



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ ΤΜΗΜΑ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ
ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΡΟΪΣΤΟΡΙΚΗ ΕΠΟΧΗ ΕΩΣ ΤΗΝ ΥΣΤΕΡΗ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ:
ΕΛΛΑΔΑ, ΑΙΓΥΠΤΟΣ, ΕΓΓΥΣ ΑΝΑΤΟΛΗ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ « ΑΙΓΥΠΤΙΑΚΟ ΜΠΛΕ- Η ΑΡΧΑΙΟΤΕΡΗ
ΤΕΧΝΗΤΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗ, ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ, ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ, ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ
ΜΕ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΗ-ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ »

ΚΑΤΣΙΓΙΑΝΝΗ ΜΑΡΙΑ ΑΝΤΙΓΟΝΗ

ΡΟΔΟΣ , ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ ΤΜΗΜΑ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ : ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΡΟΪΣΤΟΡΙΚΗ ΕΠΟΧΗ
ΕΩΣ ΤΗΝ ΥΣΤΕΡΗ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ: ΕΛΛΑΔΑ, ΑΙΓΥΠΤΟΣ, ΕΓΓΥΣ ΑΝΑΤΟΛΗ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΣΙΓΙΑΝΝΗ ΜΑΡΙΑ ΑΝΤΙΓΟΝΗ

Α.Μ: 15012

« ΑΙΓΥΠΤΙΑΚΟ ΜΠΛΕ- Η ΑΡΧΑΙΟΤΕΡΗ ΤΕΧΝΗΤΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗ, ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ,
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ, ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΗ-ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΙΚΕΣ
ΤΕΧΝΙΚΕΣ »

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΔΡ. ΚΟΥΣΟΥΛΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΔΡ. ΚΟΥΣΟΥΛΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΔΡ. ΣΤΕΦΑΝΑΚΗΣ ΜΑΝΟΛΗΣ

ΔΡ. ΓΚΑΝΕΤΣΟΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ

ΡΟΔΟΣ , ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί το τελευταίο μέρος ενός υπέροχου εκπαιδευτικού κύκλου! Αισθάνομαι επιτακτική την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλλαν, ο καθένας με τον δικό του τρόπο, στο να πραγματοποιήσω ένα μεγάλο μου όνειρο, το οποίο όταν συνέλαβα φάνταζε ανέφικτο. Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπων Δρ. Κουσουλή Παναγιώτη, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου τόσο κατά την ανάθεση όσο και κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Τον ευχαριστώ θερμά για την πολύτιμη καθοδήγησή του, για την αμέριστη υποστήριξη καθώς και για τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε καθ' όλη την διάρκεια της συνεργασίας μας. Ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου τους λατρεμένους μου γονείς Ηλία και Στέλα, για την συμπαράσταση, υπομονή, αγάπη και ανοχή που έχουν δείξει κατά την διάρκεια της φοίτησης μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα. Οφείλω να ευχαριστήσω ακόμα τον καθηγητή Δρ Θεωδωρή Γκανέτσο, από το πανεπιστήμιο Πειραιά, για την αμέριστη εκτίμηση και εμπιστοσύνη που μου δείχνει. Η ανθρωπιά του, οι πολύτιμες γνώσεις και οι συμβουλές του σε συνδυασμό με την έρευνα που επετεύχθει στα πλαίσια της διπλωματικής μου με τιμούν ιδιαίτερα.

Να ευχαριστήσω ακόμα όλους τους καθηγητές του τμήματος για την υπέροχη ακαδημαϊκή χρονιά που μας προσέφεραν. Πιο συγκεκριμένα αναφέρομαι στους συνεπιβλέποντες της εργασίας κο Στεφανάκη Μανόλη και κα Παναγιωτάκη Μαρίνα, καθώς και στους κο Συρόπουλο Σπυρίδων, κα Ευαγγελινή Μάρκου, και κο Ανδρέα Γεωργόπουλο. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους προσκεκλημένους διδάσκοντες οι οποίοι συνέβαλαν εξίσου στην επιμόρφωσή μας και στην κατανόηση του γνωστικού αντικείμενου. Επιπλέον ευχαριστώ όλους τους συμφοιτητές μου για την όμορφη συνύπαρξή μας κατά τον ένα χρόνο της φοίτησής μας στο νησί της Ρόδου.

Αθήνα, Μάιος 2017

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες.....	σελ. 4
Περιεχόμενα.....	σελ. 5
Περίληψη.....	σελ. 8
Abstract.....	σελ. 9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ	σελ. 10
1.1 Εισαγωγή.....	σελ. 10
1.2 Σκοπός της έρευνας.....	σελ. 11
1.3 Αναγκαιότητα και Σπουδαιότητα της έρευνας.....	σελ. 12
1.4 Δομή της εργασίας.....	σελ. 12
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ.....	σελ. 13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	σελ. 14
2.1 Εισαγωγή.....	σελ. 14
2.2 Ιστορική φιλοσοφία του χρώματος.....	σελ. 14
2.3 Θεωρίες χρωμάτων.....	σελ. 17
2.4 Η «νέα» μπλέ χρωστική.....	σελ. 18
2.4.1 Κινέζικο μπλέ.....	σελ. 20
2.4.2 Το μπλέ των Ασσυρίων.....	σελ. 21
2.4.3 Το αιγυπτιακό μπλέ στο Αιγαίο.....	σελ. 21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΙΓΥΠΤΙΑΚΟ ΜΠΛΕ.....	σελ. 22
3.1 Εισαγωγή.....	σελ. 22
3.2 hsbδ: lapis lazuli και αιγυπτιακό μπλε.....	σελ. 22

ΕΜΠΕΙΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ: ΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....σελ. 25	σελ. 25
4.1 Εισαγωγή στις μη-καταστροφικές τεχνικές Φασματοσκοπίας.....σελ. 26	σελ. 26
4.2 Οπτική Μικροσκόπια (Optical Microscopy - OM).....σελ. 28	σελ. 28
4.3 Δονητική Φασματοσκοπία και βασικές αρχές.....σελ. 29	σελ. 29
4.3.1 Φασματοσκοπία Raman.....σελ. 31	σελ. 31
4.3.2 Πειραματικό στάδιο Φασματοσκοπίας Raman.....σελ. 32	σελ. 32
4.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-Χ (XRF).....σελ. 33	σελ. 33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....σελ. 42	σελ. 42
5.1 Εισαγωγή.....σελ. 43	σελ. 43
5.2 Τοποθεσία.....σελ. 43	σελ. 43
5.2.1 Ιστορικά στοιχεία.....σελ. 44	σελ. 44
5.3 Χρωστικές.....σελ. 46	σελ. 46
5.3.1 Βασικά ερωτήματα-διερεύνηση χρωστικών.....σελ. 46	σελ. 46
5.3.2 Χρωματικό στρώμα.....σελ. 47	σελ. 47
5.3.3 Χρωστικές.....σελ. 47	σελ. 47
5.3.3.1 Λευκές Χρωστικές.....σελ. 48	σελ. 48
5.3.3.2 Μαύρες Χρωστικές.....σελ. 51	σελ. 51
5.3.3.3 Κόκκινες Χρωστικές.....σελ. 51	σελ. 51
5.3.3.4 Κίτρινες Χρωστικές.....σελ. 56	σελ. 56

5.3.3.5 Μπλε Χρωστικές.....σελ.	60
5.3.3.6 Πράσινες Χρωστικές.....σελ.	63
5.3.3.7 Καφέ Χρωστικές.....σελ.	67
5.3.3.8 Συνοπτική παρουσίαση των χρωστικών.....σελ.	68
5.4 Μετρήσεις.....σελ.	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....σελ.	81
6.1 Συμπεράσματα.....σελ.	81
Βιβλιογραφία.....σελ.	82

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με το χρώμα και συγκεκριμένα με το αιγυπτιακό μπλέ, την πρώτη τεχνητή χρωστική στην ιστορία της ανθρωπότητας. Από τον Αριστοτέλη έως και πολλούς σύγχρονους φιλοσόφους το χρώμα υπήρξε και υπάρχει ως αντικείμενο μελέτης για πολλούς αιώνες. Μάλιστα είναι δεδομένο πως ακόμη υπάρχουν πτυχές του οι οποίες δεν έχουν εξακριβωθεί πλήρως. Παίρνοντας λοιπόν ως κεντρικό θέμα το αιγυπτιακό μπλέ χρώμα, θα το εξετάσουμε ως προς την φύση του, από την σκοπιά της επιστήμης της φιλοσοφίας και της φυσικής. Επιπλέον, και κατόπιν σχετικής έρευνας θα διαπιστώσουμε και την ύπαρξη του εμπειρικά, καταλήγοντας στην εξαγωγή αντίστοιχων συμπερασμάτων. Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι ουσιαστικά η ταυτοποίηση και η χρησιμότητα του αιγυπτιακού μπλέ χρώματος στους διάφορους τομείς της εξέλιξης των ανθρώπινων κοινωνιών, μέσω μη καταστροφικών τεχνικών φασματοσκοπίας.

Λέξεις κλειδιά: αιγυπτιακό μπλέ, χρώμα, lapis lazuli, χρωστικές, raman

Abstract

This diploma thesis deals with color and specifically with Egyptian blue, the first artificial dye in the history of humanity. From Aristotle to many modern philosophers, color has been and still remains, through the centuries, an object of study. However, it is clear that there are still aspects that have not yet been fully verified. Taking the Egyptian blue color as the central theme, we will focus on the nature of the dye through the eye of the science of philosophy and physics. In addition, and after a relevant investigation, the existence of the empirical measurements are also leading in adequate conclusions. The purpose of this thesis is essentially the recognition and utility of Egyptian blue color in various aspects of human societies, through non-destructive spectroscopy techniques.

Key words: egyptian blue, colour, lapis lazuli, raman, pigments

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ

1.1 Εισαγωγή

Η λέξη *χρώμα* προέρχεται από το ρήμα *χρώζω-χρώννυμι* που σημαίνει «ακουμπάω». Η χρήση των χρωμάτων από τους αρχαίους πολιτισμούς σε διάφορες εκφάνσεις της καθημερινής τους ζωής και φυσικά της τέχνης καταδεικνύει πως έπαιξε σημαντικό ρόλο και όχι απλά διακοσμητικό. Τα χρώματα για τους αρχαίους Έλληνες και την κοινωνία τους αποτελούν ένα μέσο χαρακτηρισμού. Για παράδειγμα οι θεοί είχαν ξανθή κόμη ώστε να αντικατοπτρίζει την δύναμή τους, οι κόρες διέθεταν λευκή επιδερμίδα προς ένδειξη αγνότητας και οι πολεμιστές φαιόχρωμη επιδερμίδα που δήλωνε την αρετή και την ανδρεία τους.

Η αρχαιότερη γραπτή μαρτυρία που διαθέτουμε για τα ορυκτά τα οποία χρησίμευαν στην παραγωγή των χρωστικών υλών είναι από τον Θεόφραστο τον Ερέσιο (4^{ος} αιώνας π. Χ.) και το έργο του «*Περί Λίθων*». Το έργο αυτό πραγματεύεται με καθαρά επιστημονικό τρόπο τα ορυκτά και τις χρήσεις τους καθώς και τις ιδιότητές τους όπως η πυκνότητα, η λάμψη και η σκληρότητα όπως και η εφαρμογή τους.

Στην αρχαία Αίγυπτο, το χρώμα ήταν ένα αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινής ζωής. Το χρώμα σε κάποιο αντικείμενο καταδείκνυε την «ουσία» ή την «ψυχή» του θέματος. Στην τέχνη, τα χρώματα ήταν ενδείξεις για τη φύση των όντων που απεικονίζονται στο έργο. Για παράδειγμα, όταν ο Άμμωνας απεικονίστηκε με μπλε δέρμα, παραπέμπει στην κοσμική του όψη. Το πράσινο δέρμα του Όσιρι ήταν μια αναφορά στην εξουσία του πάνω στη βλάστηση και στη δική του ανάσταση. Φυσικά, δεν ήταν συμβολική κάθε χρήση του χρώματος στην αιγυπτιακή τέχνη. Όταν επικαλύπτονταν αντικείμενα, όπως κατά την απεικόνιση ζώων του ίδιου είδους, τα χρώματα κάθε ζώου εναλλάσσονται έτσι ώστε να διαφοροποιούνται κάπως μεταξύ τους. Εκτός από αυτές τις πρακτικές εκτιμήσεις όμως, είναι αρκετά ασφαλές να πούμε ότι η χρήση του χρώματος στην αιγυπτιακή τέχνη ήταν σε μεγάλο βαθμό συμβολική.

Ο Αιγύπιος καλλιτέχνης είχε στη διάθεσή του έξι χρώματα, συμπεριλαμβανομένου του μαύρου και του λευκού. Αυτά τα χρώματα δημιουργήθηκαν σε μεγάλο βαθμό από ανόργανες ενώσεις και συνεπώς διατηρούσαν την ζωντάνια τους κατά τη διάρκεια των χιλιετιών. Κάθε ένα από αυτά τα χρώματα είχε το δικό του εγγενές συμβολικό νόημα.

Το αιγυπτιακό μπλε αποτελεί την πρώτη τεχνητή χρωστική στον κόσμο και πιστεύεται πως ανακαλύφθηκε τυχαία στις αρχές της τρίτης π.Χ. χιλιετίας περίπου κατά την διάρκεια

πειραματικών προσπαθειών των αρχαίων Αιγυπτίων για αντικατάσταση του σπάνιου και ακριβότερου Lapis Lazuli. Αυτό το ορυκτό χρησιμοποιούνταν στην υαλουργεία και κυρίως στο σμάλτο των κεραμικών.

Το «αιγυπτιακό μπλε» προέρχεται από τον συνδυασμό σιδήρου και οξειδίων του χαλκού με πυρίτιο και ασβέστιο. Αυτό παρήγαγε ένα πλούσιο χρώμα, ωστόσο ήταν ασταθές με αποτέλεσμα μερικές φορές να σκοτεινιάζει ή να αλλάζει χρώμα κατά τη διάρκεια των ετών. Το μπλε ήταν συμβολικό του ουρανού και του νερού. Με μια κοσμική έννοια, αυτό επέκτεινε τον συμβολισμό στους ουρανούς, στο θεικό στοιχείο και παρέπεμπε στις πρωταρχικές πλημμύρες. Και στις δύο περιπτώσεις, το μπλε πήρε ένα νόημα άρρηκτα συνδεδεμένο με την ζωή και την αναγέννηση.

Το μπλε αποτελούσε φυσικά και σύμβολο του Νείλου και των συναφών καλλιιεργειών. Παράλληλα αποτελούσε και μέρος των προσφορών αλλά ήταν συνδεδεμένο και με την γονιμότητα. Ο Άμμωνας συχνά αποτυπωνόταν με ένα μπλε πρόσωπο για να συμβολίσει το ρόλο του στη δημιουργία του κόσμου. Κατ' επέκταση, και οι φαραώ, ως θεοί επί της γης, εμφανίζονται πολύ συχνά με μπλε πρόσωπα. Όπως επίσης και οι μπαμπούνοι, οι οποίοι δεν είναι φυσικά μπλε, απεικονίζονται ως μπλε, σαν το πουλί ίβιδα (ibis), το οποίο ήταν σύμβολο του Θεού Θωθ. Ίσως λοιπόν οι μπαμπούνοι να είχαν χρώμα μπλε για να τονίσουν τη σύνδεσή τους με τον Θωθ.

Γενικότερα παρατηρούμε πως υπάρχουν πολλά παραδείγματα τέτοιων συσχετίσεων όπου στην εικονογραφία όλα τα χρώματα της βασικής αρχαίας αιγυπτιακής παλέτας είχαν καθαρά συμβολικό χαρακτήρα (Lorelei H. Corcoran, 2017)

1.2 Σκοπός της έρευνας

Σκοπός της παρούσας μελέτης συνοψίζεται στα εξής:

- α) μικρή ιστορική αναδρομή του χρώματος και ειδικότερα του αιγυπτιακού μπλέ ως εισαγωγή στο θέμα.
- β) συγκέντρωση του υλικού που συλλέχθηκε από την έρευνα και τις μετρήσεις.
- γ) ανάλυση αυτού του υλικού και παράθεση των αποτελεσμάτων με σκοπό την μετέπειτα αξιοποίηση και τον συνεχή εμπλουτισμό με νέα δείγματα.

1.3 Αναγκαιότητα και Σπουδαιότητα της έρευνας

Η σπουδαιότητα της παρούσας εργασίας έγκειται, πέρα από το γεγονός ότι δημιουργήθηκε στα πλαίσια και τις απαιτήσεις του μεταπτυχιακού προγράμματος, στο γεγονός ότι δόθηκε η ευκαιρία να γίνει έρευνα και μετρήσεις στην πράξη, με σύγχρονα μέσα, προκειμένου να δοθούν νέα συμπληρωματικά δεδομένα στον κλάδο της αρχαιολογίας.

1.4 Δομή της εργασίας

Η παρούσα εργασία απαρτίζεται από έξι κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο αποτελεί την εισαγωγή της έρευνας και εμπεριέχει κάποια βασικά στοιχεία προκειμένου ο αναγνώστης να εισαχθεί ομαλά στο θέμα. Στο δεύτερο κεφάλαιο που αποτελείται από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας και της αρθρογραφίας, παρουσιάζονται κάποιες έννοιες καθώς και ιδέες σχετικές με την γενικότερη χρήση του χρώματος και του αιγυπτιακού μπλέ. Στο τρίτο κεφάλαιο παραθέτονται στοιχεία τα οποία συνδέουν το αιγυπτιακό μπλέ με τα αιγυπτιακά ιερογλυφικά. Το τέταρτο κεφάλαιο απαρτίζεται από τις διάφορες οπτικές και φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται προκειμένου να λάβουμε την μέγιστη δυνατή πληροφορία. Στο πέμπτο κεφάλαιο παραθέτονται τα αποτελέσματα της έρευνας και των μετρήσεων. Το έκτο κεφάλαιο ουσιαστικά εμπεριέχει τα συμπεράσματα της μελέτης.



Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Εισαγωγή

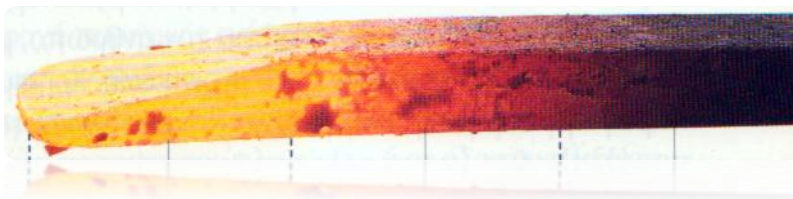
Δεδομένου ότι σύμφωνα με την επιστήμη ο άνθρωπος διαθέτει το τελειότερο και πιο πλήρες σύστημα χρωματικής όρασης και αντίληψης, μπορεί πλέον να θεωρηθεί πως το χρώμα είχε ανέκαθεν και θα συνεχίσει να έχει μεγάλη επίδραση επάνω του. Αυτή η ικανότητα του ανθρώπινου σώματος έπαιξε πολύ σημαντικό ρόλο όχι μόνο στην διαμόρφωση του χαρακτήρα του αλλά και στην διαμόρφωση της κοινωνικής του δομής, τόσο σήμερα όσο και στο παρελθόν. Ως φυσικό επακόλουθο, με το πέρασμα των χρόνων, το χρώμα αρχίζει και γίνεται κάτι το καθημερινό, το συνηθισμένο, αφού αποκτά αναντικατάστατη αξία στην ζωή και στην καθημερινότητα του ανθρώπου. Αρχίζει πλέον και συνειδητοποιεί πως η ύπαρξη χρώματος σημαίνει ζωή, χαρά και συναίσθημα, ενώ η έλλειψή του συνδέεται με τον θάνατο. Για αυτό τον λόγο αρχικά οι άνθρωποι στα σπήλαια ζωγράφιζαν ασπρόμαυρες εικόνες ενώ στην πορεία ο άνθρωπος μόλις ανακάλυψε τις πρώτες ανόργανες χρωστικές ουσίες (όπως κάρβουνο, έγχρωμα ορυκτά) οι τοιχογραφίες του απέκτησαν χρώμα. Διαπιστώνουμε μάλιστα πως το χρώμα δεν σχετίζεται μόνο με τον αγώνα του για επιβίωση αλλά και με την προσωπική του ευχαρίστηση. Με αυτό τον τρόπο η χρήση του χρώματος αρχίζει να επιδρά στον άνθρωπο σε ένα άλλο επίπεδο, αυτό που τον μετατρέπει σε καλλιτέχνη. Αντιλαμβανόμαστε μέσα από το πέρασμα των αιώνων πως ο άνθρωπος αναπτύσσει ολοένα και περισσότερο τον πολιτισμό του, φτάνοντας σε έναν βαθμό όπου η καλαισθησία και η καλλιτεχνία έχουν εξέχουσες θέσεις σ' αυτόν. Ο άνθρωπος πλέον το εισάγει στην φιλοσοφία του, στην τέχνη και στις επιστήμες της εποχής του, ενώ ταυτόχρονα το χρησιμοποιεί και για να εξισορροπήσει το περιβάλλον του, να το κάνει πιο ευχάριστο για αυτόν και για να ανεβάσει το ποιοτικό επίπεδο της ζωής του.

2.2 Ιστορική φιλοσοφία του χρώματος

Με τον όρο χρώμα εννοούμε «την αίσθηση που δημιουργείται στον οφθαλμό κατά την ανίχνευση φωτεινής ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, είτε εξ αυτής της φύσεώς του είτε εξ ανάκλασης από επιφάνεια που παρατηρείται» (wikipedia, 2017). Το χρώμα είναι παράγωγο του φωτός και κατά συνέπεια, για να αντιληφθούμε ένα χρώμα, πρέπει να υπάρχει μια πηγή φωτός όπως ο ήλιος και να είναι καθαρό λευκό. Όλες οι άλλες πηγές φωτός είναι τεχνητές.

Ο Αριστοτέλης (384- 322 π.Χ.) θεωρείται ο πρώτος που ασχολήθηκε με την φύση των χρωμάτων στο έργο του «περι αισθήσεως και αισθητών» το οποίο αποτελεί και την πρώτη προσπάθεια επεξήγησης της ύπαρξης των χρωμάτων (Αριστοτέλης, κεφ. Γ΄ «περί χρωμάτων»). Το συγκεκριμένο έργο συγκαταλέγεται στα διασωθέντα βιβλία του Αριστοτέλη, ωστόσο όμως θεωρείται πως αποτελεί συγγραφικό έργο των μαθητών του Θεόφραστο και Στράτων. Μπορεί να μην γνωρίζουμε αν το «περί χρωμάτων» είναι έργο των μαθητών του Αριστοτέλη ή αντιγραφή των λόγων του καθώς δεν υπάρχει απόδειξη για την πατρότητα του έργου. Το μόνο σίγουρο είναι πως πηγάζει από την Περιπατητική Σχολή του μεγάλου φιλοσόφου. Στο συγκεκριμένο έργο τα χρώματα αναφέρονται ως εξής:

Λευκόν – ξανθόν – πολύχρουν – μέλαν – φλογοειδές – φοινικούν – αλουργές – φαιόν – πορφυροειδές – όρφνιον – οινωπόν – χρυσοειδές – χαλκοειδές – ποώδες – κυανοειδές – πυρρόν-χλωρόν – πρασοειδές – σκιοειδές – κροκοειδές – αεροειδές – πολιόν – πράσινον. Κατά την Αριστοτέλεια άποψη τα απλά χρώματα είναι η διαβάθμιση του φωτός που ξεκινάει από το λευκό και καταλήγει στο μέλαν με ενδιάμεσο το ξανθό ή πυρ. Για να κατανοήσουμε καλύτερα αυτή την θεωρία αρκεί να παρατηρήσουμε στην παρακάτω εικόνα τις διαβαθμίσεις του χρώματος σε μία θερμαινόμενη σιδερένια ράβδο.



Εικ.1 (πηγή: www.xromata.com)

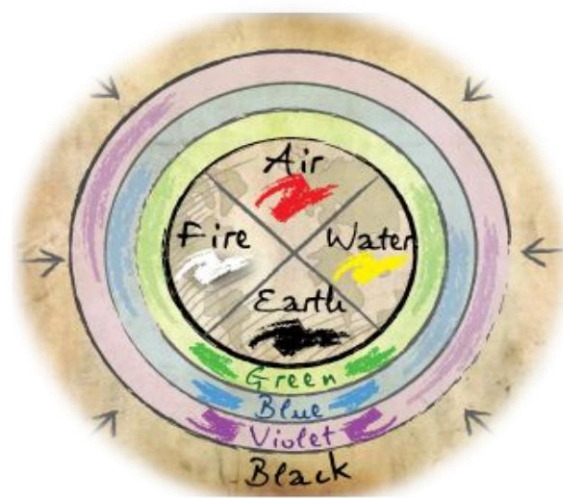
Όλα τα υπόλοιπα χρώματα, σύμφωνα με αυτή την θεωρία προέρχονται από την διαφορετική ποσοτική ανάμειξη των απλών χρωμάτων. Η θεωρία του Αριστοτέλη δεν αμφισβητήθηκε ούτε μέχρι την Αναγέννηση, οπότε και αναπτύχθηκαν πιο εξελιγμένα χρωματικά μοντέλα από τους Acuilonius και Sigfridus Aronus Forsius.

Βέβαια πριν τον Αριστοτέλη, άλλοι τέσσερις τουλάχιστον γνωστοί μας αρχαίοι Έλληνες αναφέρθηκαν στα χρώματα. Αυτοί ήταν ο Πυθαγόρας, ο Εμπεδοκλής, ο Δημόκριτος και ο Πλάτων. Για τον Πυθαγόρα (580 π.Χ.-496 π.Χ) και τους υποστηρικτές του η ουσία των πραγμάτων βρίσκεται στους αριθμούς και στις μαθηματικές σχέσεις. Παρόλο που στο μυαλό μας

είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με την γεωμετρία δεν μπορούμε να αγνοήσουμε τις υπόλοιπες ιδιότητες του ως φιλοσόφου, μαθηματικού και θεωρητικού της μουσικής. Έτσι λοιπόν στις διδασχές του μιλούσε για την αρμονική σχέση μεταξύ πλανητών, μουσικής κλίμακας και χρωμάτων.

Ο Πλάτων (427 π.Χ.–347 π.Χ.) στο έργο του «*Τίμαιος*» αποτυπώνει τις σκέψεις του επάνω στον κοσμογονικό προβληματισμό. Προς αυτή την κατεύθυνση χρησιμοποιεί την έννοια της μίμησης και σε κάποιο σημείο φαίνεται πως η συνάντηση με τη μουσική και τη ζωγραφική είναι αναπόφευκτη. Γιατί σύμφωνα με τον Πλάτωνα και την θεωρία της μίμησης και τα ζωγραφικά έργα μιμούνται κάποια πράγματα. Βέβαια η μίμηση αυτή έχει έναν ορισμένο χαρακτήρα και πρόκειται για μίμηση των σχημάτων και των χρωμάτων που έχουν τα πράγματα, και γίνεται με τη σύνθεση των υλικών (χρωμάτων) που έχουν στην διάθεσή τους οι ζωγράφοι. Αυτά τα υλικά είναι τα πρώτα στοιχεία αυτής της μίμησης (Ανδρόνικος, 1984).

Ο Εμπεδοκλής (495 π.Χ. - 435 π.Χ.) όπως ο Δημόκριτος και ο Πλάτων δεχόταν την ύπαρξη τεσσάρων βασικών χρωμάτων, τα οποία συσχέτισε με τα τέσσερα στοιχεία της φύσης: κόκκινο για την φωτιά, πράσινο για την γη, μπλέ για το νερό και κίτρινο για τον αέρα. Ο Θεόφραστος στην διατριβή του «*περί λίθων*» υπήρξε σπουδαίος γεμμολόγος, καθώς είχε πολλή πείρα στα ανεξίτηλα ανόργανα χρώματα των πολύτιμων λίθων. Ωστόσο αυτό που δεν γνώριζαν τότε ήταν το οξυγόνο και την δράση του επάνω στις χρωστικές ουσίες, προκαλώντας έτσι το ξεθώριασμα των οργανικών χρωμάτων.



Εικ.2 (πηγή: <http://www.webexhibits.org/causesofcolor/1B.html>)

2.3 Θεωρίες χρωμάτων

Μόλις τον 20^ο αιώνα, ο άνθρωπος αρχίζει να αντιλαμβάνεται την ανώτερη ενεργειακή υπόσταση του και την επίδραση που μπορεί να ασκήσει σ' αυτήν το χρώμα, βλέποντάς το πλέον από την ανώτερη και πολυπλοκότερη ως τώρα πλευρά του, την καθαρά επιστημονική.

Η έγχρωμη όραση έγινε ένα σημαντικό μέρος της σύγχρονης αναλυτικής φιλοσοφίας λόγω της απαίτησης από επιστήμονες όπως ο Λέον Χούρβιτς ότι οι σωματικές και νευρολογικές πτυχές της έγχρωμης όρασης είχαν κατανοηθεί πλήρως από τους εμπειρικούς ψυχολόγους κατά την δεκαετία του 1980. Ένα σημαντικό έργο για το θέμα ήταν το «Χρώμα για τους Φιλόσοφους» του C. L. Hardin, το οποίο εξήγησε μέσω εμπειρικών ευρημάτων από ψυχολόγους ότι τα χρώματα δεν μπορούν να είναι μέρος του φυσικού κόσμου, αλλά πρόκειται για καθαρά πνευματικά χαρακτηριστικά.

Ο David Hilbert και ο Alexander Byrne έχουν αφιερώσει τη σταδιοδρομία τους σε φιλοσοφικά ζητήματα σχετικά με την έγχρωμη όραση. Ο Byrne και ο Hilbert έχουν πάρει μια μειοψηφική θέση ότι τα χρώματα είναι μέρος του φυσικού κόσμου. Ο ψυχολόγος George Boeree, επεκτείνει την ιδέα του ρεαλισμού των χρωμάτων σε κάθε αισθητική εμπειρία, μια προσέγγιση που αναφέρεται ως «ποιοτικός ρεαλισμός».

Ο Jonathan Cohen από το UCSD και ο Michael Tye του Πανεπιστημίου του Τέξας έχουν γράψει επίσης πολλά δοκίμια για την έγχρωμη όραση. Ο Cohen υποστηρίζει την αδιαμφισβήτητη θέση του χρωματικού σχεσιασμού όσον αφορά τη σημασιολογία της έγχρωμης όρασης. Στο «The Red and the Real» ο Cohen σηματοδοτεί το τέλος μιας έντονης συζήτησης για το θέμα του χρώματος που ξεκίνησε με τον Hardin.

Πολλοί φιλόσοφοι ακολουθούν εμπειρικούς ψυχολόγους υποστηρίζοντας το χρώμα του ρευματισμού, την άποψη ότι τα χρώματα είναι εξ ολοκλήρου πνευματικά δομήματα και όχι φυσικά χαρακτηριστικά του κόσμου. Παραδόξως, οι περισσότεροι φιλόσοφοι που έχουν ασχοληθεί εκτενώς με το θέμα έχουν προσπαθήσει να υπερασπιστούν τον ρεαλισμό χρώματος ενάντια στους εμπειρικούς ψυχολόγους που υπερασπίζονται καθολικά τον έγχρωμο αντιρεαλισμό (γνωστός και ως μη ρεαλισμός).

Όπως και να έχει η πραγματικότητα, η ουσία είναι πως ο άνθρωπος έχει έμφυτη την ανάγκη του να εξηγήσει τα ερεθίσματα γύρω του, στην προκειμένη περίπτωση τα χρώματα, προκειμένου να κατανοήσει βαθύτερα το περιβάλλον στο οποίο ζει.

2.4 Η «νέα» μπλέ χρωστική

Όταν πρόκειται για τοιχογραφίες που απεικονίζουν τους θεούς ή τις θεότητες τους, πολλοί αρχαίοι Αιγύπτιοι καλλιτέχνες αντιμετώπιζαν ένα βασικό πρόβλημα στον τρόπο που θα αναπαριστούσαν τους θεούς τους. Υπήρχαν ήδη πολλές χρωστικές (μαύρες, καφέ, κίτρινες και κόκκινες) τις οποίες μπορούσαν να βρουν σε αφθονία από μεταλλεύματα. Όμως αυτό δεν τους ήταν αρκετό γιατί τα περισσότερα από αυτά τα χρώματα ήταν πολύ κοινά για να εκπροσωπήσουν το θεικό στοιχείο. Το χρώμα που επιθυμούσαν ήταν το μπλε και συγκεκριμένα το lapis lazuli (hsbd στα αρχαία αιγυπτιακά) το οποίο ήταν σπάνιο και ακριβό. Επιπλέον το μπλε (αρχαία αιγυπτιακή ονομασία «*irtyu*») ήταν το χρώμα των ουρανών και συμβόλιζε την κυριαρχία των θεών. Ως εκ τούτου, σε πολλούς ναούς οι θεοί απεικονίζονται με μπλε χρώμα. Παρομοίως ο Φαραώ φοράει μπλε στο στέμμα του επειδή είναι θεός στη γη.

Στους ναούς και τους τάφους τους κι όχι μόνο, οι Αρχαίοι Αιγύπτιοι αρχίζουν να χρησιμοποιούν πλούσιες ποσότητες από μπλέ αποχρώσεις. Αυτό το μπλέ φαίνεται να χρησιμοποιείται πολύ περισσότερο από ό, τι το lapis. Ποια είναι λοιπόν αυτή η νέα χρωστική; Από την ανάλυση των αρχαιολογικών μαρτυριών, οι Αιγύπτιοι και οι αρχαίοι Ασσύριοι δημιούργησαν μια νέα μπλε χρωστική, αλλά εύλογα δημιουργείται το ερώτημα, πώς το κατάφεραν αυτό.

Το αιγυπτιακό μπλε ανήκει στα τρία «υαλώδη υλικά» της αρχαιότητας, ενώ τα άλλα δύο είναι η φαγεντιανή και το γυαλί. Είναι ξεκάθαρο πως πρόκειται για μία τεχνητή χρωστική και για την ακρίβεια την πρώτη που δημιουργήθηκε από τον άνθρωπο. Πρόκειται μάλιστα για την πρώτη συνθετική ουσία που παράχθηκε με τη βοήθεια της φωτιάς (Panagiotaki M. 2008). Το αιγυπτιακό μπλε μπορεί να διακριθεί εύκολα από τα άλλα δύο υλικά, καθώς είναι χρωματισμένο σε μπλε χρώμα, σε αντίθεση με την φαγεντιανή που έχει στιλβωμένο στρώμα ή το γυαλί που δεν περιέχει κρυσταλλικές φάσεις.

Το αιγυπτιακό μπλε, του οποίου το ορυκτό όνομα είναι *cuprorivaite*, είναι ένα πολυσύνθετο υλικό, το χρώμα του οποίου οφείλεται στην παρουσία τετραπυριτικών κρυστάλλων ασβεστίου-χαλκού. Ήταν επίσης το πρώτο συνθετικό υλικό από την αρχαιότητα που έπρεπε να εξεταστεί χρησιμοποιώντας επιστημονικές μεθόδους. Την πρώτη ένδειξη από πρώιμα υαλώδη υλικά έχουμε στο τέλος της 5ης χιλιετίας π.Χ. και, μέχρι στιγμής,

γνωρίζουμε πως εμφανίστηκαν πρώτα στην Αίγυπτο και στην Μεσιποταμία, κοντά στην κοιλάδα του Ινδού ποταμού (Tite, 2008), αλλά πολύ σύντομα ήρθαν και στον αιγαιακό χώρο (Panagiotaki, 2000). Πιο συγκεκριμένα υπολογίζεται περίπου πως το 3100 π. Χ. κατασκευάστηκε αυτή η σκούρα μπλέ χρωστική, την οποία όταν έτριψαν δημιουργήθηκε μια λεπτή μπλέ σκόνη η οποία ήταν κατάλληλη για ζωγραφική, αν αναμειγνυόταν με ένα συνδετικό υλικό, όπως το αβγό (Μανιάτης, 2009).



Εικ. 3 (πηγή: <https://www.thoughtco.com>)

Το φάσμα του μπλε, από ένα ελαφρύ σε πιο σκούρο, εξαρτάται από προσεκτικές αλλαγές στην επεξεργασία για την παραγωγή ελαφρώς διαφορετικών συνθέσεων της χρωστικής ουσίας. Ένα ελαφρύτερο χρώμα αποκτήθηκε μειώνοντας το μέγεθος των κόκκων κατά την άλεση. Το αιγυπτιακό μπλε μπορεί επίσης να παραχθεί με ιώδη τόνο, μια διαδικασία παρασκευής που μας ήταν κυρίως γνωστή από τους Ασσύριους.

Το αιγυπτιακό μπλε χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή μικρών αντικειμένων όπως χάντρες, σκαραβαίους και αγαλματίδια. Ήδη από το Μεσαίο Βασίλειο και μετά, το Αιγυπτιακό μπλε ήταν επίσης συνηθισμένο να χρησιμοποιείται σε διάφορες μορφές δοχείων, τα οποία,

σχεδόν όλα, δείχνουν πολύ υψηλά επίπεδα τεχνικής ικανότητας στην κατασκευή τους. Δεν είναι σαφές εάν, ή σε ποιο βαθμό, οι τεχνικές πρόοδοι στην παραγωγή αιγυπτιακού μπλε διευκόλυναν την κατασκευή μεγάλων αντικειμένων αλλά αξίζει να σημειωθεί ότι το υλικό που χρησιμοποιείται τείνει να είναι σε κοκκώδη μορφή (Thomas, 2000). Έχουν γίνει κάποιες εργασίες σχετικά με τις ειδικές τεχνικές οι οποίες παράγουν αντικείμενα από αιγυπτιακό μπλε, και είναι πολύ πιθανό η τεχνολογία αυτή να σχετίζεται με εκείνη της φαγεντιανής. Τα περισσότερα καλούπια χύτευσης που βρίσκονται στην Αίγυπτο (σε χώρους όπως η Amarna και το Qantir) είναι μονής όψης, γεγονός που επέτρεψε την εύκολη μελέτη και πρόσβαση στο υλικό.

Μετά το 2500 π. Χ. διαπιστώνεται πως οι Αρχαίοι Αιγύπτιοι ξεκίνησαν την μαζική κατασκευή μπλε χρωστικών και μάλιστα παρήγαγαν τρεις διαφορετικές αποχρώσεις του μπλε. Στο Μεσαίο Βασίλειο (2050-1652 π. Χ.) το μπλε συνεχίστηκε να χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία στην διακόσμηση τάφων, τοιχογραφιών, επίπλων και αγαλμάτων (όπως το περίφημο στέμμα της βασίλισσας Νεφερτίτη, το οποίο οφείλει το χρώμα του στο αιγυπτιακό μπλε), ενώ από το Νέο Βασίλειο (1570-1070 π. Χ.) άρχισε να χρησιμοποιείται ευρύτερα στην παραγωγή πολλών καθημερινών αντικειμένων., καθώς και σε πολλά άλλα αρχαία αντικείμενα τέχνης.

2.4.1 Κινέζικο μπλε

Πολύ αργότερα από τους Αιγυπτίους οι Κινέζοι αντιμετώπισαν και αυτοί την έλλειψη σε μπλε χρώμα. Προσπάθησαν εξίσου έξυπνα για να βρουν μια συνθετική μπλε χρωστική ουσία. Τα κινέζικα μπλε και μωβ χρώματα έχουν χημική σχέση με το αιγυπτιακό μπλε, αλλά οι Κινέζοι χρησιμοποίησαν στην θέση του ασβεστίου βαρίτη. Το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετώπισαν με αυτό ήταν πως σπάνια τα ορυκτά από βάριο δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Για να το ξεπεράσουν αυτό σκέφθηκαν να χρησιμοποιήσουν ακάθαρτο ορυκτό βαρίτη (θειικό βάριο BaSO₄). Αυτή η αλλαγή στο αρχικό μείγμα έδωσε μια ευνοϊκότερη αντίδραση. Αναλύσεις σε Κινεζική μπλε και κινεζική μωβ και άλλα τέτοια δείγματα έχουν χρονολογηθεί περίπου στο 500 π. Χ. Η διαδικασία κατασκευής του αιγυπτιακού μπλε απαιτεί θερμοκρασίες 800 έως 900 ° C, ενώ η αντίστοιχη κινεζική μπλε και μωβ χρειάζεται περίπου 1000 ° C. Το γεγονός ότι οι Αιγύπτιοι, οι Ασσύριοι και οι Κινέζοι είχαν αναπτύξει μια δική τους κυανή χρωστική ουσία δείχνει την προηγμένη φύση του πολιτισμού τους, των δεξιοτεχνιών τους και της τεχνογνωσίας που είχαν αποκτήσει, παρόλο που δεν είχαν γνώση της χημείας ή της φυσικής. Αυτή η έλλειψη

γνώσης σχετικά με τον τομέα της παραγωγή οδηγεί σε μια σειρά ελαφρώς διαφορετικών υποθέσεων για το πώς έγινε. Η δεξιοότητα έπρεπε να βασίζεται στην σωστή ποσοτική χρήση των φυσικών ορυκτών που είχαν εκείνη την εποχή ήδη στη διάθεσή τους. Το μυστήριο αυτού του μπλε χρωματισμού ενισχύεται από το γεγονός ότι μετά το 660 μ.Χ το βαθύ μπλε των Αιγυπτίων εξαφανίζεται από την λαϊκή χρήση. Η «συνταγή» φαίνεται πως χάνεται. Μάλιστα ο συγγραφέας Isidore Sevilla (c.560-636 CE) ανέφερε τελευταίος το αιγυπτιακό μπλε στην ετυμολογία του, που δημοσιεύθηκε μετά τον θάνατό του, σε μια προσπάθεια λύσης του μυστηρίου του αγνοουμένου τότε μπλε.

2.4.2 Το μπλέ των Ασσυρίων

Αν και πολλοί αρχαίοι πολιτισμοί είναι γνωστοί για το γεγονός ότι έχουν κάνει εκτεταμένη χρήση της πολυχρωμίας στην γλυπτική, την ζωγραφική και την τέχνη γενικότερα ωστόσο, δυστυχώς για εμάς, μεγάλο μέρος αυτού του χρώματος έχει χαθεί από τότε. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ανακαλύφθηκε πως οι Ασσύριοι σχεδόν ταυτόχρονα με τους αρχαίους Αιγυπτίους προχώρησαν στην παρασκευή του τεχνητού μπλέ χρώματος. Αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε 19 μπλε γυάλινα αντικείμενα από την Αμάρνα στην Μέση Αίγυπτο χρονολογούνται γύρω στο 1350 π.Χ. Τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων υποδηλώνουν ότι αυτά τα «γυαλιά» εμπίπτουν σε δύο ξεχωριστούς τύπους: γυαλιά χρωματισμένα με κοβάλτιο με αλκάλια, κατασκευασμένα από τοπικά αιγυπτιακά υλικά και «γυαλιά» με πρόσμιξη χαλκού με αλκαλική τέφρα φυτών, τα οποία ακολουθούν την μεσοποταμική παράδοση κατασκευής ύαλου. Οι ερευνητές πιστεύουν ότι μέρος αυτού του γυαλιού από χαλκό / φυτική τέφρα εισάγεται στην Αίγυπτο κατά τη διάρκεια της περιόδου Amarna, παρά την εκτεταμένη τοπική παραγωγή αιγυπτιακού μπλε με κοβάλτιο. Οι υπάρχουσες αναλύσεις (Lilyquist and Brill 1995) του πρώιμου γυαλιού από τη βασιλεία του Τουθμωση III (περ. 1450 π.Χ.) υποδηλώνουν ότι κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου υπάρχουν αυτοί οι δύο τύποι ύαλου.

2.4.3 Το αιγυπτιακό μπλέ στο Αιγαίο

Το αιγυπτιακό μπλε παρόλο που έχει τα ίδια συστατικά με την φαγεντιανή, ωστόσο πρόκειται για διαφορετική ύλη. Συναντάται στον αιγαιακό χώρο στα μέσα της 3^{ης} χιλιετίας κυρίως υπό την μορφή ψήφων μέσα σε τάφους (Panagiotaki, 1999β). Το εμπόριο, κατά την διάρκεια της 18ης και 19ης δυναστείας, μεταξύ Αιγύπτου και Κρήτης αποδεικνύεται τόσο από

τις αναπαραστάσεις των «Keftiu» στις Θηβικές ταφικές σκηνές αλλά και από ξένα αγγεία. Η κατασκευή του αιγυπτιακού μπλέ συνεχίστηκε καθ'όλη την αρχαιότητα στον Ελλαδικό χώρο, ακόμη και τον μεσαίωνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΙΓΥΠΤΙΑΚΟ ΜΠΛΕ

3.1 Εισαγωγή

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, είναι πολλές οι περιπτώσεις στις οποίες τοιχογραφίες και αντικείμενα που περιέχουν μπλε (είτε πρόκειται για ανοιχτό μπλε είτε σκούρο) εμφανίζονται ως ειδικά αφιερώματα τα οποία μπορεί να τιμούν κάποιο πρόσωπο ή να συνοδεύουν τον νεκρό στο ταξίδι του. Αυτό ισχύει σε πολύ μεγάλο βαθμό από τους Αιγύπτιους αλλά και από τους Ασσύριους. Λίγο αργότερα το ίδιο ισχύει και για τους αιγαιακούς λαούς (Thomas, 2000). Στις περισσότερες περιπτώσεις έχει εξακριβωθεί πως αυτό το μπλέ χρώμα αναφέρεται ως *hsbd* στα αιγυπτιακά ιερογλυφικά. Μελέτες έδειξαν πως πιθανότατα αυτή η αναφορά γίνεται για το *lapis lazuli*.

Στην περίπτωση του αιγυπτιακού μπλέ χρώματος δεν συναντάμε άμεσες πληροφορίες σε αρχαίες γραπτές πηγές στην Αίγυπτο ή την Εγγύς Ανατολή (Panagiotaki, Tite and Maniatis, 2008). Ωστόσο το υλικό που αναφέρεται ως τεχνητό *lapis lazuli* οι επιστήμονες πιθανολογούν πως μπορεί να πρόκειται για το αιγυπτιακό μπλε. Αντίστοιχα στις πινακίδες της Γραμμικής Β η λέξη *ku-wa-no* μπορεί να ήταν ο κυανός του Ομήρου (Ιλιάδα, XI 24, 35, Οδύσσεια, XII 87) και ενδεχομένως πάλι να μιλάμε για το αιγυπτιακό μπλε. Το ίδιο ισχύει και όταν ο Θεόφραστος αναφέρεται στο κυανό ως ένα είδος φυσικό αλλά και κατασκευασμένο, εννοώντας το αιγυπτιακό μπλέ και πάλι.

Αν και θεωρείται κατανοητό να χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα ο όρος αιγυπτιακό μπλε για το μπλε χρώμα, καθώς άλλες μπλε χρωστικές σπανίζουν, σύμφωνα με τον Hatton (Hatton, 2005) είναι πιο σοφό να προχωρούμε σε ανάλυση εργαστηριακή πριν καταλήξουμε στο ποια χρωστική χρησιμοποιείται.

3.2 *hsbd*: *lapis lazuli* και αιγυπτιακό μπλε

Υπάρχουν δύο κύριες πηγές αποδεικτικών στοιχείων από την 18η Δυναστεία όπου είναι πιθανό πως ο όρος *hsbd* μπορεί να αναφέρεται σε μία ή και σε περισσότερες από τις διάφορες

ουσίες που αναφέρονται για το μπλε χρώμα. Η μία κύρια πηγή είναι οι διπλωματικές επιστολές που ανταλλάσσονταν μεταξύ διαφόρων κυβερνώντων του ανατολικού Μεσογειακού κόσμου (κυρίως αναφερόμαστε στα γράμματα της Amarna) και η δεύτερη αφορά τις απεικονίσεις που διαθέτουμε στις τοιχογραφίες ιδιωτικών τάφων, σχετικά με το εμπόριο ή τα διάφορα αφιερώματα που έφεραν μαζί τους οι ξένοι απεσταλμένοι.

Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι το lapis lazuli είναι γνωστό στα αρχαιολογικά και ιστορικά αρχεία ως hsbd. Υπάρχει ένας πλούτος αποδεικτικών στοιχείων που το περιγράφουν ως δώρο (πρόκειται τόσο για ακατέργαστο όσο και για κατεργασμένο lapis lazuli) σε σημείο που γίνεται αναφορά ακόμη και στον τρόπο μεταφοράς μεταξύ των διαφόρων κρατών της ανατολικής Μεσογείου. Ταυτόχρονα έχουμε στα χέρια μας πολλά παραδείγματα διακοσμητικών αντικειμένων από lapis lazuli. Οι επιστολές της Amarna δείχνουν ότι το λάπις λαζούλι διαπραγματεύεται για εμπορικούς σκοπούς μεταξύ των διαφόρων δυνάμεων του τότε κόσμου.

Παρόλα αυτά θεωρείται φρόνημο, όσο είναι δυνατόν, τουλάχιστον από τα αιγυπτιακά αρχεία, να επανεξεταστούν οι παραπομπές που έχουν παραδοσιακά ερμηνευθεί ως lapis lazuli, μιας και είναι αρκετά πιθανό σε ορισμένες περιπτώσεις να πρόκειται για την συνθετική ένωση του αιγυπτιακού μπλε (Thomas, 2000). Η ασάφεια μπορεί να οφείλεται στον ασαφή τρόπο που εμείς κατανοούμε τους όρους που χρησιμοποιούν οι Αιγύπτιοι και άλλοι λαοί όταν γίνεται κάποια αναφορά σε ουσίες και αντικείμενα, πόσο μάλλον εκείνων που ήταν κυρίως απροσδιόριστα ως προς το χρώμα τους. Όπως είναι γνωστό, οι χρωστικές, τα χρώματα και τα αντικείμενα φαίνεται ότι αναφέρονται κατά κύριο λόγο κατά μία περιγραφική έννοια. με το χρώμα ενός αντικειμένου να ενεργεί ως κύριο αναγνωριστικό. Αυτή η αβεβαιότητα είναι ιδιαίτερα αισθητή για τους όρους που χρησιμοποιήθηκαν για το μπλε. Με περιστασιακή εξαίρεση το tfr (από hsbd n tfr), που φαίνεται να αναφέρεται στη γεωγραφική προέλευση του lapis lazuli. Ο όρος hsbd, είτε μόνος είτε με συμπληρωματικούς όρους, τον συναντάμε πάντα να χρησιμοποιείται για να περιγράψει τόσο τις μπλε ουσίες όσο και το υλικό που τις έκανε μπλε. Ο όρος ταυτόχρονα χρησιμοποιήθηκε ευρύτερα για αντικείμενα που ήταν μπλε. Σε πολλές περιπτώσεις είναι επομένως αδύνατο να εντοπιστεί ακριβώς αυτό που περιγράφεται.

Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές

ΕΜΠΕΙΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

4.1 Εισαγωγή στις μη-καταστροφικές τεχνικές Φασματοσκοπίας

Η περιγραφή ενός ευρύτερου διεπιστημονικού πεδίου, της αρχαιομετρίας, περιλαμβάνει γενικότερα τις εφαρμογές των φυσικών, χημικών, γεωλογικών και βιολογικών επιστημών στην αρχαιολογική έρευνα (Liritzis, I. Gkanetsos, Th. 2005). Η συμβολή της Αρχαιομετρίας επεκτείνεται όμως και σε έναν άλλο ιδιαίτερα σημαντικό τομέα, την συντήρηση και αποκατάσταση των αρχαιολογικών αντικειμένων και μνημείων, καθώς και άλλων αντικειμένων πολιτιστικού και εικαστικού ενδιαφέροντος, με σκοπό την αποτελεσματικότερη ανάδειξή τους (Liritzis, I. Gkanetsos, Th. 2005).

Τα υλικά που συνήθως αναλύονται με στόχο την άντληση της μέγιστης δυνατής πληροφορίας σχετικά με τις συνθήκες και την τεχνολογία κατασκευής τους στο παρελθόν, την προέλευση των πρώτων υλών τους, και, τέλος, την χρήση τους, ανήκουν στις εξής κατηγορίες:

- Ορυκτά, πετρώματα, λίθοι, πολύτιμοι και ημιπολύτιμοι λίθοι, μάρμαρα, ηφαιστειογενή υλικά (όπως ο οψιδιανός) και λίθινα αντικείμενα.
- Δομικές ύλες, όπως πλίνθοι, τούβλα, γύψοι, τσιμέντα, άσφαλτοι και κονιάματα.
- Πηλοί και πήλινα αντικείμενα (μαγειρικά σκεύη και διακοσμητικά αντικείμενα), κεραμικά.
- Γυαλιά και σμάλτα.
- Μέταλλα και κράματα (πολύτιμα μέταλλα σε κοσμήματα και νομίσματα, χαλκός, μπρούντζος και σίδηρος σε εργαλεία, οικιακά σκεύη και όπλα, κράματα νομισμάτων κ.ά.).
- Χρώματα, βαφές, επιχρίσματα, βερνίκια, μελάνια και βάμματα.
- Ξύλα, δέρματα, πάπυρος και χαρτί.
- Ρητίνες, φαρμακευτικές και αρωματικές ύλες.
- Οστά, ελεφαντόδοντο, τρίχες και υπολείμματα φυτικών ή ζωικών ιστών, απολιθώματα.
- Υπολείμματα τροφίμων, ποτών, καλλυντικών σε σκεύη ή εργαλεία (Liritzis, I. Gkanetsos, Th. 2005).

Οι κρίσιμες παράμετροι που λαμβάνονται οπωσδήποτε υπ' όψη στην επιλογή της κατάλληλης μεθόδου φυσικοχημικής ανάλυσης εξαρτώνται από το δείγμα και τον προβληματισμό, και συνοψίζονται στα παρακάτω:

1. Ο αρχικός προβληματισμός και τα προς απάντηση ερωτήματα.
2. Η αρχαιολογική αξία, η μοναδικότητα ή η πολλαπλότητα του δείγματος.
3. Η αρχική μορφή και το σχήμα του αντικειμένου, που πρέπει συνήθως να μείνουν αμετάβλητα.
4. Ο τύπος του υλικού του δείγματος.
5. Η μέγιστη δυνατή ποσότητα που μπορεί να ληφθεί για ανάλυση.
6. Η ελάχιστη ποσότητα δείγματος που μπορεί να αναλυθεί με την επιλεγμένη μέθοδο.
7. Η ανάγκη για πλήρη ή μόνο επιφανειακή ανάλυση και η δυνατότητα επί τόπου ανάλυσης.
8. Η φυσική κατάσταση του αντικειμένου και οι πιθανές αλλοιώσεις του.
9. Τα συστατικά ή οι ιδιότητες που πρέπει να προσδιοριστούν.

Πολλές από τις αναλυτικές τεχνικές που εφαρμόζονται στην Αρχαιομετρία είναι μη καταστρεπτικές για το δείγμα, με την έννοια ότι δεν το καταστρέφουν μερικά ή ολικά και δεν αλλοιώνουν την όψη και την δομή του. Γίνεται συνεχώς προσπάθεια για ανάπτυξη όλο και πιο ευαίσθητων τέτοιων τεχνικών, που να μπορούν επιπλέον να εκτελούνται με φορητά όργανα, ώστε να μη μετακινούνται τα αντικείμενα από τους αρχικούς ή τους χώρους έκθεσής τους. Τέτοιες τεχνικές βασίζονται συνήθως στην μέτρηση των ακτίνων X ή στην μέτρηση ακτίνων γ (ραδιενεργός ακτινοβολία).

Εξακολουθούν όμως να εφαρμόζονται εναλλακτικά οι πλέον εύχρηστες και ευαίσθητες μέθοδοι, που είναι μόνον καταστρεπτικές, απαιτούν όμως ελάχιστα χιλιοστά γραμμάρια δείγματος για την εφαρμογή τους (Liritzis, I. Gkanetsos, Th. 2005).

4.2 Οπτική Μικροσκοπία (Optical Microscopy - OM)

Το οπτικό μικροσκόπιο (Βλέπε Εικ. 4), είναι ένα σύστημα το οποίο με την βοήθεια του φωτός επιτρέπει την παρατήρηση αντικειμένων. Το φώς, δύναται να είναι είτε διερχόμενο είτε ανακλώμενο προς τα υπό εξέταση δείγματα. Αποτελεί μια από τις απλούστερες τεχνικές παρατήρησης του μικρόκοσμου παρ' όλα αυτά απαντάται σε κάθε εργαστήριο. Η χρήση του εφαρμόστηκε εκτενώς, εξυπηρετώντας διάφορους τομείς της επιστήμης και της έρευνας. Ένα τυπικό σύγχρονο μικροσκόπιο (διάθλασης ή ανάκλασης) αποτελείται από τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Πηγή φωτός.
- Συγκεντρωτικός φακός.
- Εγγύς συγκεντρωτικός φακός.
- Αντικειμενικός φακός.
- Προσοφθάλμιος φακός.
- Διάφραγμα τοπίου.
- Διάφραγμα ανοίγματος φωτισμού.
- Αντικειμενικό δείγμα.
- Αδρή εστίαση.
- Λεπτή εστίαση(Λυριτζής 2008).

Αρχή λειτουργίας της μεθόδου

Το αντικείμενο που βρίσκεται προς εξέταση, τοποθετείται στην επιφάνεια κάτω ακριβώς από τον συγκεντρωτικό φακό. Αυτός φροντίζει για την εστίαση της ακτινοβολίας από την πηγή της, στο υπό εξέταση δείγμα. Έπειτα, ο αντικειμενικός φακός χρησιμοποιώντας μια εγκάρσια μεγέθυνση δημιουργεί το πραγματικό είδωλο του δείγματος. Στην συνέχεια ο προσοφθάλμιος φακός, δημιουργεί ένα είδωλο το οποίο βρίσκεται σε απόσταση που χαρακτηρίζεται ως ελάχιστη και μέγιστη, για ευκρινή παρατήρηση. Οι μεγεθύνσεις του μικροσκοπίου εκτείνονται από 20x στο απλούστερο όργανο, και έως 2000x στα πιο σύνθετα. Το εξεταζόμενο δείγμα

μετακινείται προς κάθε κατεύθυνση χάρη στους ειδικούς μογλούς. Το ίδιο συμβαίνει και με τις τιμές μεγέθυνσης, όπου οι φακοί βρίσκονται πάνω από το εξεταζόμενο δείγμα και αλλάζουν με περιστροφή (Λυριτζής 2008).

Πειραματική διάταξη

Πρωταρχική και πολύ σημαντική εργασία αποτελεί η δειγματοληψία. Με αιχμηρό εργαλείο λαμβάνεται δείγμα από ήδη φθαρμένη περιοχή, αλλά άκρως αντιπροσωπευτική του συνόλου του αντικειμένου. Κύριος σκοπός στην δειγματοληψία είναι μικρότερη δυνατή λήψη υλικού από την επιφάνεια του δείγματος. Έπειτα το δείγμα τοποθετείται σε ειδική μήτρα και εκχύνεται το υλικό πλήρωσης, δηλαδή διαφανή πολυεστερική ρητίνη και σκληρυντής (Αλεξοπούλου 1993). Έπειτα πραγματοποιείται η λείανση του δείγματος και η παρατήρηση του όπως περιγράφηκε παραπάνω.

4.3 Δονητική Φασματοσκοπία και βασικές αρχές

Οι δονητικές φασματοσκοπικές μέθοδοι ασχολούνται με τη μέτρηση της απορρόφησης και της εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα μόρια ενός υλικού, μέσω της λήψης και παρατήρησης φασμάτων. Η ερμηνεία των φασμάτων προσφέρει πληροφορίες σχετικά με τη δομή των μορίων, ενώ βοηθά στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό ανόργανων και οργανικών ενώσεων. Οι μετρήσεις αυτές γίνονται με τη βοήθεια οργάνων (φασματοφωτόμετρα), τα οποία καταγράφουν την ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από ένα δείγμα και τη συγκρίνουν με την ένταση της δέσμης αναφοράς. (Ganetsos Th., Katsaros Th., Greiff S. 2011).

Κατά τη διάρκεια της κανονικής μορφής δόνησης ενός μορίου μπορεί να προκληθεί μεταβολή της διπολικής ροπής ή/και της πολωσιμότητάς του. Οι αλλαγές αυτές αποτελούν τη βάση φασματοσκοπικών φαινομένων, που επιτρέπουν τη μέτρηση των συχνοτήτων δόνησης. Η δονητική φασματοσκοπία, περιλαμβάνει τις τεχνικές IR και Raman και έχει τη δυνατότητα παροχής ενός μεγάλου εύρους πληροφοριών για τη δομή και τη χημική σύσταση πολυμερών και άλλων υλικών.

Και οι δυο αυτές φασματοσκοπικές μέθοδοι αναπαράγουν φάσματα που αντικατοπτρίζουν κανονικές μορφές δόνησης μορίων, πολυατομικών ιόντων ή δομικών τμημάτων του υπό μελέτη συστήματος και κατά συνέπεια χαρακτηρίζουν σε μεγάλο βαθμό τη μοριακή του δομή.

Ωστόσο, λόγω των διαφορετικών κανόνων επιλογής τα φάσματα δεν είναι ίδια αλλά σε ένα βαθμό συμπληρωματικά. Όπως ήδη προαναφέρθηκε, για να είναι ενεργή μια δόνηση στο υπέρυθρο, πρέπει κατά τη συγκεκριμένη δόνηση να υπάρξει αλλαγή στη διπολική ροπή του μορίου ενώ για να είναι μια κανονική μορφή δόνησης ενεργή στο Raman, πρέπει κατά τη διάρκεια δόνησης να υπάρξει αλλαγή της πολωσιμότητας (Katsaros Th. 2011). Οι πληροφορίες που παρέχουν τα δονητικά φάσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ποιοτικές εκτιμήσεις αλλά και για ποσοτικούς υπολογισμούς. Αν θέλουμε να εξηγήσουμε την αφετηρία ενός φάσματος ας θεωρήσουμε την δόνηση ενός διατομικού μορίου. Αυτό μπορεί να προσεγγιστεί με ένα μοριακό μοντέλο στο οποίο οι πυρήνες των ατόμων αναπαριστώνται με δύο σημειακές μάζες m_1 και m_2 και ένα διατομικό δεσμό με ένα ελατήριο μηδενικής μάζας.

Έτσι, η συχνότητα δόνησης είναι μεγαλύτερη όταν η σταθερά ισχύος είναι μεγαλύτερη, και αυτό συμβαίνει όταν οι δεσμοί μεταξύ των δύο ατόμων είναι ισχυρότεροι. Από την άλλη, όσο βαρύτερες είναι οι δονούμενες μάζες, τόσο μικρότερη είναι η συχνότητα ν . Η συχνότητα των βασικών δονήσεων είναι της τάξης των 10^{13}s^{-1} .

Οι κβαντομηχανικές μέθοδοι δίνουν την παρακάτω εξίσωση για τη δονητική ενέργεια ενός ταλαντωτή Hooke σε μία κατάσταση που χαρακτηρίζεται από ένα κβαντικό δονητικό αριθμό ν :

$$E_{\nu} = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

όπου ν_0 είναι η δονητική συχνότητα στη θεμελιώδη κατάσταση. Αυτή η σχέση ισχύει με καλή ακρίβεια για δονητικές μεταβάσεις από τη θεμελιώδη ($\nu=0$) στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση ($\nu=1$).

Ένα σύνθετο μόριο θεωρείται σαν ένα σύστημα από συζευγμένους μη αρμονικούς ταλαντωτές. Αν υπάρχουν N ατομικοί πυρήνες σε ένα μόριο, θα υπάρχει ένα σύνολο από $3N$ βαθμών ελευθερίας κίνησης για όλες τις μάζες των πυρήνων στο μόριο. Αν απ' αυτό το σύνολο αφαιρέσουμε τις καθарές μεταβάσεις και περιστροφές ολόκληρου του μορίου μένουν $3N-6$ εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας για το μη γραμμικό μόριο και $3N-5$ εσωτερικοί βαθμοί

ελευθερίας για το γραμμικό μόριο. Οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας αντιστοιχούν στον αριθμό των ανεξάρτητων κανονικών τρόπων δόνησης (Greiff, S. 2011).

Σε κάθε κανονικό τρόπο δόνησης, όλα τα άτομα του μορίου δονούνται με την ίδια συχνότητα και περνούν από το σημείο ισορροπίας τους ταυτόχρονα. Οι εσωτερικές κινήσεις του μορίου, που αποτελούν το δονητικό του φάσμα, συντίθενται από κανονικές δονήσεις σαν το συζευγμένο σύστημα αυτών των ανεξάρτητων μη αρμονικών ταλαντωτών. Έτσι, ένα μόριο χαρακτηρίζεται με μεγάλη σαφήνεια απ' το δονητικό του φάσμα. Τα πραγματικά μόρια περιγράφονται πολύ καλά με το μοντέλο των μη αρμονικών ταλαντωτών, γιατί οι μεταβάσεις που είναι απαγορευτικές σε ένα αρμονικό ταλαντωτή, τώρα είναι επιτρεπτές.

4.3.1 Φασματοσκοπία Raman

Εισαγωγή

Το 1928, ο C.V.Raman περιέγραψε το φαινόμενο της ανελαστικής σκέδασης του φωτός. Σύμφωνα με αυτό, η σκεδαζόμενη από ένα μόριο ακτινοβολία περιλαμβάνει φωτόνια ίδιας συχνότητας με τη συχνότητα της προσπίπτουσας δέσμης (ελαστική σκέδαση) αλλά και φωτόνια με διαφορετική συχνότητα (ανελαστική σκέδαση). Το τελευταίο είναι πολύ σπάνιο, αφού μόνο ένα από τα 10⁷ προσπίπτοντα φωτόνια θα σκεδαστεί σε διαφορετική από την προσπίπτουσα συχνότητα. Το φαινόμενο αυτό, της ανελαστικής σκέδασης των φωτονίων από τα μόρια, πήρε το όνομά του και η φασματοσκοπία Raman αποτέλεσε έκτοτε μια βασική μέθοδο μη καταστροφικής φυσικοχημικής ανάλυσης(Βλέπε Εικ.4)(Ganetsos 2005).



Εικ. 4

Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιείται ένα laser με μήκος κύματος από το υπεριώδες ως το κοντινό υπέρυθρο. Η φασματοσκοπία Raman βρίσκει πολλές εφαρμογές όπως στην ταυτοποίηση των χημικών ομάδων που υπάρχουν σε ένα σύστημα, στον υπολογισμό των σχετικών συγκεντρώσεων δύο ή περισσοτέρων υλικών, στον προσδιορισμό μοριακών διαμορφώσεων, στην εκτίμηση του μοριακού προσανατολισμού και στην αναμιξιμότητα πολυμερικών μιγμάτων. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας είναι η απλή προετοιμασία του δείγματος (το σχήμα και το μέγεθος δεν έχουν σημασία) σε συνδυασμό με τη μικρή ποσότητα δείγματος που απαιτείται, η δυνατότητα λήψης φασμάτων από υδατικά διαλύματα, κ.ά. Το κύριο μειονέκτημα είναι η ενδεχόμενη εμφάνιση φθορίζοντος υποστρώματος με διέγερση κυρίως στο ορατό (Ganetsos 2005).

4.3.2 Πειραματικό στάδιο Φασματοσκοπίας Raman

Απαιτεί μια σειρά ενεργειών για την προετοιμασία του δείγματος και για τη εκκίνηση του μηχανήματος. Υπάρχουν τα οπτικά μέρη για την σωστή καθοδήγηση αλλά και εστίαση της δέσμης, για την εστίαση χρησιμοποιείται ένας αντικειμενικός φακός, από τον οποίο γίνεται η συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (Colomban et all 2009-2010).

Έπειτα χρησιμοποιείται ένα φίλτρο, για την επίτευξη του μετασχηματισμού και εξίσωση της ακτινοβολίας σκέδασης Rayleigh και στο ίδιο μήκος κύματος του λέιζερ για να επιτραπεί η διέλευση και ανίχνευση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman (Colomban et all 2009-2010).

Στην συνέχεια το δείγμα της ουσίας τοποθετείται σε ένα διαλύτη και εφαρμόζεται σε λεπτούς δειγματοληπτικούς σωλήνες όπου είναι σφραγισμένοι από την μια πλευρά μονό, οι στερεές ουσίες εξετάζονται υπό μορφή σκόνης. Εκπέμπεται ακτινοβολία στον σωλήνα, αυτή η ακτινοβολία κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που υπάρχει στην περιοχή του φάσματος που είναι ορατό (Clark et all 1998).

Έπειτα ο μονοχρωμάτορας, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από πρίσμα χαλαζία δέχεται αυτή την ακτινοβολία, μετά ανιχνεύεται μέσω ενός φωτοηλεκτρικού ανιχνευτή όπου μετά από ενίσχυση εκπέμπει σήματα και καταγράφονται στον υπολογιστή (Clark et all 1998).

Για τη μελέτη του φάσματος Raman μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το φορητό RockHound 785 DeltaNu σύστημα, όπως μπορείτε να δείτε στο Σχήμα, με διακριτική ικανότητα ανάλυσης των 10 cm^{-1} και πολύ χαμηλό λόγο σήματος προς θόρυβο. Λόγω της χρήσης πηγής laser 785nm υπερτερεί σε σχέση με τα υπόλοιπα φορητά όργανα διότι δεν παρουσιάζει προβλήματα φθορισμού.

Κύριες εφαρμογές της η ταυτοποίηση χρωστικών σε πίνακες, τοιχογραφίες, τέχνηρα κλπ. Επίσης σε συνδιασμό με άλλες τεχνικές οδηγεί στην ταυτοποίηση (identification) και προέλευση (Provenance) των υλικών κατασκευής τέχνηρων, καθώς και πολύτιμων και ημιπολύτιμων λίθων.

4.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)

Φορητή Φασματομετρία XRF

Η μέθοδος της φασματομετρίας φθορισμού Ακτίνων-X (X-RayFluorescence, XRF) στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων -X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση.

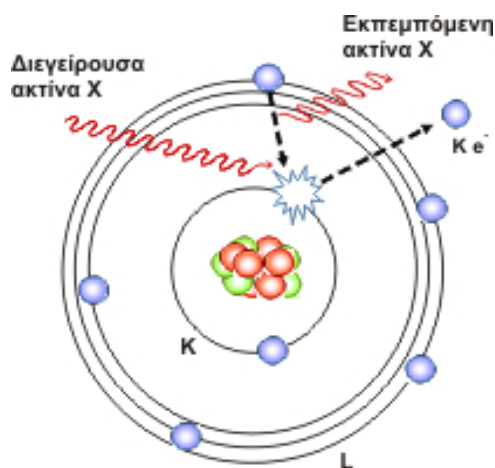
Πιο συγκεκριμένα, όταν η ενέργεια των φωτονίων που χρησιμοποιούνται για τη διέγερση είναι υψηλότερη της ενέργειας σύνδεσης των ηλεκτρονίων μιας δεδομένης ατομικής στιβάδας, μπορεί να προκληθεί αποβολή ηλεκτρονίου από τη

Ακτίνες-X

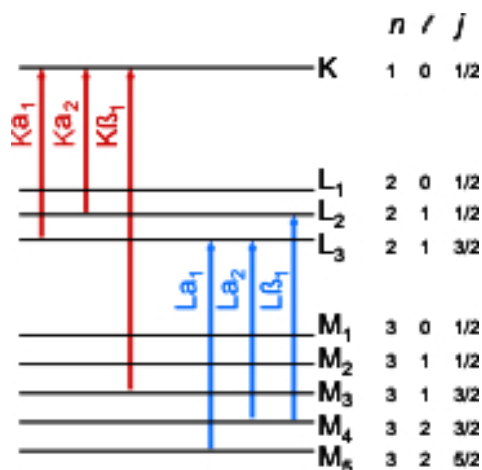
Οι Ακτίνες-X είναι **ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία** με μήκος κύματος μεταξύ 10 nm και 0.01 nm, δηλαδή περίπου 104 φορές μικρότερο από το μήκος κύματος της ορατής ακτινοβολίας. Ακτίνες X παράγονται όταν ηλεκτρόνια μεγάλης ταχύτητας πέσουν στην ύλη. Οι Ακτίνες-X παρουσιάζουν διττό χαρακτήρα. Έχουν τις ιδιότητες των κυμάτων (πχ περίθλαση, διάθλαση) και τις ιδιότητες των σωματιδίων, μπορούν δηλαδή να αλληλεπιδράσουν με άλλα σωματίδια. Όταν ένα δείγμα δέχεται ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και μικρού μήκους κύματος, όπως είναι οι ακτίνες X, τότε τα άτομα του δείγματος διεγείρονται.

συγκεκριμένη στιβάδα. Η κενή θέση συμπληρώνεται με **μετάπτωση** ενός ηλεκτρονίου από στιβάδα υψηλότερης ενέργειας και ταυτόχρονη εκπομπή ακτίνας X με ενέργεια ίση με τη διαφορά ενεργειών των δύο στιβάδων που εμπλέκονται στη μετάβαση (Εικόνα 5).

Το φαινόμενο ονομάζεται **φθορισμός** και η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ονομάζεται **ακτινοβολία φθορισμού**.



Εικόνα 5 (Παραγωγή ακτινοβολίας φθορισμού κατά τη μετάπτωση ενός L ηλεκτρονίου σε κενή θέση της K στιβάδας, κατόπιν διέγερσης του ατόμου με ακτινοβολία X)

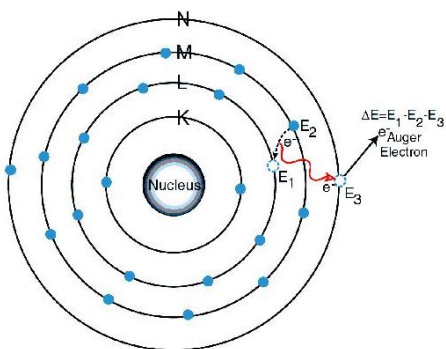


Δεδομένου ότι τα ατομικά ηλεκτρόνια κάθε στοιχείου καταλαμβάνουν θέσεις σε στιβάδες συγκεκριμένης ενέργειας, η ενεργειακή διαφορά δύο στιβάδων είναι συγκεκριμένη για κάθε στοιχείο, με αποτέλεσμα η εκπεμπόμενη ακτίνα-X να έχει ενέργεια χαρακτηριστική του στοιχείου.

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται οι κυριότερες μεταπτώσεις ηλεκτρονίων μεταξύ των K, L και M στιβάδων και οι αντίστοιχες γραμμές στο φάσμα ακτίνων-X.

Οι κύριες ακτίνες X φθορισμού (Kα1, Kα2 κλπ) και οι αντίστοιχες ηλεκτρονικές μεταβάσεις μεταξύ ατομικών στιβάδων.

Auger ηλεκτρόνια

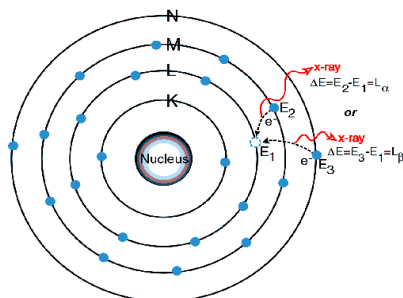


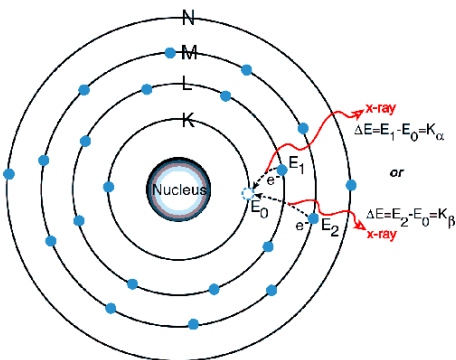
Πιο αναλυτικά, ο μηχανισμός φθορισμού ακτίνων -X περιγράφεται ως εξής:

- Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας (κυρίως K ή L) ιοντίζεται (φωτοηλεκτρικό φαινόμενο) απορροφώντας πρωτογενή προσπίπτουσα ακτινοβολία -X κατάλληλης ενέργειας.
- Ένα ηλεκτρόνιο από την L ή την M στιβάδα καταλαμβάνει την κενή θέση της στιβάδας K και η μετάβαση συνοδεύεται από την εκπομπή ακτίνας -X, που αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά των στιβάδων και είναι χαρακτηριστική για το συγκεκριμένο στοιχείο, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται κενό στην L ή την M στιβάδα.

Οι ακτίνες-X παριστάνονται με το σύμβολο του στοιχείου από το οποίο προέκυψαν μαζί με δείκτη που δηλώνει τη στιβάδα απ' όπου προήλθε το ηλεκτρόνιο. Ένα ελληνικό γράμμα προστίθεται δηλώνοντας προέλευση ηλεκτρονίου που συμπλήρωσε το κενό π.χ. α δηλώνει ότι προήλθε από την αμέσως επόμενη στιβάδα, β από τη μεθεπόμενη κ.λ.π. (πχ MnKα ή MnKβ).

Παραγωγή ακτινοβολίας φθορισμού κατά τη μετάπτωση ενός L ηλεκτρονίου σε κενή θέση της K στιβάδας, κατόπιν διέγερσης του ατόμου με ακτινοβολία X.



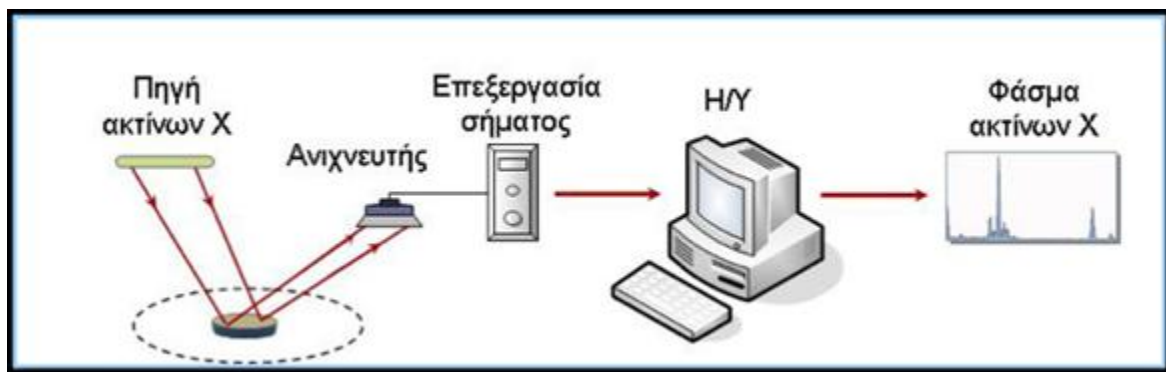


Εκπομπή ηλεκτρονίων Auger.

- Όταν το κενό δημιουργείται στην L στιβάδα, ένα ηλεκτρόνιο από την M ή την N στιβάδα καταλαμβάνει την κενή θέση της στιβάδας L και η μετάβαση συνοδεύεται από την εκπομπή ακτίνας-X, που αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά των στιβάδων και είναι επίσης χαρακτηριστική για το συγκεκριμένο στοιχείο, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται κενό στην M ή στην N στιβάδα. Έτσι παράγονται οι χαρακτηριστικές ακτίνες- X, La και Lβ.
- Ηλεκτρόνια “Auger”. Κατά τη μετάβαση εσωτερικού ηλεκτρονίου σε κενή θέση ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά των στιβάδων αντί να εκπεμφθεί σαν ακτίνα -X μεταφέρεται εναλλακτικά σε ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο (ηλεκτρόνιο Auger), το οποίο εγκαταλείπει το άτομο (Εικόνα 4). Η διαδικασία εκπομπής ηλεκτρονίων Auger είναι συνηθέστερη σε στοιχεία με μικρούς ατομικούς αριθμούς, ενώ η εκπομπή ακτίνων -X σε στοιχεία με μεγαλύτερους.

Φασματόμετρα XRF

Μια τυπική διάταξη φασματόμετρου XRF περιλαμβάνει μια πηγή διέγερσης του δείγματος και κατάλληλες διατάξεις για την ανίχνευση των εκπεμπόμενων από το δείγμα ακτίνων X και τη συλλογή του φάσματος (Εικόνα 5). Ανάλογα με τον τρόπο μέτρησης των εκπεμπόμενων ακτίνων X, οι διατάξεις φασματομετρίας XRF διακρίνονται σε διατάξεις διασποράς μήκους κύματος ή WD-XRF (ο διαχωρισμός των ακτίνων X γίνεται με βάση το μήκος κύματος), και διατάξεις διασποράς ενέργειας ή ED-XRF (ο διαχωρισμός των ακτίνων X γίνεται με βάση την ενέργειά τους).



Εικόνα 6: Τυπική διάταξη φασματομέτρου XRF

Πηγές Ακτίνων-Χ

Στα φασματομέτρα ED-XRF, η πηγή των Ακτίνων-Χ μπορεί να είναι:

- **Ραδιοϊσοτοπικές πηγές** (συνήθως ^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{241}Am) που εκπέμπουν ακτίνες-Χ σε διακριτές ενέργειες
- **Λυχνίες** (συνήθως με άνοδο Pd, Ti, Mo ή W) που εκπέμπουν συνεχές φάσμα ακτίνων-Χ.

Η ενέργεια της διεγείρουσας ακτινοβολίας πρέπει να είναι υψηλότερη, αλλά γειτονική προς την ενέργεια σύνδεσης των K και L ηλεκτρονίων των υπό διεγερση ατόμων.

Ανίχνευση Ακτίνων-Χ

Για την ανίχνευση της ακτινοβολίας φθορισμού χρησιμοποιούνται ανιχνευτές στερεάς κατάστασης:

- **Ημιαγωγοί Si(Li)**. Χαρακτηρίζονται από υψηλή διακριτική ικανότητα. Απαιτείται η χρήση υγρού αζώτου για την ψύξη τους.
- **Ημιαγωγοί, Si-PIN, HgI₂, CdZnTe**. Χαρακτηρίζονται από μικρότερη διακριτική ικανότητα, σε σχέση με τους προηγούμενους. Έχουν, όμως, μικρό μέγεθος καθώς και το πλεονέκτημα της θερμοηλεκτρικής ψύξης σε θερμοκρασίες $\sim -30^\circ\text{C}$, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται σε φορητά φασματομέτρα XRF.

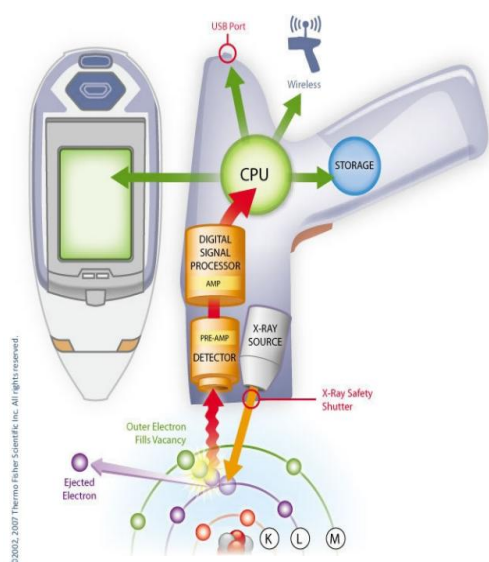
Ποσοτική ανάλυση

Για ποσοτική μελέτη με τη μέθοδο XRF απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας, στην περιοχή συγκεντρώσεων του υπό εξέταση δείγματος.

Όρια ανίχνευσης

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις που είναι δυνατόν να προσδιοριστούν μέσω της φασματοσκοπίας XRF, καθορίζονται τόσο από το ανιχνευτικό σύστημα όσο και από την αναλυτική μέθοδο (π.χ. προετοιμασία του δείγματος, χρονική διάρκεια της μέτρησης κλπ.). Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που προσδιορίζεται και τη μήτρα του δείγματος τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 100 ppm.

Πλεονεκτήματα φορητής φασματομετρίας XRF



Τυπική διάταξη φορητού XRF

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της φορητής φασματομετρίας XRF είναι:

✓ **Μη-Καταστρεπτική ανάλυση.** Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο στην περίπτωση μοναδικών αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Τα υπό εξέταση αντικείμενα δεν καταστρέφονται ή αλλοιώνονται από την έκθεσή τους στις ακτίνες-X.

✓ **Επιτόπια ανάλυση.** Η φορητότητα των συσκευών XRF επιτρέπει τις αναλύσεις αντικειμένων στο μέρος που βρίσκονται το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν η μετακίνηση αντικειμένων δεν είναι εφικτή (πχ μουσειακά αντικείμενα, αντικείμενα μεγάλου

όγκου).

- ✓ **Ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία του αντικειμένου,** σε αντίθεση με άλλες μεθόδους ανάλυσης που απαιτούν χρονοβόρες και υψηλού κόστους μεθόδους χημικής επεξεργασίας.
- ✓ **Ευκολία στη χρήση, μέσω αυτοματοποίησης των αναλύσεων και της επεξεργασίας τους, με τα λογισμικά** των φορητών φασματομέτρων.
- ✓ Μετρήσεις υπό συνήθεις **ατμοσφαιρικές συνθήκες** και όχι σε θαλάμους κενού.
- ✓ Δυνατότητα **ανάλυσης αντικειμένων μεγάλων διαστάσεων,** απαγορευτικών για τοποθέτηση σε θαλάμους κενού.
- ✓ **Ανάλυση στην επιφάνεια ή και σε βάθος,** ανάλογα με την ενέργεια της δέσμης.

- ✓ **Μείωση κόστους.** Λόγω της μη προετοιμασίας των αντικειμένων με άλλες τεχνικές και της απουσίας αναλώσιμων υλικών η μέθοδος ανάλυσης με φορητές συσκευές XRF ελαχιστοποιεί το κόστος ανάλυσης ανά δείγμα.

Εφαρμογές / Παραδείγματα

Η φορητή φασματομετρία XRF αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο στη μελέτη και συντήρηση αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς για την επίλυση προβλημάτων που αντιμετωπίζουν οι συντηρητές και οι αρχαιολόγοι και γι αυτό χρησιμοποιείται από πολλά εργαστήρια συντήρησης, μουσεία και ερευνητικά ιδρύματα.

Χαρακτηριστικές εφαρμογές της φορητής φασματομετρίας XRF, είναι:

- ✓ **Ανάλυση χρωστικών σε αγάλματα, τοιχογραφίες και πήλινα αντικείμενα**, για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασής τους, η γνώση της οποίας βοηθά στην επιλογή της βέλτιστης μεθόδου συντήρησης καθώς και παρέχει για πιθανές επεμβάσεις.
- ✓ **Ανάλυση χρωστικών σε πίνακες και άλλα έργα τέχνης**, για τον έλεγχο της αυθεντικότητας του.
- ✓ Ανάλυση χημικής σύστασης αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς, ως προς τα **ιχνοστοιχεία**, με σκοπό τον προσδιορισμό της **προέλευσής** τους (πχ σε κεραμικά).
- ✓ Ανάλυση **πολύτιμων/ημιπολύτιμων** λίθων για την ταυτοποίησή τους, την πιστοποίησή της αυθεντικότητάς τους και τη μελέτη της προέλευσής τους.
- ✓ Ανάλυση μεταλλικών κραμάτων σε τεχνουργήματα και άλλα αρχαιολογικά αντικείμενα (**αρχαιομεταλλουργία**).

Εφαρμογή φασματομετρίας XRF σε μαύρο μαργαριτάρι

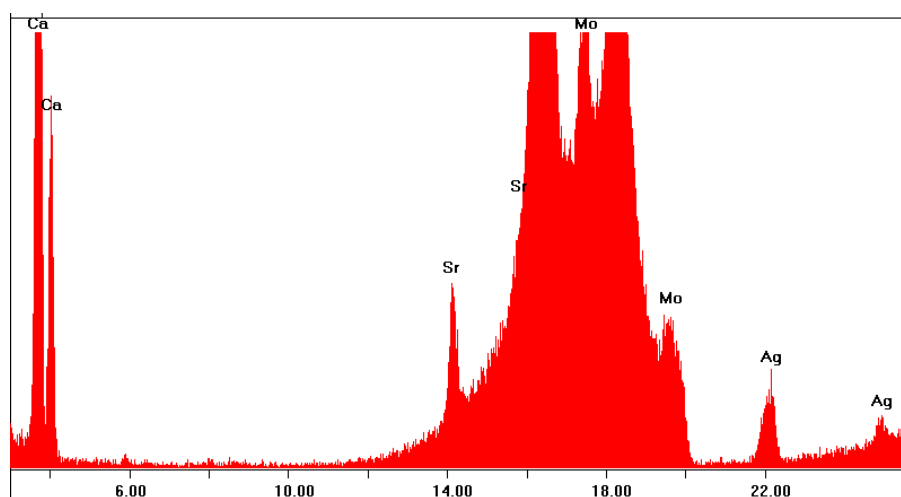


Πανάκριβα λόγω της λαμπρότητας τους, τα μαργαριτάρια είναι οργανικοί πολύτιμοι λίθοι που σχηματίζονται από τα στρείδια. Από τη μεγάλη οικογένεια των μαργαριταριών, τα μαύρα μαργαριτάρια είναι ιδιαίτερα μεγάλης αξίας.

Τα μαργαριτάρια συντίθενται από στρώματα CaCO_3 και περικλείουν μικρούς σπόρους που

Εικ. 7: Κολιέ από λευκά μαργαριτάρια με μαύρο μαργαριτάρι στο κέντρο (<http://edax.com/>)

έχουν προσβάλλει το στρείδι. Sr, που βρίσκεται στο θαλασσινό νερό υποκαθιστά Ca, με αποτέλεσμα το φάσμα XRF ενός φυσικού μαργαριταριού, να χαρακτηρίζεται από κορυφές Ca και Sr. Είναι, όμως, σχετικά εύκολο να επιμεταλλώσουμε λεία αντικείμενα με Ag. Με αυτόν τον τρόπο, μετατρέπεται τεχνητά ένα λευκό μαργαριτάρι σε μαύρο, με αποτέλεσμα να αυξάνει η τιμή του. Η ανάλυση ενός μαύρου μαργαριταριού με φασματομετρία XRF, βοηθά στην ταυτοποίηση του είδους του μαργαριταριού (φυσικό μαύρο ή λευκό επεξεργασμένο). Στην Εικόνα 8, δίνεται το φάσμα ενός μαύρου μαργαριταριού μετά από επεξεργασία (επιμετάλλωση με Ag) ενός λευκού μαργαριταριού. Η κορυφή του Ag υποδηλώνει ότι το μαργαριτάρι δεν είναι φυσικό μαύρο.



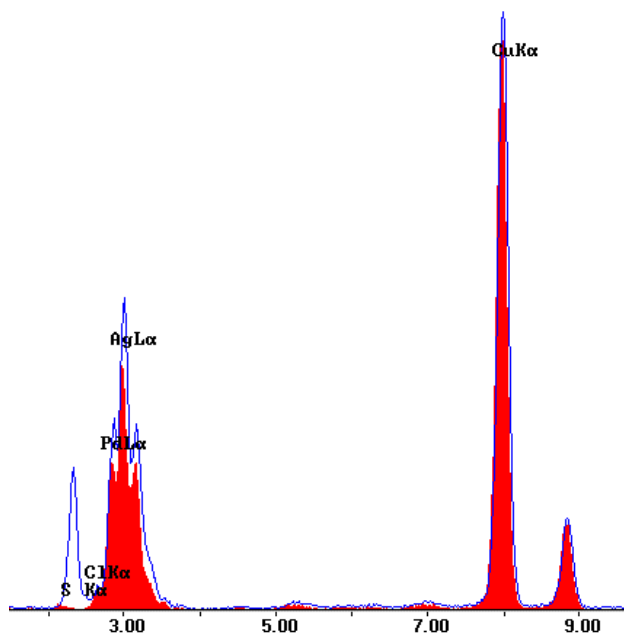
Εικόνα 8: Φάσμα XRF ενός μαύρου μαργαριταριού, μετά από επιμετάλλωση με Ag λευκού μαργαριταριού(<http://edax.com/>)

Εφαρμογή φασματομετρίας XRF σε γερμανικό νόμισμα των 2 Reichsmark

Το 1927, κόπηκε στη Γερμανία μια περιορισμένη σειρά νομισμάτων των 2 Reichsmark και γι αυτό τον λόγο η αξία της είναι μεγάλη, με αποτέλεσμα να αποτελεί αντικείμενο παραχάραξης (Εικόνα 9), η οποία γίνεται με αλλαγή της ημερομηνίας σε ένα άλλο νόμισμα μικρότερης (συλλεκτικής) αξίας του 1920.

Η φορητή φασματομετρία XRF βοηθά στην αναγνώριση της αυθεντικότητας ή μη του νομίσματος, με τη σημειακή ανάλυση της χημικής σύστασης του νομίσματος στην περιοχή δύο διαφορετικών αριθμών. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 10, παρατηρείται μια μικρή διαφοροποίηση

μεταξύ των φασμάτων των δύο αριθμών (του 7 και του 2), υποδηλώνοντας παραχάραξη του νομίσματος.



Εικόνα10: Φάσμα XRF ενός πλαστού νομίσματος των 2 Reichsmark (<http://edax.com/>)



Εικόνα 9: Πλαστό νόμισμα των 2 Reichsmark (10x) (<http://edax.com/>)

Κεφάλαιο 5. Παρουσίαση μεθοδολογίας

5.1 Εισαγωγή

Η φασματομέτρηση των χρωστικών έγινε επιτόπου στην Μονή, χωρίς να χρειαστεί δειγματοληψία, και μεταφορά τους στο εργαστήριο. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των χρωστικών ήταν το φορητό φασματόμετρο Raman Rockhound 785 της DeltaNu.

Η διαδικασία εγκατάστασης του φασματόμετρου ήταν απλή χωρίς περαιτέρω διαδικασίες. Το φασματόμετρο διαθέτει έγχρωμη βιντεοκάμερα, η οποία με τη βοήθεια του ψηφιακού μικροσκοπίου NuSpec, μπορούσε να ορίσει την εστιακή απόσταση από την οποία θα λαμβανόταν η μέτρηση και να φωτογραφίσει το σημείο. Η μεγέθυνση του αντικειμενικού φακού του μικροσκοπίου έφτανε μέχρι 100x. Το λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε ήταν διοδικό με μήκος κύματος 785nm, το οποίο σε σχέση με τα άλλα λέιζερ δεν εμφανίζει τόσα προβλήματα με τον φθορισμό. Το μέγεθος εστίασης του λέιζερ στην προς εξέταση επιφάνεια είναι της τάξης των 35μm και η διακριτική ικανότητα ανάλυσης είναι 5cm⁻¹. Η επεξεργασία των δεδομένων των μετρήσεων γινόταν μέσω του λογισμικού προγράμματος NuSpec, το οποίο υπάρχει ενσωματωμένο στον εξοπλισμό του οργάνου μέτρησης. Το φασματόμετρο δίνει τη δυνατότητα να κυμαίνεται το εύρος των φασμάτων από 200 έως 2000cm⁻¹. Τα φάσματα εμφανίζονται στην οθόνη του υπολογιστή όπου στη συνέχεια πραγματοποιείται η επεξεργασία τους, και η μελέτη τους. Η ταυτοποίηση των χρωστικών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του Clark.

Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με 20 πρότυπα δείγματα αναφοράς (ταύτιση των κορυφών των δειγμάτων σε όλο το φάσμα συχνοτήτων). Τα δείγματα αναφοράς στέλνονται από την εταιρία ταυτόχρονα με την αποστολή του οργάνου. Υπάρχει βιβλιογραφική βάση δεδομένων, η οποία περιλαμβάνει πάνω από 10.000 δείγματα (οργανικά και ανόργανα).

Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές

Advantage 785

SPECIFICATIONS	
Liquid Sampling	Sample cell attachment for 8mm vials, NMR tubes, or MP tubes
Solid Sampling	Optional accessories: XYZ Stage and Right Angle Output Optics
Microscopy Options	Digital microscope attachment; NuScope™
Laser	120mW (80mW at sample), 785 nm diode laser, power adjustable
Resolution	5 cm ⁻¹
Spectral Range	200 - 2000 cm ⁻¹ (100 - 2000 cm ⁻¹ optional)
Computer	Laptop PC
Software	NuSpec software and library development software
Warranty	One year parts and labor
Material Library	> 1000 samples (organic and mineral compounds)

Εικόνα 11: Χαρακτηριστικά του οργάνου μέτρησης
(πηγή: http://www.eniseylab.ru/files/DeltaNu_Advantage_785.pdf)

5.2 Τοποθεσία

Η παλαιά Μονή Ταξιαρχών Αιγιαλείας, που είναι αφιερωμένη στον Αρχάγγελο Μιχαήλ, βρίσκεται στους πρόποδες του όρους Κλωκός(εικ.12) και σε υψόμετρο 550μ.. Η Μονή απέχει από το Αίγιο μόλις 15 χιλιόμετρα.



Εικόνα 12: Θέση της Μονής

Είναι κτισμένη σε απόκρημνο βράχο (εικ.13), όπου από κάτω ρέει ο ποταμός Σελινούντας. Η παλαιά Μονή όπου ήταν το ασκητήριο του Όσιου Λεόντιου βρίσκεται σε ψηλότερη θέση από την τωρινή Μονή.



Εικόνα 13: Παλαιά Μονή Ταξιαρχών Αιγιαλείας

5.2.1 Ιστορικά στοιχεία

Ο Όσιος Λεόντιος ίδρυσε την Παλαιά Μονή Ταξιαρχών Αιγιαλείας σύμφωνα με μαρτυρίες στα τέλη του 14^{ου} αιώνα με αρχές 15^{ου}. Ωστόσο υπάρχουν ενδείξεις ότι σε εκείνα τα μέρη από τον 11^ο αιώνα διέμεναν ασκητές. Ο Όσιος Λεόντιος με το κοσμικό όνομα Λέων γεννήθηκε στη Μονεμβασιά. Η οικογένειά του ήταν πλούσια, ο πατέρας του ήταν ο Ανδρέας Μαμωνάς, δούκας της Μονεμβασιάς και η μητέρα του ήταν η Θεοδώρα Παλαιολογίνη κόρη του Αυτοκράτορα Ανδρόνικου Δ' Παλαιολόγου. Ο Όσιος Λεόντιος πήγε για ανώτερες σπουδές στην Κωνσταντινούπολη αλλά επέστρεψε στον τόπο του όταν απεβίωσε ο πατέρας του. Βλέποντας η μητέρα του τις μοναχικές τάσεις που είχε ο Λεόντιος τον προέτρεψε να παντρευτεί, όπου από το γάμο απέκτησε τρία παιδιά. Μετά το θάνατο της μητέρας του πήγε στο Άγιο Όρος να μονάσει

για κάποια χρόνια ώσπου στο τέλος μετέβει στο ασκητήριο του Όρους Κλωκού. Η παραμονή του Λεόντιου στη Μονή Αιγιαλείας υπολογίζεται μεταξύ 1357 και 1416 όπου και πέθανε σε ηλικία 75 ετών.

Η είσοδος της Μονής γίνεται από τη νότια πλευρά μέσω τριώροφου, πυλώνα με καταχύστρες. Στην επίπεδη επιφάνεια που έχει δημιουργηθεί με προσχώσεις σε επικλινές έδαφος, αναπτύσσονται τα κύρια οικοδομήματα. Το καθολικό, το οποίο είναι αφιερωμένο στον Ταξιάρχη Μιχαήλ, ήταν σύνθετος σταυροειδής εγγεγραμμένος ναός με τρούλο. Στη νότια πλευρά του καθολικού εφάπτεται το Νότιο παρεκκλήσι που είναι μονόχωρος ναός με τρούλο. Το ανατολικό τμήμα και των δυο ναών βρίσκεται μέσα στον βράχο. Στη βόρεια πλευρά του καθολικού, βρίσκεται το Βόρειο παρεκκλήσι, το οποίο είναι τοποθετημένο μέσα σε μικρότερο βράχο. Μεγάλη ξύλινη σκάλα οδηγεί στο ψηλότερο σημείο της Μονής το οποίο προστατεύεται από ψηλό τοίχο και καταχύστρα. Σε αυτό το επίπεδο βρίσκεται το ασκητήριο του οσίου Λεοντίου, ο ναός της Ανάστασης που είναι μονόχωρος καμαροσκέπαστος ναός και ο τάφος του οσίου. Στη δεξιά πλευρά της Μονής, βρίσκεται ημιυπόγεια θολοσκέπαστη στέρνα, η οποία υδροδοτούσε τη Μονή και συνδεόταν μέσω υδραύλακα με το υδραγωγείο που είναι εξωτερικά της Μονής.

Οι τοιχογραφίες των τεσσάρων ναών της Μονής, δηλαδή το Καθολικό, το Νότιο, το Βόρειο παρεκκλήσι, και ο ναός της Ανάστασης ήταν πολύ καλής ποιότητας και κατατάσσονται στην Ύστερη Βυζαντινή περιοδοόπου φαίνεται η επιρροή από τις καλλιτεχνικές τάσεις της Κωνσταντινούπολης.

Το καθολικό της Παλαιάς Μονής Ταξιαρχών Αιγιαλείας κοσμεύεται με τοιχογραφίες της ύστερης Βυζαντινής περιόδου, οι οποίες έχουν υποστεί τις συνέπειες των πυρκαγιών. Το παλαιότερο στρώμα διατηρείται στο βόρειο τείχος του βόρειου κλίτους, στην πρόθεση και στο διακονικό. Στο μέτωπο της αψίδας διατηρείται ένα από τα πρώτα στρώματα τοιχογράφησης όπου απεικονίζει μια σκηνή από τα Θεοφάνεια, ο Μωσής και η φλεγόμενη βάτος (εικ.14), ενώ στην κατώτερη ζώνη βόρειου και νότιου κλίτους της πρόθεσης υπάρχουν ολόσωμοι άγιοι. Στο εσωράχιο της θύρας προς το ιερό διατηρείται τοιχογραφία του 17^{ου} αιώνα όπου απεικονίζει δυο ιεράρχες σε στάση. Στο τόξο της πρόθεσης υπάρχουν τέσσερις σκηνές από τον κύκλο του Πάθους, που αφορά την προδοσία του Ιούδα ενώ στο διακονικό παριστάνονται τα θαύματα του Αρχαγγέλου Μιχαήλ.



Εικόνα 14: Ο Μωσής και η φλεγόμενη βάτος

Σύμφωνα με πληροφορίες το μοναστήρι κήκε το 1500 αλλά επισκευάστηκε από τον τοπικό άρχοντα Ιωάννη Τσερνότα. Η Μονή διατηρήθηκε παρά τα προβλήματα μέχρι τις αρχές του 17^{ου} αιώνα όπου κήκε πάλι, στις ημέρες της πατριαρχίας του Κυρίλλου Λουκάρεως. Έπειτα χτίστηκε η νέα Μονή Παμμεγίστων Ταξιαρχών Αιγιαλείας.

5.3 Χρωστικές

5.3.1 Βασικά ερωτήματα-διερεύνηση χρωστικών

Η ταυτοποίηση των χρωστικών ουσιών αποτελεί πεδίο έρευνας πολλών επιστημόνων διότι κρίνεται σημαντική η μελέτη των υλικών ζωγραφικής που χρησιμοποιούνταν σε διάφορες χρονικές περιόδους και περιοχές. Η ανάλυση των χρωστικών δίνει πληροφορίες για τη χρωματική παλέτα του εκάστοτε καλλιτέχνηκαθώς επίσης και για τη σύσταση των χρωστικών. Στην Παλαιά Μονή Ταξιαρχών Αιγιαλείας, σύμφωνα με τα ιστορικά στοιχεία, οι τοιχογραφίες χρονολογούνται τέλη του 13^{ου} με αρχές του 14^{ου} αιώνα καθώς και τον 17^ο αιώνα. Για πρώτη φορά πραγματοποιείται ταυτοποίηση των χρωστικών στη Μονή και συγκεκριμένα με φασματοσκοπία Raman ώστε να δώσει απαντήσεις σε καίρια ερωτήματα όπως ποιες χρωστικές χρησιμοποίησε ο αγιογράφος στις τοιχογραφίες και αν οι χρωστικές του νεότερου στρώματος δηλαδή του 17^{ου} είναι ίδιες μεαυτές που είχαν χρησιμοποιηθεί τον 14^ο αιώνα.

5.3.2 Χρωματικό στρώμα

Χρωματικό στρώμα εννοούμε ένα έγχρωμο υλικό, το οποίο εφαρμόζεται σε λεπτό στρώμα επάνω στο υπόστρωμα. Το πάχος του κυμαίνεται από 1μμέως 200μμ και εξαρτάται από την τεχνική της ζωγραφικής και το αισθητικό αποτέλεσμα που θέλει να δώσει ο καλλιτέχνης.

Το χρωματικό στρώμα που εφαρμόζεται στην προετοιμασία αποτελείται από μια ή περισσότερες χρωστικές ουσίες, οι οποίες είναι σε μορφή κόκκων, διεσπαρμένες σε οργανικό μέσο όπου στερεοποιούνται με την πάροδο του χρόνου. Τα βασικά συστατικά του χρωματικού στρώματος είναι: οι χρωστικές ή οι βαφές, το συνδετικό υλικό και ο διαλύτης.

5.3.3 Χρωστικές

Τα χρωστικά υλικά ανάλογα με τη φύση και τη χρήση τους, ταξινομούνται σε χρωστικές ή πιγμέντα και βαφές. Οι βαφές, οι οποίες είναι κυρίως οργανικές ενώσεις, διαλύονται στο μέσο χρήσης τους και χρησιμοποιούνται σε μορφή διαλύματος. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιούνται για τη βαφή των υφασμάτων. Σε αντίθεση, οι χρωστικές (pigments) είναι λεπτόκοκκα έγχρωμα υλικά, που σχηματίζουν αιωρήματα με το οργανικό μέσο στο οποίο διασπείρονται. Δεν παρουσιάζουν χημική συνάφεια με τα άλλα συστατικά του χρωματικού στρώματος και ως εκ τούτου είναι απαραίτητη η χρήση συνδετικού υλικού. Οι χρωστικές προέρχονται από ένα μεγάλο φάσμα ουσιών οργανικών και ανόργανων, φυσικών ή τεχνητών. Ανάμεσα στις ανόργανες χρωστικές περιλαμβάνονται τα οξείδια και τα θειούχα, ανθρακικά, θειικά, χρωμικά και πυριτικά άλατα ορισμένων μετάλλων.

Η πιο σημαντική ιδιότητα μιας χρωστικής ουσίας είναι το χρώμα, το οποίο καθορίζει πρωτίστως τη χρησιμότητα της. Γενικά ο όρος χρώμα χρησιμοποιείται για να δηλώσει τη χρωματική αίσθηση της όρασης, όταν αυτή αντιδρά σε εξωτερικούς ερεθισμούς ή από υποκειμενική πείρα. Αιτία της ύπαρξης των χρωμάτων είναι η ιδιότητα της ύλης να αλληλεπιδρά με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, που πέφτει πάνω στην επιφάνεια της.

Σημαντικός παράγοντας σε μια χρωστική αποτελεί το μέγεθος και το σχήμα του κόκκου διότι παίζει ρόλο στην ομοιόμορφη και εύκολη επίστρωση του χρωματικού στρώματος καθώς επίσης και στη δημιουργία λείας επιφάνειας. Καλύτερο αποτέλεσμα στη ζωγραφική έχουν οι χρωστικές οι οποίες είναι λεπτόκοκκες και έχουν καλύτερη ικανότητα επικάλυψης. Παράλληλα, άλλη

ιδιότητα της χρωστικής είναι η χημική σταθερότητα ως προς τη θερμοκρασία, υγρασία, ακτινοβολία και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας ώστε να αποφευχθεί η αλλοίωση του χρώματος.

Τέλος, σημαντικό ρόλο έχει το ειδικό βάρος το οποίο πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στη δημιουργία των χρωματικών στρωμάτων. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η χρήση μιγμάτων βαρέων και ελαφριών χρωστικών, προκαλεί διαχωρισμό των συστατικών όταν το χρωματικό στρώμα εφαρμόζεται σε οριζόντια επιφάνεια.

5.3.3.1 Λευκές Χρωστικές

Λευκό του ασβεστίου

Το λευκό του ασβεστίου (CaCO_3) κοινώς κιμωλία (chalk), προέρχεται από το ορυκτό ασβεστίτης (εικ. 15) το οποίο είναι ένα από τα πιο συνηθισμένα ορυκτά που υπάρχουν στη φύση. Ο ασβεστίτης συναντάται στη φύση σε διάφορα χρώματα όπως καφέ, πράσινο, κόκκινο, μαύρο εξαιτίας των προσμίξεων που έχει. Ο ασβεστίτης εκτός από χρωστική χρησιμοποιείται και σαν κύριο συστατικό στα κονιάματα με αποτέλεσμα να μην είναι σαφές κατά την ανίχνευση του στις αναλύσεις των χρωστικών αν πρόκειται για χρωστική ή συστατικό του κονιάματος. Στην κλίμακα Mohs έχει σκληρότητα 3, ενώ παράλληλα ανήκει στο τριγωνικό σύστημα κρυστάλλωσης με ρομβοεδρικούς και πρισματικούς κρυστάλλους.



Εικόνα 15 : Ασβεστίτης

Γύψος

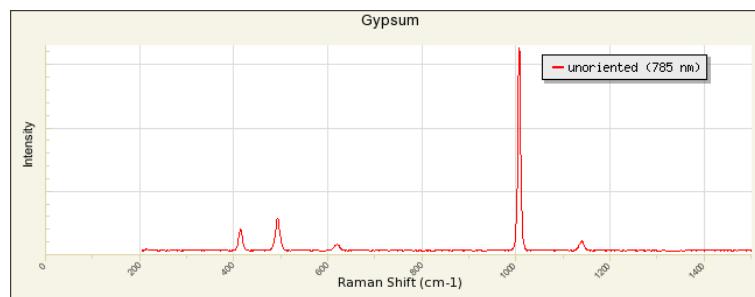
Η γύψος (gypsum) (εικ.16) είναι ένυδρο θεικό ασβέστιο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), γνωστή στην αρχαιότητα ως Τυμφαϊκή Γη. Οι κρύσταλλοι της γύψου είναι είτε πρισματικοί είτε πλακώδεις. Η γύψος χαρακτηρίζεται για τη χαμηλή σκληρότητα που είναι 2 στην κλίμακα Mohs. Θεωρείται

σταθερό υλικό με μοναδικό μειονέκτημα την αφυδάτωση, η οποία αντιμετωπίζεται με την προσθήκη νερού, επαναφέροντας τη γύψο στην αρχική της μορφή.



Εικόνα 16: Γύψος

Οι χαρακτηριστικές κορυφές της γύψου στη φασματοσκοπία Raman (εικ.17) που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της, σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του Clark, είναι: 181w, 414m, 493w, 619vw, 670vw, 1007vs, 1132m.



Εικόνα 17: Φάσμα γύψου

<http://rruff.info/gypsum/display=default/X050096>[8]

Λευκό του μολύβδου

Το λευκό του μολύβδου (leadwhite) (εικ.18), είναι βασικός ανθρακικός μόλυβδος ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$). Παρόλο που στη φύση συναντάται ως ορυκτό κερουσίτης, είναι τεχνητή χρωστική από αρχαιοτάτων χρόνων, γνωστή ως ψιμμύθιον. Οι ιδιότητες του λευκού του

μολύβδου είναι η πυκνότητα, το λαμπερό χρώμα, η μεγάλη επικαλυπτική ικανότητα και η ανθεκτικότητα. Πρόκειται για δηλητηριώδη ουσία η οποία με διάφορες αλλοιώσεις μπορεί να μετατραπεί σε θειούχο μόλυβδο ή οξείδιο του μολύβδου. Για την αποφυγή των αλλοιώσεων σημαντικό ρόλο έχει το συνδετικό υλικό. Έχει παρατηρηθεί ότι το λευκό του μολύβδου μπορεί να μετατραπεί με την τεχνική της νωπογραφίας. Αυτή η μετατροπή φαίνεται να ευνοείται σε αλκαλικό περιβάλλον και σε υγρασία εξαιτίας της μείωσης του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Για να αποφευχθεί η μετατροπή που οδηγεί στην αλλοίωση του χρώματος έκαναν χρήση οργανικού συνδετικού μέσου.



Εικόνα 18: Λευκό του μολύβδου

Λευκό των οστών

Το λευκό των οστών ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), είναι τεχνητή χρωστική της αρχαιότητας διότι παρασκευάζεται από την ασβεστοποίηση των οστών. Το χρώμα παράγεται από την καύση των ζωικών οστών μέχρι να καταστραφεί η οργανική ύλη και στη συνέχεια ακολουθούσε η θλίψη του προϊόντος ώστε να μετατραπεί σε σκόνη γκρίζας απόχρωσης. Δε χρησιμοποιήθηκε πολύ σαν χρώμα διότι είχε χαμηλή ικανότητα επικάλυψης και σε σύγκριση με το λευκό του μολύβδου δεν είχε τόσο έντονο χρώμα.

5.3.3.2 Μαύρες Χρωστικές

Μαύρο του άνθρακα

Το μαύρο του άνθρακα (carbon)(εικ.19), είναι αποτέλεσμα της ατελής καύσης οργανικών ενώσεων όπως ξύλο ή οστά. Στη φύση συναντάται ως ορυκτό γραφίτης, μαγνητίτης και πυρολουσίτης. Το μαύρο του άνθρακα έχει χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα στη ζωγραφική είτε ως αυτόνομη χρωστική ουσία είτε ως ανάμειξη με άλλα χρώματα για την απόδοση πιο σκούρων χρωματικών τόνων. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί για το σχεδιασμό των προσχεδίων



Εικόνα 19: Μαύρο του άνθρακα

5.3.3.3 Κόκκινες Χρωστικές

Κόκκινη ώχρα (Αιματίτης)

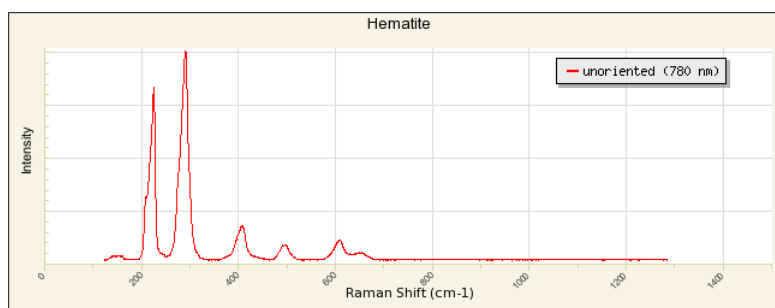
Η κόκκινη ώχρα (redochre) (Fe_2O_3) (εικ.20), χρησιμοποιείται από αρχαιοτάτων χρόνων και έχει εντοπιστεί στις τοιχογραφίες του σπηλαιού της Αλταμίρας που ανήκουν στην παλαιολιθική εποχή. Επίσης η κόκκινη ώχρα είναι γνωστή στην αρχαιότητα και ως σινωπία που το όνομα της οφείλεται στην πόλη Σινώπη του Εύξεινου Πόντου απ' όπου προέρχονταν η καλύτερη ποιότητα. Ο αιματίτης αποτελεί το 19%-69% των φυσικών ωχρών. Το υπόλοιπο ποσοστό αποτελούν οι αργιλοπυριτικές ενώσεις, θειικά και ανθρακικά άλατα και άλλα πολλά. Ο χρωματικός τόνος και η επικαλυπτική ικανότητα εξαρτώνται από το ποσοστό σύστασης του αιματίτη και από την κοκκομετρία των κύριων συστατικών, η οποία μπορεί να μεταβληθεί με τη θέρμανση. Όσο μεγαλύτερη ποσότητα αιματίτη περιέχει η χρωστική τόσο εντονότερο είναι το χρώμα. Ο σίδηρος

στην ψημένη ώχρα κυμαίνεται από 50%-98%.Επίσης, οι κρύσταλλοι του, είναι πινακοειδής, ρομβοεδρικής ή πλακωειδής μορφής και σχηματίζουν γεώδη ή φυλλώδη συσσωματώματα.



Εικόνα 20: Κόκκινη ώχρα

Η κόκκινη ώχρα είχε πολλά πλεονεκτήματα και για αυτό το λόγο γινόταν η χρήση της ευρέως στη ζωγραφική. Κοιτάσματα της, υπάρχουν σε πολλές περιοχές και έτσι οι ζωγράφοι μπορούσαν να την βρουν εύκολα και σε χαμηλή τιμή.Επίσης, εμφανίζει μεγάλο εύρος χρωματικών τόνων και μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αυτούσια ή σε ανάμιξη με άλλες χρωστικές. Τέλος είναι ανθεκτική και εμφανίζει καλή πρόσφυση με το χρωματικό υπόστρωμα. Η κόκκινη ώχρα στη φασματοσκοπία Raman (εικ.21)που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της εμφανίζει τις εξής κορυφές, σύμφωνα με τη βάση δεδομένων Clark:220vs, 286vs, 402m, 491w, 601w.



Εικόνα 21 : Φάσμα κόκκινης ώχρας

<http://rruff.info/hematite/display=default/X050102>

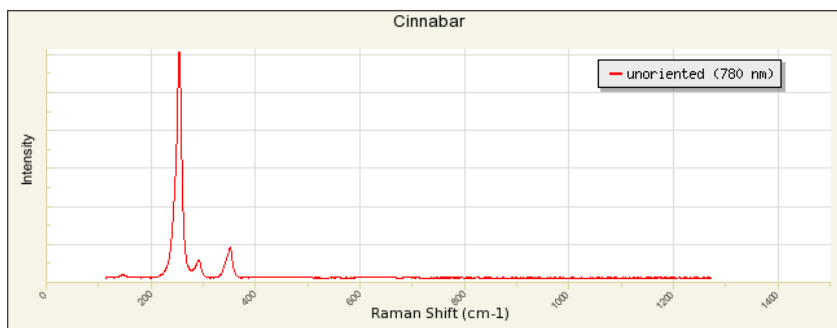
Κιννάβαρη, Βερμιγιόν

Η κιννάβαρη (cinnabar) (εικ.22) είναι το ορυκτό θειούχος υδράργυρος (HgS). Η χημική σύσταση της φυσικής κιννάβαρης είναι ίδια με της τεχνητής χρωστικής, το βερμιγιόν (vermillon). Η φυσική χρωστική ήταν γνωστή στην Ελλάδα τον 6^ο αιώνα π.Χ, ενώ η τεχνητή χρωστική εμφανίζεται στην Ευρώπη το 8^ο αιώνα μ.Χ. Το χρώμα της ήταν φωτεινό πορτοκαλοκόκκινο κάτι το οποίο δεν μπορούσε να επιτευχθεί με την κόκκινη όχρα. Συναντάται στη φύση μαζί με βαρέα μέταλλα σουλφιδίων όπως είναι ο μαρκασίτης και ο σιδηροπυρίτης και σε ορυχεία χαλκηδονίου, γύψου, ασβεστίτη και βαρύτη. Η κιννάβαρη μπορεί να αλλοιωθεί όταν έρθει σε επαφή με την ηλιακή ακτινοβολία και να μετατραπεί σε χημική ένωση μαύρου χρώματος που χαρακτηρίζεται μετακιννάβαρη. Το αρχικό της χρώμα επανέρχεται όταν βρεθεί σε σκοτεινό μέρος. Η κιννάβαρη έχει υψηλό δείκτη διάθλασης και καλή επικαλυπτική ικανότητα. Οι κρύσταλλοι της κιννάβαρης έχουν κυρίως ρομβοεδρικές και πινακοειδής μορφές και σχηματίζει κοκκώδη συσσωματώματα.



Εικόνα 22: Κιννάβαρη

Οι χαρακτηριστικές κορυφές της κιννάβαρης στη φασματοσκοπία Raman (εικ.23) που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της, σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του Clark, είναι: 252vs, 282w(sh) και 343m.



Εικόνα 23: Φάσμα κιννάβαρης

<http://rruff.info/cinnabar/display=default/R070532>

Κόκκινη σανδαράχη

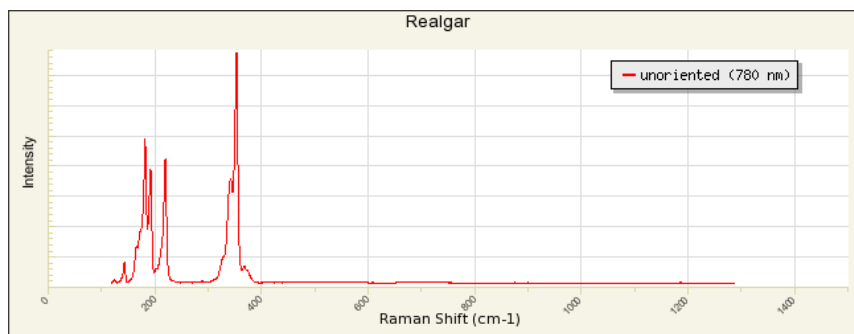
Η κόκκινη σανδαράχη (As_4S_4) (realgar)(εικ.24), ήταν από αρχαιοτάτων χρόνων γνωστή και θεωρούνταν τοξική λόγω της παρουσίας του αρσενικού. Η σανδαράχη συναντάται στη φύση σε δύο αποχρώσεις την κόκκινη και την κίτρινη. Η κόκκινη σανδαράχη έχει έντονο και λαμπερό χρώμα αλλά δεν είναι σταθερή χρωστική διότι όταν έρχεται σε επαφή με το φως για μεγάλο χρονικό διάστημα μετατρέπεται σε κίτρινη σκόνη που είναι ανάμειξη κίτρινης σανδαράχης με αρσενολίτη.



Εικόνα 24: Κόκκινη σανδαράχη

<http://rruff.info/realgar/display=default/R060107>

Η φασματοσκοπία Raman (εικ.25) που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση της κόκκινης σανδαράχης εμφάνισε τις παρακάτω κορυφές σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του Clark: 142w, 164w, 171w, 182vs, 192s, 220s, 233m, 327vw, 342m, 354s, 367w, 375w.



Εικόνα 25: Φάσμα σανδαράχης

<http://rruff.info/realgar/display=default/R060107>

Κόκκινο του μολύβδου

Το κόκκινο του μολύβδου (redlead) ή αλλιώς μίνιο (εικ.26), ήταν γνωστή χρωστική από αρχαιοτάτων χρόνων. Είναι επιτεταρτοξείδιο του μολύβδου (Pb_3O_4) με ελάχιστη ποσότητα λιθάργυρου (PbO). Χαπόχρωση είναι μεταξύ πορτοκαλί και κόκκινου με υψηλή καλυπτική ικανότητα. Το μίνιο συναντάται στη φύση με το ορυκτό μίνιο αλλά μπορεί να δημιουργηθεί και με οξείδωση του μολύβδου και συγκεκριμένα του λιθάργυρου σε υψηλή θερμοκρασία. Η θέρμανση πρέπει να είναι συνεχής μέχρι ο λιθάργυρος να οξειδωθεί και να μετατραπεί σε επιτεταρτοξείδιο του μολύβδου οπότε θα υπάρξει η επιθυμητή απόχρωση.

Το κόκκινο του μολύβδου είναι ασταθής χρωστική διότι επηρεάζεται από το φως, και την υψηλή σχετική υγρασία. Για αυτό το λόγο η χρωστική αυτή θεωρήθηκε ακατάλληλη για εφαρμογή σε τοιχογραφίες με την τεχνική της νωπογραφίας. Το μίνιο αποκτά σταδιακά καφέ χρώμα ως τελικό προϊόν μετατροπής.



Εικόνα 26: Κόκκινο του μολύβδου

5.3.3.4 Κίτρινες Χρωστικές

Κίτρινη ώχρα

Η κίτρινη ώχρα (yellowochre) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (εικ.27), είναι φυσική χρωστική ουσία γνωστή από την αρχαιότητα και συναντάται στη φύση με τη μορφή του λειμωνίτη ($\text{FeOH}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) και του γκαιτίτη ($\text{FeOH}(\text{OH})$) σε ανάμιξη με αργιλοπυριτικά συστατικά. Το εύρος του χρώματος είναι από ανοιχτό κίτρινο μέχρι καστανό και εξαρτάται από την περιεκτικότητα των προσμίξεων.

Ο λειμωνίτης είναι συγγενές πέτρωμα με τον αιματίτη και το χρώμα του ορυκτού είναι καστανό ή κίτρινο με ποικιλία τόνων από καφέ μέχρι μαύρο.

Πηγή προέλευσης της ώχρας ήταν η Ισπανία, η Ιταλία και η βόρεια Γαλλία. Καλύτερης ποιότητας θεωρείται η ώχρα από τη Γαλλία διότι έχει μεγαλύτερο ποσοστό οξειδίων του σιδήρου. Η ώχρα έχει καλή ικανότητα επικάλυψης, και είναι σταθερή χρωστική και για αυτό το λόγο μπορεί να αναμιχθεί με άλλες χρωστικές.



Εικόνα 27: Κίτρινη ώχρα

Κίτρινο του μολύβδου-κασσίτερου

Το κίτρινο του μολύβδου-κασσίτερου (leadtineyellowtypeI) (Pb_2SnO_4) (εικ.28) συναντάται στις αρχές του 15^{ου} αιώνα. Διακρίνεται σε τύπο I και II, όπου ο τύπος I είναι οξείδιο του

μολύβδου-κασσίτερου ενώ ο τύπος II είναι μια δεύτερη ποικιλία οξειδίου του μολύβδου-κασσίτερου που μπορεί να περιέχει και πυρίτιο.

Το κίτρινο του μολύβδου δημιουργείται με τη καύση του διοξειδίου του μολύβδου και του διοξειδίου του πυριτίου σε θερμοκρασία 800°C. Είναι σταθερή χρωστική και δεν επηρεάζεται από το φως και τη θερμοκρασία.



Εικόνα 28: Κίτρινο του μολύβδου-κασσιτέρου

Κίτρινη σανδαράχη

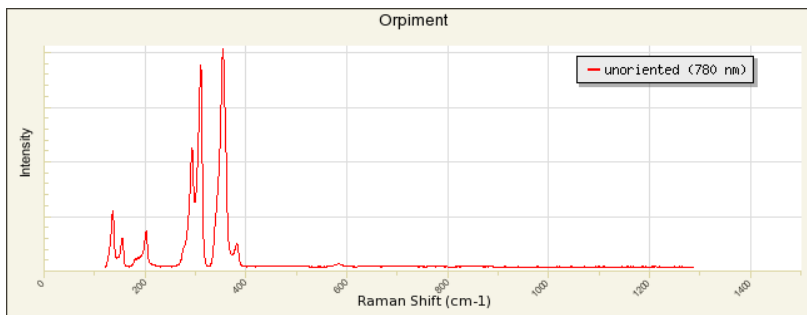
Η κίτρινη σανδαράχη (orpiment)(εικ.29) είναι θειούχο αρσενικό (As_2S_3) με ανοιχτή κίτρινη έως πορτοκαλί απόχρωση. Έχει σκληρότητα 1,5-2 στην κλίμακα Mohs, κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα και εμφανίζει μικρή ικανότητα επικάλυψης. Πολλές φορές είναι προϊόν αλλοίωσης της κόκκινης σανδαράχης. Σαν χρωστική εμφανίζει σταθερότητα στο φως και στον αέρα και δεν επηρεάζεται από αλκαλικά και όξινα διαλύματα. Αντιδρά σε ανάμιξη με τις άλλες χρωστικές διότι προσβάλλεται ο μολύβδος και ο χαλκός που μπορεί να έχουν με το θείο που περιέχεται σε αυτή. Η χρωστική είναι γνωστή από αρχαιοτάτων χρόνων αλλά άρχισε το Μεσαίωνα να ελαττώνεται η χρήση της, εξαιτίας της τοξικότητάς της.



Εικόνα 29: Κίτρινη σανδαράχη

<http://rruff.info/orpiment/display=default/R060105>

Η κίτρινη σανδαράχη στη φασματοσκοπία Raman (εικ.30) που εφαρμόστηκε για την ταυτοποίηση της, εμφανίζει τις εξής κορυφές σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του Clark: 136w, 154s, 181vw, 202w, 220vw, 230vw, 292m, 309s, 353vs, 381w.



Εικόνα 30: Φάσμα κίτρινης σανδαράχης

<http://rruff.info/orpiment/display=default/R060105>

Κίτρινο του λιθάργυρου

Το κίτρινο του λιθάργυρου (massicot) (PbO) (εικ.31) είναι χρωστική από αρχαιοτάτων χρόνων και κατά την περίοδο του Μεσαίωνα χρησιμοποιήθηκε αντικαθιστώντας την κίτρινη σανδαράχη που ήταν ιδιαίτερος τοξική. Έχει καλή ικανότητα επικάλυψης και είναι σταθερή στο έντονο φως.



Εικόνα 31: Κίτρινο του λιθάργυρου

Κίτρινο του καδμίου

Το κίτρινο του καδμίου (cadmiumyellow) (CdS)(εικ.32), είναι τεχνητή χρωστική, η οποία ανακαλύφθηκε το 1818 από τον Stromeyer. Το θειούχο κάδμιο βρίσκεται στη φύση σαν ορυκτό greenockite, αλλά δε χρησιμοποιείται σαν χρωστική στη ζωγραφική. Η παρασκευή του γίνεται με καθίζηση όξινου διαλύματος, διαλυτού άλατος του καδμίου με θειούχο αλκάλιο ή υδρόθειο. Το χρώμα του κίτρινου καδμίου ποικίλει από ανοιχτό κίτρινο μέχρι σκούρο πορτοκαλί.

Υπάρχουν δυο κατηγορίες του κίτρινου καδμίου, αυτή που είναι καθαρή χωρίς προσμίξεις, και το λιθοπόνιο που είναι μίγμα θειούχου καδμίου με θειούχο βάριο. Το κίτρινο του καδμίου έχει καλή ικανότητα επικάλυψης και είναι σταθερή χρωστική. Σε υψηλή θερμοκρασία το θειούχο κάδμιο μετατρέπεται σε κιτρινοκαφέ οξείδιο του καδμίου.



Εικόνα 32: Κίτρινο του καδμίου

5.3.3.5 Μπλε Χρωστικές

Αζουρίτης

Ο αζουρίτης (azurite) ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) (εικ.33), είναι ορυκτό του χαλκού και πολλές φορές συναντάται στα οξειδωμένα τμήματα χαλκούχων φλεβών με μαλαχίτη, χρυσόκολλα, κυπρίτη, χαλκό, σιδηροξείδια, ασβεστίτη κ.α.. Η απόχρωση του κυμαίνεται από ανοικτό έως σκούρο μπλε. Η προέλευση του ήταν κυρίως από το Λαύριο και την Κύπρο, ενώ καλύτερης ποιότητας ήταν από την Κίνα και τη Γαλλία. Ο αζουρίτης έχει βρεθεί σε τοιχογραφίες της Αιγύπτου της 3^{ης} χιλιετίας π.Χ.

Κατατάσσεται στα ορυκτά με μονοκλινές σύστημα, με μορφή πλακώδη, με μέτρια σκληρότητα (3,5-4 στην κλίμακα Mohs) και γραμμή σκόνης ανοιχτή κυανή, χρώμα που φέρει με διάφορες διαβαθμίσεις και το ανεπεξέργαστο ορυκτό. Η παρασκευή του χρώματος γίνεται με την κονιορτοποίηση του σε σκόνη με αποτέλεσμα όσο πιο λεπτόκοκκη είναι η χρωστική τόσο πιο ανοικτό σε τόνους είναι το χρώμα ενώ όσο πιο χονδρόκοκκη είναι τόσο πιο βαθύ είναι το μπλε. Για αυτό το λόγο σαν συνδετικό υλικό της χρωστικής χρησιμοποιούσαν κόλλα έτσι ώστε να συγκρατεί σταθερά τους κόκκους της χρωστικής. Επιπρόσθετα, για να αποδοθεί βαθύ μπλε ήταν απαραίτητη η εφαρμογή πολλών χρωματικών στρωμάτων αζουρίτη πάνω στη ζωγραφική επιφάνεια. Ένα από τα μειονεκτήματα του αζουρίτη είναι ότι μετατρέπεται σε μαλαχίτη με την επίδραση της υγρασίας και με το πέρασμα του χρόνου. Παράλληλα το αλκαλικό περιβάλλον μπορεί να συντελέσει στη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος μαύρου οξειδίου του χαλκού πάνω από τους κόκκους της χρωστικής.



Εικόνα 33: Αζουρίτης

Λαζουρίτης (ουλτραμαρίν)

Ο λαζουρίτης (lapislazuli) ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$)(εικ.34), που έχει χαρακτηριστικό μπλε χρώμα, είναι θειούχο αργιλοπυριτικό νάτριο και προέρχεται από το ορυκτό λαζουρίτης.

Η κύρια πηγή προέλευσης του λαζουρίτη ήταν από αρχαιοτάτων χρόνων τα ορυχεία του Badakshan στο Αφγανιστάν. Ο λαζουρίτης, χημικά είναι η πιο σύνθετη ορυκτή χρωστική διότι είναι σύνθετο θειικό πυριτικό άλας του νατρίου-ασβεστίου. Τα άτομα του θείου αντικαθιστούν στο πλέγμα τα άτομα του πυριτίου. Το λαμπερό μπλε χρώμα οφείλεται στα άτομα του θείου. Ο λαζουρίτης βρίσκεται σε μεταμορφωσιγενή ασβεστολιθικά πετρώματα ή πετρώματα μαρμάρου, συνδεδεμένα με αλκαλικό πυριγενές ενδογενές πέτρωμα, όπου συνήθως απαντάται με τον σιδηροπυρίτη και ασβεστίτη. Όταν ανευρίσκεται με τέτοιους είδους ορυκτά, σχηματίζει το πέτρωμα lapislazuli όπου ο λαζουρίτης αποτελεί το επικρατέστερο συστατικό.

Ο λαζουρίτης δεν επηρεάζεται από το δυνατό φως και τις υψηλές θερμοκρασίες παρά μόνο από τα αραιά οξέα που μπορεί να οδηγήσουν στην απώλεια του χρώματος.

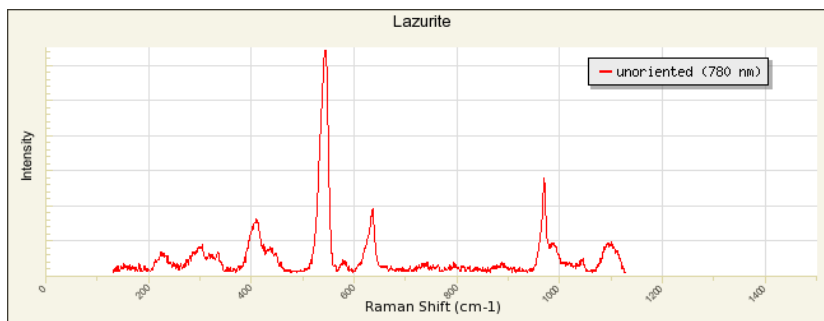
Το τεχνητό ουλτραμαρίν, εμφανίστηκε περίπου το 1820 μ.Χ , χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια και μικρότερη κοκκομετρία σε σχέση με τη φυσική χρωστική. Επίσης εμφανίζεται να είναι σταθερή στις υψηλές θερμοκρασίες και στο φως.



Εικόνα 34: Λαζουρίτης

Στη φασματοσκοπία Raman (εικ.35) οι χαρακτηριστικές κορυφές του λαζουρίτη σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του Clark είναι: 258w, 548vs, 822w, 1096m.

Αιγυπτιακό μπλε, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές



Εικόνα 35: Φάσμα λαζουρίτη

<http://rruff.info/lazurite/display=default/>

Αιγυπτιακό μπλε

Το αιγυπτιακό μπλε (egyptianblue)($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$)(εικ.36) θεωρείται η πρώτη συνθετική χρωστική, η οποία ανακαλύφθηκε τυχαία την τρίτη χιλιετία κατά τη διάρκεια πειραμάτων για την αντικατάσταση του lapis lazuli. Αρχικά εφαρμόστηκε στην Αίγυπτο και αργότερα στην Ευρώπη καθώς αποτέλεσε και αντικείμενο εμπορικής συναλλαγής. Το αιγυπτιακό μπλε παρασκευάζεται με θέρμανση, στους 850°C , από ασβεστιτικά παράγωγα με μίγμα από άμμο, ασβέστη και ουσίες που περιέχουν χαλκό όπως μαλαχίτη, χαλαζία. Τα ακατέργαστα υλικά ρευστοποιούνται και αλληλεπιδρούν σχηματίζοντας τετραπυριτικό ασβεστιτικό χαλκό.

Είναι σταθερό χρώμα και μπορεί να αναμιχθεί με άλλες χρωστικές. Δεν επηρεάζεται από το χρόνο, το φως και τη θερμότητα παρά μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Έχει καθαρό μπλε χρώμα παρόμοιο με του αζουρίτη.



Εικόνα 36: Αιγυπτιακό μπλε

Μπλε του κοβαλτίου

Το μπλε του κοβαλτίου (cobaltblue) (εικ.37) είναι τεχνητή χρωστική που ανακαλύφθηκε το 1775. Η παρασκευή του μίγματος οξειδίου του κοβαλτίου με υδροξείδιο του αργιλίου γίνεται με θέρμανση στους 1200°C, όπου σχηματίζεται εν μέρει το αργιλικό άλας του κοβαλτίου $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Το χρώμα υπάρχει σε διάφορους τόνους του μπλε ανάλογα με τις ακαθαρσίες που υπάρχουν και τον τρόπο παρασκευής. Το μπλε του κοβαλτίου είναι σαν χρωστική σταθερή, δεν αλλοιώνεται από την έκθεση στον ήλιο και παραμένει αδιάλυτο στα οξέα και τα αλκάλια.



Εικόνα 37: Μπλε του κοβαλτίου

5.3.3.6 Πράσινες Χρωστικές

Μαλαχίτης

Ο μαλαχίτης (malachite) ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) χρησιμοποιείται από αρχαιοτάτων χρόνων και προέρχεται από το κρυσταλλικό ορυκτό του μαλαχίτη (εικ.38). Είναι ανθρακικό ορυκτό του χαλκού όπως ο αζουρίτης και συναντάται στη φύση σε ένα ευρύ φάσμα αποχρώσεων από ανοικτό πράσινο μέχρι σκούρο και με ποικιλία υφών από πολύ σκληρές μέχρι εύθρυπτες.

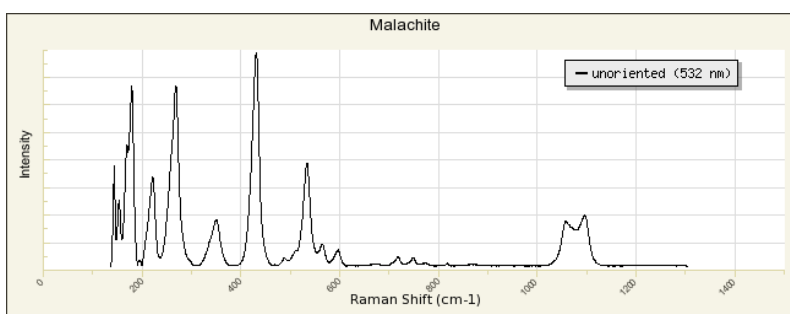
Ο μαλαχίτης είναι παράγωγο της αποσύνθεσης του αζουρίτη και για αυτό τις περισσότερες φορές εμφανίζεται μαζί του. Για τη μετατροπή του σε χρωστική ακολουθείται η διαδικασία πλυσίματος και τριψίματος. Ο μαλαχίτης είναι η πιο δημοφιλής πράσινη χρωστική στη μεσαιωνική ζωγραφική της Ευρώπης και της Ασίας.

Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές



Εικόνα 38: Ορυκτό μαλαχίτης

Οι κορυφές που εμφανίζονται στη φασματοσκοπία Raman (εικ.39), σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του Clark, για την ταυτοποίηση του μαλαχίτη είναι οι εξής: 155s, 178s, 217m, 268m, 354m, 433vs, 509m, 553s, 558w, 757vw, 1051m, 1085m, 1492vs



Εικόνα 39: Φάσμα μαλαχίτη

<http://ruff.info/malachite/display=default/R050531>

Verdigris

Η χρωστική verdigris ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (εικ.40) είναι βασικό οξικό άλας του χαλκού με κυανοπράσινο χρώμα. Η τεχνητή χρωστική παρασκευάζεται με την ανάμειξη του μεταλλικού χαλκού με ξίδι εκτεθειμένο στον αέρα μέχρι ώστε να παραχθεί ένα πράσινο στερεό του βασικού

οξικού χαλκού. Το χρώμα παράγεται με την ξήρανση του στερεού και στη συνέχεια με θλίψη και κονιοποίηση ώστε να μετατραπεί σε σκόνη. Το verdigris παρουσιάζει αδυναμία σε ανάμιξη με άλλα χρώματα και μαυρίζει με τον αέρα της ατμόσφαιρας.



Εικόνα 40: Verdigris

Πράσινη γη

Η πράσινη γη (terre-verte) (εικ.41) έχει βρεθεί να χρησιμοποιείται πριν την κλασική περίοδο. Ο χημικός της τύπος είναι $K[(Al^{III}, Fe^{III})(Fe^{II}, Mg^{II})](AlSi_3Si^4)O_{10}(OH)_2$. Καλής ποιότητας πράσινη γη είναι ο σελαδονίτης που ανήκει στην οικογένεια των μαρμαρυγιών. Έχει ανιχνευθεί στη Βερόνα, στη Γαλλία, στην Κύπρο και στη Γερμανία. Οι τόνοι των αποχρώσεων κυμαίνονται από κιτρινοπράσινο μέχρι πράσινο γκρι. Η πράσινη γη θεωρείται ότι είναι σταθερό χρώμα, δεν επηρεάζεται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες και το φως του ήλιου παρά μόνο έχει παρατηρηθεί οξείδωση της όταν έρχεται σε επαφή με το υδροξείδιο του ασβεστίου των τοιχογραφιών.



Εικόνα 41: Πράσινη γη

Πράσινο του κοβαλτίου

Το πράσινο του κοβαλτίου (cobaltgreen) ($\text{CoO} \cdot n\text{ZnO}$) (εικ.42), εμφανίζει ομοιότητες με το μπλε του κοβαλτίου με διαφορά ότι το οξείδιο του αργιλίου αντικαθίσταται από το οξείδιο του ψευδαργύρου. Είναι σταθερή και αδρανής χρωστική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ανάμιξη με άλλες χρωστικές χωρίς να παρατηρηθεί αλλοίωση. Μειονέκτημα της χρωστικής είναι ότι είναι ημιδιαφανής και δεν έχει καλή ικανότητα επικάλυψης.

Ο Rinmann ανακάλυψε το 1780 την χρωστική αλλά οι καλλιτέχνες δεν της είχαν ιδιαίτερη προτίμηση διότι ήταν ακριβή.



Εικόνα 42: Πράσινο του κοβαλτίου

Πράσινο σμαραγδί

Το πράσινο σμαραγδί (emeraldgreen)(εικ.43) είναι μια τεχνητή χρωστική που άρχισε να παρασκευάζεται το 1814 στη Γερμανία. Ο χημικός της τύπος είναι $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ και μπορεί να παρασκευαστεί με ποικιλία πρώτων υλών όπως χαλκό, αρσενικό, οξικό οξύ, και ανθρακικό άλας νατρίου. Το πράσινο σμαραγδί αντιδρά με τα θερμά αλκάλια και τα οξέα και αποκτά μαύρο χρώμα με τη θερμότητα. Εμφανίζει καλή ικανότητα επικάλυψης αλλά επειδή αλλάζει χρώμα με το θείο και είναι βλαβερή για την υγεία οι καλλιτέχνες δεν την χρησιμοποιούν συχνά.



Εικόνα 43: Πράσινο σμαραγδί

5.3.3.7 Καφέ Χρωστικές

Σιέννα ωμή και ψημένη

Η ωμή σιέννα (rawumber)(εικ.44) είναι ένυδρο οξείδιο του σιδήρου με αργιλοπυριτικά συστατικά. Το χρώμα της είναι πιο σκούρο από την ώχρα και πιο διαφανής. Καλής ποιότητας χρωστική θεωρείται αυτή που περιέχει 70% οξείδιο του σιδήρου. Η σιέννα βρέθηκε στην Τοσκάνη, στη Γερμανία και στην Αμερική.

Η ψημένη σιέννα (burntsienna) (εικ.45) παρασκευάζεται με τη θέρμανση της ωμής. Με την αύξηση της θέρμανσης, η ωμή σιέννα αποκτά καφέ χρώμα και μετατρέπεται το υδροξείδιο του σιδήρου της ωμής σε οξείδιο του σιδήρου. Έχει παρατηρηθεί ότι η ψημένη σιέννα είναι πιο σταθερή σαν χρώμα. Η σιέννα ωμή ή ψημένη εμφανίζεται να χρησιμοποιείται όλες τις περιόδους ζωγραφικής και με όλες τις τεχνικές.



Εικόνα 44: Σιέννα ωμη



Εικόνα 45: Σιέννα ψημένη

Όμπρα ωμή και ψημένη

Η όμπρα υπήρχε από τους προϊστορικούς χρόνους αλλά στην ζωγραφική εμφανίστηκε τον 15^ο αιώνα. Η ωμή όμπρα (rawumber)(εικ.46) είναι καφέ χρωστική ουσία παρόμοια με την ώχρα και τη σιέννα, με τη διαφορά ότι περιέχει υδροξείδιο του σιδήρου και διοξείδιο του μαγγανίου.

Η καλύτερη ποιότητα της όμπρας βρίσκεται στην Κύπρο και θεωρείται ότι έχει καφεπράσινο χρώμα, αλλά επίσης έχει βρεθεί στη Γαλλία, Γερμανία, και Αγγλία. Η όμπρα είναι σταθερή χρωστική και μπορεί να αναμιχθεί με άλλες χρωστικές.

Η ψημένη όμπρα (burntumber) (εικ.47), παρασκευάζεται με το ψήσιμο της ωμής όμπρας και εμφανίζει καφεκόκκινο χρώμα. Η ψημένη όμπρα θερμαίνεται μέχρι να παραχθεί το επιθυμητό χρώμα και η συνέπεια της θέρμανσης είναι η μετατροπή του υδροξειδίου του σιδήρου σε οξείδιο του σιδήρου και το χρώμα γίνεται πιο θερμό. Δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά με την ωμή παρά μόνο στο χρώμα. Οι όμπρες δεν επηρεάζονται από τα οξέα και τα αλκάλια και έχουν την ικανότητα να στεγνώνουν εύκολα σε λάδι.



Εικόνα 47: Όμπρα ψημένη Εικόνα 46: Όμπρα ωμή

5.3.3.8 Συνοπτική παρουσίαση των χρωστικών

Στον παρακάτω πίνακα (εικ.48) παρουσιάζονται οι χρωστικές, που αναλύθηκαν παραπάνω, με τη χημική τους ένωση και τη χρονολογία εμφάνισης τους.

Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές

ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ
Λευκό του ασβεστίου	CaCO_3	Αρχαιότητα
Γύψος	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Λευκό του μολύβδου	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Αρχαιότητα
Λευκό των οστών	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Αρχαιότητα
Μαύρο του άνθρακα	C	Αρχαιότητα
Κόκκινη ώχρα	Fe_2O_3	Αρχαιότητα
Κιννάβαρη	HgS	6 ^{ος} π.Χ φυσική χρωστική 8 ^{ος} π.Χ τεχνητή χρωστική
Κόκκινη Σανδαράχη	As_4S_4	Αρχαιότητα
Κόκκινο του μολύβδου	Pb_3O_4	Αρχαιότητα
Κίτρινη ώχρα	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Αρχαιότητα
Κίτρινο του μολύβδου-κασσίτερου I, II	Pb_2SnO_4	15 ^{ος}

Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές

Κίτρινη σανδαράχη	As_2S_3	Αρχαιότητα
Κίτρινο του λιθάργυρου	PbO	Αρχαιότητα
Κίτρινο του καδμίου	CdS	1818
Αζουρίτης	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Αρχαιότητα
Λαζουρίτης	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S_n$	Αρχαιότητα
Αιγυπτιακό μπλε	$CaCuSi_4O_{10}$	3000π.Χ
Μπλε του κοβαλτίου	$CoO \cdot Al_2O_3$	1775
Μαλαχίτης	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Αρχαιότητα
Verdigris	$Cu(CH_3COO)_2$	Αρχαιότητα
Πράσινη γη	$K[(Al^{III}, Fe^{III})(Fe^{II}, Mg^{II})_2](AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2$	Αρχαιότητα
Πράσινο του κοβαλτίου	$CoO \cdot nZnO$	1780
Πράσινο σμαραγδί	$Cu(C_2H_3O_2) \cdot 3Cu(AsO_2)_2$	1814
Σιέννα ωμή και ψημμένη	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	Αρχαιότητα
Όμπρα ωμή και ψημμένη	$Fe_2O_3 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	15 ^{ος}

Εικόνα 48: Συνοπτική παρουσίαση των χρωστικών

5.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Στην παρούσα μελέτη ελήφθησαν 23 μετρήσεις από 8 περιοχές των τοιχογραφιών της Μονής. Η άδεια δόθηκε από την εφορεία Αρχαιοτήτων Αχαΐας με υπεύθυνη την κα Μαντώ Παναγοπούλου.

Η Μονή όπως έχει ειπωθεί εξαρχής, αποτελείται από τέσσερα εκκλησάκια, τον κεντρικό ναό που είναι το Καθολικό, το Βόρειο παρεκκλήσι, το Νότιο παρεκκλήσι και την Ανάληψη. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις τοιχογραφίες και των τεσσάρων ναΐσκων, επιτόπου με το φορητό φασματόμετρο Raman της DeltaNu.

Καθολικό

Το καθολικό έχει χωριστεί σε 4 περιοχές από τις οποίες πάρθηκαν μετρήσεις με το φορητό φασματόμετρο Raman.

3.2.1.1 Περιοχή 1

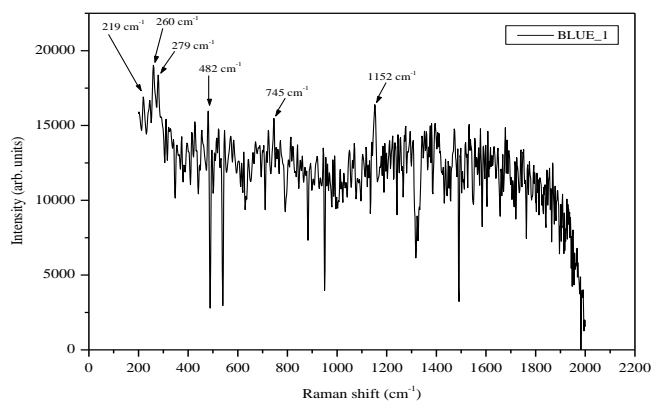
Στην περιοχή 1(εικ..49) έγιναν μετρήσεις στα σημεία που έχουν χρώμα μπλε, καφέ, ώχρα αλλά και στο μάτι.



Εικόνα 49: Περιοχή 1

Blue_1

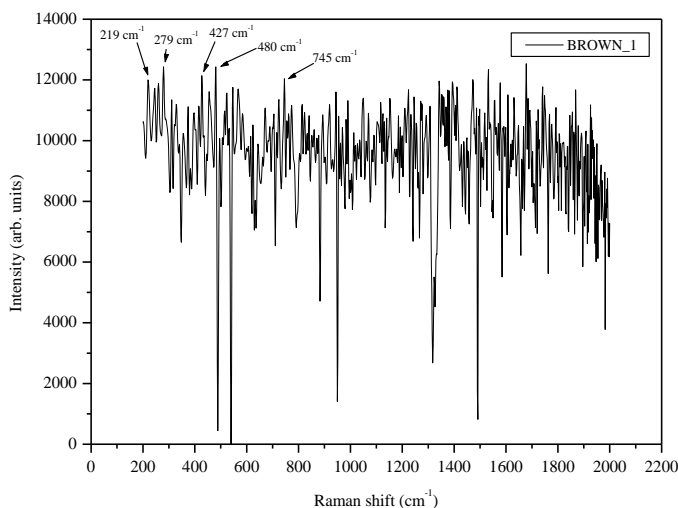
Το σημείο μέτρησης Blue_1 (εικ.50) εμφάνισε στο φάσμα Raman τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 219, 246, 260, 279, 311, 374, 396, 416, 427, 455, 482, 515, 522, 547, 571, 583, 623, 671, 723, 745, 771, 814, 840, 860, 893, 919, 945, 955, 991, 1049, 1070, 1103, 1116, 1152 cm^{-1} .



Εικόνα 50: Φάσμα Blue_1

Brown_1

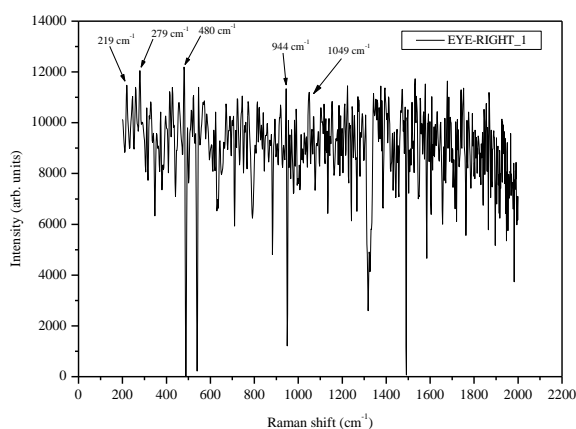
Το φάσμα Raman του σημείου μέτρησης Brown_1 (εικ.51) εμφάνισε τις εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 219, 246, 260, 279, 310, 328, 355, 374, 397, 416, 427, 455, 480, 496, 514, 523, 547, 567, 583, 616, 624, 644, 672, 690, 705, 724, 745, 755, 761, 774, 814, 833, 841, 851, 860, 870, 879, 894, 920, 945, 955, 969, 983, 991 cm^{-1} .



Εικόνα 51: Φάσμα Brown_1

Eye-right_1

Το σημείο μέτρησης Eye-right_1 (εικ.52), εμφάνισε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές στο φάσμα Raman: 210, 245, 260, 279, 310, 328, 354, 375, 397, 415, 427, 456, 480, 496, 513, 524, 547, 573, 584, 616, 643, 673, 690, 705, 722, 745, 761, 772, 814, 823, 833, 841, 859, 877, 894, 904, 920, 934, 944, 955, 962, 969, 983, 991, 1004, 1013, 1028, 1037, 1050 cm^{-1} .

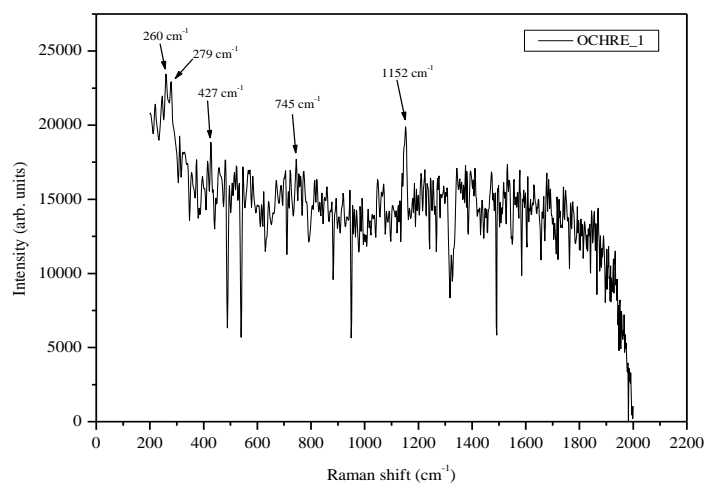


Εικόνα 52: Φάσμα Eye-right_1

Ochre_1

Στο φάσμα Raman, το σημείο μέτρησης Ochre_1 (εικ.53) εμφανίζει τις εξής τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 220, 246, 311, 321, 328, 355, 375, 394, 415, 446, 457, 482, 496, 506, 515, 523, 532, 547, 567, 573, 584, 600, 615, 624, 642, 671, 690, 705, 716, 723, 744, 754, 774, 812, 822, 841, 860, 893, 920, 944, 954, 962, 983, 991, 1013, 1048, 1071, 1101, 1132, 1152 cm^{-1} .

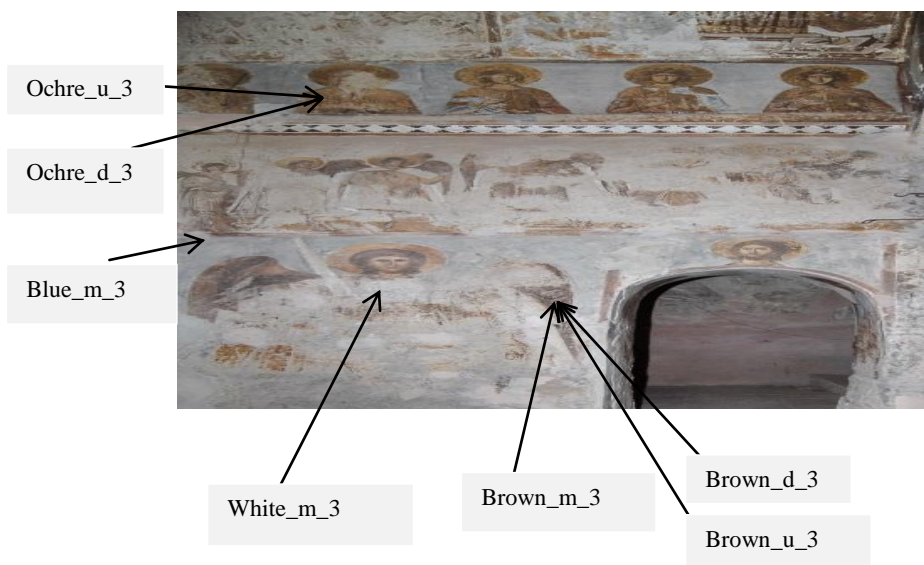
Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές



Εικόνα 53: Φάσμα Ochre_1

3.2.1.2 Περιοχή 3

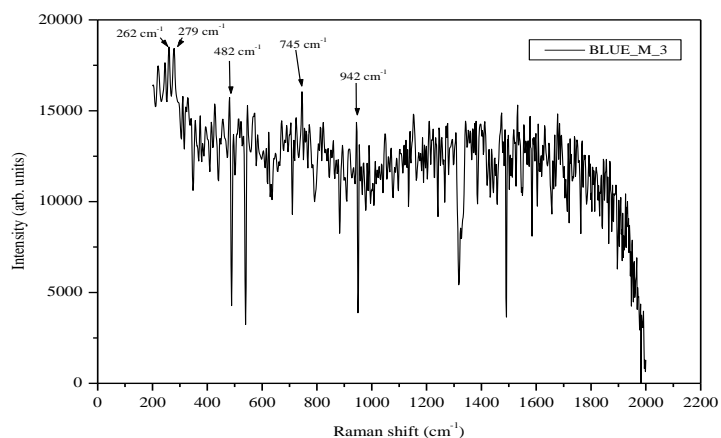
Στην περιοχή 3 (εικ. 54), έγιναν μετρήσεις σε τέσσερα σημεία της τοιχογραφίας όπου είχαν χρώματα μπλε, καφέ, ώχρα και άσπρο.



Εικόνα 54: Περιοχή 3

Blue_m_3

Το σημείο μέτρησης blue_m_3 στο φάσμα Raman (εικ.55), εμφάνισε τις παρακάτω τιμές για τις αντίστοιχες κορυφές: 219, 245, 262, 279, 311, 328, 356, 375, 394, 414, 427, 458, 482, 495, 516, 522, 548, 574, 584, 617, 625, 651, 672, 689, 708, 725, 745, 754, 764, 773, 813, 823, 860, 869, 877, 895, 918, 1048, 1071, 1102, 1122, 1151 cm^{-1} .



Εικόνα 55: Φάσμα Blue_m_3

Σύγκριση με βιβλιογραφία

UCL CHEMISTRY – Data base, Raman Spectroscopic Library

Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments
Ian M. Bell, Robin J.H. Clark and Peter J. Gibbs Christopher Ingold Laboratories
University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, UK

Table of Blue Pigments

Name	Composition	Band Wavenumber s^a/cm^{-1} and Relative Intensities ^b	Excitation Wavelength and Power	Notes, Raman Literature References and Date ^c
azurite	basic copper(II) carbonate $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	145w; 180w; 250m; 284w; 335w; 403vs; 545w; 746w(sh); 767m; 839m; 940w; 1098m; 1432m; 1459w; 1580m; 1623vw	514.5 nm 2 mW	Mineral
cerulean blue	cobalt(I) stannate $CoO \cdot nSnO_2$	495m(sh); 532s; 674vs	514.5 nm 4 mW	1821
cobalt blue	cobalt(I)-doped	203vs; 512vs	514.5 nm 4 mW	1775

	alumin a glass, CoO.A I ₂ O ₃			
Egyptian blue	calcium silicate, CaCuSi ₄ O ₁₀	114m; 137m; 200w; 230w; 358m; 377m; 430vs; 475m(sh); 571w; 597vw; 762w; 789w; 992w; 1012w; 1040w; 1086s	514.5 nm 4 mW	3000 BC. Also known as Cuprorivaite
Lazurite	S ₃ ⁻ & S ₂ ⁻ in a sodium aluminosilicate matrix Na ₈ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]S _n	258w; 548vs; 822w; 1096m	514.5 nm 4 mW	Mineral (lapis lazuli). 1,2,3,4 Synthetic c.1828 = ultra-marine
Posnjakite	basic copper(II) sulfate CuSO ₄ .	135vw; 208vw; 278vw; 327vw; 467w; 612w; 983vs;	632.8 nm 3 mW	Mineral

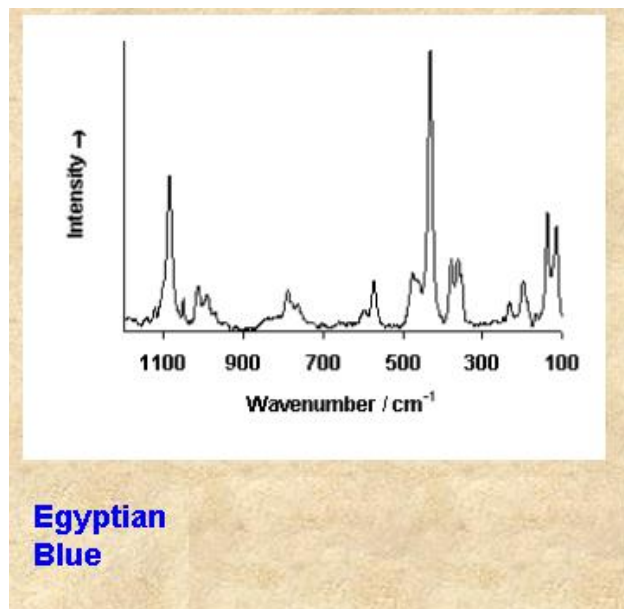
	3Cu(O	1092vw;		
	H) ₂ .H ₂	1139vw		
	O			
Prussian	iron(III	282vw;	514.5	1704. Earliest
an) hexa-	538vw;	nm	synthetic modern
blue	cyanof	2102m;	2 mW	
	errate(I	2154vs		
	I)			
	Fe ₄ [Fe(
	CN) ₆] ₃ .			
	14-			
	16H ₂ O			
smalt	cobalt(I	462vs; 917m	514.5	~1500
	I)		nm	
	silicate		2 mW	
	CoO. <i>n</i>			
	SiO ₂			

^a ± 1 cm⁻¹.

^b s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, br = broad.

^c The pigment is either specified to be a mineral or the date of its first manufacture is listed

Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές



2)Clark Data Base – UCL

Data base chsopensource Italy

Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database M.C. Caggiani a , A. Cosentino b, *, A. Mangone a a Department of Chemistry, Università degli Studi di Bari “Aldo Moro”, Italy b Cultural Heritage Science Open Source, CHSOS, Viagrande, Italy

Pigments Checker *Learn how to identify pigments*

imaging spectroscopy

chsopensource.org

Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές

About ▾ Blog Art Examination ▾ Trainings ▾ Products ▾ Contacts Pigments Checker specifics 🔍

BLACKS	BROWNS	GREENS	BLUES	REDS	YELLOWS	WHITES
ivory black	burnt sienna	chrome oxide green	azurite	naphthol red	cadmium yellow	lead white
vine black	burnt umber	cobalt titanate green	blue bice	cadmium red	cobalt yellow	zinc white
bone black	van dyke brown	green earth	cobalt cerulean blue	red lead	lead tin yellow I	lithopone
lamp black	raw sienna	malachite	egyptian blue	red ochre	lead tin yellow II	titanium white
iron gall ink	raw umber	phthalo green	indigo	vermilion (natural)	massicot	gypsum
	bitumen	verdigris	maya blue	madder lake	naples yellow	chalk
	sepia	viridian	prussian blue	lac dye	orpiment	
		cadmium green	smalt	carmine lake	curcuma	
			ultramarine (natural)	realgar	yellow ochre	
			phthalo blue	vermilion (artificial)	yellow lake Reseda	
			cobalt violet	alizarin	gamboge	
			cobalt blue		chrome yellow	
			cobalt chromite blue		arylide yellow 5GX	
			manganese violet		stil de grain	
			vivianite		saffron	
			han blue			

Chat With Us

Πίνακας με φάσματα Raman-XRF χρωστικών

Pigments Checker

egyptian blue:

The first synthetic pigment used from the early dynasties in Egypt until the end of the Roman period in Europe.

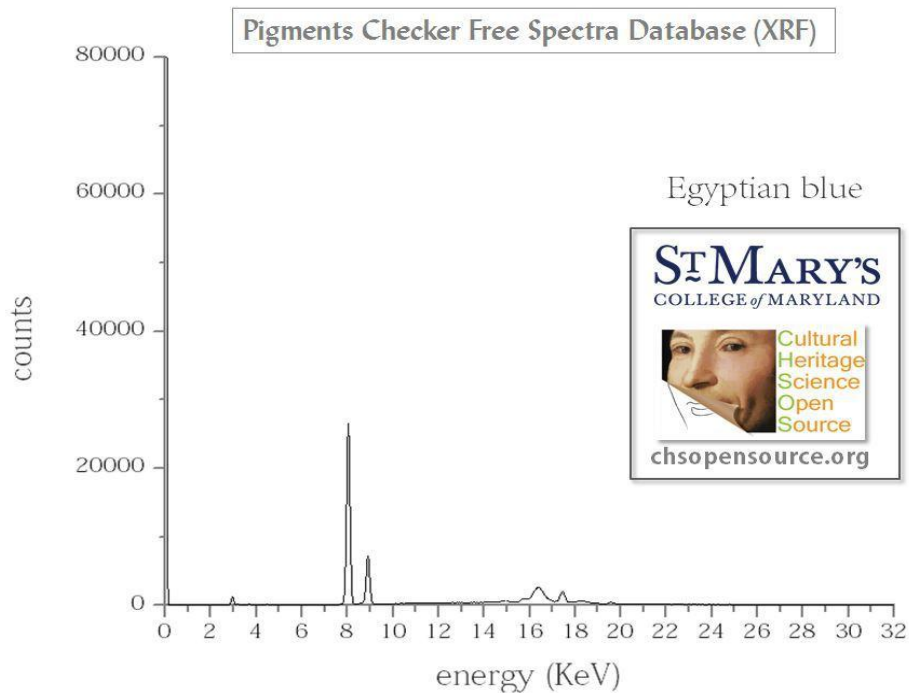
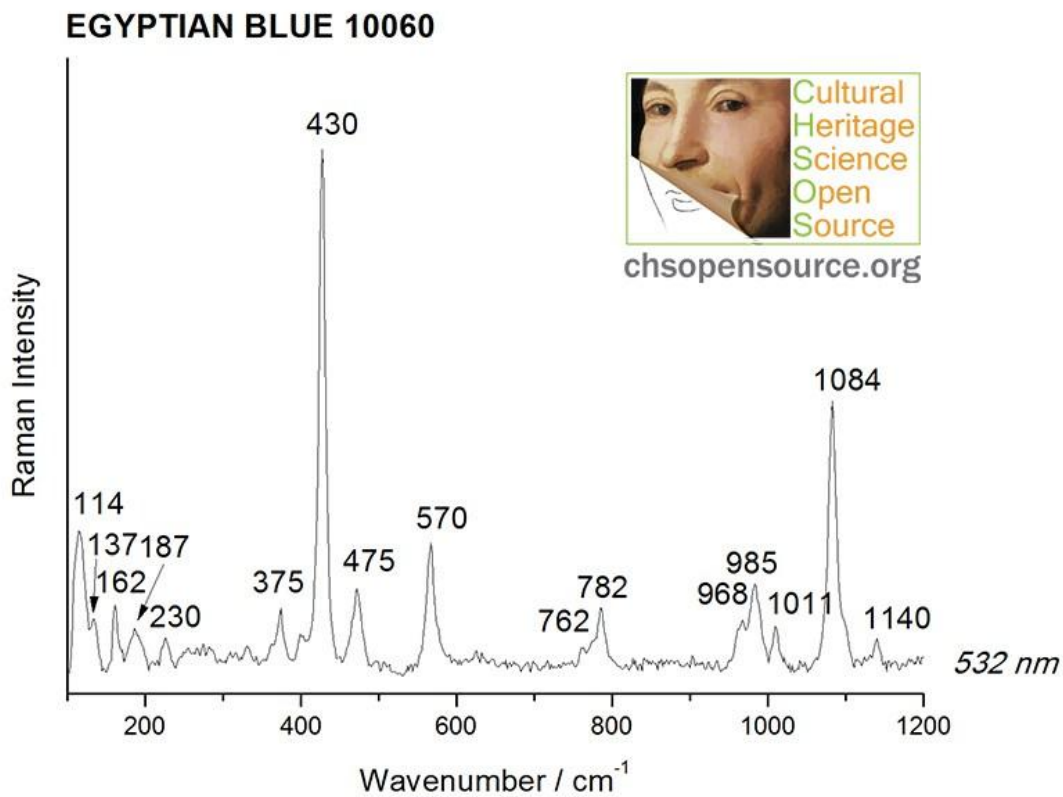
Manufacturer / **product** **code:** Kremer / 10060

Chemical description: artificial copper calcium silicate. Kremer PDF

Color: blue

Index: PB31

More info: Pigments Through The Ages



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1 Συμπεράσματα

Η χρήση μη-καταστροφικών τεχνικών αποτελεί την ασφαλέστερη προσέγγιση στην ανάδειξη των πληροφοριών αλλά και στην απάντηση των ερωτημάτων που θέτει ο Αρχαιολόγος ή ο συντηρητής και αφορούν μνημεία πολιτιστικής κληρονομιάς. Ειδικά στις τοιχογραφίες η ανεύρεση και ταυτοποίηση χρωστικών αποτελεί ένα σημαντικό δείγμα αναφοράς καθώς η άμεση σύγκριση με τα αντίστοιχα ευρήματα άλλων εκκλησιών αντανακλούν σημαντικά ιστορικά στοιχεία: πχ ο πλούτος της Μονής για αγορά ακριβών χρωστικών, ή η χρήση άλλων πιο φθηνών που προσομοιάζουν το lapis.

Στη συγκεκριμένη εργασία, έγινε ταυτοποίηση χρωστικών και ειδικότερα του Αιγυπτιακού μπλε με χρήση Ramankαι XRF. Η σύγκριση με τη database αντίστοιχων χρωστικών ανέδειξε τη σημαντική ταύτιση των κορυφών, στην προκειμένη περίπτωση του αιγυπτιακού μπλέ που αποτελεί και αντικείμενο αυτής της μελέτης.

Αυτό όμως που συμπεραίνουμε για άλλη μία φορά είναι το ενδιαφέρον των ανθρώπων εκείνης της εποχής για επικοινωνία, για το εμπόριο των προϊόντων, την ανταλλαγή αγαθών και την ανάγκη για ανεύρεση νέων πολύτιμων πρώτων υλών. Τα θαλάσσια ταξίδια που πραγματοποιούσαν, παρότι ριψοκίνδυνα λόγω των ισχυρών ρευμάτων και ανέμων, συντέλεσαν στην ανάπτυξη αλλά και μακροχρόνια διατήρηση αμφίδρομων πολιτιστικών επιδράσεων στον τομέα της τέχνης, των διαφόρων τεχνικών αλλά και των τεχνών, φτάνοντας σε ένα επίπεδο αποδοχής, αφομοίωσης και εξοικείωσης διαφορετικών πολιτισμών οι οποίοι τελικά κατάφεραν και διατήρησαν, εκείνη την εποχή, έναν τρόπο επικοινωνίας και πολιτισμικής καινοτομίας.

Βιβλιογραφία

Ελληνική

- Ανδρόνικος Μ. 1984. Ο Πλάτων και η Τέχνη: Οι πλατωνικές απόψεις για το ωραίο και τις εικαστικές τέχνες. Εκδόσεις Νεφέλη.
- Γρίβα Ε., 2015. Μελέτη Ημι-Πολύτιμων Λίθων και Κοραλλίων από τη συλλογή του Ι. Δ. Πασσά που φυλάσσεται στο Βυζαντινό και Χριστιανικό Μουσείο. Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, σελ. 218.
- Δημητρέλης Λ., Το Χρώμα και τα Μυστικά του. Εκδ. 2η, Δημητρέλη. Θεσσαλονίκη. 1987
- Παπαδοπούλου Δ., 2005. Ανάπτυξη και επικύρωση καταστρεπτικών και μη-καταστρεπτικών μεθόδων πολυστοιχειακής ανάλυσης κεραμικών με τις τεχνικές της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES) και της μικροφασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνωνΧ (μ-XRF). Εφαρμογή στην κεραμική των αρχαίων Αβδήρων. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ, σελ. 354

Ξένη

- A. J. Shortland and M. S. Tite, Raw materials of glass from amarna and implications for the origins of egyptian glass, February 2000.
- Accorsi, Gianluca, Giovanni Verri, Margherita Bolognesi, Nicola Armaroli, Catia Clementi, Costanza Miliani, and Aldo Romani. “The exceptional near-infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue).” *Chemical Communications* 23 (2009):3392-3394. Accessed October 21, 2011. doi: 10.1039/B902563D.
- Hatton, G.D., A.J. Shortland, and M.S. Tite. “The production technology of Egyptian blue and green frits from the second millennium BC Egypt and Mesopotamia.” *Journal of Archaeological Science* 35 (2008): 1591-92. Accessed April 16, 2014. doi:10.1016/j.jas.2007.11.008.
- Koenig C., Castaneda A., Boyd C., Rowe M., Steelman K., 2014. “Portable X-ray fluorescence spectroscopy of pictographs: a case study from the lower Pecos Canyonlands, Texas”. *Archaeometry*, 56, 168-186
- Lee, Lorna and Stephen Quirke. “Painting Materials,” in “Part I: Inorganic Materials.” In *Ancient Egyptian Materials and Technology*, edited by Paul T. Nicholson and Ian Shaw, 104-120. Cambridge: Cambridge UP, 2000.
- M. Panagiotaki, Materials used in jewellery-making in Crete and in Egypt, (A. Karetsou, M. Andreadaki-Vlazaki, N. Papadakis eds) Crete – Egypt. Three thousand years of cultural links, Catalogue of the exhibition, Heraklion/Cairo 2000, Appendix, 451-454.
- M. Panagiotaki, The Central Palace Sanctuary at Knossos, 1999β.
- M.S. Tite, A.J. Shortland, Production technology of faience and related early vitreous materials, Oxford University School of Archaeology Monograph 72, Oxford 2008
- Magaloni Kerpel, Diana (2014). *The Colors of the New World: Artists, Materials and the Creation of the Florentine Codex*. Getty Publications.
- Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments Ian M. Bell, Robin J.H. Clark and Peter J. Gibbs Christopher Ingold Laboratories University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, UK

- Ruvalcaba S., Ramirez M., Aguilar M., Picazo F., 2010. “SANDRA: A portable XRF system for the study of Mexican culture heritage”. *X-Ray Spectrometry*, 39, 338-345
- Thomas Susanna, *Aspects of Technology and Trade in Egypt and the Eastern Mediterranean during the Late Bronze Age*, March 2000.
- Y. Maniatis, *The emergence of ceramic technology and its evolution as revealed with the use of scientific techniques*, (A.J. Shortland, I.C. Freestone, T. Rehren, eds) *From mine to microscope: advances in the study of ancient technology*, Oxford 2009, 11-27
- Zhao H., Li Q., Liu S., Hu Y., Gan F., 2013. “Nondestructive analysis of jade artifacts from the Cemetery of the Ying State in Henan Province, China using confocal Raman microspectroscopy and portable X-ray fluorescence spectroscopy”. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45, 173-178
- Susanna Thomas, March 2000, *Aspects of Technology and Trade in Egypt and the Eastern Mediterranean during the Late Bronze Age*.
- Hatton, G. D. (2005). *The technology of egyptian blue* (Unpublished doctoral dissertation). University of Oxford, Oxford, England.

Αιγυπτιακό μπλέ, η αρχαιότερη τεχνητή χρωστική: παρασκευή, βιβλιογραφική αναφορά, ταυτοποίηση με σύγχρονες μη-καταστροφικές τεχνικές

Websites

<http://www.archaeology.org/issues/90-1305/trenches/741-ancient-egypt-blue-pigmentmodern-applications>

<http://www.artinsociety.com/egyptian-blue-the-colour-of-technology.html>

http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/articles/e/egyptian_blue_on_objects.aspx

<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CF%81%CF%8E%CE%BC%CE%B1>

<http://edax.com/>

<http://omega.physics.uoi.gr/xrf/greek/method.htm>

<https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CHEM2002/XRF.pdf>

https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/2011/lecture_6.pdf

<http://plato.stanford.edu/entries/color>