



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ–ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ–ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Ορυκτά – αποχρώσεις, μέθοδοι προσδιορισμού.

Ένα παράδειγμα από ταφική ανασκαφή



Μανώλης Ιωαννίδης, 4730

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επιβλέπων
Ν. Καντηράνης
Λέκτορας Α.Π.Θ.

Θεσσαλονίκη 2013

Α΄ ΜΕΡΟΣ: Θεωρητικό

1. Χρωστικές ουσίες.....	2
1.1. Τι είναι οι χρωστικές ουσίες και πως κατηγοριοποιούνται.....	2
1.2. Ιδιότητες χρωστικών.....	3
1.3. Η χρησιμοποίηση των χρωστικών στη ζωγραφική.....	4
1.4. Κατηγορίες χρωμάτων.....	5
1.4.1. Ανόργανες χρωστικές ουσίες.....	5
1.4.1.1. Λευκά χρώματα.....	5
1.4.1.2. Κόκκινα χρώματα.....	7
1.4.1.3. Κίτρινα χρώματα.....	11
1.4.1.4. Μπλε χρώματα.....	13
1.4.1.5. Πράσινα χρώματα.....	15
1.4.2. Οργανικές χρωστικές ουσίες.....	17
1.4.2.1. Μαύρα χρώματα.....	17
1.4.2.2. Λευκά χρώματα.....	19
1.4.2.3. Κόκκινα χρώματα.....	19
1.4.3. Τεχνητές χρωστικές ουσίες.....	20
1.4.3.1. Μπλε χρώματα.....	20
1.4.3.2. Λευκά χρώματα.....	22
1.4.3.3. Κόκκινα χρώματα.....	23
2. Τύποι τοιχογραφίας.....	24
2.1. Εισαγωγή.....	24
2.2. Τεχνική της νωπογραφίας.....	24
2.3. Τεχνική της ξηρογραφίας.....	28

Β΄ ΜΕΡΟΣ: Πειραματικό-Ένα παράδειγμα από ταφική ανασκαφή

3. Ιστορικά στοιχεία ανασκαφής.....	31
4. Υλικά και μέθοδοι έρευνας.....	33
4.1. Δειγματοληψία.....	33
4.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD).....	34
5. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	35
6. Συμπεράσματα.....	41

Α΄ ΜΕΡΟΣ: Θεωρητικό

1. Χρωστικές ουσίες

1.1. Τι είναι οι χρωστικές ουσίες και πως κατηγοριοποιούνται

Οι χρωστικές ουσίες είναι στερεές χρωμοφόρες ουσίες υπό μορφή λεπτότατης σκόνης οι οποίες δεν παρουσιάζουν χημική συνάφεια με τα υπόλοιπα συστατικά του χρωματικού στρώματος, το διαλυτικό μέσο και το συνδετικό μέσο, αφού δεν διαθέτουν συγκολλητικές ιδιότητες και παραμένουν αδιάλυτες μέσα στον υγρό φορέα. Σε αντίθεση με τις χρωστικές, οι βαφές διαλύονται πλήρως με το μέσο χρήσης τους. Για να επιτευχθεί η χρησιμοποίηση των χρωστικών στην ζωγραφική απαιτείται η ανάμιξη τους με κάποιο διαλύτη ο οποίος χρησιμοποιείται ως βάση για την δημιουργία του χρώματος.

Ανάλογα με την προέλευση τους οι χρωστικές ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, στις φυσικές και τις τεχνητές, ενώ γίνεται και μια άλλη κατηγοριοποίηση τους σε οργανικές και ανόργανες ανάλογα με την φύση τους. Οι ανόργανες χρωστικές προέρχονται από φυσικούς λίθους και γαίες, ενώ οι οργανικές έχουν φυτική ή ζωική προέλευση. Οι τεχνητές χρωστικές δεν υπάρχουν στην φύση αλλά παρασκευάζονται, από πολύ παλιά, από τον άνθρωπο μέσω μιας ιδιαίτερα δύσκολης διαδικασίας. Το μπλε της Αιγύπτου είναι η πρώτη τεχνητή χρωστική και παρασκευάστηκε στην αρχαία Αίγυπτο από την 3^η χιλιετία π.Χ.

Όπως αναφέρθηκε οι χρωστικές είναι ουσίες σε μορφή λεπτότατης σκόνης, στην φύση όμως μόνο οι έγχρωμες γαίες και οι ώχρες βρίσκονται σε μορφή σκόνης και παραλαμβάνονται σε αρκετά καθαρή κατάσταση, έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς ιδιαίτερη επεξεργασία. Για να χρησιμοποιηθούν ως χρωστικές κάποια ορυκτά απαιτείται η διαδικασία της λειοτρίβησης μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος των κόκκων και να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες προσμίξεις που έχει το πέτρωμα. Πολύ λίγες χρωστικές, όπως το μπλε και το πράσινο του σμαραγδιού, είναι σύμπλοκα άλατα, ενώ ο άνθρακας σε μορφή φυτικού ή ζωικού κάρβουνου, ο χρυσός και ο άργυρος είναι τα μόνα στοιχεία που χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή.

1.2. Ιδιότητες χρωστικών

Όπως θα δούμε και πιο κάτω στις τεχνικές τοιχογραφίας το αποτέλεσμα ενός ζωγραφικού έργου (τοιχογραφίας) απαιτεί πολύ ιδιαίτερες συνθήκες ώστε να είναι επιτυχημένο και σε αυτό συμβάλουν κυρίως η ικανότητα του ζωγράφου και η χρησιμοποίηση των κατάλληλων χρωστικών με τις απαιτούμενες κάθε φορά ιδιότητες. Έτσι οι παρακάτω ιδιότητες είναι αναγκαίο να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή των χρωστικών ουσιών για ένα έργο.

α) Να είναι **χημικά σταθερή και αδρανής** ως προς τα άλλα υλικά που αποτελούν τα στρώματα του ζωγραφικού έργου, να αντέχει στην επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών και η χημική της σύσταση να παραμένει αμετάβλητη, χωρίς να χάνεται η χρωματική της ιδιότητα. Επειδή όμως είναι λίγες οι χρωστικές που κατέχουν αυτά τα χαρακτηριστικά, αυτές χρησιμοποιούνται σε μίγματα με οργανικούς φορείς που δημιουργούν γύρω από κάθε κόκκο της χρωστικής ένα προστατευτικό περίβλημα που περιρίζει την επαφή της με άλλες χρωστικές.

β) Το **χρώμα** το οποίο αποδίδουν και το οποίο εξαρτάται από την **ικανότητα χρωματισμού** και την **ικανότητα επικάλυψης** μιας χρωστικής. Η ικανότητα χρωματισμού είναι η ικανότητα μιας χρωμοφόρας ουσίας να μεταδίδει το χρώμα της σε άλλα υλικά και η ικανότητα επικάλυψης σχετίζεται με το ελάχιστο πάχος του στρώματος της χρωμοφόρου ουσίας το οποίο απαιτείται για την πλήρη επικάλυψη όλων των στοιχείων του υποκείμενου υποστρώματος.

γ) Το **μέγεθος** και το **σχήμα** των κόκκων της χρωστικής επηρεάζουν την ομοιομορφία και επομένως την ευκολία επίστρωσης του χρωματικού στρώματος. Μπορούν να σχηματιστούν ανάλογα λείες ή τραχείες επιφάνειες, αλλά και να προκαλέσουν χρωματικές αποχρώσεις. Το μέγεθος των σωματιδίων μιας χρωστικής καθορίζει και το μέγεθος της ανάκλασης του προσπίπτοντος φωτός, έτσι πολύ μικρά σωματίδια κάνουν το επίστρωμα διαφανές, ενώ όταν είναι πολύ μεγάλα δημιουργείται πρόβλημα ομαλότητας στην επιφάνεια. Το σχήμα των σωματιδίων επηρεάζει την απόχρωση και την χρωστική δύναμη των τελικών προϊόντων, παρουσιάζεται μεγαλύτερη χρωστική ικανότητα σε μορφή μικρών κρυστάλλων παρά σε μεγαλύτερους.

δ) **Δείκτης διάθλασης.** Ο δείκτης διάθλασης είναι η ιδιότητα εκείνη η οποία καθορίζει το πόσο διαπερατή στο φως είναι μια χρωστική, δηλαδή την ποσότητα φωτός που ανακλάτε ή προσροφάτε, άρα κατά επέκταση ο δείκτης διάθλασης καθορίζει την αδιαφάνεια του χρωματικού στρώματος. Μεγάλη τιμή του δείκτη διάθλασης εξασφαλίζει υψηλό βαθμό καλυπτικής ικανότητας, απαιτείται όμως η χρωστική να έχει αρκετά μεγάλο δείκτη διάθλασης σε σύγκριση με το διαλυτικό μέσο, έτσι ώστε να μειώνεται το ελάχιστο πάχος χρωματικού στρώματος για την επιθυμητή αδιαφάνεια. Όσο μειώνεται η διαφορά μεταξύ δείκτη διάθλασης χρωστικής και διαλύτη, τόσο μικραίνει και ο βαθμός διάχυσης του προσπίπτοντος φωτός άρα μειώνεται η καλυπτική ικανότητα του χρωματικού στρώματος, ενώ εάν ο δείκτης διάθλασης είναι ο ίδιος, για χρωστική και διαλύτη, τότε χάνεται η αδιαφάνεια και το υπόστρωμα διακρίνεται αφού θα ανακλάται το προσπίπτον φως στην οριακή επιφάνεια της χρωστικής – συνδετικού μέσου.

ε) Το **ειδικό βάρος** της χρωστικής είναι μια ιδιότητα η οποία εκφράζεται από τον λόγο του βάρους της χρωστικής σε γραμμάρια (g) προς τον καθαρό όγκο των σωματιδίων της σε κυβικά εκατοστά (cm^3). Το ειδικό βάρος επηρεάζει την ομογένεια των χρωματικών στρωμάτων, γι' αυτό κατά την δημιουργία του χρωματικού στρώματος ελέγχεται το ειδικό βάρος των χρωστικών που θα χρησιμοποιηθούν. Σε περίπτωση χρήσης μίγματος ελαφρών και βαρέων χρωστικών και σε συνδυασμό με ένα χρωματικό στρώμα μεγάλου πάχους και επιφάνειας εφαρμογής, μπορεί να επέλθει διαχωρισμός των συστατικών.

στ) **Ικανότητα προσρόφησης οργανικού μέσου ή Oil absorption.** Η ικανότητα αυτή εκφράζεται ως το ποσό του οργανικού μέσου (λινέλαιο), που απαιτείται ανά 100g χρωστικής, ώστε αυτή να μετατραπεί σε μια πολτώδη και εύπλαστη μάζα και ονομάζεται ελαιοαπορροφητικότητα ή απορρόφηση ελαίου.

1.3. Η χρησιμοποίηση των χρωστικών στην ζωγραφική

Ο άνθρωπος από την αρχαιότητα είχε την τάση να εκφράζει μέσα από τις τοιχογραφίες σκηνές από την καθημερινότητα του και οι χρωστικές ήταν το βασικό του "εργαλείο". Αρχικά στηριζόταν μόνο στις φυσικές πηγές, κυρίως φυτικές και ορυκτές, ενώ στην συνέχεια προχώρησε στην παραγωγή των σύνθετων χρωστικών.

Η επιλογή των χρωστικών που θα χρησιμοποιηθούν σε μια τοιχογραφία εκτός από τις ιδιότητές τους καθορίζεται και από άλλους παράγοντες. Αρχικά, σημαντικό ρόλο έπαιζε, στην αρχαιότητα κυρίως, η διαθεσιμότητα των χρωστικών αφού δεν ήταν τόσο εύκολη η μεταφορά χρωστικών από μια γεωγραφική περιοχή σε άλλη. Επίσης, υποκειμενικοί αισθητικοί παράγοντες καθόριζαν την επιλογή των χρωστικών, δηλαδή ο ζωγράφος επέλεγε τις χρωστικές ανάλογα με τα χρώματα που ήθελε να χρησιμοποιήσει, αλλά και τις αποχρώσεις που ήθελε να επιτύχει. Ανάλογα με την τεχνική που θα χρησιμοποιούνταν υπήρχαν διάφοροι περιορισμοί στην χρήση, π.χ. η καυστική επενέργεια του ασβέστη, ο οποίος χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα στις τοιχογραφίες, αποκλείει τη χρήση της πλειονότητας των χρωμάτων φυτικής προέλευσης. Στην περίπτωση όπου η επιφάνεια των τοίχων είναι ελεύθερα εκτεθειμένη στα στοιχεία της ατμόσφαιρας, τότε δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν χρωστικές ευαίσθητες στο φως και στον αέρα. Χρωστικές όπως η *Κιννάβαρι* πολλές φορές δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν, κυρίως σε έργα μεγάλης κλίμακας, λόγω του υψηλού κόστους, ενώ αντίθετα η παρουσία τους σε κάποια έργα είναι συμβολική, καθώς επιδεικνύει πολυτέλεια.

1.4. Κατηγορίες χρωμάτων

1.4.1. Ανόργανες χρωστικές ουσίες

Οι ανόργανες χρωστικές αποτελούν την πλειοψηφία των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχαιότητα, είναι αδιάλυτες στο νερό και χρησιμοποιούνται σε μορφή σκόνης, που προκύπτει από την κονιορτοποίηση φυσικών λίθων και γαιών.

1.4.1.1. Λευκά χρώματα

Ασβεστίτης

Ο ασβεστίτης (Εικ. 1) αποτελεί κύριο συστατικό των ασβεστόλιθων και των μαρμάρων, είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα ορυκτά στο στερεό φλοιό της γης καταλαμβάνοντας περίπου το 4% και αποτελείται από καθαρό ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3). Το ανθρακικό ασβέστιο είναι διάσπαρτα κατανεμημένο στην επιφάνεια της γης και σχηματίζεται σε διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα που συνδέονται κυρίως

με λιμναίες και θαλάσσιες λεκάνες. Μακροσκοπικά ο ασβεστίτης είναι λευκός ή άχρωμος, ενώ συχνά εμφανίζεται και σε κοκκώδη συσσωματώματα. Χαρακτηριστικός είναι ο αναβρασμός του όταν έρθει σε επαφή με αραιά οξέα. Κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα και έχει δείκτη διάθλασης $n_{\omega} = 1,658$, $n_{\epsilon} = 1,486$ και διπλοθλαστικότητα $\delta = 0,172$. Λόγο του χαμηλού δείκτη διάθλασης παρουσιάζει μειωμένη καλυπτική ικανότητα γι' αυτό δεν είναι πολύ συχνή η χρήση του ως αυτούσια λευκή χρωστική, αλλά έχει άλλες πιο κύριες χρήσεις.

Για να χρησιμοποιηθεί ο ασβεστίτης ως χρωστική απαιτείται αρχικά σύνθλιψη και μετατροπή του σε λεπτόκοκκη σκόνη (Εικ. 1), έτσι γίνεται ικανός να χρησιμοποιηθεί ως λευκό χρώμα, αλλά και να αναμειχθεί με άλλες χρωστικές για το άνοιγμα του τόνου τους. Ευρεία είναι και η χρήση του ασβεστίτη στο υπόστρωμα, πάνω στο οποίο τοποθετείται το χρωματικό στρώμα, έτσι η ανίχνευση του ασβεστίτη στα δείγματα των χρωστικών μπορεί να οφείλεται στην παρουσία του στο κονίαμα, στην ανάμιξη του με τις χρωστικές με την μορφή ασβεστόνερου ή στη χρήση του ως χρωστική ουσία.



Εικόνα 1. Ασβεστίτης σε κρυσταλλική μορφή και μορφή σκόνης.

Καολινίτης

Ο καολινίτης είναι ένα ορυκτό της αργίλου με λευκό ή σπανιότερα υποκίτρινο χρώμα (Εικ. 2) και κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα. Πρόκειται για ένα φυσικό άλας του αλουμινίου, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, το οποίο αποτελείται από άργιλο, πυρίτιο οξυγόνο και υδρογόνο. Έχει λεπτόκοκκη υφή, είναι χημικά αδρανές και αντέχει σε υψηλές

θερμοκρασίες, ιδιότητες οι οποίες, σε συνδυασμό με το λευκό του χρώμα, επέτρεπαν την χρησιμοποίηση του ως υπόστρωμα για οργανικές λάκκες, αλλά και σε ανάμιξη με άλλες χρωστικές. Ο καολινίτης είναι προϊόν αλλοίωσης πρωτογενών ορυκτών και απαντάται σε περιορισμένες γεωγραφικές περιοχές. Κοιτάσματα καολινίτη στην Ελλάδα υπάρχουν στην Μήλο, στην Αίγινα, την Κίμωλο κ.ά. Ήταν γνωστός από την αρχαιότητα ως *"μήλια γη"*, όπως αναφέρεται από τον Θεόφραστο, καθώς προερχόταν από την Μήλο, ενώ έκανε και λόγο για τις ιδιότητες της χρωστικής αυτής (*"μετρίως τραχιά, χωρίς λίπος και εύθρυπτη"*). Από πολλούς αρχαίους συγγραφείς χαρακτηρίζεται ως το καλύτερο λευκό και το καταλληλότερο για ζωγραφική και χρησιμοποιήθηκε ως τοπική χρωστική εκεί όπου αφθονούσε ή ήταν εύκολα διαθέσιμη.



Εικόνα 2. Καολινίτης σε μακροσκοπικό δείγμα και μορφή σκόνης

1.4.1.2. Κόκκινα χρώματα

Κόκκινη όχρα

Οι κόκκινες όχρες, γνωστές και ως φυσική γη, είναι ένα μίγμα αργίλου, πυριτικών αλάτων και οξειδίων του σιδήρου (Εικ. 3). Το χρώμα τους οφείλεται κυρίως στα οξείδια του σιδήρου (αιματίτης) και είναι ιζηματογενούς ή ηφαιστειογενούς προέλευσης, καθώς και από προϊόντα αποσάθρωσης ορυκτών του σιδήρου. Ο χρωματικός τόνος και η ικανότητα επικάλυψης της όχρας εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε αιματίτη και από την κοκκομετρία των κύριων συστατικών, η οποία μπορεί να τροποποιηθεί με την θέρμανση.

Η κόκκινη ώχρα είναι από τις πρώιμες χρωστικές που εντοπίστηκαν αφού έχει βρεθεί και στις σπηλιές Αλταμίρας της παλαιολιθικής εποχής. Αναφέρεται από τους αρχαίους συγγραφείς ως "*μίλτος*", ονομασία η οποία χαρακτήριζε όλα τα γαιώδη κόκκινα χρώματα που διαθέτουν χρωστική ιδιότητα. Η *μίλτος* διαχωρίζεται στην *ώχρα*, η οποία περιέχει χαμηλό ποσοστό οξειδίου του σιδήρου και λιγότερο κορεσμένο χρώμα και στην *σιέννα*, όπου έχει υψηλό ποσοστό αιματίτη και σκουρότερο χρώμα. Σημαντική πηγή κόκκινης ώχρας, κατά τον μεσαίωνα, ήταν ο Εύξεινος Πόντος με βασικό τόπο την Σινώπη, στην νότια ακτή της Μαύρης θάλασσας. Η *σινωπική μίλτος* ήταν πλούσια σε σίδηρο, καθώς το χρώμα της ήταν έντονο κόκκινο και αποτελούσε μονοπωλιακό είδος κατά την αρχαία Ελλάδα και την Ρώμη. Εκτός από την φυσική μίλτο υπήρχε και η τεχνητή η οποία παραγόταν με την όπτηση της κίτρινης ώχρας και την μετατροπή του ένυδρου υδροξειδίου του σιδήρου (κυρίως γκαιτίτης) σε άνυδρο τριοξείδιο του σιδήρου. Αυτή η τεχνητή μίλτος χρησιμοποιήθηκε αναμεμειγμένη με γύψο ως υπόστρωμα για να αποδίδονται πιο ζεστοί τόνοι χρωμάτων από τους αρχαίους Αιγυπτίους και τους Κινέζους.

Ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο οποίος είναι η κύρια πηγή για το κόκκινο χρώμα, είναι ένα σιδηρούχο ορυκτό των ιζημάτων και μεταμορφωμένων ιζημάτων. Ως ορυκτό είναι σκληρό, συμπαγές και σχεδόν καθαρό. Κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα και οι κρύσταλλοι του έχουν πλακοειδή, λεπιδοειδή ή ρομβική μορφή, ενώ συχνά σχηματίζει φυλλώδη συσσωματώματα. Έχει δείκτη διάθλασης: $n_\omega=2.78$, $n_e=3.01$ και διπλοθλαστικότητα $\delta=0.23$. Είναι μια πολύ σταθερή ένωση, απρόσβλητη από το φως και τα αλκάλια και δεν αντιδρά με τους διαλύτες αλλά διαλύεται στα οξέα. Το χρώμα του ορυκτού είναι από καστανόμαυρο έως καστανοκόκκινο, ενώ όταν κονιορτοποιηθεί δίνει μια καστανοκόκκινη ή κερασοκόκκινη χροιά από την οποία πήρε και το όνομα του αφού έχει το χρώμα του αίματος.



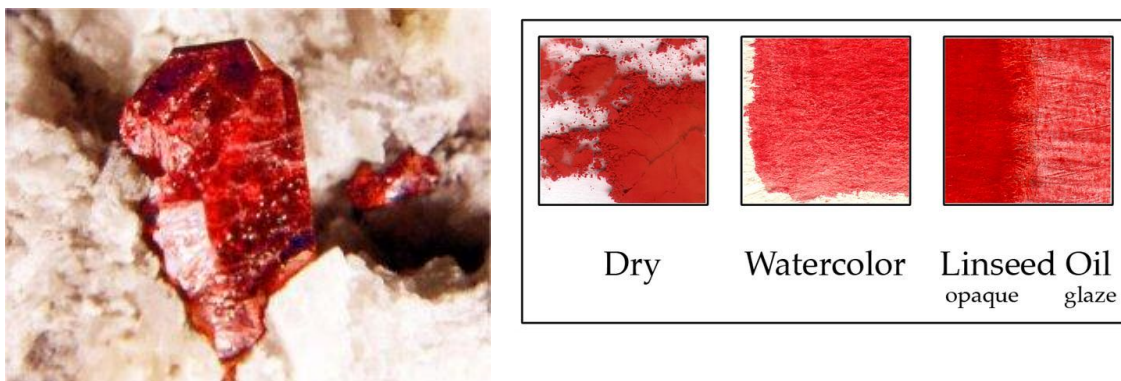
Εικόνα 3. Μακροσκοπικό δείγμα αιματίτη και κόκκινης ώχρας

Κιννάβαρις

Η κιννάβαρι (Εικ. 4) είναι μία φυσική χρωστική αποτελούμενη από θειούχο υδράργυρο (HgS) και βρίσκεται σε φλέβες και εμποτισμούς που σχηματίστηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες κοντά σε πρόσφατα ηφαιστειακά πετρώματα και θερμές πηγές. Δεδομένου ότι οι καθαρές πηγές του θειούχου υδραργύρου είναι σπάνιες, η κιννάβαρι συγκαταλέγεται ανάμεσα στις πιο ακριβές χρωστικές ουσίες.

Το ορυκτό αυτό έχει συνήθως καστανωπό χρώμα, με την κονιοποίηση του όμως δίνει ένα φωτεινό κόκκινο έως πορτοκαλέρυθρο χρώμα το οποίο δεν ήταν δυνατόν να παραχθεί με την χρήση κόκκινης ώχρας γι' αυτό και το χρησιμοποιούσαν στις τοιχογραφίες τους παρά το υψηλό κόστος. Η κιννάβαρι είναι ένα ορυκτό με πολύ υψηλό δείκτη διάθλασης $n_w = 2,81$, $n_e = 3,14$ και διπλοθλαστικότητα $\delta = 0,33$, ενώ παρουσιάζει και καλή ικανότητα επικάλυψης. Δεν διαλύεται σε οξέα και βάσεις και χρησιμοποιείται σε όλες τις ζωγραφικές τεχνικές. Κύρια μορφή των κρυστάλλων του είναι η ρομβοεδρική και η λεπιδοειδής και σχηματίζει κοκκώδη συσσωματώματα.

Το ελάττωμα αυτής της χρωστικής είναι ότι όταν εκτίθεται σε ανοικτό χώρο, με την επίδραση του φωτός, μεταπίπτει από την κόκκινη τριγωνική μορφή του θειούχου υδραργύρου στην μαύρη κυβική (μετα-κιννάβαρι), διαδικασία η οποία όμως είναι αναστρέψιμη. Έτσι, ήταν προτιμότερο να χρησιμοποιείται στις εσωτερικές τοιχογραφίες.



Εικόνα 4. Κρύσταλλος, κονιοποιημένη Κιννάβαρι και αποχρώσεις της (Sinopia TM)

Ήδη από τον 8^ο μ.Χ. αιώνα παρασκευάζεται το τεχνητό Vermillion (Εικ. 5) από την αντίδραση υδραργύρου με λειωμένο θείο το οποίο έχει ίδιες χημικές και φυσικές ιδιότητες με τη φυσική κιννάβαρι.



Εικόνα 5. Συνθετική κόκκινη χρωστική Vermillion

Κόκκινη Σανδαράχη

Η κόκκινη σανδαράχη (Εικ. 6) είναι ένα ορυκτό το οποίο έχει χημικό τύπο As_2S_3 (θειούχο αρσενικό). Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα, εμφανίζει βραχυπρισματική μορφή και δεν παρουσιάζει συχνά κρυστάλλους αλλά συμπαγή συσσωματώματα. Έχει κόκκινο έως πορτοκαλοκίτρινο χρώμα και εμφανίζεται ως ορυκτό χαμηλής θερμοκρασίας σε υδροθερμικές φλέβες, ως ηφαιστειακό προϊόν εξαχνώσεως και ως απόθεση σε θερμές πηγές. Η γραμμή σκόνης του είναι πορτοκαλοκίτρινη, ενώ όσο πιο πολύ κονιοποιηθεί τόσο πιο έντονη απόχρωση αποκτά. Κατά την κονιοποίηση του αναδίδει οσμή σκόρδου. Σημαντικό μειονέκτημα της κόκκινης σανδαράχης για την χρήση

της ως χρωστική είναι η διάσπαση της, όταν εκτίθεται στο φως για μεγάλο χρονικό διάστημα, σε κοκκινοκίτρινη σκόνη, που είναι ένα μίγμα κίτρινης σανδαράχης (As_2S_3) και αρσενολίτη (As_2O_3). Έτσι, κατά τα αρχαία χρόνια συμπεριλαμβανόταν στις τοξικές ουσίες ως ισχυρό δηλητήριο λόγω της παρουσίας του αρσενικού, γι' αυτό παρόλο που είχε πολύ έντονο χρώμα που έμοιαζε σε κιννάβαρι, είχε πολύ περιορισμένη χρήση στην αρχαία ζωγραφική.



Εικόνα 6. Κόκκινη σανδαράχη και κονιοποιημένη χρωστική

1.4.1.3. Κίτρινα χρώματα

Κίτρινη όχρα

Η κίτρινη όχρα (Εικ. 7) είναι ένα από τα αρχαιότερα χρώματα που χρησιμοποιείται από την προϊστορική εποχή μέχρι και σήμερα σε όλες τις τεχνικές ζωγραφικής. Ο ορισμός της παραμένει ασαφής καθώς το ορυκτολογικό περιεχόμενό της ποικίλει. Ενίοτε μπορεί να βρεθεί ως καθαρό υδροξείδιο του σιδήρου και άλλοτε ως μίγμα υδροξειδίων του σιδήρου και άλλων ορυκτών. Αποτελείται από προϊόντα αποσάθρωσης σιδηρούχων ορυκτών, ένυδρα οξείδια του σιδήρου, αναμειγμένα με αργιλοπυριτικά ορυκτά. Τα βασικά ορυκτά των ένυδρων οξειδίων του σιδήρου είναι ο γκαιτίτης και ο λειμωνίτης. Το χρώμα της κίτρινης όχρας οφείλεται στα υδροξείδια και οξείδια του σιδήρου και κυμαίνεται από καστανό, μαύρο και φαιοκάστανο έως κίτρινο, σε ορυκτή μορφή, ενώ η σκόνη τους είναι φαιοκάστανη ή κίτρινη. Οι κίτρινες όχρες διακρίνονται για την χημική τους σταθερότητα και την υψηλή ικανότητα επικάλυψης, καθώς και για την μεγάλη τους αφθονία στην φύση, άρα είχαν και χαμηλό κόστος. Ο Θεόφραστος αναφέ-

ρεται σε τρία είδη ώχρας: την "αττική", το "σκυρικόν" και την "μαρμάρινη". Τις πρώτες δύο τις χρησιμοποιούσαν για να αποδώσουν τα φωτεινά σημεία στη ζωγραφική, ενώ την τρίτη τη χρησιμοποιούσαν στη νωπογραφία.

Ο λειμωνίτης, ο οποίος είναι ένα από τα βασικά ορυκτά που αποτελούν την κίτρινη ώχρα, είναι ένα ορυκτό συγγενές με τον αιματίτη. Είναι ένα ένυδρο οξείδιο του τρισθενές σιδήρου, $\text{FeO}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$, με συμμετοχή υδροξυλίων στο μόριο του, με συνέπεια να εμφανίζει διαφορετική κατανομή ηλεκτρονίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την διαφορετική απορρόφηση του φωτός και επομένως διαφορετικό χρώμα. Περιέχει 5-20% κίτρινο ένυδρο οξείδιο σιδήρου, ενώ συμπληρώνεται από αργιλοπυριτικά άλατα. Κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα και είναι μαλακότερος από τον αιματίτη.

Ο γκαιτίτης ανήκει επίσης στην κατηγορία των υδροξειδίων και είναι συγγενείς με τον λειμωνίτη, παρουσιάζοντας παρόμοιες ιδιότητες και χρώμα. Έχει χημικό τύπο FeO.OH και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα κρυστάλλωσης, ενώ συχνά σχηματίζει συμπαγή ή γεώδη συσσωματώματα και πιο σπάνια βρίσκονται ως κρύσταλλοι με βελονοειδή ή στυλοειδή μορφή.



Εικόνα 7. Κίτρινη ώχρα και λειμωνίτης

Κίτρινη Σανδαράχη

Η κίτρινη σανδαράχη (Εικ. 8) είναι συγγενής χρωστική με την κόκκινη σανδαράχη, από την αλλοίωση της οποίας προέρχεται ορισμένες φορές. Είναι και αυτή σουλ-

φίδιο του αρσενικού με ιδιαίτερα τοξικές ιδιότητες. Είναι ένα μαλακό ορυκτό με λαμπερό κίτρινο χρώμα, γνωστό και ως κίτρινο τον Βασιλέων. Έχει χημικό τύπο As_2S_3 και κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με μορφή βραχυπρισματική. Η γραμμή σκόνης της έχει χρώμα ανοικτό κίτρινο, με ιδιαίτερο γνώρισμα την οσμή σκόρδου όταν κονιοποιηθεί.

Η χρωστική αυτή είναι γνωστή από την αρχαιότητα, η χρήση της όμως άρχισε να περιορίζεται από τον μεσαίωνα λόγω της μεγάλης της τοξικότητας, της αστάθειας του χρώματός της με έκθεση σε όζον απουσία φωτός και την ασυμβατότητά της με χρωστικές που περιείχαν χαλκό.



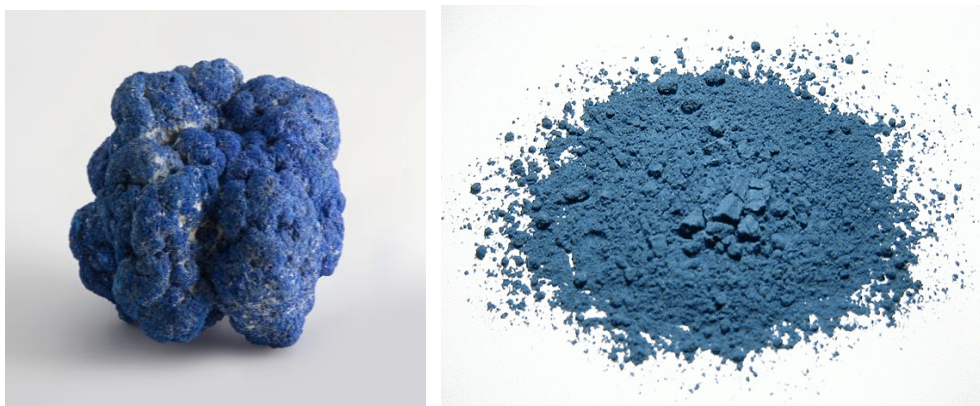
Εικόνα 8. Κίτρινη σανδαράχη και κονιοποιημένη χρωστική

1.4.1.4. Μπλε χρώματα

Αζουρίτης

Ο αζουρίτης (Εικ. 9) είναι ορυκτό του χαλκού, περιγράφεται ως βασικός ανθρακικός χαλκός με ένα άτομο χαλκού και μια ανθρακική ρίζα επιπλέον ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). Είναι ασταθές ορυκτό, καθώς μπορεί εύκολα από τον αζουρίτη να προκύψει ο μαλαχίτης. Αποτελεί δευτερογενές ορυκτό που βρίσκεται στα οξειδωμένα τμήματα χαλκούχων φλεβών με μαλαχίτη, χρυσόκολλα, κυπρίτη, χαλκό, σιδηροξειδία, ασβεστίτη κ.α. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα, με μορφή πλακώδη, με μέτρια σκληρότητα και

γραμμή σκόνης ανοιχτή κυανή, χρώμα που έχει με διάφορες αποχρώσεις και το ανεπεξέργαστο ορυκτό.



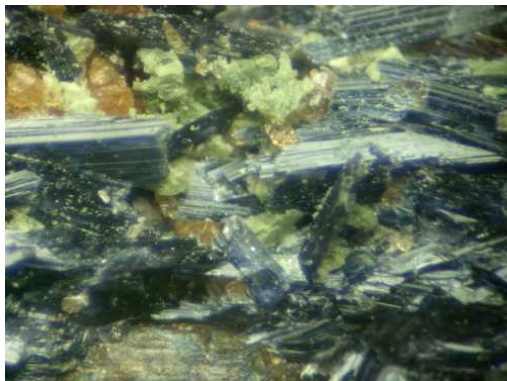
Εικόνα 9. Ορυκτό αζουρίτης και μπλε χρωστική

Για να κατασκευαστεί χρώμα από τον αζουρίτη απαιτείται θραύση του και μετατροπή του σε σκόνη. Όσο πιο χονδρόκοκκη είναι η σκόνη, τόσο πιο βαθύ είναι το μπλε, ενώ όταν τρίβεται σε μεγάλο βαθμό, ξεθωριάζει αρκετά σαν χρώμα. Κατά την διαδικασία της επεξεργασίας του αζουρίτη απομακρύνονται οι προσμίξεις και παράγονται τρεις διαβαθμίσεις κόκκων. Έτσι γίνεται δυνατή η παραλαβή διαφορετικών μπλε χρωστικών, από πιο ανοιχτές έως πιο έντονες. Όπως προανέφερα όσο πιο χονδρόκοκκη είναι η σκόνη τόσο πιο βαθύ είναι το μπλε, αυτό όμως δυσχεραίνει την εφαρμογή της χρωστικής αφού η σκόνη είναι τραχιά και χαλκώδεις. Αυτό σε συνδυασμό με την ιδιότητα του αζουρίτη να αλλάζει χρωματικό τόνο και να μετατρέπεται με την πάροδο του χρόνου σε μαλαχίτη, είχαν ως αποτέλεσμα την περιορισμένη χρήση της χρωστικής στην αρχαιότητα και την εδραίωση του αιγυπτιακού μπλε ως κύρια μπλε χρωστική.

Γλαυκοφανής

Είναι ένα μπλε πυριτικό ορυκτό που περιέχει επιπλέον στη σύστασή του νάτριο, μαγνήσιο και αργίλιο, με χημικό τύπο $\text{Na}_2(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα και ανήκει στις αμφιβόλους. Τον συναντάμε σε μεταμορφωμένα πετρώματα υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας. Ο γλαυκοφανής (Εικ. 10)

χρησιμοποιήθηκε από τους Έλληνες καλλιτέχνες ως χρωστική από το 17^ο αιώνα π.Χ. στις τοιχογραφίες του ακρωτηρίου της Θήρας.



Εικόνα 10. Κρύσταλλοι γλαυκοφανή

1.4.1.5. Πράσινα χρώματα

Μαλαχίτης

Ο μαλαχίτης είναι ένα ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του χαλκού, πράσινου χρώματος, φωτεινό, αδιαφανές και κρυσταλλικό. Είναι παρόμοιο στην σύσταση με τον αζουρίτη και έχει χημικό τύπο $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα κρυστάλλωσης σε τριχοειδείς κρυστάλλους και σπάνια σε πρισματικούς. Αποτελεί παράγωγο της αποσύνθεσης του αζουρίτη και βρίσκεται στην ζώνη οξείδωσης χαλκούχων φλεβών με αζουρίτη, χρυσόκολλα, κυπρίτη, χαλκό, σιδηροξείδια κ.α.

Η χρωστική πράσινο του μαλαχίτη είναι ευαίσθητη σε οξέα και σε υψηλή θερμοκρασία. Το χρώμα των κρυστάλλων του φυσικού μαλαχίτη μεταβάλλεται από έντονο πράσινο σε σχεδόν λευκό. Σε υδροχλωρικό οξύ διαλύεται με παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Στα έργα ζωγραφικής με την πάροδο του χρόνου οξειδώνεται και μετατρέπεται σε κυπρίτη αλλάζοντας χρώμα, φτάνοντας ως και το ερυθροκάστανο. Έτσι, έχει αυτή η χρωστική την ίδια αντιμετώπιση με τον αζουρίτη από τους ζωγράφους γιατί παρουσιάζει τα ίδια μειονεκτήματα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι παλιές στρώσεις κυανού αζουρίτη μπορεί σήμερα να έχουν μετατραπεί σε πράσινο μαλαχίτη. Η πλειοψηφία των ερευνητών δέχεται την ταύτιση του μαλαχίτη με τα χρυσόκολλα.



Εικόνα 11. Μαλαχίτης και παραγόμενη χρωστική

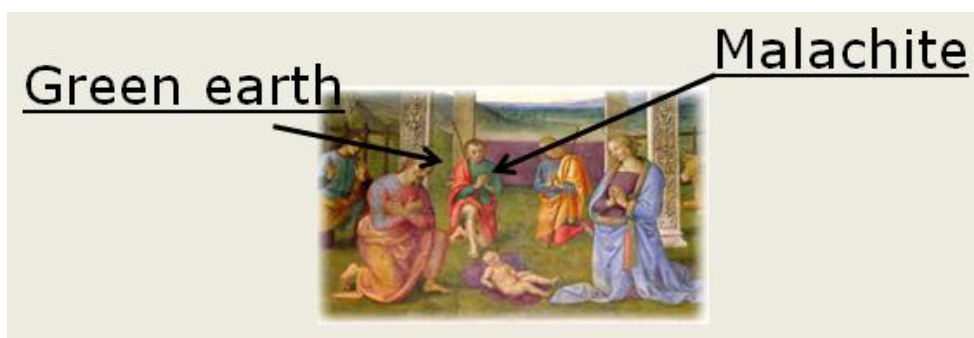
Πράσινη γη

Η πράσινη γη αποτελείται από ένα μίγμα ένυδρων αργιλοπυριτικών πρασινωπών ορυκτών, εκ των οποίων τα πιο σημαντικά είναι ο γλαυκονίτης και ο σελαδονίτης. Τα δύο αυτά ορυκτά εκτός από πυρίτιο έχουν και αλουμίνιο με τον γλαυκονίτη να έχει περισσότερο ποσοστό. Γενικά ο σελαδονίτης αναφέρεται ως πλούσια σε μαγνήσιο πράσινη γη και βρίσκεται σε μικρές ποσότητες ως δευτερεύον προϊόν εξαλλοίωσης βασαλτικών πυριγενών πετρωμάτων, κάποιες φορές μαζί με ζεόλιθους. Ο γλαυκονίτης γενικά αναφέρεται ως πλούσιο σε σίδηρο ορυκτό και ανευρίσκεται σε θαλάσσια ιζήματα, σε μεγαλύτερη διαθεσιμότητα από τον σελαδονίτη. Οι πράσινες γαίες αποτελούν την κύρια χρωστική που δεν διαθέτει στην σύνθεση της χαλκό. Οι αποχρώσεις της σκόνης της πράσινης γης ποικίλουν από ασθενής πράσινη και ανοιχτόχρωμη γκρι μέχρι σκούρα λαδί. Είναι διαφανούς έως αδιαφανούς σαπωνοειδούς υφής. Ως βασικές πηγές πράσινης γης στην αρχαιότητα σύμφωνα με τον Βιτρούβιο και τον Πλίνιο ήταν η Σμύρνη και η Κυρήνεια της Λιβύς.



Εικόνα 12. Πράσινη γη

Στην Εικόνα 13 παρουσιάζεται η διαφοροποίηση στην απόδοση των διαφόρων αποχρώσεων του πράσινου χρώματος σε πίνακα ζωγραφικής από τον 15^ο αιώνα μ.Χ. Για την επίτευξη του επιδιωκόμενου πράσινου αισθητικού αποτελέσματος επιλέχθηκαν ως χρωστικές πράσινη γη και μαλαχίτης.



Εικόνα 13. Χρωματική διαφοροποίηση πράσινου χρώματος και απόδοση διαφορετικού τόνου με πράσινη γη και μαλαχίτη σε πίνακα του Perugino, 1503 (Museo Pinacoteca di S.Francesco, Montefalco, Italy, <http://www.webexhibits.org/pigments>).

1.4.2. Οργανικές χρωστικές ουσίες

1.4.2.1. Μαύρα χρώματα

Μαύρο του άνθρακα(Αιθάλη)

Η αιθάλη και το μαύρο του άνθρακα (Εικ. 14) χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ήδη από την αρχαιότητα και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ως και σήμερα. Σύμφωνα με τον Βιτρούβιο και τον Πλίνιο το μαύρο του άνθρακα ήταν δυνατό να προκύψει από την καύση διαφόρων οργανικών ουσιών όπως το πεύκο και το κλήμα. Επίσης, αναφέρονται, στην παραγωγή μαύρου χρώματος από τον ξηραμένο μούστο, αλλά και αιθάλης από καμένο ρετσίνι και πίσσα. Το μαύρο του άνθρακα είναι το ευκολότερα προμηθεύσιμο και συχνότερα χρησιμοποιούμενο μαύρο χρώμα στην αρχαία ζωγραφική. Το μαύρο της αιθάλης είναι μια λεπτόκοκκη χρωστική ιδιαίτερα κατάλληλη για τη σχεδίαση των προσκεδίων.



Εικόνα 14. Μαύρο του άνθρακα

Ο άνθρακας στην φύση βρίσκεται ως κρυσταλλικός και ως άμορφος. Ο γραφίτης αποτελεί μια κρυσταλλική μορφή του άνθρακα και διακρίνονται δύο κρυσταλλικά ισόμορφα του: ο α-γραφίτης, που είναι πιο σταθερός και έχει εξαγωνικό πλέγμα και ο β-γραφίτης, που κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Το αποτέλεσμα της κρυσταλλικής δομής του είναι να εμφανίζεται φυλλόμορφος και να αφήνει μαύρη γραμμή κατά την τριβή του πάνω σε επιφάνεια. Ο άνθρακας είναι μια από τις πιο σταθερές χρωστικές αφού είναι αδρανής ως προς τα χημικά αντιδραστήρια, εκτός από τα δυνατά οξειδωτικά μέσα (θειικό οξύ, χρωμικά άλατα), τα οποία τον οξειδώνουν. Ο ανθρακίτης και ο λιθάνθρακας είναι τα φυσικά ορυκτά του άμορφου άνθρακα.

Μαύρο από οστά – ελεφαντόδοντο

Από την καύση οστών $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ μπορούσε να προκύψει μαύρη χρωστική ουσία (Εικ. 15) με ένα κυανίζων τόνο. Ο Πλίνιος αναφέρει ότι "*Ο Απελλής σκέφτηκε να φτιάξει (μαύρο χρώμα) από καμένο ελεφαντόδοντο και αυτό το αποκαλούν «ελεφάντινον»*". Η χρωστική αυτή έχει ως τώρα ταυτιστεί με αναλύσεις μόνο στις γραπτές στήλες της Δημητριάδας.



Εικόνα 15. Μαύρη χρωστική από καύση οστών

1.4.2.2. Λευκά χρώματα

Λευκό από οστά

Η ξεχωριστή αυτή χρωστική προέρχεται από την ασβεστοποίηση των οστών και έχει λευκό – γκριζωπό χρώμα. Δεν αναφέρεται η χρωστική αυτή στις αρχαίες πηγές, ενώ έχει ανιχνευθεί έως τώρα μόνο στο θρόνο του τάφου της Ευρυδίκης.

Ο τρόπος παρασκευής της χρωστικής αυτής από οστά είχε ως εξής: αρχικά, καίγονται τα οστά μέχρι να καταστραφεί όλη η οργανική ύλη και στην συνέχεια, θλίβεται το προϊόν και μετατρέπεται σε ελαφρώς χαλκώδη σκόνη. Το είδος του οστού και η προέλευση του δεν αποτελούσαν περιοριστικό παράγοντα. Η χρωστική ουσία συνίσταται κυρίως από φωσφορικό ασβέστιο (85-90%) και ανθρακικό ασβέστιο (9-13%).

Η ικανότητα επικάλυψης του ήταν χαμηλή και συγκριτικά με το λευκό του μολύβδου υστερεί ως προς την ένταση.

1.4.2.3. Κόκκινα χρώματα

Ερυθρόδανο (Ριζάρι)

Το ερυθρόδανο (Εικ. 16) είναι μια από τις πιο σημαντικές κόκκινες χρωστικές φυτικής προέλευσης και είναι γνωστό από τους αρχαίους χρόνους (Αιγυπτιακός πολιτι-

σμός). Προέρχεται από ρίζες του φυτού *Rubia Tinctorum* που τα κύρια χρωμοφόρα συστατικά του είναι η αλίζαρίνη και η πουργουρίνη που δίνουν στην χρωστική το χαρακτηριστικό της χρώμα.



Εικόνα 16. Αποξηραμένο φυτό *Rubia Tinctorum* και κόκκινη χρωστική

Κογχυλιακή πορφύρα

Η κογχυλιακή πορφύρα εξαγόταν από τα όστρεα των ειδών *Murex trunculus*, *murex brandaris* και *purpura haemostoma*. Το μαλάκιο από το οποίο εξάγεται η βαφή καθαρίζει και την απόχρωση της. Η πορφύρα ήταν μια πολύ δαπανηρή χρωστική αφού για την παραγωγή της απαιτούνται μεγάλες ποσότητες οστρέων και χρησιμοποιούνταν κυρίως για το χρωματισμό ενδυμάτων. Για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική η πορφύρα έπρεπε να ενωθεί με κάποια λευκή γαιώδη βάση, ώστε να σχηματιστεί μια λάκκα.

1.4.3. Τεχνητές χρωστικές ουσίες

1.4.3.1. Μπλε χρώματα

Αιγυπτιακό μπλε

Το Αιγυπτιακό μπλε (Εικ. 17) είναι μια τεχνητή χρωστική που παρασκευάστηκε για πρώτη φορά στην Αίγυπτο στις αρχές της 3^{ης} χιλιετίας π.Χ. και από εκεί διαδόθηκε σε όλη την Ελλάδα και στην Ρωμαϊκή αυτοκρατορία. Η απόχρωση του Αιγυπτιακού μπλε ποικίλει ανάλογα με τα υλικά και τις συνθήκες παρασκευής του, ενώ όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος των κόκκων του, τόσο πιο ανοιχτή είναι η απόχρωση του.

Το Αιγυπτιακό μπλε παράγεται με διαδοχική θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία ενός συνόλου από ασβεστιτικά υλικά (κυρίως κονιοποιημένος ασβεστόλιθος) σε συνδυασμό με ένα μίγμα υλικών που περιέχει χαλκό (όπως μαλαχίτης) και χαλαζία υπό μορφή άμμου. Τα ακατέργαστα υλικά τήκονται σε υψηλή θερμοκρασία, αλληλεπιδρούν και σχηματίζουν ένα καθορισμένο χημικό προϊόν, τον τετραπυριτικό ασβεστιτικό χαλκό. Με την μέθοδο της περίθλασης ακτινών-X, το Αιγυπτιακό μπλε ταυτίστηκε με το ορυκτό κουπροριβαΐτης και ο χημικός τύπος της χρωστικής είναι $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. Η ακόλουθη αντίδραση περιγράφει την παραγωγή του Αιγυπτιακού μπλε:



Μια λεπτομερή περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής της συνθετικής χρωστικής παραθέτεται από τον Βιτρούβιο: *"Η παρασκευή του κυανού επιτεύχθηκε για πρώτη φορά στην Αλεξάνδρεια. Η μέθοδος με την οποία το παίρνουμε παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον: Ψιλοκοπανίζουμε μαζί με άμμο και ανθό νίτρου (σόδα), ώσπου να γίνουν σαν αλεύρι, και από πάνω σκορπίζουμε χοντρά ρινίσματα κυπριακού χαλκού, ώστε όλα τα υλικά να ανακατευτούν μεταξύ τους. Μετά στριφογυρίζοντας τα στα χέρια τα κάνουμε μια μάζα και τα πλάθουμε σε σφαιρίδια που τα αφήνουμε να στεγνώσουν. Όταν στεγνώσουν τα τοποθετούμε σε πήλινα αγγεία που τα βάζουμε στο καμίνι. Με τη σφοδρότητα της φωτιάς, ο χαλκός και ο άμμος βράζουν μαζί και ενώνονται ανταλλάσσοντας ατμούς. Έτσι χάνουν τις ιδιότητες τους. Με το χαρακτήρα τους δαμασμένο από τη σφοδρότητα της φωτιάς αποκτούν κυανό χρώμα."*

Οι μελετητές του κειμένου, επισήμαναν σημαντικές παραλείψεις από το Βιτρούβιο, πιθανόν εσκεμμένες για να αποκρύψει μέρος της συνταγής. Το σημαντικό κενό, ήταν ο τρόπος θέρμανσης, ο οποίος αποδείχτηκε πως πραγματοποιείται σε δύο φάσεις, μια αρχική πύρωση στους 1000°C και έπειτα μια στους 850°C , μετά από υγρή κονιοποίηση. Στις περιπτώσεις που η θερμοκρασία ήταν μικρότερη από 850°C ή υπήρχε μεγαλύτερη αναλογία ασβεστίου σε σχέση με την άμμο, λαμβάνονταν αποτυχημένα δείγματα χρωστικής, που είχαν πράσινο χρώμα.



Εικόνα 17. Αιγυπτιακό μπλε

1.4.3.2. Λευκά χρώματα

Λευκό του Μολύβδου

Το λευκό του μολύβδου είναι μια λευκή χρωστική γνωστή από την αρχαιότητα, με την χρήση της να αρχίζει κατά την Ελληνιστική και Ρωμαϊκή περίοδο. Ο Πλίνιος, ο Βιτρούβιος και ο Θεόφραστος περιγράφουν την παρασκευή της χρωστικής αυτής από μεταλλικό μόλυβδο και ξύδι, μέθοδος πολύ επικίνδυνη για τους κατασκευαστές. Οι αρχαίοι Έλληνες το ονόμασαν "*Ψιμόθιον*" και οι Ρωμαίοι "*Cerussa*". Αν και απαντάται στην φύση ως ορυκτό με την μορφή του υδροκερυσσίτη, εντούτοις το συνθετικό παράγωγο χρησιμοποιήθηκε σε μεγαλύτερη κλίμακα. Το 19^ο αιώνα μ.Χ. άρχισε να αντικαθίσταται από το λευκό του ψευδαργύρου και σήμερα έχει αντικατασταθεί πλήρως από το λευκό του τιτανίου.

Το λευκό του μολύβδου έχει μεγάλη πυκνότητα, αδιαφάνεια, απαστράπτουσα λευκότητα και υψηλή ικανότητα επικάλυψης εξαλείφοντας τις ατέλειες του υποστρώματος, επίσης χαρακτηρίζεται από εξαιρετική αντοχή στο χρόνο. Έχει όμως κάποια μειονεκτήματα, το σημαντικότερο είναι η αδυναμία εφαρμογής του με την τεχνική της νωπογραφίας, διότι μαυρίζει ή αλλάζει χρώμα με την πάροδο του χρόνου. Ένα άλλο, επίσης αρνητικό στοιχείο της χρωστικής αυτής, είναι η τοξικότητα του μολύβδου, ο οποίος είναι ισχυρά δηλητηριώδης. Παρόλα αυτά χρησιμοποιούνταν ευρέως ως χρωστική ουσία, αλλά και ως καλλυντικό για τις γυναίκες στην Ρωμαϊκή εποχή.



Εικόνα 18. Λευκό του Μολύβδου

1.4.3.3. Κόκκινα χρώματα

Κόκκινο του Μολύβδου

Το κόκκινο του μολύβδου ή αλλιώς "*καυστικό ψιμύθιο*" προέκυψε από την όπτηση του λευκού μολύβδου. Το χρώμα του είναι πορτοκαλέρυθρο και μοιάζει με αυτό της σανδαράχης, γι' αυτό το λόγο στην αρχαιότητα θεωρούταν μια μορφή τεχνητής σανδαράχης. Σύμφωνα με τον Πλίνιο με την ανάμιξη καυστικού ψιμυθίου και κόκκινης ώχρας παραγόταν η λεγόμενη "*σάνδυζ*" η οποία ανιχνεύθηκε στις γραπτές παραστάσεις ενός ελληνιστικού τάφου στην Κυρήνη.

2. Τύποι τοιχογραφίας

2.1. Εισαγωγή

Στην Αίγυπτο εμφανίστηκαν οι πρώτες τοιχογραφίες γύρω στο 3000 π.Χ. και χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα οι ίδιες τεχνικές, εξελιγμένες με την προσθήκη υλικών και χρωμάτων. Υπάρχουν δύο τύποι τοιχογραφιών, η νωπογραφία ή buon fresco και η ξηρογραφία ή secco fresco. Η ονομασία fresco είναι ιταλική και αποδίδεται στην τεχνική τοιχογράφησης όπου εφαρμόζονται χρωστικές στο κονίαμα της τοιχοποιίας, είτε ενώ είναι ακόμη αυτό νωπό είτε μετά την ξήρανση του, με την βοήθεια οργανικών συνδετικών μέσων.

2.2. Τεχνική νωπογραφίας

Η τεχνική της νωπογραφίας ήταν η μοναδική μορφή τοιχογραφίας που συναντούμε στους αρχαίους χρόνους μέχρι την ύστερο Ρωμαϊκή περίοδο και συνεχίζει να χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα, αλλά όχι πια σαν μοναδική μέθοδος. Το αρχαιότερο δείγμα της τεχνικής αυτής ανάγεται στην μεσοποταμιακή προϊστορία (3000π.Χ.). Νωπογραφίες με ανεπτυγμένη τεχνική έχουν βρεθεί στη Μινωική Κρήτη και χρονολογούνται από το 1500 π.Χ., ωστόσο η τεχνική αναπτύχθηκε αρκετά στους πρωτοχριστιανικούς χρόνους και τελειοποιήθηκε την περίοδο της Αναγέννησης στην Ιταλία.

Η νωπογραφία έχει σαν χαρακτηριστικό την άμεση και ταχεία εφαρμογή χρωστικών ουσιών, διαλυμένων στο νερό, απευθείας σε νωπή, πρόσφατα σοβατισμένη με ασβέστη επιφάνεια. Τα χρώματα απορροφούνται από την επιφάνεια του τοίχου και στεγνώνοντας αποτελούν ένα σταθερό και αναπόσπαστο σώμα με αυτόν, το οποίο είναι ανθεκτικό στην δυσμενή επίδραση του χρόνου. Η τεχνική αυτή θεωρείται η καλύτερη μέθοδος ζωγραφικής για μεγάλης κλίμακας έργα. Αποτελεί μια πολύπλοκη ζωγραφική διαδικασία, η οποία απαιτεί μεγάλη επιδεξιότητα από τον καλλιτέχνη και εκτενή προετοιμασία πριν την εφαρμογή των χρωμάτων. Ο ζωγράφος θα πρέπει να διαθέτει επαρκείς γνώσεις σχετικά με τα χρώματα και τον τρόπο δημιουργίας των επιθυμητών διαβαθμίσεων (Καπετανίδης, 2005). Μετά την ξήρανση του υποστρώματος δεν είναι δυνατόν να γίνουν διορθώσεις, παρά μόνο εάν αφαιρεθούν τα τελευταία στρώματα του κο-

νιάματος και επαναληφθεί η διαδικασία από την αρχή. Οι τεχνίτες μεταγενέστερων τοιχογραφιών, κρεμούσαν μπροστά από το κονίαμα βρεγμένα πανιά για να το διατηρήσουν νωπό και να επιτρέπονται η μικρής κλίμακας διορθώσεις. Στις περιπτώσεις που αυτές ήταν αναγκαίες γίνονται μετά από 6 εβδομάδες και χρησιμοποιούσαν ως συνδετικό την καζεΐνη.

Για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα απαιτείται ακρίβεια στην εκτέλεση της τεχνικής, για την οποία λαμβάνουμε σημαντικές πληροφορίες για το πώς εφαρμόζονταν στην αρχαιότητα, από τον Βιτρούβιο και τον Πλίνιο. Έτσι με βάση αυτές τις αρχαίες πηγές, αλλά και από την παράδοση και την σημερινή εμπειρία γνωρίζουμε αρκετά τεχνικά χαρακτηριστικά για την νωπογραφία. Στην τεχνική αυτή σημαντικό ρόλο παίζει η προετοιμασία της επιφάνειας που πρόκειται να δεχθεί τη ζωγραφική διακόσμηση, με το άπλωμα διαδοχικών στρώσεων ασβεστοκονιάματος (Εικ. 19). Για να σχηματιστεί το κονίαμα, ο ασβέστης αναμιγνύεται με αδρανή υλικά όπως η άμμος, το ψιλό χαλίκι και το τριμμένο κεραμίδι. Το αδρανές υλικό είναι απαραίτητο για να γίνει στερεό το κονίαμα και για να διευκολυνθεί η είσοδος αέρα στο εσωτερικό του. Η αναλογία ασβέστη/αδρανών αυξάνεται όσο προχωράμε από τις εσωτερικές προς τις εξωτερικές στρώσεις, ενώ παράλληλα οι στρώσεις γίνονται λεπτότερες. Το πρώτο στρώμα είναι πάχους συνήθως 1,5cm και έχει αναλογία ασβέστη/αδρανούς, 1:3, το στρώμα αυτό ονομάζεται *arriccio*, έπειτα ακολουθούν τα β' και γ' στρώματα κονιάματος, τα οποία ονομάζονται *intonaccio*, με την ιδιότητα ότι μειώνονται τα αδρανή και αυξάνει ο ασβέστης, ενώ το μέγεθος των σωματιδίων του ασβέστη μικραίνει και έτσι δημιουργείται μια επίπεδη επιφάνεια (Εικ. 20).

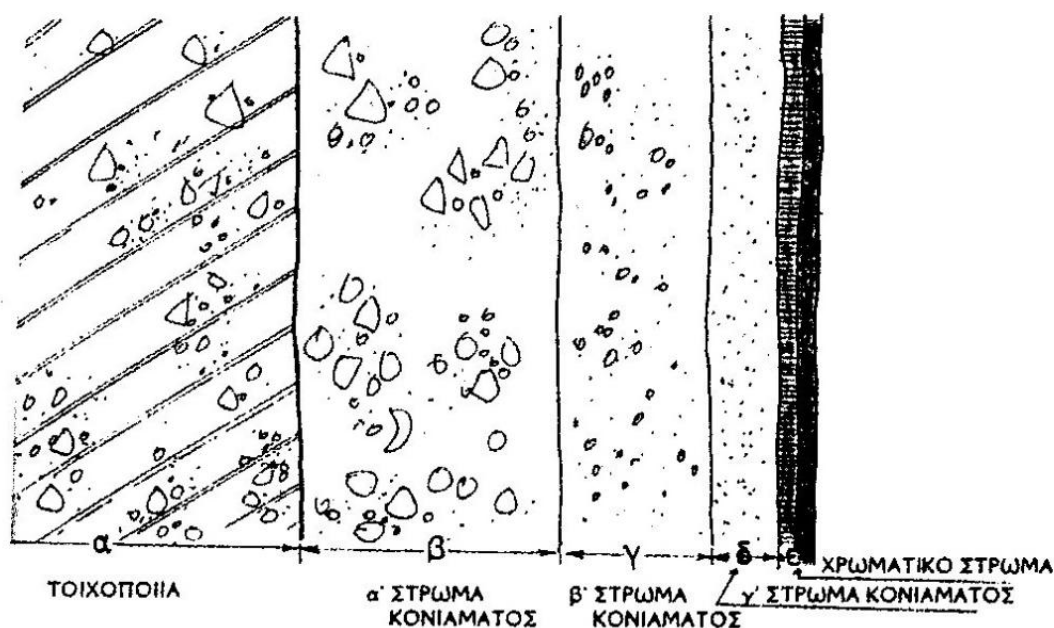
Κάθε νέα στρώση κονιάματος απλώνεται πριν στεγνώσει τελείως η προηγούμενη, ώστε να διευκολυνθεί το δέσιμο μεταξύ τους και η τελική επιφάνεια να είναι συμπαγής και ανθεκτική. Η στρωματοποίηση που επιτυγχάνεται με την τεχνική αυτή, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ξήρανσης και τη μείωση της πιθανότητας ραγίσματος του υποστρώματος (Taft et al., 2000). Σε μερικές περιπτώσεις, για να στερεώνεται καλύτερα το ένα επίχρισμα πάνω στο άλλο, το κατώτερο χαράσσεται για να καταστεί πιο αδρή η επιφάνεια του (Ντούμας, 1992).



Εικόνα 19. Σκεύος που περιέχει ασβεστοκονίαμα (Προσωπικό αρχείο, Σαντορίνη, 2013)

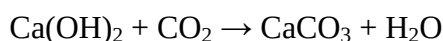
Στο τελευταίο στρώμα κονιάματος στρώνεται μια επίχριση από σκέτο ασβέστη, πάχους 0,5-1mm, ο οποίος πρέπει να είναι πολύ σφικτός και διαμορφώνει την ζωγραφική επιφάνεια. Πριν στεγνώσει ο ασβέστης του τελευταίου στρώματος, χαράσσεται με μαύρο χρώμα ή με αιχμηρό αντικείμενο το σχέδιο που επιθυμεί ο καλλιτέχνης. Μετά το άπλωμα της τελευταίας στρώσης κονιάματος ήταν αναγκαία η πάροδος κάποιου χρονικού διαστήματος, περίπου 2 ωρών, μέχρι η ζωγραφική επιφάνεια να είναι κατάλληλη για ζωγραφική διακόσμηση. Αρχικά ο ασβέστης είναι υπερβολικά οξύς και μπορεί να φθείρει τα χρώματα ενώ η επιφάνεια είναι πολύ μαλακή για να δουλευτεί με πινέλο. Στο χρονικό αυτό διάστημα το κονίαμα λειανόταν, ώστε να διαμορφωθεί η βέλτιστη επιφάνεια για τη ζωγραφική διακόσμηση.

Έπειτα, αρχίζει η κυρίως ζωγραφική διακόσμηση με το άπλωμα των διαλυμένων σε νερό ή ασβεστόνερο χρωστικών ουσιών επάνω στην έτοιμη επιφάνεια. Η προετοιμασία των χρωστικών που θα χρησιμοποιηθούν προϋποθέτει την τριβή τους με νερό ή ασβεστόνερο σε γουδί ή μάρμαρο για να επιτευχθεί ένας αραιός ή σφικτός πολτός ανάλογα με την εφαρμογή. Ο σφικτός πολτός διεισδύει πολύ λίγο στο ασβεστοκονίαμα, ενώ ο αραιός διεισδύει βαθιά. Το νερό δεν διαθέτει καμιά συνδετική ικανότητα, καθώς παίζει το ρόλο του φορέα και του διαλύτη που κατά τη διάρκεια της ξήρανσης εξατμίζεται.



Εικόνα 20. Εγκάρσια τομή στρωμάτων τοιχογραφίας (Χρυσάνθους, 2010)

Η τεχνική αυτή έχει σαν αποτέλεσμα η ζωγραφική επιφάνεια να αποτελεί ενιαίο τμήμα με το υπόστρωμα, καθώς σχηματίζεται μια συμπαγής κρυσταλλική μάζα μέσω της εξής χημικής διαδικασίας: Αρχικά μετά την απόθεση του ασβέστη (κυρίως υδράσβεστος), αυτός προσλαμβάνει από την ατμόσφαιρα διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), σχηματίζοντας έτσι ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) και κρυσταλλώνεται. Οι απλωμένες χρωστικές ουσίες απορροφούνται από το κονίαμα και στερεώνονται σε αυτό, καθώς το κρυσταλλικό ανθρακικό ασβέστιο εγκλωβίζει τα σωματίδια της χρωστικής ουσίας. Τα χρώματα εισχωρούν σε βάθος μέσα στο νωπό κονίαμα και σχηματίζεται ένα στρώμα 0,4-0,5mm όπου το 25% είναι πάνω από την επιφάνεια και το υπόλοιπο μέσα στο υπόστρωμα (Καπετανίδης, 2005). Παράλληλα με την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από τον ασβέστη, το νερό εξατμίζεται σταδιακά από όλα τα στρώματα του υποστρώματος και της ζωγραφικής επιφάνειας. Η πιο κάτω αντίδραση περιγράφει την παραπάνω χημική διαδικασία:



Τέλος, η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε εποχές που δεν κάνει πολύ κρύο και όταν ο χώρος είναι εξωτερικός και μόνο σε πλευρές του κτιρίου όπου δεν θα βρέχε-

ται απευθείας. Μια εξωτερική νωπογραφία δεν επιτρέπεται να διαβρέχει για τουλάχιστον 6 εβδομάδες, καθώς επίσης, καταστροφικός μπορεί να αποβεί και ο παγετός, αποκολλώντας μια υγρή νωπογραφία. Το στέγνωμα των κονιαμάτων είναι το πιο σημαντικό στοιχείο της τεχνολογίας της κατασκευής των τοιχογραφιών και πρέπει να γίνεται σταθερά χωρίς απότομες εναλλαγές για να αποφευχθούν ρηγματώσεις και τυχόν αποκολλήσεις στο όλο έργο. Απαιτείται κατ' ελάχιστον ένας μήνας και περισσότερο για να στεγνώσει μια νωπογραφία, ενώ το απόλυτο στέγνωμα μπορεί να επέλθει ακόμη και μετά από χρόνια.

2.3. Τεχνική της ξηρογραφίας

Η τεχνική της ξηρογραφίας είναι αρκετά συναφής με την νωπογραφία, όμως η κύριά τους διαφορά είναι ότι τα χρώματα εφαρμόζονται σε στεγνό κονίαμα. Έτσι, για να επιτευχθεί το δέσιμο της χρωστικής με το στεγνό κονίαμα απαιτείται η χρήση συνδετικού υλικού. Το συνδετικό υλικό αναμιγνύεται εκ των προτέρων με τις χρωστικές ουσίες και απλώνονται μαζί στο ζωγραφικό υπόστρωμα. Η τεχνική αυτή είναι δυνατό να εφαρμοστεί σε όλα τα υποστρώματα και λόγω της ευκολίας στην χρήση της ήταν η κύρια ζωγραφική τεχνική ήδη από τα προϊστορικά χρόνια. Βασική προϋπόθεση αυτής της τεχνικής είναι να επιτευχθεί ένα απόλυτα στεγανό κονίαμα, καθώς και να αποκλειστούν οι πιθανές υγράνσεις του τοίχου από εσωτερική υγρασία. Αφού γίνει απολύτως βέβαιο πως το κονίαμα δεν είναι πια νωπό και ο ασβέστης δεν έχει καθόλου καυστικές ιδιότητες είναι έτοιμη να αρχίσει η διαδικασία της ζωγραφικής.

Όπως προανέφερα τα χρώματα τα οποία χρησιμοποιούνται στην τεχνική αυτή αναμιγνύονται πρώτα με κατάλληλο συνδετικό μέσο και μετά εφαρμόζονται στην ζωγραφική επιφάνεια. Ως συνδετικά μέσα ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθούν διάφορες οργανικές ουσίες. Το αραβικό κόμμι (Εικ. 21) χρησιμοποιήθηκε κατά την Ρωμαϊκή περίοδο, ενώ κατά τη Βυζαντινή και Αναγεννησιακή εποχή χρησιμοποιήθηκε ο κρόκος αυγού, διάφορες ζωικές κόλλες, σκληρές ρητίνες και το λινέλαιο. Τα οργανικά αυτά υλικά με τα χρόνια φθείρονται αφού είναι ευπρόσβλητα σε παράγοντες όπως η υγρασία, οι μικροοργανισμοί και η φωτιά, γι' αυτό η εξακρίβωση του συνδετικού μέσου που έχει χρησιμοποιηθεί σε κάποιο ζωγραφικό έργο είναι κατά κανόνα δύσκολη.

Το αραβικό κόμμι είναι ένας φυσικός πολυσακχαρίτης άκρως υγροσκοπικός, ο οποίος εξάγεται από το φλοιό του κορμού της ακακίας. Είναι άχρωμο, διαλυτό σε κρύο νερό και παρουσιάζει άριστες κολλητικές ιδιότητες. Λόγω της φύσης του προσφέρει διαφάνεια.



Εικόνα 21. Αραβικό κόμμι (Wikipedia.qwika.com)

Ο κρόκος του αυγού μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως συνδετικό μέσο λόγω της σκλήρυνσης του ελαίου της αλβουμίνης που περιέχει. Η αυγοτέμπερα είναι ένας συνδυασμός αυγού (το οποίο είναι ένα λιπαρό γαλάκτωμα που περιέχει νερό, λεύκωμα, λίπος ή έλαιο, λεκιθίνη, ορυκτή ύλη και μικρά ποσοστά άλλων συστατικών) και χρωστικής (Kakoulli, 2002). Οι πρωτεΐνες που περιέχονται στο αυγό σε συνδυασμό με τα βαρέα μέταλλα των χρωστικών (Hg, Pb, Fe, Cu) δημιουργούν οργανομεταλλικά σύμπλοκα, τα οποία συνθέτουν μια αρκετά ανθεκτική και σκληρή ένωση. Επιπλέον, σχηματίζει χρωματικά στρώματα με διαφορετικές οπτικές ιδιότητες από τα υπόλοιπα συνδετικά μέσα, καθώς δεν είναι στιλπνά και είναι αδιαφανή (Kakoulli, 2002).

Η ζωική κόλλα παράγεται από την θέρμανση του κολλαγόνου, το οποίο αποτελεί την κύρια πρωτεΐνη του δέρματος, των οστών και των τενόντων των θηλαστικών σε θερμοκρασία 80-90 °C. Ο Πλίνιος αναφέρει ότι η καλύτερη κόλλα παραγόταν από τα αυτιά και τα γεννητικά όργανα του ταύρου. Η ευαισθησία, του συγκεκριμένου συνδετικού μέσου, στην επίδραση του νερού και των βακτηρίων αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα διατήρησης συνεπώς και ανίχνευσής του.

Τα μειονεκτήματα της τεχνικής της ξηρογραφίας σε σχέση με τη νωπογραφία οδήγησαν στον περιορισμό της χρήσης της πρώτης κατά την Ρωμαϊκή περίοδο οπου κυριαρχεί η νωπογραφία. Η ξηρογραφία χρησιμοποιήθηκε περισσότερο για διορθώσεις

μετά την αποπεράτωση της ζωγραφικής σε νωπό κονίαμα, ή και την προσθήκη των τελευταίων λεπτομερειών από τον καλλιτέχνη (Evelly, 1999). Αντίθετα με τη νωπογραφία, οι λεπτομέρειες που ζωγραφίζονται με τη ξηρογραφία είναι γενικότερα εύθραυστες και ανεπαρκώς συνδεδεμένες με το υπόστρωμα, καθώς εφαρμόζονται σε άνυδρο κονίαμα, με συνέπεια να καταστρέφονται εύκολα από το νερό, την υγρασία και τη τριβή (Wolanin, 1998). Έτσι, αν και τα τοιχογραφημένα έργα που δημιουργήθηκαν με τη ξηρογραφία είναι λιγότερο ανθεκτικά στη φθορά του χρόνου από αυτά με τη νωπογραφία, εντούτοις η τεχνική συνεχίζει να εφαρμόζεται για το ρετουσάρισμα των τοιχογραφιών, αλλά και για καλλιτεχνικούς σκοπούς (Lindsey, 2005).

Β' ΜΕΡΟΣ: Πειραματικό

Ένα παράδειγμα από ταφική ανασκαφή

3. Ιστορικά στοιχεία ανασκαφής

Τα δείγματα τα οποία εξετάστηκαν είναι από τμήμα της τοιχοποιίας στην πύλη του αρχαιολογικού χώρου Αμαθούντας, στην Κύπρο. Η Αμαθούντα είναι μια από τις σημαντικότερες πόλεις-βασίλεια της αρχαίας Κύπρου (Εικ. 22) και βρίσκεται στα νότια παράλια, 7 περίπου χιλιόμετρα ανατολικά της σημερινής πόλης της Λεμεσού.



Εικόνα 22. Χάρτης της Κύπρου με τα αρχαία βασίλεια (el.wikipedia.org)

Είναι δύσκολο να καθοριστεί πότε ακριβώς ιδρύθηκε η πόλη, αλλά αρχαιολογικές έρευνες έδειξαν ότι η περιοχή κατοικείται από τον 11^ο αιώνα π.Χ. Οι πρώτες ανακαλύψεις στην Αμαθούντα έγιναν ήδη από την εποχή της Φραγκοκρατίας και αφορούν τα μεγάλα λίθινα αγγεία που βρίσκονται στην ακρόπολη. Οι πρώτες ανασκαφές έγιναν κατά το 1893-1894 υπό την διεύθυνση βρετανών αρχαιολόγων, ενώ το 1930 η Σουηδική αποστολή ανάσκαψε με τη σειρά της αρκετούς αρχαίους τάφους. Μετά το 1960 και την ανεξαρτησία της Κύπρου, έγιναν αρκετές σωστικές και συστηματικές ανασκαφές από το Τμήμα Αρχαιοτήτων, ενώ από το 1975 η Γαλλική Αρχαιολογική Σχολή Αθηνών ανέλαβε συστηματικές ανασκαφές στην ακρόπολη και σε άλλα σημεία της Αμαθούντας.



Εικόνα 23. Αεροφωτογραφία, Ακρόπολη-Αμαθούντας (www.mcw.gov.cy)



Εικόνα 24. Αεροφωτογραφία, Αρχαίο Λιμάνι-Αμαθούντας (www.mcw.gov.cy)

Η πόλη της Αμαθούντας αναπτύχθηκε σε δύο επίπεδα (Εικ. 23&24), την κάτω και την άνω πόλη (Ακρόπολη). Οι ανασκαφές έφεραν στο φως το σύμπλεγμα της αγοράς με τις στοές, τα λουτρά και άλλα παρακείμενα κτίρια, πέντε βασιλικές, το ιερό της Αφροδίτης, ένα υδραγωγείο και το λιμάνι που σήμερα βρίσκεται κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας. Έξω από τα τείχη βρίσκονται η ανατολική και η δυτική νεκρόπολη.

Ανά τους αιώνες η Αμαθούντα έπεσε θύμα πολλών κατακτητών (Πέρσες, Πτολεμαίοι, Ρωμαίοι και Βυζαντινοί) μέχρι τον 7^ο αιώνα μ.Χ. που εγκαταλείφθηκε τελικά, κυρίως λόγω των πολλών Αραβικών επιδρομών. Στα Ρωμαϊκά χρόνια η Αμαθούντα ήταν γνωστή για το ναό της Αφροδίτης και του Άδωνη κι υπήρξε πρωτεύουσα διοικητικής περιφέρειας, ενώ με την επικράτηση του Χριστιανισμού έγινε έδρα επισκόπου. Οικοδομικό υλικό από την Αμαθούντα χρησιμοποιήθηκε σε κατασκευή κτιρίων στην Λεμεσό, αλλά και στην κατασκευή της διώρυγας του Σουέζ.

4. Υλικά και μέθοδοι έρευνας

4.1. Δειγματοληψία

Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία τριών τμημάτων τοιχοποιίας από τον αρχαιολογικό χώρο της αρχαίας πόλεως της Αμαθούντας και συγκεκριμένα από την πύλη Αμαθούντας (Εικ. 25-27). Σκοπός της δειγματοληψίας ήταν ο προσδιορισμός των χρωστικών ουσιών – ορυκτών καθώς και του επιχρίσματος που χρησιμοποιήθηκαν στη ζωγραφική επιφάνεια των τοιχογραφιών της εποχής, στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται από τους αρχαιολόγους για την αξιολόγηση της τεχνικής ζωγραφικής. Έγινε προσεκτική απόληψη του υλικού από την ζωγραφική επιφάνεια το οποίο επεξεργάστηκε και αναλύθηκε όπως θα περιγραφεί παρακάτω.



Εικόνα 25. Δείγμα 1^ο πύλη Αμαθούντας



Εικόνα 26. Δείγμα 2^ο πύλη Αμαθούντας



Εικόνα 27. Δείγμα 3^ο πύλη Αμαθούντας

4.2. Περιθλασιμετρία ακτινών – X (XRD)

Αντιπροσωπευτική ποσότητα από κάθε δείγμα κονιοποιήθηκε στο χέρι σε αχάτινο γουδί μέχρι να ομογενοποιηθεί. Η κονιοποίηση με το χέρι προτιμήθηκε συγκριτικά με τους μηχανικούς κονιοποιητές, για την αποφυγή φαινομένων διαστροφής ή και καταστροφής του πλέγματος ευαίσθητων ορυκτών στην κονιοποίηση, όπως είναι π.χ. τα αργιλικά ορυκτά και ο ασβεστίτης.

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW1820/00, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη CuK α ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2 θ ήταν 3-63° και η ταχύτητα σάρωσης 1,2°/min. Πριν την ακτινογράφιση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις αριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτολογικών φάσεων. Διορθώσεις των ποσοστών των ορυκτών που αναγνωρίστηκαν έγιναν με χρήση εξωτερικών πρότυπων μιγμάτων των περισσότερων ορυκτών που συμμετέχουν στα εξεταζόμενα δείγματα.

5. Αποτελέσματα και συζήτηση

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων όπως αυτή υπολογίστηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Στις εικόνες 28-33 δίνονται τα περιθλασιογράμματα των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Όπως προκύπτει από την πίνακα 1, η γύψος και ο ασβεστίτης αποτελούν τις κύριες ορυκτολογικές φάσεις των επιχρισμάτων με ποσοστά που κυμαίνονται μεταξύ 52% (δείγμα PA_K_2) και 84% κ.β. (δείγμα PA_K_1) για τον ασβεστίτη και 6% (δείγμα PA_P_1) και 32% κ.β. (δείγμα PA_K_2) για τη γύψο. Επίσης, σε μικρότερα ποσοστά και σε ορισμένα δείγματα αναγνωρίστηκαν άστριοι (πλαγιόκλαστα και Κ-ούχοι), αμφίβολος, πυρόξενος, μοσχοβίτης, δολομίτης, αιματίτης και γκαιτίτης.

Όσον αφορά τις χρωστικές που αναγνωρίστηκαν, αυτές είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Συγκεκριμένα:

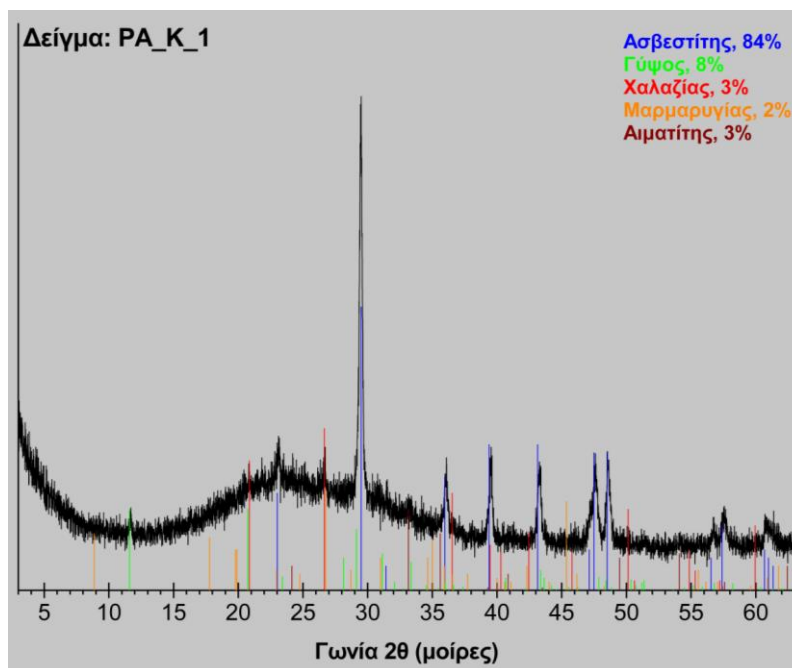
- i. Οι κόκκινες χρωστικές (δείγματα PA_K_1 και PA_K_2) είναι αιματίτης σε ποσοστό 3% κ.β.
- ii. Η πράσινη χρωστική του δείγματος PA_P_1 αποδίδεται στο ορυκτό Fe-ούχος σελαδονίτης. Ο Fe-ούχος σελαδονίτης είναι το βασικό φυλλοπυριτικό ορυκτό της "πράσινης γης", μία χρωστική που είναι γνωστή από την αρχαιότητα και υπάρχει σε αφθονία στην Κύπρο.
- iii. Η λευκή-εκρού χρωστική αποδίδεται στη συνδυασμένη παρουσία ασβεστίτη και πλαγιοκλάστου στη σύσταση του κονιάματος PA_E_3. Πρόκειται για μία συνηθισμένη απόχρωση που επιτυγχανόταν με διάφορους συνδυασμούς κονιοποιημένων ορυκτών με βάση τον ασβεστίτη.

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Δείγμα	C	Q	A	Px	M	Do	Pl	Kf	Gy	Ht	Go	Παρατηρήσεις
PA_K_1	84	3			2				8	3		Κόκκινη χρωστική δείγματος 1
PA_P_1	83	4			4	3			6			Πράσινη χρωστική δείγματος 1
PA_K_2	52	5		6			1	1	32	3		Κόκκινη χρωστική δείγματος 2
PA_E_3	76	3				2	1		18			Λευκή-εκρού χρωστική δείγματος 3
PA_M_3	71	5	2			2			20			Μαύρη χρωστική δείγματος 3
PA_W_3	77	4				4			12		3	Κίτρινη χρωστική ώχρας δείγματος 3

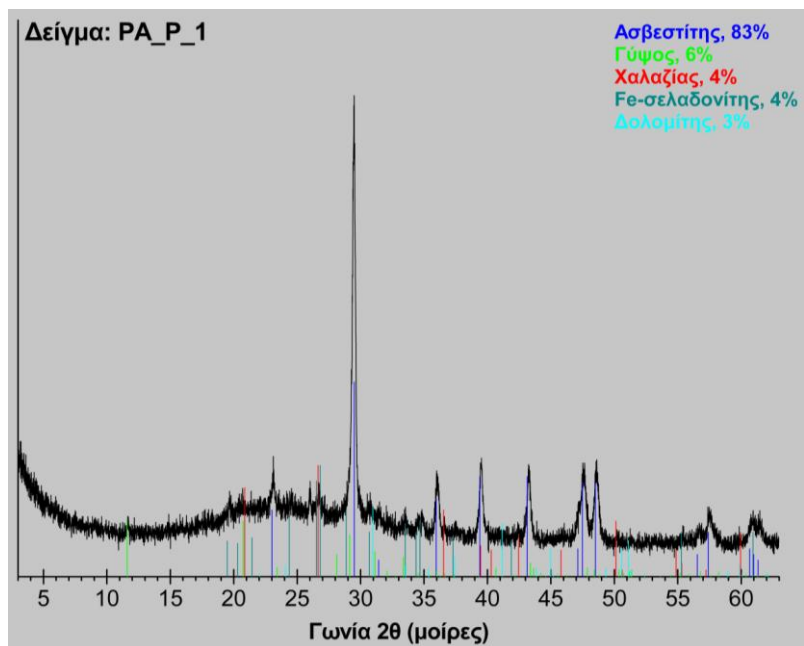
C: Ασβεστίτης, Q: Χαλαζίας, A: Αμφίβολος (κεροστίλβη), Px: Πυρόξενος (Διοπσίδιος), M: Μαρμαρυγίας (Fe-ούχος σελαδονίτης), Do: Δολομίτης, Pl: Πλαγιόκλαστο, Kf: K-ούχος άστριος, Gy: Γύψος, Ht: Αιματίτης, Go: Γκαιτίτης.

- iv. Η μαύρη χρωστική του δείγματος PA_M_3 αποδίδεται στο ορυκτό κεροστίλβη (αμφίβολος) το οποίο δίνει μια σκουρόχρωμη έως μαύρη απόχρωση όταν κονιοποιείται. Η κεροστίλβη είναι ένα ορυκτό που το συναντάμε σε αρκετά πετρώματα της Κύπρου.
- v. Η κίτρινη χρωστική της ώχρας στο δείγμα PA_W_3 αποδίδεται στο ορυκτό γκαιτίτης, το οποίο κονιοποιημένο δίνει ένα χαρακτηριστικό κίτρινο κιτρινοκαφέ χρώμα. Η ώχρα είναι συνηθισμένη χρωστική της Κύπρου, χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα και χαρακτηρίζεται ως η καλύτερη χρωστική για την κάλυψη του κίτρινου χρώματος.

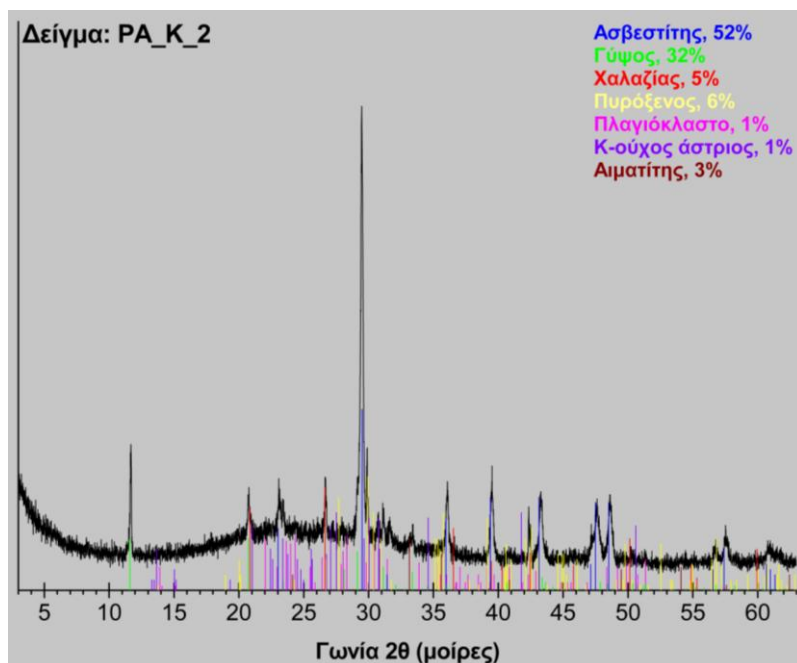


Εικόνα 28. Περιθλασιόγραμμα δείγματος PA_K_1

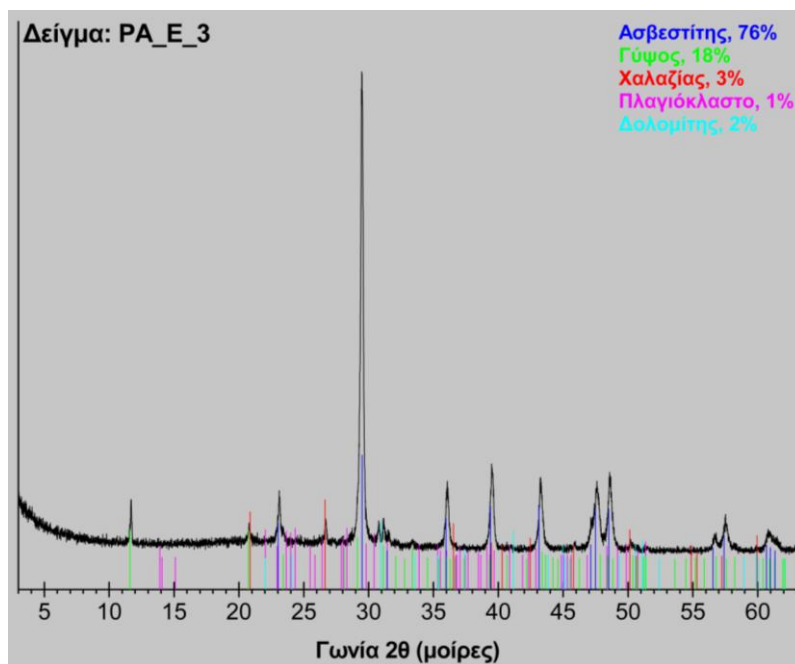
Πέρα από τις χρωστικές, είναι ενδιαφέρουσες ορισμένες παρατηρήσεις για τη σύσταση των κονιαμάτων. Συγκεκριμένα παρατηρείται μια σημαντική παρουσία ασβεστίτη και γύψου που σημαίνει ότι τα δύο αυτά ορυκτά χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα, δηλαδή χρησιμοποιήθηκε ασβεστογυψοκονίαμα. Η χρησιμοποίηση της γύψου στο υπόστρωμα ήταν μια Αιγυπτιακή τεχνική η οποία αντικαταστήθηκε από τους τεχνίτες της Μινωικής Κρήτης με την χρησιμοποίηση του ασβεστίτη στο υπόστρωμα. Η γύψος έχει την ιδιότητα να σκληραίνει και να στεγνώνει γρήγορα, ενώ ο ασβεστίτης διακρίνεται για την ιδιαίτερα αργή διαδικασία στερεοποίησης του, με την εφαρμογή του στον τοίχο, με αποτέλεσμα να μην περιορίζεται χρονικά ο καλλιτέχνης. Από αυτά φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας, επηρεασμένη όμως από την παλιά Αιγυπτιακή τεχνική η οποία χρησιμοποιούσε γύψο και ασβεστίτη στο υπόστρωμα. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιούσαν και γύψο στην τεχνική αυτή είναι αφενός για να εκμεταλλευτούν το γρηγορότερο στέγνωμα της γύψου ώστε να επιταχυνθεί η διαδικασία στεγνώματος της επιφάνειας του επιχρίσματος και αφετέρου να επιτευχθεί ένα τελικό φινίρισμα πιο λείο και επίπεδο. Κατόπιν, χρησιμοποιούνταν ασβεστίτης για να γίνει καλύτερη η σύνδεση με τις χρωστικές ουσίες και να έχει ο καλλιτέχνης περισσότερο χρόνο για τη δημιουργία του.



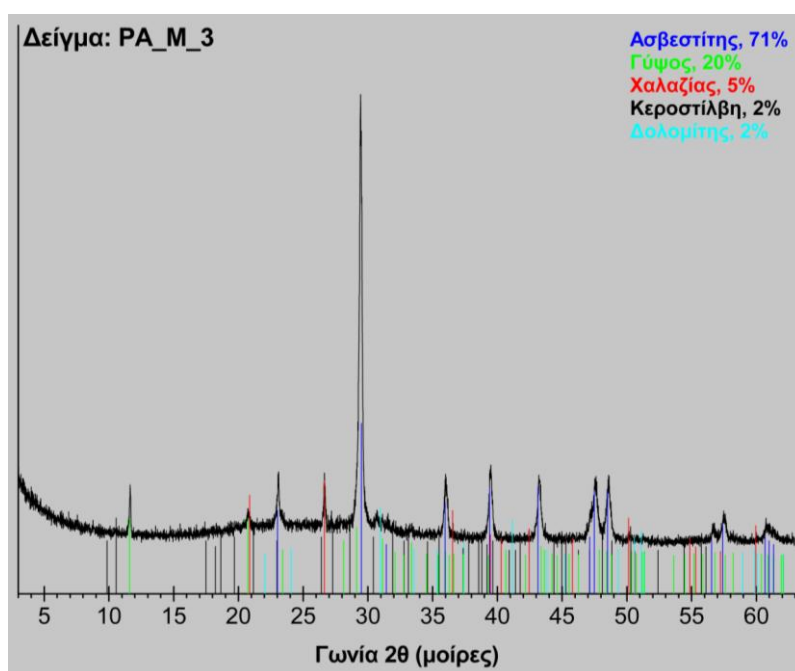
Εικόνα 29. Περιθλασιόγραμμα δείγματος PA_P_1



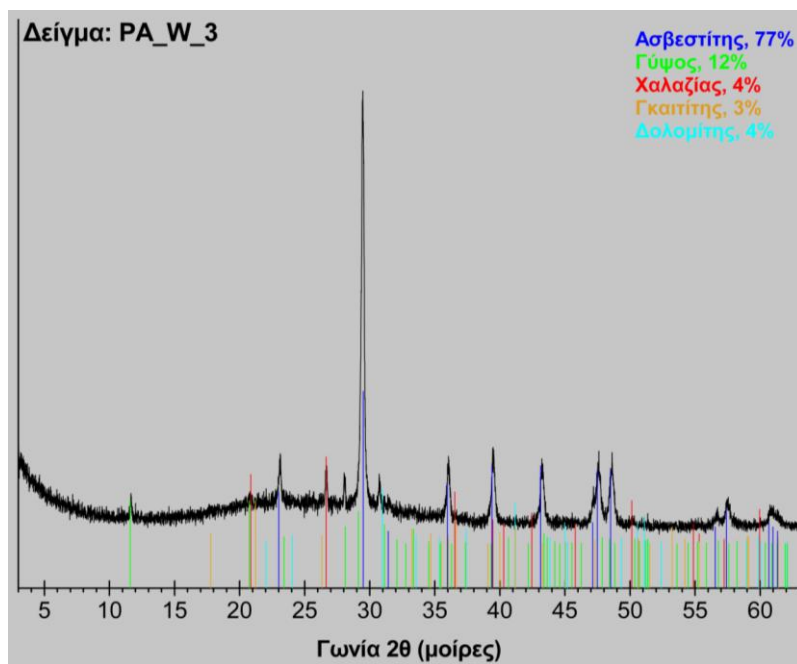
Εικόνα 30. Περιθλασιόγραμμα δείγματος PA_K_2



Εικόνα 31. Περιθλασιόγραμμα δείγματος PA_E_3



Εικόνα 32. Περιθλασιόγραμμα δείγματος PA_M_3



Εικόνα 33. Περιθλασιόγραμμα δείγματος PA_W_3

6. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη τμημάτων τοιχογραφίας από ταφική ανασκαφή στην αρχαία πόλη της Αμαθού-ντας της Κύπρου. Σκοπός της μελέτης ήταν ο προσδιορισμός των χρωστικών ουσιών, καθώς και της τεχνικής ζωγραφικής που χρησιμοποιήθηκε. Με την μέθοδο της περι-θλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) προσδιορίστηκε η ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογι-κή σύσταση του ζωγραφικού τμήματος της τοιχογραφίας.

Συγκεκριμένα, από τα 3 δείγματα τοιχοποιίας που εξετάστηκαν, προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα όσον αφορά τις χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν:

- Οι κόκκινες χρωστικές στα δείγματα PA_K_1 και PA_K_2 είναι αιματίτης σε ποσοστό 3% κ.β.
- Η πράσινη χρωστική του δείγματος PA_P_1 αποδίδεται στο ορυκτό Fe-ούχος σελαδονίτης, φυλλοπυριτικό ορυκτό, βασικό συστατικό της "πράσινης γης".
- Η λευκή-εκρού χρωστική του δείγματος PA_E_3 αποδίδεται στη συνδυασμένη παρουσία ασβεστίτη και πλαγιοκλάστου.
- Η μαύρη χρωστική του δείγματος PA_M_3 αποδίδεται στο ορυκτό κεροστίλβη (αμφίβολος).
- Η κίτρινη χρωστική της ώχρας στο δείγμα PA_W_3 αποδίδεται στο ορυκτό γκαιτίτης.

Στην σύσταση του κονιάματος προσδιορίστηκε επίσης μεγάλο ποσοστό ασβε-στίτη και γύψου που είναι τα δύο κύρια ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρα-σκευή του υποστρώματος. Η παρουσία ασβεστίτη στο υπόστρωμα προσδιορίζει ως τε-χνική τοιχογραφίας που χρησιμοποιήθηκε την τεχνική της νωπογραφίας, ενώ η παράλ-ληλη χρησιμοποίηση της γύψου στο υπόστρωμα δείχνει επίδραση από τον Αιγυπτιακό πολιτισμό. Επιπλέον, η γύψος χρησιμοποιούνταν για την επίτευξη πιο λείου υποστρώ-ματος για την καλύτερη εφαρμογή και απόδοση της νωπογραφίας

7. Βιβλιογραφία

Αγγλική βιβλιογραφία

- Mahmoud H.H.M.H., 2009. *Study of the chromatic changes of the ancient pigments in some wall paintings in Egypt and the procedures of conservation*. PhD Thesis, Postgraduate Interdepartmental Program on Protection, Conservation and Restoration of Cultural Monuments, Aristotle University of Thessaloniki, Faculty of Engineering, 233 p.

Ελληνική βιβλιογραφία

- Κακαμανούδης, Α. 2012, *Τεχνικές ζωγραφικής στην αρχαία Ελλάδα*. Τμήμα Ιστορίας και Αρχαιολογίας, Α.Π.Θ., 273 σ.
- Ντούτση, Ι. 2013. *Μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και ταυτοποίηση των πιγμέντων σε ιστορικές τοιχογραφίες με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων*. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 102 σ.
- Πάπλιακα Ζ.-Ε., 2009. *Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υλικών σε ζωγραφικά έργα σύγχρονης τέχνης*. Διδακτορική Διατριβή, Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα της Πολυτεχνικής Σχολής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης: «Προστασία, Συντήρηση και Αποκατάσταση Μνημείων Πολιτισμού», 319 σ.
- Σακελλαρίου Ε., 2009. *Μελέτη των υλικών ζωγραφικής των τοιχογραφιών της βασιλικής των τεσσαράκοντα μαρτύρων (1230 μ.Χ) στο Veliko-Turnovo της Βουλγαρίας*. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., 81 σ.
- Φωστηρίδου Α., 2012. *Ταυτοποίηση χρωστικών σε ειδώλια που βρέθηκαν κατά τις ανασκαφές του μετρό Θεσσαλονίκης*. Διατριβή Ειδίκευσης, Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα της Πολυτεχνικής Σχολής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης: «Προστασία, Συντήρηση και Αποκατάσταση Μνημείων Πολιτισμού», 107 σ.
- Χρυσάνθου Α., 2010. *Εφαρμογή των τεχνικών της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της ύστερο-Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο, Κύπρος*. Διατριβή Ειδίκευσης, Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα της Πολυτεχνικής Σχολής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης: «Προστασία, Συντήρηση και Αποκατάσταση Έργων Τέχνης και Μηχανισμών», 162 σ.

Διαδικτυακές πηγές

- <http://archaeometrygr.blogspot.com>

- <http://el.wikipedia.org>
- <http://ftiaxnokallyntika.gr>
- <http://www.chem.uoa.gr>
- <http://www.geo.auth.gr>
- <http://www.mcw.gov.cy>
- <http://www.visitcyprus.com>