Green earths': vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments», *J. Raman Spectrosc.*, vol. 39, no. 8, pp. 1066-1073, 2008.
- [70] C. A. Grissom, «Green Earth», in *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 1, R. L. Feller (Ed.), Washington, National Gallery of Art, Washington, Archetype Publications, London, 1986.
- [71] E. West Fitzhugh, «Red Lead and Minium», in *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 1, R. L. Feller (Ed.), Washington, National Gallery of Art, Washington, Archetype Publications, London, 1986.
- [72] S. Aze, J.-M. Vallet, V. Detalle, O. Grauby, A. Baronnet, «Chromatic alterations of red lead pigments in artworks: a review», *Phase Transition*, vol. 81, no. 2-3, pp. 145-154, 2008.
- [73] S. Aze, J.-M. Vallet, A. Baronnet, O. Grauby, «The fading of red lead pigment in wall paintings: tracking the physico-chemical transformations by means of complementary micro-analysis techniques», *Eur. J. Mineral.*, no. 18, pp. 835-843, 2006.
- [74] G. Ward (Ed.), *The Grove Encyclopedia of Materials and Techniques in Art*, New York, NY: Oxford University Press, 2008.
- [75] J. Cuní, «What do we know of Roman wall painting technique? Potential confounding factors in ancient paint media analysis», *Herit Sci*, vol. 4, no. 44, 2016.
- [76] M. P. Colombini, I. Degano, «Pigments and Binders», in *The Encyclopedia of*

Archaeological Sciences, López Varela, Sandra L. (Eds.), John Wiley & Sons Inc., 2018.

- [77] A. Brysbaert, K. Melessanaki, D. Anglos, «Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)», *Journal of Archaeological Science*, vol. 33, no. 8, pp. 1095-1104, 2006.
- [78] S. Tsuji, «The Origins of buon fresco», *Zeitschrift für Kunstgeschichte*, vol. 46, no. 2, pp. 215-222, 1983.
- [79] J. Rebold Benton, *Materials, Methods and Masterpieces of Medieval Art*, Santa Barbara, California: Praeger, 2009.
- [80] R. Piovesan, C. Mazzoli, L. Maritan, P. Cornale, «Fresco and lime-paint: an experimental study and objective criteria for distinguishing between these painting techniques», *Archaeometry*, vol. 54, no. 4, pp. 723–736, 2012.
- [81] D. C. Winfield, «Middle and Later Byzantine Wall Painting Methods. A Comparative Study», *Dumbarton Oaks Papers*, vol. 22, pp. 61-139, 1968.
- [82] S. Demir, K. Şerifaki, H. Böke, "Execution technique and pigment characteristics of Byzantine wall paintings of Anaia Church in Western Anatolia», *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 17, pp. 39-46, 2018.
- [83] R. J. Gettens, G. L. Stout, «A Monument of Byzantine Wall Painting: The Method of Construction», *Studies in Conservation*, vol. 3, no. 3, pp. 107-119, 1958.
- [84] S. Daniilia, A. Tsakalof, K. Bairachtari, Y. Chryssoulakis, «The Byzantine wall paintings from the Protaton Church on Mount Athos, Greece: tradition and science», *Journal of Archaeological Science*, vol. 34, no. 12, pp. 1971-1984, 2007.
- [85] R. Cormack, «Wall paintings and mosaics», in *The Oxford Handbook of Byzantine Studies*, E. Jeffreys, J. Haldon, R. Cormack (Eds.), Oxford, Oxford University Press, 2008.
- [86] «Από το Ανθίβολο στην Εικόνα», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: https://www.byzantinemuseum.gr/el/permanentexhibition/from_Byzantium_to_Modern_Era/from_anthibolon_to_icon/.
- [87] Ε. Χειλάκου, Μ. Κουή, «Μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και ταυτοποίηση των πιγμέντων των τοιχογραφιών του Ι.Ν. της Παναγίας στην Πατώ Αμαρίου με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων», έκδοση Υπουργείου Πολιτισμού και Τουρισμού - 28^η ΕΒΑ, Υπουργείο Συγκοινωνιών και Έργων - Τμήμα Αρχαιοτήτων Κύπρου, Ανάδειξη βυζαντινών μνημείων Κρήτης και Κύπρου. Ρέθυμνο, Κρήτη, 2014.
- [88] O. Katsibiri, R. F. Howe, «Microscopic, mass spectrometric and spectroscopic characterisation of the mordants used for gilding on wall paintings from three post-Byzantine monasteries in Thessalia, Greece», *Microchemical Journal*, vol. 94, no. 1,

pp. 83-89, 2010.

- [89] Sister Daniilia, E. Minopoulou, K. S. Andrikopoulos, A. Tsakalof, K. Bairachtari, «From Byzantine to post-Byzantine art: the painting technique of St Stephen's wall paintings at Meteora, Greece», *Journal of Archaeological Science*, vol. 35, no. 9, p. 2474–2485, 2008.
- [90] R. Doktor, «Painting Techniques», *Parnassus*, vol. 10, no. 7, pp. 28-32, 1938.
- [91] Αθηνά Αλεξοπούλου - Παππά, «Τεχνική», Οκτώβριος 2022. [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://agiografies-athina.webnode.gr/techniki/>.
- [92] A. Casoli, P. Mirti, G. Palla, «Characterization of medieval proteinaceous painting media using gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry», *Fresenius J Anal Chem*, vol. 352, pp. 372–379, 1995.
- [93] R. J. Gettens, G. L. Stout, *Painting Materials, A Short Encyclopedia*, New York: D. Van Nostrand Company, 1947.
- [94] G. R. Parpulov, I. V. Dolgikh, P. Cowe, «A Byzantine Text on the Technique of Icon Painting», *Dumbarton Oaks Papers*, vol. 64, pp. 201-216, 2010.
- [95] G. P. Mastrotheodoros, K. G. Beltsios, Y. Bassiakos, «On the blue and green pigments of post-Byzantine Greek icons», *Archaeometry*, 2020.
- [96] J. Cuní, P. Cuní, B. Eisen, R. Savizky, J. Bové, «Characterization of the binding medium used in Roman encaustic paintings on wall and wood», *Anal. Methods*, vol. 4, no. 3, pp. 659–669, 2012.
- [97] K. Gallagher, J. Boyles, «Discoveries in Encaustic: A Look through History», *Explorations*, vol. 6, pp. 73-83, 2011.
- [98] M. Chatzidakis, G. Walters, «An Encaustic Icon of Christ at Sinai», *The Art Bulletin*, vol. 49, no. 3, pp. 197-208, 1967.
- [99] B. Gehad, M. Foad Aly, H. Marey, «Identification of the Byzantine encaustic mural painting in Egypt», *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, vol. 15, no. 2, pp. 243-256, 2015.
- [100] E. Chalmin, M. Menu, C. Vignaud, «Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters», *Meas. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 9, pp. 1590–1597, 2003.
- [101] Hoffman et al, «U-Th dating of carbonate crusts reveals Neandertal origin of Iberian cave art», *Science*, no. 359, pp. 912-915, 2018.
- [102] M. Menu, «Cave Paintings: Structure and Analysis», *MRS Bulletin*, vol. 21, no. 12, pp. 48-53, 1996.

- [103] Γ. Κουρτέση-Φιλιππάκη, «Η τέχνη της Παλαιολιθικής Εποχής», *Αρχαιολογία και Τέχνες*, αρ. 58, σσ. 82-89, 1996.
- [104] «Lascaux», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο:
<https://archeologie.culture.fr/lascaux/en/mediatheque>.
- [105] «Dating the figures at Lascaux», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο:
<https://archeologie.culture.fr/lascaux/en/dating-figures-lascaux>.
- [106] M. Hartwig, «“Method in Ancient Egyptian Painting.” Artists and Colour in Ancient Egypt, Proceedings of the colloquium held in Montepulciano, August 22nd - 24th, 2008. Edited by Valérie Angenot and Francesco Tiradritti. Monografie Poliziane di Egittologia 1. Montepulc», 2016.
- [107] C. K. Wilkinson, *Egyptian Wall Paintings*, New York, N.Y.: Metropolitan Museum of Art, pp. 32-33, 1987.
- [108] S. Abd El Aal, A. Korman, A. Stonert, F. Munnik, A. Tuross, «Ion beam analysis of ancient Egyptian wall paintings», *Vacuum*, vol. 83, pp. 54-58, 2009.
- [109] G. Chiavari, D. Fabbri, G. C. Galletti, R. Mezzo, «Use of Analytical Pyrolysis to Characterize Egyptian Painting Layers», *Chromatographia*, vol. 40, no. 9/10, pp. 594-600, 1995.
- [110] A. Rosalie David, H. Edwards, D. W. Farwell, D. De Faria, «Raman Spectroscopic Analysis of Ancient Egyptian Pigments», *Archaeometry*, vol. 43, no. 4, pp. 461-473, 2001.
- [111] G. Robins, *The Art of Ancient Egypt, Revised Edition*, Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press, 2008, pp. 27-29.
- [112] P. P. Betancourt, *Introduction to Aegean Art*, Philadelphia, PA: INSTAP Academic Press, 2007.
- [113] R. Higgins, *Minoan and Mycenaean Art, Revised Edition*, New York and Toronto: Oxford University Press, 1981.
- [114] D. Evely, *Τοιχογραφία: Ένα διαβατήριο για το παρελθόν. Η Μινωική Κρήτη με τη ματιά του Mark Cameron*, Αθήνα: Βρετανική Σχολή Αθηνών - Ίδρυμα Ν.Π. Γουλανδρή - Μουσείο Κυκλαδικής Τέχνης, 1999.
- [115] Amani-Christiana Saint, Eleni Cheilakou, Vasiliki Dritsa, Maria Kouli, Katerina Kostanti, Alexandra Christopoulou, Fulvio Zezza, «The Combined Use of Non-invasive Methods for the Identification of Pigments and the Weathering Damage on Marble Figurines and Statues», in *10th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin 'Natural and Anthropogenic Hazards and Sustainable Preservation'*, Springer pubs, M. Kouli, F. Zezza, D. Kouli (Eds.) ISBN:

978-3-319-78092-4, Chapter 23, pp. 233-242, M. Kouï, F. Zezza, D. Kouis (Eds.)
Chapter 23, pp. 233-242, 2017.

- [116] Κ. Παλυβού, «Η Μινωική όψη της αρχιτεκτονικής του Ακρωτηρίου», στο *Ακρωτήρι Θήρας, τριάντα χρόνια έρευνας (1967-1997)*, Χ. Γ. Ντούμας (Επιμ.), Αθήνα, Η εν Αθήναις Αρχαιολογική Εταιρεία, 2008.
- [117] L. Morgan, *The Miniature Wall Paintings of Thera: a study in Aegean culture and iconography*, Cambridge: Cambridge University Press, 1988.
- [118] «Τοιχογραφίες», Ίδρυμα Μείζονος Ελληνισμού, [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.fhw.gr/chronos/02/mainland/gr/mg/technology/frescoes/index.html>. [Πρόσβαση 13 Φεβρουαρίου 2020].
- [119] Μ. Περγάντη, "Μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και ταυτοποίηση των χρωστικών σε μυκηναϊκές τοιχογραφίες 13ου – 12ου αι. π.Χ. με τη χρήση φασματοσκοπικών μη καταστρεπτικών μεθόδων", Διπλωματική εργασία, (επιβλέπουσα καθηγήτρια Μ.Κουή), Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 2015.
- [120] Ε. Cheilakou, V. Dritsa, A. Saint, P. Theodorakeas, M. Kouï, K. Konstanti, A. Christopoulou, «Non-invasive identification of pigments on Mycenaean wallpaintings (14th -12th Century BC) from the archaeological sites of Mycenae and Tiryns, Peloponnese'», in *Proc. of 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, 3-5 June, Ankara, Turkey, pp.505-517, 2014.
- [121] G. Tsairis, E. Palamara, N. Zacharias, M. Cosmopoulos, «A non-destructive technological study of three fresco fragments from Iklaina, Pylos, Greece», *STAR: Science & Technology of Archaeological Research*, vol. 3, no. 2, pp. 418-427, 2017.
- [122] Η. Brecoulaki, A. Andreotti, I. Bonaduce, M. P. Colombini, A. Lluveras, «Characterization of organic media in the wall-paintings of the "Palace of Nestor" at Pylos, Greece: evidence for a secco painting techniques in the Bronze Age», *Journal of Archaeological Science*, vol. 39, no. 9, pp. 2866-2876, 2012.
- [123] Χ. Μπουλιώτης, «Αιγαιακές τοιχογραφίες: Ένας πολύχρωμος αφηγηματικός λόγος», *Αρχαιολογία και Τέχνες*, αρ. 55, σσ. 13-32, 1995.
- [124] «Αρχαϊκή Ζωγραφική», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: www.ime.gr/chronos/04/gr/culture/339arts_cer_painting.html.
- [125] Χρυσούλα Σαατσόγλου - Παλιαδελή, «Η ζωγραφική από τα Γεωμετρικά στα Ελληνιστικά Χρόνια», *Αρχαιολογία και Τέχνες*, αρ. 55, σσ. 45-57, 1995.
- [126] Ο. Βικάτου, «Ιερό Απόλλωνος Θερμίου», *Αρχαιολογία και Τέχνες*, αρ. 128, σσ. 108-144, 2018.
- [127] Κ. Λ. Ζάχος, «Σπήλαιο Πιτσών», *Αρχαιολογία και Τέχνες*, αρ. 15, σσ. 23-25, 1985.

- [128] Α. Σίδερης, Κ. Τσονάκα, «Αρχαϊκή ζωγραφική στη Μ. Ασία», 2003. [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.ehw.gr/l.aspx?id=5161>.
- [129] D. Plantzos, «Wall- and Panel-painting», in *A Companion to Greek Art*, 1st Edition, Τ. Jo, D. Plantzos (Eds.), John Wiley & Sons Ltd, 2018, pp. 171-185.
- [130] E. Kitzinger, «The Hellenistic Heritage in Byzantine Art», *Dumbarton Oaks Papers*, vol. 17, pp. 95-115, 1963.
- [131] Τ. Παπαμαστοράκης, «Η Βυζαντινή Ζωγραφική», *Αρχαιολογία & Τέχνες*, αρ. 56, σσ. 6-20, 1995.
- [132] R. M. Jensen, *Understanding early Christian art*, London: Routledge, 2000.
- [133] R. Byron, *The Byzantine Achievement - An Historical Perspective A.D. 330 - 1453*, New York: Russell & Russell, 1964.
- [134] E. L. Spratt, «Toward a Definition of "Post-Byzantine" Art: The Angleton Collection at the Princeton University Art Museum.», *Record of the Art Museum, Princeton University*, vol. 71/72, pp. 2-19, 2012.
- [135] Μ. Χατζηδάκης, *Έλληνες ζωγράφοι μετά την Άλωση (1450 - 1830)*, τομ. 1^{ος}, Αθήνα: Κέντρο Νεοελληνικών Ερευνών/Ε.Ι.Ε., 1987.
- [136] Μ. Γαρίδης, «Η μεταβυζαντινή ζωγραφική. Οι τοιχογραφίες. 15ος-17ος αιώνας», *Αρχαιολογία & Τέχνες*, αρ. 56, σσ. 21-38, 1995.
- [137] «Μονή Μεγάλου Μετεώρου», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: http://odysseus.culture.gr/h/2/gh2562.jsp?obj_id=5281&mm_id=1382. [Πρόσβαση 2022].
- [138] A. Gravgaard, N. Chatzidakis, O. Etinhof, «Post-Byzantine Art», 2003. [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://www.oxfordartonline.com/groveart/view/10.1093/gao/9781884446054.001.0001/oa0-9781884446054-e-7000068950..>
- [139] Ο. Γκράτζιου, «A la latina. Ζωγράφοι εικόνων προσανατολισμένοι δυτικά.», *Δελτίον της Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας*, τομ. 33, σσ. 357-368, 2014.
- [140] G. Speake (Ed.), *Encyclopedia of Greece and the Hellenic tradition*, vol. 2, London, Chicago: Fitzroy Dearborn, 2000, pp. 1629-1630.
- [141] Μ. Αχειμάστου - Ποταμιάνου, "Η μονή των Φιλανθρωπήνων και η πρώτη φάση της μεταβυζαντινής ζωγραφικής", 2^η Έκδοση, Αθήνα: Ταμείο Αρχαιολογικών Πόρων και Απαλλοτριώσεων, 1995.
- [142] E. Pavlidou, M. Arapi, T. Zorba, M. Anastasiou, N. Civici, F. Stamati, K. Paraskevoopoulos, «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*, vol. 83, pp. 709–717, 2006.

- [143] Ε. Λεοντακιανάκου, «Από την Κρητική στην Επτανησιακή Σχολή. Μετάβαση από τη λατρευτική εικόνα στον θρησκευτικό πίνακα», *Αρχαιολογία και Τέχνες*, αρ. 99, σσ. 48-54, 2006.
- [144] Ι. Τσιριγώτη-Δρακωτού, «Η πορεία της Ιεράς Οδού και η σημασία της», *Αρχαιολογία και Τέχνες*, αρ. 43, σσ. 28-32, 1992.
- [145] «Ελληνικά Μνημεία Παγκόσμιας Κληρονομιάς - Μονή Δαφνίου», 2012. [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: http://odysseus.culture.gr/h/2/gh251.jsp?obj_id=1514.
- [146] Π. Λαζαρίδης, Μονή Δαφνίου, "Σύντομος εικονογραφημένος αρχαιολογικός οδηγός", Αθήνα: Hannibal, 2016.
- [147] «Μονή Δαφνίου», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.eie.gr/byzantineattica/view.asp?cgpk=490&lg=el&obpk=405&xsl=detail>.
- [148] Χ. Μπούρας, Ιστορία της Αρχιτεκτονικής, τόμ. 2^{ος}, Αθήνα: Μέλισσα, 2001.
- [149] Μ. Παναγιωτίδη - Κεσίσογλου, «Αναζητώντας τον ιδρυτή της μονής Δαφνίου», *Δελτίον της Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας*, τόμ. 40, σσ. 193-222, 2019.
- [150] Σ. Μαμαλούκος, «Ζητήματα σχεδιασμού στη βυζαντινή αρχιτεκτονική», *Δελτίον της Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας*, τόμ. 24, σσ. 119-130, 2003.
- [151] Γ. Π. Λάββας, Επίτομη Ιστορία της Αρχιτεκτονικής, Θεσσαλονίκη: University Studio Press, 2002.
- [152] Χ. Μπούρας, "Βυζαντινή και Μεταβυζαντινή αρχιτεκτονική στην Ελλάδα", Αθήνα: Μέλισσα, 2001.
- [153] «Η Μονή Δαφνίου», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://exploringbyzantium.gr/EKBMM/Page?name=monument&lang=gr&id=5&sub=647&sub2=143&template=accessible>.
- [154] Sophia Kalopissi - Verti, "Relations between East and West in the Lordship of Athens and Thebes after 1204: Archaeological and Artistic Evidence», in *Archaeology and the Crusades*, P. Edbury, S. Kalopissi - Verti (Eds.), Athens, Pierides Foundation, 2007.
- [155] Γ. Πάλλης, «Νεότερα για τον Ακάκιο Αμπελικό, "δεύτερο κτήτορα" της μονής Δαφνίου (16ος αι.), και τα μεταβυζαντινά τέμπλα του καθολικού», *Δελτίον Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας*, τόμ. 4, σσ. 311-322, 2013.
- [156] Γ. Πάλλης, «Μαρτυρίες για την Μονή Δαφνίου σε κείμενα ευρωπαϊών περιηγητών (17ος - 19ος αι.)», στο *Επετηρίς Εταιρείας Βυζαντινών Σπουδών*, τόμ. ΝΓ', Σ.

Λαμπάκης, Κ. Α. Μανάφης, (Επιμ.), Αθήνα, Εταιρεία Βυζαντινών Σπουδών, 2009.

- [157] Ν. Βέης, «Εκ της Ιστορίας της Μονής Δαφνίου και της περιχώρου αυτής κατά τον αγώνα (1821-1827)», *Δελτίον της Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας*, τόμ. 4, σσ. 75-99, 2013.
- [158] «Monasteries of Daphni, Hosios Loukas and Nea Moni of Chios», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://whc.unesco.org/en/list/537/>.
- [159] Γ. Λαμπάκης, "Η Μονή Δαφνίου μετά τας επισκευάς", Αθήνα: Τυπογραφείο Ανέστη Κωνσταντινίδου, 1899.
- [160] Ν. Χατζηδάκη, "Βυζαντινά Ψηφιδωτά", Αθήνα: Εκδοτική Αθηνών, 1994.
- [161] C. Fiori, D. Chrysopoulos, I. Karatasios, V. Lampropoulos, «Compositional and Technological Characteristics of Glass Tesserae from the Vault of Dafni Monastery, Greece» in *1st International Conference Hyalos, Vitrum, Glass - History, technology and conservation of glass and vitreous materials in the hellenic world*, Athens, 2002.
- [162] Π. Λουκοπούλου, «Μηχανισμοί διάβρωσης γυαλιού και τρόποι αποκατάστασης τους», Αθήνα, 2014.
- [163] Γ. Λαμπάκης, "Χριστιανική Αρχαιολογία της Μονής Δαφνίου", Αθήνα: Τυπογραφείον Αλεξ. Παπαγεωργίου, 1899.
- [164] Α. Ορλάνδος, «Νεώτερα ευρήματα εις την μονήν Δαφνίου», *Αρχείον των βυζαντινών μνημείων της Ελλάδος*, τόμ. Η', 1955/1956.
- [165] Ε. Στίκας, «Στερέωσις και αποκατάστασις του εξωνάρθηκος του καθολικού της μονής Δαφνίου (πίν. 1-10)», *Δελτίον της Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας*, τόμ. 3, σσ. 1-47, 1964.
- [166] D. Kouis, E. Vassilakaki, E. Vraimaki, E. Cheilakou, A. Saint, E. Sakkopoulos, E. Viennas, E.-V. Pikoulis, N. Nodarakis, N. Achilleopoulos, S. Zervos, G. Giannakopoulos, D. K. Manessi, A. Tsakalidis, M. Koui, "Standardizing NDT& E Techniques and Conservation Metadata for Cultural Artifacts".» in *Communications in Computer and Information Science*, E. Garoufallou et al. (Eds.), Springer International Publishing Switzerland, CCIS 544, pp. 439-450, 2015.
- [167] E. Cheilakou, N. Liarokapi, M. Koui, "Non destructive characterization by FOM and ESEM – EDX of ancient glass objects from the Aegean with an approach of the manufacturing technique", *Materials and Structures Journal*, vol. 45, pp. 235-250, 2011.
- [168] S. Sfarra, P. Theodorakeas, C. Ibarra-Castanedo, N. Avdelidis, A. Paoletti, D. Paoletti, K. Hrissagis, A. Bendada, M. Koui, X. Maldague, "Importance of integrated results of different nondestructive techniques in order to evaluate defects in panel paintings: the contribution of infrared, optical and ultrasonic techniques", in *SPIE*

8084, O3A: *Optics for Arts, Architecture, and Archaeology III*, 80840R, 2011.

- [169] A.- C. Saint, V. Dritsa, M. Kouli, "Development of an Optimized NDT Methodology for the Investigation of Ancient Greek Copper-Based Artifacts", *Corrosion and Materials Degradation*, ISSN: 2624-5558, MDPI, vol. 2, pp. 325-340, 2021.
- [170] D. A. Skoog, J. F. Holler, T. A. Nieman, *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, 5η Έκδοση, Αθήνα: Κωσταράκης, 2005.
- [171] P. A. Naik, "X-Ray Spectroscopy, Theory" in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3rd Edition, John C. Lindon, George E. Tranter, David W. Koppenaal (Eds.), Academic Press, pp. 725-734, 2017.
- [172] Analytical Methods Committee, *AMCTB*, no. 41, June 2009.
- [173] Christina Strelis, P. Wobrauschek, P. Kregsamer, "X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Applications», in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, J.Lindon, G.Tranter, J.Holmes (Eds.), London, Academia Press Ltd, p. 2478–2487,1999.
- [174] A.- C. Saint, V. Dritsa, E. Cheilakou, M. Kouli, «Non-invasive discrimination of early and late Bronze Age copper-based objects by means of XRF spectroscopy», in *9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, 3-5 June, Ankara, Turkey, pp. 521-529, 2014. ISBN: 978-605-66435-7-6
- [175] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, James R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, 4th Edition, Brooks/Cole, 2009, pp. 15-25.
- [176] Κουή Μ., Χειλάκου Ε., Θεοδωρακέας Π., Δρίτσα Β., Αβδελίδης Ν. "Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών". Σύγγραμμα από την δράση «ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα», Αθήνα, σ. 220, 2016.
- [177] A. Zacharopoulos, K. Hatzigiannakis, P. Karamaounas, V. M. Papadakis, M. Andrianakis, K. Melessanaki, X. Zabulis, "A method for the registration of spectral images of paintings and its evaluation", *Journal of Cultural Heritage*, vol. 29, pp. 10-18, 2018.
- [178] C. Balas, V. Papadakis, N. Papadakis, A. Papadakis, E. Vazgiouraki, G. Themelis, "A novel hyper-spectral imaging apparatus for the non-destructive analysis of objects of artistic and historic value", *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, pp. 330-337, 2003.
- [179] A. Pelagotti, A. Del Mastio, A. De Rosa, A. Piva, "Multispectral Imaging of Paintings", *IEEE Signal Processing Magazine*, pp. 27-36, 2008.
- [180] C. Fischer, I. Kakoulli, "Multispectral and hyperspectral imaging technologies in conservation: current research and potential applications», *Reviews in Conservation*, no. 7, 2006.

- [181] Ricci, M. Laureti, S. Malekmohammadi, H. Sfarra, S. Lanteri, L. Colantonio, C. Calabrò, G. Pelosi, C., «Surface and Interface Investigation of a 15th Century Wall Painting Using Multispectral Imaging and Pulse-Compression Infrared Thermography», *Coatings*, vol. 11, no. 5, pp. 546, 2021.
- [182] C. Sheppard, «Microscopy Overview», in *Encyclopedia of Modern Optics*, R. D. Guenther, D. G. Steel, L. Bayvel (Eds.), Elsevier, 2004.
- [183] A. Chaban, R. Deiana, M. Parisatto, Y. Asscher, "Analysis of on-site multispectral images: a case study of degraded wall paintings in Sarno Baths, Pompeii», in *Acta Artis Academica - Painting as a story*, Brno, 2017.
- [184] G. Taglieri, D. Rigaglia, L. Arrizza, V. Daniele, L. Macera, G. Rosatelli, V. Romè, G. Musolino, «Microanalytical investigations on a Byzantine fresco of the Dormitio Virginis from Sicily», *Journal of Cultural Heritage*, vol. 40, pp. 155-162, 2019.
- [185] L. Malletzidou et al., «Unraveling the materials and techniques of post-Byzantine wall paintings: Is there a sole pictorial phase at the catholicon of Stomion, Central Greece?», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, no. 206, pp. 328-339, 2019.
- [186] S. Sfarra, E. Cheilakou, P. Theodorakeas, M. Kouï, «S.S. Annunziata Church (L'Aquila, Italy) unveiled by non- and micro-destructive testing techniques», *J. Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 123, no. 3, 2017.
- [187] R. Khranchenkova, C. Ionescu, A. Sitdikov, P. Kaplan, Á. Gál, B. Gareev, "pXRF In Situ Study of 16th–17th Century Fresco Paints from Sviyazhsk (Tatarstan Republic, Russian Federation)», *Minerals*, vol. 9, no. 114, 2019.
- [188] Σαϊντ, Αμανη-Χριστιάνα, "Διερεύνηση Προτυποποίησης Μεθοδολογιών Εφαρμογής Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων σε Έργα Πολιτισμικής Κληρονομιάς", (επιβλέπουσα καθηγήτρια Μ. Κουή), Διδακτορική Διατριβή, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., σ.372, Αθήνα, 2021.
- [189] Ελένη Λ. Χειλάκου, "Η Εφαρμογή των Φασματοσκοπικών και Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων στο χαρακτηρισμό, τον έλεγχο της φθοράς και τη συντήρηση – αποκατάσταση ιστορικών έργων", (επιβλέπουσα καθηγήτρια Μ.Κουή), Διδακτορική Διατριβή, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., σ.220, Αθήνα, 2011.
- [190] L. A. Tedesco, "Lascaux (ca. 15,000 B.C.)", in *Heilbrunn Timeline of Art History*, New York: The Metropolitan Museum of Art, 2000.
- [191] «Lascaux», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://archeologie.culture.fr/lascaux/>.
- [192] «The conservation and redisplay of the Nebamun Wall paintings», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: https://research.britishmuseum.org/research/research_projects/complete_projects/ne

bamun_wall_paintings.aspx.

- [193] «Μόνιμη έκθεση αρχαιολογικού μουσείου Ηρακλείου», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: http://odysseus.culture.gr/h/4/gh430.jsp?obj_id=7916.
- [194] [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://archlab.aegean.gr/Theophrastus/Theophrastus/Laurio.html#3>.
- [195] [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://dmme.virginia.gov/DGMR/minerals.shtml>.
- [196] R. Cormack, «Wall paintings and mosaics», in *The Oxford Handbook of Byzantine Studies*, E. Jeffreys, J. Haldon, R. Cormack (Eds.), Oxford, Oxford University Press, 2008.
- [197] G. Pantazis, M. Papathanassiou, «On the date of the katholikon of Daphni monastery. A new approach based on its orientation.», *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, vol. 5, no. 1, pp. 63-72, 2005.
- [198] *Ημερίδα: Διεπιστημονική προσέγγιση στην συντήρηση μνημείων - Το παράδειγμα της Μονής Δαφνίου*, ICOMOS - Κυπριακό Τμήμα, Τμήμα Αρχαιοτήτων Κύπρου, 2017.
- [199] «Αγιογραφίες του κυρ-Μανουήλ Πανσέληνου στο Πρωτάτο του Αγίου Όρους, Καρυές», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://www.myriobiblos.gr/museum/gallery/panselinos3.html>.
- [200] [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: https://research.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details/collection_image_gallery.aspx?partid=1&assetid=272889001&objectid=124344.
- [201] [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <http://vrc.princeton.edu/sinai/items/show/6456>.
- [202] «Βυζαντινή Τέχνη», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CF%85%CE%B6%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%B9%CE%BD%CE%AE_%CF%84%CE%AD%CF%87%CE%BD%CE%B7.
- [203] «Basilica of San Vitale», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: https://en.wikipedia.org/wiki/Basilica_of_San_Vitale.
- [204] «Χριστιανική και Βυζαντινή Αρχαιολογία», [Ηλεκτρονικό]. Διαθέσιμο: <https://opencourses.uoa.gr/modules/units/?course=THEOL100&id=1358>.

