



**Μελέτη καταλοίπων χρωμάτων σε γλυπτά και αρχιτεκτονικά  
μέλη από μνημεία των αρχαϊκών χρόνων στους Δελφούς**

**Ρέγκλη Αθανασία/ Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές Επιστήμες/ Τμήμα Μεσογειακών  
Σπουδών, Πανεπιστήμιο Αιγαίου/ 2018**

Επιβλέπων Καθηγητής: Καθ. Θεόδωρος Γκανέτσος (Τμήμα Μηχανικών Αυτοματισμού  
ΤΕΙ Πειραιά)

Συνεπιβλέπων: Καθ. Ιωάννης Λυριτζής (Τμήμα Μεσογειακών Σπουδών Πανεπιστήμιο  
Αιγαίου)

Εξεταστική Επιτροπή: Αν. Καθ. Ν. Ζαχαριάς (Τμήμα Ιστορίας, Αρχαιολογίας και  
Διαχείρισης Πολιτισμικών Αγαθών, Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου) & Αν. Καθ. Ι.  
Καραπαναγιώτης (Ανωτάτη Εκκλησιαστική Ακαδημία Θεσσαλονίκης)

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"  
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.

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	7
Abstract.....	8
Ευχαριστίες.....	9
Εισαγωγή.....	11

## Α΄ Μέρος

### Κεφάλαιο I

Ιστορικό πλαίσιο έρευνας για την χρωματικότητα των γλυπτών της αρχαιότητας.....	14
---	----

### Κεφάλαιο II

Οι κυριότερες χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχαιότητα.....	19
1. Λευκές Χρωστικές.....	20
1.1 Λευκό του μολύβδου.....	20
1.2 Καολινίτης.....	21
1.3 Ορυκτή γύψος.....	21
2. Κίτρινες Χρωστικές.....	21
2.1 Κίτρινη ώχρα.....	21
2.2 Κίτρινη σανδαράχη.....	22
3. Κόκκινες Χρωστικές.....	22
3.1 Κόκκινη ώχρα.....	22
3.2 Κιννάβαρη.....	23
3.3 Κόκκινη σανδαράχη.....	24
3.4 Ερυθρό του μολύβδου.....	24
4. Μπλε Χρωστικές.....	24

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

4.1 Αζουρίτης.....	24
4.2 Λαζουρίτης .....	25
4.3 Μπλε της Αιγύπτου.....	25
5. Πράσινες Χρωστικές.....	26
5.1 Μαλαχίτης.....	26
5.2 Πράσινη γη.....	26
6. Μαύρες Χρωστικές.....	27
6.1 Μαύρο του άνθρακα.....	27

Κεφάλαιο III

Βασικές αρχές λειτουργίας των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση και ανάλυση των αρχαίων γλυπτών.....	28
1. Μικροσκοπική μέθοδος.....	28
1.1 Βιντεομικροσκόπιο.(Ηλεκτρονικό Στερεοσκόπιο).....	31
1.2 Τεχνικά χαρακτηριστικά βιντεομικροσκοπίου.....	32
2. Φασματοσκοπία Ακτινών -X Φθορισμού (XRF), X-Ray Fluorescence.....	34
2.1 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου.....	36
2.2 Τεχνικά χαρακτηριστικά φορητού αναλυτή Φασματοσκοπίας Ακτίνων -X Φθορισμού (XRF).....	38
3. Φασματοσκοπία Raman.....	39
3.1. Ερμηνεία του φαινομένου Raman.....	40
3.2 Βασικά στοιχεία πειραματικής διάταξης Raman.....	42
3.3 Τεχνικά χαρακτηριστικά φορητού Φασματόμετρου Raman.....	43

Κεφάλαιο IV

Παρουσίαση των εξεταζόμενων γλυπτών και αρχιτεκτονικών μελών.....	46
1.1 Το Αρχαιολογικό Μουσείο Δελφών.....	46
1.2 Το ιερό των Δελφών κατά την αρχαϊκή περίοδο.....	46
1.3 Μετόπες από τον γλυπτό διάκοσμο του "μονόπτερου" δωρικού κτιρίου.....	47
1.4 Γλυπτός διάκοσμος αρχαϊκού ναού Απόλλωνα.....	51
i) Δυτικό Αέτωμα.....	52
ii) Ανατολικό αέτωμα.....	55
iii) Μαρμάρινο ακρωτήριο αρχαϊκού ναού Απόλλωνα.....	58
iv) Δύο τμήματα από μαρμάρινες σίμες της ανατολικής πλευράς του αρχαϊκού ναού του Απόλλωνα.....	59
1.5 Ο πώρινος ναός της Αθηνάς Προναίας.....	61

**B´ Μέρος**

Κεφάλαιο I

Μεθοδολογία της εξέτασης και ανάλυσης των γλυπτών.....	64
1. Μετόπες από τον γλυπτό διάκοσμο του "μονόπτερου" δωρικού κτιρίου.....	66
1.1 Μετόπη 1323+1210+1381.....	66
1.2 Μετόπη 1322.....	68
2. Γλυπτός διάκοσμος αρχαϊκού ναού Απόλλωνα.....	71
2.1 Δυτικό Αέτωμα.....	71
2.1.1 Γίγαντας 5258.....	71
2.1.2 Η θεά Αθηνά 2547+4903.....	73

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

2.1.3 Κάτω μέρος άνδρα 1795.....	75
2.1.4 Τμήματα από άλογα 5259+5261.....	78
2.2 Ανατολικό αέτωμα.....	79
2.2.1 Λιοντάρι που κατασπαράζει ελάφι 2546.....	79
2.2.2 Λιοντάρι που κατασπαράζει ταύρο 2555.....	81
2.2.3 Μαρμάρινο ακρωτήριο 4815.....	83
2.2.4 Μαρμάρινη σίμη 8196 της ανατολικής πλευράς του αρχαϊκού ναού του Απόλλωνα.....	85
2.2.5 Μαρμάρινη σίμη 8195 της ανατολικής πλευράς του αρχαϊκού ναού του Απόλλωνα.....	86
2.3 Κεφάλι αγάλματος 23826 από πώρινο ναό Αθηνάς Προναίας.....	87

Κεφάλαιο II

1. Τελικά συμπεράσματα.....	98
1.1 Λευκές χρωστικές.....	98
1.2 Κίτρινες χρωστικές.....	98
1.3 Κόκκινες χρωστικές.....	99
1.4 Κυανές χρωστικές.....	99
1.5 Μαύρες χρωστικές.....	100
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	101
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	106
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....	113

## Περίληψη

Το θέμα της παρούσας εργασίας είναι η ταυτοποίηση των χρωματικών καταλοίπων σε γλυπτά και αρχιτεκτονικά μέλη αρχαϊκής περιόδου στο Αρχαιολογικό Μουσείο Δελφών.

Αρχικά επιβεβαιώθηκαν τα ίχνη των χρωστικών που είχαν εντοπιστεί μακροσκοπικά με την χρήση USB μικροσκοπίου και πραγματοποιήθηκαν λήψεις ψηφιακών εικόνων με κατάλληλη μεγένθυση. Στη συνέχεια στα σημεία αυτά εφαρμόστηκαν μη καταστροφικές μέθοδοι ανάλυσης ( Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X ή/ και Φασματοσκοπία Raman) προκειμένου να γίνει ποιοτική ανάλυση των στοιχείων των χρωστικών ουσιών και ταυτοποίηση των χημικών τους ενώσεων.

Ύστερα από την εφαρμογή των παραπάνω μεθόδων ταυτοποιήθηκαν και επιβεβαιώθηκαν και από τις δύο τεχνικές οι παρακάτω χρωστικές: **λευκό του μολύβδου, ορυκτή γύψος, κίτρινη ώχρα, κίτρινη σανδαράχη, κόκκινη ώχρα, κόκκινη σανδαράχη, κόκκινο του μολύβδου, αζουρίτης, λαζουρίτης, αιγυπτιακό μπλε και μαύρο του άνθρακα.**

**ABSTRACT**

The subject of this paper is the identification of the chromatic residues in sculptures and archaic architectural elements of the Archaeological Museum of Delphi.

Firstly, traces of macroscopically detected dyes were confirmed using a USB microscope and digital images were taken with appropriate magnification. Subsequently, non-destructive methods of analysis (X-ray fluorescence spectroscopy and / or Raman spectroscopy) were applied to perform qualitative analysis of pigment components and identification of their chemical compounds.

After the application of the above methods, the following dyes were identified and confirmed by the two techniques: **lead white, gypsum, yellow ochre, orpiment, red ochre, realgar, red lead, azurite, lazurite, Egyptian blue and ivory black.**



## Ευχαριστίες

Για την ενασχόλησή μου με την παρούσα εργασία αφορμή αρχικά στάθηκε η εργασία μου ως συντηρήτρια. Κατά τη διάρκεια καθαρισμών αρχαιολογικών αντικειμένων η εμφάνιση χρωματικών στρωμάτων στις επιφάνειές τους ήταν πάντα κάτι, το οποίο μου κέντριζε το ενδιαφέρον. Στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα "Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές Επιστήμες" οι παραδόσεις των μαθημάτων που αφορούσαν τις αναλύσεις των χρωστικών στα έργα τέχνης ήταν επόμενο να με ενθαρρύνουν έτσι ώστε να ασχοληθώ με την μελέτη τους με τη χρήση μη καταστροφικών μεθόδων.

Πρωτίστως θερμές ευχαριστίες οφείλω στους επιβλέποντες καθηγητές μου κ. Θ. Γκανέτσο και κ. Ι. Λυριτζή για την καθοδήγησή τους για την εκπόνηση της εργασίας, αλλά και τη βοήθειά τους στην κατανόηση και την εφαρμογή των μεθόδων XRF και Raman στα γλυπτά του Μουσείου Δελφών. Επίσης ευχαριστώ και τους υπόλοιπους εισηγητές του προγράμματος για την προσφορά των εξειδικευμένων επιστημονικών γνώσεων τους. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για τον χρόνο που αφιέρωσαν για την αξιολόγηση της εργασίας.

Ανεκτίμητη θεωρώ την βοήθεια της Προϊσταμένης της Εφορείας Αρχαιοτήτων Φωκίδος κ. Αθανασίας Ψάλτη, η οποία παρείχε όλες τις διευκολύνσεις και τα μέσα προκειμένου να μπορέσουν να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις στα γλυπτά του Μουσείου. Σημαντική επίσης υπήρξε η βοήθεια της στην βιβλιογραφική συνδρομή ιδιαίτερα στο κεφάλαιο της παρουσίασης των γλυπτών και των μελών, όπως επίσης και των αρχαιολόγων Τσαρούχα Ανθούλα, Σωτηρία Δημοπούλου και Νίκου Πετρόχειλου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους συναδέλφους συντηρητές Λουκά Μαυρόπουλο, Χρήστο Παντερμάκη και Θοδωρή Μαυρίδη για την υποστήριξη και τη βοήθεια τους τόσο σε θεωρητικό επίπεδο αλλά και στην επίλυση πρακτικών προβλημάτων που προέκυψαν κατά την διάρκεια της εργασίας. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω επίσης το φυλακτικό προσωπικό για την συνδρομή και το ενδιαφέρον τους κατά τη διάρκεια των αναλύσεων στις αίθουσες και τις αποθήκες του Μουσείου.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου που με την υποστήριξή της κατάφερα να ολοκληρώσω τη δίχρονη αυτή προσπάθεια και ιδιαίτερα στους γιους μου

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

Λουκά, Ανδρέα και Μηνά, οι οποίοι με την υπομονή τους και την αγάπη τους μου έδωσαν τη δύναμη να συνεχίσω.

## Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται συγκεκριμένα γλυπτά και αρχιτεκτονικά μέλη από το Αρχαιολογικό Μουσείο Δελφών, που χρονολογικά ανήκουν στην αρχαϊκή περίοδο (7ος και 6ος αιώνας π.Χ.) (Κοκκόρου-Αλευρά 1995). Σκοπός της εργασίας είναι η προσέγγιση των καταλοίπων των χρωμάτων στα συγκεκριμένα καλλιτεχνήματα με την εφαρμογή φυσικοχημικών μεθόδων ανάλυσης και εξέτασης.

Όσο αφορά στη δομή της, αφού προηγηθούν τα περιεχόμενα, η περίληψη (ελληνικά-Αγγλικά) και η εισαγωγή στην συνέχεια η εργασία χωρίζεται σε Α' και Β' μέρος. Το Α' αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια, τα οποία περιλαμβάνουν τα εξής:

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το ιστορικό πλαίσιο της έρευνας για την ύπαρξη χρωμάτων στα γλυπτά της αρχαιότητας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση των κυριότερων χρωστικών ουσιών που χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα, ενώ το τρίτο αναφέρεται στις βασικές αρχές λειτουργίας των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση και ανάλυση των αρχαίων γλυπτών.

Στο τέταρτο γίνεται παρουσίαση των μνημείων και των γλυπτών που περιλαμβάνει την σύντομη περιγραφή τους, το υλικό κατασκευής τους, τη χρονολόγησή τους και συγκεκριμένες αρχαιολογικές παρατηρήσεις που αφορούν κυρίως τα χρώματα τους.

Το Β' μέρος χωρίζεται σε δύο κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο ανά γλυπτό ή αρχιτεκτονικό μέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μικροσκοπικής εξέτασης με τις σχετικές λήψεις των σημείων και των περιοχών όπου εντοπίστηκαν ίχνη χρωστικών, η εφαρμογή αναλυτικής μεθόδου εξέτασης (Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X ή/ και Φασματοσκοπία Raman), τα αποτελέσματα σε αντίστοιχους πίνακες και τα ανάλογα φάσματα που ελήφθησαν, ενώ όπου είναι δυνατόν γίνεται αναγνώριση της χρωστικής ουσίας. Στη συνέχεια στο δεύτερο κεφάλαιο ακολουθούν τα συμπεράσματα σχετικά με τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το σύνολο των γλυπτών.

Την εργασία ολοκληρώνει η Βιβλιογραφία.

Η εργασία περιλαμβάνει και δύο παραρτήματα (I) και (II). Στο παράρτημα (I) παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν με την εφαρμογή της Φασματοσκοπίας

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

φθορισμού ακτινών X σε κάθε θέση εξέτασης, ενώ στο παράρτημα (II) παρατίθεται βάση δεδομένων φασμάτων χρωστικών Raman του UCL-Clark.

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

**Α΄ Μέρος**

## **Κεφάλαιο Ι**

### **Ιστορικό πλαίσιο έρευνας για την χρωματικότητα των γλυπτών της αρχαιότητας**

Ξεκινώντας από τις αρχαίες πηγές βρίσκουμε σαφείς αναφορές για την ύπαρξη χρωμάτων στις επιφάνειες των γλυπτών. Ο όρος "γραπτά ανδρεία" δεν αφήνει καμία αμφιβολία για τον χρωματισμό των γλυπτών (Μπρεκουλάκη 2008). Ωστόσο η μετάφραση του όρου "γραπτά ανδρεία"(=ζωγραφισμένα αγάλματα) ως "πίνακες" σχετίζεται με την παράταξη των φιλολόγων, οι οποίοι κατά τη διάρκεια της διαμάχης για την πολυχρωμία των γλυπτών υποστήριξαν την λευκότητα του μαρμάρου (Brinkmann 2007). Η παγιωμένη αυτή άποψη για την λευκότητα των γλυπτών κυριαρχούσε την περίοδο του νεοκλασικισμού (1750-1900), όπως διαφαίνεται από τις απόψεις του J.J. Winckelmann (1717-1768), ο οποίος θεωρούσε ότι το λευκό χρώμα του μαρμάρου είναι ομορφότερο (Μπρεκουλάκη 2008 & Brinkmann 2007).

Από τον πρώιμο 19<sup>ο</sup> αιώνα όμως λάτρεις της τέχνης, αρχιτέκτονες και επιστήμονες, χωρίς πλέον την προκατάληψη για την υπεροχή του λευκού χρώματος στα έργα και ύστερα από τις αρχαιολογικές ανακαλύψεις των ανασκαφών σε Ελλάδα και νότια Ιταλία, γλυπτών με πλούσια χρωματικά κατάλοιπα, έπαψαν να αγνοούν την πολυχρωμία τους. Στο πλαίσιο αυτό δημιουργήθηκαν διάφορες παρατάξεις, οι οποίες υποστήριξαν είτε την απουσία του χρώματος από τα αρχαία γλυπτά, είτε την "καθολική πολυχρωμία" και ενδιάμεσες οι οποίες αναφέρονται σε περιορισμένη χρήση χρωμάτων και για συγκεκριμένα τμήματα του έργου. Η διχρωμία μπλε-κόκκινου που υποστηρίχθηκε για τον χρωματισμό των γλυπτών, προφανώς οφείλεται στο γεγονός της καλύτερης διατήρησης των συγκεκριμένων χρωστικών (Brinkmann 2007).

Η ομάδα βρετανών αρχαιοδιφών Society of Dilettanti εξετάζοντας τις μαρμάρινες επιφάνειες των ναών καταθέτουν τις πρώτες αξιόπιστες, αν και σχετικά περιορισμένες παρατηρήσεις για υπολείμματα πολυχρωμίας σε αρχιτεκτονικά μέλη. Με σαφήνεια υποδεικνύεται η εφαρμογή χρωμάτων, γύρω στο 1780 από τους Stuart, Revett, Pars και Chandler σε τρία αθηναϊκά οικοδομήματα του 5<sup>ου</sup> αιώνα π.Χ.- τα Προπύλαια, το Θησείο και τον μικρό ναό του Ιλισού. Χρωματικά κατάλοιπα στη ζωφόρο του

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

Παρθενώνα περιγράφονται αναλυτικά από γάλλους ερευνητές. Ο Α. L. Millin το 1803 αναφέρεται στο κυανό βάθος και το χρύσωμα των αλόγων και ορισμένων σημείων των αντρικών κορμών, ενώ ο L.S. Fauvel διακρίνει πράσινο χρώμα στους πετάσους των νέων ανδρών. Εκτενείς αναφορές για την πρακτική του χρωματισμού των αρχαίων γλυπτών γίνονται από τον C. R. Cockerell μετά την ανακάλυψη του αρχαϊκού ναού της Αφαίας στην Αίγινα με τα πολύ εντυπωσιακά ευρήματα αρχαίας πολυχρωμίας (Μπρεκουλάκη 2008). Οι πώρινες αετωματικές συνθέσεις της Ακρόπολης, από το στρώμα της περσικής καταστροφής που ήρθαν στο φως στα τέλη του αιώνα, οι οποίες σώζουν πλούσια ίχνη χρωμάτων επιβεβαιώνουν την πρακτική της αρχαίας πολυχρωμίας (Boardman 1982).

Μια πιο έντονη περίοδος επιστημονικής έρευνας για την πολυχρωμία των γλυπτών ξεκινάει τις επόμενες δεκαετίες και μέχρι τις αρχές του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου με τις ακριβείς περιγραφές και αποτυπώσεις σε σχέδια και υδατογραφίες των τότε ορατών υπολειμμάτων των αρχαίων χρωμάτων. Η συμβολή της οικογένειας των Ελβετών καλλιτεχνών Gillieron στον τομέα αυτό είναι σημαντική. Η υποδειγματική καταγραφή και δημοσίευση των Th. Wiegand, W. Lermann και G. M. A. Richter των νέων πλούσιων ευρημάτων αποτέλεσαν τη βάση για νέες επιστημονικές συζητήσεις. Επιπλέον στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα ο W. Lermann διερεύνησε με ακρίβεια τα κατάλοιπα των χρωμάτων των κορών της Ακρόπολης, ενώ ο αρχαιολόγος Adolf Furtwangler επισημαίνει την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα του θέματος της πολυχρωμίας και ο P. De la Coste-Messeliere προτείνει τη μελέτη της ζωφόρου του θησαυρού των Σιφνιών στους Δελφούς με τη βοήθεια υπεριώδους φωτισμού. Στον αναλυτικό κατάλογο των γλυπτών της Ακρόπολης που συντάχθηκε από τους H. Schuchhardt, E. Langlotz, W. H. Schrader τη δεκαετία του 1920 και 1930 επισημαίνονται όλα τα ως τότε ορατά ίχνη χρωστικών ουσιών και επισημαίνεται στην εισαγωγή του η αδυναμία της ανάλυσης τους με μεθόδους των φυσικών επιστημών (Brinkmann 2007).

Τη δεκαετία του 1920 στο Μητροπολιτικό Μουσείο της Νέας Υόρκης ο J. J. Roemer, προκειμένου να καθορίσει την παλαιότητα ορισμένων επιφανειών μαρμάρων χρησιμοποίησε τον φθορισμό σε υπεριώδη ακτινοβολία, καθώς είχε παρατηρήσει ότι η ένταση του μειώνεται στο μάρμαρο με την πάροδο του χρόνου (Brinkmann 2007).

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

Κατά τη δεκαετία του 1960, ομάδα επιστημόνων του Ινστιτούτου Doerner, με επικεφαλής τον καθηγητή αρχαιολογίας V. von Graeve εξελίσσοντας την παραπάνω τεχνική σε αντικείμενα από την γλυπτοθήκη του Μονάχου κατορθώνουν να αποτυπώσουν σε φιλμ ίχνη χρωματισμού μαρμάρινων γλυπτών, καθιστώντας τα ορατά μέσω φθορισμού σε υπεριώδη ακτινοβολία. Στη συνέχεια ο V. von Graeve με τον Ghr. Wolters περιορίζοντας τη χρονοβόρα φωτογράφιση με την βελτίωση των τεχνικών φιλτραρίσματος διεύρυναν τις δυνατότητες της μεθόδου. Η έρευνές τους στη σαρκοφάγο του Μεγάλου Αλεξάνδρου από τη Σιδώνα, η οποία διατηρεί εκτενή πολυχρωμία με την παραπάνω μέθοδο, απέδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα (Μπρεκουλάκη 2008 & Brinkmann 2007).

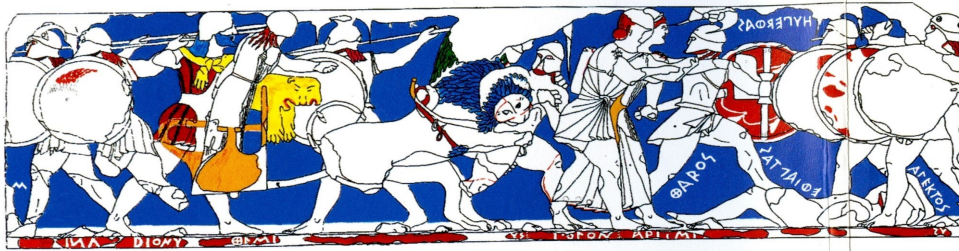
Παράλληλα από τα μέσα περίπου του 20<sup>ου</sup> αιώνα σειρά δημοσιεύσεων σχετικά με την πολυχρωμία της ελληνικής και της ρωμαϊκής πλαστικής έδωσαν νέα ερεθίσματα για περαιτέρω επιστημονική έρευνα. Συνδυάζοντας τις φιλολογικές πηγές και μελετώντας έργα της αρχαϊκής και ελληνιστικής εποχής παρουσίασαν σχετικές εργασίες οι Π. Δημητρίου(1947), P. Reutersward (1960), G. M. Richer(1968), K. Υφαντίδης(1984), V. Manzelli(1994), N. Koch (2000),κ. ά.(Βλασσοπούλου 2012). Στο πλαίσιο αυτό και σε σχέση με τα αρχαϊκά γλυπτά, τα οποία είναι και το θέμα της εργασίας αξίζει να σημειωθεί η γενική και μάλλον διστακτική περιγραφή των χρωμάτων στα γλυπτά τη δεκαετία του 1970-80 (Boardman 1982) και η αναλυτική και λεπτομερής περιγραφή των χρωμάτων στο άγαλμα της κόρης της Φρασίκλειας από τον Ν. Καλτσά στον Κατάλογο γλυπτών του Εθνικού Αρχαιολογικού Μουσείου (Δεσπίνης-Καλτσάς 2014).

Ο V. Brinkmann από το 1981 μελέτησε λεπτομερώς γλυπτά από τον ναό της Αφαίας στην Αίγινα και τις ελληνικές επιτύμβιες στήλες στην γλυπτοθήκη του Μονάχου και εστίασε στην εφαρμογή νέων μεθόδων στη φωτογραφική τεχνική για την αποκάλυψη και την τεκμηρίωση των αρχαίων χρωμάτων με έμφαση στις δυνατότητες του έντονου διαγώνιου φωτισμού (Βλασσοπούλου 2012& Brinkmann 2007). Σε ότι αφορά σε αρχαϊκά μνημεία των Δελφών με χρωματικά κατάλοιπα χαρακτηριστική είναι η εκτεταμένη του αναφορά στην πολυχρωμία της ζωφόρου του θησαυρού των Σιφνίων και η χρωματική αναπαράσταση του μνημείου (εικ.1) (Brinkmann1994). Στη συνέχεια με τους συνεργάτες του προχώρησε σε αναπαραστάσεις των χρωμάτων σε γύψινα



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

αντίγραφα διαφόρων γλυπτών με εντυπωσιακά αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάστηκαν διεθνώς σε σειρά περιοδικών εκθέσεων από το 2003 ως σήμερα (Βλασσοπούλου 2012).



Εικ. 1: Τμήμα της χρωματικής αναπαράστασης της ζωφόρου του θησαυρού των Σιφνίων από τον V. Brinkamann (Brinkamann 1994)

Σήμερα η πολυχρωμία έργων αρχαίας ελληνικής και ρωμαϊκής τέχνης ερευνάται εκτεταμένα από ειδικούς επιστήμονες στην Ευρώπη και τις Η.Π.Α. Υπάρχουν ερευνητικές ομάδες με έδρα τη Γαλλία (B. Bourgeois, Ph. Jockey, F. Queyrel, Μουσείο Λούβρου), τη Δανία (J. Stubbe Ostergaard, The Copenhagen Polychromy Network), την Αγγλία (I. Jenkins, Βρετανικό Μουσείο), την Ελλάδα (Γ. Χρυσουλάκης, Β. Περδικάτσης, Χ. Μπρεκουλάκη) και την Αμερική (M. B. Abbe, Metropolitan Museum of Art, Getty Museum)( Βλασσοπούλου 2012).

Αξίζει να σημειωθεί η πρόσφατα αναπτυσσόμενη τεχνική του G. Verri, με την οποία με τη χρήση ειδικής φασματικής απεικόνισης το αιγυπτιακό μπλε εμφανίζεται να φθορίζει (Verri 2009).

Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί το εν εξελίξει επιστημονικό πρόγραμμα Polyge: "Η περιπέτεια της πολυχρωμίας:πραγματικότητα, απεικόνιση, υποδοχή" με επικεφαλής τους Ph. Jockey και Ph. Walter, το οποίο περιλαμβάνει και μελέτη της πολυχρωμίας μνημείων του Αρχαιολογικού Μουσείου Δελφών με θέμα "Τα χρώματα στους θησαυρούς των Δελφών" και στοχεύει στην καταγραφή, ανάλυση και χρωματική τους αναπαράσταση. Μέχρι σήμερα στα πλαίσια του παραπάνω προγράμματος έχουν γίνει φωτογραφήσεις και ψηφιοποίηση θραυσμάτων και μελών από τις εκθέσεις και στις αποθήκες του Μουσείου και έχουν εφαρμοστεί φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

και φασματοσκοπία Raman στα χρωματικά κατάλοιπα της ζωφόρου του θησαυρού των  
Σιφνίων.

## **Κεφάλαιο II**

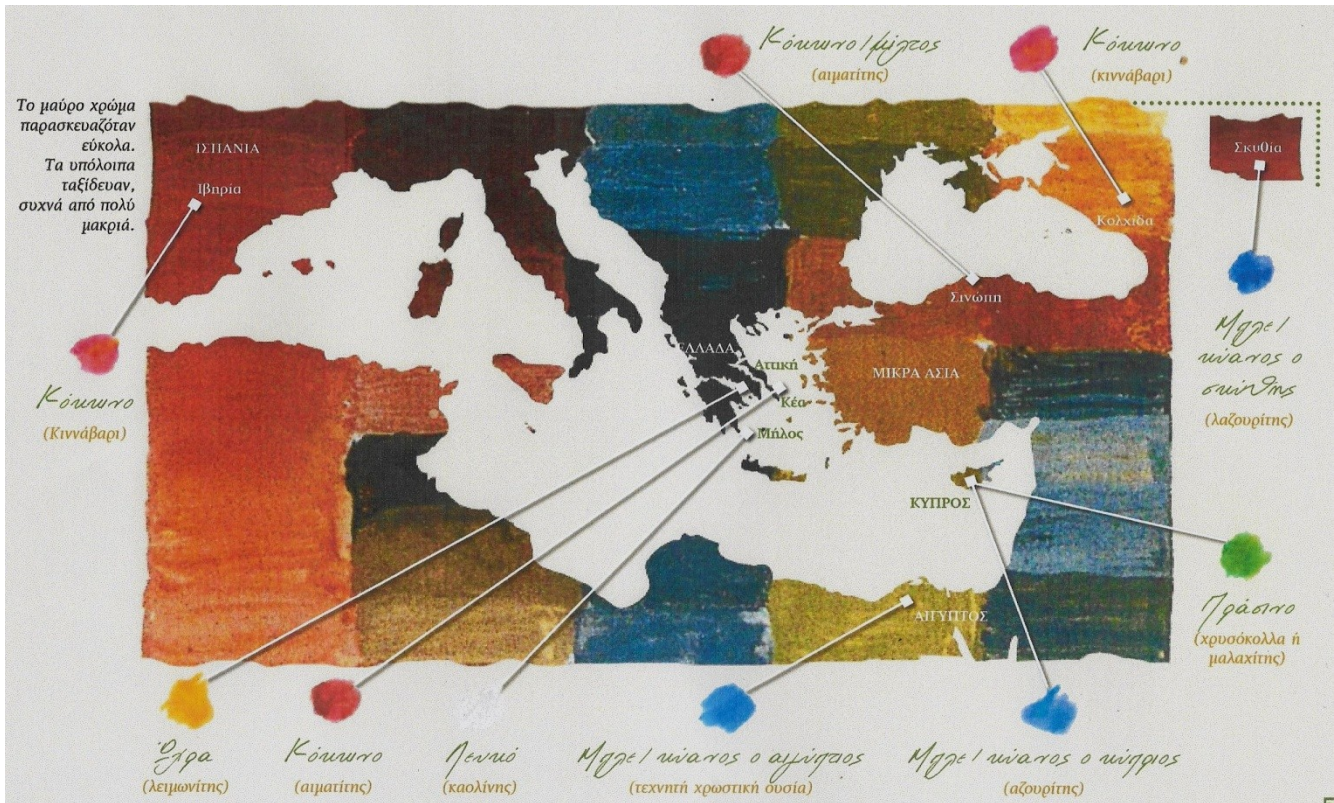
### **Οι κυριότερες χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχαιότητα**

Η αρχαιότερη γραπτή μαρτυρία σχετικά με τα ορυκτά που χρησίμευσαν κατά την αρχαιότητα για την παραγωγή χρωστικών υλών βρίσκονται στο έργο "Περί λίθων" του Θεόφραστου του Ερέσιου (4<sup>ος</sup> αιώνας π.Χ.). Στο έργο αυτό οι γαίες και τα ορυκτά παρουσιάζονται με αυστηρά επιστημονικό τρόπο, σύμφωνα με τις φυσικές τους ιδιότητες (χρώμα, λάμψη, σκληρότητα, πυκνότητα, βάρος) και αναφέρονται οι εφαρμογές και οι χρήσεις τους (Κατσαρός 2012). Οι λεπτομερέστερες πληροφορίες παραδίδονται από τον Πλίνιο τον πρεσβύτερο στο εκτεταμένο έργο του "Φυσική ιστορία", το οποίο αφιέρωσε το 77 μ.Χ. στον μετέπειτα αυτοκράτορα Τίτο. Στα βιβλία 33 ως 37 που πραγματεύεται τα μέταλλα και τους λίθους, αναφέρεται στην τέχνη της χαλκοπλαστικής, τη γλυπτική, τη ζωγραφική μεγάλης κλίμακας, καθώς και τη χρωματική επένδυση κτιρίων και γλυπτών (Brinkmann 2007). Επίσης, ο Βιτρούβιος στο έργο του "Περί Αρχιτεκτονικής", στο βιβλίο VII (κεφ. 7-14) κάνει εκτενείς αναφορές στην χρήση αρκετών χρωστικών ουσιών (Λέφας 1998). Και οι τρεις συγγραφείς ταξινομούν τις χρωστικές σε φυσικές και τεχνητές. Ωστόσο ο Πλίνιος κάνει έναν ακόμα διαχωρισμό και διακρίνει τα χρώματα σε αυστηρά (austeri) και ανθηρά (floridi). Ως ανθηρά αναφέρονται η κιννάβαρη, το αρμένιο, το μίνιο, η χρυσόκολλα, το ινδικό και το πορφυρό, ενώ όλα τα υπόλοιπα χαρακτηρίζονται ως αυστηρά (Rackham 1961).

Οι αρχαίες χρωστικές διακρίνονται σε: α) φυσικές ανόργανες χρωστικές, οι οποίες είναι τα ποικίλα χρωματισμένα ορυκτά που υπάρχουν στην φύση, β) συνθετικές ανόργανες χρωστικές, που είναι τεχνητά προϊόντα από την επεξεργασία πρώτων υλών που υπάρχουν στη φύση και γ) χρωστικές οργανικής φύσης που προέρχονται από φυτά ή ζώα (Κακκουλή 2010).

Ακολουθεί συνοπτική παρουσίαση των συχνότερα χρησιμοποιούμενων χρωστικών στην αρχαιότητα. Στον παρακάτω χάρτη (Κουτσουράκη-Σέλερη 2015) παρουσιάζονται οι τόποι προέλευσης των χρωστικών ουσιών.

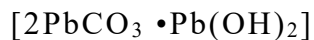
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"



Εικ. 1: Περιοχές προέλευσης χρωστικών ουσιών αρχαιότητας (Κουτσουράκη-Σέλερη 2015)

## 1. Λευκές Χρωστικές

### 1.1 Λευκό του μολύβδου (Lead white)



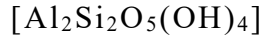
Βασικός ανθρακικός μολύβδος (Καραπαναγιώτης 2016)

Είναι τεχνητή χρωστική που οι αρχαίοι Έλληνες την ονόμαζαν "ψιμύθιον", ενώ ο Θεόφραστος περιγράφει με ακρίβεια την διαδικασία παρασκευής της. Πρόκειται για χρωστική με δυνατό και καλυπτικό χρώμα και αποτελεί μίγμα οξικού και βασικού ανθρακικού μολύβδου όπου μετά από πλύση με νερό παραμένει ο κερουσίτης (cerussite)  $[\text{PbCO}_3]$  και ο υδροκερουσίτης (hydrocerussite)  $[\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ , (Κατσαρός 2012).

Πρόκειται για δηλητηριώδη και επιβλαβή ουσία (Nriagu 1983) που μπορεί να υποστεί διάφορες αλλοιώσεις. Παρόλα αυτά ή χρήση της χρωστικής στην αρχαιότητα

ήταν εκτεταμένη και ως καλλυντικό(Λέφας 1998).

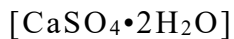
### 1.2 Καολινίτης



Φυσικό άλας του αλουμινίου

Ταυτίζεται με τη "μήλια γη" του Θεόφραστου και πρόκειται για λευκή άργιλο από την Μήλο, που παρουσιάζει ιδιαίτερη λευκότητα και λαμπρότητα. Ο καολίνης έχει διαπιστωθεί ύστερα από αναλύσεις στο λευκό βάθος των αττικών ληκύθων. Η "μήλια γη" ήταν ένα από τα τέσσερα χρώματα του ζωγράφου Απελλή (Κατσαρός 2012).

### 1.3 Ορυκτή γύψος

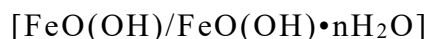


Ένυδρο θειικό άλας του ασβεστίου

Τόπος προέλευσης της είναι η περιοχή της Τυμφαίας στην Ήπειρο και γι αυτό αναφέρεται ως "τυμφαϊκή γύψος" (Κατσαρός 2012).

## 2. Κίτρινες Χρωστικές

### 2.1 Κίτρινη ώχρα (Γκαιτίτης-λειμωνίτης)



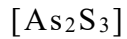
Ένυδρα οξειδία του σιδήρου (Καραπαναγιώτης 2016)

Πρόκειται για γαιώδη χρωστική που αποτελείται από οξειδία του σιδήρου και αργιλοπυρικές ενώσεις (Κατσαρός 2012). Βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στη φύση και προσφέρεται για εύκολη επεξεργασία. Έχει χρησιμοποιηθεί από τη νεολιθική περίοδο στις σπηλαιογραφίες. Ο Πλίνιος αναφέρει τρία είδη ώχρας: την αττική, τη μαρμάρινη και τη σκυθική, θεωρώντας ως καλύτερη την αττική (Rackham 1961). Ο Βιτρούβιος θεωρεί και αυτός ως καλύτερη την αττική, αλλά αναφέρει ότι στη ρωμαϊκή εποχή τα κοιτάσματά της είχαν εξαντληθεί (Λέφας 1998).



Εικ. 2: Κίτρινη ώχρα  
(Jockey-Mulliez  
2013)

## 2.2 Κίτρινη σανδαράχη (Orpiment)



Θειούχο αρσενικό(Καραπαναγιώτης 2016)

Πρόκειται για σουλφίδιο του αρσενικού που δίνει λαμπερές αποχρώσεις του κίτρινου και του πορτοκαλί. Ο Θεόφραστος, ο οποίος το αναφέρει ως "αρρениκόν", κάνει σύγκριση της απόχρωσης που αποδίδεται με την σανδαράχη με αυτήν της κίτρινης ώχρας, ενώ ο αρχαίος γεωγράφος Στράβων περιγράφει την εξόρυξη του κίτρινου του αρσενικού. Έχει χρησιμοποιηθεί από αρχαιοτάτων χρόνων και παρουσιάζει μεγάλη τοξικότητα.



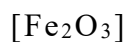
Το ποσοστό θνησιμότητας της τοξικής αυτής χρωστικής ουσίας είναι τόσο υψηλό, που στα ορυχεία της Ανατολίας, όπου γινόταν η εξόρυξη της χρησιμοποιούνταν ως εργάτες μόνο κατάδικοι.

*Εικ. 3: Ακατέργαστη σανδαράχη (Jockey-Mulliez 2013)*

Είναι πιθανόν ότι λόγω ακριβώς αυτού του κινδύνου για τη ζωή και την υγεία, η χρήση της χρωστικής να ήταν σχετικά περιορισμένη. Επιπλέον έχει την ιδιότητα να αντιδρά με άλλες χρωστικές (Brinkmann 2007 & Κατσαρός 2012).

## 3. Κόκκινες Χρωστικές

### 3.1 Κόκκινη ώχρα (Αιματίτης)



Τριοξείδιο του σιδήρου(Καραπαναγιώτης 2016)

Έχει υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο και για αυτό είναι γνωστή ως φυσική χρωστική του σιδήρου. Λόγω της μεγάλης συχνότητας της στη φύση και συνεπώς της σχετικά χαμηλής της τιμής στο εμπόριο, υπήρξε ιδιαίτερα διαδεδομένη και χρησιμοποιήθηκε ευρέως κατά την αρχαιότητα (Brinkmann 2007). Βεβαιώνεται η χρήση της από την παλαιολιθική εποχή, καθώς βρέθηκε στις παραστάσεις του σπηλαίου της Αλταμίρας, οι οποίες αποτελούν ένα από τα αρχαιότερα δείγματα ζωγραφικής (Καραπαναγιώτης 2016).

Οι αρχαίοι Έλληνες την ονόμαζαν "μίλτο" και οι συγγραφείς αναφέρουν ως

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

κυριότερους τόπους προέλευσης της, την Σινώπη, την Αίγυπτο, την Καππαδοκία, τη Λήμνο και την Κέα. Ο Θεόφραστος θεωρεί ως την καλύτερη σε ποιότητα "μίλτο", αυτή της Κέας και ο Πλίνιος αναφερόμενος στη μίλτο από τη Σινώπη την περιγράφει ως σκούρα ερυθρή, ενώ τη "μίλτο" από την Λήμνο τη θεωρεί δευτερεύουσας ποιότητας, που είχε χρήση ως υπόστρωμα για την κιννάβαρη ή για τη νόθευσή της (Brinkmann 2007 & Rackham 1961).



Εικ. 4 :Κόκκινη ώχρα (Jockey-Mulliez 2013)

Εκτός από τη φυσική "μίλτο" υπήρχε και η τεχνητή. Πρόκειται για τεχνητά οξειδία του σιδήρου [ $\text{Fe}_2\text{O}$ ] με χρώμα ερυθρό, που προκύπτουν έπειτα από αφυδροξιλίωση του γκαϊτίτη (κύριου συστατικού της κίτρινης ώχρας) σε θερμοκρασία  $500\text{ }^\circ\text{C}$  περίπου (Κατσαρός 2012).

### 3.2 Κιννάβαρη (βερμίλιον)

[ $\text{HgS}$ ]

Θειούχος υδράργυρος (Καραπαναγιώτης 2016)

Πρόκειται για τον φυσικό (ορυκτό) θειούχο υδράργυρο, ο οποίος υπήρξε το πιο αγαπητό αλικό /ερυθρό χρώμα της αρχαιότητας, λόγω της φωτεινότητάς του. Ο Πλίνιος τον ονομάζει *cinnabris*, όρος που πηγάζει από την ελληνική λέξη κιννάβαρις (= αίμα του δράκου). Έχει έντονη πορτοκαλί-κόκκινη χροιά ή οποία δεν υπήρχε η δυνατότητα να παραχθεί με την χρήση της κόκκινης ώχρας. Κοιτάσματα θειούχου υδραργύρου υπάρχουν στην Ίστρια και την



Εικ. 5: Κιννάβαρη (Jockey-Mulliez 2013)

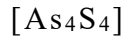
Ανδαλουσία, όπου από την αρχαιότητα είχε ξεκινήσει ήδη η εξόρυξη της δαπανηρής αυτής χρωστικής ουσίας. Είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στο φως και η έκθεσή της σε υπεριώδη ακτινοβολία μπορεί να τη μετατρέψει σε μετακιννάβαρη (μαύρο προϊόν του θειούχου υδραργύρου), με αποτέλεσμα τα στρώματα χρώματος να εμφανίζονται συχνά σκούρα καστανά ή μαύρα. Για το λόγο αυτό ο Βιτρούβιος συστήνει την χρήση της χρωστικής σε εσωτερικούς χώρους (Brinkmann 2007).

Σύμφωνα με τον Πλίνιο ανώτερης ποιότητας κιννάβαρη ήταν αυτή που προερχόταν

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

από την Ισπανία (ορυχεία Almaden). Η επεξεργασία της απαγορευόταν να γίνει επί τόπου και με στρατιωτική συνοδεία πήγαινε για αυτό το λόγο στη Ρώμη. Λόγω της μεγάλης της αξίας, η τιμή της οριζόταν με νόμο και ανερχόταν σε 70 σηστέριους<sup>1</sup> (Rackham 1961).

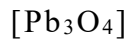
### 3.3 Κόκκινη σανδαράχη



Θειούχο αρσενικό

Πρόκειται για σουλφίδιο του αρσενικού με έντονο κόκκινο χρώμα. Είναι επίσης γνωστό ως *realgar* (σκόνη του ορυχείου), το οποίο όσο περισσότερο τριφτεί τόσο πιο έντονη πορτοκαλί απόχρωση είναι δυνατό να αποδώσει. Είναι χημικά ασταθές και μεταπίπτει υπό την επήρεια του φωτός στο κίτρινο του αρσενικού. Όπως και η κίτρινη σανδαράχη είναι ιδιαίτερα δηλητηριώδης (Brinkmann 2007 & Κατσαρός 2012).

### 3.4 Ερυθρό του μολύβδου (μίνιο)



Οξείδιο του μολύβδου

Πρόκειται για τεχνητή χρωστική ουσία που ονομαζόταν και "καυστό ψιμύθιο", η οποία έχει χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα για την απόδοση του κόκκινου /πορτοκαλί χρώματος (Καραπαναγιώτης 2016). Προέκυπτε από την όπτηση του λευκού του μολύβδου και στην αρχαιότητα θεωρούταν μια μορφή τεχνητής σανδαράχης, ενώ σύμφωνα με τον Πλίνιο, η ανάμειξη του με κόκκινη ώχρα παρήγαγε μια νέα χρωστική την "σάνδυξ" (Λέφας 1998 & Rackham 1961).

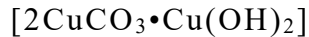
---

<sup>1</sup> Ασημένια ρωμαϊκά νομίσματα (1/4 του δηναρίου)



#### 4. Μπλε Χρωστικές

##### 4.1 Αζουρίτης



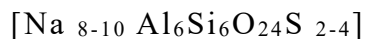
Βασικός ανθρακικός χαλκός (Καραπαναγιώτης 2016)

Πρόκειται για τον ορυκτό αζουρίτη (κυανός Κύπριος), ανθρακικό άλας του χαλκού, που η χρήση του έχει επιβεβαιωθεί από την προϊστορική εποχή (Κατσαρός 2012). Εξορυσσόταν στην χερσόνησο του Σινά, την Ιταλία και την Ισπανία. Έχει έντονο χρώμα και εμφανίζει ποικίλες αποχρώσεις (κυανό, λουλακί, μπλε ωκεανού, μπλε κοβαλτίου, τirkουάζ)(Brinkmann 2007). Έχει την ιδιότητα με την πάροδο του χρόνου και παρουσία υγρασίας να αλλοιώνεται και να πρασινίζει. Πιθανότατα μετατρέπεται σε μαλαχίτη (Καραπαναγιώτης 2016).



Εικ. 6: Αζουρίτης (Jockey-Mulliez 2013)

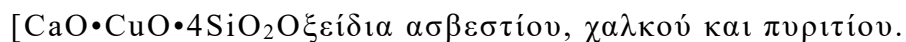
##### 4.2 Λαζουρίτης (Lapis lazuli)



Σύνθετη ένωση στοιχείων νατρίου, αργιλίου, πυριτίου και θείου.

Ο κυανός Σκύθης που προέρχεται από τα ορυχεία του Αφγανιστάν στη περιοχή Badackshan, είναι γνωστή χρωστική από την αρχαιότητα. Πρόκειται για μια ιδιαίτερα ακριβή χρωστική (Καραπαναγιώτης 2016 & Κατσαρός 2012).

##### 4.3 Μπλε της Αιγύπτου (Egyptian blue)



Ο κυανός Αιγύπτιος είναι η αρχαιότερη γνωστή τεχνητή χρωστική που παρασκεύασε ο άνθρωπος και αποτελεί το πιο σταθερό και διαδεδομένο μπλε χρώμα της αρχαιότητας (Καραπαναγιώτης 2016 & Κατσαρός 2012). Έχει διαπιστωθεί εκτεταμένη χρήση του σε έργα της Αρχαϊκής Συλλογής του Μουσείου Ακρόπολης, στο Ακρωτήρι της Θήρας, στην Τίρυνθα και στην Κνωσό(Κατσαρός 2012) Στην Αίγυπτο γινόταν χρήση της χρωστικής από την 3<sup>η</sup> χιλιετία π. Χ., ενώ πρόσφατες έρευνες στο

Βρετανικό Μουσείο απέδειξαν την ύπαρξη της στα γλυπτά του Παρθενώνα. Παρασκευαζόταν με θερμική επεξεργασία (800-1000 °C) μεταλλεύματος χαλκού, άμμου και ασβεστίτη (Καραπαναγιώτης 2016). Η διαδικασία παρασκευής της χρωστικής περιγράφεται αναλυτικά από τον Βιτρούβιο, ο οποίος αναφέρει επίσης ότι η χρωστική εμπορευόταν με την μορφή σφαιριδίων (Λέφας 1998).



*Εικ. 7: Σφαιρίδιο επικάλυμμένο με αιγυπτιακό μπλε (Jockey-Mulliez 2013)*

Μια σημαντική ιδιότητα της χρωστικής είναι ο έντονος φθορισμός, καθώς εκπέμπει υπέρυθη ακτινοβολία όταν απορροφά ορατή. Η υπέρυθη ακτινοβολία που εκπέμπεται είναι πολύ ισχυρή, αλλά δεν είναι ανιχνεύσιμη από το ανθρώπινο μάτι. Καταγράφεται όμως από ειδικό ανιχνευτή και εμφανίζεται ως λευκή έντονη λάμψη (Καραπαναγιώτης 2016).

## 5. Πράσινες Χρωστικές

### 5.1 Μαλαχίτης

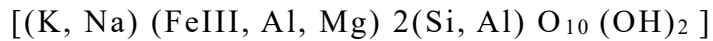


Βασικός ανθρακικός χαλκός (Καραπαναγιώτης 2016).

Ο πράσινος μαλαχίτης (ψευδής σμάραγδος) συγγενεύει στενά από χημική άποψη με τον αζουρίτη. Πρόκειται για είδος ημιπολύτιμου λίθου, ο οποίος σε κονιορτοποιημένη μορφή χρησιμοποιείται στη ζωγραφική για την απόδοση του πράσινου. Ο Πλίνιος τον αναφέρει και ως χρυσόκολλα (Brinkmann 2007).

Καθώς, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ο μαλαχίτης συγγενεύει στενά με τον αζουρίτη και μπορεί να είναι παράγωγο της αλλοίωσης του, ενδεχομένως χρωματικές στρώσεις αρχικά κυανού χρώματος (αζουρίτη) να έχουν σήμερα μετατραπεί σε πράσινο μαλαχίτη (Brinkmann 2007).

## 5.2 Πράσινη γη (terre verte)



Υδροπυριτική ένωση σιδήρου, αργιλίου, μαγνησίου, καλίου

Αποτελείται κυρίως από τα ορυκτά σελαδονίτη και γλαυκονίτη, τα οποία είναι αργιλοπυριτικά άλατα που περιέχουν σίδηρο και κάλιο. Η χρήση της πράσινης γης για την απόδοση του πράσινου χρώματος είναι γνωστή από αρχαιοτάτων χρόνων (Καραπαναγιώτης 2016). Πιθανότατα αντιστοιχεί στο "αππιανό" του Πλινίου (Rackham 1961).

## 6.Μαύρες Χρωστικές

### 6.1 Μαύρο του άνθρακα (Carbon black)



Προέρχεται από την ατελή καύση οργανικών ενώσεων, αλλά βρίσκεται και ως ορυκτό με τη μορφή γραφίτη (Καραπαναγιώτης 2016). Οι συγγραφείς Βιτρούβιος και Πλίνιος αναφέρουν ότι για την παραγωγή του συνήθως γινόταν καύση πεύκων και κλημάτων (Λέφας 1998 & Rackham 1961). Η καύση κληματοκλαδων έδινε στην μαύρη χρωστική ουσία έναν τόνο κοκκινωπό, ενώ στην περίπτωση που γινόταν καύση οστών, η μαύρη χρωστική αποκτούσε κυανίζων τόνο (Brinkmann 2007).

### **Κεφάλαιο III**

#### **Βασικές αρχές λειτουργίας των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση και ανάλυση των αρχαίων γλυπτών**

Στην παρούσα εργασία η προσέγγιση των χρωστικών ουσιών βασίστηκε σε μη καταστροφικές μεθόδους εξέτασης και ανάλυσης. Σε όλα τα στάδια της μελέτης οι χρωστικές ουσίες επιβεβαιώνονταν με μικροσκοπική παρατήρηση με ψηφιακό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, ενώ για την έρευνα του είδους τους και της χημικής τους σύστασης χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτινών Χ και η Φασματοσκοπία Raman.

Παρακάτω παρατίθενται οι βασικές αρχές λειτουργίας των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την έρευνα, καθώς και τα τεχνικά χαρακτηριστικά των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν.

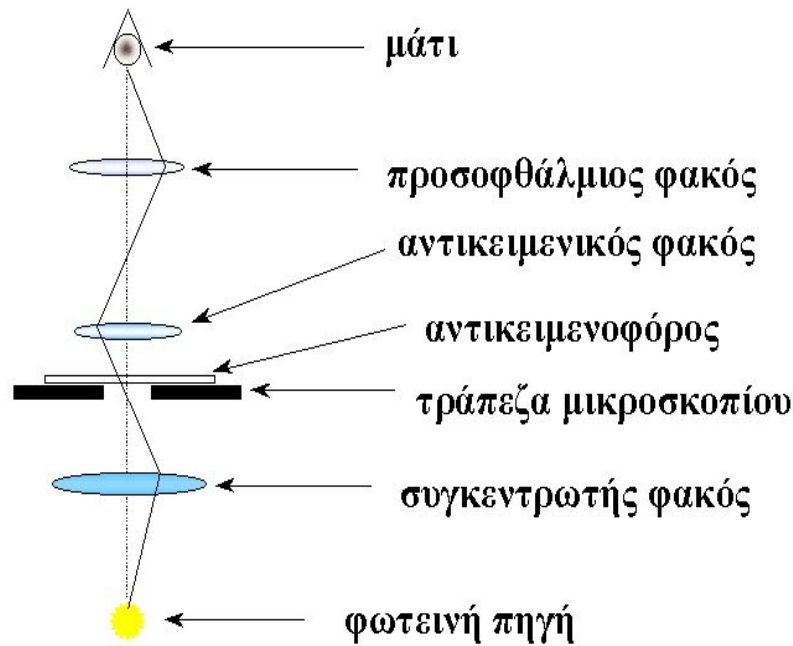
#### **1. Μικροσκοπική μέθοδος**

Οπτικά ή Φωτονικά μικροσκόπια είναι εκείνα που χρησιμοποιούν το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που είναι ορατό, δηλαδή από 380 - 760 nm. Η μεγέθυνση ενός οπτικού μικροσκοπίου δίνεται από το τύπο

$$M=m_1*m_2$$

όπου  $m_1$  και  $m_2$  είναι οι εγκάρσιες μεγεθύνσεις των δυο φακών, δηλαδή του προσοφθάλμιου και του αντικειμενικού.

Με βάση τα παραπάνω θα βλέπαμε το αντικείμενό μας μεγαλύτερο χωρίς όμως να έχουμε πιο μεγάλη ευκρίνεια της εικόνας ("άδεια μεγέθυνση"), όπως ακριβώς συμβαίνει όταν μεγεθύνουμε πολύ μια φωτογραφία έτσι που να φαίνονται οι κόκκοι του film. Υπάρχει έτσι μια μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση που είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου που ορίζεται ως η ικανότητά του να διακρίνει δυο σημειακές φωτεινές πηγές που βρίσκονται πολύ κοντά η μια με την άλλη.



Εικ. 1: Διάγραμμα των φακών και πορείας των φωτεινών ακτινών στο οπτικό μικροσκόπιο φωτεινού πεδίου (διαδικτυακή πηγή [www.aua.gr/fasseas/optika/20microskopia.html](http://www.aua.gr/fasseas/optika/20microskopia.html), 5/11/2017).

Η διακριτική ικανότητα ( $d$ ) ενός οπτικού συστήματος δίνεται από το τύπο:

$$d = 0,61 \cdot (\lambda / n \sin \alpha) \quad \text{ή} \quad d = 1,22 \cdot \lambda / A$$

όπου  $d$  είναι η διακριτική ικανότητα, 0.61 ένας σταθερός αριθμός,  $\lambda$  το μήκος κύματος του φωτός (ή της ακτινοβολίας) που χρησιμοποιούμε,  $n$  ο δείκτης διάθλασης του μέσου μεταξύ παρασκευάσματος και φακού και  $\alpha$  το μισό της γωνίας του φωτεινού κώνου που δέχεται ο φακός.

Το αριθμητικό άνοιγμα ( $A$ ) του φακού και εξαρτάται αποκλειστικά από τη κατασκευή του φακού.

Αφού το φως που χρησιμοποιούν τα οπτικά μικροσκόπια συνήθως έχει ένα μέσο μήκος κύματος  $\lambda = 500 \text{ nm}$  και το αριθμητικό άνοιγμα ( $A$ ) ενός καλού φακού είναι 1.6, τότε η διακριτική ικανότητα του οπτικού μικροσκοπίου δε μπορεί να ξεπεράσει τα  $d = 200 \text{ nm} = 0.2 \text{ }\mu\text{m}$  και η "χρήσιμη μεγέθυνση" περίπου τη τιμή 1600X. Ένας πρόχειρος, πρακτικός τρόπος υπολογισμού της "χρήσιμης μεγέθυνσης" που μπορεί να μας δώσει ένας αντικειμενικός φακός, δίνεται από το τύπο

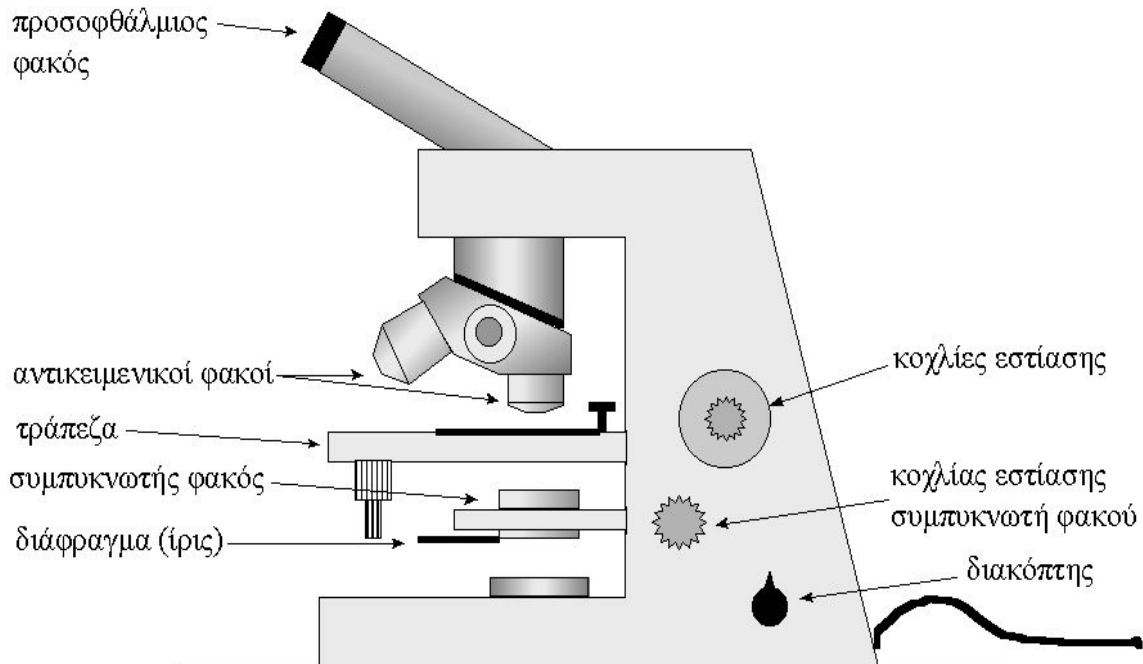
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

χ.μ.=1000\*A.

Ο παραπάνω τύπος σημαίνει πως για να βελτιώσουμε τη διακριτική ικανότητα θα πρέπει να μικρύνουμε το  $\lambda$  και να αυξήσουμε το  $A$ . Επειδή όμως οι οπτικοί (γυάλινοι) φακοί, από πλευράς ποιότητας κατασκευής, είναι σχεδόν τέλειοι, το  $A$  δε μπορεί να αυξηθεί άλλο. Έτσι μας μένει μόνο το μήκος κύματος του φωτός (ή της ακτινοβολίας) το οποίο όμως όταν μικρύνει πολύ γίνεται αόρατο! Κατά καιρούς γίνανε διάφορες προσπάθειες βελτίωσης της διακριτικής ικανότητας του μικροσκοπίου χρησιμοποιώντας ακτινοβολίες με μήκος κύματος μικρότερο εκείνου του ορατού φωτός με αποτέλεσμα τη κατασκευή διαφόρων τύπων μικροσκοπίων όπως το υπεριώδες μικροσκόπιο, το μικροσκόπιο ακτινών  $X$  και άλλων μεταξύ των οποίων και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο στις διάφορες παραλλαγές του.

Στη πράξη τα μικροσκόπια που συναντάμε συνήθως σ' ένα εργαστήριο έχουν φακούς που στη καλύτερη περίπτωση έχουν αριθμητικό άνοιγμα  $A = 1.4$ . Οι φακοί με μεγαλύτερο αριθμητικό άνοιγμα ( $A = 1.6$ ) έχουν δυο μεγάλα μειονεκτήματα, τη πολύ υψηλή τιμή αγοράς αλλά και το πολύ μικρό βάθος εστίασης, κάτι που τους κάνει ιδιαίτερα δύσχρηστους.

Η πρόοδος της ηλεκτρονικής και των μικροϋπολογιστών επηρέασε και τη μικροσκοπία. Τα σύγχρονα οπτικά μικροσκόπια διαθέτουν πλήθος αυτοματισμών και άλλων μηχανισμών που τα κάνουν πιο εύκολα στη χρήση ακόμα και από άτομα χωρίς εξειδικευμένες γνώσεις. Η χρήση όμως αυτών των μικροσκοπίων περιορίζεται σχεδόν αποκλειστικά στην έρευνα και τη διάγνωση στην ιατρική λόγω μεγάλου κόστους αγοράς και συντήρησης. Παρακάτω δίνονται σχηματικά τα βασικά μέρη ενός σύγχρονου οπτικού μικροσκοπίου:



Εικ. 2: Βασικά μέρη ενός σύγχρονου οπτικού μικροσκοπίου (διαδικτυακή πηγή [www.aua.gr/fasseas/optika/20microskopia.html](http://www.aua.gr/fasseas/optika/20microskopia.html), 5/11/2017)

Ανάλογα με τη διάταξη των φακών και τον τρόπο παρατήρησης τα οπτικά μικροσκόπια διακρίνονται σε μικροσκόπια φωτεινού πεδίου, σκοτεινού πεδίου, αντίθεσης φάσεως, πολωτικά μικροσκόπια, μικροσκόπια αντίθεσης διαφορικής συμβολής, μικροσκόπια φθορισμού, συνεστιακά μικροσκόπια σάρωσης με ακτίνες Laser, ανεστραμμένα μικροσκόπια, στερεοσκόπια κλπ. (διαδικτυακή πηγή [www.aua.gr/fasseas/optika/20microskopia.html](http://www.aua.gr/fasseas/optika/20microskopia.html), 5/11/2017).

### 1.1 Βιντεομικροσκόπιο. (Ηλεκτρονικό Στερεοσκόπιο).

Τα όργανα αυτά είναι σχετικά νέα στην αγορά και έχουν εξελιχτεί από τα διάφορα ενδοσκόπια που χρησιμοποιούνται εδώ και αρκετά χρόνια στην Ιατρική, είτε για διαγνωστικούς σκοπούς είτε για τη πραγματοποίηση εγχειρήσεων. Η λειτουργία τους στηρίζεται στη τεχνολογία των οπτικών ινών και των video cameras υψηλής ανάλυσης που δουλεύουν και με πολύ χαμηλό φωτισμό. Τα πλεονεκτήματά τους είναι πολλά σε σύγκριση με το κλασικό οπτικό στερεοσκόπιο. Μερικά από αυτά είναι: η

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

μεγέθυνση που μπορεί να είναι συνεχής, και κυμαίνεται από 1X - 1000X, το βάθος εστίασης που είναι τουλάχιστο δέκα φορές μεγαλύτερο εκείνου του οπτικού στερεοσκοπίου, λειτουργούν με χαμηλό φωτισμό, η κεφαλή του οργάνου μπορεί να μετακινηθεί προς όλες τις κατευθύνσεις. Οι εικόνες στη συνέχεια μπορούν να αποθηκευθούν σε μαγνητικό δίσκο ηλεκτρονικού υπολογιστή για περαιτέρω επεξεργασία και ανάλυση εικόνας.

Λόγω της αρκετά μεγάλης μεγέθυνσης, αλλά και καλής διακριτικής ικανότητας που έχουν αυτά τα όργανα πολλές φορές μπορούν να υποκαταστήσουν το ΗΜΣ (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης) δεδομένου ότι αυτό σπάνια χρησιμοποιείται για τη παρατήρηση αντικειμένων σε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες της τάξης 1000X (διαδικτυακή πηγή [www.aua.gr/fasseas/optika/20microskopia.html](http://www.aua.gr/fasseas/optika/20microskopia.html), 5/11/2017).



*Εικ. 3 : Βιντεομικροσκόπιο συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή  
(διαδικτυακή πηγή [www.dino-lite.com](http://www.dino-lite.com), 5/11/2017)*



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

**1.2 Τεχνικά χαρακτηριστικά βιντεομικροσκοπίου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (GXM-Dino-Lite AM4113ZT Pro Digital Microscope, 10X-50X & 230X Magnification, 1.3megapixelsΗ σειρά Dino-Lite Premier)**

Πρόκειται για μικροσκόπιο USB με ενσωματωμένο φωτισμό LED. Χρησιμοποιώντας αισθητήρα χρωμάτων CMOS έχει ένα ρυθμό καρέ έως 30fps. Έχει ενσωματωμένο φίλτρο πόλωσης, το οποίο είναι περιστρεφόμενο. Αυτή η λειτουργία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν χρησιμοποιείται σε πλαστικά, μέταλλα και άλλα υλικά υψηλής αντανάκλασης.

ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

(διαδικτυακή πηγή [www.dino-lite.com/products\\_detail.php?index](http://www.dino-lite.com/products_detail.php?index), 5/11/2017)

Μοντέλο	AM4113ZT Dino-Lite Premier
Διασύνδεση	Διασύνδεση
Ανάλυση	1.3M pixels (SXGA)
Μεγέθυνση	20x ~ 50x, 200x
Αισθητήρας	CMOS χρώματος
Ρυθμός καρέ	Μέχρι 30fps
Μορφή Αποθήκευσης εικόνων	DinoCapture2.0: BMP, GIF, PNG, MNG, TIF, TGA, PCX, WBMP, JP2, JPC, JPG, PGX, RAS, PNM DinoXscope: PNG, JPEG Ταινία:DinoCapture2.0: WMV, FLV, SWF DinoXscope: MOV
Microtouch	Αισθητήρας αφής για λήψη φωτογραφιών
Φωτισμός	8 άσπρες λυχνίες LED ενεργοποιούνται / απενεργοποιούνται με λογισμικό
Πολωτής	Ναι
Λειτουργία μέτρησης	Ναι

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

Λειτουργία βαθμονόμησης	Ναι
Λειτουργικό σύστημα	Windows 10, 8, 7, Vista, XP MAC OS 10.4 ή νεότερη έκδοση
Βάρος μονάδας	105g
Διαστάσεις μονάδας	10,5 cm (H) x 3,2 cm (D)
Διαστάσεις συσκευασίας	16cm (L) x 16cm (W) x 6cm(H)

## 2.Φασματοσκοπία Ακτινών -X Φθορισμού (XRF), X-Ray Fluorescence

Πρόκειται για μέθοδο η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την απευθείας ποιοτική και ποσοτική ανάλυση στερεών και υγρών δειγμάτων. Έχει τη δυνατότητα ανάλυσης σχεδόν όλων των χημικών στοιχείων με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του Αργιλίου (Z=13) και σε κάποιες περιπτώσεις Νάτριο και Μαγνήσιο.

Ελαφρότερα στοιχεία όπως ο άνθρακας(C), το υδρογόνο (H), το οξυγόνο και το άζωτο (N) δεν αναλύονται, που σημαίνει ότι η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για την εξέταση οργανικών δειγμάτων.

Εικ. 4: Περιοδικός πίνακας χημικών στοιχείων όπου με πράσινο σημειώνονται τα στοιχεία που μπορούν να αναλυθούν με XRF ενώ με κίτρινο αυτά που η ανάλυση τους παρουσιάζει δυσκολίες(Γκανέτσος 2015).

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF ο γρήγορος χρόνος ανάλυσης στοιχείων (συνήθως 1-15min) και ο ταυτόχρονος προσδιορισμός πολλών χημικών στοιχείων. Η ποιοτική ανάλυση είναι σχετικά εύκολη, ενώ η ποσοτική βελτιώνεται

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

συνεχώς με τις αυξανόμενες δυνατότητες των υπολογιστών και τη χρήση εξειδικευμένων προγραμμάτων. Τα ανιχνευτικά όρια της μεθόδου βρίσκονται στην περιοχή των ppm<sup>2</sup> και σημαντικό πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα της ταυτόχρονης ανάλυσης στοιχείων με υψηλές συγκεντρώσεις (%) και ιχνοστοιχείων (Γκανέτσος 2015).

Εφαρμόζεται σε πολλά αρχαιολογικά υλικά όπως κεραμικά, πηλούς, ιζήματα ανασκαφών, εργαλεία από οψιανό, ασβεστόλιθους, ηφαιστειακά πετρώματα, φαγεντιανές, μεταλλικά και γυάλινα αντικείμενα, πίνακες ζωγραφικής και τοιχογραφίες, επιχρίσματα. Πρόκειται για μη καταστροφική μέθοδο, που δεν απαιτεί απόσπαση δείγματος από το αντικείμενα. Τα αντικείμενα μικρών διαστάσεων εισάγονται εντός ειδικού θαλάμου όπου ακτινοβολούνται ενώ στα μεγαλύτερα οι αναλύσεις γίνονται με φορητές συσκευές. Ωστόσο, η ανάλυση αφορά την επιφάνεια του αντικειμένου (20-200 μm), η οποία για την αποφυγή σφαλμάτων και ανακρίβειών θα πρέπει να είναι επίπεδη και ιδίου μεγέθους με το σταθερό υλικό αναφοράς βαθμονόμησης της συσκευής. Για τον παραπάνω λόγω μεγάλη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στις αναλύσεις μεταλλικών αντικειμένων που η επιφάνεια τους είναι διαβρωμένη, καθώς η σύσταση οξειδωμένων περιοχών δεν συμπίπτουν με τη σύσταση του όλου δείγματος (Λυριτζής 2007).

Επιπλέον πρέπει να αναφερθεί ότι η τεχνική στο πλαίσιο της ανάλυσης χρωστικών έχει δυνατότητα να ανιχνεύει μόνο τα στοιχεία και όχι τις ενώσεις στις οποίες ανήκουν, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει σαφής ταυτοποίηση για αρκετές χρωστικές που περιέχουν χαλκό, μόλυβδο, κοβάλτιο και χρώμιο (Liritzis - Zacharias 2011).

---

<sup>2</sup> part per million(μέρη στο εκατομμύριο)

## 2.1 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου



*Εικ. 5: Το φαινόμενο εκτόπισης ηλεκτρονίου από το άτομο, κατάληψη της κενής θέσης του από άλλο ηλεκτρόνιο και εκπομπής (δευτερογενών) ακτινών-Χ φθορισμού (Λυριτζής 2016)*

Η Φασματοσκοπία Ακτινών -Χ Φθορισμού βασίζεται στο φυσικό φαινόμενο της μετακίνησης ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στοιβάδες εκτός των ατόμων, ύστερα από ακτινοβολήση τους με πρωτογενείς ακτίνες -Χ, που απορροφώνται από το εκτοπιζόμενο ηλεκτρόνιο. Οι κενές θέσεις που προκύπτουν στις εσωτερικές ηλεκτρονικές στοιβάδες πληρούνται άμεσα με ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων. Κατά τη μετάβαση αυτή απελευθερώνεται ενέργεια με την μορφή δευτερογενών α-Χ.

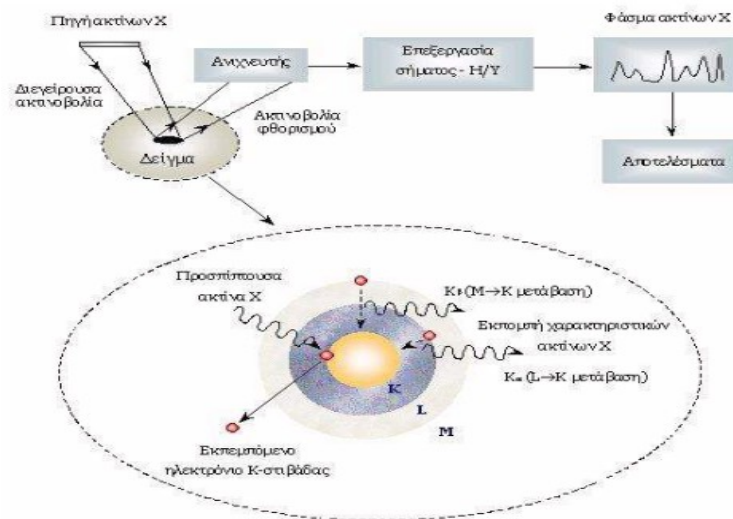
Κάθε χημικό στοιχείο εκπέμπει ακτινοβολία φθορισμού σε χαρακτηριστικά και διακριτά μήκη κύματος, τα οποία εξαρτώνται από τον ατομικό τους αριθμό (Z). Τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας αναγνωρίζουν τα χημικά στοιχεία του δείγματος, ενώ από την έντασή τους προσδιορίζεται η συγκέντρωση του στοιχείου.

Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα ως τη μέτρηση της ποσότητας του κάθε χημικού στοιχείου είναι τα εξής:

α) τα ραδιοϊσότοπα (πηγές) διεγείρουν τα άτομα των στοιχείων

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

- β) τα άτομα του δείγματος αποβάλλουν ηλεκτρόνια
- γ) συμπλήρωση της κενής θέσης από άλλο ηλεκτρόνιο
- δ) εκπομπή ακτινοβολίας φθορισμού από το άτομο
- ε) ανάλυση της έντασης, δηλαδή των αριθμών παλμών και ενέργειας της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας που είναι χαρακτηριστικά για κάθε άτομο
- στ) από την ανάλυση βρίσκεται η συγκέντρωση κάθε στοιχείου στο δείγμα (επί τοις εκατό ή στο εκατομμύριο κατά βάρος (Λυριτζής 2007)).



Εικ. 6: Η αρχή λειτουργίας και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF (Ζαχαριάς 2016)

Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχουν φορητά και σταθερά συστήματα αναλυτών XRF. Τα φορητά προσφέρουν άμεση ποιοτική και ποσοτική ανάλυση σε αντικείμενα που δεν υπάρχει δυνατότητα να μεταφερθούν στο εργαστήριο, ενώ για την χρήση τους δεν είναι απαραίτητη ιδιαίτερη εκπαίδευση του χειριστή και η προετοιμασία δοκιμίων. Τα σταθερά πλεονεκτούν στην ακρίβεια των αναλύσεων και στην ανίχνευση των ελάχιστων ορίων των ιχνοστοιχείων (Γκανέτσος 2015).

## 2.2 Τεχνικά χαρακτηριστικά φορητού αναλυτή Φασματοσκοπίας Ακτινών -X Φθορισμού (XRF) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία

Για την μελέτη των γλυπτών και των μελών στο Μουσείο Δελφών χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Skyray EDX Pocket III, το οποίο έχει δυνατότητα ανάλυσης πάνω από 24 στοιχεία. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

- ◆ Model: EDX-Pocket Series Handheld X-ray Fluorescence Spectrometer
- ◆ Detector: electric-cooling Si-PIN detector
- ◆ Excitation source: 40KV/50uA-Ag anode end window integrated mini X-ray tube
- ◆ Measurement time: 10-200s (handheld or in stand mode)
- ◆ Forms of objects: solid, liquid or powder
- ◆ Measurable elements: S-U
- ◆ Ability of simultaneous analysis: up to 24 elements
- ◆ Detection limit: 0.001%~0.01%
- ◆ Correction mode: Ag
- ◆ Safety: administrator mode with in-built password at which data can be saved at any time
- ◆ Data storage: stored in computer for printing out. Massive storage card is supplied.
- ◆ Battery rundown time: 4 hours
- ◆ Weight: 1.47 Kg (with PDA and battery) ; 1.2 Kg (without PDA and battery)
- ◆ Ambient temperature: -10°C - +50°C
- ◆ Ambient humidity: up to and including 90%



*Εικ. 7: Skyray  
Pocket III*

### **3.Φασματοσκοπία Raman**

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μη καταστρεπτική μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια για την αναγνώριση και χαρακτηρισμό των υλικών στα έργα τέχνης καθώς μπορεί να προσδιορίσει, την χημική σύσταση και δομή των υλικών. Στους τομείς της αρχαιολογίας και αρχαιομετρίας δίνει τη δυνατότητα στους επιστήμονες (αρχαιολόγους, συντηρητές, κ.ά. ) να προσδιορίσουν την σύσταση των υλικών, την κατάστασή διατήρησης των αντικειμένων, τον χώρο προέλευσής τους και φυσικά την αυθεντικότητά τους (Bouchard 2001).

Η τεχνική βασίζεται στο οπτικό φαινόμενο Raman και το όνομά της πήρε από τον Ινδό φυσικό C.V. Raman που το 1928 διαπίστωσε ότι το μήκος κύματος μικρού κλάσματος της ορατής ακτινοβολίας που σκεδάζεται από κάποια μόρια, είναι διαφορετικό από εκείνο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, καθώς και ότι οι μετατοπίσεις στο μήκος κύματος σχετίζεται με τη χημική δομή των μορίων που προκαλούν τη σκέδαση. Ο φυσικός για την ανακάλυψή του τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ φυσικής το 1930, ωστόσο η φασματοσκοπία Raman έγινε ευρέως γνωστή στον επιστημονικό κόσμο τη δεκαετία του 1960 όταν άρχισε να χρησιμοποιείται η τεχνολογία λέιζερ για την λήψη φασμάτων (Douglas 2007).

Τα τελευταία χρόνια η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται ευρέως ως μέθοδος ανάλυσης, καθώς διαθέτει μια σειρά πλεονεκτημάτων που την καθιστούν μοναδική σε αρκετές εφαρμογές. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω πρόκειται για μη καταστροφική μέθοδο ανάλυσης, καθώς δεν απαιτεί τη λήψη δείγματος. Πρόκειται για μέθοδο που σε σύντομο χρονικό διάστημα προσδιορίζει με ακρίβεια τη χημική σύσταση και τη δομή πολλών ανόργανων και οργανικών υλικών σε όποια κατάσταση και να βρίσκονται (στερεά, υγρά, αέρια). Επιπλέον με τη χρήση φορητού φασματογράφου Raman δίνεται η δυνατότητα οι αναλύσεις να γίνονται *in situ* χωρίς να χρειάζεται να μετακινούνται τα αντικείμενα από τις θέσεις τους και σε οποιοδήποτε σημείο τους (Γκανέτσος 2016). Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου μπορούμε να προσθέσουμε ότι τα δείγματα δεν χρειάζονται κάποιου είδους προετοιμασία, ενώ τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι απόλυτα σαφή. Επίσης οι ακτίνες προβολής λέιζερ μικρότερες από 20 microns επιτρέπουν τον φυσικό καθώς

και τον φασματικό διαχωρισμό μιγμάτων (Γκανέτσος).

Στα μειονεκτήματα της μεθόδου μπορούμε να αναφέρουμε την επιλογή χαμηλής ισχύος ακτινοβολία, λόγω του ότι η επαγόμενη θέρμανση από το laser μπορεί να προκαλέσει την αφύγρανση του δείγματος, μετασχηματισμούς φάσεων, μερική αναγωγή ή ολική διάσπαση και να προξενήσει τεχνικές αλλαγές στο δείγμα. Το φαινόμενο του φθορισμού αποτελεί επίσης μειονέκτημα της μεθόδου, το οποίο μπορεί να οφείλεται σε οργανικές προσμίξεις, βασικές ομάδες OH, υπερπολωσιμότητα πρωτονίων ή σε ανηγμένες καταστάσεις οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, όταν διεγείρονται με συντονισμό μπορεί να προκαλέσει ολική ή μερική επικάλυψη του φάσματος Raman. Προβλήματα που σχετίζονται με τα φαινόμενα φθορισμού μπορούν σε κάποιες περιπτώσεις να επιλυθούν με πύρωση των οργανικών συστατικών ή με απουδροξυλίωση της επιφάνειας, αν το δείγμα μπορεί να αντέξει τέτοιου είδους επεξεργασίες. Η αλλαγή της συχνότητας διεγείρουσας ακτινοβολίας μπορεί επίσης να λύσει το πρόβλημα του φθορισμού. Επίσης, κρίνεται αναγκαία η επιλογή μιας σειράς από πειραματικές παραμέτρους ώστε να ληφθούν καλής ποιότητας φάσματα Raman, επειδή η σκεδαστική ικανότητα των περισσότερων επιφανειακών ειδών οξειδίων μετάλλων είναι σχετικά χαμηλή, σε σχέση με κρυσταλλικές δομές των αντίστοιχων οξειδίων μετάλλων. Η μέθοδος εμφανίζει ιδιαίτερη δυσκολία στην ποσοτική επεξεργασία φασμάτων Raman, καθώς οι απόλυτες ή ακόμα και οι σχετικές εντάσεις κορυφών σε πολλές περιπτώσεις παραμένουν άγνωστες ή δε μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια, ενώ ακόμα και η σκεδαστική ικανότητα από καθαρά σύμπλοκα ενδέχεται να αλλάζει σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, την πίεση ή τις αέριες συνθήκες (Γκανέτσος 2013).

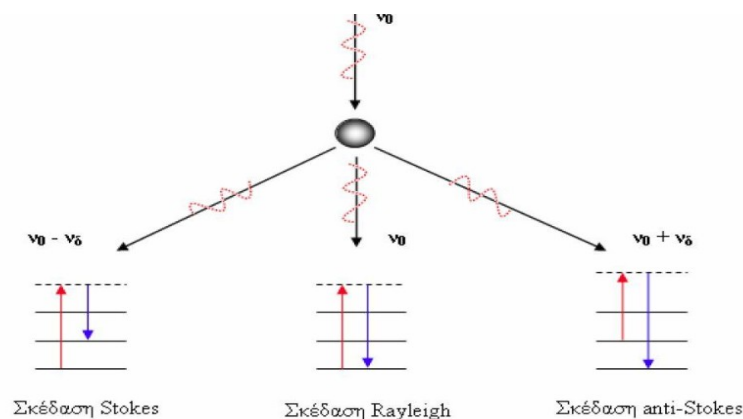
### **3.1. Ερμηνεία του φαινομένου Raman**

Στο φαινόμενο Raman, όταν κάποιο υλικό (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως, από την περιοχή του ορατού φάσματος), τότε η διάχυτη ακτινοβολία, που σκεδάζεται, (σε διευθύνσεις, γενικά, διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης, αλλά όχι απαραίτητα), περιέχει νέες φασματικές περιοχές, (σε συχνότητες διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας-διεγείρουσας ακτινοβολίας)



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

(Ράπτης 2016). Κατά την πρόσκρουση της ακτινοβολίας στα μόρια ενός μέσου, τα φωτόνια κατά το πλείστον σκεδάζονται ελαστικά, δηλ. χωρίς απώλειες ενέργειας, εγείροντας το φαινόμενο της σκέδασης Rayleigh (κλασική σκέδαση φωτός). Το φάσμα του σκεδαζόμενου φωτός περιέχει εκτός από τη Rayleigh και άλλες γραμμές μετατοπισμένες προς την αρχική συχνότητα (φάσμα Raman). Αυτές οφείλονται σε ανελαστική σκέδαση των φωτονίων από τα μόρια του μέσου. Όταν το μόριο υφίσταται κβαντισμένη μετάβαση σε κάποιο υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο, το φωτόνιο χάνει ενέργεια και σκεδάζεται με χαμηλότερη συχνότητα, ενώ αντίθετα αν το μόριο βρίσκεται ήδη σε κάποια ενεργειακή κατάσταση υψηλότερη της θεμελιώδους, η συνάντησή με ένα φωτόνιο μπορεί να προκαλέσει την αποδιέγερσή του, οπότε το φωτόνιο σκεδάζεται με υψηλότερη συχνότητα (Γκανέτσος 2013). Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λέιζερ καλούνται γραμμές Stokes (Stokes lines) και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, ενώ οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη λέγονται γραμμές anti-Stokes (anti-Stokes lines), και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με όρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις (διαδικτυακή πηγή [www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/.../lecture\\_8.pdf](http://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/.../lecture_8.pdf), 12/11/2017). Συμμετρικά με την σκέδαση Rayleigh δημιουργείται η σκέδαση Raman με ενέργειες λίγο μεγαλύτερες (Σκέδαση anti-Stokes) ή λίγο μικρότερες (Σκέδαση Stokes) όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:

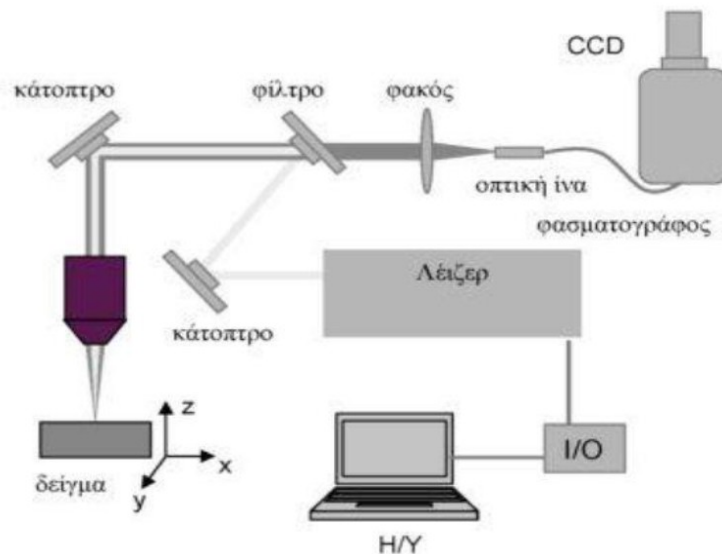


Εικ. 8: Σχηματική απεικόνιση φαινομένου Raman (Γκανέτσος 2013)

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

Κάθε χημικό είδος δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό. Το φάσμα ενός είδους επηρεάζεται ελάχιστα από την ανάμιξη του με άλλα είδη. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι μιας και το φάσμα αποτελείται συνήθως από καλά σχηματισμένες οξείες γραμμές (κορυφές), παραμένει ευδιάκριτο και αναγνωρίσιμο για σκοπούς ποιοτικής ανάλυσης. Σε συστήματα που συμβαίνουν χημικές αλληλεπιδράσεις, η παρουσία νέων χημικών ειδών ανιχνεύεται με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα. Η μέθοδος δε διαταράσσει καταστάσεις χημικής ισορροπίας, δίνοντας έτσι πληροφορίες για χημικώς κινητικά είδη τα οποία δε θα μπορούσαν με κανένα τρόπο να γίνουν αντιληπτά με τις συνήθεις αναλυτικές μεθόδους. Είναι ένα ισχυρό διαθέσιμο μέσο μελέτης ιοντικών ειδών και της ισορροπίας τους σε υδατικά διαλύματα ή τήγματα. Η ένταση μιας χαρακτηριστικής κορυφής Raman προσεγγίζει την κατ' όγκο συγκέντρωση του μελετούμενου είδους, ενώ μετρήσεις σχετικών εντάσεων Raman δίνουν τη βάση και για ποσοτική ανάλυση (Γκανέτσος 2013).

### 3.2 Βασικά στοιχεία πειραματικής διάταξης Raman.



Εικ. 9: Πειραματική διάταξη Raman

Αποτελείται από τα εξής βασικά στοιχεία:

- (i) Λείζερ, ως επί το πλείστον συνεχούς λειτουργίας.

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

(ii) Οπτικά στοιχεία καθοδήγησης (κάτοπτρα) και εστίασης της δέσμης (φακούς εστίασης). Συνήθως για την εστίαση στο προς ανάλυση δείγμα χρησιμοποιείται αντικειμενικός φακός μέσω του οποίου πραγματοποιείται και η συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Επίσης είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλου φίλτρου (edgefilter) πριν την είσοδο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman στο φασματογράφο, το οποίο υποβάλλει την ακτινοβολία σκέδασης Rayleigh στο μήκος κύματος του λέιζερ και επιτρέπει τη διέλευση και ανίχνευση μόνο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman(Stokes), η οποία αντιστοιχεί σε μήκος κύματος  $\lambda > \lambda_{\text{LASER}}$ . Αυτό το φίλτρο είναι απαραίτητο γιατί οι κορυφές Raman μπορεί να εμφανίζονται κοντά στη γραμμή του λέιζερ και να μην είναι δυνατόν να γίνουν διακριτές αν η γραμμή τις επικαλύπτει λόγω της έντασης της, δεδομένου ότι η σκέδαση Rayleigh είναι πολύ εντονότερη της σκέδασης Raman.

(iii) Οπτική ίνα για την συλλογή και μεταφορά της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στην είσοδο του φασματογράφου.

(iv) Απεικονιστικό φασματογράφο.

(v) Ανιχνευτή CCD για την καταγραφή του σήματος εκπομπής.

(vi) Ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο του πειράματος και την απεικόνιση των φασμάτων (Γκανέτσος 2013).

### **3.3 Τεχνικά χαρακτηριστικά φορητού Φασματομέτρου Raman που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία**

Ο φθορισμός είναι ένα κοινό πρόβλημα στη φασματοσκοπία Raman ,έτσι όταν οι συνθήκες ευνοούν την παραγωγή φθορισμού μπορεί να επισκιαστεί το πραγματικό αποτέλεσμα της μέτρησης. Η εκπομπή φθορισμού προέρχεται από μόρια δείγματος ή από ιχνοστοιχεία που απορροφούν τη διέγερση του λέιζερ και εκπέμπουν ένα ευρύ φόντο στο ίδιο σημείο .Ένας τρόπος για την εξάλειψη ή τη μείωση της εκπομπής φθορισμού είναι η επιλογή ενός μήκος κύματος διέγερσης λέιζερ που δεν έχει αρκετή ενέργεια για να διεγείρει τον μοριακό φθορισμό. Το **Advantage 785** χρησιμοποιεί λέιζερ διεγέρσεως 785 nm για τη μείωση της υπογραφής φθορισμού σε δείγματα που παρουσιάζουν ισχυρό φθορισμό σε βραχύτερα μήκη κύματος .Το συγκεκριμένο όργανο διαθέτει μικροσκόπιο , το NuScope το οποίο χρησιμοποιείται για την

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

απεικόνιση δειγμάτων και την εμφάνιση φάσματος Raman πεδίων σε ετερογενή υλικά

Τα φασματομέτρα σειράς Advantage έχουν σχεδιαστεί για να παρέχουν ευκολία χρήσης. Τα δείγματα υγρών ή στερεών πρέπει να τοποθετούνται σε φιαλίδιο. Συνιστάται το φιαλίδιο δειγμάτων να περιέχει περίπου δείγμα  $\frac{1}{2}$  για να εξασφαλιστεί η ανίχνευση από τη δέσμη λέιζερ κατά τις πρώτες εβδομάδες χρήσης. Καθώς το όργανο γίνεται πιο οικείο στον χρήστη, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν πολύ μικρές ποσότητες υλικού δείγματος. Για την εξασφάλιση της ευθυγράμμισης του δείγματος και της ακτίνας λέιζερ απλά πρέπει να ρυθμιστεί το φιαλίδιο του δείγματος κατακόρυφα μέσα στη θήκη δείγματος

Όταν το σύστημα εμφανίζει φάσματα σε πραγματικό χρόνο, χρειάζεται σωστή εστίαση της δέσμης λέιζερ στο υλικό του δείγματος ρυθμίζοντας τον βραχίονα στο μπροστινό μέρος του στηρίγματος δείγματος. Για τα υγρά, η εστίαση δεν είναι κρίσιμη και υπάρχει ένα μεγάλο εύρος στο οποίο η ρύθμιση κάνει ελάχιστες αλλαγές στο φάσμα. Όταν το δείγμα απέχει πολύ από το όργανο, υπάρχει μείωση του σήματος και ίσως αύξηση του υποβάθρου, καθώς το ίδιο το φιαλίδιο δείγματος γυαλιού κινείται προς την εστία. Όταν βελτιστοποιηθεί η ένταση και ελαχιστοποιηθεί ο θόρυβος, ο χρόνος ολοκλήρωσης που απαιτείται για τη λήψη ενός φάσματος εξαρτάται από το δείγμα και την εφαρμογή. Για να επιτευχθεί ο καλύτερος λόγος σήματος προς θόρυβο, πρέπει να διατηρηθεί η μεγαλύτερη κορυφή στο φάσμα κοντά, αλλά κάτω από 65.500 μετρήσεις ανά δευτερόλεπτο.



Εικ. 10: Advantage 785

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΟΥ

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 <sup>-1</sup>
Φασματική περιοχή	100 ‘ 2000 cm <sup>-1</sup>
Λογισμικό	NuSpec™, GRAMS (data is stored in ASCII or Thermo-Galactic formats)

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV**

### **Παρουσίαση των εξεταζόμενων γλυπτών και αρχιτεκτονικών μελών**

#### **1.1 Το Αρχαιολογικό Μουσείο Δελφών**

Το Αρχαιολογικό Μουσείο Δελφών, ένα από τα πιο σημαντικά στην Ελλάδα, παρουσιάζει την ιστορία του δελφικού ιερού και του πιο ξακουστού μαντείου του αρχαίου ελληνικού κόσμου. Οι συλλογές του περιλαμβάνουν κυρίως αρχιτεκτονικά γλυπτά, αγάλματα και έργα μικροτεχνίας, αφιερώματα των πιστών στο ιερό, τα οποία ανακλούν τη θρησκευτικό-πολιτική και καλλιτεχνική δραστηριότητά του σε όλη την ιστορική του πορεία, από την ίδρυση του απολλώνιου τεμένους τον 8ο αι. π.Χ. έως την παρακμή του στα χρόνια της ύστερης αρχαιότητας (διαδικτυακή πηγή [http://odysseus.culture.gr/h/1/gh151.jsp?obj\\_id=3404](http://odysseus.culture.gr/h/1/gh151.jsp?obj_id=3404), 15/11/2017).

#### **1.2 Το ιερό των Δελφών κατά την αρχαϊκή περίοδο**

Για τους Δελφούς τον 6ο αιώνα ξεκινάει μια περίοδος εξαιρετικής ευημερίας. Το 590 π.Χ. αυξάνεται κατά πολύ η ακίνητη περιουσία του ιερού, καθώς η γόνιμη γη της γειτονικής Κρίσσας (ο σημερινός κάμπος της Αμφισσας), αφιερώθηκε στον Απόλλωνα. Ο ιερός πόλεμος που κήρυξαν οι Δελφοί και οι Αμφικτύονες κατά της ιερόσυλης πόλης που εποφθαλμιούσε τον πλούτο των Δελφών, μετά από δέκα χρόνια έληξε άδοξα για την Κρίσσα και τους συμμάχους της. Η Αμφικτιονία<sup>3</sup> ανέλαβε τη διοίκηση του ιερού.

Με αυτόν τον τρόπο μαζί με την θρησκευτική επιβολή του μαντείου, η οποία είχε αρχίσει από παλαιότερα, μεγάλωνε και η πολιτική του ισχύς. Το ιερατείο των Δελφών έχει παρέμβαση στις ιστορικές τύχες των ελληνικών πόλεων, είτε με άμεσο τρόπο με τους συμβουλευτικούς χρησμούς, είτε με έμμεσο με την προστασία της ισχυρής πολιτικής δύναμης της Αμφικτιονίας. Χρησιμοποιώντας την επιρροή του επικυρώνει δημόσιες λατρείες και νομοθεσίες, εμπλέκεται σε πολιτικές διαμάχες και υποστηρίζει πολιτικές παρατάξεις, κατευθύνει πολεμικές ή ειρηνικές επιχειρήσεις. Στο πανελλήνιο ιερό εκτός από τα ταπεινά αφιερώματα των ευλαβών προσκυνητών φτάνουν και ακριβές προσφορές πόλεων, ομοσπονδιών, τύραννων και ηγεμόνων, που με το

<sup>3</sup> Παλαιά πολικοθρησκευτική ομοσπονδία των εθνών της Κεντρικής Ελλάδας, στην οποία είχαν προσχωρήσει οι Δελφοί από τον 7ο αιώνα π.Χ.

πρόσχημα της ευλάβειας επιχειρούν να εξασφαλίσουν μαζί με την εύνοια του θεού και την προστασία ενός ισχυρού πολιτικού παράγοντα, όπως είναι το μαντείο. Οι ισχυροί βρίσκουν έτσι τον προσφορότερο τόπο να αναδείξουν τον πλούτο και τη δύναμή τους, αφιερώνοντας πανάκριβα αναθήματα, αγάλματα αλλά και ολόκληρα οικοδομήματα. Το πλήθος των προσκυνητών, οι "θεοπρόποι", που κατακλύζουν το ιερό για να ζητήσουν χρησμό, οι αθλητές και οι θεατές που συμμετέχουν στους αγώνες και στους εορτασμούς, έχουν την ευκαιρία να δουν και να θαυμάσουν την καλλιτεχνική αξία αυτών των αφιερωμάτων, τα οποία δεν είναι πια αγαλματίδια και σκεύη, αλλά έργα της μεγάλης πλαστικής και της μνημειακής αρχιτεκτονικής, αγάλματα και οικοδομήματα φτιαγμένα από επώνυμους γλύπτες και αρχιτέκτονες. Οι χαραγμένες επιγραφές στις βάσεις τους, μιλούν με υπερηφάνεια για τους δωρητές και για τις πολεμικές ή ηρωικές πράξεις τους, οι οποίες στάθηκαν αφορμή για την αφιέρωση αυτών των δημοσίων αναθημάτων (Κολώνια 2006).

### **1.3 Μετόπες από τον γλυπτό διάκοσμο του "μονόπτερου" δωρικού κτιρίου**

Βρέθηκαν στα θεμέλια του θησαυρού των Σικυωνίων (Καραμπατέα 1980). Ανήκουν σε μικρό ορθογώνιο κτίριο από πωρόλιθο, το οποίο χτίστηκε γύρω στο 560π.Χ. , πιθανότατα από την πλούσια και δυνατή στα αρχαϊκά χρόνια πελοποννησιακή πόλη Σικυώνα. Λόγω του περίεργου σχήματος του, οι αρχαίοι το ονόμαζαν "μονόπτερο", γιατί δεν είχε σηκό με κτιστούς τοίχους, αλλά μόνο μια δωρική κιονοστοιχία- πτερόν-στις τέσσερις πλευρές, με αποτέλεσμα μέσα από τις κολώνες να φαίνεται το εσωτερικό. Το επάνω μέρος του περιέτρεχε δωρική ζωφόρος από μετόπες και τρίγλυφα. Δεν είναι γνωστό σε τι ακριβώς χρησίμευε το οικοδόμημα αυτό, αλλά θα πρέπει να έπαιζε τον ρόλο θησαυρού, δηλαδή ήταν το ίδιο ένα αρχιτεκτονικό αφιέρωμα στον θεό και παράλληλα προοριζόταν για τη στέγαση πολύτιμων θησαυρών της πόλης που το αφιέρωσε. Σύμφωνα με την άποψη του P. de la Coste-Messeliere, ο μονόπτερος θησαυρός των Σικυωνίων φιλοξενούσε το άρμα του τύραννου της Σικυώνας, Κλεισθένη που ήταν νικητής της πρώτης αρματοδρομίας που καθιερώθηκε στα Πύθια<sup>4</sup> το 582 π.Χ., αλλά και σύμμαχος των Δελφών στον πρώτο ιερό πόλεμο. Μέλη του μονόπτερου βρέθηκαν μεταχειρισμένα ως οικοδομικά υλικά στα θεμέλια

<sup>4</sup> Γιορτή με μουσικούς αγώνες που τελούνταν κάθε οκτώ χρόνια προς τιμή του Απόλλωνα. Από το 582 π.Χ. τα Πύθια γίνονταν κάθε τέσσερα χρόνια και εμπλουτίστηκαν με αθλητικούς και ιππικούς αγώνες κατά το πρότυπο της Ολυμπίας

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

ενός μεταγενέστερου θησαυρού που πιθανόν έκτισαν οι Σικυώνιοι όταν ανετράπει ο τυραννικός οίκος στον οποίο άνηκε ο Κλεισθένης.

Στην επίστεψη της δωρικής κιονοστοιχίας βρίσκονταν οι μετόπες (ανάγλυφες πλάκες που παρεμβάλλονταν ανάμεσα στα τρίγλυφα). Οι πέντε από αυτές διατηρούνται σε πιο καλή κατάσταση και είναι από τα παλαιότερα αρχιτεκτονικά ανάγλυφα των Δελφών με ιδιόρρυθμα χαρακτηριστικά. Έχουν μακρόστενο σχήμα, το οποίο είναι χαρακτηριστικό της πρωιμότητας τους και δίνουν την εντύπωση ζωγραφικού πίνακα, όπου κυριαρχεί η ακρίβεια του σχεδίου και των λεπτομερειών. Στην αρχαιότητα η εντύπωση αυτή θα ήταν πιο έντονη, όταν ακόμα θα σώζονταν τα έντονα χρώματα στα ενδύματα των μορφών και οι επιγραφές που σήμερα έχουν ξεθωριάσει. Με εξαιρετική πυκνότητα σε κάθε μετόπη απεικονίζεται κάποια σκηνή από σπάνια μυθολογικά θέματα. Σε περίπτωση που ο χώρος της μετόπης δεν επαρκούσε για την ολοκλήρωση της σύνθεσης, ο τεχνίτης βγαίνει έξω από το στενό πλαίσιο και διασκελίζοντας το δίπλα τρίγλυφο συνεχίζει το θέμα στην μετόπη που ακολουθεί (Κολώνια 2006).



*Εικ. 1: Οι πέντε μετόπες όπως εκτίθενται στο αρχαιολογικό Μουσείο Δελφών*

Στην πρώτη μετόπη παρουσιάζεται σκηνή από την Αργοναυτική εκστρατεία, με το πλοίο των Αργοναυτών Αργώ, να έχει προσαράξει στην Κολχίδα. Στην πλήρη στέκονται δύο αντρικές μορφές και κρατούν λύρα. Ο ένας επιγράφεται ως Ορφέας και ο άλλος πιθανόν είναι ο Λίνος. Στην κουπαστή του πλοίου είναι κρεμασμένες οι ασπίδες που προστατεύουν τους κωπηλάτες από τα βέλη των εχθρών. Στα αριστερά



έφιππος άνδρας αποβιβάζεται από το πλοίο (παρόμοια μορφή πολύ κατεστραμμένη σήμερα, υπήρχε στην δεξιά άκρη). Πρόκειται για τους ήρωες της Λακωνίας τους Διόσκουρους, τον Κάστωρ και τον Πολυδέκη. Η παράσταση πιθανότατα συνεχίζεται στις δύο επόμενες μετόπες (Κολώνια 2006 & Καραμπατέα 1980).



*Εικ. 1: Μετόπη 1323+1210+1381*

Η μετόπη αποτελείται από τρία μεγάλα τμήματα (αρ. ευρ. Μουσείου Δελφών 1323+1210+1381), εκ των οποίων τα δύο έχουν συγκολληθεί μεταξύ τους, ενώ όλη η υπόλοιπη μετόπη έχει συμπληρωθεί με γύψο. Ερυθρός χρωματισμός εμφανίζεται στα ενδύματα των μορφών, στις ασπίδες και στο κύτος του πλοίου. Ενδιάμεσα στα κεφάλια των δύο μουσικών υπάρχει κάθετη επιγραφή με μαύρο χρώμα, εκ της οποίας διακρίνονται τα εξής γράμματα ΕΛΛ. Εγγάρκτη διπλή λωρίδα με γεωμετρικά σχέδια (διαγώνιες γραμμές και μαίανδροι) διακοσμούν την άκρη του μανδύα της μιας μορφής (Homolle 1896).

Η δεύτερη μετόπη αναφέρεται στον μύθο της αρπαγής των βοδιών από τους Διόσκουρους και τα δύο ξαδέρφια τους, τον Ίδα και τον Λυγκέα, γιους του βασιλιά τη Μεσσήνης Αφαρέα. Σύμφωνα με τον μύθο επιδόθηκαν σε επιδρομή για κλοπή βοδιών στην Αρκαδία. Η μετόπη παρουσιάζει τη στιγμή της επιστροφής τους από το κυνήγι, καθώς επιδεικνύουν την πλούσια λεία τους, με τα βόδια να παρατάσσονται ανάμεσα

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

στα παρατεταμένα δόρατα των ηρώων. Σύμφωνα με τον Πίνδαρο η επιτυχημένη αρπαγή των βοδιών κατέληξε σε διαφωνία τους για τη μοιρασιά, η οποία οδήγησε σε θανάσιμη σύγκρουση μεταξύ τους (Κολώνια 2006 & Καραμπατέα 1980).



*Εικ. 2: Μετόπη 1322*

Πρόκειται για τμήμα της μετόπης (αρ. ευρ. Μ.Δ. 1322), ενώ η υπόλοιπη έχει συμπληρωθεί με γύψο. Ερυθρό χρώμα και εγχάρακτες λωρίδες με γεωμετρικά σχήματα εμφανίζονται στα ενδύματα των μορφών. Επιγραφές με μαύρο χρώμα υπάρχουν ανάμεσα στις μορφές με τα ονόματά τους: Πολυδεύκης, Κάστωρ, Ίδας (Homolle 1896).

Οι υπόλοιπες τρεις μετόπες, λόγω του ότι οι χρωστικές εμφανίζονται λιγότερα έντονα από τις δύο προηγούμενες δεν εξετάστηκαν. Επιγραμματικά τα θέματα που εμφανίζουν είναι: α) Η αρπαγή της Ευρώπης από τον μεταμορφωμένο σε ταύρο Δία, β) σκηνή από το κυνήγι του Καλυδώνιου κάπρου από τους ήρωες της Αργοναυτικής Εκστρατείας και γ) Σκηνή με το χρυσόμαλλο κριάρι, πάνω στο οποίο καθόταν ο Φρίξος ταξιδεύοντας για την Κολχίδα (Κολώνια 2006).

#### 1.4 Γλυπτός διάκοσμος αρχαϊκού ναού Απόλλωνα

Μετά την καταστροφή από πυρκαγιά το 548 π.Χ. του πρώτου πέτρινου ναού του ιερού, ο οποίος αναφέρεται στον ομηρικό ύμνο ότι θεμελιώθηκε από τον ίδιο τον Απόλλωνα, οι υπεύθυνοι του ναού ξεκίνησαν να χτίζουν έναν νέο, μεγαλύτερο και πιο πολυτελή. Για αυτό έγιναν εργασίες διεύρυνσης του πλατώματος που θα εδραζόταν το καινούργιο κτίριο και για τη συγκράτηση των χωμάτων έχτισαν τεράστιο τοίχο με πολυγωνικούς λίθους και καμπύλους αρμούς. Το τεράστιο ποσό που χρειάστηκε για την ανοικοδόμηση συγκεντρώθηκε από γενναιόδωρες προσφορές ελληνικών πόλεων και αποικιών, αλλά και ξένων ηγεμόνων. Οι εργασίες κράτησαν πολλά χρόνια.

Το όνομα των Αλκμεωνίδων, της αθηναϊκής αριστοκρατικής οικογένειας που ζούσε εξόριστη από τον τύραννο της Αθήνας, Πεισίστρατο συνδέθηκε με την ανοικοδόμηση του νέου ναού. Οι Αμφικτύονες (εκπρόσωποι των πόλεων της Στερεάς Ελλάδας που ρύθμιζαν τις υποθέσεις του ναού) ανέθεσαν στους Αλκμεωνίδες την αποπεράτωση και τη διακόσμηση του κτιρίου γύρω στο 510 π.Χ. Εκείνοι προκειμένου να κερδίσουν την εύνοια του θεού, αλλά και τη συμμαχία άλλων ελληνικών πόλεων στον αγώνα τους κατά των πολιτικών τους αντιπάλων, κατασκεύασαν όπως αναφέρει ο Ηρόδοτος την πρόσοψη του ναού από παριανό μάρμαρο, αντί του πωρόλιθου που προέβλεπε η σύμβαση. Επίσης, ανέθεσαν τον γλυπτό διάκοσμο σε σπουδαίο γλύπτη από την Αθήνα, πιθανότατα στον Αντήνορα. Στο συμπέρασμα της ανάθεσης της σύνθεσης των αετωμάτων στον Αντήνορα ή στο εργαστήριο του οδήγησε η ομοιότητα στην τεχνική και στην τεχνοτροπία των δύο κορών του ανατολικού αετώματος που παριστάνουν Αθηναίες συνοδούς του θεού Απόλλωνα στην πορεία του από την Αθήνα στους Δελφούς, με την κόρη της Ακρόπολης (No 681) που φέρει την υπογραφή του γλύπτη.

Τα αγάλματα των δύο αετωμάτων, πώρινα του δυτικού και μαρμάρινα του ανατολικού, παρά την αποσπασματικότητά τους επιτρέπουν την αναγνώριση των συνθέσεων που αναπτύσσονται στα μεγάλα τύμπανα. Υπάρχει πλήρης εναρμόνιση της αυστηρής μεγαλοπρέπειας των θεμάτων και των μορφών με την αυστηρότητα του δωρικού ρυθμού του ναού. Ο ναός υμνήθηκε από μεγάλους κλασικούς ποιητές και θαυμάστηκε από τους προσκυνητές για περισσότερο από έναν αιώνα (Κολώνια & Marcadé-Croissant 1991).

**ι) Δυτικό Αέτωμα**

Το πώρινο δυτικό αέτωμα έχει ως θέμα, τη Γιγαντομαχία, όπου οι θεοί του Ολύμπου μάχονται εναντίον των Γιγάντων, των παιδιών της Γης. Από το αριστερό τμήμα της σύνθεσης σώζονται οι παρακάτω μορφές:

α. Ένας πεσμένος στα γόνατα γίγαντας, ίσως ο Εγκέλαδος (αρ. ευρ. Μ. Δ. 5258). Λείπει το άνω μέρος του κορμού, ολόκληρο το αριστερό πόδι και το κάτω τμήμα του δεξιού. Είναι συγκολλημένο το δεξί πόδι στο ύψος του μηρού και στο γόνατο. Το συνολικό του μήκος είναι 1,19 m.

Εμφανίζει ίχνη κόκκινου χρώματος, τα οποία σε ορισμένα σημεία είναι πολύ φωτεινά και καλύπτουν σχετικά μεγάλες επιφάνειες (Homolle 1901).



*Εικ. 2: Γίγαντας από δυτικό αέτωμα 5258*

β. Η θεά Αθηνά που κινείται ορμητικά και φοράει την αιγίδα της (αρ.ευρ. Μ.Δ. 2547+4903). Λείπει το άνω μέρος του σώματος, ενώ το υπόλοιπο έχει αρκετά συγκολλημένα τμήματα και μερικές συμπληρώσεις. Το ύψος του γλυπτού είναι 0,97 m.

Το ένδυμα της μορφής είναι διακοσμημένο με μαιάνδρους (άκρες και πτυχή στη μέση) λευκού χρώματος. Σύμφωνα με τον Homolle, το 1901 στο γλυπτό μπορούσαν να διακριθούν ίχνη λευκού, κίτρινου, μπλε και πράσινου χρώματος (Homolle 1901).

Ωστόσο σήμερα ύστερα από την μακροσκοπική και την μικροσκοπική του παρατήρηση ανιχνεύθηκαν μόνο το λευκό στους μαιάνδρους και σημεία με αχνό κίτρινο χρώμα.



*Εικ. 2 : Η θεά Αθηνά 2547+4903*

γ. Το κάτω μέρος ενός άνδρα, ίσως του Διονύσου (αρ. ευρ. Μ. Δ 1795). Έχει αρκετές συγκολλήσεις και συμπληρώσεις. Το ύψος του είναι 0,88 m. Σύμφωνα με τις σημειώσεις του Homolle το 1901, το γλυπτό καλυπτόταν ολόκληρο με στρώμα λευκού χρώματος, ενώ υπήρχαν αρκετά σημεία με ίχνη μπλε χρώματος στο πάνω μέρος, ενώ χαμηλότερα ίχνη κόκκινου και πράσινου (Homolle 1901). Σήμερα με μακροσκοπική και μικροσκοπική του παρατήρηση εντοπίστηκαν σημεία με λευκό, μπλε και κίτρινο χρώμα.



*Εικ. 3: Κάτω μέρος άνδρα 1795*

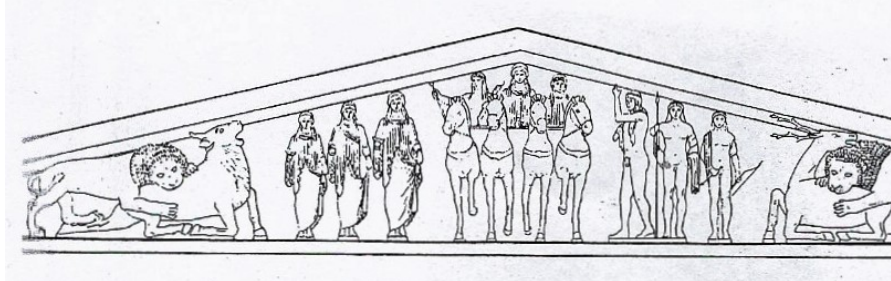
δ. Τμήματα δύο αλόγων από το άρμα, που βρίσκονταν στο κέντρο του αετώματος (αρ. Ευρ. Μ.Δ. 5259 & 5261). Ύψος 0,59m (5261) και 0,54 m (5261). Σύμφωνα με τον Homolle τα δύο γλυπτά καλύπτονταν σχεδόν ολοκληρωτικά με λευκό χρώμα, ενώ στις πτυχώσεις διακρίνονταν ίχνη κόκκινης χρωστικής (Homolle 1901). Σήμερα ύστερα από την μακροσκοπική και μικροσκοπική τους παρατήρηση διακριτό είναι μόνο το λευκό χρώμα.



*Εικ. 4: Τμήματα από άλογα 5259+5261*

## **ii) Ανατολικό αέτωμα**

Το μαρμάρινο ανατολικό αέτωμα έχει ως θέμα τον ερχομό του Απόλλωνα στους Δελφούς. Στο κέντρο ήταν το άρμα του θεού με τέσσερα άλογα σε μετωπική στάση. Μεταφέρει τον θεό με τη συνοδεία της μητέρας του Λητούς και της αδελφής του Άρτεμης. Δεξιά και αριστερά πλαισιώνουν το άρμα τρεις Κούροι και τρεις Κόρες. Η επισημότητα της παράστασης αυξάνεται με το θέμα του λιονταριού που κατασπαράζει ήμερο ζώο στις δύο άκρες του αετώματος. Στη μια το λιοντάρι κατασπαράζει ταύρο και στην άλλη ελάφι. Το αποτροπαικό θέμα αυτό, που είναι ξεπερασμένο αυτή την εποχή, στην περίπτωση αυτή έχει ιδιαίτερο νόημα. Υποδηλώνει τις δαιμονικές δυνάμεις της άγριας φύσης που εξημέρωσαν οι Αθηναίοι καθώς συνόδευαν τον Απόλλωνα στους Δελφούς (Κολώνια 2006). Η όλη σύνθεση του αετώματος είχε μήκος περίπου 20m και έφτανε σε ύψος τα 2,30m ( Homolle 1901 & Marcadé-Croissant 1991).



Εικ.5: Σχεδιαστική αναπαράσταση του διακόσμου του ανατολικού αετώματος (Marcadé J. -Croissant F. (1991))

Στην περίπτωση του ανατολικού αετώματος εξετάστηκαν τα συμπλέγματα των δύο λιονταριών που κατασπαράζουν τα ήμερα ζώα. Τα υπόλοιπα γλυπτά του αετώματος ύστερα από την μακροσκοπική τους παρατήρηση δεν φαίνεται να εμφανίζουν ίχνη χρωστικών. Ωστόσο, είναι πολύ πιθανόν ίχνη χρωμάτων να βρίσκονται κάτω από τις κρούστες που τα καλύπτουν, καθώς δεν έχουν πραγματοποιηθεί εκτεταμένες εργασίες καθαρισμών στις επιφάνειές τους.



Εικ. 6: Ο γλυπτός διάκοσμος του ανατολικού αετώματος όπως εκτίθεται σήμερα στο Αρχαιολογικό Μουσείο Δελφών

α. Λιοντάρι που κατασπαράζει ελάφι (αρ. ευρ. Μ. Δ. 2546). Αποτελείται από πολλά συγκολλημένα τμήματα και σε αρκετά σημεία του γλυπτού έχουν γίνει συμπληρώσεις. Είναι κατασκευασμένο από παριανό μάρμαρο και το συνολικό του μήκος είναι περίπου 2,75m, ενώ το ύψος του φτάνει περίπου τα 0,90m. Χρώματα εμφανίζονται στους βοστρύχους της χαιτίης του λιονταριού, που η επίπεδη επιφάνεια τους είναι βαμμένη κίτρινη, ενώ οι κόγχες τους έχουν ερυθρούς χρωματισμούς. Επίσης



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

ανιχνεύθηκε κόκκινη χρωστική ουσία στο σώμα του ελαφιού, η οποία σύμφωνα με τον Homolle δεν είναι η βαφή του δέρματος του ζώου αλλά το αίμα που βγαίνει από τις πληγές που του έχει προξενήσει το λιοντάρι (Homolle 1901). Πρόκειται για κάτι πολύ πιθανό αφού τα ίχνη κόκκινου χρώματος στο σώμα του ελαφιού βρίσκονται κοντά στο στόμα και τα νύχια του λιονταριού. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην καταγραφή του αντικειμένου στο ευρετήριο ευρημάτων του Αρχαιολογικού Μουσείου Δελφών το 1895 αναφέρεται ότι στη χαίτη του λιονταριού εκτός των ερυθρών και κίτρινων χρωστικών, υπήρχε και κυανό χρώμα (Ευρετήριο Ευρημάτων Μ.Δ.). Δεν διαπιστώθηκε κάτι τέτοιο με την σύγχρονη μακροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση.



*Εικ.7: Λιοντάρι που κατασπαράζει ελάφι 2546*

β. Λιοντάρι που κατασπαράζει ταύρο (αρ. ευρ. Μ.Δ. 2555). Είναι κατασκευασμένο από παριανό μάρμαρο και έχει συγκολληθεί σε αρκετά σημεία. Έχει μήκος περίπου 0,95 m και το ύψος του φτάνει τα 0,63 m. Σύμφωνα με τον Homolle τα χρώματα που υπήρχαν στο σύμπλεγμα το 1901 ήταν το κόκκινο και το μπλε. Αναφέρει ότι το μπλε ήταν πολύ περιορισμένο και υπήρχε σε μεμονωμένα σημεία. Το κόκκινο το τοποθετεί στις κόγχες των βοστρύχων της χαίτης του λιονταριού και στο σώμα του ταύρου, στα σημεία όπου έχει πληγωθεί από τα δόντια και τα νύχια του λιονταριού (Homolle 1901). Σήμερα η μακροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση κατάφεραν να εντοπίσουν μόνο ίχνη κόκκινης χρωστικής στο σώμα του ταύρου, πιθανότατα βαφή

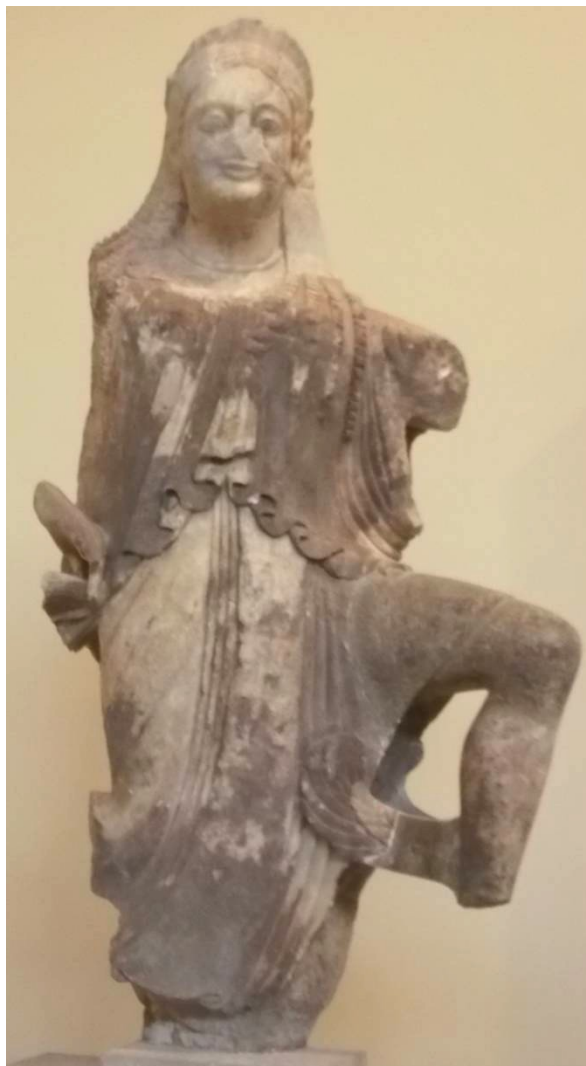
που παριστάνει το αίμα από τις πληγές που του προκάλεσε το λιοντάρι με τα νύχια και τα δόντια του.



*Εικ. 8: Λιοντάρι που κατασπαράζει ταύρο 2555*

### **iii) Μαρμάρινο ακρωτήριο αρχαϊκού ναού Απόλλωνα**

Παριστάνει φτερωτή Νίκη στον "εν γούνασι δρόμο" (αρ. ευρ. Μ. Δ. 4815). Αποτελείται από πολλά συγκολλημένα θραύσματα και έχει συμπληρωθεί σε αρκετά σημεία του. Είναι κατασκευασμένο από μάρμαρο. Ίχνη κυανού χρώματος εμφανίζονται σε διάφορα σημεία των ενδυμάτων της μορφής. Ο μαϊάνδρος που διακοσμεί το ένδυμα διατηρεί επίσης ίχνη κυανού χρώματος (Coste-Messeliere 1931).



*Εικ. 9:Μαρμάρινο ακρωτήριο 4815*

**iv) Δύο τμήματα από μαρμάρινες σίμες της ανατολικής πλευράς του αρχαϊκού ναού του Απόλλωνα**

α. Πρόκειται για τμήμα από υδροροή του αρχαϊκού ναού του Απόλλωνα (αρ. ευρ. Μ. Δ. 8196). Είναι συμπληρωμένη σε διάφορα σημεία και έχει ύψος 0,43m, το μήκος της είναι 0,60m. Είναι φτιαγμένη από μάρμαρο Πάρου. Φέρει ίχνη κυανού χρώματος στο γραπτό μαϊάνδρο που υπάρχει στον άβακα, καθώς επίσης και στα ανθέμια, με τα οποία είναι διακοσμημένη η υπόλοιπη επιφάνεια (Courby 1921).



*Εικ.10: Σίμη 8196*

β. Η δεύτερη υδρορροή του αρχαϊκού ναού του Απόλλωνα (αρ. Ευρ. Μ.Δ. 8195) αποτελείται από τρία συγκολλημένα τμήματα και έχει συμπληρωθεί κυρίως στο κάτω μέρος της. Έχει ύψος 0,33m και πλάτος 0,665m. Φέρει σωληνοειδή εκροή και ίχνη γραπτού διακόσμου σε σχήμα μαιάνδρου στο άνω μέρος της (Courby 1921). Η μακροσκοπική και η μικροσκοπική εξέταση της επιφάνειας εντόπισαν ίχνη μαύρης χρωστικής ουσίας.

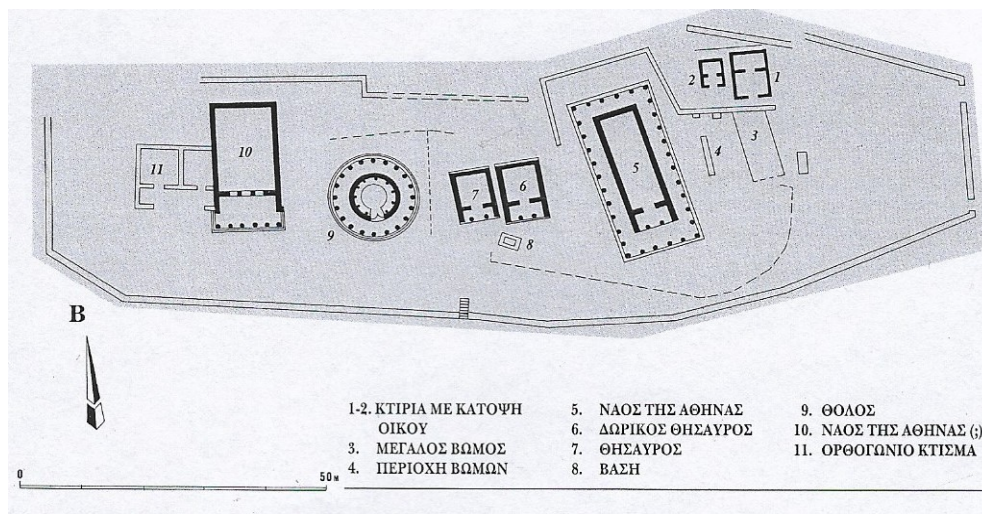


*Εικ.11: Σίμη 8195*

### 1.5 Ο πώρινος ναός της Αθηνάς Προναίας

Το τέμενος της Αθηνάς Προναίας βρίσκεται νοτιοανατολικά του ιερού του Απόλλωνα και σήμερα ονομάζεται Μαρμαριάς. Στην αρχαιότητα η Αθηνά λατρευόταν με το προσωνύμιο προναία, δηλαδή αυτή που βρίσκεται προ του ναού, ή πρόνοια, δηλαδή θεά της πρόνοιας και της πρόβλεψης. Το τέμενος της Αθηνάς Προναίας περιελάμβανε εκτός από τον ναό και άλλα κτίρια, των οποίων τα οικοδομικά λείψανα φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.

Ο ναός της Αθηνάς (5) σύμφωνα με τα αρχιτεκτονικά λείψανα είχε δύο οικοδομικές φάσεις. Η πρώτη που χρονολογείται γύρω στο 650-630 π.Χ. και πρόκειται για μικρό δωρικό πώρινο ναό. Η δεύτερη φάση χρονολογείται στα τέλη του βου αιώνα και πρόκειται για περίπτερο ναό με 6X12 κίονες και πρόναο δίστυλο εν παραστάσει. Ο δεύτερος ναός καταστράφηκε από κατολισθήσεις με τους σεισμούς του 480π. Χ. ή εγκαταλείφθηκε γύρω στο 375π.Χ, οπότε χτίστηκε ο νεότερος ναός της Αθηνάς (10).



Εικ.12: Σχεδιαστική αναπαράσταση του τεμένους της Αθηνάς Προναίας (Καραμπατέα 1980)

Από τον πώρινο ναό της Αθηνάς Προναίας και συγκεκριμένα από τα γλυπτά που κοσμούσαν τα αετώματα του ναού προέρχεται και το γυναικείο κεφάλι (αρ. Ευρ. Μ.Δ. 23826), που βρέθηκε κατά τις εργασίες αναστήλωσης στο ιερό το 1979.

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

Χρονολογείται στα τέλη του 6ου αιώνα π.Χ. και είναι κατασκευασμένο από πωρόλιθο. Έχει ύψος 0,19 m και είναι συγκολλημένο σε διάφορα σημεία. Σύμφωνα με τον Amandry πρόκειται για γλυπτό που παριστάνει την ίδια την Αθηνά. Διατηρεί έντονα ίχνη πολυχρωμίας. Το πρόσωπο της μορφής καλύπτεται σχεδόν εξ ολοκλήρου με λευκή χρωστική, ενώ στα μαλλιά της διατηρείται χρωστική με έντονο ερυθρό χρώμα (Amandry 1981).



*Εικ. 13: Πόρινο κεφάλι αγάλματος 23826*

**Β΄ Μέρος**

## **Κεφάλαιο I**

### **Μεθοδολογία της εξέτασης και ανάλυσης των γλυπτών**

Σε αυτό το μέρος της εργασίας ανά γλυπτό ή αρχιτεκτονικό μέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μικροσκοπικής εξέτασης με τις σχετικές λήψεις των σημείων και των περιοχών όπου εντοπίστηκαν ίχνη χρωστικών. Μετά την εφαρμογή των αναλυτικών μεθόδων εξέτασης (Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X ή/ και Φασματοσκοπία Raman) στα χρωματικά στρώματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε αντίστοιχους πίνακες και τα ανάλογα φάσματα που ελήφθησαν. Στη συνέχεια τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων αξιολογούνται, ενώ όπου είναι δυνατόν γίνεται αναγνώριση της χρωστικής ουσίας.

Πιο αναλυτικά οι θέσεις των γλυπτών που μακροσκοπικά και μικροσκοπικά παρατηρήθηκαν ίχνη χρωστικών, αφού πήραν κωδικό αριθμό, φωτογραφήθηκαν λεπτομερώς με την χρήση ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής. Κατά την μικροσκοπική εξέταση των στρωμάτων των χρωστικών με το USB μικροσκόπιο (βιντεομικροσκόπιο) έγιναν λήψεις ψηφιακών εικόνων με μεγεθύνσεις που κυμαίνονται μεταξύ 180-220X. Στη συνέχεια στις επιλεγμένες αυτές θέσεις εφαρμόστηκαν αναλυτικές μέθοδοι ανάλυσης (Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών X ή/ και Φασματοσκοπία Raman), προκειμένου να γίνει ποιοτική ανάλυση των στοιχείων των χρωστικών ουσιών και ταυτοποίηση των χημικών τους ενώσεων.

Η παρουσίαση των παραπάνω διαδικασιών γίνεται ως εξής: Σε φωτογραφία του γλυπτού ή του μέλους με υπολείμματα χρωματικών στρωμάτων χαρτογραφούνται οι θέσεις εξέτασης με τους κωδικούς τους αριθμούς. Στη συνέχεια παραθέεται μακροφωτογραφία της επίμαχης θέσης και ψηφιακή εικόνα με ανάλογη μεγέθυνση από βιντεομικροσκόπιο. Κατόπιν για την κάθε θέση που εφαρμόστηκαν αναλυτικές μέθοδοι ανάλυσης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε αντίστοιχους πίνακες.

Στα περισσότερα γλυπτά ή μέλη έγιναν περισσότερες από μία μετρήσεις όταν επρόκειτο για το ίδιο χρώμα, καθώς σαν στόχο είχαμε την διαπίστωση χρήσης της ίδιας χρωστικής ουσίας.

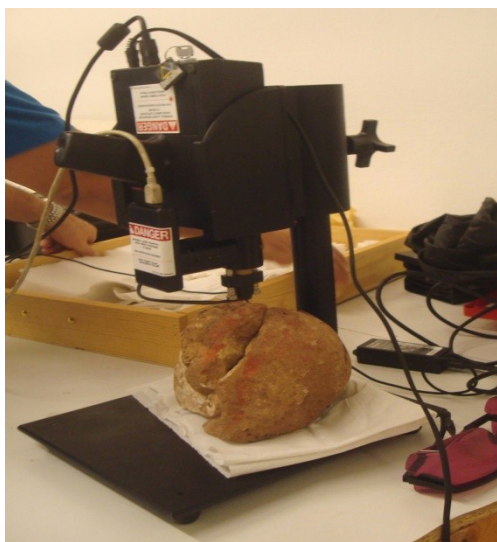
Στους ακόλουθους πίνακες παρατίθενται η στοιχειακή ανάλυση (πίνακας XRF), τόσο των στοιχείων τα οποία υπήρχαν σε υψηλές συγκεντρώσεις, όσο και των ιχνοστοιχείων και παρουσιάζονται επιλεγμένα φάσματα Raman με την ταύτιση των



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

δονήσεων Raman (Raman peaks) και με το κωδικό του δείγματος αναφοράς. Ακολουθούν οι πίνακες με τα πειραματικά αποτελέσματα Raman. Τα φάσματα XRF παρουσιάζονται στο παράρτημα Ι.

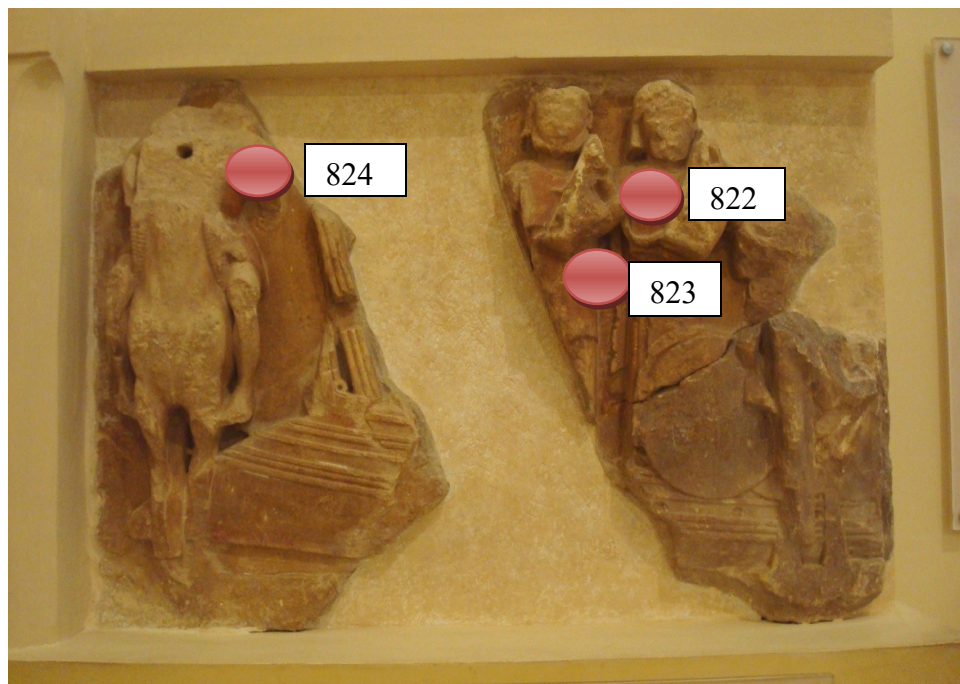
Θα πρέπει να αναφερθεί ότι στο πλαίσιο της εργασίας, όλη η διαδικασία της εξέτασης και της ανάλυσης των χρωστικών ουσιών των γλυπτών πραγματοποιήθηκε στις αίθουσες και στις αποθήκες του Αρχαιολογικού Μουσείου Δελφών.



*Εικ. 1: Εξέταση και ανάλυση χρωστικών σε γλυπτά και μέλη στο Αρχαιολογικού Μουσείου Δελφών*

1. Μετόπες από τον γλυπτό διάκοσμο του "μονόπτερου" δωρικού κτιρίου

1.1 Μετόπη 1323+1210+1381



Εικ. 2: Μετόπη 1323+1210+1381

822



Εικ. 3: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 822 με ερυθρό  
χρωματικό στρώμα



Εικ. 4: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 822 (X200)

**823**



*Εικ. 4: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 823 με ερυθρό  
χρωματικό στρώμα*

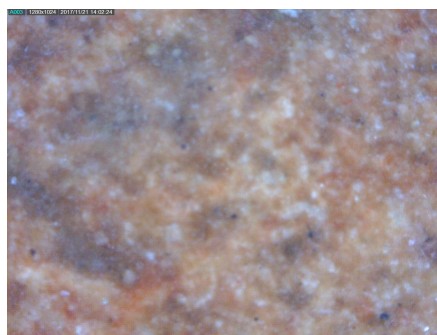


*Εικ. 5: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 823 (X200)*

**824**



*Εικ. 6: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 824 με ερυθρό  
χρωματικό στρώμα*

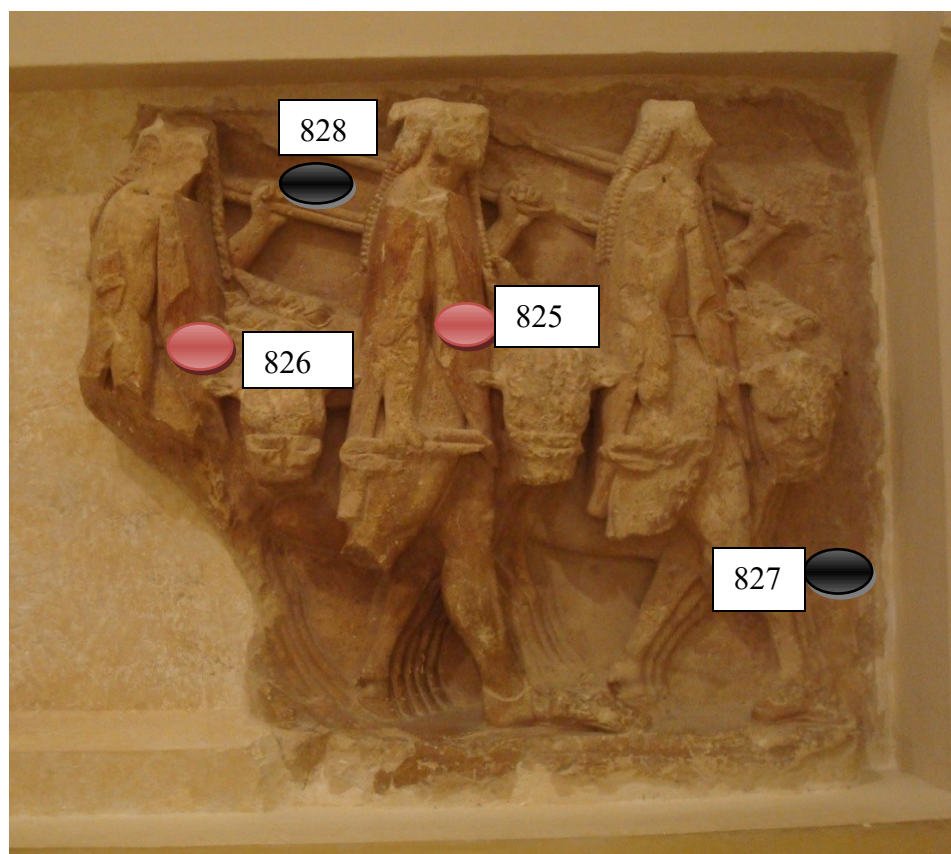


*Εικ. 7: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 824 (X200)*

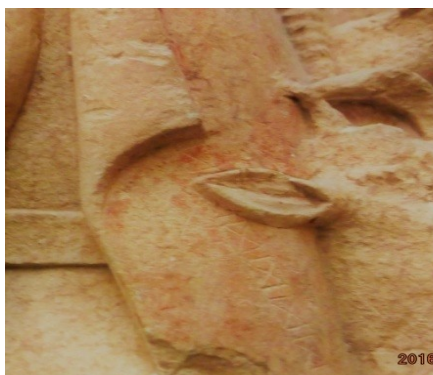
**XRF**

	Χρώμα - οπτική παρατήρηση Σημείο στο ειδώλιο	Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)	Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)
822	KOKKINO RED	Ca, Ti, Mn, Fe,	Cr, Ni, Zn, As, Cu, Ag, Pb
823	KOKKINO RED	Ca, Ti, Mn, Fe,	Cr, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Pb
824	KOKKINO RED	Ca, Ti, Mn, Fe,	Cr, Ni, Zn, As, Rb, Sr,

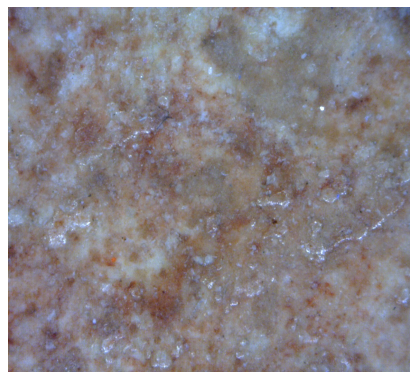
**1.2 Μετόπη 1322**



**825**

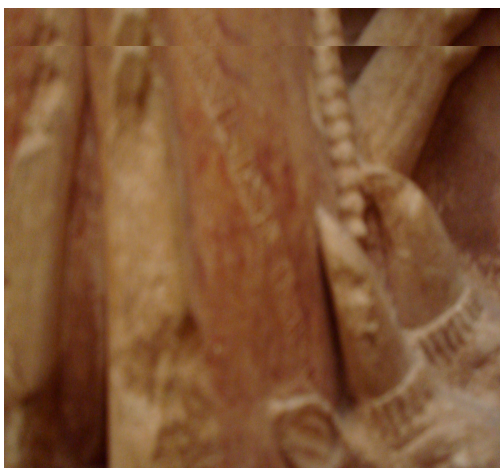


*Εικ. 8: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 825 με ερυθρό  
χρωματικό στρώμα*



*Εικ. 9: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 825 (X200)*

**826**

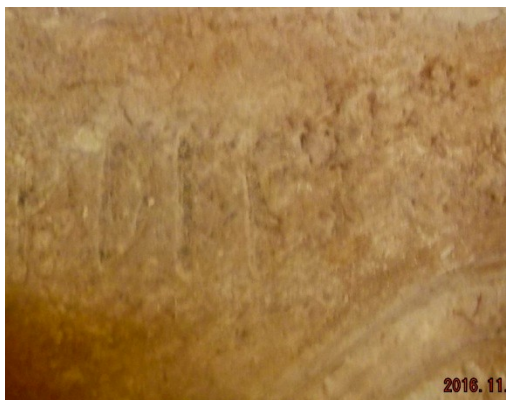


*Εικ. 10: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης  
826 με ερυθρό χρωματικό στρώμα*

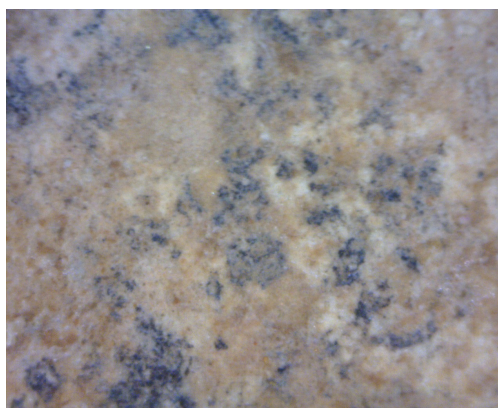


*Εικ. 11: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 826 (X200)*

**827**



*Εικ. 12: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης 827 με μαύρο χρωματικό στρώμα*



*Εικ. 13: Ψηφιακή εικόνα θέσης εξέτασης 827(X200)*

**828**



*Εικ. 14: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης 828 με μαύρο χρωματικό στρώμα*



*Εικ. 15: Ψηφιακή εικόνα θέσης εξέτασης 828(X200)*

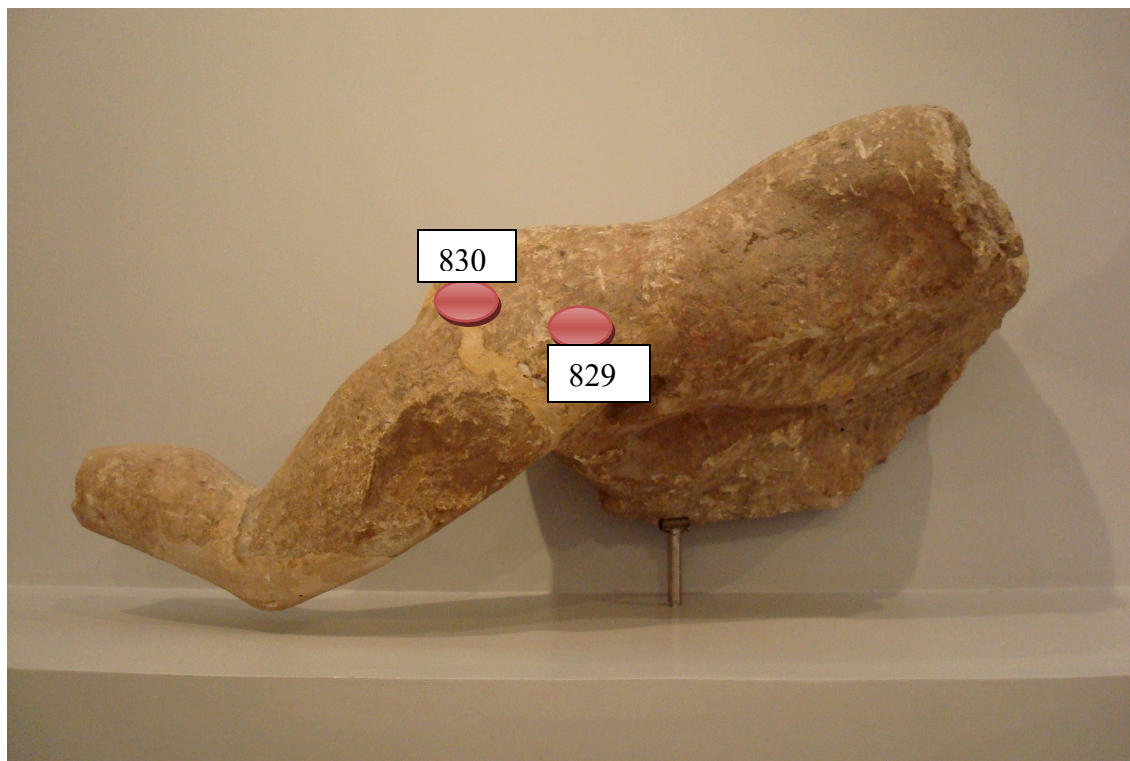
**XRF**

	<i>Χρώμα - οπτική παρατήρηση - Σημείο στο ειδώλιο</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)</i>
825	KOKKINO RED	Ca, Ti, Mn, Fe,	Cr, Ni, Zn, As, Cu, Ag, Pb
826	KOKKINO RED	Ca, Ti, Mn, Fe,	Cr, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Pb
827	MAYPO BLACK	Ca, Fe,	Cr, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Pb
828	MAYPO BLACK	Ca, Fe,	Cr, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Pb

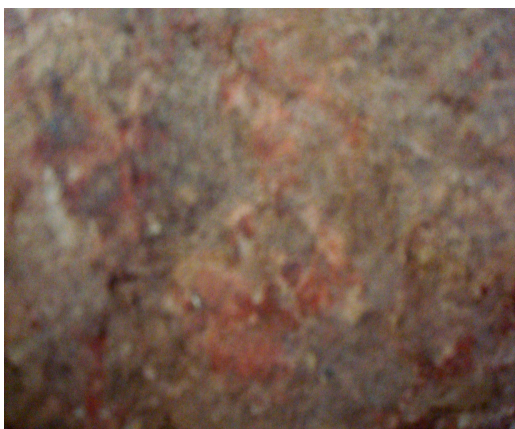
**2. Γλυπτός διάκοσμος αρχαϊκού ναού Απόλλωνα**

**2.1 Δυτικό Αέτωμα**

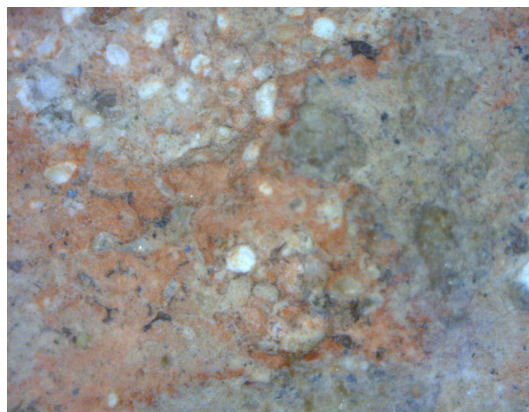
**2.1.1 Γίγαντας 5258**



**829**



*Εικ. 16: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης  
829 με ερυθρό χρωματικό στρώμα*

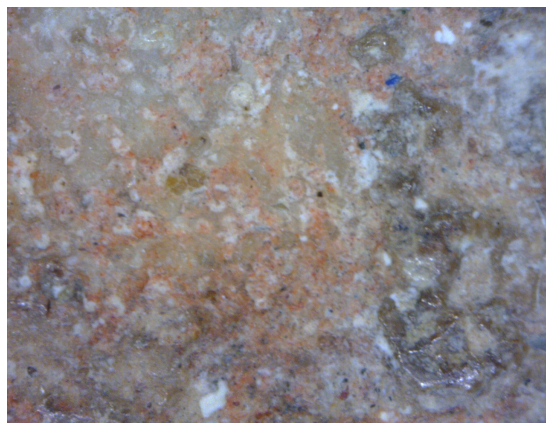


*Εικ. 17: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 829(X190)*

**830**



*Εικ. 18: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης 830  
με ερυθρό χρωματικό στρώμα*



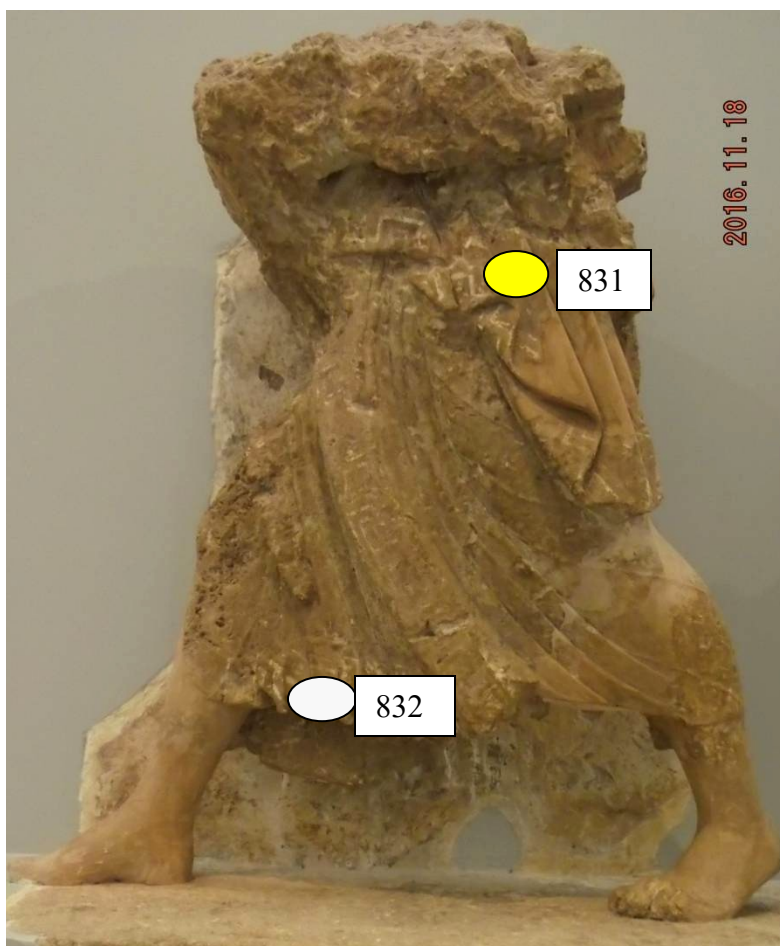
*Εικ. 19: Ψηφιακή εικόνα θέσης εξέτασης  
830(X220)*



**XRF**

	<i>Χρώμα - οπτική παρατήρηση - Σημείο στο ειδώλιο</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)</i>
829	KOKKINO RED	Ca, Ti, Mn, Fe,	Cr, Ni, Zn, As, Cu, Ag, Pb
830	KOKKINO RED	Ca, Ti, Mn, Fe,	Cr, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Pb

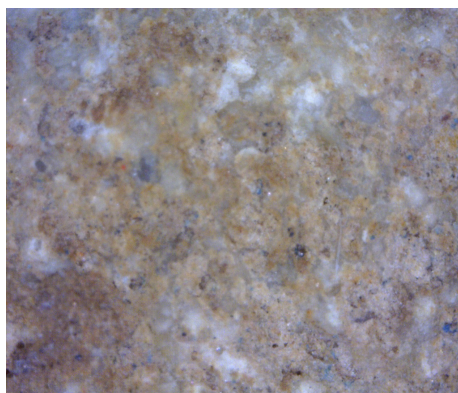
**2.1.2 Η θεά Αθηνά 2547+4903**



**831**



*Εικ. 20: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 831 με κίτρινο  
χρωματικό στρώμα*

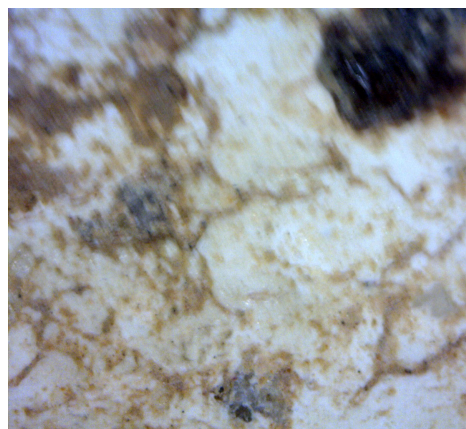


*Εικ. 21: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 831(X200)*

**832**



*Εικ. 22: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης  
832 με λευκό χρωματικό στρώμα*

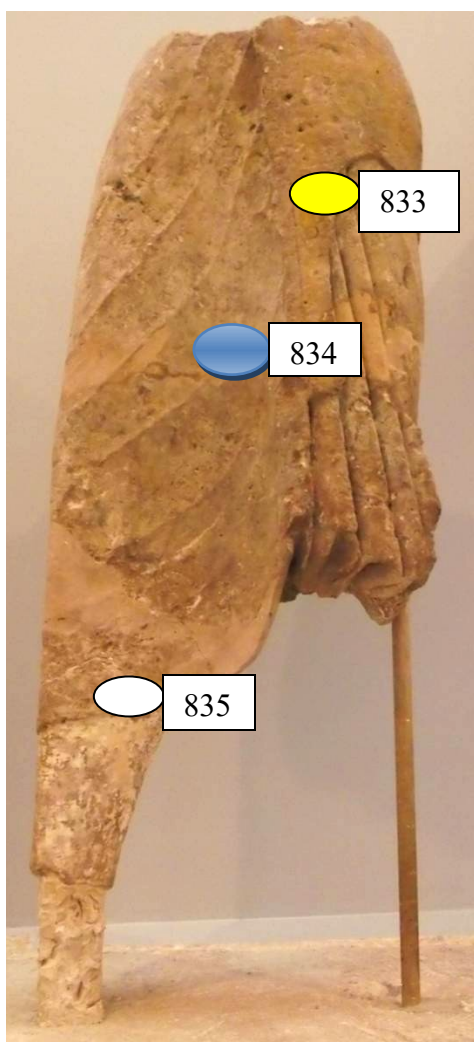


*Εικ. 23: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 832(X180)*

**XRF**

	<i>Χρώμα - οπτική παρατήρηση - Σημείο στο ειδώλιο</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)</i>
831	KITRINO YELLOW	Ca, Fe, Cu	Cr, Ni, Zn, Mn, Pb
832	ΛΕΥΚΟ WHITE	Ca, Ti, Fe,	Cr, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Pb

**2.1.3 Κάτω μέρος άνδρα 1795**



**833**



*Εικ. 24: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 833 με κίτρινο χρωματικό  
στρώμα*

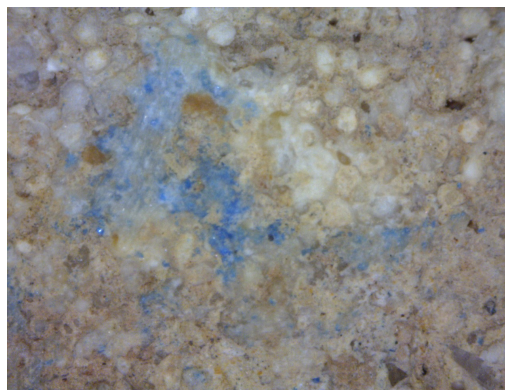


*Εικ. 25: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 833(X200)*

**834**



*Εικ. 26: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης  
834 με κινανό χρωματικό στρώμα*



*Εικ. 27: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 834(X200)*



Εικ. 28: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης 835 με λευκό χρωματικό στρώμα

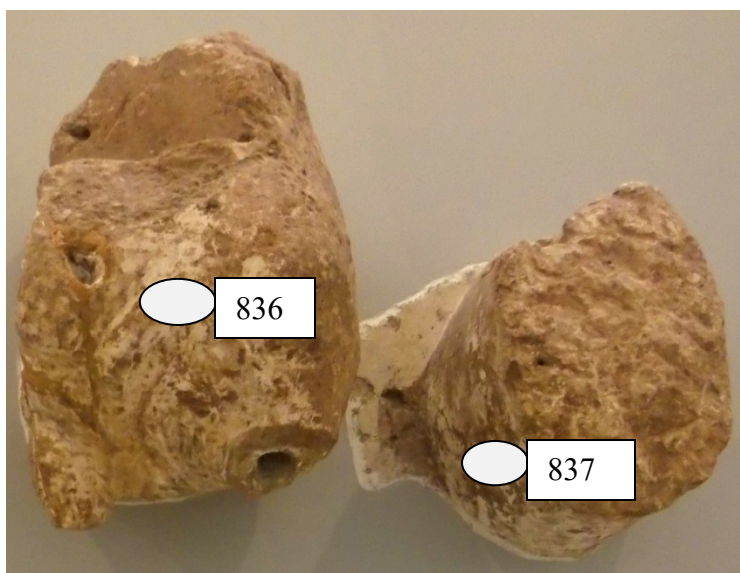


Εικ. 29: Ψηφιακή εικόνα θέσης εξέτασης 835 (X210)

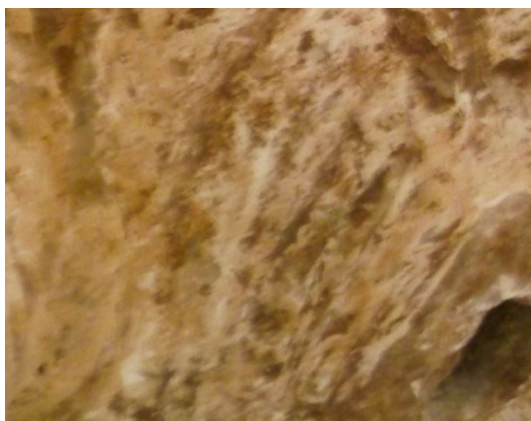
**XRF**

	Χρώμα - οπτική παρατήρηση - Σημείο στο ειδώλιο	Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)	Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)
833	KITRINO YELLOW	Ca, Cr, Fe, As	Ni, Zn, Cu, Ag, Pb
834	ΜΠΛΕ BLUE	Ca, Fe, Cu	Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Pb
835	ΛΕΥΚΟ WHITE	Ca, Ti, Fe, Cu	Cr, Ni, Zn, As, Pb

2.1.4 Τμήματα από άλογα 5259+5261



**836**



*Εικ. 30: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης  
836 με λευκό χρωματικό στρώμα*



*Εικ. 31: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 836(X200)*



*Εικ. 32: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 837 με λευκό χρωματικό  
στρώμα*



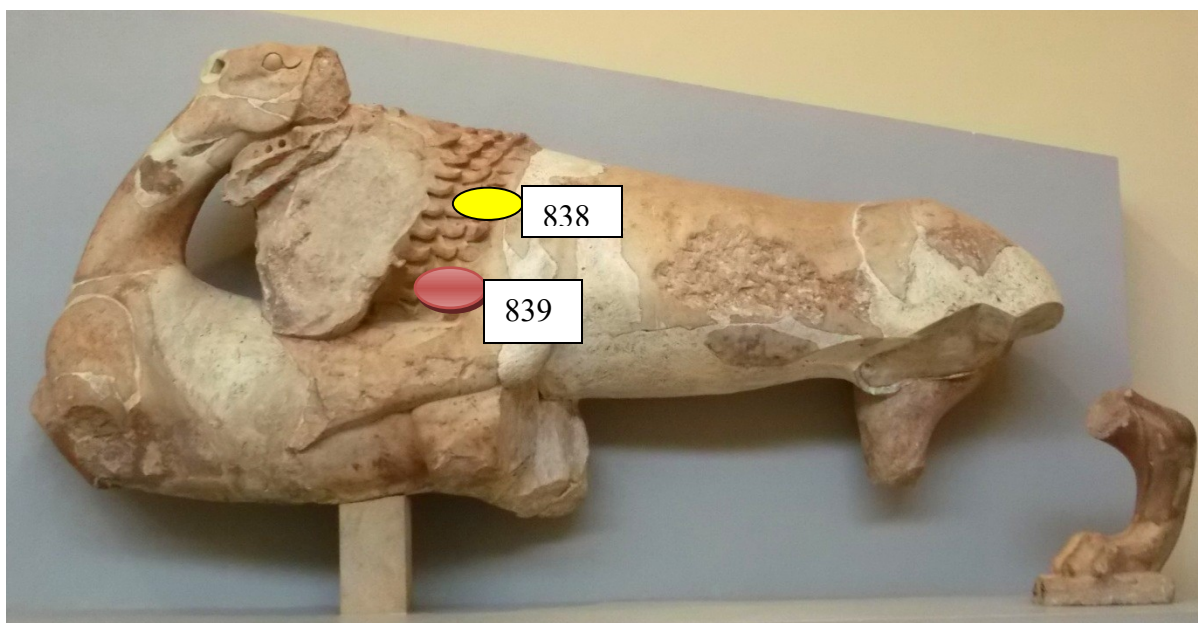
*Εικ. 33: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 837(X200)*

**XRF**

	<i>Χρώμα - οπτική παρατήρηση - Σημείο στο ειδώλιο</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)</i>
835	ΛΕΥΚΟ WHITE	Ca, Pb	Cr, Ni, Zn, Cu
836	ΛΕΥΚΟ WHITE	Ca, Pb	Cr, Ni, Zn, Cu

## 2.2 Ανατολικό αέτωμα

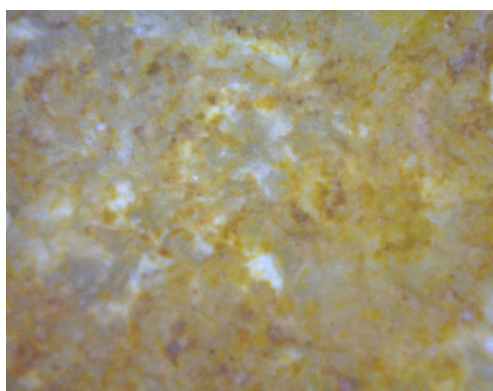
### 2.2.1 Λιοντάρι που κατασπαράζει ελάφι 2546



**838**



*Εικ. 34: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης 838 με κίτρινο χρωματικό στρώμα*



*Εικ. 35: Ψηφιακή εικόνα θέσης εξέτασης 838 (X200)*





*Εικ. 36: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 839 με ερυθρό χρωματικό  
στρώμα*



*Εικ. 37: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 839 (X200)*

**XRF**

	<i>Χρώμα - οπτική παρατήρηση - Σημείο στο ειδώλιο</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)</i>
838	<b>KITPINO YELLOW</b>	Ca, Fe	Cr, Ni, Zn, Cu, Pb
839	<b>KOKKINO RED WHITE</b>	Ca, Fe, As	Cr, Ni, Zn, Cu

2.2.2 Λιοντάρι που κατασπαράζει ταύρο 2555



840



*Εικ. 38: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης  
840 με ερυθρό χρωματικό στρώμα*

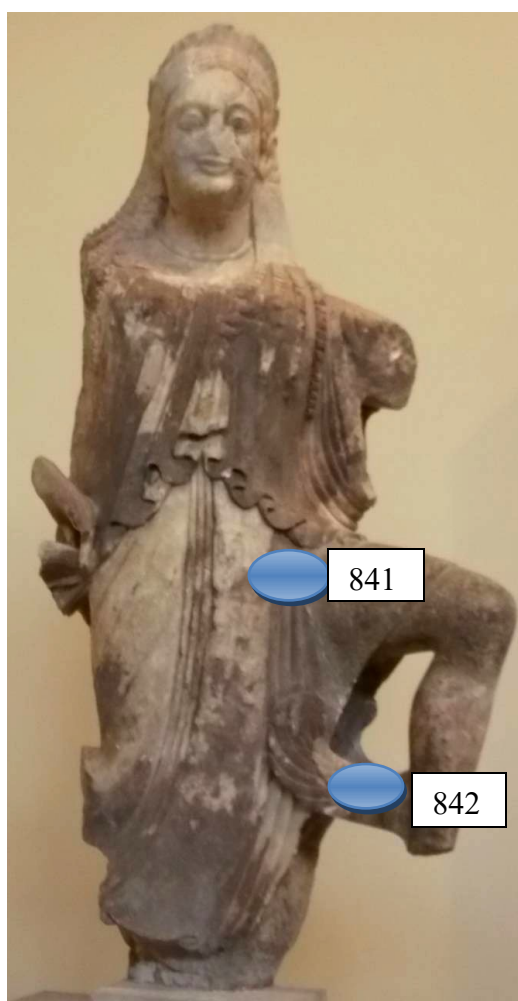


*Εικ. 39: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 840(X200)*

**XRF**

	<i>Χρώμα - οπτική παρατήρηση - Σημείο στο ειδώλιο</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)</i>
840	<b>KOKKINO</b> <b>RED</b>	Ca, Fe, As, Pb	Cr, Ni, Zn, Cu

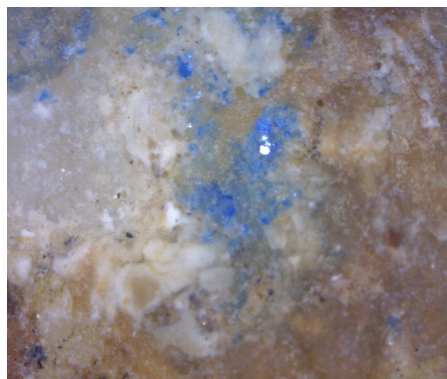
**2.2.3 Μαρμάρινο ακρωτήριο 4815**



**841**



*Εικ. 40: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 841 με κρικό  
χρωματικό στρώμα*

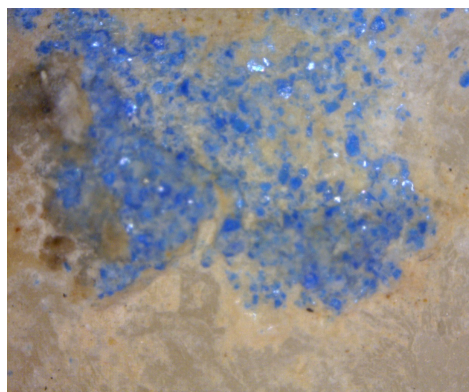


*Εικ. 41: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 841 (X200)*

**842**



*Εικ. 42: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 842 με κρικό χρωματικό  
στρώμα*



*Εικ. 43: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 842 (X200)*

**XRF**

	<i>Χρώμα - οπτική παρατήρηση - Σημείο στο ειδώλιο</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)</i>
841	ΜΠΛΕ BLUE	Ca, Cu	Fe, Zn, Ag, Pb
842	ΜΠΛΕ BLUE	Ca, Cu	Fe, Zn, Ag, Pb

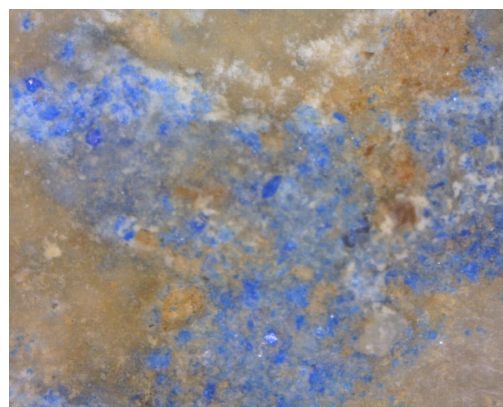
**2.2.4 Μαρμάρινη σίμη 8196 της ανατολικής πλευράς του αρχαϊκού ναού του Απόλλωνα**



**843**



*Εικ. 44: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης 843 με κyanό χρωματικό στρώμα*



*Εικ. 45: Ψηφιακή εικόνα θέσης εξέτασης 843 (X210)*

**XRF**

	<i>Χρώμα - οπτική παρατήρηση - Σημείο στο ειδώλιο</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)</i>
843	ΜΠΛΕ BLUE	Ca, Cu	Cr, Ni, Zn, Fe, Pb

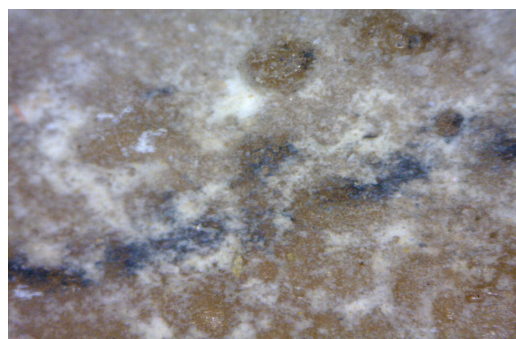
**2.2.5 Μαρμάρινη σίμη 8195 της ανατολικής πλευράς του αρχαϊκού ναού του Απόλλωνα**



**844**



*Εικ. 46: Λεπτομέρεια θέσης εξέτασης 844 με μαύρο χρωματικό στρώμα*

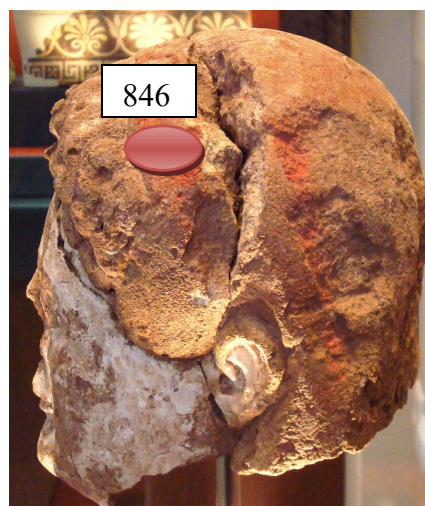
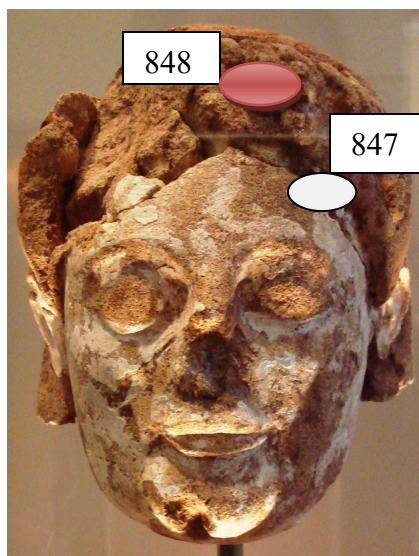


*Εικ. 47: Ψηφιακή εικόνα θέσης εξέτασης 844 (X190)*

**XRF**

	<i>Χρώμα - οπτική παρατήρηση - Σημείο στο ειδώλιο</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)</i>
844	MAYPO BLACK	Ca, Cu, Fe	Cr, Ni, Zn, Pb, Ag, As

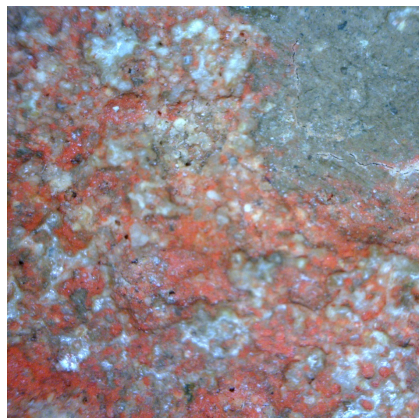
**2.3 Κεφάλι αγάλματος 23826 από πόρινο ναό Αθηνάς Προναίας**



**846**



*Εικ. 48: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 846 με ερυθρό  
χρωματικό στρώμα*

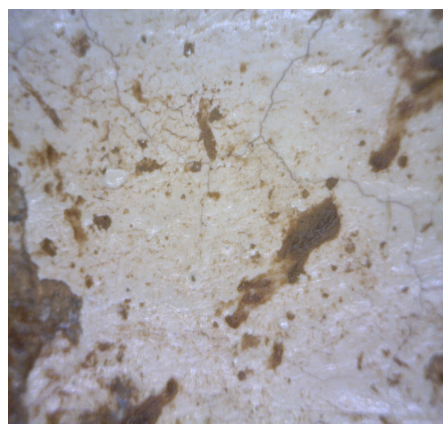


*Εικ. 49: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 846 (X200)*

**847**



*Εικ. 50: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 847 με λευκό χρωματικό  
στρώμα*



*Εικ. 51: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 847 (X210)*





Εικ. 52: Λεπτομέρεια θέσης  
εξέτασης 848 με ερυθρό  
χρωματικό στρώμα



Εικ. 53: Ψηφιακή εικόνα θέσης  
εξέτασης 848(X200)

**XRF**

	<i>Χρώμα - οπτική παρατήρηση - Σημείο στο ειδώλιο</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (%)</i>	<i>Στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (ppm)</i>
846	<b>KOKKINO RED</b>	Ca, Fe, Pb	Ni, Zn, Cu, Ag
847	ΛΕΥΚΟ WHITE	Ca, Fe	Ti, Cr, Ni, Cu, Zn
848	<b>KOKKINO RED</b>	Ca, Fe, Pb	Ni, Zn, Cu, Ag

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

**ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN**

Αρχικά παρατίθεται πίνακας χρωστικών ουσιών που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά το παρελθόν.

ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ
Λευκό του ασβεστίου	$\text{CaCO}_3$	Αρχαιότητα
Γύψος	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Λευκό του μολύβδου	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Αρχαιότητα
Λευκό των οστών	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Αρχαιότητα
Μαύρο του άνθρακα	C	Αρχαιότητα
Κόκκινη όχρα	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Αρχαιότητα
Κιννάβαρη	HgS	6 <sup>ος</sup> π.Χ φυσική χρωστική 8 <sup>ος</sup> π.Χ τεχνητή χρωστική
Κόκκινη Σανδαράχη	$\text{As}_4\text{S}_4$	Αρχαιότητα
Κόκκινο του μολύβδου	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	Αρχαιότητα

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

Κίτρινη ώχρα	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Αρχαιότητα
Κίτρινο του μολύβδου-κασσίτερου I, II	$\text{Pb}_2\text{SnO}_4$	15 <sup>ος</sup>
Κίτρινη σανδαράχη	$\text{As}_2\text{S}_3$	Αρχαιότητα
Κίτρινο του λιθάργυρου	$\text{PbO}$	Αρχαιότητα
Κίτρινο του καδμίου	$\text{CdS}$	1818
Αζουρίτης	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Αρχαιότητα
Λαζουρίτης	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$	Αρχαιότητα
Αιγυπτιακό μπλε	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	3000π.Χ
Μπλε του κοβαλτίου	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1775
Μαλαχίτης	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Αρχαιότητα
Verdigris	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Αρχαιότητα

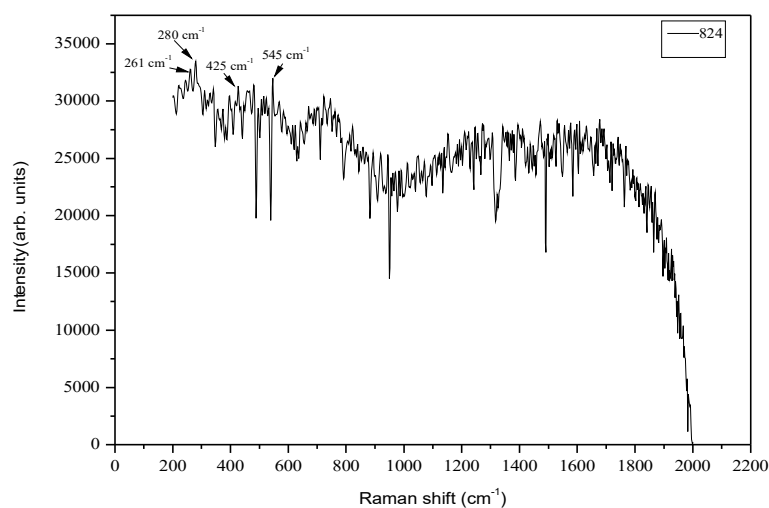
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

Πράσινη γη	$K[(Al^{III}, Fe^{III})(Fe^{II}, Mg^{II})], (AlSi_3, Si_4) O_{10}(OH)_2$	Αρχαιότητα
Πράσινο του κοβαλτίου	$CoO \cdot nZnO$	1780
Πράσινο σμαραγδί	$Cu(C_2H_3O_2) \cdot 3Cu(AsO_2)_2$	1814
Σιέννα ωμή και ψημμένη	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	Αρχαιότητα
Όμπρα ωμή και ψημμένη	$Fe_2O_3 \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	15 <sup>ος</sup>

**Επιλεγμένα φάσματα Raman με την ταύτιση των δονήσεων Raman (Raman peaks)**

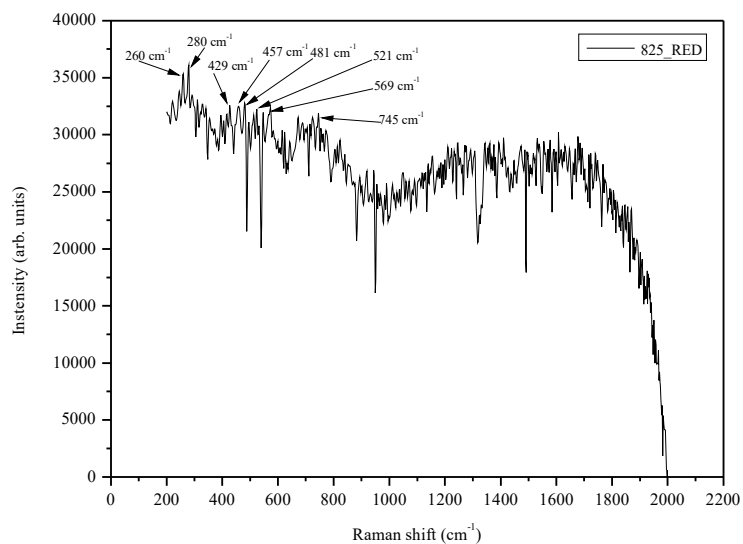
Η ταύτιση έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος Origin και δύο βάσεις δεδομένων :

- 1) Βάση δεδομένων UCL-Clark
- 2) Αρχαϊκά χρώματα - Θ. Κατσαρός

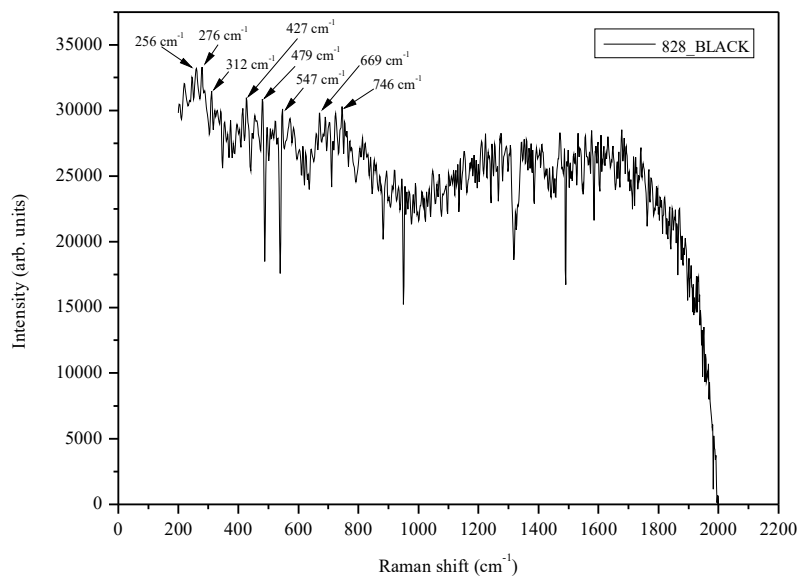


Φάσμα Raman για το σημείο 824 (red)

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

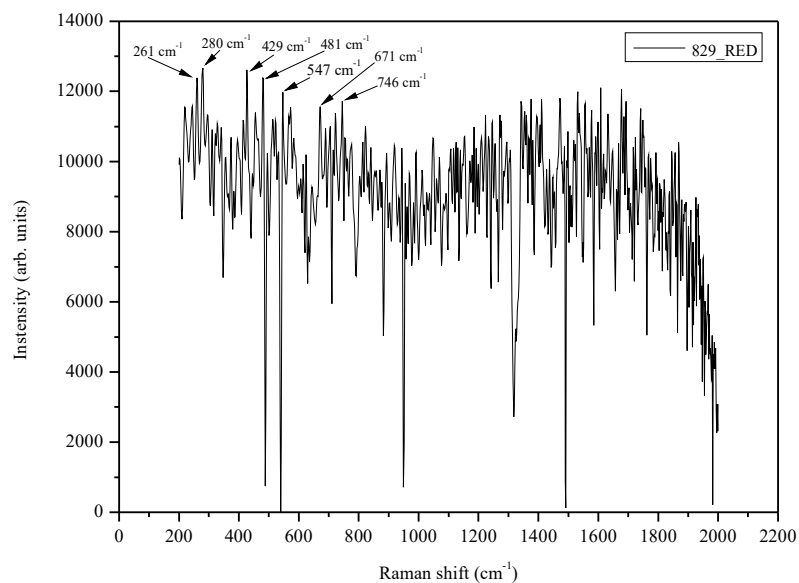


Φάσμα Raman για το σημείο 825 (red)

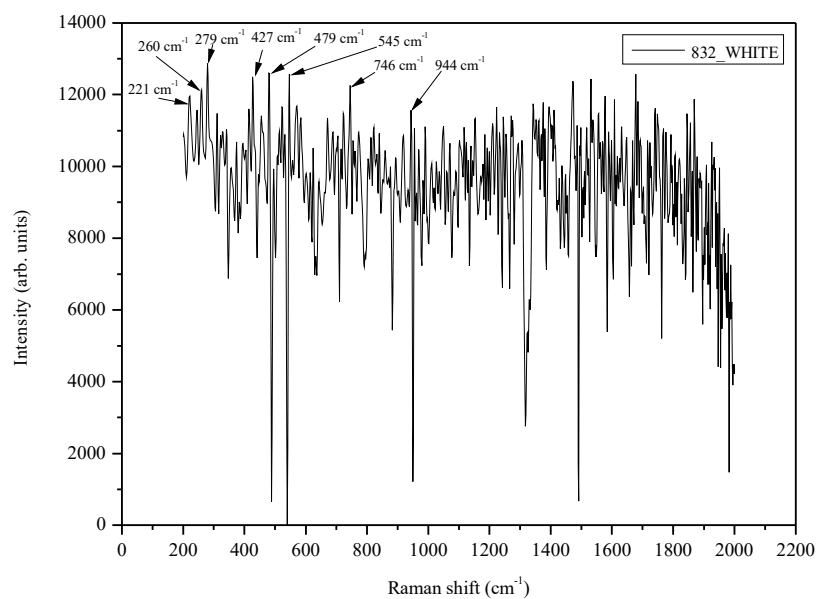


Φάσμα Raman για το σημείο 828 (black)

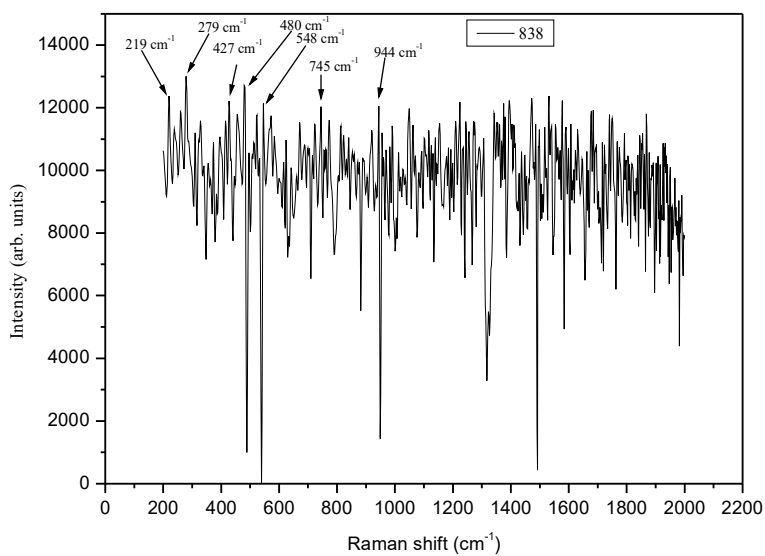
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"



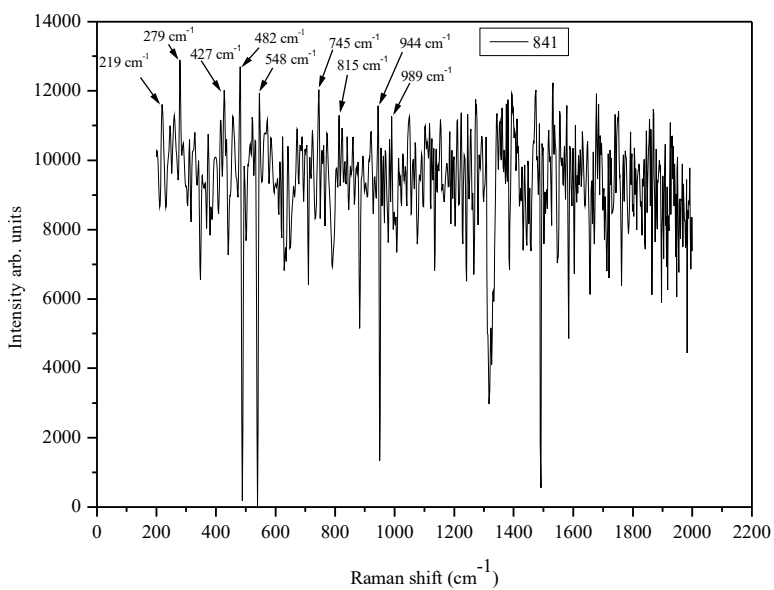
Φάσμα Raman για το σημείο 829 (red)



Φάσμα Raman για το σημείο 832 (white)



Φάσμα Raman για το σημείο 838 (yellow)



Φάσμα Raman για το σημείο 841 (blue)

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

**Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μετρήσεων Raman**

Όνομασία Δείγματος	Πειραματικά Δεδομένα	Raman κορυφές Clark <a href="http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/">http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/</a>	Είδος Χρωστικής
<b>822,823,824,825, 826_Red</b>	<b>221, 330, 355, 373</b>	<b>220, 327, 354, 375</b>	Realgar (Σανδαράκη)
	<b>280, 496, 601</b>	<b>286, 491, 601</b>	Red ochre (Γκαϊτίτης – οξείδιο του Fe)
	<b>312, 341, 479, 545</b>	<b>313, 340, 480, 548</b>	Red lead (Μίλτος Κέας, μίνιο)
<b>827,828,844_ Black</b>	<b>960, 1324, 1578</b>	<b>961, 1325, 1580</b>	Ivory black
	221, 322, 341, 355, 373	220, 327, 342, 354, 375	Realgar
	603	601	Red ochre
	312, 394, 547	313, 390, 548	Red lead
	415, 496, 615, 669, 1010, 1130	414, 493, 619, 670, 1007, 1132	Gypsum
<b>829,830,839,840, 846,848_Red</b>	415, 496, 615, 671, 1010	414, 493, 619, 670, 1007	Gypsum
	<b>690, 824, 1047</b>	<b>687, 829, 1050</b>	Lead white



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

	<b>221, 328, 341 357, 373</b>	<b>220, 327, 342, 354, 375</b>	Realgar (Σανδαράκη)
	<b>312, 394, 481, 547</b>	<b>313, 390, 480, 548</b>	Red lead (Μίλτος Κέας – μίνιο)
<b>832,835,836, 837,847_White</b>	279, 1090	280, 1088	Chalk
	<b>415, 496, 671, 1010</b>	<b>414, 493, 670, 1007</b>	Gypsum
	<b>690, 822, 1049</b>	<b>687, 829, 1050</b>	Lead white
<b>834, 841, 842, 843_Blue</b>	219, <b>270</b> , 427, 482, <b>548</b> , 745, 815, 944, 980	145w; 180w; 250m; <b>284w</b> ; 335w; 403vs; <b>545w</b> ; <b>746w(sh)</b> ; 767m; 839m; 940w; 1098m; 1432m; 1459w; 1580m; 1623vw	Azurite
	<b>219</b> , 270, <b>427</b> , 482, 548, 745, 815, 944, <b>980</b>	114m; 137m; 200w; <b>230w</b> ; 358m; 377m; <b>430vs</b> ; 475m(sh); 571w; 597vw; 762w; 789w; 992w; 1012w; 1040w; 1086s	Egyptian Blue
	219, 270, 427, 482, <b>548</b> , 745, <b>815</b> , 944, 980	258w; <b>548vs</b> ; <b>822w</b> ; 1096m	Lazurite – Lapis Lazuli
<b>831, 833, 838_Yellow</b>	<b>219, 279</b> , 427, 480, 548, 745, 944	136w; 154s; 181vw; 202w; <b>220vw</b> ; 230vw; <b>292m</b> ; 309s; 353vs; 381w	orpiment
	219, 279, 427, <b>480, 548</b> , 745, 944	240w(sh); 246w; 300m; 387s; 416m; <b>482w</b> ; <b>551w</b> ; 1008s	Yellow ochre

## Κεφάλαιο II

### 1. Τελικά συμπεράσματα

Τα τελικά συμπεράσματα παρουσιάζονται στο σύνολο των δειγμάτων ανά χρώμα, λαμβάνοντας υπόψη τόσο τις μετρήσεις Raman όσο και τη ποιοτική ανίχνευση των στοιχείων.

#### 1.1 Λευκές χρωστικές

##### Ψιμίθιον

Επιβεβαιώθηκε η παρουσία της τεχνητής χρωστικής του μολύβδου, που ο Θεόφραστος περιγράφει με ακρίβεια τη διαδικασία παρασκευής της. Ακολουθώντας πιστά τη τεχνική Raman αλλά και με την ύπαρξη Pb στο XRF πετύχαμε να εντοπίσουμε λευκό ανθρακικό άλας του μολύβδου (γνωστό ως Lead white). Είναι μία χρωστική με δυνατό και καλυπτικό χρώμα. Αποτελεί μίγμα οξικού και βασικού ανθρακικού μολύβδου, όπου μετά τη πλύση με νερό παραμένει ο κερουσίτης και ο υδροκερουσίτης.

Δείγματα 832, 835, 836, 837, 847.

##### Γύψος

Εντοπίστηκε η φυσική ορυκτή γύψος ( $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) δηλαδή ένυδρο θειικό άλας του ασβεστίου.

Δείγματα 832, 835, 836, 837, 847.

#### 1.2 Κίτρινες χρωστικές

##### Όχρα παντοδαπή

Ανιχνεύτηκε η συγκεκριμένη χρωστική, όπως αποκαλείται από το Θεόφραστο και φυσικά αναφερόμαστε στο γκαιτίτη  $\text{FeO}(\text{OH})$ , δηλαδή σε μία γαιώδη χρωστική που αποτελείται από οξειδία του σιδήρου και αργιλοπυριτικές ενώσεις, γνωστή και ως κίτρινη όχρα.

Δείγματα 831, 833, 838.

### Αρρениκόν

Λαμπερή κίτρινη χρωστική του αρσενικού, η οποία είναι ιδιαίτερα δηλητηριώδης. Αναιχνεύτηκε και με τις δύο τεχνικές. Πρόκειται για το σουλφίδιο του αρσενικού (orpiment –  $As_2S_3$ )

Δείγματα 831, 833, 838.

## **1.3 Κόκκινες χρωστικές**

### Μίλτος Κέας

Επιβεβαιώθηκε η παρουσία της Μίλτου. Με τον όρο μίλτο οι αρχαίοι Έλληνες δήλωναν όλες τις ερυθρές σιδηρούχες χρωστικές. Η μίλτος της Κέας είναι επιτεταρτοξειδίο του μολύβδου του γνωστού μας μίνιου. Ο Θεόφραστος την εκθειάζει ως τη καλύτερη από όλες τις μίλτους. Οι Αθηναίοι άσκησαν μονοπώλιο στην Κέα για την εκμετάλλευσή της με ποινή τον θάνατο.

Δείγματα 822-826, 829, 830, 839, 840, 846, 848.

### Σανδαράκη

Επιβεβαιώθηκε η παρουσία της Σανδαράκης, πρόκειται για το σουλφίδιο του αρσενικού με έντονο κόκκινο χρώμα (realgar –  $AsS$ ) ιδιαίτερα δηλητηριώδες, που όταν τριφτεί δίνει πορτοκαλέρυθρη χροιά. Είναι χημικά ασταθές και μεταπίπτει με τη παρουσία φωτός σε κίτρινο του αρσενικού.

Δείγματα 822-826, 829, 830, 839, 840, 846, 848.

## **1.4 Κυανές χρωστικές**

### Κυανός Κύπριος

Επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη του ορυκτού αζουρίτη [ $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ], ανθρακικό άλας του χαλκού με έντονο μπλε χρώμα, που έχει αναφερθεί η χρήση του σε αρχαιολογικά ευρήματα, από την προϊστορική εποχή, όπως στη Χαλανδριανή της Σύρου.

Δείγματα 834, 841, 842, 843.

Κυανός Σκόθης

Είναι το ορυκτό λαζουρίτης, που εμφανίζεται μέσα στο πέτρωμα Lapis Lazuli. Προέρχεται από το Αφγανιστάν και ειδικά από την επαρχία Badacksan. Μέχρι πρότεινος η αρχαιότερη επιβεβαιωμένη χρήση του ως χρωστική είναι στο 13<sup>ο</sup> αι. πΧ στην ακρόπολη του Γλα, σύμφωνα με την Ann Brysbaert.

Δείγματα 834, 841, 842, 843

Κυανός Αιγύπτιος

Πρόκειται για το τεχνητό ανάλογο του ορυκτού κυπροριβαίτη, το πιο διαδεδομένο μπλε στην αρχαιότητα. Παρασκευαζόταν από μίγμα μαρμαρόσκονης, χαλαζιακής άμμου και χαλκού. Διαπιστώθηκε εκτεταμένη του εφαρμογή σε έργα της Αρχαϊκής Συλλογής του μουσείου της Ακρόπολης. Έχει ήδη τεκμηριωθεί η παρουσία αυτής της τεχνητής χρωστικής από την προϊστορική εποχή στον ελλαδικό χώρο, στο Ακρωτήρι της Θήρας, στην Τίρυνθα, στην Κνωσό κ.α.

Δείγματα 834, 841, 842, 843.

### **1.5 Μαύρες χρωστικές**

(Ivory black) Μαύρο του άνθρακα

Μαύρη χρωστική, που χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα, με βάση τον άνθρακα, οποία περιέχει και ασβέστιο. Ταυτίστηκαν οι κορυφές της βάσης UCL-Clark.

Δείγματα 827, 828, 844.

## Βιβλιογραφία

Βλασσοπούλου Χ.,(2012) "Ιστορία της έρευνας της πολυχρωμίας στην γλυπτική" στο *Αρχαϊκά χρώματα*, εκδ. Μουσείο Ακρόπολης, Αθήνα, σελ. 8-9

Γκανέτσος Θ., «Φορητή Οργανολογία Φασματοσκοπία Raman: Ανάλυση τεχνικής – εφαρμογές στην Αρχαιομετρία και στη Συντήρηση Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης» στο: *Σημειώσεις μαθήματος: Εφαρμογή φορητών μη καταστροφικών τεχνολογιών στη συντήρηση και ανάδειξη της Πολιτιστικής Κληρονομιάς*, Διατμηματικό Εργαστήριο Μη καταστροφικών ελέγχων ΑΕΙ Πειραιά Τ.Τ.

Γκανέτσος Θ. (2013), "Φασματοσκοπία Raman και εφαρμογές" *Σημειώσεις μαθήματος Εφαρμογές νέων τεχνολογιών στις ανθρωπιστικές επιστήμες* Τμήμα Ηλεκτρονικής Σ.Τ.ΕΦ, Τ.Ε.Ι Λαμίας

Γκανέτσος Θ. (2015), *Σημειώσεις μαθήματος : Αρχαιομετρία I- Αναλύσεις, χρονολογήσεις, διασκοπήσεις. Συνεδρία 3, ΜΠΣ Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές επιστήμες* Πανεπιστήμιο Αιγαίου

Γκανέτσος Θ. (2016), *Σημειώσεις μαθήματος : Φορητή Οργανολογία. Φασματοσκοπία Raman, Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με σχηματισμό Fourier*, Διάλεξη 8η, ΜΠΣ Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές επιστήμες, Πανεπιστήμιο Αιγαίου

Δεσπίνης Γ. - Καλτσάς Ν. (2014), *Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο. Κατάλογος Γλυπτών Ι.Ι. Γλυπτά των αρχαϊκών χρόνων από τον 7<sup>ο</sup> αιώνα έως το 480π.Χ. Κείμενο*, Έκδοση του Ταμείου Αρχαιολογικών Πόρων και Απαλλοτριώσεων, Αθήνα

Ευρετήριο Ευρημάτων Μουσείου Δελφών

Ζαχαριάς Ν. (2016), *Σημειώσεις μαθήματος: Μέθοδοι φασματοσκοπίας. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης: Εφαρμογές μέσα από την Μελέτη Υαλωδών, Μεταλλικών και Σύνθετων Υλικών*, ΜΠΣ Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές επιστήμες, Πανεπιστήμιο

Αιγαίου

Κακουλλή Ι. (2010), " Τεχνικές και υλικά ζωγραφικής διακόσμησης της ύστερης κλασικής και ελληνιστικής περιόδου: μια επισκόπηση της τεχνικής βιβλιογραφίας" στο *Αρχαιοϋλικά*, επιστ. επιμ. Ι. Λυριτζής & Ν. Ζαχαριάς, Αθήνα

Καραπαναγιώτης Ι. (2016), *Σημειώσεις μαθήματος: Μέθοδοι συντήρησης οργανικών και ανόργανων αρχαιοϋλικών-Ανόργανες χρωστικές. Διαχρονική χρήση, ανάλυση, προστασία*, Πανεπιστήμιο Αιγαίου

Κατσαρός Θ. (2012), "Χρωστικές ύλες-Σύσταση και προέλευση" στο *Αρχαϊκά χρώματα*, εκδ. Μουσείο Ακρόπολης, Αθήνα, σελ. 18-23

Κοκκόρου-Αλευρά Γ. (1995), *Η τέχνη της αρχαίας Ελλάδας. Σύντομη ιστορία (1050-50 π.Χ)*, Εκδόσεις Καρδαμίτσα, Αθήνα

Κολώνια Ρ. (2006), *Το Αρχαιολογικό Μουσείο Δελφών*, εκδ. Ολκός, Αθήνα

Καραμπατέα Μ. (1980), *Αρχαιολογικός Οδηγός Δελφών*, εκδ. Αδάμ , Αθήνα

Κουτσουράκη Τ., Σέλερη Α.(επιμ.) (2015), *Αρχαία Χρώματα. Με τη ματιά του 20<sup>ου</sup> αιώνα*, εκδ. Υπουργείο Πολιτισμού, Παιδείας και Θρησκευμάτων, ΓΔΑΠΚ, Διεύθυνση Μουσείων, Τμήμα Εκπαιδευτικών Προγραμμάτων και Επικοινωνίας, Αθήνα

Λέφας Π.(1998), *Βιτρούβιου. Περί Αρχιτεκτονικής. Βιβλία VI-X*, μτφ. -σχόλια Π. Λέφας, Αθήνα

Λυριτζής Ι. (2007) , *Φυσικές επιστήμες στην αρχαιολογία*, Τυπωθήτω, Αθήνα

Λυριτζής Ι. (2016), *Σημειώσεις μαθήματος:Χημικές αναλύσεις με XRF, Βασικές Αρχές για Μετρήσεις Πεδίου στην Αρχαιομετρία(microXRF)I*, ΜΠΣ Εφαρμοσμένες Αρχαιολογικές επιστήμες, Πανεπιστήμιο Αιγαίου

Μπρεκουλάκη Χ. (2008), *Για την πολυχρωμία στην αρχαία Ελληνική αρχιτεκτονική και γλυπτική: Μεταξύ πραγματικότητας και οραματισμού*, Λίθος. Ημερίδα Συντήρησης, Θεσσαλονίκη

Ράπτης. Ι., (2016), «Φασματοσκοπία Raman»: *Συμπληρωματικές Σημειώσεις του μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών»*, ΕΜΠ, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής, Αθήνα

Amandry P. (1981) "Chronique delphique", *Bulletin de correspondance hellenique*, Volume 105, Issue 2, pp. 673-769

Boardaman J. (1982), *Ελληνική Πλαστική. Αρχαϊκή Περίοδος*, μτφ. Εύα Σημαντώνη-Μπουρνιά, Εκδόσεις Καρδαμίτσα, Αθήνα

Bouchard M. & Smith D.C (2000), "New data for the application of Raman microscopy to archaeological corroded metallic objects", *Icors*, Beijing, China, 1140-1141.

Brinkmann V., (2007) " Η έρευνα σχετικά με την χρωματικότητα των αρχαίων γλυπτών" & "Χρώματα και τεχνικές ζωγραφικής" στο *Πολύχρωμοι Θεοί. Χρώματα στα αρχαία γλυπτά, Κατάλογος έκθεσης* , Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο, Αθήνα, σελ. 15-22 & 193-197

Brinkamann V.(1994), *Die friese des siphnierschatzhauses*, Biering & Brinkamann, Munchen

Coste-Messeliere P. (1931), "Le sculptures grecques de Delphes", *Fouilles de Delphes*, IV3, Paris, p. 15-74

Courby F. (1921), *La terrasse du temple*, Fontemoing, Paris

Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch (2007),  
*Principles of instrumental analysis*, Thomson Brooks/Cole,  
Belmont

Homolle T. (1896), "Les métopes du trésor de Sicyone", *Bulletin de correspondance hellenique*, Volume 20, Issue 1, pp. 657-675

Homolle T. (1901), "Monuments figurés de Delphes. Les frontons du temple d' Apollon", *Bulletin de correspondance hellenique*, Volume 25, Issue 1, pp. 457-515

Jockey Ph.-Mulliez M. (2013), "Les couleurs et l' éclat du trésor des Marseillais" στο *Le trésor des Marseillais. 500 av. J. C., l' éclat de Marseillais à Delphes*, Direction Muriel Garsson, Samogy editions D' Art, Paris

Liritzis I & Zacharias N. (2011), "Portable XRF of Archaeological Artifacts: Current Research, Potentials and Limitations" In M.S. Shackley (ed.), *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology, Chapter 6*, Springer

Marcadé J. -Croissant F. (1991) "La sculpture en pierre" *Guide de Delphes. Le Musée, École Française D' Athènes*, Aux éditions E. de Boccard, Paris

Nriagu J. (1983), *Lead and Lead Positioning in Antiquity*, London

Rackham H. (1961), *Pliny, Natural History. Volume IX*, μτφ.Η. Rackham, William Heinemann LTD & Harvard University Press, London

Verri G., (2009) "The spatially resolved characterization of Egyptian blue, Han blue and Han purple by photo-induced luminescence digital imaging", *Anal Bioanal Chem* 394: 1011-1021



**Βιβλιογραφία από το διαδίκτυο**

[www.aua.gr/fasseas/optika/20microskopia.html](http://www.aua.gr/fasseas/optika/20microskopia.html), 5/11/2017

[www.dino-lite.com](http://www.dino-lite.com), 5/11/2017

[www.dino-lite.com/products\\_detail.php?index](http://www.dino-lite.com/products_detail.php?index), 5/11/2017

[www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/.../lecture\\_8.pdf](http://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/notes/.../lecture_8.pdf) ,

12/11/2017

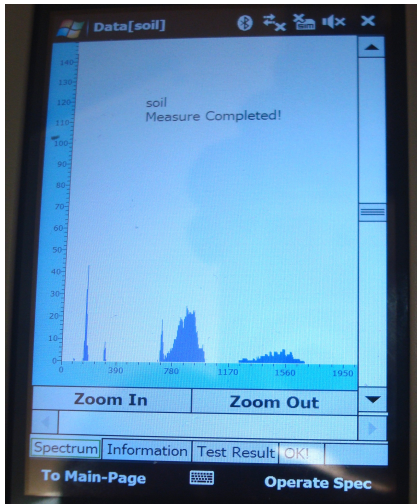
[http://odysseus.culture.gr/h/1/gh151.jsp?obj\\_id=3404](http://odysseus.culture.gr/h/1/gh151.jsp?obj_id=3404), 15/11/2017

<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/#black>, 9/1/2018

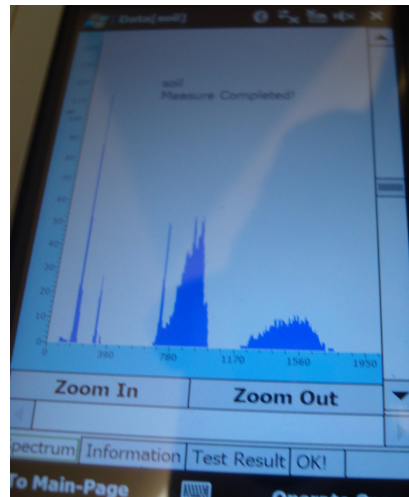
Φωτογραφικό υλικό γλυπτών, βιντεομικροσκοπίου, μακροφωτογραφήσεων και φασμάτων XRF: Εφορεία Αρχαιοτήτων Φωκίδος, ΥΠΠΟΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

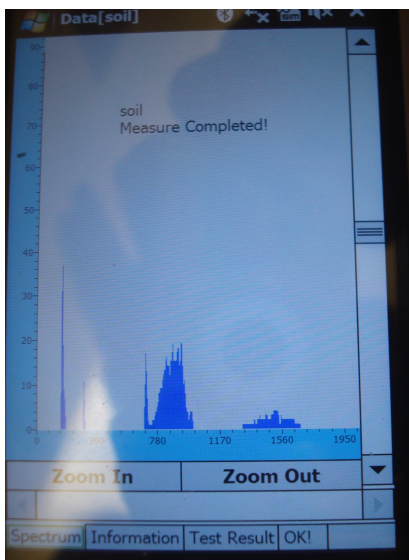
**ΦΑΣΜΑΤΑ XRF**



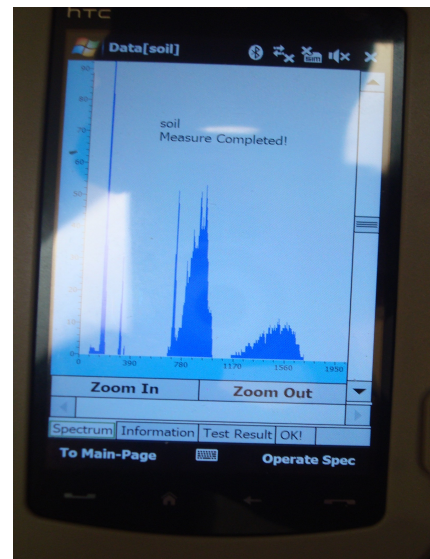
822



823

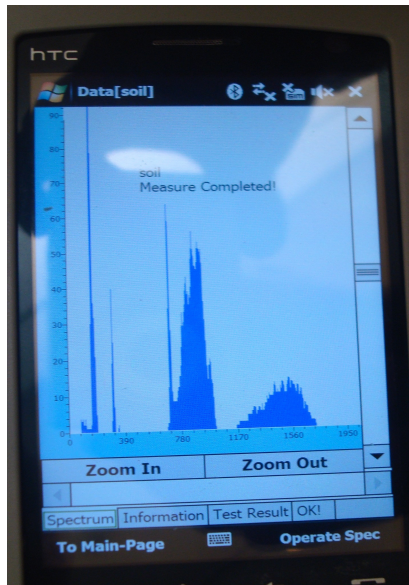


824

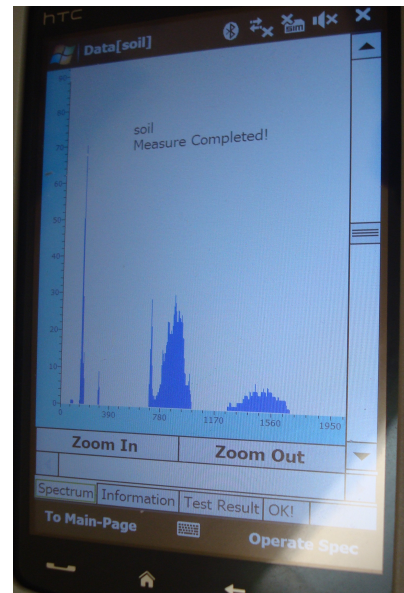


825

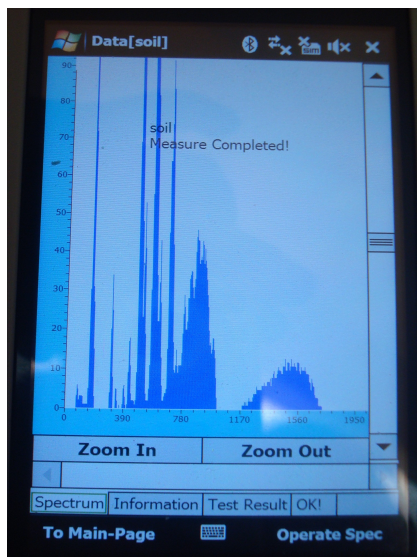
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"



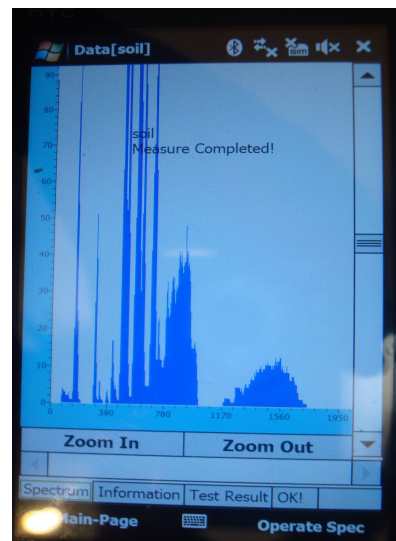
827



828

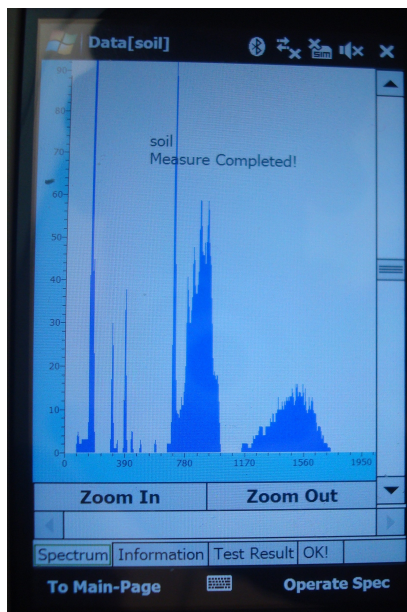


829

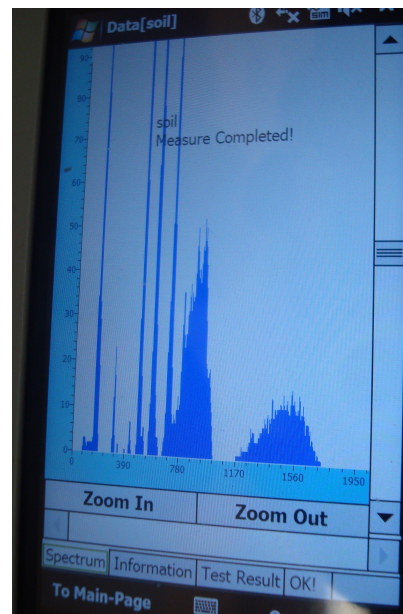


830

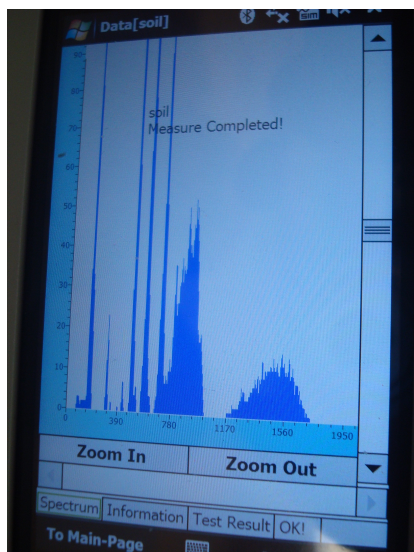
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"



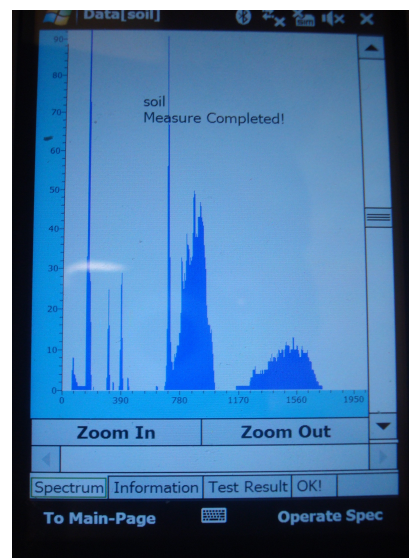
831



832

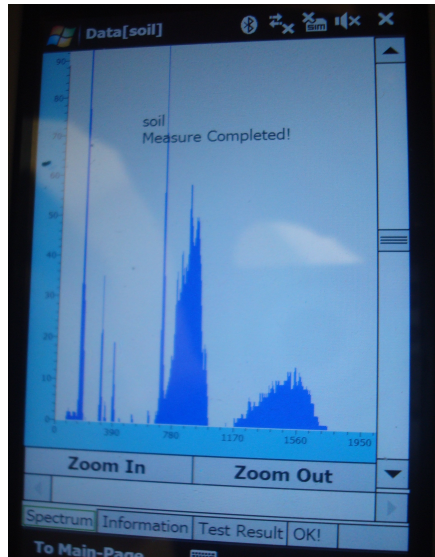


833

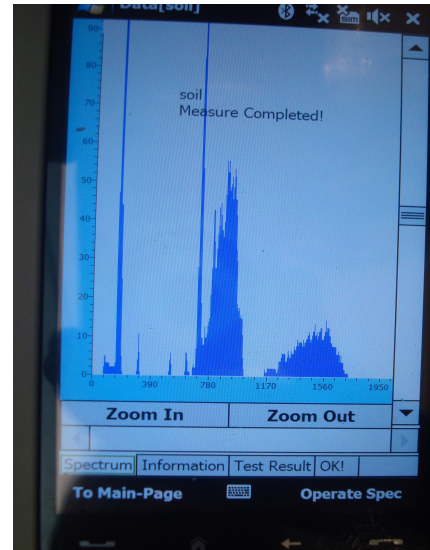


834

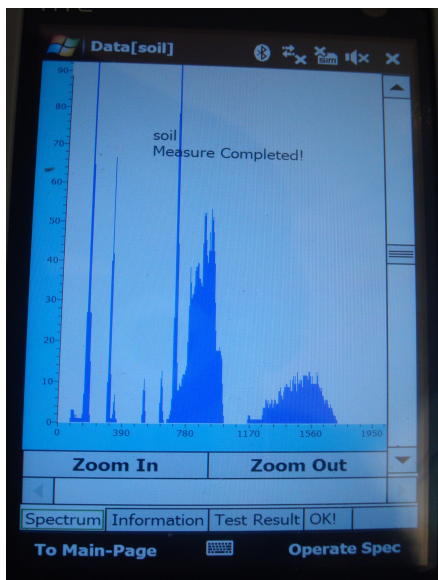
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"



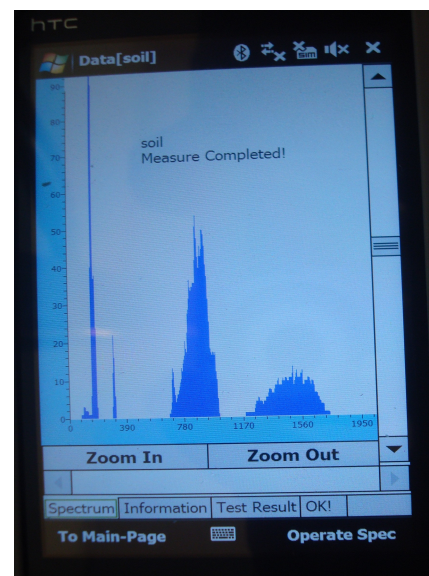
835



836



837

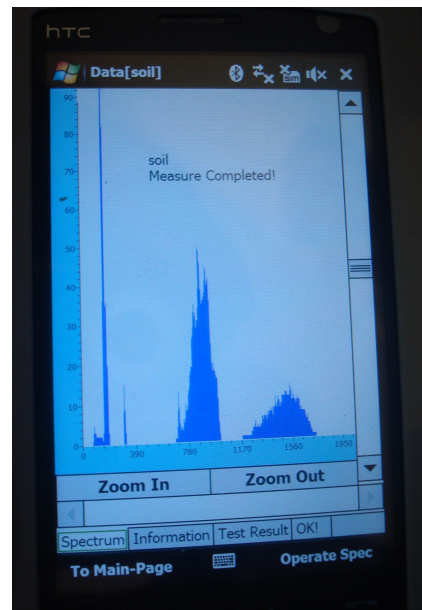


838

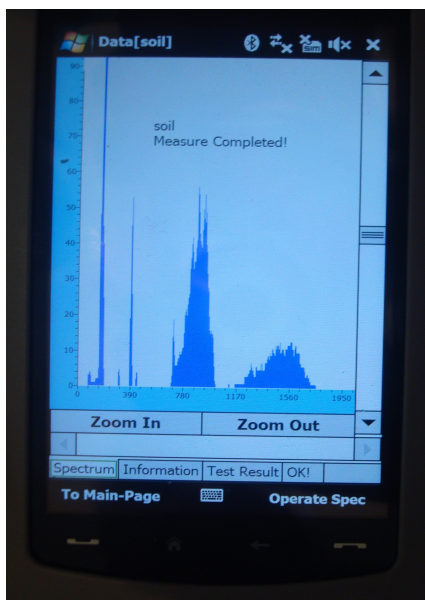
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"



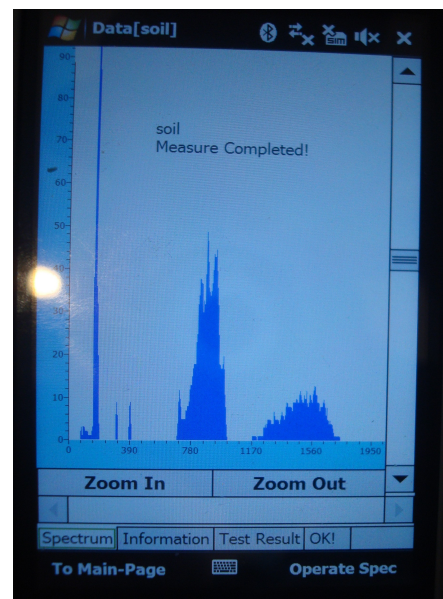
839



840

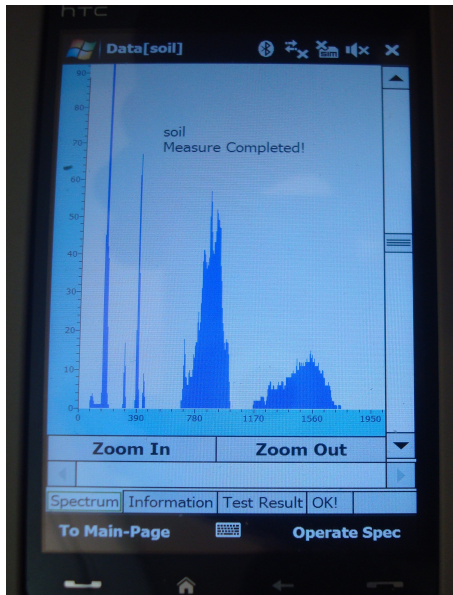


841

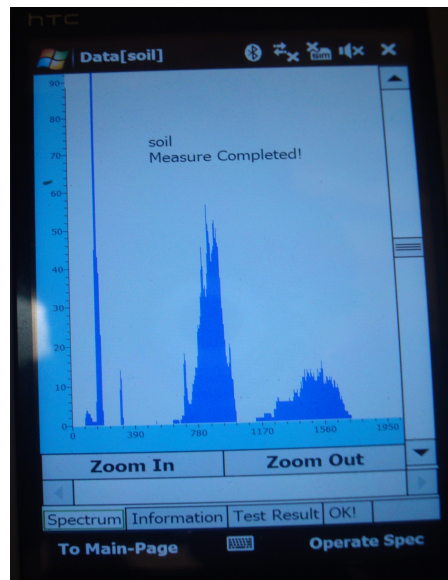


842

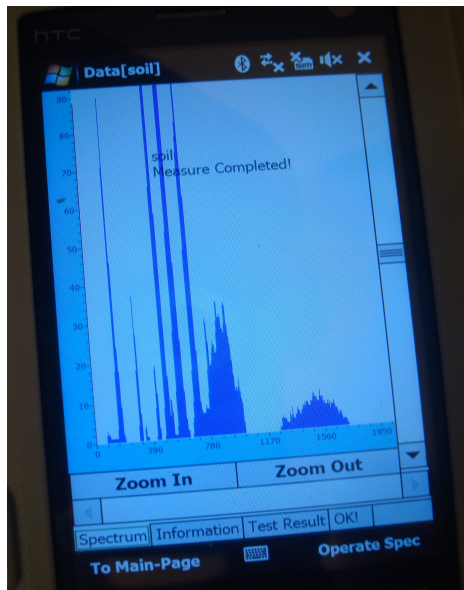
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"



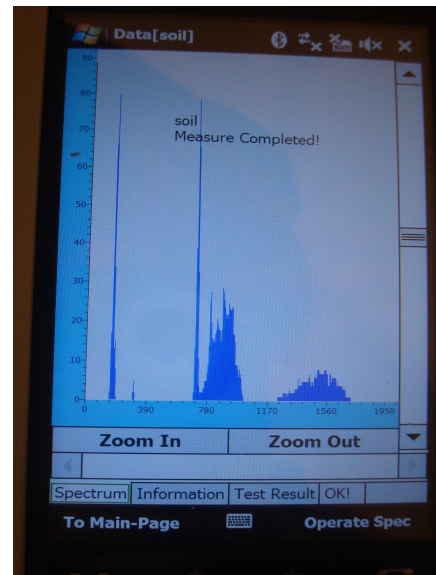
843



844

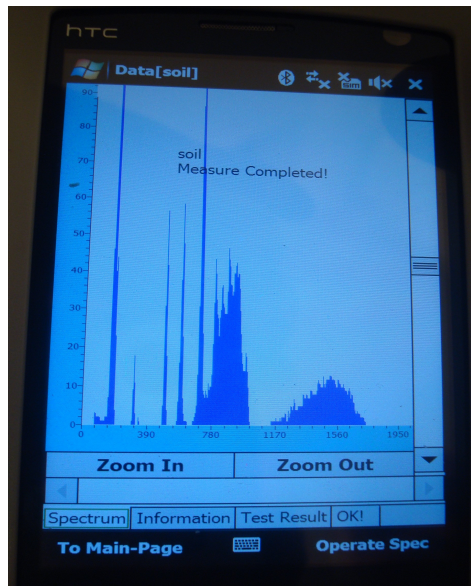


846



847

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"



848



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

**Βάση δεδομένων φασμάτων χρωστικών Raman του UCL-Clark**

**Table of Black Pigments**

Name	Composition	Band Wavenumbers <sup>a</sup> / cm <sup>-1</sup> and Relative Intensities <sup>b</sup>	Excitation Wavelength & Power	Notes and Date <sup>c</sup>
<a href="#">ivory black</a>	carbon	961m (=ν <sub>1</sub> (a <sub>1</sub> ) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ); ~ 1325vs(br); ~ 1580vs(br)	632.8 nm 6 mW	Antiquity. Also contains calcium phosphate
<a href="#">lamp black</a>	carbon	~ 1325vs(br); ~ 1580vs(br)	632.8 nm 6 mW	Antiquity

<sup>a</sup> Approximate centres of broad bands in the laser fluorescence spectrum.

<sup>b</sup> s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, br = broad.

<sup>c</sup> The pigment is either specified to be a mineral or the date of its first manufacture is listed.

**Table of Blue Pigments**

Name	Composition	Band Wavenumbers <sup>a</sup> / cm <sup>-1</sup> and Relative Intensities <sup>b</sup>	Excitation Wavelength and Power	Notes, Raman Literature References and Date <sup>c</sup>
<a href="#">azurite</a>	basic copper(II) carbonate 2CuCO <sub>3</sub> .Cu  (OH) <sub>2</sub>	145w; 180w; 250m; 284w; 335w; 403vs; 545w; 746w(sh); 767m; 839m; 940w; 1098m; 1432m; 1459w;	514.5 nm 2 mW	Mineral

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

		1580m; 1623vw		
<a href="#">cerulean blue</a>	cobalt(II) stannate $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	495m(sh); 532s; 674vs	514.5 nm 4 mW	1821
<a href="#">cobalt blue</a>	cobalt(II)-doped alumina glass, $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	203vs; 512vs	514.5 nm 4 mW	1775
<a href="#">Egyptian blue</a>	calcium copper(II) silicate, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	114m; 137m; 200w; 230w; 358m; 377m; 430vs; 475m(sh); 571w; 597vw; 762w; 789w; 992w; 1012w; 1040w; 1086s	514.5 nm 4 mW	3000 BC. Also known as Cuprorivaite
<a href="#">lazurite</a>	$\text{S}_3^-$ & $\text{S}_2^-$ in a sodium aluminosilicate matrix $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$	258w; 548vs; 822w; 1096m	514.5 nm 4 mW	Mineral (lapis lazuli). <a href="#">1,2,3,4</a> Synthetic c.1828 = ultramarine
<a href="#">posnjakite</a>	basic copper(II) sulfate $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	135vw; 208vw; 278vw; 327vw; 467w; 612w; 983vs; 1092vw; 1139vw	632.8 nm 3 mW	Mineral
<a href="#">Prussian blue</a>	iron(III) hexacyanoferrate	282vw; 538vw; 2102m; 2154vs	514.5 nm 2 mW	1704. Earliest synthetic

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

	(II) Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> ·14- 16H <sub>2</sub> O			modern
<a href="#">smalt</a>	cobalt(II) silicate CoO.nSiO <sub>2</sub>	462vs; 917m	514.5 nm 2 mW	~1500

<sup>a</sup> ± 1 cm<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, br = broad.

<sup>c</sup> The pigment is either specified to be a mineral or the date of its first manufacture is listed.

**Table of Green Pigments**

Name	Composition	Band Wavenumbers / cm <sup>-1</sup> and Relative Intensities <sup>b</sup>	Excitation Wavelength and Power	Notes, Raman Literature References and Date <sup>c</sup>
<a href="#">atacamite</a>	basic copper(II) chloride, CuCl <sub>2</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub>	122m; 149m; 360w; 513vs; 821m; 846s; 911s; 974s	514.5 nm 4 mW	Mineral
<a href="#">chromium oxide</a>	Chromium(II) oxide, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	221vw; 308w; 349w; 552vs; 611w	514.5 nm 4 mW	Early 1800s <a href="#">5</a>
<a href="#">cobalt green</a>	cobalt(II) zincate CoO.nZnO	328m(br); 434vs; 471m(sh); 555s(br)	514.5 nm 4 mW	1780
<a href="#">emerald green</a>	copper(II) ethanoate	122w; 154vs; 175vs;	514.5 nm 0.5 mW	1814

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

	tri-copper(II) arsenite $\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2] \cdot$ $3\text{Cu}[\text{AsO}_2]_2$	217vs; 243vs; 242vs; 294m; 325m; 371m; 429m; 492m; 539m; 637vw; 685w; 760w; 835w; 951m; 1355vw; 1441m; 1558m; 2926s		
<a href="#"><u>malachite</u></a>	basic copper(II) carbonate $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{O}$ $\text{H})_2$	155s; 178s; 217m; 268m; 354m; 433vs; 509m; 553s; 558w; 757vw; 1051m; 1085m; 1492vs	514.5 nm 1 mW	Mineral <a href="#"><u>6</u></a>
<a href="#"><u>Scheele's green</u></a>	copper(II) arsenite $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	136s; 201m(br); 236w; 275m; 370vs; 445w; 495m; 537vw; 657vw; 780s	514.5 nm 2 mW	1778
<a href="#"><u>terre- verte</u></a>	Variations on $\text{K}[(\text{Al}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}})$ $(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}})]$ , $(\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	145vs; 399w; 510w; 636m; 685m; 820vw; 1007m; 1084m	514.5 nm 1 mW	Mineral. The Raman spectra of other green earths may differ from that illustrated here
<a href="#"><u>verdigris ( 'raw' )</u></a>	copper(II) ethanoate $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}$ $)_2$	126m; 180m; 233m; 322vs; 703m; 949s; 1360w; 1417w; 1441w; 2943m; 2990w; 3027w	514.5 nm 1 mW	Synthetic (BC)
<a href="#"><u>verdigris (no. 1)</u></a>	basic hydrated copper(II)	139vw; 181w; 231w; 328w; 392w; 512w;	514.5 nm	Synthetic (BC)

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

	ethanoate [Cu(CH <sub>3</sub> CO O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·Cu(OH ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	618w; 680w; 939s; 1351w; 1417m; 1441m; 1552w(br); 2937vs; 2988m; 3026w	1 mW	
<a href="#">verdigris (no. 2)</a>	basic copper(II) ethanoate Cu(CH <sub>3</sub> COO ) <sub>2</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	193s; 271vw; 321w; 371w; 526m; 619vw; 676w; 939s; 1351w; 1424m; 1524w; 2939vs; 3192m; 3476s; 3573s	514.5 nm 1 mW	Synthetic (BC)
<a href="#">viridian</a>	chromium(III ) oxide Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	266w; 487vs; 552m; 585vw	514.5 nm 4 mW	1838 (?1850)

<sup>a</sup> ± 1 cm<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, br = broad.

<sup>c</sup> The pigment is either specified to be a mineral or the date of its first manufacture is listed.

**Table of Orange Pigments**

<b>Name</b>	<b>Composition</b>	<b>Band Wavenumbers<sup>a</sup> / cm<sup>-1</sup> and Relative Intensities<sup>b</sup></b>	<b>Excitation Wavelength and Power</b>	<b>Notes and Date<sup>c</sup></b>
<a href="#">Mars orange</a>	Synthetic iron(III) oxide, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	224vs; 291vs; 407m; 494w; 608m	632.8 nm 3 mW	Middle 19 <sup>th</sup> C

<sup>a</sup> ± 1 cm<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, br = broad.

<sup>c</sup> The pigment is either specified to be a mineral or the date of its first manufacture is listed.

**Table of Red Pigments**

Name	Composition	Band Wavenumbers <sup>a</sup> / cm <sup>-1</sup> and Relative Intensities <sup>b</sup>	Excitation Wavelength and Power	Notes, Raman Literature References and Date <sup>c</sup>
<a href="#">litharge</a>	tetragonal lead(II) oxide, PbO	145vs; 285vw; 336w	632.8 nm 6 mW	Antiquity, <i>cf.</i> the yellow pigment massicot <a href="#">7</a>
<a href="#">Mars red</a>	synthetic iron(III) oxide, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	224vs; 291vs; 407m; 494w; 610m; 660w(sh)	632.8 nm 3 mW	Middle 19 <sup>th</sup> C
<a href="#">purpurin</a>	1,2,4-trihydroxy-anthraquinone C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	953m; 1019w; 1049m; 1091w; 1138w; 1160vw; 1229vs; 1312s; 1334s(sh); 1394s; 1452vs	632.8 nm 1.5 mW	Chromophore, with alizarin, in madder (3000 BC)
<a href="#">realgar</a>	arsenic(II) sulfide, As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	142w; 164w; 171w; 182vs; 192s; 220s; 233m; 327vw; 342m; 354s; 367w; 375w	632.8 nm 0.6 mW	Mineral. <a href="#">8,9,10</a> Undergoes a light induced transformation to the yellow compound pararealgar
<a href="#">red earths / red ochre</a>	iron(III) oxide chromophore (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + clay + silica)	220vs; 286vs; 402m; 491w; 601w	632.8 nm 3 mW	Mineral
<a href="#">red lead</a>	dilead(II) lead(IV) oxide:	122vs; 149m; 223w; 313w; 340vw; 390w; 480vw; 548vs	632.8 nm 3 mW	Antiquity <a href="#">7</a>

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

	$Pb_3O_4$			
<a href="#">vermilion</a>	mercury(II) sulfide, HgS	252vs; 282w(sh); 343m	632.8 nm 6 mW	Mineral <a href="#">11,12</a> (cinnabar) and synthetic (8 <sup>th</sup> C). May undergo a light induced transformation to black HgS

<sup>a</sup>  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>b</sup> s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, br = broad.

<sup>c</sup> The pigment is either specified to be a mineral or the date of its first manufacture is listed.

**Table of White Pigments**

Name	Composition	Band Wavenumbers <sup>a</sup> / $\text{cm}^{-1}$ , and Relative Intensities <sup>b</sup>	Excitation Wavelength and Power	Notes, Raman Literature References and Date <sup>c</sup>
<a href="#">barium white</a>	barium sulfate, $BaSO_4$	453m; 461w(sh); 616w; 647w; 988vs	514.5 nm 4 mW	Mineral <a href="#">13</a> (barytes)
<a href="#">bone white</a>	calcium phosphate, $Ca_3(PO_4)_2$	431w; 590w; 961vs; 1046w; 1071vw	514.5 nm 4 mW	Antiquity
<a href="#">chalk (calcite)</a>	calcium carbonate, $CaCO_3$	157vw; 282vw; 1088vs	514.5 nm 4 mW	Antiquity <a href="#">14,15</a>
<a href="#">gypsum</a>	calcium sulfate dihydrate	181w; 414m; 493w; 619vw; 670vw;	514.5 nm	Mineral <a href="#">16</a>

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1007vs; 1132m	4 mW	
<a href="#">lithopone</a>	zinc sulfide and barium sulfate, $\text{ZnS}$ and $\text{BaSO}_4$	216w; 276vw; 342m; 453m; 461w(sh); 616w; 647w; 988vs	514.5 nm 4 mW	1874
<a href="#">lead white</a>	basic lead(II) carbonate $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	667vw; 665vw; 687vw; 829vw; 1050vs	514.5 nm 4 mW	Rare mineral (hydrocerussite). Synthesized in antiquity (pre-500 BC) <a href="#">7</a>
<a href="#">zinc white</a>	zinc oxide, $\text{ZnO}$	331w; 383w; 438vs	514.5 nm 4 mW	1834

<sup>a</sup>  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>b</sup> s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, br = broad.

<sup>c</sup> The pigment is either specified to be a mineral or the date of its first manufacture is listed.

**Table of Yellow Pigments**

Name	Composition	Band Wavenumbers <sup>a</sup> / $\text{cm}^{-1}$ , and Relative Intensities <sup>b</sup>	Excitation Wavelength and Power	Notes, Raman Literature References and Date <sup>c</sup>
<a href="#">barium yellow</a>	barium chromate $\text{BaCrO}_4$	352m; 355m(sh); 403w; 427vw; 863vs; 901m	514.5 nm 4 mW	Early 19 <sup>th</sup> C
<a href="#">berberine</a>	$[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_1\text{O}_4]$ + plus sulfate or	1203m; 1235w; 1276m; 1342w; 1361w; 1397vs;	632.8 nm 3 mW	Antiquity. Principal chromophore



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

	chloride anion	1424w; 1449m; 1501s; 1518vs; 1568w; 1626s		of the <i>huangbo</i> and <i>kihada</i> dyes
<a href="#">cadmium yellow</a>	cadmium sulfide, CdS	304vs; 609s	514.5 nm 4 mW	Mineral (greenockite) and synthetic c. 1845
<a href="#">chrome yellow</a>	lead(II) chromate $PbCrO_4$	338w; 360s; 372m; 403w; 841vs	632.8 nm 6 mW	Rare mineral crocoite. Synthetic, 1809
<a href="#">chrome yellow deep</a>	lead(II) chromate $PbCrO_4 \cdot PbO$	336w; 358s; 374m; 401w; 838vs	632.8 nm 6 mW	Synthetic, 1809
<a href="#">chrome yellow-orange</a>	lead(II) chromate $PbCrO_4 \cdot PbO$	149m; 346w(br);828vs	632.8 nm 6 mW	Synthetic, 1809
<a href="#">cobalt yellow</a>	potassium cobalt nitrite $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot xH_2O$	179m; 274s; 304vs; 821vs; 836m; 1257w; 1326vs; 1398w	632.8 nm 6 mW	1861. Also known as Aureolin
<a href="#">gamboge</a>	gambogic acids, $C_{38}H_{44}O_8$ and $C_{29}H_{36}O_6$	1215w; 1246.0m; 1265w; 1330w; 1433m; 1592s; 1633m	632.8 nm 3 mW	Before 1640, gum-resin
<a href="#">Indian yellow</a>	magnesium salt of euxanthic acid $MgC_{19}H_{16}O_1$	484w; 610w; 631w; 697w; 772vw; 811w; 877vw; 1009vw; 1047w; 1097w; 1127s; 1178m;	632.8 nm 1.5 mW	15 <sup>th</sup> century. Extracted from the urine of cattle fed on

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

	$1.5\text{H}_2\text{O}$	1218m; 1266vw; 1345s; 1414w; 1476s; 1503s; 1599vs		mango leaves
<a href="#">lead tin yellow type I</a>	lead(II) stannate $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$	129vs; 196s; 275w(br); 291w; 303w; 379w; 457m; 525w	514.5 nm 4 mW	Antiquity? <a href="#">17</a>
<a href="#">lead tin yellow type II</a>	silicon substituted lead(II) stannate, $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$	138vs; 324m(br)	514.5 nm 4 mW	Antiquity? Spectrum shown is of $\text{PbSn}_{0.76}\text{Si}_{0.24}\text{O}_3$ <a href="#">17</a>
<a href="#">Mars yellow</a>	synthetic iron(III) hydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	245w; 299m; 387s; 480w; 549w;	632.8 nm 1.5 mW	Middle 19 <sup>th</sup> C
<a href="#">massicot</a>	orthorhombic lead(II) oxide, $\text{PbO}$	143vs; 289s; 385w	632.8 nm 6 mW	Antiquity, <i>cf.</i> the red pigment litharge <a href="#">7</a>
<a href="#">Naples yellow</a>	lead(II) antimonate $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	140vs; 329m(br); 448w(br)	632.8 nm 4 mW	Synthetic (Egypt, 1570-1293 BC)
<a href="#">orpiment</a>	arsenic(III) sulfide, $\text{As}_2\text{S}_3$	136w; 154s; 181vw; 202w; 220vw; 230vw; 292m; 309s; 353vs; 381w	632.8 nm 6 mW	Mineral <a href="#">9,10,18</a>
<a href="#">pararealgar</a>	arsenic(II) sulfide,	141w; 152w; 157vw; 171w; 174w; 190w; 195w; 202w; 222vw;	632.8 nm 1.5 mW	Light induced transformation product of

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	229vs; 235s; 273w; 319w; 332m; 344m		realgar <a href="#">9,10</a>
<a href="#">saffron</a>	crocetin, carotenoid dicarboxylic acid, C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	1165m; 1210w; 1282vw; 1536vs	514.5 nm 1 mW	Antiquity. Crocus flower stigma
<a href="#">strontium yellow</a>	strontium chromate SrCrO <sub>4</sub>	339w; 348w; 374w; 431vw; 865vs; 893vs; 916m; 930w	514.5 nm 4 mW	Early 1800s
<a href="#">yellow ochre</a>	goethite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O ) + clay + silica	240w(sh); 246w; 300m; 387s; 416m; 482w; 551w; 1008s	632.8 nm 1.5 mW	Mineral
<a href="#">zinc yellow</a>	zinc chromate ZnCrO <sub>4</sub>	343m; 357w(sh); 370w(sh); 409w; 772w; 872vs; 892m; 941m	632.8 nm 6 mW	1809 (commercial production, 1850)

<sup>a</sup> ± 1 cm<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, br = broad.

<sup>c</sup> The pigment is either specified to be a mineral or the date of its first manufacture is listed.

**Pigments with no detectable Raman signal using either 514.5 or 632.8nm  
excitation**

Colour	Name	Composition	Notes and Date <sup>a</sup>
black	magnetite	iron(II) di- iron(III) oxide, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mineral. Transforms rapidly to Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in the laser beam

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ"

	Mars black	synthetic iron(II) di-iron(III) oxide, $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Middle 19 <sup>th</sup> C. Transforms rapidly to $\text{Fe}_2\text{O}_3$ in the laser beam
blue	indigo	indigotin, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Plant leaf (BC)
brown	van Dyck brown	humic acids, allomelanins	Lignite containing iron (16 <sup>th</sup> C?)
purple	Tyrian purple	6,6'-dibromo- indigotin $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$	Marine mollusc (1400 BC)
red	carmine	carminic acid, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ , kermesic acid, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$	Scale insect, cochineal (Aztec) Scale insect, kermes (antiquity)
	alizarin	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$	Secondary component (after purpurin) of the madder root dye (3000 BC)
yellow	quercitron		Flavonoid dye from the <i>Quercus oak</i> <i>bark</i>

<sup>a</sup> The pigment is either specified to be a mineral or the estimated date of its first use is listed.