

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ»



ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΕ
ΒΟΤΣΑΛΩΤΑ ΔΑΠΕΔΑ ΕΛΛΗΝΙΣΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ
ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ Κ. ΠΑΠΑΡΡΗΓΟΠΟΥΛΟΥ
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΟΣ

ΠΜΣ «Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές Επιστήμες» | Τμήμα Μεσογειακών Σπουδών,
Πανεπιστήμιο Αιγαίου | Ιανουάριος 2018

Επιβλέπων: Καθ. Θ. Γκανέτσος (Τμήμα Μηχανικών Αυτοματισμού
ΑΕΙ Πειραιά ΤΤ)

Εξεταστική Επιτροπή: Αν. Καθ. Ι. Καραπαναγιώτης (Ανώτατη Εκκλησιαστική
Ακαδημία Θεσσαλονίκης) & Ι. Λυριτζής (Τμήμα Μεσογειακών Σπουδών,
Πανεπιστήμιο Αιγαίου)

"ΔΗΛΩΣΗ ΜΗ ΛΟΓΟΚΛΟΠΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΗΨΗΣ ΠΡΟΣΩΠΙΚΗΣ ΕΥΘΥΝΗΣ. Η εργασία που παραδίδω είναι αποτέλεσμα πρωτότυπης έρευνας και δεν χρησιμοποιώ πνευματική ιδιοκτησία τρίτων χωρίς αναφορές. Αναλαμβάνω όλες τις νομικές και διοικητικές συνέπειες που δύναμαι να αντιμετωπίσω σε περίπτωση που η εργασία μου αποδειχθεί ότι αποτελεί προϊόν λογοκλοπής, σύμφωνα με τον Κανονισμό του Ιδρύματος. "

Περίληψη

Το θέμα της παρούσας μελέτης είναι η ταυτοποίηση των χρωστικών υλών που εντοπίστηκαν σε κονιάματα 14 βοτσαλωτών δαπέδων, κυρίως σπαραγμάτων, και σε ένα βότσαλο, τα οποία χρονολογούνται στην Ελληνιστική εποχή. Το υλικό προέρχεται από τις ανασκαφές που διενεργήθηκαν στον Πειραιά, κατά τα έτη 2013 έως 2017 στο πλαίσιο της επέκτασης της γραμμής 3 του ΜΕΤΡΟ.

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με το φορητό φασματοσκόπιο Raman, για την ταυτοποίηση ανόργανων και οργανικών χρωστικών και συμπληρωματικά χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας Φθορισμού ακτίνων X (XRF) για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας Raman. Οι μετρήσεις των χρωστικών έγιναν επί τόπου στις αποθήκες της ΕΦΑ.ΔΥ.ΑΤ.

Οι χρωστικές που ανιχνεύθηκαν κατά την εξέταση των δειγμάτων είναι: (ανόργανες) κόκκινη και κίτρινη σανδαράχη, μίνιο, κόκκινη και κίτρινη ώχρα, κιννάβαρι, λιθάργυρος, βαρύτης, ασβεστίτης, γύψος, λευκό του μολύβδου, κασσιτερικός μολύβδος και παρασανδαράχη και (οργανικές) μαύρο του άνθρακα, λευκό των οστών, λάκκα, πουργουρίνη (ερυθρόδανο) και βερβερίνη.

Abstract

The subject of this postgraduate thesis is the identification of pigments found in the mortars of 14 mosaic (pebble) floors and at one pebble, which are dated at the Hellenistic era. The material under study was excavated at Piraeus during the expansion of the subway line 3 (METRO), from 2013 until 2017.

The samples were analyzed by Raman Spectrometry, in order to identify the inorganic and organic pigments and X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) was used supplementary to confirm the Raman results. In both cases the portable equipment was used at the depository of EFA.DY.AT.

The pigments identified were: (inorganic) realgar, minium, red ochre, vermilion, litharge, barium white, chalk, gypsum, white lead, orpiment, yellow ochre, lead tin yellow type I, pararealgar and (organic) carbon black, bone white, lac, purpurin and berberine.

Στις ζωγραφιές της ζωής μου

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Μελέτη και ταυτοποίηση χρωστικών σε βοτσαλωτά δάπεδα Ελληνιστικής περιόδου από τον Πειραιά» εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Μεταπτυχιακού Προγράμματος «Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές Επιστήμες» του τμήματος Μεσογειακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Αιγαίου.

Την επίβλεψη της διπλωματικής εργασίας είχε ο Δρ. Θεόδωρος Γκανέτσος, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω για την καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές, το χρόνο του, την υπομονή του και την καλή του διάθεση. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την βοήθειά του στην κατανόηση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, για τη διάθεση του εξοπλισμού, από το Τμήμα Μηχανικών Αυτοματισμού του Α.Ε.Ι. Πειραιά Τ.Τ. και για την πραγματοποίηση των μετρήσεων στο χώρο συντήρησης των ευρημάτων της ΕΦΑ.ΔΥ.ΑΤ.

Ευχαριστώ, επίσης, τους καθηγητές Δρ. Ιωάννη Λυριτζή και Δρ. Ιωάννη Καραπαναγιώτη που δέχτηκαν να είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Προϊσταμένη της Εφορείας Δυτικής Αττικής Πειραιώς και Νήσων (ΕΦΑ.ΔΥ.ΑΤ.) κα. Στέλλα Χρυσουλάκη για τη σύμφωνη γνώμη της ως προς την αδειοδότηση του υλικού, όπως και την τομεάρχη συντήρησης της Εφορείας, κα. Τατιάνα Παναγοπούλου, η οποία προέβη στις απαραίτητες ενέργειες. Ακόμη, θα ήθελα να αναφερθώ και στους συναδέλφους, ανασκαφείς των οικοπέδων, από όπου προήλθε το υπό εξέταση υλικό, κα Μάριάνθη Μήκα, κ. Γιώργο Πέππα και κ. Π. Κουτή, για την παροχή των απαραίτητων αρχαιολογικών πληροφοριών

Σημαντική ήταν, τόσο στην επιλογή του θέματος της παρούσας εργασίας, όσο και στην κατανόηση του τρόπου κατασκευής των ψηφιδωτών δαπέδων, η συμβολή της συντηρήτριας Ειρήνης Καρπάθιου, η οποία είχε αναλάβει το βαρύ έργο της συντήρησης των βοτσαλωτών δαπέδων της ανασκαφής Δεληγιάννη. Επίσης η συνδρομή των υπόλοιπων συντηρητών του έργου, Φωτεινής Μπρόφα, Χριστίνας Λυγγοπούλου και Μέτας Τριανταφύλλου υπήρξε σημαντική. Τους ευχαριστώ όλους.

Δεν θα μπορούσα να μην αναφερθώ στους συνοδοιπόρους αυτού του διετούς γνωστικού ταξιδιού, με τους οποίους μοιραστήκαμε στιγμές αγωνίας, γέλιου, πανικού αλλά κυρίως πίστης στο ότι όλα θα πάνε καλά! Ευχαριστώ, λοιπόν, τους συνεπιβάτες Χριστίνα Θεοδοροπούλου, Ράνια Παπαδοπούλου και Γιάννη Καλασαρίνη.

Στους ανθρώπους που με συντροφεύουν όλα αυτά τα χρόνια, το «ευχαριστώ» είναι λίγο· δείγμα μόνο της ευγνωμοσύνης και της εκτίμησής μου.

Στην Κατερίνα και τον Γιάννη, που είναι παντός καιρού, την υπέροχη Άννα και τον μικρό Νικόλα, την Ειρήνη, τη Μαρίνα και την Ελένη που αν και χιλιομετρικά είναι μακριά, είναι τόσο κοντά, τη Ζωή και τον Γιώργο, που κινούνται με την ταχύτητα του φωτός, την Ιουλία και τον Θέμη, που παραδίδουν μαθήματα αντοχής, τον Θωμά ο οποίος, πάντα με υπομονή, βάζει σε τάξη τις δύσκολες έννοιες, ένα μεγάλο ευχαριστώ.

Τέλος, σε εκείνους που ομορφαίνουν τις μέρες μου. Στην οικογένειά μου, που κάνουν τα βήματά μου στην άμμο, σταθερά, και στον Φώτη, που φωτίζει τις μέρες μου· σας ευχαριστώ.

Πίνακας περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	10
ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΙΑ	10
1.1 ΣΥΝΤΟΜΗ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ.....	10
1.2 ΤΟ ΙΠΠΟΔΑΜΕΙΟ ΠΟΛΕΟΔΟΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ.....	11
1.2.1 Οικίες.....	12
1.3 ΑΝΑΣΚΑΦΙΚΑ ΕΥΡΗΜΑΤΑ.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	15
Η ΤΕΧΝΗ ΤΟΥ ΨΗΦΙΔΩΤΟΥ	15
2.1 ΣΥΝΤΟΜΗ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΟΥ ΨΗΦΙΔΩΤΟΥ.....	15
2.1.1 Τεχνική κατασκευής ψηφιδωτών δαπέδων.....	20
2.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ.....	21
2.2.1 Κονίες-Κονιάματα.....	21
2.2.2 Τα αδρανή υλικά των κονιαμάτων.....	22
2.3 ΣΧΕΔΙΟ ΚΑΙ ΧΡΩΜΑ.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	27
ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ	27
3.1. ΧΡΩΜΑ ΚΑΙ ΧΡΩΜΑΤΙΚΟ ΣΤΡΩΜΑ.....	27
3.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ.....	28
3.2.1 Λευκές Χρωστικές.....	29
3.2.1.1 Μαύρες χρωστικές.....	32
3.2.3 Κόκκινες χρωστικές.....	33
3.2.4 Κίτρινες χρωστικές.....	38
3.2.5 Μπλε χρωστικές.....	41
3.2.6 Πράσινες χρωστικές.....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	46
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	46
4.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ.....	46
4.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	47
4.2.1. Φασματοσκοπία ακτίνων Χ φθορισμού (XRF).....	47
4.2.2 Φασματοσκοπία Raman.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	55
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	55

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	105
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	107
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	107
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	110
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	114

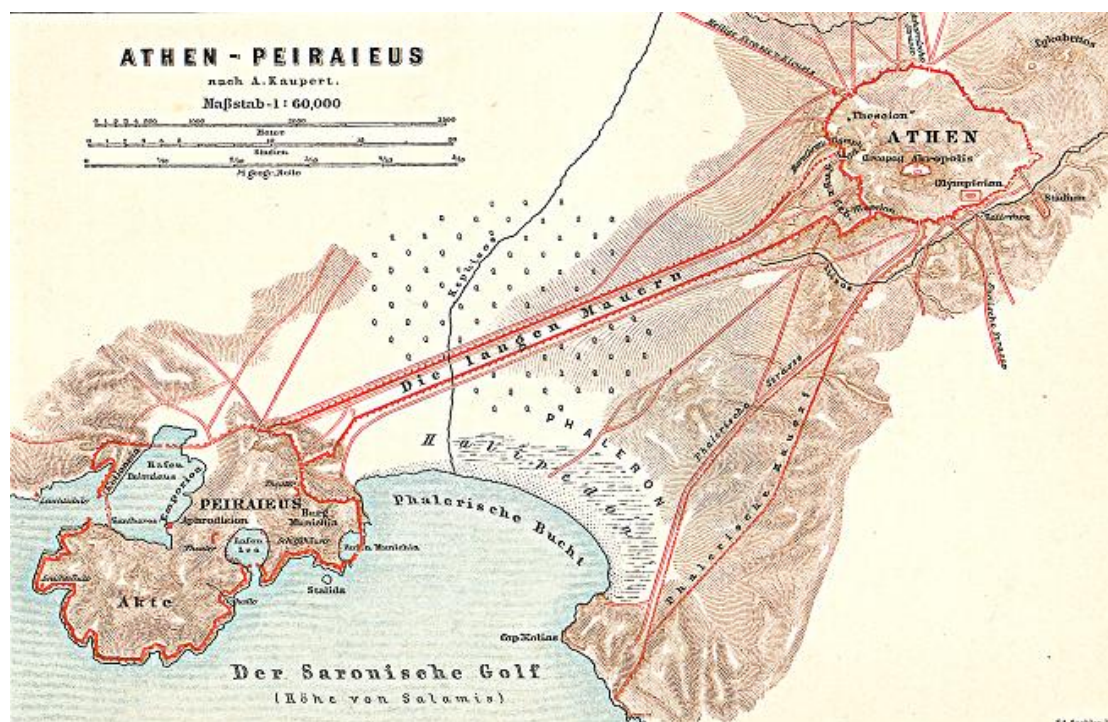
Κεφάλαιο 1

Ιστορικά στοιχεία του Πειραιά

1.1 Σύντομη ιστορική επισκόπηση

Ο Πειραιάς ή Πειραιεύς ήταν αρχαίος οικισμός και δήμος της Ιπποθωοντίδας (περιοχή και φυλή της αρχαίας Αθήνας). Το όνομα του Πειραιά, κατά μία εκδοχή, οφείλεται στον αρχικά νησιωτικό χαρακτήρα του και τη λέξη «πειραιεύς», που σήμαινε ο «πορθμεύς», δηλαδή αυτός που αναλάμβανε να περάσει, με πλοιάριο, τους επιβάτες από τη φαληρική ακτή στην απέναντι όχθη της τότε νήσου του Πειραιά. Κατά μία άλλη εκδοχή, το όνομα του δήμου προέρχεται από τη λέξη «πέραν», επειδή ανάμεσα στη νησίδα του Πειραιά και τις απέναντι ακτές, μεσολαβούσε ελώδης τόπος, το γνωστό «αλίπεδον»

Ο δήμος του Πειραιώς ήταν δήμος του άστεως της Αθήνας. Βρίσκεται στη δυτική ακτή της Αττικής, επτά χιλιόμετρα από το κέντρο της Αθήνας, δυτικά του όρους Υμηττού, νότια του όρους Αιγάλεω. [1]



Εικ. 1.1 Χάρτης του Πειραιά

Κοινό Κτήμα, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=909723>

Ο Πειραιάς έγινε το κεντρικό λιμάνι της Αθήνας τον 5ο αιώνα π.Χ., στη θέση του λιμανιού του Φαλήρου. Μετά την απομάκρυνση των περσικών δυνάμεων από τα

ελληνικά εδάφη, πρωταρχική μέριμνα του Θεμιστοκλή αποτέλεσε η τείχιση της πόλης των Αθηνών. Έτσι μέσα σε διάστημα ενός έτους η Αθήνα και το βόρειο τμήμα της Ακρόπολης οχυρώθηκαν, ενώ παράλληλα ξεκίνησε η συμπλήρωση της οχύρωσης των λιμένων του Πειραιά, που είχε ήδη εγκαινιάσει ο Θεμιστοκλής, ως άρχων, το 493/2 π.Χ. (Θεμιστόκλεια οχύρωση). Το εγχείρημα ολοκλήρωσε λίγα χρόνια αργότερα ο Κίμων, επί των ημερών του οποίου προχώρησε η οικοδόμηση των δύο Μακρών Τειχών, του Φαληρικού και του Βόρειου τείχους (459-456 π.Χ.), που συνέδεαν την Αθήνα με τον Πειραιά. Το 460 π.Χ. ο Περικλής καλεί τον Ιππόδαμο τον Μιλήσιο και του αναθέτει την εκπόνηση της πολεοδομικής μελέτης του Πειραιά και την επίβλεψη της κατασκευής της [2].

Η πόλη γνωρίζει μεγάλη άνθηση κατά τα κλασικά και ελληνιστικά χρόνια έως το 86 π.Χ. όταν μετά από την πολιορκία της πόλης από τον Ρωμαίο στρατηγό Σύλλα, και παρά την ισχυρή αντίσταση των κατοίκων του Πειραιά, πυρπολείται και καταστρέφεται εκ βάθρων. Η πόλη επανακάμπει στα χρόνια του Αδριανού 117-138 μ.Χ. έως την επιδρομή των Ερούλων (267 μ.Χ.). Η τελευταία περίοδος ακμής είναι στα χρόνια του Μ. Κωνσταντίνου 306-337 μ.Χ. Η επιδρομή των Γόθων (396 μ.Χ.) σηματοδοτεί και την εγκατάλειψη της πόλης.

1.2 Το Ιπποδάμειο πολεοδομικό σύστημα

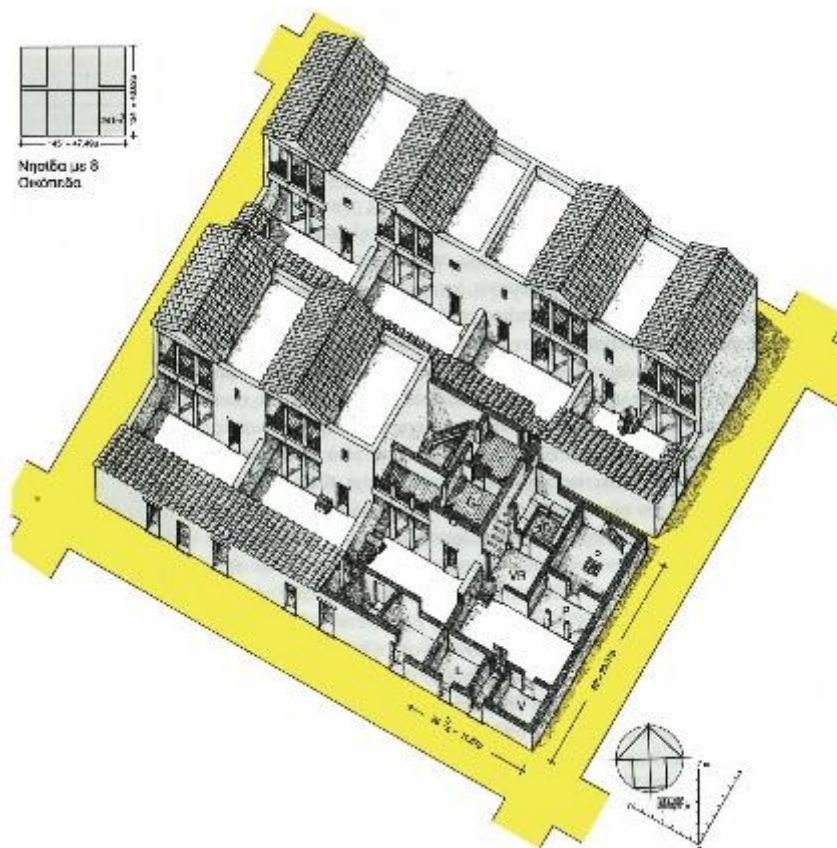
Το αρχετυπικό Ιπποδάμειο σύστημα ή σχέδιο, αναφερόμενο διαχρονικά και ως «διαμαντένιο πλέγμα», το οποίο επινόησε και εφάρμοσε στον Πειραιά, ο Ιππόδαμος ο Μιλήσιος αποτέλεσε την πρότυπη πολεοδομική μελέτη για πολλές από τις μεταγενέστερες γνωστές πόλεις της κλασικής εποχής.

Το σύστημα αυτό βασιζόταν στη χάραξη παράλληλων δρόμων, που τέμνονται κάθετα, ώστε να δημιουργούνται οικοδομικά τετράγωνα και κανονικές πλατείες. Τα οικοδομικά τετράγωνα είχαν χαραχθεί με ακρίβεια και χωρίστηκαν σε οικόπεδα ίσου εμβαδού (κάναβος). Οι δρόμοι ήταν ευθύγραμμοι και ευρείς και οι πλατείες ευρύχωρες. Οι θέσεις των διοικητικών κτιρίων, των ναών και των κατοικιών ήταν καθορισμένες με ακρίβεια. Για να εξασφαλίσει την υγιεινή λειτουργία των πόλεων, ο Ιππόδαμος σχεδίαζε την υδροδότησή τους και τις προσανατόλιζε έτσι ώστε οι κατοικίες να έχουν ήλιο το χειμώνα και δροσιά το καλοκαίρι. Προέβλεψε κλίσεις στους δρόμους για την απομάκρυνση των νερών της βροχής. Τοποθετούσε τους ναούς

και τα δημόσια κτίρια σε περιβλεπτες και οχυρές θέσεις, ώστε να εξυπηρετείται η λειτουργικότητα και να εξασφαλίζεται η άμυνά τους. [1]

1.2.1 Οικίες

Στην πόλη του Πειραιά, κάθε οικοδομικό τετράγωνο αποτελείτο από οκτώ ίδια σπίτια 250m^2 το καθένα. Ο πυρήνας των μακρόστενων οικοπέδων ήταν μια κεντρική αυλή, στην οποία υπήρχαν πηγάδια ή δεξαμενές για την αποθήκευση νερού, νότια της αυλής υπήρχαν δύο μικρά δωμάτια, και βόρεια από αυτήν δύο μεγάλες αίθουσες καθεμία με τον προθάλαμό της. Ο κύριος χώρος της κατοικίας ήταν η εστία, που πάντα ήταν αναμμένη. Για να διασφαλιστεί η λειτουργία αυτή, υπήρχε στον συγκεκριμένο χώρο ψηλό ταβάνι, δημιουργώντας πάνω από το διπλανό χώρο έναν όροφο με δωμάτιο και θάλαμο. Ο ανδρώνας, επίσης σημαντικός χώρος της κατοικίας, ήταν σχεδιασμένος για να χωράει επτά ανάκλιτρα. Η ομοιομορφία όλων των κατοικιών του Πειραιά φανερώνει τη διάθεση για ισονομία στην κατοίκηση κατά την Κλασική εποχή.



Εικ. 1.2. Σχεδιαστική αναπαράσταση τυπικού οικοδομικού τετραγώνου του Πειραιά. Höpfner W.
Schwandner L., Haus und Stadt im klassischen Griechenland

Σταδιακά, από τον 4ο αι. π.Χ. και εξής, διαφαίνεται η τάση για μεγαλύτερους χώρους και πλουσιότερη διακόσμηση. Οι συνενώσεις κατοικιών και οικοπέδων δημιουργούν χώρους 500-800m², κύριο γνώρισμα των οποίων είναι πλέον η περίστυλη αυλή. Η διακόσμηση των χώρων περιλαμβάνει συνήθως ψηφιδωτά δάπεδα, τα οποία κοσμούν πολύ συχνά τους ανδρώνες. [3]

1.3 Ανασκαφικά Ευρήματα

Οι πρόσφατες ανασκαφές στον Πειραιά, στο πλαίσιο του έργου του ΜΕΤΡΟ, αποκάλυψαν οικιστικά κατάλοιπα του αρχαίου ιστού της πόλης [4].

Συγκεκριμένα, στην πλατεία του Αγ. Κωνσταντίνου (Ηρώων Πολυτεχνείου & Βασιλέως Γεωργίου) αποκαλύφθηκαν στόμια πηγαδιών και δεξαμενών τα οποία μας επέτρεψαν την ανασύσταση της εικόνας των οικιών και των οικοδομικών τετραγώνων, οριοθετώντας τα σε συνδυασμό με τους δύο διασταρούμενους δρόμους που ανασκάφησαν. Με δεδομένη την κατασκευή φρεάτων και δεξαμενών στον υπαίθριο χώρο της αυλής κάθε οικίας και με άξονες τους δύο δρόμους του Ιπποδάμειου πολεοδομικού συστήματος, προσδιορίστηκε κατά προσέγγιση η θέση και το όριο κάθε αυλής και οικίας, στα τέσσερα οικοδομικά τετράγωνα που αποκαλύφθηκαν.

Στην πλατεία Δεληγιάνη (Γρ. Λαμπράκη - Γορτυνίας και Ολυμπίας) αποκαλύφθηκαν οικιστικά κατάλοιπα που ορίζουν δύο οικοδομικά τετράγωνα, κατασκευές για την αποθήκευση του νερού (πηγάδι και δεξαμενή) και δρόμος. Στο Βόρειο οικοδομικό τετράγωνο, που σώζεται αποσπασματικά, αποκαλύφθηκαν τμήματα δαπέδων από ασβεστοκονίαμα, και δύο τμήματα βοτσαλωτών δαπέδων. Στο Νότιο οικοδομικό τετράγωνο σώζονται δεκαέξι χώροι, οι οποίοι αποτελούσαν τμήματα δύο οικιών της κλασικής περιόδου και που σε μεταγενέστερη φάση πιθανώς ενοποιήθηκαν προς αύξηση του χώρου ή/και λόγω επισκευών, και αλλαγών χρήσης. Στους χώρους I,II,III σώζονται τμήματα βοτσαλωτών δαπέδων ενώ οι τοίχοι των χώρων I,IV έχουν επενδυθεί με ασβεστοκονίαμα.

Τα δείγματα για την παρούσα μελέτη αποτελούν τμήματα των βοτσαλωτών δαπέδων από την ανασκαφή της πλατείας Δεληγιάνη (8), τρία εκ των οποίων βρέθηκαν *in situ*, αποσπάστηκαν και συντηρήθηκαν, προκειμένου να επανατοποθετηθούν σε νέο χώρο. Τα υπόλοιπα (7) προέρχονται κυρίως από τα

πηγάδια και τις δεξαμενές της ανασκαφής στην πλατεία Αγ. Κωνσταντίνου. *Terminus ante quem* για τα συγκεκριμένα βοτσαλωτά δάπεδα είναι το 86 π.Χ. όταν ο Σύλλας ισοπέδωσε την πόλη του Πειραιά.



Εικ. 1.3 Τα βοτσαλωτά δάπεδα της ανασκαφής στην πλατεία Δεληγιάννη in situ

Κεφαλαίο 2

Η τέχνη του ψηφιδωτού

2.1 Σύντομη ιστορική αναδρομή του Ψηφιδωτού

Το ψηφιδωτό είναι εικόνα ή κόσμημα που αποτελείται από τη συναρμολόγηση ψηφιδών σε διάφορα χρώματα και από διάφορα υλικά. Λέγεται και ψηφοθέτημα, ψηφιδώμα, μωσαϊκό [5]. Ο όρος ψηφιδωτό προέρχεται από τη λέξη «η ψηφίς», υποκοριστικό του ψήφου, που σημαίνει λίθος, άρα το λιθαράκι. Ο όρος μωσαϊκό προέρχεται ετυμολογικά από την ελληνική λέξη μούσα και αποδόθηκε για πρώτη φορά σε αυτό το είδος της τέχνης κατά τα ρωμαϊκά χρόνια (opus musivum). Εμφανίζεται ως όρος για πρώτη φορά στο Λατινικό κείμενο «Scriptores Historiae Augustae» (117-284μ.Χ) [11].

Οι ψηφίδες που χρησιμοποιούνται στο ψηφιδωτό έργο μπορεί να είναι φυσικής προέλευσης (βότσαλα, μάρμαρα, λίθοι, φίλντισι, κοράλι, ημιπολύτιμοι λίθοι, οστά κ.ά.) ή τεχνητής (κεραμίδι, υαλόμαζα κ.ά.). Ως συνδετικό υλικό για να ενωθούν οι ψηφίδες (ψήφοι, αβάκια, αβακίσκοι) σε μία επιφάνεια και να στερεωθεί το έργο πάνω στον τοίχο ή στο δάπεδο χρησιμοποιείται το κονίαμα [6].

Ο όρος ψηφιδωτό είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με την τεχνική ψηφοθέτησης αρχιτεκτονικών, κυρίως, επιφανειών, με πιο συχνά τα επιδαπέδια και τα εντοιχία ψηφιδωτά.

Τα πρώτα γνωστά ψηφιδωτά βρέθηκαν στην Ουρ της Μεσοποταμίας. Το αρχαιότερο δείγμα (3300~3000π.Χ.) πρόκειται για τμήμα εντοιχίου ψηφιδωτού με κωνικές, χρωματισμένες πήλινες ή λίθινες ψηφίδες, οι οποίες είναι ενσωματωμένες σε κονίαμα. [7]. Παρόμοιας τεχνικής ψηφιδωτά απαντώνται σε περσικά και αιγυπτιακά μνημεία.



Εικ. 2.1 Wall cone, Warka, Ur Messopotamia (3300-3000BC)

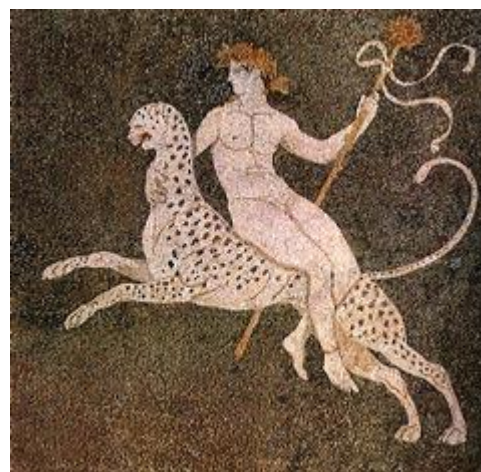
http://www.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details.aspx?assetId=1426887001&objectId=368263&partId=1

Τα πρωιμότερα δείγματα στον ελλαδικό χώρο απαντώνται στην Τύρινα σε δάπεδο της ύστερης μυκηναϊκής εποχής και σε Μινωικά κτίσματα [8] ενώ μωσαϊκά δάπεδα του όψιμου 8ου αι. π.Χ. έχουν βρεθεί στο Γόρδιο και σε άλλες περιοχές της Ανατολίας και της Β. Συρίας.

Η εξέλιξη του ελληνικού ψηφιδωτού πραγματοποιείται τον 5ο/4ο π.Χ. αι. με τα ψηφιδωτά της Ολύνθου (432-348 π.Χ.), της Κορίνθου, της Σικυώνας και των Μεγάρων. Αρχικά υπήρχαν μόνο διακοσμητικά στοιχεία και μορφές με απλά περιγράμματα από βότσαλα σε δύο ή τρία χρώματα. Από τα μέσα του 4ου αι. π.Χ. χρησιμοποιήθηκαν και άλλα χρώματα (κίτρινες και κόκκινες ψηφίδες) και πιο πλούσιες μορφές διακόσμησης [3]. Χαρακτηριστικά ψηφιδωτά δάπεδα της εποχής είναι αυτά της Πέλλας (τέλος 4ου αι. π.Χ.), όπου για πρώτη φορά, γίνεται εκμετάλλευση του μεγέθους των βοτσάλων και εισάγονται νέα υλικά, όπως ημιπολύτιμοι λίθοι ή ψηφίδες από υαλόμαζα, για τις λεπτομέρειες. Μολύβδινα ελάσματα και ταινίες από ψημένο πηλό βοηθούν στην υπογράμμιση των περιγραμμάτων [8]. Τα κεντρικά τμήματα με τις μορφές ή τα διακοσμητικά στοιχεία (εμβλήματα) περιβάλλονταν από ένα πλαίσιο. Τέτοια δάπεδα βρέθηκαν σε ναούς, δημόσια κτήρια αλλά κυρίως στους ανδρώνες των μεγαλύτερων ιδιωτικών κατοικιών —πολλές φορές με θέματα του διονυσιακού κύκλου.



Εικ. 2.2 Ο Βελλεροφόντης πάνω στον Πήγασο σκοτώνει τη Χίμαιρα, ψηφιδωτό δάπεδο οικίας, 432-348 π.Χ., Όλυθος.



Εικ. 2.3 Διόνυσος πάνω σε πάνθηρα, ψηφιδωτό δάπεδο στην 'Οικία του Διονύσου' στην Πέλλα τέλος 4ου αι. π.Χ., Πέλλα, Αρχαιολογικό Μουσείο.

http://www.imma.edu.gr/macher/hm/hm_main.php?el/B1.2.3.1.html

http://www.imma.edu.gr/macher/hm/hm_image.php?el/img_B1233b.html

Η μετάβαση από τον 3ο στον 2ο αι. π.Χ. σηματοδοτείται από μία σημαντική αλλαγή. Για πρώτη φορά, σε ψηφιδωτό δάπεδο οικίας από τη Ρόδο, του 3ου αι. π.Χ., συνυπάρχουν στην ψηφοθέτηση, βότσαλα και μικρές κυβικές ψηφίδες. Στο ψηφιδωτό αυτό, το διακοσμητικό πλαίσιο της κεντρικής παράστασης είναι κατασκευασμένο με βότσαλα, ενώ η κεντρική παράσταση με κανονικές κυβικές ψηφίδες σε δύο χρωματισμούς, άσπρο και μαύρο [6]. Από αυτήν την περίοδο, λοιπόν, και εξής, στην ψηφιδωτή τεχνική υιοθετούνται οι ψηφίδες κυβικού σχήματος (οι λεγόμενες *tesserae* των Ρωμαίων), από πέτρα, γυαλί και πηλό [9]. Ταυτόχρονα εξακολουθούν να υπάρχουν και μωσαϊκά δάπεδα με βότσαλα.

Στους ελληνιστικούς χρόνους τα ψηφιδωτά δάπεδα έγιναν κοινό διακοσμητικό μέσο, για τα κάθε είδους κτήρια της εποχής. Η αυστηρότητα στο σχέδιο και τα χρώματα από τη μία μεριά και η εξαντλητικά λεπτομερειακή εκτέλεση με πολύ μικρές ψηφίδες από την άλλη [5] είχε ως συνέπεια τη δημιουργία εκλεπτυσμένων παραστάσεων, λαμπρά δείγματα των οποίων έχουμε από την Πέργαμο, τη Δήλο, την Αλεξάνδρεια και την Πομπηία. Αυτά τα πλούσια ψηφιδωτά συχνά προκατασκευάζονταν και τοποθετούνταν τμηματικά πάνω στις μεγάλες επιφάνειες. Για τα διακοσμητικά στοιχεία χρησιμοποιούσαν και αχνάρια (στένσιλ) από μολύβδινες πλάκες, όπως αυτές που βρέθηκαν στη Δήλο [3]. Γνωστοί Έλληνες ψηφοθέτες της Ελληνιστικής και Ρωμαϊκής εποχής ήταν ο Γνώσις (4ος-3ος αι. π.Χ.), ο Σώσος (3ος-2ος αι. π.Χ.), ο Ασκληπιάδης (2ος-1ος αι. π.Χ.) και ο Διοσκουρίδης ο Σάμιος (1ος αι. π.Χ.).

Κατά τη Ρωμαϊκή εποχή η ψηφιδωτή τέχνη χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλη κλίμακα και ήταν τότε που έγιναν οι πρώτες προσπάθειες κατασκευής εντοίχιων ψηφιδωτών. Από τον 1ο αι. π.Χ. εφαρμόστηκε η τεχνική της πολυχρωμίας στα δημόσια κτήρια, ενώ στα ιδιωτικά επικράτησε η μαυρόασπρη τεχνική [5]. Λαμπρά δείγματα της τέχνης του ψηφιδωτού της εποχής αποτελούν τα ευρήματα στην Πομπηία (1ος αι.π.Χ.), Όστια (1ος αι. π.Χ.), Δίον (2ος αι. μ.Χ.) και Πάφο [11].

Αναπτύχθηκαν διάφορες παραλλαγές στην τέχνη του ψηφιδωτού από τις οποίες θα παραθέσουμε εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν στα επιδαπέδια ψηφιδωτά:

- i) *Opus alexandrium*: η «Αλεξανδρινή» τεχνική, στην οποία χρησιμοποιούνται κυβικές ψηφίδες.
- ii) *Opus tessellatum*: έργο με ψηφίδες μεγέθους από 0,5 έως 2cm. Από τη λέξη *tessela* (ψηφίδα)

iii) *Opus vermiculatum*: πολύχρωμο έργο με ψηφίδες που δεν ξεπερνούν τα 0,03cm. Ο όρος ίσως προέρχεται από τη λέξη *vermiculi* (σκουλήκι), λόγω της ομοιότητας της κίνησης των ψηφίδων στην παράσταση του ψηφιδωτού με την κίνηση του σκουληκιού ή κατά μια δεύτερη θεωρία από τη λέξη *versicolores* (ποικιλόχρωμο) λόγω της πολυχρωμίας στα έργα αυτά.

iv) *Opus signinum*: έργο, όπου η ψηφίδα χρησιμοποιείται για τα περιγράμματα των γεωμετρικών ή πολυγωνικών σχημάτων, χωρίς να τα γεμίζει. Ο κάμπος αποτελείται από ερυθρό κονίαμα, το οποίο περιέχει τριμμένο κεραμίδι και κεραμιδόσκονη, στο οποίο οφείλεται το χρώμα του. Το όνομα προέρχεται από την πόλη Signae της Ιταλίας, φημισμένη για την κόκκινη άργιλό της.

v) *Opus segmetatum*: έργο με χρήση ασύμμετρων μαρμάρων (λευκών ή πολύχρωμων), χωρίς συγκεκριμένο σχέδιο.

vi) *Opus scutulatum*: έργο με ασύμμετρα πολύχρωμα μάρμαρα σε λευκό κάμπο είτε σε συνδυασμό με ψηφίδες. Το μέγεθος των μαρμάρων είναι μεγαλύτερο από εκείνα που χρησιμοποιούνται στο *opus segmetatum*.

vii) *Opus barbaricum*: έργο άναρχα ψηφοθετημένο, χωρίς συγκεκριμένο σχέδιο ή παράσταση, με χρήση ασύμμετρων ψηφίδων σε διαφορετικά μεγέθη.

viii) *Opus sectile*: έργο με μαρμάρινες πλάκες διαφόρων μεγεθών, είτε κομμένες σε γεωμετρικά σχήματα (τετράγωνα, τρίγωνα, ρόμβους) και τοποθετημένες έτσι ώστε να σχηματίζεται το γεωμετρικό μοτίβο, είτε κομμένες έτσι ώστε εφαρμόζοντας τη μία δίπλα στην άλλη να σχηματίζονται ζωόμορφες ή ανθρωπόμορφες παραστάσεις.



Εικ. 2.4 Τίγρης επιτίθεται σε μόσχο, *opus sectile* (325–350 μ.Χ.) από τη Βασιλική του Ιουνίου Βάσσου στον λόφο Esquiline, Ρώμη (Jastrow 2006), Public Domain

(<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1350341>)

Emblema: η κεντρική παράσταση ή γεωμετρικό σχήμα ενός ψηφιδωτού δαπέδου, η οποία συνήθως περιβάλλεται από πλαίσιο, ώστε να ξεχωρίζει από τα υπόλοιπα σχέδια του διάκοσμου. Στη Ρωμαϊκή εποχή τα εμβλήματα κατασκευάζονταν με την τεχνική *opus vermiculatum* και πολύ συχνά μπορούσαν να μεταφερθούν αφού ήταν κατασκευασμένα πάνω σε φέροντα οργανισμό (βάση) από λαξευμένη πέτρα, μάρμαρο ή κεραμική πλάκα.

Οι παραπάνω παραλλαγές στην τέχνη του ψηφιδωτού, οδήγησαν στην αντίστοιχη εξειδίκευση των τεχνιτών· ενώ μέχρι τώρα ο τεχνίτης που κατασκεύαζε το ψηφιδωτό ονομαζόταν ψηφοθέτης ή κυβευτής, πλέον υπάρχουν ο *pictor imaginarius*, ο *pictor parietarius* και οι *musivarius/tessellarius*.

Pictor imaginarius: ζωγράφιζε την παράσταση και σημείωνε τα χρώματα που θα τοποθετούσε ο ψηφοθέτης

Pictor parietarius: μετέφερε το σχέδιο του ζωγράφου στην επιφάνεια που ήταν προς διακόσμηση, σε μεγέθυνση και με πύκνωση ή αραιώση του θέματος σύμφωνα με τις ανάγκες της εκάστοτε επιφάνειας. Συχνά, εκτός από το περίγραμμα, χρωμάτιζε και το υπόστρωμα επάνω στο οποίο θα τοποθετούνταν οι ψηφίδες.

Musivarius: ψηφοθετούσε σε τοίχους, θόλους, αψίδες

Tessellarius: ψηφοθετούσε σε δάπεδα [6]

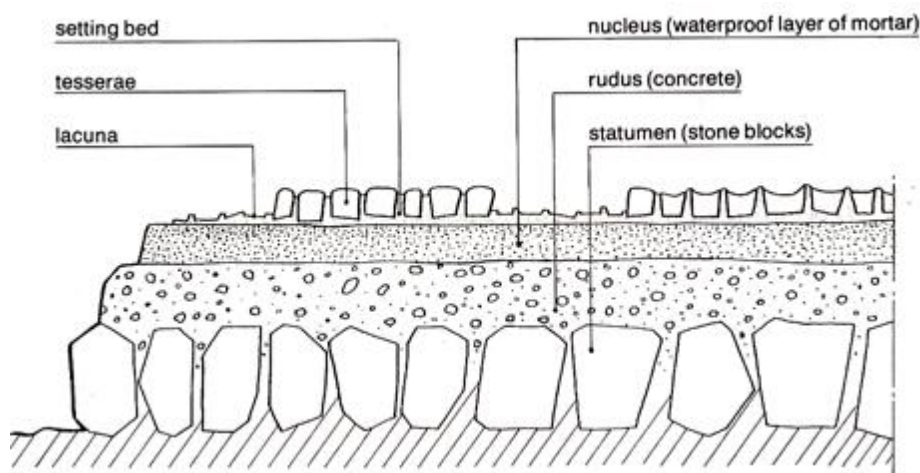
Η μεγάλη ζήτηση των ψηφιδωτών στα ρωμαϊκά χρόνια καθώς και ο σταδιακός παραμερισμός των *pictor imaginarius* και *pictor parietarius* οδήγησε προοδευτικά στην έκπτωση της καλλιτεχνικής αξίας των έργων, με αποτέλεσμα την επανάληψη των θεμάτων και την προχειρότερη καλλιτεχνική εκτέλεση των έργων [10].

Η ψηφιδωτή τέχνη γνώρισε μία νέα περίοδο ακμής με την άνοδο της Βυζαντινής Αυτοκρατορίας, κατά τη διάρκεια της οποίας (330 μ.Χ-1453 μ.Χ.) υπήρξε το επίσημο μέσο έκφρασης της νέας θρησκείας συνυφασμένο με την αρχιτεκτονική των ναών [5]. Άρχισε να χρησιμοποιείται συστηματικά για τη διακόσμηση τοίχων με θρησκευτικά θέματα και ως εκ τούτου τα επιδαπέδια ψηφιδωτά, σταδιακά, εγκαταλείφθηκαν και αντικαταστάθηκαν με μαρμαροθετημένα δάπεδα (*opus sectile*) [11].

2.1.1 Τεχνική κατασκευής ψηφιδωτών δαπέδων

Σχετικά με την τεχνική κατασκευής των ελληνικών ψηφιδωτών δαπέδων δεν υπάρχουν αρχαίες γραπτές μαρτυρίες. Οι γνώσεις μας προέρχονται από τα ανασκαφικά ευρήματα. Η πρώτη αναφορά στην τεχνική κατασκευής των επιδαπέδιων ψηφιδωτών προέρχεται από τον Βιτρούβιο (1ος π.Χ.) στην πραγματεία του «Περί αρχιτεκτονικής» (VII, I) και από τον Πλίνιο (23-79 μ.Χ.) στο έργο του «Φυσική Ιστορία» (XXXVI). Οι οδηγίες του Βιτρούβιου συστηματοποίησαν ουσιαστικά την κατασκευή τους, καθώς η τέχνη των επιδαπέδιων ψηφιδωτών είχε διαμορφωθεί ήδη από την Κλασική εποχή [11].

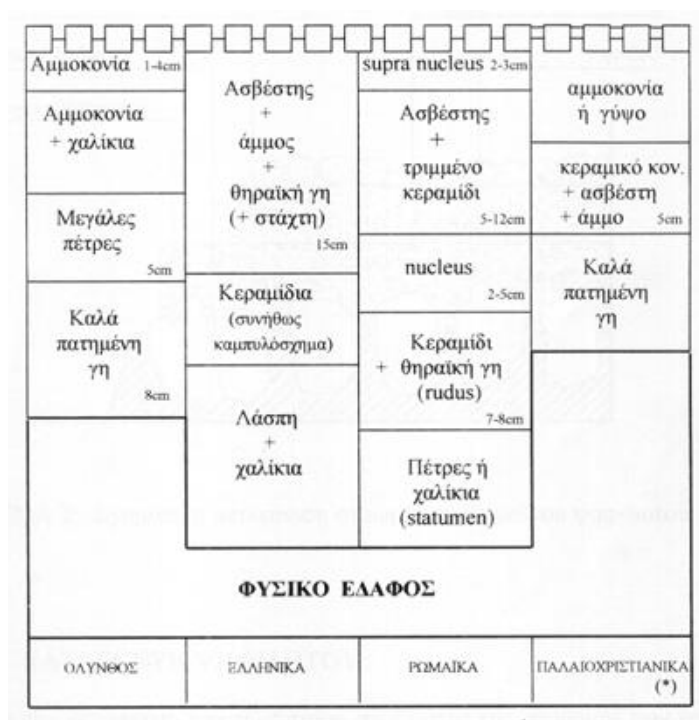
Σύμφωνα με τον Βιτρούβιο η προπαρασκευή του υποστρώματος και η κατασκευή του ψηφιδωτού δαπέδου γινόταν ως εξής: «Αρχικά έσκαβαν το έδαφος κατά 0,5-1m., το έβρεχαν, το χτυπούσαν και το αλφάδιαζαν. Τοποθετούσαν πέτρες ή μεγάλα χαλίκια, ποταμίσια ή θαλασσινά (statumen) και στη συνέχεια σπασμένο χοντρό κεραμίδι με ένα είδος θηραϊκής γης (rudus, πάχους 7-8cm). Ακολουθούσε ένα τρίτο στρώμα (nucleus, πάχους 2-5cm), από καλά σβησμένη άσβεστο (το λιγότερο δύο χρόνων), μαρμαρόσκονη, θηραϊκή γη και κεραμάλευρο και ένα τέταρτο στρώμα (supra nucleus, 5-12cm), με 1/4 καλά σβησμένη άσβεστο και 3/4 τριμμένο ψιλό κεραμίδι. Το τελικό στρώμα που θα δεχόταν τις ψηφίδες (πάχους 2-3cm) ήταν καλά αλφαδιασμένο και περιείχε λεπτόκοκκη άμμο, ασβέστη και καλής ποιότητας μαρμαρόσκονη [12].



Εικ. 2.5 Γραφική απεικόνιση υποστρώματος δαπέδου, κατά Βιτρούβιο (ICCROM, 1980, σ.17)

Σε περιπτώσεις με μεγάλη επικινδυνότητα διάβρωσης του δαπέδου, προτείνει την τοποθέτηση του τρίτου στρώματος δύο φορές, το ένα πάνω στο άλλο και καλό πάτημά τους, ώστε να δοθεί διπλή προστασία στο ψηφιδωτό. Στη συνέχεια αναφέρει την κατασκευή ενός στρώματος με θραυστά αδρανή, κεραμάλευρο και άσβεστο σε αναλογία 3:2:2, πάνω στο οποίο τοποθετούνται τα nucleus [11].

Σε όλες τις περιόδους από την Κλασική έως την Παλαιοχριστιανική, διαπιστώθηκε ότι η διαστρωματική δομή των ψηφιδωτών δαπέδων διατηρείται, με ισχυρή συμπίκνωση και συνάφεια μεταξύ των στρώσεων. Το πάχος των στρώσεων, το μέγεθος των αδρανών και το πορώδες τους μειώνεται προς τις άνω στρώσεις. Η σύσταση όλων των στρώσεων είναι παραπλήσια, με κύρια τη χρήση ασβεστο-ποζολανικών κονιαμάτων [11].



Εικ. 2.6 Στρωματογραφική απεικόνιση υποστρώματος ψηφιδωτών σε διάφορες ιστορικές περιόδους (Πάχτα, 2011)

2.2 Υλικά κατασκευής

2.2.1 Κονιές-Κονιάματα

Κονιές ονόμαζαν οι αρχαίοι Έλληνες τα προϊόντα όπτησης λίθων, τα οποία σε ανάμειξη με αδρανή υλικά και νερό δημιουργούσαν εύπλαστα υλικά που έπηζαν και

σκληραίνονταν με την πάροδο του χρόνου. Ο Βιτρούβιος τις ονομάζει pulveris και ο Πλίνιος puluerem.

Κονίαμα ονόμαζαν οι αρχαίοι το μείγμα κονιάς, αδρανών και νερού, χρησιμοποιώντας τη σημερινή σημασία του όρου. Ο Βιτρούβιος και ο Πλίνιος το ονομάζουν quoniam [11].

Τα κονιάματα κατά την αρχαιότητα χρησιμοποιήθηκαν ως συνδετικά υλικών δομής, ως επιχρίσματα επιφανειών, δεξαμενών ή θαλάσσιων κατασκευών. Αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα στην κατασκευή του ψηφιδωτού καθώς είναι το υλικό επάνω στο οποίο τοποθετούνται και στερεώνονται οι ψηφίδες. Κυριότερα κονιάματα της αρχαιότητας είναι τα ασβεστοκονιάματα και τα κονιάματα με θηραϊκή γη.

2.2.2 Τα αδρανή υλικά των κονιαμάτων

Άσβεστος

Πρόκειται για το προϊόν όπτησης κυρίως ασβεστόλιθων (ασβεστίτη) σε θερμοκρασία από 800C° έως 1250C°. Ο ασβεστίτης, CaCO₃, με την όπτηση χάνει το διοξείδιο του άνθρακα CO₂ και μετατρέπεται σε οξείδιο του ασβεστίου CaO, δηλαδή σε άσβεστο. Η άσβεστος έχει μεγάλη συγγένεια με το νερό και όταν εκτεθεί στον αέρα απορροφά την υγρασία του περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα να χάνει τη συνοχή της [5]. Το σβήσιμό της γίνεται με νερό, η μετατροπή της δηλαδή σε υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)₂. Η φρεσκοσβησμένη άσβεστος δεν είναι κατάλληλη για τη ζωγραφική και τα ψηφιδωτά· πρέπει να έχει παλαιότητα τουλάχιστον δύο χρόνων (κατά τον Βιτρούβιο), γιατί μόνο τότε είναι κατάλληλη χωρίς επιζήμια άλατα και με πολύ καλή υφή [10]. Η άσβεστος από μάρμαρο θεωρείται πολύ καλής ποιότητας [13].

Κίσσηρις/Θηραϊκή γη/ποζολάνη

Η πρώτη αναφορά στην ύπαρξη και τις ιδιότητες της κισσήρεως, σύμφωνα με τα διαθέσιμα αρχαία κείμενα, γίνεται πιθανότατα από τον Αριστοτέλη (384-322 π.Χ.) στο έργο του «Μετεωρολογικά», ενώ ακολουθεί ο Θεόφραστος (372-287/5 π.Χ.) στο έργο του «Περί λίθων», όπου αναφέρεται στο λίθο «κίσσηρις» και ακολουθούν οι Ρωμαίοι, Στράβωνας (63/64 π.Χ.), ο οποίος κάνει αναφορά στην ποτιόλια γη και ο Βιτρούβιος, που την ονομάζει pulveris [11].

Η θηραϊκή γη είναι ηφαιστειογενές πέτρωμα με υαλώδη ιστό και κύριο χαρακτηριστικό την ικανότητα απορρόφησης ύδατος. Αποτελείται κυρίως από οξείδιο του πυριτίου SiO_2 (μέχρι 70%) και οξείδιο του αργιλίου Al_2O_3 (12-15%) [10]. Ανήκει στην κατηγορία των ηφαιστειακών γαιών που έχουν υδραυλικές ιδιότητες, περιέχει περίπου 4,5% νερό. Στην Ελλάδα βρίσκεται στο νησί Θήρα, στα νησάκια Θηρασία κι Ασπρονήσι (κοντά στη Θήρα) στη Νίσυρο, και στη Μήλο, όπου και γίνεται έως σήμερα η εξόρυξή της. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή υδραυλικών κονιαμάτων με την ανάμειξη ασβέστου και άμμου.

Εκτός από τη φυσική ποζολάνη, που είναι ηφαιστειακό προϊόν, υπάρχει και η τεχνητή ποζολάνη. Η τεχνητή ποζολάνη κατασκευάζεται με την ανάμειξη κεραμάλευρου, οπτών πλίνθων και πολτού ασβέστου. Προκύπτει τότε κονίαμα πολύ στεγανό με υδραυλικές ιδιότητες [5].

Άμμος

Τρίτο βασικό υλικό στην παρασκευή κονιαμάτων είναι η άμμος που προέρχεται από τη συσσώρευση ορυκτών ή πετρωμάτων σε μικροσκοπικούς κόκκους. Η φυσική άμμος διακρίνεται σε πυριτική και ασβεστολιθική. Πιο συχνή είναι η πρώτη, η οποία αποτελείται συνήθως από κόκκους χαλαζία. Τα χαλαζιακά πετρώματα είναι πολύ διαδεδομένα και μεγάλης αντοχής [5].

Με την άμμο το κονίαμα γίνεται πορώδες, διευκολύνοντας έτσι την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα που είναι απαραίτητο για να στεγνώσει η άσβεστος [10].

Χαρακτηριστικά, ο Βιτρούβιος μας πληροφορεί ότι η καταλληλότερη άμμος είναι η ορυκτή άμμος που έχει συλλεχθεί πρόσφατα, γιατί στεγνώνει γρήγορα και κάνει ανθεκτικά τα επιχρίσματα· συνεχίζει λέγοντας ότι «...η άμμος που έχει εξορυχτεί πρόσφατα παρουσιάζει τόσο μεγάλα πλεονεκτήματα σε δομικές κατασκευές, δεν είναι κατάλληλη για επιχρίσματα, γιατί γίνονται παχιά και η άσβεστος δεν μπορεί —λόγω της δύναμής του— να στεγνώνει χωρίς να κάνει ρωγμές. Η ποταμίσις άμμος, επειδή είναι λεπτή, κάνει το επίχρισμα, που έχει υποστεί επεξεργασία με το λειαντήρα, απόλυτα συμπαγές». Για τη θαλάσσια άμμο αναφέρει ότι δεν στεγνώνει εύκολα και ότι καταστρέφει τα επιχρίσματα λόγω των αλάτων που αποβάλλει [12].

Κεραμάλευρο

Το κεραμάλευρο είναι το προϊόν της κονιορτοποίησης κεραμικών (αργίλος). Όταν η σκόνη που παράγεται είναι αρκετά ψιλή, χρησιμοποιείται στην κατασκευή λεπτόκοκκων κονιαμάτων, ενώ ως χονδρόκοκκη χρησιμοποιείται στα στρώματα υποδομής των δαπέδων [10]. Το υλικό που παράγεται από την κονιορτοποίηση της ψημένης αργίλου έχει υψηλή αντοχή και υδραυλικές ιδιότητες, οι οποίες ενισχύονται όταν αναμειχθεί με άσβεστο [5]. Η ιδιότητα του κεραμικού να συγκρατεί την υγρασία που χρειάζεται και να αποβάλλει την υπόλοιπη, καθιστά το κονίαμα αρκετά σκληρό. Η μείξη ασβέστου, κεραμάλευρου, άμμου και νερού δίνει ως προϊόν το λεγόμενο κουρασάνι, το οποίο είχε τις ίδιες ιδιότητες με τα κονιάματα που περιείχαν ποζολάνη.

2.3 Σχέδιο και χρώμα

Στη μεγάλη ακμή του το ψηφιδωτό και όταν το βότσαλο αντικαταστάθηκε από την κυβική ψηφίδα, στις αρχές του 2ου αι. π.Χ., οι τεχνίτες τοποθετούσαν κάθετα στο υπόστρωμα λάμες από μόλυβδο πάχους 0,01-0,02cm και ύψους 0,2cm, οριοθετώντας έτσι τις ευθείες και τις καμπύλες γραμμές ανάλογα με το πλάτος που ήθελαν ή το σχέδιο που τους είχε δοθεί. Δημιουργούσαν δηλαδή ένα είδος καναλιού, που το γέμιζαν με κονίαμα και μέσα σε αυτό ψηφοθετούσαν. Με αυτόν τον τρόπο κατάφερναν την άρτια τοποθέτηση των ψηφίδων, που δεν ξεπερνούσαν τα 0,02-0,03cm εκείνη την εποχή, και απέδιδαν «τέλεια» ευθείες και περιγράμματα.

Μετά το 150 π.Χ. δίνεται μεγάλη προσοχή στην κατασκευή των στρωμάτων αλλά και στις αναλογίες και το μέγεθος τις κοκκομετρίας των κονιαμάτων. Οι τόσο μικρές ψηφίδες απαιτούσαν λεπτόκοκκο κονίαμα (σχεδόν πεπάλη) και ταυτόχρονα σκληρό, ώστε να μπορεί να τις συγκρατεί.

Κατά την Ελληνιστική περίοδο παράγονται έργα αριστουργηματικά τόσο ως προς την ψηφοθέτηση, τα χρώματα, τη φόρμα, τους όγκους, τη φωτοσκίαση και τις συνθέσεις όσο και ως προς την προετοιμασία, τα προσεγμένα υλικά και τις νέες τεχνικές. Οι παραστάσεις πριν την ψηφοθέτηση ζωγραφίζονται υπό κλίμακα στο κονίαμα με τα περιγράμματά τους και, σπανίως, με τον πλήρη χρωματισμό της παράστασης. Τα χρώματα που χρησιμοποιούνται συνήθως, σε μεγάλη κλίμακα, είναι το μαύρο, η όχρα, το κόκκινο και σπανιότερα το βαθύ μπλε [6].

Η πολυτέλεια και η προσεκτική επιλογή των υλικών δεν περιορίζεται μόνο στις ψηφίδες (ψηφίδες από γυαλί ή φαγεντιανή) αλλά και στη χρήση των χρωστικών που αναμειγνύονται με το κονίαμα. Σε τρία ψηφιδωτά του 1ου π.Χ. ταυτοποιήθηκαν, με τη μέθοδο Raman, οι χρωστικές Αιγυπτιακό μπλε, κιννάβαρι, ερυθρή και κίτρινη ώχρα, πράσινη γη (terre verte) και μαύρο του άνθρακα, πιστοποιώντας τη φροντίδα των καλλιτεχνών της εποχής για την λεπτομέρεια [16].

Δύο ήταν οι μέθοδοι σχεδίασης που εφαρμόζονταν για την ψηφοθέτηση:

α. Η απευθείας σχεδίαση στο νωπό κονίαμα που επρόκειτο να ψηφοθετηθεί (ένα είδος νωπογραφίας). Με αυτήν τη μέθοδο, κατά την αποκόλληση του ψηφιδωτού για συντήρηση σήμερα, εντοπίζουμε το αποτύπωμα της ψηφίδας πάνω στο υπόστρωμα με το χρώμα.

β. Το προπαρασκευαστικό σχέδιο γινόταν στο υπόστρωμα nucleus και αποτελούσε την πρώτη εικόνα της παράστασης σε μεγέθυνση, ώστε να γίνουν οι απαιτούμενες αλλαγές και διορθώσεις και να διευκολύνει τον ψηφοθέτη. Πάνω από αυτό τοποθετούσαν το υπόστρωμα για την ψηφοθέτηση [6]. Στο ψηφιδωτό του Ορφέα στην Πάφο αποκαλύφθηκε υπόλειμμα συνόπιας (κόκκινη χρωστική, με την οποία σχεδίαζαν την παράσταση), μεταξύ των δύο τελευταίων στρώσεων (nucleus και supra nucleus) [11].

Στο ελληνιστικό ψηφιδωτό η «Αρπαγή της Ελένης» από την Πέλλα, είναι ορατές οι κόκκινες γραμμές του προσχεδίου της παράστασης, σε διάφορα σημεία [14], ενώ σε Έμβλημα Ελληνιστικής περιόδου εντοπίστηκε το λεπτομερές, χρωματισμένο προσχέδιο – οδηγός για την τοποθέτηση των ψηφίδων και ανιχνεύθηκαν οι χρωστικές: Αιγυπτιακό μπλε, αιματίτης και μαύρο του άνθρακα [15].

Στο τελικό στάδιο της ψηφοθέτησης απλωνόταν μία λεπτή στρώση ασβεστοκονίας ή μαρμαροκονίας πάνω στην επιφάνεια για να πληρωθούν τα μικρά κενά ανάμεσα στις ψηφίδες. Ορυκτές χρωστικές, συνήθως ερυθρή ή κίτρινη ώχρα, μπορούσαν να προστεθούν στην τελική αυτή στρώση. Η χρήση επίθετου χρώματος πάνω στην επιφάνεια των tesserae έχει εντοπιστεί σε κάποια ελληνιστικά μωσαϊκά στην Δήλο και στην Έφεσο [11].



Εικ. 2.7 Ψηφιδωτή διακόσμηση δαπέδου σε αίθουσα συμποσίου της κατοικίας της Ελένης (325-300 π.Χ.). Παριστάνεται ο μύθος της απαγωγής της Ελένης από τον Θησέα. Αρχαιολογικό Μουσείο Πέλλας. (<https://www.pella-museum.gr/explore/archaiological-site/city-of-pella/oikies>)

Οι χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν στα κονιάματα των ψηφιδωτών για να καλύψουν τους αρμούς και να μην διακρίνονται από την ψηφίδα, έτσι ώστε το έργο να προσομοιάζει περισσότερο σε ζωγραφικό πίνακα, ενώ η χρήση επίθετου χρωματικού στρώματος πάνω στις ψηφίδες είχε ως σκοπό να ενισχύσει τη ζωηρότητα των χρωματιστών tesserae. Έχουν εντοπιστεί και χρωματισμένα δάπεδα, συνήθως μονόχρωμα, στα οποία οι ανόργανες χρωστικές αναμειγνύονταν κατευθείαν με το κονίαμα [14].

Κεφάλαιο 3

Χρωστικές ύλες

3.1. Χρώμα και χρωματικό στρώμα

Το χρώμα αποτελεί ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά που παρατηρεί κάποιος σε ένα αντικείμενο. Στα αρχαιολογικά τέχνηρα αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό της ταυτότητάς τους, οδηγώντας τον μελετητή σε συμπεράσματα για την προέλευση (χρώμα πηλού), την τεχνολογία κατασκευής (μελαμβαφή αγγεία), τη χρονολόγησή τους ακόμη και για τις εμπορικές και οικονομικές συναλλαγές μεταξύ των λαών (π.χ. εισαγωγή του Lapis Lazuli από το Αφγανιστάν).

Ο όρος χρώμα χρησιμοποιείται για να δηλώσει τη χρωματική αίσθηση της όρασης, όταν αυτή αντιδρά σε εξωτερικούς ερεθισμούς. Αιτία της ύπαρξης του χρώματος είναι η ιδιότητα της ύλης να αλληλοεπιδρά με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που πέφτει πάνω στην επιφάνειά της. Ένα υλικό είναι έγχρωμο λόγω εκλεκτικής απορρόφησης κάποιων χρωμάτων του λευκού φωτός· για παράδειγμα όταν ένα υλικό είναι κόκκινο απορροφά όλες τις συχνότητες του λευκού φωτός εκτός από αυτήν που αντιστοιχεί στο κόκκινο χρώμα [17].

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα περιλαμβάνει ακτινοβολίες πολύ χαμηλού μήκους κύματος (υψηλής ενέργειας), όπως ακτίνες X και ακτίνες γ, έως ακτινοβολίες πολύ υψηλού μήκους κύματος (ραδιοκύματα). Το ανθρώπινο μάτι είναι ευαίσθητο σε ακτινοβολίες μήκους κύματος 380-750nm και το συγκεκριμένο μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ονομάζεται ορατό φως [18].

Οι χημικές ενώσεις που παρέχουν χρώση (colorants) είναι ενώσεις οι οποίες μεταδίδουν χρώμα σε μία ουσία. Τέτοια ένωση μπορεί να είναι μία χρωστική ουσία (pigment), ή μία βαφή (dye). Οι ανόργανες, ορυκτές, χρωστικές ουσίες χαρακτηρίζονται από σαφή χημική δομή, αναγνωρίσιμα φυσικά χαρακτηριστικά και σταθερή χημική συμπεριφορά. Οι οργανικές χρωστικές περιέχουν άνθρακα με υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο, θείο και άλλα δευτερεύοντα στοιχεία· είναι φυτικής ή ζωικής προέλευσης και η πλειονότητά τους δεν χαρακτηρίζεται για τη σταθερότητα και την ανθεκτικότητά της [23]. Η βασική τους διαφορά έγκειται στο ότι οι χρωστικές

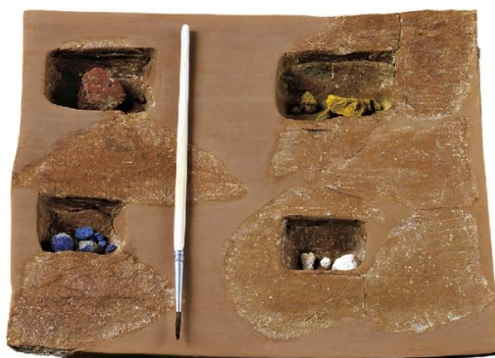
ουσίες (pigments) δεν παρουσιάζουν χημική συνάφεια με τα υπόλοιπα συστατικά του χρωματικού στρώματος, δηλαδή το διαλυτικό μέσο και το συνδετικό, ενώ αντίθετα οι βαφές (dyes) διαλύονται πλήρως στο μέσο εφαρμογής τους [17]. Προκειμένου να εφαρμοστούν και να χρησιμοποιηθούν στη ζωγραφική, συνδυάζονται με συγκεκριμένα χημικά πρόσθετα, τα οποία τις μετατρέπουν σε αδιάλυτη μορφή, ικανές να χρησιμοποιηθούν ως χρωστικές. Το προϊόν αυτής της κατεργασίας, παραδοσιακά, αναφέρεται ως λάκκα (lake) [23][17].

Ως χρωματικό στρώμα ορίζεται το έγχρωμο υλικό, που κείται με τη μορφή λεπτής σκόνης επάνω σε ένα υπόστρωμα. Το πάχος του χρωματικού στρώματος ποικίλει από 1-200μm και εξαρτάται από την τεχνική εφαρμογής του στο υπόστρωμα [17]. Κατά τη χρονική στιγμή της εφαρμογής του, το χρωματικό στρώμα αποτελείται από τις έγχρωμες ουσίες (χρωστικές και βαφές) οι οποίες παρέχουν το στρώμα —το μέσο που λειτουργεί στη φάση αυτή ως φορέας ενώ μετά τη στερεοποίησή του λειτουργεί ως συνδετικό υλικό— και τον διαλύτη, που διευκολύνει την απόθεση της λεπτής στρώσης στο υπόστρωμα, μεταβάλλοντας τις ρεολογικές ιδιότητες του μείγματος [17].

Ο κύριος διαχωρισμός των χρωστικών ουσιών γίνεται σύμφωνα με τη σύστασή τους, σε ανόργανες ή οργανικές, την προέλευσή τους, σε φυσικές ή τεχνητές, και τη χρωματική τους εντύπωση.

3.2 Παρουσίαση χρωστικών

Ακολουθεί η συνοπτική παρουσίαση των κυριότερων χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αρχαιότητα με βάση το χρώμα και δευτερευόντως τη σύστασή τους.



Εικ. 3.1 Πήλινη παλέτα με χρώματα για τη διακόσμηση ειδωλίων. Αρχές 1ου αι. π.Χ., Αρχαιολογικό Μουσείο Πέλλας. (<https://www.pella-museum.gr/explore/archaeological-site/city-of-pella/agora>)

3.2.1 Λευκές Χρωστικές

Οι λευκές χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αρχαιότητα ήταν κυρίως λευκά ορυκτά, όπως ο ασβεστίτης (CaCO_3), η γύψος (διένυδρο θειικό ασβέστιο $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ο καολινίτης ή καολίνης [αργιλοπυριτικό ορυκτό $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]. Εκτός από τις φυσικές λευκές γαίες, μία τεχνητή λευκή χρωστική ήταν γνωστή ήδη από την αρχαιότητα, το λευκό του μολύβδου [βασικός ανθρακικός μόλυβδος $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$], ενώ ως λευκή οργανική χρωστική χρησιμοποιήθηκε και το λευκό των οστών [φωσφορικό ασβέστιο $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] [17].

Ασβεστίτης ή Καλσίτης / Κιμωλία (chalk)



Εικ. 3.2 Ασβεστίτης

(Photo: Greene Gallery Mineral Collection, University of Wisconsin, Milwaukee.
http://www.geo.auth.gr/106/5_carbonates/calcite.htm)

Ο ασβεστίτης είναι ορυκτό του ασβεστίου (CaCO_3). Η ονομασία καλσίτης προέρχεται από την λατινική *calx* (ασβέστης) ως αντιδάνειο από την ελληνική χάλιξ (χαλίκι). Συναντάται άχρωμος έως λευκός και λόγω προσμείξεων τεφρός, κόκκινος, πράσινος, κυανός, κίτρινος, ρόδινος, καστανός και μαύρος [19]. Η γραμμή κόνεώς του είναι λευκή. Η χρήση του ως λευκή χρωστική υπήρξε ευρεία και χρησιμοποιήθηκε είτε αμιγώς ως τέτοια είτε ως πρόσμειξη σε άλλες χρωστικές για ξάνοιγμα του τόνου τους [20]. Ο ασβεστίτης είναι κύριο συστατικό στα κονιάματα, και επομένως, όταν ανιχνεύεται σε αυτά, είναι δύσκολο να εξακριβωθεί εάν έχει χρησιμοποιηθεί ως χρωστική ή αν η παρουσία του οφείλεται στη σύσταση του κονιάματος.

Γύψος /gypsum



Εικ. 3.3 Γύψος. Μήλος.

(Photo: Βασίλης Μέλφος.. http://www.geo.auth.gr/106/6_sulfates/gypsum.htm)

Η γύψος είναι διένυδρο θεικό ασβέστιο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Γνωστή από την αρχαιότητα ως Τυμφαϊκή γη. Συναντάται άχρωμη, λευκή, τεφρή και σε διάφορες αποχρώσεις του κίτρινου, κόκκινου και καστανού. Η γραμμή κόνεώς της είναι λευκή [19]. Η γύψος χρησιμοποιήθηκε κατά την αρχαιότητα στην οικοδομική δραστηριότητα, ως συνδετικό κονίαμα (γυψοκονίαμα), στη διατήρηση του κρασιού, στη ζωγραφική αλλά και ως καθαριστικό για τα ρούχα [21].

Καολινίτης ή καολίνης



Εικ. 3.4 Καολινίτης

(Photo: Τριαντάφυλλος Σολδάτος., http://www.geo.auth.gr/106/8_silicates/phyllo/kaolinite.htm)

Ο καολινίτης είναι αργιλοπυριτικό ορυκτό [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]. Γνωστός από την αρχαιότητα ως μηλία γη [21]. Συναντάται λευκός, συχνά υποκίτρινος, κοκκινωπός, καστανωπός και τεφρός εξαιτίας προσμείξεων. Η γραμμή κόνεώς του είναι λευκή μέχρι υποκίτρινη [19]. Ο καολινίτης χρησιμοποιήθηκε ως πρόσμειξη σε άλλες χρωστικές ή ως υπόστρωμα σε οργανικές λάκκες [20].

Βαρύτης



Εικ. 3.5 Βαρύτης. Μήλος.

(Photo: Βασίλης Μέλφος., http://www.geo.auth.gr/106/6_sulfates/barite.htm)

Ο βαρύτης είναι θεικό ορυκτό του βαρίου (BaSO_4). Από την ελληνική λέξη βαρύς λόγω του μεγάλου ειδικού βάρους του. Συναντάται άχρωμος, λευκός, σε διάφορες αποχρώσεις κυανού, κίτρινου και κόκκινου. Η γραμμή κόνεώς του είναι λευκή [19]. Ο βαρύτης μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για οργανικές λάκκες ή να βελτιώσει τις ιδιότητες χρωστικών που περιέχουν μόλυβδο (λευκό του μολύβδου), όχι όμως ως αυτούσια χρωστική [20].

Λευκό του μολύβδου (lead white)

Το λευκό του μολύβδου είναι βασικός ανθρακικός μόλυβδος [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$]. Γνωστό στην αρχαιότητα ως ψιμύθιο, παρασκευαζόταν κατά τον Θεόφραστο ως εξής: «Τοποθετείται, δηλαδή, μόλυβδος πάνω από ξίδι μέσα σε πιθάρια, σε μέγεθος τούβλου. Όταν αποκτήσει πάχος —κι αυτό γίνεται το πολύ σε δέκα μέρες— τότε ανοίγουν τα πιθάρια· στη συνέχεια ξύνουν και παίρνουν από αυτό κάτι σαν μούχλα και το βάζουν μέσα πάλι και πάλι, μέχρις ότου το καταναλώσουν. Αυτό που παίρνουν με το ξύσιμο το τρίβουν με τρίφτη και το διυλίζουν συνέχεια· αυτό που μένει στο τέλος είναι ο λευκός μόλυβδος» [21].

Στη φύση απαντάται ως το ορυκτό κερουσίτης, (λατ. Cerusa) [22], όμως ως τεχνητή χρωστική φαίνεται να χρησιμοποιήθηκε εκτενέστερα από ότι το ορυκτό. Οι ιδιότητές της είναι εκείνες που διατήρησαν τη χρήση της έως τον 19^ο αιώνα. Πυκνότητα, αδιαφάνεια, απαστρέπτουσα λευκότητα, υψηλή ικανότητα επικάλυψης και ανθεκτικότητα είναι μερικές από αυτές.

Ως μειονεκτήματα της χρωστικής θεωρούνται η τοξικότητά της και η δυναμική αλλοίωσή της υπό συνθήκες. Η μετατροπή της σε θειούχο μόλυβδο ή οξειδίο του μολύβδου φαίνεται ότι ευνοείται σε περιβάλλοντα με αλκαλικό pH και υψηλή υγρασία, αν και ο μηχανισμός μετατροπής του μολύβδου δεν έχει διερευνηθεί πλήρως. Για την αποφυγή του μαυρίσματος της χρωστικής από την επαφή της με τον αέρα εφαρμοζόταν στο ζωγραφικό στρώμα μαζί με οργανικά συνδετικά μέσα [17]. Το λευκό του μολύβδου χρησιμοποιήθηκε και σε συνδυασμό με άλλες χρωστικές για να διαφοροποιήσει τον χρωματικό τόνο τους.

Λευκό των οστών

Το λευκό των οστών, φωσφορικό ασβέστιο, είναι χρωστική οργανικής προέλευσης [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]. Παράγεται με την καύση και ακολούθως τη σύνθλιψη οστών, έως ότου μετατραπούν σε σκόνη χρώματος λευκού-γκριζωπού [17]. Η ικανότητα επικάλυψής του ήταν χαμηλή συγκριτικά με το λευκό του μολύβδου και υστερεί ως προς την ένταση. Η χρήση της χρωστικής δεν αναφέρεται στις αρχαίες πηγές, αλλά έως τώρα έχει ανιχνευθεί μόνο στον θρόνο του Τάφου της Ευρυδίκης (340π.Χ) [20].

3.2.1. Μαύρες χρωστικές

Οι μαύρες χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αρχαιότητα εμπίπτουν σε δύο κατηγορίες: ορυκτής προέλευσης, κυρίως πυρολουσίτης (ορυκτό του μαγγανίου), και γραφίτης (ορυκτή πολυμορφική μορφή του άνθρακα), και οργανικής προέλευσης, άμορφος άνθρακας [23].

Οξειδία του Μαγγανίου



Εικ. 3.6 Βοτρυοειδή συσσωματώματα πυρολουσίτη. Μήλος.

(Photo: Βασίλης Μέλφος. http://www.geo.auth.gr/106/4_oxides/pyrolusite.htm)

Τα οξειδία του μαγγανίου (Mn) εμφανίζονται με διαφορετικές ορυκτολογικές μορφές στην επιφάνεια της γης, ενώ αυτές διακρίνονται σύμφωνα με τη χημική τους σύσταση, το βαθμό οξείδωσης του μαγγανίου (II, III, IV) και την κρυσταλλική δομή τους. Οι ενώσεις του Mn έχουν ταυτοποιηθεί ως προϊστορικές χρωστικές (σπήλαιο Lascaux στη Γαλλία [24]) με σημαντικότερη τον πυρολουσίτη, ο οποίος καλείται και μαύρο του μαγγανίου και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως μαύρη χρωστική. Κύριες πηγές εξόρυξης στην Ελλάδα είναι το Λαύριο, η Θάσος, η Κίμωλος και η Μήλος [23].

Γραφίτης

Ο γραφίτης είναι μία εκ των δύο αλλοτροπικών μορφών του στοιχειακού άνθρακα, που απαντάται στη φύση ως ορυκτό και εφαρμόστηκε είτε ως επίχρισμα μαύρου χρώματος είτε για τη χάραξη των περιγραμμάτων του πρότυπου σχεδίου. Ο χρωματισμός του ορυκτού μεταβάλλεται από μαύρος έως σκούρος γκρι [23].

Μαύρο του άνθρακα

Το μαύρο του άνθρακα προκύπτει από την ατελή καύση οργανικών ενώσεων (π.χ. ξύλων, οστών κ.ά.) [25]. Αποτελούσε την κυριότερη μαύρη χρωστική των αρχαίων χρόνων ήδη από την Προϊστορική εποχή. Ανάλογα με το είδος της οργανικής ύλης που απανθρακωνόταν, το μαύρο του άνθρακα ονομαζόταν αντίστοιχα:

ivory/bone black (από καύση ελεφαντοστού/οστού), vine/charcoal black (από καύση κλημάτων, ξύλου ή άλλων φυτικών υλικών) και lamp black (αιθάλη που έχει συλλεχθεί από τα τοιχώματα του κλιβάνου αφού έχουν απανθρακωθεί ρετσίνι και πίσσα ή ρητίνη) [24].

Ο ρόλος του άνθρακα σε ζωγραφικά έργα ήταν διευρυμένος καθώς χρησιμοποιήθηκε όχι μόνο ως «αυτόνομη» χρωστική, αλλά και ως υλικό με το οποίο διαφοροποιούνταν οι χρωματικοί τόνοι άλλων χρωστικών. Επιπλέον, το μαύρο του άνθρακα έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στα σχέδια ζωγραφικών έργων [25].

3.2.3 Κόκκινες χρωστικές

Οι κόκκινες χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αρχαιότητα προέρχονταν κυρίως από οξείδια του σιδήρου (κόκκινη ώχρα), οξείδιο του μολύβδου (κόκκινο του μολύβδου/μίνιο), και θειούχες ενώσεις του υδραργύρου (κιννάβαρι) και του αρσενικού (κόκκινη σανδαράχη). Εκτός από τις ανόργανες αυτές χρωστικές, χρησιμοποιήθηκαν και οργανικές χρωστικές, όπως το ερυθρόδανο (ριζάρι), η κογγυλιακή πορφύρα, και η λάκκα.

Οξείδια του σιδήρου

Τα οξείδια του σιδήρου (γεώδεις χρωστικές) είναι μία σημαντική κατηγορία που μελετάται διακριτά και δεν την εντάσσουμε στη χρωματική διαφοροποίηση [25]. Τα οξείδια του σιδήρου (άνυδρα ή ένυδρα) είναι ιδιαίτερα διαδεδομένα στη φύση. Από τα οξείδια αυτά προκύπτουν γεώδεις χρωστικές (earth pigments), οι κυριότερες κατηγορίες των οποίων είναι οι ώχρες, οι σιέννες και οι όμπρες. Ανάλογα με τη σύσταση, η χρωματική απόχρωση των παραπάνω κυμαίνεται και μπορεί να είναι κίτρινη, κόκκινη και καφέ. Οι γεώδεις χρωστικές έχουν χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο ήδη από την Παλαιολιθική εποχή (σπήλαιο Altamira 35.600 χρόνια πριν από σήμερα [25] και σπήλαιο Lascaux 20.000 χρόνια πριν από σήμερα [24]). Πληροφορίες για τις γεώδεις χρωστικές αντλούμε από τους αρχαίους συγγραφείς. Συγκεκριμένα, ο Θεόφραστος [21] μας πληροφορεί ότι : «γενικά στα μεταλλεία υπάρχουν πολλές και διάφορες ποικιλίες τέτοιων ειδών γης, από τις οποίες ορισμένες είναι από χώμα, όπως η ώχρα (κίτρινη ώχρα) και η μίλτος (κόκκινη ώχρα)».

Κόκκινη ώχρα/αιματίτης



Εικ. 3.7 Αιματίτης.

(Photo: Τριαντάφυλλος Σολδάτος. http://www.geo.auth.gr/106/4_oxides/h_ematite.htm)

Η κόκκινη ώχρα είναι τριοξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3). Στη φύση απαντάται ως το ορυκτό αιματίτης. Το χρώμα του ποικίλει από χαλυβδότεφρο (σε κρυστάλλους) και από καστανοκόκκινο μέχρι μαύρο. Η γραμμή κόνεως του είναι κερασόχρωμη, καστανοκόκκινη [19]. Το εξορυσσόμενο ορυκτό δεν περιέχει εξ ολοκλήρου αιματίτη, αλλά σε ποσοστό 60 – 90%, ενώ το υπόλοιπο είναι πυριτικά άλατα, οξείδιο του πυριτίου και αργιλοπυριτικά ορυκτά [23].

Ταυτίζεται με τη μίλτο των αρχαίων συγγραφέων [21] (λατ. rubric [22]). Σύμφωνα με τον Διοσκουρίδη, τον αιματίτη «οι Ρωμαίοι τον αποκαλούν ‘αιματίστα’ και ονομάζεται έτσι από την ομοιότητα ως προς το χρώμα· γιατί αν ξυστεί πάνω σε ακόνι βγάζει χυμό σαν αίμα» [26]. Η καλύτερη μίλτος προερχόταν από την Κέα, ενώ υπήρχαν και εκείνες από τη Λήμνο και τη Σινώπη [21]. Ο Πλίνιος, εκτός από τη Σινώπη και τη Λήμνο, αναφέρει και άλλες πηγές μίλτου, όπως αυτές στην Αίγυπτο, τις Βαlearίδες νήσους, την Αφρική και την Καππαδοκία, ενώ χαρακτηριστικά αναφέρει πως χρησιμοποιούσαν τη λημνία μίλτο σαν υπόστρωμα πάνω από το οποίο περνούσαν κιννάβαρι ή ακόμη και για να νοθεύουν το κιννάβαρι [22]. Η κόκκινη ώχρα μπορούσε να παραχθεί και τεχνητά, μετά από διαδικασία καύσης της κίτρινης ώχρας [21].

Κιννάβαρι/βερμιγιόν

Το κιννάβαρι προέρχεται από το ορυκτό κινναβαρίτης. Πρόκειται για θειούχο υδράργυρο (HgS), με χρώμα ζωηρό κόκκινο έως καστανοκόκκινο και γραμμή κόνεως ζωηρή κόκκινη [19]. Το όνομα κιννάβαρι προέρχεται από την περσική λέξη *zinjifrah* και το όνομα vermilion/vermillion από το λατινικό *vermes* [24]. Ο όρος vermilion αναφέρεται στην ίδιας σύστασης τεχνητή χρωστική [17].

Ο Θεόφραστος μας πληροφορεί πως υπάρχει κιννάβαρι φυσικό και τεχνητό. «Φυσικό είναι της Ιβηρίας, πολύ σκληρό και πετρώδες, και της Κολχίδας», ενώ «το τεχνητό γίνεται σε ένα μόνο τόπο, λίγο πάνω από την Έφεσο, στους Κιλβιανούς». Το τεχνητό κιννάβαρι του Θεόφραστου αποτελεί προϊόν διαδοχικών λειοτριβήσεων και πλύσεων του ορυκτού και μάλιστα αναφέρει ότι το απόπλυμα αυτής της διαδικασίας το χρησιμοποιούσαν για να βάψουν τους τοίχους [21].

Το κιννάβαρι είναι γνωστό στην Κίνα από το 2000 π.Χ. και στην Ελλάδα από τον 6ο αι. π.Χ.· έχει ανιχνευθεί στα πόρινα γλυπτά της Ακρόπολης και στον δεύτερο βασιλικό τάφο της Βεργίνας (4ος π.Χ. αι.) στην τοιχογραφία της ζωφόρου [21].

Το κιννάβαρι υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να αλλοιωθεί και να μετατραπεί σε μετακιννάβαρι, μαύρου χρώματος. Για να αποφευχθεί αυτή η μετατροπή, ο Βιτρούβιος και ο Πλίνιος συνιστούν τη χρήση του κιννάβαρι σε εσωτερικούς χώρους, ενώ αναφέρονται στη δημιουργία προστατευτικού επιστρώματος, με τη διαδικασία της γάνωσης, των εξωτερικών χώρων που είχαν χρωματιστεί με τη χρωστική [23]. Επιπλέον εξαιτίας του υψηλού κόστους της χρωστικής ήταν σύνηθες να αναμειγνύεται με άλλες κόκκινες χρωστικές, όπως ερυθρές γαίες [17].

Σανδαράχη ερυθρή/realgar



Εικ. 3.8Κόκκινη σανδαράχη, Lake County, Oregon, Η.Π.Α.

(Photo: Lou Perloff, The Photo-Atlas of Minerals. http://www.geo.auth.gr/106/2_sulfides/realgar.htm)

Η σανδαράχη είναι θειούχο ορυκτό του αρσενικού (As_4S_4). Το χρώμα της είναι κόκκινο (της αυγής), πορτοκαλοκόκκινο έως πορτοκαλοκίτρινο και η γραμμή κόνεως της κόκκινη έως πορτοκαλοκόκκινη [19]. Το όνομά της προέρχεται από το αρχαίο «σανδαράκη», το οποίο θεωρείται δάνειο από κάποια ανατολική γλώσσα, ενώ ο αγγλικός όρος προέρχεται από την αραβική φράση «tahj al ghar», που σημαίνει «η σκόνη του ορυχείου». Μερικές φορές αναφέρεται και ως «αρσενολίτης» [27].

Ο Βιτρούβιος τοποθετεί την εξόρυξη της σανδαράχης σε πολλά μέρη, αλλά η καλύτερη βρισκόταν στον Πόντο, σε ορυχεία κοντά στον ποταμό Ύπανι, το σημερινό

Βουγ που ρέει κοντά στο Δνείπερο [23].

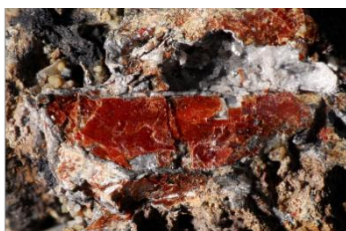
Παρά το ότι κατά τον Διοσκουρίδη έπρεπε να «προτιμάται η σανδαράχη που είναι κατακόκκινη, άθραυστη, λαμπερή και καθαρή, που το χρώμα της μοιάζει με κιννάβαρι» [28], εντούτοις η χρήση της στη ζωγραφική ήταν περιορισμένη [20]. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται, κυρίως, στην παρουσία του δηλητηριώδους αρσενικού, όπως και στο γεγονός πως αλλοιώνεται όταν εκτίθεται για μεγάλο χρονικό διάστημα στο φως. Τότε μετατρέπεται σε παρασανδαράχη, ένα ακόμη θειούχο ορυκτό του αρσενικού, με κίτρινο-πορτοκαλοκίτρινο χρώμα [24][29].

Ερυθρό του μολύβδου/μίνιο/red lead/minium

Το ερυθρό του μολύβδου είναι οξείδιο του μολύβδου (Pb_3O_4). Αποτελεί τεχνητή χρωστική καθώς παράγεται με την καύση του λευκού του μολύβδου (ψιμύθιο), κατά τον Πλίνιο [22], ή με την οξείδωση του μολύβδου ή του λιθάργυρου περίπου στους $480C^\circ$ [24].

Έχει έντονο πορτοκαλέρυθρο χρώμα και υψηλή καλυπτική ικανότητα. Βασικό της μειονέκτημα αποτελεί η σταδιακή αλλοίωσή της και η μετατροπή της σε καφέ ή σκούρο καφέ χρώμα, σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας, φωτός και διοξειδίου του άνθρακα [17].

Λιθάργυρος



Εικ. 3.9 Λιθάργυρος

(Thorikos Bay slag locality, Lavrion District, Attikí Prefecture, Greece

Photo:Fritz Schreiber <https://www.mindat.org/min-2466.html>)

Ο λιθάργυρος είναι ορυκτό μονοξείδιο του μολύβδου (PbO). Στη φύση απαντάται ερυθρός, πορτοκαλέρυθρος και κίτρινος. Η γραμμή κόνεώς του είναι ερυθρή. Ο Διοσκουρίδης μας πληροφορεί ότι «άλλοι τον αποκαλούν “μάρτικ”· άλλος δημιουργείται από την άμμο του μολύβδου, αν λιώσει σε καμίνι μέχρι να πυρωθεί πλήρως, άλλος από ασήμι και άλλος από μόλυβδο· παράγεται στην Αττική, στην Ινδία, στη Σικελία και την Ισπανία» [26].

Οργανικές κόκκινες χρωστικές

i) Φυτικές

Ερυθρόδανο/ριζάρι/madder



Εικ. 3.10 Το περίφημο ριζάρι (ερυθρόδανο το βαφικό) και η τεχνολογία του. Ελπίδα Χριστοφορίδου, Σταύρος Πρωτοπαπός και άλλοι, Αρχαιολογία και Τέχνες 99, 2006, σελ. 114 (<http://www.archaiologia.gr/wp-content/uploads/2011/07/99-15.pdf>)

Το ερυθρόδανο αποτελεί μία οργανική χρωστική ροδαλού χρώματος η οποία εξάγεται από τη ρίζα του φυτού ριζάρι. Δύο είδη του φυτού απαντώνται στον ελληνικό χώρο το κοινό ριζάρι (*Rubia tinctorum* L.) και το άγριο ριζάρι (*Rubia peregrina* L.). Κύριο συστατικό του ριζαριού είναι η πουρπουρίνη, η αλιζαρίνη, η πορφυρίνη και άλλες χρωμοφόρες ενώσεις στις οποίες οφείλεται το χαρακτηριστικό του χρώμα. Το κοινό ριζάρι περιέχει σε μεγάλο ποσοστό αλιζαρίνη σε σχέση με την πουρπουρίνη, ενώ στο άγριο ριζάρι η ποσότητα της αλιζαρίνης είναι ελάχιστη [30]. Αποτελεί μία από τις πιο σπουδαίες οργανικές χρωστικές στον ελληνικό χώρο λόγω της ευρείας παρουσίας του φυτού στην ελληνική χλωρίδα και του μικρού κόστους της.

Η χρήση του ερυθρόδανου, που προήλθε από την άγρια ποικιλία του φυτού, έχει ταυτοποιηθεί στον κιβωτιόσημο Τάφο II της Αίνειας, τη μαρμάρινη λεκανίδα με παράσταση Νηρηίδων από την Κάτω Ιταλία [20] καθώς και σε ελληνιστικά ειδώλια και πτηνόσημο ρωμαϊκό αγγείο από τη Θεσσαλονίκη [31].

ii) Ζωικές

Κοχυλιακή πορφύρα/Tyrian purple

Η πορφύρα είναι πορφυρή βαφή/χρωστική, ζωικής προέλευσης, παραγόμενη από το κοχύλι πορφύρας. Τρία είδη πορφύρας απαντώνται στη Μεσόγειο κατά σειρά εύρεσης των οστράκων τους: *Hexaplex trunculus* L. (*Murex trunculus*), *Bolinus brandaris* L. (*Murex brandaris*) και *Stramonita haemastoma* (*Thais haemastoma*). Η

παραγωγή και χρήση της πορφύρας ξεκίνησε στα νησιά του Αιγαίου (Μινωίτες) ήδη από τον 18ο-17ο αι. π.Χ., και η σχετική τεχνογνωσία μεταφέρθηκε στην Τύρο, όπου έχει βρεθεί μεγάλος αριθμός πορφυροβαφείων [30].

Για την παραγωγή της χρωστικής ήταν απαραίτητη η επεξεργασία μεγάλης ποσότητας οστρέων πορφύρας, καθιστώντας την έτσι μία δαπανηρή χρωστική, η οποία προοριζόταν κυρίως για βαφή ενδυμάτων. Για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική, η πορφύρα έπρεπε να ενωθεί με κάποια λευκή γεώδη βάση, ώστε να σχηματιστεί μια λάκκα [20].

Η πορφύρα έχει ταυτοποιηθεί σε σπαράγματα τοιχογραφιών του 17ου αι. π. Χ. από το Ακρωτήρι Θήρας, σε πορφυρή χρωστική που βρέθηκε στη Ρόδο [32], στη Μακεδονία, σε ύφασμα στη χρυσή λάρνακα του Φιλίππου Β' [30], αλλά και στον ζωγραφικό διάκοσμο μακεδονικών τάφων, όπως στον τάφο III Αγίου Αθανασίου (325 π.Χ. – 300 π.Χ.), τον τάφο των Ανθεμίων στα Λευκάδια (τέλη 4ου – αρχές 3ου π.Χ.) και σε κιβωτιόσχημο τάφο στην Πέλλα (τέλη 4ου-αρχές 3ου αι. π.Χ.) [20].

3.2.4 Κίτρινες χρωστικές

Οι κίτρινες χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αρχαιότητα προέρχονταν κυρίως από οξείδια του σιδήρου (κίτρινη ώχρα), του αρσενικού (κίτρινη σανδαράχη) και του μολύβδου (κίτρινο του μολύβδου, κίτρινο της Νάπολης).

Κίτρινη ώχρα/yellow ochre

Η κίτρινη ώχρα είναι ένυδρο οξείδιο του σιδήρου ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ανήκει στις γεώδεις χρωστικές. Στη φύση απαντάται ως τα ορυκτά γκαιτίτης και λειμωνίτης με χρώματα σε διάφορες αποχρώσεις του καστανού μέχρι μαύρο, ωχροκίτρινο, καστανοκίτρινο. Η γραμμή κόνεως που προκύπτει είναι σε διάφορες αποχρώσεις του καστανού και κίτρινου [19].

Η κίτρινη ώχρα, όπως και η ερυθρή, είναι από τις αρχαιότερες χρωστικές που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος (έχει βρεθεί στο σπήλαιο Lascaux. [25]). Η Αττική ώχρα θεωρείται ο καλύτερος τύπος κίτρινης ώχρας. Αναφέρεται από τον Πλίνιο ως ένα από τα βασικά χρώματα της τετραχρωμίας.

Έχει χρησιμοποιηθεί και εντοπιστεί ως αμιγής χρωστική προσδίδοντας έγχρωμο καλυπτικό στρώμα, αλλά και ως δευτερεύουσα χρωστική ουσία για ανάμειξη με άλλες χρωστικές (ερυθρές και πράσινες) ώστε να προκύψουν τόνοι που ποικίλουν από ανοιχτό κίτρινο έως σκούρο καστανοπράσινο ή καστανέρυθρο. Αποτελεί δε την κύρια χρωστική προσομοίωσης του χρυσού χρώματος [17].

Σανδαράχη κίτρινη/orpiment



Εικ. 3.11 Κίτρινη σανδαράχη.

(Photo: Greene Gallery Mineral Collection, University of Wisconsin, Milwaukee.

http://www.geo.auth.gr/106/2_sulfides/orpiment.htm)

Η κίτρινη σανδαράχη είναι θειούχο αρσενικό (As_2S_3). Στη φύση απαντάται ως ορυκτό με χρώμα λεμονοκίτρινο έως πορτοκαλοκίτρινο ή καστανοκίτρινο. Η γραμμική κόνεώς της είναι ανοιχτοκίτρινη [19].

Ο Θεόφραστος την αναφέρει ως «αρρενικό» [21] και ο Πλίνιος ως «auripigmentum». Στη φύση σχεδόν πάντοτε βρίσκεται μαζί με την ερυθρή σανδαράχη. Πηγή προέλευσης στην αρχαιότητα φαίνεται ότι ήταν μόνο η Μικρά Ασία. Έχει βρεθεί σε αιγυπτιακές τοιχογραφίες ήδη από τη 18η Δυναστεία (πριν το 1200 π.Χ.) [22].

Πρόκειται για δηλητηριώδη ουσία που έχει την ιδιότητα να αντιδρά σε άλλες χρωστικές [20]. Έχει παρατηρηθεί μεταβολή στο χρώμα της κίτρινης σανδαράχης, όταν εκτεθεί σε όζον απουσία φωτός, γιατί μετατρέπεται σε τριοξείδιο του αρσενικού. Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματά της είναι η αδυναμία χρήσης της για την αλλαγή των πράσινων και λευκών χρωμάτων (λευκό του μολύβδου και χαλκοσκουριά), εξαιτίας της προσβολής του μολύβδου και του χαλκού από το θείο που περιέχεται σε αυτήν [17].

Παρασανδαράχη/pararealgar



Εικ. 3.12 Παρασανδαράχη

([Soterraña Mine, Pola de Lena, Asturias, Spain](#), photo:Antonio Borrelli)

Η παρασανδαράχη είναι επίσης θειούχο αρσενικό, με χημικό τύπο (As_4S_4). Στη φύση απαντάται ως ορυκτό με χρώμα ανοιχτό κίτρινο έως πορτοκαλοκάστανο. Η γραμμή κόνεώς της είναι ανοιχτού κίτρινου χρώματος [33].

Η παρασανδαράχη αποτελεί προϊόν μετατροπής της ερυθρής σανδαράχης, όταν η τελευταία εκτεθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα στο φως. Η χρήση της ως χρωστικής είναι ακόμη υπό έρευνα καθώς δεν είναι σαφές αν χρησιμοποιήθηκε ως αμιγής χρωστική ή αν ανιχνεύεται μόνο ως προϊόν μετατροπής της ερυθρής σανδαράχης [24][29].

Αντιμονικός Μόλυβδος/Κίτρινο της Νάπολης/Naples yellow

Πρόκειται για αντιμονικό μόλυβδο με χημικό τύπο ($Pb_2Sb_2O_7$). Είναι μία από τις πιο πρώιμες τεχνητές χρωστικές. Βασικά πλεονεκτήματά της είναι η καλή επικαλυπτική ικανότητα και η χημική σταθερότητα. Η πρώτη καταγεγραμμένη χρήση του ονόματος Naples yellow για τη συγκεκριμένη χρωστική ήταν στην αγγλική γλώσσα το 1738 [34].

Χρησιμοποιήθηκε στην αρχαία Αίγυπτο για τον χρωματισμό του γυαλιού κατά την 18η Δυναστεία. Το κίτρινο της Νάπολης έχει βρεθεί ως χρωστική σε περιοχές της Μεσοποταμίας, όπως το Tellal-Rimah και το Nuzi. Έχει επίσης ανιχνευτεί σε γάνωμα κεραμικών αγγείων στη Μεσοποταμία, Ασσυρία και Βαβυλωνία. Οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν αντιμονικές ενώσεις και ως χρωστικές και ως υλικό για να επιτύχουν αδιαφάνεια [24].

Κασσιτερικός Μόλυβδος/Lead tin yellow Type I

Το κίτρινο του μολύβδου είναι κασσιτερικός μόλυβδος με χημικό τύπο Pb_2SnO_4 . Η γνώση των αρχαίων σχετικά με το μόλυβδο και τις ενώσεις του μας είναι ήδη γνωστή (λευκό του μολύβδου, μίνιο, κίτρινο της Νάπολης).

Το είδος αυτό της κίτρινης χρωστικής, θεωρείται ως μία χρωστική πολύ μεταγενέστερη από την εποχή που μελετάμε. Η εφεύρεσή της τοποθετείται στον 13ο μ.Χ. αιώνα και η χρήση της φτάνει έως τον 18ο αιώνα μ.Χ.

Σύμφωνα με έρευνα του 2009, ο κασσιτερικός μόλυβδος ανιχνεύθηκε στην ομάδα των «Red shroud mummies» (οι μούμιες με το κόκκινο σάβανο). Η ομάδα αποτελείται από 12 μούμιες της πρώιμης Ρωμαϊκής περιόδου από την Αίγυπτο (31 π.Χ. έως τον 1ο αιώνα μ.Χ) και ονομάστηκαν έτσι γιατί είναι ολόβαφες με κόκκινο του μολύβδου. Οι αναλύσεις που έγιναν στις 7 μούμιες ήταν συνδυασμός της φασματοσκοπίας μ Raman και φασματομετρίας μάζας (ICP–TOFMS) και ανιχνεύθηκε η συνύπαρξη του κασσιτερικού μολύβδου με το κόκκινο του μολύβδου. Η παρουσία του κίτρινου του μολύβδου αποτελεί, σύμφωνα με τους ερευνητές, παραπροϊόν της παραγωγής του μίνιου από τον λιθάργυρο [35].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει μία νεότερη έρευνα η οποία πραγματοποιήθηκε σε πλήινες πινακίδες σφηνοειδούς γραφής από τη Μεσοποταμία της 3ης χιλιετίας π.Χ., με σκοπό την ταυτοποίηση των χρωστικών που είχαν χρησιμοποιηθεί σε αυτές. Η ανίχνευση των χρωστικών έγινε με φασματοσκοπία μ Raman. Οι κίτρινες χρωστικές που ταυτοποιήθηκαν ήταν ο κροκοΐτης/κίτρινο του χρωμίου (PbCrO_4) και ο κασσιτερικός μόλυβδος (Pb_2SnO_4) [36].

Βερβερίνη/ berberine

Πρόκειται για άλας τεταρτοταγούς αμμωνίου πρωτοβερβερίνης με χημικό τύπο $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NO}_4$, το οποίο εξάγεται από το φυτό *Berberis*. Τα πιο γνωστά είδη του φυτού είναι η *Berberis vulgaris* (Βέρβερις η κοινή), *Berberis cretica* (Βέρβερις η κρητική) και η *Berberis thunbergii*. Ο φλοιός της ρίζας περιέχει αλκαλοειδή τα οποία σε συνδυασμό με κάποια θειική ένωση ή χλωριούχο ανιόν παράγουν μία έντονη κίτρινη χρωστική. Η βερβερίνη χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως βαφή υφασμάτων [37][38].

3.2.5 Μπλε χρωστικές

Οι κυριότερες μπλε, κυανές, χρωστικές στην αρχαιότητα ήταν τρεις: ο αζουρίτης, ο λαζουρίτης και το μπλε της Αιγύπτου. Πρόκειται για ανόργανες χρωστικές, οι οποίες απαντώνται στη φύση ως ορυκτά εκτός από το μπλε της Αιγύπτου, που αποτελεί την πρώτη τεχνητή χρωστική.

Αζουρίτης/Azurite



Εικ. 3.13 Αζουρίτης με μαλαχίτη, από το Λαύριο

(<http://www.nhmc.uoc.gr/el/museum/photo-archive/selection/images/nhmc.image.69118>)

Ο αζουρίτης είναι βασικός ανθρακικός χαλκός με χημικό τύπο $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Αποτελεί μία πολύ σημαντική μπλε χρωστική της αρχαιότητας. Απαντάται στη φύση ως ορυκτό του χαλκού, ουρανόχρωμος από σκούρο έως ανοιχτό κυανό. Η γραμμή κόνεώς του είναι ανοιχτή κυανή. Το όνομά του προέρχεται από την περσική λέξη *lazward*, *lazhuward* ή *lazaward*: κυανός [19]

Κύριες πηγές του αζουρίτη ήταν η Κύπρος, το Λαύριο, η Αρμενία, η Ιταλία και η Ισπανία [17]. Ο αζουρίτης βρίσκεται συνήθως με άλλα (οξειδωμένα ή όχι) ορυκτά του χαλκού, καθώς και με αυτοφυή χαλκό. Ιδιαίτερα συχνά απαντάται μαζί με μαλαχίτη [39].

Η χρωστική χάνει τη χρωματική της ισχύ εάν κονιορτοποιηθεί υπερβολικά, γι' αυτό και έπρεπε να εφαρμοστεί σχετικά τραχιά, πρακτική που είχε ως συνέπεια την ενδεχόμενη ελαττωματική της πρόσφυση στο ζωγραφικό υπόστρωμα [20]. Με την πάροδο του χρόνου και παρουσία υγρασίας, ο αζουρίτης αλλοιώνεται προς μία πράσινη χρωστική, πιθανότατα μαλαχίτη [πράσινη χρωστική, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] με αποτέλεσμα το μπλε χρώμα σταδιακά να «πρασινίζει» [25]. Οι δύο παραπάνω παράγοντες ίσως οδήγησαν στον περιορισμό της χρήσης του και την σταδιακή επικράτηση του αιγυπτιακού μπλε [20].

Λαζουρίτης/LapisLazouli/Ultramarine



Εικ. 3.14 Lapis lazuli, Badakhshan Province, Αφγανιστάν

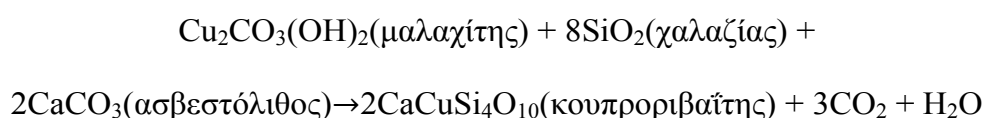
(Photo: MartinsdaPedra. http://www.geo.auth.gr/106/8_silicates/tecto/sodalite.htm)

Το lapis lazuli είναι θειούχο αργολοπυριτικό νάτριο και ανήκει στην ομάδα

των ζεόλιθων-πετρωμάτων, με χημικό τύπο $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ με ιδιαίτερα χαρακτηριστικό κυανό χρώμα [17]. Το lapis lazuli αποτελείται κυρίως από λαζουρίτη και φέρει ως προσμείξεις και άλλα πετρώματα (ασβεστίτης κ.λπ). Είναι γνωστή χρωστική από τα πανάρχαια χρόνια. Η κύρια πηγή του ήταν το σημερινό Αφγανιστάν, η περιοχή Badakhshan, που αποτελεί και σήμερα την κύρια πηγή λαζουρίτη, υψηλής ποιότητας. Το lapis lazuli ήταν μία ακριβή χρωστική. Βρέθηκε στη διάσημη νεκρική προσωπίδα του Τουταγχαμόν (1341-1323 π.Χ.), στην οποία το περίγραμμα των ματιών και τα φρύδια αποδίδονται με lapis lazuli [25].

Αιγυπτιακό μπλε

Πρόκειται για την αρχαιότερη γνωστή τεχνητή χρωστική ουσία που παρασκεύασε ο άνθρωπος. Η διαδικασία παρασκευής περιλαμβάνει τη θερμική επεξεργασία (800-1000°C) μεταλλεύματος χαλκού (πηγή του Cu), άμμου (πηγή του Si) και ασβεστίτη (πηγή του Ca):



Το μπλε της Αιγύπτου ήταν μία ιδιαίτερα διαδεδομένη χρωστική στη Μεσόγειο ήδη από την 3η χιλιετία π.Χ. όταν τεκμηριώνεται η χρήση της στην Αίγυπτο. Έχει ανιχνευθεί σε αιγυπτιακούς και σε μινωικούς τάφους [20], ως χρωστική στη Μεσοποταμία, σε Ετρουσκικές τοιχογραφίες [24], σε τοιχογραφίες και άλλα ευρήματα Μακεδονικών τάφων και σε νωπογραφίες της Πομπηίας.

Μία σημαντική ιδιότητα της χρωστικής είναι ότι αυτή φθορίζει έντονα, καθώς εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία και απορροφά ορατή ακτινοβολία. Η εκπεμπόμενη υπέρυθρη ακτινοβολία είναι εξαιρετικά ισχυρή, αλλά προφανώς δεν είναι ορατή από το ανθρώπινο μάτι. Μπορεί όμως να καταγραφεί από κατάλληλο ανιχνευτή στον οποίο η εκπεμπόμενη ακτινοβολία καταγράφεται ως λευκή έντονη λάμψη.

Αξιοποιώντας αυτόν τον χαρακτηριστικό φθορισμό, οι ερευνητές του Βρετανικού Μουσείου κατάφεραν να ανιχνεύσουν το μπλε της Αιγύπτου στα μάτια της κεφαλής αγάλματος από το Ναό της Αρτέμιδος που βρισκόταν στην Έφεσο και επιπλέον, πρόσφατα, στα γλυπτά του Παρθενώνα [25].

3.2.6 Πράσινες χρωστικές

Μαλαχίτης

Πρόκειται για βασικό ανθρακικό χαλκό με χημικό τύπο $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Απαντάται στη φύση ως ορυκτό χρώματος πράσινου, λαμπρού πράσινου, σκούρου πράσινου, μαυροπράσινου. Η γραμμή κόνεώς του είναι ανοιχτή πράσινη. Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη *μαλάχη*, *μολόχη* = *μολόχα* λόγω του πράσινου χρώματός του. Συνώνυμα ήταν τα *χρυσόκολλα* (Θεόφραστος, Διοσκουρίδης), *ψευδής σμάραγδος* (Θεόφραστος), *μολοχίτης* (Πλίνιος) [19].

Ο μαλαχίτης είναι μία από τις αρχαιότερες, γνωστές πράσινες χρωστικές. Έχει εντοπιστεί σε τοιχογραφίες και σε επιζωγραφίσεις μαρμάρινων γλυπτών της κλασικής και Ελληνιστικής περιόδου [17]. Συνιστά προϊόν αλλοίωσης του αζουρίτη υπό συνθήκες υγρασίας, και ως εκ τούτου η ανίχνευσή του μπορεί να υποδηλώνει την παρουσία αζουρίτη ο οποίος έχει μετατραπεί σε μαλαχίτη.

Verdigris (χαλκοσκουριά)

Πρόκειται για βασικό οξικό χαλκό με χημικό τύπο $\text{Cu}(\text{Cu}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ και κυανοπράσινο χρώμα. Αποτελεί τον τεχνητό μαλαχίτη της αρχαιότητας. Η διαδικασία παρασκευής του προϋποθέτει την έκθεση είτε μεταλλικού χαλκού είτε ορυκτού του χαλκού σε ξίδι για μερικές βδομάδες σε συνδυασμό με επαρκή ποσότητα αέρα, ώστε να παραχθεί ένα πράσινο στερεό, ο βασικός οξικός χαλκός [23]. Η χρωστική verdigris αναφέρεται στις αρχαίες πηγές (ελληνικές και ρωμαϊκές), ωστόσο δεν έχει ανιχνευθεί με βεβαιότητα σε αρχαία έργα [17].

Πράσινη γη/terre verte

Η Πράσινη γη αποτελείται κυρίως από τα ορυκτά σελαδονίτη και γλαυκονίτη που είναι αργιλοπυριτικά άλατα που περιέχουν σίδηρο και κάλιο. Ο χημικός της τύπος είναι $(\text{K},\text{Na})(\text{Fe}^{\text{III}},\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si},\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Ουσιαστικά πρόκειται για υδροπυριτική ένωση σιδήρου, αργιλίου, μαγνησίου και καλίου [25]. Έχει ανιχνευθεί στην Οικία των κονιαμάτων στην Πέλλα, σε αρκετές ρωμαϊκές τοιχογραφίες καθώς και ως χρωστική ύλη στη Δήλο [23].

Τέλος θα αναφερθούμε στη Λάκκα

Λάκκα: lac dye και lake

Ο όρος λάκκα χρησιμοποιείται για να περιγράψει δύο κατηγορίες χρωστικών. Ο διαχωρισμός τους είναι πιο σαφής στην ξένη ορολογία καθώς στην ελληνική η ίδια λέξη χρησιμοποιείται για να περιγράψει και τις δύο.

Lac Dye

Η λάκκα είναι κόκκινη βαφή/χρωστική, ζωικής προέλευσης, βαφή πρόστυψης, και τα συστατικά της ανήκουν στην κατηγορία των ανθρακινονών. Η λάκκα περιέχεται στις ρητινώδεις εκκρίσεις του εντόμου *Kerria lacca*. Είναι γηγενής στην Ασία και κυρίως στην ευρύτερη περιοχή της Ινδίας, ενώ εισαγόταν στην Ευρωπαϊκή ήπειρο και την Αίγυπτο από αρχαιοτάτων χρόνων.

Τα κύρια συστατικά της λάκκας είναι τα λακκαϊκά οξέα A και B, ενώ σε μικρότερες ποσότητες περιέχει και τα λακκαϊκά οξέα C, D (το οξύ D είναι ουσιαστικά το φλαβοκερμεσικό οξύ το οποίο περιέχεται στην κογχινίλη και στον κόκκο) και E [30].

Η λέξη lac προέρχεται από τη Σανσκριτική λέξη *lākshā'* (लक्ष्ण), η οποία σημαίνει τον αριθμό 100.000. Η λέξη αναφερόταν και στο έντομο αλλά και στην άλικη ρητινώδη έκκριση που αυτό παρήγε. Χρησιμοποιήθηκε κυρίως για βαφή υφασμάτων, ξύλου και ως καλλυντικό [40].

Lake

Η λάκκα (lake) είναι χρωστική παρασκευαζόμενη με συνδυασμό οργανικού χρώματος και ανόργανης ένωσης (συνήθως οξειδίου-υδροξειδίου ή άλας μετάλλου). Η κατεργασία της λάκκας συναντάται στους ύστερους χρόνους και αφορά στην κατεργασία υδατοδιαλυτής βαφής (για παράδειγμα ινδικό-indigo ή πορφύρα-purple) με συγκεκριμένα χημικά πρόσθετα, τα οποία τη μετατρέπουν σε αδιάλυτη μορφή, ικανή να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική. Ο καολίνης και η κιμωλία έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετα για αυτήν την κατεργασία. Οι χρωστικές που προκύπτουν χαρακτηρίζονται από την φωτεινότητά τους αλλά τείνουν να υφίστανται χρωματική αλλοίωση υπό τη δράση της ηλιακής ακτινοβολίας [17].

Κεφάλαιο 4

Φασματοσκοπία

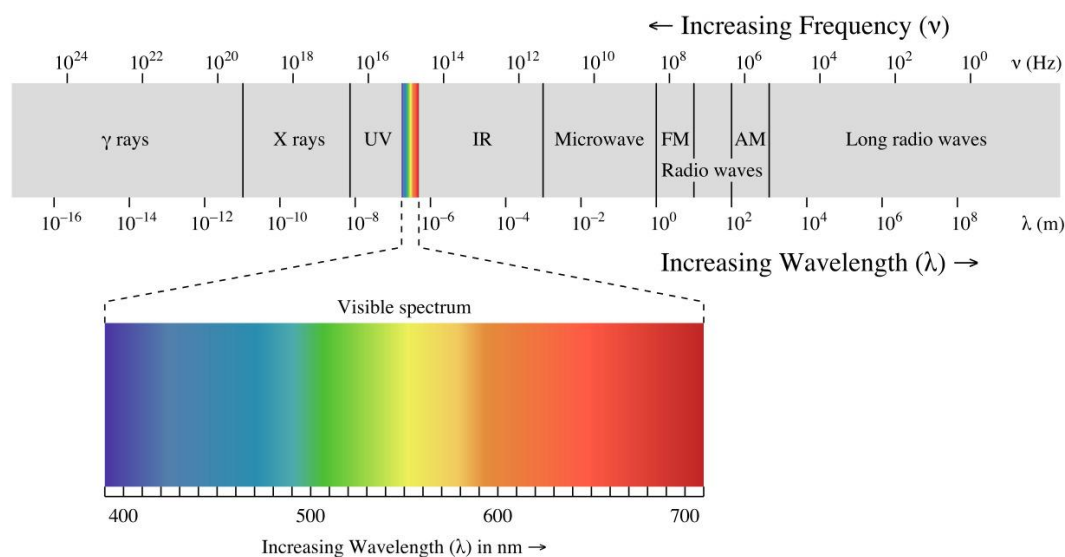
4.1 Φασματοσκοπία και ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Φασματοσκοπία είναι το σύνολο των πειραματικών τεχνικών με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολία με την ύλη (άτομα, μόρια, ιόντα). Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να προκαλέσει ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας ή/και μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών των ατόμων ή των μορίων. Η μετάβαση από ένα ενεργειακό επίπεδο προς ένα υψηλότερο με μεταφορά ενέργειας από την ακτινοβολία προς το άτομο ή το μόριο ονομάζεται **απορρόφηση**. Η μετάβαση από ένα ενεργειακά υψηλότερο επίπεδο σε ένα χαμηλότερο ονομάζεται **εκπομπή**, όταν η διεργασία συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας στο πεδίο της ακτινοβολίας. Η ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασής της με την ύλη ονομάζεται **σκέδαση**, και μπορεί να συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας (π.χ. αλλαγή στο μήκος κύματος). Τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ακτινοβολίας και της ύλης μπορούν να αξιοποιηθούν για τη μελέτη της δομής των ατόμων και των μορίων [41].

Η κατανόηση της φύσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και του τρόπου με τον οποίο αλληλεπιδρά με την ύλη αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για την ερμηνεία των φασμάτων.

Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ονομάζεται το εύρος της περιοχής συχνοτήτων που καλύπτουν τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα εκτείνεται θεωρητικά από σχεδόν μηδενικές συχνότητες έως το άπειρο. Με βάση κάποιες χαρακτηριστικές ιδιότητες των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα χωρίζεται σε επιμέρους ζώνες: τα ραδιοκύματα (0 – 300 MHz), τα μικροκύματα (300 MHz – 300 GHz), την υπέρυθρη ακτινοβολία (300 GHz – 400 GHz), την ορατή ακτινοβολία (400 – 800 THz), την υπεριώδη ακτινοβολία (800 THz - $3 \cdot 10^{17}$ Hz), τις ακτίνες X ($3 \cdot 10^{17}$ Hz - $5 \cdot 10^{19}$ Hz), τις ακτίνες γ ($5 \cdot 10^{19}$ Hz - $3 \cdot 10^{22}$ Hz) και τις Κοσμικές ακτίνες ($3 \cdot 10^{22}$ Hz-) [42]. Τα μήκη κύματος που διαχωρίζουν τις περιοχές δίνονται κατά προσέγγιση, γιατί το ηλεκτρομαγνητικό

φάσμα είναι συνεχές και επομένως υπάρχει αλληλεπικάλυψη των περιοχών στα όριά τους [43].



Εικ. 4.1 Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

4.2 Φασματοσκοπικές μέθοδοι

Οι 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 [43].

4.2.1. Φασματοσκοπία ακτίνων X φθορισμού (XRF)

4.2.1.1 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου

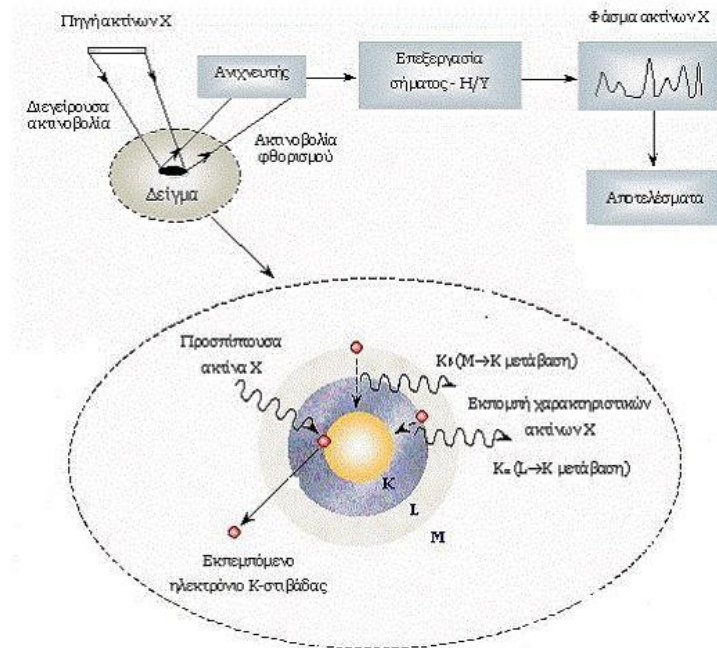
Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X ονομάζεται η μέθοδος κατά την οποία το δείγμα βομβαρδίζεται με ακτίνες X. Η μέθοδος βασίζεται στο φυσικό φαινόμενο

μετακίνησης ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στοιβάδες εκτός των ατόμων, μετά από ακτινοβόλησή τους με πρωτογενείς ακτίνες X, οι οποίες απορροφώνται από το εκτοπιζόμενο ηλεκτρόνιο. Οι κενές θέσεις στις εσώτερες ηλεκτρονικές ενεργειακές στοιβάδες πληρούνται αμέσως με ηλεκτρόνια από τις εξωτερικές στοιβάδες. Αυτή η μετάπτωση έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενέργειας με τη μορφή δευτερογενών ακτίνων X με λ (μήκος κύματος) που κυμαίνονται από 2×10^{-5} έως 2×10^{-4} μm [44]. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων X. Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS) [45].

Ο προσδιορισμός των λ από τις δευτερογενείς ακτίνες X προσφέρει τη βάση για την αναγνώριση των στοιχείων στο δείγμα, ενώ η ένταση των ακτίνων X σε συγκεκριμένο λ εκτιμά τη συγκέντρωση του στοιχείου, αφού κάθε χημικό στοιχείο εκπέμπει δευτερογενείς ακτίνες X σε αρκετά χαρακτηριστικά και διακριτά λ [44].

Συνοπτικά η λειτουργία της μεθόδου συνίσταται στα εξής:

1. Η συσκευή εκπέμπει πρωτογενή ακτινοβολία πάνω σε ένα δείγμα. Η ακτινοβολία αυτή είναι κατάλληλης ενέργειας και έχει ως αποτέλεσμα να διεγείρονται τα άτομα των στοιχείων του δείγματος.
2. Κατά την αποδιέγερση των ατόμων, εκπέμπεται μία δευτερογενής ακτινοβολία, η οποία είναι συγκεκριμένου μήκους κύματος και έντασης για το κάθε στοιχείο.
3. Οι ακτινοβολίες αυτές οδηγούνται μέσα στο φασματογράφο μάζας, όπου ανιχνεύονται από ειδικά κυκλώματα, για να αντιστοιχηθούν βάσει του μήκους κύματος και της έντασης που έχει το καθένα. Το μήκος κύματος δίνει πληροφορίες για την αναγνώριση των στοιχείων, ενώ η ένταση για το ποσοστό τους μέσα στο δείγμα [31].



Εικ. 4.2 Η αρχή λειτουργίας και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF

4.2.1.2 Πλεονεκτήματα της μεθόδου

- Ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση στερεών και υγρών δειγμάτων.
- Εύρος ανάλυσης χημικών στοιχείων (αναλύονται τα χημικά στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από αυτόν του Αργιλίου ($Z=13$) και σε μερικές περιπτώσεις Νάτριο και Μαγνήσιο)
- Ανάλογα με τον τύπο του τέχνηργου που εξετάζεται, μπορεί να απαιτείται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης* [*συγκέντρωση ή περιεχόμενο=ποσοτική εκτίμηση στοιχείων που αποτελείται το αντικείμενο*] **κύριων (major)** χημικών στοιχείων (περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 1%). Εναλλακτικά, ίσως τέτοια ανάλυση να μην είναι αρκετή και να απαιτείται ο προσδιορισμός επιλεγμένων χημικών στοιχείων **μικρής (minor)** συγκέντρωσης (0.01% με 1%), ή **ιχνοστοιχείων (trace elements)** (μικρότερα από 0.01%) [43]
- Ταυτόχρονη ανάλυση στοιχείων που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις (επί τοις εκατό %) όσο και ιχνοστοιχείων στην περιοχή των ppm
- Απευθείας ανάλυση των αντικειμένων, χωρίς να χρειάζεται ιδιαίτερη προετοιμασία

- Μη καταστρεπτική
- Ταχεία [Ο χρόνος ανάλυσης μπορεί να κυμαίνεται από λίγα λεπτά (1-15 min) ενώ σε εξαιρετικές περιπτώσεις μπορεί να παραταθεί σε αρκετές ώρες]
- Φορητή
- Ευκολία στην ανάλυση των φασμάτων [43]

4.2.1.3 Περιορισμοί της μεθόδου

- Μικρό βάθος ανάλυσης (2-200 μm , όπου $1\ \mu\text{m}=10^{-6}\ \text{m}$)
- Δεν ενδείκνυται για την ανάλυση οργανικών δειγμάτων, δεδομένου ότι ελαφρά στοιχεία όπως ο άνθρακας (C), το υδρογόνο (H), το οξυγόνο (O) και το άζωτο (N) δεν αναλύονται.[3]
- Για ακριβείς ποσοτικές αναλύσεις, η επιφάνεια πρέπει να είναι επίπεδη και ίδιου μεγέθους με το σταθερό υλικό αναφοράς που βαθμονομείται η συσκευή. Επίσης, το αντικείμενο και το υλικό αναφοράς τοποθετούνται στο φασματομέτρο σε ίδιες θέσεις και σε ίδιες γωνίες σε σχέση με τον κατευθυντήρα και την δέσμη πρωτογενών $\alpha\text{-X}$. Η επιφάνεια του δείγματος πρέπει να είναι επίπεδη και ομοιογενής, ώστε η ποσοτική ανάλυση να είναι ακριβής [44]

Η μέθοδος XRF αποτελεί μία από τις καταλληλότερες μεθόδους ανάλυσης για αντικείμενα πολιτισμού. Ο μη επεμβατικός της χαρακτήρας, η επιτόπου μέτρηση του αντικειμένου, η ταχύτητα και η ευκολία στον χειρισμό αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων αναλυτικών τεχνικών. Παρ' όλα αυτά η εξαγωγή ολοκληρωμένων συμπερασμάτων απαιτεί τη συνδυαστική της χρήση με άλλες τεχνικές, εξαιτίας των περιορισμών που ήδη αναφέρθηκαν.

4.2.1.4 Οργανολογία Φασματοσκοπίας ακτίνων X φθορισμού

Για τη λήψη μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το φορητό μοντέλο SkyrayEDXPocketIII, με δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης 24 χημικών στοιχείων. Το όργανο έχει τη δυνατότητα ανίχνευσης των χημικών στοιχείων από το S έως το U.

Η επιλογή των στοιχείων προς ανάλυση ορίστηκε στην κατηγορία minerals (ορυκτά). Ο χρόνος κάθε μέτρησης ορίστηκε σε 20''. Μετά από κάθε μέτρηση εμφανίστηκε στην οθόνη του οργάνου ο πίνακας των στοιχείων με την ποσοτική τους μέτρηση (με ακρίβεια ppm) και το φάσμα τους. Τα αποτελέσματα αποθηκεύτηκαν φωτογραφικά για περαιτέρω επεξεργασία και οι πρωταρχικές μετρήσεις αποθηκεύτηκαν στο όργανο με αύξοντα αριθμό.



Εικ. 4.3 Το όργανο SkyrayEDX Pocket III

4.2.2 Φασματοσκοπία Raman

4.2.2.1 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 συμβαίνει σε πολύ μικρότερο βαθμό, 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 [43].

Το φαινόμενο παρατηρήθηκε από τους C.V. Raman και K.S. Krishnan για πρώτη φορά σε ρευστά, ενώ είχε προβλεφθεί θεωρητικά από τον A.G. Smekal (1923) και τους Kramers και Heisenberg (1925), και είχε παρατηρηθεί σε ανεξάρτητες έρευνες σε κρυσταλλικής δομής υλικά από τους G. Landsberg και L. Mandelstam

(1928) [46]. Το 1930 απονεμήθηκε στον C.V.Raman το Νόμπελ Φυσικής για την εργασία στη σκέδαση του φωτός και για την ανακάλυψη του φαινομένου που φέρει το όνομά του.

4.2.2.2. Αρχή λειτουργίας της μεθόδου

Στη φασματοσκοπία Raman αναλύεται η ακτινοβολία που σκεδάζεται ανελαστικά από το δείγμα κατά την ακτινοβόλησή του με μονοχρωματικό φως. Γενικά, όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας ν_0 προσπίπτει σε ένα δείγμα, αυτή σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις και καλείται ελαστική σκέδαση ή σκέδαση Reyleigh, καθώς η ενέργεια της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι ίση με την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Παράλληλα, ένα πολύ χαμηλό ποσοστό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ($\sim 1/10^6$) δεν έχει συχνότητα ν_0 , αλλά ν_i , τέτοια, ώστε η διαφορά ενέργειας $\Delta E = h|\nu_0 - \nu_i|$ να αντιστοιχεί σε ενέργειες που απορροφώνται εξαιτίας δονητικών μεταπτώσεων στο δείγμα. Η μετατόπιση της συχνότητας $|\nu_0 - \nu_i|$ αντιστοιχεί σε υπέρυθη (δονητική) συχνότητα. Αυτή η διαδικασία, η οποία παράγει φως συχνότητας διαφορετικής από τη ν_0 καλείται σκέδαση Raman. Αν $\nu_i < \nu_0$, τότε η σκέδαση, που αφορά στη βασική ενεργειακή κατάσταση του μορίου, καλείται Stokes, ενώ αν $\nu_i > \nu_0$, η σκέδαση ονομάζεται anti-Stokes και αφορά στη διεγερμένη κατάσταση του μορίου. Ως εκ τούτου το ποσό ακτινοβολίας που προέρχεται από τη σκέδαση Stokes είναι πολύ υψηλότερο από ότι το αντίστοιχο από τη σκέδαση anti-Stokes.

Κάθε μοριακός δεσμός εκπέμπει συγκεκριμένη ακτινοβολία (δακτυλικό αποτύπωμα), η οποία αντιστοιχεί σε συγκεκριμένες κορυφές του φάσματος. Για αυτόν τον λόγο η φασματοσκοπία Raman είναι ευαίσθητη στη σύσταση, τους δεσμούς, το χημικό περιβάλλον, τη φάση και την κρυσταλλική δομή ενός μορίου [47].

4.2.2.3 Πλεονεκτήματα της μεθόδου

- Ανίχνευση οργανικών και ανόργανων στοιχείων και ενώσεων
- Υψηλή χωρική ανάλυση (mRaman έως $1\mu\text{m}^2$)

- Ταυτοποίηση υλικών σε οποιαδήποτε μορφή (υγρά, αέρια, στερεά)
- Μη καταστρεπτική
- Μη δειγματοληπτική
- Φορητή
- Ταχεία
- Ύπαρξη βιβλιοθηκών με κορυφές Raman από ορυκτά και χρωστικές, που καθιστούν ευκολότερη την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων

4.2.2.4 Περιορισμοί της μεθόδου

- Φθορισμός, ο οποίος μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε με τη χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας είτε με τη χρήση mRaman
- Αδυναμία ανάλυσης καθαρών μετάλλων

4.2.2.5 Οργανολογία Raman

Για τη λήψη μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το φορητό φασματόμετρο RamanRockhood 785 της DeltaNu. Το φασματόμετρο διαθέτει έγχρωμη βιντεοκάμερα, συνδεδεμένη με ψηφιακό μικροσκόπιο NuScope και ήταν δυνατή η προσαρμογή της εστιακής απόστασης από την οποία θα γινόταν η μέτρηση του κάθε δείγματος και ταυτόχρονα να φωτογραφίσει το αντίστοιχο σημείο. Η μεγέθυνση του αντικειμενικού φακού του μικροσκοπίου φτάνει μέχρι 100x. Το λέιζερ διέγερσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν διοδικό με μήκος κύματος 785nm, για τη μείωση της υπογραφής φθορισμού. Το μέγεθος εστίασης του λέιζερ στην προς εξέταση περιοχή του δείγματος είναι της τάξης των 35 μ m και η διακριτική ικανότητα ανάλυσης είναι 8cm^{-1}. Η επεξεργασία των δεδομένων των μετρήσεων γινόταν μέσω του λογισμικού προγράμματος NuSpec, το οποίο υπάρχει ενσωματωμένο στον εξοπλισμό του οργάνου. Το εύρος των φασμάτων είναι από 100 cm^{-1} έως 2000 cm^{-1} . Τα φάσματα μετά την εμφάνισή τους στην οθόνη του υπολογιστή, αποθηκεύτηκαν και η επεξεργασία τους έγινε με το πρόγραμμα OriginPro. Η ταυτοποίηση των χρωστικών

πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του Clark [48] και την CHSOpenSource.org pigment checker [49].

Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με 20 πρότυπα δείγματα αναφοράς (ταύτιση των κορυφών των δειγμάτων σε όλο το φάσμα συχνοτήτων), τα οποία αποτελούν μέρος του εξοπλισμού του οργάνου από την εταιρεία κατασκευής. Υπάρχει βιβλιογραφική βάση δεδομένων, με πάνω από 10.000 δείγματα (οργανικά και ανόργανα)



Εικ. 4.4 Φασματοόμετρο Raman

Χαρακτηριστικά του οργάνου

Υγρή δειγματοληψία	Δέσμευση κυττάρων δείγματος για φιαλίδια των 8mm, σωλήνες NMR ή σωλήνες MP
Σταθερή δειγματοληψία	Τοποθέτηση υλικού σε σκόνη
Μικροσκοπία	Προαιρετική προσάρτηση μικροσκοπίου (NuScope™)
Φορητότητα	Ζυγίζει κάτω από 5 λίβρες, απομακρυσμένη σκανδάλη, ασύρματη σύνδεση Bluetooth (ή USB)
Ανάλυση	Μικρότερη του 8 cm^{-1}
Φασματική περιοχή	$100 \text{ - } 2000 \text{ cm}^{-1}$
Λογισμικό	NuSpec™, GRAMS (data is stored in ASCII or Thermo-Galactic formats)

Κεφάλαιο 5

Πειραματικό Μέρος

Για την παρούσα εργασία επιλέχθηκαν 15 δείγματα, από τα οποία ελήφθησαν 36 φάσματα Raman και 25 φάσματα XRF. Ακολούθως παρατίθενται τα φάσματα των δειγμάτων και τα αποτελέσματα αυτών.

1. AK_0585



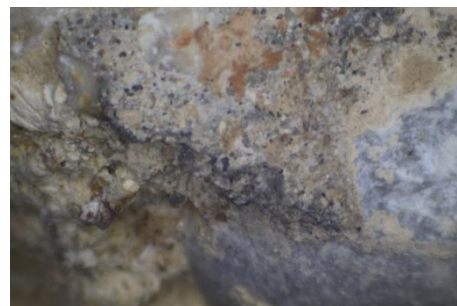
Εικ. 5.1 Το δείγμα AK_0585 με τα σημεία μέτρησης

Μικροσκοπική Παρατήρηση

Διακρίνεται το μαύρο χρώμα και η συνοχή του με το κονίαμα.



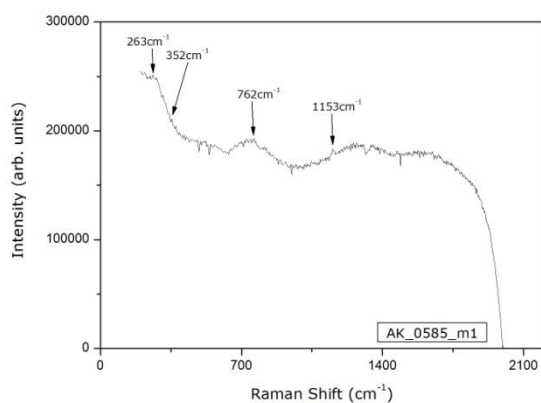
Εικ.5.2 AK_0585



Εικ. 5.3 AK_585

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

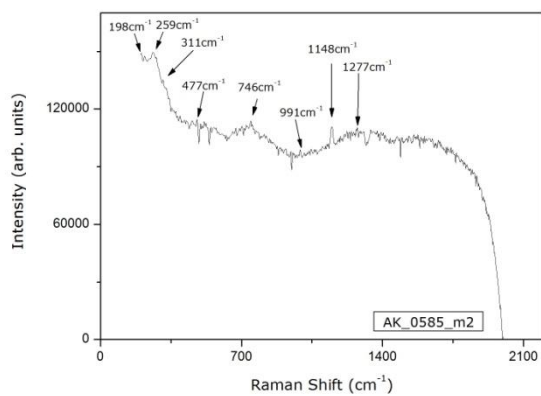
AK 0585 m1



Εικ. 5.4 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0585_m1

Το σημείο μέτρησης AK_0585_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 263(w), 352(w), 762(w), 1153(m).

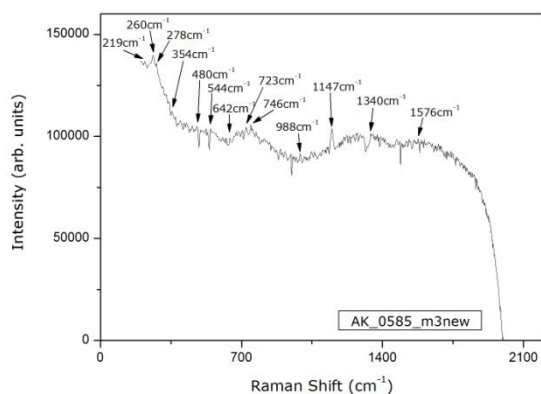
AK 0585 m2



Εικ. 5.5 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0585_m2

Το σημείο μέτρησης AK_0585_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 198(w), 259(m), 311(w), 477(w), 746(w), 991(w), 1148(s), 1277(w).

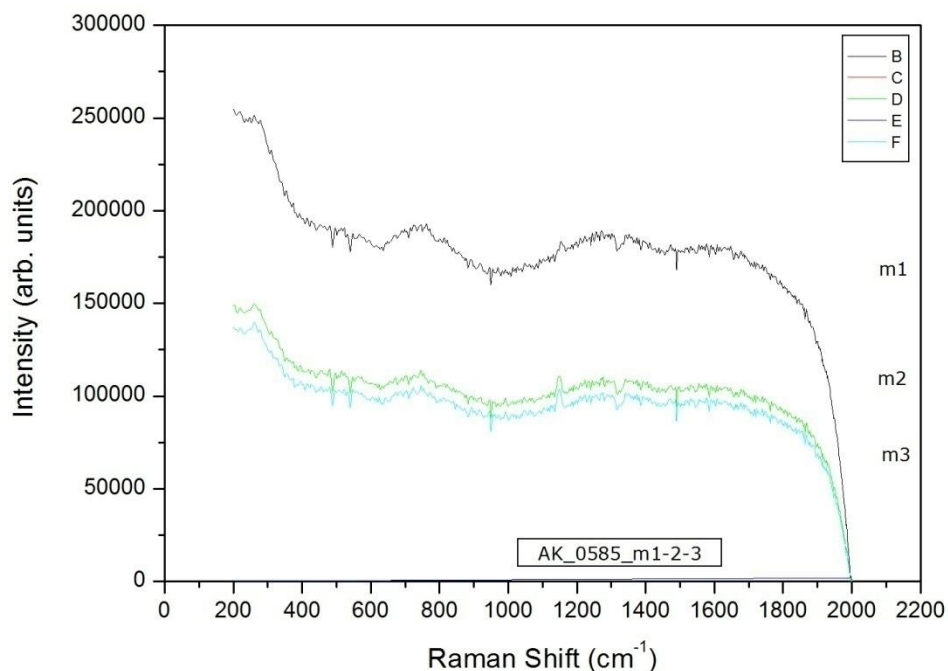
AK 0585 m3



Εικ. 5.6 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0585_m3

Το σημείο μέτρησης AK_0585_m3 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 219(w), 260(m), 278(w), 354(w), 480(w), 544(w), 642(w), 723(m), 746(m), 988(m), 1147(s), 1340(w), 1576(w).

Συνολικά τα τρία φάσματα του δείγματος AK_0585

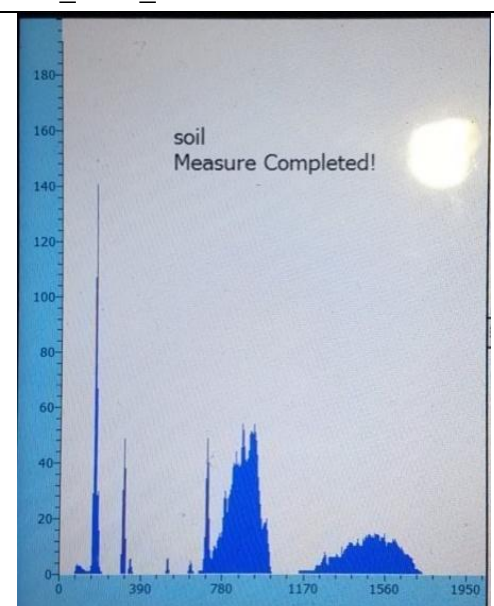


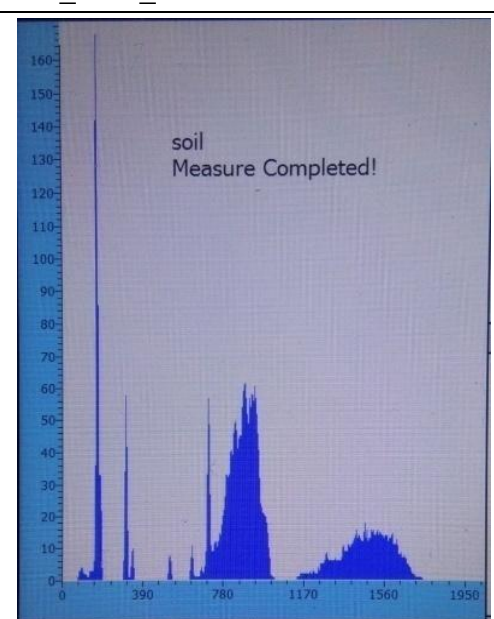
Εικ. 5.7 Τα τρία φάσματα Raman του AK_0585

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

AK_0585

AK_0585_m1	Elements	Content
	Ca	36.12004 (%)
	V	51.12204 (ppm)
	Mn	0.0532 (%)
	Fe	1.11705 (%)
	Ni	12.44642 (ppm)
	Cu	12.98885 (ppm)
	Zn	33.26168 (ppm)
	As	118.49438(ppm)
	Sr	203.73874(ppm)
	Pb	92.3171 (ppm)

AK_0585_m2	Elements	Content
	Ca	36.12004 (%)
	V	51.12204 (ppm)
	Cr	96.58985 (ppm)
	Mn	0.0532 (%)
	Fe	1.11705 (%)
	Ni	12.44642 (ppm)
	Cu	12.98885 (ppm)
	Zn	33.26168 (ppm)
	As	118.49438(ppm)
	Rb	2.95578(ppm)
	Sr	203.73874(ppm)
Pb	92.3171 (ppm)	

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των εδαφικών επικαθήσεων αλλά και της σύστασης του κονιάματος, καθώς και Σιδήρου (Fe), Αρσενικού (As) και Μολύβδου (Pb).

2. AK_0704



Εικ. 5.8 Το δείγμα AK_0704 με τα σημεία μέτρησης

Μικροσκοπική παρατήρηση



Εικ. 5.9 Το δείγμα AK_0704



Εικ. 5.10 Το δείγμα AK_0704



Εικ. 5.11 Το δείγμα AK_0704

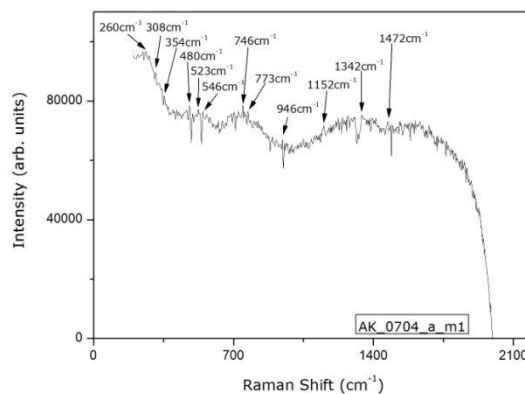


Εικ. 5.12 Το δείγμα AK_0704

Με την μικροσκοπική εξέταση διαπιστώθηκε η ύπαρξη μαύρου χρώματος, όπως παρατηρήθηκε και μακροσκοπικά. Εμφανίζεται εντονότερη σε σημεία και αυτό ενδεχομένως να οφείλεται σε συγκέντρωση οργανικών υλικών κατά σημεία, όπως π.χ. κάρβουνου.

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα κάτωθι:

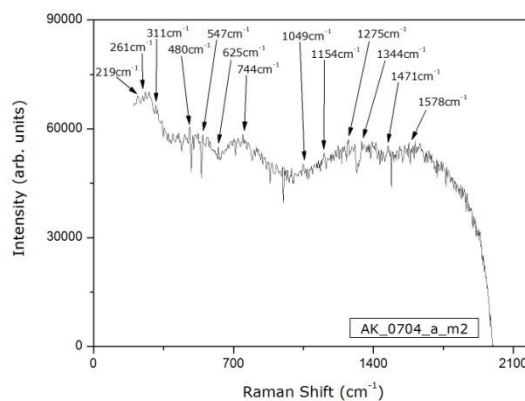
AK 0704 m1



Εικ. 5.13 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0704_m1

Το σημείο μέτρησης AK_0704_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 260(m), 308(w), 354(m), 480(m), 523(w), 546(w), 746(m), 773(w), 946(w), 1152(m), 1342(w), 1472(m).

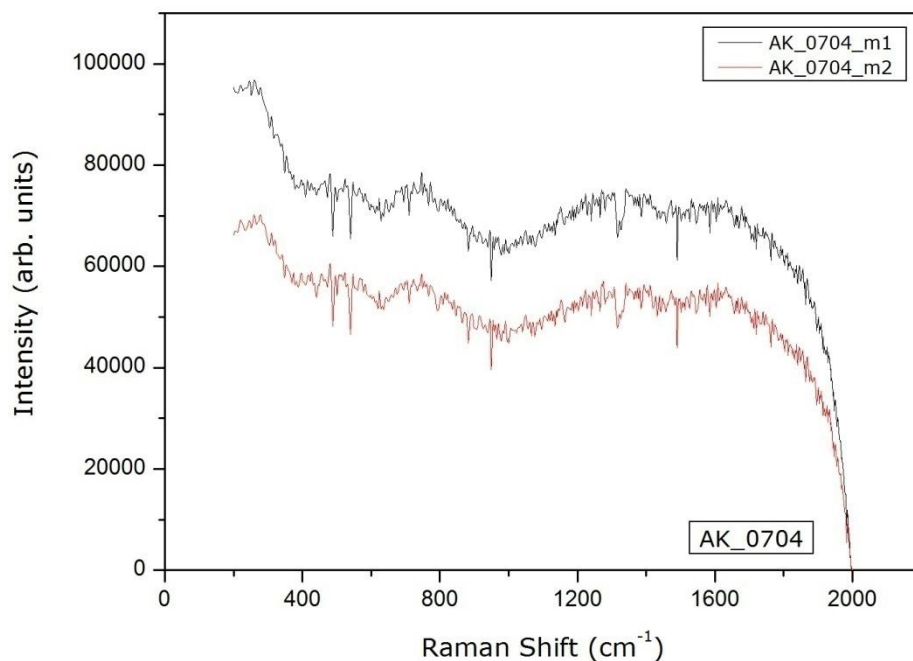
AK 0704 m2



Εικ. 5.14 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0704_m2

Το σημείο μέτρησης AK_0704_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 219(m), 261(m), 311(w), 480(m), 547(w), 625(m), 744(m), 1049(m), 1154(m), 1275(m), 1344(w), 1471(w), 1578(w).

Συνολικά τα δύο φάσματα Raman του δείγματος:



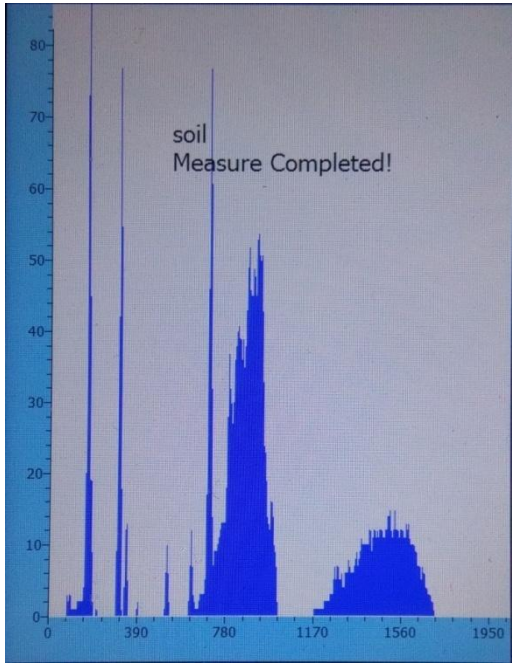
Εικ. 5.15 Τα δύο φάσματα Raman του δείγματος AK_0704

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

AK_0704

AK_0704_m1	Elements	Content
	Ca	29.98109 (%)
	Ti	0.29474 (%)
	V	1.78908 (ppm)
	Cr	101.47941 (ppm)
	Mn	0.0376 (%)
	Fe	1.64866 (%)
	Ni	12.29284 (ppm)
	Cu	69.57156 (ppm)
	Zn	38.70782 (ppm)
	Rb	7.55125 (ppm)
	Sr	367.9201 (ppm)
	Pb	133.47241 (ppm)

AK_0704_m2	Elements	Content
	Ca	29.21441 (%)
	Ti	0.36119 (%)
	V	3.13896 (ppm)
	Cr	0.34535 (ppm)
	Mn	0.05999 (%)
	Fe	1.88909 (%)
	Ni	10.64222 (ppm)
	Cu	174.22129 (ppm)
	Zn	86.27019 (ppm)
	Rb	5.81237 (ppm)
	Sr	401.26722 (ppm)
	Pb	222.24464 (ppm)

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των επικαθήσεων από την επίχωση αλλά και της σύστασης του κονιάματος καθώς και Σιδήρου (Fe) και Μολύβδου (Pb). Το στοιχείο As (αρσενικό) δεν ανιχνεύθηκε.

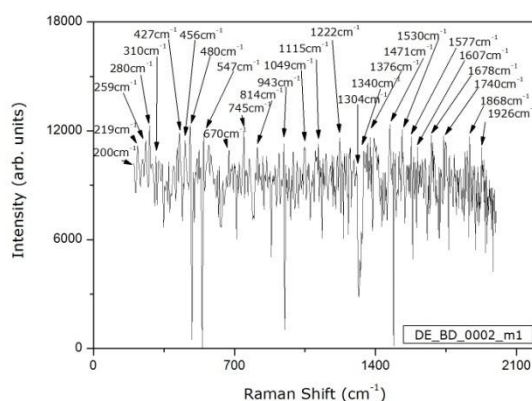
3. DE BD 0002



Εικ. 5.16 Το δείγμα DE BD_0002 με τα σημεία μέτρησης

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

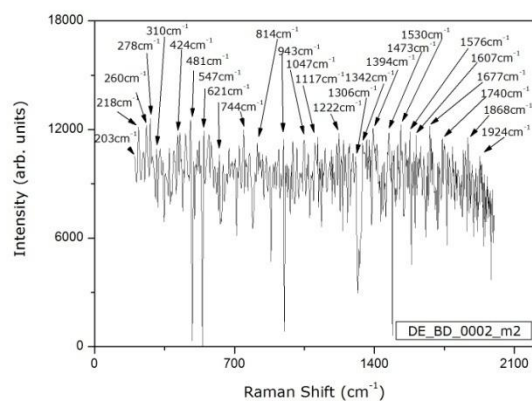
DE_BD_0002_m1



Εικ. 5.17 Το φάσμα Raman στο δείγμα DE_BD_0002_m1

Το σημείο μέτρησης DE_BD_0002_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 200(m), 219(m), 259(m), 280(m), 310(m), 427(m), 456(m), 480(s), 547(m), 670(w), 745(s), 814(m), 943(m), 1049(m), 1115(m), 1222(m), 1304(w), 1340(m), 1376(m), 1471(s), 1530(m), 1577(m), 1607(m), 1678(s), 1740(s), 1868(s), 1926(m).

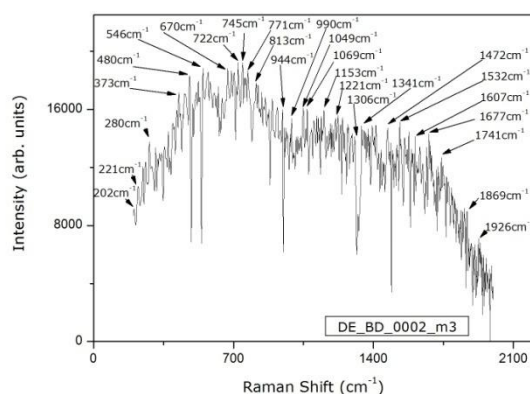
DE BD 0002 m2



Εικ. 5.18 Το φάσμα Raman στο δείγμα DE_BD_0002_m2

Το σημείο μέτρησης DE_BD_0002_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 203(m), 218(s), 260(m), 278(m), 310(m), 424(m), 481(s), 547(m), 621(m), 744(s), 814(m), 943(m), 1047(m), 1117(m), 1222(m), 1306(w), 1342(m), 1394(m), 1473(m), 1530(m), 1576(m), 1607(m), 1677(s), 1740(m), 1868(s), 1924(m).

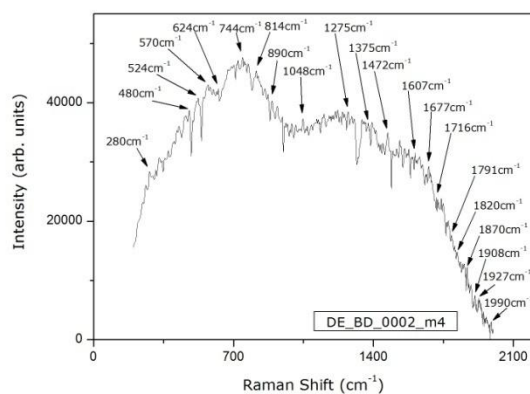
DE BD 0002 m3



Εικ. 5.19 Το φάσμα Raman στο δείγμα DE BD_0002_m3

Το σημείο μέτρησης DE BD_0002_m3 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 202(w), 221(m), 280(m), 373(m), 480(s), 546(m), 670(m), 722(m), 745(m), 771(m), 813(m), 944(m), 990(m), 1049(m), 1069(m), 1153(m), 1221(m), 1306(w), 1341(m), 1472(s), 1532(m), 1607(m), 1677(m), 1741(m), 1869(m), 1926(m).

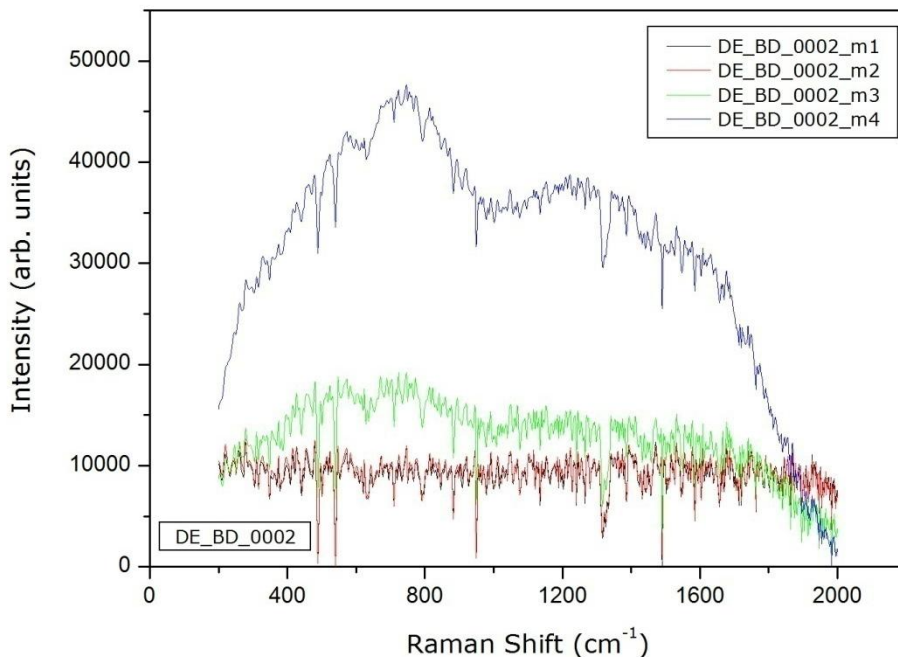
DE BD 0002 m4



Εικ. 5.20 Το φάσμα Raman στο δείγμα DE BD_0002_m4

Το σημείο μέτρησης DE BD_0002_m4 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 280(w), 480(w), 524(w), 570(w), 624(w), 744(w), 814(w), 890(m), 1048(m), 1275(w), 1375(w), 1472(m), 1607(w), 1716(m), 1791(w), 1820(w), 1870(s), 1908(m), 1927(w), 1990(w).

Συνολικά τα τέσσερα φάσματα Raman του δείγματος:



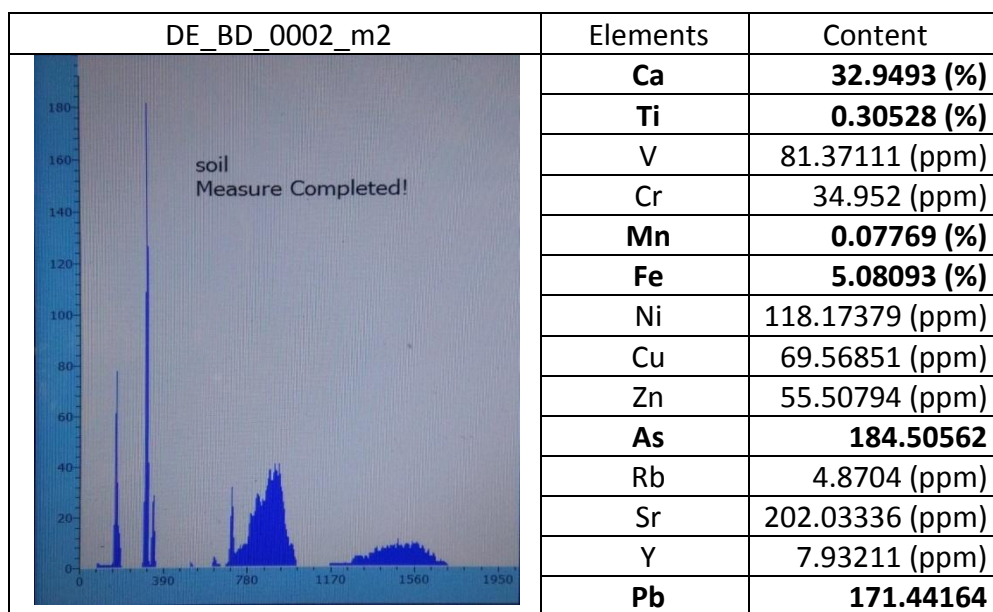
Εικ. 5.21 Τα φάσματα Raman από τις τέσσερις μετρήσεις στο δείγμα DE_BD_0002

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

DE BD 0002

DE_BD_0002_m1	Elements	Content
	Ca	24.9484 (%)
	Ti	0.50536 (%)
	V	24.27879 (ppm)
	Cr	5.93011 (ppm)
	Mn	0.03255 (%)
	Fe	4.18064 (%)
	Ni	186.6794 (ppm)
	Cu	68.44418 (ppm)
	Zn	128.68814
	As	183.0626 (ppm)
	Rb	5.92612 (ppm)
	Sr	212.52973
	Y	21.13631 (ppm)
	Zr	48.46285 (ppm)
	Nb	9.06612 (ppm)
	Pb	86.95426 (ppm)



Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των εδαφικών επικαθήσεων αλλά και της σύστασης του κονιάματος. Ανιχνεύθηκαν επίσης Σίδηρος (Fe) σε μεγάλο ποσοστό (4.18% και 5.08% αντίστοιχα σε κάθε μέτρηση), Αρσενικό (As) και Μόλυβδος (Pb).

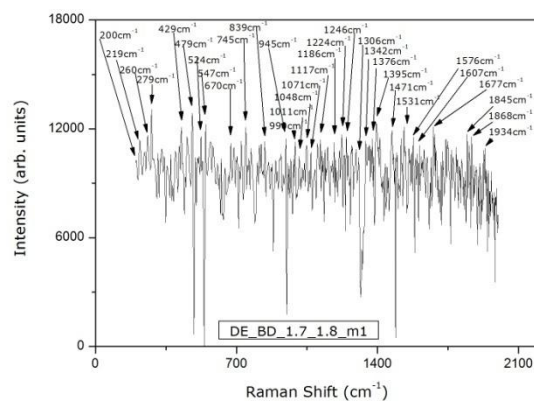
4. DE BD 1.7-1.8



Εικ. 5.22 Το δείγμα DE_BD_1.7-1.8 με τα σημεία μέτρησης

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

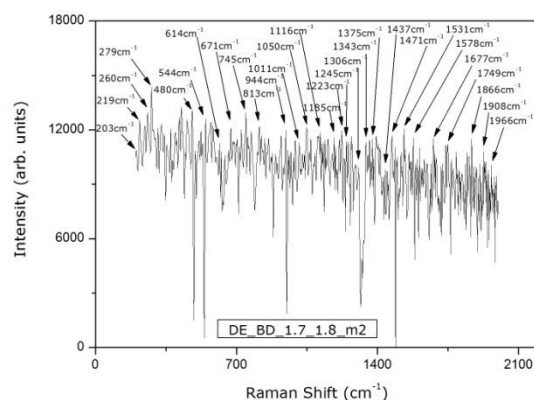
DE BD 1.7-1.8 m1



Εικ. 5.23 Το φάσμα Raman του δείγματος DE BD_1.7-1.8_m1

Το σημείο μέτρησης DE BD_1.7-1.8_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 200(m), 219(m), 260(m), 279(s), 429(s), 524(m), 547(s), 670(m), 745(s), 839(m), 945(m), 990(m), 1011(m), 1048(m), 1071(m), 1117(m), 1186(m), 1224(m), 1246(m), 1306(m), 1342(m), 1376(m), 1395(s), 1471(m), 1531(m), 1576(m), 1607(m), 1677(m), 1845(s), 1868(m), 1934(m).

DE BD 1.7-1.8 m2

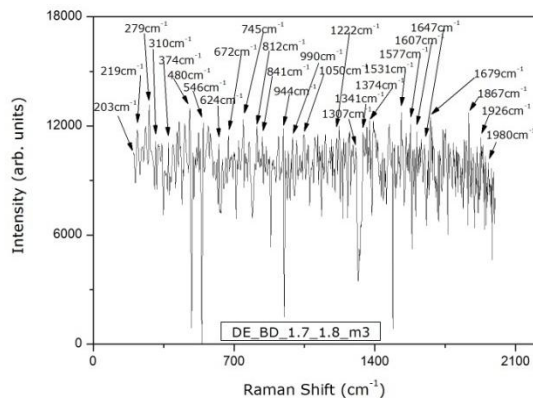


Εικ. 5.24 Το φάσμα Raman του δείγματος DE BD_1.7-1.8_m2

Το σημείο μέτρησης DE BD_1.7-1.8_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 203(w), 219(m), 260, 279(s), 480(s), 544(m), 614, 671(m), 745(s), 813(m), 944(m), 1011(m), 1050(s), 1116(m), 1185(m), 1223(m), 1245(m), 1306(w), 1343(m),

1375(m), 1437, 1471(m), 1531(m), 1578(m), 1677(m), 1749(m), 1866(s), 1908(m), 1966(m).

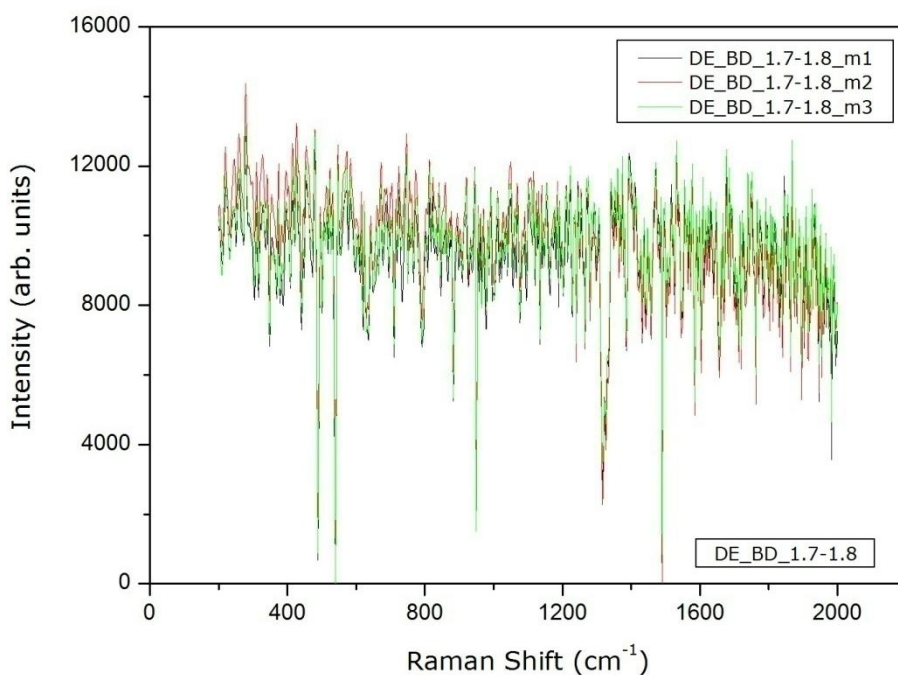
DE BD 1.7-1.8 m3



Εικ. 5.25 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_BD_1.7-1.8_m3

Το σημείο μέτρησης DE_BD_1.7-1.8_m3 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 203(m), 219(m), 279(s), 310(m), 374(m), 480(s), 546(m), 624(m), 672(m), 745(s), 812(m), 841(m), 944(m), 990(m), 1050(m), 1222(m), 1307(w), 1341(m), 1374(m), 1531(m), 1577(m), 1607(m), 1647(m), 1679(s), 1867(s), 1926(m), 1980(m).

Συνολικά τα τρία φάσματα του δείγματος DE_BD_1.7-1.8

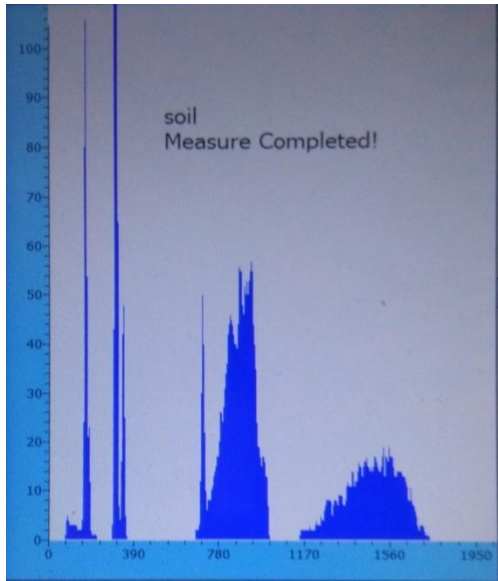


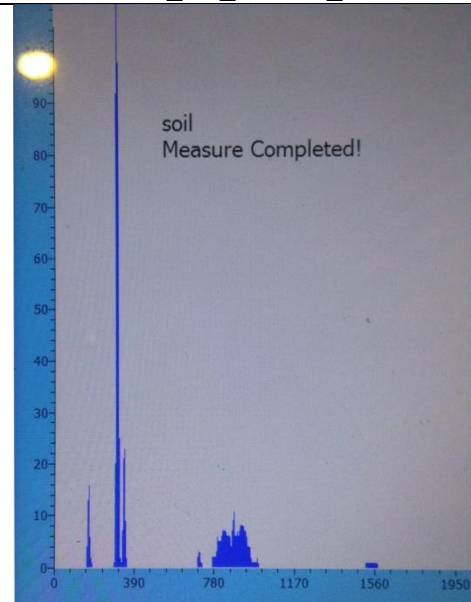
Εικ. 5.26 Τα φάσματα Raman από τις τέσσερις μετρήσεις στο δείγμα DE_BD_1.7-1.8

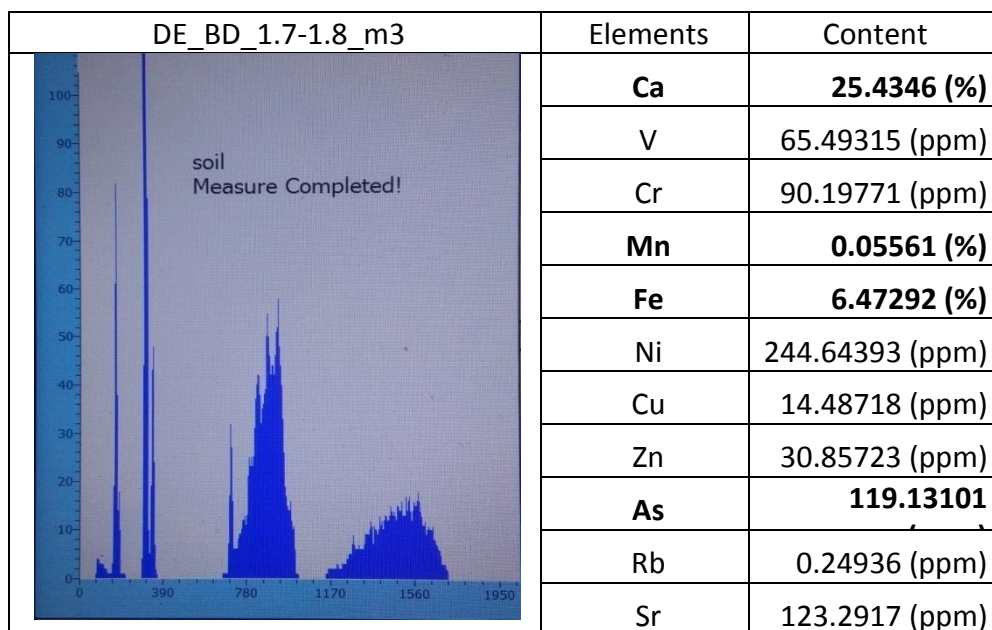
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

DE BD 1.7-1.8

DE_BD_1.7-1.8_m1	Elements	Content
	Ca	30.38723 (%)
	Ti	0.29726 (%)
	V	12.78465 (ppm)
	Cr	55.3553 (ppm)
	Mn	0.06541 (%)
	Fe	5.71526 (%)
	Ni	105.20371
	Cu	48.97647 (ppm)
	Zn	43.51672 (ppm)
	As	144.34147
	Sr	201.13787
	Pb	0.88086 (ppm)

DE_BD_1.7-1.8_m2	Elements	Content
	Ca	30.39024 (%)
	Ti	1.46566 (%)
	V	197.58788 (ppm)
	Cr	1078.24025
	Mn	0.07913 (%)
	Fe	13.95479 (%)
	Ni	682.19918 (ppm)
	Cu	70.92197 (ppm)
	Zn	115.95114 (ppm)
	As	53.38552 (ppm)
	Rb	5.8047 (ppm)
	Sr	157.77844 (ppm)
	Y	2.22796 (ppm)
	Nb	21.41231 (ppm)
Pb	21.141 (ppm)	



Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των εδαφικών επικαθήσεων αλλά και της σύστασης του κονιάματος. Ανιχνεύθηκαν επίσης Σίδηρος (Fe) σε μεγάλο ποσοστό (5.71%, 13.95% & 6.47% αντίστοιχα στις μετρήσεις), και Αρσενικό (As), ενώ η παρουσία του Μολύβδου (Pb) ήταν ασθενής καθώς ανιχνεύθηκε σε μικρά ποσοστά στις δύο πρώτες μετρήσεις (0.08 ppm & 21.14 ppm αντίστοιχα) και καθόλου στην τρίτη μέτρηση.

5. DE 0063 e



Εικ. 5.27 Το δείγμα DE_0063_e με το σημείο μέτρησης

Μικροσκοπική παρατήρηση

Παρατηρείται η ύπαρξη μαύρου χρώματος στο αποτύπωμα της θέσης του βότσαλου.



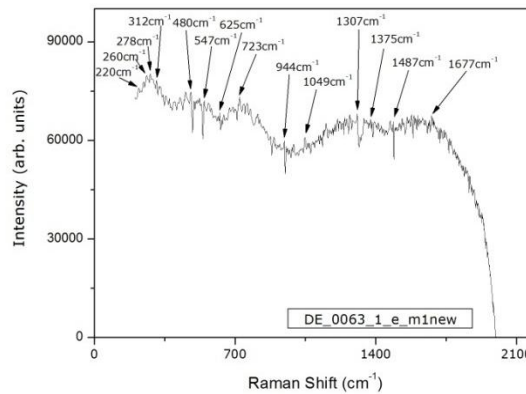
Εικ. 5.28 Το δείγμα DE_0063_e



Εικ. 5.29 Το δείγμα DE_0063_e

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

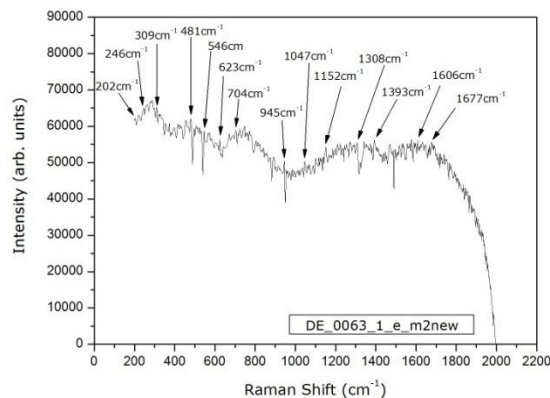
DE 0063 e m1



Εικ. 5.30 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_0063_e_m1

Το σημείο μέτρησης DE_0063_e_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 220(w), 260(w), 278(w), 312(w), 480(w), 547(w), 625(w), 723(m), 944(w), 1049(m), 1307(m), 1375(w), 1487(w), 1677 (w).

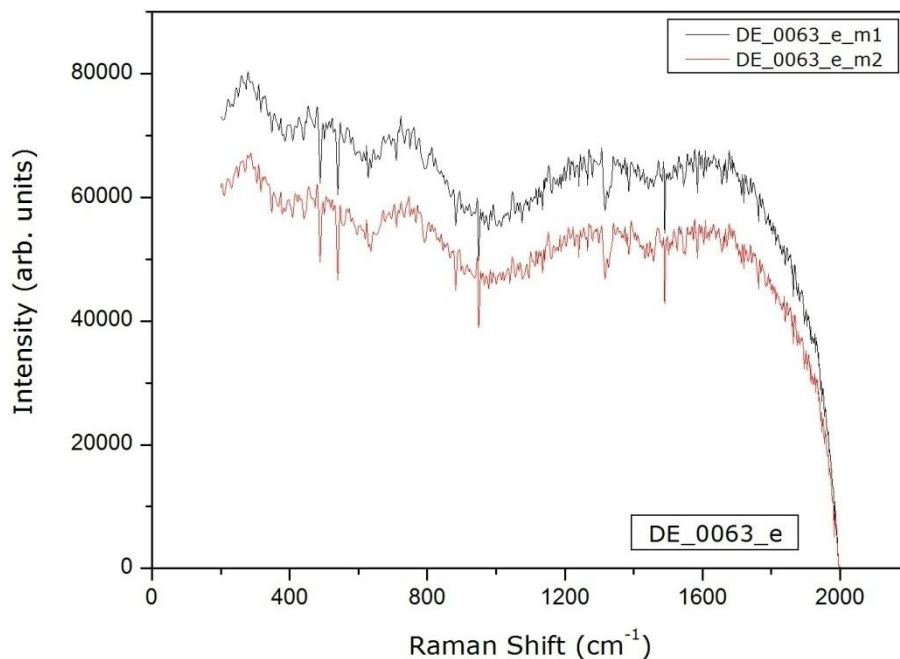
DE 0063 e m2



Εικ.5.31 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_0063_e_m2

Το σημείο μέτρησης DE_0063_e_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 202(w), 246(w), 309(w), 481(m), 546(w), 623(m), 704(w), 945(m), 1047(w), 1152(m), 1308(m), 1393(m), 1606(w), 1677(w).

Συνολικά τα δύο φάσματα Raman του δείγματος DE_0063_e:



Εικ. 5.32 Τα φάσματα Raman από τις δύο μετρήσεις στο δείγμα DE_0063_e

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

DE 0063 e m1

DE_0063_e_m1	Elements	Content
	Ca	38.15908 (%)
	Ti	0.05901 (%)
	V	60.66127 (ppm)
	Cr	57.84404 (ppm)
	Mn	0.05161 (%)
	Fe	4.58164 (%)
	Ni	36.84092 (ppm)
	Zn	42.2488 (ppm)
	Rb	4.4761 (ppm)
	Sr	310.85674

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των επικαθήσεων από την επίχωση αλλά και της σύστασης του κονιάματος καθώς και Σιδήρου (Fe) σε μεγάλο ποσοστό (4.5 %) ενώ δεν ανιχνεύθηκαν τα στοιχεία Αρσενικό (As) και Μόλυβδος (Pb).

6. AK_0730



Εικ. 5.33 Το δείγμα AK_0730 με τα σημεία μετρήσεων

Μικροσκοπική παρατήρηση

Παρατηρείται η ύπαρξη κοκκινωπού χρώματος, το οποίο τοπικά είναι πιο έντονο.



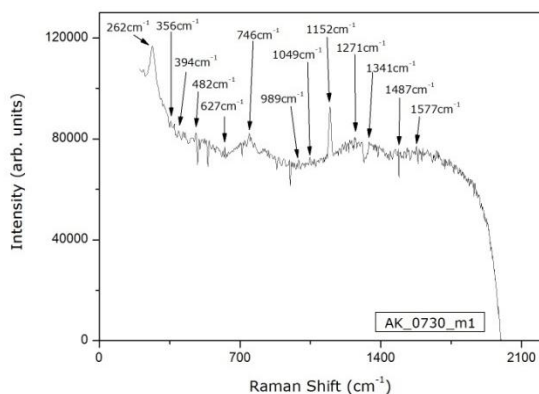
Εικ. 5.34 Το δείγμα AK_0730



Εικ. 5.35 Το δείγμα AK_0730

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

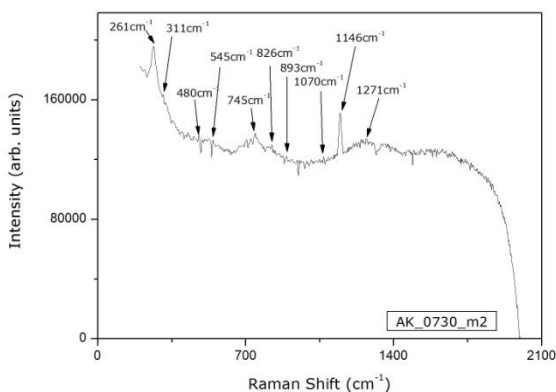
AK 0730 m1



Εικ. 5.36 Το φάσμα Raman του AK_0730_m1

Το σημείο μέτρησης AK_0730_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 262(s), 356(w), 394(w), 482(w), 627(w), 746(m), 989(w), 1049(w), 1152(s), 1271(w), 1341(m), 1487(w), 1577(w).

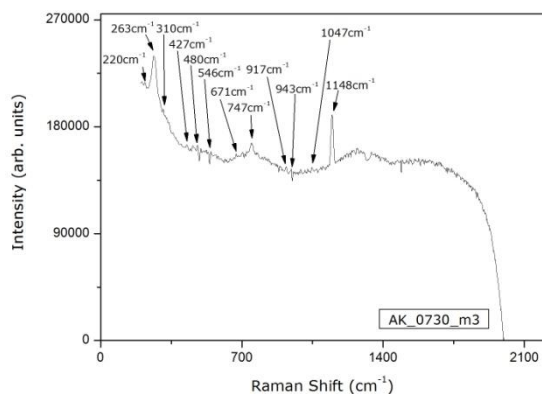
AK 0730 m2



Εικ. 5.37 Το φάσμα Raman του AK_0730_m2

Το σημείο μέτρησης AK_0730_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 261(s), 311(w), 480(w), 545(w), 745(m), 826(w), 893(w), 1070(w), 1146(s), 1271(w).

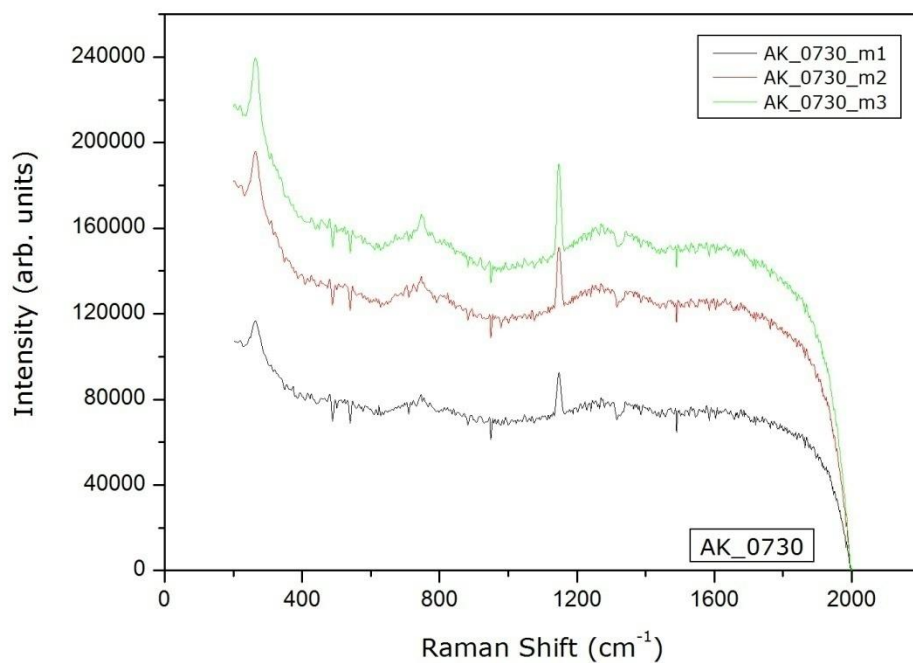
AK 0730 m3



Εικ. 5.38 Το φάσμα Raman του AK_0730_m3

Το σημείο μέτρησης AK_0730_m3 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 220(w), 263(s), 310(w), 427(w), 480(w), 546(w), 671(w), 747(m), 917(w), 943(w), 1047(w), 1148(s).

Συνολικά τα τρία φάσματα Raman του δείγματος:

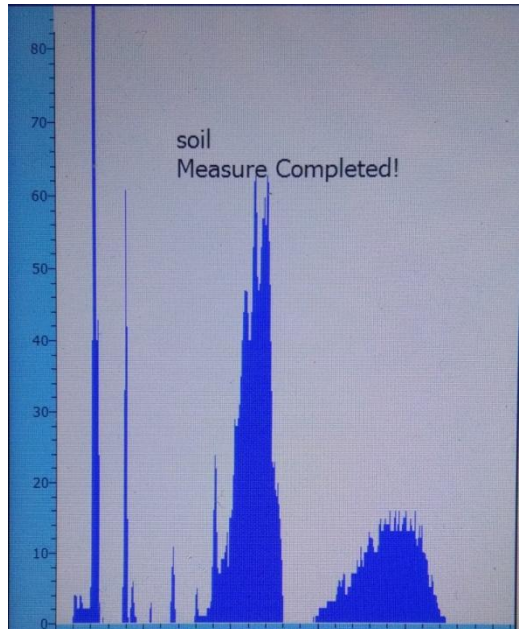


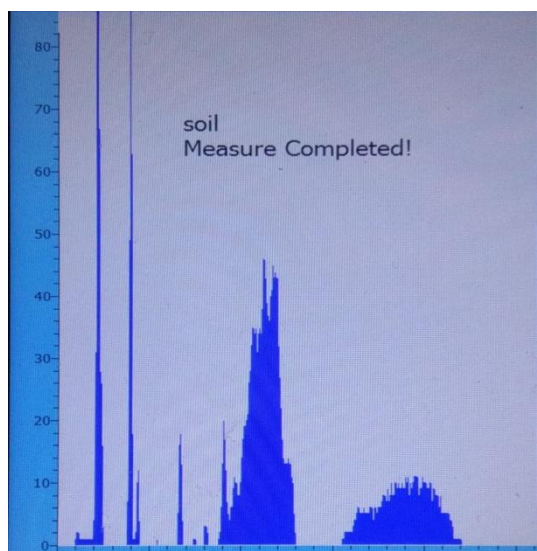
Εικ. 5.39 Τα φάσματα Raman από τις τρεις μετρήσεις στο δείγμα AK_0730

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

AK 0730

AK 0730 m1	Elements	Content
	Ca	39.01913 (%)
	Ti	0.04649 (%)
	V	4.76303 (ppm)
	Cr	55.27671 (ppm)
	Mn	0.03113 (%)
	Fe	1.15199 (%)
	Ni	10.84381 (ppm)
	Cu	14.78149 (ppm)
	Zn	167.63702 (ppm)
	As	18.64518 (ppm)
	Rb	1.89494 (ppm)
	Sr	63.17768 (ppm)
	Pb	76.06663 (ppm)

AK 0730 m2	Elements	Content
	Ca	42.05909 (%)
	Ti	0.20141 (%)
	Cr	287.79309 (ppm)
	Mn	0.04545 (%)
	Fe	2.34624 (%)
	Ni	31.99661 (ppm)
	Zn	144.1042 (ppm)
	As	221.68469 (ppm)
	Sr	91.56143 (ppm)
	Pb	104.06339 (ppm)

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των εδαφικών επικαθήσεων αλλά και της σύστασης του κονιάματος καθώς και Σιδήρου (Fe), Αρσενικού (As) και Μολύβδου (Pb).

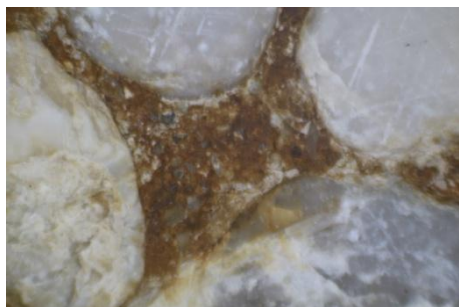
7. AK 0815



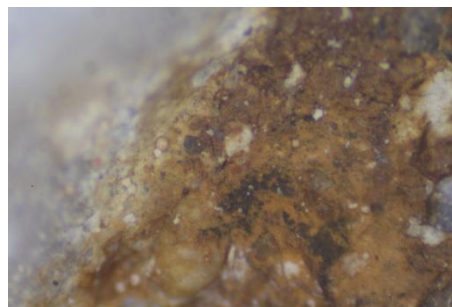
Εικ. 5.40 Το δείγμα AK_0815 με τα σημεία μετρήσεων

Μικροσκοπική παρατήρηση

Παρατηρείται η ύπαρξη καστανού χρώματος και η συνοχή του με το κονίαμα.



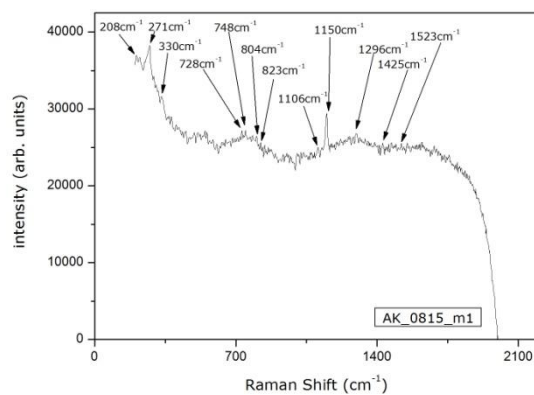
Εικ.5.41 Το δείγμα AK_0730



Εικ. 5.42 Το δείγμα AK_0730

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

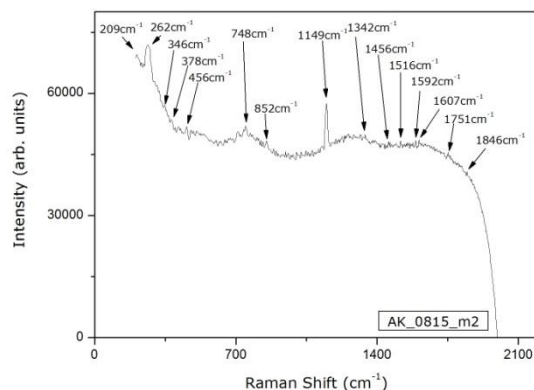
AK 0815 m1



Εικ. 5.43 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0815_m1

Το σημείο μέτρησης AK_0815_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 208(m), 271(s), 330(m), 728(w), 748(w), 804(w), 823(w), 1106(m), 1150(s), 1296(m), 1425(m), 1523(w).

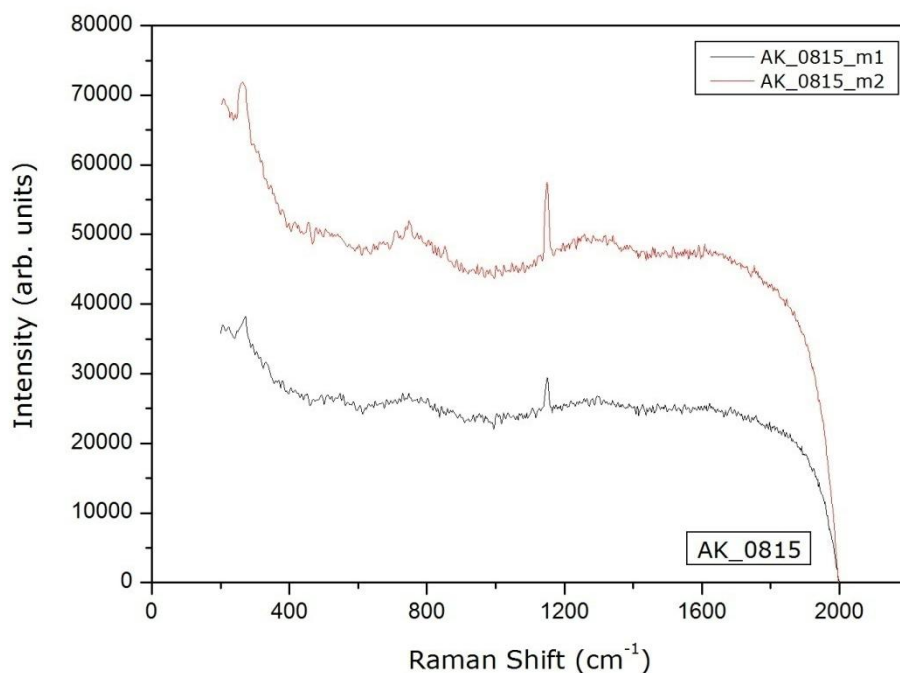
AK 0815 m2



Εικ. 5.44 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0815_m2

Το σημείο μέτρησης AK_0815_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 209(m), 262(s), 346(w), 378(w), 456(m), 748(m), 852(w), 1149(s), 1342(w), 1456(w), 1516(w), 1592(w), 1607(w), 1751(w), 1846(w).

Συνολικά τα δύο φάσματα Raman του δείγματος:

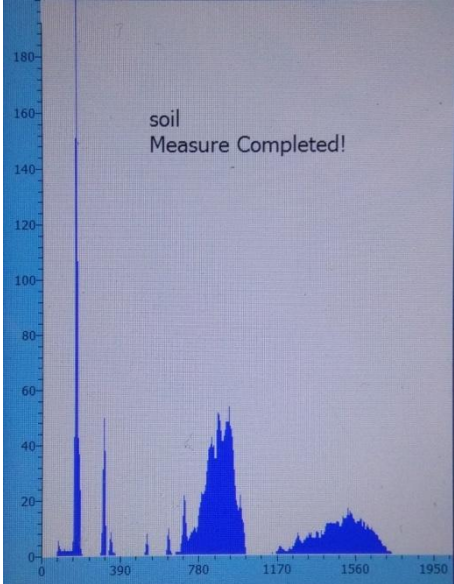


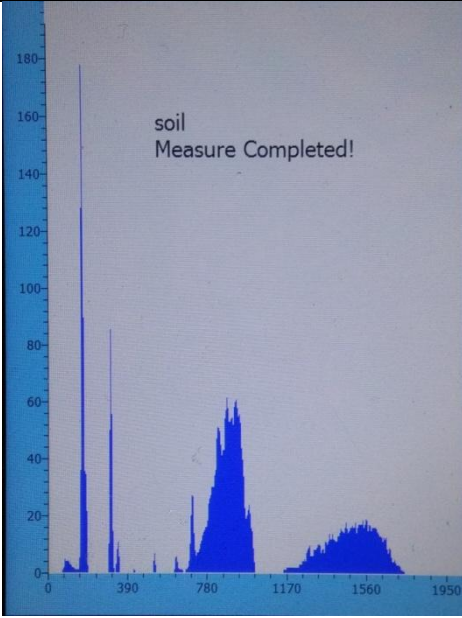
Εικ. 5.45 Τα φάσματα Raman από τις δύο μετρήσεις στο δείγμα AK_0815

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

AK_0815

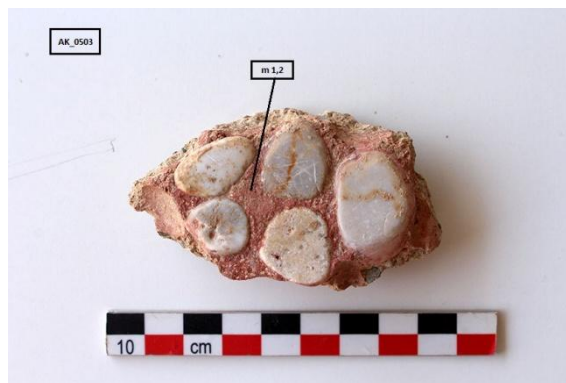
AK_0815_m1	Elements	Content
	Ca	44.98995 (%)
	V	9.9444 (ppm)
	Mn	0.01906 (%)
	Fe	1.16459 (%)
	Ni	14.91004 (ppm)
	Zn	18.39183 (ppm)
	Sr	69.49933 (ppm)
	Pb	133.7059 (ppm)

AK_0815_m2	Elements	Content
	Ca	37.27156 (%)
	V	47.31133 (ppm)
	Cr	0.74647 (ppm)
	Mn	0.02857 (%)
	Fe	1.57716 (%)
	Ni	5.14416 (ppm)
	Cu	18.233 (ppm)
	Zn	90.34728 (ppm)
	As	39.16679 (ppm)
	Rb	1.07247 (ppm)
	Sr	85.20067 (ppm)
	Pb	75.12135 (ppm)

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των επικαθήσεων της επίχωσης αλλά και της σύστασης του κονιάματος καθώς και

Σιδήρου (Fe) και Μολύβδου (Pb). Το στοιχείο Αρσενικό (As) ανιχνεύθηκε μόνο στη δεύτερη μέτρηση του XRF.

8. AK_0503



Εικ. 5.46 Το δείγμα AK_0503 με το σημείο μέτρησης

Μικροσκοπική παρατήρηση

Παρατηρείται η ύπαρξη έντονου κόκκινου χρώματος και η συνοχή του με το κονίαμα



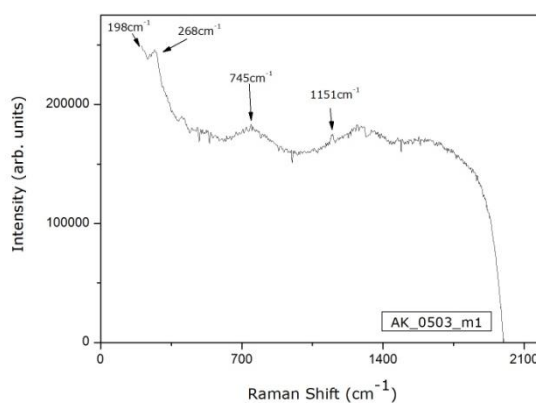
Εικ. 5.47 Το δείγμα AK_0503



Εικ. 5.48 Το δείγμα AK_0503 σε τομή

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

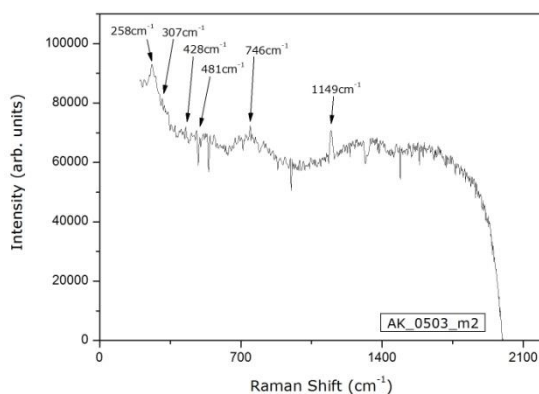
AK_0503_m1



Εικ. 5.49 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0503_m1

Το σημείο μέτρησης AK_0503_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 198(m), 268(w), 745(w), 1151(m).

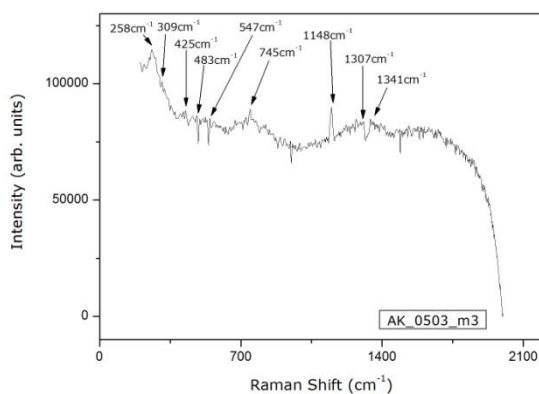
AK 0503 m2



Εικ. 5.50 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0503_m2

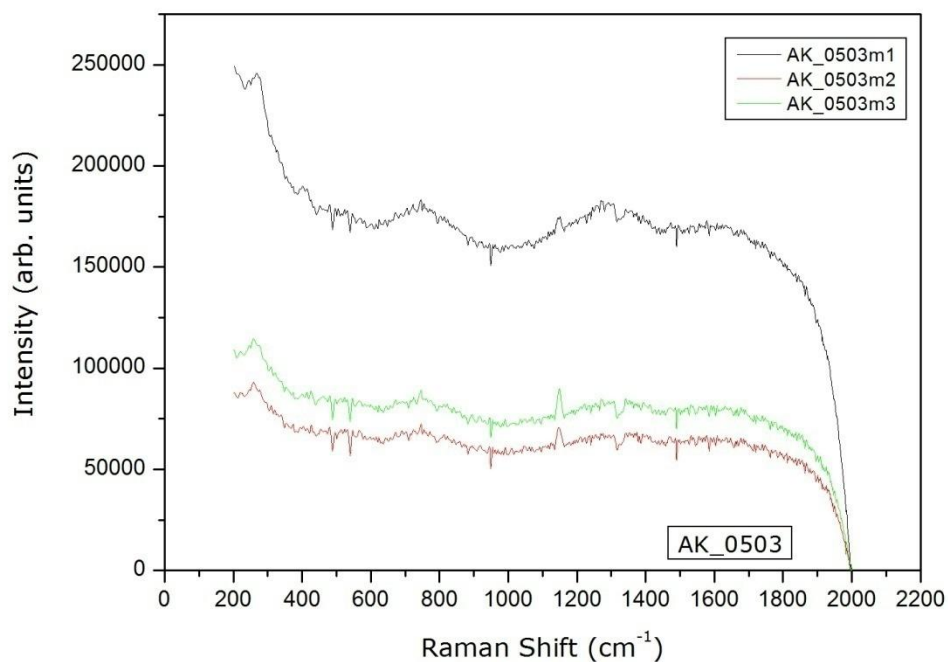
Το σημείο μέτρησης AK_0503_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 258(s), 307(w), 428(m), 481(m), 746(m), 1149(vs).

AK 0503 m3



Εικ. 5.51 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0503_m3

Συνολικά τα τρία φάσματα του δείγματος:



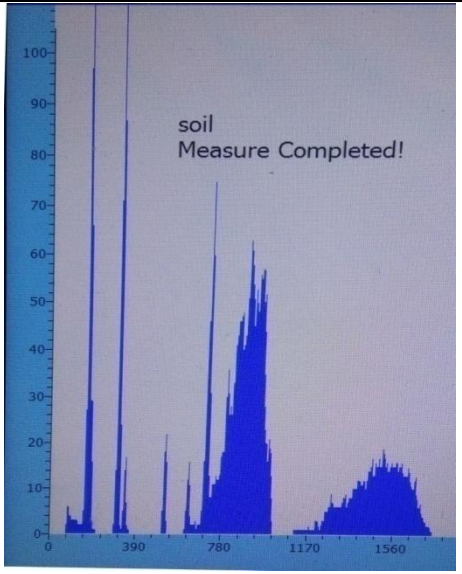
Εικ. 5.52 Τα φάσματα Raman από τις τρεις μετρήσεις στο δείγμα AK_0503

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

AK_0503

AK_0503_m1	Elements	Content
	Ca	30.81695(%)
	Ti	0.29834 (%)
	V	8.37134(ppm)
	Cr	83.56979 (ppm)
	Mn	0.05912 (%)
	Fe	2.82184 (%)
	Ni	21.99346 (ppm)
	Cu	40.80342 (ppm)
	Zn	45.92117 (ppm)
	As	116.76841 (ppm)
	Rb	7.90465 (ppm)
	Sr	374.51596 (ppm)
	Pb	383.60248 (ppm)

AK_0503_m2	Elements	Content
	Ca	31.94331 (%)
	Ti	0.28909 (%)
	V	2.4558 (ppm)
	Cr	39.34875 (ppm)
	Mn	0.04762 (%)
	Fe	2.27436 (%)
	Ni	26.37651 (ppm)
	Cu	10.90983 (ppm)
	Zn	35.48875 (ppm)
	As	101.42645 (ppm)
	Rb	4.88254 (ppm)
	Sr	273.10544 (ppm)
	Pb	260.37088 (ppm)

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των εδαφικών επικαθήσεων αλλά και της σύστασης του κονιάματος καθώς και Σιδήρου (Fe), Αρσενικού (As) και Μολύβδου (Pb).

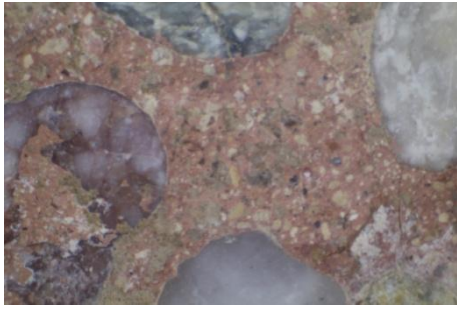
9. AK_0692



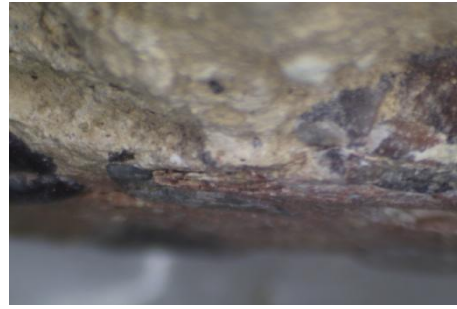
Εικ.5.53 Το δείγμα AK_0692 με το σημείο μέτρησης

Μικροσκοπική παρατήρηση

Παρατηρείται η ύπαρξη ερυθρού χρώματος σε λεπτό στρώμα κονιάματος



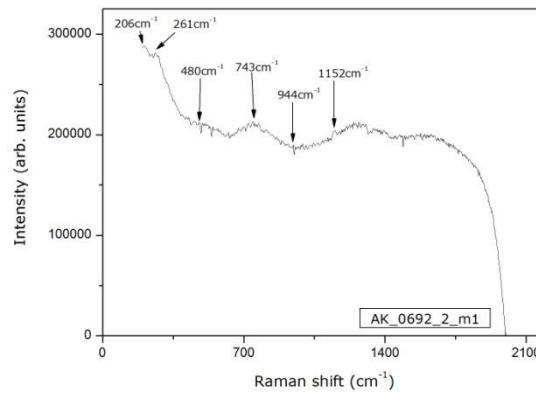
Εικ. 5.54 Το δείγμα AK_0692



Εικ. 5.55 Το δείγμα AK_0692 σε τομή

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

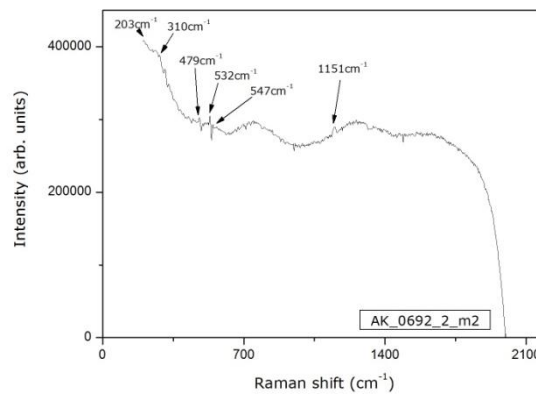
AK 0692 m1



Εικ. 5.56 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0692_m1

Το σημείο μέτρησης AK_0692_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 206(w), 261(w), 480(w), 743(w), 944(w), 1152(m).

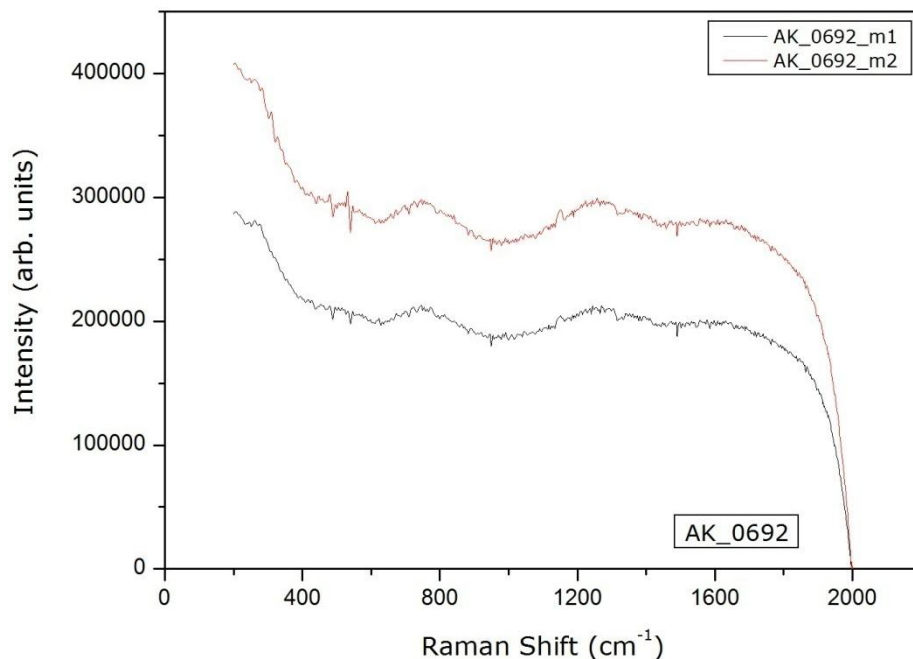
AK 0692 m2



Εικ. 5.57 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0692_m2

Το σημείο μέτρησης AK_0692_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 203(m), 310(w), 479(m), 532(m), 547(w), 1151(m).

Συνολικά τα δύο φάσματα του δείγματος:



Εικ. 5.58 Τα δύο φάσματα Raman του δείγματος AK_0692

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

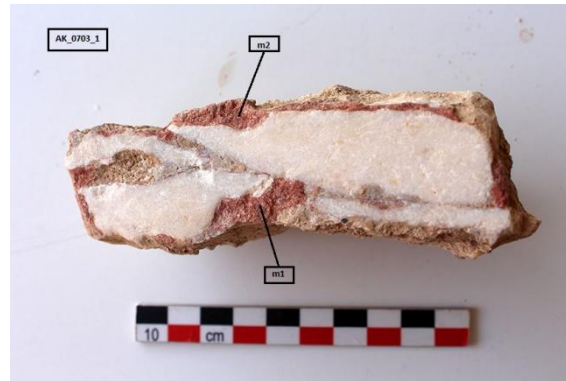
Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

AK_0692

AK_0692	Elements	Content
	Ca	27.04891 (%)
	Ti	0.19301 (%)
	V	43.26424 (ppm)
	Cr	42.41384 (ppm)
	Mn	0.04801 (%)
	Fe	1.64865 (%)
	Ni	26.18692 (ppm)
	Cu	100.61164 (ppm)
	Zn	67.56635 (ppm)
	Rb	5.45769 (ppm)
	Sr	255.79322 (ppm)
	Y	20.21704 (ppm)
	Nb	18.14112 (ppm)
	Pb	149.47808 (ppm)

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των εδαφικών επικαθήσεων αλλά και της σύστασης του κονιάματος καθώς και Σιδήρου (Fe) και Μολύβδου (Pb). Το στοιχείο Αρσενικό (As) δεν ανιχνεύθηκε.

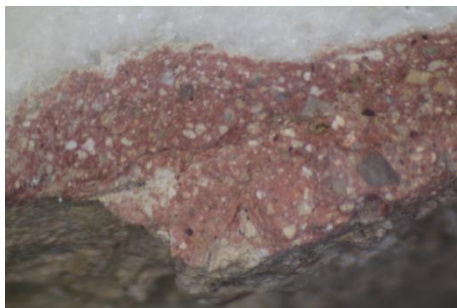
10. ΑΚ 0703



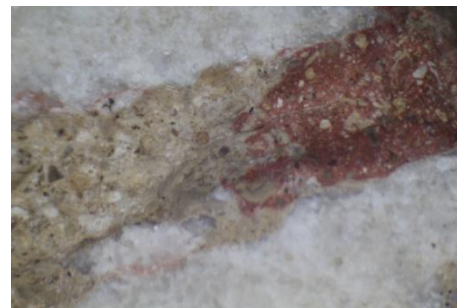
Εικ. 5.59 Το δείγμα ΑΚ_0703

Μικροσκοπική παρατήρηση

Παρατηρείται η ύπαρξη ερυθρού χρώματος και η συνοχή του με το κονίαμα



Εικ. 5.60 Το δείγμα ΑΚ_0703



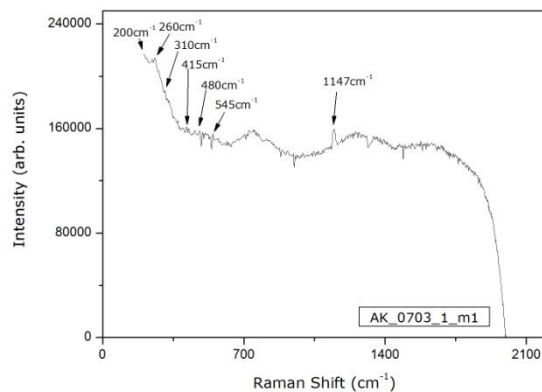
Εικ. 5.61 Το δείγμα ΑΚ_0703



Εικ. 5.62 Το δείγμα ΑΚ_0703 σε τομή

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

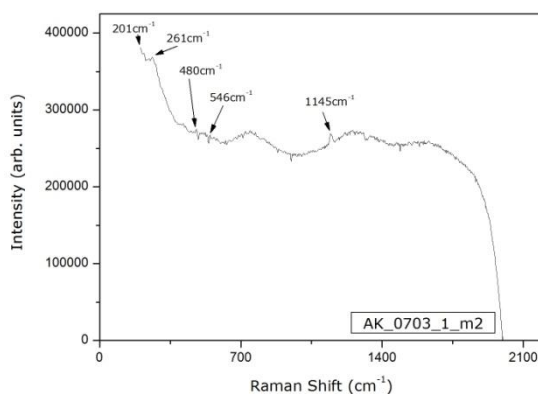
AK_0703_m1



Εικ. 5.63 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0703_m1

Το σημείο μέτρησης AK_0703_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 200(m), 260(w), 310(w), 415(w), 480(w), 545(w), 1147(s).

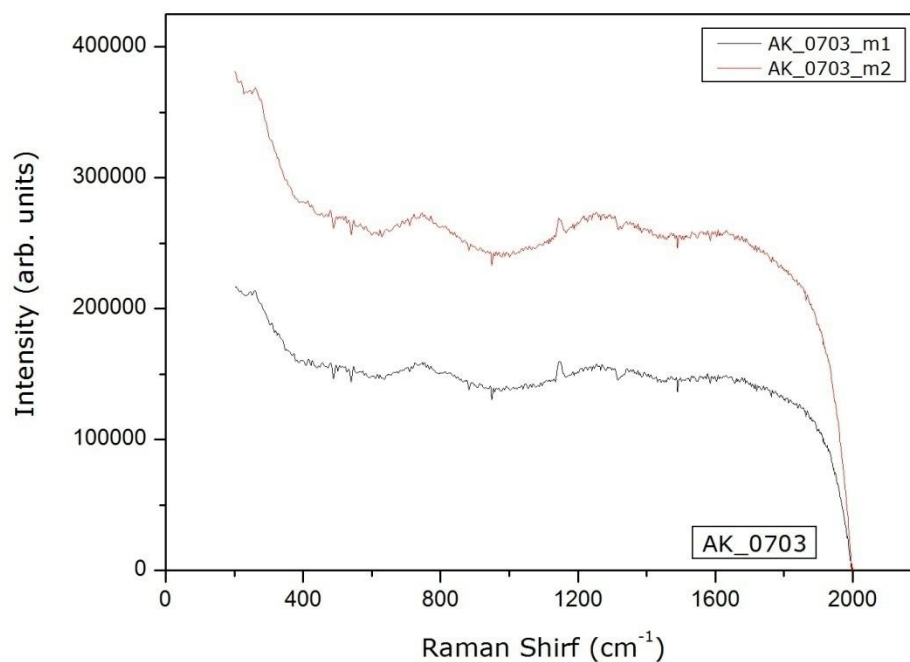
AK_0703_m2



Εικ. 5.64 Το φάσμα Raman του δείγματος AK_0703_m2

Το σημείο μέτρησης AK_0703_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 201(m), 261(w), 480(w), 546(w), 1145(s).

Συνολικά τα δύο φάσματα Raman του δείγματος:



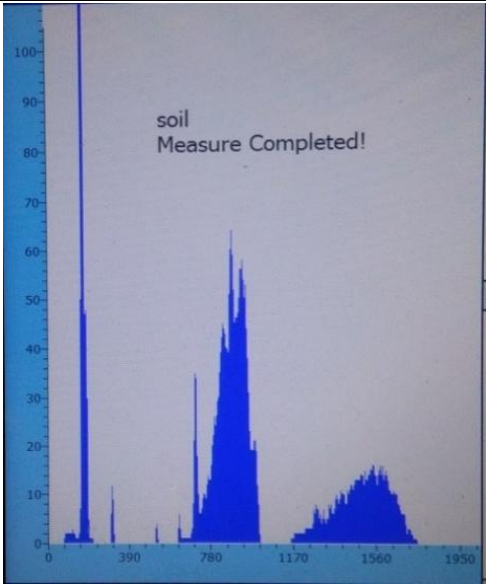
Εικ. 5.65 Τα δύο φάσματα Raman του δείγματος AK_0703

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

AK_0703

AK_0703_m1	Elements	Content
	Ca	39.85279 (%)
	V	51.98132 (ppm)
	Cr	25.04
	Mn	0.0619 (%)
	Fe	2.11176 (%)
	Ni	12.3989 (ppm)
	Cu	71.698 (ppm)
	Zn	47.60714 (ppm)
	As	45.96598 (ppm)
	Rb	4.36362 (ppm)
	Sr	142.29119 (ppm)
	Pb	95.62745 (ppm)

AK_0703_m1	Elements	Content
	Ca	44.34306 (%)
	V	12.84291 (ppm)
	Cr	15.21747 (ppm)
	Mn	0.01994 (%)
	Fe	0.16857 (%)
	Zn	8.42463 (ppm)
	As	92.9647 (ppm)
	Rb	0.39826 (ppm)
	Sr	98.48109 (ppm)
	Pb	61.22364 (ppm)

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των επικαθήσεων από την επίχωση αλλά και της σύστασης του κονιάματος καθώς και Σιδήρου (Fe), Αρσενικού (As) και Μολύβδου (Pb).

11. DE_XD_0006



Εικ. 5.66 Το δείγμα DE_XD_0006

Μικροσκοπική παρατήρηση

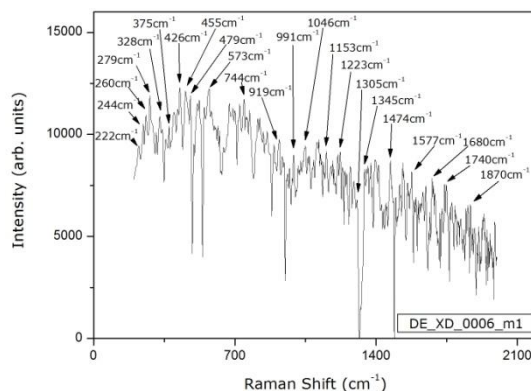
Παρατηρείται το ερυθρό χρώμα και η συνοχή του με το κονίαμα



Εικ. 5.67 Το δείγμα DE_XD_0006 σε τομή

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

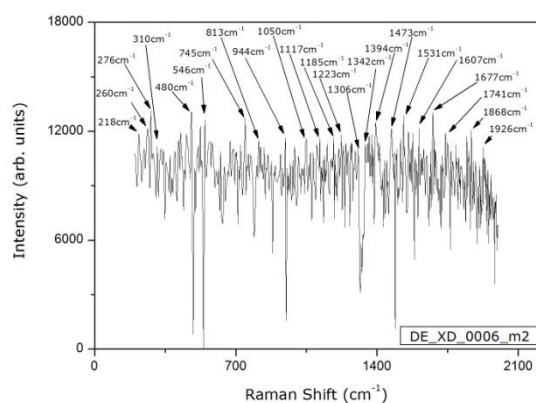
DE_XD_0006_m1



Εικ. 5.68 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_XD_0006_m1

Το σημείο μέτρησης DE_XD_0006_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 222(m), 244(m), 260(m), 279(s), 328(m), 375(m), 426(m), 455(m), 479(m), 573(m), 744(m), 919(m), 991(m), 1046(m), 1153(m), 1223(m), 1305(w), 1345(m), 1474(s), 1577(m), 1680(s), 1740(s), 1870(m).

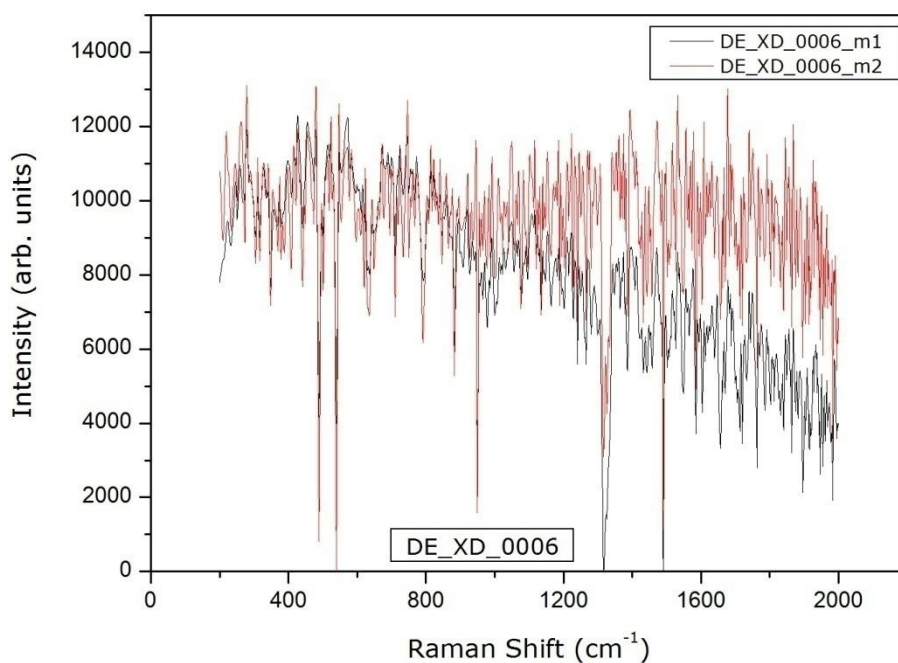
DE_XD_0006_m2



Εικ. 5.69 φάσμα Raman του δείγματος DE_XD_0006_m2

Το σημείο μέτρησης DE_XD_0006_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 218(m), 260(m), 276(m), 310(m), 480(s), 546(m), 745(s), 813(m), 944(m), 1050(m), 1117(m), 1185(m), 1223(m), 1306(w), 1342(w), 1394(m), 1473(m), 1531(m), 1607(m), 1677(s), 1741(m), 1868(s), 1926(m).

Συνολικά τα δύο φάσματα του δείγματος:

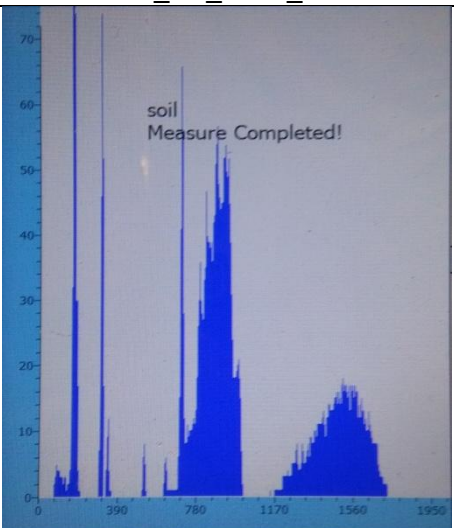


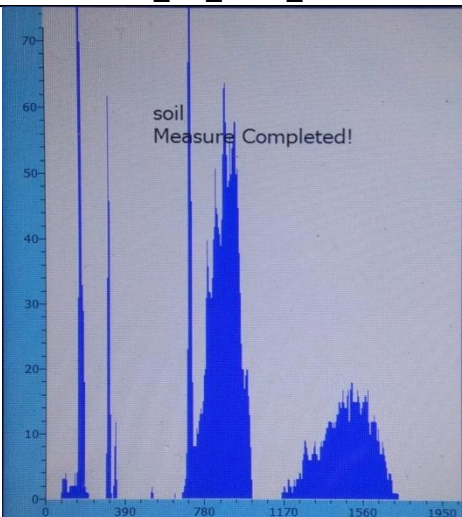
Εικ. 5.70 Τα δύο φάσματα Raman του δείγματος DE_XD_0006

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

DE_XD_0006

DE_XD_0006_m1	Elements	Content
	Ca	36.79368 (%)
	Ti	0.12484 (%)
	V	15.75599 (ppm)
	Cr	73.45763 (ppm)
	Mn	0.02974 (%)
	Fe	1.59417 (%)
	Ni	12.53454 (ppm)
	Cu	67.09377 (ppm)
	Zn	33.6887 (ppm)
	As	44.22896 (ppm)
	Sr	268.09416
	Pb	96.93803 (ppm)

DE_XD_0006_m2	Elements	Content
	Ca	35.03755 (%)
	Ti	0.22987 (%)
	V	58.50685 (ppm)
	Cr	27.668 (ppm)
	Mn	0.0199 (%)
	Fe	1.27266 (%)
	Ni	12.49772 (ppm)
	Cu	45.5518 (ppm)
	Zn	40.05458 (ppm)
	As	74.22973 (ppm)
	Rb	0.17076 (ppm)
	Sr	519.69922 (ppm)
	Pb	17.83246 (ppm)

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των εδαφικών επικαθήσεων αλλά και της σύστασης του κονιάματος καθώς και Σιδήρου (Fe), Αρσενικού (As) και Μολύβδου (Pb).

12-14. DE 0063 a,b ,c



Εικ. 5.71 Τα δείγματα . DE_0063_a ,b ,c με τα σημεία των μετρήσεων

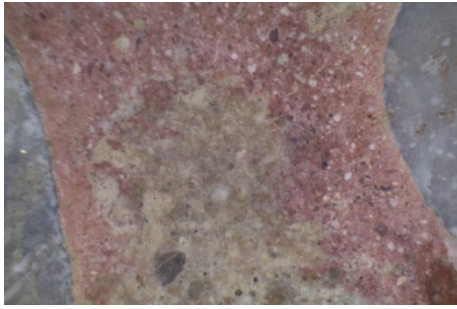
12. DE 0063 a



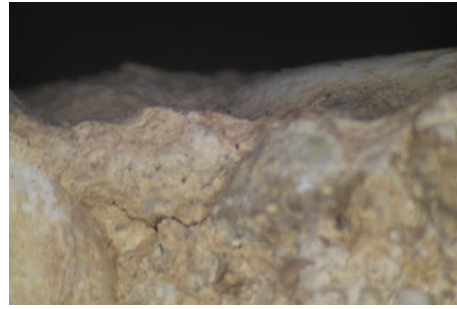
Εικ. 5.72 Το δείγμα DE_0063_a

Μικροσκοπική παρατήρηση

Παρατηρείται η παρουσία έντονου κόκκινου χρώματος, τοπικά, στο δείγμα και η συνοχή του με το κονίαμα.



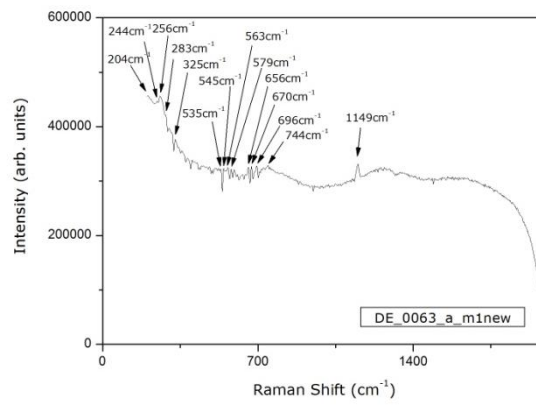
Εικ. 5.73 Το δείγμα DE_0063_a



Εικ. 5.74 Το δείγμα DE_0063_a σε τομή

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

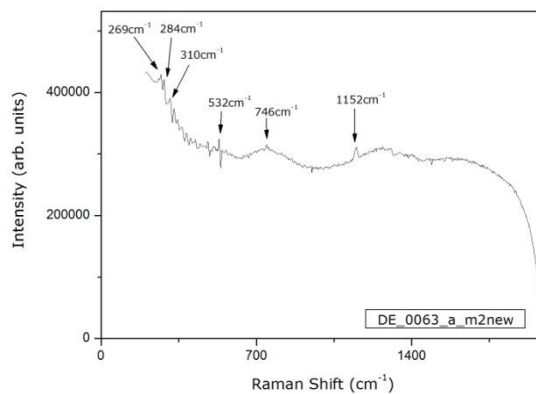
DE 0063 a m1



Εικ. 5.75 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_0063_a_m1

Το σημείο μέτρησης DE_XD_0006_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 204(m), 244(vw), 256(m), 283(vw), 325(m), 535(w), 545(w), 563(w), 579(m), 656(m), 670(m), 696(m), 744(vw), 1149(s).

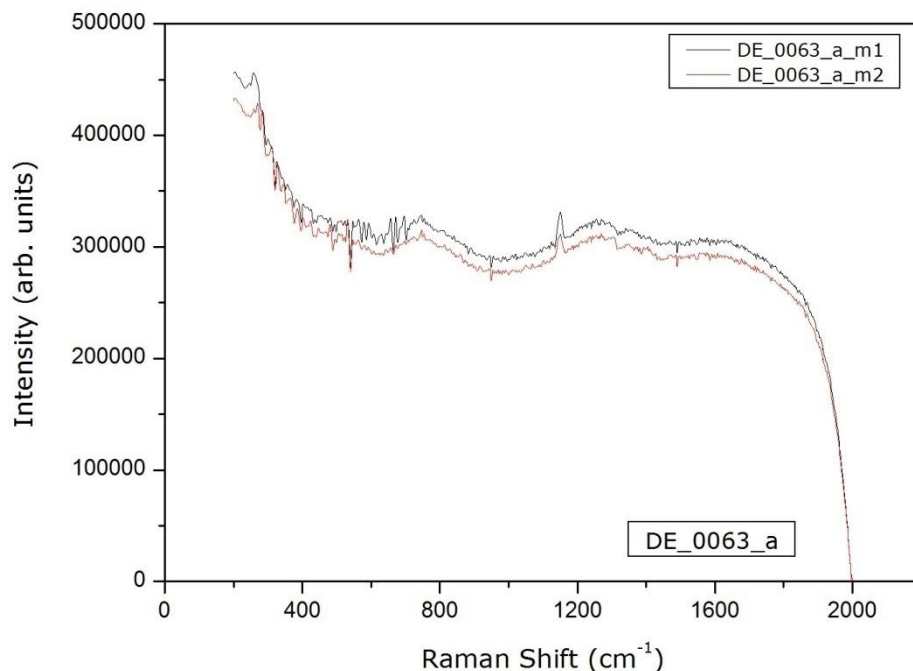
DE 0063 a m2



Εικ. 5.76 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_0063_a_m2

Το σημείο μέτρησης DE_0063_a_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 269(w), 284(m), 310(w), 532(m), 746(w), 1152(m).

Συνολικά τα δύο φάσματα Raman του δείγματος DE_0063_a



Εικ. 5.77 Τα φάσματα Raman του δείγματος DE_0063_a

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

AK_0063a

DE_0063_a_m1	Elements	Content
	Ca	44.1677 (%)
	V	22.51433 (ppm)
	Mn	0.02645 (%)
	Fe	0.46816 (%)
	Cu	7.63353 (ppm)
	Zn	7.8423 (ppm)
	As	68.82016 (ppm)
	Sr	209.66481 (ppm)
	Pb	21.66231 (ppm)

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των επικαθήσεων από την επίχωση αλλά και της σύστασης του κονιάματος καθώς και Σιδήρου (Fe), Αρσενικού (As) και Μολύβδου (Pb).

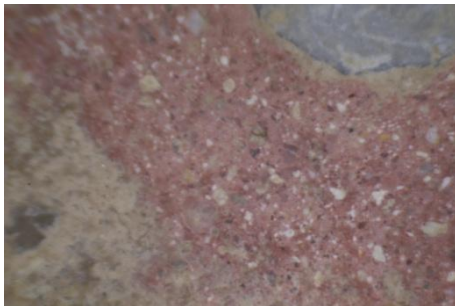
13. DE_0063_b



Εικ. 5.78 Το δείγμα DE_0063_b

Μικροσκοπική παρατήρηση

Παρατηρείται η παρουσία έντονου κόκκινου χρώματος, τοπικά.



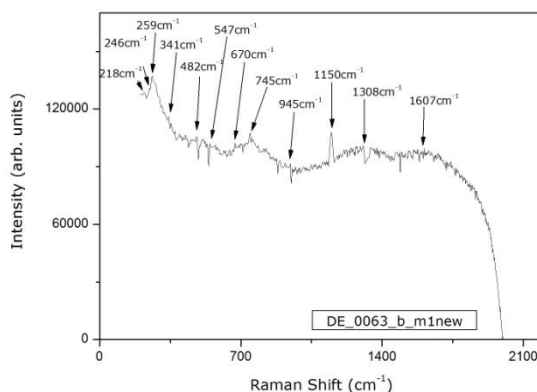
Εικ. 5.79 Το δείγμα DE_0063_b



Εικ. 5.80 Το δείγμα DE_0063_b σε τομή

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

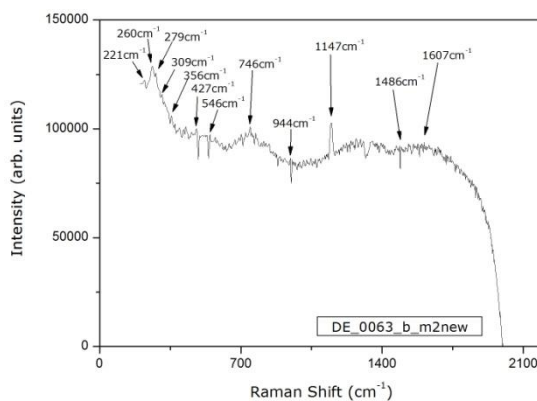
DE_0063_b_m1



Εικ. 5.81 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_0063_b_m1

Το σημείο μέτρησης DE_0063_b_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 218(w), 246(vw), 259(m), 341(w), 482(w), 547(w), 670(w), 745(m), 945(w), 1150(s), 1308(w), 1607(w).

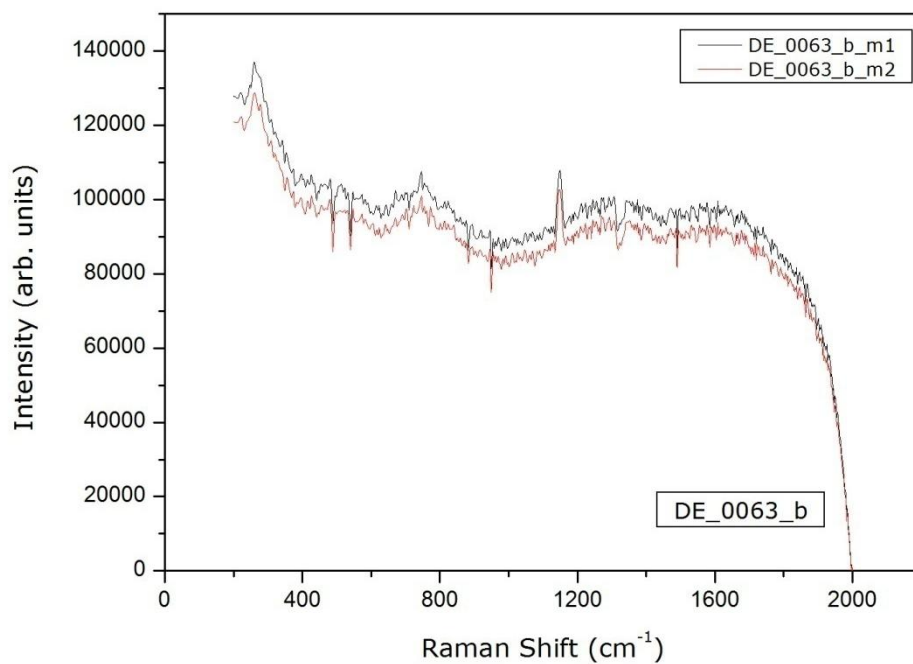
DE_0063_b_m2



Εικ. 5.82 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_0063_b_m2

Το σημείο μέτρησης DE_0063_b_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 221(w), 260(m), 279(w), 309(w), 356(w), 427(w), 546(w), 746(m), 944(w), 1147(s), 1486(w), 1607(w).

Συνολικά τα δύο φάσματα Ramanτου δείγματος DE_0063_b :



Εικ. 5.83 Τα δύο φάσματα Raman του δείγματος DE_0063_b

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

AK 0063 b

DE_0063_b_m1	Elements	Content
	Ca	41.71976 (%)
	Cr	22.316 (ppm)
	Mn	0.02114 (%)
	Fe	0.71103 (%)
	Cu	21.60215 (ppm)
	Zn	24.14317 (ppm)
	Sr	238.98539 (ppm)
	Pb	27.0975 (ppm)

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των εδαφικών επικαθήσεων αλλά και της σύστασης του κονιάματος καθώς και Σιδήρου (Fe) και Μολύβδου (Pb). Το στοιχείο Αρσενικό (As) δεν ανιχνεύθηκε.

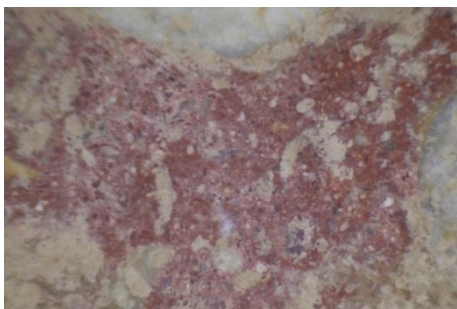
14. DE 0063_c



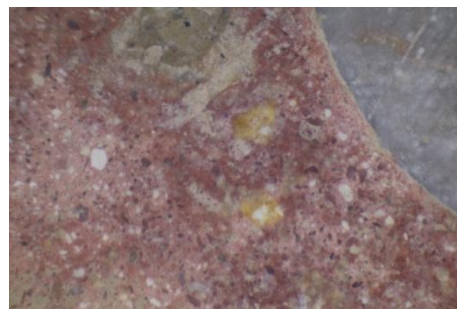
Εικ. 5.84 Το δείγμα DE_0063_c

Μικροσκοπική παρατήρηση

Παρατηρείται η ύπαρξη έντονου κόκκινου χρώματος, τοπικά, και η συνοχή του με το κονίαμα.



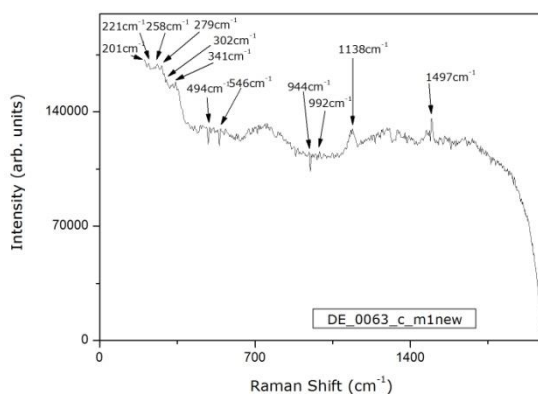
Εικ. 5.85 Το δείγμα DE_0063_c



Εικ. 5.86 Το δείγμα DE_0063_c

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

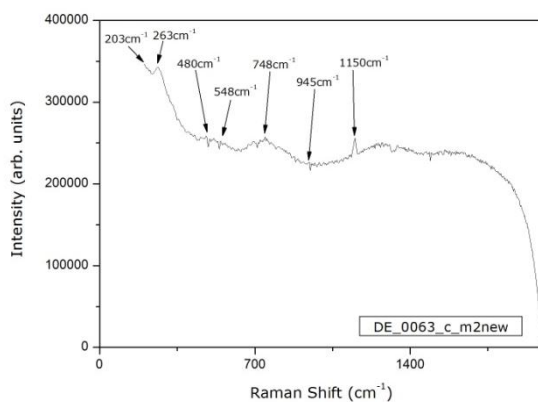
DE 0063 c m1



Εικ. 5.87 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_0063_c_m1

Το σημείο μέτρησης DE_0063_c_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 201(m), 221(m), 258(m), 279(m), 302(w), 341(m), 494(w), 546(w), 944(w), 992(w), 1138(s), 1497(s).

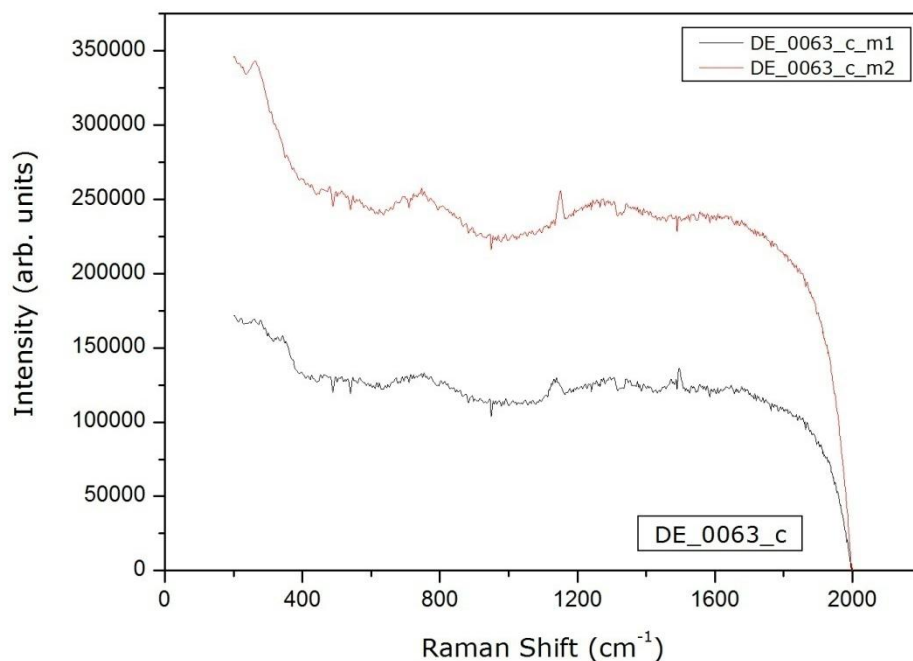
DE 0063 c m2



Εικ. 5.88 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_0063_c_m2

Το σημείο μέτρησης DE_0063_c_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 203(m), 263(m), 480(w), 548(w), 748(w), 945(w), 1150(s).

Συνολικά τα δύο φάσματα Ramantου δείγματος DE_0063_c :



Εικ. 5.89 Τα δύο φάσματα Raman του δείγματος DE_0063_c

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

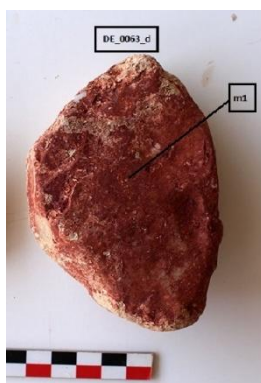
Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

DE_0063_c

DE_0063_c_m1	Elements	Content
	Ca	46.15354 (%)
	V	4.3201 (ppm)
	Mn	0.00754 (%)
	Fe	0.57908 (%)
	Zn	7.60833 (ppm)
	As	103.95753 (ppm)
	Rb	3.55777 (ppm)
	Sr	215.27046 (ppm)
	Pb	26.07577 (ppm)

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των επικαθήσεων από την επίχωση αλλά και της σύστασης του κονιάματος καθώς και Σιδήρου (Fe), Αρσενικού (As) και Μολύβδου (Pb).

15. DE_0063_d, βότσαλο με χρωστική



Εικ. 5.90 Το δείγμα . DE_0063_d

Μικροσκοπική παρατήρηση

Παρατηρείται η ύπαρξη έντονου ερυθρού χρώματος



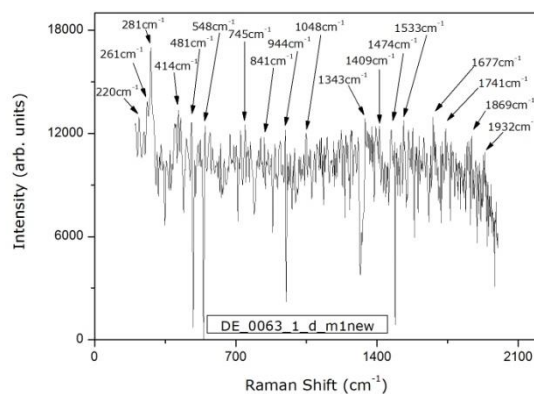
Εικ. 5.91 Το δείγμα DE_0063_d



Εικ. 5.92 Το δείγμα DE_0063_d

Τα φάσματα Raman για το συγκεκριμένο δείγμα είναι τα εξής:

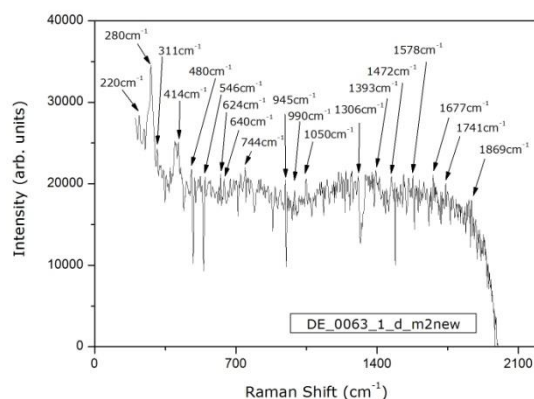
DE_0063_d_m1



Εικ. 5.93 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_0063_d_m1

Το σημείο μέτρησης DE_0063_d_m1 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 220(m), 261(w), 281(s), 414(m), 481(m), 548(m), 745(m), 841(m), 944(m), 1048(m), 1343(m), 1409(m), 1474(m), 1533(m), 1677(m), 1741(m), 1869(m), 1932(m).

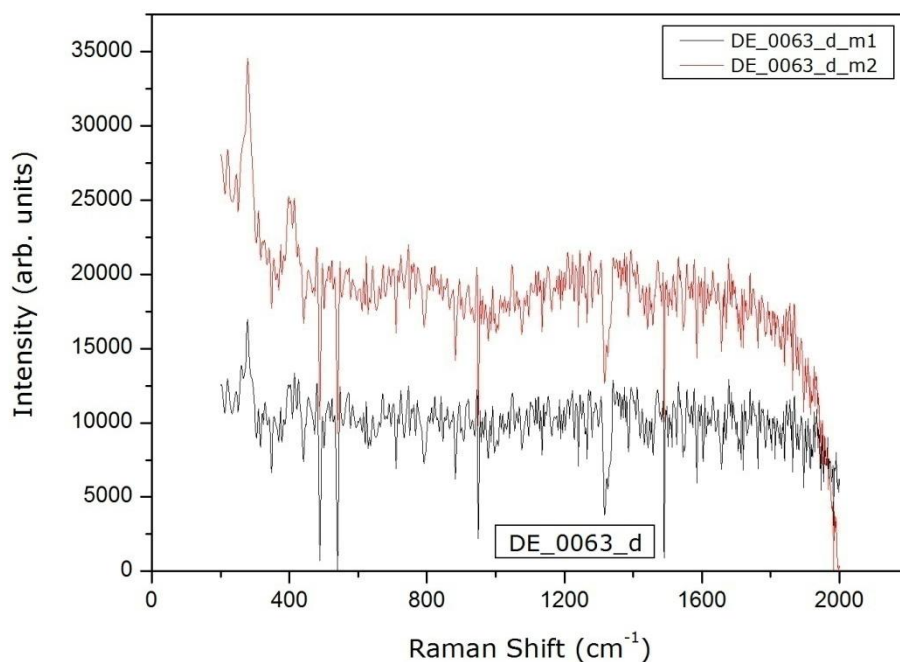
DE 0063 d m2



Εικ. 5.94 Το φάσμα Raman του δείγματος DE_0063_d_m2

Το σημείο μέτρησης DE_0063_d_m2 εμφάνισε στο φάσμα Raman τις εξής κορυφές: 220(m), 280(vs), 311(m), 414(s), 480(m), 546(m), 624(m), 640(m), 744(m), 945(m), 990(m), 1050(m), 1306(m), 1393(m), 1472(m), 1578(m), 1677(m), 1741(m), 1869(m).

Συνολικά τα δύο φάσματα Raman του δείγματος DE_0063_d:

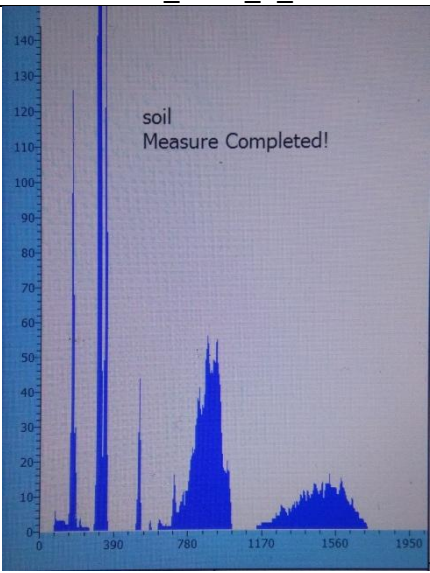


Εικ. 5.95 Τα δύο φάσματα Raman του δείγματος DE_0063_d

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Τα στοιχεία από την μέθοδο XRF παρουσιάζονται κάτωθι.

DE_0063_d

DE_0063_d_m1	Elements	Content
	Ca	34.75392 (%)
	V	473.19923 (ppm)
	Cr	688.14841 (ppm)
	Mn	0.05454 (%)
	Fe	15.62247 (%)
	Ni	1214.09812 (ppm)
	Zn	68.60254 (ppm)
	As	186.61357 (ppm)
	Rb	5.15925 (ppm)
	Sr	28.75858 (ppm)
	Pb	56.26467 (ppm)

Παρατηρείται πως υπάρχει συγκέντρωση Ασβεστίου (Ca), Μαγγανίου (Mn), στοιχεία των εδαφικών επικαθήσεων αλλά και της σύστασης του κονιάματος. Ανιχνεύθηκαν επίσης Σίδηρος (Fe) σε υψηλό ποσοστό (15.62%), Αρσενικό (As) και Μόλυβδος (Pb).

Κεφάλαιο 6

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Στο Παράρτημα I παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων Raman & XRF. Οι πειραματικές κορυφές ενδέχεται να αποκλίνουν κατά 8 με 15cm^{-1} από τις κορυφές των βάσεων δεδομένων της Clark [48], και της Chsopen source pigment checker [49], σύμφωνα με τις οποίες έγινε η ταύτιση των χρωστικών, εξαιτίας χρήσης διαφορετικού laser. Ας σημειωθεί ότι οι χρωστικές μαγνητίτης, ινδικό, πορφύρα, κόκκος, και αλιζαρίνη δεν ανιχνεύονται από τα laser 514.5nm και 632.8nm, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία των παραπάνω βάσεων δεδομένων.

Παρουσίαση χρωστικών που ανιχνεύθηκαν

1. Μαύρο χρώμα

Το μαύρο χρώμα, σύμφωνα με τις μετρήσεις στο φάσμα Raman και σε συνδυασμό με τα χημικά στοιχεία που ανιχνεύθηκαν με το XRF, αποτελεί μείξη των χρωστικών: μαύρου του άνθρακα, πουρπουρίνης, κόκκινης σανδαράχης, αιματίτη, μίνιου, κινναβάρους, βαρύτη, λευκού των οστών, ασβεστίτη, γύψου, λευκού του μολύβδου, βερβερίνης, κασσιτερικού μολύβδου, κίτρινης σανδαράχης, κίτρινης ώχρας

2. Κόκκινο χρώμα

Το κόκκινο χρώμα, σύμφωνα με τις μετρήσεις στο φάσμα Raman και σε συνδυασμό με τα χημικά στοιχεία που ανιχνεύθηκαν με το XRF, αποτελεί μείξη των μαύρου του άνθρακα, πουρπουρίνης, κόκκινης σανδαράχης, αιματίτη, μίνιου, κινναβάρους, λευκού των οστών, γύψου, ασβεστίτη, λευκού του μολύβδου, βερβερίνης, κασσιτερικού μολύβδου, κίτρινης σανδαράχης, παρασανδαράχης, κίτρινης ώχρας, λάκκας, λιθάργυρου.

3. Καφέ χρώμα

Το καφέ χρώμα, σύμφωνα με τις μετρήσεις στο φάσμα Raman και σε συνδυασμό με τα χημικά στοιχεία που ανιχνεύθηκαν με το XRF, αποτελεί μείξη των χρωστικών μαύρου άνθρακα, κόκκινης σανδαράχης, κινναβάρως, βαρύτη, γύψου, βερβερίνης, κασσιτερικού μολύβδου, κίτρινης σανδαράχης και παρασανδαράχης.

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Διαπιστώθηκε ότι οι μέθοδοι Raman και Φασματοσκοπία ακτίνων Χ φθορισμού (XRF) λειτουργούν συμπληρωματικά η μία στην άλλη. Οι ενώσεις οι οποίες ανιχνεύονται από τη Raman μπορούν να επιβεβαιωθούν με τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιείται από την XRF. Επίσης διαπιστώθηκε πως η πραγματοποίηση περισσότερων της μίας μέτρησης σε κάθε δείγμα προσφέρει ασφαλέστερα συμπεράσματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα των παραπάνω αποτελεί, στην παρούσα μελέτη, το δείγμα No7 (AK_0815). Η φασματοσκοπία Raman ανίχνευσε τις κορυφές των χρωστικών κόκκινης και κίτρινης σανδαράχης, όπως και παρασανδαράχης, ενώ στην πρώτη μέτρηση με την XRF δεν ανιχνεύθηκε το στοιχείο αρσενικό (As), το οποίο αποτελεί το βασικό στοιχείο και στις τρεις αυτές ενώσεις. Η πραγματοποίηση δεύτερης μέτρησης με την XRF επιβεβαίωσε το εύρημα της Raman.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι ο βαρύτης (barium white) παρουσιάζεται μόνο στα δείγματα με μαύρο και καφέ χρώμα, (No1, No3, No4, No7) με ταυτόχρονη παρουσία κάποιας χρωστικής με μόλυβδο (Pb). Για παράδειγμα ανιχνεύεται στο δείγμα No4, στο οποίο έχει ανιχνευτεί μίνιο, λευκό του μολύβδου και κασσιτερικός μόλυβδος μαζί με άλλες χρωστικές και όχι στο δείγμα No5, στο οποίο ανιχνεύτηκαν ώχρες (κόκκινη και κίτρινη), κιννάβαρι, λευκό των οστών, ασβεστίτης, γύψος και βερβερίνη. Επομένως ίσως, η χρήση του βαρύτη ως υλικού βελτίωσης των ιδιοτήτων άλλων χρωστικών, να προϋποθέτει την ύπαρξη κάποιας χρωστικής με βάση τον μόλυβδο.

Η βερβερίνη ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα μαύρου χρώματος (No1, No2, No3, No4, No5), στο δείγμα με καφέ χρώμα (No7), και σε ένα δείγμα με ανοιχτό κόκκινο χρώμα (No6). Εμφανίζεται πάντα, στα δείγματά μας, μαζί με γύψο (διένυδρο θεικό ασβέστιο) ή βαρύτη (θεικό βάριο) και αυτό ίσως επιβεβαιώνει ότι προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική χρειάζεται την προσθήκη μίας θεικής ένωσης.

Η παρουσία της γύψου ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα είτε ως η μόνη λευκή χρωστική είτε σε συνδυασμό με άλλες λευκές. Η γύψος αποτελεί το συνηθέστερο προϊόν μετατροπής του ασβεστόλιθου [16], ο οποίος υπάρχει στη σύσταση όλων των κονιαμάτων με βάση την άσβεστο. Επομένως είναι δύσκολο να επιβεβαιωθεί αν η

παρουσία του οφείλεται στη χρήση του ως χρωστικής ή αν αποτελεί ανιχνεύσιμο υλικό λόγω της σύστασης του κονιάματος.

Η παρασανδαράχη εμφανίζεται μόνο στα ερυθρού χρώματος δείγματα (No8, No9, No11, No12, No13, No14 και στο δείγμα με καστανό χρώμα (No7). Ανιχνεύεται, σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, με την ταυτόχρονη ανίχνευση κόκκινης σανδαράχης, εκτός από την περίπτωση του No8, στην οποία ανιχνεύθηκε κίτρινη σανδαράχη. Κάτι τέτοιο ενδεχομένως να συντελεί στην άποψη ότι η παρασανδαράχη αποτελεί προϊόν μετατροπής της κόκκινης σανδαράχης και ανιχνεύεται μόνο ως τέτοιο και όχι ως αμιγής χρωστική [24][29].

Ο κασσιτερικός μόλυβδος ανιχνεύθηκε σε 8 δείγματα (No1, No2, No3, No9, No12, No13, No14, No7). Στα επτά από τα δείγματα αυτά, ανιχνεύθηκε παράλληλα κόκκινο του μολύβδου, ενώ σε τρία από αυτά (No12, No13, No14 τα οποία είναι θραύσματα από το ίδιο βοτσαλωτό δάπεδο) και λιθάργυρος. Στο No7 δεν ανιχνεύθηκε κόκκινο του μολύβδου. Σε 4 δείγματα (No6, No8, No11, No15) ανιχνεύθηκε κόκκινο του μολύβδου, αλλά όχι Lead tin yellow Type I. Ο κασσιτερικός μόλυβδος θεωρείται αρκετά μεταγενέστερη χρωστική (13ος αι. μ.Χ.). Σε πρόσφατη έρευνα (2009) ανιχνεύθηκε κασσιτερικός μόλυβδος σε ρωμαϊκές μούμιες (31π.Χ. έως 1ο αι. μ.Χ.), μαζί με κόκκινο του μολύβδου και η ανακάλυψη αυτή σχετίστηκε με τη μέθοδο παραγωγής του μίνιου από λιθάργυρο [35]. Σε μία δεύτερη έρευνα (2017), ανιχνεύθηκε, σε πήλινες πινακίδες σφηνοειδούς γραφής (3η χιλιετία π.Χ.), μαζί με κροκοΐτη και κασσιτερικός μόλυβδος [36]. Αποτελεί, επομένως, αντικείμενο περαιτέρω έρευνας η παρουσία του κασσιτερικού μολύβδου σε αντικείμενα πριν την επίσημη ανακάλυψή του (13ο αι. μ.Χ.).

Ενδιαφέρον αποτελεί η ανίχνευση λάκκας στο δείγμα No11. Για την μετατροπή της σε αδιάλυτη μορφή, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική, ίσως χρησιμοποιήθηκε ο ασβεστίτης, ο οποίος επίσης ανιχνεύεται στο δείγμα.

Μελλοντική έρευνα

Η αρχαιομετρική προσέγγιση στα κονιάματα ψηφιδωτών δαπέδων περιορίζεται, συνήθως, στην έρευνα της σύστασής τους με τη μέθοδο της Περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD). Η μελέτη και ανίχνευση των χρωστικών τους δεν αποτελεί συχνό αντικείμενο μελέτης. Για αυτό το λόγο η σχετική βιβλιογραφία

είναι περιορισμένη. Η παρούσα μελέτη έχει ως σκοπό τον εμπλουτισμό των γνώσεών μας για τη χρήση των χρωστικών στα κονιάματα των ψηφιδωτών, με άμεσο όφελος στην συντήρηση και διατήρησή τους.

Η έρευνα αυτή θα μπορούσε να επεκταθεί μελλοντικά και σε άλλες αρχαιομετρικές αναλύσεις. Η ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM-EDS) και η Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (mFTIR) θα μπορούσαν να συνδυαστούν, έτσι ώστε να αποκτήσουμε πιο ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά με τις ανόργανες και οργανικές χρωστικές, τη σύσταση και τον συνδυασμό τους ως προς την τελική χρωματική εντύπωση.

Επιπρόσθετα, η χρήση της Υγρής χρωματογραφίας και της mRaman, για την ανίχνευση των οργανικών χρωστικών και η χρήση της Αέριας χρωματογραφίας, για την ανίχνευση τωνοργανικών συνδετικών μέσων θα ήταν εξαιρετικά επωφελής.

Βιβλιογραφία


- [1] Πειραιάς
https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%B5%CE%B9%CF%81%CE%B1%CE%B9%CE%AC%CF%82_%CE%99%CF%80%CF%80%CE%BF%CE%B8%CE%BF%CF%89%CE%BD%CF%84%CE%AF%CE%B4%CE%B1%CF%82
- [2] Η αρχαιολογία της πόλης των Αθηνών
<http://www.eie.gr/archaeologia/gr/chapters.aspx>
- [3] Müller-Wiener W., *Η αρχιτεκτονική στην αρχαία Ελλάδα*, μετ. Μπάρμπαρα Σμιτ-Δούνα, Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1995
- [4] Chrysoulaki, S., Evangelou, T., Koutis, P., Peppas, G., *Bringing to light ancient water supply structures: the METRO rescue excavations in Piraeus*, στο Cura Aquarum in Greece, Proceedings of the 16th International Conference on the History of Water Management and Hydraulic Engineering in the Mediterranean Region, (Athens, 28th of March – 6th of April 2015), Schriften der DWhG, Band 27, Siegburg 2016, 1-25
- [5] Κολέφας Γ., *Η τεχνική του ψηφιδωτού*, Ε.Ο.Μ.Μ.Ε.Χ., 1983
- [6] Χρυσόπουλος Δ., *Ψηφιδωτό*, Σημειώσεις για το μάθημα Ψηφιδωτό, Τ.Ε.Ι. Αθήνας, Αθήνα 1999.
- [7] Βρετανικό Μουσείο. Ur
http://www.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details.aspx?objectId=368263&partId=1&searchText=mosaic+ur&page=1
- [8] Πέλλα
http://www.imma.edu.gr/macher/hm/hm_main.php?el/B1.2.3.3.html
- [9] Pollitt. J. J., *Η τέχνη στην Ελληνιστική εποχή*, εκδόσεις Παπαδήμα, Αθήνα 1999
- [10] Χαραλάμπους Ελευθέριος, *Μελέτη της τεχνολογίας κατασκευής και ταυτοποίηση εργαστηρίων κυπριακών επιδαπέδιων ψηφιδωτών, 2ος-7ος αιώνας μ.Χ., με χημικές και φυσικοχημικές μεθόδους*, Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2009
- [11] Πάχτα Β. Α., *Μελέτη εξέλιξης τεχνολογίας κονιαμάτων*, Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2011
- [12] Βιτρούβιος, *Περί Αρχιτεκτονικής*, Βιβλία I-X, εκδόσεις Πλέθρον, 1998

- [13] Ορλάνδος Α. Κ., *Τα υλικά δομής των αρχαίων Ελλήνων και οι τρόποι εφαρμογής αυτών, κατά τους συγγραφείς, τας επιγραφάς και τα μνημεία*, Βιβλιοθήκη της εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας, Αθήνα 1955-60
- [14] Brecoulaki H., *Greek Interior Decoration: Materials and Technology in the Art of Cosmesis and Display*, in “A Companion to Science, Technology, and Medicine in Ancient Greece and Rome”, ed. Georgia L. Irby, 2016
- [15] Smirniou, M., G. Verri, P. Roberts et al., *Investigating the Construction Methods of an Opus Vermiculatum Mosaic Panel*, The British Museum Technical Research Bulletin 4.67–78, 2010
- [16] Boschetti C., Corradi A., Baraldi P., *Raman characterization of painted mortar in Republican Roman mosaics*, Journal of Raman Spectroscopy 39 (2008) 1085–1090
- [17] Μπίκα Δάφνη, *Μελέτη της πολυχρωμίας της αρχαϊκής γλυπτικής*, Διδακτορική διατριβή, Ε.Κ.Π.Α., Αθήνα 2015
- [18] Ελευθεριάδης Ι., Τσατσαρώνη Ε, Νικολαΐδης Ν., *Χημεία και τεχνολογία του χρώματος*, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών βιβλιοθηκών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2015
- [19] Τμήμα Γεωλογίας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης
http://www.geo.auth.gr/106/az_gr.htm#k_gr
- [20] Καραμανούδης Α., *Τεχνικές ζωγραφικής στην αρχαία Ελλάδα*, Μεταπτυχιακή εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2012
- [21] Θεόφραστος, Άπαντα Τ.8, *Χαρακτήρες, Περί ευσεβείας, Περί λίθων, Περί πυρός*, Εκδόσεις Κάκτος, Αθήνα 1998
- [22] Πλίνιος ο Πρεσβύτερος, *Περί της αρχαίας ζωγραφικής, 35^ο Βιβλίο της φυσικής Ιστορίας*, μετάφραση Ρούσσοις Τ., Λεβίδης Α., πρόλογος-σημειώσεις-επιμέλεια ύλης Λεβίδης Α., Εκδόσεις Άγρα, Αθήνα 2009
- [23] Χρυσάνθου Αντρέας, *Εφαρμογή των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) και του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της Ύστερο – Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο, Κύπρος*, Μεταπτυχιακή εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2010
- [24] Rapp G., *Archaeomaterialogy*, ed. Springer 2009


- [25] Καραπαναγιώτης Ι., *Σημειώσεις μαθήματος «Μέθοδοι συντήρησης οργανικών και ανόργανων αρχαιοϋλικών, Ανόργανες χρωστικές, διαχρονική χρήση, ανάλυση, προστασία»*, Πανεπιστήμιο Αιγαίου
- [26] Διοσκουρίδης, Άπαντα Τ.8, *Περί δηλητηρίων φαρμάκων – Περί ιοβόλων – Περί λίθων – De herbis femininis*, Εκδόσεις Κάκτος, Αθήνα 2000
- [27] Σανδαράχη ερυθρή
[https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A3%CE%B1%CE%BD%CE%B4%CE%B1%CF%81%CE%AC%CF%87%CE%B7_\(%CE%B5%CF%81%CF%85%CE%B8%CF%81%CE%AC\)](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A3%CE%B1%CE%BD%CE%B4%CE%B1%CF%81%CE%AC%CF%87%CE%B7_(%CE%B5%CF%81%CF%85%CE%B8%CF%81%CE%AC))
- [28] Διοσκουρίδης, Άπαντα Τ.5, *Περί ύλης Ιατρικής Ε'*, Εκδόσεις Κάκτος, Αθήνα 2000
- [29] Douglass D.L., Shing Chichang, Wang Ge, *The light-induced alteration of realgar to pararealgar*, American Mineralogist 77 (1992), p.1266-1274
- [30] Καραπαναγιώτης Ι., *Σημειώσεις μαθήματος «Μέθοδοι συντήρησης οργανικών και ανόργανων αρχαιοϋλικών, Οργανικές χρωστικές και βαφές, διαχρονική χρήση, ανάλυση, προστασία»*, Πανεπιστήμιο Αιγαίου
- [31] Φωστηρίδου Άννα, *Ταυτοποίηση χρωστικών σε ειδώλια που βρέθηκαν κατά τις ανασκαφές του Μετρό Θεσσαλονίκης*, Διπλωματική εργασία, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2012
- [32] Karapanagiotis I. et al., *An improved HPLC method coupled to PCA for the identification of Tyrian purple in archaeological and historical samples*, Microchemical Journal 2013, 110, 70
- [33] MinDat.org
<https://www.mindat.org/>
- [34] Naples yellow
https://en.wikipedia.org/wiki/Naples_yellow
- [35] Walton M. S.†, Trentelman K., *Romano-Egyptian red lead pigment: A subsidiary commodity of Spanish silver mining and refinement*, Archaeometry 51, 5 (2009) 845–860
- [36] Chiriu D., Ricci P. C. et al., *Raman identification of cuneiform tablet pigments: emphasis and colour technology in ancient Mesopotamian mid-third millennium*, Heliyon 3 (2017), <http://www.heliyon.com/article/e00272/pdf>
- [37] Βερβερίνη: <https://en.wikipedia.org/wiki/Berberine>
- [38] Βερβερίνη: <http://www.ellinikabaharika.gr>

- [39] Αζουρίτης:
<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%B6%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>
- [40] Lac dye
<https://en.wikipedia.org/wiki/Lac>
- [41] Φασματοσκοπία
<https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/CMNG2173/%CE%95%CE%BD%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1-%CE%95%CE%B9%CF%83%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%A%20%CF%83%CF%84%CE%B7%20%CE%A6%CE%B1%CF%83%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%BF%CF%83%CE%BA%CE%BF%CF%80%CE%AF%CE%B1.pdf>
- [42] Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα
<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%97%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%BF%CE%BC%CE%B1%CE%B3%CE%BD%CE%B7%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%86%CE%AC%CF%83%CE%BC%CE%B1>
- [43] Γκανέτσος Θ., *Σημειώσεις για το μάθημα: Αρχαιομετρία I, Αναλύσεις, Χρονολογήσεις, Διασκοπήσεις, Φορητή Οργανολογία*, Πανεπιστήμιο Αιγαίου
- [44] Λυριτζής Ι., *Φυσικές επιστήμες στην αρχαιολογία*, εκδόσεις Τυπωθήτω, Αθήνα 2007
- [45] Φασματοσκοπία ακτίνων X φθορισμού (XRF)
http://physics.teiath.gr/activities/XRF_LAB/ylika/SAET_XRF_ppt.pdf
- [46] Raman scattering
https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_scattering
- [47] Γιακουμάκη Αναστασία, *Ανάπτυξη οπτικών και φασματοσκοπικών διατάξεων λέιζερ για το χαρακτηρισμό και την ανάλυση υλικών σε αρχαιολογικά αντικείμενα και έργα τέχνης*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης 2008
- [48] UCL Chemistry – Chemistry Resources - Raman Spectroscopic Library
<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>
- [49] Pigments checker-Cultural Heritage Science Open Source
<https://chsopensource.org/tools-2/pigments-checker/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι


A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κοινές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
1	AK_0585 						AK_0585_1_m1	AK_0585_1_m2	
						Ca	36.12004 (%)	39.02781 (%)	
						V	51.12204 (ppm)	4.4129 (ppm)	
						Cr	ND	96.58985 (ppm)	
						Mn	0.0532 (%)	0.04547 (%)	
	AK_0585_m1	263(w), 352(w), 762(w), 1153(m)	354s	352(w)	realgar: arsenic(II) sulfide, As4S4 vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	Fe	1.11705 (%)	1.16135 (%)	
			252vs	263(w)		Ni	12.44642 (ppm)	7.134415 (ppm)	
			1132m	1153(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O	Cu	12.98885 (ppm)	29.54573 (ppm)	
			353vs	352(w)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3	Zn	33.26168 (ppm)	28.68925 (ppm)	
	AK_0585_m2	198(w), 259(m), 311(w), 477(w), 746(w), 991(w), 1148(s), 1277(w)	313w,480vw	311(w), 477(w)	red lead: dillead(II) lead(IV) oxide: Pb3O4	As	118.49438 (ppm)	49.78741 (ppm)	
			252vs	259(m)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	Rb	ND	2.95578 (ppm)	
			988vs	991(w)	barium white: barium sulfate, BaSO4	Sr	203.73874 (ppm)	192.93343 (ppm)	
			1132m	1148(s)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O	Pb	92.3171 (ppm)	154.71288 (ppm)	
					berberine: [C20H18N1O4]+ plus sulfate or chloride anion				
			1276m	1277(w)	lead tin yellow type I: lead(II) stannate				
			196s	198(w)	Pb2SnO4				
	AK_0585_m3	219(w), 260(m), 278(w), 354(w), 480(w), 544(w), 642(w), 723(m), 746(m), 988(f), 1147(s), 1340(w), 1576(w)	1580vs(br)	1576(w)	ivory/lamp black: carbon				
			220s;354s	219(w),354(w)	realgar: arsenic(II) sulfide, As4S4				
			220vs	219(w)	red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe2O3 + clay + silica)				
			223w;480vw; 548vs	219(w),480(w),544(w)	red lead: dillead(II) lead(IV) oxide: Pb3O4				
			252vs; 282w(st)	260(m),278(w)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS				
			647w; 988vs	642(w),988(m)	barium white: barium sulfate, BaSO4				
			282ww	278(w)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO3				
			1132m	1147(s)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O				

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Καυτές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
			1342w; 220nw;353vs	1340(w) 219(w),354(w)	berberine: [C20H18N1O4]+ plus sulfate or chloride anion orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3				
			Κορυφές Chsopen source pigment checker	Καυτές Κορυφές με Chsopen source pigment checker	vine black: carbon				
			1340s	1340(w)					
2	AK_0704_a						AK_0704_a_m1	AK_0704_a_m2	
							29.98109 (%)	29.21441 (%)	
							0.29474 (%)	0.36119 (%)	
							1.78908 (ppm)	3.13896 (ppm)	
		260(m), 308(w), 354(m), 480(m), 523(w), 546(w), 746(m), 773(w), 946(w), 1152(m), 1342(w), 1472(m)							
	AK_0704_a_m1		480ww;548vs	480(m),546(w)	red lead: dlead(II) lead(IV) oxide: Pb3O4	Cr	101.47941 (ppm)	0.34535 (ppm)	
			252vs	260(m)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	Mn	0.0376 (%)	0.05999 (%)	
			1132m	1152(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O	Fe	1.64866 (%)	1.88909 (%)	
					berberine: [C20H18N1O4]+ plus sulfate or chloride anion	Co	nd	nd	
			1342w	1342(w)	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb2SnO4	Ni	12.29284 (ppm)	10.64222 (ppm)	
			303w;525w	308(w),523(w)		Cu	69.57156 (ppm)	174.22129 (ppm)	
			Κορυφές Chsopen source pigment checker	Καυτές Κορυφές με Chsopen source pigment checker		Zn	38.70782 (ppm)	86.27019 (ppm)	
			1340s	1342(w)	vine black: carbon	As	nd	nd	
		219(m), 261(m), 311(w), 480(m), 547(w), 625(m), 744(m), 1049(m), 1154(m), 1275(m), 1344(w), 1471(w), 1578(w)			ivory/lamp black: carbon				
	AK_0704_a_m2		1580vs(bt) 223w; 313w; 480ww; 548vs	1578(w) 219(m),311(w),480(m), 547(w)	red lead: dlead(II) lead(IV) oxide: Pb3O4	Rb	7.55125 (ppm)	5.81237 (ppm)	
			252vs	261(m)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	Sr	367.9201 (ppm)	401.26722 (ppm)	
			1132m	1154(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O	Y	nd	nd	
					lead white: basic lead(II) carbonate 2PbCO3.Pb(OH)2	Nb	nd	nd	
			1050vs	1049(m)		Pb	133.47241 (ppm)	222.24464 (ppm)	

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κοινές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
			1276m; 1342w	1275(m), 1344(w)	berberine: [C ₂₀ H ₁₈ N ₁₀ O ₄]+ plus sulfate or chloride anion				
			303w; 525w	311(w)	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb ₂ SnO ₄				
			Κορυφές Chsopen source pigment checker 1340s	Κοινές Κορυφές με Chsopen source pigment checker 1344(w)	vine black: carbon				
3	DE_BD_0002						DE_BD_0002_m1	DE_BD_0002_m2	
						Ca	24.9484 (%)	32.9493 (%)	
						Ti	0.50536 (%)	0.30528 (%)	
						V	24.27879 (ppm)	81.37111 (ppm)	
		200(m), 219(m), 259(m), 280(m), 310(m), 427(m), 456(m), 480(s), 547(m), 670(w), 745(s), 814(m), 943(m), 1049(m), 1115(m), 1222(m), 1304(w), 1340(m), 1376(m), 1471(s), 1530(m), 1577(m), 1607(m), 1678(s), 1740(s), 1868(s), 1926(m)	1580vs(br)	1577(m),	ivory/lamp black: carbon	Cr	5.93011 (ppm)	34.952 (ppm)	
			1049m; 1229vs; 1334s(sh)	1049(m), 1222(m), 1340(m),	purpurin: 1,2,4-trihydroxy- anthraquinone C ₁₄ H ₈ O ₅ realgar: arsenic(II) sulfide, As ₄ S ₄	Mn	0.03255 (%)	0.07769 (%)	
			220s	219(m)	red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe ₂ O ₃ + clay + silica)	Fe	4.18064 (%)	5.08093 (%)	
			220vs; 286vs 223w; 313w; 480vw; 548vs	219(m), 280(m), 219(m), 310(m), 480(s), 547(m)	red lead: diled(II) lead(IV) oxide: Pb ₃ O ₄ vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	Ni	186.6794 (ppm)	118.17379 (ppm)	
			252vs; 282w(sH)	259(m), 280(m)	barium white: barium sulfate, BaSO ₄	Cu	68.44418 (ppm)	69.56851 (ppm)	
			453m	456(m),	bone white: calcium phosphate, Ca ₃ (PO ₄) ₂	Zn	128.68814 (ppm)	55.50794 (ppm)	
			431w; 1046w	427(m), 1049(m)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO ₃	As	183.0626 (ppm)	184.50562 (ppm)	
			282vw	280(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO ₄ .2H ₂ O	Rb	5.92612 (ppm)	4.8704 (ppm)	
			670vw	670(w)	lead white: basic lead(II) carbonate 2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂	Sr	212.52973 (ppm)	202.03336 (ppm)	
			667vw; 1050vs	670(w), 1049(m)		Y	21.13631 (ppm)	7.93211 (ppm)	
						Zr	48.46285 (ppm)	nd	

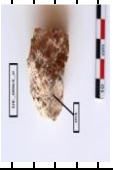
A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κωνές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT	
			1342w; 1397vs	1342(m), 1394(m)	berberine: [C ₂₀ H ₁₈ N ₁₀ O ₄] ⁺ plus sulfate or chloride anion					
			275w(br)	278(m)	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb ₂ SnO ₄					
			202w; 220vw; 309s	203(m), 218(s), 310(m)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As ₂ S ₃					
			300m; 416m; 482w; 551w	310(m), 424(m), 481(s), 547(m)	yellow ochre: goethite (Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O) + clay + silica					
		202(w), 221(m), 280(m), 373(m), 480(s), 546(m), 670(m), 722(m), 745(m), 771(m), 813(m), 944(m), 990(m), 1049(m), 1069(m), 1153(m), 1221(m), 1306(w), 1341(m), 1472(s), 1532(m), 1607(m), 1677(m), 1741(m), 1869(m), 1926(m)								
DE_BD_0002_m3			1049m; 1160vw; 1229vs; 1312s; 1334s(sth)	1049(m), 1153(m), 1221(m), 1306(w), 1341(m)	purpurin: 1,2,4-trihydroxy- anthraquinone C ₁₄ H ₈ O ₅ realgar: arsenic(II) sulfide, As ₄ S ₄					
			220s; 375w	221(m), 373(m)	red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe ₂ O ₃ + clay + silica)					
			220vs; 286vs	221(m), 280(m)	red lead: diled(II)					
			223w; 480vw; 548vs	221(m), 480(s), 546(m)	lead(IV) oxide: Pb ₃ O ₄					
			282w(sth)	280(m)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS					
			988vs	990(m),	barium white: barium sulfate, BaSO ₄					
			1046w; 1071vw	1049(m), 1069(m),	bone white: calcium phosphate, Ca ₃ (PO ₄) ₂					
			282vw	280(m)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO ₃					
			670dw; 1007vs	670(m), 990(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO ₄ ·2H ₂ O					
			667vw; 1050vs	670(m), 1049(m)	lead white: basic lead(II) carbonate 2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂					
			1342w	1341(m)	berberine: [C ₂₀ H ₁₈ N ₁₀ O ₄] ⁺ plus sulfate or chloride anion					


A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κοινές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
			275sw(br): 379w	Κοινές Κορυφές με Clark	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb25SnO4				
			202w, 220ww		orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3				
			482w, 551w	Κοινές Κορυφές με Clark	goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica				
			Chsopen source pigment checker	Chsopen source pigment checker					
			1340s	1340(m)	vine black: carbon				
		280(w), 480(w), 524(w), 570(w), 624(w), 744(w), 814(w), 890(m), 1048(m), 1275(w), 1375(w), 1472(m), 1607(w), 1716(m), 1791(w), 1820(w), 1870(s), 1908(m), 1927(w), 1990(w)	1049m	1048(m)	purpurin: 1,2,4-trihydroxy-anthraquinone C14H18O5				
			286vs	280(w)	red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe2O3 + clay + silica)				
			480ww	480(w)	red lead: dlead(II)				
			282w(sf)	280(w)	lead(IV) oxide: Pb3O4				
			1046w	1048(m)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS				
			282vw	280(w)	bone white: calcium phosphate, Ca3(PO4)2				
			619ww	624(w)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO3				
			1050vs	1048(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O				
			1276m	1275(w)	lead white: basic lead(II) carbonate 2PbCO3.Pb(OH)2				
			275sw(br)	280(w)	berberine: [C20H18N1O4]+ plus sulfate or chloride anion				
			482w:	480(w)	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb25SnO4				
					yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica				

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κουφές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
4	DE_BD_1.7_1.8						DE_BD_1.7_1.8_m1 30.38723 (%) 0.29726 (%) 12.78465 (ppm) 55.3553 (ppm) 0.06541 (%)	DE_BD_1.7_1.8_m2 30.99024 (%) 1.46566 (%) 197.58788 (ppm) 1078.24025 (ppm) 0.07913 (%)	DE_BD_1.7_1.8_m3 25.4346 (%) nd 65.49315 (ppm) 90.19771 (ppm) 0.05561 (%)
		200(m), 219(m), 260(m), 279(s), 429(s), 524(m), 547(s), 670(m), 745(s), 839(m), 945(m), 990(m), 1011(m), 1048(m), 1071(m), 1147(m), 1186(m), 1224(m), 1246(m), 1306(m), 1342(m), 1376(m), 1395(s), 1471(m), 1531(m), 1576(m), 1607(m), 1677(m), 1845(s), 1868(m), 1934(m)	1580vs(br) 953m; 1019w; 1049m; 1229vs; 1312s; 1334s(sh); 1394s 220s 220vs; 286vs 252vs; 282w(sh) 988vs 431w; 1046w; 1071vw 282ww 670vw	1576(m) 945(m), 1011(m), 1048(m), 1224(m), 1306(m), 1342(m), 1395(s) 219(m) 219(m), 279(s) 260(m), 279(s) 990(m) 429(s), 1048(m), 1071(m) 279(s) 670(m)	ivory/lamp black: carbon purpurin: 1,2,4-trihydroxy- anthraquinone C14H18O5 realgar: arsenic(II) sulfide, As4S4 red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe2O3 + clay + silica) vermillion: mercury(II) sulfide, HgS barium white: barium sulfate, BaSO4 bone white: calcium phosphate, Ca3(PO4)2 chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO3 gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O berberine: [C20H18N1O4]+ plus sulfate or chloride anion orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3 yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica	Fe Co Ni Cu Zn As Rb Sr Y Nb Pb	5.71526 (%) nd 105.20371 (ppm) 48.97647 (ppm) 43.51672 (ppm) 144.34147 (ppm) nd 201.13787 (ppm) nd nd 0.88086 (ppm)	13.95479 (%) nd 682.19918 (ppm) 70.92197 (ppm) 115.95114 (ppm) 53.38552 (ppm) 5.8047 (ppm) 157.77844 (ppm) 2.22796 (ppm) 21.41231 (ppm) 21.141 (ppm)	6.47292 (%) nd 244.64393 (ppm) 14.48718 (ppm) 30.85723 (ppm) 119.13101 (ppm) 0.24936 (ppm) 123.2917 (ppm) nd nd nd
	DE_BD_1.7_1.8_m1								
			551w; 1008s Κορυφές Chsopen source pigment checker	Κουφές Κορυφές με Chsopen source pigment checker					


A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κοινές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
	1340s			1342(m)	vine black: carbon				
		203(w), 219(m), 260, 279(s), 480(s), 544(m), 614, 671(m), 745(s), 813(m), 944(m), 1011(m), 1050(s), 1116(m), 1185(m), 1223(m), 1245(m), 1306(w), 1343(m), 1375(m), 1437, 1471(m), 1531(m), 1578(m), 1677(m), 1749(m), 1866(s), 1908(m), 1966(m)							
	DE, BD, 1.7, 1.8, m2								
		1580vs(br) 953m; 1019w; 1049m; 1229vs; 1312s; 1334s(sh); 220s; 375w		1578(m) 944(m), 1011(m), 1050(s), 1223(m), 1306(w), 1343(m) 219(m)	ivory/lamp black: carbon purpurin: 1,2,4-trihydroxy- anthraquinone C14H18O5 realgar: arsenic(II) sulfide, As4S4				
		220vs; 286vs 223w; 480vw 252vs; 282w(sh)		219(m), 279(s) 219(m), 480(s) 260(m), 279(s)	red earths/ochre: Iron(III) oxide chromophore (Fe2O3 + clay + silica) red lead: dlead(II) lead(IV) oxide: Pb3O4 vermillion: mercury(II) sulfide, HgS				
		616w		614(w)	barium white: barium sulfate, BaSO4				
		1046w		1050(s)	bone white: calcium phosphate, Ca3(PO4)2				
		282vw		279(s)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO3				
		619ww; 670vw		614, 671(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O				
		667ww; 1050vs		671(m), 1050(s)	lead white: basic lead(II) carbonate 2PbCO3.Pb(OH)2				
		1342w		1343(m)	berberine: [C20H18N1O4]+ plus sulfate or chloride anion				
		275w(br)		279(s)	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb2SnO4				
		202w; 220vw		203(w), 219(m)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3				
		482w; 1008s Κορυφές Chsopen source pigment checker		480(s), 1011(m) Κοινές Κορυφές με Chsopen source pigment checker	yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica				

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κωνές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
	1340s			1343(m)	vine black: carbon				
		203(m), 219(m), 279(s), 310(m), 374(m), 480(s), 546(m), 624(m), 672(m), 745(s), 812(m), 841(m), 944(m), 990(m), 1050(m), 1222(m), 1307(w), 1341(m), 1374(m), 1531(m), 1577(m), 1607(m), 1647(m), 1679(s), 1867(s), 1926(m), 1980(m)							
	DE, BD, 1.7, 1.8, m3								
		1580vs(br) 953m; 1049m; 1229vs; 1312s; 1334s(st)		1577(m) 944(m),1050(m), 1222(m),1307(w), 1341(m)	ivory/lamp black: carbon				
		220s; 375w		219(m),374(m)	purpurin: 1,2,4-trihydroxy- anthraquinone C14H18O5				
					realgar: arsenic(II) sulfide, As4S4				
		220vs; 286vs		219(m),279(s)	red earths/ochre: Iron(III) oxide chromophore (Fe2O3 + clay + silica)				
		223w; 313w; 480ww		219(m),310(m),480(s)	red lead: dlead(II)				
		252vs; 282w(st)		260, 279(s)	lead(IV) oxide: Pb3O4				
					vermillion: mercury(II) sulfide, HgS				
		616w; 988vs		624(m), 990(m)	barium white: barium sulfate, BaSO4				
		1046w		1050(m)	bone white: calcium phosphate, Ca3(PO4)2				
		282vw		279(s)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO3				
		619ww; 670vw		624(m),672(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O				
		667ww;1050vs		672(m),1050(m)	lead white: basic lead(II) carbonate 2PbCO3.Pb(OH)2				
					berberine: [C20H18N1O4]+ plus sulfate or chloride anion				
		1342w		1341(m)	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb2SnO4				
		275w(br); 303w; 379w		279(s),310(m),374(m)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3				
		202w; 220ww; 309s		203(m),219(m),310(m)	yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica				
		482w; 551w		480(s),546(m)					
		Κορυφές Chsopen source pigment checker		Κωνές Κορυφές με Chsopen source pigment checker					
		1340s		1341(m)	vine black: carbon				

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κοινές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
5	DE_0063_1_e						DE_0063_1_e_m1		
						Ca	38.15908 (%)		
						Ti	0.05901 (%)		
						V	60.66127 (ppm)		
						Cr	57.84404 (ppm)		
						Mn	0.05161 (%)		
						Fe	4.58164 (%)		
	DE_0063_1_e_m1new	220(w), 260(w), 278(w), 312(w), 480(w), 547(w), 625(w), 723(m), 944(w), 1049(m), 1307(m), 1375(w), 1487(w), 1677 (w)							nd
			220vs	220(w)	red earths/ochre: iron(III) oxide:chromophore (Fe2O3 + clay + silica)	Ni	36.84092 (ppm)		
			252vs; 282w(δH);	260(w);278(w)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	Cu	nd		
			1046w	1049(m)	bone white: calcium phosphate, Ca3(PO4)2	Zn	42.2488 (ppm)		
			282vw	278(w)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO3	As	nd		
			300m;482w;551w;	312(w);480(w);547(w)	yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica	Rb	4.4761 (ppm)		
						Sr	310.85674 (ppm)		
	DE_0063_1_e_m2new	202(w), 246(w), 309(w), 481(m), 546(w), 623(m), 704(w), 945(m), 1047(w), 1152(m), 1308(m), 1393(m), 1606(w), 1677(w)							
			1046w	1047(w)	bone white: calcium phosphate, Ca3(PO4)2	Nb	nd		
			1132m	1152(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O	Pb	nd		
			1397vs	1393(m)	berberine: [C20H18N1O4]+ plus sulfate or chloride anion				
			246w; 300m; 482w;551w	246(w);309(w), 481(m);546(w)	yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica				

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Παραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κοινές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
6	AK_0730						AK_0730_m1	AK_0730_m2	
						Ca	39.01913 (%)	42.05909 (%)	
						Ti	0.04649 (%)	0.20141 (%)	
						V	4.76303 (ppm)	nd	
						Cr	55.27671 (ppm)	287.79509 (ppm)	
						Mn	0.03113 (%)	0.04545 (%)	
		262(s), 356(w), 394(w), 482(w), 627(w), 746(m), 989(w), 1049(w), 1152(s), 1271(w), 1341(m), 1487(w), 1577(w)				Fe	1.15199 (%)	2.34624 (%)	
			1580vs(br)		ivory/lamp black: carbon	Co	nd	nd	
			1049m;1334s(sh)		purpurin: 1,2,4-trihydroxy- anthraquinone C14H18O5	Ni	10.84381 (ppm)	31.99661 (ppm)	
			354s;		realgar: arsenic(II) sulfide, As4S4	Cu	14.78149 (ppm)	nd	
			390w; 480vw		red lead: dillead(II) lead(IV) oxide: Pb3O4	Zn	167.63702 (ppm)	144.1042 (ppm)	
			252vs		vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	As	18.64518 (ppm)	221.68468 (ppm)	
			1046w		bone white: calcium phosphate, Ca3(PO4)2	Rb	1.89494 (ppm)	nd	
			1132m		gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O	Sr	63.17768 (ppm)	91.56143 (ppm)	
			1050vs		lead white: basic lead(II) carbonate 2PbCO3.Pb(OH)2	Y	nd	nd	
			1276m; 1342w		berberine: [C20H18N1O4]+ plus sulfate or chloride anion	Nb	nd	nd	
			353vs;		orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3	Pb	76.06663 (ppm)	104.06339 (ppm)	
			482w		yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica				
			Κορυφές Chsopen source pigment checker	Κοινές Κορυφές με Chsopen source pigment checker					
			1340s		vine black: carbon				
		261(s), 311(w), 480(w), 545(w), 745(m), 826(w), 893(w), 1070(w), 1146(s), 1271(w)							
	AK_0730_m2		313w; 480vw; 548vs		red lead: dillead(II) lead(IV) oxide: Pb3O4				
			252vs;		vermillion: mercury(II) sulfide, HgS				
			1071vw		bone white: calcium phosphate, Ca3(PO4)2				

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κοινές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
			1132m	1146(s)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO ₄ .2H ₂ O				
			829ww	826(w)	basic lead(II) carbonate 2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂				
			1276m	1271(w)	berberine: [C ₂₀ H ₁₈ N ₁ O ₄] ⁺ plus sulfate or chloride anion				
			309s	311(w)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As ₂ S ₃				
			482w, 551w	480(w), 545(w)	goethite (Fe ₂ O ₃ .H ₂ O) + clay + silica				
		220(w), 263(s), 310(w), 427(w), 480(w), 546(w), 671(w), 747(m), 917(w), 943(w), 1047(w), 1148(s)							
AK_0730_m3									
			1049m	1047(w)	purpurin: 1,2,4-trihydroxy-anthraquinone C ₁₄ H ₁ 8O ₅				
			220s	220(w)	realgar: arsenic(III) sulfide, As ₄ S ₄				
			220vs	220(w)	red earths/ochre: iron(III) oxide.chromophore				
			223w; 313w;	220(w); 310(w);	(Fe ₂ O ₃ + clay + silica)				
			480ww; 548vs	480(w); 546(w)	red lead: dIlead(II)				
			252vs	263(s)	lead(IV) oxide: Pb ₃ O ₄				
			431w; 1046w	427(w); 1047(w)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS				
			670ww; 1132m	671(w); 1148(s)	bone white: calcium phosphate, Ca ₃ (PO ₄) ₂				
			667ww; 1050vs	671(w); 1047(w)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO ₄ .2H ₂ O				
			220vw; 309s	220(w); 310(w);	lead white: basic lead(II) carbonate 2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂				
			482w; 551w	480(w); 546(w)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As ₂ S ₃				
					yellow ochre: goethite (Fe ₂ O ₃ .H ₂ O) + clay + silica				



A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κωνές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
7	AK_0815								
						Ca	AK_0815_m1 44.98995 (%)	AK_0815_m1 37.27156 (%)	
						Ti	nd	nd	
						V	9.9444 (ppm)	47.31133 (ppm)	
						Cr	nd	0.74647 (ppm)	
						Mn	0.01906 (%)	0.02857 (%)	
		208(m), 271(s), 330(m), 728(w), 748(w), 804(w), 823(w), 1106(m), 1150(s), 1296(m), 1425(m), 1523(w)				Fe	1.16459 (%)	1.57716 (%)	
			327ww	330(m)	realgar: arsenic(II) sulfide, As4S4	Co	nd	nd	
			343m	330(m)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	Ni	14.91004 (ppm)	5.14416 (ppm)	
			1132m	1150(s)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O	Cu	nd	18.233 (ppm)	
			1424w;1518vs	1425(m),1523(w)	berberine: [C20H18N1O4]+ plus sulfate or chloride anion	Zn	18.39183 (ppm)	90.34728 (ppm)	
			275w(br)	271(s)	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb2SnO4	As	nd	39.16679 (ppm)	
			202w	208(m)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3	Rb	nd	1.07247 (ppm)	
			202w;273w;332m	208(m),271(s),330(m)	pararealgar arsenic(II) sulfide, As4S4	Sr	69.49933 (ppm)	85.20067 (ppm)	
						Y	nd	nd	
		209(m), 262(s), 346(w), 378(w), 456(m), 748(m), 852(w), 1149(s), 1342(w), 1456(w), 1516(w), 1592(w), 1607(w), 1751(w), 1846(w)				Nb	nd	nd	
			342m; 375w	346(w),378(w)	realgar: arsenic(II) sulfide, As4S4	Pb	133.7059 (ppm)	75.12135 (ppm)	
			252vs;343m	262(s), 346(w)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS				
			453m	456(m)	barium white: barium sulfate, BaSO4				
			1132m	1149(s)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O				
			1342w;1449m; 1518vs	1342(w),1456(w), 1516(w)	berberine: [C20H18N1O4]+ plus sulfate or chloride anion				
			379w; 457m	378(w),456(m)	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb2SnO4				

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Περιγραμμένα δεδομένα	Κορυφές Clark	Κωνικές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
			202w;381w	209(m),378(w)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As ₂ S ₃				
			202w; 344m	209(m),346(w)	pararealgar arsenic(II) sulfide, As ₄ S ₄				
			Κορυφές Chsopen source pigment checker	Κωνικές Κορυφές με Chsopen source pigment checker					
			1340s; 1593vs	1342(w),1592(w)	vine black: carbon				
8	AK_0503						AK_0503_m1	AK_0503_m2	AK_0503_m3
						Ca	30.81695 (%)	31.94331 (%)	
						Ti	0.29834 (%)	0.28909 (%)	
						V	8.37134 (ppm)	2.4558 (ppm)	
						Cr	83.56979 (ppm)	39.34875 (ppm)	
						Mn	0.05912 (%)	0.04762 (%)	
		198(m), 268(w), 745(w), 1151(m)	1132m	1151(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO ₄ .2H ₂ O	Fe	2.82184 (%)	2.27436 (%)	
			202w;309s;	198(m),	orpiment: arsenic(III) sulfide, As ₂ S ₃	Ni	21.99346 (ppm)	26.37651 (ppm)	
			195w;273w;	198(m),268(w),	pararealgar arsenic(II) sulfide, As ₄ S ₄	Cu	40.80342 (ppm)	10.90983 (ppm)	
						Zn	45.92117 (ppm)	35.48875 (ppm)	
		258(s), 307(w), 428(m), 481(m), 746(m), 1149(vs)				As	116.76841 (ppm)	101.42645 (ppm)	
						Rb	7.90465 (ppm)	4.88254 (ppm)	
						Sr	374.51596 (ppm)	273.10544 (ppm)	
			480vw	481(m)	red lead: dillead(II) lead(IV) oxide: Pb ₃ O ₄	Pb	383.60248 (ppm)	260.37088 (ppm)	
			252vs	258(s)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS				
			431w	428(m)	bone white: calcium phosphate, Ca ₃ (PO ₄) ₂				
			1132m	1149(vs)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO ₄ .2H ₂ O				
			309s;	307(w)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As ₂ S ₃				
			300m;482w	307(w),481(m),	yellow ochre: goethite (Fe ₂ O ₃ .H ₂ O) + clay + silica				
		258(m), 309(w), 425(w), 483(w), 547(w), 745(m), 1148(s), 1341(w)							
	AK_0503_m3		480vw; 548vs	483(w),547(w)	red lead: dillead(II) lead(IV) oxide: Pb ₃ O ₄				
			252vs	258(m)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS				



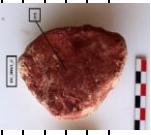
A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κωνικές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
			431w	425(w)	bone white: calcium phosphate, Ca ₃ (PO ₄) ₂				
			1132m	1148(s)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO ₄ .2H ₂ O				
			309s	309(w)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As ₂ S ₃				
			300m;482w;551w;	309(w);483(w);547(w).	yellow ochre: goethite (Fe ₂ O ₃ .H ₂ O) + clay + silica				
			Κορυφές Chsopen source pigment checker	Κωνικές Κορυφές με Chsopen source pigment checker					
			1340s	1341(w)	vine black: carbon				
9	AK_0692_2								
							AK_0692_2_a_m1		
						Ca	27.04891 (%)		
						Ti	0.19301 (%)		
						V	43.26424 (ppm)		
		206(w), 261(w), 480(w), 743(w), 944(w), 1152(m)				Cr	42.41384 (ppm)		
			480vw	480(w)	red lead: dillead(II) lead(IV) oxide: Pb ₃ O ₄	Mn	0.04801 (%)		
			252vs	261(w)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	Fe	1.64865 (%)		
			1132m	1152(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO ₄ .2H ₂ O	Co	nd		
			196s	206(w)	lead(II) stannate Pb ₂ SnO ₄	Ni	26.18692 (ppm)		
		203(m), 310(w), 479(m), 532(m), 547(w), 1151(m)				Cu	100.61164 (ppm)		
			313w; 480vw; 548vs	310(w);479(m);547(w)	red lead: dillead(II) lead(IV) oxide: Pb ₃ O ₄	Zn	67.56635 (ppm)		
			1132m	1151(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO ₄ .2H ₂ O	As	nd		
			196s;303w;525w	203(m);310(w);532(m)	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb ₂ SnO ₄	Rb	5.45769 (ppm)		
						Sr	255.79322 (ppm)		
						Y	20.21704 (ppm)		
						Nb	18.14112 (ppm)		
						Pb	149.47808 (ppm)		



A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Περιγραπτικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κοινές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
10	AK_0703_1 	AK_0703_1_m1 200(m), 260(w), 310(w), 415(w), 480(w), 545(w), 1147(s)	313w, 480ww, 548vs 252vs 1132m 202w; 300m, 416m; 482w, 551w;	310(w), 480(w), 545(w) 260(w) 1147(s) 200(m), 310(w), 415(w), 480(w), 545(w),	red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe2O3 + clay + silica) vermillion: mercury(II) sulfide, HgS gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3 yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica	Mn Fe Co Ni Cu Zn As Rb Sr Y Nb Pb	AK_0703_1_m1 39.85279 (%) nd nd 51.98132 (ppm) 25.04 (ppm) 0.0619 (%) 2.11176 (%) nd 12.3989 (ppm) 71.698 (ppm) 47.60714 (ppm) 45.96598 (ppm) 4.36362 (ppm) 142.29119 (ppm) nd nd 95.62745 (ppm)	AK_0703_1_m2 44.34306 (%) nd nd 12.84291 (ppm) 15.21747 (ppm) 0.01994 (%) 0.16857 (%) nd nd nd 8.42463 (ppm) 92.9647 (ppm) 0.39826 (ppm) 98.48109 (ppm) 61.22364 (ppm)	
11	DE_XD_0006 	222(m), 244(m), 260(m), 279(s), 328(m), 375(m), 426(m), 455(m), 479(m), 573(m), 744(m), 919(m), 991(m), 1046(m), 1153(m), 1223(m), 1305(w), 1345(m), 1474(s), 1577(m), 1680(s), 1740(s), 1870(m)	313w, 480ww, 548vs 252vs 1132m 202w; 482w, 551w;	480(w), 546(w) 261(w) 1145(s) 201(m), 480(w), 546(w),	red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe2O3 + clay + silica) vermillion: mercury(II) sulfide, HgS gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3 yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica	Mn	DE_XD_0006_m1 36.79368 (%) 0.12484 (%) 15.75599 (ppm) 73.45763 (ppm) 0.02974 (%)	DE_XD_0006_m2 35.03755 (%) 0.22987 (%) 58.50685 (ppm) 27.668 (ppm) 0.0199 (%)	

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Περιγραπτικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κωνές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
					litharge tetragonal lead(II) oxide, PbO				
			285vw	283(vw)		Mn	0.02645 (%)		
			327vw	325(m)	realgar: arsenic(II) sulfide, As ₄ S ₄	Fe	0.46816 (%)		
			286vs	283(vw)	red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe ₂ O ₃ + clay + silica)	Co	nd		
			548vs	545(w)	red lead: dillead(II) lead(IV) oxide: Pb ₃ O ₄	Ni	nd		
			252vs; 282w(sh)	256(m); 283(vw)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	Cu	7.63353 (ppm)		
			282vw	283(vw)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO ₃	Zn	7.8423 (ppm)		
			670vw; 1132m	670(m); 1149(s)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO ₄ .2H ₂ O	As	68.82016 (ppm)		
			667vw	670(m)	lead white: basic lead(II) carbonate 2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂	Rb	nd		
			275w(br); 291w; 525w	204(m); 283(vw); 535(w)	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb ₂ SnO ₄	Sr	209.66481 (ppm)		
			202w	204(m)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As ₂ S ₃	Y	nd		
			202w	204(m)	pararealgar arsenic(II) sulfide, As ₄ S ₄	Nb	nd		
			246w; 551w;	244(vw); 545(w);	yellow ochre: goethite (Fe ₂ O ₃ .H ₂ O) + clay + silica	Pb	21.66231 (ppm)		
	DE_0063_a_m2new	269(w), 284(m), 310(w), 532(m), 746(w), 1152(m)							
			285vw	284(m)	litharge tetragonal lead(II) oxide, PbO				
			286vs;	284(m)	red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe ₂ O ₃ + clay + silica)				
			313w	310(w)	red lead: dillead(II) lead(IV) oxide: Pb ₃ O ₄				
			282w(sh)	284(m)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS				
			282vw	284(m)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO ₃				
			1132m	1152(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO ₄ .2H ₂ O				

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Πειραματικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κοντές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
			285vw; 336w	279(m),341(m)	litharge tetragonal lead(II) oxide, PbO	Fe	0.57908 (%)		
			953m;1138w	944(w),1138(s)	purpurin; 1,2,4-trihydroxy- anthraquinone C14H18O5	Co	nd		
			220s;342m	221(m),341(m)	realgar: arsenic(II) sulfide, As4S4	Ni	nd		
			220vs;491w 223w;313w; 340vw;548vs	221(m),494(w) 221(m),302(w), 341(m),546(w)	red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe2O3 + clay + silica)	Cu	nd		
			252vs; 282w(s,h); 343m	258(m),279(m),341(m)	lead(IV) oxide: Pb3O4 vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	Zn	7.60833 (ppm)		
			282w	279(m)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO3	As	103.95753 (ppm)		
			493w;1132m	494(w), 1138(s)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O	Rb	3.55777 (ppm)		
			275w(br);303w;	279(m),302(w),	lead tin yellow type I: lead(II) stannate Pb2SnO4	Sr	215.27046 (ppm)		
			202w, 220vw;309s 202w, 222vw; 273w;344m	201(m),221(m),302(w) 201(m),221(m), 279(m),341(m),	orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3	Y	nd		
			300m; 551w;	302(w),546(w),	pararealgar arsenic(II) sulfide, As4S4	Nb	nd		
					yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica	Pb	26.07577 (ppm)		
		203(m), 263(m), 480(w), 548(w), 748(w), 945(w), 1150(s)							
DE_0063_c_m2new			953m	945(w)	purpurin; 1,2,4-trihydroxy- anthraquinone C14H18O5				
			480vw;548vs	480(w),548(w)	red lead: diled(II) lead(IV) oxide: Pb3O4				
			1132m	1150(s)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O				
			202w	203(m),	orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3				
			482w, 551w	480(w),548(w)	yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica				

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Περιγραπτικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κωνές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
15	DE_0063_1_d						DE_0063_1_d.m1 34.75392 (%)		
						Ca	nd		
						Ti	nd		
						V	473.19923 (ppm)		
						Cr	688.14841 (ppm)		
						Mn	0.05454 (%)		
						Fe	15.62247 (%)		
						Co	nd		
		220(m), 261(w), 281(s), 414(m), 481(m), 548(m), 745(m), 841(m), 944(m), 1048(m), 1343(m), 1409(m), 1474(m), 1533(m), 1677(m), 1741(m), 1869(m), 1932(m)							
	DE_0063_1_d_m1new					Ni	1214.09812 (ppm)		
			285vw	281(s)	iltharge tetragonal lead(II) oxide, PbO	Cu	nd		
			220s	220(m)	realgar: arsenic(III) sulfide, As4S4	Zn	68.60254 (ppm)		
			220vs; 286vs	220(m), 281(s)	red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe2O3 + clay + silica)	As	186.61357 (ppm)		
			223w; 480vw; 548vs	220(m), 481(m), 548(m)	red lead: dlead(II) lead(IV) oxide: Pb3O4	Rb	5.15925 (ppm)		
			282w(st)	281(s)	vermillion: mercury(II) sulfide, HgS	Sr	28.75858 (ppm)		
			1046w	1048(m)	bone white: calcium phosphate, Ca3(PO4)2	Y	nd		
			282vw	281(s)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO3	Nb	nd		
			414m	414(m)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O	Pb	56.26467 (ppm)		
			1050vs	1048(m)	lead white: basic lead(II) carbonate 2PbCO3.Pb(OH)2				
			220vw;	220(m)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3				
			416m; 482w; 551w;	414(m), 481(m), 548(m)	yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica				
		220(m), 280(vs), 311(m), 414(s), 480(m), 546(m), 624(m), 640(m), 744(m), 945(m), 990(m), 1050(m), 1306(m), 1393(m), 1472(m), 1578(m), 1677(m), 1741(m), 1869(m)							
	DE_0063_1_d_m2new								

A/A	Αρ. Δείγματος/ Αρ. μέτρησης	Περιγραπτικά δεδομένα	Κορυφές Clark	Κωνές Κορυφές με Clark	Χρωστική	XRF ELEMENTS	CONTENT	CONTENT	CONTENT
					litharge tetragonal lead(II) oxide, PbO				
		285vw		280(vs)	purpurin: 1,2,4-trihydroxy- anthraquinone C14H18O5				
		1312s; 1394s;		1306(m),1393(m)	realgar: arsenic(II) sulfide, As4S4				
		220s		220(m)	red earths/ochre: iron(III) oxide chromophore (Fe2O3 + clay + silica)				
		220vs; 286vs;		220(m),280(vs)	red lead: dlead(II)				
		223w; 313w;		220(m),311(m), 480(m),546(m)	lead(IV) oxide: Pb3O4				
		480vw; 548vs			vermillion: mercury(II) sulfide, HgS				
		282w(sh)		280(vs)	bone white: calcium phosphate: Ca3(PO4)2				
		1046w		1050(m)	chalk (calcite): calcium carbonate, CaCO3				
		282vw		280(vs)	gypsum: calcium sulfate dihydrate CaSO4.2H2O				
		414m		414(m)	lead white: basic lead(II) carbonate 2PbCO3.Pb(OH)2				
		1050vs		1050(m)	orpiment: arsenic(III) sulfide, As2S3				
		220vw;		220(m),	yellow ochre: goethite (Fe2O3.H2O) + clay + silica				
		416m; 482w; 551w;		414(m),480(m),546(m),					