



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**



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

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ  
ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΣΕ ΙΣΤΟΡΙΚΕΣ ΤΟΙΧΟΓΡΑΦΙΕΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ  
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ»**

**ΝΤΟΥΤΣΗ ΙΩΑΝΝΑ**

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

**ΑΘΗΝΑ 2013**



## **Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή**

- Κουή Μαρία, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (Επιβλέπουσα)
- Μπατής Γεώργιος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
- Καραγιάννη Στεφανία- Χάιδω, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.



	<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</b>	
	<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b>	i
	<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>	iii
	<b>ABSTRACT</b>	v
<b>1</b>	<b>ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	1
	<b>1.1 Δομικά στοιχεία ζωγραφικών έργων τέχνης</b>	1
	1.1.1 Το υπόστρωμα - Η προετοιμασία	1
	1.1.2 Τα οργανικά μέσα	3
	1.1.3 Τα διαλυτικά μέσα	4
	1.1.4 Το χρωματικό στρώμα	5
	<b>1.2 Τα πιγμέντα</b>	6
	1.2.1 Ιδιότητες των πιγμένων	7
	1.2.2 Κατάταξη των πιγμένων με βάση τη χρωματική τους ταυτότητα	9
	1.2.2 Βοηθητικές χρωστικές	11
	1.2.3 Σύντομη ιστορική παρουσίαση των χρωστικών	12
	<b>1.3 Τα κύρια πιγμέντα της βυζαντινής ζωγραφικής</b>	15
	<b>1.4 Οι τεχνικές της Μεσαιωνικής και Βυζαντινής τοιχογραφίας</b>	25
	1.4.1 Τεχνική <i>buon - fresco</i> ή <i>afresco</i>	26
	1.4.2 Τεχνική <i>secco</i>	28
	<b>1.5 Κύριοι παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών</b>	29
<b>2</b>	<b>ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	32
	<b>2.1 Τοιχογραφίες της Βυζαντινής περιόδου (14 αιώνας μ.Χ.) από την περιοχή του Ρεθύμνου Κρήτης</b>	32
	2.1.1 Περιγραφή του Ιερού Ναού της Θεοτόκου του Μέρωνα Αμαρίου και των τοιχογραφιών του	32
	2.1.2 Η τεχνική του ζωγράφου του Μέρωνα	40
	2.1.3 Οι τοιχογραφίες του Ι.Ν της Θεοτόκου στο Μέρωνα και μια συγκεκριμένη τάση της κρητικής ζωγραφικής	41
	2.1.4 Παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών του Ι.Ν της Θεοτόκου του Μέρωνα - Παλαιότερες επεμβάσεις συντήρησης και αποκατάστασης	42
	<b>2.2 Φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης</b>	44
	2.2.1 Γενικές αρχές	44
	2.2.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης- Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (Environmental Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, ESEM-EDS)	46
	2.2.2.1 Αρχή της μεθόδου	46

2.2.3	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR)	49
2.2.3.1	<i>Εισαγωγή στην Υπέρυθρη Φασματοσκοπία</i>	49
2.2.3.2	<i>Φάσματα δόνησης πολυατομικών μορίων</i>	51
2.2.3.3	<i>Οργανολογία της φασματοσκοπίας υπερύθρου</i>	52
2.2.3.3.1	<i>Φασματόμετρα IR μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectrometers, FTIR)</i>	53
2.2.3.3.2	<i>Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR)</i>	54
<b>3</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	55
<b>3.1</b>	<b>Σκοπός</b>	55
<b>3.2</b>	<b>Δειγματοληψία</b>	55
3.2.1	Σπαράγματα τοιχογραφιών του Ι.Ν. της Παναγίας Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου	56
<b>3.3</b>	<b>Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Ανάλυσης</b>	59
3.3.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (ESEM-EDX) – Εξοπλισμός	59
3.3.2	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR) - Εξοπλισμός	60
3.3.3	Διεξαγωγή μετρήσεων	61
<b>4</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b>	63
<b>4.1</b>	<b>Αποτελέσματα ESEM-EDX και ATR-FTIR αναλύσεων των ληφθέντων δειγμάτων από τις τοιχογραφίες του Ι.Ν. της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου</b>	63
4.1.1	Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις	63
4.1.1.1	<i>Κεραμιδί-κόκκινη χρωματική εντύπωση (Δείγμα M1)</i>	63
4.1.1.1.1	<i>Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M1 κεραμιδί-κόκκινου χρώματος</i>	63
4.1.1.1.2	<i>Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M1 κεραμιδί-κόκκινου χρώματος</i>	67
4.1.1.2	<i>Φωτεινή κόκκινη χρωματική εντύπωση (Δείγμα M2)</i>	69
4.1.1.2.1	<i>Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M2 φωτεινού κόκκινου χρώματος</i>	69
4.1.2	Κίτρινη χρωματική εντύπωση (Δείγμα M3)	72
4.1.2.1	<i>Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος</i>	72
4.1.2.2	<i>Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος</i>	75
4.1.3	Σκούρα καφέ - μπορντό χρωματική εντύπωση (Δείγμα M4)	76

4.1.3.1	<i>Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M4 σκούρου καφέ μπορντό χρώματος</i>	76
4.1.3.2	<i>Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M4 σκούρου καφέ-μπορντό χρώματος</i>	79
4.1.4	Μαύρη χρωματική εντύπωση (Δείγμα M5)	81
4.1.4.1	<i>Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M5 μαύρου χρώματος</i>	81
4.1.4.2	<i>Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M5 μαύρου χρώματος</i>	85
4.1.5	Πράσινη χρωματική εντύπωση (M6)	86
4.1.5.1	<i>Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M6 πράσινου χρώματος</i>	86
4.1.5.2	<i>Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M6 πράσινου χρώματος</i>	89
4.1.6	Λευκή χρωματική εντύπωση (M7)	92
4.1.6.1	<i>Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M7 λευκού χρώματος</i>	92
4.1.6.2	<i>Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M7 λευκού χρώματος</i>	94
<b>5</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	96
<b>6</b>	<b>ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ</b>	99
<b>7</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	100





## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, με σκοπό τον μη καταστρεπτικό προσδιορισμό και ταυτοποίηση των πιγμένων σε ιστορικές τοιχογραφίες με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων.

Ορισμένες μετρήσεις διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Φασματοσκοπίας Υπερύθρου FT-IR του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος.

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Ελένη Χειλάκου, Δρ ΕΜΠ, για την πολύτιμη καθοδήγησή της.

Επίσης θα ήθελα να αποδώσω ευχαριστίες:

Στον κ. Μιχάλη Τρουλλινό, Προϊστάμενο του Τμήματος Συντήρησης της 28<sup>ης</sup> ΕΒΑ Ρεθύμνου για τη συμβολή του σχετικά με την παραχώρηση άδειας δειγματοληψίας από σπαράγματα των Βυζαντινών τοιχογραφιών.

Στον κ. Παναγιώτη Παπανδρεόπουλο, Δρ ΕΜΠ, για τη βοήθειά του στη διεξαγωγή των μετρήσεων ESEM-EDX .

Τέλος, ιδιαίτερες ευχαριστίες σε φίλους/ες, συναδέλφους/ισσες, συντρόφους/ισσες.

Αθήνα, Ιανουάριος 2013



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και ταυτοποίηση των πιγμένων σε ιστορικές τοιχογραφίες, με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων.

Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκε ο βυζαντινός τοιχογραφικός διάκοσμος του Ιερού Ναού της Θεοτόκου που είναι κτισμένος στον οικισμό Μέρωνα Αμαρίου του Νομού Ρεθύμνου Κρήτης, ο οποίος χρονολογείται στο β' μισό του 14<sup>ου</sup> αιώνα και παρουσιάζει ιδιαίτερα μεγάλη ιστορική και καλλιτεχνική αξία. Λόγω της μεγάλης ιστορικής και αρχαιολογικής αξίας των τοιχογραφιών αυτών επετράπη από την 28<sup>η</sup> Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων (ΕΒΑ) Ρεθύμνου του Υπουργείου Πολιτισμού και Τουρισμού περιορισμένη δειγματοληψία (μεγέθους της τάξης του 1-2 χιλιοστών).

Για την μελέτη αυτή και υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση του κ. Μιχάλη Τρουλλινού, Συντηρητή Αρχαιοτήτων και Προϊστάμενου Συντήρησης της 28<sup>ης</sup> ΕΒΑ Ρεθύμνου, ελήφθησαν συνολικά 7 δείγματα από τον ναό, μεγέθους 1-2 χιλιοστών, τα οποία φέρουν τις εξής αποχρώσεις: κεραμιδί-κόκκινο, φωτεινό κόκκινο, κίτρινο, σκούρο καφέ-μπορντό, μαύρο, λευκό και πράσινο.

Για την εξέταση των ληφθέντων δειγμάτων, εφαρμόστηκαν οι αναλυτικές μέθοδοι της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (ESEM-EDX) και της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR), με στόχο την ανάλυση της στοιχειακής σύστασης και το χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των πιγμένων. Η επιλογή των μεθόδων έγινε με βάση το περιορισμένο μέγεθος δειγμάτων.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι για την παραγωγή των υπό εξέταση χρωματικών εντυπώσεων των τοιχογραφιών ο ζωγράφος του Μέρωνα χρησιμοποίησε τα εξής πιγμένα: κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη, κιννάβαρι, κίτρινη ώχρα, πράσινη γη με τη μορφή του σελαδονίτη, άμορφο άνθρακα φυτικής προέλευσης και ασβεστίτη, με κατά περίπτωση ανάμειξη πιγμένων για την απόδοση των επιθυμητών τόνων. Επιπλέον, η παρουσία ασβεστίτη και οργανικού συνδετικού υλικού σε όλα τα δείγματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι για τις υπό εξέταση τοιχογραφίες εφαρμόστηκαν οι τεχνικές *fresco* και *secco*.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν επιβεβαιώνουν ότι η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (ESEM–EDX) και η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR), αποτελούν κατάλληλες μη καταστρεπτικές τεχνικές για την ταυτοποίηση των πιγμένων σε ιστορικές τοιχογραφίες, και μπορούν να συμβάλλουν τα μέγιστα στη συντήρηση και αποκατάσταση αυτών.

## ABSTRACT

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

For this purpose, the Byzantine Wall paintings of the Church of Theotokos (14<sup>th</sup> Century AC), built in the settlement of Meronas in Amari, located in the area of Rethymno in Crete were studied. Mr Troulinos, headmaster of the Restoration Department in Rethymno, suggested the aforementioned Church as a study case, due to its significant historical and artistic value.

The great archaeological and historical value of the above mentioned historic wallpaintings allowed restricted sampling (of about 1- 2 mm size). Totally 7 samples were collected which appear the following colorations: ceramic red, bright red, yellow, dark reddish purple brown, black, white and green.

Due to the restricted size of the samples, the non destructive spectroscopic methods of Environmental Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X- Ray Analysis (ESEM-EDX) and Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) were selected and applied, for the chemical elemental compositional analysis and the characterization of the molecular structure of the samples pigments.

The experimental results led to reliable conclusions concerning the identification of the pigments, the organic binding medium and the technique used for the construction of the wallpaintings in Meronas. The results indicated that the Byzantine artist used the following pigments: red ochre containing hematite, cinnabar, yellow ochre, green earth (celadonite), amorphous carbon of vegetable origin and calcite. The detection of calcite as well as the presence of organic binding media in all sample pigments indicates that *fresco* and *secco* wall painting techniques were combined for the construction of the wall paintings in Meronas.

The results and conclusions of the above research work confirm the applicability and efficiency of the spectroscopic methods of ESEM-EDX and ATR-FTIR as non-destructive techniques for the identification of pigments in historical wall paintings where restricted sampling is allowed and thus, they can contribute significantly to their conservation- restoration.



# 1 ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1.1 Δομικά στοιχεία ζωγραφικών έργων τέχνης

### 1.1.1 Το υπόστρωμα - Η προετοιμασία (1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9)

Ένα ζωγραφικό έργο (πίνακας, εικόνα, τοιχογραφία κλπ) αποτελείται από ένα ή περισσότερα χρωματικά στρώματα, απλά ή σύνθετα, που τοποθετούνται επάνω σε μια κατάλληλα προετοιμασμένη επιφάνεια, το υπόστρωμα ή κονίαμα (ground, support). Το υλικό του υποστρώματος ποικίλει ανάλογα με τη χρονολογική τοποθέτηση του έργου, την τεχνική ζωγραφικής και τον καλλιτέχνη. Τα χρωματικά στρώματα συχνά καλύπτονται από ένα προστατευτικό διαφανές στρώμα βερνικιού. Ως υποστρώματα έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς διάφορα υλικά. Αναφέρουμε κάποια παραδείγματα:

- Διάφορα είδη ξύλου στις βυζαντινές και μεταβυζαντινές εικόνες και στη ζωγραφική των primitifs.
- Διάφορα είδη υφάσματος που άρχισαν να χρησιμοποιούνται από τα τέλη του 15<sup>ου</sup> αιώνα.
- Διάφορα είδη πέτρας, όπως το μάρμαρο κατά την αρχαιότητα αλλά και σήμερα.
- Σχιστόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν κυρίως στην Ιταλία τον 16<sup>ο</sup> και 17<sup>ο</sup> αιώνα και στην Φλάνδρα.
- Ο πηλός (ζωγραφική διακόσμηση σε κεραμικά).
- Το χαρτί (στις διακοσμήσεις χειρογράφων).
- Διάφορα μέταλλα και γυαλιά.

Στη συνέχεια, στο υπόστρωμα τοποθετούνται ένα ή περισσότερα στρώματα προετοιμασίας (preparation layers) πάχους μερικών εκατοντάδων μμ, με σκοπό τη δημιουργία μιας στερεής, συμπαγούς, λείας και επίπεδης επιφάνειας. Τα υλικά επιλέγονται κατάλληλα ώστε αφενός να παρουσιάζουν συνάφεια προς την επιφάνεια που πρόκειται να ζωγραφισθεί, αφετέρου να επηρεάζουν κατά τον επιθυμητό βαθμό το επιδιωκόμενο αισθητικό αποτέλεσμα. Οι οπτικές ιδιότητες του στρώματος της προετοιμασίας (δείκτης διάθλασης, συντελεστής ανάκλασης κλπ) επιδρούν στην οπτική

συμπεριφορά των υπερκείμενων χρωματικών στρωμάτων. Έτσι, η προετοιμασία της επιφάνειας αποτελεί ένα από τα βασικά στάδια της δημιουργίας ενός έργου.

Ανάλογα με τα οπτικά χαρακτηριστικά της προετοιμασίας διακρίνουμε τη ζωγραφική επάνω σε ανοιχτόχρωμη προετοιμασία (λευκό ή ελαφρά κίτρινο υπόστρωμα), που αποτελεί και την πιο συνηθισμένη μορφή, τη ζωγραφική επάνω σε σκουρόχρωμη προετοιμασία (καφέ-κόκκινη ή σπανιότερα μαύρη) που εμφανίζεται κυρίως τον 17<sup>ο</sup> και 18<sup>ο</sup> αιώνα, και την απευθείας ζωγραφική όπου η προετοιμασία παίζει από πολύ μικρό έως ανύπαρκτο ρόλο στην ολοκλήρωση ενός έργου. Πολλές φορές επάνω στο υπόστρωμα, πριν από την προετοιμασία, τοποθετείται λεπτό ύφασμα με σκοπό την εξομάλυνση των παραμορφώσεων του υποστρώματος και την ενίσχυση της σταθερότητας της προετοιμασίας.

Ως υλικά προετοιμασίας χρησιμοποιούνται ο γύψος ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), το ανθρακικό ασβέστιο σε διάφορες μορφές και άλλες λευκές χρωστικές όπως το λευκό του μολύβδου ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), το λευκό του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) ή το λευκό του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ) στις ανοιχτόχρωμες προετοιμασίες. Όσον αφορά τις σκουρόχρωμες προετοιμασίες, χρησιμοποιείται η όμπρα ή η σιέννα, σε μίγματα με έλαια και οργανικές κόλλες, ώστε να επιτυγχάνεται η πρόσφυση της προετοιμασίας στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Σημαντικός σταθμός στην εξέλιξη της τοιχογραφίας αποτέλεσε η αντικατάσταση του γύψου (που χρησιμοποιείτο από τους Αιγύπτιους) με τον ασβέστη, αντικατάσταση που έγινε από τους τεχνίτες της Μινωικής Κρήτης. Στην αιγυπτιακή τοιχογραφία, ως υπόστρωμα χρησιμοποιείτο ο γύψος (θειικός ασβέστης), ο οποίος έχει την ιδιότητα να σκληραίνει και να στεγνώνει γρήγορα. Λόγω αυτού, οι Αιγύπτιοι ζωγράφιζαν με μια τεχνική παρεμφερή με αυτή της τέμπερας, όπου η τοποθέτηση των χρωστικών πάνω στο κονίαμα προϋπέθετε την ανάμειξή τους με κάποιο συνδετικό μέσο. Οι Μινωίτες παρατήρησαν τα μειονεκτήματα του γύψου και εισήγαγαν για πρώτη φορά την παρασκευή και χρήση ασβεστοκονιάματος ως καταλληλότερου υποστρώματος για τις τοιχογραφίες.

Το ασβεστοκονίαμα αποτέλεσε το υπόστρωμα και στη Βυζαντινή εντοίχια ζωγραφική, στην τεχνική της νωπογραφίας. Βασικά συστατικά του ασβεστοκονιάματος είναι ο ασβέστης και συνήθως η άμμος. Το νέο αυτό υπόστρωμα παρέχει την απαιτούμενη σταθερότητα της τοιχογραφίας στον τοίχο και την καλή συνοχή της με το υποστήριγμα. Ο ασβέστης διακρίνεται για την ιδιαίτερα αργή διαδικασία στερεοποίησης του, με την



εφαρμογή του στον τοίχο, ιδιότητα που δεν περιορίζει χρονικά τον καλλιτέχνη. Ο ασβέστης κατασκευάζεται από ασβεστόλιθους ( $\text{CaCO}_3$ ) οι οποίοι θερμαίνονται μέσα σε καμίνι. Στους  $800\text{ }^\circ\text{C}$  χάνεται το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και παραμένει το οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) το οποίο στη συνέχεια σβήνεται μέσα σε γούρνα με νερό. Εκεί προσλαμβάνει νερό ( $\text{H}_2\text{O}$ ) και μετατρέπεται σε υδροξείδιο του ασβεστίου,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , δηλαδή σε σβησμένο ασβέστη.

Για να αποφευχθεί η δημιουργία ρωγμών, που οφείλεται στη συστολή του ασβέστη κατά τη ξήρανσή του, στο κονίαμα προστίθενται και άλλα υλικά. Αυτά βελτιώνουν παράλληλα τις ιδιότητες του υποστρώματος, προσδίδοντάς του μεγαλύτερη αντοχή, περισσότερη απορροφητικότητα, λιγότερο πορώδες και αυξημένη συνοχή. Ένα από τα πιο συνήθη είναι η άμμος, που πρέπει να είναι ποταμίσια για να μην περιέχει αλάτι, καλά πλυμένη και σωστά κοσκινισμένη. Άλλα αδρανή υλικά είναι κονιορτοποιημένα κεραμικά, ηφαιστειακή τέφρα (ποζολάνη), μαρμαρόσκονη και τουβλόσκονη. Επίσης, στο κονίαμα προστίθενται και οργανικής φύσεως «αδρανή», όπως είναι τα άχυρα, η κάνναβη και άλλα φυτικά ινώδη υλικά. Η χρήση τους αποσκοπεί στην ρύθμιση της υγρασίας του κονιάματος και την ορθή κατανομή της όταν και όπου χρειάζεται, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η καταστροφή της χρωστικής.

### **1.1.2 Τα οργανικά μέσα (1,2, 3, 4, 5, 7, 9)**

Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται ως μέσα στις τοιχογραφίες (και γενικά στα ζωγραφικά έργα) υφίστανται τη διαδικασία στερεοποίησης με τον χρόνο και επιτελούν δύο σκοπούς.

Όταν βρίσκονται σε υγρή φάση όπου λειτουργούν ως μέσα διασποράς των χρωστικών για τη δημιουργία μιας ομογενούς και πολτώδους μάζας, τότε ονομάζονται **φορείς** (vehicle, charge). Μετά τη φυσική ή χημική διαδικασία στερεοποίησης τους, συγκρατούν την πρόσφυση του χρωματικού στρώματος στο υπόστρωμα και σε αυτή την περίπτωση ονομάζονται **συνδετικά μέσα** (binder, liant). Παράλληλα, καθιστούν την πορώδη επιφάνεια του υποστρώματος πιο συμπαγή, διευκολύνοντας έτσι την απόθεση του χρώματος.

Οι φορείς είναι συνήθως οργανικής φύσης, φυσικοί ή τεχνητοί. Στερεοποιούνται μέσω μιας διαδικασίας πολυμερισμού ή οξείδωσης (λάδι, κρόκος αυγού, κόμμι, ακρυλικά ή βινυλικά πολυμερή), είτε με απλή ψύξη (κερί) ή με εξάτμιση του διαλύτη (κόλλες, λευκό του αυγού, ρητίνες).

Η χημική σύνθεση των μέσων επηρεάζεται από τον χρόνο, την έκθεση τους σε φως και την επίδραση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας όπου οξειδώνονται και διασπώνται προς άλλες χημικές ουσίες. Αυτό έχει σαν συνέπεια την μείωση της συνοχής του χρωματικού στρώματος και τη δημιουργία ρηγματώσεων. Παράλληλα, η μεταβολή της χημικής τους σύστασης επιδρά στο δείκτη διάθλασης του χρωματικού υλικού και συνεπώς στην διαφάνεια και αδιαφάνεια του χρωματικού στρώματος. Μάλιστα έχει παρατηρηθεί ότι η τιμή του δείκτη διάθλασης του οργανικού μέσου αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, πλησιάζοντας εκείνη της χρωστικής. Αυτό εξηγεί την μεγαλύτερη διαφάνεια των παλαιότερων χρωματικών στρωμάτων και επιτρέπει την ανίχνευση των αρχικών σταδίων δημιουργίας ενός έργου.

Μια σύντομη ιστορική αναδρομή μας επιτρέπει να δούμε τα συνδετικά μέσα που έχει χρησιμοποιήσει ο άνθρωπος. Έτσι, στην πρώιμη μορφή των τοιχογραφιών, στις βραχογραφίες της Προϊστορίας, πιθανολογείται η χρήση φυσικών φορέων όπως χυμοί φρούτων, αίμα, ούρα, ζωικό λίπος. Από τις πρώτες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν στις τοιχογραφίες, ήδη από τους Αιγυπτιακούς χρόνους, ήταν το κερί, προφανώς λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας του. Η χρήση του διαδόθηκε και στους πρώτους μεταχριστιανικούς αιώνες, μέσω της μεθόδου της εγκαυστικής. Στις Βυζαντινές και μεταβυζαντινές τοιχογραφίες, αλλά και σε εικόνες και διακοσμήσεις χειρογράφων, παρατηρείται η χρήση του αυγού λόγω της ευκολίας χρήσης του. Σημαντικό σταθμό στην εξέλιξη των υλικών τοιχογραφίας και ζωγραφικής αποτέλεσε η χρήση των ελαιωδών οργανικών μέσων, από τον 15<sup>ο</sup> αιώνα.

Τα συνδετικά υλικά είναι απαραίτητα στην τεχνική του *secco* (ξηρογραφία), που θα περιγραφεί παρακάτω.

### **1.1.3 Τα διαλυτικά μέσα (1)**

Με τον όρο διαλυτικά μέσα αναφερόμαστε στις πτητικές, οργανικές ή ανόργανες ουσίες, που εξατμίζονται με την ξήρανση και χρησιμοποιούνται για:

- να διευκολύνουν τη χρήση των υλικών αλλάζοντας τις ρεολογικές τους ιδιότητες,
- να ελέγχουν το πάχος του χρωματικού στρώματος, που αποτίθεται στο υπόστρωμα και
- να ρυθμίζουν τη συγκέντρωση των χρωστικών στο λεπτό στρώμα τη στιγμή της απόθεσης, επιδρώντας με αυτόν τον τρόπο στην ικανότητα επικάλυψης.

Ανάλογα με τη φυσικοχημική τους συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του χρωματικού μίγματος, διακρίνονται σε διαλύτες και αραιωτικά μέσα. Έτσι, εάν ένα υγρό έχει την ιδιότητα να μετατρέπει μια στερεή ή ημιστερεή οργανική ουσία (κερί, ρητίνες, κόλλες, λάδι κλπ) σε ένα ευκίνητο υγρό, που μπορεί να αποτεθεί σε λεπτά στρώματα, τότε χαρακτηρίζεται ως διαλύτης (solvent). Εάν δεν εμφανίζει αυτή την ιδιότητα, αλλά μπορεί να αναμειχθεί με το διάλυμα ενός άλλου διαλύτη τότε χαρακτηρίζεται ως αραιωτικό (diluent). Για παράδειγμα, η τερεβινθίνη δρα ως διαλύτης στην περίπτωση της ρητίνης από μαστίχα, ενώ σε διαλύματα ορισμένων συνθετικών ρητινών ως μέσο αραιώσης. Μερικά ακόμα γνωστά διαλυτικά μέσα είναι οι αλκοόλες, οι αιθέρες, ο τετραχλωράνθρακας, η βενζίνη κλπ.

#### **1.1.4 Το χρωματικό στρώμα (1,10)**

Με τον όρο χρωματικό στρώμα (paint layer, couche picturale) θεωρούμε είναι έγχρωμο υλικό που βρίσκεται με τη μορφή λεπτής στρώσης επάνω στο υπόστρωμα. Το πάχος του χρωματικού στρώματος ποικίλει από 1 μm ως 20 μm περίπου και εξαρτάται τόσο από το αισθητικό αποτέλεσμα που επιδιώκει ο καλλιτέχνης, όσο και από την τεχνική απόθεσης του στο υπόστρωμα. Το χρωματικό στρώμα αποτελείται από μία ή περισσότερες χρωμοφόρες καθαρές ουσίες υπό μορφή λεπτότατης σκόνης. Το ζωγραφικό αποτέλεσμα προκύπτει ως συνδυασμός όλων των στρωμάτων που δομούν το ζωγραφικό έργο. Οι έγχρωμες ουσίες παρέχουν το χρώμα, ενώ το οργανικό μέσο λειτουργεί καταρχήν σαν φορέας και ύστερα από φυσικοχημικό μετασχηματισμό και σε συγκεκριμένες τεχνικές ως συνδετικό υλικό. Τέλος, ο διαλύτης διευκολύνει την απόθεση της λεπτής στρώσης στο υπόστρωμα, μεταβάλλοντας τις ρεολογικές ιδιότητες του μίγματος.

Επειδή στην ελληνική γλώσσα ο όρος «χρώμα» χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό διαφορετικών πραγμάτων, κρίνεται σκόπιμο να ακολουθήσει μια ανάλυση και συσχέτιση των ελληνικών όρων με τους αντίστοιχους αγγλικούς. Ο όρος χρώμα χρησιμοποιείται για να εκφράσει μια φυσική ιδιότητα ενός υλικού, χρησιμοποιείται όμως και για να χαρακτηρίσει την ίδια την χημική ένωση που προκαλεί την εμφάνιση του χρώματος.

Οι χημικές ενώσεις που παρέχουν χρώση (colourants) είναι ουσίες οι οποίες, όταν μεταφέρονται σε ένα υπόστρωμα, οδηγούν σε εκλεκτική ανάκλαση (reflection) ή διαπερατότητα (transmission) του προσπίπτοντος φωτός. Ανάλογα με τη φύση και χρήση τους, τα χρωστικά υλικά διακρίνονται σε βαφές (dyes) ή πιγμέντα (pigments). Η βασική

τους διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι τα πιγμέντα (ή χρωστικές) δεν παρουσιάζουν χημική συνάφεια με τα υπόλοιπα συστατικά του χρωματικού στρώματος δηλ. το διαλυτικό μέσο και το συνδετικό, ενώ αντίθετα οι βαφές διαλύονται πλήρως με το μέσο χρήσης τους.

Υπάρχει ακόμα η κατηγορία των λακκοχρωμάτων (toners), που είναι υποπροϊόντα και προέρχονται από μετατροπή, είτε με σχηματισμό αλάτων είτε με συμπλοκοποίηση των υδατοδιαλυτών χρωστικών σε δυσδιάλυτες ενώσεις. Τα προϊόντα αυτά προορίζονται για εφαρμογές ανάλογες εκείνων των πιγμένων κι όχι των υδατοδιαλυτών χρωστικών από τις οποίες προέρχονται.

Ο όρος «χρώματα» χρησιμοποιείται επίσης στο εμπόριο για να χαρακτηρίσει τα χρώματα επιφανειών. Σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ 547, σαν χρώμα επιφανείας ορίζεται ένα προϊόν σε υγρή ή στερεή μορφή (σκόνη) που περιέχει πιγμέντα και το οποίο όταν εφαρμόζεται στην προς βαφή επιφάνεια, σχηματίζει αδιαφανή υμένα με διακοσμητικές, προστατευτικές ή ειδικές τεχνικές ιδιότητες. Τα κύρια συστατικά των χρωμάτων επιφανείας είναι τα πιγμέντα μαζί με τα πληρωτικά υλικά, τα συνδετικά μέσα και οι διαλύτες μαζί με τα αραιωτικά.

## **1.2 Τα πιγμέντα (1,2,11)**

Όπως αναφέρθηκε, τα πιγμέντα είναι στερεές, λεπτόκοκκες χρωμοφόρες ουσίες που διασπείρονται στο οργανικό μέσο σχηματίζοντας αιωρήματα με αυτό, χωρίς να διαλύονται. Για αυτό και η χρήση τους απαιτεί και την χρήση συνδετικού υλικού. Η κατάταξή τους μπορεί να γίνει με βάση διάφορα κριτήρια. Ανάλογα με την προέλευση τους ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις φυσικές και τις τεχνητές χρωστικές ουσίες. Ανάλογα με την φύση τους μπορούν να διακριθούν σε οργανικές και ανόργανες. Ανάμεσα στα ανόργανα πιγμέντα περιλαμβάνονται τα οξειδία και τα θειούχα, ανθρακικά, θειικά, χρωμικά και πυριτικά άλατα ορισμένων μετάλλων.

Οι έγχρωμες γαίες και οι ώχρες παραλαμβάνονται σε αρκετά καθαρή κατάσταση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς ιδιαίτερη επεξεργασία καθώς βρίσκονται σε μορφή σκόνης. Παρόλα αυτά, μερικά ορυκτά είναι σε μορφή λίθων και πρέπει να υποστούν επεξεργασία προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως χρωστικές, καθώς επίσης και να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες προσμίξεις με τη διαδικασία της λειοτρίβησης. Πολύ λίγες χρωστικές, όπως το μπλέ της Πρωσίας ( $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ ) και το πράσινο του

σμαραγδιού (emerald green,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ) είναι σύμπλοκα άλατα, ενώ ο άνθρακας σε μορφή φυτικού ή ζωικού κάρβουνου, ο χρυσός και ο άργυρος είναι τα μόνα στοιχεία που χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή.

### 1.2.1 Ιδιότητες των πιγμέντων (1,2,6)

Η χρωματική εντύπωση των ανόργανων χρωστικών οφείλεται, αφενός στην ενεργειακή κατάσταση των ατομικών τροχιακών των ατόμων από τα οποία αποτελείται και αφετέρου στα μοριακά τροχιακά, που προκύπτουν από την υπερκάλυψη των ατομικών τροχιακών του μεταλλικού ιόντος και του υποκαταστάτη που επηρεάζουν την εκπεμπόμενη ορατή ακτινοβολία. Η ικανότητα χρωματισμού είναι η ικανότητα της χρωμοφόρας ουσίας να μεταδίδει το χρώμα της σε άλλα υλικά, ενώ η ικανότητα επικάλυψης αφορά στο ελάχιστο πάχος του χρωματικού στρώματος το οποίο είναι απαραίτητο για την πλήρη επικάλυψη όλων των στοιχείων του υποκείμενου στρώματος.

Η **χημική σταθερότητα** και η αδράνεια ως προς τις άλλες χημικές ουσίες είναι οι δύο βασικές ιδιότητες που πρέπει να έχει μία χρωστική. Στην πραγματικότητα, όμως, είναι πολύ λίγες εκείνες που τις κατέχουν, όπως το μπλε του κοβαλτίου, το οξειδίο του χρωμίου και το κάρβουνο. Για να αποφευχθεί η όποια ενδεχόμενη χημική αντίδραση σε μίγματα χρωστικών χρησιμοποιούνται οργανικοί φορείς, που δημιουργούν γύρω από κάθε κόκκο της χρωστικής ένα προστατευτικό περίβλημα που περιορίζει την επαφή της με άλλες χρωστικές. Στην πράξη, μόνο υπό συγκεκριμένες συνθήκες είναι πιθανό να συμβεί χημική αντίδραση μεταξύ χρωστικών που περιέχουν θείο και χαλκό ή μόλυβδο. Κάτι τέτοιο όμως, θα προκαλούσε τον αποχρωματισμό του μίγματος.

Οι χρωστικές πρέπει να **μην είναι ιδιαίτερα ευπαθείς στην επίδραση του φωτός, της θερμοκρασίας και του οξυγόνου της ατμόσφαιρας**, αλλά και της υγρασίας (ειδικά για τοιχογραφίες σε λουτρά). Τα απλά οξείδια των μετάλλων, καθώς επίσης τα θειικά, φωσφορικά και ανθρακικά άλατα τους είναι από τις περισσότερο σταθερές ανόργανες χρωστικές. Ωστόσο, συνηθισμένο παράδειγμα χημικής αλλοίωσης αποτελεί το λευκό του μολύβδου το οποίο με την επίδραση του φωτός και της θερμοκρασίας αποκτά καφέ-κίτρινη χροιά. Και σε αυτή την περίπτωση απαιτείται η χρήση συνδετικού μέσου, χάρη στις προστατευτικές του ιδιότητες.

**Το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων** μιας χρωστικής αποτελούν έναν ακόμα σημαντικό παράγοντα επιλογής του κατάλληλου πιγμέντου. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά

καθορίζουν την ομοιομορφία και την ευκολία επίστρωσης του χρωματικού στρώματος πάνω στο υπόστρωμα, αλλά και την απόδοση της επιθυμητής χροιάς και το βαθμό της επιθυμητής επικάλυψης.

Το μέγεθος των σωματιδίων ενός πιγμέντου καθορίζει και το μέγεθος της ανάκλασης του προσπίπτοντος φωτός. Το ιδανικό μέγεθος σωματιδίων θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε η διάμετρός τους να είναι το μισό περίπου των μηκών κύματος της ορατής ακτινοβολίας, δηλ. 0,2 - 0,4 μm, ώστε να μην γίνεται το επίστρωμα διαφανές όταν τα σωματίδια είναι πολύ μικρά, αλλά και ούτε να δημιουργεί προβλήματα στην ομαλότητα της επιφάνειας όταν τα σωματίδια είναι πολύ μεγάλα. Το μέγεθος των σωματιδίων του πιγμέντου έχει επίδραση σε μια ή και περισσότερες ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως στη στιλπνότητα, καλυπτική ικανότητα, σταθερότητα κ.α. Επηρεάζει ακόμα την ικανότητα ρευστότητας του τελικού προϊόντος και καθορίζει την έκταση της επιφάνειας του πιγμέντου.

Το σχήμα των σωματιδίων δύναται να είναι σφαιρικό, κυβικό, με στρογγυλεμένες γωνίες, ακανόνιστο σε ράβδους ή σε λάμες και επηρεάζει την καλυπτική ικανότητα, καθώς και άλλες ιδιότητες του τελικού προϊόντος, π.χ. ροή, καθίζηση, επίπλευση κλπ. Συνήθως ακολουθεί τη μορφή των κρυστάλλων του υλικού. Η κρυσταλλική μορφή των πιγμένων επηρεάζει την απόχρωση και την χρωστική δύναμη των τελικών προϊόντων. Παρουσιάζουν μεγαλύτερη χρωστική ικανότητα εάν βρίσκονται σε μορφή μικροκρυστάλλων παρά σε μεγαλύτερους. Τα περισσότερα πιγμένα βρίσκονται σε κρυσταλλική ή λεπτοκρυσταλλική κατάσταση και έχουν συγκεκριμένη σύνταξη και χαρακτηριστικό σχήμα που το διατηρούν έστω και αν λειοτριβηθούν σε πολύ μικρά σωματίδια.

Οι χρωστικές που προέρχονται από την κατάτμηση των ορυκτών, όπως ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης ή το κιννάβαρι παρουσιάζουν πολυγωνικούς κόκκους, ακαθόριστου μεγέθους, ανάλογα με το βαθμό λειοτρίβησης τους. Άλλες πάλι γεώδεις χρωστικές, που προέρχονται από ιζηματογενή εδάφη, αποτελούνται από μικρούς κόκκους διαφορετικών αποχρώσεων με λιγότερο ή περισσότερο στρογγυλεμένα άκρα, ανάλογα με τη διαδικασία προετοιμασίας τους. Τέτοιες χρωστικές είναι η πράσινη γη και η ωμή σιέννα. Χρωστικές που προέρχονται από μέταλλα που έχουν διαβρωθεί από άλλες χημικές ουσίες, όπως το λευκό του μολύβδου και το κιννάβαρι, έχουν συνήθως κρυσταλλικούς κόκκους. Τέλος, μεγάλη ομοιομορφία και μικρό μέγεθος κόκκων παρουσιάζουν χρωστικές που προέρχονται από καύσεις, όπως ο ζωικός άνθρακας και το λευκό του ψευδαργύρου.

**Το ειδικό βάρος της χρωστικής** αποτελεί ακόμα έναν παράγοντα που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη δημιουργία του χρωματικού στρώματος, ώστε να επιτευχθεί χρωματική ομοιομορφία. Εκφράζεται με το λόγο του βάρους του πιγμέντου σε gr προς τον καθαρό όγκο των σωματιδίων του πιγμέντου σε  $\text{cm}^3$ . Σε μίγμα ελαφρών και βαρέων μετάλλων παρατηρείται ελαφρύς διαχωρισμός των συστατικών, όταν το χρωματικό στρώμα είναι μεγάλου πάχους και απλώνεται σε οριζόντια επιφάνεια.

**Η ικανότητα της χρωστικής να προσροφά το οργανικό μέσο**, ειδικά αν αυτό είναι το λάδι. Η ικανότητα αυτή εκφράζεται ως το ποσό του οργανικού μέσου, που απαιτείται ανά 100 gr χρωστικής, ώστε να μετατραπεί η ποσότητα αυτή σε μια πολτώδη και εύπλαστη μάζα.

**Ο δείκτης διάθλασης της χρωστικής** αποτελεί το μέτρο διαπερατότητας του φωτός και είναι άμεσα συνδεδεμένος με την αδιαφάνεια του χρωματικού στρώματος, την ικανότητα χρωματισμού, αλλά και με την χρωματική αντίληψη του υλικού. Επιπλέον, μεγάλη τιμή του δείκτη διάθλασης εξασφαλίζει υψηλό βαθμό καλυπτικής ικανότητας. Οι χρωστικές πρέπει να έχουν αρκετά μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης από το διαλυτικό μέσο. Κάθε καθαρή χημική ουσία έχει τον δικό της δείκτη διάθλασης, ο οποίος επηρεάζεται από τυχόν προσμίξεις. Άρα ο δείκτης διάθλασης αποτελεί και έμμεσο τρόπο εκτίμησης της καθαρότητας και σύστασης ενός μίγματος.

Ο δείκτης διάθλασης των πιγμένων δεν είναι ποτέ μικρότερος από εκείνον του συνδετικού μέσου. Όσο μεγαλύτερη διαφορά υπάρχει μεταξύ δείκτη διάθλασης πιγμέντου και φορέα, τόσο ο βαθμός διάχυσης του προσπίπτοντος φωτός θα είναι μεγαλύτερος και άρα η καλυπτική ικανότητα καλύτερη. Όταν ο δείκτης διάθλασης είναι ίδιος, τότε δεν γίνεται ανάκλαση του φωτός στην οριακή επιφάνεια πιγμέντου - συνδετικού μέσου και το υπόστρωμα διακρίνεται, έστω και αν το πιγμένο είναι έγχρωμο.

### **1.2.2 Κατάταξη των πιγμένων με βάση τη χρωματική τους ταυτότητα (2,6)**

- **Λευκά πιγμένα:** Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα πιγμένα που, θεωρητικά, δεν απορροφούν καμία ακτινοβολία, αλλά επανεκπέμπουν όλο το φάσμα των ακτινοβολιών του φωτός που προσπίπτουν σε αυτά. Στην πράξη, απορροφούν και επανεκπέμπουν ομοιόμορφα όλες τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες από όλα τα μήκη

κύματος του ορατού φάσματος. Είναι ανόργανες ουσίες με μεγάλη καλυπτική ικανότητα και βρίσκουν ευρεία εφαρμογή. Τα λίγα οργανικά λευκά πιγμέντα αποτελούνται από ειδικές ρητίνες σε μορφή σκόνης ή σφαιριδίων και έχουν περιορισμένη χρήση.

- **Μαύρα πιγμέντα:** Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα πιγμέντα που, θεωρητικά, απορροφούν όλες τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες χωρίς να επανεκπέμπουν καμία. Στην πράξη επανεκπέμπουν μικρό ποσοστό από όλες τις ακτινοβολίες σε ισοδύναμες ποσότητες. Τα σημαντικότερα μαύρα πιγμέντα είναι ανόργανα.
- **Χρωματιστά πιγμέντα:** Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα πιγμέντα που απορροφούν όλες τις ακτινοβολίες του προσπίπτοντος λευκού φωτός εκτός των ακτινών μικρής περιοχής του φάσματος, τις οποίες και επανεκπέμπουν δίνοντας την απόχρωση του πιγμέντου. Τα χρωματιστά πιγμέντα περιλαμβάνουν τόσο ανόργανες ουσίες (οξειδία ή άλατα διαφόρων μετάλλων), όσο και οργανικές (ομοκυκλικές ή ετεροκυκλικές οργανικές ενώσεις που διαθέτουν μία ή περισσότερες χρωμοφόρες ομάδες.)
- **Κατοπτρικά ή μεταλλικά πιγμέντα:** Πρόκειται για πιγμέντα που ανακλούν το σύνολο της ακτινοβολίας χωρίς μείωση της έντασης υπό μορφή πολωμένου φωτός και χωρίς να δημιουργούν καμία άλλη εκτροπή. Τα πιγμέντα αυτά είναι μόνο ανόργανα (φυλλίδια αλουμινίου που λειτουργούν σαν κάτοπτρα), και χρησιμοποιούνται με οργανικής προέλευσης χρωματιστά πιγμέντα, δίνοντας την εντύπωση μεταλλικής εμφάνισης
- **Ιριδίζοντα πιγμέντα:** Είναι σωματίδια σε κρυσταλλική μορφή ή μορφή φυλλιδίων, οργανικά ή ανόργανα, που χρησιμοποιούνται για την απόδοση ιριδίζουσας εμφάνισης. Έχουν εξαιρετικά μεγάλο δείκτη διάθλασης, ενώ το σχήμα τους επιτρέπει κατά μικρό ποσοστό τη διέλευση φωτός με αποτέλεσμα να υπάρχει και διάχυση του φωτός. Έτσι, το αντικείμενο αποκτά την εμφάνιση πέρλας, δηλαδή ο τόνος της απόχρωσης εξαρτάται από τη γωνία παρατήρησης και τη γωνία φωτισμού του αντικειμένου.
- **Φθορίζοντα πιγμέντα:** Πρόκειται για πιγμέντα που απορροφούν φωτεινή ενέργεια από όλο το φάσμα μήκους κύματος φωτός (υπεριώδες, ορατό, υπέρυθρο), την οποία και επανεκπέμπουν υπό μορφή ακτινοβολίας μεγαλύτερου μήκους κύματος (μικρότερης συχνότητας). Είναι πάντα οργανικής προέλευσης, φυσικά ή τεχνητά και κυρίως φθοροπαράγωγα ή παράγωγα της ροδαμίνης, της θειοφλαβίνης και της υδροξυναφθαλαζίνης.



- **Φωσφορίζοντα πιγμέντα:** Πρόκειται για πιγμέντα που μετατρέπουν συνολικά ή εν μέρει την ενεργειακή κατάσταση των φωτονίων του ορατού κυρίως φωτός σε ενέργεια μεγαλύτερου μήκους κύματος, όχι απαραίτητα φωτεινή. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται, εκτός από τον φώσφορο, τα σουλφίδια του ψευδαργύρου, του καδμίου κ.α., που έχουν ενεργοποιηθεί με χαλκό, άργυρο, μαγγάνιο ή νικέλιο.

### 1.2.3 Βοηθητικές χρωστικές (1)

Πέραν των πιγμένων (ή βαφών) χρησιμοποιούνται ορισμένες λευκές χρωστικές που χαρακτηρίζονται από μικρή ικανότητα επικάλυψης ή ικανότητα χρωματισμού, όπως ο γύψος, το λευκό του βαρίου ή η κιμωλία. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν παραπλήσια τιμή δείκτη διάθλασης με το κύριο χρωματικό στρώμα, με αποτέλεσμα η παρουσία τους να μην ερμηνεύεται οπτικά. Σκοπός της χρήσης τους είναι να «διαλύουν» τις έγχρωμες χρωστικές, μεταβάλλοντας την ικανότητα επικάλυψης και τη σκληρότητα του χρωματικού στρώματος, ενώ παράλληλα μειώνουν το κόστος και υπό ορισμένες αναλογίες βελτιώνουν τις ιδιότητες επίστρωσης του μίγματος επάνω στο υπόστρωμα. Με αυτή τη μορφή χρήσης τους, αυτές οι χρωστικές ονομάζονται βοηθητικές (extenders). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο ασβεστίτης ή ανθρακικό ασβέστιο (με δείκτη διάθλασης  $n=1,57$ ). Χρησιμοποιείται ως λευκή χρωστική όταν το μέσο είναι ο αέρας (με δείκτη διάθλασης  $n=1,00$ ). Όταν όμως το χρωματικό στρώμα διαβραχεί με νερό (με δείκτη διάθλασης  $n=1,33$ ), το ανθρακικό ασβέστιο χάνει την ικανότητα του να διαχέει το λευκό φως και κατά συνέπεια τον χαρακτήρα του ως χρωστική ουσία. Έτσι, τα χρώματα φαίνονται πιο έντονα, καθώς η διάχυση του φωτός προκαλείται κυρίως από τις υπόλοιπες χρωστικές. Στις σύγχρονες τεχνικές που χρησιμοποιούνται ως μέσα υλικά με μεγάλους δείκτες διάθλασης, όπως η ακρυλική ρητίνη ( $n=1,52$ ), το ανθρακικό ασβέστιο παρουσιάζεται οπτικά εντελώς διαφανές και συνεπώς ως βοηθητική χρωστική. Σε ένα τέτοιο οργανικό μέσο χρησιμοποιούνται χρωστικές με μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης, όπως το λευκό του τιτανίου ( $n=2,70$ ).

#### 1.2.4 Σύντομη ιστορική παρουσίαση των χρωστικών (1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 13, 28)

Ο άνθρωπος ανακάλυψε από πολύ νωρίς την πλούσια παλέτα του φυσικού περιβάλλοντος, όπως μαρτυρά και η ανασκαφή στο σπήλαιο του Lascaux της Γαλλίας, που χρονολογείται από το 15000 π.Χ. Στις προϊστορικές αρχαιολογικές θέσεις είναι συνήθης η συσχέτιση του οικισμού ή της κατοικίας με κάποια κοντινή πηγή κόκκινης χρωστικής. Γνωστή αρχαία χρωστική είναι η πορφύρα που παρασκευαζόταν από μαλάκια και χρησιμοποιούνταν για την βαφή υφασμάτων. Συναντάται στις τοιχογραφίες της Πομπηίας. Ο προϊστορικός άνθρωπος χρησιμοποιούσε τις φυσικές γαίες για τη διακόσμηση του σώματός του, των ρούχων, ακόμα και των σπηλιών που ζούσε. Ανέπτυξε το είδος ζωγραφικής που αποδίδεται με τον όρο βραχογραφία και αποτέλεσε τον πρόδρομο της τοιχογραφίας. Βέβαια, η ποικιλία των χρωμάτων ήταν περιορισμένη σε κόκκινο, μαύρο και κίτρινο. Τα κόκκινα, κίτρινα και καφέ χρώματα προέρχονταν από λειμωνίτη και αιματίτη (ώχρες και σιέννες - οξειδία του σιδήρου), ενώ το μαύρο από ορυκτά του μαγγανίου και κάρβουνο.

Στην ελληνική και ρωμαϊκή αρχαιότητα, οι διάφορες μορφές ώχρας, που είναι μίγμα αργιλοπυριτικών ενώσεων και οξειδίων του σιδήρου όπως, **αιματίτη**,  $Fe_2O_3$ , (που δίνει κόκκινο χρώμα) και **γκαιτίτη**,  $FeO(OH)$ , (που δίνει κίτρινο χρώμα), αποτελούσαν τα βασικά χρώματα των καλλιτεχνών από την Αίγυπτο και την Κρήτη ως την Ινδία, τη Μεσοποταμία και την Κίνα, λόγω της αφθονίας τους στη φύση. Χρωστική παρόμοια με την ώχρα είναι η όμπρα (ωμή ή ψημένη) και η σιέννα (ωμή ή ψημένη). Και οι δύο αυτές χρωστικές περιέχουν επιπλέον  $MnO_2$  σε ποσοστά 8-16% η όμπρα και 0,6-1,5% η σιέννα. Χρησιμοποιούσαν επίσης λευκό από μολύβδο,  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ , ή ασβέστη. Άλλες διαδεδομένες χρωστικές ήταν το **κιννάβαρι**,  $HgS$ , ορυκτό που χρησιμοποιήθηκε ως ακριβό κόκκινο χρώμα και ορυκτές θειούχες ενώσεις του αρσενικού, που συναντώνται σε δύο χρωματισμούς, κίτρινο και κόκκινο. **Η κίτρινη σανδαράχη** (orpiment = αρσενικό,  $As_2S_3$ ) συναντάται πάντα μαζί με την **κόκκινη σανδαράχη** (realgar = αραβικά rahj al ghar = σκόνη του ορυχείου,  $As_4S_4$ ). Γνωστή από παλιά είναι επίσης και η τοξικότητα των χρωστικών που περιέχουν θειούχο αρσενικό, γι' αυτό και η χρήση τους ήταν περιορισμένη.

Άλλες διαδεδομένες χρωστικές ήταν τα ορυκτά του χαλκού, **αζουρίτης**,  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , μπλε χρώματος και **μαλαχίτης**,  $Cu_2(OH)_2CO_3$ , πράσινου χρώματος. Άλλες μπλε χρωστικές ήταν το λαζούρι ή "lapis lazuli" ή "ultramarine" καθώς και το μπλε της

Αιγύπτου που είναι η πρώτη τεχνητή χρωστική και παρασκευάζεται στην αρχαία Αίγυπτο από την 3<sup>η</sup> χιλιετία π.Χ. Αποτελείται από ένα μίγμα ασβεστίου, χαλκού και πυριτίου. Πολύ γνωστή χρωστική του Μεσαίωνα ήταν ο βασικός οξικός χαλκός ή **verdigris**, τεχνητή πράσινη χρωστική που παρασκευαζόταν από την επίδραση οξέος σε μεταλλικό ή ορυκτό χαλκό, σε επαρκή περίσσεια αέρα. Μειονεκτήματα αυτής της χρωστικής ήταν η χαμηλή ανθεκτικότητά της στην υγρασία και σε άλλους εξωγενείς παράγοντες, καθώς και η τοξικότητά της. Άλλα συνθετικό πιγμέντο του Μεσαίωνα είναι το **βερμιγιόν (Vermillion)**, δηλαδή ο συνθετικός κόκκινος θειούχος υδράργυρος, HgS, που δεν ενδείκνυται για τοιχογραφίες λόγω του μαυρίσματος του κατά την έκθεση του σε υπεριώδη ακτινοβολία. Άλλες χρωστικές του Μεσαίωνα είναι:

- το μίνιο, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, πορτοκαλοκόκκινη χρωστική,
- το κίτρινο οξείδιο του μολύβδου ή “massicot”, PbO,
- η πράσινη γη (γλαυκονίτης και σελαδονίτης) που αποτελεί υδροπυριτική ένωση Fe, Al, Mg, K,
- η οργανικής προέλευσης κόκκινη λάκκα “garance lake”,
- το ινδικό μπλε, χρωστική οργανικής προέλευσης.

Για τις χρωστικές του Μεσαίωνα θα γίνει εκτενέστερη παρουσίαση παρακάτω.

Η πολυχρωμία στην αρχαία τέχνη αποτελεί ένα από τα βασικά, αλλά και άγνωστα χαρακτηριστικά της. Οι αρχαίοι πολιτισμοί της Ανατολικής Μεσογείου παρήγαγαν πλήθος έγχρωμων καλλιτεχνημάτων. Για παράδειγμα, παρά το γεγονός ότι τα μαρμάρινα κυκλαδικά ειδώλια και αγγεία εντυπωσιάζουν σήμερα με τη σχεδόν διάφανη λευκότητα του υλικού τους, γνωρίζουμε ότι οι Κυκλαδίτες αγαπούσαν το χρώμα και το χρησιμοποιούσαν εκτενώς στις δημιουργίες τους είτε για πρακτικούς είτε για συμβολικούς λόγους. Ίχνη χρωστικών ουσιών διατηρούνται μέχρι σήμερα τόσο σε μαρμάρινα αντικείμενα όσο και σε πήλινα αγγεία και οστέινα εργαλεία, και η μελέτη τους γίνεται με μακροσκοπικές μεθόδους, χημικές αναλύσεις και φωτογραφικές αποτυπώσεις με υπεριώδη ακτινοβολία. Τα χρώματα που χρησιμοποιούσαν οι Κυκλαδίτες ήταν κυρίως το κόκκινο και το γαλάζιο και, σπανιότερα, το πράσινο και το μαύρο. Τα χρώματα ήταν ορυκτά και προέρχονταν: το **κόκκινο** από οξείδια του σιδήρου (αιματίτη), ερυθρή ώχρα ή κιννάβαρι, υλικό που δεν εντοπίζεται στο Αιγαίο και πιθανότατα εισαγόταν από τα Βαλκάνια ή την Μικρά Ασία, το **γαλάζιο** από αζουρίτη, το **πράσινο** από μαλαχίτη, το **μαύρο** συναντάται σπάνια και πιθανόν προέρχεται από οξείδωση κάποια άλλης χρωστικής, ίσως του αζουρίτη.

Γύρω στον 14<sup>ο</sup>-15<sup>ο</sup> αιώνα κάνει την εμφάνιση του το κίτρινο του μολύβδου - κασσίτερου ( $2\text{PbOSnO}_2$ ) αναμειγμένο με κίτρινο οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{PbO}$ ), ενώ κατά τον 16<sup>ο</sup> αιώνα εμφανίζεται το σμάλτο.

Ο 17<sup>ος</sup> και 18<sup>ος</sup> αιώνας χαρακτηρίζονται από την αντικατάσταση του κίτρινου του μολύβδου με το κίτρινο της Νάπολης και την παραγωγή σύνθετων χρωστικών όπως, το μπλε της Πρωσίας - που η ανακάλυψη του από τον Γερμανό χημικό Diesbach αποτέλεσε σταθμό στην ιστορία των χρωστικών- και το «πράσινο του Sheele» το οποίο όμως αντικαταστάθηκε γρήγορα, λόγω της δηλητηριώδους ιδιότητας του, από το πράσινο του σμαραγδιού (emerald green) το 1814. Στα μέσα όμως του 18<sup>ου</sup> αιώνα έγιναν αρκετές ανακαλύψεις στη χημεία, που χαρακτηρίστηκαν από την απομόνωση ορισμένων νέων στοιχείων, όπως του κοβαλτίου, του ψευδαργύρου και του χρωμίου. Το γεγονός αυτό οδήγησε αναπόφευκτα στην παραγωγή νέων χρωστικών, όπως το πράσινο του Rinmann, το λευκό του ψευδαργύρου και το κίτρινο του χρωμίου. Την ίδια περίπου εποχή αρχίζει η αντικατάσταση του πράσινου οξικού χαλκού από την πράσινη γη, χρωστική που ήταν ήδη γνωστή προ Χριστού. Λίγο αργότερα, ανακαλύπτονται το κίτρινο του καδμίου, καθώς και το τεχνητό ultramarine και το viridian από τους Stromeyer το 1824 και Guimet το 1838, αντίστοιχα.

Το τελευταίο μισό του 19<sup>ου</sup> αιώνα χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση της λευκής χρωστικής λιθοπόνιο,  $\text{ZnS}(28\%)+\text{BaSO}_4(72\%)$ , που υιοθετήθηκε πολύ γρήγορα από τους καλλιτέχνες, ήδη από το 1874, και την ανάπτυξη νέων οργανικών χρωστικών. Από τις τελευταίες, οι πιο σημαντικές είναι αυτές που ανήκουν στην κατηγορία των αζωικών ενώσεων (1858), από όπου παρήχθησαν πολλές κίτρινες, πορτοκαλόχρες και κόκκινες χρωστικές ιδιαίτερα σταθερές στην ακτινοβολία. Την ίδια περίοδο εμφανίζονται και οι οργανικές χρωστικές της διοξαζίνης, κυρίως το βιολέ της διοξαζίνης που παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα χρωματισμού. Στην αρχή, όμως, του 20<sup>ου</sup> αιώνα πραγματοποιήθηκαν νέες σημαντικές προσθήκες στις ανόργανες χρωστικές, όπως το κόκκινο του καδμίου,  $\text{CdS}(\text{Se})$ , που αντικατέστησε κατά κάποιο τρόπο το κιννάβαρι το 1910, και το κόκκινο του καδμίου και λιθοπονίου  $\{\text{CdS}(\text{Se})+\text{BaSO}_4(72\%)\}$  (1926). Ακολούθησε το λευκό του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ , περί το 1920 και οι περισσότερες πρόσφατες χρωστικές, το πορτοκαλί του μολυβδαινίου,  $7\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$  (το 1935 περίπου), και μπλε του μαγγανίου,  $\text{BaMnO}_4+\text{BaSO}_4$ , την ίδια περίπου χρονολογία. Όσον αφορά τις οργανικές χρωστικές, το 1936 και 1938 εμφανίζονται αντίστοιχα η μπλε και η πράσινη φθαλοκυανίνη, ενώ το 1958

άρχισαν να παράγονται εμπορικά οι χρωστικές με βάση την κιννακρίδονη, που έδωσαν μια μεγάλη ποικιλία ροζ και μωβ αποχρώσεων.

Ο κατάλογος δεν είναι εξαντλητικός. Δίνει απλά μια πρώτη ιδέα της διαδοχής των χρωστικών. Οι περισσότερες από τις χρωστικές των κλασικών χρόνων χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα.

### 1.3 Τα κυριότερα πιγμέντα της Βυζαντινής Ζωγραφικής (2, 3, 4, 5, 6, 12, 29, 30)

- **Λευκά χρώματα**

**Λευκό του Μολύβδου [2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>]:** Απαντάται στη φύση με τη μορφή του ανθρακικού ορυκτού του μολύβδου ή κερουσίτη, PbCO<sub>3</sub>, και αποτελεί μία από τις πιο παλιές τεχνητές χρωστικές. Το όνομα του προέρχεται από την λατινική λέξη *cerussa* που σημαίνει λευκός μόλυβδος. Ο Θεόφραστος, ο Πλίνιος και ο Βιτρούβιος περιγράφουν την παρασκευή του από μεταλλικό μόλυβδο και ξύδι, μέθοδος πολύ επικίνδυνη για τους παρασκευαστές. Η ίδια μέθοδος χρησιμοποιείτο πιθανότατα και από τους Κινέζους γύρω στο 300 π.Χ. Το λευκό του μολύβδου αναφέρεται σε όλους τους καταλόγους χρωστικών από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα. Το 19<sup>ο</sup> αιώνα άρχισε να αντικαθίσταται από το λευκό του ψευδαργύρου και σήμερα έχει αντικατασταθεί πλήρως από το λευκό του τιτανίου.

Βασικές του ιδιότητες είναι η πυκνότητα, αδιαφάνεια, η απαστρέπτουσα λευκότητα και η υψηλή του ικανότητα επικάλυψης. Επίσης χαρακτηρίζεται από εξαιρετική αντοχή στο χρόνο, ενώ η εφαρμογή του συνοδευόταν από τη χρήση οργανικών συνδετικών μέσων, ώστε να αποφευχθεί το μαύρισμά του ερχόμενο σε επαφή με τον αέρα.

**Λευκό από ασβέστη - Λευκή γη:** Στην κατηγορία των λευκών γαιών περιλαμβάνονται τα λευκά ορυκτά, όπως ο **ασβεστίτης, CaCO<sub>3</sub>**, ο **γύψος** δηλ. το ένυδρο θεικό ασβέστιο, **CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O**, γνωστός από την αρχαιότητα ως Τυμφαϊκή γη και ο **καολινίτης, Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>**, γνωστός από την αρχαιότητα ως μηλία γη. Ο ασβεστίτης ή κιμωλία απαντάται σε διάφορα χρώματα ως ορυκτό, όπως καστανό, κυανό, πράσινο, κόκκινο και μαύρο, ενώ απαιτεί επεξεργασία πριν χρησιμοποιηθεί ως χρωστική, σύνθλιψη και

μετατροπή σε λεπτόκοκκη σκόνη. Ο καολινίτης είναι ορυκτό λευκού και σπάνια υποκίτρινου χρώματος. Προέρχεται από την κινέζικη λέξη *kao-ling* = *ψηλή ράχη* που είναι η ονομασία του βουνού κοντά στο Jaucha Fa, Jianxi (Κίνα) όπου βρέθηκε. Ο όρος *γύψος* ήταν γνωστός από την αρχαιότητα και σήμαινε τη γεώδη ύλη την οποία, όταν την έψηναν και ανακάτευαν με νερό, γινόταν σκληρή και συμπαγής. Γι' αυτό τη χρησιμοποιούσαν στην οικοδομική, την κατασκευή εκμαγείων, στα υφάσματα, στην κατεργασία του οίνου και στη ζωγραφική. Επίσης *γύψος* σήμαινε και το *αλάβαστρο* αν και ο *αλαβαστρίτης λίθος* ήταν μάλλον ασβεστιτικής σύστασης (Θεόφραστος).

Τον Μεσαίωνα η χρήση λευκών ορυκτών πλούσιων σε καολινίτη ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένη στην Ασία, όπου χρησιμοποιούνται στο υπόστρωμα τοιχογραφιών της *secco* τεχνικής. Τα ορυκτά αυτά είχαν διαφορετική σύσταση ανάλογα με την γεωγραφική τους προέλευση. Λευκά ορυκτά χρησιμοποιούνται και στην ορθόδοξη εικονοποιία της ίδιας εποχής, αντικαθιστώντας την αρχαία τεχνική της εγκαυστικής.

Το Μεσαίωνα διαδίδεται η χρήση του ασβεστοπολτού στις νωπογραφίες και τοιχογραφίες, με συνδετικό μέσο τον ασβέστη και μικρή ποσότητα *χαλαζία*. Ο ασβεστοπολτός έδινε έντονο λευκό χρώμα, ενώ έδινε στο ζωγράφο τη δυνατότητα να εργασθεί με όσο παχύ στρώμα ήθελε. Από τον 16<sup>ο</sup> αιώνα, ο ασβεστοπολτός αντικαθίσταται από αργιλοπυριτικά υποστρώματα και ο καολινίτης χρησιμοποιείται ως βοηθητική χρωστική.



**Εικόνα 1.1:** Ασβεστίτης [CaCO<sub>3</sub>]



**Εικόνα 1.2:** Ασβεστίτης [CaCO<sub>3</sub>]



**Εικόνα 1.3:** Καολινίτης [Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>]



**Εικόνα 1.4:** Λευκό του μολύβδου

- **Μαύρα χρώματα**

**Άμορφος άνθρακας [C]:** Το μαύρο που χρησιμοποιείτο το Μεσαίωνα προερχόταν από την καπνιά (φούμο) ή από τα ξυλοκάρβουνα διαφόρων πρώτων υλών, κυρίως καπνιά από λάδι και ξυλοκάρβουνο από κληματόβεργες. Ως υψηλής ποιότητας μαύρη χρωστική χρησιμοποιείτο το μαύρο από κάρβουνο κλήματος της αμπέλου. Μαζί με το κάρβουνο της αμπέλου χρησιμοποιούνταν και κάρβουνα από ιτιά, κουκούτσια από ροδάκινο και κελύφη αμυγδάλου.



**Εικόνα 1.5:** Άμορφος C

- **Μπλε χρώματα**

**Αζουρίτης [ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ]:** Ο αζουρίτης είναι ορυκτό του χαλκού, ουρανόχρωμο, από σκούρο έως ανοικτό κυανό. Η ονομασία του προέρχεται από την περσική λέξη *lazhward*, *lazhuward* ή *lazaward* = κυανός. Αποτελεί δευτερογενές ορυκτό που βρίσκεται στα οξειδωμένα τμήματα χαλκούχων φλεβών με μαλαχίτη, χρυσόκολλα, κυπρίτη, χαλκό, σιδηροξειδία, ασβεστίτη κ.ά. Κύριες πηγές προέλευσης του ήταν η Κύπρος και το Λαύριο, ενώ στους χρόνους του Πλινίου τον προμηθεύονταν κυρίως από Αρμενία, Ιταλία και Ισπανία. Τον αποκαλούσαν «αρμένικη πέτρα». Ο αζουρίτης αλλοιώνεται σε μαλαχίτη (ψευδομορφώσεις μαλαχίτη κατά αζουρίτη) λόγω του ότι διασπάται εύκολα και παρέχει  $\text{CO}_2$  και νερό, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μαλαχίτη και υδροξειδίου του χαλκού. Λόγω της αστάθειας αυτής είχε ήδη αρχίσει να απομακρύνεται από τη ζωγραφική από τους κλασσικούς χρόνους.

Κατά τον Μεσαίωνα, η παραλαβή της χρωστικής αυτής περιελάμβανε διάφορα στάδια: το τρίψιμο του ορυκτού και την έκπλυσή του με νερό προς απομάκρυνση προσμίξεων και έπειτα την παραλαβή τριών χρωστικών διαφορετικής κοκκομετρίας με βάση τους διαφορετικούς χρόνους καθίζησης των κόκκων. Για την επιτάχυνση της διαδικασίας, γινόταν χρήση διαλυμάτων από σαπούνι, κόμμι και αλισίβα. Με αυτή τη διαδικασία ήταν

δυνατή η παραλαβή διαφορετικών μπλε χρωστικών, από πιο ανοιχτές έως πιο έντονες μπλε, που ήταν και οι πιο επιθυμητές αποχρώσεις για την ζωγραφική.



**Εικόνα 1.6:** Αζουρίτης  $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$

**Λαζουρίτης  $[(\text{Na},\text{Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S},\text{Cl})_2]$ :** Μπλε χρωστική που παρασκευάζεται από το ορυκτό λαζουρίτης, το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα στο πέτρωμα αζουρίτης (lapis lazuli = λίθος (Λατινικά) + μπλε (Περσικά)). Η κύρια πηγή του πετρώματος βρισκόταν στο Αφγανιστάν, στα αρχαία λατομεία του Badakshan, τα οποία πρωτοχρησιμοποιήθηκαν το 6.000 π.Χ. Το υλικό μεταφερόταν αρχικά στην Αίγυπτο και από εκεί στην Ευρώπη. Η επωνυμία «ultramarine» που του αποδόθηκε προέρχεται πιθανότατα από την εισαγωγή όχι μόνο της πρώτης ύλης αλλά και της συνταγής παρασκευής του από περιοχές «πέρα από τις θάλασσες». Γι' αυτό και ήταν πολύ ακριβή χρωστική, κάποια εποχή πιο ακριβή και από το χρυσάφι.

Το ορυκτό λαζουρίτης είναι χημικά η πιο σύνθετη ορυκτή χρωστική. Πρόκειται για ένα σύνθετο θεικό-αργιλοπυριτικό άλας του νατρίου-ασβεστίου και ανήκει στην κατηγορία των σοδαλιθικών πετρωμάτων. Ανεύρεται μαζί με άλλα ορυκτά, όπως χαουλίνη, σοδάλιθο και νοσεάνη. Στο λαζουρίτη τα άτομα του πυριτίου αντικαθίστανται στο πλέγμα από άτομα θείου. Στα άτομα αυτά του θείου οφείλεται και το φωτεινό μπλε χρώμα του λαζουρίτη. Στην πιο έντονα χρωματισμένη ποικιλία η αντικατάσταση ατόμων πυριτίου από άτομα θείου φτάνει το 0,7%. Ο λαζουρίτης σχηματίζεται σε μεταμορφωσιγενή ασβεστολιθικά πετρώματα ή πετρώματα μαρμάρου, συνδεδεμένα με ένα αλκαλικό πυριγενές ενδογενές πέτρωμα, όπου συνήθως απαντάται με τον σιδηροπυρίτη και ασβεστίτη. Όταν ανευρίσκεται με τέτοιου είδους ορυκτά, σχηματίζει ένα είδος πετρώματος γνωστού ως lapis lazouli, όπου ο λαζουρίτης αποτελεί το επικρατέστερο συστατικό.



Το φυσικής προέλευσης ultramarine χρησιμοποιείται από τον 13<sup>ο</sup> μέχρι τον 19<sup>ο</sup> αιώνα, ενώ η χρήση του lapis lazouli τοποθετείται στην αρχαιότητα. Από το 1828 μ.Χ. άρχισε να χρησιμοποιείται το τεχνητό μπλε ultramarine το οποίο παραμέρισε σημαντικά τη φυσική χρωστική. Η τεχνητή χρωστική εμφανίζει μικρότερους και ομοιομεγέθεις κόκκους σε σχέση με τη φυσική και δεν περιέχει τους χαρακτηριστικούς κρυστάλλους ασβεστίτη και σιδηροπυρίτη, που αποτελούν τυπική πρόσμιξη στο φυσικό προϊόν. Ο καλύτερης ποιότητας αζουρίτης προέρχεται μέχρι σήμερα από την ίδια περιοχή του Αφγανιστάν που εξαγόταν και κατά την αρχαιότητα. Το 1851 όμως ανακαλύφθηκε ένα πολύ μεγάλο κοίτασμα αζουρίτη κοντά στη λίμνη Βαϊκάλη, το οποίο τροφοδοτεί επίσης την παγκόσμια αγορά.



Εικόνα 1.7: Σκόνη λαζουρίτη Αφγανιστάν, Βαϊκάλης και Χιλής.

- **Πράσινα χρώματα**

**Μαλαχίτης [Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]:** Είναι ανθρακικό ορυκτό του χαλκού, παρόμοιο στη σύσταση με τον αζουρίτη. Αποτελεί παράγωγο της αποσύνθεσης του αζουρίτη και βρίσκεται στη ζώνη οξειδωσης χαλκούχων φλεβών με αζουρίτη, χρυσόκολλα, κυπρίτη, χαλκό, σιδηροξείδια κ.ά. Η ονομασία του προέρχεται από την ελληνική λέξη *μαλάχη*, *μολόχη* = *μολόχα* λόγω του πράσινου χρώματός του. Συνώνυμα ήταν τα *χρυσόκολλα* (Θεόφραστος, Διοσκουρίδης), *ψευδής σμάραγδος* (Θεόφραστος), *μολοχίτης* (Πλίνιος). Απαντάται στη φύση σε ποικίλες αποχρώσεις από ανοιχτό πράσινο μέχρι μαυροπράσινο, καθώς και σε διαφορετικές υφές από πολύ εύθρυπτες μέχρι πολύ σκληρές. Για την παραλαβή της χρωστικής, κατά τους μεσαιωνικούς χρόνους ακολουθείτο η ίδια διαδικασία με αυτή του αζουρίτη.

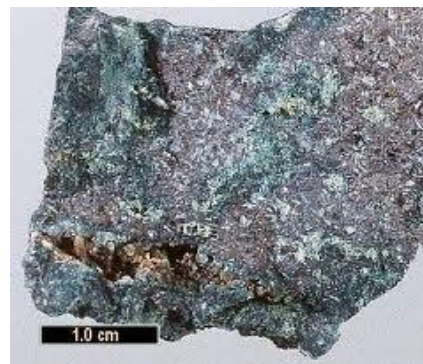
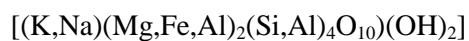


**Εικόνα 1.8:** Μαλαχίτης [ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ]

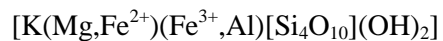
**Πράσινες γαίες:** Ο όρος «πράσινες γαίες» αναφέρεται σε μια μεγάλη ομάδα ένυδρων αργιλοπυριτικών πρασινωπών ορυκτών, εκ των οποίων τα σημαντικότερα είναι ο σελαδονίτης,  $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+},\text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , και ο γλαυκονίτης,  $(\text{K},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Η κατανομή των ιόντων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου προσδίδει το πράσινο χρώμα. Γενικά ο σελαδονίτης αναφέρεται ως πλούσια σε μαγνήσιο πράσινη γη και ο γλαυκονίτης ως πλούσιο σε σίδηρο ορυκτό. Παρουσιάζουν παρόμοια χημική σύσταση αλλά διαφορετική γεωλογική προέλευση. Ο σελαδονίτης ανευρίσκεται σε μικρές ποσότητες ως δευτερεύον προϊόν εξαλλοίωσης βασαλτικών πυριγενών πετρωμάτων, κάποιες φορές μαζί με ζεόλιθους, ενώ ο γλαυκονίτης ανευρίσκεται σε μεγαλύτερη διαθεσιμότητα σε θαλάσσια ιζήματα. Συχνά, στα κοιτάσματα τους ανευρίσκονται προσμείξεις από άλλα αργιλοπυριτικά πετρώματα, όπως μοντμοριλλονιτικά, ο χλωρίτης, ο καολινίτης κ.α.



**Εικόνα 1.9:** Γλαυκονίτης



**Εικόνα 1.10:** Σελαδονίτης



Οι αποχρώσεις της σκόνης πράσινης γης ποικίλλουν από ασθενής πράσινη και ανοιχτόχρωμη γκρι μέχρι σκούρα λαδί. Είναι διαφανούς έως ημιδιαφανούς σαπωνοειδούς

υφής. Ως βασικές πηγές προμήθειας των πράσινων γαιών, ο Βιτρούβιος και ο Πλίνιος αναφέρουν την Σμύρνη της Μ. Ασίας και την Κυρήνη της Λιβύης, ενώ βασική πηγή προμήθειας του σελαδονίτη ήταν η Βερόνα της Β. Ιταλίας και η Κύπρος(κυπριακή γη). Κοιτάσματα χλωρίτη αναφέρονται στη Σουηδία, την Γαλλία και την Πομπηία.

Στην κρητική αλλά και αιγυπτιακή fresco ζωγραφική είναι σπάνια η χρήση της πράσινης γης. Προτιμούταν το μπλε της Αιγύπτου σε ανάμειξη με κίτρινες ώχρες. Κατά τους μεσαιωνικούς χρόνους, η πράσινη γη ήταν ευρέως διαδεδομένη στην κατασκευή του προπλασμού των θερμών τόνων της σάρκας, παράδοση που άνθισε κατά τον 11<sup>ο</sup>-15<sup>ο</sup> αιώνα. Η χρήση της πράσινης γης αρχίζει να μειώνεται μετά την Αναγέννηση, όπου στις ελαιογραφίες επικρατεί η χρήση ενώσεων του χαλκού.

- **Κόκκινα χρώματα**

**Κόκκινες ώχρες:** Σε αυτήν την κατηγορία των χρωστικών ανήκουν αργιλοπυριτικά πετρώματα πλούσια σε οξειδία του σιδήρου, γνωστά και ως φυσικές γαίες. Το χρώμα των φυσικών γαιών οφείλεται στα οξειδία του σιδήρου και είναι ιζηματογενούς ή ηφαιστειογενούς προέλευσης, καθώς και προϊόντα αποσάθρωσης ορυκτών του σιδήρου. Κύρια πηγή για το κόκκινο χρώμα είναι ο **αιματίτης, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, σιδηρούχο ορυκτό των ιζημάτων και μεταμορφωμένων ιζημάτων ο οποίος φέρει από καστανόμαυρο έως καστανοκόκκινο χρώμα, ενώ όταν κονιορτοποιηθεί μπορεί να δώσει καστανοκόκκινη ή κερασόχρωμη χροιά. Ο αιματίτης βρίσκεται με μαγνητίτη, λειμωνίτη, γκαιτίτη, σιδηρίτη, ιλμενίτη, χαλκηδόνιο κ.ά. και ανάλογα με τις προσμίξεις που περιέχει δίνει και διαφορετικές αποχρώσεις. Στα σιδηρούχα ορυκτά είναι συχνός ο εγκλεισμός K και Ti.

Οι κόκκινες ώχρες παράγονται τεχνητά ήδη από τον Μεσαίωνα, με πύρωση σιδηρούχου διαλύματος θεικού οξέος, και η ποιότητα αυτών είναι εφάμιλλη των σημερινών τεχνητών. Χρησιμοποιήθηκαν αναμεμειγμένες με γύψο ως υπόστρωμα για να αποδίδονται πιο ζεστοί τόνοι χρωμάτων, ήδη από τους αρχαίους Αιγύπτιους και τους Κινέζους. Η τεχνική αυτή η οποία εξελίχθηκε κατά τον Μεσαίωνα και την Αναγέννηση είχε ήδη αντικαταστήσει τον ασβεστοπολτό.

Σημαντική πηγή κόκκινης ώχρας, κατά τους μεσαιωνικούς χρόνους, ήταν ο Εύξεινος Πόντος, με βασικό τόπο την Σινώπη, στη νότια ακτή της Μαύρης Θάλασσας, από όπου μάλιστα κατέληξε η λατινική λέξη *sinopia* να σημαίνει κόκκινη ώχρα.



**Εικόνα 1.11:** Αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ]

**Κιννάβαρη (HgS):** Η κιννάβαρη αποτελεί ορυκτό θειούχου υδραργύρου. Έχει συνήθως καστανωπό χρώμα, σε κονιοποιημένη μορφή, όμως, δίνει από φωτεινό κόκκινο έως πορτοκαλί ερυθρό. Αλλοιώνεται σε αυτοφυή υδράργυρο, οξείδιο του υδραργύρου (μοντροϊδίτης) και χλωρίδιο του υδραργύρου (καλομέλας). (8) Βρίσκεται σε φλέβες και εμποτίσματα που σχηματίστηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες κοντά σε πρόσφατα ηφαιστειακά πετρώματα και θερμές πηγές. Η έκθεση της σε ισχυρή υπεριώδη ακτινοβολία μπορεί να οδηγήσει σε ένα σκούρο καφέ υποπροϊόν, την μετακιννάβαρη. Λόγω αυτής της χαμηλής της αντοχής στο φως, κατά τον Μεσαίωνα, οι στρώσεις χρώματος που περιείχαν κιννάβαρη βερνικώνονταν και στεγανοποιούνταν με τη χρήση αλιζαρίου (ερυθροδάνου). Σύμφωνα με τον Θεόφραστο και τον Πλίνιο, βασική πηγή προμήθειας αυτής της χρωστικής ήταν η Ανδαλουσία της Ισπανίας και η Ίστρια.



**Εικόνα 1.12:** Κινναβαρίτης [ $\text{HgS}$ ]

**Μίνιο [ $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ]:** Το πορτοκαλί του μολύβδου ή μίνιο αποτέλεσε μια ευρέως διαδεδομένη χρωστική των Μέσων χρόνων. Είναι πολύ φωτεινό και ζωνρό στο χρώμα. Η παρασκευή του περιελάμβανε το ελαφρύ ψήσιμο στον αέρα του λευκού του μολύβδου, το οποίο σταδιακά μετατρεπόταν σε κίτρινο χρώμα και στη συνέχεια σε τεταρτοξείδιο του

μολύβδου. Βασικά του μειονεκτήματα ήταν η τοξικότητά του και το μαύρισμα με την έκθεση του στο φως.



**Εικόνα 1.13:** Μίνιο [Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]

- **Κίτρινα χρώματα**

**Κίτρινες γαίες:** Στην κατηγορία αυτή ανήκουν προϊόντα αποσαθρώσεως σιδηρούχων ορυκτών, οξείδια του σιδήρου σε ένυδρη μορφή, αναμεμιγμένα με αργιλοπυριτικά (συνήθως καολινίτη) και άλλα ορυκτά.

Τα βασικά ορυκτά των ένυδρων οξειδίων του σιδήρου είναι ο **Γκαιίτης**, **FeO(OH)**, που ονομάστηκε έτσι προς τιμήν του Γερμανού ποιητή *Johann Wolfgang von Goethe* (1749-1832), και ο **Λειμωνίτης**, **FeO(OH)·H<sub>2</sub>O**, από την ελληνική λέξη *λειμών* = *λιβάδι* λόγω της συχνής εμφάνισής του σε βάλτους και έλη. Το χρώμα τους οφείλεται στα υδροξύλια και οξείδια του σιδήρου και κυμαίνεται από καστανό, μαύρο και φαιοκαστανό έως κίτρινο, σε ορυκτή μορφή, ενώ η σκόνη τους είναι φαιοκαστανή ή κίτρινη.

Η χρήση τους στη ζωγραφική ανάγεται στους προϊστορικούς χρόνους, με απόδειξη τις βραχογραφίες στα σπήλαια Lascaux, Niaux, Altamira. Στους μεσαιωνικούς χρόνους, γνωστές ήταν οι ώχρες από Γαλλία, Ισπανία και Ιταλία. Οι γαλλικές ώχρες θεωρούνταν εξαιρετικής ποιότητας και ήταν πλούσιες σε καολινίτη και ιλλίτη, ενώ οι ιταλικές ώχρες της Τοσκάνης ήταν πλούσιες σε γύψο. Σιδηρούχα ορυκτά του θείου που ανευρίσκονται σε περιοχές με ηφαιστειογενή δραστηριότητα, καταγράφονται επίσης ως ώχρες.

Οι κίτρινες ώχρες διακρίνονταν για τη χημική τους σταθερότητα και την υψηλή ικανότητα επικάλυψης, καθώς και για την μεγάλη τους αφθονία στη φύση και άρα το χαμηλό τους κόστος. Ακόμα και σήμερα, η παραγωγή τεχνητών χρωστικών δεν έχει υποδαυλίσει την χρήση των φυσικών κίτρινων γαιών λόγω της εύκολης ανεύρεσής τους στη φύση.



**Εικόνα 1.14:**Γκαιτίτης [FeO(OH)]



**Εικόνα 1.15:**Λειμωνίτης [FeO(OH)·H<sub>2</sub>O] με φλέβες κεραργυρίτη

**Κίτρινη σανδαράχη** (orpiment = αρσενικό) [As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]: Πρόκειται για ένα μαλακό ορυκτό με ανοιχτή κίτρινη έως πορτοκαλοκίτρινη απόχρωση, το οποίο κονιοποιημένο δίνει ανοιχτή κίτρινη γραμμή σκόνης. Υπάρχει και η συγγενής της, κόκκινη σανδαράχη.

Η χρωστική αυτή είναι γνωστή από την αρχαιότητα. Η χρήση της, όμως, άρχισε να περιορίζεται από τον Μεσαίωνα λόγω της μεγάλης της τοξικότητας, την αστάθεια του χρώματος της με την έκθεση σε όζον απουσία φωτός και την ασυμβατότητα της με χρωστικές που περιείχαν χαλκό.



**Εικόνα 1.16:** Κίτρινη σανδαράχη [As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]

- **Καφέ χρώματα**

**Όμπρα / Σιέννα:** Στην κατηγορία των φυσικών γαιών περιλαμβάνονται και οι καφέ χρωστικές όμπρα και σιέννα, οι οποίες εκτός από οξείδια του σιδήρου (υπό τη μορφή του αιματίτη) περιέχουν επίσης και οξείδια του μαγγανίου. Η σιέννα είναι ώχρα με μεγάλη περιεκτικότητα σε λειμωνίτες και πήρε το όνομα της από την εξαιρετικής διαφάνειας, κίτρινη γη της Σιέννας στην Τοσκάνη της Ιταλίας (μέχρι και 50% οξείδια σιδήρου).





**Εικόνα 1.17:** Σιέννα



**Εικόνα 1.18:** Όμπρα

Η όμπρα εισαγόταν κυρίως από την Τουρκία και την Κύπρο. Η ονομασία όμπρα αποδίδεται είτε στην περιοχή Umbria της Ιταλίας που αποτελούσε αρχικά την πηγή παραγωγής της χρωστικής (45-70% οξείδια σιδήρου και 5-20% οξείδια μαγγανίου), είτε στην ιταλική λέξη ombra που σημαίνει σκιά. Η όμπρα χρησιμοποιήθηκε στη μεσαιωνική ζωγραφική για την απόδοση σκιάσεων στα χρώματα. Η πύρωση της όμπρας ή της σιέννας οδηγεί σε μετατροπή σε αιματίτη.

#### **1.4 Οι τεχνικές της Μεσαιωνικής και Βυζαντινής τοιχογραφίας (2, 6, 7, 8, 9, 12)**

Οι Βυζαντινοί κληρονόμησαν από την αρχαιότητα την παράδοση της εντοίχιας ζωγραφικής. Οι βασικές τεχνικές βυζαντινής τοιχογράφησης είναι η νωπογραφία και η ξηρογραφία, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ευρέως κατά το Μεσαίωνα, και τελειοποιήθηκαν κατά την περίοδο της Αναγέννησης στην Ιταλία (13<sup>ος</sup> -15<sup>ος</sup> αιώνας μ.Χ.) Βασικό χαρακτηριστικό της βυζαντινής τοιχογραφίας είναι η εφαρμογή αλληπάλληλων στρωμάτων. Οι βυζαντινοί καλλιτέχνες στόχευαν σε απλά και ξεκάθαρα σχέδια, διακριτούς χρωματικούς τονισμούς, καθώς αυτό συνέβαλλε στο πνευματικό μήνυμα που έπρεπε να μεταφέρει μια θρησκευτική απεικόνιση. Στοιχεία για τις τεχνικές και τα υλικά τοιχογράφησης, από την αρχαιότητα έως και την μεταβυζαντινή περίοδο βρίσκονται σε γραπτά κείμενα παλαιότερων και σύγχρονων συγγραφέων (Vitruvius, Pliny, Theophilos, Cennini, Dionysios).

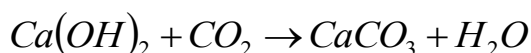
Η ζωγραφική επιφάνεια της τοιχογραφίας αποτελείται από χρώματα, φυσικά ορυκτά που εφαρμόζονται σε υγρό ή στεγνό κονίαμα, με χρήση κάποιου συνδετικού υλικού, ανάλογα

με την τεχνική που χρησιμοποιεί ο καλλιτέχνης. Οι τρεις βασικότερες τεχνικές τοιχογράφησης είναι οι Fresco, Secco και Mezzo fresco.

### 1.4.1 Τεχνική *buon - fresco ή afresco*

Στην τεχνική afresco, ο καλλιτέχνης τοποθετεί τα χρώματά του στο υγρό ακόμα κονίαμα δίχως συνδετικό. Τα χρώματα ενώνονται με το νερό που αποβάλλεται διαμέσου της επιφάνειας του τρίτου στρώματος του κονιάματος όπου συγκεντρώνεται, και ενώ αυτό στεγνώνει σταθεροποιούνται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ενιαίου συνόλου, ανθεκτικού στη δυσμενή επίδραση του χρόνου και εξομοιωμένου με τον αρχιτεκτονικό χώρο.

Η ορθή εφαρμογή της νωπογραφίας απαιτούσε την κατάλληλη προετοιμασία του υποστρώματος, για τη δημιουργία μιας λείας, λευκής και επίπεδης επιφάνειας. Σε αυτό βασικό ρόλο έπαιξε η χρήση του ασβεστοκονιάματος ως υπόστρωμα, τα χαρακτηριστικά του οποίου έχουν περιγραφεί παραπάνω. Η τεχνική της νωπογραφίας βασίζεται σε μια σειρά από χημικές αντιδράσεις. Ταυτόχρονα με την εξάτμιση του νερού, το κονίαμα λαμβάνει την τελική του μορφή, καθώς το υδροξείδιο του ασβεστίου,  $\text{Ca(OH)}_2$ , αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας,  $\text{CO}_2$ , και μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο,  $\text{CaCO}_3$ , σύμφωνα με την αντίδραση,



Το ανθρακικό ασβέστιο πάνω στην επιφάνεια δημιουργεί ένα συμπαγές, αδιάλυτο στο νερό, κρυσταλλικό επίστρωμα. Τα σωματίδια της χρωστικής εγκλωβίζονται στην κρυσταλλική δομή του ανθρακικού ασβεστίου, με αποτέλεσμα να συντελείται μια τοιχογραφία που είναι το ίδιο ανθεκτική με τον τοίχο και το ίδιο εκτεθειμένη στις καιρικές συνθήκες. Το ασβεστοκονίαμα, διαθέτει πολύπλευρο χαρακτήρα, καθώς δρα ως επιφάνεια εφαρμογής των χρωμάτων, ως υπόστρωμα αλλά και ως συνδετικό μέσο. Η υγρασία του κονιάματος είναι αυτή που επιτρέπει στις χρωστικές να εισχωρήσουν, και ως εκ τούτου τα χρώματα διατηρούνται σε καλή κατάσταση και διαθέτουν φωτεινότητα.

Το πρώτο στρώμα ασβεστοκονιάματος είναι το *arriccio*, ένα παχύ στρώμα από χονδρόκοκκο ασβέστη, άμμο και αδρανή. Το στρώμα αυτό έχει αδρή επιφάνεια για την καλύτερη προσκόλλησή του με το δεύτερο. Σε αυτό το αρχικό τμήμα, ο ζωγράφος δημιουργούσε ένα γρήγορο προσχέδιο της παράστασης, συχνά με τη βοήθεια ανθιβόλου,



δηλαδή ενός διάτρητου στα περιγράμματα σχεδίου, στο οποίο έριχναν τριμμένο κάρβουνο. Με τη διαδικασία αυτή το κάρβουνο περνούσε από τις τρύπες του ανθιβόλου αφήνοντας αποτυπώματα στην επιφάνεια. Οι επιστημονικές έρευνες σε καλλιτεχνικά έργα έχουν επιβεβαιώσει αυτή την πρακτική στα περισσότερα βυζαντινά έργα: έχουν εντοπιστεί προσχέδια τόσο στο *aglicio* όσο και στο τελικό στάδιο πριν τη ζωγραφική διακόσμηση.

Το δεύτερο στρώμα είναι ένα λεπτότερο επίχρισμα από ασβέστη, άμμο και αδρανή, το *intonacco*. Το δεύτερο αυτό στρώμα εφαρμοζόταν σε τόσο μόνο τμήμα του έργου, όσο ήταν σε θέση να ζωγραφίσει ο καλλιτέχνης σε μία μέρα, πριν ακόμα στεγνώσει. Το κομμάτι αυτό που έπρεπε να ζωγραφιστεί σε μία ημέρα αποκαλείται *giornate*. Κάθε τέτοιο τμήμα οριοθετούνταν και αμέσως μετά το τελειώμά του, ο καλλιτέχνης δημιουργούσε υποσκαφή και προσάρμοζε απόλυτα το τμήμα που ακολουθούσε με το γειτονικό τμήμα. Το πάχος και των δύο πρώτων επιχρισμάτων ήταν 2-3 εκατοστά περίπου.

Αυτή η πρακτική της σύνδεσης των διαδοχικών *giornate* (και συνεπώς τη σηματοδότηση του πέρατος των εργασιών μιας ημέρας) συναντάται στη νωπογραφία της Ιταλικής Αναγέννησης και σπάνια σε τοιχογραφίες βυζαντινής περιόδου. Στις τελευταίες, εάν ο καλλιτέχνης δεν προλάβαινε να ολοκληρώσει το τμήμα που είχε αρχίσει με νωπογραφία συνέχιζε με ξηρογραφία.

Αμέσως μετά την εφαρμογή του δεύτερου στρώματος, εκτελούσαν με πινέλο το τελικό προσχέδιο, γνωστό ως *sinopia*, με τη χρήση ώχρας (κόκκινης ή κίτρινης) σε ανάμειξη με νερό. Σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούσαν αιχμηρά αντικείμενα, όπως καρφιά και βελόνες, για την χάραξη γραμμών στις πτυχώσεις των ενδυμάτων του τελικού προσχεδίου. Στη συνέχεια, σε μικρό χρονικό διάστημα, ζωγραφιζόταν το έργο με τα πιγμέντα των επιθυμητών συστάσεων.

Στις βυζαντινές τοιχογραφίες οι πτυχώσεις των ενδυμάτων ζωγραφίζονταν με την απόδοση πρώτα των προπλάσμων και μετά των πιο φωτεινών, καταλήγοντας στα λευκά εντονότερα τμήματα του έργου και στις λεπτές λευκές γραμμές που τονίζουν τους όγκους (γνωστές ως φώτα). Για τη σχεδίαση των φωτοστεφάνων χρησιμοποιούσαν διαβήτη. Στο τελευταίο στάδιο ζωγραφίζονταν τα πρόσωπα και η σάρκα των ανθρώπινων μορφών με την τεχνική της ξηρογραφίας.

### 1.4.2 Τεχνική *secco*

Η τεχνική του *Secco* διαφέρει από την τεχνική του fresco στο γεγονός ότι ο καλλιτέχνης τοποθετεί τα χρώματα σε μια επιφάνεια κονιάματος που έχει ήδη στεγνώσει ή σκληρύνει. Χρησιμοποιήθηκε κυρίως για να συμπληρώσει τις μεθόδους ζωγραφικής που βασίζονταν στη χρήση του ασβέστη ως συνδετικού μέσου. Η τεχνική της ξηρογραφίας μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, αλλά κυρίως χρησιμοποιείται για να συμπληρώσει τη νωπογραφία.

Κατά το Μεσαίωνα και την Αναγέννηση, η εφαρμογή της ξηρογραφίας περιοριζόταν στην ενίσχυση μιας οπτικής εντύπωσης ήδη δημιουργημένης με νωπογραφία, καθώς και στην προσεκτική εκτέλεση μικρολεπτομερειών και επιδιορθώσεων, μετά την αποπεράτωση της ζωγραφικής σε νωπό κονίαμα.

Ορισμένες χρωστικές, κυρίως οι μαύρες και οι μπλε, καθίσταντο μουντές και θολές εξαιτίας της λευκότητας του επιφανειακού κρυσταλλικού επιστρώματος του ανθρακικού ασβεστίου, και για το λόγο αυτό η εφαρμογή τους γινόταν με χρήση οργανικού συνδετικού μέσου, όπως αυγό, ζωική κόλλα, λινέλαιο, κόμμι, κερί, σκληρές ρητίνες και καζεΐνη. Η τεχνική αυτή επιλεγόταν, επίσης, και για την εφαρμογή χρωστικών μη συμβατών με τη νωπογραφία, όπως η σανδαράχη, το μίνιο, το verdigris κ.α., λόγω της μη αντοχής τους στην αλκαλική δράση του ασβέστη.

Για την ολοκλήρωση ενός έργου βυζαντινής τοιχογράφησης με την ξηρογραφία γινόταν αρχικά η ανάμειξη των χρωστικών με ένα από τα συνδετικά υλικά που προαναφέρθηκαν και ακολουθούσε η εφαρμογή τους στη ζωγραφική επιφάνεια. Η ενδεχόμενη χρήση ασβεστόνερου ως μέσο διάλυσης των χρωστικών, αλλά και ως συνδετικός φορέας ήταν επίσης πιθανή. Ο συνδυασμός ασβέστη και νερού ενεργοποιεί το στεγνό κονίαμα και επιτρέπει τη διάχυση της χρωστικής στο υπόστρωμα σε μικρό βάθος και το χρωματισμό της επιφάνειας. Η τεχνική αυτή μοιάζει με την νωπογραφία, ωστόσο εδώ οι χρωστικές δεν ενσωματώνονται και απομακρύνονται εύκολα.

Οι λεπτομέρειες που προστίθενται με την ξηρογραφία είναι ανεπαρκώς ενωμένες με το υπόστρωμα, λόγω της εφαρμογής τους σε άνυδρο κονίαμα, με συνέπεια τον σχηματισμό κρουστών και την εύκολη απολέπισή τους υπό την επίδραση της τριβής, του νερού και της υγρασίας. Γενικά, τα τοιχογραφημένα έργα με την τεχνική της ξηρογραφίας παρουσιάζουν χαμηλότερη ανθεκτικότητα στη φθορά σε σχέση με αυτά της νωπογραφίας.

Τέλος η τεχνική *Mezzo fresco* έχει στοιχεία και από τις δυο παραπάνω τεχνικές. Τα χρώματα τοποθετούνται σε κονίαμα που έχει στεγνώσει μερικά και δεν απορροφώνται τόσο βαθιά όσο στο γνήσιο fresco, και για το λόγο αυτό ενισχύονται με κάποιο συνδετικό όπως η ζωική κόλλα, αυγό ή λάδι .

## **1.5 Κύριοι παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών (2, 6, 7)**

Το βασικότερο αίτιο φθοράς των τοιχογραφιών είναι **η παρουσία υγρασίας**, η οποία μπορεί να είναι είτε αποτέλεσμα της τριχοειδούς αναρρίχησης της υγρασίας από το έδαφος, είτε αποτέλεσμα της διείσδυσης βρόχινου νερού στην οροφή ή στους τοίχους ή μπορεί να οφείλεται στους υδρατμούς της ατμόσφαιράς. Το νερό, σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας, απορροφάται από τα υγροσκοπικά υλικά που συνθέτουν την τοιχογραφία, όπως ο ασβέστης και μετακινείται μέσα σε αυτά σε μια περιοχή όπου μπορεί να πραγματοποιηθεί η εξάτμισή τους σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας, όπως η ζωγραφική επιφάνεια. Με την αυξομείωση της θερμοκρασίας το φαινόμενο επαναλαμβάνεται, προκαλώντας πολλά προβλήματα στις τοιχογραφίες, όπως η εξασθένηση του κονιάματος λόγω θιξοτροπίας και ιονεναλλακτικής εξαλλοίωσης των αργίλων του, η απόσπασή του από την τοιχοδομή, η απολέπιση της ζωγραφικής επιφάνειας, η ανάπτυξη μικροοργανισμών, η κρυστάλλωση διαλυτών και αδιάλυτων αλάτων κ.λπ.

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

Η παρατεταμένη παραμονή σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας προκαλεί επίσης χημικές μεταβολές στις χρωστικές μέσω διαδικασιών υδρόλυσης ή ενυδάτωσης. Για παράδειγμα ο αιματίτης υπό την επίδραση της υγρασίας μπορεί να ενυδατωθεί και να μετατραπεί σε λειμωνίτη με αποτέλεσμα τη μεταβολή του χρώματος της χρωστικής από κόκκινο σε κίτρινο.

Οι τοιχογραφίες μπορεί να υποστούν **θερμική αποικοδόμηση** σε μία πυρκαγιά ή με την επίδραση κεριών, καντηλιών ή θερμαντικών σωμάτων, που βρίσκονται πολύ κοντά στη ζωγραφική επιφάνεια. Οι φθορές αυτού του είδους καλύπτουν ένα φάσμα από μία

ελαφριά χρωματική αλλοίωση μέχρι την ολοκληρωτική καταστροφή του χρωματικού στρώματος.

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

Άλλος παράγοντας φθοράς των τοιχογραφιών είναι η **παρουσία αλάτων**, που προέρχονται κυρίως από το έδαφος και τα δομικά υλικά του κτιρίου. Με τη μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος (υγρασία-θερμοκρασία) ενυδατώνονται και μεταφέρονται στο υπόστρωμα της τοιχογραφίας και από εκεί στην περιοχή εξάτμισης, όπου κρυσταλλοποιούνται σε αλληπάλληλα στρώματα, αλλοιώνοντας την ζωγραφική επιφάνεια. Τα συνηθέστερα άλατα που εμφανίζονται στις τοιχογραφίες είναι θειικά, φωσφορικά, νιτρικά, ανθρακικά και πυριτικά. Σε παραθαλάσσιες περιοχές μπορεί να εμφανιστούν και χλωριούχα. Η έκταση και το μέγεθος της φθοράς που μπορεί να προκαλέσουν εξαρτάται από το είδος τους, το βαθμό απορροφητικότητας του κονιάματος και την τεχνική κατασκευής της τοιχογραφίας.

Ένας ακόμη παράγοντας φθοράς των τοιχογραφιών είναι η **μολυσμένη ατμόσφαιρα**. Οι ρύποι μπορεί να είναι στερεά υλικά, όπως μόρια υδρογονανθράκων, σπόρια μικροοργανισμών, πυριτικές ενώσεις κλπ, ή αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου και το τριοξείδιο του θείου, οι οποίοι είναι οι κύριοι ρυπαντές που περιέχονται συνήθως σε μια μολυσμένη ατμόσφαιρα και που μπορούν να προκαλέσουν φθορά των τοιχογραφιών. Η εναπόθεση των ρύπων στις τοιχογραφίες εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η υγρασία της ατμόσφαιρας, η χημική σύσταση των ρύπων, το μέγεθος των κόκκων τους, το ηλεκτρικό τους φορτίο, η υγροσκοπικότητά τους, η υφή της ζωγραφικής επιφάνειας, η πλαστικότητα της, η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα τους κλπ. Με την παρουσία υγρασίας στην επιφάνεια της τοιχογραφίας σχηματίζουν ασθενή οξέα (ανθρακικά-θειικά) που προσβάλλουν και εξασθενούν τα αλκαλικά συστατικά του κονιάματος, όπως το ανθρακικό ασβέστιο και τα οργανικά συνδετικά της ζωγραφικής όπως αυγό, γόμμες κλπ. Μόρια σκόνης και αιθάλης επίσης επικάθονται στην επιφάνεια

των τοιχογραφιών σχηματίζοντας μια γκριζα ή μαύρη μεμβράνη, που είναι υγροσκοπική και διευκολύνει τη συσσώρευση υγρασίας από την ατμόσφαιρα στη ζωγραφική.

Επιπλέον, σημαντική φθορά στις τοιχογραφίες μπορεί να προκαλέσει η **βιολογική δράση** των μικροοργανισμών ή προϊόντα οργανικών δράσεων. Μύκητες, βακτηρίδια, λειχήνες και άλλοι οργανισμοί μπορούν να αναπτυχθούν στην επιφάνεια των τοιχογραφιών και να προκαλέσουν σοβαρές αλλοιώσεις στη ζωγραφική και το κονίαμα. Εκτός από την επιφανειακή μηχανική φθορά που προκαλούν με την ανάπτυξή τους, ορισμένα είδη προκαλούν φθορά σε βάθος, επειδή τρέφονται με ασβέστιο και πυρίτιο, που περιέχονται άφθονα στο κονίαμα. Επίσης κατά τον μεταβολισμό τους εκκρίνουν οξέα που είναι επιβλαβή για όλα τα συστατικά της τοιχογραφίας. Ο έλεγχος της σχετικής υγρασίας του χώρου είναι καθοριστικός παράγοντας της ανάπτυξης μικροοργανισμών στην επιφάνεια του και το όριο της σχετικής υγρασίας για την ύπαρξη βιολογικών δράσεων είναι περίπου 70%. Επίσης, η ύπαρξη κάθε μορφής επικαθίσεων στην επιφάνεια, ειδικά οργανικών υλών, αποτελούν εστίες ανάπτυξης μικροοργανισμών.

Παράλληλα, ενδέχεται να υπάρχουν και δραστηριότητες πουλιών, νυχτερίδων και τρωκτικών που να προκαλούν μηχανικές και χημικές φθορές, σε περιπτώσεις εγκαταλελειμμένων ή ερειπωμένων μνημείων. Τα περιπτώματά τους περιέχουν φωσφορικά και νιτρικά άλατα και γίνονται πηγές διαλυτών αλάτων για τα υλικά. Τα φυτά που αναπτύσσονται σε μνημεία τα οποία έχουν υποστεί μερική κατάρρευση κάποιων τμημάτων τους προκαλούν ρωγμές, αποκολλήσεις τμημάτων, αλλά και χημικές επιδράσεις στα συστατικά των τοιχογραφιών με όξινες ή αλκαλικές εκκρίσεις των ριζών τους.

Τέλος, η **επίδραση του φωτός** ενδέχεται να προκαλέσει φθορά σε τοιχογραφίες, αν αυτές μείνουν εκτεθειμένες στο ηλιακό φως ή σε εσωτερικούς φωτισμούς (στην περίπτωση τοιχογραφιών εσωτερικών χώρων) για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σε αυτή την περίπτωση η υπεριώδης ακτινοβολία και η επίδραση του φωτός μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις σε ορισμένες χρωστικές και να επιταχύνει την αποσύνθεση των συστατικών οργανικής προέλευσης, όπως το αυγό, που περιέχονται στα υλικά κατασκευής. Αυτό συμβαίνει λόγω της υψηλής ενέργειας που μεταφέρουν οι ακτινοβολίες και επιταχύνουν τις αντιδράσεις φθοράς. Αντίθετα, ο χαμηλός φωτισμός σε συνδυασμό με την υψηλή υγρασία ευνοεί την ανάπτυξη λειχήνων και άλλων μικροοργανισμών στη ζωγραφική επιφάνεια μιας τοιχογραφίας.

## **2 ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **2.1 Τοιχογραφίες της Βυζαντινής περιόδου (14 αιώνας μ.Χ.) από την περιοχή του Ρεθύμνου Κρήτης (16, 17, 18)**

#### **2.1.1 Περιγραφή του Ιερού Ναού της Θεοτόκου του Μέρωνα Αμαρίου και των τοιχογραφιών του**

Σε όλο τον νομό Ρεθύμνου βρίσκονται διάσπαρτα βυζαντινοί ναοί και μοναστήρια, με σπάνιες τοιχογραφίες, αρχιτεκτονικούς ρυθμούς και εικόνες από διάφορες ιστορικές περιόδους.

Η εκκλησία της Παναγίας στον οικισμό Μέρωνα Αμαρίου κτίστηκε κατά το 14<sup>ο</sup> αιώνα και βρίσκεται στο κέντρο του οικισμού. Είναι τρίκλιτη θολοσκέπαστη βασιλική, αφιερωμένη στην Παναγία (κεντρικό κλίτος), στον Αγ. Γεώργιο (βόρειο Κλίτος) και στους Αποστόλους Πέτρο και Παύλο (μεταγενέστερο νότιο κλίτος). Το εσωτερικό του κεντρικού και βόρειου κλίτους είναι τοιχογραφημένα και χρονολογούνται στο β' μισό του 14<sup>ου</sup> αιώνα από τον Μανώλη Μπορμπουδάκη. Ο αρχιτεκτονικός τύπος του ναού αποτελείται από ένα κεντρικό καμαροσκέπαστο κλίτος και από δυο πλάγια στεγασμένα με τέταρτο κυλίνδρου στη βόρεια και νότια πλευρά, που επικοινωνούν με τοξωτά ανοίγματα οξυκόρυφα και στηρίζεται σε κτιστούς πεσσούς με λαξευτούς ισοδομικούς μεγάλους λίθους.

Από τα τρία κλίτη, το νότιο δεν τοιχογραφήθηκε. Οι τοιχογραφίες ζωγραφίστηκαν γύρω στα 1400 μ.Χ. Η τεχνοτροπία εκτέλεσης του μνημείου αυτού αντιπροσωπεύει μια επαρχιακή παραλλαγή της συντηρητικής ιδεαλιστικής τέχνης της Κωνσταντινούπολης, που από τα μέσα του 14<sup>ου</sup> αιώνα κυριαρχεί στη βυζαντινή ζωγραφική. Ο Ιερός Ναός της Παναγίας του Μέρωνα αποτελεί το πρωιμότερο μνημείο που αντανακλά αυτή τη διείσδυση και διάδοση της τάσης της ιδεαλιστικής ζωγραφικής σε ορισμένες περιοχές της Βενετοκρατούμενης Κρήτης.

Το βόρειο κλίτος κοσμείται με τους 24 Οίκους του Ακάθιστου Ύμνου, με μορφές αγίων καθώς και με τον Αρχάγγελο φύλακα της βόρειας θύρας εισόδου στο κλίτος. Λίγο ανατολικότερα στον ίδιο τοίχο διατηρείται το κατώτερο τμήμα μεγάλης δέησης με τον Χριστό καθισμένο στο θρόνο (παράσταση από την οποία έχουν αποκοπεί τα κεφάλια των

τριών μορφών, του Χριστού, της Παναγίας και του Προδρόμου). Στο τεταρτοσφαίριο εικονίζεται η Πλατυτέρα, οι άγιοι Γρηγόριος ο Θεολόγος και Αθανάσιος στον τύπο των συλλειτουργούντων στην κόγχη και στην Κάμαρα η Πεντηκοστή.

Στο κεντρικό, μόνο, κλίτος η επιλογή και διάταξη των εικονογραφικών κύκλων ακολουθεί το καθιερωμένο για κάθε αυτόνομο ναό σύστημα, με επιλογή θεμάτων από τους συνήθεις εικονογραφικούς κύκλους. Το τεταρτοσφαίριο της κόγχης καταλαμβάνει η Δέηση με τη μεγάλη μορφή του Χριστού σε στηθάριο και στον κύλινδρο της κόγχης, στη στενή επάνω ζώνη σειρά στηθαρίων αγίων ιεραρχών, και στην κάτω μεγαλύτερη οι συλλειτουργούντες ιεράρχες Νικόλαος και Χρυσόστομος στη βόρεια πλευρά της Τράπεζας και Βασίλειος και Γρηγόριος ο Διάλογος στη νότια.

Η μεγάλη παράσταση της Ανάληψης καταλαμβάνει ολόκληρο το ανατολικό τμήμα της καμάρας του Ιερού. Η Πεντηκοστή, που διατάσσεται στην ίδια καμάρα, λόγω του συμβολισμού του χώρου ως μυστικού ουρανού όπου ανήλθε ο Χριστός κατά την Ανάληψη και κατήλθε το Άγιο Πνεύμα κατά την Πεντηκοστή, παραλείπεται, όπως και σε άλλους ναούς της Κρήτης, στους οποίους η Ανάληψη, λόγω του μεγάλου μεγέθους της πολυπρόσωπης παράστασης καταλαμβάνει ολόκληρη την καμάρα που στεγάζει το Ιερό. Η απουσία της παράστασης από την καθιερωμένη αυτή θέση αναπληρώνεται από την ίδια παράσταση του Ιερού του βόρειου κλίτους, εφόσον ο ναός θεωρείται ενιαίος.

Στη συνέχεια, στο ίδιο σκέλος της καμάρας και σε τρεις επάλληλες ζώνες, συμπλέκονται σκηνές του Ευαγγελικού κύκλου, Υπαπαντή, Βάπτισι και Νιπήρας στην επάνω, σκηνές του Βίου της Θεοτόκου, με τη σπάνια απεικόνιση της Απογραφής του Κυρηνίου, τον Ασπασμό Ιωακείμ και Άννας, την Προσευχή της Άννας στο φρέαρ στη μεσαία και τη Βρεφοκτονία, την Ευλογία των Ιερέων και το Γενέσιο στην κατώτερη.

Στο βόρειο σκέλος της καμάρας περιλαμβάνονται οι σκηνές του Μυστικού Δείπνου, της Μεταμόρφωσης του Λαζάρου και της Βαϊοφόρου, της Προδοσίας του Ελκόμενου και του Ιησού δωδεκαετούς στο ναό. Τέλος, στο δυτικό τοίχο του κεντρικού κλίτους περιλαμβάνονται παραστάσεις της Κοίμησης της Θεοτόκου στην κάτω ζώνη και της Ρίζας του Ιεσσαί στο τύμπανο.

Το οικόσημο των Καλλέργηδων είναι ζωγραφισμένο στο φουρούσι στήριξης της δυτικής ζώνης και στο τύμπανο του τοίχου του βορειοδυτικού τόξου. Η ύπαρξη του βεβαιώνει την άμεση συμβολή του σημαντικότερου οίκου ευγένειας στη διείσδυση και διάδοση στα φέουδα που κατείχαν στη κεντρική και δυτική Κρήτη της ιδεαλίζουσας και συντηρητικής

τεχνοτροπικής τάσης, της οποίας κεντρικής σημασίας μνημείο είναι η Παναγία του Μέρωνα.



**Εικόνα 2.1:** Σημερινή άποψη της νότιας πλευράς του Ναού της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου (Φωτ. Ελένη Χειλάκου)



**Εικόνα 2.2:** Σημερινή εξωτερική όψη του Ναού της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου (Φωτ. Ελένη Χειλάκου)





**Εικόνα 2.3:** Σημερινή εξωτερική όψη του Ναού της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου (Φωτ. Ελένη Χειλάκου)



**Εικόνα 2.4:** Νοτιοανατολική όψη του κεντρικού κλίτους του Ναού της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου. (Φωτ. Ε. Χειλάκου)



**Εικόνα 2.5:** Νότιο μεταγενέστερο κλίτος του Ναού της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου. (Φωτ. Ε. Χειλάκου)



**Εικόνα 2.6:** Η παράσταση του ασπασμού του Ιωακείμ με την Άννα, τοιχογραφικός διάκοσμος στο Ναό της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου. (Φωτ. Ε. Χειλάκου)





**Εικόνα 2.7:** Η παράσταση του Νιπτήρα, τοιχογραφικός διάκοσμος στο εσωτερικό του Ιερού Βήματος του Ναού της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου. (Φωτ. Ε. Χειλάκου)



**Εικόνα 2.8:** Η παράσταση της Γέννησης, τοιχογραφικός διάκοσμος στο νότιο σκέλος της καμάρας του κυρίως Ναού της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου (Φωτ. Ελένη Χειλάκου)



**Εικόνα 2.9:** Τοιχογραφικός διάκοσμος στο Ναό της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου (Φωτ. Ελένη Χειλάκου)



**Εικόνα 2.10:** Τοιχογραφικός διάκοσμος στο Ναό της Θεοτόκου στον Μέρωνα Αμαρίου (Φωτ. Ε.Χειλάκου)





**Εικόνα 2.11:** Το οικόσημο των Καλλέργηδων ζωγραφισμένο στο τύμπανο του τοίχου του βορειοδυτικού τόξου του Ναού της Θεοτόκου στον Μέρωνα Αμαρίου. (Φωτ. Ε. Χειλάκου)



**Εικόνα 2.12:** Άποψη της καμάρας του Ιερού, τοιχογραφικός διάκοσμος στο Ναό της Θεοτόκου στον Μέρωνα Αμαρίου. (Φωτ. Ε. Χειλάκου)



**Εικόνα 2.13:** Η παράσταση της Βαϊοφόρου, τοιχογραφικός διάκοσμος στο Ναό της Θεοτόκου στον Μέρωνα Αμαρίου. (Φωτ. Ε. Χειλάκου)

### **2.1.2 Η τεχνική του ζωγράφου του Μέρωνα**

Η μελέτη του συντηρητή Μ. Τρουλλινού προσφέρει τις απαραίτητες πληροφορίες για την κατανόηση της τεχνικής του ζωγράφου του Ι.Ν στο Μέρωνα.

Το υπόστρωμα πρόκειται για κονίαμα υψηλής ποιότητας και τεχνικής και έχει διατηρηθεί μέχρι σήμερα συνεκτικό, με ελάχιστες ρηγματώσεις και σχεδόν μηδαμινές απολεπίσεις, παρά τους ισχυρούς φθοροποιούς παράγοντες που αντιμετώπισε. Ο ζωγράφος του Μέρωνα περιγράφει με το χρώμα τα σχέδια-προπλασμούς, χωρίς να είναι ευδιάκριτα πουθενά ίχνη αθιβόλου ή stencil, ενώ για τη διατήρηση των ευθυγράμμων τμημάτων στα πολυσταύρια φελόνια των Ιεραρχών και τη θέση των γραμμάτων στα ειλητάρια, χαράσσει πάνω στο σοβά γραμμές με αιχμηρό εργαλείο.

Οι προπλασμοί στα πρόσωπα, χέρια, πόδια και τα γυμνά μέρη των σωμάτων γίνονται με υδαρή πράσινα γαιώδη χρώματα (ή σε κάποιες παραστάσεις με καφέ), ενώ τα σαρκώματα ανοίγουν με ασβέστη και όμπρα ή ώχρα με ελάχιστο κόκκινο, προκειμένου να αποκτήσουν σιταρόχρωμη απόχρωση της σάρκας. Τα κατώτερα τμήματα του μετώπου και των παρειών, καθώς και το τελείωμα του σαρκώματος στα χέρια και τα πόδια «θερμαίνονται» με απαλή λαζούρα από αραιής κοκκινίλας. Μεταξύ προπλασμού και

σαρκώματος παρεμβαίνει γλαυκασμός με αραιή καφετιά ώχρα ή όμπρα, απαλύνοντας τη μετάβαση από το ένα χρώμα στο άλλο, εξομαλύνοντας την τεχνική της επαλληλίας.

Ομαδοποιημένες καλοζυγισμένες απότομες λεπτές πινελιές με λευκό του ασβέστη φωτίζουν τους όγκους που προεξέχουν, το σχήμα των οποίων διαφοροποιείται (σε καμπύλη ή ευθεία), ανάλογα με την περιοχή. Οι ψιμμυθίες με ασβέστη έχουν όγκο και ένταση, αλλά και στιλπνότητα.

Στα μαλλιά και τα γένια ο προπλασμός γίνεται με καφέ όμπρα και ορισμένες φορές, για την έμφαση του βάθους, ακολουθεί και δεύτερη στρώση της ίδιας χρωστικής στις σκιάσεις.

Για τα περιγράμματα, όπως και τις σκιάσεις των αμφίων, χρησιμοποιείται υδαρή χρωστική ώχρας, αραιό κόκκινο, πράσινο ή και γκρίζο. Θερμές λαζούρες με απαλό σβήσιμο πινελιάς λεπτόρρευστης κόκκινης ώχρας ομαλοποιούν τη θερμότητα των χρωμάτων, εξισορροπώντας τις ψυχρές πράσινες πινελιές.

Η επιδεξιότητα του σχεδίου, η ευστοχία της πινελιάς, το μαλακό πλάσιμο της σιταρόχρωμης σάρκας, η απαλή κοκκινίλα με υδαρή λαζούρα-γλαυκασμό των παρειών, τα εύστοχα, παράλληλα, γραμμικά, κυρτά φωτίσματα και οι τεχνικές ομοιότητες με φορητές εικόνες εισαγόμενες από την Κωνσταντινούπολη, στο τέλος του 14<sup>ου</sup> αιώνα, φανερώνουν ότι πρόκειται για διακεκριμένο ζωγράφο που διατηρεί επαφή με την αριστοκρατική τέχνη της πρωτεύουσας.

### **2.1.3 Οι τοιχογραφίες του Ι.Ν της Θεοτόκου στο Μέρωνα και μια συγκεκριμένη τάση της κρητικής ζωγραφικής**

Κατά το τέλος του 14<sup>ου</sup> αιώνα, εντοπίζεται στην Κρήτη συγκεκριμένη τεχνοτροπία τοιχογράφησης, τεχνοτροπία που σχετίζεται με την ιδεαλιστική τέχνη της Κωνσταντινούπολης και ερμηνεύεται ως επαρχιακή παραλλαγή αυτής. Η τεχνοτροπία αυτή, που εντάσσεται στο γενικό πλαίσιο τέχνης των βαλκανικών χωρών κατά το δεύτερο μισό του 14<sup>ου</sup> αιώνα, εντοπίστηκε από τον Ν. Δρανδάκη στις τοιχογραφίες του καμαροσκέπαστου ναΐσκου του Αγίου Γεωργίου Αρτού Ρεθύμνης. Εντοπίζεται μετέπειτα και στον καμαροσκέπαστο ναό του Αγίου Γεωργίου στο Μελισσουράκι Μυλοποτάμου. Η διάδοση της τεχνοτροπίας αυτής εντοπίζεται και σε πολλές εκκλησίες των επαρχιών Μυλοποτάμου, Αγίου Βασιλείου, Ρεθύμνου, Αμαρίου, καθώς και στην ορεινή περιοχή

των επαρχιών Κισάμου και Σελίνου. Η εξαιρετικής ποιότητας τοιχογραφίες του Ι.Ν της Θεοτόκου στο Μέρωνα αποτελούν το πρωιμότερο μνημείο της τεχνοτροπίας αυτής.

Η ένταξη των μνημείων αυτών στην ίδια τεχνοτροπική ομάδα βασίζεται στην πιστή, με ελάχιστες αποκλίσεις, επανάληψη κοινών εικονογραφικών τύπων. Πέραν της συγκεκριμένης εικονογραφικής διάταξης άλλα γνωρίσματα της τεχνοτροπίας εκτέλεσης, που παρατηρούνται και στο διάκοσμο του Μέρωνα είναι η ζωγραφική διάθεση, η χρήση ζωηρών χρωμάτων, η μπρεσσιονιστική αντίληψη, η έντονη αίσθηση της πλαστικότητας, οι έντονες φωτεινές αντανakλάσεις και η ζωηρή κίνηση ορισμένων μορφών. Ακόμα, γραφικές λεπτομέρειες, όπως η φωλιά των πουλιών στο δέντρο της παράστασης της προσευχής της Άννας παρά το φρέαρ, καθώς και η γυμνή μορφή που στηρίζει στο κεφάλι το διπλό στρόβιλο του φρέατος της ίδιας παράστασης εντάσσονται στο πνεύμα μιας ρεαλιστικότερης αντίληψης που συνηγορούν στην πρόιμη χρονολόγηση της ζωγραφικής του Μέρωνα.

Οι καλλιτεχνικές διεργασίες που σταδιακά πραγματοποιούνται, με τη διείσδυση και διάδοση καλλιτεχνικών ρευμάτων τέχνης από άλλες περιοχές του Βυζαντίου είναι αυτές που θα οδηγήσουν στην Κρητική Σχολή του 16<sup>ου</sup> αιώνα.

#### **2.1.4 Παράγοντες φθοράς των τοιχογραφιών του Ι.Ν της Θεοτόκου του Μέρωνα - Παλαιότερες επεμβάσεις συντήρησης και αποκατάστασης**

Ολόκληρο το εσωτερικό του ναού είχε επικαλυφθεί με ασβεστοκονίαμα και παρέμεινε έτσι για αρκετά χρόνια, εκτός από τις παραστάσεις του θόλου της δυτικής αψίδας και ορισμένων παραστάσεων του ιερού.

Βασικές αιτίες φθοράς ήταν η τριχοειδής αναρρίχηση της υγρασίας που επέφερε κυκλοφορία και κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων και η δράση των όμβριων υδάτων που ενεργοποίησε διαδικασίες διάβρωσης, κυρίως στο βόρειο και κεντρικό κλίτος. Οι καταστροφές στις τοιχογραφίες ήταν πολλές και σε μερικές περιπτώσεις οδήγησαν σε πτώσεις τμημάτων, όπως το κεντρικό τμήμα της Ανάληψης πάνω από το ιερό του μεσαίου κλίτους. Οι σεισμοί είχαν προκαλέσει ρηγματώσεις στο κτίριο, δια μέσου των οποίων το εισερχόμενο νερό που περιείχε διαλυμένα άλατα και δομικά υλικά κατευθυνόταν στις



όμορες επιφάνειες και τα εναπόθετε, ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιούνταν κρυσταλλώσεις αλάτων στο σώμα και την επιφάνεια του κονιάματος.

Μετά την επικάλυψη των τοιχογραφιών με ασβεστόχωμα η εξάτμιση της υγρασίας συντελείται, πλέον, στην νέα επιφάνεια και όχι στη ζωγραφική, με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέου επικαλυπτικού στρώματος δευτερογενή ασβεστίτη, καθιστώντας την απομάκρυνσή του πολύ δύσκολη έως αδύνατη.

Το χειρότερο, όμως, φαινόμενο είναι αυτό που προκλήθηκε από την μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε ένυδρο δισανθρακικό και την αντίστοιχη αύξηση της διαλυτότητάς του, σε συνδυασμό με την αμφίδρομη αντίδραση σταλακτιτοποίησης-σταλαγματιοποίησης. Η διάλυση, δηλαδή, ανθρακικού ασβεστίου από κάποια σημεία των δομικών υλικών και η εναπόθεσή τους σε άλλους τόπους πάνω από την ζωγραφική επιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό είναι καθολικό στο θόλο του βόρειου κλίτους, όπως φαίνεται στην παράσταση από τον Ακάθιστο, «Ζάλην ένδοθεν έχων.»

Σε περικρυσταλλικές περιοχές των διεπιφανειών μεταξύ ζωγραφικού στρώματος και ανθρακικών επικαθίσεων διαπιστώθηκε σε ορισμένους τόπους η ύπαρξη λεπτού στρώματος, πάχους 8-10 μm, που περιέχει, μεταξύ άλλων, ασβεστίτη, χαλαζία, αργίλους και οξείδια του σιδήρου. Η κρούστα αυτή αποτελεί στοιβάδα γήρανσης και προέρχεται από τη συσσώρευση αιωρούμενων σωματιδίων που ενεργοποίησε η υγρασία, και είναι γνωστή με τον όρο ανασκαφική κρούστα, επειδή σχηματίζεται συνήθως στην επιφάνεια των αρχαίων ευρημάτων, που παρέμειναν για μεγάλο χρονικό διάστημα σε περιβάλλον ταφής. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται στην παράσταση «Θεοδρόμον Αστέρα», όπου παρατηρείται σκοτεινό κοκκίνισμα των χρωστικών.

Άλλες περιπτώσεις διάβρωσης λόγω υγρασίας είναι η καολινοποίηση των αστρίων, η διόγκωση των αργίλων, ορυκτολογικές μεταπτώσεις και σειρές διαφόρων αντιδράσεων ανάλογα με τα θερμοδυναμικά δεδομένα και τους συνδυασμούς των αλάτων που μεταφέρει.

Με την ταυτόχρονη παρουσία άλλων δράσεων, όπως π.χ. μηχανικά αίτια, οδήγησαν σε πτώσεις τμημάτων και καθολική απώλεια της ζωγραφικής. Σε κάποια τμήματα του βόρειου τοίχου και του θόλου του, όπως και στη ρίζα του Ιεσσαί στο δυτικό τοίχο του κεντρικού κλίτους διακρίνεται η παρουσία βιολογικών δράσεων.

Το 1978 άρχισε μια σειρά επεμβάσεων συντήρησης-αποκατάστασης από την τότε ενιαία για όλη την Κρήτη 13<sup>η</sup> Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων, οι οποίες

συστηματοποιήθηκαν τη δεκαετία 1985-95. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε αφαίρεση των ασβεστοκονιαμάτων και κάποιων μεταγενέστερων τσιμεντοκονιαμάτων. Στη συνέχεια έλαβαν χώρα επεμβάσεις καθαρισμού στις ζωγραφικές επιφάνειες, με μηχανικές μεθόδους για την απομάκρυνση των βιολογικών επικαθίσεων, των αλάτων αλλά και των ανθρακικών εναποθέσεων, φαινόμενα που σε ορισμένες περιπτώσεις ήταν ιδιαίτερα έντονα και καθολικά. Ακολούθησαν στερεωτικές επεμβάσεις, με στόχο την περιμετρική συγκράτηση της ζωγραφικής επιφάνειας και του υποστρώματος. Έγινε, επίσης, φραγή των αρμών και των ρωγμών με τη χρήση ασβεστοκονιάματος και σε κάποια σημεία, το αποκολλημένο υπόστρωμα στερεώθηκε στον τοίχο.

## **2.2. Φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης (2, 15)**

### **2.2.1 Γενικές αρχές**

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι μια μεγάλη ομάδα οπτικών αναλυτικών τεχνικών, οι οποίες βασίζονται στην αλληλοεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα άτομα ή τα μόρια ενός δείγματος. Διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες α) στις μεθόδους ατομικής φασματοσκοπίας, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων σε διάφορες μορφές της ύλης και, β) στις μεθόδους μοριακής φασματοσκοπίας με τις οποίες μελετάται η δομή των μοριακών ειδών και γίνεται ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των μορίων ενός δείγματος.

Οι κυριότερες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλοεπιδρά με την ύλη (άτομα ή μόρια) και επιφέρει μεταβολές του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι οι εξής: α) απορρόφηση ακτινοβολίας, β) εκπομπή ακτινοβολίας, γ) φωταύγεια (φθορισμός ή φωσφορισμός), δ) σκέδαση ακτινοβολίας. Οι κυριότερες φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης βασίζονται στην απορρόφηση και εκπομπή ακτινοβολίας

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι μια μορφή ενέργειας που έχει ιδιότητες σωματιδίου και κύματος. Για την εξήγηση των φαινομένων απορρόφησης και εκπομπής της ακτινοβολίας από την ύλη επικαλούμαστε τη σωματιδιακή φύση του φωτός, κατά την οποία μια δέσμη φωτός αποτελείται από φωτόνια, των οποίων η ενέργεια είναι κβαντισμένη και ανάλογη με τη συχνότητα της ακτινοβολίας.

Η ενέργεια του κάθε φωτονίου δίνεται από την εξίσωση του Planck:

$$E=h*\nu$$

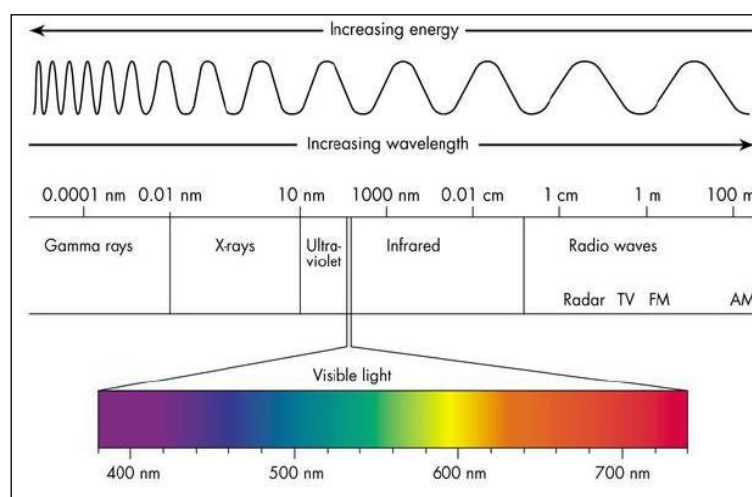
όπου,

$E$  = ενέργεια του φωτονίου σε J (Joule),

$\nu$  = συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε Hz ή cps (κύκλοι ανά δευτερόλεπτο)

$h$  = η σταθερά του Planck=  $6,626*10^{-34}$  J\*s(1)

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που ενδιαφέρει τη Χημεία περιλαμβάνει συχνότητες από 10<sup>10</sup> ως 10<sup>20</sup> Hz, δηλαδή από την περιοχή των ραδιοκυμάτων μέχρι τις ακτίνες γ. Η έκταση αυτής της ακτινοβολίας αναφέρεται ως ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και απεικονίζεται στο Σχήμα 1.



**Σχήμα 1:** Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Οι διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές βασίζονται στις πυρηνικές, μοριακές ή ηλεκτρονιακές μεταβολές που χαρακτηρίζουν κάθε περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και οδηγούν σε μεταβολές στις κβαντισμένες ενεργειακές στάθμες των ατόμων και μορίων. Έτσι, στην ορατή και υπεριώδη περιοχή προκαλείται η διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες, ενώ στην υπέρυθη συμβαίνουν οι δονητικές και περιστροφικές μεταπτώσεις των ατόμων και μορίων. Στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος μετριέται και η σκεδαζόμενη από τα μόρια ακτινοβολία. Επιπλέον, στη περιοχή των μικρό ή ραδιοκυμάτων μετριέται η ενέργεια αναστροφής, το σπιν ενός πυρήνα ατόμου που βρίσκεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο, ενώ στην περιοχή των ακτίνων X και γ προκαλούνται ιοντισμοί και σχάσεις των μορίων.

## **2.2.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (Environmental Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis, ESEM-EDS)**

### **2.2.2.1 Αρχή της μεθόδου**

Ένα από τα πιο ισχυρά και αποτελεσματικά όργανα για τη μελέτη της μικροδομής των υλικών είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης –παραλλαγή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου- το οποίο επιτρέπει την ως και 100.000X μεγεθυμένη απεικόνιση ενός αντικειμένου (δείγματος) και έχει διακριτική ικανότητα της τάξης του nm. Υπάρχουν και άλλα είδη ηλεκτρονικών μικροσκοπίων :ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, ανάκλασης, εκπομπής κ.α.

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία σάρωσης (SEM- Scanning Electron Microscopy) συνθέτει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος, επιτρέποντας την μελέτη της δομής των επιφανειών και παρέχοντας τρισδιάστατες εικόνες υψηλής ανάλυσης. Πλέον, το εύρος εφαρμογών του μικροσκοπίου στην μελέτη των υλικών έχει διευρυνθεί με το συνδυασμό του με κατάλληλο περιφερειακό σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X.

Η λειτουργία του SEM βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας του δείγματος με την υψηλής ενέργειας προσπίπτουσα ακτινοβολία, η οποία εστιάζεται από ένα σύστημα ισχυρών ηλεκτρομαγνητικών μαγνητικών φακών πάνω στο δείγμα. Η πηγή διέγερσης (εκνεφωτής) παράγει ηλεκτρόνια που επιταχύνονται με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού. Όταν αυτά προσπέσουν στην επιφάνεια του δείγματος, παράγεται ένα πλήθος σημάτων: οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, δευτερεύοντα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και φωσφορισμός ακτίνων X. Ο ανιχνευτής συλλέγει τα δευτερεύοντα και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Βέβαια, όταν η γένεση των δευτερευόντων ηλεκτρονίων συμβεί βαθύτερα μέσα στο δείγμα συνήθως απορροφούνται, όπως συμβαίνει και σε πολλά οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Όταν η διέγερση ενός ατόμου του δείγματος γίνεται με την αποδέσμευση ηλεκτρονίου από την εξωτερική του στοιβάδα, η αποδιέγερσή του συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίου, ορισμένου μήκους κύματος, χαρακτηριστικού του ατόμου από το οποίο εκπέμπεται. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως καθοδοφωταύγεια και η συλλογή των εκπεμπόμενων φωτονίων με ειδικό ανιχνευτή,

τοποθετημένο κοντά στην επάνω επιφάνεια του δείγματος, δίνει πληροφορίες που αφορούν τη σύσταση του δείγματος.

Αν η ενέργεια των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης είναι αρκετά μεγάλη ώστε να προκαλέσει διέγερση ατόμου του δείγματος με απελευθέρωση ηλεκτρονίου από εσωτερική στοιβάδα έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας ακτίνων X. Η πιθανότητα γένεσης ακτίνων X με διάφορες ενέργειες από κάποιο στοιχείο καθορίζεται κυρίως από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης αλλά και από τη δυνατότητα αποδιέγερσης του ατόμου με μετάπτωση ηλεκτρονίων από διάφορες ενεργειακές στάθμες. Έτσι έχουμε την εκπομπή των  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta$  κ.λπ. χαρακτηριστικών ακτίνων-X, όταν η αποδιέγερση γίνεται με μετάπτωση ηλεκτρονίου από την LIII στην K στοιβάδα, από την LII στην K, από την M στην K αντίστοιχα κ.λπ.

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Conrad Rontgen και τις ονόμασε ακτίνες X λόγω της άγνωστης προέλευσής τους. Αργότερα αποδείχθηκε ότι πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ μικρότερου μήκους κύματος από την ορατή, που εκπέμπεται από κάθε στοιχείο όταν του προσδοθεί υψηλή ενέργεια.

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

Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων X, ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων, είναι χαρακτηριστική του στοιχείου από το οποίο εκπέμπονται και δίνει πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος με τη μέθοδο της στοιχειομετρικής ανάλυσης ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Analysis, EDS). Ορισμένες από τις εκπεμπόμενες χαρακτηριστικές ακτίνες X απορροφούνται από το άτομο με αποτέλεσμα εκπομπή ηλεκτρονίου από εξωτερική στοιβάδα, γνωστού ως ηλεκτρονίου Auger.

Η παρατήρηση με το μικροσκόπιο μιας πολύ μικρής περιοχής ενός δείγματος και η ταυτόχρονη στοιχειομετρική της ανάλυση ονομάζεται μικροανάλυση. Όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα, ο χώρος μέσα στον οποίο δημιουργούνται ακτίνες X ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης

Οι ακτίνες X που παράγονται είναι γενικά δύο ειδών. Ακτίνες χαμηλής ενέργειας και ακτίνες υψηλής ενέργειας. Οι ακτίνες χαμηλής ενέργειας απορροφούνται από το υλικό ενώ οι ακτίνες υψηλής ενέργειας είναι αυτές που θα συλλεγούν για την ανάλυση. Ο όγκος αλληλεπίδρασης είναι της τάξης των  $\mu\text{m}^3$  και είναι ο μεγαλύτερος όγκος από τον οποίο μπορεί να γίνει μικροανάλυση με ακτίνες X. Σήμερα με τις νέες τεχνικές επιτυγχάνεται ανάλυση σε διατομές της τάξης των 10Å.

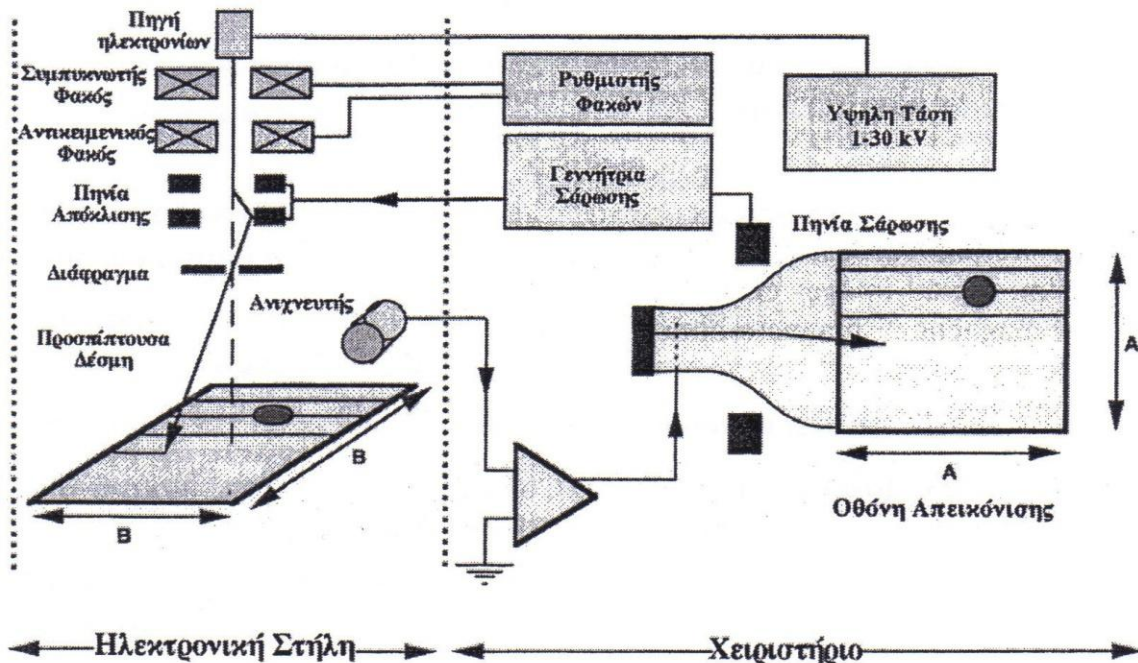
Οι ακτίνες X που εκπέμπονται είναι επίσης δύο ειδών. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X συλλέγονται με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή, που συνήθως είναι τοποθετημένος κοντά στο δείγμα. Στη συνέχεια μετά από επεξεργασία, κατασκευάζεται το διάγραμμα της έντασης για κάθε τιμή της ενέργειας. Το διάγραμμα έντασης - ενέργειας ονομάζεται φάσμα της ακτινοβολίας X. Το φάσμα αποτελείται από ορισμένες περιοχές με απότομες κορυφές, που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ενεργειακές "γραμμές" κάθε στοιχείου του δείγματος και οι οποίες χρησιμοποιούνται για την ανάλυση. Οι συνεχείς ακτίνες X καλύπτουν ένα μεγάλο ενεργειακό φάσμα, είναι μικρής έντασης και δε μεταφέρουν καμία χρήσιμη πληροφορία για το υλικό. Στο φάσμα των ακτίνων X απεικονίζεται το υπόβαθρο, που είναι μια συνεχής λευκή ακτινοβολία η οποία διεθνώς ονομάζεται Bremsstrahlung και θεωρείται ως θόρυβος. Τα φάσματα εκπομπής ακτίνων X έχουν σε σύγκριση με τα οπτικά φάσματα το πλεονέκτημα μιας πιο απλής δομής.

Η αρχή λειτουργίας της μικροσκοπίας σάρωσης βασίζεται στη χρήση ενός διερευνητή – αισθητήρα (probe), ο οποίος καλείται με κάποια φυσική διεργασία να διεγείρει την κατάλληλη πληροφορία από κάθε στοιχείο της επιφάνειας και ακολούθως ο αρμόδιος ανιχνευτής – καταγραφέας να τη συλλέξει. Στην περίπτωση της Σαρωτικής Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (Scanning Electron Microscopy, SEM) ο διερευνητής – αισθητήρας είναι μια δέσμη ηλεκτρονίων και ο ανιχνευτής συλλέγει τα προϊόντα της αλληλεπίδρασης της δέσμης με την επιφάνεια. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Ακόμη, εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Στο μικροσκόπιο SEM υπάρχουν δυο διακριτά θεμελιώδη τμήματα τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα. 2.14:

1. Το τμήμα της ηλεκτρονικής στήλης και

2. Το τμήμα ελέγχου, επεξεργασίας και απεικόνισης των σημάτων. Ρυθμίζει τη σάρωση της επιφάνειας και την εμφάνιση της τελικής πληροφορίας.



Εικόνα 2.14: Σχηματική παράσταση ενός σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Επισημαίνονται τα δυο θεμελιώδη τμήματα.

### 2.2.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR)

#### 2.2.3.1 Εισαγωγή στην Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

Η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας υπερύθρου τοποθετείται στις αρχές του 1903, όταν ο W.Coblentz άρχισε την πειραματική μέτρηση των φασμάτων απορρόφησης καθαρών ουσιών. Από το 1930 αποτελεί βασική μέθοδο ταυτοποίησης οργανικών κυρίως αλλά και ανόργανων ενώσεων.

Η υπέρυθη περιοχή του φάσματος εκτείνεται μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,8-300 m και διακρίνεται σε τρεις περιοχές α) το εγγύς IR (800nm με 2,5μm), β) το κύριο IR (2,5μm έως 50μm) και γ) το άπω IR (50μm έως 1000μm). Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου

προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διάφορων ενεργειακών σταθμών δονήσεως και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι μόνον αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μία διαρκή διπολική ροπή, όπως στα μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα, π.χ στα μόρια CO, HCl, NO ή στα μόρια (ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό πχ -C-C, -C—C-), όπου αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής διαδικασίας.

Γενικά, το φάσμα υπέρυθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση, για τη διαλεύκανση της δομής μιας ένωσης. Παράλληλα, επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, προκύπτουν από το IR φάσμα πληροφορίες και ως προς τη συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα δείγμα, συγκρίνοντας το βάθος μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης προς το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του προς ανάλυση συστατικού.

Η ποσοτική έκφραση της απορρόφησης δίνεται από το **νόμο LAMBERT-BEER**, ο οποίος ορίζει τη σχέση μεταξύ της ελάττωσης της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και της συγκέντρωσης του αναλύτη, μέσα από τον οποίο διέρχεται η ακτινοβολία,

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

$$A = e \cdot l \cdot c$$

όπου,

A = η απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα

I<sub>0</sub> = ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

I = μειωμένη ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T = I/I<sub>0</sub> = διαπερατότητα (%) που δηλώνει το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα

c = συγκέντρωση της απορροφούσας ουσίας (mol/l)

b = πάχος της κυψελίδας (cm)

e = μοριακή απορροφητικότητα ή μοριακός συντελεστής απόσβεσης( l/molcm)

e = f (λ, διαλύτη, μορίου)



### 2.2.3.2 Φάσματα δόνησης πολυατομικών μορίων

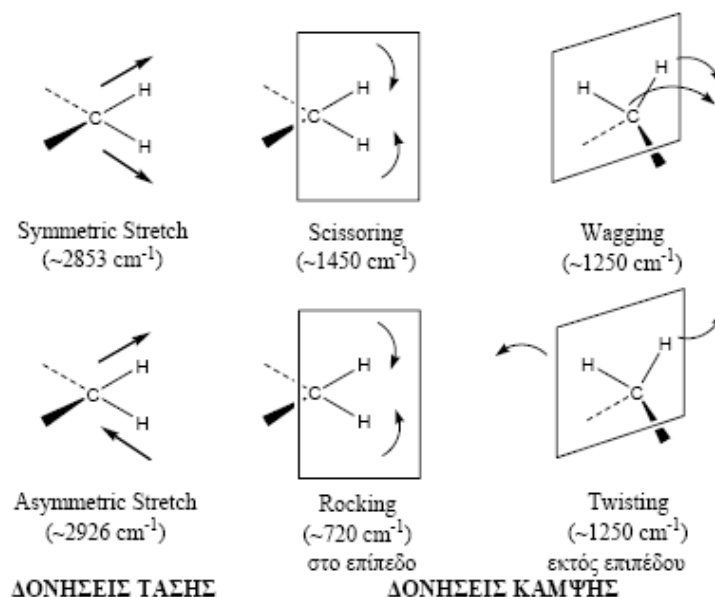
Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες δόνησης των ατόμων:

1) Οι δονήσεις τάσεως ή εκτατικές (stretching vibrations). Στις δονήσεις τάσεως, η δόνηση γίνεται κατά μήκος του χημικού δεσμού που συνδέει τα δονούμενα άτομα και αλλάζει η μεταξύ τους απόσταση. Η δόνηση μπορεί να είναι συμμετρική, όπου συμπίπτουν τα κέντρα θετικού και αρνητικού φορτίου σε κάθε δονητική θέση, ή ασύμμετρη. Οι δονήσεις τάσεως απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψεως.

2) Οι δονήσεις κάμψεως (bending vibrations). Στις δονήσεις κάμψεως, μεταβάλλεται συνεχώς η γωνία μεταξύ δύο δεσμών. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται:

- Οι δονήσεις σείσης (waging vibrations) παράγονται όταν μία μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
- Οι δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας.
- Οι δονήσεις συστροφής (twisting vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.
- Οι δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring vibrations) παράγονται όταν δύο μη συνδεδεμένα άτομα κινούνται μπρος πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.

Έτσι, αν περάσουν από ένα δείγμα διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας θα εμφανιστούν στο φάσμα υπέρυθρου μια σειρά από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στους ανωτέρω τρόπους δόνησης. Ανάλογα με το είδος του χημικού είδους (αλκοόλες, μεθυλενική ομάδα, αλκάνια κλπ) θα εμφανιστεί ζώνη απορρόφησης και σε διαφορετική συχνότητα. Η ερμηνεία φασμάτων θα δώσει πληροφορίες για τη φύση των ατόμων στο μόριο, τη διάταξη τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν. Δίνει ουσιαστικά το δακτυλικό αποτύπωμα του μορίου. Οι κυριότερες δονήσεις που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση ενός μορίου είναι οι δονήσεις τάσης, κάμψης και ψαλιδισμού.



**Εικόνα 2.15:** Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών στις περιοχές απορρόφησης στο υπέρυθρο τμήμα.

Οι ενεργειακές μεταβολές στις στάθμες περιστροφής είναι επίσης κβαντισμένες, αλλά πολύ μικρών ενεργειακών διαφορών μεταξύ τους. Έτσι, τα φάσματα περιστροφών μπορούν να παρατηρηθούν μόνο όταν το δείγμα βρίσκεται στην αέρια κατάσταση, ενώ στην υγρή φάση ενώνονται οι λεπτές ζώνες απορρόφησης, λόγω περιστροφής, σε μια φαρδιά ζώνη απορρόφησης, που αντιστοιχεί στο φάσμα δόνησης της ουσίας. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο με ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου.

Ο θεωρητικός αριθμός των δονήσεων εξαρτάται από τον αριθμό ατόμων και τη γεωμετρία του μορίου. Ένα μη γραμμικό μόριο  $N$  ατόμων έχει τη δυνατότητα  $3N-6$  δονήσεων, ενώ ένα γραμμικό  $N$  ατόμων έχει τη δυνατότητα  $3N-5$  δονήσεων. Στην πράξη, όμως, ο αριθμός των παρατηρούμενων ταινιών στο φάσμα υπέρυθρου διαφέρει από το θεωρητικό λόγω μιας σειράς παραγόντων.

### 2.2.3.3 Οργανολογία

Υπάρχουν 3 είδη φασματόμετρων απορρόφησης υπέρυθρου:

1) όργανα διασποράς (dispersive IR) με φράγμα διασποράς της ακτινοβολίας, που χρησιμοποιούνται κυρίως για ποιοτικές μετρήσεις,

2) μη διασπείροντα φασματόμετρα IR (non-dispersive IR) τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως για τον ποσοτικό προσδιορισμό και την παρακολούθηση αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα και

3) φασματόμετρα IR μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared, FTIR), που διαθέτουν συμβολόμετρο αντί φράγματος και είναι κατάλληλα για ποιοτικές και ποσοτικές μετρήσεις.

### **2.2.3.3.1 Φασματόμετρα IR μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectrometers, FTIR)**

Τα φασματόμετρα FTIR εμφανίστηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970. Είναι φασματόμετρα απλής δέσμης που δεν έχουν μονοχρωμάτορα φράγματα, αλλά χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο (interferometer) τύπου Michelson, που τοποθετείται μεταξύ της πηγής και του δείγματος. Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε έναν διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητάς του δημιουργούνται δύο δέσμες από τις οποίες η μία προσκρούει σε ένα σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται σε ένα κινητό κάτοπτρο, του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά ολίγα mm από το διαχωριστή δέσμης. Οι δύο αυτές δέσμες ενώνονται κατόπιν, διασχίζουν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή.

Αυτό είναι ένα πολυπλεκτικό φαινόμενο (multiplexing) φαινόμενο που εμφανίζεται για την παρακολούθηση περισσότερων του ενός οπτικών σημάτων. Το σπουδαιότερο εξάρτημα του συμβολόμετρου Michelson είναι το κινητό κάτοπτρο που ταλαντώνεται με το χρόνο, έτσι ώστε μια φορά η εξερχόμενη δέσμη να είναι ίδια με την εισερχόμενη (σε φάση) και μια εκτός φάσης. Το σήμα που εξέρχεται καταγράφεται ως συμβολόγραμμα  $I=f(\delta)$  όπου:

$I$  = ένταση σήματος εξόδου του ανιχνευτή

$\delta$  = διαφορά φάσης μεταξύ των δύο δεσμίδων.

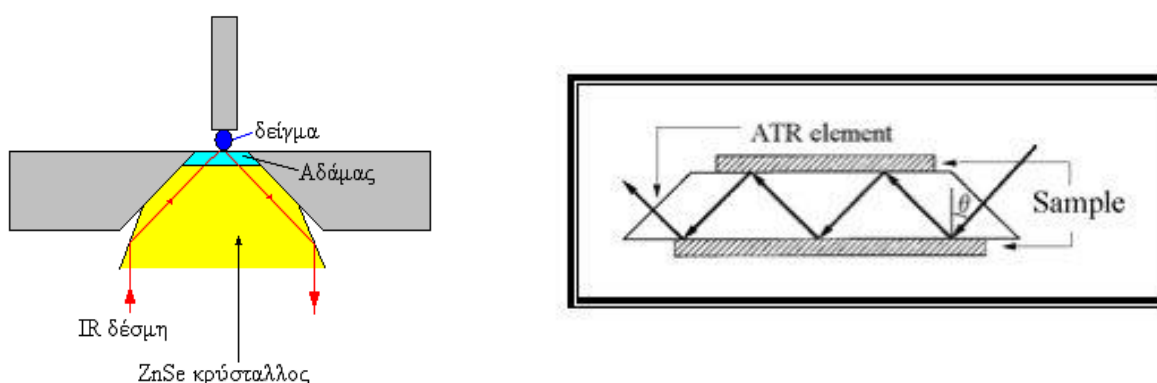
Το συμβολόγραμμα έχει την εξής μοναδική ιδιότητα ότι κάθε σημείο του (που είναι συνάρτηση της θέσης του κινούμενου κατόπτρου) δίνει πληροφορίες ταυτόχρονα για όλες τις επιμέρους IR συχνότητες. Το σήμα αυτό μπορεί να μετρηθεί ταχύτατα σε ελάχιστα

δευτερόλεπτα. Με τη βοήθεια ενός λέιζερ HeNe μετريέται επακριβώς η θέση του κινούμενου κατόπτρου.

Για την αποκωδικοποίηση των συμβολογραμμάτων και μετατροπή τους σε συμβατικά φάσματα IR (διαπερατότητα T% η ένταση της εξερχόμενης από τον ανιχνευτή ακτινοβολίας I έναντι κυματάριθμου  $\nu$ , χρησιμοποιείται ο μαθηματικός μετασχηματισμός Fourier.

### 2.2.3.3.2 Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR)

Μια παραλλαγή του φασματοφωτόμετρου FTIR αφορά στην προσθήκη εξαρτήματος μελέτης των δειγμάτων με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR), σύμφωνα με την οποία η δέσμη της ακτινοβολίας, μέσω κρυστάλλων  $5\text{ZnSe}$ , προσπίπτει στο δείγμα (Σχήμα 2). Η υπέρυθη ακτινοβολία διαπερνά το δείγμα με γωνία  $45^\circ$  και μετά από πολλαπλές διαδοχικές ολικές ανακλάσεις διατρέχει το δείγμα. Αποτέλεσμα των πολλαπλών ανακλάσεων είναι η αύξηση του λόγου του σήματος προς τον θόρυβο και επομένως η αύξηση της έντασης των ταινιών του φάσματος ακόμα και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Για την επίτευξη καλής επαφής του δείγματος χρησιμοποιείται κατάλληλος εξοπλισμός που πιέζει το δείγμα πάνω στον κρύσταλλο.



**Σχήμα 2:** Σχηματική παράσταση της διαδρομής της δέσμης στην ATR ανάλυση.

Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι απαιτείται απειροελάχιστη ποσότητα δείγματος και μηδενική επεξεργασία αυτού, όπως ομογενοποίηση για το σχηματισμό δισκίου του δείγματος με σκόνη KBr, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό αφού η μελέτη ιστορικών έργων καθιστά απαγορευτική τη δειγματοληψία.

## **3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **3.1 Σκοπός**

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι ο μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και ταυτοποίηση των πιγμένων σε ιστορικές τοιχογραφίες με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε ο τοιχογραφικός διάκοσμος του Ι.Ν. της Θεοτόκου του Μέρωνα Αμαρίου (14<sup>ος</sup> αιώνας μ.Χ.). Λόγω της μεγάλης ιστορικής και αρχαιολογικής αξίας των τοιχογραφιών αυτών επετράπη από την 28<sup>η</sup> Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων (ΕΒΑ) Ρεθύμνου του Υπουργείου Πολιτισμού και Τουρισμού περιορισμένη δειγματοληψία (μεγέθους της τάξης του 1-2 χιλιοστών).

Για τη μελέτη αυτή εφαρμόστηκαν οι αναλυτικές μέθοδοι της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ (ESEM-EDX) και της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR), με στόχο την ανάλυση της στοιχειακής σύστασης και το χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των πιγμένων των ληφθέντων δειγμάτων. Η επιλογή των μεθόδων έγινε με βάση το πολύ μικρό μέγεθος των δειγμάτων.

### **3.2 Δειγματοληψία**

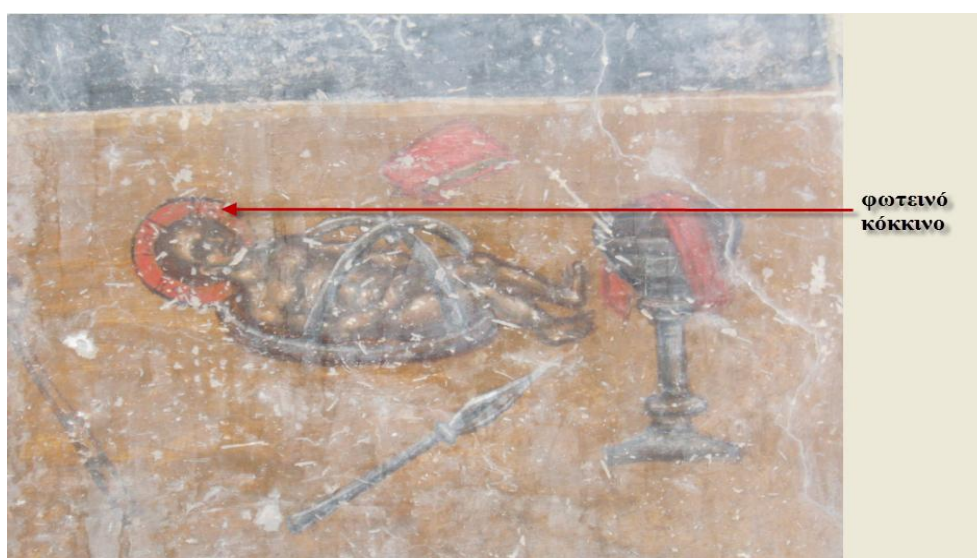
Για την μελέτη αυτή και υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση του κ. Μιχάλη Τρουλλινού, Συντηρητή Αρχαιοτήτων και Προϊστάμενου Συντήρησης της 28<sup>ης</sup> ΕΒΑ Ρεθύμνου, ελήφθησαν συνολικά 7 δείγματα από τον ναό, μεγέθους 1-2 χιλιοστών. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε τα δείγματα να είναι αντιπροσωπευτικά σχετικά με τις χρωματικές εντυπώσεις που εμφανίζουν οι τοιχογραφίες και τα οποία φέρουν τις εξής αποχρώσεις: κεραμιδί-κόκκινο, φωτεινό κόκκινο, κίτρινο, σκούρο καφέ-μπορντό, μαύρο, λευκό και πράσινο.

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα τμήματα των τοιχογραφιών που μελετήθηκαν και τα σημεία στα οποία διενεργήθηκε δειγματοληψία.

### 3.2.1 Σπαράγματα τοιχογραφιών του Ι.Ν. της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου

Στις Εικόνες 3.1 – 3.3 παρουσιάζονται οι τοιχογραφίες του Ι.Ν της Θεοτόκου του Μέρωνα Αμαρίου, από τις οποίες λήφθηκαν τα δείγματα (M1-M7) που μελετήθηκαν. Στις εικόνες αυτές υποδεικνύονται επίσης με βέλη τα σημεία δειγματοληψίας, καθώς και η αντίστοιχη χρωματική εντύπωση που εμφανίζει κάθε δείγμα.

Στην Εικόνα 3.1 απεικονίζεται ο Μελισμός και αποτελεί τμήμα του τοιχογραφικού διακόσμου που συναντάται στο εσωτερικό του Ιερού Βήματος του Ναού. Από την τοιχογραφία αυτή λήφθηκε το δείγμα M2 φωτεινής κόκκινης χρωματικής εντύπωσης.



**Εικόνα 3.1:** Τμήμα του τοιχογραφικού διακόσμου με την παράσταση του Μελισμού στο εσωτερικό του Ιερού Βήματος του Ι.Ν. της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου. (Φωτ. Ε. Χειλάκου)

Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζεται η τοιχογραφία που κοσμεί το τύμπανο του τοίχου του βορειοδυτικού τόξου του Ναού, όπου εικονίζεται το οικόσημο των Καλλέργηδων. Από την τοιχογραφία αυτή λήφθηκαν τα δείγματα M4, M1, M5 και M7 που εμφανίζουν σκούρο καφέ - μπορντό, κεραμιδί- κόκκινο, μαύρο και λευκό χρώμα, αντίστοιχα.

Τέλος, στην Εικόνα 3.3 παρουσιάζεται τμήμα του τοιχογραφικού διακόσμου που συναντάται στο δυτικό τοίχο του βόρειου κλίτους του Ναού, και στο οποίο αναπαρίσταται η Κοίμηση της Θεοτόκου. Από την τοιχογραφία αυτή λήφθηκαν τα δείγματα M3 και M6 κίτρινης και πράσινης χρωματικής εντύπωσης, αντίστοιχα.





**Εικόνα 3.2:** Τμήμα του τοιχογραφικού διακόσμου στο τύμπανο του τοίχου του βορειοδυτικού τόξου του Ι.Ν της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου. Εικονίζεται το οικόσημο των Καλλέργηδων. (Φωτ. Ε.Χειλάκου)



**Εικόνα 3.3:** Τμήμα του τοιχογραφικού διακόσμου στο δυτικό τοίχο του βόρειου κλίτους του Ι.Ν της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου. Αναπαρίσταται η Κοίμηση της Θεοτόκου. (Φωτ. Ε. Χειλάκου)

Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα προαναφερθέντα δείγματα και οι αντίστοιχες χρωματικές εντυπώσεις που εμφανίζουν.

**Πίνακας 1:** Συγκεντρωτικός πίνακας δειγμάτων που λήφθηκαν από τοιχογραφίες του Ι.Ν της Θεοτόκου στο Μέρινα Αμαρίου.

<b>Αρ. Δείγματος</b>	<b>Περιγραφή</b>	<b>Χρώμα</b>
<b>M1</b>	Σπάραγμα τοιχογραφίας με το οικόσημο των Καλλέργηδων	<b>Κεραμιδί-κόκκινο</b>
<b>M2</b>	Σπάραγμα τοιχογραφίας με τον Μελισμό	<b>Φωτεινό κόκκινο</b>
<b>M3</b>	Σπάραγμα τοιχογραφίας με την Κοίμηση της Θεοτόκου	<b>Κίτρινο</b>
<b>M4</b>	Σπάραγμα τοιχογραφίας με το οικόσημο των Καλλέργηδων	<b>Σκούρο καφέ-μπορντό</b>
<b>M5</b>	Σπάραγμα τοιχογραφίας με το οικόσημο των Καλλέργηδων	<b>Μαύρο</b>
<b>M6</b>	Σπάραγμα τοιχογραφίας με την Κοίμηση της Θεοτόκου	<b>Πράσινο</b>
<b>M7</b>	Σπάραγμα τοιχογραφίας με το οικόσημο των Καλλέργηδων	<b>Λευκό</b>



### 3.3 Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Ανάλυσης

#### 3.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (ESEM-EDX) - Εξοπλισμός

Για τη στοιχειακή ανάλυση των πιγμένων των ληφθέντων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), Quanta 200 της εταιρείας FEI, συνδυασμένο με φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (EDX) του ίδιου οίκου (Εικόνα 3.4).

Το Quanta 200 παρέχει τη δυνατότητα εξέτασης των δειγμάτων ως έχουν, χωρίς να απαιτείτε η επικάλυψή τους με άνθρακα ή χρυσό. Επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες των 100.000 με διακριτική ικανότητα 6 nm. Χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου σαν πηγή ηλεκτρονίων και ανήκει στα σύγχρονα συστήματα, τα οποία μπορούν να λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης όσον αφορά στον θάλαμο του δείγματος, υψηλού κενού, χαμηλού κενού και περιβάλλοντος, προκειμένου να αντιμετωπίζει ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων.[2]



Εικόνα 3.4: Τροφοδοσία SEM σε λειτουργία

Το Quanta 200 διαθέτει:

- Δύο δειγματοφορείς, έναν διαμέτρου 2 cm και έναν διαμέτρου 5cm, των οποίων η κίνηση κατά  $x,y,z$  ελέγχεται ηλεκτρονικά.
- Τρεις διαφορετικούς ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons, SE), έναν για κάθε διαφορετικό τρόπο λειτουργίας κενού, Everhart-Thornley Detector (ETD), Large Field Detector (LFD) και Gaseous Electron Detector

(GED), έναν ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (backscattered electrons, BSE) που ονομάζεται ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης Solid State Electron Detector (SSD), καθώς και ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτινών X (EDX)

- Οθόνη τεσσάρων πλαισίων, στα οποία παρακολουθούνται ταυτόχρονα και παρουσιάζονται ξεχωριστά σε κάθε πλαίσιο η επιφάνεια του δείγματος από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE), η κατανομή των φάσεων από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), μια μεικτή εικόνα μορφολογίας και κατανομής φάσεων (mix) και «ζωντανή εικόνα από τον θάλαμο του δείγματος μέσω κάμερας.

Παράλληλα, υπάρχει δεύτερος υπολογιστής με ξεχωριστή οθόνη, στην οποία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ακτινανάλυσης με το λογισμικό EDX Genesis. Υπάρχει η δυνατότητα στοιχειακής χημικής ανάλυσης σε ένα σημείο του δείγματος (spot analysis), οπότε προκύπτουν φάσματα της κλασσικής μορφής, αλλά και η δυνατότητα στοιχειακής απεικόνισης (mapping) ευρύτερης περιοχής. Στη δεύτερη περίπτωση, η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή ακτινών X που φτάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου παρουσιάζεται εν είδη χάρτου κατανομής των διαφόρων στοιχείων. Σχετικά με το εμβαδό της εκάστοτε ανάλυσης επιφάνειας, αυτό είναι της τάξης μερικών τετραγωνικών mm και αποτελεί συνάρτηση της μεγέθυνσης της αντίστοιχης εικόνας και της απόστασης εργασίας (working distance) στην οποία λαμβάνεται.[2]

### **3.3.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR) - Εξοπλισμός**

Για την μελέτη της μοριακής δομής των πιγμένων των ληφθέντων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR), Nicolet 6700 thermoscientific του οίκου Thermo Electron Corporation, με διακριτική ικανότητα  $4\text{ cm}^{-1}$  (Εικόνα 3.5)



**Εικόνα 3.5:** Φασματόμετρο Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR), Nicolet 6700 thermoscientific, με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR).

Ιδιαίτερα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης ATR (Attenuated Total Reflectance), οπότε τα δείγματα δεν υπέστησαν καμία επεξεργασία, ούτε ομογενοποιήθηκαν ώστε να σχηματιστούν δισκία του δείγματος με σκόνη KBr. Το κάθε FTIR φάσμα προέκυπτε από τον μέσο όρο 120 φασμάτων (scans), αν και το φάσμα δεν παρουσίαζε μεταβολές με μικρότερο αριθμό σαρώσεων. Επίσης, υπήρχε η διαδικασία επιλογής των θέσεων λήψης φασμάτων.[2]

### 3.3.3 Διεξαγωγή μετρήσεων

Τα δείγματα M1-M6 εξετάστηκαν αρχικά με SEM για τη διερεύνηση της μορφολογίας και μικροδομής των χρωστικών καθώς και για τον εντοπισμό περιοχών και σημείων που περιείχαν σημαντικές πληροφορίες για την χημική σύστασή τους. Υπήρξε η δυνατότητα λήψης δύο ειδών εικόνων, με μεγεθύνσεις έως 400X: α) εικόνα SE από τον ανιχνευτή ETD δευτερογενών ηλεκτρονίων, που απεικονίζει τη μορφολογία του δείγματος και β) εικόνα BSE από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που απεικονίζει τη κατανομή των φάσεων του δείγματος.

Η χημική στοιχειακή ανάλυση των πιγμένων των δειγμάτων έγινε με ανιχνευτή EDX, με χρήση σημειακής ανάλυσης (spot analysis) σε επιλεγμένα σημεία και ανάλυσης ευρύτερης περιοχής (mapping) για όλη την εικόνα. Υπήρξε η δυνατότητα μεγεθύνσεων 50X, 100X, 200X, 400X. Η απόσταση εργασίας (working distance) ήταν περίπου ίση με 11mm και τα αντίστοιχα εμβαδά της εκάστοτε ανάλυσης επιφάνειας τους ήταν περίπου  $6.4 \text{ mm}^2$ ,  $1.6 \text{ mm}^2$ ,  $0.4 \text{ mm}^2$  και  $0.1 \text{ mm}^2$ . Λόγω της δυνατότητας μη επικάλυψης του

δείγματος με άνθρακα, τα ίδια δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση τους με ATR-FTIR.

Στη συνέχεια, έγινε ανάλυση των δειγμάτων M1, M3, M4, M5, M6 και M7 με ATR-FTIR φασματοσκοπία, όπου καταγράφηκαν τα φάσματα στην περιοχή του μέσου υπερύθρου μεταξύ 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Η διακριτική ικανότητα του οργάνου ήταν 4  $\text{cm}^{-1}$  και κάθε τελικό φάσμα προέκυπτε από τον μέσο όρο 120 σαρώσεων (scans). Το χρησιμοποιούμενο φασματοφωτόμετρο παρείχε την δυνατότητα μη ομογενοποίησης των δειγμάτων με φορέα KBr. Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό πρόγραμμα Omnic, που έφερε το φασματοφωτόμετρο

## **4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

### **4.1 Αποτελέσματα ESEM-EDX και ATR-FTIR αναλύσεων των ληφθέντων δειγμάτων από τις τοιχογραφίες του Ι.Ν. της Θεοτόκου στο Μέρωνα Αμαρίου**

Στη συνέχεια παρουσιάζονται για το κάθε δείγμα της κάθε χρωματικής εντύπωσης, οι εικόνες που λήφθηκαν από την εξέτασή τους με SEM, καθώς και τα αποτελέσματα των στοιχειακών χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της μεθόδου EDX, είτε με σάρωση περιοχής του δείγματος (mapping) είτε με επιλογή συγκεκριμένων σημείων (spot analysis). Επιπλέον παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ATR-FTIR φασματοσκοπική ανάλυσή τους.

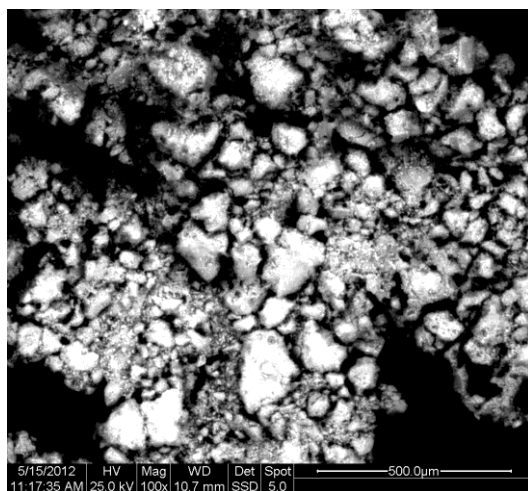
#### **4.1.1 Κόκκινες χρωματικές εντυπώσεις**

##### **4.1.1.1 Κεραμιδί-κόκκινη χρωματική εντύπωση (Δείγμα M1)**

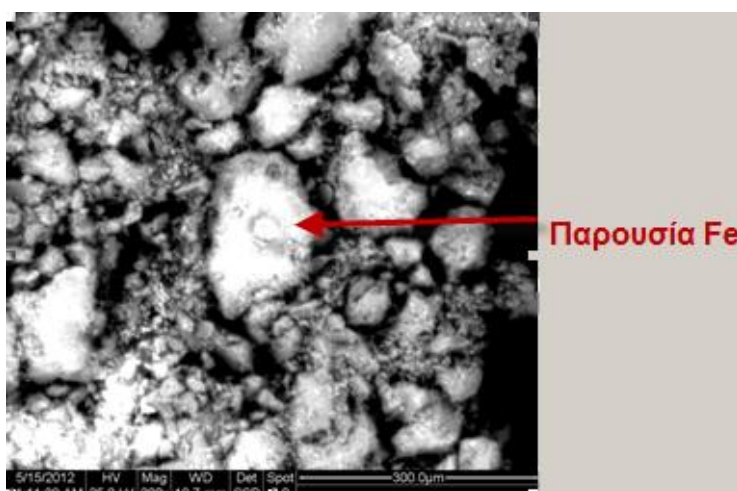
##### **4.1.1.1.1 Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M1 κεραμιδί-κόκκινου χρώματος**

Στα Σχήματα 4.1 - 4.3 παρουσιάζονται οι εικόνες που λήφθηκαν από τη SEM μικροσκοπική ανάλυση του δείγματος M1 κεραμιδί-κόκκινου χρώματος, όπου αποτυπώνεται η μικροδομή της χρωστικής σε μεγεθύνσεις 100X, 200X, 400X, αντίστοιχα. Η ανάλυση του δείγματος έδειξε ότι υπάρχουν περιοχές με μεγάλες συγκεντρώσεις σιδήρου Fe (Σχ. 4.2), προφανώς λόγω της παρουσίας στο πιγμέντο  $Fe_2O_3$ .

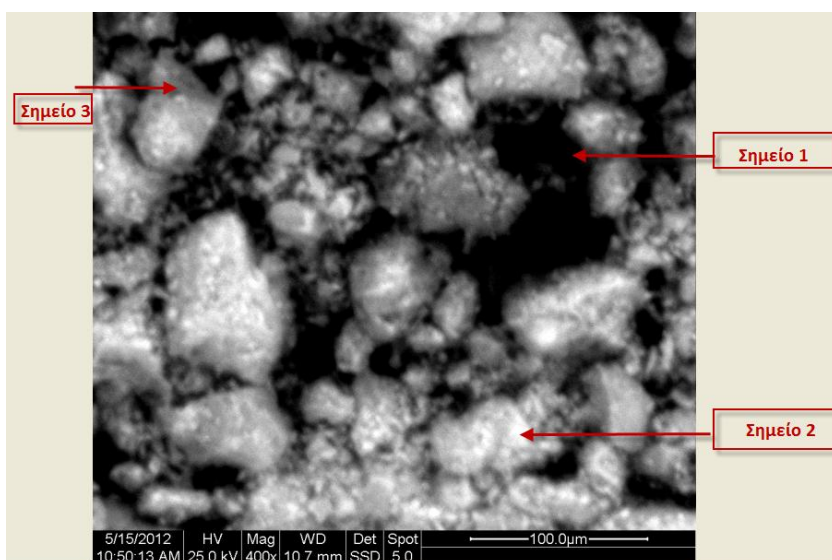
Για το δείγμα M1 έγιναν δύο σαρώσεις περιοχής με EDX (Σχήματα 4.1 και 4.2) και 3 σημειακές στοιχειακές αναλύσεις, όπως υποδεικνύεται στο Σχήμα 4.3 (βλ. βέλη). Τα αντίστοιχα φάσματα που προέκυψαν από τις EDX αναλύσεις παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.4 - 4.8. Στον συγκεντρωτικό Πίνακα 2 παρέχεται η ποσοστιαία στοιχειακή ανάλυση όλων των συστατικών του δείγματος M1.



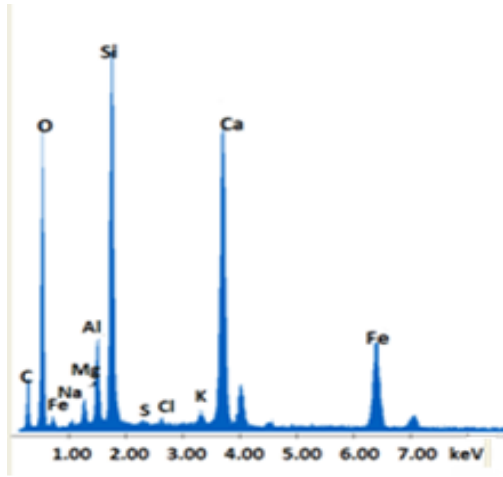
**Σχήμα 4.1 :** SEM εικόνα του δείγματος M1 κεραμιδι-κόκκινου χρώματος. Μεγέθυνση 100X.



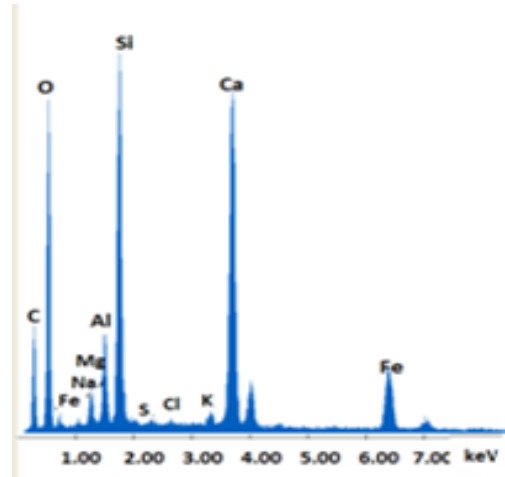
**Σχήμα 4.2:** SEM εικόνα του δείγματος M1 κεραμιδι-κόκκινου χρώματος. Μεγέθυνση 200X.



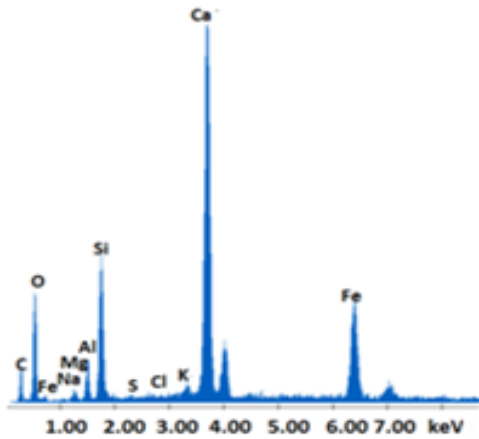
**Σχήμα 4.3:** SEM εικόνα του δείγματος M1 κεραμιδι-κόκκινου χρώματος. Μεγέθυνση 400X. Υποδεικνύονται με βέλη τα σημεία στα οποία έγινε EDX στοιχειακή ανάλυση.



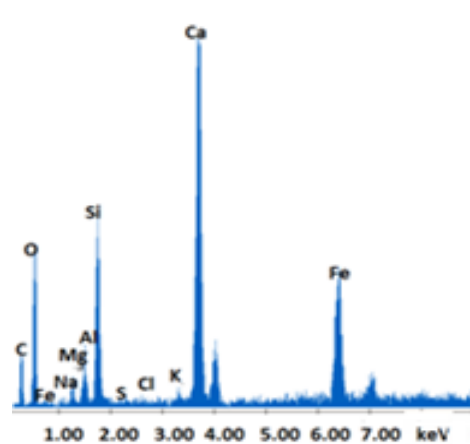
**Σχήμα 4.4:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M1 στην περιοχή σάρωσης 1 (*mapping 1*).



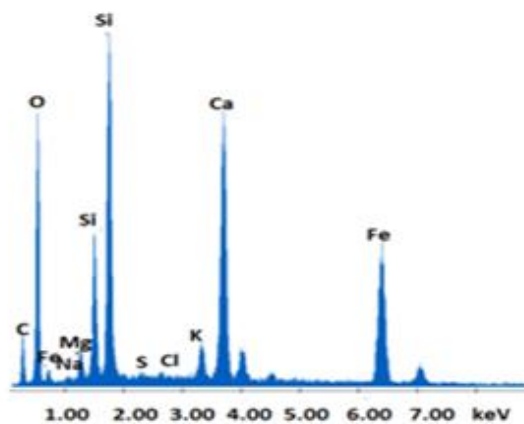
**Σχήμα 4.5:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M1 στην περιοχή σάρωσης 2 (*mapping 2*).



**Σχήμα 4.6:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M1 στο Σημείο 1.



**Σχήμα 4.7:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M1 στο Σημείο 2.



**Σχήμα 4.8:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M1 στο Σημείο 3.

**Πίνακας 2:** EDX χημική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος M1 κεραμιδι-κόκκινου χρώματος (Wt%)

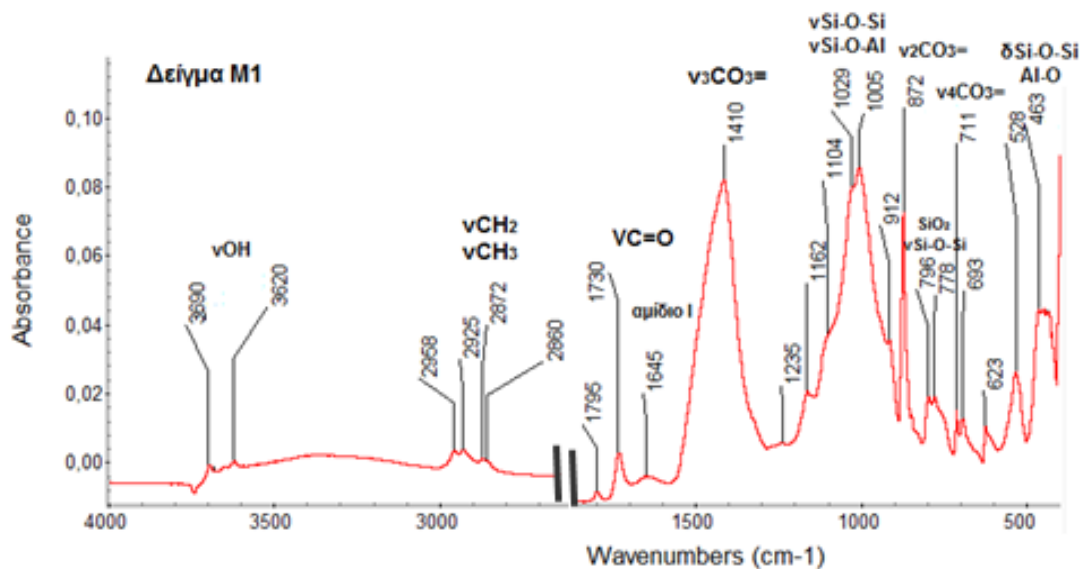
<i>Στοιχείο (Element)</i>	<i>Σάρωση περιοχής 1 (mapping1)</i>	<i>Σάρωση περιοχής 2 (mapping 2)</i>	<i>Σημείο 1</i>	<i>Σημείο 2</i>	<i>Σημείο 3</i>
<b>C</b>	12.69	18.12	9.81	14.17	11.62
<b>O</b>	43.14	45.21	34.11	35.48	39.51
<b>Mg</b>	1.36	1.39	1.02	1.59	1.59
<b>Al</b>	3.04	2.71	2.37	2.26	5.28
<b>Si</b>	14.54	11.87	8.64	8.16	13.75
<b>K</b>	0.60	0.52	0.85	0.55	1.54
<b>S</b>	0.16	0.17	0.15	0.16	0.19
<b>Ca</b>	14.26	13.58	26.74	20.33	12.02
<b>Fe</b>	9.52	5.97	15.76	16.54	13.89
<b>Cl</b>	0.25	0.18	0.27	0.24	0.26
<b>Na</b>	0.45	0.28	0.29	0.52	0.35
<b>Tot.</b>	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Από τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων (Σχ. 4.4 - 4.8, Πίνακας 2) παρατηρείται η αυξημένη συγκέντρωση ασβεστίου Ca (12.02%-26.74%) στο δείγμα που συνεπάγεται την παρουσία ανθρακικού ασβεστίου CaCO<sub>3</sub>. Ανιχνεύτηκαν, επίσης, υψηλές περιεκτικότητες σε πυρίτιο Si (8.16% - 14.54%) και χαμηλότερες σε αργίλιο Al (2.26% - 5.28%), γεγονός που μαρτυρά την ύπαρξη αργιλοπυριτικών ενώσεων. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις σιδήρου Fe που προσδιορίστηκαν τόσο από τις σημειακές αναλύσεις (13.89 %- 16.54%) όσο και από τις αναλύσεις ευρύτερης περιοχής (5.97% - 9.52%), δηλώνουν την χρήση οξειδίου του σιδήρου **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, ως βασικό συστατικό του πιγμέντου που προσδίδει το κόκκινο χρώμα. Σε συνδυασμό με την παρουσία αργιλοπυριτικών ενώσεων πιθανόν υπό την μορφή καολινίτη Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>, **συμπεραίνουμε ότι χρησιμοποιήθηκε κόκκινη όχρα με κύριο συστατικό τον αιματίτη για την απόδοση της κεραμιδι - κόκκινης απόχρωσης [2, 6].**



#### 4.1.1.1.2 Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M1 κεραμιδί-κόκκινου χρώματος

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης που λήφθηκε από την ATR-FTIR φασματοσκοπική ανάλυση του δείγματος M1 κεραμιδί - κόκκινου χρώματος.



Σχήμα 4.9 : ATR-FTIR φάσμα απορρόφησης του δείγματος M1 κεραμιδί - κόκκινου χρώματος.

Στο παραπάνω φάσμα παρατηρούνται έντονες ταινίες απορρόφησης στα 1410, 872 και 711  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των ανθρακικών ιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$  του ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ . Πιο συγκριμένα η ταινία στα 1410  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις μη συμμετρικές δονήσεις τάσης των ανθρακικών ιόντων  $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$  και οι ταινίες στα 872 και 711  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στις ασύμμετρες  $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$  και  $\nu_4\text{CO}_3^{2-}$  συμμετρικές δονήσεις κάμψης, αντίστοιχα. Η εμφανιζόμενη κορυφή στα 1795  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη  $\nu_{1+\nu_4}$  ταινία απορρόφησης που προέρχεται από τον συνδυασμό του ασβεστίτη. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι **το ανθρακικό ασβέστιο έχει κρυσταλλική δομή ασβεστίτη** [22, 23, 24]. Το συμπέρασμα αυτό συνάδει και με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις EDX στοιχειακές αναλύσεις του δείγματος M1, υποδεικνύοντας ότι για την κατασκευή της τοιχογραφίας **χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας (*fresco*)**.

Στην φασματική περιοχή 1000-1120  $\text{cm}^{-1}$ , λήφθηκαν δύο χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης στα 1005 και 1029  $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των Si-O-Al και Si-O-Si δεσμών του **καολινίτη** [21], αντίστοιχα. Στην χαμηλότερη περιοχή του φάσματος μεταξύ 450-600  $\text{cm}^{-1}$ , εμφανίζονται δύο ταινίες απορρόφησης στα 528 και 463

$\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες θα μπορούσαν να αποδοθούν στις δονήσεις κάμψης  $\delta\text{Si-O}$  και στις τερματικές ομάδες  $\nu\text{Al-O}$  του καολινίτη.

Στην φασματική περιοχή μεταξύ  $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ , οι ταινίες απορρόφησης που παρατηρούνται στα  $3693$  και  $3622\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των ομάδων  $\nu\text{OH}$  του καολινίτη, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται μία ταινία απορρόφησης στα  $910\text{ cm}^{-1}$ , που οφείλεται στις δονήσεις κάμψης  $\delta\text{Al-OH}$  του καολινίτη.

Η διπλή ταινία που παρατηρείται στα  $796$  και  $778\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική του **χαλαζία**, ο οποίος περιέχεται ως γνωστόν στον καολινίτη, και αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης  $\nu\text{Si-O}$ . Η εμφανιζόμενη ταινία στα  $693\text{ cm}^{-1}$  θα μπορούσε να αποδοθεί, αντιστοίχως, στις δονήσεις κάμψης  $\delta\text{Si-O}$  με μοριακή δομή χαλαζία. Ο καολινίτης αποτελεί βασικό συστατικό της ώχρας, άρα με βάση τα φασματοσκοπικά δεδομένα και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων του δείγματος M1, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι **για την απόδοση της κεραμιδί κόκκινης χρωματικής εντύπωσης χρησιμοποιήθηκε κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη [2,6].**

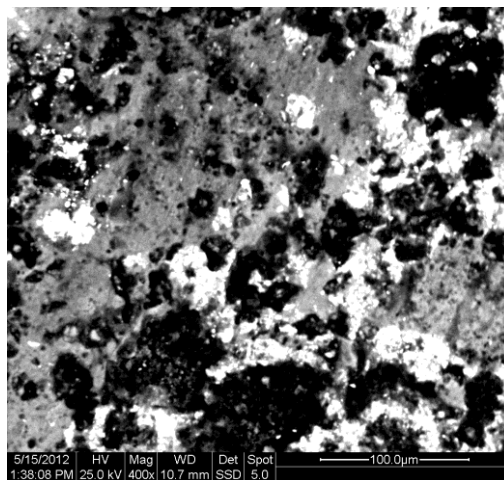
Οι ταινίες απορρόφησης που εμφανίζονται στα  $2925$  και  $2860\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των μεθυλενομάδων  $\nu\text{CH}_2$  υποδεικνύοντας την παρουσία οργανικού υλικού. Οι αντίστοιχες απορροφήσεις των μεθυλομάδων  $\nu\text{CH}_3$  παρατηρούνται στα  $2958$  και  $2872\text{ cm}^{-1}$ . Επίσης παρατηρείται μια ταινία απορρόφησης στα  $1730\text{ cm}^{-1}$  που υποδεικνύει την παρουσία καρβονυλικών ομάδων, πιθανόν εστέρων, και δύο ταινίες στα  $1162$  και  $1235\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αποδίδονται στις εστερικές χοληστερικές ομάδες οξειδωμένων μορίων χοληστερόλης. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι το δείγμα φέρει ποσότητα **οργανικού υλικού με χοληστερικές ομάδες.**

Η ευρεία ταινία που παρατηρείται στα  $1645\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί κύρια στις δονήσεις τάσης  $\nu\text{C=O}$  του καρβονυλίου των ομάδων αμιδίου  $-\text{CONH}-$ . Η ταινία αυτή, η οποία είναι γνωστή και ως αμίδιο I, αποτελεί την εντονότερη ταινία απορρόφησης που δίνουν οι πρωτεΐνες στα φάσματά τους, γεγονός που υποδεικνύει ότι χρησιμοποιήθηκε **αυγό ως οργανικό συνδετικό μέσο για την παρασκευή των πιγμέντων [2, 25, 26].**

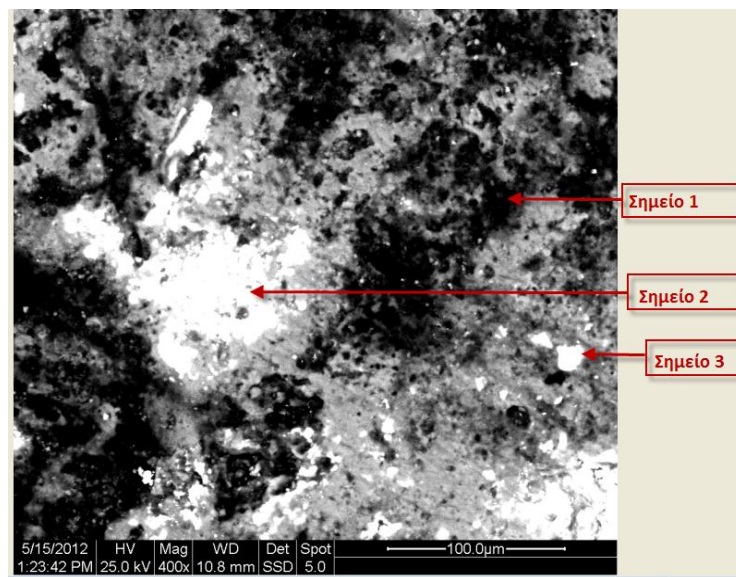
#### 4.1.1.2 Φωτεινή κόκκινη χρωματική εντύπωση (Δείγμα M2)

##### 4.1.1.2.1 Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M2 φωτεινού κόκκινου χρώματος

Στα Σχήματα 4.10 και 4.11 παρουσιάζονται οι εικόνες που προέκυψαν από τη SEM ανάλυση του δείγματος M2 φωτεινού κόκκινου χρώματος με μεγέθυνση 400X. Για το δείγμα M2 έγιναν δύο σαρώσεις περιοχής (Σχ. 4.10 και 4.11) και 3 σημειακές αναλύσεις με EDX, όπως υποδεικνύονται στο Σχήμα 4.11 (βλ. βέλη). Τα φάσματα που προέκυψαν από τις EDX στοιχειακές αναλύσεις παρατίθενται παρακάτω στα Σχήματα 4.12 - 4.16, όπως και ο συγκεντρωτικός πίνακας (Πίνακας 3) με την ποσοστιαία στοιχειακή ανάλυση.

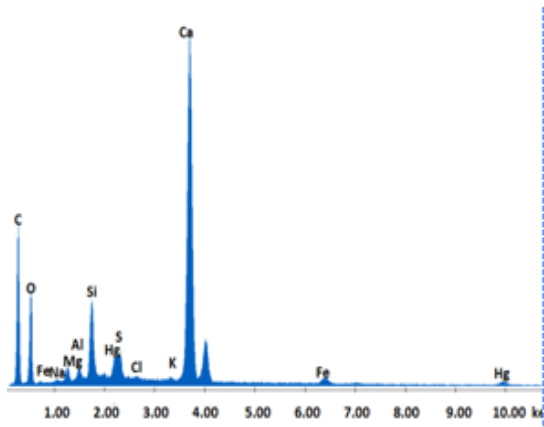


Σχήμα 4.10: SEM εικόνα του δείγματος M2 φωτεινού κόκκινου χρώματος. Μεγέθυνση 400X.

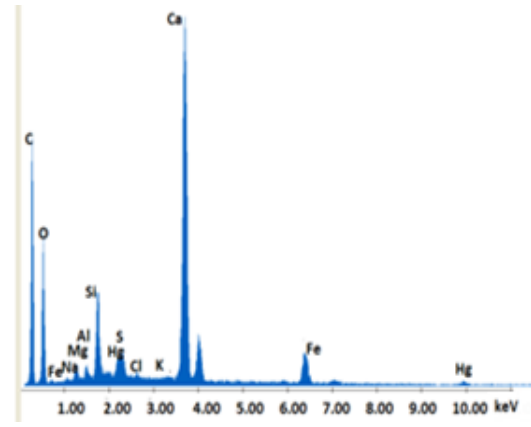


Σχήμα 4.11: SEM εικόνα του δείγματος M2 φωτεινού κόκκινου χρώματος. Μεγέθυνση 400X. Υποδεικνύονται τα σημεία 1,2 και 3 στα οποία έγινε ανάλυση με EDX.

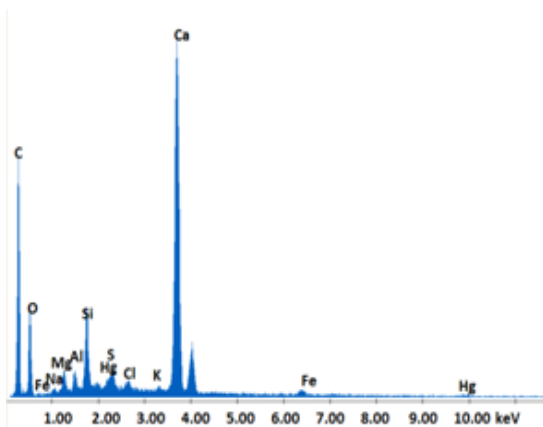
Η ανάλυση του δείγματος M2 με SEM δείχνει ότι όλη η επιφάνεια παρουσιάζει διάσπαρτες άσπρες περιοχές πλούσιες σε Hg, ο οποίος αποδίδεται στην παρουσία κιννάβαρης (HgS), γεγονός που αποτυπώνεται πιο έντονα στο σημείο 2, όπου παρουσιάζεται και η υψηλότερη συγκέντρωση αυτής. Από τη σύγκριση των Σχημάτων 4.10 και 4.3 παρατηρείται ότι τα δείγματα φωτεινού κόκκινου χρώματος και κεραμιδί κόκκινου χρώματος εμφανίζουν διαφορετική κοκκομετρία.



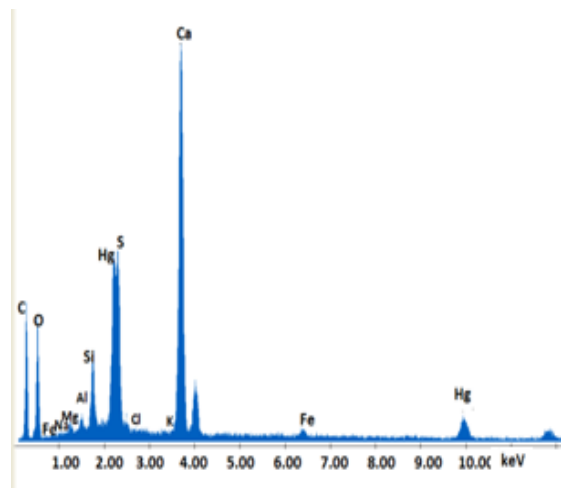
**Σχήμα 4.12:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M2 φωτεινού κόκκινου χρώματος στην περιοχή σάρωσης 1 (*mapping 1*).



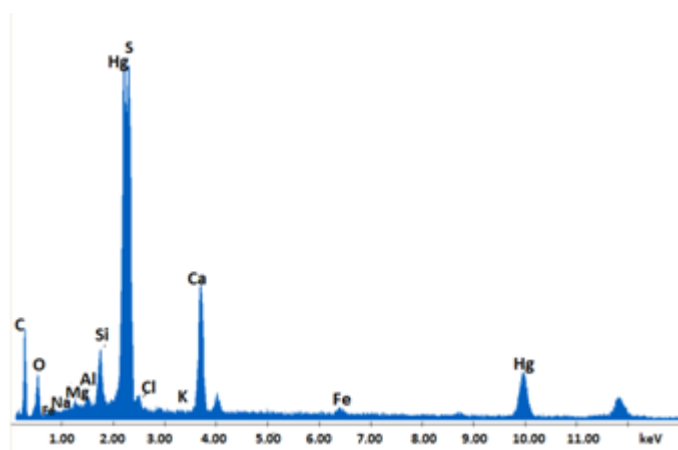
**Σχήμα 4.13:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M2 φωτεινού κόκκινου χρώματος στην περιοχή σάρωσης 2 (*mapping 2*).



**Σχήμα 4.14:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M2 στο Σημείο 1.



**Σχήμα 4.15:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M2 στο Σημείο 2.



Σχήμα 4.16: EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M2 στο Σημείο 3.

Πίνακας 3: EDX χημική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος M2 φωτεινού κόκκινου χρώματος (Wt %).

Στοιχείο (Element)	Σάρωση περιοχής 1 (mapping 1)	Σάρωση περιοχής 2 (mapping 2)	Σημείο 1	Σημείο 2	Σημείο 3
C	33.41	36.03	40.65	23.30	23.49
O	30.54	32.05	27.57	24.98	10.66
Mg	1.10	0.78	1.31	0.91	0.98
Al	0.72	0.51	0.74	0.89	0.82
Si	3.99	3.32	3.38	2.73	2.21
K	0.20	0.17	0.29	0.33	0.12
S	0.84	0.54	0.58	3.31	7.25
Ca	23.10	18.71	21.13	20.89	9.47
Fe	1.08	3.92	0.78	0.92	0.98
Cl	0.24	0.16	0.50	0.40	0.30
Na	0.32	0.28	0.47	0.51	0.65
Hg	4.47	3.53	2.60	20.83	43.06
<b>Tot.</b>	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Από τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων του Πίνακα 3 συμπεραίνουμε την ασβεστιτική φύση της κονιάς λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης ασβεστίου Ca (9.47% - 23.10%) και άρα ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ . Παρατηρούμε επίσης περιεκτικότητες σε πυρίτιο Si (2.21% - 3.99%) και αργίλιο Al (2.21% - 3.99%), γεγονός που συνεπάγεται την ύπαρξη αργιλοπυριτικών ενώσεων. Η παρουσία σιδήρου είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με το δείγμα M1 (0.78%-3.92%). Οι αυξημένες συγκεντρώσεις υδραργύρου Hg (2.6%-43.06%) και θείου S (0.54%-7.25%), ιδιαίτερα στα σημεία 2 και 3, μαρτυρούν την έντονη παρουσία **κιννάβαρης HgS**. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι το φωτεινό

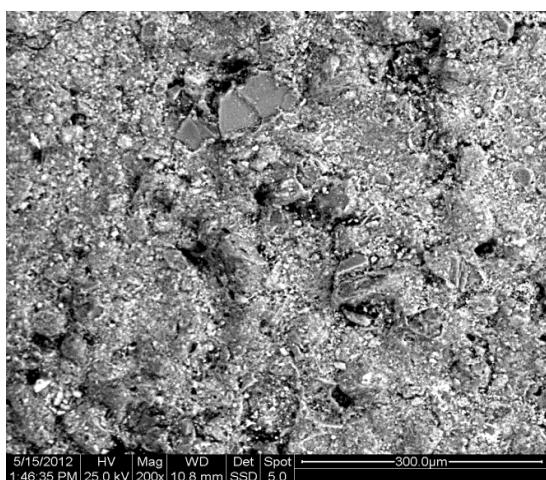
κόκκινο χρώμα προήλθε από τη χρήση κιννάβαρης ή από την ανάμειξη κόκκινης ώχρας και κιννάβαρης, με αυξημένη την αναλογία της δεύτερης [2, 6].

Δεν επιτεύχθηκε η ταυτοποίηση της κιννάβαρης (HgS) στο δείγμα M2 μέσω της ATR-FTIR ανάλυσης του, λόγω του ότι οι απορροφήσεις του HgS απαντώνται στην περιοχή του φάσματος μεταξύ  $400-200\text{ cm}^{-1}$ , περιοχή που δεν συμπεριλαμβάνεται στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε.

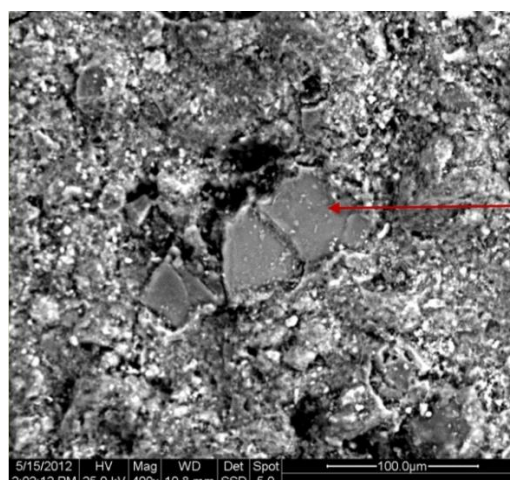
## 4.1.2 Κίτρινη χρωματική εντύπωση (Δείγμα M3)

### 4.1.2.1 Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος

Στο Σχήμα 4.18 απεικονίζεται η μορφολογία του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος με 200X μεγέθυνση όπως λήφθηκε με μικροσκόπιο SEM. Στα Σχήματα 4.19 και 4.20 παρουσιάζονται οι SEM εικόνες του δείγματος M3 με 400X μεγέθυνση.

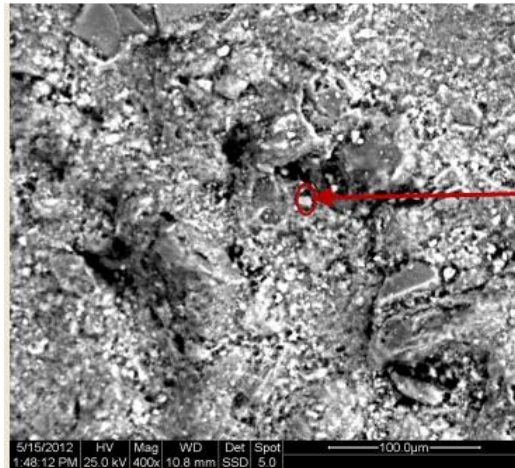


**Σχήμα 4.18:** SEM εικόνα του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος όπου έγινε σάρωση περιοχής με EDX. Μεγέθυνση 200X.



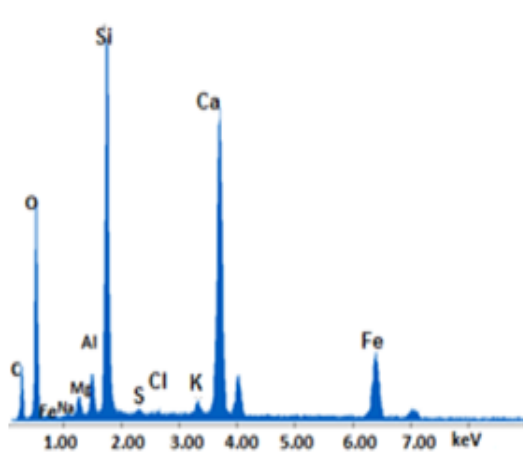
**Σχήμα 4.19:** SEM εικόνα του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος. Μεγέθυνση 400X. Υποδεικνύεται με βέλος το Σημείο 1 στο οποίο έγινε ανάλυση με EDX.



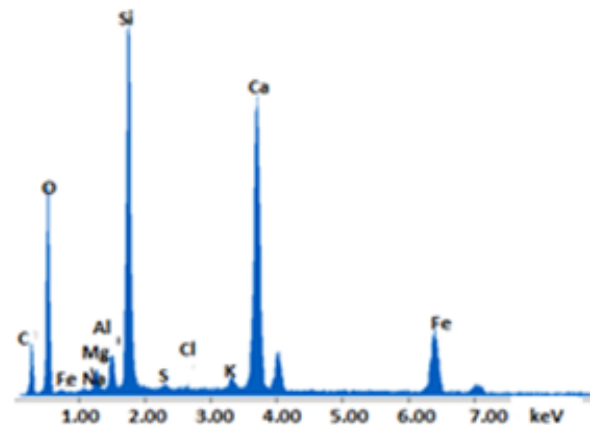


**Σχήμα 4.20:** SEM εικόνα του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος. Μεγέθυνση 400X. Υποδεικνύεται με βέλος το Σημείο 2 στο οποίο έγινε ανάλυση με EDX.

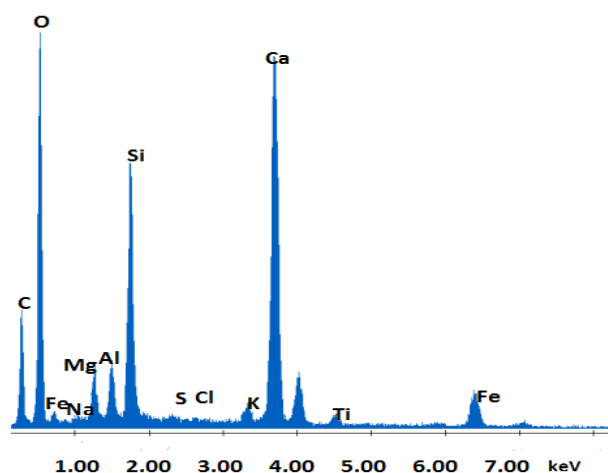
Για το δείγμα M3 πραγματοποιήθηκε EDX στοιχειακή ανάλυση σε μία περιοχή που αποτυπώνεται στο Σχήμα 4.18 καθώς και σε δύο σημεία τα οποία υποδεικνύονται στα Σχήματα 4.19 και 4.20 (βλ. βέλη). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις EDX στοιχειακές αναλύσεις παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 4. Τα αντίστοιχα EDX φάσματα χημικής στοιχειακής ανάλυσης που λήφθηκαν παρατίθενται στα Σχήματα 4.21-4.23.



**Σχήμα 4.21:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης περιοχής (*mapping*) του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος.



**Σχήμα 4.22:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος στο Σημείο 1.



Σχήμα 4.23: EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος στο Σημείο 2.

Πίνακας 4: EDX χημική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος (Wt%).

Στοιχείο	Σάρωση περιοχής (mapping)	Σημείο 1	Σημείο 2
C	13.36	9.25	16.79
O	41.76	39.15	35.22
Mg	1.31	1.92	0.99
Al	1.82	9.69	1.57
Si	16.03	20.88	13.22
K	0.69	7.46	0.56
S	0.18	0.16	0.15
Ca	16.48	5.62	15.62
Fe	7.97	5.34	15.10
Cl	0.15	0.18	0.19
Na	0.25	0.37	0.41
<b>Tot.</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

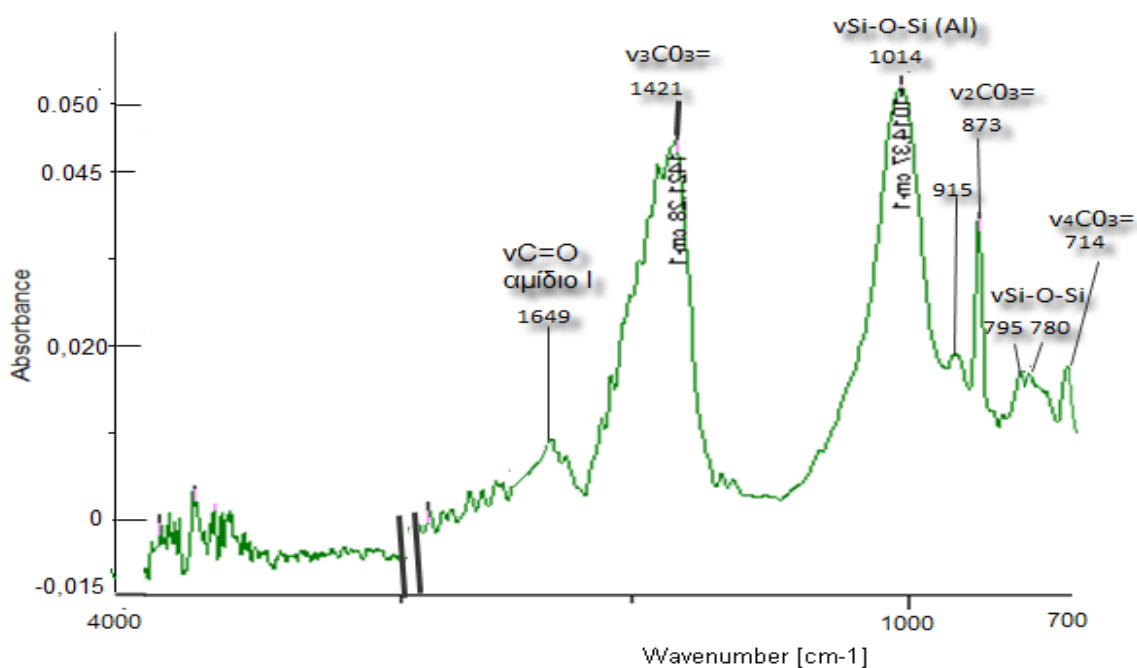
Από τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων (Σχ. 4.21-4.23, Πίνακας 4) παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση ασβεστίου Ca (5.62% -16.48%), που αποδίδεται στη χρήση ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ , πιθανόν ως υπόστρωμα ή ως βοηθητική χρωστική. Η ανίχνευση υψηλών περιεκτικότητας πυριτίου Si (13.22%-16.03%) και χαμηλότερων αργιλίου Al (1.57%-9.69%) υποδεικνύουν την ύπαρξη αργιλοπυριτικών ενώσεων, πιθανόν υπό την μορφή του καολινίτη ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ). Σε συνδυασμό, επίσης, με τα αυξημένα ποσοστά σιδήρου Fe (5.34%-15.10%) που προσδιορίστηκαν, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η χρωστική που χρησιμοποιήθηκε για την απόδοση του κίτρινου χρώματος ήταν η κίτρινη όχρα, με τη μορφή είτε του **γκαιτίτη (FeO.OH)** είτε του



λειμωνίτη ( $\text{FeO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Η απουσία αρσενικού (As) και μολύβδου (Pb) αποκλείουν την χρήση κίτρινης σανδαράχης ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) ή κίτρινου λιθαργύρου ( $\text{PbO}$ ). Η παρουσία Na, Cl και S σε ιδιαίτερα μικρά ποσοστά αποδίδεται πιθανόν στον σχηματισμό αλάτων λόγω φθοράς. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης επιβεβαιώνουν την ασβεστίτη φύση της κονίας και τη χρήση **κίτρινης ώχρας με υψηλή περιεκτικότητα σε ένυδρο οξείδιο του σιδήρου που ευθύνεται για το κίτρινο χρώμα** [2, 6].

#### 4.1.2.2 Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος

Στο Σχήμα 4.24 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης που λήφθηκε από την ATR-FTIR φασματοσκοπική ανάλυση του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος.



**Σχήμα 4.24:** ATR-FTIR φάσμα απορρόφησης του δείγματος M3 κίτρινου χρώματος.

Το φάσμα απορρόφησης του δείγματος M3 (Σχ. 4.24) εμφανίζει, ομοίως με το δείγμα M1, χαρακτηριστικές ταινίες που αποδίδονται στην παρουσία ασβεστίτη και αργιλοπυριτικών ενώσεων, πιθανόν με την μορφή του καολινίτη.

Πιο αναλυτικά, παρατηρούνται έντονες ταινίες απορρόφησης στα 1421, 873 και 714  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης και κάμψης των ανθρακικών ιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$  του ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ . Πιο συγκριμένα η ταινία στα 1421  $\text{cm}^{-1}$

οφείλεται στις μη συμμετρικές δονήσεις τάσης των ανθρακικών ιόντων  $\nu_3\text{CO}_3^-$  και οι ταινίες στα  $873\text{ cm}^{-1}$  και  $714\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις ασύμμετρες  $\nu_2\text{CO}_3^-$  και  $\nu_4\text{CO}_3^-$  συμμετρικές δονήσεις κάμψης, αντίστοιχα. Η εμφανιζόμενη ταινία απορρόφησης στα  $1014\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις τάσης  $\nu\text{Si-O-Si(Al)}$  αργιλοπυριτικών συστατικών με τη μορφή πιθανόν του καολινίτη, και η ταινία στα  $915\text{ cm}^{-1}$  θα μπορούσε να αποδοθεί στις δονήσεις κάμψης  $\delta\text{AlOH}$  του καολινίτη. Η διπλή ταινία που παρατηρείται στα  $795$  και  $780\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης  $\nu\text{Si-O}$  με μοριακή δομή χαλαζία, ο οποίος εμπεριέχεται στον καολινίτη [21, 22, 23, 24].

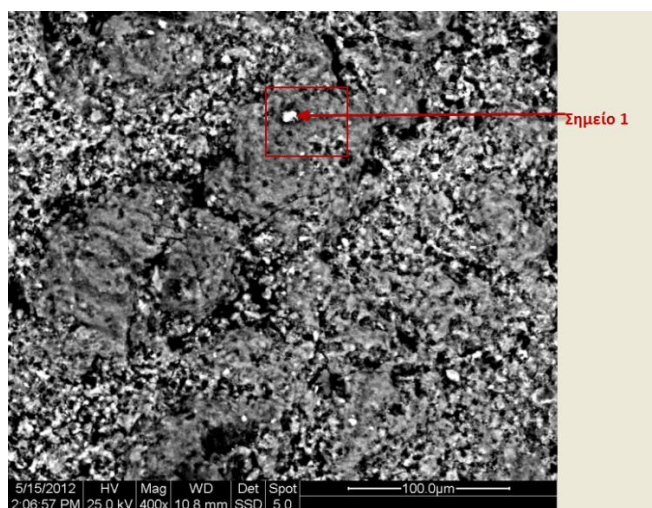
Τα παραπάνω φασματοσκοπικά αποτελέσματα, τα οποία συνάδουν με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις EDX στοιχειακές αναλύσεις του δείγματος M3, δείχνουν ότι **για την κατασκευή της υπό εξέταση τοιχογραφίας εφαρμόστηκε η τεχνική *fresco* και για την παραγωγή των κίτρινων χρωματικών εντυπώσεων χρησιμοποιήθηκε, κίτρινη όχρα με υψηλή περιεκτικότητα σε ένυδρο οξείδιο του σιδήρου, όπως γκαιτίτη ( $\text{FeO(OH)}$ ) ή λειμωνίτη ( $\text{FeO(OH).H}_2\text{O}$ )** [2, 6].

Η ταινία απορρόφησης που εμφανίζεται στα  $1645\text{ cm}^{-1}$  αποτελεί ταινία αμιδίου τύπου I, που υποδεικνύει την χρήση αυγού ως οργανικού συνδετικού μέσου για την παρασκευή των πιγμέντων [25].

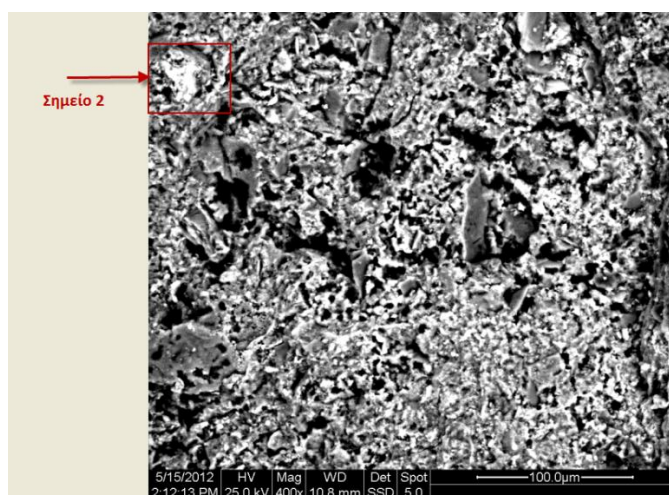
### **4.1.3 Σκούρα καφέ - μπορντό χρωματική εντύπωση (Δείγμα M4)**

#### ***4.1.3.1 Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M4 σκούρου καφέ - μπορντό χρώματος***

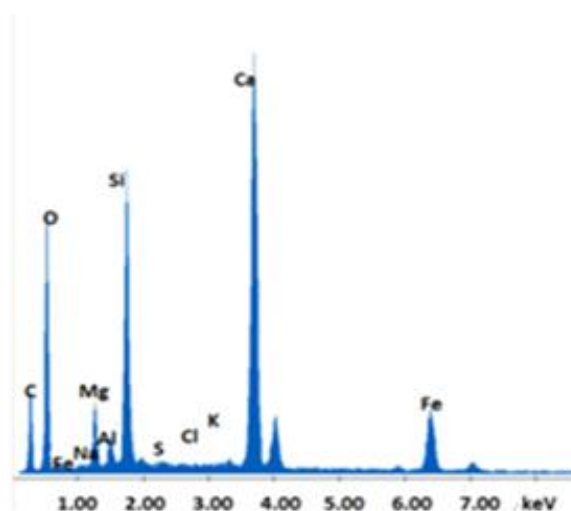
Στα Σχήματα 4.25 και 4.26 παρουσιάζονται οι εικόνες που προέκυψαν από τη SEM ανάλυση του δείγματος M4 σκούρου καφέ - μπορντό χρώματος με μεγέθυνση 400X. Για το δείγμα M4 έγινε ανάλυση με EDX σε μία περιοχή (Σχ. 4.25) και σε δύο σημεία τα οποία υποδεικνύονται στα Σχήματα 4.25 και 4.26. Τα αντίστοιχα ληφθέντα EDX φάσματα στοιχειακής ανάλυσης παρατίθενται στα Σχήματα 4.27-4.29. Στον συγκεντρωτικό Πίνακα 5 παρέχεται η στοιχειακή ανάλυση όλων των συστατικών του δείγματος M4.



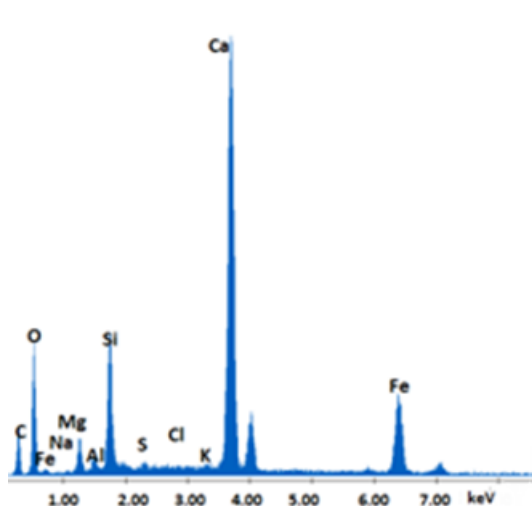
**Σχήμα 4.25:** SEM εικόνα του δείγματος M4 σκούρου καφέ-μπορντό χρώματος. Μεγέθυνση 400X. Υποδεικνύεται με βέλος το Σημείο 1 στο οποίο έγινε ανάλυση με EDX.



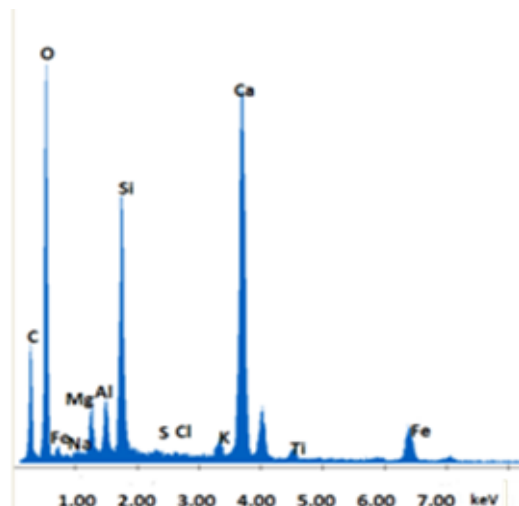
**Σχήμα 4.26:** SEM εικόνα του δείγματος M4 σκούρου καφέ-μπορντό χρώματος. Μεγέθυνση 400X. Υποδεικνύεται με βέλος το Σημείο 2 στο οποίο έγινε ανάλυση με EDX



**Σχήμα 4.27 :** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης περιοχής (mapping) του δείγματος M4 σκούρου καφέ-μπορντό χρώματος.



**Σχήμα 4.28:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M4 στο Σημείο 1.



**Σχήμα 4.29:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M4 στο Σημείο 2.

**Πίνακας 5:** EDX χημική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος M4 σκούρου καφέ- μπορντό χρώματος (Wt%).

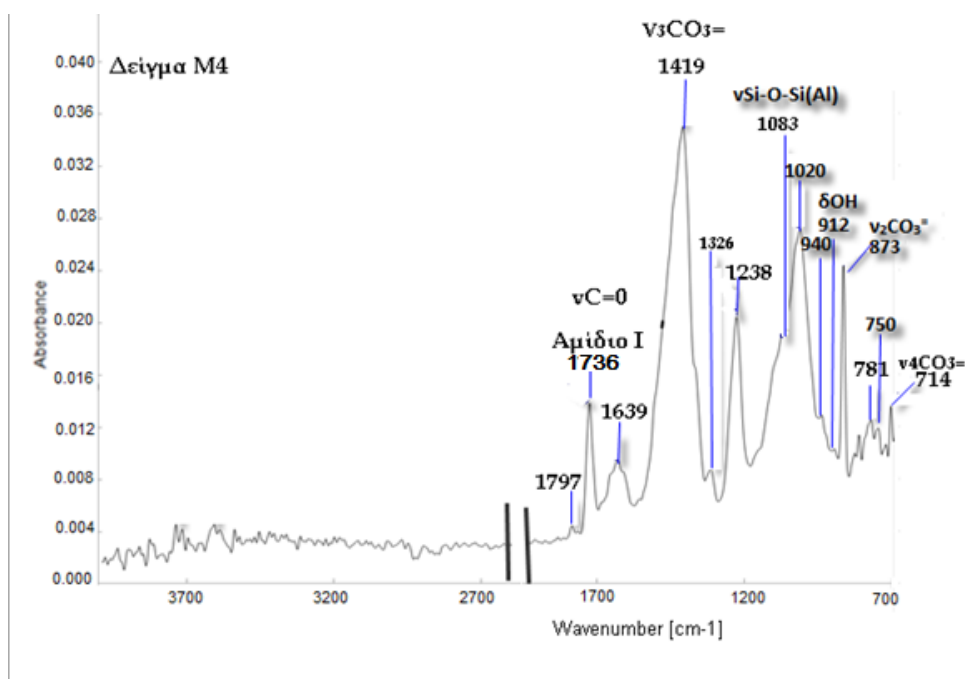
Στοιχείο (Element)	Σάρωση περιοχής (mapping)	Σημείο 1	Σημείο 2
C	15.85	12.63	17.06
O	44.09	35.65	52.27
Mg	3.17	2.64	2.12
Al	1.09	0.82	1.67
Si	10.18	7.32	7.64
K	0.29	0.40	0.63
S	0.14	0.35	0.07
Ca	18.43	27.88	14.65
Fe	6.42	11.91	3.08
Cl	0.07	0.23	0.07
Na	0.27	0.19	0.21
Ti	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.54
<b>Tot.</b>	100.00	100.00	100.00

Από τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων (Πίνακας 5, Σχ. 4.27- 4.29) παρατηρείται η παρουσία ασβεστίου Ca σε υψηλές συγκεντρώσεις (14.65% - 27.88%), γεγονός που συνεπάγεται την ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ . Ανιχνεύτηκαν επίσης σημαντικές ποσότητες πυριτίου Si (5.83%-10.18%) και χαμηλότερες αργιλίου Al (0.43%-1.67%), που επιβεβαιώνουν την ύπαρξη αργιλοπυριτικών ενώσεων. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις σιδήρου Fe (3.08 % - 11.91%) που προσδιορίστηκαν, συνεπάγονται την

σημαντική περιεκτικότητα οξειδίου του σιδήρου στο πιγμέντο, πιθανόν υπό την μορφή του αιματίτη  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , που σε συνδυασμό με μαύρο χρώμα (από άνθρακα) δημιούργησαν το καφέ – μπορντό [2, 6]. Η απουσία μαγγανίου Mn οδηγεί στον αποκλεισμό της όμπρας (διοξείδιο του μαγγανίου) για την απόδοση του καφέ χρώματος. Ο εντοπισμός του Ti σε πολύ μικρό ποσοστό στο σημείο 2 ερμηνεύεται από τον συχνό εγκλεισμό  $\text{TiO}_2$  σε κοιτάσματα Fe [8].

#### 4.1.3.2 Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M4 σκούρου καφέ- μπορντό χρώματος

Στο Σχήμα 4.30 παρουσιάζεται το ATR-FTIR φάσμα απορρόφησης του δείγματος M4 σκούρου καφέ-μπορντό χρώματος.



**Σχήμα 4.50:** ATR-FTIR φάσμα απορρόφησης του δείγματος M4 σκούρου καφέ-μπορντό χρώματος.

Στο παραπάνω φάσμα, ομοίως με τα προεξετασθέντα δείγματα, παρατηρούνται έντονες ταινίες απορρόφησης στα  $1419$ ,  $873$  και  $714 \text{ cm}^{-1}$  οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των ανθρακικών ιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$  του ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ . Πιο συγκριμένα η ταινία στα  $1419 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στις μη συμμετρικές δονήσεις τάσης των ανθρακικών ιόντων  $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$  και οι ταινίες στα  $873$  και  $714 \text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις

ασύμμετρες  $\nu_2\text{CO}_3^-$  και  $\nu_4\text{CO}_3^-$  συμμετρικές δονήσεις κάμψης, αντίστοιχα. Η εμφανιζόμενη κορυφή στα  $1797\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη  $\nu_1+\nu_4$  ταινία απορρόφησης που προέρχεται από τον συνδυασμό του ασβεστίτη. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι **το ανθρακικό ασβέστιο έχει κρυσταλλική δομή ασβεστίτη** [22, 23, 24]. Το συμπέρασμα αυτό συνάδει και με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις EDX στοιχειακές αναλύσεις του δείγματος M4, υποδεικνύοντας ότι για την κατασκευή της τοιχογραφίας **χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας (*fresco*)**.

Οι ταινίες που εμφανίζονται στα  $1020$  και  $781\text{ cm}^{-1}$  και ο ώμος στα  $1083\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων τάσης  $\nu\text{Si-O-Si(Al)}$ , υποδεικνύοντας την παρουσία **αργιλοπυριτικών συστατικών** στο δείγμα, πιθανόν με τη μορφή του καολινίτη. Η ταινία απορρόφησης στα  $750\text{ cm}^{-1}$  θα μπορούσε να αποδοθεί στις δονήσεις τάσης  $\nu\text{Si-O}$ , ή στις δονήσεις παραμόρφωσης  $\text{Al-OH}$  του καολινίτη. Οι ταινίες απορρόφησης που εμφανίζονται στα  $912$  και  $940\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις κάμψης  $\delta\text{Al-OH}$  των ομάδων  $-\text{OH}$  του καολινίτη [21]. Τα παραπάνω φασματοσκοπικά αποτελέσματα, τα οποία συνάδουν με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις EDX στοιχειακές αναλύσεις του δείγματος M4, δείχνουν ότι **για την παρασκευή της σκούρας καφέ-μπορντό χρωματικής εντύπωσης χρησιμοποιήθηκε κόκκινη όχρα, (πιθανόν με την μορφή του αιματίτη  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και σε συνδυασμό με μαύρο χρώμα (από άνθρακα) δημιούργησαν το σκούρο καφέ-μπορντό** [2, 6].

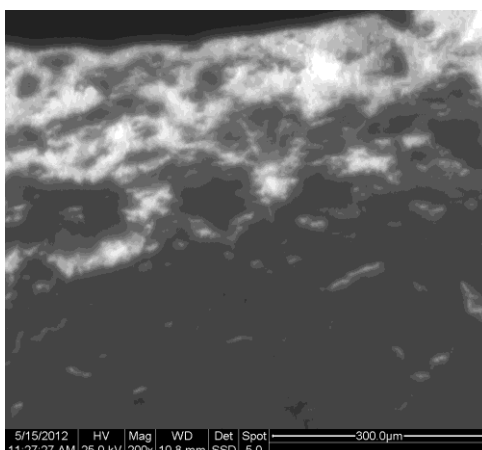
Επίσης παρατηρείται μια ταινία απορρόφησης στα  $1736\text{ cm}^{-1}$  που υποδεικνύει την παρουσία καρβονυλικών ομάδων, πιθανόν εστέρων, και μία ταινία στα  $1238\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στις εστερικές χοληστερικές ομάδες οξειδωμένων μορίων χοληστερόλης. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι το δείγμα φέρει ποσότητα **οργανικού υλικού με χοληστερικές ομάδες**. Η ταινία που παρατηρείται στα  $1639\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί κύρια στις δονήσεις τάσης  $\nu\text{C=O}$  του καρβονυλίου των ομάδων αμιδίου  $-\text{CONH}-$  [25]. Η ταινία αυτή, γνωστή και ως αμίδιο I, αποτελεί την εντονότερη ταινία απορρόφησης που δίνουν οι πρωτεΐνες στα φάσματά τους. Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι χρησιμοποιήθηκε **αυγό ως οργανικό συνδετικό μέσο για την παρασκευή των πιγμέντων**.

Τέλος, η ταινία απορρόφησης που εμφανίζεται στα  $1326\text{ cm}^{-1}$  θα μπορούσε να αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις τάσης  $\nu_3\text{C-O}$  των καρβοξυλικών ομάδων  $\text{COO}^-$ , που οφείλονται πιθανόν στο οξαλικό οξύ υποδηλώνοντας την πιθανή παρουσία οξαλικού άλατος του ασβεστίου [ $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], ως προϊόντος φθοράς [27].

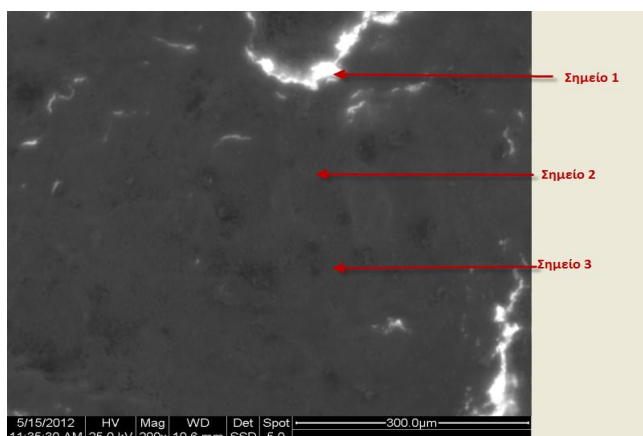
#### 4.1.4 Μαύρη χρωματική εντύπωση (Δείγμα M5)

##### 4.1.4.1 Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M5 μαύρου χρώματος

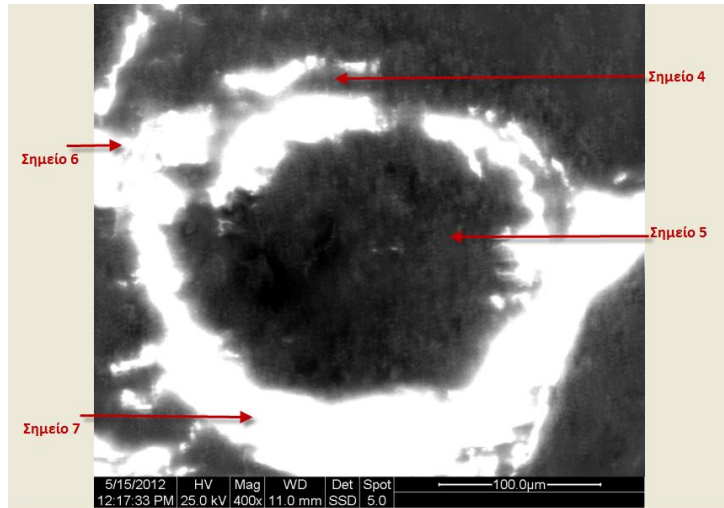
Στα Σχήματα 4.31- 4.33 παρουσιάζονται οι εικόνες που λήφθηκαν από τη SEM μικροσκοπική ανάλυση του δείγματος M5 μαύρου χρώματος, όπου απεικονίζεται η μικροδομή της χρωστικής σε μεγεθύνσεις 200X και 400X. Για το δείγμα M5 έγιναν δύο σαρώσεις περιοχής με EDX (Σχ. 4.31 και 4.32) και 7 σημειακές αναλύσεις που υποδεικνύονται στα Σχήματα 4.32 και 4.33 (βλ. βέλη). Τα αντίστοιχα EDX φάσματα στοιχειακών αναλύσεων που προέκυψαν παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.34- 4.42. Στο συγκεντρωτικό Πίνακα 6 παρατίθενται επίσης τα ποσοστιαία αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων.



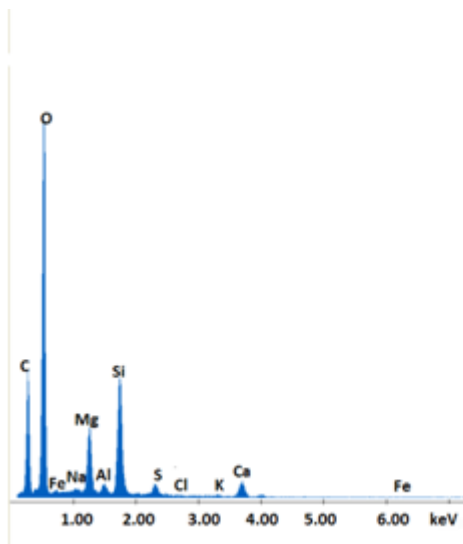
Σχήμα 4.31: SEM εικόνα του δείγματος M5 μαύρου χρώματος. Μεγέθυνση 200X.



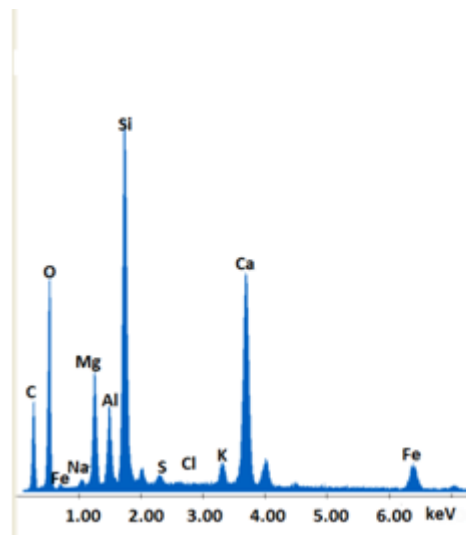
Σχήμα 4.32 : SEM εικόνα του δείγματος M5 μαύρου χρώματος. Μεγέθυνση 200X. Με τα βέλη γίνεται υπόδειξη των Σημείων 1,2,3 στα οποία έγινε EDX στοιχειακή ανάλυση.



**Σχήμα 4.33:** SEM εικόνα του δείγματος M5 μαύρου χρώματος Μεγέθυνση 400X. Υποδεικνύονται τα Σημεία 4,5,6, 7 στα οποία έγινε EDX σημειακή στοιχειακή ανάλυση.

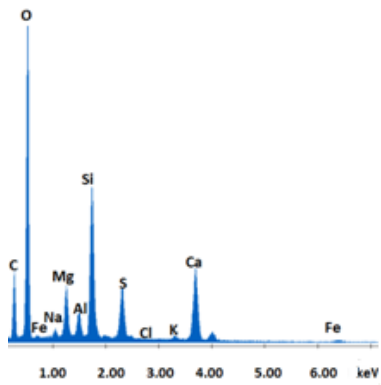


**Σχήμα 4.34:** EDX φάσμα χημικής στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M5 στην περιοχή σάρωσης 1 (*mapping 1*).

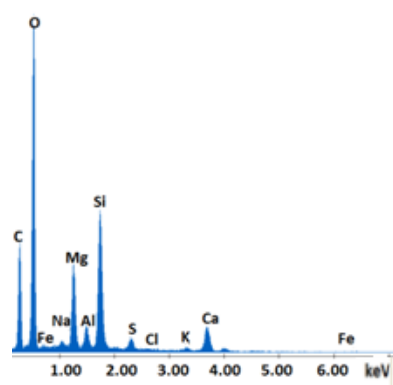


**Σχήμα 4.35:** EDX φάσμα χημικής στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M5 στην περιοχή σάρωσης 2 (*mapping 2*).

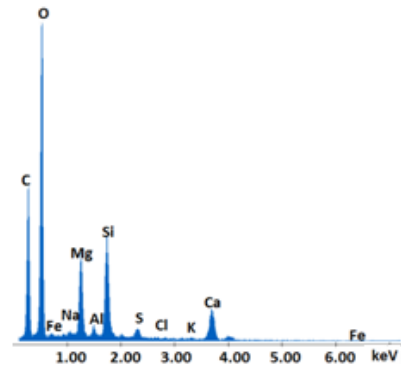




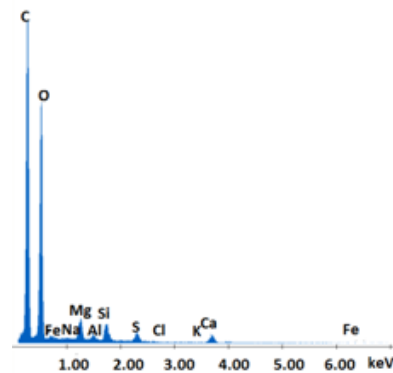
**Σχήμα 4.36:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M5 στο Σημείο 1.



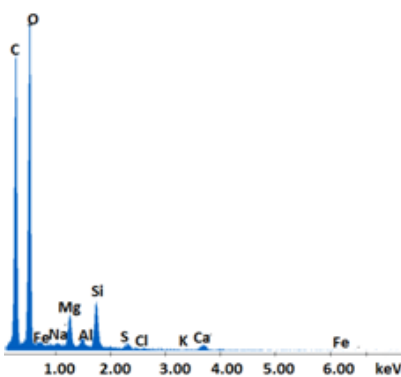
**Σχήμα 4.37:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M5 στο Σημείο 2.



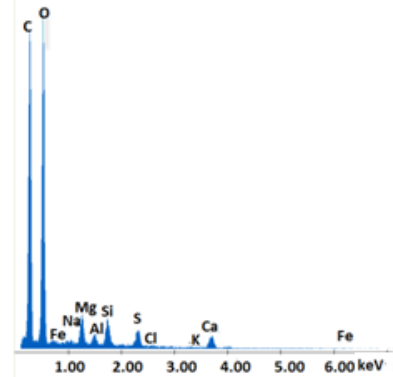
**Σχήμα 4.38:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M5 στο Σημείο 3.



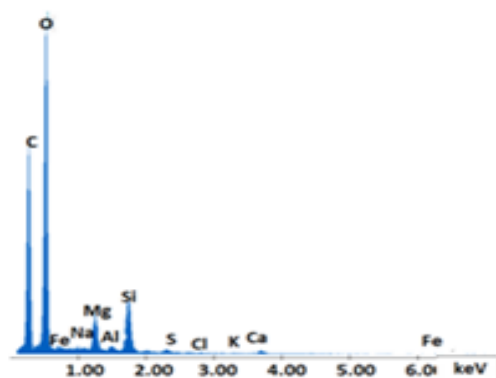
**Σχήμα 4.39:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M5 στο Σημείο 4.



**Σχήμα 4.40:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M5 στο Σημείο 5.



**Σχήμα 4.41:** EDX φάσμα στοιχειακής του δείγματος M5 ανάλυσης στο Σημείο 6.



Σχήμα 4.42: EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M5 στο Σημείο 7.

Πίνακας 6: EDX χημική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος M5 μαύρου χρώματος (Wt%)

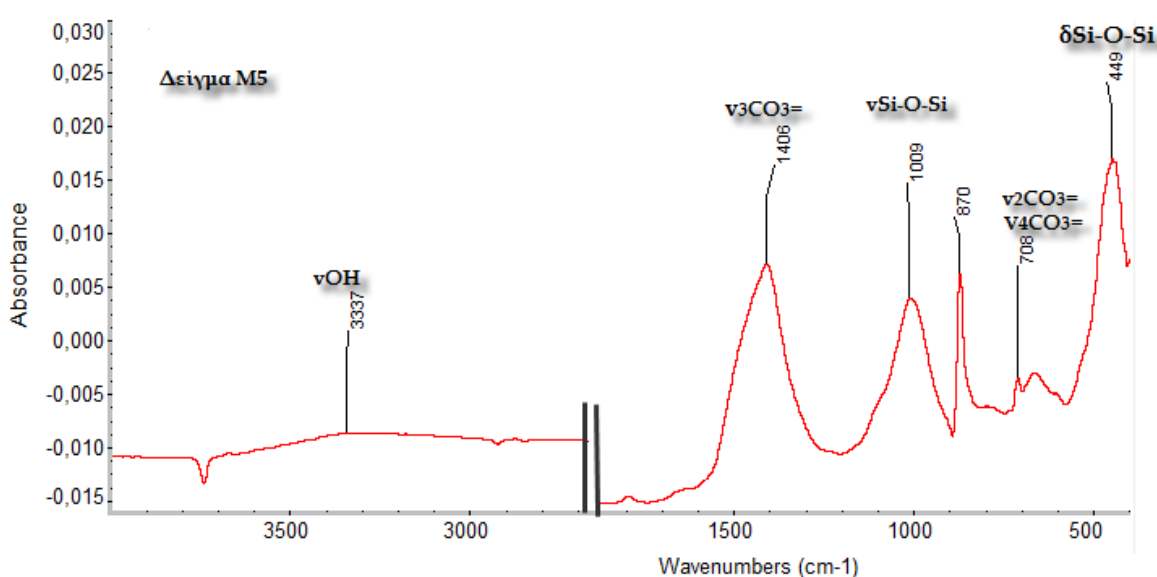
Στοιχείο (Element)	Σφάλωση περιοχής 1	Σφάλωση περιοχής 2	Σημείο 1	Σημείο 2	Σημείο 3	Σημείο 4	Σημείο 5	Σημείο 6	Σημείο 7
C	26.46	27.35	20.16	27.29	31.86	47.97	42.09	43.02	36.61
O	60.48	60.21	58.35	56.22	55.13	48.89	53.37	52.47	57.87
Mg	4.21	4.37	3.59	5.54	5.09	1.34	1.83	1.59	2.37
Al	0.53	0.47	1.34	1.11	0.44	0.24	0.36	0.41	0.22
Si	6.73	5.80	7.98	6.96	4.73	0.80	1.80	1.02	2.58
K	0.02	0.05	0.24	0.17	0.05	0.00	0.00	0.01	0.00
S	0.37	0.53	2.64	0.52	0.42	0.33	0.16	0.63	0.10
Ca	0.76	0.86	4.67	1.54	1.88	0.38	0.23	0.60	0.11
Fe	0.08	0.05	0.26	0.12	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Na	0.35	0.30	0.74	0.53	0.34	0.04	0.16	0.21	0.14
<b>Tot.</b>	100.00	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Από τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6, παρατηρείται η παρουσία σημαντικών περιεκτικότητας πυριτίου Si και χαμηλότερων αργιλίου Al, που πιθανότατα οφείλονται σε αργιλοπυριτικά άλατα. Η παρουσία Ca αποδίδεται πιθανόν στο ανθρακικό ασβέστιο CaCO<sub>3</sub>. Προσδιορίστηκαν επίσης υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα C (20.16%-47.97%). Δεν ανιχνεύτηκε φώσφορος P άρα το μαύρο χρώμα δεν οφείλεται σε απανθράκωση οστών ή ελεφαντόδοντου. Παράλληλα υπάρχουν πολύ χαμηλά ποσοστά σιδήρου Fe (σε κάποια σημεία δεν ανιχνεύεται καθόλου), γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι το μαύρο χρώμα δεν οφείλεται σε

πιγμένο ορυκτής προέλευσης, όπως μαγνητίτη  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Έτσι, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το μαύρο χρώμα προέρχεται από **άμορφο άνθρακα πιθανότατα φυτικής προέλευσης (ίσως από καύση κλήματος της αμπέλου)** [2, 6].

#### 4.1.4.2 Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M5 μαύρου χρώματος

Στο Σχήμα 4.43 παρουσιάζεται το ATR-FTIR φάσμα απορρόφησης του δείγματος M5 μαύρου χρώματος.



**Σχήμα 4.43:** ATR-FTIR φάσμα απορρόφησης του δείγματος M5 μαύρου χρώματος.

Στο φάσμα απορρόφησης του δείγματος M5 μαύρου χρώματος, ομοίως με όλα τα προαναφερθέντα δείγματα, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης που οφείλονται στην παρουσία ασβεστίτη και αργιλοπυριτικών συστατικών. Πιο αναλυτικά, οι κορυφές που εμφανίζονται στα 1406, 870 και 708  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των ανθρακικών ιόντων ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) του ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) [22, 23, 24]. Η παραπάνω διαπίστωση, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις EDX στοιχειακές αναλύσεις του δείγματος M5, δείχνουν στο ότι **για την κατασκευή της υπό εξέταση τοιχογραφίας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας (*fresco*)**.

Οι ταινίες απορρόφησης που παρατηρούνται στα 1009 και 449  $\text{cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές των  $\nu\text{Si-O-Si(Al)}$  δονήσεων τάσης και  $\delta\text{Si-O}$  δονήσεων κάμψης, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας την παρουσία αργιλοπυριτικών συστατικών και επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα των ESEM-EDX αναλύσεων.

Στην περιοχή  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$  του ATR-FTIR φάσματος εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις τάσης των νOH ομάδων του κρυσταλλικού νερού του δείγματος. Η ευρεία ταινία που παρατηρείται στα  $3337\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στους δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζουν τα μόρια του δείγματος.

Από το ATR-FTIR φάσμα του δείγματος M5 και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των ESEM-EDX αναλύσεων του, φάνηκε ότι το μαύρο πιγμέντο που χρησιμοποιήθηκε δεν προήλθε από την απανθράκωση ελεφαντόδοντου ή οστών. Υποθέτουμε λοιπόν ότι για την παραγωγή του μαύρου χρώματος χρησιμοποιήθηκε **άμορφος άνθρακας φυτικής προέλευσης προερχόμενος από την καύση φυτών (ίσως από καύση κλήματος της αμπέλου)**. [2, 6]

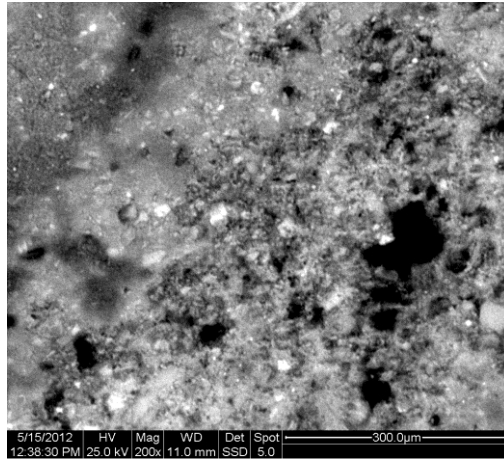
Για την περαιτέρω διερεύνηση και ταυτοποίηση του πιγμέντου συνίσταται η ανάλυση του με φασματοσκοπία Raman προκειμένου να διερευνηθεί η τυχόν παρουσία φωσφορικών ομάδων και να γίνει ταυτοποίηση των δονήσεων τάσης  $\nu(\text{C-C})$  του άμορφου άνθρακα.

#### **4.1.5 Πράσινη χρωματική εντύπωση (Δείγμα M6)**

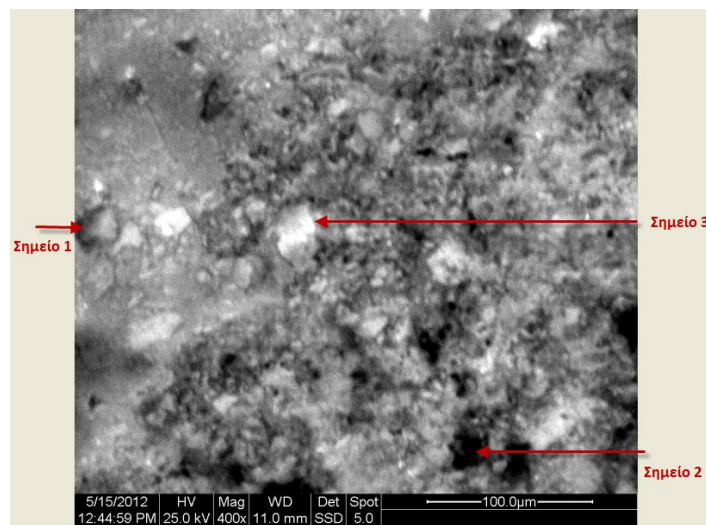
##### **4.1.5.1 Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M6 πράσινου χρώματος**

Στα Σχήματα 4.44 και 4.45 παρουσιάζονται οι εικόνες που λήφθηκαν από τη SEM μικροσκοπική ανάλυση του δείγματος M6 πράσινου χρώματος, σε μεγεθύνσεις 200X και 400X, αντίστοιχα. Για το δείγμα M6 έγινε στοιχειακή ανάλυση με EDX σε μία περιοχή (Σχ. 4.44) και σε 3 σημεία, τα οποία υποδεικνύονται με βέλη στο Σχήμα 4.45. Τα φάσματα που προέκυψαν από τις EDX χημικές στοιχειακές αναλύσεις παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.46 - 4.49. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα ποσοστιαία αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων.

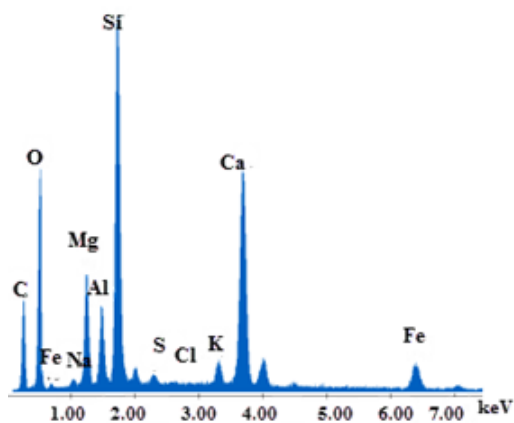
Από τη σύγκριση του Σχήματος 4.44 με το Σχήμα 4.25 (SEM ανάλυση του δείγματος M4 σκούρου καφέ-μπορντό χρώματος) και το Σχήμα 4.1 (SEM ανάλυση του δείγματος M1 κεραμιδί- κόκκινου χρώματος), παρατηρείται έντονη διαφορά στην κοκκομετρία και την διάταξη των κόκκων της πράσινης χρωστικής σε σχέση με τα κόκκινα και καφέ πιγμέντα.



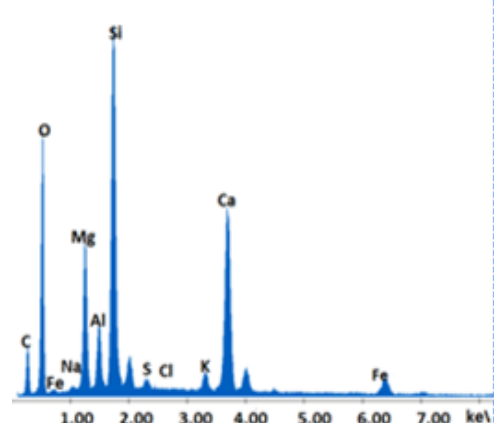
**Σχήμα 4.44:** SEM εικόνα του δείγματος Μ6 πράσινου χρώματος. Μεγέθυνση 200X.



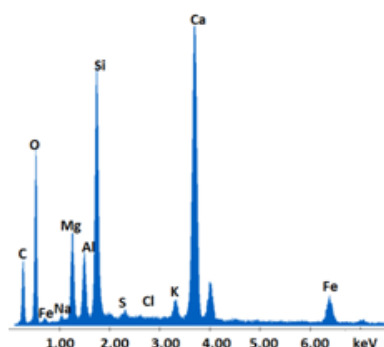
**Σχήμα 4.45:** SEM εικόνα του δείγματος Μ6 πράσινου χρώματος. Μεγέθυνση 400X. Υποδεικνύονται τα σημεία 1,2,3 στα οποία έγινε στοιχειακή ανάλυση με EDX.



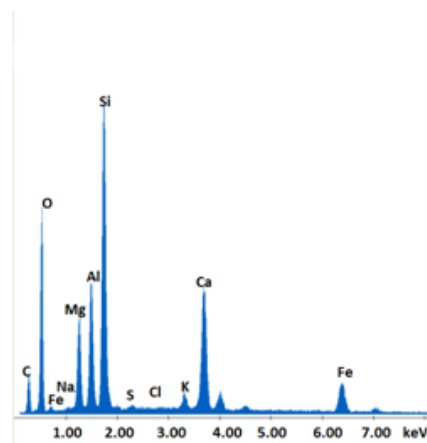
**Σχήμα 4.46 :** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος Μ6 στην περιοχή σάρωσης (*mapping*).



**Σχήμα 4.47:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος Μ6 στο Σημείο 1.



**Σχήμα 4.48:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M6 στο Σημείο 2.



**Σχήμα 4.49:** EDX φάσμα στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος M6 στο Σημείο 3.

**Πίνακας 7:** EDX χημική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος M6 πράσινου χρώματος (Wt %)

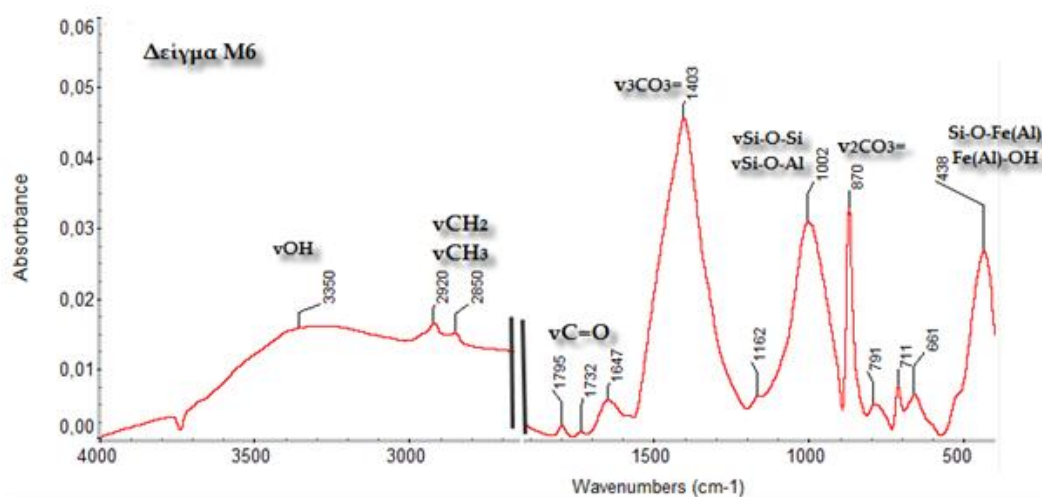
Στοιχείο (Element)	Σάρωση περιοχής (mapping)	Σημείο 1	Σημείο 2	Σημείο 3
C	22.69	14.89	17.95	14.91
O	38.40	44.25	38.92	40.95
Mg	5.55	7.85	5.25	5.88
Al	2.85	2.72	2.96	6.52
Si	14.80	16.40	11.80	17.28
K	1.00	0.89	1.08	1.06
S	0.28	0.36	0.35	0.28
Ca	10.96	10.33	17.75	8.52
Fe	2.99	2.03	3.39	4.40
Cl	0.00	0.00	0.15	0.15
Na	0.48	0.27	0.39	0.05
<b>Tot.</b>	100.00	100.00	100.00	100.00

Από τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων (Σχ. 4.46- 4.49, Πίνακας 7) παρατηρούμε αυξημένη συγκέντρωση ασβεστίου Ca (8.52%-17.75%) στο δείγμα M6, όπως και σε όλα τα παραπάνω δείγματα, που συνεπάγεται την παρουσία ανθρακικού ασβεστίου. Ο προσδιορισμός υψηλών περιεκτικοτήτων σε πυρίτιο Si (11.8%-17.28%) και χαμηλότερων σε αργίλιο Al (2.72%-6.52%), σίδηρο Fe (2.03%-4.40%), μαγνήσιο Mg

(5.25%-7.85%) και κάλιο K (0.89%-1.08%) υποδηλώνουν την χρήση πράσινης γης, με τη μορφή του σελαδονίτη  $K[(Al,Fe^{3+}), (Fe^{2+},Mg)](AlSi_3,Si_4)O_{10}(OH)_2$  ή του γλαυκονίτη  $(K,Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$  για την απόδοση των πράσινων χρωματικών εντυπώσεων [2, 6]. Η απουσία χαλκού Cu αποκλείει την χρήση κάποιας χρωστικής με βάση το χαλκό, όπως ο μαλαχίτης  $Cu_2CO_3(OH)_2$  ή το verdigris. Η παρουσία Na, Cl και S οφείλεται στη φθορά της τοιχογραφίας, ως αποτέλεσμα περιβαλλοντικών επιδράσεων.

#### 4.1.5.2 Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M6 πράσινου χρώματος

Στο Σχήμα 4.50 παρατίθεται το φάσμα απορρόφησης που λήφθηκε από την ATR-FTIR φασματοσκοπική ανάλυση του δείγματος M6 πράσινου χρώματος.



Σχήμα 4.50: ATR-FTIR φάσμα απορρόφησης του δείγματος M6 πράσινου χρώματος.

Ομοίως με όλα τα προαναφερθέντα δείγματα που εξετάστηκαν, το φάσμα απορρόφησης του δείγματος M6 πράσινης χρωματικής εντύπωσης, εμφανίζει τις χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης, που υποδεικνύουν ότι το ανθρακικό ασβέστιο έχει κρυσταλλική δομή ασβεστίτη. Πιο αναλυτικά, οι ταινίες που εμφανίζονται στα 1403, 870 και 711  $cm^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των ανθρακικών ιόντων ( $CO_3^{2-}$ ) του ασβεστίτη ( $CaCO_3$ ). Η εμφανιζόμενη κορυφή περίπου στα 1795  $cm^{-1}$  προέρχεται από το συνδυασμό του ασβεστίτη. Η απόδοση των φασματοσκοπικών δεδομένων στην παρουσία

ασβεστίτη επιβεβαιώνεται και με τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων του δείγματος M6. Συμπεραίνουμε, τελικά, ότι για την κατασκευή της υπό εξέταση τοιχογραφίας εφαρμόστηκε η τεχνική της νωπογραφίας (*fresco*) [22, 23, 24].

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις EDX στοιχειακές αναλύσεις του δείγματος M6 υπέδειξαν τη χρήση πράσινης γης με τη μορφή του σελαδονίτη ή του γλαυκονίτη για την απόδοση του πράσινου χρώματος. Ο διαχωρισμός των δύο ορυκτών είναι δύσκολος λόγω της ομοιότητας που παρουσιάζουν ως προς τη χημική τους σύσταση, ωστόσο είναι δυνατόν να επιτευχθεί με την FTIR φασματοσκοπία. Λόγω αυτού κρίνεται σκόπιμη μια σύντομη περιγραφή της δομής των δύο ορυκτών.

Ο σελαδονίτης και ο γλαυκονίτης ανήκουν στην κατηγορία των διοκταεδρικών φυλλοπυριτικών ορυκτών στρωματικής δομής 2:1. Η δομή του κάθε στρώματος αποτελείται από ένα φύλλο οκταεδρικά συντεταγμένων κατιόντων ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα. Το κατιόν  $\text{Si}^{4+}$  αποτελεί το κεντρικό άτομο των τετραεδρικών θέσεων ενώ τα κατιόντα  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  αποτελούν τα κεντρικά άτομα των οκταεδρικών θέσεων. Στα ορυκτά αυτού του τύπου είναι δυνατόν να συμβεί μερική υποκατάσταση του τετρασθενούς πυριτίου των τετραεδρικών θέσεων από τα τρισθενή κατιόντα αργιλίου, λόγω του ότι είναι μικρότερου σθένους και μπορούν να εισέρχονται σε τετραεδρικές θέσεις, συμβάλλοντας έτσι στην ποικιλία των πυριτικών δομών.

Η χημική σύσταση του σελαδονίτη είναι περίπου  $\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}), (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , με χαμηλή περιεκτικότητα Al και πολύ μικρή υποκατάσταση των κατιόντων  $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$  στο  $\text{SiO}_4$  τετραεδρικό φύλλο. Η χημική σύσταση του γλαυκονίτη είναι περίπου  $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  με μεγαλύτερο περιεχόμενο ποσοστό Al έναντι του σελαδονίτη λόγω της μερικής υποκατάστασης του  $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$  στο  $\text{SiO}_4$  τετραεδρικό φύλλο.

Το FTIR φάσμα του σελαδονίτη παρουσιάζει πιο έντονες και σαφώς προσδιορισμένες ταινίες, λόγω της υψηλής συμμετρίας της κρυσταλλικής δομής του, αντίθετα με το φάσμα του γλαυκονίτη το οποίο εμφανίζει ασθενέστερες και ευρύτερες κορυφές. Αυτό οφείλεται στη μείωση της συμμετρίας της δομής των πυριτικών φύλλων του γλαυκονίτη, ως αποτέλεσμα της μερικής υποκατάστασης του  $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$  στο  $\text{SiO}_4$  τετραεδρικό φύλλο.

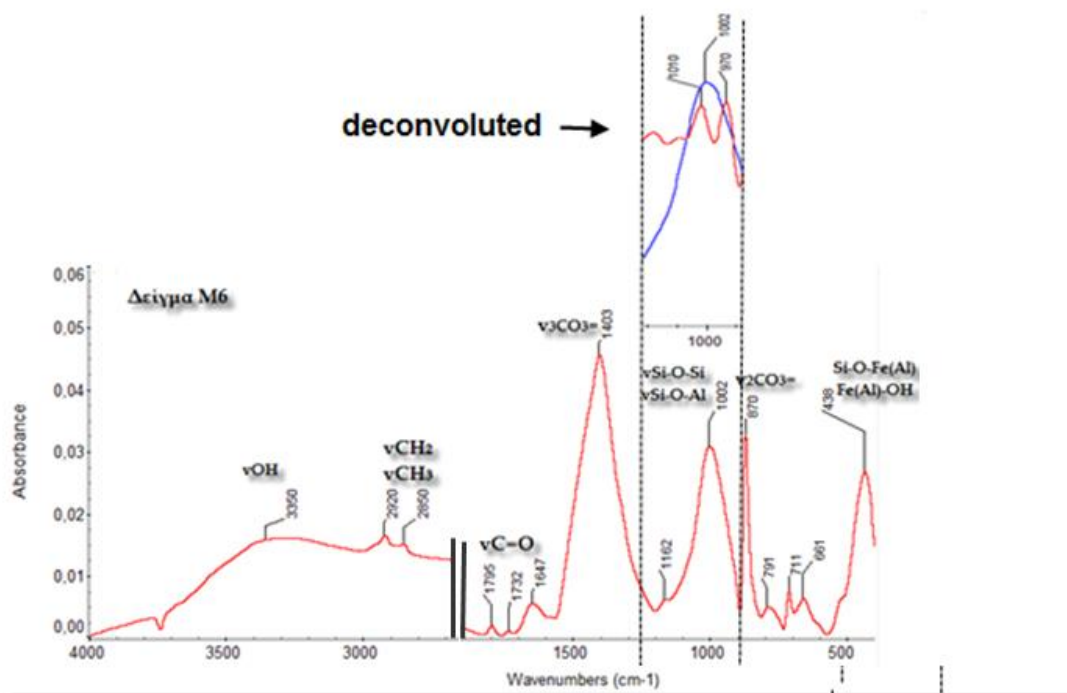
Οι σημαντικότερες διαφορές που παρουσιάζουν τα FTIR φάσματά τους εντοπίζονται στην περιοχή μεταξύ των  $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  όπου απαντώνται οι απορροφήσεις των νSi-O δονήσεων τάσης μέσα στα τετραεδρικά πυριτικά φύλλα. Σε αυτήν την περιοχή του



φάσματος ( $950-1100\text{ cm}^{-1}$ ), το φάσμα του σελαδονίτη παρουσιάζει τέσσερις χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης, σαφώς προσδιορισμένες, εκ των οποίων η πιο έντονη αναμένεται στα  $970\text{ cm}^{-1}$ . Στον γλαυκονίτη οι ταινίες αυτές αντικαθίστανται από μια πολύ ευρεία ζώνη απορρόφησης γύρω στα  $1000\text{ cm}^{-1}$  [19, 20].

Στο ATR-FTIR φάσμα του δείγματος M6 (Σχ. 4.50) παρατηρούμε μία σημαντικής έντασης ταινία απορρόφησης στα  $1002\text{ cm}^{-1}$  η οποία αποδίδεται στις δονήσεις των ομάδων Si-O-Al με μοριακή δομή γκαυκονίτη ή πιθανόν με μοριακή δομή σελαδονίτη στον οποίο έχει συμβεί μερική υποκατάσταση του  $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$  στα  $\text{SiO}_4$  τετράεδρα. Η δομή αυτή της κύριας Si-O ζώνης απορρόφησης στην περιοχή των  $950-1110\text{ cm}^{-1}$  είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη ακόμα και σε πολύ μικρές διαφορές των υποκαταστάσεων Si από Al.

Η περιοχή αυτή του φάσματος αναλύθηκε περαιτέρω με τη μέθοδο Fourier self-deconvolution. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν (Σχήμα 4.50a) έδειξαν ότι η ταινία στα  $1002\text{ cm}^{-1}$  επικαλύπτει δύο έντονες ταινίες που εμφανίζονται στα  $1010$  και  $970\text{ cm}^{-1}$ , όπου η τελευταία θα μπορούσε να αποδοθεί στις δονήσεις τάσης  $\nu\text{Si-O}$  με μοριακή δομή σελαδονίτη.



**Σχήμα 4.50a:** ATR-FTIR φάσματος απορρόφησης του δείγματος M6 πράσινου χρώματος - Περιοχή  $950-1000\text{ cm}^{-1}$  με ανάλυση deconvolution.

Η ταινία απορρόφησης που εμφανίζεται στα  $791\text{ cm}^{-1}$  θα μπορούσε να αποδοθεί στις δονήσεις δΟΗ του σελαδονίτη που σχετίζονται με τα οκταεδρικά κατιόντα ( $\text{R}^{3+}\text{-O-H}$  όπου  $\text{R}^{3+}$ : οκταεδρικό κατιόν).

Στην χαμηλότερη περιοχή των  $500\text{ cm}^{-1}$  αναμένεται μια τριπλή ταινία περίπου στα  $440$ ,  $460$  και  $480\text{ cm}^{-1}$ . Στο υπό εξέταση φάσμα εμφανίζεται μόνο η κορυφή στα  $438\text{ cm}^{-1}$ . Οι ταινίες αυτές αντιστοιχούν στις δονήσεις  $\text{Si-O- R}^{3+}$  και  $\text{R}^{3+}\text{-OH}$  του σελαδονίτη και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στις μεταβολές των οκταεδρικά συντεταγμένων ιόντων σε τέτοιες δομές ( $\text{Si-O- R}^{3+}$ ), και συγκεκριμένα των κατιόντων  $\text{Fe}^{3+}$ .

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω φασματοσκοπικά δεδομένα και έχοντας υπόψη τα αποτελέσματα από τις ESEM-EDX αναλύσεις του δείγματος M6, μπορούμε να συμπεράνουμε **ότι για την παραγωγή του πράσινου χρώματος χρησιμοποιήθηκε πράσινη γη πιθανόν με τη μορφή του σελαδονίτη** [2, 6].

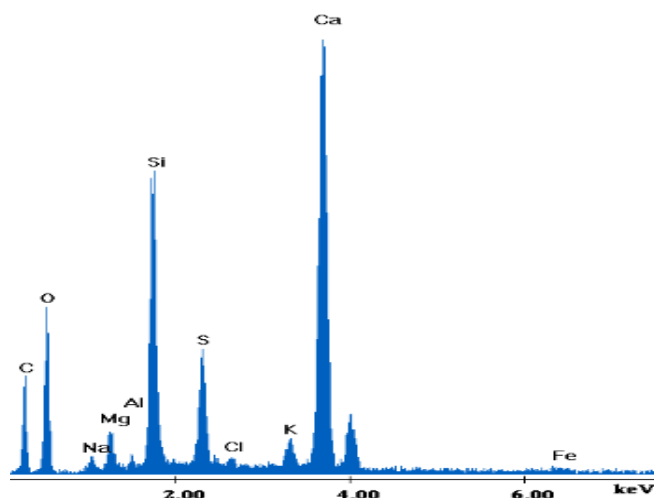
Οι ταινίες απορρόφησης που εμφανίζονται στα  $2920$  και  $2850\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των μεθυλενομάδων  $\nu\text{CH}_2$ . Επίσης παρατηρείται μια ταινία απορρόφησης στα  $1732\text{ cm}^{-1}$  που υποδεικνύει την παρουσία καρβονυλικών ομάδων, πιθανόν εστέρων, και μία ταινία στα  $1160\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στις εστερικές χοληστερικές ομάδες οξειδωμένων μορίων χοληστερόλης. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι το δείγμα φέρει ποσότητα **οργανικού υλικού με χοληστερικές ομάδες**. Η ταινία που παρατηρείται στα  $1647\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί κύρια στις δονήσεις τάσης  $\nu\text{C=O}$  του καρβονυλίου των ομάδων αμιδίου - CONH- [25, 26]. Η ταινία αυτή, γνωστή και ως αμίδιο I, αποτελεί την εντονότερη ταινία απορρόφησης που δίνουν οι πρωτεΐνες στα φάσματά τους. Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα **ότι χρησιμοποιήθηκε αυγό ως οργανικό συνδετικό μέσο για την παρασκευή των πιγμέντων**.

#### **4.1.6 Λευκή χρωματική εντύπωση (Δείγμα M7)**

##### **4.1.6.1 Αποτελέσματα ESEM-EDX αναλύσεων του δείγματος M7 λευκού χρώματος**

Για το δείγμα M7 λευκού χρώματος έγινε στοιχειακή ανάλυση με EDX σε μία περιοχή. Το φάσμα που προέκυψε από την EDX χημική στοιχειακή ανάλυση παρουσιάζεται στο

Σχήμα 4.51. Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα ποσοστιαία αποτελέσματα της EDX στοιχειακής ανάλυσης.



**Σχήμα 4.51:** EDX φάσμα χημικής στοιχειακής ανάλυσης περιοχής (*mapping 1*) του δείγματος M7 λευκού χρώματος.

**Πίνακας 8:** EDX χημική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος M5 λευκού χρώματος (Wt%)

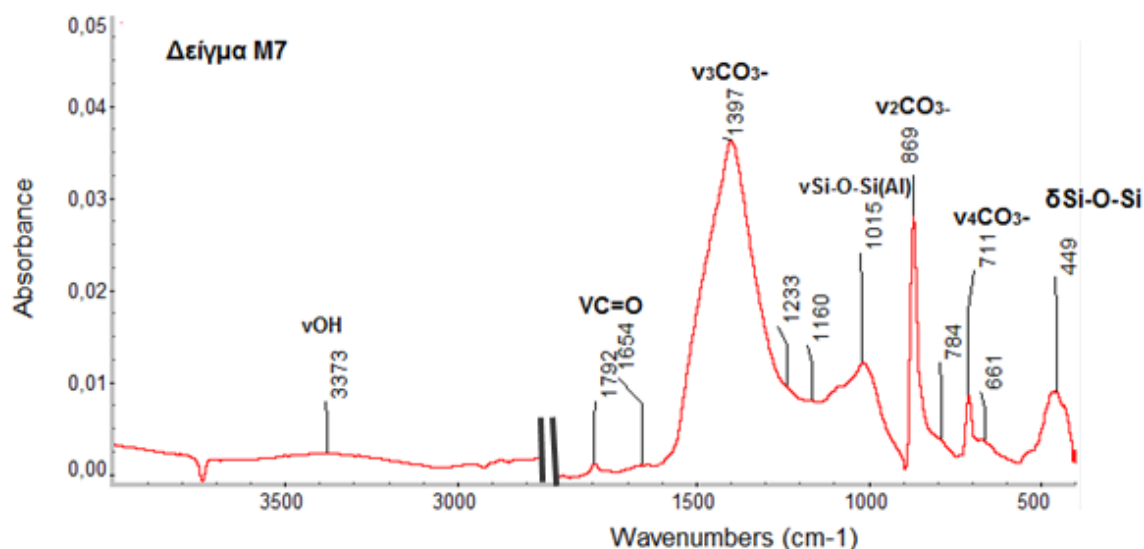
Στοιχείο (Element)	Σάρωση περιοχής (mapping)
C	24.64
O	38.51
Mg	2.16
Al	0.28
Si	10.32
K	0.98
S	3.62
Ca	17.76
Fe	0.39
Cl	0.30
Na	1.04
<b>Tot.</b>	<b>100.00</b>

Από τα αποτελέσματα της EDX χημικής στοιχειακής ανάλυσης (Πίνακας 8, Σχ. 4.51) παρατηρήθηκε η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ασβεστίου (Ca) σε ποσοστό 24.64% και πυριτίου (Si) σε ποσοστό 10.32%, ως βασικών συστατικών στο υπό εξέταση λευκό

δείγμα, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ ) και αργιλοπυριτικών συστατικών [2, 6].

#### 4.1.6.2 Αποτελέσματα ATR-FTIR ανάλυσης του δείγματος M7 λευκού χρώματος

Στο Σχήμα 1.51 δίνεται το ATR-FTIR φάσμα απορρόφησης του δείγματος M7 λευκής χρωματικής εντύπωσης.



Σχήμα 1.51 : ATR-FTIR φάσμα απορρόφησης του δείγματος M7 λευκού χρώματος.

Στο φάσμα στον Σχήματος 1.51 εμφανίζονται κάποιες χαρακτηριστικές ταινίες (κοινές σε όλα τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων) στα  $1397\text{ cm}^{-1}$ ,  $869\text{ cm}^{-1}$  και  $711\text{ cm}^{-1}$ . Οι ταινίες αυτές οφείλονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των ανθρακικών ιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$  του ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$ . Έτσι, συμπεραίνουμε ότι **το ανθρακικό ασβέστιο έχει κρυσταλλική δομή ασβεστίτη** [22, 23, 24]. Το παραπάνω συμπέρασμα συνάδει και με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από την EDX ανάλυση του δείγματος M7, επιβεβαιώνοντας ότι για την κατασκευή της τοιχογραφίας **εφαρμόστηκε η τεχνική της νοπογραφίας (*fresco*)**.

Οι ταινίες που εμφανίζονται στα  $1015\text{ cm}^{-1}$ ,  $784\text{ cm}^{-1}$  και  $449\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων τάσης νSi-O και κάμψης δSi-O και οφείλονται στα αργιλοπυριτικά

συστατικά της τοιχογραφίας. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι για την απόδοση της λευκής χρωματικής εντύπωσης χρησιμοποιήθηκε **ασβεστίτης** [2, 6].

Τέλος, η ταινία που εμφανίζεται στα  $1654\text{ cm}^{-1}$  είναι αμιδίου τύπου I, χαρακτηριστική των πρωτεϊνών. Οι ταινίες που εμφανίζονται στα  $1233\text{ cm}^{-1}$  και  $1160\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε οργανικό υλικό με χοληστερικές ομάδες. Έτσι, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι στην τοιχογραφία χρησιμοποιήθηκε **αυγό ως οργανικό συνδετικό υλικό** [25].

## 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις των ληφθέντων δειγμάτων από τις τοιχογραφίες του Ι.Ν της Παναγίας του Μέρωνα με τη χρήση των φασματοσκοπικών μεθόδων ESEM-EDX και ATR-FTIR, οδήγησαν στα παρακάτω σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με την ταυτοποίηση των πιγμάτων, την παρουσία συνδετικών μέσων και την τεχνική κατασκευής των τοιχογραφιών του Ναού.

1. Τα αποτελέσματα των χημικών στοιχειακών συστάσεων που προέκυψαν από τις EDX αναλύσεις, έδειξαν ότι όλα τα δείγματα περιέχουν ως βασικά συστατικά στοιχεία ασβέστιο (Ca), άνθρακα (C) και οξυγόνο (O) που αποδίδονται στην παρουσία ανθρακικού ασβεστίου. Από την ATR-FTIR φασματοσκοπική ανάλυση όλων των δειγμάτων έγινε ταυτοποίηση του ανθρακικού ασβεστίου, με κρυσταλλική δομή ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ). Άρα, επιβεβαιώνεται η εφαρμογή της τεχνικής της νωπογραφίας (*fresco*). Παράλληλα, τα ATR-FTIR φασματοσκοπικά αποτελέσματα υπέδειξαν την παρουσία οργανικού υλικού πρωτεϊνικής φύσης. Αυτό σημαίνει ότι η τεχνική της νωπογραφίας (*fresco*) συνεχιζόταν με την επί ξηρού τοιχογράφηση (*secco*) χρησιμοποιώντας ως συνδετικό μέσο το αυγό, για την ολοκλήρωση του έργου και για τυχόν διορθώσεις και προσθήκες.
2. Τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων των δειγμάτων M1 κεραμιδί-κόκκινου χρώματος και M2 φωτεινού κόκκινου χρώματος αποκάλυψαν την παρουσία σημαντικών περιεκτικότητων σε πυρίτιο (Si) και αργίλιο (Al) που αποδίδονται σε αργιλοπυριτικά συστατικά. Η ATR-FTIR ανάλυση του δείγματος M1 επιβεβαίωσε την παρουσία αργιλοπυριτικών ενώσεων με τη μορφή του καολινίτη ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) και με μικρά ποσοστά χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) να περιέχονται σε αυτόν. Στο δείγμα M1 ανιχνεύτηκαν επίσης υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου (Fe), που σε συνδυασμό με τον καολινίτη οδηγούν στο συμπέρασμα ότι για την παρασκευή των κεραμιδί-κόκκινων χρωματικών εντυπώσεων χρησιμοποιήθηκε κόκκινη ώχρα με βασικό συστατικό τον αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Στο δείγμα M2 φωτεινού κόκκινου χρώματος προσδιορίστηκαν πολύ χαμηλές περιεκτικότητες Fe και υψηλά ποσοστά υδραργύρου (Hg) και θείου (S). Έτσι, συμπεραίνουμε ότι το φωτεινό κόκκινο χρώμα προέρχεται από τη χρήση κιννάβαρης ( $\text{HgS}$ ) ή από την ανάμειξη κιννάβαρης με κόκκινη ώχρα, με ιδιαίτερα αυξημένη την αναλογία της πρώτης.

3. Όσον αφορά στο δείγμα M3 κίτρινου χρώματος, τα υψηλά ποσοστά σιδήρου (Fe) που προσδιορίστηκαν από τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων και η ταυτοποίηση των αργιλοπυριτικών συστατικών με τη μορφή πιθανόν του καολινίτη που έγινε μέσω της ATR-FTIR ανάλυσης του, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι για την παραγωγή της κίτρινης χρωματικής εντύπωσης χρησιμοποιήθηκε κίτρινη ώχρα με υψηλή περιεκτικότητα σε ένυδρο οξείδιο του σιδήρου, όπως γκαιτίτη (FeO(OH)) ή λειμωνίτη . (FeO(OH).H<sub>2</sub>O).
4. Τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων του δείγματος M4 σκούρου καφέ-μπορντό χρώματος υπέδειξαν την παρουσία αργιλοπυριτικών συστατικών και υψηλών συγκεντρώσεων σιδήρου (Fe). Η ATR-FTIR φασματοσκοπική ανάλυση του δείγματος επιβεβαίωσε την παρουσία αργιλοπυριτικών ενώσεων με τη μορφή του καολινίτη. Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η καφέ-μπορντό χρωματική εντύπωση προέρχεται από την κόκκινη ώχρα με υψηλή περιεκτικότητα σε αιματίτη (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και πιθανόν σε ανάμειξη με μαύρο χρώμα από κάρβουνο (C).
5. Τα αποτελέσματα των EDX στοιχειακών αναλύσεων για το δείγμα M6 πράσινου χρώματος αποκάλυψαν την παρουσία πυριτίου (Si) σε υψηλές συγκεντρώσεις και χαμηλότερες σε σίδηρο (Fe), μαγνήσιο (Mg), αργίλιο (Al) και κάλιο (K). Τα συστατικά αυτά αποδίδονται στην πράσινη γη, αποκλείοντας τη χρήση πιγμέντων με βάση το χαλκό (όπως μαλαχίτη). Από το ληφθέν ATR- FTIR φάσμα του δείγματος, έγινε ταυτοποίηση της πράσινης γης με τη μορφή πιθανότατα του σελαδονίτη [K[(Al,Fe<sup>3+</sup>),(Fe<sup>2+</sup>,Mg)](AlSi<sub>3</sub>,Si<sub>4</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>]. Έτσι συμπεραίνουμε ότι για την απόδοση του πράσινων χρωματικών εντυπώσεων ο Βυζαντινός καλλιτέχνης χρησιμοποίησε πράσινη Κυπριακή γη.
6. Όσον αφορά στο δείγμα M5 μαύρου χρώματος, από τα αποτελέσματα των EDX και ATR-FTIR αναλύσεων, οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι το μαύρο πιγμέντο που χρησιμοποιήθηκε ήταν άμορφος άνθρακας πιθανόν φυτικής προέλευσης (προερχόμενος δηλαδή από την καύση φυτών). Η χρήση άμορφου C προερχόμενου από την απανθράκωση ελεφαντόδοντου ή οστών αποκλείστηκε για το λόγο ότι δεν ανιχνεύτηκε φώσφορος (P) στο υπό εξέταση δείγμα και λόγω της απουσίας των χαρακτηριστικών απορροφήσεων των φωσφορικών ομάδων στο αντίστοιχο ATR-FTIR φάσμα που λήφθηκε. Τα ελάχιστα έως καθόλου ανιχνεύσιμα ποσοστά Fe στο δείγμα απέκλεισαν επίσης τη χρήση πιγμέντου ορυκτής προέλευσης, όπως μαγνητίτη (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

7. Τα αποτελέσματα των EDX και ATR-FTIR αναλύσεων του δείγματος M7 έδειξαν ότι για την απόδοση των λευκών χρωμάτων χρησιμοποιήθηκε ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ) ο οποίος περιέχει σημαντική περιεκτικότητα Si.

Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Φασματοφωτόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (ESEM-EDX) και η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR), αποτελούν κατάλληλες μη καταστρεπτικές τεχνικές για την ταυτοποίηση των πιγμέντων σε ιστορικές τοιχογραφίες, και μπορούν να συμβάλλουν τα μέγιστα στη συντήρηση και αποκατάσταση αυτών.



## 6 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Για την συνέχιση της έρευνας προτείνονται τα παρακάτω :

1. Η περαιτέρω διερεύνηση των πιγμένων με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Raman για την ταυτοποίηση των πιγμένων και τον προσδιορισμό της μοριακής τους δομής, προκειμένου να γίνει τεκμηρίωση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την παρούσα εργασία.
2. Η διερεύνηση των πιγμένων σε περισσότερες εμφανιζόμενες χρωματικές εντυπώσεις του υπό εξέταση Ι. Ναού της Θεοτόκου στο Μέριονα Αμαρίου(για παράδειγμα διερεύνηση των μπλε χρωματικών εντυπώσεων), καθώς και σε περισσότερες Βυζαντινές τοιχογραφίες από την Κρήτη. Αυτό θα συμβάλλει στη δημιουργία μίας ολοκληρωμένης τράπεζας φασματοσκοπικών δεδομένων των πιγμένων που χρησιμοποιούνταν από τους ζωγράφους της Βυζαντινής εποχής στην Κρήτη.

## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **Ελληνική και ξένη βιβλιογραφία**

1. Αλεξοπούλου-Αγορανού Αθηνά. (1993) Θετικές επιστήμες και έργα τέχνης. Εκδ. Γκόνης, Αθήνα.
2. Χειλάκου Ελένη. (2011) Η εφαρμογή των Φασματοσκοπικών και Μη Καταστρεπτικών Μεθόδων στον χαρακτηρισμό, τον έλεγχο της φθοράς και τη συντήρηση-αποκατάσταση ιστορικών έργων. Διδακτορική Διατριβή στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα. Επιβλέπουσα: Μ. Κουή
3. Cheilakou, E., Kartsonaki, M., Kouli, M., Callet, P. (2009) A Non Destructive study of the identification of pigments on monuments by colorimetry. *Int. J. Microstructure and Materials Properties* 4 (1), pp. 112-127.
4. Kouli, M., Kartsonaki, M., Callet P., Cheilakou, E. (2007) Non destructive identification of the colouring substances on the monuments studied by colorimetry. In Proc. the 4<sup>th</sup> International Conference on Non - Destructive Testing (ICNDT) of Hellenic Society, Crete, Greece (<http://www.ndt.net/article/hsndt2007/files/KOUI.pdf>).
5. Χειλάκου, Ε., Κουή, Μ. (2008) Εφαρμογή της Φασματοσκοπίας Ορατού για το μη καταστρεπτικό προσδιορισμό της χημικής σύστασης πιγμέντων και προϊόντων επιφανειακής διάβρωσης μεταλλικών αντικειμένων. Πρακτικά 6<sup>ο</sup> Εθνικό Συνέδριο Μη Καταστροφικών Ελέγχων, Αθήνα, CD ROM.
6. Μαρκόπουλος Α. Χρήστος. (2011) Μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και ταυτοποίηση των πιγμέντων σε ιστορικές τοιχογραφίες με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων. Μεταπτυχιακή Εργασία στο πλαίσιο του Δ.Π.Μ.Σ «Προστασία Μνημείων. Β΄ Κατεύθυνση: Υλικά και Επεμβάσεις Συντήρησης», ΕΜΠ, Αθήνα. Επιβλέπουσα: Μ. Κουή
7. Χρυσάνθου Αντρέας. (2010) Εφαρμογή των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτινών-Χ (XRD) και του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της Ύστερο- Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο-Κύπρος. Διπλωματική Εργασία στο πλαίσιο του ΔΠΜΣ «Προστασία, Συντήρηση και Αποκατάσταση Έργων Τέχνης και Μηχανισμών», ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
8. Στεφανάκη Ελένη-Χρυσάνθη. (2010) Διερεύνηση των χρωστικών των τοιχογραφιών του Ναού της Μονής Αβέλ (Βησσάνη, Ηπείρου). Μεταπτυχιακή εργασία στο πλαίσιο του Δ.Π.Μ.Σ «Φυσική και Τεχνολογία Υλικών», ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
9. Sister Danilia, Tsakalof, A., Bairachtari, K., Chryssoulakis, Y. (2007) The Byzantine wall paintings from the Protaton Church on Mount Athos, Greece: tradition and science. *Journal of Archaeological Science* 34, pp. 1971-1984.

10. Λαμπρόπουλος Ν. Βασίλειος. (2003) Περιβάλλον Μνημείων, Μουσείων και Αρχαιολογικών Χώρων. Αθήνα
11. Stuart Barbara. (2007) Analytical Techniques in Materials Conservation. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, England.
12. Thompson, D. (1988) Τα υλικά και οι τεχνικές της μεσαιωνικής ζωγραφικής. Πρώτη έκδοση 1936, Εκδόσεις Αρμός, Αθήνα.
13. Μπόκολα-Σημαντώνη Α. (1987) Τα κυριότερα χρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στη ζωγραφική μέχρι το τέλος του 18<sup>ου</sup> αιώνα. Περιοδικό Αρχαιολογία, τ.22. Αθήνα.
14. David H., Grygar T., Hradilova J., Bezducka P. (2003) Clay and iron oxide pigments in the history of painting. Applied clay science 22, pp 223-236.
15. Κουή, Μ. (2005) Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού των Υλικών. ΕΜΠ, Αθήνα.
16. Μπορμπουδάκης Μ. (1986) Οι τοιχογραφίες της Παναγίας του Μέρωνα και μια συγκεκριμένη τάση της Κρητικής ζωγραφικής. Πεπραγμένα του Ε΄ διεθνούς Κρητολογικού Συνεδρίου. Αγ. Νικόλαος, τομ. Β. Ηράκλειο, σελ.396-412.
17. Μπορμπουδάκης Μ. (1999) Μέρωνας, Ναός Παναγίας. Αρχαιολογικόν Δελτίον 54, Β2 Χρονικά, 13<sup>η</sup> Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων (13<sup>η</sup> ΕΒΑ), ΣΕΛ.898-900.
18. Τρουλλινός, Μ. (1985) Πρόταση συντήρησης των τοιχογραφιών του Ι.Ν. της Παναγίας στο Μέρωνα Αμαρίου. Τεχνική Έκθεση. Αρχείο 13ης Ε.Β.Α.
19. Moretto, L.M., Orsega, E.F., Mazzocchin, G.A. (2011) Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman wall paintings. Journal of Cultural Heritage xxx, pp. xxx-xxx (in press).
20. Aliatis, I., Bersani, D., Campani, E., Casoli, A., Lottici, P. P, Mantovan, S., Marino, I. G. (2010) Pigments used in Roman wall paintings in the Vesuvian area. Journal of Raman Spectroscopy 41, pp. 1537- 1542.
21. Schroeder, P. (2002) Infrared Spectroscopy in clay science: In CMS Workshop Lectures, Vol. 11, Teaching Clay Science, A. Rule and S. Guggenheim, eds. The Clay Mineral Society, Aurora, CO, pp. 181-206.
22. Kouï, M. Delegou, E.T., Dai, D., Rapti, E., Mavridis, T. , Moropouloy, A. (2004) FTIR studies for the assessment of cleaning interventions on Pedelic marble surfaces. In Proc. of the 6th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Lisbon- Portugal, pp. 437- 441.
23. Theophanides, T., Anastasopoulou, J. (2010) Monument damage from environmental pollution of ancient marbles using spectroscopic technologies. In Proc. the 8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Patras, Greece (in press).

24. Farmer, V. C. (1974) The Infrared Spectra of Minerals. Published by Mineralogical Society Monograph 4, London, UK.
25. Derrick, R. M., Stulik, D., Landry, M. J. (1999) Infrared Spectroscopy in Conservation Science- Scientific Tools for Conservation. J. Paul Getty Conservation Institute, USA .
26. Θεοφανίδης Θ., Ιατρίδης, Β., Παπασπυρίδης, Κ.Δ., Καραγεωργίου Α.Κ. (1987) Δομή και ιδιότητες Υλικών. Δομή- Φασματοσκοπία υπό Θ. Θεοφανίδη. ΕΜΠ, Αθήνα.
27. La Russa, M. F., Ruffolo, S. A., Barone, G., Crisci, G.M., Mazzoleni, P., Pezzino, A. (2009) The Use of FTIR and Micro-FTIR Spectroscopy: An Example of Application to Cultural Heritage. International Journal of Spectroscopy Article ID 893528 (5 pages).

### Διαδικτυακές πηγές

28. University of Dartmouth, Aegean Prehistoric Archaeology. Lesson 14: Narrative. Late Minoan Painting and Other Representational Art: Pottery, Frescoes, Steatite Vases, Ivories, and Bronzes  
(link: [http://www.dartmouth.edu/~prehistory/aegean/?page\\_id=715](http://www.dartmouth.edu/~prehistory/aegean/?page_id=715) )
29. Τμήμα Γεωλογίας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (link: <http://www.geo.auth.gr>)
30. University of Cyprus, Department of Physics, Photonics and optoelectronics Research Laboratory (2010) (link: <http://www.photonics.ucy.ac.cy/optikon.htm>)