



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

«Χρωστικές κονίες και άλλα υλικά μεταβυζαντινής ζωγραφικής»

Γεώργιος Π. Μαστροθεόδωρος

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2016



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

«Χρωστικές κονίες και άλλα υλικά μεταβυζαντινής ζωγραφικής»

Γεώργιος Π. Μαστροθεόδωρος

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2016

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2».

Ημερομηνία αίτησης του κ. Γεώργιου Μαστροθεόδωρου: 11/06/2010.

**Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:
16/06/2010.**

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Κωνσταντίνος Μπέλτσιος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών (Τ.Μ.Ε.Υ.) της Σχολής Θετικών Επιστημών (Σ.Θ.Ε.) του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Π.Ι.).

Μέλη

Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι.
Ιωάννης Μπασιάκος, Ερευνητής Α΄ του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (Ι.Ν.Ν.) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) «Δημόκριτος».

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 16/06/2010.

«Χρωστικές Κονίες και άλλα Υλικά Μεταβυζαντινής Ζωγραφικής»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 24/11/2015.

Κωνσταντίνος Μπέλτσιος, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι.
Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι.
Ιωάννης Μπασιάκος, Ερευνητής Α΄ του Ι.Ν.Ν. του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».
Δημήτριος Γουρνής, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι.
Αλκιβιάδης Παϊπέτης, Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι.
Δημοσθένης Φωκάς, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι.
Ευάγγελος Χατζηγεωργίου, Επίκουρος Καθηγητής του Τ.Μ.Ε.Υ. της Σ.Θ.Ε. του Π.Ι.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 19/04/2016.

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Η Γραμματέας του Τμήματος

**Καρακασίδης Μιχαήλ
Καθηγητής**

Ξανθή Τουτουτζόγλου

Περίληψη

Τα φορητά θρησκευτικά ζωγραφικά έργα που κατασκευάζονται και χρησιμοποιούνται στα πλαίσια της ορθόδοξης χριστιανικής λατρείας αποκαλούνται ‘φορητές εικόνες’ ή απλώς ‘εικόνες’. Η καθιέρωση της ζωγραφικής εικόνων ανάγεται στους πρωτοχριστιανικούς χρόνους και θεωρείται ότι έφθασε στο απόγειό της –ως προς τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των σχετικών έργων- κατά την βυζαντινή περίοδο (Βοκοτόπουλος 1995). Εντούτοις –και παρά την οθωμανική και βενετική επικυριαρχία- η παραγωγή φορητών εικόνων συνεχίστηκε στον ελλαδικό χώρο και κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο (1453-1830), στη διάρκεια της οποίας παρήχθησαν υψηλής καλλιτεχνικής ποιότητας έργα.

Οι συνήθειες/τυπικές φορητές εικόνες κατασκευάζονταν επί ξύλινων υποστηριγμάτων τα οποία καλύπτονταν με υλικά προετοιμασίας ώστε να δημιουργηθούν ομοιογενώς απορροφητικές επιφάνειες κατάλληλες προς ζωγραφική διακόσμηση. Επί των προετοιμασμένων ξύλινων υποστηριγμάτων τοποθετούνταν ακολούθως τα χρωματικά στρώματα (μίγματα χρωστικών με συνδετικές ύλες) ενώ συχνά τα έργα διακοσμούσαν περαιτέρω με επικόλληση λεπτότατων –συνήθως χρυσών ή αργυρών- μεταλλικών φύλλων.

Τα υλικά και οι τεχνικές ζωγραφικής εικόνων περιγράφονται αναλυτικά στην ‘Ερμηνεία’, ένα τεχνικό εγχειρίδιο που συνεγράφη από τον ιερομόναχο Διονύσιο περί το 1730 (Διονύσιος 1997). Η αναβίωση του ενδιαφέροντος για τη βυζαντινή ζωγραφική κατά τον 20^ο αιώνα οδήγησε στη συγγραφή και άλλων σχετικών τεχνικών κειμένων (όπως: Κόντογλου 1993), ενώ τις τελευταίες δεκαετίες τα υλικά κατασκευής βυζαντινών και μεταβυζαντινών εικόνων προσδιορίζονται εργαστηριακά δια εφαρμογής φυσικοχημικών τεχνικών ανάλυσης (Sotiropoulou και Daniilia 2010). Ωστόσο πολλές από τις σύγχρονες ερευνητικές εργασίες εστιάζονται στην αποκλειστική διερεύνηση συγκεκριμένων υλικών (ενδεικτικά: Karapanagiotis et al 2013) ή/και στην εξέταση περιορισμένου αριθμού έργων (ενδ.: Burgio et al 2003). Ως εκ τούτου αρκετά ζητήματα –όπως λ.χ. το είδος και τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των μεταλλικών φύλλων καθώς και η έκταση χρήσεως συγκεκριμένων χρωστικών κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο- δεν έχουν προς το παρόν αποσαφηνιστεί.

Με σκοπό την διερεύνηση των ανόργανων υλικών και των χρωστικών που χρησιμοποιούνταν στην κατασκευή των ελληνικών εικόνων κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο, περισσότερα από εξήντα έργα εξετάστηκαν ενδελεχώς με σύγχρονες τεχνικές ανάλυσης. Η πειραματική μεθοδολογία που εφαρμόστηκε περιλαμβάνει επιτόπιες XRF αναλύσεις καθώς και εργαστηριακή εξέταση μικροδειγμάτων δια εφαρμογής οπτικής μικροσκοπίας, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε συνδυασμό με μικροανάλυση ακτίνων X, περιθλασιμετρίας ακτίνων X και μικροφασματοσκοπίας Raman. Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής διερευνήθηκαν τα υλικά προετοιμασίας των ξύλινων φορέων, τα μεταλλικά διακοσμητικά φύλλα και οι συγκολλητικές ύλες που χρησιμοποιούνταν για την επισύναψή τους στα ζωγραφικά έργα, καθώς και οι ανόργανες χρωστικές.

Τα αναλυτικά δεδομένα καταδεικνύουν ότι οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες είχαν πρόσβαση σε πλήθος ανόργανων χρωστικών, ορισμένες από τις οποίες πιθανώς παραλαμβάνονταν από τοπικές πηγές. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων τα χρησιμοποιηθέντα φύλλα χρυσού ήταν υψηλής καθαρότητας, ενώ αργυρά φύλλα χρησιμοποιούνταν σε σημαντικά μικρότερη έκταση και κυρίως μετά τον 17^ο αιώνα. Διαπιστώθηκε επίσης ότι κατά την εν λόγω περίοδο στον ελλαδικό χώρο εφαρμόζονταν εξειδικευμένες τεχνικές κατασκευής ζωγραφικών έργων, ορισμένες από τις οποίες δεν περιγράφονται στα σωζόμενα μεταβυζαντινά τεχνικά εγχειρίδια τύπου ‘Ερμηνείας’. Τέλος, βάσει σχετικών αναφορών σε μεταβυζαντινά εγχειρίδια και

παρατηρήσεων επί ορισμένων από τις υπό εξέταση φορητών εικόνων, διερευνήθηκαν οι πρακτικές 'συντήρησης' που εφάρμοζαν οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες.

Abstract

The Greek word ‘icon’ is commonly used to denote the ritual panel paintings used in the context of orthodox Christian church. On the basis of historical records, the craft of icon painting is thought to have existed from the very beginnings of Christianity, while it peaked artistically during the byzantine period (~330-1453) (Βοκοτόπουλος 1995). As far as the modern-day Greece areas are concerned, the craft continued to be practiced throughout the post-byzantine period (~1453-1830) and the outcome includes numerous skillfully crafted icons.

A common/typical icon is manufactured on a wooden panel which has been covered by a gesso/preparatory layer in order to acquire absorbent surface, appropriate for painting. Subsequently, the paint layers (pigments-binding media mixtures) are laid on the gesso-covered panel, while quite commonly the paintings are further decorated by applying extremely thin gold or silver leaves.

The materials and techniques of icon painting are described in detail in the ‘Hermeneia’, a technical manual written by an early 18th century Greek Hieromonk (Διονύσιος 1997). The recent revival of the interest towards byzantine painting led to the composition of other similar technical texts (such as Κόντογλου 1993), while during the last few decades icons’ materials have been identified through physicochemical investigations (Sotiropoulou and Daniilia 2010). Nevertheless, the pertinent scientific studies have been mostly focused either on specific material aspects (e.g. Karapanagiotis et al 2013) or/and on limited number of artefacts (e.g. Burgio et al 2003). Consequently, several material aspects – such as the type/purity and the structural characteristics of metal leaves, the frequency of the use of several artificial inorganic pigments etc- have not yet been examined in detail.

In the framework of the present PhD research programme, more than sixty portable icons have been subjected to detailed analysis with emphasis on inorganic materials (such as pigments) and certain fabrication features. The analytical protocol included in situ X-ray fluorescence analyses as well as laboratory microsample examination and analyses by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM-EDX), X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy. The preparatory/ground materials along with the metal-leaf decorations and relevant mordants, as well as the inorganic pigments have been thoroughly investigated. Analytical results indicate that post-Byzantine craftsmen had access to a reasonable variety of inorganic pigments, some of which were possibly collected by local sources. In the majority of the examined icons high-purity gold leaves have been applied, while silver leaves were used in a far less extend and mostly beyond the end of the 17th century. Moreover, it turned out that during the post-byzantine period a few Greek icons were manufactured by using techniques more involved than those described in surviving Greek technical texts such as the ‘Hermeneia’. Finally, on the basis of pertinent references in technical manuals and analytical data derived from the examined icons, the icon ‘conservation’ practices of the post-byzantine craftsmen were exploited.

Περιεχόμενα

Περίληψη	5
Abstract	7
Περιεχόμενα	9
Πρόλογος	13
1. Εισαγωγή	15
1.1. Βυζαντινή – μεταβυζαντινή ζωγραφική: ιστορικά στοιχεία.....	15
1.2. Υλικά κατασκευής φορητών εικόνων.....	22
1.3. Τεχνικά εγχειρίδια ζωγραφικής	27
1.4. Ζητήματα σχετικά με τα υλικά κατασκευής μεταβυζαντινών φορητών εικόνων	30
1.5. Επιλογή έργων προς εξέταση-πειραματική μεθοδολογία.....	31
2. Η προετοιμασία.....	37
2.1. Εισαγωγή	37
2.2. Οδηγίες για την παρασκευή προετοιμασιών στην ‘Ερμηνεία’ και σε άλλα τεχνικά εγχειρίδια	39
2.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	42
2.4. Πειραματικά δεδομένα και σχολιασμός	43
2.4.1. Γενικές παρατηρήσεις	43
2.4.2. Παρατηρήσεις υπό το οπτικό μικροσκόπιο	44
2.4.3. Αποτελέσματα εξέτασης με διάταξη SEM-EDX.....	47
2.4.4. Διερεύνηση κρυσταλλικής δομής (XRD) προετοιμασιών	53
2.4.5. Κατεργασίες πρώτων υλών, μικρομορφολογία και κρυσταλλική δομή.....	59
2.5. Συμπεράσματα	63
3. Υλικά με βάση μεταλλικά φύλλα	65
3.1. Εισαγωγή	65
3.1.1. Λεπτότατα μεταλλικά φύλλα	66
3.1.2. Συγκολλητικές ύλες – προστύμματα.....	68
3.1.3. Μεταλλικές κονίες και άλλες ύλες.....	70
3.2. Οδηγίες σχετιζόμενες με λεπτότατα μεταλλικά φύλλα στην ‘Ερμηνεία’ και σε άλλα τεχνικά εγχειρίδια	71
3.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	77
3.4. Πειραματικά δεδομένα και σχολιασμός	81
3.4.1. Εισαγωγή.....	81
3.4.2. Μεταλλικά υλικά	82

3.4.3. Συστάσεις χρυσών φύλλων	85
3.4.4. Μικροδομικά χαρακτηριστικά χρυσών φύλλων	88
3.4.5. Προστώματα στους επιμεταλλωμένους κάμπους των εικόνων	90
3.4.6. Χρυσοκονδυλιές	95
3.4.7. Προστώματα χρυσοκονδυλιών	97
3.4.8. Αργυρά φύλλα	101
3.5. Συμπεράσματα	104
4. Λευκές & μαύρες χρωστικές	107
4.1. Εισαγωγή	107
4.1.1. Λευκές χρωστικές	107
4.1.2. Μαύρες χρωστικές	110
4.2. Οδηγίες σχετιζόμενες με λευκές και μαύρες χρωστικές στην ‘Ερμηνεία’ και άλλα τεχνικά εγχειρίδια	112
4.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση	116
4.4. Πειραματικά δεδομένα και σχολιασμός	117
4.4.1. Λευκές χρωστικές	117
4.4.2. Μαύρες χρωστικές	121
4.5. Συμπεράσματα	127
5. Κυανές & πράσινες χρωστικές	129
5.1. Εισαγωγή	129
5.1.1. Ορυκτές κυανές χρωστικές	130
5.1.2. Συνθετικές/τεχνητές κυανές χρωστικές	133
5.1.3. Φυσικές οργανικές κυανές χρωστικές	136
5.1.4. Ορυκτές πράσινες χρωστικές	138
5.1.5. Συνθετικές/τεχνητές πράσινες χρωστικές	139
5.1.6. Οργανικές πράσινες χρωστικές & πράσινα δια αναμίξεως	142
5.2. Οδηγίες σχετιζόμενες με κυανές και πράσινες χρωστικές στην ‘Ερμηνεία’ και σε άλλα τεχνικά εγχειρίδια	143
5.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση	147
5.4. Πειραματικά δεδομένα και σχολιασμός	150
5.4.1. Εισαγωγή	150
5.4.2. Χαλκούχες κυανές χρωστικές	151
5.4.3. Μη-χαλκούχες ανόργανες κυανές χρωστικές	156
5.4.4. Οργανικές κυανές χρωστικές	163
5.4.5. Περί κυανών	166
5.4.6. Χαλκούχες πράσινες χρωστικές	168

5.4.7. Μη χαλκούχες πράσινες χρωστικές – πράσινες γαίες	174
5.4.8. Πράσινα δια αναμίξεως	177
5.4.9. Περί πράσινων.....	179
5.5. Συμπεράσματα	180
6. Γαιώδεις και συναφείς ερυθρές και κίτρινες χρωστικές.....	183
6.1. Εισαγωγή	183
6.1.1. Σιδηρούχες ερυθρές και κίτρινες γαίες.....	184
6.1.2. Μη σιδηρούχες ερυθρές και κίτρινες χρωστικές.....	188
6.2. Οδηγίες σχετικές με ερυθρές και κίτρινες χρωστικές στην ‘Ερμηνεία’ και σε άλλα τεχνικά εγχειρίδια	200
6.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	209
6.4. Πειραματικά δεδομένα και σχολιασμός	213
6.4.1. Εισαγωγή.....	213
6.4.2. Ερυθρές, κίτρινες και καστανές σιδηρούχες γαίες	215
6.4.3. Μη σιδηρούχες ερυθρές χρωστικές.....	227
6.4.4. Μη σιδηρούχες κίτρινες χρωστικές.....	237
6.4.5. Περί ερυθρών	243
6.4.6. Περί κίτρινων.....	245
6.5. Συμπεράσματα	247
7. ‘Προληπτική συντήρηση’ και ‘πρακτική’ συντήρηση σε εγχειρίδια ζωγραφικής.....	249
7.1. Εισαγωγή	249
7.2. Τεχνικές οδηγίες σχετιζόμενες με ‘προληπτική συντήρηση’	249
7.3. Οδηγίες πρακτικής συντηρήσεως	251
7.4. Επεμβάσεις σε βυζαντινές και μεταβυζαντινές εικόνες.....	252
7.5. Συμπεράσματα	253
8. Συνοπτικά Συμπεράσματα και Μελλοντική Διερεύνηση	255
8.1. Υλικά κατασκευής μεταβυζαντινών φορητών εικόνων.....	255
8.2. ‘Ερμηνεία’ και μεταβυζαντινή πρακτική	259
8.3. Ζητήματα προς μελλοντική διερεύνηση	260
Παράρτημα Α: Αναλυτικός πίνακας εξετασθεισών φορητών εικόνων	267
Παράρτημα Β: εξέταση μικροδειγμάτων από μεταβυζαντινές τοιχογραφίες ναών της Ηπείρου.....	279
1.1 Εισαγωγή	279
1.2 Αναλυτικά δεδομένα.....	279
1.2.1 Στερεοσκοπική εξέταση μικροδομικών χαρακτηριστικών.....	280
1.2.2 Εξέταση δειγμάτων ζωγραφικής υπό οπτικό μικροσκόπιο	282

1.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – μικροανάλυση ακτίνων Χ (SEM-EDX)	285
1.2.3.1 SEM-EDX επί δειγμάτων κονιαμάτων	289
1.2.3.2 Επιφανειακές επικαθίσεις.....	290
1.2.4 Εξέταση κονιαμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	292
1.2.5 Εξέταση δειγμάτων με φασματοσκοπία υπερέυθρου (FTIR)	292
1.3 Στοιχεία ζωγραφικών τεχνικών	294
1.4 Σύνοψη αποτελεσμάτων – συμπεράσματα	295
Παράρτημα Γ: έγχρωμες εικόνες	299
Αναφορές	323

Πρόλογος

Οι φορητές εικόνες αποτελούν αναπόσπαστο στοιχείο της δημόσιας και ιδιωτικής λατρείας της ανατολικής ορθόδοξου χριστιανικής εκκλησίας, οπότε σχετικά ζωγραφικά έργα κατασκευάζονται –σχεδόν- αδιάκοπα από τους πρωτοχριστιανικούς χρόνους μέχρι και σήμερα. Παρά τις κάποιες αλλαγές με το πέρασμα των αιώνων, οι φορητές εικόνες χαρακτηρίζονται εν γένει ως έργα συντηρητικού χαρακτήρος, τόσο ως προς τον τρόπο ζωγραφικής/απεικονιστική οπτική, όσο και ως προς τις τεχνικές κατασκευής τους και τα υλικά.

Η μελέτη των φορητών εικόνων με φυσικοχημικές τεχνικές αναλύσεως επιτρέπει την ανάκτηση σημαντικών πληροφοριών για το τεχνολογικό επίπεδο και τα υλικά που χρησιμοποιούσαν οι βυζαντινοί και μεταβυζαντινοί τεχνίτες· τα σχετικά ευρήματα συχνά συγκρίνονται ή συνδυάζονται με υποδείξεις σωζομένων τεχνικών εγχειριδίων του παρελθόντος. Η σύγχρονη τεχνική βιβλιογραφία περιλαμβάνει αρκετές, αλλά γενικά μικρής κλίμακας, μελέτες έργων του υπόψιν τύπου, ενώ αρκετά ζητήματα σχετικά με τα υλικά κατασκευής των μεταβυζαντινών εικόνων δεν έχουν έως σήμερα αποσαφηνιστεί. Η ανά χειράς διατριβή προσφέρει μία συστηματική χαρτογράφηση του αντικειμένου μετά από διεξοδική φυσικοχημική μελέτη 61 –κυρίως ελληνικών- μεταβυζαντινών (ορθόδοξων) φορητών εικόνων.

Ο Δρ. Κωνσταντίνος Μπέλτσιος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ανέθεσε το θέμα στον γράφοντα τον Ιούνιο του 2010 και επέβλεψε την υλοποίηση της διατριβής. Το σύνολο των σχετικών πειραματικών διαδικασιών έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ ‘Δημόκριτος’ υπό την άμεση επίβλεψη του, Ερευνητή Α΄ και μέλους της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, Δρος Ιωάννη Μπασιάκου.

Αρχικώς οφείλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς τον Δρα Κωνσταντίνο Μπέλτσιο για την συνεχή υποστήριξη και την άοκνη καθοδήγηση που μου παρείχε από τις αρχές ήδη των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Θερμά επίσης ευχαριστώ τον Δρα Ιωάννη Μπασιάκο, για την επίβλεψή του και για την παροχή πρόσβασης στον εξοπλισμό του INN. Αμφότερους ωστόσο τους κυρίους Μπέλτσιο και Μπασιάκο ευχαριστώ για τις γνώσεις που μου προσέφεραν, καθώς και για το ότι με τη στάση τους αποτέλεσαν υποδείγματα ήθους και ακεραιότητας. Για την υποστήριξή του ευχαριστώ ακόμη τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, Δρα Μιχαήλ Καρακασίδη.

Από τον Οκτώβριο του 2011 το Κοινωφελές Ίδρυμα Αλεξάνδρου Σ. Ωνάση μου παρείχε χρηματική υποτροφία. Η απρόσκοπτη ολοκλήρωση της ανά χειράς διατριβής οφείλεται εν πολλοίς στη συγκεκριμένη οικονομική υποστήριξη, και για το λόγο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις εγκάρδιες ευχαριστίες μου προς το Διοικητικό Συμβούλιο του Ιδρύματος. Ευχαριστίες εκφράζω επίσης προς τις κυρίες Παπαθάνου, Ρουσάκη και Χαντζόλου του Τμήματος Υποτροφιών προς Έλληνες της Α.Ε. Αρίωνα Ελλάς, αντιπροσώπου του Ιδρύματος Ωνάση στην Ελλάδα.

Ιδιαίτερα σημαντική στην πραγματοποίηση της διατριβής ήταν και η συμβολή της Δρος Βαρβάρας Παπαδοπούλου, προϊσταμένης της Εφορείας Αρχαιοτήτων Άρτας. Η Δρ. Παπαδοπούλου μου παρείχε πρόσβαση στη συλλογή φορητών εικόνων του Βυζαντινού Μουσείου Ιωαννίνων (από όπου προέρχεται το μεγαλύτερο μέρος των υπό εξέταση έργων) και επίσης συνέβαλε ουσιαστικά στην αξιολόγηση του υλικού, και για αμφότερα την

ευχαριστώ θερμά. Ευχαριστίες εκφράζω επίσης προς το προσωπικό του εργαστηρίου συντήρησης, τους αρχαιολόγους και το προσωπικό φύλαξης του Βυζαντινού Μουσείου Ιωαννίνων. Όλοι τους με εξυπηρέτησαν πρόθυμα σε ό,τι χρειάστηκα κατά τις πολλαπλές επισκέψεις μου στο προαναφερθέν μουσείο.

Ιδιαίτερα επίσης ευχαριστώ τον Σεβασμιώτατο Μητροπολίτη Ζακύνθου κ.κ. Διονύσιο και τον Πανοσιολογιώτατο Αρχιμανδρίτη Διονύσιο Λιβέρη, Καθηγούμενο της Ιεράς Μονής Αγίου Διονυσίου Ζακύνθου, για την παροχή άδειας εξέτασης ορισμένων εκθεμάτων του Μουσείου Εκκλησιαστικής Τέχνης Ζακύνθου. Ο κύριος Μάριος Θεοδόσης (συντηρητής έργων τέχνης, Γενικά Αρχεία του Κράτους, Ζάκυνθος) συνέβαλε τα μέγιστα κατά την προετοιμασία και την διεξαγωγή των *in situ* μελετών στη Ζάκυνθο και τον ευχαριστώ θερμά.

Ευχαριστίες οφείλω επίσης προς αρκετούς υπαλλήλους του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος'. Συγκεκριμένα, η Δρ. Ελένη Φιλιππάκη με καθοδήγησε κατά την προετοιμασία δειγμάτων και την αξιολόγηση διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X, ενώ ο Δρ. Νικόλαος Μπούκος συνέδραμε ουσιαστικά στην απρόσκοπτη πρόσβασή μου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του INN. Ο Δρ. Γεώργιος Κόρδας μου επέτρεψε να χρησιμοποιήσω τη διάταξη μ -Raman του εργαστηρίου του, στην οποία πραγματοποιήθηκαν ορισμένες μετρήσεις υπό την καθοδήγηση των υποψηφίων διδασκτόρων Γεωργίου Παππά και Jose Marques Velasco. Ο Δρ. Γεώργιος Βεκίνης μου παρείχε πρόσβαση στον εξοπλισμό του εργαστηρίου του, ενώ η Δρ. Nadia Todoroana με καθοδήγησε κατά τη διεξαγωγή μετρήσεων FTIR. Ακόμη, ο Δρ. Ιωάννης Καρατάσιος και η Δρ. Βασιλική Κανταρέλου μου παρείχαν υποστήριξη σε θέματα οπτικής μικροσκοπίας και XRF αντίστοιχα, ενώ ο Δρ. Δημοσθένης Σταμόπουλος με ενθάρρυνε να διεκπεραιώσω τη συγγραφή της διατριβής. Τέλος ο Δρ. Δημήτριος Ταμπακόπουλος συνέβαλε ουσιαστικά στην αντιμετώπιση πλήθους τεχνικών ζητημάτων που ανέκυψαν κατά την επεξεργασία των αναλυτικών δεδομένων και τη συγγραφή της διατριβής. Τους ευχαριστώ όλους θερμά.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζω προς τον Πανοσιολογιώτατο Αρχιμανδρίτη Νικόδημο Γιαννακόπουλο, την Καθηγουμένη της Ιεράς Μονής Μεταμορφώσεως Σωτήρος Κύμης, Οσιολογιώτατη μοναχή Συγκλητική, τον Πρωτοσύγκελο της Ιεράς Μητροπόλεως Καρυστίας και Σκύρου Αρχιμανδρίτη Νικόδημο Πόγκα, και τον αγιογράφο Δημήτριο Κουστένη. Οφείλω ακόμη να ευχαριστήσω την κυρία Νίνα Ζώτου, η οποία το έτος 2005 με πληροφόρησε για την ύπαρξη του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος 'Χημεία και Τεχνολογία Υλικών' του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η επιτυχής ολοκλήρωση του προαναφερθέντος μεταπτυχιακού κύκλου σπουδών αποτέλεσε την αφετηρία της ανά χείρας διατριβής. Τέλος ευχαριστώ ιδιαίτερω την κυρία Αγνή Τερλιζή (Εθνική Πινακοθήκη) για την πολύτιμη βοήθειά της κατά τη διεξαγωγή εκλεκτικών χρώσεων τομών μικροδειγμάτων καθώς και την Καθηγήτρια Εφαρμογών του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του ΤΕΙ Αθηνών κυρία Μαρία Χατζηδάκη και τον Δρα Nenad Vesic για τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχα μαζί τους και για την παραχώρηση ορισμένων τίτλων της βιβλιογραφίας.

Εντούτοις η οικογένεια αποτέλεσε το ουσιαστικότερο στήριγμά μου. Ο ιερέας πατέρας μου Παναγιώτης και η μητέρα μου Ολυμπία με υποστήριξαν αδιάλειπτα κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής. Βέβαια η συμβολή τους ξεπερνά κατά πολύ τα στενά πλαίσια της τελευταίας εξαετίας, καθώς με τις πράξεις και τις προτροπές τους προλείαναν από πολλών ετών το έδαφος για την πορεία μου. Για τα προαναφερθέντα, και πολλά ακόμα, τους ευχαριστώ εκ βάθους καρδιάς. Αδιάκοπα με ενθάρρυνε κατά τα τελευταία έτη και η νονά μου Αναστασία Κάρδαρη, την οποία επίσης ευχαριστώ θερμά. Τέλος εκφράζω την βαθειά ευγνωμοσύνη μου προς την σύζυγό μου Κυριακή, η οποία με υποστηρίζει παντοιοτρόπως καθ' όλη τη διάρκεια του κοινού μας βίου.

1. Εισαγωγή

Η ανά χείρας διατριβή πραγματεύεται ζητήματα σχετικά με τις χρωστικές κονίες και τα λοιπά υλικά κατασκευής των *ελληνικών μεταβυζαντινών φορητών εικόνων*, δηλαδή των φορητών θρησκευτικών ζωγραφικών έργων που κατασκευάστηκαν μετά την Άλωση της Κωνσταντινουπόλεως (1453) και μέχρι το πρώτο μισό του 19^{ου} αιώνας στα πλαίσια της ελληνικής ορθόδοξης χριστιανικής παράδοσης. Τα παρουσιαζόμενα αναλυτικά δεδομένα προέκυψαν κατόπιν διεξοδικής εξετάσεως –με εφαρμογή φυσικοχημικών τεχνικών- εξήντα έξι μεταβυζαντινών φορητών εικόνων, με εστίαση στα *ανόργανα και μεταλλικά υλικά* ζωγραφικής. Εν προκειμένω τα *οργανικά* υλικά εξετάστηκαν μόνον περιστασιακά καθώς η πλήρης ταύτιση (και) αυτών στο σύνολο των υπό μελέτη φορητών έργων ξεπερνά κατά πολύ τα πλαίσια της διατριβής, τόσο χρονικά, όσο και ως προς την χρησιμοποιηθείσα οργανολογία.

Η δομή των επακολουθούντων κεφαλαίων επιτρέπει πρακτικώς την αυτόνομη μελέτη τους, καθώς έκαστο εξ αυτών περιλαμβάνει αναλυτική *εισαγωγή*, επισκόπηση της σχετικής μεταβυζαντινής και σύγχρονης *τεχνικής βιβλιογραφίας*, αναλυτική παρουσίαση και σχολιασμό των αντίστοιχων *πειραματικών δεδομένων* και παράθεση των σχετικών *συμπερασμάτων*. Προς διευκόλυνση της παρουσίας του μεγάλου όγκου δεδομένων το συλλεχθέν υλικό κατανεμήθηκε στις εξής υποενότητες-κεφάλαια: α) προετοιμασίες ξύλινων υποστηριγμάτων, β) διακοσμήσεις με μεταλλικά φύλλα, γ) λευκές και μαύρες χρωστικές, δ) κυανές και πράσινες χρωστικές, ε) ερυθρές και κίτρινες χρωστικές. Κατακλείδα του κύριου μέρους της διατριβής συνιστά κεφάλαιο με σύντομη αποτίμηση των πρακτικών συντηρήσεως που εφαρμόζαν οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες, η οποία συντάχθηκε βάσει σχετικών αναφορών σε μεταβυζαντινά τεχνικά εγχειρίδια, ενώ ακολουθεί σύνοψη συμπερασμάτων και προτάσεις μελλοντικής έρευνας. Στο τέλος της διατριβής παρατίθεται παράρτημα με αναλυτικό κατάλογο των εξετασθέντων έργων (Α) καθώς και παράρτημα με δεδομένα που προέκυψαν από την εξέταση δειγμάτων από μεταβυζαντινές τοιχογραφίες ορισμένων ναών της Ηπείρου (Β), ενώ οι έγχρωμες εικόνες της διατριβής παρατίθενται συνοπτικά στο Παράρτημα Γ.

Παρά τον αυτόνομο χαρακτήρα των επιμέρους κεφαλαίων απαιτείται αποσαφήνιση ορισμένων ζητημάτων ευρύτερα σχετιζόμενων με το υπό διαπραγμάτευση θέμα. Ως εκ τούτου στο παρόν εισαγωγικό κεφάλαιο παρατίθενται ορισμένα *ιστορικά στοιχεία* σχετικά με τη βυζαντινή και τη μεταβυζαντινή ζωγραφική, περιγράφεται συνοπτικά η παραδοσιακή *τεχνική κατασκευής φορητών εικόνων* και παρατίθενται στοιχεία σχετικά με το φαινόμενο συγγραφής και διάδοσης *τεχνικών εγχειριδίων ζωγραφικής*, σκιαγραφούνται ορισμένα από τα ζητήματα που παραμένουν ανοικτά στη *σύγχρονη διερεύνηση* των υλικών κατασκευής των μεταβυζαντινών φορητών εικόνων και τέλος περιγράφονται συνοπτικά τα *εξετασθέντα έργα* καθώς και η *πειραματική μεθοδολογία* που εφαρμόστηκε στην ανά χείρας διατριβή.

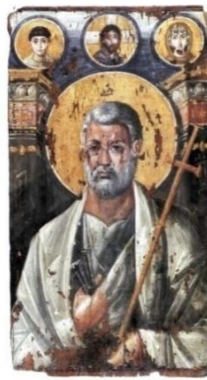
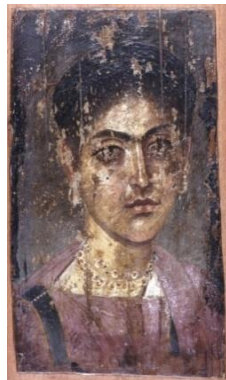
1.1. Βυζαντινή¹ – μεταβυζαντινή ζωγραφική: ιστορικά στοιχεία

Η λέξη εικόνα (αρχ. ελληνική ‘*εἰκών*’, με ομόρριζα τα *έοικα* = ομοιάζω και *εικάζω/εικαστικός*) ερμηνεύεται ως η ‘*υλική αναπαράσταση πραγματικού ή φανταστικού αντικειμένου*’ και ειδικότερα (για: *εκκλησιαστική εικόνα*) ως ‘*ζωγραφική παράσταση ιερής*

¹ Κατά τον Τάλμποτ-Ράις (1994, 7) η βυζαντινή τέχνη διαθέτει ενιαίο –σε γενικές γραμμές- χαρακτήρα, καθώς σε όλες τις εκφάνσεις της διατηρεί ορισμένα βασικά στοιχεία όπως το ότι είναι τέχνη χριστιανική που υπηρετεί την εκκλησία, ότι χαρακτηρίζεται από το στοιχείο της αφάιρεσης και την πνευματικότητα, δεν επιδιώκει την πιστή απόδοση της πραγματικότητας κ.α..

μορφής ... η οποία κατασκευάζεται με *ειδική τεχνική* και τεχνοτροπία και αποτελεί τμήμα της αιογράφησης ναού ή/και φορητό εκκλησιαστικό ή οικιακό, λατρευτικό αντικείμενο' (Μπαμπινιώτης 2002, 556), ή απλούστερα ως 'η ζωγραφική αναπαράσταση της μορφής αγίου' (Παναγόπουλος 1985α, 980). Φαίνεται μάλιστα ότι ο υπόψιν όρος απέκτησε τη δεύτερη, ειδικότερη σημασία του περί τον μεσαίωνα (Βοκοτόπουλος 1998, 12) ή και βαθμιαίως κατά την ύστερη αρχαιότητα (ο Μπαμπινιώτης (2002) αναφέρει ότι η σημασία του λατρευτικού αντικείμενου μαρτυρείται από τον 3^ο αιώνα μΧ· βλέπε και κατωτέρω). Σημειώνεται δε ότι 'οι Βυζαντινοί ονόμαζαν εικόνα κάθε θρησκευτική απεικόνιση, με οποιαδήποτε τεχνική κι αν είχε γίνει, είτε ήταν φορητή είτε όχι', αλλά σήμερα ο όρος χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά για αναφορές σε φορητά έργα ζωγραφισμένα επάνω σε ξύλινο υποστήριγμα (Delvoye 2003, 137).

Το σύνολο της εκκλησιαστικής ζωγραφικής παραγωγής περιλαμβάνει τρεις ευδιάκριτες υποομάδες έργων, ήτοι *επιτοίχια/μνημειακά έργα* (τοιχογραφίες/ψηφιδωτά), *φορητές εικόνες* και *μικρογραφίες*² (Παπαμαστοράκης 1995, 7). Οι καταβολές της χρήσεως *φορητών εικόνων* στη χριστιανική λατρεία σχετίζονται με την παραγωγή και χρήση πορτραίτων κατά την ελληνορωμαϊκή αρχαιότητα, με ειδωλολατρικές λατρευτικές απεικονίσεις καθώς και με τη συνήθεια χρήσης νεκρικών πορτραίτων (γνωστά και ως 'πορτραίτα Φαγιούμ', Εικόνα 1-αριστερά) η οποία διαδόθηκε κατά την όψιμη αρχαιότητα σε περιοχές της Αιγύπτου (Βοκοτόπουλος 1995, 12· Delvoye 2003, 137). Με βάση ορισμένα πρώιμα χριστιανικά κείμενα (όπως οι 'απόκρυφες' Πράξεις του αγίου Ιωάννη, 2^{οο}-3^{οο} αιώνας μ.Χ.) συμπεραίνεται ότι ήδη κατά την εν λόγω περίοδο οι χριστιανοί απέδιδαν τιμή σε πορτραίτα νεκρών, ενώ σε κείμενα μεταγενεστέρων επισκόπων (4^{οο}-5^{οο} αιώνας) γίνονται σαφείς μνείες στη χρήση εικόνων του Χριστού, της Παναγίας, αποστόλων και αγίων (Delvoye 2003, 137-8). Παρά ταύτα οι παλαιότερες σωζόμενες έως σήμερα εικόνες χρονολογούνται μόλις στον 6^ο αιώνα μ.Χ. και οι περισσότερες εξ αυτών φυλάσσονται στην Ιερά Μονή (ΙΜ) Αγίας Αικατερίνης του Όρους Σινά³ (ό.π., 139) (Εικόνα 1-δεξιά).

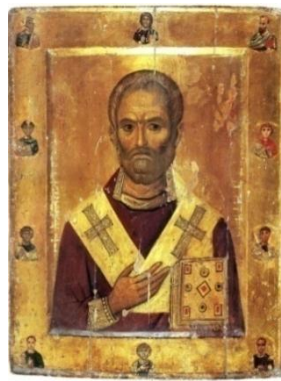
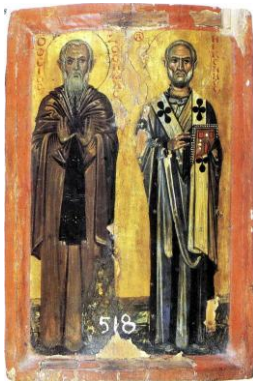


Εικόνα 1. Αριστερά: γυναικείο νεκρικό πορτραίτο από την Αίγυπτο, 2^{οο} αιώνας μ.Χ., συλλογή Βρετανικού Μουσείου (Cartwright και Middleton 2008, 65). Δεξιά: πρώιμη βυζαντινή εικόνα με παράσταση του αγίου Πέτρου, β' μισό 6^{οο} αιώνας μ.Χ., συλλογή ΙΜ αγίας Αικατερίνης Σινά (Βοκοτόπουλος 1995, 32 και 191-2).

² Τα αναλυτικά δεδομένα που παρουσιάζονται στην ανά χείρας διατριβή προέκυψαν από την τεχνική εξέταση μεταβυζαντινών φορητών εικόνων. Εντούτοις δεδομένα σχετικά με τα υλικά και τις τεχνικές που εφαρμόστηκαν στην επιτοίχια ζωγραφική ορισμένων μεταβυζαντινών ναών παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.

³ Μερικές από τις πρώιμες εικόνες της συλλογής Σινά μεταφέρθηκαν τον 19^ο αιώνα στο Κίεβο από τον ρώσο επίσκοπο Πορφύριο Ουσπένσκυ ενώ σχετικά πρόσφατα εντοπίστηκαν ορισμένες ιδιαίτερα πρώιμες εικόνες σε εκκλησίες της Ρώμης (Delvoye 2003, 137-8).

Κατά τους πρώτους χριστιανικούς αιώνες δεν υπήρχε ενιαία αντιμετώπιση της χρήσης εικόνων και παρά τις σποραδικές αντιδράσεις η λατρευτική τους χρήση κέρδιζε έδαφος. Ωστόσο σταδιακά και μέχρι τον 8^ο αιώνα οι αντιδράσεις εντάθηκαν εξαιρετικά, με αποτέλεσμα την έναρξη της εικονομαχικής διαμάχης (ή εικονοκλαστικής κρίσης) η οποία διήρκησε από το 726 έως το 843 μ.Χ. και επέφερε την καταστροφή πλήθους φορητών εικόνων και μνημειακών ζωγραφικών έργων (Βοκοτόπουλος 1995, 12· Ρορονα 2005, 48). Όπως αναφέρει όμως ο Delvoye (2003, 255) *‘οι βυζαντινοί αγαπούσαν τόσο πολύ τις φορητές εικόνες, που συνέχισαν και κατά την εποχή αυτή (: εικονομαχία) να εκτελούν καινούριες κρυφά βέβαια’*, ενώ παράλληλα στις περιοχές που κατείχαν οι Άραβες οι ζωγράφοι δούλευαν απρόσκοπτα. Την ίδια περίοδο –και στα πλαίσια των αντιδράσεων ενάντια στις εικονομαχικές τάσεις- οι εκκλησιαστικοί Πατέρες διατύπωσαν την σχετική με τις εικόνες θεολογία της Εκκλησίας για να στηρίξουν την λατρευτική τους χρήση⁴ (Κόρδης 2001, 20). Κατά συνέπεια, μετά το πέρας της εικονομαχικής έριδας εκλείπουν οριστικά οι ενάντιες στη λατρευτική χρήση των εικόνων τάσεις (τουλάχιστον στο πλαίσιο της ορθόδοξης εκκλησίας).



Εικόνα 2. Αριστερά: άγιοι Ζωσιμάς και Νικόλαος, α΄ μισό 10^{ου} αιώνας, συλλογή ΙΜ αγίας Αικατερίνης Σινά (Βοκοτόπουλος 1995, 36 και 193). Μέσο: άγιος Νικόλαος, 11^{ου} αιώνας, συλλογή ΙΜ αγίας Αικατερίνης Σινά (Βοκοτόπουλος 1995, 40 και 194). Δεξιά: εικόνα αγίου Γεωργίου, β΄ μισό 14^{ου} αιώνας, ΙΝ Παναγίας Τρυπητής, Αίγιο (ό.π., 164 και 222).

Με την οριστική επικράτηση των εικονοφίλων η παράδοση που είχε διακοπεί βίαια – και της οποίας τα έργα είχαν εν πολλοίς καταστραφεί- έπρεπε να αναζωογονηθεί. Κατά τη διάρκεια της πρώτης μεταεικονομαχικής περιόδου (Μακεδονική δυναστεία, ~876-1056 μ.Χ.) το ύφος της εκκλησιαστικής τέχνης διαμορφώθηκε με γνώμονα την ανάδειξη του πνευματικού περιεχομένου, και έτσι η ζωγραφική χαρακτηρίζονταν εν γένει από σχετική λιτότητα και αυστηρότητα (Ρορονα 2005, 49) (Εικόνα 2-αριστερά). Μάλιστα αναφέρεται ότι κατά την εν λόγω περίοδο η στυλιστική εξέλιξη της ζωγραφικής φορητών εικόνων ακολουθούσε σε γενικές γραμμές τις τάσεις που διαμόρφωναν την σύγχρονη μνημειακή ζωγραφική και την μικρογραφική διακόσμηση χειρογράφων (Delvoye 2003, 405-6). Εντούτοις με το πέρας των χρόνων η αυστηρότητα και το λιτό χρώμα αντικαταστάθηκαν σταδιακά –και μέχρι τον 12^ο αιώνα- από απεικονίσεις που χαρακτηρίζονταν από *‘λεπτό κάλλος και ανθρωπιά’* (Εικόνα 2-μέσο), ενώ ταυτόχρονα ορισμένοι αγιογράφοι φορητών εικόνων άρχισαν να υπογράφουν τα έργα τους (ό.π., 407). Μάλιστα κατά τον 12^ο αιώνα αυξήθηκε σημαντικά η παραγωγή ζωγραφικών έργων σε ξύλινα υποστηρίγματα, και οι

⁴ Για εξαντλητική παρουσίαση των σχετικών με την θεολογία της εικόνας ζητημάτων βλ. Ουσπένσκυ 1998.

φορητές εικόνες μεταφέρονταν πλέον σε ολόκληρη την αυτοκρατορία καθώς και σε περιοχές πέραν αυτής (π.χ. Ρωσία) (Τάλμποτ-Ράις 1994, 128).

Ωστόσο η τέχνη της ζωγραφικής φορητών εικόνων έφθασε στο απόγειό της κατά την περίοδο των Παλαιολόγων (13^{ος}-15^{ος} αιώνας): μετά την απελευθέρωση της Κωνσταντινούπολης από τους λατίνους κατακτητές⁵ (1261 μ.Χ.) και την ανόρθωση της βυζαντινής αυτοκρατορίας, επιτελέστηκε σημαντική ανανέωση στον τρόπο ζωγραφικής απόδοσης παραστάσεων/μορφών, με κύρια χαρακτηριστικά την απελευθέρωση, την κινητικότητα των μορφών και το πλούσιο χρώμα (Delvoye 2003, 554) (Εικόνα 2-δεξιά). Μάλιστα παρά τη συρρίκνωση της έκτασης της αυτοκρατορίας και την παράλληλη σημαντικότερη στρατιωτική και πολιτική εξασθένησή της, κατά τον 14^ο αιώνα παρατηρείται αντίρροπη εξαιρετική καλλιτεχνική ανάπτυξη που αντανακλά στην παραγωγή υψηλότερου καλλιτεχνικού επιπέδου εικόνων⁶ (Ρορονα 2005, 76). Άλλωστε φαίνεται ότι μετά το 1300 οι ξύλινες φορητές εικόνες διαδόθηκαν ακόμη περισσότερο, πιθανότατα λόγω του μικρότερου κόστους τους εν συγκρίσει με άλλα φορητά έργα όπως τα ελεφαντουργήματα και τα μικρών διαστάσεων ψηφιδωτά (Τάλμποτ-Ράις 1994, 224).

Το έτος 1453 η Κωνσταντινούπολη κατακτήθηκε από τους Οθωμανούς σηματοδοτώντας έτσι την έναρξη της *μεταβυζαντινής περιόδου* (Χατζηδάκης 1987, 76). Εντούτοις παρά την οριστική κατάλυση της βυζαντινής αυτοκρατορίας η οργάνωση της εκκλησίας παρέμεινε –σε γενικές γραμμές– απaráλλακτη στον ελλαδικό χώρο⁷, και αρκετοί ναοί και μοναστήρια συνέχισαν να λειτουργούν απρόσκοπτα με αποτέλεσμα να συνεχιστεί και η παραγωγή θρησκευτικής ζωγραφικής⁸ (Εβσέγεβα 1995, 9).

Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι κατά την εν λόγω περίοδο στα όρια του σημερινού ελλαδικού χώρου υφίσταντο παράλληλως περιοχές (κυρίως νησιωτικές) υπό *Βενετική* και περιοχές υπό *Οθωμανική* κυριαρχία. Αν και στη δεύτερη περίπτωση θεωρείται ότι δεν ευνοούταν ιδιαίτερα η καλλιέργεια των γραμμάτων και των τεχνών, εντούτοις οι Οθωμανοί επέτρεψαν στα τοπικά πατριαρχεία να συνεχίσουν την άσκηση εξουσίας (επί των ορθοδόξων υπηκόων) και μάλιστα ευνόησαν την ανάπτυξή τους, με αποτέλεσμα τα μοναστήρια που υπάγονταν στα πατριαρχεία αυτά να ανθούν και να κτίζουν νέους ναούς και κτήρια, να διακοσμούνται με τοιχογραφίες, εικόνες, ξυλόγλυπτα κλπ (Χατζηδάκης 1987, 74· Γαρίδης 1995, 21). Παράλληλα στις Βενετοκρατούμενες περιοχές οι κατακτητές επέτρεψαν στους υπηκόους τους την διατήρηση των ελληνορθόδοξων παραδόσεών τους, ενώ ταυτόχρονα λόγω των εκτεταμένων εμπορικών επαφών ευνοήθηκαν και οι αλληλεπιδράσεις με καλλιτεχνικά κινήματα της δυτικής Ευρώπης (Χατζηδάκης 1987, 73). Έτσι ανεξάρτητα από τη διοικούσα αρχή οι έλληνες υπήκοοι συνέχισαν αδιάκοπα την δημιουργία *φορητών εικόνων*⁹ καθ' όλη τη διάρκεια της μεταβυζαντινής περιόδου. Τονίζεται μάλιστα ότι οι ζωγράφοι των δυο περιοχών χρησιμοποιούσαν *κοινή καλλιτεχνική γλώσσα*, γεγονός που οφείλεται στην κοινή *εθνική*

⁵ Η Κωνσταντινούπολη κατελήφθη –στα πλαίσια της Δ' σταυροφορίας– από τους λατίνους σταυροφόρους το έτος 1204.

⁶ Μάλιστα η άνθηση των τεχνών ήταν τόσο έντονη ώστε συχνά η εν λόγω περίοδος αποκαλείται σήμερα Παλαιολόγεια Αναγέννηση.

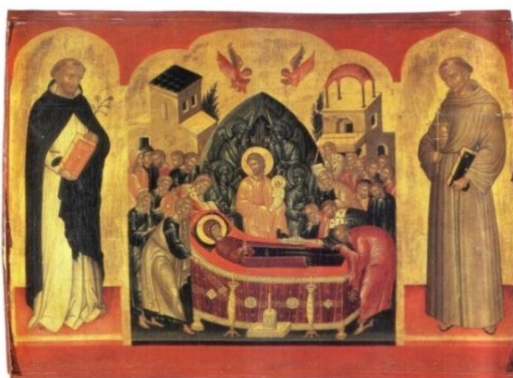
⁷ Παράλληλα ο τρόπος της βυζαντινής ζωγραφικής συνέχισε να χρησιμοποιείται και σε άλλες περιοχές των Βαλκανίων όπως η Μολδαβία και η Ρουμανία, όπου οι βυζαντινές επιδράσεις διατηρήθηκαν μέχρι και τον 19^ο αιώνα (Delvoye 2003, 592).

⁸ Η πρώτη –και μια από τις πληρέστερες– καταγραφή της εξελικτικής πορείας της μεταβυζαντινής ζωγραφικής συντάχθηκε από τον Ανδρέα Ξυγγόπουλο (Ξυγγόπουλος 1957).

⁹ Εντούτοις παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ Βενετοκρατούμενων και υπό Οθωμανική κατοχή περιοχών ως προς τον αριθμό των μνημείων που *τοιχογραφούνταν* κατά την μεταβυζαντινή περίοδο. Ο Τριανταφυλλόπουλος (2002α, 74 και 86) σχετίζει την υποχώρηση της επιτοίχιας ζωγραφικής στις Βενετοκρατούμενες νήσους με *'τη νέα πολιτιστική κατάσταση'* και *'τα καινούρια κοσμοθεωρητικά ρεύματα'* που επικράτησαν στις εν λόγω περιοχές

συνείδηση, στο κοινό θρησκευτικό υπόβαθρο αλλά και στο ότι ήταν κληρονόμοι της κοινής, εδραιωμένης βυζαντινής παράδοσης (Χατζηδάκης 1987, 75).

Αδιαμφισβήτητα το σπουδαιότερο εικονογραφικό κέντρο του ελλαδικού χώρου από τις αρχές της μεταβυζαντινής περιόδου και μέχρι τα τέλη του 17^{ου} αιώνας ήταν η Κρήτη (Χατζηδάκη 1993, 1). Η μεγάλη ανάπτυξη της κρητικής ζωγραφικής σχετίζεται με τον ερχομό στη νήσο κατά το α΄ μισό του 15^{ου} αιώνας τεχνιτών από την Κωνσταντινούπολη, οι οποίοι μεταλαμπάδευσαν στην μέχρι τότε επαρχιακή τοπική ζωγραφική τις παλαιολόγειες παραδόσεις (Χατζηδάκης 1987, 81). Λόγω του εκτεταμένου δικτύου εμπορικών επαφών που διατηρούσε η εν λόγω νήσος, οι τοπικοί τεχνίτες διέθεταν ευρύ κύκλο ελληνικής –και όχι μόνο- πελατείας, στην ελληνική ενδοχώρα, τα Βαλκάνια, τα νησιά του Αιγαίου και τη Μικρά Ασία, τη Βενετία¹⁰ και την Ιταλία, τη Γαλλία και τις Κάτω Χώρες, καθώς υπήρχε σημαντική ζήτηση για *‘τις φημισμένες ελληνικές εικόνες ως υποδείγματα εμπνευσμένης θρησκευτικής τέχνης’* (Εβσέγεβα 1995, 10). Μάλιστα κρητικές εικόνες μεταφέρονταν και σε απομακρυσμένες ελληνορθόδοξες μονές (π.χ. Σινά) καθώς και στη Ρωσία (Delvoye 2003, 592). Συνέπεια της αλληλεπίδρασης των κρητικών ζωγράφων με δυτικούς παραγγελιοδότες ήταν και η ανάπτυξη ενός ιδιαίζοντος χαρακτηριστικού, ήτοι της ικανότητάς τους να κατασκευάζουν –πέραν των ‘παραδοσιακών’ ορθόδοξων εικόνων- τα επονομαζόμενα *‘ιταλοκρητικά’*¹¹ έργα, δηλαδή *‘επιτήδειες αναπροσαρμογές παλαιότερων έργων ιταλικής τέχνης’* (Χατζηδάκης 1987, 79) (Εικόνα 3).



Εικόνα 3. Παράσταση της Κοιμήσεως της Θεοτόκου (κέντρο-‘βυζαντινότροπη’ απόδοση) με τους αγίους Δομήνικο και Φραγκίσκο (αριστερά και δεξιά-αποδίδονται με την ‘ιταλοκρητική’ τεχνοτροπία). Δεύτερο μισό 15^{ου} αιώνας, Μουσείο Πούσκιν, Μόσχα (Βοκοτόπουλος 1995, 174 και 225).

Ήδη από τις αρχές του 16^{ου} αιώνας τεχνίτες από την Κρήτη (όπως ο περίφημος Θεοφάνης Στριλίτζας Μπαθάς¹²) εξόρμησαν στην ηπειρωτική Ελλάδα όπου τοιχογράφησαν πλήθος μνημείων (Μετέωρα, Άγιον Όρος κ.α.), με αποτέλεσμα την σταδιακή εξάπλωση του κρητικού ζωγραφικού ‘ιδιώματος’ σε όλο τον ηπειρωτικό ελλαδικό χώρο (ό.π., 76).

¹⁰ Σημειώνεται ότι το έτος 1498 ιδρύθηκε η κοινότητα των Ελλήνων ορθοδόξων της Βενετίας η οποία σταδιακά προσήλκυσε καλλιτέχνες από την Κρήτη και άλλες περιοχές του ελλαδικού χώρου (Χατζηδάκης 1987, 81-2).

¹¹ Υφίστανται αρχαικά έγγραφα στα οποία οι παραγγελιοδότες διευκρινίζουν προς τους ζωγράφους ότι ορισμένες από τις εικόνες θα πρέπει να είναι ζωγραφισμένες *‘in forma alla latina’* και κάποιες άλλες *‘in forma alla greca’* (Χατζηδάκη 1993, 2).

¹² Βλ. Πιομπίνος 1979, 240-1. Η παράθεση ονομάτων και τεχνοτροπικών χαρακτηριστικών της ζωγραφικής συγκεκριμένων τεχνιτών ξεπερνά τα όρια της ανά χείρας διατριβής. Περιορισμένες σχετικές αναφορές θα γίνονται στο εξής μόνον σε περιπτώσεις όπου αυτό απαιτείται με βάση τα υπό εξέταση ζωγραφικά έργα (π.χ. περιπτώσεις υπογεγραμμένων εικόνων).

Παράλληλα διείσδυσαν στην εικονογραφία των εικόνων και των τοιχογραφιών θέματα και μοτίβα –συνήθως μετασκευασμένα- παρμένα από δυτικές χαλκογραφίες, οι οποίες κυκλοφορούσαν ευρύτατα κατά την εν λόγω περίοδο, αυτόνομες ή ενσωματωμένες σε εκδόσεις θρησκευτικών βιβλίων όπως η Βίβλος (Χατζηδάκης 1987, 83· Εβσέγεβα 1995, 14).

Ωστόσο λίγο πριν και μετά την άλωση της Κρήτης από τους Τούρκους –που οριστικοποιήθηκε με την κατάληψη του Χάνδακα το έτος 1669- πλήθος ζωγράφων μετακινήθηκαν από την Κρήτη προς το Ιόνιο, τη Βενετία και τα νησιά του Αιγαίου, ενώ παράλληλα μεταφέρθηκαν προς τις ίδιες κατευθύνσεις φορητά ζωγραφικά, ξυλόγλυπτα και άλλα έργα (Χατζηδάκης 1987, 93). Στα χρόνια που ακολούθησαν την πτώση του Χάνδακα φαίνεται ότι η Ζάκυνθος διαδέχθηκε *‘ως ένα σημείο την Κρήτη’* καθώς εκεί εργάστηκε πλήθος κρητικών ζωγράφων (ό.π., 95). Ωστόσο μετά το τέλος του 17^{ου} αιώνας, όταν και οι τελευταίοι κρητικοί αγιογράφοι της διασποράς έφυγαν από τη ζωή, έληξε ουσιαστικά και η περίοδος ακμής της κρητικής σχολής.

Πέραν της προαναφερθείσας σχολής, κατά την διάρκεια του 15^{ου} και 16^{ου} αιώνας υφίσταντο μια ακόμη ζωγραφική τάση η οποία άνθισε κυρίως στην Ήπειρο, τη δυτική Μακεδονία και τα Βαλκάνια, και εκφράστηκε με κέντρα πόλεις, όπως τα Ιωάννινα, η Καστοριά και η Βέροια, καθώς και μονές, ιδίως αυτές του Αγίου Όρους (Εβσέγεβα 1995, 13). Οι εν λόγω περιοχές βρίσκονταν ήδη από τη βυζαντινή περίοδο υπό την επίδραση της *‘ιδιόμορφης τέχνης της Θεσσαλονίκης’* και κατά την πρώιμη μεταβυζαντινή περίοδο η τοπική ζωγραφική εικόνων χαρακτηριζόταν από *‘αυστηρότατη προσήλωση στην παράδοση’* (ό.π., 13-4). Συχνά οι συγκεκριμένες τοπικές ζωγραφικές τάσεις αποκαλούνται *‘σχολή της βόρειας Ελλάδας’* και τα χαρακτηριστικά τους απαντώνται σε ευάριθμους ναούς της Ηπείρου, της Μακεδονίας, των Βαλκανίων και άλλων περιοχών, οι οποίοι τοιχογραφήθηκαν μέχρι τις αρχές του 16^{ου} αιώνας (Χατζηδάκης 1987, 78). Μάλιστα κατά τη διάρκεια του εν λόγω αιώνας δεξιοτέχνες αγιογράφοι όπως οι Φράγγος Κατελάνος και Φράγγος Κονταρής τοιχογράφησαν με προσωπικό ύφος Ηπειρώτικα μνημεία, και το υψηλού καλλιτεχνικού επιπέδου έργο τους άσκησε επίδραση για μεγάλο διάστημα στη μνημειακή ζωγραφική ολόκληρης της ηπειρωτικής Ελλάδας (ό.π., 86-7).

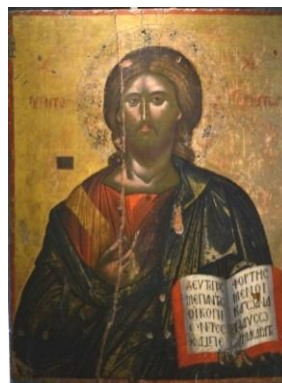
Η ζωγραφική της *‘βόρειας Ελλάδας’* αναπτύχθηκε ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια του 18^{ου} αιώνας και η εξάπλωσή της εκτιμάται ότι σχετίζεται με την προτίμηση που επέδειξαν οι μοναχοί του Αγίου Όρους –κατά την επιλογή ζωγράφων για την τοιχογράφηση μοναστηριακών ναών- στους τεχνίτες που εξασκούσαν το συγκεκριμένο ζωγραφικό ιδίωμα (ό.π., 99). Κατά τον 18^ο αιώνα παρατηρείται επίσης σημαντικότερη αύξηση του αριθμού των ατόμων που ασχολούνταν με την αγιογραφική τέχνη, τόσο στην ηπειρωτική Ελλάδα όσο και στα νησιά του Αιγαίου και του Ιονίου Πελάγους. Η ανάπτυξη αυτή *‘συμπίπτει με την περίοδο άνθησης του ελληνισμού ... και με την εξάπλωση του πνευματικού κινήματος του Διαφωτισμού’* (Δρακοπούλου 2008, 10), αλλά και με την *‘δημογραφική, εμπορική και παιδευτική άνοδο’* που επιτελέστηκε στον ελλαδικό χώρο την ίδια περίοδο (Χατζηδάκης 1987, 109).

Ωστόσο λόγω των πυκνότερων επαφών με τη Δύση και άλλων παραγόντων, κατά την αυτή περίοδο (18^{ος} αιώνας) διείσδυσαν –με ταχύ ρυθμό- στη ζωγραφική των εικόνων δυτικές επιδράσεις (ό.π., 103). Είναι ενδεικτικό το γεγονός ότι στις Ιόνιες νήσους ήδη από τους χρόνους περί το 1700 υφίσταντο τεχνίτες οι οποίοι είχαν τη δυνατότητα να ζωγραφίζουν *‘είς τό ξερό’* (παραδοσιακή τεχνική-αυγοτέμπερα) και *‘είς το φράγκικο’* (ελαιογραφία-δυτικοευρωπαϊκή τεχνική) (ό.π., 126). Μάλιστα στη συγκεκριμένη –υπό Βενετική κυριαρχία- περιοχή, σταδιακά εγκαταλείφθηκε –εν πολλοίς- η παραδοσιακή τεχνική των εικόνων (βλ. συνέχεια) και υιοθετήθηκε η τεχνική της ελαιογραφίας επί υφασμάτων υποστηριγμάτων, ενώ παράλληλα οι τοπικοί τεχνίτες απομακρύνθηκαν σημαντικά από τις βυζαντινές καταβολές τους και ενστερνίστηκαν στοιχεία της σύγχρονης δυτικοευρωπαϊκής ζωγραφικής

(Λεοντακιανάκου 2006, 49). Εντούτοις στη θρησκευτική ζωγραφική της ηπειρωτικής Ελλάδας, των νησιών του Αιγαίου και άλλων ελλαδικών περιοχών, διατηρήθηκαν μέχρι και την ίδρυση του ελληνικού κράτους (1830) –αλλά και μετά από αυτή- πλείστα όσα στοιχεία βυζαντινής/μεταβυζαντινής παραδόσεως¹³.

Με βάση τα προαναφερθέντα συμπεραίνεται ότι η επιβίωση στον ελλαδικό χώρο των βυζαντινών (μεσαιωνικών) παραδόσεων κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο παρατηρήθη τόσο σε ισλαμικό (: οθωμανικό) όσο και σε καθολικό (: βενετοκρατούμενο) περιβάλλον (καίτοι στη δεύτερη περίπτωση σε μικρότερο βαθμό, ειδικά μετά το τέλος του 17^{ου} αιώνας), γεγονός που *‘μαρτυρεί τη ζωτική δύναμη των καλλιτεχνικών παραδόσεων’* (Εβσέγεβα 1995, 17). Μάλιστα ο Χατζηδάκης (1987, 102) σημειώνει σχετικά ότι *‘η εκκλησιαστική ζωγραφική παραμένει σε όλη την (-μεταβυζαντινή-) εποχή μια βαθύτατα και ουσιαστικά παραδοσιακή τέχνη, δεμένη με την ορθόδοξη Εκκλησία και τις λειτουργικές της παραδόσεις’*, καθώς και ότι *‘η εμμονή στις βυζαντινές παραδόσεις είναι το βασικό χαρακτηριστικό στην τέχνη όλων των ορθόδοξων λαών’*. Συνοψίζοντας, η διατήρηση των παραδόσεων στη μεταβυζαντινή ζωγραφική εκφράζεται πρωτίστως με την *διατήρηση* ορισμένων σταθερών εικονογραφικών στοιχείων (όπως τα προσωπογραφικά χαρακτηριστικά και η αμφίεση των απεικονιζόμενων μορφών κ.α.), με την *συνεχή επιστροφή* σε παλαιότερα –συχνά βυζαντινά- πρότυπα, τα οποία θεωρούνταν υποδείγματα αρτιότητας, καθώς και με την *αφομοίωση* τυχόν *επίσαστων* (συνήθως δυτικοευρωπαϊκών) στοιχείων (Χατζηδάκης 1987, 75· Εβσέγεβα 1995, 17).

Ως εκ τούτου συμπεραίνεται ότι το κύριο χαρακτηριστικό της μεταβυζαντινής ζωγραφικής –με βάση το οποίο διαφοροποιείται άρδην από τη σύγχρονή της δυτικοευρωπαϊκή τέχνη- είναι ο *συντηρητικός της χαρακτήρας* και η *διατήρηση* των βασικών στοιχείων της *βυζαντινής ζωγραφικής παράδοσης* (Χατζηδάκης 1987, 75) (Εικόνα 4, αριστερά-δεξιά). Μάλιστα κατά την Εβσέγεβα (1995, 19) οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες *‘δεν παρεξέκλιναν (: από το ‘συμβατικό, βυζαντινό, συμβολικό σύστημα’) όχι από εξωτερική ανάγκη, αλλά από την ίδια τη συνείδηση του προορισμού τους’*.



Εικόνα 4. Αριστερά: Ιησούς Χριστός, γ' τέταρτο 13^{ου} αιώνας, Ι. Μ. Χιλανδαρίου, Άγιον Όρος (Βοκοτόπουλος 1995, 99 και 209). Δεξιά: Ιησούς Χριστός, β' μισό 17^{ου} αιώνας, συλλογή Β. Μ. Ιωαννίνων.

¹³ Ο Χατζηδάκης (1987, 99) αναφέρει ότι με την ίδρυση του ελληνικού κράτους *‘αρχίζουν να αλλάζουν σ’ αυτό (: το κράτος) ριζικά οι ιστορικές συνθήκες που επέβαλλαν την επιβίωση της μεσαιωνικής (: βυζαντινής) παράδοσης’*. Εντούτοις ήδη από την δεκαετία του 1930 και με πρωτεργάτη τον Φώτη Κόντογλου, το ενδιαφέρον για τη βυζαντινή ζωγραφική αναζωπυρώθηκε, και σήμερα επιτελείται μια πραγματική αναγέννηση της τέχνης και της τεχνικής της αγιογραφίας (βλ. ενδεικτικά: Κόντογλου 1993, Βράνος 1992, Κόρδης 2010).

1.2. Υλικά κατασκευής φορητών εικόνων

Όπως φάνηκε παραπάνω, ο συντηρητικός χαρακτήρας και η προσκόλληση στη βυζαντινή παράδοση χαρακτηρίζουν τη μεταβυζαντινή ζωγραφική ως προς τον ζωγραφικό τρόπο ('τεχνοτροπία'), ενώ το αυτό παρατηρείται –σε γενικές γραμμές- και ως προς τα υλικά και τις τεχνικές κατασκευής των φορητών εικόνων (Sotiropoulou και Daniilia 2010, 877-8). Πράγματι, καίτοι τα υλικά επί των οποίων ζωγραφίζονταν οι πρώιμες χριστιανικές εικόνες ποίκιλλαν και περιελάμβαναν λίθους (μάρμαρο, στεατίτη κ.α.), ελεφαντοστό, μέταλλα κ.α., κατά τη βυζαντινή περίοδο αποκρυσταλλώθηκε, συστηματοποιήθηκε και επικράτησε σταδιακά η τεχνική κατασκευής εικόνων δια ζωγραφικής επί κατάλληλα προετοιμασμένων ξύλινων επιφανειών. Η τεχνική αυτή μεταλαμπαδεύτηκε από γενιά σε γενιά χωρίς αξιόλογες μεταβολές, και έτσι σε πολλές περιοχές του ελλαδικού χώρου, μέχρι και τα μέσα του 19^{ου} αιώνας η πλειονότητα των φορητών θρησκευτικών ζωγραφικών έργων κατασκευαζόταν με τεχνικές αντίστοιχες με αυτές που εφαρμόζονταν κατά τη βυζαντινή περίοδο. Μάλιστα η τεχνολογική αυτή συνέχεια αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον εάν εξετασθεί σε αντιπαραβολή με την σταδιακή υιοθέτηση νέων υλικών ζωγραφικής (ελαιώδη συνδετικά μέσα, υφασμάτινα υποστηρίγματα) από τους ζωγράφους της κεντρικής και δυτικής Ευρώπης (βλ. συνέχεια).

Επιγραμματικά θα μπορούσε να αναφερθεί ότι μια τυπική¹⁴ βυζαντινή/μεταβυζαντινή φορητή εικόνα αποτελείται από ένα ξύλινο υποστήριγμα ('φορέας του έργου'), που καλύπτεται με ένα αδρανές –συνήθως λευκό- υπόστρωμα ('προετοιμασία') επί του οποίου τοποθετούνται επάλληλα στρώματα μιγμάτων χρωστικών – συνδετικού μέσου ('ζωγραφικά στρώματα'), ενώ συνήθως διακοσμείται περαιτέρω δια εφαρμογής μεταλλικών –συνήθως χρυσών- φύλλων ('χρυσόωμα')· στις πλείστες των περιπτώσεων το ολοκληρωμένο έργο καλύπτεται με ένα τελικό επιφανειακό στρώμα προστατευτικού βερνικιού ('επικαλυπτικό υλικό').

Το ξύλο¹⁵ χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα ως φορέας/υποστήριγμα φορητών ζωγραφικών έργων αφενός μεν διότι είναι ένα ευκόλως προσβάσιμο και άφθονο, σχετικά ισχυρό υλικό, αφετέρου δε επειδή είναι δυνατό να κατασκευαστούν από αυτό ευρείες επίπεδες επιφάνειες, οι οποίες παράλληλα επιδέχονται περαιτέρω διακόσμηση με τρισδιάστατα/ανάγλυφα μοτίβα (Thompson 1997, 27-8· Thompson 1998, 34). Για τη διαμόρφωση ενιαίων επίπεδων, κατάλληλων προς ζωγραφική διακόσμηση επιφανειών χρησιμοποιούνταν παραδοσιακά πλήθος εξειδικευμένων εργαλείων και τεχνικών (Bomford et al 1990, 11-7· Walker 1998, 178-85), ενώ πολύ συχνά με σκοπό τη δημιουργία μεγάλων επιφανειών ενώνονταν περισσότερα του ενός τεμάχια ξύλου· στην τελευταία περίπτωση στην πίσω πλευρά του φορέα τοποθετούνταν συνήθως εγκάρσια ξύλινα στοιχεία ('τρέσα') προς περαιτέρω ενίσχυση της συνένωσης (Εικόνα 5). Ωστόσο το ξύλο εμφανίζει και δυο σημαντικά μειονεκτήματα: την τάση του να σκεβρώνει και να σκίζεται, καθώς και το ότι προσβάλλεται από ξυλοφάγα

¹⁴ Σημειώνεται ότι κατά τη βυζαντινή εποχή κατασκευάζονταν περιστασιακώς φορητές εικόνες με χρήση λίθινων και υάλινων ψηφίδων οι οποίες πακτώνονταν σε ρητινώδεις ύλες που είχαν απλωθεί σε ξύλινες -συνήθως- επιφάνειες (Βοκοτόπουλος 1995, 14-5). Εντούτοις η Λεοντακιανάνκου (2006, 49) ορίζει την εικόνα ως λατρευτικό αντικείμενο '...ζωγραφισμένο (συνά με αυγοτέμπερα) σε ξύλινο υπόστρωμα', το οποίο χαρακτηρίζεται ταυτόχρονα από 'το χρυσό φόντο, την ιερατική απεικόνιση, αλλά και τη μετωπικότητα, το γραμμικό πλάσιμο, ή τη γραμμική πτυχολογία, δηλαδή εικαστικές συμβάσεις κληροδοτημένες από τη βυζαντινή τέχνη'.

¹⁵ Τα δέντρα ομαδοποιούνται σε κωνοφόρα και πλατύφυλλα και τα ξύλα που λαμβάνονται από τα δύο διαφορετικά είδη διαφοροποιούνται ως προς τις φυσικές/χημικές και μηχανικές ιδιότητές τους, καθώς και ως προς την μικροδομή τους, π.χ. το πορώδες κλπ (Gettens και Stout 1966, 260-2· Hoadley 1998, 2-20).

έντομα (Laurie 1967, 53-60). Για τον περιορισμό των δυο αυτών προβλημάτων απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή τόσο στην επιλογή εποχής κοπής των δένδρων, όσο και κατά την διαδικασία ξήρανσης της ξυλείας (Thompson 1997, 29-30).



Εικόνα 5: εγκάρσια τεμάχια ξύλου προσαρμοσμένα στην πίσω πλευρά ξύλινου φορέα όψιμης μεταβυζαντινής εικόνας. Φωτογραφικό αρχείο συγγραφέως.

Εξαιτίας της κυτταρικής μικροδομής του, το ξύλο είναι ανομοιογενές υλικό και για την επίτευξη ενιαία απορροφητικής –δηλαδή κατάλληλης προς ζωγραφική- επιφάνειας απαιτείται η κάλυψή του με ένα στρώμα *προετοιμασίας* (εναλλακτικά ‘υπόστρωμα’, ground, gesso). Οι συνήθεις προετοιμασίες των φορητών εικόνων παρασκευάζονταν με μίξη κιμωλίας ή γύψου με συγκολλητική ουσία (συνηθέστατα ζωική κόλλα όπως κουνελόκολλα, ζελατίνη, ψαρόκολλα κλπ). Πολύ συχνά πριν το πέρασμα του υλικού προετοιμασίας η επιφάνεια του ξύλινου φορέα καλυπτόταν με τεμάχιο υφάσματος για λόγους αύξησης της πρόσφυσης της προετοιμασίας, καθώς και για τη μελλοντική προστασία της ζωγραφικής από ενδεχόμενη ρήξη-ρηγμάτωση του ξύλινου φορέα (Bomford et al 1990, 17· Thompson 1998, 36). Στη συνέχεια η επιφάνεια του φορέα καλυπτόταν με πολλαπλές στρώσεις από το μίγμα της προετοιμασίας, και τέλος, μετά το πλήρες στέγνωμά της, η επιφάνεια υποβαλλόταν σε επεξεργασία με τριβικά μέσα ώστε να καταστεί κατά το δυνατόν λεία και επίπεδη. Σημειώνεται ότι οι ιδιότητες της προετοιμασίας (απορροφητικότητα, σκληρότητα, χρώμα κλπ) συχνά μεταβάλλονταν σκοπίμως με την προσθήκη περαιτέρω οργανικών ή/και ανόργανων συστατικών όπως χρωστικές, ξηραίνόμενα έλαια κ.α. (Mayer 1990, 318-20).

Πριν την έναρξη της χρωματικής επεξεργασίας (ζωγραφικής) μιας παράστασης απαιτείται η αποτύπωση του προκαταρκτικού σχεδίου στην επιφάνεια της προετοιμασίας (Thompson 1997, 91). Αν και ορισμένοι τεχνίτες σχεδίαζαν απευθείας με ελεύθερο χέρι επάνω στην προετοιμασία, στις πλείστες των περιπτώσεων οι μεταβυζαντινοί αγιογράφοι χρησιμοποιούσαν τα *ανθίβολα*, δηλαδή χάρτινα προσχέδια εργασίας. Με χρήση αιχμηρού εργαλείου ανοίγονταν διαδοχικές οπές στις σχεδιαστικές γραμμές του ανθιβόλου και κατόπιν το διάτρητο σχέδιο τοποθετούνταν επάνω στην προετοιμασία και με χρήση καρβουνόσκονης αποτυπωνόταν επ’ αυτής το σχέδιο (Βασιλάκη 2015, 24).

Τα χρωματικά στρώματα που καλύπτουν το προκαταρκτικό σχέδιο αποτελούν διασπορές *χρωστικών*¹⁶ σε *συνδετικά μέσα*¹⁷. Η αναζήτηση *χρωστικών* από τους ανθρώπους

¹⁶ Ο όρος χρωστική στην ελληνική τεχνική βιβλιογραφία χρησιμοποιείται τόσο για διαλυτές (βαφικές) ουσίες (dyes) όσο και για έγχρωμους αδιάλυτους, λεπτούς (διαμέτρου 1-50 μm) κόκκους (pigments) οι οποίοι εφαρμόζονται ως διασπορές. Για την δεύτερη περίπτωση κάποτε, ιδίως όταν γίνεται συχνή αναφορά σε αμφότερους τους τύπους ουσιών, επιλέγεται η απόδοση/προσαρμογή πιγμέντο (<

είναι παλιά όσο και η (προ)ιστορία τους. Αρχικώς χρησιμοποιήθηκαν έγχρωμες ύλες ζωικής, φυτικής και ορυκτής προέλευσης, με τις οποίες διακοσμούσαν τα σώματα, τα εργαλεία, τα όπλα καθώς και οι χώροι κατοίκησης/λατρείας των πρώτων ανθρώπων (Gettens και Stout 1966, 139). Μάλιστα υφίστανται αρκετές περιπτώσεις σπηλαίων εντός των οποίων έχουν εντοπισθεί κατάλοιπα ανθρωπογενούς αξιοποίησης χρωστικών κονιών που χρονολογούνται προ τουλάχιστον 30000 χρόνων (Mora et al 1984, 70-3).

Με βάση την προέλευσή τους οι χρωστικές είναι δυνατό να ταξινομηθούν σε τρεις ευρείες υποκατηγορίες¹⁸ ήτοι α) ορυκτές δηλαδή ύλες γεωλογικής προελεύσεως (κοιτάσματα) που συνήθως υποβάλλονται σε περιορισμένη επεξεργασία πριν την χρήση (λειοτρίβηση και έκπλυση), β) συνθετικές/τεχνητές οι οποίες παρασκευάζονται με εμπλοκή διαφόρων διεργασιών όπως επί παραδείγματι δια οξειδώσεως μεταλλικών υλών, δια θερμικής επεξεργασίας-πυροσυσσωμάτωσης μιγμάτων διαφόρων συστατικών κ.α., και τέλος γ) φυσικές οργανικές στις οποίες συμπεριλαμβάνονται πλήθος φυτικών –κυρίως- υλών που χρησιμοποιούνται είτε αυτούσιες (συνήθως ως βαφές) είτε μετά από προσρόφιση από άλλη/ες ύλες (στη δεύτερη περίπτωση: χρωστικές τύπου λάκας).

Ορισμένες ορυκτές χρωστικές είναι ιδιαίτερα διαδεδομένες και συχνά ευκόλως προσβάσιμες –όπως οι κόκκινες και κίτρινες σιδηρούχες γαίες-, ενώ υφίστανται και περιπτώσεις σχετικά σπάνιων έγχρωμων ορυκτών, καθώς και ορυκτών που απαιτούν επίπονη επεξεργασία προτού καταστούν κατάλληλα προς χρήση ως χρωστικές (π.χ. ο λαζουρίτης, από τον οποίο παραλαμβάνεται έπειτα από περίπλοκη επεξεργασία η φυσική ουλτραμαρίνα)¹⁹.

Η παλαιότερη συνθετική χρωστική είναι το αιγυπτιακό κυανό, το οποίο εκτιμάται ότι παρασκευάστηκε πρώτη φορά περί το 3100 π.Χ. (Riederer 1997, 23), και γνώρισε ευρεία διάδοση στην Αίγυπτο, τη Μεσοποταμία, την Ελλάδα και τις Ρωμαϊκές κτήσεις καθ' όλη τη διάρκεια της αρχαιότητας και μέχρι τους ύστερους ρωμαϊκούς χρόνους (ό.π., 27). Άλλες συνθετικές χρωστικές παρασκευάζονταν και χρησιμοποιούνταν σε ευρεία κλίμακα κατά τους κλασσικούς, ελληνιστικούς, ρωμαϊκούς και μεταγενέστερους χρόνους (π.χ. λευκό του μολύβδου, ιός χαλκού ('ελληνικό πράσινο', verdigris) κ.α.), ενώ σποραδικά πραγματοποιούνταν επιτυχείς συνθέσεις νέων χρωστικών μέχρι και την όψιμη Αναγέννηση (Gettens και Stout 1966, 140-1). Ωστόσο μετά τα τέλη του 17^{ου} αιώνα, η ανάπτυξη της πειραματικής χημείας –η γένεση της οποίας συνδέεται άρρηκτα με αλχημιστικές πρακτικές- οδήγησε στη σύνθεση πλήθους νέων οργανικών και ανόργανων υλών, ορισμένες εκ των οποίων απετέλεσαν σύντομα ευρέως διαδεδομένες χρωστικές (ό.π., 141-3).

Τέλος οι έγχρωμες φυσικές οργανικές χρωστικές παραλαμβάνονταν συχνά μέσω έκθλιψης καρπών ή τμημάτων φυτών. Εναλλακτικά φυτικές ή ζωικές πρώτες ύλες υποβάλλονταν σε επεξεργασία με αλκαλικά υδατικά διαλύματα προς εκχύλιση των οργανικών βαφών, και στη συνέχεια προσετίθεντο εντός των διαλυμάτων ορυκτές ύλες προς

pigmento) αλλά στην παρούσα εργασία, στην οποία γίνονται αναφορές *σχεδόν αποκλειστικά* στην δεύτερη περίπτωση, διατηρείται ο ελληνικός όρος χρωστική [-κονία].

¹⁷ Η εμφάνιση ενός μίγματος κόκκων χρωστικής-συνδετικού μέσου εξαρτάται από τους δείκτες διάθλασης της χρωστικής και του μέσου, από το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων χρωστικής καθώς και από άλλους παράγοντες. Για σχετικές πληροφορίες βλ. Gettens και Stout 1966, 143-9, Laurie 1967, 102-27, Rees Jones 1993, 174-9 και Eastaugh et al 2008, 515-29. Επίσης για διεξοδική περιγραφή των φυσικοχημικών διεργασιών που σχετίζονται εν γένει με το φαινόμενο 'χρώμα' βλ. Nassau 2001.

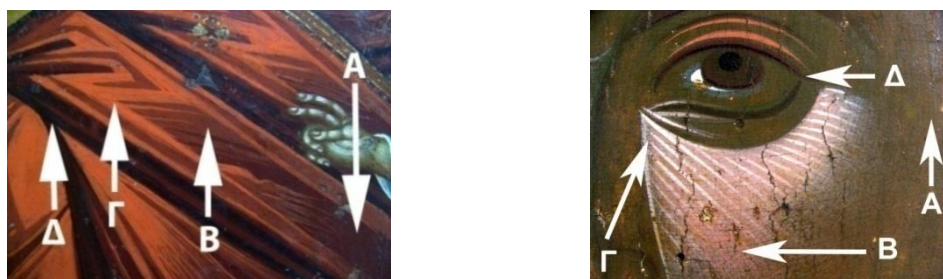
¹⁸ Η συγκεκριμένη ομαδοποίηση είναι ενδεικτική καθώς οι χρωστικές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με το χρώμα, τη χημική σύσταση ή/και την προέλευσή τους (Gettens και Stout 1966, 138). Επί παραδείγματι, ο Thompson (1998, 90) ταξινομεί τις χρωστικές σε α) χημικά στοιχεία (π.χ. άνθρακας), β) ορυκτά (π.χ. αζουρίτης), γ) φυτικά παράγωγα (π.χ. κρόκος-σαφράν) και δ) τεχνητά παραγόμενα άλατα (π.χ. verdigris).

¹⁹ Λεπτομέρειες και εκτενείς αναφορές περί ερυθρών, κυανών και λοιπών χρωστικών παρατίθενται στα αντίστοιχα κεφάλαια που ακολουθούν.

σχηματισμό χρωστικών τύπου λάκας²⁰ (Gettens και Stout 1966, 124). Ευρέως διαδεδομένη άλλωστε ήταν και η μαύρη χρωστική που παρασκευαζόταν δια απανθρακώσεως ξυλωδών τμημάτων φυτών (κλάδων, σπερμάτων καρπών κ.α.)²¹ (Winter και FitzHugh 2007, 21).

Κατά τη μεσαιωνική περίοδο το πλέον διαδεδομένο *συνδετικό μέσο* στην Ευρωπαϊκή ζωγραφική ήταν ο *κρόκος του αυγού* (Thompson 1998, 74-5· Bomford et al 1990, 29), ο οποίος μέχρι και σήμερα αποτελεί το τυπικό συνδετικό για τη ζωγραφική φορητών εικόνων (Κόντογλου 1993, 16). Ο κρόκος αποτελείται κυρίως από λιπαρές ύλες και πρωτεΐνες οι οποίες βρίσκονται διεσπαρμένες υπό μορφή γαλακτώματος –που σχηματίζεται χάρη στην παρουσία λεκιθίνης- εντός υδατικής φάσεως. Προ της χρήσεώς του ο κρόκος αναμιγνύοταν συνήθως με νερό με σκοπό την αραιώσή του και τη διευκόλυνση της εναπόθεσης των μιγμάτων κρόκου-χρωστικών στην προς διακόσμηση επιφάνεια (Thompson 1998, 76). Σημειώνεται ότι εάν χρησιμοποιηθεί καταλλήλως, ο κρόκος σχηματίζει εξαιρετικά σκληρά και ανθεκτικά χρωματικά στρώματα, και σε αυτό ακριβώς το χαρακτηριστικό του οφείλεται η συχνά πολύ καλή διατήρηση μεσαιωνικών και παλαιότερων ζωγραφικών έργων²² (Bomford et al 1990, 28).

Το εν λόγω συνδετικό χαρακτηρίζεται επίσης από ταχύτατη ξήρανση και στερεοποίηση, γεγονός που επιτρέπει άμεση επανεπικάλυψη των ήδη επεξεργασμένων (ζωγραφικά) περιοχών με νέα χρωματικά στρώματα, χωρίς διατάραξη των υποκείμενων (ό.π., 75). Αλλωστε στη συγκεκριμένη ιδιότητα των μιγμάτων κρόκου-χρωστικών οφείλεται σε ένα βαθμό και ο *ιδιάζον χαρακτήρας* των βυζαντινών/μεταβυζαντινών έργων, καθώς στα πλαίσια της εν λόγω ζωγραφικής παράδοσης οι μορφές αποδίδονται –ως επί το πλείστον- με επίθεση φωτεινότερων χρωμάτων επί σκουρόχρωμων υποστρωμάτων²³, χωρίς συχνά οι διαδοχικοί χρωματικοί τόνοι να αναμιγνύονται μεταξύ τους (Εικόνα 6, αριστερά-δεξιά).



Εικόνα 6. Αριστερά: λεπτομέρεια ιματίου Θεοτόκου, εικόνα 16^{ου} αιώνας, συλλογή ΒΜ Ιωαννίνων. Α: προπλασμός (υπόστρωμα), Β-Γ: φωτίσματα/λάματα (φωτεινές εξάρσεις-απόδοση όγκων), Δ: γραψίματα (γραμμές απόδοσης πτυχώσεων/ορίων). Δεξιά: λεπτομέρεια προσώπου Ιησού, εικόνα 17^{ου} αιώνας, συλλογή ΒΜ Ιωαννίνων. Α: προπλασμός, Β: φώτισμα/λάμα, Γ: ψιμυθιές, Δ: γραψίματα.

²⁰ Περαιτέρω λεπτομέρειες σχετικές με τις μεθόδους και τις πρώτες ύλες παρασκευής χρωστικών τύπου λάκας παρατίθενται στο κεφάλαιο περί ερυθρών και κίτρινων χρωστικών (6).

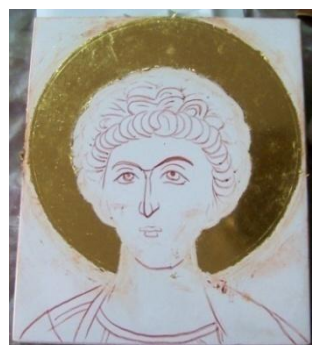
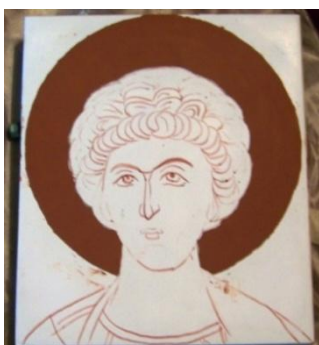
²¹ Η εν λόγω χρωστική θα μπορούσε να καταταχθεί και στην κατηγορία των τεχνιτών (β) καθώς απαιτείται όπτηση για την παρασκευή της. Εντούτοις σημειώνεται ότι υφίστανται κοιτάσματα ορυκτού γραφίτη καθώς και καστανών έως μαύρων ασφαλικών υλών που χρησιμοποιήθηκαν περιστασιακώς ως χρωστικές από τους προϊστορικούς ήδη χρόνους (Bothe 2007).

²² Κατά τον Thompson (1998, 76) ‘*ένα σωστά φτιαγμένο έργο με αυγό είναι πιο σταθερό από κάθε άλλο είδος ζωγραφικής που έχει εφεύρει μέχρι σήμερα η ανθρωπότητα*’.

²³ Για παράδειγμα ένα ερυθρό ιμάτιο συχνά αποδίδεται ως εξής: αρχικά όλη η επιφάνειά του καλύπτεται με σκούρο χρώμα της επιθυμητής αποχρώσεως (‘προπλασμός’), επ’ αυτού σχεδιάζονται οι πτυχώσεις/όρια με βαθύτερο χρώμα (‘γραψίματα’ – ‘ανοίγματα’), ενώ οι φωτεινοί όγκοι αποδίδονται με επάλληλα στρώματα διαδοχικά ανοικτότερων τόνων της απόχρωσης του προπλασμού (‘λάματα’ – ‘φωτίσματα’). Οι τελικές γραμμικές, συχνά λευκές, φωτεινές εξάρσεις αποκαλούνται ‘ψιμυθιές’. Με αντίστοιχο τρόπο δομούνται και τα ανθρώπινα πρόσωπα, η κόμη και οι γενειάδες, οι απεικονίσεις ορέων και κτηρίων κ.ο.κ. (βλ. Εικόνα 6, αριστερά-δεξιά).

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των φορητών εικόνων είναι και η εκτεταμένη χρήση *μεταλλικών φύλλων* για τη διακόσμηση των φωτοστεφάνων των μορφών και των κάμπων (βάθος/φόντο) των παραστάσεων (Εικόνες 2 έως 4, Εικόνα 7), πρακτική που επικράτησε μετά τον 10^ο μ.Χ. αιώνα καθώς μέχρι τότε οι κάμποι των εικόνων διακοσμούσαν με γαλάζιους, ερυθρούς και σπανιότερα πράσινους χρωματισμούς (Βοκοτόπουλος 1995, 13). Η πλέον διαδεδομένη μεταλλική διακοσμητική πρώτη ύλη ήταν τα λεπτότατα φύλλα χρυσού, τα οποία παρασκευάζονταν με επίπονη και περίπλοκη τεχνική (συνδυασμός διελάσεως και σφυρηλατήσεως) που ήταν γνωστή από την αρχαιότητα (Nicholson 1979, 161). εντούτοις υφίσταντο και εικόνες διακοσμημένες με μεταλλικά φύλλα διαφορετικής, συνήθως τεφρής-μεταλλικής εμφανίσεως (Εικόνα 2-δεξιά), τα οποία κατασκευάζονταν με αντίστοιχες τεχνικές και με πρώτες ύλες ελατά και όλκιμα μέταλλα όπως ο άργυρος και ο κασσίτερος.

Για την επικόλληση των μεταλλικών φύλλων στις προς διακόσμηση επιφάνειες χρησιμοποιούνται δυο ειδών *συγκολλητικές ύλες* ('προστύμματα') ήτοι υδατικές και ελαιώδεις. Σε περίπτωση χρήσης υδατικών προστυμάτων (συνήθως μίγματα πρωτεϊνικών συγκολλητικών υλών με λεπτοφυείς γαίες) τα επ' αυτών τοποθετημένα μεταλλικά φύλλα επιδέχονται στίλβωση με σκληρό εργαλείο, γεγονός που επιτρέπει επίτευξη εντόνως ανακλαστικών επιφανειών (Bomford et al 1990, 21· Thompson 1998, 238-9) (Εικόνα 7). Αντιθέτως τα ελαιώδη προστύμματα (μίγματα ξηραϊνόμενων ελαίων με χρωστικές κ.α. ύλες) δεν επιδέχονται στίλβωση και ως εκ τούτου τα επ' αυτών τοποθετημένα μεταλλικά φύλλα εμφανίζονται σχετικά θαμπά/ματ (Billinge et al 1997a, 31).



Εικόνα 7. Εικονίδιο αγίου Γεωργίου. Αριστερά: στην περιοχή όπου πρόκειται να επικολληθούν φύλλα χρυσού έχει τοποθετηθεί –επί της λευκής προετοιμασίας– ερυθρού χρώματος υδατικό πρόστυμμα. Δεξιά: το ίδιο εικονίδιο μετά την επικόλληση και την στίλβωση των φύλλων χρυσού. Φωτογραφικό αρχείο συγγραφέως.

Μετά την ολοκλήρωσή της μια φορητή εικόνα καλύπτεται²⁴ με ένα διαφανές στρώμα επιφανειακού επικαλυπτικού υλικού/βερνικιού. Η επικάλυψη ενός ζωγραφικού έργου με στρώμα βερνικιού αφενός παρέχει προστασία στα χρωματικά στρώματα και αφετέρου βελτιώνει σημαντικά την εμφάνισή τους (de la Rie 1987, 1). Τα παραδοσιακά επικαλυπτικά υλικά κατατάσσονται σε δυο ευρείες κατηγορίες ήτοι α) βερνίκια με βάση ξηραϊνόμενα έλαια ('oil-resin varnishes') και β) βερνίκια με βάση οργανικούς διαλύτες ('spirit ή solvent-type varnishes') (Feller et al 1985, 3). Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει υλικά που συνήθως

²⁴ Συνήθως οι περιοχές που έχουν διακοσμηθεί με στίλβωμένα φύλλα χρυσού δεν καλύπτονται με βερνίκι διότι σε αντίθετη περίπτωση η λαμπρότητά τους υποβαθμίζεται σημαντικά. Μάλιστα ο Thompson (1998, 261) χαρακτηρίζει 'άσκοπη και ασύνετη' την κάλυψη με βερνίκι των επιχρυσωμένων περιοχών ενός ζωγραφικού έργου.

κατασκευάζονταν με τη θερμική επεξεργασία μιγμάτων ξηραϊνόμενων ελαίων και ρητινών, ενώ στη δεύτερη εντάσσονται τα βερνίκια που κατασκευάζονταν με τη διάλυση ρητινών σε πτητικούς οργανικούς διαλύτες²⁵.

Κλείνοντας τη σύντομη αυτή επισκόπηση θα πρέπει να αναφερθεί ότι παρά τον συντηρητικό –και σε τεχνικό επίπεδο– χαρακτήρα της μεταβυζαντινής ζωγραφικής, την ίδια περίοδο στην *κεντρική και δυτική Ευρώπη* επιτελέστηκε σταδιακή εγκατάλειψη των προαναφερθέντων υλικών και τεχνικών. Συγκεκριμένα, περί τον 15^ο αιώνα ο κρόκος αυγού άρχισε να αντικαθίσταται από ελαιώδη²⁶ συνδετικά μέσα, τα οποία επικράτησαν σχεδόν καθολικά κατά τον 16^ο και 17^ο αιώνα (Gettens και Stout 1966, 44). Με τη χρήση ελαιωδών συνδετικών τα χρωματικά στρώματα διατηρούνται επί μακρόν ρευστά και ως εκ τούτου μπορούν να επεξεργασθούν εκ νέου αρκετές φορές, να αναμιχθούν με υποκείμενα στρώματα κ.ο.κ., ενώ χάρη στο σχετικά υψηλό ιξώδες των χρωματικών μιγμάτων είναι δυνατή και η απόδοση υφής και όγκων κατά τη ζωγραφική. Εντούτοις η φύση των ξηραϊνόμενων ελαίων τα καθιστά ακατάλληλα για ζωγραφική έργων που απαιτούν *‘προσεκτικό σχέδιασμα, ακρίβεια και πληρότητα’* (Eastlake 2001, 88), και έτσι ο χαρακτήρας της δυτικοευρωπαϊκής ζωγραφικής άλλαξε ριζικά μετά την επικράτηση των εν λόγω συνδετικών. Άλλωστε ταυτόχρονα με την επικράτηση των ελαιωδών συνδετικών διαδόθηκε στη δυτική Ευρώπη και η χρήση υφασμάτινων υποστηριγμάτων τα οποία ήταν οικονομικότερα και ελαφρύτερα από τα ξύλινα (Thompson 1998, 44), ενώ παράλληλα λόγω της επικράτησης φυσιοκρατικών τάσεων στη ζωγραφική, περιορίστηκε δραστικά και η χρήση μεταλλικών φύλλων στη διακόσμηση του βάθους και άλλων λεπτομερειών των παραστάσεων.

1.3. Τεχνικά εγχειρίδια ζωγραφικής

Κατά τον μεταβυζαντινό μοναχό και αγιογράφο Διονύσιο (α΄ μισό 18^{ου} αιώνας) για την εκμάθηση της ζωγραφικής *‘επιστήμης’* απαιτείται η μαθητεία σε *‘προκομμένον διδάσκαλον’* καθώς και η μελέτη και αντιγραφή των έργων παλαιών και καταξιωμένων αγιογράφων (Διονύσιος 1997, 6). Εντούτοις μεταξύ των ζωγράφων –καθώς και των πάσης φύσεως τεχνιτών όπως υαλοργών, βαφέων κλπ– της γηραιάς Ηπείρου κυκλοφορούσαν τουλάχιστον από τους μέσους χρόνους²⁷ *‘γραπτές οδηγίες’* υπό μορφή αναλυτικών εγχειριδίων ή άτακτων συρραφών συνταγών (Muñoz Viñaz 1998, 114-24).

Στα μέσα του 19^{ου} αιώνας η M. P. Merrifield αντέγραψε και μετέφρασε στην αγγλική σημαντικό αριθμό σχετικών μεσαιωνικών και μεταγενέστερων τεχνικών εγχειριδίων (Merrifield 1849, τόμοι I και II), ενώ κατά καιρούς δημοσιεύθηκαν πολλά άλλα αντίστοιχα ευρωπαϊκά κείμενα (Muñoz Viñaz 1998). Εξέχουσα σημασία ανάμεσα στο πλήθος των σχετικών πηγών κατέχουν το *‘Schedula diversarum artium’* του μοναχού *‘Θεόφιλου’* (Theophilus 1979) και το *‘Il libro dell’ arte’* του Cennino d’Andrea Cennini (Cennini 1960), που αμφότερα χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά λεπτομερείς και επεξηγηματικές περιγραφές τεχνικών και υλικών ζωγραφικής. Εντούτοις αναφέρεται ότι στη σχετική βιβλιογραφία

²⁵ Αναφέρεται ότι η δεύτερη κατηγορία βερνικιών διαδόθηκε μετά τον 16^ο αιώνα (de la Rie 1987, 2).

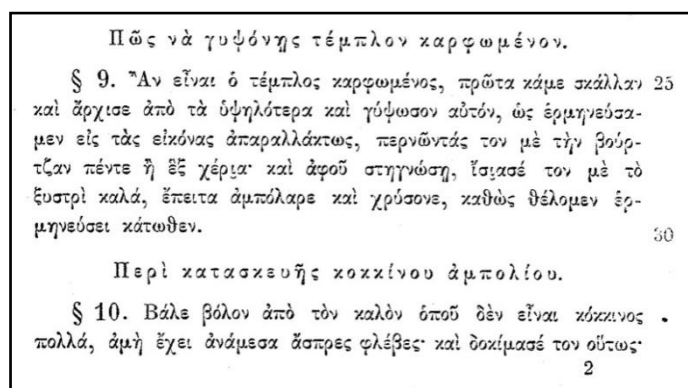
²⁶ Ξηραϊνόμενα έλαια όπως το λινέλαιο, το παπαρουνέλαιο, το καρυδέλαιο κ.α. και συνδυασμοί αυτών.

²⁷ Πληροφορίες ευρύτερα σχετιζόμενες με τα υλικά και τις τεχνικές ζωγραφικής εντοπίζονται σποραδικά και σε άλλα, σημαντικά προγενέστερα κείμενα, όπως στα συγγράμματα του Πλίνιου, του Βιτρούβιου, του Θεοφράστου κ.α. Μάλιστα έχουν βρεθεί και ορισμένα τεχνικά κείμενα που ανάγονται στην προϊστορική εποχή, όπως λ.χ. Ασσυριακές οδηγίες παραγωγής υάλου οι οποίες χρονολογούνται στη 2^η χιλιετία π.Χ. (Brill 1972).

υφίστανται και οδηγίες άνευ πρακτικής εφαρμογής, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις διαπιστώνεται προσπάθεια αποκρύψεως ορισμένων λεπτομερειών της σχετικής τέχνης (Parathanassiou 2002, 122).

Σε σύγκριση με την αρκετά εμπλουτισμένη σε τεχνικά εγχειρίδια λατινική και εν γένει ευρωπαϊκή βιβλιογραφία, η αντίστοιχη ελληνική φαίνεται πενιχρή. Καίτοι υφίστανται ελληνικά αλχημιστικά κείμενα (ενδεικτικά: Berthelot και Ruelle 1888), οι μέχρι σήμερα δημοσιευθείσες γραπτές πηγές που σχετίζονται με την τεχνική της βυζαντινής/μεταβυζαντινής ζωγραφικής είναι αριθμητικά περιορισμένες και ως επί το πλείστον χρονολογικά όψιμες. Συγκεκριμένα, περί τα μέσα του 19^{ου} αιώνας εντοπίστηκε βυζαντινό συμπίλημα περιέχον λεκτικές περιγραφές των χαρακτηριστικών ορισμένων ιερών προσώπων (όπως του Ιησού, προφητών, αποστόλων, ιεραρχών κ.α.) το οποίο κατά τον Μ. Χατζηδάκης χρονολογείται μεταξύ μέσων 9^{ου} – μέσων 10^{ου} αιώνας (Χατζηδάκης 1938, 404). Ένα ακόμη βυζαντινό τεχνικό κείμενο περί ζωγραφικής²⁸, το οποίο πιθανότατα ανάγεται στα τέλη του 14^{ου} αιώνας και περιέχει συνοπτική περιγραφή του τρόπου ζωγραφικής απόδοσης ενδυμάτων και ανθρώπινου προσώπου, δημοσιεύθηκε προσφάτως από τους Pappulov et al (2010).

Πέραν των δυο προαναφερθεισών βυζαντινών πηγών, τα υπόλοιπα γνωστά ελληνικά τεχνικά εγχειρίδια ζωγραφικής τοποθετούνται χρονολογικά στη μεταβυζαντινή περίοδο (Kakavas 2008, 14 και 268-97). Τα εν λόγω κείμενα περιέχουν *εικονογραφικές οδηγίες* (δηλ. λεκτικές περιγραφές των χαρακτηριστικών των προσώπων και παραστάσεων) ή/και οδηγίες *τεχνολογικού χαρακτήρα* όπως περιγραφές της τεχνικής προετοιμασίας ξύλινων υποστηριγμάτων, συνταγές παρασκευής συνθετικών χρωστικών, λεπτομερείς συστάσεις χρωματικών μιγμάτων κ.ο.κ. (Χατζηδάκης 1987, 108) (Εικόνα 8).



Εικόνα 8. Απόσπασμα από το τεχνολογικό μέρος της ‘Ερμηνείας’ του Διονυσίου εκ Φουρνά (Διονύσιος 1997, 17).

Εξ αυτών το πλέον γνωστό είναι η ‘Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης’, ένα πλούσιο από απόψεως περιεχομένου τεχνικό και εικονογραφικό εγχειρίδιο, το οποίο συνεγράφη περί το 1730 από τον προαναφερθέντα ιερομόναχο Διονύσιο²⁹ (Διονύσιος 1997). Το εν λόγω κείμενο, παραποιημένο σημαντικά από τον παραχαράκτη Κ. Σιμωνίδη, εκδόθηκε αρχικώς το 1845 σε γαλλική μετάφραση από τους Α. Ν. Didron και Ρ. Dougan (Kakavas 2008, 10-1), και

²⁸ Για πληροφορίες σχετικά με βυζαντινές τεχνικές οδηγίες σχετικές με μεταλλουργία-μεταλλοτεχνία βλ. Parathanassiou 2002.

²⁹ Ο Διονύσιος συμπεριέλαβε στο κείμενο της ‘Ερμηνείας’ πλήθος τεχνολογικών και εικονογραφικών οδηγιών τις οποίες περισυνέλεξε εν πολλοίς από παλαιότερες πηγές (Ξυγγόπουλος 1957, 300-5· Διονύσιος 1997, κε΄-λβ΄).

λίγο αργότερα ακολούθησαν δυο ελληνικές εκδόσεις (1853 και 1885). Ωστόσο στα τέλη του 19^{ου} αιώνας ο Α. Παπαδόπουλος-Κεραμέυς ανασκεύασε και αποκάλυψε πλήρως τις παραχαράξεις του Σιμωνίδη, ακολούθως δε εξέδωσε το πλήρες κείμενο της *‘Ερμηνείας’*³⁰ στην αυθεντική του μορφή (Διονύσιος 1997, α’-λδ’). Ο Χατζηδάκης (1987, 108) αναφέρει ότι η *‘Ερμηνεία’* του Διονύσιου εκτιμήθηκε ιδιαίτερα διότι *‘θεωρήθηκε ότι παρείχε τους βασικούς κανόνες για τη σύνθεση και εκτέλεση και συνεπώς για την κατανόηση ολόκληρης της βυζαντινής ζωγραφικής’*, ενώ τη μεγάλη διάδοση και τη σταδιακή επικράτηση της *‘Ερμηνείας’* έναντι των λοιπών, παρόμοιων μεταβυζαντινών τεχνικών εγχειριδίων διαπιστώνει και ο Kakavas (2008, 56-7).

Ένα ακόμη ελληνικό κείμενο, το *‘Περί Ζωγραφίας’* του ζωγράφου Παναγιώτη Δοξαρά, συνεγράφη το έτος 1726 και εκδόθηκε από τον Σπυρίδωνα Λάμπρου το 1871 (Δοξαράς 1871)³¹. Εντούτοις το εν λόγω κείμενο απέχει παρασάγγας από το πνεύμα της μεταβυζαντινής ζωγραφικής: ο Σ. Λάμπρου αναφέρει χαρακτηριστικά ότι *‘ό Δοξαράς επαναλαμβάνει εν τῇ διατριβῇ αὐτοῦ ἀμυδρῶς ὅσα λεπτολόγως ἐν τῇ Ἑσπερίᾳ ἢ καλλιτεχνικῇ θεωρίᾳ ἐξήτασε καὶ ἀνεῦρεν’* (ό.π., λζ’). Πράγματι διαπιστώνεται ότι το *‘Περί ζωγραφίας’* περιέχει κυρίως θεωρητικές περιγραφές και εγκώμια σχετικά με τους ευρωπαίους ζωγράφους και την δυτικοευρωπαϊκή εν γένει ζωγραφική³², ενώ οι λίγες τεχνικές οδηγίες που παρατίθενται περιορίζονται σε συνταγές παρασκευής επικαλυπτικών υλικών και σε σύντομη περιγραφή της τεχνικής του χρυσώματος.

Δεδομένου του ἴσσοнос τεχνολογικῶν ενδιαφέροντος του προαναφερθέντος κειμένου του Π. Δοξαρά, η *‘Ερμηνεία’* του Διονύσιου και οι λοιπές, αδημοσίευτες σχετικές πραγματείες αποτελούν τις βασικές πρωτογενείς πηγές άντλησης τεχνικών πληροφοριών σχετικών με τα υλικά της μεταβυζαντινής ζωγραφικής. Εντούτοις η ορθότητα των τεχνικών πληροφοριών που εμπεριέχονται στις εν λόγω πραγματείες τίθεται σε ορισμένες περιπτώσεις υπό αμφισβήτηση, τόσο λόγω της συχνά ασαφούς διατυπώσεώς τους, όσο και εξαιτίας της δυσκολίας στην ερμηνεία ορισμένων τεχνικών ὀρων (Sotiropoulou και Daniilia 2010, 878). Ενδεικτικά αναφέρεται η οδηγία περί του *‘πῶς νῶ ποιήσης χρυσᾶ γράμματα’* που παραθέτει ο Διονύσιος (1997, 29, §38), η οποία εκτιμάται ότι αποτελεί συμπλήμα πλέον της μιας οδηγιών και ως εκ τούτου δεν είναι δυνατό να εφαρμοσθεῖ πρακτικά³³. Κατά συνέπεια, για τον ασφαλή προσδιορισμό του βαθμού στον οποίο η *‘Ερμηνεία’* αντικατοπτρίζει τις πρακτικές και τα υλικά που χρησιμοποιούσαν οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες, απαιτείται η διερεύνηση των υλικών κατασκευής των προϊόντων των εν λόγω τεχνιτών, δηλαδή των σωζόμενων μεταβυζαντινών φορητών εικόνων.

³⁰ Με βάση την έκδοση των Didron-Duran η *‘Ερμηνεία’* μεταφράστηκε στην γερμανική και εκδόθηκε το έτος 1855, ενώ στα 1868 ο ρώσος επίσκοπος Πορφύριος Ουσπένσκι εξέδωσε ρωσική μετάφραση κειμένου *‘Ερμηνείας’* την οποία εντόπισε στην Ιερουσαλήμ (Κακαβάς 2008, 12). Για περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με λοιπές εκδόσεις, αποσπασματικές ή πλήρεις, του κειμένου της *‘Ερμηνείας’* βλ. Κακαβάς 2008, 8-17. Εξέχουσα θέση ανάμεσα στις ξενόγλωσσες μεταφράσεις κατέχει η αγγλική έκδοση του P. Hetherington (Dionysius 1981) στην οποία συμπεριλαμβάνεται εκτενής σχολιασμός. Τέλος σημειώνεται ότι προσφάτως επανεκδόθηκε –με νέα στοιχειοθεσία- το κατά τον Παπαδόπουλο-Κεραμέα κείμενο της *‘Ερμηνείας’* (Διονύσιος 2007), ενώ το 2014 οι εκδόσεις Σπανού ανατύπωσαν εκ νέου την –υπό Παπαδοπούλου-Κεραμέως- έκδοση του 1909 προσθέτοντας παράρτημα με σχετικό γλωσσάριο (Αβραμίδης 2014).

³¹ Το κείμενο επανεκδόθηκε το 1990 από τις εκδόσεις Εκάτη.

³² Κατά τον Χατζηδάκη (1987, 280) το ζωγραφικό έργο του Δοξαρά αποτελεί την αφετηρία της επανησιακής ιταλικής ζωγραφικής τεχνοτροπίας.

³³ Για εκτενή σχολιασμό της εν λόγω οδηγίας βλ. κεφάλαιο 3.

1.4. Ζητήματα σχετικά με τα υλικά κατασκευής μεταβυζαντινών φορητών εικόνων

Όπως προαναφέρθηκε, η μεταβυζαντινή ζωγραφική εμφανίζει *‘συντηρητικό’* χαρακτήρα τόσο σε *εικονογραφικό* όσο και σε *τεχνικό επίπεδο*, καθώς παρά τις ριζικές αλλαγές που έλαβαν χώρα κατά την ίδια περίοδο στη δυτικοευρωπαϊκή ζωγραφική, οι αγιογράφοι του ελλαδικού χώρου συνέχισαν να αντλούν *πρότυπα από τη βυζαντινή εικαστική παράδοση*, ενώ παράλληλα διατήρησαν –σε γενικές γραμμές– τη *μεσαιωνική τεχνική ζωγραφικής*. Η συγκεκριμένη ιδιομορφία της μεταβυζαντινής ζωγραφικής σε συνδυασμό με τη διάσωση τεχνικών κειμένων όπως η *‘Ερμηνεία’*, καθιστούν εξόχως ενδιαφέρουσα την διερεύνηση των υλικών κατασκευής των σωζόμενων μεταβυζαντινών φορητών εικόνων.

Στην πρόσφατη τεχνική βιβλιογραφία απαντώνται αρκετές εργασίες στις οποίες οι χρωστικές και τα λοιπά υλικά κατασκευής ελληνικών φορητών εικόνων διερευνώνται με χρήση αναλυτικών φυσικοχημικών τεχνικών (Sotiropoulou και Daniilia 2010). Εντούτοις διαπιστώνεται³⁴ ότι η πλειονότητα των σχετικών εργασιών εστιάζεται στην ταύτιση *ορισμένων μόνο* από τα χρησιμοποιηθέντα υλικά, ενώ σε πολλές περιπτώσεις εξετάζεται *μικρός μόνον αριθμός έργων*. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι υφίστανται αρκετές εργασίες στις οποίες γίνεται επιλεκτική ταύτιση συγκεκριμένου είδους/αποχρώσεως χρωστικών (ενδεικτικά: Kouloumpi et al 2007b, Karapanagiotis et al 2007, Karapanagiotis et al 2009), ενώ σε πολλές άλλες περιπτώσεις τα δεδομένα αντλούνται από την εξέταση μόλις μίας ή λίγων φορητών εικόνων (ενδ.: Daniilia et al 2002, Ganitis et al 2004, Kouloumpi et al 2007a).

Επιπροσθέτως παρατηρείται ότι τα *σρώματα προετοιμασίας* των μεταβυζαντινών φορητών εικόνων συνήθως δεν εξετάζονται ενδελεχώς: οι σχετικές αναφορές είναι πολύ λίγες και περιορίζονται κυρίως σε ταυτίσεις των ανόργανων³⁵ κονιών μέσω στοιχειακών ή/και μοριακών τεχνικών (ενδ.: Δρανδάκη et al 2000, 205· Daniilia et al 2008a, 567· Kovala-Demertzi et al 2012, 109), ενώ δεν παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τα μικροδομικά χαρακτηριστικά και τις τυχόν κατεργασίες στις οποίες υποβλήθηκαν οι πρώτες ύλες πριν την χρήση τους.

Εξαιρετικά λίγες είναι και οι περιπτώσεις διερεύνησης των υλικών *επιχρύσωσης/επιμετάλλωσης*. Αν και σε κάποιες εργασίες εξετάζονται τα προστύμματα και ταυτίζονται τα οργανικά και ανόργανα συστατικά τους (ενδ.: Katsibiri και Boon 2004, Katsibiri και Howe 2010), υφίστανται ελάχιστες περιπτώσεις διερεύνησης των μικροδομικών χαρακτηριστικών και των συστάσεων των μεταλλικών –χρυσών ή άλλων– φύλλων (ενδ.: Ganitis et al 2004, Παπάγγελος et al 2004, Iordanidis et al 2013). Άλλωστε σχετικά με τη χρήση κονιοποιημένων μεταλλικών φύλλων γίνονται περιστασιακές μόνον νύξεις (ενδ.: Αλούπη et al 2005, Δαμηλία 2005).

Επίσης, παρότι υφίστανται αρκετές περιπτώσεις εντοπισμού και ταύτισης *χρωστικών* σε μεταβυζαντινές εικόνες (ενδ.: Burgio et al 2003, Δαμηλία et al 2008, Karapanagiotis et al 2013), διαπιστώνεται ότι οι σχετικές πληροφορίες προέρχονται συνήθως από την εξέταση μικρού αριθμού φορητών εικόνων ή/και λίγων μόνον δειγμάτων ανά εικόνα³⁶, και έτσι δεν επιχειρείται συνολική σκιαγράφηση της *εξέλιξης* της παλέτας που χρησιμοποιούσαν οι τεχνίτες κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο. Επομένως ζητήματα όπως επί παραδείγματι η

³⁴ Στην παρούσα εισαγωγική αναφορά γίνεται συνοπτική μόνον παρουσίαση των βιβλιογραφικών δεδομένων. Περαιτέρω σχετικές λεπτομέρειες παρατίθενται στα επιμέρους κεφάλαια που ακολουθούν.

³⁵ Εντούτοις υφίστανται και ορισμένες περιπτώσεις διερεύνησης των οργανικών συγκολλητικών των προετοιμασιών (ενδεικτικά Casoli et al 1998, 154· Daniilia et al 2008(a), 119).

³⁶ Δηλαδή δεν προσδιορίζεται ο συνολικός αριθμός και το είδος των χρωστικών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε κάθε εικόνα.

έκταση χρήσης συνθετικών χαλκούχων και μολυβδούχων χρωστικών κατά την εν λόγω περίοδο δεν είναι δυνατό προς το παρόν να αποσαφηνιστούν. Ακόμη παρατηρείται ότι στην πλειονότητα των δημοσιευμένων εργασιών δεν περιγράφονται λεπτομερώς τα *μικροδομικά χαρακτηριστικά* των εντοπισθεισών χρωστικών, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις *μεθόδους παρασκευής* ή/και τις προ της εφαρμογής τους *κατεργασίες*.

Για τη διερεύνηση των παραπάνω και άλλων ζητημάτων, καθώς και για τον προσδιορισμό του βαθμού *συσχέτισης* των τεχνικών αναφορών που εντοπίζονται σε εγχειρίδια τύπου 'Ερμηνείας' με τις πρακτικές που εφάρμοζαν οι ίδιοι οι μεταβυζαντινοί αγιογράφοι, απαιτείται η *διεξοδική* εξέταση *ικανού* αριθμού φορητών εικόνων, οι οποίες θα καλύπτουν χρονολογικά το *σύνολο* της μεταβυζαντινής περιόδου.

1.5. Επιλογή έργων προς εξέταση-πειραματική μεθοδολογία

Με σκοπό την διερεύνηση των υλικών κατασκευής των μεταβυζαντινών φορητών εικόνων, στο πλαίσιο της ανά χείρας διατριβής εξετάστηκαν εξήντα ένα (61) φορητά έργα τα οποία καλύπτουν χρονολογικά το διάστημα από τον 15^ο μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνα³⁷. Συγκεκριμένα εξετάστηκαν τριάντα μια εικόνες-εκθέματα της συλλογής του Βυζαντινού Μουσείου Ιωαννίνων (BMI), οκτώ εικόνες από τη συλλογή του Μουσείου Εκκλησιαστικής Τέχνης Ζακύνθου (METZ), καθώς και είκοσι δυο -κυρίως όψιμες- φορητές εικόνες ευρισκόμενες σε ελληνικές ιδιωτικές συλλογές (ΙΣ). Σημειώνεται ότι ελήφθη μέριμνα ώστε τα υπό εξέταση έργα να καλύπτουν χρονολογικά το σύνολο της μεταβυζαντινής περιόδου³⁸, καθώς και να συμπεριλαμβάνουν καλλιτεχνικά άρτιες εικόνες (Εικόνα 9-αριστερά) αλλά και λαϊκότροπα έργα (Εικόνα 9-δεξιά).



Εικόνα 9. Αριστερά: ο άγιος Ιωάννης ο Πρόδρομος με σκηνές από τον βίο του, έργο του Θεόδωρου Πουλάκη, τελών 17^{ου} αιώνας. Συλλογή BMI. Δεξιά: ένθρονη Θεοτόκος Βρεφοκρατούσα με σκηνές δωδεκάορτου, ανώνυμο λαϊκότροπο έργο 17^{ου} αιώνας. Συλλογή BMI.

³⁷ Αναλυτικός κατάλογος και πληροφορίες σχετικές με τα εξετασθέντα έργα παρέχονται στο Παράρτημα Α.

³⁸ Κατά τον Χατζηδάκη (1987, 76) τα έτη άλωσης της Κωνσταντινούπολης από τους τούρκους (1453) και ίδρυσης του ελληνικού κράτους (1830) αποτελούν τα δυο ακραία χρονολογικά όρια της μεταβυζαντινής περιόδου. Κατ' αντιστοιχία, οι τρεις παλαιότερες από τις υπό εξέταση εικόνες χρονολογούνται –με βάση στυλιστικά κριτήρια– στον 15^ο αιώνα ενώ η πλέον πρόσφατη υπογεγραμμένη εικόνα φέρει χρονολογία 1841, δηλαδή καλύπτονται περίπου 4 αιώνες.

Επιπροσθέτως κατά την επιλογή των έργων έγινε προσπάθεια να συμπεριληφθούν εικόνες από διάφορες περιοχές της σημερινής Ελληνικής επικράτειας. Έτσι εξετάστηκαν έργα κατασκευασμένα σε εργαστήρια της Ηπείρου καθώς και εικόνες προερχόμενες από την Κρήτη, τα νησιά του Ιονίου Πελάγους, την Πελοπόννησο, την Εύβοια και την Σκύρο. Εντούτοις ελλείπει επιγραφών-υπογραφών ή/και ιστορικών και άλλων στοιχείων, ορισμένες από τις υπό εξέταση φορητές εικόνες δεν κατέστη δυνατό να συσχετισθούν ασφαλώς με συγκεκριμένη γεωγραφική προέλευση.

Τέλος για συγκριτικούς λόγους στο υπό μελέτη σύνολο συμπεριελήφθησαν ορισμένες όψιμες σλάβικες/ρώσικες εικόνες καθώς και ένα ευρωπαϊκό θρησκευτικό έργο – ζωγραφισμένο επί ξύλινου υποστηρίγματος- το οποίο χρονολογείται στις αρχές του 16^{ου} αιώνας (Εικόνα 10).



Εικόνα 10. Αριστερά: Μνηστεία αγίας Αικατερίνης, ευρωπαϊκό έργο 16^{ου} αιώνας, συλλογή BMI.

Δεξιά: άγιος Νικόλαος, σλάβικη εικόνα, τελών 18^{ου} αιώνας, ιδιωτική συλλογή.

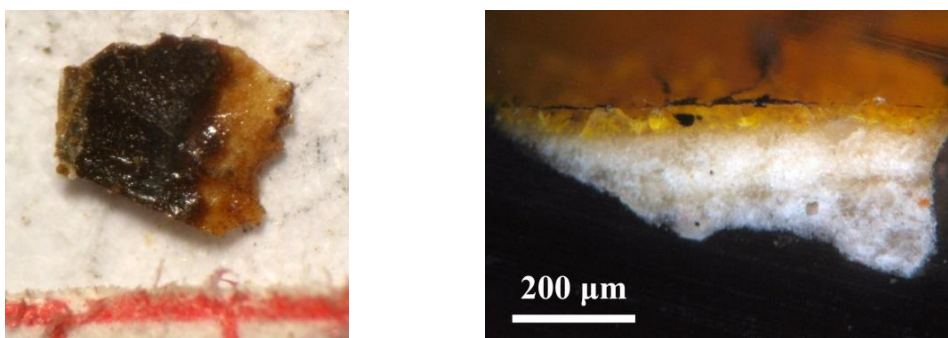
Για τον προσδιορισμό των χρωστικών και των λοιπών υλικών κατασκευής των υπό εξέταση φορητών εικόνων εφαρμόστηκαν κατά περίπτωση οι εξής τεχνικές: μη καταστροφική φθορισμετρία ακτίνων X (XRF), απομάκρυνση μικροδειγμάτων και παρατήρηση αυτών υπό στερεοσκόπιο, οπτική μικροσκοπία (OM), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σε συνδυασμό με μικροανάλυση ακτίνων X (SEM-EDX), περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και μικροφασματοσκοπία Raman (μ-Raman).

Αρχικά όλα τα έργα εξετάστηκαν ενδελεχώς μακροσκοπικά και τεκμηριώθηκαν φωτογραφικά. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων ακολούθησε λεπτομερής εξέταση με χρήση διάταξης φθορισμετρίας ακτίνων X³⁹. Εν προκειμένω χρησιμοποιήθηκε η ημιφορητή διάταξη XRF του εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος' (INN-ΕΚΕΦΕ 'Δ') η οποία είναι εξοπλισμένη με λυχνία ακτίνων X ροδίου (Rh), ανιχνευτή Si-PiN (μοντέλο XR-100CR, Amptek Inc.) και πολυκαναλικό αναλυτή (MCA-8000A, Amptek Inc.). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη διάταξη να λειτουργεί σε τάση 15kV και ένταση ρεύματος 60-140μΑ για τον προσδιορισμό στοιχείων με ατομικό αριθμό από 14 έως 26 (Si-Fe), καθώς και σε συνθήκες 40kV και 40-120 μΑ για την ανίχνευση στοιχείων μεγαλύτερου ατομικού αριθμού. Η διάρκεια λήψης κάθε φάσματος είχε ρυθμιστεί στα 200 δευτερόλεπτα και ο ρυθμός κρούσεων/συμβάντων ανά δευτερόλεπτο (counts per second-cps) διατηρήθηκε μεταξύ 300 και 600 cps.

³⁹ Για πληροφορίες σχετικές με τις βασικές αρχές λειτουργίας της φθορισμετρίας ακτίνων X βλ. Markowicz 2002, Brouwer 2003 και Arai 2005. Σχετικά με τις εφαρμογές της τεχνικής στην εξέταση αρχαιοτήτων και έργων τέχνης βλ. Hahn et al 2006, 687-700.

Κατά την XRF εξέταση επιχειρήθηκε η λήψη φασμάτων από όλες τις διαφορετικής αποχρώσεως περιοχές κάθε έργου, καθώς και από το σύνολο των διακοσμήσεων με μεταλλικά φύλλα⁴⁰. Ωστόσο, ως γνωστόν οι ακτίνες X είναι ιδιαίτερα διεισδυτικές⁴¹, ενώ τα ζωγραφικά στρώματα των φορητών εικόνων αποτελούνται από πλέον του ενός χρωματικά – και όχι μόνο- στρώματα. Επιπροσθέτως ο τύπος της διαθέσιμης διάταξης XRF δεν επιτρέπει προσδιορισμό του βάθους από το οποίο προέρχονται τα ανιχνευόμενα φωτόνια (Hahn et al 2006, 692), και ως εκ τούτου τα συλλεχθέντα δεδομένα XRF αξιοποιήθηκαν εν προκειμένω αποκλειστικώς ποιοτικά.

Από την πλειονότητα των εξετασθεισών φορητών εικόνων απομακρύνθηκαν εν συνεχεία *μικροδείγματα* με σκοπό την περαιτέρω εργαστηριακή εξέταση⁴². Δείγματα ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (έως ~2x2 mm) απομακρύνθηκαν με χρήση λεπτοφυούς, χειρουργικού εξοπλισμού (νυστέρι-λαβίδα) αποκλειστικά από φθαρμένες περιοχές των υπό εξέταση εικόνων⁴³, λαμβάνοντας παράλληλα μέριμνα ώστε να αποφευχθεί ει δυνατόν δειγματοληψία από περιοχές με εμφανή παρουσία υλικών μεταγενέστερων επεμβάσεων συντήρησης. Ακολούθως τα δείγματα εξετάστηκαν και φωτογραφήθηκαν υπό στερεοσκόπιο (της εταιρίας Zeis, μοντέλο 47 50 22-9902, INN-EΚΕΦΕ ‘Δ’) σε μεγεθύνσεις 10 έως 40x και στη συνέχεια εγκιβωτίστηκαν εντός πολυεστερικής ρητίνης με κατάλληλο προσανατολισμό ώστε μετά τις διαδικασίες λείανσης/στίλβωσης στην επιφάνεια των παρασκευασμάτων να βρίσκονται εκτεθειμένες εγκάρσιες τομές των δειγμάτων (Εικόνα 11, αριστερά-δεξιά).



Εικόνα 11. Αριστερά: μικροδείγμα από φορητή εικόνα β΄ μισού 17^{ου} αιώνας. Στερεοσκόπιο, μεγέθυνση 40x. Η υποδιαίρεση της ερυθρής κλίμακας αντιστοιχεί σε 1 mm. Δεξιά: στιλπνή τομή μικροδείγματος από εικόνα 17^{ου} αιώνας. OM, μεγέθυνση 100x.

⁴⁰ Σημειώνεται ότι οι εικόνες της συλλογής του BMI εξετάστηκαν *in situ* στο εργαστήριο συντήρησης του εν λόγω μουσείου, ενώ οι ανήκουσες σε ιδιωτικές συλλογές εικόνες μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ ‘Δημόκριτος’. Λόγω πρακτικών περιορισμών οι εικόνες της συλλογής του METZ δεν εξετάστηκαν με XRF.

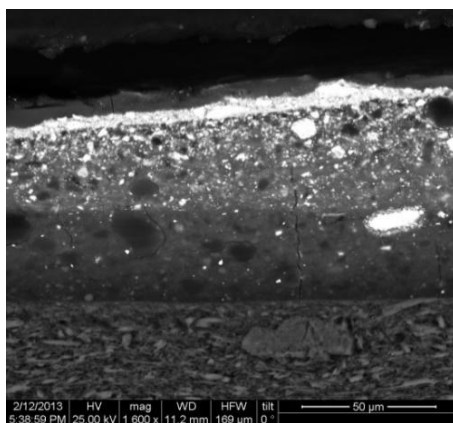
⁴¹ Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στην πλειονότητα των συλλεχθέντων φασμάτων XRF, ανεξάρτητα από την περιοχή εξέτασης (χρωματικό στρώμα-διακόσμηση με μεταλλικά φύλλα) ανιχνεύονταν σχεδόν συστηματικά φασματικές κορυφές των στοιχείων Ca, S και Sr, οι οποίες στην πλειονότητα των περιπτώσεων σχετίζονται με το υποκείμενο στρώμα προετοιμασίας. Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό της μεγάλης διεισδυτικότητας των ακτίνων X.

⁴² Διευκρινίζεται ότι λόγω της ήδη σχολιασθείσας πολυστρωματικής δομής της ζωγραφικής των εικόνων, η εξέταση εγκάρσιων τομών μικροδειγμάτων θεωρείται απαραίτητη για την πλήρη διερεύνηση των υλικών κατασκευής τους (Sotiriopoulou και Daniilia 2010, 877)

⁴³ Επιχειρήθηκε η λήψη μικροδειγμάτων από το σύνολο των διαφορετικής αποχρώσεως περιοχών σε κάθε έργο. Εντούτοις σε κάποιες περιπτώσεις η καλή κατάσταση διατήρησης (: απουσία φθαρμένων περιοχών) των υπό εξέταση φορητών εικόνων δεν επέτρεψε εξαντλητική δειγματοληψία. Μάλιστα σε ορισμένα από τα υπό εξέταση έργα πρακτικοί περιορισμοί απέκλεισαν εντελώς την απομάκρυνση μικροδειγμάτων. Στις τελευταίες περιπτώσεις έλαβαν χώρα μόνον μη καταστροφικές XRF αναλύσεις.

Οι διαδικασίες λείανσης και στίλβωσης των εγκιβωτισμένων παρασκευασμάτων έλαβαν χώρα σε κατάλληλη περιστροφική μηχανική διάταξη (της εταιρίας Stuers, μοντέλο Pedemin-2, DAP-7, INN-EΚΕΦΕ 'Δ') με χρήση τριβικών μέσων (χαρτιά Si-C, No 180-4000)⁴⁴. Ακολούθως οι στιλπνές τομές των δειγμάτων εξετάστηκαν υπό οπτικό μικροσκόπιο της εταιρείας Leica (μοντέλο DMRPX, INN-EΚΕΦΕ 'Δ') το οποίο παρέχει μεγεθύνσεις από 25 έως 500x ενώ διαθέτει και ενσωματωμένη ψηφιακή κάμερα (Εικόνα 11-δεξιά). Στις περιπτώσεις όπου διερευνήθηκε η παρουσία *οργανικών φάσεων* με χρήση *αντιδραστηρίων εκλεκτικού χρωματισμού*, πριν την μικροσκοπική παρατήρηση τα δείγματα υπέστησαν επεξεργασία με τα αντιδραστήρια 'Naphthol blue black' (βαθυκόανο της ναφθόλης, γνωστό και ως 'Amido black', διάλυμα με pH 3,6) το οποίο προσδίδει κυανή χρώση σε πρωτεϊνικές ύλες, και 'Oil red O' το οποίο προσδίδει ερυθρή χρώση σε ελαιώδεις ύλες⁴⁵.

Μετά την παρατήρηση υπό το οπτικό μικροσκόπιο, το σύνολο των δειγμάτων εξετάστηκαν περαιτέρω υπό διάταξη SEM-EDX⁴⁶. Προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα φόρτισης και να καταστεί δυνατή η απρόσκοπτη παρατήρηση σε μεγάλες μεγεθύνσεις, τα δείγματα επικαλύφθηκαν προκαταρκτικά με λεπτότατο στρώμα αγωγίμου άνθρακα το οποίο εναποτέθηκε στην επιφάνειά τους με χρήση κατάλληλης διάταξης ιοντοβολής (εταιρίας Balzers, μοντέλο CED 030, INN-EΚΕΦΕ 'Δ'). Ακολούθως τα δείγματα εξετάστηκαν υπό διάταξη SEM-EDX της εταιρείας FEI [μοντέλο Quanta Inspect D8334, με ενσωματωμένο ανιχνευτή EDX sutw (super ultra-thin window), INN-EΚΕΦΕ 'Δ']. Η διάταξη λειτουργούσε σε συνθήκες τάσης 25kV ώστε να είναι δυνατή η ανίχνευση και των ευρισκόμενων σε μικρές περιεκτικότητες στοιχείων, ενώ οι επιφάνειες των δειγμάτων εξετάστηκαν με χρήση του ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE-backscattered electron mode). Σημειώνεται ότι η ενέργεια των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων που προκαλούν την σκέδασή τους και για το λόγο αυτό οι εικόνες BSE εμπεριέχουν πληροφορίες σχετικές και με τη σύσταση των εξεταζόμενων επιφανειών (Goodhew και Humphreys 1988, 109-14 και 131-4) (Εικόνα 12).



Εικόνα 12. BSE φωτομικρογραφία τομής δείγματος από εικόνα 16^{ου} αιώνα. Οι λευκοί κόκκοι αντιστοιχούν σε μολυβδούχες φάσεις, οι φαιές-τεφρές περιοχές περιέχουν κυρίως Ca-S, ενώ οι βαθύως φαιές περιοχές είναι εμπλουτισμένες σε Al-C. Μεγέθυνση 1600x.

⁴⁴ Λεπτομερή περιγραφή εναλλακτικών προσεγγίσεων σχετικών με τον εγκιβωτισμό και την επεξεργασία δειγμάτων από ζωγραφικά έργα προς παρασκευή στιλπνών τομών παρέχει ο N. Khandekar (2003).

⁴⁵ Τα αντιδραστήρια προέρχονται από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Για λεπτομέρειες σχετικά με τη χρήση των αντιδραστηρίων βλ. Martin 1977, 63-4 και Masschelein-Kleiner, 1986, 187-9.

⁴⁶ Για λεπτομέρειες σχετικά με τις βασικές αρχές λειτουργίας και τις εφαρμογές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης βλ. Goodhew και Humphreys 1988 και Goldstein et al 2003.

Τέλος σημειώνεται ότι οι ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις των χρωστικών και λοιπών φάσεων υπολογίστηκαν βάσει τουλάχιστον τριών EDX αναλύσεων επί διαφορετικών κόκκων/περιοχών της κάθε υπό εξέταση φάσης, καθώς και ότι τα σχετικά δεδομένα ελήφθησαν υπό μορφή κανονικοποιημένων (100%) κατά βάρος στοιχειακών συγκεντρώσεων (elements, wt%).

Ωστόσο σε κάποιες περιπτώσεις τα στοιχειακά EDX δεδομένα δεν επέτρεψαν τον προσδιορισμό ορισμένων χρωστικών/φάσεων ή/και την ασφαλή διαφοροποίησή τους από χρωστικές/φάσεις παρόμοιων συστάσεων (π.χ. διάκριση μεταξύ γύψου-ανυδρίτη). Στις περιπτώσεις αυτές επιλεγμένα δείγματα εξετάστηκαν περαιτέρω υπό διατάξεις XRD και μ-Raman. Συγκεκριμένα για τις XRD⁴⁷ αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε διάταξη της εταιρείας SIEMENS (μοντέλο D500, με λυχνία αντικαθόδου Cu-K_α, INN-EΚΕΦΕ 'Δ'). Πριν την εξέτασή τους τα δείγματα κονιοποιήθηκαν και τοποθετήθηκαν σε κατάλληλους δειγματοφορείς μηδενικού υποβάθρου, και ακολούθως τα διαγράμματα περίθλασης συλλέχθηκαν σε εύρος (2θ) 2-70 μοιρών με ρυθμό περιστροφής 0.04°/2''. Περιστασιακά επίσης χρησιμοποιήθηκε διάταξη μ-Raman⁴⁸ της εταιρείας Renishaw (μοντέλο inVia Raman Microscope, INN-EΚΕΦΕ 'Δ'). Εν προκειμένω τα δείγματα εξετάστηκαν με χρήση λέιζερ μήκους κύματος 514 nm, με κυμαινόμενη ένταση (συνήθως μεταξύ 0.01-1mW).

Τέλος σε περιπτώσεις όπου απαιτήθηκε πειραματική όπτηση πρώτων υλών με σκοπό την αναπαραγωγή οδηγίας ευρισκόμενης στην 'Ερμηνεία' του Διονύσιου εκ Φουρνά (βλ. κεφ. 2) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρικός κλίβανος της εταιρείας Heraeus (μοντέλο Thermicon P, INN-EΚΕΦΕ 'Δ') ο οποίος διαθέτει ηλεκτρονικό σύστημα ρύθμισης της θερμοκρασίας και της διάρκειας όπτησης.

Ακολουθεί αναλυτική παράθεση και σχολιασμός των βιβλιογραφικών και αναλυτικών δεδομένων σύμφωνα με την κατανομή σε υποενότητες που περιγράφηκε στην αρχή της παρούσας εισαγωγής.

⁴⁷ Η περιθλασιμετρία ακτίνων X εφαρμόστηκε κυρίως κατά τη διερεύνηση των υλικών προετοιμασίας των υπό εξέταση φορητών εικόνων καθώς και κατά την πειραματική αναπαραγωγή σχετικής οδηγίας της 'Ερμηνείας' του Διονύσιου. Για λεπτομέρειες σχετικά με τις αρχές και τις εφαρμογές της μεθόδου βλ. Waseda et al 2011 και Zolotoyabko 2014.

⁴⁸ Η σύγχρονη βιβλιογραφία είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένη με εργασίες σχετικές με την εφαρμογή της φασματοσκοπίας Raman στην ταύτιση χρωστικών (ενδεικτικά: Bell et al 1997, Burrafato et al 2004). Για της γενικές αρχές λειτουργίας και τις εφαρμογές της μεθόδου βλ. Smith και Dent 2005 και Vandenabeele 2013.

2. Η προετοιμασία

2.1. Εισαγωγή

Το ξύλο αποτελεί ένα από τα πλέον πρόσφορα υλικά για την κατασκευή φορέων ζωγραφικής καθώς είναι ελαφρύ, σχετικά ανθεκτικό και ευκόλως προσβάσιμο, ενώ παράλληλα μετατρέπεται εύκολα σε επίπεδες επιφάνειες. Ωστόσο, ως υπόστρωμα ζωγραφικής εμφανίζει το βασικό μειονέκτημα της ανομοιόμορφης υφής η οποία οφείλεται στις διαφοροποιήσεις της πυκνότητάς του ('νερά του ξύλου'⁴⁹) αλλά και την τοπική ισχυρή ανισοτροπία του και ευνοεί την *ανομοιογενή* απορρόφηση του χρώματος (Thompson 1998, 35). Επίσης, λόγω της σχετικά μικρής σκληρότητάς του αλλά και της αδυναμίας άψογης εξομάλυνσης της επιφάνειάς του, δεν αποτελεί ιδανικό υπόστρωμα για διακοσμήσεις με στίλβωμένα μεταλλικά φύλλα οι οποίες ως γνωστόν παίζουν σημαντικό ρόλο στη ζωγραφική των εικόνων [Bomford et al 1990, 17, βλ. επίσης κεφάλαια 1(εισαγωγή) και 2 (περί μεταλλικών φύλλων)]. Για την αντιμετώπιση των προαναφερθέντων μειονεκτημάτων οι ξύλινες επιφάνειες καλύπτονται με προπαρασκευαστικά στρώματα προετοιμασίας⁵⁰ (ή απλά 'προετοιμασίες') των οποίων η σύσταση μπορεί να ρυθμιστεί έτσι ώστε να είναι ομοιογενώς απορροφητικά, να αποκτούν εύκολα πολύ λείες επιφάνειες μέσω λειάνσεως, να δύνανται να ανταπεξέλθουν στις πιέσεις που εμπλέκονται στη διαδικασία στίλβωσης μεταλλικών φύλλων και παράλληλα να αποτελούν κατάλληλες βάσεις για την εκτέλεση εγχάρακτων και εμπιέστων διακοσμήσεων (Thompson 1998, 36 και 42).

Το απλούστερο υλικό προετοιμασίας αποτελείται από μίγμα αδρανούς, λεπτοφυούς, άχρωμης κόνιας (συνήθως ενώσεις θειικού ή ανθρακικού ασβεστίου⁵¹) με κάποια συγκολλητική ουσία (κόλλα), ενώ οι ιδιότητες του τελικού στρώματος (χρώμα, απορροφητικότητα, σκληρότητα κ.α.) είναι δυνατόν να μεταβληθούν κατά βούληση δια εισαγωγής προσθέτων συστατικών. Συχνά προ της εφαρμογής της προετοιμασίας, στην επιφάνεια του ξύλινου υποστηρίγματος επικολλώνται τεμάχια υφάσματος, χάρτου, δέρματος ή ακόμη και περγαμηνής⁵². Τα εν λόγω ενδιάμεσα στρώματα θεωρείται ότι προστατεύουν τις προετοιμασίες –και κατ' επέκταση τα επ' αυτών ζωγραφικά στρώματα- από ενδεχόμενες ρηγματώσεις των ξύλινων υποστηρίγμάτων, ενώ παράλληλα διευκολύνουν την επίτευξη επίπεδων επιφανειών σε περιπτώσεις ανεπαρκώς επιπεδοποιημένων ξύλινων φορέων (Thompson 1998, 36· Billinge et al 1997a, 21).

Πρώιμη χρήση γύψου ως στρώματος προετοιμασίας επί ξύλινων επιφανειών εντοπίζεται σε νεκρικά πορτραίτα του πρώτου αιώνα μ.Χ. από την Αίγυπτο (Cartwright και Middleton 2008, 62). Κατά το μεσαίωνα η γύψος απετέλεσε το ευρύτερα διαδεδομένο υλικό προετοιμασίας στις νότιες περιοχές της Ευρώπης, ενώ κατά την ίδια περίοδο στις βόρειες περιοχές εχρησιμοποιείτο κυρίως η κιμωλία (Gettens και Mrose 1954, 174· Gettens και Stout

⁴⁹ Οφείλεται ουσιαστικά στους διαφορετικούς ρυθμούς ανάπτυξης των ξυλωδών τμημάτων των δένδρων ανά τις εποχές του χρόνου.

⁵⁰ 'Preparatory layers' ή 'grounds': συχνά τα εν λόγω στρώματα αναφέρονται απλώς ως 'gesso'. Η λέξη 'gesso' (που σημαίνει γύψος στα Ιταλικά) χρησιμοποιείται πλέον διεθνώς και με διευρυμένη σημασία: περιλαμβάνει κάθε υδατικό -συνήθως λευκό- ανόργανο υλικό που χρησιμοποιείται ως προετοιμασία ξύλινων και άλλων επιφανειών και στερεοποιείται σε σύντομο χρονικό διάστημα (Gettens και Stout 1966, 115).

⁵¹ Ο Cennino Cennini (1960, κεφάλαιο CLXX, 109) προτείνει ως πρώτη ύλη και την τέφρα φυτών ο δε Thompson (1998, 42) επιβεβαιώνει τη χρήση της σε ορισμένα επαρχιακά μεσαιωνικά έργα.

⁵² Ο Thompson (1998, 36) αναφέρει ότι σε ορισμένες περιπτώσεις τα τεμάχια περγαμηνής φέρουν στην επιφάνειά τους κείμενα ή ακόμη και μικρογραφίες (!) καθώς προέρχονται από κατεστραμμένα χειρόγραφα βιβλία. Παρόμοια περίπτωση εντοπίστηκε και σε έργο του υπό μελέτη συνόλου (βλ. 2.4.1).

1966, 104). Αρκετά σπανιότερα επελέγοντο λευκές γαίες (π.χ. καολίνης, Gettens και Stout 1966, 105· Hradil 2003, 224-5) ενώ σταδιακά έγχρωμες γαίες αντικατέστησαν συνολικά τις λευκές προετοιμασίες, κυρίως από τον 17^ο αι. και εξής, στα πλαίσια της Μπαρόκ ζωγραφικής (Grygar et al 2003, 1155). Η σταδιακή στροφή προς εμπλοκή μιγμάτων έγχρωμων γαιών με ελαιώδεις ύλες ήταν μια από τις συνέπειες της διάδοσης (στην Δύση πρακτικώς από τον 15^ο αιώνα και μετά) των συνδετικών μέσων με βάση τα ξηραίνόμενα έλαια, των οποίων οι οπτικές και μηχανικές ιδιότητες ευνοούν την χρήση έγχρωμων και ελαστικών προετοιμασιών. Άλλες πρώτες ύλες όπως δολομίτης ή κονιοποιημένος ασβεστόλιθος, έχουν επίσης περιστασιακά χρησιμοποιηθεί ως υλικά προετοιμασίας και η επιλογή τους συνήθως συνδέεται με παράγοντες τοπικής διαθεσιμότητας (Billinge et al 1997a, 22).

Η γύψος (διένυδρο θειικό ασβέστιο - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) είναι το πλέον διαδεδομένο θειικό ορυκτό της γης. Σχηματίζεται κατά την εξάτμιση του θαλάσσιου ύδατος και έτσι εντοπίζεται σε ιζηματογενείς και εβαποριτικές αποθέσεις (Deer et al 1992, 615). Συναντάται σε πολλές διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές, με χαρακτηριστικές τον σεληνίτη και το αλάβαστρο, ενώ υπό συνθήκες υψηλής πίεσης/θερμοκρασίας (λόγω λιθοστατικής πίεσης) αφυδατώνεται τρεπόμενη σε άνυδρο θειικό ασβέστιο (ανυδρίτης, CaSO_4). Σε ορισμένες περιπτώσεις ο ανυδρίτης σχηματίζεται απευθείας κατά την εξάτμιση του θαλάσσιου ύδατος: ο σχηματισμός γύψου ή ανυδρίτη εξαρτάται από τη θερμοκρασία κατά την εξάτμιση αλλά και την αλατότητα του θαλάσσιου ύδατος (Palache et al 1951, 426-7· Deer et al 1992, 619).

Κατά τη θέρμανση γύψου στον αέρα μέρος του χημικά συνδεδεμένου ύδατος απομακρύνεται από το κρυσταλλικό πλέγμα. Σε θερμοκρασίες άνω των 90°C τα $\frac{3}{4}$ του ύδατος απομακρύνονται με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ημιένυδρου θειικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ορυκτό 'βασσανίτης'). Η εν λόγω ένωση αναμειγνυόμενη με ύδωρ επανέρχεται βαθμιαίως στην αρχική, διένυδρη μορφή. Όπτηση σε ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη απομάκρυνση του κρυσταλλικού ύδατος και σχηματισμό του *διαλυτού* ανυδρίτη ($\gamma\text{-CaSO}_4$), ενώ σε θερμοκρασίες άνω των 200°C σχηματίζεται και η *αδιάλυτη* αλλοτροπική μορφή του ανυδρίτη ($\beta\text{-CaSO}_4$). Σε θερμοκρασίες άνω των 525°C σχηματίζεται *αποκλειστικά* $\beta\text{-CaSO}_4$ (Gómez et al 1998, 115). Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας σχηματίζεται, περίπου στους 1200°C, $\alpha\text{-CaSO}_4$ ενώ στους 1450°C λαμβάνει χώρα τήξη (Palache et al 1951, 426).

Η κονιοποίηση φυσικής γύψου είναι επίπονη διαδικασία και το παραγόμενο προϊόν δεν είναι κατάλληλο για χρήση ως υλικό προετοιμασίας (Federspiel 1995, 62). Έτσι η ορυκτή, ακατέργαστη γύψος είχε μικρή μόνο εφαρμογή στις τέχνες και έχει εντοπιστεί σε λίγες μόνο προετοιμασίες έργων σχετικά χαμηλών ποιοτικών απαιτήσεων (Gettens και Stout 1966, 118· Thompson 1998, 41-2). Ωστόσο, όπτηση γύψου σε χαμηλές θερμοκρασίες διευκολύνει σημαντικά τη διαδικασία κονιοποίησης ενώ η παραγόμενη λεπτοφυής κονία είναι δυνατόν να μετατραπεί, κατόπιν διασποράς εντός ύδατος και αναδέυσεως, εκ νέου σε γύψο (Gettens και Mrose 1954, 175· Martin et al 1992, 90). Παρότι η εν λόγω πρακτική είναι αρκετά χρονοβόρα, έχει γνωρίσει ευρεία εφαρμογή προς παραγωγή ικανοποιητικών υλικών προετοιμασίας.

Η πλέον συνήθης μορφή ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3), είναι ο ασβεστίτης, ενώ άλλες φυσικές αλλοτροπικές μορφές του είναι ο αραγονίτης και ο βατερίτης. Ο ασβεστίτης είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα ορυκτά της γης και απαντάται σε ιζηματογενή (κιμωλία, ασβεστόλιθος), μεταμορφωμένα (μάρμαρο) ως και πυριγενή πετρώματα (Deer et al 1992, 630). Αποτελεί το βασικό σκελετικό υλικό πολλών μαλακίων και άλλων θαλάσσιων οργανισμών (Gettens et al 1993b, 203), ενώ και ο αραγονίτης, (δίμορφο του ασβεστίτη)

ανευρίσκεται στα κελύφη πολλών οργανισμών⁵³. Οπτηση του ασβεστίτη έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπασή του προς σχηματισμό CaO και CO₂. Η θερμοκρασία διάσπασης εξαρτάται από τη μερική πίεση του CO₂ και όταν η τελευταία ισούται με μια ατμόσφαιρα ο ασβεστίτης διασπάται στους 900°C (Palache et al 1951, 154). Αναμιγνύομενο με ύδωρ το οξειδίο του ασβεστίου ('άσβηστη άσβεστος', quicklime) μετατρέπεται σε υδροξείδιο [Ca(OH)₂] ('σβησμένη άσβεστος', slaked lime) το οποίο υπό την επίδραση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακος μετατρέπεται σταδιακά εκ νέου σε ασβεστίτη.

Το ευρύτερα διαδεδομένο υλικό προετοιμασίας με βάση το ανθρακικό ασβέστιο είναι η κιμωλία που αποτελείται ως επί το πλείστον από απολιθωμένα υπολείμματα μονοκύτταρων θαλάσσιων οργανισμών και ως εκ τούτου επιδεικνύει χαρακτηριστική μικροδομή (Gettens et al 1993b, 204). Αναφέρεται μάλιστα ότι η κιμωλία που εξορύσσεται στη δυτική Ευρώπη αποτελείται από έως και 80% κατάλοιπα αυτού του τύπου (Deer et al 1992, 630). Το βασικό πλεονέκτημα της κιμωλίας έναντι της γύψου είναι ότι απαιτεί ελάχιστη επεξεργασία προτού χρησιμοποιηθεί, ενώ παράλληλα όπως σημειώνει και ο D. V. Thompson, κιμωλία αναμεμιγμένη με κόλλα αποτελεί ένα ικανοποιητικό υλικό προετοιμασίας για όλες τις συνήθεις ζωγραφικές εφαρμογές⁵⁴ (Thompson 1998, 36).

Οι προαναφερθείσες πρώτες ύλες είναι ευρύτατα διαδεδομένες και εύκολα προσβάσιμες. Καθώς μάλιστα για την κατασκευή των προετοιμασιών απαιτούνται σχετικά μεγάλες ποσότητες πρώτων υλών, εικάζεται ότι οι εκάστοτε τεχνίτες κατέφευγαν συχνά σε τοπικές πηγές⁵⁵. Ως εκ τούτου κρίνεται μάλλον δικαιολογημένος ο χαρακτηρισμός των προετοιμασιών ως των πλέον κατάλληλων υλικών για τον προσδιορισμό της προέλευσης των ζωγραφικών έργων (Gettens και Mrose 1954, 187· Dijkstra 2005, 305) ενώ δημοσιοποιούνται ήδη οι πρώτες προσπάθειες τρόπων πρακτικής ερευνητικής εφαρμογής της όλης ιδέας (Franceschi και Locardi 2014).

2.2. Οδηγίες για την παρασκευή προετοιμασιών στην 'Ερμηνεία' και σε άλλα τεχνικά εγχειρίδια

Οι προετοιμασίες αποτελούν βασικό στοιχείο των ζωγραφικών έργων και συχνά τις παρασκεύαζαν οι ίδιοι οι αγιογράφοι⁵⁶, πιθανότατα καθοδηγούμενοι από σχετικές οδηγίες εντοπιζόμενες σε διάφορες πραγματείες περί ζωγραφικής. Ο Διονύσιος ο εκ Φουρνά περιγράφει αρκετά εκτενώς τη διαδικασία προετοιμασίας των ξύλινων φορέων στην 'Ερμηνεία', δίνοντας μάλιστα ιδιαίτερη έμφαση στην επιλογή και την επεξεργασία της πρώτης ύλης (Διονύσιος 1997, §5-9, 13-7). Προτείνει στους αγιογράφους να επιλέγουν οι ίδιοι προσεκτικά τη γύψο που πρόκειται να χρησιμοποιήσουν και περιγράφει λεπτομερώς τη

⁵³ Υπό συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ο αραγονίτης είναι μετασταθής σε σχέση με τον ασβεστίτη και ως εκ τούτου σταδιακά (αν και, γενικώς, αργά) ανακρυσταλλώνεται προς ασβεστίτη (Deer et al 1992, 630)

⁵⁴ Κατά τους Billinge et al (1997, 31) οι προετοιμασίες κιμωλίας είναι κατά τι σκληρότερες και έτσι επιδέχονται δυσκολότερα έκτυπες διακοσμήσεις με στάμπες.

⁵⁵ Αναφέρεται σχετικά ότι στην περίπτωση ενός ισπανικού αντιγράφου φλαμανδικού έργου του 15^{ου} αιώνα παρά το γεγονός ότι ο αντιγράφος χρησιμοποίησε εισηγμένο ξύλο ως υποστήριγμα του έργου, επέλεξε τοπικό υλικό προετοιμασίας (Dijkstra 2005, 304).

⁵⁶ Ωστόσο υφίστανται ενδείξεις ότι τουλάχιστον σε περιπτώσεις μεγάλων ζωγραφικών εργαστηρίων τις εργασίες προετοιμασίας των ξύλινων φορέων αναλάμβαναν εξειδικευμένοι τεχνίτες ή και εργαστήρια (Bomford et al 1990, 19).

διπλή όπτηση της πρώτης ύλης σε ξυλόφουρνο⁵⁷. Μετά την ολοκλήρωση της πρώτης όπτησης το παραγόμενο υλικό λειοτριβείται, αναμιγνύεται με ύδωρ υπό συνεχή ανάδευση και στη συνέχεια αφήνεται να καθιζάνει. Κατά τη διάρκεια της καθίζησης (που συνολικά διαρκεί μια ή δυο ημέρες) το πλεονάζον ύδωρ απομακρύνεται σταδιακά⁵⁸, διαδικασία κατά την οποία προφανώς απομακρύνονται και τυχόν υδατοδιαλυτές προσμίξεις της γύψου (π.χ. άλατα). Ακολούθως το υλικό αφήνεται να στεγνώσει, λειοτριβείται εκ νέου, επανυποβάλλεται σε όπτηση και η προαναφερθείσα διαδικασία επαναλαμβάνεται. Σημειώνεται ότι η ‘Ερμηνεία’ είναι το μοναδικό γνωστό παραδοσιακό τεχνικό εγχειρίδιο στο οποίο προτείνεται επανάληψη του κύκλου θερμικής και υδατικής κατεργασίας της πρώτης ύλης.

Μετά την κατεξεργασία της πρώτης ύλης και πριν την εφαρμογή της στις ξύλινες επιφάνειες, οι τελευταίες εμποτίζονται με θερμά διαλύματα ζωικής κόλλας και αφήνονται να στεγνώσουν πλήρως. Ο εμποτισμός των ξύλινων φορέων με ζωική κόλλα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απορροφητικότητάς τους (Bomford et al 1990, 17) ενώ παράλληλα συμβάλλει στην καλύτερη πρόσφυση των στρώματων προετοιμασίας επ’ αυτών. Στη συνέχεια η κατεργασμένη ‘γύψος’ αναμιγνύεται με θερμή ζωική κόλλα και –αφού πρώτα η σύσταση του μίγματος ελεγχθεί και προσαρμοσθεί αναλόγως- τοποθετείται στις ξύλινες επιφάνειες σε πέντε έως επτά διαδοχικά στρώματα. Ο Διονύσιος προτείνει προσθήκη μικρής ποσότητας σαπουνιού και λίγων σταγόνων ξηραίνόμενου ελαίου (‘βάλε πεζίρι και σαπούνι πολλά όλιγον’, όπου ‘πεζίρι’ = [πιθανώς] λινέλαιο) στα τελικά 3-4 στρώματα (Διονύσιος 1997, §6 (σειρ. 21-23), 14), εμφανώς προς μείωση της απορροφητικότητας της προετοιμασίας, ενώ μετά το πλήρες στέγνωμά της η επιφάνειά της προετοιμασίας λειαίνεται⁵⁹ επιμελώς.

Αρκετά πιο σύντομη και λιγότερο περιεκτική είναι η περιγραφή της διαδικασίας που περιέχεται στην πραγματεία ‘Περί ζωγραφίας’ του Παναγιώτη Δοξαρά. Ο Δοξαράς περιγράφει την προεργασία του ξύλου με θερμή κόλλα και στη συνέχεια την κάλυψή του με έξι διαδοχικά λεπτά στρώματα κοσκινισμένης γύψου (‘ύψους (= γύψους) λεπτούς καλά κρισαρισμένους’) αναμειγμένης με γερμανική (‘τοδέσκα’) κόλλα. Μετά την πλήρη ξήρανση και σκλήρυνση της προετοιμασίας, η επιφάνειά της λειαίνεται επιμελώς με χρήση σιδηρών ξέστρων (‘σύδερα όπου όνομάζονται ξιστήρια’) (Δοξαράς 1871, 42-3).

Οδηγίες παρασκευής προετοιμασιών υφίστανται επίσης σε πλήθος ξενόγλωσσων τεχνικών πραγματειών. Μια από τις παλαιότερες, η πραγματεία ‘De Diversis Artibus’, θεωρείται έργο του μοναχού ‘Θεόφιλου’ (ψευδώνυμο του Βενεδικτίνου μοναχού Roger of Helmarshausen) ο οποίος έζησε περί το 1100 (Theophilus 1979, xv-xvi). Σύμφωνα με την πραγματεία, πριν από το πέραςμα του υλικού προετοιμασίας επικολλάται επί του ξύλινου φορέα τεμάχιο κατεργασμένου δέρματος ή υφάσματος και ακολούθως τοποθετείται σε δύο ή τρία στρώματα μίγμα θερμικώς κατεργασμένης γύψου ή κιμωλίας και ζωικής κόλλας (Theophilus 1979, κεφάλαια 17 και 19, σελ. 26-7).

Ωστόσο, η πραγματεία του Cennino d’Andrea Cennini ‘Il Libro dell’ Arte’ (κείμενο του τέλους του 14^{ου} ή των αρχών του 15^{ου} αιώνα) περιέχει την πλέον λεπτομερή περιγραφή της διαδικασίας (Cennini 1960, 69-74, CXIII-CXXI)⁶⁰, ενώ παράλληλα παρουσιάζει και μια

⁵⁷ Η διαδικασία όπτησης που περιγράφει ο Διονύσιος παραπέμπει σε χρήση οικιακού ξυλόφουρνου (‘κάψε τόν φούρνον έως να κοκκινίση [...] και σκούπισέ τον καλά με ένα κλαδί’).

⁵⁸ Αντίστοιχη αναφορά σε σταδιακή απομάκρυνση του ύδατος εντοπίζεται και στην [υποκειμενική] ‘ανάγνωση’/ερμηνεία σχετικού χωρίου της πραγματείας του C. Cennini από τον Καθηγητή Linderberg (Federspiel 1995, 61-62).

⁵⁹ ‘έπειτα ζύσε την...’: πιθανότατα με χρήση μεταλλικών ξέστρων, όπως στην περίπτωση του Δοξαρά και του Cennini.

⁶⁰ Στο εξής στις περιπτώσεις αναφοράς σε κείμενα προερχόμενα από τεχνικά εγχειρίδια, πέρα από τις σελίδες της επιλεγείσας παραπομπής, θα παρατίθενται και οι αντίστοιχοι αριθμοί παραγράφου/κεφαλαίου του χειρογράφου (όπου υφίστανται). Συγκεκριμένα στην περίπτωση του

σημαντική ιδιαιτερότητα, δηλαδή την εμπλοκή δυο διαφορετικών υλικών προετοιμασίας. Αρχικώς στην εμποτισμένη με κόλλα και καλυμμένη με ύφασμα ξύλινη επιφάνεια απλώνονται διαδοχικά στρώματα μίγματος ζωικής κόλλας και ‘gesso grosso/volteriano’. Το μίγμα μετά την σκλήρυνσή του λειανείται επιμελώς και στη συνέχεια εφαρμόζονται τουλάχιστον οκτώ διαδοχικά στρώματα ‘gesso sottile’. Μετά την πλήρη ξήρανση των στρωμάτων επαναλαμβάνεται η διαδικασία λείανσης με μεταλλικά ξέστρα.

Για την παραγωγή του ‘gesso sottile’ το ‘gesso volteriano’ αναμιγνύεται με ύδωρ και αναδεύεται περιοδικά για έναν ολόκληρο μήνα, στη συνέχεια ξηραίνεται, κονιοποιείται και προ της χρήσεώς του αναμιγνύεται με ζωική κόλλα. Είναι κοινά αποδεκτό πως ο όρος ‘gesso volteriano’ αναφέρεται σε επεξεργασμένη γύψο προερχόμενη από τα γνωστά λατομεία αλαβάστρου στην περιοχή πλησίον της Ιταλικής πόλης Volterra στην Τοσκάνη (Gettens 1954, 192· Bomford et al 1990, 17). Ο D. V. Thompson μεταφράζει τον όρο ως ‘Plaster of Paris’ (Cennini 1960, 70), υλικό που ως γνωστόν αποτελείται κυρίως από ημιένυδρο θειικό ασβέστιο με προσμίξεις γύψου και ανυδρίτη, και το οποίο χαρακτηρίζεται από την ιδιότητά του να στερεοποιείται ταχύτατα κατόπιν αναμίξεως με ύδωρ (Palache et al 1951, 484). Ωστόσο, σε δημοσίευση της B. Federspiel (1995) παρουσιάζεται και στηρίζεται περαιτέρω η μάλλον ορθότερη ερμηνεία του καθηγητή Lindberg σύμφωνα με την οποία το ‘gesso volteriano’ είναι ως επί το πλείστον διαλυτός ανυδρίτης (γ -CaSO₄, δηλαδή υλικό που δεν στερεοποιείται άμεσα κατόπιν αναμίξεως με ύδωρ), ο οποίος ενδέχεται, λόγω πλημμελούς όπτησης, να περιέχει προσμίξεις ένυδρων φάσεων θειικού ασβεστίου.

Παρόμοιες οδηγίες για την παρασκευή προετοιμασιών με χρήση δυο διαφορετικών πρώτων υλών συναντώνται και σε άλλα δυτικοευρωπαϊκά κείμενα όπως επί παραδείγματι στο ‘Bolognese MS’ το οποίο χρονολογείται στον 15^ο αιώνα (Merrifield 1849, τόμος II, 594, §386). Στην περίπτωση αυτή, το γεγονός ότι για την παρασκευή του αρχικού στρώματος (‘gesso grosso’) η πρώτη ύλη αναμιγνύεται μόνο με ύδωρ υποδηλώνει σαφώς εμπλοκή υλικού τύπου ‘Plaster of Paris’, δηλαδή εμπλουτισμένου σε ημιένυδρο θειικό ασβέστιο. Το ‘gesso sottile’ παράγεται με μίξη του προαναφερθέντος υλικού με ύδωρ και περιοδική ανάδευση του μίγματος επί πέντε ημέρες· στη συνέχεια το υλικό στραγγίζεται, αφήνεται να στεγνώσει και προτού χρησιμοποιηθεί αναμιγνύεται με κόλλα (Merrifield 1849, τόμος II, 490, §213). Συνταγή για την παρασκευή ‘gesso sottile’ παραθέτει και ο Johannes Alcherius (περί το 1400) σύμφωνα με την οποία πρώτη ύλη που παραλαμβάνεται μετά από όπτηση γύψου, αναμιγνύεται με ύδωρ και επί ένα μήνα το ύδωρ ανανεώνεται καθημερινά⁶¹, ενώ το μίγμα αναδεύεται και αφήνεται να καθιζάνει (Merrifield 1849, τόμος I, 92, §103).

Η γύψος αναφέρεται ως το βασικό υλικό προετοιμασίας σε πλήθος άλλων σχετικών οδηγιών, με αξιοσημείωτη εξαίρεση μία συνταγή η οποία περιέχεται στο χειρόγραφο ‘De coloribus et artibus romanorum’. Το κείμενο αποδίδεται στον ‘Ηράκλειο’ (‘Eraclius/Heraclius’) και παρότι τα δύο πρώτα βιβλία του χρονολογούνται πιθανότατα προ του 11^{ου} αιώνας, το τρίτο (στο οποίο συμπεριλαμβάνεται η αναφερόμενη οδηγία) θεωρείται ελαφρώς (Davis-Weyer 1996, 469) ή σημαντικά μεταγενέστερο. Σύμφωνα με το κείμενο, αρχικά στις ξύλινες επιφάνειες επικολλάται δέρμα αλόγου ή περγαμηνή και ακολούθως τοποθετείται το στρώμα της προετοιμασίας που αποτελείται από μίγμα λευκού του μολύβδου⁶² και λινελαίου [Merrifield 1849, τόμος I, 228-230, §XXIV(268)]. Ένα υλικό

κειμένου του Cennini ακολουθείται η αρίθμηση κατά Tambroni/Milanesi, όπως αυτή παρατίθεται στη μετάφραση του D.V. Thompson (Cennini 1960).

⁶¹ Η καθημερινή αλλαγή του ύδατος έχει ως αποτέλεσμα απομάκρυνση υδατοδιαλυτών προσμίξεων.

⁶² Οι Billinge et al (1997, 21) αναφέρουν περίπτωση ολλανδικού τριπτύχου των τελών του 15^{ου} – αρχών 16^{ου} αιώνα στο οποίο ως προετοιμασία έχει χρησιμοποιηθεί καθαρό λευκό του μολύβδου αναμεμιγμένο με ελαιώδες συστατικό.

προετοιμασίας τέτοιου τύπου είναι ελάχιστα απορροφητικό και φαίνεται να προορίζεται για ζωγραφική με ελαιώδη μέσα, στοιχείο που ενισχύει τις ενδείξεις μεταχρονολόγησης του εν λόγω τμήματος του χειρογράφου.

Μέσω αντιπαραβολής των δυο ελληνικών με τις αντίστοιχες δυτικοευρωπαϊκές οδηγίες περί παρασκευής προετοιμασιών, διαπιστώνεται ότι πολλά στοιχεία είναι κοινά μεταξύ τους, όπως λόγου χάρι ο προκαταρκτικός εμποτισμός του ξύλινου φορέα με κόλλα, η χρήση πρώτων υλών με βάση τη γύψο καθώς και η εφαρμογή του υλικού προετοιμασίας σε πολλαπλά λεπτά στρώματα. Εντούτοις, σε κανένα από τα δυο ελληνικά κείμενα δεν διασώζονται οδηγίες περί της τεχνικής ‘grosso/sottile’, οπότε πιθανώς η εν λόγω τεχνική δεν ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένη κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο στις ελληνόγλωσσες περιοχές. Βέβαια θα πρέπει να τονιστεί πως σύμφωνα με ορισμένες αναφορές, ακόμη και σε περιοχές όπως η Ιταλία⁶³, αυτή η αρκετά επιτηδευμένη και περίπλοκη τεχνική κατά πάσα πιθανότητα δεν αποτελούσε τη συνήθη πρακτική και εφαρμοζόταν μόνο σε περιπτώσεις πολυτελών/σημαντικών έργων (Thompson 1998, 40-1).

2.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Τα αποτελέσματα εργασιών διερεύνησης των υλικών προετοιμασίας ζωγραφικών έργων σε ξύλινα υποστηρίγματα επιβεβαιώνουν την προαναφερθείσα διαφοροποίηση πρώτων υλών μεταξύ νότιων και κεντρικών-βόρειων ευρωπαϊκών περιοχών. Συγκεκριμένα, εξέταση ιταλικών πινάκων της πρώιμης αναγέννησης κατέδειξε σχεδόν αποκλειστική χρήση μιγμάτων γύψου και ανυδρίτη σε ποικίλες αναλογίες (Gettens και Mrose 1954, 176· Bomford et al 1990· Dunkerton και Roy 1996, 26) ενώ σε αντίστοιχη περιόδου πίνακες από την κεντρική και βόρεια Ευρώπη εντοπίστηκαν προετοιμασίας καθαρής κιμωλίας (Billinge et al 1997a, 21-2· Dijkstra 2005, 304). Η περίπλοκη τεχνική προετοιμασίας ‘grosso-sottile’ εντοπίζεται ως επί το πλείστον σε έργα προερχόμενα από την κεντρική Ιταλία που χρονολογούνται μεταξύ 13^{ου} και 15^{ου} αιώνα (Bomford et al 1990, 18 και 175-6· Martin et al 1992, 90-1· Pinna et al 2009, 60-1· van der Werf et al 2013, 90), ενώ επιβιώνει στην Ισπανία τουλάχιστον έως τον 16^ο αιώνα καθώς έχει εντοπιστεί σε πίνακες (Gómez et al 1998) και σε εκκλησιαστικά ξυλόγλυπτα της περιόδου (Rodríguez et al 2010, 1519).

Στην περίπτωση των ελληνικών εικόνων τα σχετικά δεδομένα είναι λίγα καθώς υφίστανται μόνον σποραδικές αναφορές. Συχνά οποιεσδήποτε ενώσεις θειικού ασβεστίου ταυτισθείσες μόνον μέσω στοιχειακών τεχνικών (EDX, XRF) περιγράφονται ως ‘γύψος’ (Δρανδάκη et al 2000, 205· Civici et al 2005, 162· Kouloumpi et al 2007b, 174-7) ενώ σε αρκετές περιπτώσεις διένυδρο θειικό ασβέστιο ταυτίζεται θετικά με εμπλοκή άλλων τεχνικών (Raman, XRD κλπ, βλ. Χατζηδάκη et al 1988, 229 και 236· Burgio et al 2003, 2376· Παπάγγελος et al 2004· Δανιηλία et al 2008, 119· Daniilia et al 2008a, 567· Kovala-Demertzi et al 2012, 109). Επίσης, ανυδρίτης και μίγματα ανυδρίτη-γύψου έχουν εντοπιστεί σε προετοιμασίες ορισμένων μεταβυζαντινών εικόνων (Burgio et al 2003, 2376· Daniilia et al 2002, 810· Παπάγγελος et al 2004, 249), ενώ προετοιμασίες έχουσες ως βάση ανθρακικό ασβέστιο βρέθηκαν σε λίγες μόνον εικόνες προερχόμενες αποκλειστικά από βόρειες περιοχές και συγκεκριμένα από την πόλη της Βέροιας (Χατζηδάκη et al 1988) και τη νήσο ‘Mali Grad’ στη λίμνη ‘Μεγάλη Πρέσπα’ (Δανιηλία και Ανδρικόπουλος 2008, 420-1). Με βάση τις

⁶³ Ως γνωστόν η Ιταλία φημίζεται για το υψηλό επίπεδο των τεχνιτών της κατά τους περί τον μεσαίωνα χρόνους.

παρουσιαζόμενες βιβλιογραφικές αναφορές, η τεχνική ‘grosso-sottile’ δεν έχει έως σήμερα εντοπισθεί σε μεταβυζαντινές εικόνες από τον ελλαδικό χώρο.

Τέλος, σε περιπτώσεις έργων από Σλαβικές χώρες, τη Μέση Ανατολή και την Αίγυπτο (όπου οι εικόνες κατασκευάζονταν με τεχνικές αντίστοιχες με τις εφαρμοζόμενες στον ελλαδικό χώρο) πρόσφατες αναλύσεις υπέδειξαν ενώσεις θειικού ασβεστίου ως τις βασικές πρώτες ύλες προετοιμασίας (Abdel-Ghani et al 2008, 73· Abdel-Ghani et al 2009, 574· Abdel-Ghani et al 2012· Lahlil και Martin 2012, 335· Sandu et al 2009, 758). Επίσης υφίσταται μία αναφορά σύμφωνα με την οποία σε ορθόδοξες περιοχές όπως η Ρωσία και η Βουλγαρία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως και ο καολίνης ως υλικό προετοιμασίας (Hradil et al 2003, 224-5) ενώ κατά τον Kossolaron (1991, 185) σε ορισμένες ρώσικες εικόνες των τελών του 17^{ου} αιώνας οι προετοιμασίες αποτελούνται από υπόστρωμα κιμωλίας επί του οποίου έχει τοποθετηθεί ανυδρίτης.

2.4. Πειραματικά δεδομένα και σχολιασμός

2.4.1. Γενικές παρατηρήσεις

Από το σύνολο των 61 εικόνων που εξετάστηκαν μόνον σε μια διαπιστώθηκε παντελής έλλειψη στρώματος προετοιμασίας μεταξύ ξύλινου υποστηρίγματος και ζωγραφικών στρωμάτων. Το γεγονός δεν εντυπωσιάζει καθώς και στη βιβλιογραφία μόνο σπάνια αναφέρονται εικόνες άνευ στρώματος προετοιμασίας (βλ. για παράδειγμα την εικόνα του Αγίου Αντωνίου στη συλλογή Βελιμέζη, Χατζηδάκη 1997, 245).

Με βάση μακροσκοπικές παρατηρήσεις⁶⁴ εκτιμάται ότι σε πολλές περιπτώσεις η προετοιμασία έχει τοποθετηθεί απευθείας επί του ξύλινου υποστηρίγματος, το οποίο μάλιστα ενίοτε εγχαράσσεται προκαταρκτικά για αύξηση της πρόσφυσης μεταξύ των δυο στρωμάτων (Εικόνα 13, αριστερά, βλ. επίσης Πίνακα 1). Αντιθέτως σε 20 εικόνες διαπιστώθηκε ύπαρξη ενδιάμεσου στρώματος υφάσματος, ενώ σε τρία έργα εντοπίστηκαν λεπτά φύλλα χάρτου μεταξύ ξύλου και προετοιμασίας (Εικόνα 13, μέσο και δεξιά αντίστοιχα). Μάλιστα, στην περίπτωση του έργου ‘21’ (17^{ος} αιώνας) το εντοπισθέν τεμάχιο χάρτου φέρει στην επιφάνειά του ίχνη χειρόγραφου κειμένου.

⁶⁴ Τονίζεται ότι οι μακροσκοπικές παρατηρήσεις δεν επαρκούν για την πλήρη διερεύνηση της τυχόν παρουσίας ενδιάμεσων υφασμάτων ή άλλων στρωμάτων. Υφίσταται αναφορά σύμφωνα με την οποία μέσω ακτινογραφικής εξέτασης εικόνων διαπιστώθηκε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις -αν και μακροσκοπικά μη ορατά- τεμάχια υφάσματος εντοπίζονται υπό ακέραιες περιοχές προετοιμασιών και καλύπτουν *τιμήματα* μόνον των ξύλινων φορέων (Λαζίδου et al 2006). Συνήθως καλύπτονται ελαττωματικές περιοχές όπως επί παραδείγματι στην περίπτωση εικόνας της Αποτομής του Προδρόμου της συλλογής της ΙΜ Λειμώνος Λέσβου, στην οποία όζος (ρόζος) στο κέντρο περίπου του ξύλινου φορέα καλύπτεται από τεμάχιο υφάσματος (προσωπική παρατήρηση, Ιούλιος 2014).

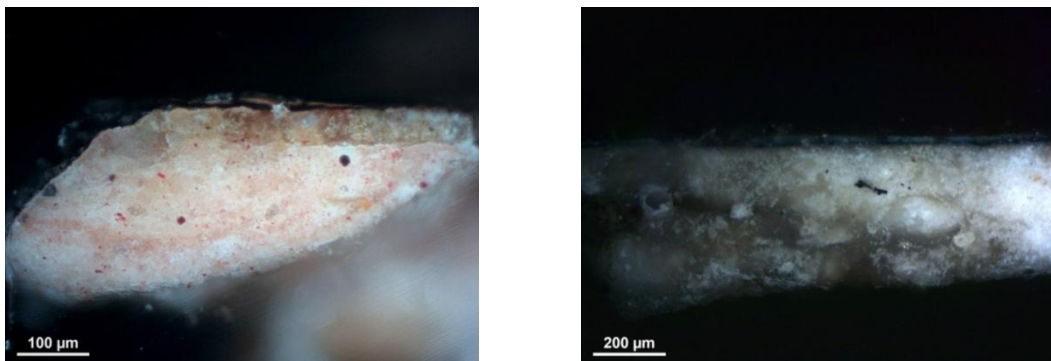


Εικόνα 13. Αριστερά: εγγάρια επιφάνεια ξύλινου υποστηρίγματος (α/α εικόνας: 25). Μέσο: ύφασμα μεταξύ προετοιμασίας και ξύλινου υποστηρίγματος (εικόνα '3'). Δεξιά: φύλλο χάρτου υπό την προετοιμασία (εικόνα '62').

Διαπιστώθηκε επίσης πως υφασμάτινα ενδιάμεσα στρώματα εμπλέκονται συχνότερα σε πρωιμότερα έργα (Πίνακας 1). Βέβαια η παρατήρηση αυτή δεν συνιστά επαρκή ένδειξη τάσης σταδιακής εγκατάλειψης των εν λόγω υποστρωμάτων. Έχει πάντως εντοπιστεί μια ομάδα αγιογράφων των ύστερων μεταβυζαντινών χρόνων (ενεργοί από το β' μισό του 18^{ου} έως τα τέλη του 19^{ου} αιώνα) οι οποίοι συστηματικά απέφευγαν τη χρήση ενδιάμεσων υφασμάτινων στρωμάτων (Δανηλία 2005, 178).

2.4.2. Παρατηρήσεις υπό το οπτικό μικροσκόπιο

Κατά την εξέταση μικροδειγμάτων υπό το οπτικό μικροσκόπιο (ΟΜ) διαπιστώθηκε ότι το πάχος των στρωμάτων προετοιμασίας κυμαίνεται από 0,2 έως 1,1 mm ενώ συνήθως χαρακτηρίζονται από λευκωπή χροιά. Παρατηρήθηκε επίσης ότι σε δείγματα από εννέα εικόνες υφίστανται διάσπαρτοι κόκκοι χρωστικών εντός των προετοιμασιών. Εντούτοις, μόνο σε δύο περιπτώσεις (δείγματα '37' και '51') η παρουσία σημαντικού αριθμού κόκκων υποδεικνύει ηθελημένη προσθήκη προς απόδοση συγκεκριμένης χροιάς (Εικόνα 14, αριστερά): στις υπόλοιπες η σποραδική εμφάνιση μεμονωμένων κόκκων χρωστικών κατά πάσα πιθανότητα υποδηλώνει τυχαία εμπλοκή (Εικόνα 14, δεξιά).



Εικόνα 14. Αριστερά: κόκκοι ερυθρής και κίτρινης χρωστικής εντός στρώματος προετοιμασίας, εικόνα πρώτου μισού 18^{ου} αιώνα. Δεξιά: μεμονωμένος κόκκος μαύρης χρωστικής, ο οποίος κατά πάσα πιθανότητα ενσωματώθηκε τυχαία στην προετοιμασία (εικόνα 17^{ου} αιώνα). Αμφότερες οι φωτογραφίες ελήφθησαν υπό τον ΟΜ σε μεγεθύνσεις 200x και 100x αντίστοιχα.

Το γεγονός ότι μόνο σε δυο από τις συνολικά 50 προετοιμασίες που εξετάστηκαν εντοπίστηκε ηθελημένη προσθήκη χρωστικών βρίσκεται σε συμφωνία με τις σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές. Πράγματι, ενώ έγχρωμες προετοιμασίες συναντώνται σε ορισμένες βυζαντινές εικόνες (Μιλάνου 2002a, 41-58· Παπάγγελος et al 2004, 237· Μιλάνου

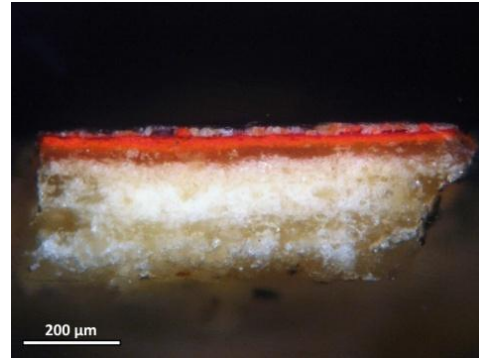
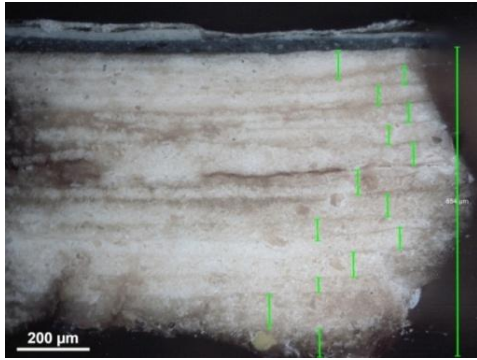
et al 2008, 29) εντοπίζονται σπάνια σε μεταβυζαντινές⁶⁵ (Παπάγγελος et al 2004, 249· Avillez και Vourvourouli 2008, 41). Επίσης, στη σχετική ελληνική τεχνική βιβλιογραφία υφίσταται μία μόνο αναφορά σε προσθήκη χρωστικής σε υλικό προετοιμασίας: ο Διονύσιος συστήνει προσθήκη ώχρας στο υλικό προετοιμασίας που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για εξώγλυφες διακοσμήσεις (όπως φωτοστέφανα κ.α.) με σκοπό οι περιοχές αυτές να διακρίνονται εύκολα από το λευκό υπόβαθρο⁶⁶ (Διονύσιος 1997, §7, 15). Σημειώνεται πως η λευκή χροιά των αχρωμάτιστων προετοιμασιών αποτελεί σημαντικό στοιχείο σε περιπτώσεις ζωγραφικής με ημιδιαφανή χρωματικά στρώματα (αυγοτέμπερα) καθώς τα λευκά υποστρώματα συμβάλλουν ιδιαίτερα στη φωτεινότητα των επ' αυτών τοποθετούμενων χρωματικών στρωμάτων (Thompson 1982, 6). Επομένως, ο εντοπισμός περιορισμένου αριθμού έγχρωμων προετοιμασιών κατά πάσα πιθανότητα αντανακλά επιλογές μεμονωμένων τεχνιτών οι οποίοι αποσκοπούσαν σε συγκεκριμένα χρωματικά αποτελέσματα.

Κατά τη μικροσκοπική παρατήρηση διαπιστώθηκε επίσης ότι σε ορισμένες περιπτώσεις οι προετοιμασίες εμφανίζουν πολυστρωματική δομή. Συνήθως παρατηρούνται 3 έως 6 διακριτά στρώματα (ο Διονύσιος αναφέρει 5 έως 7 στρώματα, Διονύσιος 1997, §6 (σειρ. 18-23), 14) ενώ σε μια περίπτωση δείγματος από εικόνα 16^{ου} αιώνα μετρήθηκαν 14 (!) στρώματα (Εικόνα 15, αριστερά). Υπό το OM δεν διακρίνονται σαφείς μικροδομικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των στρωμάτων και έτσι αρχικά θεωρήθηκε ότι η παρουσία τους οφείλεται στη μέθοδο τοποθέτησης της προετοιμασίας και όχι σε συνδυαστική χρήση διαφορετικών πρώτων υλών (τεχνική *grosso/sottile*). Άλλωστε μη διαφοροποιήσιμα (ως προς τη μικροδομή τους) στρώματα προετοιμασίας έχουν και σε άλλες περιπτώσεις αποδοθεί στη μέθοδο τοποθέτησης της πρώτης ύλης (Billinge et al 1997a, 18· Παπάγγελος et al 2004, 250). Ωστόσο, σε ορισμένες από τις υπό εξέταση μεταβυζαντινές εικόνες, διερεύνηση της μικροδομής των προετοιμασιών με χρήση SEM επέτρεψε περαιτέρω εμβάθυνση στα μικροδομικά χαρακτηριστικά των στρωμάτων και μερική ανατροπή της αρχικής εντύπωσης (βλ. 2.4.3.2).

Στις επιφάνειες ορισμένων προετοιμασιών εντοπίστηκαν λεπτά ημιδιαφανή στρώματα (Εικόνα 15, δεξιά). Προφανώς πρόκειται για στρώματα πρωτεϊνικής κόλλας τα οποία αποτελούν κοινό χαρακτηριστικών πολλών βυζαντινών και μεταβυζαντινών εικόνων (Παπάγγελος et al 2004· Δανιηλία 2005) ενώ υφίστανται και σε αναγεννησιακά και μεταγενέστερα δυτικά έργα (Laurie 1967, 62· Dunkerton και Roy 1986, 5· Dunkerton et al 1987, 19). Η επικάλυψη της επιφάνειας της προετοιμασίας με ζωική κόλλα αποσκοπεί στη μείωση της απορροφητικότητάς της ενώ ταυτόχρονα της προσδίδει ήπιο θερμό, υποκίτρινο χρωματικό τόνο (Dunkerton και Roy 1986, 5).

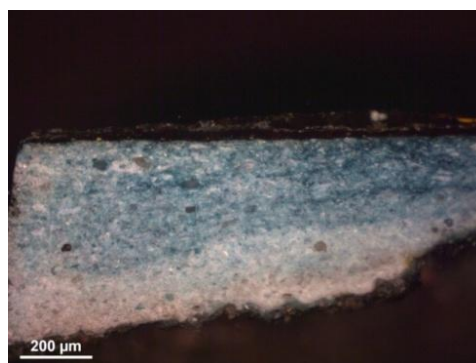
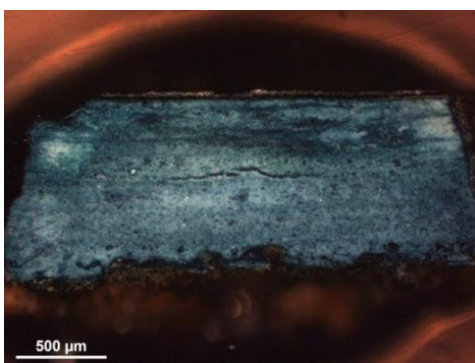
⁶⁵ Διάσπαρτοι κόκκοι χρωστικών έχουν εντοπιστεί και στις προετοιμασίες ορισμένων ρωσικών μεταβυζαντινών εικόνων (Pinna et al 2009, 58-9· Sandu et al 2009, 758).

⁶⁶ Παρόμοια αναφορά υφίσταται και στην πραγματεία του Cennini όπου περιγράφεται λεπτομερώς αντίστοιχη τεχνική που ονομάζεται 'pastiglia' (Cennini 1960, κεφ. CXXIII, 76).



Εικόνα 15. Αριστερά: πολυστρωματική προετοιμασία εικόνας ‘7’, 16^{ου} αιώνα. Δεξιά: λεπτό ημιδιαφανές στρώμα (πιθανότατα πρωτεϊνική κόλλα) στην επιφάνεια στρώματος προετοιμασίας, εικόνα ‘23’, 17^{ου} αιώνα. Και οι δυο φωτομικρογραφίες ελήφθησαν σε μεγέθυνση 100x.

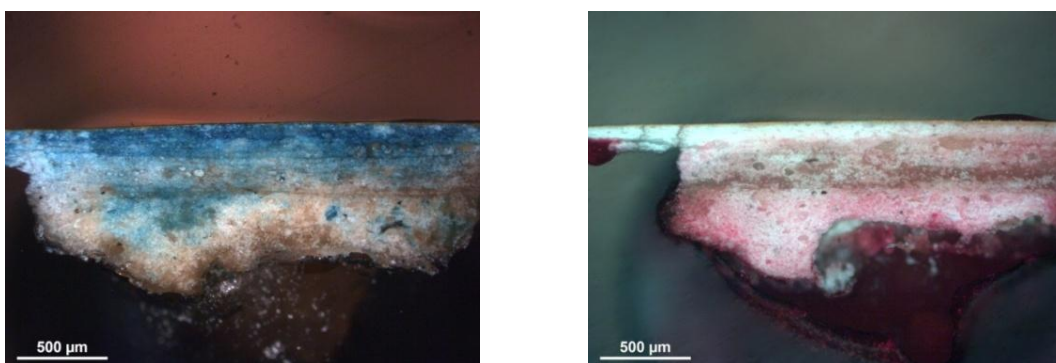
Με σκοπό τον προσδιορισμό της κατανομής των οργανικών συστατικών εντός των προετοιμασιών πραγματοποιήθηκαν χρώσεις επιλεγμένων δειγμάτων με αντιδραστήρια εκλεκτικού χρωματισμού (Martin 1977, 63-4· Masschelein-Kleiner, 1986, 187-9). Το αντιδραστήριο ‘Naphthol blue black’ προσέδωσε κυανές χρώσεις σε όλα τα εξετασθέντα δείγματα υποδεικνύοντας εμπλοκή πρωτεϊνικής φύσεως συγκολλητικών ουσιών (τύπου ‘ζωϊκής κόλλας’). Η ένταση της χρώσης διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ των δειγμάτων εξαιτίας διαφοροποιήσεων στη συγκέντρωση της κόλλας (Εικόνα 16). Άλλωστε σημαντικές διαφοροποιήσεις στη συγκέντρωση κόλλας μεταξύ προετοιμασιών από διαφορετικές εικόνες αναφέρονται και σε περιπτώσεις άλλων μεταβυζαντινών έργων (Παπάγγελος et al 2004). Η ‘κατάλληλη’ αναλογία κόλλας - αδρανούς κόνιας εξαρτάται από την εργασιμότητα του κολλαγόνου (η οποία διαφοροποιείται ανάλογα με την προέλευσή του), εποχιακές παραμέτρους (θερμοκρασία, ατμοσφαιρική υγρασία κ.α.) και τις επιδιωκόμενες ιδιότητες του υλικού προετοιμασίας (ρευσιμότητα, σκληρότητα μετά την στερεοποίηση κλπ). Ενδεικτικές είναι οι αναπροσαρμογές της βασικής συνταγής που προτείνει ο Διονύσιος: ‘*καὶ εἰ μὲν εἶναι ἀψὺς* (: ‘ο γύψος [...] με την [...] κόλλαν’, δηλ. το μίγμα της προετοιμασίας), *βάλε γύψον καὶ ζεστὸν νερὸν νὰ ἀπαλύνῃ· εἰ δὲ καὶ εἶναι ἀπαλός, βάλε ἀκόμι κόλλαν νὰ ἔλθῃ εἰς τὴν στάσιν του*’ καθώς επίσης ‘*εἰ δὲ εἶναι καλοκαίρι [...] ποίησον τὴν κόλλαν δυνατὴν*’ (Διονύσιος 1997, §6 (σειρ. 18-20 & 28-29), 14).



Εικόνα 16. Αριστερά: έντονη κυανή χρώση στρώματος προετοιμασίας (εικόνα ‘7’, 16^{ου} αιώνας). Δεξιά: ασθενής κυανή χρώση προετοιμασίας (εικόνα ‘11’, 1593/4). OM, 50x και 100x αντίστοιχα.

Σε λίγα δείγματα το αντιδραστήριο ‘Oil red O’ χρωμάτισε ορισμένες περιοχές ερυθρές, γεγονός που υποδεικνύει εμπλοκή και ελαιωδών συστατικών: στην Εικόνα 17 παρατηρείται

πως παρότι τα άνω στρώματα χρωματίστηκαν έντονα κυανά από το ‘Naphthol blue black’, τα υποκείμενα αυτών προσέλαβαν έντονη ερυθρή χρώση από το ‘Oil red O’. Έτσι καθίσταται σαφές ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση (καθώς και σε ορισμένες ακόμη προετοιμασίες που εμφάνισαν αντίστοιχη εικόνα) ελαιώδη συστατικά υφίστανται μόνον στα υποκείμενα (σε επαφή με τον ξύλινο φορέα) στρώματα της προετοιμασίας ενώ τα άνω (υπό την ζωγραφική) περιέχουν μόνο πρωτεϊνική κόλλα. Η αλληλουχία αυτή εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς δεν είναι σύμφωνη με τις οδηγίες του Διονύσιου ο οποίος προτείνει προσθήκη λινελαίου μόνο στα τελικά/επιφανειακά στρώματα (Διονύσιος 1997, §6, 15). Παρότι μίξη ζωικής κόλλας και λινελαίου έχει ταυτιστεί στις προετοιμασίες τριών εικόνων 18^{ου} αιώνα από το Ιόνιο (Kouloumpri et al 2007b, 174 και 177), πρακτική παραπλήσια αυτής των προτάσεων του Διονύσιου εντοπίστηκε σε δυο εικόνες των μέσων του 15^{ου} αιώνα όπου μικρές ποσότητες ακατέργαστου ελαίου και ρητίνης έχουν προστεθεί στα άνω στρώματα των προετοιμασιών (Δανηλία et al 2008, 118)



Εικόνα 17. Αριστερά: κυανή χρώση από το αντιδραστήριο ‘Naphthol blue black’ ιδιαίτερος στα άνω στρώματα της προετοιμασίας. Δεξιά: το αυτό δείγμα, ερυθρή χρώση από το αντιδραστήριο ‘Oil red O’, κυρίως στα υποκείμενα στρώματα. Και οι δυο φωτομικρογραφίες από δείγμα της εικόνας ‘11’ (1593/4), μεγέθυνση 50x.

2.4.3. Αποτελέσματα εξέτασης με διάταξη SEM-EDX

Περαιτέρω διερεύνηση των μικροδομικών χαρακτηριστικών καθώς και προσδιορισμός των ποσοτικών στοιχειακών συστάσεων των προετοιμασιών επετεύχθησαν μέσω εξέτασης μικροδειγμάτων υπό διάταξη SEM-EDX. Σημειώνεται ότι σε όσες περιπτώσεις διακρίνονταν μορφολογικώς διαφοροποιήσιμα στρώματα προετοιμασιών το κάθε ένα εξ αυτών αναλύθηκε ξεχωριστά. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις προετοιμασιών (επεκφρασμένες ως οξειδία % κ.β.), αποτελέσματα EDX.

A/A ⁶⁷	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Άλλο	Ενδιάμεσο στρώμα ⁶⁸
1	0.1	0.9	0.4	2.1	-	54.6	-	41.9	-	-	ΜΔ
2	-	0.1	0.1	1.1	-	57.6	-	41.1	-	-	Y
3	-	0.5	0.2	1.4	-	53.4	-	44.3	-	0.3(Cl ₂ O)	Y
4α ⁶⁹	-	-	-	0.7	0.6	43.3	-	55.4	-	-	Y
4β	-	0.4	-	1.7	1.4	18.0	-	78.4	-	0.2(Cl ₂ O)	
5α	-	0.7	0.9	2.3	0.2	55.2	0.3	39.9	0.5	-	Y
5β	-	1.5	1.1	2.5	0.2	53.3	0.3	40.4	0.6	-	
6	-	0.5	0.6	1.9	-	56	-	40.3	0.5	-	Y
7α	-	0.2	-	0.5	0.5	58.3	0.1	40.4	-	-	Y
7β	-	0.2	-	0.4	0.5	58.3	0.1	40.4	-	-	
8α	-	0.4	0.1	2.5	0.1	55.2	0.1	41.6	-	-	Y
8β	-	0.7	-	0.9	1.3	55.9	0.5	40.7	-	-	
9	0.2	0.8	0.7	1.5	-	57.9	-	38.9	-	-	Y
10α	-	0.9	0.8	0.3	-	57.6	0.3	40	-	-	Y
10β	-	1	1	0.4	-	57.3	0.3	40.1	-	-	
11α	-	0.9	1.2	0.4	-	58.1	0.3	39.2	-	-	Y
11β	-	0.5	1	0.3	-	58.3	0.3	39.7	-	-	
12	0.4	0.5	-	1	0.4	57.8	0.4	39.1	-	0.2(Cl ₂ O)	Y
13	-	-	0.2	2.3	-	56.8	0.2	40.3	0.2	-	ΜΔ
14	0.2	0.5	-	1.5	-	58.1	0.1	39.3	-	-	Y
15	-	0.8	1.5	4.2	-	52.6	0.5	39.2	0.8	-	-
16	-	0.2	-	1.6	-	57.9	-	40.1	-	-	-
17	-	0.3	-	0.9	-	57.7	0.2	40.8	-	-	-
18α	-	0.2	-	1.2	-	58.6	-	40	-	-	-
18β	-	0.2	-	1.1	-	58.2	-	40.5	-	-	
19α	-	-	0.2	0.8	0.3	58.6	0.1	39.7	-	-	-
19β	-	-	0.1	0.2	0.2	59.4	-	39.8	-	-	
20	-	0.8	-	1	-	57.9	0.2	40	-	-	-
21	-	0.5	0.3	1.6	0.4	57.1	0.3	39.8	-	-	X
22α	-	-	-	0.8	0.2	57.8	-	41	-	-	-
22β	-	-	0.5	1.8	0.4	57.1	0.3	40	-	-	
23	-	0.1	0.4	1.8	0.4	58.4	0.5	38.6	-	-	-
24α	-	0.5	0.6	1.4	0.3	56	0.4	40.9	-	-	-
24β	-	0.6	0.7	1.4	0.6	53.1	0.6	43.1	-	-	
25	0.1	1.2	0.6	2	-	54.3	-	41.5	-	0.4(Cl ₂ O)	Y
26	0.4	1.6	10.3	30.1	-	10	0.8	7.2	29.8	0.5/1.5/0.8/7 (Cl/Ti/Mn/Pb)	-
27α	-	0.4	1.1	0.2	0.3	56.4	0.2	40	-	-	-
27β	-	0.4	1	1.4	0.3	57.5	-	39.3	-	-	
28	0.3	1	1.4	2.9	-	53.2	0.5	38.2	0.8	0.4 (Cl ₂ O)	-
31	-	-	-	1.5		58.4	-	40.1	-	-	ΜΔ
32	-	0.3	0.4	1.2	0.3	57.6	0.2	40.1	-	-	Y

⁶⁷ Για την αντιστοιχία αύξοντα αριθμού – έργου βλ. αναλυτικό πίνακα παραρτήματος Α.

⁶⁸ Συντομογραφίες: ΜΔ: μη διαθέσιμο: αδυναμία ελέγχου διεπιφάνειας προετοιμασίας-ξύλινου φορέα λόγω απουσίας περιοχών με εκτεταμένη φθορά, Y: ύφασμα, X: χαρτί.

⁶⁹ α: υποκείμενο στρώμα προετοιμασίας (σε επαφή με τον ξύλινο φορέα), β: άνω στρώμα (υπό την ζωγραφική).

33	-	0.3	0.6	1.7	0.2	55.2	0.3	41.2	0.5	-	Y
34α	-	0.5	0.4	2.4	-	57.3	-	39.3	-	-	Y
34β	-	0.5	0.8	1.2	-	40.7	-	56.7	-	-	
35	0.1	-	-	0.1	-	58.9	0.1	40.8	-	-	ΜΔ
36	-	0.6	0.2	1.1	-	57.7	-	40.4	-	-	Y
37	-	0.3	-	1.1	-	53.9	0.4	36.3	3.3	4.4(PbO)	-
38	-	-	-	0.4	-	58.8	-	40.9	-	-	Y
40	-	-	0.1	1	-	58.1	-	40.8	-	-	-
41	-	0.9	1	3	-	54.8	0.5	39	0.9	-	-
43	Άνευ στρώματος προετοιμασίας										-
44	-	-	0.4	1.4	-	58.3	0.8	39.1	-	-	ΜΔ
46	-	0.7	-	0.8	-	58.6	-	39.8	-	-	-
48	-	1.3	2.3	0.3	-	57.6	-	38.4	-	-	Y
50α	-	2.3	0.1	0.3	-	58	-	39.2	-	-	-
50β	-	2.5	-	0.6	-	56.8	-	40.1	-	-	
51	-	0.7	-	1.3	0.4	56.9	0.3	39.5	0.7	-	-
52	-	-	-	1.1	-	58.9	0.5	39.6	-	-	-
53	-	0.1	-	1.1	-	58.1	-	40.3	-	0.4(Cl ₂ O)	X
58	-	0.6	-	1.2	-	59.4	-	38.5	0.3	-	-
62	-	2.6	-	0.6	-	54	0.3	42	-	-	X+Y

2.4.3.1. Ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις

Στην πλειονότητα των υπό εξέταση προετοιμασιών τα κύρια ανιχνεύσιμα στοιχεία είναι το θείο και το ασβέστιο, γεγονός που προφανώς υποδηλώνει εμπλοκή ενώσεων θεικού ασβεστίου. Στοιχεία όπως πυρίτιο, μαγνήσιο, αργίλιο κ.α. ανιχνεύονται σε σημαντικά μικρότερες συγκεντρώσεις. Η παρουσία τους σχετίζεται με προσμίξεις καθώς στα κοιτάσματα γύψου συχνά συνυπάρχουν άργιλοι, μάργες, ψαμμίτες, δολομιτικά πετρώματα κλπ (Palache et al 1951, 426 και 484). Εξαιρεση αποτελεί η ανίχνευση μολύβδου στην προετοιμασία της εικόνας '37' που σχετίζεται με ηθελημένη προσθήκη μολυβδούχου χρωστικής⁷⁰. Σημειώνεται ακόμη ότι παρά τις προφυλάξεις που ελήφθησαν κατά τη διαδικασία δειγματοληψίας, σε ορισμένες περιπτώσεις εντοπίστηκαν κατάλοιπα από υλικά μεταγενέστερων επεμβάσεων συντήρησης⁷¹.

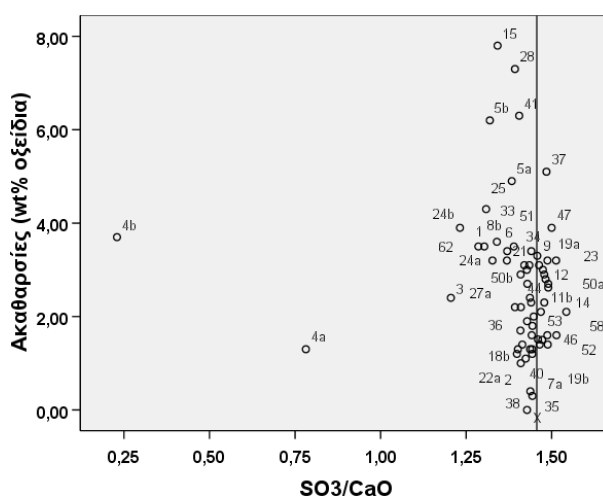
Το έργο '26' (Πίνακας 1) διαφοροποιείται σημαντικά από το σύνολο καθώς φέρει εντόνου ερυθρού χρώματος προετοιμασία με χαρακτηριστικά υψηλές συγκεντρώσεις πυριτίου, σιδήρου, αργιλίου και μολύβδου. Υπενθυμίζεται πως πρόκειται για έργο του Π. Δοξαρά, ο οποίος θεωρείται ο κύριος εισηγητής της ζωγραφικής με ελαιώδη μέσα στα νησιά του Ιονίου Πελάγους περί τα τέλη του 17^{ου} αιώνα (Μυλωνά 2011, 60). Η προτίμηση ελαιωδών συνδετικών μέσων οδήγησε τον Δοξαρά στην εγκατάλειψη των παραδοσιακών, απορροφητικών προετοιμασιών (θεικό ασβέστιο/κιμωλία + ζωική κόλλα) και στην επιλογή μη απορροφητικής προετοιμασίας – 'imprimatura', που με βάση την ποσοτική στοιχειακή σύστασή της (Πίνακας 1) παρασκευάστηκε με μίξη σιδηρούχου ώχρας και λευκού του

⁷⁰ Πιθανότατα λευκό του μολύβδου. Υπενθυμίζεται ότι η ηθελημένη προσθήκη χρωστικών στην περίπτωση της εικόνας '37' επιβεβαιώθηκε και μικροσκοπικά (Εικόνα 14, αριστερά).

⁷¹ Πρόκειται για μικρομορφολογικά διακριτές, περιορισμένης έκτασης περιοχές οι οποίες χαρακτηρίζονται από απουσία θείου. Αντιστοιχούν σε πληρωτικά υλικά με βάση την κιμωλία που χρησιμοποιήθηκαν στο 'στοκάρισμα' φθορών κατά τη συντήρηση των έργων. Οι σχετικές ποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις δεν συμπεριελήφθησαν στον Πίνακα 1.

μολύβδου. Σημειώνεται πως κατά τους πρώτους πειραματισμούς με ελαιώδη μέσα στη δυτική Ευρώπη, η απορροφητικότητα των παραδοσιακών προετοιμασιών μειωνόταν με επικάλυψή τους με λεπτό στρώμα μίγματος χρωστικής και ξηραίνόμενου ελαίου (Billinge et al 1997a, 22-4). Ωστόσο σταδιακά -και ιδιαίτερα από τον 17^ο αιώνα και εξής- οι παραδοσιακές προετοιμασίες αντικαταστάθηκαν με μίγματα έγχρωμων αργίλων και άλλων συστατικών που αναμιγνύονταν με ξηραίνόμενα έλαια (Grygar et al 2003, 1155).

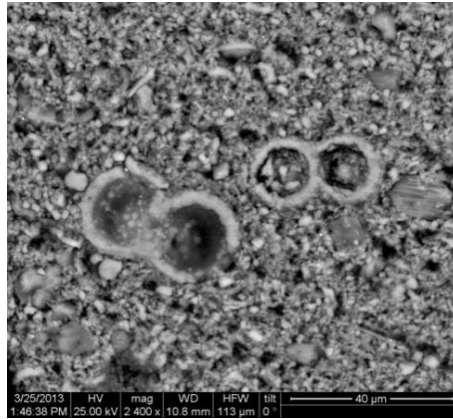
Στις περιπτώσεις των υπολοίπων προετοιμασιών στις οποίες τα κύρια ανιχνεύσιμα στοιχεία είναι το θείο και το ασβέστιο, διαπιστώνεται ότι ο λόγος SO_3/CaO σχετίζεται με το κλάσμα των ασβεστιούχων φάσεων οι οποίες είναι θεικές (άλλες πιθανές ενώσεις: ασβεστίτης, δολομίτης κλπ), ενώ το άθροισμα του ποσοστού των οξειδίων που αποδίδονται σε παρουσία προσμίξεων ($Na_2O+MgO+Al_2O_3+SiO_2+K_2O+P_2O_5+Fe_2O_3+άλλο$) σχετίζεται άμεσα με την καθαρότητα της πρώτης ύλης και πιθανότατα αντανακλά το βαθμό επεξεργασίας της. Στην Εικόνα 18 παρουσιάζεται γράφημα του συνολικού ποσοστού ‘ακαθαρσιών’ ως προς τον λόγο SO_3/CaO , στο οποίο έχει συμπεριληφθεί και η θεωρητική τιμή του λόγου SO_3/CaO του ‘καθαρού’ (άνευ προσμίξεων) θεικού ασβεστίου (1,428 – σύμβολο X, κάθετη γραμμή).



Εικόνα 18. Σύνολο προσμίξεων (% κ.β. οξείδια) προς τον λόγο SO_3/CaO . Ποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις EDX.

Διαπιστώνεται ότι στο μεγαλύτερο ποσοστό υλικών προετοιμασίας (49 σε σύνολο 62⁷², δηλαδή 79%) ο λόγος SO_3/CaO διαφοροποιείται λιγότερο από $\pm 5\%$ από τη θεωρητική τιμή. Ιδιαίτερα χαμηλά ποσοστά θείου ανιχνεύθηκαν μόνο στις προετοιμασίες ‘4α’ και ‘4β’ οι οποίες αντιστοιχούν στα δυο διακριτά στρώματα που εντοπίστηκαν στο δυτικοευρωπαϊκό έργο ‘4’. Με βάση τους λόγους SO_3/CaO είναι εμφανές πως και τα δυο στρώματα είναι εμπλουτισμένα σε μη-θεικές ασβεστιούχες φάσεις, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και μέσω ακτινογραφικής (XRD) εξέτασης (βλ. 2.4.4). Μάλιστα, κατά την παρατήρηση υπό το SEM διαπιστώθηκε παρουσία κοκκολίθων (Εικόνα 19), δηλαδή απολιθωμένων καταλοίπων θαλασσίου φυτοπλαγκτού τα οποία συναντώνται με μεγάλη συχνότητα σε αποθέσεις κιμωλίας (Gettens et al 1993b, 205).

⁷² Ο συνολικός αριθμός διαφορετικών υλικών προετοιμασίας συμπεριλαμβάνει όλα τα διακριτά στρώματα που εντοπίστηκαν σε δείγματα από 50 εικόνες.

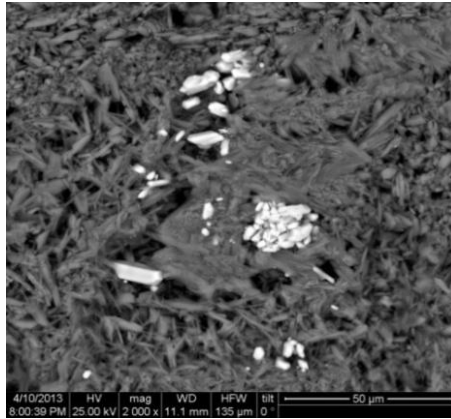


Εικόνα 19. Μικρο-απολιθώματα (κοκκόλιθοι) εντός στρώματος προετοιμασίας δυτικοευρωπαϊκής εικόνας ‘4’, πρώιμος 16^{ος} αιώνας (BSE, 2400x).

Το συνολικό ποσοστό ακαθαρσιών είναι αρκετά χαμηλό στις υπό εξέταση προετοιμασίες και μόλις σε τέσσερις εξ αυτών υπερβαίνει το 5% (κ.β. οξειδία). Αντίθετα στην βιβλιογραφία για δυτικά έργα συγκρίσιμης περιόδου κυριαρχεί η εκτίμηση ότι η χρήση πρώτων υλών *υψηλής* καθαρότητας δεν συνιστούσε την κυρίαρχη πρακτική. Για παράδειγμα, κατά την εξέταση εννέα ισπανικών έργων 15^{ου} – 16^{ου} αιώνα διαπιστώθηκε ότι μόνο ένα από τα 18 διαφορετικά υλικά προετοιμασίας που εξετάστηκαν περιείχε συγκέντρωση $\text{CaSO}_4 > 95\%$ wt% (Gómez et al 1998, 118). Στην περίπτωση μας, η υψηλή καθαρότητα των πρώτων υλών καθώς και η μικρή διακύμανση του λόγου SO_3/CaO ευνοούν την εκτίμηση ότι, μάλλον κατ’ εξαίρεση, οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες του ελλαδικού χώρου επέλεξαν και επεξεργάζονταν επιμελώς τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούσαν ως υλικά προετοιμασίας. Είναι χαρακτηριστική άλλωστε και η σχετική αναφορά του Διονύσιου ο οποίος τονίζει: ‘*πρῶτον διὰλεξε αὐτὸν επιμελῶς [...] και στοχάζου νὰ βάνης τὸν ἄσπρον και γιαλιστερόν*’ (Διονύσιος 1997, §5 (σειρ. 3-4), 13).

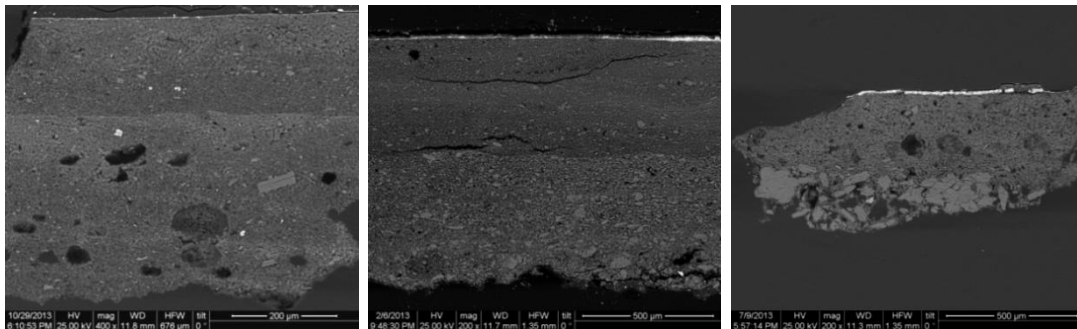
2.4.3.2. Μικροδομικές παρατηρήσεις

Ενδεδειχθείς μικροδομικές παρατηρήσεις οδήγησαν όπως ήταν αναμενόμενο, στον εντοπισμό κρυσταλλιτών θεικού στροντίου (SrSO_4) δηλαδή σελεστίνη (Εικόνα 20). Το εν λόγω ορυκτό είναι ένα από το πλέον διαδεδομένα δευτερογενή ορυκτά που εμπεριέχονται σε κοιτάσματα γύψου και εντοπίζεται συχνά σε προετοιμασίες ζωγραφικών έργων (Gómez et al 1998, 117-8· Melo et al 2014, 516).



Εικόνα 20. Μονοκρύσταλλοι και κόκκοι σελεστίνη (BSE, 2000x).

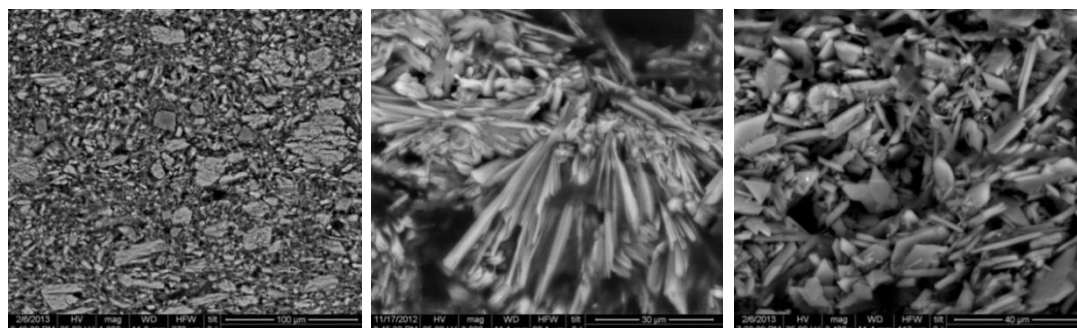
Η πολυστρωματική δομή των προετοιμασιών σε 17 εκ των 50 υπό μελέτη εικόνων επιβεβαιώθηκε κατά την εξέταση υπό το SEM. Σε 12 εξ αυτών τα διακριτά στρώματα εμφανίζουν πανομοιότυπα μικροδομικά χαρακτηριστικά⁷³ γεγονός που υποδηλώνει ότι η διαστρωμάτωση οφείλεται στη μέθοδο εφαρμογής του υλικού (Εικόνα 21, αριστερά), υπόθεση που επιβεβαιώθηκε κατά την ακτινογραφική εξέταση (βλ. 2.4.4). Ωστόσο, σε πέντε εικόνες (4, 7, 18, 19, 50) παρατηρείται ότι τα υποκείμενα (: ευρισκόμενα σε επαφή με την ξύλινη επιφάνεια) στρώματα προετοιμασίας είναι περισσότερο χονδρόκοκκα από τα υπερκείμενά τους (Εικόνα 21, μέσο και δεξιά). Αντίστοιχες μορφολογίες συνήθως αποδίδονται σε εφαρμογή της τεχνικής ‘gesso grosso – sottile’ (Bomford et al 1990, 17· Martin et al 1992, 84· Gomez et al 1998, 117· Rodríguez et al 2010, 1519) και, ως εκ τούτου, εκτιμάται ότι οι προαναφερθείσες εικόνες αποτελούν τις πρώτες περιπτώσεις εντοπισμού εφαρμογής της τεχνικής σε έργα από τον ελλαδικό χώρο (Mastrotheodoros et al 2015).



Εικόνα 21. Αριστερά: παράδειγμα πολυστρωματικής προετοιμασίας η οποία αποτελείται από τρία διακριτά στρώματα με ταυτόσημη μικροδομή (BSE, 400x). Μέσο και δεξιά: τα υποκείμενα στρώματα προετοιμασίας εμφανίζουν πλέον αδρή (χονδρόκοκκη) μικροδομή σε σχέση με τα υπερκείμενα (εικόνες ‘7’ και ‘50’, BSE, 200x).

⁷³ Παρά το γεγονός ότι σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τη σύσταση διακριτών στρωμάτων πιθανόν υποδηλώνει εμπλοκή διαφορετικών πρώτων υλών (π.χ. εικόνα ‘34’, Πίνακας 1), αντίστροφη συσχέτιση δεν ισχύει. Για την παραγωγή των δυο διαφορετικών υλικών που εμπλέκονται στις τεχνικές gross/sottile χρησιμοποιείται κοινή πρώτη ύλη γεγονός που ελαχιστοποιεί τις πιθανότητες σημαντικών στοιχειακών διαφοροποιήσεων. Ενδεικτικό παράδειγμα συνιστά η εικόνα ‘50’ στην οποία εντοπίστηκαν δυο διακριτά μορφολογικά στρώματα (Εικόνα 21, δεξιά), τα οποία διαφέρουν σαφώς ως προς την κρυσταλλική δομή αλλά εμφανίζουν σχεδόν ταυτόσημες συστάσεις (Πίνακας 1).

Περαιτέρω μικροδομικές παρατηρήσεις σε μεγάλες μεγεθύνσεις υπέδειξαν ότι στο σύνολο των υπό μελέτη προετοιμασιών συναντώνται τρεις διαφορετικές μικρομορφολογίες σωματιδίων θεικού ασβεστίου: α) σωματίδια ακανόνιστου σχήματος, β) βελονοειδή σωματίδια και γ) πεπλατυσμένα/πλακοειδή σωματίδια (Εικόνα 22).



Εικόνα 22. Αριστερά: ακανόνιστα σωματίδια (BSE, 1,000x). Μέσο: βελονοειδή σωματίδια (BSE, 3000x). Δεξιά: πεπλατυσμένα/πλακοειδή σωματίδια (BSE, 2400x).

Τα βελονοειδή σωματίδια είναι χαρακτηριστικά φάσεως γύψου η οποία σχηματίζεται από ενυδάτωση ημιένδρων φάσεων θεικού ασβεστίου (Gettens 1954, 192· Gomez et al 1998, 118) και αναφέρεται (Genestar 2002, 387) ότι εάν μία διασπορά βελονοειδών σωματιδίων αφεθεί εν ηρεμία τα σωματίδια σταδιακά μετατρέπονται σε πολυεδρικούς κρυστάλλους. Επίσης τα ακανόνιστα και ‘χονδροειδή’ σωματίδια σε ορισμένες περιπτώσεις συσχετίζονται με ανυδρίτη (Martin et al 1992, 83· Melo et al 2014, 517) ενώ τα πεπλατυσμένα σωματίδια δεν σχετίζονται μονοσήμαντα με συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή. Ως εκ τούτου, με σκοπό την εις βάθος διερεύνηση των συσχετίσεων μεταξύ κρυσταλλικής δομής και μικροδομής, αποφασίστηκε περαιτέρω εξέταση δειγμάτων από 38 επιλεγμένες εικόνες με διάταξη περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD).

2.4.4. Διερεύνηση κρυσταλλικής δομής (XRD) προετοιμασιών

Τα προς εξέταση δείγματα επελέγησαν με βάση τις SEM-EDX παρατηρήσεις. Στις περιπτώσεις προετοιμασιών με διαστρωμάτωση επιχειρήθηκε ο διαχωρισμός των στρωμάτων ώστε να διερευνηθούν τυχόν διαφοροποιήσεις ως προς την κρυσταλλική δομή. Ωστόσο, ο διαχωρισμός δεν ήταν σε όλες τις περιπτώσεις εφικτός διότι τα διαφορετικά στρώματα προετοιμασίας είναι συχνά ιδιαίτερα λεπτά (< 0,1 mm). Επίσης, ακόμη και στις περιπτώσεις ‘επιτυχούς’ διαχωρισμού, δεν μπορούν να αποκλειστούν τυχόν επιμολύνσεις μεταξύ των στρωμάτων.

Λόγω των ιδιαίτερα μικρών ποσοτήτων των διαθέσιμων δειγμάτων, δεν κατέστη δυνατός ο αυστηρά ποσοτικός προσδιορισμός των διαφόρων φάσεων. Για το λόγο αυτό επιχειρήθηκε ημιοσοτικός προσδιορισμός των φάσεων μέσω υπολογισμού λόγων εμβαδών μεγίστων κορυφών. Συγκεκριμένα υπολογίστηκαν οι λόγοι των εμβαδών των κορυφών ανυδρίτη/γύψου καθώς και (λοιπών φάσεων)/(ανυδρίτη+γύψου) (Πίνακας 2). Εξετάστηκαν επίσης πέντε μηχανικά μίγματα ανυδρίτη και γύψου (10, 30, 50, 70 και 90% ανυδρίτης %

κ.β.)⁷⁴ προς συσχέτιση εντάσεων κορυφών και σύστασης των δειγμάτων από τις εικόνες (Πίνακας 3). Τονίζεται ότι κατά την εξέταση των μηχανικών μιγμάτων εφαρμόστηκε το αυτό πειραματικό πρωτόκολλο που χρησιμοποιήθηκε και στην περίπτωση των δειγμάτων από εικόνες.

Πίνακας 2. Ποιοτικά αποτελέσματα XRD (λόγοι εμβαδών κορυφών).

Εικόνα	Ανοδριτής/Γύψος	Λοιπές φάσεις ⁷⁵ /(Α+Γ)
1	0	0
2	0.05	0
3	0.18	Q: 0.06
4α	0.42	C: 0.48
4β	0.56	C: 2.62
5α	0	0
5β	0	0
6	0	0
7α	3.63	C: 0.03
7β	1.93	0
8α	-	C: 0.12
8β	1.24	C: 0.13
9	0	0
11α	-	0
11β	-	0
12	-	0
14	-	C: 0.1
15	0.16	0
16	-	C: 0.06
17	-	C: 0.04
18	-	0
19α	2.17	C: 0.18
19β	5.56	C:0.19
21	9.8	0
22	1.49	0
23	9.81	0
24	0.06	0
25	0	0
27	0	C: 0.02
28	0.11	0
33	0	0
34α	0.04	0
34β	0.03	0

⁷⁴ Εξετάστηκαν πέντε δείγματα ανά διαφορετική συγκέντρωση ούτως ώστε να διασφαλιστεί μεγαλύτερη ακρίβεια στον υπολογισμό των πρότυπων λόγων (βλ. τιμές τυπικής απόκλισης στον Πίνακα 3).

⁷⁵ Συντομογραφίες: Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης, B: βασσανίτης.

35	4.08	B: 1.23
38	0	0
40	0.06	0
41	0.71	Q: 0.07
46	0.96	0
48	-	0
50	-	B: 0.22
50	0.06	0
53	1.56	0
58	0.06	0
62	0.02	0

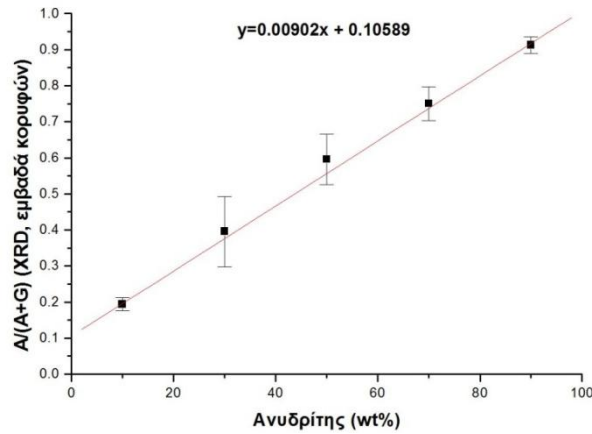
Πίνακας 3. Λόγοι εμβαδών κορυφών ανυδρίτη προς γύψο, μηχανικά μίγματα.

Μίγμα (Α σε Γ)	A/Γ	σ
10%	0.27	0.08
30%	0.66	0.3
50%	1.66	0.52
70%	3.43	0.84
90%	11.05	3.1

Στην Εικόνα 23 παρουσιάζεται η γραφική αναπαράσταση του λόγου ανυδρίτη/(ανυδρίτη+γύψου) προς την κατά βάρος συγκέντρωση ανυδρίτη (μηχανικά μίγματα, Πίνακας 3)⁷⁶ στην οποία αντιστοιχεί εξίσωση προσαρμογής του τύπου $y=ax+\beta$. Παρατηρείται ότι ο όρος 'β' ισούται με 0,10589 γεγονός που πρακτικά σημαίνει ότι δείγμα με μηδενική συγκέντρωση ανυδρίτη θα χαρακτηρίζεται από λόγο $A/(A+G) \neq 0$. Η εν λόγω 'ασυνέπεια' της εξίσωσης προσαρμογής αποδίδεται στην παρουσία έντονου υποβάθρου στα υπό διερεύνηση διαγράμματα περίθλασης⁷⁷ και εκτιμάται ότι σχετίζεται με τη μεθοδολογία λήψης αυτών (ιδιαίτερα μικρές ποσότητες δειγμάτων επί υάλινων βάσεων μη μηδενικού υποβάθρου).

⁷⁶ Αντίστοιχη προσέγγιση παρουσιάζεται από τους Melo et al (2014, 522) οι οποίοι αναπαριστούν γραφικά το λόγο εμβαδού μέγιστων κορυφών ανυδρίτη/γύψου (A/G) ως προς την κατ' όγκον συγκέντρωση ανυδρίτη σε μηχανικά μίγματα. Στην περίπτωση αυτή διαπιστώθηκε πως στα δεδομένα αντιστοιχεί εξίσωση προσαρμογής δευτέρου βαθμού του τύπου $y=ax^2+\beta x+\gamma$ (όπου $\gamma=0$).

⁷⁷ Γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα να μετρώνται συμβάντα (counts) στις χαρακτηριστικές γωνίες του ανυδρίτη ακόμη και απουσία της εν λόγω φάσης.



Εικόνα 23. Γραφική αναπαράσταση του λόγου ανυδρίτη/(ανυδρίτη+γύψου) (λόγοι εμβαδών κορυφών) ως προς τη συγκέντρωση ανυδρίτη (wt%) στα μηχανικά μίγματα.

Οι μόνες προσμίξεις που εντοπίστηκαν σε ανιχνεύσιμα επίπεδα είναι ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας, ενώ διαπιστώθηκε ότι η γύψος είναι το πλέον διαδεδομένο υλικό προετοιμασίας. Πράγματι, καθαρή ή σχεδόν καθαρή γύψος ($A/G < 0,2$ δηλαδή, σύμφωνα με τον Πίνακα 3 και την Εικόνα 23, με κλάσμα ανυδρίτη μικρότερο του 10%) έχει χρησιμοποιηθεί σε 19 από τις 38 εικόνες που εξετάστηκαν (50% των περιπτώσεων). Σε επτά εικόνες εντοπίστηκε χρήση καθαρού ανυδρίτη ενώ σε τρεις ακόμη περιπτώσεις (εικόνες ‘21’, ‘23’ και ‘35’) ο ανυδρίτης αποτελεί περισσότερο από το 70% της συνολικής μάζας ($A/G > 4$). Λόγοι μεταξύ 0,7 και 1,6 σε τέσσερις προετοιμασίες υποδηλώνουν μίγματα με κλάσμα ανυδρίτη μεταξύ 30 και 50%.

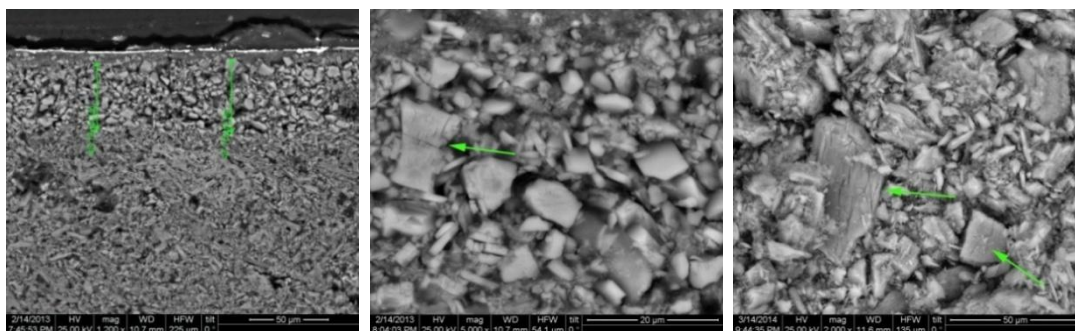
Η έντονη παρουσία ανυδρίτη σε αρκετές από τις υπό εξέταση προετοιμασίες παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ως γνωστόν, ο ορυκτός ανυδρίτης συνήθως σχηματίζεται λόγω αφυδάτωσης της γύψου υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, σε σχετικά μεγάλα βάθη υπό την επιφάνεια του εδάφους (Sharpe και Cork 2006, 522), ενώ όπως προαναφέρθηκε (βλ. 2.1) υπό ειδικές συνθήκες θερμοκρασίας και αλατότητας, είναι δυνατό να αποτεθεί απευθείας ανυδρίτης κατά την εξάτμιση θαλάσσιου ύδατος (Palache et al 1951, 426-7). Ωστόσο, τα επιφανειακά κοιτάσματα ανυδρίτη άμεσα ενυδατώνονται εκ νέου και επανέρχονται στη μορφή της γύψου υπό την επίδραση μετεωρικών υδάτων (υετού) (Palache et al 1951, 427 και 485). Με βάση γεωλογικές έρευνες στην περιοχή της Ηπείρου, διαπιστώθηκε ότι στα επιφανειακά κοιτάσματα της περιοχής εμφανίζεται γύψος, ενώ κοιτάσματα ανυδρίτη υφίστανται μόνο σε υποεπιφανειακούς ορίζοντες (Γεωλογικός Χάρτης Ηπείρου, 1966) και σε ορισμένες περιπτώσεις εντοπίζονται σε βάθη έως και 3500 μέτρα υπό τη σημερινή επιφάνεια του εδάφους (Pomoni-Papaioannou et al 2004, 580). Οι Gettens και Mrose (1954, 176) βασιζόμενοι σε μικρομορφολογικά κριτήρια χαρακτηρίζουν τον εντοπιζόμενο σε προετοιμασίες ανυδρίτη ως τεχνητής προέλευσης, ενώ αναφέρουν συμπληρωματικά ότι δεν εντόπισαν ανυδρίτη σε δείγματα από φυσικά κοιτάσματα γύψου που εξέτασαν. Παράλληλα, οι Melo et al (2014, 524), ερμηνεύουν την παρουσία προσμίξεων γύψου σε ανυδριτικές προετοιμασίες ως οφειλόμενη σε ανεπαρκή όπτηση της πρώτης ύλης. Στα προαναφερθέντα θα πρέπει να προστεθεί και η παρατήρηση ότι η μικροδομή του ανυδρίτη των υπό εξέταση προετοιμασιών των εικόνων εμφανίζει σημαντικές ομοιότητες με αυτήν του τεχνητού προϊόντος (βλ. κατωτέρω). Επομένως, ο εντοπισμός ανυδρίτη στις προετοιμασίες των εικόνων μπορεί να θεωρηθεί ισχυρή ένδειξη εκτεταμένης χρήσης προϊόντων θερμικής κατεργασίας πρόδρομων ενώσεων με βάση τη γύψο, πρακτική που άλλωστε περιγράφεται διεξοδικά από τον Διονύσιο εκ Φουρνά (Διονύσιος 1997, §5, 13-4).

Σε δυο περιπτώσεις μαζί με τις ανυδριτικές ταυτίστηκαν και ισχυρές κορυφές βασσανίτη, ένωση η οποία -συμφώνως προς την σχετική βιβλιογραφία- δεν έχει μέχρι σήμερα εντοπιστεί σε προετοιμασίες ελληνικών εικόνων. Εντούτοις, η προετοιμασία μιας λιβανέζικης εικόνας του 17^{ου}-18^{ου} αιώνα αποτελείται από μίγμα βασσανίτη και γύψου (Lahlil και Martin 2012, 333), ενώ ημιένυδρο θειικό ασβέστιο εντοπίστηκε και σε δυο δυτικοευρωπαϊκά έργα του 14^{ου} αιώνα (Martin et al 1992, 86-8). Ο εντοπισμός ημιένυδρων φάσεων θειικού ασβεστίου υποδεικνύει εμπλοκή πρώτων υλών οι οποίες έχουν υποστεί ήπια θερμική κατεργασία και κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης δεν ενυδατώθηκαν πλήρως εκ νέου προς σχηματισμό γύψου. Άλλωστε είναι γνωστό πώς η διαδικασία ενυδάτωσης φάσεων θειικού ασβεστίου επιβραδύνεται σημαντικά όταν αυτές αναμιγνύονται με κολλοειδείς ύλες όπως οι πρωτεϊνικές κόλλες (Gettens και Mrose 1954, 185· Gettens και Stout 1966, 253) και ως εκ τούτου είναι δυνατό να ενυδατωθούν μόνον εν μέρει.

Στις περιπτώσεις στρωμάτων προετοιμασίας τα οποία είναι μικροδομικώς μη διαφοροποιήσιμα (Εικόνα 21, αριστερά) διαπιστώθηκε πως έχει γίνει χρήση μιας μόνο φάσης θειικού ασβεστίου (εικόνες '11' και '34', Πίνακας 1). Αντιθέτως επιβεβαιώθηκε εφαρμογή τεχνικών τύπου 'grosso-sottile' στις περιπτώσεις μορφολογικά διαφοροποιήσιμων στρωμάτων. Συγκεκριμένα στην περίπτωση της εικόνας '7' (Εικόνα 21, μέσο) διαπιστώθηκε ότι το άνω στρώμα προετοιμασίας είναι σημαντικά εμπλουτισμένο σε γύψο ενώ παράλληλα περιέχει λιγότερες προσμίξεις ασβεστίτη σε σύγκριση με το υποκείμενό του, αδρότερο στρώμα. Παρομοίως, η εικόνα '50' (Εικόνα 21, δεξιά) έχει ζωγραφισθεί επί προετοιμασίας η οποία αποτελείται από δύο στρώματα: το υποκείμενο περιέχει ανυδρίτη και βασσανίτη ενώ το υπερκείμενο είναι σχεδόν καθαρή γύψος.

Η περίπτωση της εικόνας '19' είναι ιδιαίζουσα. Αν και με βάση τα EDX δεδομένα τα δυο διακριτά στρώματα εμφανίζουν σχεδόν ταυτόσημη στοιχειακή σύσταση (Πίνακας 1) το λεπτό (< 60μm) άνω στρώμα εμφανίζει ιδιόμορφη μικροδομή (Εικόνα 24, αριστερά). Κατά την προετοιμασία δειγμάτων για XRD διαπιστώθηκε ότι ο πλήρης διαχωρισμός των δυο στρωμάτων δεν ήταν εφικτός. Ωστόσο, εξέταση πολλαπλών δειγμάτων υπέδειξε σαφή εμπλουτισμό των άνω στρωμάτων σε ανυδριτικές φάσεις (Πίνακας 2). Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε ότι οι κόκκοι του άνω στρώματος εμφανίζουν μικρορωγμές συναφείς αυτών που εντοπίζονται σε κόκκους τεχνητά παραγόμενου (μέσω όπτησης γύψου) ανυδρίτη (Εικόνα 24, μέσο-δεξιά). Συμπεραίνεται ότι για την παρασκευή της προετοιμασίας της εικόνας '19' έχει εφαρμοστεί 'ανεστραμμένη' εκδοχή της τεχνικής 'grosso-sottile'⁷⁸ κατά την οποία ο τεχνίτης έχει επικαλύψει υπόστρωμα γύψου με λεπτά λειοτριβημένο τεχνητό ανυδρίτη. Τονίζεται ότι σύμφωνα με την γνωστή βιβλιογραφία δεν έχει έως σήμερα εντοπιστεί εφαρμογή της συζητούμενης *ανεστραμμένης* grosso-sottile τεχνικής.

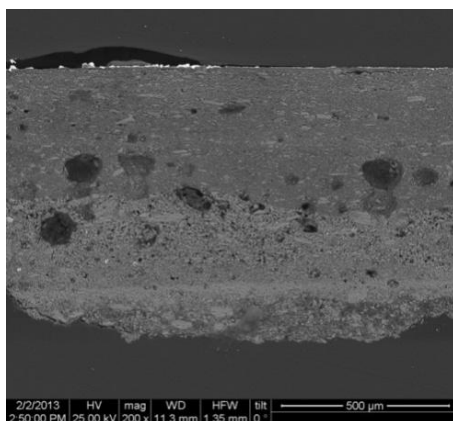
⁷⁸ Θα μπορούσε ενδεχομένως να χαρακτηριστεί και ως τεχνική 'sottile-grosso'.



Εικόνα 24. Αριστερά: ιδιόμορφο στρώμα επί τυπικής μορφολογίας υποστρώματος (εικόνα ‘19’, BSE, 1200x). Μέσο: μικροδομή του άνω, ιδιόμορφου στρώματος. Το βέλος σημειώνει μικρορωγμές (εικόνα ‘19’, BSE, 5000x). Δεξιά: μικρορωγμές σε κόκκους τεχνητά παραχθέντος ανυδρίτη (BSE, 2000x).

Κατά την εξέταση των δειγμάτων από την εικόνα ‘8’ διαπιστώθηκε ότι διαφοροποιήσιμα στρώματα προετοιμασίας εντοπίζονται μόνο στο δείγμα που ελήφθη από τον επιχρυσωμένο κάμπο (‘φόντο’) της (Εικόνα 25). Η διαπίστωση αυτή είναι δυνατό να συσχετιστεί με χωρίο της ‘Ερμηνείας’ στο οποίο δίνονται οδηγίες για την ‘επισκευή’ παλαιών εικόνων: *‘Εί δὲ εἶναι ἀπὸ ἐμπρὸς ὁ κάμπος χαλασμένος καὶ ἡ ἱστορία τοῦ ἀγίου στέκει καλά, πρῶτα ζῦσε τὸν κάμπον καὶ ἔβγαλε ἀπὸ τριγύρου τὸν παλαιὸν γύψον· εἶτα πότισέ την κόλλαν, ὡς ἄνωθεν, καὶ βάλε καὶ τὰ πριονίσματα τοῦ ξύλου· ἔπειτα γύψωσε την καὶ βάλε τὸ μάλαμα καὶ τὲς βαφὲς καὶ μάλωσε την καὶ βερνίκιασέ την καὶ γίνεται ὡσὰν καινούρια’* (Διονύσιος 1997, §71, 44). Τα δυο στρώματα του προαναφερθέντος δείγματος διαφοροποιούνται τόσο μορφολογικά όσο και ως προς την σύστασή τους (Πίνακας 1). Επίσης, μέσω XRD ανάλυσης διαπιστώθηκε ότι το υποκείμενο στρώμα είναι καθαρὸς ανυδρίτης, ενώ το υπερκείμενο είναι σημαντικὰ εμπλουτισμένο σε γύψο. Επιπροσθέτως, η διεπιφάνεια των δυο στρωμάτων εμφανίζεται χαρακτηριστικὰ αδρὴ και διαφοροποιεῖται σημαντικὰ ἀπὸ ἀντίστοιχες, πολυστρωματικές προετοιμασίες (Εικόνα 25, σύγκριση με Εικόνα 21). Με βάση τα αναλυτικὰ δεδομένα καθὼς και τὸ ἀπόσπασμα που προαναφέρθηκε, εικάζεται ὅτι ἡ διαστρωμάτωση στην προετοιμασία του ἐν λόγω δείγματος οφείλεται σε παλαιὰ ἐπέμβαση ‘συντήρησης’ ἡ ὁποία μάλιστα ἔλαβε χώρα με πρακτικὴ συναφή τῆς αναφερόμενης στον Διονύσιο. Ἄλλωστε παρόμοιες ἐπεμβάσεις εἶναι γνωστὲς και ἀπὸ ἀρχειακὲς πηγές, ὅπως στην περίπτωση ἐνὸς ἐγγράφου τοῦ 16^{ου} αἰῶνα στο ὁποῖο ἀναφέρεται ἡ ἀνάθεση σε κρητικὸ ἀγιογράφο των εργασιῶν ἐκ νέου χρύσωσης ἐννέα φορητῶν εικόνων⁷⁹ (Μιλάνου et al 2008, 75).

⁷⁹ Επίσης οί Bomford et al (1990, 177) ἀναφέρουν τις περιπτώσεις δυο ἔργων στα ὁποῖα –πιθανότατα περὶ τον 19^ο αἰῶνα– ἀφαιρέθηκαν οί επιχρυσωμένες περιοχές και τα υποκείμενά τους στρώματα προετοιμασίας και ἀντικαταστάθηκαν με νέα.



Εικόνα 25. Διαστρωμάτωση δείγματος προετοιμασίας από την περιοχή του κάμπου της εικόνας ‘8’. Η διεπιφάνεια μεταξύ των στρωμάτων εμφανίζεται χαρακτηριστικά τραχεία (BSE, 200x).

Ενδιαφέρον τέλος παρουσιάζει η προετοιμασία της δυτικοευρωπαϊκής εικόνας ‘4’. Όπως αναμενόταν με βάση τα SEM-EDX δεδομένα (χαμηλός λόγος SO_3/CaO , παρατήρηση κοκκολίθων), η XRD ανάλυση υπέδειξε ταυτόχρονη παρουσία γύψου και κιμωλίας και στα δυο διακριτά στρώματα προετοιμασίας. Μάλιστα, στο άνω στρώμα η ανθρακική φάση υπερισχύει σαφώς (Πίνακας 2) γεγονός που υποδηλώνει πιθανή εμπλοκή δυο διαφορετικών πρώτων υλών⁸⁰. Μίγματα κιμωλίας και φάσεων θειικού ασβεστίου εντοπίζονται και σε άλλα έργα από τη δυτική Ευρώπη (Gettens et al 1993b, 219), ενώ στρώματα γύψου επί υποστρωμάτων κιμωλίας εντοπίστηκαν σε ορισμένα ιταλικά έργα του 14^{ου} αιώνα (Martin et al 1992, 87) καθώς και σε μεταγενέστερα (17^{ος} – 18^{ος} αι.) επιχρυσωμένα γερμανικά ξυλόγλυπτα (Richter 2005, 118).

2.4.5. Κατεργασίες πρώτων υλών, μικρομορφολογία και κρυσταλλική δομή

Με σκοπό την αποσαφήνιση των συσχετίσεων μεταξύ μικρομορφολογίας και κρυσταλλικής δομής καθώς και των τροποποιήσεων αυτών κατόπιν κατεργασίας πρώτων υλών, διερευνήθηκε πειραματικά η οδηγία του Διονύσιου περί κατεργασίας γύψου (Διονύσιος 1997, §5, 13-4). Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε σεληνίτης⁸¹ που περισυνελέγη από επιφανειακό κοίτασμα στη νοτιοανατολική Ζάκυνθο (πλησίον χωριού ‘Καλαμάκι’). Ο σεληνίτης λειοτριβήθηκε και ακολούθως υπεβλήθη σε όπτηση διάρκειας μιάμισης ώρας σε σταθερή θερμοκρασία T (όπου $T = 100, 200, [\dots], 600$ °C)· μετά την ολοκλήρωση της όπτησης το προϊόν αφέθηκε εντός του κλιβάνου έως ότου η θερμοκρασία του τελευταίου εξισώθηκε με αυτή του περιβάλλοντος. Ακολούθως το προϊόν εισήχθη σε μεγάλη περίσσεια ύδατος, υπεβλήθη σε περιοδική ανάδευση για μια ώρα και αφέθηκε προς κατακάθιση για 24 ώρες, ενώ στη συνέχεια το ύδωρ απεμακρύνθη, το προϊόν αφέθηκε να στεγνώσει φυσικά και λειοτριβήθηκε. Έπειτα το προϊόν υπεβλήθη εκ νέου σε όπτηση στην αυτή θερμοκρασία T και τα στάδια της εμβάπτισης, ανάδευσης, ξήρανσης και λειοτρίβησης επανελήφθησαν, σύμφωνα με τις οδηγίες του Διονύσιου. Μετά από κάθε στάδιο της κατεργασίας (όπτηση, κατεργασία με ύδωρ, 2^η όπτηση, 2^η κατεργασία με ύδωρ) η μικροδομή και η κρυσταλλική δομή του

⁸⁰ Σε αυτή την περίπτωση πρόκειται για μια ακόμη ιδιόρρυθμη εφαρμογή τεχνικής τύπου ‘grosso-sottile’.

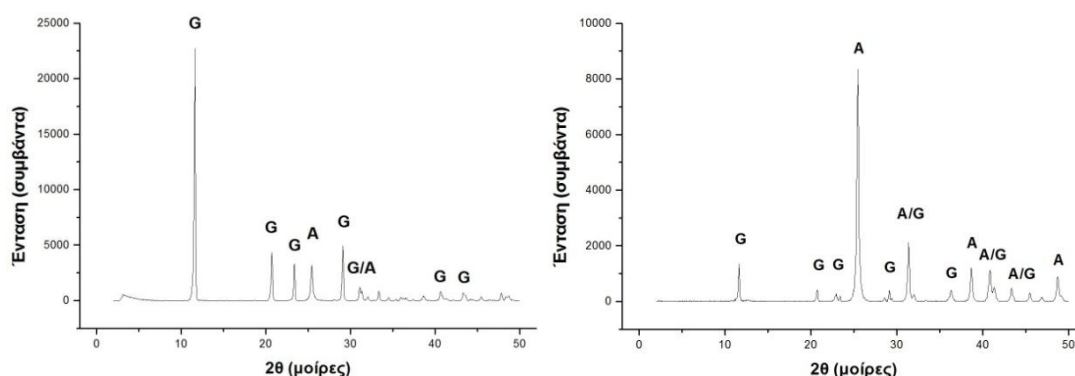
⁸¹ Κοιτάσματα σεληνίτη υπόκεινται σε εκτεταμένη εμπορική εκμετάλλευση σε περιοχές της νοτιοανατολικής Μεσογείου μέχρι και σήμερα (Eastaugh et al 2008, 184).

προϊόντος διερευνήθηκαν με εφαρμογή μικροσκοπίας SEM και περιθλασιμετρίας ακτίνων X αντίστοιχα.

Διαπιστώθηκε ότι ο σεληνίτης λειοτριβείται σχετικά δύσκολα ενώ το παραγόμενο προϊόν χαρακτηρίζεται από την παρουσία ιδιαίτερα αδρών κόκκων. Είναι ενδεικτικό ότι ακόμη και έπειτα από παρατεταμένη λειοτρίβηση διατηρούνται πλήθος κόκκων με μια ή δυο διαστάσεις στην περιοχή [50μm, 100 μm]. Όπτηση του εν λόγω προϊόντος σε θερμοκρασίες $\leq 200^{\circ}\text{C}$ έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ημιένυδρου θεικού ασβεστίου (βασσανίτη), ενώ κατά την όπτηση στους 300°C σχηματίζεται και ανυδρίτης. Μετά από όπτηση στους 400°C , μεταξύ των κυρίαρχων κορυφών ανυδρίτη εντοπίζονται ακόμη ασθενείς βασσανιτικές κορυφές ενώ από τους 500°C και άνω ανιχνεύεται μόνον ανυδρίτης.

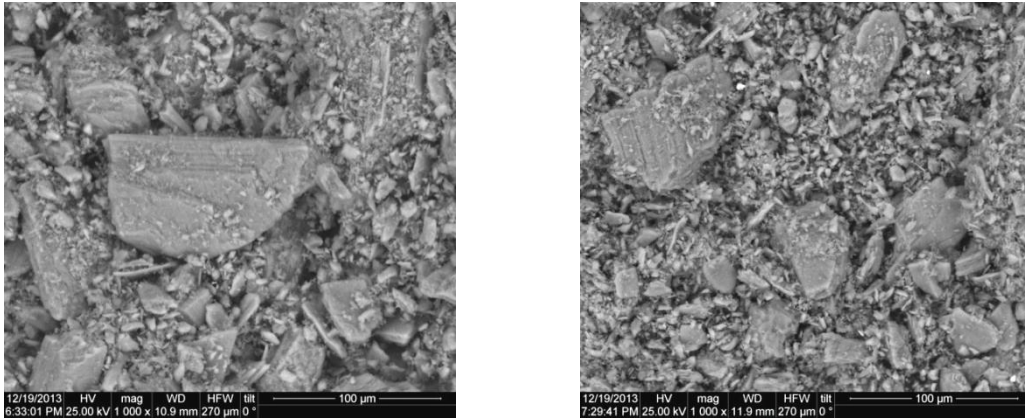
Η κατεργασία των θερμικώς κατεργασμένων προϊόντων με ύδωρ έχει ως αποτέλεσμα τον επανασχηματισμό γύψου. Ωστόσο στις περιπτώσεις όπτησης σε $T \geq 300^{\circ}\text{C}$ ανιχνεύεται ανυδρίτης ακόμη και μετά την υδατική κατεργασία, γεγονός που υποδηλώνει ότι μέρος τουλάχιστον αυτού είναι της μορφή $\beta\text{-CaSO}_4$ (αδιάλυτος). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($\geq 500^{\circ}\text{C}$) σχηματίζεται κυρίως $\beta\text{-CaSO}_4$ καθώς ακόμη και κατόπιν κατεργασίας με ύδωρ διαπιστώνεται αποκλειστική παρουσία ανυδρίτη.

Η επανάληψη της όπτησης και της υδατικής κατεργασίας ευνοεί το σχηματισμό αδιάλυτου ανυδρίτη. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των προϊόντων όπτησης στους 300°C σύγκριση μεταξύ των διαγραμμάτων περίθλασης από τα κατεργασμένα με ύδωρ προϊόντα της πρώτης και της δεύτερης όπτησης υποδεικνύει σαφώς ενισχυμένη παρουσία ανυδρίτη στη δεύτερη περίπτωση (Εικόνα 26).



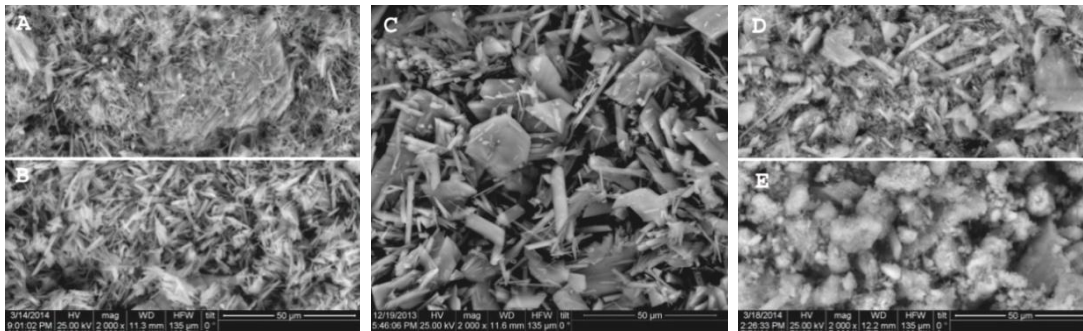
Εικόνα 26. Αριστερά: διάγραμμα περίθλασης προϊόντος $1^{\text{ης}}$ όπτησης στους 300°C κατόπιν κατεργασίας με ύδωρ. Δεξιά: το ίδιο προϊόν έπειτα από επανάληψη της όπτησης και της υδατικής κατεργασίας.

Όπτηση σε χαμηλές θερμοκρασίες ($< 400^{\circ}\text{C}$) δεν επηρεάζει σημαντικά την αρχικώς παρατηρούμενη μικροδομή του λειοτριβημένου σεληνίτη, ενώ μετρίως έντονη θερμική κατεργασία ($T = 500$ έως 600°C) επιφέρει ελαφρά μείωση του μέσου μεγέθους κόκκων (Εικόνα 27).

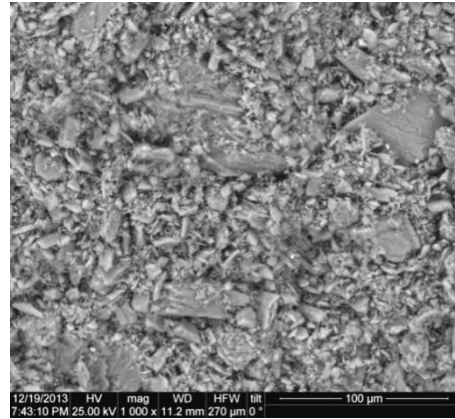
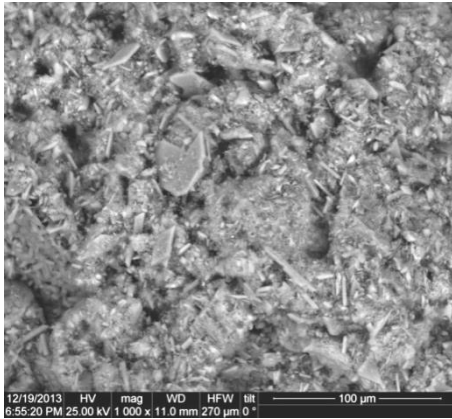


Εικόνα 27. Αριστερά: υδατικά-ακατέργαστο προϊόν όπτησης στους 100°C. Δεξιά: υδατικά-ακατέργαστο προϊόν όπτησης στους 600°C. Αμφότερες οι φωτομικρογραφίες SEM-BSE, μεγέθυνση 1000x.

Αντιθέτως, κατεργασία με ύδωρ επιφέρει σημαντικές αλλοιώσεις στην αρχικώς παρατηρούμενη δομή τους, ιδιαιτέρως δε στις περιπτώσεις των προϊόντων όπτησης χαμηλών θερμοκρασιών ($T \leq 400^\circ\text{C}$). Πιο συγκεκριμένα, ο βασσανίτης που παράγεται μετά από όπτηση σεληνίτη στους 100°C μετατρέπεται σχεδόν πλήρως σε βελονοειδή σωματίδια ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (Εικόνα 28, A). Σημαντικά μεγαλύτερων διαστάσεων βελονοειδή σωματίδια καθώς και πλήθος πλακοειδών σχηματίζονται μετά από υδατική κατεργασία του προϊόντος όπτησης στους 200°C (Εικόνα 28, C) ενώ παρόμοια είναι και η μορφολογία του (κατεργασμένου) προϊόντος όπτησης στους 300°C. Ωστόσο το τελευταίο εμφανίζεται αρκετά λεπτοφυές ενώ παράλληλα περιέχει λιγότερους και μικρότερων διαστάσεων πλακοειδείς κρυστάλλους (Εικόνα 28, D).



Εικόνα 28. A: βελονοειδή σωματίδια γύψου σχηματισθέντα κατά την κατεργασία με ύδωρ του προϊόντος όπτησης στους 100°C. B: το αυτό προϊόν όπως στην Εικόνα A, έπειτα από επανάληψη της όπτησης στους 100°C και της κατεργασίας με ύδωρ. C: βελονοειδείς και πλακοειδείς κρυστάλλοι γύψου σχηματισθέντες μετά από υδατική κατεργασία του προϊόντος όπτησης στους 200°C. D: βελονοειδείς και πλακοειδείς κρυστάλλοι έπειτα από υδατική κατεργασία προϊόντος όπτησης στους 300°C. E: το αυτό προϊόν όπως στην Εικόνα D έπειτα από επανάληψη της όπτησης στους 300°C και την κατεργασία με ύδωρ. Όλες οι φωτομικρογραφίες ελήφθησαν με τον ανιχνευτή BSE του SEM σε μεγέθυνση 2000x.



Εικόνα 29. Αριστερά: μικροδομή προϊόντος όπτησης σεληνίτη στους 400°C μετά από υδατική κατεργασία. Δεξιά: μικροδομή προϊόντος όπτησης σεληνίτη στους 600°C μετά από υδατική κατεργασία. Και οι δυο φωτομικρογραφίες ελήφθησαν με τον ανιχνευτή BSE του SEM σε μεγέθυνση 1000x.

Κατά την εξέταση του υδατικά κατεργασμένου προϊόντος όπτησης στους 400°C διαπιστώθηκε περιορισμένη παρουσία βελονοειδών και πλακοειδών κρυστάλλων ενώ παρατηρούνται αρκετά ακανόνιστου σχήματος σωματίδια (Εικόνα 29, αριστερά). Αντιθέτως, στις περιπτώσεις των προϊόντων όπτησης υψηλότερων θερμοκρασιών (500 και 600°C) η κατεργασία με ύδωρ έχει μικρή μόνο επίπτωση στη μικροδομή καθώς ανάμεσα σε πληθώρα ακανόνιστων κόκκων εντοπίζονται μόνο λίγοι μεμονωμένοι βελονοειδείς μονοκρύσταλλοι (Εικόνα 29, δεξιά). Μάλιστα, κατά την εξέταση των εν λόγω προϊόντων σε μεγάλες μεγεθύνσεις διαπιστώθηκε ότι η μικροδομή των ακανόνιστου σχήματος κόκκων τεχνητού ανυδρίτη είναι σχεδόν πανομοιότυπη αυτής των κόκκων οι οποίοι εντοπίζονται σε *ανυδριτικές* προετοιμασίες από εικόνες (βλ. Εικόνα 24 μέσο και δεξιά).

Σημαντικές μικρομορφολογικές αλλαγές επιφέρει και ο δεύτερος κύκλος όπτησης – κατεργασίας με ύδωρ· οι αλλαγές αυτές είναι ιδιαίτερα αισθητές στις περιπτώσεις των προϊόντων όπτησης χαμηλών θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα, οι βελονοειδείς και πλακοειδείς κρύσταλλοι που σχηματίζονται κατά την υδατική κατεργασία των προϊόντων όπτησης στους 100°C και 200°C εμφανίζονται με σαφώς μεγαλύτερες διαστάσεις μετά τον δεύτερο κύκλο όπτησης-εμβάπτισης σε ύδωρ (Εικόνα 28A – B). Παραδόξως, στην περίπτωση του προϊόντος όπτησης στους 300°C (μίγμα ανυδρίτη-βασσανίτη) ο δεύτερος κύκλος κατεργασίας επιφέρει ριζική αλλαγή της μικροδομής καθώς στη θέση των βελονοειδών και πλακοειδών κρυσταλλιτών (1^{ος} κύκλος κατεργασίας) παρατηρούνται κυρίως ανομοιογενή σωματίδια (διαμέτρου 3-25 μικρομέτρων) τα οποία ενίοτε εμφανίζουν ιδιόμορφη επιφανειακή μικροδομή (Εικόνα 28D – E)⁸². Τέλος, στις περιπτώσεις των προϊόντων όπτησης σε $T > 300^\circ\text{C}$ ο δεύτερος κύκλος κατεργασίας προκαλεί απλώς μείωση του μέσου μεγέθους των ανυδριτικών κόκκων.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της πειραματικής αναπαραγωγής σημειώνονται τα εξής:

- i. Η κονιοποίηση φυσικού σεληνίτη είναι σχετικά επίπονη διαδικασία και αποδίδει αδρό υλικό, το οποίο λόγω μεγέθους και υφής κόκκων είναι ακατάλληλο για πρώτη ύλη προετοιμασιών.

⁸² Η αλλαγή αυτή πιθανότατα σχετίζεται με την παρουσία αυξημένου ποσοστού ανυδρίτη μετά τη δεύτερη όπτηση (βλ. Εικόνα 26).

- ii. Βελονοειδείς και πλακοειδείς κρύσταλλοι γύψου σχηματίζονται κατά την υδατική κατεργασία προϊόντων ήπιας θερμικής κατεργασίας ($\leq 300^{\circ}\text{C}$) γύψου. Πλέον άρτιοι κρύσταλλοι γύψου είναι αυτοί του προϊόντος όπτησης στους 200°C .
- iii. Όπτηση γύψου σε θερμοκρασία ανώτερη των 300°C έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ανυδρίτη ο οποίος μετατρέπεται μόνο εν μέρει σε γύψο μετά από υδατική κατεργασία. Παρατηρείται επίσης ότι η αύξηση της θερμοκρασίας όπτησης επιφέρει μείωση του μέσου μεγέθους κόκκων του τελικού, υδατικά κατεργασμένου προϊόντος.
- iv. Επανάληψη του κύκλου όπτησης – υδατικής κατεργασίας οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των βελονοειδών και πλακοειδών κρυστάλλων στις περιπτώσεις χαμηλών θερμοκρασιών όπτησης ($< 300^{\circ}\text{C}$) ενώ επιφέρει ριζική αλλαγή στη μορφολογία του προϊόντος όπτησης στους 300°C . Στις περιπτώσεις των προϊόντων όπτησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες η επανάληψη της κατεργασίας επιφέρει μείωση του μέσου μεγέθους των ανυδριτικών κόκκων.

Διαπιστώνεται λοιπόν ότι τα βελονοειδή και πλακοειδή σωματίδια που παρατηρούνται στις προετοιμασίες πολλών εικόνων, πιθανότατα αντανακλούν εμπλοκή τεχνητής γύψου: ύλες παρόμοιας μικροδομής παρήχθησαν μέσω κατεργασίας με ύδωρ προϊόντων θερμικής κατεργασίας σε $T < 300^{\circ}\text{C}$ φυσικής γύψου. Παρατηρήθηκε επίσης ότι ο ανυδρίτης που εντοπίζεται σε προετοιμασίες εικόνων εμφανίζει μικροδομή συναφή αυτής του τεχνητά παραγόμενου ανυδρίτη. Συνυπολογίζοντας μάλιστα τα προαναφερθέντα περί φυσικών κοιτασμάτων ανυδρίτη, εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο συνδυασμός θερμικής και υδατικής κατεργασίας φυσικής γύψου συνιστούσε ιδιαίτερος διαδεδομένη πρακτική κατά τη ελλαδική μεταβυζαντινή περίοδο.

Σημειώνεται ότι οι διεργασίες κατά την απομάκρυνση και επαναπρόσληψη ύδατος από το κρυσταλλικό πλέγμα της γύψου είναι πολυπαραμετρικές και επηρεάζονται από παράγοντες όπως το είδος και το κλάσμα των προσμίξεων, η διάρκεια της θέρμανσης και της κατεργασίας με ύδωρ⁸³ κλπ. Τα πειραματικά δεδομένα και οι ερμηνείες που παρουσιάστηκαν προηγουμένως αφορούν αποκλειστικά τις περιγραφόμενες διαδικασίες κατεργασίας γύψου, οι οποίες σχεδιάστηκαν με οδηγό τις υποδείξεις του Διονύσιου του εκ Φουρνά ενώ η σχετική διερεύνηση περιελάμβανε ήπιες μόνον παραλλαγές των υποδείξεων αυτών.

2.5. Συμπεράσματα

Οι προετοιμασίες των υπό εξέταση μεταβυζαντινών φορητών εικόνων κατασκευάστηκαν από υψηλής καθαρότητας ενώσεις θεικού ασβεστίου, οι οποίες έχουν αναμιχθεί με πρωτεϊνικής φύσεως συγκολλητικές ύλες και περιστασιακά με ελαιώδεις. Η ηθελημένη προσθήκη χρωστικών στα υλικά προετοιμασιών δεν συνιστούσε διαδεδομένη πρακτική.

Οι συνηθέστερες πρώτες ύλες είναι η γύψος, ο ανυδρίτης και μείγματα των δύο αυτών ενώσεων. Διαπιστώθηκε πως στην πλειονότητα των υπό εξέταση προετοιμασιών οι εν λόγω

⁸³ Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα που αναφέρεται από την Federspiel (1995): παρά το γεγονός ότι ανυδρίτης παρασκευασμένος μέσω όπτησης γύψου στους 500°C όταν αναμίχθηκε με ύδωρ για διάστημα δυο ημερών έμεινε σχεδόν ανεπηρέαστος, το ίδιο προϊόν μετατράπηκε εν μέρει σε γύψο μετά από επίδραση ύδατος για μεγαλύτερο διάστημα.

ενώσεις είχαν παραχθεί τεχνητά μέσω θερμικής (: όπτηση) και υδατικής (: καταβύθιση και ανάδευση) κατεργασίας πρόδρομης γύψου. Μάλιστα, πειραματική αναπαραγωγή των οδηγιών του Διονυσίου του εκ Φουρνά και σύγκριση με τα δεδομένα από την εξέταση των φορητών εικόνων, κατέδειξε ότι ο Διονύσιος περιγράφει την τυπική για την εποχή του πρακτική.

Σε περιορισμένο αριθμό έργων εντοπίστηκαν εκδοχές της -αρκετά περίπλοκης- τεχνικής προετοιμασίας ‘grosso/sottile’. Η εν λόγω τεχνική περιγράφεται λεπτομερώς από δυτικούς μεσαιωνικούς συγγραφείς, αλλά δεν αναφέρεται στις μέχρι σήμερα γνωστές ελληνικές πραγματείες περί ζωγραφικής. Επιπροσθέτως, αν και προετοιμασίες ‘grosso/sottile’ υφίστανται σε έργα 14^{ου}-16^{ου} αιώνα από τη δυτική Ευρώπη, η τεχνική δεν είχε έως σήμερα εντοπιστεί -τουλάχιστον βάσει της γνωστής βιβλιογραφίας- σε έργα προερχόμενα από τον Ελλαδικό χώρο⁸⁴.

⁸⁴ Στη συλλογή του Μουσείου Μπενάκη υφίσταται εικόνα της Παναγίας Γλυκοφιλούσας (αρ. ευρ. 2972) στην οποία εντοπίστηκε μικροσκοπικά η τεχνική ‘grosso – sottile’ (Μιλάνου 2002b, 222· Κουζέλη 2002, 234). Ωστόσο η σύγχρονη έρευνα αποδίδει το εν λόγω έργο σε βενετσιάνικο εργαστήριο του 14^{ου} αιώνα (Βασιλάκη 2002, 201-7).

3. Υλικά με βάση μεταλλικά φύλλα

3.1. Εισαγωγή

Πρώτες ύλες με βάση μεταλλικά φύλλα χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα ως υλικά ζωγραφικής στις μεταβυζαντινές εικόνες. Πολύ συχνά το βάθος ('κάμπος'⁸⁵) των εικόνων καλυπτόταν με λεπτότατα φύλλα χρυσού ενώ σε πολλά έργα οι φωτεινές εξάρσεις στο ρουχισμό των απεικονιζόμενων προσώπων ή/και άλλες λεπτομέρειες⁸⁶ αποδίδονταν επίσης με μεταλλικές πρώτες ύλες. Άλλωστε στα πλαίσια της ορθόδοξης εικονογραφίας η λάμψη του χρυσού συμβολίζει τη θεία δόξα ενώ μέσω της κάλυψης του βάθους με μεταλλικά φύλλα το τελευταίο εκλαμβάνεται ως φως (Ουσπένσκυ 1998, 634).

Τα παλαιότερα επιχρυσωμένα αντικείμενα προέρχονται από την αρχαία Αίγυπτο όπου η επιχρύσωση μέσω μηχανικής προσάρτησης λεπτών φύλλων χρυσού εφαρμόζονταν ήδη τουλάχιστον από την 3^η χιλιετία π.Χ. (Oddy 1981, 75). Η πρακτική της επιχρύσωσης γνώρισε μεγάλη διάδοση κατά τους χρόνους του Νέου Βασιλείου (1570 – 1070 π.Χ.) (Pinna et al 2009, 117) ενώ από αναφορά στο έκτο βιβλίο του Πλίνιου (Pliny 1857, 95, κεφ. 18) συνάγεται ότι η υπόψιν πρακτική συνέχισε να είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη και στην Ρωμαϊκή Εποχή. Κατά τους μέσους χρόνους ο χρυσός αποτελούσε το πιο σημαντικό μέταλλο στα πλαίσια της ζωγραφικής της εποχής καθώς –πέρα από τους 'θεολογικού χαρακτήρα' συνειρμούς που προκαλεί- 'υποβάλλει την έννοια του πλούτου, της μεγαλοπρέπειας, της απότισης φόρου τιμής, της θυσίας' ενώ παράλληλα αποτελεί 'πολύτιμο κίτρινο χρώμα', είναι λαμπερός, είναι μόνιμος και δεν αλλοιώνεται⁸⁷ (Thompson 1998, 229). Μέταλλα όπως ο άργυρος και ο κασσίτερος χρησιμοποιήθηκαν επίσης ως υλικά ζωγραφικής κατά και μετά τους μέσους χρόνους, άλλοτε ως λευκές ανακλαστικές επιφάνειες και άλλοτε επικαλυμμένα με έγχρωμες ημιδιαφανείς ύλες (π.χ. κιτρινωπές ρητίνες) με στόχο την απομίμηση φύλλων χρυσού. Τα τρία προαναφερθέντα μέταλλα μπορούν επίσης να μετατραπούν σε κονίες και να χρησιμοποιηθούν όπως οι τυπικές χρωστικές, δηλαδή δια αναμίξεως με συνδετικούς φορείς και εφαρμογής στις προς διακόσμηση επιφάνειες με πινέλο.

Ο χρυσός είναι το πλέον ελατό και όλκιμο μέταλλο και είναι δυνατό να μετατραπεί σε ιδιαίτερα λεπτά φύλλα· ως εκ τούτου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σχετικά οικονομικά για την κάλυψη μεγάλων επιφανειών (Gettens and Stout 1966, 115-116). Το καθαρό μέταλλο τήκεται στους 1062.4°C και η πυκνότητά του ισούται με 19.309 g/cm³, ενώ χαρακτηρίζεται από έντονο κίτρινο χρώμα και μεταλλική λάμψη. Στη φύση ανευρίσκεται ως πρωτογενής ('αυτοφυής') χρυσός σε φλέβες εντός χαλαζιακών και πυριτολιθικών πετρωμάτων ή ως δευτερογενής εντός προσχώσεων (αλλούβιες αποθέσεις) που προέρχονται από τη διάβρωση πρωτογενών κοιτασμάτων ('προσχωματικός χρυσός') (Palache et al 1951, 91). Στη δεύτερη περίπτωση μεταλλικά στοιχεία της ομάδας του λευκοχρυσού (Platinum Group Elements – PGE) συνυπάρχουν με το χρυσό. Λόγω συναφών ιδιοτήτων τα εν λόγω στοιχεία δεν απομακρύνονται κατά τη θερμική επεξεργασία του χρυσού. Έτσι ο εντοπισμός τους εντός χρυσών αντικειμένων υποδηλώνει εμπλοκή προσχωματικού χρυσού (Meeks και Tite 1980, 273) ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις τους έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της προελεύσεως χρυσών πρώτων υλών (Guerra και Calligaro 2004· Guerra και Calligaro, 2003, 1533).

⁸⁵ 'Κάμπος': το 'φόντο' επί του οποίου απεικονίζονται πρόσωπα και σκηνές.

⁸⁶ Συνήθως οι εν λόγω μικρές έκτασης διακοσμητικές λεπτομέρειες ονομάζονται 'χρυσοκονδυλιές' - 'ασημοκονδυλιές' ('gilded highlights' ή 'gold striations').

⁸⁷ Ο D.V. Thompson αναφέρει επίσης ότι 'οι μεσαιωνικοί ζωγράφοι και οι προστάτες τους ήταν συμμετέχοι ενός ενθουσιασμού γι' αυτό το πολύτιμο μέταλλο' (Thompson 1998, 229).

Ο άργυρος χαρακτηρίζεται από θερμοκρασία τήξεως 960.6°C και πυκνότητα ίση με 10.497 g/cm³, ενώ τα μεγαλύτερα κοιτάσματά του σχηματίζονται μέσω διεργασιών υδροθερμικής απόθεσης (Palache et al 1951, 95-97). Παρόμοια με το χρυσό είναι ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος και εμφανίζει έντονη μεταλλική λάμψη, αλλά είναι λευκός και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα στη μεσαιωνική ζωγραφική για την απόδοση εξαρτημάτων πανοπλιών κ.α. (Thompson 1998, 230). Το βασικό του μειονέκτημα είναι πως όταν εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα σταδιακά αμαυρώνεται γεγονός που δυσχεραίνει τον μακροσκοπικό εντοπισμό του στα ζωγραφικά έργα· για το λόγο αυτό ορισμένοι ερευνητές έχουν υποστηρίξει ότι ήταν πολύ πιο διαδεδομένος στη μεσαιωνική ζωγραφική από όσο πιστεύεται σήμερα (Bomford et al 1990, 50).

Τέλος ο κασσίτερος τήκεται σε ιδιαίτερα χαμηλή θερμοκρασία (231.8°C) αλλά σε αντίθεση με τον άργυρο, οξειδώνεται μόνο με θέρμανση (Palache et al 1951, 126-7). Χρησιμοποιήθηκε επίσης ως λευκό μέταλλο στη ζωγραφική, ενώ συχνά καλύπτονταν με επίθετα ημιδιαφανή χρωματικά στρώματα κίτρινου χρώματος προς απομίμηση των φύλλων χρυσού (Thompson 1998, 229).

3.1.1. Λεπτότατα μεταλλικά φύλλα

Και τα τρία προαναφερθέντα μέταλλα χρησιμοποιούνται στη ζωγραφική κυρίως με τη μορφή λεπτών φύλλων. Η διαδικασία μετατροπής συμπαγούς μετάλλου σε φύλλα ήταν γνωστή τουλάχιστον από την 3^η χιλιετία π.Χ. και υφίστανται σχετικές αναπαραστάσεις σε αιγυπτιακά ταφικά μνημεία που χρονολογούνται περί το 2500 π.Χ. (Nicholson 1979, 161· Hatchfield και Newman 1991, 28). Στη σύγχρονη τεχνική, η οποία δεν διαφέρει σημαντικά από την τεχνική που εφαρμόζονταν στη αρχαία Αίγυπτο (Nicholson 1979, 163), ράβδοι μετάλλου υπόκεινται σε κυλίνδρωση/έλαση και σταδιακά μετατρέπονται σε ελάσματα. Ακολουθώς τα μεγάλοι μήκους ελάσματα υποβάλλονται σε ανόπτηση ώστε να ανακτήσουν την ελατότητα/ολκιμότητά τους (Darquet-Ceretti et al 2011, 543-4) και στη συνέχεια κόπτονται σε μικρά τετράγωνα τεμάχια, στοιβάζονται κατά δεκάδες ανάμεσα σε κατάλληλα προετοιμασμένα φύλλα χάρτου ή περγαμηνής (ακολουθώντας την αλληλουχία μεταλλικό έλασμα – χάρτινο φύλλο – μέταλλο – χαρτί κ.ο.κ.) και υποβάλλονται σε παρατεταμένη σφυρηλασία που έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω λέπτυνσή τους. Κατά τακτά διαστήματα τα πεπλατυσμένα ελάσματα απομακρύνονται από τις στοίβες, κόβονται εκ νέου σε μικρά τεμάχια, επαναποποθετούνται ανάμεσα σε φύλλα περγαμηνής και επανυποβάλλονται σε σφυρηλασία· η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου τα φύλλα αποκτήσουν το επιδιωκόμενο πάχος⁸⁸. Η συνεχής σφυρηλασία των μεταλλικών ελασμάτων έχει ως τελικό αποτέλεσμα το σχηματισμό ιδιαίτερα λεπτών φύλλων πάχους <10 μικρόμετρα⁸⁹, τα οποία απαιτούν ειδικούς χειρισμούς κατά τη χρήση τους (μεταφορά με ειδικά πινέλα, αποφυγή ρευμάτων αέρα κ.ο.κ.) προς αποφυγή παραμορφώσεων (Darquet-Ceretti et al 2011, 541). Μέχρι και σήμερα τα σφυρήλατα φύλλα είναι, τουλάχιστον εν μέρει, χειροποίητα και παρά τις πρώιμες προσπάθειες για την κατασκευή κατάλληλης μηχανικής διατάξεως (υφίσταται επί παραδείγματι σχετική αναφορά στο έργο του Leonardo da Vinci), η πρώτη ικανοποιητική

⁸⁸ Στην αγγλική υφίστανται συγκεκριμένοι όροι για το χαρακτηρισμό φύλλων διαφορετικού πάχους. Τα προϊόντα έλασης ονομάζονται 'sheets', φύλλα με πάχος άνω των 10 μικρομέτρων ονομάζονται 'foils' ενώ ο όρος 'leaf' αναφέρεται σε φύλλο πάχους < 10 μm (Darquet-Ceretti et al 2011, 541). Στην ιδιαίτερα αξιόλογη ελληνική μετάφραση του έργου του D.V. Thompson 'The materials and techniques of medieval painting' ο όρος 'leaf' αποδίδεται ως 'εξαιρετικά λεπτό μεταλλικό φύλλο' (Thompson 1998, 235), ενώ εδώ υιοθετείται ο ισοδύναμος αλλά απλούστερος όρος 'λεπτότατο μεταλλικό φύλλο'.

⁸⁹ Το τυπικό πάχος του σύγχρονου φύλλου χρυσού κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 0.8 μικρομέτρων (βλ. Linds 1991, 19 και υποενότητα 3.4.1).

αυτοματοποιημένη συσκευή σφυρηλασίας κατασκευάστηκε μόλις το 1928⁹⁰ (Nicholson 1979, 161-5).

Τουλάχιστον από το Μεσαίωνα και μέχρι τους μετά το 1800 χρόνους, ως βασική πηγή μετάλλου για την κατασκευή των λεπτότατων φύλλων χρυσών χρησιμοποιούντο τα εκάστοτε τρέχοντα νομίσματα (Thompson 1998, 230). Στην Ευρώπη τα δυο σημαντικότερα χρυσά νομίσματα σε κυκλοφορία από τον 13^ο μέχρι και τον 18^ο αι ήταν το φλορίνι και το δουκάτο που κόβονταν στη Φλωρεντία και τη Βενετία αντίστοιχα. Περιείχαν περίπου 3.5 γραμμάρια χρυσού καθαρότητας >99% και αποτέλεσαν πρότυπα εμφάνισης, βάρους και καθαρότητας για πλήθος ευρωπαϊκών νομισμάτων (Mokyr 2003, 112). Η ευρεία πρακτική μετατροπής των εν λόγω νομισμάτων σε λεπτότατα φύλλα προς χρήση στη ζωγραφική αντανακλάται και στις σχετικές αναφορές της τεχνικής βιβλιογραφίας και των αρχαιακών πηγών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εντοπίζεται στο κεφάλαιο CXXXVIII της πραγματείας του Cennini όπου εκφράζεται η δυσαρέσκεια του συγγραφέα για το γεγονός ότι οι σύγχρονοί του τεχνίτες παράγουν υπερβολικό αριθμό φύλλων ανά δουκάτο (145 έναντι 100 χρυσών φύλλων/νόμισμα) (Cennini 1960, 84-5, CXXXVIII). Η αναλογία 100 φύλλα/νόμισμα αναφέρεται ως η επιθυμητή σε συμβόλαια του 14^{ου} αιώνας (Cennini 1960, 84, υποσημείωση 1· Bomford et al 1990, 22) καθώς και στο κείμενο του Βαζάρι [/Vasari] (Merrifield 1849, τόμος I, σελ xcvi). Έτσι συμπεραίνεται ότι κατά την εν λόγω περίοδο ένα ποιοτικό φύλλο χρυσού θα έπρεπε να ζυγίζει περίπου 0.035 γραμμάρια⁹¹.

Με βάση μετρήσεις επί ζωγραφικών έργων αλλά και αναφορές σε κείμενα της περιόδου, είναι γνωστό ότι τα φύλλα χρυσού που χρησιμοποιούνταν στην Ιταλία από το μεσαίωνα και έπειτα ήταν συνήθως τετράγωνα διαστάσεων 6 έως 8.5 εκατοστών (Vasari⁹² 1907, 248· Thompson 1998, 237· Bomford et al 1990). Αντίστοιχα, τετράγωνα φύλλα διαστάσεων από 6 έως 8.5 περίπου εκατοστά χρησιμοποιούνταν καθ' όλη τη μεταβυζαντινή περίοδο και στον Ελλαδικό χώρο όπως καταδεικνύουν μελέτες φορητών εικόνων⁹³ (Δρανδάκη et al 2000, 208· Μιλάνου 1987, 51· Μιλάνου et al 2008, 37 και 89). Θεωρώντας λοιπόν ότι ένα τυπικό φύλλο χρυσού της μεταβυζαντινής εποχής είχε βάρος και διαστάσεις περίπου 0.035 γραμμάρια και 7.5*7.5 εκατοστά αντίστοιχα, και εκτιμώντας ότι για την κατασκευή του είχε χρησιμοποιηθεί καθαρός χρυσός⁹⁴, μπορεί να υπολογιστεί ότι το πάχος του θα ήταν περίπου 320 νανόμετρα⁹⁵.

Παρά τη σχετικά μικρή ποσότητα πολυτίμου μετάλλου που εμπεριέχουν, τα χρυσά φύλλα αποτελούσαν ακριβή πρώτη ύλη και για το λόγο αυτό αναφέρονταν συχνά σε συμβόλαια παραγγελίας έργων. Σε πολλές μάλιστα περιπτώσεις το κόστος τους

⁹⁰ Αξιοποιώντας τα πορίσματα της λεπτομερούς φωτογραφικής καταγραφής της παραδοσιακής κατασκευής χειροποίητων φύλλων από την Cecil Whiley (Nicholson 1979, 165).

⁹¹ Περίπου χίλια πεντακόσια χρόνια νωρίτερα – στα μέσα του 1^{ου} αιώνας μ.Χ. – ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος έγραφε ότι οι σύγχρονοί του τεχνίτες παρήγαγαν 750 φύλλα ανά ουγγιά χρυσού (0.0378 γραμμάρια χρυσού/φύλλο, βάρος αντίστοιχο με των καλής ποιότητας μεσαιωνικών) ενώ συμπληρώνει ότι τα εν λόγω φύλλα ήταν διαστάσεων 4*4 δάκτυλα, δηλαδή τετράγωνα πλευράς περίπου 7.6 εκατοστών (Pliny 1857, 97).

⁹² Ο Βαζάρι αναφέρει συγκεκριμένα πως τα συνήθη φύλλα της εποχής του (περ. 1550) ήταν τετράγωνα με διαστάσεις 1/8 του 'braccio', το οποίο στην περιοχή της Φλωρεντίας ισούτο περίπου με 58.4 εκατοστά (<http://www.sizes.com/units/braccio.htm>, τελευταία αναθεώρηση 16/11/2005, προσπελάστηκε στις 3/11/2014). Δηλαδή τα φύλλα της εποχής ήταν διαστάσεων περίπου 7.3*7.3 εκατοστών.

⁹³ Τα σύγχρονα εμπορικά φύλλα χρυσού έχουν συνήθως διαστάσεις 8*8 εκατοστά.

⁹⁴ Ως γνωστόν ο χρυσός κραματώνεται με άργυρο και χαλκό με σκοπό την τροποποίηση του χρώματός του (Nicholson 1979, 163). Για περαιτέρω σχετικές πληροφορίες βλ. συνέχεια.

⁹⁵ Βασιζόμενοι σε αρχαιακές αναφορές του 14^{ου} αιώνα οι Bomford et al (1990, 22) υπολόγισαν το πάχος των φύλλων ίσο με 269 νανόμετρα.

προκαταβάλλονταν στους τεχνίτες ενώ ορίζονταν με ακρίβεια και ποιες περιοχές των έργων επρόκειτο να διακοσμηθούν (Μιλάνου et al 2008, 77-9).

Υπήρχαν ωστόσο και οικονομικότερες λύσεις. Φύλλα αργύρου και κασσιτέρου –τα οποία κατασκευάζονταν ακολουθώντας απαράλλακτη την προαναφερθείσα τεχνική σφυρηλάτησης- χρησιμοποιούνταν ορισμένες φορές επικαλυμμένα με ημιδιαφανή οργανικά στρώματα κίτρινου χρώματος (όπως αλόες, κρόκος-saffron κ.α.) ώστε το τελικό αποτέλεσμα να προσομοιάζει με φύλλα χρυσού (Bomford et al 1990, 24, Thompson 1998, 222, Ciatti 1998, 3). Εναλλακτικά ήταν δυνατό να παραχθούν –επίσης δια σφυρηλασίας- σύνθετα φύλλα αργύρου-χρυσού ('zwischengold'): η ύπαρξη του αργυρού υποστρώματος μείωνε σημαντικά την απαιτούμενη ποσότητα χρυσού και έτσι το τελικό προϊόν ήταν οικονομικότερο από τα αντίστοιχου πάχους φύλλα χρυσού (Kossolapou 1991, 184· Ciatti 1998, 3· Pinna et al 2009, 117).

Θα πρέπει τέλος να αναφερθεί ότι για εκατοντάδες χρόνια τα λεπτότατα μεταλλικά φύλλα διεκινούντο συσκευασμένα εντός μικρών τετραδίων: ανάμεσα σε κάθε δυο φύλλα ειδικά επεξεργασμένου χαρτιού τοποθετούνταν ένα ελεύθερο (μη-κολλημένο) μεταλλικό φύλλο⁹⁶. Λόγω του ιδιαίτερα μικρού πάχους τους και της μεγάλης ευαισθησίας τους, όταν επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν τα 'ελεύθερα' φύλλα μεταφέρονταν επάνω σε κάρτες από χονδρό χαρτί ή με χρήση ενός ειδικά κατασκευασμένου, ιδιαίτερα λεπτού και πεπλατυσμένου πινέλου το οποίο ονομάζεται 'φτέρη' ('gilders tip')⁹⁷. Ωστόσο στα τέλη του 19^{ου} αιώνας επινοήθηκε τεχνική κατά την οποία τα μεταλλικά φύλλα προσκολλώνται σε τεμάχια ιδιαίτερα λεπτού χάρτου, διευκολύνοντας έτσι σημαντικά τη μεταφορά και τον χειρισμό κατά την τοποθέτησή τους στις προς διακόσμηση επιφάνειες⁹⁸ (Rauskolb 1915, 19).

3.1.2. Συγκολλητικές ύλες – προστύμματα

Στα πρώιμα μεσαιωνικά ζωγραφικά έργα τα φύλλα τοποθετούνταν απευθείας επί της προετοιμασίας, με την παρεμβολή ενός λεπτού ενδιάμεσου στρώματος οργανικού συγκολλητικού άνευ περαιτέρω προσθηκών⁹⁹ (Pinna et al 2009, 117). Ωστόσο από τα μέσα του 13^{ου} αιώνα και έπειτα άρχισε να διαδίδεται η χρήση εγχρωμών συγκολλητικών ουσιών οι οποίες αναφέρονται ως προστύμματα- ο εγχρωμος χαρακτήρας του προστύμματος λαμβάνεται υπόψιν ως παράγοντας επηρεασμού της χρωματικής εντυπώσεως που δημιουργούν τα φύλλα (Ciatti 1998, 2)¹⁰⁰. Τα εν λόγω υλικά κατατάσσονται σε δυο μεγάλες

⁹⁶ Συνεχίζουν να κυκλοφορούν και σήμερα στην αυτή μορφή. Στην ελληνική τα εν λόγω φύλλα ονομάζονται 'ελεύθερα' ενώ στην αγγλική 'loose'.

⁹⁷ Κάρτες χρησιμοποιούνταν ήδη από τα τέλη του 14^{ου} αιώνα (Cennini 1960, CXXXIII, 80-81) ενώ η –πλέον εύχρηστη- 'φτέρη' θεωρείται εφεύρεση των τελευταίων 200-300 χρόνων (Mayer 1991, 559).

⁹⁸ Συνήθως αναφέρονται απλώς ως φύλλα 'κολλητού χρυσού' και στην αγγλική 'transfer' ή 'patent leaves'.

⁹⁹ Αναφέρεται ότι παρόμοια πρακτική εφαρμόζονταν για την επιμετάλλωση των ρώσικων εικόνων μέχρι και τα τέλη του 16^{ου} αιώνα (Kossolapou 1991, 185).

¹⁰⁰ Σε μεσαιωνικές και μεταγενέστερες πραγματείες απαντώνται οι λατινικοί όροι 'aquam ad aurandum' (Merrifield 1849, II, 467, §159) και 'scisa' (ό.π. II, 471, §166), οι ιταλικοί 'bolio' (: υδατικό πρόστυμμα, Cennini 2008, 154, CXXXI) και 'mordente-i' (: ελαιώδες, Merrifield 1849, II, 623, §351 και Cennini 2008, 173, CLI) καθώς και ο γαλλικός 'assiette à dorer' (Merrifield 1849, II, 835). Ο Διονύσιος (1997) χρησιμοποιεί τους όρους 'αμπόλιο' (17-8, §10), 'κολλητικό' (24, §27) και 'μυρδέντι' (42, §69, βλ. υποσημείωση 119). Σήμερα για τα υδατικά προστύμματα χρησιμοποιείται κυρίως ο όρος 'gilders' size' (Mayer 1991, 558) και για τα ελαιώδη 'mordant' ή 'mordant size' (ό.π., 560-562).

κατηγορίες ήτοι προστύμματα α) με βάση υδατοδιαλυτές ή β) ελαιώδεις συγκολλητικές ουσίες¹⁰¹.

Τα υδατικά συγκολλητικά κατασκευάζονταν με ανάμιξη πρωτεϊνικής κόλλας ή ασπραδιού αυγού με έγχρωμους βόλους¹⁰², ενώ συχνά στο μίγμα προσετίθεντο και άλλα συστατικά όπως υγροσκοπικές ύλες (μέλι ή ζάχαρη, με σκοπό την επιμήκυνση της διάρκειας διατήρησης των συγκολλητικών ιδιοτήτων), πληρωτικά υλικά (για απόκτηση όγκου, π.χ. κιμωλία, γύψος) κ.α. (Thompson 1998, 264-5). Η προσθήκη βόλων στα προστύμματα επιτελεί δυο ρόλους: αφενός μεν επιδρά στην απόχρωση των μεταλλικών φύλλων, αφετέρου δε καθιστά το συγκολλητικό –και επομένως τα επ’ αυτού φύλλα- επιδεκτικό στιλβώσεως (Bomford et al 1990, 21· Koller 1991, 291· Sandu et al 2011, 1145-6). Η χρωματική επίδραση των βόλων επί των φύλλων οφείλεται στο ιδιαίτερα μικρό πάχος των τελευταίων που τα καθιστά μερικώς διαπερατά από την ορατή ακτινοβολία. Έτσι, όταν τα φύλλα τοποθετούνται απευθείας επί λευκής προετοιμασίας εμφανίζονται με ‘πρασινωπή’ και ψυχρή χροιά (Bomford et al 1990, 21), ενώ αντιθέτως, η παρουσία ερυθρού υποστρώματος βόλου τους προσδίδει θερμό τόνο (Billinge et al 1997a, 31). Για τη στιλβωση των μεταλλικών φύλλων χρησιμοποιούνταν εργαλεία κατασκευασμένα από ειδικά κατεργασμένους σκληρούς λίθους (αιματίτης, αχάτης κ.α.) (Bomford et al 1990, 23) ή, εναλλακτικώς, δόντια διαφόρων ζώων (π.χ. κάστορος, άρκτου ή κάπρου), πρακτική διαδεδομένη κυρίως σε περιοχές βορείως των Άλπεων (Koller 1991, 292). Επιτυχημένη στιλβωση έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή των επιμεταλλωμένων περιοχών των έργων σε ιδιαίτερα λαμπρές και ανακλαστικές επιφάνειες, προκαλώντας έτσι την (ψευδ)αίσθηση πως είναι κατασκευασμένες από συμπαγές μέταλλο (Thompson 1998, 262).

Αναφέρεται ότι συχνά οι στιλβωμένες επιφάνειες διακοσμούσαν περαιτέρω με τη χρήση μεταλλικών σταμπών¹⁰³ με αποτέλεσμα την πολλαπλή ανάκλαση του φωτός, γεγονός που ενισχύει περαιτέρω την αίσθηση συμπαγούς μετάλλου. Επίσης σε πολλές περιπτώσεις οι επιμεταλλωμένες επιφάνειες χρησιμοποιούνταν ως βάσεις για την τεχνική ‘sgraffito’¹⁰⁴, κατά την οποία τα επιμεταλλωμένα υποστρώματα καλύπτονταν με λεπτά χρωματικά στρώματα που κατόπιν απομακρύνονταν τμηματικά αποκαλύπτοντας τα υποκείμενα στιλβωμένα μέταλλα (Bomford et al 1990, 130-3).

Μια δεύτερη κατηγορία υδατικών συγκολλητικών -που όμως δεν επιδέχονται στιλβωση- αποτελούν οι χυμοί διαφόρων φυτών οι οποίοι γνώρισαν μεγάλη διάδοση κυρίως μετά τον 14^ο αιώνα (Thompson 1998, 252). Τα εν λόγω προστύμματα χρησιμοποιούνταν για την επικόλληση φύλλων επί ήδη ζωγραφισμένων περιοχών και συνήθεις πρώτες ύλες για την παρασκευή τους αποτελούσαν ο χυμός του σκόρδου ή το αμμωνιακό κόμμα¹⁰⁵ (Thompson 1998, 253· Higgitt et al 2006, 108). Τα συγκολλητικά απλώνονταν στις περιοχές που επρόκειτο να χρυσωθούν και στην συνέχεια οι τεχνίτες με εκπνοές επ’ αυτών τους

¹⁰¹ Στην πρώτη περίπτωση η τεχνική επιχρυσώσης ονομάζεται ‘water gilding’ ενώ στη δεύτερη ‘oil/mordant gilding’.

¹⁰² Βόλοι – αμπόλια (‘boles’): λεπτοφυείς γαίες με υψηλές περιεκτικότητες σιδήρου, ερυθρού ή άλλου χρώματος, που χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα ως βάσεις για επικόλληση λεπτότατων μεταλλικών φύλλων (Eastaugh et al 2008, 63). Βλ. σχετικές πληροφορίες και στο κεφάλαιο περί ερυθρών και κίτρινων χρωστικών (6).

¹⁰³ Τα σχετικά εργαλεία εξετιμώντο ιδιαίτερα κατά το μεσαίωνα και υφίστανται ενδείξεις ότι μεταβιβάζονταν από τεχνίτη σε τεχνίτη (Bomford et al 1990, 25 και 113)

¹⁰⁴ Η τεχνική εφαρμόστηκε ευρύτατα και σε μεταβυζαντινές φορητές εικόνες, βλ. ενδεικτικά: Παπάγγελος et al 2004, 253· Δανιηλία 2005, 91-104.

¹⁰⁵ ‘Gum ammoniac’: πρόκειται για το κόμμα του φυτού *Dorema ammoniacum* (οικογένεια *Apiaceae*) που φύεται στο Ιράν και την Ινδία.

επαναπροσέδιδαν υγρασία –και κατ’ επέκταση τις συγκολλητικές τους ιδιότητες- προτού τοποθετήσουν τα μεταλλικά φύλλα (Bomford et al 1990, 46).

Τα *ελαιώδη συγκολλητικά* παρασκευάζονταν με ανάμιξη ξηραίνόμενων ελαίων (όπως λινέλαιο, καρυδέλαιο κ.α.) με χρωστικές¹⁰⁶ και άλλες ύλες και χρησιμοποιούνταν ευρέως τόσο σε φορητά όσο και σε επιτοίχια ζωγραφικά έργα (Thompson 1998, 274). Τα έλαια χρησιμοποιούνταν ωμά ή προ-πολυμερισμένα (κατόπιν ελεγχόμενης εκθέσεως στο ηλιακό φως ή θερμάνσεως) ενώ για την επιτάχυνση της διαδικασίας ξήρανσής τους συχνά αναμιγνύονταν με χρωστικές όπως το λευκό του μολύβδου και το verdigris (Bomford et al 1990, 43· Pinna et al 2009, 118). Βασικό χαρακτηριστικό των εν λόγω συγκολλητικών είναι το γεγονός ότι δεν επιδέχονται στιλβώσεως και ως εκ τούτου η τελική όψη επιφάνειας των επ’ αυτών μεταλλικών φύλλων είναι σχετικά θαμπή/ματ¹⁰⁷ (Billinge et al 1997a, 31).

3.1.3. Μεταλλικές κόνιες και άλλες ύλες

Όπως προαναφέρθηκε, τα λεπτότατα μεταλλικά φύλλα είναι δυνατόν να μετατραπούν σε λεπτοφυείς κόνιες και να χρησιμοποιηθούν ως χρωστικές/πιγμέντα. Συνήθως μεταλλικές κόνιες παράγονταν δια εκτενούς λειοτριβίσεως μίγματος λεπτότατων μεταλλικών φύλλων με μέλι, κόμμι ή αλάτι¹⁰⁸ (Gettens και Stout 1966, 116· Thompson 1998, 232)· μετά τη λειοτρίβηση οι υδατοδιαλυτές προσμίξεις απομακρύνονταν με έκπλυση με νερό και η εναπομείνασα σκόνη αναμιγνύονταν με κόμμι και χρησιμοποιούνταν¹⁰⁹. Εναλλακτικά σκόνη χρυσού παράγονταν μέσω αμαλγαματοποίησης του χρυσού. Το στερεό κράμα χρυσού-υδραργύρου θερμαινόταν ισχυρώς μέχρι να απομακρυνθεί ο υδράργυρος οπότε ο χρυσός ελαμβάνετο υπό την μορφή λεπτοφυούς χρυσής κόνεως (Gettens και Stout 1966, 116· Thompson 1998, 234).

Θα πρέπει βέβαια να τονιστεί ότι η σκόνη είναι ο πλέον ακριβός τρόπος για να χρησιμοποιηθεί ο χρυσός (Mayer 1991, 557) και αναφέρεται χαρακτηριστικά πως η ποσότητα κόνιας που εμπεριέχεται σε μια τελεία ισούται κατά προσέγγιση με την ποσότητα μετάλλου που απαιτείται για να γραφτεί μια ολόκληρη λέξη με επικόλληση λεπτότατων φύλλων επί προστύμματος (Thompson 1998, 244). Ωστόσο η σκόνη χρυσού χρησιμοποιήθηκε αρκετά στη δυτικοευρωπαϊκή ζωγραφική (Gettens και Stout 1966, 116· Thompson 1998, 234) ενώ μετά τον 16^ο αιώνα χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα και στη ζωγραφική των φορητών εικόνων (Yakovleva 2005, 37).

Εναλλακτική ‘χρυσίζουσα’ μεταλλική κόνια ήταν ο επονομαζόμενος ‘χρυσός μωσαϊκών’¹¹⁰ (‘mosaic gold’). Πρόκειται για τεχνητά παραγόμενο θειούχο κασσίτερο (SnS₂) ο οποίος φαίνεται πως δεν ήταν γνωστός προ του 13^{ου} αιώνας (Thompson 1998, 218). Παρά τις πολλές ενθουσιώδεις αναφορές στη μεσαιωνική γραμματεία ο χρυσός μωσαϊκών έχει

¹⁰⁶ Αναφέρεται ότι τα εν λόγω συγκολλητικά ήταν συχνά κίτρινου χρώματος ώστε τυχόν ελαττώματα/μικρο-απώλειες των χρυσών φύλλων να μην διακρίνονται έντονα (Billinge et al 1997a, 32).

¹⁰⁷ Η διαφοροποίηση της εμφάνιση των φύλλων χρυσού ανάλογα με την τεχνική συγκόλλησής τους έχει σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιηθεί για διακοσμητικούς σκοπούς (Bomford et al 1990, 114).

¹⁰⁸ Όπως χαρακτηριστικά αναφέρει ο Thompson (1998, 231) το να μετατραπεί σε σκόνη ο χρυσός είναι τόσο δύσκολο ‘όσο σχεδόν και το να μετατραπεί σε σκόνη το κερί’. Ουσίες όπως το μέλι και το κόμμι αποτρέπουν τη συνένωση των σωματιδίων χρυσού και διευκολύνουν σημαντικά τη μείωση του μέσου μεγέθους τους.

¹⁰⁹ Εάν μετά την τοποθέτησή της στη ζωγραφική επιφάνεια η εν λόγω πρώτη ύλη υποστεί στιλβώση, αποκτά όψη αντίστοιχη με του στιλβωμένου φύλλου (Gettens και Stout 1966, 116· Mayer 1991, 557). Σημειώνεται επίσης ότι στην αγγλική βιβλιογραφία η σκόνη χρυσού αναφέρεται συχνά ως ‘shell gold’ διότι η αναμεμιγμένη με κόμμι κόνια φυλάσσονταν παραδοσιακά εντός οστράκων.

¹¹⁰ Αναφέρεται και ως ‘μουσικός χρυσός’ - ‘aurum musicum’.

εντοπιστεί σε ελάχιστα μόνο έργα και σύμφωνα με τις ενδείξεις δεν εχρησιμοποιείτο μόνον ως φθνή υποκατάστατο χρυσής κονίας όπως αναφέρει ο Mayer (1991, 51) αλλά εξετιμάτο επίσης και για τις ιδιότητές της ως αυτούσια χρωστική (Ross 1973, 174). Από τα μέσα 19^{ου} αιώνας και έπειτα η εν λόγω χρωστική σταδιακά αντικαταστάθηκε από κονιοποιημένο κασσίτερο και κονίες κραμάτων χαλκού, οι οποίες είναι περισσότερο σταθερές στο χρόνο και λιγότερο τοξικές (Gulotta et al 2012, 943).

Σημειώνεται τέλος ότι υφίστανται αναφορές σε μια ακόμη, εναλλακτική τεχνική επιχρυσώσης κατά την οποία ο χρυσός εναποτίθεται επί των αντικειμένων δια τριβής¹¹¹ (Thompson 1998, 254): μίγμα τριμμένου γυαλιού ή κρυσταλλικού λίθου τύπου παραγονίτη με συγκολλητική ύλη (κόμμι, ασπράδι ή κόλλα) απλώνονταν στην προς διακόσμηση επιφάνεια και μετά τη στερεοποίησή του τρίβονταν επ' αυτού τεμάχιο μεταλλικού χρυσού.

3.2. Οδηγίες σχετιζόμενες με λεπτότατα μεταλλικά φύλλα στην 'Ερμηνεία' και σε άλλα τεχνικά εγχειρίδια¹¹²

Στην προ του 19^{ου} αιώνας τεχνική βιβλιογραφία υφίστανται πλήθος πληροφοριών ευρύτερα σχετιζόμενων με μεταλλικά φύλλα, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται οδηγίες για τη συλλογή και κατεργασία των πρώτων υλών (συλλογή αλούβιου χρυσού, κυπέλλωση κ.ο.κ), την κατασκευή λεπτότατων μεταλλικών φύλλων, την τεχνική τοποθέτησής τους επί των αντικειμένων, πλήθος συνταγών παρασκευής υδατικών και ελαιωδών συγκολλητικών καθώς και οδηγίες για την παρασκευή μεταλλικών κόνεων.

Στο κείμενο της 'Ερμηνείας' δεν περιγράφεται η τεχνική κατασκευής των μεταλλικών φύλλων γεγονός που -σε συνδυασμό με ορισμένες λεπτομέρειες στις σποραδικές αναφορές στον τρόπο εναπόθεσης των χρυσών φύλλων (§14, §70)- συνηγορεί υπέρ της υποθέσεως ότι ο Διονύσιος προμηθεύονταν το εν λόγω υλικό έτοιμο και συσκευασμένο ανάμεσα σε φύλλα χάρτου. Εμπεριέχονται ωστόσο λεπτομερείς συνταγές παρασκευής τριών διαφορετικών ειδών προστυμμάτων: συγκεκριμένα παρατίθενται τρεις συνταγές υδατικών προστυμμάτων που επιδέχονται στίλβωση ('αμπόλια' – 'βώλοι', Διονύσιος 1997, 17-8, §10, §11 και §12) τα οποία παρασκευάζονται με ανάμιξη βώλου¹¹³ με συγκολλητικές ύλες ('ασπράδι αύγοϋ', 'άλειμματοκέρι'¹¹⁴ – κέρι από ζωικό λίπος), με φυσικές γαιώδεις και τεχνητές χρωστικές (με 'ώχραν', 'ώχραν Πολίτικην', 'κόκκινο μολύβι' – 'λαμπέζι', 'κιννάβαριν') και με άλλα συστατικά (με απανθρακωμένο 'φύλλον χαρτίου', 'σαπούνι', 'υδράργυρον'¹¹⁵, 'πτύσμα' –

¹¹¹ Ο Thompson (1998, 254) αναφέρει πως παρά την ύπαρξη των σχετικών οδηγιών ο ίδιος δεν είχε εντοπιστεί εφαρμογή της τεχνικής.

¹¹² Η αναφορά περιορίζεται στις μετά τον 10^ο αιώνα πηγές και ως εκ τούτου δεν παρατίθενται οι πληροφορίες που εντοπίζονται σε αλχημιστικά και άλλα παλαιότερα κείμενα όπως οι πάπυροι του Leyden και της Στοκχόλμης. Επιπροσθέτως διευκρινίζεται ότι οι μεσαιωνικές τεχνικές συλλογής και επεξεργασίας μεταλλικών πρώτων υλών (βλ. ενδεικτικά Agricola 1950 και Theophilus 1979), ξεπερνούν το πλαίσιο της παρούσας διατριβής και έτσι δεν αναφέρονται.

¹¹³ Στην §10 ο Διονύσιος προτρέπει τον αναγνώστη να επιλέξει τον βόλο με βάση τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του. Έτσι εικάζεται ότι η συγκεκριμένη πρώτη ύλη εμπορεύονταν υπό μορφή πετρώματος και λειοτριβούνταν κατά βούληση στα εργαστήρια των τεχνιτών.

¹¹⁴ Ο Hetherington (Dionysius 1981, 93) αναφέρει ότι το 'άλειμματοκέρι' προστίθεται ('possibly') για να αποφευχθεί ο σχηματισμός φυσαλίδων εντός του ασπραδιού. Ωστόσο με βάση την περιγραφή της τεχνικής επιχρυσώσης που παραθέτει ο Διονύσιος (18, §13) παρατηρείται ότι τα φύλλα τοποθετούνται επί στεγνού προστύματος το οποίο όμως διατηρεί κολλώδη υφή· έτσι θεωρείται πιθανό η προσθήκη ζωικού λίπους να συντελεί στην ενίσχυση της κολλώδους υφής των προστυμμάτων.

¹¹⁵ Κατά τον Hetherington (Dionysius 1981, 96-7) η προσθήκη υδραργύρου είναι 'somewhat obscure' διότι το εν λόγω στοιχείο τείνει να σχηματίζει αμάλγαμα με το χρυσό και επομένως θα κατέστρεφε τα υπερκείμενα φύλλα. Ωστόσο σύμφωνα με τον Partington (1934, 142) η ανάμιξη του υδράργυρου με

σίελος, 'χολήν'). Το πρόστυμμα επιχρίεται σε τρία διαδοχικά στρώματα στην προς διακόσμηση επιφάνεια και τα μεταλλικά φύλλα τοποθετούνται επ' αυτού. Ακολούθως η επιφάνεια εμποτίζεται με ρακί και στη συνέχεια τα φύλλα στιλβώνονται¹¹⁶ (ό.π., 18-9, §13).

Στην §36 ο Διονύσιος (ό.π., 28) παραθέτει συνταγή παρασκευής ενός ακόμη τύπου υδατικού συγκολλητικού το οποίο αποτελείται από ζωική (πρωτεϊνική) κόλλα, 'κατασταλακτήν' (αραιό υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου – αλισίβα) και 'άγιοκέρι' (κερί μέλισσας). Μάλιστα αναφέρει ότι ο χρυσός που επικολλάται με το εν λόγω συγκολλητικό επιδέχεται στιλβώσεως. Στίλβωμα επιδέχονται κατά τον Διονύσιο και τα επικολλημένα με πρωτεϊνική κόλλα ή κόμμι επί χάρτου μεταλλικά φύλλα (ό.π., 29, §40).

Στην 'Ερμηνεία' παρουσιάζονται και δυο υδατικά πρόστυμματα που δεν επιδέχονται στιλβώσεως. Συγκεκριμένα στην §27 (ό.π., 24) περιγράφεται η παρασκευή συγκολλητικού για 'λινοκοπίες'¹¹⁷ δηλαδή για τις χρυσοκονδυλιές: ώριμα σκόρδα (συλλέγονται τον Ιούλιο ή τον Αύγουστο) λειοτριβούνται σε ιγδίο και μέσω στράγγισης παραλαμβάνεται ο ζωμός τους που ακολούθως συμπυκνώνεται υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός. Ο συμπυκνωμένος ζωμός αναμιγνύεται με χρωστική και χρησιμοποιείται, ενώ προτού ο τεχνίτης τοποθετήσει το προς συγκόλληση μεταλλικό φύλλο εκπνέει προς το πρόστυμμα ώστε να ανακτήσει τις κολλητικές ιδιότητές του. Επίσης στην §69 (ό.π., 42) προτείνεται χρήση πρωτεϊνικής κόλλας άνευ περαιτέρω προσθηκών για την επιχρύσωση λίθινων και μεταλλικών επιφανειών.

Το μοναδικό ελαιώδες πρόστυμμα περιγράφεται στα περί της τεχνικής της επιτοίχιας ζωγραφική και αποκαλείται 'μουρδέντι'¹¹⁸ (ό.π., 42, §69). Παρασκευάζεται αναμιγνύοντας 'σουλιγένι', ώχρα, όστρακο, τεχνητή πράσινη χρωστική (τύπου verdigris – 'τζιγκιάρι') και λευκό του μολύβδου με προπολυμερισμένο λινέλαιο¹¹⁹ σε αναλογίες 30:3:5:1:1:30. Ο Διονύσιος αναφέρει ότι το 'μουρδέντι' μπορεί επίσης να παρασκευαστεί παραλείποντας τα ενδιάμεσα συστατικά και αναμιγνύοντας μόνον ίσες ποσότητες από 'σουλιγένι' και επεξεργασμένο λινέλαιο. Ο Hetherington (Dionysius 1981) και η Πανσελήνου (1980) ερμηνεύουν τον όρο 'σουλιγένι' ως 'ξεραμένη κόλλα' ενώ ο Partington (1934, 141) πιθανολογεί πως η λέξη αντιστοιχεί στο 'sal gemme'¹²⁰. Εν τούτοις φαίνεται πιθανότερο ότι ο υπόψιν όρος συνιστά προσαρμογή του τουρκικού 'sülügen' ο οποίος περιγράφει το 'μίνιο' (κόκκινο του μολύβδου)¹²¹ (Tuncay και Καρατζάς 2000, 677). Άλλωστε, στις πλείστες των

στάχτη και σίελο (§10) ή εναλλακτικά με σαπούνη ή με χολή (§13) έχει ως αποτέλεσμα την 'εξόντωση' - αδρανοποίησή του ('killing').

¹¹⁶ Ο Διονύσιος δεν δίνει πληροφορίες για την τεχνική στιλβώσεως παρά το ότι αναφέρεται σχετικά συχνά σε αυτή. Μόνο στις παραγράφους 26 και 49 (Διονύσιος 1997, 23 και 33-4 αντίστοιχα) αναφέρει ότι η στιλβωση γίνεται με χρήση οστίνου εργαλείου ('κόκκαλον').

¹¹⁷ Για τον όρο 'λινοκοπίες' ο Hetherington (Dionysius 1981, 93-4) αναφέρει ότι σημαίνει 'λινό νήμα' ή 'λινή λωρίδα' και προσθέτει ότι ίσως ο όρος σχετίζεται με το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται για την απόδοση των ενδυμάτων.

¹¹⁸ Κατά πάσα πιθανότητα ο όρος προέρχεται από παράφραση του αντίστοιχου ιταλικού 'mordente' - πρόστυμμα η οποία προέρχεται από το λατινικό 'mordere' ('δάγκωμα').

¹¹⁹ Το λινέλαιο προπολυμερίζεται (= μερικώς πολυμερίζεται και διασταυρώνεται) διά βρασμού: 'βράσε πεζίρι, έως οὗ νὰ γένη ὡσάν μέλι'.

¹²⁰ Ο όρος 'sal gemme' αντιστοιχεί συνήθως στο (ορυκτό) χλωριούχο νάτριο (Eklund 1975, 37).

¹²¹ Σημειώνεται μάλιστα ότι σε κείμενο των πρακτικών της Ελληνικής Γερουσίας της περιόδου Νοεμβρίου 1858 – Μαΐου 1859, εντοπίστηκε πίνακας τελωνιακών δασμών όπου αναφέρεται η χρωστική 'Σάνδυξ' και εντός παρενθέσεως επεξηγηματικά 'μίνιον, σουλιγένι' (Πρακτικά 1859, 215). Υπενθυμίζεται ότι ο όρος 'Σάνδυξ' συναντάται στο 35^ο βιβλίο της Φυσικής Ιστορίας του Πλίνιου (Πλίνιος 1998, 51, §40) και αναφέρεται σε μίγμα τεχνητού επιτεταρτοξειδίου του μολύβδου (Pb₃O₄) με γαιώδη ερυθρή χρωστική ('μίλτος')

αντίστοιχων συνταγών από άλλα τεχνικά εγχειρίδια τα δυο βασικά συστατικά των ελαιωδών προστυμμάτων είναι μολυβδούχες ενώσεις¹²² και λινέλαιο.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συνταγές της ‘Ερμηνείας’ περί παρασκευής χρυσής κονιάς. Στην §37 (Διονύσιος 1997, 28) περιγράφεται η τυπική πρακτική, ήτοι λειοτριβήση φύλλων χρυσού με κόμμι (‘κομμίδι’) εντός πορσελάνινου (‘τζινένιο’) δοχείου, πλύση του προϊόντος με νερό, περισυλλογή της εναπομείνας σκόνης και μίξη αυτής με κόμμι προτού χρησιμοποιηθεί. Ωστόσο στην §39 (ό.π., 29) παρατίθεται ιδιόρρυθμη και άνευ εμφανούς πρακτικής εφαρμογής συνταγή σύμφωνα με την οποία χρυσά φύλλα λειοτριβούνται επί μαρμάρου με στυπηρία και ‘πτύελο’ (εδώ: βλέννα) σαλιγκαριού (!)· περιγράφεται μάλιστα και η –παράδοξη– τεχνική λήψης του ‘πτύελου’, αλλά ο σκοπός της προσθήκης του εν λόγω συστατικού δεν είναι σαφής.

Υφίσταται επίσης οδηγία παρασκευής κόνεως μέσω αμαλγαματοποίησης χρυσού με υδράργυρο (ό.π., 44, §72): καθαρός χρυσός (‘χρυσάφι καθαρόν, ήτοι φλωρίον’) τοποθετείται μαζί με υδράργυρο και ‘τζαπαρικό’ εντός χωνευτηρίου και υποβάλλονται σε ισχυρή θέρμανση. Ακολούθως το προϊόν λειοτριβείται με θείο και επανυποβάλλεται σε όπτηση, λειοτριβείται εκ νέου και τέλος πλένεται με νερό. Η λέξη ‘τζαπαρικό’ ερμηνεύεται από την Πανσελήνου (1980) ως ‘κρυσταλλικό πέτρωμα που βοηθά στο λιώσιμο του χρυσού’ ενώ από τον Partington (1934, 141) ως ‘sal ammoniac’. Παρά το γεγονός ότι παρατίθεται χωρίς περαιτέρω επεξήγηση, η ερμηνεία του Partington είναι ορθή: ο όρος προέρχεται από τη ρουμάνικη λέξη ‘tsaparik’ (χλωριούχο αμμώνιο) η οποία μάλιστα αναφέρεται πως εχρησιμοποιήτο από αθίγγανους μεταλλοτεχνίτες μέχρι και τα τέλη του 19^{ου} αιώνας (Winstedt 1913, 256).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η συνταγή της §38 (Διονύσιος 1997, 29) η οποία επιγράφεται ‘*πῶς νῶ ποιήσης χρυσᾶ γράμματα*’. Ο Διονύσιος αναφέρει ‘*σουλιμᾶν, ἤγουν ἄξιφο*’ αναμεμιγμένο με υδράργυρο, κασσίτερο και ξίδι ‘*δριμύ ἢ μὲ μολύβι ἢ μὲ ἀσίμι*’ τα οποία υποβάλλονται σε λειοτριβήση επί μαρμάρου ‘*ἕως οὔ νὰ γένη νερόν*’· το παραχθέν υγρό χρησιμοποιείται για γραφή η οποία μετά τη στερεοποίησή της στιλβώνεται. Η Πανσελήνου (1980) ερμηνεύει τον ‘σουλιμά’¹²³ απλώς ως ‘*διχλωριούχο υδράργυρο ἢ ἄχνη υδραργύρου, σουπλιμέ*’, ενώ σημειώνεται ότι και σε πορτογαλικά κείμενα του 18^{ου} και του 19^{ου} αιώνας απαντάται η λέξη ‘*solimão*’ η οποία αντιστοιχούσε στην αυτή ένωση (Vieyra 1827, 625· Guerra 2004, 1226). Ωστόσο ο Άνθιμος Γαζής (Γαζής 1837, 511) αναφέρει στο λήμμα ‘*Ψίμυθος*’: ‘*..ὁ εἰς τίτανον μεταβεβλημένος διὰ τινων ὀξέων μόλιβδος, ὃν ἡ συνήθεια ἄξυφον λέγει (σουλιμᾶς Τουρκ.)*’ ενώ και ο Σκαρλάτος Βυζάντιος (1857, 26-7) ερμηνεύει τον όρο ‘*ἄξυφος*’ ως ‘*(ὀρθ. Ἄξιφος, ὁ τουρκ. σουλιμᾶς, ἀπὸ τοῦ Λατιν. Sublimatum)*. » *ψίμυθος, μολιβδου τίτανος, arsento (blanc) de ceruse, sublimé*. Επίσης στο ‘Υπερλεξικό της νεοελληνικής γλώσσας’ (Παναγόπουλος 1985β, 2508) το λήμμα ‘σουλιμάς’ ερμηνεύεται ως ‘*1. εἶδος καλλυντικῶν του προσώπου, 2. τοξικὴ αντισηπτικὴ οὐσία, 3. εἶδος κόκκινου χρώματος με το ποῖο βάφουν σιδερένια αντικείμενα*’, ενώ ως συνώνυμα αναφέρονται οι λέξεις ψιμίθιο και σουλουμάς (1), σουπλιμέ (2) και μίνιο (3).

Με βάση τα προαναφερθέντα (όπως και άλλες συναφούς πνεύματος μεταβυζαντινές ελλαδικές αναφορές) ο ‘σουλιμάς’ του μεταβυζαντινού ελλαδικού χώρου είναι δυνατόν να είναι είτε υδραργυρούχος ένωση (λευκός HgCl₂) είτε μολυβδούχος (ερυθρή ή λευκή) ένωση. Η συλλειοτριβήση υδραργύρου - κασσιτέρου θυμίζει αμυδρώς οδηγίες περί παραγωγής

¹²² Οι οποίες δρουν ως ‘στεγνωτικά’ – ‘driers’, δηλαδή επιταχύνουν την πήξη και σκλήρυνση των προστυμάτων.

¹²³ Σημειώνεται επίσης ότι ο όρος ερμηνεύεται απλώς ως ‘red’ από τον Hetherington (Dionysius 1981, 94), παρότι στο υπόψιν χωρίο δεν περιέχεται πληροφορία σχετική με το χρώμα του εμπλεκόμενου ‘σουλιμά’.

‘μωσαϊκού χρυσού’ που συναντώνται σε άλλες παλαιότερες πραγματείες (βλ. ενδεικτικά Cennini 1960, 101-2, CLIX· Merrifield 1848, τόμος II, Bolognese MS, 458-60, §141-5), αλλά στην περίπτωση του Διονύσιου δεν γίνεται αναφορά στην απαραίτητη θέρμανση του αμαλγάματος, την αναγκαία προσθήκη θείου και την συνηθέστατη προσθήκη χλωριούχου αμμωνίου. Επίσης οι αναφορές σε προσθήκη ‘σουλιμά’, ξιδιού, μολύβδου και αργύρου δεν βρίσκουν ανάλογο στην εξετασθείσα τεχνική βιβλιογραφία. Τελικώς, δεν είναι κán βέβαιο ότι η υπόψιν συνταγή οδηγεί στο επιθυμητό αποτέλεσμα (: χρυσογραφία) και δεν αποκλείεται να προέκυψε ως συμπίλημα πλέον της μιας οδηγιών.

Τέλος, στην §33 (Διονύσιος 1997, 26) περιγράφεται η παρασκευή βερνικιού κίτρινου χρώματος με το οποίο επικαλύπτονται διακοσμήσεις με ασημένια μεταλλικά φύλλα ώστε να προσομοιάζουν με χρυσά. Αυτή είναι και η μοναδική –έμμεση- αναφορά του Διονύσιου σε χρήση λευκών μεταλλικών φύλλων.

Στο κείμενο ‘Περί ζωγραφίας’ οι σχετιζόμενες με χρήση μεταλλικών φύλλων αναφορές περιορίζονται σε συνοπτική περιγραφή της τεχνικής επιχρυσώσης με υδατικό πρόστυμμα που επιδέχεται στίλβωση (Δοξαράς 1871, 43-4). Ο Δοξαράς περιγράφει παρασκευή συγκολλητικού με μίξη δυο διαφορετικών βόλων (αρμένικος και ‘*οριοντάλε*’, 1:1) και προσθήκη μικρής ποσότητας ζωικού λίπους (‘*ζήγη νά είναι από τὸ ξηγγοκέρη*’). Το μίγμα λειοτριβείται, αναμιγνύεται με ζωική κόλλα και τοποθετείται στην προς διακόσμηση επιφάνεια σε 5 ή 6 διαδοχικές στρώσεις. Αφήνεται να στεγνώσει και προτού τοποθετηθούν τα μεταλλικά φύλλα εμποτίζεται με αραιό διάλυμα ζωικής κόλλας σε νερό, ενώ μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας η επιχρυσωμένη επιφάνεια στίλβώνεται (Δοξαράς 1871, 44).

Από τα δυτικοευρωπαϊκά κείμενα ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το σημαντικά παλαιότερο ‘*De Diversis Artibus*’ του μοναχού ‘Θεόφιλου’, στο πρώτο βιβλίο του οποίου περιγράφεται η κατασκευή λεπτότατων μεταλλικών φύλλων από χρυσό και κασσίτερο (Theophilus 1979, 29-32, §23). Ο συγγραφέας παραθέτει με πολλές λεπτομέρειες τη διαδικασία, ενώ ως προς το πάχος του τελικού προϊόντος αναφέρει ‘*Επί τη βάσει συχνού ελέγχου αποφάσισε εάν επιθυμείς χρυσό φύλλο πολύ λεπτό ή μετρίου πάχους*’ (ό.π., 30). Ως συγκολλητικό των μεταλλικών φύλλων χρησιμοποιείται επεξεργασμένο ασπράδι αυγού άνευ περαιτέρω προσθηκών¹²⁴ και κατά την τοποθέτησή τους τα λεπτότατα φύλλα μετακινούνται με χρήση ελαφρά νοτισμένου πινέλου· μάλιστα για την επίτευξη αρτιότερου αποτελέσματος προτείνεται η τοποθέτηση περισσότερων της μίας επιστρώσεων μεταλλικών φύλλων (ό.π., 31-2).

Ιδιαίτερα λεπτομερής είναι και η περιγραφή διατάξεως μηχανικού ιγδίου το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεταλλικών κόνεων (ό.π., 34-6, §28). Για να χρησιμοποιηθούν στη διακόσμηση χειρογράφων οι κόνιες αναμιγνύονται με ζωική κόλλα ενώ μετά την τοποθέτησή τους στίλβώνονται. Τέλος ο Θεόφιλος περιγράφει και τεχνική απομίμησης φύλλων χρυσού μέσω επίχρισης φύλλων κασσιτέρου με κίτρινες βαφές (ό.π., 32, §24 και 37, §30).

Οδηγίες ευρύτερα σχετιζόμενες με τη χρήση μεταλλικών φύλλων, ανευρίσκονται και στο ‘*Il libro dell’Arte*’ του Cennino d’Andrea Cennini. Αρχικώς ο Cennini συστήνει εντόνως στους αναγνώστες να επιλέγουν καλής ποιότητας χρωστικές και φύλλα χρυσού¹²⁵ ενώ διευκρινίζει σχετικά με τα τελευταία πως η επιθυμητή αναλογία είναι 100 φύλλα ανά δούκάτο (Cennini 1960, 84-5, CXXXVIII). Τονίζεται ότι στο εν λόγω κείμενο ο Cennini

¹²⁴ Ασπράδι αυγού ως συγκολλητικό μεταλλικών φύλλων προτείνεται και από τον Πλίνιο (Pliny 1857, 98-9).

¹²⁵ Μάλιστα αναφέρει ‘*ειδικώς στην περίπτωση της μορφής της Παναγίας*’ ενώ προσθέτει ότι ακόμη και εάν δεν πληρωθεί επαρκώς από τον παραγγελιοδότη ‘*...Ο Θεός και η Παναγία θα σε ανταμείβουν για αυτό, ψυχή τε και σώματι*’ Cennini 1960, 60-1, LXXXVI).

αναφέρει ως μεταλλικές πρώτες ύλες χρυσό, άργυρο¹²⁶, κασίτερο αλλά και ‘κραματοποιημένο χρυσό’ γεγονός που υποδηλώνει ότι τουλάχιστον κατά την εποχή συγγραφής του έργου υφίσταντο φύλλα χρυσού κατασκευασμένα από σκοπίμως κραματωμένες πρώτες ύλες, τα οποία προφανώς διαφοροποιούνταν χρωματικά από τα υψηλής καθαρότητας χρυσά¹²⁷.

Όταν πρόκειται να στιλβωθούν¹²⁸, τα φύλλα τοποθετούνται με χρήση μίγματος αρμένικου βόλου ‘καλής ποιότητας’ με ασπράδι αυγού. Το συγκολλητικό τοποθετείται σε τέσσερεις διαδοχικές λεπτές στρώσεις ενώ ο Cennini τονίζει τους κινδύνους στην περίπτωση συμπτωματικής ενσωματώσεως σκόνης και προτείνει κάλυψη του έργου με ύφασμα κατά το διάστημα που μεσολαβεί από το πέρασμα του συγκολλητικού μέχρι την τοποθέτηση των φύλλων (ό.π., 79-80, CXXXII). Ως εναλλακτικό του αρμένικου βόλου αναφέρει την πράσινη γη ‘κατά τον τύπο των προγόνων’ ενώ προτείνει τη στίλβωση του αμπολιού προτού τοποθετηθούν τα μεταλλικά φύλλα (ό.π., 80, CXXXIII). Αντιθέτως για την επικόλληση μεταλλικών φύλλων σε περγαμηνά, χάρτινα και υφασμάτινα υποστηρίγματα προτείνει ως προστύμματα μίγματα γύψου και χρωστικών, με συνδετικό και πάλι το ασπράδι του αυγού (ό.π., 100-8, CLVII, CLXII, CLXV, CLXVII).

Έτερο υδατικό πρόστυμμα παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας το χυμό του σκόρδου ο οποίος παραλαμβάνεται μετά από λειοτρίβηση των βολβών και στράγγιση· στο ζυμό προστίθεται μικρή ποσότητα λευκού του μολύβδου και βόλου ενώ προτού χρησιμοποιηθεί αραιώνεται με ουρία ώστε να ρέει ελεύθερα από το πινέλο¹²⁹ (ό.π., 97, CLIII). Για την παρασκευή προστύμματος λαδιού ο Cennini χρησιμοποιεί προπολυμερισμένο¹³⁰ λινέλαιο στο οποίο προσθέτει λευκό του μολύβδου και μικρή ποσότητα ιού χαλκού / verdigris (= ‘ελληνικό πράσινο’). Για την ξήρανση του εν λόγω προστύμματος απαιτείται χρονικό διάστημα μερικών ημερών, ωστόσο ο χρόνος είναι δυνατό να μειωθεί σημαντικά με αύξηση της περιεκτικότητας σε verdigris (ό.π., 96-7, CLI). Τα μεταλλικά φύλλα τοποθετούνται όταν το πρόστυμμα διατηρεί ελάχιστη μόνον συγκολλητική ικανότητα, τα περισσεύματά τους απομακρύνονται με πινέλο και τέλος η επιφάνειά τους στιλβώνεται ήπια με χρήση τεμαχίου βάμβακος.

Για την παραγωγή μεταλλικών κόνεων τα λεπτότατα μεταλλικά φύλλα αναμιγνύονται με ασπράδι αυγού ή φυτικό κόμμα και υπόκεινται σε λειοτρίβηση, ενώ προτού χρησιμοποιηθούν προστίθεται στο μίγμα περαιτέρω συνδετικό και –εάν απαιτείται αλλαγή αποχρώσεως- ποικίλες χρωστικές κονιές (ό.π., 102, CLX). Στην πραγματεία συμπεριλαμβάνεται επίσης οδηγία παραγωγής χρυσού μωσαϊκών, για τον οποίο μάλιστα διευκρινίζεται ότι χρησιμοποιείται κυρίως σε χειρόγραφα αλλά και σε έργα επί ξύλινων υποστηρίγμάτων. Η συνταγή είναι ιδιαίτερα απλή και συνίσταται σε ανάμιξη ίσων μερών χλωριούχου αμμωνίου, θείου, κασσιτέρου και υδραργύρου τα οποία συντήκονται εντός μεταλλικού ή υάλινου αγγείου. Η κατ’ αυτόν τον τρόπο παραγόμενη χρωστική

¹²⁶ Ο Cennini (1960, 60, LXXXV) συστήνει εντόνως αποφυγή του αργύρου (‘...κυρίως πρέπει να χρησιμοποιήσεις όσο το δυνατόν λιγότερο [τον] άργυρο γιατί [το αποτέλεσμα] δεν διαρκεί, ο άργυρος μαυρίζει’) και ως εναλλακτική προτείνει τον κασίτερο.

¹²⁷ Αναφορά σε ‘κραματοποιημένο χρυσό’ γίνεται και στο κεφάλαιο LXXXV (ό.π. 60).

¹²⁸ Για τα στιλβωση χρησιμοποιούνται εργαλεία από αιματίτη και άλλους σκληρούς λίθους ή, εναλλακτικώς, δόντια ορισμένων ζώων (ό.π. 82). Η διαδικασία περιγράφεται λεπτομερώς (ό.π., 84, CXXXVIII).

¹²⁹ Ο Cennini διευκρινίζει ότι το εν λόγω πρόστυμμα δεν ενδείκνυται για επικόλληση μεταλλικών φύλλων σε τοίχους διότι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο στην υγρασία (ό.π., 97, CLIII).

¹³⁰ Το λινέλαιο προπολυμερίζεται με έκθεση στο ηλιακό φως ή με θερμική επεξεργασία. Στο κεφάλαιο LXXXII (Cennini 1960, 59) διευκρινίζεται ότι για την παραγωγή προστύμματος προτιμάται το θερμικώς επεξεργασμένο λινέλαιο.

χρησιμοποιείται αναμιγνυόμενη με κόμμι ή ασπράδι αυγού (ό.π., 101-2, CLIX). Τέλος στο κεφάλαιο LXXXVIII (ό.π. 61-2) περιγράφεται η κατασκευή επιχρυσωμένων φύλλων κασσιτέρου¹³¹ τα οποία χρησιμοποιούνταν ως επί το πλείστον σε επιτοίχιες διακοσμήσεις.

Στην εκδοθείσα από την M. P. Merrifield (1849) συλλογή χειρογράφων εμπεριέχονται αρκετές οδηγίες παρασκευής υδατικών και ελαιωδών προστύμμάτων, μεταλλικών κόνεων¹³² κ.ο.κ. Το μεγαλύτερο ποσοστό των οδηγιών αφορά υδατικά προστύμματα τα οποία ως επί το πλείστον παρασκευάζονται με μίξη χρωστικών τύπου βόλου και ώχρας (ή μιγμάτων κιμωλίας/γύψου με χρωστικές) με συγκολλητικές ουσίες (πρωτεϊνικές κόλλες ή/και ασπράδι αυγού) (βλ. ενδεικτικά Merrifield 1849, τόμος I, 238, §XLI και 258, §291), ενώ συχνά αναφέρονται προσθήκες και άλλων συστατικών όπως ζάχαρης, μελιού, στυπτηρίας, κονιοποιημένων κεραμικών, κόμμεων κ.α. Σε ορισμένες περιπτώσεις προτείνεται το στίλβωμα του προστύματος προτού τοποθετηθούν επ' αυτού τα μεταλλικά φύλλα (ό.π. I, 238, §XLI και 258, §291 αντίστοιχα), ενώ στο 'De diversis coloribus' (ό.π. I, 281) διευκρινίζεται ότι η στίλβωση πραγματοποιείται με εργαλεία κατασκευασμένα από δόντια αγριόχοιρου ή αλόγου.

Εντοπίζονται ωστόσο αρκετές ιδιόμορφες συνταγές στις οποίες η χρησιμότητα ορισμένων συστατικών δεν είναι -τουλάχιστον εκ πρώτης όψεως- προφανής. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η διάλυση ψαρόκολλας σε 'καλής ποιότητας' ερυθρό κρασί προς χρήση ως πρόστυμμα (ό.π., 300, §318), η προσθήκη σε προστύμματα κυψελίδας (= κηρώδης λιπαρή ουσία από τον εξωτερικό ακουστικό πόρο ανθρώπινου αυτιού)¹³³ που αναφέρεται σε πλήθος συνταγών του Bolognese MS (ό.π., τόμος II, 466, §157 και §160, 467, §162, 468, §166) καθώς και η προσθήκη 'καμένης' κόρας ψωμιού (Brussels MS, ό.π., τόμος II, 834).

Αρκετές είναι και οι συνταγές στις οποίες ως συγκολλητικό χρησιμοποιείται ο χυμός σκόρδου. Στο χυμό συνήθως προστίθενται χρωστικές για να προσδώσουν χρώμα και όγκο καθώς και άλλα συστατικά όπως αμμωνιακό κόμμι και ούρα (βλ. ενδεικτικά ό.π. τόμος I, 94, §106 και II, 468, §161, 622, §351, 624, §353). Υφίστανται επίσης αναφορές και σε άλλα υδατικά προστύμματα στα οποία ως βασικές συγκολλητικές ύλες χρησιμοποιούνται το αραβικό και άλλα κόμμεα, χυμοί φυτών (π.χ. συκιάς) κλπ (βλ. ενδεικτικά: ό.π. I, 154, §193, και II, 476, §178).

Σε ορισμένα χειρόγραφα συμπεριλαμβάνονται επίσης οδηγίες παρασκευής προστύμμάτων λαδιού. Σύμφωνα με αυτές, σε ωμό ή βρασμένο λινέλαιο (και σπανίως σε καρυδέλαιο) προστίθενται χρωστικές όπως λευκό του μολύβδου, μίνιο, verdigris αλλά και ώχρες/βόλοι, ενώ συχνά αναφέρεται περαιτέρω προσθήκη 'υγρού βερνικιού' (ό.π. I, 94, §107 και II, 472, §171, 836-8) και σε μια περίπτωση καμένων οστών (Bolognese MS, ό.π. II, 464, §152). Μάλιστα ο συγγραφέας του Μαρκιανού χειρογράφου (Marciana MS, ό.π. II, 622, §346) διευκρινίζει ότι μόνο τα προστύμματα που περιέχουν ελαιώδη συστατικά είναι ανθεκτικά στην υγρασία.

Για την παραγωγή μεταλλικών κόνεων αναφέρεται κυρίως η τεχνική λειοτριβήσεως λεπτότατων μεταλλικών φύλλων (χρυσών ή αργυρών) με υδατοδιαλυτές ουσίες όπως μέλι, αλάτι και κόμμεα (βλ. ενδεικτικά: ό.π. I, 302 και II, 468, §163, 470, §165), ενώ σε μια μόνο περίπτωση αναφέρεται αμαλγαματοποίηση χρυσού με υδράργυρο και στη συνέχεια

¹³¹ Επιχρυσωμένα φύλλα κασσιτέρου εντοπίστηκαν σε τοιχογραφημένα μνημεία των αρχών του 14^{ου} αι. (Cesareo 2003, 135). Αναφέρεται ότι με την εν λόγω τεχνική επιτυγχάνονταν εμμέσως διευκόλυνση της μεταφοράς και του χειρισμού των ευαίσθητων χρυσών φύλλων (Billinge και Gordon 2008, 76).

¹³² Εντύπωση ωστόσο προκαλεί το γεγονός ότι δεν υφίσταται αναφορά στην τεχνική κατασκευής μεταλλικών φύλλων.

¹³³ Στο κείμενο διευκρινίζεται ότι η κυψελίδα προστίθεται, π.χ., για να διευκολύνει την εκροή προστύματος από πένα (Merrifield 1849, τόμος II, 466).

απομάκρυνση του τελευταίου με θέρμανση (ό.π. I, 308, §328). Υφίστανται επίσης αναφορές σε λειοτριβήση των φύλλων με ‘καλό κρασί’ καθώς και με στυπτηρία (ό.π. I, 310, §336 και II, 468, §163 αντίστοιχα), ενώ στο χειρόγραφο της Πάντοβα (Paduan MS, 17^{ου} αιώνας) περιγράφεται η λειοτριβήση χρυσών φύλλων με κίτρινη χρωστική¹³⁴ και αργυρών με νιτρικό κάλιο (ό.π. II, 660-2, §26). Στις περισσότερες περιπτώσεις οι μεταλλικές κονίες αναμιγνύονται προ της χρήσεως με φυτικά κόμματα και σπάνια μόνο με χολή βοδιού (ό.π. I, 310, §336).

Οδηγίες κατασκευής απομιμήσεων χρυσών φύλλων περιέχονται σε ένα από τα χειρόγραφα του Jehan le Begue (‘De coloribus faciendis’, ό.π., I, 160, §205, 162-4, §206-9) το οποίο χρονολογείται στον 14^ο αιώνα: φύλλα κασσιτέρου επικαλύπτονται με κίτρινες ημιδιαφανείς επιστρώσεις οι οποίες παρασκευάζονται με μίξη οργανικών χρωστικών/ρητινών (όπως κρόκος – saffron, αλόες και διάφορα φυτικά εκχυλίσματα) με έλαια και ρητίνες. Τέλος, στο χειρόγραφο της Μπολόνια (Bolognese MS, ό.π. II, 458-60, §141-5,) υφίστανται συνολικά πέντε συνταγές παρασκευής ‘purpurino’ δηλαδή χρυσού μωσαϊκών. Οι οδηγίες αναφέρουν όπτηση μίγματος (1:1) κασσιτέρου και υδραργύρου και στη συνέχεια λειοτριβήση του προϊόντος, ανάμιξη με χλωριούχο αμμώνιο και θείο και επανόπτηση¹³⁵.

3.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Στη βιβλιογραφία υφίστανται αρκετές εργασίες στις οποίες γίνεται αναφορά στα υλικά και τις τεχνικές που εμπλέκονται στις μεταλλικές διακοσμήσεις ζωγραφικών έργων. Συνήθως διερευνώνται η σύσταση και τα μικρομορφολογικά χαρακτηριστικά των μεταλλικών φύλλων καθώς και το είδος του προστύμματος που έχει χρησιμοποιηθεί για τη συγκόλλησή τους.

Πολύ συχνά η σύσταση των χρυσών φύλλων προσδιορίζεται μόνο ποιοτικά. Αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένες περιπτώσεις εξέτασης δυτικοευρωπαϊκών φορητών και επιτοίχιων έργων (Billinge et al 1997a, 33-4· Cesareo 2003, 135) αλλά και μεταβυζαντινών τοιχογραφιών (Katsibiri και Boon 2004, 159· Katsibiri και Howe 2010, 85) όπου τα φύλλα χαρακτηρίζονται απλώς ως κατασκευασμένα από ‘καθαρό χρυσό’, καθώς και ορισμένες Αιγυπτιακές φορητές εικόνες του 18^{ου} αιώνας στα χρυσά φύλλα των οποίων εντοπίστηκαν ‘ίχνη ασημιού’ (Abdel-Ghani et al 2012, 104).

Υφίστανται δημοσιευμένα και ορισμένα ποσοτικά στοιχειακά δεδομένα. Ωστόσο τα περισσότερα προέρχονται από την εξέταση αρχαιολογικών αντικειμένων και δυτικοευρωπαϊκών ζωγραφικών έργων ενώ εντοπίστηκε μια μόλις αναφορά σε σύσταση χρυσών φύλλων ελληνικής μεταβυζαντινής εικόνας. Τα σχετικά δεδομένα παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.

Παρατηρείται ότι -ακόμη και στις περιπτώσεις έργων της αυτής περιόδου- τα χρυσά φύλλα παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις ως προς τις συστάσεις τους, καθώς και ότι η πλειονότητα των φύλλων που ανευρίσκονται σε έργα που χρονολογούνται μετά τον μεσαίωνα χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητες σε χρυσό <95%.

Το πάχος των φύλλων χρυσού που εντοπίζονται σε αιγυπτιακά, ρωμαϊκά και βυζαντινά αρχαιολογικά τεκμήρια των προ του 10^{ου} μ.Χ. αιώνας χρόνων κυμαίνεται συνήθως από 0.3 έως 1.5 μικρόμετρα (ενδεικτικά: Nicholson 1979· Hatchfield και Newman 1991, 32-3· Darquet-Ceretti et al 2011, 542· Conventi et al 2012, 5· Tamburini et al 2014, 12). Παρόμοια, φύλλα πάχους 1-2 μικρομέτρων εντοπίζονται σε ρωμανικές τοιχογραφίες του 12^{ου} αιώνας

¹³⁴ ‘gialdolino di Fiandra’: ο όρος σχετίζεται με τεχνητές κίτρινες χρωστικές οξειδίων μολύβδου-κασσιτέρου ή μολύβδου-αντιμονίου (Eastaugh et al 2008, 174).

¹³⁵ Σημειώνεται ότι η §141 αναφέρει ως συστατικά μόνον υδράργυρο και κασσίτερο ενώ στην §145 δεν αναφέρεται προσθήκη θείου.

(Mounier et al 2011, 277) ενώ στις κατά τι μεταγενέστερες τοιχογραφίες του Giotto στην Πάδοβα (αρχές 14^{ου} αιώνας) τα φύλλα χρυσού έχουν πάχος 1.6 ± 0.5 μικρόμετρα (Cesareo 2003, 136). Σε φορητά έργα της ίδιας περιόδου και περιοχής εντοπίστηκαν ιδιαίτερα λεπτά φύλλα τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πάχους <0.3 μικρόμετρα (Bomford et al 1990, 22)¹³⁶, ενώ τα χρυσά φύλλα που εντοπίζονται σε Ιταλικά μνημεία της περιόδου μεταξύ 16^{ου} - 19^{ου} αιώνας χαρακτηρίζονται από πάχη που κυμαίνονται από ένα έως και πέντε μικρόμετρα (Tonioleto et al 1998, 203· Rampazzi et al 2008, 98· Sansonetti et al 2010, 2669).

Πίνακας 4. Ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις χρυσών φύλλων (δεδομένα από βιβλιογραφικές πηγές).

α/α	Au	Ag	Cu	Χρονολογία	Προέλευση	Αναφορά
1	98.4	1.3	0.4	7 ^{ος} -4 ^{ος} αι. π.Χ.	Αίγυπτος	Darquet-Ceretti et al 2011
2	92	8	-	» »	» »	» »
3	99.6	0.4	-	5 ^{ος} αι. μ.Χ.	Ιταλία (;)	Conventi et al 2012
4	92.5	7.5	-	» »	» »	» »
5	99.3	0.7	-	» »	» »	» »
6	99.6	0.4	-	» »	» »	» »
7 ¹³⁷	97.3	2	0.3	16 ^{ος}	Ελλάδα	Iordanidis et al 2013
8	84.4	6.3	9.3	17 ^{ος} -18 ^{ος}	Πορτογαλία	Barata et al 2009
9	88.5	5.9	5.6	» »	» »	» »
10	82.9	7.6	9.6	» »	» »	» »
11	95	-	-	» »	» »	» »
12	88	6	4	» »	» »	» »
13	77.2	16.3	6.5	» »	» »	» »
14	75.4	16.9	7.6	» »	» »	» »
15	92	2.9	5.1	17 ^{ος} -18 ^{ος}	Πορτογαλία	Bidarra et al 2009
16	94.9	0.9	4.2	18 ^{ος}	» »	» »
17	91.7	4.4	3.9	» »	» »	» »
18	95	3.4	1.6	18 ^{ος}	Πορτογαλία	Sandu et al 2012
19	86.6	9.5	3.8	» »	» »	» »
20	93.1	4.8	2.1	19 ^{ος}	ΗΠΑ	Anderson και Malenka 1991
21	93.1	3.3	3.6	» »	» »	» »
22	91.6	3.6	4.8	» »	» »	» »
23 ¹³⁸	97	1.2	1.8	20 ^{ος} αι.	» »	» »
24	93.8	2.5	3.7	» »	» »	» »
25	90	8	2	» »	» »	» »

Πολύ περιορισμένες είναι οι αναφορές στο πάχος των φύλλων χρυσού που έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεταβυζαντινά ζωγραφικά έργα. Φαίνεται πως φύλλα ιδιαίτερα μεγάλου πάχους (2-7 μικρόμετρα) χρησιμοποιήθηκαν σε τοιχογραφίες του 16^{ου} αιώνας στην Θεσσαλία (Katsibiri και Boon 2004, 159· Katsibiri και Howe 2010, 84), ενώ αντιθέτως, φύλλα με πάχος <1 μικρόμετρο εντοπίστηκαν σε αγιορείτικη εικόνα των μέσων του 16^{ου} αιώνας (Παπάγγελος et al 2004, 105) καθώς και σε ρώσικες μεταβυζαντινές εικόνες (Kossolapou 1991, 186).

¹³⁶ Ο εντοπισμός παχύτερων χρυσών φύλλων σε τοιχογραφίες πιθανόν αντανακλά συνειδητή επιλογή προς διευκόλυνση των περίπλοκων -ειδικά στην περίπτωση της επιτοίχιας ζωγραφικής - χειρισμών που απαιτούνται κατά την τοποθέτησή τους.

¹³⁷ Η σύσταση που παρουσιάζεται προκύπτει από αφαίρεση των ποσοστών CaO και Al₂O₃ –τα οποία εκτιμάται ότι οφείλονται στη γεινίαση των χρυσών φύλλων με στρώμα βόλου- και κανονικοποίηση των δεδομένων των Iordanidis et al 2013, 940.

¹³⁸ 23-25: συστάσεις σύγχρονων φύλλων χρυσού, παραγωγός: ‘Sepp Leaf Products’, New York.

Φύλλα αργύρου έχουν εντοπιστεί σε αρκετά μεσαιωνικά και μεταγενέστερα έργα. Επικαλυμμένα με κίτρινα ημιδιαφανή επιστρώματα απαντώνται σε φορητά ζωγραφικά έργα 12^{ου} και 13^{ου} αιώνας από την Τοσκάνη (Ciatti 1998, 2-3), ενώ σε ορισμένα έργα από την Ιταλία και την Ισπανία του 14^{ου} και 15^{ου} αιώνας φαίνεται πως χρησιμοποιήθηκαν ως λευκές ανακλαστικές επιφάνειες (Bomford et al 1990, 182· Higgitt et al 2006, 99· Salvadó et al 2011). Αργυρά φύλλα χρησιμοποιούνταν επίσης ευρέως σε ρώσικες εικόνες και πορτογαλικά ξυλόγλυπτα που χρονολογούνται μετά τον 16^ο αιώνα (Sandu et al 2009, 759· Sandu et al 2010, 58).

Ιδιαίτερα λίγες είναι αντιθέτως οι περιπτώσεις μεταβυζαντινών έργων στα οποία επιβεβαιώνεται αναλυτικά η χρήση αργυρών φύλλων. Ενδεικτικά αναφέρεται ο εντοπισμός αργυρών φύλλων σε ελληνική εικόνα 16^{ου} αιώνας¹³⁹ (Ganitis et al 2004) και σε τέσσερις φορητές εικόνες από το Λίβανο (Lahlil και Martin 2012, 335). Ωστόσο διαπιστώνεται ότι σε ορισμένες βιβλιογραφικές πηγές λευκά μεταλλικά φύλλα προσδιορίζονται ως ‘αργυρά’ δίχως να διευκρινίζεται η μέθοδος ταύτισής τους (βλ. ενδεικτικά Δανιηλία 2005, 91· Λαζίδου et al 2006) ενώ σε κάποιες περιπτώσεις υφίστανται υπόνοιες ότι οι ‘ταυτίσεις’ βασίζονται μόνο σε μακροσκοπική/οπτική παρατήρηση (Δρανδάκη 2002, 144, 164 και 260· Σκαμπαβίας και Χατζηδάκη 2007, 434).

Φύλλα κασσιτέρου επικαλυμμένα με ημιδιαφανή κίτρινα στρώματα¹⁴⁰ (ώστε να μιμούνται την εμφάνιση των χρυσών) συναντώνται σε δυτικοευρωπαϊκά έργα κυρίως από τον 12^ο αιώνα και έπειτα (Ciatti 1998, 3· van der Werf 2008, 169· Mounier et al 2011, 276). Φύλλα επιχρυσωμένου κασσιτέρου εντοπίζονται σε τοιχογραφίες και φορητά ζωγραφικά έργα που χρονολογούνται μετά τα τέλη του 14^{ου} αιώνας (Cesareo 2003, 135, Billinge και Gordon 2008, 76· Cavallo και Verda 2008), ενώ το προαναφερθέν (βλ. 3.1) σύνθετο φύλλο χρυσού-αργύρου (‘zwischengold’) έχει ταυτιστεί σε λίγες μόνο περιπτώσεις δυτικοευρωπαϊκών φορητών έργων (Billinge et al 1997a, 33-4· Sandu et al 2010, 53). Αντιθέτως, με βάση τις προσβάσιμες βιβλιογραφικές πηγές φαίνεται πως χρήση επιχρωματισμένων και επιχρυσωμένων φύλλων κασσιτέρου καθώς και σύνθετων φύλλων τύπου ‘zwischengold’ δεν έχει μέχρι σήμερα επιβεβαιωθεί σε μεταβυζαντινά ζωγραφικά έργα.

Μεταλλικές κονίες με βάση τον χρυσό αλλά και τον άργυρο εντοπίζονται σε αρκετά ιταλικά έργα του 14^{ου} αιώνας (Bomford et al 1990, 24 και 150· Dunkerton και Roy 1996, 24· Dunkerton και Syson 2010, 19) και φαίνεται πως σταδιακά η χρήση τους διαδόθηκε περαιτέρω: είναι αξιοσημείωτη η περίπτωση ισπανικού έργου του 1530 στο οποίο ο κάμπος έχει διακοσμηθεί αποκλειστικά με χρήση σκόνης χρυσού (Rodríguez-López et al 2007, 90-1). Αντιθέτως παρά την πληθώρα των σχετικών αναφορών στις μεσαιωνικές πηγές, ο χρυσός μωσαϊκών εντοπίζεται σε πολύ περιορισμένο αριθμό χειρογράφων του 15^{ου} αιώνας (Ross 1973, 174· Thompson 1998, 219) και σε ελάχιστα φορητά έργα επί ξύλινων υποστηρίγματα της αυτής περιόδου (Dunkerton και Syson 2010, 18 και 38).

Ιδιαίτερα περιορισμένες είναι οι ταυτίσεις μεταλλικών κονιών σε μεταβυζαντινές εικόνες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ένα έργο του Δομίνικου Θεοτοκόπουλου του έτους 1576 (Αλούπη et al 2005, 95), ενώ αναφέρεται ότι οι αιογράφοι από τη Γαλάτιστα της Χαλκιδικής (τέλη 18^{ου} – τέλη 19^{ου} αιώνας) έκαναν εκτεταμένη χρήση σκόνης χρυσού και

¹³⁹ Πρόκειται για εικόνα ζωγραφισμένη επί δερμάτινου υποστηρίγματος. Οι Ganitis et al (2004, 354) υποστηρίζουν ότι το αργυρό φύλλο (πάχους 1-3 μικρομέτρων) τοποθετήθηκε επί του δέρματος με σκοπό την εξομάλυνση της επιφάνειάς του.

¹⁴⁰ Βερνίκια κίτρινου χρώματος τα οποία συνήθως παρασκευάζονταν με μίξη ξηραίνόμενων ελαίων και ρητινών κωνοφόρων· στη διεθνή βιβλιογραφία συχνά αναφέρονται ως ‘mecca’ (van der Werf 2008, 169).

αργύρου (Δανηλία 2005, 103). Αντιθέτως με βάση τις προσβάσιμες βιβλιογραφικές πηγές φαίνεται πως ο χρυσός μωσαϊκών δεν έχει μέχρι σήμερα εντοπιστεί σε μεταβυζαντινό έργο.

Τα υδατικά προστύμματα που παρασκευάζονταν με ανάμιξη αργιλοπυριτικών βόλων με πρωτεϊνικές συγκολλητικές ουσίες αποτελούν τον πλέον διαδεδομένο τύπο συγκολλητικού μεταλλικών φύλλων. Καίτοι υφίστανται σχετικές αναφορές στην περί τα δυτικοευρωπαϊκά έργα βιβλιογραφία (ενδεικτικά: Grygar et al 2003, 1157· Sandu et al 2012, 55), σε λίγες μόνον εργασίες εντοπίζονται πληροφορίες ως προς τη σύσταση των βόλων που χρησιμοποιήθηκαν στις μεταβυζαντινές εικόνες¹⁴¹. Σε ορισμένες περιπτώσεις αναφέρεται απλώς η ταύτιση οξειδίων/υδροξειδίων του σιδήρου και αργλικών ορυκτών εντός των προστυμμάτων (Daniilia et al 2002, 809· Daniilia et al 2008a, 568) ενώ ποσοτικά στοιχειακά δεδομένα σπανίζουν (Abdel-Ghani et al 2012, 104· Iordanidis et al 2013, 940). Το πάχος των προστυμμάτων κυμαίνεται από 5 έως 20 μικρότερα ενώ συνήθως παρασκευάζονταν με χρήση ερυθρών/πορτοκαλόχρωμων και σπανιότερα κίτρινων βόλων (Πίνακας 5). Σε κάποιες ωστόσο περιπτώσεις έχει διαπιστωθεί ηθελγημένη προσθήκη χρωστικών εντός των προστυμμάτων με σκοπό την τροποποίηση των αποχρώσεών τους (βλ. ενδεικτικά Μιλάνου et al 2008, 37).

Πίνακας 5. Χρώμα υδατικών προστυμμάτων τύπου ‘βόλου’ (δεδομένα από βιβλιογραφικές πηγές).

Πλήθος έργων	Χρώμα βόλου	Προέλευση	Χρονολογία	Αναφορά
1	Κίτρινο	Προποντίδα	α΄ μισό 14 ^{ου}	Παπάγγελος et al 2004
1	Ερυθρό/πορτοκαλί	Μακεδονία	14 ^{ου}	Παπάγγελος et al 2004
7	Κίτρινο	Κρήτη	α΄ μισό 15 ^{ου}	Μιλάνου et al 2008
1	»»»	Προποντίδα	15 ^{ου}	Παπάγγελος et al 2004
1	Ερυθρό	Ελλάδα	15 ^{ου}	Burgio et al 2003
1	Κίτρινο	Κρήτη	Τέλος 15 ^{ου}	Karapanagiotis et al 2013
5	»»»	Μακεδονία	Μέσα 16 ^{ου}	Παπάγγελος et al 2004
1	Ερυθρό	Κρήτη	1567	Δανηλία et al 2005
3	Κίτρινο	Κρήτη	15 ^{ου} – 17 ^{ου}	Karapanagiotis et al 2009
1	Ερυθρό	Μακεδονία	αρχές 17 ^{ου}	Παπάγγελος et al 2004
1	»»»	Προποντίδα	μέσα 17 ^{ου}	Παπάγγελος et al 2004
1	»»»	Μακεδονία	Τέλος 18 ^{ου}	Παπάγγελος et al 2004
1	Ερυθρό/πορτοκαλί	Ελλάδα	18 ^{ου}	Burgio et al 2003
2	Ερυθρό/πορτοκαλί	Αίγυπτος	18 ^{ου}	Abdel-Ghani et al 2012
18	Ερυθρό/πορτοκαλί	Μ. Ανατολή	17 ^{ου} – 19 ^{ου}	Lahlil και Martin 2012
1	Ερυθρό	Μακεδονία	18 ^{ου} – 19 ^{ου}	Δανηλία 2005
2	Κίτρινο (συχνότερα)	Μακεδονία	18 ^{ου} – 19 ^{ου}	Δανηλία 2005

Χυμός σκόρδου και χυμός σκόρδου σε μίξη με πρωτεϊνική κόλλα έχουν ταυτισθεί στα προστύμματα υπό τα φύλλα χρυσού που κοσμούν ιταλικές τοιχογραφίες 13^{ου} και 15^{ου} αιώνας (Bonaducce et al 2006, 231), ενώ προστύμματα με βάση τη ρητίνη αμμωνιακό κόμμα (‘gum ammoniac’) εντοπίστηκαν πρόσφατα σε ιταλικά φορητά έργα των αρχών του 16^{ου} αιώνας (Dunkerton et al 2006, 15· Higgitt et al 2006, 108).

Οι αναφορές σε ταύτιση ελαιωδών προστυμμάτων είναι περισσότερες. Μίγματα ξηραίνωμενων ελαίων με μολυβδούχες και άλλες χρωστικές καθώς και μίγματα ελαίων-ρητινών-χρωστικών εντοπίζονται ως προστύμματα σε πλήθος φορητών και επιτοιχίων

¹⁴¹ Υφίστανται επίσης περιορισμένες αναφορές περί μεταβυζαντινών εικόνων στις οποίες τα μεταλλικά φύλλα τοποθετήθηκαν απευθείας επί του -επικαλυμμένου με λεπτό στρώμα οργανικής κόλλας-στρώματος προετοιμασίας, άνευ εμπλοκής βόλων (Δρανδάκη et al 2000, 208).

ιταλικών έργων 12^{ου} – 14^{ου} αιώνας (Bomford et al 1990, 47· Ciatti 1998, 3· Fedrigo et al 2000, 2209). Λινέλαιο και προπολυμερισμένο λινέλαιο σε μίξη με χρωστικές όπως λευκό του μολύβδου, μίνιο και μαύρο του άνθρακα εντοπίζονται και σε μεταβυζαντινά φορητά έργα (Daniilia et al 2004, 597· Παπάγγελος et al 2004, 151 και 295) ενώ σε τοιχογραφίες 16^{ου} από τη Θεσσαλία αναφέρεται ότι στα ελαιώδη προστύμματα έχουν προστεθεί και απροσδιορίστου φύσεως πρωτεϊνικές ύλες και γαιώδεις χρωστικές (Katsibiri και Boon 2004, 1596-7· Katsibiri και Howe 2010, 87)¹⁴².

Ασφαλώς τεχνικές διακοσμήσεις με μεταλλικά φύλλα ήταν γνωστές στους αγιογράφους που δραστηριοποιούνταν στα πλαίσια της ανατολικής ορθόδοξης παραδόσεως και κατά τους πριν τη μεταβυζαντινή περίοδο χρόνους. Πράγματι, διακοσμήσεις φωτοστέφανων ή/και κάμπων εικόνων με φύλλα –συνήθως κίτρινων- μετάλλων εντοπίζονται σε ορισμένα από τα ιδιαίτερα πρώιμα εγκαυστικά έργα της συλλογής Σινά (Βοκοτόπουλος 1995, 29-32· Barber 2000, 263) και διαπιστώνεται ότι παρέμειναν δημοφιλείς καθ' όλη τη διάρκεια της βυζαντινής περιόδου (βλ. ενδεικτικά Βοκοτόπουλος 1995· Δρανδάκη 2004). Επίσης, διακοσμήσεις λεπτομερειών με μεταλλικές πρώτες ύλες (χρυσό/ασημο-κονδυλιές) εμφανίζονται σε έργα που χρονολογούνται στον 12^ο αιώνα (ορισμένα πρώιμα παραδείγματα: Αγγελίδη και Παπαμαστοράκη 2000, 406· Βασιλάκη και Τσιρώνη 2000, 470· Pace 2000, 434 και 444), ενώ φαίνεται πως στους μεταγενέστερους χρόνους αυξήθηκε σταδιακά η συχνότητα εμφάνισής τους (βλ. ενδεικτικά Βοκοτόπουλος 1995· Δρανδάκη 2002).

Ωστόσο, τα σχετικά αναλυτικά δεδομένα είναι ιδιαίτερα περιορισμένα καθώς υφίστανται ελάχιστες περιπτώσεις βυζαντινών έργων όπου τα υλικά και οι τεχνικές των μεταλλικών διακοσμήσεων διερευνήθηκαν με εμπλοκή αναλυτικών τεχνικών. Μάλιστα ακόμη και σε αυτές τις λίγες περιπτώσεις οι προσεγγίσεις περιορίζονται στον ποιοτικό προσδιορισμό των πρώτων υλών. Αναφέρεται ενδεικτικά ότι οι Zorba et al (2006, 724) εντόπισαν –απροσδιορίστου συστάσεως- χρυσά και αργυρά φύλλα, πάχους 2-3 και 10-12 μικρομέτρων αντίστοιχα, σε τοιχογραφίες 13^{ου} αιώνας, ενώ χρυσοκονδυλιές με φύλλα χρυσού επί προστυμμάτων παρασκευασμένων κατά πάσα πιθανότητα με βάση βρασμένο λινέλαιο, εντοπίστηκαν σε ορισμένες φορητές εικόνες 14^{ου} αιώνας από τους Παπάγγελος et al (2004, 177, 238 και 277). Τέλος οι Χατζηδάκη et al (1988) στη σημαντική –και εκτεταμένη- μελέτη τους 13 βυζαντινών φορητών εικόνων, επικεντρώθηκαν στη διερεύνηση των χρωστικών και των υλικών προετοιμασίας, και κάνουν μνεία, άνευ λεπτομερειών, στα μεταλλικά διακοσμητικά φύλλα που εντόπισαν σε τρεις εικόνες (Χατζηδάκη et al 1988, 241-4).

3.4. Πειραματικά δεδομένα και σχολιασμός

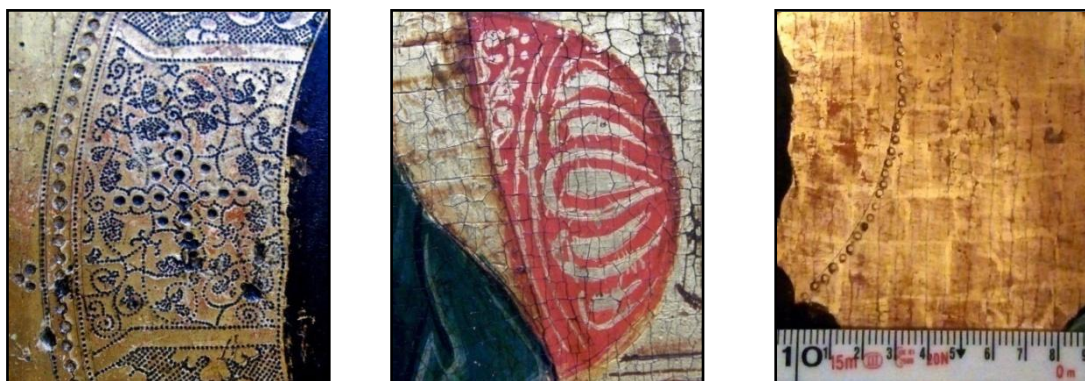
3.4.1. Εισαγωγή

Στο σύνολο των 61 εξετασθεισών φορητών εικόνων συμπεριλαμβάνονται οκτώ έργα στα οποία δεν εντοπίστηκαν επίθετα μεταλλικά φύλλα¹⁴³ (Πίνακας 6): παρατηρείται ότι οι περισσότερες εξ αυτών χρονολογούνται στον 18^ο και τον 19^ο αιώνας καθώς επίσης ότι είναι όλες μικρών διαστάσεων, γεγονός που πιθανότατα υποδηλώνει ότι προορίζονταν για ιδιωτική χρήση.

¹⁴² Με βάση τα δεδομένα από τις μέχρι σήμερα μελέτες μεταβυζαντινών φορητών εικόνων φαίνεται ότι για την διακόσμηση των κάμπων των έργων χρησιμοποιούνταν υδατικά προστύμματα (τύπου 'βόλου') ενώ τα ελαιώδη συνδετικά χρησιμοποιούνταν μόνο για την απόδοση των χρυσοκονδυλιών.

¹⁴³ Εικόνα άνευ χρυσού κάμπου αναφέρεται σε αρχαιακό έγγραφο του έτους 1640 από την Κρήτη ('...μιαν αλην ηκονα σκλέτα αχρίσοτι...', βλ. Κωνσταντουδάκη 1973, 71).

Στις υπόλοιπες εικόνες μεταλλικές ύλες έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διακόσμηση των κάμπων και των φωτοστεφάνων των μορφών και επιπροσθέτως σε ορισμένες περιπτώσεις για την απόδοση λεπτομερειών της ζωγραφικής με τη μορφή χρυσο/ασημο-κονδυλιών. Φαίνεται πως η τελευταία τεχνική ήταν αρκετά διαδεδομένη καθώς χρυσοκονδυλιές (ή/και σε ορισμένες περιπτώσεις ασημοκονδυλιές) απαντώνται σε 25 έργα. Διακοσμήσεις με στάμπες απαντώνται σε 23 εικόνες, ως επί το πλείστον στις περιμέτρους των φωτοστεφάνων. Εντύπωση ωστόσο προκαλεί το γεγονός ότι στις περισσότερες των εν λόγω περιπτώσεων οι διακοσμήσεις παράγονται με εμπλοκή μόνο μίας στάμπας ενώ μόλις σε έξι έργα παρατηρήθηκε χρήση δυο διαφορετικών σταμπών¹⁴⁴ (Εικόνα 30, αριστερά). Η τεχνική 'sgraffito' φαίνεται πως δεν ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένη καθώς εντοπίστηκε σε πέντε μόλις έργα (Εικόνα 30, μέσο).



Εικόνα 30. Αριστερά: στικτός φωτοστέφανος εικόνας '24'. Εμπλέκονται δυο διαφορετικής διαμέτρου κυκλικές στάμπες. Μέσο: απόδοση λεπτομέρειας καθίσματος με την τεχνική 'sgraffito', εικόνα '36'. Δεξιά: Επιχρυσωμένος κάμπος εικόνας τελών 18^{ου} αιώνας από το Πήλιο. Διακρίνονται φύλλα χρυσοῦ διαστάσεων $\approx 2 \times 2 \text{ cm}^2$.

Λόγω των συχνά εκτεταμένων φθορών στους κάμπους των εικόνων, οι διαστάσεις των φύλλων χρυσοῦ κατέστη δυνατό να μετρηθούν σε λίγες μόνο περιπτώσεις. Διαπιστώθηκε ότι ως επί το πλείστον τα φύλλα είναι τετράγωνα με πλευρές διαστάσεων 6 – 9 εκατοστών, ενώ σε μια εικόνα των τελών του 18^{ου} αιώνας εντοπίστηκαν φύλλα διαστάσεων $3.4 \times 3.4 \text{ cm}^2$. Θα πρέπει ωστόσο να αναφερθεί και ο πρόσφατος εντοπισμός δυο ιδιαίτερων περιπτώσεων¹⁴⁵ (εικόνες των τελών 18^{ου} και μέσων 19^{ου} αιώνας, από το Πήλιο και την Θάσο αντίστοιχα) στις οποίες παρατηρήθηκε ότι οι κάμποι κοσμούνται με ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (περ. $1.8 \times 1.8 \text{ cm}^2$) τετράγωνα φύλλα χρυσοῦ (Εικόνα 30, δεξιά). Ακολουθεί παρουσίαση και σχολιασμός των αναλυτικών δεδομένων που προέκυψαν από την εξέταση των μεταλλικών υλών και των προστυμμάτων.

3.4.2. Μεταλλικά υλικά

Η διερεύνηση των μεταλλικών υλών/φύλλων διενεργήθηκε μέσω εξέτασης τομών μικροδειγμάτων υπό OM και SEM-EDX, ενώ στις περιπτώσεις αδυναμίας λήψης δειγμάτων η σύστασή τους προσδιορίστηκε με χρήση ημιφορητής διάταξης XRF. Στη δεύτερη περίπτωση, λόγω της διεισδυτικότητας των ακτίνων X και της κατ' επέκταση διέγερσης (και

¹⁴⁴ Αναφέρεται συγκριτικά ότι σε έργο του ιταλού ζωγράφου Ugolino di Nerio (14^{ος} αι.) διαπιστώθηκε χρήση 11 διαφορετικών σταμπών (!) (Bomford et al 1990, 113).

¹⁴⁵ Οι εν λόγω εικόνες δεν συμπεριλαμβάνονται στο υπό εξέταση σύνολο έργων.

των υποστρωμάτων των μεταλλικών υλών, δεν κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός ποσοτικών συστάσεων και τα σχετικά δεδομένα αξιοποιήθηκαν μόνο ποιοτικά.

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται συνοπτικά το σύνολο των ποσοτικών και ποιοτικών στοιχειακών δεδομένων. Σημειώνεται ότι κατά την εξέταση των έργων έγινε προσπάθεια διερεύνησης όλων των εμπλεκόμενων μεταλλικών υλικών. Για παράδειγμα στην περίπτωση της εικόνας '6' εξετάστηκαν δείγματα από τον κάμπο ('6α') αλλά και από τις χρυσοκονδυλιές ('6β'), ενώ κατά την εξέταση της εικόνας '23' ελήφθησαν δείγματα τόσο από τα κίτρινα μεταλλικά φύλλα που καλύπτουν τον κάμπο ('23α') όσο και από τα λευκά που εντοπίζονται στο Ευαγγέλιο που κρατεί ο Ιησούς ('23β').

Πίνακας 6. Συστάσεις και πάχη μεταλλικών φύλλων (SEM-EDX και XRF).

α/α έργου	Σύσταση ¹⁴⁶ (στοιχεία, wt%)				Πάχος (μm)		α/α έργου	Σύσταση (στοιχεία, wt%)				Πάχος (μm)
	Cl	Ag	Cu	Au				Cl	Ag	Cu	Au	
1α ¹⁴⁷	-	0.1	0.3	99.6	0.3-1		26α	-	0	0.4	99.6	0.2-0.7
1β	-	-	0.3	99.7	» »		26β	-	2.3	0.9	96.8	» »
2α	-	1.8	0.7	97.5	0.2-0.7		27	-	3.2	0.7	96.1	0.3-0.6
2β	-	2.4	0.9	96.7	» »		28	-	1.5	0.5	98.0	0.5
3	-	0.7	0.6	98.7	0.3-0.7		31	Άνευ μεταλλικών φύλλων				
4	-	0.1	5.3	94.6	0.3-0.7		32	-	1.6	0.3	98.1	0.6-1
5α	-	1.6	0.7	97.7	0.3-0.8		33	-	2.3	1.1	96.6	0.2-0.3
5β	-	2.4	0.9	96.7	μ.δ.		34	-	3.3	1.2	95.5	0.2-0.7
6α	-	0.5	0.2	99.3	0.2-0.6		35α	-	0.7	1.2	98.1	0.2-0.4
6β	-	0.4	0.3	99.3	» »		35β	-	0.4	1.2	98.4	» »
7α	-	6.9	0.2	92.9	0.2-0.4		36	-	1.5	0.4	98.1	0.2-0.8
7β	-	6.3	0.1	93.6	μ.δ.		37	Άνευ μεταλλικών φύλλων				
8α	-	5.3	0.6	94.1	0.2-0.6		38	-	1.4	1.0	97.7	0.3-0.6
8β	-	1.4	0.1	98.5	» »		40	-	1.5	1.2	97.3	0.2-0.6
9α	-	1	0.3	98.7	0.2-0.7		41α	-	3.8	0.5	95.7	0.3-0.6
9β	-	4.1	0.4	95.5	» »		41β	4.5	95.5	-	-	0.8-1.5
10	-	2.2	0.8	97	0.2-1		43	Άνευ μεταλλικών φύλλων				
11α	-	2.6	0.6	96.8	0.2-0.5		45	Άνευ μεταλλικών φύλλων				
11β	-	3.2	0.6	96.2	» »		46	-	3.4	0.7	95.9	0.3-0.8
12	-	3.6	0.6	95.8	0.3-0.7		47α	-	0.6	1.5	97.9	0.3-0.8
13α	-	2.8	0.8	96.4	0.1-0.7		47β	-	1.7	1.8	96.5	» »

¹⁴⁶ Αριθμητικά δεδομένα: EDX, αστερίσκοι: ποιοτικά XRF δεδομένα, μ.δ.: μη διαθέσιμο.

Διευκρινίζεται ότι κατά τον προσδιορισμό συστάσεων με διάταξη SEM-EDX στοιχεία εμφανώς σχετιζόμενα με τα γειτνιάζοντα των μεταλλικών φύλλων στρώματα της προετοιμασίας και του βόλου όπως τα πυρίτιο, αργίλιο, ασβέστιο, θείο και σίδηρος, καίτοι σε πολλές περιπτώσεις ανιχνεύονταν, αφαιρούνταν από τη λίστα των προς ποσοτικοποίηση στοιχείων ως οφειλόμενα αποκλειστικώς στα προαναφερθέντα στρώματα (Bidarra et al 2009, 420). Επιπροσθέτως, ως προς τα προαναφερθέντα στοιχεία της ομάδας λευκοχρύσου (PGE – βλ. 3.1) αναφέρεται ότι δεν είναι δυνατό να εντοπισθούν κατά την εξέταση χρυσών φύλλων από ζωγραφικά έργα με διατάξεις SEM-EDX τόσο λόγω των ιδιαίτερα μικρών συγκεντρώσεών τους όσο και λόγω φαινομένων υπέρθεσης των κορυφών τους με κορυφές στοιχείων όπως ο χρυσός και το ασβέστιο (Bidarra et al 2009, 419).

¹⁴⁷ α: φύλλο από τον κάμπο του έργου, β: φύλλο από χρυσοκονδυλιά ή ασημοκονδυλιά (εκτός εάν διευκρινίζεται διαφορετικά).

13β	-	3.8	1.4	94.7	0.1-0.5	47γ	9.1	98.9	-	-	μ.δ.
14α	-	1.4	0.7	97.9	0.4-0.6	48	Άνευ μεταλλικών φύλλων				
14β	-	1.4	1	97.6	» »	49	*	***	ίχνη	-	μ.δ.
15α	-	1.3	0.6	98.1	0.2-0.7	50α	-	3	1.8	95.2	0.3-1
15β	-	1	0.6	98.4	» »	50β	-	4	4.3	91.7	<1
16α	-	2.3	1.0	96.7	0.3-1	51	Άνευ μεταλλικών φύλλων				
16β	-	2.6	1.2	96.2	» »	52	4.5	95.5	-	-	0.3-1.5
17	-	1.7	2.2	96.1	0.1-0.6	53	17.5	82.5	-	-	0.3-1.5
18α	-	2.4	0.8	96.8	0.3-0.6	54	Άνευ μεταλλικών φύλλων				
18β	-	2.2	1	96.8	» »	55	Άνευ μεταλλικών φύλλων				
19	-	8.5	0.1	91.4	0.3-0.6	56	*	***	ίχνη	-	μ.δ.
20α	-	1.4	0.3	98.3	0.4-0.6	58α ¹⁴⁸	-	1.8	0.9	97.3	0.4-1.2
20β	*	***	-	-	μ.δ.	58β	-	25.7	0	74.3	-
21α ¹⁴⁹	-	8.6	2.3	89.1	0.3-0.8	58γ	1.1	98.9	-	-	≈1
21β	-	7	0.2	92.8	μ.δ.	58δ	6	94	-	-	-
21γ	-	2.6	0.9	96.5	μ.δ.	59	-	*	ίχνη	***	μ.δ.
22α	-	0.3	0.4	99.4	0.2-0.7	60	-	ίχνη	ίχνη	***	μ.δ.
22β	-	2	0.3	97.7	» »	61	*	ίχνη	**	***	μ.δ.
23α	-	8.5	0.3	91.2	0.2-0.6	62	12.6	87.4	-	-	≈1
23β	4.4	95.6	-	-	0.1-0.6	65 ¹⁵⁰	-	7	1.6	91.4	≈0.3
24	-	1	0.4	98.6	0.3-0.8	66	-	-	ίχνη	***	μ.δ.
25α	-	1.0	0.9	98.1	0.3-0.5	68	*	***	ίχνη	-	μ.δ.
25β	-	1.2	1.0	97.7	» »						

Με βάση τα αναλυτικά δεδομένα διαπιστώνεται ότι η πλέον διαδεδομένη μεταλλική πρώτη ύλη είναι χρυσός με προσμίξεις χαλκού ή/και αργύρου. Μεταλλικές ύλες με βάση άργυρο άνευ προσμίξεων χρυσού εντοπίστηκαν σε 11 περιπτώσεις εικόνων οι οποίες ως επί το πλείστον χρονολογούνται μετά τις αρχές του 18^{ου} αιώνας.

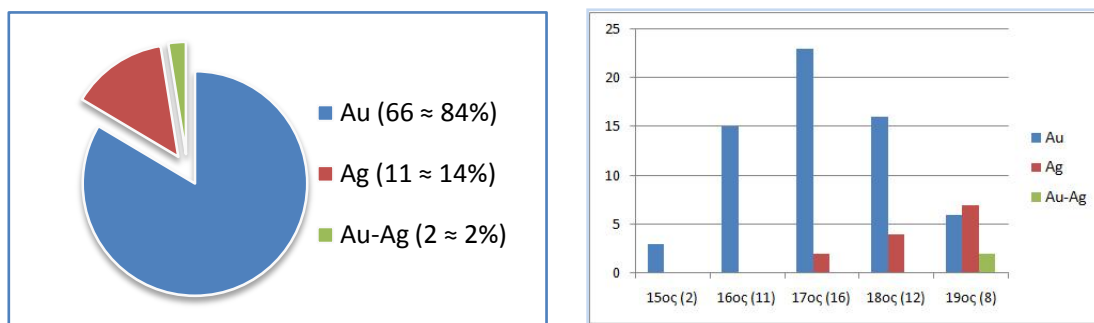
Ιδιόρρυθμες περιπτώσεις αποτελούν τα φύλλα ‘58β’ και ‘61’: καίτοι εμπεριέχουν ως βασικό μέταλλο χρυσό, παράλληλα χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα ισχυρή παρουσία αργύρου¹⁵¹ και διαφοροποιούνται σημαντικά χρωματικά από τα υπόλοιπα χρυσά. Λαμβάνοντας υπ’ όψιν τη σχετική αναφορά του Cennini περί χρήσεως φύλλων κατασκευασμένων από ‘κραματοποιημένο χρυσό’ (Cennini 1960, 60, LXXXXV) εκτιμάται ότι τα εν λόγω φύλλα ανήκουν σε ξεχωριστή υποκατηγορία μεταλλικών πρώτων υλών, δηλαδή στα κράματα χρυσού–αργύρου τύπου ήλεκτρο (Εικόνα 31, αριστερά και δεξιά).

¹⁴⁸ 58α: φύλλο από τον κάμπο του έργου, 58β: χρυσοκονδυλιά από τον μανδύα του Ιησού, 58γ: λευκό μέταλλο περί την κεφαλή της Θεοτόκου, 58δ: κονιοποιημένο λευκό μέταλλα από τον κεκρύφαλο της Θεοτόκου.

¹⁴⁹ 21α: φύλλο από τον κάμπο, 21β: φύλλο από το επιτραχήλιο του αγγέλου, 21γ: χρυσοκονδυλιά από τα φτερά αγγέλου.

¹⁵⁰ Τα υπ’ αριθμόν 65 και 66 φύλλα είναι σύγχρονα προϊόντα· το 65 είναι ‘ελεύθερο’ ενώ το 66 ‘κολλητό’ (βλ. υποσημειώσεις 96 και 98).

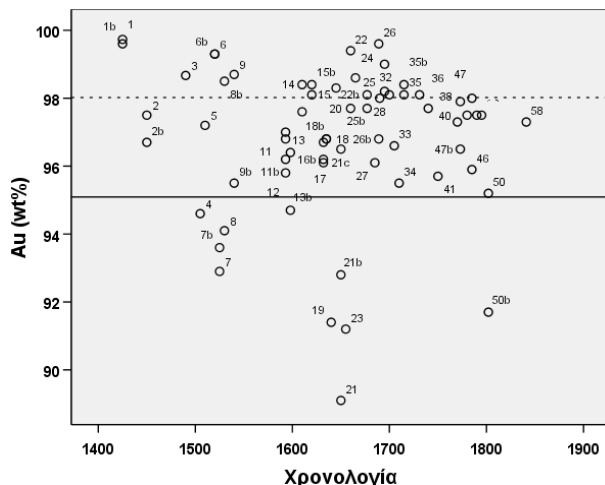
¹⁵¹ Τα υποκίτρινα φύλλα ‘58β’ περιέχουν 25.7% κ.β. άργυρο (δεδομένα EDX) ενώ στο αντίστοιχο φάσμα XRF διαπιστώθηκε ότι ο λόγος των κορυφών Ag/Au ισούται με 0.92. Τα –επίσης υποκίτρινα– φύλλα της εικόνας 61 εξετάστηκαν μόνο με διάταξη XRF: καθώς ο λόγος των κορυφών Ag/Au ισούται με 2.27, εκτιμάται ότι και σε αυτή την περίπτωση η συγκέντρωση αργύρου ξεπερνά το 20%.



Εικόνα 31. Αριστερά: πρώτες ύλες μεταλλικών φύλλων. Δεξιά: είδη μεταλλικών φύλλων από τον 15^ο μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνας (εντός παρενθέσεων συνολικός αριθμός εικόνων με μεταλλικές διακοσμήσεις ανά αιώνα).

3.4.3. Συστάσεις χρυσών φύλλων

Τα χρυσά φύλλα των υπό εξέταση εικόνων χαρακτηρίζονται από υψηλές περιεκτικότητες σε χρυσό (ως επί το πλείστον >95%, Εικόνα 32). Μάλιστα σύγκριση των δεδομένων του Πίνακα 6 με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά (Πίνακας 4) καταδεικνύει ότι οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες χρησιμοποιούσαν συστηματικά ιδιαίτερα υψηλής καθαρότητας φύλλα χρυσού, γεγονός που εκτιμάται πως οφείλεται σε συνειδητή επιλογή¹⁵². Παρατηρείται επίσης ότι η υψηλή καθαρότητα είναι σταθερό χαρακτηριστικό των μεταβυζαντινών χρυσών φύλλων καθ' όλο το διάστημα από τα μέσα του 15^{ου} μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνας, παρά τον διαφαινόμενο περιορισμό της συχνότητας χρήσης φύλλων με περιεκτικότητα σε χρυσό >98% μετά τα μέσα του 18^{ου} αιώνας (Εικόνα 32).



Εικόνα 32. Περιεκτικότητα σε χρυσό φύλλων από έργα χρονολογούμενα¹⁵³ από τα μέσα του 15^{ου} μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνας. Διακεκομμένη γραμμή: 98% Au, συμπαγής: 95% Au.

¹⁵² Η εκτίμηση πως οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες επέλεξαν συνειδητά υψηλής καθαρότητας φύλλα παρότι είχαν πρόσβαση και σε φύλλα μικρότερης καθαρότητας βασίζεται τόσο στα βιβλιογραφικά δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 όσο και στις λίγες περιπτώσεις μεταβυζαντινών φύλλων με περιεκτικότητες χρυσού <94% (Πίνακας 6 – Εικόνα 32). Επίσης, η διαπίστωση χρήσης διαφορετικής καθαρότητας φύλλων χρυσού στους κάμπους και τις χρυσοκονδυλιές ορισμένων έργων ενισχύει περαιτέρω την εκτίμηση (βλ. 3.4.4).

¹⁵³ Διευκρινίζεται ότι τα περισσότερα από τα υπό εξέταση έργα δεν φέρουν επιγραφές με χρονολογίες (βλ. Παράρτημα Α). Ως εκ τούτου ο χρονολογικός άξονας του γραφήματος της εικόνας 32 βασίζεται εν πολλοίς στις αρχαιολογικές χρονολογικές προσεγγίσεις.

Σε ορισμένες πηγές της μεσαιωνικής και μεταμεσαιωνικής γραμματείας αναφέρεται ότι ως πρώτη ύλη για την κατασκευή φύλλων και σκόνης χρυσού εχρησιμοποιούντο τα τρέχοντα χρυσά νομίσματα (Cennini 1960, 84-5, CXXXVIII· Διονύσιος 1997, 44, §72)¹⁵⁴. Όπως προαναφέρθηκε, από τα μέσα του 13^{ου} και μέχρι και μετά τα μέσα του 19^{ου} αιώνας στην Ευρώπη –καθώς και σε πολλές παραπλήσιες περιοχές– τα σπουδαιότερα εν κυκλοφορία χρυσά νομίσματα ήταν το βενετικό Δουκάτο και το φλωρεντινό Φλωρίνι. Τα νομίσματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως βάση στα λογιστικά συστήματα πολλών άλλων κρατών διότι κατασκευάζονταν από ιδιαίτερα υψηλής καθαρότητας χρυσό (συνήθως άνω του 99,4%, Mokyr 2003, 112), ενώ παράλληλα αποτέλεσαν πρότυπα βάρους (3,54 γραμμάρια), ποιότητας, καθαρότητας και τυπολογίας για πολλά άλλα ευρωπαϊκά νομίσματα (ό.π., 336).

Εκτός από τις ιταλικές πόλεις Βενετία και Φλωρεντία, νομίσματα με περιεκτικότητες σε χρυσό άνω του 99% έκοψαν κατά περιόδους, η Γαλλία και η Μεγάλη Βρετανία, ενώ πλήθος άλλων ευρωπαϊκών κρατών¹⁵⁵ όπως Αυστρία, Δανία, Εσθονία, Γερμανία, Ουγγαρία, Μάλτα, Ολλανδία, Πολωνία, Ρωσία, Ελβετία και Τρανσυλβανία έκοβαν κατά διαστήματα από τα μέσα του 13^{ου} μέχρι και τον 20^ο αιώνα νομίσματα με περιεκτικότητα σε χρυσό περί το 98,6%¹⁵⁶. Ωστόσο το δουκάτο της Δανίας (1644-1779) καθώς και τα περσικά νομίσματα ‘*ashrafi*’ και ‘*mohr*’ (1500-1750) περιείχαν χρυσό σε ποσοστό περί το 97,5%, ενώ τα πορτογαλικά ‘*cruzado*’ και ‘*reis*’ (1438-1821) καθώς και τα οθωμανικά ‘*sequins*’ ή ‘*sultani*’¹⁵⁷ ήταν ακόμη μικρότερης καθαρότητας (91,6% και ≈80% αντίστοιχα). Τα παρατιθέμενα δεδομένα επιβεβαιώνονται και από αρχαιομετρικές μελέτες νομισμάτων. Επί παραδείγματι οι Sándor et al (2003, 286) διαπίστωσαν ότι τα ουγγρικά ‘*δουκάτα*’ του 14^{ου} αιώνας περιείχαν άνω του 98% χρυσό και διευκρινίζουν ότι η –για εκατοντάδες χρόνια– διατήρηση της υψηλής καθαρότητας συντέλεσε σημαντικά στην ευρεία διάδοση των εν λόγω νομισμάτων.

Το βενετικό δουκάτο εξετιμάτο ιδιαίτερα και χρησιμοποιούνταν ευρέως στα Βαλκάνια ήδη από τον 15^ο αιώνα, ενώ παράλληλα κυκλοφορούσαν και τα σχεδόν εφάμιλλης καθαρότητας (συνήθως ≈98,6% Au) ουγγρικά, αυστριακά και –μετά την κατάλυση της Γαληνοτάτης Δημοκρατίας της Βενετίας το έτος 1797– ολλανδικά δουκάτα (Brzić 2006). Οι περιοχές της σημερινής Ελλάδας υπόκεινταν κυρίως σε Βενετικές επιδράσεις (Brzić 2006, 136) και ως εκ τούτου θα πρέπει να γνώρισαν ευρεία κυκλοφορία των βενετικών νομισμάτων. Είναι άλλωστε γνωστό ότι τουλάχιστον σε περιοχές όπως η Βενετοκρατούμενη Κρήτη (με την οποία οι νήσοι και η ηπειρωτική χώρα διατηρούσαν στενές σχέσεις) τα δουκάτα χρησιμοποιούνταν ευρύτατα για καθημερινές συναλλαγές (βλ. ενδεικτικά Κωνσταντουδάκη 1973, 363· Παλιούρας 1973, 113).

Με βάση τα προαναφερθέντα και τις συστάσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 φαίνεται ιδιαίτερα πιθανό ως πρώτες ύλες κατασκευής των μεταβυζαντινών χρυσών φύλλων να χρησιμοποιήθηκαν υψηλής καθαρότητας ευρωπαϊκά χρυσά νομίσματα όπως το δουκάτο. Ωστόσο δεν εντοπίζονται στοιχεία που να υποδηλώνουν πως η παραγωγή των φύλλων

¹⁵⁴ Αναφέρεται ότι υψηλής καθαρότητας, τρέχοντα χρυσά νομίσματα χρησιμοποιούνταν για την κατασκευή μεταλλικών φύλλων ήδη από τη βυζαντινή εποχή (Conventi et al 2012, 9).

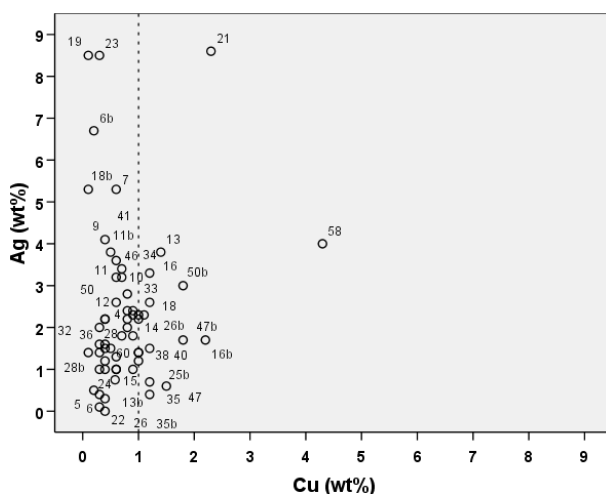
¹⁵⁵ Τα δεδομένα που αναφέρονται στη συνέχεια ελήφθησαν από την ιδιαίτερα περιεκτική ιστοσελίδα <http://www.worldwide-numismatics.com/gold%20content%200.html> (πρόσβαση: 10/2014). Επιχειρήθηκε επικοινωνία με τον υπεύθυνο της ιστοσελίδας προς διευκρίνιση της προελεύσεως των δεδομένων η οποία ωστόσο δεν απέδωσε.

¹⁵⁶ Βεβαίως πολλά από τα αναφερόμενα κράτη έκοβαν και νομίσματα με περιεκτικότητα σε χρυσό συχνά ≤92%.

¹⁵⁷ Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί τα εν λόγω χρυσά νομίσματα γνώρισαν μικρή μόνο κυκλοφορία καθώς το βασικό νόμισμα κατά την οθωμανική περίοδο ήταν το ασημένιο ‘*akçe*’ (Brzić 2006, 125).

πραγματοποιούνταν σε εργαστήρια στον ελλαδικό χώρο. Αντιθέτως φαίνεται πιθανότερο ότι τα φύλλα κατασκευάζονταν στη γειτονική ιταλική χερσόνησο (ή σε άλλη/ες περιοχή/ες) και από εκεί μεταφέρονταν δια της εμπορικής οδού. Άλλωστε υφίσταται τουλάχιστον μια περίπτωση κρητικού νοταριακού εγγράφου στο οποίο αναφέρεται εμμέσως¹⁵⁸ ότι τεχνίτης από το Χάνδακα προμηθεύονταν φύλλα χρυσού από βενετό έμπορο (Κωνσταντουδάκη 1973, 345-6). Βέβαια παρατηρείται πως πολλά από τα εξετασθέντα φύλλα εμφανίζουν περιεκτικότητες σε χρυσό κατά τι μικρότερες από τις –με βάση την ονομαστική τιμή καθαρότητας των χρυσών δουκάτων- αναμενόμενες (>98%). Το γεγονός αυτό πιθανόν υποδηλώνει χρήση ελαφρώς υποτιμημένων χρυσών νομισμάτων ή σκόπιμη αλλοίωση του κράματος μετά την τήξη των νομισμάτων.

Εξετάζοντας τις συγκεντρώσεις των δυο προσμίξεων που εντοπίστηκαν στις χρυσές πρώτες ύλες διαπιστώνεται ότι η περιεκτικότητα σε άργυρο σε αρκετές περιπτώσεις ξεπερνά το 2% ενώ οι συγκεντρώσεις χαλκού ως επί το πλείστον είναι <1% (Εικόνα 33). Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με ορισμένες άλλες δημοσιευμένες συστάσεις φύλλων χρυσού (Sándor et al 2003, 287· Conventi et al 2012, 9) στις οποίες επίσης αναφέρονται ιδιαίτερα χαμηλές περιεκτικότητες σε χαλκό.

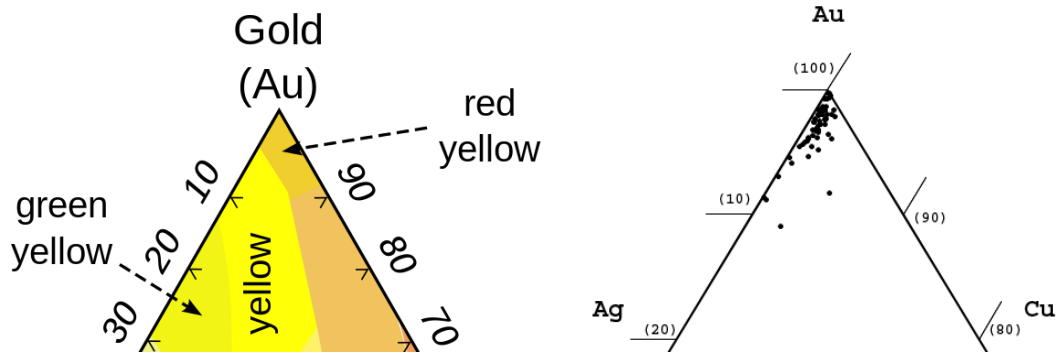


Εικόνα 33. Συγκέντρωση αργύρου προς χαλκού (wt%) των υπό εξέταση χρυσών πρώτων υλών.

Ωστόσο δεν θα πρέπει να παραβλεφθεί το γεγονός ότι οι προσμίξεις αργύρου και χαλκού επιδρούν στην απόχρωση του χρυσού κράματος (Nicholson 1979, 163). Στην Εικόνα 34 παρουσιάζεται τριαδικό διάγραμμα των στοιχείων Au-Ag-Cu επί του οποίου σημειώνονται οι αποχρώσεις των διαφόρων σχετικών κραμάτων¹⁵⁹ καθώς και αντίστοιχο διάγραμμα με τις συστάσεις των υπό εξέταση φύλλων. Διαπιστώνεται ότι τα μεταβυζαντινά φύλλα έχουν ως επί το πλείστον κατασκευαστεί από κράματα κίτρινης ή ερυθρής-κίτρινης αποχρώσεως (Εικόνα 34, δεξιά), αλλά υπενθυμίζεται ότι λόγω του ιδιαίτερα μικρού πάχους τους η χροιά μετά την τοποθέτησή τους επηρεάζεται σημαντικά και από την απόχρωση του υποκείμενού τους προστύμματος.

¹⁵⁸ Έγγραφο του 1536 στο οποίο ο αγογράφος Τζανής Αμάραντος αναγνωρίζει χρέος οφειλόμενο στον βενετό Alvise de Michele για φύλλα χρυσού που αγόρασε από αυτόν.

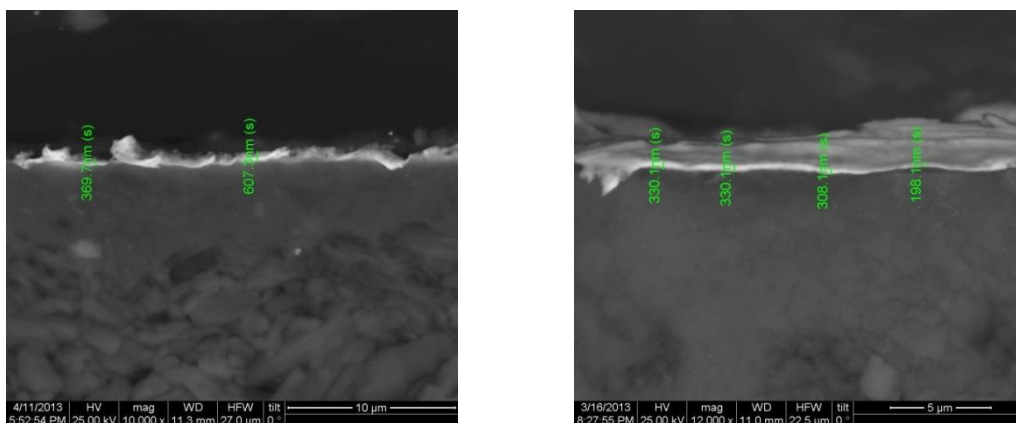
¹⁵⁹ Το διάγραμμα ελήφθη από: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ag-Au-Cu-colours-english.svg>, το Νοέμβριο του 2014.



Εικόνα 34. Αριστερά: τριαδικό διάγραμμα Au-Ag-Cu. Δεξιά: αντίστοιχο τριαδικό διάγραμμα επί του οποίου σημειώνονται με στίγματα οι συστάσεις των υπό εξέταση χρυσών φύλλων.

3.4.4. Μικροδομικά χαρακτηριστικά χρυσών φύλλων

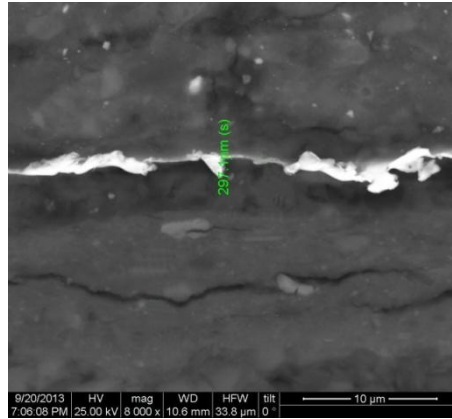
Κατά την εξέταση των μικροδειγμάτων υπό το SEM διαπιστώθηκε ότι το πάχος των φύλλων είναι συνήθως αντίστοιχο με –και συχνά κατά τι μεγαλύτερο από– το θεωρητικά υπολογιζόμενο πάχος των ποιοτικών φύλλων ($\approx 0.32 \mu\text{m}$, βλ. 3.1.1), καθώς ως επί το πλείστον κυμαίνεται μεταξύ 0.3 και 0.6 μικρομέτρων (Εικόνα 35, αριστερά). Ωστόσο σε περιορισμένο αριθμό φύλλων παρατηρήθηκαν περιοχές με πάχη μικρότερα των 200^{160} (Εικόνα 35, δεξιά) ή/και άνω των 800 νανομέτρων (Πίνακας 6).



Εικόνα 35. Αριστερά: φύλλο χρυσού πάχους 0.3-0.6 μικρομέτρων (BSE, 10.000x). Δεξιά: φύλλο πάχους ≈ 0.3 μικρομέτρων, δεξιά παρατηρείται περιοχή με πάχος < 0.2 μικρόμετρα (BSE, 12000x).

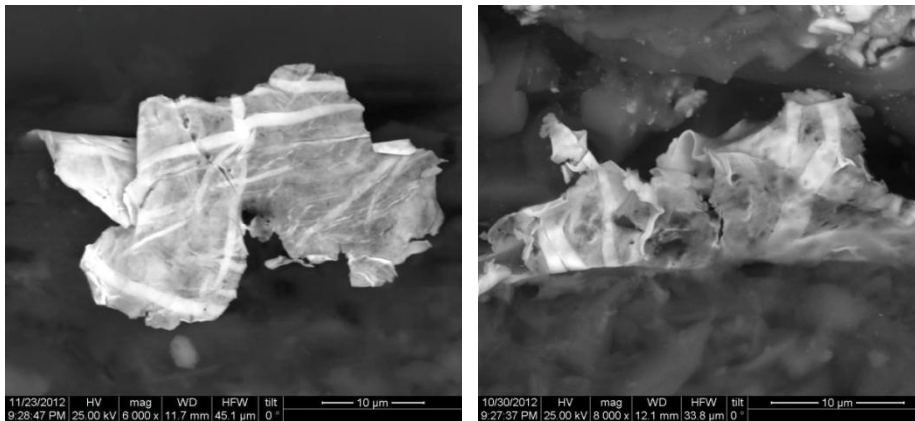
Σημειώνεται ότι σε καμία περίπτωση δεν εντοπίστηκαν χρυσά φύλλα με πάχος άνω του ενός μικρομέτρου. Το γεγονός αυτό έρχεται σε αντίθεση με ορισμένες βιβλιογραφικές αναφορές στις οποίες γίνεται λόγος για εντοπισμό (σε τοιχογραφίες της αυτής περιόδου) φύλλων πάχους έως και 7 μικρομέτρων (!) (Katsibiri και Boon 2004, 159· Katsibiri και Howe 2010, 84). Ωστόσο θα πρέπει να τονιστεί ότι κατά τον μικροσκοπικό προσδιορισμό του πάχους των μεταλλικών φύλλων σε στιλπνές τομές διαπιστώθηκε πως η διαδικασία στίλβωσης συχνά προκαλεί αναδιπλώσεις που ενδέχεται να οδηγήσουν σε υπερεκτίμηση του πάχους των φύλλων (Εικόνα 36).

¹⁶⁰ Το ελάχιστο πάχος που μετρήθηκε αντιστοιχεί σε 83 νανόμετρα (!) (φύλλο ‘13β’ – Πίνακας 6).



Εικόνα 36. Χρυσό φύλλο που έχει μερικώς αναδιπλωθεί. Το πραγματικό πάχος του σημειώνεται στο κέντρο της εικόνας (≈ 0.3 μικρόμετρα) (BSE, 8000x).

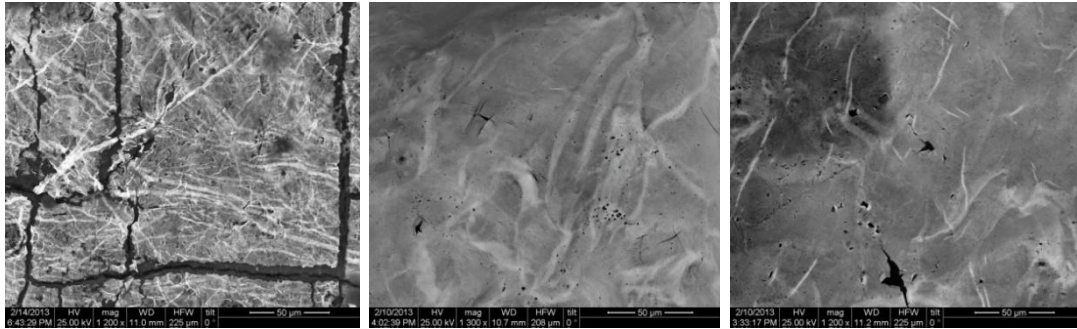
Σε ορισμένες περιπτώσεις εντόνως αναδιπλωμένων χρυσών φύλλων κατέστη δυνατή η παρατήρηση και της επιφανειακής μικροδομής τους, κατά την οποία διαπιστώθηκε η παρουσία ιδιόμορφων επιμήκων δομών ποικίλων διαστάσεων (Εικόνα 37).



Εικόνα 37. Επιμήκεις δομές επί χρυσών φύλλων, αριστερά εικόνα '15', δεξιά εικόνα '34' (BSE, 6000x και 8000x αντίστοιχα).

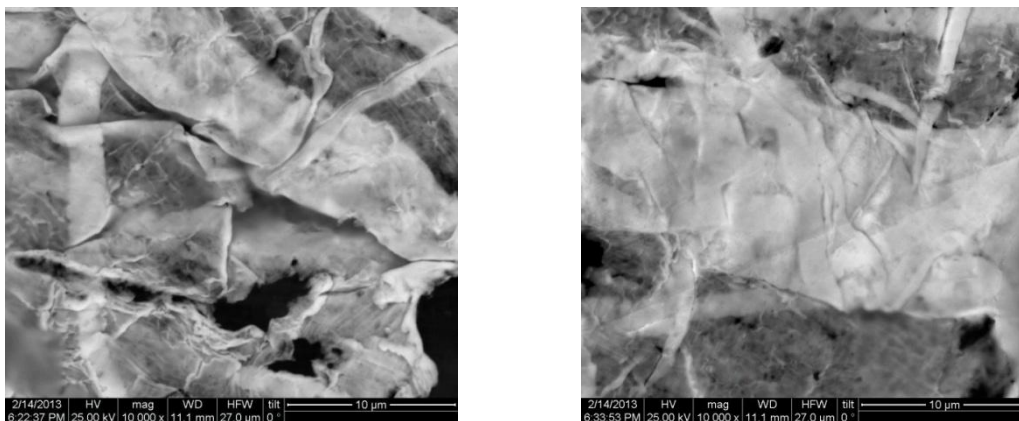
Προς περαιτέρω διερεύνηση των εν λόγω δομών εξετάστηκαν οι επιφάνειες δειγμάτων¹⁶¹ από επιχρυσωμένους κάμπους μεταβυζαντινών εικόνων καθώς και δυο σύγχρονων φύλλων χρυσού (Εικόνα 38).

¹⁶¹ Μη-εγκιβωτισμένα δείγματα.



Εικόνα 38. Αριστερά: παράδειγμα τυπικής επιφανειακής μικροδομής μεταβυζαντινού φύλλου, BSE, 1.200x. Μέσο και δεξιά: επιφάνειες σύγχρονων φύλλων χρυσού [‘ελεύθερο’ και ‘κολλητό’ (‘65’ – ‘66’, Πίνακας 3), BSE, 1300x και 1200x αντίστοιχα].

Παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση των σύγχρονων φύλλων υφίστανται σημαντικά λιγότερες και μικρότερων διαστάσεων δομές εν συγκρίσει με τα φύλλα από τις μεταβυζαντινές εικόνες. Επίσης, σε μεγεθύνσεις άνω των 10.000x διαπιστώθηκε ότι ο σχηματισμός των εν λόγω δομών οφείλεται σε αναδιπλώσεις των μεταλλικών φύλλων (Εικόνα 39): εξαιτίας των αναδιπλώσεων το πάχος των φύλλων είναι τοπικά αυξημένο με αποτέλεσμα τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια να σκεδάζονται εντονότερα, γεγονός που συνεπάγεται τη ‘λευκότερη’ εμφάνιση των εν λόγω περιοχών.



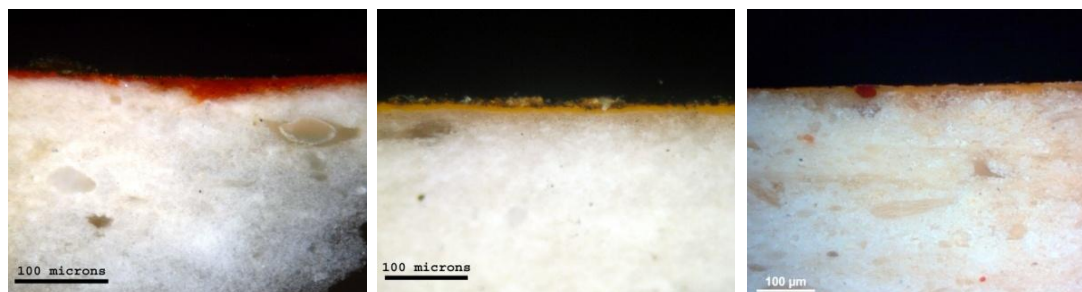
Εικόνα 39. Λεπτομέρειες επιμήκων δομών στις οποίες διακρίνονται πολλαπλές αναδιπλώσεις των χρυσών φύλλων. Αμφότερες οι φωτογραφίες BSE, 10000x.

Η ιδιαίτερα πυκνή παρουσία των δομών στα φύλλα από τις μεταβυζαντινές εικόνες εκτιμάται ότι σχετίζεται με την παραδοσιακή τεχνική κατασκευής τους, κατά την οποία απαιτούνται πολλαπλές αλληλουχίες στοίβαξης – σφυρηλάτησης – κοπής και επαναστοίβαξης των μεταλλικών φύλλων. Μάλιστα το γεγονός ότι στα σύγχρονα, βιομηχανοποιημένα φύλλα εμφανίζονται σημαντικά λιγότερες δομές ενισχύει περαιτέρω αυτή την ερμηνεία.

3.4.5. Προστύμματα στους επιμεταλλωμένους κάμπους των εικόνων

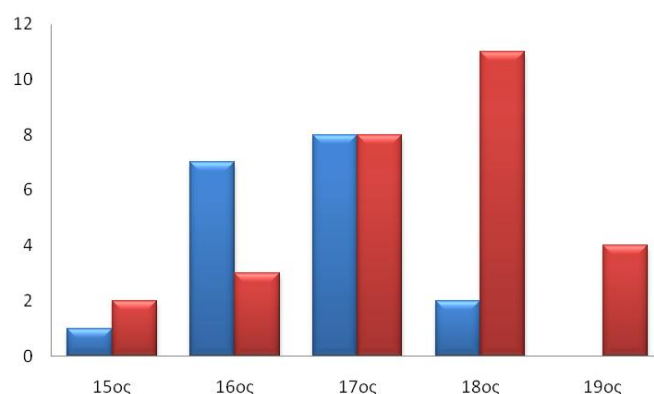
Κατά την μακροσκοπική εξέταση των εικόνων και την διερεύνηση τομών μικροδειγμάτων υπό το οπτικό μικροσκόπιο κατέστη δυνατή η παρατήρηση των προστυμάτων υπό τα μεταλλικά φύλλα στους κάμπους των εικόνων. Σε συμφωνία με τις σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές διαπιστώθηκε ότι στις πλείστες των περιπτώσεων έχουν

χρησιμοποιηθεί προστύμματα ερυθρής-καστανέρυθρης ή κίτρινης αποχρώσεως με πάχος περί τα 10 μικρόμετρα (Εικόνα 40, αριστερά – μέσο). Κόκκοι χρωστικών εντός των προστυμμάτων εντοπίστηκαν σε τέσσερεις μόνο περιπτώσεις (εικόνες ‘1’, ‘10’, ‘20’ και ‘22’) και εκτιμάται ότι η παρουσία τους οφείλεται σε ηθελημένη προσθήκη (Εικόνα 40, δεξιά).



Εικόνα 40. Αριστερά: τυπικό ερυθρό πρόστυμμα. Μέσο: πρόστυμμα κίτρινης αποχρώσεως, εικόνα ‘9’. Δεξιά: ευμεγέθης κόκκος ερυθρής χρωστικής εντός κίτρινου πρόστυματος, εικόνα ‘10’. Όλες οι φωτομικρογραφίες ελήφθησαν υπό OM σε μεγέθυνση 200x.

Διαπιστώθηκε ότι η συχνότητα χρήσης ‘ερυθρών’¹⁶² προστυμμάτων αυξάνεται σταδιακά με το πέρασμα των χρόνων, ενώ αντιθέτως τα προστύμματα κίτρινου χρώματος φαίνεται πως χρησιμοποιούνταν συχνότερα προ του 18^{ου} αιώνας (Εικόνα 41).



Εικόνα 41. Αριθμός έργων με ‘ερυθρά’ (ερυθρό) και κίτρινα (κυανό) πρόστυμματα ανά αιώνα, από τον 15^ο έως τον 19^ο αιώνα.

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις και τα πάχη των προστυμμάτων που προσδιορίστηκαν κατά την εξέταση υπό διάταξη SEM-EDX. Εντούτοις, προτού επιχειρηθεί ερμηνεία των δεδομένων του πίνακα θα πρέπει να τονιστεί ότι το συχνά ιδιαίτερα μικρό πάχος των προστυμμάτων δυσχεραίνει τον ακριβή προσδιορισμό της συστάσεώς τους, ενώ επιδράσεις –στα φάσματα EDX- από τα υποκείμενα στρώματα (συνήθως προετοιμασίας) δεν μπορούν να αποκλειστούν.

Σύμφωνα με τα αναλυτικά δεδομένα (Πίνακας 7) διαπιστώνεται ότι η πλειονότητα των υπό εξέταση προστυμμάτων είναι αργιλικές ύλες τύπου βόλου καθώς χαρακτηρίζονται από

¹⁶² Υπό τον όρο ‘ερυθρά’ συμπεριλαμβάνονται όλα τα πρόστυμματα ερυθρής, καστανέρυθρης και πορτοκαλέρυθρης αποχρώσεως. Διευκρινίζεται ότι ο προσδιορισμός του χρώματος βασίστηκε σε μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις· επομένως παράγοντες όπως το πάχος του πρόστυματος συντελούν στον –τουλάχιστον εν μέρει- υποκειμενικό χρωματικό προσδιορισμό.

υψηλές συγκεντρώσεις αργιλίου, πυριτίου και σιδήρου ενώ ταυτόχρονα εμπεριέχουν αναμενόμενες προσμίξεις νατρίου, μαγνησίου, καλίου και τιτανίου¹⁶³. Οι παραπάνω συστάσεις εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες με συστάσεις βόλων από ευρωπαϊκά έργα της περιόδου μπαρόκ (Grygar et al 2003, 1157) καθώς και με ορισμένες σύγχρονες γαιώδεις χρωστικές τύπου ώχρας (Bikiaris et al 2000, 6).

Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το πρόστυμμα από τον κάμπο του έργου '26' το οποίο χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις αργιλίου και πυριτίου και, ταυτόχρονα, υψηλή συγκέντρωση μολύβδου. Η σύσταση αλλά και η μικροδομή του εν λόγω προστύμματος εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες με των ελαιωδών προστυμάτων υπό τις χρυσοκονδυλιές (βλ. 3.4.7) και έτσι εκτιμάται ότι το έργο '26' αποτελεί τη μοναδική –στο σύνολο των υπό εξέταση έργων- περίπτωση χρήσης ελαιώδους συγκολλητικού για την επικόλληση φύλλων χρυσού σε κάμπο¹⁶⁴.

Πίνακας 7. Ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις (EDX, στοιχεία wt%) και πάχη προστυμάτων από τους κάμπους των εικόνων.

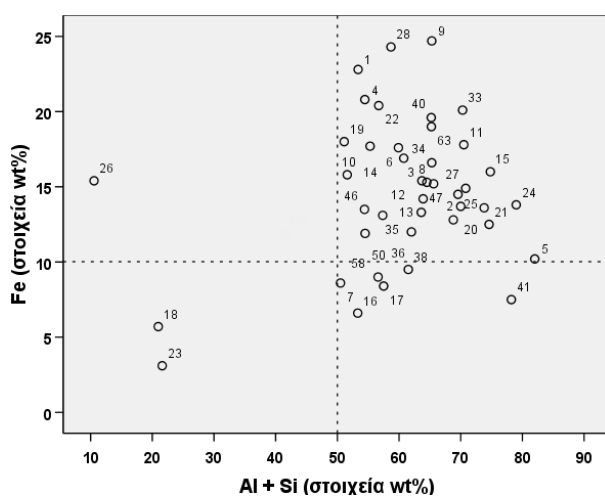
α/α έργου	Σύσταση (στοιχεία wt%)													Πάχος (μm)
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Pb	
1	0.4	1.4	18.3	35.1	-	5.8	0.6	1.8	13.6	0.3	-	22.8	-	2-8
2	0.2	1.2	24.1	45.9	-	1.2	0.9	6.6	4.8	1.4	-	13.7	-	7-11
3	0.9	1.5	22.4	38.3	-	4.8	2.5	2.3	8.9	1.5	-	16.9	-	3.6-5
4	0.4	1.1	18.5	35.9	3.6	2.6	0.2	2.6	13.6	0.8	-	20.8	-	3-5
5	0.2	0.5	33	49	0.4	0.6	0.3	1.8	2.2	1.8	-	10.2	-	≈6
6	1.2	1.6	20.7	39.2	2.3	-	-	2	15	0.4	-	17.6	-	7-16
7	0.3	0.6	18.1	32.4	-	17.3	-	1.7	20.3	0.7	-	8.6	-	4-6
8	0.1	1.5	19.8	44.7	-	6.6	-	5	6.1	0.9	-	15.3	-	3-6
9	0.6	1.1	21.8	43.5	-	2.2	0.5	2.3	2.4	0.9	-	24.7	-	3-6
10	-	1.1	17.2	34.4	-	13.3	-	3	14.4	0.8	-	15.8	-	5-8
11	-	1.2	22.1	48.4	-	2.3	-	4.6	2.6	1	-	17.8	-	4-10
12	1.1	1.2	20.1	43.6	1	5.6	0.7	4.1	6.5	0.7	-	15.4	-	3-12
13	0.6	1.4	21.6	42.3	1.3	2.5	1.3	6.9	6.8	1.1	-	14.2	-	4-7
14	0.1	1.5	16.7	38.6	0.4	8.4	-	5.1	10.1	1.4	-	17.7	-	9-15
15	-	0.8	42.5	32.3	-	0.9	0.5	1.6	3.1	2.3	-	16	-	≈7
16	-	0.8	19.2	34.1	-	20.2	-	2.9	15.7	0.5	-	6.6	-	10-25
17	-	0.8	21.8	35.7	-	12.2	-	3.8	16.2	1.1	-	8.4	-	≈4
18	-	0.9	7.5	13.5	-	31.3	-	2	38.6	0.6	-	5.7	-	4-8
19	0.7	0.9	20.1	31	-	13.6	-	2.2	13.1	0.4	-	18	-	4-7
20	0.2	1.2	23.9	49.9	-	1.6	-	5.3	3.4	0.9	-	13.6	-	5-7
21	0.3	0.6	29.7	44.9	1.7	3.3	-	2	2.9	2.1	-	12.5	-	10-17

¹⁶³ Παρατηρείται ότι – παρά τις σχετικές αναφορές στις οδηγίες περί παρασκευής υδατικών προστυμάτων της 'Ερμηνείας' (βλ. 3.2)- στα υπό εξέταση προστύμματα δεν εντοπίστηκαν προσμίξεις υδραργύρου και μολύβδου (εξαιρείται το έργο '26', βλ. συνέχεια).

¹⁶⁴ Υπενθυμίζεται ότι το έργο '26' είναι ο Σταυρός τέμπλου από τη συλλογή του ΕΜ Ζακύνθου ο οποίος ζωγραφίστηκε από τον Π. Δοξαρά το έτος 1689. Ο εν λόγω ζωγράφος –και συγγραφέας της πραγματείας 'Περί ζωγραφίας'- προσεταιρίστηκε πολλά στοιχεία από τη σύγχρονή του δυτικοευρωπαϊκή παράδοση και ως εκ τούτου η –μη συμβατή με την ορθόδοξη μεταβυζαντινή παράδοση- επιλογή ελαιώδους συγκολλητικού (αντί των παραδοσιακών υδατικών βόλων) για την επιχρυσωση του κάμπου του έργου δεν ξενίζει.

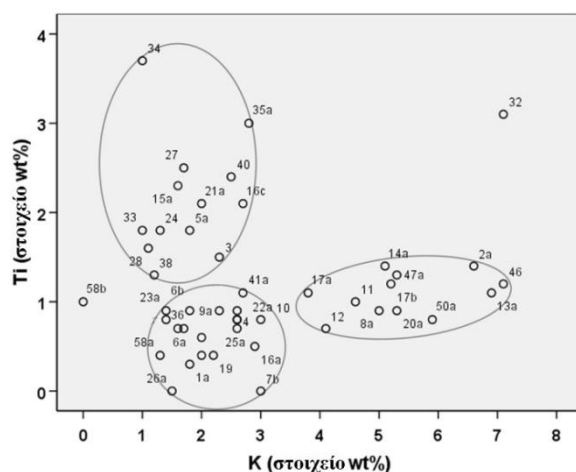
22	-	1	20.5	36.2	-	6.9	0.3	2.6	11.2	0.8	-	20.4	-	≈13
23	-	-	9.7	11.9	-	33.8	-	1.4	39.4	0.9	-	3.1	-	4-10
24	-	0.5	32.9	46.1	-	-	0.5	1.3	3.1	1.8	-	13.8	-	<5
25	0.8	2.2	24.9	44.7	-	-	2.2	2.6	7.4	0.7	0.1	14.5	-	2-7
26	2	3.1	2.8	7.8	2	2.8	3.3	1.5	39	-	0.7	15.4	19.5	2-5
27	0.3	0.9	37	33.8	1.8	2.5	1	1.7	3.6	2.5	-	14.9	-	5-16
28	0.5	0.8	33.2	25.5	-	2.8	0.2	1.1	10	1.6	-	24.3	-	4-7
32	-	3.9	18.6	45	-	-	-	7.1	4.6	3.1	-	13.3	-	15-20
33	0.3	0.8	37.2	33.1	-	-	-	1	5.7	1.8	-	20.1	-	5-10
34	-	0.6	29.7	35.6	-	6.1	1.2	1	5.5	3.7	-	16.6	-	4-8
35	0.5	0.8	23.8	33.5	-	9.5	0.3	2.6	8.3	7.5	-	13.1	-	3-5
36	-	1.4	22.9	39.1	-	10	-	1.6	12.3	0.7	-	12	-	3-5
38	0.3	0.4	25.3	36.2	-	12.3	0.5	1.2	13	1.3	-	9.5	-	6-10
40	0.6	1.3	24.7	40.6	-	2.1	0.9	2.5	5.4	2.4	-	19.6	-	≈6
41	-	0.9	28	50.2	-	1.1	-	2.7	8.6	1.1	-	7.5	-	7-10
46	0.4	1.5	18	36.4	-	10.5	-	7.1	11.4	1.2	-	13.5	-	4-17
47	0.1	1.1	20.6	45	-	5.4	-	5.3	6	1.3	-	15.2	-	7-10
50	-	1.3	15.1	39.4	-	13.2	-	5.9	12.4	0.8	-	11.9	-	5-15
58	0.3	1.1	22.3	34.3	-	12.9	-	1.3	18.4	0.4	-	9	-	3-5

Με βάση τις συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων (Al, Si, Fe) παρατηρείται ότι τα περισσότερα από τα υπό εξέταση προστύμματα εμφανίζουν παρόμοιες συστάσεις καθώς οι περιεκτικότητες σε σίδηρο είναι συνήθως άνω του 10% ενώ το άθροισμα συγκεντρώσεων αργιλίου και πυριτίου ξεπερνά το 50% (Εικόνα 42). Σημαντικά διαφοροποιούνται τα προστύμματα από τα έργα '18' και '23' καθώς εμφανίζουν ιδιαίτερα μικρές συγκεντρώσεις Al, Si και Fe. Ωστόσο οι υψηλές συγκεντρώσεις θείου και ασβεστίου καθώς και το ιδιαίτερα μικρό πάχος των εν λόγω προστυμμάτων (<10 μικρόμετρα) υποδηλώνουν ότι η διαφοροποίησή τους οφείλεται στην συμβολή του υποκείμενου στρώματος προετοιμασίας (θεικού ασβεστίου) στις προσδιορισθείσες ποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις.



Εικόνα 42. Συγκέντρωση σιδήρου ως προς το άθροισμα συγκεντρώσεων αργιλίου και πυριτίου των προστυμμάτων (δεδομένα EDX).

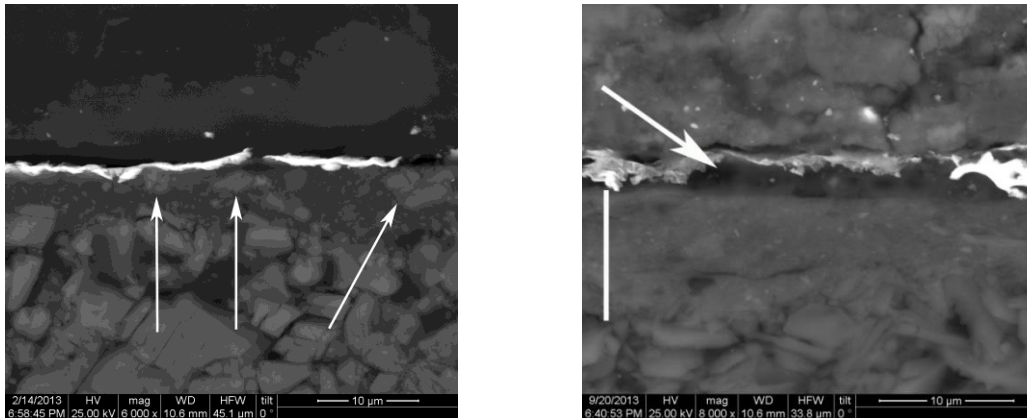
Οι μικρές ποσότητες των διαθέσιμων δειγμάτων σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι βόλοι είναι σχετικά συνήθη/διαδεδομένα υλικά γεωλογικής προέλευσης¹⁶⁵ καθιστά ιδιαίτερα δύσκολο τον προσδιορισμό της προέλευσής τους (Hradil et al 2003, 227). Ωστόσο οι βόλοι είναι δυνατό να ομαδοποιηθούν βάσει των συγκεντρώσεων των στοιχείων Ti και K τα οποία σχετίζονται με το βαθμό εξαλλοίωσης των μητρικών πετρωμάτων (Grygar et al 2003, 1157). Πράγματι διαπιστώνεται ότι τα υπό εξέταση αργιλικά προστύμματα διαχωρίζονται σε τρεις ευδιάκριτες ομάδες (υψηλού-Ti/χαμηλού K, χαμηλού Ti/χαμηλού K και χαμηλού-Ti/υψηλού-K, Εικόνα 43), γεγονός που υποδεικνύει χρήση τουλάχιστον δυο διαφορετικών ειδών βόλων. Σημαντικά διαφοροποιείται μόνο το πρόστυμμα της εικόνας '32' το οποίο χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση καλίου και ταυτόχρονα ισχυρή παρουσία τιτανίου.



Εικόνα 43. Συγκέντρωση τιτανίου προς συγκέντρωση καλίου των αργιλικών προστυμμάτων από τους επιμεταλλωμένους κάμπους των εικόνων, ποσοτικά δεδομένα EDX (Πίνακας 7).

Σε ορισμένες περιπτώσεις διαπιστώθηκε παρουσία ευδιάκριτων κόκκων Ca-S εντός των αργιλικών προστυμμάτων (Εικόνα 44, αριστερά). Οι Hradil et al (2003, 228) αναφέρουν ότι ορισμένες ιταλικές ώχρες χαρακτηρίζονται από σημαντική παρουσία θεικού ασβεστίου. Καθώς όμως σε πολλά από τα προαναφερθέντα τεχνικά εγχειρίδια υφίστανται οδηγίες που προτείνουν ως συστατικό προστυμμάτων ενώσεις θεικού ασβεστίου (ενδεικτικά: Merrifield 1849, τόμος I, 300, §318, Merrifield 1849, τόμος II, 466, §160, Cennini 1960, CLXII, 103-104), η παρουσία των εν λόγω κόκκων δεν μπορεί να αποδοθεί με ασφάλεια σε φυσική πρόσμιξη ή ηθελημένη προσθήκη.

¹⁶⁵ Ως εκ τούτου χαρακτηρίζονται από σημαντικές ορυκτολογικές διαφοροποιήσεις αλλά και από την ύπαρξη πολλών πιθανών θέσεων εξόρυξης



Εικόνα 44. Αριστερά: κόκκοι θείου-ασβεστίου εντός αργλικού προστύματος, εικόνα ‘19’, BSE, 6000x. Δεξιά: Λεπτό στρώμα οργανικής κόλλας (σημειώνεται με βέλος) υπό το φύλλο χρυσού. Το υποκείμενο πρόστυμμα σημειώνεται με την κάθετη λευκή γραμμή αριστερά. Εικόνα ‘40’, BSE, 8.000x.

Τέλος, αναφέρεται ότι σε δυο περιπτώσεις (εικόνες ‘38’ και ‘40’) διαπιστώθηκε η παρουσία λεπτών οργανικών στρωμάτων μεταξύ προστύματος και φύλλου χρυσού (Εικόνα 44, δεξιά) τα οποία εκτιμάται ότι είναι οργανικές κόλλες που απλώθηκαν στην επιφάνεια των προστυμάτων με σκοπό τη βελτίωση των συγκολλητικών ιδιοτήτων τους.

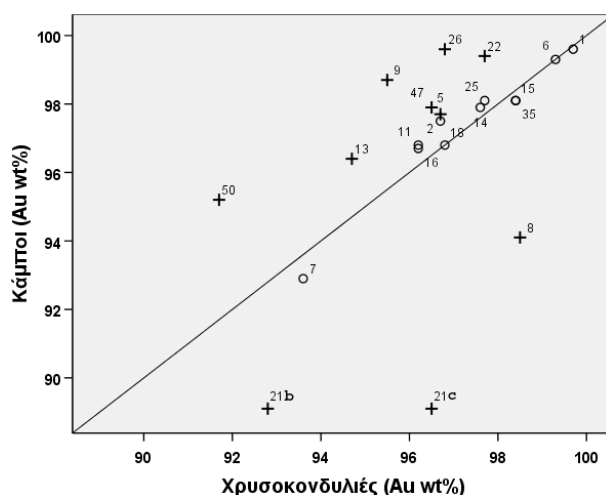
3.4.6. Χρυσοκονδυλιές

Στο σύνολο των 61 υπό εξέταση μεταβυζαντινών εικόνων οι 24 (δηλ. ~ το 40 % των δειγμάτων) φέρουν χρυσοκονδυλιές. Μικροδείγματα για εργαστηριακή εξέταση ελήφθησαν από το σύνολο των εν λόγω έργων και οι συστάσεις των αντίστοιχων χρυσών φύλλων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Διαπιστώνεται ότι σε αρκετές εικόνες οι συστάσεις των φύλλων που χρησιμοποιήθηκαν στις χρυσοκονδυλιές είναι ταυτόσημες -ή σχεδόν ταυτόσημες¹⁶⁶- με τις συστάσεις των φύλλων από τους κάμπους των ιδίων εικόνων. Ωστόσο σε δέκα έργα¹⁶⁷ οι συγκεντρώσεις χρυσού διαφοροποιούνται σημαντικά γεγονός που υποδεικνύει χρήση διαφορετικών πρώτων υλών. Παρατηρείται μάλιστα ότι σε αυτές τις περιπτώσεις τα φύλλα από τους κάμπους είναι συνήθως μεγαλύτερης καθαρότητας εν συγκρίσει με τα φύλλα των χρυσοκονδυλιών (εξαιρούνται οι εικόνες ‘8’ και ‘21’¹⁶⁸) (Εικόνα 45).

¹⁶⁶ Όπου οι διαφοροποιήσεις των μέσων τιμών συγκεντρώσεων χρυσού μεταξύ φύλλων κάμπων – χρυσοκονδυλιών ήταν \leq των τυπικών αποκλίσεων των αντίστοιχων πολλαπλών στοιχειακών αναλύσεων θεωρήθηκε ότι τα φύλλα κατασκευάστηκαν από πρώτες ύλες ταυτόσημης καθαρότητας (σύμβολα ‘ο’ στην Εικόνα 45).

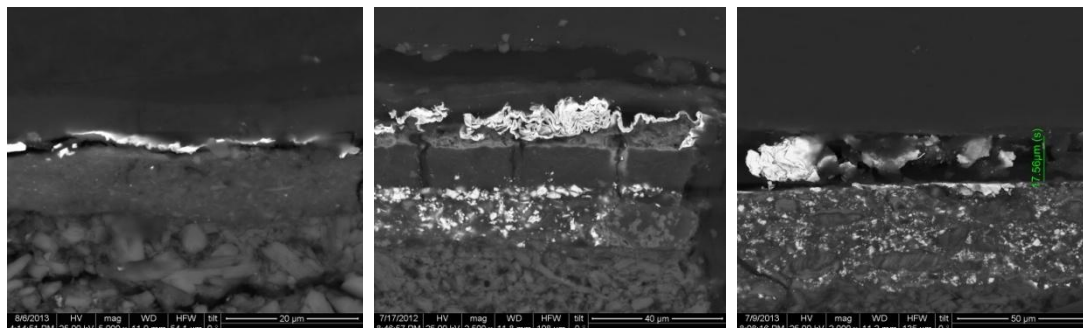
¹⁶⁷ Στο συνολικό αριθμό συμπεριλαμβάνεται και το ήδη σχολιασθέν υλικό χρυσοκονδυλιάς ‘58β’ το οποίο δεν παρουσιάζεται στο γράφημα της Εικόνας 45.

¹⁶⁸ Η εξέταση της προετοιμασίας της εικόνας ‘8’ έδειξε ότι ο αρχικός κάμπος απομακρύνθηκε μερικώς και αντικαταστάθηκε με νέο κατά τη διάρκεια εργασιών συντήρησης που έλαβαν χώρα σε άγνωστο χρόνο (βλ. κεφάλαιο 2-προετοιμασίες). επομένως τα φύλλα του κάμπου αποτελούν μεταγενέστερο υλικό και η διαφοροποίηση της σύστασής τους από τα φύλλα των χρυσοκονδυλιών δεν σχετίζεται με επιλογή του τεχνίτη. Αντιθέτως η εξέταση της προετοιμασίας της εικόνας ‘21’ δεν απέδωσε αντίστοιχες ενδείξεις. Ωστόσο, η παρουσία τριών διαφορετικών συστάσεων φύλλων σε διαφορετικές περιοχές του έργου (Πίνακας 6 – μοναδική περίπτωση στο σύνολο των υπό εξέταση εικόνων) συνιστά ισχυρή ένδειξη παρεμβάσεων συντηρήσεως (εκ νέου επιχρυσωση κλπ).



Εικόνα 45. Περιεκτικότητα σε χρυσό φύλλων από κάμπους (y) και χρυσοκονδυλιές των εικόνων (x). Οι κύκλοι αντιστοιχούν στις περιπτώσεις χρήσης φύλλων της αυτής καθαρότητας ενώ με σταυρούς σημειώνονται οι περιπτώσεις έργων όπου οι συστάσεις φύλλων κάμπων – χρυσοκονδυλιών διαφοροποιούνται σημαντικά.

Η μικρομορφολογική εξέταση των δειγμάτων υπό το SEM κατέδειξε ότι τα φύλλα τοποθετούνταν υπό τουλάχιστον τρεις διαφορετικές μορφές, ήτοι i) ως ακέραια – μεγάλα τμήματα φύλλων επί προστυμμάτων, ii) ως ακανόνιστα, συνήθως ευμεγέθη και πολλαπλώς αναδιπλωμένα τεμάχια φύλλων επί προστυμμάτων και iii) ως μεταλλικές κόνιες διεσπαρμένες εντός οργανικού φορέως (Εικόνα 46).



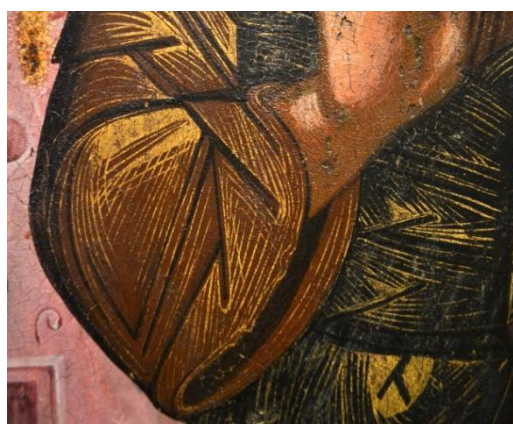
Εικόνα 46. Αριστερά: ενιαίο φύλλο επί προστύμματος (εικόνα ‘2’, BSE 5000x). Μέσο: τεμάχια χρυσών φύλλων (λευκά – πολλαπλώς αναδιπλωμένα) επί προστύμματος (εικόνα ‘14’, BSE 2500x). Δεξιά: κονιοποιημένα χρυσά φύλλα εντός οργανικού φορέα (εικόνα ‘50’, BSE, 2000x).

Στην περίπτωση ‘i’ τα μικρομορφολογικά χαρακτηριστικά καταδεικνύουν ότι επί των προστυμμάτων έχουν τοποθετηθεί μη επεξεργασμένα, ολόκληρα ή τεμαχισμένα φύλλα χρυσού. Αντιθέτως στις περιπτώσεις ‘ii’ τα φύλλα έχουν υποστεί πολλαπλές μετακινήσεις – και ως εκ τούτου αναδιπλώσεις- προ της τοποθέτησής τους επί των προστυμμάτων, γεγονός που υποδηλώνει πως έχουν χρησιμοποιηθεί υπολείμματα φύλλων από άλλες εργασίες επιχρυσώσης¹⁶⁹. Τέλος λόγω των μικρών διαστάσεων των σωματιδίων χρυσού, εκτιμάται ότι οι μεταλλικές κόνιες των περιπτώσεων ‘iii’ κατασκευάστηκαν ακολουθώντας κάποια από τις

¹⁶⁹ Η χρήση υπολειμμάτων φύλλων χρυσού για την επιδιόρθωση ατελειών επιχρυσωμένων κάμπων απεικονίζεται γλαφυρά στο βίντεο: <https://www.youtube.com/watch?v=GUKoEewqos> (από το 2:19 και έπειτα). Εκτιμάται ότι και στις περιπτώσεις ‘ii’ τα φύλλα τοποθετήθηκαν με παρόμοιο τρόπο.

πολλές συνταγές παρασκευής σκόνης χρυσού που εντοπίζονται στα μεσαιωνικά και μεταγενέστερα τεχνικά εγχειρίδια (βλ. 3.2).

Θα πρέπει να τονιστεί ότι χρυσοκονδυλιές τύπου 'iii' – 'σκόνη χρυσού' απαντώνται αποκλειστικά σε έργα που χρονολογούνται μετά τα μέσα του 18^{ου} αιώνας¹⁷⁰. Η χρήση των υλικών αυτού του τύπου επιτρέπει την τοποθέτησή τους στις προς διακόσμηση επιφάνειες με πινέλο, καθιστώντας έτσι δυνατή την απόδοση πλαστικότητας και όγκων (Εικόνα 47, αριστερά). Αντιθέτως, οι πλέον συνήθεις –ιδιαιτέρως στις παλαιότερες εικόνες- πρακτικές επικόλλησης φύλλων χρυσού επί προστυμμάτων (περιπτώσεις 'i' και 'ii') έχουν ως αισθητικό αποτέλεσμα μειωμένη απόδοση των όγκων και ως εκ τούτου τα αποδιδόμενα σώματα φαίνονται περισσότερο 'αιθέρια' (Δανιηλία 2005, 111) (Εικόνα 47, δεξιά). Έτσι φαίνεται ότι η προτίμηση των μεταλλικών κόνεων στα οψιμότερα έργα συνάδει με τις ήπιες φυσιοκρατικές τάσεις που χαρακτηρίζουν εν γένει τις εικόνες των μετά τα μέσα του 18^{ου} αιώνας χρόνων.

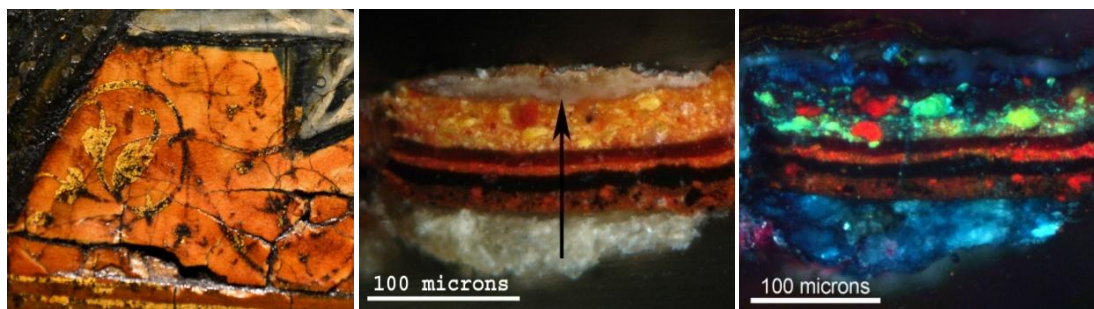


Εικόνα 47. Αριστερά: χρυσοκονδυλιές από σκόνη χρυσού αναμεμιγμένη με οργανικό συνδετικό (εικόνα '47', έτους 1773). Δεξιά: χρυσοκονδυλιές με μεταλλικά φύλλα επί προστύματος (εικόνα '16', έτους 1632/3).

3.4.7. Προστύματα χρυσοκονδυλιών

Όπως είναι φυσικό υποκείμενα των φύλλων στρώματα προστυμμάτων εντοπίστηκαν μόνο στις περιπτώσεις χρυσοκονδυλιών τύπου 'i' και 'ii'. Διαπιστώθηκε μάλιστα ότι σε πολλές περιπτώσεις τα προστύματα είναι λευκά, μαύρα ή ερυθρά γεγονός που υποδηλώνει προσθήκη έγχρωμων συστατικών στις συγκολλητικές ύλες (Εικόνα 48).

¹⁷⁰ Παρατηρείται μάλιστα ότι σε τρεις από τις συνολικά τέσσερις περιπτώσεις η σκόνη χρυσού είναι μικρότερης καθαρότητας από τα φύλλα χρυσού που έχουν τοποθετηθεί στους κάμπους των αντίστοιχων έργων. Η παρατήρηση αυτή πιθανότατα υποδηλώνει συνειδητή επιλογή οικονομικότερων πρώτων υλών για την παρασκευή μεταλλικών κονιών.



Εικόνα 48. Αριστερά: επιχρυσωμένο σκούρο φαιό/μελανό πρόστυμμα με το οποίο σχεδιάζεται φυτικό μοτίβο, λεπτομέρεια εικόνας '7'. Μέσο: λευκό πρόστυμμα χρυσοκονδυλιάς (βέλος), τομή δείγματος εικόνας '11' (OM, 200x). Δεξιά: το αυτό δείγμα μετά από χρώση με το αντιδραστήριο 'Naphthol Blue Black', OM 200x.

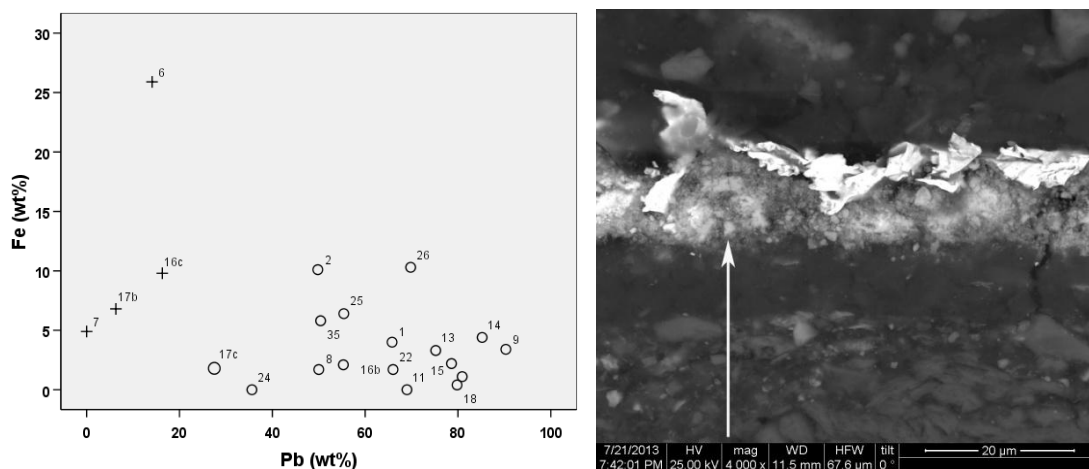
Κατά την εξέταση μικροδειγμάτων υπό διάταξη SEM-EDX κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός της στοιχειακής σύστασης των πρόστυμμάτων καθώς και η ακριβής μέτρηση του πάχους των. Τα σχετικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Ποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις και πάχη πρόστυμμάτων χρυσοκονδυλιών (SEM-EDX).

α/α	Σύσταση (στοιχεία wt%) ¹⁷¹														Πάχος
	Na	Mg	Al	Si	As	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Pb	
1β	0.7	1	2.4	4.1	-	3.8	-	3.9	1.3	13	-	-	4	65.8	2.5-7
2β	0.6	1.2	1.8	6.6	-	4.8	5.8	6.7	1.5	11.1	-	-	10.1	49.8	2-8
5β	-	-	0.5	1.6	-	6.1	-	3.4	0.7	5.7	-	-	1.1	80.9	4-12
6β	0.3	1.1	16.4	30.6	-	3.6	-	-	1.8	5.3	0.9	-	25.9	14.1	≈3
7β	1.1	2.7	1.7	11	-	15.3	5.1	0.3	3	54.9	-	-	4.9	-	4-15
8β	1.1	1.2	2	14.1	-	8.4	-	3.5	2.8	15.2	-	-	1.7	50	4-16
9β	0.4	0.5	0.2	0.3	-	-	-	-	0.7	4.2	-	-	3.4	90.3	8-12
11β	-	-	-	-	5.8	8.3	-	3	3.6	10.3	-	-	-	69	≈12
13β	1.2	0.2	1.1	2.8	-	2.4	-	9.2	1.3	3.3	-	-	3.3	75.2	2.5-7
14β	1.3	0.6	1.7	-	-	4	-	-	-	2.8	-	-	4.4	85.2	4-10
15β	0.5	0.5	0.2	2.1	-	5.4	-	5.7	-	4.8	-	-	2.2	78.6	2-10
16β	0.3	1.4	0.3	13.1	-	11.8	-	-	0.9	13.5	-	-	0.5	58.2	4-7
16γ	-	1.8	4	12.4	-	8.4	9.9	-	2.7	32.7	2.1	-	9.8	16.3	2-6
17β	1.5	3.6	4.7	10.3	-	14.7	10.3	1.2	5.2	34.2	1.2	-	6.8	6.3	≈3
17γ	-	2.1	0.4	1	1.6	12.7	11.1	5.4	8.8	27.6	-	-	1.8	27.5	≈4
18β	-	-	-	-	10.2	-	-	2.9	1.6	5	-	-	0.4	79.8	1-12
21β	Ιδιαίτερα λεπτό – αδυναμία εξέτασης														<2.5
22β	0.4	0.7	1.3	3.7	-	5.6	-	3.4	1.3	15.9	-	-	1.7	66	3-11
24β	-	8.8	-	-	-	3.4	-	1	5.4	45.8	-	-	-	35.6	5-12
25β	0.8	2.3	2.4	4.2	-	7.8	-	6.2	1	13.1	-	0.6	6.4	55.4	4-9
26β	-	-	2.7	5.3	-	-	-	-	-	10.2	-	1.5	10.3	69.8	13-18
35β	3.5	1.8	4.1	12.6	-	7.5	-	-	3	11.2	-	-	5.8	50.4	2.5-7

¹⁷¹ Το στοιχείο C εντοπίζεται σε όλα τα πρόστυμματα σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 50 έως 85%. Ωστόσο λόγω της σχετικά μικρής ευαισθησίας του ανιχνευτή EDX στο εν λόγω στοιχείο και της κατ' επέκταση μικρής ακρίβειας των ποσοτικών αναλύσεων, τα στοιχειακά δεδομένα έχουν κανονικοποιηθεί (100%) μετά την αφαίρεση του ανιχνευόμενου άνθρακα.

Σε αντίθεση με τα δυτικοευρωπαϊκά έργα όπου ο όγκος είναι σύνηθες χαρακτηριστικό των προστυμάτων χρυσοκονδυλιών (Bomford et al 1990, 43), στις περιπτώσεις των υπό εξέταση μεταβυζαντινών εικόνων παρατηρείται ότι το πάχος των προστυμάτων σπανίως ξεπερνά τα 12 μικρόμετρα¹⁷² (Πίνακας 8). Παράλληλα διαπιστώνεται ότι τα περισσότερα από τα εν λόγω προστύματα περιέχουν μόλυβδο σε συγκεντρώσεις >25%, ενώ σε αντίθεση με τα προστύματα των κάμπων –όπου χρησιμοποιούνται αργιλικά υδατικά συγκολλητικά τύπου ‘βόλου’- οι συγκεντρώσεις σιδήρου ξεπερνούν το 5% σε λίγες μόνο περιπτώσεις (Εικόνα 49, αριστερά). Όπως προαναφέρθηκε μολυβδόχες ενώσεις (‘στεγνωτικά’-‘driers’) προσετίθεντο τυπικώς στα ελαιώδη προστύματα με σκοπό την επιτάχυνση της πήξης/σκλήρυνσής τους (βλ. 3.1.2 και Billinge et al 1997a, 31· Pinna et al 2009, 118). Αρχικώς, με βάση τις –συνήθως ιδιαίτερα υψηλές- περιεκτικότητες μολύβδου των υπό εξέταση προστυμάτων, θεωρήθηκε ότι η πλειονότητα αυτών κατασκευάστηκαν με μίξη ξηραϊνόμενων ελαίων με μολυβδόχα στεγνωτικά¹⁷³. Άλλωστε προστύματα αυτού του τύπου ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένα στον ελλαδικό χώρο κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο και έχουν ήδη εντοπιστεί σε αρκετές περιπτώσεις φορητών αλλά και επιτοιχίων ζωγραφικών έργων (βλ. ενδεικτικά: Παπάγγελος et al. 2004, 227· Katsibiri και Howe 2010, 87). Εντούτοις κατά την εκλεκτική χρώση ενδεικτικών δειγμάτων με χρήση των αντιδραστηρίων ‘Naphthol blue black’ και ‘Oil red O’ διαπιστώθηκε παρουσία πρωτεϊνικών υλών (Εικόνα 48-δεξιά). Αντιστοίχως, οι Katsibiri και Howe (2010, 85) εντόπισαν πρωτεϊνικές ύλες σε δείγματα προστυμάτων από μεταβυζαντινές τοιχογραφίες.

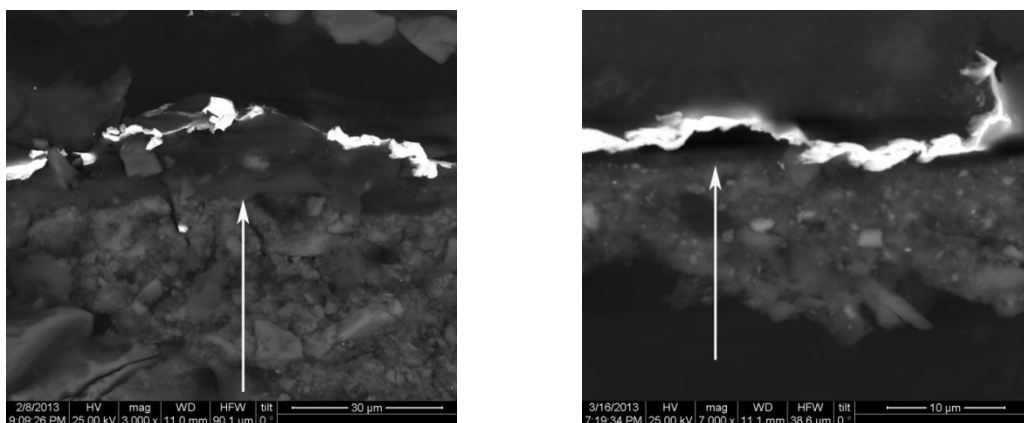


Εικόνα 49. Αριστερά: συγκέντρωση σιδήρου προς συγκέντρωση μολύβδου προστυμάτων χρυσοκονδυλιών (EDX, στοιχεία wt%). Δεξιά: χαρακτηριστική εμφάνιση μολυβδόχου προστύματος υπό ανιχνευτή BSE (το πρόστυμα σημειώνεται με βέλος, εικόνα ‘18’, 4000x).

¹⁷² Η απουσία όγκου αναφέρεται ως χαρακτηριστικό των χρυσοκονδυλιών των μεταβυζαντινών εικόνων και από τους Παπάγγελος et al. 2004, 151.

¹⁷³ Για τον πλήρη προσδιορισμό των οργανικών συστατικών των προστυμάτων απαιτείται εξέταση με τεχνικές χρωματογραφίας όπως η GC-MS. Όμως λόγω του ιδιαίτερα μικρού πάχους των υπό εξέταση προστυμάτων η λήψη δειγμάτων είναι αρκετά δύσκολη, ενώ για τον ίδιο λόγο δεν κατέστη δυνατή η διερεύνηση της κατανομής των οργανικών συστατικών με χρήση αντιδραστηρίων εκλεκτικού χρωματισμού. Σημειώνεται επίσης ότι με βάση τα αναλυτικά δεδομένα δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο ορισμένα από τα εν λόγω μολυβδόχα προστύματα να έχουν παρασκευαστεί με μίξη υδατικών –και όχι ελαιωδών- συγκολλητικών υλών με μολυβδόχες ενώσεις/χρωστικές.

Ωστόσο στο πρόστυμμα '7' δεν ανιχνεύθηκε μόλυβδος, ενώ τα '6', '16γ' και '17β' περιέχουν μόλυβδο σε συγκεντρώσεις <17% (Πίνακας 8 – Εικόνα 49 αριστερά). Επιπροσθέτως, κατά την εξέτασή τους με τον ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) του SEM τα εν λόγω προστύμματα –καθώς και το ιδιαίτερα λεπτό '21'¹⁷⁴- εμφανίζονται ως σκούρες φαιές περιοχές, χαρακτηριστικό της απουσίας βαρέων στοιχείων/μολύβδου¹⁷⁵ (Εικόνα 50, αντιπαραβολή με Εικόνα 49, δεξιά). Έτσι συμπεραίνεται ότι τα προαναφερθέντα προστύμματα περιέχουν υδατικές συγκολλητικές ύλες¹⁷⁶ οι οποίες δεν απαιτούν προσθήκη 'στεγνωτικών' υλών και εικάζεται ότι αντιστοιχούν σε υλικά τύπου 'λινοκοπιάς' – χυμού σκόρδου, η παρασκευή των οποίων περιγράφεται λεπτομερώς στην 'Ερμηνεία' (Διονύσιος 1997, 24, §27).



Εικόνα 50. Χαρακτηριστική εμφάνιση μη-μολυβδούχων προστυμμάτων υπό τον ανιχνευτή BSE. Αριστερά: εικόνα '7', 16^{ου} αιώνας (3000x). Δεξιά: ιδιαίτερα λεπτό πρόστυμμα (<3μm), εικόνα '21', 17^{ου} αιώνας (7000x).

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 8 φαίνεται ότι πέραν των μολυβδούχων στεγνωτικών, στα προστύμματα έχουν προστεθεί και άλλα συστατικά καθώς ανιχνεύεται πλήθος στοιχείων σε ποικίλες συγκεντρώσεις. Η παρατήρηση αυτή συνάδει με τις συνταγές που διασώζονται στις σχετικές τεχνικές πηγές, οι οποίες συχνά αναφέρουν προσθήκη πολλών συστατικών (βλ. 3.2). Έτσι στοιχεία όπως σίδηρος, αργίλιο, πυρίτιο, μαγνήσιο, νάτριο, τιτάνιο και μαγγάνιο πιθανότατα σχετίζονται με αργιλοπυριτικές ενώσεις/γαιώδεις χρωστικές τύπου ώχρας ή βόλου, οι οποίες συχνά προσετίθεντο στα προστύμματα για να ρυθμιστεί η απόχρωσή τους (βλ. ενδεικτικά Διονύσιος 1997, 25, §25 και 42, §69). Το κάλιο μπορεί επίσης να σχετίζεται με τις προαναφερθείσες χρωστικές. Ωστόσο σε τρία προστύμματα εμφανίζεται σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις (>5%) γεγονός που ενδεχομένως αντανακλά ηθελημένη προσθήκη υλικών τύπου 'κατασταλακτής' (διάλυμα ανθρακικού καλίου), πρακτική που άλλωστε περιγράφεται στην 'Ερμηνεία' (Διονύσιος 1997, 28, §36). Αντιθέτως

¹⁷⁴ Η στοιχειακή σύσταση του εν λόγω προστύμματος δεν κατέστη δυνατό να προσδιοριστεί λόγω του ιδιαίτερα μικρού πάχους του (<3μm).

¹⁷⁵ Στην περίπτωση του ιδιαίτερα λεπτού (≈3 μm) προστύμματος '6' η ανίχνευση μολύβδου διαπιστώθηκε ότι οφείλεται στη γειννίαση των περιοχών ανάλυσης με το υποκείμενο αυτού στρώμα το οποίο εμπεριέχει λευκό του μόλυβδου. Η εμφάνιση και των υπολοίπων προστυμμάτων ως φαιών/μελανών περιοχών υπό τον ανιχνευτή BSE πιθανότατα υποδηλώνει πως και σε αυτές τις περιπτώσεις ο ανιχνευόμενος μόλυβδος οφείλεται –τουλάχιστον μερικώς- στα γειννιάζοντα ζωγραφικά στρώματα.

¹⁷⁶ Στις εικόνες '16' και '17' εντοπίστηκε εμπλοκή και των δυο διαφορετικού τύπου προστυμμάτων (υψηλού μολύβδου/ελαϊώδη – μη μολυβδούχα/υδατικά) σε χρυσοκονδυλιές που κοσμούν διαφορετικές περιοχές των έργων.

η ανίχνευση αρσενικού σε μεμονωμένες περιπτώσεις διαπιστώθηκε ότι οφείλεται στην γεινίαση των εξεταζόμενων προστυμάτων με ζωγραφικά στρώματα που περιέχουν κίτρινη σανδαράχη και όχι σε συνειδητή προσθήκη της χρωστικής εντός των προστυμάτων.

Εντύπωση προκαλούν οι σε ορισμένες περιπτώσεις υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου (>4%)¹⁷⁷. Το εν λόγω στοιχείο συχνά σχετίζεται με παρουσία σκόρδου, καζεΐνης αλλά και αυγού (Bonaduce et al 2006, 226-8), τρία υλικά που –με βάση τις οδηγίες των τεχνικών εγχειριδίων- αποτελούν δυνητικά συστατικά προστυμάτων. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις φωσφόρου στα προαναφερθέντα υλικά είναι αρκετά μικρότερες από τις συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στα προστύματα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κατά την εξέταση σύγχρονων ζωικών κολλών με EDX εντοπίστηκε φωσφόρος σε συγκεντρώσεις $\leq 0.1\%$, ενώ σύμφωνα με αναφορές της αμερικανικής ‘National Nutrient Database for Standard Reference’, ανά 100 γραμμάρια κρόκου αυγού περιέχονται 390 mg φωσφόρου ενώ στην ίδια ποσότητα ακατέργαστου σκόρδου περιέχονται μόλις 153 mg (USDA 2014a και 2014b). Επιπροσθέτως σε ορισμένα από τα προστύματα (2, 8, 17γ και 25, Πίνακας 8) παρατηρήθηκε ότι ο λόγος της συγκέντρωσης ασβεστίου προς τη συγκέντρωση φωσφόρου κυμαίνεται μεταξύ 1.7 και 2.3. Οι τιμές αυτές είναι παραπλήσιες με τον θεωρητικό λόγο Ca/P που αντιστοιχεί στη στοιχειομετρία του απατίτη (2.15) καθώς επίσης και με τους αντίστοιχους λόγους σύγχρονων τεχνητών μαύρων χρωστικών από οστά (1.9 – 2.1, βλ. κεφάλαιο 4 περί μαύρων και λευκών χρωστικών). Με βάση την παρατήρηση αυτή εκτιμάται ότι –τουλάχιστον σε ορισμένα προστύματα- οι υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου οφείλονται σε προσθήκη συστατικών σχετιζόμενων με οστά. Υφίστανται άλλωστε ορισμένες σχετικές οδηγίες σε μεσαιωνικές πραγματείες, όπως επί παραδείγματι μια συνταγή του χειρογράφου της Μπολόνια (Merrifield 1849, τόμος II, 464, §152) σύμφωνα με την οποία καμένα οστά λειοτριβούνται μαζί με ζωική κόλλα, λινέλαιο και ‘βερνίκι’ προτού χρησιμοποιηθούν ως πρόστυμμα.

3.4.8. Αργυρά φύλλα

Όπως προαναφέρθηκε (βλ. 3.4.1) μόλις 11¹⁷⁸ εκ των συνολικά 79 εξετασθέντων μεταλλικών διακοσμήσεων, δηλ. περίπου το ένα έβδομο των δειγμάτων, έχει ως βάση τον άργυρο. Οι σχετικές στοιχειακές συστάσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 9¹⁷⁹. Η μοναδική μεταλλική πρόσμιξη που εντοπίστηκε στα αργυρά φύλλα είναι ο χαλκός¹⁸⁰, ο οποίος μάλιστα ανιχνεύθηκε σε ίχνη μόνο σε ορισμένα από τα φύλλα που εξετάστηκαν με διάταξη XRF. Το γεγονός αυτό πιθανότατα υποδηλώνει i) ότι το εν λόγω στοιχείο βρίσκεται εντός των αργυρών φύλλων αλλά σε ιδιαίτερα χαμηλές –και ως εκ τούτου μη ανιχνεύσιμες από τη διάταξη EDX- συγκεντρώσεις ή ii) ότι οι εντοπιζόμενες στα φάσματα φθορισμού κορυφές χαλκού οφείλονται σε υποκείμενα στρώματα τα οποία λόγω της διεισδυτικότητας των ακτίνων X διεγείρονται κατά την εξέταση με XRF.

Στη διεθνή βιβλιογραφία υφίσταται πλήθος εργασιών με ποσοτικά δεδομένα από την ανάλυση ευρωπαϊκών και οθωμανικών αργυρών -μεσαιωνικών και μεταγενέστερων- νομισμάτων, οι οποίες καταδεικνύουν σαφώς ότι αν και συναντώνται ορισμένα νομίσματα με περιεκτικότητα σε άργυρο >99%, η πλειονότητα αυτών εμπεριέχει προσμίξεις χαλκού >5%

¹⁷⁷ Υπενθυμίζεται ότι στις περιπτώσεις των υδατικών προστυμάτων από τους κάμπους των εικόνων φωσφόρος ανιχνεύεται σε λίγα μόνο προστύματα και σε συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν το 3.6% (υποενότητα 3.4.5, Πίνακας 7).

¹⁷⁸ Εξ’ αυτών οι δέκα αντιστοιχούν σε εκτεταμένες επιμεταλλωμένες επιφάνειες και δυο σε ‘ασημοκονδυλιές’ (49 και 58γ).

¹⁷⁹ Ο Πίνακας 9 αποτελεί τμήμα του Πίνακα 6 – υποενότητα 3.4.1.

¹⁸⁰ Οι Bomford et al (1990, 24) αναφέρουν εντοπισμό χαλκού αλλά και ιχνών μολύβδου σε φύλλα αργύρου που κοσμούν ιταλικά έργα του 14^{ου} αιώνα.

(ενδεικτικά: Šmit και Šemron 2006, 291· Abdelouahed et al 2010, 62· Rodrigues et al 2011, 3042· Masjedi et al 2013, 185). Επομένως εάν υποθεθεί ότι –σε αντιστοιχία με τα φύλλα χρυσού- πρώτη ύλη για την κατασκευή και των αργυρών φύλλων συνιστούσαν τρέχοντα νομίσματα, η απουσία προσμίξεων χαλκού στα υπό εξέταση φύλλα πιθανά υποδηλώνει ηθελημένη επιλογή των υψηλής καθαρότητας νομισμάτων. Εναλλακτικά είναι δυνατή η λήψη αργύρου υψηλής καθαρότητας από άλλες πηγές (όπως π.χ. κοσμήματα).

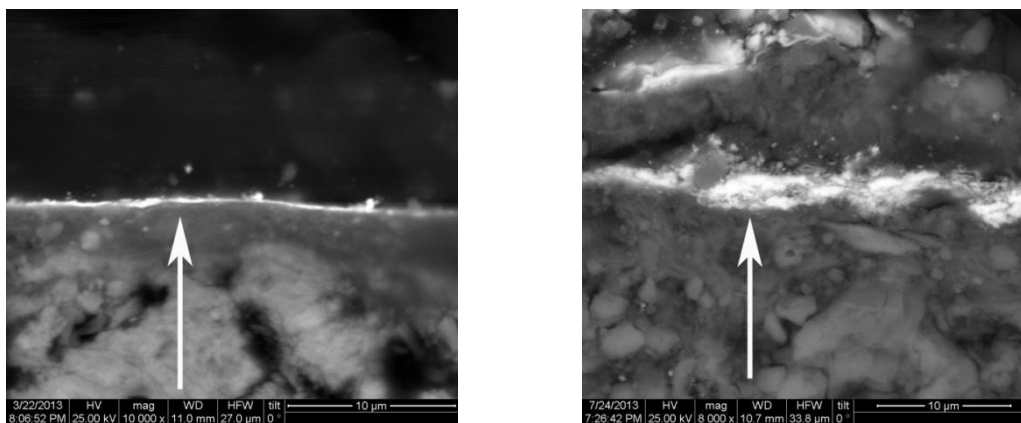
Πίνακας 9. Στοιχειακές συστάσεις-πάχη αργυρών φύλλων (SEM-EDX και XRF δεδομένα).

α/α έργου	Σύσταση (στοιχεία wt%)			Πάχος ¹⁸¹ (μm)
	Cl	Ag	Cu	
20β	*	***	-	-
23β	4.4	95.6	-	0.1-0.6
41β	4.5	95.5	-	0.8-1.5
47γ	9.1	90.9	-	-
49	*	***	ίχνη	-
52	4.5	95.5	-	0.3-1.5
53	17.5	82.5	-	0.3-1.5
56	*	***	ίχνη	-
58γ	1.1	98.9	-	≈1
62	12.6	87.4	-	≈1
68	*	***	ίχνη	-

Εντύπωση προκαλεί ωστόσο ο εντοπισμός χλωρίου σε συγκεντρώσεις που συνήθως ξεπερνούν το 4%. Είναι γνωστό ότι ο άργυρος διαβρώνεται σχετικά εύκολα στις συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες και χαρακτηριστική αυτής της ιδιότητάς του είναι η προειδοποίηση του Cennini για τον κίνδυνο αμαύρωσης των αργυρών φύλλων (Cennini 1960, 60, LXXXXV). Κατά την εξέταση μεσαιωνικών ισπανικών ζωγραφικών έργων διαπιστώθηκε ότι το πλέον σύνηθες προϊόν διάβρωσης των αργυρών φύλλων είναι ο χλωραργυρίτης (AgCl), και εικάζεται ότι ο σχηματισμός του σχετίζεται με την παρουσία χλωρίου στις ζωικές κόλλες¹⁸² καθώς και με το είδος και την κατάσταση διατήρησης των υπερκείμενων των φύλλων επικαλυπτικών στρωμάτων (‘βερνικιών’) (Salvadó et al 2011, 3051). Άλλωστε χλώριο (και σε ορισμένες περιπτώσεις θείο) εντοπίζεται και σε άλλα διαβρωμένα αργυρά φύλλα (Pinna et al 2009, 118· Gialanella et al 2013, 1107). Επιπροσθέτως, κατά τη μικρομορφολογική παρατήρηση των υπό εξέταση αργυρών φύλλων διαπιστώθηκε ότι τα φύλλα με υψηλές περιεκτικότητες χλωρίου χαρακτηρίζονται από εμφανώς αλλοιωμένη μικροδομή, σημαντικά διαφοροποιούμενη από τη δομή των φύλλων ‘χαμηλού-Cl’ (Εικόνα 51). Επομένως εικάζεται ότι και στα εν λόγω αργυρά φύλλα η σημαντική παρουσία χλωρίου σχετίζεται με διεργασίες διάβρωσης.

¹⁸¹ Παρατηρείται ότι τα αργυρά φύλλα είναι συνήθως κατά τι παχύτερα από τα χρυσά.

¹⁸² Κατά την εξέταση υπό διάταξη SEM-EDX δειγμάτων σύγχρονων οργανικών κολλών τύπου ‘κουνελόκολλας’ διαπιστώθηκε ότι περιέχουν χλώριο σε συγκεντρώσεις από 0.6 – 2.2% (στοιχείο wt%).



Εικόνα 51. Αριστερά: συμπαγές αργυρό φύλλο με χαμηλή περιεκτικότητα σε χλώριο (4.4%, '23β' – Πίνακας 6), BSE, 10000x. Δεξιά: έντονα διαβρωμένο αργυρό φύλλο με υψηλή περιεκτικότητα σε χλώριο (17.5%, '53' – Πίνακας 9), BSE, 8000x.

Ως προς την προσάρτηση των αργυρών φύλλων στις προς διακόσμηση επιφάνειες αναφέρεται ότι γίνονταν ακολουθώντας τις ίδιες μεθόδους που χρησιμοποιούνταν και για τα χρυσά (Thompson 1998, 230· Bomford et al 1990, 24). Πράγματι διαπιστώθηκε ότι και για την τοποθέτησή των υπό εξέταση αργυρών φύλλων χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά προστύμματα τύπου βόλου, τα οποία μάλιστα τοποθετούνταν επίσης σε ιδιαίτερα λεπτά στρώματα (Πίνακας 7)¹⁸³. Επιπροσθέτως σε έργα όπου υφίστανται ταυτόχρονα διακοσμήσεις με αργυρά και χρυσά φύλλα (23, 41 και 58), τα αντίστοιχα αργιλικά προστύμματα είναι ίδιου χρώματος και εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες ως προς τη στοιχειακή τους σύσταση, παρατηρήσεις που πιθανότατα υποδεικνύουν χρήση των αυτών πρώτων υλών (βόλων)¹⁸⁴.

Πίνακας 7. Ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις και πάχη προστυμμάτων υπό τα αργυρά φύλλα (δεδομένα SEM-EDX).

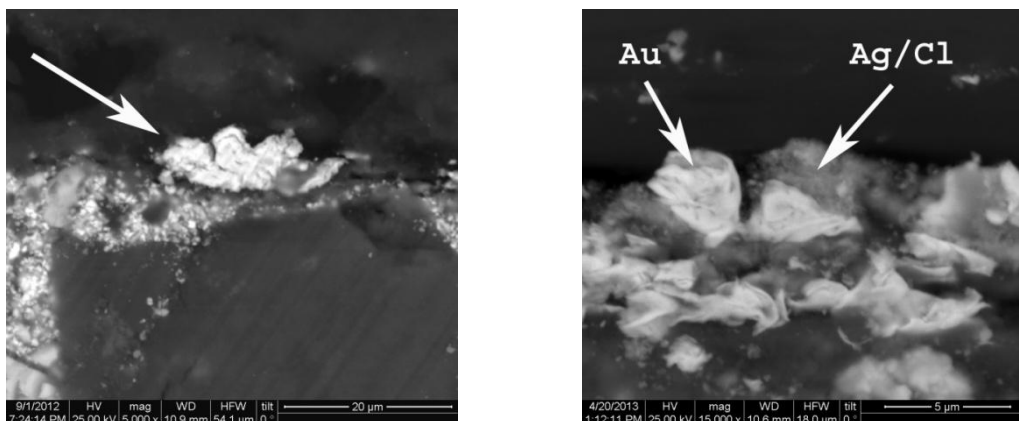
a/a	Σύσταση (στοιχεία wt%)											Πάχος (μm)
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	
23β	-	-	26.4	41.3	-	12.3	-	3.1	7.9	1.3	7.7	2-7
41β	-	0.6	20.2	34.5	0.3	15.1	1.9	3	14.4	0.5	9.5	7-10
53	-	5.6	6.1	19.1	1.4	14.7	-	5.2	40.7	0.6	6.6	≈11
58β	-	1.3	12.4	29.1	-	22.2	-	-	22.2	1	11.8	5-10
62	0.4	1.2	22.6	49.7	-	2.4	-	10.7	4.2	1.5	7.3	≈10

Αναφέρεται τέλος ότι στην περίπτωση του έργου '58' αργυρές πρώτες ύλες έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο με τη μορφή φύλλων επί προστύμματος όσο και ως μεταλλική κονία – ασημοκονδυλιά (Εικόνα 52 – αριστερά), ενώ στην εικόνα '47' εντοπίστηκε ανάμιξη κόνεων

¹⁸³ Κατά την εξέταση της σλάβικης εικόνας '52' δεν εντοπίστηκε σαφές υπόστρωμα προστύμματος. Αναφέρεται σχετικά ότι η τοποθέτηση των μεταλλικών φύλλων απευθείας στην προετοιμασία ήταν συνήθης πρακτική στη Ρωσία μέχρι το τέλος του 16^{ου} αιώνας (Kossolapov 1991, 185): το παρόν εύρημα καταδεικνύει ότι η πρακτική συνέχισε να εφαρμόζεται –σε άγνωστη έκταση– τουλάχιστον μέχρι και τις αρχές του 19^{ου} αιώνας.

¹⁸⁴ Σύμφωνα με τους Bomford et al (1990, 182) κατά την εξέταση έργου του 1370-1 διαπιστώθηκε ότι ο βόλος υπό τα αργυρά φύλλα ήταν διαφορετικού χρώματος από τον βόλο υπό τα φύλλα χρυσού στο αυτό έργο.

χρυσού και αργύρου¹⁸⁵ (Εικόνα 52 – δεξιά). Τονίζεται ότι σύμφωνα με τις προσβάσιμες βιβλιογραφικές πηγές η πρακτική μίξης μεταλλικών κονιών δε φαίνεται να έχει μέχρι σήμερα εντοπιστεί σε άλλες μεταβυζαντινές εικόνες ή δυτικά ζωγραφικά έργα της υπό διερεύνηση περιόδου.



Εικόνα 52. Αριστερά: τμήμα κονιοποιημένου αργυρού φύλλου, ασημοκονδυλιά εικόνας ‘58’ (BSE 5000x). Δεξιά: μίγμα κόνεων χρυσού και αργύρου, εικόνα ‘47’, BSE, 15000x.

3.5. Συμπεράσματα

Η σύγχρονη τεχνική βιβλιογραφία χαρακτηρίζεται από σημαντική έλλειψη πληροφοριών σχετικών με τα υλικά και τις τεχνικές των μεταλλικών ζωγραφικών διακοσμήσεων των μεταβυζαντινών φορητών εικόνων. Με βάση τα δεδομένα από τη διερεύνηση των υπό εξέταση 61 έργων διαπιστώθηκε ότι καθ’ όλη τη μεταβυζαντινή περίοδο οι τεχνίτες του ελλαδικού χώρου χρησιμοποιούσαν ιδιαίτερα υψηλής καθαρότητας (συνήθως >95%), τυπικού πάχους (<1 μm) φύλλα χρυσού. Οι επιφάνειες των φύλλων χαρακτηρίζονται από παρουσία ιδιόμορφων μικροδομών οι οποίες εκτιμάται ότι οφείλονται στο χειροποίητο των υπόψιν υλικών.

Η χρήση αργυρών φύλλων είναι αρχικώς αρκετά περιορισμένη αλλά εντείνεται μετά τα μέσα του 18^{ου} αιώνας. Σε πολλές περιπτώσεις διαπιστώθηκε ότι τα εν λόγω φύλλα έχουν υποστεί εκτεταμένη διάβρωση μέσω σχηματισμού χλωροπαραγώγων με αποτέλεσμα σημαντικές μικροδομικές αλλοιώσεις.

Ανεξάρτητα από το είδος τους (χρυσά-αργυρά), για την επικόλληση των μεταλλικών φύλλων σε εκτεταμένες επίπεδες επιφάνειες εφαρμόζονταν αποκλειστικά υδατικά προστύμματα τύπου βόλου, ερυθρού ή –σπανιότερα- κίτρινου χρώματος. Με βάση τις συγκεντρώσεις τιτανίου και καλίου διαπιστώθηκε πως χρησιμοποιούνταν τουλάχιστον δυο διαφορετικών ειδών βόλοι.

Οι διακοσμήσεις με χρυσο/ασημο-κονδυλιές ήταν αρκετά διαδεδομένες. Για την εναπόθεση των μεταλλικών υλικών εφαρμόζονται τρεις μικρομορφολογικά διακριτές τεχνικές, με χρήση συνήθως ελαιωδών και σπανιότερα υδατικών προστυμμάτων. Ως επί το πλείστον τα φύλλα χρυσού των χρυσοκονδυλιών είναι παρόμοιας σύστασης με τα φύλλα από τους κάμπους των έργων, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις στις χρυσοκονδυλιές

¹⁸⁵ Τονίζεται η σημασία του για πρώτη φορά τεκμηριωμένου εντοπισμού χρήσης μιγμάτων κόνεων Au-Ag: το εύρημα θα πρέπει να λαμβάνεται υπ’ όψιν κατά την εξέταση έργων με διατάξεις XRF καθώς η ταυτόχρονη ανίχνευση κορυφών Au/Ag ενδέχεται να αντανακλά χρήση αντιστοίχων μιγμάτων και όχι κραμάτων Au-Ag (υπενθυμίζεται ότι η δεύτερη περίπτωση εντοπίστηκε στις εικόνες ‘58’ και ‘61’, βλ. υποενότητα 3.4.1).

χρησιμοποιήθηκαν φύλλα μικρότερης καθαρότητας. Τέλος μεταλλικές κονίες εντοπίζονται μόνο σε έργα των μετά τα μέσα του 18^{ου} αιώνας χρόνων, ενώ για πρώτη φορά διαπιστώθηκε χρήση μίγματος κονιών χρυσού-αργύρου.

4. Λευκές & μαύρες χρωστικές

4.1. Εισαγωγή

Οι λευκές και οι μαύρες χρωστικές κονίες ήταν ιδιαίτερης σημασίας στη ζωγραφική των φορητών εικόνων. Με το λευκό αποδίδονταν συνήθως το φως και ως εκ τούτου πολύ συχνά λευκές χρωστικές αναμιγνύονταν με άλλες, προς επίτευξη ανοικτότερων-φωτεινότερων τόνων· ακολούθως οι εν λόγω τόνοι απλώνονταν -υπό μορφή λαμάτων, σαρκωμάτων και ψιμυθιών (< ψιμυθιά, η)¹⁸⁶- επί βαθύχρωμων προπλασμών (Εικόνα 53-αριστερά). Ωστόσο υφίστατο και εναλλακτική προσέγγιση: σε ορισμένες περιπτώσεις εντύπωση λευκού επιτυγχάνονταν δια απλής εκθέσεως¹⁸⁷ ακάλυπτων περιοχών των – υποκείμενων των χρωματικών στρωμάτων- λευκών προετοιμασιών (Thompson 1998, 108).

Αντίθετα μαύρες χρωστικές χρησιμοποιούνταν για την υποβάθμιση της τονικότητας άλλων χρωστικών –ιδιαιτέρως δε σε περιπτώσεις προπλασμών- καθώς και για την απόδοση οριακών γραμμών/γραψιμμάτων και λεπτομερειών (Εικόνα 53-μέσο). Επιπροσθέτως, χρησιμοποιήθηκαν ευρέως και ως μέσα απόδοσης προκαταρκτικών σχεδίων επί των λευκών προετοιμασιών (Εικόνα 53-δεξιά) (ενδεικτικά: Billinge et al 1997a, 25· Μιλάνου et al 2008, 33).



Εικόνα 53. Αριστερά: πρόσωπο Ιησού, εικόνα ‘24’. Οι φωτεινές εξάρσεις αποδίδονται με λευκή χρωστική. Μέσο: απόστολος, εικόνα ‘12’. Με μαύρη χρωστική αποδίδονται τα χαρακτηριστικά του προσώπου, τα όρια και οι πτυχώσεις του πράσινου ιματίου καθώς και το κορδόνι περί το ειλητήριο.

Δεξιά: λεπτομέρεια υποποδίου Θεοτόκου, εικόνα ‘11’. Διακρίνεται αμυδρά το υποκείμενο προκαταρκτικό σχέδιο (βέλη).

Κατά καιρούς πλήθος διαφορετικών υλών χρησιμοποιήθηκαν ως λευκές και μαύρες χρωστικές. Ακολουθεί συνοπτική αναφορά στις σημαντικότερες εξ αυτών.

4.1.1. Λευκές χρωστικές

Αδιαμφισβήτητα η σημαντικότερη –στα πλαίσια της ζωγραφικής επί ξύλινων υποστηριγμάτων- λευκή χρωστική (αλλά και καλλωπιστική βαφή προσώπου) από την

¹⁸⁶ Όροι που χρησιμοποιούνται ευρέως στην αγιογραφία όπως προπλασμός, λάμα, γράνιμο κλπ θα επεξηγούνται με παράθεση σχετικών εικόνων/σχεδίων στην εισαγωγή της διατριβής.

¹⁸⁷ Δια αποξέσεως των υπερκείμενων χρωματικών στρωμάτων ή δια αποφυγής καλύψεως με χρώμα συγκεκριμένων περιοχών των λευκών προετοιμασιών. Η τεχνική εφαρμόζονταν κυρίως κατά τη μεσαιωνική περίοδο.

αρχαιότητα μέχρι και τον 19^ο αιώνα ήταν το τεχνητό *λευκό του μολύβδου* (Gettens και Stout 1966, 175-6· Gettens et al 1993c, 69), το αρχαιοελληνικό ‘ψιμ[μ]ύθιον’, η cerus(s)a των λατινικών και το ‘στουπέτσι’ των νεότερων χρόνων. Η δημοφιλής και τοξική αυτή ουσία χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα ως αυτούσιο λευκό αλλά και σαν μέσο επίτευξης ανοικτότερων τόνων άλλων χρωστικών, είτε δια αναμίξεως με αυτές είτε υπό μορφή λευκών υποστρωμάτων/υποζωγραφίσεων (Bomford et al 1990, 42). Επίσης, σε περιπτώσεις διαφανών χρωστικών κονιών, το ιδιαίτερα αδιαφανές λευκό του μολύβδου συχνά προσετίθετο σε αυτές με σκοπό την μείωση της διαφάνειάς τους (ο.π.).

Πρόκειται για συνθετικό βασικό ανθρακικό μόλυβδο $[2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ ο οποίος συνήθως παρασκευαζόταν δια επιδράσεως όξινων διαλυμάτων επί πλακών μολύβδου, με ταυτόχρονη παρουσία διοξειδίου του άνθρακα (Gettens et al 1993c, 68). Σημειώνεται ότι υφίσταται και φυσικό ανάλογο, το ορυκτό υδροκερυσίτης, το οποίο ωστόσο είναι εξαιρετικά σπάνιο και για το λόγο αυτό εκτιμάται ότι δεν έχει χρησιμοποιηθεί ως υλικό ζωγραφικής (Eastaugh et al 2008, 239).

Σήμερα πλέον οικεία παραλλαγή της μεθόδου παρασκευής της χρωστικής είναι η αποκαλούμενη ‘Ολλανδική’ ή ‘μέθοδος του σωρού’ (‘Dutch’ ή ‘stack process’ αντίστοιχα) και συνοψίζεται ως εξής: σε δοχεία που περιέχουν μικρή ποσότητα ξιδιού¹⁸⁸ τοποθετούνται ελάσματα μολύβδου με τρόπο ώστε να εκτίθενται στους ατμούς αλλά να μην βρίσκονται σε επαφή με το υγρό περιεχόμενο. Ακολούθως τα δοχεία τοποθετούνται σε επάλληλες στρώσεις και καλύπτονται από ύλες που υπόκεινται σε ζύμωση (συνήθως κοπριά ή στέμφυλα) οι οποίες ευνοούν την ανάπτυξη μετρίως υψηλών θερμοκρασιών ενώ ταυτόχρονα εκλύουν διοξείδιο του άνθρακα¹⁸⁹. Μετά την παρέλευση εύλογου χρονικού διαστήματος (συνήθως 1-4 μηνών) τα δοχεία ανοίγονται, η λευκή ύλη που έχει σχηματιστεί επί των μεταλλικών ελασμάτων απομακρύνεται, υποβάλλεται σε λειοτρίβηση και προωθείται προς εμπορία ή περαιτέρω επεξεργασία (βλ. ενδεικτικά Gettens et al 1993c, 68· Thompson 1998, 112).

Συχνά πέραν της ενώσεως $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ οι διεργασίες παρασκευής της χρωστικής οδηγούσαν στο σχηματισμό και ανθρακικού μολύβδου (PbCO_3 -κερυσίτη) με αποτέλεσμα η ένωση να απαντάται ως ακαθαρσία σε δείγματα χρωστικής (Gettens et al 1993c, 67). Εικάζεται μάλιστα ότι οι αναλογίες συγκεντρώσεων των ενώσεων υδροκερυσίτη/κερυσίτη σχετίζονται με την περιοχή ή/και την τεχνική παραγωγής της χρωστικής (Welcomme et al 2007, 831-2), ενώ σχετιζόμενες με την προέλευση της χρωστικής φαίνεται πως είναι και οι συγκεντρώσεις μεταλλικών ιχνοστοιχείων όπως τα Cu, Ag, Sn κ.α. (Kühn 1966, 165· Gettens et al 1993c, 74).

Ο Thompson (1998, 109) αναφέρει ότι η μεγάλη πυκνότητα, η αδιαφάνεια και η ‘απαστρέπτουσα’ λευκότητα της χρωστικής είναι τα τρία βασικά πλεονεκτήματά της, αλλά προσθέτει ότι δεν μπορεί να αναμιχθεί με τις χρωστικές verdigris (ιός χαλκού) και κίτρινη σανδαράχη (orpiment, As_2S_3) διότι αλλοιώνεται. Επιπροσθέτως, σύμφωνα με τους Gettens et al (1993c, 72) η χρωστική αμαυρώνεται υπό την επίδραση του υδρόθειου (H_2S) που εμπιρεύεται στον ατμοσφαιρικό αέρα, αλλά φαίνεται ότι δεν επηρεάζεται εάν αναμιχθεί με θειούχες χρωστικές όπως ο θειούχος υδράργυρος (HgS , κιννάβαρι). Τέλος αναφέρεται ότι η χρωστική συχνά νοθεύονταν με άλλες λευκές ύλες όπως κιμωλία, βαρύτη και καολίνη (Eastaugh et al 2008, 240).

¹⁸⁸ Εναλλακτικά του ξιδιού σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνταν ουρία (βλ. υποενότητα 4.2 και Theophilus 1979, κεφάλαιο 37, σελ. 41-2).

¹⁸⁹ Καθώς τα δοχεία δεν σφραγίζονται, το διοξείδιο του άνθρακα διεισδύει και αντιδρά με τον οξικό μόλυβδο προς σχηματισμό βασικού ανθρακικού μολύβδου.

Λευκές ύλες αποτελούμενες από ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) έχουν επίσης κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί ως χρωστικές κονίες. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται η κιμωλία, το λευκό από κελύφη οστράκων, καθώς και ύλες που παρασκευάζονται με επεξεργασία ανθρακικού ασβεστίου [π.χ. υδροξείδιο ασβεστίου- $\text{Ca}(\text{OH})_2$] (Gettens et al 1993b, 203). Η κιμωλία αποτελείται κυρίως από χαρακτηριστικής μικροδομής, απολιθωμένα κατάλοιπα θαλάσσιων οργανισμών και χρησιμοποιήθηκε ως επί το πλείστον ως υλικό προετοιμασίας (ο.π.205-6). Λόγω του σχετικά μικρού δείκτη διάθλασής της δεν διατηρεί λευκό χρώμα εάν αναμιχθεί με ελαιώδη συνδετικά μέσα (ο.π.). Ωστόσο φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε μαζί με κίτρινη σανδαράχη¹⁹⁰ (Thompson 1998, 115· Harley 2001, 164), ενώ εικάζεται ότι χρησιμοποιήθηκε σε περιορισμένη έκταση και στη ζωγραφική με υδατικά συνδετικά μέσα επί τοίχων (Thompson 1998, 116).

Στην επιτοίχια ζωγραφική η πλέον διαδεδομένη λευκή ύλη ήταν ο παλαιωμένος ασβεστοπολιτός [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] (Thompson 1998, 116). Ωστόσο κατά τον όψιμο μεσαίωνα οι Ιταλοί τεχνίτες της νωπογραφίας χρησιμοποιούσαν ευρέως τη χρωστική 'bianco di San Giovanni' ('λευκό του αγίου Ιωάννη') (ο.π.), της οποίας την παρασκευή περιγράφει λεπτομερώς ο Τσεννίνι (Cennini 1960, 34). Πρόκειται για τεχνητό, μικροκρυσταλλικό ανθρακικό ασβέστιο το οποίο σχηματίζεται με έκθεση σε ατμοσφαιρικό αέρα υδροξειδίου του ασβεστίου. Ακόμη και μετά από παρατεταμένη λειοτρίβηση και έκθεση στον αέρα, η κονία διατηρεί σημαντική ποσότητα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, με αποτέλεσμα όταν αναμιχθεί με πρωτεϊνικά συνδετικά να σχηματίζονται αδιάλυτες και σταθερές ενώσεις που ενισχύουν κατά πολύ την αντοχή των χρωματικών στρωμάτων (Denninger 1974, 186· Gettens et al 1993b, 206-7).

Λευκή χρωστική που παρασκευάζεται από κονιοποιημένα όστρακα στρειδιών χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα στην Ιαπωνία (Gettens et al 1993b, 207). Η χρωστική ονομάζεται *gofun* και για την παρασκευή της τα όστρακα παραμένουν επί μακρόν εκτεθειμένα στην ατμόσφαιρα με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση/αποσύνθεση των οργανικών συστατικών τους, που πρέπει να έχει ολοκληρωθεί προτού τα όστρακα κονιοποιηθούν. Παρόμοια χρωστική παρασκευάζονταν δια ασβεστοποίησεως οστράκων στρειδιών και στην Αγγλία κατά τους μέσους χρόνους, και χρησιμοποιούνταν σε περιορισμένη έκταση σε μίξη με κίτρινη σανδαράχη (Thompson 1998, 115). Σε ακόμη μικρότερη έκταση φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκαν λευκές ύλες με βάση κελύφη αυγών: οι εν λόγω κονίες χρησιμοποιούνταν επίσης σε μίξη με κίτρινη σανδαράχη προς αποφυγή χρήσης του –εν προκειμένω ευαίσθητου– λευκού του μολύβδου (Thompson 1998, 114· Harley 2001, 164).

Τέλος, λευκές ασβεστιούχες κονίες παρασκευάζονταν και μέσω όπτησης και κονιοποίησεως οστών, και χρησιμοποιούνταν παρομοίως ως λευκές χρωστικές σε μίγματα με τις δραστικές κονίες κίτρινη σανδαράχη και verdigris¹⁹¹ (Thompson 1998, 114· Harley 2001, 164). Οι εν λόγω χρωστικές διαφοροποιούνται σημαντικά ως προς τη σύσταση από τις προαναφερθείσες ασβεστιτικές, καθώς αποτελούνται κατά 85-90% από φωσφορικό ασβέστιο [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] (Gettens et al 1993b, 99).

Πέραν των μολυβδούχων και ασβεστιτικών/ασβεστιούχων λευκών χρωστικών υφίσταντο και άλλες λευκές κονίες κατάλληλες προς χρήση στη ζωγραφική. Το λευκό του κασιτέρου παρασκευάζονταν με τεχνικές παρόμοιες με τις εφαρμοζόμενες στην παραγωγή λευκού του μολύβδου (Harley 2001, 172) και εικάζεται ότι αποτελούταν από ανθρακικές και

¹⁹⁰ Η κίτρινη σανδαράχη δεν πρέπει να 'αραιώνεται' (γενικότερα έρχεται σε επαφή) με λευκό του μολύβδου γιατί μαυρίζει ενώ το ανθρακικό ασβέστιο δεν δημιουργεί αντίστοιχα προβλήματα.

¹⁹¹ Προσφάτως εντοπίστηκε χρωστική από κονιοποιημένα οστά σε προϊστορική θέση στο Αιγαίο (Ακρωτήρι Θήρας, Sotiropoulou et al 2012, 1835).

όξινες ανθρακικές ενώσεις κασσιτέρου ή/και οξείδια του μετάλλου (Eastaugh et al 2008, 369). Ωστόσο φαίνεται ότι η χρωστική δεν είχε ελκυστικές ιδιότητες και οι χρήσεις τις περιορίστηκαν στην υδατογραφία χειρογράφων των πριν τα μέσα του 17^{ου} αιώνας χρόνων (Harley 2001, 172).

Κατά το δεύτερο μισό του 18^{ου} αιώνας γίνονταν εντατικές προσπάθειες αντικαταστάσεως του λευκού του μολύβδου, καθώς είχε ήδη αναγνωριστεί ο ιδιαίτερα τοξικός χαρακτήρας του. Στα πλαίσια των σχετικών ερευνών, ο Guyton de Morveau (περί το 1782) πρότεινε ως εναλλακτική λευκή χρωστική το θειικό βάριο (BaSO₄) (Feller 1986, 49). Το φυσικό ορυκτό ('βαρύτης') ήταν γνωστό από τον 16^ο αιώνα, αλλά λόγω του σημαντικού ποσοστού ακαθαρσιών που περιέχει εκτιμάται ότι δεν χρησιμοποιήθηκε ως λευκή χρωστική στην ακατέργαστη μορφή του (Eastaugh et al 2008, 46). Στα τέλη του 18^{ου} αιώνας αναπτύχθηκε μεθοδολογία παρασκευής συνθετικού θειικού βαρίου το οποίο εισήλθε στο εμπόριο περί το 1810 (Feller 1986, 47). Ωστόσο ακόμη και μετά την επίτευξη παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα, το θειικό βάριο δεν γνώρισε ευρεία αποδοχή ως λευκή χρωστική και χρησιμοποιούνταν κυρίως ως υλικό προετοιμασίας, ως πληρωτικό μέσο για την ανάδειξη του χρώματος άλλων χρωστικών και ως νοθεία στο υψηλότερου κόστους λευκό του μολύβδου (Feller et al 1986, 49 και 61· Eastaugh et al 2008, 44).

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) διερευνήθηκε επίσης ως πιθανό υποκατάστατο του τοξικού λευκού του μολύβδου, και φαίνεται ότι άρχισε να χρησιμοποιείται ως λευκή χρωστική ήδη από τα τέλη του 18^{ου} αιώνας (Kühn 1986, 169). Ψευδαργυρούχες πρώτες ύλες υπόκειντο σε όπτηση και μετατρέπονταν σε οξείδιο στα πλαίσια διαφόρων διεργασιών ήδη από τον 17^ο αιώνα¹⁹² (Harley 2001, 177), ωστόσο το στοιχείο Zn περιγράφηκε για πρώτη φορά μόλις το έτος 1746 από τον Γερμανό χημικό Magraaf (Gettens και Stout 1966, 177). Παρά το ότι το οξείδιο του ψευδαργύρου προτάθηκε ως υποκατάστατο του λευκού του μολύβδου το έτος 1782 (ο.π.), λόγω του αρχικώς ιδιαίτερα υψηλού του κόστους δεν γνώρισε ευρεία διάδοση πριν τα μέσα του 19^{ου} αιώνας, όταν επετεύχθη εμπορικής κλίμακας παραγωγή ZnO (Kühn 1986, 170-1).

Τέλος περί το 1874 παρασκευάστηκε λευκό μίγμα θειούχου ψευδαργύρου και θειικού βαρίου (λιθοπόνιο) το οποίο χρησιμοποιήθηκε σε περιορισμένη έκταση ως λευκή χρωστική (Gettens και Stout 1966, 125· Feller 1986, 47), ενώ στις αρχές του 20^{ου} αιώνας επετεύχθη παραγωγή λευκών κονιών με βάση οξείδια του τιτανίου, οι οποίες σύντομα αντικατέστησαν σε μεγάλη έκταση το λευκό του μολύβδου (Gettens et al 1993c, 69· Laver 1997, 296).

4.1.2. Μαύρες χρωστικές

Αδιαμφισβήτητη η σημαντικότερη πρώτη ύλη για την παρασκευή μαύρων χρωστικών κονιών είναι ο άνθρακας. Υπό τον όρο 'μαύρα του άνθρακα' ('carbon blacks') συμπεριλαμβάνονται όλες οι χρωστικές που περιέχουν ως μόνο ή κύριο συστατικό τους στοιχειακό άνθρακα, όπως ο γραφίτης, οι αιθάλες, οι απανθρακωμένες φυτικές και ζωικές οργανικές ύλες καθώς και ορισμένες γεωλογικής προελεύσεως ύλες διάφορες του γραφίτη ('μαύρες γαίες' – 'black earths') (Winter και FitzHugh 2007, 1-2).

Ο γραφίτης αναφέρεται σποραδικά στη μεσαιωνική γραμματεία αλλά φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε πολύ σπάνια ως χρωστική κονία (Thompson 1998, 106). Αντιθέτως ιδιαίτερα διαδεδομένες ήταν οι κονίες που παρασκευάζονταν δια οπήσεως φυτικών υλών οι οποίες μάλιστα θεωρούνται οι αρχαιότερες μαύρες ανθρακούχες χρωστικές (Winter και

¹⁹² Σε κάποιο βαθμό τα σχετικά έχουν καταστεί γνωστά έως την ύστερη αρχαιότητα.

FitzHugh 2007, 5). Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνταν στέμφυλα, κληματόβεργες, τμήματα ξύλων καθώς και σπόροι και κελύφη καρπών (ο.π. 21).

Για την παρασκευή των χρωστικών οι φυτικές ύλες τοποθετούνταν εντός κλειστών δοχείων και υποβάλλονταν σε όπτηση σε ελεγχόμενη θερμοκρασία¹⁹³. Ακολουθούσε λειοτρίβηση των απανθρακωμένων υλών και υδατικές εκπλύσεις, ώστε να απομακρυνθούν τα όποια αλκαλικά άλατα (Gettens και Stout 1966, 104· Winter και FitzHugh 2007, 21). Ως προς τα ξυλοκάρβουνα αναφέρεται ότι ομοιογενή ξύλα όπως της ιτέας, της σφενδάμνου και της οξυάς παράγουν καλύτερης ποιότητας προϊόντα (Gettens και Stout 1966, 104) ενώ σύμφωνα με τον Thompson (1998, 102) *‘όσο πιο πυκνή η σύσταση της πρώτης ύλης τόσο καλύτερο το κάρβουνο που παράγεται’*. Στις πλείστες των περιπτώσεων οι παραγόμενες μαύρες χρωστικές εμφανίζουν ήπια κυανή χροιά η οποία εξετιμάτο ιδιαίτερα από τους τεχνίτες (Harley 2001, 158). Σημειώνεται τέλος ότι ιδιαίτερης εκτίμησης έχαιρε η μαύρη χρωστική που παραγόταν από απανθράκωση γεαρών βλαστών κλήματος -συχνά αναφέρεται ως *‘nigrum optimum’* (άριστον μέλαν) σε μεσαιωνικές πηγές- ενώ υψηλής ποιότητας μαύρο παράγονταν και από σπόρους/σπέρματα ροδάκινων¹⁹⁴ (Thompson 1998, 102).

Εκτεταμένη ήταν και η χρήση μαύρων χρωστικών από αιθάλη/καπνιά. Για την παρασκευή τους, οργανικές ύλες όπως έλαια, λίπη, κηροί, ρητίνες/ρητινούχα ξύλα κ.α. αναφλέγονται και τοποθετούνται καιόμενες υπό ψυχρές επιφάνειες στις οποίες εναποτίθεται ακολούθως η αιθάλη (Thompson 1998, 100· Winter και FitzHugh 2007, 20). Λόγω της απλότητας της μεθόδου οι εν λόγω χρωστικές παρασκευάζονταν συνήθως στα εργαστήρια των ζωγράφων (Harley 2001, 159). Ωστόσο καθώς υπό τις ανωτέρω συνθήκες οι καύσεις είναι συνήθως ατελείς, το προϊόν περιέχει σχεδόν πάντοτε άκαυστα συστατικά της μητρικής πρώτης ύλης τα οποία συνήθως ευθύνονται για την δυσκολία ανάμιξης με νερό που παρατηρείται κατά την χρήση των χρωστικών¹⁹⁵ (Gettens και Stout 1966, 124). Οι εν λόγω χρωστικές έχαιραν ιδιαίτερης εκτίμησης ως συστατικά μελανών γραφής αλλά χρησιμοποιήθηκαν σε ορισμένη έκταση και στη ζωγραφική επί ξύλινων υποστηριγμάτων (Thompson 1998, 102).

Μαύρες χρωστικές παρασκευάζονταν επίσης μέσω απανθράκωσης οστών. Ελεφαντόδοντο¹⁹⁶, οστά και κέρατα αποτελούσαν τις συνήθεις πρώτες ύλες οι οποίες υποβάλλονταν σε διαδικασία όπτησης αντίστοιχη με την χρησιμοποιούμενη για την παραγωγή φυτικών κάρβουνων (Winter και FitzHugh 2007, 21). Το μαύρο χρώμα οφείλεται στον άνθρακα που προέρχεται από την καύση του κολλαγόνου και των λοιπών οργανικών συστατικών, ο οποίος προσκολλάται επί των ασβεστιτικών καταλοίπων των οστών (κυρίως φωσφορικό ασβέστιο από πύρωση υδροξυαπατίτη) (ο.π. 20). Χρωστικές του εν λόγω τύπου έχουν εντοπιστεί σε ορισμένα ευρωπαϊκά ζωγραφικά έργα του 15^{ου} αιώνας αλλά υφίστανται σποραδικές μόνο ενδείξεις για πρωιμότερη χρήση τους (Winter και FitzHugh 2007, 9). Ο Thompson (1998, 106) αναφέρει μάλιστα ότι δεν υφίστανται μαρτυρίες χρήσεως μαύρου από ελεφαντόδοντο στη μεσαιωνική ζωγραφική και εκτιμά ότι κατά την εν λόγω περίοδο δεν χρησιμοποιούνταν μαύρες χρωστικές από απανθράκωση οστών.

¹⁹³ Ο προσεκτικός έλεγχος θεωρείται απαραίτητος καθώς όπτηση σε χαμηλές θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα διατήρηση πηκωδών καταλοίπων (που δυσχεραίνουν τη χρήση των κονιών) ενώ όπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί στην απώλεια υλικού (Winter και FitzHugh 2007, 21).

¹⁹⁴ Μαύρες χρωστικές από σπόρους καρπών όπως ροδάκινα, κεράσια και χουρμάδες παρασκευάζονταν συγχά σε οικιακή κλίμακα από τους ίδιους τους τεχνίτες-ζωγράφους (Harley 2001, 158).

¹⁹⁵ Επιπροσθέτως η παρουσία άκαυστων συστατικών επηρεάζει μερικώς και το χρώμα του τελικού προϊόντος (Thompson 1998, 102).

¹⁹⁶ Η Harley (2001, 158) αναφέρει ότι οι τεχνίτες προμηθεύονταν το ελεφαντόδοντο από τα εργαστήρια παρασκευής κουμπιών καθώς και ότι η χρωστική από την εν λόγω πρώτη ύλη εθεωρείτο η ποιοτικότερη.

Τέλος, υφίστανται και ορισμένες φυσικές μαύρες γαιώδεις ύλες. Συχνά στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως *‘μαύρες γαίες’* ή *‘μαύρη κιμωλία’* (*‘black earth’* και *‘black chalk’* αντίστοιχα) και συνήθως αποτελούνται σε σημαντικό ποσοστό από άνθρακα ή γραφίτη με ταυτόχρονη παρουσία χαλαζία και άλλων ορυκτών (Harley 2001, 157· Eastaugh et al 2008, 57). Λιθάνθρακες και λιγνίτης έχουν επίσης κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί ως υλικά ζωγραφικής (Eastaugh et al 2008, 116), ενώ γαίες περιέχουσες πυρολουσίτη (MnO_2) που χρησιμοποιήθηκαν περιστασιακώς ως διακοσμητικές χρωστικές σε προϊστορικά κεραμικά αγγεία (Noll et al 1975, 608) έχουν προσφάτως εντοπιστεί και σε ευρωπαϊκά ζωγραφικά έργα των μετά την αρχαιότητα χρόνων (Spring et al 2003, 100· Eastaugh et al 2008, 320).

4.2. Οδηγίες σχετιζόμενες με λευκές και μαύρες χρωστικές στην ‘Ερμηνεία’ και άλλα τεχνικά εγχειρίδια

Πληροφορίες και οδηγίες παρασκευής και χρήσεως λευκών και μαύρων χρωστικών εντοπίζονται σε πλήθος κειμένων που χρονολογούνται από την αρχαιότητα¹⁹⁷ μέχρι και τους όψιμους χρόνους. Στην ‘Ερμηνεία’ του Διονύσιου υφίστανται πολλές αναφορές σε λευκή χρωστική - *‘ψιμύθι’* (ενδεικτικά: Διονύσιος 1997, 20, §16· 21, §19· 23, §24), ενώ στην §18 διευκρινίζεται *‘...ψιμύθι Βενέτικον ἢ ἀπὸ τὸ καλὸν Φραντζέζικον, ὅπου εἶναι κεφάλια μέσα εἰς χαρτία...’* (ο.π., 20). Ο Hetherington σε σχετική με την παραπάνω φράση του Διονύσιου υποσημείωσή του σχολιάζει *‘an obscure phrase; presumably a form of lime-white’* (Dionysius 1981, 93). Ωστόσο ο Διονύσιος αναφέρεται σαφώς σε λευκό του μολύβδου, και οι προσδιορισμοί *‘Βενέτικον’* και *‘Φραντζέζικον’* σχετίζονται με την προέλευση της χρωστικής: υψηλής ποιότητας λευκό του μολύβδου (*‘French white’*) παρασκευάζονταν στην Γαλλία τουλάχιστον από τον 19^ο αιώνα ενώ και η Βενετία ήταν γνωστό κέντρο παραγωγής της χρωστικής (εξ ου και η ιταλική φράση *‘biacca di Venetia’*) (Harley 2001, 166· Eastaugh et al 2008, 50 και 167). Υφίσταται πάντως αναφορά και σε *‘Cerussa veneta’* παρασκευαζόμενη πλησίον της Βιέννης ενώ εκτιμάται ότι το *‘Βενετικό λευκό / ψιμύθιο’* (cerus[s]a) κάποτε περιείχε και άλλα λευκά συστατικά (π.χ. $CaCO_3$ ή/και $BaSO_4$).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η οδηγία του Διονύσιου περί του *‘πῶς νὰ κάμῃς πλακούντι’*¹⁹⁸, *ἤγουν ψιμύθι’* (Διονύσιος 1997, 31, §44). Πεπλατυσμένα μολύβδινα ελάσματα τοποθετούνται εν αιωρήσει εντός δοχείων που περιέχουν ξίδι· τα δοχεία σφραγίζονται και ακολούθως τοποθετούνται εντός αχώνευτης κοπριάς για διάστημα 10 έως 15 ημερών. Στη συνέχεια τα μεταλλικά ελάσματα απομακρύνονται, αφαιρείται η επ’ αυτών σχηματισθείσα λευκή κονία, λειοτριβείται επί μαρμάρου και ακολούθως αφήνεται να στεγνώσει *‘εἰς ἀγγεῖον ἀπλωτόν’*.

Η οδηγία του Διονύσιου εμφανίζει σημαντικές ομοιότητες με την συνήθη μέθοδο παρασκευής της χρωστικής (*‘μέθοδος του σωρού’*). Καθώς όμως τα δοχεία τοποθετούνται

¹⁹⁷ Ενδεικτικά αναφέρεται το κείμενο *‘Περὶ ὕλης Ἰατρικῆς’* του Διοσκουρίδη στο οποίο εμπεριέχεται οδηγία παρασκευής λευκού του μολύβδου καθώς και αναφορά στη χρήση μαύρης αιθάλης για ζωγραφικούς σκοπούς (Διοσκουρίδης 200, §88, σελ 117 και §161, σελ 185 αντίστοιχα). Αντίστοιχες οδηγίες συμπεριλαμβάνουν στα κείμενα τους και οι Θεόφραστος, Βιτρούβιος και Πλίνιος.

¹⁹⁸ *πλακούντι < πλακούντιον < πλακούς < πλακοίεις = επίπεδος/πεπλατυσμένος (‘πλακουτσωτός’)* Όροι του υπόψιν τύπου χρησιμοποιούνται από την αρχαιότητα για να δηλώσουν πεπλατυσμένα σκευάσματα (εδώδιμα όπωσ άρτοι και γλυκίσματα (κέϊκ) αλλά και άλλα). Εδώ ίσως γίνεται αναφορά σε κάποιο διαδεδομένο τρόπο διαμορφώσεως, ίσως και εμπορίας του λευκού του μολύβδου. Η αρχική διαμόρφωση είναι δυνατόν να έχει πεπλατυσμένη μορφή αφού το προϊόν αναπτύσσεται επάνω σε *‘τμήματα [μολύβδου] πλατέα’* (Διονύσιος 1997, 31, §44) ενώ πιθανή είναι και η πεπλατυσμένη διαμόρφωση σε επόμενο βήμα (αφού το υλικό ξηραίνεται σε *‘αγγεῖον ἀπλωτόν’* κλπ).

εντός της κοπριάς σφραγισμένα, φαίνεται αδύνατη η εμπλοκή διοξειδίου του άνθρακα¹⁹⁹. Ο Thompson (1998, 112) αναφέρει ότι αντίστοιχες οδηγίες περί τοποθετήσεως σφραγισμένων δοχείων εντός ζεστής κοπριάς απαντώνται σε αρκετά μεσαιωνικά κείμενα· ωστόσο σε αυτές τις περιπτώσεις προτείνεται επιπροσθέτως η εκ των υστέρων ελαφρά όπτηση των προϊόντων, με αποτέλεσμα ο οξικός μόλυβδος που σχηματίζεται εντός των δοχείων να μετατρέπεται ακολούθως σε ανθρακικό²⁰⁰. Στην περίπτωση της συνταγής του Διονύσιου διοξειδίου του άνθρακα είναι δυνατόν να επιδράσει επί της λευκής κονιάς κατά τη διάρκεια του στεγνώματός της (Dionysius 1981, 95). Άλλωστε η Harley (2001, 166) αναφέρει ότι σε ορισμένες περιπτώσεις χρήσης κλειστών αγγείων για την παραγωγή λευκού του μολύβδου, τα προϊόντα *‘πυρώνονταν -εκ των υστέρων- στον ήλιο’* (*‘roasted in the sun’*) και αντίστοιχη οδηγία εντοπίζεται στο *‘Liber diversarum arcium’* (14^{ου} αιώνας)²⁰¹ (Clarke 2011, 111). Ως εκ τούτου εκτιμάται ότι και στην περίπτωση της συνταγής του Διονύσιου η παραγόμενη λευκή κονία (πιθανότατα οξικός μόλυβδος) μετατρέπονταν -μερικώς;- σε βασικό ανθρακικό μόλυβδο κατά την έκθεσή της *‘εἰς ἀγγεῖον ἀπλωτόν’*²⁰².

Στην §59 ο Διονύσιος παραθέτει οδηγίες περί του *‘πώς να ποιήσης ψιμίθι του τοίχου’*, δηλαδή λευκή χρωστική προς χρήση στην επιτοίχια ζωγραφική (Διονύσιος 1997, 39). Το κείμενο περιέχει ουσιαστικά τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις:

i) Χρήση ασβέστη από παλαιά ασβεστοποιία (*‘ἀσβεσταρία’*): λαμβάνεται ξηρός και παλαιωμένος ασβέστης η ποιότητα του οποίου εξετάζεται διά της γεύσεως: *‘βάλε αὐτόν εἰς τὴν γλῶσάν σου, καὶ εἰ μὲν δὲν πικρίζει, ἢ στυφίζει, ἀλλὰ εἶναι ὡσὸν χῶμα, εἶναι καλός’*.

ii) Χρήση ασβέστη από κονιάματα παλαιών τοιχογραφιών: *‘Πάρε ἀπὸ παλαιὰ σουβατίσματα, ὅπου νὰ εἶναι ἀπὸ παλαιὰς ἱστορίας (: παραστάσεις)...’*. Αρχικώς απομακρύνονται από τα κονιάματα τυχόν κατάλοιπα χρωματικών στρωμάτων, στη συνέχεια τα σπαράγματα λειοτριβούνται και υποβάλλονται σε συνεχείς πλύσεις προς απομάκρυνση τυχόν οργανικών συστατικών όπως άχυρο, στουπί κ.α.

iii) Κατασκευή χρωστικής δια επεξεργασίας νωπού ασβεστοπολτού: *‘Πάρε ἀπὸ τὸν ἴδιον ἀσβέστην ὅπου δουλεύεις, καὶ βάλ’ τον νὰ ξηραθῆ εἰς τὸν ἥλιον...’*. Ακολούθως ο ξηρός ασβέστης υποβάλλεται σε όπτηση σε φούρνο ή σε φωτιά, κονιοποιείται και χρησιμοποιείται. Ολοκληρώνοντας τη σχετική αναφορά ο Διονύσιος επαναλαμβάνει την ανάγκη δοκιμής των λευκών κονιών δια της γεύσεως, και τονίζει ότι στην περίπτωση που πικρίζουν ή στυφίζουν δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται: *‘...ἄφες τα, διότι τζιπώνουν (= σχηματίζουν επιφανειακό υμένιο) καὶ δὲν δουλεύονται’*.

Στις περιπτώσεις (i) και (ii) είναι σαφές πως η λευκή χρωστική αποτελείται – τουλάχιστον σε σημαντικό βαθμό- από ανθρακικό ασβέστιο, καθώς σε αμφοτερες τις οδηγίες λαμβάνεται παλαιωμένος ασβεστοπολτός ο οποίος έχει ήδη αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Ωστόσο αντίστοιχη φαίνεται πως είναι και η χρωστική που παρασκευάζεται σύμφωνα με την οδηγία (iii): κατά το στέγνωμα του νωπού ασβεστοπολτού [Ca(OH)₂] στον ήλιο, μέρος αυτού ενανθρακώνεται και μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο. Η διεργασία ενανθράκωσης ολοκληρώνεται κατά την όπτηση σε οικιακό φούρνο ή ανοικτή φωτιά, καθώς και στις δυο περιπτώσεις το εναπομείναν υδροξείδιο του ασβεστίου

¹⁹⁹ Αντίστοιχη οδηγία που καλεί για σφράγιση του δοχείου εντοπίζεται και στο χειρόγραφο του Jehan le Begue (Merrifield 1849, τόμος I, 120, §152).

²⁰⁰ Βλ. ενδεικτικά οδηγίες στα κείμενα του *‘Ηράκλειου’* (Merrifield 1849, τόμος I, 234-6, §XXXVI) και στο χειρόγραφο της Μπολόνια (ο.π., τόμος I, 484, §195 και 490, §208),

²⁰¹ Όπου μάλιστα διευκρινίζεται ότι η κονία θα πρέπει να εκτίθεται στο ηλιακό φως *‘μέχρι το λευκό να γίνει λευκότατο’*.

²⁰² Ωστόσο όπως αναφέρει και ο Thompson (1998, 112) για την πλήρη διερεύνηση των εν λόγω συνταγών απαιτείται πειραματική αναπαραγωγή τους.

εκτίθεται σε μετρίως²⁰³ υψηλής θερμοκρασίας περιβάλλον, το οποίο είναι ταυτόχρονα εμπλουτισμένο σε διοξείδιο του άνθρακος, ευνοώντας έτσι μετατροπή σε CaCO₃. Άλλωστε η επαναλαμβανόμενη προτροπή του Διονύσιου για μη χρήση χρωστικών που 'στυφίζουν ή πικρίζουν' καθιστά σαφές πως επιδιώκεται η αποφυγή χρήσης κονιών με ισχυρή παρουσία αλκαλικού Ca(OH)₂.

Σε αντίθεση με την πληθώρα αναφορών σε λευκές χρωστικές και την παράθεση ορισμένων σχετικών οδηγιών παρασκευής, ο Διονύσιος αναφέρεται σποραδικά μόνο σε μαύρες κονίες χρησιμοποιώντας συνήθως απλώς τη λέξη 'μαύρο' (ενδεικτικά: Διονύσιος 1997, 22, §23· ο.π. 40, §61). Ωστόσο σε ορισμένες περιπτώσεις αναφέρει τη χρωστική ως 'άγνo μαύρο' (ο.π. 20, §17· 22, §23· 34, §50) ενώ στην §61 (ο.π. 40) προσδιορίζει: 'βάλε μαύρον ψιλόν, οποῦ τὸ μαζώνουν ἀπὸ τὸν καπνὸν τοῦ δαδίου'.

Στο δυτικότροπο 'Περὶ ζωγραφίας' (1726 μ.Χ.) του Παναγιώτη Δοξαρά εντοπίζονται ελάχιστες μόνον, περιστασιακές αναφορές σε χρωστικές. Συγκεκριμένα σε οδηγία περί παρασκευής βερνικιού αναφέρεται η χρωστική 'μπιάκα ἤγουν ψημίθι' ενώ σε παρεμφερή οδηγία χρησιμοποιείται ο όρος 'νέγροφoύμο' (Δοξαράς 1871, 32 και 35 αντίστοιχα). Στην πρώτη περίπτωση αναφέρεται ασφαλώς η χρωστική λευκό του μολύβδου²⁰⁴ ενώ στη δεύτερη μαύρο από αιθάλη.

Αρκετές πληροφορίες σχετιζόμενες με λευκές και μαύρες χρωστικές εμπεριέχονται στο 'Il libro dell' arte' του Cennino Cennini (~ 1400 μ.Χ.). Το ιδιαίτερα διαδεδομένο λευκό του μολύβδου χαρακτηρίζεται από τον Cennini ως 'χρώμα που παρασκευάζεται αλχημιστικά από τον μολύβδο'²⁰⁵ και διευκρινίζεται ότι όσο περισσότερο λειοτριβείται, τόσο βελτιώνεται η ποιότητά του (Cennini 1960, κεφάλαιο LVIII, 34). Προτείνει να μην χρησιμοποιείται σε επιτοίχια ζωγραφική διότι είναι επιρρεπές σε χρωματικές αλλοιώσεις, ενώ έχει προηγηθεί έντονη προειδοποίηση για την αποφυγή ανάμιξης λευκού του μολύβδου με verdigris: 'διότι (οι εν λόγω κονίες) είναι θανάσιμοι εχθροί υπό κάθε έννοια' (ο.π., κεφάλαιο LVI, 33).

Στο κεφάλαιο VII (ο.π., 5) περιγράφεται παρασκευή λευκής κονίας δια σπήσεως οστών πτηνών ή ψαριών, που όμως χρησιμοποιείται αποκλειστικώς ως υλικό προετοιμασίας και όχι ως χρωστική κονία. Περιστασιακή αναφορά γίνεται επίσης σε λευκή γαία που εντόπισε ο ίδιος ο Cennini στην περιοχή Colle di Val d'Elsa, για την οποία όμως διευκρινίζεται ότι δεν είναι κατάλληλη για χρήση στη ζωγραφική απόδοση της σάρκας (ο.π. κεφάλαιο XLV, 27).

Ωστόσο ιδιαίτερα περιγραφικός είναι ο Cennini στην αναφορά του 'περί της φύσεως του λευκού του αγίου Ιωάννη'²⁰⁶ (ο.π., κεφάλαιο LVIII, 34). Για την παρασκευή της εν λόγω χρωστικής ο ασβέστης²⁰⁷ αναμιγνύεται με συνεχώς ανανεούμενο νερό επί οκτώ ημέρες και ακολούθως πλάθεται σε μικρές μάζες (*panetti-cakes*, Cennini 1859, 36 και Cennini 1960, 34 αντίστοιχα) οι οποίες εκτίθενται στον ήλιο επί μακρόν. Διευκρινίζεται μάλιστα ότι 'όσο παλαιότερες είναι οι μάζες, τόσο καλύτερο θα είναι το λευκό'. Κατά διαστήματα οι μάζες

²⁰³ Στους μεσαιωνικούς οικιακούς φούρνους παρασκευής τροφής η θερμοκρασία δεν ξεπερνά συνήθως τους 400°C (Herries et al 2008, 508· Kostadinova-Avramova et al 2014, 41). Το ανθρακικό ασβέστιο διασπάται σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες (≈900°C, Palache et al 1951, 154).

²⁰⁴ Ο ιταλικός όρος 'biacca' αντιστοιχεί στη χρωστική λευκό του μολύβδου (Eastaugh et al 2008, 50).

²⁰⁵ Εκτιμάται ότι η μη παράθεση οδηγίας παρασκευής της χρωστικής από τον –εν γένει ιδιαίτερα περιγραφικό– Cennini σχετίζεται με την ευκολία προμήθειάς της δια της εμπορικής οδού, που ενδεχομένως καθιστούσε περιττή την οικιακή παρασκευή της.

²⁰⁶ Ο Thompson μεταφράζει τον τίτλο του κεφαλαίου LVIII ως 'On the character of lime white'. Ωστόσο στην ιταλική έκδοση των Milanese το κεφάλαιο επιγράφεται 'Della natura del bianco sangiovanni' (Cennini 1859, 35). Εδώ μεταφράζεται ο ιταλικός τίτλος.

²⁰⁷ Στο ιταλικό κείμενο χρησιμοποιείται ο όρος 'calcina' (Cennini 1859, 35) ο οποίος σήμερα αντιστοιχεί στον σβησμένο ασβέστη-υδροξείδιο του ασβεστίου (Μαυρίδης 2004, 192).

επανυποβάλλονται σε λειοτριβήση με νερό, σχηματίζονται εκ νέου και αφήνονται και πάλι να στεγνώσουν. Ο Cennini τέλος αναφέρει ότι η εν λόγω χρωστική προορίζεται για αποκλειστική χρήση στην τεχνική της νωπογραφίας, άνευ εμπλοκής συνδετικού.

Σύμφωνα με τους Gettens et al (1993b, 206) παρά τη συνεχή λειοτριβήση και την έκθεση της χρωστικής στον ατμοσφαιρικό αέρα, το λευκό του αγίου Ιωάννη διατηρεί σημαντική ποσότητα υδροξειδίου του ασβεστίου ακόμη και μετά από παρέλευση ικανού χρονικού διαστήματος. Πράγματι, με βάση πειραματική αναπαραγωγή της οδηγίας του Cennini διαπιστώθηκε ότι το τελικό προϊόν περιέχει σταθερά περίπου 30% Ca(OH)₂, το οποίο μάλιστα σε περίπτωση ανάμιξης με οργανικό συνδετικό αντιδρά με τις πρωτεΐνες προς σχηματισμό αδιάλυτων και σταθερών ενώσεων²⁰⁸ (Denninger 1974, 186).

Στο κείμενο περιέχονται επίσης αναφορές και σε μαύρες χρωστικές. Το κεφάλαιο XXXIV (Cennini 1960, 20) τιτλοφορείται *‘Περί μιας πέτρας που είναι σαν κάρβουνο για σχεδίαση’*²⁰⁹ και περιγράφει μαλακό πέτρωμα το οποίο συλλέγεται στην περιοχή Piedmont (ΒΔ Ιταλία) και χρησιμοποιείται για τη σχεδίαση επί των λευκών, προετοιμασμένων επιφανειών των ξύλινων υποστηριγμάτων. Σε επόμενο κεφάλαιο (Cennini 1960, XXXVII, 22-3) περιγράφονται λεπτομερώς μέθοδοι παρασκευής μαύρων χρωστικών του άνθρακα. Συγκεκριμένα αναφέρονται οι χρωστικές μαύρο από όπτηση κληματόβεργων (το οποίο χαρακτηρίζεται ως *‘ένα από τα πλέον εκλεκτά χρώματα που χρησιμοποιούμε’*), καθώς και μαύρο που παρασκευάζεται μέσω όπτησης τσοφλιών αμυγδάλων και σπερμάτων ροδάκινων (*‘και αυτό είναι τέλειο μαύρο και λεπτό’*). Τέλος περιγράφεται η μέθοδος συλλογής αιθάλης από λυχνάρι λινελαιίου, για την οποία μάλιστα διευκρινίζεται ότι δεν απαιτεί λειοτριβήση ή άλλη επεξεργασία προ της χρήσεώς της *‘διότι είναι λεπτότατο χρώμα’*.

Περιορισμένες είναι οι αντίστοιχες αναφορές στο προγενέστερο κείμενο *‘De Diversis Artibus’* (~ 1120 μ.Χ.) του μοναχού Θεόφιλου (Theophilus 1979). Συγκεκριμένα, καίτοι στο εν λόγω κείμενο αναφέρονται συχνά μαύρες χρωστικές (*‘nigrum’* ενδεικτικά: κεφάλαιο I.2, σελ. 16· κεφ. I.6, σελ. 18), δεν δίδεται ουδεμία περαιτέρω σχετική πληροφορία. Αντιθέτως στο κεφάλαιο I.37 (ο.π., 41-2) περιγράφεται λεπτομερώς μέθοδος παρασκευής λευκού του μολύβδου (*‘cerosa’*): πεπλατυσμένα μολύβδινα ελάσματα τοποθετούνται εντός δοχείων και καλύπτονται με θερμό ξίδι ή ούρα· ακολούθως τα δοχεία σφραγίζονται και παραμένουν κλειστά για διάστημα ενός μηνός, μετά την παρέλευση του οποίου ανοίγονται και απομακρύνεται η επί των ελασμάτων σχηματισθείσα λευκή ύλη. Οι μεταφραστές του κειμένου εκτιμούν ότι στις περιπτώσεις χρήσης του εναλλακτικού όρου *‘album’* ο Θεόφιλος αναφέρεται σε χρωστικές διάφορες του λευκού του μολύβδου, όπως λευκό από οστά, ανθρακικό ή θειικό ασβέστιο και ασβέστη (ο.π. 15).

Αναφορές σε λευκές και μαύρες χρωστικές εντοπίζονται σε πλήθος άλλων μεσαιωνικών και μεταγενέστερων πηγών. Ενδεικτικά αναφέρονται ορισμένες οδηγίες παρασκευής λευκού του μολύβδου που περιέχονται στα κείμενα των Jehan le Begue και Ηράκλειου καθώς και στο χειρόγραφο της Μπολόνια (Merrifield 1849, τόμος I, σελ 120, §152, ο.π. 234, §XXXVI, και ο.π. 484, §195 αντίστοιχα), ενώ στο χειρόγραφο της Πάδουα (Merrifield 1849, τόμος II, σελ 648, §1) αναφέρονται επιπροσθέτως ως λευκές χρωστικές κονιοποιημένα και κοσκινισμένα κελύφη αυγών καθώς και λεπτοτριμμένα κόκκαλα σουπιάς. Τέλος σε ορισμένα κείμενα εντοπίζονται ιδιαίζουσες πρώτες ύλες παρασκευής μαύρων χρωστικών όπως επί παραδείγματι δέρμα (Jehan le Begue, ο.π., τόμος I, σελ. 138, §172) και

²⁰⁸ Με αποτέλεσμα να σχηματίζονται χρωματικά στρώματα με μεγάλη ανθεκτικότητα.

²⁰⁹ Cennini 1859, 22: *‘D’ una pietra la quale è di natura di carbone da disegnare’*. Cennini 1960, 20: *‘About a stone which has the character of charcoal for drawing’*.

χαρτί από τετράδια μεταφοράς/αποθήκευσης φύλλων χρυσού (Πάδουα MS, ο.π., τόμος II, 650, §1).

4.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Αδιαμφισβήτητα η πλέον διαδεδομένη λευκή χρωστική στη ζωγραφική των βυζαντινών και μεταβυζαντινών φορητών εικόνων ήταν το λευκό του μολύβδου. Στην πλειονότητα των έργων που έχουν εξεταστεί με αναλυτικές τεχνικές, η εν λόγω χρωστική είναι η μοναδική λευκή που εμπλέκεται στα χρωματικά στρώματα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι λευκό του μολύβδου έχει εντοπιστεί σε πολλές ενυπόγραφες και ανυπόγραφες κρητικές εικόνες που χρονολογούνται από τον 15^ο μέχρι και τον 17^ο αιώνα (Παπάγγελος et al 2004· Daniilia et al 2008a· Μιλάνου et al 2008, 41· Karapanagiotis et al 2009, 234· Valianou et al 2012, 404· Karapanagiotis et al 2013, 1473), σε πλήθος μεταβυζαντινών εικόνων από διάφορες άλλες περιοχές της σημερινής Ελλάδας (Ganitis et al 2004, 352· Παπάγγελος et al 2004· Δανηλία 2005· Kouloumpri et al 2007b, 173· Κουλουμπή et al 2012, 374), καθώς και σε εικόνες από την Αλβανία, τον Λίβανο, τη Ρωσία και άλλες περιοχές (ενδεικτικά: Δανηλία και Ανδρικόπουλος 2008, 410-23· Abdel-Ghani et al 2008, 71· Sandu et al 2009, 758· Lahlil και Martin 2012, 338). Ιδιαίτερα διαδεδομένη ήταν άλλωστε η εν λόγω χρωστική και στη Δυτική Ευρώπη, με αποτέλεσμα να έχει μέχρι σήμερα εντοπιστεί σε πλήθος μεσαιωνικών και μεταγενέστερων δυτικοευρωπαϊκών ζωγραφικών έργων (ενδεικτικά: Dunkerton και Roy 1996, 24-6· Billinge et al 1997a, 34· van der Werf et al 2013, 89).

Σημειώνεται ότι σε ορισμένα έργα εντοπίστηκαν δείγματα που περιέχουν λευκό του μολύβδου και ταυτόχρονα άλλες λευκές κονίες όπως γύψο, κιμωλία και δολομίτη (Αλεξοπούλου-Αγοράνου et al 1997, 158· Rodríguez-López et al 2007, 93· Abdel-Ghani et al 2008, 74· Abdel-Ghani et al 2012, 100). Χωρίς να μπορεί να αποκλειστεί η ηθελημένη προσθήκη των προαναφερθεισών υλών²¹⁰, εκτιμάται ότι η παρουσία τους συνήθως αντανακλά νοθεία του λευκού του μολύβδου.

Διάφορες του λευκού του μολύβδου λευκές χρωστικές έχουν εντοπιστεί σε λίγες μόνο περιπτώσεις φορητών ζωγραφικών έργων. Ενδεικτικά αναφέρονται ο εντοπισμός υδρομαγνησίτη $[Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O]$ σε κοπτική βυζαντινή εικόνα του 13^{ου} αιώνας (Abdel-Ghani et al 2009, 574) και ιχνών λευκού από οστά²¹¹ σε βυζαντινές τοιχογραφίες της Μονής της Χώρας (Κων/πολη) (Bianchin et al 2008, 181). Κιμωλία (με ή χωρίς προσμίξεις λευκού του μολύβδου) έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως λευκή χρωστική σε λίγες μεταβυζαντινές φορητές εικόνες (Χατζηδάκη et al 1988, 230-1· Burgio et al 2003, 2383-6) και σε ορισμένα δυτικοευρωπαϊκά έργα (Bomford και Roy 1986, 49), ενώ υφίσταται και αναφορά σε χρήση θεικού ασβεστίου και λευκού περιέχοντος Zn-Pb (Χατζηδάκη et al 1988, 230-1). Ωστόσο στην περίπτωση βυζαντινής εικόνας 14^{ου} αιώνας από την Προποντίδα, διαπιστώθηκε ότι η λευκή επιγραφή στον κάμπο (: φόντο) του έργου έχει γραφτεί δια

²¹⁰ Οι Rodríguez-López et al (2007, 93) με βάση τα αποτελέσματα εξέτασης δειγμάτων από ισπανικό έργο 15^{ου} αιώνας εικάζουν προσθήκη γύψου και κιμωλίας για μείωση της αδιαφάνειας του λευκού του μολύβδου σε συγκεκριμένα χρωματικά στρώματα. Ωστόσο στη συνέχεια αναφέρουν ότι οι εν λόγω προσθήκες αντιβαίνουν στις γραπτές οδηγίες της εποχής (ο.π., 96) γεγονός που ενισχύει την υπόθεση νοθείας του λευκού του μολύβδου.

²¹¹ Λευκό από οστά έχει επίσης εντοπισθεί ως συστατικό προστύμματος επιχρυσωμένων φύλλων κασσιτέρου σε μεσαιωνικές και μεταγενέστερες ιταλικές τοιχογραφίες (Cavalo και Verda 2008· Cavalo και Verda 2009, 412).

αποξέσεως των χρωματικών στρωμάτων και εκθέσεως του υποκείμενου στρώματος προετοιμασίας²¹² (Παπάγγελος et al 2004, 175).

Τέλος, οι αναλυτικές μελέτες καταδεικνύουν σχεδόν αποκλειστική χρήση λευκού με βάση το ανθρακικό ασβέστιο στην επιτοίχια ζωγραφική, καθώς λευκές ασβεστιτικές κονίες έχουν εντοπιστεί στα χρωματικά στρώματα βυζαντινών (Gettens και Stout 1958, 110· Daniilia et al 2007, 1978· Sotiropoulou et al 2008, 146) αλλά και μεταβυζαντινών τοιχογραφημένων μνημείων (Pavlidou et al 2006, 716· Daniilia et al 2008b, 2482).

Στην πλειονότητα των περιπτώσεων εξέτασης με αναλυτικές τεχνικές βυζαντινών και μεταβυζαντινών φορητών και επιτοίχιων ζωγραφικών έργων, οι μαύρες χρωστικές κονίες χαρακτηρίζονται απλώς ως ‘μαύρα του άνθρακα’ (‘carbon black’) (ενδεικτικά: φορητές εικόνες: Δανιηλία και Ανδρικόπουλος 2008, 410-23· Karapanagiotis et al 2009, 234· Valianou et al 2012, 404· Karapanagiotis et al 2013, 1473· τοιχογραφίες: Pavlidou et al 2006, 716· Daniilia et al 2008b, 2477· Sotiropoulou et al 2008, 146). Ωστόσο σε κάποιες περιπτώσεις διευκρινίζεται η φύση της ανθρακούχου χρωστικής, είτε λεκτικώς με όρους όπως ‘charcoal’, είτε παραθέτοντας φωτομικρογραφίες στις οποίες διακρίνονται σαφώς φυτικά μικροδομικά χαρακτηριστικά (ενδεικτικά: Gettens και Stout 1958, 113· Παπάγγελος et al 2004, 200· Δανιηλία 2005, 136· Zorba et al 2006, 721· Daniilia et al 2007, 1975· Μιλάνου et al 2008, 102-13· Hein et al 2009, 2065). Αντιθέτως μαύρες χρωστικές από καπνιά (‘lamp black’) εντοπίζονται σε λίγα μόνον έργα. Αναφέρονται ενδεικτικά οι περιπτώσεις βυζαντινών και μεταβυζαντινών κοπτικών εικόνων (Abdel-Ghani et al 2008, 74· Abdel-Ghani et al 2009, 574) καθώς και ορισμένων ιταλικών έργων του 15^{ου} αιώνας (Dunkerton και Roy 1996, 27).

Τέλος, σε ορισμένες περιπτώσεις εντοπίστηκαν μαύρες χρωστικές που –με βάση την ταυτόχρονη παρουσία ασβεστίου και φωσφόρου- ταυτίστηκαν με ‘μαύρο οστών/ζωικό’ (Bomford και Roy 1986, 51· Αλεξοπούλου-Αγοράνου et al 1997, 156· Δρανδάκη et al 2000, 216· Winter και FitzHugh 2007, 30-1· Στεφανάκη 2010, 64· Franceschi et al 2011, 346· Lahlil και Martin 2012, 337²¹³), ενώ σε ιταλικά έργα 15^{ου}-16^{ου} αιώνας διαπιστώθηκε χρήση φυσικών ορυκτών μελανών υλών όπως πυρολουσίτη, λιθάνθρακα και γαληνίτη (Spring et al 2003, 97-107).

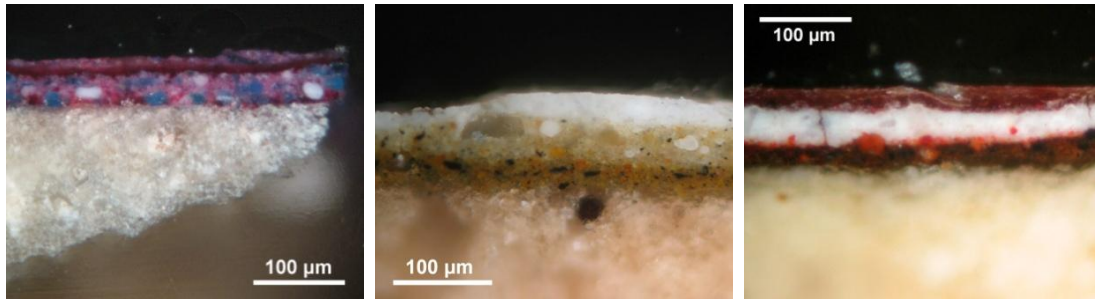
4.4. Πειραματικά δεδομένα και σχολιασμός

4.4.1. Λευκές χρωστικές

Κατά τη μελέτη μικροδειγμάτων από φορητές εικόνες διαπιστώθηκε ιδιαίτερα εκτεταμένη χρήση λευκών χρωστικών κονιών. Οι εν λόγω κονίες απαντώνται συνηθέστατα ως συστατικά μιγμάτων (Εικόνα 54-αριστερά) ενώ σε πολλές περιπτώσεις εντοπίζονται ατόφιος ως επιφανειακά στρώματα προς απόδοση φωτεινών εξάρσεων (‘ψιμυθιές’) ή ως λευκά υποστρώματα άλλων –σχετικώς διαφανών- χρωστικών (Εικόνα 54-μέσο και δεξιά αντίστοιχα).

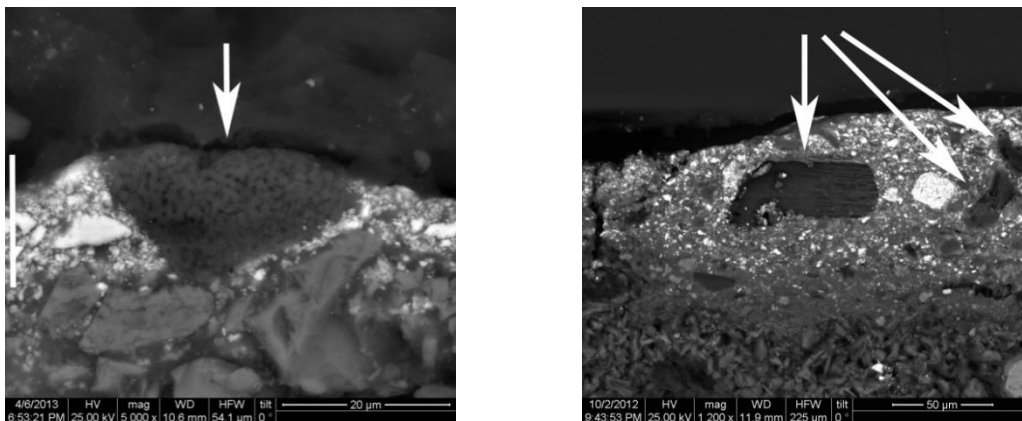
²¹² Αντίστοιχη τεχνική έχει εντοπιστεί και σε Ιταλικό έργο το οποίο χρονολογείται μεταξύ 12^{ου} και 13^{ου} αιώνας (van der Werf et al 2013, 90).

²¹³ Με βάση μάλιστα τα πειραματικά τους δεδομένα, οι Lahlil και Martin (2012, 337) χαρακτηρίζουν τη συγκεκριμένη κονία ως την πλέον διαδεδομένη μαύρη χρωστική στη ζωγραφική των λιβανέζικων εικόνων από τον 17^ο μέχρι και τον 19^ο αιώνα.



Εικόνα 54. Αριστερά: μίγμα λευκής, κυανής και ιώδους χρωστικής επί στρώματος προετοιμασίας (λευκό) (εικόνα ‘34’). Μέσο: λευκή ψιμυθιά επί δυο χρωματικών υποστρωμάτων (εικόνα ‘36’). Δεξιά: λευκό στρώμα υπό ημιδιαφανές ερυθρό επίστρωμα (εικόνα ‘15’). Όλες οι φωτομικρογραφίες ελήφθησαν υπό μεγέθυνση 200x.

Κατά την εξέταση υπό το SEM-EDX διαπιστώθηκε ότι –στο σύνολο των εξετασθέντων έργων- οι εντοπιζόμενες λευκές κονίες αποτελούνται αποκλειστικά από τα στοιχεία Pb, C και O²¹⁴, γεγονός που επιτρέπει την ασφαλή ταύτισή τους με λευκό του μολύβδου (υποθέτοντας και την παρουσία του μη ανιχνεύσιμου H). Σε περιορισμένο αριθμό έργων μεταξύ των κόκκων λευκού του μολύβδου εντοπίστηκαν επιπροσθέτως διάσπαρτοι κόκκοι λευκών, υπόλευκων ή διαφανών υλών οι οποίες –βάσει δεδομένων EDX- ταυτίστηκαν με ανθρακικό ασβέστιο, θεικό βάριο²¹⁵, θεικό ασβέστιο και διοξείδιο του πυριτίου (Εικόνα 55-αριστερά και δεξιά). Το ενδεχόμενο οι εν λόγω ύλες να έχουν προστεθεί εσκεμμένα από τους ίδιους τους τεχνίτες προς έλεγχο των οπτικών ή/και άλλων ιδιοτήτων των χρωματικών στρωμάτων, δεν μπορεί να αποκλειστεί. Ωστόσο θεωρείται πιθανότερο ότι η παρουσία τους οφείλεται σε νοθεία των λευκών χρωστικών του μολύβδου, πρακτική που άλλωστε αποτελούσε διαδεδομένη συνήθεια κατά το παρελθόν (Eastaugh et al 2008, 230).



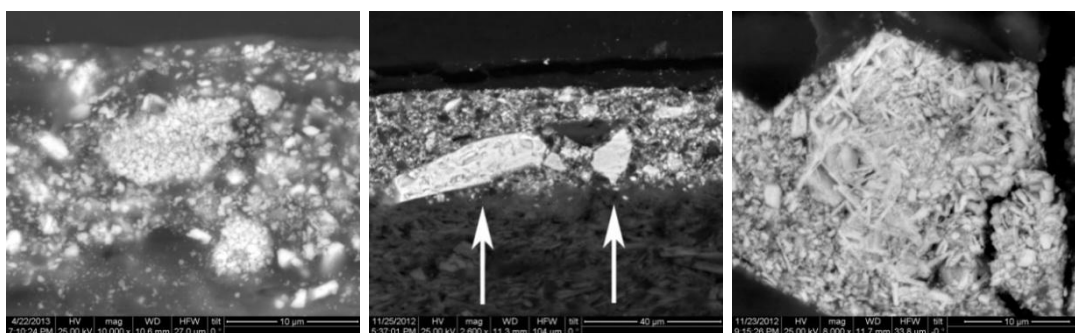
Εικόνα 55. Αριστερά: ασβεστιτικός κόκκος (βέλος, κατά πάσα πιθανότητα CaCO₃) εντός στρώματος λευκού μολύβδου (λευκή κάθετος αριστερά). Εικόνα ‘12’, BSE 5000x. Δεξιά: κόκκοι θεικού ασβεστίου (βέλη)²¹⁶ εντός στρώματος λευκού μολύβδου. Εικόνα ‘36’, BSE 1200x.

²¹⁴ Η συστηματική ανίχνευση των τριών αυτών στοιχείων σε συγκρίσιμες συγκεντρώσεις καθιστά άνευ νοήματος την παρουσίαση ποσοτικών στοιχειακών δεδομένων.

²¹⁵ Περίπτωση εικόνας ‘58’ έτους 1841.

²¹⁶ Φωτογραφία OM του ίδιου δείγματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 54-μέσο. Ο ευμεγέθης κόκκος θεικού ασβεστίου που εμφανίζεται στο κέντρο της Εικόνας 55-δεξιά, αντιστοιχεί στον επιμήκη ημιδιαφανή κόκκο που διακρίνεται στην Εικόνα 54-μέσο.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των λευκών μολυβδούχων χρωστικών. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι στην πλειονότητα των έργων το λευκό του μολύβδου αποτελείται από μικρών διαστάσεων κόκκους ($\approx 0.5-4\mu\text{m}$) οι οποίοι απαντώνται ταυτόχρονα μεμονωμένοι και ως μετρίου μεγέθους ($\approx 5-40\mu\text{m}$) συσσωματώματα (Εικόνα 56-αριστερά). Σε ορισμένες περιπτώσεις ανάμεσα στους προαναφερθέντες κόκκους/συσσωματώματα εντοπίστηκαν συμπαγείς κρυσταλλικοί κόκκοι με έντονα χαρακτηριστικά κογχοειδούς θραύσης (Εικόνα 56-μέσο). Σημειώνεται μάλιστα ότι οι εν λόγω κόκκοι εμφανίζονται ως ημιδιαφανείς υπό το ΟΜ, ενώ παράλληλα δεν παρουσιάζουν την χαρακτηριστική -για τις λευκές μολυβδούχες χρωστικές- απαστράπτουσα λευκότητα. Τέλος σε ορισμένες φορητές εικόνες εντοπίστηκαν επιπροσθέτως μεμονωμένα, λευκά, μολυβδούχα συσσωματώματα βελονοειδών κόκκων (Εικόνα 56-δεξιά).



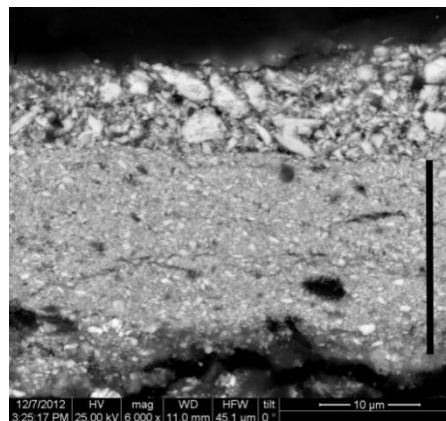
Εικόνα 56. Αριστερά: συσσωματώματα κόκκων και διάσπαρτοι μεμονωμένοι κόκκοι λευκού του μολύβδου, εικόνα '51', BSE 10000x. Μέσο: συμπαγείς, κρυσταλλικοί κόκκοι (βέλη) λευκής μολυβδούχου χρωστικής, εικόνα '15', BSE, 2600x. Δεξιά: ιδίομορφο συσσωμάτωμα βελονοειδών κόκκων λευκού του μολύβδου, εικόνα '15', BSE, 8000x.

Σύμφωνα με τους Gettens et al (1993c, 70) η χρωστική που παρασκευάζεται με την Ολλανδική τεχνική (γνωστή και ως 'μέθοδος του σωρού'/'Dutch' ή 'stack process') χαρακτηρίζεται από παρουσία συσσωματωμάτων μικρών διαστάσεων κόκκων. Επομένως, με βάση τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των υπό εξέταση χρωστικών εικάζεται ότι η πλειονότητα των λευκών κονιών που χρησιμοποιήθηκαν στη ζωγραφική μεταβυζαντινών φορητών εικόνων είχε παρασκευαστεί με την τυπική για την εποχή μέθοδο του σωρού. Όπως ωστόσο προαναφέρθηκε, σε σημαντικό αριθμό δειγμάτων μαζί με τους τυπικής μορφολογίας κόκκους λευκού του μολύβδου, εντοπίστηκαν και ορισμένοι ιδιόμορφης δομής (Εικόνα 56-μέσο και δεξιά). Βάσει των μικροδομικών παρατηρήσεων εικάζεται ότι η παρουσία των εν λόγω ιδιόμορφων κόκκων αντανακλά είτε τοπικές μικρο-διακυμάνσεις παρασκευαστικών συνθηκών (θερμοκρασία, σχετική περιεκτικότητα αέρος σε ατμούς οξικού οξέος, τυχόν παρουσία άλλων αντιδραστηρίων κ.α.) είτε εφαρμογή άλλων παραλλαγών της βασικής μεθόδου το δε αποτέλεσμα ήτο ο σχηματισμός προϊόντων ιδιάζουσας μικροδομής²¹⁷. Καθώς μάλιστα τα προϊόντα αυτά είναι συχνώς ημιδιαφανή, ενδεχόμενη σημαντική παρουσία τους θα μπορούσε να εκληφθεί ως ένδειξη χρήσης χαμηλής ποιότητας χρωστικής.

Κατά την εξέταση δειγμάτων από τις εικόνες '5', '6' και '16' εντοπίστηκε εμπλοκή πλέον του ενός κλασμάτων λευκού του μολύβδου. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι αν και για την απόδοση των προπλασμών έχει χρησιμοποιηθεί λεπτόκοκκο λευκό του μολύβδου, για την επίτευξη των πάλλευκων επιφανειακών φωτεινών εξάρσεων ('ψιμυθιές') χρησιμοποιήθηκε

²¹⁷ Για την επιβεβαίωση της ανωτέρω υποθέσεως απαιτείται πειραματική αναπαραγωγή οδηγιών παρασκευής λευκού του μολύβδου και εργαστηριακός έλεγχος των παραγόμενων κονιών.

ιδιαίτερα αδρό κλάσμα της χρωστικής (Εικόνα 57-αριστερά και δεξιά). Ο Thompson αναφέρει χαρακτηριστικά για τον ‘μεσαιωνικό τεχνίτη’ ότι όφειλε να ‘γνωρίζει πόσο τρίψιμο χρειάζεται ένα χρώμα για να παρουσιάσει τα καλύτερα χαρακτηριστικά του’ και σχολιάζει σχετικά ότι το μέγιστο τρίψιμο δεν ήταν πάντοτε και το βέλτιστο²¹⁸ (Thompson 1998, 104). Φαίνεται λοιπόν ότι οι τεχνίτες που κατασκεύαζαν τις παραπάνω εικόνες διατηρούσαν τουλάχιστον δύο ποιότητες λευκού του μολύβδου, τις οποίες ενδεχομένως παρασκεύαζαν μόνοι τους δια προσεκτικά ελεγχόμενης λειοτριβήσεως πρόδρομης χρωστικής. Εκτιμάται ότι η χρήση του αδρού κλάσματος στην απόδοση των ψιμυθιών αποσκοπούσε στην επίτευξη της μέγιστης δυνατής λευκότητας. Μάλιστα το γεγονός ότι η χρήση πλέον του ενός κλασμάτων λευκού του μολύβδου εντοπίστηκε αποκλειστικά σε –σχετικώς– πρώιμα έργα²¹⁹ ενδεχομένως αντανακλά εξειδικευμένη τεχνική που σταδιακά εγκαταλείφθηκε με το πέρασμα των χρόνων. Σημειώνεται τέλος σχετικά ότι στο κείμενο του Cennini (αρχές 14^{ου} αιώνας) γίνεται έμμεση αναφορά σε χρήση περισσότερων του ενός κλασμάτων λευκού του μολύβδου: σε ορισμένα κεφάλαια (XVIII, XX, XXI, XXII) προτείνεται χρήση ‘αδρού λευκού του μολύβδου’²²⁰ για την παρασκευή μίγματος επικάλυψης χάρτινων υποστρωμάτων (‘coarse white lead’, Cennini 1960, 12).



Εικόνα 57. Αριστερά: λεπτομέρεια ιματίου, εικόνα ‘6’. Επί του ερυθρού προπλασμού έχουν τοποθετηθεί διαδοχικά, υπόλευκα λάματα ενώ οι τελικές εξάρσεις αποδίδονται με λευκές ψιμυθίες.

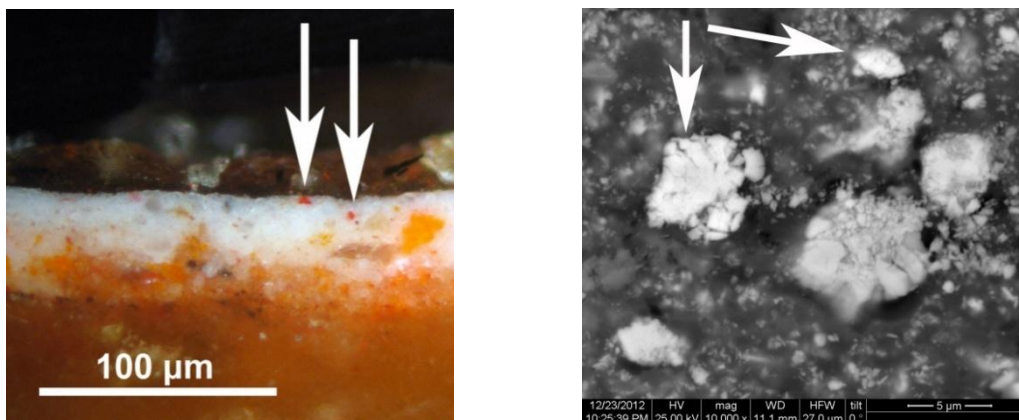
Δεξιά: τομή δείγματος από ερυθρό ιμάτιο εικόνας ‘6’. Επί του υπόλευκου λάματος (μίγμα λεπτόκοκκου λευκού μολύβδου με ερυθρή χρωστική-μαύρη κάθετος δεξιά) έχει τοποθετηθεί καθαρή, αδρή, λευκή μολυβδούχος χρωστική (BSE, 6000x).

Τέλος, σε αρκετές περιπτώσεις, λευκό του μολύβδου εντοπίστηκε σε μίξη με θειούχο υδράργυρο (HgS) (Εικόνα 58-αριστερά και δεξιά) γεγονός που ενισχύει την υπόθεση ότι οι λευκές μολυβδούχες χρωστικές –παρά το ότι αμαυρώνονται υπό την επίδραση υδροθείου- δεν επηρεάζονται από [όλες τις] θειούχες χρωστικές κόνιες (Gettens et al 1993c, 72).

²¹⁸ Ορισμένα χρώματα αναδεικνύονται σημαντικά με παρατεταμένη λειοτριβήση (π.χ. θειούχος υδράργυρος, κόκκινες ώχρες) ενώ άλλα όπως ο μαλαχίτης απαιτούν πολύ λίγο τρίψιμο για να διατηρήσουν το έντονο χρώμα τους (Thompson 1998, 104).

²¹⁹ Οι τρεις εικόνες χρονολογούνται προ των μέσων του 17^{ου} αιώνας.

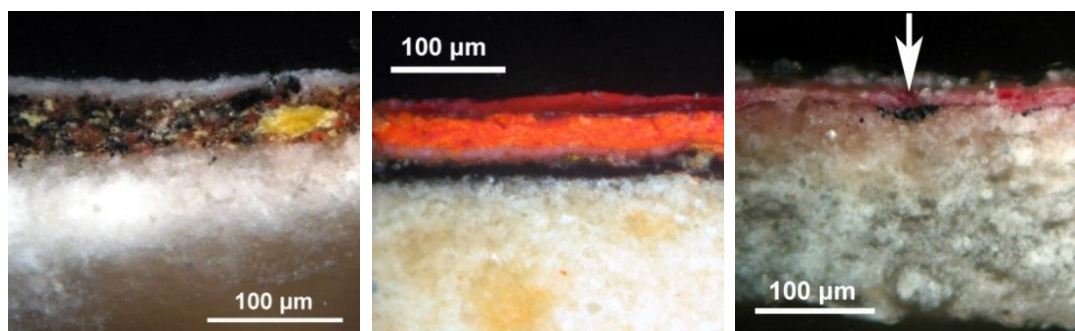
²²⁰ ‘Biacca grossa’ κατά το κείμενο των Milanese (Cennini 1859, 13-14).



Εικόνα 58. Αριστερά: κόκκοι HgS αναμεμιγμένοι με λευκό του μολύβδου. Εικόνα ‘20’, OM 200x. Δεξιά: κόκκοι HgS (βέλη) σε μίξη με κόκκους λευκού του μολύβδου (λευκοί). Εικόνα ‘20’, BSE, 10000x.

4.4.2. Μαύρες χρωστικές

Μαύρες χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν ευρέως ως συστατικά και υποστρώματα χρωματικών μιγμάτων, αλλά και ως υλικά σχεδίασης στις υπό εξέταση μεταβυζαντινές φορητές εικόνες (Εικόνες 59-αριστερά, μέσο και δεξιά αντίστοιχα).



Εικόνα 59. Αριστερά: μίγμα μαύρης, κίτρινης και ερυθρής χρωστικής (εικόνα ‘32’, OM 200x). Μέσο: υπόστρωμα μαύρης χρωστικής (εικόνα ‘17’, OM 200x). Δεξιά: ίχνη προσχεδίου (βέλος) υπό χρωματικό στρώμα (εικόνα ‘47’, OM 200x).

Τα αποτελέσματα από τη διερεύνηση –με χρήση EDX- των ποσοτικών στοιχειακών συστάσεων των εν λόγω χρωστικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. Σημειώνεται ωστόσο ότι λόγω του συχνά ιδιαίτερα μικρού μεγέθους κόκκων των κονιών, δεν κατέστη δυνατό να ληφθούν αξιόπιστα ποσοτικά στοιχειακά δεδομένα σε όλα τα εξετασθέντα δείγματα. Ως εκ τούτου στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται αποτελέσματα από τη διερεύνηση μαύρων χρωστικών 23 φορητών εικόνων. Ακόμη υπενθυμίζεται ότι προ της εξετάσεως των δειγμάτων υπό το SEM-EDX οι επιφάνειές τους καλύφθηκαν με στρώμα αγωγίμου άνθρακα. Κατά συνέπεια δεν είναι εφικτή η ακριβής εκτίμηση της συγκεντρώσεως του εν λόγω στοιχείου, και ως εκ τούτου τα παρουσιαζόμενα στον Πίνακα 10 ποσοτικά στοιχειακά δεδομένα θεωρούνται προσεγγιστικά²²¹.

²²¹ Το εν λόγω στρώμα είναι λεπτότατο (συνήθως <20nm). Κατά τη συγκριτική εξέταση επικαλυμμένων και μη επικαλυμμένων δειγμάτων σύγχρονων τεχνητών χρωστικών του άνθρακα,

Πίνακας 10. Ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις μαύρων χρωστικών (EDX, wt% στοιχεία).

a/a	C	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Άλλο
4	96.5	-	0.7	0.9	-	1.1	-	0.2	0.4	0.2	
5	96.2	0.1	0.1	0.2	0.2	-	0.1	0.2	1.3	1.5	Na(0.1)
6	82.1	0.4	3.6	5.8	0.1	-	0.5	0.7	1.3	5.2	Na-Ti(0.1-0.2)
7	94.8	-	0.2	1.7	-	0.5	0.1	0.7	1.3	0.5	Na(0.2)
11	97.7	0.2	-	0.4	-	-	-	0.8	0.9	-	
12	95.4	0.3	0.2	0.8	0.2	-	-	1.8	1	-	Na(0.3)
13	98.7	-	-	-	-	0.6	0.7	-	-	-	
14	96.3	0.2	0.3	0.9	0.1	0.5	-	0.6	0.9	0.2	Na(0.2)
15	97	0.1	0.5	0.5	0.3	-	-	0.1	1	0.4	Na(0.1)
16	95.9	-	0.1	0.3	0.2	0.8	0.1	0.7	1.4	0.3	Na(0.2)
17	89.3	0.2	0.5	0.9	0.5	1.6	0.2	1.2	4.9	0.5	Na(0.2)
18	93.3	1.1	-	1.9	0.2	0.3	0.1	-	1.5	1.7	
19	97.5	-	-	0.2	0.2	0.9	0.3	0.1	0.8	-	
22	89.2	0.2	0.3	0.4	0.1	1.7	0.3	0.4	2.8	4.4	Na(0.1)
23	97.0	0.1	0.2	0.4	0.1	0.7	0.1	0.5	0.8	-	Na(0.2)
24	95.0	0.1	0.2	0.6	0.4	0.8	0.6	0.4	1.2	0.4	Na(0.2)
27	95.8	0.3	0.3	0.2	0.4	0.4	0.8	0.1	1.7	0.2	
28	95.0	0.2	0.1	0.4	0.1	1.1	0.3	0.2	1.8	0.3	Na(0.5)
32	94.1	-	0.1	0.6	-	1.4	0.1	2.3	1.2	-	Na(0.3)
36	85.5	0.5	0.7	1.8	0.1	0.5	-	0.3	4.1	6.6	
37	84.9	0.4	1.8	2	0.3	2.3	0.3	1.0	3	3.5	Na(0.1)
46α	97.6	-	0.2	0.2	-	1	-	-	0.8	0.2	
46β	92.4	0.4	0.2	1	1.0	1.1	0.4	0.3	2.5	0.6	Na(0.1)
58	97.3	1.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.1	-	0.5	-	

Στην πλειονότητα των εξετασθεισών μαύρων κονιών ο άνθρακας αποτελεί το κυρίαρχο στοιχείο. Ταυτόχρονα σε μικρές συγκεντρώσεις εντοπίζονται (σχεδόν συστηματικά) τα στοιχεία Ca, K, Mg και S, ενώ συχνά επίσης ανιχνεύονται ίχνη Cl, P, Al, Si και Fe. Εξαιρέσεις αποτελούν τα δείγματα από τις εικόνες ‘6’, ‘22’, ‘36’ και ‘37’ όπου εντοπίστηκαν σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις Fe, Al και Si, οι οποίες ωστόσο διαπιστώθηκε ότι οφείλονται στη γειννίαση των εξετασθεισών μαύρων κονιών με κόκκους σιδηρούχων χρωστικών τύπου άχρας.

Με σκοπό την διευκόλυνση της διαδικασίας ταύτισης των μαύρων χρωστικών αποφασίσθηκε η πειραματική αναπαραγωγή σχετικών οδηγιών από τεχνικά εγχειρίδια. Ως πρώτες ύλες επιλέχθηκαν σπέρματα (κελύφη κουκουτσιών) ροδάκινων, βλαστοί κλήματος, τεμάχια ξύλου μπαμπού, οστά όρνιθας και οστά αμνού. Οι πρώτες ύλες τοποθετήθηκαν εντός δοχείου το οποίο σφραγίστηκε ερμητικά και στη συνέχεια υπεβλήθη σε παρατεταμένη όπτηση (Εικόνα 60-αριστερά). Ακολούθως το δοχείο αποσφραγίστηκε, οι απανθρακωμένες ύλες απομακρύνθηκαν, υπεβλήθησαν σε παρατεταμένη λειοτρίβηση και εξετάστηκαν υπό SEM-EDX (Εικόνα 60-μέσο και δεξιά). Τα δεδομένα EDX παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.

διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του επιφανειακού αγωγίμου στρώματος επιφέρει ισχνή μόνον αύξηση του μετρούμενου ποσοστού άνθρακα (στην πλειονότητα των περιπτώσεων < +4%).



Εικόνα 60. Αριστερά: φυτικές πρώτες ύλες πριν από την όπτηση. Μέσο: φυτικές πρώτες ύλες μετά την όπτηση. Δεξιά: απανθρακωμένα οστά όρνιθας.

Πίνακας 11. Ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις σύγχρονων, τεχνητών μαύρων χρωστικών (EDX, wt% στοιχεία).

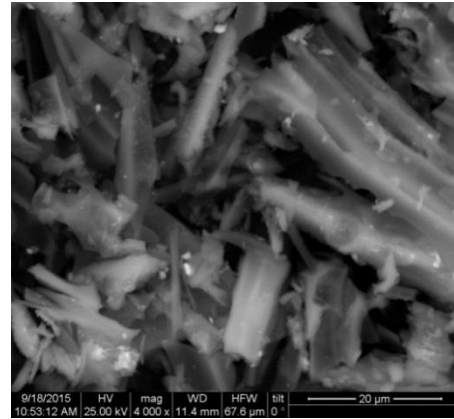
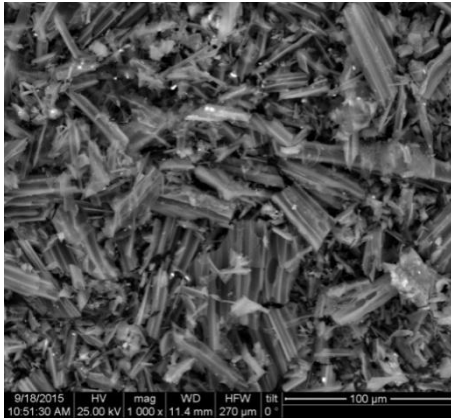
Πρώτη ύλη	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu ²²²	Zn
Οστά όρνιθας	49	1.7	0.9	0.5	0.9	14.1	0.6	0.8	1.2	30.5	0.3	0.2	tr
» » αμινού	57.7	3.6	0.7	0.3	0.3	10.3	0.5	4.4	1.4	20.3	0.2	0.1	tr
Σπέρμα ροδάκινου	99	-	0.1	-	0.3	0.1	-	-	0.3	0.2	0.1	-	-
Κλάδοι κλήματος	92.6	-	1.3	-	0.3	0.6	0.2	0.3	1.5	3	-	-	-
Ξύλο μπαμπού	96.8	0.5	0.1	-	0.1	0.2	0.1	0.6	0.8	0.8	-	-	-

Όπως ήταν αναμενόμενο, στις χρωστικές που παρασκευάστηκαν με πρώτες ύλες οστά εντοπίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου και φωσφόρου (Πίνακας 11). Παρατηρείται επίσης ότι στις εν λόγω κονιές ανιχνεύονται αυξημένες συγκεντρώσεις νατρίου και χλωρίου, οι οποίες εκτιμάται ότι σχετίζονται με τις κατεργασίες που υπέστησαν τα οστά στα πλαίσια της οικιακής κατανάλωσης²²³. Οι φυτικές χρωστικές αποτελούνται από άνθρακα σε ποσοστό >90%, ενώ ταυτόχρονα περιέχουν ίχνη αρκετών άλλων στοιχείων. Συγκριτική εξέταση των ποσοτικών δεδομένων καταδεικνύει ότι τα απανθρακωμένα σπέρματα ροδάκινων χαρακτηρίζονται από την υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα, παρατήρηση που ενδεχομένως σχετίζεται με αναφορές περί ποιοτικής υπεροχής των συγκεκριμένων μαύρων χρωστικών (Marciana MS, Merrifield 1849, τόμος II, 820, §38· Thompson 1998, 105). Διαπιστώνεται επίσης ότι στην περίπτωση του ‘μαύρου από κληματόβεργες’ τα στοιχεία ασβέστιο, μαγνήσιο και κάλιο εμφανίζονται σε σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις εν συγκρίσει με τις δυο άλλες φυτικές κονιές.

Κατά την εξέταση των δειγμάτων υπό το SEM διερευνήθηκαν και τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των κονιών. Το απανθρακωμένο και κονιοποιημένο ξύλο μπαμπού εμφανίζει χαρακτηριστική ινώδη δομή, η οποία διατηρείται ακόμη και στους μικρών διαστάσεων κόκκους που εξετάστηκαν σε μεγάλες μεγεθύνσεις (Εικόνα 61-αριστερά και δεξιά).

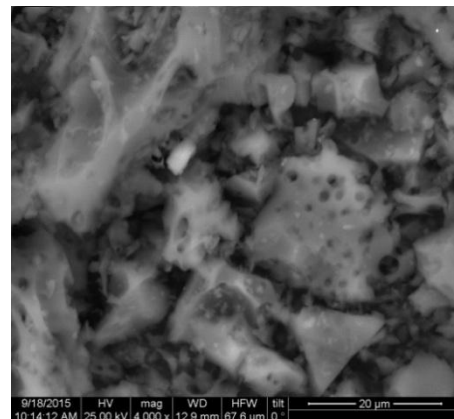
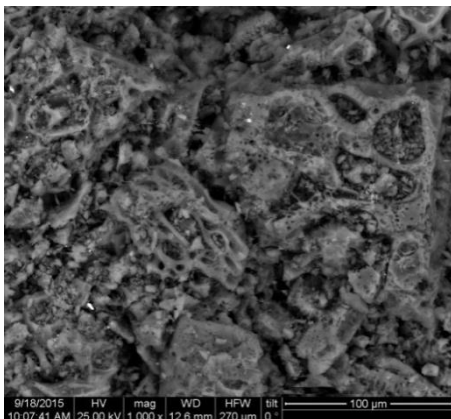
²²² Ο εντοπισμός ιχνών χαλκού και ψευδάργυρου οφείλεται σε επιμόλυνση λόγω λειοτριβήσης ορισμένων δειγμάτων μαύρων από οστά σε μπρούτζινο ιγδίο.

²²³ Ακολουθώντας τις σχετικές οδηγίες (ενδεικτικά: Cennini 1960, κεφάλαιο VII, 5), τα οστά που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούν οικιακά τροφικά κατάλοιπα.



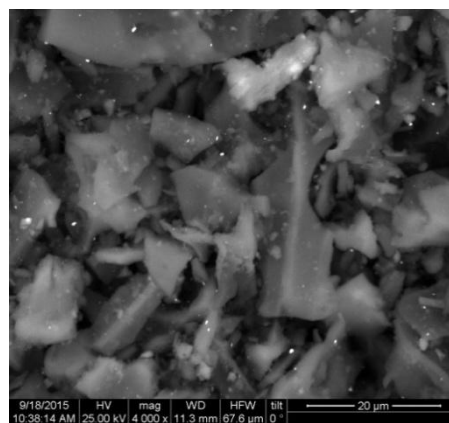
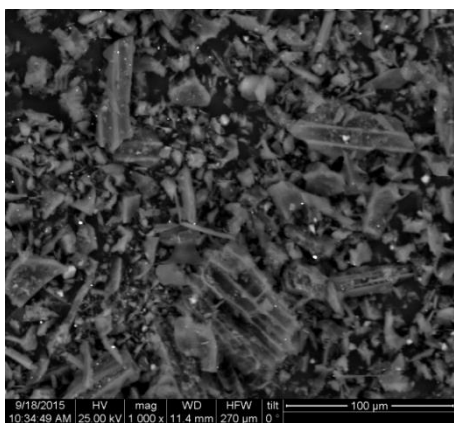
Εικόνα 61. Αριστερά: απανθρακωμένο ξύλο μπαμπού, BSE, 1000x. Δεξιά: όπως αριστερά, BSE, 4000x.

Έντονα χαρακτηριστικά κυτταρικής δομής ξύλου παρατηρήθηκαν στη χρωστική που παρασκευάστηκε από απανθρακωμένα σπέρματα ροδάκινων (Εικόνα 62-αριστερά). Μάλιστα κατά την εξέταση κόκκων σε μεγάλες μεγεθύνσεις διαπιστώθηκε εκτεταμένη παρουσία χαρακτηριστικών οπών ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (Εικόνα 62-δεξιά).



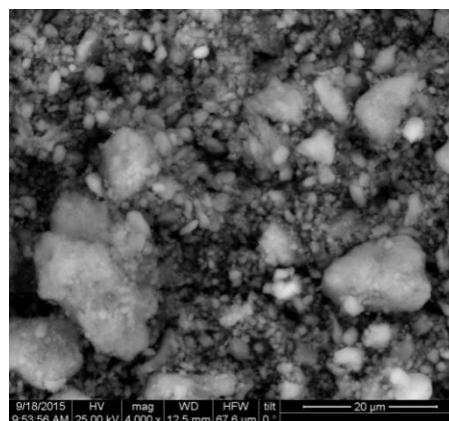
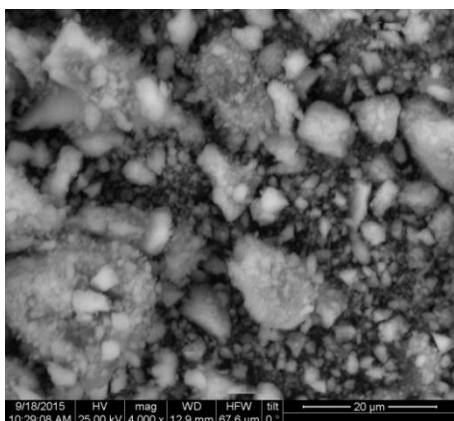
Εικόνα 62. Αριστερά: απανθρακωμένα σπέρματα ροδάκινων, BSE, 1000x. Δεξιά: όπως αριστερά, BSE, 4000x.

Χαρακτηριστικά μικροδομής ξύλου εντοπίστηκαν –αν και σε σημαντικά μικρότερη έκταση– και στη χρωστική που παρασκευάστηκε δια λειοτριβήσεως απανθρακωμένων βλαστών κλήματος (Εικόνα 63-αριστερά). Ωστόσο φαίνεται πως τα χαρακτηριστικά αυτά δεν διατηρούνται στα μικρότερης κοκκομετρίας κλάσματα της χρωστικής, καθώς σε μεγάλες μεγεθύνσεις οι κόκκοι εμφανίζονται ως σχετικώς ομοιογενή, γωνιώδη-υπογωνιώδη σωματίδια (Εικόνα 63-δεξιά).



Εικόνα 63. Αριστερά: απανθρακωμένοι κλάδοι κλήματος, BSE, 1000x. Δεξιά: όπως αριστερά, BSE, 4000x.

Τέλος, αμφότερες οι χρωστικές που παρασκευάστηκαν δια απανθρακώσεως οστών εμφανίζουν σχεδόν πανομοιότυπα χαρακτηριστικά: εξέταση σε μεγάλες μεγεθύνσεις υπό το SEM, κατέδειξε ότι αποτελούνται από ποικίλων διαστάσεων ακανόνιστους κόκκους (Εικόνα 64-αριστερά και δεξιά). Εντύπωση μάλιστα προκαλεί το γεγονός ότι δεν εντοπίστηκαν μικροδομικά στοιχεία χαρακτηριστικά οστών όπως πορώδες, ιστώδεις δομές κ.α..



Εικόνα 64. Αριστερά: μαύρο από απανθρακωμένα οστά όρνιθας, BSE, 4000x. Δεξιά: μαύρο από οστά αμνού, BSE, 4000x.

Μέσω συγκριτικής εξέτασης των δεδομένων που παρουσιάζονται στους Πίνακες 10 και 11 συμπεραίνεται αποκλειστική χρήση ανθρακούχων χρωστικών στα εξετασθέντα ζωγραφικά έργα. Άλλωστε οι ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις Ca-P αποκλείουν την χρήση απανθρακωμένων οστών. Όπως όμως προαναφέρθη²²⁴, κατά τη διερεύνηση της σύστασης κόκκων χρωστικών συχνά παρατηρούνται φαινόμενα επιδράσεως γειτονικών φάσεων επί των αποτελεσμάτων EDX. Ως εκ τούτου, τα δεδομένα του Πίνακα 10 δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω διερεύνηση του είδους των πρώτων υλών.

Ωστόσο κατά την εξέταση των τεχνητών προϊόντων διαπιστώθηκε ότι τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των χρωστικών είναι δυνατόν να εξαρτώνται από το είδος της πρώτης

²²⁴ Περιπτώσεις αυξημένων συγκεντρώσεων Fe, Al και Si στις χρωστικές των έργων '6', '22', '36' και '37'.

ύλης²²⁵. Βάσει σχετικών παρατηρήσεων διαπιστώθηκε ότι η πλειονότητα των εξετασθεισών μαύρων κονιών εμφανίζει μετρίων διαστάσεων, συμπαγείς, γωνιώδεις και οιονεί γωνιώδεις κόκκους, οι οποίοι συχνά συνοδεύονται από διακλαδισμένους κόκκους (Εικόνα 65-αριστερά και μέσο). Σε λίγα έργα εντοπίστηκαν αποκλειστικά διακλαδισμένοι κόκκοι, ενώ σε περιορισμένο αριθμό έργων εντοπίστηκαν μεμονωμένοι κόκκοι με χαρακτηριστικά κυτταρικής δομής ξύλου (Εικόνα 65-δεξιά).



Εικόνα 65. Αριστερά: οιονεί γωνιώδης κόκκος μαύρης ανθρακούχου χρωστικής (BSE, 5000x). Μέσο: διακλαδισμένος κόκκος, (BSE, 10000x). Δεξιά: κόκκος που διατηρεί χαρακτηριστικά κυτταρικής δομής ξύλου, (BSE, 5000x).

Τα ιδιάζοντα χαρακτηριστικά των κόκκων απανθρακωμένων σπερμάτων ροδάκινου (Εικόνα 62-δεξιά) δεν εντοπίστηκαν στις υπό εξέταση κονίες, γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι η συγκεκριμένη χρωστική δεν χρησιμοποιούταν ευρέως κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο. Επίσης, με βάση τις μικροδομικές παρατηρήσεις αποκλείστηκε και η χρήση μαύρων χρωστικών αιθάλης²²⁶: οι εν λόγω κονίες εμφανίζουν χαρακτηριστική μικροδομή που επιτρέπει ασφαλή διαχωρισμό από τις λοιπές ανθρακούχες χρωστικές και άμεση ταύτισή τους (Winter 1983, 53· Winter και FitzHugh 2007, 26). Επομένως συμπεραίνεται ότι στις υπό εξέταση μεταβυζαντινές φορητές εικόνες έχει γίνει αποκλειστική χρήση μαύρων χρωστικών που παρασκευάστηκαν δια απανθράκωσης φυτικών πρώτων υλών, εξαιρουμένων των σπερμάτων ροδάκινων.

Το προϊόν απανθράκωσης κλάδων κλήματος αποτελείται από γωνιώδεις και οιονεί γωνιώδεις κόκκους άνευ χαρακτηριστικών κυτταρικής δομής ξύλου (Εικόνα 63-δεξιά), χαρακτηριστικά που συναντώνται και στην πλειονότητα των υπό εξέταση μαύρων χρωστικών από φορητές εικόνες. Μάλιστα παρόμοια μικροδομικά χαρακτηριστικά παρατηρούνται και στους κόκκους ‘vine black’ (: μέλαν του κλήματος) που εξέτασαν ο Winter (1983, 61) και οι Eastaugh et al (2008, 770-1). Επομένως, επί τη βάσει των μικροδομικών παρατηρήσεων εικάζεται ότι η πλειονότητα των μαύρων χρωστικών του άνθρακα στα υπό εξέταση μεταβυζαντινά έργα παρασκευάστηκε δια απανθράκωσης βλαστών κλήματος. Οι σε λίγες μόνο περιπτώσεις εντοπισθέντες κόκκοι μαύρων χρωστικών με έντονα δομικά χαρακτηριστικά ξύλου (Εικόνα 65-δεξιά) ενδεχομένως αποτελούν προϊόντα απανθράκωσης τεμαχίων ξύλου ή άλλων φυτικών υλών.

²²⁵ Οι Winter και FitzHugh (2007, 26) σημειώνουν ότι σε περιπτώσεις λειοτριβημένων χρωστικών, συχνά δεν είναι εφικτό να ταυτιστεί μικροσκοπικά η πρώτη ύλη παρασκευής.

²²⁶ Μαύρη χρωστική αιθάλης εντοπίστηκε κατά την παράλληλη εξέταση δειγμάτων από τον τοιχογραφικό διάκοσμο του καθολικού της Ιεράς Μονής Ελεούσας που βρίσκεται στη νήσο Ιωαννίνων (β' μισό του 16^{ου} αιώνας). Στο Παράρτημα Β-το οποίο αποτελεί συνοπτική παρουσίαση των σχετικών δεδομένων- παρουσιάζεται φωτομικρογραφία της εν λόγω χρωστικής.

4.5. Συμπεράσματα

Κατά την εξέταση μικροδειγμάτων από 51 μεταβυζαντινές φορητές εικόνες (α΄ μισού 15^{ου}-μέσων 19^{ου} αιώνας) διαπιστώθηκε η αποκλειστική χρήση μολυβδούχων κονιών για την απόδοση του λευκού. Οι κονίες έχουν υποστεί εκτεταμένη λειοτρίβηση και εμφανίζουν τα τυπικά μικροδομικά χαρακτηριστικά των προϊόντων της μεθόδου του σωρού. Σε ορισμένα έργα μεταξύ των κόκκων της λευκής χρωστικής εντοπίστηκαν προσμίξεις άλλων λευκών/υπόλευκων υλών, η παρουσία των οποίων εκτιμάται ότι σχετίζεται με πρακτικές νοθείας. Επιπροσθέτως σε τρία πρώιμα έργα εντοπίστηκε ηθελημένη διάκριση χονδρόκοκκου κλάσματος το οποίο χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά για την απόδοση λευκών εξάρσεων (‘ψιμυθιών’).

Προϊόντα απανθράκωσης φυτικών υλών είναι οι μοναδικές μαύρες χρωστικές που εντοπίστηκαν στα υπό εξέταση μεταβυζαντινά φορητά έργα. Με βάση τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των εν λόγω χρωστικών συμπεραίνεται ότι η πλέον διαδεδομένη πρώτη ύλη ήταν οι βλαστοί κλήματος, ενώ σε σημαντικά μικρότερη έκταση χρησιμοποιούνταν κονιοποιημένα ξυλοκάρβουνα ή/και άλλες φυτικές ύλες. Σημειώνεται τέλος ότι δεν τεκμηριώθηκε χρήση αιθάλης ή μαύρων χρωστικών από απανθρακωμένα οστά.

5. Κυανές & πράσινες χρωστικές

5.1. Εισαγωγή

Η εύρεση υλών κατάλληλων για την απόδοση κυανών αποχρώσεων απετέλεσε διαχρονικά σημαντικό ζητούμενο για τους ζωγράφους (Gaetani et al 2004, 13) καθώς στη φύση εντοπίζονται λίγες μόνον ύλες εντόνου κυανού χρώματος, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις (π.χ. αυτή του αζουρίτη) η λειοτρίβηση ήδη έως το μέγεθος των 10-20 μm οδηγεί σε σημαντική εξασθένηση του χρώματος. Σύμφωνα με τον Thompson (1998, 152) κατά το μεσαίωνα το κυανό ήταν *‘χρώμα τεραστίας σημασίας’* και σταδιακά *‘κατέληξε να επιβληθεί στους χριστιανούς του Μεσαίωνα σαν το υποκάταστατο της αρχαίας ειδωλολατρικής πορφύρας, καθώς και σαν το έμβλημα της παρθενικότητας*²²⁷, (ό.π. 153). Τα κυανά χρώματα σκόνη²²⁸ ήταν ακριβά και το ίδιο ίσχυε και για τα κυανού χρώματος φορέματα, ενώ αναφέρεται ότι σε ορισμένες χώρες απαιτείτο ειδική άδεια για να βαφούν μπλε τα ενδύματα (ό.π. 153).

Το εύρος των διαθέσιμων πράσινων υλών είναι σημαντικά μεγαλύτερο, ιδίως εάν συνυπολογισθούν οι φυτικοί χυμοί πράσινου χρώματος²²⁹. Ωστόσο οι εν λόγω χυμοί και τα παράγωγά τους είναι ιδιαίτερα ασταθή και αλλοιώνονται έντονα κατά την έκθεσή τους στο ηλιακό φως, γεγονός που τους καθιστά κατάλληλους μόνο για τη ζωγραφική χειρογράφων (ό.π. 191). Ως εκ τούτου στην πράξη οι ζωγράφοι φορητών έργων και τοιχογραφιών είχαν στη διάθεσή τους περιορισμένο αριθμό πράσινων χρωστικών και για το λόγο αυτό συχνά κατέφευγαν σε μίγματα (Bomford et al 1990, 40· Thompson 1998, 191) είτε για να τροποποιήσουν διαθέσιμα πράσινα (π.χ. δια συνδυασμού πράσινου και κίτρινου) είτε για να δημιουργήσουν νέα πράσινα (δια συνδυασμού κίτρινου και κυανού)²³⁰.

Στα πλαίσια του συνεχούς πειραματισμού των τεχνιτών κατά το πέρασμα των χρόνων, έχει χρησιμοποιηθεί πληθώρα φυσικών και τεχνητών κυανών και πράσινων χρωστικών. Για τη διευκόλυνση της παρουσίασης των σχετικών στοιχείων οι εν λόγω ύλες θα μπορούσαν να καταταχθούν -με βάση την προέλευση και την κατεργασία τους- σε τρεις ευρείες υποκατηγορίες²³¹ ήτοι i) ορυκτές δηλαδή ύλες γεωλογικής προελεύσεως (κοιτάσματα) που συνήθως υποβάλλονται σε περιορισμένη επεξεργασία πριν τη χρήση (λειοτρίβηση και έκπλυση), ii) συνθετικές/τεχνητές οι οποίες παρασκευάζονται με εμπλοκή διάφορων διεργασιών όπως επί παραδείγματι δια οξειδώσεως μεταλλικών υλών, δια θερμικής επεξεργασίας - πυροσυσσωμάτωσης μιγμάτων κ.α. και τέλος iii) φυσικές οργανικές στις οποίες συμπεριλαμβάνονται πλήθος φυτικών -κυρίως- υλών που χρησιμοποιούνται είτε αυτούσιες είτε μετά από προσρόφηση από άλλη/ες ύλες. Διευκρινίζεται ότι η συνοπτική αναφορά που ακολουθεί περιορίζεται στις προ των μέσων του 19^{ου} αιώνας γνωστές χρωστικές ύλες (κατ' αντιστοιχία με το χρονολογικό πλαίσιο που ορίζεται από τις υπό εξέταση φορητές εικόνες) και ως εκ τούτου δεν γίνεται αναφορά σε συνθετικές χρωστικές τύπου φθαλοκυανίνης κλπ.

²²⁷ Είναι χαρακτηριστικό ότι τα ενδύματα της Θεοτόκου αποδίδονταν με κυανό κατά τους μέσους χρόνους.

²²⁸ Σημειώνεται ότι κυανές αποχρώσεις δεν επιτυγχάνονται αποκλειστικώς με χρήση κυανών χρωστικών υλών: γκριζός ψυχρός τόνος προκύπτει δια αναμίξεως λευκού με μαύρο δίνει την αίσθηση κυανού εάν αντιπαρατεθεί με θερμούς τόνους (Thompson 1998, 155).

²²⁹ Το πράσινο χρώμα των εν λόγω υλών οφείλεται στην παρουσία χλωροφύλλης.

²³⁰ Συνολικώς, υφίσταται μεγαλύτερη ποικιλία διαθέσιμων πρασίνων παρά κυανών, αφού εύκολες αναμείξεις κυανών και κίτρινων χρωστικών είναι εφικτές σε διάφορες αναλογίες και προσφέρουν φάσμα πρασίνων αποχρώσεων ενώ, επιπλέον, υπάρχουν μονοσυστατικές πράσινες χρωστικές.

²³¹ Η προτεινόμενη ομαδοποίηση είναι ενδεικτική και επιλέχθηκε για εποπτικούς λόγους.

5.1.1. Ορυκτές κυανές χρωστικές

Ο αζουρίτης [βασικός ανθρακικός χαλκός - $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, Εικόνα 66-αριστερά] θεωρείται η σημαντικότερη κυανή χρωστική στα πλαίσια της ευρωπαϊκής ζωγραφικής των χρόνων από τον 15^ο μέχρι τα μέσα του 18^{ου} αιώνας²³² (Gettens και Stout 1966, 95). Ωστόσο κατά την αρχαιότητα δεν χρησιμοποιούνταν ευρέως, κυρίως λόγω της τότε μεγάλης κυκλοφορίας της συνθετικής χρωστικής αιγυπτιακό κυανό (βλ. συνέχεια) (Gettens και Fitzhugh 1993a, 25). Είναι δευτερογενές ορυκτό του χαλκού το οποίο σχηματίζεται στις άνω ζώνες οξειδωσης κοιτασμάτων του μετάλλου μέσω επίδρασης ανθρακικού ύδατος ή κατά την αντίδραση αλάτων του χαλκού (χλωριούχων ή θεικών) με ασβεστολιθικά πετρώματα (Palache et al 1951, 268). Απαντάται συνήθως μαζί με χαλκούχα (π.χ. μαλαχίτη) και άλλα ορυκτά (λειμωνίτη, μαγγανιούχα/wad κ.α.) (ό.π. 268), ενώ αναφέρεται ότι περιέχει πλήθος ιχνοστοιχείων όπως Au, Ho, Sm, Re, Pd και Hg τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της προέλευσής του (Scott 2002, 110).

Ο όρος αζουρίτης (azurite) ανάγεται απότερα σε τοπωνυμιακής προελεύσεως περσικό όρο *lajoard/lajward*²³³. Εκ παραλλήλου, η αρχαία προελεύσεως ονομασία του ορυκτού *lapis Armenius* (αρμενιανός λίθος ή αρμένιον σε ελληνικές πηγές) συνέχισε να χρησιμοποιείται μέχρι και τον 17^ο αιώνα (Harley 2001, 46). Τον 14^ο αιώνα μεγάλες ποσότητες αζουρίτη εξορύσσονταν από ορυχεία της Γερμανίας και έτσι προέκυψε και ο αρκετά διαδεδομένος όρος *azzuro dell' Alemagna* (Bomford et al 1990, 37). Ιδιαίτερα σημαντική πηγή αζουρίτη αποτέλεσε και η Ουγγαρία η οποία όμως σταμάτησε να εξάγει το ορυκτό ('azuro Ungaro') μετά τη σταδιακή κατάκτησή της από τους Τούρκους κατά τον 16^ο αιώνα (Gettens και Stout, 1966, 95· Harley 2001, 46).

Ο αζουρίτης εξετιμάτο λιγότερο –και ως εκ τούτου ήταν αρκετά φθηνότερος – από τον λαζουρίτη (βλ. συνέχεια), ωστόσο παρέμενε μια ιδιαίτερα ακριβή χρωστική (Thompson 1998, 181· Harley 2001, 48). Παρά την υψηλή τιμή του αναφέρεται ότι κατά καιρούς χρησιμοποιήθηκε και σε μίγματα με κίτρινες και σπανιότερα ερυθρές χρωστικές προς απόδοση πράσινων και ιωδών αντίστοιχα αποχρώσεων (Gettens και Fitzhugh 1993a, 27).

Για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική το ορυκτό ελειοτριβείτο και ακολούθως υποβαλλόταν σε πλύσεις με υδατικά και άλλα διαλύματα με σκοπό την απομάκρυνση ακαθαρσιών και τον διαχωρισμό κλασμάτων (Thompson 1998, 158· Harley 2001, 47). Ωστόσο η λειοτρίβηση αζουρίτη απαιτεί λεπτούς χειρισμούς καθώς εάν το ορυκτό μετατραπεί σε ιδιαίτερα λεπτή κονία το χρώμα εξασθενεί σημαντικά, ενώ εάν διατηρηθεί υπερβολικά χονδρόκοκκο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί άνετα κατά την εναπόθεσή του με πινέλο (Gettens και Stout 1966, 95· Bomford et al 1990, 37· Thompson 1998, 158).

²³² Αναφέρεται (Bomford et al 1990, 36· Gettens και Fitzhugh 1993a, 25) ότι κατά τον Μεσαίωνα η εν λόγω χρωστική συχνά χρησιμοποιούνταν και ως υποζωγράφιση υπό τον –σημαντικά μεγαλύτερου κόστους– λαζουρίτη (βλ. συνέχεια).

²³³ Ο υπόψιν όρος, σε διάφορες μορφές και σε διάφορες γλώσσες και περιόδους, συνεδέθη τόσο με συγκεκριμένους κυανούς λίθους (π.χ. αζουρίτης και λάπις λάζουλι (*lapis lazuli*, 'κυανός λίθος')) και συγκεκριμένες κυανές χρωστικές, όσο και με το κυανό χρώμα γενικώς. Από τα περσικά ο όρος μεταφέρθη στα αραβικά (π.χ. *lazwardi*) και τα πρώιμα βυζαντινά ελληνικά (επεβίωσε δε στην μεταβυζαντινή τεχνική βιβλιογραφία) αργότερα δε μεταφέρθη περαιτέρω δυτικά, συχνά κινούμενος και αντιστρόφως κατόπιν διασκευών. Ενδεικτικοί πρώιμοι βυζαντινοί όροι είναι οι *λαζουρόν* (πιθανώς από τον 6^ο αιώνα μΧ) και *λαζούριον* (πιθανώς από τον 7^ο αιώνα μΧ) και σχετικοί δυτικοί (μεσαιωνικοί λατινικοί κ.α.) όροι οι *lazurium*, *lazurius*, *lazur*, *lazulus*, *azurium*, *azur* κ.α. Συχνά είναι δύσκολη η ταυτοποίηση υλικών τα οποία αναφέρονται με σχετικά ονόματα στην ιστορική τεχνική βιβλιογραφία (Thompson 1998, 156· Eastaugh et al 2008, 38· Μπέλτσιο, 2009).

Η χρήση του σταδιακά εγκαταλείπεται από τον 18^ο αιώνα και έπειτα. Συχνά ως βασική αιτία αναφέρεται η σύνθεση και εμπορική διάθεση του πρωσικού κυανού (βλ. συνέχεια) (Gettens και Fitzhugh 1993a, 25) αλλά ο Thompson (1998, 161) αναφέρει ως αιτία και το γεγονός ότι η ποιότητα της χρωστικής υποβαθμίζεται σημαντικά εάν αυτή χρησιμοποιηθεί με ελαιώδη συνδετικά μέσα²³⁴ (Thompson 1998, 161).



Εικόνα 66. Αριστερά: αζουρίτης από το Λαύριο (συλλογή συγγραφέως). Δεξιά: lapis lazuli από την κοιλάδα του ποταμού Kokcha στο Αφγανιστάν. Διακρίνονται εγκλείσματα ασβεστίτη και σιδηροπυρίτη (<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/77/Lazurite.jpg>, ανάκτηση: 5/2015)

Η κονία που παραλαμβάνεται από τον *λαζουρίτη* (Εικόνα 66-δεξιά) είναι αναμφίβολα η πλέον εκτιμημένη φυσική χρωστική τόσο λόγω της εγγενούς –εξαιτίας της σπανιότητας της πρώτης ύλης- αξίας της όσο και λόγω του υψηλής ποιότητας χρώματός της (Harley 2001, 43). Επιπροσθέτως για την παραλαβή της χρωστικής απαιτείται ιδιαίτερα επίπονη διαδικασία (βλ. συνέχεια) γεγονός που συνέβαλε περαιτέρω στην αύξηση της τιμής της: μάλιστα κατά περιόδους ο επεξεργασμένος λαζουρίτης κατέληξε να είναι ακριβότερος ακόμη και από τον καθαρό χρυσό (Bomford et al 1990, 35· Plesters 1993, 39).

Συχνά η χρωστική αναφέρεται ως *ultramarine*. Ο όρος προέρχεται από συνδυασμό των λατινικών λέξεων *ultra*=πέρα και *marinus*=θάλασσα και σχετίζεται με την προέλευση του πετρώματος *lapis lazuli* από το οποίο παραδοσιακά εξαγόταν η χρωστική²³⁵. Στη σύγχρονη βιβλιογραφία για τη διάκριση μεταξύ της χρωστικής που παραλαμβάνεται από το προαναφερθέν πέτρωμα και του συνθετικού αναλόγου, χρησιμοποιούνται συχνά οι όροι *φυσική* και *συνθετική ουλτραμαρίνα* (natural και synthetic ultramarine, Plesters 1993, 37· Eastaugh 2008, 381). Ωστόσο στο παρόν κείμενο θα χρησιμοποιείται στο εξής ο όρος *λαζουρίτης* στις περιπτώσεις αναφοράς στη φυσική χρωστική και ο όρος *ουλτραμαρίνα* στις αναφορές στο τεχνητό προϊόν, αφού, πλέον, ο τελευταίος χρησιμοποιείται μάλλον συχνότερα για τον αποκλειστικό προσδιορισμό του συνθετικού αναλόγου (Deer et al 1992, 500· Eastaugh 2008, 381).

Από ορυκτολογικής απόψεως, ο λαζουρίτης είναι μέλος της ομάδας του σοδαλίτη και απαντάται στο φυσικό πέτρωμα λάπης λάζουλι (*lapis lazuli*) συνήθως με ταυτόχρονη παρουσία των ισομόρφων του ορυκτών χαουΐνη και σοδαλίτη, καθώς και ασβεστίτη, πυρίτη, διοσιδίου, μοσχοβίτη κ.α. (Plesters 1993, 37). Η σύσταση του τεχνητού αναλόγου²³⁶ του

²³⁴ Τα οποία είχαν επικρατήσει στη δυτική ζωγραφική κατά την εν λόγω περίοδο.

²³⁵ Συχνά στη μεσαιωνική και μεταγενέστερη τεχνική βιβλιογραφία ο όρος απαντάται συνοδευόμενος από λέξεις που υποδήλωναν και τον τόπο εμπορίας του π.χ. ‘*ultramaryne of Venice*’ (Harley 2001, 43).

²³⁶ Το οποίο έχει ταυτόσημο με του φυσικού λαζουρίτη διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (Plesters 1993, 41).

ορυκτού μπορεί να αποδοθεί με τη γενική φόρμουλα $M_8Al_6Si_6O_{24}S_x$, όπου M = αλκάλια ή αλκαλικές γαίες και $x = 1-2$ (Deer et al 1992, 500). Το πιο γνωστό ορυχείο εξόρυξης του lapis lazuli βρίσκεται στο Αφγανιστάν, στην κοιλάδα του ποταμού Kokcha (επαρχία Badakshan), ενώ άλλες σημαντικές θέσεις εξόρυξης εντοπίζονται στη λίμνη Βαϊκάλη²³⁷ της Σιβηρίας και τις Χιλιανές Άνδεις (Plesters 1993, 38). Πρακτικά όλος ο λαζουρίτης που χρησιμοποιήθηκε στην Ευρώπη από την αρχαιότητα μέχρι και τις αρχές του 19^{ου} αιώνας προέρχεται από το Αφγανιστάν (Gettens και Stout 1966, 165· Plesters 1993, 37· Harley 2001, 43). Μετά την επιτυχή σύνθεση και εμπορική διάθεση ουλτραμαρίνας (βλ. συνέχεια) η ζήτηση για τη φυσική χρωστική μειώθηκε δραματικά καθώς συνέχισε να χρησιμοποιείται μόνον από λίγους ζωγράφους καθώς και διάφορους επίδοξους πλαστογράφους (Plesters 1993, 37).

Παρά την κυανή εμφάνιση του πετρώματος, η κοινή μηχανική λειοτριβήσή του οδηγεί σε κονία φαιού χρώματος λόγω του πλήθους των συνοδευτικών του λαζουρίτη ορυκτών (Thompson 1998, 175). Για τον διαχωρισμό της χρωστικής από τις 'ακαθαρσίες' ανεπτύχθη μια ιδιαίτερα ευφυής μέθοδος η οποία περιγράφεται σε πλήθος ευρωπαϊκών μεσαιωνικών πηγών²³⁸: το κονιοποιημένο πέτρωμα αναμιγνύεται με μίγμα ρητινών-κηρωδών υλών και ακολούθως υπόκειται σε επεξεργασία με αλκαλικά υδατικά διαλύματα (τύπου αλισίβας). Τα σωματίδια του λαζουρίτη διαβρέχονται από το αλκαλικό διάλυμα ευκολότερα από τις ακαθαρσίες και ως εκ τούτου απομακρύνονται από την εύπλαστη μάζα²³⁹ (Plesters 1993, 37). Η περίπλοκη διαδικασία παρασκευής αποφέρει προϊόντα με σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την ποιότητα (Harley 2001, 45) και τα υποδεέστερα εξ αυτών είναι σχεδόν φαιού/τεφρού χρώματος και πολύ μικρής αξίας (συνήθως αποκαλούνται 'ultramarine ashes', Bomford et al 1990, 149· Eastaugh et al 2008, 382). Μάλιστα έχει διαπιστωθεί ότι σε αρκετά έργα 14^{ου}-16^{ου} αιώνας η καλής ποιότητας χρωστική χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά για την απόδοση του ιματισμού σημανόντων προσώπων όπως του Χριστού και της Θεοτόκου (Plesters 1993, 39), ενώ με σκοπό τη μείωση της απαιτούμενης ποσότητας χρωστικής, συχνά ο λαζουρίτης επιστρωνόταν επάνω από υποζωγραφίσεις κυανών (π.χ. αζουρίτη) ή μαύρων χρωστικών (Bomford et al 1990, 36· Gettens και Fitzhugh 1993a, 25· Plesters 1993, 39).

Τέλος, αναφέρεται ότι ο λαζουρίτης συχνά συνεχέτο ή και σκοπίμως νοθεύονταν με αζουρίτη. Ωστόσο για την διάκριση αρκεί η θέρμανση δείγματος μέχρι το σημείο ερυθροπυρώσεως: κατά την ψύξη ο λαζουρίτης ανακτά το κυανό χρώμα ενώ ο αζουρίτης²⁴⁰ και άλλες κυανές χρωστικές αλλοιώνονται χρωματικά (Plesters 1993, 37· Harley 2001, 43).

²³⁷ Τα κοιτάσματα στην εν λόγω περιοχή άρχισαν να εκμεταλλεύονται αρκετά όψιμα, περί τις αρχές του 19^{ου} αιώνας (Harley 2001, 45)

²³⁸ Ο Thompson (1998, 175) αναφέρει ότι αρχικώς η χρωστική παρασκευαζόταν εκτός Ευρώπης και έφθανε στις δυτικές αγορές δια της εμπορικής οδού, ενώ –με βάση τις μεσαιωνικές γραπτές πηγές– εκτιμά επίσης ότι η τεχνική παραγωγής της χρωστικής δεν ήταν γνωστή στην Ευρώπη προ του 13^{ου} αιώνας. Γενικότερα, τα σχετικά με την πιθανή λήψη και εφαρμογή της υπόψιν χρωστικής προ του 10^{ου} αιώνας παραμένουν ανεπαρκώς γνωστά και, συχνά, αποτελούν αντικείμενο διαφωνιών. Πάντως το μητρικό πέτρωμα είναι διαχρονικά γνωστό και δημοφιλές, οπότε δεν απαγορεύεται η, τουλάχιστον περιστασιακή, πρώιμη λήψη κάποιων ποσοτήτων ικανοποιητικής κονίας. Αναφορές σε πρώιμη παρουσία σε ευρωπαϊκά εδάφη περιλαμβάνουν ένα μείγμα με αιγυπτιακό κυανό σε τοιχογραφίες της Ρώμης του πρώτου μισού του 8^{ου} μΧ αιώνας (Gaetani et al 2004) αλλά και την συμβολή σε ένα ιώδες μείγμα τοιχογραφιών της Μυκηναϊκής περιόδου (13^{ος} αιώνας π.Χ.) από τον Γλα Βοιωτίας (Brysaert 2005).

²³⁹ Ωστόσο ο πλήρης διαχωρισμός λαζουρίτη-λοιπών ορυκτών δεν είναι εφικτός με την προαναφερθείσα διαδικασία, με αποτέλεσμα η φυσική χρωστική να περιέχει πάντοτε ακαθαρσίες (κυρίως ασβεστίτη).

²⁴⁰ Κατά τη θέρμανση, το χημικώς ενωμένο νερό απομακρύνεται από τον αζουρίτη (περίπου στους 410 °C) με αποτέλεσμα σχηματισμό φαιού χρώματος τενορίτη (Palache et al 1951, 268).

Πέραν του αζουρίτη και του λαζουρίτη λίγες είναι οι ορυκτές κυανές ύλες που χρησιμοποιήθηκαν κατά καιρούς ως υλικά ζωγραφικής. Σε αυτές συγκαταλέγονται ο γλαυκοφανής $[\text{Na}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ και το συγγενές αυτού ορυκτό ριβεκίτης $[\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}\text{Mg})_3(\text{Fe}_2^{3+})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ που αμφότερα έχουν εντοπιστεί σε τοιχογραφίες προϊστορικών αιγαιακών θέσεων (Filippakis et al 1976· Profi et al 1976· Profi et al 1977· Sotiropoulou et al 2012, 270). Επίσης, το ορυκτό βιβιανίτης²⁴¹ [ένυδρο φωσφορικός σίδηρος – $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] – που αναφέρεται ως ‘blue ochre’ σε πηγές του τέλους του 18^{ου} – αρχών 19^{ου} αιώνας (Harley 2001, 59) – έχει εντοπιστεί σε ζωγραφικά έργα που χρονολογούνται από τη ρωμαϊκή εποχή μέχρι και τα τέλη του 18^{ου} αιώνας (Eastaugh et al 2008, 397). Τέλος, πιθανολογείται ότι και το ένυδρο οξειδίο του μολυβδενίου [ιλεμανίτης-ilsemannite, $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, Mindat 2015] χρησιμοποιήθηκε ως κυανή χρωστική περί τα τέλη του 18^{ου} – αρχές 19^{ου} αιώνας (Harley 2001, 59· Eastaugh et al 2008, 198).

5.1.2. Συνθετικές/τεχνητές κυανές χρωστικές

Η παλαιότερη συνθετική κυανή χρωστική είναι το αιγυπτιακό κυανό, το συνθετικό ανάλογο του ιδιαίτερα σπάνιου φυσικού ορυκτού κουπροριβαΐτη²⁴² ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) (Scott 2002, 259). Εκτιμάται ότι παρασκευάζονταν ήδη πριν το τέλος της 4^{ης} χιλιετίας π.Χ. (περί το 3100 π.Χ.) ενώ τα παλαιότερα δείγματα που έχουν μέχρι σήμερα εντοπιστεί χρονολογούνται στην 4^η αιγυπτιακή δυναστεία (περ. 2613-2494 π.Χ.) (Riederer 1997, 23). Γνώρισε ευρεία διάδοση στην Αίγυπτο, τη Μεσοποταμία, την Ελλάδα και τις Ρωμαϊκές κτήσεις καθ’ όλη τη διάρκεια της αρχαιότητας και μέχρι τους ύστερους ρωμαϊκούς χρόνους (ό.π. 27).

Η χρωστική παρασκευαζόταν με σύντηξη χαλαζία (ή άλλης πυριτικής ύλης), ασβεστιούχου ύλης (συνήθως κονιοποιημένος ασβεστόλιθος), χαλκούχου ενώσεως και αλκαλικών συλλιπασμάτων που προέκυπτε ως αποτέλεσμα της επί μακρόν θέρμανση του μίγματος σε θερμοκρασίες μεταξύ 900-1000 °C· ανάλογα με τις συνθήκες όπτησης και τις αναλογίες των πρώτων υλών το χρώμα του τελικού προϊόντος διαφοροποιούταν σημαντικά (Scott 2001, 259). Παρά τη μεγάλη διάδοση της χρωστικής, φαίνεται πως σταδιακά η γνώση της τεχνικής κατασκευής της χάθηκε και έτσι έπαψε να χρησιμοποιείται: μια από τις οψιμότερες εφαρμογές της εντοπίστηκε σε τοιχογραφημένο μνημείο του πρώτου μισού του 8^{ου} μΧ αιώνας στη Ρώμη (Gaetani et al 2004).

Περί το τέλος της μεσαιωνικής περιόδου²⁴³ (15^{ος} αιώνας) άρχισε να παρασκευάζεται και να διαδίδεται το τεχνητό ανάλογο του αζουρίτη, το αγγλιστί επονομαζόμενο *blue verditer* (Harley 2001, 49). Εκτιμάται ότι η τεχνική κατασκευής του ανακαλύφθηκε τυχαία κατά τη διαδικασία χημικού καθαρισμού του αργύρου και συνοψίζεται ως εξής: πλάκες ακάθαρτου (: περιέχοντος χαλκού) αργύρου τοποθετούνται εντός διαλύματος νιτρικού οξέος (‘acqua forte’) με αποτέλεσμα το σχηματισμό νιτρικού χαλκού και αργύρου· ακολούθως παραλαμβάνεται το πράσινου χρώματος διάλυμα νιτρικού χαλκού και αναμιγνύεται με ανθρακικό άλας (συνήθως ανθρακικό ασβέστιο ή λευκό του μολύβδου) σχηματίζοντας έτσι βασικό ανθρακικό χαλκό (ό.π. 51 και 227-8). Άλλες οδηγίες περιγράφουν προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου ή καλίου σε διάλυμα θεικού χαλκού που οδηγεί σε σχηματισμό ιζήματος το οποίο στη συνέχεια

²⁴¹ Το εν λόγω ορυκτό αρχικώς είναι άχρωμο αλλά μετατρέπεται σε κυανό δια σταδιακής οξειδώσεως (Palache et al 1951, 741)

²⁴² Λόγω της ιδιαίτερα περιορισμένης εμφάνισης του εν λόγω ορυκτού θεωρείται πρακτικά ανέφικτη η συλλογή ποσότητας ικανής προς χρήση σε ζωγραφικές εφαρμογές (Riederer 1997, 32).

²⁴³ Είναι χαρακτηριστικό ότι ο –ιδιαίτερα περιγραφικός– Τσεννίνι δεν αναφέρεται σε τεχνητές χαλκούχες κυανές χρωστικές (Thompson 1998, 182).

υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία με γλωριούχο αμμώνιο και θειικό χαλκό (Scott 2002, 114).

Με βάση πειράματα αναπαραγωγής σχετικών συνταγών έχει διαπιστωθεί ότι το χρώμα του τελικού προϊόντος (που εναλλακτικά δυνατόν να είναι πράσινο και προσεγγίζουν την σύσταση του μαλαχίτη) εξαρτάται από τη θερμοκρασία²⁴⁴ παρασκευής, τη συγκέντρωση του διαλύματος νιτρικού χαλκού, την ποσότητα της ανθρακικής ένωσης κ.α. (Mactaggart και Mactaggart 1980· Gettens και Fitzhugh 1993a, 31). Ορισμένα παράγωγα χαρακτηρίζονται από ταυτόσημα με του ορυκτού αζουρίτη διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X, (Gettens και Fitzhugh 1993a, 31) και συνήθως οι κόκκοι του τεχνητού προϊόντος διαφοροποιούνται σαφώς από του φυσικού καθώς εμφανίζουν σφαιρική και συχνά νηματοειδή μικροδομή (Gettens και Stout 1966, 98· Scott 2002, 185)

Μια άλλη κατηγορία τεχνητών χαλκούχων κυανών περιλαμβάνει ενώσεις που παράγονταν μέσω λειοτριβήσης οξεικού χαλκού (*verdigris* – βλ. συνέχεια) με υδροξείδιο του ασβεστίου και γλωριούχο αμμώνιο (ενώσεις *χαλκαμμωνίου* - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) οι οποίες συχνά αναφέρονταν ως *blue bice*²⁴⁵ (Thompson 1998, 183). Ωστόσο οι εν λόγω ενώσεις ήταν ιδιαίτερα ασταθείς και μετατρέπονταν σχετικά εύκολα σε πράσινου χρώματος, και εκτιμάται ότι η χρήση τους είχε περιοριστεί σημαντικά πριν τις αρχές του 17^{ου} αιώνας (Harley 2001, 50).

Ιδιαίτερης σημασίας και εκτεταμένης κυκλοφορίας ήταν η συνθετική χρωστική *σμάλτο*²⁴⁶. Πρόκειται για καλιούχο ύαλο της οποίας η κυανή χρώση οφείλεται στην παρουσία κατιόντων κοβαλτίου²⁴⁷ (Co^{2+}) που συγκρατούνται εντός του τετραεδρικού πλέγματος της πυριτίας (Mühlethaler και Thissen 1993, 116). Παρά το ότι κυανό κοβαλτιούχο γυαλί²⁴⁸ παραγόταν στην Ευρώπη ήδη από το πρώτο μισό του 14^{ου} αιώνας (Harley 2001, 55· Tite 2009, 2066) η σχετιζόμενη, αλλά αρκετά έως πολύ πλουσιότερη σε κοβάλτιο, κυανή κονία δεν φαίνεται να κυκλοφόρησε ευρέως πριν τις αρχές του 15^{ου} αιώνας (Mühlethaler και Thissen 1993, 114).

Για την παραγωγή της χρωστικής κοβαλτιούχες πρώτες ύλες²⁴⁹ οξειδώνονταν δια οπτήσεως (: σχηματισμός CoO) και ακολούθως υποβάλλονταν σε περαιτέρω θερμική επεξεργασία αναμεμιγμένες με χαλαζία και ανθρακικό κάλιο²⁵⁰ ή εναλλακτικά προστίθεντο σε τηγμένη ύαλο· στη συνέχεια το τήγμα χυνόταν σε κρύο νερό, θρυμματιζόταν σε μικρά τεμάχια και κατόπιν υπεβάλλετο σε λειοτριβήση με νερό (ό.π. 113). Αναφέρεται μάλιστα ότι

²⁴⁴ Αναφέρεται (Scott 2002, 405) ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες διατηρείται μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα εν διαλύσει, γεγονός που ευνοεί σχηματισμό ανθρακικού οξέος (H_2CO_3) και κατ' επέκταση αζουρίτη.

²⁴⁵ Υπάρχει σχετική σύγχυση με τον όρο 'bice' καθώς συχνά χρησιμοποιούταν για να περιγραφούν διάφορες κυανές χρωστικές. Στα πλαίσια προσπαθειών συστηματικής 'αποκρυπτογράφησης' των αναφορών σε [blue/κυανό] bice έχουν προταθεί τα ακόλουθα (Harley 2001, 47, Eastaugh et al 2008, 51, Μπέλτσιος 2009): (1) Κατά το 16^ο αιώνα ο όρος bice δηλώνει τόσο τεχνητές χρωστικές χαλκού όσο και χρωστική από αζουρίτη, (2) Στις βρετανικές πηγές του 17^{ου} αιώνας ο όρος bice δηλώνει [σχεδόν] αποκλειστικά κυανή χρωστική από αζουρίτη. (3) Κατά τον 18^ο αιώνα ο όρος bice δηλώνει διάφορα χαλκούχα κυανά, σμάλτο ίσως δε και άλλες χρωστικές.

²⁴⁶ Εκ του ιταλικού *smaltare* - *τήκω* (Eastaugh et al 2008, 351).

²⁴⁷ Λόγω της περιεκτικότητάς της σε κοβάλτιο η χρωστική χρησιμοποιούταν και ως στεγνωτικό για ελαιώδη συνδετικά μέσα (Mühlethaler και Thissen 1993, 116).

²⁴⁸ Με τη μορφή κεραμικού εφυσώματος.

²⁴⁹ Όπως τα ορυκτά ερυθρίτης/erythrite $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, σμαλτίτης/smaltite $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{2-3}$ και κοβαλτίτης/cobaltite $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$, λόγω των οποίων συχνά εντός της χρωστικής εντοπίζονται προσμίξεις Ni και As (Mühlethaler και Thissen 1993, 113).

²⁵⁰ Συχνά το ενδιάμεσο οξειδωμένο προϊόν αναμιγνυόταν με χαλαζία και εμπορευόταν υπό την ονομασία *saffer* ή *saffre*.

το τελικό προϊόν εθεωρείτο από ορισμένους καλό υποκατάστατο του λαζουρίτη (Harley 2001, 53).

Καθώς η χρωστική είναι υαλώδους φύσεως, έντονη λειοτρίβησή της επιφέρει σημαντική μείωση της έντασης του χρώματός της και έτσι απαιτείτο η διατήρηση σχετικά ευμεγέθων κόκκων (ό.π. 56). Ωστόσο, το γεγονός αυτό δημιουργούσε προβλήματα κατά την χρήση καθώς οι κόκκοι έτειναν να καθιζάνουν και προσέδιδαν ανεπιθύμητη υφή στα ζωγραφικά στρώματα²⁵¹ (Gettens και Stout 1966, 158). Παρά το σημαντικό αυτό μειονέκτημα κατά τον 17^ο αιώνα παρατηρείται αύξηση της κυκλοφορίας σμάλτου η οποία εκτιμάται ότι σχετίζεται με τον ταυτόχρονο περιορισμό κυκλοφορίας του αζουρίτη (Mühlethaler και Thissen 1993, 122). Ωστόσο μετά την σύνθεση και εμπορική διάθεση του πρωσικού κυανού η χρήση σμάλτου περιορίστηκε σημαντικά (ο.π.).

Το προαναφερθέν πρωσικό κυανό θεωρείται η πρώτη σύγχρονη, πλήρως συνθετική, προκύπτουσα από εσκεμμένη χημική αντίδραση χρωστική, της οποίας δεν έχει εντοπιστεί φυσικό ανάλογο (Kirby και Saunders 2004, 73). Αποτελείται από ενώσεις του ανιόντος κυανιούχου σιδήρου ($[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$)²⁵² που εμπεριέχουν και τρισθενή σίδηρο (Eastaugh et al 2008, 314). Σύμφωνα με την Harley (2001, 71) η πρώτη σύνθεση της χρωστικής έλαβε χώρα κατά το διάστημα 1704 - 1707 ως αποτέλεσμα συγκυριακής συνεργασίας των Γερμανών Diesbach και Dippel, και η συνταγή παρέμεινε μυστική μέχρι τη δημοσίευσή της από τον Βρετανό Woodward το 1724. Ως πρώτες ύλες για την παρασκευή της χρησιμοποιούνταν παραδοσιακά νιτρικό κάλιο, αποξηραμένο αίμα βοοειδών, τρυγικό κάλιο, στυπτηρία, θειικός σίδηρος και υδροχλωρικό οξύ, ενώ συχνά στο τελικό προϊόν προσετίθεντο λευκές ύλες όπως γύψος ή/και θειικό βάριο²⁵³ (Berrie 1997, 194). Τα σωματίδια της παραγόμενης χρωστικής είναι κolloειδών διαστάσεων (0.01-0.2 μm) αλλά σχηματίζουν συσσωματώματα με διαστάσεις 1-15 μm (ό.π. 209).

Το έντονο κυανό χρώμα, η ευκολία παραγωγής και το μικρό κόστος της χρωστικής είχαν ως αποτέλεσμα την εξαιρετικά γρήγορη διάδοσή της –ιδιαιτέρως μετά το 1730- ενώ παρέμεινε ιδιαίτερα δημοφιλής μέχρι τις αρχές του 19^{ου} αιώνας (Kirby και Saunders 2004, 74). Ωστόσο είναι πολύ ευαίσθητη στα αλκάλια με αποτέλεσμα να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε τεχνικές όπως η νοπογραφία ή με συνδετικά μέσα όπως η καζείνη και η υδρύαλος (Gettens και Stout 1966, 150· Berrie 1997, 200). Έτερο μειονέκτημά της είναι η δυσκολία διαβροχής της από υδατικά μέσα (που όμως αντιμετωπίζονταν με προσθήκη αλκοόλης ή άλλων επιφανειακών τασιενεργών – Berrie 1997, 201) καθώς και η τάση της με το πέρασμα του χρόνου να ξεθωριάζει (Kirby και Saunders 2004, 75).

Περί το 1735 ο Σουηδός χημικός Brandt απομόνωσε το στοιχείο κοβάλτιο, απέδωσε δε σε αυτό το χρώμα κυανών υαλωδών υλών (Harley 2001, 56). Ακολούθησε έντονος πειραματισμός στην κατεύθυνση των κοβαλτιούχων χρωστικών κονιών και το αποτέλεσμα ήταν η σύνθεση σημαντικών κυανών κοβαλτιούχων προϊόντων κατά το δεύτερο μισό του 18^{ου} αιώνας (Eastaugh et al 2008, 119). Στις αρχές του 19^{ου} αιώνας ο Thénard αναβάθμισε σημαντικά τη μέθοδο παρασκευής μιας από αυτές, της κυανής ενώσεως $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (αργλικό

²⁵¹ Έτερο μειονέκτημα του σμάλτου είναι ο συχνά παρατηρούμενος έντονος αποχρωματισμός του. Το φαινόμενο σχετίζεται με διεργασίες έκπλυσης καλίου κατά τη διάβρωση των κόκκων της χρωστικής, γεγονός που οδηγεί σε αλλαγή της δομής των συμπλοκών ενώσεων κατιόντος κοβαλτίου από τετραεδρική σε οκταεδρική και σε απώλεια χρώματος (Mühlethaler και Thissen 1993, 116-120· Spring et al 2005, 61 και 66· Robinet et al 2011).

²⁵² Ο σήμερα αποδεκτός χημικός τύπος της χρωστικής είναι: $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ όπου M: K^+ , NH_4^+ ή Na^+ και n=14-16 (Berrie 1997, 201).

²⁵³ Η χρωστική υποβαλλόταν σε λειοτρίβηση με λευκές ύλες με σκοπό την ανάδειξη του χρώματός της καθώς άνευ προσθηκών εμφανίζεται ως μελανή (Kirby και Saunders 2004, 74).

κοβάλτιο) που ακολούθως γνώρισε ευρεία διάδοση²⁵⁴ υπό την ονομασία *κυανό του κοβαλτίου* (Harley 2001, 57· Eastaugh et al 2008, 119). Πρόκειται για ιδιαίτερα σταθερή ένωση η οποία παράλληλα εμφανίζει –λόγω του περιεχόμενου κοβαλτίου- την ιδιότητα να επιταχύνει σημαντικά τον οξειδωτικό πολυμερισμό των ελαίων (Simunkova et al 1985). Οι ιδιότητες της υπ' όψιν χρωστικής εκτιμήθηκαν ιδιαίτερα ήδη από τις αρχές του 19^{ου} αιώνας (Harley 2001, 58) ενώ λόγω του υψηλού κόστους της συχνά νοθευόταν με άλλες χρωστικές (Gettens και Stout 1966, 108-9).

Η συνθετική χρωστική που γνώρισε την ευρύτερη διάδοση είναι αναμφισβήτητα η *ουλτραμαρίνα*. Το έτος 1787 ο, γνωστός ποιητής αλλά και μανιώδης μελετητής ορυκτών, Goethe παρατήρησε κυανή εναπόθεση στους τοίχους ασβεστοκάμινων στην περιοχή του Παλέρμου (Plesters 1993, 55). Ακολούθησαν αρκετές παρόμοιες παρατηρήσεις, και το έτος 1824 ο Γάλλος χημικός Vauquelin εξέδωσε εργασία στην οποία επιβεβαιωνόταν η ομοιότητα της εν λόγω ύλης με τον φυσικό λαζουρίτη (Eastaugh et al 2008, 381). Ακολούθησε η σχεδόν ταυτόχρονη επιτυχής σύνθεση ουλτραμαρίνας από τον Γάλλο Guimet και τον Γερμανό Gmelin το έτος 1828 και το αποτέλεσμα ήταν η άμεση εμπορική παραγωγή της χρωστικής στη Γαλλία και τη Γερμανία (Harley 2001, 58· Eastaugh et al 2008, 381).

Για την παρασκευή της χρωστικής απαιτούνται απλές πρώτες ύλες, ήτοι άνυδρο θειικό νάτριο, καολίνη, πυριτία και θείο, οι οποίες υποβάλλονται σε όπτηση σε αναγωγική ατμόσφαιρα (Plesters 1993, 55). Οι οπτικές ιδιότητες της παραγόμενης ουλτραμαρίνας επηρεάζονται από τις αναλογίες των πρώτων υλών ενώ η σύστασή της περιγράφεται από τον γενικό τύπο $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ (ό.π.). Προκύπτουν υλικά με σημαντικές ομοιότητες με φυσικό λαζουρίτη, ενώ οι κόκκοι του τεχνητών προϊόντων είναι συνήθως σφαιρικοί-σφαιροειδείς και μικρότεροι αυτών που προκύπτουν από επεξεργασία lapis lazuli (Gettens και Stout 1966, 164). Το μικρό μέγεθος (ίσως και το σχήμα) των συνθετικών κόκκων όπως και φαινομενικώς-μικρές διαφορές στην σύσταση κ.α.²⁵⁵ επηρεάζουν την χρωματική εντύπωση.

5.1.3. Φυσικές οργανικές κυανές χρωστικές

Η σημαντικότερη φυσική οργανική κυανή χρωστική κατά την αρχαιότητα και τους μέσους χρόνους ήταν το *ινδικό*. Πρόκειται για ουσία της οποίας πρόδρομες ενώσεις εμπριέχονται σε πολλά φυτά, αλλά σε ιδιαιτέρως μεγάλη αναλογία στα φύλλα φυτών του γένους *indigoferae* που απαντάται στην Ινδία και άλλες περιοχές της Ασίας και την Αμερική (Schweppe 1997, 85· Harley 2001, 67· Eastaugh et al 2008, 200). Εκτιμάται ότι το ινδικό εχρησιμοποιείτο στην Ινδία τουλάχιστον από το 2000 π.Χ. ενώ στην Αίγυπτο εισήχθη περί τον 16^ο αιώνα π.Χ. (Schweppe 1997, 84).

Για την παραλαβή του προϊόντος τα φύλλα τοποθετούνται εντός αλκαλικού υδατικού διαλύματος και αφήνονται να υποστούν ζύμωση· ακολούθως η υγρή μάζα υποβάλλεται σε έντονη ανάδευση με αποτέλεσμα την καθίζηση του ινδικού το οποίο παραλαμβάνεται, αφήνεται να στεγνώσει και εμπορεύεται (Eastaugh et al 2008, 200). Κατά την περιγραφείσα διαδικασία ο γλυκοζιτικός δεσμός ενός άχρωμου γλυκοζιδίου (*indicant*) διαρρηγνύεται μέσω

²⁵⁴ Αντίστοιχη ένωση έχει εντοπιστεί σε αιγυπτιακά κεραμικά που χρονολογούνται περί το 1600 π.Χ.: στις συγκεκριμένες περιπτώσεις εκτιμάται ότι το αργιλικό κοβάλτιο προέκυψε τυχαία μετά από ανάμιξη υδροξειδίου του αργιλίου με ενώσεις κοβαλτίου, τοποθέτηση επί κεραμικών και όπτηση (Riederer 1974, 105-106).

²⁵⁵ Σε αντίθεση με πολλές ανόργανες χρωστικές των οποίων το χρώμα συνδέεται σε σημαντικά κλάσματα ατόμων στοιχείων μεταπτώσεως, εδώ το χρώμα, οφείλεται στην ιδιαίτερη ατομική διευθέτηση του περιεχομένου σε χαμηλή αναλογία θείου, οπότε η ακριβής διευθέτηση και διασπορά και η τιμή του περιεχομένου κλάσματος θείου επηρεάζουν το αποτέλεσμα.

ενζυματικής δράσης ή όξινης υδρόλυσης και το προϊόν (*indoxyl*) μετατρέπεται κατά την ανάδευση -υπό την επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου- σε ινδικό (Schweppe 1997, 91). Με αντίστοιχο τρόπο παραλαμβάνεται ινδικό και από την *Ισατίδα τη βαφική* (*isatis tinctoria* L.), ενδημικό φυτό της Μεσογείου και της Δυτικής Ασίας, το οποίο φύτευται επίσης στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική (Harley 2001, 66· Eastaugh et al 2008, 200). Ωστόσο αναφέρεται ότι η ίσατις περιέχει μόλις το 1/30 της ποσότητας της βαφής σε σύγκριση με τα φυτά του γένους *Indigofera* (Schweppe 1997, 91).

Αν και χρήση της ουσίας άνευ περαιτέρω επεξεργασίας δεν μπορεί να αποκλειστεί, συνήθως για την παρασκευή χρωστικής παραλαμβάνεται ο κυανός αφρός που επέπλεε στους κάδους επεξεργασίας των φυτών (ή εναλλακτικά η αντίστοιχη ξηρή ουσία) και υπεβάλλετο σε λειοτριβήση με διάφορες λευκές πρώτες ύλες²⁵⁶ όπως λευκό του μολύβδου, γύψο, ασβέστη, κονιοποιημένο μάρμαρο ή κελύφη αυγών κ.α. (Thompson 1998, 168· Kirby και Saunders 2004, 74). Ανάλογα με την ποσότητα λευκής ύλης η απόχρωση του προϊόντος διαφοροποιείται σημαντικά και ο Thompson (1998) αναφέρει ότι ορισμένα μίγματα θεωρούνταν ανεξάρτητες χρωστικές²⁵⁷. Ανεξάρτητα από το είδος φυτού από το οποίο παραλαμβάνεται, η έγχρωμη ουσία είναι χημικά η αυτή και ως εκ τούτου δεν είναι εφικτό να προσδιοριστεί η προέλευσή της²⁵⁸. Αναφέρεται μάλιστα ότι παρά την συνεχή εισαγωγή ινδικού από *indigoferae* στην Ευρώπη, τουλάχιστον μέχρι και τον 16^ο αιώνα σημαντικό ποσοστό της βαφικής αλλά και της χρωστικής ύλης παρασκευάζονταν με βάση την *ισατίδα*²⁵⁹ (Thompson 1998, 163· Harley 2001, 66).

Το ινδικό χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα στη ζωγραφική με υδατικά μέσα (εξαιρουμένης της νωπογραφίας) και λιγότερο σε μίξη με ελαιώδη, κυρίως διότι τα ελαιώδη μίγματα στεγνώνουν πολύ αργά και ακολούθως έχουν την τάση να ξεθωριάζουν (Gettens και Stout 1966, 120· Harley 2001, 67). Από τον 14^ο μέχρι και τον 19^ο αιώνα η χρωστική χρησιμοποιήθηκε επίσης ευρύτατα αναμεμιγμένη με κίτρινο προς επίτευξη πράσινων αποχρώσεων (Schweppe 1997, 84). Λόγω της μεγάλης ζήτησης πολύ συχνά νοθεύονταν με πλήθος άλλων υλών όπως στάχτες, άμμο, γαίες, ρητίνες, κιμωλία, αποτμήματα ινών κυανού χρώματος κ.α.²⁶⁰ (ό.π. 92). Ωστόσο περί τα τέλη του 19^{ου} αιώνα το φυσικό ινδικό εκτοπίστηκε σχεδόν πλήρως μετά τη σύνθεση του τεχνητού αναλόγου (Gettens και Stout 1966, 120· Schweppe 1997, 81).

Πέραν του ινδικού λίγες μόνον άλλες φυσικές οργανικές ύλες έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί ως κυανές χρωστικές. Ορισμένα φυτά εάν υποστούν θλίψη αποβάλλουν χυμούς που έχουν ιδιότητες δείκτη καθώς μετατρέπονται σε κυανού χρώματος κατά την έκθεσή τους σε αλκαλικό περιβάλλον (π.χ. σε ατμούς αμμωνίας). Ενδεικτικά αναφέρονται τα φυτά *ηλιοτρόπιο* (*turnsole – crozophora tinctoria*) και οι λειχήνες του γένους *roccella*. Συνήθως οι τεχνίτες του μεσαιώνα χρησιμοποιούσαν τους εν λόγω χυμούς ως εξής: *τεμάχια*

²⁵⁶ Το χρώμα του ακατέργαστου ινδικού είναι ιδιαίτερα σκούρο, η ανάμιξη με λευκές ύλες συμβάλει ουσιαστικά στην ανάδειξη της κυανής χροιάς.

²⁵⁷ Αναφέρεται ότι στη λατινική Αμερική παρασκευάζονταν χρωστική (*mayan blue*) μέσω προσρόφησης ινδικού από καλής ποιότητας άργιλο, διαδικασία που απέφερε προϊόν με αυξημένη (σε σχέση με το ινδικό) αντίσταση στο ξεθώριασμα (Scott 2002, 121).

²⁵⁸ Η Harley (2001, 66) αναφέρει ότι συχνά οι τεχνίτες διέκριναν τις δυο χρωστικές με βάση τη διαφορά στην τιμή τους καθώς το ινδικό από *indigoferae* ήταν σημαντικά ακριβότερο από το ινδικό *ισατίδος*.

²⁵⁹ Σε αντίθεση με τις εκτιμήσεις των Thompson (1998, 163) και Harley (2001, 66), ο Schweppe (1997, 91) πιστεύει ότι –παρά την ευρεία χρήση της από ευρωπαίους βαφείς- η ίσατις δεν χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή κυανής χρωστικής λόγω της μικρής περιεκτικότητάς της σε βαφική ύλη.

²⁶⁰ Πρόχειρος έλεγχος της χρωστικής επιτυγχάνεται μέσω ανάμιξής της με νερό, που έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση τυχόν προσμίξεων τύπου άμμου κ.α. (Harley 2001, 68).

υφάσματος εμβαπτιζόνταν σε αλκαλικά διαλύματα και ακολούθως στους φυτικούς χυμούς με αποτέλεσμα την έντονη κυανή χρώση τους· για την παραλαβή της χρωστικής τα τεμάχια εμβαπτιζόνταν σε ασπράδι αυγού ή υδατικά διαλύματα κόμμεων. Ωστόσο οι εν λόγω ύλες είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς σε ξεθώριασμα και θεωρείται ότι χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά για τη ζωγραφική χειρογράφων (Thompson 1998, 169· Harley 2001, 62)

5.1.4. Ορυκτές πράσινες χρωστικές

Ο μαλαχίτης [βασικός ανθρακικός χαλκός - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$] είναι δευτερογενές ορυκτό του χαλκού και απαντάται στις άνω ζώνες οξειδωσης χαλκούχων κοιτασμάτων (Palache et al 1951, 252). Συνήθως εντοπίζεται μαζί με αζουρίτη (όμως συχνότερα και σε μεγαλύτερες ποσότητες από τον τελευταίο) καθώς και με άλλα χαλκούχα, ασβεστιούχα, μαγγανιούχα κ.α. ορυκτά (ό.π. 254). Πιθανολογείται ότι είναι η αρχαιότερη γνωστή πράσινη χρωστική (Gettens και Stout 1966, 127) ενώ αναφέρεται ότι έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς και για την παραγωγή μεταλλικού χαλκού (Scott 2002, 104).

Όπως και ο αζουρίτης, όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική ο μαλαχίτης δεν θα πρέπει να μετατραπεί σε ιδιαίτερα λεπτοφυή κονία, καθώς κάτι τέτοιο θα είχε ως συνέπεια την έντονη εξασθένηση του χρώματός του (Harley 2001, 79· Scott 2002, 106). Η σχετικά χονδρόκοκη υφή του τον καθιστά ακατάλληλο προς χρήση σε υποζωγραφίες²⁶¹ ενώ συχνά για να αναβαθμιστεί η τονικότητά του προσετίθεντο σε αυτόν και άλλες –συχνά κίτρινες- χρωστικές (Bomford et al 1990, 41).

Αναφέρεται (Gettens και Fitzhugh 1993b, 184) ότι γνώρισε σχετικά περιορισμένη διάδοση στην ευρωπαϊκή ζωγραφική και ότι χρησιμοποιήθηκε σε μικρότερη έκταση από τον αζουρίτη καθώς παράλληλα υφίσταντο και αρκετές άλλες προσβάσιμες πράσινες χρωστικές (βλ. συνέχεια) (Švarcová et al 2014, 515). Μάλιστα καθώς τα ελαιώδη μέσα δεν ευνοούν τη χρήση του, στην ευρωπαϊκή ζωγραφική σταδιακά περιορίστηκε (Thompson 1998, 192) και εκτοπίστηκε πλήρως μετά το 1800, συνεπεία της διάδοσης συνθετικών πράσινων χρωστικών (Gettens και Stout 1966, 128· Harley 2001, 79). Ωστόσο ο μαλαχίτης συνεχίζει να χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα στην Ανατολή²⁶² (κυρίως στην Ιαπωνία) (Thompson 1998, 192· Gettens και Fitzhugh 1993b, 183).

Ο όρος πράσινες γαίες συνήθως υποδηλώνει τα αργιλικά ορυκτά σελαδονίτη και γλαυκονίτη. Ωστόσο μίγματα των προαναφερθέντων με άλλα ορυκτά όπως χλωρίτη, ιλίτη, καολίνη, μοντμοριλονίτη, χαλαζία, αστρίους κ.α. ενδέχεται κατά καιρούς να αναφέρονται επίσης ως πράσινες γαίες (Eastaugh et al 2008, 180). Αμφότερα τα ορυκτά σελαδονίτης και γλαυκονίτης ανήκουν στην κατηγορία των μαρμαρυγιών και χαρακτηρίζονται από την παρουσία των στοιχείων Fe, Mg, Al και K (Deer et al 1992, 296· Harley 2001, 76). Ο γλαυκονίτης σχηματίζεται κατά τη θαλάσσια διαγένεση αργιλικών ορυκτών όπως ο βιοτίτης (ιζηματογενούς προέλευσης) ενώ ο σελαδονίτης απαντάται συνήθως σε βασαλτικά πετρώματα (ηφαιστειακής προέλευσης) (Grissom 1986, 142· Deer et al 1992, 297). Τα δυο ορυκτά διαφέρουν ως προς το χρώμα καθώς ο γλαυκονίτης εμφανίζει κίτρινωπή-λαδί απόχρωση ενώ ο σελαδονίτης είναι ανοικτότερου και ψυχρότερου πράσινου χρώματος (Thompson 1998, 194).

Πράσινες γαίες ευρίσκονται σε πολλές θέσεις ανά την υφήλιο, ωστόσο κατάλληλες προς χρήση ως χρωστική εντοπίζονται σε λίγες μόνο περιοχές και, για παράδειγμα, στην Ευρώπη σημειώνονται θέσεις στην Βερόνα, την Κύπρο, τη Γερμανία, την Γαλλία και την

²⁶¹ Δηλαδή ως υπόστρωμα άλλων χρωμάτων.

²⁶² Σύγχρονοι προμηθευτές της χρωστικής διαθέτουν το προϊόν σε τρεις κοκκομετρίες: αδρό (40-160 μ), μεσαίο (4-54 μ) και λεπτόκοκκο (1-11 μ) (Gettens και Fitzhugh 1993b, 185).

Κορνούαλη (Gettens και Stout 1966, 117· Grissom 1986, 148). Λόγω του υψηλού ποσοστού αργλικών ορυκτών που συνήθως περιέχουν, οι πράσινες γαίες χαρακτηρίζονται από λιπαρή υφή και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν -κυρίως σε ιταλικά έργα 14^{ου} αιώνας- και ως υποστρώματα χρυσώματος (Bomford et al 1990, 41). Στη ζωγραφική χρησιμοποιούνταν από την αρχαιότητα (Gettens και Stout 1966, 117) αλλά γνώρισαν ιδιαίτερη διάδοση κατά τους μέσους χρόνους κατά τους οποίους χρησιμοποιούνταν ευρύτατα για την απόδοση των προπλασμών σάρκας (Thompson 1998, 194). Χρησιμοποιήθηκαν επίσης ευρύτατα στην τοιχογραφία καθώς στην εν λόγω τεχνική αποφεύγονταν -λόγω του αλκαλικού περιβάλλοντος- οι χαλκούχες πράσινες χρωστικές. Ωστόσο, καθώς το χρώμα των πράσινων γαιών δεν αναδεικνύεται με ελαιώδη μέσα, η χρήση τους περιορίστηκε σημαντικά μετά την επικράτηση των τελευταίων (Grissom 1986, 184).

Τέλος η πράσινο χρώματος χρυσόκολλα [ένυδρος πυριτικός χαλκός, $(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Scott 2002, 253)] που χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα για τη συγκόλληση χρυσών αντικειμένων φαίνεται ότι δεν γνώρισε ευρεία διάδοση ως υλικό ζωγραφικής. Η Harley (2001, 77) αναφέρει -βασιζόμενη σε αγγλικές πηγές- ότι χρησιμοποιήθηκε σε υδατογραφίες μέχρι τον 17^ο αιώνα, ενώ μέχρι σήμερα έχει εντοπιστεί σε λίγα μόνο έργα, κυρίως ασιατικής προέλευσης (Gettens και Stout 1966, 107· Gettens και Fitzhugh 1993b, 193· Eastaugh et al 2008, 110).

5.1.5. Συνθετικές/τεχνητές πράσινες χρωστικές

Ο τεχνητός οξικός χαλκός-verdigris²⁶³ [γενικός τύπος: $\text{Cu}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Gettens και Stout 1966, 169· Harley 2001, 80)], ή 'ιός χαλκού', είναι η σημαντικότερη και αρχαιότερη συνθετική πράσινη χρωστική. Συνήθως παρασκευαζόταν κατόπιν εκθέσεως πλακών χαλκού σε οργανικά οξέα (οξικό αλλά και μυρμηκικό, κιτρικό κ.α.) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό οργανικών αλάτων χαλκού (Scott 2001, 268).

Ο αρχαίος οξικός χαλκός εύρισκε ευρεία εφαρμογή και ως φαρμακευτική ύλη (Scott 2001, 277) και μια από τις παλαιότερες συνταγές παρασκευής του περιέχεται στο πέμπτο βιβλίου του 'Περί ύλης ιατρικής' του Διοσκουρίδη (Διοσκουρίδης 2000, §79, σελ. 97). Από την αρχαιότητα έως και μετά το Μεσαίωνα οι αναφορές σε χρωστική verdigris σε τεχνικής φύσεως κείμενα αφθονούν αλλά τα αναλυτικά ευρήματα για εφαρμογές προ του 13^{ου} αιώνας δεν είναι επαρκώς συστηματικά. Για την συνέχεια είναι επαρκώς τεκμηριωμένο ότι το verdigris γνώρισε ευρεία εφαρμογή ως χρωστική κονία από τον 13^ο αιώνα και έπειτα ενώ παρασκευαζόταν σε εμπορική κλίμακα τουλάχιστον από τον 17^ο αιώνα²⁶⁴ (Harley 2001, 80). Παρά το ότι η χρήση του είχε ήδη περιοριστεί στις αρχές του 19^{ου} αιώνας, οξικός χαλκός συνέχισε να παράγεται μέχρι το τέλος του 1^{ου} παγκοσμίου πολέμου (Kühn 1993b, 132· Scott 2001, 271).

²⁶³ Ο όρος σημαίνει 'πράσινο της Ελλάδας' – viride de Grecia, Vert de Grèce, ver-di-gris (Thompson 1998, 200) και φαίνεται να αντανακλά σχετική αρχαία ελληνική τεχνολογική εξειδίκευση – ενδεικτικώς ο Πλίνιος αναφέρει ως αξιοσημείωτο το σχετικό προϊόν της Ρόδου. Κάποιοι από τους αρκετούς, άλλης σημασίας, ευρωπαϊκούς όρους αναφέρονται σε 'πράσινο της Ισπανίας' (εδώ π.χ. ο Γερμανικός όρος Grünspan), ενώ μία ακόμη σημαντική ομάδα όρων αντανακλά ρητές συνδέσεις με τον χαλκό (π.χ. ιός χαλκού, viride aeris, verderame (> βαρδάραιον) κ.α.). Πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπ' όψιν ότι τα όμοια σχετικά προϊόντα δεν είναι απαραίτητως ταυτόσημα αφού έχουν αναγνωριστεί τουλάχιστον οκτώ τύποι πράσινου και κυανοπράσινου οξικού χαλκού (ένυδροι και μη, βασικοί και μη τύποι) ενώ δυνατή είναι η παρουσία και άλλων ιόντων (όπως ανθρακικά, ιόντα κασσιτέρου ή ψευδαργύρου κ.α.) (Μπέλτσιος, 2009).

²⁶⁴ Ιδιαίτερα από τον 15^ο έως και τον 17^ο αιώνα η χρωστική γνώρισε ευρεία διάδοση στη ζωγραφική φορητών έργων επί ξύλινων υποστηριγμάτων, καθώς ήταν το πιο έντονο πράσινο χρώμα που ήταν διαθέσιμο κατά την εν λόγω περίοδο (Kühn 1993b, 132).

Στην τεχνική βιβλιογραφία των προ του 19^{ου} αιώνας χρόνων υφίσταται πλήθος συνταγών παρασκευής verdigris. Τα ποικίλα προϊόντα διαφοροποιούνται ως προς τη σύσταση και τις οπτικές (και άλλες) ιδιότητές τους, ενώ αρκετές από τις σχετικές συνταγές οδηγούν σε σχηματισμό όχι μόνον ενώσεων οξικού χαλκού αλλά και αλάτων χαλκού με λιπαρά οξέα, χλωριδίων και ανθρακικών ενώσεων χαλκού κ.α. (Scott 2001, 270). Τα διάφορα είδη οξικού χαλκού κατατάσσονται σε δυο ευρείες κατηγορίες ήτοι i) βασικός οξικός χαλκός (*basic verdigris*) ο οποίος παρασκευάζεται με έκθεση πλακών χαλκού σε ατμούς οξικού οξέος και είναι συνήθως ηπίου κυανού χρώματος και ii) ουδέτερος οξικός χαλκός (*neutral verdigris*), που προκύπτει από την διάλυση του προαναφερθέντος (i) προϊόντος σε ξίδι που ακολουθείται από ξήρανση δια εξατμίσεως, διαδικασία κατά την οποία επανακρυσταλλώνεται ουδέτερο οξικό άλας²⁶⁵ [Cu(CH₃COO)₂·H₂O] (Kühn 1993b, 133· Scott 2001, 271). Το δεύτερο προϊόν εμφανίζει βαθύ κυανό-πράσινο χρώμα και αναφέρεται ως το πλέον διαδεδομένο²⁶⁶ (Harley 2001, 81· Scott 2001, 274).

Ωστόσο παρά την ευρεία διάδοσή τους οι πράσινες τεχνητές χρωστικές τύπου verdigris ήταν σχετικά ακριβές και για το λόγο συχνά νοθεύονταν με προσθήκη τριμμένου μαρμάρου, ελαφρόπετρας, γόμμας, μελαντηρίας (: ένυδρος θειικός σίδηρος) και άλλων υλών (Scott 2002, 280). Αναφέρεται επίσης ότι λόγω της ιδιότητάς τους να επιταχύνουν τον οξειδωτικό πολυμερισμό των ελαίων, τα verdigris προσετίθεντο σε μίγματα φυτικών μαύρων χρωστικών με έλαια (Harley 2001, 81).

Συχνά αναφέρεται ότι οι εν λόγω χρωστικές είναι σχετικά ασταθείς και σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται μετατροπή τους σε ύλες καστανού χρώματος (Thompson 1998, 195· Harley 2001, 81· Švarcová et al 2009, 2047). Υφίστανται επίσης αρκετές αναφορές περί προβλημάτων, λόγω χημικών και φυσικοχημικών δράσεων που αλλοιώνουν τα χρώματα, κατά τον συνδυασμό verdigris με κάποιες σημαντικές παραδοσιακές χρωστικές όπως το λευκό του μολύβδου και οι κίτρινες και ερυθρές θειούχες ενώσεις τύπου σανδαράχης (Gettens και Stout 1966, 169· Thompson 1998, 201· Harley 2001, 80). Ωστόσο ο Kühn σε μία σημαντική ανασκόπησή του εκτιμά (Kühn 1993b, 136) ότι το verdigris ότι δεν αντιδρά κατά την ανάμιξη με λευκό του μολύβδου, ενώ μαύρα σουλφίδια χαλκού σχηματίζονται μόνο εάν μίγμα verdigris-θειούχου χρωστικής χρησιμοποιηθεί με υδατικά συνδετικά (και όχι σε περιπτώσεις μίξης με ελαιώδη συνδετικά).

Κατά την ανάμιξη verdigris με τερεβινθίνη ή άλλη ρητινώδη ύλη ο οξικός χαλκός διαλύεται σχηματίζοντας άλατα με τα οργανικά οξέα των ρητινών (Gettens και Stout 1966, 110· Kühn 1993b, 148· Harley 2001, 81). Το παραγόμενο προϊόν ονομάζεται copper resinate-ρητινούχος χαλκός²⁶⁷ και είναι καλύτερης ποιότητας από το verdigris καθώς χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη σταθερότητα (Scott 2002, 294). Αναφέρεται ότι στην ευρωπαϊκή ζωγραφική ο ρητινούχος χαλκός χρησιμοποιήθηκε κυρίως σε μίξη με ελαιώδη συνδετικά στο διάστημα από τον 15^ο μέχρι και τον 16^ο αιώνα (Kühn 1993b, 148· Scott 2002, 294). Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι καθώς το verdigris αντιδρά με τα ελαιώδη και τα πρωτεϊνικά συνδετικά

²⁶⁵ Το εν λόγω προϊόν είναι πιο σταθερό από το βασικό άλας και για το λόγο αυτό συχνά το προτιμούσαν οι ζωγράφοι (Kühn 1993b, 135). Μάλιστα λόγω της επεξεργασίας με ξίδι συχνά ονομαζόταν *crystallized, distilled* ή και *purified verdigris* (ο.π. 133).

²⁶⁶ Αναφέρεται (Švarcová et al 2014, 523) ότι ακόμη και με εφαρμογή μοριακών φασματοσκοπικών τεχνικών (όπως micro-FTIR) δεν είναι πάντοτε εφικτό να διευκρινιστεί ο τύπος του verdigris (ουδέτερο ή βασικό).

²⁶⁷ Οι Παπάγγελος et al (2004, 129) χρησιμοποιούν τον όρο 'πράσινη λάκα του χαλκού' για να αναφερθούν σε χρωστικές τύπου copper resinate. Ωστόσο εδώ υιοθετείται ο όρος 'ρητινούχος χαλκός' (Αλούπη et al 2005, 92).

μέσα²⁶⁸, κατά την εξέταση μικροδειγμάτων από ζωγραφικά έργα είναι συχνά δύσκολο να διευκρινιστεί εάν έχει χρησιμοποιηθεί ρητινούχος χαλκός ή verdigris αναμεμιγμένο με ελαιώδες ή άλλο οργανικό συνδετικό (Kühn 1993b, 149).

Ορισμένες οδηγίες παρασκευής τεχνιτών χαλκούχων χρωστικών περιγράφουν την κάλυψη –προ της εκθέσεως σε οργανικό οξύ- των μεταλλικών πλακών με μέλι και αλάτι, που οδηγεί στο σχηματισμό της χρωστικής *πράσινο άλατος-viride salsum* (Theophilus 1979, 41, κεφάλαιο 35· Thompson 1998, 201). Με βάση σχετικές πειραματικές αναπαραγωγές έχει διαπιστωθεί ότι μαζί με οξικά άλατα χαλκού σχηματίζεται και ατακαμίτης, δηλαδή οξυχλωριούχο άλας χαλκού²⁶⁹ [Cu₂Cl(OH)₃] (Naumova και Pisareva 1994, 280· Scott 2002, 281). Καθώς μάλιστα ατακαμίτης έχει εντοπιστεί σε πλήθος εικονογραφημένων χειρογράφων, εικάζεται ότι το εν λόγω προϊόν είχε σχετικά ευρεία διάδοση (Scott 2002, 281). Ωστόσο θα πρέπει να σημειωθεί ότι αποτελεί επίσης σύνθετες προϊόν διάβρωσης χαλκούχων φάσεων ενώ υφίστανται αρκετές περιπτώσεις εντοπισμού ατακαμίτη που προέκυψε από φυσική αλλοίωση αζουρίτη (Švarcová et al 2009, 2041-2).

Το *τεχνητό ανάλογο του μαλαχίτη* ονομαζόταν συνήθως *green verditer* και παρασκευαζόταν ακολουθώντας την διαδικασία παρασκευής τεχνητού αζουρίτη: σε διάλυμα νιτρικού χαλκού προσετίθετο ανθρακική ύλη τύπου κιμωλίας ή λευκού του μολύβδου με αποτέλεσμα την καθίζηση ανθρακικών ενώσεων χαλκού. Το εάν θα παραχθεί πράσινη ή κυανή ύλη εξαρτάται από τις συνθήκες: αναφέρεται ότι η παραγωγή τεχνητού μαλαχίτη είναι εν γένει ευκολότερη και ευνοείται σε αλκαλικά και υψηλής θερμοκρασίας διαλύματα (Palache et al 1951, 269). Αναφέρεται μάλιστα ότι κατά την παρασκευή τεχνητού μαλαχίτη είναι δυνατό να παραχθούν ως παραπροϊόντα και ένυδρα θειικά άλατα χαλκού²⁷⁰ όπως ο κυανού χρώματος ποσνιακίτης [posnjakite – Cu₄SO₄(OH)₆, Švarcová et al 2009, 2044].

Οι κόκκοι του τεχνητού μαλαχίτη έχουν συνήθως χαρακτηριστική, σφαιρουλιτική μικροδομή, ενώ το σχετικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X είναι ταυτόσημο με εκείνο του φυσικού ορυκτού (Scott 2002, 114). Η χρωστική αναφέρεται συχνά στην τεχνική βιβλιογραφία του 17^{ου} αιώνα, ωστόσο φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε σε μικρότερη έκταση από το κυανό verditer και εκτιμάται ότι από τον 18^ο αιώνα και έπειτα είχε σχεδόν πλήρως εγκαταλειφθεί (Gettens και Fitzhugh 1993b, 194· Harley 2001, 80).

Πέραν από τις προαναφερθείσες ‘παραδοσιακές’ τεχνητές πράσινες χρωστικές, από τα τέλη του 18^{ου} αιώνα και έπειτα συνετέθησαν επιτυχώς πλήθος άλλων σχετικών ενώσεων. Το έτος 1775 ο Σουηδός χημικός Scheele πέτυχε τη σύνθεση όξινου αρσενικού χαλκού (CuHAsO₃), ένωση έντονου πράσινου χρώματος που έγινε γνωστή υπό την ονομασία *πράσινο του Scheele* (Harley 2001, 83· Eastaugh et al 2008, 341). Η εν λόγω χρωστική δεν ήταν ιδιαίτερα σταθερή, και κατά τη διάρκεια προσπαθειών αναβάθμισής της παρασκευάστηκε (το έτος 1814) το –επίσης έντονου πράσινου χρώματος- διπλό άλας οξικού-αρσενικόδους χαλκού [Cu(CH₃COO)₂·3Cu(AsO₂)₂ – *emerald green*] (Gettens και Stout 1966, 113· Eastaugh et al 2008, 155). Εξαιτίας της εμπορικής διάθεσης του emerald green η χρήση του υποδεέστερου πράσινου του Scheele περιορίστηκε σημαντικά και φαίνεται ότι μετά το 1870 η τελευταία χρωστική εγκαταλείφθηκε πλήρως (Fiedler και Bayard 1997, 222· Scott 2002,

²⁶⁸ Αναφέρεται (Švarcová et al 2014, 523) ότι οι ενώσεις τύπου verdigris σταδιακά χάνουν την κρυσταλλικότητά τους όταν αναμιχθούν με οργανικά συνδετικά.

²⁶⁹ Ο ατακαμίτης απαντάται και στη φύση ως δευτερογενές προϊόν οξείδωσης άλλων ορυκτών του χαλκού και σχηματίζεται συνήθως σε συνθήκες υψηλής αλατότητας και χαμηλής σχετικής υγρασίας· το όνομα του ορυκτού σχετίζεται με την τοποθεσία πρώτης ανεύρεσής του, την έρημο Ατακάμα στη Χιλή (Palache et al 1951, 72).

²⁷⁰ Σχετικά με την περιορισμένη χρήση θειικών ενώσεων χαλκού ως χρωστικές βλ. Naumova et al 1990, Naumova και Pisareva 1994, Scott 2002.

310). Αμφότερες οι προαναφερθείσες χρωστικές υπόκεινται σε χρωματικές αλλοιώσεις εάν αναμιχθούν με ενώσεις που περιέχουν θείο –λόγω σχηματισμού σουλφιδίων του χαλκού- ενώ έχουν την (ανεπιθύμητη) ιδιότητα να διασπούν τις περισσότερες οργανικές λάκες (Fiedler και Bayard 1997, 222 και 228).

Τέλος αναφέρεται ότι ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής ενώσεων χαλκού-αρσενικού, τα τελικά προϊόντα ενδέχεται να εμφανίζουν διαφοροποιήσεις από τους προαναφερθέντες χημικούς τύπους, γεγονός που καθιστά δύσκολη την ταύτιση ως πράσινο emerald (‘σμαραγδί’) ή του Scheele, ιδιαιτέρως στις περιπτώσεις εξέτασης δειγμάτων από ζωγραφικά έργα (Scott 2002, 307).

Μια ακόμη τεχνητή, πράσινη χρωστική του χαλκού παρασκευάστηκε στα τέλη του 18^{ου} αιώνας: δια επιδράσεως διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου επί μεταλλικού χαλκού σχηματίζεται το πράσινο χρώματος τριυδροξυχλωρίδιο του χαλκού [(Cu₂(OH)₃Cl], το επονομαζόμενο πράσινο Brunswick (Harley 2001, 85· Eastaugh et al 2008, 70). Εναλλακτικά η χρωστική παρασκευαζόταν μέσω επίδρασης υδροχλωρικού οξέος επί χαλκούχων ορυκτών (Scott 2002, 306). Θα πρέπει ωστόσο να αναφερθεί ότι υπό τον όρο Brunswick green περιελήφθησαν κατά καιρούς πλήθος άλλων πράσινων κονιών και μιγμάτων χρωστικών πράσινου χρώματος (Eastaugh et al 2008, 70).

Τέλος, από τα τέλη του 18^{ου} μέχρι και τα μέσα του 19^{ου} αιώνας συνετέθησαν ορισμένες ακόμη πράσινες χρωστικές οι οποίες και υιοθετήθηκαν σχετικά άμεσα από τους ζωγράφους. Το πράσινο του κοβαλτίου (ή αλλιώς πράσινο Rinman ή πράσινο ψευδαργύρου, CoO·nZnO) παρασκευάστηκε περί το 1780 αλλά δεν γνώρισε ευρεία διάδοση λόγω του σχετικά μεγάλου κόστους του (Eastaugh et al 2008, 329). Αντιθέτως ευρέως διεδόθησαν ορισμένες συνθετικές πράσινες χρωστικές με βάση το οξειδίο του χρωμίου. Πρόκειται για τις ενώσεις τριοξείδιο και διένυδρο τριοξείδιο του χρωμίου (Cr₂O₃ και Cr₂O₃·2H₂O, το δεύτερο απαντάται και με την ονομασία *viridian green*) που παρασκευάστηκαν στις αρχές του 19^{ου} αιώνας και διαδόθηκαν περί τα μέσα του ίδιου αιώνας (Newman 1997, 273· Harley 2001, 86). Αμφότερες οι υπ’ όψιν ενώσεις εκτιμήθηκαν ιδιαιτέρως ως χρωστικές διότι ήταν πολύ σταθερές (Gettens και Stout 1966, 107) αλλά αναφέρεται ότι το ένυδρο οξειδίο χρησιμοποιήθηκε σε μεγαλύτερη έκταση από το άνυδρο (Newman 1997, 290).

5.1.6. Οργανικές πράσινες χρωστικές & πράσινα δια αναμίξεως

Λόγω της ιδιαίτερα φωτοευαίσθητης φύσεώς τους, οι προερχόμενες από χυμούς φυτών πράσινες χρωστικές ύλες χρησιμοποιήθηκαν κυρίως στη ζωγραφική των χειρογράφων (Thompson 1998, 202). Ενδεικτικά αναφέρεται το πράσινο από καρπούς ράμνου²⁷¹ (*sap green*) το οποίο παρασκευαζόταν με προσθήκη στυπτηρίας στο χυμό από τους καρπούς του φυτού που ακολούθως συμπυκνώνονταν δια βρασμού (Harley 2001, 87). Η κολλώδης υφή της ύλης καθιστά περιττή την προσθήκη συνδετικού, ωστόσο ο Thompson (1998, 203) αναφέρει ότι ο συμπυκνωμένος χυμός δεν ξηραινόταν πλήρως. Με παρόμοιο τρόπο παρασκευάζονταν και άλλες αντίστοιχες χρωστικές των οποίων το χρώμα οφειλόταν ως επί το πλείστον στην παρουσία χλωροφύλλης (ο.π. 207).

Τέλος, η επίτευξη πράσινων αποχρώσεων δια αναμίξεως χρωστικών φαίνεται πως ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένη πρακτική στη μεσαιωνική και τη μεταγενέστερη ζωγραφική και αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι στην ιταλική ζωγραφική του 14^{ου} αιώνας οι πράσινοι τόνοι αποδίδονταν ως επί το πλείστον με χρήση μιγμάτων (Bomford et al 1990, 42). Κατά το Μεσαίωνα τα μίγματα ινδικού με κίτρινο θείουχο αρσενικό (As₂S₃ – κίτρινη σανδαράχη)

²⁷¹ Πρόκειται για το φυτό *Ράμνος ο καθαρκτικός* (*Rhamnus cathartica*).

έχαιραν ιδιαίτερης εκτίμησης (Thompson 1998, 207) και παρέμειναν πολύ δημοφιλή στον ισλαμικό κόσμο καθ' όλη την περίοδο από τον 14^ο μέχρι και τον 19^ο αιώνα (Schweppe 1997, 84). Πέραν του προαναφερθέντος, μίγματα σανδαράχης με λαζουρίτη αλλά και κρόκου (saffron) με verdigris χρησιμοποιήθηκαν επίσης κατά καιρούς για την απόδοση πράσινων τόνων (Thompson 1998, 208).

5.2. Οδηγίες σχετιζόμενες με κυανές και πράσινες χρωστικές στην 'Ερμηνεία' και σε άλλα τεχνικά εγχειρίδια

Στο εκδοθέν υπό του Α. Παπαδοπούλου-Κεραμέως κείμενο της 'Ερμηνείας' (Διονύσιος 1997) εντοπίζονται πολλές σποραδικές αναφορές σε κυανές και πράσινες χρωστικές, αλλά μόλις τρεις οδηγίες παρασκευής αντίστοιχων υλών. Στην §45 του κειμένου παρατίθεται συνταγή περί του 'Πῶς νὰ κάμης λαζούρι ἀπὸ τζιμαρίσματα' (Διονύσιος 1997, 31). Αρχικά παρασκευάζεται 'κατασταλακτὴ-άλυσίβα'²⁷² στην οποία έπειτα προστίθενται 'τζιμαρίσματα'²⁷³ (: αποτμήματα υφασμάτων) και το μίγμα υποβάλλεται σε βρασμό 'ἕως νὰ ἰδῆς ὅτι ἔγινεν ἡ ἄλυσίβα κατὰ τὴν βαφὴν τῶν τζιμαρισμάτων'. Μετά από στράγγιση, προστίθεται στο εναπομείναν -έγχρωμο- υγρό στυπτηρία ('στύψιν κοπανισμένην ὁσην θέλεις') και ασπράδι αυγού, και υποβάλλεται εκ νέου σε βρασμό με αποτέλεσμα την καθίζηση έγχρωμης ύλης-'βαφής'.

Πρόκειται για οδηγία παρασκευής χρωστικής τύπου λάκας²⁷⁴: η βαφή απομακρύνεται από τα υφάσματα διά επιδράσεως ισχυρά αλκαλικού διαλύματος και κατόπιν προσροφάται επί ανοργάνου βάσεως. Ο Hetherington (Dionysius 1981, 95) αναφέρει ότι η εν λόγω συνταγή οδηγεί στην παρασκευή χρωστικής ερυθρού χρώματος και σημειώνει ότι ο όρος λαζούρι χρησιμοποιείται εν προκειμένω εκ παραδρομής. Ωστόσο σύμφωνα με τον Διονύσιο 'εἰ δὲ καὶ εἶναι τοῦ πανίου τὰ τζιμαρίσματα, ἤγουν ξεφτίσματα, κόκκινα ἢ γεράνια, ἔτζι γίνεται καὶ ἡ βαφή': ο ιδιωματικός όρος 'γεράνιος' χρησιμοποιείται για να περιγραφεί κυανή απόχρωση²⁷⁵ οπότε η απόδοση 'the colour of geraniums' του Hetherington (Dionysius 1981, 11) είναι λανθασμένη, η δε αναφορά του Διονυσίου και σε 'κόκκινα' σε παράγραφο για χρωστική 'λαζούρι' είναι δυνατόν να αντανακλά απλώς υπόδειξη της γενικότητας της μεθόδου. Άλλωστε σύμφωνα με τους Eastaugh et al (2008, 110 και 200) παρόμοιες με την αναφερόμενη μέθοδοι χρησιμοποιούνταν για την παρασκευή ερυθρών αλλά και κυανών χρωστικών τύπου ινδικού.

Στο κείμενο του Διονυσίου περιλαμβάνεται επίσης οδηγία 'περὶ ἑτέρας κατασκευῆς λαζουρίου' (Διονύσιος 1997, 32, §46). Σύμφωνα με αυτή, 'χύτρα καινούρια' πληρώνεται με

²⁷² Ισχυρά αλκαλικό υδατικό διάλυμα. Κατά τον Διονύσιο (1997, 31, §45) παρασκευάζεται δια αναμίξεως εντός βραστού ύδατος στάχτης με ασβέστη και παραλαβή του επιφανειακού υγρού μετά την καθίζηση των στερεών συστατικών (από όπου και ο όρος κατασταλακτὴ).

²⁷³ Εκ του ιταλικού cimatura (χνούδι, κορφολόγημα) (Μαυρίδης 2004, 250).

²⁷⁴ Ο όρος 'λάκα-lake' περιλαμβάνει συνθετικές χρωστικές που παρασκευάζονται δια προσροφήσεως οργανικών βαφών επί ανόργανων υποστρωμάτων (Kirby et al 2005, Eastaugh et al 2008, 221). Για περαιτέρω σχετικές λεπτομέρειες βλ. κεφάλαιο 6, περί ερυθρών και κίτρινων χρωστικών.

²⁷⁵ Ο Ραδινός (Ηρόδοτος 1836, 255) αναφέρει στο λήμα 'Κυανός': 'ὁ ἔχων τὸ χρῶμα τοῦ κυάνου, ὁ ἔχων χρῶμα γεράνιον'. Επίσης ο Σκαρλάτος Βυζάντιος (1857, 68-69) στο λήμμα Γεράνιος παραπέμπει στο 'Γηράνεια κ). » 'Ηεροειδής, οὐρανοειδής, οὐρανοβαφής, ἀερόχρους. bleu, celeste, ἴδε καὶ Γαλάζιος'. Πρόκειται για όρο αμφισβητούμενο ετύμου (: έχουν προταθεί παράγωγα του αἴρ/αγέρας ή/και του ουρανόσ αλλά και πολύ διαφορετικές ιδέες) ο οποίος δηλώνει το [βαθύ] κυανό, αναδύεται πιθανώς κατά τους βυζαντινούς χρόνους, απαντάται σε αλχημιστικά κείμενα, μεταβυζαντινά κείμενα, δημοτικά τραγούδια και καταγραφές τοπικών, και σήμερα σχεδόν ξεχασμένων, λεξιλογίων σε όλη την χώρα (π.χ. Αλεξανδρούπολη, Σκύρος, Άργος, Τσακωνιά, Λάκκα Σουλίου) (Μπέλτσιος, 2009).

‘χωνευμένο’ ασβέστη²⁷⁶ και ξίδι, το σκεύος τοποθετείται σε πυρά και το μίγμα υπόκειται σε βρασμό μέχρι εξατμίσεως του ξιδιού· ακολούθως προστίθεται εκ νέου ξίδι, το σκεύος σφραγίζεται και τοποθετείται εντός αχώνευτης αλογοκοπριάς για διάστημα 36 ημερών. Τέλος ο Διονύσιος αναφέρει ‘*μετά ταῦτα ἔβγαλέ την και ξεσκεπάζοντάς την θέλεις εὖρης καλὸν λαζούρι*’ (ό.π.).

Αντίστοιχες οδηγίες υφίστανται σε μεσαιωνικά και μεταγενέστερα χειρόγραφα και θεωρείται ότι πολλές εξ αυτών αποτελούν αναπαραγωγές –με ή χωρίς τροποποιήσεις- οδηγίας που απαντάται στο πρώιμο κείμενο *Mappae Clavicula* (Orna et al 1980, 57). Σύμφωνα με πειράματα αναπαραγωγής των Krekel και Polborn (2003, 76) οι εν λόγω συνταγές οδηγούν στο σχηματισμό διαφόρων κυανών ενώσεων²⁷⁷.

Πέρα από τις δυο προαναφερθείσες συνταγές, στο κείμενο του Διονυσίου υφίσταται πλήθος σποραδικών αναφορών σε κυανές χρωστικές. Συχνά αναφέρεται η χρωστική ‘λουλάκι’ για την οποία διευκρινίζεται ‘*τὸ λεγόμενον χίντι*’ (Διονύσιος 1997, §65, 40), όρος που επιτρέπει ταύτιση του λουλακιού με ινδικό. Ως προς το συχνά αναφερόμενο ‘λαζούρι’ διευκρινίζεται ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί επί νωπού κονιάματος (ό.π., §66, 41) και ως εκ τούτου όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε επιτοίχια ζωγραφική προτείνεται ανάμιξή του με αμυλόκολλα και τοποθέτησή του επί στεγνού υποστρώματος (ό.π., §68, 41). Με βάση τις δυο αυτές πληροφορίες φαίνεται ότι ένα λαζούρι αναφοράς για τον Διονύσιο είναι ο αζουρίτης (και οι συνθετικές προσεγγίσεις-του)²⁷⁸, καθώς η εν λόγω χρωστική είναι ευαίσθητη σε αλκαλικό περιβάλλον και σταδιακά μετατρέπεται σε μαύρου χρώματος τενορίτη (CuO) (Mattei et al 2008, 305-6). Άλλωστε έχει πράγματι διαπιστωθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις χρήσης αζουρίτη σε επιτοίχια ζωγραφική έχει τοποθετηθεί επί ξηρού υποστρώματος με χρήση οργανικών συνδετικών μέσων (Daniilia et al 2007, 1982· Casadio et al 2004) παρατήρηση που συνάδει με την οδηγία του Διονυσίου.

Τέλος σε οδηγία περί του ‘*πώς να δουλεύεις Μοσχόβικα*’ αναφέρεται ο όρος ‘λαζούρι Πέρσικον’: πρόκειται κατά πάσα πιθανότητα για λαζουρίτη, ο οποίος μέχρι και τις αρχές του 19^{ου} αιώνας εισαγόταν σχεδόν αποκλειστικά από το Αφγανιστάν (Plesters 1993, 37· Harley 2001, 43).

Στο κείμενο της Ερμηνείας υφίσταται μια μόνον οδηγία παρασκευής πράσινης χρωστικής: πρόκειται για την §42 η οποία τιτλοφορείται ‘*Πώς να κάμης βαρδάραμον*’ (Διονύσιος 1997, 30). Τεμάχια χαλκού τοποθετούνται εντός χάλκινου αγγείου το οποίο περιέχει ξίδι ‘*δριμύ*’· ακολούθως το αγγείο σφραγίζεται και τοποθετείται σε σημείο ‘*όπου πυρώνει ὁ ἥλιος πολὺ εἰς καιρὸν καυσώδη...*’ (ό.π.) μέχρι το μίγμα να πήξει. Τέλος τα – διαβρωμένα- τεμάχια χαλκού απομακρύνονται από το αγγείο και τοποθετούνται σε νέο

²⁷⁶ Μάλιστα διευκρινίζει ‘*ὡσὰν ἀλεύρι*’: πρόκειται για οξειδίο του ασβεστίου (CaO) προκύπτον δια καύσεως ασβεστολίθων.

²⁷⁷ Τα πειραματικά αποτελέσματα των Krekel και Polborn έρχονται σε αντίθεση με τα σχόλια του Hetherington στην αγγλική μετάφραση του κειμένου της Ερμηνείας (Dionysius 1981, 95). Συγκεκριμένα –και παρά το ότι εικάζει χρήση πήλινου σκεύους- ο Hetherington εκτιμά ότι η εν λόγω οδηγία έχει ως αποτέλεσμα σχηματισμό πράσινου οξικού χαλκού. Μάλιστα με βάση την (λανθασμένη) αυτή ερμηνεία αναφέρει ακολούθως ότι ο όρος λαζούρι εχρησιμοποιείτο από τον Διονύσιο τόσο για κυανές όσο και για πράσινες χρωστικές.

²⁷⁸ Για την συγκεκριμένη περίπτωση ο όρος λαζούρι ερμηνεύεται ως αζουρίτης και από τον Hetherington (Dionysius 1981, 96) αλλά από το σύνολο των αναφορών του Διονυσίου σε λαζούρι (βλέπε π.χ. και τα περί τζμαρισμάτων) προκύπτει ότι ο όρος στον Διονύσιο είναι δυνατόν να δηλώνει ποικιλία κυανών χρωστικών. Η διεύρυνση του φάσματος των πιθανών ουσιών είναι δυνατόν να οφείλεται είτε σε διαισθητικής (και όχι χημικής/αναλυτικής) βάσεως απόψεις για την ταυτότητα (ή, έστω, συνάφεια) ουσιών αλλά και σε συμπληματικά χαρακτηριστικά του συνταγολογίου (λαμβάνοντας μάλιστα υπόψη την ποικιλία πιθανών σημασιών του όρου λαζούρι και συναφών).

σκεύος μέχρι να ξηρανθούν. Ο Διονύσιος ολοκληρώνει την οδηγία με την διευκρίνιση: ‘*οὕτω γίνεται τὸ βαρδάραιον ἤτοι τὸ τζιγκιάρι*’.

Η εμπλοκή χαλκού και όξους οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων βασικού οξικού χαλκού οι οποίες εντάσσονται ευρύτερα υπό τον όρο *verdigris* και συνήθως εμφανίζουν κυανή-πράσινη απόχρωση (βλ. 5.1.5 και Scott 2002, 247). Ο όρος ‘*βαρδάραιον*’ σχετίζεται με τις ιταλικές λέξεις *verde* (: πράσινο) και *rame* (: χαλκός)²⁷⁹, ενώ σύμφωνα με τον Partington (1934, 145) ο όρος ‘*τζιγκιάρι*’ σχετίζεται με το περσικό ‘*zenḡār*’ και το αραβικό ‘*zenjār*’²⁸⁰.

Τέλος στην §16 απαντάται αναφορά σε ‘*πρασίνι όπου δουλεύουν εἰς τὸν τοῖχον...*’ ενώ στην §60 (‘*περὶ κατασκευῆς προπλασμοῦ τοῦ τοῖχου*’) αναφέρεται η χρωστική ‘*πλάκα πράσινη*’ (Διονύσιος 1997, 20 και 39 αντίστοιχα). Εκτιμάται ότι και στις δυο περιπτώσεις γίνεται αναφορά σε πράσινες γαίες, καθώς οι εν λόγω χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα στην τεχνική της τοιχογραφίας αλλά και για την απόδοση προπλασμών (: υποστρωμάτων/υποζωγραφίσεων) σάρκας (Grissom 1986, 143-6)²⁸¹.

Στο ‘*Περὶ ζωγραφίας*’ του Παναγιώτη Δοξαρά υφίστανται σποραδικές μόνον αναφορές σε κυανές και πράσινες χρωστικές. Συγκεκριμένα, στις οδηγίες περί ‘*χρωματισμοῦ*’ (Δοξαράς 1871, 14-9) αναφέρονται οι κυανές χρωστικές ‘*μπιαδέτο*’ και ‘*σμαλήνι*’ καθώς και η πράσινη χρωστική ‘*βέρδε αζούρο*’. Ο όρος ‘*μπιαδέτο*’ αντιστοιχεί στον ιταλικό ‘*biadetto*’ ο οποίος χρησιμοποιούταν για να δηλώσει τεχνητές και φυσικές χαλκούχες χρωστικές (Eastaugh et al 2008, 50), ενώ ο όρος ‘*σμαλήνι*’ σχετίζεται ασφαλώς με υαλώδεις κυανές χρωστικές τύπου σμάλτο. Τέλος, σύμφωνα με τους Gettens και Fitzugh (1993a, 183) όπως και την ανάλυση του κεφαλαίου LII του Cennini (1960) από τον Thompson, ο όρος ‘*verde azurro*’ περιγράφει μαλαχίτη, χωρίς όμως να αποκλείεται σε κάποιες περιπτώσεις ο όρος να καλύπτει και άλλες φυσικές ή τεχνητές πράσινες χρωστικές (Eastaugh et al 2008, 390).

Το –σημαντικά παλαιότερο (~ 1120 μΧ) και γραμμένο στην λατινική- κείμενο του ‘*Θεόφιλου*’ ‘*De Diversis Artibus*’ (Theophilus 1979) περιέχει αρκετές αναφορές σε κυανές και πράσινες χρωστικές καθώς και δυο οδηγίες παρασκευής τεχνητών χαλκούχων πράσινων χρωστικών. Στις περιπτώσεις αναφοράς σε κυανές χρωστικές χρησιμοποιείται ο όρος ‘*lazur*’ ο οποίος ερμηνεύεται από τους μεταφραστές ως αζουρίτης χωρίς ωστόσο να αποκλείονται και άλλες εναλλακτικές²⁸² (ό.π. 15). Υφίσταται ακόμη αναφορά σε ινδικό (‘*indicum*’, ό.π. 22), ενώ σχετιζόμενη με βιολετί ή σκούρες κυανές αποχρώσεις φαίνεται πως ήταν και η χρωστική ‘*menesc*’ για την οποία οι Hawthorne και Smith εικάζουν φυτική προέλευση (ό.π. 15).

Για να δηλωθούν πράσινες χρωστικές συχνά χρησιμοποιείται απλώς η λέξη ‘*viride*’ η οποία κατά πάσα πιθανότητα σχετίζεται με υλικά τύπου πράσινης γης (ό.π. 15). Ο όρος ‘*prasinus*’ εκτιμάται ότι αντιστοιχεί επίσης σε ορυκτής προέλευσης ύλες, ενώ σχετικά με το ‘*sucus*’ οι μεταφραστές εικάζουν πως υποδηλώνει πράσινο από χυμούς φυτών (ό.π.).

Στο κείμενο περιλαμβάνονται επίσης οδηγίες παρασκευής των πράσινων τεχνητών χαλκούχων χρωστικών ‘*viride salsum*’ και ‘*viride hispanicum*’ (ό.π., κεφάλαια 35-36, 41). Στην πρώτη περίπτωση λεπτά φύλλα χαλκού καλύπτονται με μέλι και αλάτι και τοποθετούνται εντός δοχείου περιέχοντος ξίδι ή ουρία· το σκεύος κατόπιν σφραγίζεται και τοποθετείται εντός κοπριάς για τέσσερεις εβδομάδες, διάστημα κατά το οποίο σχηματίζεται

²⁷⁹ Στο χειρόγραφο της Πάδου (Paduan MS, Merrifield 1849, II, 659) υφίσταται οδηγία ‘*per fare un bel verde di verderame*’.

²⁸⁰ Η αραβική λέξη *zinjār* ή *jinjār* μεταφράζεται ως *verdigris* (Steingass 1882, 447).

²⁸¹ Ο P. Hetherington αποδίδει επίσης τους εν λόγω όρους ως ‘*green earth – terraverte*’ (Dionysius 1981, 93 και 96).

²⁸² Όπως λαζουρίτη, ινδικό και κυανό από χυμό ηλιοτροπίου (turnsole) (Theophilus 1979, 39). Ωστόσο ο Raft (1968, 4) υποστηρίζει ότι ο εν λόγω όρος αντιστοιχεί σε λειοτριβημένο lapis lazuli.

επί των φύλλων επιφανειακή κρούστα χρωστικής. Σύμφωνα με σύγχρονες αναπαραγωγές της εν λόγω συνταγής, στα προϊόντα περιλαμβάνονται πλήθος χαλκούχων ενώσεων μεταξύ των οποίων και ατακαμίτης²⁸³ (Naumova και Pisareva 1994, 279-80· Scott 2002, 281).

Η οδηγία παρασκευής '*viride hispanicum*' διαφοροποιείται από την προαναφερθείσα ως προς το ότι τα χάλκινα φύλλα επιχρίονται μόνο με ζεστό ξίδι προτού τοποθετηθούν στο δοχείο, και παραμένουν εντός αυτού για δυο εβδομάδες. Φαίνεται πως το βασικό προϊόν της εν λόγω συνταγής είναι μίγμα βασικού οξικού χαλκού με άλλα άλατα χαλκού (Scott 2002, 282).

Πληθώρα σχετικών αναφορών/οδηγιών εντοπίζονται και στο 'Il libro dell' arte' του Cennino d' Andrea Cennini (Cennini 1960). Σύμφωνα με τον Thompson (ό.π. xiii) ο όρος '*azzurro della Magna*'²⁸⁴ αντιστοιχεί σε αζουρίτη, τον οποίο ο Cennini περιγράφει ως ευρισκόμενο εντός και πλησίον φλεβών αργύρου (ό.π., κεφάλαιο LX, 35-6). Το χρώμα του – αρκετά ακριβού- αζουρίτη μπορεί να προσεγγιστεί με χρήση ινδικού. Ο Cennini αναφέρει χαρακτηριστικά: '*πάρε ινδικό της Βαγδάτης και τρίψε το προσεκτικά με νερό· και προσέθεσε σε αυτό λίγο λευκό του μολύβδου, (όταν σκοπεύεις να το χρησιμοποιήσεις) σε (ζωγραφική σε) ξύλινο υποστήριγμα· και για τον τοίχο, λίγο λευκό του ασβέστη. Θα μοιάζει με αζουρίτη*' (ό.π., κεφάλαιο LXI, 36). Η ίδια χρωστική (ινδικό) μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την απόδοση ιωδών αποχρώσεων (ό.π., κεφάλαιο LXXIII, 52) καθώς και για απομίμηση του κυανού του λαζουρίτη (ό.π., κεφάλαιο LXXV).

Η οδηγία περί παρασκευής λαζουρίτη που παραθέτει ο Cennini (ό.π., κεφάλαιο LXII, 36-9) θεωρείται από τις πλέον λεπτομερείς (Plesters 1993, 38). Αρχικώς το πέτρωμα lapis lazuli λειοτριβείται και ακολούθως παρασκευάζεται δια θερμάνσεως μίγμα αποτελούμενο από κολοφάνιο, μαστίχα και κερι (αναλογίες: 6-3-3) (Cennini 1960, 36). Το κονιοποιημένο πέτρωμα αναμιγνύεται με το πλαστικό μίγμα και η μάζα υπόκειται σε ζύμωση μέχρις ότου ομογενοποιηθεί²⁸⁵. Ακολούθως η μάζα τοποθετείται εντός δοχείου μαζί με θερμή αλισίβα και υπόκειται εκ νέου σε ζύμωση με χρήση ειδικά κατασκευασμένων ξύλινων ράβδων μέχρις ότου η αλισίβα αποκτήσει έντονο κυανό χρώμα. Η –περιέχουσα λαζουρίτη- υγρή φάση απομακρύνεται, στο δοχείο προστίθεται νέα αλισίβα και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρις εξαντήσεως της χρωστικής ικανότητας της πλαστικής μάζας. Τα έγχρωμα διαλύματα αφήνονται εν ηρεμία, ο λαζουρίτης καθιζάνει και παραλαμβάνεται μετά από απομάκρυνση της υπερκείμενης αλισίβας²⁸⁶. Μάλιστα ο Cennini διευκρινίζει ότι τα πρώτα δοχεία περιέχουν τον καλής ποιότητας λαζουρίτη ενώ η χρωστική που περιέχεται στα τελευταία συνιστά υπόλειμμα πολύ μικρής αξίας²⁸⁷.

Στο κείμενο γίνονται επίσης αναφορές στις πράσινες χρωστικές '*terre-verte*' (: πράσινες γαίες, ό.π., 30, LI), '*verde azzuro*' (: μαλαχίτης, ό.π., 31, LII) και *verdigris*²⁸⁸ (ό.π., 33, LVI), ενώ περιγράφονται και πλήθος πράσινων δια αναμίξεως. Συγκεκριμένα

²⁸³ Αναφέρεται μάλιστα ότι σε περιπτώσεις συμμετοχής μεγάλης ποσότητας άλατος ο ατακαμίτης ενδέχεται να είναι το κύριο προϊόν (Scott 2002, 281).

²⁸⁴ Άλλωστε κατά τον 14^ο αιώνα μεγάλες ποσότητες αζουρίτη εξορύσσονταν από ορυχεία στη Γερμανία (Allemagne) (Bomford et al 1990, 37).

²⁸⁵ Σύμφωνα με τις οδηγίες του Cennini κατά τη ζύμωση τα χέρια του τεχνίτη θα πρέπει να αλείφονται με λινέλαιο (ώστε να μην κολλά σε αυτά η μάζα) ενώ η ζύμωση θα πρέπει να επαναλαμβάνεται –κατά διαστήματα- για τουλάχιστον τρεις ημέρες.

²⁸⁶ Η ιδιαίτερα αποτελεσματική τεχνική διαχωρισμού λαζουρίτη-συνοδών ορυκτών βασίζεται στο διαφορετικό βαθμό διαβροχής των ποικίλων φάσεων από τα διαλύματα αλισίβας.

²⁸⁷ Αναφέρει χαρακτηριστικά ότι οι τελευταίες ποιότητες είναι '*χειρότερες από στάχτη*' (ό.π. 38).

²⁸⁸ Στο ιταλικό κείμενο η χρωστική ονομάζεται '*verderame*' (Cennini 1859, 35). Για την χρωστική αυτή αναφέρεται ότι παρασκευάζεται από χαλκό και ξίδι χωρίς ωστόσο να δίδονται περαιτέρω σχετικές πληροφορίες (Cennini 1960, 33).

αναφέρονται μίγματα ινδικού με κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3) (ό.π., 32, LIII), αζουρίτη με ‘*giallorino*’²⁸⁹ (ό.π., 32, LIII), καθώς και λαζουρίτη με σανδαράχη (ό.π., 33, LVI).

Τέλος πλήθος σχετικές αναφορές εντοπίζονται και στα εκδοθέντα από την M.P. Merrifield χειρόγραφα (Merrifield 1849). Στα εν λόγω κείμενα υφίστανται λεπτομερείς οδηγίες περί λειοτριβήσεως και καθαρισμού αζουρίτη (ενδεικτικά: Merrifield 1849, τόμος I, 134 και τόμος II, 364-8), περί επεξεργασίας lapis lazuli προς λήψη λαζουρίτη²⁹⁰ (ενδεικτικά: ό.π., I, 48· ό.π., I, 96· ό.π., II, 344 κ.α.), περί χρήσεως ινδικού (ό.π., I, 273· ό.π., II, 390 κ.α.), καθώς και οδηγίες παρασκευής οργανικών κυανών χρωστικών, συνήθως δια προσροφήσεως φυτικών χυμών από λευκές κονιές/βάσεις (ενδεικτικά: ό.π., I, 136· ό.π., II, 386· ό.π., II, 406-17). Εντοπίζονται επίσης πληθώρα συνταγών παρασκευής τεχνητών χαλκούχων κυανών στις οποίες εμπλέκονται πρώτες ύλες όπως χαλκός, ασβέστης, ξίδι, γλωριούχο αμμώνιο κ.α. (ενδεικτικά: ό.π., I, 46· ό.π., I, 60· ό.π., II, 384· ό.π., II, 612 κ.α.) καθώς και ορισμένες συνταγές που εμπλέκουν άργυρο²⁹¹ (ενδεικτικά: ό.π., I, 46· ό.π., I, 136· ό.π., II, 394), ενώ υφίσταται και οδηγία παρασκευής ενός τύπου σμάλτου-κυανής χρωστικής (ό.π., II, 804).

Εντοπίζονται ακόμη σποραδικές αναφορές σε πράσινες γαίες (ό.π., II, 806), σε χρήση πράσινων φυτικών χυμών (ό.π., I, 126· ό.π., II, 420· ό.π., II, 662), καθώς και σε χρήση πράσινου χρώματος μιγμάτων χρωστικών (συνήθως ινδικού με σανδαράχη ή κρόκο, βλ. ενδεικτικά ό.π., I, 273 και ό.π., II, 420 αντίστοιχα). Πολυάριθμες είναι οι σχετιζόμενες με παρασκευή χρωστικών τύπου *verdigris* οδηγίες, στην πλειονότητα των οποίων αναφέρεται έκθεση πλακών χαλκού σε ατμούς ξιδιού (ενδεικτικά: ό.π., I, 48· ό.π., I, 120· ό.π., I, 238). Υφίστανται επίσης οδηγίες περί προσθήκης μιγμάτων ξιδιού-μελιού εντός χάλκινων (ή ορειχάλκινων) δοχείων (ό.π., I, 310· ό.π., II, 422 κ.α.) καθώς και περί επικάλυψης χάλκινων πλακών με ξίδι/κρασί ή μέλι και άλας και έκθεσης σε ατμούς ξιδιού ή ουρίας (ό.π., I, 236· ό.π., II, 418) κ.α.

5.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Στη διεθνή βιβλιογραφία υφίσταται πλήθος εργασιών στις οποίες αναφέρονται αποτελέσματα ταυτοποίησης χρωστικών σε βυζαντινά και μεταβυζαντινά ζωγραφικά έργα. Σύμφωνα με τις εργασίες αυτές, φαίνεται ότι η πλέον διαδεδομένη κυανή χρωστική ήταν ο *αζουρίτης*. Η εν λόγω χρωστική έχει εντοπιστεί τόσο σε φορητά (ενδεικτικά: Στασινόπουλος 1987, 54· Χατζηδάκη et al 1988, 231· Αλεξοπούλου-Αγοράνου et al 1997, 156· Δρανδάκη et al 2000, 211-5· Daniilia et al 2002, 809· Κουζέλη 2002, 232· Παπάγγελος et al 2004· Αλούπη et al 2005, 102· Δανηλία και Ανδρικόπουλος 2008, 411· Μιλάνου et al 2008, 41· Abdel-Ghani et al 2009, 569· Karapanagiotis et al 2013, 1475-6) όσο και σε επιτοίχια έργα (ενδεικτικά: Gettens και Stout 1958, 112· Pavlidou et al 2006, 714· Daniilia et al 2007, 1978). Σημειώνεται ότι σχετικά δεδομένα υφίστανται και από εξέταση δυτικοευρωπαϊκών έργων (ενδεικτικά: Bomford et al 1990, 71, 114, 147· Dunkerton και Roy 1996, 24-7· Bussoti et al

²⁸⁹ Giallorino-giallorino: όροι που δηλώνουν χρωστικές κίτρινου χρώματος οι οποίες συνήθως αποτελούνται από οξειδία μολύβδου-κασσιτέρου ή μολύβδου-αντιμονίου (Eastaugh et al 2008, 174, βλ. επίσης κεφάλαιο 6 περί ερυθρών και κίτρινων χρωστικών).

²⁹⁰ Μάλιστα το χειρόγραφο της Μπολόνια περιέχει πλήθος σχετικών συνταγών (ό.π., II, 344-382).

²⁹¹ Σύμφωνα με τους Orna et al 1985, 156, ο μεσαιωνικός άργυρος περιείχε εσκεμμένα ορισμένες ποσότητες χαλκού διότι το καθαρό μέταλλο είναι μαλακό και φθείρεται με το πέρασμα των χρόνων. Μάλιστα πειραματιζόμενοι με κράματα αργύρου – χαλκού διαπίστωσαν ότι οι σχετικές μεσαιωνικές συνταγές πράγματι αποδίδουν κυανά προϊόντα (ενώσεις οξικού χαλκού). Την ίδια άποψη (παραγωγή κυανών χρωστικών λόγω παρουσίας προσμίξεων χαλκού εντός του αργύρου) διατυπώνει και η Harley (2001, 49). Παρότι σε κάποια ιστορικά τεχνικά κείμενα γίνεται ρητή αναφορά σε *καθαρό* άργυρο δεν έχει διαπιστωθεί έως σήμερα ότι υφίσταται σχετική δυνατότητα.

1997, 88) ενώ αναφέρεται (Billinge et al 1997a, 34) ότι ο αζουρίτης ήταν η πλέον διαδεδομένη κυανή χρωστική στην βορειοευρωπαϊκή ζωγραφική των χρόνων από το 1400 μέχρι το 1550.

Σε αντίθεση με την πληθώρα αναφορών σχετικά με εντοπισμό αζουρίτη σε εικόνες και τοιχογραφίες, οι περιπτώσεις ταύτισης των τεχνητών αναλόγων του (blue verditer) είναι αρκετά περιορισμένες²⁹² (Naumova και Pisareva 1994, 278· Ναούμοβα 1995, 21). Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι τα φάσματα Raman και τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του τεχνητού αζουρίτη είναι σε πολλές περιπτώσεις ταυτόσημα με αυτά του φυσικού υλικού αναφοράς (Gettens και Fitzhugh 1993a, 31· Castro et al 2013, 106). Ως εκ τούτου, οι περιορισμένες αναφορές σε εντοπισμό τεχνητού αζουρίτη σε μεταβυζαντινές εικόνες εικάζεται ότι οφείλονται στο γεγονός ότι σε πολλές περιπτώσεις η ταύτιση ‘αζουρίτη’ βασίζεται σχεδόν αποκλειστικά σε δεδομένα Raman ή XRD²⁹³.

Λιγότερο συχνά εντοπίζεται χρήση λαζουρίτη σε φορητά (Κουζέλη 2002, 232· Παπάγγελος et al 2004, 242· Δανηλία et al 2005, 125· Μιλάνου et al 2008, 41· Karapanagiotis et al 2013, 1475-6) και επιτοίχια ζωγραφικά έργα (Gettens και Stout 1958, 113· Plesters 1993, 39· Hein et al 2009, 2066-7). Από τις ανωτέρω αναφορές προκύπτει ότι η χρωστική εντοπίζεται συνήθως σε έργα που χρονολογούνται στη βυζαντινή περίοδο (μέχρι τα μέσα του 15^{ου} αιώνας) ενώ υφίστανται λίγες μόνο περιπτώσεις φορητών εικόνων 16^{ου} και 17^{ου} αιώνας όπου εντοπίστηκε λαζουρίτης (Daniilia et al 2008a, 571· Karapanagiotis et al 2013, 1475-6). Αντίστοιχα δεδομένα υφίστανται και από αναλύσεις δυτικοευρωπαϊκών έργων που ανάγονται ως επί το πλείστον στους προ του 16^{ου} αιώνας χρόνους (Bomford et al 1990, 62, 71, 82, 136, 148, 180· Dunkerton και Roy 1996, 24-7· van der Werf et al 2013, 89-90) ενώ αναφέρεται ότι ο λαζουρίτης χρησιμοποιήθηκε και στη βορειοευρωπαϊκή ζωγραφική στο διάστημα μεταξύ 1400-1550 αλλά σε μικρότερη έκταση από τον αζουρίτη (Billinge et al 1997a, 34). Όμως το ταυτόχρονο του περιορισμού της εμπλοκής λαζουρίτη σε Δύση και Ελλαδικό χώρο είναι, τουλάχιστον εν μέρει, συμπτωματικό αφού στην Δύση σημασία έχει [και] η μετάβαση από την αυγοτέμπερα στην ελαιογραφία ενώ στον Ελλαδικό χώρο δεν λαμβάνει χώρα αντίστοιχη μετάβαση αλλά επικρατεί ένδεια.

Ιδιαίτερα συχνές είναι οι αναφορές σε εντοπισμό οργανικών κυανών χρωστικών τύπου ινδικού σε φορητές εικόνες. Συγκεκριμένα οργανικές κυανές χρωστικές έχουν ταυτιστεί σε ορισμένα βυζαντινά (Schweppe 1997, 99· Παπάγγελος et al 2004, 176-8· Karapanagiotis et al 2007, 297· Karapanagiotis et al 2013, 1475-6) και σε πλήθος μεταβυζαντινών φορητών εικόνων που προέρχονται από την Ελλάδα και άλλες ορθόδοξες περιοχές (Αλεξοπούλου-Αγοράνου et al 1997, 156· Δρανδάκη et al 2000, 211-5· Σωτηροπούλου et al 2002, 253· Burgio et al 2003, 2377· Daniilia et al 2004, 597· Παπάγγελος et al 2004, 43, 64, 205, 254, 298, 324· Δανηλία και Ανδρικόπουλος 2008, 413· Daniilia et al 2008a, 572· Abdel-Ghani et al 2012, 100· Lahlil και Martin 2012, 337-8· Valianou et al 2012, 404). Οι ανωτέρω αναφορές υποδεικνύουν εκτεταμένη χρήση των υπόψιν χρωστικών στη ζωγραφική εικόνων κατά τους μετά τον 16^ο αιώνα χρόνους²⁹⁴.

Πρώιμη χρήση της συνθετικής χρωστικής σμάλτο εντοπίστηκε σε τοιχογραφίες στη Μονή της Χώρας (Κων/πολη) που χρονολογούνται πριν το 1453 (Gettens και Stout 1958,

²⁹² Αναφέρεται (Ναούμοβα 1995, 21) ότι οι εν λόγω τεχνητές χρωστικές διαδόθηκαν ιδιαίτερα από τον 17^ο αιώνα και έπειτα.

²⁹³ Σημειώνεται ότι οι δυο αναφερόμενες χρωστικές διαφοροποιούνται σημαντικά ως προς τη μικροδομή καθώς τα τεχνητά προϊόντα συνήθως εμφανίζουν σφαιρουλιτικά σωματίδια (Gettens και Fitzhugh 1993a, 31, βλ. και υποενότητα 5.4.2).

²⁹⁴ Σημειώνεται ότι οι Billinge et al (1997, 34) διαπιστώνουν πολύ περιορισμένη χρήση ινδικού στη βορειοευρωπαϊκή ζωγραφική των χρόνων από το 1400-1550.

113). Η ίδια χρωστική έχει εντοπιστεί και σε μεταβυζαντινά τοιχογραφημένα μνημεία (Daniilia et al 2008b, 2478· Στεφανάκη 2010, 56) καθώς και σε λίγα φορητά έργα της ίδιας περιόδου (Ganitis et al 2004, 356· Αλούπη et al 2005, 103). Σημειώνεται σχετικά ότι σμάλτο εντοπίζεται σε πλήθος δυτικοευρωπαϊκών έργων που χρονολογούνται από τα τέλη του 15^{ου} μέχρι και τις αρχές του 19^{ου} αιώνας (Thissen 1993, 122-8).

Τέλος η επίσης συνθετική χρωστική πρωσικό κυανό έχει εντοπιστεί σε αρκετές εικόνες 18^{ου}-19^{ου} αιώνας (Burgio et al 2003, 2377· Παπάγγελος et al 2004, 298· Δανηλία 2005, 121· Abdel-Ghani et al 2008, 71-2· Kovala-Demertzi et al 2012, 111· Lahlil και Martin 2012, 337-8) ενώ ουλτραμαρίνα εντοπίζεται σε εικόνες που χρονολογούνται μετά το 1828 (Burgio et al 2001, 907-8· Δανηλία 2005, 121· Lahlil και Martin 2012, 338).

Με βάση τις σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές διαπιστώνεται ότι οι πράσινες γαίες ήταν οι πλέον διαδεδομένες πράσινες χρωστικές. Πράγματι, οι εν λόγω χρωστικές²⁹⁵ έχουν εντοπιστεί σε πλήθος βυζαντινών και μεταβυζαντινών τοιχογραφιών (Gettens και Stout 1958, 112· Pavlidou et al 2006, 714· Daniilia et al 2007, 1978· Daniilia et al 2008b, 2478· Hein et al 2009, 2066-7) και φορητών εικόνων (Στασινόπουλος 1987, 54· Χατζηδάκη et al 1988, 231· Αλεξοπούλου-Αγοράνου et al 1997, 156· Δρανδάκη et al 2000, 211-5· Κουζέλη 2002, 233· Daniilia et al 2004, 600· Παπάγγελος et al 2004, 151, 176 και 200· Μιλάνου et al 2008, 41· Sandu et al 2009, 758· Lahlil και Martin 2012, 338). Σημειώνεται ότι πράσινες γαίες χρησιμοποιούνταν ευρέως και στην ιταλική ζωγραφική των προ του 16^{ου} αιώνας χρόνων, περίοδος κατά την οποία επικρατούσαν τα υδατικά συνδετικά μέσα²⁹⁶ (Bomford et al 1990, 69, 114, 152· Dunkerton και Roy 1996, 24-7· van der Werf et al 2013, 89-90).

Φυσικός μαλαχίτης έχει εντοπιστεί σε λίγες φορητές μεταβυζαντινές εικόνες και τοιχογραφίες (Αλεξοπούλου-Αγοράνου et al 1997, 156· Daniilia et al 2008b, 2480· Karapanagiotis et al 2013, 1475-6). Αναφέρεται μάλιστα ότι η χρήση μαλαχίτη ήταν σχετικά περιορισμένη και στην δυτικοευρωπαϊκή²⁹⁷ και βορειοευρωπαϊκή ζωγραφική των προ του 17^{ου} αιώνας χρόνων (Gettens και Fitzhugh 1993b, 183· Billinge et al 1997a, 34).

Αντιθέτως ιδιαίτερα εκτεταμένη φαίνεται πως ήταν η χρήση πράσινων τεχνητών χαλκούχων χρωστικών. Οι εν λόγω χρωστικές προσδιορίζονται ως 'τεχνητός μαλαχίτης' σε λίγες μόνο περιπτώσεις (Naumova et al 1990, 82· Naumova και Pisareva 1994, 281· Dunkerton και Roy 1996, 28· Švarcová et al 2009, 2044). Αντιθέτως στην πλειονότητα των μεταβυζαντινών φορητών εικόνων οι τεχνητές χαλκούχες χρωστικές προσδιορίζονται ως ρητινούχος χαλκός²⁹⁸ (copper resinate) (ενδεικτικά: Daniilia et al 2002, 812· Burgio et al 2003, 2377· Παπάγγελος et al 2004, 129, 296· Δανηλία 2005, 121· Δανηλία et al 2005, 125· Μιλάνου et al 2008, 41), ενώ υφίστανται αναφορές και σε εντοπισμό verdigris²⁹⁹ (Αλούπη et al 2005, 104· Sandu et al 2009, 758), ατακαμίτη (Naumova et al 1990, 84· Naumova και Pisareva 1994, 278) καθώς και απροσδιορίστου είδους χαλκούχων χρωστικών (Lahlil και Martin 2012, 337-8).

²⁹⁵ Στην πλειονότητα των σχετικών αναφορών δε γίνεται προσδιορισμός του είδους της γαίας [τα δυο επικρατέστερα είδη (γλαυκονίτης-σελαδονίτης) έχουν παρόμοια χημική σύσταση (Grissom 1986, 142)].

²⁹⁶ Η σταδιακή επικράτηση της χρήσης ελαιωδών συνδετικών μέσων θεωρείται ένας από τους βασικούς λόγους περιορισμού χρήσεως των εν λόγω χρωστικών (Grissom 1986, 143-4).

²⁹⁷ Στη δυτικοευρωπαϊκή ζωγραφική η χρήση μαλαχίτη περιορίστηκε κυρίως κατά το διάστημα μεταξύ 15^{ου} και 16^{ου} αιώνας (Gettens και Fitzhugh 1993b, 184).

²⁹⁸ Αντίστοιχες χρωστικές εντοπίζονται και σε ορισμένα ιταλικά έργα 14^{ου}-15^{ου} αιώνας (Bomford et al 1990, 150· Dunkerton και Roy 1996, 24-27) ενώ αναφέρεται ότι σπανίζουν στην βορειοευρωπαϊκή ζωγραφική της προ του 1550 περιόδου (Billinge et al 1997a, 39).

²⁹⁹ Οι Bomford et al (1990, 62) αναφέρουν πρώιμο εντοπισμό της χρωστικής σε σταυρό που χρονολογείται στο β' μισό του 13^{ου} αιώνας.

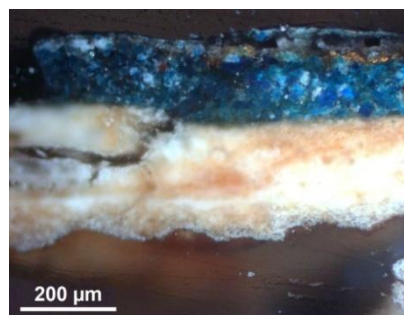
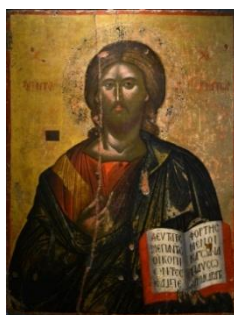
Αρκετές είναι επίσης οι περιπτώσεις όπου εντοπίζεται χρήση μιγμάτων κυανών με κίτρινες χρωστικές για την απόδοση πράσινων αποχρώσεων. Αναφέρονται ενδεικτικά χρήση μιγμάτων ινδικού με σανδαράχη (Abdel-Ghani et al 2012, 102· Lahlil και Martin 2012, 338), πράσινων γαιών με σανδαράχη (Lahlil και Martin 2012, 338) καθώς και μιγμάτων μεταγενέστερων συνθετικών κυανών χρωστικών, όπως είναι το πρωσικό κυανό και η [συνθετική] ουλτραμαρίνα, με κίτρινο χρωμίου (Burgio et al 2001, 907· Δανηλία 2005, 123· Abdel-Ghani et al 2008, 71· Lahlil και Martin 2012, 338)³⁰⁰. Τέλος αναφέρεται ότι σε ορισμένες όψιμες φορητές εικόνες εντοπίστηκε χρήση συνθετικών πράσινων χρωστικών χαλκού-αρσενικού τύπου ‘emerald green’ (Δανηλία 2005, 125· Lahlil και Martin 2012, 338).

Συνοψίζοντας τα δεδομένα από τις σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές, διαπιστώνεται ότι οι πλέον διαδεδομένες κυανές χρωστικές στη ζωγραφική των μεταβυζαντινών φορητών εικόνων ήταν ο αζουρίτης³⁰¹ και το ινδικό. Σε σημαντικά μικρότερη έκταση χρησιμοποιούταν ο λαζουρίτης ενώ σε όψιμες εικόνες εντοπίζονται συνθετικές χρωστικές (σμάλτο, πρωσικό κυανό, ουλτραμαρίνα κ.α.). Ως προς τις πράσινες χρωστικές διαπιστώνεται εκτεταμένη χρήση πράσινων γαιών και τεχνητών χαλκούχων χρωστικών (ρητινούχος χαλκός και verdigirs) ενώ συχνά χρησιμοποιούνταν μίγματα χρωστικών (ιδιαίτερα ινδικού – σανδαράχης) για την απόδοση πράσινων αποχρώσεων.

5.4. Πειραματικά δεδομένα και σχολιασμός

5.4.1. Εισαγωγή

Σε σύνολο 54 μελετηθεισών φορητών εικόνων διαπιστώθηκε ότι μόνον σε 1 (≈2%), απουσιάζουν τόσο οι κυανές όσο και οι πράσινες αποχρώσεις, σε 6 (≈11%) απουσιάζουν μόνον οι κυανές αποχρώσεις και σε 16 (≈29%) μόνον οι πράσινες αποχρώσεις (Πίνακας 12). Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι για την εκτίμηση παρουσίας ή μη περιοχών κυανής-πράσινης αποχρώσεως συνήθως δεν αρκεί η απλή μακροσκοπική εξέταση των έργων. Πράγματι σε ορισμένες εικόνες παρατηρήθηκε το φαινόμενο περιοχές που έχουν αποδοθεί με χρήση κυανών χρωστικών να εμφανίζονται μακροσκοπικά ως πράσινου χρώματος λόγω αλλοιώσεως (κιτρινίσματος κλπ) των επιφανειακών επικαλυπτικών υλικών (: βερνίκια) (Εικόνα 67), ενώ, θεωρητικά και ποιοτικά, η αυτή μεταβολή αποχρώσεως είναι εφικτή και σε κάποιες περιπτώσεις χρήσεως χρωστικών τύπου αζουρίτη.



Εικόνα 67. Αριστερά: εικόνα ‘24’· μακροσκοπικά ο χιτώνας του Χριστού εμφανίζεται ως βαθέος πράσινου χρώματος. Δεξιά: τομή μικροδείγματος από τον χιτώνα της εικόνας ‘24’. Διαπιστώνεται χρήση χρωστικής εντόνου κυανού χρώματος (OM 100x).

³⁰⁰ Αναφέρονται συμπληρωματικά ο εντοπισμός ιδιόμορφων πράσινων μιγμάτων αζουρίτη – κίτρινου Pb/Sn (Bussoti et al 1997, 89) και αζουρίτη με κίτρινη λάκα (Bomford et al 1990, 119).

³⁰¹ Υπενθυμίζεται ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων ταύτισης αζουρίτη δεν διευκρινίζεται εάν πρόκειται για φυσικό ορυκτό ή τεχνητό προϊόν.

Πίνακας 12. Κυανές και πράσινες αποχρώσεις στις υπό εξέταση φορητές εικόνες.

α/α	Κυανό	Πράσινο	α/α	Κυανό	Πράσινο	α/α	Κυανό	Πράσινο
1.	+	+	20.	+	+	46.	+	+
2.	+	+	21.	+	+	47.	+	+
3.	+	+	22.	+	-	48.	+	+
4.	+	+	23.	+	-	50.	-	+
5.	+	-	24.	+	-	51.	+	-
6.	+	+	25.	+	+	52.	+	+
7.	+	+	26.	-	+	53.	-	-
8.	+	-	27.	+	+	54.	+	+
9.	+	+	28.	-	+	55.	+	-
11.	+	+	31.	+	-	56.	+	+
12.	+	+	33.	+	+	58.	+	+
13.	+	+	34.	+	+	59.	+	+
14.	+	-	35.	+	-	60.	+	+
15.	+	-	36.	+	-	61.	+	-
16.	-	+	37.	+	-	62.	+	+
17 ³⁰² .	-	+	38.	+	+	65.	+	+
18.	+	-	40.	+	+	66.	+	+
19.	+	+	41.	+	+	68.	+	+

Με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν από την εξέταση μικροδειγμάτων ή/και τη μη καταστρεπτική XRF εξέταση κυανών/πράσινων περιοχών των παραπάνω εικόνων προέκυψε ότι έχουν χρησιμοποιηθεί πλήθος διαφορετικών κυανών και πράσινων χρωστικών. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε εμπλοκή τριών διαφορετικών ειδών κυανών χρωστικών ήτοι χαλκούχων, μη χαλκούχων ανόργανων και οργανικών, ενώ για την απόδοση περιοχών πράσινου χρώματος χρησιμοποιήθηκαν χαλκούχες, πράσινες γαίες/μη χαλκούχες χρωστικές και μίγματα χρωστικών.

5.4.2. Χαλκούχες κυανές χρωστικές

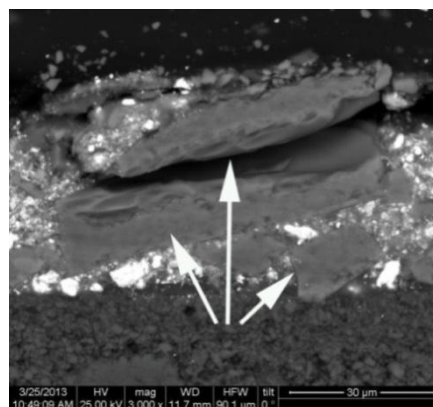
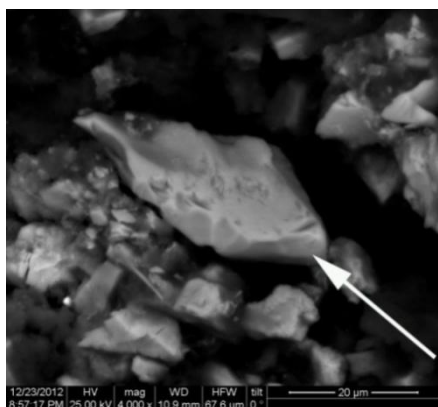
Χαλκούχες κυανές χρωστικές εντοπίστηκαν σε 17 έργα. Μέσω εξέτασης μικροδειγμάτων υπό διάταξη SEM/EDX διερευνήθηκαν οι συστάσεις και τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των εν λόγω χρωστικών. Τα ποσοτικά στοιχειακά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 13. Διαπιστώνεται ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων εντοπίζεται σίδηρος σε περιεκτικότητα < 1% ενώ ιδιαίτερα συχνά ανιχνεύονται και τα στοιχεία ασβέστιο και πυρίτιο. Ίχνη γλωρίου εντοπίζονται σε τέσσερις περιπτώσεις ενώ σε πέντε κυανές χρωστικές το χλώριο εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν το 1%. Εντύπωση τέλος προκαλεί η ανίχνευση των στοιχείων Zn και As σε συνδυασμό με Sb ή/και Pb σε τέσσερις περιπτώσεις.

³⁰² Παράσταση ένθρονης Θεοτόκου Βρεφοκρατούσας, α' μισό 17^{ου} αιώνας. Το εσωτερικό μάτιο της Θεοτόκου είναι πράσινου χρώματος ενώ το εξωτερικό χιτώνας καστανό. Η εν λόγω χρωματική αλληλουχία είναι ιδιαίζουσα καθώς κατά την εν λόγω περίοδο συνήθως το εσωτερικό μάτιο της Θεοτόκου αποδίδεται με κυανές αποχρώσεις ενώ ο εξωτερικός χιτώνας με ιώδεις.

Πίνακας 13. Ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις χαλκούχων κυανών χρωστικών (αποτελέσματα EDX, στοιχεία wt%).

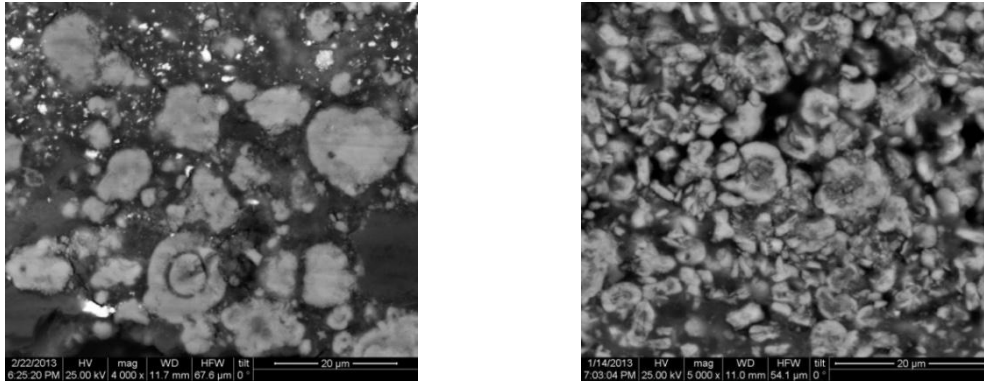
α/α	Si	S	Sb	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	As	Άλλα/Διαστάσεις(μm)
4	-	-	-	-	0.6	-	99.4	-	-	-/15-60
5	0.2	-	-	-	-	0.2	99.6	-	-	Ίχνη Ba-S/2-25
6	0.2	-	2.7	-	-	1.1	96	tr	tr	Ίχνη Ni/10-50
9	0.5	0.4	-	0.5	0.4	0.3	93.8	2.2	1.9	Κόκκος: P-La-Ce-Nd-Cu (25-14-39-19-3%)/2-50
12 α ³⁰³	-	-	-	-	-	0.3	99.7	-	-	-/5-40
13	0.5	-	2.3	0.4	0.1	0.2	94.3	tr	tr	Pb(1.7%)/10-50
14 α	-	0.3	-	-	0.3	-	99.4	-	-	-/10-50
23 α	-	-	-	0.2	0.6	0.1	99.1	-	-	Mg/5-65
24	-	-	tr	-	-	-	100	tr	tr	Κόκκος: Sb-Cu-Pb (24.2-36.3-25.4%)/8-50
25 α	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-/5-18
27	0.2	-	-	0.8	0.1	0.4	98.5	-	-	Ba-S/5-30
33 α	0.7	-	-	12.3	0.6	0.5	85.9	-	-	-/6-22
34 α	-	0.5	0.3	-	0.4	0.5	98.3	-	-	-/5-40
36	0.8	-	-	3.2	1.7	0.7	93.3	-	-	-/5-15
38	2.4	2.2	-	4.1	2.1	1	82.9	-	-	Al-P-K/3-15
47 α	0.7	-	-	6.5	1.3	-	91.5	-	-	-/3-17
48	0.6	0.9	-	1.1	0.6	0.5	95.7	-	-	-/5-30

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των χαλκούχων κυανών χρωστικών. Με βάση παρατηρήσεις υπό το SEM διαπιστώθηκε ότι οι κόκκοι των εν λόγω χρωστικών κατατάσσονται σε δυο ομάδες με σαφώς διαφοροποιούμενες μικροδομές ήτοι: i) χρωστικές με ευμεγέθεις κόκκους με οξείες απολήξεις και χαρακτηριστικά κογχοειδούς θραύσεως (Εικόνα 68) και ii) χρωστικές με σφαιρικούς-σφαιρουλιτικούς κόκκους (Εικόνα 69).



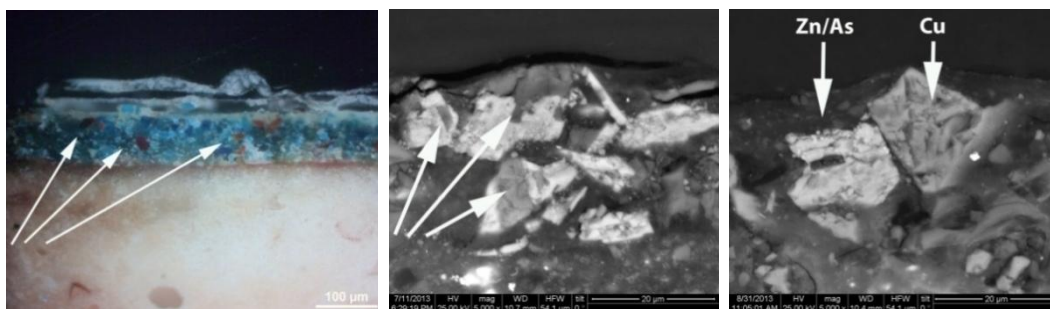
Εικόνα 68. Χαρακτηριστικές φωτομικρογραφίες κόκκων κυανών χρωστικών με οξείες απολήξεις και χαρακτηριστικά κογχοειδούς θραύσεως. Αριστερά: δείγμα από την εικόνα ‘4’, BSE 4000x. Δεξιά: δείγμα από την εικόνα ‘24’, BSE 3000x.

³⁰³ Τα γράμματα που ακολουθούν τον κωδικό αριθμό των εικόνων υποδηλώνουν διαφορετικού είδους κυανές/(πράσινες) χρωστικές. Για παράδειγμα στην περίπτωση της εικόνας 12 εντοπίστηκαν οι χρωστικές αζουρίτης (12 α -Πίνακας 13) και ινδικό (12 β -Πίνακας 17).



Εικόνα 69. Φωτομικρογραφίες σφαιροειδών/σφαιρουλιτικών κόκκων κυανών χρωστικών. Αριστερά: δείγμα από την εικόνα ‘33’, BSE 4.000x. Δεξιά: δείγμα από την εικόνα ‘38’, BSE 5.000x.

Χρωστικές με μικροδομικά χαρακτηριστικά αντίστοιχα με τα παρουσιαζόμενα στην Εικόνα 68 εντοπίστηκαν σε δείγματα κυανών από τις φορητές εικόνες ‘4’, ‘5’, ‘6’, ‘9’, ‘12’, ‘13a’, ‘14’, ‘23’, ‘24’, ‘25’, ‘27’ και ‘34’ (Πίνακας 12). Σύμφωνα με τους Gettens και Fitzhugh (1993a, 26) συστηματικώς απαντώμενα μικροδομικά χαρακτηριστικά που παραπέμπουν σε θραύση σχετίζονται με κόκκους φυσικού αζουρίτη, αφού η λειοτριβήση είναι απαραίτητη για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική (ενώ οι συνθετικές προσεγγίσεις συχνά παράγονται στην μορφή σφαιρικών κόκκων η δε πιθανώς απαιτούμενη λειοτριβήση είναι περιορισμένη³⁰⁴ οπότε και αρκετά καμπύλα περιγράμματα επιβιώνουν). Έτερο χαρακτηριστικό που εμφανίζουν οι χρωστικές που βασίζονται σε λειοτριβημένο αζουρίτη είναι η παρουσία διάσπαρτων –συνήθως σιδηρούχων- προσμίξεων (Δανιηλία et al 2005, 129). Αντίστοιχες προσμίξεις εντοπίστηκαν στην πλειονότητα των προαναφερθέντων δειγμάτων (Εικόνα 70-αριστερά), ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε παρουσία προσμίξεων και επί των χαλκούχων κόκκων των χρωστικών (Εικόνα 70-μέσο). Το σύνολο των παραπάνω χαρακτηριστικών υποδηλώνουν χρήση φυσικής προελεύσεως πρώτων υλών και έτσι συμπεραίνεται ότι στις δώδεκα προαναφερθείσες φορητές εικόνες οι χαλκούχες κυανές χρωστικές έχουν παρασκευαστεί μέσω λειοτριβήσεως φυσικού αζουρίτη.

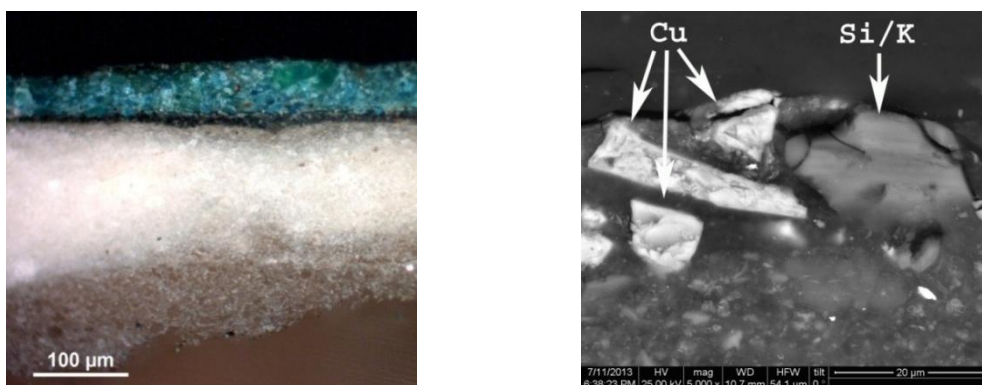


Εικόνα 70. Αριστερά: ερυθροί σιδηρούχοι κόκκοι εντός στρώματος αζουρίτη, εικόνα ‘27’, OM 200x. Μέσο: περιοχές εμπλουτισμένες σε Ca/Mg (γκρι, σημειώνονται με βέλη) επί κόκκων αζουρίτη (λευκοί), εικόνα ‘23’, BSE 5000x. Δεξιά: κόκκος Zn/As ανάμεσα σε κόκκους αζουρίτη, εικόνα ‘13’ BSE 5000x.

³⁰⁴ Τόσο στην περίπτωση αζουρίτη όσο και στην περίπτωση μαλαχίτη (λογικά δε και στην περίπτωση των συνθετικών αναλόγων τους) η ελάττωση μεγέθους συνοδεύεται από ταχεία εξασθένηση του χρώματος. Ως εκ τούτου, δεν είναι σκόπιμο να λειοτριβηθούν, τουλάχιστον επιμόνωσ, συνθετικά ανάλογα με μέσο μέγεθος κόκκων της τάξεως των 10 µm, με αποτέλεσμα να ευνοείται η επιβίωση καμπύλων περιγραμμάτων στην περίπτωση σχετικών συνθετικών προϊόντων.

Ιδιαίτερη μνεία θα πρέπει να γίνει στην ανίχνευση προσμίξεων Zn και As (με σε ορισμένες περιπτώσεις ταυτόχρονη παρουσία Sb ή/και Pb) στον αζουρίτη τεσσάρων φορητών εικόνων ('6', '9', '13' και '24', Πίνακας 12, Εικόνα 70-δεξιά). Ψευδάργυρος και αρσενικό ανιχνεύθηκαν σε φυσικό αζουρίτη από τους Švarcová et al (2009, 2041-2) και συσχετίστηκαν με παρουσία αρσενικούχων ορυκτών του χαλκού και του ψευδαργύρου (τύπου ολιβενίτη-olivenite $[\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$ και αδαμίτη-adamite $[\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$) τα οποία συχνά συνοδεύουν εμφανίσεις αζουρίτη και μαλαχίτη. Αναφέρεται μάλιστα (ο.π. 2042) ότι οι εν λόγω προσμίξεις θα μπορούσαν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν και ως δείκτες προελεύσεως των ορυκτών. Κατ' επέκταση, η ανίχνευση Zn και As στις τέσσερις προαναφερθείσες περιπτώσεις ενδέχεται να υποδηλώνει χρήση αζουρίτη κοινής γεωλογικής προελεύσεως. Επιπροσθέτως αναφέρεται ότι στις περιπτώσεις ορισμένων έργων εντός του αζουρίτη εντοπίστηκαν ίχνη Ba-S³⁰⁵ (φορητές εικόνες '5' και '27') και La-Ce-Nd ('9'), προσμίξεις που ενδέχεται επίσης να σχετίζονται με την προέλευση του ορυκτού.

Διαπιστώθηκε ακόμη ότι σε ορισμένες περιπτώσεις ο αζουρίτης έχει τοποθετηθεί επί υποστρωμάτων μελανών ή μιγμάτων μελανών με λευκές χρωστικές (Εικόνα 71-αριστερά, έργα '5', '9', '12α', '23' και '25'). Η τεχνική αυτή έχει εντοπιστεί και σε άλλα φορητά και επιτοίχια βυζαντινά και μεταβυζαντινά έργα και αναφέρεται ότι η εφαρμογή της αποσκοπούσε στην εξοικονόμηση των υψηλού κόστους κυανών χρωστικών, καθώς και στην επίδραση επί της τελικής χρωματικής εντύπωσης³⁰⁶ που προκαλούσαν τα επιφανειακά κυανά στρώματα (Δρανδάκη et al 2000, 217· Daniilia et al 2007, 1975· Μιλάνου et al 2008, 95). Τέλος αναφέρεται ότι στην περίπτωση του κυανού από τη φορητή εικόνα '23', ανάμεσα στους κόκκους αζουρίτη εντοπίστηκαν διάσπαρτοι κόκκοι σμάλτου³⁰⁷ (Εικόνα 71-δεξιά). Η παρουσία της εν λόγω συνθετικής χρωστικής οφείλεται είτε σε νοθεία είτε σε εσκεμμένη προσθήκη προς τροποποίηση / βελτίωση (;) της αποχρώσεως αζουρίτη μάλλον χαμηλής ποιότητας³⁰⁸.



Εικόνα 71. Αριστερά: στρώμα μελανής χρωστικής υποκάτω στρώματος αζουρίτη, εικόνα '9', OM 200x. Δεξιά: κόκκος σμάλτου (Si/K) ανάμεσα σε κόκκους αζουρίτη (Cu), εικόνα '23', BSE 5000x.

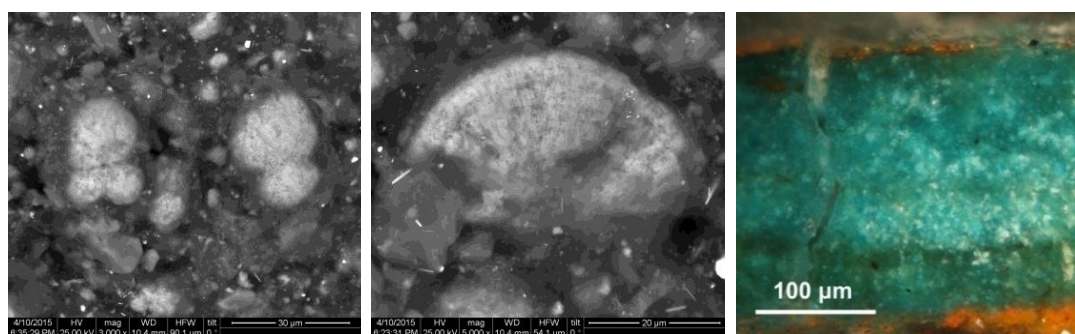
³⁰⁵ Οι φορητές εικόνες '5' και '27' χρονολογούνται πριν τα τέλη του 16^{ου} αιώνα, περίοδος κατά την οποία παρασκευάστηκε τεχνητό θεικό βάριο και επομένως η ανίχνευση κόκκων Ba-S σχετίζεται με παρουσία φυσικών προσμίξεων. Σημειώνεται ότι φυσικές προσμίξεις Ba-S εντοπίστηκαν και στον μαλαχίτη που χρησιμοποιήθηκε στην εικόνα '27' (βλ. Πίνακα 18, υποενότητα 5.4.6) ενώ βαριούχες ενώσεις έχουν εντοπιστεί και από τους Švarcová et al (2009, 2043) σε δείγματα αζουρίτη.

³⁰⁶ Σε αυτές τις περιπτώσεις οι κυανές χρωστικές τοποθετούνταν ως ημιδιαφανείς επιστρώσεις με αποτέλεσμα να διαφαινονται τα υποκείμενα αυτών χρωματικά στρώματα.

³⁰⁷ Για τα δεδομένα που αφορούν την εν λόγω χρωστική βλ. υποενότητα 5.4.3.

³⁰⁸ Πιθανότερη θεωρείται η δεύτερη εκδοχή: υπενθυμίζεται ότι ο αζουρίτης που εντοπίστηκε στην εν λόγω εικόνα είναι χαμηλής ποιότητας καθώς οι κόκκοι του χαρακτηρίζονται από σημαντική παρουσία προσμίξεων Ca-Mg (βλ. Εικόνα 70-μέσο).

Χρωστικές με μικροδομικά χαρακτηριστικά αντίστοιχα με τα παρουσιαζόμενα στην Εικόνα 69 εντοπίστηκαν στις κυανές περιοχές των έργων ‘33’, ‘36’, ‘38’, ‘47’ και ‘48’ (Πίνακας 12). Σύμφωνα με σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές, στρογγυλεμένα-σφαιροειδή σωματίδια αντίστοιχου μικροδομής εμφανίζουν τα τεχνητώς παραγόμενα ανάλογα του αζουρίτη (*blue verditer*) (Gettens και Stout 1966, 98· Gettens και Fitzhugh 1993a, 31· Scott 2002, 115 και 185). Τα ιδιάζοντα μικροδομικά χαρακτηριστικά είναι συχνά ο μόνος τρόπος να ταυτιστούν οι εν λόγω συνθετικές χρωστικές καθώς σε πολλές περιπτώσεις τα διαγράμματα περίθλασης και τα φάσματα Raman που λαμβάνονται κατά την εξέτασή τους είναι πρακτικώς ταυτόσημα αυτών του ορυκτού αζουρίτη (Gettens και Fitzhugh 1993a, 31· Castro et al 2013, 106). Αναφέρεται επίσης ότι οι εν λόγω χρωστικές συχνά χαρακτηρίζονται από υποπράσινη χροιά ενώ οι κόκκοι τους εμφανίζουν σε ορισμένες περιπτώσεις νηματοειδή μικροδομή (Gettens και Stout 1966, 98). Το σύνολο των παραπάνω χαρακτηριστικών εντοπίζονται συστηματικά στις κυανές χρωστικές των προαναφερθεισών φορητών εικόνων γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στις εν λόγω περιπτώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί χρωστικές τύπου τεχνητού αζουρίτη-blue verditer (Εικόνα 72).



Εικόνα 72. Χαρακτηριστικά τεχνητών χαλκούχων κυανών χρωστικών τύπου ‘verditer’. Αριστερά: σφαιρουλιτική μικροδομή, διακρίνονται συμφύσεις κόκκων (εικόνα ‘48’, BSE 3000x). Μέσο: κόκκος με νηματοειδή/ακτινική μικροδομή (εικόνα ‘48’, BSE 5000x). Δεξιά: χαρακτηριστική υποπράσινη χροιά τεχνητής χαλκούχου χρωστικής τύπου verditer (εικόνα ‘38’, OM 200x).

Ως προς τη σύσταση των εν λόγω τεχνητών χρωστικών, παρατηρείται ότι εμφανίζουν συστηματικά υψηλότερες –σε σχέση με του φυσικού αζουρίτη- συγκεντρώσεις ασβεστίου (0.6 – 2.1%) και χλωρίου (1.1 – 12.3%) (Πίνακας 12), που εικάζεται ότι σχετίζονται με τις τεχνικές παρασκευής τους. Σημειώνεται επίσης ότι –όπως και στην περίπτωση εφαρμογής ορυκτού αζουρίτη- στην πλειονότητα των εν λόγω περιπτώσεων, υπό τις τεχνητές χαλκούχες χρωστικές διαπιστώθηκε παρουσία έγχρωμων στρωμάτων.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι τεχνητές χαλκούχες κυανές χρωστικές εντοπίστηκαν αποκλειστικά σε φορητές εικόνες που χρονολογούνται από τις αρχές μέχρι και τα τέλη του 18^{ου} αιώνας. Η διαφαινόμενη χρήση των εν λόγω χρωστικών μόνο κατά τη διάρκεια του 18^{ου} αιώνας³⁰⁹ ενδεχομένως σχετίζεται αφενός μεν με την παρατηρούμενη σταδιακή μείωση κυκλοφορίας αζουρίτη κατά τον 17^ο αιώνα (λόγω της κατάληψης της Ουγγαρίας από τους Τούρκους, βλ. Gettens και Stout, 1966, 95 και Harley 2001, 46), αφετέρου δε με τη διάδοση χρήσης συνθετικών, μη-χαλκούχων κυανών χρωστικών από τα τέλη του 18^{ου} αιώνας και έπειτα.

³⁰⁹ Υπενθυμίζεται ότι αντίστοιχες χρωστικές έχουν εντοπιστεί σε περιορισμένο αριθμό κρητικών εικόνων που χρονολογούνται στον 17^ο αιώνα (Naumova και Pisareva 1994, 278· Ναούμοβα 1995, 21).

5.4.3. Μη-χαλκούχες ανόργανες κυανές χρωστικές

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από την εξέταση κυανών περιοχών των 57 φορητών εικόνων διαπιστώθηκε ότι σε 14 εξ αυτών υφίστανται μη χαλκούχες, ανόργανες κυανές χρωστικές ποικίλων συστάσεων. Τα στοιχειακά δεδομένα που προέκυψαν από την διερεύνηση των εν λόγω χρωστικών/κυανών περιοχών παρουσιάζονται στον Πίνακα 14³¹⁰.

Πίνακας 14. Στοιχειακές (ποσοτικές-ποιοτικές) συστάσεις μη χαλκούχων ανόργανων χρωστικών (δεδομένα SEM-EDX: wt% στοιχεία, ποιοτικά δεδομένα XRF: *³¹¹).

a/a	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Co	Cu	As	Άλλα/Διαστάσεις(μm)
1	13.5	-	21.9	39	-	14.8	2	0.8	8.1	-	-	-	-	-/4-22
3	-	4.3	2.1	54.9	0.4	-	3.2	10.6	1.7	21.4	0.8	-	-	Mn(1)/16-37
23β	0.4	-	1.1	62.5	-	-	-	16	0.9	3.6	4.3	1.1	5.3	Bi-Ni(3.6-1.2)/7-25
33β	0.4	1	1.3	57	-	-	0.5	23.2	1.5	4.3	4.6	0.6	5.6	-/5-50
34β	2.2	8.1	14.4	33.9	2.8	-	2.1	9	8.8	17.5	-	-	-	Ti(1)/≈15
34γ	1.1	1.7	27.2	4.5	-	14.3	1.6	0.8	26.1	1.8	17.7	-	-	Ti(3.1)/2-15
35	1.5	-	37.2	10.8	3.8	5.3	1.1	4	2.2	34.1	-	-	-	-/3-22
40	6.2	1.2	38.8	1.8	-	-	9.2	0.7	11.3	25.2	-	-	-	Zn(5.6)/3-10
46β	-	2.5	48.4	-	-	0.6	-	-	0.7	-	47.9	-	-	-/≈10
47β	0.1	2.7	35	7.1	4.4	6.7	5.5	1.7	2.2	32.5	-	1.8	-	Zn(0.3)/4-40
51	1.9	-	55.4	4.7	1.9	-	4.2	4.2	1.9	26.1	-	-	-	-/6-30
52	0.7	0.3	6.1	10.9	11.9	-	18.2	7.6	6.7	37.7	-	-	-	-/20-26
58	0.7	0.5	33.9	2.5	1.2	22.9	0.9	9.2	0.8	27.4	-	-	-	-/5-60
66	bdl ³¹²	bdl	bdl	*	-	*	-	*	**	***	-	-	-	Pb (***)/-

Παρά τη σχεδόν συστηματική ανίχνευση σιδήρου, αργιλίου και πυριτίου, παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις τόσο ως προς τις σχετικές αναλογίες των προαναφερθέντων, όσο και ως προς το είδος και τις περιεκτικότητες των συνοδών στοιχείων στις υπό εξέταση ανόργανες κυανές χρωστικές. Ωστόσο τα στοιχειακά δεδομένα σε συνδυασμό με μικροδομικές παρατηρήσεις υπό το SEM οδήγησαν στην ταύτιση τεσσάρων διαφορετικών χρωστικών ήτοι λαζουρίτη, σμάλτου, πρωσικού κυανού και κυανού του κοβαλτίου.

5.4.3.1. Λαζουρίτης

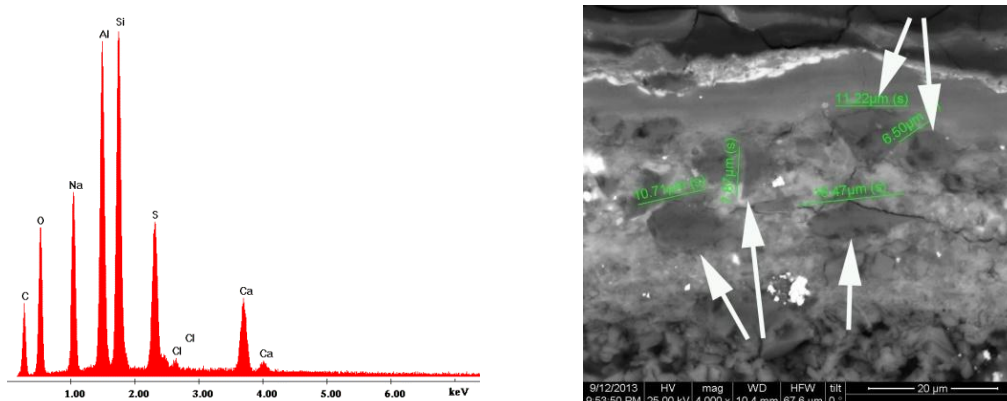
Η κυανή χρωστική που εντοπίστηκε στην εικόνα '1' διαφοροποιείται σημαντικά ως προς τη στοιχειακή σύσταση από το σύνολο των υπολοίπων, καθώς χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα νατρίου και σημαντική παρουσία πυριτίου, αργιλίου και θείου, ενώ ταυτόχρονα δεν περιέχει σίδηρο και κοβάλτιο (Πίνακας 12 και Εικόνα 73-αριστερά). Επιπροσθέτως, οι κόκκοι της χρωστικής (διαστάσεων 4-22μm) εμφανίζουν χαρακτηριστικά κογχοειδούς θραύσεως (Εικόνα 73-δεξιά). Η προαναφερθείσα σύσταση

³¹⁰ Στην περίπτωση της εικόνας '65' υφίστανται μόνον ποιοτικά, XRF δεδομένα καθώς δεν ελήφθησαν μικροδείγματα από κυανού χρώματος περιοχές. Για ορισμένα σχόλια σχετικά με την ταύτιση κυανών χρωστικών σε περιπτώσεις διάθεσης μόνο XRF δεδομένων βλ. συνέχεια.

³¹¹ Οι αστερίσκοι υποδηλώνουν σχετική ένταση στοιχειακών κορυφών.

³¹² bdl: below detection limit. Τα στοιχεία Na, Mg και Al δεν ανιχνεύονται από την χρησιμοποιηθείσα διάταξη XRF.

εμφανίζει σημαντικές ομοιότητες με τη σύσταση του λαζουρίτη³¹³ ενώ τα χαρακτηριστικά κογχοειδούς θραύσεως αναφέρονται ως τυπικά των κόκκων της εν λόγω ορυκτής χρωστικής (Gettens και Stout 1966, 166· Plesters 1993, 39 και 42). Κατά συνέπεια συμπεραίνεται ότι στην περίπτωση της φορητής εικόνας '1' ως κυανή χρωστική έχει χρησιμοποιηθεί λαζουρίτης.



Εικόνα 73. Αριστερά: φάσμα EDX λαζουρίτη, φορητή εικόνα '1'. Δεξιά: κόκκοι λαζουρίτη, εικόνα '1', BSE 4000x.

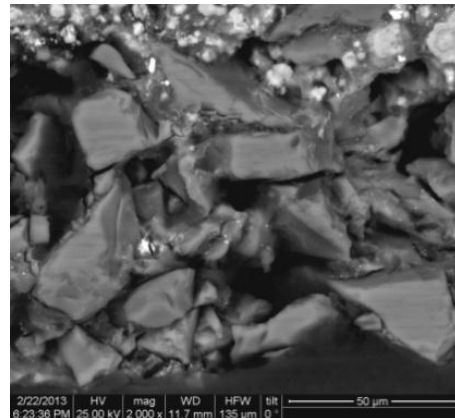
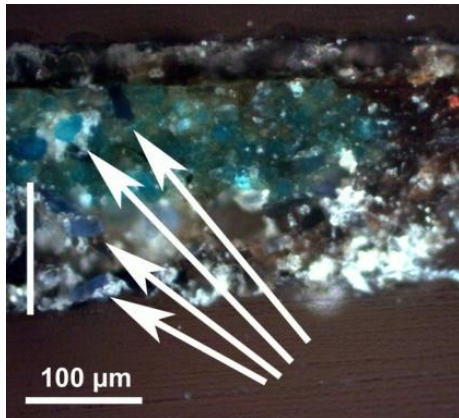
Σημειώνεται ότι η εν λόγω φορητή εικόνα χρονολογείται στο δεύτερο τέταρτο του 15^{ου} αιώνας και με βάση τα τεχνοτροπικά χαρακτηριστικά της έχει αποδοθεί στον μεγάλης φήμης κρητικό αγιογράφο Άγγελο Ακοτάντο (Αχειμάστου-Ποταμιάνου 1997, 59· Μυλωνά 2011, 24). Ο εντοπισμός λαζουρίτη ενισχύει την απόδοση της εικόνας στον Άγγελο καθώς με βάση πρόσφατες αναλυτικές μελέτες (Μιλάνου et al 2008, 110-111· Δαηλιλία et al 2008, 131) ο εν λόγω τεχνίτης χρησιμοποιούσε σε μεγάλη έκταση αυτή την ιδιαίτερα υψηλού κόστους κυανή χρωστική. Η συσχέτιση ταύτισης λαζουρίτη-απόδοσης εικόνας '1' στον Άγγελο ενισχύεται περαιτέρω εάν συνυπολογιστεί το γεγονός ότι η χρωστική εντοπίστηκε μόνο στο εν λόγω έργο σε σύνολο 58 εξετασθεισών φορητών εικόνων³¹⁴.

5.4.3.2. Σμάλτο

Κατά την εξέταση μικροδειγμάτων από τις εικόνες '3', '23' και '33' διαπιστώθηκε ότι οι κόκκοι των εντοπισθεισών κυανών χρωστικών χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητες σε πυρίτιο >55% και κάλιο >10%, ενώ το αργίλιο ανιχνεύεται σε ιδιαίτερα μικρές συγκεντρώσεις (<2%)· ταυτόχρονα εντοπίστηκαν τα στοιχεία κοβάλτιο και σίδηρος σε κυμαινόμενες συγκεντρώσεις καθώς και άλλα ολιγοστοιχεία όπως ασβέστιο και μαγνήσιο (Πίνακας 14). Με βάση σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές διαπιστώνεται ότι οι εν λόγω συστάσεις αντιστοιχούν σε κυανές χρωστικές τύπου σμάλτου (Mühlethaler και Thissen 1993, 115· Spring et al 2005, 70· Robinet et al 2011). Επιπροσθέτως, οι κόκκοι των υπό εξέταση χρωστικών εμφανίζουν ως επί το πλείστον την αναμενόμενη μικροδομή κόκκων σμάλτου, ήτοι οξείες ακμές και χαρακτηριστικά κογχοειδούς θραύσης (Gettens και Stout 1966, 158· Mühlethaler και Thissen 1993, 115) (Εικόνα 74).

³¹³ Η σύσταση του ορυκτού λαζουρίτη προσεγγίζεται από τον γενικό τύπο $M_3Al_6Si_6O_{24}S_x$ (όπου M = αλκάλια ή αλκαλικές γαίες (συνήθως Na) και $x = 1-2$ (Deer et al 1992, 500),

³¹⁴ Υπενθυμίζεται ότι με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση (βλ. 5.3) διαφαίνεται ότι ο λαζουρίτης χρησιμοποιούνταν σε κάποια έκταση κατά τη βυζαντινή περίοδο αλλά ήταν ιδιαίτερα σπάνιος κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο.



Εικόνα 74. *Αριστερά:* τα βέλη υποδεικνύουν κόκκους σμάλτου οι οποίοι κυριαρχούν στο υπόστρωμα (ζώνη με πάχος που αντιστοιχεί στην λευκή κατακόρυφη γραμμή) αλλά και έχουν αναμειχθεί σε κάποιο βαθμό με το verditer του υπερκείμενου στρώματος. Εικόνα '33', OM 200x. *Δεξιά:* λεπτομέρεια του υποστρώματος, διακρίνεται η χαρακτηριστική μικροδομή των κόκκων σμάλτου, εικόνα '33', BSE 2000x.

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 14 διαπιστώνεται ότι οι χρωστικές που εντοπίστηκαν στις φορητές εικόνες '23' και '33' εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες ως προς τη σύσταση, καθώς αμφότερες χαρακτηρίζονται από συγκεντρώσεις $Co \approx 4,5\%$, $As > 5\%$ ³¹⁵, $Fe < 4,5\%$ και $Cu \approx 1\%$ ³¹⁶. στην περίπτωση του έργου '23' ανιχνεύθηκαν επιπροσθέτως Ni και Bi. Τα στοιχεία As, Cu, Fe, Ni και Bi προέρχονται από τα κοβαλτιούχα ορυκτά και σχετίζονται με την γεωγραφική προέλευσή τους (Spring et al 2005, 63· Santopadre et al 2006, 33· Robinet et al 2011). Έτσι, με βάση την ανίχνευση Ni και Bi στην περίπτωση του σμάλτου από το έργο '23' ως πηγή κοβαλτίου εκτιμάται ότι έχει χρησιμοποιηθεί σμαλτίτης ή ερυθρίτης - $[Co, Ni]As_{2-3}$ (Mühlethaler και Thissen 1993, 113· Spring et al 2005, 63· Δανιηλία et al 2005, 121). Αντιθέτως, η μη ανίχνευση των προαναφερθέντων στοιχείων στους κόκκους σμάλτου του έργου '33', καθιστά πιθανότερη τη χρήση αρσενικούχου ορυκτού τύπου κοβαλτίτη³¹⁷ $[(Co, Fe)AsS]$ (Mühlethaler και Thissen 1993, 113· Daniilia et al 2008b, 2478).

Το σμάλτο που εντοπίστηκε στη φορητή εικόνα '3' διαφοροποιείται σημαντικά από τα παραπάνω. Στην εν λόγω περίπτωση η χρωστική εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο (>20%) και χαμηλή συγκέντρωση κοβαλτίου (<1%), ενώ παράλληλα χαρακτηρίζεται από παρουσία μαγγανίου (1%) και απουσία των στοιχείων As, Cu, Ni και Bi (Πίνακας 14). Κυανές χρωστικές τύπου σμάλτου με χαμηλές περιεκτικότητες σε κοβάλτιο (1-3%) έχουν εντοπιστεί και σε άλλες περιπτώσεις (Spring et al 2005, 69, υποσημείωση 49) ενώ το μαγγάνιο λειτουργεί ως αποχρωματιστής και, κυρίως από την υαλουργία, είναι γνωστό ότι υπό κάποιες συνθήκες αντισταθμίζει / εξουδετερώνει την χρώση που προκαλεί ο σίδηρος³¹⁸ (Gratuze et al 1996, 80). Παρά ταύτα, η σημαντική διαφοροποίηση συστάσεως της χρωστικής (: υψηλός, Fe, υψηλό Mg κ.α.) καθώς και η χρονολόγηση του -κρητικής προελεύσεως- έργου

³¹⁵ Αναφέρεται (Spring et al 2005, 62) ότι η ανίχνευση αρσενικού σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις κατά πάσα πιθανότητα υποδηλώνει ότι το κοβαλτιούχο ορυκτό δεν ψήθηκε επαρκώς κατά το στάδιο παραγωγής saffer.

³¹⁶ Χαλκός ανιχνεύθηκε επίσης σε κόκκους χρωστικής τύπου σμάλτου από τους Αλούπη et al 2005, 108.

³¹⁷ Παρόμοιας σύστασης σμάλτο, περιέχον As-Fe αλλά όχι Ni-Bi, εντοπίστηκε και από τους Ganitis et al (2004, 356) σε μεταβυζαντινή εικόνα των αρχών του 16^{ου} αιώνας.

³¹⁸ Το κατιόν σιδήρου Fe^{3+} προκαλεί καστανοκίτρινη χρώση σε πυριτικές υαλώδεις ύλες.

‘3’ στους περί το έτος 1500 χρόνους (Μυλωνά 2011, 40-41), υποδηλώνουν ότι το συγκεκριμένο σμάλτο αποτελεί προϊόν πρώιμου πειραματισμού.

Άλλωστε ο εντοπισμός σμάλτου στην προαναφερθέν έργο μπορεί να θεωρηθεί ως πρώιμη εμφάνιση της χρωστικής: σύμφωνα με τους Mühlethaler και Thissen (1993, 114) υφίστανται μόνο λίγα ευρωπαϊκά ζωγραφικά έργα χρονολογούμενα προ του 16^{ου} αιώνας στα οποία εντοπίστηκε σμάλτο, ενώ και οι Spring et al (2005, 56) αναφέρουν ότι η χρωστική χρησιμοποιήθηκε κυρίως κατά τους 16^ο και 17^ο αιώνες. Σημειώνεται σχετικά ότι σύμφωνα με τους Μιλάνου et al (2008, 83) υφίσταται κρητικό νοταριακό έγγραφο του έτους 1505 στο οποίο τεχνίτης δεσμεύεται να χρησιμοποιήσει -μεταξύ άλλων χρωστικών- ‘σμάλτα’- ‘*smalti*’³¹⁹. Επομένως, με βάση τον εντοπισμό σμάλτου στο εν λόγω έργο και την παραπάνω αρχειακή αναφορά εκτιμάται ότι κάποια μορφή σμάλτου εχρησιμοποιείτο, τουλάχιστον περιστασιακά, από κρητικούς ζωγράφους ήδη περί το έτος 1500.

Τέλος αναφέρεται ότι ο εντοπισμός τριών διαφορετικών ειδών σμάλτου στα έργα ‘3’, ‘23’ και ‘33’ αποτελεί σημαντική απόκλιση από αντίστοιχα δεδομένα που προέρχονται από την εξέταση δυτικοευρωπαϊκών έργων³²⁰. Μάλιστα -παρά το ότι ο περιορισμένος αριθμός δειγμάτων σμάλτου στο υπό εξέταση σύνολο φορητών εικόνων δεν επιτρέπει εξαγωγή γενικότερων, π.χ. ασφαλών στατιστικών, συμπερασμάτων- ο εντοπισμός τουλάχιστον δυο διαφορετικών ειδών σμάλτου και σε άλλα μεταβυζαντινά ζωγραφικά έργα (Ganitis et al 2004, 356· Δανηλία et al 2005, 121· Daniilia et al 2008b, 2478) επιτρέπει διατύπωση της υποθέσεως ότι οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες είχαν πρόσβαση σε σμάλτο ποικιλίας προελεύσεων (/μεθόδων συνθέσεως).

5.4.3.3. Πρωσικό κυανό

Κατά την εξέταση των έργων ‘34’, ‘35’, ‘40’, ‘47’, ‘51’, ‘52’, ‘58’ και ‘65’ διαπιστώθηκε ότι οι κυανές χρωστικές χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου ενώ δεν περιέχουν τα στοιχεία χαλκό³²¹ και κοβάλτιο (Πίνακας 15). Επιπροσθέτως, στις περιπτώσεις εξέτασης μικροδειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο και το SEM, παρατηρήθηκε ότι οι εμπλεκόμενες χρωστικές είναι εντόνου κυανού χρώματος και αποτελούνται από γωνιώδεις κόκκους διαστάσεων 1-60μm (Εικόνα 75, Πίνακας 15). Η έντονη παρουσία σιδήρου σε συνδυασμό με τα μικροδομικά χαρακτηριστικά επιτρέπουν ταύτιση των προαναφερθεισών χρωστικών με πρωσικό κυανό (Kirby 1993, 64· Berrie 1997, 204-209).

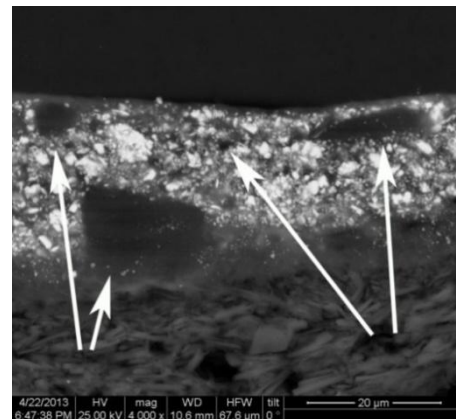
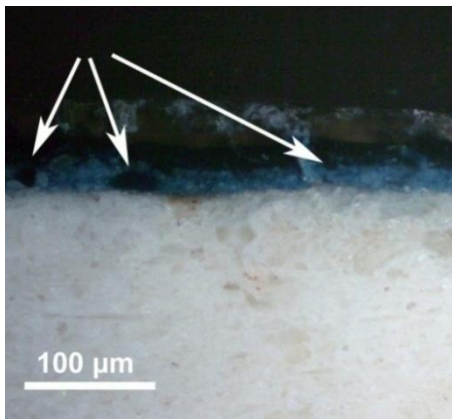
³¹⁹ Ο ζωγράφος κατονομάζεται ως ‘maestro Anzolo’ και το συμφωνητικό αφορά παραγγελία που δέχθηκε από τον Λατίνο αρχιεπίσκοπο Κερκύρας Sancto Venier. Το έγγραφο φέρει ημερομηνία 16 Ιουλίου 1505 και μεταξύ άλλων αναφέρεται: ‘...obligase el ditto maestro Anzolo metere colori fini e *smalti* e azuro ungaro’ (Μιλάνου et al 2008, 83).

³²⁰ Πράγματι, σύμφωνα με τους Spring et al (2005, 63 και 70) κατά την εξέταση δειγμάτων σμάλτου από έργα της περιόδου μεταξύ 16^{ου} και 18^{ου} αιώνας διαπιστώθηκε χρήση κοινής προελεύσεως κοβαλτιούχων ορυκτών, καθώς σε όλα τα δείγματα ανιχνεύθηκαν τα στοιχεία As, Fe, Ni και Bi. Επιπροσθέτως, οι Gratuze et al (1996, 80) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι κατά το διάστημα μεταξύ 15^{ου}-18^{ου} αιώνας για τη χρώση υάλων εχρησιμοποιείτο μια μόνον πηγή κοβαλτίου (γερμανικής προελεύσεως) η οποία χαρακτηρίζεται επίσης από παρουσία των στοιχείων As, Ni και Bi.

³²¹ Εξαιρέση αποτελεί η κυανή χρωστική του έργου ‘47’ στην οποία εντοπίστηκε χαλκός σε ιδιαίτερα χαμηλή συγκέντρωση (<2%), γεγονός που υποδηλώνει ότι το στοιχείο οφείλεται σε παρουσία απροσδιορίστου είδους ακαθαρσίας. Ίχνη χαλκού έχουν εντοπιστεί και σε άλλες περιπτώσεις πρωσικού κυανού (Kirby και Saunders 2004, 92-93).

Πίνακας 15.³²² Συστάσεις χρωστικών τύπου πρωσικού κυανού (EDX – wt% στοιχεία και XRF ποιοτικά δεδομένα).

<i>a/a</i>	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Άλλα στοιχεία/διαστάσεις
34β	2.2	8.1	14.4	33.9	2.8	-	2.1	9	8.8	17.5	Ti(1)≈15
35	1.5	-	37.2	10.8	3.8	5.3	1.1	4	2.2	34.1	-/3-22
40	6.2	1.2	38.8	1.8	-	-	9.2	0.7	11.3	25.2	Zn(5.6)/ 3-10
47β	0.1	2.7	35	7.1	4.4	6.7	5.5	1.7	2.2	32.5	Cu-Zn(1.8-0.3)/ 4-40
51	1.9	-	55.4	4.7	1.9	-	4.2	4.2	1.9	26.1	-/6-30
52	0.7	0.3	6.1	10.9	11.9	-	18.2	7.6	6.7	37.7	-/20-26
58	0.7	0.5	33.9	2.5	1.2	22.9	0.9	9.2	0.8	27.4	-/5-60
66	bdl	bdl	bdl	*	-	**	*	**	***	***	-/-



Εικόνα 75. Αριστερά: κόκκοι πρωσικού κυανού σε μίξη με λευκό του μολύβδου. Εικόνα ‘47’, OM 200x. Δεξιά: κόκκοι πρωσικού κυανού, εικόνα ‘51’, BSE 4000x.

Παρατηρείται ότι πέραν των –αναμενόμενων– υψηλών ποσοστών σιδήρου, οι υπό εξέταση χρωστικές χαρακτηρίζονται από ταυτόχρονη ισχυρή παρουσία αργιλίου και πλήθους άλλων στοιχείων σε κυμαινόμενες συγκεντρώσεις. Το αργίλιο σχετίζεται με την προσθήκη στυπτηρίας κατά τη διάρκεια παρασκευής της χρωστικής, που μέσω αντιδράσεων εξουδετέρωσης με αλκαλικές ενώσεις οδηγεί στο σχηματισμό ένυδρης αργιλίας³²³ ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) (Kirby 1993, 66· Kirby και Saunders 2004, 76). Η αργιλία τροποποιεί την απόχρωση της χρωστικής στην κατεύθυνση των απαλότερων τόνων, ενώ αναφέρεται (Kirby και Saunders 2004, 78 και 80) ότι σε ορισμένες περιπτώσεις, κατά το τελικό στάδιο παραγωγής η ένωση απομακρυνόταν –συχνά μόνο μερικώς– μέσω εκπλύσεως με υδροχλωρικό οξύ³²⁴.

³²² Διασκευασμένο τμήμα του Πίνακα 14.

³²³ Οι Kirby και Saunders (2004, 81) αναφέρουν ότι οι κόκκοι του πρωσικού κυανού περιέχουν αργίλιο και είναι ακανόνιστου σχήματος –αμφότερα συνιστούν χαρακτηριστικά και των εδώ εξεταζόμενων δειγμάτων– εάν κατά την παρασκευή της χρωστικής έχουν χρησιμοποιηθεί αποξηραμένο αίμα ή άλλη ζωική πρώτη ύλη και στυπτηρία (πρακτική ακολουθούμενη μέχρι και τις αρχές του 19^{ου} αιώνας).

³²⁴ Διεργασία που είχε ως αποτέλεσμα παραγωγή χρωστικής βαθέος κυανού χρώματος (ο.π. 75). Σημειώνεται επίσης ότι πέραν των περιπτώσεων που επεχειρείτο τροποποίηση της αποχρώσεως ή ελάμβανε χώρα νόθευση παρατηρείται, τουλάχιστον σε έργα του 18^{ου} αιώνας, τάση για υψηλά επίπεδα αργιλίας στα γερμανικά προϊόντα (στην παράδοση της αρχικής συνταγής η οποία προέκυψε συμπτωματικώς στα πλαίσια παραγωγής λάκας) ενώ, π.χ., τα αντίστοιχα αγγλικά (και σε κάποιο βαθμό τα γαλλικά) προϊόντα εβασίζοντο σε συνταγές άνευ αργιλίας και παρουσία της τελευταίας ήτο πιθανή μόνον κατόπιν νοθείας (Μπέλτσιος, 2009). Τα σχετικά θα ήτο δυνατόν να αποτελέσουν και την βάση κάποιων γενικών εικασιών για την προέλευση του πρωσικού κυανού των έργων.

Το στοιχείο κάλιο εμπεριέχεται σε αρκετές από τις συνήθεις ύλες παρασκευής της χρωστικής (νιτρικό κάλιο, τρυγικό κάλιο, στυπτηρία, Berrie 1997, 194) και εντοπίζεται συχνά κατά την ανάλυση σχετικών δειγμάτων (Kirby και Saunders 2004, 92-93 και 96-98). Στην περίπτωση των υπό εξέταση φορητών εικόνων παρατηρείται ότι ενώ στην πλειονότητα των έργων εντοπίζονται χρωστικές με περιεκτικότητα καλίου $\geq 4\%$, οι χρωστικές των εικόνων '40' και '47' χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις ($K < 2\%$). Μάλιστα στους κόκκους πρωσικού κυανού της εικόνας '40' ανιχνεύθηκαν ασυνήθιστα υψηλές συγκεντρώσεις νατρίου (6.2%) γεγονός που καθιστά πιθανή την χρήση αλάτων του εν λόγω στοιχείου για την παρασκευή της χρωστικής³²⁵.

Το συστηματικά ανιχνεύόμενο χλώριο ενδεχομένως σχετίζεται με χρήση τριχλωριούχου σιδήρου ως πηγή τρισθενούς σιδήρου κατά την παρασκευή της χρωστικής (Kirby 1993, 65· Kirby και Saunders 2004, 80). Ωστόσο, η ιδιαίτερα χαμηλή περιεκτικότητα σε χλώριο στην περίπτωση του έργου '58' (0.9%) και η ταυτόχρονη ισχυρή παρουσία θείου ($\approx 23\%$) κατά πάσα πιθανότητα οφείλονται σε χρήση ένυδρου θεικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 'green vitriol'), συνήθους εναλλακτικής σιδηρούχου πρώτης ύλης (Berrie 1997, 194· Kirby και Saunders 2004, 75 και 94-95). Ως προς τα στοιχεία ασβέστιο (και θείο), πυρίτιο, μαγνήσιο και τιτάριο (Πίνακας 15) εκτιμάται ότι η παρουσία τους σχετίζεται με προσθήκες γαιωδών πληρωτικών υλικών όπως ο καολίνης, η γύψος κ.α. (Berrie 1997, 194· Kirby και Saunders 2004, 75 και 92-93). Άλλωστε λόγω του βαθέος, σχεδόν-μελανού χρώματός της, η χρωστική συχνά υποβαλλόταν σε λειοτρίβηση με λευκές ύλες προς ανάδειξη της κυανής της αποχρώσεως (Kirby και Saunders 2004, 74).

Τέλος ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει στο πρωσικό κυανό που εντοπίστηκε στο έργο '52'. Η χρωστική διαφοροποιείται σημαντικά από τις υπόλοιπες καθώς χαρακτηρίζεται από ασυνήθιστα υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου και φωσφόρου, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει ιδιαίτερα χαμηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο (Πίνακας 15). Τα παραπάνω χαρακτηριστικά υποδηλώνουν χρήση διαφορετικού είδους πρωσικού κυανού, γεγονός που συνάδει με τη διαφορετική, σλαβική, προέλευση της συγκεκριμένης φορητής εικόνας.

5.4.3.4. Κυανό κοβαλτίου

Τέλος, στις περιπτώσεις των έργων '34' και '46' εντοπίστηκαν μεμονωμένοι κόκκοι κυανού του κοβαλτίου που ταυτίστηκαν με βάση τις ιδιαίτερα υψηλές περιεκτικότητές τους σε κοβάλτιο και αργίλιο (Πίνακας 16, Εικόνα 76-αριστερά). Μάλιστα διαπιστώθηκε ότι οι λόγοι συγκεντρώσεων των στοιχείων Al/Co στους υπό εξέταση κόκκους (≈ 1.5 και ≈ 1 αντίστοιχα) είναι συγκρίσιμοι με τον θεωρητικά αναμενόμενο³²⁶ λόγο (≈ 0.9).

Πίνακας 16.³²⁷ Ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις κόκκων κυανού του κοβαλτίου (EDX, στοιχεία wt%).

a/a	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Co	Διαστάσεις(μm)
34γ	1.1	1.7	27.2	4.5	14.3	1.6	0.8	26.1	3.1	1.8	17.7	2-15
46β	-	2.5	48.4	-	0.6	-	-	0.7	-	-	47.9	10

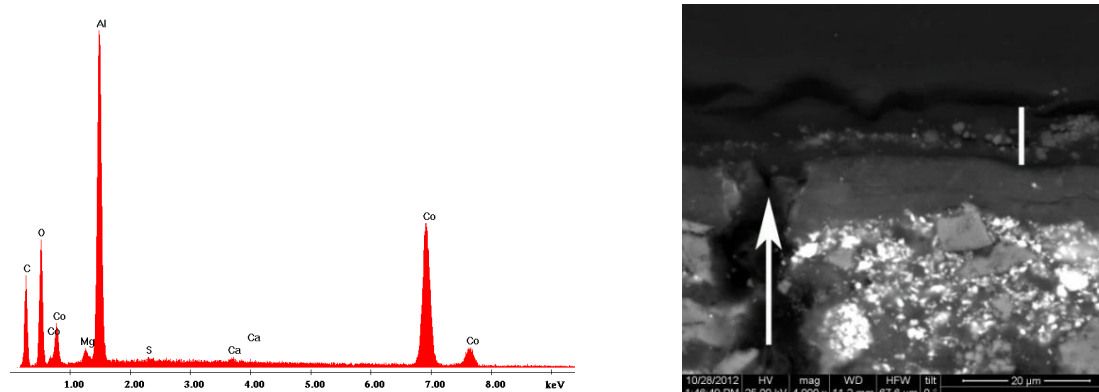
Ωστόσο, οι φορητές εικόνες '34' και '46' χρονολογούνται στις αρχές και τέλη του 18^{ου} αιώνας αντίστοιχα, ενώ η χρωστική άρχισε να διαδίδεται στους κύκλους των ζωγράφων μόλις

³²⁵ Η χρήση αλάτων νατρίου οδηγεί στην παραγωγή χρωστικής υποδεέστερης ποιότητας (ο.π. 75).

³²⁶ Με βάση τον χημικό τύπο της χρωστικής που αντιστοιχεί σε $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

³²⁷ Διασκευασμένο τμήμα του Πίνακα 14.

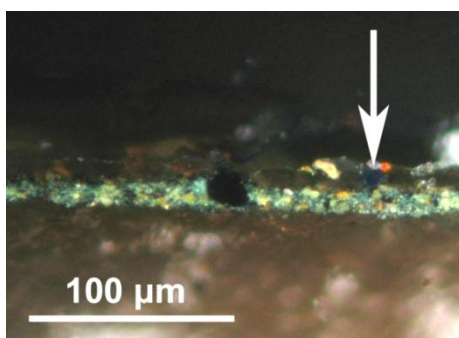
στις αρχές του 19^{ου} αιώνας (Harley 2001, 57· Eastaugh et al 2008, 119). Αυτή η ασυμφωνία αιτιολογήθηκε μέσω εξέτασης μικροδειγμάτων υπό το οπτικό και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του έργου ‘34’ διαπιστώθηκε ότι οι κόκκοι κυανού του κοβαλτίου βρίσκονται διάσπαρτοι εντός λεπτού, επιφανειακού στρώματος, στο οποίο εντοπίστηκαν επίσης κόκκοι Ca/S³²⁸. Κατά την εξέταση των δειγμάτων σε μεγάλες μεγεθύνσεις διαπιστώθηκε ότι το προαναφερθέν επιφανειακό στρώμα υπερκαλύπτει ρωγμές των υποκείμενων χρωματικών στρωμάτων (Εικόνα 76, δεξιά). Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει σαφώς ότι στην περίπτωση της εικόνας ‘34’ το κυανό του κοβαλτίου τοποθετήθηκε επί ήδη φθαρμένων χρωματικών στρωμάτων, και, επομένως, η παρουσία του οφείλεται σε μεταγενέστερη επέμβαση επιζωγράφισης/συντήρησης.



Εικόνα 76. Αριστερά: φάσμα EDX κυανού του κοβαλτίου, εικόνα ‘46’. Δεξιά: επιφανειακό χρωματικό στρώμα (λευκή κάθετος) περιέχον κυανό του κοβαλτίου, που υπερκαλύπτει και μερικώς εισχωρεί (βέλος) σε ρωγή υποκείμενων στρωμάτων (δείγμα από την εικόνα ‘34’, BSE, 4000x).

Στην περίπτωση της φορητής εικόνας ‘46’ εντοπίστηκε κόκκος κυανού του κοβαλτίου σε μίξη με κίτρινη σανδαράχη επί λεπτού διαφανούς στρώματος το οποίο καλύπτει υποκείμενο ζωγραφικό στρώμα (Εικόνα 77). Ο μη εντοπισμός της χρωστικής σε άλλα σημεία του εν λόγω έργου, καθώς και η ύπαρξη του ημιδιαφανούς ενδιάμεσου στρώματος (πιθανότατα κατάλοιπο επικαλυπτικού υλικού) υποδεικνύουν ότι και εδώ η παρουσία κυανού του κοβαλτίου οφείλεται σε μεταγενέστερη επέμβαση συντήρησης/χρωματικής αποκατάστασης. Μάλιστα η μίξη της χρωστικής με κίτρινη σανδαράχη (As₂S₃) κατά πάσα πιθανότητα υποδηλώνει ότι η επέμβαση έλαβε χώρα στη διάρκεια του 19^{ου} αιώνας, καθώς το θειούχο αρσενικό είχε πρακτικώς εγκαταλειφθεί -λόγω της υψηλής τοξικότητάς του- προ του έτους 1900 (FitzHugh 1997).

³²⁸ Εκτιμάται ότι η παρουσία κόκκων Ca/S αντανακλά νοθεία της χρωστικής με θειικό ασβέστιο, καθώς η προσθήκη υλών στη χρωστική προς μείωση του κόστους της ήταν συνήθης πρακτική (Gettens και Stout 1966, 108-9). Αναφέρεται επίσης ότι τα υψηλά ποσοστά Ca/S που παρουσιάζονται στον Πίνακα 16, οφείλονται στην γειννίαση των εξετασθέντων κόκκων κυανού του κοβαλτίου με κόκκους θειικού ασβεστίου.

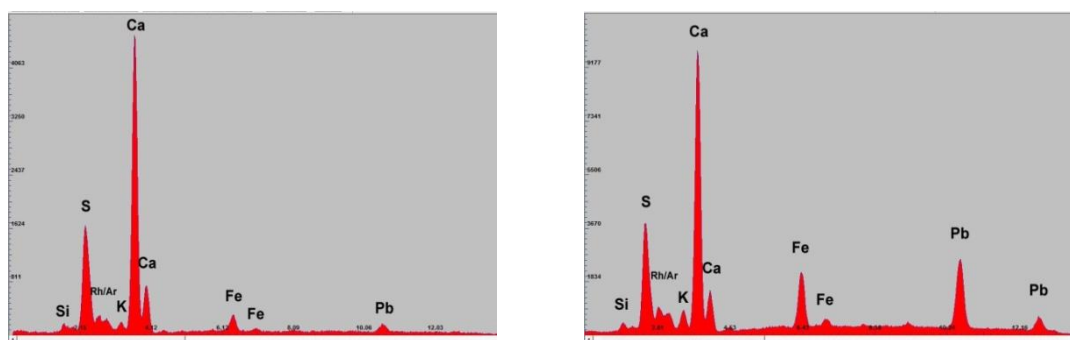


Εικόνα 77. Κόκκος κυανού του κοβαλτίου (βέλος) σε μίξη με κίτρινη σανδαράχη, τοποθετημένα επί διαφανούς, ενδιάμεσου στρώματος. Δείγμα από την εικόνα ‘46’, OM, αρχική μεγέθυνση 200x.

5.4.4. Οργανικές κυανές χρωστικές

Οργανικές κυανές χρωστικές τύπου ινδικού εντοπίστηκαν σε 23 φορητές εικόνες³²⁹, μέσω εξέτασης μικροδειγμάτων υπό SEM-EDX ή/και μέσω μη καταστροφικής εξέτασης με διάταξη XRF (Πίνακας 17).

Ωστόσο, η χρησιμοποιηθείσα διάταξη XRF δεν επιτρέπει ανίχνευση στοιχείων με ατομικό αριθμό μικρότερο του 13 (Al) γεγονός που αποκλείει την ανίχνευση C. Ως εκ τούτου, στις λίγες περιπτώσεις εξέτασης έργων μόνο με χρήση XRF, το χρώμα κυανών περιοχών αποδόθηκε σε ινδικό μόνο όπου παρατηρήθηκε απουσία –ή ορισμένως ιδιαίτερα ισχνή παρουσία- στοιχείων σχετιζόμενων με κυανές χρωστικές όπως Cu, Fe και S. Σημειώνεται ότι η πλειονότητα των εικόνων εξετάστηκε προκαταρκτικά με XRF και στη συνέχεια οι χρωστικές τους ταυτίστηκαν μέσω περαιτέρω μελέτης μικροδειγμάτων υπό SEM-EDX. Επί τη βάση των EDX ταυτίσεων, κατέστη δυνατή η συσχέτιση του είδους και της εντάσεως των στοιχειακών κορυφών στα φάσματα XRF με το είδος των ταυτισθεισών χρωστικών, διαδικασία που βοήθησε ιδιαίτερα στην ποιοτική ερμηνεία φασμάτων XRF. Ενδεικτικό σχετικό παράδειγμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 78.

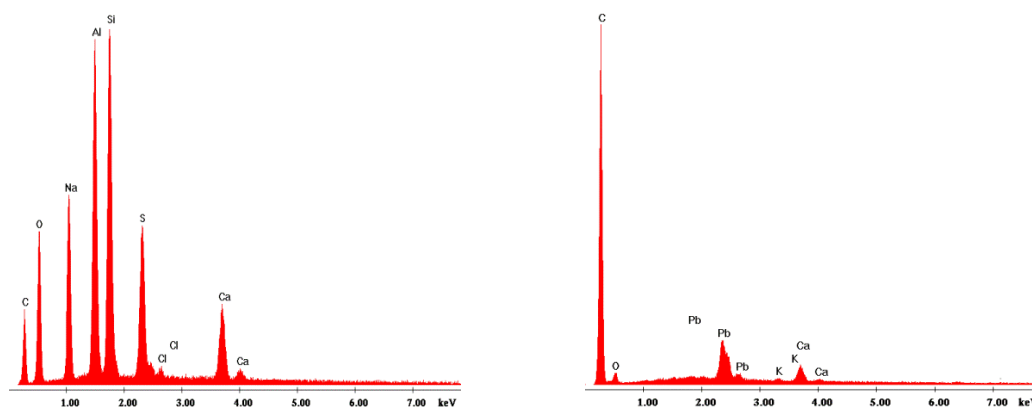


Εικόνα 78. Αριστερά: φάσμα XRF, περιοχή σκούρου κυανού χρώματος εικόνας ‘11’. Μέσω εξέτασης αντίστοιχου δείγματος με EDX, διαπιστώθηκε εμπλοκή ινδικού. Δεξιά: φάσμα XRF, περιοχή κυανού χρώματος εικόνας ‘51’. Η εξέταση σχετικού δείγματος με SEM-EDX κατέδειξε χρήση πρωσικού κυανού. Παρατηρούνται σημαντικά ενισχυμένες κορυφές Fe³³⁰.

³²⁹ Πρόκειται για τις φορητές εικόνες με α/α: 2, 7, 8, 11, 12, 14, 15, 18-23, 25, 37, 41, 46, 54-56, 59, 61 και 62.

³³⁰ Οι ταυτόχρονα ανιχνεζόμενες κορυφές Pb οφείλονται σε μίξη των κυανών χρωστικών με λευκό του μολύβδου, ενώ οι ισχυρές κορυφές S και Ca οφείλονται στην παρουσία υποκείμενου στρώματος προετοιμασίας θεικού ασβεστίου.

Αντιθέτως οι διατάξεις SEM-EDX λειτουργούν υπό κενό και επιτρέπουν ανίχνευση στοιχείων με ατομικό αριθμό ≥ 6 (C). Όμως, πριν την εξέτασή τους –και με σκοπό τη βελτίωση της αγωγιμότητάς τους- οι επιφάνειες των δειγμάτων καλύπτονταν με λεπτό στρώμα αγωγίμου άνθρακα το οποίο –παρά το ιδιαίτερα μικρό πάχος του (συνήθως $<20\text{nm}$)- καθιστά προβληματικό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης άνθρακα στις υποκείμενες φάσεις. Κατ’ επέκταση, ακόμη και στις περιπτώσεις φάσεων στις οποίες δεν αναμένεται (με βάση τη σύστασή τους) ανίχνευση άνθρακα³³¹, λόγω της παρουσίας της αγωγίμης επικάλυψης στα σχετικά φάσματα EDX εντοπίζεται ισχνή κορυφή του στοιχείου (Εικόνα 79-αριστερά).



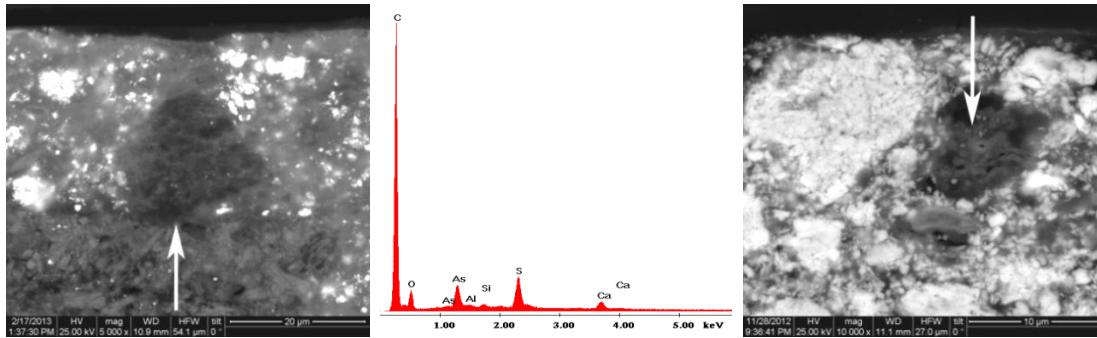
Εικόνα 79. Αριστερά: φάσμα EDX από κόκκο λαζουρίτη, διακρίνεται ισχνή κορυφή C οφειλόμενη στην παρουσία αγωγίμης επικάλυψης (εικόνα ‘1’). Δεξιά: φάσμα EDX από κόκκο οργανικής κυανής χρωστικής. Εντοπίζεται σημαντικά ισχυρότερη κορυφή C (εικόνα ‘15’).

Με βάση τα παραπάνω, κατά την εξέταση μικροδειγμάτων υπό SEM-EDX κυανοί κόκκοι ταυτίστηκαν με οργανικές χρωστικές τύπου ινδικού στις περιπτώσεις όπου:

- η κορυφή του στοιχείου C ήταν σημαντικά ισχυρότερη από την οφειλόμενη στην αγωγή επικάλυψη κορυφή άνθρακα (με βάση παρατηρήσεις επί φασμάτων από χρωστικές που δεν περιέχουν το εν λόγω στοιχείο, βλ. Εικόνα 79-αριστερά και δεξιά).
- δεν εντοπίστηκαν στοιχεία σχετιζόμενα με ανόργανες κυανές χρωστικές όπως Cu, Co και Fe.
- τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των κυανών χρωστικών διαφοροποιούνταν από τα αντίστοιχα ανόργανων κυανών χρωστικών (εικόνα 80-αριστερά).

Σημειώνεται ωστόσο ότι λόγω της οργανικής φύσεως των εν λόγω χρωστικών καθώς και του συχνά μικρού μεγέθους των κόκκων τους, κατά τη λήψη των σχετικών φασμάτων EDS συχνά ανιχνεύονται στοιχεία που οφείλονται σε γειτνιάζοντες κόκκους άλλων χρωστικών (Εικόνα 80-μέσο). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο μόλυβδος, κορυφές του οποίου εντοπίζονται σχεδόν συστηματικά στα φάσματα κόκκων ινδικού· άλλωστε διαπιστώθηκε ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων χρήσης ινδικού η χρωστική έχει αναμιχθεί με λευκό του μόλυβδου (Εικόνα 80-δεξιά).

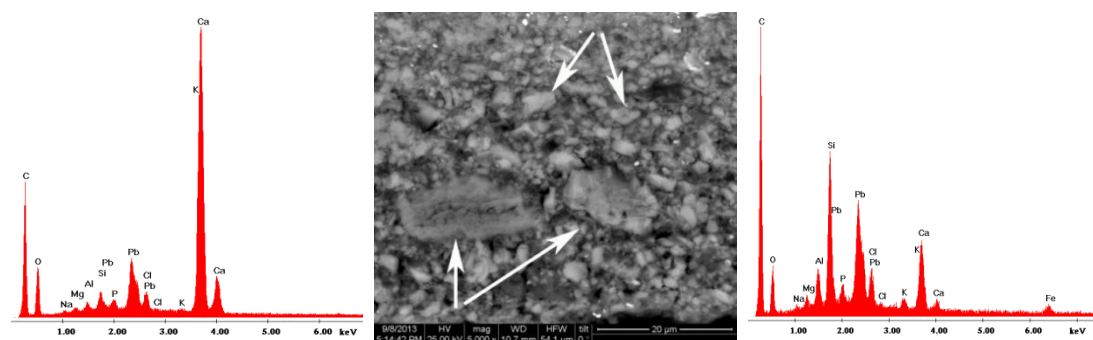
³³¹ Επί παραδείγματι κόκκοι λαζουρίτη ή θειούχου υδραργύρου.



Εικόνα 80. Αριστερά: κόκκος κυανής χρωστικής τύπου ινδικού (βέλος), εικόνα ‘19’, BSE 5000x.

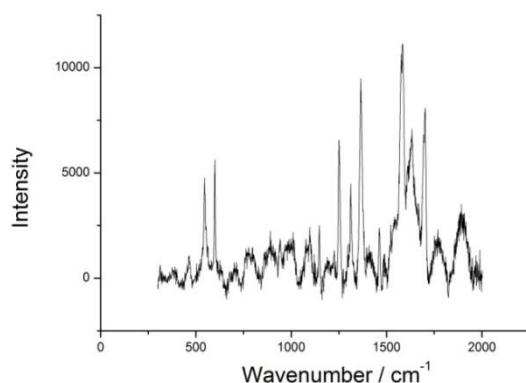
Μέσο: φάσμα EDS κόκκου οργανικού κυανού αναμεμιγμένου με κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3), διακρίνονται κορυφές As/S (εικόνα ‘46’). Δεξιά: κόκκος ινδικού (βέλος) σε μίξη με κόκκους λευκού του μολύβδου (λευκοί), εικόνα ‘20’, BSE 10000x.

Σε ορισμένα φάσματα παρατηρήθηκαν υψηλές κορυφές στοιχείων μη άμεσα σχετιζόμενων με τις περιβάλλουσες τους κόκκους ινδικού χρωστικές/φάσεις. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στην περίπτωση της φορητής εικόνας ‘25’ διαπιστώθηκε παρουσία ισχυρών κορυφών ασβεστίου με ταυτόχρονη εμφάνιση ενισχυμένης κορυφής πυριτίου στους κόκκους κυανής χρωστικής (Εικόνα 81-αριστερά): ταυτόχρονα η μορφολογία των εν λόγω κόκκων διαφοροποιείται από τις συνήθεις δομές κόκκων ινδικού (Εικόνα 81-μέσο, σύγκριση με Εικόνα 80-αριστερά και δεξιά). Με βάση τα παραπάνω, εκτιμάται ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση κυανή βαφή έχει προσροφηθεί από γαιώδη ασβεστιούχο ύλη. Άλλωστε η λειοτρίβηση κυανών βαφών με λευκές ύλες αποτελούσε συχνά εφαρμοζόμενη πρακτική προετοιμασίας χρωστικών τύπου ινδικού (Thompson 1998, 168· Kirby και Saunders 2004, 74). Σε ορισμένες άλλες περιπτώσεις ανιχνεύθηκαν –ταυτόχρονα με κορυφές Pb/Ca- ισχυρές κορυφές στοιχείων όπως Al, Mg, K, Si και S (Εικόνα 81-δεξιά). Η παρουσία των εν λόγω κορυφών εκτιμάται ότι οφείλεται σε νοθεία της χρωστικής με ύλες όπως γαίες, άμμο, κιμωλία κ.α., πρακτική που ακολουθούταν συχνά λόγω της μεγάλης ζήτησης ινδικού (Schwerpe 1997, 92).



Εικόνα 81. Αριστερά: φάσμα EDS κυανού κόκκου, εικόνα ‘25’. Μέσο: ιδίομορφοι κόκκοι κυανού, εικόνα ‘25’, BSE 5000x. Δεξιά: φάσμα EDS κυανού, εικόνα ‘2’. Εντοπίζονται κορυφές των στοιχείων Na, Mg, Al, Si, K, Ca και Fe.

Τέλος με σκοπό την επιβεβαίωση της ταύτισης των παραπάνω χρωστικών με ινδικό, ενδεικτικά δείγματα εξετάστηκαν περαιτέρω υπό διάταξη μ-Raman. Πράγματι, κατά την εξέταση σχετικών κόκκων ελήφθησαν φάσματα στα οποία εντοπίστηκαν οι χαρακτηριστικές δονήσεις Raman που αντιστοιχούν στο ινδικό (Burgio και Clark 2001, 1492) (Εικόνα 82).



Εικόνα 82. Φάσμα Raman ληφθέν από κόκκο ινδικού. Από αριστερά προς δεξιά διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές ινδικού στα 546, 599, 1251, 1311, 1365, 1584, 1632 και 1701 cm^{-1} (Burgio και Clark 2001, 1492).

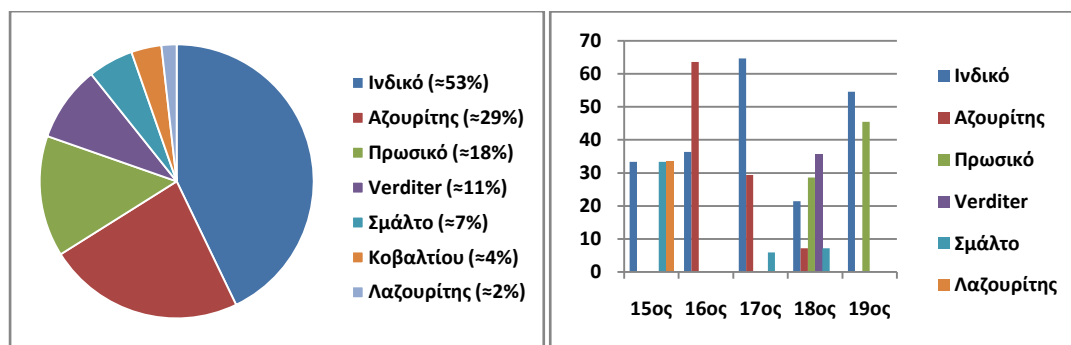
5.4.5. Περί κυανών

Τα αποτελέσματα ταυτίσεων των κυανών χρωστικών συνοψίζονται στον Πίνακα 17.

Πίνακας 17. Σύνοψη αποτελεσμάτων ταύτισης κυανών χρωστικών.

a/a	Χρονολόγηση	Κυανή χρωστική	a/a	Χρονολόγηση	Κυανή χρωστική
1	15 ^{ος}	Λαζουρίτης	27	17 ^{ος}	Αζουρίτης
2	15 ^{ος}	Ινδικό	33α	18 ^{ος}	Τεχνητό χαλκούχο
3	15 ^{ος}	Σμάλτο	>>β	>>	Σμάλτο
4	16 ^{ος}	Αζουρίτης	34α	18 ^{ος}	Αζουρίτης
5	16 ^{ος}	Αζουρίτης	>>β	>>_δ15	Πρωσικό
6	16 ^{ος}	Αζουρίτης	>>γ	>>_δ.4	Κοβαλτίου
7	16 ^{ος}	Ινδικό	35	18 ^{ος}	Πρωσικό
8	16 ^{ος}	Ινδικό	36	18 ^{ος}	Τεχνητό χαλκούχο
9	16 ^{ος}	Αζουρίτης	37	18 ^{ος}	Ινδικό
11α	16 ^{ος}	Αζουρίτης	38	18 ^{ος}	Τεχνητό χαλκούχο
>>β	>>	Ινδικό	40	18 ^{ος}	Πρωσικό
12α	16 ^{ος}	Αζουρίτης	41	18 ^{ος}	Ινδικό
>>β	>>	Ινδικό	46α	18 ^{ος}	Ινδικό
13	16 ^{ος}	Αζουρίτης	>>β	>>	Κοβαλτίου
14α	17 ^{ος}	Αζουρίτης	47α	18 ^{ος}	Τεχνητό χαλκούχο
>>β	>>	Ινδικό	>>β	>>	Πρωσικό
15	17 ^{ος}	Ινδικό	48	18 ^{ος}	Τεχνητό χαλκούχο
18	17 ^{ος}	Ινδικό	68	18 ^{ος}	Ινδικό
19	17 ^{ος}	Ινδικό	51	19 ^{ος}	Πρωσικό
20	17 ^{ος}	Ινδικό	52	19 ^{ος}	Πρωσικό
21	17 ^{ος}	Ινδικό	54	19 ^{ος}	Ινδικό
22	17 ^{ος}	Ινδικό	55	19 ^{ος}	Ινδικό
23α	17 ^{ος}	Αζουρίτης	56	19 ^{ος}	Ινδικό
>>β	>>	Σμάλτο	58	19 ^{ος}	Πρωσικό
>>γ	>>	Ινδικό	59	19 ^{ος}	Ινδικό
24	17 ^{ος}	Αζουρίτης	61	19 ^{ος}	Ινδικό
25α	17 ^{ος}	Αζουρίτης	62	19 ^{ος}	Ινδικό
>>β	>>	Ινδικό	66	19 ^{ος}	Πρωσικό

Με βάση τα αποτελέσματα ταύτισης κυανών χρωστικών στις 45 φορητές εικόνες, διαπιστώθηκε ότι οι πλέον διαδεδομένες χρωστικές ήταν οι οργανικές τύπου ινδικού (53%) ενώ ακολουθούν ο φυσικός αζουρίτης και το τεχνητά παραγόμενο πρωσικό κυανό (29% και 18% αντίστοιχα) (Εικόνα 83-αριστερά). Σπανιότερα χρησιμοποιούνταν τα επίσης τεχνητά verditer και σμάλτο (11% και 7%) ενώ η συνθετική χρωστική κυανό του κοβαλτίου εντοπίστηκε μόνο σε μεταγενέστερες επιζωγραφίσεις δυο εικόνων του 18^{ου} αιώνας. Ο ιδιαίτερα υψηλού κόστους λαζουρίτης εντοπίστηκε σε μια μόνο φορητή εικόνα, εύρημα που συνάδει με την αναφορά του Thompson (1998, 181) σύμφωνα με την οποία η εν λόγω χρωστική ήταν σπάνια παντού, εκτός από την Ιταλία.



Εικόνα 83. Αριστερά: συχνότητα εμφάνισης κυανών χρωστικών στο υπό εξέταση σύνολο φορητών εικόνων. Δεξιά: σχετική συχνότητα χρήσης (%) κυανών χρωστικών ανά αιώνα κατά το διάστημα 15^{ου}-19^{ου} αιώνας.

Παρατηρείται ότι σε ορισμένες εικόνες εμπλέκονται πλέον της μιας³³² κυανές χρωστικές. Συγκεκριμένα στις εικόνες ‘12’, ‘13’, ‘23’ και ‘25’ διαπιστώθηκε ότι οργανικές χρωστικές τύπου ινδικού έχουν χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα αζουρίτη, ενώ στην εικόνα ‘23’ ανάμεσα στους κόκκους αζουρίτη εντοπίστηκαν επιπροσθέτως λίγοι διάσπαρτοι κόκκοι σμάλτου (βλ. 5.4.2 και Εικόνα 71-δεξιά). Στην εικόνα ‘33’ εντοπίστηκαν σμάλτο και τεχνητή χαλκούχος κυανή τύπου verditer ενώ στο έργο ‘34’ ως βασική κυανή χρωστική έχει χρησιμοποιηθεί αζουρίτης και σε μικρή μόνο έκταση πρωσικό κυανό. Τέλος στην περίπτωση της φορητής εικόνας ‘47’³³³ διαπιστώθηκε ότι σε μεγάλης έκτασης κυανές περιοχές έχει χρησιμοποιηθεί πρωσικό κυανό ενώ σε λεπτομέρειες τεχνητή χαλκούχος χρωστική τύπου verditer. Η προτίμηση πρωσικού κυανού για χρώση μεγάλων εκτάσεων είναι δυνατόν να σημαίνει ότι το κόστος του περί τα τέλη του 18^{ου} αιώνας ήταν χαμηλότερο από το κόστος των verditer αν και, γενικώς, τέτοιες επιλογές διαμορφώνονται κατόπιν θεωρήσεως ενός ευρύτερου φάσματος παραμέτρων (π.χ. ακριβής απόχρωση, συμπεριφορά σε μεγάλες επιφάνειες, διαθέσιμες ποσότητες).

Ωστόσο ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η εξέλιξη χρήσης κυανών χρωστικών κατά το διάστημα μεταξύ 15^{ου}-19^{ου} αιώνας, όπως αυτή σκιαγραφείται με βάση τα εδώ παρουσιαζόμενα δεδομένα (Εικόνα 83-δεξιά). Συγκεκριμένα καθ’ όλο το διάστημα διαπιστώνεται συστηματική χρήση οργανικών χρωστικών τύπου ινδικού η οποία παρουσιάζει

³³² Υπενθυμίζεται ότι στις φορητές εικόνες ‘34’ και ‘46’ η χρωστική αργλικό κοβάλτιο εντοπίστηκε μόνο σε περιοχές με κατάλοιπα επιζωγράφησης.

³³³ Σημειώνεται ότι περιορισμένος αριθμός δειγμάτων από την εικόνα ‘47’ εξετάστηκαν και από τους Kovala-Demertzi et al 2012, οι οποίοι διαπίστωσαν μόνο τη χρήση πρωσικού κυανού. Ο μη εντοπισμός του τεχνητού χαλκούχου κυανού από την προαναφερθείσα ομάδα καταδεικνύει την σπουδαιότητα της ορθής επιλογής θέσεων δειγματοληψίας.

έξαρση κατά τον 17^ο αιώνα και ήπιο περιορισμό τον 18^ο. Ως προς τον αζουρίτη παρατηρείται ότι κατά τον 16^ο αιώνα αποτελεί την πλέον διαδεδομένη χρωστική (≈64%), αλλά η χρήση του περιορίστηκε σταδιακά τον 17^ο (≈29%) και εντοπίστηκε σε ένα μόλις έργο του 18^{ου} αιώνας (≈7%). Ωστόσο η Kirby (1993, 63) αναφέρει ότι ήδη από τα τέλη του 17^{ου} αιώνας ο αζουρίτης ήταν εξαιρετικά σπάνιος, ενώ εκτιμά ότι κατά τον 18^ο περιήλθε σε αχρηστία. Επομένως, ο εντοπισμός της χρωστικής σε μεταβυζαντινό έργο το οποίο φέρει παράλληλα και πρωσικό κυανό (Πίνακας 17) καθιστά σαφές ότι ο αζουρίτης εχρησιμοποιείτο στον ελλαδικό χώρο τουλάχιστον μέχρι τη δεύτερη δεκαετία του 18^{ου} αιώνας.

Κατά τον 18^ο αιώνα φαίνεται ότι χρησιμοποιούνταν ταυτόχρονα τουλάχιστον πέντε διαφορετικές κυανές χρωστικές, συμπεριλαμβανομένων των τεχνητά παραγόμενων χρωστικών πρωσικό κυανό, σμάλτο και verditer. Ως προς την τελευταία αναφέρεται μάλιστα ότι εντοπίστηκε αποκλειστικά σε έργα 18^{ου} αιώνας, δηλαδή περιόδου κατά την οποία αποτέλεσε και την πλέον διαδεδομένη κυανή χρωστική (43%). Το γεγονός αποκτά βαρύνουσα σημασία λόγω του ιδιαίτερα περιορισμένου αριθμού μεταβυζαντινών έργων στα οποία έχει μέχρι σήμερα εντοπιστεί verditer.

Τέλος διαπιστώθηκε ότι το συνθετικό πρωσικό κυανό υιοθετήθηκε ταχύτατα από τους μεταβυζαντινούς τεχνίτες και γνώρισε ευρεία διάδοση: πράγματι η χρωστική εντοπίστηκε σε εικόνα των αρχών του 18^{ου} αιώνας ('34') και σε αρκετά έργα που χρονολογούνται στον 18^ο και τον 19^ο αιώνα (Εικόνα 83-δεξιά).

5.4.6. Χαλκούχες πράσινες χρωστικές

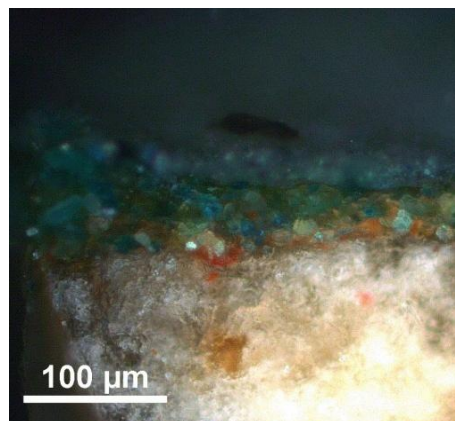
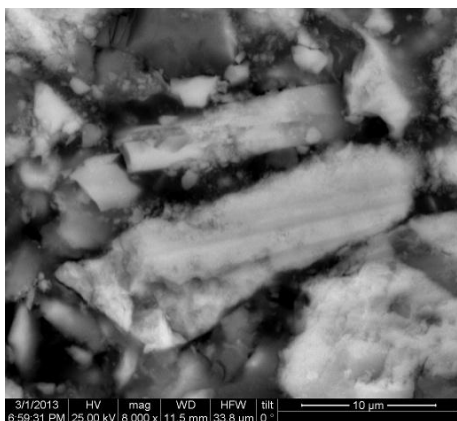
Χαλκούχες πράσινες χρωστικές εντοπίστηκαν σε 14 φορητές μεταβυζαντινές εικόνες. Μέσω εξέτασης με διάταξη SEM-EDX ή/και XRF προσδιορίστηκαν οι συστάσεις των εν λόγω χρωστικών. Τα σχετικά δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 18.

Πίνακας 18. Ποσοτικές/ποιοτικές στοιχειακές συστάσεις πράσινων χαλκούχων χρωστικών (δεδομένα SEM-EDX: wt% στοιχεία, ποιοτικά δεδομένα XRF: *).

a/a	Si	P	S	Sb	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn	As	Άλλα/Διαστάσεις(μm)
4β	0.2	-	11.7	-	0.8	0.2	1.1	-	85.9	-	-	-/7-25
9β	-	-	-	-	0.2	-	0.2	0.8	90.2	5.6	3	-/23-50
16	1.4	4.6	2.8	-	9	0.6	7.1	0.6	72.8	-	-	Mg(0.8)/0.5-4
17	0.2	0.8	1.3	-	7.4	0.2	3.3	0.2	86.3	-	-	Mg(0.3)/5-10
27α	-	-	-	-	8.1	0.7	1.1	-	90.1	-	-	-/2-20
27β	-	0.1	-	3	1.8	-	0.2	-	78.4	11.7	4.9	Ba-S+Mg-Ca κόκκοι/5-35
28β	-	-	-	-	-	-	7	-	93	-	-	-
33	-	-	5.6	3	-	-	-	-	82.5	4.6	3.8	-/5-30
34β	23.8	-	3.6	-	8.6	0.3	3.9	0.5	58.7	-	-	Al(0.6)/2-10
34γ	0.4	-	-	-	2.3	-	0.4	-	91	4.2	1.1	Ni(0.3)/5-30
41β	1.5	0.9	-	-	9.6	-	14.5	-	71.9	-	-	Mg-Al(0.8-0.8)/2-30
48	-	-	-	-	3.1	-	0.5	0.6	36.2	-	59.6	Ca(0.5)/5-20
50	-	-	4.2	-	8.9	-	0.1	-	86.7	-	-	-/4-10
56	*	-	-	-	-	*	-	*	***	-	***	-
58	-	-	0.4	-	-	-	1.4	-	43.8	-	54.4	-/1-50
62	0.7	0.7	3.1	-	3.4	0.8	5.8	-	37.1	-	48.4	-/1-20

Κατά τη διερεύνηση του είδους των πράσινων χρωστικών σημαντική ήταν η συμβολή των φωτομικρογραφιών SEM. Πράγματι με βάση τις σχετικές παρατηρήσεις διαπιστώθηκε ότι στις περιπτώσεις των δειγμάτων '4β', '9β', '27β', '33' και '34γ' οι κόκκοι των πράσινων χαλκούχων χρωστικών εμφανίζουν μικροδομικά χαρακτηριστικά αντίστοιχα με των κόκκων

αζουρίτη (Εικόνα 84-αριστερά). Σύμφωνα με σχετικές αναφορές (Dunkerton και Roy 1996, 29· Gettens και Fitzhugh 1993b, 186), η χαρακτηριστική αυτή μικροδομή σχετίζεται με φυσικής προέλευσης μαλαχίτη και οφείλεται στη θραύση του ορυκτού προς μετατροπή του σε κονία. Επιπροσθέτως παρατηρήθηκε ότι ανάμεσα στους κόκκους πράσινης χρωστικής υφίστανται –σε όλες τις περιπτώσεις– διάσπαρτοι κυανοί, καστανοί και ερυθροί κόκκοι οι οποίοι ταυτίζονται με φυσικές προσμίξεις αζουρίτη, αιματίτη και ώχρας αντίστοιχα, που αποτελούν τυπικά συνοδευτικά ορυκτά φυσικού μαλαχίτη (Daniilia et al 2008b, 2480) (Εικόνα 84-δεξιά). Έτσι στις προαναφερθείσες φορητές εικόνες οι πράσινες χαλκούχες χρωστικές ταυτίστηκαν με μαλαχίτη.



Εικόνα 84. Αριστερά: κόκκοι μαλαχίτη, εικόνα ‘33’, BSE 8000x. Δεξιά: στρώμα μαλαχίτη, διακρίνονται διάσπαρτοι κυανοί (αζουρίτης) και ερυθροί (Fe-ώχρα) κόκκοι, εικόνα ‘34’, OM, αρχική μεγέθυνση 200x.

Σημειώνεται ότι στην πλειονότητα των δειγμάτων μαλαχίτη³³⁴ ανιχνεύθηκαν τα στοιχεία Zn και As (και σε ορισμένες περιπτώσεις και Sb) (Πίνακας 18). Η υποκατάσταση χαλκού από ψευδάργυρο σε φυσικό μαλαχίτη είναι συνήθης (Palache et al 1951, 254) με αποτέλεσμα το στοιχείο να εντοπίζεται και σε άλλες περιπτώσεις σε δείγματα από ζωγραφικά έργα (Dunkerton και Roy 1996, 29). Σε ορισμένα μάλιστα δείγματα ανιχνεύεται ταυτόχρονα και αρσενικό, λόγω παρουσίας ορυκτών τύπου ολιβενίτη ή/και αδαμίτη³³⁵ (Švarcová et al 2009, 2041-2). Υπενθυμίζεται ότι αντίστοιχες με τις εντοπιζόμενες στα δείγματα μαλαχίτη προσμίξεις εντοπίστηκαν στον αζουρίτη από τις φορητές εικόνες ‘6’, ‘9’, ‘13’ και ‘24’ (υποενότητα 5.4.2, Πίνακας 12, Εικόνα 70-δεξιά). Καθώς τα εν λόγω στοιχεία σχετίζονται με την προέλευση των ορυκτών (ο.π. 2042) εκτιμάται ότι τα ως άνω δείγματα μαλαχίτη και αζουρίτη έχουν κοινή γεωλογική προέλευση.

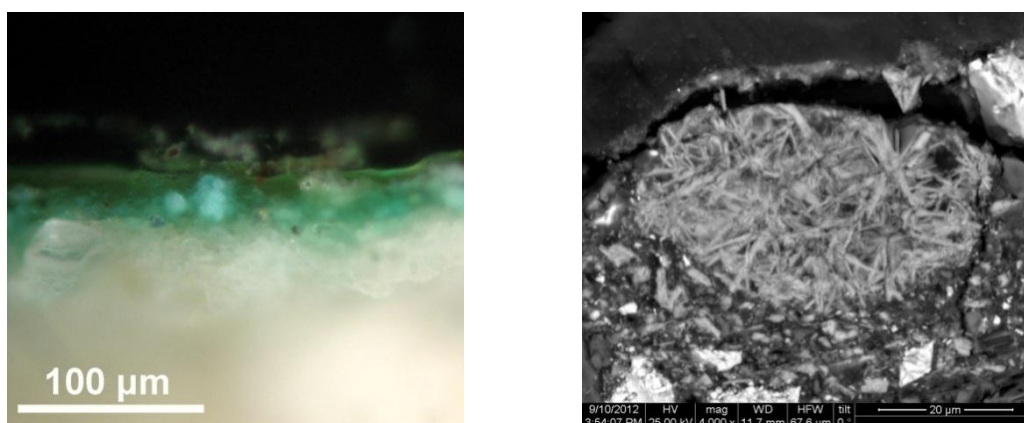
Ωστόσο στις περιπτώσεις των φορητών εικόνων ‘48’, ‘56’, ‘58’ και ‘62’ διαπιστώθηκε ότι οι πράσινες χαλκούχες χρωστικές είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένες σε αρσενικό (As>45%) ενώ δεν περιέχουν ψευδάργυρο (Πίνακας 18). Η πλειονότητα των εν λόγω χρωστικών χαρακτηρίζεται επίσης από ιδιόμορφο, λαμπρό πράσινο χρώμα (Εικόνα 85-αριστερά) ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε ότι οι κόκκοι τους αποτελούνται από συσσωματώματα βελονοειδών/πλακοειδών κρυσταλλιτών (Εικόνα 85-δεξιά). Τα εν λόγω χαρακτηριστικά

³³⁴ Εξαίρεση αποτελεί ο μαλαχίτης που εντοπίστηκε στην εικόνα ‘4’: υπενθυμίζεται ότι το εν λόγω έργο, το οποίο χρησιμοποιείται για συγκρίσεις, έχει κατασκευαστεί εκτός ελλαδικού χώρου (πιθανότατα στην Πολωνία) γεγονός που αιτιολογεί χρήση διαφορετικής προελεύσεως μαλαχίτη.

³³⁵ Βλ. σχετική αναφορά στα περί αζουρίτη, υποενότητα 5.4.2.

επιτρέπουν ταύτιση με τεχνητές χρωστικές τύπου Scheele's – emerald green (Fiedler και Bayard 1997, 236-241· Scott 2002, 312).

Αναφέρεται ότι οι εν λόγω χρωστικές διαφοροποιούνται μεταξύ τους με βάση τον λόγο των κατά βάρος συγκεντρώσεων As/Cu: το πράσινο emerald ('σμαραγδί') χαρακτηρίζεται από σταθερή στοιχειομετρία με αποτέλεσμα ο λόγος As/Cu να ισούται με 1.76, ενώ στην περίπτωση του πράσινου του Scheele η στοιχειομετρία εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής και έτσι ο λόγος κυμαίνεται μεταξύ 0.59 και 2.36 (Fiedler και Bayard 1997, 251). Στις περιπτώσεις των μεταβυζαντινών εικόνων '48', '58' και '62' οι λόγοι As/Cu ισούνται με 1.65, 1.24 και 1.30 αντίστοιχα. Επιπροσθέτως σε καμία από τις προαναφερθείσες περιπτώσεις δεν εντοπίστηκαν σφαιρουλιτικοί κόκκοι –που αναφέρονται ως τυπικό χαρακτηριστικό του emerald green (ο.π. και Scott 2002, 312)- και κατ' επέκταση προτείνεται ταύτιση των εν λόγω χρωστικών με πράσινο του Scheele³³⁶.



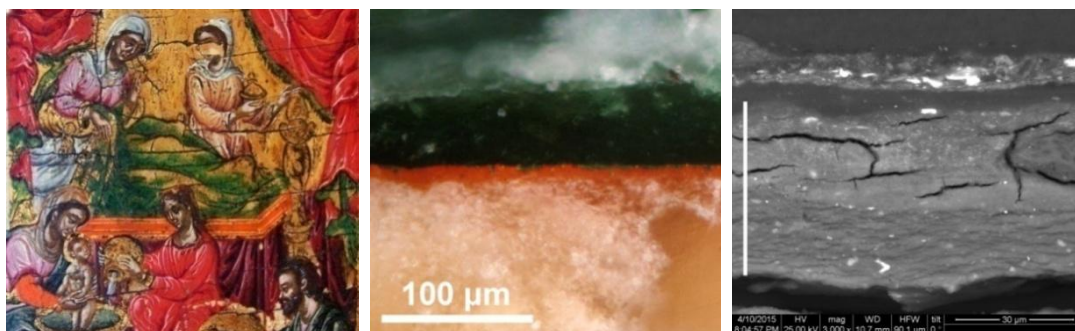
Εικόνα 85. Αριστερά: πράσινη χρωστική τύπου Cu/As, εικόνα '62', OM 200x. Δεξιά: κόκκος πράσινης χρωστικής Cu/As, εικόνα '58', BSE 4000x.

Τα εντοπισθέντα στα δείγματα '16', '17', '27β', '28β', '34β' και '41β' πράσινου χρώματος ζωγραφικά στρώματα διαφοροποιούνται σημαντικά από τα προαναφερθέντα λόγω του σημαντικού βαθμού διαφάνειας που τα χαρακτηρίζει (Εικόνα 86-αριστερά και μέσο) καθώς και διότι εμφανίζουν ιδιότυπα μικροδομικά χαρακτηριστικά (Εικόνα 86-δεξιά). Παράλληλα χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού με ταυτόχρονη ισχυρή παρουσία γλώριου και - σε μικρότερες συγκεντρώσεις- άλλων στοιχείων (Πίνακας 18). Κατά την εξέτασή τους σε μεγάλες μεγεθύνσεις παρατηρήθηκε ότι τα εν λόγω στρώματα αποτελούνται από συνεχείς μήτρες εντός των οποίων υφίστανται διάσπαρτοι κόκκοι (Εικόνα 87-αριστερά). Στις μήτρες³³⁷ ανιχνεύεται κυρίως άνθρακας και σε μικρότερες περιεκτικότητες χαλκός, ενώ οι κόκκοι ως επί το πλείστον³³⁸ αποτελούνται από χαλκό και γλώριο σε κυμαινόμενες συγκεντρώσεις (Εικόνα 87-μέσο).

³³⁶ Σύμφωνα με τους Fiedler και Bayard (1997, 258-264) οι περιπτώσεις εντοπισμού Scheele's green είναι σημαντικά λιγότερες από τις περιπτώσεις εντοπισμού emerald green.

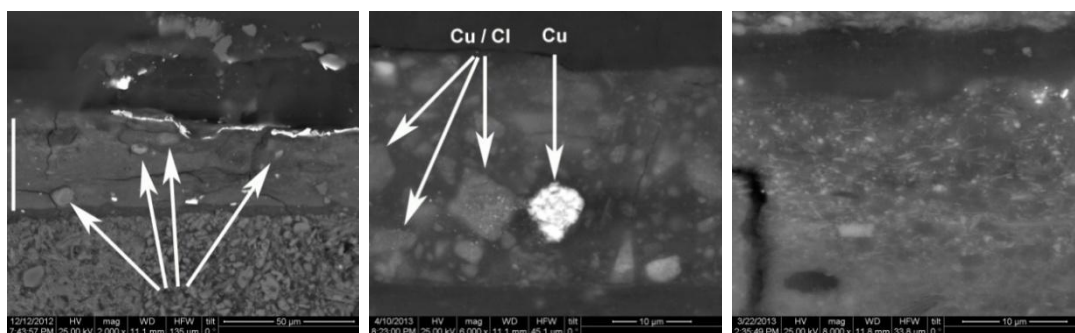
³³⁷ Σχετικά με την αδυναμία ποσοτικού προσδιορισμού των συγκεντρώσεων άνθρακα βλ. υποενότητα 5.4.4 - 'οργανικά κυανά'.

³³⁸ Σε ορισμένους κόκκους εντοπίστηκε μόνον Cu. Επιπροσθέτως εντοπίστηκαν: στα στρώματα των εικόνων '16' και '17' λίγοι διάσπαρτοι κόκκοι Ca-S, στις εικόνας '41' ορισμένοι ασβεστίτικοι και στις φορητές εικόνας '34' (δείγμα 6) λίγοι πυριτικοί.



Εικόνα 86. Αριστερά: λεπτομέρεια εικόνας ‘27’, χρήση πράσινου copper resinate επί φύλλου χρυσού. Μέσο: ημιδιαφανές πράσινο χρωματικό στρώμα επί επιχρυσωμένου (ερυθρό) υποστρώματος, δείγμα ‘34β’, ΟΜ 200x. Δεξιά: μικροδομή πράσινου στρώματος (κάθετη λευκή γραμμή) εικόνας ‘16’- διακρίνονται ιδιότητες, έντονες ρωγματώσεις. BSE 2000x.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι εν λόγω κόκκοι διαφοροποιούνται σημαντικά από τους κόκκους φυσικών ορυκτών χαλκούχων χρωστικών καθώς δεν εμφανίζουν τα συνήθη χαρακτηριστικά κογχοειδούς θραύσης, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις αποτελούνται από συσσωματώματα ή μεμονωμένα βελονοειδή σωματίδια³³⁹ (Εικόνα 87-δεξιά). Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι οι κόκκοι αποτελούν τεχνητά παραγόμενα προϊόντα τύπου οξικού χαλκού-verdigris, ενώ η ανίχνευση χλωρίου εκτιμάται ότι οφείλεται σε σχηματισμό ατακαμίτη κατά την παρασκευή των χρωστικών. Σημειώνεται ότι οι Αλούπη et al (2005, 104) αποδίδουν την παρουσία χλωρίου σε παρόμοια χρωματικά στρώματα είτε σε μόλυνση είτε σε σχηματισμό παραπροϊόντων τύπου ατακαμίτη κατά την κατασκευή verdigris. Ωστόσο η σχεδόν συστηματική ανίχνευση χλωρίου στα εδώ εξετασθέντα πράσινα στρώματα εκτιμάται ότι οφείλεται σε ηθελημένη εμπλοκή χλωριούχου ενώσεως/ων³⁴⁰ κατά την παρασκευή των χαλκούχων χρωστικών.



Εικόνα 87. Αριστερά: διάσπαρτοι κόκκοι (βέλη) εντός χαλκούχου οργανικής μήτρας (λευκή κάθετος γραμμή). Εικόνα ‘17’, BSE 2000x. Μέσο: κόκκοι περιέχοντες Cu/Cl (γκρίζοι κόκκοι) και κόκκος αποτελούμενος από σχεδόν καθαρό Cu (λευκός κόκκος). Εικόνα ‘27’, BSE 6000x. Δεξιά: πράσινο ρητινώδες στρώμα περιέχον ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων βελονοειδή χαλκούχα σωματίδια, εικόνα ‘16’, BSE 8000x.

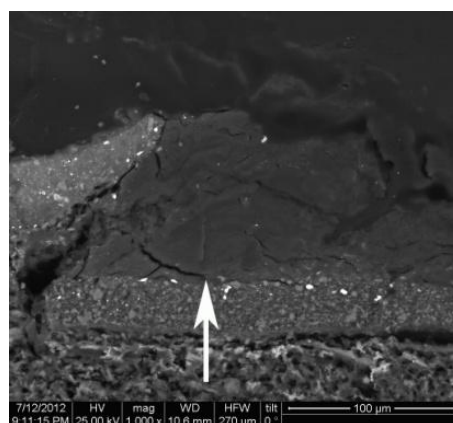
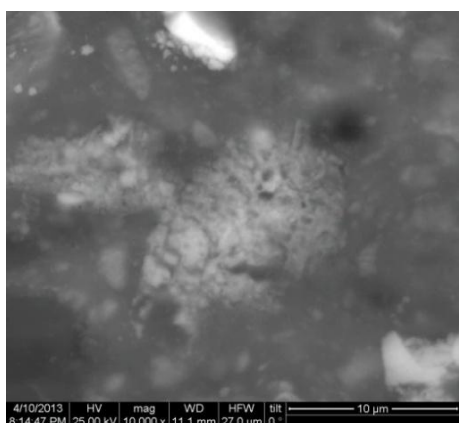
³³⁹ Οι βελονοειδείς κόκκοι αποτελούν σύνθετες μικροδομικό χαρακτηριστικό αρκετών τεχνητών προϊόντων τύπου verdigris (Gettens και Stout 1966, 169· Kühn 1993b, 133· Scott 2002, 274).

³⁴⁰ Υπενθυμίζεται ότι στην πληθώρα οδηγιών παρασκευής χρωστικών τύπου verdigris συχνά εμπλέκονται ύλες όπως χλωριούχο νάτριο και χλωριούχο αμμώνιο, με αποτέλεσμα ο ατακαμίτης ή/και άλλα χλωριούχα άλατα χαλκού να αποτελούν συνήθη δευτερεύοντα (και σπανιότερα κύρια) προϊόντα (βλ. υποενότητα 5.2).

Ο εντοπισμός τεχνητών χαλκούχων χρωστικών εντός οργανικών (επίσης χαλκούχων) μητρών επιτρέπει συσχέτιση των προαναφερθέντων πράσινων χρωματικών στρωμάτων με χρωστικές τύπου ρητινούχου χαλκού-copper resinate. Υπενθυμίζεται ότι οι εν λόγω χρωστικές παρασκευάζονταν δια αναμίξεως χρωστικών τύπου verdigris με φυσικές ρητίνες, διαδικασία κατά την οποία οι χαλκούχες χρωστικές διαλύονται στις οργανικές φάσεις σχηματίζοντας οργανικά άλατα χαλκού (Gettens και Stout 1966, 110· Kühn 1993b, 148· Harley 2001, 81). Μετά την στερεοποίησή του το μίγμα εκονιοποιείτο και ακολούθως οι κόκκοι χρησιμοποιούνταν αναμιγνυόμενοι με ελαιώδη ή άλλα συνδετικά μέσα (Scott 2002, 295).

Σημειώνεται ότι εάν κατά την παρασκευή της χρωστικής τα υλικά αναμιχθούν σε ορθές αναλογίες, οι κόκκοι του τελικού προϊόντος εμφανίζονται μικροσκοπικά ως υαλώδη σωματίδια άνευ διακριτών φάσεων εντός τους (Kühn 1993b, 150-1). Αντιθέτως, εάν χρησιμοποιηθεί μικρότερη της απαιτούμενης ποσότητα ρητίνης, εντός του τελικού προϊόντος παραμένουν αδιάλυτοι κόκκοι verdigris (Woudhuysen-Keller 1995, 65· Scott 2002, 295). Ωστόσο, καθώς ο οξικός χαλκός αντιδρά επίσης με ελαιώδη και πρωτεϊνικά μέσα, κατά την διερεύνηση δειγμάτων από ζωγραφικά έργα είναι συχνά δύσκολο να διαχωριστούν οι περιπτώσεις χρήσης πραγματικού ρητινούχου χαλκού, από τις περιπτώσεις χρήσης μιγμάτων verdigris με οργανικά συνδετικά που αναμίχθηκαν ακριβώς προ της χρήσεώς των και αντέδρασαν³⁴¹ επί των έργων (Kühn 1993b, 149).

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω, εκτιμάται ότι στην πλειονότητα των υπό εξέταση περιπτώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί ημιδιαφανή μίγματα οξικού χαλκού με ελαιώδη συνδετικά μέσα και όχι πραγματικό copper resinate³⁴², υπόθεση που ενισχύεται περαιτέρω από ορισμένες περιπτώσεις εντοπισμού κόκκων Cu/Cl που διαχέονται μερικώς εντός της οργανικής μήτρας (Εικόνα 88-αριστερά). Μοναδική εξαίρεση πιθανότατα αποτελεί δείγμα από τη φορητή εικόνα '28': κατά την εξέτασή του παρατηρήθηκε πλήρης απουσία κόκκων και υαλώδους μικροδομή (Εικόνα 88-δεξιά), ενώ ταυτόχρονα διαπιστώθηκε ότι δεν περιέχει χλώριο (Πίνακας 18), παρατηρήσεις που ενδεχομένως επιτρέπουν ταύτισή του με ρητινούχο χαλκό.



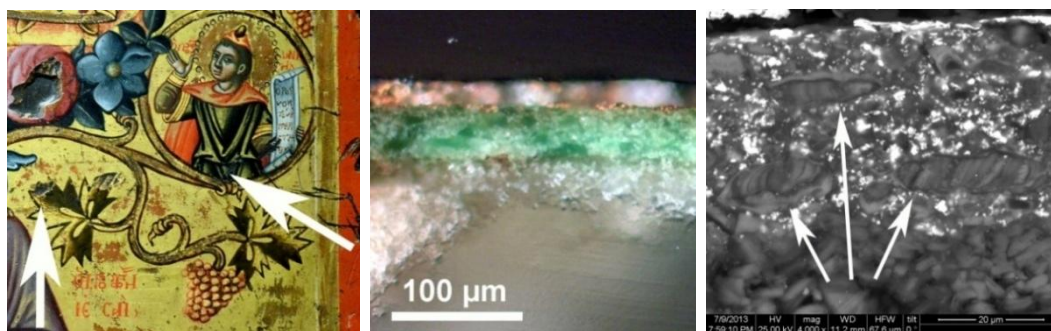
Εικόνα 88. Αριστερά: 'υπό διάλυση' κόκκοι Cu/Cl εντός οργανικής μήτρας, εικόνα '27', BSE 10000x.

Δεξιά: υαλώδες, πράσινο χρωματικό στρώμα, άνευ εμφανών κόκκων, εικόνα '28', BSE 1000x.

³⁴¹ Προς σχηματισμό ενώσεων τύπου copper resinate.

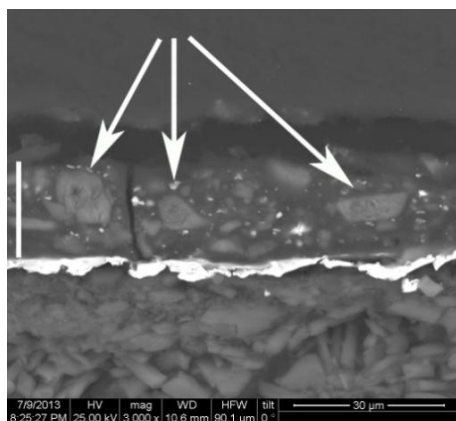
³⁴² Μάλιστα στις περιπτώσεις των φορητών εικόνων '27', '34' και '50' οι τεχνίτες χειρίστηκαν με ζωγραφικό τρόπο τα χαρακτηριστικά διαφάνειας των μιγμάτων verdigris-ελαιωδών συνδετικών τοποθετώντας τα επί επιχρυσωμένων περιοχών (βλ. εικόνα 86-αριστερά).

Τέλος ιδιαίτερη μνεία θα πρέπει να γίνει στην περίπτωση των χαλκούχων χρωστικών που εντοπίστηκαν στην φορητή εικόνα '50'. Κατά την εξέταση υπό το ΟΜ δείγματος από το πράσινο χιτώνιο του προφήτου Δανιήλ, διαπιστώθηκε ότι το –αδιαφανές- χρωματικό στρώμα αποτελείται από εντόνου πράσινου χρώματος κόκκους αναμεμιγμένους με λευκούς (Εικόνα 89-αριστερά και μέσο). Μέσω αναλύσεων EDX οι λευκοί κόκκοι ταυτίστηκαν με λευκό του μολύβδου και διαπιστώθηκε ότι στους πράσινους κόκκους κυριαρχεί ο χαλκός ενώ επίσης περιλαμβάνονται χλώριο και θείο και ίχνη ασβεστίου (Πίνακας 18). Η μικρομορφολογία του εν λόγω χρωματικού στρώματος διαφοροποιείται σημαντικά από των προαναφερθέντων (δεν εμφανίζει 'υαλώδη' οργανική μήτρα), ενώ παρατηρήθηκε ότι ορισμένοι από τους χαλκούχους κόκκους χαρακτηρίζονται από έντονη διαστρωμάτωση (Εικόνα 89-δεξιά). Με βάση τα μικροδομικά χαρακτηριστικά καθώς και την ανίχνευση υψηλών συγκεντρώσεων χλωρίου οι πράσινοι χαλκούχοι κόκκοι ταυτίστηκαν με τεχνητό προϊόν τύπου verdigris. Μάλιστα η απουσία διαφάνειας του χρωματικού στρώματος και η μεγάλη περιεκτικότητά του σε λευκό του μολύβδου υποδηλώνουν ότι η χαλκούχος χρωστική έχει χρησιμοποιηθεί κατά τον τυπικό –στα πλαίσια της μεταβυζαντινής τεχνικής- τρόπο, ήτοι σε μίξη με άλλες κονίες (λευκό Pb) και (σχετικά) μικρή ποσότητα συνδετικού μέσου.



Εικόνα 89. Αριστερά: λεπτομέρεια εικόνας '50', θέσεις δειγματοληψίας (πράσινος χιτώνας πρ. Δανιήλ, και υποκάστανο φύλλο αμπέλου). Μέσο: δείγμα από τον πράσινο χιτώνα, ΟΜ 200x. Δεξιά: λεπτομέρεια του ίδιου δείγματος, πράσινοι χαλκούχοι κόκκοι (βέλη), BSE 4000x.

Ωστόσο στην περίπτωση δείγματος υποκάστανου χρώματος από την παράσταση φύλλου αμπέλου (Εικόνα 89-αριστερά), εντοπίστηκαν αντιστοίχων χαρακτηριστικών και συστάσεων κόκκοι οι οποίοι όμως έχουν διασπαρεί εντός οργανικού φορέα (Εικόνα 90-αριστερά). Υπό το SEM το εν λόγω στρώμα εμφανίζει πανομοιότυπα μικροδομικά χαρακτηριστικά με τα ημιδιαφανή μίγματα verdigris-ελαιωδών συνδετικών (βλ. Εικόνα 87-αριστερά και μέσο), ενώ μακροσκοπικά χαρακτηρίζεται από σημαντική διαφάνεια (Εικόνα 90-δεξιά).



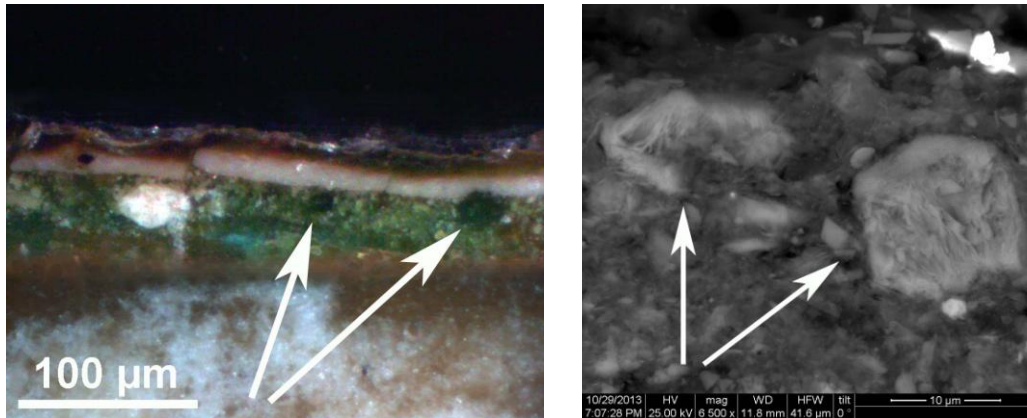
Εικόνα 90. Αριστερά: κόκκοι Cu/Cl (βέλη) διεσπαρμένοι εντός οργανικής μήτρας (λευκή κάθετος). Δείγμα από την εικόνα '50', BSE 3000x. Δεξιά: δείγμα από φύλλο αμπέλου εικόνας '50'. Διακρίνονται τα χαρακτηριστικά διαφάνειας του υποκάστανου χρωματικού στρώματος που κείται επί φύλλου χρυσού. Μέγιστη διάσταση δείγματος $\approx 1.8\text{mm}$, στερεοσκόπιο, 40x.

Έτσι συμπεραίνεται ότι στην περίπτωση της εικόνας '50' η αυτή τεχνητή χαλκούχος χρωστική τύπου verdigris έχει χρησιμοποιηθεί με δυο διαφορετικούς τρόπους ήτοι i) ως τυπικό, αδιαφανές στρώμα μετά από μίξη με λευκό του μολύβδου και μικρή ποσότητα συνδετικού και ii) ως διαφάνεια σε μίξη με ελαιώδες συνδετικό. Στη δεύτερη περίπτωση το χρωματικό στρώμα εμφανίζει υποκάστανη χροιά (Εικόνα 90-δεξιά) η οποία όμως δεν οφείλεται σε επιδίωξη του τεχνίτη αλλά σε αλλοίωση του χρωματικού στρώματος. Άλλωστε αντίστοιχες αλλοιώσεις σε παρόμοια μίγματα verdigris-ελαιωδών μέσων έχουν εντοπιστεί και σε άλλα έργα και αποδίδονται σε δευτερογενή σχηματισμό οξειδίου του χαλκού λόγω αλκαλικότητας³⁴³ του χρωματικού στρώματος (Αλούπη et al 2005, 92).

5.4.7. Μη χαλκούχες πράσινες χρωστικές - πράσινες γαίες

Σε 13 φορητές εικόνες εντοπίστηκαν μη χαλκούχες πράσινες χρωστικές οι συστάσεις των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 19. Υπό το οπτικό μικροσκόπιο οι κόκκοι των εν λόγω χρωστικών εμφανίζουν βαθυπράσινο χρώμα (Εικόνα 91-αριστερά) ενώ σε μεγάλες μεγεθύνσεις (SEM) διαπιστώθηκε ότι ως επί το πλείστον χαρακτηρίζονται από ιδιόμορφη, ομοιογενή, 'ινώδη' μικροδομή (Εικόνα 91-δεξιά). Καθώς δείγματα γλαυκονίτη, σελαδονίτη και άλλων σχετικών αργιλικών ορυκτών χαρακτηρίζονται από παρόμοιες συστάσεις και μικροδομές (Hradil et al 2003, 227· Ospitali et al 2008, 1071· Moretto et al 2011, 387), οι παραπάνω χρωστικές μπορούν να ταυτιστούν με πράσινες γαίες.

³⁴³ Ο αλκαλικός χαρακτήρας του χρωματικού στρώματος εικάζεται ότι οφείλεται στην παρουσία προσμίξεων κιμωλίας (Αλούπη et al 2005, 92). Σημειώνεται ότι και στην περίπτωση του υποκάστανου δείγματος από την εικόνα '50', κατά την συνολική-στοιχειακή ανάλυσή του διαπιστώθηκε παρουσία ασβεστίου της τάξεως του 3.5% (EDX, στοιχείο wt%).



Εικόνα 91. Αριστερά: κόκκοι πράσινης, μη χαλκούχου χρωστικής (βέλη), εικόνα ‘4’, OM 200x. Δεξιά: κόκκοι πράσινης χρωστικής (βέλη), εικόνα ‘42’, BSE 6500x.

Πίνακας 19. Συστάσεις πράσινων μη χαλκούχων χρωστικών (EDX, wt% στοιχεία).

α/α	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Άλλα/Διαστάσεις(μm)
1	-	5.1	2.9	45.2	-	-	1.3	12.5	4.3	-	-	28.7	-/6-23
2	-	6.1	3.8	47.6	-	1.8	0.8	14.3	2.3	-	-	23.3	-/9-14
3	-	5.2	2.7	52.2	-	-	1.4	14.3	1.5	-	-	23.2	-/16-40
4α	-	1.7	22.4	53.1	-	-	-	19.2	-	0.5	-	3.1	-/50-80
6	0.8	5.5	4.9	41.3	1.6	1.9	4	11.9	9.5	-	-	17.3	Zn(1.2)/ 5-10
9α	-	1.6	22.2	44.8	1	-	-	5.5	1	2.5	-	21.4	-/≈18
13	0.7	5.1	3.4	49	2.7	-	4.3	12.9	4.6	-	-	17.3	-/3-8
25	1	5.4	9.1	23.4	2.6	-	5.2	2.4	8.7	0.3	0.4	41.6	-/10-24
26	-	5.8	1.9	49.8	-	-	-	14.9	0.3	-	-	27.4	-/20-25
28α	2	0.6	21.9	11.2	5.5	-	-	2.4	19.5	-	-	31.5	Cr-Cu(0.8-4.6)/-
34α	0.3	7.3	11.5	35.8	-	-	-	7.4	2.1	-	0.3	35.3	-/8-25
38	0.2	2.4	4.7	12	3.5	-	3.7	2.1	44.2	0.2	-	27	-/≤6
42	-	5.5	2.9	48.9	-	1.4	-	15	1.3	-	-	25.1	-/5-40

Σημειώνεται ότι κατά την εξέταση κόκκων πράσινης γης σε δείγμα από την εικόνα ‘4’ διαπιστώθηκε ιδιαίτερα μικρή περιεκτικότητα σε σίδηρο (Πίνακας 19), χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί σημαντικά τη συγκεκριμένη χρωστική από τις υπόλοιπες. Επιπροσθέτως παρατηρήθηκε ότι οι –περιορισμένοι σε αριθμό– κόκκοι της εν λόγω χρωστικής έχουν αναμιχθεί με φυσικό μαλαχίτη (Εικόνα 91-αριστερά). Καθώς χαμηλής ποιότητας πράσινα/υποπράσινα αργιλικά ορυκτά τύπου πράσινων γαιών αφθονούν και εντοπίζονται σε πολλές θέσεις ανά την υφήλιο (Grissom 1986, 142· Deer et al 1992, 297), εκτιμάται ότι στην εν λόγω περίπτωση η –χαμηλής ποιότητας³⁴⁴– πράσινη γη έχει προστεθεί εσκεμμένα στον μαλαχίτη με σκοπό τη μείωση κόστους.

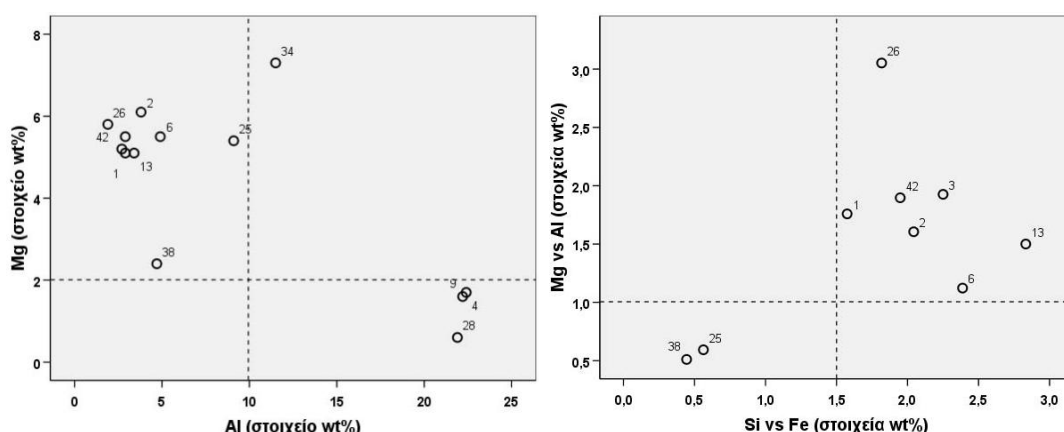
Επιπροσθέτως αναφέρεται ότι κατά την εξέταση πράσινου δείγματος από τη φορητή εικόνα ‘38’ εντοπίστηκε ιδιαίτερα μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβέστιο (Πίνακας 19). Εν προκειμένω διαπιστώθηκε ότι η ενισχυμένη παρουσία ασβεστίου οφείλεται σε εσκεμμένη

³⁴⁴ Η εν λόγω χρωστική χαρακτηρίζεται ως ‘χαμηλής ποιότητας’ λόγω της ιδιαίτερα μικρής περιεκτικότητάς της σε σίδηρο καθώς και του ιδιαίτερα αδρού χαρακτήρα της (βλ. Πίνακα 19).

προσθήκη υλικού τύπου ανθρακικού ασβεστίου στο χρωματικό στρώμα και όχι σε ιδιαίζουσα σύσταση των συγκεκριμένων κόκκων πράσινης γης³⁴⁵.

Με βάση τα ποσοτικά στοιχειακά δεδομένα του Πίνακα 19 είναι δυνατή η περαιτέρω διερεύνηση των εντοπισθεισών πράσινων γαίων. Άλλωστε οι συγκεντρώσεις στοιχείων όπως τα Al, Si, Mg και Fe είναι ενδεικτικές του είδους των εν λόγω αργιλικών ορυκτών (Deer et al 1992, 296-7· Moretto et al 2011, 387). Αρχικώς παρατηρείται ότι η πλειονότητα των χρωστικών χαρακτηρίζεται από περιεκτικότητες σε Al<10% (Εικόνα 92-αριστερά)· εξαιρέσεις αποτελούν οι κονιές που εντοπίστηκαν στις φορητές εικόνες '4', '9', '28' και '34'. Καθώς οι χαμηλές περιεκτικότητες αργιλίου είναι κοινό χαρακτηριστικό των δυο ποιοτικών αργιλικών ορυκτών τύπου πράσινης γης (γλαυκονίτη-σελαδονίτη) (Buckley et al 1978, 379-80· Deer et al 1992, 296-7· Hradil et al 2003, 227· Moretto et al 2011, 388), εκτιμάται ότι εν προκειμένω έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικού είδους, υποδεέστερες αργιλικές ύλες.

Για την διάκριση μεταξύ γλαυκονίτη-σελαδονίτη θεωρείται σημαντικός ο λόγος συγκεντρώσεων Mg/Al, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι δείγματα γλαυκονίτη χαρακτηρίζονται ως επί το πλείστον από λόγους Mg/Al<1 ενώ το αντίθετο παρατηρείται σε δείγματα σελαδονίτη (Mg/Al>1) (Ospitali et al 2008, 1071· Moretto et al 2011, 388). Με βάση τα παραπάνω, καθώς και τη διερεύνηση του λόγου Si/Fe, διαπιστώθηκε ότι οι χαμηλού αργιλίου πράσινες γαίες των μεταβυζαντινών φορητών εικόνων μπορούν να διαχωριστούν σε δυο υποομάδες: i) δείγματα που χαρακτηρίζονται από λόγους Mg/Al>1 και Si/Fe>1.5 και ii) δείγματα με λόγους Mg/Al<1 και Si/Fe<1.5 (Εικόνα 92-δεξιά). Εκτιμάται ότι η πρώτη ομάδα (i) σχετίζεται με πράσινες γαίες τύπου σελαδονίτη ενώ η δεύτερη (ii) με χρωστικές τύπου γλαυκονίτη.

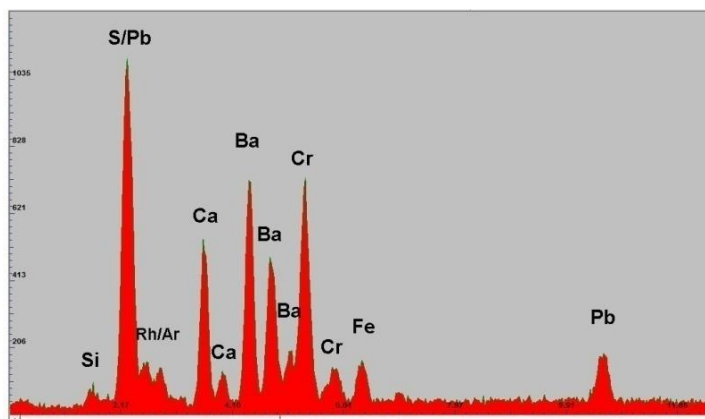


Εικόνα 92. Αριστερά: συγκεντρώσεις μαγνησίου ως προς συγκεντρώσεις αργιλίου πράσινων γαίων, δεδομένα EDX. Δεξιά: λόγος συγκεντρώσεων Mg/Al ως προς τον λόγο Si/Fe, πράσινες γαίες χαμηλού αργιλίου, δεδομένα EDX.

Ολοκληρώνοντας τα σχετικά με μη χαλκούχες πράσινες χρωστικές θα πρέπει να γίνει σύντομη αναφορά στις όψιμες φορητές εικόνες '59' και '60' (Εικόνα 93-αριστερά). Τα εν λόγω έργα χρονολογούνται περί τα μέσα του 19^{ου} αιώνα και εξετάστηκαν μόνο με χρήση φορητής διάταξης XRF. Ωστόσο κατά τη διερεύνηση περιοχών πράσινων αποχρώσεων διαπιστώθηκε ισχυρή παρουσία χρωμίου και βαρίου (Εικόνα 93-δεξιά) και έτσι συμπεραίνεται ότι για την απόδοση των τόνων αυτών έχουν χρησιμοποιηθεί πράσινες

³⁴⁵ Άλλωστε οι εντοπισθέντες κόκκοι πράσινης γης είναι ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (<6μm) με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτός ο προσδιορισμός της σύστασής τους άνευ επιδράσεων από την περιβάλλουσα αυτούς μήτρα που περιέχει λευκό του μολύβδου και ασβεστιτικές φάσεις.

χρωστικές με βάση το οξείδιο του χρωμίου ('viridian green')³⁴⁶. Το εύρημα συνάδει με την χρονολόγηση των εικόνων, καθώς η χρήση τεχνητών χρωμιούχων πράσινων χρωστικών ήταν ιδιαίτερα περιορισμένη πριν τα μέσα του 19^{ου} αιώνα³⁴⁷ (Harley 2001, 86).



Εικόνα 93. Αριστερά: εικόνα '60', ο άγιος Ιωάννης φέρει βαθυπράσινο χιτώνα. Δεξιά: φάσμα XRF από περιοχή εντόνου πράσινου εικόνας '60'. Εντοπίστηκαν ισχυρές κορυφές χρωμίου και βαρίου.

5.4.8. Πράσινα δια αναμίξεως

Τέλος, σε δώδεκα έργα διαπιστώθηκε ότι για την απόδοση πράσινων αποχρώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί μίγματα κυανών /μελανών με κίτρινες χρωστικές (Πίνακας 20).

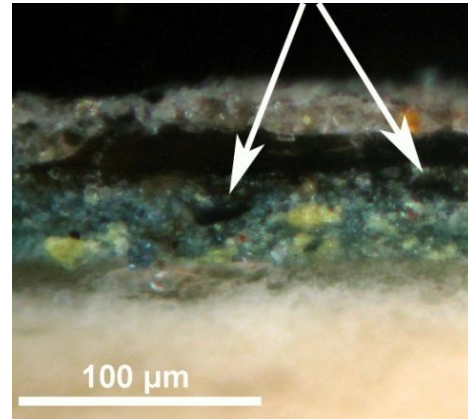
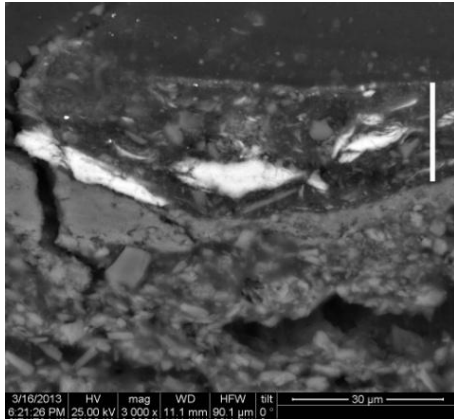
Πίνακας 20. Περιπτώσεις χρήσης πράσινων μιγμάτων χρωστικών.

α/α	Συστατικά μίγματος
7	As ₂ S ₃ - ινδικό - μαύρο C.
11	As ₂ S ₃ - ινδικό
12	>>
19	>>
20	>>
21	>>
40	Πρωσικό - κίτρινο Pb/Sn - ώχρα Fe
41α	As ₂ S ₃ - ινδικό κολλοειδές
46	As ₂ S ₃ - ινδικό - μαύρο C.
47	>>
52	Πρωσικό - ώχρα Fe
54	As ₂ S ₃ - ινδικό

Μέσω εξέτασης των έργων και μικροδειγμάτων με αναλυτικές τεχνικές διαπιστώθηκε ότι στην πλειονότητα των παραπάνω περιπτώσεων για την επίτευξη πράσινων αποχρώσεων χρησιμοποιήθηκαν μίγματα κυανών ή/και μελανών χρωστικών με κίτρινο θειούχο αρσενικό (As₂S₃-σανδαράχη) (Εικόνα 94-αριστερά). Το πλέον διαδεδομένο κυανό συστατικό είναι χρωστικές τύπου ινδικού, ενώ σε λίγες περιπτώσεις έχουν προστεθεί και μικροποσότητες μαύρων ανθρακούχων χρωστικών (Εικόνα 94-δεξιά).

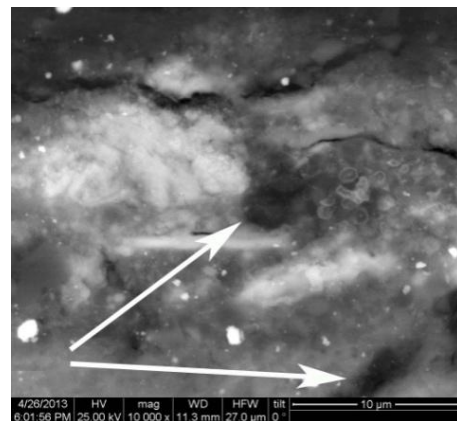
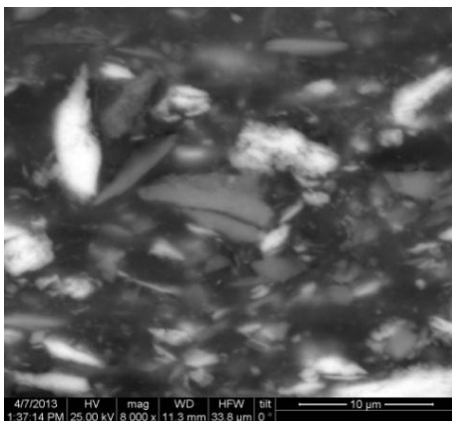
³⁴⁶ Η ταυτόχρονη ισχυρή παρουσία βαρίου και θείου εκτιμάται ότι οφείλεται σε χρήση συνθετικού BaSO₄ ως πληρωτικού υλικού των πράσινων χρωστικών, συμφώνως προς μία πρακτική ιδιαίτερα διαδεδομένη ήδη από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα (Eastaugh et al 2008, 44).

³⁴⁷ Ωστόσο χρωστικές τύπου 'viridian green' παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά κατά το πρώτο μισό του 19^{ου} αιώνα (Newman 1997, 273).



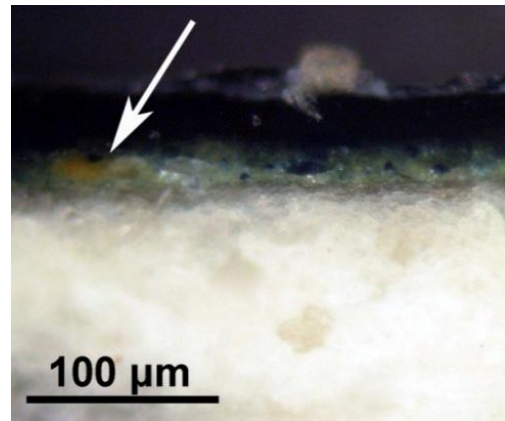
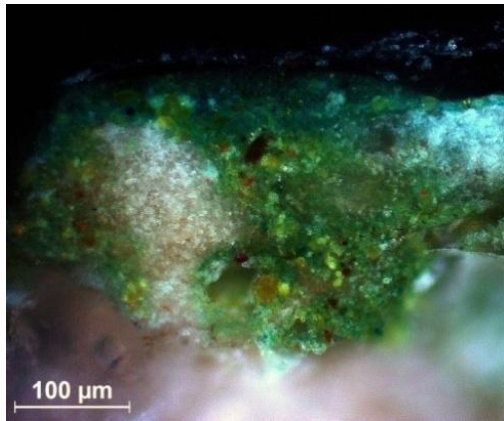
Εικόνα 94. Αριστερά: πράσινο στρώμα (λευκή κάθετος δεξιά), μίγμα As_2S_3 (εικονίζεται ως σύστημα λευκών κόκκων) με ινδικό. Εικόνα '21', BSE 3000x. Δεξιά: πράσινο στρώμα περιέχον As_2S_3 , ινδικό και λίγους κόκκους μαύρου άνθρακος (βέλη). Εικόνα '7', OM, 200x.

Σε αντιστοιχία με τα ευρήματα της εξέτασης των οργανικών κυανών (βλ. υποενότητα 5.4.4), κατά την διερεύνηση των κυανού χρώματος μητρών των πράσινων χρωματικών στρωμάτων διαπιστώθηκε ότι ως επί το πλείστον περιέχουν κόκκους αποτελούμενους από άνθρακα και άλλα, μη άμεσα σχετιζόμενα με την οργανική βαφή, στοιχεία (Ca, Si, S, K, Al, Mg κ.α.) (Εικόνα 95-αριστερά). Έτσι εκτιμάται ότι οι βαφές τύπου ινδικού έχουν αναμιχθεί με -ή/και προσροφηθεί από- ανόργανες, γαιώδεις πρώτες ύλες (Thompson 1998, 168· Kirby και Saunders 2004, 74). Ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων κόκκοι ινδικού άνευ παρουσίας ανόργανων συστατικών εντοπίστηκαν μόνο σε περιορισμένο αριθμό έργων (Εικόνα 95-δεξιά).



Εικόνα 95. Αριστερά: ανόργανοι (φαιοί) και οργανικοί (μελανοί) κυανοί κόκκοι περιβάλλοντες κόκκους As_2S_3 (λευκοί). Εικόνα '12', BSE 8000x. Δεξιά: κόκκοι οργανικής βαφής άνευ ανόργανων προσμίξεων (βέλη). Εικόνα '41', BSE 10000x.

Ωστόσο σημαντικά διαφοροποιούνται τα μίγματα που έχουν χρησιμοποιηθεί στις φορητές εικόνες '40' και '52' (Πίνακας 20). Στην πρώτη περίπτωση διαπιστώθηκε χρήση μίγματος πρωσικού κυανού με κίτρινο μολύβδου-κασσιτέρου και λίγη κίτρινη όχρα, το οποίο χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα έντονη απόχρωση (Εικόνα 96-αριστερά). Παρόμοια, οι πράσινοι τόνοι της εικόνας '52' αποδίδονται με χρήση μίγματος πρωσικού κυανού με κίτρινη σιδηρούχο όχρα (Εικόνα 96-δεξιά).



Εικόνα 96. Αριστερά: μίγμα πρωσικού κυανού με κίτρινο Pb/Sn και κίτρινη ώχρα, εικόνα ‘40’, OM 200x. Δεξιά: μίγμα πρωσικού κυανού με κίτρινη σιδηρούχο ώχρα, εικόνα ‘52’, OM 200x.

5.4.9. Περί πράσινων

Στον Πίνακα 21 συνοψίζονται τα αποτελέσματα διερεύνησης των πράσινων χρωστικών στις υπό εξέταση μεταβυζαντινές φορητές εικόνες.

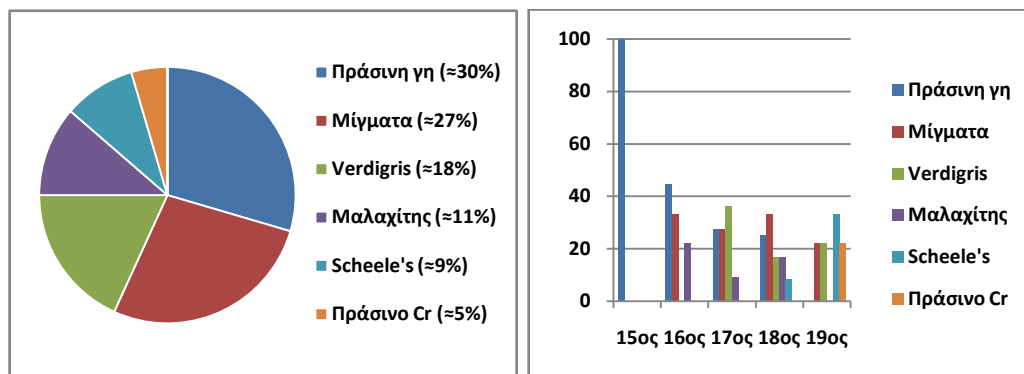
Πίνακας 21. Σύνοψη αποτελεσμάτων ταύτισης πράσινων χρωστικών.

a/a	Χρονολόγηση	Πράσινη χρωστική	a/a	Χρονολόγηση	Πράσινη χρωστική
1	15 ^{ος}	Πράσινη γη	28β	17 ^{ος}	Copper resinate
2	15 ^{ος}	>>	33	18 ^{ος}	Μαλαχίτης
3	15 ^{ος}	>>	34α	18 ^{ος}	Πράσινη γη
4α	16 ^{ος}	>>	34β	>>	Verdigris
4β	>>	Μαλαχίτης	34γ	>>	Μαλαχίτης
6	16 ^{ος}	Πράσινη γη	38	18 ^{ος}	Πράσινη γη
7	16 ^{ος}	As ₂ S ₃ - ινδικό.	40	18 ^{ος}	Πρωσικό - κίτρινο Pb/Sn - ώχρα Fe
9α	16 ^{ος}	Πράσινη γη	41α	18 ^{ος}	As ₂ S ₃ - ινδικό
9β	>>	Μαλαχίτης	41β	>>	Verdigris
11	16 ^{ος}	As ₂ S ₃ - ινδικό	42	18 ^{ος}	Πράσινη γη
12	16 ^{ος}	>>	46	18 ^{ος}	As ₂ S ₃ - ινδικό.
13	16 ^{ος}	Πράσινη γη	47	18 ^{ος}	>>
16	17 ^{ος}	Verdigris	48	18 ^{ος}	Scheele's
17	17 ^{ος}	>>	50α	19 ^{ος}	Verdigris
19	17 ^{ος}	As ₂ S ₃ - ινδικό	50β	>>	>>
20	17 ^{ος}	>>	52	19 ^{ος}	Πρωσικό - ώχρα Fe
21	17 ^{ος}	>>	54	19 ^{ος}	As ₂ S ₃ - ινδικό
25	17 ^{ος}	Πράσινη γη	56	19 ^{ος}	Scheele's
27α	17 ^{ος}	Verdigris	58	19 ^{ος}	>>
27β	>>	Μαλαχίτης	59	19 ^{ος}	Πράσινο Cr
26	17 ^{ος}	Πράσινη γη	60	19 ^{ος}	>>
28α	17 ^{ος}	>>	62	19 ^{ος}	Scheele's

Διαπιστώνεται ότι αργλικές ύλες τύπου πράσινων γαιών ήταν οι πλέον διαδεδομένες χρωστικές· ακολουθούν τα πράσινο χρώματος μίγματα χρωστικών και οι τεχνητές χαλκούχες χρωστικές τύπου verdigris, ενώ σε σημαντικά μικρότερη έκταση ερησιμοποιείτο φυσικός μαλαχίτης (Εικόνα 97-αριστερά). Εντύπωση προκαλεί ωστόσο ο μη εντοπισμός

τεχνητά παραγόμενου μαλαχίτη, χρωστικής που κατά τους προ του 18^{ου} αιώνας χρόνους χρησιμοποιήθηκε σε κάποια έκταση στη δυτική Ευρώπη (Gettens και Fitzhugh 1993b, 194).

Παρατηρείται επίσης ότι -σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα ταύτισης κυανών χρωστικών (βλ. 5.4.5)- σε ορισμένα έργα οι πράσινες αποχρώσεις έχουν αποδοθεί με πλέον του ενός είδους κονίες (χρωστικές/μίγματα χρωστικών) (Πίνακας 21). Μάλιστα στην περίπτωση της φορητής εικόνας '34' διαπιστώθηκε εμπλοκή τριών διαφορετικών πράσινων χρωστικών, ήτοι φυσικού μαλαχίτη, πράσινης γης και τεχνητής χαλκούχου χρωστικής.



Εικόνα 97. Αριστερά: συχνότητα εμφάνισης πράσινων χρωστικών στο υπό εξέταση σύνολο φορητών εικόνων. Δεξιά: σχετική συχνότητα χρήσης (%) πράσινων χρωστικών ανά αιώνα κατά το διάστημα μεταξύ 15^{ου}-19^{ου} αιώνας.

Συσχετίζοντας το είδος των πράσινων χρωστικών με την χρονολόγηση των φορητών εικόνων (Εικόνα 97-δεξιά) εξάγονται ορισμένα ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Αρχικώς διαπιστώνεται ότι -σε συμφωνία με σχετικές αναφορές (ενδεικτικά: Schweppe 1997, 81 και 84)- καθ' όλο το διάστημα μεταξύ 16^{ου}-19^{ου} αιώνας χρησιμοποιούνταν ευρέως μίγματα οργανικών κυανών χρωστικών με κίτρινη σανδαράχη. Οι πράσινες γαίες γνώρισαν επίσης μεγάλη διάδοση από τον 15^ο μέχρι και τον 18^ο αιώνα αλλά δεν εντοπίστηκαν σε έργα 19^{ου} αιώνας. Η ευρεία χρήση πράσινων γαιών φαίνεται πως σχετίζεται με την προτίμηση των μεταβυζαντινών τεχνιτών να χρησιμοποιούν υδατικά συνδετικά μέσα: αναφέρεται σχετικά (Grissom 1986, 184) ότι στη Δύση η χρήση πράσινων γαιών περιορίστηκε σημαντικά μετά την επικράτηση ελαιωδών μέσων, διότι τα τελευταία δεν ευνοούν τη χρήση αργλικών χρωστικών.

Τεχνητές χαλκούχες χρωστικές τύπου verdigris³⁴⁸ εντοπίζονται σε έργα χρονολογούμενα από τον 17^ο αιώνα και έπειτα, ενώ τα λίγα έργα που φέρουν φυσικό μαλαχίτη χρονολογούνται μεταξύ 16^{ου}-18^{ου} αιώνας. Τέλος, με βάση τα περιορισμένα δεδομένα σχετικά με φορητές εικόνες 19^{ου} αιώνας φαίνεται ότι κατά την εν λόγω περίοδο οι συνθετικές χρωστικές πράσινο του Scheele και πράσινο του χρωμίου γνώρισαν ευρεία διάδοση.

5.5. Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα ταύτισης χρωστικών σε 56 φορητές μεταβυζαντινές εικόνες διαπιστώθηκε ότι κατά την περίοδο μεταξύ 15^{ου}-19^{ου} αιώνας η πλέον διαδεδομένη κυανή χρωστική ήταν το μέτριου κόστους ινδικό, το οποίο επίσης εμπλέκεται σε δημοφιλή μείγματα

³⁴⁸ Υπενθυμίζεται ότι οι εν λόγω χρωστικές στην πλειονότητα των περιπτώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί ως ημιδιαφανή στρώματα (σε μίξη με ελαιώδη συνδετικά μέσα, βλ. 5.4.6).

της εποχής για την απόδοση του πράσινου (βλέπε κατωτέρω). Ευρεία διάδοση είχε επίσης ο αζουρίτης, ενώ διαπιστώθηκε ότι τεχνητές χαλκούχες κυανές χρωστικές τύπου verditer χρησιμοποιήθηκαν σε σημαντική έκταση αλλά δεν εντοπίστηκαν περιπτώσεις αναγόμενες σε χρόνους προ του 18^{ου} αιώνας. Αντιθέτως ο λίαν υψηλού κόστους φυσικός λαζουρίτης απεδείχθη εξαιρετικά σπάνιος καθώς εντοπίστηκε σε ένα μόνον, πρώιμο έργο. Αναφέρεται επίσης ότι με βάση τις σημαντικές διαφορές στις συστάσεις των μόλις τριών εντοπισθέντων δειγμάτων σμάλτου, φαίνεται ότι οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες είχαν πρόσβαση σε διαφορετικής προελεύσεως υαλώδεις χρωστικές. Τέλος διαπιστώθηκε ότι ο ιδιαίτερα διαδεδομένος κατά τον 16^ο αιώνα αζουρίτης σταδιακά εγκαταλείφθηκε μέχρι τον 18^ο, περίοδο κατά την οποία διαδόθηκε η χρήση συνθετικών χρωστικών (πρωσικού κυανού και verditer).

Οι πράσινες αποχρώσεις αποδίδονταν ως επί το πλείστον με πράσινες γαίες ενώ ιδιαίτερα διαδεδομένα ήταν και τα μίγματα ινδικού με κίτρινη σανδαράχη (βλέπε και προηγούμενος τα περί γενικότερης κυριαρχίας του ινδικού). Μετρίως διαδεδομένες ήταν οι τεχνητές χρωστικές τύπου verdigris, για τις οποίες μάλιστα διαπιστώθηκε ότι χρησιμοποιήθηκαν ως επί το πλείστον με τη μορφή ημιδιαφανών χρωματικών στρωμάτων έπειτα από μίξη με ελαιώδη συνδετικά μέσα. Τέλος περιορισμένη διάδοση είχε ο μαλαχίτης, ενώ το τεχνητό ανάλογο του ορυκτού δεν εντοπίστηκε.

Με βάση τον εντοπισμό των ολιγοστοιχείων Zn, As (και ορισμένως Sb) διαφαίνεται γεωχημική συσχέτιση της πλειονότητας των δειγμάτων μαλαχίτη μεταξύ τους αλλά και με ορισμένα δείγματα αζουρίτη. Το γεγονός αποτελεί ισχυρή ένδειξη κοινής προέλευσης, υπόθεση που όμως χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Τέλος σημειώνεται ότι σε μερικές φορητές εικόνες έχουν χρησιμοποιηθεί πλέον της μιας κυανές ή/και πράσινες χρωστικές προς απόδοση σχετικών αποχρώσεων. Σε ορισμένες περιπτώσεις διαφαίνεται προσπάθεια περιορισμού χρήσεως ακριβών χρωστικών (π.χ. τοποθέτηση υψηλού κόστους αζουρίτη επί υποστρώματος ινδικού), ενώ σε κάποια έργα εικάζεται ότι η εμπλοκή ποικίλων χρωστικών αποσκοπεί στην επίτευξη διαφορετικών οπτικών εντυπώσεων.

6. Γαιώδεις και συναφείς ερυθρές και κίτρινες χρωστικές

6.1. Εισαγωγή

Ερυθρές και κίτρινες ύλες με αποχρώσεις που κυμαίνονται από βαθύ ερυθρό/ιώδες μέχρι και ωχρό κίτρινο, χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα ως υλικά ζωγραφικής από την αρχαιότητα μέχρι και τη σύγχρονη εποχή. Ο Thompson (1998, 209) σημειώνει ότι οι κύριες χρήσεις των *κίτρινων χρωστικών* κατά τη μεσαιωνική περίοδο³⁴⁹ ήταν η απομίμηση του χρυσού και η τροποποίηση της αποχρώσεως πράσινων και κόκκινων χρωματικών μιγμάτων, ενώ υπογραμμίζει ότι οι εν λόγω χρωστικές εχρησιμοποιούντο σε μικρή μόνον έκταση ως αυτούσια κίτρινα χρώματα. Ως προς τις *ερυθρές χρωστικές* οι Bomford et al (1990, 120) αναφέρουν –βασιζόμενοι σε παρατηρήσεις επί έργων 14^{ου}-15^{ου} αιώνας– ότι συχνά επιλέγονταν ανάλογα με το είδος των χρησιμοποιηθεισών κυανών χρωστικών με σκοπό την επίτευξη του βέλτιστου χρωματικού συνδυασμού³⁵⁰. Επιπροσθέτως αναφέρεται ότι στα πλαίσια της ορθόδοξης εικονογραφίας το ερυθρό συμβολίζει ‘*το φλογερόν και ζέον της μουσικής ουσίας*’, το κίτρινο ‘*την θεία δόξα και λαμπρότητα*’ και το ιώδες την αγνότητα (Κόντογλου 1993, 16).

Στη φύση απαντάται πλήθος ευκόλως προσβάσιμων έγχρωμων γαιών οι οποίες χαρακτηρίζονται από κίτρινο/ωχρό έως ερυθρό/ιώδες και καστανό χρώμα (Thompson 1998, 117). Μάλιστα με βάση αρχαιολογικά δεδομένα τεκμηριώνεται χρήση έγχρωμων γαιών ως χρωστικές τουλάχιστον κατά τα τελευταία 300.000 χρόνια (Helwig 2007, 39). Βέβαια κάθε έγχρωμη γαία δεν είναι κατάλληλη προς χρήση ως υλικό ζωγραφικής: πολλές άργιλοι χαρακτηρίζονται από έντονο ερυθρό ή άλλο χρώμα όταν περιέχουν σημαντικό ποσοστό υγρασίας αλλά η τονικότητά τους υποβιβάζεται σημαντικά όταν στεγνώνουν ενώ παρόμοια, πλήθος έγχρωμων λίθων εάν λειοτριβηθούν αποφέρουν άχρωμες ή σχεδόν άχρωμες κονίες (Thompson 1998, 117-8). Άλλωστε ακόμη και οι κατάλληλες προς χρήση έγχρωμες γαίες απαιτούν συχνά –λόγω της παρουσίας άχρωμων/λευκών συνοδευτικών ορυκτών-προκατεργασία, η οποία συνήθως συνίσταται σε λειοτρίβηση και πλύση προς απομάκρυνση των ακαθαρσιών (Helwig 2007, 39).

Πέραν των προαναφερθεισών γαιωδών σιδηρούχων χρωστικών στη φύση απαντώνται και άλλες, μη σιδηρούχες έγχρωμες ορυκτές ύλες, κατάλληλες προς χρήση στη ζωγραφική. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το κίτρινου χρώματος θειούχο αρσενικό (As_2S_3) το οποίο χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα στην αρχαία Αιγυπτιακή ζωγραφική (FitzHugh 1997, 48) και ο εντόνου ερυθρού χρώματος θειούχος υδράργυρος (κιννάβαρι) που κατά την αρχαιότητα εξορυσσόταν από κρατικά ορυχεία στην Ιβηρική χερσόνησο (Gettens και Stout 1966, 171). Παράλληλα υφίστανται και παραδοσιακές τεχνητές χρωστικές του υπ’ όψιν χρωματικού φάσματος, όπως το πορτοκαλέρυθρο επιτεταρτοξειδίο του μολύβδου (μίνιο- Pb_3O_4) (FitzHugh 1986, 110), οι -παραγόμενες με βάση οργανικές φυτικές/ζωικές βαφές-χρωστικές τύπου λάκας κ.α.

³⁴⁹ Διευκρινίζει μάλιστα ότι ‘*το ασυγκρίτως σπουδαιότερο κίτρινο της μεσαιωνικής ζωγραφικής είναι ο μεταλλικός χρυσός*’ (ό.π., 208) (τα περί μεταλλικών φύλλων/κονιών συνοψίζονται στο σχετικό κεφάλαιο). Ακόμη σημειώνει ότι η ‘*μεσαιωνική επιφύλαξη*’ προς τα κίτρινα σταδιακά αίρεται κατά τους χρόνους της Αναγέννησης, γεγονός που αντανακλάται και στον εμπλουτισμό της παλέτας με νέες κίτρινες χρωστικές (ό.π., 209-10).

³⁵⁰ Για παράδειγμα κατά τη ζωγραφική με λαζουρίτη (/ουλτραμαρίνα) δεν απαιτείται ιδιαίτερης λαμπρότητας ερυθρό, ενώ αντιθέτως σε περιπτώσεις χρήσης κυανών χρωστικών υποπράσινης αποχρώσεως (τύπου ‘bice’) αρμόζει η χρήση συμπληρωματικών πορτοκαλόχρωμων ερυθρών (π.χ. μίνιο) (ό.π.).

Ως προς τη σχετική ορολογία θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις οι έγχρωμες γαίες αναφέρονται γενικώς ως 'ώχρες'. Σημειώνεται ότι ο όρος 'ώχρα' χρησιμοποιείται κατά την αρχαιότητα για να υποδηλώσει κίτρινες γαίες (ώχρα < ωχρός) ενώ αντίστοιχος για τις ερυθρές γαίες ήταν ο όρος 'μίλτος' (οπότε, π.χ., 'νῆες μιλτοπάρηοι' στον Όμηρο αλλά και ο όρος μιλτόΦεσσα (mi-to-we-sa) σε Γραμμική Β'). Οι δύο βασικές χρωματικές εκδοχές γαιών αντιπαραβάλλονται σε ένα χωρίο του Θεοφράστου: 'τα μεν εστί γής καθάπερ ώχρα και μίλτος' (Θεόφραστος, Περί Λίθων, 59). Σε ένα άλλο χαρακτηριστικό απόσπασμα, αυτή την φορά του Διοσκουρίδη, η ώχρα περιγράφεται ως 'μηλίνη' (Περί Ὑλης Ιατρικῆς, Ε 93) και ο υπόψιν όρος συνήθως ερμηνεύεται ως 'κίτρινη' και ίσως ως ειδικώς αναφερόμενος στο χρώμα του κυδωνιού / 'μήλου Κυδωνίου' [Μπέλτσιος, 2016]. Από τον 16^ο αιώνα, ο όρος 'ώχρα' αρχίζει σταδιακά να χρησιμοποιείται και για ερυθρές και καστανής αποχρώσεως γαίες³⁵¹ (Helwig 2007, 41 και 44· Hradil et al 2003, 228). Προς αποφυγή συγχύσεως, οι Hradil et al (2003, 224) προκρίνουν τη χρήση του ευρύτερου όρου 'γαιώδεις χρωστικές' ('earthy pigments') και διευκρινίζουν ότι αυτές 'διαφοροποιούνται επί τη βάση του χρώματος σε κίτρινες ώχρες, κόκκινες γαίες και βόλους, πράσινες γαίες, βαθέως κίτρινες ή καστανές σιέννες και όμπρες'. Ακόμη αναφέρουν ότι οι εν λόγω χρωστικές μπορούν να διαχωριστούν περαιτέρω α) σε κονίες που οφείλουν το χρώμα τους στην παρουσία οξειδίων του σιδήρου και β) σε κονίες όπου ο σίδηρος εμπεριέχεται ως δισθενές ή τρισθενές κατιόν στη δομή αργιλικών ορυκτών· η πλειονότητα των γαιωδών χρωστικών κατατάσσεται στην πρώτη κατηγορία ενώ στη δεύτερη συμπεριλαμβάνονται οι πράσινες γαίες³⁵² (ό.π.). Αντιθέτως η Helwig (2007, 39) προτείνει τον απλούστερο -και ευρύτερο- όρο 'χρωστικές οξειδίων του σιδήρου' ('iron oxide pigments') υπό τον οποίο συμπεριλαμβάνει όλες τις φυσικές και τεχνητές σιδηρούχες χρωστικές ανεξαρτήτως αποχρώσεως.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω, στο παρόν κείμενο θα χρησιμοποιείται εφεξής ο όρος 'σιδηρούχες γαίες' για αναφορές σε γεωλογικής προελεύσεως, σιδηρούχες ύλες, και ο όρος 'μη σιδηρούχες χρωστικές' υπό τον οποίο θα εξεταστούν όλες οι λοιπές φυσικές και τεχνητές, μη σιδηρούχες χρωστικές ερυθρές/κίτρινης αποχρώσεως. Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά ορισμένα στοιχεία σχετικά με τις δυο προαναφερθείσες κατηγορίες χρωστικών.

6.1.1. Σιδηρούχες ερυθρές και κίτρινες γαίες

Στον εξωτερικό φλοιό της γης υφίστανται εκτεταμένες επιφανειακές αποθέσεις γαιών οι οποίες εμφανίζουν ποικίλες αποχρώσεις λόγω της περιεκτικότητάς τους σε ένυδρα ή άνυδρα οξείδια του σιδήρου [κυρίως γκαιτίτη/λιμωνίτη (α -FeOOH) και αιματίτη (α -Fe₂O₃) αντίστοιχα]. Αν και σε ορισμένες περιπτώσεις εντοπίζονται οξείδια/υδροξείδια σιδήρου σε αρκετά καθαρή μορφή (έως και 95% κ.β. Fe₂O₃ – Gettens και Stout 1966, 154), ως επί το πλείστον οι σιδηρούχες ύλες απαντώνται σε μίξη με άχρωμα/λευκά γαιώδη συστατικά όπως αργιλοπυριτικά ορυκτά (π.χ. καολίνη, ιλλίτη), χαλαζία, ασβεστιούχες ύλες (ανθρακικό ασβέστιο, ενώσεις θεικού ασβεστίου) κ.α. (Elias et al 2006, 70). Αναφέρεται μάλιστα σχετικά ότι στην απόχρωση της γαίας επιδρά μόνον η ποσότητα –και όχι το είδος– των λευκών συνοδευτικών υλών, ενώ έχει διαπιστωθεί ότι από την παρουσία των εν λόγω προσμίξεων σημαντικότερα επηρεάζονται (χρωματικά) οι κίτρινες (γκαιτιτικές) γαίες (ό.π., 79).

³⁵¹ Ωστόσο μέχρι σήμερα, στην κοινή περί των χρωστικών ορολογία ο όρος 'ώχρα' (ochre) χρησιμοποιείται συχνότερα για να υποδηλωθούν κίτρινου χρώματος γαίες (Hradil et al 2003, 228).

³⁵² Σχετικά με τις πράσινες γαίες βλ. κεφάλαιο περί κυανών και πράσινων χρωστικών (5).

Καθώς υφίσταται μεγάλος αριθμός ευκόλως προσβάσιμων έγχρωμων σιδηρούχων γαιών, οι σχετικές χρωστικές είναι συνήθως χαμηλού κόστους (Hradil et al 2003, 228). Μάλιστα σε πολλές περιπτώσεις χρωστικές προερχόμενες από διαφορετικές θέσεις εξόρυξης εμφανίζουν παρόμοια μακροσκοπικά χαρακτηριστικά (χρώμα, υφή κ.α.) και για το λόγο αυτό οι τεχνίτες είχαν συχνά τη δυνατότητα χρήσης τοπικών πρώτων υλών. Ωστόσο κατά καιρούς εντοπίζονταν γαίες με ιδιάζοντα χαρακτηριστικά –οι οποίες μάλιστα συνήθως αναφέρονταν με το όνομα της θέσης εξόρυξής τους (π.χ. ‘Σινωπική μίλτος’, ‘βώλος Αρμενίας’)- και για το λόγο αυτό μεταφέρονταν δια της εμπορικής οδού σε άλλες περιοχές (Helwig 2007, 65). Συνοψίζοντας τα ζητήματα περί της διαθεσιμότητας γαιωδών χρωστικών κατά τον Μεσαίωνα ο Thompson (1998, 210) σημειώνει ότι το είδος και ο αριθμός των σχετικών χρωστικών που διέθετε ένας τεχνίτης ‘εξηρτώντο πιθανώς πάρα πολύ από την τύχη και από τυχαίους γεωγραφικούς παράγοντες’.

Όπως προαναφέρθηκε οι πλέον συνήθεις κατεργασίες στις οποίες υποβάλλονταν οι αργές σιδηρούχες γαίες ήταν η λειοτρίβηση³⁵³, η πλύση και ο διαχωρισμός κλασμάτων μέσω διαφορικής καθιζήσεως (Gettens και Stout 1966, 134· Helwig 2007, 39· Eastaugh et al 2008, 285). Σε ορισμένες περιπτώσεις διαφορετικές γαίες αναμιγνύονταν προς επίτευξη συγκεκριμένων αποχρώσεων, ενώ η θερμική κατεργασία απέτελεσε διαδεδομένη πρακτική μετατροπής κίτρινων σε ερυθρές ή καστανές χρωστικές³⁵⁴ (Helwig 2007, 39). Το γεγονός ότι στη Μεσαιωνική και μεταγενέστερη τεχνική βιβλιογραφία σπανίζουν οι οδηγίες κατεργασίας γαιών αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι οι τεχνικές αυτές ήταν ευρύτερα γνωστές στους τεχνίτες της εποχής (Thompson 1998, 210). Αναφέρεται μάλιστα σχετικά (Helwig 2007, 68) ότι μέχρι και τον 19^ο αιώνα οι εκπλύσεις και η λειοτρίβηση γαιωδών χρωστικών συνιστούσαν βήματα κατεργασίας τα οποία συχνά υλοποιούσαν οι ίδιοι οι ζωγράφοι.

Η πλειονότητα των ερυθρών σιδηρούχων γαιών οφείλουν τη χρώση τους στην παρουσία αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ενώ σε πολλές περιπτώσεις εμπεριέχουν (και) άλλα άνυδρα ή ένυδρα οξειδία του σιδήρου όπως μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και λεπιδοκροκίτη ($\gamma\text{-FeOOH}$) (Helwig 2007, 39), και η συνολική περιεκτικότητά τους σε σιδηρούχες φάσεις κυμαίνεται από 3% μέχρι και άνω του 75% (Gettens και Stout 1966, 122· Popelka-Filcoff et al 2008, 752). Χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα στη ζωγραφική επί ξύλινων υποστρωμάτων και τοίχων, καθώς και ως συστατικά προστυμμάτων για τη συγκόλληση μεταλλικών φύλλων³⁵⁵ (Thompson 1998, 119· Helwig 2007, 50). Αν και χαρακτηρίζονται από μεγάλη σταθερότητα, η έκθεση των εν λόγω χρωστικών σε υψηλές θερμοκρασίες επιφέρει συνήθως οδηγεί σε βαθύτερους τόνους και αυτό είναι πλέον εμφανές στην περίπτωση των ανοικτόχρωμων πρώτων υλών (Gettens και Stout 1966, 122).

Σημειώνεται ότι ο αιματίτης απαντάται στη φύση και στην μορφή γκρίζων συμπαγών μαζών με μεταλλική λάμψη. Υπό αυτή τη μορφή το ορυκτό χρησιμοποιήθηκε ευρέως για την κατασκευή στιλβώτρων (Cennini 1960, 82· Gettens και Stout 1966, 118) ενώ σε ορισμένες

³⁵³ Καθώς τα οξειδία σιδήρου που χρωματίζουν τις φυσικές γαίες βρίσκονται συνήθως διεσπαρμένα υπό μορφή ιδιαίτερα λεπτοφυών σωματιδίων εντός αυτών, ακόμη και εκτεταμένη λειοτρίβηση δεν επιφέρει σημαντική αλλοίωση της αποχρώσεώς τους (Eastaugh et al 2008, 285).

³⁵⁴ Η πρωιμότερη αναφορά σε παρασκευή ερυθρής κονίας δια οπτήσεως κίτρινης ώχρας εντοπίζεται στο κείμενο ‘Περί λίθων’ του Θεόφραστου, ο οποίος μάλιστα διευκρινίζει ότι όσο περισσότερο πυρωθούν τα (σφραγισμένα με πηλό) δοχεία που περιέχουν την κίτρινη γαία ‘*τοσούτω μάλλον μελαντέραν και άνθρακωδεστέραν ποιούσι*’ (Θεόφραστος 1998, 170). Παρόμοιες οδηγίες παραθέτουν οι Βιτρούβιος και Πλίνιος, ενώ η Harley (2001, 120) αναφέρει ότι υφίσταται αγγλικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας του 17^{ου} αιώνας με αντικείμενο την παραγωγή ερυθρών και καστανών χρωστικών δια οπτήσεως ώχρας.

³⁵⁵ Αντιθέτως λόγω της σχετικά μικρής χρωματικής εντάσεώς τους οι εν λόγω χρωστικές δεν χρησιμοποιήθηκαν στη ζωγραφική χειρογράφων (Thompson 1998, 119).

περιπτώσεις λειοτριβείτο προς παραγωγή χρωστικής βαθέος ερυθρού/ιώδους χρώματος (Bomford et al 1990, 34· Gettens και Stout 1966, 118). Έχει διαπιστωθεί ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση το ιώδες χρώμα των παραγόμενων κονιών οφείλεται στη μεγάλη διάμετρο των σωματιδίων αιματίτη (Hradil et al 2003, 231· Mastrotheodoros et al 2010, 54). Μάλιστα το τεχνητά παραγόμενο, ιώδους αποχρώσεως οξειδίο του σιδήρου ονομάζεται περιστασιακά ‘caput mortu[u]m’ (Harley 2001, 121), ενώ πρόσφατα ο όρος άρχισε να χρησιμοποιείται και για την περιγραφή ιωδών χρωστικών που προέκυψαν δια οπτήσεως φυσικών σιδηρούχων γαιών (Eastaugh et al 2008, 87).

Στην τεχνική βιβλιογραφία απαντάται συχνά και ο -ευρύτερα σχετιζόμενος με σιδηρούχες γαίες- όρος ‘βώλος’ (‘bole’, στην ελληνική απαντάται συχνά και ως ‘αμπόλι’ (το)). Σύμφωνα με την Harley (2001, 119) η λέξη έχει περιστασιακά χρησιμοποιηθεί ως συνώνυμο της ‘ερυθής ώχρας’ αλλά στις πλείστες των περιπτώσεων υποδηλώνει γαίες τύπου ‘Αρμένικου βώλου’, ήτοι λεπτοφυείς σιδηρούχες κονίες οι οποίες εχρησιμοποιούντο ως συστατικά προστυμμάτων και προετοιμασιών (Eastaugh et al 2008, 63). Ο Κόντογλου (1993, 8) ερμηνεύει τη λέξη ‘βώλος’ ως ‘χονδροκόκκινο’ και αλλού ως ‘σιέννα ψημένη’ (ό.π., 10), αμφότερες χρωστικές ερυθρού-καστανέρυθρου φάσματος. Ωστόσο θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ‘ερυθρή’ απόχρωση δεν είναι απαραίτητο χαρακτηριστικό ενός βώλου καθώς υφίστανται αρκετές λεπτοφυείς γαίες καστανού, κίτρινου κ.α. χρωμάτων που είναι κατάλληλες για συστατικά προστυμμάτων και ως εκ τούτου χαρακτηρίζονται ως ‘βώλοι’ (Eastaugh et al 2008, 63· Mactaggart και Mactaggart 2005, 42).

Οι κίτρινες σιδηρούχες γαίες (ώχρες) οφείλουν το χρώμα τους στην παρουσία υδροξειδίων και όξυ-υδροξειδίων του σιδήρου (όπως ο γκαιτίτης $\alpha\text{-FeOOH}$ και ο ακαγιανίτης $\beta\text{-FeOOH}$) και άλλων ενώσεων του σιδήρου (όπως ο γιαιοσίτης $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$), ύλες που συνήθως συνοδεύονται από προσμίξεις χαλαζία, αργίλων, γύψου κ.α. (Gettens και Stout 1966, 136· Bomford et al 1990, 39· Helwig 2007, 39). Απαντώνται σε πλήθος αποχρώσεων και σε πολλές επιφανειακές αποθέσεις ανά την υφήλιο, και για το λόγο αυτό ήταν χρωστικές ευρέως διαδεδομένες και χαμηλού κόστους· ως εκ τούτου σπανίως νοθεύονταν με άλλες ύλες (Harley 2001, 91). Ωστόσο στα πλαίσια της ζωγραφικής επί ξύλινων υποστηριγμάτων οι εν λόγω γαίες θεωρούντο περιορισμένης χρωματικής έντασης και έτσι δεν χρησιμοποιούνταν συχνά ως αυτούσιες χρωστικές σε κρίσιμα σημεία των ζωγραφικών συνθέσεων (Bomford et al 1990, 39), ενώ για τον ίδιο λόγο δεν χρησιμοποιήθηκαν στη μικρογραφική διακόσμηση χειρογράφων (Thompson 1998, 210).

Ιδιαίτερη ποικιλία κίτρινης γαίας θεωρείται η ‘γη της Σιέννας’ (η απλώς ‘σιέννα’). Ο όρος προέρχεται από την ιταλική φράση ‘terra di Siena’ η οποία άρχισε να χρησιμοποιείται περί το β’ μισό του 18^{ου} αιώνας και αρχικώς δήλωνε την προερχόμενη από περιοχές πέριξ της ομώνυμης πόλης χρωστική (Harley 2001, 90). Ωστόσο περί τα τέλη του 19^{ου} αιώνας εντοπίστηκαν παρόμοια κοιτάσματα και σε άλλες θέσεις με αποτέλεσμα ο όρος να χρησιμοποιείται έκτοτε για την περιγραφή ποιοτικών χαρακτηριστικών –και όχι προέλευσης- χρωστικών (Helwig 2007, 45). Οι εν λόγω γαίες χαρακτηρίζονται από σημαντική διαφάνεια καθώς και από ιδιάζουσα –θερμότερη σε σχέση με των συνήθων κίτρινων γαιών- απόχρωση (Gettens και Stout 1966, 156), ενώ συχνά εμπεριέχουν και μικρό ποσοστό μαγγανιούχων ενώσεων οπότε και διαφοροποιούνται περαιτέρω από τις κοινές ‘ώχρες’³⁵⁶ (Gettens και Stout 1966, 156· Eastaugh et al 2008, 285). Κατόπιν θερμικής κατεργασίας η κονία καθίσταται καστανέρυθη και αποκαλείται ‘ψημένη σιέννα’ (burnt sienna), σε αντιδιαστολή με την

³⁵⁶ Σύμφωνα με την Helwig (2007, 40) παρά την αυξημένη διαφάνεια και τον θερμότερο χαρακτήρα τους οι ‘σιέννες’ δεν είναι πάντοτε εφικτό να διαχωριστούν μακροσκοπικά από τις ‘κοινές’ ώχρες.

ακατέργαστη χρωστική που σε ορισμένες περιπτώσεις αποκαλείται ‘ωμή σιέννα’ (raw sienna) (Gettens και Stout 1966, 156· Harley 2001, 90).

Καστανού, πράσινου-καστανού, έως βαθέος καστανού χρώματος γαίες ονομάζονται συνήθως ‘όμπρες’ (‘umber’). Ο όρος εμφανίστηκε τον 16^ο αιώνα και θεωρείται ότι σχετίζεται με την λατινική λέξη ‘ombra’ (σκιά)³⁵⁷ καθώς οι συγκεκριμένες χρωστικές ενδείκνυται να χρησιμοποιούνται για την απόδοση των σκιασμένων τμημάτων σάρκας κλπ (Harley 2001, 148· Helwig 2007, 45). Βασικό χαρακτηριστικό των χρωστικών τύπου όμπρας είναι η σημαντική περιεκτικότητά τους σε οξειδία μαγγανίου –που συνήθως κυμαίνεται από 8 έως 20%- ενώ ταυτόχρονα περιέχουν σημαντικό ποσοστό οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, χαλαζία, αργιλία και άλλες προσμίξεις (Gettens και Stout 1966, 167· Helwig 2007, 40). Όπως και οι σιέννες, οι όμπρες συχνά υποβάλλονταν σε όπτηση που οδηγούσε στη μετατροπή του χρώματός τους σε βαθύ καστανέρυθρο (λόγω της μετατροπής των ένυδρων οξειδίων του σιδήρου σε άνυδρα) καθώς και στη μετονομασία τους σε ‘όμπρα ψημένη’ (‘burnt umber’) (Gettens και Stout 1966, 168· Helwig 2007, 45). Μάλιστα ορισμένοι μελετητές εικάζουν ότι οι οπτές ποικιλίες των εν λόγω χρωστικών ήταν περισσότερο διαδεδομένες από τις ακατέργαστες³⁵⁸ (‘raw’-‘ωμές’) (Harley 2001, 149).

Τέλος, στο πλαίσιο της αναφοράς στις σιδηρούχες γαίες θα πρέπει να γίνει μνεία και των τεχνητών σιδηρούχων κονιών. Πέραν της οπτήσεως φυσικών σιδηρούχων γαιών προς μετατροπή της αποχρώσεώς τους (βλ. παραπάνω), σιδηρούχες χρωστικές παρασκευάζονταν και με χρήση τεχνητών οξειδίων του σιδήρου ως πρώτες ύλες. Τεχνητά οξειδία και άλατα μετάλλων παράγονταν συστηματικά –προς χρήση ως χρωστικές ή/και φαρμακευτικές ύλες- κατά την αρχαιότητα, και εκτιμάται ότι σε αυτό το πλαίσιο διερευνήθηκε πρώιμα και η χρήση σιδήρου ως πρώτη ύλη παρασκευής χρωστικών (Mastrotheodoros et al 2010, 40). Έψηση θεικού σιδήρου (‘green vitriol’) προς παραγωγή ερυθράς κονιάς³⁵⁹ αναφέρεται ήδη σε μεσαιωνικές πηγές (Theophilus 1979, 115), ενώ σιδηρούχες κονίες παράγονταν –τουλάχιστον περιστασιακά- στα πλαίσια αλχημιστικών πρακτικών και δια οξειδώσεως σιδηρούχων μετάλλων (Harley 2001, 120· Helwig 2007, 40)· φαίνεται μάλιστα ότι αμφότερα τα προαναφερθέντα προϊόντα χρησιμοποιήθηκαν σε κάποια έκταση ως υλικά ζωγραφικής από τον 16^ο αιώνα και έπειτα (Helwig 2007, 50 και 52). Ωστόσο οι δια τεχνητής οξειδώσεως σιδηρούχου μετάλλου παραγόμενες χρωστικές δεν χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλη έκταση πριν από τα τέλη του 18^{ου} αιώνα, περίοδος κατά την οποία επινοήθηκαν –λόγω της βιομηχανικής ανάπτυξης- νέες μέθοδοι και αυξήθηκαν σημαντικά οι ποσότητες των παραγόμενων τεχνητών

³⁵⁷ Σε ορισμένες περιπτώσεις ο όρος σχετίζεται λανθασμένα με την Ιταλική πόλη Umbria, με την αιτιολογία ότι πλησίον αυτής είχαν βρεθεί κοιτάσματα καστανών χρωστικών. Ωστόσο την περίοδο που εμφανίστηκε και διαδόθηκε ο όρος όμπρα, η χρωστική εισάγονταν στην Ευρώπη κυρίως από την Κύπρο (Harley 2001, 148), όπου συνεχίζεται η εξόρυξη υψηλής ποιότητας καστανών γαιών τύπου όμπρας μέχρι και σήμερα (Helwig 2007, 67· Eastaugh et al 2008, 383).

³⁵⁸ Χάριν πληρότητας στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί και η περιορισμένη χρήση άλλων, μη σιδηρούχων καστανών γαιών, οι οποίες συνήθως αποκαλούνται Καστανό του Van Dyke ή γη της Κολωνίας/του Κασσέλ. Οι εν λόγω γαίες είναι εμπλουτισμένες σε οργανικές χουμικές ύλες (συνήθως >90%) και χρησιμοποιήθηκαν μετά τα τέλη του 16^{ου} αιώνα ως χρωστικές ελαιογραφίας και ως υδατοχρώματα (Gettens και Stout 1966, 168· Feller και Johnston-Feller 1997, 158-65).

³⁵⁹ Το προϊόν αναφέρεται και ως ‘colcothar’ ή ‘colcotar’. Ο τελευταίος όρος συνήθως δηλώνει θεικό σίδηρο και το προϊόν εψησεώς του (Helwig 2007, 46) ενώ πιθανώς σχετίζεται, με ενδεικτικούς συνδεδετικούς ‘κρίκους’ τα καλάκανθος, καλακάνθη, καλκοθάρ κ.α., με τον ελληνικό όρο ‘χάλκανθος’ (επίσης: χαλκανθές, χαλκάνθη κ.α.), ο οποίος όμως αρχικώς δήλωνε συχνότερα θεικό χαλκό και μόνον περιστασιακά θεικό σίδηρο (μελαντηρία). Υφίστανται πάντως και προτάσεις για απώτερη αναγωγή, π.χ. μέσω της γαλλικής και της ισπανικής, του όρου colcothar (που περιγράφει καστανέρυθρο οξείδιο από πύρωση θεικού σιδήρου) σε αραβικό όρο (qulqutār κ.α.), άνευ συνδέσεως με ελληνικούς όρους όπως χάλκανθος κλπ (Μπέλτσιος, 2016).

οξειδίων σιδήρου (Harley 2001, 92· Helwig 2007, 39 και 51). Οι ποικίλων αποχρώσεων (κίτρινες, ερυθρές, ιώδεις κ.α.) τεχνητές χρωστικές επικράτησε να ονομάζονται ‘Mars pigments’ (Eastaugh et al 2008, 260), όρος ο οποίος αντανάκλα από την σχετικώς διαχρονική (αλχημιστική κ.α.) σύνδεση Άρεως (Mars, λατ.) και σιδήρου.

6.1.2. Μη σιδηρούχες ερυθρές και κίτρινες χρωστικές

Στη φύση απαντάται το βαθέος ερυθρού χρώματος ορυκτό κιννάβαρι³⁶⁰ (θειούχος υδράργυρος- α -HgS) (Εικόνα 98, αριστερά). Το σημαντικότερο σχετικό κοιτάσμα –το οποίο υπόκειται σε συνεχή εκμετάλλευση από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα- βρίσκεται πλησίον της πόλεως Almaden στην Ισπανία, ενώ μικρότερα κοιτάσματα υφίστανται στη Ρωσία, την Κίνα, την Γερμανία κ.α. (Palache et al 1944, 254). Το ορυκτό αποτελεί τη βασική πρώτη ύλη παρασκευής μεταλλικού υδραργύρου, ενώ κατά την αρχαιότητα εκονιοποιείτο και εχρησιμοποιείτο ως χρωστική κονία (Gettens και Stout 1966, 171· Gettens και Stout 1993a, 159). Το κόστος της εν λόγω χρωστικής ήταν εξαιρετικά υψηλό κατά την περίοδο εξάπλωσης της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, και προς αποφυγή υπέρμετρης αύξησής της, η τιμή οριζόταν με αυτοκρατορική διαταγή (Eastaugh et al 2008, 111).



Εικόνα 98. Αριστερά: ορυκτό κιννάβαρι (<https://en.wikipedia.org/wiki/Cinnabar>, ανάκτηση 12/2015). Δεξιά: σανδαράχη (<https://en.wikipedia.org/wiki/Realgar>, ανάκτηση 12/2015).

Εκ παραλλήλου επινοήθηκε η ‘ξηρά’ μέθοδος (‘dry process’) συνθετικής παρασκευής κινναβάρεως³⁶¹, η οποία εικάζεται ότι ανεπτύχθη αρχικώς στην Κίνα από όπου ίσως μεταφέρθη δια των Αράβων στην Ευρώπη (Gettens et al 1993a, 160-1) αν και δεν αποκλείεται να υφίσταται η σχετική γνώση νωρίτερα στην Ανατολική Μεσόγειο. Συνοπτικά η εν λόγω μέθοδος περιγράφεται ως εξής: υδράργυρος αναμιγνύεται με τηγμένο θείο και στη συνέχεια η παραχθείσα μαύρη μάζα (μαύρο α -HgS) κονιοποιείται, τοποθετείται σε αποστακτήρες και

³⁶⁰ Ο Πλίνιος (Πλίνιος §30, 43 και σημειώσεις μεταφραστή 196-200) αποκαλεί *minium* το κιννάβαρι (α -HgS) ενώ στον Διοσκουρίδη τα υλικά (α -HgS & Pb_3O_4) και τα ονόματα ‘κιννάβαρι’ & ‘μίνιον’ μερικώς συγχέονται. Σύμφωνα με τους Palache et al (1944, 254) οι όροι *mine* και *mineral* προέρχονται από την λατινική λέξη ‘*miniaria*’ η οποία ερμηνεύεται ως ‘ορυχεία υδραργύρου’. Συνήθως όμως αναγνωρίζονται δύο οικογένειες λατινικών όρων, μία σχετιζόμενη με τον *minera* = ορυχείο και μία άλλη σχετιζόμενη με τον *miniare* = χρωματίζω ερυθρό. Με την δεύτερη οικογένεια συνδέεται και το όνομα ποταμού της Ιβηρικής (*Minius* (λατ.), ο σημερινός *Miño/Minho*) αλλά δίστανται οι απόψεις ως προς το αν ο ποταμός έλαβε λατινικής βάσεως όνομα (σχετικό με το *miniare*) ή αν οι υπόψιν λατινικοί όροι είχαν ιβηρική αφετηρία (Μπέλτσιος, 2016).

³⁶¹ Σύμφωνα με τους Gettens et al (1993a, 159) στην Αγγλία και τις ΗΠΑ ο τεχνητός θειούχος υδράργυρος αποκαλείται ‘*vermilion*’ (‘βερμιγιόν’) ενώ ο όρος ‘*cinnabar*’ χρησιμοποιείται κυρίως σε αναφορές στο φυσικό ορυκτό. Ωστόσο στο παρόν κείμενο προτιμάται η χρήση του ελληνικού όρου ‘κιννάβαρι’ ο οποίος θα προσδιορίζεται κατά περίπτωση περαιτέρω ως τεχνητό ή φυσικό/ορυκτό.

θερμαίνεται μέχρι εξαχνώσεως (>580 °C)· οι ατμοί συμπυκνώνονται και στερεοποιούνται – υπό μορφή ερυθρού α-HgS- εντός ειδικά διαμορφωμένων κοιλοτήτων, και ακολούθως το προϊόν κονιοποιείται και κατεργάζεται με ισχυρό αλκάλιο ώστε να απομακρυνθεί τυχόν περισσεια θείου (Gettens et al 1993a, 162).

Σχετικές αναφορές σώζονται σε κείμενα του 3^{ου} μ.Χ. αιώνας (Thompson 1998, 123), αλλά οι αρχαιότερες τεχνικές περιγραφές εντοπίζονται στο χειρόγραφο της Lucca (8^{ου} μ.Χ. αιώνας) και στο Mappae Clavicula (~800 μ.Χ.). Ωστόσο παρά την πρόωμη εμφάνιση τεχνικών οδηγιών στα προαναφερθέντα χειρόγραφα, η μέθοδος δεν διαδόθηκε στην Ευρώπη πριν τα τέλη του 12^{ου} αιώνας, και μέχρι τότε το κόστος της χρωστικής παρέμεινε εξαιρετικά υψηλό (Thompson 1998, 123 και 127). Από τις αρχές του 13^{ου} αιώνας και έπειτα, η σχετική γνώση και το προϊόν διαδόθηκαν ταχύτατα: είναι χαρακτηριστικό ότι ο καθόλα λεπτομερής στις περιγραφές του Cennino Cennini προτρέπει τους τεχνίτες να μην ‘χάνουν τον χρόνο τους’ πειραματιζόμενοι με την πληθώρα των τότε διαθέσιμων οδηγιών κατασκευής αλλά να προτιμούν την προμήθεια έτοιμης χρωστικής (Cennini 1960, §XL, 24). Ο συνεχής και έντονος σχετικός πειραματισμός οδήγησε στα τέλη του 17^{ου} αιώνας στην επινόηση νέας – ευκολότερης και μικρότερου κόστους- μεθόδου παρασκευής η οποία ονομάστηκε ‘υγρά’ (‘wet process’): θείο και υδράργυρος λειοτριβούνται προς παραγωγή μαύρου θειούχου υδράργυρου, ο οποίος στη συνέχεια μετατρέπεται σε ερυθρό α-HgS δια επιδράσεως καυστικού υδατικού διαλύματος (καυστικής ποτάσας ή διαλύματος θειούχου αμμωνίου) (Gettens et al 1993a, 163).

Η διάδοση του τεχνητού κινναβάρως συντέλεσε σημαντικά στην ανάδειξη της χρωματικής εντάσεως της παλέτας των ζωγράφων του μεσαίωνα: το ιδιαίτερα λαμπρό ερυθρό χρώμα του ευνοεί την παράλληλη χρήση αντιστοίχου εντάσεως κυανών –όπως της ουλτραμαρίνας- και άλλων χρωστικών καθώς και φύλλων χρυσού (Bomford et al 1990, 32· Thompson 1998, 128). Ωστόσο καίτοι προϊόν χημικής συνθέσεως, το τεχνητό κιννάβαρι παρέμενε χρωστική υψηλού κόστους, και ως εκ τούτου συχνά νοθευόταν με προσθήκη ερυθρού επιτεταρτοξειδίου του μολύβδου (‘μίνιο’), οργανικών ερυθρών χρωστικών τύπου λάκκας και άλλων υλών (Gettens et al 1993a, 171· Harley 2001, 126). Αναφέρεται μάλιστα ότι περί τα τέλη του 17^{ου} αιώνας η κυκλοφορία νοθευμένου κινναβάρως έλαβε μεγάλες διαστάσεις, με αποτέλεσμα να αναβιώσει το ενδιαφέρον για τεχνικές οδηγίες παραγωγής της χρωστικής³⁶² (Harley 2001, 126).

Τέλος σημειώνεται ότι –αν και σουλφίδιο- το κιννάβαρι είναι ιδιαίτερα σταθερό και δεν αντιδρά με άλλες χρωστικές (όπως το λευκό του μολύβδου), ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε αλκαλικό περιβάλλον (επιτοίγια ζωγραφική/νωπογραφία) (Gettens et al 1993a, 166). Ωστόσο έχει παρατηρηθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η χρωστική μεταπίπτει σε μαύρου χρώματος μετα-κιννάβαρι (α’-HgS), λευκό καλομέλανα (Hg₂Cl₂) ή άλλα υδραργυρούχα προϊόντα αλλοιώσεως του αρχικού υλικού: αν και τα αίτια της μεταβολής³⁶³ δεν είναι πλήρως γνωστά, έχει διαπιστωθεί ότι στη διεργασία εμπλέκονται ιόντα χλωρίου καθώς και ότι ευνοείται από την επίδραση φωτός και υγρασίας (Spring και Grout 2002, 54 και 56· Cotte et al 2006, 7490-1). Ακόμη αναφέρεται ότι αλλοιωμένο κιννάβαρι εντοπίζεται συχνότερα σε περιπτώσεις τοιχογραφιών και έργων ζωγραφισμένων με υδατικά

³⁶² Ωστόσο καθώς η παραδοσιακή ξηρά μέθοδος παρασκευής απαιτεί χρήση εξειδικευμένο χημικό εξοπλισμό και γνώσεις, θεωρείται μάλλον απίθανο να έλαβαν χώρα εκτεταμένες επιτυχείς συνθέσεις της χρωστικής σε οικιακή κλίμακα από μεμονωμένους τεχνίτες (Harley 2001, 127)

³⁶³ Στην πρώτη περίπτωση η χρωματική μεταβολή οφείλεται σε αλλαγή συστήματος κρυστάλλωσης: το ερυθρό κιννάβαρι κρυσταλλούται στο εξαγωνικό ενώ το μετακιννάβαρι στο κυβικό σύστημα (Gettens et al 1993a, 167).

συνδεδεμένα μέσα, και μόνον σπάνια σε έργα όπου έχουν χρησιμοποιηθεί ελαιώδη συνδεδεμένα (Gettens et al 1993a, 175· Thompson 1998, 128-9).

Ως εναλλακτικό του κινναβάρους οι τεχνίτες μπορούσαν να χρησιμοποιήσουν το *ερυθρό του μολύβδου*, το επονομαζόμενο και *μίνιο*³⁶⁴. Πρόκειται για επιτεταρτοξειδίο του μολύβδου (Pb₃O₄) που απαντάται στη φύση ως δευτερογενές προϊόν διάβρωσης των ορυκτών γαληνίτη (θειούχος μολύβδος-PbS) και κερουσίτη (ανθρακικός μολύβδος-PbCO₃) (Palache et al 1944, 518). Το –σχετικά σπάνιο– φυσικό ορυκτό χρησιμοποιήθηκε ελάχιστα ως χρωστική καθώς το τεχνητό ανάλογο³⁶⁵ παράγεται ευκόλως δια οπτήσεως λιθάργυρου (PbO)³⁶⁶ ή ανθρακικού/όξινου ανθρακικού μολύβδου (‘λευκό του μολύβδου’) σε θερμοκρασίες περί τους 500°C (Palache et al 1944, 518· Gettens και Stout 1966, 152· FitzHugh 1986, 111-3). Μάλιστα λόγω της ευκολίας μετατροπής του –ευρέως διαθέσιμου στους ζωγράφους– λευκού του μολύβδου σε ερυθρό μίνιο, η τελευταία χρωστική παρασκευάζοταν συχνά σε οικιακή κλίμακα (Harley 2001, 123).

Η απόχρωση του συνθετικού προϊόντος εξαρτάται από τη διάρκεια και τη θερμοκρασία όπτησης, το ποσοστό παραμένου (μη οξειδωμένου) λιθαργύρου/λευκού μολύβδου και την κοκκομετρία, και συνήθως κυμαίνεται από κεραμιδί μέχρι λαμπρό πορτοκαλί (FitzHugh 1986, 114· Thompson 1998, 121)· αναφέρεται μάλιστα ότι συχνά το μίνιο εχρησιμοποιείτο προς νόθευση του κινναβάρους (Palache et al 1944, 254· FitzHugh 1986, 122). Ωστόσο η εν λόγω χρωστική αλλοιώνεται χρωματικά κατά την έκθεσή της στον ατμοσφαιρικό αέρα και το φως, ιδιαίτερος δε σε περιπτώσεις χρήσεώς της ως υδατόχρωμα και σε επιτοίχια ζωγραφική (Gettens και Stout 1966, 153· FitzHugh 1986, 114· Sotiropoulou et al 2008, 146). Επιπροσθέτως δεν ενδείκνυται να χρησιμοποιείται σε μίξη με ορισμένες θειούχες χρωστικές (όπως το κίτρινο θειούχο αρσενικό-As₂S₃) διότι σε αυτή την περίπτωση είναι δυνατό να σχηματιστεί τερφρού χρώματος θειούχος μολύβδος (FitzHugh 1986, 118). Με βάση τα παραπάνω δεν εκπλήσσει η διαπίστωση ότι το μίνιο δεν αποτελούσε διαδεδομένη χρωστική στην μεσαιωνική και μεταγενέστερη Ευρωπαϊκή ζωγραφική επί ξύλινων υποστηριγμάτων (ό.π., 113).

Στις βαθέος ερυθρού χρώματος, μη σιδηρούχες φυσικές ύλες που κατά καιρούς χρησιμοποιήθηκαν ως χρωστικές συγκαταλέγεται και ένα ορυκτό του θειούχου αρσενικού, το επονομαζόμενο *σανδαράχη (η)* ή *ρεαλγάριο (το)* (*sandarach* και *realgar*³⁶⁷, As₄S₄) (Εικόνα 98, δεξιά). Το ορυκτό εντοπίζεται σε θέσεις στα Βαλκάνια, την κεντρική Ευρώπη, την Ιταλία και την Κορσική, καθώς και στην Ιαπωνία και τις ΗΠΑ (Palache et al 1944, 255), συνήθως μαζί με –αλλά σε μικρότερες ποσότητες από– το ορυκτολογικά σχετιζόμενο κίτρινο θειούχο αρσενικό (As₂S₃) (Gettens και Stout 1966, 152· Harley 2001, 125). Η *σανδαράχη* ήταν ήδη γνωστή κατά τη διάρκεια του Νέου Αιγυπτιακού Βασιλείου (16^{ος}-11^{ος} αι. π.Χ.) (FitzHugh

³⁶⁴ Υπενθυμίζεται ότι ο όρος μίνιο (minium) χρησιμοποιείτο από τον Πλίνιο για να δηλώσει το κιννάβαρι (βλ. υποσημείωση 360). Ωστόσο σταδιακά και μέχρι τους Μέσους Χρόνους η λέξη κατέληξε να χρησιμοποιείται ως συνώνυμο του ερυθρού [οξειδίου] του μολύβδου-Pb₃O₄ (Gettens και Stout 1966, 153).

³⁶⁵ Το εν λόγω συνθετικό προϊόν θεωρείται μια από τις αρχαιότερες τεχνητές χρωστικές (FitzHugh 1986, 109).

³⁶⁶ Διευκρινίζεται ότι ορυκτολογικά ο όρος λιθάργυρος αντιστοιχεί στο ερυθρό μονοξειδίο του μολύβδου (‘litharge’, PbO-κρυσταλλούται στο τετραγωνικό σύστημα), αλλά στην περί την ζωγραφική βιβλιογραφία η λέξη χρησιμοποιείται συχνά για να δηλώσει το κίτρινο μονοξειδίο του μολύβδου (‘massicot’) το οποίο κρυσταλλούται στο ορθορομβικό σύστημα (FitzHugh 1986, 121).

³⁶⁷ Οι Θεόφραστος (1998, §51, 168-9) και Διοσκουρίδης (2000, §105, 136-7) αναφέρονται αμφότεροι στο ερυθρό θειούχο αρσενικό χρησιμοποιώντας τον όρο ‘*σανδαράκη*’, ενώ ο Πλίνιος (1998, §39, 49-51) χρησιμοποιεί τον αντίστοιχο λατινικό όρο ‘*sandaracam*’. Η ονομασία ‘*realgar*’ είναι μεταγενέστερη και προέρχεται από την αραβική φράση ‘*Rahj al ghar*’ που ερμηνεύεται ‘σκόνη του ορυχείου’ (Palache et al 1944, 257).

1997, 48· Daniels και Leach 2004, 75), αλλά φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε σε πολύ περιορισμένη έκταση στην Ευρωπαϊκή ζωγραφική των μέσων και μεταγενέστερων χρόνων (ό.π., 49· Thompson 1998, 212· Harley 2001, 125). Το χρώμα του κονιοποιημένου ορυκτού εξαρτάται σημαντικά από τον βαθμό λειοτριβήσεως/κοκκομετρία, αλλά έχει διαπιστωθεί ότι αλλοιώνεται σημαντικά υπό την επίδραση φωτός καθώς η σανδαράχη μεταπίπτει σταδιακά σε κίτρινου χρώματος *pararealgar* (α -As₄S₄) και σε άχρωμο τριοξειδίο αρσενικού (*arsenolite*-As₂O₃) (Daniels και Leach 2004, 82). Τέλος περί τις αρχές του 19^{ου} αιώνας παρασκευάστηκαν ορισμένες ερυθρές-πορτοκαλόχρωμες ενώσεις βασικού χρωμικού μολύβδου (PbO·PbCrO₄/PbCrO₄·Pb(OH)₂) οι οποίες ωστόσο φαίνεται ότι δεν απετέλεσαν μόνιμη προσθήκη στην παλέτα των ζωγράφων του 19^{ου} αιώνας (Kühn και Curran 1986, 208· Harley 2001, 130).

Οι προαναφερθείσες ανόργανες, μη σιδηρούχες ερυθρές χρωστικές καλύπτουν μικρό μόνον εύρος αποχρώσεων, ενώ παράλληλα είναι ιδιαίτερα αδιαφανείς, με αποτέλεσμα τα χρωματικά στρώματα που τις εμπεριέχουν να είναι συνήθως πολύ καλυπτικά. Αντιθέτως το βασικό χαρακτηριστικό των *χρωστικών τύπου λάκας* ('lake pigments') είναι η σχετική διαφάνειά τους και η μεγάλη ποικιλία διαθέσιμων αποχρώσεων που κυμαίνονται από πορτοκαλέρυθρο μέχρι βαθύ ιώδες χρώμα³⁶⁸ (Bomford et al 1990, 33). Πρακτικώς ο όρος λάκα περιλαμβάνει όλες τις χρωστικές που παρασκευάζονται δια συγκαταβυθίσεως και προσροφύσεως οργανικής βαφικής ύλης επί ανοργάνου, συνήθως λεπτοφυούς, αδιάλυτου, αδρανούς και ημιδιαφανούς υποστρώματος (Gettens και Stout 1966, 124).

Η τυπική διαδικασία παρασκευής λάκας συνοψίζεται ως εξής: η βαφική πρώτη ύλη υπόκειται σε επεξεργασία με αλκαλικό διάλυμα (συνήθως διάλυμα αλισίβας) κατά την οποία εξάγεται η οργανική βαφή· ακολούθως προστίθεται στο έγχρωμο διάλυμα στυπτηρία με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ένυδρης αργιλίας και την ταυτόχρονη προσρόφηση επ' αυτής της βαφής³⁶⁹ (Thompson 1998, 142). Εναλλακτικά οργανικές βαφές μπορούν να εκχυλισθούν από ήδη βαμμένα τεμάχια υφασμάτων δια επιδράσεως θερμού αλκαλικού διαλύματος, πρακτική που ήταν διαδεδομένη ήδη από τον 14^ο μ.Χ. αιώνα (Bomford et al 1990, 33). Η απόχρωση του τελικού προϊόντος εξαρτάται πρωτίστως από το είδος της βαφικής ύλης αλλά επηρεάζεται σημαντικά και από άλλους παράγοντες όπως τον βαθμό αλκαλικότητας και τη θερμοκρασία του διαλύματος εκχύλισης, την αναλογία αλκαλικού διαλύματος-στυπτηρίας και το είδος του ανόργανου υποστρώματος (Thompson 1998, 142· Ιωακείμογλου και Μαμούχα 2005, 55).

Όπως προαναφέρθηκε, το πλέον σύνηθες *ανόργανο υπόστρωμα* ήταν η –παραγόμενη δια αντιδράσεως αλκαλικού υδατικού διαλύματος με στυπτηρία- ένυδρη αργιλία [όξυ-υδροξειδίο του αργιλίου-ΑΙΟ(OH)]. Ωστόσο πολύ συχνά κατά την παρασκευή λάκας προσετίθεντο στο διάλυμα βαφής (εναλλακτικά ή μαζί με στυπτηρία) λευκές ύλες όπως μαρμαρόσκονη, λευκό του μολύβδου, κονιοποιημένα κελύφη αυγών, λευκές γαίες, θειικό βάριο, οξειδίο ψευδαργύρου κ.α., προς σχηματισμό χρωστικής με μικρότερη διαφάνεια (Gettens και Stout 1966, 124· Bomford et al 1990, 33-4· Thompson 1998, 143).

Οι παραδοσιακές *βαφικές πρώτες ύλες* κατατάσσονται σε δυο ευρείες κατηγορίες ήτοι α) φυτικές και β) ζωικές/σχετιζόμενες με έντομα. Το κοινώς ονομαζόμενο *ριζάρι* (madder) είναι η βαφή που εξάγεται από τη ρίζα των φυτών της οικογένειας *Rubiaceae* και κυρίως από το φυτό *Rubia tinctorum* L ('ερυθρόδανο το βαφικό', κοινώς 'ριζάρι'), σπανιότερα από το άγριο ριζάρι *Rubia peregrina* L., και περιστασιακώς από άλλα φυτά της αυτής οικογένειας

³⁶⁸ Ωστόσο σημειώνεται ότι λόγω της οργανικής φύσεως των εν λόγω βαφών, σύνηθες χαρακτηριστικό αρκετών χρωστικών τύπου λάκας είναι η τάση να ξεθωριάζουν υπό την επίδραση του φωτός (ό.π.).

³⁶⁹ Η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων μπορεί να αντιστραφεί, δηλαδή αρχικώς εξάγεται η βαφή με επίδραση επί της βαφικής ύλης υδατικού διαλύματος στυπτηρίας και ακολούθως προστίθεται το αλκαλικό διάλυμα αλισίβας (ό.π.).

(Schweppe και Winter 1997, 109 και 116· Χριστοφορίδου et al 2006). Το βασικό έγχρωμο συστατικό της βαφής είναι η αλιζαρίνη, ένωση που απομονώθηκε και μελετήθηκε συστηματικά κατά το πρώτο μισό του 19^{ου} αιώνας, και τελικώς παρασκευάστηκε εργαστηριακά το 1868³⁷⁰ (Gettens και Stout 1966, 91). Στη βαφή εμπεριέχονται και άλλες έγχρωμες οργανικές ενώσεις όπως η πουρπουρίνη (παλ. : πορφυρίνη), η ψευδοπουρπουρίνη κ.α., η σχετική αναλογία των οποίων επηρεάζει σημαντικά το χρώμα (Schweppe και Winter 1997, 112). Το ριζάρι χρησιμοποιούταν ως βαφή κατά την 8^η Αιγυπτιακή Δυναστεία (1567-1320 π.Χ.), ενώ έχει εντοπιστεί ως χρωστική τύπου λάκας (προσροφημένη επί βάσης γύψου) σε Αιγυπτιακό αντικείμενο που χρονολογείται στην Ελληνορωμαϊκή εποχή (Gettens και Stout 1966, 126· Schweppe και Winter 1997, 111). Ωστόσο σύμφωνα με τον Thompson (1998, 146) η λάκα από ριζάρι δεν φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε ευρέως (ως χρωστική κονία) πριν τον 14^ο μ.Χ. αιώνα³⁷¹. Το χρώμα της λάκας εξαρτάται σημαντικά από το είδος της φυτικής πρώτης ύλης και του ανόργανου υποστρώματος, και σε γενικές γραμμές θεωρείται ότι εμφανίζει μεγαλύτερη φωτοσταθερότητα σε σχέση με άλλες λάκες από φυσικές οργανικές βαφές όπως ο κέρμης, η 'Iac', η κοχινίλη κλπ (Schweppe και Winter 1997, 112).

Ερυθρές οργανικές βαφές παραλαμβάνονταν επίσης δια βρασμού κονιοποιημένων τεμαχίων ξύλων από δένδρα της οικογένειας των καισαλπινιδών (*Caesalpinia braziliensis*, τα επονομαζόμενα '*brazil woods*' ή 'brasilwoods'³⁷²- 'βραζιλιάνα ξύλα') (Gettens και Stout 1966, 99· Ιωακείμογλου και Μαμούχα 2005, 55). Η βασική βαφική ουσία που εμπεριέχεται στα εν λόγω ξύλα είναι η βραζιλίνη η οποία –στα πλαίσια μεθόδων παρασκευής σχετικής λάκας- παραλαμβάνονταν συνήθως δια βρασμού υφασμάτων βαμμένων με brazil wood. Θεωρείται ότι οι εν λόγω λάκες χρησιμοποιήθηκαν πρώτα στην Ευρωπαϊκή ζωγραφική καθώς και ότι διαδόθηκαν ιδιαίτερα κατά τους Μέσους Χρόνους, ωστόσο φαίνεται ότι αργότερα αντικαταστάθηκαν από σταθερότερες οργανικές λάκες (από ριζάρι και κοχινίλη) (Bomford et al 1990, 33· Thompson 1998, 145). Τέλος σημειώνεται ότι με παρόμοιο τρόπο παραλαμβάνονταν βαφή και από τεμάχια ξύλων των δένδρων *Haematoxylon campechianum* (αναφέρονται και ως 'logwoods') τα οποία φύονται στην κεντρική Αμερική και εισήχθησαν στην Ευρώπη περί τον 16^ο αιώνα (Gettens και Stout 1966, 125· Eastaugh et al 2008, 248).

Τα θηλυκά έντομα του είδους *κέρμης*³⁷³ (*Kermes vermilio* Planch) που απαντώνται στην Ευρώπη και την Ασία αποτελούν μια από τις αρχαιότερες φυσικές βαφικές ύλες (Gettens και Stout 1966, 123). Υφίστανται διάφορα σχετικά υποείδη τα οποία ζουν παρασιτικά στα φύλλα ποικίλων ειδών δρυός (π.χ. βελανιδιά η κοκκοφόρος-*querus coccifera*) και στις ρίζες φυτών όπως ο Σκλήρανθος ο πολυετής (*Scleranthus perennis* L.) (Schweppe και Roosen-Runge 1986, 256· Thompson 1998, 134). Η βαφή εξάγεται από τα αποξηραμένα σώματα των εντόμων και περιέχει κυρίως κερμεζικό οξύ, ενώ ορισμένα είδη περιέχουν

³⁷⁰ Αποτελεί την πρώτη επιτυχημένη εργαστηριακή σύνθεση οργανικής βαφής (Gettens και Stout 1966, 91).

³⁷¹ Ο ίδιος μάλιστα αναφέρει ότι για την παραγωγή ποιοτικής λάκας από ριζάρι, 'απαιτούνται πολλές γνώσεις Χημείας και πολύ προσεκτικός χειρισμός' (ό.π.) και εκτιμά ότι οι λάκες από ριζάρι διαδόθηκαν στην Ευρώπη μόλις κατά τον 17^ο και 18^ο αιώνα (ό.π., 148).

³⁷² Ο Thompson (1998, 140-1) αναφέρει ότι η λέξη 'brazil' έχει την ίδια ρίζα με την λέξη 'brazier' (μαγκάλι) και τη συσχετίζει με το έντονο ερυθρό χρώμα των εν λόγω ξύλων. Τα 'brazil woods' εισάγονταν κατά τους Μέσους Χρόνους στην Ευρώπη από την Κεϋλάνη (σημερινή Σρι Λάνκα)· η χώρα που σήμερα ονομάζεται Βραζιλία έλαβε την ονομασία αυτή διότι μετά την ανακάλυψη της Αμερικής από τους Ευρωπαίους εντοπίστηκαν στην περιοχή του Pernambuco δένδρα παρόμοια με τα 'brazil woods', τα ξύλα των οποίων μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως βαφικές πρώτες ύλες (Harley 2001, 144).

³⁷³ Οι ονομασίες για τον κέρμη ποικίλλουν και περιλαμβάνουν όρους όπως 'κόκκος', 'granum' και 'vermiculum'· τα σχετικά περιγράφονται αναλυτικά από τους Schweppe και Roosen-Runge (1986, 258-61).

επιπροσθέτως μικρές ποσότητες καρμινικού οξέος (Gettens και Stout 1966, 123· Schweppe και Roosen-Runge 1986, 258 και 266). Εκτιμάται ότι απετέλεσε την βασική πρώτη ύλη για παρασκευή χρωστικών τύπου λάκας κατά την αρχαιότητα (Schweppe και Roosen-Runge 1986, 257), ωστόσο το χρώμα της εν λόγω χρωστικής δεν είναι ιδιαίτερα λαμπρό και έτσι κατά τους Μέσους Χρόνους αντικαταστάθηκε σε σημαντικό βαθμό από λάκες 'lac' (Gettens και Stout 1966, 123) και μετά τις αρχές του 16^{ου} αιώνας από την μεξικανική κοχινίλη (Thompson 1998, 136).

Οι λάκες 'lac' παρασκευάζονταν δια επεξεργασίας της ρητινοειδούς εκκρίσεως των εντόμων *Laccifer lacca*³⁷⁴ (της οικογένειας coccidae, παλαιότερα ονομάζονταν *Coccus lacca*) τα οποία ζουν στα φύλλα διαφόρων φυτών που φύονται στην Ινδία και τη Νοτιοανατολική Ασία (Schweppe και Roosen-Runge 1986, 258). Οι Bomford et al (1990, 33) εκτιμούν ότι η κονία που παράγεται δια απλής λειοτριβήσεως της εκκρίσεως των εντόμων απετέλεσε διαδομένη χρωστική κατά τους όνιμους μεσαιωνικούς χρόνους. Ωστόσο τυπικώς η βαφική ύλη (λακαϊκό οξύ) παραλαμβάνεται από την ρητινοειδή έκκριση μέσω επεξεργασίας με αλκαλικό διάλυμα και τερεβινθέλαιο, και ακολούθως καταβυθίζεται υπό μορφή λάκας με προσθήκη διαλύματος συτυπτηρίας (Gettens και Stout 1966, 123). Η κατ' αυτόν τον τρόπο παραγόμενη χρωστική χαρακτηρίζεται από μεγάλη διαφάνεια και βαθύ, σχεδόν ιώδες χρώμα, και για τους λόγους αυτούς γνώρισε ευρεία διάδοση και εξετιμήθη ιδιαίτερα (Harley 2001, 135).

Η λάκα κοχινίλης³⁷⁵ (cochineal lake, αναφέρεται και ως 'Μεξικανική κοχινίλη') παρασκευάζεται με βασική πρώτη ύλη τα ξηρά σώματα των θηλυκών εντόμων του είδους *Dactylopius coccus* L. Costa που αναπτύσσονται σε κάκτους στο Μεξικό και την κεντρική Αμερική, καθώς και σε ορισμένες περιοχές της νοτίου Αμερικής (Schweppe και Roosen-Runge 1986, 256). Η βαφή περιέχει κυρίως καρμινικό οξύ (Gettens και Stout 1966, 110) και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή λάκας³⁷⁶ είναι αντίστοιχες με τις εφαρμοζόμενες στην περίπτωση του κέρμη. Ωστόσο η κοχινίλη περιέχει σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα βαφικής ύλης σε σχέση με τον κέρμη, και έτσι μετά την εισαγωγή της στην Ευρώπη (1528) εκτόπισε σταδιακά τον τελευταίο, τόσο από τη βαφή υφασμάτων, όσο και από την παραγωγή λάκας (ό.π., 261 και 269). Τέλος αναφέρεται ότι αντίστοιχη βαφή παραλαμβάνεται και από τα έντομα του είδους *Porphyrophora polonica* L. τα οποία ζουν παρασιτικά στις ρίζες ορισμένων φυτών που φύονται την ανατολική Ευρώπη· ως εκ τούτου η

³⁷⁴ Από το ίδιο έντομο παραλαμβάνεται και η ρητίνη shellac η οποία χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα ως επικαλυπτικό υλικό (: βερνίκι) στην επιπλαοιοία (Harley 2001, 134).

³⁷⁵ Στο κείμενο του D. V. Thompson περί των υλικών της μεσαιωνικής ζωγραφικής ο μεταφραστής χρησιμοποιεί τον όρο 'κοχενίλλη' για την απόδοση του αγγλικού 'cochineal' (Thompson 1998, 136) και τον ίδιο όρο χρησιμοποιούν οι Ιωακείμογλου και Μαμούχα (2005, 55). Αντιθέτως, σε άλλα ελληνικά κείμενα χρησιμοποιείται ο όρος 'κοχινίλη' (ενδεικτικά: Δανιηλία 2005, 191· Δανιηλία et al 2008, 127). Επίσης σύμφωνα με το διαδικτυακό λεξικό του Πανεπιστημίου Cambridge ο αγγλικός όρος προφέρεται 'ˌkɒtʃɪˈniːl' ('Cochineal' 2015). Με βάση τα προαναφερθέντα, στο παρόν κείμενο προκρίνεται η χρήση του απλοποιημένου όρου 'κοχινίλη'.

Πάντως όχι μόνον το ισπανικό grana cochinilla (16^{ος} αιών. μΧ), ανάγεται στα coccinus/coccus (λατ.) < κόκκινος/κόκκος οπότε, θεωρητικώς, η πλέον απλή αλλά και ακριβής ελληνική απόδοση είναι η 'κοκκινίλ[λ]η' (Μπέλτσιος, 2016).

³⁷⁶ Συχνά η παρασκευαζόμενη από κοχινίλη χρωστική συχνά ονομάζεται 'λάκα καρμίνας' ('carmine lake') (Schweppe και Roosen-Runge 1986, 255).

εν λόγω βαφική ύλη συχνά ονομάζεται ‘Πολωνική κοχινίλη’³⁷⁷ (Thompson 1998, 138· Eastaugh et al 2008, 124).

Πέραν των προαναφερθεισών υλών που χρησιμοποιήθηκαν ως βαφές για την παρασκευή χρωστικών τύπου λάκας, λίγες άλλες οργανικές ύλες χρησιμοποιήθηκαν ως ερυθρές χρωστικές. Σε αυτές περιλαμβάνεται η ρητινώδης έκκριση του φυτού *Calamus draco* το οποίο ευδοκίμει στην ανατολική Ασία και την Ινδική χερσόνησο (Gettens και Stout 1966, 111· Thompson 1998, 149) η οποία ονομάζεται ‘*αίμα του δράκου*’ – ‘*dragon’s blood*’ λόγω της σχετικής -μυθικού χαρακτήρος- αναφοράς που παραθέτει ο Πλίνιος³⁷⁸ (1998, 201). Η εν λόγω ρητίνη χρησιμοποιούταν περιστασιακώς ως συστατικό έγχρωμων βερνικιών που προορίζονταν για επικάλυψη μεταλλικών επιφανειών, και σε πολύ περιορισμένη έκταση ως χρώμα σκόνης, κυρίως δε στη ζωγραφική χειρογράφων (Thompson 1998, 150-1· Harley 2001, 146). Επίσης ο χυμός που παραλαμβάνεται δια εκθλίψεως τμημάτων του φυτού *Crotophaga tinctorium* (ηλιοτρόπιο – turnsole) επιδεικνύει ερυθρό χρώμα σε όξινο περιβάλλον και εκτιμάται ότι χρησιμοποιήθηκε σε κάποια έκταση ως υλικό ζωγραφικής χειρογράφων κατά τον Μεσαίωνα (Thompson 1998, 152).

Όπως προαναφέρθηκε οι *κίτρινες σιδηρούχες γαίες* εμφανίζουν συνήθως περιορισμένης έντασης χρώμα και δεν ικανοποιούσαν πλήρως τις απαιτήσεις για κίτρινες αποχρώσεις στη ζωγραφική επί ξύλινων υποστηριγμάτων και χειρογράφων (Bomford et al 1990, 39· Thompson 1998, 210). Έτσι εναλλακτικά χρησιμοποιούνταν ορισμένες φυσικές και τεχνητές μη σιδηρούχες ύλες κίτρινου χρώματος. Η κίτρινη σανδαράχη ή αρσενικό (orpiment)³⁷⁹ αποτελεί ορυκτό θειούχο αρσενικό (As_2S_3) το οποίο –όπως και η σανδαράχη- εντοπίζεται σε αρκετές θέσεις στα Βαλκάνια, την κεντρική Ευρώπη και την Ιταλία, την Γεωργία, το Κουρδιστάν, το Περού, την Κίνα κ.α. (Palache et al 1944, 268). Το ορυκτό ήταν γνωστό κατά τη διάρκεια του Νέου Αιγυπτιακού Βασιλείου (16^{ος}-11^{ος} αι. π.Χ.) (FitzHugh 1997, 48), ενώ αναφέρεται ότι κατά την αρχαιότητα και τους μέσους χρόνους εισαγόταν στην Ευρώπη κυρίως από την Μικρά Ασία και –σε μικρότερη- έκταση από την Ουγγαρία και τη Μακεδονία (Gettens και Stout 1966, 135· Thompson 1998, 212). Λόγω της μαρμαρυγιακής δομής του το ορυκτό δεν μπορεί να μετατραπεί εύκολα σε λεπτοφυή κονία και έτσι συχνά απαντάται ως αδρομερής χρωστική (FitzHugh 1997, 53) (Εικόνα 99). Τεχνητό ανάλογο του φυσικού προϊόντος κατασκευαζόταν δια εξαχνώσεως μίγματος θείου και αρσενικού ή ορυκτού θειούχου αρσενικού. Το προϊόν της διεργασίας συχνά ονομαζόταν ‘king’s yellow’-

³⁷⁷ Η Πολωνική μπορεί να διακριθεί από την Μεξικανική κοχινίλη βάσει διαφορών συστάσεως (η πρώτη περιέχει πέραν του καρμινικού, μικροποσότητες κερμεζικού και φλαβοκερμεζικού οξέος) (Eastaugh et al 2008, 124).

³⁷⁸ Ο εν λόγω συγγραφέας αναφέρει ότι η χρωστική (την οποία αποκαλεί ‘*cinnabaris*’) παράγεται δια αναμίξεως αίματος μεγάλων φιδιών (‘δρακόντων’) και ελεφάντων, η οποία προκύπτει μετά από τη θανάσιμη συμπλοκή τους (Πλίνιος 1998, 201).

³⁷⁹ Ο Θεόφραστος (1998, §51, 168-9) αναφερόμενος στο εν λόγω ορυκτό χρησιμοποιεί τον όρο ‘*άρρηνικόν*’, ενώ ο Διοσκουρίδης (2000) το ονομάζει ‘*άρρηνικόν*’ (ό.π., §104, 134-5). Αντιθέτως ο Πλίνιος (1998, §39, 49-51) χρησιμοποιεί την λέξη ‘*auripigmentum*’ (‘χρυσή χρωστική’ ή ‘χρυσοφί χρώμα’, εκ της οποίας προέκυψε και η σύγχρονη ονομασία ‘*orpiment*’), ενώ ο σημαντικά μεταγενέστερος Διονύσιος εκ Φουρνά αναφέρει την σχετική κίτρινη χρωστική ως ‘*άρρηνικί*’ (1997, §66, 41). Ο Α. Σ. Σπανός στη μετάφραση του κειμένου του D. V. Thompson (‘Οι τεχνικές και τα υλικά της μεσαιωνικής ζωγραφικής’) ονομάζει την ύλη ‘*κίτρινη σανδαράχη*’ και την διαφοροποιεί από την ‘*κόκκινη σανδαράχη ή ρεαλγάριο*’ (1998, 211-2)- γενικότερα σε μέρος της νεοελληνικής χημικής βιβλιογραφίας διεκρίνεται συστηματικώς ‘*κόκκινη*’ / *ερυθρή* / *ερυθρά* σανδαράχη (As₄S₄) και ‘*κίτρινη σανδαράχη*’ (As₂S₃). Η διατήρηση του όρου ‘*άρρηνικό*’ από τους προ Χριστιανικούς χρόνους μέχρι και την εποχή του Διονύσιου καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική την υιοθέτησή του και στο παρόν κείμενο. Ωστόσο λόγω πιθανής συγχύσεως με την ονομασία του χημικού στοιχείου ‘*As*’, προκρίνεται η χρήση του όρου ‘*κίτρινη σανδαράχη*’ σε αντιδιαστολή με τον όρο ‘*σανδαράχη*’ που στο εξής θα χρησιμοποιείται αποκλειστικώς για να δηλωθεί το κόκκινο θειούχο αρσενικό.

‘köningsgelb’ (Palache et al 1944, 268) και η FitzHugh (1997, 55) εκτιμά ότι η τεχνική παραγωγής του ήταν ήδη γνωστή κατά τον 1^ο μ.Χ. αιώνα. Μάλιστα αναφέρεται ότι κατά τον 18^ο αιώνα η τεχνητή κίτρινη σανδαράχη εχρησιμοποιείτο σε μεγαλύτερη έκταση από την ορυκτή (Harley 2001, 94).



Εικόνα 99: χαρακτηριστική εμφάνιση κόκκων κίτρινης σανδαράχης υπό το στερεοσκόπιο. Λεπτομέρεια από την επιφάνεια κίτρινου χρωματικού στρώματος στην εικόνα ‘54’ (αρχών 19^{ου} αιώνας).

Αν και εξετιμάτο ιδιαίτερα από τους ζωγράφους του Μεσαίωνα λόγω της χρυσίζουσας αποχρώσεώς της³⁸⁰ (Εικόνα 99), η κίτρινη σανδαράχη δεν μπορεί να αναμιχθεί με τις χρωστικές verdigris και λευκό του μολύβδου, ενώ ταυτόχρονα αντενδείκνυται η εφαρμογή της επί νωπών κονιαμάτων (Gettens και Stout 1966, 135· Thompson 1998, 212-3· FitzHugh 1997, 51-3). Ένα ακόμη βασικό μειονέκτημα της χρωστικής είναι η –λόγω της περιεκτικότητάς της σε αρσενικό- υψηλή τοξικότητά της καθώς και η δυσάρεστη οσμή της (Bomford et al 1990, 40· Harley 2001, 93), ενώ τέλος, εμφανίζει την ιδιότητα υπό την επίδραση φωτός να μεταπίπτει μερικώς σε λευκό τριοξείδιο του αρσενικού (FitzHugh 1997, 51· Daniels και Leach 2004, 82). Φαίνεται πως για όλους του παραπάνω λόγους η κίτρινη σανδαράχη δεν υπήρξε διαδεδομένη χρωστική στη δυτικοευρωπαϊκή ζωγραφική επί ξύλινων υποστηριγμάτων και τοίχων³⁸¹ (Gettens και Stout 1966, 135· Bomford et al 1990, 40· FitzHugh 1997, 49), αλλά χρησιμοποιήθηκε σε κάποια έκταση –ιδιαίτερος σε μίξη με ινδικό προς απόδοση πράσινων τόνων- στην Ανατολή (Περσία, Ινδία, Ιαπωνία κ.α.) (FitzHugh 1997, 53).

Στη φύση απαντάται επίσης το κίτρινο μονοξείδιο του μολύβδου (PbO), το επονομαζόμενο ‘*massicot*’³⁸², το οποίο αποτελεί προϊόν οξειδωσης θειούχου μολύβδου (PbS-

³⁸⁰ Είναι χαρακτηριστικό ότι σε ορισμένες αγγλικές τεχνικές πηγές η κίτρινη σανδαράχη προτείνεται ως υποκατάστατο του μεταλλικού χρυσού (Harley 2001, 93). Επίσης: *orpiment* < *auripigmentum* (: *aurum* = χρυσός).

³⁸¹ Εντοπίζεται μόνον σποραδικά σε Ευρωπαϊκά ζωγραφικά έργα που χρονολογούνται από τον 9^ο μέχρι και τον 19^ο αιώνα (FitzHugh 1997, 49). Είναι άλλωστε ενδεικτικό ότι η Harley (2001, 93), στην μελέτη χρωστικών κονιών της περιόδου 1600-1835, χαρακτηρίζει την κίτρινη σανδαράχη ως την ‘*most unpopular*’ παραδοσιακή [κίτρινη] χρωστική (διότι ήτο δηλητηριώδης αλλά και δύσοσμη κ.α.), ενώ χαρακτηριστικό είναι και το γεγονός ότι όλες οι συνθετικές κίτρινες χρωστικές που κυκλοφόρησαν στην Ευρώπη κατά τον 18^ο και 19^ο αιώνα προτεινόταν ως υποκατάστατα της κίτρινης σανδαράχης (ό.π., 94).

³⁸² Ο ‘λιθάργυρος’ των ζωγράφων (βλ. και υποσημείωση 366). Ο όρος *massicot* -και η συνήθης παράφρασή του ‘*masticot*’- χρησιμοποιούνται στην περί τα υλικά ζωγραφικής τεχνική βιβλιογραφία ως συνώνυμα διαφόρων ενώσεων μολύβδου-κασσιτέρου (Kühn 1993a, 85· Eastaugh et al 2008, 262). Μάλιστα η Harley (2001, 96) αναφέρει –σχολιάζοντας τεχνικά κείμενα των προ του 20^{ου} αιώνας

γαληνίτη) και άλλων πρωτογενών μολυβδούχων ορυκτών (Palache et al 1944, 516). Τεχνητό ανάλογο παρασκευάζεται δια εψήσεως λευκού του μολύβδου σε θερμοκρασίες περί τους 300°C, κατά τη διάρκεια της οποίας απομακρύνεται διοξείδιο του άνθρακος και το χημικά συνδεδεμένο νερό, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κίτρινου massicot (Gettens και Stout 1966, 129). Ωστόσο φαίνεται ότι το massicot χρησιμοποιήθηκε σε ιδιαίτερα περιορισμένη έκταση ως υλικό ζωγραφικής καθώς έχει εντοπιστεί σε λίγα μόνον έργα που χρονολογούνται από τον 13^ο μέχρι τον 20^ο μ.Χ. αιώνα (Kühn 1993a, 93).

Πέραν του προαναφερθέντος μονοξειδίου του μολύβδου, οι ζωγράφοι είχαν κατά περιόδους πρόσβαση σε διάφορες άλλες κίτρινες μολυβδούχες, τεχνητά παραγόμενες χρωστικές. Αρχικώς επικρατούσε σύγχυση ως προς τη σχετική ορολογία που απαντάται στη μεταμεσαιωνική τεχνική γραμματεία, αλλά μετά τα μέσα του 20^{ου} αιώνας –και συνεπικουρούντων των αποτελεσμάτων της τεχνικής ανάλυσης έργων τέχνης- σταδιακά διαπιστώθηκε ότι υφίστανται τρεις ομάδες σχετικών κίτρινων χρωστικών ήτοι: α) μολύβδου-κασσιτέρου, β) αντιμονικού μολύβδου και γ) μολύβδου-κασσιτέρου-αντιμονίου.

Σύμφωνα με τον Kühn (1993a, 85) υφίστανται δυο είδη κίτρινων χρωστικών μολύβδου-κασσιτέρου ('lead-tin yellow'), οι 'τύπου I' (Pb₂SnO₄) και 'τύπου II' (Pb(Sn,Si)O₃)³⁸³, εκ των οποίων η πρώτη θεωρείται η πλέον διαδεδομένη. Στην τεχνική βιβλιογραφία των προ του 19^{ου} αιώνας χρόνων οι εν λόγω χρωστικές αναφέρονται ως 'giallulinum'/'giallolino' ή 'giallorino' (κυρίως σε Ιταλικά χειρόγραφα) και 'massicot'/'masticot' (σε βορειοευρωπαϊκές πηγές) (Kühn 1993a, 85· Thompson 1998, 216).

Σημειώνεται ότι το οξείδιο κασσιτέρου (SnO₂, κασσιτερίτης) χρησιμοποιήθηκε ως αδιαφανοποιητής υάλου –σε μικρή έκταση- κατά τους 2^ο και 1^ο π.Χ. αιώνες σε ορισμένες περιοχές της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, ενώ από τον 4^ο μέχρι και τον 9^ο μ.Χ. αιώνα επαναχρησιμοποιήθηκε περιστασιακά σε διάφορες Ευρωπαϊκές περιοχές (Tite et al 2008, 67-8). Περί τον 9^ο αιώνα άρχισε να χρησιμοποιείται ως συστατικό κεραμικών εφραλώσεων σε περιοχές του σημερινού Ιράκ, και από εκεί, η (επανά)χρήση του οξειδίου του κασσιτέρου διαδόθηκε σταδιακά μέχρι την Ιταλία, όπου εισήχθη –και εδραιώθηκε- κατά τον 13^ο αιώνα (ό.π., 68).

Οι δυο προαναφερθείσες ενώσεις μολύβδου-κασσιτέρου (τύπου I-II) χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά ζωγραφικής από τις αρχές του 14^{ου} μέχρι τα μέσα του 18^{ου} αιώνας³⁸⁴, και ιδιαιτέρως κατά το διάστημα μεταξύ 15^{ου}-17^{ου} αιώνας (Kühn 1993a, 86). Η χρωστική 'τύπου II' άρχισε να χρησιμοποιείται περί το 1300 και επικράτησε αρχικώς, ενώ η χρωστική 'τύπου I' εμφανίστηκε στην Ιταλία κατά τα μέσα του 15^{ου} αιώνας (Kühn 1993a, 87· Sandalinas και Ruiz-Moreno 2004, 42). Αμφότερες παρασκευάζονται ακολουθώντας παρόμοιες διεργασίες, ενώ και στις δυο περιπτώσεις η απόχρωση του προϊόντος επηρεάζεται από τις συνθήκες παραγωγής (θερμοκρασία έψησης-αναλογίες πρώτων υλών). Ωστόσο η σύνθεση του προϊόντος 'II' ενέχει μεγαλύτερες δυσκολίες καθώς απαιτεί προσεκτική ρύθμιση των ποσοτήτων των διαφόρων συστατικών (ιδιαιτέρως δε της πυριτικής φάσης) και σχετικά υψηλές θερμοκρασίες έψησης (800-900°C), με αποτέλεσμα την αυξημένη τιμή πώλησης σε σχέση με το –παραγόμενο σε χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος- προϊόν τύπου 'I' (Kühn

χρόνων- χαρακτηριστικά: 'σε περίπτωση όπου ο αγγλικός όρος 'massicot' χρησιμοποιείται άνευ περαιτέρω προσδιορισμού, τότε ένα μόνον είναι βέβαιο, ότι δηλαδή υποδηλώνεται μολυβδούχος κίτρινη χρωστική'.

³⁸³ Οι Sandalinas και Ruiz-Moreno (2004, 46) αναφέρουν τους σχετικούς χημικούς τύπους ως 2PbO·SnO₂ ('I') και PbSn_{1-x}Si_xO₃ ('II') αντίστοιχα.

³⁸⁴ Οι Roy και Berrie (1998, 161) καθώς και οι Sandalinas και Ruiz-Moreno (2004, 46) αναφέρουν ότι οι χρωστικές μολύβδου-κασσιτέρου έπαψαν να χρησιμοποιούνται στην Ευρωπαϊκή ζωγραφική στις αρχές του 18^{ου} αιώνας. Ωστόσο σύμφωνα με τον Kühn (1993a, 86) η πιθανότητα χρήσεως των εν λόγω χρωστικών ακόμη και μετά το β' ήμισυ του 18^{ου} αιώνας δεν μπορεί να αποκλειστεί.

1993a, 89· Hradil et al 2007, 380-2). Μάλιστα οι Bomford et al (1990, 37-8) αναφέρουν ότι η παραγωγή της χρωστικής τύπου 'I' σχετίζεται με την παρασκευή κίτρινων και λευκών εφυαλωμάτων κεραμικής, ενώ οι τεχνικές παραγωγής χρωστικής τύπου 'II' σχετίζονται με πρακτικές παρασκευής κίτρινης υάλου³⁸⁵.

Ενώσεις αντιμονικού μολύβδου χρησιμοποιούνταν ήδη κατά τη διάρκεια της 18^{ης} Αιγυπτιακής Δυναστείας (16^{ος}-14^{ος} αι. π.Χ.) ως κίτρινες ύλες στη διακόσμηση υάλων και εφυαλώσεων, και παρέμειναν σε χρήση μέχρι περίπου τον 4^ο μ.Χ. αιώνα, περίοδο κατά την οποία αντικαταστάθηκαν σταδιακά από ενώσεις μολύβδου-κασσιτέρου (Wainwright et al 1986, 219). Κατά το ακόλουθο διάστημα αντιμονιακές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν μόνο περιστασιακά στην Ευρώπη, αλλά περί το τέλος του 14^{ου} αιώνας επανεμφανίστηκαν και άρχισαν να διαδίδονται ως υλικά διακόσμησης κεραμικών σκευών (ό.π., 221). Εκτιμάται μάλιστα ότι η τεχνική παραγωγής αντιμονιακής υάλου εισήχθη στη Βενετία κατά τον 14^ο ή τον 15^ο αιώνα από Άραβες και Βυζαντινούς τεχνίτες οι οποίοι αναγκάστηκαν –λόγω του επικρατούντος πολιτικού αναβρασμού- να απομακρυνθούν από τις βάσεις τους (Dik et al 2005, 598).

Οι πρωιμότερες σχετικές οδηγίες παρασκευής εντοπίζονται σε τεχνικά εγχειρίδια υαλουργίας που χρονολογούνται στα μέσα του 16^{ου} αιώνα (Wainwright et al 1986, 219· Sandalinas και Ruiz-Moreno 2004, 42-3). Ωστόσο κίτρινες χρωστικές αντιμονικού μολύβδου (2PbO·Sb₂O₅) χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά ζωγραφικής μετά το 2^ο τέταρτο του 17^{ου} αιώνα, και φαίνεται ότι η χρήση τους αυξανόταν σταδιακά μέχρι και τις αρχές του 19^{ου} αιώνα (Wainwright et al 1986, 224· Roy και Berrie 1998, 161· Sandalinas και Ruiz-Moreno 2004, 46). Η εν λόγω χρωστική συνήθως αποκαλείται 'κίτρινο της Νάπολης'³⁸⁶ ενώ περιστασιακά χρησιμοποιείται και ο –παραπλανητικός- όρος 'giallolino' (Wainwright et al 1986, 222). Οι Hradil et al (2007, 380 και 383) διαπιστώνουν ότι το χρώμα των ενώσεων αντιμονικού μολύβδου χαρακτηρίζεται από θερμή-κοκκινωπή χροιά και προσομοιάζει σε μεγάλο βαθμό με το χρώμα των ευρέως διαθέσιμων σιδηρούχων γαιών· ως εκ τούτου εκτιμούν ότι οι εν λόγω ύλες διαδόθηκαν ως υλικά ζωγραφικής απλώς διότι αποτελούσαν διαθέσιμα παραπροϊόντα της παραγωγής έγχρωμης υάλου και όχι με σκοπό να καλύψουν συγκεκριμένη έλλειψη στην παλέτα των ζωγράφων. Άλλωστε μετά τις αρχές του 19^{ου} άρχισαν να κυκλοφορούν νέες συνθετικές κίτρινες χρωστικές όπως οι κίτρινες ενώσεις χρωμικού μολύβδου (βλ. συνέχεια), με αποτέλεσμα να περιοριστεί και σταδιακά να εξαλειφθεί³⁸⁷ η χρήση αντιμονικού μολύβδου (Wainwright et al 1986, 226· Roy και Berrie 1998, 161).

Μια ακόμη χρωστική ευρύτερα σχετιζόμενη με τη μεταμεσαιωνική παραγωγή έγχρωμης υάλου, είναι το επονομαζόμενο κίτρινο μολύβδου-κασσιτέρου-αντιμονίου, η σύσταση του οποίου προσεγγίζεται³⁸⁸ από τον χημικό τύπο Pb₂SnSbO_{6,5} (Sandalinas και Ruiz-Moreno 2004, 44). Σημειώνεται μάλιστα ότι σε αντίθεση με το προαναφερθέν κίτρινο της Νάπολης που επιδεικνύει ερυθρή χροιά, οι χρωστικές Pb-Sn-Sb καθίστανται μοναδικές λόγω της ιδιάζουσας, έντονα κίτρινης αποχρώσεώς τους (Hradil et al 2007, 383). Οι παλαιότερες οδηγίες παρασκευής των εν λόγω ενώσεων –προς χρήση στην υαλουργία-

³⁸⁵ Η τελευταία υπόθεση βασίζεται στην παρατήρηση ότι η χρωστική τύπου 'II' εντοπίζεται κυρίως σε έργα από τη Φλωρεντία και την Βοημία -που κατά την υπ' όψιν περίοδο ήταν αμφότερα κέντρα παραγωγής υάλου- καθώς και στο ότι οι σχετικές οδηγίες παρασκευής εντοπίζονται σε κείμενα που πραγματεύονται την παραγωγή έγχρωμης υάλου (Bomford et al 1990, 38).

³⁸⁶ Ωστόσο οι Bomford et al (1990, 38) ονομάζουν 'Naples yellow' τις κίτρινες χρωστικές μολύβδου-κασσιτέρου-αντιμονίου, ο σχολιασμός των οποίων ακολουθεί.

³⁸⁷ Αναφέρεται ότι χρωστικές κίτρινου αντιμονικού μολύβδου 'επανεμφανίστηκαν' προσωρινά στη Γαλλία κατά τις δεκαετίες 1870 και 1880 (Roy και Berrie 1998, 161)

³⁸⁸ Η ακριβής σύσταση εξαρτάται από την αναλογία μίξης των διαφόρων συστατικών κατά την παρασκευή της χρωστικής (Sandalinas και Ruiz-Moreno 2004, 44).

ανάγονται στις αρχές του 17^{ου} αιώνας³⁸⁹ και είναι γνωστό ότι συνέχισαν να παράγονται για τον ίδιο σκοπό, μέχρι και κατά τον 19^ο αιώνα (ό.π., 43). Αρχικώς εθεωρείτο ότι οι σχετικές κονίες χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά ζωγραφικής κατά τον 17^ο αιώνα (Ruiz-Moreno et al 2003, 312-3· Sandalinas και Ruiz-Moreno 2004, 49) και πιθανότατα αποκλειστικώς από ζωγράφους ‘οι οποίοι συνδέονται με την Ρώμη’ (Roy και Berrie 1998, 161). Ωστόσο η συνεχιζόμενη έρευνα ανέδειξε την ύπαρξη οδηγιών παρασκευής ενώσεων μολύβδου-κασσιτέρου-αντιμονίου σε χειρόγραφα τεχνιτών από τις Ιταλικές πόλεις Ουρμπίνο και Μουράνο και οδήγησε στον εντοπισμό σχετικών χρωστικών σε έργο Ολλανδού ζωγράφου του 18^{ου} αιώνας (Dik et al 2005, 605) καθώς και σε ορισμένους πίνακες 18^{ου}-19^{ου} αιώνας από την κεντρική Ευρώπη³⁹⁰ (Hradil et al 2007, 379).

Περί τα τέλη του 18^{ου} και τις αρχές του 19^{ου} αιώνας επετεύχθη η εργαστηριακή σύνθεση πλήθους νέων ενώσεων κίτρινου χρώματος και ορισμένες από αυτές διοχετεύθηκαν στην αγορά προς χρήση ως υλικά ζωγραφικής. Περί το 1770 ο Σουηδός χημικός Scheele επινόησε τη σύνθεση του κίτρινου οξυχλωριδίου του μολύβδου ($PbCl_2 \cdot 6PbO$)· για την σχετική τεχνική ο J. Turner έλαβε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το έτος 1781 και έκτοτε η υπόψιν χρωστική φέρεται ως ‘κίτρινο πατέντας’ (‘patent yellow’) (Harley 2001, 99). Σύμφωνα με την Harley (ό.π., 100) η εν λόγω χρωστική εκτοπίστηκε στις αρχές του 19^{ου} αιώνας από το – επίσης συνθετικό– κίτρινο του χρωμίου· ωστόσο τα αποτελέσματα νεότερης μελέτης (Pisareva 2005, 33-5) καταδεικνύουν ότι αντίστοιχη χρωστική χρησιμοποιείτο ήδη από τον 17^ο αιώνα και συνέχισε να παρασκευάζεται μέχρι τα μέσα τουλάχιστον του 19^{ου} αιώνας.

Το προαναφερθέν κίτρινο του χρωμίου ($PbCrO_4$ και $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$) και ορισμένες άλλες σχετικές συνθετικές ενώσεις παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά περί το έτος 1800, σε συνέχεια της ανακάλυψης και ταύτισης του χημικού στοιχείου χρώμιο από τον Γάλλο χημικό Vauquelin το 1797 (Kühn και Curran 1986, 201). Κυρίως λόγω της σπανιότητας της πρώτης ύλης, αρχικώς ο χρωμικός μολύβδος δεν διαδόθηκε ως χρωστική, και φαίνεται ότι η χρήση του επεκτάθηκε μετά το β’ τέταρτο του 19^{ου} αιώνας (Kühn και Curran 1986, 189· Harley 2001, 101). Μάλιστα παρά τη μικρή σταθερότητά του, θεωρήθηκε καλό υποκατάστατο της κίτρινης σανδαράχης και του ‘patent yellow’ (Harley 2001, 102). Παράλληλα συνετέθησαν και άλλες κίτρινου χρώματος χρωμιούχες ενώσεις όπως το κίτρινο του βαρίου ($BaCrO_4$), το κίτρινο του ψευδραργύρου ($ZnCrO_4$) και το κίτρινο του στροντίου ($SrCrO_4$), οι οποίες όμως γνώρισαν μικρή μόνον διάδοση ως χρωστικές και μάλιστα μετά τα μέσα του 19^{ου} αιώνας (Gettens και Stout 1966, 97, 100-1, 106, 178· Harley 2001, 103). Τέλος, μετά την ανακάλυψη του στοιχείου κάδμιο από τον Γερμανό χημικό Stromeyer το έτος 1818, συνετέθησαν ορισμένες κίτρινες καδμιούχες ενώσεις όπως το θειούχο κάδμιο (CdS -‘κίτρινο του καδμίου’) οι οποίες ωστόσο χρησιμοποιήθηκαν σε αξιόλογη έκταση μετά τα μέσα της δεκαετίας του 1840 (Fiedler και Bayard 1986, 65-8· Harley 2001, 103).

Πέραν των προαναφερθεισών, ανόργανων χρωστικών, υφίστανται και οργανικής φύσεως, μη σιδηρούχες, κίτρινες χρωστικές ύλες. Κίτρινες χρωστικές τύπου λάκας παρασκευάζονταν δια προσροφύσεως οργανικών κίτρινων βαφών από ανόργανες βάσεις. Αναφερόμενη στις εν λόγω χρωστικές η Harley (2001, 109) χρησιμοποιεί τον όρο ‘ψευδο-λάκες’ (pseudo-lake pigments) διότι εν προκειμένω η βαφή δεν συγκαταβυθίζεται με αργιλία που προκύπτει δια αντιδράσεως αλκαλικού διαλύματος με στυπτηρία (περίπτωση ερυθρών

³⁸⁹ Ωστόσο υφίστανται ενδείξεις ότι παράγονταν ήδη κατά τον 16^ο αιώνα στο Μουράνο (ό.π., 43).

³⁹⁰ Οι Hradil et al (2007, 378) θεωρούν πιθανό ότι η εν λόγω χρωστική χρησιμοποιούταν σε ευρύτερη κλίμακα από ότι πιστεύεται μέχρι σήμερα, και σχετίζουν τον μικρό αριθμό περιπτώσεων εντοπισμού της με το γεγονός ότι μέχρι πρόσφατα η ύπαρξή της δεν ήταν γνωστή και ως εκ τούτου δεν εξεταζόταν η πιθανότητα παρουσίας της.

λακών), αλλά απλώς εξάγεται δια βρασμού από τις βαφικές πρώτες ύλες και προσροφάται/προσκολλάται³⁹¹ επί αδρανούς, ανόργανης βάσεως.

Κίτρινες 'λάκες' παρασκευάζονταν από τον 14^ο μέχρι και τον 19^ο αιώνα χρησιμοποιώντας φυτικές βαφικές ύλες όπως οι καρποί φυτών του γένους Ράμνος (*Rhamnus*), τα φυτά Ρεζεδά ο κιτρινωπός (*Reseda luteola*), Γενίστα η βαφική (*Genestella tinctoria*), Ρους ο κότινος (*Rhus cotinus*) κ.α. (Thompson 1998, 226-8· Harley 2001, 107). Ως ανόργανες βάσεις χρησιμοποιούνταν κυρίως στυπτηρία και κιμωλία, ενώ περιστασιακώς εμπλέκονταν κονιοποιημένα κελύφη αυγών και λευκό του μολύβδου· ως εκ τούτου οι παραγόμενες χρωστικές ήταν σχετικά αδιαφανείς (Bomford et al 1990, 39· Thompson 1998, 226-8). Αναφέρεται μάλιστα ότι οι εν λόγω χρωστικές χρησιμοποιούνταν κυρίως σε μίξη με κυανές χρωστικές προς επίτευξη τόνων του πράσινου, καθώς και με ώχρες προς ενίσχυση του χρώματός τους (Bomford et al 1990, 39).

Ως κίτρινες χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν άλλωστε και ο κρόκος (σαφράνι), η ρητίνη Gamboge και το ινδικό κίτρινο. Τα αποξηραμένα άνω άκρα του κρόκου του σπαρτού (*Crocus sativus*, συνήθως αναφέρεται απλώς 'κρόκος' – 'saffron'/σαφράν(ι)) περιστασιακώς αναμιγνύονταν με υδατικά συνδετικά μέσα –τα οποία χρωματίζονται έντονα- και χρησιμοποιούνταν ως κίτρινο χρώμα (Gettens και Stout 1966, 154). Λόγω της μικρής φωτοσταθερότητάς του ο κρόκος χρησιμοποιήθηκε σχεδόν αποκλειστικά στη ζωγραφική χειρογράφων³⁹², ιδιαίτερος κατά το μεσαίωνα και μέχρι τον 16^ο αιώνα (Thompson 1998, 222· Harley 2001, 104). Η ρητίνη Gamboge παραλαμβάνεται από δένδρα του γένους *Garcinia* και χρησιμοποιείτο ως χρώμα υδατογραφίας στην Ανατολή από τον 8^ο μ.Χ. αιώνα (Gettens και Stout 1966, 114-5· Winter 1997, 144). Στην Ευρώπη εισήχθη περί τον 17^ο αιώνα και χρησιμοποιήθηκε ως υδατόχρωμα και –σε μικρότερη έκταση- ως χρωστική για ελαιογραφία, ενώ απετέλεσε και συστατικό διαφανών βερνικιών (Winter 1997, 144). Αντιθέτως, το ινδικό κίτρινο φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε σχεδόν αποκλειστικά στην Ινδία, κυρίως κατά το διάστημα μεταξύ 16^{ου} και 20^{ου} αιώνας (Baer et al 1986, 18). Η εν λόγω χρωστική παρασκευάζονταν –σε μικρή κλίμακα και σε μια μόνον περιοχή της Ινδίας- χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη ούρα αγελάδων που τρέφονταν αποκλειστικώς με φύλλα μάνγκο· η παραγωγή της απαγορεύθηκε δια νόμου στις αρχές του 20^{ου} αιώνας (Harley 2001, 116-7). Τέλος, ο Thompson (1998, 214) αναφέρει ότι υφίστανται ορισμένες μεσαιωνικές τεχνικές οδηγίες οι οποίες περιγράφουν την παρασκευή κίτρινης χρωστικής δια αναμίξεως και λειοτριβήσεως χολής οικόσιτων ζώων με κιμωλία ή άλλες ύλες.

Αντιθέτως ιδιαίτερα περιορισμένος είναι ο αριθμός των –κατάλληλων προς χρήση στη ζωγραφική- μη σιδηρούχων ιωδών υλών. Η πορφύρα, η περίφημη και εξαιρετικά ακριβή βαφή υφασμάτων, παραλαμβάνεται από θαλάσσια όστρακα των οικογενειών *Muricidae* και *Thaisidae* και αποτελεί έκκριση που περιέχει τη βαφική ύλη διβρωμοϊνδικό (Cooksey 2001, 736). Ο Πλίνιος (1998, 53) αναφέρει παρασκευή ιώδους χρωστικής δια εμβάπτισεως λευκής γαίας σε διάλυμα της βαφής· ωστόσο σχετικές κονίες έχουν εντοπιστεί σε ελάχιστες μόνον περιπτώσεις αρχαίων ζωγραφικών έργων, όπως επί παραδείγματι σε τοιχογραφίες 18^{ου}-17^{ου} π.Χ. αιώνας από τη Θήρα³⁹³ (Sotiropoulou 2005, 170), σε Περσικό αγγείο του 5^{ου} π.Χ. αιώνας (Koren 2008, 386) καθώς και σε ορισμένα Ελληνιστικά μαρμάρινα αγγεία (Kakoulli 2002, 63). Άλλωστε οι Richter et al (2001, 6) υποστηρίζουν ότι η μόνη ιώδης χρωστική –πέραν του χονδρόκοκκου αιματίτη- που έχει μέχρι σήμερα εντοπιστεί σε μεταμεσαιωνικά Ευρωπαϊκά

³⁹¹ Η Harley (ό.π.) χρησιμοποιεί τον όρο 'mordanted'.

³⁹² Η Harley (2001, 104) αναφέρει ότι ο κρόκος χρησιμοποιήθηκε και στον χρωματισμό τυπωμένων παραστάσεων και χαρτών κατά τους 17^ο και 18^ο αιώνες.

³⁹³ Η συγκεκριμένη περίπτωση αποτελεί το αρχαιότερο παράδειγμα χρήσης πορφύρας υπό μορφή χρωστικής κονιάς (η βαφή έχει προσροφηθεί επί αραγονιτικής-ασβεστιτικής βάσεως).

ζωγραφικά έργα είναι ο *φθορίτης* (CaF₂). Το εν λόγω ορυκτό εντοπίζεται σε περιοχές της κεντρικής Ευρώπης όπως η Γερμανία, η Αυστρία, η Ελβετία κ.α. και φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε σε κάποια έκταση κατά τον 15^ο και 16^ο αιώνα στις προαναφερθείσες περιοχές (Spring 2000, 20-1· Richter et al 2001, 2-4). Ωστόσο η ανάγκη για ιώδεις αποχρώσεις ικανοποιούνταν με χρήση μιγμάτων κυανών–ερυθρών χρωστικών³⁹⁴: συχνά ερυθρές χρωστικές τύπου λάκας αναμιγνύονταν με αζουρίτη ή άλλα κυανά, ενώ ευρέως χρησιμοποιήθηκαν και μίγματα αιματίτη/ερυθρών γαιών με κυανές ή μαύρες χρωστικές (Bomford et al 1990, 40· Thompson 1998, 190).

6.2. Οδηγίες σχετικές με ερυθρές και κίτρινες χρωστικές στην ‘Ερμηνεία’ και σε άλλα τεχνικά εγχειρίδια

Στο κείμενο της ‘Ερμηνείας’ του μοναχού Διονύσιου (~ 1730 μΧ) υφίσταται πλήθος οδηγιών σχετικών με την παρασκευή, την χρήση και την τροποποίηση της αποχρώσεως ερυθρών και κίτρινων χρωστικών· διαπιστώνεται μάλιστα ότι η πλειονότητα των σχετικών αναφορών σχετίζεται με φυσικές, *σιδηρούχες γαίες*. Συγκεκριμένα, στα περί της ζωγραφικής των προσώπων και των γυμνών τμημάτων ανθρώπινου σώματος ο Διονύσιος αναφέρει συστηματικά τη χρήση της ερυθρής³⁹⁵ χρωστικής ‘βόλος’ (Διονύσιος 1997, §22, 22· §62, 40· §64, 40). Ο Κόντογλου (1993, 8) μεταγράφει τον όρο ως ‘βώλο’ και τον ερμηνεύει ως ‘χονδροκόκκινο’ (δηλαδή ερυθρού χρώματος, σιδηρούχο γαία), και σε ορισμένα άλλα σημεία ως ‘σιέννα ψημένη’ (ό.π., 10 και 45). Βαθεία ερυθρή έως ιώδης σιδηρούχος χρωστική είναι και το συχνά απαντώμενο ‘όξυ’³⁹⁶ (Διονύσιος 1997, §17, 20· §67, 41), το οποίο σε ορισμένα σημεία προσδιορίζεται περαιτέρω ως ‘μαύρο όξυ’ ή ‘μαύρ’ όξυ’³⁹⁷ (§50, 34· §61, 40), ‘όξύμαυρον’ (§65, 41), και ‘λευκόν όξυ’ (§66, 41), υποδηλώνοντας έτσι τη διαθεσιμότητα ποικίλων σχετικών αποχρώσεων. Σημειώνεται σχετικά ότι ο Κόντογλου (1960, 13), ερμηνεύει τον όρο ‘όξυ’, ως ‘ψημένη σιέννα’, ενώ σε άλλο σημείο (ό.π., 45) αναφέρει ότι

³⁹⁴ Ο Thompson (1998, 190) αναφέρει χαρακτηριστικά ότι ‘*οι Μέσοι Χρόνοι φαίνεται ότι εβασίζοντο σε μεγάλο βαθμό στην ανάμιξη κόκκινων και μπλε χρωμάτων για την παραγωγή πορφύρων*’. Άλλωστε η πρακτική μίξης κυανών με ερυθρές χρωστικές προς επίτευξη ιώδους εφαρμόζοταν ήδη κατά την αρχαιότητα, και υφίστανται περιπτώσεις εντοπισμού μιγμάτων ερυθρών χρωστικών τύπου λάκας με Αιγυπτιακό κυανό (βλ. ενδεικτικά: Kakoulli 2002, 62· Cartwright και Middleton 2008, 63).

³⁹⁵ Το ότι ο βόλος είναι χρωστική ερυθράς αποχρώσεως συνάγεται από τα συμφραζόμενα. Ενδεικτικά αναφέρεται η οδηγία περί του ‘*Πώς να βάλεις τὰ κοκκινάδια*’ (Διονύσιος 1997, §64, 40) στην οποία η ερυθρή χρωστική αναφέρεται ως ‘*άγνος βόλος*’.

³⁹⁶ Ο Κοραΐς (1832α, 369) αναφέρει στο σχετικό λήμμα: ‘*Οξύ όνομάζομεν τὸ Ἰάνθινον χρῶμα (violet fioncé)*’. Επίσης, σε μεγάλη ποικιλία βυζαντινών κειμένων, ιδίως από τον 10^ο αιώνα και κατόπιν, ο υπόψιν όρος και σύνθετά του (οξυβαφής, οξυπόρφυρον κ.α.) αναφέρονται στο φάσμα βαθυκόκκινο-βυσσινί-πορφυρό-ιώδες και τροποποιήσεις. Περαιτέρω, κάποιες σχετικές χρωματικές αναφορές εντοπίζονται ήδη στην Αρχαία γραμματεία (π.χ. ‘όξεϊαι χροιαί’, Αριστοτ. 806b4) ενώ όπου τα συμφραζόμενα επιτρέπουν εκτίμηση του υπόψιν χρώματος, αυτό τυπικώς είναι πορφυρό (Μπέλτσιος, 2016). Κατά τον Διονύσιο η εν λόγω χρωστική, το ‘όξυ’, χρησιμοποιείται αυτούσια ή σε μίξη με μαύρο για την απόδοση πτυχώσεων και άλλων σκούρων γραμμικών ζωγραφικών στοιχείων (Διονύσιος 1997, §17, 20). Μάλιστα σύμφωνα με την §67 (ό.π., 41) το οξύ χρησιμοποιούνταν για να σχηματίζονται οι κύκλοι των φωτοστεφάνων στις τοιχογραφίες, οι οποίοι ως γνωστόν ορίζονται από αλληλουχία ερυθρής και λευκής γραμμής

Ωστόσο στην αγγλική μετάφραση της ‘Ερμηνείας’ (Dionysius 1981) ο όρος ‘όξυ’ και τα λοιπά σχετιζόμενα ερμηνεύονται λανθασμένα. Συγκεκριμένα, στις οδηγίες §17 και §67 ο όρος ‘όξυ’ μεταφράζεται ως ‘vinegar’ (ό.π., 8 και 15), το ‘μαύρο όξυ’ της οδηγίας §50 αποδίδεται ως ‘light black’ (ό.π., 12), το ‘λευκόν όξυ’ (§66) ως ‘pure white’ (ό.π., 15) και τέλος το ‘μαύρ’ όξυ’ (§67) ως ‘blue black’ (ό.π., 15).

³⁹⁷ Ο Κόντογλου (1993, 45) αναφέρει: ‘*μαυροξύ έλεγον το μαυροκόκκινον χρώμα*’.

‘οξύ’ ονομαζόταν το ‘χονδροκόκκινο’/το ‘σιναπίδι’³⁹⁸. Αντίστοιχα, οι Χατζηδάκη et al (1988, 235) αναφέρουν το οξύ ως συνώνυμο του ‘βόλου’ και ταυτίζουν αμφοτέρως τις χρωστικές με τη σημερινή ‘σιέννα ψημένη’³⁹⁹.

Σε ορισμένες περιπτώσεις οι γαιώδεις χρωστικές προσδιορίζονται περαιτέρω με χρήση ονομάτων πόλεων ή περιοχών. Η απροσδιορίστου αποχρώσεως ‘*ώχρα Πολίτικη*’ αναφέρεται σε τέσσερις διαφορετικές οδηγίες της ‘Ερμηνείας’ (Διονύσιος 1997, §10, 17· §12, 18· §15, 20· §66, 41). Οι Χατζηδάκη et al (1988, 235) προσδιορίζουν την εν λόγω χρωστική ως ‘*ώχρα «αιματιτική»*’ (κόκκινη), ενώ ο Κόντογλου (1993, 13) διευκρινίζει ότι η απόχρωσή της ήταν ‘*κοκκινωπή*’ ή ‘*πορτοκαλλιά*’ (ό.π., 45)· ο Hetherington την αναφέρει απλώς ως ‘*ochre of Constantinople*’ (Dionysius 1981, 7). Σε δυο άλλες περιπτώσεις (Διονύσιος 1997, §19, 21· §62, 40) ο Διονύσιος αναφέρει χρήση ώχρας ‘*Θασίτικης*’. Ο Κόντογλου (1993, 45) γράφει ότι Θασίτικη ονομαζόταν η ‘χρυσή ώχρα’. Εντούτοις με βάση τα αναφερόμενα στην οδηγία §19 (Διονύσιος 1997, 21) εξάγεται το συμπέρασμα ότι η εν λόγω κίτρινη χρωστική χαρακτηριζόταν από θερμή/ερυθρωπή απόχρωση⁴⁰⁰. Τέλος υφίσταται μια αναφορά σε ‘*ώχρα Βενέτικη*’⁴⁰¹ (§18, 20). Ως προς τη συγκεκριμένη χρωστική ο Κόντογλου (1993, 45) σχολιάζει πως ‘*έκλινε προς το πρασινωπόν ή λεμονί*’, ενώ οι Χατζηδάκη et al (1988, 235) την ταυτίζουν με ‘*ώχρα «λειμονιτική»*’ (κίτρινη).

Μια ακόμη γαιώδης χρωστική, η ‘*βαθέα ώχρα*’, αναφέρεται σποραδικά στο κείμενο της Ερμηνείας (Διονύσιος 1997, §23, 22· §50, 34· §60, 39). Ο Hetherington (Dionysius 1981, 93) χαρακτηρίζει τη συγκεκριμένη χρωστική ως ‘*...probably a dark yellow or brown*’, ενώ κατά τον Κόντογλου (1993, 13) ταυτίζεται με την ωμή σιέννα. Ενδιαφέρον εμφανίζει άλλωστε η σχετική προτροπή του Διονύσιου περί θερμικής κατεργασίας της εν λόγω χρωστικής. Συγκεκριμένα στην οδηγία ‘*Περί μαλλίων και γενείων*’ (ό.π., §23, 22) ο Διονύσιος αναφέρει: ‘*Πάρε βαθέαν ώχραν και κάψε αυτήν πολὺ εἰς τὴν φωτίαν, ἕως νὰ κοκκίνομαυρίσῃ*’. Υπενθυμίζεται ότι παρόμοιες πρακτικές περιγράφονται σε αρχαιοελληνικά, λατινικά και μεσαιωνικά κείμενα, και είναι γνωστό ότι η πρακτική συνέχισε να χρησιμοποιείται ευρέως και μετά τους μεσαιωνικούς χρόνους (βλ. υποσημείωση 354). Τέλος ο Διονύσιος αναφέρεται στις χρωστικές ‘*οὔμπρα*’ (Διονύσιος 1997, §17, 20· §23, 22) και ‘*μαυροούμπρα*’ (ό.π., §65, 41) οι οποίες ταυτίζονται ασφαλώς με μαγγανιούχες, καστανές-πρασινοκάστανες χρωστικές τύπου όμπρας (βλ. 6.1.1).

Από τις μη σιδηρούχες ερυθρές χρωστικές, η συχνότερα αναφερόμενη στην ‘Ερμηνεία’ είναι το κιννάβαρι⁴⁰². Η εν λόγω χρωστική αποτελεί συστατικό πλήθους χρωματικών μιγμάτων (ό.π., §18, 20· §22, 22· §23, 22· §50, 34) και ενός υδατικού προστύμματος συγκόλλησης φύλλων χρυσού (ό.π., §12, 18), ενώ αναφέρεται λεπτομερώς η παρασκευή σχετικής μελάνης γραφής (ό.π., §48, 33) καθώς και τεχνική παραλαβής λεπτοφουός

³⁹⁸ Ο όρος δεν απαντάται στο κείμενο του Διονύσιου. Ωστόσο ο Κοραΐς (1832β, 500) αναφέρει ότι οι λέξεις ‘σιναπίδι’, ‘συνοπίδιον’ και ‘συνωπίδιον’ σχετίζονται με τον αρχαιοελληνικό όρο ‘Σινωπίς’ ή ‘Σινωπική μίλτος’, που αμφοτέρως αποτελούν ονομασίες της κόκκινης χρωστικής που εμπορευόταν στην πόλη Σινώπη του Πόντου, ‘*όπου έφεροτο από τους έμπορους της Καππαδοκίας*’ (ό.π.).

³⁹⁹ Για την οποία μάλιστα παραθέτουν την –κατά προσέγγιση– σύσταση που παρουσιάζουν οι Gettens και Stout (1966, 156), δηλαδή $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + SiO_2 + MnO_2$ (0,6-1,5%)+ SiO_2 .

⁴⁰⁰ Στην εν λόγω οδηγία ο Διονύσιος αρχικά αναφέρει χρήση ‘*κιτρινοκόκκινης*’ ώχρας, ενώ για την περίπτωση που ο τεχνίτης δεν έχει ‘*κιτρινοκόκκινη*’ προτείνει μίξη ‘*άλλης ώχρας*’ με ‘*...όλιγον βόλον δια νὰ γένη όλιγον κόκκινον*’. τέλος συμπληρώνει ‘*...αν έχης Θασίτικην ώχραν, αυτή δεν χρειάζεται βόλον*’ (Διονύσιος 1997, §19, 21).

⁴⁰¹ Ο Διονύσιος μάλιστα προσθέτει ‘*αν δεν έχης Βενέτικην, παρομοίασε άλλην ώσαν αυτήν*’ (Διονύσιος 1997, §18, 20).

⁴⁰² Στον Διονύσιο η χρωστική φέρεται ως ‘*κιννάβαρις*’ (η). Στην αρχαία γραμματεία ή υπόψη χρωστική αναφέρεται ως: (α) κιννάβαρι (το): συνήθως, (β) κιννάβαρις (ο): σπανίως, (γ) τιγγάβαρι (το): αττικός τύπος.

κλάσματος κινναβάρεως δια διαφορικής καθιζήσεως⁴⁰³ (ό.π., §18, 21). Επιπροσθέτως διευκρινίζεται ότι η εν λόγω χρωστική δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται στη ζωγραφική εξωτερικών τοίχων και σε μέρη ‘*όπου κτυπᾷ ὁ ἀέρας*’ διότι ‘*μαυρίζει*’, ενώ σε περιπτώσεις χρήσης ‘*ἔσωθεν τοῦ ναοῦ*’ προτείνεται η ανάμιξη του κινναβάρεως με ‘*ψιμίθι τοῦ τοίχου καὶ ὄχραν Πολίτικην ἀπὸ ὀλίγα*’ προς αποφυγή της αμαυρώσεως (ό.π., §66, 41). Πράγματι, πρόσφατη έρευνα κατέδειξε ότι τα χρωματικά στρώματα που αποτελούνται από μίγματα κινναβάρεως με άλλες χρωστικές εμφανίζουν μικρότερη τάση να αμαυρώνονται σε σύγκριση με τα στρώματα που αποτελούνται από καθαρό κιννάβαρι (Spring και Grout 2002, 57).

Ο Διονύσιος παραθέτει επίσης λεπτομερή περιγραφή της παρασκευής τεχνητού κινναβάρεως (§43, 31): 100 μέρη υδραργύρου, 25 μέρη θείου (‘*τιάφι*’) και 8 μέρη ‘*μουρτασάγκι*’ (τα δυο τελευταία λειοτριβημένα ‘*λεπτά ὡσὰν κόνιν*’) τοποθετούνται εντός τριῶν διαφορετικῶν αγγείων τα οποία ακολούθως εναποτίθενται σε ‘*χωνευμένα κάρβουνα δρένια*’ και υποβάλλονται σε ανάδευση ‘*ἕως νὰ ἀναλύσουν*’. Στη συνέχεια τα τρία συστατικά αναμιγνύονται και αναδεύονται επιμελῶς (με ‘*λεπτὴν σιδηρᾶν βέργαν*’) μέχρι να προκύψει ομογενοποιημένο μίγμα. Έπειτα το μίγμα απορρίπτεται επάνω σε ‘*πλάκα καθαρὴ*’ όπου αφήνεται να ψυχθεί, και ακολούθως λειοτριβείται και τοποθετείται εντός ειδικά διαμορφωμένου αγγείου⁴⁰⁴. Το εν λόγω αγγείο εναποτίθεται σε κάρβουνα⁴⁰⁵, το μίγμα αναδεύεται εκ νέου ‘*ἕως νὰ ἰδῆς τὸ σίδηρον* (: *το εργαλείο ανάδευσης*) *νὰ ἀσπίρη*’, και τέλος το δοχείο σφραγίζεται, καλύπτεται με κάρβουνα και αφήνεται εντός αυτών για ένα εικοσιτετράωρο. Μετά το πέρας της έψησης το αγγείο ‘*τσακίζεται*’ και παραλαμβάνεται το περιεχόμενό του, ‘*καὶ οὕτω γίνεται κιννάβαρις καλὴ*’.

Η παραπάνω οδηγία αντιστοιχεί σε γενικές γραμμές στην τυπική –για την εποχή– μέθοδο παρασκευής κινναβάρεως (‘*ξηρά*’), αλλά ο Διονύσιος αναφέρει προσθήκη στο μίγμα θείου-υδραργύρου ενός επιπλέον συστατικού, το οποίο κατονομάζει ‘*μουρτασάγκι*’. Ο Κόντογλου (1993, 21) και η Πανσελήνου (1980) ερμηνεύουν τον όρο ως ‘*μολυβόχωμα*’, ενώ ο Hetherington (1981, 95) ως διάλυμα καυστικού καλίου (/ποτάσας)⁴⁰⁶ και ο Partington (1934, 143) ως αίμα(!)⁴⁰⁷. Αντιθέτως ο Κοραΐς (1832α, 337) ταυτίζει το μουρτασάγκι με λιθάργυρο και αναφέρει ότι η λέξη προέρχεται από την Πέρσικη ‘*murtaseng*’ (: λιθάργυρος). Πράγματι, η λέξη ‘*litharge*’ μεταφράζεται ως ‘*murdah-sang, murdār-sang*’ στα Περσικά σύμφωνα με το Αγγλο-Περσικό λεξικό του A. N. Wollaston (1882, 184). Γενικότερα, στις ασφαλέστερες των πηγών ο όρος μουρτασάγκι κλπ δηλώνει λιθάργυρο ή άλλη πηγή μολύβδου.

Εκτιμάται ότι η προσθήκη του οξειδίου του μολύβδου (ή ισοδυνάμου πηγής μολύβδου) στο αρχικό μίγμα δεν επηρεάζει τη διεργασία σχηματισμού θειούχου υδραργύρου· ωστόσο όπως προαναφέρθηκε (βλ. 6.1.2) όπτηση λιθάργυρου σε θερμοκρασία περί τους 500°C επιφέρει μετατροπή του σε επιτεταρτοξείδιο του μολύβδου (: μίνιο). Ως εκ τούτου η προσθήκη λιθάργυρου στο αρχικό μίγμα ενδέχεται να αποσκοπεί στη μερική τροποποίηση

⁴⁰³ Αναφέρεται χαρακτηριστικά: ‘*τρίψε τὴν κιννάβαριν καὶ βάλε νερὸν νὰ κατασταλάξῃ, καὶ κατασταλάζοντας χύνε τὸ νερὸν εἰς ἄλλο ἀγγεῖον καὶ ἄφες τὸ νὰ σιγνώσῃ καὶ ἀπ’ αὐτὸ συγκέρασε καὶ κᾶμε τὴν σάρκα, καὶ γίνεται πολλὰ καλὴ*’ (ό.π., §18, 21).

⁴⁰⁴ Το αποκαλεί ‘*σουραγί*’ και διευκρινίζει ‘*ἤγουν μακρολαιμοστενόστομον κουμάρι*’ (ό.π., 31). Το ‘*κουμάριον*’ κατά τον Κοραΐ (1832α, 252) είναι πήλινο ή γυάλινο αγγείο νερού. Προέλευση όρου: κουμάρι < κουκουμάρι [on] < cucuma (: τύπος δοχείου), λατ.

⁴⁰⁵ Ο Διονύσιος αναφέρει ‘*βάλ’ τα* (: *τα λειοτριβημένα συστατικά*) *μέσα (στο σουραγί) καὶ σκέπασέ τα*’.

⁴⁰⁶ Στη σχετική σημείωση ο Hetherington αναφέρει ‘*το κιννάβαρι...μπορεί να σχηματιστεί μέσω λειοτριβήσεως υδραργύρου και θείου με προσθήκη λίγου διαλύματος καυστικής ποτάσας*’. Η περιγραφή του ουδόλως σχετίζεται με την οδηγία που παραθέτει ο Διονύσιος.

⁴⁰⁷ Συγκεκριμένα αναφέρει: ‘*το κιννάβαρι...κατασκευάζεται μέσω θέρμανσης εντός δοχείου 100 μερών υδραργύρου με 20 θείου και 8 αίματος (άνευ χρησιμότητος, αλλά υποτίθεται ότι αναδεικνύει το ερυθρό χρώμα)*’ (ό.π.).

της αποχρώσεως του τελικού προϊόντος ή στην αύξηση της ποσότητας του παραγόμενου ‘κινναβάρεως’. Άλλωστε υπενθυμίζεται ότι το μίνιο προσετίθετο συχνά σε κιννάβαρι με σκοπό τη μείωση του κόστους (: νοθεία) ή την παρασκευή μιγμάτων συγκεκριμένων αποχρώσεων (FitzHugh 1986, 122· Gettens et al 1993a, 171).

Παραδόξως το κόκκινο του μολύβδου (μίνιο) αναφέρεται σε δυο μόνον οδηγίες, που αμφότερες σχετίζονται με παρασκευή προστυμάτων συγκόλλησης μεταλλικών φύλλων. Συγκεκριμένα, περιγράφοντας τα συστατικά που απαιτούνται για την κατασκευή κόκκινου αμπολιού ο Διονύσιος αναφέρει μεταξύ άλλων ‘...μισό δράμι λαμπέζι⁴⁰⁸, ἤγουν κόκκινο μολύβι’ (Διονύσιος 1997, §10, 17), ενώ αναφέρεται ξανά σε χρήση ‘κόκκινου μολυβιού’ στην §12 (ό.π., 18). Βάσει των ανωτέρω φαίνεται πιθανό ότι το μίνιο δεν αποτελούσε διαδεδομένη χρωστική στη ζωγραφική των χρόνων του Διονύσιου ή, έστω, των τεχνικών πηγών του.

Στην ‘Ερμηνεία’ εμπεριέχονται επίσης και δυο οδηγίες κατασκευής χρωστικών τύπου λάκας⁴⁰⁹. Η πρώτη (ό.π., §41, 29-30) τιτλοφορείται ‘Πῶς νὰ κάμῃς λάκκαν ἐκλεκτὴν ἀπὸ κριμίζι’ και συνοψίζεται ως εξής: εντός μισής οκάς (~640 γρ.⁴¹⁰) νερού τοποθετούνται δυόμισι δράμια ‘τζουγᾶν’ (~8 γρ.) και το μίγμα υποβάλλεται σε βρασμό. Ακολουθῶς το υγρό στραγγίζεται σε άλλο δοχείο, επανατοποθετείται στη φωτιά και προστίθενται σταδιακά εντός του πέντε δράμια (~16 γρ.) ‘κριμίζι’ και έπειτα δυόμισι δράμια ‘λωτήρ’, αμφότερα ‘λεπτοτριμμένα’. μετά από ‘λίγο’ το μίγμα απομακρύνεται από τη φωτιά και προστίθεται εντός του μισό δράμι ‘στύψη’ και στη συνέχεια μεταγγίζεται σε δυο δοχεία και αφήνεται να καθιζάνει. Τέλος το επιφανειακό υγρό (‘νερόν’) απομακρύνεται και παραλαμβάνεται το ίζημα το οποίο αποτελεί τη λάκα.

Η οδηγία αντιστοιχεί στη συνήθη μεθοδολογία παρασκευής χρωστικών τύπου λάκας κατά την οποία η βαφή εκχυλίζεται δια επιδράσεως αλκαλικού υδατικού διαλύματος επί της βαφικής ύλης και στη συνέχεια προσροφάται από αργιλία που σχηματίζεται μέσω προσθήκης στυπτηρίας (‘στύψη’) στο έγχρωμο διάλυμα (βλ. 6.1.2). Κατά συνέπεια εκ πρώτης όψεως το συστατικό ‘τζουγᾶν’ εκτιμάται ότι αντιστοιχεί σε πρώτη ύλη παρασκευής αλκαλικού διαλύματος⁴¹¹. Ο Hetherington (1981, 10) και η Πανσελήνου (1980) ερμηνεύουν την λέξη ‘τζουγᾶς’ ως σόδα ενώ ο Αβραμίδης (2014, 69) προσθέτει ως πιθανή και την ερμηνεία ‘αμμωνία’⁴¹². Αντιθέτως ο Berger (1897, 79) αναφέρει σχετικά με τη συγκεκριμένη οδηγία: ‘για τη διάλυση της βαφής το χειρόγραφο αναφέρει υδατικό διάλυμα ‘τζουγά’, ένα φαρμακευτικό σκεύασμα (δρόγη, drogue), σχετικά με το οποίο δεν μπόρεσα να εντοπίσω

⁴⁰⁸ Στις προσβάσιμες βιβλιογραφικές πηγές δεν γίνεται καμία νύξη σχετικά με την προέλευση της συγκεκριμένης λέξης. Ωστόσο ο όρος ‘λαμπέζι’ είναι δυνατό να σχετίζεται με τις ιταλικές λέξεις ‘alambiccio/lambiccio’ (‘άμβικας, ρακοκάζανο, λαμπίκο’-Μαυρίδης 2004, 50: πιθανή συσχέτιση με αλχημιστικές πρακτικές παρασκευής κόκκινου μολύβδου) ή ‘lampeggiare’ (‘αστραποβολώ, αστράφτω’-Μαυρίδης 2004, 649: κατά την παρασκευή της χρωστικής απαιτείται ερυθροπύρωση των μολυβδούχων πρώτων υλών).

⁴⁰⁹ Ο Διονύσιος διευκρινίζει (ό.π., §66, 41) ότι οι εν λόγω χρωστικές δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επιτοίχια ζωγραφική. Η αναφορά του αυτή σχετίζεται με την ευαισθησία των χρωστικών τύπου λάκας στο αλκαλικό περιβάλλον.

⁴¹⁰ Μία οκά αποτελείται από 400 δράμια και ένα δράμι αντιστοιχεί σε μάζα ίση με 3,203 γραμμάρια.

⁴¹¹ Συνήθεις πρώτες ύλες παρασκευής αλκαλικών διαλυμάτων κατά την υπ’ όψιν εποχή περιλαμβάνουν στάβιτες φυτών (οι οποίες περιέχουν μεταξύ άλλων ανθρακικό κάλιο), το οξειδίο και το υδροξείδιο του ασβεστίου (‘άσβηστος’ και ‘σβησμένος’ ασβέστης αντιστοιχα), ενώσεις ανθρακικού νατρίου, ούρα κ.α., καθώς και παράγωγα που προκύπτουν δια αναμίξεως και αλληλεπιδράσεως των προαναφερθέντων.

⁴¹² Ωστόσο σε καμία από τις τρεις περιπτώσεις δεν παρατίθενται στοιχεία με τα οποία να αιτιολογείται η ταύτιση του ‘τζουγά’ με σόδα/αμμωνία. Ο Αβραμίδης μάλιστα διευκρινίζει ότι ‘η εξήγηση (: του όρου τζουγάς) είναι πιθανολογούμενη’ (ό.π., 10).

τίποτα⁴¹³. Άλλωστε η ενδελεχής διερεύνηση σύγχρονων και παλαιών ελληνικών, ιταλικών, τούρκικων, περσικών κ.α. λεξικών και λοιπών πηγών δεν απέφερε περαιτέρω σχετικές πληροφορίες.

Ωστόσο κατά την μελέτη αδημοσίευτων μεταβυζαντινών τεχνικών εγχειριδίων αντίστοιχου ή παραπλήσιου με της Ερμηνείας περιεχομένου, διαπιστώθηκε ότι σε ορισμένες –σχεδόν πανομοιότυπες με την υπό συζήτηση - οδηγίες παρασκευής λάκας στη θέση του ‘τζουγάν’ αναφέρεται η λέξη ‘τζοβέν’/‘τζουένι’⁴¹⁴. Η λέξη τσουένι⁴¹⁵ αποτελεί την κοινή ονομασία του φυτού ‘σαπουνόχορτο’ – ‘*Saponaria officinalis*’ και σχετίζεται με την τουρκική ονομασία του εν λόγω φυτού (ζόνεν-σαπουνόχορτο, Tuncay και Καρατζάς 2000, 153). Τμήματα του φυτού περιέχουν αξιόλογες ποσότητες σαπωνινών και ως εκ τούτου όταν υποβληθούν σε επεξεργασία με νερό σχηματίζουν αφρίζον διάλυμα το οποίο έχει την ιδιότητα να δρα ως απορρυπαντικό· για το λόγο αυτό το σαπουνόχορτο χρησιμοποιούταν παραδοσιακά ως πρώτη ύλη πλύσεως υφασμάτων από τους αρχαίους χρόνους (Brunello 1973, 54· Henry 1989, 431-2). Με βάση τα παραπάνω εκτιμάται ότι η χρήση υδατικού διαλύματος σαπουνόχορτου στις συγκεκριμένες τεχνικές οδηγίες αποσκοπεί στην διευκόλυνση της εκχύλισης της βαφής από τα έντομα. Επομένως μπορεί να υποθεθεί ότι η λέξη ‘τζουγάν’ που αναφέρει ο Διονύσιος αποτελεί λανθασμένη μεταγραφή της λέξεως ‘τζοβέν’. Άλλωστε παρά το ότι το γένος της λέξεως ‘τζουγάν’ δεν προσδιορίζεται στο κείμενο του Διονύσιου, η λέξη εμφανίζεται ως ‘τζουγάζ’ στο γλωσσάριο που παραθέτει ο Παπαδόπουλος-Κεραμεύς (Διονύσιος 1997, 349) και από εκεί μεταγράφηκε ομοίως σε επόμενες εκδόσεις, γεγονός που ενδεχομένως συνέβαλε στη δυσκολία προσδιορισμού της προελεύσεως του όρου.

Στη συνέχεια στο προαναφερθέν διάλυμα νερού-‘τζουγάν’ προστίθεται η βαφική πρώτη ύλη, εν προκειμένω ‘κριμίτζι’ και ‘λωτήρ’. Η λέξη ‘κριμίτζι’ σχετίζεται με τον όρο ‘κερμέτζι’ και ως εκ τούτου μπορεί να ταυτιστεί με την βαφική ύλη που παραλαμβάνεται από τα θηλυκά έντομα του είδους ‘κέρμη’⁴¹⁶. Αντιθέτως η λέξη ‘λωτήρ’ δεν σχετίζεται ευκόλως με κάποια από τις συνήθεις παραδοσιακές βαφικές ύλες, και ο Hetherington (1981, 95) αναφέρει χαρακτηριστικά ότι ‘η φύση αυτής της ουσίας, και ο ρόλος της στην συνταγή, είναι αμφότερα ασαφή’. Εντούτοις ο Berger (1897, 71) ερμηνεύει –παραπέμποντας σε μη εντοπισθείσα εργασία⁴¹⁷- τη λέξη ως εξής: ‘ο φλοιός του φυτού *Symphoricocos racemosa* ο οποίος χρησιμοποιείται στη βαφική’. Την ίδια ερμηνεία αποδέχεται ο Partington (1934, 144) και παραπέμπει στην αυτή πηγή. Πράγματι, έχει διαπιστωθεί ορισμένα φυτά της οικογένειας *Caprifoliaceae* όπως το *Symphoricarpos albus* χρησιμοποιούνται σε ορισμένες περιπτώσεις ως κίτρινες βαφικές πρώτες ύλες (Halkett et al 1984, 54). Αντιθέτως ο Αβραμίδης (2014, 46) ερμηνεύει τους όρους λωτήρ/λωτούρ ως ‘ρεζεδά ο κιτρινωπός, (*lutum*) *reseda luteola* L.’. Ο Brunello (1973, 142-4) σχολιάζοντας τους εντοπισθέντες σε μεσαιωνικά –σχετιζόμενα με τη βαφική τέχνη- χειρόγραφα όρους ‘Ioto/lotus’ αναφέρει ότι δεν μπορεί να προσδιοριστεί με σαφήνεια η χρήση τους, ωστόσο θεωρεί ως πιθανή τη συσχέτισή τους τόσο με την ελληνική λέξη ‘λωτός’ όσο και με τη λατινική ‘lutum’, η οποία χρησιμοποιούταν για να δηλώσει το φυτό ρεζεδά ο κιτρινωπός αλλά και γενικότερα το κίτρινο χρώμα (Riddle 1844, 367).

⁴¹³ Στο κείμενο του Berger παραπέμπει και ο Partington (1934, 144) ταυτίζοντας τον τζουγά με φαρμακευτικό σκεύασμα (‘drug’).

⁴¹⁴ Ενδεικτικά αναφέρεται το χειρόγραφο Νο 57 της συλλογής του Μουσείου Μπενάκη.

⁴¹⁵ Αναφέρεται και ως ‘χαλβαδόζυλο’/‘χαλβαδόριζα’ διότι εκχύλισμα από τη ρίζα του φυτού χρησιμοποιείται σε παραδοσιακές συνταγές παρασκευής χαλβά (Αζιώτης 2002, 83).

⁴¹⁶ Αντίστοιχα οι Berger (1897, 79), Partington (1934, 144) και Hetherington (1981, 94) ταυτίζουν τον όρο με τον κέρμη.

⁴¹⁷ *Kermes und die Färbearten im Orient: Karabazek, die persische Nadelmalerei Susandschird*, Leipzig 1881, p. 40-51.

Εντούτοις στο χειρόγραφο Νο 57 της συλλογής του Μουσείου Μπενάκη –το οποίο αποτελεί αντίγραφο του κειμένου της Ερμηνείας- στην αντίστοιχη οδηγία αναφέρεται: *‘κ τότε ἔχης μίαν ρίζαν, καλὰ τριμμένην, όπου λέγετε τούρκικα, λουτοῦρ’*. οι τουρκικές λέξεις *lotür-lotus* αντιστοιχούν στην ελληνική *‘λωτός’* (Tuncay και Καρατζάς 2000, 475). Επομένως είναι πιθανό ο όρος *‘λωτήρ’* του Διονύσιου να σχετίζεται με την ελληνική κοινή ονομασία των φυτών του γένους *Διόσπυρος* (*diospyros*), ορισμένα είδη του οποίου φύονται και στην Ελλάδα. Στη σύγχρονη βιβλιογραφία εντοπίζονται αναφορές στην παραδοσιακή χρήση τμημάτων (φλοιός-ρίζες) ορισμένων ειδών λωτού ως βαφικές πρώτες ύλες σε αρκετές περιοχές ανά την υφήλιο (Briand 2005, 71· Jansen και Cardon 2005, 74-5· Liu et al 2014). Μάλιστα σε αντίθεση με την προαναφερθείσα πρώτη ύλη (*ρεζεδά ο κιτρινωπός*) που παράγει κίτρινη βαφή, τα εν λόγω φυτά αποφέρουν βαφές ερυθρού-καστανέρυθρου χρώματος (Jansen και Cardon 2005, 74-5· Liu et al 2014). Επιπροσθέτως αναφέρεται ότι σε ορισμένες μεταμεσαιωνικές οδηγίες παρασκευής χρωστικών τύπου λάκας, προτείνεται προσθήκη μικρής ποσότητας στυπτικής ύλης στο αλκαλικό διάλυμα της βαφής, πρακτική που οδηγούσε στην παραγωγή σταθερότερου προϊόντος (Merrifield 1849, II, 434). Σχετικές πρώτες ύλες περιλαμβάνουν τον φλοιό από δένδρα οξιάς και τους κλάδους λεύκας (ό.π.), ενώ ως γνωστόν και ο λωτός περιέχει πλήθος τανινών οι οποίες του προσδίδουν στυπτικές ιδιότητες (Howard 1906, 567· Briand 2005, 71). Επομένως η παραίνεση για προσθήκη του συστατικού *‘λωτήρ’* στην οδηγία του Διονύσιου ενδέχεται να αντανάκλα εξάσκηση πρακτικών παρασκευής λάκας στις οποίες εμπλέκονταν (και) ύλες προερχόμενες από δένδρα λωτού (ως βαφικές ή/και στυπτικές πρώτες ύλες).

Μια ακόμη οδηγία παρασκευής χρωστικής τύπου λάκας παρατίθεται στην §45 και τιτλοφορείται *‘Πῶς νὰ κάμης λαζούρι ἀπὸ τζιμαρίσματα’*⁴¹⁸ (Διονύσιος 1997, 31-2). Εντός αναβράζοντος ὕδατος προστίθεται ἓνα μέρος *‘στάχτη καλὴ δρύινη’* και ἓνα μέρος *‘ἀσβέστης ἄσβεστος’* (CaO) και το μίγμα υποβάλλεται σε βρασμό. Ακολουθῶς αφήνεται να καθιζάνει και το υπερκείμενο υγρό παραλαμβάνεται (*‘κατασταλακτὴ’*⁴¹⁹), τοποθετεῖται εντός ἄλλου δοχείου (*‘τζουκάλι καινούριον’*) μαζί με *‘τζιμαρίσματα’*⁴²⁰ (*‘ὄσα θέλεις’*) και στη συνέχεια το μίγμα υποβάλλεται σε βρασμό *‘ἕως νὰ ἰδῆς ὅτι ἔγινεν ἡ ἀλυσίβα κατὰ τὴν βαφὴν τῶν τζιμαρισμάτων’*. Ἐπειτα το ἐγχρωμο υγρό στραγγίζεται και προστίθεται εντός του *‘στυψη κοπανισμένη’* (*‘ὄσην θέλεις’*) και *‘ὀλίγον’* ασπράδι αυγού, ενώ παράλληλα αναδεύεται και θερμαίνεται μέχρις ελαφροῦ βρασμοῦ, ἕως ὅτου *‘χωρίση ἡ βαφὴ’*. τέλος μέσω στράγγισης διαχωρίζεται το εναπομείναν (ἄχρωμο) υγρό ἀπὸ τη στερεά *‘βαφὴ’*. Εν κατακλείδι ο Διονύσιος αναφέρει: *‘εἰ δὲ καὶ εἶναι τοῦ πανίου τὰ τζιμαρίσματα, ἤγουν ξεφτίσματα, κόκκινα ἢ γεράνια’*⁴²¹, *ἔτζι γίνεται καὶ ἡ βαφὴ’*. Πρόκειται για τυπικὴ οδηγία παρασκευῆς λάκας δια εκχυλίσεως βαφῆς ἀπὸ ἀποτμήματα υφασμάτων: ἀντίστοιχες οδηγίες εντοπίζονται σε πλήθος μεταμεσαιωνικῶν Ευρωπαϊκῶν χειρογράφων (ενδεικτικά: χειρόγραφο της Μπολόνιας,

⁴¹⁸ Σχετικά με τη λανθασμένη ἀνάγνωση της εν λόγω οδηγίας ἀπὸ τον Hetherington (Dionysius 1981,95) βλ. 5.2 και υποσημείωση 274 στο κεφάλαιο περί κυανῶν και πράσινων χρωστικῶν.

⁴¹⁹ Πρόκειται για ισχυρὰ αλκαλικὸ ὕδατικὸ διάλυμα KOH. Συχνὰ ἀποκαλεῖται *‘ἀλυσίβα’*, ενώ ο Δοξαράς (1871, 38) χαρακτηρίζει την δια ἀναμίξεως νεροῦ, ἀσβέστη και στάχτης παραγόμενη αλισίβα ὡς *‘ἄδολη’*.

⁴²⁰ Στη συνέχεια ο Διονύσιος ερμηνεύει τη λέξη *‘τζιμαρίσματα’* ὡς *‘ξεφτίσματα’*. Κατὰ πάσα πιθανότητα ο ὅρος προέρχεται ἀπὸ την ἰταλικὴ λέξη *cimatura* που ερμηνεύεται ὡς χνούδι, κορφολόγημα (Μαυρίδης 2004, 250). Η περιγραφόμενη διαδικασία οδηγεί στον σχηματισμὸ λάκας δια αξιοποιήσεως των χρωστικῶν (π.χ. ὀργανικῆς φυτικῆς βαφικῆς ὕλης) των ἐγχρωμῶν νημάτων, ἀλλὰ δεν υφίσταται λόγος να υποθέσουμε, ὡπως ο Partington (1934, 144), ὅτι τα τζιμαρίσματα εἶναι οἱ *ἰδίες* οἱ φυτικῆς βαφικῆς ὕλης.

⁴²¹ Ο ὅρος *‘γεράνιος’* σχετίζεται με κυανῆς ἀποχρώσεις. Για περαιτέρω σχετικῆς λεπτομέρειες βλ. υποσημείωση 274 στο κεφάλαιο περί κυανῶν και πράσινων χρωστικῶν (6).

Merrifield 1849, II, 431-5) και αναφέρεται ότι στα προϊόντα των σχετικών οδηγιών συμπεριλαμβάνονταν ερυθρής, ιώδους και κυανής αποχρώσεως λάκες (Eastaugh et al 2008, 110 και 200). Η μέθοδος γνώρισε ευρεία διάδοση στην Ευρώπη από τον 14^ο αιώνα και έπειτα (Bomford et al 1990, 33), ενώ φαίνεται ότι μέχρι και τον 17^ο αιώνα⁴²² η πλειονότητα των χρωστικών τύπου λάκας παρασκευάζονταν δια της εν λόγω μεθόδου (και παραλλαγών αυτής) (Kirby et al 2005, 74· Kirby et al 2007, 73).

Στο κείμενο του Διονύσιου εντοπίζονται και ορισμένες αναφορές σε μη σιδηρούχες κίτρινες χρωστικές. Συγκεκριμένα το κίτρινο θειούχο αρσενικό (*άρσενίκα*) αναφέρεται μεταξύ άλλων χρωστικών ως ακατάλληλο για χρήση στη ζωγραφική του τοίχου (Διονύσιος 1997, §66, 41), ενώ στην οδηγία §15 (*Πῶς νὰ χρυσώνης τέμπλον καρφωμένον*) ο Διονύσιος περιγράφει την παρασκευή υδατικού προστύμματος ως εξής: *‘Λάβε Πολίτικην ὄχραν καὶ τρίβοντάς την βάλε καὶ ὀλίγην κόλλαν καὶ κρόκον ὀλίγον καὶ πέρασε ὅσον θέλεις νὰ χρυσώσης’* (ό.π., 19-20). Ο Partington (1934, 144) ταυτίζει τη λέξη *‘κρόκον’* με τη φυτική χρωστική κρόκο/σαφράν(1) (saffron) ενώ δεν αποκλείει και το ενδεχόμενο ταυτίσεώς της με ὄχρα (*perhaps an ochre?*). Παρόμοια ο Hetherington (Dionysius 1981, 93) αναφέρει ότι ο όρος κρόκος του Διονύσιου *‘πιθανώς’* αντιστοιχεί σε σαφράνι. Διαπιστώνεται ωστόσο ότι σε άλλες οδηγίες παρασκευής υδατικών προστυμάτων (*‘αμπόλια’*, §11 και 12) η συγκολλητική ύλη (συνήθως ασπράδι αυγού) αποτελεί το τελευταίο αναφερόμενο συστατικό. Η παρατήρηση αυτή, σε συνδυασμό με την παράθεση του *‘κρόκου’* μετά την *‘κόλλα’* υποδεικνύουν ότι κατά πάσα πιθανότητα ο Διονύσιος αναφέρεται σε κρόκο αυγού (σε ρόλο συνδετικού μέσου)⁴²³ και όχι σε σαφράνι. Αλλά και ο Αβραμίδης (2014, 43) ερμηνεύει τον όρο *‘κρόκος’* της §15 ως *‘το κίτρινο μέρος του αυγού’*.

Σε αντίθεση με την Ερμηνεία, στο κείμενο *‘Περί ζωγραφίας’* του Παναγιώτη Δοξαρά υφίστανται μόνον λίγες, σποραδικές αναφορές σε ερυθρές και κίτρινες χρωστικές. Συγκεκριμένα ο Δοξαράς αναφέρει ότι *‘Οἱ ἐξοχώτατοι Ζωγράφοι’* χρησιμοποιούσαν για τον *‘Χρωματισμὸν τοῦ κρέατος’* τις χρωστικές *‘κηνάβαρη, μήνιο, καὶ λάκα’* ενώ παράλληλα διευκρινίζει ότι απέφευγαν *‘ὡσὰν τὴν λοιμικὴν’* –μεταξύ άλλων- τα *‘γκιάλα σάντα’* και *‘γκιάλο λήνια’* (Δοξαράς 1871, 17). Ο όρος *‘γκιάλο λήνια’* σχετίζεται εμφανώς με τις ιταλικής προελεύσεως λέξεις *‘giallolino/giallulinum’* οι οποίες αποτελούσαν συνήθεις ονομασίες συνθετικών κίτρινων χρωστικών μολύβδου-κασσιτέρου (Kühn 1993a, 85). Ωστόσο, σύμφωνα με αναφορές σε ιταλικά και άλλα τεχνικά εγχειρίδια, το *‘Giallo santo’* παρασκευάζονταν με πρώτη ύλη τους καρπούς ορισμένων φυτών, οι οποίοι υποβάλλονταν σε βρασμό εντός ύδατος και ακολούθως στο ἐγχρωμο διάλυμα προσετίθετο στυπτηρία ή γύψος η οποία προσροφούσε την βαφή (βλ. χαρακτηριστικά σχετική οδηγία στο χειρόγραφο της Πάδουα, Merrifield 1849, II, 706)· επομένως εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα *‘γκιάλα σάντα’* αντιστοιχούν σε κίτρινου χρώματος λάκες (Eastaugh et al 2008, 174). Τέλος περιγράφοντας τις μεθόδους που μεταχειρίζονταν *‘Οἱ ἐξοχώτατοι Ζωγράφοι’* για την απόδοση φωτοσκίασης, ο Δοξαράς

⁴²² Η πρακτική συνέχισε να εφαρμόζεται –ωστόσο σε μικρότερη έκταση- μέχρι και τα τέλη του 18^{ου} αιώνας (Kirby et al 2005, 74).

⁴²³ Ο Κόντογλου (1993, κ’) αναφέρει σχολιάζοντας τις ελλείψεις που εντόπισε στο κείμενο του Διονύσιου: *‘...ὅτι τὰ χρώματα ἀνακατεύονται μὲ τὸ αὐγόν, διὰ τὸ ὅποιον δὲν κάμνει οὐδὲ ἀπλῶς λόγον εἰς τὸ βιβλίον του’*. Ωστόσο η παρατήρηση του Κόντογλου δεν είναι ορθή καθώς στην υπό σχολιασμό οδηγία (Διονύσιος 1997, §15, 20) ο Διονύσιος αναφέρει σαφώς: *‘εἶτα βάλε καὶ τὰς βαφὰς μέσα εἰς τὰ σκαλίσματα μὲ πετζόκολλαν ἢ μὲ αὐγόν’*. Διαπιστώθηκε μάλιστα ότι στον *‘πίνακα λέξεων’* που παρατίθεται στο τέλος της υπό τον Παπαδόπουλο-Κεραμέα έκδοσης της Ερμηνείας (ό.π., 337) δεν γίνεται παραπομπή στη συγκεκριμένη –σημαντική- αναφορά του Διονύσιου σε *‘αὐγόν’*· αντ’ αυτής παρατίθενται παραπομπές στις σελίδες 23 του κειμένου (όπου το αυγό προτείνεται ως υλικό προπλασμού/προετοιμασίας σεντεφιού-§25) και 34 (όπου το αυγό αναφέρεται ως μέτρο σχεδιάσεως της ανθρώπινης φιγούρας-§51).

αναφέρει ότι χρησιμοποιούσαν ‘*την γάνωσιν τοῦ ἄσφαλτου*’ (Δοξαράς 1871, 18): ασφαλτικές ύλες χρησιμοποιούνταν ως χρωστικές στην Ευρωπαϊκή ζωγραφική (με ελαιώδη συνδετικά) τουλάχιστον από τον 16^ο αιώνα, και γνώρισαν ευρεία διάδοση ιδιαίτερος μετά τα τέλη του 18^{ου} και καθ’ όλη τη διάρκεια του 19^{ου} αιώνας (Bothe 2007, 111).

Αντίστοιχες οδηγίες εντοπίζονται βέβαια και σε προγενέστερες πραγματείες τεχνικού περιεχομένου. Στο λατινικό κείμενο ‘*De Diversis Artibus*’ (~1120 μΧ) του μοναχού ‘Θεόφιλου’ (Theophilus 1979) οι κόκκινες σιδηρούχες γαίες αναφέρονται ‘*rubeum*’ (ενδεικτικά: ό.π., 14, 17, 19, 20, 23) και σε ορισμένα σημεία προσδιορίζονται περαιτέρω ως ‘*ερυθρά που είναι φτιαγμένα από οπή ώχρα*’ (ό.π., 17, 29-31), ενώ οι αντίστοιχες κίτρινες σιδηρούχες γαίες αποκαλούνται ‘*ogra*’ (17, 19, 21, 23, 24). Γίνονται επίσης αναφορές στο ερυθρό ‘*cenobrium*’ (ό.π., 14, 17-8, 21, 23, 27, 36) και παρατίθεται σχετική οδηγία παρασκευής (ό.π., 40) με βάση την οποία το ‘*cenobrium*’ ταυτίζεται με τεχνητό κιννάβαρι. Συγκεκριμένα στην εν λόγω οδηγία περιγράφεται η μίξη ενός μέρους θείου με δυο μέρη υδράργυρο και η τοποθέτηση του μίγματος εντός γυάλινου δοχείου το οποίο καλύπτεται εξολοκλήρου με πηλό και σφραγίζεται ώστε ‘*να μην βγαίνουν έξω ατμοί*’. Ακολούθως το αγγείο καλύπτεται με πυρακτωμένα κάρβουνα και παραμένει εκεί μέχρι να σταματήσει ‘ο θόρυβος’ που ακούγεται, ο οποίος αποδίδεται στην ένωση του θείου με τον υδράργυρο (ό.π.). Στο εν λόγω κείμενο περιγράφεται επίσης παρασκευή της χρωστικής μίνιο (‘*minium*’) δια εψήσεως λευκού του μολύβδου εντός ‘*καινούργιων δοχείων*’ τα οποία τοποθετούνται απευθείας επάνω σε αναμμένα κάρβουνα· η χρωστική αναδεύεται με σιδηρό αντικείμενο μέχρι το χρώμα της να μετατραπεί σε ερυθρό (ό.π., 41-2). Επιπροσθέτως γίνεται αναφορά στην κίτρινη σανδαράχη [‘*auripigmentum*’, ό.π., 22] και διευκρινίζεται σχετικά ότι ‘*η κίτρινη σανδαράχη και κάθε τι στο οποίο αναμιγνύεται δεν είναι καλά για (χρήση) επάνω σε τοίχο*’ (ό.π.).

Ωστόσο στο κείμενο εμπεριέχονται και ορισμένοι όροι σχετιζόμενοι με οργανικές ερυθρές και κίτρινες χρωστικές/βαφές. Η λέξη ‘*carmine*’ αναφέρεται χωρίς περαιτέρω διευκρινίσεις και οι μεταφραστές σχολιάζουν ότι ‘*είναι πιθανόν η βαφική ύλη που παραλαμβάνεται από τα αυγά εντόμων κοχινίλης*’ (ό.π., 14), ενώ ο όρος ‘*rubrica*’ εντοπίζεται σε ένα μόνο σημείο (ό.π., 188) και οι μεταφραστές τον σχετίζουν με το ερυθρού χρώματος ριζάρι και τη βαφή που παραλαμβάνεται δια βρασμού αυτού σε αλκαλικό διάλυμα (ό.π.). Ο ‘Θεόφιλος’ περιγράφει επίσης τη χρήση ενός φυτικού χυμού (‘*folium*’) ο οποίος εάν υποστεί επεξεργασία με ισχυρά⁴²⁴ αλκαλικό διάλυμα μετατρέπεται από ερυθρού σε ιώδους χρώματος υγρό (ό.π., 39). Με βάση το χαρακτηριστικό εξάγεται το συμπέρασμα ότι πρόκειται για έναν φυσικό δείκτη, ο οποίος κατά τους Hawthorne και Smith ταυτίζεται με τον χυμό από τμήματα του φυτού *Crozophora tinctoria* (‘ηλιοτρόπιο’, βλ. 6.1.2) (ό.π., 39-40). Τέλος γίνεται αναφορά στο ‘*croceum*’⁴²⁵ (κρόκος-saffron) (ό.π., 25, 32, 37), στο φυτικό ‘*menesc*’ (ό.π., 20, 22, 23-5) και στο απροσδιόριστου φύσεως ‘*violaticum*’ (ό.π., 21).

Ιδιαίτερα πλούσιο σε σχετικές αναφορές/οδηγίες είναι το ‘*Il libro dell’ arte*’ του Cennino d’ Andrea Cennini (Cennini 1960). Η φυσική κόκκινη σιδηρούχος γαία ‘*Sinopia*’ (XXXVIII, 23) προτείνεται για χρήση τόσο στην τεχνική της νωπογραφίας όσο και στην ξηρογραφία, ενώ διευκρινίζεται ότι ‘*όσο περισσότερο λειοτριβείται, τόσο εκλεπτόνεται*’. Μάλιστα κατά τον Cennini η πλέον εκλεκτή ποικιλία της εν λόγω γαίας (‘*η πιο όμορφη και*

⁴²⁴ Μίγμα ουρίας, στάχτης ξύλων και οξειδίου του ασβεστίου (ό.π., 39).

⁴²⁵ Αναφέρεται μάλιστα χαρακτηριστικά ‘*πάρε λίγο croceum με το οποίο βάφεται το μετάξι ...*’ (ό.π., 37).

λεπτοφυής *Sinopia*) ονομάζεται ‘ανοικτό *cinabrese*’⁴²⁶, και παρασκευάζεται και χρησιμοποιείται αποκλειστικά στην περιοχή της Φλωρεντίας⁴²⁷ (XXXVIII, 23-4). Για την κίτρινη ώχρα αναφέρεται ότι ‘εντοπίζεται στη γη στα βουνά’ μαζί με την *Sinopia* και άλλες χρωστικές, καθώς και ότι υφίστανται δυο είδη, ανοικτής και βαθέος αποχρώσεως (XLV, 27-8), ενώ τέλος στο κεφάλαιο XLII (ό.π., 25) περιγράφεται η κονιοποίηση και λειοτριβήση ορυκτού αιματίτη (*amatito*) προς παραγωγή ερυθρής χρωστικής.

Στο εν λόγω κείμενο υφίστανται και αρκετές αναφορές σε ανόργανες μη σιδηρούχες ερυθρές και κίτρινες χρωστικές. Για το ‘*cinnabar*’ (κιννάβαρι) ο Cennini αναφέρει ότι ‘φτιάχεται αλχημιστικά, προετοιμαζόμενο εντός αποστακτήρα’ (XL, 24), και προσθέτει ότι – αν και υφίστανται πολλές οδηγίες για την παρασκευή του, ιδιαίτερα στην κατοχή μοναχών– είναι προτιμότερο για τους τεχνίτες να το προμηθεύονται δια της εμπορικής οδού. Μάλιστα προτείνει να το αγοράζουν σε συμπαγή μορφή –όχι λειοτριβημένο– ώστε να αποφεύγουν τυχόν νοθεία (με μίνιο, κονιοποιημένα κεραμικά κ.α.), ενώ τους προτρέπει να το λειοτριβούν επιμόνως ‘...με καθαρό νερό όσο περισσότερο μπορείτε· διότι εάν το λειοτριβούσατε κάθε μέρα επί είκοσι χρόνια, θα γινόταν ακόμη καλύτερο και πιο τέλειο’ (ό.π.). Άλλωστε ως προϊόν αλχημείας περιγράφεται και το μίνιο (XLI, 25) για το οποίο διευκρινίζεται ότι δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται στην επιτοίχια ζωγραφική διότι ‘σύντομα μαυρίζει, κατά την έκθεση στον αέρα, και χάνει το χρώμα του’.

Το κίτρινο ‘*giallorino*’ είναι ‘τεχνητό, πολύ συμπαγές και βαρύ σαν πέτρα, και δύσθραυστο’, αλλά τόσο στη ζωγραφική του τοίχου όσο και επί ξύλινων υποστηριγμάτων ‘διατηρείται για πάντα’ (LXVI, 28). Ο Thompson σχολιάζοντας το κείμενο αναφέρει ότι η ταύτιση της εν λόγω χρωστικής ‘πρέπει να επιχειρηθεί σε μελλοντική μελέτη’ και προσθέτει ότι ‘για πρακτικούς λόγους, το *massicot*,... μπορεί να (θεωρηθεί ότι) εμπλέκεται’ (ό.π.). Ωστόσο με βάση τα αποτελέσματα της πρόσφατης σχετικής έρευνας θεωρείται ότι ο όρος ‘*giallorino*’ αντιστοιχεί σε κίτρινη χρωστική μολύβδου-κασσιτέρου (Kühn 1993a, 85). Τέλος ο Cennini περιγράφει την κίτρινη σανδαράχη (*orpiment*) ως ‘τεχνητό χρώμα’ και εφιστά την προσοχή των ζωγράφων καθώς όπως λέγει ‘είναι πραγματικά δηλητηριώδης’ (Cennini 1960, LXVII, 28-9). Η εν λόγω χρωστική δεν πρέπει να χρησιμοποιείται στην επιτοίχια ζωγραφική διότι μαυρίζει, ενώ προτείνεται η επίμονη λειοτριβήσή⁴²⁸ της για να αναδειχθεί το χρώμα της (ό.π., 29).

Ευάριθμες είναι και οι αναφορές σε οργανικής φύσεως ερυθρές και κίτρινες χρωστικές. Σε οδηγία περί βελτιώσεως της απόχρωσης χαμηλής ποιότητας λαζουρίτη (LXII, 39), αναφέρεται η ερυθρή ύλη ‘*Verzino*’ την οποία ο Thompson μεταφράζει ως ‘*brazil*’⁴²⁹ καθώς και η ‘*Grana*’ δηλαδή ο κέρμης. Ως προς τη χρωστική-ρητίνη ‘αίμα του δράκου’ ο Cennini αναφέρει ότι χρησιμοποιείται περιστασιακά στη ζωγραφική επί περγαμηνής, και προτρέπει: ‘άφησέ το, και μην το έχεις σε μεγάλη υπόληψη· διότι δεν είναι τέτοιου χαρακτήρα ώστε να σε ωφελήσει αρκετά’ (LXIII, 26). Ακόμη αναφέρει την ερυθρή χρωστική ‘*lacca*’ (την οποία ο

⁴²⁶ Η χρωστική ‘*cinabrese*’ αναφέρεται και σε ορισμένα άλλα σημεία (π.χ. LXXI, 49) και περιγράφεται ως κατάλληλη προς χρήση επί νωπού κονιάματος, σε αντίθεση με το ‘*cinnabar*’ για το οποίο αναφέρεται ότι ‘μαυρίζει’ εάν χρησιμοποιηθεί σε επιτοίχια ζωγραφική (XL, 24).

⁴²⁷ Ο D.V. Thompson σχολιάζει ότι η εν λόγω γαία είναι διαφορετική από την συνήθη *Sinopia* του Cennini, και την ταυτίζει με το σημερινό ‘κόκκινο Pozzuoli’ [γη από την παρά τη Νάπολη πόλη Pozzuoli (Ποτιόλου)].

⁴²⁸ Μάλιστα συστήνεται και η προσθήκη κονιοποιημένης υάλου κατά τη λειοτριβήση, με σκοπό τη διευκόλυνση της διαδικασίας: υπενθυμίζεται ότι λόγω της μαρμαρυγιακής δομής της, η κίτρινη σανδαράχη δεν μπορεί να μετατραπεί εύκολα σε λεπτοφυή κονία (FitzHugh 1997, 53), και φαίνεται πως η προσθήκη υάλου αποσκοπεί στην υπερκέρωση αυτής της δυσκολίας.

⁴²⁹ Δηλαδή τεμάχια ερυθρόχρωμων ξύλων από δένδρα της οικογένειας των καισαλπινιδών (βλ. υποενότητα 6.1.2 και υποσημείωση 372).

Thompson ερμηνεύει ως λάκα από τη ρητίνη 'Iac') και ταυτόχρονα εφιστά την προσοχή των ζωγράφων ώστε να αποφεύγουν την 'Iacca' που κατασκευάζεται με πρώτη ύλη αποτμήματα υφασμάτων⁴³⁰ διότι '...πάντοτε παραμένει σχετικά λιπαρή, λόγω της στυπτηρίας, και χάνει γρήγορα το χρώμα της' (XLIII, 26-7). Τέλος, στο κείμενο προτείνεται η προσθήκη κρόκου (saffron) σε πράσινες χρωστικές τύπου verdigris με σκοπό την παρασκευή 'του τελειότερου χρώματος γρασσιδιού' (LXVIII, 29-30), ενώ αναφέρεται και η 'αλχημιστικά' παρασκευαζόμενη, κίτρινη χρωστική 'arzica'⁴³¹ η οποία αποχρωματίζεται δια εκθέσεως στο φως και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται κυρίως από τους ζωγράφους των χειρογράφων.

6.3. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Στην διεθνή και εγχώρια τεχνική βιβλιογραφία υφίσταται πλήθος περιπτώσεων εντοπισμού και ταύτισης ερυθρών και κίτρινων χρωστικών σε ζωγραφικά έργα. Σύμφωνα με τις σχετικές αναφορές, οι ευκόλως προσβάσιμες –και διαθέσιμες σε πλήθος αποχρώσεων– *ερυθρές γαίες* χρησιμοποιήθηκαν σε ιδιαίτερα μεγάλη έκταση, τόσο υπό τη μορφή σχετικώς καθαρού (άνευ γαιωδών προσμίξεων) αιματίτη, όσο και ως αιματιτικές/σιδηρούχες γαίες (ώχρες). Σχετικές χρωστικές έχουν εντοπιστεί σε πληθώρα βυζαντινών (ενδεικτικά: Gettens και Stout 1958, 110· Χατζηδάκη et al 1988, 230-1· Bikiaris et al 1999, 16-7· Daniilia και Andrikopoulos 2007, 335-6· Daniilia et al 2007, 1978· Μιλάνου et al 2008, 41· Sotiropoulou et al 2008, 146· Franceschi et al 2011, 348) και μεταβυζαντινών ζωγραφικών έργων (ενδεικτικά: Ganitis et al 2004, 354-5· Pavlidou et al 2006, 715· Civici et al 2008, 212· Daniilia et al 2008b, 2480· Karapanagiotis et al 2009, 240· Karapanagiotis et al 2013, 1475-6)⁴³². Μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις οι εν λόγω χρωστικές χαρακτηρίζονται –βάσει της βαθέως ερυθρής/ιώδους αποχρώσεώς τους και της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε σίδηρο– ως 'caput mortum' (ενδεικτικά: Ganitis et al 2004, 356· Daniilia et al 2002, 809).

Ευρεία ήταν άλλωστε και η χρήση *κίτρινων σιδηρούχων γαιωδών χρωστικών* στη ζωγραφική φορητών εικόνων και τοιχογραφιών κατά τη βυζαντινή (ενδεικτικά: Χατζηδάκη et al 1988, 230-1· Daniilia και Andrikopoulos 2007, 335· Bianchin et al 2008, 183· Sotiropoulou et al 2008, 146) και μεταβυζαντινή περίοδο (ενδεικτικά: Pavlidou et al 2006, 715· Avillez και Vourvouroulou 2008, 45· Daniilia et al 2008a, 573), ενώ *καστανές σιδηρούχες χρωστικές* περιέχουσες μαγγάνιο ('όμπρες'-'σιέννες') έχουν επίσης εντοπιστεί σε πλήθος βυζαντινών και μεταβυζαντινών ζωγραφικών έργων (ενδεικτικά: Bikiaris et al 1999, 15· Burgio et al 2003, 2377· Daniilia et al 2008a, 573· Franceschi et al 2011, 348). Εντούτοις σε ορισμένες περιπτώσεις διαπιστώθηκε ότι οι καστανοί τόνοι αποδίδονται δια χρήσεως μιγμάτων ερυθρών σιδηρούχων γαιών με μαύρες χρωστικές (Ganitis et al 2004, 354· Daniilia et al 2008b, 2478).

⁴³⁰ Σχετική οδηγία εντοπίζεται σε αρκετά μεσαιωνικά και μεταγενέστερα χειρόγραφα. Ενδεικτικά αναφέρεται το χειρόγραφο της Μπολόνιας (Merrifield 1849, τόμος II, §209, 490-1) όπου υφίσταται οδηγία περί του 'Πώς να φτιάξεις μια χρωστική από ξέφτια υφάσματος, με χρώμα όπως του υφάσματος'. Μάλιστα η εν λόγω οδηγία εμφανίζει σημαντικές ομοιότητες με την ήδη σχολιασθείσα, αντίστοιχη συνταγή που παραθέτει ο Διονύσιος (1997, §41, 31-2).

⁴³¹ Ο Thompson αναφέρει ότι πρόκειται για το χρώμα που παραλαμβάνεται από το φυτό Ρεζεδά ο κίτρινωπός (reseda luteola), και παραθέτει οδηγία παρασκευής σχετικής χρωστικής δια υδατικής εκχυλίσεως της βαφής και παραλαβής λάκας με προσθήκη τραβερτίνη (ή, εναλλακτικά, λευκού του μολύβδου) και στυπτηρίας (Cennini 1960, 30).

⁴³² Αντίστοιχες χρωστικές έχουν εντοπιστεί και σε εικόνες από ορθόδοξες περιοχές εκτός ελλαδικού χώρου (ενδεικτικά: Sandu et al 2009, 759· Lahilil και Martin 2012, 337) καθώς και σε πλήθος δυτικοευρωπαϊκών ζωγραφικών έργων (ενδεικτικά: Dunkerton και Roy 1996, 24-7· Billinge et al 1997a, 40· Doménech et al 1998, 22)

Ωστόσο εξέταση ποικιλίας προσβασίμων βιβλιογραφικών πηγών υποδεικνύει ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων εξέτασης δειγμάτων ερυθρών, κίτρινων και καστανών σιδηρούχων χρωστικών από βυζαντινά και μεταβυζαντινά ζωγραφικά έργα, τα *μικροδομικά* χαρακτηριστικά και οι *ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις* των χρωστικών δεν συνιστούν αντικείμενο συστηματικής διερευνήσεως. Αντιθέτως οι σιδηρούχες γαίες συνήθως ταυτίζονται βάσει ποιοτικής ανιχνεύσεως (μέσω XRF, EDX κλπ) στοιχείων όπως ο σίδηρος, το αργίλιο, το πυρίτιο και το μαγγάνιο ή/και μέσω εντοπισμού σιδηρούχων φάσεων (οξειδία-υδροξειδία σιδήρου κλπ) με χρήση μοριακών ή κρυσταλλογραφικών τεχνικών (Raman, FTIR, XRD). Παρά ταύτα οι Bikiaris et al (1999) προσδιόρισαν με χρήση μικροαναλυτή ακτίνων Χ τις συστάσεις ορισμένων *σύγχρονων*, εμπορικών γαιωδών χρωστικών στα πλαίσια διερευνήσεως της διακριτικής ικανότητας των τεχνικών μ-Raman και μ-XRF, (Πίνακας 22, ό.π., 6).

Πίνακας 22. Ποσοτικές συστάσεις σύγχρονων εμπορικών σιδηρούχων χρωστικών. Δεδομένα από την εργασία των Bikiaris et al (1999, 6).

Όνομασία	Ανιχνευθέντα στοιχεία												
	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Άλλο
Caput mortum			0.4	3	0.2	tr ⁴³³	0.3	tr	tr	91.9	2.5	1.6	
Hematite			0.2	0.8	0.6	tr	0.3		0.5	92.3	2.7	2.6	
Red ochre			16.7	54.9	0.2	0.7	1	0.2		24.9	1	0.4	
Warm ochre		0.1	23.1	47.3	0.2	1.4	0.7	0.4	0.1	24.6	1.4	0.8	
Limonite	0.3		tr	6.9	tr		0.2	0.1		90.5	1.1	0.7	Pb(tr)
Yellow ochre		0.4	29	32.5	0.3	1.7	0.4	0.6		32.7	1.5	0.9	Cr(0.2)
Raw sienna		0.3	2.7	25.9	2.3	0.2	0.2	0.3	0.2	65.9	1.6	0.4	
Burnt sienna			tr	3.9	0.4	0.3	0.1	1.7	0.2	89.6	2.2	1.6	Cr(tr)
Raw umber		3.6	6.1	22.9	0.3	1.2	3.9	0.2	7.7	51.4	1.4	1.4	
Burnt umber	7.4	4.8	4.7	15.7	2.7	5.4	11.2	0.2	6.9	36.4	2.5	1.8	Cr(0.2)

Με βάση σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές φαίνεται ότι το *κιννάβαρι* ήταν η πλέον διαδεδομένη –στη ζωγραφική φορητών εικόνων και τοιχογραφιών- μη σιδηρούχος ερυθρή χρωστική: η εν λόγω χρωστική έχει εντοπιστεί σε πλήθος βυζαντινών⁴³⁴ (ενδεικτικά: Χατζηδάκη et al 1988, 230-1· Daniilia και Andrikopoulos 2007, 334· Δανιηλία et al 2008, 131· Sotiropoulou et al 2008, 146· Abdel-Ghani et al 2009, 571-2· Hein et al 2009, 2066-7· Franceschi et al 2013, 28) και μεταβυζαντινών⁴³⁵ έργων (ενδεικτικά: Χρυσουλάκης και Μπάρλας, 1982, 84· Μιλάνου 1987, 52· Στασινόπουλος 1987, 54· Αλεξοπούλου-Αγοράνου et al 1997, 158· Burgio et al 2001, 907· Daniilia et al 2002, 813 και 16· Burgio et al 2003, 2377· Ganitis et al 2004, 356· Civici 2006, 341· Pavlidou et al 2006, 715· Avillez και Vourvouroulou 2008, 45 και 48· Civici et al 2008, 212· Daniilia et al 2008b, 2480· Valianou et al 2012, 404· Karapanagiotis et al 2013, 1475-6). Μάλιστα σε δυο περιπτώσεις το κιννάβαρι

⁴³³ Οι Bikiaris et al (1999, 6) παραθέτουν τα ποσοτικά στοιχειακά δεδομένα με ακρίβεια τριών δεκαδικών. Ωστόσο στον Πίνακα 22 στις περιπτώσεις των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν σε συγκεντρώσεις <0.1% σημειώνεται απλώς 'tr'.

⁴³⁴ Σύμφωνα με την Kakoulli (2002, 61-63) λόγω του ιδιαίτερα υψηλού κόστους του φυσικού κινναβάρους, η χρωστική χρησιμοποιούταν σε μικρή μόνον έκταση στη ζωγραφική των χρόνων από τον 4^ο μέχρι τον 1^ο αιώνα π.Χ. στην Ανατολική Μεσόγειο.

⁴³⁵ Όπως είναι αναμενόμενο, η χρωστική έχει εντοπιστεί και σε πλήθος δυτικοευρωπαϊκών έργων της μεταμεσαιωνικής περιόδου (ενδεικτικά: Dunkerton και Roy 1996, 24-7· Billinge et al 1997a, 37· Billinge et al 1997b, 76· Doménech et al 1998, 22· van der Werf et al 2013, 89).

χαρακτηρίζεται ως 'ορυκτό'⁴³⁶ (Daniilia et al 2007, 1978· Kovala et al 2012, 107 και 111), ενώ κατά την εξέταση δειγμάτων από μια φορητή εικόνα 14^{ου} αιώνας διαπιστώθηκε ότι η χρωστική χρησιμοποιήθηκε υπό τη μορφή δυο διαφορετικής κοκκομετρίας κλασμάτων (Κουζέλη 2002, 235). Τέλος συχνά διαπιστώνεται ανάμιξη του κινναβάρους με μίνιο⁴³⁷ (Kouloumpi et al 2007b, 173-4· Abdel-Ghani et al 2008, 72· Κουλουμπή et al 2012, 377· Iordanidis et al 2013, 942-3) ή/και ερυθρές γαίες (Doménech et al 1998, 22), ενώ σε κάποιες περιπτώσεις η χρωστική έχει τοποθετηθεί επί υποστρώματος ερυθρού του μολύβδου (Karapanagiotis et al 2009, 240) ή αποτελεί υπόστρωμα επί του οποίου τοποθετήθηκε ερυθρή λάκα (Billinge et al 1997a, 37).

Το *ερυθρό του μολύβδου* φαίνεται ότι χρησιμοποιήθηκε σε μικρότερη έκταση⁴³⁸ από το κιννάβαρι, καθώς έχει εντοπιστεί σε λίγες μόνον βυζαντινές φορητές εικόνες και τοιχογραφίες (Daniilia et al 2007, 1978· Bianchin et al 2008, 183· Sotiropoulou et al 2008, 146· Hein et al 2009, 2066-7· Franceschi et al 2011, 348· Franceschi et al 2013, 31) και σε ορισμένα μεταβυζαντινά ζωγραφικά έργα (Αλεξοπούλου-Αγοράνου et al 1997, 158· Burgio et al 2003, 2377· Civici et al 2005, 161· Kouloumpi et al 2007b, 173-4· Abdel-Ghani et al 2008, 72· Karapanagiotis et al 2009, 240· Abdel-Ghani et al 2012, 102 και 104· Κουλουμπή et al 2012, 377· Lahlil και Martin 2012, 337· Iordanidis et al 2013, 942-3). Σε κάποιες μάλιστα περιπτώσεις διαπιστώθηκαν αλλοιώσεις της εν λόγω χρωστικής υπό την επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών (Sotiropoulou et al 2008, 148· Hein et al 2009, 2066-7· Abdel-Ghani et al 2012, 102 και 104), ενώ οι Kouloumpi et al (2007b, 173-4) εντόπισαν σε δείγματα ερυθρού του μολύβδου προσμίξεις massicot (PbO), το οποίο αναφέρουν ότι σχηματίστηκε κατά την διαδικασία παρασκευής της χρωστικής.

Ιδιαίτερα διαδεδομένες ήταν και οι ερυθρές *χρωστικές τύπου λάκας*. Με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν από πρόσφατες χρωματογραφικές αναλύσεις δειγμάτων από βυζαντινές και μεταβυζαντινές φορητές εικόνες⁴³⁹, διαπιστώνεται ότι μέχρι και τις αρχές του 16^{ου} αιώνας εχρησιμοποιούντο ως βαφικές ύλες ο κέρμης (*Kermes vermilio* Planch) και διάφορα είδη 'κοκκινόξυλων' και σε μικρότερη έκταση το ριζάρι (*Rubia tinctorum* L), οι οποίες σταδιακά αντικαταστάθηκαν σε σημαντική έκταση από την -εισηγμένη από την Αμερική- κοχινίλη (Αλεξοπούλου-Αγοράνου et al 1997, 162· Ιωακείμογλου και Μαμούχα 2005, 57-8· Karapanagiotis et al 2007, 295· Δανηλία et al 2008, 127· Karapanagiotis et al 2009, 240· Valianou et al 2011, 250· Valianou et al 2012, 407-8· Karapanagiotis et al 2013, 1475-6)⁴⁴⁰. Ωστόσο σε κάποιες περιπτώσεις οι οργανικές πρώτες ύλες δεν προσδιορίζονται χρωματογραφικά (Χρυσουλάκης και Μπάρλας 1982, 84· Daniilia et al 2002, 809· Burgio et al 2003, 2377), ενώ ιδιαίτερα αποσπασματικές είναι οι αναφορές στη σύσταση και τη μικροδομή των ανόργανων βάσεων των εν λόγω χρωστικών. Ενδεικτικά αναφέρονται η ανίχνευση 'κυρίως αργιλίου' στις βάσεις χρωστικών από έργα του Κρητικού αγιογράφου

⁴³⁶ Κατά τη γνώμη του γράφοντος άνευ επαρκούς αξιολογήσεως.

⁴³⁷ Μάλιστα οι Abdel-Ghani et al (2012, 102 και 104) αναφέρουν ότι το εν λόγω μίγμα παρασκευάζονταν προς περιορισμό της χρήσης του κοστοβόρου κινναβάρους.

⁴³⁸ Αρκετά περιορισμένες είναι και οι ταυτίσεις της εν λόγω χρωστικής σε έργα της αρχαίας ζωγραφικής: ενδεικτικά αναφέρονται πρώιμη χρήση σε ζωγραφική της εποχής του Χαλκού (Sotiropoulou et al 2012, 1831) καθώς και ο εντοπισμός της σε πορτραίτα Φαγιούμ (Ramer 1979, 5).

⁴³⁹ Οι εν λόγω χρωστικές υφίστανται αποχρωματισμό κατά την έκθεσή τους σε αλκαλικές συνθήκες και ως εκ τούτου δεν ενδείκνυται η χρήση τους σε ορισμένες τεχνικές επιτοίχιας ζωγραφικής. Είναι άλλωστε ενδεικτικό ότι ο Διονύσιος (1997, 41, §66) αναφέρει την 'λάκκα' ως χρωστική που 'δὲν δουλεύεται εἰς τὸν τοῖχον'.

⁴⁴⁰ Στις προσβάσιμες βιβλιογραφικές πηγές δεν εντοπίστηκε περίπτωση χρήσης λάκας από ρητίνη lac σε βυζαντινό ή μεταβυζαντινό ζωγραφικό έργο. Η συγκεκριμένη ύλη έχει ωστόσο εντοπισθεί σε δυτικοευρωπαϊκά έργα (Dunkerton και Roy 1996, 24-7· Kirby και White 1996, 70-73)

Άγγελου (Μιλάνου et al 2008, 93-95), η ανίχνευση θείου, ασβεστίου, αργιλίου, πυριτίου, καλίου, χλωρίου και ιχθών σιδήρου στο ανόργανο υπόστρωμα λάκας από εικόνα 15^{ου} αιώνας (Ιωακείμογλου και Μαμούχα 2005, 57) και ο εντοπισμός αργιλίου, καλίου, ασβεστίου μαγνησίου και σιδήρου σε κόκκους λάκας από όψιμη μεταβυζαντινή εικόνα (Δανιηλία 2005, 113)⁴⁴¹.

Οι περιπτώσεις εντοπισμού *σανδαράχης* σε μεσαιωνικά και μεταγενέστερα ζωγραφικά έργα είναι ιδιαίτερα περιορισμένες: η εν λόγω χρωστική έχει εντοπιστεί σε τρεις βυζαντινές εικόνες ευρισκόμενες στο Μουσείο Μεσαιωνικής Τέχνης της Κορυτσάς (Franceschi et al 2011, 348 · Franceschi et al 2013, 28) καθώς και σε ορισμένες εικόνες 12^{ου}-16^{ου} αιώνας από την Βουλγαρία (οι σχετικές με την δεύτερη περίπτωση βιβλιογραφικές παραπομπές παρατίθενται από την FitzHugh 1997, 49-50)⁴⁴². Αντιθέτως, το κίτρινο θειούχο αρσενικό (As_2S_3 – *κίτρινη σανδαράχη*) φαίνεται πως ήταν μια από τις πλέον διαδεδομένες μη σιδηρούχες κίτρινες χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν στη βυζαντινή και μεταβυζαντινή ζωγραφική. Συγκεκριμένα, η κίτρινη σανδαράχη έχει εντοπιστεί σε ορισμένα βυζαντινά και αρκετά μεταβυζαντινά ζωγραφικά έργα από τον ευρύτερο ελλαδικό χώρο (ενδεικτικά: Burgio et al 2003, 2377 · Παπάγγελος et al 2004, 277 · Civici 2006, 341 · Daniilia και Andrikopoulos 2007, 338 · Franceschi et al 2011, 353), ενώ σε πολλές περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί και σε μίξη με ινδικό προς επίτευξη πράσινων αποχρώσεων (ενδεικτικά: Civici et al 2005, 161 · Abdel-Ghani et al 2012, 102 και 104 · Lahlil και Martin 2012, 338)⁴⁴³. Ωστόσο θα πρέπει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τους Gettens και Stout (1966, 135), λόγω της μικρής σταθερότητας και της υψηλής τοξικότητάς της, η κίτρινη σανδαράχη δεν χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη *δυτικοευρωπαϊκή* ζωγραφική, άποψη που υποστηρίζεται άλλωστε και από τους Bomford et al (1990, 40) και FitzHugh (1997, 49).

Παραδόξως, παρά την πληθώρα περιπτώσεων εντοπισμού *κίτρινων μολυβδόχων χρωστικών*⁴⁴⁴ σε δυτικοευρωπαϊκά ζωγραφικά έργα (ενδεικτικά: Bomford et al 1990, 181 · Dunkerton και Roy 1996, 24-7 · Billinge et al 1997a, 40 · Billinge et al 1997b, 76 · Roy και Berrie 1998, 161 · Dik et al 2005, 605 · Hradil et al 2007, 384-5 · Pelosi et al 2010, 114), ελάχιστες είναι οι αντίστοιχες αναφορές σε εργασίες σχετικές με τη διερεύνηση των υλικών κατασκευής των φορητών εικόνων. Συγκεκριμένα η κίτρινη χρωστική μολύβδου κασσιτέρου τύπου II έχει εντοπιστεί σε λίγες φορητές εικόνες του 15^{ου} αιώνας (Burgio et al 2003, 2377 · Μιλάνου et al 2008, 41 και 97) καθώς και σε έργο του έτους 1567 του Δομήνικου Θεοτοκόπουλου (Daniilia et al 2008a, 572), ενώ το κίτρινο οξειδίο του μολύβδου (massicot)

⁴⁴¹ Η μοναχή Δανιηλία (2005, 113) εκτιμά ότι οι τεχνίτες από τη Γαλάτιστα της Χαλκιδικής (περίοδος δράσης: β' μισό 18^{ου}-β' μισό 19^{ου} αιώνας) παρασκεύαζαν μόνοι τους τις λάκες που χρησιμοποιούσαν.

⁴⁴² Σανδαράχη έχει εντοπιστεί σε λίγες Αιγυπτιακές αρχαιότητες (Daniels και Leach 2004, 75) ενώ η χρήση της στη ζωγραφική των Ελληνιστικών χρόνων φαίνεται πως ήταν ιδιαίτερα περιορισμένη (Kakoulli 2002, 61-63).

⁴⁴³ Σε τρεις μεταβυζαντινές εικόνες του 18^{ου} αιώνας εντοπίστηκε το κίτρινο χρώματος α- As_4S_4 (pararealgar) (Burgio et al 2003, 2377), ενώ κατά την εξέταση δειγμάτων από έργο του Δομήνικου Θεοτοκόπουλου εντοπίστηκαν μαζί με την κίτρινη σανδαράχη και οι αλλοτροπικές μορφές της σανδαράχης (realgar) και pararealgar (Daniilia et al 2008a, 573). Μάλιστα στη δεύτερη περίπτωση, εξαιτίας της ανιχνεύσεως των προαναφερθεισών αλλοτροπικών φάσεων οι συγγραφείς εικάζουν φυσική προέλευση της κίτρινης σανδαράχης. Ωστόσο οι εν λόγω φάσεις συχνά σχετίζονται με διεργασίες φωτοδιάβρωσης της (φυσικής ή τεχνητής) κίτρινης και κόκκινης σανδαράχης (Corbeil και Helwig 1995, 138 · Daniels και Leach 2004, 75-6).

⁴⁴⁴ Γίνεται αναφορά στις διαθέσιμες προ των τελών του 18^{ου} αιώνας χρωστικές massicot, κίτρινο μολύβδου-κασσιτέρου, μολύβδου-αντιμονίου και μολύβδου-κασσιτέρου-αντιμονίου. Μεταγενέστερες χρωστικές όπως ο χρωμικός μολύβδος (συνετέθη περί το 1800) έχουν εντοπιστεί σε μεταγενέστερες επιζωγραφίσεις επί μεταβυζαντινών εικόνων (Daniilia et al 2002, 810) καθώς και σε εικόνες που κατασκευάστηκαν μετά το τέλος του β' τετάρτου του 19^{ου} αιώνας (Burgio et al 2001, 907 · Abdel-Ghani et al 2008, 71-2 · Lahlil και Martin 2012, 338).

έχει εντοπιστεί σε μικροδείγματα από εικόνα του αγιογράφου Μιχαήλ Δαμασκηνού (β' μισό 16^{ου} αιώνας, Αλεξοπούλου-Αγοράνου et al 1997, 156) καθώς και σε ορισμένες μεταβυζαντινές εικόνες από την Κεφαλονιά (Kouloumpi et al 2007b, 173-4). Ωστόσο στη δεύτερη περίπτωση το massicot εντοπίστηκε εντός μιγμάτων μίνιου (Pb₃O₄) με κιννάβαρι, και για το λόγο αυτό θεωρήθηκε παραπροϊόν της διαδικασίας παρασκευής του ερυθρού οξειδίου του μολύβδου (ό.π., 174). Παρόμοια, παρά το ότι κίτρινες οργανικές χρωστικές τύπου λάκας έχουν εντοπιστεί σε ορισμένα δυτικοευρωπαϊκά ζωγραφικά έργα⁴⁴⁵ (ενδεικτικά: Bomford et al 1990, 119· Billinge et al 1997a, 40), με βάση τις προσβάσιμες βιβλιογραφικές πηγές, παρουσία αντίστοιχης χρωστικής εικάζεται στην περίπτωση μόλις μιας μεταβυζαντινής φορητής εικόνας (Burgio et al 2003, 2377).

Τέλος αναφέρεται ότι για την απόδοση ιωδών αποχρώσεων στη βυζαντινή και μεταβυζαντινή ζωγραφική⁴⁴⁶ χρησιμοποιήθηκαν –πέραν του βαθύς ερυθρού χρώματος *carpit mortum* (βλ. παραπάνω)- μίγματα ερυθρών με κυανές ή/και μελανές χρωστικές (ενδεικτικά: Μιλάνου 1987, 52· Χατζηδάκη et al 1988, 231· Daniilia et al 2002, 816). Άλλωστε αντίστοιχες μεθόδους μεταχειρίζονταν οι ζωγράφοι ήδη από την αρχαιότητα (Kakoulli 2002, 62· Cartwright και Middleton 2008, 63).

Με βάση την προηγηθείσα σύντομη βιβλιογραφική επισκόπηση διαπιστώνεται ότι παρά την πληθώρα ταυτίσεων ερυθρών και κίτρινων χρωστικών σε μεταβυζαντινές φορητές εικόνες, η πλειονότητα των σχετικών περιπτώσεων αφορά μεμονωμένα ή μικρά σύνολα έργων, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις η εργαστηριακή διερεύνηση αποσκοπεί στην ταύτιση συγκεκριμένου είδους/περιορισμένου αριθμού χρωστικών⁴⁴⁷. Ως εκ τούτου η σχετική συχνότητα χρήσης των διαφόρων χρωστικών κατά τη διάρκεια της μεταβυζαντινής περιόδου δεν μπορεί επί του παρόντος να εκτιμηθεί. Επιπροσθέτως παρατηρείται πλημμελής εξέταση των –ιδιαίτερα διαδεδομένων- ερυθρών, κίτρινων και καστανών σιδηρούχων γαιών και σχεδόν πλήρης απουσία σχετικών ποσοτικών στοιχειακών δεδομένων και περιγραφών μικροδομικών χαρακτηριστικών. Ιδιαίτερα περιορισμένες είναι ακόμη οι περιπτώσεις εντοπισμού και χαρακτηρισμού κίτρινων μολυβδούχων χρωστικών, γεγονός που οδηγεί στην εκτίμηση ότι οι συγκεκριμένες χρωστικές δεν χρησιμοποιήθηκαν σε σημαντική έκταση στη ζωγραφική των μεταβυζαντινών φορητών εικόνων. Για τους ανωτέρω λόγους, η διερεύνηση του είδους και των χαρακτηριστικών των ερυθρών, κίτρινων και καστανών χρωστικών, επί τη βάση εξετάσεως *εμμεγέθους* συνόλου μεταβυζαντινών φορητών εικόνων κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική.

6.4. Πειραματικά δεδομένα και σχολιασμός

6.4.1. Εισαγωγή

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι περιπτώσεις φορητών εικόνων στις οποίες εντοπίστηκαν και μελετήθηκαν με χρήση αναλυτικών τεχνικών ερυθρές, κίτρινες ή/και καστανές χρωστικές. Διευκρινίζεται ότι η μη εμφάνιση ενδείξεως + στον Πίνακα 23 δεν

⁴⁴⁵ Κατά τον Ramer (1979, 5) σε ένα δείγμα από πορτραίτο Φαγιούμ 2^{ου}-4^{ου} αιώνας εντοπίστηκε 'an unidentified yellow organic glaze'. Πιθανότητα πρόκειται για στρώμα περιέχον οργανική χρωστική τύπου λάκας.

⁴⁴⁶ Μίγματα ερυθρών οργανικών χρωστικών τύπου λάκας με αζουρίτη ή/και άλλες κυανές χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν ευρέως για την απόδοση ιωδών αποχρώσεων και στη μεταμεσαιωνική δυτικοευρωπαϊκή ζωγραφική (ενδεικτικά: Bomford et al 1990, 119· Billinge et al 1997a, 37-8· Billinge et al 1997b, 76).

⁴⁴⁷ Ενδεικτικά αναφέρονται οι εργασίες των Karapanagiotis et al 2005, Karapanagiotis et al 2007 και Kouloumpi et al 2007b.

συνιστά επιβεβαίωση απουσίας της αντιστοίχου αποχρώσεως χρωστικής σε συγκεκριμένο έργο. Υπενθυμίζεται άλλωστε ότι κατά την μελέτη ορισμένων φορητών εικόνων πρακτικοί περιορισμοί⁴⁴⁸ δεν επέτρεψαν την εξέταση του συνόλου των μακροσκοπικά παρατηρούμενων αποχρώσεων, και ως εκ τούτου σε αυτές τις περιπτώσεις η εμπλοκή και άλλων, μη εντοπισθεισών χρωστικών δεν είναι δυνατόν να αποκλειστεί.

Πίνακας 23: περιπτώσεις εντοπισμού και εξέτασης ερυθρών, κίτρινων και καστανών χρωστικών στις υπό μελέτη φορητές εικόνες.

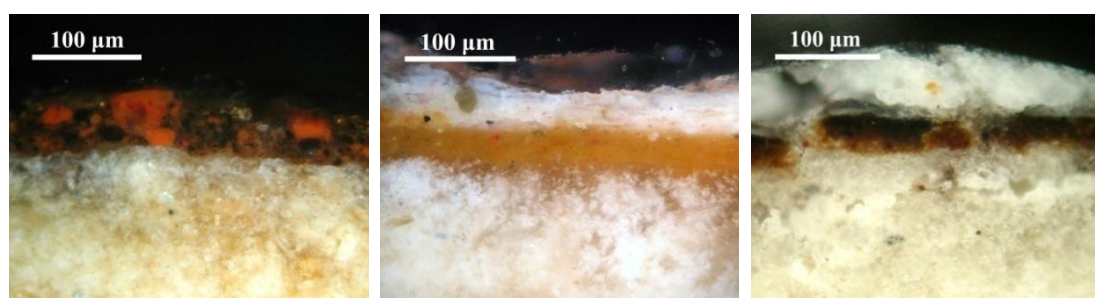
α/α	Ερυθρή	Κίτρινη	Καστανή	α/α	Ερυθρή	Κίτρινη	Καστανή
1	+	+		33	+	+	+
2	+	+		34	+	+	
3	+	+		35	+		+
4	+	+		36	+	+	
5	+	+		37	+	+	
6	+	+	+	38	+	+	
7	+	+		40	+	+	+
8	+	+		41	+	+	
9	+	+		43	+	+	
10	+			45	+	+	
11	+	+		46	+	+	
12	+	+		47	+	+	
13	+		+	48	+		
14	+	+		49	+		
15	+	+	+	50	+		
16	+	+		51	+	+	
17	+			52	+	+	
18	+	+		53	+		
19	+	+		54	+	+	
20	+	+		55	+	+	
21	+	+		56	+	+	
22	+	+		58	+		+
23	+			59	+	+	
24	+	+	+	60	+		+
25	+	+	+	61	+		
26	+			62	+	+	
27	+	+	+	65	+		
28	+	+		66	+	+	
31			+	67		+	
32	+	+					

⁴⁴⁸ Σχετικά με τις μεθόδους απομάκρυνσης μικροδειγμάτων και λοιπές λεπτομέρειες ως προς την αναλυτική μεθοδολογία βλ. κεφάλαιο 1-Εισαγωγή.

Ερυθρές χρωστικές εντοπίστηκαν σε 57 φορητές εικόνες, κίτρινες σε 44 και καστανές σε 12. Διευκρινίζεται ωστόσο ότι κατά την εξέταση μικροδειγμάτων εκ των ανωτέρω εικόνων διαπιστώθηκε ότι σε πολλές περιπτώσεις εμπλέκονται πλέον της μιας ερυθρές –και σπανιότερα [πλέον της μιας] κίτρινες- χρωστικές. Στη συνέχεια τα δεδομένα που προέκυψαν από την εξέταση με αναλυτικές τεχνικές του συνόλου των εντοπισθεισών χρωστικών παρουσιάζονται ακολουθώντας την ομαδοποίηση που υιοθετήθηκε στην εισαγωγή του παρόντος κεφαλαίου (6.1).

6.4.2. Ερυθρές, κίτρινες και καστανές σιδηρούχες γαίες

Κατά τη συστηματική εξέταση των παραπάνω χρωστικών διαπιστώθηκε ότι οι σιδηρούχες γαίες αποτελούν την πλειονότητα αυτών: εντοπίστηκε πλήθος ερυθρών και κίτρινων σιδηρούχων γαιών ενώ το σύνολο των εντοπισθεισών καστανών χρωστικών κατατάσσεται στην αυτή κατηγορία (Εικόνα 100).



Εικόνα 100. Αριστερά: κόκκοι ερυθρής σιδηρούχου γαίας αναμεμιγμένοι με μαύρο άνθρακος (δείγμα από την εικόνα ‘17’). Μέσο: κίτρινη σιδηρούχος γαία, διακρίνονται λίγοι διάσπαρτοι ερυθροί κόκκοι κινναβάρεως (εικόνα ‘34’). Δεξιά: καστανή σιδηρούχος γαία (εικόνα ‘25’). Όλες οι φωτομικρογραφίες ελήφθησαν υπό ΟΜ σε μεγέθυνση 200x.

Ερυθρές σιδηρούχες χρωστικές εντοπίστηκαν σε 39 έργα. Μάλιστα κατά την εξέταση σχετικών μικροδειγμάτων υπό διάταξη SEM-EDX διαπιστώθηκε ότι σε τέσσερις φορητές εικόνες (α/α: 8, 26, 37, 46) εμπλέκονται πλέον της μίας, διαφορετικής συστάσεως ερυθρές γαίες. Ωστόσο σημειώνεται ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων οι υπό εξέταση χρωστικές έχουν αναμιχθεί και με άλλες, διαφορετικού συνήθως χρώματος κονίες (βλ. Εικόνα 100). Για το λόγο αυτό, κατά την εξέταση των μικροδειγμάτων υπό το SEM επιχειρήθηκε η ανάλυση διακριτών κόκκων και όχι του συνόλου των χρωματικών στρωμάτων. Επομένως, λόγω του συχνά ιδιαίτερα μικρού μεγέθους κόκκων των γαιωδών χρωστικών, επιδράσεις στη διαμόρφωση των σχετικών ποσοτικών στοιχειακών δεδομένων και από παρακείμενους κόκκους/χρωστικές δεν μπορούν να αποκλειστούν⁴⁴⁹.

Για λόγους συγκρίσεως διερευνήθηκαν παραλλήλως και οι συστάσεις ορισμένων δειγμάτων σύγχρονων ερυθρών σιδηρούχων χρωστικών υπό την αυτή διάταξη SEM-EDX. Συγκεκριμένα εξετάστηκαν οι εμπορικές χρωστικές ‘caput mortum’, ‘iron oxide red’ και ‘English red deer’ της εταιρίας Kremer Pigmente (κωδικοί: 48750, 48600 και 40545 αντίστοιχα), καθώς και οι συλλεχθείσες από τον γράφοντα ακατέργαστες⁴⁵⁰ χρωστικές ‘κόκκινη γαία Θάσου 1 και 2’ και ‘κόκκινη γαία Ξεροβουνίου’ (Εικόνα 101) (Πίνακας 24,

⁴⁴⁹ Και οι Bikiaris et al 1999, 4 σημειώνουν την δυσκολία στην κατηγοριοποίηση των εν λόγω χρωστικών λόγω της συνήθους αναμίξεώς τους με άλλες χρωστικές.

⁴⁵⁰ Οι συγκεκριμένες γαίες υποβλήθηκαν μόνο σε λειοτρίβηση πριν την εξέτασή τους. Η Εικόνα 101 είναι ενδεικτική της αρχικής μορφής τους.

‘CP’, ‘IO’, ‘ER’, ‘Th1’, ‘Th2’ και ‘X’ αντίστοιχα). Το σύνολο των ποσοτικών και ποιοτικών –στην περίπτωση XRF αναλύσεων- στοιχειακών δεδομένων παρουσιάζεται στον Πίνακα 24 που ακολουθεί.



Εικόνα 101. Ερυθρή γαία συλλεχθείσα από επιφανειακή εμφάνιση στο όρος Ξεροβούνη της κεντρικής Εύβοιας (‘Ξ’-Πίνακας 24).

Πίνακας 24. Ποσοτικές (wt%-EDX) και ποιοτικές (*-XRF) συστάσεις ερυθρών σιδηρούχων γαιών.

α/α	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Άλλο	Μέγεθος (μm)
1		2.1	9.1	16.5	3.6		6.1	1	15.7		45.9			4-5
2	0.3	1.9	5.1	10.6	2.2	6	3.1	1.5	17.2	0.3	51.8			2-10
3	2.8	3.3	7.5	2.4		3.7	2.0	2.1	0.2		76.1		Mn (1)	1-29
4		0.3	13.2	19.5		0.5		1.2	0.3	0.2	64.8			20-60
5	0.4		1.6	3.7	0.6	4.9	0.5	1.1	4.3		81.8		Zn (1.1)	1-10
6	0.5	2	7.2	13.8	1	4.3	0.8	0.9	4.4	0.2	63.1		Mn/Zn (1.2/0.6)	1-9
7			0.6	81.6					1.4		16.4			5-10
8α ⁴⁵¹		19.7	0.8	44.8	1.7	3.6		0.7	6.1	0.3	20.2	1.1	Cr (0.9)	-
8β		4.5	1.4	11.9	0.5		0.6	0.5	1		79.1	0.5		0.5-11
9	1.6	2.2	7.7	27.7	2.3	1.1	0.3	2.3	5.3	0.3	47.5		Mn (1.7)	0.8-2
10			5.2	7.6		0.8	0.3	0.7	1		84.4			≈40
11		17.8		33.3		1		0.2	1.3		45.7	0.7	Cr ^{†452} (tr)	10-30
12		23.3		46.1				0.4	0.6		28.6	1	Cr (tr)	9-80
14		18.1	0.3	35.9	0.6			0.2	3.1		40.7	1.1	Cr [†] (tr)	5-20
15	0.4	1	15.6	30.5	1.4	10.4	0.6	6.5	1.9	0.8	30.9			10-100
16		2.9	17.1	42.4	0.4	0.7		4.4	2.6	6.3	23.2			5-40
17		2.7	18.4	41.6	0.5	0.6		7.9	2.4	5.5	20.4			5-50
18		21.6	7	36.8		0.4			1.1		26	1.2	Cr/Mn (5/0.2)	5-50
19		0.7	2.8	9	0.6	1.2	0.1	1	3.2	0.2	80.5		Mn (0.7)	≈10

⁴⁵¹ Τα γράμματα α και β που έπονται του αύξοντος αριθμού εικόνας αντιστοιχούν σε διαφορετικής συστάσεως χρωστικές που εντοπίστηκαν στην αυτή φορητή εικόνα.

⁴⁵² Το σύμβολο † υποδηλώνει ότι το συγκεκριμένο στοιχείο εντοπίστηκε στο φάσμα XRF που προέκυψε από την εξέταση της συγκεκριμένης περιοχής δειγματοληψίας με φορητή διάταξη φθορισμετρίας ακτίνων X.

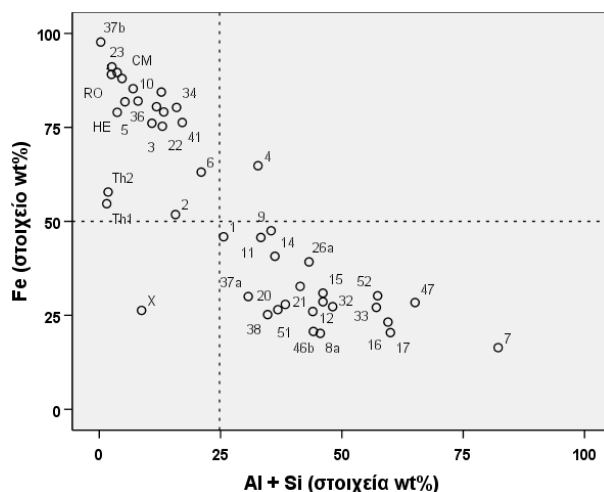
20		30.2	2.5	34.3	0.3				5.5		26.5	0.7	Cr (tr)	5-30	
21		11.2	1.8	39.6	1	5.5		0.9	5.7		32.7	0.9	Cr (0.7)	<5	
22		1.1	5.1	7.9	1.4	1.7	0.6	1.1	3.8	0.2	75.3		Cu/As (1.3/0.5)	2-20	
23	3.2	0.3	0.8	1.8	0.8			0.3	0.5	1.2		91.1			0.7-4
26α	0.3	1.7	10.5	32.7	0.3	5	0.2	1.6	6.3	1.4	39.2		Mn (0.8)	7-60	
26β			0.9						1		96.9		Mn (1.3)	5-50	
32		22.5		48.1				0.2	0.7		27.3	1.2			10-15
33		3.1	14.7	42.4	1	0.9		4.4	2.5	3.9	27.1				3-11
34			9.9	6	0.6	0.8	0.8	0.3	1.2		80.3				≈4
36	0.5	3.4	2.4	5.6	0.5	1.4	0.7	0.3	3.2		82				>1.5
37α			16.2	14.5	1.8	22.7	1.3	5.5	8		30				5-15
37β ⁴⁵³				0.3		0.9			1	0.2	97.7				8-15
38	1	3.3	7.9	26.8	2.6	6.1	1.6	2.8	18.9	0.2	25.2		Mn (3.6)		0.5-7
40		0.5	1.1	2.6	1.3			0.9		3.9	0.2	89.6			1-8
41			4.9	12.2	1.9	1.1		0.6	3		76.3				9-11
46α		1.6	0.9	6.0	4.0				2.2		85.3		Cr (tr)		1-6
46β	0.4	28.3	4.5	39.7	0.8	0.8		1.3	3.6		20.7		Cr (tr)		5-30
47		0.7	25.1	40	1.4			0.5	2.8	0.8	28.4		Mn (0.4)		9-14
48				*	*	*		*	**	*	***				
49				tr	tr	*		*	**	*	***				
51	1.0	1.2	21.3	17	1.3	14.9	1.1	5.9	7.9	0.4	27.9				
52	1.1	0.9	17.1	40.2	2.7			3.4	3.5	0.8	30.2				≈18
54				tr	tr	*		*	***	tr	***				
61				tr	tr	**		tr	**	tr	***	tr	Hg ⁴⁵⁴ (**)		
CM		0.8	1.8	3.8		2.4	0.2		2.0		89.1				
HE	1.8	0.8	2.9	6.9	0.3	1	1.1	0.3	2.1		79		Cr/Mn/Zn (0.2/0.3/3.3)		
RO	1.3	0.7	4	4.2		0.2		0.5	0.7	0.6	88				
Th1	0.2		1.5	29.6		3	0.3	0.6	0.7		54.7		Ba (9.4)		
Th2		0.2	1.7	36.2		0.4		0.6	1.8		57.8		Ba (1.3)		
X	4.9	0.3	8.4	59.5	0.6						26.3				

Βάσει της συγκεντρώσεως σιδήρου και του αθροίσματος των συγκεντρώσεων αργιλίου και πυριτίου –το οποίο είναι ενδεικτικό της περιεκτικότητας σε αργιλοπυριτικές φάσεις-

⁴⁵³ Η συγκεκριμένη σύσταση αποτελεί μέσο όρο μετρήσεων επί βαθέος ερυθρού/ιώδους χρώματος κόκκων που εντοπίστηκαν σε δείγματα προετοιμασίας της εικόνας '37'.

⁴⁵⁴ Η παρουσία ισχυρής κορυφής υδραργύρου στο φάσμα φθορισμού ακτίνων X που προέκυψε από την εξέταση ερυθρής αποχρώσεως περιοχής της εικόνα '61' οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα σε εμπλοκή μίγματος ερυθρής σιδηρούχου γαίας με κιννάβαρι. Άλλωστε αντίστοιχα μίγματα εντοπίστηκαν κατά την εξέταση πλήθους μικροδειγμάτων υπό διάταξη SEM-EDX.

διαπιστώνεται ότι το σύνολο των ερυθρών γαιών διαχωρίζεται σε δυο ευδιάκριτες ομάδες ήτοι i) γαίες υψηλού σιδήρου (>50%) με μικρή περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικά συστατικά (Al+Si<25%) και ii) γαίες μέτριας περιεκτικότητας σε σίδηρο (<50%) με ταυτόχρονα ενισχυμένη παρουσία αργιλοπυριτικών (Al+Si>25%) (Εικόνα 102).



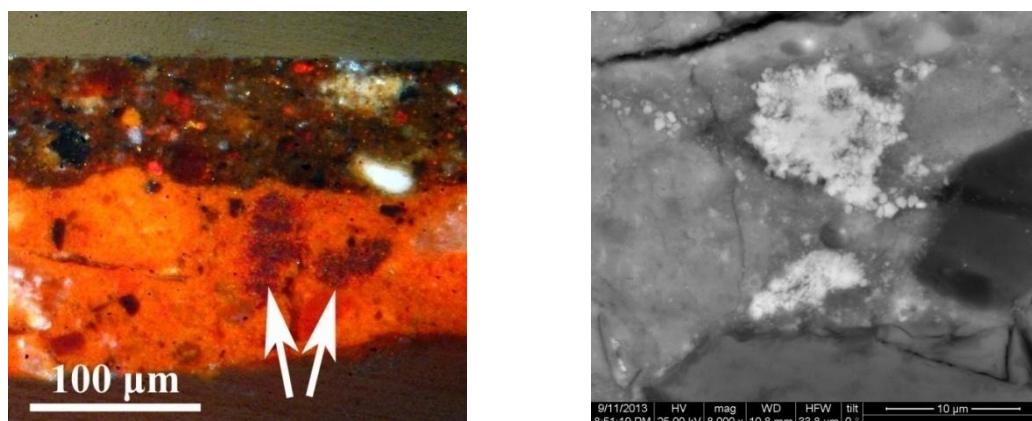
Εικόνα 102. Συγκέντρωση σιδήρου ως προς το άθροισμα συγκεντρώσεων αργιλίου και πυριτίου, ερυθρές σιδηρούχες γαίες. Με X σημειώνονται οι συστάσεις των εμπορικών και προσφάτως συλλεχθεισών χρωστικών. Δεδομένα EDX, στοιχεία wt%.

Σύμφωνα με τους Gettens και Stout (1966, 122) ορισμένες καλής ποιότητας σιδηρούχες χρωστικές περιέχουν >75% οξειδία σιδήρου, ενώ κατά την Helwig (2007, 60) μεγάλης καθαρότητας γαιώδεις χρωστικές είναι δυνατό να περιέχουν σίδηρο σε συγκεντρώσεις άνω του 90%. Ωστόσο καθώς τα οξειδία του σιδήρου χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα υψηλή χρωστική ικανότητα, ενδέχεται ορισμένες εντόνου χρώματος γαίες – κατάλληλες προς χρήση ως χρωστικές- να χαρακτηρίζονται από μικρή περιεκτικότητα σιδήρου (ό.π., 39-40)· μάλιστα οι Popelka-Filcoff et al (2008, 752) αναφέρουν ότι υφίστανται γαιώδεις χρωστικές που περιέχουν σίδηρο σε συγκεντρώσεις μόλις 3%. Είναι άλλωστε ενδεικτικό ότι οι Hein et al (2009, 2066) εντόπισαν σε τοιχογραφίες βυζαντινών ναών της Μάνης σιδηρούχες γαίες που περιέχουν ~4 - 15% Fe₂O₃ (δεδομένα EDS) ενώ οι Bekiaris et al (1999, 15) εντόπισαν σε τοιχογραφίες της Ιεράς Μονής Αγίου Νικολάου Αναπαυσά (16^{ου} αιώνας, Μετέωρα) ερυθρή γαία η οποία περιείχε ~14% σίδηρο.

Με βάση τα προαναφερθέντα και τα δεδομένα του Πίνακα 24, διαπιστώνεται ότι το ~37% (15/41⁴⁵⁵) των γαιωδών ερυθρών που εντοπίστηκαν στις υπό εξέταση φορητές εικόνες κατατάσσεται στην κατηγορία των ‘υψηλής ποιότητας’ σιδηρούχων χρωστικών καθώς χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητες σε σίδηρο άνω του 75%. Σίδηρος σε ποσοστό μικρότερο του 25% εντοπίστηκε σε μόλις πέντε δείγματα χρωστικών (~12%), ενώ οι χρωστικές που περιέχουν σίδηρο μεταξύ 25% και 75% αποτελούν το ~54% των εξετασθέντων δειγμάτων (22/41). Ιδιαίτερη μνεία θα πρέπει να γίνει ωστόσο στις χρωστικές που περιέχουν άνω του 89% σίδηρο (α/α: 23, 26β, 37β και 40, Πίνακας 24). Οι εν λόγω χρωστικές χαρακτηρίζονται από βαθύ ερυθρό-ιώδες χρώμα (Εικόνα 103-αριστερά), ενώ κατά την εξέτασή τους υπό το SEM διαπιστώθηκε ότι συνήθως αποτελούνται από διάσπαρτους ή συσσωματωμένους, ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (~1μm) σιδηρούχους κόκκους (Εικόνα

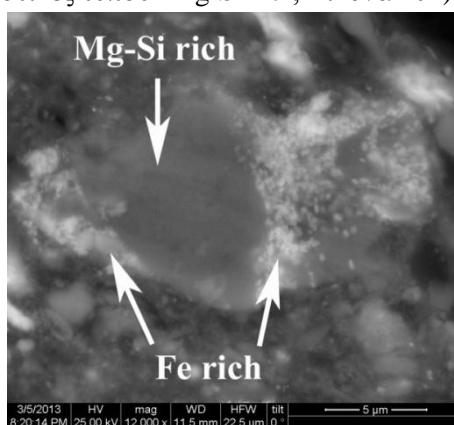
⁴⁵⁵ Συνυπολογίζονται μόνον οι ερυθρές χρωστικές των οποίων οι συστάσεις διερευνήθηκαν με χρήση EDX.

103-δεξιά). Ως εκ τούτου οι συγκεκριμένες χρωστικές μπορούν να ταυτιστούν με αιματιτικές χρωστικές τύπου ‘caput mortum’⁴⁵⁶.



Εικόνα 103. Αριστερά: κόκκοι βαθέως ερυθρού/ιώδους χρώματος σε μίξη με πορτοκαλέρυθρη χρωστική. Εικόνα ‘26’, OM, μεγέθυνση ~400x. Δεξιά: λεπτομέρεια κόκκων ιώδους αποχρώσεως (υπόλευκοι): διακρίνεται ότι αποτελούνται από αιματιτικά συσσωματώματα. SEM, 8000x.

Παρατηρείται ακόμη ότι στην πλειονότητα των εξετασθεισών με EDX ερυθρών χρωστικών (32/41, ήτοι ~78%) εντοπίστηκε μαγνήσιο σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 5% (Πίνακας 24). Εντούτοις στις χρωστικές 8α, 11, 12, 14, 18, 20, 21, 32 και 46β το μαγνήσιο ανιχνεύθηκε σε σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ($Mg > 10\%$), ενώ παρατηρήθηκε ότι οι εν λόγω χρωστικές χαρακτηρίζονται από ταυτόχρονη ενισχυμένη παρουσία πυριτίου ($33 \leq Si \leq 48$ wt%), συγκεντρώσεις σιδήρου που κυμαίνονται από 20.2 έως 45.7% και ιδιαίτερα μικρές συγκεντρώσεις αργιλίου ($Al \leq 7$ wt%) (Πίνακας 24). Σημαντικά διαφοροποιούνται άλλωστε και ως προς τη μικροδομή, καθώς αποτελούνται από μήτρα εμπλουτισμένη σε Mg-Si εντός της οποίας υφίστανται διεσπαρμένα ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (<1μm) σιδηρούχα σωματίδια (χρωστικές τύπου ‘Mg-Si-Fe’, Εικόνα 104).

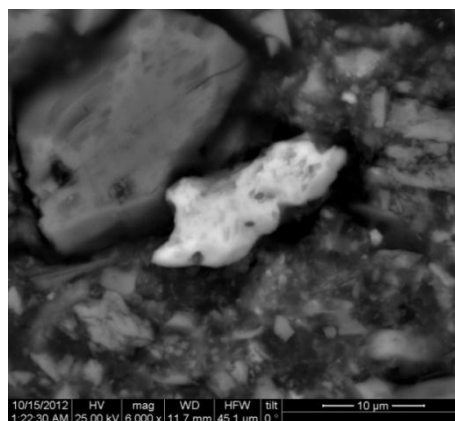
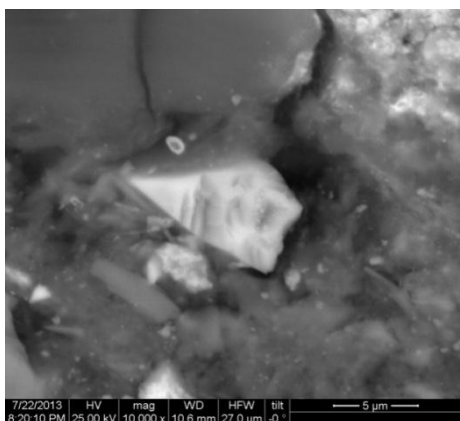


Εικόνα 104. Αριστερά: ευμεγέθους κόκκος ερυθρής χρωστικής ‘Mg-Si-Fe’. Εντός μαγνησιοπυριτικής μήτρας (τεφρή) διακρίνονται διάσπαρτα σιδηρούχα σωματίδια (λευκά στίγματα). Δείγμα από την εικόνα ‘18’, BSE, 5000x. Δεξιά: κόκκος αντίστοιχης χρωστικής, διακρίνεται η μήτρα (‘Mg-Si rich’) και περιοχές με διάσπαρτα σιδηρούχα σωματίδια (‘Fe rich’). Δείγμα από την εικόνα ‘11’, BSE, 12000x.

⁴⁵⁶ Συστάσεις σύγχρονων δειγμάτων caput mortum παρουσιάζονται στους πίνακες 22 (Bikiaris et al 1999) και 23, ενώ παρόμοιες μικροδομές βαθέως ερυθρών/ιώδων σιδηρούχων κόκκων έχουν παρατηρηθεί επίσης από τους Helwig (2007, 75-6) και Mastrotheodoros et al (2010).

Παρατηρείται ακόμη ότι στις συγκεκριμένες χρωστικές⁴⁵⁷ ανιχνεύεται συστηματικά και χρώμιο⁴⁵⁸ (Πίνακας 24). Μάλιστα κατά την ενδελεχή εξέταση σχετικών δειγμάτων υπό το SEM-EDX, διαπιστώθηκε ότι η ανίχνευση χρωμίου οφείλεται στην παρουσία μικρών διαστάσεων σωματιδίων εμπλουτισμένων σε χρώμιο και σίδηρο (Εικόνα 105). Με βάση τις EDX αναλύσεις (Πίνακας 25) οι εν λόγω κόκκοι μπορούν να ταυτιστούν με χρωμίτη (FeCr_2O_4), καθώς οι λόγοι Cr/Fe που προκύπτουν από τα στοιχειακά δεδομένα είναι σχεδόν ταυτόσημοι με τον λόγο Cr/Fe που αντιστοιχεί στη σύσταση του συγκεκριμένου ορυκτού (1.86). Η συστηματική ανίχνευση χρωμίου ενισχύει περαιτέρω τη συσχέτιση μεταξύ των παραπάνω χρωστικών και ενδεχομένως υποδηλώνει κοινή γεωλογική προέλευση. Άλλωστε οι Popelka-Filcoff et al (2008, 758-9) αναφέρουν ότι το χρώμιο συγκαταλέγεται –μαζί με τα As, Zn και Mn- στα στοιχεία των οποίων οι συγκεντρώσεις επιδεικνύουν τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις μεταξύ δειγμάτων διαφορετικής προέλευσης⁴⁵⁹.

Σημειώνεται τέλος ότι τα εννέα έργα στα οποία εντοπίστηκαν οι παραπάνω ιδιάζουσες χρωστικές καλύπτουν χρονολογικά το διάστημα από τον 16^ο μέχρι τα τέλη του 18^{ου} αιώνας και θεωρούνται όλα προϊόντα εργαστηρίων της Ηπείρου. Εάν συνυπολογιστεί ότι –τουλάχιστον προς το παρόν- δεν έχουν εντοπιστεί βιβλιογραφικές αναφορές σε παρουσία αντίστοιχων γαιωδών χρωστικών σε άλλα ζωγραφικά έργα, είναι δυνατό να υποτεθεί ότι εν προκειμένω εμπλέκονται τοπικά διαθέσιμες, ιδιάζουσες (: σύσταση-μικροδομή) πρώτες ύλες, στις οποίες μάλιστα είχαν πρόσβαση οι Ηπειρώτες τεχνίτες για αξιόλογο χρονικό διάστημα.



Εικόνα 105. Σωματίδια Cr-Fe εντός ερυθρών σιδηρούχων γαιών. Αριστερά: δείγμα από την εικόνα ‘18’ (BSE, 10000x). Δεξιά: δείγμα από την εικόνα ‘46’ (BSE, 6000x).

⁴⁵⁷ Εξαιρούνται οι κόκκοι ερυθρής χρωστικής που εντοπίστηκαν σε δείγμα από την εικόνα ‘32’. Ωστόσο η συγκεκριμένη εικόνα δεν εξετάστηκε με διάταξη XRF και ως εκ τούτου η μη ανίχνευση χρωμίου στους λίγους διάσπαρτους ερυθρούς κόκκους που εντοπίστηκαν στο υπό εξέταση δείγμα εικάζεται ότι οφείλεται σε συγκυριακούς παράγοντες.

⁴⁵⁸ Σημειώνεται ότι κόκκοι Fe-Cr έχουν εντοπιστεί και σε ορισμένα δείγματα κίτρινων σιδηρούχων χρωστικών που προέρχονται από τοιχογραφίες των τελών του 18^{ου} αιώνας της Μονής Αβελ στην Ήπειρο (Στεφανάκη 2010, 71-2).

⁴⁵⁹ Αναφέρεται ότι η διερεύνηση της στοιχειακής σύστασης δειγμάτων φυσικών σιδηρούχων χρωστικών αποτελεί τη βάση κάθε προσπάθειας προσδιορισμού της προελεύσεώς τους (Popelka-Filcoff et al 2008, 753), ενώ οι μελέτες προέλευσης υποβοηθούνται ουσιαστικά τόσο από την ορυκτολογική εξέταση, όσο και από τη διερεύνηση των λόγων σταθερών ισοτόπων οξυγόνου ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) σε φάσεις όπως ο χαλαζίας (Hradil et al 2003, 230). Εν προκειμένω περιορισμοί ως προς τις ποσότητες και τη μορφή των διαθέσιμων δειγμάτων δεν επέτρεψαν διεξαγωγή ισοτοπικών αναλύσεων αλλά ούτε και ενδελεχή στοιχειακή ανάλυση με τεχνικές όπως οι NAA και ICP-MS (Neutron Activation Analysis και Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry αντίστοιχα).

Πίνακας 25. Συγκεντρώσεις χρωμίου και σιδήρου (στοιχεία wt%), και οι αντίστοιχοι λόγοι Cr/Fe με βάση αναλύσεις EDX επί χρωμιούχων κόκκων που εντοπίστηκαν εντός ερυθρών σιδηρούχων γαιών.

a/a	Cr	Fe	Cr/Fe
8	46.9	27.3	1.72
12	52.2	32.1	1.63
18	53.6	29.1	1.84
20	30.8	16.2	1.90
21	33.2	18.8	1.77
46	31.6	19	1.66

Τέλος αναφέρεται ότι ο εντοπισμός ιχθών τιτανίου ($Ti < 1\%$) σε πολλά από τα εξετασθέντα δείγματα γαιωδών χρωστικών (Πίνακας 24) δεν ξενίζει, διότι το εν λόγω στοιχείο απαντάται πολύ συχνά σε επιφανειακά πετρώματα, εδάφη και σχετικές γαιώδεις ύλες (Helwig 2007, 89). Ωστόσο, στα δείγματα από τις εικόνες '16', '17' και '33' το τιτάνιο εντοπίστηκε σε αξιόλογες⁴⁶⁰ συγκεντρώσεις ($Ti > 3.5\%$), γεγονός που κατά πάσα πιθανότητα υποδηλώνει συσχέτιση των συγκεκριμένων χρωστικών. Άλλωστε η υπόθεση ενισχύεται περαιτέρω από τις σημαντικές ομοιότητες που εμφανίζουν οι εν λόγω χρωστικές και ως προς τις συγκεντρώσεις των λοιπών εντοπισθέντων στοιχείων⁴⁶¹ (σχεδόν ταυτόσημες συγκεντρώσεις Mg, Al, Si, S, Ca και Fe – Πίνακας 24).

Κίτρινου χρώματος σιδηρούχες γαίες εντοπίστηκαν σε 27 φορητές εικόνες. Μικροδείγματα από την πλειονότητά τους εξετάστηκαν υπό διάταξη SEM-EDX, ενώ παράλληλα διερευνήθηκαν οι συστάσεις των σύγχρονων εμπορικών χρωστικές 'Jarosite', 'Burgundy yellow ochre', 'Jarosite from Cyprus', 'Gold ochre' και 'French ochre' της εταιρίας Kremer Pigmente (κωδικοί: 11520, 11573, 17000, 40194 και 40010 αντίστοιχα), καθώς και μιας κίτρινης γαίας που συλλέχθηκε από επιφανειακή εμφάνιση στον Υμηττό ('J', 'BO', 'JC', 'GO', 'FO' και 'Hy' αντίστοιχα). Το σύνολο των σχετικών δεδομένων παρουσιάζεται στον Πίνακα 26.

Οι συγκεντρώσεις σιδήρου, αργιλίου και πυριτίου των κίτρινων χρωστικών (Πίνακας 26 – Εικόνα 106-αριστερά) εμφανίζουν σημαντικές ομοιότητες με τις συγκεντρώσεις των αυτών στοιχείων στις ερυθρές σιδηρούχες χρωστικές που εντοπίστηκαν στις υπό εξέταση φορητές εικόνες (Εικόνα 106). Ταυτόχρονα παρατηρείται ότι οι εντοπισθείσες κίτρινες γαίες εμπεριέχουν στην πλειονότητά τους σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σιδήρου⁴⁶² εν συγκρίσει με τις αντιστοίχου αποχρώσεως σύγχρονες εμπορικές χρωστικές (σύμβολα 'X', Εικόνα 106-αριστερά).

⁴⁶⁰ Οι Palache et al (1944, 529-30) σχετίζουν τις υψηλές συγκεντρώσεις τιτανίου –σε δείγματα αιματίτη- με παρουσία προσμίξεων ιλμενίτη ($FeTiO_3$).

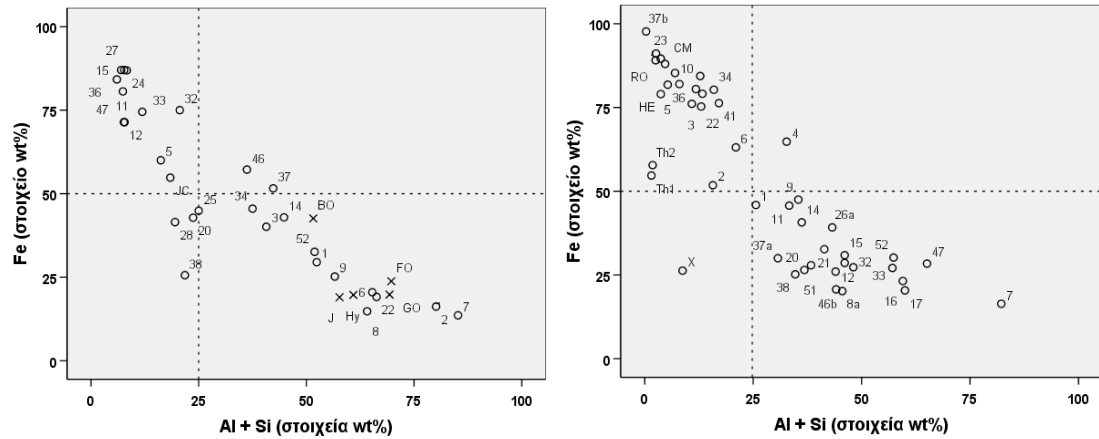
⁴⁶¹ Σημειώνεται ότι οι εικόνες '16' και '17' προέρχονται από τον I.N. Ταξιαρχών Κωνσταντινής Ιωαννίνων, χρονολογούνται στο έτος 1632 και θεωρούνται έργα του αυτού ζωγράφου.

⁴⁶² Η Helwig (2007, 60) αναφέρει ότι στην πλειονότητά τους οι κίτρινες γαίες εμπεριέχουν οξείδια του σιδήρου σε περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 20 έως 62%.

Πίνακας 26. Στοιχειακές συστάσεις κίτρινων σιδηρούχων χρωστικών (αριθμητικά δεδομένα: wt% στοιχεία, EDX/ αστερίσκοι: ποιοτικά δεδομένα XRF).

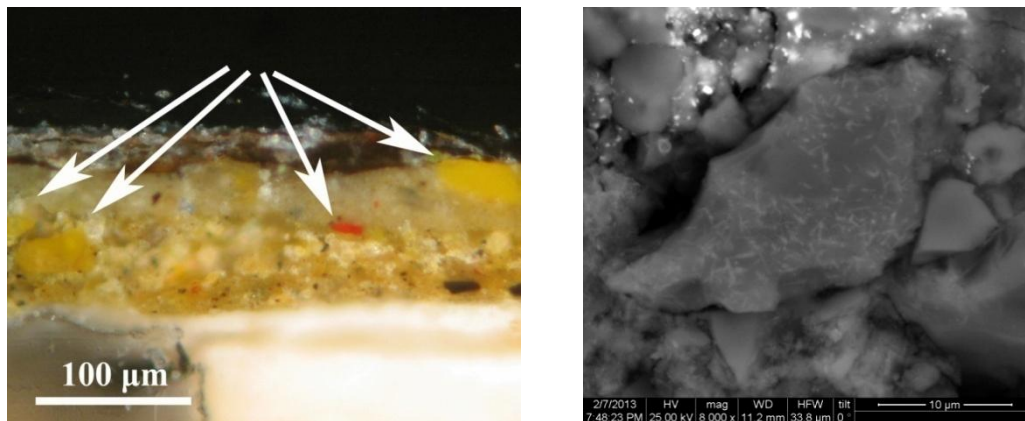
a/a	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Άλλο	Μέγεθος
1	0.5	1.3	17.9	34.5	1.4	2.5	1.1	2.4	8.7	0.2	29.5		1-5μm
2		0.3		80.1			2.1	0.3	0.9		16.2		
3	0.3	4.5	3.1	37.6	1.6		2.1	7.0	3.7		40.1		
5		1.1	4.4	11.8	1.9	3.8	1.8	1.1	14.1		60		2-20μm
6	0.2	1.7	22.7	42.6	1.9		1.9	2.3	5.7	0.5	20.5		
7		0.1	0.6	84.6					1.1		13.6		10-20μm
8	1	2.7	8.5	55.6	2.2			3.5	9	2.4	14.8	Mn (0.3)	
9		2	16.2	40.4	3.3	2.8		4.2	5.1	0.8	25.2		0.5-11μm
11			3.2	4.2	2.1	5.8		0.8	3.3		80.6		≈18μm
12	3.4	2.9	3.2	4.6	1.6	4.5	1.2	2.2	4.4	0.2	71.4	Cr/Mn (0.1/0.3)	15-25μm
14		2.9	6.8	38.1	2.6			1.7	4.6	0.5	42.9	Cr (tr)	5-15μm
15		1.7	2.6	4.4	1.5		1.8		1		87		≈10μm
20		18.7	2.3	21.4	1.1	6.0	3.9	0.5	2.3		42.8	Cr/Ni (tr/1.1)	≈20μm
22		1.2	23.9	42.4	1.1	1.6	0.9	4.1	4.7	1	19.1		≈10μm
24		0.9	3	5.3	1.7	0.5		0.4	1.3		86.9		;
25	1	4.8	5.1	19.1	3.3	0.8	9.5	2.6	7.9	0.2	44.9		4-40μm
27		1.8	3.2	4.5	2.4				0.6	0.5	87		7-14
28	1.0	2.5	5.5	14.0	3.7			2.0	29.7		41.5		
32			7.7	12.9	0.7	2.5		0.9	0.3		75		
33		1.9	2.6	9.3		4.8		1	5.9		74.5		4.3μm
34		1.8	12.1	25.5	1.3			3.9	8.7	1.3	45.5		
36	0.3	2.3	2.3	3.7	1.2	2.1	0.6	0.2	3.2		84.2		2-10μm
37	0.9	5.2	37.1	0.7			2.4	0.8	1.9		51.6		25-50μm
38	1.1	4.1	6.3	15.5	1.2		4.9	1.8	38.1	1.4	25.6		
46		1.5	7.1	29.1	1.3			1.8	1.8	0.2	57.2		1-6μm
47		3.7	2.5	5.2	2.5	7.5	1	0.5	5.8		71.4		5-18μm
52	1.5	1	17.1	34.7	2.4		4.2	3.3	2.6	0.6	32.6		περ. 24μm
BO	0.1	0.6	14.9	36.8	1.3			1.7	1.1	1	42.6		
FO	0.3	0.5	19.0	50.6			0.5	2.1	1.9	1.2	23.8		
GO		1.3	15.7	53.6	0.7			4.9	2.7	1.4	19.8		
J ⁴⁶³		0.6	16.8	40.9	0.6	0.1		0.6	19.2	1.8	19	Mn (0.4)	
JC	4.8	0.2	0.7	17.7		19.3		0.9	0.6	0.9	54.8		
Hy	0.5	2	11.5	49.4		0.2	0.2	3.1	12.5	0.7	19.7	Mn (0.3)	

⁴⁶³ Βάσει της σχεδόν πλήρους απουσίας του στοιχείου S διαπιστώνεται ότι η συγκεκριμένη χρωστική είναι μόνο κατ' όνομα γιαιοσίτης (KFe₃(OH)₆(SO₄)₂).



Εικόνα 106. Αριστερά: συγκέντρωση σιδήρου ως προς το άθροισμα συγκεντρώσεων αργιλίου και πυριτίου, κίτρινες γαίες, δεδομένα EDX. Με X σημειώνονται οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις σύγχρονων γαιωδών χρωστικών. Δεξιά: όπως αριστερά, ερυθρές σιδηρούχες χρωστικές (αντίστοιχη με την Εικόνα 102).

Σημαντικά ωστόσο διαφοροποιούνται οι χρωστικές που εντοπίστηκαν στις εικόνες ‘2’ και ‘7’, καθώς χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις πυριτίου (>80%), χαμηλές συγκεντρώσεις σιδήρου (13-18%) και σχεδόν πλήρη απουσία λοιπών στοιχείων (Πίνακας 26, Εικόνα 106-αριστερά). Οι κόκκοι των εν λόγω χρωστικών εμφανίζουν έντονο κίτρινο χρώμα (Εικόνα 107-αριστερά) ενώ κατά τη μορφολογική εξέτασή τους με τον ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) του SEM, διαπιστώθηκε ιδιαίτερα μικροδομή: εντός συνεχούς φάσεως (μήτρας) παρατηρούνται διεσπαρμένα πλέον ανοικτόχρωμα βελονοειδή σωματίδια (ή/και συσσωματώματα βελονοειδών σωματιδίων) ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (Εικόνα 107-δεξιά και Εικόνα 108-αριστερά).



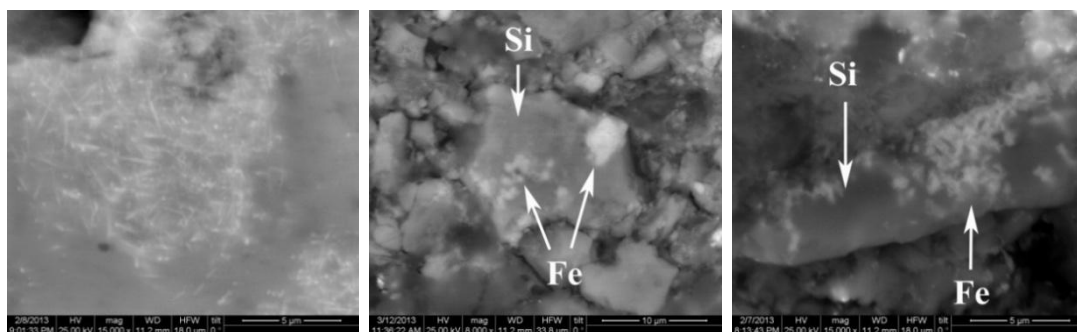
Εικόνα 107. Αριστερά: κόκκοι κίτρινης και ερυθρής Si-Fe χρωστικής (OM, αρχική μεγέθυνση ~400x). Δεξιά: κόκκος κίτρινης χρωστικής: εντός πυριτικής μήτρας διακρίνονται βελονοειδή σωματίδια (υπόλευκα) (BSE, 8000x). Δείγμα εικόνας ‘7’.

Μέσω EDX αναλύσεων διαπιστώθηκε ότι η μήτρα των κόκκων αποτελείται κυρίως από πυρίτιο (Si>98%) ενώ οι περιοχές όπου εντοπίζονται επιμήκη σωματίδια εμφανίζουν σημαντικά ενισχυμένη παρουσία σιδήρου (Πίνακας 27). Ως εκ τούτου εικάζεται ότι οι

συγκεκριμένοι κόκκοι αποτελούνται από χαλαζιακή⁴⁶⁴ μήτρα εντός της οποίας υφίστανται κρυσταλλίτες/συσσωματώματα κρυσταλλινών απροσδιορίστου σιδηρούχου φάσεως⁴⁶⁵ (Εικόνα 108-αριστερά και μέσο). Οι λίγοι ερυθροί κόκκοι που εντοπίστηκαν διάσπαρτοι σε ορισμένα δείγματα (Εικόνα 107-αριστερά) διαπιστώθηκε ότι χαρακτηρίζονται από παρόμοια σύσταση και μικροδομή (Εικόνα 108-δεξιά).

Πίνακας 27. Συστάσεις μήτρας (A) και περιοχών εμπλουτισμένων σε υπόλευκα σωματίδια (B). Κόκκοι κίτρινης γαιώδους χρωστικής εικόνας ‘7’ (στοιχεία wt%, δεδομένα EDX).

Περιοχή	Al	Si	Fe
A	0.5	98.1	1.4
B	0.5	77.3	22.2

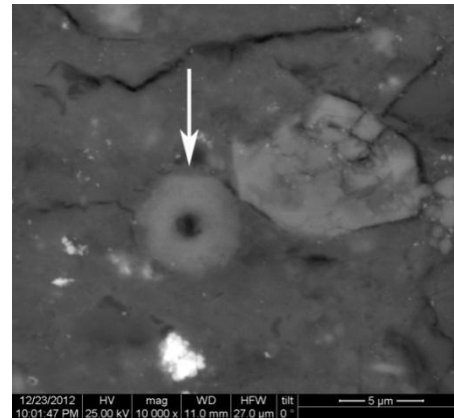
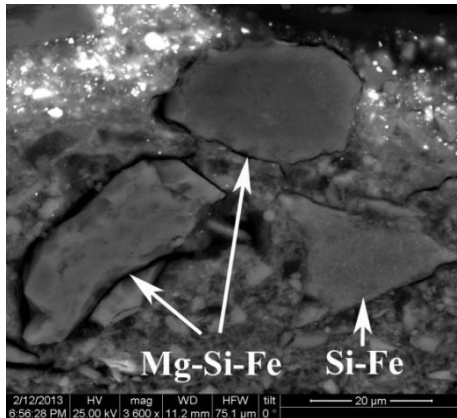


Εικόνα 108. Αριστερά: βελονοειδή σωματίδια εντός κόκκου κίτρινης χρωστικής εικόνας ‘7’ (BSE, 15000x). Μέσο: αντιστοίχου συστάσεως κόκκος αλλά με διαφορετικής μικροδομής σιδηρούχες φάσεις (BSE, 8000x). Δεξιά: κόκκος ερυθρής χρωστικής τύπου Si-Fe, εικόνα ‘7’ (BSE, 15000x).

Σημειώνεται ότι στις προσβάσιμες βιβλιογραφικές πηγές δεν βρέθηκαν αναφορές σε εντοπισμό αντιστοίχου συστάσεως και μικροδομικών χαρακτηριστικών κίτρινες χρωστικές. Ωστόσο παρατηρείται ότι οι εν λόγω κίτρινες χρωστικές εμφανίζουν μικροδομικά χαρακτηριστικά παρόμοια με των προαναφερθεισών ερυθρών τύπου ‘Mg-Si-Fe’, καθώς αμφότερων οι κόκκοι αποτελούνται από μήτρες εντός των οποίων υφίστανται διασπαρμένα μικρών διαστάσεων σιδηρούχα σωματίδια (βλ. Εικόνα 104 και Εικόνες 107-108). Επιπροσθέτως διαπιστώθηκε ότι σε ορισμένα δείγματα κίτρινων (‘Si-Fe’) χρωστικών υφίστανται διάσπαρτοι κόκκοι με συστάσεις αντίστοιχες των κόκκων ‘Mg-Si-Fe’ ερυθρών (Εικόνα 109-αριστερά). Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις εικάζεται συσχέτιση των αναφερόμενων ιδιόμορφων ερυθρών και κίτρινων χρωστικών.

⁴⁶⁴ Βάσει της μη ανιχνεύσεως στοιχείων όπως Na, K, Pb κλπ οι εν λόγω χρωστικές μπορούν να θεωρηθούν ως έχουσες φυσική προέλευση και να διαφοροποιηθούν ασφαλώς από τεχνητές υάλους.

⁴⁶⁵ Σημειώνεται ότι σε ορισμένες φυσικές κίτρινες γαίες εντοπίζεται γκαϊτίτης με τη μορφή ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (1-2μm) βελονοειδών σωματιδίων (Helwig 2007, 77-8). Επομένως τα βελονοειδή σιδηρούχα σωματίδια των υπό συζήτηση κόκκων ενδεχομένως σχετίζονται με παρουσία οξυ-υδροξειδίων σιδήρου τύπου γκαϊτίτη.



Εικόνα 109. Αριστερά: κόκκος κίτρινης χρωστικής τύπου Si-Fe (δεξιά) γειτνιάζων με κόκκους Mg-Si-Fe (αριστερά). Δείγμα από την εικόνα '7', BSE 3600x. Δεξιά: σιδηρούχος σφαιρουλιτικός κόκκος, εικόνα '23', BSE, 10000x.

Σημειώνεται ακόμη ότι κατά την εξέταση ορισμένων μικροδειγμάτων κίτρινων γαιωδών χρωστικών εντοπίστηκαν σιδηρούχα σωματίδια σφαιρουλιτικής μικροδομής (Εικόνα 109-δεξιά). Αναφέρεται ότι ο γκαιτίτης απαντάται σχετικά συχνά με αντίστοιχη σφαιρουλιτική δομή (Gettens and Stout 1966, 134), και ως εκ τούτου τα εντοπισθέντα σωματίδια μπορούν να ταυτιστούν με το συγκεκριμένο ορυκτό. Τέλος βάσει των ιδιαίτερα χαμηλών –και συχνά μηδενικών– συγκεντρώσεων θείου που χαρακτηρίζουν τις υπό εξέταση κίτρινες χρωστικές (Πίνακας 26) συμπεραίνεται μη εμπλοκή γαιωδών υλών τύπου γιαιοσίτη⁴⁶⁶

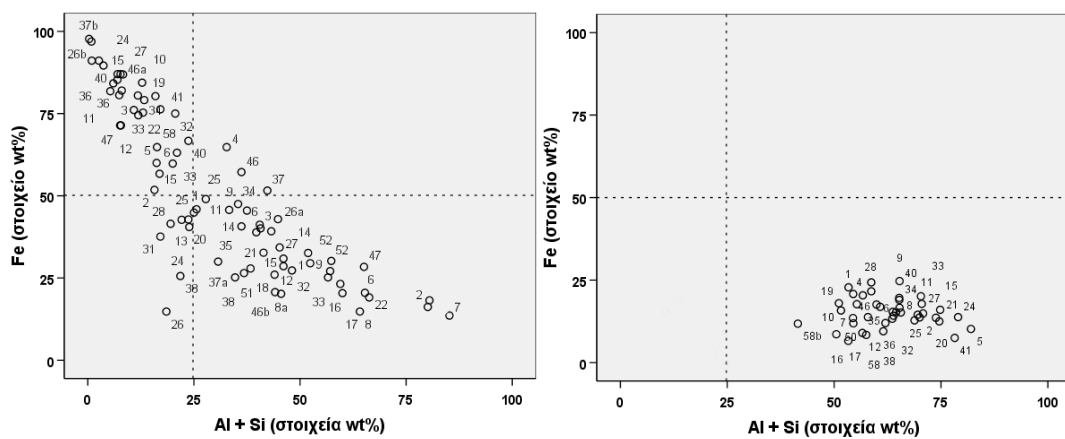
Όπως προαναφέρθηκε, καστανού χρώματος χρωστικές εντοπίστηκαν σε μόλις 12 φορητές εικόνες (Πίνακας 23). Με βάση τα σχετικά αναλυτικά δεδομένα διαπιστώθηκε ότι το σύνολο των εν λόγω χρωστικών ταυτίζεται με *καστανές σιδηρούχες γαίες* (Πίνακας 28). Σε συμφωνία με σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές (Gettens και Stout 1966, 167· Helwig 2007, 61) οι εξετασθείσες καστανές σιδηρούχες γαίες χαρακτηρίζονται από αυξημένη περιεκτικότητα σε σίδηρο ($Fe > 34\%$), ενώ παρατηρείται ότι περιέχουν συστηματικά και μαγγάνιο. Κατά τους Gettens και Stout (1966, 156) οι 'σιέννες' συνήθως περιέχουν το εν λόγω στοιχείο σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 0.6-1.5%, ενώ οι Eastaugh et al (2008, 285) αναφέρουν ότι η ανίχνευση μαγγανίου επιτρέπει διαφοροποίηση των χρωστικών τύπου 'σιέννας' από τις κίτρινες ώχρες. Πράγματι από τις συνολικά 29 εξετασθείσες κίτρινες σιδηρούχες γαίες μαγγάνιο εντοπίστηκε σε μόλις δυο περιπτώσεις και μάλιστα σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις (0.3 wt%, εικόνες '8' και '12', Πίνακας 27). Αντιθέτως οι περισσότερες από τις υπό εξέταση καστανές γαίες περιέχουν μαγγάνιο σε συγκεντρώσεις από 0.8% έως 5.3%, γεγονός που επιτρέπει ταύτισή τους με γαίες τύπου 'σιέννας'. Εντούτοις στα δείγματα 15, 31, 33 και 38 οι περιεκτικότητες μαγγανίου ξεπερνούν το 8% (Πίνακας 28). Βάσει της αυξημένης περιεκτικότητας στο εν λόγω στοιχείο οι συγκεκριμένες χρωστικές ταυτίζονται με σιδηρούχες γαίες τύπου 'όμπρας' καθώς οι τελευταίες χαρακτηρίζονται από σημαντικά ενισχυμένη παρουσία μαγγανίου εν συγκρίσει με τις 'σιέννες' (Gettens και Stout 1966, 167· Helwig 2007, 61).

⁴⁶⁶ Με βάση τον γενικό τύπο του γιαιοσίτη ($KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$) και το γεγονός ότι στις διαθέσιμες EDS αναλύσεις δεν ποσοτικοποιούνται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων O και H, κατά την εξέταση κόκκων γιαιοσίτη αναμένεται ανίχνευση θείου σε συγκεντρώσεις $>24\%$. Άλλωστε σε αρκετές περιπτώσεις η παρουσία χρωστικών τύπου γιαιοσίτη εκτιμάται [και] λόγω ανιχνεύσεως ενισχυμένων συγκεντρώσεων θείου και σιδήρου (Helwig 2007, 96· Lahlil και Martin 2012, 338).

Πίνακας 28. Στοιχειακές συστάσεις καστανών σιδηρούχων χρωστικών (αριθμητικά δεδομένα: wt% στοιχεία, EDX/ αστερίσκοι: ποιοτικά δεδομένα XRF).

a/a	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Άλλο
6	0.7	2.2	15.1	25.4	0.9	4.8	0.7	1.5	5.6	0.3	0.8	41.2	Ni/Zn (0.2/0.6)
13	2	2	6.3	15.8	5.2		14.9	2.3	6.2		2.6	42.7	
15		3	4.2	12.7	2.2		4.7		3.7		12.8	56.7	
24	0.3	6.6	5.5	18.4	1.7	3.1	0.1	2.8	13.6	0.1	5.3	40.5	Cu (2.1)
25	0.4	3.6	7.6	20.2	1.3	2.9	1.2	3.3	8.9	0.7	0.9	49	
27	0.2	2.7	12.8	32.4	1.9		1	3.1	5.9	1.6	4.1	34.3	
31	1.5	2.2	6.8	10.3	2.5		14.5	1.5	4.0		19.3	37.6	
33		2.5	3.8	16.2				0.7	9		8	59.8	
35	1.1	3.1	7.9	31.8	2.3			2.9	8.1	0.3	3.5	38.9	
40	1.1	0.8	2.9	20.8	1.3		1.5	0.6	3.1	0.1	1.1	66.7	
58	0.2	2.0	2.9	13.4	1.6	1.9		0.8	2.6		9.8	64.8	
60				tr				tr	*	tr	**	***	

Στην Εικόνα 110-αριστερά παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις σιδήρου ως προς το άθροισμα συγκεντρώσεων αργιλίου και πυριτίου του *συνόλου* των εντοπισθεισών στις υπό εξέταση φορητές εικόνες *σιδηρούχων γαιών*, ενώ στην Εικόνα 110-δεξιά παρουσιάζονται τα αντίστοιχα δεδομένα που προέκυψαν από την εξέταση των γαιωδών, σιδηρούχων *προστυμάτων/βόλων* των αυτών εικόνων. Με βάση τα συγκεκριμένα γραφήματα διαπιστώνεται ότι οι σιδηρούχες γαίες που χρησιμοποιούσαν οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες ως χρωστικές διαφοροποιούνται *σημαντικά* από τις –παρόμοιας φύσεως- γαίες που εφαρμόζαν ως υποστρώματα συγκολλησεως μεταλλικών φύλλων. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε αντίθεση με τις συχνές αναφορές του Διονύσιου στην προσθήκη βόλων -που χρησιμοποιούνται ως συστατικά προστυμάτων- σε χρωματικά μίγματα που προορίζονται για χρήση στη ζωγραφική (Διονύσιος 1997, §17, 20, §19 21, §22, 22, §23, 23, §64, 40).



Εικόνα 110. Συγκεντρώσεις Fe προς άθροισμα συγκεντρώσεων Al+Si. Αριστερά: σιδηρούχες χρωστικές. Δεξιά: προστύματα τύπου βόλου⁴⁶⁷. Δεδομένα EDX (στοιχεία wt%).

⁴⁶⁷ Στο γράφημα δεν εμφανίζονται οι συστάσεις των προστυμάτων των εικόνων ‘18’, ‘23’ και ‘26’. Για περαιτέρω λεπτομέρειες σχετικές με τα εν λόγω προστύματα βλ. κεφάλαιο 3 περί μεταλλικών φύλλων.

6.4.3. Μη σιδηρούχες ερυθρές χρωστικές

Πέραν των προαναφερθεισών γαιωδών χρωστικών, στις υπό εξέταση φορητές εικόνες διαπιστώθηκε εμπλοκή πλήθους μη σιδηρούχων ερυθρών και κίτρινων χρωστικών. Με βάση τα σχετικά αναλυτικά δεδομένα, το *κιννάβαρι* (HgS) εμφανίζεται ως η πλέον διαδεδομένη ερυθρή χρωστική, καθώς η παρουσία του επιβεβαιώθηκε σε 45 έργα (Πίνακας 29).

Πίνακας 29. Περιπτώσεις εντοπισμού κινναβάρεως, οι αντίστοιχες ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις και το μέγεθος κόκκων (όπου διατίθενται⁴⁶⁸).

a/a	Hg	S	Μέγεθος (μm)	a/a	Hg	S	Μέγεθος (μm)
1	85.3	14.7	<1-7	25	85.1	14.9	<1-20
2			<1-9	26			6.8
3	84.6	15.4	<1-15	27	85.1	14.9	0.8-8
4	85.4	14.6	<1-50	28	85.5	14.5	<1-20
5	84.5	15.5	<1-6	32			10-15
6			<1-3	33	83.8	16.2	<1-18
7	84.9	15.1	<1-12	34	83.8	16.2	<1-3
8				35			<1-10
9			<1-2	36			<1-15
11			<1-10	38			<1-10
12	84.4	15.6	<1-10	40	84.8	15.2	<1-17
13	82.8	17.2	<1-12	41			<1-8
14			<1-10	46			<1-10
15	84.9	15.1	<1-15	47	84.8	15.2	<1-25
16			<1-20	48	XRF ⁴⁶⁹		
17	85.2	14.8	<1-30	50	83.4	16.6	<1-10
18	83.8	16.2	<1-13	58			<1-5
19			<1-5	59			
20			<1-7	61			
21	83	17	<1-8	62			<1
22	84.9	15.1	<1-12	65	XRF		
23	82.7	17.3	<1-25	66	XRF		
24			<1-20				

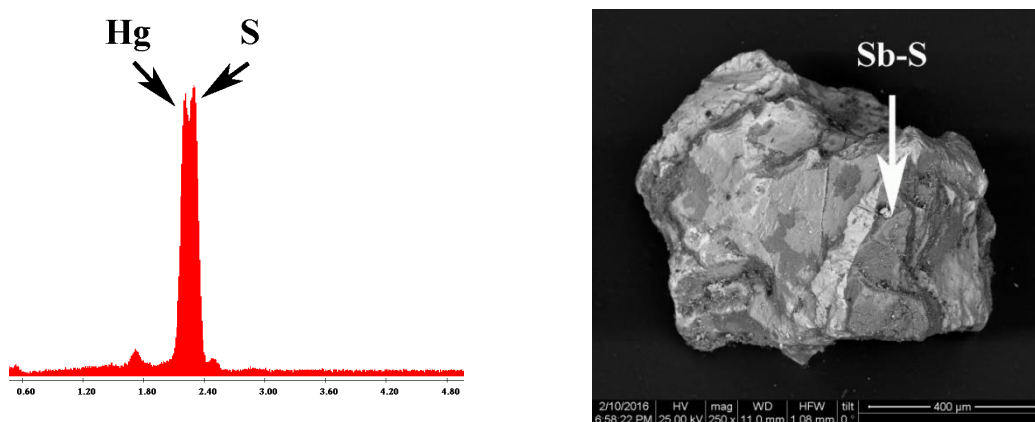
Αναφέρεται ότι δεν υφίσταται ασφαλής μέθοδος διάκρισης μεταξύ λειοτριβημένου ορυκτού και προϊόντος ξηράς μεθόδου παρασκευής (Gettens και Stout 1966, 172· Gettens et al 1993a, 163). Εντούτοις παρατηρείται ότι οι συστάσεις των υπό εξέταση κόκκων αποκλίνουν σημαντικά από την αναμενόμενη –με βάση την στοιχειομετρία- σύσταση ορυκτού κινναβάρεως (86.2% κ.β. υδράργυρο, 13.8% θείο, Palache et al 1944, 253)⁴⁷⁰. Αρχικώς εκτιμήθηκε ότι η απόκλιση οφείλεται σε παρουσία ελεύθερου θείου/θειούχων

⁴⁶⁸ Οι συγκεντρώσεις των δυο στοιχείων έχουν κανονικοποιηθεί ώστε το άθροισμα Hg+S να αντιστοιχεί σε 100. Σημειώνεται ότι λόγω του συχνά μικρού μεγέθους κόκκων και της συνήθους αναμίξεως του κινναβάρεως με άλλες χρωστικές, δεν συλλέχθηκαν ποσοτικά στοιχειακά δεδομένα σε όλες τις περιπτώσεις εντοπισμού της χρωστικής.

⁴⁶⁹ Σε περιπτώσεις εξέτασως έργων αποκλειστικά με εφαρμογή φθορισμετρίας ακτίνων X η παρουσία κινναβάρεως επιβεβαιώθηκε από την ταυτόχρονη ανίχνευση υδραργύρου και θείου.

⁴⁷⁰ Τα στοιχεία Hg και S ανιχνεύθηκαν σε αντίστοιχες –αποκλίνουσες από τις αναμενόμενες- συγκεντρώσεις (Hg<85%, S>15%) και σε δείγματα από μεταβυζαντινές τοιχογραφίες ναών της Ηπείρου (βλ. Παράρτημα Β).

ακαθαρσιών –σύνηθες χαρακτηριστικό τεχνητά παραγόμενου κινναβάρους⁴⁷¹ (Gettens και Stout 1966, 171· Gettens et al 1993a, 162)- και εθεωρήθη πιθανή η τεχνητή προέλευση του συνόλου των εξεταζόμενων δειγμάτων. Ωστόσο κατά την εξέταση δείγματος ορυκτού κινναβάρους⁴⁷² διαπιστώθηκε αντίστοιχη υπερεκτίμηση της συγκεντρώσεως θείου (Hg: 83.4%, S: 16.6%). Ως εκ τούτου συμπεραίνεται ότι η απόκλιση από την στοιχειομετρικά αναμενόμενη τιμή οφείλεται στην μερική σύμπτωση της K_{α} φασματικής κορυφής του θείου (η οποία λαμβάνεται υπ' όψιν κατά την ποσοτικοποίηση των φασματικών δεδομένων) με την M_{α} κορυφή του υδραργύρου (2.31 και 2.2 keV αντίστοιχα, Εικόνα 111-αριστερά). Σημειώνεται μάλιστα ότι η ορυκτή φύση του εν λόγω δείγματος επιβεβαιώθηκε κατά τη μικροσκοπική εξέταση βάσει του εντοπισμού πυριτικών εγκλεισμάτων αλλά και φάσεων Sb-S (Εικόνα 111-δεξιά), που σχετίζονται με το ορυκτό στιβνίτης ή αντιμονίτης (Sb_2S_3 , stibnite < stibi[um], λατ. < στίβι[μ]ι[ς], στίβι, στιμία, ελλ. < stím, αιγυπτ.) το οποίο απαντάται συχνά μαζί με ορυκτό κιννάβαρι (Eastaugh et al 2008, 111).



Εικόνα 111. Αριστερά: μερική σύμπτωση κορυφών Hg-S, φάσμα EDX από κόκκο κινναβάρους. Δεξιά: κόκκος ορυκτού κινναβάρους από τη Ρωσία, επί του οποίου εντοπίστηκε φάση Sb-S (τεφρή-βέλος). BSE, 250x.

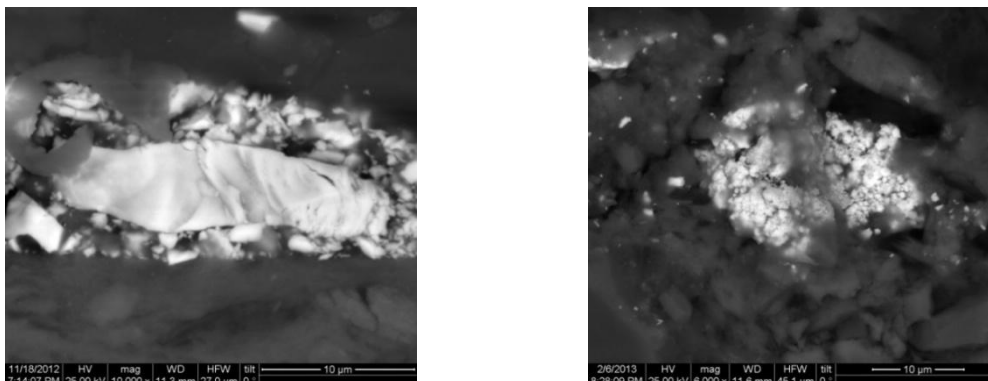
Ωστόσο ήδη από τα τέλη του 13^{ου} αιώνας η Βενετία αποτελούσε κέντρο παραγωγής κινναβάρους (Μιλάνου et al 2008, 95), ενώ οι Bomford et al (1990, 31) αναφέρουν ότι το τεχνητό κιννάβαρι ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένο κατά τους χρόνους του Cennino Cennini (~1400), και παράλληλα εκτιμούν ότι το φυσικό ορυκτό δεν χρησιμοποιούνταν στη ζωγραφική επί ξύλινων υποστηριγμάτων κατά την εν λόγω περίοδο. Επιπροσθέτως κατά την εξέταση μικροδειγμάτων (από μεταβυζαντινές εικόνες) υπό το SEM διαπιστώθηκε ότι οι ποικίλων διαστάσεων κόκκοι κινναβάρους εμφανίζουν έντονα χαρακτηριστικά θραύσεως (Εικόνα 112-αριστερά) τα οποία αποτελούν το σύνηθες χαρακτηριστικό χρωστικής που παρασκευάστηκε δια της ξηράς μεθόδου (Gettens et al 1993a, 163). Επιπροσθέτως σε κανένα από τα εξεταζόμενα δείγματα δεν εντοπίστηκαν προσμίξεις τύπου Sb-S, Si κλπ που θα επέτρεπαν ταύτιση με φυσικό ορυκτό. Ως εκ τούτου εικάζεται ότι η πλειονότητα των υπό εξέταση δειγμάτων δύναται να ταυτιστεί με συνθετικό κιννάβαρι παρασκευασθέν δια της υγράς μεθόδου.

Αντιθέτως στην περίπτωση δείγματος από την όψιμη μεταβυζαντινή εικόνα '62' (α' μισού 19^{ου} αιώνας) οι κόκκοι απαντώνται υπό μορφή συσσωματωμάτων ιδιαίτερα μικρών

⁴⁷¹ Προς απομάκρυνση των εν λόγω ακαθαρσιών συχνά τα προϊόντα υποβάλλονταν σε πλύση με ισχυρά αλκαλικά διαλύματα (ό.π.).

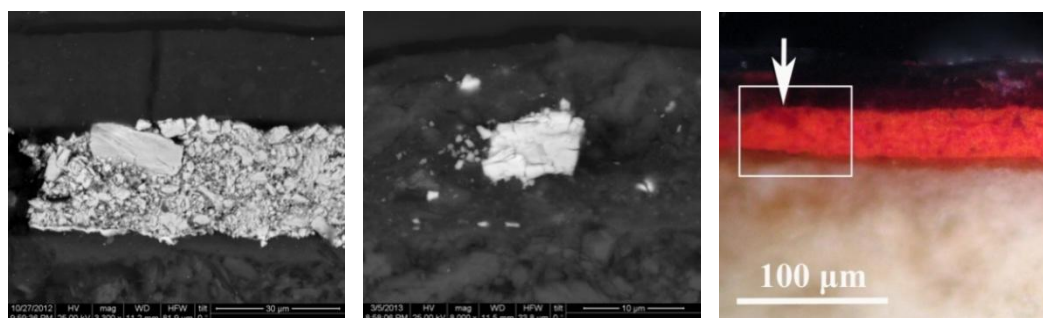
⁴⁷² Το εξετασθέν δείγμα προέρχεται από τη Ρωσία και ανήκει στη συλλογή του συγγραφέως.

διαστάσεων, ομοιογενών σωματιδίων (Εικόνα 112-δεξιά). Η συγκεκριμένη μικροδομή είναι τυπική κινναβάρεως που παρασκευάστηκε διά της υγράς μεθόδου⁴⁷³ (ό.π.), και το γεγονός ότι σχετικοί κόκκοι εντοπίστηκαν μόνον στην προαναφερθείσα όψιμη μεταβυζαντινή εικόνα συνάδει με την διαπίστωση ότι το προϊόν της υγράς μεθόδου δεν διαδόθηκε πριν τον 19^ο αιώνα (Eastaugh et al 2008, 265).



Εικόνα 112. Αριστερά: ευμεγέθης κόκκος κινναβάρεως με έντονα χαρακτηριστικά θραύσης. Εικόνα '5', BSE 10000x. Δεξιά: ιδιόμορφος κόκκος κινναβάρεως, αποτελούμενος από πλήθος ιδιαίτερα μικρών και ομοιογενών σωματιδίων. Εικόνα '62', BSE, 6000x.

Παρατηρήθηκε ακόμη ότι στα χρωματικά στρώματα που περιέχουν κιννάβαρι συνυπάρχουν ποικίλων διαστάσεων κόκκοι της χρωστικής: συνήθως ευμεγέθεις κόκκοι κινναβάρεως περιβάλλονται από λεπτοφύες κλάσμα, οι κόκκοι του οποίου σε ορισμένες περιπτώσεις είναι ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (<0.5μm) (Εικόνα 113-αριστερά). Με βάση μικροσκοπικές παρατηρήσεις εικάζεται ότι το εν λόγω κλάσμα σχηματίστηκε κατά τη διαδικασία λειοτριβήσεως της χρωστικής και όχι κατά τη σύνθεσή της (Εικόνα 113-μέσο), ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε ότι οι μεγάλων διαστάσεων κόκκοι εμφανίζουν σημαντικά βαθύτερο χρώμα εν συγκρίσει με τους υπολοίπους⁴⁷⁴ (Εικόνα 113-δεξιά).



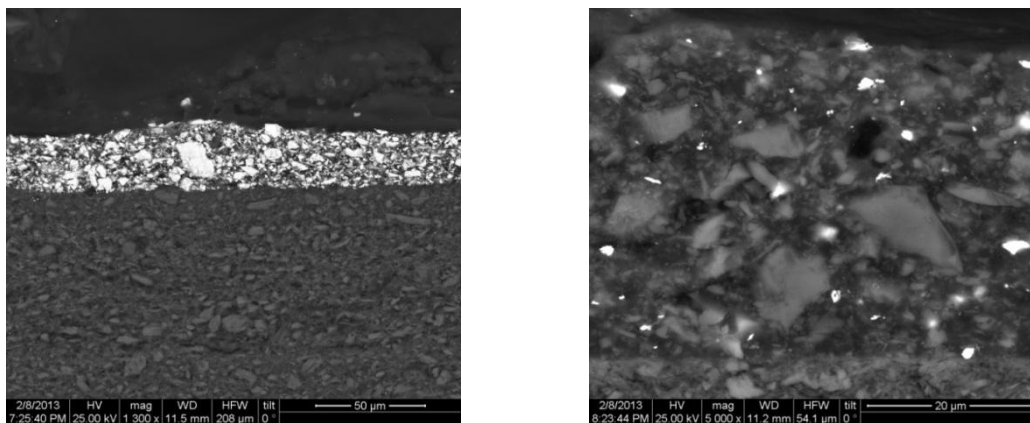
Εικόνα 113. Αριστερά: ποικίλων διαστάσεων κόκκοι κινναβάρεως, εικόνα '34', BSE 3300x. Μέσο: κόκκος κινναβάρεως με εμφανείς έντονες ρηγματώσεις και αποκολλήσεις σωματιδίων ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (διαμέτρου<0.5μm). Εικόνα '11', BSE, 8000x. Δεξιά: εντός τετραγώνου σημειώνεται η περιοχή που απεικονίζεται στην Εικόνα 113-αριστερά. Το βέλος υποδεικνύει ευμεγέθη κόκκο κινναβάρεως βαθέος ερυθρού χρώματος. OM ~400x.

⁴⁷³ Υπενθυμίζεται ότι η εν λόγω μέθοδος επινοήθηκε περί τα τέλη του 17^{ου} αιώνας (Gettens et al 1993a, 163· Eastaugh et al 2008, 265).

⁴⁷⁴ Επομένως η αναφορά του Cennini (1960, XL, 24) περί βελτιώσεως του κινναβάρεως με συνεχή λειοτριβήσή του υποδηλώνει ότι οι τεχνίτες της συγκεκριμένης εποχής (~1400 μ.Χ.) προτιμούσαν τις φωτεινότερες και εντονότερες ερυθρές αποχρώσεις των λεπτοφυών κόκκων.

Αντίστοιχες είναι οι παρατηρήσεις των Bomford et al (1990, 31), οι οποίοι διαπίστωσαν –κατά την εξέταση δειγμάτων που περιείχαν κιννάβαρι- παρουσία μικρών ομοιογενών σωματιδίων και περιστασιακή εμφάνιση μεγαλύτερων ‘κρυσταλλικών κόκκων’. Άλλωστε οι Gettens et al (1993a, 163) αναφέρουν ότι η συνύπαρξη ποικίλων διαστάσεων κόκκων αποτελεί κοινό χαρακτηριστικό των δειγμάτων κινναβάρους, το οποίο απουσιάζει μόνο σε περιπτώσεις διαχωρισμένων δια κοσκινίσματος κλασμάτων.

Ωστόσο σε ορισμένες από τις υπό εξέταση φορητές εικόνες διαπιστώθηκε ηθελημένη εμπλοκή δυο διαφορετικής κοκκομετρίας κλασμάτων κινναβάρους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εικόνα ‘7’⁴⁷⁵: κατά την εξέταση σχετικών μικροδειγμάτων παρατηρήθηκε ότι για την απόδοση ερυθρού ενδύματος έχει χρησιμοποιηθεί κιννάβαρι με κόκκους διαστάσεων 1-20 μm, ενώ σε δείγμα από περιοχή απεικόνισης σάρκας εντοπίστηκε εξαιρετικά λεπτοφυές κλάσμα (0.5-3 μm)⁴⁷⁶ (Εικόνα 114). Ως εκ τούτου διαπιστώνεται –για πρώτη φορά⁴⁷⁷- η πρακτική εφαρμογή της οδηγίας που παραθέτει στην §18 ο Διονύσιος (1997, 20-1), στην οποία περιγράφεται η παραλαβή –δια διαφορικής καθιζήσεως λειοτριβημένου κινναβάρους σε υδατική φάση- και προτείνεται η εκλεκτική χρήση λεπτοφυούς κλάσματος κινναβάρους για την ζωγραφική απόδοση σάρκινων τμημάτων.



Εικόνα 114. Αριστερά: αδρό κλάσμα κινναβάρους, δείγμα από απεικόνιση ερυθρού ιματίου στην εικόνα ‘7’ (BSE, 1300x). Δεξιά: εξαιρετικά λεπτοφυείς κόκκοι κινναβάρους (λευκά στίγματα) σε δείγμα από απεικόνιση σάρκας της αυτής εικόνας (BSE, 5000x).

Ωστόσο αρκετά εκτεταμένη φαίνεται πως ήταν και η χρήση του ερυθρού επιτεταρτοξειδίου του μολύβδου (Pb_3O_4 -μίνιο) κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο, καθώς η συγκεκριμένη χρωστική εντοπίστηκε σε 27 φορητές εικόνες (Πίνακας 30). Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντική απόκλιση από τις πρακτικές της σύγχρονης Ευρωπαϊκής ζωγραφικής επί ξύλινων υποστηρίγμάτων, καθώς στο πλαίσιο αυτής το μίνιο χρησιμοποιούταν σε περιορισμένη μόνον έκταση (FitzHugh 1986, 113)

⁴⁷⁵ Η εφαρμογή πλέον του ενός κλασμάτων κινναβάρους επιβεβαιώθηκε και στην περίπτωση της εικόνας ‘17’, ενώ χρήση δυο διαφορετικής κοκκομετρίας κλασμάτων κινναβάρους έχει εντοπιστεί και σε βυζαντινή εικόνα 14^{ου} αιώνας (Κουζέλη 2002, 235).

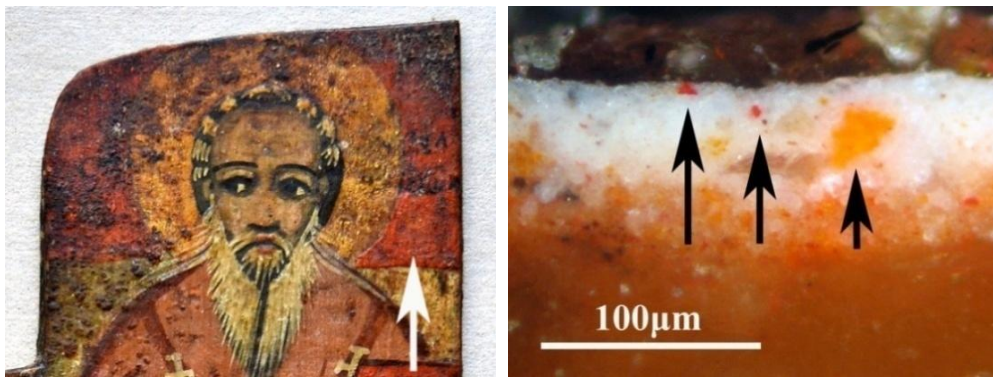
⁴⁷⁶ Αντίστοιχο κλάσμα (με διαστάσεις κόκκων 0.2-3μm) εντοπίστηκε και σε δείγματα από τις εικόνες ‘6’, ‘9’ και ‘17’.

⁴⁷⁷ Η ήδη εντοπισθείσα παρόμοια περίπτωση (Κουζέλη 2002, 235) διαφοροποιείται σημαντικά καθώς εν προκειμένω το λεπτόκοκκο κλάσμα έχει χρησιμοποιηθεί στην απόδοση του κεκρύφαλου της Θεοτόκου, ενώ το χονδρόκοκκο κλάσμα εντοπίστηκε σε δείγμα από περιοχή απεικόνισης κάμπου.

Πίνακας 30. Περιπτώσεις εντοπισμού ερυθρού του μολύβδου και μέγεθος κόκκων.

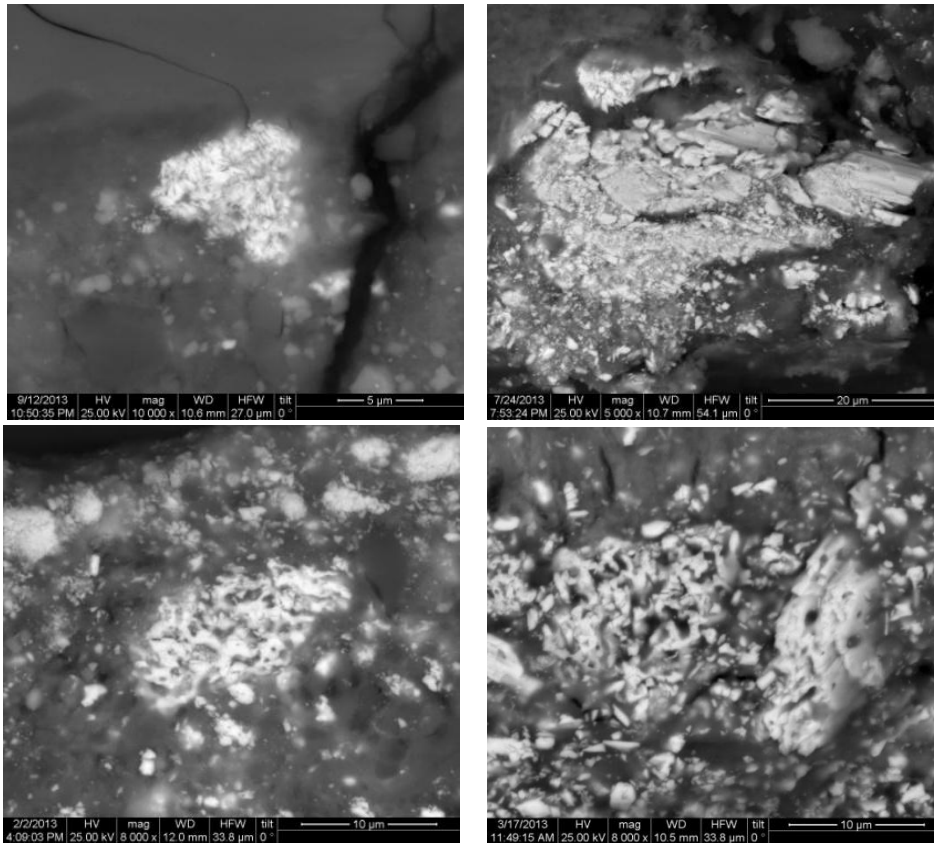
a/a	Μέγεθος (μm)		a/a	Μέγεθος (μm)
1	<1-7		37	<1-12
8	<1-12		38	<1-6
9	<1-10		40	<1-11
15	<1-50		41	<1-8
20	<1-30		45	
21	<1-20		51	<1-15
22	<1-15		52	<1-12
25	<1-13		53	<1-17
27	<1-10		55	
28	<1-10		68	
30	<1-10		59	
32	<1-15		60	
34	<1-20		62	<1-10
35	<1-10		66	

Σημειώνεται ότι το μίνιο εμφανίζει χαρακτηριστική, έντονα πορτοκαλέρυθρη απόχρωση, η οποία αποκλίνει σημαντικά από το θερμό και λαμπρό ερυθρό χρώμα των κόκκων κινναβάρως (Εικόνα 115-αριστερά και δεξιά).



Εικόνα 115. Αριστερά: μίνιο στον κάμπο της εικόνας '55' (βέλος). Δεξιά: ευμεγέθης πορτοκαλέρυθρος κόκκος Pb_3O_4 (δεξιά) σε γειτνίαση με 2 μικρότερους ερυθρούς κόκκους HgS (αριστερά). Εικόνα '20', OM, ~400x.

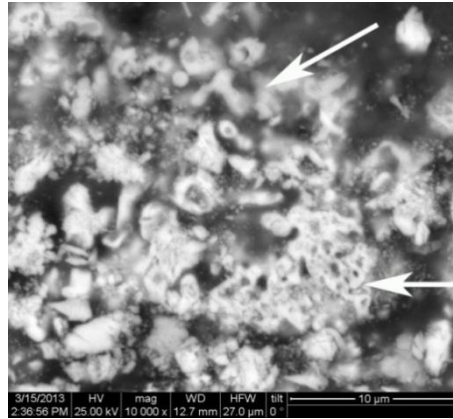
Κατά την εξέταση μικροδειγμάτων υπό το SEM διαπιστώθηκε ότι υφίστανται κόκκοι ερυθρού του μολύβδου ποικίλων μικροδομικών χαρακτηριστικών. Συγκεκριμένα εντοπίστηκαν: α) κόκκοι αποτελούμενοι από συσσωματώματα ιδιαίτερα μικρών σωματιδίων, β) συμπαγείς κόκκοι και γ) ιδιόμορφοι κόκκοι 'σπογγώδους' μικροδομής (Εικόνα 116). Διευκρινίζεται μάλιστα ότι στην πλειονότητα των εξετασθέντων δειγμάτων, οι ανωτέρω τρεις, μικροδομικά διακριτοί τύποι κόκκων συνυπάρχουν.



Εικόνα 116. Άνω αριστερά: συσσωμάτωμα μικρών διαστάσεων κόκκων, εικόνα ‘1’, BSE, 10000x. Άνω δεξιά: ευμεγέθεις, συμπαγείς κόκκοι, περιβαλλόμενοι από λεπτοφύες κλάσμα. Εικόνα ‘53’, BSE, 5000x. Κάτω: σπογγοειδείς κόκκοι. Εικόνα ‘8’ (αριστερά) και εικόνα ‘21’ (δεξιά), BSE, 8000x.

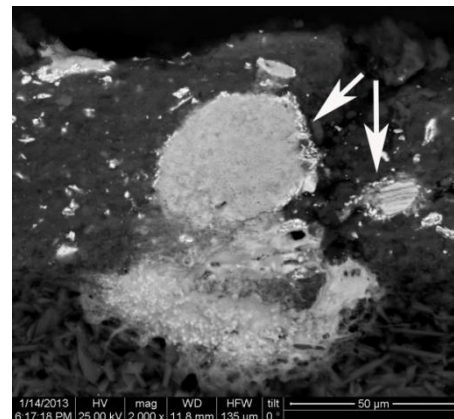
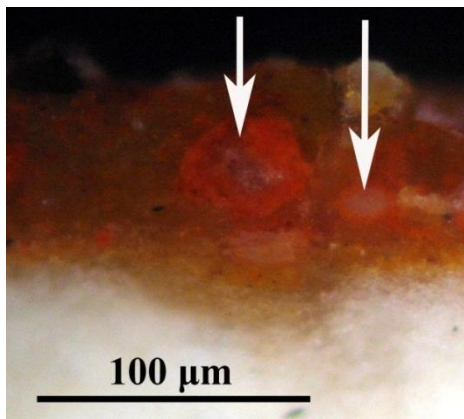
Σύμφωνα με την FitzHugh (1986, 125)⁴⁷⁸ το παραχθέν δια θερμικής κατεργασίας λευκού του μολύβδου μίνιο διαθέτει κόκκους οι οποίοι αποτελούνται από εξαιρετικά μικρά σωματίδια. Αν και αντίστοιχοι κόκκοι απαντώνται στο σύνολο των υπό εξέταση δειγμάτων, προκαλεί εντύπωση ο σχετικά συχνός παράλληλος εντοπισμός των ιδιόμορφων, σπογγωδών κόκκων (Εικόνα 116-κάτω και 117). Η σπογγώδης υφή είναι συμβατή με έκλυση αερίων, όπως τα CO₂ και H₂O τα οποία αναμένονται κατά την θέρμανση του λευκού του μολύβδου, ενώ δεν είναι δυνατόν να αποκλειστεί και ο σχηματισμός κάποιας ενδιάμεσου υγρής φάσεως.

⁴⁷⁸ Για τη συγκεκριμένη πληροφορία η FitzHugh παραπέμπει σε –μη εντοπισθείσα– εργασία του Merwin του έτους 1917 (ό.π.).



Εικόνα 117. Κόκκοι Pb_3O_4 τυπικής σπογγώδους μικροδομής. Με βέλη σημειώνονται κόκκος με οπές (χαμηλά) και σωματίδιο με περίγραμμα συμβατό με στερεοποιημένο τήγμα (BSE 10000x).

Επιπροσθέτως παρατηρήθηκε ότι σε ορισμένα δείγματα υφίστανται διάσπαρτοι κόκκοι λευκού του μολύβδου οι οποίοι έχουν μετατραπεί εν μέρει μόνο σε μίνιο⁴⁷⁹ (Εικόνα 118). Με βάση τα παραπάνω, εικάζεται ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων τα εντοπισθέντα δείγματα ερυθρού του μολύβδου έχουν παρασκευαστεί δια εψήσεως λευκού του μολύβδου. Μάλιστα ο περιστασιακός εντοπισμός μερικών μόνον μετασηματισθέντων σε μίνιο κόκκων λευκού του μολύβδου υποδεικνύει πλημμελή έλεγχο της διαδικασίας έψησης, γεγονός που μπορεί να εκληφθεί ως έμμεση ένδειξη ερασιτεχνικής/οικιακής παρασκευής της χρωστικής. Άλλωστε θεωρείται ότι λόγω της ευκολίας μετατροπής του λευκού του μολύβδου σε ερυθρό Pb_3O_4 το μίνιο παρασκευάζοταν συχνά σε οικιακή κλίμακα (Harley 2001, 123).



Εικόνα 118. Αριστερά: κόκκοι Pb_3O_4 οι οποίοι διατηρούν υπόλευκο πυρήνα (βέλος) (OM, αρχική μεγέθυνση 200x). Δεξιά: οι ίδιοι κόκκοι υπό το SEM. Στις εξωτερικές επιφάνειές τους σημειώνονται με βέλη σωματίδια Pb_3O_4 τυπικής μικροδομής. BSE, 2000x.

Τέλος σε ορισμένες περιπτώσεις το μίνιο εντοπίστηκε ως πρόσμιξη εντός χρωματικών στρωμάτων που περιέχουν κιννάβαρι. Αναφέρεται ότι το κιννάβαρι νοθεύονταν πολύ συχνά με προσθήκη κόκκινου του μολύβδου, συνήθως για λόγους μείωσης κόστους καθώς το

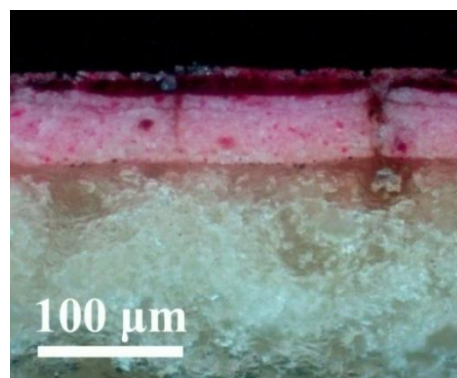
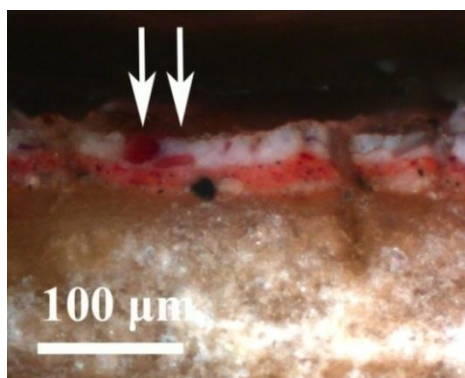
⁴⁷⁹ Περιστασιακώς στα αυτά δείγματα εντοπίστηκαν και υποκίτρινοι μολυβδούχοι κόκκοι, οι οποίοι εκτιμάται ότι αντιστοιχούν σε κίτρινο οξειδίο του μολύβδου-massicot (PbO). Παρόμοια, κατά την εξέταση δειγμάτων που περιείχαν μίνιο οι Kouloumpi et al (2007b, 174) εντόπισαν massicot (μέσω Raman) και το ταύτισαν με πρόσμιξη που σχηματίστηκε κατά την παρασκευή του ερυθρού του μολύβδου.

δεύτερο ήταν σημαντικά φθηνότερο (Palache et al 1944, 254· FitzHugh 1986, 122· Gettens et al 1993a, 171· Harley 2001, 127). Ωστόσο στην πλειονότητα των υπό εξέταση φορητών εικόνων στις οποίες εντοπίστηκε μίξη των δυο χρωστικών, τεκμηριώθηκε παράλληλη χρήση κινναβάρους άνευ προσμίξεων Pb_3O_4 . Ως εκ τούτου εκτιμάται ότι οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες χρησιμοποιούσαν ως επί το πλείστον υψηλής καθαρότητας κιννάβαρι, το οποίο αναμίγνυαν σπανίως με μίνιο⁴⁸⁰, κατά πάσα πιθανότητα με σκοπό την επίτευξη συγκεκριμένων αποχρώσεων.

Πέραν των δυο προαναφερθεισών ανόργανων μη σιδηρούχων ερυθρών χρωστικών, σε 18 εικόνες διαπιστώθηκε εμπλοκή (και) οργανικών χρωστικών τύπου λάκας. Η αναλυτική μεθοδολογία που εφαρμόστηκε στην παρούσα μελέτη δεν επιτρέπει την ταύτιση οργανικών συστατικών και ως εκ τούτου δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός των οργανικών βαφικών υλών που χρησιμοποιήθηκαν στις προαναφερθείσες χρωστικές. Ωστόσο, λόγω των ιδιαζόντων οπτικών χαρακτηριστικών τους –όπως π.χ. η σημαντική διαφάνεια και η συχνά ιώδης απόχρωσή τους– η παρουσία χρωστικών τύπου λάκας διαπιστώθηκε κατά την εξέταση μικροδειγμάτων υπό το οπτικό μικροσκόπιο. Μάλιστα παρατηρήθηκε ότι οι λάκες έχουν χρησιμοποιηθεί ως συστατικά μιγμάτων χρωστικών αλλά και ως επιφανειακά, ημιδιαφανή στρώματα-λαζούρες (Πίνακας 31, Εικόνα 119).

Πίνακας 31. Περιπτώσεις εντοπισμού χρωστικών τύπου λάκας και μέγεθος σχετικών κόκκων.

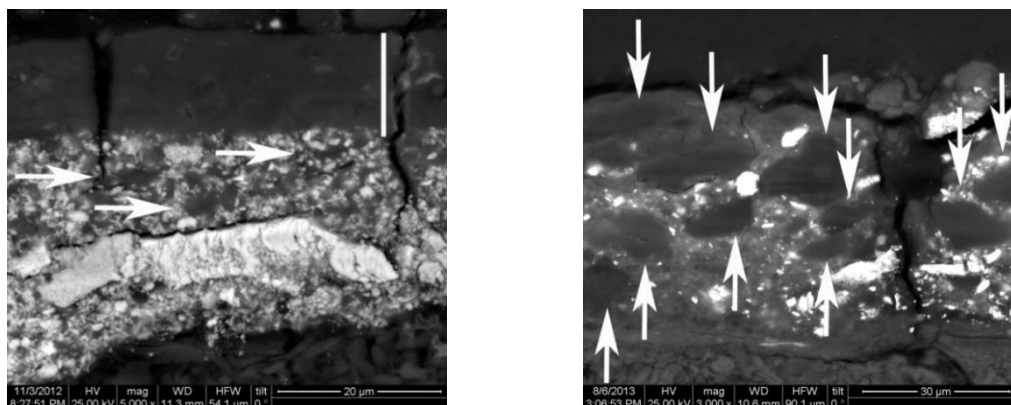
a/a	Μέγεθος (μm)		a/a	Μέγεθος (μm)
1	1-10		16	10-30
2	5-45		17	5-20
4	20-60		18	10-35
7	2-45		21	5-30
8			27	4-20
9	1-10		34	4-8
11	5-15		38	
14	5-40		50	3-50
15	10-30		53	5-25



Εικόνα 119. Αριστερά: κόκκοι λάκας σε μίξη με λευκό του μολύβδου. Εικόνα ‘4’, OM 200x. Δεξιά: επιφανειακό ημιδιαφανές στρώμα λάκας επί στρώματος περιέχοντος λευκό μολύβδου και κόκκους λάκας. Εικόνα ‘50’, OM 200x.

⁴⁸⁰ Η παρούσα εκτίμησή μας έρχεται σε αντίθεση με αυτή των Kouloumpri et al 2007b· οι υπόψιν συγγραφείς προτείνουν, κατόπιν εξέτασης δειγμάτων ερυθράς αποχρώσεως από 23 εικόνες 18^{ου} αιώνας από την Κεφαλλονιά, ότι το πλέον διαδεδομένο ερυθρό ήταν το μίγμα κινναβάρους-ερυθρού του μολύβδου (ό.π., 173-4).

Επιπλέον, κατά την περαιτέρω εξέταση των δειγμάτων υπό το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διερευνήθηκαν εις βάθος τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των σχετικών κόκκων και στρωμάτων (Εικόνα 120).



Εικόνα 120. Αριστερά: επιφανειακό στρώμα λάκας (λευκή γραμμή άνω δεξιά) επί υποστρώματος που αποτελείται από λευκό μολύβδου, κιννάβαρι και μικρών διαστάσεων κόκκους λάκας (βέλη). Εικόνα '34', BSE 5000x. Δεξιά: ποικίλων διαστάσεων κόκκοι λάκας (βέλη) σε μίξη με λευκό του μολύβδου (λευκοί κόκκοι). Εικόνα '2', BSE 3000x.

Παράλληλα επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός της συστάσεως των εντοπισθέντων κόκκων/στρωμάτων λάκας, με σκοπό τη διερεύνηση του είδους των ανόργανων υποστρωμάτων επί των οποίων έχουν προσροφηθεί οι οργανικές βαφές. Σημειώνεται ότι το είδος υποστρώματος/βάσεως επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την απόχρωση, τη διαφάνεια και την σταθερότητα μιας λάκας, ενώ η σύστασή του μπορεί να συσχετιστεί με τη μέθοδο και τις οργανικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή της χρωστικής (Kirby et al 2005, 71-2). Παρά ταύτα διαπιστώνεται ότι υφίστανται ελάχιστες μόνον περιπτώσεις διερευνήσεως της συστάσεως των ανόργανων υποστρωμάτων χρωστικών τύπου λάκας που χρησιμοποιήθηκαν στη ζωγραφική των φορητών εικόνων (Δανιηλία 2005, 113· Ιωακείμογλου και Μαμούχα 2005, 57· Μιλάνου et al 2008, 93-5).

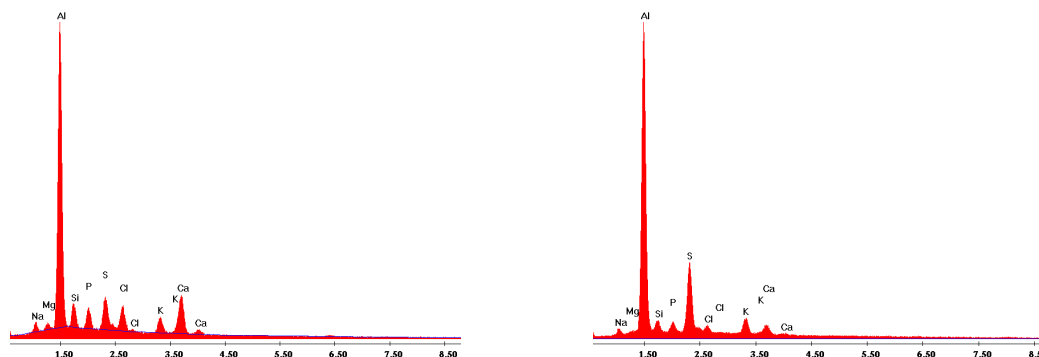
Σημειώνεται ότι κατά τη διερεύνηση της σύστασης των υπό εξέταση δειγμάτων διαπιστώθηκε ότι λόγω της συνήθους γειτνίασης των κόκκων λάκας με κόκκους μολυβδούχων και θειούχων χρωστικών (συνήθως λευκό μολύβδου και κιννάβαρι αντίστοιχα⁴⁸¹-βλ. Εικόνα 120) ο ποσοτικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων θείου, χλωρίου⁴⁸² και άλλων στοιχείων καθίσταται προβληματικός. Άλλωστε αντίστοιχες δυσκολίες αντιμετώπισαν και άλλοι μελετητές κατά την εξέταση της συστάσεως των ανόργανων υποστρωμάτων χρωστικών τύπου λάκας (Δανιηλία 2005, 113).

Ωστόσο ακόμη και βάσει απλής ποιοτικής αναλύσεως κατέστη δυνατό να συλλεχθούν ιδιαίτερα ενδιαφέροντα στοιχεία. Στην πλειονότητα των υπό εξέταση υποστρωμάτων ως κύριο στοιχείο ανιχνεύθηκε το αργίλιο (Εικόνα 121), η παρουσία του οποίου σχετίζεται με την ένυδρη αργιλία, την πλέον διαδεδομένη βάση/υπόστρωμα χρωστικών τύπου λάκας (Schweppe και Winter 1997, 131). Ταυτόχρονα ωστόσο στα υποστρώματα ανιχνεύθηκαν

⁴⁸¹ Κατά τους Gettens et al (1993a, 168) η κάλυψη υποστρωμάτων κινναβάρους με στρώματα λάκας συνιστούσε συνήθη ζωγραφική πρακτική.

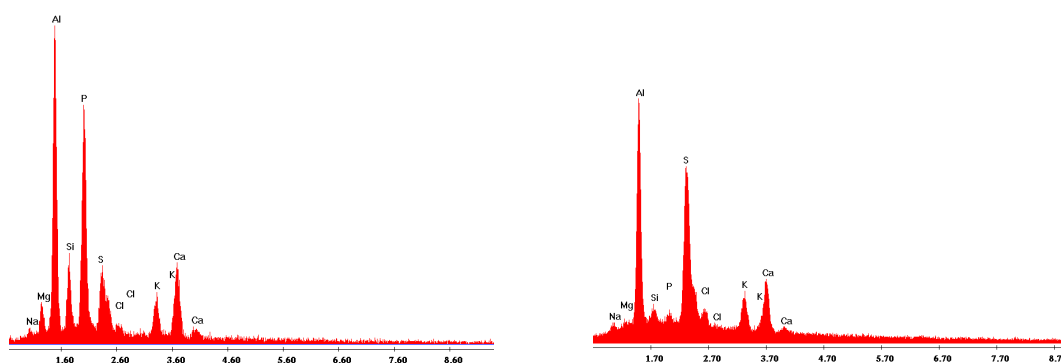
⁴⁸² Στα φάσματα EDS η K_{α} κορυφή του στοιχείου S εμφανίζεται στα 2.307 keV και ως εκ τούτου επηρεάζεται από την γειτονικής της M_{α} κορυφή του Pb (2.342 keV). Παρόμοια, η K_{α} κορυφή του Cl αντιστοιχεί με 2.62 keV και γειτνιάζει με δυο κορυφές της σειράς M του Pb (2.586 και 2.658).

πλήθος άλλων στοιχείων και παρατηρήθηκε ότι οι εντάσεις των σχετικών φασματικών κορυφών εμφανίζουν σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ των διαφόρων δειγμάτων. Μάλιστα σε τουλάχιστον δυο φορητές εικόνες (α/α: 16, 34) οι σημαντικές διαφοροποιήσεις στις εντάσεις κορυφών των δευτερευόντων στοιχείων υποδεικνύουν εμπλοκή δυο διαφορετικών υποστρωμάτων/χρωστικών τύπου λάκας (Εικόνα 121).



Εικόνα 121. Φάσματα EDX, κόκκοι λάκας από διαφορετικές περιοχές της εικόνας ‘34’. Διακρίνονται σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των εντάσεων των στοιχειακών κορυφών με βάση τις οποίες εικάζεται εμπλοκή δυο διαφορετικών χρωστικών.

Στοιχεία όπως τα S, Si, Ca, K, Cl, Mg και Na σχετίζονται με το είδος της βαφικής πρώτης ύλης, ενώ η ενισχυμένη παρουσία φωσφόρου θεωρείται ότι οφείλεται σε εμπλοκή βαφικών υλών που παραλήφθηκαν από έντομα (Kirby et al 2005, 72). Ως εκ τούτου, ο εντοπισμός ενισχυμένης κορυφής φωσφόρου σε αρκετά από τα υπό εξέταση δείγματα υποδεικνύει διαδοσμένη χρήση υλών τύπου κέρμη/κοχινίλης⁴⁸³ (Εικόνα 122-αριστερά). Επιπροσθέτως σε ορισμένα δείγματα διαπιστώθηκε ιδιαίτερα ενισχυμένη κορυφή θείου (Εικόνα 122-δεξιά), χαρακτηριστικό που κατά τους Kirby et al (ό.π., 77) επιτρέπει ταύτιση με χρωστικές που παρασκευάστηκαν μέσω διαλυτοποίησης βαμμένων πρωτεϊνικών ινών (βλ. υποενότητα 6.2 και Διονύσιος 1997, 31-2).

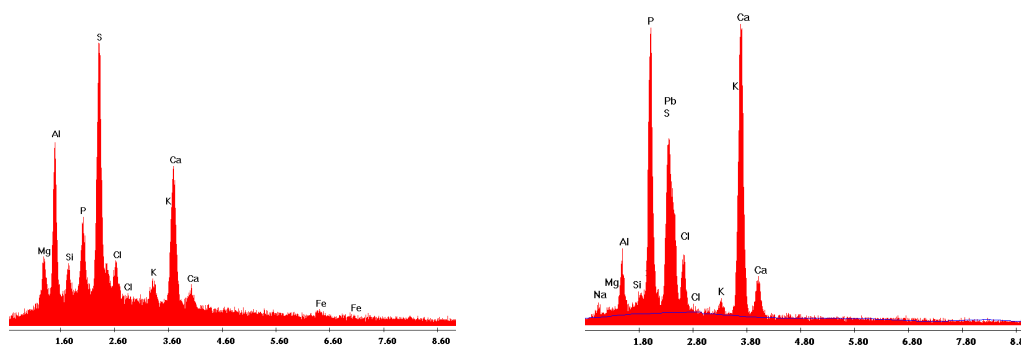


Εικόνα 122. Αριστερά: φάσμα EDX, κόκκος λάκας εικόνας ‘16’. Διακρίνεται ιδιαίτερα ενισχυμένη κορυφή φωσφόρου. Δεξιά: φάσμα EDX, κόκκος λάκας εικόνας ‘8’. Διακρίνεται ιδιαίτερα ενισχυμένη κορυφή θείου.

Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε *ταυτόχρονη* ενισχυμένη παρουσία κορυφών ασβεστίου και θείου –γεγονός που πιθανότατα αντανακλά παρουσία θεικού ασβεστίου- ενώ

⁴⁸³ Άλλωστε πρόσφατες μελέτες χρωστικών τύπου λάκας από μεταβυζαντινές εικόνες κατέδειξαν ότι τα έντομα κέρμη και κοχινίλη ήταν οι πλέον διαδοσμένες βαφικές πρώτες ύλες (ενδεικτικά: Karapanagiotis et al 2007, 295· Δαηηλία et al 2008, 127· Valianou et al 2012, 407-8· Karapanagiotis et al 2013, 1475-6).

σε λίγα φάσματα εντοπίστηκαν υψηλές κορυφές πυριτίου (Εικόνα 123-αριστερά). Αναφέρεται σχετικά ότι ενώσεις θεικού ασβεστίου έχουν περιστασιακά χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα λάκας (Ramer 1979, 5), ενώ ύλες όπως κονιοποιημένα κεραμικά, χαλαζίας κ.α. προσετίθεντο κατά καιρούς σε λάκες με σκοπό τη νοθεία (Schwerpe και Winter 1997, 123). Τέλος σε κόκκους λάκας της σλάβικης εικόνας ‘53’ ανιχνεύθηκαν κυρίως ασβέστιο και φωσφόρος, γεγονός που πιθανότατα αντανακλά εμπλοκή διαφορετικού (μη-αργλικού, ενδεχομένως σχετιζόμενου με υδροξυαπατίτη/οστά) ανόργανου υποστρώματος (Εικόνα 123-δεξιά).

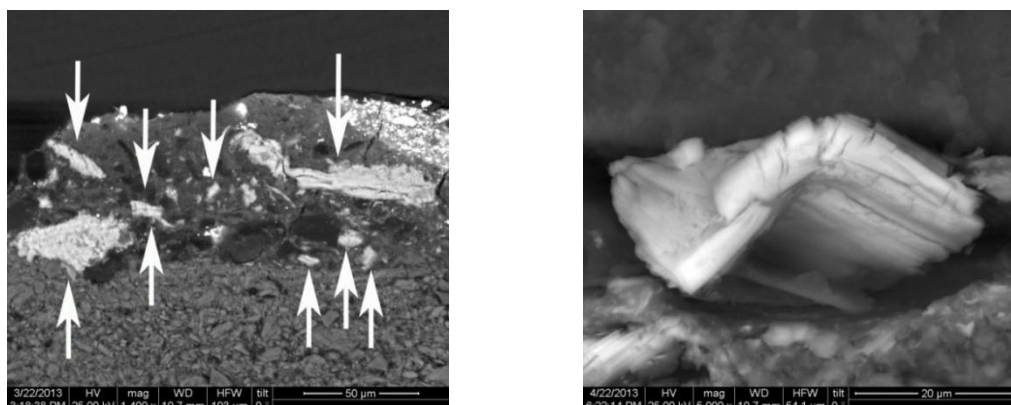


Εικόνα 123. Αριστερά: ενισχυμένη παρουσία κορυφών S και Ca, κόκκος λάκας εικόνας ‘18’. Δεξιά: υψηλές κορυφές P και Ca, φάσμα λάκας εικόνας ‘53’.

6.4.4. Μη σιδηρούχες κίτρινες χρωστικές

Στις υπό εξέταση μεταβυζαντινές φορητές εικόνες διαπιστώθηκε ότι έχουν χρησιμοποιηθεί και ορισμένες κίτρινες μη σιδηρούχες χρωστικές. Εξ αυτών, η εμφανιζόμενη με τη μεγαλύτερη συχνότητα είναι η *κίτρινη σανδαράχη* (As_2S_3), η παρουσία της οποίας επιβεβαιώθηκε σε 17 έργα (Πίνακας 32).

Κατά την εξέταση σχετικών μικροδειγμάτων υπό το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διαπιστώθηκε ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων η χρωστική έχει χρησιμοποιηθεί σε ιδιαίτερα αδρή μορφή (Εικόνα 124-αριστερά, Πίνακας 32). Η παρουσία αδρομερών κόκκων κίτρινης σανδαράχης αντανακλά τη δυσκολία που αντιμετώπιζαν οι τεχνίτες κατά τη λειοτρίβησή της, η οποία οφείλεται στη φυλλοειδή/μαρμαρυγιακή μικροδομή της (Εικόνα 124-δεξιά) (FitzHugh 1997, 53).



Εικόνα 124. Αριστερά: κόκκοι κίτρινης σανδαράχης, 10-100 μm. Εικόνα ‘32’, BSE, 1400x. Δεξιά: κόκκος σανδαράχης με εμφανή φυλλοειδή δομή. Εικόνα ‘51’, BSE, 5000x.

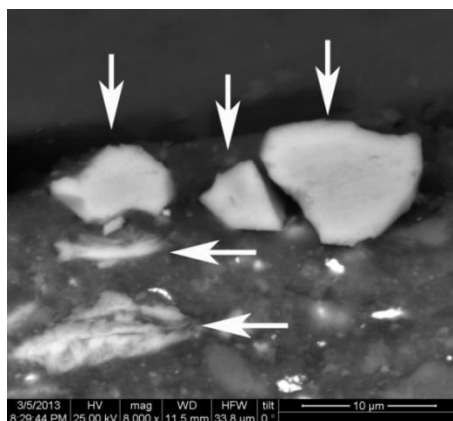
Πίνακας 32. Περιπτώσεις εντοπισμού κίτρινης σανδαράχης, σχετικές στοιχειακές αναλύσεις και μέγεθος κόκκων. Ποσοτικά δεδομένα EDX (wt%), ποιοτικά XRF (*).

a/a	S	Ca	As	Άλλο	As/S	Μέγεθος (μm)
7	41.4	0.8	57.8		1.40	15-40
11	42.2	0.2	57.6		1.36	5-60
12	43.7		56.3		1.29	4-110
14	44.1	0.9	55		1.25	10-30
16	42.2	0.7	56.7	Si (0.4)	1.34	5-80
18	45.4		54.6		1.2	10-25
19	21.1	7.3	66.8	Cl/K (0.2/4.6)	3.18	4-30
20	40.4	1.5	53.8	Si/K (1.8/1.7)	1.33	10-25
21	41.8	1.1	54.6	Si (2.5)	1.31	7-35
32	43		57		1.33	20-100
41	44.1	1	53.7	Sb (1.3)	1.22	8-60
43	*	**	***			
46	43.5	1.1	53.8	Si (1.2)	1.23	3-30
47	44.5		55.5		1.25	5-50
51	43.5		56.5		1.3	5-35
54	**	**	***			
55	*	***	**			

Η διαδικασία παρασκευής τεχνητού αναλόγου της ορυκτής κίτρινης σανδαράχης εκτιμάται ότι ήταν ήδη γνωστή κατά τον 1^ο μ.Χ. αιώνα (ό.π., 55). Μάλιστα φαίνεται ότι το συνθετικό προϊόν χρησιμοποιούταν ευρέως κατά τις αρχές της Αναγέννησης (Eastaugh et al 2008, 291) και πιθανότατα ξεπέρασε σε κυκλοφορία το ορυκτό κατά τον 18^ο αιώνα (Harley 2001, 94). Αναφέρεται ωστόσο ότι δεν υπάρχει τρόπος ασφαλούς διακρίσεως μεταξύ φυσικού και τεχνητού προϊόντος, καθώς αμφότερα εμφανίζουν την αυτή ιδιάζουσα μικροδομή (FitzHugh 1997, 56). Εντούτοις οι κόκκοι του συνθετικού προϊόντος εμφανίζουν μέγεθος κόκκων περί τα 10-12 μm ενώ το λειοτριβημένο φυσικό ορυκτό εντοπίζεται συχνά σε κόκκους διαστάσεων περί τα 30 μm (ό.π., 56). Εν προκειμένω, πέραν της συνήθους παρουσίας κόκκων As₂S₃ ιδιαίτερα μεγάλων διαστάσεων, κατά την εξέταση ορισμένων δειγμάτων εντοπίστηκαν περαιτέρω ενδείξεις που ενισχύουν την υπόθεση εμπλοκής φυσικού ορυκτού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η παρουσία κόκκων σιδηροπυρίτη⁴⁸⁴ (FeS₂) σε δείγματα από τις εικόνες ‘11’ και ‘12’ (Εικόνα 125) καθώς και η ανίχνευση αντιμονίου⁴⁸⁵ σε κόκκους As₂S₃ από την εικόνα ‘41’ (Πίνακας 32).

⁴⁸⁴ Η ταύτιση των κόκκων με το συγκεκριμένο ορυκτό έγινε βάσει της ποσοτικής στοιχειακής σύστασής τους καθώς ανιχνεύθηκε 44.8% σίδηρος και 55.2% θείου (με βάση τη στοιχειομετρία του ο σιδηροπυρίτης περιέχει 46.6% Fe και 53.4% S αντίστοιχα).

⁴⁸⁵ Κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται σε παρουσία ορυκτού τύπου στιβνίτη-stibnite (Sb₂S₃). Οι Eastaugh et al (2008, 291) αναφέρουν –παραπέμποντας σε εργασία των Bancroft et al (1990)- ότι η κίτρινη σανδαράχη συχνά σχετίζεται με ορυκτά του αντιμονίου.



Εικόνα 125. Κόκκοι σιδηροπυρίτη (άνω, κάθετα βέλη) σε γειτνίαση με κόκκους κίτρινης σανδαράχης (οριζόντια βέλη). Εικόνα ‘11’, BSE, 8000x.

Επιπροσθέτως με βάση τα ποσοτικά στοιχειακά δεδομένα του Πίνακα 32 διαπιστώνεται ότι οι λόγοι των συγκεντρώσεων As/S είναι στις περισσότερες περιπτώσεις κατά τι μικρότεροι από την θεωρητικά αναμενόμενη τιμή (1.56), γεγονός που οφείλεται στη σχετικά ενισχυμένη παρουσία θείου⁴⁸⁶. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το δείγμα από την εικόνα ‘19’ όπου ο λόγος As/S λαμβάνει τιμή υπερδιπλάσια της στοιχειομετρικά αναμενόμενης. Το χαρακτηριστικό αυτό κατά πάσα πιθανότητα υποδεικνύει εμπλοκή τεχνητού προϊόντος καθώς η συνθετική χρωστική εμπεριέχει σημαντική ποσότητα As_2O_3 και ως εκ τούτου οι σχετικοί κόκκοι χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα υψηλούς λόγους As/S (FitzHugh 1997, 55 και 62).

Πέραν της κίτρινης σανδαράχης σε επτά μεταβυζαντινές εικόνες διαπιστώθηκε χρήση μολυβδούχων κίτρινων χρωστικών ποικίλων συστάσεων (Πίνακας 33).

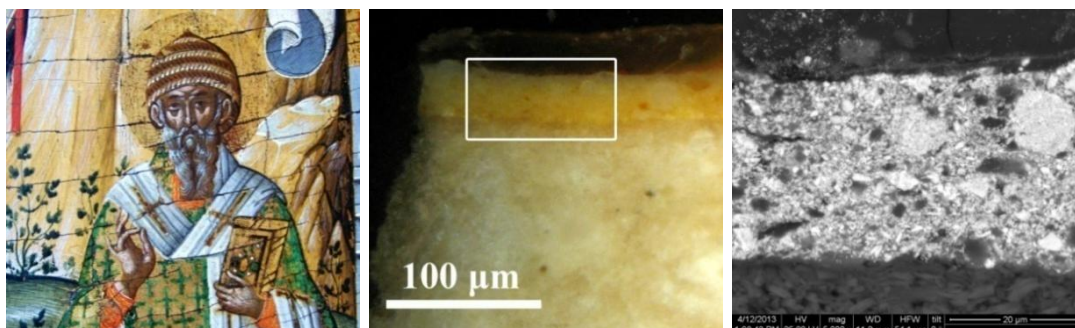
Πίνακας 33. Ποσοτικές και ποιοτικές συστάσεις (δεδομένα EDX και XRF αντίστοιχα) κίτρινων μολυβδούχων χρωστικών.

α/α	Al	Si	Sn	Sb	Fe	Pb	Μέγεθος (μm)
2						100	
4			23.3			76.7	4-55
27						100	
33		9.8	9.7	12.7		67.7	10-30
34			26.8			73.2	5-25
40	0.1	1.5		29.8	0.5	68.1	2-30
66		tr		*		***	

Με βάση τα στοιχειακά δεδομένα του Πίνακα 33 διαπιστώνεται ότι στα υπό εξέταση έργα έχουν χρησιμοποιηθεί τεσσάρων ειδών μολυβδούχες χρωστικές ήτοι: α) κίτρινο μολύβδου (φορητές εικόνες ‘2’ και ‘27’), β) μολύβδου-αντιμονίου (εικόνες ‘40’ και ‘66’), γ) μολύβδου-κασσιτέρου (εικόνες ‘4’ και ‘34’) και δ) μολύβδου-κασσιτέρου-αντιμονίου (εικόνα ‘33’).

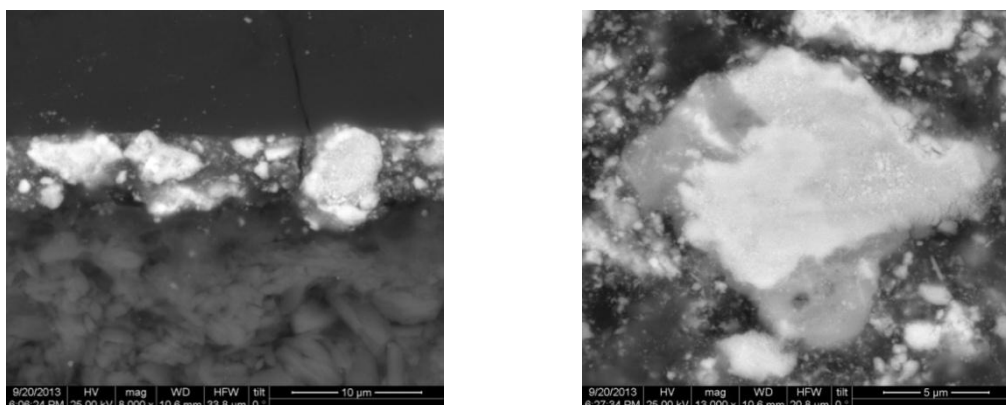
⁴⁸⁶ Το ορυκτό As_2S_3 συχνά εντοπίζεται σε αποθέσεις σχετιζόμενες με υδροθερμική δραστηριότητα (Eastaugh et al 2008, 291) και ως εκ τούτου η ενισχυμένη παρουσία θείου δεν εκπλήσσει. Ωστόσο φαινόμενα μερικής υπερεκτιμήσεως –λόγω αλληλεπικαλύψεως φασματικών κορυφών-συγκεντρώσεως θείου όπως τα προαναφερθέντα στην περίπτωση του κινναβάρους δεν μπορούν να αποκλειστούν.

Κατά την εξέταση δειγμάτων από περιοχές κίτρινου χρώματος των εικόνων '2' και '27' διαπιστώθηκε η παρουσία κόκκων αποτελούμενων από μόλυβδο άνευ προσμίξεων (Εικόνα 126). Βάσει της συστάσεως και της χαρακτηριστικής απόχρωσέως τους, οι εν λόγω κόκκοι ταυτίστηκαν με *κίτρινο οξείδιο του μολύβδου-PbO (massicot)*.



Εικόνα 126. Αριστερά: ιδιάζουσα κίτρινη απόχρωση, όρη όπισθεν αγίου Σπυρίδωνος, εικόνα '27'. Μέσο: τομή δείγματος ιδιάζοντος κίτρινου, εικόνα '27' OM 200x. Εντός πλαισίου σημειώνεται η περιοχή που απεικονίζεται δεξιά. Δεξιά: λεπτομέρεια κόκκων κίτρινου οξειδίου μολύβδου, εικόνα '27', BSE 5000x.

Οι κόκκοι κίτρινης χρωστικής που εντοπίστηκαν σε δείγμα της εικόνας '40' διαπιστώθηκε ότι αποτελούνται *κυρίως*⁴⁸⁷ από μόλυβδο και αντιμόνιο, γεγονός που επιτρέπει ταύτιση με τη χρωστική '*κίτρινο της Νάπολης*' (αντιμονικός μόλυβδος, Εικόνα 127-αριστερά). Παρατηρείται μάλιστα ότι ο λόγος συγκεντρώσεων Sb/Pb που προκύπτει από τα δεδομένα EDX είναι σχεδόν ταυτόσημος με τον θεωρητικά αναμενόμενο –με βάση τη σύσταση της χρωστικής (Pb₂Sb₂O₇)- λόγο (0,44-0,45 αντίστοιχα) (Wainwright et al 1986, 228). Ωστόσο κατά τη μικροσκοπική εξέταση υπό τον ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) του SEM διαπιστώθηκε ότι υφίστανται ορισμένοι διφασικοί κόκκοι (Εικόνα 127-δεξιά). Τοπικές αναλύσεις κατέδειξαν ότι οι λευκότερες περιοχές είναι ελαφρώς εμπλουτισμένες –εν συγκρίσει με τις τεφρές- σε μόλυβδο, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται σε ατελή ανάμιξη ή/και αντίδραση των συστατικών κατά τη διαδικασία παρασκευής της χρωστικής.

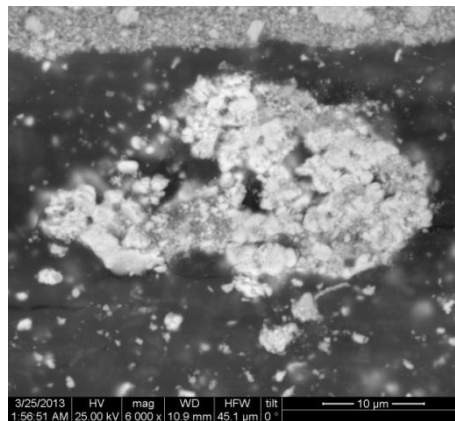


Εικόνα 127. Αριστερά: κόκκοι κίτρινου Pb-Sb, εικόνα '40', BSE 8000x. Δεξιά: διφασικός κόκκος κίτρινου Pb-Sb. Εικόνα '40', BSE 13000x.

⁴⁸⁷ Κατά τους Wainwright et al (1986, 243) ίχνη πυριτίου, αργιλίου, σιδήρου και άλλων στοιχείων ανιχνεύονται συχνά σε κόκκους της χρωστικής και η παρουσία τους έχει σε ορισμένες περιπτώσεις συσχετιστεί με συγκεκριμένες προσθήκες που αναφέρονται σε συνταγές/οδηγίες παρασκευής.

Η αυτή χρωστική εντοπίστηκε και στην περίπτωση της εικόνας '66', επί τη βάσει της ταυτόχρονης ανίχνευσης –μέσω XRF- μολύβδου και αντιμονίου (αλλά όχι κασσιτέρου). Αναφέρεται ότι το κίτρινο της Νάπολης έχει εντοπιστεί αποκλειστικά σε έργα που κατασκευάστηκαν μετά τις αρχές του 18^{ου} αιώνας καθώς και ότι η χρήση του σταμάτησε – κυρίως λόγω της σύνθεσης και εμπορικής διάθεσης χρωμικού μολύβδου- μετά τις αρχές του 19^{ου} αιώνας (et al 1986, 226· Roy και Berrie 1998, 161· Hradil et al 2007, 384-5· Pelosi et al 2010, 114). Ως εκ τούτου οι αρχές του 19^{ου} αιώνας μπορούν να θεωρηθούν *terminus ante quem* για τη χρονολόγηση της εικόνας '66'⁴⁸⁸.

Κίτρινες χρωστικές μολύβδου-κασσιτέρου εντοπίστηκαν σε μόλις δυο έργα, εκ των οποίων μάλιστα το ένα (εικόνα '4') αποτελεί προϊόν εργαστηρίου εκτός ελλαδικού χώρου⁴⁸⁹ (Πίνακας 33, Εικόνα 128-αριστερά). Και στις δυο περιπτώσεις ωστόσο η χρωστική ταυτίστηκε –βάσει των EDX δεδομένων⁴⁹⁰- με τον τύπο I (Pb_2SnO_4), που θεωρείται άλλωστε και ο πλέον διαδεδομένος (Kühn 1993a, 85). Μάλιστα διαπιστώθηκε ότι οι σχετικοί κόκκοι εμφανίζουν την αναμενόμενη μικροδομή καθώς αποτελούνται από συσσωματώματα ομοιογενών, μικρών διαστάσεων σφαιροειδών σωματιδίων (ό.π., 91 και 93) (Εικόνα 128-δεξιά).



Εικόνα 128. Αριστερά: κίτρινη χρωστική Pb-Sn (βέλος) στη διακόσμηση ενδύματος στην εικόνα '34'. Δεξιά: κόκκος κίτρινου Pb-Sn σε δείγμα από την εικόνα '4'. BSE, 6000x.

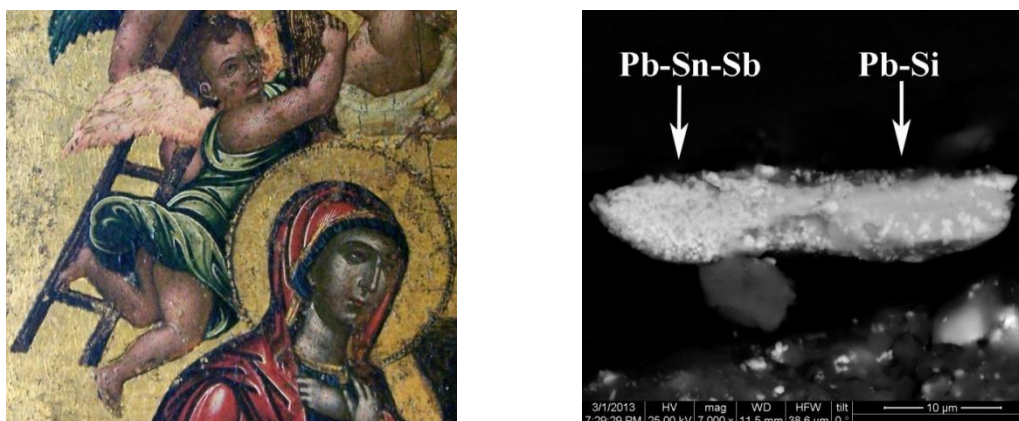
Κατά την εξέταση μικροδείγματος από την εικόνα '33' διαπιστώθηκε ότι οι εντοπισθέντες κίτρινοι κόκκοι αποτελούνται από μήτρα μολύβδου-πυριτίου εντός της οποίας υφίστανται διάσπαρτα σωματίδια Pb-Sn-Sb (Πίνακας 33-Εικόνα 129). Με βάση τα ποσοτικά στοιχειακά δεδομένα και την χαρακτηριστική μικροδομή της, η εν λόγω χρωστική ταυτίζεται με κίτρινο μολύβδου-κασσιτέρου-αντιμονίου (Roy και Berrie 1998, 162-3· Sandalinas και

⁴⁸⁸ Λόγω της μέτριας κατάστασης διατήρησης της ζωγραφικής, η χρονολόγηση της συγκεκριμένης εικόνας με βάση στυλιστικά κριτήρια είναι προβληματική. Ως εκ τούτου ο εντοπισμός της κίτρινης χρωστικής Pb-Sb συμβάλει ιδιαίτερα στην ορθή χρονολόγησή της.

⁴⁸⁹ Πρόκειται για την εικόνα ΑΚΔΡ1 του ΒΜ Ιωαννίνων. Το έργο εικάζεται ότι είναι προϊόν πολωνικού εργαστηρίου (βλ. Παράρτημα Α – πίνακα εξετασθέντων έργων).

⁴⁹⁰ Σημειώνεται ότι οι λόγοι Pb/Sn των εντοπισθέντων κόκκων αποκλίνουν κατά τι από τον θεωρητικά αναμενόμενο λόγο. Η απόκλιση κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην γεινίαση/ανάμιξή τους με κόκκους λευκού του μολύβδου γεγονός που προκαλεί ανίχνευση αυξημένης κορυφής μολύβδου. Άλλωστε οι Pelosi et al (2010, 114) αναφέρουν αδυναμία ανίχνευσης 'πραγματικής' αναλογίας των στοιχείων Sb/Pb σε κόκκους κίτρινου Νάπολης λόγω ανάμιξής τους με κόκκους λευκού του μολύβδου, ενώ και οι Hradil et al (2007, 384) σχολιάζουν την επίδραση προσμίξεων λευκού του μολύβδου στις στοιχειακές αναλύσεις κίτρινων χρωστικών τύπου Pb-Sn.

Ruiz-Moreno 2004, 44· Hradil et al 2007, 384). Πρόκειται για την πρώτη περίπτωση εντοπισμού κίτρινου Pb-Sn-Sb σε ελληνική μεταβυζαντινή εικόνα, γεγονός ιδιαίτερου ενδιαφέροντος: μέχρι σήμερα η συγκεκριμένη χρωστική έχει εντοπιστεί σε λίγα έργα προερχόμενα από την Ιταλία, σε πέντε πίνακες από την κεντρική Ευρώπη και σε ένα μόλις Ολλανδικό ζωγραφικό έργο (Roy και Berrie 1998, 161· Dik et al 2005, 605· Hradil et al 2007, 384). Ως εκ τούτου, το εδώ αναφερόμενο εύρημα καταδεικνύει ότι η συγκεκριμένη χρωστική είχε μεταφερθεί σε περιοχές της νοτιοανατολικής Ευρώπης ήδη από τις αρχές του 18^{ου} αιώνα⁴⁹¹.



Εικόνα 129. Αριστερά: οι υποκίτρινες-υπόλευκες φωτεινές εξάρσεις στο ένδυμα του αγγέλου περιέχουν κίτρινο Pb-Sn-Sb. Λεπτομέρεια εικόνας ‘33’. Δεξιά: κόκκος Pb-Sn-Sb. Σημειώνονται περιοχές εμπλουτισμένες σε Sn-Sb και Si (αριστερά και δεξιά αντίστοιχα). BSE, 7000x.

Τέλος σε έξι εικόνες εντοπίστηκε εντόνου κίτρινου χρώματος χρωστική, η οποία περιέχει μόλυβδο και χρώμιο και ως εκ τούτου μπορεί να ταυτιστεί με το συνθετικό κίτρινο του χρωμίου (PbCrO₄) (Πίνακας 34).

Πίνακας 34. Περιπτώσεις εντοπισμού κίτρινου του χρωμίου. Ποσοτικά (EDX, στοιχεία wt%) και ποιοτικά δεδομένα (XRF, αστερίσκοι).

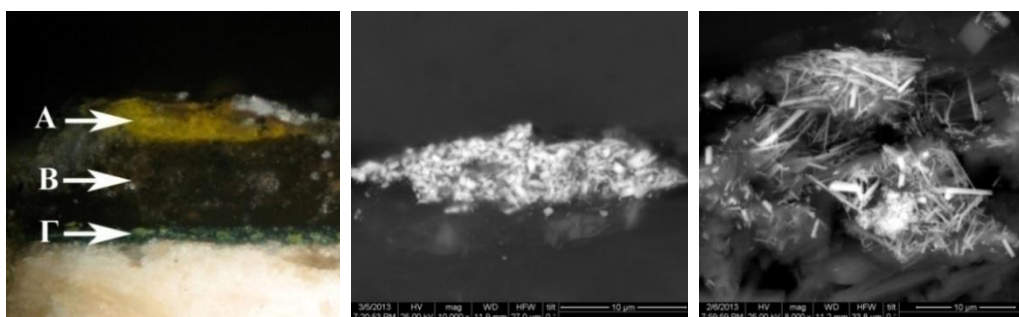
<i>a/a</i>	Ca	Ba	Cr	Pb
11	3.6		18.5	77.9
12	2.1		19.6	76.6
56	*		***	***
59	*	*	*	***
62	4.0	2.1	14.6	78.7
67	**		**	***

Όπως προαναφέρθηκε (βλ. 6.2) η εν λόγω χρωστική παρασκευάστηκε περί το 1800 και η χρήση της διαδόθηκε μετά το β' τέταρτο του αυτού αιώνας (Kühn και Curran 1986, 201 και 189· Harley 2001, 101) και μέχρι σήμερα η παρουσία της έχει επιβεβαιωθεί σε ορισμένες

⁴⁹¹ Σημειώνεται ότι η εικόνα ‘33’ (AK187, συλλογή ΒΜ Ιωαννίνων, βλ Παράρτημα Α) φέρει υπογραφή του Κωνσταντίνου Κονταρίνη, ο οποίος έδρασε κυρίως στην Κέρκυρα κατά τις πρώτες δεκαετίες του 18^{ου} αιώνας (Πιομπίνος 1979, 127· Βοκοτόπουλος 1995, 229). Η πρώτη εμφάνιση της χρωστικής στη συγκεκριμένη περιοχή κατά πάσα πιθανότητα σχετίζεται με την επικυριαρχία της Βενετίας στις Ιόνιες νήσους κατά την εν λόγω περίοδο.

εικόνες που χρονολογούνται στα μέσα του 19^{ου} αιώνας (Burgio et al 2001, 907· Abdel-Ghani et al 2008, 71-2· Lahlil και Martin 2012, 338). Έτσι ο εδώ αναφερόμενος εντοπισμός της σε δυο εικόνες που χρονολογούνται στα τέλη του 16^{ου} αιώνας ('11' και '12') προκαλεί εντύπωση. Ωστόσο κατά τη μικροσκοπική παρατήρηση σχετικών μικροδειγμάτων, διαπιστώθηκε ότι στις συγκεκριμένες περιπτώσεις η χρωστική υπερκαλύπτει το αυθεντικό ζωγραφικό στρώμα και το επ' αυτού βερνίκι (Εικόνα 130-αριστερά), και επομένως συμπεραίνεται ότι συνιστά ίχνος μεταγενέστερης επέμβασης συντήρησης/αισθητικής αποκατάστασης⁴⁹².

Επιπροσθέτως, με βάση τα μικροδομικά χαρακτηριστικά διαπιστώθηκε εμπλοκή τουλάχιστον δυο τύπων κίτρινου χρωμικού μολύβδου: στα δείγματα από τις εικόνες '11' και '12' η χρωστική αποτελείται από κόκκους-συσσωματώματα ομοιογενών, ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων σωματιδίων, ενώ στην εικόνα '62' οι αντίστοιχοι κόκκοι αποτελούνται από συσσωματώματα λεπτοφυών, ραβδοειδών μονοκρυστάλλων (Εικόνα 130-μέσο και αριστερά αντίστοιχα).



Εικόνα 130. Αριστερά: τομή δείγματος από την εικόνα '12'. A: επιζωγράφιση κίτρινου Pb-Cr, B: ενδιάμεσο στρώμα βερνικιού, Γ: αρχικό/αυθεντικό χρωματικό στρώμα. ΟΜ, ~400x. Μέσο: κόκκος κίτρινου Pb-Cr, εικόνα 11, BSE, 10000x. Δεξιά: κόκκος κίτρινου Pb-Cr, εικόνα '62', BSE, 8000x.

6.4.5. Περί ερυθρών

Στον πίνακα που ακολουθεί συνομίζονται τα αποτελέσματα από την ταύτιση των ερυθρών και καστανών χρωστικών στις υπό εξέταση φορητές μεταβυζαντινές εικόνες. Διαπιστώνεται ότι η πλέον διαδεδομένη ερυθρή χρωστική ήταν το κιννάβαρι. Ακολουθούν – σε συχνότητα χρήσης- οι ερυθρές σιδηρούχες γαίες, το μίνιο και οι λάκες, ενώ φαίνεται ότι οι καστανού χρώματος χρωστικές δεν ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένες μεταξύ των τεχνιτών που κατασκεύασαν τις υπό εξέταση μεταβυζαντινές εικόνες (Εικόνα 131-αριστερά). Επιπροσθέτως παρατηρείται ότι στην πλειονότητα των εξετασθεισών φορητών εικόνων εμπλέκονται πλέον της μιας⁴⁹³ ερυθρές χρωστικές/έργο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι εικόνες '8', '15' και '34' στις οποίες διαπιστώθηκε εμπλοκή ερυθρών χρωστικών πέντε (!) διαφορετικών ειδών. Τέσσερα είδη χρωστικών εμπλέκονται σε επτά έργα (~12%), σε 18 εικόνες (~31%) ταυτίστηκαν τρία είδη ερυθρών, και τέλος στην περίπτωση ακόμη 18 εικόνων (~31%) διαπιστώθηκε εμπλοκή δυο διαφορετικών ερυθρών χρωστικών (Πίνακας 35).

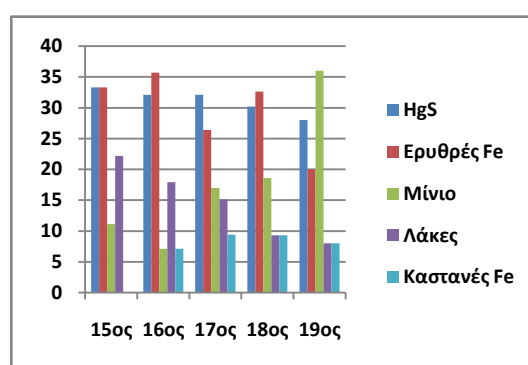
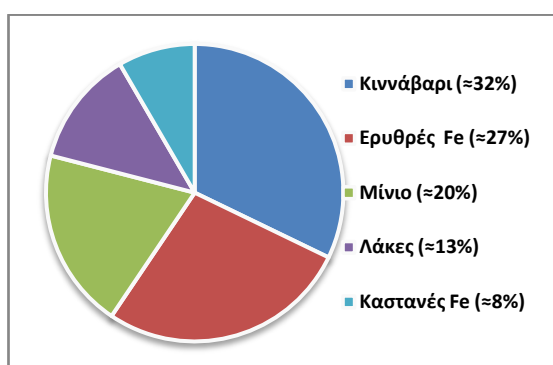
⁴⁹² Η οποία προφανώς έλαβε χώρα μετά τις αρχές του 19^{ου} αιώνας. Αντίστοιχες περιπτώσεις αποτελούν και δυο επιζωγραφισμένες εικόνες 16^{ου} αιώνας στις οποίες εντοπίστηκε –στα μεταγενέστερα χρωματικά στρώματα- η εν λόγω χρωστική (Daniilia et al 2002, 810).

⁴⁹³ Η εμπλοκή μόνον μιας ερυθρής χρωστικής διαπιστώθηκε στην περίπτωση 8 μόλις έργων (~13%).

Πίνακας 35. Σύνοψη αποτελεσμάτων ταύτισης ερυθρών/καστανών χρωστικών.

α/α	Χρον. ⁴⁹⁴	ΕΣΓ	ΚΣΓ	HgS	Pb ₃ O ₄	Λάκα
1	15 ^{ος}	*		*	*	*
2	>>	*		*		*
3	>>	*		*		
4	16 ^{ος}	*		*		*
5	>>	*		*		
6	>>	*	*	*		
7	>>	*		*		*
8	>>	**		*	*	*
9	>>	*		*	*	*
10	>>	*				
11	>>	*		*		*
12	>>	*		*		
13	>>		*	*		
14	17 ^{ος}	*		*		*
15	>>	*	*	*	*	*
16	>>	*		*		**
17	>>	*		*		*
18	>>	*		*		*
19	>>	*		*		
20	>>	*		*	*	
21	>>	*		*	*	*
22	>>	*		*	*	
23	>>	*		*		
24	>>		*	*		
25	>>		*	*	*	
26	>>	**		*		
27	>>		*	*	*	*
28	>>			*	*	
31	>>		*			

α/α	Χρον.	ΕΓΣ	ΚΣΓ	HgS	Pb ₃ O ₄	Λάκα
32	>>	*		*	*	
33	18 ^{ος}	*	*	*		
34	>>	*		*	*	**
35	>>		*	*	*	
36	>>	*		*		
37	>>	**			*	
38	>>	*		*	*	*
40	>>	*	*	*	*	
41	>>	*		*	*	
43	>>			*	*	
45	>>				*	
46	>>	**		*		
47	>>	*		*		
48	>>	*		*		
49	>>	*				
68	>>				*	
50	19 ^{ος}			*		
51	>>	*			*	*
52	>>	*			*	
53	>>				*	
54	>>	*				*
55	>>				*	
58	>>		*	*		
59	>>			*	*	
60	>>		*		*	
61	>>	*		*		
62	>>			*	*	
65	>>			*		
66	>>			*	*	



Εικόνα 131. Αριστερά: συχνότητα εντοπισμού ερυθρών χρωστικών στις υπό εξέταση φορητές εικόνες. Δεξιά: σχετική συχνότητα χρήσης (%) διαφορετικών ερυθρών χρωστικών στο διάστημα από τον 15^ο μέχρι τον 19^ο αιώνα.

Με βάση την ανά τους αιώνες σχετική συχνότητα χρήσης της κάθε χρωστικής (Εικόνα 131-δεξιά) διαπιστώνεται τάση αύξησης χρήσης του ερυθρού του μολύβδου: ενώ κατά τον

⁴⁹⁴ Συντομογραφίες: Χρον: χρονολογία (βάσει επιγραφών ή αρχαιολογικών/στυλιστικών εκτιμήσεων), ΕΣΓ: ερυθρή σιδηρούχος γαία, ΚΣΓ: καστανή σιδηρούχος γαία. Ο αστερίσκος υποδηλώνει εντοπισμό της αντίστοιχης χρωστικής. Πλέον του ενός αστερίσκοι υποδηλώνουν εντοπισμό ισάριθμων, διαφορετικής σύστασης/μικροδομής ερυθρών γαιών.

15^ο αιώνα το μίνιο αντιστοιχεί μόλις στο 10% των εντοπισθεισών ερυθρών χρωστικών, στα έργα του 19^{ου} αιώνα⁴⁹⁵ το ποσοστό αντιστοιχεί σε 36%. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντική απόκλιση από τις πρακτικές της μεσαιωνικής και μεταγενέστερης Ευρωπαϊκής ζωγραφικής στα πλαίσια της οποίας το μίνιο δεν διαδόθηκε (FitzHugh 1986, 113).

Επιπροσθέτως διαπιστώνεται ότι από τον 15^ο μέχρι τον 19^ο αιώνα η συχνότητα χρήσης χρωστικών τύπου λάκας μειώθηκε σταδιακά. Η ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα αυτή παρατήρηση θα πρέπει ωστόσο να αξιολογηθεί λαμβάνοντας υπ' όψιν το γεγονός ότι ορισμένες από τις εικόνες που χρονολογούνται στον 19^ο αιώνα εξετάστηκαν αποκλειστικά με εφαρμογή XRF: καθώς με τη χρησιμοποιηθείσα διάταξη είναι σχεδόν αδύνατο να ανιχνευθούν ελαφρά στοιχεία όπως το αργίλιο, είναι πιθανή, σε κάποιες από τις προαναφερθείσες περιπτώσεις, η παρουσία αλλά μη ανίχνευση χρωστικών τύπου λάκας.

6.4.6. Περί κίτρινων

Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα αποτελέσματα ταύτισης κίτρινων χρωστικών στις υπό εξέταση φορητές εικόνες.

Πίνακας 36. Σύνοψη αποτελεσμάτων ταύτισης κίτρινων χρωστικών.

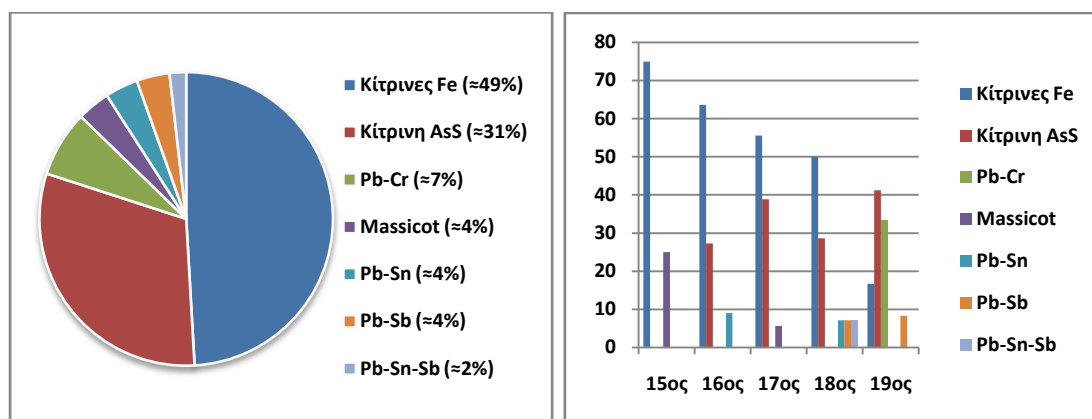
a/a	Χρον. ⁴⁹⁶	ΚΣΓ	As ₂ S ₃	Άλλο	a/a	Χρον.	ΚΣΓ	As ₂ S ₃	Άλλο
1	15 ^{ος}	*			28	>>	*		
2	>>	*		Pb	32	>>	*	*	
3	>>	*			33	18 ^{ος}	*		Pb-Sn-Sb
4	16 ^{ος}			Pb-Sn	34	>>	*		Pb-Sn
5	>>	*			35	>>			
6	>>	*			36	>>	*		
7	>>	*	*		37	>>	*		
8	>>	*			38	>>	*		
9	>>	*			40	>>			Pb-Sb
11	>>	*	*	Pb-Cr ⁴⁹⁷	41	>>		*	
12	>>	*	*	Pb-Cr	43	>>		*	
14	17 ^{ος}	*	*		46	>>	*	*	
15	>>	*			47	>>	*	*	
16	>>		*		51	19 ^{ος}		*	
18	>>		*		52	>>	*		
19	>>		*		54	>>		*	
20	>>	*	*		55	>>		*	
21	>>		*		56	>>			Pb-Cr
22	>>	*			59	>>			Pb-Cr
24	>>	*			62	>>			Pb-Cr
25	>>	*			66	>>			Pb-Sb
26	>>	*			67	>>			Pb-Cr
27	>>			Pb					

⁴⁹⁵ Μάλιστα παρατηρείται ότι πέραν της σημαντικής, όψιμης αύξησης της συχνότητας χρήσης μινίου, ταυτόχρονα (19^{ος} αιώνας) μειώθηκε σημαντικά η χρήση ερυθρών σιδηρούχων γαιών και κινναβάρους.

⁴⁹⁶ Συντομογραφίες: Χρον: χρονολογία (βάσει επιγραφών ή αρχαιολογικών/στυλιστικών εκτιμήσεων), ΚΣΓ: κίτρινη σιδηρούχος γαία, Pb: massicot, Pb-Sn: κίτρινο μολύβδου-κασσιτέρου, Pb-Sb: κίτρινος αντιμονικός μολύβδος, Pb-Cr: χρωμικός μολύβδος, Pb-Sn-Sb: κίτρινο μολύβδου-κασσιτέρου-αντιμονίου.

⁴⁹⁷ Υπενθυμίζεται ότι στις περιπτώσεις των εικόνων '11' και '12' διαπιστώθηκε ότι η παρουσία χρωμικού μολύβδου οφείλεται σε μεταγενέστερη επέμβαση επιζωγράφισης/χρωματικής αποκατάστασης.

Με βάση τα αναλυτικά δεδομένα διαπιστώνεται ότι η πλέον διαδεδομένη κίτρινη χρωστική στις υπό εξέταση φορητές εικόνες είναι οι σιδηρούχες γαίες και ακολουθεί η κίτρινη σανδαράχη (Εικόνα 132-αριστερά). Οι δυο προαναφερθείσες χρωστικές αποτελούν το 80% των εντοπισθεισών, ενώ το λοιπό ποσοστό αντιστοιχεί σε τέσσερα είδη κίτρινων μολυβδούχων χρωστικών. Επιπροσθέτως, σε αντίθεση με την περίπτωση των ερυθρών χρωστικών, διαπιστώθηκε ότι πλέον της μιας κίτρινες χρωστικές εμπλέκονται σε μικρό αριθμό έργων (11/48~23%).



Εικόνα 132. Αριστερά: συχνότητα εντοπισμού κίτρινων χρωστικών στις υπό εξέταση εικόνες. Δεξιά: σχετική συχνότητα χρήσης κίτρινων χρωστικών από τον 15^ο έως τον 19^ο αιώνα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σχετική συχνότητα χρήσεως των διαφόρων κίτρινων χρωστικών κατά το διάστημα από τον 15^ο μέχρι τον 19^ο αιώνα (Εικόνα 132-δεξιά). Συγκεκριμένα διαπιστώνεται ότι η χρήση κίτρινων σιδηρούχων γαίων σταδιακά περιορίζεται, ενώ παράλληλα αυξάνεται η χρήση κίτρινης σανδαράχης. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το ότι το κίτρινο θειούχο αρσενικό αποτελεί το ένα τρίτο του συνόλου των εντοπισθεισών χρωστικών, αποτελούν σημαντικές αποκλίσεις από τις πρακτικές της σύγχρονης δυτικοευρωπαϊκής ζωγραφικής. Πράγματι, αρκετοί μελετητές υπογραμμίζουν την περιορισμένη διάδοση της εν λόγω χρωστικής στη μεταμεσαιωνική Ευρωπαϊκή ζωγραφική (ενδεικτικά: Gettens και Stout 1966, 135· Bomford et al 1990, 40· FitzHugh 1997, 49), ενώ η Harley (2001, 93) την χαρακτηρίζει ως την ‘λιγότερο δημοφιλή’ παραδοσιακή χρωστική. Επιπροσθέτως αναφέρεται (ό.π., 94) ότι όλες οι συνθετικές κίτρινες χρωστικές που κυκλοφόρησαν στην Ευρώπη κατά τους 18^ο και 19^ο αιώνες προτείνονταν ως υποκατάστατα της κίτρινης σανδαράχης. Παρά ταύτα, με βάση τα εδώ παρουσιαζόμενα δεδομένα διαπιστώνεται ότι στη ζωγραφική των ελληνικών μεταβυζαντινών φορητών εικόνων η χρωστική ήταν διαδεδομένη μέχρι και το πρώτο μισό⁴⁹⁸ του 19^{ου} αιώνας. Η ευρεία χρήση της εν λόγω χρωστικής από τους δραστηριοποιούμενους στον Ελλαδικό χώρο μεταβυζαντινούς τεχνίτες ενδεχομένως σχετίζεται με την ύπαρξη κοιτασμάτων κίτρινου θειούχου αρσενικού σε αρκετές θέσεις στα Βαλκάνια και την Μικρά Ασία⁴⁹⁹ (Palache et al 1944, 268· Gettens και Stout 1966, 135). Με βάση τα προαναφερθέντα, προκαλεί εντύπωση το γεγονός ότι ο Διονύσιος αναφέρεται στην κίτρινη σανδαράχη μόλις μια φορά, απλά διευκρινίζοντας ότι το

⁴⁹⁸ Υπενθυμίζεται ότι τα μέσα του 19^{ου} αιώνας αποτελούν το άνω χρονολογικό όριο της ανά χειράς μελέτης.

⁴⁹⁹ Παρόμοια οι Lahlil και Martin (2012, 338) σχετίζουν την ευρεία διάδοση της κίτρινης σανδαράχης στη ζωγραφική των εικόνων από τον Λίβανο με την ύπαρξη κοιτασμάτων του ορυκτού στην εν λόγω περιοχή.

‘άρσενίκι’ (: As_2S_3) δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται στην επιτοίχια ζωγραφική (Διονύσιος 1997, 41).

Τέλος, ως προς τις υπόλοιπες χρωστικές θα πρέπει να σημειωθεί η περιορισμένης εκτάσεως χρήση μολυβδούχων κίτρινων υλών. Σε συμφωνία με τις αναφορές περί ιδιαίτερα περιορισμένης χρήσης του κίτρινου οξειδίου του μολύβδου στη μεσαιωνική και μεταγενέστερη ζωγραφική (Kühn 1993a, 93), η χρωστική εντοπίστηκε σε δυο μόλις φορητές εικόνες, ενώ διαπιστώθηκε ότι και η χρήση των κίτρινων Pb-Sn, Pb-Sb και Pb-Sn-Sb ήταν ιδιαίτερα περιορισμένη. Αντιθέτως παρατηρείται ότι ο χρωμικός μολυβδος χρησιμοποιήθηκε σε σημαντική έκταση κατά το πρώτο μισό του 19^{ου} αιώνας, γεγονός που υποδεικνύει ταχεία εξάπλωση της χρήσης του μεταξύ των εικονογράφων της εποχής.

6.5. Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα διερεύνησης του είδους των χρωστικών που εντοπίστηκαν σε 61 φορητές εικόνες διαπιστώθηκε ότι το κιννάβαρι ήταν η πλέον διαδεδομένη ερυθρή χρωστική κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο, ενώ ακολουθούν –σε συχνότητα χρήσεως- οι ερυθρές σιδηρούχες γαίες, το μίνιο και οι χρωστικές τύπου λάκας. Σχεδόν στο σύνολο των εξετασθεισών εικόνων τεκμηριώθηκε εμπλοκή πλέον της μιας ερυθρής χρωστικής/εικόνα.

Τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των κόκκων κινναβάρως καταδεικνύουν ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων η χρωστική έχει παρασκευαστεί δια της ξηράς μεθόδου, ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε ότι η συγκεκριμένη κονία χρησιμοποιούταν συνήθως σε πολύ καθαρή μορφή (άνευ νοθευτικής προσθήκης μινίου).

Οι εντοπισθείσες ερυθρές σιδηρούχες γαίες εμφανίζουν μεγάλη διακύμανση ως προς τη σύστασή τους, αλλά οι υψηλής ποιότητας χρωστικές ($Fe > 50\%$) ήταν οι πλέον διαδεδομένες. Ωστόσο χρωστικές τύπου *caput mortum* χρησιμοποιήθηκαν σε αρκετά περιορισμένη έκταση. Διαπιστώθηκε επίσης συστηματική, μικρής έκτασης χρήση ιδιάζουσας –ως προς τη σύσταση και τη μικροδομή- ερυθρής ύλης (τύπου ‘Mg-Si-Fe’), η οποία πιθανότατα σχετίζεται –ως προς τη γεωλογική προέλευσή της- με αντιστοίχου μικροδομής και παραπλήσιας σύστασης, ιδιάζουσα κίτρινη σιδηρούχο ύλη. Με βάση την απουσία σχετικών αναφορών στις προσβάσιμες βιβλιογραφικές πηγές, εικάζεται ότι η παρούσα αναφορά αποτελεί την πρώτη τεκμηρίωση χρήσης των συγκεκριμένων ιδιόμορφων υλών στην παραγωγή ζωγραφικών έργων.

Ακόμη διαπιστώθηκε ότι το μίνιο εχρησιμοποιείτο σε σημαντική έκταση κατά τους μεταβυζαντινούς χρόνους, ενώ καστανές μαγγανιούχες χρωστικές εντοπίστηκαν σε λίγες μόνον περιπτώσεις. Σχετικά περιορισμένη ήταν άλλωστε και η χρήση ερυθρών χρωστικών τύπου λάκας, η οποία μάλιστα φαίνεται πως έβαινε μειούμενη κατά τη διάρκεια της εξεταζόμενης περιόδου. Τέλος σημειώνεται ότι στα υπό εξέταση έργα δεν εντοπίστηκε [ερυθρή] σανδαράχη.

Οι σιδηρούχες γαίες αποτελούν τις πλέον διαδεδομένες κίτρινες χρωστικές στις υπό εξέταση εικόνες, ενώ σε σημαντική έκταση χρησιμοποιήθηκε και η κίτρινη σανδαράχη. Μάλιστα η εκτεταμένη χρήση κίτρινης σανδαράχης αποτελεί σημαντική απόκλιση από τις πρακτικές της σύγχρονης δυτικοευρωπαϊκής ζωγραφικής, γεγονός που εικάζεται ότι σχετίζεται με παράγοντες τοπικής διαθεσιμότητας του ορυκτού. Ακόμη διαπιστώθηκε ότι οι κίτρινες μολυβδούχες χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν σε πολύ μικρή έκταση στις εν λόγω εικόνες. Εντούτοις ο εντοπισμός κίτρινου Pb-Sn-Sb σε εικόνα των αρχών του 18^{ου} αιώνας από τη δυτική Ελλάδα αποτελεί απόδειξη ότι η συγκεκριμένη χρωστική είχε χρησιμοποιηθεί και εκτός κεντρικής Ευρώπης, και μάλιστα σε πρόωμη περίοδο.

Τέλος κατά την εξέταση δειγμάτων από δυο πρώιμες εικόνες (16^{ου} – α΄ μισού 17^{ου} αιώνας) τεκμηριώθηκε η εφαρμογή της οδηγίας του Διονυσίου εκ Φουρνά περί εκλεκτικής χρήσεως διαφορετικών κλασμάτων κινναβάρους. Ωστόσο οι συχνές αναφορές στο κείμενο του Διονυσίου περί χρήσης υλών τύπου βόλου στη ζωγραφική δεν υποστηρίζονται από τα εδώ παρουσιαζόμενα δεδομένα, ενώ εντύπωση προκαλεί και η απουσία αναφορών, στο υπόψιν κείμενο (με εξαίρεση την υπόδειξη ακαταλληλότητας εμπλοκής σε επιτοίχια ζωγραφική), στην χρήση της –όπως αποδείχθηκε αρκετά διαδεδομένης- κίτρινης σανδαράχης.

7. 'Προληπτική συντήρηση' και 'πρακτική' συντήρηση σε εγχειρίδια ζωγραφικής

7.1. Εισαγωγή

Από την αρχαιότητα μέχρι και τους μεταμεσαιωνικούς χρόνους μεταξύ των πάσης φύσεως τεχνιτών κυκλοφορούσαν κείμενα περιέχοντα πρακτικές οδηγίες σχετικές με τη ζωγραφική, την υαλουργία, τη βαφική, την φαρμακευτική κλπ. Πολλά από τα εν λόγω κείμενα ήταν άτακτες συρραφές συνταγών ενώ άλλα είχαν τη μορφή δομημένων τεχνικών εγχειριδίων, τα οποία μάλιστα συχνά εμπεριείχαν και θεωρητικές ή αλχημιστικές προσεγγίσεις επί ποικίλων ζητημάτων. Στα διασωθέντα σχετικά τεκμήρια συμπεριλαμβάνονται αρχαία ασσυριακά κείμενα γραμμένα στη σφηνοειδή γραφή (Brill 1972), το *Περί ύλης Ιατρικής* του Διοσκουρίδη (Διοσκουρίδης 2000), το *De diversis artibus* (Theophilus 1979) –κείμενο του 11^{ου} αιώνας περιέχον πλήθος τεχνικών οδηγιών σχετιζόμενων με τη ζωγραφική, την υαλουργία και άλλες τέχνες-, το περίφημο *Il Libro dell'Arte* που συνεγράφη περί το 1400 από τον Cennino d'Andrea Cennini (Cennini 1960) και δεκάδες άλλα.

Κατ' αντιστοιχία, εγχειρίδια περιέχοντα τεχνικές ή/και εικονογραφικές⁵⁰⁰ οδηγίες υφίσταντο και μεταξύ των μεταβυζαντινών αγιογράφων (Χατζηδάκης 1987, 108). Το πλέον γνωστό σχετικό κείμενο, η περίφημη μεταξύ των εικονογράφων, '*Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης*', συνεγράφη περί το 1730 από τον ιερομόναχο και αγιογράφο Διονύσιο, ο οποίος καταγόταν από το χωριό Φουρνά της Ευρυτανίας (Διονύσιος 1997). Το εν λόγω κείμενο εκδόθηκε κριτικά από τον Α. Παπαδόπουλο-Κεραμέα το έτος 1909 μαζί με δυο κείμενα του 18^{ου} αιώνας [Ανώνυμος(α) 1997· Ανώνυμος(β) 1997] τα οποία –κατά τον εκδότη- απετέλεσαν τις τεχνικές πηγές του Διονυσίου (Διονύσιος 1997, κε' -λβ').

Πέραν των προαναφερθέντων υφίστανται αρκετά αδημοσίευστα χειρόγραφα, αντίγραφα ή ήπιες παραλλαγές του κειμένου της κατά τον Διονύσιο '*Ερμηνείας*' (Διονύσιος 1768· Διονύσιος 1782· Διονύσιος 18⁹⁵ αιών), καθώς και άλλα εγχειρίδια ζωγραφικής τα οποία καίτοι περιλαμβάνουν ίδιας φύσεως πληροφορίες, αποκλίνουν σημαντικά από την '*Ερμηνεία*' του Διονυσίου [Ανώνυμος(γ)· Ανώνυμος(δ)]⁵⁰¹. Τέλος, παρόμοιο κείμενο –αλλά προσανατολισμένο κυρίως σε θεωρητικές συζητήσεις ζητημάτων της μεταμεσαιωνικής δυτικοευρωπαϊκής ζωγραφικής- συνέγραψε το έτος 1726 ο ζωγράφος Π. Δοξαράς (*Περί ζωγραφίας*, Δοξαράς 1871)· εντούτοις σημειώνεται ότι το συγκεκριμένο εγχειρίδιο περιέχει μόνον σποραδικές και ήσσονος σημασίας τεχνικές πληροφορίες.

7.2. Τεχνικές οδηγίες σχετιζόμενες με 'προληπτική συντήρηση'⁵⁰²

Μελετώντας τα προαναφερθέντα κείμενα διαπιστώνεται ότι μεταξύ των αμιγώς τεχνικών οδηγιών (π.χ. συνταγές παρασκευής χρωστικών) υφίστανται οδηγίες 'ορθής χρήσεως' υλικών καθώς και διάφορες προφυλάξεις/προειδοποιήσεις προς τους τεχνίτες, που αποσκοπούν στην αποφυγή (ή τον περιορισμό) της μελλοντικής φθοράς/διάβρωσης των ζωγραφικών έργων. Επί παραδείγματι, περιγράφοντας την τεχνική της επιτοίχιας

⁵⁰⁰ Δηλαδή λεκτικές περιγραφές παραστάσεων, φυσιογνωμικών χαρακτηριστικών προσώπων κλπ.

⁵⁰¹ Τα εν λόγω κείμενα φυλάσσονται σήμερα σε δημόσιες, μοναστηριακές και ιδιωτικές βιβλιοθήκες. Για αναλυτικό σχετικό κατάλογο βλ. Kakavas 2008, 268-301

⁵⁰² Υπό τον όρο προληπτική συντήρηση περιλαμβάνονται οι δράσεις προληπτικού χαρακτήρα με τις οποίες επιδιώκεται η κατά το δυνατόν διατήρηση ενός έργου αναλλοίωτου στο πέρασμα του χρόνου. Για περαιτέρω σχετικές πληροφορίες βλ. Brandi 2001, 75-84.

ζωγραφικής, ο Διονύσιος αναφέρεται ονομαστικά σε ορισμένες χρωστικές οι οποίες ‘δεν δουλεύονται εις τὸν τοῖχον’ και σε αυτό το πλαίσιο διευκρινίζει σχετικά με τη χρήση κινναβάρως (HgS): ‘*Διὰ τὴν κιννάβαριν ὅμως πρέπει νὰ ἰξεύρησ, ὅτι, εἰ μὲν ἱστορίζεις ἔξωθεν τοῦ ναοῦ, εἰς τόπον ὁποῦ κτυπᾷ ὁ ἀέρας, μὴ βάλης ὀλότελα, διότι μαυρίζει,...εἰ δὲ καὶ ἱστορίζεις ἔσωθεν τοῦ ναοῦ, βάλε ψιμῶθι τοῦ τοίχου καὶ ὄχραν Πολίτικην ἀπὸ ὀλίγα καὶ δὲν μαυρίζει’ (Διονύσιος 1997, 41, §66). Πράγματι, βάσει πρόσφατων μελετῶν ἔχει διαπιστωθεῖ ὅτι το κιννάβαρι εἶναι δυνατό να αμαυρωθεῖ ὑπὸ την επίδραση φωτός και ατμοσφαιρικών ρύπων (ιδιαιτέρως ἰόντων χλωρίου) (Spring και Grout 2002, 59· Cotte et al 2006, 7490-2) ενώ η προσθήκη μικροποσοτήτων καταλλήλων ἄλλων χρωστικών ἔχει προστατευτικό αποτέλεσμα (Spring και Grout 2002, 57).*

Αρκετές αντίστοιχες αναφορές εντοπίζονται διάσπαρτες ανάμεσα σε πρακτικές οδηγίες κατασκευῆς *φορητῶν εικόνων*. Σε αντίγραφο της ‘*Ερμηνείας*’ του ἔτους 1782 περιλαμβάνεται⁵⁰³ οδηγία κατά την οποία ο τεχνίτης καλεῖται να αναμίξει ουσίες με εντομοκτόνο δράση με την κόλλα που πρόκειται να χρησιμοποιήσει για την επικόλληση του υφάσματος στον ξύλινο φορέα, ὡστε να αποφύγει μελλοντική προσβολή ἀπὸ ξυλοφάγα έντομα: ‘...βάλε εἰς τὴν κόλα τοῦ πανίου, ὀλίγην ψακὴν⁵⁰⁴ (: δηλητηριώδη ὕλη), ἢ στάκτην, διὰ νὰ μὴν κάνει σκόληκας’ (Διονύσιος 1782, 14). Στο ἴδιο χειρόγραφο τονίζεται και η αναγκαιότητα χρήσης ενός μόνον διαλύματος ζωικής κόλλας κατά τη διαδικασία προετοιμασίας ξύλινων φορέων: ‘...ἤξευρε καὶ τοῦτο νὰ μὴν βάνης πολλῶν λογιῶν κόλα εἰς τὰ ὑψώματά σου, διατὶ κινδυνεύει νὰ χαλάσῃ εὐκολα, μόνον ἀπὸ μίαν κόλαν, ἄς τελειώνει τὸ ὕψωμα, καὶ τοῦτο εἶναι θεμέλιον της τέχνης’ (ό.π., 15). Η συγκεκριμένη αναφορά καταδεικνύει ὅτι οι μεταβυζαντινοὶ τεχνίτες γνώριζαν πως η χρήση συγκολλητικῶν υλῶν διαφορετικῶν εἶδους/συγκεντρώσεων οδηγεί στο σχηματισμὸ στρωμάτων προετοιμασίας με διαφορετικῆς μηχανικῆς ιδιότητες, γεγονός που μακροπρόθεσμα εἶναι δυνατό να προκαλέσει ανάπτυξη τάσεων και να οδηγήσει σταδιακά σε αποκολλήσεις μεταξύ των στρωμάτων⁵⁰⁵.

Διαπιστώνεται επίσης ὅτι σε ορισμένες περιπτώσεις υπογραμμίζεται η σπουδαιότητα της ορθῆς αναλογίας συνδετικῶν/χρωστικῆς κατά την μίξη των δυο συστατικῶν προς παρασκευῆ χρωματικῶν μιγμάτων: ‘...διότι ἂν βάλης πολὺ ἄβγὸν σκάζουν αἱ βαφαὶ καὶ ἐβγαίνουν εἰς τὸ βερνίκι· εἰ δὲ καὶ βάλεις ὀλίγον πολλά, γίνονται πάλιν ἀστερέωτες’ [Ανώνυμος(α) 245· Ανώνυμος(γ) 151]. Τέλος ορισμένοι τεχνίτες τονίζουν την αναγκαιότητα ἐπιλογῆς επικαλυπτικῶν υλικῶν/βερνικιῶν βάσει των χρησιμοποιηθησῶν –στη ζωγραφική-χρωστικῶν: ‘...ἀντὶς τριμεντῖνα (: κολοφώνιο) κάμνη και το σπῖγγο (: πιθανόν αιθέριο ἔλαιο λεβάντας) διὰ νὰ μὴν χαλνὰ τὸ πράσινον’ [Ανώνυμος(γ) 166]. Η εν λόγω αναφορά αντανακλά ἐμπειρικῆ γνώση της διαλυτῆς πράσινων χρωστικῶν τύπου verdigris σε μίγματα ρητινῶν κωνοφόρων-οργανικῶν διαλυτῶν, ιδιότητα που χρησιμοποιήθηκε σε ορισμένες περιπτώσεις σκοπίμως για την παρασκευῆ χρωστικῶν τύπου ρητινούχου χαλκού⁵⁰⁶ (Kühn 1993a, 131-58· Scott 2002, 294-9).

⁵⁰³ Η σχετικῆ οδηγία δεν υφίσταται στην κατά τον Παπαδόπουλο-Κεραμέα ἐκδοσή της ‘*Ερμηνείας*’.

⁵⁰⁴ Κατὰ τον Σκαρλάτο Βυζάντιο (1857, 503 και 5) οι λέξεις ψάκι (το) και ψιάκι αντιστοιχοῦν στο φαρμακευτικὸ, δηλητηριώδες φυτὸ ἀκόνιτο (Ακόνιτο το ναπίδιο-*Aconitum napellus*).

⁵⁰⁵ Το στρώμα προετοιμασίας παρασκευάζεται με διαδοχικῆ ἐπίστρωση μιγμάτων συγκολλητικῶν υλῶν με πληρωτικῆς κόνιες ὅπως γύψος, ανυδρίτης, ανθρακικὸ ασβέστιο κ.α. Για περαιτέρω σχετικῆς πληροφορίες βλ. κεφάλαια 1 και 2.

⁵⁰⁶ Για περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με τις εν λόγω χρωστικῆς βλ. κεφάλαιο 5.

7.3. Οδηγίες πρακτικής συντηρήσεως

Πέραν των προαναφερθεισών έμμεσων αναφορών σε πρακτικές ‘προληπτικής συντηρήσεως’, στα υπό εξέταση μεταβυζαντινά κείμενα εντοπίζονται και ορισμένες οδηγίες πρακτικής/εμπειρικής ‘συντηρήσεως’/επιδιορθώσεως εικόνων. Συγκεκριμένα οι σχετικές με την πλύση⁵⁰⁷ παλαιών εικόνων οδηγίες είναι εύριθμες και μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δυο υποκατηγορίες ήτοι πλύσεις α) με χρήση αλκαλικών διαλυμάτων και β) οργανικών διαλυτών. Ο Διονύσιος παραθέτει οδηγία περί του ‘*πῶς νὰ πλύνης παλαιὰς εἰκόνας*’ η οποία κατατάσσεται στην κατηγορία (α) (Διονύσιος 1997, 27-8, §35), ενώ αντίστοιχες, σχεδόν πανομοιότυπες οδηγίες εντοπίζονται και σε άλλα σχετικά κείμενα [Ανώνυμος(α) 249· Διονύσιος 1782, 43-4· Διονύσιος 18^{ος} αιών, 78-80]. Σύμφωνα με την εν λόγω οδηγία, χλιαρό αλκαλικό διάλυμα (‘κατασταλακτή’) απλώνεται στην επιφάνεια της αμαυρωμένης εικόνας η οποία ακολούθως υποβάλλεται σε τριβή με πινέλο, και μετά την ολοκλήρωση της πλύσης τυχόν υπολείμματα αλκαλικού διαλύματος και διαλυτοποιημένων επικαθίσεων απομακρύνονται μέσω έκπλυσης με νερό. Σε ορισμένα χειρόγραφα εντοπίζεται ήπια παραλλαγή της προαναφερθείσας οδηγίας σύμφωνα με την οποία κατά την πλύση με αλκαλικό διάλυμα οι επιφάνειες των εικόνων υποβάλλονται ταυτόχρονα σε τριβή με αποξηραμένο κόκκαλο σουπιάς [Ανώνυμος(γ) 157· Ανώνυμος(δ) 102].

Στις παραπάνω οδηγίες τονίζεται ότι ο επίδοξος ‘επιδιορθωτής’ θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα προσεκτικός κατά την πλύση, ενώ μετά την ολοκλήρωσή της καλείται να διορθώσει τυχόν απώλειες της ζωγραφικής και να βερνικόσει εκ νέου την εικόνα, η οποία εν τέλει ‘*γίνεται ὡσὰν καινούρια*’ (Διονύσιος 1997, 28, §35). Σημειώνεται ότι τα αλκαλικά ‘απορρυπαντικά’ διαλύματα που παρασκευάζονται με πρώτη ύλη στάχτες φυτών είναι πρακτικώς υδατικά διαλύματα τύπου K_2CO_3 ή ισχυρότερα KOH, και ως εκ τούτου δύνανται να απομακρύνουν επιφανειακές επικαθίσεις καθώς και να διασπάσουν (σαπυνοποιήσουν) ελαιώδεις ύλες (Wolbers 2000, 25).

Οδηγία πλύσεως με χρήση οργανικών διαλυτών [υποκατηγορία (β)] εντοπίστηκε σε μόλις ένα από τα εξετασθέντα χειρόγραφα⁵⁰⁸. Συγκεκριμένα στο αντίγραφο της ‘*Ερμηνείας*’ του Διονυσίου του έτους 1782 εμπεριέχεται πρόταση χρήσης οργανικού διαλύτη για τον ‘καθαρισμό’ της εικόνας: ‘*καὶ τὸ σπύρτο τῆς ράκῆς ὁμοίως ταῖς παστρεύη, πολλὰ εὐμορφα. πλὴν καὶ αὐτὸ θέλει ἐπιδεξιότητα, διὰ νὰ μὴν φάγη τὰ χρώματα, καὶ τὰ σαρκώματα*’ (Διονύσιος 1782, 44).

Πέραν των προαναφερθεισών οδηγιών πλύσης, σε ορισμένα μεταβυζαντινά κείμενα υφίστανται και οδηγίες περί του ‘*Πῶς νὰ διορθώσης παλαιὰν καὶ σαθρωμένην εἰκόνα*’ [Διονύσιος 1997, 43, §71· Διονύσιος 18^{ος} αιών, 113-4· Διονύσιος 1768(;), 81-2]. Αρχικώς τα αποσαθρωμένα τμήματα του ξύλινου φορέα απομακρύνονται και κατόπιν το ξύλο εμποτίζεται⁵⁰⁹ με υδατικό διάλυμα ζωικής κόλλας. Εν συνεχεία τυχόν απώλειες και οπές πληρώνονται με μίγμα κονιοποιημένου ξύλου-κόλλας και τελικώς το πίσω μέρος του ξύλινου φορέα επικαλύπτεται με υλικό προετοιμασίας ή ύφασμα. Μετά την ολοκλήρωση των επεμβάσεων στην πίσω πλευρά της εικόνας οι τεχνίτες καλούνται να αποκαταστήσουν και την πρόσθια, ζωγραφισμένη όψη: σε περιπτώσεις φθαρμένων προετοιμασιών το αποσαθρωμένο υλικό απομακρύνεται και το υποκείμενο ξύλο εμποτίζεται με κόλλα, ενώ

⁵⁰⁷ Δηλαδή της διαδικασίας απομάκρυνσης επιφανειακών επικαθίσεων ή/και αλλοιωμένων επικαλυπτικών υλικών/βερνικιών από τη ζωγραφική επιφάνεια δια χρήσεως υγρών διαλυμάτων.

⁵⁰⁸ Μάλιστα η συγκεκριμένη οδηγία παρατίθεται στο τέλος οδηγίας πλύσης με αλκαλικό διάλυμα, όπου η πλύση με οργανικό διαλύτη προτείνεται ως εναλλακτική προσέγγιση.

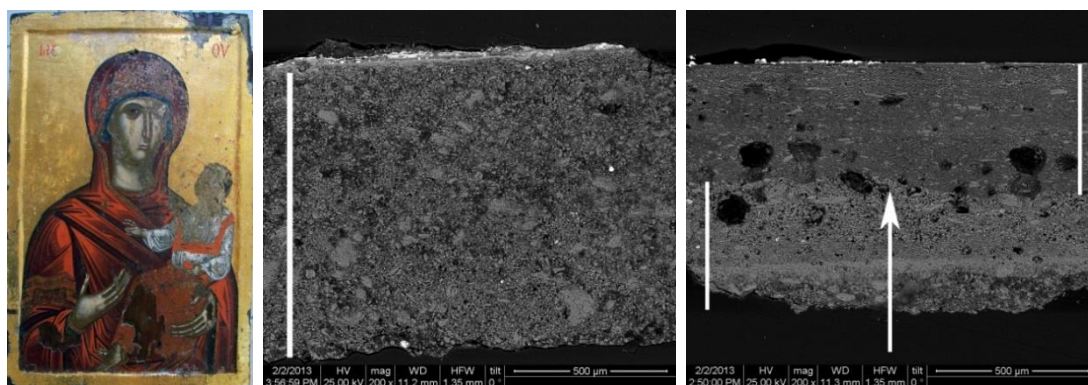
⁵⁰⁹ Η διαδικασία εμποτισμού σαθρών υποστρωμάτων με συγκολλητικές ύλες προς αποκατάσταση της σταθερότητάς τους ονομάζεται συνήθως ‘στερέωση’ (consolidation).

τυχόν κενά επ' αυτού πληρώνονται με μίγμα κονιοποιημένου ξύλου-κόλλας. Στη συνέχεια οι περιοχές απωλειών καλύπτονται με νέο υλικό προετοιμασίας και όπου απαιτείται επαναχρυσώνονται⁵¹⁰. Τέλος οι απώλειες της ζωγραφικής αποκαθίστανται και η εικόνα βερνικώνεται ώστε να γίνει 'ὡσάν καινούρια' (ό.π.).

7.4. Επεμβάσεις σε βυζαντινές και μεταβυζαντινές εικόνες

Κατά την μελέτη, συντήρηση ή/και αναλυτική εξέταση φορητών εικόνων έχουν περιστασιακώς εντοπιστεί επεμβάσεις 'συντήρησης' που έλαβαν χώρα πριν από τον 20^ο αιώνα. Υφίστανται επί παραδείγματι ορισμένες περιπτώσεις βυζαντινών εικόνων οι οποίες μεταφέρθηκαν επιτηδείως σε νέα ξύλινα υποστηρίγματα κατά τους χρόνους προ της Αλώσεως (Αχειμάστου-Ποταμιάνου 2002, 151-61), ενώ έχουν εντοπιστεί βυζαντινές εικόνες που υπέστησαν 'πλύσεις' –κατά πάσα πιθανότητα ακολουθώντας πρακτικές παρόμοιες με τις προαναφερθείσες- (Παπαδοπούλου 2002, 193) καθώς και εικόνες στις οποίες οι επιχρυσωμένοι κάμποι κάποια στιγμή απομακρύνθηκαν δια αποξέσεως και επαναχρυσώθηκαν (Στασινόπουλος 1987, 54).

Κατά την εξέταση μιας εικόνας 16^{ου} αιώνας από τη συλλογή του Βυζαντινού Μουσείου Ιωαννίνων (α/α: 8, Εικόνα 133-αριστερά), διαπιστώθηκε ότι το αντικείμενο είχε υποστεί κατά το παρελθόν παρόμοια με τις προαναφερθείσες επέμβαση 'συντήρησης'. Συγκεκριμένα, κατά την παρατήρηση σχετικών μικροδειγμάτων υπό το SEM διαπιστώθηκε ότι –αν και το στρώμα προετοιμασίας υπό τις ζωγραφισμένες περιοχές είναι ενιαίο/άνευ διαστρωματώσεως- στον επιχρυσωμένο κάμπο η προετοιμασία αποτελείται από δυο διακριτά υποστρώματα, μεταξύ των οποίων σχηματίζεται ακανόνιστη διεπιφάνεια (Εικόνα 133, μέσο-δεξιά). Μετά από μηχανικό διαχωρισμό υπό στερεοσκόπιο τα δυο στρώματα εξετάστηκαν περαιτέρω υπό διάταξη περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) και έτσι κατέστη δυνατό να ταυτιστούν το μεν άνω στρώμα με καθαρό ανυδρίτη, το δε υποκείμενο με μίγμα γύψου-ανθρακικού ασβεστίου.



Εικόνα 133. Αριστερά: εικόνα Θεοτόκου Βρεφοκρατούσας (α/α: 8), συλλογή BMI. Μέσο: τομή δείγματος από το επιμανίκιο της Θεοτόκου της εικόνας '8'· διακρίνεται ενιαίο στρώμα προετοιμασίας (κάθετος λευκή γραμμή). Δεξιά: δείγμα από τον επιχρυσωμένο κάμπο της αυτής εικόνας. Διακρίνονται δυο στρώματα προετοιμασίας διαφορετικής κοκκομετρίας (λευκές κάθετες γραμμές) και μεταξύ αυτών ακανόνιστη διεπιφάνεια (βέλος). Αμφότερες οι φωτομικρογραφίες BSE, 200x.

Επιπροσθέτως διαπιστώθηκε ότι τα φύλλα χρυσού που καλύπτουν τον κάμπο είναι μικρότερης καθαρότητας εν συγκρίσει με τα φύλλα που έχουν χρησιμοποιηθεί σε

⁵¹⁰ Για λεπτομέρειες σχετικές με τις μεθόδους και τα υλικά επιχρυσώσεως των μεταβυζαντινών εικόνων βλ. κεφάλαια 1 και 3.

χρυσοκονδυλιές στα ζωγραφισμένα τμήματα της εν λόγω εικόνας (Πίνακας 37). Έτσι συμπεραίνεται ότι η εν λόγω εικόνα υπέστη κατά το παρελθόν επέμβαση μερικής αντικατάστασης του αρχικού στρώματος προετοιμασίας και επαναχρύσωσης στην περιοχή του κάμπου, κατά πάσα πιθανότητα ακολουθώντας οδηγία συναφή της παρουσιαζόμενης από τον Διονύσιο εκ Φουρνά και άλλους ανώνυμους μεταβυζαντινούς συγγραφείς τεχνικών εγχειριδίων.

Πίνακας 37. Ποσοτικές στοιχειακές συστάσεις φύλλων χρυσού από τον κάμπο και τις χρυσοκονδυλιές της εικόνας '8'. Δεδομένα EDX, στοιχεία wt%.

Περιοχή	Σύσταση		
	Ag	Cu	Au
Κάμπος	5.3	0.6	94.1
Χρυσοκονδυλιές	1.4	0.1	98.5

7.5. Συμπεράσματα

Τα μεταβυζαντινά τεχνικά εγχειρίδια ζωγραφικής εμπεριέχουν τη συσσωρευμένη εμπειρία πολλών γενεών τεχνιτών και αντανακλούν τις γνώσεις τους σχετικά με τις ιδιότητες των υλικών ζωγραφικής. Μεταξύ πληθώρας τεχνικών οδηγιών υφίστανται αναφορές σε απαραίτητες προφυλάξεις καθώς και οδηγίες περί της ορθής χρήσεως υλικών, οι οποίες αποσκοπούν στην αποφυγή βραχυπρόθεσμων αλλά και μακροπρόθεσμων αλλοιώσεων των έργων. Έτσι διαπιστώνεται ότι οι μεταβυζαντινοί τεχνίτες αποσκοπούσαν στην παραγωγή ζωγραφικών έργων που θα αποδεικνύονταν κατά το δυνατόν αναλλοίωτα με το πέρασμα των χρόνων.

Η συχνή αναπαραγωγή οδηγιών πλύσης-επιδιόρθωσης παλαιών εικόνων καταδεικνύει επίσης ότι οι εν λόγω τεχνίτες είχαν επίγνωση της αξίας των έργων των προγόνων τους και προσπαθούσαν να τα διατηρήσουν επεμβαίνοντας σε αυτά. Μάλιστα η σημαντικά συχνότερη εμφάνιση οδηγιών πλύσεως με χρήση αλκαλικών διαλυμάτων έναντι πλύσεων με οργανικούς διαλύτες, πιθανότατα υποδηλώνει ότι οι εικόνες που υποβάλλονταν σε πλύσεις κατά τους 18^ο και 19^ο αιώνες ήταν ως επί το πλείστον επικαλυμμένες με ελαιώδη⁵¹¹ βερνίκια ή/και ότι κατά την εν λόγω περίοδο οι τεχνίτες είχαν πρόσβαση σε περιορισμένο αριθμό οργανικών διαλυτών.

Τέλος διαπιστώθηκε ότι –καίτοι εμπεριέχεται στο κείμενο της 'Ερμηνείας' του Διονυσίου (Διονύσιος 1997, 43, §71)- στις κατά τον Παπαδόπουλο-Κεραμέα πηγές του Διονυσίου [Ανώνυμος(α) 1997· Ανώνυμος(β) 1997] δεν υφίσταται η οδηγία περί επισκευής 'παλαιάς και σαθρωμένης εικόνας'. εντούτοις η εν λόγω οδηγία εντοπίζεται σε αρκετά αδημοσίευτα χειρόγραφα [Διονύσιος 18^{ος} αιώνας, 113-4· Διονύσιος 1768(;), 81-2]. Ως εκ τούτου συμπεραίνεται ότι ο Διονύσιος είχε πρόσβαση σε πηγές πέραν των παρουσιαζόμενων στην πρώτη –και μοναδική έως σήμερα- ελληνική κριτική έκδοση του κειμένου της 'Ερμηνείας'.

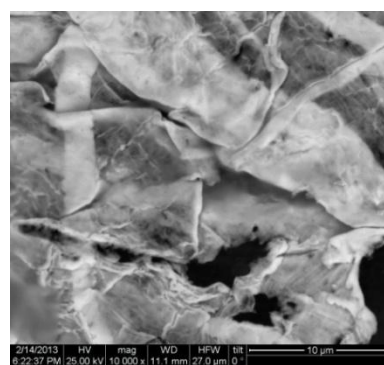
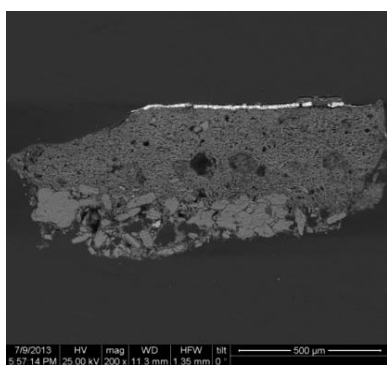
⁵¹¹ Οι οργανικοί διαλύτες δεν δύνανται να διαλύσουν φυσικοχημικώς τα διασταυρωμένα ελαιώδη βερνίκια. Πάντως ορισμένοι πολικοί διαλύτες είναι δυνατό να προκαλέσουν τη διόγκωση των βερνικιών ενώ δεν αποκλείεται και η περιστασιακή (κατόπιν διογκώσεως) μηχανική απόσπαση τμημάτων τους.

8. Συνοπτικά Συμπεράσματα⁵¹² και Μελλοντική Διερεύνηση

Στα πλαίσια της ανά χείρας διατριβής διερευνήθηκαν τα υλικά κατασκευής εξήντα έξι μεταβυζαντινών φορητών εικόνων δια εφαρμογής φυσικοχημικών τεχνικών. Με βάση τα αναλυτικά δεδομένα εξήχθησαν πλήθος συμπερασμάτων σχετικά με τα υλικά που χρησιμοποιούσαν οι αγιογράφοι κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο, ενώ παράλληλα κατέστη δυνατό να διερευνηθεί και ο βαθμός συσχέτισης του τεχνικού τμήματος της ‘Ερμηνείας’ (Διονύσιος 1997, 9-44) με τις πρακτικές που ακολουθούσαν οι σύγχρονοι του Διονυσίου τεχνίτες.

8.1. Υλικά κατασκευής μεταβυζαντινών φορητών εικόνων

Στο σύνολο των υπό εξέταση *ελληνικών*⁵¹³ μεταβυζαντινών φορητών εικόνων το στρώμα της προετοιμασίας έχει παρασκευαστεί από υψηλής καθαρότητας ενώσεις θεικού ασβεστίου, οι οποίες αναμιγνύονταν ως επί το πλείστον με πρωτεϊνικής φύσεως συγκολλητικές ύλες και περιστασιακώς με ελαιώδεις. Διαπιστώθηκε ότι οι συνηθέστερες πρώτες ύλες προετοιμασίας ήσαν η γύψος, ο ανυδρίτης και μείγματα των δύο αυτών ενώσεων, ενώ σε λίγες περιπτώσεις εντοπίστηκαν και ημιένυδρες φάσεις τύπου βασσανίτη (= bassanite ≠ basanite). Με βάση τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των υπό εξέταση μικροδειγμάτων καθώς και τη μικροσκοπική διερεύνηση σύγχρονων δειγμάτων επεξεργασμένων ενώσεων θεικού ασβεστίου, συμπεραίνεται ότι στην πλειονότητα των υπό εξέταση μεταβυζαντινών προετοιμασιών οι χρησιμοποιηθείσες ύλες είχαν παραχθεί τεχνητά μέσω θερμικής (: όπτηση) και υδατικής (: καταβύθιση και ανάδευση) κατεργασίας πρόδρομης γύψου. Ωστόσο εξόχως ενδιαφέρον είναι ο εντοπισμός σε περιορισμένο αριθμό έργων (~6% επί του συνόλου) εκδοχών της αρκετά περίπλοκης τεχνικής ‘grosso/sottile’ (Εικόνα 134-αριστερά). Διευκρινίζεται πως παρότι η εν λόγω τεχνική προετοιμασίας έχει εφαρμοστεί σε εύαριθμα δυτικοευρωπαϊκά έργα 14^{ου}-16^{ου} αιώνα, έως σήμερα δεν αναφέρεται – τουλάχιστον στην προσβάσιμη βιβλιογραφία- σε έργα προερχόμενα από τον Ελλαδικό χώρο.



Εικόνα 134. Αριστερά: χαρακτηριστική εμφάνιση διστρωματικής προετοιμασίας τύπου ‘grosso-sottile’. Δείγμα από την εικόνα ‘50’, BSE, 200x. Δεξιά: χαρακτηριστική επιφανειακή μικροδομή χειροποίητου φύλλου χρυσού. BSE, 10000x.

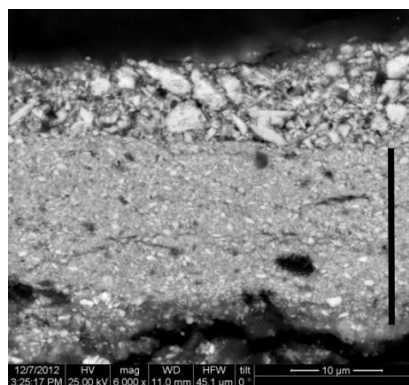
⁵¹² Τα αποτελέσματα ταύτισης υλικών κατασκευής των υπό εξέταση έργων συνοψίζονται στον Πίνακα 38 που παρουσιάζεται στο τέλος του παρόντος κεφαλαίου.

⁵¹³ Στην περίπτωση της δυτικοευρωπαϊκής εικόνας ‘4’ διαπιστώθηκε ότι η προετοιμασία αποτελείται από μίγμα κιμωλίας-γύψου, ενώ οι εξετασθείσες σλαβικές εικόνες φέρουν –κατ’ αντιστοιχία με τις ελληνικές- προετοιμασίες ενώσεων θεικού ασβεστίου.

Κατά τη διερεύνηση των μεταλλικών φύλλων διαπιστώθηκε ότι καθ' όλη τη μεταβυζαντινή περίοδο οι τεχνίτες που δραστηριοποιούνταν στον ελλαδικό χώρο χρησιμοποιούσαν μικρού τυπικού πάχους (<1 μm), αλλά υψηλής⁵¹⁴ καθαρότητας (συνήθως Au >95%) φύλλα χρυσού, ενώ παράλληλα διευκρινίστηκε ότι οι ιδιόμορφες δομές που εντοπίζονται στις επιφάνειες των εν λόγω φύλλων (Εικόνα 134-δεξιά) σχετίζονται με το χειροποίητο της κατασκευής τους. Καίτοι η χρήση αργυρών φύλλων ήταν αρχικώς (15^{ος}-17^{ος} αιώνας) αρκετά περιορισμένη, μετά τα μέσα του 18^{ου} αιώνας εντάθηκε σημαντικά. Μάλιστα σε πολλές περιπτώσεις διαπιστώθηκε ότι τα εν λόγω φύλλα έχουν υποστεί εκτεταμένη διάβρωση μέσω σχηματισμού χλωροπαραγώγων με αποτέλεσμα σημαντικές μικροδομικές αλλοιώσεις.

Για την επικόλληση των μεταλλικών φύλλων –χρυσών και αργυρών- σε εκτεταμένες επίπεδες επιφάνειες (βάθος παραστάσεων-κάμποι) χρησιμοποιούνταν αποκλειστικώς υδατικά προστύμματα τύπου βόλου (: λεπτοφυείς σιδηρούχες γαίες), ερυθρού ή –σπανιότερα- κίτρινου χρώματος. Μάλιστα διαπιστώθηκε ότι για την παρασκευή των προστυμμάτων οι τεχνίτες χρησιμοποιούσαν συστηματικά σιδηρούχες γαίες διαφορετικής συστάσεως εν συγκρίσει με τις γαίες που χρησιμοποιούνταν εκ παραλλήλου ως ερυθρές και κίτρινες χρωστικές.

Ιδιαίτερα διαδεδομένες ήταν και οι διακοσμήσεις λεπτομερειών των έργων με χρυσό/ασήμο-κονδυλιές (Εικόνα 135-αριστερά). Σε αυτές τις περιπτώσεις, για την εναπόθεση των μεταλλικών υλικών εφαρμόζονταν τρεις μικρομορφολογικά διακριτές τεχνικές, στις οποίες εμπλέκονταν συνήθως ελαιώδη και σπανιότερα υδατικά προστύμματα. Ως επί το πλείστον τα φύλλα χρυσού των χρυσοκονδυλιών ήταν παρόμοιας σύστασης με τα φύλλα από τους κάμπους των έργων, ενώ διαπιστώθηκε ότι εν προκειμένω κονιοποιημένα μεταλλικά φύλλα χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά σε έργα που χρονολογούνται μετά τα μέσα του 18^{ου} αιώνας. Τέλος σε εικόνα του έτους 1773 από τη Ήπειρο εντοπίστηκε μίγμα κονιών χρυσού-αργύρου: τονίζεται ότι στις προσβάσιμες βιβλιογραφικές πηγές δεν υφίσταται αναφορά σε αντίστοιχη πρώτη ύλη.



Εικόνα 135. Αριστερά: λεπτομέρεια ματισμού όπου οι φωτεινές εξάρσεις στις πτυχώσεις αποδίδονται με χρυσοκονδυλιές. Εικόνα '16'. Δεξιά: κόκκοι λευκού του μολύβδου, τομή δείγματος από φωτεινή εξάρση σε μάτιο της εικόνας '6'. Το υπερκείμενο στρώμα αποτελείται από σημαντικά μεγαλύτερων διαστάσεων κόκκους εν συγκρίσει με το υποκείμενο (μαύρη κάθετος). BSE, 6000x.

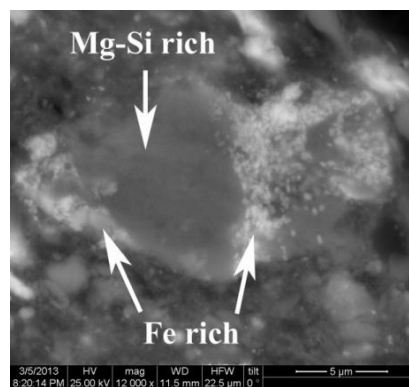
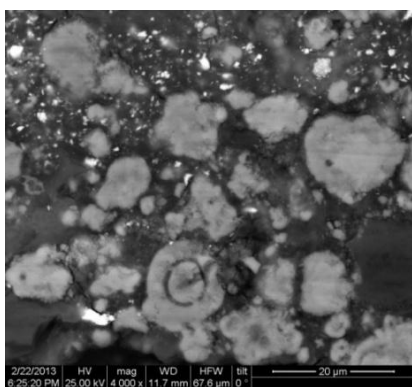
⁵¹⁴ Αντιθέτως κατά την εν λόγω περίοδο στη δυτική Ευρώπη ήταν συνήθης η χρήση φύλλων με μικρότερη περιεκτικότητα χρυσού (Au<95%) (βλ. ενδεικτικά: Anderson και Malenka 1991, Barata et al 2009, Bidarra et al 2009, Sandu et al 2012).

Ιδιαίτερα ενδιαφέροντα στοιχεία προέκυψαν και από τη διερεύνηση του είδους και των μορφολογικών χαρακτηριστικών των χρησιμοποιηθεισών χρωστικών. Το παρασκευασθέν δια της μεθόδου του σωρού λευκό του μολύβδου αποτελεί τη μοναδική λευκή χρωστική στις υπό εξέταση μεταβυζαντινές φορητές εικόνες. Σε ορισμένες περιπτώσεις μεταξύ των κόκκων της χρωστικής εντοπίστηκαν προσμίξεις άλλων λευκών/υπόλευκων υλών, η παρουσία των οποίων σχετίζεται με πρακτικές νοθείας. Ωστόσο σε τρεις σχετικά πρώιμες (χρονολογούμενες πριν τα μέσα του 17^{ου} αιώνας) εικόνες εντοπίστηκε επιλεκτική χρήση χονδρόκοκκου κλάσματος λευκού του μολύβδου στην απόδοση λευκών εξάρσεων ('ψιμυθιών') (Εικόνα 135-δεξιά).

Παρομοίως, το σύνολο των εντοπισθεισών μαύρων χρωστικών ταυτίστηκε με απανθρακωμένες φυτικές ύλες. Βάσει των μικροδομικών χαρακτηριστικών των σχετικών κόκκων συμπεραίνεται ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων χρησιμοποιήθηκαν απανθρακωμένοι βλαστοί κλήματος ενώ σε σημαντικά μικρότερη έκταση χρησιμοποιούνταν κονιοποιημένα ξυλοκάρβουνα ή/και άλλες απανθρακωμένες φυτικές ύλες.

Στις υπό εξέταση φορητές εικόνες εντοπίστηκαν έξι είδη κυανών χρωστικών. Το ινδικό ήταν η πλέον διαδεδομένη κυανή χρωστική καθ' όλη τη διάρκεια της μεταβυζαντινής περιόδου, ενώ ευρεία διάδοση είχε και ο ορυκτός αζουρίτης. Εντούτοις διαπιστώθηκε ότι σταδιακά –και μέχρι τον 18^ο αιώνα- ο αζουρίτης αντικαταστάθηκε από δυο (κυρίως) συνθετικές χρωστικές, ήτοι τα συνθετικά ανάλογά του (χρωστικές τύπου verditer, Εικόνα 136-αριστερά) και το πρω[σ]σικό κυανό. Η χρήση σμάλτου ήταν περιορισμένη, ενώ η εξαιρετικά υψηλού κόστους φυσική ουλτραμαρίνα εντοπίστηκε σε μόλις μια, πρώιμη φορητή εικόνα.

Οι πλέον διαδεδομένες πράσινες χρωστικές ήταν οι γαίες τύπου γλαυκονίτη και σελαδονίτη, ενώ κατά τι μικρότερη διάδοση είχαν τα μίγματα ινδικού κυανού με κίτρινη σανδαράχη. Οι συνθετικές χρωστικές τύπου verdigris –κυρίως με τη μορφή ημιδιαφανών χρωματικών στρωμάτων- ήταν μετρίως διαδεδομένες, ενώ η χρήση ορυκτού μαλαχίτη⁵¹⁵ ήταν αρκετά περιορισμένη. Εντούτοις βάσει της ανιχνεύσεως ορισμένων ολιγοστοιχείων όπως Zn και As διαφαίνεται γεωχημική συσχέτιση μεταξύ των δειγμάτων μαλαχίτη και ορισμένων δειγμάτων αζουρίτη, γεγονός που πιθανότατα υποδεικνύει κοινή προέλευση. Τέλος, στα έργα που χρονολογούνται στον 19^ο αιώνα διαπιστώθηκε εκτεταμένη χρήση των συνθετικών χρωστικών πράσινο του Scheele και viridian (πράσινο οξειδίου του χρωμίου).



Εικόνα 136. Αριστερά: σφαιροειδείς κόκκοι τεχνητού αζουρίτη-verditer. Εικόνα '33', BSE 4000x. Δεξιά: κόκκος ιδιάζουσας ερυθρής γαιώδους χρωστικής: εντός μήτρας Mg-Si υφίστανται διεσπαρμένες σιδηρούχες φάσεις. Εικόνα '18', BSE, 12000x.

⁵¹⁵ Το συνθετικό ανάλογο του μαλαχίτη δεν εντοπίστηκε.

Το κιννάβαρι ήταν η πλέον διαδεδομένη ερυθρή χρωστική ενώ ακολουθούν –σε συχνότητα χρήσεως- οι ερυθρές σιδηρούχες γαίες, το μίνιο και οι χρωστικές τύπου λάκας. Εντούτοις τονίζεται ότι στο σύνολο σχεδόν των εξετασθεισών εικόνων τεκμηριώθηκε εμπλοκή πλέον της μιας ερυθρής χρωστικής/εικόνα.

Τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των κόκκων κινναβάρεως καταδεικνύουν ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων η χρωστική έχει παρασκευαστεί δια της ξηράς μεθόδου, ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε ότι η συγκεκριμένη κονία χρησιμοποιούταν συνήθως σε πολύ καθαρή μορφή (άνευ προσμίξεων/νοθείας). Ως προς τις εντοπισθείσες ερυθρές σιδηρούχες γαίες αναφέρεται ότι καίτοι εμφανίζουν μεγάλη διακύμανση ως προς τη σύστασή τους, οι υψηλής ποιότητας χρωστικές (Fe>50%) ήσαν οι πλέον διαδεδομένες. Πάραυτα, οι χρωστικές τύπου *caput mortuum* χρησιμοποιήθηκαν σε αρκετά περιορισμένη έκταση. Διαπιστώθηκε επίσης μικρής έκτασης αλλά συστηματική χρήση ιδιάζουσας –ως προς τη σύσταση και τη μικροδομή- ερυθρής ύλης (Εικόνα 136-δεξιά), η οποία πιθανότατα σχετίζεται –ως προς τη γεωλογική προέλευσή της- με αντιστοιχού μικροδομής και σύστασης, ιδιάζουσα κίτρινη σιδηρούχο ύλη. Εικάζεται, λόγω απουσίας σχετικών αναφορών στις προσβάσιμες βιβλιογραφικές πηγές, ότι η παρούσα αναφορά αποτελεί την πρώτη τεκμηρίωση χρήσεως των συγκεκριμένων ιδιόμορφων υλών στην παραγωγή ζωγραφικών έργων.

Οι σιδηρούχες γαίες αποτελούν τις πλέον διαδεδομένες κίτρινες χρωστικές στα υπό εξέταση έργα. Διαπιστώθηκε εντούτοις ότι η κίτρινη σανδαράχη χρησιμοποιούταν σε σημαντική έκταση κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο, γεγονός που πιθανότητα σχετίζεται με παράγοντες τοπικής διαθεσιμότητας του ορυκτού⁵¹⁶. Αντιθέτως οι κίτρινες μολυβδούχες χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν σε μικρή έκταση στις εν λόγω εικόνες. Ωστόσο ο εντοπισμός κίτρινου Pb-Sn-Sb σε εικόνα των αρχών του 18^{ου} αιώνα από τη δυτική Ελλάδα αποτελεί απόδειξη ότι η συγκεκριμένη χρωστική είχε χρησιμοποιηθεί και εκτός κεντρικής Ευρώπης, και μάλιστα σε πρώιμη περίοδο⁵¹⁷. Ακόμη σημειώνεται ότι καστανές μαγγανιούχες γαίες τύπου σιέννας-όμπρας –εν προκειμένω οι μοναδικές καστανές χρωστικές- εντοπίστηκαν σε περιορισμένο αριθμό μεταβυζαντινών εικόνων.

Τέλος, κατά την εξέταση ορισμένων μικροδειγμάτων υπό διάταξη SEM-EDX εντοπίστηκαν μεταγενέστερες επεμβάσεις συντήρησης. Στην πλειονότητα των σχετικών περιπτώσεων οι επεμβάσεις αφορούν επιζωγραφίσεις με συνθετικές χρωστικές όπως κυανό του κοβαλτίου και κίτρινο του χρωμίου. Ωστόσο με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν από την εξέταση δειγμάτων της εικόνας '8' διαπιστώθηκε ότι το εν λόγω έργο υπέστη επέμβαση αντικατάστασης του επιχρυσωμένου κάμπου, η οποία κατά πάσα πιθανότητα έλαβε χώρα ακολουθώντας οδηγία αντίστοιχη με την απαντώμενη στην 'Ερμηνεία' του Διονυσίου εκ Φουρνά (Διονύσιος 1997, 43, §71).

Βάσει των ανωτέρω συμπεραίνεται ότι παρά τον συντηρητικό –σε τεχνολογικό/στυλιστικό επίπεδο- χαρακτήρα της μεταβυζαντινής τέχνης (βλ. κεφάλαιο 1-Εισαγωγή), οι ζωγράφοι φορητών εικόνων αναπροσάρμοζαν σταδιακά τις παλέτες τους συμπεριλαμβάνοντας σε αυτές νεοφανείς συνθετικές χρωστικές (πρωσικό κυανό, σμάλτο, *verditer* κ.α.), ενώ διαφαίνεται ταχεία πρόσληψη συνθετικών χρωστικών κατά τον 19^ο αιώνα.

⁵¹⁶ Άλλωστε η ευρεία διάδοση της κίτρινης σανδαράχης στη ζωγραφική των μεταβυζαντινών φορητών εικόνων αποτελεί σημαντική απόκλιση από τις πρακτικές της σύγχρονης δυτικοευρωπαϊκής ζωγραφικής (βλ. Gettens και Stout 1966, 135· Bomford et al 1990, 40· FitzHugh 1997, 49)

⁵¹⁷ Πρόκειται για την πρώτη περίπτωση εντοπισμού κίτρινου Pb-Sn-Sb σε ελληνική μεταβυζαντινή εικόνα. Μέχρι σήμερα η εν λόγω χρωστική έχει εντοπιστεί σε λίγα μόνον ζωγραφικά έργα προερχόμενα κυρίως από την Ιταλία, την κεντρική Ευρώπη και την Ολλανδία (Roy και Berrie 1998, 161· Dik et al 2005, 605· Hradil et al 2007, 384).

Ωστόσο με βάση την σχετικά εκτεταμένη χρήση κίτρινης σανδαράχης, τον εντοπισμό ιδιαίτερων σιδηρούχων γαιών καθώς και την συστηματική χρήση υψηλής καθαρότητας ενώσεων θειικού ασβεστίου, συμπεραίνεται ότι οι εν λόγω τεχνίτες χρησιμοποιούσαν – παράλληλα με τις εμπορικά διαθέσιμες/εισηγμένες- και εντόπιες πρώτες ύλες (βλ. κεφ. 2 και 6).

8.2. 'Ερμηνεία' και μεταβυζαντινή πρακτική

Ιδιαίτερος ενδιαφέροντα συμπεράσματα προέκυψαν και από την παράλληλη εξέταση του τεχνικού τμήματος της 'Ερμηνείας' του Διονυσίου εκ Φουρνά. Μέσω εργαστηριακής αναπαραγωγής της οδηγίας περί θερμικής και υδατικής κατεργασίας γύψου (Διονύσιος 1997, §5, 13-4), διαπιστώθηκε ότι η συγκεκριμένη πρακτική αποτελούσε τυπική διαδικασία κατά τη μεταβυζαντινή εποχή: στο σύνολο των υπό εξέταση ελληνικών φορητών εικόνων διαπιστώθηκε ότι οι προετοιμασίες παρασκευάστηκαν με χρήση προϊόντων θερμικής και υδατικής κατεργασίας πρόδρομης γύψου. Επίσης κατά την εξέταση δειγμάτων από δυο πρώιμες εικόνες (16^{ου} – α΄ μισού 17^{ου} αιώνας) τεκμηριώθηκε και η εφαρμογή της οδηγίας του Διονυσίου περί εκλεκτικής χρήσεως διαφορετικών κλασμάτων κινναβάρεως (Διονύσιος 1997, §18, 20-1).

Εντούτοις με βάση τα εδώ παρουσιαζόμενα αναλυτικά δεδομένα διαπιστώνονται και ορισμένες διαφοροποιήσεις/αποκλίσεις μεταξύ των υλικών που εντοπίστηκαν στις υπό εξέταση φορητές εικόνες και στο τεχνικό τμήμα της 'Ερμηνείας'⁵¹⁸. Επί παραδείγματι διαπιστώνεται ότι οι αναφορές σε χρωστικές που εντοπίζονται στο κείμενο της 'Ερμηνείας' δεν αντικατοπτρίζουν πάντοτε με ακρίβεια τη συχνότητα χρήσης χρωστικών κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο. Είναι ενδεικτικό ότι ο Διονύσιος αναφέρεται στην κίτρινη σανδαράχη μόνον στα πλαίσια υποδείξεως ακαταλληλότητας εμπλοκής της στην επιτοίχια ζωγραφική· εντούτοις διαπιστώθηκε ότι στις υπό εξέταση εικόνες η συγκεκριμένη κονία αποτελεί τη δεύτερη σε συχνότητα εμφάνισης κίτρινη χρωστική, ενώ τα μίγματα κίτρινης σανδαράχης με ινδικό αποτελούν το 27% των εντοπισθεισών πράσινων κονιών. Ακόμη παρατηρείται ότι από την 'Ερμηνεία' απουσιάζουν πλήρως οι αναφορές σε κίτρινες μολυβδόχες χρωστικές⁵¹⁹, καθώς και ότι ο Διονύσιος δεν αναφέρεται στη δυνατότητα χρήσης διαφορετικών κλασμάτων λευκού του μολύβδου, πρακτική που ωστόσο εντοπίστηκε σε ορισμένες πρώιμες εικόνες. Άλλωστε τα αναλυτικά δεδομένα έρχονται σε αντίθεση και με τις συχνές αναφορές –στο κείμενο της 'Ερμηνείας'- περί χρήσεως υλών τύπου βόλου στη ζωγραφική: στις υπό εξέταση φορητές εικόνες διαπιστώθηκε συστηματική χρήση διαφορετικής συστάσεως σιδηρούχων γαιών στα προστύμματα των μεταλλικών φύλλων ('βόλοι') εν συγκρίσει με τις γαίες που χρησιμοποιούνταν στα χρωματικά στρώματα.

Ιδιαίτερα σημαντικός θεωρείται και ο εντοπισμός της τεχνικής προετοιμασίας 'grosso-sottile' σε ορισμένες από τις υπό εξέταση ελληνικές φορητές εικόνες, καθώς στο κείμενο του Διονυσίου και στις μέχρι σήμερα δημοσιευθείσες μεταβυζαντινές τεχνικές πηγές δεν υφίστανται σχετικές αναφορές. Επισημαίνεται ότι η εν λόγω τεχνική είναι αρκετά περίπλοκη και εξεζητημένη· ενδεικτικό της πολυπλοκότητάς της είναι άλλωστε και το γεγονός ότι ο Cennini αφιερώνει οκτώ κεφάλαια στην περιγραφή της (Cennini 1960, 69-74, CXIII-CXXI). Ως εκ τούτου εικάζεται ότι οι τεχνίτες που εφάρμοζαν την τεχνική grosso-sottile στον

⁵¹⁸ Υπενθυμίζεται ότι κατά την συγγραφή του τεχνικού τμήματος της 'Ερμηνείας' ο Διονύσιος χρησιμοποίησε προγενέστερες πηγές (Ξυγγόπουλος 1957, 300-5· Διονύσιος 1997, κε΄-λβ΄).

⁵¹⁹ Οι οποίες διαπιστώθηκε ότι αποτελούν το 11% των εντοπισθεισών κίτρινων χρωστικών.

ελλαδικό χώρο είχαν πρόσβαση σε εγχειρίδια τύπου ‘*Ερμηνείας*’ που περιείχαν σχετικές με την τεχνική ‘*grosso-sottile*’ οδηγίες, τα οποία ωστόσο δεν έχουν μέχρι σήμερα εντοπιστεί.

Τέλος σημειώνεται ότι σε ορισμένα αδημοσίευτα –έως σήμερα- χειρόγραφα εντοπίστηκαν τεχνικές οδηγίες οι οποίες δεν εμπεριέχονται στο κείμενο της κριτικής έκδοσης της ‘*Ερμηνείας*’ και των –κατά τον Παπαδόπουλο-Κεραμέα- πηγών αυτής (Διονύσιος 1997) (βλ. κεφάλαιο 7). Έτσι συμπεραίνεται ότι η εν λόγω έκδοση της ‘*Ερμηνείας*’ δεν εμπεριέχει το σύνολο των υφιστάμενων τεχνικών πληροφοριών που σχετίζονται με τη μεταβυζαντινή ζωγραφική.

8.3. Ζητήματα προς μελλοντική διερεύνηση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλ. κεφ. 1-Εισαγωγή) η ανά χείρας διατριβή επικεντρώθηκε στην ταύτιση των *ανόργανων* υλικών κατασκευής μεταβυζαντινών φορητών εικόνων. Κατά συνέπεια, στα πλαίσια μελλοντικής έρευνας προκρίνεται η διερεύνηση των *οργανικών* υλικών. Ήδη βάσει εξέτασης περιορισμένου αριθμού δειγμάτων με αντιδραστήρια εκλεκτικού χρωματισμού διαπιστώθηκε ότι στις προετοιμασίες και τα προστύμματα χρυσοκονδυλιών των υπό εξέταση φορητών εικόνων έχουν χρησιμοποιηθεί πρωτεϊνικές και ελαιώδεις *συγκολλητικές ύλες* (βλ. κεφ. 2 και 3). Εντούτοις η έκταση χρήσης πρωτεϊνικών-ελαιωδών συγκολλητικών καθώς και το είδος αυτών χρίζουν περαιτέρω διερευνήσεως.

Η ταύτιση των *οργανικών συνδετικών* που χρησιμοποιήθηκαν στα χρωματικά στρώματα των εξετασθεισών εικόνων αποτελεί ένα ακόμη ιδιαίτερα ενδιαφέρον ζήτημα προς μελλοντική διερεύνηση. Σημειώνεται άλλωστε ότι καίτοι υφίστανται εργασίες στις οποίες εξετάζονται τα συνδετικά ορισμένων μεταβυζαντινών φορητών εικόνων (ενδεικτικά: Daniilia et al 2002, 810· Ganitis et al 2004, 353· Kouloumpi et al 2007a, 809-10· Δανηλία et al 2008, 115-50), το σημαντικό αυτό ζήτημα δεν έχει μέχρι σήμερα εξεταστεί συστηματικά (Sotiropoulou και Daniilia 2010, 881). Επίσης στα πλαίσια διερευνήσεως των οργανικών υλικών είναι δυνατό να ενταχθούν τόσο η ταύτιση των *οργανικών βαφών* που χρησιμοποιήθηκαν στις χρωστικές τύπου λάκας⁵²⁰, όσο και η διερεύνηση του *είδους των ξύλων* από τα οποία κατασκευάστηκαν τα υποστηρίγματα/φορείς των υπό εξέταση εικόνων.

Ακόμη, η εξέταση του τεχνικού τμήματος της ‘*Ερμηνείας*’ κατέδειξε ότι ορισμένες από τις σχετικές οδηγίες χρήζουν πειραματικής διερευνήσεως. Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί η οδηγία παρασκευής χρωστικής τύπου λάκας (‘*Πῶς νὰ κάμης λάκκαν ἐκλεκτὴν ἀπὸ κριμίζι*’, Διονύσιος 1997, §41, 29-30): μέσω πειραματικής αναπαραγωγής είναι δυνατό να αποσαφηνιστεί το είδος και ο ρόλος ορισμένων συστατικών όπως ο/το ‘τζουγάν’ και ο/το ‘λωτήρ’ (βλ. κεφ. 6). Κατ’ αντιστοιχία, μέσω πειραματικής αναπαραγωγής είναι δυνατό να διερευνηθούν και κάποιες άλλες από τις τεχνικές οδηγίες που παραθέτει ο Διονύσιος, όπως λόγου χάρι οι συνταγές παρασκευής λαζουρίου (‘*Πῶς νὰ κάμης λαζούρι ἀπὸ τζιμαρίσματα*’ και ‘*περὶ ἐτέρας κατασκευῆς λαζουρίου*’, Διονύσιος 1997, §45-6, 31-2).

Πρακτικοί λόγοι υπαγόρευσαν την δειγματοληψία με έμφαση στην Ήπειρο οπότε μικρότερης κλίμακας μελέτες αξιοποιούσες δείγματα από διαφορετικές περιοχές του Ελλαδικού χώρου (π.χ. από την Θράκη και την Κύπρο) θα ήσαν σκόπιμες για την διερεύνηση των σχετικών με τυχόν τοπικές ιδιαιτερότητες.

Τέλος, ιδιαίτερα ενδιαφέρον ζήτημα προς μελλοντική διερεύνηση αποτελεί και η αντιπαραβολή-συγκριτική εξέταση των *αδημοσίεωτων* μεταβυζαντινών τεχνικών εγχειριδίων

⁵²⁰ Υπενθυμίζεται ότι με βάση τα εδώ παρουσιαζόμενα αναλυτικά δεδομένα ερυθρές/ιώδεις χρωστικές τύπου λάκας εντοπίστηκαν σε 19 φορητές εικόνες (βλ. κεφ. 6)

με την *‘Ερμηνεία’* του Διονυσίου εκ Φουρνά όπως αυτή παρουσιάζεται στην μοναδική μέχρι σήμερα ελληνική κριτική έκδοσή της (Διονύσιος 1997).

Πίνακας 38. Σύνοψη αποτελεσμάτων.

α.α. / α.κ. ⁵²¹	Προετοιμασία	Χρωστικές	Μεταλλικά φύλλα
1 / -	Γύψος	Λευκό Pb, λαζουρίτης, πράσινη γη, ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο, ερυθρή λάκα, κίτρινη γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
2 / -	Θεικό ασβέστιο ⁵²²	Λευκό Pb, ινδικό, πράσινη γη, HgS, ερυθρή λάκα, κίτρινο PbO.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
3 / -	Γύψος, ίχνη ανυδρίτη	Λευκό Pb, σμάλτο, πράσινη γη, ερυθρή Fe-γαία, HgS, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au.
4 / ΑΚΔΡ1	Κιμωλία, γύψος, ανυδρίτης*	Λευκό Pb, μαύρο C, αζουρίτης, πράσινη γη, μαλαχίτης, ερυθρή Fe-γαία, HgS, ερυθρή λάκα, κίτρινο Pb-Sn.	Φύλλο Au.
5 / ΑΚ101	Γύψος	Λευκό Pb, μαύρο C, αζουρίτης, ερυθρή Fe-γαία, HgS, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
6 / ΑΚΑΡΤΑ133	Γύψος, προσμίξεις ανυδρίτη	Λευκό Pb, μαύρο C, αζουρίτης, πράσινη γη, ερυθρή Fe-γαία, HgS, καστανή γαία, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
7 / ΑΚΑΡΤΑ134	Ανυδρίτης, γύψος*	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, ερυθρή Fe-γαία, HgS, ερυθρή λάκα, κίτρινη Fe-γαία, As ₂ S ₃ .	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
8 / ΑΚ599	Ανυδρίτης, γύψος, ίχνη ανθρακικού ασβεστίου* ⁵²³	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, ερυθρή Fe-γαία(2) ⁵²⁴ , HgS, μίνιο, ερυθρή λάκα, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
9 / -	Γύψος	Λευκό Pb, μαύρο C, αζουρίτης, πράσινη γη, μαλαχίτης, ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο, ερυθρή λάκα, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
10 / ΑΚΛΑΒΔ2	Θεικό ασβέστιο	Ερυθρή Fe-γαία.	Φύλλο Au.
11 / ΑΚΛΑΒΔ3	Ανυδρίτης	Λευκό Pb, μαύρο C, αζουρίτης, ινδικό, As ₂ S ₃ , ερυθρή Fe-γαία, HgS, ερυθρή λάκα, κίτρινη Fe-γαία, As ₂ S ₃ , κίτρινο Pb-Cr†.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
12 / ΑΚΛΑΒΔ4	Ανυδρίτης	Λευκό Pb, μαύρο C, αζουρίτης, ινδικό, μίγμα As ₂ S ₃ -ινδικού, ερυθρή Fe-γαία, HgS, κίτρινη Fe-γαία, As ₂ S ₃ , κίτρινο Pb-Cr†.	Φύλλο Au.
13 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, μαύρο C, αζουρίτης, πράσινη γη, HgS, καστανή Fe-γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
14 / ΑΚ25	Ανυδρίτης, ίχνη ανθρακικού ασβεστίου	Λευκό Pb, μαύρο C, αζουρίτης, ινδικό, ερυθρή Fe-γαία, HgS, ερυθρή λάκα, κίτρινη Fe-γαία, As ₂ S ₃ .	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.

⁵²¹ α.α.: ο αύξων αριθμός με τον οποίο αναφέρονται οι εικόνες στο κείμενο της διατριβής, α.κ.: αριθμός καταγραφής μουσείου/συλλογής (όπου υφίσταται). Όπου * υποδηλώνεται εμπλοκή προετοιμασίας τύπου grosso – sottile (και στην περίπτωση της εικόνας '20' 'sottile – grosso', βλ. κεφάλαιο 2). Το σύμβολο † υποδηλώνει ότι οι συγκεκριμένες χρωστικές εντοπίστηκαν σε κατάλοιπα μεταγενέστερων επεμβάσεων χρωματικής αποκατάστασης. Στις περιπτώσεις μη διερεύνησης συγκεκριμένων υλικών κατασκευής (προετοιμασία, χρωστικές, ή μεταλλικά φύλλα) εμφανίζεται το σύμβολο '-'.
⁵²² Στις περιπτώσεις αναφοράς 'θεικό ασβέστιο' (δεδομένα XRF ή/και EDX) η κρυσταλλική δομή της πρώτης ύλης της προετοιμασίας δεν προσδιορίστηκε εργαστηριακά.





⁵²³ Εν προκειμένω η παρουσία δυο στρωμάτων επιβεβαιώθηκε μόνο σε δείγμα από τον κάμπο και οφείλεται σε μεταγενέστερη επέμβαση επιδιόρθωσης και επαναχρύσωσης (βλ. κεφάλαια 2 και 7).
⁵²⁴ Ο αριθμός εντός παρενθέσεως υποδηλώνει το πλήθος των εντοπισθεισών, διαφορετικού είδους ερυθρών γαιών.

15 / AK28	Γύψος	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο, ερυθρή λάκα, καστανή Fe-γαία, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
16 / AKKΩΣΤ1	Ανυδρίτης, ίχνη ανθρακικού ασβεστίου	Λευκό Pb, μαύρο C, verdigris, ερυθρή Fe-γαία, HgS, ερυθρή λάκα(2), As ₂ S ₃ .	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
17 / AKKΩΣΤ2	Ανυδρίτης, ίχνη ανθρακικού ασβεστίου	Λευκό Pb, μαύρο C, verdigris, ερυθρή Fe-γαία, HgS, ερυθρή λάκα.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
18 / AK26	Ανυδρίτης	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, ερυθρή Fe-γαία, HgS, As ₂ S ₃ .	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
19 / AK30	Ανυδρίτης, ανθρακικό ασβέστιο, ίχνη γύψου*	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, As ₂ S ₃ , ερυθρή Fe-γαία, HgS, As ₂ S ₃ .	Φύλλο Au.
20 / AK88	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, As ₂ S ₃ , ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο, κίτρινη Fe-γαία, As ₂ S ₃ .	Φύλλο Au, ασημοκονδυλιές.
21 / -	Ανυδρίτης, ίχνη γύψου	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, As ₂ S ₃ , ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο, ερυθρή λάκα, As ₂ S ₃ .	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
22 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
23 / AK24	Ανυδρίτης, ίχνη γύψου – ανθρακικού ασβεστίου	Λευκό Pb, μαύρο C, αζουρίτης, σμάλτο, ινδικό, ερυθρή Fe-γαία, HgS,	Φύλλο Au, φύλλο Ag.
24 / AK22	Γύψος, ίχνη ανυδρίτη	Λευκό Pb, μαύρο C, αζουρίτης, HgS, καστανή Fe-γαία, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
25 / -	Γύψος	Λευκό Pb, αζουρίτης, ινδικό, πράσινη γη, καστανή γαία, HgS, μίνιο, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
26 / -	Ερυθρή γαία	Λευκό Pb, μαύρο C, πράσινη γη, ερυθρή γαία(2), HgS, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
27 / AK482	Γύψος	Λευκό Pb, μαύρο C, αζουρίτης, verdigris, μαλαχίτης, HgS, μίνιο, ερυθρή λάκα, καστανή Fe-γαία, κίτρινο PbO.	Φύλλο Au.
28 / AK515	Γύψος, ίχνη ανυδρίτη	Λευκό Pb, μαύρο C, πράσινη γη, copper resinate, HgS, μίνιο, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au.
31 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, καστανή Fe-γαία.	Άνευ μεταλλικών φύλλων.
32 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, μαύρο C, ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο, κίτρινη Fe-γαία, As ₂ S ₃ .	Φύλλο Au.
33 / AK187	Γύψος	Λευκό Pb, μαύρο C, τεχνητό χαλκούχο κυανό, σμάλτο, μαλαχίτης, ερυθρή Fe-γαία, HgS, καστανή Fe-γαία, κίτρινη Fe-γαία, κίτρινο Pb-Sn-Sb.	Φύλλο Au.
34 / ΑΚΑΓΙΑ1	Γύψος, ίχνη ανυδρίτη	Λευκό Pb, αζουρίτης, πρωσικό κυανό, πράσινη γη, verdigris, μαλαχίτης, ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο, ερυθρή λάκα(2), κίτρινη Fe-γαία, κίτρινο Pb-Sn.	Φύλλο Au.

35 / -	Γύψος, προσμίξεις ανυδρίτη	Λευκό Pb, πρωσικό κυανό, HgS, μίνιο, καστανή Fe-γαία.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
36 / AK439	Γύψος, ανυδρίτης	Λευκό Pb, μαύρο C, τεχνητό χαλκούχο κυανό, ερυθρή Fe-γαία, HgS, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au.
37 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, ερυθρή Fe-γαία(2), μίνιο, κίτρινη Fe-γαία.	Άνευ μεταλλικών φύλλων.
38 / AK601	Γύψος	Λευκό Pb, μαύρο C, τεχνητό χαλκούχο κυανό, πράσινη γη, ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο, ερυθρή λάκα, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Au.
40 / -	Γύψος	Λευκό Pb, πρωσικό κυανό, κίτρινο-Fe, κίτρινο Pb/Sn, ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο, καστανή Fe-γαία, κίτρινο Pb-Sb.	Φύλλο Au.
41 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, ινδικό, verdigris, ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο, As ₂ S ₃ .	Φύλλο Au, φύλλο Ag.
43 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, HgS, μίνιο, As ₂ S ₃ .	Άνευ μεταλλικών φύλλων.
44 / -	Θεικό ασβέστιο	-	-
45 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, ερυθρή Fe-γαία, μίνιο, As ₂ S ₃ .	Άνευ μεταλλικών φύλλων.
46 / AK764	Γύψος, ανυδρίτης	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, As ₂ S ₃ , ερυθρή Fe-γαία(2), HgS, κίτρινη Fe-γαία, As ₂ S ₃ .	Φύλλο Au.
47 / AK27	Ανυδρίτης	Λευκό Pb, τεχνητό χαλκούχο κυανό, πρωσικό κυανό, As ₂ S ₃ , ερυθρή Fe-γαία, HgS, κίτρινη Fe-γαία, As ₂ S ₃ .	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές, ασημοκονδυλιές.
48 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, τεχνητό χαλκούχο κυανό, πράσινο Scheele, ερυθρή γαία, HgS,	Άνευ μεταλλικών φύλλων.
49 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, ερυθρή Fe-γαία, καστανή Fe-γαία.	Ασημοκονδυλιές
50 / AK773	Ανυδρίτης, βασσανίτης, γύψος*	Λευκό Pb, verdigris, HgS, ερυθρή λάκα.	Φύλλο Au, χρυσοκονδυλιές.
51 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, πρωσικό κυανό, ερυθρή γαία, μίνιο, ερυθρή λάκα, κίτρινο Fe, As ₂ S ₃ .	Άνευ μεταλλικών φύλλων.
52 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, πρωσικό κυανό, ερυθρή γαία, μίνιο, κίτρινη Fe-γαία.	Φύλλο Ag.
53 / -	Ανυδρίτης, προσμίξεις γύψου-ανθρακικού ασβεστίου	Λευκό Pb, μαύρο C, μίνιο, ερυθρή λάκα, καστανή Fe-γαία.	Φύλλο Ag.
54 / -	-	Λευκό Pb, ινδικό, As ₂ S ₃ , ερυθρή γαία, ερυθρή λάκα, As ₂ S ₃ .	Άνευ μεταλλικών φύλλων.
55 / -	-	Λευκό Pb, ινδικό, μίνιο, As ₂ S ₃ .	Άνευ

			μεταλλικών φύλλων.
56 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, ινδικό, πράσινο Scheele, κίτρινο Pb-Cr.	Φύλλο Ag.
58 / XA	Γύψος	Λευκό Pb, μαύρο C, πρωσικό κυανό, πράσινο Scheele, HgS, καστανή γαία.	Φύλλο Au, φύλλο Ag, χρυσοκονδυλιές, ασημοκονδυλιές.
59 / -	-	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, πράσινο Cr, HgS, μίνιο, κίτρινο Pb-Cr.	Φύλλο Au.
60 / -	-	Λευκό Pb, πράσινο Cr, μίνιο, καστανή γαία.	Φύλλο Au.
61 / -	-	Λευκό Pb, ινδικό, ερυθρή γαία, HgS.	Φύλλο Ag.
62 / -	Γύψος	Ινδικό, πράσινο Scheele, HgS, μίνιο, κίτρινο Pb-Cr.	Φύλλο Ag.
65 / -	-	Λευκό Pb, HgS, καστανή Mn-γαία.	Φύλλο Au.
66 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, πρωσικό κυανό, HgS, μίνιο, κίτρινο Pb-Sb.	Φύλλο Au.
67 / -	-	Λευκό Pb, κίτρινο Pb-Cr.	Άνευ μεταλλικών φύλλων.
68 / -	Θεικό ασβέστιο	Λευκό Pb, μαύρο C, ινδικό, ερυθρή Fe-γαία, HgS, μίνιο.	Φύλλο Ag.





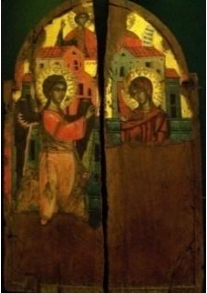
Παράρτημα Α: Αναλυτικός πίνακας εξετασθεισών φορητών εικόνων

α.α. / α.κ. ⁵²⁵	Φωτογραφία	Παράσταση	Χρονολογία	Προέλευση/Αγιογράφος	Συλλογή
1 / -		Άγιος Θεόδωρος στρατηλάτης.	β' τέταρτο 15 ^{ου} αιώνας (αι.).	Κρήτη / Άγγελος ⁵²⁶ (αποδίδεται) (Αχειμάστου- Ποταμιάνου 1997, 59- 60· Μυλωνά 2011, 24).	METZ
2 / -		Βαΐοφόρος.	15 ^{ος} αι.	Κρήτη-Χάνδακας (Ρηγόπουλος 2006β, 458-9).	METZ
3 / -		Κοίμηση Οσίου Εφραίμ του Σύρου.	Περί το 1500.	Κρήτη (Μυλωνά 2011, 40-1).	METZ
4 / ΑΚΔΡ1		Μνηστεία Αγίας Αικατερίνης.	Περί το 1500 – φέρει μεταγενέστερη επιγραφή με χρονολογία 1698.	Πολωνία(;) (Τριανταφυλλόπουλος 2002β, 268-73).	BMI

⁵²⁵ **α.α.:** αύξων αριθμός με τον οποίο αναφέρονται οι εικόνες στο κείμενο της διατριβής, **α.κ.:** αριθμός καταγραφής μουσείου/συλλογής (όπου υφίσταται), **χρονολογία:** με βάση επιγραφές (όπου υφίστανται) ή στυλιστικά κριτήρια, **προέλευση:** περιοχή κατασκευής έργου (βάσει στυλιστικών κριτηρίων ή επιγραφών/υπογραφών (όπου υφίστανται)· εντός παρενθέσεων αναφέρονται πηγές από τις οποίες ελήφθησαν σχετικές πληροφορίες), **αγιογράφος:** όνομα ζωγράφου (περιπτώσεις υπογεγραμμένων έργων), **συλλογή:** BMI: Βυζαντινό Μουσείο Ιωαννίνων, METZ: Μουσείο Εκκλησιαστικής Τέχνης Ζακύνθου, ΙΣ: Ιδιωτική Συλλογή. Δεν παρουσιάζονται οι εικόνες με **α.α.** 29, 30, 39, 42, 57, 63 & 64 οι οποίες τελικώς δεν εξετάστηκαν.

⁵²⁶ Ο Άγγελος Ακοτάντος ήταν από τους πλέον φημισμένους κρητικούς αγιογράφους του 15^{ου} αιώνας (βλ. Χατζηδάκης 1987, 147-54· συνοπτικές σχετικές πληροφορίες παραθέτουν και οι Μιλάνου et al 2008, 85, υποσημείωση 1).

5 / AK101		Χριστός Παντοκράτωρ.	16 ^{ος} αι.	Αγνώστου προελεύσεως (Δημητρακοπούλου 2014).	BMI
6 / AKAPTA133		Η Φιλοξενία του Αβραάμ.	16 ^{ος} αι.	Κρήτη(;).	BMI
7 / AKAPTA134		Άγιος Γεώργιος δρακοντοκτόνος.	16 ^{ος} αι.	Απροσδιορίστου προελεύσεως, κρητικές επιδράσεις (Δημητρακοπούλου 2014).	BMI
8 / AK599		Παναγία Οδηγήτρια.	16 ^{ος} αι.	Αγνώστου προελεύσεως, παλαιολόγιες επιδράσεις (Δημητρακοπούλου 2014).	BMI
9 / -		Βημόθυρα με απεικόνιση Ευαγγελισμού.	16 ^{ος} αι.	Κρήτη (Δημητρακοπούλου 2014).	BMI

10 / ΑΚΛΑΒΔ2		Βημόθυρα με απεικόνιση Ευαγγελισμού και προφητών.	1593/4	Δυτική Μακεδονία-Ήπειρος / Νικόλαος και Μιχαήλ από το Λινοτόπι ⁵²⁷ (Τούρτα 2001, 345-6).	BMI
11 / ΑΚΛΑΒΔ3		Ένθρονη Θεοτόκος περιβαλλόμενη από προφήτες.	1593/4	Δυτική Μακεδονία-Ήπειρος / Νικόλαος και Μιχαήλ από το Λινοτόπι (ό.π.).	BMI
12 / ΑΚΛΑΒΔ4		Ένθρονος Χριστός περιβαλλόμενος από αποστόλους.	1593/4	Δυτική Μακεδονία-Ήπειρος / Νικόλαος και Μιχαήλ από το Λινοτόπι (ό.π.).	BMI
13 / -		Χριστός Μέγας Αρχιερέυς με Ιεράρχες.	Τέλη 16 ^{ου} αι.	Κρήτη-Χάνδακας(;) (Αχειμάστου-Ποταμιάνου 1997, 59-60· Μυλωνά 2011, 32).	METZ
14 / ΑΚ25		Βημόθυρα με παράσταση Ευαγγελισμού.	Τέλη 16 ^{ου} -α΄ μισό 17 ^{ου} αι.	Μακεδονία(;) (Τούρτα 2001, 347).	BMI


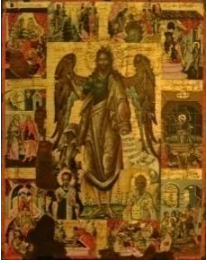



⁵²⁷ Πληροφορίες για τα έργα του Μιχαήλ και του μαθητή του Νικολάου παραθέτουν οι Χατζηδάκης και Δρακόπουλου 1997, 192 και 235. Για περαιτέρω στοιχεία για το έργο των Λινοτοπιτών αγιογράφων βλ. Τούρτα 2001.

15 / AK28		Παναγία Οδηγήτρια.	α΄ μισό 17 ^{ου} αι.	Ήπειρος.	BMI
16 / AKKΩΣΤ1		Ένθρονος Χριστός.	1632/3	Ήπειρος / Μιχαήλ(ς).	BMI
17 / AKKΩΣΤ2		Ένθρονη Θεοτόκος.	1632/3	Ήπειρος.	BMI
18 / AK26		Δέηση (επιστύλιο τέμπλου).	1635/6	Ήπειρος-Δυτική Μακεδονία / Κωνσταντίνος από το Λινοτόπι ⁵²⁸ (Τούρτα 2001, 349).	BMI
19 / AK30		Ένθρονη Θεοτόκος με σκηνές δωδεκαόρτου.	17 ^{ος} αι.	Ήπειρος.	BMI

⁵²⁸ Γυιός του αγιογράφου Μιχαήλ (Χατζηδάκης και Δρακοπούλου 1997, 193), ζωγράφος φορητών εικόνων και τοιχογραφιών, 1619/20 – 1653 (ό.π., 132).

20 / AK88		Άγιος Παντελεήμονας με σκηνές από τον βίο του.	17 ^{ος} αι.	Ήπειρος.	BMI
21 / -		Επιστόλιο τέμπλου με παραστάσεις αποστόλων.	17 ^{ος} αι.	Ήπειρος.	BMI
22 / -		Ένθρονος Χριστός.	17 ^{ος} αι.	Βόρεια Ελλάδα.	BMI
23 / AK24		Χριστός Παντοκράτωρ.	17 ^{ος} αι.	Ήπειρος (Δημητρακοπούλου 2014).	BMI
24 / AK22		Χριστός Παντοκράτωρ.	β' μισό 17 ^{ου} αι.	Κρήτη(:).	BMI
25 / -		Άγιος Ιωάννης Πρόδρομος.	1677	Κρήτη / Βίκτωρ ⁵²⁹ (Ρηγόπουλος 2006α, 205-7).	METZ

⁵²⁹ Ο ιερέας Βίκτωρ έζησε και εργάστηκε στον Χάνδακα της Κρήτης κατά τη διάρκεια του β' μισού του 17^{ου} αιώνας (Χατζηδάκης 1987, 192-201).

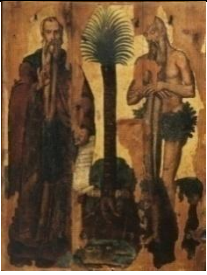





26 / -		Σταυρός Τέμπλου.	1689	Ζάκυνθος / Παναγιώτης Δοξαράς ⁵³⁰ (Μυλωνά 2011, 56-60).	METZ
27 / AK482		Άγιος Ιωάννης Πρόδρομος με σκηνές από τον βίο του.	Τέλη 17 ^{ου} αι.	Επτάνησα / Θεόδωρος Πουλάκης ⁵³¹ .	BMI
28 / AK515		Άγιος Ανδρέας.	Τέλη 17 ^{ου}	Κρήτη(;) (Δημητρακοπούλου 2014).	BMI
31 / -		Δέηση.	β' μισό 17 ^{ου} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	ΙΣ
32 / -		Άγιος Νικόλαος.	17 ^{ου} /18 ^{ου} αι.	Ήπειρος-Βόρεια Ελλάδα (Δημητρακοπούλου 2014).	BMI

⁵³⁰ Αξιωματικός του ενετικού στρατού και αγιογράφος, γεννήθηκε στη Μάνη αλλά έζησε στη Ζάκυνθο, την Ιταλία, την Καλαμάτα, τη Βενετία, τη Λευκάδα και την Κέρκυρα. Κατά τον Χατζηδάκη (1987, 280) το έργο του θεωρείται 'αφειτηρία της επανησιώτικης ζωγραφικής ιταλικής τεχνοτροπίας'.

⁵³¹ Γεννήθηκε στα Χανιά (~1620), έζησε στη Βενετία και την Κέρκυρα όπου πέθανε το 1692. Θεωρείται ένας από τους πλέον παραγωγικούς αγιογράφους της εποχής του (Χατζηδάκης και Δρακοπούλου 1997, 304-17).

33 / AK187		Αγία Μετάληψη με παραστάσεις έφιππων αγίων και αρχαγγέλων.	Αρχές 18 ^{ου} αι.	Επτάνησα(;) / Κωνσταντίνος Κονταρίνης ⁵³² .	BMI
34 / ΑΚΑΓΙΑ1		Άγιοι Πάντες	Τέλη 17 ^{ου} - αρχές 18 ^{ου} αι.	- / συνδέεται με τον κύκλο του Θ. Πουλάκη (Δημητρακοπούλου 2014).	BMI
35 / -		Άγιος Σπυρίδωνας.	α΄ μισό 18 ^{ου} αι.	Ζάκυνθος (Μυλωνά 2011, 83).	METZ
36 / AK439		Άγιος Σπυρίδωνας.	1731	Λευκάδα(;) / (Δημητρακοπούλου 2014).	BMI
37 / -		Αρχάγγελος.	α΄ μισό 18 ^{ου} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	ΙΣ
38 / AK601		Αγία Αικατερίνη.	18 ^{ος} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	BMI

⁵³² Γεννήθηκε στην Κέρκυρα αλλά καταγόταν από το Ρέθυμνο. Έζησε και εργάστηκε στην Κέρκυρα και την Λευκάδα, 1699-1738 (Χατζηδάκης και Δρακοπούλου 1997, 104-6).

40 / -		Άγιοι Θεοδοσίος και Πέτρος.	18 ^{ος} αι.	Έργο μοναχών ΙΜ Στροφάδων (Μυλωνά 2011, 18).	METZ
41 / -		Ρόδο το Αμάραντο.	β΄ μισό 18 ^{ου} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	ΙΣ
43 / -		Άγιοι Ανάργυροι.	β΄ μισό 18 ^{ου} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	ΙΣ
44 / -		Άγιοι Ανάργυροι και Παντελεήμονας.	β΄ μισό 18 ^{ου} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	ΙΣ
45 / -		Αδιάγνωστη αγία.	β΄ μισό 18 ^{ου} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	ΙΣ
46 / AK764		Άγιος Ιωάννης Πρόδρομος.	Τέλη 18 ^{ου} - α΄ μισό 19 ^{ου} αι.	Ήπειρος / Αναστασίου Αναγνώστου Τσεπελοβίτου ⁵³³ .	BMI

⁵³³ Καταγόταν από το χωριό Τσεπέλοβο της Ηπείρου, υπογεγραμμένα έργα του (φορητά και τοιχογραφίες) καλύπτουν το διάστημα από το 1816 έως το 1833 (Χατζηδάκης 1987, 168). Βλ. επίσης Κωνσταντίνος 2001, 44.

47 / AK27		Χριστός Κριτής.	1773	Ήπειρος / Ιωάννης Αθανασίου Καπεσοβίτης ⁵³⁴ .	BMI
48 / -		Άγιος Ιωάννης Ευαγγελιστής.	Τέλη 18 ^{ου} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	ΙΣ
49 / -		Άγιος Νικόλαος.	Τέλη 18 ^{ου} αι.	Σλαβική.	ΙΣ
50 / AK773		Ρόδο το Αμάραντο με Ρίζα Ιεσσαί.	1802	Ήπειρος / Αναγνώστης Οικονόμου ⁵³⁵ εκ χώρας Καπεσόβου.	BMI
51 / -		Αγία Παρασκευή.	Αρχές 19 ^{ου} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	ΙΣ

⁵³⁴ Αγιογράφος εικόνων και τοιχογραφιών, η εν λόγω φορητή εικόνα αποτελεί το πρωιμότερο υπογεγραμμένο έργο του (οψιμότερο έργο του: τοιχογραφίες έτους 1806) (Χατζηδάκης 1987, 336-7). Βλ. επίσης Κωνσταντίος 2001, 33-47.

⁵³⁵ Καταγόταν από το χωριό Καπέσοβο της Ηπείρου. Ο Χατζηδάκης δεν περιλαμβάνει την εν λόγω εικόνα στον κατάλογο των έργων του (Χατζηδάκης 1987, 163).

52 / -		Αρχάγγελος Μιχαήλ με Άγιο Μανδήλιο και αγίους.	Αρχές 19 ^{ου} αι.(;).	Σλαβική.	ΙΣ
53 / -		Ιησούς Χριστός.	Αρχές 19 ^{ου} αι.(;).	Σλαβική.	ΙΣ
54 / -		Παναγία Βρεφοκρατούσα με αγίους (τρίπτυχο) ⁵³⁶ .	Αρχές 19 ^{ου} αι.(;).	Μελένικο (νοτιοδυτική Βουλγαρία).	ΙΣ
55 / -		Δεξί φύλλο τριπτύχου.	Αρχές 19 ^{ου} αι.	Βόρεια Μακεδονία (νοτιοδυτική Βουλγαρία;).	ΙΣ
56 / -		Παναγία Βρεφοκρατούσα με άγιο Ιωάννη Πρόδρομο και αγίους.	α΄ μισό 19 ^{ου} αι.	Αρκαδία(;).	ΙΣ

⁵³⁶ Οι εικόνες '54', '56', '59', '60' και '61' εξετάστηκαν μόνον μη καταστροφικά με χρήση ημιφορητής διατάξεως XRF.

58 / XA		Παναγία Οδηγήτρια.	1841	Ήπειρος / Θεοδοσίος και Κωνσταντίνος ⁵³⁷ .	BMI
59 / -		Ιησούς Χριστός.	Μέσα 19 ^{ου} αι.	Εύβοια.	ΙΣ
60 / -		Άγιος Ιωάννης Πρόδρομος.	Μέσα 19 ^{ου} αι.	Εύβοια.	ΙΣ
61 / -		Άγιος Στυλιανός.	Μέσα 19 ^{ου} αι.	Εύβοια.	ΙΣ
62 / -		Δέηση με παραστάσεις αγίου Γεωργίου και Ευαγγελισμού.	α' μισό 19 ^{ου} αι.	Αρκαδία.	ΙΣ
65 / -		Άγιος Στυλιανός.	Μέσα 19 ^{ου} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	ΙΣ

⁵³⁷ Ο Κωνσταντίνος ήταν γιος του Θεοδοσίου. Τα φορητά και μνημειακά έργα του δεύτερου καλύπτουν χρονολογικά την περίοδο από το 180(9;) μέχρι το 1845 (Χατζηδάκης 1987, 302).

66 / -		Άγιος Ιωάννης Πρόδρομος με Ιεράρχη.	Μέσα 19 ^{οο} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	ΙΣ
67 / -		Άγιος Χαράλαμπος(;).	Μέσα 19 ^{οο} αι.	Αγνώστου προελεύσεως.	ΙΣ
68 / -		Θεοτόκος Βρεφοκρατούσα.	Τέλη 18 ^{οο} αι.	Βόρεια Ελλάδα(;).	ΙΣ

Παράρτημα Β: εξέταση μικροδειγμάτων από μεταβυζαντινές τοιχογραφίες ναών της Ηπείρου

1.1 Εισαγωγή

Στο παρόν παράρτημα παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εξέταση δειγμάτων ζωγραφικής και κονιαμάτων που ελήφθησαν από τοιχογραφίες μνημείων της νήσου λίμνης Ιωαννίνων⁵³⁸. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν δείγματα που ελήφθησαν από το καθολικό της Ιεράς Μονής (ΙΜ) Ελεούσας καθώς και από τον κυρίως ναό, τη λιτή και τους δυο εξωνάρθηκες (βόρειο και νότιο) του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπικών. Συνολικά ελήφθησαν 41 δείγματα ζωγραφικών στρωμάτων καθώς και 11 δείγματα κονιαμάτων. Διευκρινίζεται ότι τα εν λόγω δείγματα ελήφθησαν αποκλειστικά από περιοχές με ήδη υπάρχουσες φθορές καθώς και ότι στις πλείστες των περιπτώσεων οι γραμμικές διαστάσεις αυτών δεν υπερβαίνουν τα 2 mm. Κατεβλήθη επίσης προσπάθεια τα ληφθέντα δείγματα να προέρχονται –όπου αυτό ήταν εφικτό- από αντίστοιχα εικονογραφικά στοιχεία των μνημείων/φάσεων. Έτσι επί παραδείγματι ελήφθησαν δείγματα από τις ερυθρές διαχωριστικές ταινίες αλλά και από τα –συνήθως πράσινης αποχρώσεως- εδάφη επί των οποίων στέκονται οι ολόσωμες μορφές, από όλα τα υπό εξέταση μνημεία/φάσεις.

Τα ληφθέντα δείγματα εξετάστηκαν αρχικώς υπό το στερεοσκόπιο και στη συνέχεια εγκιβωτίστηκαν εντός πολυεστερικής ρητίνης και επεξεργάστηκαν καταλλήλως ώστε στην επιφάνεια των παρασκευασμάτων να εκτίθενται επίπεδες τομές των δειγμάτων (Εικόνα 1). Ακολούθως εξετάστηκαν ενδελεχώς υπό οπτικό μικροσκόπιο καθώς και υπό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης· στη δεύτερη περίπτωση κατέστη δυνατό να παρατηρηθούν σε μεγάλες μεγεθύνσεις τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των διαφόρων φάσεων καθώς και να προσδιοριστούν ποσοτικά οι στοιχειακές συστάσεις τους (μέσω αναλύσεων EDX). Ορισμένα δείγματα χρωματικών στρωμάτων εξετάστηκαν περαιτέρω δια εφαρμογής υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR), ενώ στις περιπτώσεις των κονιαμάτων μικροποσότητες δειγμάτων κονιοποιήθηκαν και εξετάστηκαν με διάταξη περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ.

Σημειώνεται ότι τα προαναφερθέντα μνημεία τοιχογραφήθηκαν κατά τον 16^ο αιώνα από δεξιότεχνες αγιογράφους οι οποίοι φαίνεται ότι σχετίζονται (και σε κάποιες περιπτώσεις ενδεχομένως ταυτίζονται) με τους ονομαστούς τεχνίτες Φράγκο Κατελάνο και τους αδελφούς Κονταρήδες, τους Γεώργιο (ιερέα) και Φράγκο (Γαρίδης 1995, 28-9· Δεληγιάννη-Δωρή 1999, 103-4).

1.2 Αναλυτικά δεδομένα

Με σκοπό τη διευκόλυνση της παρουσίασης των αναλυτικών δεδομένων, στο εξής τα δείγματα θα αναφέρονται με αύξοντες αριθμούς και με προθέματα ‘E’ για τα ληφθέντα από το καθολικό της ΙΜ Ελεούσας και ‘FK’, ‘FL’, ‘FN’ και ‘FS’ για τα δείγματα από τον κυρίως ναό, τη λιτή, το βόρειο και νότιο εξωνάρθηκα του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπικών αντίστοιχα. Για παράδειγμα το FL13 αντιστοιχεί στο δείγμα Νο13 (πράσινο έδαφος –

⁵³⁸ Η συγκεκριμένη μελέτη έλαβε χώρα στο πλαίσιο υλοποίησης σύμβασης που υπεγράφη μεταξύ της Εφορείας Αρχαιοτήτων Ιωαννίνων και του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του ΕΚΕΦΕ ‘Δημόκριτος’ τον Οκτώβριο του έτους 2014. Η δράση χρηματοδοτήθηκε από το έργο 2011ΣΕ01480168 που τιτλοφορείται «Εργασίες αποκατάστασης και συντήρησης στις μονές της νήσου της λίμνης των Ιωαννίνων» (Εφορεία Αρχαιοτήτων Ιωαννίνων, πρώην 8^η ΕΒΑ).

παράσταση Κοιμήσεως Θεοτόκου) από τη λιτή του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπινών ('FL')⁵³⁹.

1.2.1 Στερεοσκοπική εξέταση μικροδομικών χαρακτηριστικών

Τα επιφανειακά μικροδομικά χαρακτηριστικά των ζωγραφικών στρωμάτων καθώς και τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των κονιαμάτων εξετάστηκαν και φωτογραφήθηκαν υπό στερεοσκόπιο σε μεγεθύνσεις από 10x έως 40x. Στην πλειονότητα των δειγμάτων ζωγραφικής διαπιστώθηκε παρουσία επιφανειακών επικαθήσεων ποικίλων μορφών. Συχνά απαντώνται φαιές/μελανές επικαθήσεις που κατά πάσα πιθανότητα σχετίζονται με κατάλοιπα καύσης (Εικόνα 1, αριστερά), ενώ στην πλειονότητα των δειγμάτων διαπιστώθηκε παρουσία εκτεταμένων επικαθήσεων που εμφανίζουν ομοιότητες με εξανθήσεις αλάτων⁵⁴⁰ (Εικόνα 1, μέσο). Παράλληλα διαπιστώθηκε ότι σε ορισμένες περιοχές υφίστανται εκτεταμένες απώλειες των χρωματικών στρωμάτων (Εικόνα 1, δεξιά).



Εικόνα 1. Αριστερά: δείγμα E2, μεγέθυνση 40x. Μέσο: εξανθήσεις αλάτων (;) δείγμα FN1, 40x. Δεξιά: επιφάνεια δείγματος FS2, 16x. Έχει απολεσθεί το σύνολο σχεδόν του ερυθρού χρωματικού στρώματος.

Ενδιαφέροντα στοιχεία ανέδειξε και η στερεοσκοπική εξέταση των κονιαμάτων⁵⁴¹. Τα επιφανειακά/τελικά κονιάματα (‘όψεις’, κονιάματα επί των οποίων τοποθετούνται τα χρωματικά στρώματα) διαπιστώθηκε ότι συνήθως περιέχουν επιμήκεις, ιδιαίτερα λεπτές, ημιδιαφανείς ίνες (Εικόνα 2, αριστερά), ή/και φυτικά αποτμήματα (‘άχυρο’) (Εικόνα 2, δεξιά). Εντούτοις μεταξύ των δειγμάτων από διαφορετικούς ναούς/φάσεις διαπιστώθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τις αναλογίες ιών-φυτικών αποτμημάτων/κονίας, γεγονός που καταδεικνύει εμπλοκή διαφορετικών κονιαμάτων.

⁵³⁹ Αναλυτικός κατάλογος των ληφθέντων δειγμάτων υφίσταται στο τέλος του Παραρτήματος Β.

⁵⁴⁰ Ο εντοπισμός επιφανειακών στρωμάτων αλάτων είναι ιδιαίτερα συνήθης κατά την εξέταση δειγμάτων από τοιχογραφημένα μνημεία (βλ. ενδεικτικά: Gettens και Stout 1958, 109-10· Sotiropoulou et al 2008, 145· Iordanidis et al 2014, 2718).

⁵⁴¹ Στο εξής τα κονιάματα θα αναφέρονται ως εξής: ‘βαθύ’: το κονίαμα που συμπληρώνει τα κενά ανάμεσα στους λίθους (και συχνά μέρος αυτών) της τοιχοδομής. ‘ενδιάμεσο’: κονίαμα που καλύπτει τους λίθους και εξομαλύνει την επιφάνεια των τοίχων. ‘επιφανειακό/τελικό’ ή ‘όψη’: το εξωτερικό επιφανειακό κονίαμα επί του οποίου τοποθετούνται τα χρωματικά στρώματα, η ‘*όψις*’ του Διονύσιου (Διονύσιος 1997, 38, §56).



Εικόνα 2. Αριστερά: ημιδιαφανείς, επιμήκεις ίνες εντός επιφανειακού κονιάματος. Δείγμα E2, μεγέθυνση 32x. Δεξιά: δείγμα FL7, 20x. Με βέλος σημειώνεται τεμάχιο άχρουν.

Αντιθέτως σε όλες τις περιπτώσεις τα ενδιάμεσα κονιάματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες φυτικών αποτιμημάτων διαστάσεων από 1 έως 20 περίπου mm (Εικόνα 3, αριστερά). Παρατηρήθηκε μάλιστα ότι τα εν λόγω αποτιμήματα προέρχονται από περισσότερα του ενός ήδη φυτών (Εικόνα 3, δεξιά).



Εικόνα 3. Αριστερά: δείγμα FK12, 10x. Δεξιά: δείγμα E9, 10x.

Σημαντικά ωστόσο διαφοροποιούνται τα κονιάματα από τους αρμούς των λιθοδομών⁵⁴² ('βαθέα'). Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι τα εν λόγω κονιάματα εμπεριέχουν πλήθος κόκκων αδρανών ποικίλων αποχρώσεων, με διαστάσεις που ως επί το πλείστον κυμαίνονται από 1 έως 20 mm (Εικόνα 4, αριστερά). Με βάση μάλιστα τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των αδρανών (ήτοι ηπίως αμβλυμμένες ακμές-υπογωνιώδεις κόκκοι) εκτιμάται ότι αυτά έχουν εκτεθεί επί μακρόν σε ρέον ύδωρ και ως εκ τούτου εικάζεται ποτάμια προέλευση. Επιπροσθέτως αναφέρεται ότι η σε ορισμένες περιπτώσεις (π.χ. δείγμα FN10) έντονα φαίη απόχρωση του συνδετικού υλικού των εν λόγω κονιαμάτων ενδεχομένως υποδηλώνει προσθήκη και άλλων συστατικών στο συνδετικό, πέραν της τυπικώς χρησιμοποιούμενης ασβέστου (Εικόνα 4, δεξιά).

⁵⁴² Σημειώνεται ότι στις περιπτώσεις του κυρίως ναού και του νότιου εξωνάρθηκα του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπικών δεν ελήφθησαν δείγματα από το πρώτο (βαθύ) κονίαμα λόγω αδυναμίας πρόσβασης σε αυτό.

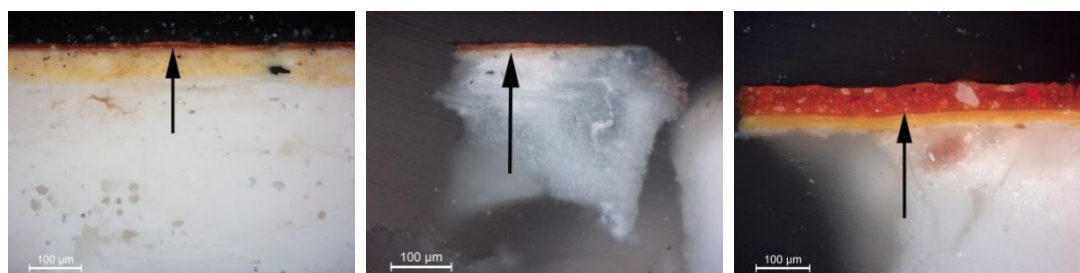


Εικόνα 4. Αριστερά: κόκκοι αδρανών, δείγμα E8, 12x (απόσταση μεταξύ διαδοχικών γραμμών στον δείκτη στην βάση της εικόνας: 1 mm). Δεξιά: δείγμα FN10, 12x.

Τέλος υπογραμμίζεται ο ιδιαίρων χαρακτήρας των κονιαμάτων από την παράσταση στο υπέρθυρο του νότιου εξωνάρθηκα του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπικών (δείγματα FS2 και 3): η απουσία ημιδιαφανών ινών από το τελικό αλλά και η ιδιαίτερα περιορισμένη παρουσία φυτικών αποτμημάτων στο τελικό και το ενδιάμεσο κονίαμα αποτελούν σημαντικές διαφοροποιήσεις από το σύνολο των προαναφερθέντων δειγμάτων.

1.2.2 Εξέταση δειγμάτων ζωγραφικής υπό οπτικό μικροσκόπιο

Επιχρυσωμένες περιοχές εντοπίζονται στο καθολικό της ΙΜ Ελεούσας καθώς επίσης στον κυρίως ναό και τη λιτή του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπικών. Κατά την εξέταση των δειγμάτων από τις εν λόγω περιοχές διαπιστώθηκε ότι στα δείγματα E1 και FK8 υπό το λεπτότατο φύλλο χρυσού υφίσταται στρώμα καστανέρυθρου συγκολλητικού / προστύμματος⁵⁴³ πάχους <20 μm (Εικόνα 5, αριστερά και μέσο). Αντιθέτως το πρόστυμμα που χρησιμοποιήθηκε για τη συγκόλληση φύλλων χρυσού στη λιτή της ΙΜ Φιλανθρωπικών είναι σημαντικά μεγαλύτερου πάχους (>50 μm)⁵⁴⁴ (Εικόνα 5, δεξιά).

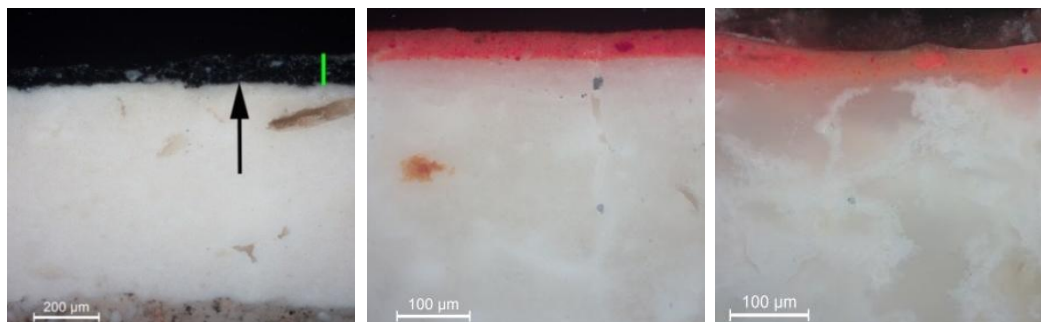


Εικόνα 5. Αριστερά: τομή δείγματος E1. Μέσο: τομή δείγματος FK8. Δεξιά: τομή δείγματος FL12. Με βέλη σημειώνονται τα συγκολλητικά υπό τα φύλλα χρυσού. Όλες οι φωτομικρογραφίες ελήφθησαν υπό μεγέθυνση 200x.

⁵⁴³ Ο όρος ‘πρόστυμμα’ αντιστοιχεί στον αγγλικό όρο ‘mordant’ ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως ως δηλωτικός των συγκολλητικών ουσιών που χρησιμοποιούνται για την προσάρτηση μεταλλικών φύλλων στις προς διακόσμηση επιφάνειες (Thompson 1998, 244). Για περαιτέρω σχετικές πληροφορίες βλ. κεφάλαιο 3 της παρούσας διατριβής.

⁵⁴⁴ Αντιστοίχου πάχους πρόστυμματα εντοπίστηκαν και σε Θεσσαλικά τοιχογραφημένα μνημεία 16^{ου} αιώνας (Katsibiri και Boon 2004, 1595).

Το σύνολο των υπό εξέταση δειγμάτων από τους κάμπους⁵⁴⁵ των τοιχογραφιών εμφανίζουν παρόμοια μικροδομή: επί του τελικού κονιάματος έχει απλωθεί μελανό στρώμα το οποίο περιέχει κυρίως μαύρους και λίγους λευκούς κόκκους (Εικόνα 6, αριστερά). Τα δείγματα E5, FL2 και FL14 (ερυθρές, διαχωριστικές ταινίες μεταξύ παραστάσεων) παρουσιάζουν όμοια –μεταξύ τους- μικροδομή: το, αποτελούμενο από κόκκους ερυθρής χρωστικής, επιφανειακό χρωματικό στρώμα σχηματίζει σαφή διεπιφάνεια με το υποκείμενο κονίαμα (Εικόνα 6, μέσο). Αντιθέτως διαφορετικής μικροδομής – διάχυτο⁵⁴⁶ ερυθρό στρώμα εντοπίστηκε στο δείγμα από την ερυθρή διαχωριστική ταινία του βόρειου εξωνάρθηκα της ΙΜ Φιλανθρωπικών (FN1, Εικόνα 6, δεξιά).

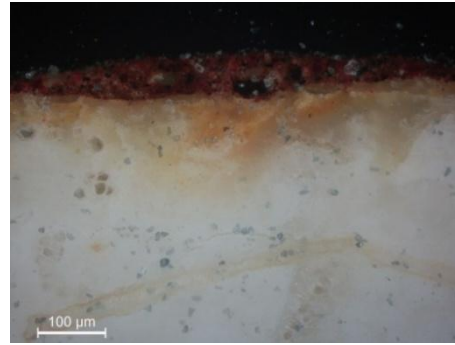
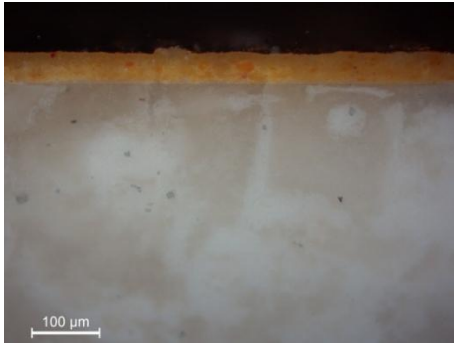


Εικόνα 6. Αριστερά: τυπική δομή δείγματος από κάμπο παραστάσεως. Επί του τελικού (λεπτοφινούς) κονιάματος έχει τοποθετηθεί μελανό ζωγραφικό στρώμα (βέλος-κάθετη γραμμή). Δείγμα E13, 100x. Μέσο: ερυθρό χρωματικό στρώμα επί κονιάματος. Διακρίνεται σαφής διεπιφάνεια (δείγμα FL2, 200x). Δεξιά: απουσία σαφούς διεπιφάνειας μεταξύ ερυθρού χρωματικού στρώματος και υποκείμενου κονιάματος (δείγμα FN1, 200x).

Τα δείγματα από περιοχές κίτρινης αποχρώσεως (τα οποία ελήφθησαν ως επί το πλείστον από αγρύσφωτους φωτοστεφάνους) αποτελούνται κυρίως από κόκκους κίτρινου και καστανοκίτρινου χρώματος διεσπαρμένους σε ωχρή μήτρα, εντός της οποίας παρατηρούνται και ορισμένοι υπόλευκοι κόκκοι (Εικόνα 7, αριστερά). Παράλληλα διαπιστώθηκε ότι οι ιώδεις αποχρώσεις επιτυγχάνονταν συστηματικά δια αναμίξεως βαθέως ερυθρών με μελανές χρωστικές (Εικόνα 7, δεξιά). Ωστόσο και στις δυο περιπτώσεις (κίτρινες-ιώδεις αποχρώσεις) παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την κοκκομετρία και την απόχρωση των εμπλεκόμενων χρωστικών, καθώς και στην αλληλουχία και το πάχος των επάλληλων χρωματικών στρωμάτων μεταξύ δειγμάτων από διαφορετικές ζωγραφικές φάσεις.

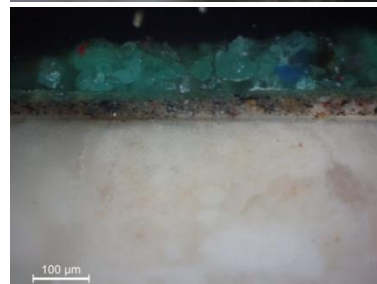
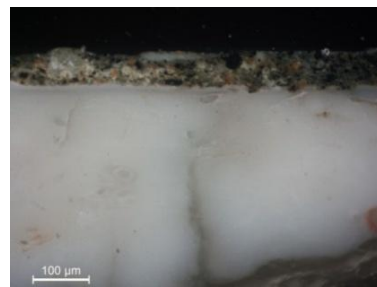
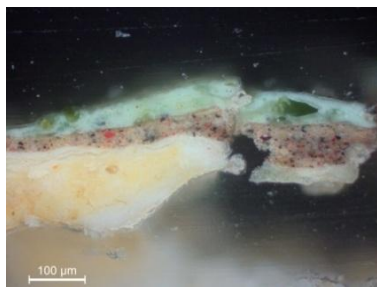
⁵⁴⁵ Στα πλαίσια της βυζαντινής/μεταβυζαντινής ζωγραφικής η λέξη ‘κάμπος’ χρησιμοποιείται για να δηλωθεί το βάθος/φόντο των παραστάσεων.

⁵⁴⁶ Η διάχυση του χρωματικού στρώματος εντός του υποκείμενου κονιάματος ενδεχομένως αποτελεί ένδειξη ότι οι εν λόγω περιοχές ζωγραφίστηκαν επί νωπού κονιάματος – ‘al fresco’. Το ότι η χαρακτηριστική αυτή δομή δεν εντοπίζεται συστηματικά είναι πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι συχνά οι τεχνίτες ζωγράφιζαν επί νωπού κονιάματος μόνον *κάποια* τμήματα των παραστάσεων (Mora et al 1984, 113).



Εικόνα 7. Αριστερά: δείγμα από περιοχή κίτρινης αποχρώσεως (E3). Δεξιά: μίγμα ερυθρών με μελανούς κόκκους (δείγμα E5). Αμφότερες οι εικόνες ελήφθησαν υπό μεγέθυνση 200x.

Τέλος, σημαντικές διαφοροποιήσεις εντοπίστηκαν κατά την εξέταση των δειγμάτων από τις πράσινου/υποπράσινου χρώματος απεικονίσεις εδάφους. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι στις παραστάσεις από το καθολικό της ΙΜ Ελεούσας οι εν λόγω περιοχές αποδίδονται με χρήση σχετικά αδρομερούς πράσινης χρωστικής διεσπαρμένης εντός λευκής μήτρας (δείγμα E6, Εικόνα 8, άνω αριστερά), ενώ στον κυρίως ναό του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπηών το έδαφος αποδίδεται με υποπράσινο/λαδί χρωματικό στρώμα, μίγμα κόκκων μελανής, κίτρινης και λευκής χρωστικής (Εικόνα 8, άνω δεξιά). Στα δείγματα από τη λιτή και τον βόρειο εξωνάρθηκα της ΙΜ Φιλανθρωπηών επί αντιστοίχου λαδί υποστρώματος υφίσταται λεπτό στρώμα πράσινου χρώματος (Εικόνα 8, αριστερά), ενώ στην περίπτωση του δείγματος από την παράσταση Κοιμήσεως στη λιτή του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπηών παρατηρήθηκε το προαναφερθέν υποπράσινο/λαδί στρώμα το οποίο υπερκαλύπτεται από αδρή, εντόνου πράσινου χρώματος χρωστική (Εικόνα 8, δεξιά).



Εικόνα 8. Άνω αριστερά: τομή δείγματος E6. Άνω δεξιά: τομή δείγματος FK4. Αριστερά: τομή δείγματος FN2. Δεξιά: τομή δείγματος FL13. Όλες οι φωτομικρογραφίες ελήφθησαν υπό μεγέθυνση 200x.

1.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – μικροανάλυση ακτίνων X (SEM-EDX)

Κατά την εξέταση μικροδειγμάτων από *επιχρυσωμένες περιοχές* διαπιστώθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί φύλλα χρυσού υψηλής καθαρότητας (Πίνακας 1) και ιδιαίτερα μικρού πάχους (<2μm).

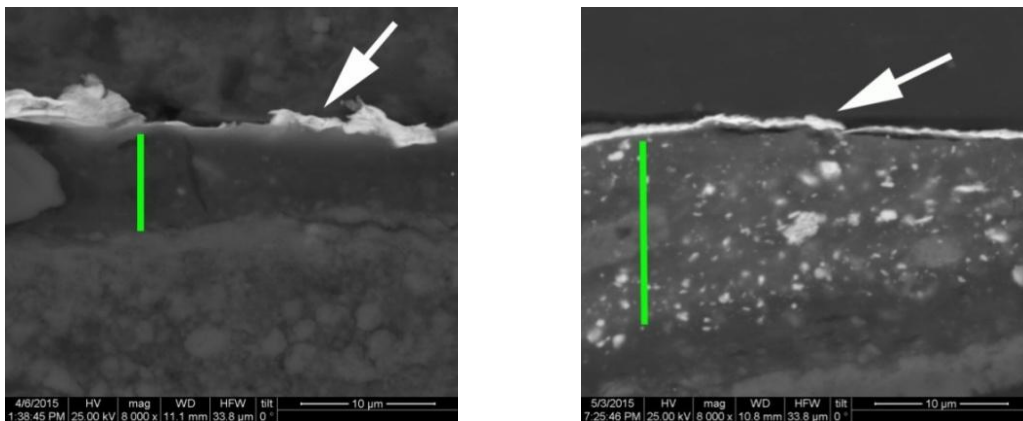
Πίνακας 1. Συστάσεις φύλλων χρυσού (EDX, wt% στοιχεία).

Δείγμα	Σύσταση		
	Ag	Cu	Au
E1	0.8	-	99.2
FK8	2	0.3	97.7
FK10	2.3	0.9	96.8
FL12	1.3	0.5	98.2

Ωστόσο, κατά την μελέτη των υποκειμένων των φύλλων προστυμάτων διαπιστώθηκε ότι αυτά διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους τόσο ως προς τη σύσταση (Πίνακας 2) όσο και ως προς τα μικροδομικά χαρακτηριστικά (Εικόνα 9).

Πίνακας 2. Συστάσεις και πάχη προστυμάτων φύλλων χρυσού (EDX, wt% στοιχεία).

Δείγμα	Σύσταση												Πάχος (μm)
	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Pb	
E1	2	2.3	11	20.3	5.9	2.5	1.5	46	1.1	7.4	-	-	3-8
FK8	-	1.3	8.2	11	-	0.7	0.4	16.7	1.3	4.7	4.2	51.5	2-9
FK10	1.9	1	15.1	21.4	-	0.8	1.9	12.8	0.8	5.3	5.6	33.4	5-21
FL12	-	0.8	7.8	14	-	-	2.3	1.5	0.6	3.4	0.9	68.7	50-65

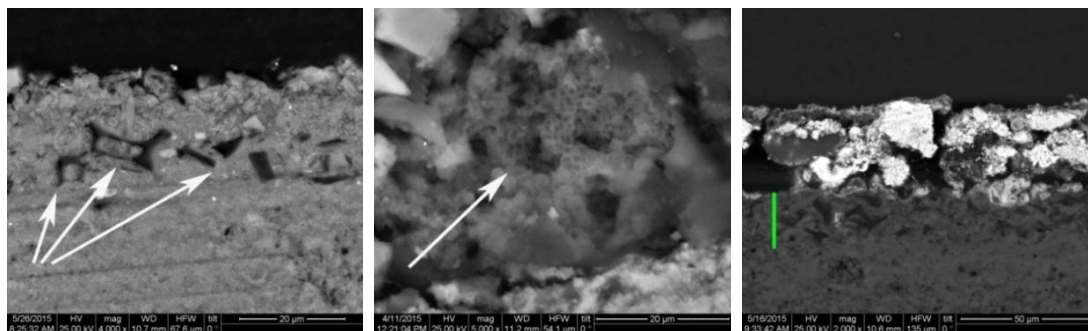


Εικόνα 9. *Αριστερά:* πρόστυμα (κάθετη γραμμή) υπό φύλλο χρυσού (βέλος), δείγμα E1, επιχρυσωμένος φωτοστέφανος, καθολικό IM Ελεούσας. *Δεξιά:* πρόστυμα (κάθετη γραμμή) υπό φύλλο χρυσού (βέλος), δείγμα FK10, επίχρυση διακόσμηση, κυρίως ναός καθολικού IM Φιλανθρωπικών. Αμφότερες οι φωτομικρογραφίες SEM, 8000x.

Η ανίχνευση υψηλών συγκεντρώσεων μολύβδου (Pb) σε τρία από τα υπό εξέταση προστύματα σε συνδυασμό με τη χαρακτηριστική μικροδομή τους, κατά πάσα πιθανότητα

υποδηλώνουν χρήση ελαιωδών συγκολλητικών⁵⁴⁷. Άλλωστε αντίστοιχα συγκολλητικά απαντώνται και σε άλλα μεταβυζαντινά τοιχογραφημένα μνημεία του ελλαδικού χώρου (Katsibiri και Boon 2004, Katsibiri και Howe 2010). Εντούτοις στην περίπτωση του δείγματος E1 το πρόστυμμα χαρακτηρίζεται από την απουσία μολύβδου και την σημαντική παρουσία ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου, σιδήρου και φωσφόρου (Πίνακας 2), καθώς και από το ιδιαίτερα μικρό πάχος του. Τα δεδομένα αυτά υποδηλώνουν ότι στην εν λόγω περίπτωση έχει χρησιμοποιηθεί διαφορετικού τύπου, πιθανότατα υδατικό πρόστυμμα (Bonaduce et al 2006).

Κατά την εξέταση των δειγμάτων από τους κάμπους των παραστάσεων διαπιστώθηκε ότι οι εντοπισθείσες μαύρες χρωστικές ταυτίζονται με μαύρο του άνθρακα, το οποίο στην πλειονότητα των περιπτώσεων έχει παρασκευαστεί με φυτικές πρώτες ύλες που διατηρούν μερικώς τη χαρακτηριστική τους δομή (Εικόνα 10, αριστερά). Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το δείγμα από τον κάμπο του καθολικού της ΙΜ Ελεούσας όπου απαντάται ιδιόμορφη μαύρη, άμορφη χρωστική (Εικόνα 10, μέσο). Με βάση τα ιδιάζοντα μικροδομικά χαρακτηριστικά εικάζεται ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση έχει χρησιμοποιηθεί μαύρο 'φούμο' ('lamp black'), δηλαδή η χρωστική που παρασκευαζόταν με ψύξη καυσαερίων προερχόμενων από ατελή καύση οργανικών υλών (Eastaugh et al 2008, 222· Winter και FitzHugh 2007, 27).



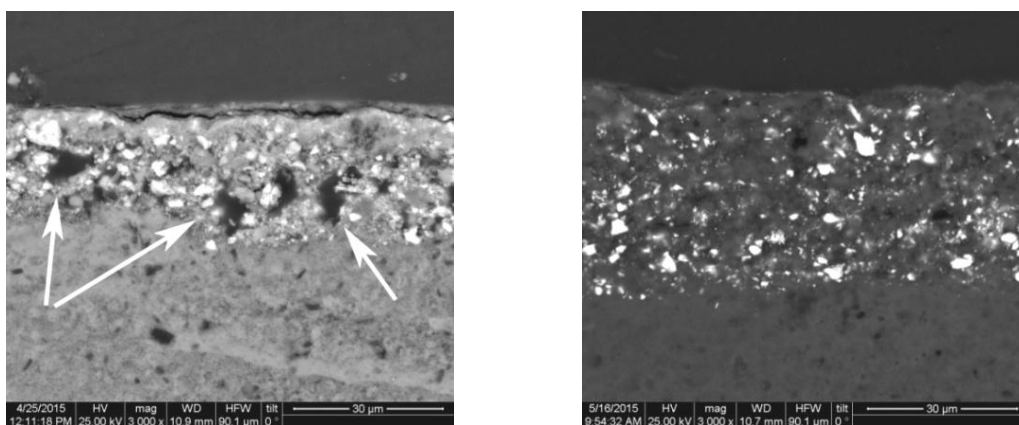
Εικόνα 10. Αριστερά: κόκκοι μαύρης ανθρακούχου χρωστικής φυτικής προέλευσης (βέλη) εντός ασβεστιτικής μήτρας (δείγμα FN7, SEM, 4000x). Μέσο: ιδιόμορφοι κόκκοι μαύρης χρωστικής (δείγμα E2, SEM, 5000x). Δεξιά: επί του τυπικής μορφολογίας μελανού στρώματος (κάθετος) υφίσταται επιζωγράφιση με λευκό του μολύβδου και κυανή χρωστική (λευκό υπερκείμενο στρώμα) (δείγμα FL1, SEM, 2000x).

Σημειώνεται ότι στη βυζαντινή και τη μεταβυζαντινή επιτοίχια ζωγραφική ήταν ιδιαίτερα συνήθης η πρακτική της επικάλυψης των κάμπων των παραστάσεων με χρωματικά στρώματα μελανού-γκρίζου χρώματος επί των οποίων τοποθετούνταν ακολούθως κυανές χρωστικές. Ωστόσο, λόγω της ευπαθούς φύσεώς τους, τα επιφανειακά κυανά στρώματα σταδιακά απομακρύνονταν, με αποτέλεσμα σήμερα σε πολλές περιπτώσεις να μη σώζονται ή να εντοπίζονται μόνον ίχνη τους (Zorba et al 2006, 722-3· Sotiropoulou et al 2008, 147). Αυτή φαίνεται πως είναι και η περίπτωση των υπό εξέταση τοιχογραφιών καθώς δεν παρατηρήθηκαν υπολείμματα επιφανειακών κυανών χρωστικών. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα FL1 όπου εντοπίστηκε επιφανειακό χρωματικό στρώμα αποτελούμενο από κόκκους λευκής μολυβδούχου και κυανής χρωστικής (Εικόνα 10, δεξιά): με βάση την

⁵⁴⁷ Πρόκειται για συγκολλητικά που παρασκευάζονταν με βάση ξηραίνόμενα έλαια (λινέλαιο, καρυδέλαιο κ.α.) εντός των οποίων προσετίθεντο χρωστικές –συνηθέστατα μολυβδούχες– που επιταχύνουν την στερεοποίησή τους (Thompson 1998, 274)

ασυμβατότητα⁵⁴⁸ των λευκών μολυβδούχων χρωστικών με τις πρακτικές επιτοίχιας ζωγραφικής εικάζεται ότι το εν λόγω στρώμα ταυτίζεται με κατάλοιπα μεταγενέστερης επέμβασης επιζωγράφισης.

Όπως προαναφέρθηκε για την επίτευξη των ιωδών αποχρώσεων σε όλες τις περιπτώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί μίγματα μαύρων φυτικών χρωστικών με, εντόνου ερυθρού χρώματος, σιδηρούχες χρωστικές (Εικόνα 11, αριστερά). Οι τελευταίες χρωστικές χαρακτηρίζονται συστηματικά από ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου ενώ ταυτόχρονα περιέχουν πλήθος άλλων προσμίξεων όπως ασβέστιο, πυρίτιο και αργίλιο (Πίνακας 3). Αντιθέτως σε δείγματα από περιοχές λαμπρού ερυθρού χρώματος αλλά και στην πλειονότητα των ερυθρών διαχωριστικών ταινιών⁵⁴⁹ διαπιστώθηκε ότι έχει χρησιμοποιηθεί λεπτόκοκκος θειούχος υδράργυρος (HgS, κιννάβαρι) (Εικόνα 11, δεξιά).



Εικόνα 11. Αριστερά: δείγμα από περιοχή ιώδους αποχρώσεως. Κόκκοι φυτικού μαύρου του άνθρακα (βέλη) σε μίξη με ερυθρή σιδηρούχο χρωστική (λευκοί διάσπαρτοι κόκκοι) (δείγμα FK1, SEM, 3000x). Δεξιά: διάσπαρτοι κόκκοι HgS, δείγμα από διαχωριστική ταινία (δείγμα FL2, SEM, 3000x).

Πίνακας 3. Συστάσεις ερυθρών σιδηρούχων χρωστικών (δεδομένα EDX, στοιχεία wt%).

Δείγμα	Σύσταση												
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Pb
E4	-	1.2	0.8	7.6	-	0.9	-	0.1	3.5	-	0.3	80.1	3.7
FK1	1.1	1.9	3.7	11.6	1.1	0.5	0.6	1.6	10.7	0.1	1.9	64.4	1
FL4	0.2	1.3	4.6	9.7	0.1	0.3	1.1	1.2	8	-	1.5	71.5	0.3
FN3	-	1.3	2.3	17.3	-	0.2	0.5	0.7	5.3	0.1	2	70.3	-
FS2	-	0.5	2.5	14.3	0.5	0.5	0.2	0.7	16	-	0.8	64	-

Στις περιπτώσεις χρήσεως κινναβάρεως διαπιστώθηκε ότι εντός του χρωματικού στρώματος έχουν προστεθεί μικρές ποσότητες ερυθρών σιδηρούχων χρωστικών και ασβεστιτικών κόκκων. Η εν λόγω διαπίστωση βρίσκεται σε αρμονία με την οδηγία περί χρήσεως θειούχου υδράργυρου σε επιτοίχια ζωγραφική που απαντάται στην ‘Ερμηνεία’ του Διονυσίου εκ Φουρνά (Διονύσιος 1997, 41, §66).

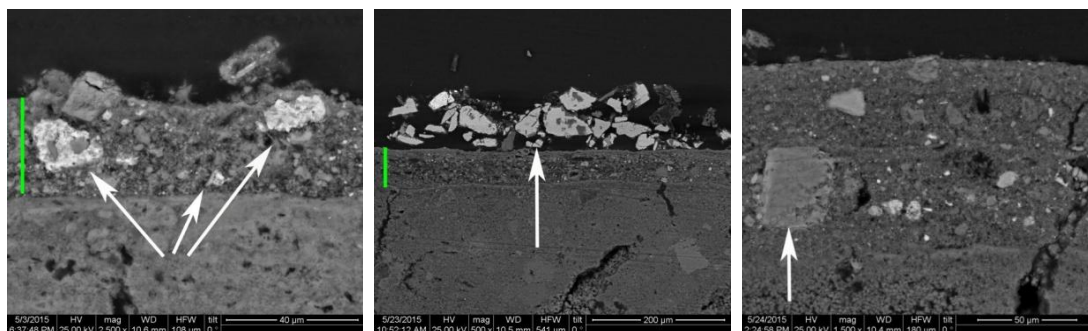
⁵⁴⁸ Λόγω του κινδύνου αμαυρώσεώς του παραδοσιακά αποφευγόταν η χρήση λευκού του μολύβδου στην επιτοίχια ζωγραφική (Διονύσιος 1997, 41, §66).

⁵⁴⁹ Εξαιρέση αποτελεί η διαχωριστική ταινία από τον κυρίως ναό του καθολικού της IM Φιλανθρωπικών: κατά την εξέτασή του δείγματος FK2 διαπιστώθηκε ότι το ερυθρό χρώμα οφείλεται σε χρήση σιδηρούχου ώχρας.

Για την επίτευξη *κίτρινων αποχρώσεων* έχουν χρησιμοποιηθεί αποκλειστικά σιδηρούχες χρωστικές. Με βάση τα δεδομένα από τη στοιχειακή ανάλυση σχετικών κόκκων διαπιστώθηκε ότι στις περιπτώσεις των δειγμάτων από τις τοιχογραφίες του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπητών έχουν χρησιμοποιηθεί γαίες με υψηλές περιεκτικότητες σιδήρου (Fe>60%) (Πίνακας 4). Αντιθέτως, η αντίστοιχη χρωστική από το καθολικό της ΙΜ Ελεούσας χαρακτηρίζεται από συγκέντρωση σιδήρου <40% καθώς και από σημαντική παρουσία πυριτίου (Si>35%), ενώ η χρωστική που εντοπίστηκε στο δείγμα FK11 (κυρίως ναός Φιλανθρωπητών) χαρακτηρίζεται από καστανή χροιά που κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην παρουσία αξιόλογων συγκεντρώσεων μαγγανίου (Mn=2.5%). Τέλος αναφέρεται ότι σε όλα τα υπό εξέταση δείγματα οι κόκκοι των κίτρινων σιδηρούχων χρωστικών εντοπίστηκαν διάσπαρτοι εντός ασβεστιτικής μήτρας (Εικόνα 12, αριστερά).

Πίνακας 4. Συστάσεις κίτρινων σιδηρούχων χρωστικών (δεδομένα EDX, στοιχεία wt%).

Δείγμα	Σύσταση											
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
E3	0.4	1.3	1.6	38.5	-	0.3	0.7	0.8	18.3	0.2	-	38
FK11	1.2	2.4	3.5	13.1	0.6	-	1.9	1.6	8.2	0.2	2.5	64.8
FL6	0.5	1.6	2.8	6.5	1.5	1.9	0.7	1.4	16.4	0.2	-	66.4
FL8	0.4	2.3	2.5	4.1	0.7	1	0.9	0.6	16.6	0.4	-	70.5
FN5	-	1.6	1.5	17.7	0.6	-	0.7	0.4	5.2	0.2	-	72.2



Εικόνα 12. Αριστερά: τομή δείγματος FK11. Το ζωγραφικό στρώμα (κάθετη γραμμή) αποτελείται από κόκκους καστανοκίτρινης σιδηρούχου ώχρας (βέλη) εντός ασβεστιτικής μήτρας (SEM, 2500x). Μέσο: κόκκοι μαλαχίτη (βέλος) επί υποστρώματος υποπράσινου χρώματος (κάθετη γραμμή) (δείγμα FL13, SEM, 500x). Δεξιά: ασβεστιτικός κόκκος (βέλος) εντός κίτρινου χρωματικού στρώματος (δείγμα FN5, SEM, 1500x).

Εντούτοις κατά την εξέταση των δειγμάτων από περιοχές *πράσινης αποχρώσεως* εντοπίστηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Συγκεκριμένα στην περίπτωση του δείγματος FK4 (κυρίως ναός ΙΜ Φιλανθρωπητών) το υποπράσινο έδαφος αποδίδεται με μίγμα μαύρης ανθρακούχου χρωστικής με κίτρινη σιδηρούχο ώχρα⁵⁵⁰, ενώ στα δείγματα E6, FL3 και FN2 οι πράσινοι κόκκοι ταυτίστηκαν με κόκκους πράσινων γαιών⁵⁵¹ (Πίνακας 5). Αντιθέτως, στην

⁵⁵⁰ Διαπιστώθηκε ότι η κίτρινη ώχρα που χρησιμοποιήθηκε για την απόδοση του υποπράσινου εδάφους είναι αντιστοίχου συστάσεως με την κίτρινη χρωστική που εντοπίστηκε στο –προερχόμενο από την ίδια ζωγραφική φάση- δείγμα FK11 (βλ. Πίνακα 3).

⁵⁵¹ Πράσινες γαίες χρησιμοποιούνταν εκτεταμένα στην επιτοίχια ζωγραφική καθώς είναι χημικώς σταθερές και το χρώμα τους δεν αλλοιώνεται από το αλκαλικό περιβάλλον (Grissom 1986, 146). Συνίστανται ορυκτολογικά από γλαυκονίτη ή/και σελαδονίτη.

περίπτωση του δείγματος από το πράσινο έδαφος της παράστασης της Κοίμησης στο υπέρθυρο της λιτής της IM Φυλανθρωπινών (FL13), επί υποπράσινου στρώματος (κίτρινη ώχρα + μαύρο άνθρακα) έχει τοποθετηθεί σημαντικού πάχους στρώμα μαλαχίτη (Πίνακας 5, Εικόνα 12, μέσο). Μάλιστα παρατηρήθηκε ότι η εν λόγω χρωστική αποτελείται από μεγάλων διαστάσεων κόκκους⁵⁵² (20-100μm) οι οποίοι –σε αντίθεση με τους κόκκους πράσινης γης και άλλων χρωστικών- δεν περιβάλλονται από ασβεστιτική μήτρα (Εικόνα 12, μέσο). Στο εν λόγω δείγμα εντοπίστηκαν επιπροσθέτως ορισμένοι κόκκοι μαλαχίτη εμπλουτισμένοι σε ψευδάργυρο και αρσενικό (Zn-As)⁵⁵³.

Πίνακας 5. Συστάσεις χρωστικών πράσινου χρώματος (δεδομένα EDX, στοιχεία wt%).

Δείγμα	Σύσταση												
	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	As
E6	0.1	4.6	3.5	42.1	-	1	9.7	11.5	0.2	26.1	1.2	-	-
FK4	Μίξη κίτρινης ώχρας με φυτική μαύρη χρωστική												
FL3	0.3	2.7	9	49.2	0.3	0.6	10.9	7.2	0.4	19	0.3	-	-
FL13	-	5.1	0.9	1.8	0.1	0.8	0.3	6	-	0.7	77.2	4	3
FN2	-	5.6	7.8	50.9	-	3	9.4	4.4	0.1	18.7	-	-	-

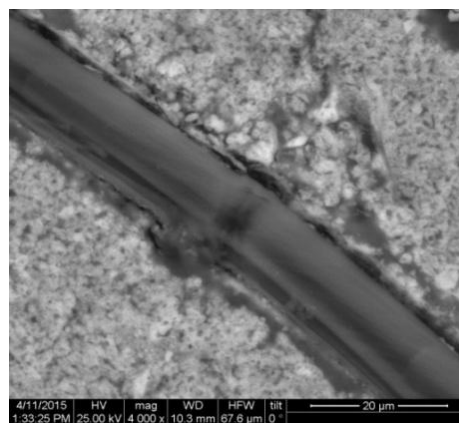
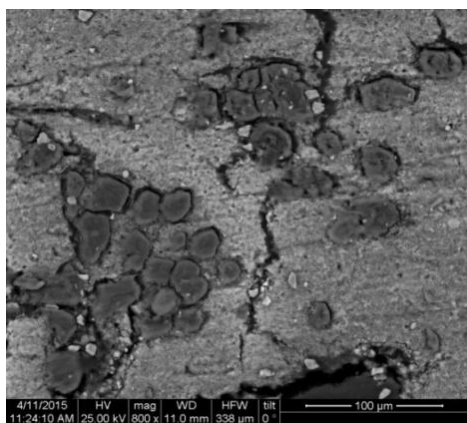
Όπως προαναφέρθηκε, κατά την εξέταση υπό SEM-EDX σε πολλά δείγματα διαπιστώθηκε ότι τα χρωματικά στρώματα αποτελούνται από κόκκους χρωστικών οι οποίοι περιβάλλονται από ασβεστιτική μήτρας, γεγονός που κατά πάσα πιθανότητα υποδηλώνει ανάμιξη χρωστικών με υδροξείδιο του ασβεστίου (βλ. Εικόνες 10 και 11). Ωστόσο σε ορισμένες περιπτώσεις (ενδεικτικά: FK4, FN1, FN5) εντός των χρωματικών στρωμάτων εντοπίστηκαν ευδιάκριτοι κόκκοι λευκής ασβεστιτικής ύλης (Εικόνα 12, δεξιά): εκτιμάται ότι η παρουσία των εν λόγω κόκκων οφείλεται σε ηθελημένη προσθήκη τεχνητής λευκής χρωστικής τύπου ανθρακικού ασβεστίου (Gettens et al 1993b, 206). Άλλωστε οδηγία παρασκευής αντίστοιχης χρωστικής υφίσταται και στην ‘Ερμηνεία’ του Διονυσίου εκ Φουρνά (Διονύσιος 1997, 39, §59).

1.2.3.1 SEM-EDX επί δειγμάτων κονιαμάτων

Κατά την εξέταση των δειγμάτων από τα κονιάματα διαπιστώθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι παρατηρούμενες μακροσκοπικά και υπό το οπτικό μικροσκόπιο ημιδιαφανείς ίνες είναι φυτικής προελεύσεως· μάλιστα με βάση τα μικροδομικά χαρακτηριστικά τους είναι δυνατό να ταυτισθούν με ίνες από το φυτό λινάρι (Amiri et al 2015, σ. 1966 και 1970) (Εικόνα 13). Παράλληλα με τις μικροδομικές παρατηρήσεις διερευνήθηκαν οι στοιχειακές συστάσεις των κονιαμάτων (Πίνακας 6).

⁵⁵² Αναφέρεται ότι για να διατηρήσει το έντονο πράσινο χρώμα του ο μαλαχίτης θα πρέπει να είναι σχετικά αδρός και για το λόγο αυτό δεν υποβάλλονταν σε έντονη λειοτρίβηση (Harley 2001, 79), δηλ συνήθως $d \geq 20 \mu\text{m}$.

⁵⁵³ Αντίστοιχες προσμίξεις Zn-As ανιχνεύθηκαν επίσης σε δείγματα μαλαχίτη που εντοπίστηκαν σε μεταβυζαντινές φορητές εικόνες από την Ήπειρο (βλ. κεφάλαιο 5 παρούσας διατριβής).



Εικόνα 13. Αριστερά: εγκάρσιες τομές (κυκλικά σημεία) ινών, δείγμα E1 (SEM, 800x). Δεξιά: λεπτομέρεια επιφανειακής, χαρακτηριστικής μικροδομής ίνας (λινάρι). Δείγμα E6 (SEM, 4000x).

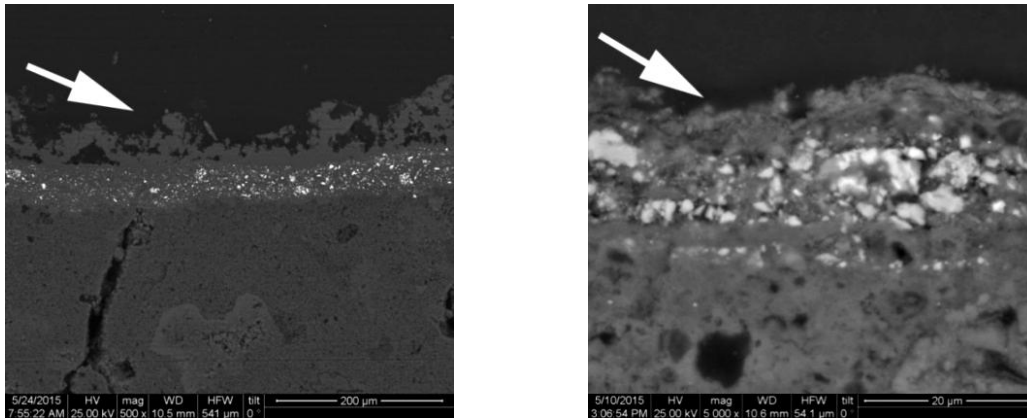
Πίνακας 6. Συστάσεις κονιαμάτων – ποσοτικά στοιχειακά δεδομένα (EDX, στοιχεία wt%).

	Φάση (δείγμα)	Σύσταση									
		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe
Επιφανειακά/όψεις (υπό τη ζωγραφική)	E1	0.7	1.2	0.2	8.1	-	0.2	1.2	0.4	87.4	0.6
	FK (1-3, 5, 10)	0.4	1.4	1.2	1.6	-	0.4	0.6	0.4	94.1	-
	FL (3-8)	0.7	1	0.8	2.4	-	0.6	1	0.4	92.9	0.1
	FL (13-14)	-	1.3	0.9	2.7	0.1	0.8	0.3	0.4	93.5	-
	FN (1-3)	-	1.4	-	2.3	-	1.5	0.9	-	94.2	-
	FS (1-2)	-	1.7	1.5	4.6	0.6	1.1	0.7	0.8	88.7	0.5
Ενδιάμεσα	E9	-	0.9	0.1	2.8	-	0.5	0.5	0.6	94.6	-
	E10	0.1	0.8	0.2	1.9	-	0.9	0.7	0.8	94.6	-
	FK12	-	0.8	1.2	6.3	0.7	-	0.4	0.4	88.8	1.3
	FL11	1.6	1.7	0.9	4.9	0.5	0.5	1.5	0.4	87.8	0.4
	FS3	-	1.3	1	3.5	0.4	0.8	0.3	-	92.3	0.3
Βαθέα	E8	-	0.3	1.1	63.2	-	0.4	0.2	0.5	33.4	1
	FN10	-	0.2	1.3	70.8	-	0.6	-	0.6	24.3	2.3

Διαπιστώνεται ότι τα επιφανειακά κονιάματα (‘όψεις’) εμφανίζουν πολύ αυξημένες περιεκτικότητες ασβεστίου και ιδιαίτερα μικρές συγκεντρώσεις άλλων στοιχείων (κυρίως Si και Mg). Παρόμοια σύσταση εμφανίζουν και τα ενδιάμεσα κονιάματα με κατά τι μόνον αυξημένες συγκεντρώσεις πυριτίου. Αντιθέτως τα βαθέα κονιάματα εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις πυριτίου οι οποίες οφείλονται στη σημαντική παρουσία χαλαζιακών αδρανών (βλ. αποτελέσματα εξέτασης με περιθλασιμετρία ακτίνων X).

1.2.3.2 Επιφανειακές επικαθίσεις

Τέλος αναφέρεται ότι στις επιφάνειες των δειγμάτων εντοπίστηκαν (συστηματικά) επικαθίσεις, οι οποίες ως επί το πλείστον απαντώνται υπό μορφή στρωμάτων κυμαινόμενου πάχους (10-150μm) επί των ζωγραφικών στρωμάτων (Εικόνα 14, αριστερά και δεξιά).



Εικόνα 14. Αριστερά: επικαθίσεις (βέλος) μεγάλου πάχους (>100µm) επί ζωγραφικού στρώματος (υποκείμενοι διάσπαρτοι λευκοί κόκκοι), τομή δείγματος από τον βόρειο εξωνάρθηκα της IM Φιλανθρωπηνών (SEM, 500x). Δεξιά: λεπτό στρώμα (<15µm) επικαθίσεων (βέλος) επί χρωματικού στρώματος (διάσπαρτοι λευκοί κόκκοι), τομή δείγματος από τη λιτή της IM Φιλανθρωπηνών (SEM, 5000x).

Στοιχειακή εξέταση με τον μικροαναλυτή ακτίνων X του SEM κατέδειξε σημαντική παρουσία ασβεστίου και σε ορισμένες περιπτώσεις και θείου στα στρώματα των επικαθίσεων. Αναφέρεται ότι υπό την επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών στις επιφάνειες των τοιχογραφιών σχηματίζονται σταδιακά θειικά (συνήθως τύπου CaSO_4) και άλλα άλατα ασβεστίου (ανθρακικά, οξαλικά - $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ κ.α.), η παρουσία των οποίων έχει ως αποτέλεσμα την –σε ορισμένες περιπτώσεις σημαντική- αλλοίωση των υποκείμενων ζωγραφικών στρωμάτων (Mora et al 1984, 182· Sotiropoulou et al 2008, 145· Iordanidis et al 2014, 2718). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται ο λόγος των συγκεντρώσεων θείου/ασβεστίου⁵⁵⁴ ο οποίος είναι ενδεικτικός του είδους των εντοπιζόμενων αλάτων.

Πίνακας 7. Λόγοι συγκεντρώσεων S/Ca επικαθίσεων (με βάση αποτελέσματα στοιχειακών αναλύσεων EDX, στοιχεία wt%).

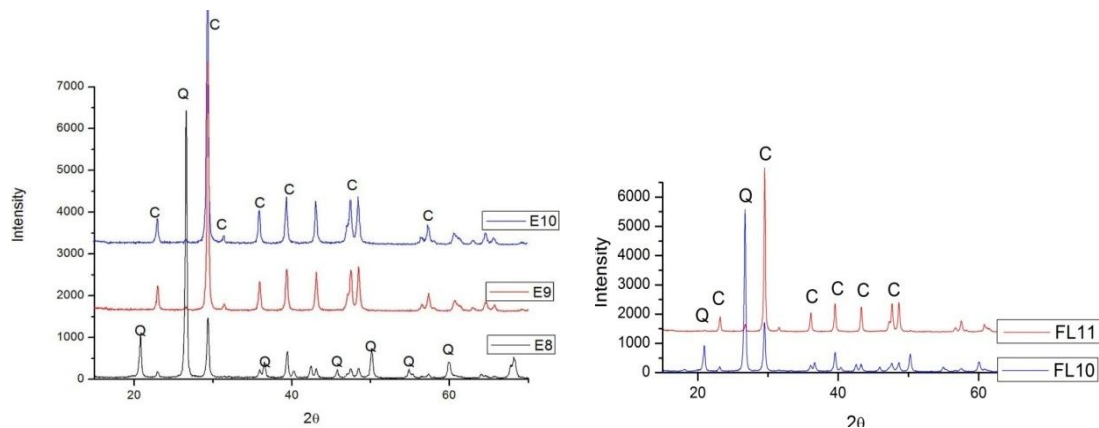
Ναός/φάση	S/Ca
Ελεούσα	0,02
Φιλ. κυρίως ναός	0,21
Φιλ. λιτή	0,42
Φιλ. βόρ. εξων.	0,72
Φιλ. νοτ. εξων.	0,02

Διαπιστώνεται ότι θειικά άλατα εντοπίζονται κυρίως στο βόρειο εξωνάρθηκα του καθολικού της IM Φιλανθρωπηνών και σε μικρότερη έκταση στη λιτή και τον κυρίως ναό του αυτού καθολικού. Αντιθέτως στα δείγματα από τη βυζαντινή(;) φάση ζωγραφικής του νότιου εξωνάρθηκα του προαναφερθέντος ναού καθώς και στα δείγματα από το καθολικό της IM Ελεούσας εντοπίζονται διαφορετικής συστάσεως επικαθίσεις.

⁵⁵⁴ Ο σχετικός λόγος που αντιστοιχεί στο θειικό ασβέστιο (CaSO_4) ισούται με 0,8.

1.2.4 Εξέταση κονιαμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στο σύνολο των υπό εξέταση δειγμάτων ανιχνεύθηκαν υψηλές περιεκτικότητες ασβεστίτη γεγονός που επιβεβαιώνει την ασβεστιτική φύση της συγκολλητικής κονιάς. Παράλληλα εντοπίστηκε συστηματική παρουσία χαλαζία η οποία οφείλεται στην προσθήκη χαλαζιακών αδρανών στα κονιάματα. Εντούτοις οι περιεκτικότητες σε χαλαζία διαφοροποιούνται σημαντικά μεταξύ των δειγμάτων καθώς τα βαθέα κονιάματα περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό χαλαζιακών αδρανών εν συγκρίσει με τα ενδιάμεσα κονιάματα (Εικόνα 15,αριστερά). Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη διαφοροποίηση παρατηρείται συστηματικά στο σύνολο των υπό εξέταση μνημείων/φάσεων Εικόνα 15, δεξιά).



Εικόνα 15137. Αριστερά: ορυκτολογική σύσταση κονιαμάτων από το καθολικό της IM Ελεούσας (E8: βαθύ, E9 και E10: ενδιάμεσα κονιάματα). Δεξιά: βαθύ και ενδιάμεσο κονίαμα υπό τις τοιχογραφίες της λιτής της IM Φιλανθρωπηνών. Όπου Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης.

1.2.5 Εξέταση δειγμάτων με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR)

Με σκοπό τη διερεύνηση παρουσίας τυχόν οργανικών συνδετικών επιλεγμένα δείγματα εξετάστηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR, συνολικά 11 δείγματα⁵⁵⁵). Σημειώνεται ότι η εν λόγω μέθοδος χαρακτηρίζεται από μεγάλη διακριτική ικανότητα ενώ απαιτεί ιδιαίτερα μικρές ποσότητες δειγμάτων (Doménech Carbó et al 1996, 209). Από τα επιλεγμένα δείγματα απομακρύνθηκαν⁵⁵⁶ μικροποσότητες ζωγραφικών στρωμάτων οι οποίες ακολούθως αναμίχθηκαν και λειοτριβήθηκαν μαζί με βρωμιούχο κάλιο (KBr). Στη συνέχεια τα κονιοποιημένα δείγματα μετατράπηκαν σε ημιδιαφανείς πελέτες με χρήση ειδικής μήτρας και υδραυλικής πρέσας. Τα φάσματα απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος (εύρος: 4000 – 400 cm⁻¹) καταγράφηκαν με διάταξη FTIR της εταιρείας Bruker, μοντέλο Equinox 55/S. Σημειώνεται ότι από κάθε πελέτα/δείγμα ελήφθησαν δυο φάσματα (36 scans/φάσμα).

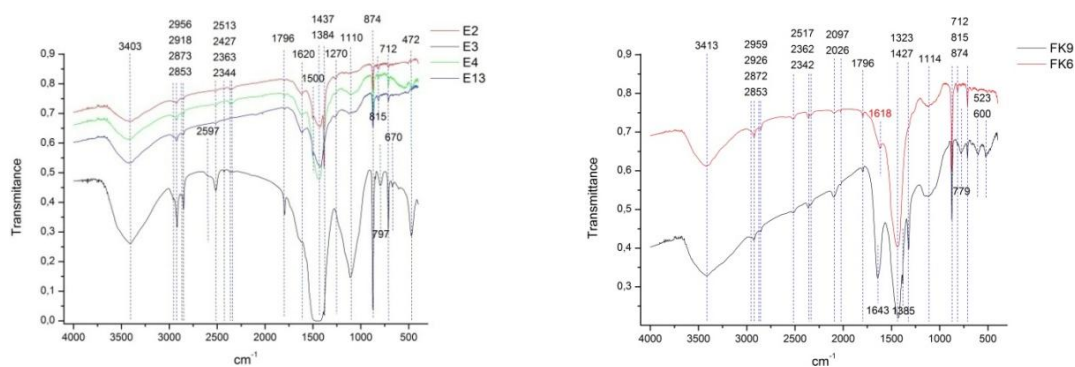
Σε όλα τα φάσματα υπερύθρου εντοπίζονται ισχυρές απορροφήσεις περί τους 3400 κυματαριθμούς (cm⁻¹) που οφείλονται στην παρουσία υδροξυλίων (OH, Derrick et al 1999,

⁵⁵⁵ Εξετάστηκαν δείγματα από το καθολικό της IM Ελεούσας, τον κυρίως ναό, τη λιτή και το βόρειο εξωνάρθηκα του καθολικού της IM Φιλανθρωπηνών. Λόγω της κακής κατάστασης διατήρησης του ζωγραφικού στρώματος της βυζαντινής(;) παράστασης στο νότιο εξωνάρθηκα (υπέρθυρο εισόδου προς τη λιτή) δεν κατέστη δυνατή η εξέταση σχετικών δειγμάτων με φασματοσκοπία υπερύθρου.

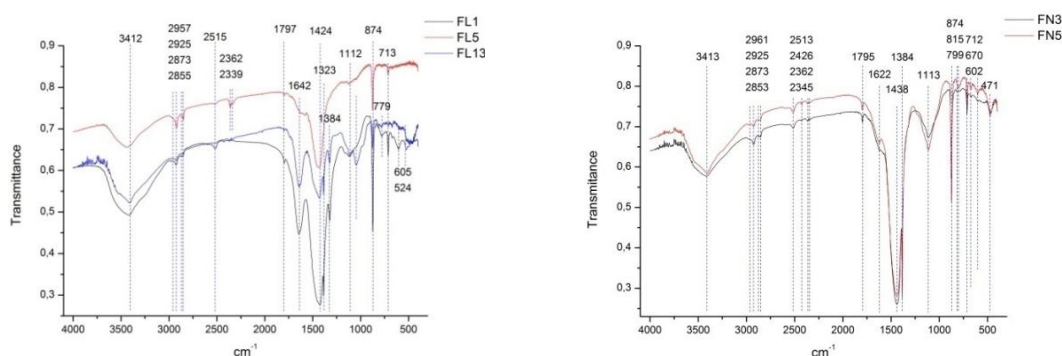
⁵⁵⁶ Υπό το στερεοσκόπιο και με χρήση λεπτοφούς χειρουργικού εξοπλισμού.

93) καθώς και απορροφήσεις που σχετίζονται με παρουσία ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 , απορροφήσεις στους: 2530-16, 1795-85, 1416-40, 874 και 714 cm^{-1} (Miller και Wilkins 1952, 1255· Daniilia et al 2008b, 2477) (Εικόνες 16 και 17). Η συστηματική ανίχνευση κορυφών ανθρακικού ασβεστίου οφείλεται αφενός μεν στην έντονη παρουσία του στην πλειονότητα των στρωμάτων ζωγραφικής (βλ. αποτελέσματα EDX) αφετέρου δε στο γεγονός ότι κατά την απομάκρυνση των ζωγραφικών στρωμάτων υπό το στερεοσκόπιο, μικροποσότητες του υποκείμενου κονιάματος (: σχεδόν καθαρό CaCO_3) αναπόφευκτα επιμόλυναν τα συλλεχθέντα δείγματα.

Πέρα από τις σχετιζόμενες με υδροξύλια και ανθρακικό ασβέστιο απορροφήσεις, σε πολλά από τα φάσματα εντοπίζονται συστηματικά ισχυρές ή μετρίως ισχυρές κορυφές στους 1618 έως 1640, ≈ 1323 και ≈ 1114 κυματαριθμούς, οι οποίες κατά πάσα πιθανότητα σχετίζονται με παρουσία επιφανειακών θεικών και οξαλικών αλάτων ασβεστίου (Miller και Wilkins 1952, 1255· Daniilia et al 2008b, 2477· Sotiropoulou et al 2008, 145· Hein et al 2009, 2069). Έτσι επιβεβαιώνονται οι μικροσκοπικές και στοιχειακές παρατηρήσεις με βάση τις οποίες εικάζονταν παρουσία επιφανειακών κρουστών ασβεστιούχων αλάτων (βλ. αποτελέσματα SEM-EDX)



Εικόνα 16. Αριστερά: φάσματα FTIR δειγμάτων ζωγραφικής από το καθολικό της IM Ελεούσας. Δεξιά: φάσματα FTIR δειγμάτων ζωγραφικής από τον κυρίως ναό του καθολικού της IM Φιλανθρωπινών.



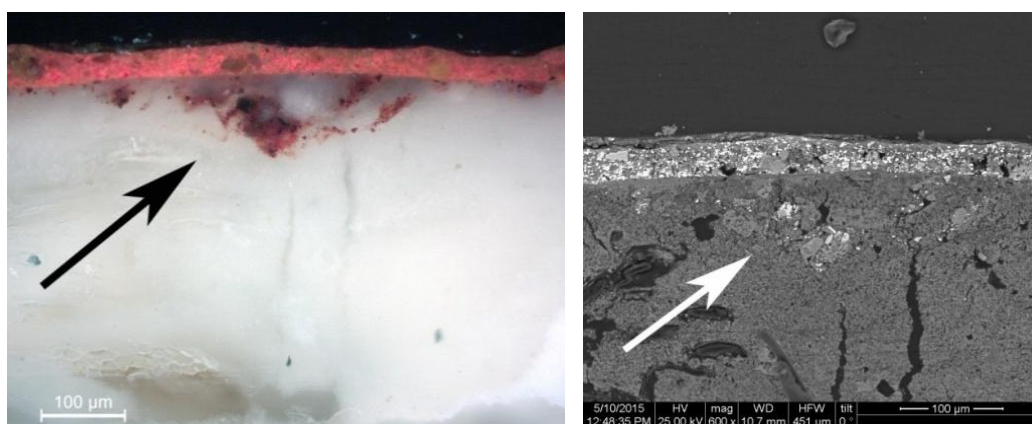
Εικόνα 17. Αριστερά: φάσματα FTIR δειγμάτων ζωγραφικής από τη λιτή του καθολικού της IM Φιλανθρωπινών. Δεξιά: φάσματα FTIR δειγμάτων ζωγραφικής από τον βόρειο εξωνάρθηκα του καθολικού της IM Φιλανθρωπινών.

Ωστόσο, στην πλειονότητα των εξετασθέντων δειγμάτων ανιχνεύονται ταυτόχρονα απορροφήσεις στο διάστημα μεταξύ 2960 και 2850 καθώς και περί τους 1660 κυματαριθμούς (Εικόνες 16 και 17). Σύμφωνα με σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές οι εν λόγω

απορροφήσεις συχνά οφείλονται σε παρουσία οργανικών συστατικών σχετιζόμενων με κρόκο αυγού ή/και άλλα οργανικά συνδετικά⁵⁵⁷ (Derrick et al 1999, 183· Duran et al 2010, 301· Cheilakou et al 2014, 545). Εντούτοις σημειώνεται ότι για τον ασφαλή προσδιορισμό του είδους τυχόν οργανικών συστατικών των ζωγραφικών στρωμάτων απαιτείται εξέταση με άλλες τεχνικές όπως η αέρια χρωματογραφία (GC/MS).

1.3 Στοιχεία ζωγραφικών τεχνικών

Κατά τη μικροσκοπική εξέταση των δειγμάτων υπό το οπτικό μικροσκόπιο και το SEM διαπιστώθηκε ότι σε πολλές περιπτώσεις κόκκοι χρωστικών έχουν προσροφηθεί από τα υποκείμενα των ζωγραφικών στρωμάτων κονιόματα (Εικόνα 18, αριστερά και δεξιά). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την απουσία διεπιφανειών μεταξύ χρωματικών στρωμάτων-κονιαμάτων υποδηλώνει σαφώς ότι στις εν λόγω περιπτώσεις οι χρωστικές τοποθετήθηκαν επί νωπών κονιαμάτων.

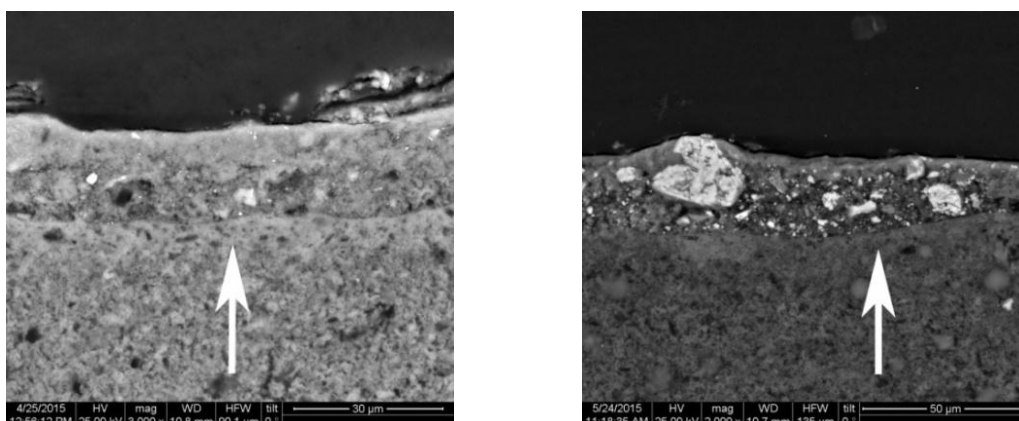


Εικόνα 18. Ερυθροί κόκκοι (προκαταρκτικό σχέδιο;) διάχυτοι εντός κονιόματος. Δείγμα FL6, OM, 200x και SEM, 600x (αριστερά και δεξιά αντίστοιχα).

Αντιθέτως, σε πολλά άλλα δείγματα παρατηρήθηκαν σαφείς διεπιφάνειες μεταξύ επάλληλων χρωματικών στρωμάτων καθώς και μεταξύ χρωματικών στρωμάτων – κονιαμάτων (Εικόνα 19, αριστερά και δεξιά). Η εν λόγω μικροδομή εκτιμάται ότι οφείλεται στο γεγονός ότι τα υπερκείμενα στρώματα τοποθετήθηκαν επί ξηρών υποστρωμάτων, παρατήρηση που έχει ήδη σημειωθεί και σε περιπτώσεις άλλων βυζαντινών και μεταβυζαντινών τοιχογραφιών (Daniilia et al 2007, Daniilia et al 2008b). Τονίζεται ωστόσο ότι στην πλειονότητα των εν λόγω δειγμάτων ανιχνεύθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου στα χρωματικά στρώματα, οι οποίες εντούτοις δεν σχετίζονται με τις εκάστοτε χρησιμοποιηθείσες χρωστικές. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη χαρακτηριστική μικροδομή των στρωμάτων καταδεικνύει ότι οι χρωστικές έχουν αναμιχθεί με ασβεστιούχο ύλη (κατά πάσα πιθανότητα σβησμένη άσβεστο) γεγονός που αντανακλά εφαρμογή της τεχνικής ‘lime-paint’ (Piovesan et al 2012). Σημειώνεται μάλιστα ότι και σε ορισμένες άλλες

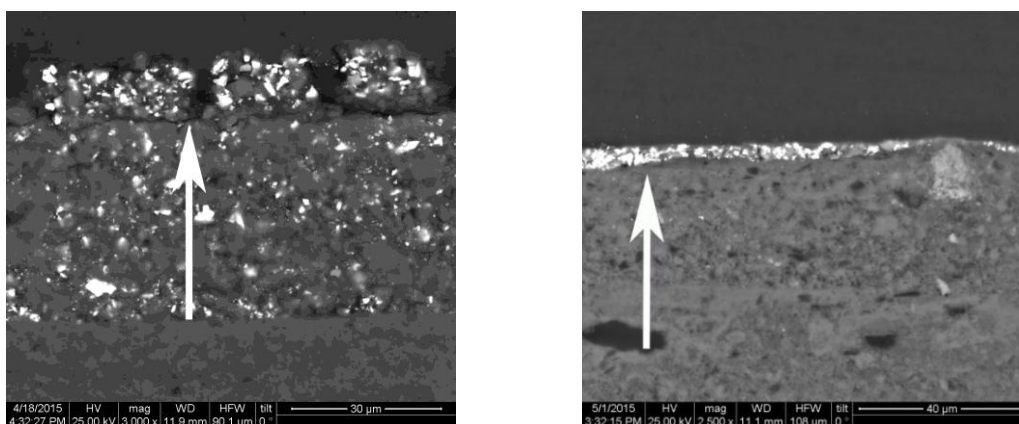
⁵⁵⁷ Με τα υπάρχοντα δεδομένα δεν είναι δυνατό να αποκλειστεί το ενδεχόμενο οι εν λόγω απορροφήσεις να οφείλονται σε παρουσία υλικών μεταγενέστερων επεμβάσεων συντήρησης. Ωστόσο ο εντοπισμός τους σε συνδυασμό με μικροδομικές παρατηρήσεις (βλ. συνέχεια) καθιστούν ιδιαίτερα πιθανό το ενδεχόμενο –τουλάχιστον σε ορισμένα δείγματα- να οφείλονται πράγματι σε παρουσία οργανικών συνδετικών που χρησιμοποιήθηκαν εσκεμμένα από τον/τους αγιογράφους.

περιπτώσεις όπου εντοπίστηκε προσθήκη ασβέστου στα ζωγραφικά στρώματα, διαπιστώθηκε επίσης ταυτόχρονη παρουσία και οργανικών συνδετικών (Daniilia et al 2007).



Εικόνα 19. Διεπιφάνειες (βέλη) μεταξύ κονιαμάτων και ζωγραφικών στρωμάτων. Αριστερά δείγμα FK2, δεξιά FN3 (SEM, 3000x και 2000x αντίστοιχα).

Τέλος, σε ορισμένα δείγματα παρατηρήθηκε ότι τα επιφανειακά χρωματικά στρώματα είναι ιδιάζουσας μικρομορφολογίας, ενώ κατά τη στοιχειακή εξέτασή τους δεν εντοπίστηκαν οι συνήθεις υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου (Εικόνα 20, αριστερά και δεξιά, αντίστοιχης μικροδομής είναι και το δείγμα που παρουσιάζεται στην Εικόνα 12, μέσο). Με βάση και τα αποτελέσματα των FTIR αναλύσεων, εικάζεται ότι στις εν λόγω περιπτώσεις τα ζωγραφικά στρώματα έχουν τοποθετηθεί με χρήση οργανικών συνδετικών υλών.



Εικόνα 20. Επιφανειακά χρωματικά στρώματα. Αριστερά δείγμα E5, δεξιά FK5 (SEM, 3000x και 2500x αντίστοιχα).

1.4 Σύνοψη αποτελεσμάτων - συμπεράσματα

Με βάση την εξέταση δειγμάτων από τα ζωγραφικά στρώματα και τα κονιάματα των τοιχογραφιών των καθολικών των Ιερών Μονών Ελεούσας και Φιλανθρωπηνών διαπιστώθηκαν τα εξής:

Οι τοιχοδομές έχουν προετοιμαστεί με εναπόθεση τριών διαφορετικών κονιαμάτων: το πρώτο (βαθύ) αποτελείται από μικρή ποσότητα ασβέστη και αρκετά χαλαζιακά αδρανή. Επ' αυτού έχει τοποθετηθεί δεύτερο κονίαμα το οποίο περιέχει ασβέστη, μικρή ποσότητα χαλαζιακών αδρανών και άχυρο. Η ζωγραφική έχει εκτελεστεί επί του τρίτου, τελικού

κονιάματος το οποίο αποτελείται από σχεδόν καθαρή άσβεστο εντός της οποίας έχουν προστεθεί ιδιαίτερα λεπτοφυή φυτικά αποτμήματα (ίνες λιναριού). Σημειώνεται ότι μεταξύ κονιαμάτων από διαφορετικές φάσεις διαπιστώνονται διαφοροποιήσεις ως προς την αναλογία κόνιας – φυτικών υλών.

Για την απόδοση των ποικίλων αποχρώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί οι εξής χρωστικές: μαύρο του άνθρακα, λευκό του ανθρακικού ασβεστίου και σβησμένη άσβεστος, ερυθρές σιδηρούχες γαίες, κιννάβαρι, κίτρινες και καστανοκίτρινες σιδηρούχες γαίες, πράσινες γαίες και μαλαχίτης· στα εξετασθέντα δείγματα δεν εντοπίστηκαν κυανές χρωστικές⁵⁵⁸ (μοναδική εξαίρεση: δείγμα από επιζωγραφισμένη(;) περιοχή, λιτή καθολικού ΙΜ Φιλανθρωπικών).

Μεταξύ των υπό εξέταση μνημείων/φάσεων παρατηρούνται μεγάλες ομοιότητες ως προς τα είδη των χρωστικών και τον τρόπο εφαρμογής τους. Ωστόσο σημειώνονται ορισμένες σημαντικές διαφοροποιήσεις:

- i. Στο δείγμα από τον κάμπο του καθολικού της ΙΜ Ελεούσας εντοπίστηκε ιδιάζουσα μαύρη ανθρακούχος χρωστική-φούμο (βλ. 1.2.3, Εικόνα 10 μέσο).
- ii. Σημαντικά διαφοροποιούνται το πρόστυμμα και το επ' αυτού φύλλο χρυσού του καθολικού της ΙΜ Ελεούσας από τις επιχρυσώσεις του ναού της ΙΜ Φιλανθρωπικών (βλ. 1.2.3, Πίνακας 2 και Εικόνα 9 δεξιά).
- iii. Η ερυθρή και η κίτρινη όχρα που εντοπίστηκαν σε δείγματα από το καθολικό της ΙΜ Ελεούσας διαφοροποιούνται ελαφρώς από τις αντίστοιχες χρωστικές που εντοπίστηκαν στις διάφορες φάσεις του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπικών (βλ. 1.2.3, Πίνακες 3 και 4).
- iv. Στο δείγμα από ερυθρή διαχωριστική ταινία του κυρίως ναού του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπικών εντοπίστηκε χρήση ερυθρής όχρας αντί του συνήθους κινναβάρους (βλ. 2.3).
- v. Στο καθολικό της ΙΜ Ελεούσας καθώς και στη λιτή και τον βόρειο εξωνάρθηκα του καθολικού της ΙΜ Φιλανθρωπικών, για την απόδοση πράσινων αποχρώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί πράσινες γαίες, ενώ στον κυρίως ναό της ΙΜ Φιλανθρωπικών εντοπίστηκε μίγμα κίτρινης σιδηρούχου όχρας με φυτική μαύρη χρωστική. Ωστόσο στην παράσταση της Κοίμησης, στο υπέρθυρο της εισόδου από τη λιτή προς τον κυρίως ναό της ΙΜ Φιλανθρωπικών, το πράσινο έδαφος αποδίδεται με στρώμα μαλαχίτη επί υποπράσινου υποστρώματος (κίτρινη όχρα + φυτικό μαύρο, βλ. 1.2.3, Εικόνα 12 μέσο).
- vi. Τα κονιάματα της παραστάσεως στο υπέρθυρο του νότιο εξωνάρθηκα διαφοροποιούνται σημαντικά από το σύνολο των υπολοίπων, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση προγενέστερης δημιουργίας της εν λόγω παραστάσεως.

Ακόμη σημειώνεται ότι σε όλες τις υπό εξέταση ζωγραφικές φάσεις εντοπίστηκαν επιφανειακές επικαθίσεις. Μέσω εξέτασης με SEM και FTIR διαπιστώθηκε ότι αποτελούνται κυρίως από θειικά και οξαλικά άλατα του ασβεστίου.

Τέλος, με βάση τις μικροδομικές παρατηρήσεις και τα αποτελέσματα από την εξέταση δειγμάτων με FTIR διαπιστώθηκε ότι σε όλες⁵⁵⁹ τις υπό εξέταση ζωγραφικές φάσεις έχει εφαρμοστεί μικτή τεχνική ζωγραφικής. Συγκεκριμένα ορισμένα τμήματα των συνθέσεων

⁵⁵⁸ Η πλειονότητα των διαθέσιμων –κατά την εν λόγω περίοδο– κυανών χρωστικών ήταν ευαίσθητες στο αλκαλικό περιβάλλον που δημιουργείται από τη χρήση ασβέστη στις τεχνικές της τοιχογραφίας και για το λόγο αυτό η απόδοση κυανών αποχρώσεων απαιτούσε συνήθως ειδικούς χειρισμούς (Mora et al 1984, 114).

⁵⁵⁹ Εξαίρεση αποτελεί η (προγενέστερη των υπολοίπων;) παράσταση από το υπέρθυρο του νότιου εξωνάρθηκα. Η κακή διατήρηση των ζωγραφικών στρωμάτων δεν επιτρέπει εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων ως προς την τεχνική ζωγραφικής.

έχουν ζωγραφιστεί επί νωπού κονιάματος (συνήθως προκαταρκτικά σχέδια, κάμποι κ.α.) ενώ η πλειονότητα των χρωματικών στρωμάτων αποτελούνται από μίγματα χρωστικών με άσβεστο –και ενδεχομένως οργανικές ύλες- και τοποθετήθηκαν επί ξηρών (ή σχεδόν ξηρών) υποστρωμάτων. Σε λίγες περιπτώσεις διαπιστώθηκε τοποθέτηση επιφανειακών (τελικών) χρωματικών στρωμάτων τα οποία αποτελούνται από χρωστικές εν μίγματι με οργανικά συνδετικά (άνευ ασβέστου).

Πίνακας 8. Συνοπτικός κατάλογος εξετασθέντων δειγμάτων.

Καθολικό ΙΜ Ελεούσας – φάση 16^{ου} αιώνας		
Περιοχή/απόχρωση	Δείγμα	Θέση δειγματοληψίας
Επιχρυσωμένος φωτοστέφανος	E1	Άγιος Ιωάννης Πρόδρομος, νότιος τοίχος Ιερού.
Κάμπος	E2	>> >>
Ωχρα-αχρυσώτος φωτοστέφανος	E3	Άγιος Σπυρίδων, νότιος τοίχος.
Ιώδες	E4	Ιμάτιο Θεοτόκου, Υπαπαντή, νότιος τοίχος.
Ερυθρή διαχωριστική ταινία	E5	Παράσταση Προδοσίας, νότιος τοίχος.
Πράσινο έδαφος	E6	Άγιος Νέστωρ, νότιος τοίχος.
Έντονο ερυθρό	E7	Μορφή αριστερά Αγίου Νέστορος, νότιος τοίχος.
Βαθύ κονίαμα	E8	Νότιος τοίχος.
Ενδιάμεσο κονίαμα	E9	Κόγχη, ανατολικός τοίχος Ιερού.
>> >>	E10	Πρόθεση, ανατολικός τοίχος Ιερού.
Επιφανειακό κονίαμα/όψη	E11	>> >>
Καθολικό ΙΜ Ελεούσας – φάση 17^{ου} αιώνας		
Ερυθρή ταινία	E12	Δυτικός τοίχος.
Κάμπος	E13	Δυτικός τοίχος.
Καθολικό ΙΜ Φιλανθρωπινών – κυρίως ναός		
Καστανό έδαφος	FK1	Άγιος Πέτρος, δυτικός τοίχος.
Ερυθρή διαχωριστική ταινία	FK2	>> >>
Καστανό	FK3	Άγιος Γεώργιος, βόρειος τοίχος.
Υποπράσινο έδαφος	FK4	Άγιος Πέτρος, δυτικός τοίχος.
Ερυθρό-ιώδες	FK5	Άγιος Προκόπιος, νότιος τοίχος.
Έντονο ερυθρό	FK6	Αγία Ελένη, δυτικός τοίχος.
Ιώδης μανδύας	FK7	Άγιος Νικήτας, νότιος τοίχος.
Επιχρυσωμένος φωτοστέφανος	FK8	Άγιος Αρτέμιος, νότιος τοίχος.
Κάμπος	FK9	Άγιος Παύλος, δυτικός τοίχος.
Επιχρυσωμένο ανάγλυφο μέταλλο	FK10	Άγιος Θεόδωρος, βόρειος τοίχος.
Ωχρα	FK11	Άγιος Κύριλλος, αψίδα Ιερού.
Ενδιάμεσο κονίαμα	FK12	Άγιος Μερκούριος, βόρειος τοίχος.
Καθολικό ΙΜ Φιλανθρωπινών – λιτή		
Κάμπος	FL1	Βάπτιση, ανατολικός τοίχος.
Ερυθρή διαχωριστική ταινία	FL2	Νότιος τοίχος.
Πράσινο έδαφος	FL3	Άγιος Πρόβος, νότιος τοίχος.
Σκούρο ερυθρό έδαφος	FL4	>> >>
Έντονο ερυθρό	FL5	Άγιος Παντελεήμων, βόρειος τοίχος.
Ωχρό-ποστοκαλί	FL6	Άγιος Λογγίνος, ανατολικός τοίχος.
Ιώδες ιμάτιο	FL7	Βάπτιση, ανατολικός τοίχος.
Ωχρα, αχρυσώτος φωτοστέφανος	FL8	>> >>
Μαύρη διακοσμητική ταινία	FL9	Άγιος Πρόβος, νότιος τοίχος.
Βαθύ κονίαμα	FL10	>> >>
Ενδιάμεσο κονίαμα	FL11	>> >>

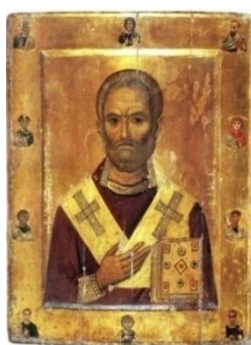
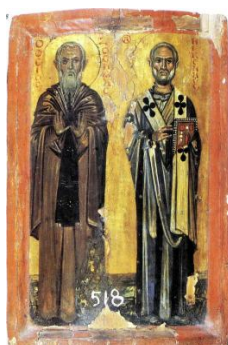
Καθολικό ΙΜ Φιλανθρωπητών, λιτή – παράσταση Κοίμησης		
Επίχρυσο ιμάτιο	FL12	Ιησούς.
Πράσινο έδαφος	FL13	Υπό άγιο Πέτρο.
Ερυθρή περιμετρική ταινία	FL14	>> >>
Καθολικό ΙΜ Φιλανθρωπητών – βόρειος εξωνάρθηκας		
Ερυθρή διαχωριστική ταινία	FN1	Άγιος Θεοφάνης, νότιος τοίχος.
Πράσινο έδαφος	FN2	>> >>
Σκούρο ερυθρό	FN3	>> >>
Έντονο ερυθρό	FN4	Προφήτης Συμεών, νότιος τοίχος.
Ωχρα, αχρυσωτος φωτοστέφανος	FN5	Άγιος Κυπριανός, βόρειος τοίχος.
Ιώδες	FN6	Άγιος Μάρκος, βόρειος τοίχος.
Μαύρη διακοσμητική ταινία	FN7	Παράθυρο, ανατολικός τοίχος.
Επιφανειακό κονίαμα (όψη)	FN8	Άγιος Προκόπιος, νότιος τοίχος.
Ενδιάμεσο κονίαμα	FN9	>> >>
Βαθύ κονίαμα	FN10	>> >>
Καθολικό ΙΜ Φιλανθρωπητών – νότιος εξωνάρθηκας (βυζαντινή(;) φάση)		
Κάμπος	FS1	Υπέρθυρο, βόρειος τοίχος.
Ερυθρό	FS2	>> >>
Ενδιάμεσο κονίαμα	FS3	>> >>

Παράρτημα Γ: έγχρωμες εικόνες

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή



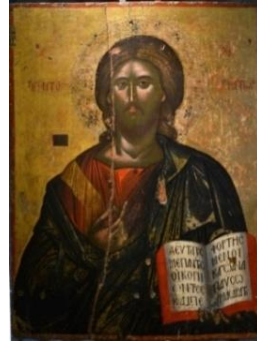
Εικόνα 138. Αριστερά: γυναικείο νεκρικό πορτραίτο από την Αίγυπτο, 2^{ος} αιώνας μ.Χ., συλλογή Βρετανικού Μουσείου (Cartwright και Middleton 2008, 65). Δεξιά: πρώιμη βυζαντινή εικόνα με παράσταση του αγίου Πέτρου, β' μισό 6^{ου} αιώνας μ.Χ., συλλογή ΙΜ αγίας Αικατερίνης Σινά (Βοκοτόπουλος 1995, 32 και 191-2).



Εικόνα 139. Αριστερά: άγιοι Ζωσιμάς και Νικόλαος, α' μισό 10^{ου} αιώνας, συλλογή ΙΜ αγίας Αικατερίνης Σινά (Βοκοτόπουλος 1995, 36 και 193). Μέσο: άγιος Νικόλαος, 11^{ου} αιώνας, συλλογή ΙΜ αγίας Αικατερίνης Σινά (Βοκοτόπουλος 1995, 40 και 194). Δεξιά: εικόνα αγίου Γεωργίου, β' μισό 14^{ου} αιώνας, ΙΝ Παναγίας Τρυπητής, Άγιο (ό.π., 164 και 222).



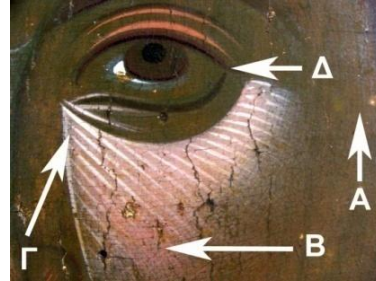
Εικόνα 140. Παράσταση της Κοιμήσεως της Θεοτόκου (κέντρο-‘βυζαντινότροπη’ απόδοση) με τους αγίους Δομήνικο και Φραγκίσκο (αριστερά και δεξιά-αποδίδονται με την ‘ιταλοκρητική’ τεχνοτροπία). Δεύτερο μισό 15^{ου} αιώνας, Μουσείο Πούσκιν, Μόσχα (Βοκοτόπουλος 1995, 174 και 225).



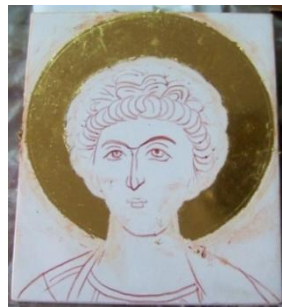
Εικόνα 141. Αριστερά: Ιησούς Χριστός, γ' τέταρτο 13^{ου} αιώνας, Ι. Μ. Χιλανδαρίου, Άγιον Όρος (Βοκοτόπουλος 1995, 99 και 209). Δεξιά: Ιησούς Χριστός, β' μισό 17^{ου} αιώνας, συλλογή Β. Μ. Ιωαννίνων.



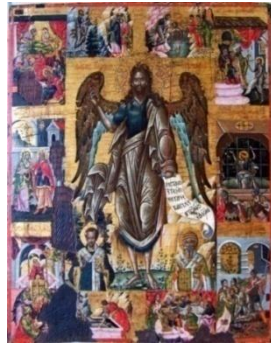
Εικόνα 142: εγκάρσια τεμάχια ξύλου προσαρμοσμένα στην πίσω πλευρά ξύλινου φορέα όψιμης μεταβυζαντινής εικόνας. Φωτογραφικό αρχείο συγγραφέως.



Εικόνα 143. Αριστερά: λεπτομέρεια ιματίου Θεοτόκου, εικόνα 16^{ου} αιώνας, συλλογή ΒΜ Ιωαννίνων. Α: προπλασμός (υπόστρωμα), Β-Γ: φωτίσματα/λάματα (φωτεινές εξάρσεις-απόδοση όγκων), Δ: γρανίματα (γραμμές απόδοσης πτυχώσεων/ορίων). Δεξιά: λεπτομέρεια προσώπου Ιησού, εικόνα 17^{ου} αιώνας, συλλογή ΒΜ Ιωαννίνων. Α: προπλασμός, Β: φώτισμα/λάμα, Γ: ψιθυτιές, Δ: γρανίματα.



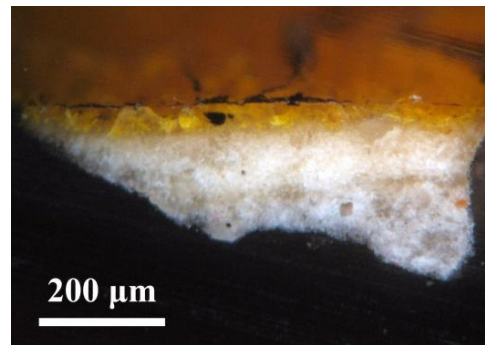
Εικόνα 144. Εικονίδιο αγίου Γεωργίου. Αριστερά: στην περιοχή όπου πρόκειται να επικολληθούν φύλλα χρυσού έχει τοποθετηθεί –επί της λευκής προετοιμασίας- ερυθρού χρώματος υδατικό πρόστυμμα. Δεξιά: το ίδιο εικονίδιο μετά την επικόλληση και την στίλβωση των φύλλων χρυσού. Φωτογραφικό αρχείο συγγραφέως.



Εικόνα 145. Αριστερά: ο άγιος Ιωάννης ο Πρόδρομος με σκηνές από τον βίο του, έργο του Θεόδωρου Πουλάκη, τελών 17^{ου} αιώνας. Συλλογή BMI. Δεξιά: ένθρονη Θεοτόκος Βρεφοκρατούσα με σκηνές δωδεκαόρτου, ανώνυμο λαϊκότροπο έργο 17^{ου} αιώνας. Συλλογή BMI.



Εικόνα 146. Αριστερά: Μνηστεία αγίας Αικατερίνης, ευρωπαϊκό έργο 16^{ου} αιώνας, συλλογή BMI. Δεξιά: άγιος Νικόλαος, σλάβικη εικόνα, τελών 18^{ου} αιώνας, ιδιωτική συλλογή.

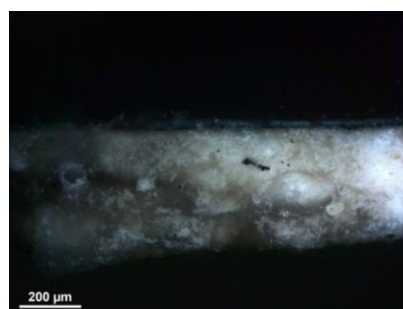


Εικόνα 147. Αριστερά: μικροδείγμα από φορητή εικόνα β' μισού 17^{ου} αιώνας. Στερεοσκόπιο, μεγέθυνση 40x. Η υποδιαίρεση της ερυθρής κλίμακας αντιστοιχεί σε 1 mm. Δεξιά: στιλπνή τομή μικροδείγματος από εικόνα 17^{ου} αιώνας. ΟΜ, μεγέθυνση 100x.

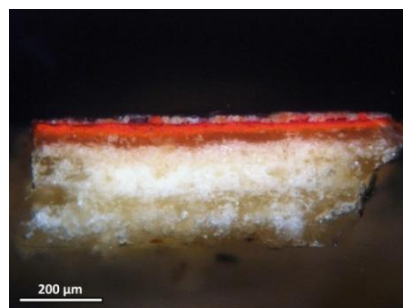
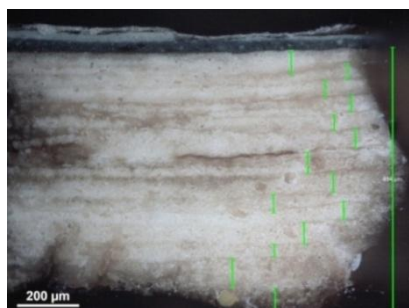
Κεφάλαιο 2: Προετοιμασίες



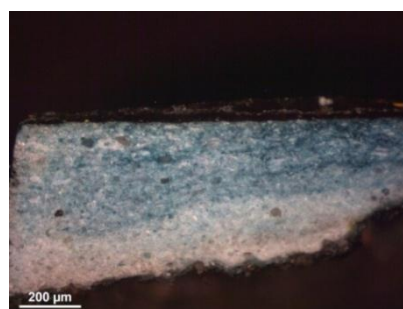
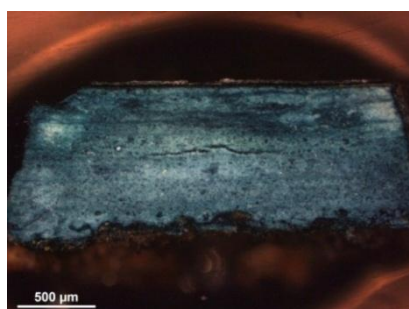
Εικόνα 148. Αριστερά: εγχάρκτη επιφάνεια ξύλινου υποστηρίγματος (α/α εικόνας: 25). Μέσο: ύφασμα μεταξύ προετοιμασίας και ξύλινου υποστηρίγματος (εικόνα '3'). Δεξιά: φύλλο χάρτου υπό την προετοιμασία (εικόνα '62').



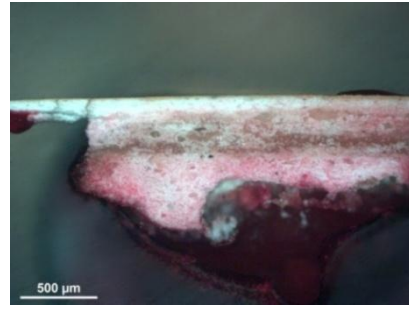
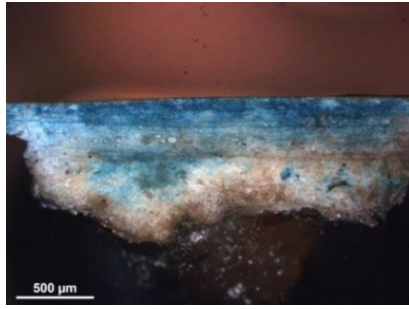
Εικόνα 149. Αριστερά: κόκκοι ερυθρής και κίτρινης χρωστικής εντός στρώματος προετοιμασίας, εικόνα πρώτου μισού 18^{ου} αιώνας. Δεξιά: μεμονωμένος κόκκος μαύρης χρωστικής, ο οποίος κατά πάσα πιθανότητα ενσωματώθηκε τυχαία στην προετοιμασία (εικόνα 17^{ου} αιώνας). Αμφότερες οι φωτογραφίες ελήφθησαν υπό τον ΟΜ σε μεγεθύνσεις 200x και 100x αντίστοιχα.



Εικόνα 150. Αριστερά: πολυστρωματική προετοιμασία εικόνας '7', 16^{ου} αιώνα. Δεξιά: λεπτό ημιδιαφανές στρώμα (πιθανότατα πρωτεϊνική κόλλα) στην επιφάνεια στρώματος προετοιμασίας, εικόνα '23', 17^{ου} αιώνα. Και οι δυο μικροφωτογραφίες ελήφθησαν σε μεγέθυνση 100x.



Εικόνα 151. Αριστερά: έντονη κυανή χρώση στρώματος προετοιμασίας (εικόνα '7', 16^{ου} αιώνας). Δεξιά: ασθενής κυανή χρώση προετοιμασίας (εικόνα '11', 1593/4). ΟΜ, 50x και 100x αντίστοιχα.

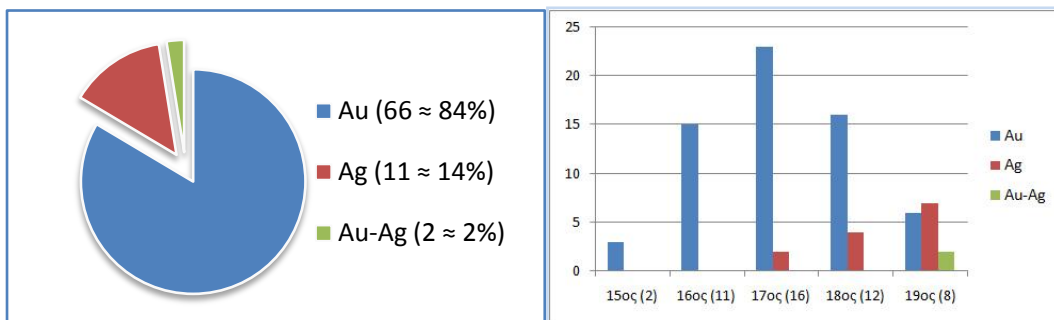


Εικόνα 152. Αριστερά: κυανή χρώση από το αντιδραστήριο ‘Naphthol blue black’ ιδιαίτερος στα άνω στρώματα της προετοιμασίας. Δεξιά: το αυτό δείγμα, ερυθρή χρώση από το αντιδραστήριο ‘Oil red O’, κυρίως στα υποκείμενα στρώματα. Και οι δυο μικροφωτογραφίες από δείγμα της εικόνας ‘11’ (1593/4), μεγέθυνση 50x.

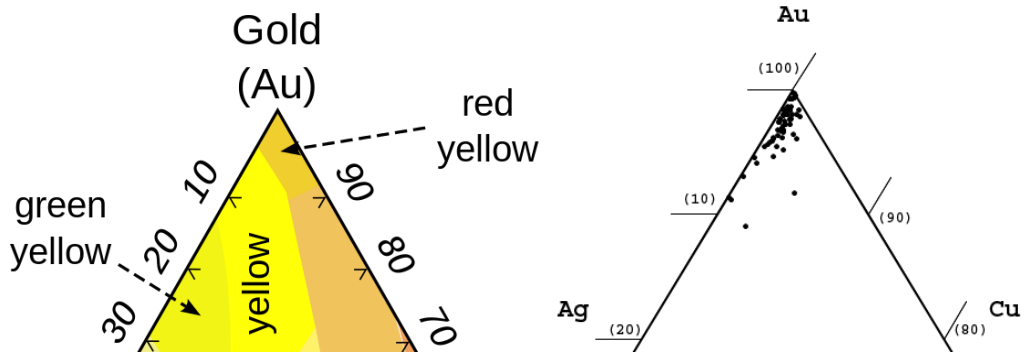
Κεφάλαιο 3: Διακοσμήσεις με μεταλλικά φύλλα



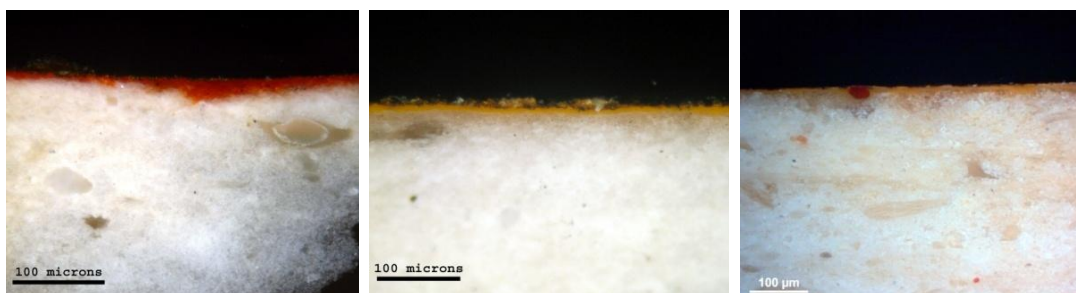
Εικόνα 153. Αριστερά: στικτός φωτοστέφανος εικόνας ‘24’. Εμπλέκονται δυο διαφορετικής διαμέτρου κυκλικές στάμπες. Μέσο: απόδοση λεπτομέρειας καθίσματος με την τεχνική ‘sgraffito’, εικόνα ‘36’. Δεξιά: Επιχρυσωμένος κάμπος εικόνας τελών 18^{ου} αιώνας από το Πήλιο. Διακρίνονται φύλλα χρυσού διαστάσεων $\approx 2 \times 2$ cm².



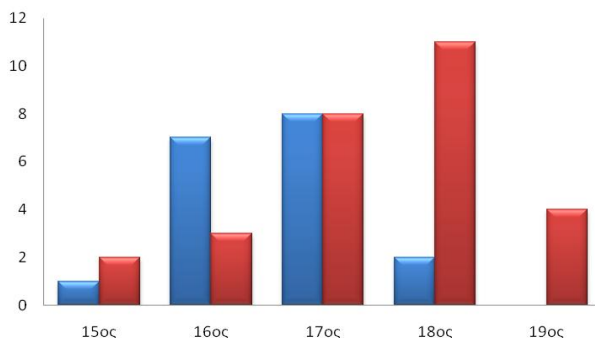
Εικόνα 154. Αριστερά: πρώτες ύλες μεταλλικών φύλλων. Δεξιά: είδη μεταλλικών φύλλων από τον 15^ο μέχρι τα μέσα του 19^{ου} αιώνας (εντός παρενθέσεων συνολικός αριθμός εικόνων με μεταλλικές διακοσμήσεις ανά αιώνα).



Εικόνα 155. Αριστερά: τριαδικό διάγραμμα Au-Ag-Cu. Δεξιά: αντίστοιχο τριαδικό διάγραμμα επί του οποίου σημειώνονται με στίγματα οι συστάσεις των υπό εξέταση χρυσών φύλλων.



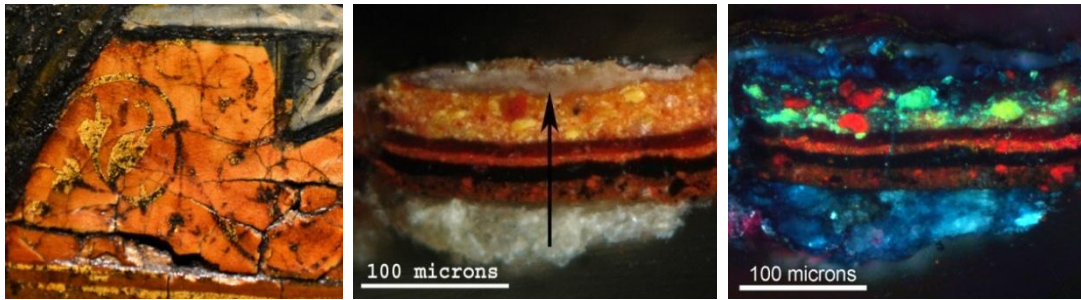
Εικόνα 156. Αριστερά: τυπικό ερυθρό πρόστυμα. Μέσο: πρόστυμα κίτρινης αποχρώσεως, εικόνα '9'. Δεξιά: ευμεγέθης κόκκος ερυθρής χρωστικής εντός κίτρινου προστύματος, εικόνα '10'. Όλες οι μικροφωτογραφίες ελήφθησαν υπό ΟΜ σε μεγέθυνση 200x.



Εικόνα 157. Αριθμός έργων με 'ερυθρά' (ερυθρό) και κίτρινα (κυανό) προστύματα ανά αιώνα, από τον 15^ο έως τον 19^ο αιώνα.



Εικόνα 158. Αριστερά: χρυσοκονδυλιές από σκόνη χρυσού αναμεμιγμένη με οργανικό συνδετικό (εικόνα '47', έτους 1773). Δεξιά: χρυσοκονδυλιές με μεταλλικά φύλλα επί προστύματος (εικόνα '16', έτους 1632/3).

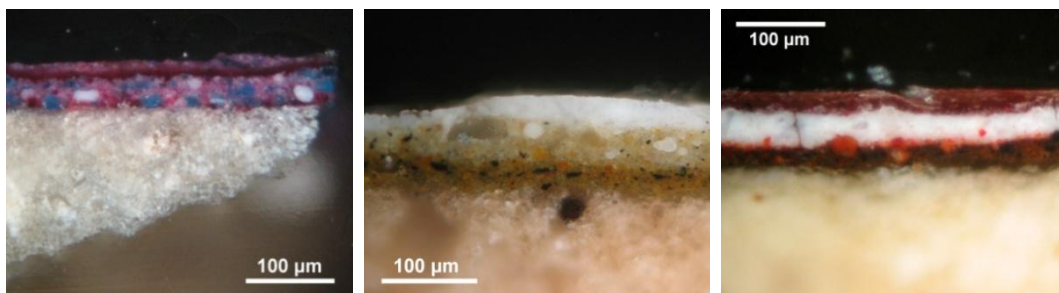


Εικόνα 159. Αριστερά: επιχρυσωμένο σκούρο φαιό/μελανό πρόστυμα με το οποίο σχεδιάζεται φυτικό μοτίβο, λεπτομέρεια εικόνας '7'. Μέσο: λευκό πρόστυμα χρυσοκονδυλιάς (βέλος), τομή δείγματος εικόνας '11' (OM, 200x). Δεξιά: το αυτό δείγμα μετά από χρώση με το αντιδραστήριο 'Naphthol Blue Black', OM 200x.

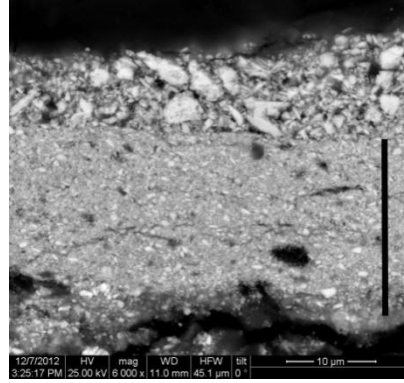
Κεφάλαιο 4: Λευκές & μαύρες χρωστικές



Εικόνα 160. Αριστερά: πρόσωπο Ιησού, εικόνα '24'. Οι φωτεινές εξάρσεις αποδίδονται με λευκή χρωστική. Μέσο: απόστολος, εικόνα '12'. Με μαύρη χρωστική αποδίδονται τα χαρακτηριστικά του προσώπου, τα όρια και οι πτυχώσεις του πράσινου ιματίου καθώς και το κορδόνι περι το ειλητήριο. Δεξιά: λεπτομέρεια υποποδίου Θεοτόκου, εικόνα '11'. Διακρίνεται αμυδρά το υποκείμενο προκαταρκτικό σχέδιο (βέλη).

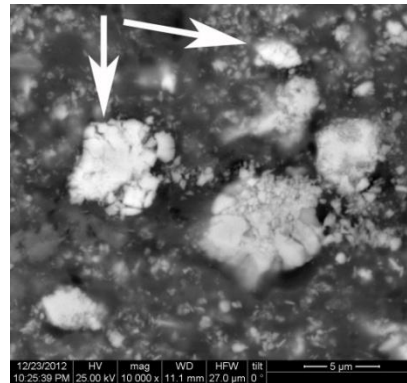
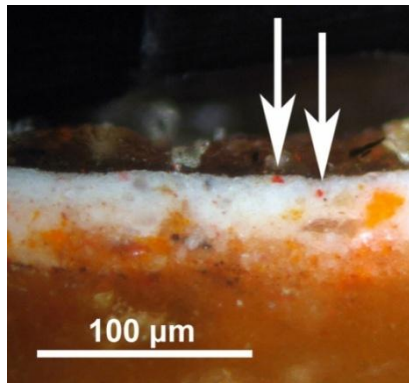


Εικόνα 161. Αριστερά: μίγμα λευκής, κυανής και ιώδους χρωστικής επί στρώματος προετοιμασίας (λευκό) (εικόνα '34'). Μέσο: λευκή ψιμυθιά επί δυο χρωματικών υποστρωμάτων (εικόνα '36'). Δεξιά: λευκό στρώμα υπό ημιδιαφανές ερυθρό επίστρωμα (εικόνα '15'). Όλες οι φωτομικρογραφίες ελήφθησαν υπό μεγέθυνση 200x.



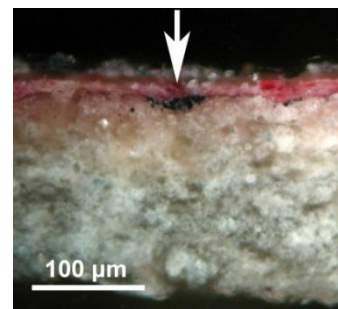
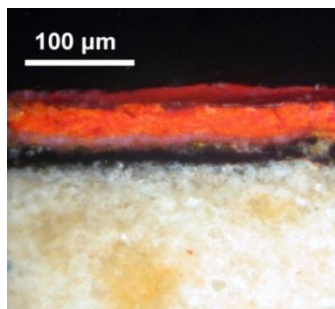
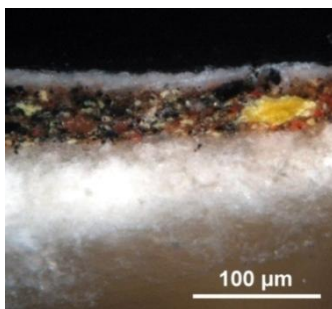
Εικόνα 162. Αριστερά: λεπτομέρεια ματιού, εικόνα ‘6’. Επί του ερυθρού προπλάσμου έχουν τοποθετηθεί διαδοχικά, υπόλευκα λάματα ενώ οι τελικές εξάρσεις αποδίδονται με λευκές ψιμυθίες.

Δεξιά: τομή δείγματος από ερυθρό μάτιο εικόνας ‘6’. Επί του υπόλευκου λάματος (μίγμα λεπτόκοκκου λευκού μολύβδου με ερυθρή χρωστική-μαύρη κάθετος δεξιά) έχει τοποθετηθεί καθαρή, αδρή, λευκή μολυβδούχος χρωστική (BSE, 6000x).



Εικόνα 163. Αριστερά: κόκκοι HgS αναμεμιγμένοι με λευκό του μολύβδου. Εικόνα ‘20’, OM 200x.

Δεξιά: κόκκοι HgS (βέλη) σε μίξη με κόκκους λευκού του μολύβδου (λευκοί). Εικόνα ‘20’, BSE, 10000x.



Εικόνα 164. Αριστερά: μίγμα μαύρης, κίτρινης και ερυθρής χρωστικής (εικόνα ‘32’, OM 200x).

Μέσο: υπόστρωμα μαύρης χρωστικής (εικόνα ‘17’, OM 200x). Δεξιά: ίχνη προσχεδίου (βέλος) υπό χρωματικό στρώμα (εικόνα ‘47’, OM 200x).

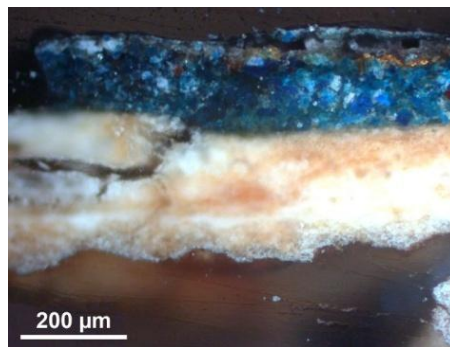
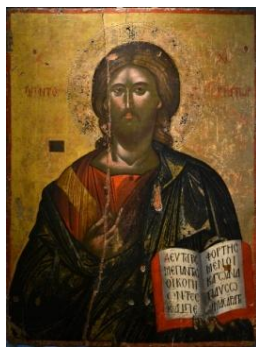


Εικόνα 165. Αριστερά: φυτικές πρώτες ύλες πριν από την όπτηση. Μέσο: φυτικές πρώτες ύλες μετά την όπτηση. Δεξιά: απανθρακωμένα οστά όρνιθας.

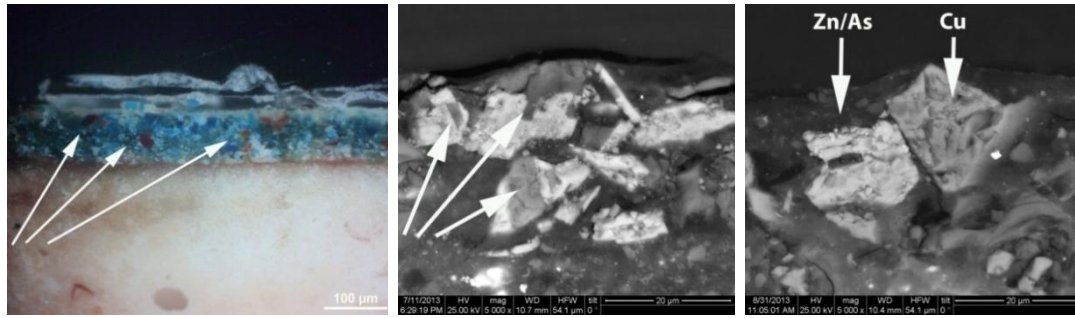
Κεφάλαιο 5: Κυανές & πράσινες χρωστικές



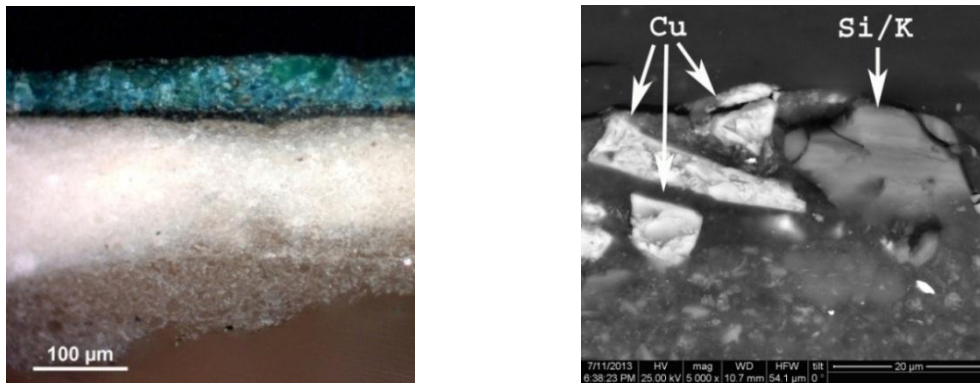
Εικόνα 166. Αριστερά: αζουρίτης από το Λαύριο (συλλογή συγγραφέως). Δεξιά: lapis lazuli από την κοιλάδα του ποταμού Kokcha στο Αφγανιστάν. Διακρίνονται εγκλείσματα ασβεστίτη και σιδηροπυρίτη (<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/77/Lazurite.jpg>, ανάκτηση: 5/2015)



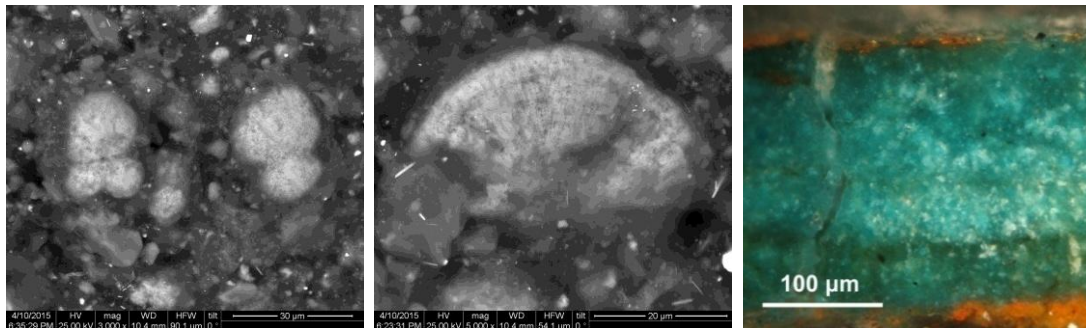
Εικόνα 167. Αριστερά: εικόνα '24'. μακροσκοπικά ο χιτώνας του Χριστού εμφανίζεται ως βαθέος πράσινου χρώματος. Δεξιά: τομή μικροδείγματος από τον χιτώνα της εικόνας '24'. Διαπιστώνεται χρήση χρωστικής εντόνου κυανού χρώματος (OM 100x).



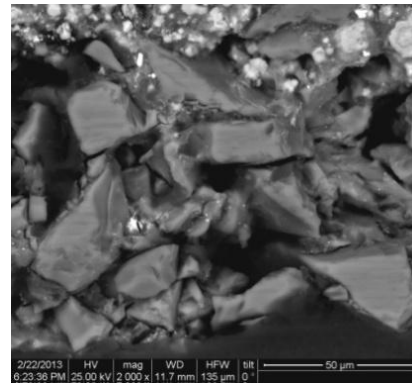
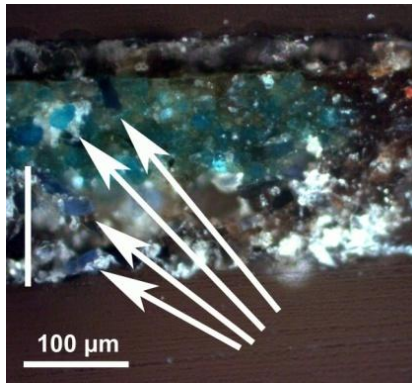
Εικόνα 168. Αριστερά: ερυθροί σιδηρούχοι κόκκοι εντός στρώματος αζουρίτη, εικόνα ‘27’, OM 200x. Μέσο: περιοχές εμπλουτισμένες σε Ca/Mg (γκρι, σημειώνονται με βέλη) επί κόκκων αζουρίτη (λευκοί), εικόνα ‘23’, BSE 5000x. Δεξιά: κόκκος Zn/As ανάμεσα σε κόκκους αζουρίτη, εικόνα ‘13’ BSE 5000x.



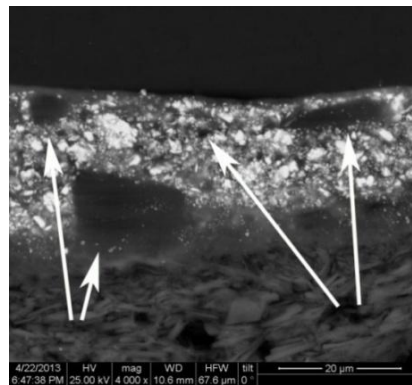
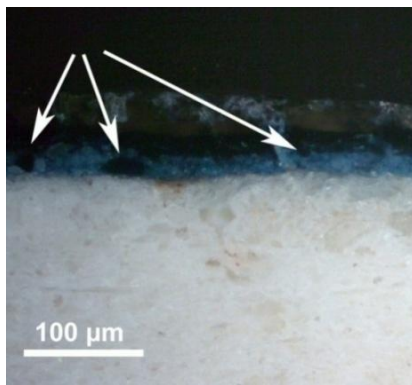
Εικόνα 169. Αριστερά: στρώμα μελανής χρωστικής υποκάτω στρώματος αζουρίτη, εικόνα ‘9’, OM 200x. Δεξιά: κόκκος σμάλτου (Si/K) ανάμεσα σε κόκκους αζουρίτη (Cu), εικόνα ‘23’, BSE 5000x.



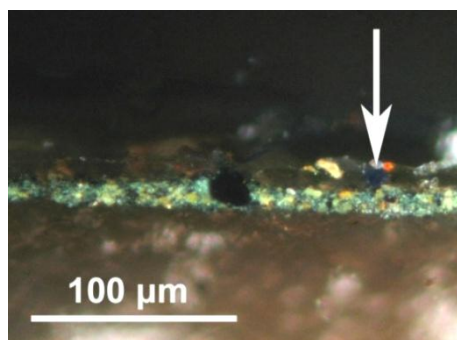
Εικόνα 170. Χαρακτηριστικά τεχνητών χαλκούχων κυανών χρωστικών τύπου ‘verditer’. Αριστερά: σφαιρουλιτική μικροδομή, διακρίνονται συμφύσεις κόκκων (εικόνα ‘48’, BSE 3000x). Μέσο: κόκκος με νηματοειδή/ακτινική μικροδομή (εικόνα ‘48’, BSE 5000x). Δεξιά: χαρακτηριστική υποπράσινη χροιά τεχνητής χαλκούχου χρωστικής τύπου verditer (εικόνα ‘38’, OM 200x).



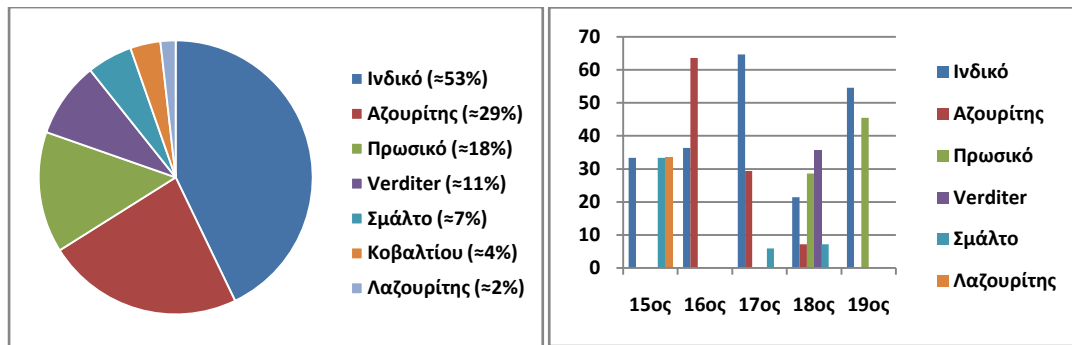
Εικόνα 171. Αριστερά: τα βέλη υποδεικνύουν κόκκους σμάλτου οι οποίοι κυριαρχούν στο υπόστρωμα (ζώνη με πάχος που αντιστοιχεί στην λευκή κατακόρυφη γραμμή) αλλά και έχουν αναμειχθεί σε κάποιο βαθμό με το verditer του υπερκείμενου στρώματος. Εικόνα '33', OM 200x. Δεξιά: λεπτομέρεια του υποστρώματος, διακρίνεται η χαρακτηριστική μικροδομή των κόκκων σμάλτου, εικόνα '33', BSE 2000x.



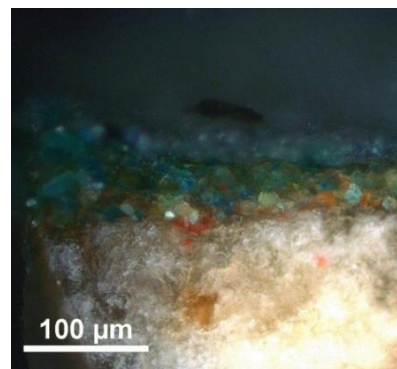
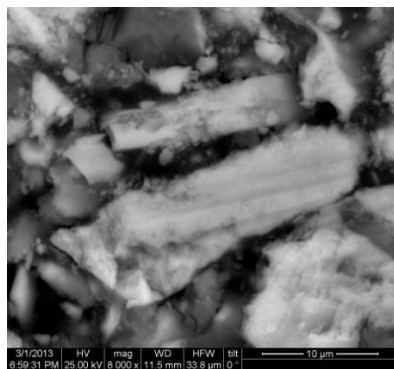
Εικόνα 172. Αριστερά: κόκκοι πρωσικού κυανού σε μίξη με λευκό του μολύβδου. Εικόνα '47', OM 200x. Δεξιά: κόκκοι πρωσικού κυανού, εικόνα '51', BSE 4000x.



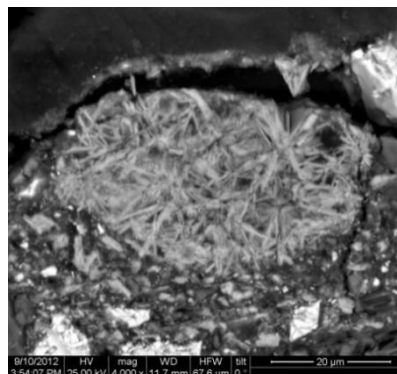
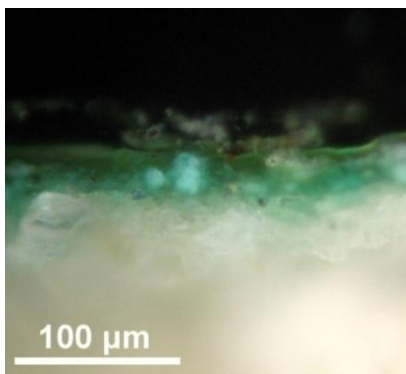
Εικόνα 173. Κόκκος κυανού του κοβαλτίου (βέλος) σε μίξη με κίτρινη σανδαράχη, τοποθετημένα επί διαφανούς, ενδιάμεσου στρώματος. Δείγμα από την εικόνα '46', OM, αρχική μεγέθυνση 200x.



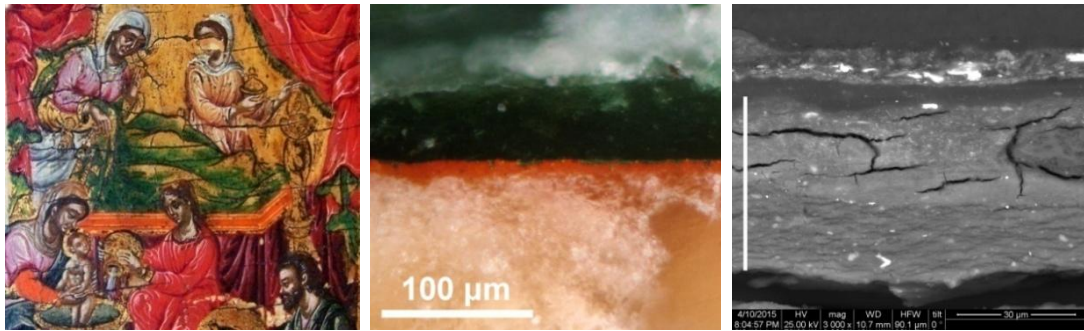
Εικόνα 174. Αριστερά: συχνότητα εμφάνισης κυανών χρωστικών στο υπό εξέταση σύνολο φορητών εικόνων. Δεξιά: Δεξιά: σχετική συχνότητα χρήσης (%) κυανών χρωστικών ανά αιώνα κατά το διάστημα 15^{ος}-19^{ος} αιώνας.



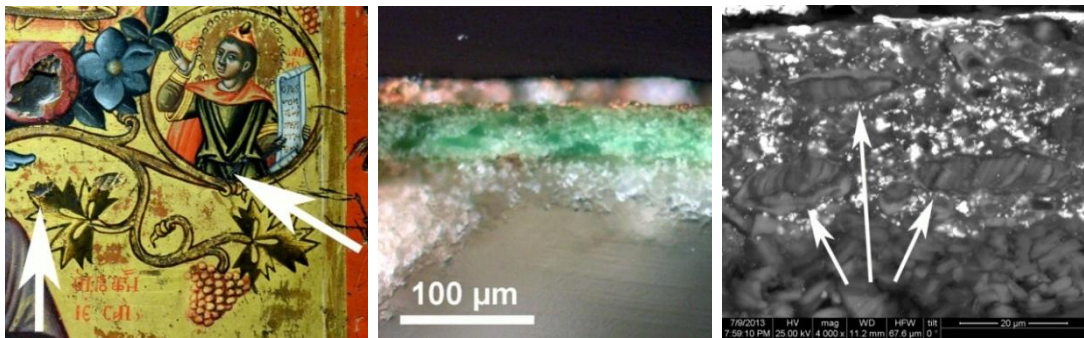
Εικόνα 175. Αριστερά: κόκκοι μαλαχίτη, εικόνα '33', BSE 8000x. Δεξιά: στρώμα μαλαχίτη, διακρίνονται διάσπαρτοι κυανοί (αζουρίτης) και ερυθροί (Fe-ώχρα) κόκκοι, εικόνα '34', OM, αρχική μεγέθυνση 200x.



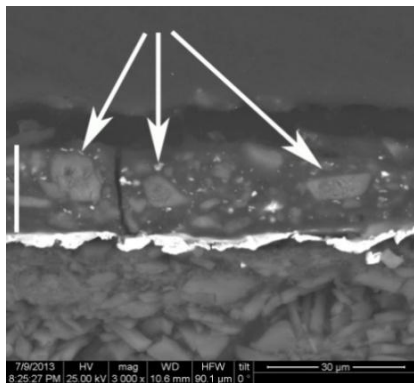
Εικόνα 176. Αριστερά: πράσινη χρωστική τύπου Cu/As, εικόνα '62', OM 200x. Δεξιά: κόκκος πράσινης χρωστικής Cu/As, εικόνα '58', BSE 4000x.



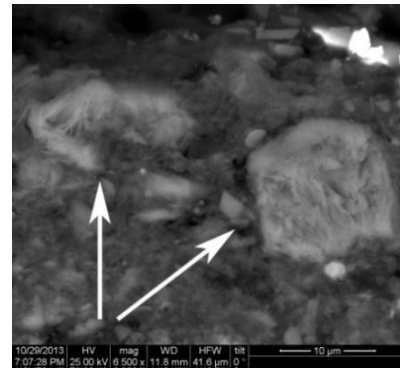
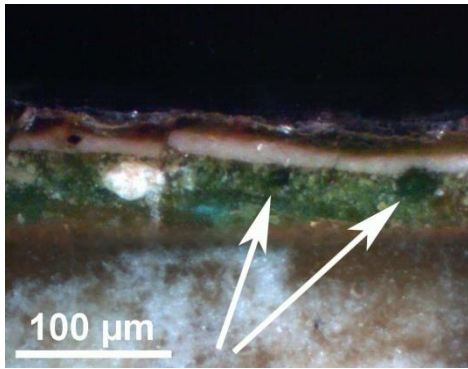
Εικόνα 177. Αριστερά: λεπτομέρεια εικόνας '27', χρήση πράσινου copper resinate επί φύλλου χρυσού. Μέσο: ημιδιαφανές πράσινο χρωματικό στρώμα επί επιχρυσωμένου (ερυθρό) υποστρώματος, δείγμα '34β', OM 200x. Δεξιά: μικροδομή πράσινου στρώματος (κάθετη λευκή γραμμή) εικόνας '16'- διακρίνονται ιδιότητες, έντονες ρωγματώσεις. BSE 2000x.



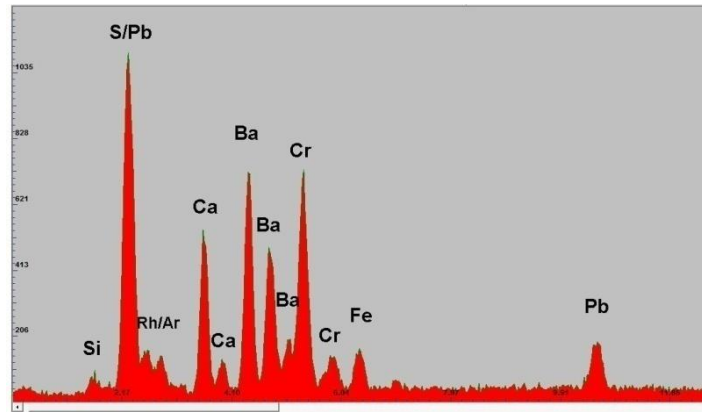
Εικόνα 178. Αριστερά: λεπτομέρεια εικόνας '50', θέσεις δειγματοληψίας (πράσινο χιτώνας πρ. Δανιήλ, και υποκάστανο φύλλο αμπέλου). Μέσο: δείγμα από τον πράσινο χιτών, OM 200x. Δεξιά: λεπτομέρεια του ίδιου δείγματος, πράσινο χαλκούχοι κόκκοι (βέλη), BSE 4000x.



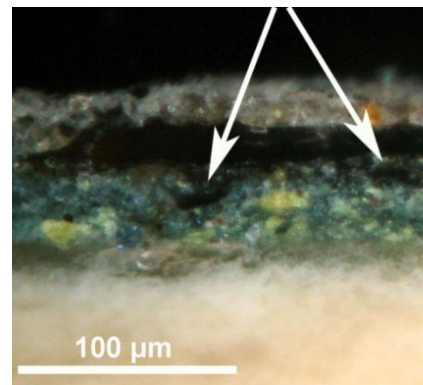
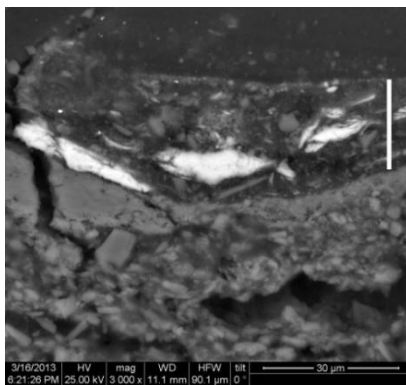
Εικόνα 179. Αριστερά: κόκκοι Cu/Cl (βέλη) διασπαρμένοι εντός οργανικής μήτρας (λευκή κάθετος). Δείγμα από την εικόνα '50', BSE 3000x. Δεξιά: δείγμα από φύλλο αμπέλου εικόνας '50'. Διακρίνονται τα χαρακτηριστικά διαφάνειας του υποκάστανο χρωματικού στρώματος που κείται επί φύλλου χρυσού. Μέγιστη διάσταση δείγματος $\approx 1.8\text{mm}$, στερεοσκόπιο, 40x.



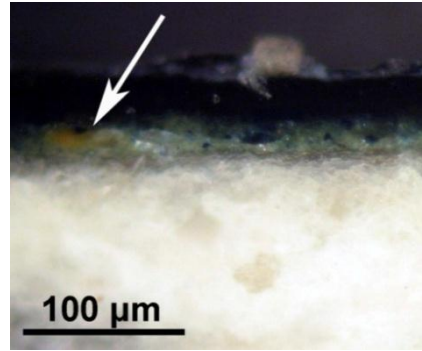
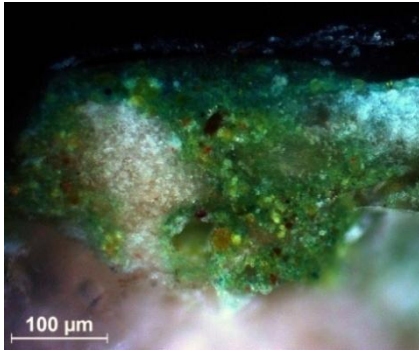
Εικόνα 180. Αριστερά: κόκκοι πράσινης, μη χαλκούχου χρωστικής (βέλη), εικόνα '4', OM 200x. Δεξιά: κόκκοι πράσινης χρωστικής (βέλη), εικόνα '42', BSE 6500x.



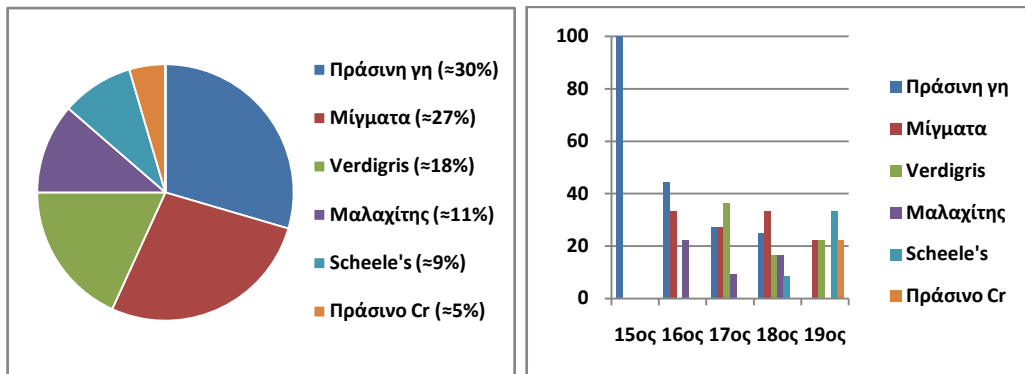
Εικόνα 181. Αριστερά: εικόνα '60', ο άγιος Ιωάννης φέρει βαθυπράσινο χιτώνα. Δεξιά: φάσμα XRF από περιοχή εντόνου πράσινου εικόνας '60'. Εντοπίστηκαν ισχυρές κορυφές χρωμίου και βαρίου.



Εικόνα 182. Αριστερά: πράσινο στρώμα (λευκή κάθετος δεξιά), μίγμα As_2S_3 (εικονίζεται ως σύστημα λευκών κόκκων) με ινδικό. Εικόνα '21', BSE 3000x. Δεξιά: πράσινο στρώμα περιέχον As_2S_3 , ινδικό και λίγους κόκκους μαύρου άνθρακος (βέλη). Εικόνα '7', OM, 200x.



Εικόνα 183. Αριστερά: μίγμα πρωσικού κυανού με κίτρινο Pb/Sn και κίτρινη ώχρα, εικόνα '40', OM 200x. Δεξιά: μίγμα πρωσικού κυανού με κίτρινη σιδηρούχο ώχρα, εικόνα '52', OM 200x.



Εικόνα 184. Αριστερά: συχνότητα εμφάνισης πράσινων χρωστικών στο υπό εξέταση σύνολο φορητών εικόνων. Δεξιά: σχετική συχνότητα χρήσης (%) πράσινων χρωστικών ανά αιώνα κατά το διάστημα μεταξύ 15^{ου}-19^{ου} αιώνας.

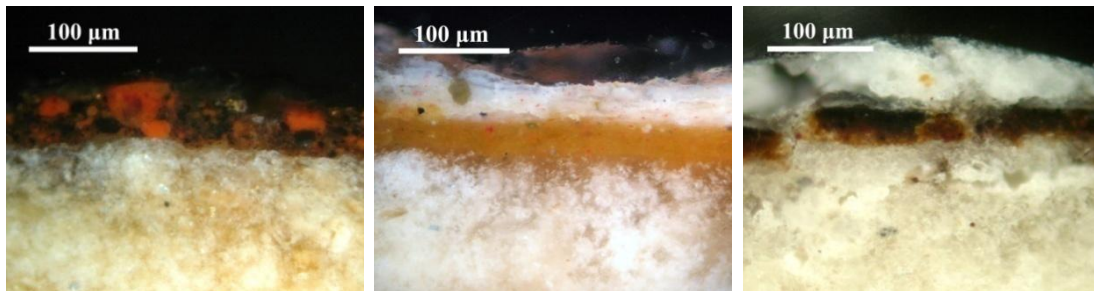
Κεφάλαιο 6: Ερυθρές & κίτρινες χρωστικές



Εικόνα 185. Αριστερά: ορυκτό κιννάβαρι (<https://en.wikipedia.org/wiki/Cinnabar>, ανάκτηση 12/2015). Δεξιά: σανδαράχη (<https://en.wikipedia.org/wiki/Realgar>, ανάκτηση 12/2015).



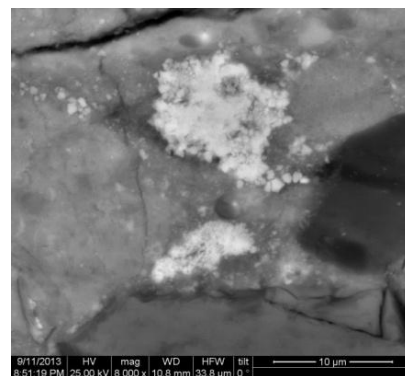
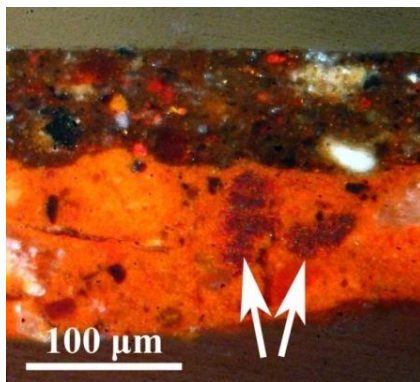
Εικόνα 186: χαρακτηριστική εμφάνιση κόκκων κίτρινης σανδαράχης υπό το στερεοσκόπιο. Λεπτομέρεια από την επιφάνεια κίτρινου χρωματικού στρώματος στην εικόνα '54' (αρχών 19^{ου} αιώνας).



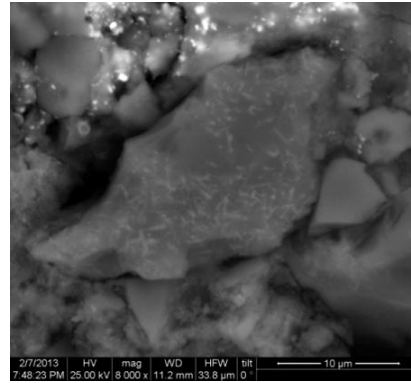
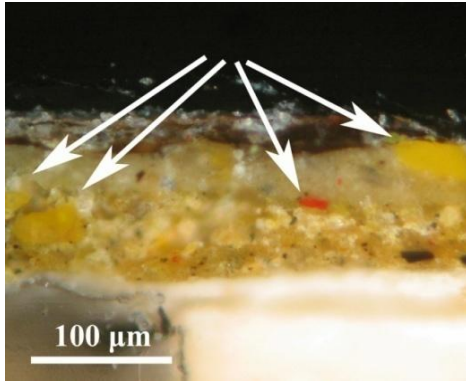
Εικόνα 187. Αριστερά: κόκκοι ερυθρής σιδηρούχου γαίας αναμεμιγμένοι με μαύρο άνθρακος (δείγμα από την εικόνα '17'). Μέσο: κίτρινη σιδηρούχος γαία, διακρίνονται λίγοι διάσπαρτοι ερυθροί κόκκοι κινναβάρεως (εικόνα '34'). Δεξιά: καστανή σιδηρούχος γαία (εικόνα '25'). Όλες οι φωτομικρογραφίες ελήφθησαν υπό OM σε μεγέθυνση 200x.



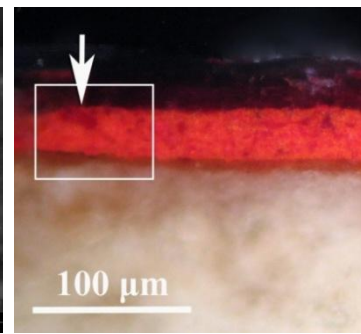
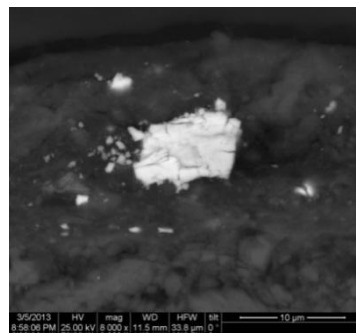
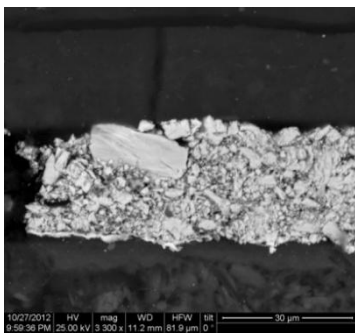
Εικόνα 188. Ερυθρή γαία συλλεχθείσα από επιφανειακή εμφάνιση στο όρος Ξεροβούνι της κεντρικής Εύβοιας ('Ξ'-Πίνακας 24).



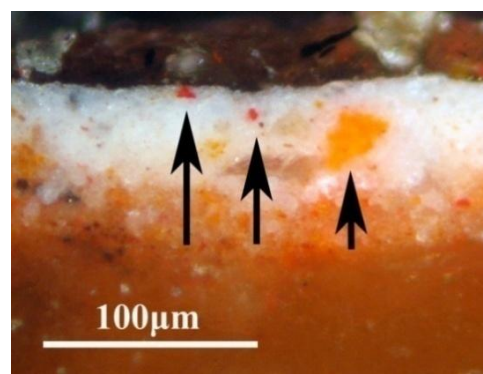
Εικόνα 189. Αριστερά: κόκκοι βαθέως ερυθρού/ιάδους χρώματος σε μίξη με πορτοκαλέρυθρη χρωστική. Εικόνα '26', OM, μεγέθυνση ~400x. Δεξιά: λεπτομέρεια κόκκων ιάδους αποχρώσεως (υπόλευκοι): διακρίνεται ότι αποτελούνται από αιματιτικά συσσωματώματα. SEM, 8000x.



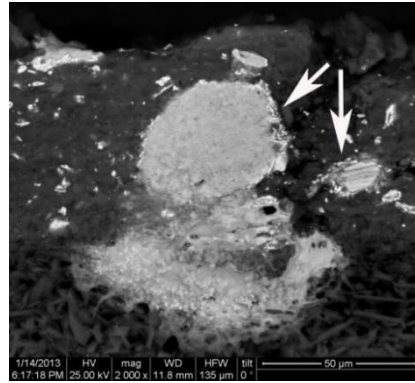
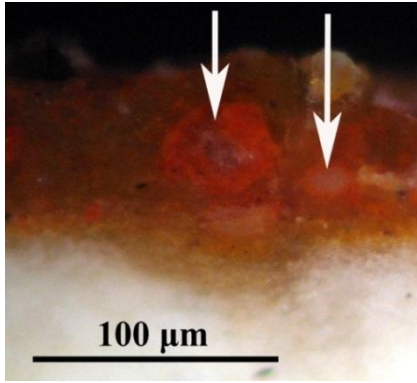
Εικόνα 190. Αριστερά: κόκκοι κίτρινης και ερυθρής Si-Fe χρωστικής (OM, αρχική μεγέθυνση ~400x). Δεξιά: κόκκος κίτρινης χρωστικής: εντός πυριτικής μήτρας διακρίνονται βελονοειδή σωματίδια (υπόλευκα) (BSE, 8000x). Δείγμα εικόνας ‘7’.



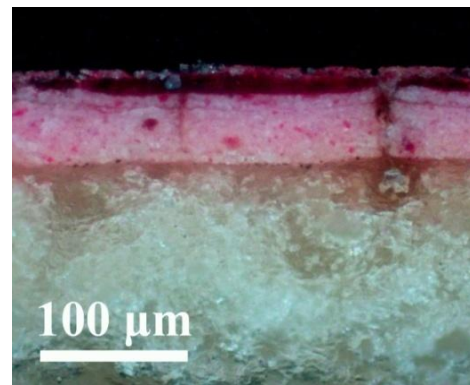
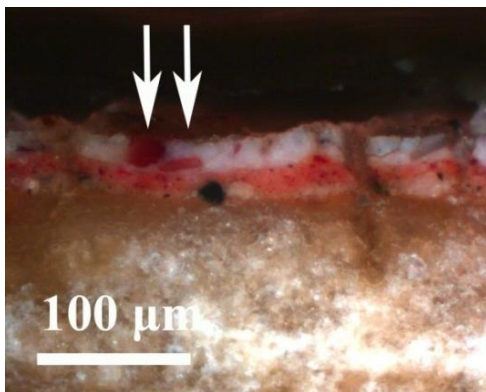
Εικόνα 191. Αριστερά: ποικίλων διαστάσεων κόκκοι κινναβάρεως, εικόνα ‘34’, BSE 3300x. Μέσο: κόκκος κινναβάρεως με εμφανείς έντονες ρηγματώσεις και αποκολλήσεις σωματιδίων ιδιαίτερα μικρών διαστάσεων (διαμέτρου <math><0.5\mu\text{m}</math>). Εικόνα ‘11’, BSE, 8000x. Δεξιά: εντός τετραγώνου σημειώνεται η περιοχή που απεικονίζεται στην Εικόνα 16-αριστερά. Το βέλος υποδεικνύει ευμεγέθη κόκκο κινναβάρεως βαθέος ερυθρού χρώματος. OM ~400x.



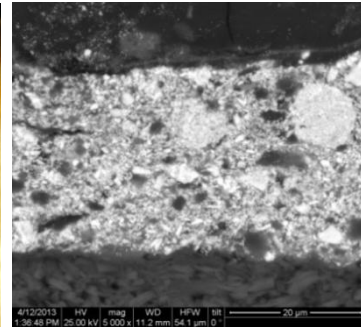
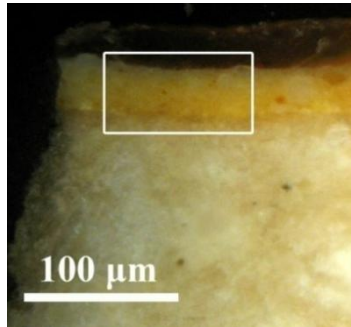
Εικόνα 192. Αριστερά: μίνιο στον κάμπο της εικόνας ‘55’ (βέλος). Δεξιά: ευμεγέθης πορτοκαλέρυθρος κόκκος Pb_3O_4 (δεξιά) σε γειτνίαση με 2 μικρότερους ερυθρούς κόκκους HgS (αριστερά). Εικόνα ‘20’, OM, ~400x.



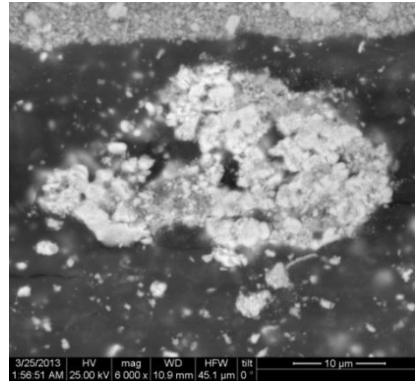
Εικόνα 193. Αριστερά: κόκκοι Pb_3O_4 οι οποίοι διατηρούν υπόλευκο πυρήνα (βέλος) (OM, αρχική μεγέθυνση 200x). Δεξιά: οι ίδιοι κόκκοι υπό το SEM. Στις εξωτερικές επιφάνειές τους σημειώνονται με βέλη σωματίδια Pb_3O_4 τυπικής μικροδομής. BSE, 2000x.



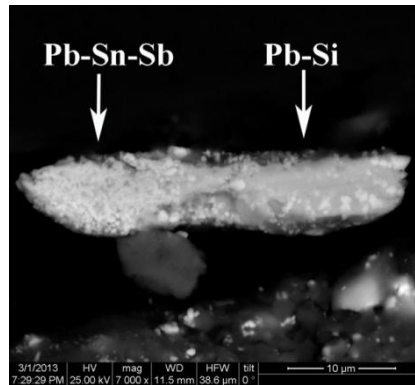
Εικόνα 194. Αριστερά: κόκκοι λάκας σε μίξη με λευκό του μολύβδου. Εικόνα '4', OM 200x. Δεξιά: επιφανειακό ημιδιαφανές στρώμα λάκας επί στρώματος περιέχοντος λευκό μολύβδου και κόκκους λάκας. Εικόνα '50', OM 200x.



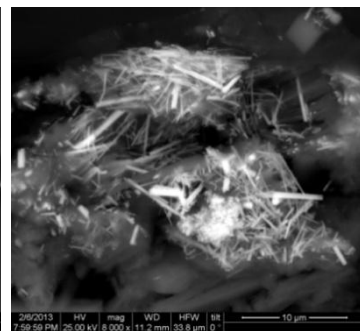
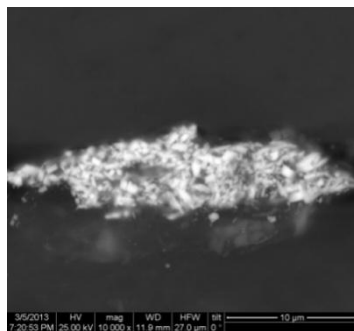
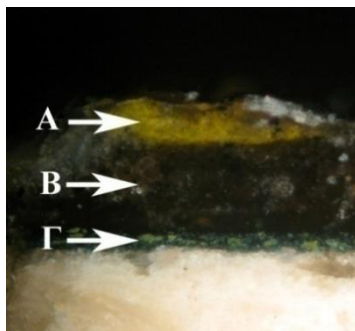
Εικόνα 195. Αριστερά: ιδιάζουσα κίτρινη απόχρωση, όρη όπισθεν αγίου Σπυρίδωνος, εικόνα '27'. Μέσο: τομή δείγματος ιδιάζοντος κίτρινου, εικόνα '27' OM 200x. Εντός πλαισίου σημειώνεται η περιοχή που απεικονίζεται δεξιά. Δεξιά: λεπτομέρεια κόκκων κίτρινου οξειδίου μολύβδου, εικόνα '27', BSE 5000x.



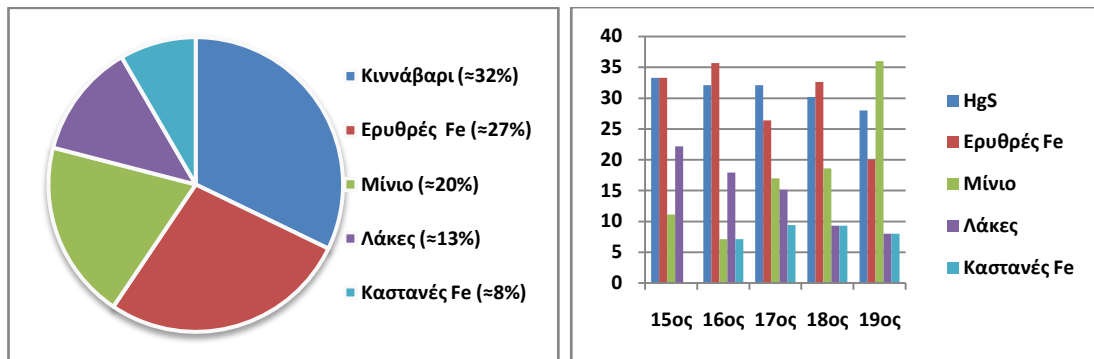
Εικόνα 196. Αριστερά: κίτρινη χρωστική Pb-Sn (βέλος) στη διακόσμηση ενδύματος στην εικόνα ‘34’. Δεξιά: κόκκος κίτρινου Pb-Sn σε δείγμα από την εικόνα ‘4’. BSE, 6000x.



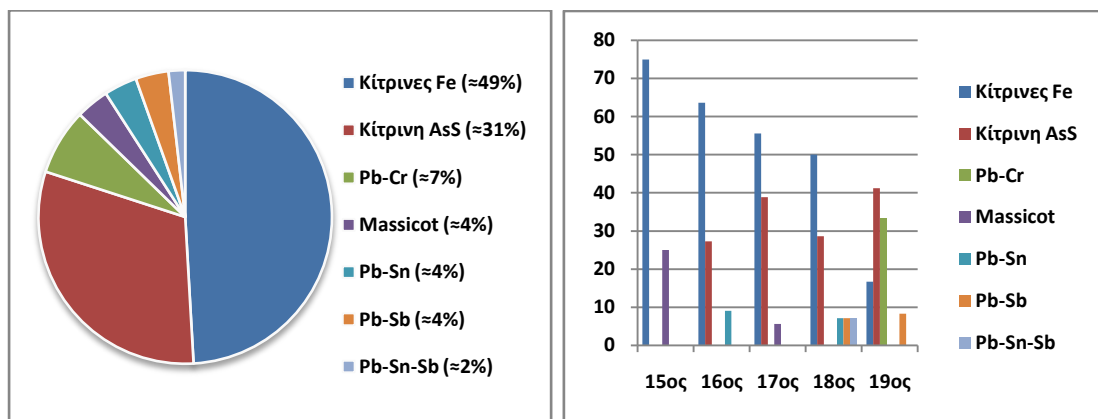
Εικόνα 197. Αριστερά: οι υποκίτρινες-υπόλευκες φωτεινές εξάρσεις στο ένδυμα του αγγέλου περιέχουν κίτρινο Pb-Sn-Sb. Λεπτομέρεια εικόνας ‘33’. Δεξιά: κόκκος Pb-Sn-Sb. Σημειώνονται περιοχές εμπλουτισμένες σε Sn-Sb και Si (αριστερά και δεξιά αντίστοιχα). BSE, 7000x.



Εικόνα 198. Αριστερά: τομή δείγματος από την εικόνα ‘12’. A: επιζωγράφιση κίτρινου Pb-Cr, B: ενδιάμεσο στρώμα βερνικιού, Γ: αρχικό/αυθεντικό χρωματικό στρώμα. OM, ~400x. Μέσο: κόκκος κίτρινου Pb-Cr, εικόνα 11, BSE, 10000x. Δεξιά: κόκκος κίτρινου Pb-Cr, εικόνα ‘62’, BSE, 8000x.

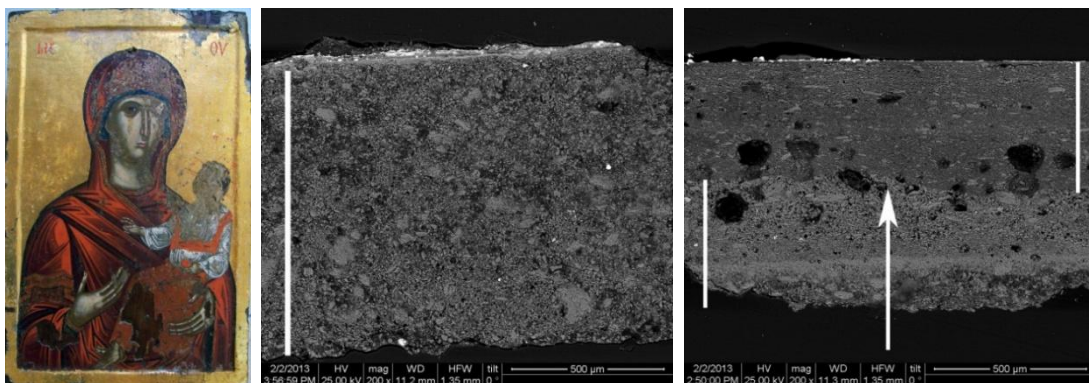


Εικόνα 199. Αριστερά: συχνότητα εντοπισμού ερυθρών χρωστικών στις υπό εξέταση φορητές εικόνες. Δεξιά: σχετική συχνότητα χρήσης (%) διαφορετικών ερυθρών χρωστικών στο διάστημα από τον 15^ο μέχρι τον 19^ο αιώνα.



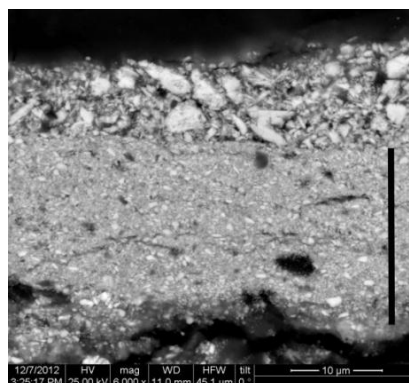
Εικόνα 200. Αριστερά: συχνότητα εντοπισμού κίτρινων χρωστικών στις υπό εξέταση εικόνες. Δεξιά: σχετική συχνότητα χρήσης κίτρινων χρωστικών από τον 15^ο έως τον 19^ο αιώνα.

Κεφάλαιο 7: Περί συντηρήσεως



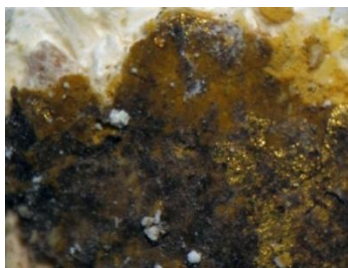
Εικόνα 201. Αριστερά: εικόνα Θεοτόκου Βρεφοκρατούσας (α/α: 8), συλλογή BMI. Μέσο: τομή δείγματος από το επιμανίκιο της Θεοτόκου της εικόνας '8': διακρίνεται ενιαίο στρώμα προετοιμασίας (κάθετος λευκή γραμμή). Δεξιά: δείγμα από τον επιχρυσωμένο κάμπο της αυτής εικόνας. Διακρίνονται δυο στρώματα προετοιμασίας διαφορετικής κοκκομετρίας (λευκές κάθετες γραμμές) και μεταξύ αυτών ακανόνιστη διεπιφάνεια (βέλος). Αμφότερες οι φωτομικρογραφίες BSE, 200x.

Κεφάλαιο 8: Σύνοψη συμπερασμάτων & μελλοντική διερεύνηση



Εικόνα 202. Αριστερά: λεπτομέρεια ιματισμού όπου οι φωτεινές εξάρσεις στις πτυχώσεις αποδίδονται με χρυσοκονδυλίες. Εικόνα '16'. Δεξιά: κόκκοι λευκού του μολύβδου, τομή δείγματος από φωτεινή εξάρση σε ιμάτιο της εικόνας '6'. Το υπερκείμενο στρώμα αποτελείται από σημαντικά μεγαλύτερων διαστάσεων κόκκους εν συγκρίσει με το υποκείμενο (μαύρη κάθετος). BSE, 6000x.

Παράρτημα Β: εξέταση μικροδειγμάτων από μεταβυζαντινές τοιχογραφίες ναών της Ηπείρου



Εικόνα 1. Αριστερά: δείγμα E2, μεγέθυνση 40x. Μέσο: εξανθήσεις αλάτων (:) δείγμα FN1, 40x. Δεξιά: επιφάνεια δείγματος FS2, 16x. Έχει απολεσθεί το σύνολο σχεδόν του ερυθρού χρωματικού στρώματος.



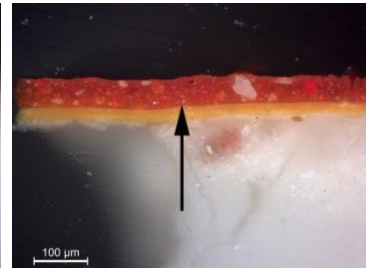
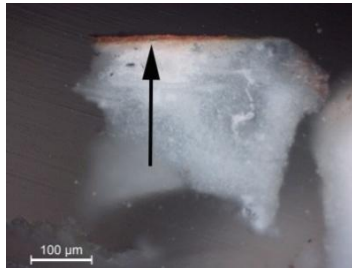
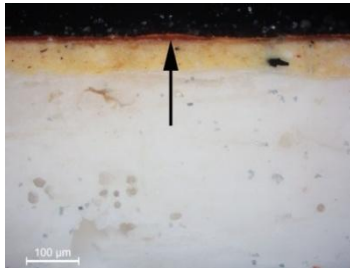
Εικόνα 2. Αριστερά: ημιδιαφανείς, επιμήκεις ίνες εντός επιφανειακού κονιάματος. Δείγμα E2, μεγέθυνση 32x. Δεξιά: δείγμα FL7, 20x. Με βέλος σημειώνεται τεμάχιο άχρουν.



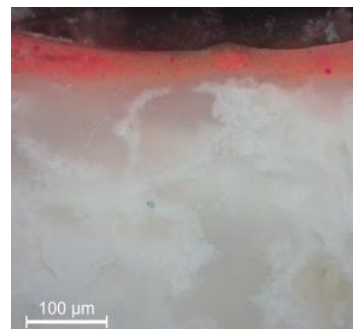
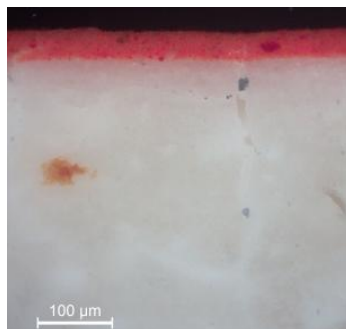
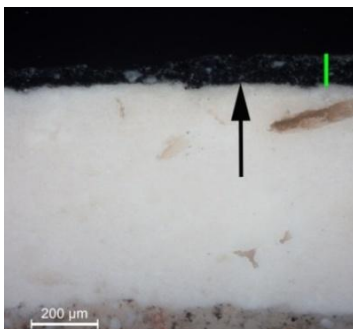
Εικόνα 3. Αριστερά: δείγμα FK12, 10x. Δεξιά: δείγμα E9, 10x.



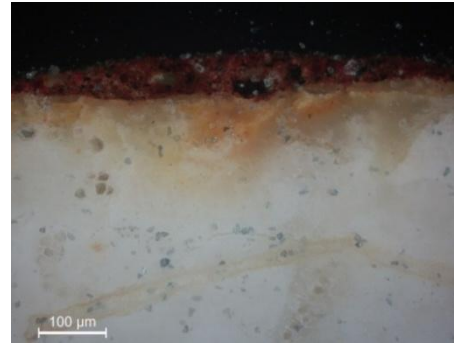
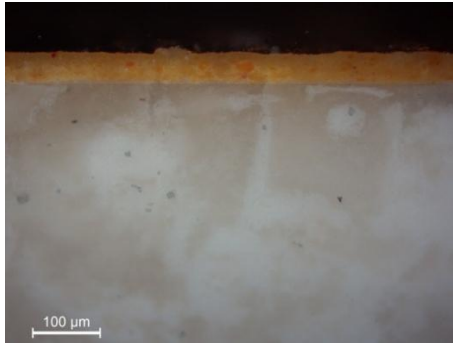
Εικόνα 4. Αριστερά: κόκκοι αδρανών, δείγμα E8, 12x (απόσταση μεταξύ διαδοχικών γραμμών στον δείκτη στην βάση της εικόνας: 1 mm). Δεξιά: δείγμα FN10, 12x.



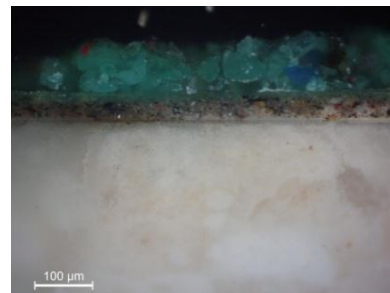
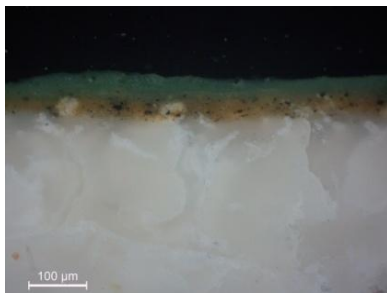
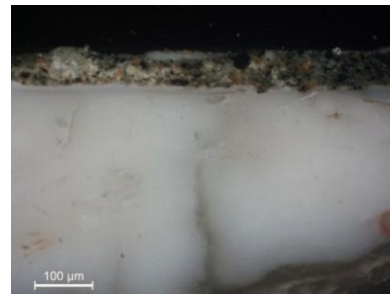
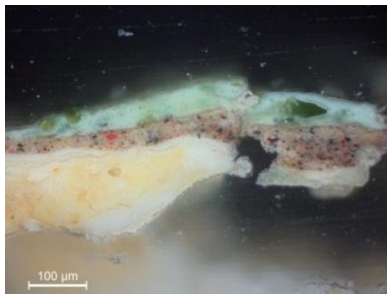
Εικόνα 5. Αριστερά: τομή δείγματος E1. Μέσο: τομή δείγματος FK8. Δεξιά: τομή δείγματος FL12. Με βέλη σημειώνονται τα συγκολλητικά υπό τα φύλλα χρυσού. Όλες οι φωτομικρογραφίες ελήφθησαν υπό μεγέθυνση 200x.



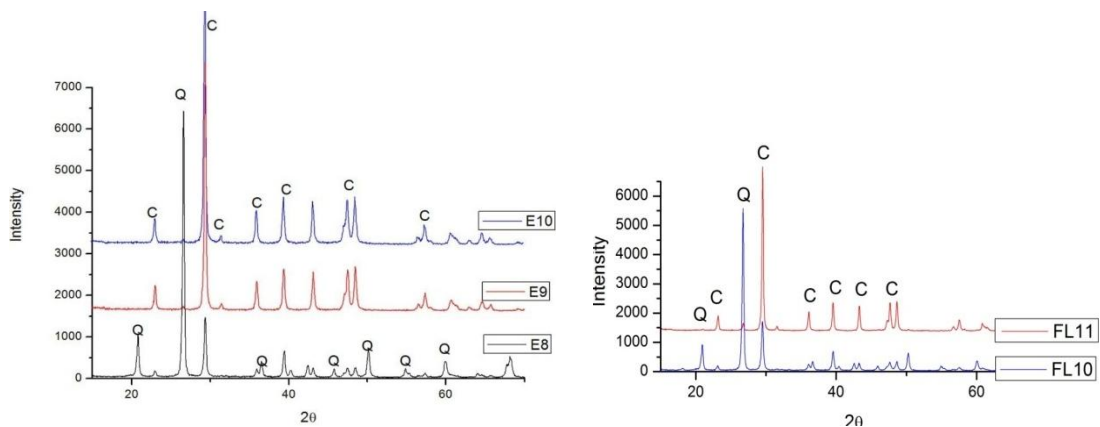
Εικόνα 6. Αριστερά: τυπική δομή δείγματος από κάμπο παραστάσεως. Επί του τελικού (λεπτοφυούς) κονιάματος έχει τοποθετηθεί μελανό ζωγραφικό στρώμα (βέλος-κάθετη γραμμή). Δείγμα E13, 100x. Μέσο: ερυθρό χρωματικό στρώμα επί κονιάματος. Διακρίνεται σαφής διεπιφάνεια (δείγμα FL2, 200x). Δεξιά: απουσία σαφούς διεπιφάνειας μεταξύ ερυθρού χρωματικού στρώματος και υποκείμενου κονιάματος (δείγμα FN1, 200x).



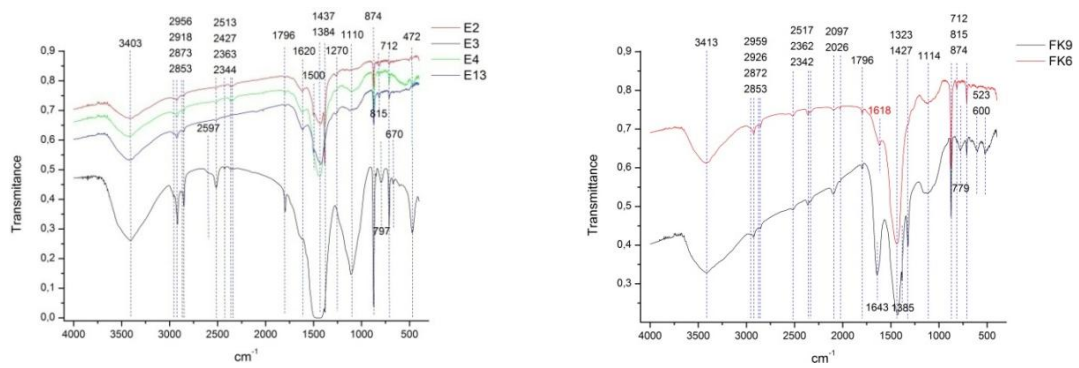
Εικόνα 7. Αριστερά: δείγμα από περιοχή κίτρινης αποχρώσεως (E3). Δεξιά: μίγμα ερυθρών με μελανούς κόκκους (δείγμα E5). Αμφότερες οι εικόνες ελήφθησαν υπό μεγέθυνση 200x.



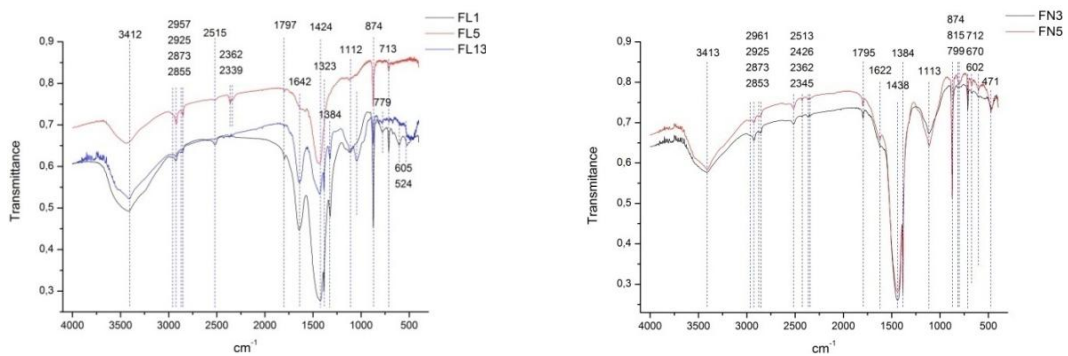
Εικόνα 8. Άνω αριστερά: τομή δείγματος E6. Άνω δεξιά: τομή δείγματος FK4. Αριστερά: τομή δείγματος FN2. Δεξιά: τομή δείγματος FL13. Όλες οι μικροφωτογραφίες ελήφθησαν υπό μεγέθυνση 200x.



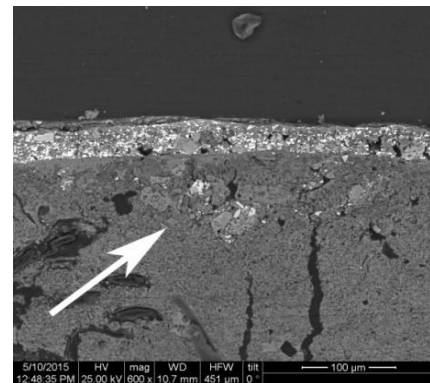
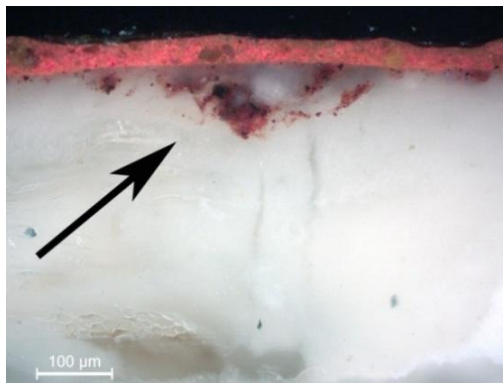
Εικόνα 15203. Αριστερά: ορυκτολογική σύσταση κονιαμάτων από το καθολικό της IM Ελεούσας (E8: βαθύ, E9 και E10: ενδιάμεσα κονιάματα). Δεξιά: βαθύ και ενδιάμεσο κονίαμα υπό τις τοιχογραφίες της λιτής της IM Φιλανθρωπινών. Όπου Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης.



Εικόνα 16. Αριστερά: φάσματα FTIR δειγμάτων ζωγραφικής από το καθολικό της IM Ελεούσας. Δεξιά: φάσματα FTIR δειγμάτων ζωγραφικής από τον κυρίως ναό του καθολικού της IM Φιλανθρωπινών.



Εικόνα 17. Αριστερά: φάσματα FTIR δειγμάτων ζωγραφικής από τη λιτή του καθολικού της IM Φιλανθρωπινών. Δεξιά: φάσματα FTIR δειγμάτων ζωγραφικής από τον βόρειο εξωνάρθηκα του καθολικού της IM Φιλανθρωπινών.



Εικόνα 18. Ερυθροί κόκκοι (προκαταρκτικό σχέδιο;) διάχυτοι εντός κονιάματος. Δείγμα FL6, OM, 200x και SEM, 600x (αριστερά και δεξιά αντίστοιχα).

Αναφορές

- Abdel-Ghani M., Edwards H.G.M., Janaway R. και Stern B., (2008), *A Raman microscopic and gas chromatographic-mass spectrometric study of two 19th century overlapping Coptic icons of Anastasy Al-Romi*, *Vibrational Spectroscopy* **48**, 69-75.
- Abdel-Ghani M., Edwards H.G.M., Stern B. και Janaway R., (2009), *Characterization of paint and varnish on medieval Coptic-Byzantine icon: Novel usage of dammar resin*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **73**, 566-75.
- Abdel-Ghani M., Stern B., Edwards H.G.M. και Janaway R., (2012), *A study of 18th century Coptic icons of Ibrahim Al-Nasekh using Raman microscopy and gas chromatography-mass spectrometry: Indigo as an organic pigment in Egyptian panel paintings*, *Vibrational Spectroscopy* **62**, 98-109.
- Abdelouahed H. B., Gharbi F., Roumié M., Baccouche S., Romdhane K. B., Nsouli B. και Trabelsi A., (2010), *PIXE analysis of medieval silver coins*, *Materials Characterization* **61**, 59-64.
- Αβραμίδης Δ., (2014), *Γλωσσάριο της Ερμηνείας της ζωγραφικής τέχνης Διονυσίου του εκ Φουρνά*, εκδόσεις Σπανός, Αθήνα.
- Αγγελίδη Χ. και Παπαμαστοράκης Τ., (2000), *Η μονή των Οδηγών και η λατρεία της Θεοτόκου Οδηγήτριας*, στο 'Μήτηρ Θεού. Απεικονίσεις της Παναγίας στη βυζαντινή τέχνη', επιμέλεια Μ. Βασιλάκη, εκδόσεις Skira, Μιλάνο, 373-424.
- Agricola G., (1950), *De re metallica*, μετάφραση H.C. Hoover και L.H. Hoover, Dover, New York.
- Αλεξοπούλου-Αγοράνου Α., Θεοδωροπούλου Ο. και Τσαΐρης Γ., (1997), *Μελέτη των υλικών και της τεχνικής κατασκευής της μεταβυζαντινής εικόνας «Ο Δείπνος ο Μυστικός» του Μιχαήλ Δαμασκηνού*, Δελτίον της Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας **19**, 151-66.
- Αλούπη Ε., Πασχάλης Β., Στασινόπουλος Σ., Τορνάρη Β., Άγγλος Δ., Καρύδας Α.Γ., Γκιώνης Β. και Χρυσικός Γ., (2005), *Εξέταση, ανάλυση και τεκμηρίωση της Βάπτισης του Χριστού του Δομήνικου Θεοτοκόπουλου με μη καταστροφικές φυσικοχημικές τεχνικές*, Μουσείο Μπενάκη **5**, 87-114.
- Amiri A., Ulven C. A. και Huo S., (2015), *Effect of chemical treatment of flax fiber and resin manipulation on service life of their composites using time-temperature superposition*, *Polymers* **7**, 1965-78.
- Anderson M.J. και Malenka S., (1991), *The characterization and treatment of gilded surface on an early nineteenth-century harp*, στο 'Gilded wood: Conservation and History', εκδοθέν υπό Bigelow D. και Hutchins C.E., Sound View Press, Madison, Connecticut, 319-30.

- Ανώνυμος (α), (1997), *Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης*, παράρτημα **A** στο 'Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης', Διονυσίου εκ Φουρνά, εκδοθείσα υπό Α. Παπαδοπούλου-Κεραμέως, Πετρούπολις 1909, επανέκδοση Κ. Σπανός, Αθήνα, 237-53.
- Ανώνυμος (β), (1997), *Ερμηνεία της ζωγραφικής του τοίχου*, παράρτημα **B** στο 'Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης', Διονυσίου εκ Φουρνά, εκδοθείσα υπό Α. Παπαδοπούλου-Κεραμέως, Πετρούπολις 1909, επανέκδοση Κ. Σπανός, Αθήνα, 255-60
- Ανώνυμος (γ), (18^{ος}-19^{ος} αιών), *Άνευ τίτλου*, Κώδικας Μουσείου Μπενάκη **40**.
- Ανώνυμος (δ), (19^{ος} αιών), *Άνευ τίτλου*, Κώδικας Μουσείου Μπενάκη **173/34890**.
- Αξιώτης Μ., (2002), *Ο σουσαμόμυλος*, Αρχαιολογία και Τέχνες **84**, 83-5.
- Avillez M. και Vournouroulou C., (2008), *Conservation of a Greek icon: Technological and Methodological Aspects*, e_conservation **6**, 37-54.
- Αχειμάστου-Ποταμιάνου Μ., 1997, *Εικόνες της Ζακύνθου*, έκδοση Ιεράς Μητρόπολης Ζακύνθου και Στροφάδων, Αθήνα.
- Αχειμάστου-Ποταμιάνου Μ., 2002, *Τρόποι συντήρησης εικόνων στο βυζάντιο*, στο 'Βυζαντινές εικόνες: τέχνη, τεχνική και τεχνολογία', πρακτικά διεθνούς συμποσίου, Αθήνα, 20-21 Φεβρουαρίου 1998, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 151-61.
- Baer N.S., Joel A., Feller R.L. και Indictor N., (1986), *Indian Yellow*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **1**, εκδότης R. L. Feller, National Gallery of Art, Cambridge University Press, 17-36.
- Barata C., Cruz A.J., Carballo J., Coroado J. και Araújo M.E., (2009), *Gilding materials and techniques used in erudite and popular Portuguese polychrome baroque wooden sculptures*, στο 'TECHNART 2009: Non-destructive and Microanalytical Techniques in Art and Cultural Heritage', Αθήνα, 27-30 Απριλίου 2009, βιβλίο περιλήψεων, 184.
- Barber C., (2000), *Πρώιμες απεικονίσεις της Παναγίας*, στο 'Μήτηρ Θεού. Απεικονίσεις της Παναγίας στη βυζαντινή τέχνη', επιμέλεια Μ. Βασιλάκη, εκδόσεις Skira, Μιλάνο, 253-78.
- Βασιλάκη Μ. και Τσιρώνη Ν., (2000), *Απεικονίσεις της Παναγίας και η σχέση τους με το Πάθος*, στο 'Μήτηρ Θεού. Απεικονίσεις της Παναγίας στη βυζαντινή τέχνη', επιμέλεια Μ. Βασιλάκη, εκδόσεις Skira, Μιλάνο, 453-94.
- Βασιλάκη Μ., (2002), *Εικόνα της Παναγίας Γλυκοφιλούσας του Μουσείου Μπενάκη (αρ. ευρ. 2972): προβλήματα της έρευνας*, στο 'Βυζαντινές εικόνες: τέχνη, τεχνική και τεχνολογία', πρακτικά διεθνούς συμποσίου, Αθήνα, 20-21 Φεβρουαρίου 1998, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 201-10.

- Βασιλάκη Μ., (2015), *Σχέδια εργασία των ζωγράφων μετά την άλωση. Ο φάκελος Ανδρέα Ξυγγόπουλου του Μουσείου Μπενάκη*, εκδόσεις Μουσείου Μπενάκη, Αθήνα.
- Berger E., (1897), *Beiträge zur Entwicklungs-Geschichte der Maltechnik. Quellen und Technik der Fresko-, Oel- und Tempera-Malerei des Mittelalters*, Munich.
- Berrie B. H., (1997), *Prussian Blue*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος 3, εκδότης E. W. FitzHugh, National Gallery of Art, Washington, 191-217.
- Berthelot M. και Ruelle C.E., (1888), *Collection des anciens alchimistes Grecs*, Steinheil G. (éditeur), Paris.
- Bianchin S., Casellato U., Favaro M., Vigato P.A., Colombini M.P. και Gautier G., (2008), *Physico-chemical and analytical studies of the mural paintings at Kariye Museum of Istanbul*, Journal of Cultural Heritage 9, 179-83.
- Bidarra A., Coroado J. και Rocha F., (2009), *Gold leaf analysis of three baroque altarpieces from Porto*, ArcheoSciences, 33, 417-21.
- Bikiaris D., Daniilia Sr., Sotiropoulou S., Katsimbiri O., Pavlidou E., Moutsatsou A.P. και Chrysoulakis Y., (1999), *Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece*, Spectrochimica Acta Part A 56, 3-18.
- Billinge R., Campbell L., Dunkerton L., Foister S., Kirby J., Pilc J., Roy A., Spring M. και White R., (1997a), *Methods and materials of Northern European painting in the National Gallery, 1400 – 1550*, National Gallery Technical Bulletin 18, 6-55.
- Billinge R., Campbell L., Dunkerton L., Foister S., Kirby J., Pilc J., Roy A., Spring M. και White R., (1997b), *The materials and technique of five paintings by Rogier van der Weyden and his Workshop*, National Gallery Technical Bulletin 18, 68-86.
- Billinge R. και Gordon D., (2008), *The use of Gilded Tin in Giotto's Pentecost*, National Gallery Technical Bulletin 29, 76-80.
- Βοκοτόπουλος Π., (1995), *Βυζαντινές εικόνες*, σειρά Ελληνική Τέχνη, εκδότες Α. Χριστόπουλος και Ι. Μπαστιάς, Εκδοτική Αθηνών, Αθήνα.
- Bomford D. και Roy A., (1986), *The technique of two paintings by Dieric Bouts*, National Gallery Technical Bulletin 10, 42-57.
- Bomford D., Dunkerton J., Gordon D. και Roy A., (1990), *Art in the Making: Italian painting before 1400*, έκδοση της National Gallery, London.
- Bonaduce I., Colombini M.P. και Diring S., (2006), *Identification of garlic in old gildings by gas chromatography-mass spectrometry*, Journal of Chromatography A 1107, 226-32.

- Bothe C. I., (2007), *Asphalt*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος 4, εκδότης Β. Η. Berrie, National Gallery of Art, Washington και Archetype publications London, 111-49.
- Brandi C., (2001), *Θεωρία της συντήρησης*, μετάφραση Η. Γαβριηλίδη, εκδόσεις Ελληνικά Γράμματα, Αθήνα.
- Βράνος Ι. Χ., (1992), *Η τεχνική της αιογραφίας*, εκδόσεις Π. Πουρναρά, Θεσσαλονίκη.
- Briand C. H., (2005), *The common persimmon (Diospyros virginiana L.): the history of an underutilized fruit tree (16th – 19th centuries)*, HUNTIA 12(1), 71-89.
- Brill R. H., (1972), *Some chemical observations on the cuneiform glassmaking texts*, στο 'Annales du 5e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre', Liège, 329-51.
- Brunello F., (1973), *The art of dyeing in the history of mankind*, μετάφραση Β. Hickey, εκδόσεις Neri Pozza, Vicenza.
- Brysbaert A., (2005), *Lapis Lazuli in an enigmatic 'purple' pigment from a thirteenth-century BC greek wall painting*, Studies in Conservation 51, 252-66.
- Brzić A.N., (2006), *Some observations on the role of ducats in the Balkans in late medieval and modern times*, Rural History 17(2), 117-47.
- Buckley H.A., Bevan J.C., Brown K.M., Johnson L.R. και Farmer V.C., (1978), *Glaucosite and celadonite: two separate mineral species*, Mineralogical Magazine 42, 373-82.
- Burgio L. και Clark R.J.H., (2001), *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, Spectrochimica Acta Part A 57, 1491-521.
- Burgio L., Melessanaki K., Doulgeridis M., Clark R.J.h. και Anglos D., (2001), *Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy*, Spectrochimica Acta Part B 56, 905-13.
- Burgio L., Clark R.J.H. και Theodoraki K., (2003), *Raman microscopy of Greek icons: identification of unusual pigments*, Spectrochimica Acta Part A 59, 2371-89.
- Γαζής Α., (1837), *Λεξικόν της ελληνικής γλώσσης τρίτομον*, τόμος 3^{ος}, Ρ-Ω, εκδοθέν υπό Κ. Γκαρπολά και Χ. Ματακίδου, τυπογραφείο Α. Μπένκο, Βιέννη.
- Γαρίδης Μ., (1995), *Η μεταβυζαντινή ζωγραφική. Οι τοιχογραφίες. 15^{ος}-17^{ος} αιώνας*, Αρχαιολογία και Τέχνες 56, 21-38.
- Cartwright C. και Middleton A., (2008), *Scientific aspects of ancient faces: mummy portraits from Egypt*, The British Museum Technical Bulletin 2, 59-66.

- Casadio F., Gianguialano I. και Piqué F., (2004), *Organic materials in wall paintings: the historical and analytical literature*, *Reviews in Conservation* **5**, 63-80.
- Casoli A., Palla G. και Tavlaridis J., (1998), *Gas-chromatography/mass-spectrometry of works of art: characterization of binding media in post-Byzantine icons*, *Studies in Conservation* **43**, 150-8.
- Castro K., Knuutinen U., Vallejuelo S. F., Irazola M. και Madariaga J. M., (2013), *Finnish wallpaper pigments in the 18th-19th century: Presence of $KFe_3(CrO_4)_2(OH)_6$ and odd pigment mixtures*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **106**, 104-9.
- Cavalo G., και Verda M. (2008), *Historical, microanalytical evidences and limits of non-invasive technologies in studying gildings on 16th century wall paintings*, πρακτικά του 9^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου 'NDT of Art', Ιερουσαλήμ, Ισραήλ, 25-30 Μαΐου 2008 (<http://www.ndt.net>).
- Cavalo G. και Verda M., (2009), *Gilding on wall paintings from a period between the 14th-16th centuries AD in the Lombard lake region*, *ArchéoSciences* **33**, 409-15.
- Cennini C., (1859), *Il libro dell' arte o Trattato della pittura*, επιμέλεια G. και C. Milanesi, έκδοση F. le Monnier, Firenze.
- Cennini C., (1960), *The Craftsman's Handbook*, μετάφραση υπό D. V. Thompson, Dover, New York.
- Cennini C., (2008), *Il libro dell' arte*, επιμέλεια F. Frezzato, Neri Pozza, Vicenza.
- Cesareo R., (2003), *Non-destructive EDXRF-analysis of the golden haloes of Giotto's frescos in the Chapel of the Scrovegni in Padua*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **211**, 133-7.
- Γεωλογικός Χάρτης Ηπείρου, (1960), Ελληνικό Ινστιτούτο Γεωλογίας και Institut Français du Pétrole, εκδόσεις Technip, Παρίσι.
- Cheilakou E., Troullinos M. και Kouli M., (2014), *Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS)*, *Journal of Archaeological Science* **41**, 541-55.
- Ciatti M., (1998), *Some observations on panel painting technique in Tuscany from the twelfth to the thirteenth century*, *Studies in Conservation* **43**(1), 1-4.
- Civici N., (2006), *Non destructive identification of inorganic pigments used in 16-17th century Albanian icons by total reflection X-ray fluorescence analysis*, *Journal of Cultural Heritage* **7**, 339-43.

- Civici N., Demko O. και Clark R.J.H. (2005), *Identification of pigments used on late 17th century Albanian icons by total reflection X-ray fluorescence and Raman microscopy*, Journal of Cultural Heritage **6**, 157-64.
- Civici N., Anastasiou M., Zorba T., Paraskevopoulos K.M., Dilo T., Stamati F. και Arapi M., (2008), *Studying wall paintings in Berati Castle (Albania): Comparative examination of materials and techniques in XIVth and XVIth century churches*, Journal of Cultural Heritage **9**, 207-13.
- Clarke M., (2011), *Medieval painters' materials and techniques: The Montpellier Liber diversarum arcium*, Archetype, London.
- ‘Cochineal’, (2015), *Cambridge Dictionaries Online*, <http://dictionary.cambridge.org/pronunciation/english/cochineal>, προσπέλαση: 12/2015.
- Conventi A., Neri E. και Verità M., (2012), *SEM-EDS analysis of ancient gold leaf mosaic tesserae. A contribution to the dating of the materials*, Materials Science and Engineering **32**, 1-8.
- Cooksey C.J., (2001), *Tyrian purple: 6,6'-Dibromoindigo and related compounds*, Molecules **6**, 736-69.
- Corbeil M.C. και Helwig K., (1995), *An occurrence of pararealgar as an original or altered artist's pigment*, Studies in Conservation **40**, 133-8.
- Cotte M., Susini J., Metrich N., Moscato A., Gratziu C., Bertagnini A., και Pagano M., (2006), *Blackening of Pompeian Cinnabar Paintings: X-ray Microspectroscopy Analysis*, Analytical Chemistry **78**, 7484-92.
- Daniels W. και Leach B., (2004), *The occurrence and alteration of realgar on ancient Egyptian papyri*, Studies in Conservation **49**, 73-84.
- Δανηλία Μ., (2005), *Διαγνωστική μελέτη*, στο ‘Η εικονογραφία της σχολής των Γαλατσιάνων’, Δανηλία Μ. και Ντούση Α., έκδοση του Διαγνωστικού Κέντρου Έργων Τέχνης ‘Ορμύλια’, Θεσσαλονίκη, 9-219.
- Daniilia Sr. και Andrikopoulos K.S., (2007), *Issues relating to the common origin of two Byzantine miniatures: in situ examination with Raman spectroscopy and optical microscopy*, Journal of Raman Spectroscopy **28**, 332-4.
- Δανηλία Μ. και Ανδρικόπουλος Κ.Σ., (2008), *Φασματοσκοπική ανάλυση και μελέτη της τεχνικής πέντε επιλεγμένων εικόνων του Μουσείου Κορυτσάς*, στο ‘Εγχειρίδιο συντήρησης εικόνων’, Δ. Λαζίδου και Δ. Δροσάκη, έκδοση του Μουσείου Βυζαντινού Πολιτισμού, Θεσσαλονίκη.

- Daniilia Sr., Bikiaris D., Burgio L., Gavala P., Clark R.J.H. και Chryssoulakis Y., (2002), *An extensive non-destructive and micro-spectroscopic study of two post-Byzantine overpainted icons of the 16th century*, *Journal of Raman Spectroscopy* **33**, 807-14.
- Daniilia Sr., Sotiropoulou S., Bikiaris D., Salpistis C., Karagiannis K. και Chryssoulakis Y., (2004), *Diagnostic Methodology for the examination of Byzantine frescoes and icons. Non-destructive investigation and pigment identification*, στο 'Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials **XLII**', εκδότες Janssens K. και Van Grieken R., Elsevier, Amsterdam, 565-604.
- Δανηιλία Μ., Ανδρικόπουλος Κ.Σ., Σωτηροπούλου Σ. και Καραπαναγιώτης Ι., (2005), *Μελέτη της τεχνικής της Βάπτισης του Χριστού του Δομήνικου Θεοτοκόπουλου με εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων διάγνωσης*, Μουσείο Μπενάκη **5**, 115-34.
- Daniilia Sr., Tsakalof A., Bairachtari K. και Chryssoulakis Y., (2007), *The Byzantine wall paintings from the Protaton Church on Mount Athos, Greece: tradition and science*, *Journal of Archaeological Science* **34**, 1971-84.
- Δανηιλία Μ., Μινοπούλου Ε., Ανδρικόπουλος Κ.Σ. και Καραπαναγιώτης Ι., (2008), *Ανάλυση οργανικών και ανόργανων υλικών και τεχνικές εφαρμογής τους σε εικόνες του ζωγράφου Άγγελου*, στο 'Εικόνες με την υπογραφή «Χειρ Αγγέλου»', εκδόσεις Μουσείου Μπενάκη, Αθήνα, 115-50.
- Daniilia Sr., Andrikopoulos K.S., Sotiropoulou S. και Karapanagiotis I., (2008a), *Analytical study into El Greco's baptism of Christ: clues to the genius of his palette*, *Applied Physics A* **90**, 565-75.
- Daniilia Sr., Minopoulou E., Andrikopoulos K.S., Tsakalof A. και Bairachtari K., (2008b), *From Byzantine to post-Byzantine art: the painting technique of St Stephen's wall paintings at Meteora, Greece*, *Journal of Archaeological Science* **35**, 2474-85.
- Darque-Ceretti E., Felder E. και Aucouturier M., (2011), *Foil and leaf gilding on cultural artifacts; forming and adhesion*, *Revista Matéria* **16**(1), 540-59.
- Davis-Weyer C., (1996), *Panel and wall painting, mosaic, metalwork, and other decorative arts*, στο 'Medieval Latin: an introduction and bibliographical guide', εκδότες F.A.C. Mantello και A.G. Rigg, The Catholic University of America Press, USA, 468-73.
- Deer W.A., Howie R. A., και Zussman J., (1992), *An introduction to the rock-forming minerals*, 2^η έκδοση, Longman, England.
- de la Rie E. R., (1987), *The influence of varnishes in the appearance of paintings*, *Studies in Conservation* **32**, 1-13.
- Δεληγιάννη-Δωρή Ε., (1999), *Γύρω από το εργαστήριο των Κονταρήδων. Συμβολή στην έρευνα για τη μαθητεία στην τοιχογραφία και τη συγκρότηση εργαστηρίων των ζωγράφων κατά τη μεταβυζαντινή περίοδο*, πρακτικά συμποσίου Μοναστήρια Νήσου Ιωαννίνων, εποπτεία Μ. Γαρίδης και Α. Παλιούρας, 29-31 Μαΐου 1992, Ιωάννινα, 103-37.

- Delvoye C., (2003), *Βυζαντινή τέχνη*, μετάφραση Μ. Β. Παπαδάκη, εκδόσεις Δ. Ν. Παπαδήμα, Αθήνα.
- Denninger E., (1974), *What is "Bianco di San Giovanni" of Cennino Cennini?*, *Studies in Conservation* **19**, 185-7.
- Derrick M.R., Stulik D. και Landry J.M., (1999), *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- Δημητρακοπούλου Π., (2014), ΠΕ αρχαιολόγος Εφορείας Αρχαιοτήτων Ιωαννίνων, προσωπική επικοινωνία, Ιανουάριος 2014.
- Dijkstra J., (2005), *Technical examination*, στο 'Early Netherlandish Paintings', εκδότες Ridderbos B., van Buren A. και van Veen H., Amsterdam University Press, Amsterdam.
- Dik J., Hermens E., Peschar R. και Schenk H., (2005), *Early production recipes for lead antimonite yellow in Italian art*, *Archaeometry* **47**, 593-607.
- Διονύσιος εκ Φουρνά, (1768;), *Ερμηνεία* (η σελίδα τίτλου απουσιάζει), Κώδικας Μουσείου Μπενάκη **58**.
- Διονύσιος εκ Φουρνά (1782), *Οδηγία της ζωγραφικής επιστήμης*, αντιγραφέν υπό του ιερέως Ι. Μπάλπη, Κώδικας Μουσείου Μπενάκη **57**.
- Διονύσιος εκ Φουρνά, (18^{ου} αιώνας), *Ερμηνεία της ζωγραφικής* (η σελίδα τίτλου απουσιάζει), Κώδικας Μουσείου Μπενάκη **31**.
- Διονύσιος εκ Φουρνά, (1997), *Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης*, εκδοθείσα υπό Α. Παπαδοπούλου-Κεραμέως, Πετρούπολις 1909, επανέκδοση Κ. Σπανός, Αθήνα.
- Διονύσιος εκ Φουρνά, (2007), *Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης*, εκδόσεις Ερμηνεία, Καρυές, Άγιον Όρος.
- Dionysius of Fourna, (1981), *The 'painter's manual' of Dionysius of Fourna*, μετάφραση-σχολιασμός Ρ. Hetherington, Oakwood, California.
- Διοσκουρίδης, (2000), *Περί ύλης Ιατρικής Ε'*, σειρά Αρχαία Ελληνική Γραμματεία, αρ. **779**, εκδόσεις Κάκτος, Αθήνα.
- Δοξάρης Π., (1871), *Περί Ζωγραφίας*, εκδοθέν υπό Σ. Λάμπρου, εκδόσεις Α. Κτενά και Σ. Οικονόμου, Αθήνα.
- Doménech M.T., Mateo R., Peris V., Gimeno J.V., Bosch F., Aura E. και Lopez E., (1998), *Analytical study of the evolution of panel painting technique in Valencian workshops from the fourteenth to the seventeenth century*, *Studies in Conservation* **43**(1), 22-6.

- Doménech Carbó M.T., Bosch Reig F., Gimeno Adeltantado J.V. και Periz Martínez V., (1996), *Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purposes of diagnosis and conservation*, *Analytica Chimica Acta* **330**, 207-15.
- Δρακοπούλου Ε., (2008), *Αναλυτικοί πίνακες των Ελλήνων ζωγράφων και των έργων τους (1450-1850)*, έκδοση Ινστιτούτου Νεοελληνικών Ερευνών Ε.Ι.Ε. **102**, Αθήνα.
- Δρανδάκη Α., Βρανοπούλου Λ. και Καλλιγά Α., (2000), *Η μελέτη των εικόνων με υπογραφή του Εμμανουήλ Λαμπάρδου στο Μουσείο Μπενάκη με τη συμβολή της τεχνικής εξέτασης*, Δελτίον της Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας **21**, 189-220.
- Δρανδάκη Α., (2002), *Εικόνες, 14^{ος}-18^{ος} αιώνας. Συλλογή Ρ. Ανδρεάδη*, Μουσείο Μπενάκη, εκδόσεις Skira, Μιλάνο.
- Δρανδάκη Α. (επιμέλ.), (2004), *Προσκόνημα στο Σινά. Θησαυροί από την Ιερά Μονή της Αγίας Αικατερίνης*, κατάλογος έκθεσης Αθήνα, 20/7 – 26/9 2004, Μουσείο Μπενάκη, έκδοση Μουσείου Μπενάκη, Αθήνα.
- Dunkerton J. και Roy A., (1986), *The Technique and Restoration of Cima's 'The Incredulity of S. Thomas'*, *National Gallery Technical Bulletin* **10**, 4-27.
- Dunkerton J., Roy A. και Smith A., (1987), *The unmasking of Tura's 'Allegorical Figure': A painting and its Concealed Image*, *National Gallery Technical Bulletin* **11**, 5-35.
- Dunkerton J. και Roy A., (1996), *The materials of a group of late fifteenth-century Florentine panel paintings*, *National Gallery Technical Bulletin* **17**, 21-31.
- Dunkerton J., Christensen C. και Syson L., (2006), *The Master of the Story of Griselda and Paintings for Sieneese Palaces*, *National Gallery Technical Bulletin* **27**, 4-71.
- Dunkerton J. και Syson L., (2010), *In search of Verrocchio the Painter: The Cleaning and Examination of The Virgin and Child with Two Angels*, *National Gallery Technical Bulletin* **31**, 4-41.
- Duran A., Jimenez de Haro M.C., Perez-Rodriguez J.L., Franquelo M.L., Herrera L.K. και Justo A., (2010), *Determination of pigments and binders in Pompeian wall paintings using synchrotron radiation – high-resolution X-ray powder diffraction and conventional spectroscopy – chromatography*, *Archaeometry* **52**, 286-307.
- Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T. και Siddall R., (2008), *Pigment Compendium*, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Eastlake C. L., (2001), *Methods and materials of painting of the great schools and masters*, Dover, New York.
- Εβσέγεβα Λ., (1995), *Ελληνικές και σλάβικες εικόνες ΙΕ'-ΙΗ' αιώνων*, στο 'Το κάλλος της μορφής: μεταβυζαντινές εικόνες ΙΕ'-ΙΗ' αιώνων', εκδόσεις Δόμος, 9-20.

- Eklund J., (1975), *The Incomplete Chymist: Being an Essay on the Eighteenth-Century Chemist in His Laboratory, with a Dictionary of Obsolete Chemical Terms of the Period*, Smithsonian Studies in History and Technology **33**, Smithsonian Institute Press, Washington, DC.
- Elias M., Chartier C., Prévot G., Garay H. και Vignaud C., (2006), *The colour of ochres explained by their composition*, Materials Science and Engineering B **127**, 70-80.
- Federspiel B., (1995), *Questions about Medieval Gesso Grounds*, στο 'Historical Painting Techniques, Materials, and Studio Practice', πρακτικά συμποσίου που έλαβε χώρα στο University of Leiden, the Netherlands, 26-29 June 1995, εκδότες A. Wallert, E. Hermens και M. Peek, Getty Conservation Institute, USA, 58-64.
- Fedrigio M.A., Favaro M. και Traldi P., (2000), *Applications of mass spectrometry in cultural heritage: identification of ligands employed for mordant gilding*, Rapid Communications in Mass Spectrometry **14**, 2203-9.
- Feller R.L., (1986), *Barium Sulfate – Natural and Synthetic*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **1**, εκδότης R. L. Feller, National Gallery of Art, Cambridge University Press, 47-64.
- Feller, R. L., Stolow N. και Jones E. H., (1985), *On picture varnishes and their solvents*, National Gallery of Art, Washington.
- Feller R.L. και Johnston-Feller R.M., (1997), *Vandyke Brown, Cassel Earth, Cologne Earth*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **3**, εκδότης E. W. FitzHugh, National Gallery of Art, Washington, 157-90.
- Fiedler I. και Bayard M.A., (1997), *Emerald Green and Scheele's Green*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **3**, εκδότης E. W. FitzHugh, National Gallery of Art, Washington, 219-71.
- Fiedler I. και Bayard M.A., (1986), *Cadmium Yellows, Oranges and Reds*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **1**, εκδότης R. L. Feller, National Gallery of Art, Cambridge University Press, 65-108.
- Filippakis S. E., Perdikatsis B. και Paradellis T., (1976), *An analysis of blue pigments from the Greek Bronze age*, Studies in Conservation **21**, 143-55.
- FitzHugh E.W., (1986), *Red Lead and Minium*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **1**, εκδότης R. L. Feller, National Gallery of Art, Cambridge University Press, 109-39.
- FitzHugh E.W., (1997), *Orpiment and Realgar*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **3**, εκδότης E. W. FitzHugh, National Gallery of Art, Washington, 47-79.

- Franceschi C.M., Franceschi E., Nole D., Vassallo S. και Glozheni L., (2011), *Two Byzantine Albanian icons: a non-destructive archaeometric study*, Journal of Archaeological and Anthropological Sciences **3**, 343-55.
- Franceschi E., Nole D. και Vassallo S., (2013), *Archaeometric Non-Invasive Study of a Byzantine Albanian Icon*, Journal of Scientific Research & Reports **2**(1), 17-34.
- Franceschi E. και Locardi F., (2014), *Strontium, a new marker of the origin of gypsum in cultural heritage?*, Journal of Cultural Heritage **15**(5), 522-7.
- Gaetani M.C., Santamaria U. και Seccaroni C., (2004), *The use of Egyptian blue and Lapis Lazuli in the Middle Ages: the wall paintings of the San Saba church in Rome*, Studies in Conservation **49**, 13-22.
- Ganitis V., Pavlidou E., Zorba F., Paraskevopoulos K.M. και Bikiaris D., (2004), *A post-Byzantine icon of St Nicholas painted on a leather support. Microanalysis and characterization of technique*, Journal of Cultural Heritage **5**, 349-60.
- Genestar C., (2002), *Characterization of grounds used in canvas and sculpture*, Materials Letters **54**, 382-8.
- Gettens R. J., (1954), *A visit to an ancient gypsum quarry in Tuscany*, Studies in Conservation **1**, 190-2.
- Gettens R. J. και Fitzhugh E. W., (1993a), *Azurite and Blue Verditer*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **2**, εκδότης A. Roy, National Gallery of Art, Washington, 23-35.
- Gettens R. J. και Fitzhugh E. W., (1993b), *Malachite and Green Verditer*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **2**, εκδότης A. Roy, National Gallery of Art, Whashington, 183-201.
- Gettens R. J. και Mrose M. E., (1954), *Calcium sulphate minerals in the grounds of Italian paintings*, Studies in Conservation, **1**, 174-89.
- Gettens R. J. και Stout G. L., (1958), *A monument of Byzantine Wall Painting – the Method of Construction*, Studies in Conservation **3**, 107-19.
- Gettens R. J. και Stout G. L., (1966), *Painting Materials: A short encyclopaedia*, Dover, New York.
- Gettens R. J., Feller R. L. και Chase W. T., (1972), *Vermilion and cinnabar*, Studies in Conservation **17**, 45-69.
- Gettens R. J., Feller R. L. και Chase W.T., (1993a), *Vermilion and Cinnabar*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **2**, εκδότης A. Roy, Oxford University Press, New York, 159-82.

- Gettens R. J., Fitzhugh E.W. και Feller R. L., (1993b), *Calcium carbonate whites*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **2**, εκδότης A. Roy, Oxford University Press, New York, 203-26.
- Gettens R.J., Kühn H. και Chase W.T., (1993c), *Lead white*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **2**, εκδότης A. Roy, National Gallery of Art, Washington, 67-82.
- Gialanella S., Possenti E., Chateigner D., Lutterotti L. και Marino F., (2013), *Materials and technological aspects of gilded buckles from a north eastern medieval Italian context*, Applied Physics A **113**, 1101-8.
- Gómez S. S., Moya M. S. A., Ródriguez J. L. B. Sastre O. C., Aglio M. I. B. και Muñoz A. R., (1998), *Contribution to the study of grounds for panel painting of the Spanish school in the fifteenth and sixteenth centuries*, στο 'Painting techniques history, materials and studio practice: contributions to the Dublin Congress 7-11 September 1998', International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works Congress, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 115-9
- Gratuze B., Soulier I., Blet M. και Valauri L. (1996), *De l'origine du cobalt : du verre à la céramique*, Revue d'Archéométrie **20**, 77-94.
- Grissom C. A., (1986), *Green Earth*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **1**, εκδότης R. L. Feller, National Gallery of Art, Cambridge University Press, 141-67.
- Grygar T., Hradilová J., Hradil D., Bezdička P. και Bakardjieva S., (2003), *Analysis of earthy pigments in grounds of Baroque paintings*, Analytical and Bioanalytical Chemistry **375**, 1154-60.
- Guerra M.F., (2004), *The circulation of South American precious metals in Brazil at the end of the 17th century*, Journal of Archaeological Science **31**, 1225-36.
- Guerra M.F. και Calligaro T., (2003), *Gold cultural heritage objects: a review of studies of provenance and manufacturing technologies*, Measurement Science and Technology **14**, 1527-37.
- Guerra M.F. και Calligaro T., (2004), *Gold traces to trace gold*, Journal of Archaeological Science **31**, 1199-208.
- Gulotta D., Goidanich S., Bertoldi M., Bortolotto S. και Toniolo L., (2012), *Gildings and false gildings of the baroque age: characterization and conservation problems*, Archaeometry **54**(5), 940-54.
- Hahn O., Reiche I. και Stege H., (2006), *Applications in Arts and Archaeology*, στο 'Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis', εκδότες Beckoff B., Kanningießer B., Langhoff N., Wedell R. και Wolff H., Springer, Berlin.

- Halkett J., Hart R., Hufford M., McMahan L., Teske R. και Thomas J., (1984), *Technology, renewable resources and American crafts: background papers*, Washington D. C., U. S. Congress, Office of Technology Assessment, OTA-BP-F-27.
- Harley R. D., (2001), *Artists' pigments c. 1600 – 1835*, Archetype Publications, London.
- Hatchfield P. και Newman R., (1991), *Ancient Egyptian Gilding Methods*, στο 'Gilded wood: Conservation and History', εκδοθέν υπό Bigelow D. και Hutchins C.E., Sound View Press, Madison, Connecticut, 17-23.
- Helwig K., (2007), *Iron Oxide Pigments*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος 4, εκδότης B. H. Berrie, National Gallery of Art, Washington και Archetype publications London, 1-37.
- Hein A., Karatasios I. και Mourelatos D., (2009), *Byzantine wall paintings from Mani (Greece): microanalytical investigation of pigments and plasters*, Analytical and Bioanalytical Chemistry **395**, 2061-71.
- Herries A.I.R., Kovacheva M. και Kostadinova M., (2008), *Mineral magnetism and archaeomagnetic dating of a mediaeval oven from Zlatna Livada, Bulgaria*, Physics and Chemistry of Earth **33**, 496-510.
- Higgitt C., Spring M., Reeve A. και Syson L., (2006), *Working with Perugino: the technique of an Annunciation attributed to Giannicola di Paolo*, National Gallery Technical Bulletin **27**, 96-110.
- Hoadley B. R., (1998), *Chemical and Physical Properties of Wood*, στο 'The Structural Conservation of Panel Paintings', εκδότης K. Dardes και A. Rothe, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2-20.
- Howard B. J., (1906), *Tannin cells of persimmons*, Bulletin of the Torrey Botanical Club, **33**(11), 567-76.
- Ηρόδοτος (1836), *Ιστορία του Ηρόδοτου*, μεταφρασθείσα υπό Α. Ραδινού, τόμος 3^{ος}, Αθήνα.
- Hradil D., Grygar T., Hradilová J. και Bezdička P., (2003), *Clay and iron oxide pigments in the history of painting*, Applied Clay Science **22**, 223-36.
- Hradil D., Grygar T., Hradilová J., Bezdička P., Grünwaldová V., Fogaš I. και Miliani C., (2007), *Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows*, Journal of Cultural Heritage **8**, 377-86.
- Θεόφραστος, (1998), *Περί λίθων*, στο 'Θεόφραστος, Άπαντα', σειρά Αρχαία Ελληνική Γραμματεία **459**, εκδόσεις Κάκτος, Αθήνα.

- Iordanidis A., Garcia-Guinea J., Strati A. και Gkimourtzina A., (2013), *Gold gilding and pigment identification on post-byzantine icon from Kastoria, northern Greece*, *Analytical Letters* **46**, 936-45.
- Iordanidis A., Garcia-Guinea J., Strati A. και Gkimourtzina A., (2014), *A comparative study of pigments from the wall paintings of two Greek byzantine churches*, *Analytical Letters* **47**, 2708-21.
- Ιωακείμογλου Ε. και Μαμούχα Χ., (2005), *Αναγνώριση της ταυτότητας των κόκκινων οργανικών χρωστικών σε λάκκες από μεταβυζαντινές εικόνες του Μουσείου Μπενάκη με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης*, *Μικρά Μουσειολογικά* **1**, 55-8.
- Jansen, P. C. M. και Cardon, D. (εκδότες), (2005), *Dyes and tannins*, στο *Plant resources of tropical Africa* **3**, PROTA Foundation, Wageningen, Netherlands.
- Kakavas G., (2008), *Dionysios of Fourna (c. 1670-c. 1745). Artistic creation and literary description*, Alexandros Press, Leiden.
- Kakoulli I., (2002), *Late Classical and Hellenistic painting techniques and materials: a review of the technical literature*, *Reviews in Conservation* **3**, 56-67.
- Karapanagiotis I., Daniilia Sr., Tsakalof A. και Chryssoulakis Y., (2005), *Identification of Red Natural Dyes in Post-Byzantine Icons by HPLC*, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **28**, 739-49.
- Karapanagiotis I., Valianou L., Daniilia Sr. και Chryssoulakis Y., (2007), *Organic dyes in Byzantine and post-Byzantine icons from Chalkidiki (Greece)*, *Journal of Cultural Heritage* **8**, 294-8.
- Karapanagiotis I., Minopoulou E., Valianou L., Daniilia Sr. και Chryssoulakis Y., (2009), *Investigation of the colourants used in icons of the Cretan School of iconography*, *Analytica Chimica Acta* **647**, 231-42.
- Karapanagiotis I., Lampakis D., Konstanta A. και Farmakalidis H., (2013), *Identification of colourants in icons of the Cretan School of iconography using Raman spectroscopy and liquid chromatography*, *Journal of Archaeological Science* **40**, 1471-8.
- Katsibiri O. και Boon J., (2004), *Investigation of the gilding techniques in two post-Byzantine wall paintings using micro-analytical techniques*, *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 1593-9.
- Katsibiri O. και Howe R.F., (2010), *Microscopic, mass spectrometric and spectroscopic characterization of the mordant used for gilding in wall paintings from three post-Byzantine monasteries in Thessalia, Greece*, *Microchemical Journal* **94**, 83-9.
- Kirby J., (1993), *Fading and colour change of Prussian blue: occurrences and early reports*, *National Gallery Technical Bulletin* **14**, 63-71.

- Kirby J. και White R., (1996), *The Identification of Red Lake Dyestuffs and a Discussion of their Use*, National Gallery Technical Bulletin **17**, 56-80.
- Kirby J. και Saunders D., (2004), *Fading and colour change of prussian blue: methods of manufacture and the influence of extenders*, National Gallery Technical Bulletin **25**, 73-99.
- Kirby J., Spring M. και Higgitt C., (2005), *The technology of Red Lake Pigment Manufacture: Study of the Dyestuff Substrate*, National Gallery Technical Bulletin **26**, 71-87.
- Kirby J., Spring M. and Higgitt C., (2007), *The technology of eighteenth- and nineteenth-century red lake pigments*, στο National Gallery Technical Bulletin **28**, 69-95.
- Koller M., (1991), *Leaf-gilded surfaces: burnishing and varnishing in central Europe*, στο 'Gilded wood: Conservation and History', εκδοθέν υπό Bigelow D. και Hutchins C.E., Sound View Press, Madison, Connecticut, 291-9.
- Κόντογλου Φ., (1993), *Έκφρασις της Ορθοδόξου εικονογραφίας*, τόμος Α', τρίτη έκδοση, εκδόσεις Αστέρως, Αθήνα.
- Koren Z.C., (2008), *Archaeo-chemical analysis of Royal Purple on a Darius I stone jar*, *Microchimica Acta* **162**, 381-92.
- Κοραής Αδ., (1832α), *Ατακτα*, τόμος τέταρτος, μέρος πρώτον Α-Π, τύποις Κ. Εβεράρτου, Παρίσι.
- Κοραής Αδ., (1832β), *Ατακτα*, τόμος τέταρτος, μέρος δεύτερον Ρ-Ω, τύποις Κ. Εβεράρτου, Παρίσι.
- Κόρδης Γ., (2001), *Οι προσωπογραφίες του Φαγιούμ και η Βυζαντινή εικόνα*, εκδόσεις Αρμός, Αθήνα.
- Κόρδης Γ., (2010), *Αυγοτέμπερα με υποζωγράφιση*, εκδόσεις Αρμός, Αθήνα.
- Kostadinova-Avramova M., Lesigyarski D. και Kovacheva M., (2014), *Archaeomagnetic study of two medieval oven discovered in the Pliska Palace, North-eastern Bulgaria*, *Bulgarian e-Journal of Archaeology* **4**, 35-50.
- Kossolapov A.J., (1991), *Historical and Technical Aspects of Gilded Russian Icons*, στο 'Gilded wood: Conservation and History', εκδοθέν υπό Bigelow D. και Hutchins C.E., Sound View Press, Madison, Connecticut, 183-92.
- Kouloumpi E., Stoupathis K., Sotiriou I., Selianitis G. και Lawson G. (2006), *The coronation of the Virgin: a new acquisition of the holy Monastery of St John Theologos of Patmos: Physicochemical research and conservation treatment of the artefact*, πρακτικά διεθνούς συνεδρίου *Icons: approaches to research, conservation and ethical issues*, Αθήνα 3-7 Δεκεμβρίου 2006 (χωρίς αριθμό σελίδων).

- Kouloumpi E., Lawson G. και Pavlidis V., (2007a), *The contribution of gas chromatography to the resynthesis of the post-Byzantine artist's technique*, Analytical and Bioanalytical Chemistry **387**, 803-12.
- Kouloumpi E., Vandenabeele P., Lawson G., Pavlidis V. και Moens L. (2007b), *Analysis of post-Byzantine icons from the Church of Assumption in Cephalonia, Ionian Islands, Greece: A multi-method approach*, Analytica Chimica Acta **598**, 169-79.
- Κουλουμπή Ε., Μουτσάτσου Α.Π., Τερλιζή Α.Β., Δουλγερίδης Μ. και Lawson G., (2012), *Μια πολυμεθοδική προσέγγιση για την ανίχνευση της τεχνικής ενός καλλιτέχνη: ένα εφαρμοσμένο παράδειγμα στη «προσκύνηση των ποιμένων» του Στέφανου Τζανκαρόλα*, Πρακτικά 5^{ου} Συμποσίου Ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρείας, εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, 365-81.
- Κουζέλη Κ., (2002), *Εικόνα της Παναγίας Γλυκοφιλούσας του Μουσείου Μπενάκη (αρ. ευρ. 2972): μελέτη με μικροσκοπία*, στο 'Βυζαντινές εικόνες: τέχνη, τεχνική και τεχνολογία', πρακτικά διεθνούς συμποσίου, Αθήνα, 20-21 Φεβρουαρίου 1998, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 231-6.
- Kovala-Demertzi D., Papathanasis L., Mazzeo R., Demertzis M.A., Varella E.A. και Prate S., (2012), *Pigment identification in a Greek icon by optical microscopy and infrared microspectroscopy*, Journal of Cultural Heritage **13**, 107-13.
- Krekel C. και Polborn K., (2003), *Lime blue: a mediaeval pigment for wall paintings?*, Studies in Conservation **48**, 171-82.
- Kühn H., (1966), *Trace elements in white lead and their determination by emission spectrum and neutron activation analysis*, Studies in Conservation **11**, 163-9.
- Kühn H., (1986), *Zinc white*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **1**, εκδότης R. L. Feller, National Gallery of Art, Cambridge University Press, 169-86.
- Kühn H., (1993a), *Lead-Tin Yellow*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **2**, εκδότης A. Roy, National Gallery of Art, Washington, 83-112.
- Kühn H., (1993b), *Verdigris and Copper Resinate*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **2**, εκδότης A. Roy, National Gallery of Art, Washington, 131-58.
- Kühn H. και Curran M., (1986), *Chrome Yellow and Other Chromate Pigments*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **1**, εκδότης R. L. Feller, National Gallery of Art, Cambridge University Press, 186-217.
- Κωνσταντίνος Δ., (2001), *Προσέγγιση στο έργο των ζωγράφων από το Καπέσοβο της Ηπείρου*, έκδοση της Διεύθυνσης Δημοσιευμάτων του ΤΑΠ, Υπουργείο Πολιτισμού, Αθήνα.

- Κωνσταντουδάκη Μ., (1973), *Οι ζωγράφοι του Χάνδακος κατά το πρώτον ήμισι του 16^{ου} αιώνας οι μαρτυρούμενοι εκ των νοταριακών αρχείων*, *Θησαυρίσματα* **10**, 291-380.
- Λαζίδου Δ., Δροσάκη Δ., Καραγιαννίδου Ε., Μπεινάς Ε., Μπέλτση Φ. και Σιάκκα Α., (2006), *Διαγνωστική έρευνα σε εικόνες από την Αλβανία*, ηλεκτρονική έκδοση των πρακτικών του διεθνούς συνεδρίου *Icons: approaches to research, conservation and ethical issues*, Αθήνα 3-7 Δεκεμβρίου 2006 (χωρίς αριθμό σελίδων).
- Lahlil S. και Martin E., (2012), *Characterization of 18 Melkite icons dating from the 17th to the 19th c. AD*, *Journal of Cultural Heritage* **13**, 332-8.
- Laurie A. P., (1967), *The painter's methods and materials*, Dover, New York.
- Laver M., (1997), *Titanium dioxide whites*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **3**, εκδότης E. W. FitzHugh, National Gallery of Art, Washington, 295-355.
- Λεοντακιανάκου Ε., (2006), *Από την κρητική στην επτανησιακή σχολή. Μετάβαση από τη λατρευτική εικόνα στον θρησκευτικό πίνακα*, *Αρχαιολογία και Τέχνες* **99**, 48-54.
- Linds A., (1991), *Basic properties of gold leaf*, στο 'Gilded wood: Conservation and History', εκδοθέν υπό Bigelow D. και Hutchins C.E., Sound View Press, Madison, Connecticut, 17-23.
- Liu Y., Ahmed S., Liu B., Guo Z., Huang W., Wu X., Li S., Zhou J., Lei Q. και Long C., (2014), *Ethnobotany of dye plants in Dong communities of China*, *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine* **10**(23) (χωρίς αριθμό σελίδων).
- Mactaggart P. και Mactaggart A., (1980), *Refiners' verditers*, *Studies in Conservation* **25**, 37-45.
- Mactaggart P. και Mactaggart A., (2005), *Practical gilding*, Archetype Publications, London.
- Martin E., (1977), *Some improvements in techniques of analysis of paint media*, *Studies in Conservation* **22**, 63-7.
- Martin E., Sonoda N. και Duval A.R., (1992), *Contribution a l' etudes des preparations blanches des tableaux italiens sur bois*, *Studies in Conservation* **37**, 82-92.
- Masjedi P., Khademi F., Hajivaliei M., Kouphar S. M. M. και Neystani J., (2013), *Elemental analysis of silver coins of Seljuk's of Rome by PIXE: a case study*, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* **13**(2), 181-7.
- Masschelein-Kleiner L., (1986), *Analysis of paint media, varnishes, and adhesives*, στο 'Scientific examination of easel paintings', εκδότες R Van Schoute και H. Verougstraete-Marcq, PACT (Journal of the European Study Group on Physical,

Chemical and Mathematical Techniques Applied to Archaeology), No. **13**, Strasbourg: Council of Europe, 185–207.

Mastrotheodoros G., Beltsios K.G. και Zacharias N., (2010), *Assessment of the production of antiquity pigments through experimental treatment of ochres and other iron based precursors*, Mediterranean Archaeology and Archaeometry **10**(1), 37-59.

Mastrotheodoros G. P., Beltsios K. G., Bassiakos Y. και Papadopoulou V., (2015), *On the grounds of post-Byzantine Greek icons*, Archaeometry, doi: 10.1111/arc.m.12201.

Mattei E., de Vivo G., De Santis A., Gaetani C., Pelosi C. και Santamaria U., (2008), *Raman spectroscopic analysis of azurite blackening*, Journal of Raman Spectroscopy **39**, 302-6.

Μαυρίδης Φ., (2004), *Ιταλο-ελληνικό λεξικό*, G.M. Basili και Lucarelli E. (επιμελητές), εκδόσεις Μ. Σιδέρη, Αθήνα.

Mayer R., (1991), *The Artist's Handbook of Materials and Techniques*, Faber & Faber, London –Boston.

Meeks N.D. και Tite M.S., (1980), *The analysis of Platinum-group Element Inclusions in Gold Antiquities*, Journal of Archaeological Science **7**, 267-75.

Melo H. P., Cruz A. J., Candeias A., Mirão J., Cardoso A. M., Oliveira M. J. και Valadas S., (2014), *Problems of analysis by FTIR of calcium sulphate-based preparatory layers: the case of a group of 16th-century Portuguese paintings*, Archaeometry **56**(3), 513-26.

Merrifield M. P., (1849), *Original treatises, dating from the XIIth to the XVIIIth centuries, on the arts of painting*, τόμοι I και II, John Murray, London.

Μιλάνου Κ., (1987), *Η τεχνική των μεταβυζαντινών εικόνων*, Αρχαιολογία και Τέχνες **22**, 49-52.

Μιλάνου Κ., (2002a), *Εικόνα Παναγίας Βρεφοκρατούσας με προτομές αγίων. Τεχνική εξέταση*, Μουσείο Μπενάκη **1**, 41-58.

Μιλάνου Κ., (2002b), *Εικόνα της Παναγίας Γλυκοφιλούσας του Μουσείου Μπενάκη (αρ. ευρ. 2972): τεχνική ανάλυση*, στο 'Βυζαντινές εικόνες: τέχνη, τεχνική και τεχνολογία', πρακτικά διεθνούς συμποσίου, Αθήνα, 20-21 Φεβρουαρίου 1998, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 219-29.

Μιλάνου Κ., Βουρμποπούλου Χ., Βρανοπούλου Λ. και Καλλιγά Α., (2008), *Η τεχνική της ζωγραφικής του Αγγέλου*, στο 'Εικόνες με την υπογραφή «Χειρ Αγγέλου»', έκδοση Μουσείου Μπενάκη, Αθήνα, 19-113.

Miller F.A. και Wilkins C.H., (1952), *Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions*, Analytical Chemistry **24**(8), 1253-94.

- Mokyr J. (ed.), (2003), *The Oxford Encyclopedia of Economic History*, Oxford University Press, Oxford.
- Mora P., Mora L. και Philippot P., (1984), *The conservation of wall paintings*, Butterworth & Co, Sevenoaks.
- Moretto L.M., Orsega E.F. και Mazzocchin G.A., (2011), *Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings*, *Journal of Cultural Heritage* **12**, 384-91.
- Mounier A., Daniel F. και Bechtel F., (2011), *Gilding Techniques in Mural Paintings: Three Examples from the Romanesque Period in France*, στο I. Turbanti-Memmi (ed.), *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry*, Sprienger-Verlag, Berlin Heidelberg, 273-8.
- Μπαμπινιώτης Γ. Δ., (2002), *Λεξικό της νέας ελληνικής γλώσσας*, δεύτερη έκδοση, Κέντρο Λεξικολογίας, Αθήνα.
- Μπέλτσιος Κ. (2009), *Υαλος, κύανος και άλλα κυανά και ιώδη*, Αδημοσίευτη μελέτη.
- Μπέλτσιος Κ., (2016). *Ιστορικοί Όροι Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών*, σημειώσεις σε εξέλιξη.
- Mühlethaler B. και Thissen J., (1993), *Smalt*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **2**, εκδότης A. Roy, National Gallery of Art, Washington, 113-30.
- Μυλωνά Ζ., (2011), *Μουσείου Εκκλησιαστικής Τέχνης Ιεράς Μονής Στροφάδων και Αγίου Διονυσίου*, έκδοση της Αποστολικής Διακονίας της Εκκλησίας της Ελλάδος, Αθήνα.
- Muñoz Viñaz S., (1998), *Original written sources for the history of medieval painting techniques and materials: a list of published texts*, *Studies in Conservation* **43**, 114-24.
- Naumova M.M., Pisarea S.A. και Nechiporenko G.O., (1990), *Green copper pigments of old Russian frescoes*, *Studies in Conservation* **35**, 81-8.
- Naumova M.M. και Pisareva S.A., (1994), *A note on the use of blue and green copper compounds in paintings*, *Studies in Conservation* **39**, 277-83.
- Ναούμοβα Μ., (1995), *Τεχνικές μεταβυζαντινής εικονογραφίας*, στο 'Το κάλος της μορφής: μεταβυζαντινές εικόνες ιε' - ιη' αιώνων', μετάφραση Ο. Αλεξανδροπούλου, εκδόσεις Δόμος, Αθήνα.
- Nassau K., (2001), *The physics and chemistry of color*, 2^η έκδοση, Wiley.
- Newman R., (1997), *Chromium Oxide Greens*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **3**, εκδότης E. W. FitzHugh, National Gallery of Art, Washington, 273-93.

- Nicholson E.D., (1979), *The Ancient Craft of Gold Beating*, Gold Bulletin **12**(4), 161-6.
- Ευγγόπουλος Α., (1957), *Σχεδιάσμα Ιστορίας της Θρησκευτικής Ζωγραφικής μετά την Αλωση*, βιβλιοθήκη της Εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρίας Αρ. **40**, Αθήνα.
- Oddy A., (1981), *Gilding through the ages*, Gold Bulletin **14**, 75-9.
- Orna M.V., Low M.J.D. και Baer N.S., (1980), *Synthetic blue pigments: ninth to sixteenth centuries. I. Literature*, Studies in Conservation **25**, 53-63.
- Orna M.V., Low M.J.D. και Julian M.M., (1985), *Synthetic blue pigments: ninth to sixteenth centuries. II. 'Silver blue'*, Studies in Conservation **30**, 155-60.
- Ospitali F., Bersani D., Di Leonardo G. και Lottici P.P., (2008), *'Green earths': vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments*, Journal of Raman Spectroscopy **39**, 1066-73.
- Ουσπένσκυ Α., (1998), *Η Θεολογία της εικόνας στην ορθόδοξη εκκλησία, μετάφραση Σ. Μαρίνης*, εκδόσεις Αρμός, Αθήνα.
- Pace V., (2000), *Μεταξύ Ανατολής και Δύσης*, στο 'Μήτηρ Θεού. Απεικονίσεις της Παναγίας στη βυζαντινή τέχνη', επιμέλεια Μ. Βασιλάκη, εκδόσεις Skira, Μιλάνο, 425-52.
- Palache C., Berman H. and Frondel C., (1944), *The system of mineralogy*, τόμος **1**, Seventh Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Palache C., Berman H. and Frondel C., (1951), *The system of mineralogy*, τόμος **2**, Seventh Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Παλιούρας Αθ., (1973), *Η ζωγραφική εις τον Χάνδακα από 1550-1600*, Θησαυρίσματα **10**, 101-23.
- Παναγόπουλος Α., (1985α), *Υπερλεξικό της νεοελληνικής γλώσσας*, τόμος 2^{ος}, επιμέλεια ύλης Δ. Γιάκος, εκδόσεις Παγουλάτου, Αθήνα.
- Παναγόπουλος Α., (1985β), *Υπερλεξικό της νεοελληνικής γλώσσας*, τόμος 5^{ος}, επιμέλεια ύλης Δ. Γιάκος, εκδόσεις Παγουλάτου, Αθήνα.
- Πανσελίνου Ν., (1980), γλωσσάριο και σχόλια στο 'Διονυσίου του εκ Φουρνά Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης, Αποσπάσματα: Προγυμνάσματα και παιδαγωγία', Ανώτατη Σχολή Καλών Τεχνών, Προκαταρκτικό εργαστήριο, Αθήνα.
- Παπαδοπούλου Α., (2002), *Οι περιπέτειες μιας βυζαντινής εικόνας απο την Θεσσαλονίκη: ζητήματα συντήρησης*, στο 'Βυζαντινές εικόνες: τέχνη, τεχνική και τεχνολογία', πρακτικά διεθνούς συμποσίου, Αθήνα, 20-21 Φεβρουαρίου 1998, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 191-200.

- Παπάγγελος Ι., Στράτη Α. και Δανηλία Μ., (2004), *Εικόνων κάλλος αθέατον*, έκδοση: 10^η Εφορία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων και Διαγνωστικό Κέντρο ‘Ορμούλια’, Αθήνα.
- Παπαμαστοράκης Τ., (1995), *Η βυζαντινή ζωγραφική*, Αρχαιολογία και Τέχνες **56**, 6-20.
- Parathanassiou M.K., (2002), *Metallurgy and Metalworking Techniques*, στο ‘The Economic History of Byzantium: From the Seventh through the Fifteenth Century’, Laiou A.E. (editor), *Dumbarton Oaks Studies* **39**, Washington, 121-7.
- Parpulov G. R., Dolgikh I. V. και Cowe P., (2010), *A byzantine text on the technique of icon painting*, *Dumbarton Oak papers* **64**, 201-12.
- Partington J.R., (1934), *Chemical arts in the Mount Athos manual of Christian Iconography*, *Isis* **22**(1), 136-49.
- Pavlidou E., Arapi M., Zorba T., Anastasiou M., Civici N., Stamati F. και Paraskevopoulos K.M., (2006), *Onoufrios, the famous XVI's century iconographer, creator of the "Berati School": studying the technique and materials used in wall paintings of inscribed churches*, *Applied Physics A* **83**, 709-17.
- Pelosi C., Agresti G., Santamaria U. και Mattei E., (2010), *Artificial yellow pigments: production and characterization through spectroscopic methods of analysis*, *e-Preservation Science* **7**, 108-15.
- Pisareva S., (2005), *Some occurrences of patent yellow*, *Studies in Conservation* **50**, 33-6.
- Pinna D., Galeotti M. και Mazzeo R., (2009), *Scientific examination for the investigation of paintings. A handbook for conservators-restorers*, Centro Di, Firenze, Italy.
- Πιομπίνος Φ., (1979), *Έλληνες αγιογράφοι μέχρι το 1821*, Αθήνα.
- Piovesan R., Mazzoli C., Maritan L. και Cornale P., (2012), *Fresco and lime-paint: an experimental study and objective criteria for distinguishing between these painting techniques*, *Archaeometry* **54**, 723-36.
- Plesters J., (1993), *Ultramarine Blue, Natural and Artificial*, στο ‘Artist’s Pigments: A handbook of their history and characteristics’, τόμος **2**, εκδότης A. Roy, National Gallery of Art, Washington, 37-65.
- Pliny the Elder, (1857), *The Natural History*, τόμος **VI**, μεταφρασθέν υπό Bostock J., Riley H.T., Taylor and Francis, London.
- Πλίνιος ο Πρεσβύτερος, (1998), *Περί της αρχαίας ελληνικής ζωγραφικής*, 35^ο βιβλίο της «Φυσικής Ιστορίας», μετάφραση Τ. Ρούσσο, Α. Λεβίδης, σημειώσεις Α. Λεβίδης, εκδόσεις Άγρα, Αθήνα.
- Pomoni-Papaioannoy F., Karakitsios V., Kamberis E. and Marnelis F., (2004), *Chevron-type halite and nodular anhydrite in the Triassic subsurface evaporates of the Ionian Zone*

(western Greece), Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας **XXXVI**, Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη, Απρίλιος 2004, 578-86.

Popelka-Filcoff R.S., Miksa E.J., Robertson J.D., Glascock M.D. και Wallace H., (2008), *Elemental analysis and characterization of ochre sources from Southern Arizona*, Journal of Archaeological Science **35**, 752-62.

Πορονα Ο., (2005), *Byzantine icons of the 6th to 15th centuries*, στο 'A history of icon painting', Grand-Holding, Moscow.

Πρακτικά, (1859), *Πρακτικά των συνεδριάσεων της γερουσίας κατά την τρίτην σύνοδον της πέμπτης βουλευτικής περιόδου*, Δημόσιο Τυπογραφείο, Αθήνα.

Profi S., Weier L. και Filippakis S. E., (1976), *X-ray analysis of Greek Bronze Age pigments from Knossos*, Studies in Conservation **21**, 34-9.

Profi S., Perdikatsis B. και Filippakis S. E., (1977), *X-ray analysis of Greek Bronze Age pigments from Thera (Santorini)*, Studies in Conservation **22**, 107-15.

Raft A., (1968), *About Theophilus' blue colour, 'lazur'*, Studies in Conservation **13**, 1-6.

Ramer B., (1979), *The technology and conservation of the Fayum portraits in the Petrie Museum*, Studies in Conservation **24**, 1-13.

Rampazzi L., Rizzo B., Colombo C., Conti C., Realini M., Bartolucci U., Colombini M.P., Spiriti A. και Facchin L., (2008), *The stucco decorations from St. Lorenzo in Laino (Como, Italy): The materials and the techniques employed by the 'Magistri Comacini'*, Analytical Chimica Acta **630**, 91-100.

Rauskolb F.W., (1915), *History of gold leaf and its uses*, εκδοθέν υπό F.W. Rauskolb, Boston.

Rees Jones, S., (1993), *A note on the transfer of light into and out of paintings*, Studies in Conservation **38**, 174-9.

Ρηγόπουλος Γ., (2006α), *Εικόνες της Ζακύνθου και τα πρότυπά τους*, τόμος Β', έκδοση Ιεράς Μητροπόλεως Ζακύνθου και Στροφάδων, εκδόσεις Επτάλοφος, Αθήνα, 1-373.

Ρηγόπουλος Γ., (2006β), *Εικόνες της Ζακύνθου και τα πρότυπά τους*, τόμος Γ', έκδοση Ιεράς Μητροπόλεως Ζακύνθου και Στροφάδων, εκδόσεις Επτάλοφος, Αθήνα, 375-789.

Richter M., (2005), *Blue smalt lacquers on silver leaf: Baroque and Rococo polychromy in southern Germany*, στο 'Art of the Past: Sources and Reconstructions', πρακτικά συμποσίου *Art Technological Source Research study group*, 14-15 October 2004, Amsterdam, εκδότες M. Clarke, J.H. Townsend και A. Stijnman, Archetype, London, 117-21.

- Richter M., Hahn O. και Fuchs R., (2001), *Purple fluorite: a little known artists' pigment and its use in late Gothic and early Renaissance painting in northern Europe*, *Studies in Conservation* **46**, 1-13.
- Riederer J., (1974), *Recently identified Egyptian pigments*, *Archaeometry* **16**(1), 102-9.
- Riederer J., (1997), *Egyptian Blue*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **3**, εκδότης E. W. FitzHugh, National Gallery of Art, Washington, 23-45.
- Robinet L., Spring M. και Pagès Camagn S., (2011), *Investigation of the loss of colour in smalt on degradation in paintings using multiple spectroscopic analytical techniques*, 'Preprints of the 16th Triennial Conference, Lisbon, 19-23 September 2011', [CD], ICOM CC, Lisbon.
- Rodrigues M., Schreiner M., Melcher M., Guerra M., Salomon J., Radtke M., Alram M. και Schindel N., (2011), *Characterization of the silver coins of the Hoard of Beçin by X-ray based methods*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **269**, 3041-5.
- Rodríguez A., Eremin K., Khandekar N., Stenger J., Newman R., Bazeta F. και Escohotado M.T., (2010), *Characterization of calcium sulphate grounds and fillings of applied tin-relief brocades by Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy*, *Journal of Raman Spectroscopy* **41**(11), 1517-24.
- Rodríguez-López A., Khandekar N., Gates G. και Newman R., (2007), *Materials and Techniques of a Spanish Renaissance Panel Painting*, *Studies in Conservation* **52**, 81-100.
- Ross J.L., (1973), *A note on the use of mosaic gold*, *Studies in Conservation* **18**, 174-6.
- Roy A. και Berrie B.H., (1998), *A new lead-based yellow in the seventeenth century*, *Studies in Conservation* **43**, 160-5.
- Ruiz-Moreno S., Pérez-Pueyo R., Gabaldón A., Soneira M. J. και Sandalinas C., (2003), *Raman laser fiber optic strategy for non-destructive pigment analysis. Identification of a new yellow pigment (Pb, Sn, Sb) from the Italian XVII century painting*, *Journal of Cultural Heritage* **4**, 309s-313s.
- Salvadó N., Butí S., Labrator A., Cinque G., Emerich H. και Pradell T., (2011), *SR-XRD and SR-FTIR study of the alteration of silver foils in medieval paintings*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **399**, 3041-52.
- Sandalinas C. και Ruiz-Moreno S., (2004), *Lead-Tin-Antimony Yellow. Historical manufacture, molecular characterization and identification in seventeenth-century Italian paintings*, *Studies in Conservation* **49**, 41-52.

- Sándor Zs., Gresits I. και Juhász M.K., (2003), *X-ray fluorescence analysis of medieval gold coins and jewellery*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **256**(2), 283-8.
- Sandu I.C.A., Bracci S., Sandu I. και Lobefaro M., (2009), *Integrated Analytical Study for the Authentication of Five Russian Icons (XVI-XVII centuries)*, Microscopy Research and Technique **72**, 755-65.
- Sandu I.C.A., Afonso L.U., Murta E. και de Sá M.H., (2010), *Gilding technique in religious art between east and west, 14th – 18th centuries*, International Journal of Conservation Science **1**(1), 47-62.
- Sandu I.C.A., de Sá M.H. και Pereira M.C., (2011), *Ancient 'gilded' art objects from European cultural heritage: A review on different scales of characterization*, Surface and Interface Analysis **43**(8), 1134-51.
- Sandu I.C.A., Murta E., Neves E.R., Pereira M.F.C., Sandu A.V., Kuckova S. και Maurício A., (2012), *A comparative interdisciplinary study of gilding techniques and materials in two Portuguese Baroque 'talha dourada' complexes*, estudos de conservação e restauro **4**, 47-71.
- Sansonetti A., Striova J., Biondelli D. και Castellucci E.M., (2010), *Colored grounds of gilt stucco surfaces as analyzed by a combined microscopic, spectroscopic and elemental analytical approach*, Analytical and Bioanalytical Chemistry **397**, 2667-76.
- Santopadre P. και Verità M., (2006), *A study of smalt and its conservation problems in two sixteenth-century wall paintings in Rome*, Studies in Conservation **51**, 29-40.
- Schweppe H., (1997), *Indigo and Woad*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **3**, εκδότης E. W. FitzHugh, National Gallery of Art, Washington, 81-107.
- Schweppe H. και Roosen-Runge H., (1986), *Carmine-Cochineal Carmine and Kermes Carmine*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **1**, εκδότης R. L. Feller, National Gallery of Art, Cambridge University Press, 255-83.
- Schweppe H. και Winter J., (1997), *Madder and Alizarin*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **3**, εκδότης E. W. FitzHugh, National Gallery of Art, Washington, 109-42.
- Scott D.A., (2002), *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*, Getty Publications, Los Angeles.
- Sharpe R. και Cork G., (2006), *Gypsum and Anhydrite*, στο 'Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses', εκδότης J.E. Kogel, έκδοση της Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colorado, USA, 519-40.

- Simůnkova E., Brothankova-Bucifalova J. και Zelinger J., (1985), *The influence of cobalt blue pigments on the drying of linseed oil*, *Studies in Conservation* **30**, 161-6.
- Σκαμπαβίας Κ. και Χατζηδάκη Ν., (επιμελητές) (2007), *Μουσείου Παύλου και Αλεξάνδρας Κανελλόπουλου. Βυζαντινή και μεταβυζαντινή τέχνη*, έκδοση του Ιδρύματος Π. και Α. Κανελλοπούλου, Αθήνα.
- Σκαρλάτος Βυζάντιος Δ., (1857), *Λεξικόν της καθ' ημάς ελληνικής διαλέκτου*, έκδοση Α. Γκαρπόλα, Αθήνα.
- Šmit Ž. και Šemrov A., (2006), *Early medieval coinage in the territory of Slovenia*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **252**, 290-8.
- Sotiropoulou S., (2005), *La purple dans l'art cycladique: identification du pigment dans les peintures murals d'Akrotiri (Théra, Grèce)*, στο Borello M.A. (εκδότης), *Conchiglie e Archeologia, Preistoria Alpina* **40**(1), Museo Tridentino di Scienze Naturali, Trento, 167-76.
- Sotiropoulou S. και Daniilia Sr., (2010), *Material aspects of icons. A review on physicochemical studies of Greek icons*, *Accounts of Chemical Research* **43**(6), 877-87.
- Sotiropoulou S., Daniilia Sr., Miliani C., Rosi F., Cartechini L. και Papanikola-Bakirtzis D., (2008), *Microanalytical investigation of degradation issues in Byzantine wall paintings*, *Applied Physics A* **92**, 143-50.
- Sotiropoulou S., Perdikatsis V., Birtacha K., Apostolaki C. και Devetzi A., (2012), *Physicochemical characterization and provenance of colouring materials from Akrotiri-Thera in relation to their archaeological context and application*, *Archaeological and Anthropological Sciences* **4**, 263-75.
- Spring M., (2000), *Occurrences of the Purple Pigment Fluorite on Paintings in the National Gallery*, *National Gallery Technical Bulletin* **21**, 20-7.
- Spring M. και Grout R., (2002), *The blackening of vermilion: an analytical study of the process in paintings*, *National Gallery Technical Bulletin* **23**, 50-61.
- Spring M., Grout R. και White R., (2003), *'Black earths': a study of unusual black and dark grey pigments used by artists in the sixteenth century*, *National Gallery Technical Bulletin* **24**, 96-114.
- Spring M., Higgitt C. και Saunders D., (2005), *Investigation of pigment-medium interaction processes in oil paint containing degraded smalt*, *National Gallery Technical Bulletin* **26**, 56-70.
- Στασινόπουλος Σ. (1987), *Η αποκατάσταση της ένθρονης Παναγίας*, *Αρχαιολογία και Τέχνες* **22**, 53-8.
- Steingass F., (1882), *English – Arabic dictionary*, W.H. Allen & Co, London.

- Στεφανάκη Ε.Χ., (2010), *Διερεύνηση των χρωστικών των τοιχογραφιών του Ναού της Μονής Άβελ (Βήσσανη Ηπείρου)*, αδημοσίευτη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, ΠΜΣ «Φυσική και Τεχνολογία Υλικών», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.
- Švarcová S., Hradil D., Hradilová J., Kočí E. και Bezdička P., (2009), *Micro-analytical evidence of origin and degradation of copper pigments found in Bohemian Gothic murals*, *Annalytical and Bioanalytical Chemistry* **395**, 2037-50.
- Švarcová S., Čermáková Z., Hradilová J., Bezdička P. και Hradil D., (2014), *Non-destructive micro-analytical differentiation of copper pigments in paint layers of works of art using laboratory-based techniques*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **132**, 514-25.
- Σωτηροπούλου Σ., Δανηλία Μ., Μπικιάρης Δ. και Χρυσουλάκης Γ., (2002), *Εκτενής μελέτη της εικόνας με το γενέσιο του Προδρόμου (β' μισό του 15^{ου} αιώνα) με μη καταστρεπτικές και μικροφασματοσκοπικές τεχνικές*, στο 'Βυζαντινές εικόνες: τέχνη, τεχνική και τεχνολογία', πρακτικά διεθνούς συμποσίου, Αθήνα, 20-21 Φεβρουαρίου 1998, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 247-60.
- Τάλμποτ-Ράις Ν., (1994), *Βυζαντινή τέχνη*, μετάφραση Α. Παππάς, εκδόσεις Υποδομή, Αθήνα.
- Tamburini D., Łucejko J.J., Modugno F., Colombini M.P., Pallecchi P. και Giachi G., (2014), *Microscopic techniques (LM, SEM) and a multi-analytical approach (EDX, FTIR, GC/MS, Py-GC/MS) to characterise the decoration technique of the wooden ceiling of the House of the Telephus Relief in Herculaneum (Italy)*, *Microchemical Journal* **116**, 7-14.
- Theophilus, (1979), *On Divers Arts*, μετάφραση Hawthorne J.G. και Smith C.S., Dover, New York.
- Thompson D.L., (1982), *Mummy portraits in the J. Paul Getty Museum*, The J. Paul Getty Museum, California.
- Thompson D.V., (1997), *Αυγοτέμπερα. Θεωρία και πρακτική*, μετάφραση Α. Σπανός, εκδόσεις Αρμός, Αθήνα.
- Thompson D.V., (1998), *Τα υλικά και οι τεχνικές της μεσαιωνικής ζωγραφικής*, μετάφραση Α. Σπανός, εκδόσεις Αρμός, Αθήνα.
- Tite M.S., (2009), *The production technology of Italian maiolica: a reassessment*, *Journal of Archaeological Science* **36**, 2065-80.
- Tite M., Pradell T., Shortland A., (2008), *Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the late iron age onwards: a reassessment*, *Archaeometry* **50**, 67-84.

- Toniolo L., Colombo C., Brui S., Fermo P., Casoli A., Palla G. και Bianchi C.L., (1998), *Gilded stuccoes of the Italian baroque*, *Studies in Conservation* **43**, 201-8.
- Τούρτα Α., (2001), *Εικόνες ζωγράφων από το Λινοτόπι (16^{ος}-17^{ος} αιώνας). Νέα στοιχεία και διαπιστώσεις για τη δραστηριότητά τους*, Δελτίον της Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας τόμος **KB'**, 341-56.
- Τριανταφυλλόπουλος Δ. Δ., (2002α), *Ενετοκρατούμενη και τουρκοκρατούμενη Ελλάδα: πολιτιστικές παραλληλίες και αντιθέσεις*, στο 'Μελέτες για τη μεταβυζαντινή ζωγραφική', έκδοση Συλλόγου προς διάδοσιν ωφέλιμων βιβλίων, Αθήνα, 73-89.
- Τριανταφυλλόπουλος Δ. Δ., (2002β), *Από τον θρησκευτικό πίνακα στη λατρευτική εικόνα. Μια περίπτωση από την Ήπειρο*, στο 'Μελέτες για τη μεταβυζαντινή ζωγραφική', έκδοση Συλλόγου προς διάδοσιν ωφέλιμων βιβλίων, Αθήνα, 255-73.
- Tuncay F. και Καρατζάς Λ., (2000), *Τουρκοελληνικό λεξικό*, εκδόσεις Κέντρου Ανατολικών Γλωσσών και Πολιτισμού, Αθήνα.
- USDA, (2014a), *Basic Report 01123, Egg yolk, raw, fresh*, National Nutrient Database for Standard Reference, Release **27**, προσπέλαση: 11/2014.
- USDA, (2014b), *Basic Report 11215, Garlic, raw*, National Nutrient Database for Standard Reference, Release **27**, προσπέλαση: 11/2014.
- Valianou L., Wei S., Mubarak M.S., Farmakalidis H., Rosenberg E., Stassinopoulos S. και Karapanagiotis I., (2011), *Identification of organic materials in icons of the Cretan School of iconography*, *Journal of Archaeological Science* **38**, 246-54.
- Valianou L., Karapanagiotis I., Minoroulou E., Daniilia Sr. και Chryssoulakis Y., (2012), *Identification of pigments in post-byzantine icons – Cretan school*, Πρακτικά 5^{ου} Συμποσίου Ελληνικής Αρχαιομετρικής Εταιρείας, εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, 399-411.
- van der Werf I.D., Calvano C. D., Laviano R., Simonetti A. και Sabbatino L., (2013), *Multi-technique chemical characterization of a 12-13th-century painted Crucifix*, *Microchemical Journal* **106**, 87-94.
- van der Werf I.D., Gnisci R., Marano D., De Benedetto G., Laviano R., Pelleran D., Vona F., Pellegrino F., Andriani E., Catalano I.M., Pellerano A.F. και Sabbatini L., (2008), *San Francesco d'Assisi (Apulia, South Italy): Study of a manipulated 13th century panel painting by complementary diagnostic techniques*, *Journal of Cultural Heritage* **9**, 162-71.
- Vieyra A., (1827), *A dictionary of the Portuguese and English Languages*, εκδοθέν υπό J.D. Do Canto, London.

- Wainwright I.N.M., Taylor J.M. και Harley R.D., (1986), *Lead Antimonate Yellow*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **1**, εκδότης R. L. Feller, National Gallery of Art, Cambridge University Press, 219-54.
- Welcomme E., Walter P., Bleuet P., Hodeau J.-L., Dooryhee E., Martinetto P. και Menu M., (2007), *Classification of lead white pigments using synchrotron radiation micro X-ray diffraction*, Applied Physics A **89**, 825-32.
- Winstedt E. O., (1913), *The gypsy coppersmiths' invasion of 1911-13*, Journal of the gypsy lore society **6**, Edinburgh University press, Edinburgh, 244-302.
- Winter J., (1997), *Gamboge*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **3**, εκδότης E. W. FitzHugh, National Gallery of Art, Washington (143-55).
- Winter J. και FitzHugh E.W., (2007), *Pigments based on carbon*, στο 'Artist's Pigments: A handbook of their history and characteristics', τόμος **4**, εκδότης B. H. Berrie, National Gallery of Art, Washington και Archetype publications London (1-37).
- Wolbers R., (2000), *Cleaning painted surfaces: Aqueous methods*, Archetype publications, London.
- Wollaston A. N., (1882), *An English-Persian Dictionary*, Allen & Co., London.
- Woudhuysen-Keller R., (1995), *Aspects of painting technique in the use of verdigris and copper resinate*, πρακτικά συμποσίου που έλαβε χώρα στο University of Leiden, the Netherlands, 26-29 June 1995, εκδότες A. Wallert, E. Hermens και M. Peek, Getty Conservation Institute, USA, 65-9.
- Χατζηδάκη Ν., (1993), *Από τον Χάνδακα στη Βενετία. Ελληνικές εικόνες στην Ιταλία, 15^{ος}-16^{ος} αιώνας*, Ίδρυμα Ελληνικού Πολιτισμού, Αθήνα.
- Χατζηδάκη Ν., (1997), *Εικόνες της συλλογής Βελιμέζη*, Μουσείο Μπενάκη, Αθήνα.
- Χατζηδάκη Ν., Phillipon J., Ausset P., Χρυσουλάκης Ι., και Αλεξοπούλου Α., (1988), *Συμβολή των φυσικοχημικών μεθόδων ανάλυσης στη μελέτη 13 εικόνων του Βυζαντινού Μουσείου*, Δελτίον της Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας **13** (1985-1986), 215-46.
- Χατζηδάκης Μ., (1938), *Ἐκ τῶν Ἐλπίου τοῦ Ρωμαίου, Ἐπετηρίς Ἑταιρείας Βυζαντινῶν Σπουδῶν* **14**, 393-414.
- Χατζηδάκης Μ., (1987), *Ἕλληνες ζωγράφοι μετά την ἄλωση (1450-1830)*, τόμος 1, έκδοση Κέντρου Νεοελληνικῶν Ἐρευνῶν Ε.Ι.Ε. **33**, Αθήνα.
- Χατζηδάκης Μ. και Δρακοπούλου Ε., (1997), *Ἕλληνες ζωγράφοι μετά την ἄλωση (1450-1830)*, τόμος 2, έκδοση Κέντρου Νεοελληνικῶν Ἐρευνῶν Ε.Ι.Ε. **62**, Αθήνα.

- Χριστοφορίδου Ε., Πρωτοπαπάς Σ., Αλεξανδρή Ε. και Κοντογεώργης Α., (2006), *Το περίφημο ριζάρι (ερυθρόδανο το βαφικό) και η τεχνολογία του*, Αρχαιολογία και Τέχνες **99**, 85-91.
- Χρυσουλάκης Γ. και Μπάρλας Κ., (1982), *Μελέτη της στρωματογραφικής δομής με υπέρυθρη φωτογραφία και ηλεκτρονική μικροανάλυση*, Αρχαιολογία και Τέχνες **3**, 80-6.
- Zorba T., Pavlidou E., Stanojlovic M., Bikiaris D., Paraskevopoulos K.M., Nikolic V. και Nikolic P.M., (2006), *Technique and palette of XIIIth century painting in the monastery of Mileseva*, Applied Physics A **83**, 719-26.