

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
Π.Μ.Σ.: «ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»

Μεταπτυχιακή Εργασία

**«Μελέτη Ρωμαϊκών κονιαμάτων και χρωστικών τοιχογραφιών
από την Αρχαία Κόρινθο»**

Χρυσή Η. Αποστολάκη

Εξεταστική Επιτροπή

Περδικάτσης Βασίλης, Καθηγητής (Επιβλέπων)
Μαρκόπουλος Θεόδωρος, Καθηγητής
Δρ. Ρεπούσκου Ευτυχία, ΕΕΔΙΠ

Χανιά
Οκτώβριος 2005



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκαν Ρωμαϊκά κονιάματα και χρωστικές τοιχογραφιών από την Αρχαία Κόρινθο.

Η ανάλυση και μελέτη χρωστικών τοιχογραφιών με φυσικό-χημικές μεθόδους έχει στόχο τη μελέτη της ζωγραφικής τεχνολογίας και της συντήρησης των τοιχογραφιών.

Σε όλα τα δείγματα έγινε οπτική μελέτη και περιγραφή με τη βοήθεια πολωτικού μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός τύπου ZEIS AXIOLAB. Ψηφιακή φωτογράφιση μέσο μικροσκοπίου για περαιτέρω επεξεργασία εικόνας. Με τη βοήθεια του προγράμματος Image Pro Plus, μετρήθηκε το πάχος του χρωματικού στρώματος καθώς επίσης και η κοκκομετρία των χρωστικών ορυκτών. Ο προσδιορισμός των χρωστικών έγινε με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM τύπου JEOL JSM 5400 σε συνδυασμό με φασματομέτρο διασκορπιζόμενης ενέργειας EDS. Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για σημειακή χημική ανάλυση μεμονωμένων χρωστικών υλικών. Σε δείγματα που διέθεταν αρκετή ποσότητα ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων έγινε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ.

Δημιουργήθηκε μια βάση διαχείρισης δεδομένων προκειμένου την αποθήκευση και η καλύτερη διαχείριση όλων των μορφών μετρήσεων που έγιναν στην παρούσα μελέτη. Παρουσιάζεται ο σχεδιασμός της βάσης δεδομένων για την διαχείριση των αποτελεσμάτων των προαναφερθεισών μεθόδων ανάλυσης. Σκοπός της βάσης δεδομένων είναι η διαχείριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης, καθώς και σύγκριση με αποτελέσματα μελέτης άλλων τοιχογραφιών, εφόσον αυτά εισαχθούν.

Από την παρούσα μελέτη, όσον αφορά τα κονιάματα, το χρωματικό στρώμα σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν αποτελεί την εξωτερική επιφάνεια του κονιάματος της τοιχογραφίας. Το κονίαμα αυτό αποτελείται από δυο στρώματα: α) το βασικό κονίαμα και β) το τελικό κονίαμα, πάνω στο οποίο υπάρχει το ζωγραφικό στρώμα.

α) Βασικό κονίαμα: Σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν το κονίαμα ήταν ασβεστολιθικό. Το στρώμα αυτό αποτελείται από κόκκους πρωτογενούς ασβεστίτη σε μία κύρια μάζα από δευτερογενή ασβεστίτη η οποία λειτουργεί σαν συνδετικό υλικό. Ο δευτερογενής ασβεστίτης είναι πολύ λεπτός με κοκκομετρία μικρότερη των δυο μικρών (<2μm) και είναι προϊόν της αντίδρασης της υδρασβέστου με το διοξείδιο του άνθρακα. Εκτός από την κοκκομετρική διαφορά του δευτερογενούς ασβεστίτη από τον πρωτογενή, παρατηρήθηκε κατά κανόνα στη χημική τους σύσταση, που προσδιορίζεται από το SEM-EDS ελάχιστη ποσότητα πυριτίου (Si), αργιλίου (Al). Πρόκειται προφανώς για αρχικές συγκεντρώσεις στην υδράσβεστο που



χρησιμοποιήθηκε. Εν αντιθέσει ο πρωτογενής ασβεστίτης είναι καθαρός και δεν παρουσιάζει τις παραπάνω προσμίξεις.

β) Τελικό κονίαμα: Πρόκειται για πολύ λεπτόκοκκο κονίαμα το οποίο κατεχοχήν αποτελείται από δευτερογενή ασβεστίτη. Το στρώμα αυτό αποτελεί κατά κανόνα και την προετοιμασία για την τεχνική ζωγραφικής της νωπογραφίας (fresco). Αυτό σημαίνει ότι ο καλλιτέχνης πάνω στο βασικό κονίαμα τοποθετούσε το τελικό στρώμα, το οποίο κατά κανόνα αποτελείτο μόνο από υδράσβεστο. Μετά την πάροδο μερικών ωρών και προ της τελικής ξήρανόσ της, ζωγράφιζε πάνω σε αυτήν την επιφάνεια με την τεχνική της νωπογραφίας (fresco). Χαρακτηριστικό αυτής της τεχνικής είναι η διείσδυση του χρωματικού στρώματος πάνω στο τελικό κονίαμα, αυτό σημαίνει ότι η ανάλυση με το SEM-EDS εκτός από την χρωστική ουσία δίνει πάντοτε και ασβέστιο που έχει λειτουργήσει σαν συνδετικό υλικό. Εν αντιθέσει η τεχνική της ξηρογραφίας (secco) χρησιμοποιήθηκε στις περισσότερες περιπτώσεις πάνω στην τελική ζωγραφική επιφάνεια της τεχνικής fresco.

Όσον αφορά τις χρωστικές ουσίες, για την απόδοση των κίτρινων –καφέ –κόκκινων αποχρώσεων χρησιμοποιήθηκαν γενικά ώχρες, λειμωνιτικές για κίτρινες, γκαιτιτικές και αιματιτικές για καφέ και κόκκινες αντίστοιχα. Η παρουσία συγκεκριμένων στοιχείων όπως το Cr ή ορυκτών όπως ο ολιβίνης δίνουν πληροφορίες για την πιθανή προέλευση των παραπάνω ορυκτών χρωστικών. Συγκεκριμένα η παρουσία του ολιβίνης χαρακτηρίζει το αρχικό πέτρωμα από τη διάβρωση του οποίου έχουν προέλθει οι γκαιτιτικές ώχρες κάποιων δειγμάτων. Δεδομένου ότι ο ολιβίνης συναντάται μόνο σε υπερβασικά πετρώματα μας δίνει πιθανή προέλευση των συγκεκριμένων χρωστικών, την Κύπρο όπου συναντιούνται υπερβασικά πετρώματα με ολιβίνη και πυροξένους. Ο ολιβίνης εμφανίζεται σε υπερβασικά πετρώματα: $\text{SiO}_2 < 45\%$, $\text{MgO} > 30\%$. Στην Ελλάδα τέτοια πετρώματα υπάρχουν στην Ήπειρο, Β. Ελλάδα αλλά συνήθως περιέχουν και σερπεντινίτη (αντιγορίτη), ενώ στην Κύπρο υπάρχουν υπερβασικά πετρώματα μόνο με ολιβίνη. Σε μερικά δείγματα έχει χρησιμοποιηθεί για κόκκινη χρωστική η ακριβή χρωστική κιννάβαρη. Το μπλε χρώμα έχει αποδοθεί με τη χρήση του Αιγυπτιακού μπλε. Η παρουσία του τάλκη σε ένα δείγμα, δεν δικαιολογεί το μπλε χρώμα. Όπως είναι γνωστό ο τάλκης συναντάται σε εξαλλοίωση από υπερβασικά πετρώματα ή σε μεταμορφωμένα πετρώματα πλούσια σε μαγνήσιο (Mg). Το χρώμα του συνήθως είναι λαδοπράσινο και όχι μπλε όπως το συγκεκριμένο δείγμα. Προφανώς το μπλε χρώμα οφείλεται στην προσρόφηση κάποιας οργανικής μπλε χρωστικής η οποία δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί με τις τεχνικές ανάλυσης οι οποίες εφαρμόστηκαν στην παρούσα μελέτη. Για το λευκό χρώμα έχει χρησιμοποιηθεί είτε καθαρός ασβεστίτης είτε μαζί με καολινίτη, ιλλίτη ή ανάλκιμο. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί και καθαρό λευκό του μολύβδου. Το πράσινο χρώμα αποδίδεται στον σελαδονίτη. Ο σελαδονίτης σχηματίζεται από διάβρωση



υπερβασικών πετρωμάτων, γεγονός για το οποίο συνηγορεί η παρουσία του Ni στον σελαδονίτη. Οι κυριότερες εμφανίσεις σελαδονίτη βρίσκονται στην Κύπρο και ήταν γνωστές από την Ρωμαϊκή περίοδο. Το μαύρο χρώμα οφείλεται προφανώς σε φυτικό κάρβουνο αλλά και σε ζωικό, το οποίο διαφέρει από το φυτικό με μικρή παρουσία φωσφόρου.

Τέλος όσον αφορά την τεχνική με την οποία υλοποιήθηκαν οι τοιχογραφίες, ο προσδιορισμός γίνεται με τη βοήθεια της οπτικής μελέτης των δειγμάτων και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Με τον τρόπο αυτό διευκρινίζεται η τεχνική ζωγραφικής των τοιχογραφιών. Η σαφής διείσδυση του χρωστικού υλικού στο τελικό λεπτό κονίαμα συνηγορεί στην πλειοψηφία των δειγμάτων για την τεχνική της νωπογραφίας. Υπάρχουν δείγματα και ιδιαίτερα αυτά με κιννάβαρη που συνηγορούν για την τεχνική της ξηρογραφίας. Επίσης υπάρχουν δείγματα και με τις δύο τεχνικές. Συμπερασματικά έχουν χρησιμοποιηθεί και οι δύο τεχνικές. Νωπογραφία για μεγάλες επιφάνειες και ξηρογραφία για λεπτομέρειες.



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Αυτή η μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανου και Οργανικής Γεωχημείας και Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή Βασίλη Περδικάτση για την καθοριστική βοήθειά του, προκειμένου να ολοκληρωθεί αυτή η εργασία, τον Καθηγητή Θεόδωρο Μαρκόπουλο και την κα Δρ. Ρεπούσκου Ευτυχία, που δέχτηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνάδελφο Ηλεκτρονικό Μηχανικό Πιπεράκη Ιωσήφ για την απεριόριστη βοήθεια που παρείχε στον σχεδιασμό και στην υλοποίηση της βάσης δεδομένων.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	I
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	IV
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	V
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	IX
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	IX
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	- 1 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ	- 2 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	- 5 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	- 8 -
4.1. ΛΕΥΚΕΣ ΑΔΙΑΦΑΝΕΙΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	- 8 -
4.1.1. Λευκό του τιτανίου.....	- 8 -
4.1.2. Λευκό του μολύβδου	- 8 -
4.1.3. Λιθοπόνιο	- 10 -
4.1.4. Λευκό του ψευδαργύρου.....	- 10 -
4.1.5. Λευκό του αντιμονίου	- 11 -
4.2. ΛΕΥΚΕΣ ΔΙΑΦΑΝΕΙΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	- 12 -
4.2.1. Γη διατόμων	- 12 -
4.2.2. Στεαρικός εστέρας αργιλίου.....	- 12 -
4.2.3. Θηραϊκή γη.....	- 12 -
4.2.4. Υδροξείδιο Αργιλίου	- 13 -
4.2.5. Γύψος	- 14 -
4.2.6. Χαλαζίας.....	- 15 -
4.2.7. Αργίλος Κίνας –καολίνης.....	- 15 -
4.2.8. Τάλκης.....	- 16 -
4.2.9. Μαρμαρυγίας- Μοσχοβίτης	- 16 -
4.2.10. Ανδρίτης-θεικό ασβέστιο	- 17 -
4.2.11. Κιμωλία.....	- 17 -
4.2.12. Λευκό του Βαρίου	- 18 -
4.3. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	- 19 -
4.3.1. Ώχρες.....	- 19 -
4.3.2. Σιέννες.....	- 20 -
4.3.3. Όμπρες	- 21 -
4.3.4. Οξείδια του σιδήρου	- 22 -
4.4. ΚΟΚΚΙΝΕΣ ΚΑΙ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	- 24 -
4.4.1. Κόκκινο του μολύβδου, Μίνιο	- 24 -



4.4.2. Σανδαράχη	- 25 -
4.4.3. Πορτοκαλί του άλατος του τριοξειδίου του μολυβδαινίου	- 26 -
4.4.4. Κόκκινο του χρωμίου	- 26 -
4.4.5. Κόκκινο καδμίου	- 27 -
4.4.6. Κόκκινο καδμίου- λιθοπόνιο	- 27 -
4.4.7. Κιννάβαρη αντιμονίου	- 28 -
4.4.8. Κιννάβαρη	- 28 -
4.5. ΚΙΤΡΙΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	- 31 -
4.5.1. Κίτρινο του κοβαλτίου	- 31 -
4.5.2. Κίτρινο του ψευδαργύρου.	- 32 -
4.5.3. Κίτρινο του Βαρίου.....	- 32 -
4.5.4. Κίτρινο του Στροντίου	- 33 -
4.5.5. Κίτρινο του Αντιμονίου.....	- 33 -
4.5.6. Κίτρινο του Χρωμίου	- 34 -
4.5.7. Κίτρινο του Καδμίου.....	- 35 -
4.5.8. Κίτρινο του Καδμίου- Λιθοπόνιο	- 36 -
4.5.9. Massicot & litharge (λιθάργυρος)	- 36 -
4.5.10. Orpiment	- 37 -
4.6. ΠΡΑΣΙΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	- 38 -
4.6.1. Πράσινο του φθαλοκυανιδίου	- 38 -
4.6.2. Πράσινο Verdigris.....	- 38 -
4.6.3. Χρυσόκολλα.....	- 39 -
4.6.4. Πράσινη γη	- 39 -
4.6.5. Σμαραγδί πράσινο.....	- 40 -
4.6.6. Μαλαχίτης	- 40 -
4.6.7. Πράσινο του κοβαλτίου	- 41 -
4.6.8. Πράσινο Viridian, διαφανές	- 42 -
4.6.9. Πράσινο του χρωμίου	- 43 -
4.6.10. Πράσινο οξειδίου του χρωμίου, αδιαφανές.....	- 43 -
4.7. ΜΠΛΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	- 44 -
4.7.1. Μπλε φθαλοκυανιδίου	- 44 -
4.7.2. Μπλε φυσική Ουλτραμαρίνη- Λουλάκι.....	- 44 -
4.7.3. Μπλε Ουλτραμαρίνη τεχνητή- Λαζουρίτης	- 46 -
4.7.4. Μπλε των Μάγια.....	- 48 -
4.7.5. Σμάλτο.....	- 48 -
4.7.6. Μπλε της Πρωσίας	- 50 -
4.7.7. Αιγυπτιακό μπλε.....	- 51 -
4.7.8. Μπλε του μαγγανίου.....	- 52 -
4.7.9. Μπλε του χαλκού	- 52 -
4.7.10. Μπλε του κοβαλτίου.....	- 53 -



4.7.11. Αζουρίτης	- 54 -
4.7.12. Μπλε <i>Cerulean</i>	- 55 -
4.8. ΒΙΟΛΕΤΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	- 55 -
4.8.1. Βιολετί της ουλτραμαρίνης	- 55 -
4.8.2. Βιολετί του κοβαλτίου	- 56 -
4.8.3. Βιολετί του μαγγανίου	- 56 -
4.9. ΚΑΦΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	- 57 -
4.9.1. Σέπια	- 57 -
4.9.2. Ασφαλτος	- 58 -
4.9.3. Καφέ του <i>Van Dyke</i>	- 58 -
4.10. ΜΑΥΡΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	- 59 -
4.10.1. Μαύρο από κόκαλα	- 59 -
4.10.2. Μαύρο αιθάλης	- 60 -
4.10.3. Μαύρο από κάρβουνο ξύλου	- 60 -
4.10.4. Γραφίτης	- 60 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΟΧΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΜΕΧΡΙ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΛΛΗΝΙΣΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟ.	- 61 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΟΙΧΟΓΡΑΦΙΩΝ	- 65 -
6.1. ΝΩΠΟΓΡΑΦΙΑ	- 65 -
6.2. ΞΗΡΟΓΡΑΦΙΑ	- 65 -
6.3. ΑΛΛΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	- 66 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ	- 67 -
7.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	- 67 -
7.1.1. Λείανση παρασκευασμάτων	- 67 -
7.1.2. Πολωτικό μικροσκόπιο	- 68 -
7.1.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (<i>SEM</i>)	- 68 -
7.1.4. Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (<i>XRD</i>)	- 74 -
ΒΑΣΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	- 77 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8:	- 77 -
8.1. ΟΡΙΣΜΟΙ	- 77 -
8.2. ΣΚΟΠΟΣ	- 77 -
8.3. ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ	- 78 -
8.4. ΙΚΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΑΙΤΗΣΕΩΝ	- 78 -
8.5. Η ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΤΡΙΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ	- 81 -
8.6. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΣΧΕΔΙΑΣΗΣ ΤΗΣ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	- 82 -
8.7. ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ	- 85 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	- 87 -



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	- 89 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΝΑ ΧΡΩΣΤΙΚΗ	- 96 -
11.1. ΛΕΥΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	- 96 -
11.2. ΚΟΚΚΙΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ.....	- 96 -
11.3. ΚΙΤΡΙΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	- 97 -
11.4. ΜΠΛΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ	- 98 -
11.5. ΠΡΑΣΙΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ.....	- 98 -
11.6. ΜΑΥΡΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ.....	- 98 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	- 99 -
Α. ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ	- 99 -
Β. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.....	- 100 -
Γ. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	- 101 -
Δ. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	- 102 -
ΝΩΠΟΓΡΑΦΙΑ (FRESCO) Η ΞΗΡΟΓΡΑΦΙΑ (SECCO) ?	- 103 -
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 104 -
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.	- 108 -
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	-110-
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.....	-250-



ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 6.1: ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΠΟΛΩΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ, ΝΩΠΟΓΡΑΦΙΑΣ.	- 65 -
ΕΙΚΟΝΑ 6.2: ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΞΗΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΑΠΟ ΠΟΛΩΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ.	- 66 -
ΕΙΚΟΝΑ 7.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ. ...	- 70 -
ΕΙΚΟΝΑ 7.2Α: ΣΥΛΛΟΓΗ ΕΚΠΕΜΠΟΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΧΑΜΗΛΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ(ΠΟΡΕΙΑ Α) ΑΠΟ ΤΟ ΣΠΙΝΘΗΡΟ-ΜΕΤΡΟ ΣΤΟ ΘΕΤΙΚΑ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΟ ΣΥΛΛΕΚΤΗ . ΣΥΛΛΕΓΟΝΤΑΙ ΕΠΙΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΚΛΩΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ (ΠΟΡΕΙΑΒ). ΕΙΚΟΝΑ 7.2Β: ΣΥΛΛΟΓΗ ΑΝΑΚΛΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΕΝΑ ΣΠΙΝΘΗΡΟΜΕΤΡΟ ΟΠΙΣΘΟΣΚΕΔΑΖΟΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΤΥΠΟΥ ROBINSON.	- 71 -
ΕΙΚΟΝΑ 7.3: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΓΩΝΙΟΜΕΤΡΟΥ.	- 75 -
ΕΙΚΟΝΑ 7.4: ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΟΥ BRAGG.	- 75 -
ΕΙΚΟΝΑ 8.1: ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΤΡΙΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ.	- 75 -
ΕΙΚΟΝΑ 8.2: ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΗΣΤΗ ΜΕ ΜΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΡΙΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ.	- 75 -
ΕΙΚΟΝΑ 8.2: ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΗΣΤΗ ΜΕ ΜΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΡΙΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ.	- 75 -
ΕΙΚΟΝΑ 9.1: ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΙΧΟΓΡΑΦΙΑΣ ΜΕ ΦΟΡΗΤΟ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΑΚΤΙΝΩΝΩΝ-Χ.	- 87 -
ΕΙΚΟΝΑ 12.1: ΕΙΚΟΝΑ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΦΑΙΝΟΝΤΑΙ ΚΑΘΑΡΑ ΤΑ ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΤΟΥ ΚΟΝΙΑΜΑΤΟΣ	- 100 -

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ, ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΟΚΚΩΝ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΛΕΙΑΝΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ.	- 67 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1: ΑΡΧΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	- 82 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2: ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.	- 83 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 9.1: ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕ ΤΟΝ ΚΩΔΙΚΟ ΚΑΙ ΤΟ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟ ΧΡΩΜΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.	- 88 -
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.1: ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΛΑΜΒΑΝΕΙ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟ ΧΡΩΜΑ, ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ, ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ, ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ SEM, XRD.	- 89 -



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή αφορά την μελέτη χρωστικών ουσιών από τοιχογραφίες σε Ρωμαϊκές κατοικίες της αρχαίας Κορίνθου.

Οι τοιχογραφίες αποτελούν μέρος πολιτιστικών εκφράσεων από την αρχαιότητα, χρησιμοποιώντας γραμμή, χρώμα και σύνθεση μέσα στο χρόνο και στο χώρο.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τέτοιες εκφράσεις εξαρτώνταν από τη διαθεσιμότητα κατάλληλων υλικών σε κάθε εποχή, που θα ήταν λιγότερο επιρρεπή στη φθορά του χρόνου. Προκειμένου να διατηρηθεί η αυθεντικότητα των τοιχογραφιών για μέγιστο χρόνο είναι απαραίτητη η επιστημονική μελέτη και ανάλυσή τους.

Σκοπός είναι η διατήρηση της αυθεντικότητας των τοιχογραφιών, πράγμα που μπορεί να επιτευχθεί μόνο με την γνώση των χρωστικών και της τεχνικής που υλοποιήθηκαν, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν παρόμοιες χρωστικές ουσίες. Επιπλέον η εργασία αυτή έχει στόχο τη διεύρυνση της σύστασης των χρωστικών ουσιών της Ρωμαϊκής περιόδου.

Για τον προσδιορισμό των χρωστικών ουσιών χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και όπου ήταν αναγκαίο και της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Από τους προϊστορικούς χρόνους ο άνθρωπος, χρησιμοποίησε χρωστικές από ορυκτά, ζωικά υλικά και φυτά, για καλλωπισμό, για τη διακόσμηση των εργαλείων και των όπλων του, καθώς επίσης και για την δημιουργία έργων ζωγραφικής, όπως τοιχογραφίες.

Οι φυτικές και ζωικές ουσίες, παρόλο που ήταν διαθέσιμες, ήταν ευπαθείς και γρήγορα αλλοιωνόταν με την έκθεσή τους στον ήλιο. Αντίθετα οι ορυκτές χρωστικές, προσφέρονταν άφθονα στη φύση και άντεχαν στο χρόνο, όπως κόκκινες, κίτρινες, καφέ ώχρες και άργιλοι.

Οι ώχρες είναι φυσικές γήινες χρωστικές, οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, που περιέχουν αργιλοπυριτικά ορυκτά, χαλαζία ή και ασβεστίτη με αποχρώσεις από κίτρινο-καφέ έως κόκκινο.

Το μαύρο χρώμα δημιουργείται συνήθως από άνθρακα, υπό μορφή αιθάλης, ξυλάνθρακα και ακόμη από απανθρακωμένα κόκαλα.

Λιγότερο διαθέσιμα ήταν χρωστικές ορυκτών βαρέων μετάλλων, όπως η κιννάβαρη (θειούχος υδράργυρος) που ο Πλίνιος ονομάζει μίνιο και η σανδαράχη (θειούχο αρσενικό) με χρώμα κόκκινο προς πορτοκαλί.

Ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης και το λαζούλι ήταν γνωστά από τους αρχαίους χρόνους και χρησιμοποιήθηκαν ως χρωστικές ουσίες και στους προϊστορικούς χρόνους.

Δεδομένου ότι αυτά τα ορυκτά δεν διακινούνται ευρέως αλλά ήταν σχεδόν στην κατηγορία των ημιπολύτιμων λίθων, η αρχική τους χρήση, περιορίστηκε στις περιοχές που υπήρχαν σαν φυσικές πρώτες ύλες. Πολύ πριν τους κλασικούς χρόνους, τα ορυκτά αυτά έγιναν εμπορεύσιμα και μεταφέρθηκαν σε περιοχές αρκετά μακριά από την περιοχή προέλευσής τους.

Παράλληλα με τις φυσικές ορυκτές χρωστικές ουσίες, χρησιμοποιήθηκαν συνθετικές, όπως το Αιγυπτιακό μπλε που χρονολογείται παλαιότερα από το 2000 π.Χ. Πρόκειται για συνθετικό πυριτικό άλας χαλκού-ασβεστίου-πυριτίου με συγκεκριμένη χημική σύσταση και έντονο μπλε χρώμα. Τα τεχνητά κίτρινα και κόκκινα οξειδία του μολύβδου, ήταν γνωστά στους κλασικούς χρόνους. Το ίδιο συμβαίνει και με τα ορυκτά του χαλκού. Η χρήση τους είναι γνωστή από αρχαιολογικά ευρήματα και αρχαία κείμενα.

Η αξία μερικών χρωστικών ήταν στην ίδια κατηγορία με τα πολύτιμα μέταλλα και λίθους και δεδομένου ότι οι χρωστικές ήταν ελαφρύτερες και όχι ογκώδεις, ήταν εύκολες στη μεταφορά.



Οι χρωστικές ουσίες παρέμειναν ίδιες κατά τη διάρκεια των σκοτεινών χρόνων. Ένα μεγάλο μέρος της πληροφορίας προέρχεται από εικονογραφημένες περγαμηνές που έχουν διασωθεί.

Στο μεσαίωνα οι χρωστικές εξακολουθούν να είναι εμπορεύσιμες και να διακινούνται σε μεγάλες αποστάσεις.

Στους βυζαντινούς χρόνους η ουλτραμαρίνη, άρχισε να χρησιμοποιείται στην Ευρώπη και παρέμεινε η πολυτιμότερη χρωστική για τους καλλιτέχνες για αρκετούς αιώνες. Εκείνη την περίοδο μόνο τα φωτεινά εξωτικά υλικά μεταφέρονταν σε μεγάλες αποστάσεις ενώ τα «αυστηρά» κατά τον Πλίνιο (Λεβίδης, 1994), χρώματα περιορίζονταν στην περιοχή προέλευσής τους. Η πράσινη γη, οι σιέννες και οι όμπρες χρησιμοποιήθηκαν αρχικά στην Ιταλία, επειδή εκεί βρίσκονται οι καλύτερες ποιότητες. Στους πρόσφατους αιώνες το σμάλτο χρησιμοποιείται περισσότερο στην Γερμανία αφού εκεί ήταν η χώρα που πρώτο παρασκευάστηκε.

Οι ορυκτές χρωστικές ουσίες του 15^{ου} και 16^{ου} αιώνα στην Ευρώπη, δεν διαφέρουν από εκείνες των κλασικών χρόνων, με εξαίρεση τη μπλε χρωστική του σμάλτου που άρχισε να χρησιμοποιείται αυτήν την περίοδο.

Κατά τη διάρκεια των αιώνων της πρόσφατης αναγέννησης άρχισαν να χρησιμοποιούνται πολλές φυτικές χρωστικές ουσίες.

Τα πρώτα χρόνια του 18^{ου} αιώνα σηματοδότησαν την αρχή των σύγχρονων συνθετικών ουσιών. Το 1704 ο Diesbach στη Γερμανία ανακάλυψε το μπλε της Πρωσίας. Ένα χρώμα που ακόμα και σήμερα παράγεται σε μεγάλες ποσότητες. Ο Scheele το 1778 ανακάλυψε τον αρσενικό χαλκό και μετά από αυτό πυροδοτείθηκε μια σειρά από ανακαλύψεις νέων χημικών στοιχείων όπως ο ψευδάργυρος και το κοβάλτιο. Το 1780 εμφανίστηκε το οξειδίο του ψευδαργύρου, ενώ το 1802 το μπλε του κοβαλτίου.

Ο Γάλλος χημικός Vauquelin ανακοίνωσε πρώτος το 1797 την ύπαρξη ενός νέου στοιχείου του χρωμίου. Αυτό το στοιχείο αποτέλεσε ένα σπουδαίο γεγονός στην ιστορία των χρωστικών. Πήρε το όνομά του από την ελληνική λέξη χρώμα, ενώ από αυτό δημιουργήθηκε η μεγαλύτερη γκάμα χρωστικών ουσιών, από οποιοδήποτε άλλο στοιχείο. Το 1809 ο ίδιος περιγράφει τα πρώτα μείγματα χρωμίου που αργότερα θα χρησιμοποιηθούν ως χρωστικές ουσίες.

Άλλες εντυπωσιακές ανακαλύψεις ήταν, αυτή του κίτρινου του καδμίου από τον Stromeyer το 1817, της τεχνητής ουλτραμαρίνης από τον Guimen το 1824 και του viridian (ένυδρου οξειδίου του χρωμίου, $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$) το 1838.



Αυτές οι χρωστικές ουσίες διεύρυναν τη χρωστική παλέτα των καλλιτεχνών και σε μερικές περιπτώσεις προσέδωσαν σταθερότητα στα χρώματα. Τώρα ο καλλιτέχνης ήταν ελεύθερος να επιλέξει, από μια ευρεία γκάμα χρωμάτων χωρίς την αβεβαιότητα της διαθεσιμότητας κάποιων σπάνιων ορυκτών (π.χ. αζουρίτης) που είχαν οι προκάτοχοι του.

Το 1856 ο William Perkin ανάγγειλε την διαδικασία παρασκευής της πρώτης συνθετικής μοβ χρωστικής ουσίας. Το λιθοπόνιο παρασκευάστηκε το 1870, αλλά δεν χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική από τους καλλιτέχνες.

Μέχρι την αρχή του 20^{ου} αιώνα υπήρξαν και άλλες προσθήκες στην χρωστική παλέτα. Η πρώτη από αυτές ήταν το κόκκινο του καδμίου το 1910 που αντικατέστησε την κιννάβαρη. Ακολούθησαν τα οξειδία του τιτανίου το 1920.

Τέλος οι πιο πρόσφατες προσθήκες στις οργανικές χρωστικές ουσίες είναι το πράσινο και το μπλε του φθαλοκυανιδίου του χαλκού, ενώ στις ανόργανες ουσίες το πορτοκαλί του τριοξειδίου του μολυβδαινίου και το μπλε του μαγγανίου.

Σήμερα ο καλλιτέχνης έχει τη μεγαλύτερη γκάμα και ποικιλία ανθεκτικών χρωστικών υλικών από οποιαδήποτε άλλη περίοδο στην ιστορία των χρωστικών υλικών.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Οι χρωστικές ουσίες είναι χρήσιμες, κυρίως στη ζωγραφική, επειδή έχουν σημαντικές φυσικές χρωματικές ιδιότητες. Οι φυσικές ιδιότητες χαρακτηρίζουν κάθε χρωστική και δεν περιλαμβάνουν τη σχέση ή τον συνδυασμό με άλλες χρωστικές ουσίες.

Το χρώμα είναι η πιο σημαντική φυσική ιδιότητα των χρωστικών ουσιών, για τον καθορισμό της χρησιμότητάς τους ως χρωστικές. Ένα υλικό έχει χρώμα λόγω της εκλεκτικής απορρόφησης και της διασποράς του λευκού φωτός.

Το χρώμα των ζωγραφισμένων υλικών μπορεί να αντιμετωπιστεί κάτω από διαφορετικές οπτικές γωνίες. Μια από αυτές έχει ως αρχή την κατανόηση όλων των πιθανών αποχρώσεων σε ένα ενιαίο σύστημα. Ένα καθαρό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρότυπο αναφοράς σε ένα σύστημα οπτικών τόνων. Τα πραγματικά χαρακτηριστικά του χρώματος καθιερώνονται καλύτερα με φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.

Ο Merwin (Merwin, 1917), έχει δείξει ότι τα χαρακτηριστικά του χρώματος, η απόχρωση, η καθαρότητα και η φωτεινότητα του διάχυτου φωτός, εξαρτώνται από την χρωματική απορρόφηση, το μέγεθος, τη μορφή και την υφή των κόκκων των χρωστικών ουσιών.

Ο δείκτης διάθλασης μιας χρωστικής ουσίας, είναι σημαντικός επειδή η καλυπτική ικανότητα μιας διαφανούς χρωστικής ουσίας, είναι ανάλογη προς το δείκτη διάθλασης των κόκκων της.

Το διοξείδιο του τιτανίου με δείκτη διάθλασης 2.55 έχει καλύτερη λευκότητα και καλυπτική ικανότητα από κάθε άλλη λευκή χρωστική. Το λευκό του μόλυβδου και του ψευδαργύρου που έχουν δείκτη διάθλασης περίπου 2.00, έχουν μικρότερη καλυπτική ικανότητα.

Ο Merwin (Merwin, 1917), λέει ότι το ποσό φωτός που ανακλάται από μια περιοχή της επιφάνειας ενός κόκκου χρωστικής αυξάνεται με το δείκτη διάθλασης. Οι κόκκοι των χρωστικών ανακλούν περισσότερο φως όταν περιβάλλονται από αέρα και λιγότερο όταν περιβάλλονται από κάποιο μέσο διάδοσης και το χρώμα ανακλάται ανάλογα προς τη διαφορά μεταξύ των δεικτών διάθλασης της χρωστικής ουσίας και του περιβάλλοντος μέσου.

Όσο υψηλότερος ο δείκτης διάθλασης της χρωστικής ουσίας και χαμηλότερος του μέσου, τόσο μεγαλύτερη η αντανάκλαση φωτός. Στις λευκές χρωστικές ουσίες, η μεγαλύτερη διασπορά του φωτός έχει σαν αποτέλεσμα την καλύτερη λευκότητα και καλυπτική ικανότητα.



Ο βαθμός ενυδάτωσης και το έγκλεισμα νερού, είναι άλλοι παράγοντες που καθορίζουν την οπτική συμπεριφορά.

Η καλυπτική ικανότητα είναι ιδιότητα των χρωστικών ουσιών, να κρύβουν την επιφάνεια που εφαρμόζονται. Στην περίπτωση των λευκών χρωστικών ουσιών, η δυνατότητά τους να ανακλούν το φως και να κρύβουν το μαύρο είναι το μέτρο της καλυπτικής τους ικανότητας ενώ στην περίπτωση των μαύρων χρωστικών ουσιών ισχύει το αντίθετο. Κατά γενικό κανόνα, η καλυπτική ικανότητα μιας χρωστικής ουσίας είναι ανάλογη του δείκτη διάθλασής της, της ποιότητας του μεγέθους των κόκκων (το μέγεθος να είναι κάτω από συγκεκριμένο όριο) και του βάθους του χρώματος. Συνήθως οι χρωστικές ουσίες που είναι ενώσεις βαρέων μετάλλων έχουν τη μέγιστη καλυπτική ικανότητα, αλλά υπάρχουν εξαιρέσεις όπως το μαύρο του άνθρακα και η ουλτραμαρίνη.

Το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων των χρωστικών είναι πολύ σημαντικά για διάφορους λόγους. Οι χρωστικές ουσίες είναι συνήθως λεπτόκοκκες. Για να είναι χρήσιμες πρέπει να μπορούν να παράγουν ένα χρώμα, που να μπορεί να εφαρμοστεί ομοιόμορφα και να σχηματίζει ένα ομοιόμορφο στρώμα επικάλυψης. Αυτό απαιτεί λεπτόκοκκα και ενιαία μεγέθη κόκκων. Στην παραγωγή των χρωστικών ουσιών, αυτό επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους.

Οι χρωστικές ουσίες που παράγονται από ορυκτά είναι απλώς σπασμένα τμήματα του κρυστάλλου. Το μέγεθος των μορίων τους, εξαρτάται από την ευκολία και το είδος του σπασίματος. Τα μικρά μόρια, εμφανίζονται σαν θραύσματα, οι άκρες τους είναι αιχμηρές και ακανόνιστες, το σχήμα τους εξαρτάται καθαρά από την ιδιότητα σχισμού του ορυκτού. Ο αζουρίτης και η κιννάβαρη είναι παραδείγματα αυτού του είδους.

Πολλές από της γαιώδεις χρωστικές ουσίες, ιζηματογενούς προέλευσης, είναι λεπτόκοκκες, αλλά δεν είναι ομοιογενείς. Το ακατέργαστο υλικό, για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική, πρέπει να ακολουθηθεί μια συγκεκριμένη διαδικασία. Αυτή έχει ως εξής: αναδεύεται σε μεγάλες δεξαμενές με νερό και αφήνεται έτσι ώστε να πέσουν τα πιο αδρόκοκκα μόρια. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται τα λεπτόκοκκα που κατακρατούνται στο αιώρημα. Κόκκοι τέτοιας επεξεργασίας έχουν ακανόνιστο σχήμα, αλλά στρογγυλεμένες άκρες. Είναι ανομοιόμορφα στη σύσταση και στο χρώμα. Παραδείγματα αποτελούν η πράσινη γη και η ακατέργαστη σιέννα.

Πολλά από τα σύγχρονα χρωστικά υλικά είναι χημικά ιζήματα, αλληλεπίδρασης διαλυμάτων άλατος, που δημιουργούν μια αδιάλυτη ουσία. Πολλά τέτοια ιζήματα έχουν κρυσταλλική δομή και κάθε κόκκος είναι ένας μικρός ή μεγάλος τέλειος κρύσταλλος.



Οι χρωστικές ουσίες που γίνονται με τη δράση διάβρωσης των χημικών ουσιών επάνω στα μέταλλα, όπως το λευκό του μόλυβδου και verdigris (χαλκοσκουριά), είναι συνήθως αρκετά κρυσταλλικές.

Το μέγεθος των κόκκων εκφράζεται σε μικρά. (1 μικρο= 0,001mm). Ο Merwin (Merwin, 1917), ονομάζει «πολύ μικρούς» τους κόκκους με διάμετρο μικρότερη των 0,8 μm, «μικρούς» τους κόκκους με διάμετρο μεταξύ 0,8 και 2 μm, «μεσαίους» τους κόκκους, μεταξύ 2 και 5 μm, «μεγάλους» από 5 μέχρι 10 μm και «πολύ μεγάλους» τους κόκκους με διάμετρο πάνω από 10 μικρά.

Τα πιο αποτελεσματικά λευκά και μαύρα χρωστικά υλικά είναι αυτά που έχουν διάμετρο κόκκων κατά μέσο όρο κοντά στο 1 μm ή ελαφρώς μικρότερο. Οι λευκές χρωστικές που έχουν μέσο όρο διαμέτρου κόκκων 0,5 μm δεν έχουν καλή καλυπτική ικανότητα σε σύγκριση με αυτές με μεγαλύτερους κόκκους.

Οι περισσότερες χρωστικές ουσίες έχουν μέγεθος κόκκων που κυμαίνεται μεταξύ 2 και 10 μικρών. Το μπλε της Πρωσίας και το ινδικόν (φυτικό χρωστικό υλικό) είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκα, ενώ το σμαραγδί πράσινο (emerald green), το verdigris και το μπλε του κοβαλτίου είναι αρκετά αδρόκοκκα.

Οι χρωστικές σε παλιότερα έργα ζωγραφικής ήταν γενικότερα πιο αδρόκοκκες, ιδιαίτερα οι ορυκτές χρωστικές ουσίες. Ο Αζουρίτης και το σμάλτο έπρεπε να είναι αδρόκοκκα διότι όταν ήταν πιο λεπτά εκπέμπονταν πάρα πολύ λευκό φως από την επιφάνεια τους με αποτέλεσμα το χρώμα να γίνεται αρκετά ανοιχτό και πλέον ακατάλληλο για ζωγραφική.

Τα λεπτόκοκκα και ομοιόμορφα σύγχρονα χρωστικά υλικά είναι αποτέλεσμα σύγχρονων μηχανικών μεθόδων επεξεργασίας της βιομηχανίας.

Παρακάτω αναλύονται όλες οι χρωστικές ουσίες, που έχουν χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα. Η παρουσίαση τους γίνεται με βάση το χρώμα.

Οι ορυκτές χρωστικές ύλες, που αποτελούνται από συγκεκριμένα ορυκτά, περιγράφονται απλά ως προς της χρωστικές τους ιδιότητες και όχι με την αυστηρή ορυκτολογία τους.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

4.1. Λευκές Αδιαφανείς Χρωστικές Ουσίες

4.1.1. Λευκό του τιτανίου

(Titanium white, titanium dioxide, rutile)

Το λευκό του τιτανίου TiO_2 , είναι το λευκότερο και έχει την καλύτερη καλυπτική ικανότητα από όλες τις λευκές χρωστικές. Ο πρώτος που το περιέγραψε ήταν ο Άγγλος William Gregor το 1791, αλλά το στοιχείο ονομάστηκε «τιτάνιο», από τον Γερμανό χημικό Klaproth το 1795 (Weeks, 1934, p.142-146). Έγιναν προσπάθειες για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική εκείνη την εποχή, αλλά δεν χρησιμοποιήθηκε πριν από το 1916-1919, αν και υπήρχαν πολλές αξιόλογες εταιρίες στην Νορβηγία και στην Αμερική που ήταν ικανές να ξεπεράσουν τις δυσκολίες για τον καθαρισμό και την βιομηχανική παραγωγή του οξειδίου του τιτανίου.

Το καθαρό οξείδιο τιτανίου, είναι μικροσκοπικά κρυσταλλικό με λεπτή υφή. Ο δείκτης διάθλασής του είναι μεταξύ 2.5 και 2.6, εξού και η εξαιρετική καλυπτική του ικανότητα. Το καθαρό οξείδιο του τιτανίου έχει διπλή καλυπτική ικανότητα από ότι το λευκό του μολύβδου (Bearn, 1923, p.58). Το οξείδιο του τιτανίου είναι πολύ σταθερή χρωστική ουσία και δεν επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, τα αραιά οξέα και αλκάλια, από το φως και τον αέρα. Το οξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιήθηκε στη ζωγραφική πολύ σύντομα αφότου μπήκε στην εμπορική παραγωγή.

Δεν βρίσκεται σε έργα ζωγραφικής που έχουν γίνει νωρίτερα από το 1920.

4.1.2. Λευκό του μολύβδου

(white lead, ψιμύθιο=cerussa, στουπέτσι, flake white, Cremniz white)

Το λευκό του μολύβδου, είναι η πιο σημαντική χρωστική όλων των χρωστικών του μολύβδου. Είναι ο βασικός ανθρακικός μολύβδος $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ και συνήθως περιέχει 70% ανθρακικό μόλυβδο και 30% υδροξείδιο του μολύβδου. Αν και ο φυσικός ανθρακικός μολύβδος είναι το ορυκτό κερουσίτης, δεν υπήρξε ποτέ σημαντική πηγή της λευκής χρωστικής. Το λευκό του μολύβδου ήταν γνωστό από τα κλασσικά χρόνια και ήταν μια από τις πρώτες τεχνητές χρωστικές. Ο Θεόφραστος (Λεβίδης, 1994, σελ211), ο Πλίνιος και ο Βιτρούβιος περιγράφουν τον τρόπο παρασκευής του από μεταλλικό μόλυβδο και ξίδι. Υπάρχουν επίσης πολυάριθμες μεσαιωνικές συνταγές για τον τρόπο παρασκευής του. Ένα μεγάλο μέρος του λευκού



του μολύβδου στις μέρες μας παρασκευάζεται με την «Ολλανδική» διαδικασία που δεν διαφέρει πολύ από τις διαδικασίες των κλασσικών χρόνων και του μεσαιώνα.

Επειδή όταν εισπνέεται σε μορφή σκόνης ή με κατάποση είναι δηλητηριώδες λόγω του μολύβδου, η επεξεργασία του στη βιομηχανία θεωρήθηκε επικίνδυνη και σε αρκετές χώρες απαγορεύτηκε με νομοθετικές ενέργειες. Σήμερα με τις βελτιωμένες εργοστασιακές μεθόδους δεν υφίστανται τέτοιοι κίνδυνοι.

Το λευκό του μολύβδου είναι ένα κρυσταλλικό και λεπτόκοκκο υλικό. Έχει υψηλό δείκτη διάθλασης ίσο με 2.09. Το υδροξείδιο του μολύβδου $Pb(OH)_2$, που είναι ένα μέρος του λευκού του μολύβδου, είναι ικανό να σαπωνοποιήσει μέρος του λιναροσπορέλαιου και να διαμορφώσει ένα σαπούνι μολύβδου (Bearn,1923,p.45). Αυτό εξηγεί το γεγονός ότι το λευκό του μολύβδου διαμορφώνει μια ομογενή, ανθεκτική, σκληρή και χωρίς πόρους μεμβράνη, όταν το συνδετικό μέσο είναι λάδι.

Η ξηραντική δράση του λευκού του μολύβδου πάνω σε λάδι, είναι ένας άλλος λόγος της ευρείας χρήσης του. Ο καθαρός λευκός μολύβδος σε λάδι ευνοείται σαν λευκή χρωστική διότι δεν διαβρώνεται (δεν εμφανίζει ρωγμές), ενώ αφήνει μια ικανοποιητική επιφάνεια για να ξαναβαφτεί. Σε εσωτερική έκθεση, έχει την τάση να κιτρινίζει, ιδίως στο σκοτάδι. Σκουραίνει ή και μαυρίζει με την επαφή του με θειούχες χρωστικές ή υδρόθειο στον αέρα, λόγω του σχηματισμού του μαύρου θειικού μολύβδου PbS . Το λευκό του μολύβδου συναντιέται σε έργα ζωγραφικής να αναμιγνύεται με κιννάβαρη (HgS), ουλτραμαρίνη και άλλες θειούχες χρωστικές χωρίς να παρουσιάζει κανένα σημάδι ασυμβατότητας. Σε νωπογραφίες όμως μαυρίζει. Όταν θερμαίνεται σε μέτρια θερμοκρασία, μετατρέπεται σε κίτρινο, επειδή γίνεται μονοξείδιο του μολύβδου (massicot, PbO), σε μεγαλύτερη θερμοκρασία μετατρέπεται σε λιθάργυρο και με επιπλέον οξείδωση σε κόκκινο μολύβδο. Το λευκό του μολύβδου είναι σταθερό σε αραιά οξέα και οξικό οξύ με αφρίζον CO_2 .

Είναι η σημαντικότερη χρωστική της Δυτικής ζωγραφικής. Είναι η μόνη χρωστική που χρησιμοποιήθηκε σε έργα ζωγραφικής από την αρχαιότητα μέχρι τον 19^ο αιώνα. Χρησιμοποιήθηκε στα κλασσικά χρόνια ως χρωστική αλλά και για καλλωπιστικούς λόγους. Στην Ευρώπη δύσκολα μπορεί να βρει κάποιος έργο ζωγραφικής μέχρι τον 19^ο αιώνα που να μην περιέχει το λευκό του μολύβδου ως χρωστική.

Αν και έχει χρησιμοποιηθεί και σε νωπογραφία και σε τέμπρα το αποτέλεσμα δεν είναι τόσο καλό όσο όταν το συνδετικό μέσο είναι το λάδι. Σήμερα τη θέση του στην υδατογραφία έχει πάρει το λευκό του ψευδαργύρου ενώ στην ελαιογραφία το λευκό του τιτανίου.



4.1.3. Λιθοπόνιο

(Lithopone)

Το λιθοπόνιο, είναι ένα ίζημα, το οποίο φτιάχνεται με προσθήκη θειικού ψευδαργύρου σε διάλυμα θειούχου βαρίου. Το ίζημα, που είναι μίγμα θειούχου ψευδαργύρου και θειικού βαρίου, ($ZnS + BaSO_4$), ξηραίνεται, πυρώνεται, ψύχεται με βύθιση σε νερό, αυτή η διαδικασία προσδίδει στην χρωστική χρήσιμες ιδιότητες (Bearn, 1923, p.53).

Είναι λεπτόκοκκο, αδιαφανές, χωρίς κανένα ιδιαίτερο οπτικό χαρακτηριστικό. Το λιθοπόνιο είναι μερικώς διαλυτό σε αραιά οξέα, είναι απρόσβλητο από τα αλκάλια και τη θερμότητα. Αυτή η χρωστική είχε ένα σοβαρό μειονέκτημα, είχε την τάση να μαυρίζει (γκρι ή μαύρο) στο ισχυρό φως και να μετατρέπεται ξανά σε λευκή στο σκοτάδι (Bearn, 1923, p.54). Το πρόβλημα αυτό αποδόθηκε σε διάφορες αιτίες, όπως την παρουσία μεταλλικών ακαθαρσιών, αλλά μετά από έρευνες αρκετών ετών το λιθοπόνιο δεν αλλάζει χρώμα με την αλλαγή του φωτός.

Το λιθοπόνιο πρώτο-παρασκευάστηκε το 1874 από τον John Orr στην Αγγλία. Σήμερα είναι βιομηχανικά σημαντικό και χρησιμοποιείται ευρέως σε χρώματα και σε λάκες γιατί έχει ένα συνδυασμό φωτεινότητας, λευκότητας και χαμηλού κόστους. Δυστυχώς δεν χρησιμοποιείται ως χρωστική από τους καλλιτέχνες πιθανών λόγω της κακής του προέλευσης.

4.1.4. Λευκό του ψευδαργύρου

(Zinc white, Chinese white)

Το λευκό του ψευδαργύρου ή οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO), έχει τώρα την σπουδαιότητα του λευκού του μολύβδου για τους καλλιτέχνες. Το οξειδίο του ψευδαργύρου και ο μεταλλικός ψευδάργυρος δεν ήταν γνωστά ως μεμονωμένες ουσίες στην αρχαιότητα, παρόλο που ορισμένα μεταλλεύματα ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του ορείχαλκου. Ο ψευδάργυρος περιγράφηκε πρώτη φορά σαν στοιχείο από τον Γερμανό χημικό Marggraf το 1746. Αν και η χρήση του λευκού του ψευδαργύρου ως υποκατάστατο του λευκού του μολύβδου, προτάθηκε αρχικά από τον Courtois στην Ντιζόν το 1782 (Rose,1916,p.84), πέρασαν περισσότερα από πενήντα χρόνια μέχρι αυτό να γίνει εφικτό. Σύμφωνα με τον Church (Church,1901,p.34), μια ασυνήθιστη μορφή του οξειδίου του ψευδαργύρου παράχθηκε από τους Messrs Winsor και Newton Ltd στο Λονδίνο για χρήση χρωστικής σε υδατογραφία, με το όνομα Λευκό της Κίνας (Chinese white). Το κύριο μειονέκτημά της χρωστικής εκείνη την εποχή ήταν, η φτωχή ικανότητα ξήρανσης σε λιναροσπορέλαιο. Το 1835-1844 ο Leclaire στη Γαλλία έδειξε ότι αυτό



το μειονέκτημα μπορεί να ξεπεραστεί με την προσθήκη κάποιου λαδιού στο οξειδίο του ψευδαργύρου. Το 1845 το λευκό του ψευδαργύρου παραγόταν σε βιομηχανική κλίμακα, ενώ το 1850 ήταν έτοιμο και για χρήση σε ελαιογραφία.

Το ξηρό λευκό του ψευδαργύρου υπάρχει στην αγορά με διάφορες ιδιότητες και βαθμούς λευκότητας. Το λευκό ψευδαργύρου «λευκής στάμπας» και «πράσινης στάμπας» περιέχει πάνω από 99% οξειδίων του ψευδαργύρου ενώ το δεύτερο έχει την καλύτερη καλυπτική ικανότητα. Η «κόκκινη στάμπα» και η «χρυσή στάμπα» είναι λιγότερο καθαρές, ενώ το λευκό του ψευδαργύρου «γκρίζας στάμπας» περιέχει μεταλλικό ψευδάργυρο.

Το οξειδίο του ψευδαργύρου είναι ένα καθαρό, λευκό. Σε ξηρό περιβάλλον είναι πιο ελαφρύ και πιο ογκώδες από το λευκό του μολύβδου. Δεν είναι τοξικό και είναι ένα ήπιο αντισηπτικό. Έχει μια τάση να ξεραίνεται και να ραγίζει.

Το οξειδίο του ψευδαργύρου, είναι λεπτόκοκκο και οι μεμονωμένοι κόκκοι διακρίνονται δύσκολα και μόνο σε υψηλή μεγέθυνση. Η χρωστική ουσία που σχηματίζεται από ατμό ψευδαργύρου (Γαλλική διαδικασία), έχει μέγεθος κόκκων πολύ μικρότερο από $1\mu\text{m}$ (Merwin, 1917, p.506). Ο δείκτης διάθλασης είναι σχεδόν ίδιος με αυτόν του λευκού του μολύβδου, ενώ δεν είναι διπλοθλαστικό όπως το λευκό του μολύβδου. Σε υπεριώδες φως, το οξειδίο εμφανίζεται φωτεινό κίτρινο. Δεν επηρεάζεται από το ισχυρό φως του ήλιου και είναι εύκολα διαλυτό σε αραιά αλκάλια.

4.1.5. Λευκό του αντιμονίου

(Antimony Oxide, Timonox)

Το λευκό του Αντιμονίου Sb_2O_3 , εισήχθη στο εμπόριο χρωμάτων ως χρωστική ουσία με το όνομα "Timonox" το 1920 από την εταιρία Cookson και Antimony Co. Ltd, της Αγγλίας. Έχει καλή καλυπτική ικανότητα, ο δείκτης διάθλασης είναι περίπου 2.20. Μερικά από τα εμπορικά δείγματα που εξετάστηκαν, (Merwin, 1917) βρέθηκαν να περιέχουν κρυστάλλους που συμπίπτουν με τα δύο γνωστά ορυκτά του αντιμονίου: τον σεναρμονίτη (senarmonite) που είναι ισότροπος και τον βαλενιτίτη (valenitinite), που είναι ορθορομβικός.

Περιέχουν επίσης κάποιο οξειδίο του αρσενικού ως ακαθαρσία. Το οξειδίο του αντιμονίου είναι μια αδρανής ουσία του συνδετικού μέσου. Δεδομένου ότι σκουραίνει από το υδρόθειο, αναμιγνύεται συνήθως με το οξειδίο του ψευδαργύρου που έχει την κατάλληλη απορρόφηση για εκείνο το αέριο. Το οξειδίο του αντιμονίου δεν έχει αναφερθεί ειδικά ως χρωστική ουσία, ενώ δεν έχει κανένα ιδιαίτερο πλεονέκτημα σε σχέση με τις υπόλοιπες λευκές χρωστικές ουσίες και θεωρείται τοξικό.



4.2. ΛΕΥΚΕΣ ΔΙΑΦΑΝΕΙΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

4.2.1. Γη διατόμων

(Diatomaceous Earth, Infusorial earth, diatomite, Celite)

Η γη διατόμων SiO_2 , είναι μια ένυδρη ή ιριδίζουσα μορφή διοξειδίων του πυριτίου, που αποτελείται από σκελετικά υπολείμματα πολύ μικρών υδρόβιων οργανισμών, γνωστών ως διάτομα ή radiolarian (Ladoo, 1925, p.190-197). Σε αρκετά υψηλή μεγέθυνση, στο μικροσκόπιο, μπορούν να διακριθούν οι ποικιλίες των μικροσκοπικών απολιθωμάτων των διατομιτών.

Κοιτάσματα διατόμων βρίσκονται σε όλο τον κόσμο. Τα μεγαλύτερα βρίσκονται στην Καλιφόρνια, αλλά εμφανίζονται και στη Γερμανία καθώς και σε πολλά άλλα μέρη της Ευρώπης.

Είναι ελαφρώς χρωματισμένη, ελαφριά σε βάρος, λεπτόκοκκη και πορώδης. Είναι αδιάλυτη στα οξέα αλλά διαλυτή στα αλκάλια.

Η γη των διατόμων χρησιμοποιείται ευρέως ως λευκαντικό σε έλαια και σε κεριά, επίσης ως αντί-στερεωτικό στα χρώματα. Δεδομένου ότι απορροφά τις χρωστικές ουσίες, χρησιμεύει ως βάση σε ορισμένα χρώματα (lake colors).

4.2.2. Στεαρικός εστέρας αργιλίου

(Aluminium stearate)

Ο στεαρικός εστέρας αλουμινίου $Al(C_{18}H_{36}O_2)_3$, είναι ένα σαπούνι που παράγεται με σαπωνοποίηση στερεού ζωικού λίπους και επεξεργασία με αλουνίτη (alum). Είναι μια λευκή σκόνη που διαμορφώνει κολλοειδή διαλύματα ή πήζει σε λιναροσπορέλαιο ή άλλα έλαια. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συχνά σε κόλλες με έλαια των καλλιτεχνών και σε έτοιμα χρώματα για να αποτρέψει το διαχωρισμό του ελαίου με την χρωστική ουσία. Πρέπει να χρησιμοποιείται σε μικρές ποσότητες διότι η μεγάλη ποσότητα εμποδίζει την ξήρανση. Εξαιτίας της κολλοειδής φύσης του, δεν είναι εύκολα αναγνωρίσιμο στις χρωστικές ενώ δεν έχει καμία σημαντική οπτική ιδιότητα (Gettens and Stout, 1975, p.93).

4.2.3. Θηραϊκή γη

(Pumice)

Η θηραϊκή γη είναι ένα ελαφρύ πορώδες άμορφο πέτρωμα ή ένα φυσικό κυστοειδές γυαλί ηφαιστειακής προέλευσης. Η θηραϊκή γη είναι μια ανοιχτή γκρι ή λευκή χαλικώδης σκόνη. Στο μικροσκόπιο οι κόκκοι εμφανίζονται σαν σπασμένα γυαλιά,



ενώ κυρίως εμφανίζονται οι στρογγυλευμένες επιφάνειες των σπασμένων φυσαλίδων. Μεγάλο μέρος προέρχεται από τα νησιά Lipari της Σικελίας και την Σαντορίνη. Χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό στίλβωσης. Τοποθετείται σε συγκεκριμένους τύπους χρωμάτων, ιδιαίτερα σε χρώματα για τοιχοποιίες όπου η κυτταρώδης δομή του, επιτρέπει τη διάχυση του αέρα (Gettens and Stout, 1975,p.151).

4.2.4. Υδροξείδιο Αργιλίου

(Aluminum Hydrate, διαφανή λευκό)

Το υδροξείδιο του αργιλίου(ή αλουμινίου) $Al(OH)_3$ είναι ένα ελαφρύ, λευκό υλικό που παράγεται με προσθήκη διαλύματος θειικού άλατος αργιλίου σε ένα αλκάλιο όπως η σόδα (ανθρακικό νάτριο) ή το ανθρακικό κάλιο. Το πηχτό υδροξείδιο του αργιλίου, επειδή προσροφά εύκολα τις χρωστικές ουσίες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα με μορφή πολτού ως βάση για την προετοιμασία διαφανών χρωστικών ουσιών(lake colors) ή μπορεί να αποξηρανθεί σε μια πολύ ελαφριά, λευκή σκόνη. Χρησιμοποιείται στην παρασκευή χρωμάτων, κατά ένα μεγάλο μέρος ως υλικό πληρώσεως. Είναι το πιο κοινό και φτηνό αντιδραστήριο για τα ελαιοχρώματα των καλλιτεχνών, ενώ πολλά από τα ελαιοχρώματα της αγοράς το περιέχουν. Λόγω της χαμηλής πυκνότητας και του χαμηλού δείκτη διάθλασης, στερείται καλυπτικής ικανότητας ενώ προσδίδει διαφάνεια στα χρώματα. Επίσης εξ αιτίας της ικανότητάς του να απορρόφα τα έλαια, αυξάνει την κιτρινάδα στα χρώματα. Η υπερβολική ποσότητα προκαλεί μερικές φορές μια ελαστική υφή στα έτοιμα χρώματα με μορφή πάστας.

Η ένυδρη ουσία αλουμινίου είναι δύσκολο να ανιχνευθεί στα χρώματα με μικροσκοπικές μεθόδους λόγω της έλλειψης μορφής και χαρακτηριστικών οπτικών ιδιοτήτων. Εμφανίζεται απλά σε θρόμβους στους λεπτούς κόκκους που δεν παρουσιάζουν διπλοθλαστικότητα. Η ένυδρη ουσία είναι διαλυτή στα οξέα και τα αλκάλια, αλλά είναι κατά τα άλλα ένα σταθερό υλικό. Όταν θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, χάνει το νερό και μετατρέπεται σε οξείδιο του αργιλίου Al_2O_3 , το οποίο δεν είναι σημαντικό για τις χρωστικές ουσίες.

Ο αλουνίτης και άλλες ουσίες παρόμοιας σύστασης, χρησιμοποιούνταν από τους κλασσικούς χρόνους ως πηγή υποστρωμάτων για τα χρώματα, των χρωστικών ουσιών (Bailey I,1932,p 233-238).



4.2.5. Γύψος

(Gypsum, terra alba)

Ο Γύψος είναι το διένυδρο θειικό άλας του ασβεστίου $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ και είναι συχνά συνδεδεμένος με αποθέσεις αλάτων. Εμφανίζεται ευρέως σε όλο τον κόσμο.

Υπάρχουν διάφορες ποικιλίες: ο σελινίτης (selinite) που είναι κρυσταλλικός, διαφανής και φυλλώδης και το αλάβαστρο (alabaster), μια ινώδης μορφή με μεταξωτή λαμπρότητα, που είναι λεπτόκοκκο, ογκώδες και μπορεί να είναι σχεδόν καθαρό λευκό ή με ελαφριά απόχρωση. Ο συνηθισμένος, μουντό-χρωματισμένος γύψος, είναι μια συμπαγής κοκκώδης μορφή, πιο αδρόκοκη από το αλάβαστρο, περιέχει συχνά ακαθαρσίες ασβεστίτη, άργιλο και χαλαζία.

Ο ακατέργαστος, άκαυτος γύψος χρησιμοποιείται ελάχιστα στις τέχνες. Ίσως αλέστηκε περιστασιακά και χρησιμοποιήθηκε άμεσα με κόλλα κατά την προετοιμασία γύψου τέμπερας για έργα ζωγραφικής πινάκων του Μεσαίωνα ή της Αναγέννησης. Ο Doerner (Doerner, 1934, p.14) πρότεινε τη χρήση λευκού του ψευδάργυρου και κόλλας για τον ίδιο σκοπό, δεδομένου ότι ο ακατέργαστος γύψος μόνος του, δεν έχει καμία ιδιότητα πήξης, ενεργεί απλώς ως αδρανές υλικό και το δέσιμο εξαρτάται από την κόλλα. Ο λεπτόκοκκος γύψος ή αλάβαστρο, που χρησιμοποιείται σήμερα για αυτό το σκοπό, πωλείται με το όνομα "terra alba". Είναι αλεσμένος και διαχωρισμένος με κόσκινο, πλέγματος- 200 mesh (<63μm) ή λεπτότερο, κοσκινίζεται ή ταξινομείται με διαχωρισμό από αέρα και χρησιμοποιείται κυρίως ως υλικό πληρώσεως στο χαρτί και στο χρώμα. Η σημαντικότερη χρήση του γύψου είναι στην προετοιμασία της πήξης τσιμέντου και ασβεστοκονιάματος του Παρισιού $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Ο γύψος χρησιμοποιείται ως βάση για μερικές χρωστικές ουσίες (lake colors), επίσης είναι συστατικό ορισμένων τεχνητών κόκκινων οξειδίων του σιδήρου, όπως το σύγχρονο ενετικό κόκκινο (Venetian red), το οποίο γίνεται με διαπύρωση του πράσινου vitriol (σιδηρούχο θειικό άλας) με ανθρακικό άλας ασβεστίου.

Ο γύψος είναι ένα σταθερό υλικό. Η μόνη επίδραση της θερμότητας πάνω του είναι η αφυδάτωση. Στους 135 °C μετατρέπεται σε $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ το οποίο μετατρέπεται ξανά σε κανονικό γύψο με την προσθήκη νερού. Είναι ελαφρώς διαλυτός στο νερό και είναι ο λόγος για τον οποίο ο γύψος εξανθεί μερικές φορές σε μέρη με υγρασία. Είναι αρκετά διαλυτό στο αραιό υδροχλωρικό οξύ. Ο δείκτης διάθλασης του γύψου είναι χαμηλός ως εκ τούτου, δεν είναι χρήσιμος στα έλαια, επίσης είναι ελάχιστα διπλοθλαστικός.



4.2.6. Χαλαζίας

(Silica, quartz, silex)

Ο χαλαζίας, είναι το διοξείδιο του πυριτίου, το οποίο υπάρχει στην φύση σε καθαρή κρυσταλλική μορφή. Εμφανίζεται συχνά και με άλλες λιγότερο καθαρές μορφές, όπως είναι ο χαλαζίτης, ο ψαμίτης, η άμμος και σε κρυσταλλικούς κόκκους ή ακανόνιστο σχήμα στους γρανίτες (Ladoo,1925,pp.521-526). Είναι ευρέως καταμετρημένος στη φύση, αφού είναι ένα από τα αφθονότερα συστατικά της γήινης κρούστας.

Ο λεπτά αλεσμένος και κοσκινισμένος χαλαζίας (silex), με έλαια ή με βερνίκι, χρησιμεύει σαν ουσία πρώτης επίχρυσης για την πλήρωση των κόκκων του ξύλου πριν βαφτεί και λουστραριστεί.

Η Τριπολίτις γη (tripoli) είναι μια άμορφη ή κρυπτοκρυσταλλική μορφή SiO_2 (μορφή χαλκηδόνιου) που επίσης χρησιμοποιείται για το ξύλο ως υλικό πλήρωσης και στα χρώματα (Ladoo,1925).

Η γη διατόμων είναι μια απολιθωμένη μορφή πυριτίου SiO_2 . Το SiO_2 σε όλες τις μορφές του είναι εξαιρετικά αδρανές. Είναι απρόσβλητο από τη θερμότητα και είναι αδιάλυτο στα ισχυρά οξέα (εκτός από υδροφθορικό), αλλά προσβάλλεται αργά από ισχυρά αλκάλια.

Ο χαλαζίας μπορεί να αναγνωριστεί από τις οπτικές ιδιότητές του. Έχει μεσαίο δείκτη διάθλασης (1.544) και είναι μέτρια διπλοθλαστικός.

Οι κόκκοι χαλαζία θεωρούνται συχνά ως ακαθαρσία στις ορυκτές χρωστικές ουσίες και σε άλλα φυσικά προϊόντα.

4.2.7. Άργιλος Κίνας –καολίνης

(china clay, pipe clay, kaolin, white bole)

Το φυσικό ενυδατωμένο πυριτικό άλας του αργιλίου, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (καολινίτης), βρίσκεται σε μεγάλα κοιτάσματα σε πολλά μέρη του κόσμου και είναι η ουσιαστική πρώτη ύλη των κεραμικών τεχνών (Ladoo,1925,pp. 138-161). Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για το σχεδόν καθαρό (χωρίς οξείδιο σιδήρου) λευκό καολινίτη, που χρησιμοποιείται στην κατασκευή της λευκής πορσελάνης. Οι πλαστικές του ιδιότητές, όταν αναμιγνύεται και δουλεύεται με νερό, είναι μεγάλης σπουδαιότητας για κεραμική χρήση.

Μεταξύ των ζωγράφων ήταν γνωστό ως "άσπρος κορμός". Οι Κινέζοι εμφανίζονται να το χρησιμοποιούν μάλλον εκτενώς ως πρώτη επίχρυσή σε αργιλικές τοιχογραφίες.



Ο όρος, καολίνης, είναι κινεζικής προέλευσης από το Kauling, που σημαίνει την «ψηλή κορυφογραμμή» και είναι το όνομα ενός λόφου κοντά στο Jauchau Fu, όπου βρέθηκε το ορυκτό (Dana, 1922, p.578).

Ο καολινίτης δεν είναι πολύ χαρακτηριστικός μικροσκοπικά. Είναι ημιδιαφανής, λεπτόκοκκος και ομοιογενής. Ο δείκτης διάθλασής του, είναι μικρός (1.565) και είναι αδύναμα διπλοθλαστικός. Είναι αδρανής χημικά. Όταν θερμαίνεται, στους 530°C χάνει το νερό του, γίνεται σκληρότερος ενώ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 900°C μετατρέπεται σε μαυαλίτη, όπως και στη θέρμανση της αγγειοπλαστικής. Είναι απρόσβλητο από τα ισχυρά οξέα ή τα αλκάλια.

4.2.8. Τάλκης

(soapstone, steatite)

Ο τάλκης είναι ένα φυσικό ένυδρο πυριτικό άλας μαγνησίου, $Mg_3Si_4O_{10} \cdot (OH)_2$ και είναι μαλακό πέτρωμα. Είναι ομαλός και λιπαρός στην αφή επειδή ο σχισμός του είναι τέλειος και κονιοποιείται σε λεπτά και ελαστικά φυλλάδια. Έχει ιδιότητες όπως αυτές της αργίλου της Κίνας και στις τέχνες χρησιμοποιείται για παρόμοιους λόγους.

Το χρώμα του τάλκη κυμαίνεται από λευκό σε γκριζωπό λευκό. Είναι αδρανές και χρησιμοποιείται συνήθως ως πληρωτικό υλικό στην παραγωγή χρωμάτων και χαρτιού και στα χρωματισμένα κραγιόν.

Ο στεατίτης και ο σαπωνόλιθος, είναι συμπαγής ποικιλία του τάλκη και χρησιμοποιούνται στη γλυπτική. Μια ινώδης μορφή του τάλκη από τη Νέας Υόρκη αποκαλείται "ασβεστίνης" (asbestine), χρησιμοποιείται ευρέως σε χρώματα εξωτερικής χρήσης, για να αυξήσει τις ιδιότητες αντοχής και διάβρωσης και περιέχει περίπου 92 % τάλκη (Gardner, 1937, p.1250).

4.2.9. Μαρμαρυγίας- Μοσχοβίτης

(mica, muscovite, isinglass, Muscovy-glass)

Στην ορυκτολογία, αναγνωρίζονται ως διάφορα ορυκτά μαρμαρυγιών, αλλά το όνομα συνήθως συνδέεται με τον μοσχοβίτη ή το ένυδρο πυριτικό άλας αργιλίου καλίου, $KAl_3Si_3O_{10} \cdot (OH)_2$, το οποίο βρίσκεται στη φύση με τη μορφή λεπτών ελασμάτων με τέλειο σχισμό. Άλλα ονόματα είναι: "isinglass" ή "Muscovy-glass". Παλαιότερα χρησιμοποιείτο ευρύτατα στην βιομηχανία ηλεκτρικών ως μονωτικό υλικό. Ο μαρμαρυγίας χρησιμοποιείται ως λιπαντικό υλικό και ως χρωστική ουσία ενίσχυσης στα χρώματα.



4.2.10. Ανυδρίτης-θειικό ασβέστιο

(Anhydrite)

Ο Ανυδρίτης είναι το ορυκτολογικό όνομα για το άνυδρο θειικό άλας ασβεστίου, $CaSO_4$, το οποίο συνδέεται συχνά στη φύση με το διένυδρο θειικό άλας ασβεστίου ή το γύψο. Αν και δεν έχει καμία χρήσιμη πηκτική ιδιότητα, εμφανίζεται περιστασιακά ως ακαθαρσία στο γύψο και το ασβεστοκονίαμα του Παρισιού. Μερικές φορές παρατηρείται ως συστατικό του γύψου τέμπερας σε ιταλικά έργα ζωγραφικής. Ο ανυδρίτης είναι άχρωμος, αδρανής όπως ο γύψος, αλλά διαφέρει από αυτόν στη φύση της διαύγειάς του και στις οπτικές ιδιότητές του. Κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα, έχει υψηλότερο δείκτη διάθλασης από το γύψο και είναι ισχυρά διπλοθλαστικός. Οι κόκκοι του ανυδρίτη εμφανίζονται σαν μικρά τετράγωνα πλακίδια στο γύψο τέμπερας ενώ χαρακτηρίζεται από σχισμό σε τρεις ορθογώνιες κατευθύνσεις (Dana,1922). Οι χημικές ιδιότητες είναι σχεδόν ίδιες με αυτές του γύψου.

4.2.11. Κιμωλία

(Chalk, whiting, lime white)

Η κιμωλία είναι μια από τις πολλές φυσικές μορφές του ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) σε μορφή ασβεστίτη. Είναι ευρέως κατανεμημένη σε όλο τον κόσμο. Υπάρχουν αποθέσεις στις ακτές της Αγγλίας, στη Βόρεια Γαλλία, στο Βέλγιο, στη Δανία στην Ελλάδα και σε άλλες Ευρωπαϊκές χώρες.

Η φυσική κιμωλία είναι ένα μαλακό, άσπρο, γκριζωπό-λευκό ή κιτρινωπό (οξειδία σιδήρου) λευκό πέτρωμα, που αποτελείται κατά ένα μεγάλο μέρος από υπολείμματα μικρών οργανισμών της θάλασσας (Foraminifera).

Το ακατέργαστο κομμάτι από τα λατομεία προετοιμάζεται με τη λειοτρίβηση σε νερό και αφήνεται σε μεγάλες δεξαμενές νερού για να διαχωριστεί από το πιο χοντρόκοκκο υλικό. Μια πολύ λεπτή ποικιλία που προετοιμάζεται με αυτή τη διαδικασία είναι γνωστή ως "gilder's whiting".

Η κιμωλία είναι μικροσκοπικά, ομοιογενής. Σε υψηλή μεγέθυνση φαίνονται τα απολιθωματικά υπολείμματα με μορφή μικροσκοπικών κοίλων κοχυλίων. Είναι ιδιαίτερα διπλοθλαστικό υλικό. Ο δείκτης διάθλασης, είναι χαμηλός και αυτό εξηγεί τη μερικώς φτωχή καλυπτική της ικανότητα και τον αποχρωματισμό της σε έλαια, ενώ έχει καλή καλυπτική ικανότητα, όταν χρησιμοποιείται με υδατοχρώματα.

Όταν αναμιχθεί με λευκό του μολύβδου και λιναροσπορέλαιο κάνει για στόκος υαλοπινάκων. Προστίθεται στα φτηνά χρώματα ως πληρωτικό υλικό ή ως προϊόν



νόθευσης. Στη βόρεια Ευρώπη, ιδιαίτερα στην Αγγλία και τη Γαλλία, η κιμωλία ήταν το αδρανές υλικό που αναμίγνυαν με την κόλλα για την προετοιμασία της βάσης για ζωγραφική, ακριβώς όπως ο γύψος για τέμπερα (gesso) που χρησιμοποιούνταν στην Ιταλία και στο νότο.

Σε συνήθειες συνθήκες, η κιμωλία είναι σταθερή, αλλά όταν θερμαίνεται έντονα μετατρέπεται σε οξείδιο του ασβεστίου (ασβέστης) και αποσυντίθεται από τα οξέα, με σχηματισμό φυσαλίδων του διοξειδίου του άνθρακα.

Παρασκευάζεται και τεχνητά, γνωστή με το όνομα "κατακρημνισμένη κιμωλία" ενώ είναι πιο λευκή και πιο ομοιογενής από το φυσικό υλικό.

Υπάρχουν πολλές άλλες φυσικές μορφές ανθρακικού άλατος ασβεστίου σε μορφή ασβεστίτη, μερικές από τις οποίες, είναι χρήσιμες στη ζωγραφική. Μια από αυτές είναι το μάρμαρο, που είναι μια γνωστή κρυσταλλική μορφή του ασβεστίτη ή του ασβεστόλιθου.

Μαρμαρόσκονη έχει αναμιχθεί με ασβέστη ως βάση ασβεστοκονιάματος νωπογραφίας και ζωγραφικής με ασβέστη και κερί.

Το λευκό του ασβέστη, που προήλθε από στόκο ασβέστη $Ca(OH)_2$, ή σβησμένο ασβέστη, είναι γνωστό στην ιταλική ζωγραφική νωπογραφίας με το όνομα, «sangiovanpi bianco» (Thompson, 1936, p.97). Με έκθεση στον αέρα, μετατρέπεται σε ασβεστίτη με βάση την αντίδραση: $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$.

4.2.12. Λευκό του Βαρίου

(Barium white, barites, blanc fixe, permanent white)

Το λευκό του βαρίου είναι το θειικό άλας βαρίου $BaSO_4$, το οποίο μπορεί να ληφθεί φυσικά από το ορυκτό, γνωστό ως βαρυτίνη, βαρίτης ή βαρυτίνες ή heavy spar ή μπορεί να παραχθεί τεχνητά. Οι βαρυτίνες βρίσκονται ευρέως στην Ευρώπη και στις Ηνωμένες Πολιτείες (Gettens and Stout, 1975, p.96).

Χρησιμοποιείται ως υλικό πληρώσεως ή διαλυτικό χρώματος. Είναι αδρανές υλικό και ανεπηρέαστο από ισχυρές χημικές ουσίες, από τη θερμότητα και από το φως. Μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες φθοράς των λευκών του μολύβδου και του ψευδάργυρου (Toch, 1925, pp.110-114). Οι βαρυτίνες είναι αδρανείς, αλλά δεν έχουν καλή καλυπτική ικανότητα για χρωστικές εξαιτίας της αδιαφάνειάς τους και του μέσου δείκτη διάθλασης (1.637). Επίσης έχουν χαμηλή απορρόφηση σε έλαια. Μερικά χρώματα, που έχουν μόνα τους υψηλή απορρόφηση, χρειάζονται πολύ λιγότερο έλαιο, όταν αναμειγνύονται με αυτές.



Το Blanc fixe είναι το όνομα που δίνεται στο τεχνητό θειικό άλας του βαρίου που γίνεται με καθίζηση από διάλυμα χλωριούχου βαρίου με θειικό νάτριο. Είναι πανομοιότυπο με τις βαρυτίνες, εκτός από το ότι είναι μια λεπτόκοκκη σκόνη και έχει πολύ μεγαλύτερη καλυπτική ικανότητα από το φυσικό υλικό. Σαν συν-ίζημα με θειούχο ψευδάργυρο, αποκαλείται λιθοπόνιο, ενώ με οξείδιο του τιτανίου, διαμορφώνεται η χρωστική του βαριούχου τιτανίου. Το Blanc fixe δεν είναι αρκετά αδιαφανές ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο του ως λευκή χρωστική. Χρησιμοποιείται ως διαλυτικό χρώματος σε ελαιοχρώματα. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες διαθέσιμες στο εμπόριο αλλά οι περισσότερες περιέχουν 98% θειικό βάριο $BaSO_4$.

Το θειικό βάριο χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλα χρώματα από την αρχή του 19^{ου} αιώνα (Trillich II, 1923,p.45-46).

4.3. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

4.3.1. Ώχρες

(yellow ochre, golden ochre, red ochre, brown ochre)

Ώχρα είναι μια ορυκτή φυσική χρωστική ύλη. Αποτελείται από οξείδια ή υδροξείδια του σιδήρου μαζί με αργιλοπυριτικά ορυκτά, χαλαζία ή και ασβεστίτη.

Το χρώμα της ώχρας οφείλεται στην μορφή των υδροξειδίων ή οξειδίων του σιδήρου. Η κόκκινη ώχρα οφείλει το χρώμα της, στον αιματίτη Fe_2O_3 , ενώ η κίτρινη και καφέ ώχρα, στην παρουσία ένυδρων οξειδίων του σιδήρου, με πρωτεύων το ορυκτό του γκαιτίτη $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Η κίτρινη ώχρα είναι σχεδόν καθαρός λειμωνίτης $[FeO(OH) \cdot H_2O]$.

Στις ώχρες υπάρχει μεγάλη διακύμανση στην περιεκτικότητα σε οξείδια/ υδροξείδια του σιδήρου. Η Γαλλική ώχρα είναι μια από τις καλύτερες ποικιλίες, περιέχει περίπου 20 τοις εκατό οξείδια σιδήρου και είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε αργίλιο και υψηλής σε πυρίτιο. Η καλύτερη ώχρα είναι στην περιοχή της κεντρικής Γαλλίας κοντά στο Apt στο τμήμα Vaucluse στο νότο.

Η ώχρα, εντούτοις, εμφανίζεται σε όλο τον κόσμο. Η προετοιμασία για τη χρήση της, είναι η συλλογή, το κοσκίνισμα, το πλύσιμο, ο διαχωρισμός του λεπτού κλάσματος και η ξήρανση (Bearn,1923, p.60).

Δεδομένου ότι είναι ένα φυσικό προϊόν, βρίσκεται σε διάφορες αποχρώσεις που ποικίλλουν από θαμπό, χλωμό κίτρινο έως καφέ-κόκκινο. Μερικές ώχρες έχουν καλή καλυπτική ικανότητα, ενώ άλλες, όπως οι σιέννες της Ιταλίας, εκτιμώνται ιδιαίτερα



για τη διαφάνειά τους. Μικροσκοπικά, η χρωστική ουσία είναι ετερογενής σε μέγεθος μορίων και σε σύσταση. Όπως και οι άλλες μορφές υδροξειδίων του σιδήρου, η κίτρινη ώχρα είναι μια σταθερή χρωστική σε όλες τις τεχνικές, ενώ δεν επηρεάζεται από αραιά οξέα ή αλκάλια. Γίνεται κόκκινη (κόκκινη ώχρα) με θέρμανση, με την απώλεια νερού και μετατρέπεται σε αιματίτη (Fe_2O_3).

Η κίτρινη ώχρα, έχει χρησιμοποιηθεί παγκοσμίως ως χρωστική από την πρόωρη ιστορία. Χρησιμοποιήθηκε στην αρχαία Αίγυπτο, σε όλες τις περιόδους της αρχαίας Ελλάδας, στους Ρωμαϊκούς χρόνους και στην Ανατολή. Ήταν σημαντική στο μεσαίωνα και σε όλες τις περιόδους της Ευρωπαϊκής ζωγραφικής.

Τα τεχνητά κίτρινα χρώματα του σιδήρου και οι ώχρες είναι κοινά και χρησιμοποιούνται και σήμερα.

Η κόκκινη ώχρα οφείλει το χρώμα της στον αιματίτη (Fe_2O_3) και είναι μια από τις σημαντικότερες φυσικές χρωστικές ουσίες. Η καλύτερη περιέχει πολύ υψηλό αιματίτη (95 τοις εκατό). Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως. Ήταν το κόκκινο χρώμα των Αμερικάνων, των Ινδών και η *sinopis* ή *sinopia* της Κλασσικής Αρχαιότητας. Η ονομασία *sinopia* χρησιμοποιείται για να περιγράψει όλες τις κόκκινες ώχρες, οι οποίες ποικίλουν στο χρώμα, όσο και στη σύσταση. Το Terra Rosa από Pozzuoli έχει ένα ρόδινο χρώμα που είναι εύκολα αναγνωρίσιμο σε μερικά μεσαιωνικά ιταλικά έργα τοιχογραφίας, ενώ το σκούρο κόκκινο του ορυκτού αιματίτη, είναι πιο κοινό στα έργα τοιχογραφιών της Φλωρεντίας.

4.3.2. Σιέννες

(raw sienna, burnt sienna)

Οι σιέννες συνήθως δεν αναφέρονται με το όνομα τους, αλλά ομαδοποιούνται με τις ώχρες ή με τις χρωστικές ουσίες των οξειδίων του σιδήρου.

Συχνά η διάκριση μεταξύ των γήινων χρωμάτων είναι δύσκολη, επειδή οι διαφορές είναι στο βαθμό και όχι στο είδος.

Η σιέννα είναι ένυδρο οξείδιο του σιδήρου (γκαιτίτης, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$) με αργιλοπυριτικά ορυκτά, αλλά έχει μια λίγο βαθύτερη απόχρωση από την κίτρινη ώχρα, είναι πιο θερμή και αρκετά διαφανέστερη.

Η ακατέργαστη Σιένα είναι ένας ειδικός τύπος κίτρινης ώχρας που πήρε το όνομά του από την γνωστή πόλη Tuscan κοντά στην οποία βρέθηκε η καλύτερη κατηγορία σιέννας, ενώ παράγεται ακόμα εκεί και φορτώνεται από το Leghorn. Άλλες καλές εμπορικά κατηγορίες σιέννας βρίσκονται στην περιοχή Hartz, της Γερμανίας, και στην Αμερική. Μια καλή σιέννα πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 50 τοις εκατό οξείδιο του



σιδήρου (Fe_2O_3). Οι καλύτερες περιέχουν 70 τοις εκατό ή και περισσότερο. Η ακατέργαστη σιέννα προετοιμάζεται για το εμπόριο με διαδικασίες παρόμοιες με εκείνες που χρησιμοποιούνται στις ώχρες.

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες είναι όπως και των άλλων ένυδρων οξειδίων του σιδήρου. Μικροσκοπικά, η χρωστική ουσία είναι αρκετά ετερογενής, είναι ένα μίγμα διαφανών, άχρωμων, κίτρινων και καφετί-κόκκινων κόκκων, μαζί με αδιαφανείς καφετί κόκκους και μερικούς διασκορπισμένους ροζ. Οι διαφανείς κόκκοι είναι υψηλά διπλοθλαστικοί, ενώ το καφετί υλικό είναι αρκετά ισότροπο. Αυτό το τελευταίο υλικό είναι μια ποικιλία του γκαιτίτη, που εμφανίζεται σε αρκετά μεγάλα σφαιρίδια (Gettens and Stout, 1975,p.156).

Η ψημένη σιέννα προετοιμάζεται με την επεξεργασία διαπύρωσης της ακατέργαστης σιέννας. Η ακατέργαστη σιέννα υποβάλλεται σε μια ιδιαίτερη αλλαγή απόχρωσης και βάθους του χρώματος. Με τη μετάβαση από υδροξείδιο του σιδήρου της ακατέργαστης γης, σε οξείδιο του σιδήρου (αιματίτης Fe_2O_3), γίνεται θερμή και καφέ-κόκκινη. Μικροσκοπικά, γίνεται πιο σταθερή στο χρώμα και οι κόκκοι φαίνονται καφέ-κόκκινοι στο διερχόμενο φως. Ο Merwin (Merwin,1917,p.578) λέει ότι δεν παρουσιάζει κανένα στοιχείο κρυσταλλικής υφής, δεν είναι διπλοθλαστική και οι κόκκοι έχουν μεταβλητό, μέτριο διπλοθλαστικό δείκτη. Η σιέννα έχει χρησιμοποιηθεί από καλλιτέχνες, ως λούστρο λόγω της διαφάνειάς της.

Οι σιέννες είναι διαθέσιμες σε όλες τις περιόδους ζωγραφικής στην Ευρώπη και χρησιμοποιούνται με όλες τις τεχνικές.

4.3.3. Όμπρες

(raw umber, burnt umber)

Η ακατέργαστη όμπρα είναι μια καφετιά γαιώδης χρωστική ουσία παρόμοια με τις ώχρες και τις σιέννες αλλά περιέχει, διοξείδιο του μαγγανίου καθώς επίσης και υδροξείδιο του σιδήρου. Η γενική σύσταση των ακατέργαστων όμπρων έχει 45% έως 55% οξείδιο του σιδήρου, 8% έως 16% διοξείδιο μαγγανίου, SiO_2 , Al_2O_3 κ.λπ. (Gettens and Stout, 1975,p.167).

Η ακατέργαστη όμπρα είναι ευρέως διανεμημένη στη φύση. Μια από τις καλύτερες, βρέθηκε στην Κύπρο και είναι γνωστή ως Τούρκικη όμπρα. Άλλες όμπρες βρέθηκαν στην Αγγλία, τη Γαλλία, τη Γερμανία και την Αμερική. Το ακατέργαστο άμορφο κομμάτι όμπρας, προετοιμάζεται για χρωστική με τη συνηθισμένη διαδικασία κοσκινίσματος και διαχωρισμού του λεπτόκοκκου κλάσματος. Η καλύτερη όμπρα είναι θερμή, έχει καφέ-κόκκινο χρώμα, με πρασινωπή υπόχρωση.



Μικροσκοπικά, η χρωστική ουσία είναι ανομοιομορφη στη σύνθεση και το μέγεθος κόκκων. Περιέχει πολύ γκαιτίτη, αλλά οι κόκκοι του γκαιτίτη της όμπρας είναι λεπτότεροι και σκούρο κίτρινοι-καφέ ή σχεδόν αδιαφανείς από ότι του γκαιτίτη της ακατέργαστης σιέννας και της κίτρινης ώχρας, υπάρχουν πολλοί πορτοκαλο-κίτρινοι, και άχρωμοι κόκκοι καθώς επίσης και ένα μικρό ποσοστό διπλοθλαστικού υλικού. Οι όμπρες είναι ανθεκτικές και συμβατές με άλλες χρωστικές ουσίες και μπορούν να προσαρμοστούν σε όλες τις τεχνικές. Οι όμπρες κακής κατηγορίας, περιέχουν φυτικό μαυρόχρωμα, δεν είναι τόσο σταθερές και εξασθενούν στο ισχυρό φως του ήλιου.

Η ψημένη όμπρα γίνεται με το ψήσιμο της ακατέργαστης ύλης. Έχει μουντό κόκκινο χρώμα και θερμαίνεται έως ότου ληφθεί η επιθυμητή απόχρωση. Η θέρμανση μετατρέπει το υδροξείδιο του σιδήρου σε οξείδιο του σιδήρου (αιματίτη) και το προϊόν είναι πιο κόκκινο και πιο θερμό από την ακατέργαστη όμπρα.

Μικροσκοπικά, διαφέρει ελάχιστα από την ακατέργαστη, εκτός από το ότι είναι λίγο πιο κόκκινη και διαφανέστερη. Οι όμπρες είναι απρόσβλητες από τα αλκάλια και από τα αραιά οξέα. Λόγω της περιεκτικότητας τους σε μαγγάνιο, στεγνώνουν καλά σε λάδι και έχουν χρησιμοποιηθεί ως ξηραντικό μέσο σε βερνίκια.

Οι όμπρες ήταν διαθέσιμες από τους προϊστορικούς χρόνους, αλλά σύμφωνα με τον Thompson (Thompson, 1936, p.88-89) δεν βρέθηκαν στην πρόωρη μεσαιωνική παλέτα και δεν μπήκαν σε γενική χρήση στην Ευρώπη πριν από το τέλος του 15^{ου} αιώνα.

4.3.4. Οξειδία του σιδήρου

(Haematite, Indian Red, Ligh Red, Mars Colors, Tuscan Red, Venetian Red)

Τα οξειδία του σιδήρου είτε σε άνυδρη (Fe_2O_3) είτε σε ένυδρη ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) μορφή έχουν χρησιμοποιηθεί ως χρωστικά υλικά από τους προϊστορικούς χρόνους.

Στο παρελθόν προέρχονταν από φυσικές πηγές, αλλά σήμερα αυτά που χρησιμοποιούνται είναι τεχνητά. Τα μεγάλης έκτασης κοιτάσματα οξειδίου του σιδήρου που εμφανίζονται σε όλη τη γη ποικίλλουν ευρέως στο χρώμα, ανάλογα με το βαθμό ενυδάτωσης των υδροξειδίων του σιδήρου και το μέγεθος των κόκκων.

Το οξείδιο του σιδήρου, αιματίτης (Fe_2O_3), είναι σκούρο πορφυρό-κόκκινο ή καφέ ενώ τα υδροξείδια κυμαίνονται από το θερμό κόκκινο και εξασθενούν σε κίτρινο, όπως η κίτρινη ώχρα.

Τα οξειδία του σιδήρου είναι πολύ σταθερές ενώσεις είναι απρόσβλητες από το φως και από τα αλκάλια, ενώ είναι διαλυτές μόνο σε θερμά πυκνά οξέα και η μόνη επίδραση της θερμότητας είναι να σκουραίνει τις πιο φωτεινές αποχρώσεις. Οι



φυσικές μορφές είναι ανόμοιες στη σύσταση και στο μέγεθος των κόκκων. Στις σκούρες ποικιλίες, μπορούν να φανούν οι φωτεινοί κόκκοι του αιματίτη. Σε μερικές ποικιλίες, οι μικρότεροι κόκκοι είναι ροδοκόκκινοι-κόκκινοι στο διερχόμενο φως, παρόμοιοι με της κιννάβαρης, αλλά συνήθως είναι αδιαφανείς.

Τα τεχνητά οξειδία του σιδήρου είναι λεπτόκοκκα και δεν έχουν καμία χαρακτηριστική οπτική ιδιότητα. Η διάκριση μεταξύ των λεπτόκοκκων φυσικών με τα τεχνητά οξειδία του σιδήρου είναι δύσκολη, ακόμα και με μικροσκόπιο.

Οι χρωστικές ουσίες οξειδίων/υδροξειδίων του σιδήρου είχαν συνεχή χρήση σε όλες τις περιόδους και σε όλα τα μέρη του κόσμου. Η αναφορά σε λεπτομέρειες που αφορούν την ιστορία της χρωστικής και την εμφάνισή της σε συγκεκριμένα μέρη, δεν είναι απαραίτητη. Ακόμη και σήμερα είναι εμπορικά από τις πιο σημαντικές χρωστικές ουσίες. Τα φυσικά και τα τεχνητά οξειδία του σιδήρου είναι γνωστά με πολυάριθμα ονόματα. Κάποια από αυτό υποδηλώνουν την πηγή προέλευσης, κάποια από αυτά ήταν φυσικά ενώ σήμερα τεχνητά, άλλα δείχνουν το ειδικό είδος προετοιμασίας τους.

Ένα άριστο φυσικό κόκκινο οξείδιο του σιδήρου προέρχεται από το Ormuz στο περσικό κόλπο και πωλείται σε μεγάλες ποσότητες με το όνομα , «Οξείδιο του Περσικού Κόλπου». Περιέχει περίπου 70 τοις εκατό Fe_2O_3 και 25 τοις εκατό SiO_2 . Το πολύ γνωστό ισπανικό κόκκινο οξείδιο του σιδήρου περιέχει, συνήθως, περισσότερα από 85 τοις εκατό Fe_2O_3 . Αυτά τα ακατέργαστα φυσικά οξειδία απαιτούν μόνο άλεσμα και διαχωρισμό για να μετατραπούν σε χρωστικές ουσίες. Τα λεπτότερα προϊόντα αποκτώνται με πλύσιμο, κοσκίνισμα και διαχωρισμό κλάσματος σε νερό (Gettens and Stout, 1975,p.122).

Ο αιματίτης είναι το σημαντικότερο ορυκτό του σιδήρου, κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα και έχει χημικό τύπο Fe_2O_3 . Έχει μεταλλική λάμψη σε κρυστάλλους και ημιμεταλλική θαμπή σε γεφύρες ποικιλίες. Το χρώμα του είναι χαλυβδότεφρο σε κρυστάλλους και καστανοκόκκινο μέχρι μαύρο.

Το ινδικό κόκκινο ήταν στο παρελθόν μια ποικιλία φυσικού κόκκινου οξειδίου του σιδήρου που εισήγετο από την Ινδία. Ποικίλει στο χρώμα από το φωτεινό στο βαθύ πορφυρό-κόκκινο και περιέχει, γενικά, πάνω από 90 τοις εκατό οξείδια σιδήρου.

Ο γκαιτίτης $[FeO(OH) \cdot H_2O]$ και ο λειμωνίτης είναι υδροξειδία του σιδήρου. Ο γκαιτίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα ενώ ο λειμωνίτης είναι άμορφος. Το χρώμα του γκαιτίτη, κυμαίνεται από καστανό μέχρι μαύρο, ωχροκίτρινο, καστανοκίτρινο. Είναι ημιδιαφανής, αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις, επίσης λεπιδοειδείς ή βελονοειδείς. Είναι



προϊόν αποσάθρωσης σιδηρούχων ορυκτών. Αποτελεί μετάλλευμα σιδήρου. Ο γκαϊτίτης πήρε το όνομά του, προς τιμήν του Γερμανού ποιητή Johann Wolfgang Von Goethe (1749-1832), ενώ ο λειμωνίτης από την ελληνική λέξη λειμών = λιβάδι λόγω της συχνής εμφάνισής του σε βάλτους και έλη.

4.4. ΚΟΚΚΙΝΕΣ ΚΑΙ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

4.4.1. Κόκκινο του μολύβδου, Μίνιο

(Red lead, Minium, Saturn red (Αγγλικά), Bleimennige, Saturnrot (Γερμανικά), Minium, Minge rouge (Γαλλικά), Minio (Ιταλικά)).

Το κόκκινο τετροξειδίο του μόλυβδου, Pb_3O_4 , προέρχεται από θέρμανση του λιθάργυρου (PbO) ή του λευκού του μόλυβδου $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ για μερικές ώρες σε μια θερμοκρασία περίπου $480^\circ C$ (Bearn, 1923, p.114-117).

Το «πορτοκαλί ορυκτό» παράγεται με ψήσιμο του λευκού του μόλυβδου, έχει την ίδια σύσταση με τον κόκκινο μόλυβδο, αλλά περιέχει λιγότερο ελεύθερο λιθάργυρο. Για αναλυτικούς λόγους, αντιμετωπίζεται ως $PbO_2 \cdot 2PbO$, στο οποίο το PbO_2 λειτουργεί ως φορέας οξειδωσης.

Η χρωστική ουσία είναι φωτεινή ερυθρά, έχει καλή καλυπτική ικανότητα και τέλεια υφή. Είναι λεπτόκοκκη αλλά μπορεί να είναι είτε σε κρυσταλλική μορφή είτε σε άμορφη, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής της (Merwin, 1917, p.518).

Μικροσκοπικά, δεν είναι πολύ χαρακτηριστική. Μερικοί κόκκοι είναι διαφανείς και πορτοκαλο-κόκκινοι στο διερχόμενο φως. Ο δείκτης διάθλασης είναι υψηλός, αλλά κάπως διπλοθλαστικός. Χημικά, ο κόκκινος μόλυβδος είναι αρκετά ενεργός. Γίνεται γρήγορα χρώματος καφέ από το νιτρικό ή οξικό οξύ, με αποτέλεσμα το σχηματισμό του καφετί διοξειδίου του μόλυβδου, με υδροχλωρικό οξύ γίνεται λευκός (χλωρίδιο μόλυβδου), το H_2S τον μαυρίζει, ενώ δεν επηρεάζεται καθόλου από αραιά αλκάλια.

Δεν είναι ιδιαίτερα σταθερή χρωστική ουσία όταν εκτίθεται στο φως και τον αέρα. Ο κόκκινος μόλυβδος γίνεται καφέ- σοκολατί όταν εκτίθεται είτε στο ισχυρό είτε στο διάχυτο φως και ιδιαιτέρως όταν έχει χρησιμοποιηθεί με υδατοχρώματα είτε με συνδετικά μέσα τέμπρας. Αυτή η διαδικασία σκούρυνσης είναι εμφανής σε τοιχογραφίες της Κίνας και της Κεντρικής Ασίας. Η διαδικασία σκούρυνσης μπορεί να παραχθεί τεχνητά με την έκθεση στο φως και σε υψηλή υγρασία και φαίνεται να προέρχεται από τη μετατροπή σε καφέ διοξειδίου του μόλυβδου. Η αστοχία του κόκκινου του μόλυβδου σχολιάστηκε και από τον Cennini (Thompson, 1954, p.25), ο οποίος λέει ότι είναι καλός για ζωγραφική σε πίνακα, αλλά σε τοιχογραφίες γρήγορα



μετατρέπεται σε μαύρος με την έκθεση του στον αέρα και χάνει το χρώμα του. Ο κόκκινος μόλυβδος στο λάδι, όταν είναι εκτεθειμένος στο εξωτερικό περιβάλλον, γίνεται ροζ ή λευκός, λόγω του σχηματισμού του ανθρακικού μολύβδου (λευκό του μόλυβδου).

Χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική ουσία από την αρχαιότητα και ήταν γνωστός πιθανόν ως μόλυβδος. Από τους πρώτους συγγραφείς των κλασσικών χρόνων, φαίνεται ότι συνχέεται με άλλα κόκκινα, ιδιαίτερα με την κιννάβαρη HgS . Ο Πλίνιος τον περιγράφει με το όνομα, δευτερεύον μίνιο (Bailey,1932,pp.120-221), αλλά εμφανίζεται να τον αναγνωρίζει σαν διαφορετικό από το μίνιο, που ήταν το όνομα που χρησιμοποιούσε για την κιννάβαρη. Το όνομα μίνιο, άρχισε να περιγράφει τον κόκκινο μόλυβδο και όχι την κιννάβαρη, στον Μεσαίωνα.

Ο κόκκινος μόλυβδος βρίσκεται συχνά ως χρωστική σε αντικείμενα που χρονολογούνται στην αρχαιότητα. Ο Davy (Davy,1815,pp.97-124) τον προσδιόρισε ως πορτοκαλί- κόκκινο σε ένα βάζο στα λουτρά Titus. Ο Thompson (Thompson,1936,p.101) λέει ότι ο πορτοκαλής μόλυβδος ήταν κοινός στον Μεσαίωνα σε καλλωπιστικά χειρόγραφα και στη ζωγραφική, αλλά ότι δεν χρησιμοποιήθηκε σε τοιχογραφίες και λίγο σε πίνακες. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αρνητικά συμπεράσματα για τον κόκκινο μόλυβδο του Wild σε ολλανδικά και φλαμανδικά έργα που εξέτασε. Έχει προσδιοριστεί, εντούτοις, ως χρωστική σε έναν πίνακα του βωμού Monde Olinveto από τον Spinello Areti (15^{ος} αιώνας) στο μουσείο τέχνης Fogg. Χρησιμοποιήθηκε ευρέως σε τοιχογραφίες στην Κίνα και την Κεντρική Ασία. Παρόλο του φωτεινού του χρώματος και της καλής του καλυπτικής ικανότητας, οι καλλιτέχνες δεν τον χρησιμοποιούν σήμερα, μολονότι, παραμένει διαθέσιμο ως υδατόχρωμα, λόγω της τοξικότητάς του.

Εμπορικά, είναι σημαντικός, χρησιμοποιείται εκτενώς ως αντιδιαβρωτική χρωστική ουσία για το σίδηρο και στο γνωστό αστάρι που χρησιμοποιείται στο δομικό χάλυβα και για τους φράκτες σιδήρου.

4.4.2. Σανδαράχη

(Realgar)

Η σανδαράχη είναι το φυσικό πορτοκαλί του θειούχου αρσενικού, As_2S_2 , είναι χημικά και φυσικά συνδεδεμένη με την κίτρινη σανδαράχη (orpiment), το κίτρινο θειούχο αρσενικό. Τα δύο ορυκτά βρίσκονται συχνά στο ίδιο κοίτασμα. Αν και εμφανίζεται ευρέως στη φύση όσο και η κίτρινη σανδαράχη, η κόκκινη σανδαράχη δεν χρησιμοποιείται ευρέως. Ήταν γνωστή από τους αρχαίους χρόνους. Όλοι συμφωνούν ότι το "sandarak" του Πλίνιου είναι ίδιο με το σύγχρονο realgar



(Baley,1932,II,p.75-77, Λεβίδης,1994,σελ.215). Στην αρχαιότητα συγγεόταν με τον κόκκινο μόλυβδο επειδή μοιάζει στο χρώμα. Λέγεται ότι πήρε το όνομά του από τα Αραβικά, Al Rahj ghar (σκόνη του μυαλού) (Dana,1922,p.357).

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες της κόκκινης σανδαράχης είναι παρόμοιες με εκείνες της κίτρινης σανδαράχης. Ανήκει στο ίδιο κρυσταλλικό σύστημα (μονοκλινές), αλλά έχει ελαφρώς χαμηλότερο δείκτη διάθλασης. Το χρώμα της είναι πορτοκαλί στο διερχόμενο φως, αλλά συνήθως φαίνονται και αρκετοί κόκκοι της κίτρινης σανδαράχης. Μπορεί να γίνει και τεχνητά, παρόλα αυτά δεν χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία στους σύγχρονους χρόνους, επειδή είναι τοξική.

Η κόκκινη σανδαράχη δεν έχει προσδιοριστεί στα αρχαία έργα ζωγραφικής τόσο συχνά όσο την κίτρινη σανδαράχη. Παρατηρήθηκε, εντούτοις, ως χρωστική ουσία σε ένα πορτοκαλί τμήμα τοιχογραφίας του Kara Khoto στην κεντρική Ασία (11^{ος}-12^{ος} αιώνας).

Οι αρχαίοι Έλληνες δεν διαχώριζαν την κόκκινη και την κίτρινη σανδαράχη και χρησιμοποιούσαν και για τις δύο τα ονόματα σανδαράχη και αρρενικόν (Θεόφραστος).

4.4.3. Πορτοκαλί του άλατος του τριοξειδίου του μολυβδαινίου

(molybdate orange)

Το πορτοκαλί του άλατος του τριοξειδίου του μολυβδαινίου, είναι μια χρωστική ουσία πρόσφατης προέλευσης, είναι μικτή ένωση κρυσταλλικού χρωμικού άλατος μολύβδου, του θειικού άλατος μολύβδου και του άλατος του τριοξειδίου του μολυβδαινίου μολύβδου σε κατά προσέγγιση αναλογία: $7PbCrO_4 \cdot 2PbSO_4 \cdot 1PbMoO_4$ (Gettens and Stout, 1975,p.131).

Οι κόκκοι είναι μικροί, στρογγυλεμένοι και ομοιόμορφοι στο μέγεθος, έχουν υψηλό δείκτη διάθλασης και είναι μέτρια διπλοθλαστικοί. Σαν χρωστική ουσία, έχει υψηλή καλυπτική ικανότητα.

Άρχισε να παράγεται μετά το 1935 για χρήση σε μελάνια εκτύπωσης. Δεν είναι γνωστό αν έχει χρησιμοποιηθεί, μέχρι σήμερα, στη ζωγραφική. Παρόλα αυτά λόγω του λαμπρού χρώματός του και των άλλων επιθυμητών ιδιοτήτων του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στη ζωγραφική.

4.4.4. Κόκκινο του χρωμίου

(Chrome Red)



Το κόκκινο του χρωμίου, είναι μια κόκκινη, κρυσταλλική σκόνη, είναι το βασικό χρωμικό άλας του μολύβδου $PbCr_4.Pb(OH)_2$. Παρασκευάζεται με το βράσιμο ενός ισχυρού διαλύματος διχρωμικού άλατος καλίου με λευκό του μολύβδου και μικρή ποσότητα καυστικού νατρίου (Bearn,1923, p.74).

Είναι σταθερό υπό κανονικές συνθήκες, αλλά δεν χρησιμοποιείται ευρέως ως χρωστική ουσία στη ζωγραφική επειδή στερείται φωτεινότητας και επηρεάζεται εύκολα από θειούχα αέρια. Άρχισε να χρησιμοποιείται στις αρχές του 19^{ου} αιώνα.

4.4.5. Κόκκινο καδμίου

(Cadmium red)

Το κόκκινο του καδμίου είναι ένα σεληνίδιο θειικού καδμίου $CdS(Se)$, το οποίο παράγεται από καθίζηση του θειικού άλατος του καδμίου με το θειικό νάτριο και το σελήνιο. Με τη ρύθμιση του ποσοστού του θείου στο σελήνιο και με τη ρύθμιση των συνθηκών της καθίζησης, μπορούν να παραχθούν αποχρώσεις που ποικίλλουν από πορφυρό σε βαθύ καφέ. Το κόκκινο του καδμίου είναι μια δημοφιλής και αγαπημένη χρωστική ουσία, που στις μέρες μας, έχει αντικαταστήσει σε μεγάλη έκταση την κιννάβαρη. Μικροσκοπικά, μπορεί να παρατηρηθεί ως μικρά κόκκινα σταγονίδια διαμέτρου μικρότερα από 1 μm , χωρίς εμφάνιση κρυσταλλικής υφής και με υψηλό δείκτη διάθλασης.

Οι κόκκοι είναι έντονα χρωματισμένοι, βαθύ κόκκινοι στο διερχόμενο φως και έχουν μια χαρακτηριστική μορφή. Τα ποικίλα σελινίδια θειικού κάδμιου είναι σταθερά με μικρή εσωτερική αντίσταση σε κανονικές συνθήκες. Η εμπορική παραγωγή του κόκκινου του καδμίου άρχισε το 1910. Λόγω του καδμίου θεωρείται τοξικό.

4.4.6. Κόκκινο καδμίου- λιθοπόνιο

(Cadmium red lithopone)

Είναι ένα μίγμα ιζήματος του σεληνίου του θειικού καδμίου και του θειικού βαρίου ($CdS(Se) + BaSO_4$). Παρασκευάζεται με παρόμοιο τρόπο με το λιθοπόνιο το οποίο θα αναφερθεί παρακάτω, με μια μέθοδο που το μέταλλο, σεληνίδιο, διαλύεται στο διάλυμα του θειικού βαρίου (Gettens and Stout, 1975,p.101).

Είναι σταθερή χρωστική κάτω από κανονικές συνθήκες καθώς επίσης σταθερή και στο φως. Είναι σύγχρονη χρωστική αφού χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1926.



4.4.7. Κιννάβαρη αντιμονίου

(Antimony Vermilion)

Είναι το θειούχο αντιμόνιο, Sb_2S_3 , παράγεται με καθίζηση χλωριούχου αντιμονίου με τριθειικό άλας νατρίου ή με υδρόθειο. Ποικίλει στο χρώμα από πορτοκαλί σε βαθύ κόκκινο. Παρασκευάστηκε πρώτα από των Himly στο Kiel το 1842(Rose,1916, p.15).

Αν και φιγουράρει στη βιομηχανία ελαστικών, δεν χρησιμοποιείτε συχνά στη ζωγραφική επειδή χάνει την αρχική του απόχρωση και δεν είναι πολύ σταθερή χημικά. Έχει χρησιμοποιηθεί για να νοθεύσει την καθαρή κιννάβαρη. Είναι διαλυτή σε αλκάλια και ισχυρά οξέα και μετατρέπεται σε μαύρο χρώμα με θέρμανση.

4.4.8. Κιννάβαρη

[Σύγχρονη διεθνής Ορολογία: Cinnabar, Vermilion, Zinnober, Cinabrio, Cinabre. Παλιότερη διεθνής ορολογία: Vermiculus, cinnabaris, cenobrium και μίνιο.]

Ως μίνιο σήμερα ονομάζεται το κόκκινο του μολύβδου. Ο Πλίνιος όμως την κιννάβαρη την αναφέρει και με την ονομασία μίνιο. Ο Θεόφραστος την ονόμαζε cenobrium. Vermilion είναι το καθιερωμένο όνομα της τεχνητής χρωστικής του θειούχου υδράργυρου στην Αγγλία και στις Ηνωμένες Πολιτείες. Ενώ με τον όρο cinnabar νοείται το φυσικό ορυκτό κιννάβαρη που είναι ο κόκκινος θειούχος υδράργυρος (HgS), ανήκει στην ομάδα των σουλφιδίων, έχει χαρακτηριστική κρυσταλλική δομή και είναι η κύρια πηγή του μεταλλικού υδράργυρου.

Αν και το φυσικό ορυκτό της κιννάβαρη (cinnabar), θρυμματισμένο χρησιμοποιούνταν χωρίς διεργασίες ως χρωστική ουσία παρόλα αυτά ο άνθρωπος από πολύ νωρίς έμαθε από τα συστατικά στοιχεία του, θείο και ψευδάργυρο, να συνθέτει τεχνητά την κιννάβαρη (vermilion). Υπάρχουν τρία είδη χρωστικών ουσιών θειούχου υδράργυρου. Το πρώτο είναι το φυσικό ορυκτό της κιννάβαρη (cinnabar), το δεύτερο είναι ο συνθετικός τύπος της κιννάβαρη (vermilion), φτιαγμένος με ξηρή διεργασία και τέλος ο συνθετικός τύπος (vermilion), φτιαγμένος με υγρή διεργασία.

Η κιννάβαρη αναφέρεται από Έλληνες συγγραφείς τον 4^ο αιώνα (Θεόφραστος), ενώ ο Caley και ο Richard (Caley and Richard,1956) αναφέρουν ότι η κιννάβαρη ήταν γνωστή στην Ελλάδα πολύ πριν τον 6^ο π.Χ αιώνα. Σύμφωνα με τον Πλίνιο, η κιννάβαρη ήταν γνωστή και στους Ρωμαίους και όλος ο ανεφοδιασμός των Ρωμαίων προερχόταν από την Sisapu της Ισπανίας. Αυτή η πηγή πιθανών είναι τα γνωστά ορυχεία του Almaden, που μέχρι και σήμερα αποτελούν την κύρια πηγή υδραργύρου. Επίσης αναφέρει ότι χρησιμοποιείτο ως χρωστική ουσία, ενώ το κόστος της, ήταν υψηλό και καθοριζόταν από την κυβέρνηση. Η κιννάβαρη έχει



προσδιοριστεί σε πάρα πολλές τοιχογραφίες της Πομπηίας, της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας και σε Μακεδονικούς τάφους (Perdikatsis,2000).

Ο Dana (Palache,1952,p.254) έδειξε ότι υπάρχουν καταθέσεις στην Ασία, στο Altai και την περιοχή Ferghana του Ρώσικου Τουρκεστάν, οι οποίες έχουν δώσει υδράργυρο ολόκληρες χιλιετίες.

Εντύπωση προκαλεί το γεγονός, ότι η κιννάβαρη δεν χρησιμοποιήθηκε στην αρχαία Αίγυπτο ή στους πρόωρους πολιτισμούς τη Μεσοποταμίας.

Η χρωστική ουσία ήταν γνωστή στην Κίνα από τους προϊστορικούς χρόνους. Υπάρχουν κοιτάσματα στην Ρωσία, Γιουγκοσλαβία, Γερμανία, Ιταλία, Περού, Μεξικό, Τέξας και Καλιφόρνια.

Η τεχνητή κιννάβαρη παρατηρείται αμέσως μετά τα κλασικά χρόνια. Ο Geber, Άραβας αλχημιστής, τον 8^ο -9^ο αιώνα μιλά για μια κόκκινη ένωση που σχηματίζεται από την ένωση του θείου και του υδραργύρου. Οι συνταγές για την προετοιμασία της είναι κοινές στον μεσαίωνα. Ο Cennino Cennini, αναφέρει ότι η κιννάβαρη στα έργα ζωγραφικής του 15^{ου} αιώνα ήταν τεχνητή (Thompson,1954,p.24).

Η κιννάβαρη συχνά συνυπάρχει στη φύση με βαρέα μέταλλα σουλφιδίων όπως ο σιδηροπυρίτης, ο μαρκασίτης και συχνά σε άγονα ορυχεία οπαλίου, χαλκηδονίου, χαλαζία, γύψου, ασβεστίτη, δολομίτη και βαρύτη. Σε αρκετά κοιτάσματα η κιννάβαρη εμφανίζεται σε φλέβες κοντά σε πρόσφατα ηφαιστειακά πετρώματα.

Η ξηρή μέθοδος παρασκευής ήταν αυτή που χρησιμοποιήθηκε από τους αρχαίους αλχημιστές και πιθανών χρησιμοποιείται και σήμερα από τους Κινέζους. Η Ολλανδική τροποποίηση της Κινέζικης μεθόδου είναι η εξής: 100 μέρη (από το βάρος) του υδραργύρου συνδυάζονται σε ένα τηγάνι σιδήρου με 20 μέρη του λειωμένου θείου για να διαμορφώσουν μαύρο άμορφο θειούχο υδράργυρο. Η μαύρη μάζα χύνεται σε ένα αποστακτήρα όπου θερμαίνεται (περίπου 580°C), ενώ με εξάχνωση και συμπύκνωση, που γίνεται σε πήλινα δοχεία ή σε κυλίνδρους από σίδηρο μετατρέπεται στην κόκκινη κρυσταλλική μορφή του θειούχου υδραργύρου ($a-HgS$) (Gettens,1993). Το προϊόν πρέπει να επεξεργαστεί με ένα ισχυρό αλκαλικό διάλυμα για να αφαιρεθεί το ελεύθερο θείο, να πλυθεί και να αλεσθεί κάτω από νερό για να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική ουσία. Η μετατροπή του μαύρου θειούχου υδραργύρου σε κιννάβαρη είναι πέρα για πέρα φυσική. Η τεχνητή κιννάβαρη με ξηρή επεξεργασία, ειδικά αυτή που παρασκευάζεται από τους Κινέζους, είναι κάπως αδρόκοκκη, κρυσταλλική και με ιώδες κόκκινο χρώμα.

Η υγρή μέθοδος παρασκευής της κιννάβαρη, ξεκίνησε τον 18^ο αιώνα στη Γερμανία. Ο υδράργυρος και το θείο αλέθονται μαζί παρουσία νερού και προς το τέλος της διαδικασίας, ένα ζεστό καυστικό διάλυμα καλίου (καυστική ποτάσα), προστίθεται για



να ολοκληρώσει το μετασχηματισμό. Μετά από ανάδευση για κάποιο χρονικό διάστημα, ο μαύρος θειούχος υδράργυρος αναπτύσσει το επιθυμητό πορφυρό χρώμα. Σε μια βελτιωμένη μέθοδο, το pentasulphide καλίου χρησιμοποιείται αντί του καυστικού καλίου (Bearn,1923,p.119). Η κιννάβαρη που παρασκευάζεται με αυτή την διεργασία πρέπει να πλυθεί και να ξηραθεί προκειμένου να απελευθερωθούν οι διαλυτές ενώσεις του θείου.

Χημικά και φυσικά, η τεχνητή κιννάβαρη δεν διαφέρει από το φυσικό ορυκτό. Δεν υπάρχουν οπτικές διαφορές μεταξύ τους και είναι δύσκολο έως απίθανο να διακριθεί η φυσική από την τεχνητή. Εάν είναι αδρόκοκκη και οι κόκκοι εμφανίζονται σπασμένοι αντί να είναι ενιαίοι μικροί κρύσταλλοι και είναι ρυπασμένοι π.χ. με χαλαζία, τότε θα μπορούσαμε να μιλήσουμε για φυσική κιννάβαρη. Παρόλα αυτά οι ακαθαρσίες δεν είναι ικανοποιητικό κριτήριο για τον προσδιορισμό της προέλευσης, εντούτοις καθαρή φυσική κιννάβαρη εμφανίζεται συχνά στη φύση. Η τεχνητή κιννάβαρη ειδικά αυτή της υγρής επεξεργασίας είναι λεπτόκοκκη και ομογενής. Η διαφορά στο χρώμα των διαφορετικών δειγμάτων οφείλεται κυρίως στο μέγεθος των κόκκων.

Το προϊόν της ξηρής επεξεργασίας είναι συνήθως πιο αδρόκοκκο και έχει ένα γαλαζωπό, καρμίνιο-κόκκινο χρώμα. Όταν αλεσθεί το χρώμα του γίνεται πορτοκαλί.

Η κιννάβαρη είναι μια από τις πιο βαριές χρωστικές ουσίες. Στο μικροσκόπιο οι κόκκοι είναι ημιδιαφανείς, με βαθύ πορτοκαλί- κόκκινο χρώμα στο διερχόμενο φως. Στο ανακλώμενο φως σε υψηλή μεγέθυνση, οι κόκκινοι κόκκοι φαίνεται να έχουν ορισμένη λάμψη η οποία είναι χαρακτηριστική.

Η κιννάβαρη είναι σταθερή χρωστική ουσία, συναντάτε συχνά σε Ρωμαϊκές τοιχογραφίες σχεδόν αναλλοίωτη. Σε Φλαμανδικά έργα ζωγραφικής του 15^{ου} αιώνα φαίνεται να διατηρεί τη λάμψη της. Όμως δεν είναι σταθερή κάτω από όλες τις συνθήκες. Μια ιδιαίτερη ιδιότητα είναι ότι τα δείγματα, σκουραίνουν όταν εκτίθενται στο άμεσο φως του ήλιου. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο στις περιπτώσεις που η χρωστική χρησιμοποιήθηκε σε τέμπερα ή νωπογραφία από ότι σε ελαιογραφία. Αυτή η διαδικασία αλλαγής στο χρώμα, δηλαδή το ότι σκουραίνει, είναι καθαρά φυσική και οφείλεται πιθανόν στη μετατροπή του μαύρου θειούχου υδράργυρου. Στην κιννάβαρη από υγρή διεργασία παρατηρείται συχνότερα το φαινόμενο, παρά στην κιννάβαρη από ξηρή διεργασία ή στη φυσική. Στην προδιάθεση αυτή της κιννάβαρης να αλλάζει χρώμα, οφείλεται το γεγονός ότι οι σύγχρονοι καλλιτέχνες την αντικατέστησαν με το κόκκινο του καδμίου.

Η κιννάβαρη είναι αδιάλυτη σε βασικά και όξινα διαλύματα ενώ διαλύεται μόνο στο βασιλικό νερό και δίνει αδιαφανή κρυσταλλικό χλωριούχο υδράργυρο.



Αν και είναι ένα σουλφίδιο, είναι τόσο αδρανές που δεν σκουραίνει το λευκό του μόλυβδου όταν αναμιγνύεται με αυτό, εκτός αν περιέχει ελεύθερο θείο ή θειούχο διάλυμα ως ακαθαρσία. Λόγω του υψηλού δείκτη διάθλασης, η κιννάβαρη είναι μια χρωστική ουσία με υψηλή οπισθοσκεδαζόμενη ενέργεια. Οι φωτεινότερες αποχρώσεις της κυμαίνονται από έντονο κόκκινο έως στο ζωηρό κοκκινωπό πορτοκάλι.

Η κιννάβαρη έχει βρεθεί σε πάρα πολλά έργα ζωγραφικής σχεδόν όλων των περιόδων και των χωρών της Δύσης από τα κλασσικά χρόνια. Σύμφωνα με τον Thompson (Thompson,1936,p.106), η λάμψη της αύξησε την ένταση χρώματος στην παλέτα των ζωγράφων του Μεσαίωνα, ενώ τα ανοιχτά μπλε, πράσινα και κίτρινα χρώματα, όπως ο αζουρίτης και ο μαλαχίτης ήταν απαραίτητα για να την ισορροπήσουν μέσα στη χρωστική παλέτα των καλλιτεχνών.

4.5. ΚΙΤΡΙΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

4.5.1. Κίτρινο του κοβαλτίου

Cobalt yellow (aureolin)

Είναι μια σύνθετη χημική ένωση καλιούχου νιτρώδους κοβαλτίου $CoK_3(NO_2)_6 \cdot H_2O$. Παρασκευάζεται με καθίζηση άλατος κοβαλτίου σε όξινο διάλυμα με ένα συμπυκνωμένο διάλυμα νιτρικού καλίου (Bearn,1923,p.79). Το κατακρήμνισμα πρέπει να πλυθεί σχολαστικά, διαφορετικά δεν θα είναι σταθερό.

Η χρωστική έχει ένα καθαρό κίτρινο χρώμα και αρκετά καλή καλυπτική ικανότητα. Είναι ανεξίτηλη στο φως και στον αέρα και πολύ σταθερή με άλλες ανόργανες χρωστικές, αλλά μπορεί να ξεθωριάζει τις οργανικές χρωστικές και η ίδια γίνεται καφέ. Αποσυντίθεται με θέρμανση, με ισχυρά οξέα και ισχυρά αλκάλια και είναι ελάχιστα διαλυτή σε κρύο νερό.

Σε αρκετά υψηλή μεγέθυνση, μπορεί να παρατηρηθεί ότι αποτελείται από μικροσκοπικούς κρυστάλλους ή ομάδα κρυστάλλων, που είναι κίτρινοι και ισότροποι στο πολωμένο φως.

Η χρωστική χρησιμοποιήθηκε περισσότερο με συνδετικό μέσο το νερό παρά με λάδι. Το συστατικό νιτρικό κάλιο του κοβαλτίου (potassium cobaltinitrite), ανακαλύφθηκε από τον Fisher στην Breslau το 1848 (Rose,1916,p.296).

Στις μέρες μας το κίτρινο του κοβαλτίου δεν εμφανίζεται στις κίτρινες χρωστικές για υδατογραφία, επειδή είναι πολύ ακριβό.



4.5.2. Κίτρινο του ψευδαργύρου.

(Zinc yellow)

Το κίτρινο του ψευδαργύρου, είναι το χρωμικό άλας ψευδαργύρου, $ZnCrO_4$, που φτιάχνεται τεχνητά με προσθήκη ζεστού διαλύματος διχρωμικού άλατος καλίου, σε ένα διάλυμα θειούχου ψευδάργυρου. Στερείται της δύναμης του κίτρινου του χρωμικού μόλυβδου. Έτυχε ευνοϊκής μεταχείρισης, επειδή δεν είναι τοξικό και δεν σκουραίνει με υδρόθειο. Είναι εν μέρει διαλυτό στο νερό και αυτή η ιδιότητα κατά κάποιο τρόπο περιορίζει την χρήση του. Είναι άμεσα διαλυτό σε αραιό διάλυμα οξέος και σε οξικό οξύ (CH_3COOH), ενώ δεν επηρεάζεται από αραιά αλκαλικά διαλύματα. Δεν είναι πολύ σταθερό στο φως και έχει την τάση να μετατρέπεται σε γκρίζο-πράσινο εξαιτίας του μετασχηματισμού του οξειδίου του χρωμίου. Μικροσκοπικά αποτελείται από μικροσκοπικούς σφαιροειδείς κόκκους, που έχουν υψηλή διπλοθλαστικότητα.

Λίγα είναι γνωστά για την ύπαρξη του κίτρινου του ψευδαργύρου στην ζωγραφική. Ανακαλύφθηκε από τον Vaunquelin στο Παρίσι το 1809, αλλά δεν παράχθηκε σαν εμπορικό προϊόν πριν από το 1850 (Trilllich III,1923). Προφανώς χρησιμοποιήθηκε από τους καλλιτέχνες τα τελευταία χρόνια και μόνο με συνδετικό μέσο το νερό και το λάδι (Weber,1923,p.133).

4.5.3. Κίτρινο του Βαρίου

(Barium yellow, λεμονί κίτρινο)

Το κίτρινο του βαρίου είναι το χρωμικό άλας του βαρίου $BaCrO_4$, μια ωχρή πράσινο-κίτρινη χρωστική ουσία, που γίνεται με τη μίξη των ουδέτερων διαλυμάτων χρωμικού άλατος του καλίου και του χλωριούχου άλατος του βαρίου. Η χρωστική ουσία που διαμορφώνεται έχει ανεπαρκή φωτεινότητα και καλυπτική ικανότητα. Μικροσκοπικά, μερικές φορές μπορεί να παρατηρηθεί σχεδόν άχρωμη, διπλοθλαστική, ρομβική. Άλλες ποικιλίες είναι τόσο λεπτές που ο κρυσταλλικός χαρακτήρας και οι οπτικές ιδιότητες δεν μπορούν να παρατηρηθούν εύκολα. Ο Church (Church,1901,p.151) λέει: "Από όλα τα χρωμικά άλατα που έχουν χρησιμοποιηθεί στη ζωγραφική, το χρωμικό άλας του βαρίου είναι το σταθερότερο. Είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό στα αραιά αλκάλια και στα αραιά οξέα. Αποσυντίθεται στις υψηλές θερμοκρασίες αλλά επηρεάζεται ελάχιστα από το φως". Μπορεί να γίνει ελαφρώς πιο πράσινο με έκθεση στο φως λόγω του σχηματισμού του χρωμικού οξειδίου. Αν και ο Vauquelin, ανακάλυψε το μέταλλο χρώμιο το 1797 και ενώ περιέγραψε την προετοιμασία του χρωμικού άλατος του βαρίου το 1809, λίγα φαίνονται να καταγράφονται σχετικά με την πρώτη χρήση του



ως χρωστική ουσία. Ο Smith σύγκρινε τις διαλυτότητες των χρωμικών αλάτων του βαρίου και του στροντίου το 1836, τα χρωμικά άλατα βαρίου και τα χρωμικά άλατα στροντίου, είναι παρόμοια και πωλούνται και τα δύο συχνά ως λεμονί κίτρινο.

4.5.4. Κίτρινο του Στρωντίου

(Strontium yellow, λεμονί κίτρινο)

Το κίτρινο του στροντίου είναι το χρωμικό άλας του στροντίου $SrCrO_4$. Παρασκευάζεται περίπου με τον ίδιο τρόπο όπως το κίτρινο του βαρίου. Το λεπτά διαιρεμένο, κρυσταλλικό ίζημα που διαμορφώνεται πρέπει να πλυθεί σχολαστικά για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική.

Έχει λίγο βαθύτερο και φωτεινότερο λεμονί χρώμα και καλύτερη καλυπτική ικανότητα από το χρωμικό άλας του βαρίου. Παίρνει τη μορφή λεπίδων ή βελονών που είναι ωχρές κίτρινες στο διερχόμενο φως και είναι έντονα διπλοθλαστικό. Το χρωμικό άλας του στροντίου είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό, διαλυτό στα αλκάλια, στα αραιά οξέα και στο οξικό οξύ, μερικές φορές παίρνει έναν πρασινωπό τόνο (μείωση στο χρωμικό οξειδίο), όταν εκτίθεται στο ισχυρό φως του ήλιου (Gettens and Stout, 1975,pp.159-160).

Όπως το χρωμικό άλας του βαρίου, αυτό το χρωμικό άλας του στροντίου πωλείται επίσης ως λεμονί κίτρινο.

4.5.5. Κίτρινο του Αντιμονίου

(Naples yellow, antimony yellow)

Το κίτρινο της Νάπολης είναι ουσιαστικά το αντιμονικό άλας του μόλυβδου $Pb_3(SbO_4)_2$. Ποικίλλει στο χρώμα από θείο-κίτρινο σε πορτοκαλί-κίτρινο, ανάλογα με το ποσοστό των δύο υλικών. Παρασκευάζεται με διάφορους τρόπους: με παρατεταμένο ψήσιμο των μικτών οξειδίων του μολύβδου και του αντιμονίου ή από τα άλατα αυτών των μετάλλων, όπως $(SbO)KC_4H_4O_4$ και το νιτρικό άλας μόλυβδου με το χλωριούχο νάτριο (De Wild,1926,p.56; Rose,1916,pp.306-310).

Η χρωστική ουσία είναι ομοιογενής και λεπτόκοκκη και έχει καλή καλυπτική ικανότητα. Μοιάζει με το massicot στο μικροσκόπιο, ενώ καμία κρυσταλλική μορφή δεν μπορεί να ανιχνευθεί, ακόμη και με υψηλή μεγέθυνση (De Wild,1926). Χημικά είναι αρκετά σταθερή ενώ επηρεάζεται λίγο από τα αραιά και συμπυκνωμένα νιτρικά ή υδροχλωρικά οξέα. Λιώνει μόνο σε υψηλή θερμοκρασία αλλά μετατρέπεται μόνιμα σε σκοτεινό καφετί. Δεδομένου ότι είναι μια χρωστική ουσία του μολύβδου,



σκουραίνει λόγω του υδρόθειου, είναι πιο χρήσιμη με συνδετικό μέσο λάδι απ' ότι με νερό.

Η ιστορία αυτής της χρωστικής ουσίας δεν είναι σαφής. Μια ένωση του αντιμόνιου και του μολύβδου φαίνεται να χρησιμοποιείται στη Βαβυλώνα και στη Ασσυρία για την παραγωγή κίτρινου κεραμικού βερνικιού (Partington,1935). Βρέθηκε σε φορμάκι για κέικ μεταξύ άλλων χρωστικών ουσιών στο 2^ο παλάτι του Sargon στο Khorsabad. Ο Lucas βρήκε μολύβδο και αντιμόνιο σε ένα δείγμα αιγυπτιακού γυαλιού της 19^{ης} δυναστείας. Λίγα είναι γνωστά για την πρόωρη ιστορία του στην Ευρώπη. Το κίτρινο της Νάπολης έχει συνδεθεί αόριστα, με το giallorino του Cennino Cennini (Thompson,1954), αλλά η ταυτότητα εκείνου του κίτρινου είναι αβέβαιη.

Οι συνταγές για την προετοιμασία του αντιμονικού άλατος του μολύβδου, όπως είναι γνωστό σήμερα, εμφανίστηκαν αρχικά γύρω από τα μέσα του 18^{ου} αιώνα (Guignet,1888). Οι πρώτες συνταγές δόθηκαν από τον Passeri σε 1758 (Gettens and Stout,1975,p.133). Μόνο η προσεκτική χημική ανάλυση θα μπορούσε να το διακρίνει στα έργα ζωγραφικής από το PbO . Το κίτρινο της Νάπολης χρησιμοποιείται ακόμα ως κεραμική χρωστική ουσία. Διάφορα υποκατάστατα, που πωλούνται με εκείνο το όνομα, είναι μίγματα όπως το κίτρινο του καδμίου, το λευκό του ψευδάργυρου, το κόκκινο των Βενετών κ.λπ. Το όνομα έχει έρθει να δείξει μια απόχρωση κίτρινου παρά μια καθορισμένη χημική ένωση.

4.5.6. Κίτρινο του Χρωμίου

(Chrome yellow)

Η σημαντικότερη κίτρινη χρωστική του εμπορίου είναι ο χρωμιούχος μολύβδος $PbCrO_4$, (το κίτρινο του Χρωμίου). Παρασκευάζεται με προσθήκη διαλύματος, άλατος του μολύβδου (οξικό ή νιτρικό) σε ένα διάλυμα αλκαλικού χρωμικού ή διχρωμικού άλατος (Bearn,1923, pp.65-76). Είναι κρυσταλλικό υλικό που μπορεί να ποικίλει στο χρώμα από λεμονί- κίτρινο μέχρι πορτοκαλί, ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων, το οποίο εξαρτάται από τις συνθήκες της καθίζησης.

Οι ανοιχτότερες αποχρώσεις συχνά περιέχουν θειούχο μολύβδο ή άλλα δυσδιάλυτα άλατα μολύβδου. Η χρωστική είναι λεπτόκοκκη, πυκνή και αδιαφανής. Σε μεγάλη μεγέθυνση, μπορεί να διαπιστωθεί η κρυσταλλική μορφή της. Αποτελείται από μικρά, υψηλά διπλοθλαστικά, μονοκλινοί πρίσματα. Όταν είναι χημικά καθαρό, το κίτρινο του χρωμίου είναι αρκετά σταθερό στο φως, αλλά συχνά σκουραίνει και γίνεται καφέ. Μερικές φορές, ιδιαιτέρως όταν αναμειγνύεται με οργανικά χρώματα, παίρνει μια πρασινωπή απόχρωση. Είναι πιο ευάρεστο όταν το συνδετικό μέσο είναι το λάδι.



Σε νωπογραφίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο ο βασικός χρωμικός μόλυβδος (πορτοκαλί ή ο κόκκινο χρώμιο). Περισσότερο χρησιμοποιείται το κίτρινο του χρωμίου με μπλε της Πρωσίας για να δημιουργηθεί το πράσινο του χρωμίου.

Σαν χρωστική, χρονολογείται στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Ο Vauquelin που ανακάλυψε το χρώμιο, περιγράφει την προπαρασκευή και τις ιδιότητες του χρωμιούχου μόλυβδου το 1809 (στα απομνημονεύματά του). Επίσης ανέφερε ότι μπορεί να παρασκευαστεί σε διάφορες αποχρώσεις ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής του. Το κίτρινο του μόλυβδου εντούτοις δεν μπήκε σε εμπορική παραγωγή πριν το 1818. Μπορεί να βρεθεί περιστασιακά σε έργα ζωγραφικής του 19^{ου} αιώνα. Δεν χρησιμοποιείτε σήμερα αρκετά στη ζωγραφική επειδή είναι διαθέσιμα περισσότερα σταθερά κίτρινα χρώματα (Gettens and Stout,1975,p.106).

4.5.7. Κίτρινο του Καδμίου

(Cadmium yellow)

Το κίτρινο του καδμίου είναι το θειούχο κάδμιο CdS , που παρασκευάζεται με καθίζηση, ενός όξινου διαλύματος, διαλυτού άλατος του καδμίου (χλωριούχου ή θειούχου) με υδρόθειο.

Το χρώμα του καθαρού θειούχου καδμίου ποικίλει από λεμονί κίτρινο σε βαθύ πορτοκαλί, ανάλογα με τις συνθήκες κατακρήμνισης. Το θειούχο κάδμιο υπάρχει στη φύση με τη μορφή του ορυκτού greenockite, αλλά δεν έχει αναφερθεί η χρήση του ορυκτού ως χρωστική δεδομένου ότι είναι πολύ σπάνιο. Ο Allen και ο Crenshaw, (Allen and Crenshaw,1912,pp.341-396) κατέληξαν, με βάση μικροσκοπικές αναλύσεις, ότι οι διαφορές στο χρώμα εξαρτώνται από την άμορφη ή την κρυσταλλική φύση του σουλφιδίου και την κατάσταση διαχωρισμού του. Αναφέρουν επιπλέον ότι οι κόκκοι του πορτοκαλί άμορφου θειούχου καδμίου είναι 50 φορές μεγαλύτεροι σε διάμετρο από τους κόκκους του κίτρινου θειούχου καδμίου. Αρκετές από τις ανοιχτές και λεμονί αποχρώσεις του κίτρινου του καδμίου είναι το καδμιούχο λιθοπόνιο το οποίο κατακρημνίζεται με το θειούχο βάριο.

Το θειούχο κάδμιο έχει υψηλό δείκτη διάθλασης, συνεπώς και καλή καλυπτική ικανότητα. Είναι σταθερή χρωστική ουσία. Το σύγχρονο παρασκεύασμα, είναι συμβατό με τις περισσότερες χρωστικές ουσίες. Με έντονη θέρμανση, το θειούχο κάδμιο διασπάται και μετατρέπεται σε κίτρινο καφέ οξειδίο του καδμίου. Είναι αδιάλυτο σε ισχυρά οξέα και αλκάλια, αλλά εύκολα διαλυτό σε ισχυρά οξέα, με ανάπτυξη υδρόθειου (Gettens and Stout,1975,pp.101-102).

Αν και το θειούχο κάδμιο παρατηρήθηκε το 1817 από τον Stromeyer και εισήχθη το 1829 από τον Melandri σε ελαιογραφία, δεν ήταν διαθέσιμο εμπορικά πριν το 1846



(Weber,1923,p.29). Ο Laurie (Laurie,1914,p.16), λέει ότι το κίτρινο το καδμίου πρωτοπαρουσιάστηκε το 1851 σε έκθεση. Είναι πιθανόν σήμερα η σημαντικότερη κίτρινη χρωστική ουσία στις παλέτες των καλλιτεχνών και είναι διαθέσιμο ευρέως σε πολυάριθμες αποχρώσεις. Πρόκειται για ιδιαίτερα τοξική χρωστική λόγω του Cd.

4.5.8. Κίτρινο του Καδμίου- Λιθοπόνιο

(Cadmium yellow-Lithopone)

Είναι μίγμα ιζήματος του θειούχου καδμίου και του θειούχου βαρίου, φτιάχνεται με παρόμοιο τρόπο με το λιθοπόνιο του ψευδαργύρου. Το ίζημα πλένεται και πυρώνεται, περιέχει περίπου 38 τοις εκατό θειούχο κάδμιο και μπορεί να παράγεται σε ένα πλήθος αποχρώσεων που ποικίλουν από λεμονί κίτρινο σε πορτοκαλί, ενώ το κόστος του είναι αρκετά χαμηλότερο από αυτό του καθαρού θειούχου καδμίου. Είναι πολύ λεπτόκοκκη χρωστική και οι ιδιότητες είναι παρόμοιες με του ανόθευτου σουλφιδίου. Όταν αυτή η χρωστική πρωτοπαράχθηκε ο Ward ανέφερε ότι το κίτρινο λιθοπόνιο του καδμίου είχε την σταθερότητα στο φως και στη θερμοκρασία του καθαρού σουλφιδίου, αλλά όχι ισοδύναμη καλυπτική ικανότητα (Gettens and Stout,1975,p.102).

Μέχρι πρόσφατα ήταν το μόνο κίτρινο του καδμίου που κατασκευαζόταν στη βιομηχανία στις Ηνωμένες Πολιτείες.

4.5.9. Massicot & litharge (λιθάργυρος)

Massicot και λιθάργυρος, είναι τα ονόματα που χρησιμοποιήθηκαν για το κίτρινο μονοξείδιο του μόλυβδου PbO . Μερικοί συγγραφείς χρησιμοποίησαν τα δυο αυτά ονόματα σαν συνώνυμα αλλά στην πραγματικότητα είναι διαφορετικά με την έννοια ότι χαρακτηρίζουν το μονοξείδιο του μόλυβδου από διαφορετικές πηγές και με κάπως διαφορετικές ιδιότητες.

Massicot είναι κατανοητό ως το μονοξείδιο του μολύβδου που δεν έχει υποστεί τήξη με το ψήσιμο του λευκού του μολύβδου. Σε θερμοκρασία περίπου $300^{\circ}C$, το λευκό του μολύβδου αποδεσμεύει διοξείδιο του άνθρακα και νερό, ενώ το οξείδιο φεύγει σαν μαλακή, θειούχο-κίτρινη σκόνη. Δεν είναι έντονα κίτρινο αλλά έχει καλή καλυπτική ικανότητα. Έχει παρόμοιες ιδιότητες με το λευκό του μόλυβδου. Μικροσκοπικά δεν έχει ενδιαφέρον, είναι σχεδόν άμορφο. Χημικά έχει τις ιδιότητες του λευκού του μολύβδου. Διαλύεται σε νιτρικά και οξικά οξέα και μπορεί να αναδίδει διοξείδιο του άνθρακα από το μη αποσυνθεμένο λευκό του μόλυβδου. Λειώνει σε υψηλή θερμοκρασία και μετατρέπεται σε λιθάργυρο ή σε κόκκινο του μολύβδου ανάλογα τη θερμοκρασία. Είναι ανεπηρέαστο στο ισχυρό φως αλλά μπορεί



να επανέλθει σε λευκό του μολύβδου με μακρά έκθεση στην υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα (Gettens and Stout,1975,p.129).

Litharge ή "flake litharge", είναι το λειωμένο κρυσταλλικό οξείδιο το οποίο σχηματίζεται με την άμεση οξειδωση του λειωμένου μεταλλικού μολύβδου. Ο λειωμένος μολύβδος, στο καμίνι, αναδεύεται σε τακτά χρονικά διαστήματα για να εκθέτει νέα επιφάνεια μολύβδου για οξειδωτική δράση στον ζεστό αέρα. (Bearn,1923,p.114). Μια σύγχρονη μέθοδος είναι η κονιορτοποίηση του λειωμένου μολύβδου, με στροβιλισμό έλικων, επιτρέποντας έτσι την οξειδωση με την επαφή του με ζεστό αέρα.

Ο λιθάργυρος είναι περισσότερο πορτοκαλί στο χρώμα από ότι ο massicot, εξαιτίας της παρουσίας κόκκινου του μολύβδου Pb_3O_4 . Δεν χρησιμοποιείται ως χρωστική αλλά χρησιμοποιείται ευρέως ως ξηραντικό μέσο στη ζωγραφική, είναι ένα σημαντικό ενδιάμεσο στάδιο για την παρασκευή του κόκκινου μολύβδου.

4.5.10. Orpiment

(κίτρινη σανδαράχη, king's yellow)

Η κίτρινη σανδαράχη παλαιότερα χρησιμοποιείτο ευρέως, ιδιαίτερα στην Ανατολή, αλλά σήμερα είναι σε πλήρη αχρηστία εξαιτίας της περιορισμένης διαθεσιμότητας καθώς και της τοξικότητάς της. Είναι το κίτρινο σουλφίδιο του αρσενικού As_2S_3 , εμφανίζεται σαν ορυκτό σε αρκετά μέρη αλλά όχι σε μεγάλες ποσότητες.

Οι κυριότερες πηγές στην Αρχαιότητα ήταν στην Ουγγαρία, στη Μακεδονία, στη Μικρά Ασία και ίσως σε διάφορα μέρη της κεντρικής Ασίας. Υπήρχαν αρκετά κοιτάσματα στο Julamerk στο Κουρδιστάν (Dana,1922). Εκατοντάδες ποσότητες εξαγόταν ετησίως από το Shih-haung-Ch'ang της Κίνας.

Μπορεί επίσης να παραχθεί συνθετικά με καθίζηση και εξάχνωση. Η κίτρινη σανδαράχη είναι φωτεινή, όταν είναι καθαρή, με μια πλούσια κίτρινο-λεμονί απόχρωση και έχει καλή καλυπτική ικανότητα.

Μικροσκοπικά, οι μεγαλύτεροι κόκκοι λαμπρίζουν στο ανακλώμενο φως και έχουν κέρινη επιφάνεια. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα και είναι έντονα διαθλαστική. Μερικές φορές εμφανίζεται με ινώδη μορφή. Αυτή η φυσική χρωστική είναι σταθερή στο φως και στον αέρα. Δεν επηρεάζεται από αραιά οξέα και αλκάλια παρά μόνο από ισχυρά οξέα. Όταν αναφλέγεται, καίγεται το τριοξείδιο του αρσενικού.

Η κίτρινη σανδαράχη ήταν γνωστή στα κλασσικά χρόνια. Αναφέρεται από τον Πλίνιο (Bailey,1932) ότι υπήρχε στη Συρία και ότι ως χρωστική δεν μπορούσε να



χρησιμοποιηθεί σε νωπογραφίες. Φαίνεται να πήρε το όνομα της από την Λατινική λέξη *auripigmentum* που σημαίνει χρυσό χρώμα. Από το Βιτρούβιο αναφέρεται ανάμεσα στα φυσικά χρώματα. Βρέθηκε σε Αιγυπτιακά έργα ζωγραφικής του Tell el Armarna της 18^{ης} Δυναστείας. Ο Lucas (Lucas,1934) όμως αναφέρει ότι η χρωστική δεν βρέθηκε στην Αίγυπτο και ότι πρέπει να εισήχθη, πιθανών από την Περσία. Έχει αναγνωρισθεί αρκετές φορές σε παλαιές εικονογραφίες. Ο Laurie (Laurie,1914) αναφέρει ένα ιδιόμορφο είδος του 8^{ου} αιώνα σε Ιρλανδικά χειρόγραφα, καθώς επίσης ότι χρησιμοποιήθηκε από τους Βυζαντινούς και στην πρόωρη Περσική εποχή. Βρέθηκε παράλληλα με την κόκκινη σανδαράχη σε μια τοιχογραφία, στο Kara Khoto, της κεντρικής Ασίας(11^{ος}-13^{ος} αιώνας). Δεν βρέθηκε στη δύση, ούτε σε Ολλανδικά και Φλαμανδικά έργα ζωγραφικής, ίσως επειδή δεν ήταν απαραίτητη χρωστική αφού είχαν διαθέσιμο σε μεγάλο βαθμό το κίτρινο του μολύβδου-κασσιτέρου.

Συνήθως αποτελεί προϊόν αλλοίωσης άλλων αρσενικούχων ορυκτών ιδίως της κόκκινης σανδαράχης. Εμφανίζεται με αντιμονίτη, κόκκινη σανδαράχη, αρσενικό, ασβεστίτη, βαρύτη, γύψο και ορυκτά του μολύβδου και αργύρου.

4.6. ΠΡΑΣΙΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

4.6.1. Πράσινο του φθαλοκυανιδίου

(Phthalocyanine green)

Το πράσινο του φθαλοκυανιδίου είναι μια πράσινη οργανική χρωστική που έχει παρόμοιες ιδιότητες με το μπλε του φθαλοκυανιδίου, περιλαμβάνοντας και την σταθερότητα στο φως. Εμπορικά έγινε διαθέσιμη το 1938.

4.6.2. Πράσινο Verdigris

(Verdigris, χαλκοσκουριά, πατίνα)

Η χαλκοσκουριά (verdigris) είναι το κανονικό οξικό άλας ή ένα από τα βασικά οξικά άλατα του χαλκού, αλλά σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιείται για να δείξει το ανθρακικό άλας χαλκού ή οποιοδήποτε από τα άλλα μπλε ή πράσινα προϊόντα διάβρωσης που διαμορφώνονται στο χαλκό, τον ορείχαλκο, ή το χαλκό.

Η χαλκοσκουριά (vert de Grece) του εμπορίου είναι συνήθως το διβασικό οξικό άλας, $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$. Είναι μια πρασινωπή μπλε, κρυσταλλική σκόνη με οξική μυρωδιά (Gettens and Stout,1975,p.169-170).

Η διαδικασία παρασκευής της, ήταν γνωστή στους αρχαίους χρόνους. Είναι έντονα διπλοθλαστική, πλεοχρωική, μεταβαλλόμενη στο φως από γαλαζοπράσινη σε βαθύ πράσινο-μπλε. Αυτό το πράσινο είναι το πιο αντιδραστικό και ασταθές όλων των



χρωστικών ουσιών του χαλκού. Είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό και εύκολα διαλυτό στα οξέα. Όταν θερμαίνεται, αποσυντίθεται με απελευθέρωση οξικού οξέος και νερού, ενώ αφήνει ένα μαύρο υπόλειμμα (CuO). Είναι ένα χρώμα που ξεθωριάζει εύκολα εκτός εάν έχει προστατευθεί με κάποια επίστρωση.

Ο Laurie (Laurie,1914) δηλώνει ότι η χρήση της πραγματικής κρυσταλλικής χαλκοσκουριάς άρχισε στα έργα ζωγραφικής την αρχή του 15^{ου} αιώνα και συνέχισε μέχρι και τον 19^ο αιώνα.

4.6.3. Χρυσόκολλα

(Chrysocolle)

Η Χρυσόκολλα, ήταν το κλασσικό όνομα, για να δείξει τις διάφορες ενώσεις που ήταν χρήσιμες για τη συγκόλληση του χρυσού και μεταξύ τους ήταν τα πράσινα ορυκτά του χαλκού. Ο Πλίνιος μάλλον εννοούσε το μαλαχίτη (Bailey I,1929, pp.105-111). Το όνομα χρησιμοποιείται σήμερα από τους ορυκτολόγους, για το φυσικό πυριτικό άλας του χαλκού $CuSiO_3 \cdot nH_2O$, ένα ορυκτό αρκετά συχνά στο δευτερογενή μετάλλευμα του χαλκού.

Από φυσική πλευρά, η εμφάνισή της μοιάζει με του μαλαχίτη, εκτός από το γεγονός ότι είναι πιο μπλε από αυτόν. Μικροσκοπικά, είναι σχεδόν άμορφη ή κρυπτοκρυσταλλική, άχρωμη ή πολύ απαλά πράσινη στο διερχόμενο φως. Η χρωστική ουσία είναι σταθερή στο φως σε συνηθισμένα περιβάλλοντα αλλά αποσυντίθεται από τα οξέα και γίνεται μαύρη από τη θερμότητα και τα θερμά αλκάλια.

Εμφανίζεται στην Αίγυπτο και τη χερσόνησο του Σινά και έχει προσδιοριστεί από τον Spurrell ως χρωστική ουσία σε ορισμένους τάφους της δωδέκατης δυναστείας στο El- Bersha (Lucas, 1934,p.288) και στο Kahun.

4.6.4. Πράσινη γη

(Green earth, terre-verte)

Η πράσινη γη έχει χρησιμοποιηθεί σε ευρωπαϊκά έργα ζωγραφικής πριν από τους κλασσικούς χρόνους. Εμφανίζεται ευρέως στη φύση, αλλά αυτή που είναι κατάλληλη για χρωστική ουσία, βρίσκεται μόνο σε συγκεκριμένες περιοχές.

Μια καλή ποικιλία είναι ο σελαδονίτης $K(MgFe^{++})(Fe^{+++}, Al)(Si_4O_{10})(OH)_2$, που ανήκει στην ομάδα των μαρμαρυγιών. Βρέθηκε βόρεια του Μόντε Κάρλο, κοντά στη Βερόνα (Church,1901,p.190). Σελαδονίτης υπάρχει και στη Γερμανία, τη Γαλλία, την Κύπρο και την Κορνουάλλη (Rose,1916,pp.105-206).



Η απόχρωση κυμαίνεται από ουδέτερο κιτρινοπράσινο σε μουντό πρασινωπό γκρι. Η καλύτερη ποιότητα είναι ουδέτερη σταχτοπράσινη. Η πράσινη γη έχει μικρή καλυπτική ικανότητα, ειδικά στα έλαια, ενώ είναι κατάλληλη για τέμπερα. Μικροσκοπικά, είναι χαρακτηριστική, αποτελείται από αδρόκοκκους, στρογγυλεμένους, πράσινους κόκκους. Συχνά εμφανίζει και μπλε κόκκους. Σε ισχυρή θερμότητα το πράσινο γίνεται κόκκινο-καφέ λόγω οξειδωσης, διαφορετικά είναι σταθερή ουσία. Δεν επηρεάζεται από το φως τον αέρα και τα χημικά αντιδραστήρια όπως αραιά οξέα και αλκάλια. Μερικά δείγματα πράσινης γης οξειδώνονται όταν έρχονται σε επαφή με το υδροξείδιο του ασβεστίου στις νωπογραφίες (Gettens and Stout,1975,p.117).

Η πράσινη γη χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική ουσία σε Ρωμαϊκές τοιχογραφίες της Πομπηίας. Χρησιμοποιήθηκε ευρέως από τους ιταλικούς ζωγράφους ως βάση για αποχρώσεις σάρκας.

4.6.5. Σμαραγδί πράσινο

(Emerald green, Paris green, Schweinfurt green)

Το Σμαραγδί πράσινο είναι μια τεχνητή χρωστική ουσία που παρασκευάστηκε αρχικά στο Schweinfurt, της Γερμανίας, το 1814 (Rose, 1916,p.140).

Είναι ακετοαρσενικόδης χαλκός $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ και μπορεί να παρασκευαστεί με διάφορους τρόπους, με πρώτες ύλες το χαλκό, το οξικό οξύ, το αρσενικό και το ανθρακικό άλας νατρίου. Οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται σε καυτό διάλυμα και το ίζημα πλένεται λεπτομερώς και ξηραίνεται (Bearn,1923,p. 102-104). Αποσυντίθεται εύκολα από τα οξέα και από τα θερμά αλκάλια και μαυρίζει από τη θερμότητα. Είναι αρκετά σταθερό στην ελαιογραφία.

Σήμερα με τον όρο σμαράγδι πράσινο, εννοούμε αυτό με το φωτεινό γαλαζοπράσινο χρώμα. Έχει καλή καλυπτική ικανότητα. Δεν χαίρει της εκτίμησης των καλλιτεχνών κυρίως επειδή μαυρίζει από το θείο του αέρα και επειδή είναι τοξική και επικίνδυνη στο χειρισμό.

Το Σμαραγδί πράσινο δεν προσδιορίζεται συχνά στα έργα ζωγραφικής. Ο De Wild το βρήκε μόνο σε ένα το 1860.

4.6.6. Μαλαχίτης

(Malachite, mountain green)

Ο μαλαχίτης είναι ίσως η παλαιότερη γνωστή φωτεινή πράσινη χρωστική ουσία. Είναι το φυσικό ορυκτό του βασικού ανθρακικού άλατος του χαλκού



$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ και είναι παρόμοιο στη χημική σύσταση με το μπλε βασικό ανθρακικό άλας του χαλκού, τον αζουρίτη, με τη διαφορά ότι ο μαλαχίτης περιέχει περισσότερο νερό, σε μορφή υδροξειδίων. Όπως ο αζουρίτης, εμφανίζεται σε διάφορα μέρη του κόσμου που συνδέονται με τις δευτερογενείς αποθέσεις μεταλλεύματος του χαλκού (Gettens and Stout, 1975, p.127).

Η διαδικασία προετοιμασίας του ως χρωστική είναι η εξής: επιλέγεται προσεκτικά, αλέθεται, κοσκινίζεται, αλλά σήμερα χρησιμοποιείται σπάνια και μόνο στην Ανατολή. Ο μαλαχίτης είναι κρυσταλλικός (μονοκλινές σύστημα) και είναι χαρακτηριστικός μικροσκοπικά. Οι κόκκοι του, έχουν καθαρό βαθυπράσινο χρώμα στο διερχόμενο φως, είναι ισχυρά διπλοθλαστικός και πλεοχρωικός. Δεδομένου ότι είναι ένα ανθρακικό άλας, αποσυντίθεται από τα οξέα, ακόμη και από το οξικό οξύ. Είναι απρόσβλητο από το κρύο αραιό υδροξείδιο νατρίου αλλά μαυρίζει όταν θερμαίνεται και μετατρέπεται σε Cu_2O . Παρά την τάση του για αποσύνθεση, έχει παραμείνει αμετάβλητος σε πολλά έργα ζωγραφικής για αιώνες. Είναι απρόσβλητος από το φως.

Η ιστορία του μαλαχίτη στη ζωγραφική είναι παράλληλη με του αζουρίτη. Βρέθηκε στο Σινάι, στην ανατολική έρημο της Αιγύπτου και χρησιμοποιήθηκε από τους Αιγύπτιους για το χρώμα ματιών από τους προδυναστικούς χρόνους (Lucas, 1934, p.287). Βρέθηκε μαζί με τον αζουρίτη, στην κινεζική ζωγραφική και χρησιμοποιείται στην Ανατολή πιθανόν μέχρι σήμερα. Αυτό το πράσινο ορυκτό του χαλκού βρίσκεται σε όλες τις περιόδους ευρωπαϊκής ζωγραφικής μέχρι περίπου το 1800, αλλά εκείνη την περίοδο αντικαταστάθηκε από τις τεχνητές πράσινες χρωστικές ουσίες.

4.6.7. Πράσινο του κοβαλτίου

(Cobalt green, Rinmann's green, zinc green)

Το πράσινο του κοβάλτιου είναι παρόμοιο με το μπλε κοβαλτίου, με τη διαφορά ότι το οξείδιο ψευδάργυρου αντικαθιστά πλήρως ή εν μέρει το οξείδιο του αργιλίου.

Σε έναν από τους τρόπους παρασκευής του, ένα διάλυμα άλατος κοβαλτίου προστίθεται σε μια πάστα οξειδίου του ψευδάργυρου και νερού, η μάζα έπειτα ξηραίνεται, πυρώνεται και προετοιμάζεται ως χρωστική ουσία με τη συνηθισμένη διαδικασία (Church, 1901, p.196).

Στο τελικό προϊόν, υπάρχει μόνο ένα μικρό ποσοστό CoO στο ZnO , αλλά το χρώμα, είναι γαλαζοπράσινο, παραμένει σχεδόν το ίδιο, με αυτό της ποικιλίας με μεγάλο ποσοστό κοβαλτίου. Αυτό δείχνει ότι τα δύο οξείδια, ψευδάργυρου και



κοβάλτιου, σχηματίζουν ένα στερεό διάλυμα και όχι μια καθορισμένη ένωση όπως $CoO.Al_2O_3$ (De Wild,1929,p. 82).

Το πράσινο του κοβάλτιου είναι ημιδιάφανο και δεν έχει καλή καλυπτική ικανότητα. Είναι λεπτόκοκκο, κανονικό στο μέγεθος, οι κόκκοι είναι στρογγυλεμένοι και διαφανείς, φωτεινά πράσινοι στο διερχόμενο φως και ιδιαίτερα διαθλαστικοί και διπλοθλαστικοί. Είναι μια σταθερή, αδρανής χρωστική ουσία και μπορεί να αναμιχθεί με άλλες χρωστικές και να χρησιμοποιηθεί σε όλες τις τεχνικές. Είναι διαλυτή στα συμπυκνωμένα οξέα, αλλά απρόσβλητη από τα αλκάλια και από τις μέτριες θερμοκρασίες. Δεν είχε την εύνοια των καλλιτεχνών επειδή ήταν δαπανηρή και με έλαια είχε μέτρια καλυπτική ικανότητα.

Ανακαλύφθηκε το 1780 από τον Rinmann (Rose,1916,p.290), αλλά στα μέσα του 19^{ου} το οξειδίο του ψευδαργύρου ήταν διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες και έτσι το πράσινο του κοβαλτίου έγινε εμπορικά εφικτό.

4.6.8. Πράσινο Viridian, διαφανές

(Viridian, chromium oxide, transparent, vert emeraude)

Το Viridian είναι το διαφανές, φωτεινό πράσινο, ένυδρο οξειδίο του χρωμίου με χημικό τύπο: $Cr_2O_3.2H_2O$. Το άνυδρο ή μουντό πράσινο, αδιαφανές οξειδίο του χρωμίου χρησιμοποιείται επίσης ως χρωστική ουσία και αναφέρεται αναλυτικά στην συνέχεια.

Το χρώμα του ένυδρου οξειδίου είναι βαθύ, κρύο πράσινο μεγάλης καθαρότητας και διαφάνειας. Είναι μια καλή και επιθυμητή χρωστική ουσία λόγω της άριστης καλυπτικής της ικανότητας σε όλες τις τεχνικές. Είναι απρόσβλητη από αραιά οξέα και αλκάλια, καθώς επίσης και από το φως. Με ισχυρή θερμότητα μετατρέπεται σε αδιαφανές, άνυδρο οξειδίο. Το Viridian είναι χαρακτηριστικό μικροσκοπικά. Συνήθως είναι αρκετά αδρόκοκκο, με ακανόνιστους κόκκους στο μέγεθος, ελαφρώς στρογγυλεμένους και είναι έντονα διπλοθλαστικό στο πολωμένο φως. Ο δείκτης διάθλασης είναι μέτριος.

Το Viridian ταξινομείται ως σύγχρονη χρωστική ουσία. Αν και το στοιχείο, χρώμιο, ανακαλύφθηκε από τον Vauquelin το 1797 και το άνυδρο πράσινο οξειδίο ήταν γνωστό, το διαφανές οξειδίο του χρωμίου ανακαλύφθηκε αρκετά χρόνια αργότερα, το 1838 από τον Pannetier, έναν κατασκευαστή χρώματος στο Παρίσι, που άρχισε να κάνει το όμορφο διαφανές πράσινο του χρωμίου (Church,1901,p.194).

Τέλος, το 1859 ο Guignet κατοχύρωσε μια μέθοδο για το ένυδρο οξειδίο με μια νέα διαδικασία με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας. Αυτό το νέο πράσινο αμέσως αντικατέστησε το



πράσινο του Schweinfurt για την εκτύπωση και άλλους λόγους. Το 1862 το διαφανές οξείδιο του χρωμίου εισήχθη ως χρωστική ουσία στη ζωγραφική.

4.6.9. Πράσινο του χρωμίου

(Chrome green, cinnabar green)

Το πράσινο του χρωμίου, είναι ένα όνομα που χρησιμοποιείται για να περιγράψει, το μίγμα του μπλε της Πρωσίας, με το χρωμικό άλας του μολύβδου (κίτρινο του χρωμίου).

Στην "υγρή" μέθοδο προετοιμασίας, ένας πολτός από το μπλε της Πρωσίας προστίθεται σε έναν πολτό από βαρυτίνη, άργιλο Κίνας και κίτρινο του χρωμίου και το σύνολο αναδεύεται μέχρι να δέσει (Bearn,1923,p.96). Το προϊόν είναι ένα ομοιογενές μίγμα και συνήθως τα συστατικά του δεν μπορούν να διακριθούν μικροσκοπικά. Επειδή αυτό το πράσινο έχει άριστη καλυπτική ικανότητα και μπορεί να παραχθεί με χαμηλό κόστος, είναι η σημαντικότερη εμπορικά πράσινη χρωστική ουσία.

Το πράσινο του χρωμίου δεν είναι αγαπητό από τους καλλιτέχνες επειδή δεν είναι σταθερό στο φως. Έχει την τάση να γίνεται μπλε στο ισχυρό φως εξαιτίας του κίτρινου του χρωμίου που σκουραίνει. Είναι ευαίσθητο στα οξέα (γίνεται μπλε) που διαλύουν τον χρωμιούχο μολύβδο και στα αλκάλια που το αναγκάζουν να γίνει σκούρο πορτοκαλί λόγω της αποσύνθεσης του μπλε της Πρωσίας, γι' αυτό το λόγο είναι ακατάλληλο για νωπογραφίες.

Δεν υπάρχει συγκεκριμένη ημερομηνία για την έναρξη της χρήσης αυτής της χρωστικής, όμως πρέπει να άρχισε η χρήση του αμέσως μετά την ανακάλυψη του κίτρινου του χρωμίου στο πρώτο μισό του 19^{ου} αιώνα.

4.6.10. Πράσινο οξειδίου του χρωμίου, αδιαφανές

(Chromium oxide green, opaque)

Το αδιαφανές πράσινο οξείδιο του χρωμίου, είναι το άνυδρο οξείδιο του χρωμίου Cr_2O_3 και είναι το σταθερότερο όλων των πράσινων χρωστικών ουσιών. Γίνεται με διάφορους τρόπους, συνήθως με πύρωση ενός μίγματος διχρωμικού καλίου με το βορικό οξύ ή θείο. Το προϊόν είναι θαμπό, αδιαφανές πράσινο, αδρόκοκκο, με ακανόνιστους στο μέγεθος κόκκους.

Αυτό το οξείδιο είναι απρόσβλητο από τη θερμότητα, τα ισχυρά οξέα και τα αλκάλια και δεν εξασθενεί στο φως. Είναι σταθερό σε όλες τις τεχνικές ζωγραφικής. Δεν χρησιμοποιείται πολύ από τους καλλιτέχνες όπως το διαφανές οξείδιο του χρωμίου, επειδή είναι θαμπό.



Ο Vauquelin, που ανακάλυψε το χρώμιο (1797), πρότεινε το 1809, τη χρήση του ως χρωστική για κεραμικά (βερνίκι), αλλά προφανώς δεν εμφανίστηκε ως χρωστική ουσία μέχρι το 1862 (Laurie, 1935,p.44).

4.7. ΜΠΛΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

4.7.1. Μπλε φθαλοκυανιδίου

(Phthalocyanine blue, monastral blye, copper phthalocyanine)

Το μπλε του φθαλοκυανιδίου $C_{32}H_{16}N_8Cu$, είναι ένα οργανικό μπλε χρωστικό υλικό που ανακαλύφθηκε πρόσφατα από χημικούς της εταιρίας Imperial Chemical Industries,Ltd και πρωτοεμφανίστηκε στο εμπόριο με το όνομα «Monastral blue» σε μια έκθεση στο Λονδίνο το 1935.

Λέγεται ότι ήταν από τις πιο σπουδαίες ανακαλύψεις για μπλε χρωστική, μετά την ανακάλυψη του μπλε της Πρωσίας το 1704 και της τεχνητής ουλτραμαρίνης το 1824 και ότι ήταν ανώτερη από αυτές τις δύο χρωστικές ουσίες.

Το καθαρό φθαλοκυανίδιο του χαλκού με κρυσταλλική μορφή, είναι βαθύ μπλε με μια ισχυρή αντανάκλαση χαλκού, αλλά σε ξηρή μορφή, είναι ανοιχτό μπλε με ελάχιστη ή καθόλου αντανάκλαση χαλκού. Είναι αδιάλυτο στους οργανικούς διαλύτες, ακόμη και στις υψηλές θερμοκρασίες, στα αλκάλια και στα οξέα, εκτός από τα συμπυκνωμένα θειικά και φωσφορικά οξέα και είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στην οξειδωση (Gettens and Stout,1975,p.137).

Είναι πολύ κοντά στο ιδανικό καθαρό μπλε, γιατί απορροφά σχεδόν όλο το κόκκινο και κίτρινο φως και απεικονίζει μόνο τις πράσινες και μπλε ζώνες.

Το χρώμα του είναι δύο φορές πιο δυνατό από το μπλε της Πρωσίας και είκοσι έως σαράντα φορές πιο δυνατό από της ουλτραμαρίνης.

4.7.2. Μπλε φυσική Οουλτραμαρίνη- Λουλάκι

(Ultramarine blue-natural, lapis lazuli)

Η γνήσια μπλε χρωστική ουσία της ουλτραμαρίνης είναι από την ημιπολύτιμη πέτρα, λάπις λάζουλι, η οποία είναι ένα μίγμα του μπλε ορυκτού, λαζουρίτη, με ασβεστίτη και σιδηροπυρίτη.

Το λάπις λαζούλι παρουσιάστηκε στην Ευρώπη το Μεσαίωνα, με προέλευση από τα ορυχεία του Badakshan, που τώρα είναι μια επαρχία Βόρειο-Ανατολικά του Αφγανιστάν. Τα ορυχεία του Badakshan, ήταν η πηγή του λάπις λαζούλι που χρησιμοποιήθηκε στη Μεσοποταμία και στα κλασσικά χρόνια.



Το λάπις λαζούλι, ήταν πιθανώς ένα σημαντικό προϊόν του εμπορίου, κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα, με караβάνια έφτανε στη Μεσόγειο και από εκεί στην Ευρώπη. Εισήχθη πιθανώς στην Ιταλία μέσω της Βενετίας.

Αν και το λάπις λαζούλι χρησιμοποιούνταν σε όλη την ανατολή, στην αρχαιότητα και στους κλασσικούς χρόνους, για ανάγλυφες επιγραφές, δεν υπάρχει κανένα στοιχείο, μέχρι τώρα, ότι χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική ουσία μέχρι μερικούς αιώνες μετά από την αρχή της χριστιανικής εποχής. Ο Lucas (Lucas,1934,p.286) δεν βρήκε κανένα στοιχείο για τη χρήση του ως χρωστική ουσία στην αρχαία Αίγυπτο, αν και η πέτρα εισήχθη στην Αίγυπτο από τους προδυναστικούς χρόνους.

Πρώτο-χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική, προφανώς, στην περιοχή προέλευσής του, στο Αφγανιστάν και στις γειτονικές χώρες. Ο Gettens (Gettens,1975) αναφέρει ότι βρέθηκε σε τοιχογραφίες του 6^{ου} και 7^{ου} αιώνα σε ναούς σπηλαίων στο Bamiyan του Αφγανιστάν.

Μπλε από λάπις λαζούλι χρησιμοποιήθηκε στα Βυζαντινά χειρόγραφα από τον 7^ο αιώνα αλλά η ποιότητα του πρόωρου μπλε ήταν κακή (Laurie,1935). Προσθέτει επίσης ότι αυτό το θαμπό μπλε χρησιμοποιήθηκε στις περσικές μικρογραφίες του 13^{ου} και 14^{ου} αιώνα, αλλά τον 15^ο αιώνα αντικαταστάθηκε από τη λεπτή ουλτραμαρίνη που είχε προέλευση από την Ανατολή. Αφού καθαριζόταν στην Ευρώπη, επέστρεφε πάλι στην Ανατολή. Στην Κίνα, ο αζουρίτης και όχι η ουλτραμαρίνη, ήταν το κύριο μπλε ορυκτό.

Οι μέθοδοι για τον καθαρισμό και την συγκέντρωση της ουλτραμαρίνης από το ακατέργαστο λάπις λαζούλι αναπτύχθηκαν στη δύση τον 12^ο και 13^ο αιώνα, ενώ η πρώτη ύλη προέρχεται ακόμα από την Ανατολή. Υπάρχουν πολυάριθμες συνταγές, οι όποιες είναι παρόμοιες σε γενικές γραμμές και διαφέρουν μόνο στη λεπτομέρεια. Μια από τις καλύτερες, περιγράφεται από τον Cennino Cennini, που αναλύει ότι το κονιοποιημένο ορυκτό τρίβεται σε ένα ασθενές διάλυμα αλυσίβας, με μια πάστα ή ζύμη κεριού, ρητίνη πεύκου, λιναροσπορέλαιο και ρητίνη (Thompson,1954,p.36). Η ζύμη διατηρεί τους ξένους κόκκους (χαλαζία, ασβεστίτη, πυρίτης, κ.λπ.), αλλά οι λεπτοί κόκκοι του μπλε χρώματος κρατούνται στο αλκαλικό νερό. Η πρώτη εξαγωγή δίνει το λεπτότερο και καθαρότερο χρώμα, ενώ κάθε διαδοχική εξαγωγή δίνει ένα λιγότερο καθαρό προϊόν και στο τέλος ένα μουντό γκριζο-μπλε αποκαλούμενο "τέφρα ουλτραμαρίνης."

Μικροσκοπικά, η φυσική ουλτραμαρίνη είναι χαρακτηριστική. Διακρίνεται εύκολα από τη σύγχρονη τεχνητή ουλτραμαρίνη. Οι κόκκοι της, είναι καθαρά μπλε και ημιδιαφανείς. Είναι ισότροποι και έχουν μικρό δείκτη διάθλασης (1.5), χαμηλότερο από του λιναροσπορέλαιου. Η ουλτραμαρίνη περιέχει άχρωμους, διπλοθλαστικούς



κόκκους ασβεστίτη και περιστασιακά φαίνονται μικροί χρυσοί κόκκοι σιδηροπυρίτη στο ανακλώμενο φως.

Έχει αποχρωματιστεί (έγινε πράσινη) σε πολλά παλαιά έργα ζωγραφικής, λόγω του κιτρινίσματος του στρώματος λαδιού και βερνικιού που εφαρμόζονται πάνω της. Η φυσική ουλτραμαρίνη είναι απρόσβλητη από την θερμότητα ή από τα αλκάλια αλλά αποσυντίθεται από τα αραιά οξέα, ακόμη και από το οξικό οξύ, με πλήρη απώλεια χρώματος. Αυτή η ευαισθησία της, στα οξέα μπορεί να είναι η αιτία της αποκαλούμενης "ασθένειας της ουλτραμαρίνης", ένα φαινόμενο που συναντιέται περιστασιακά με εικόνες σε περιοχές που χρωματίστηκαν με την ουλτραμαρίνη και έχουν γίνει γκριζο-μπλε. Το μπλε της ουλτραμαρίνης είναι σταθερό στο ισχυρό φως. Πολλά δείγματα εκατοντάδων ετών, δεν παρουσιάζουν καμία αλλαγή στο χρώμα.

Στους μεσαιωνικούς χρόνους, η φυσική ουλτραμαρίνη ήταν ένα δαπανηρό υλικό, ήταν στην κατηγορία του χρυσού ως σύμβολο πολυτέλειας. Χρησιμοποιήθηκε από τους βυζαντινούς χρόνους και όλο τον 18^ο αιώνα στην Ευρωπαϊκή ζωγραφική και είχε συχνότερη βιβλιογραφική αναφορά από τον αζουρίτη, ενώ βρίσκεται λιγότερο συχνά στα παλαιά έργα ζωγραφικής από ότι τον αζουρίτη.

Βρέθηκε, επίσης σε ένα Ολλανδικό έργο ζωγραφικής που χρονολογείται το 1810. Εξαφανίστηκε έκτοτε από την χρωστική παλέτα των καλλιτεχνών. Υποστηρίζεται ότι η ουλτραμαρίνη καθαρίζεται και σήμερα με μεθόδους παρόμοιες με εκείνες που περιγράφονται από τις μεσαιωνικές συνταγές.

4.7.3. Μπλε Οουλτραμαρίνη τεχνητή- Λαζουρίτης

(Ultramarine blue-artificial, French ultramarine, permanent blue)

Η ουλτραμαρίνη που χρησιμοποιείται στο εμπόριο γίνεται τεχνητά με τη διαδικασία του καμινιού. Στη χημική σύσταση είναι ίδια με τη φυσική ουλτραμαρίνη που γίνεται από το σπάνιο ορυκτό, λάπις λαζούλι. Η χημική σύσταση του ορυκτού καθιερώθηκε αρχικά από τον Desormes το 1806. Ουσιαστικά είναι μια ένωση Na, χαλαζία, αλουμίνας και θείου.

Ο Guimet το 1826 στην Τουλούζη ανέπτυξε τη μέθοδο για την τεχνητή ουλτραμαρίνη. Πολύ σύντομα μετά το 1830, καθιερώθηκαν εργοστάσια που την παρασκεύαζαν στη Γαλλία και τη Γερμανία ενώ αργότερα παρασκευαζόταν και στην Αγγλία, το Βέλγιο και τις Ηνωμένες Πολιτείες (Gettens and Stout,1975,p.163).

Υπάρχουν δυο είδη ουλτραμαρίνης, η "ουλτραμαρίνη σόδας" και η "ουλτραμαρίνη θειικού άλατος".

Η "ουλτραμαρίνη σόδας", που γίνεται με τη θέρμανση, σε κλειστά αργίλικα καμίνια τήξης, μίγματος λεπτόκοκκου αργίλου Κίνας, ανθρακικού νατρίου, άνθρακα ή



ξυλάνθρακα, χαλαζία και θείου. Μετά από διατήρηση θερμότητας 12 έως 18 ώρες, το προϊόν ψήχεται, αλέθεται και με διήθηση απομακρύνονται τα διαλυτά άλατα, ξηραίνεται και πάλι αλέθεται έως ότου ληφθεί η κατάλληλη κοκκομετρία και απόχρωση.

Με μικρή ποσότητα θείου το χρώμα είναι σκούρο μπλε, αλλά με υψηλό ποσοστό θείου είναι σκούρο μπλε με μια κοκκινωπή χροιά. Η ουλτραμαρίνη σόδας περιέχει επίσης ένα υψηλό ποσοστό πυριτίου SiO_2 .

Η "ουλτραμαρίνη θειικού άλατος", έχει μια πρασινωπή απόχρωση και μικρή καλυπτική ικανότητα, γίνεται με χρήση θειικού άλατος νατρίου αντί της σόδας. Με πλύσιμο και ψήσιμο με πρόσθετο θείο, μπορεί να μετατραπεί σε μπλε ουλτραμαρίνη. Παραλλαγές στη διαδικασία δίνουν τη μπλε, κόκκινη και ιώδη ουλτραμαρίνη σε διάφορες αποχρώσεις και χρώματα. Το χημικό συνθετικό προϊόν δεν διαφέρει από τη φυσική ουλτραμαρίνη στη σύνθεση ή τις χημικές ιδιότητες και είναι πολύ πιο καθαρό.

Η ουλτραμαρίνη είναι ουσιαστικά ένα πυριτικό άλας αργιλίου νατρίου που περιέχει ένα ορισμένο ποσό θείου. Δεν έχει κάποιο σταθερό χημικό τύπο και οι αναλογίες των διάφορων συστατικών αλλάζουν. Φαίνεται, εντούτοις, να υπάρχει ένα σταθερό συστατικό στην ουλτραμαρίνη με χημικό τύπο $Na_8Al_6Si_6O_{24}$, το οποίο μπορεί να πάρει τα άτομα νατρίου και θείου και να δώσει ουλτραμαρίνη με τύπο που κυμαίνεται από $Na_8Al_6Si_6O_{22}S_4$ σε $Na_{10}Al_6Si_6O_{24}S_2$.

Η αιτία των διαφορών του χρώματος της ουλτραμαρίνης παραμένει ένα μυστήριο. Εμφανίζεται να συνδέεται με την παρουσία του θείου ή το συνδυασμό νατρίου και θείου. Όταν η χρωστική ουσία αποσυντίθεται από τα οξέα, το θείο και υδρόθειο απελευθερώνονται και το χρώμα αλλάζει αμέσως.

Η τεχνητή ουλτραμαρίνη, αντίθετα με τη φυσική ουλτραμαρίνη είναι λεπτόκοκκη και ομοιογενής. Οι μικροί μεμονωμένοι κόκκοι είναι αρκετά αδιαφανείς στο διερχόμενο φως, είναι ισότροποι και ο δείκτης διάθλασης είναι χαμηλός (1.50).

Αυτό το μπλε είναι σταθερό σε όλες τις συνθήκες, εκτός από την παρουσία οξέων. Αποσυντίθεται εύκολα, ακόμη και από το αραιό οξικό οξύ. Είναι σταθερό στο φως και ανεπηρέαστο από υψηλές θερμοκρασίες. Είναι κατάλληλο για νωπογραφία επειδή είναι απρόσβλητο από αλκάλια. Η ουλτραμαρίνη περιέχει ως ακαθαρσία ελεύθερο θείο, στο οποίο οφείλεται η σκούρυνση στο χρώμα όταν αναμιγνύεται με τις χρωστικές ουσίες μολύβδου και χαλκού.

Η ουλτραμαρίνη σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως ως χρωστική ουσία και είναι γνωστή ως "γαλλική ουλτραμαρίνη", πιθανόν λόγω της ανακάλυψης και της μακροχρόνιας



παραγωγής της, στη Γαλλία. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε σε εικόνες περίπου το 1830. Στο χρώμα, την ποιότητα και την λαμπρότητα ήταν ανώτερη από το μπλε της Πρωσίας και το ίντικο που ήταν οι μόνες άλλες διαθέσιμες μπλε χρωστικές ουσίες στην αρχή του 19^{ου} αιώνα.

4.7.4. Μπλε των Μάγια

(Maya blue)

Το μπλε των Μάγια είναι μια ιδιαίτερη μπλε χρωστική ουσία που χρησιμοποιείται εκτενώς σε έργα ζωγραφικής τοιχογραφιών και χρωματισμένων αντικείμενων σε περιοχές των αρχαίων Μάγια όπως το Chichen Itza στη Yucatan και σε άλλες τοποθεσίες στην Κεντρική Αμερική.

Είναι μια πράσινο-μπλε ανόργανη χρωστική ουσία, πιθανώς φυσική στην προέλευση. Οφείλει το χρώμα της στο σίδηρο που περιέχει και όχι στο χαλκό. Σε μια μικροσκοπική μελέτη που έγινε για το μουσείο Fogg ενός δείγματος του Chichen Itza, παρατηρήθηκε ότι το μέγεθος των κόκκων είναι πολύ μικρό και ανεπαίσθητα πρασινωπό στο διερχόμενο φως (Gettens and Stout, 1975, p.130).

Το ορυκτό είναι ελάχιστα διπλοθλαστικό και έχει δείκτη διάθλασης μεταξύ 1.54 και 1.55. Είναι πλεοχρωικό, όντας μπλε σε μια κατεύθυνση και κίτρινο σε άλλη. Το μπλε είναι συνδεδεμένο με ασβεστίτη. Το φασματογράμμο παρουσιάζει τα στοιχεία: ασβέστιο, μαγνήσιο, πυρίτιο, αργίλιο και σίδηρο. Δεν επηρεάζεται από αλκάλια και διαλύεται μόνο από καυτά συμπυκνωμένα οξέα.

Η ύπαρξη αυτού του μπλε ορυκτού ή αργίλου ήταν γνωστή σε πολύ περιορισμένη έκταση ή μόνο σε μια τοποθεσία, αλλά σε αυτήν την τοποθεσία φαίνεται να χρησιμοποιήθηκε ευρέως.

4.7.5. Σμάλτο

(Smalt)

Το Σμάλτο ήταν η πρώτη χρωστική ουσία του κοβαλτίου. Είναι τεχνητό, στη φύση του γυαλί, που χρωματίζεται έντονα με το οξειδίο κοβαλτίου.

Στο ερώτημα αν το κοβάλτιο χρησιμοποιήθηκε από τους Αιγυπτίους και από άλλους λαούς των κλασικών χρόνων για να χρωματίσει το γυαλί, οι φασματοσκοπικές μελέτες από το αρχαίο γυαλί, δείχνουν ότι το κοβάλτιο ήταν σίγουρα παρόν μαζί με το χαλκό στο αιγυπτιακό μπλε γυαλί, αλλά μόνο σε μικρό ποσοστό της τάξης 0,1 έως 0,2 τοις εκατό. Δεν υπάρχουν στοιχεία ότι χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική στη ζωγραφική εκείνη την εποχή.



Σύμφωνα με τον Laurie η λέξη, σμάλτο χρησιμοποιήθηκε το 1492 και μια χρωστική ουσία γυαλιού με το όνομα, *azzurro Di smalto*, περιγράφηκε το 1584 (Laurie,1914,pp.12-16).

Περίπου στα μέσα του 15^{ου} αιώνα, ορισμένα μεταλλεύματα κοβαλτίου όπως το *cobaltine CoAsS* και *smaltite CoAs₂*, ανακαλύφθηκαν στα σύνορα της Σαξονίας και της Βοημίας. Οι κατασκευαστές γυαλιού της Βοημίας βρήκαν σύντομα, ότι αυτά τα παράξενα ορυκτά είχαν την ιδιότητα να χρωματίζουν μπλε το γυαλί. Το σμάλτο ανακαλύφθηκε από τον Christian Schurer (ή Christoph Schiirer) έναν κατασκευαστή γυαλιού στο Platten στη Βοημία, που διαπίστωσε ότι όταν προστέθηκε το ορυκτό κοβαλτίου σε μια λειωμένη, γυάλινη μάζα, απέκτησε ένα λεπτό μπλε γυαλί.

Όπως έχει ειπωθεί, το σμάλτο παρασκευάστηκε αρχικά με το ψήσιμο των εγγενών ορυκτών του κοβαλτίου όπως το *cobaltite* και *smaltite* για να διαμορφωθεί το οξείδιο του κοβαλτίου, *CoO*. Το οξείδιο προστέθηκε έπειτα σε μια μάζα λειωμένου γυαλιού και όταν συνδέθηκε με αυτήν, τότε με προσθήκη κρύου νερού έσπασε σε λεπτούς κόκκους. Οι λεπτότεροι κόκκοι, έδωσαν μόνο μια μουντή μπλε χρωστική ουσία, αλλά τα πιο αδρόκοκκα τεμάχια έδωσαν ένα βαθύ, πλούσιο, πορφυρό-μπλε. Το σμάλτο μπορεί να περιέχει σε σύσταση επί της εκατό, 65% έως 71% πυρίτιο (*SiO₂*), 16% έως 21% κάλιο (*K₂O*), και 6% έως 7% οξείδιο του κοβαλτίου (*CoO*), καθώς επίσης και αλουμίνα (Church,1901,p.224).

Το σμάλτο έχει φτωχή καλυπτική ικανότητα και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται σε πολύ αδρόκοκκη μορφή. Μπορεί να διακριθεί εύκολα, μικροσκοπικά, από τον υαλώδη χαρακτήρα του και τα κογχυλιοειδή θραύσματα, που φαίνονται ακόμα και σε μικρή μεγέθυνση. Είναι σαν γυαλί ισότροπο, με χαμηλό δείκτη διάθλασης. Οι μεγάλοι κόκκοι είναι μοβ-μπλε σαν γυαλί στο διερχόμενο φως, ενώ οι μικροί είναι καθαρά μπλε. Είναι αρκετά σταθερό, συχνά εμφανίζεται σε εικόνες ενός και τριών αιώνων χωρίς κανένα σημάδι αλλοίωσης. Επηρεάζεται από την υγρασία, ενώ με την επίδραση *CO₂* του αέρα γίνεται πιο απαλό και γκρι.

Στην Ευρώπη το σμάλτο φαίνεται να άρχισε να χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία στο τέλος του 16^{ου} αιώνα. Στις αρχές του 17^{ου} αιώνα μπήκε σε γενική χρήση στη ζωγραφική με έλαια. Υπάρχουν στοιχεία, ότι το σμάλτο ήταν γνωστό στην Ασία αρκετά νωρίτερα απ' ότι στην Ευρώπη. Έχει προσδιοριστεί στα κινεζικά έργα ζωγραφικής τοιχογραφιών του 11^{ου} και 12^{ου} αιώνα.

Η χρήση του σμάλτου ως χρωστική ουσία διακόπηκε γύρω στην αρχή του 19^{ου} αιώνα, εξαιτίας των μειονεκτημάτων του, καθώς επίσης και επειδή τη θέση του πήρε η τεχνητή ουλτραμαρίνη.



4.7.6. Μπλε της Πρωσίας

(Prussian blue, Berlin blue, Paris blue, Antwerp blue, Chinese blue)

Το μπλε της Πρωσίας, είναι από τα πρώτα σύγχρονα συνθετικά χρώματα. Είναι μια σύνθετη χημική ένωση, σιδηροκυανιούχου άλατος σιδήρου, $Fe_4(Fe[CN]_6)_3$.

Στις μέρες μας συνήθως γίνεται με τη δράση ενός φορέα οξειδωσης, όπως διχρωμικού άλατος καλίου και θειικού οξέος, επάνω σε ένα μίγμα μελαντηρίας (θειικό άλας σιδήρου), το σιδηροκυανιούχο άλας νατρίου και θειικό άλας αμμωνίου, δίνει ένα μπλε με παραπλήσιο τύπο, $Fe(NH_4)Fe(CN)_6$. Η χρωστική ουσία που κατακρημνίζεται από τα αραιά διαλύματα αυτών των αλάτων είναι μια βαθιά μπλε, λεπτόκοκκη ένωση που, αφού έχει κατασταλάξει, πλένεται, φιλτράρεται και ξηραίνεται (Bearn,1923,p. 85-92). Το προϊόν είναι άμορφο, λεπτόκοκκο και έχει χαρακτηριστικά χρωστικής ουσίας.

Με τον έλεγχο της καθίζησης και της οξειδωσης, μπορούν να υπάρξουν παραλλαγές στην απόχρωση και στα φυσικά χαρακτηριστικά του μπλε. Η ξηρή σκόνη ή η άμορφη συμπαγής μάζα έχει χρώμα σκούρο μπλε, σχεδόν μπλε-μαύρο, αλλά μερικές ποικιλίες, ειδικά εκείνες που παρασκευάζονται με λευκαντική σκόνη ως φορέα οξειδωσης, έχουν μια κοκκινωπή, χάλκινη λαμψη. Είναι διαφανές χρώμα με υψηλή καλυπτική ικανότητα. Το χρώμα στο διερχόμενο φως είναι πράσινο-μπλε. Το μπλε της Πρωσίας είναι σταθερό στο φως και στον αέρα. Αποκτά μερικές φορές έναν ιδιαίτερο, μεταλλικό χάλκινο χρώμα όταν εκτίθεται στην εξωτερική διάβρωση και μερικά στρώματα επικάλυψης γίνονται πράσινα εξαιτίας του κιτρινίσματος του λαδιού.

Είναι απρόσβλητο στα αραιά ορυκτά οξέα, αλλά είναι πολύ ευαίσθητο στα αλκάλια που το αναγκάζουν να γίνει καφετί, επομένως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε νωπογραφία. Αποσυντίθεται γρήγορα με ανάφλεξη και αφήνει ένα υπόλειμμα οξειδίου του σιδήρου (Gettens and Stout,1975,p.150).

Σήμερα τεράστιες ποσότητες του μπλε της Πρωσίας χρησιμοποιούνται στο εμπόριο χρωμάτων μελανιών και εκτύπωσης, η σημαντικότερη εμπορική πράσινη χρωστική ουσία, γίνεται με την προσθήκη του στο κίτρινο του χρωμίου.

Το μπλε της Πρωσίας έχει μια ιδιαίτερη θέση στην ιστορία της ζωγραφικής των υλικών επειδή είναι η πρώτη τεχνητή χρωστική ουσία με γνωστή ιστορία και καθιερωμένη ημερομηνία της πρώτης παρασκευής. Επιπλέον, είναι ένα υλικό τόσο σύνθετο στη σύνθεση και τη μέθοδο κατασκευής που δεν υπάρχει σχεδόν καμία πιθανότητα να εφευρέθηκε πιο πριν. Παρασκευάστηκε αρχικά στο Βερολίνο το έτος 1704 από τον Diesbach, έναν κατασκευαστή χρωμάτων.



4.7.7. Αιγυπτιακό μπλε

(Egyptian blue, blue frit, Pommpeian blue)

Το ανόργανο μπλε χρώμα που βρίσκεται, συνήθως σε τοιχογραφίες της Αιγύπτου, της Μεσοποταμίας και των Ρωμαϊκών χρόνων, είναι μια τεχνητή χρωστική ουσία που περιέχει ως κύρια συστατικά της, το χαλκό, το ασβέστιο και το πυρίτιο, ($CaCuSi_4O_{10}$). Το αιγυπτιακό μπλε παρασκευάζεται με θέρμανση ενός μίγματος που περιέχει SiO_2 ενός ορυκτού χαλκού (πιθανώς μαλαχίτη), ανθρακικού ασβεστίου και νατρίτη $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (Lucas,1934,p.284-285).

Η μπλε κρυσταλλική ένωση σχηματίζεται μόνο σε συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασίας από 800 έως 900° C, πιθανόν στους 830°C. Ο Chaptal (Gettens and Stout,1975,p.112) είναι ο πρώτος που ονομάζει το υλικό «υαλόμαζα» αλλά ενώ περιέχει κάποιο γυαλί ως ακαθαρσία, το αιγυπτιακό μπλε είναι σίγουρα μια κρυσταλλική ένωση. Είναι αναμφισβήτητο ο αιγυπτιακός *caeruleum* του Πλίνιου (Bailey,1932,pp.145-234). Ο Βιτρούβιος, περιγράφει την κατασκευή του αλλά εσφαλμένα δηλώνει ότι η μέθοδος για την παρασκευή του ανακαλύφθηκε στην Αλεξάνδρεια.

Το αδρόκοκκο αιγυπτιακό μπλε, είναι κρυσταλλικό και καθαρό μπλε στο χρώμα, είναι παρόμοιο στην εμφάνιση, με τον λεπτόκοκκο αζουρίτη. Αντίθετα από τον αζουρίτη, είναι αδιάλυτο στα οξέα ενώ δεν επηρεάζεται από το φως, τη θερμότητα (εκτός από τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες) και από τα αλκάλια μόνο στην τήξη.

Διασώζονται δείγματα άνω των 3000 ετών, που είναι ελάχιστα αλλαγμένα από το χρόνο ή το περιβάλλον. Το αιγυπτιακό μπλε είναι χαρακτηριστικό μικροσκοπικά, είναι διπλοθλασικό και μέτρια πλεοχρωικό. Οι κρύσταλλοι του ποικίλλουν στο χρώμα από το βαθύ μπλε έως ανοικτό. Το αδρόκοκκο υλικό έχει έντονο μπλε χρώμα ενώ το πολύ λεπτόκοκκο φτάνει σε αποχρώσεις του γκρι. Αυτό το αρχαίο μπλε περιέχει σταθερά λίγο ασβεστίτη και χαλαζία ως ακαθαρσίες.

Η ιστορία του αιγυπτιακού μπλε είναι κατά ένα μεγάλο μέρος αρχαία. Βρέθηκε την 4^η δυναστεία στην Αίγυπτο (Spurrell,1895,p.227). Χρησιμοποιήθηκε στα έργα ζωγραφικής στο παλάτι της Κνωσού, σε όλο τον ελληνικό χώρο στην περίοδο του χαλκού, καθώς και στην ελληνιστική περίοδο (Perdikatsis,2000), σε τοιχογραφίες της Πομπηίας και σε Ρωμαϊκά έργα ζωγραφικής.

Έχει προσδιοριστεί περαιτέρω ως σκούρο μπλε υλικό ενός κεφαλοθραύστη στο Nuzi, του Ιράκ (1500 π.Χ.), ως υλικό μπλε σε ψηφιδωτό με ελεφαντοστούν της Σαμαριάς και ως μπλε χρωστική ουσία σε ρωμαϊκή τοιχογραφία στην Dura- Europos στη Συρία.



«Κανένας δεν μπόρεσε επιτυχώς να μιμηθεί το αιγυπτιακό μπλε και το μυστικό παρασκευής του χάθηκε μεταξύ 200 με 700 μ.Χ» (Partington,1935,p.117-119).

Μια σύγχρονη μπλε χρωστική ουσία αποκαλούμενη "μπλε της Πομπηίας", είναι παρόμοια στη χημική σύσταση και στις οπτικές ιδιότητες με το αρχαίο χαλκό-άσβεστο-πυριτικό μπλε, αλλά είναι πιο καθαρή και λεπτότερη και διατίθεται από τη Γαλλία.

4.7.8. Μπλε του μαγγανίου

(Manganese blue)

Το μπλε του μαγγανίου είναι μια συγκριτικά νέα χρωστική ουσία που αναφέρεται πρώτη φορά στη λογοτεχνία το 1935. Αυτή η πράσινο -μπλε χρωστική ουσία είναι ουσιαστικά το μαγγανικό άλας του βαρίου, με μια βάση θειικού άλατος του βαρίου ($BaMnO_4 + BaSO_4$). Γίνεται με την θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία μιγμάτων θειικού άλατος νατρίου, υπερμαγγανικού άλατος καλίου και νιτρικού άλατος βαρίου, σε θερμοκρασία 750-800°C, παρουσία αέρα.

Η μπλε χρωστική ουσία που διαμορφώνεται είναι πολύ αδρανής χημικά είναι αμετάβλητη στη θερμότητα και αδιάλυτη στα ισχυρά οξέα και αλκάλια. Είναι αδρόκοκκη, με ακανόνιστους στο μέγεθος κόκκους. Αρκετοί από τους κόκκους είναι ορθογώνιοι με στρογγυλεμένες άκρες, οι οποίοι είναι μέτρια διπλοθλαστικοί. Αν και έχει αδύναμη απόχρωση και χαμηλή καλυπτική ικανότητα, αυτή η χρωστική ουσία μπορεί να έχει ιδιαίτερη χρήση επειδή είναι χημικά σταθερή. Μέχρι τώρα έχει χρησιμοποιηθεί αποκλειστικά στο χρωματισμό τσιμέντου, όμως πρέπει να είναι ενδιαφέρουσα και σε ζωγραφική νωπογραφίας (Gettens and Stout,1975,p.128).

4.7.9. Μπλε του χαλκού

(Blue verditer, blue bice)

Blue verditer, είναι το όνομα που δόθηκε στον βασικό ανθρακικό χαλκό, $2CuCO_3.Cu(OH)_2$, που είναι όμοιος σε χημική σύσταση με το φυσικό ορυκτό του αζουρίτη.

Αυτή η μουντή πρασινωπή μπλε χρωστική ουσία χρησιμοποιείται ελάχιστα σήμερα. Οι συνταγές για την παραγωγή των τεχνητών μπλε ή των "azures" χαλκού είναι πολύ παλαιές (Thompson,1935,p.415). Η πρακτικότερη από αυτές, απαιτεί την προσθήκη ασβέστη ή ανθρακικού καλίου και χλωριούχο αμμώνιο σε ένα διαλυτό άλας χαλκού όπως μπλε βιτριόλι (θειικό άλας χαλκού). Το μπλε verditer αποτελείται από μικροσκοπικούς, στρογγυλεμένους, ινώδης κόκκους, υψηλά διπλοθλαστικούς



και είναι μπλε στο διερχόμενο φως. Είναι όμοιο στο χρώμα με τον λεπτόκοκκο αζουρίτη.

Τα τεχνητά μπλε του χαλκού δεν έχουν μεγάλη σταθερότητα και ο Thompson (Thompson,1936) λέει ότι είχαν μια τάση να μετατρέπονται σε πράσινο μέσω της απώλειας περιεκτικότητας σε αμμωνία. Σύμφωνα με τον Laurie (Laurie,1914), η παρασκευή του μπλε verditer φαίνεται να έγινε στην Αγγλία σε μεγάλες ποσότητες.

Τα τεχνητά μπλε από χαλκό, ήταν πιθανώς σημαντικότερα από όλα τα άλλα μπλε στη ζωγραφική του Μεσαίωνα. Ήταν τα καλύτερα φτηνά υποκατάστατα του ακριβότερου αζουρίτη και της ουλτραμαρίνης.

Η χρωστική ουσία προσδιορίστηκε σε διάφορα αγγλικά χειρόγραφα του πρόωρου 17^{ου} αιώνα και χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια του 18^{ου} αιώνα. Η κυρία " de Rompadour" του Boucher, στην Εθνική Πινακοθήκη του Εδιμβούργου, είναι χρωματισμένη με αυτό.

4.7.10. Μπλε του κοβαλτίου

(Cobalt blue)

Το μπλε του κοβαλτίου είναι τώρα το σημαντικότερο όλων των χρωστικών ουσιών του κοβαλτίου. Η απλούστερη μορφή γίνεται με πύρωση ενός μίγματος οξειδίου του κοβαλτίου με υδροξείδιο του αργιλίου που διαμορφώνει, εν μέρει, το αργιλικό άλας του κοβαλτίου $CoO.Al_2O_3$. Ένας σύγχρονος κατασκευαστής δίνει τη σύσταση ως: 32% Co_3O_4 και 68% Al_2O_3 .

Το χρώμα ποικίλλει ελαφρώς ανάλογα με τη μέθοδο κατασκευής και με την παρουσία και το ποσοστό ακαθαρσιών, αλλά συνήθως είναι μια καθαρή απόχρωση του μπλε, ειδικά στο φυσικό φως.

Μικροσκοπικά, οι κόκκοι είναι χαρακτηριστικοί, είναι μέτρια λεπτοί, ακανόνιστοι στο μέγεθος και στρογγυλεμένοι. Η επιφάνεια των μεγαλύτερων κόκκων έχει φλοιώδη υφή, ανοιχτό μπλε χρώμα στο διερχόμενο φως και είναι ισότροπη. Ο δείκτης διάθλασης είναι περίπου 1.74 στο μπλε φως (Merwin,1917).

Χημικά, το μπλε του κοβαλτίου είναι πολύ σταθερό είναι αδιάλυτο στα ισχυρά οξέα και τα αλκάλια, ενώ είναι απρόσβλητο από το φως του ήλιου. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλες τις τεχνικές ζωγραφικής, ακόμη και για μπλε χρώμα σε κεραμικά βερνίκια, με τον ίδιο σχεδόν τρόπο όπως χρησιμοποιείται και το οξείδιο του κοβαλτίου.

Το μπλε του κοβαλτίου ανακαλύφθηκε από τον Thenard το 1802. Ο De Wild δίνει μια συνοπτική περιγραφή της ιστορίας του και λέει ότι υιοθετήθηκε παντού, σχετικά



σύντομα μετά από την ανακάλυψή του και ειδικά στη Γαλλία. Στην Ολλανδία άρχισε να χρησιμοποιείται το 1840 (De Wild1929).

Δεδομένου ότι είναι ένα από τα πιο ακριβά χρώματα των καλλιτεχνών, άρχισε να νοθεύεται και να αναπληρώνεται από την ουλτραμαρίνη και από την μπλε ερυθρολακκίνη (blue lakes).

4.7.11. Αζουρίτης

(Azurite, mountain blue)

Ο Αζουρίτης είναι μια φυσική μπλε χρωστική ουσία που προέρχεται από το ορυκτό του αζουρίτη, είναι το βασικό ανθρακικό άλας του χαλκού, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Το ορυκτό εμφανίζεται σε διάφορα μέρη του κόσμου, στις δευτερογενείς αποθέσεις μεταλλεύματος χαλκού και είναι συχνά συνδεδεμένο με το πράσινο βασικό ανθρακικό άλας του χαλκού, το μαλαχίτη. Όπως και άλλες ορυκτές χρωστικές ουσίες, αυτό έχει προετοιμαστεί με προσεκτική επιλογή υλικού, με λειοτρίβηση, πλύσιμο, άφηση σε δεξαμενές νερού για να πέσουν τα πιο αδρόκοκκα και διαχωρισμό από αυτά με τη μέθοδο της επίπλευσης (Thompson,1936,pp.131-137). Έχει πάψει πολύ καιρό να είναι σημαντικό στη δυτική ζωγραφική και χρησιμοποιείται σπάνια σήμερα, εκτός από μια περιορισμένη χρήση στην Ανατολή.

Ο Αζουρίτης είναι κρυσταλλικός και ιδιαίτερα διαθλαστικός και διπλοθλαστικός. Όταν χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία, είναι αδρόκοκκος επειδή σε λεπτούς κόκκους, παίρνει απαλή απόχρωση και έχει αδύναμη καλυπτική ικανότητα. Κοσκινισμένος ο αζουρίτης με πλέγμα-mesh ενενήντα, έχει βαθύ ιώδες-μπλε χρώμα. Παραδοσιακά, εμφανίζεται περισσότερο στην τέμπερα επειδή με συνδετικό μέσο το λάδι είναι πιο σκούρο και μουντό και δεν έχει τη λάμψη που έχει στην τέμπερα.

Αν και υπάρχουν περιπτώσεις όπου η χρωστική ουσία έχει μετατραπεί σε πράσινη (μαλαχίτης) με ενυδάτωση, η πιο συνηθισμένη αιτία της αλλαγής στο χρώμα είναι η οπτική επίδραση των υπερκείμενων στρωμάτων του αλλοιωμένου στο χρώμα βερνικιού. Ο Αζουρίτης μαυρίζει με τη θερμότητα και από θερμά αλκάλια, ενώ είναι διαλυτός στα οξέα, ακόμη και στο οξικό οξύ αλλά υπό κανονικές συνθήκες είναι εντυπωσιακά σταθερή χρωστική ουσία.

Αυτό το φυσικό ανθρακικό άλας χαλκού ήταν αναμφισβήτητο η σημαντικότερη μπλε χρωστική ουσία στην ευρωπαϊκή ζωγραφική από τον 15^ο έως τα μέσα του 17^{ου} αιώνα και στα έργα ζωγραφικής εκείνης της περιόδου εμφανίζεται συχνότερα από την ουλτραμαρίνη.



Υπάρχουν στοιχεία (Laurie,1935,p.42) ότι η Ουγγαρία ήταν η κύρια πηγή τον 16^ο αιώνα, αλλά η χρωστική ουσία εξαφανίστηκε από την χρωστική παλέτα στα μέσα του 17^{ου} αιώνα, όταν η Ουγγαρία κυριεύθηκε από τους Τούρκους.

Ένα από τα πρόωρα ονόματα του αζουρίτη ήταν «azure d'Allemagne» δείχνοντας ότι προήλθε από τη Γερμανία. Ο Αζουρίτης ήταν η πιο σημαντική μπλε χρωστική ουσία στα έργα ζωγραφικής τοιχογραφιών της Ανατολής. Με διαφορά στο μέγεθος των κόκκων παράγονταν διαφορετικές αποχρώσεις. Προκαλεί εντύπωση, το γεγονός ότι δεν αναφέρεται μεταξύ των χρωστικών ουσιών στα Ρωμαϊκά έργα ζωγραφικής.

4.7.12. Μπλε Cerulean

(Cerulean blue)

Το μπλε Cerulean, είναι ουσιαστικά το κασσιτερικό άλας του κοβαλτίου $CoO.nSnO_2$ (Church,1901,p212). Είναι σταθερή και αδρανής χρωστική ουσία και δεν επηρεάζεται από το φως ή από ισχυρούς χημικούς παράγοντες. Είναι λεπτόκοκκη και αποτελείται από ομοιογενείς, στρογγυλεμένους κόκκους που είναι ισότροποι, με υψηλό δείκτη διάθλασης και πράσινο- μπλε χρώμα στο διερχόμενο φως. Δεν έχει δυνατή απόχρωση, αλλά είναι η μόνη μπλε χρωστική ουσία κοβαλτίου χωρίς ιώδη απόχρωση.

Ήταν γνωστό από την αρχή του 19^{ου} αιώνα ως μπλε ένωση, που μπορούσε να γίνει με θέρμανση οξειδίου του κασσίτερου σε διάλυμα κοβαλτίου, αλλά το έτος 1860 το εισήγαγε η εταιρία Messr G. Rowney and Co, με το όνομα "coeruleum" και πρότειναν τη χρήση του για ζωγραφική σε ακουαρέλα και ελαιογραφία (Rose,1916,p.289).

4.8. ΒΙΟΛΕΤΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

4.8.1. Βιολετί της ουλτραμαρίνης

(Ultramarine violet, ultramarine red)

Το βιολετί της ουλτραμαρίνης συντίθεται με μίξη της μπλε Na-ουλτραμαρίνης με χλωριούχο αμμώνιο NH_4Cl και θέρμανση για μερικές ώρες σε θερμοκρασία περίπου 150 °C. Το κόκκινο της ουλτραμαρίνης γίνεται με παρόμοιο τρόπο, εκτός από ότι το ξηρό αέριο υδροχλωρικού οξέος αντικαθιστά το χλωριούχο αμμώνιο.

Χημικά και φυσικά, η βιολετί ουλτραμαρίνη είναι παρόμοια με το μπλε ουλτραμαρίνης και συνήθως περιέχει ένα μεγάλο μέρος από αυτό. Δεν επηρεάζεται από τα αλκάλια και είναι ένα από τα πολύ λίγα βιολετί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη νωπογραφία. Στην ελαιογραφία το χρώμα είναι μουντό και δεν



έχει καλή καλυπτική ικανότητα. Είναι εύκολα διαθέσιμο σήμερα σε μορφή ξηρής σκόνης.

Η κόκκινη και βιολετί ουλτραμαρίνη αναπτύχθηκαν στη Γερμανία μεταξύ του 1870 και 1880 (Rose,1916,pp.193-195).

4.8.2. Βιολετί του κοβαλτίου

(Cobalt violet)

Το βιολετί του κοβαλτίου, παρασκευάζεται με διάφορους τρόπους, αλλά αυτό της αγοράς, είναι είτε άνυδρο φωσφορικό άλας κοβαλτίου, $Co_3(PO_4)_2$, είτε αρσενικό άλας κοβαλτίου, $Co_3(AsO_4)_2$, είτε μίγμα και των δύο. Η πιο σκούρα ποικιλία είναι το φωσφορικό άλας κοβαλτίου. Γίνεται με καθίζηση ενός διαλύματος άλατος κοβαλτίου με φωσφορικό δινатριούχο άλας, πλύση και έπειτα έντονη θέρμανση του ιζήματος.

Το χρώμα είναι κοκκινωπό βιολετί, διαφανές με αδύνατη καλυπτική ικανότητα και αυτό το γεγονός, εκτός από το υψηλό κόστος του, φαίνεται να είναι ο λόγος για τον οποίο δεν χρησιμοποιείται γενικότερα ως χρωστική ουσία (Gettens and Stout,1975,p.109). Είναι σταθερό και απρόσβλητο στα περισσότερα χημικά αντιδραστήρια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλες τις τεχνικές. Μικροσκοπικά, μπορεί να φανεί ότι αποτελείται από ακανόνιστους κόκκους. Δείγματα από διαφορετικές πηγές διαφέρουν λίγο στο μικροσκοπικό χαρακτήρα.

Η προετοιμασία του φωσφορικού άλατος κοβαλτίου ως χρωστική ουσία, περιγράφηκε πρώτα από τον Salvétat το 1859.

4.8.3. Βιολετί του μαγγανίου

(Manganese violet, permanent violet)

Βιολετί του μαγγανίου, λέγεται ότι είναι το φωσφορικό άλας αμμωνίου μαγγανίου, $(NH_4)_2Mn_2(P_2O_7)_2$ (Rose,1926,p.255). Για την παρασκευή του, το διοξείδιο του μαγγανίου και το φωσφορικό άλας αμμωνίου λειώνουν μαζί, με την απελευθέρωση της αμμωνίας και η λιωμένη ιώδης μάζα αφομοιώνεται με το φωσφορικό οξύ και θερμαίνεται έως ότου παραχθεί το σωστό χρώμα. Έπειτα το προϊόν πλένεται με προσοχή για να απαλλαχθεί από το φωσφορικό οξύ (Weber,1923,p.88).

Έχει ένα πιο αληθινό ιώδες χρώμα από ότι το βιολετί του κοβαλτίου (φωσφορικό άλας κοβαλτίου) που είναι πιο κόκκινο και φωτεινότερο (Church,1901,p.225). Η χρωστική ουσία είναι σταθερή στο φως και απρόσβλητη από τη θερμότητα, αλλά αποσυντίθεται από ισχυρά οξέα και από αλκάλια τα οποία την καθιστούν ακατάλληλη για τη νωπογραφία. Δεν χρησιμοποιείται πολύ από τους καλλιτέχνες επειδή έχει



μουντή απόχρωση και φτωχή καλυπτική ικανότητα (Doerner,1934,p.81). Το βιολετί του μαγγανίου είναι διπλοθλαστικό και ανήκει, πιθανόν, στο ορθορομβικό σύστημα (Merwin,1917,p.521).

Αρχικά ειπώθηκε ότι ανακαλύφθηκε από τους Messrs Wiston και Newton το 1890, αλλά είχε εισαχθεί το 1868 από τον Leykauf, με το όνομα "Nurnberg violet" (Rose,1916,p.254).

4.9. ΚΑΦΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

4.9.1. Σέπια

(Sepia, organic)

Η σέπια είναι η μαύρη ή σκούρα καφετιά, έγκριση, από το "σάκο μελανιού" των κοινών σουπιών ή του καλαμαριού. Αν και έχει προέλθει από τις σουπιές της Αγγλίας και της Μεσογείου, η πιο σύγχρονη σέπια είναι από την Κεϋλάνη. Το σκούρο μελάνι έχει πολύ υψηλή καλυπτική ικανότητα.

Για την προετοιμασία της σέπιας, οι σάκοι με το μελάνι αφαιρούνται από τις σουπιές, ξηραίνονται, κονιοποιούνται και βράζονται σε διάλυμα αλυσίβας. Το τμήμα που είναι διαλυτό στην αλυσίβα, κατακρημνίζεται με το υδροχλωρικό οξύ, πλένεται και ξηραίνεται σε χαμηλή θερμοκρασία. Έπειτα αλέθεται σε πολύ λεπτούς κόκκους ή προετοιμάζεται για χρήση ως υδατόχρωμα.

Η σέπια είναι μια σύνθετη αζωτούχα οργανική ένωση με χαρακτηριστική μυρωδιά ψαριού. Είναι από τη φύση της ένα οργανικό οξύ, διαλυτό στα αλκάλια. Επίσης διαλύεται στο νερό, στο οινόπνευμα και σε παρόμοιους οργανικούς διαλύτες. Αποχρωματίζεται από το νιτρικό οξύ και από τη χλωρίνη. Υπό κανονικές συνθήκες η σέπια είναι σταθερή. Είναι σχετικά αδιαφανές στις υπέρυθρες ακτίνες. Το χρώμα της σέπιας, όταν εφαρμόζεται αρχικά είναι μαύρο αλλά σταδιακά γίνεται κοκκινωπό-καφετί.

Αν και θεωρείται ότι η σέπια ήταν γνωστή και χρησιμοποιημένη στους κλασσικούς χρόνους, ιδιαίτερα ως μελάνι γραφής (Mitchell,1937,p.8), παρόλα αυτά δεν έγινε δημοφιλής πριν από το τέλος του 18^{ου} αιώνα από τους καλλιτέχνες στην Ευρώπη. Ο Meder αναφέρει ότι η σέπια εισήχθη ως χρωστική από τον καθηγητή Seydelmann της Δρέσδης μετά το 1778 (Gettens and Stout,1975,p.180).



4.9.2. Άσφαλτος

(ashphaltum, bitumen)

Η Άσφαλτος (πίσσα) είναι ένα καφετί μαύρο, εγγενές μίγμα υδρογονανθράκων με οξυγόνο, θείο και άζωτο και εμφανίζεται συχνά ως άμορφο, στερεό ή ημιστερεό υγρό στις περιοχές των αποθεμάτων πετρελαίου. Διαμορφώνεται πιθανόν με εξάτμιση των ελαφρύτερων συστατικών του πετρελαίου ή με πολυμερισμό και μερική οξειδωση του υπολείμματος.

Αυτό που χρησιμοποιήθηκε στα ευρωπαϊκά έργα ζωγραφικής προήλθε, από την περιοχή του Καύκασου. Στη Μεσοποταμία και την Αίγυπτο ήταν γνωστό και το χρησιμοποιούσαν από τους προϊστορικούς χρόνους (Partington,1935).

Η ακατέργαστη άσφαλτος θερμαίνεται συνήθως σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία για να διώξει την υγρασία και τα πτητικά υλικά προτού εφαρμοστεί με λάδι ή άλλα συνδετικά μέσα. Είναι απρόσβλητη από τα οξέα και δεν σαπωνοποιείται. Απαιτεί περίπου 150% λάδι στο άλεσμα. Κάτω από συνηθισμένες συνθήκες, είναι απρόσβλητη από το φως αλλά εξασθενεί με εκτεταμένη έκθεση.

Ήταν αγαπητή τον 18^ο αιώνα από τα σχολεία της Αγγλίας, με ατυχή συνέπειες μιας και εκείνα τα έργα ζωγραφικής έχουν παραμορφωθεί. Η άσφαλτος πωλείται στο εμπόριο των καλλιτεχνών με το όνομα "πίσσα". Επίσης οι ουσίες με την ονομασία mummy και bistre, είναι παρόμοιες στο χρώμα και στη σύσταση με την άσφαλτο αλλά είναι πιασώδης οργανικές ενώσεις με εντελώς διαφορετική προέλευση.

4.9.3. Καφέ του Van Dyke

(Van Dyke brown, Cassel earth, Cologne earth)

Το καφέ του Van Dyke Brown , είναι ένα όνομα που χρησιμοποιείται συνήθως για να υποδείξει μια καφετιά οργανική χρωστική ουσία που προέρχεται από γαιώδη υλικά παρόμοια με του λιγνίτη ή του καφέ άνθρακα. Περιέχει συνήθως πάνω από 90 % οργανική ουσία, με μια μικρή ποσότητα σιδήρου, αλουμίνας, πυριτίου κλ. Η μεγαλύτερη ποσότητα ακατέργαστου καφέ Van Dyke, έχει προέλθει από τη Γερμανία, κοντά στο Cassel και την Κολωνία.

Πήρε το όνομα της από το διάσημο καλλιτέχνη που το χρησιμοποιούσε (Weber,1923,p.115). Προετοιμάζεται πρώτα με θέρμανση για να διώξει την υπερβολική υγρασία και έπειτα με τις συνηθισμένες διαδικασίες όπως με τις γαιώδεις χρωστικές ουσίες. Έχει μια θερμή, καφέ-κόκκινη απόχρωση και δεδομένου ότι είναι μερικώς διαφανής στο λάδι, χρησιμοποιείται για το βερνίκωμα στα ξύλα. Μικροσκοπικά, είναι ετερογενής στο μέγεθος και τη σύνθεση των κόκκων. Οι κόκκοι



του είναι πιο αδιαφανείς και λιγότερο κρυσταλλικοί από ότι στις ώχρες και στις όμπρες. Όταν αναφλέγεται, καίγεται και αφήνει μια γκρίζα τέφρα ενώ όταν θερμαίνεται σε έναν σωλήνα ανάφλεξης, εκπέμπονται πισσώδεις ατμοί. Διαλύεται στο αραιό υδροξείδιο νατρίου και δίνει ένα καφέ διάλυμα. Λόγω της πισσώδους και ασφαλούχου φύσης του, είναι μια πρόσκαιρη χρωστική ουσία. Εξασθενεί στο ισχυρό φως και παίρνει μία κρύα γκρίζα απόχρωση. Με λάδι είναι πιο σταθερή από ότι με νερό.

Πιθανώς άρχισε να χρησιμοποιείται προς το τέλος του 17^{ου} και τις αρχές του 18^{ου} αιώνα όταν οι καφετιές αποχρώσεις έγιναν δημοφιλείς.

4.10. ΜΑΥΡΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

4.10.1. Μαύρο από κόκαλα

($C + Ca_3(PO_4)_2$, Bone Black, animal black, drop black)

Η μαύρη χρωστική από κόκαλα, φτιάχνεται με απανθράκωση κοκάλων από ζώα σε κλειστούς αποστακτήρες, συνήθως χρησιμοποιούνται κόκαλα που έχουν αποθηκευτεί σε κόλλες και έπειτα με βρασμό φεύγει το λίπος και η κόλλα. Το κάρβουνο από κόκαλα (bone black) έχει μπλε-μαύρο χρώμα και αρκετά λεία υφή (Bearn,1923,p.131). Αποτελείται από 10 % άνθρακα, 84% φωσφορικό άλας ασβεστίου και 6% ανθρακικό ασβέστιο. Αν και τα ασβεστιτικά συστατικά είναι άχρωμα, συντελούν στην αύξηση της ποιότητας και τελικά παράγεται ένα ανώτερο μαύρο χρώμα.

Μικροσκοπικά είναι χοντρόκοκκο με ακανόνιστους κόκκους στο σχήμα και στο μέγεθος, πολλοί εκ των οποίων είναι διαφανείς ενώ άλλοι καφέ. Στα καμένα κόκαλα, μια μικρή ποσότητα πολύ λεπτόκοκκου ανθρακούχου υλικού κρατιέται σε μια μεγάλη ποσότητα του φωσφορικού ασβεστίου (Merwin,1917,p.154). Κόκκοι με διάμετρο 5 μικρών εκπέμπουν ένα αισθητό καφετί χρώμα, ενώ εμφανίζονται οπτικά ομοιογενείς. Ο «φαινόμενος» δείκτης διάθλασης, όταν οι πόροι του γεμίζουν με λάδι, κυμαίνεται από 1.65 σε 1.70, άρα το επιθυμητό αποτέλεσμα της μικρής διαχυτικής ικανότητας, συνδέεται με την αποτελεσματική απορροφητική ικανότητα.

Το κάρβουνο από κόκαλα, στις μέρες μας, πωλείται με το όνομα ζωικό μέλαν "ivory black" και είναι το αγαπημένο των καλλιτεχνών. Είναι κατάλληλο στην υδατογραφία.



4.10.2. Μαύρο αιθάλης

(φούμου, Lamp black)

Είναι σχεδόν καθαρός (95%) άμορφος άνθρακας, ο οποίος συλλέγεται μέσα από πλίνθινους θαλάμους, από το συμπυκνωμένο καπνό της φωτιάς που καίει, το ορυκτό πετρέλαιο, πίσσα, κατράμι ή ρετσίνι. Δεν είναι ακριβώς καθαρό μαύρο στο χρώμα, αλλά έχει μια ελαφρώς γαλαζωπή χροιά και δίνει ένα ουδέτερο γκρι χρώμα.

Μικροσκοπικά είναι πολύ λεπτόκοκκο, ενιαίο και ομογενές. Δεν βρέχεται καλά στο νερό εξαιτίας τις μικρής ποσότητας του άκαυτου πετρελαίου που περιέχει. Η διαδικασία παραγωγής του περιγράφεται αναλυτικά από τον Πλίνιο.

4.10.3. Μαύρο από κάρβουνο ξύλου

(Charcoal black, Carbon Black)

Είναι το υπόλοιπο από την ξηρή απόσταξη των ξύλων, φτιάχνεται με θέρμανση σε κλειστούς θαλάμους και κλίβανους. Είναι αυτό που παράγεται από ξύλο ιτιάς, φλαμαριάς, οξιάς, σφενδάμου ή άλλης παρόμοιας ομαλής υφής ξύλο. Για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χρωστική το κάρβουνο(charcoal) αλέθεται και πλένεται έτσι ώστε να απομακρυνθεί το ανθρακικό κάλιο. Είναι ελαφρύ και πορώδες, ενώ κατά κάποιο τρόπο διατηρεί τη λεπτή υφή του ξύλου από το οποίο προέρχεται, για το λόγω αυτό έχει μικροσκοπικά χαρακτηριστική μορφή, με μικρούς κόκκους, αδιαφανής, επιμήκης και θρυμματισμένους. Αυτή η μορφή μαύρης χρωστικής έχει χρησιμοποιηθεί από τους προϊστορικούς χρόνους. Έχει γκρι-μαύρη αδύναμη απόχρωση. Ο Laure λέει ότι το ψυχρό γκρι χρώμα του Frans Hals είναι μίγμα λευκού του μολύβδου και ξυλοκάρβουνου (Laurie,1935,p.127).

4.10.4. Γραφίτης

(Graphite)

Ο γραφίτης είναι η κρυσταλλική μορφή του άνθρακα ο οποίος είναι ένα φυσικό ορυκτό ευρέως κατανεμημένο σε διάφορα μέρη του κόσμου. Η πιο σημαντική σύγχρονη πηγή είναι το Ceylon, ενώ πηγές στην Ευρώπη υπήρχαν στο Cumberland, στη Βαυαρία και στη Βοημία, όπου τα κοιτάσματα δούλευαν για αιώνες. Επίσης έχει φτιαχτεί και τεχνητά με τη διαδικασία σε καμίνι (Acheson process) γύρο στο 1891.

Ο γραφίτης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως προϊόν γραφής και πήρε το όνομά του από την ελληνική λέξη γράφειν. Έχει λιπαρή υφή και μουντό γκρι χρώμα. Είναι από τα πιο σταθερά και σκληρά χρωστικά υλικά, ενώ είναι σταθερό με όλες τις τεχνικές ζωγραφικής. Είχε χρησιμοποιηθεί περισσότερο ως υλικό σχεδιασμού παρά ως χρωστική ουσία (Thompson,1936,p.88).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΠΟΧΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΜΕΧΡΙ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΛΛΗΝΙΣΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟ.

Οι χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν σε τοιχογραφίες εξαρτήθηκαν από την διαθεσιμότητα των υλικών αυτών σε κάθε εποχή, καθώς επίσης και από τις προσωπικές προτιμήσεις των καλλιτεχνών.

Την εποχή του χαλκού αναπτύχθηκε σε μεγάλο βαθμό η ζωγραφική σε τοιχογραφίες. Σε αυτή την εποχή η χρωστική παλέτα είναι κάπως περιορισμένη. Χρησιμοποιούνται φυσικές ορυκτές ύλες, όπως ώχρες, κάρβουνο και το αιγυπτιακό μπλε. Οι καλλιτέχνες ζωγραφίζουν με τον κανόνα της τετραχρωμίας. Συνεπώς έπρεπε να χρησιμοποιούν μόνο τέσσερα χρώματα, ενώ με το συνδυασμό αυτών να παράγουν την εκάστοτε επιθυμητή απόχρωση.

Αξιόλογες τοιχογραφίες αυτής της εποχής έχουν βρεθεί στην Κνωσό, τη Σαντορίνη την Αγία τριάδα, της Μυκήνες, την Πύλο και την Κέα. Σε όλες τις τοιχογραφίες η χρωστική παλέτα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείτο από κόκκινο, κίτρινο, μαύρο και μπλε.

Η πρώτη μελέτη που δημοσιεύτηκε για της τοιχογραφίες της Θήρας ήταν του Noll (Noll,1975), ο οποίος υποστήριξε ότι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας και ότι δεν ανιχνεύθηκε κανένα οργανικό συνδετικό υλικό στις χρωστικές. Κάτι που επιβεβαιώνει ότι δεν χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ξηρογραφίας.

Ένα χρόνο αργότερα ο Philippakis (Philipakis, 1976), προσδιόρισε τη φύση των μπλε χρωστικών ουσιών. Προσδιόρισε τρεις τύπους μπλε χρωστικών ουσιών.

Ο πρώτος τύπος αποτελείτο από Αιγυπτιακό μπλε, με κυρίαρχο στοιχείο το χαλκό ($CuCaSi_4O_{10}$). Πρόκειται για την πρώτη συνθετική χρωστική ουσία στην ιστορία της ανθρωπότητας, βρέθηκε στην Αίγυπτο την 4^η δυναστεία από όπου πήρε και το όνομά της. Άλλα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν ήταν κασσίτερος, μόλυβδος και αρσενικό, που συσχετίστηκαν με το αιγυπτιακό μπλε, ως προς την πρώτη ύλη για το χαλκό, θα μπορούσαν να είναι ρινίσματα μπρούντζου, από σκουριά ή προϊόντα διάβρωσης, του καμινιού ρευστοποίησης του μπρούντζου.

Ο δεύτερος τύπος είναι ο γλαυκοφανής με κυρίαρχο στοιχείο το σίδηρο και πλήρη απουσία χαλκού. Πρόκειται για ένα ορυκτό που ανήκει στην ομάδα των αμφιβόλων και πιο συγκεκριμένα στους αποκαλούμενους μπλε αμφίβολους.



Η τρίτη ομάδα είναι συνδυασμός των δύο προηγούμενων, με τον σίδηρο να υπερσχύει και την παρουσία αρκετής ποσότητας χαλκού, δηλαδή μίξης γλαυκοφανούς με αιγυπτιακό μπλε.

Ένα ενδιαφέρον συμπέρασμα ήταν ότι καθαρός γλαυκοφανής έχει βρεθεί μόνο σε δείγματα από τοιχογραφίες στο Ακρωτήρι και την Κνωσό και έτσι υπέθεσαν ότι η τεχνολογία και η χρήση αυτής της χρωστικής περιορίστηκε πιθανόν σε αυτές τις περιοχές, γι' αυτό το λόγω ξεχάστηκε ή χάθηκε μετά την έκρηξη του ηφαιστείου.

Η μελέτη της Profi (Profi,1977), πρόσθεσε πληροφορίες γενικά για όλα τα ερυθρά χρώματα όπως: το κόκκινο, ροζ, πορτοκαλί και κίτρινο, που προσδιορίστηκαν ως ώχρες που περιείχαν αιματίτη ή/ και υδροξείδια σιδήρου (γκαιτίτη και λειμωνίτη), αργιλικά ορυκτά, χαλαζία ή και ασβεστίτη.

Ο Perdikatsis (Perdikatsis 1997) με τη μελέτη του σε τοιχογραφίες στο Ακρωτήρι κατέληξε στις ίδιες χρωστικές ουσίες. Δηλαδή για τα κόκκινα, κίτρινα και όλες τις ενδιάμεσες αποχρώσεις ότι είναι οξείδια σιδήρου [αιματίτης (Fe_2O_3)] και υδροξείδια σιδήρου, είτε σε κρυσταλλική μορφή [γκαιτίτης $FeO(OH)$] είτε σε άμορφη [λειμωνίτης $FeO(OH) \cdot H_2O$] ενώ για τα μπλε, Αιγυπτιακό μπλε, μπλε αμφίβολοι ή συνδυασμός αυτών.

Ταυτόχρονα σε αυτή τη μελέτη έγινε προσδιορισμός κοκκομετρίας και του πάχους του χρωματικού στρώματος κάτι που δεν είχε γίνει σε προηγούμενες μελέτες. Με βάση αυτά τα δεδομένα κατέληξε στο γεγονός ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση και την απόχρωση του χρώματος είναι η συγκέντρωση των συστατικών του τελικού χρώματος, το πάχος του χρωματικού στρώματος, καθώς και το μέγεθος των κόκκων.

Οι αποχρώσεις των μπλε ουσιών εξαρτώνται επίσης από το μέγεθος των κόκκων. Για το Αιγυπτιακό μπλε οι αποχρώσεις κυμαίνονται από μπλε έως γκρι για το πιο λεπτόκοκκο υλικό. Το ίδιο πράγμα ισχύει για τους "μπλε" αμφίβολους, οι οποίοι σε μικρά μεγέθη κόκκων, μετατρέπονται σε γκρι ή γίνονται σχεδόν άχρωμοι.

Οι μπλε αμφίβολοι μελετήθηκαν εκ νέου και η μελέτη κατέληξε ότι δεν πρόκειται για γλαυκοφανή, όπως αναφερόταν σε παλαιότερες μελέτες αλλά για ριμπεκίτη, ορυκτό που ανήκει στην ομάδα των μπλε αμφιβόλων με έντονο μπλε χρώμα έναντι του μπλε-γκρι του γλαυκοφανή.

Σε όμοια συμπεράσματα κατέληξε ο Cameron (Cameron,1978), από τη μελέτη τοιχογραφιών στην Κνωσό.



Όσον αφορά την τεχνική με την οποία ζωγράφιζαν σε αυτή την εποχή έχουν επικρατήσει διάφορες απόψεις. Άλλοι υποστηρίζουν ότι έχει χρησιμοποιηθεί η τεχνική της νωπογραφίας και άλλοι πάλι υποστηρίζουν αυτή της ξηρογραφίας.

Τελικά όπως φαίνεται από τη μελέτη της σχετικής βιβλιογραφίας (Asimenes,1978; Cameron,1978; Televantou,1994), για μεγάλες επιφάνειες χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της νωπογραφίας ενώ για λεπτομέρειες της ξηρογραφίας. Δηλαδή εφαρμόστηκαν μικτές τεχνικές.

Περνώντας στα Κλασικά και Ελληνιστικά χρόνια διαπιστώνουμε ότι η χρωστική παλέτα δεν άλλαξε και πολύ. Μια υπέροχη τοιχογραφία που απεικονίζει τη σκηνή του κυνηγιού βρέθηκε στο δεύτερο βασιλικό τάφο της Βεργίνας, από την οποία πάρθηκαν τα δείγματα που ανέλυσε ο Φιλλιπάκης το 1979. Η τοιχογραφία χρονολογείται τον 4^ο αιώνα π.Χ.

Όσον αφορά τις μπλε χρωστικές, χρησιμοποιήθηκε μόνο Αιγυπτιακό μπλε ενώ για τις αποχρώσεις των ερυθρών χρωμάτων στα οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου και γενικότερα στις ώχρες, προστέθηκε ένα επιπλέον ορυκτό η κιννάβαρη (HgS) ή θειούχος υδράργυρος, η οποία ανήκει στην ομάδα των σουλφιδίων και δεν συναντάται στην εποχή του χαλκού. Τέλος για να αποδοθεί το πράσινο χρώμα είχε γίνει μίξη αιγυπτιακού μπλε με ασβεστίτη.

Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα της μελέτης του Perdikatsis (2000) που συλλέχτηκαν από 16 διαφορετικές επιτύμβιες στήλες της Βεργίνας, που χρονολογούνται στην Ελληνιστική περίοδο.

Η ανάλυση και η εξέταση αποκάλυψαν χρωστικές οι οποίες προετοιμάστηκαν είτε με μίξη με λευκό του μολύβδου [$2PbCO_3.Pb(OH)_2$] ή και χωρίς αυτό. Η μπλε χρωστική που βρέθηκε είναι το γνωστό Αιγυπτιακό μπλε.

Η κόκκινη, καφέ και μοβ χρωστική, βασίζονται στη χρήση οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, όπως είναι ο αιματίτης, ο γκαιτίτης ή λειμωνίτης, συνδεδεμένα με διάφορα πυριτικά άλατα όπως χαλαζίας και αργιλικά ορυκτά.

Είναι ενδιαφέρον να τονιστεί ότι, η ακριβή κιννάβαρη δεν χρησιμοποιήθηκε σε καμία κόκκινη απόχρωση των επιτύμβιων στηλών της Βεργίνας, σε αντίθεση με τις επιτύμβιες στήλες της Δημητριάδας της Θεσσαλίας και της τοιχογραφίας που απεικονίζει τη σκηνή του κυνηγιού στο τάφο του Φιλίππου στη Βεργίνα.

Το λευκό του μολύβδου, γνωστό ως ψιμύθιο, έχει ένα αδιαφανές άσπρο χρώμα και είναι συνήθως κατάλληλο για ζωγραφική πάνω σε μάρμαρο, αλλά όχι στις νωπογραφίες δεδομένου ότι είναι αδιάλυτο στο νερό. Είναι κατά κανόνα μια τεχνητή χρωστική ουσία σύνθετου ανθρακικού άλατος του μολύβδου και υδροξειδίου του



μολύβδου με χημικό τύπο: $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Στην περίπτωση των επιτύμβιων στηλών της Βεργίνας χρησιμοποιήθηκε ως βάση με άλλα χρώματα, αλλά όχι ως λευκή χρωστική.

Για πρώτη φορά προσδιορίστηκε πράσινη χρωστική όπως ο μαλαχίτης $Cu_2CO_3(OH)_2$ και ο κονιχαλκίτης που είναι ένα σπάνιο υδροξείδιο αρσενικού άλατος χαλκού-ασβεστίου με χημικό τύπο $CaCuAsO_4(OH)$. Συνεπώς τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για χρωστικές ήταν δυο ειδών, τα τεχνητά και τα φυσικά: Τα τεχνητά ήταν το Αιγυπτιακό μπλε και το λευκό του μολύβδου, ενώ τα φυσικά ήταν τα οξείδια / υδροξείδια: του σιδήρου (αιματίτης, γκαιτίτης, λειμωνίτης), του χαλκού (μαλαχίτης, κονιχαλκίτης) και πυριτικά ορυκτά, όπως ο σερπεντίνης $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.

Συνοψίζοντας, όσον αφορά τα τεχνητά χρώματα στην Ελληνιστική περίοδο έχει προστεθεί το λευκό του μολύβδου ή ψιμύθιο, στα κόκκινα το ορυκτό κιννάβαρη ή μίνιο που ανήκει στην ομάδα των σουλφιδίων και έχει έντονο κόκκινο χρώμα.

Στα μπλε χρησιμοποιείται μόνον το Αιγυπτιακό μπλε και αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι χάθηκε η τεχνογνωσία της χρήσης των μπλε αμφιβόλων με την έκρηξη του ηφαιστείου της Σαντορίνης το 1500π.Χ.

Για μαύρο την εποχή του Χαλκού χρησιμοποιούσαν άνθρακα από ξύλο ή κόκαλα ή οξείδια του μαγγανίου ενώ στην Ελληνιστική περίοδο προστίθεται το ορυκτό του μαγνητίτη, ενώ πολύ σημαντικό είναι ότι σε αυτή την περίοδο συναντάμε και πράσινα ορυκτά δηλαδή τον μαλαχίτη και τον κονιχαλκίτη που σε προηγούμενες χρονικές περιόδους για την απόδοση του πράσινου χρησιμοποιούσαν κίτρινη ώχρα σαν βάση και από πάνω Αιγυπτιακό μπλε ή μπλε αμφιβόλους.

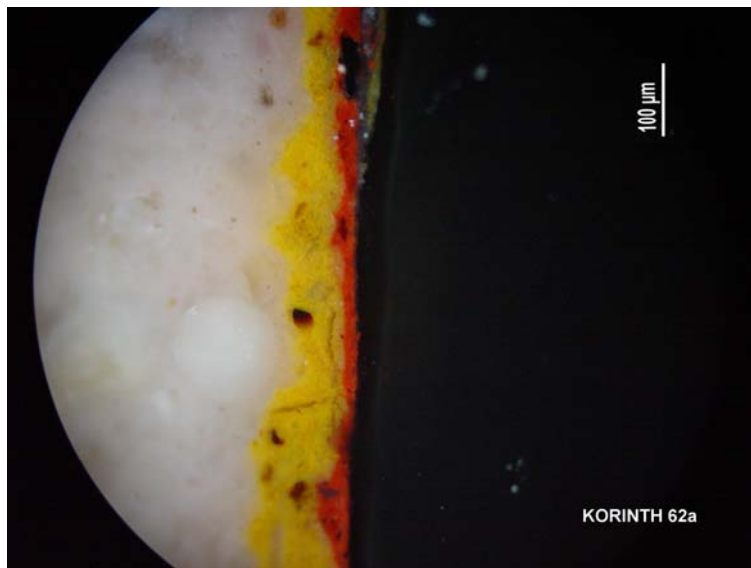
Όσον αφορά τις τεχνικές με τις οποίες ζωγράφιζαν οι Αρχαίοι Έλληνες όπως έχει ήδη αναφερθεί η νωπογραφία και η ξηρογραφία είναι οι δύο βασικές μέθοδοι από όπου έχουν παραχθεί όλες οι άλλες. Έχουν χρησιμοποιηθεί και οι δύο από την προϊστορική μέχρι και την Ελληνιστική περίοδο. Εκείνο λοιπόν που φαίνεται να αλλάζει είναι ότι οι καλλιτέχνες γνωρίζουν καλά τις χρωστικές πρώτες ύλες, βελτιώνεται η επεξεργασία τους και οι ύλες είναι λεπτότερες σε κοκκομετρία και είναι πιο ομοιόμορφες. Οι ζωγράφοι γνωρίζουν ποιες χρωστικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κάθε τεχνική, χωρίς να αλλοιωθεί το χρώμα τους με την επαφή με το συνδετικό υλικό.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΟΙΧΟΓΡΑΦΙΩΝ

6.1. ΝΩΠΟΓΡΑΦΙΑ

Νωπογραφία (fresco), στα ιταλικά σημαίνει νωπός, τρυφερός. Στην τέχνη είναι η ζωγραφική που γίνεται πάνω σε νωπό κονίαμα. Οι χρωστικές ουσίες δεν αναμειγνύονται με κόλλα αλλά απλώς με ασβεστόνερο, επειδή το χρώμα σταθεροποιείται πάνω στο ασβεστοκονίαμα χάρη στη χημική αντίδραση του ασβέστη με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Δηλαδή, σε αυτήν την περίπτωση δεν χρειάζεται συνδετικό υλικό, οι χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνται διαλυμένες σε ασβεστόνερο, πάνω στο νωπό ασβεστοκονίαμα και στερεώνονται πάνω στην επιφάνειά του λόγω της προσρόφησης και διάχυσής τους. Ο ασβέστης [υδροξείδιο του ασβεστίου $Ca(OH)_2$] παίρνει από την ατμόσφαιρα διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και μετατρέπεται σε κρυσταλλικό ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$), σε μορφή ασβεστίτη, που εγκλωβίζει τα σωματίδια της χρωστικής ουσίας και δίνει στα χρώματα μια ιδιότυπη γυαλάδα (Λεβίδης, 1994) (εικόνα 6.1). Τον ασβεστίτη αυτό τον αποκαλούμε δευτερογενή, σε αντίθεση με τον πρωτογενή που αποτελεί βασικό υλικό του κονιάματος και λειτουργεί σαν είδος «τσιμέντου» για τη σύνδεση του κονιάματος ή του χρωματικού στρώματος.



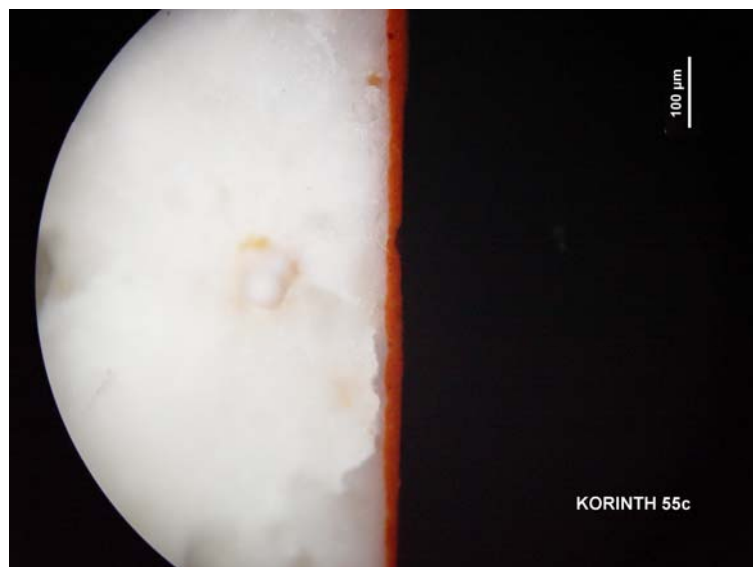
Εικόνα 6.1: Φωτογραφία δείγματος από πολωτικό μικροσκόπιο, νωπογραφίας.

6.2. ΞΗΡΟΓΡΑΦΙΑ

Ξηρογραφία (secco), αποκαλείται η ζωγραφική πάνω σε στεγνό (ξηρό) κονίαμα. Πρόκειται για την τεχνική της τέμπερας, όπου στη χρωστική ουσία (σκόνη) προστίθεται κόλλα, σαν συνδετικό μέσο, για να συγκολληθεί το χρώμα πάνω στην



επιφάνεια που ζωγραφίζεται. Το συνδετικό μέσο, μπορεί να είναι ζωική κόλα ή το κίτρινο του αυγού κλπ. (Λεβίδης,1994) (εικόνα 6.2).



Εικόνα 6.2: Φωτογραφία ξηρογραφίας από πολωτικό μικροσκόπιο.

6.3. ΑΛΛΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Εκτός των παραπάνω έχουν υπάρξει και άλλες τεχνικές σε διαφορετικές εποχές. Εντούτοις, η νωπογραφία και η ξηρογραφία παραμένουν οι δύο βασικές μέθοδοι απ' όπου όλες οι άλλες έχουν εξελιχθεί.

Πολλές φορές σε μια τοιχογραφία παρατηρείται η χρήση και των δύο τεχνικών. Για μεγάλες επιφάνειες χρησιμοποιούνταν η τεχνική της νωπογραφίας ενώ για τις λεπτομέρειες η τεχνική της ξηρογραφίας, δεδομένου ότι μέχρι να επιστρέψει ο καλλιτέχνης να ζωγραφίσει τη λεπτομέρεια το κονίαμα είχε είδη στεγνώσει.

Η μέθοδος που χρησιμοποιεί το λειωμένο κερί σαν συνδετική ύλη είναι η εγκαυστική. Δεν χρησιμοποιείται σε τοιχογραφίες, αλλά κυρίως για φορητές εικόνες, επιτύμβιες στήλες και ζωγραφική σε πολεμικά πλοία. Ο Πλίνιος αναφέρεται, σε μια τεχνική που ταιριάζει στην τέμπερα (ξηρογραφία) (Λεβίδης,1994), όπου ένα χρώμα μπαίνει ως υπόστρωμα ενός άλλου με σκοπό να δυναμώσει ή να ρίξει τον τόνο του χρώματος που θα μπει από πάνω, να το φωτίσει ή να το σκουρύνει, να του δώσει μια θερμότερη ή ψυχρότερη απόχρωση κλπ. Μια τέτοια τεχνική προϋποθέτει η τελευταία στρώση του χρώματος να είναι αραιή ή τα χρώματα να μην είναι πολύ καλυπτικά. Η τεχνική αυτή ήταν ήδη γνωστή από την εποχή του Χαλκού στην Ελλάδα.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ

7.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Προκειμένου να γίνει η μικροστροματογραφική μελέτη της τοιχογραφίας και των χρωστικών πρώτων υλών, καθώς και η μελέτη της τεχνικής ενός έργου ζωγραφικής, πάρθηκαν δείγματα μικρού μεγέθους ανάλογα με την διαθεσιμότητα τους.

Τα δείγματα ήταν της τάξεως από εκατοστό έως μικρότερου του χιλιοστού και αφού φωτογραφήθηκαν μακροσκοπικά με τη βοήθεια σκάνερ (εικόνα 1, παράρτημα Α), κόπηκαν κάθετα στη χρωματική επιφάνεια σε αδαμαντοφόρο κοπτικό δίσκο και τοποθετήθηκαν σε ειδικές κυλινδρικές φόρμες διαμέτρου 2,5 εκατοστών, μέσα στις οποίες χύθηκε το υλικό εγκλίσεως (ρητίνη), με τη χρωματική επιφάνεια παράλληλη στον άξονα του κυλίνδρου.

Έπειτα εμποτίστηκαν στο κενό, έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας των πόρων του δείγματος, καθώς επίσης και ο αέρας που ήταν εγκλωβισμένος στη ρητίνη, ο οποίος σε αντίθετη περίπτωση θα δημιουργούσε φυσαλίδες με αποτέλεσμα τη δυσχέρυνση της στίλβωσης.

7.1.1. Λείανση παρασκευασμάτων

Σαν λειαντικό μέσο χρησιμοποιήθηκε καρβίδιο του πυριτίου ή αλουμίνα διαφόρων κοκκομετριών. Οι κοκκομετρίες των λειαντικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν αναγράφονται στον πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1: Χαρακτηρισμός, μεγέθους κόκκων και χρήση των λειαντικών μέσων.

Χαρακτηρισμός υλικού	Μέγεθος κόκκων	Χρήση
SiC 120 mesh	125-90	Προλείανση
SiC 220 mesh	75-45	
SiC 320 mesh	49-16,5	
SiC 400 mesh	32-8	
SiC 600 mesh	19-3	Λείανση
SiC 800 mesh	14-3	
Al ₂ O ₃ 1000 mesh	10-1	Στίλβωση
Al ₂ O ₃ 1200 mesh	7-1	
Διαμάντι 1500 mesh	3	

Η λείανση των παρασκευασμάτων έγινε σε τρία στάδια με διαφορετικές κοκκομετρίες των λειαντικών μέσων. Τα παρασκευάσματα λειάνθηκαν σε μηχανή, επάνω σε ένα περιστρεφόμενο μεταλλικό δίσκο καθώς επίσης και με το χέρι πάνω σε γυάλινη



πλάκα με τις κοκκομετρίες των λειαντικών μέσων του πρώτου σταδίου. Η λείανση έγινε κατά κανόνα παρουσία νερού.

Κατά το δεύτερο και τρίτο στάδιο η λείανση έγινε με το χέρι επάνω σε γυάλινη πλάκα με τη σειρά των κοκκομετριών 600,800,1000 και 1200, μέσω περιστροφικών κινήσεων του χεριού επάνω στη συνολική επιφάνεια της γυάλινης πλάκας. Η διάρκεια της λείανσης κυμάνθηκε μεταξύ 5 και 10 λεπτών για το κάθε παρασκεύασμα.

Η στίλβωση έγινε με τη μέθοδο Winterdiaplast, κατά την οποία χρησιμοποιούνται αδαμανταλοιφές, οι οποίες είναι διαλυτές σε νερό, αλκοόλ και λάδι. Η στίλβωση έγινε με περιστρεφόμενους δίσκους, σαν λιπαντικό χρησιμοποιήθηκε νερό.

Η πρόοδος και η ποιότητα της στίλβωσης ελέγχεται με οπτικό μικροσκόπιο.

Στη συνέχεια γίνεται οπτική μικροστρωματογραφική μελέτη με τη βοήθεια πολωτικού μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός και φωτογράφιση με ψηφιακή μηχανή (εικόνα 2,παράρτημα Α) προκειμένου να είναι δυνατή η περαιτέρω ψηφιακή επεξεργασία της εικόνας.

7.1.2. Πολωτικό μικροσκόπιο

Χρησιμοποιήθηκε πολωτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός τύπου ZEIS AXIOLAB. Η παρατήρηση έγινε με αντικειμενικό φακό 10x ή 20x με προσοφθάλμιο 10x. Δηλαδή η συνολική μεγέθυνση ήταν 100x ή 200x.

Έγινε περιγραφή του παρασκευάσματος και ιδιαίτερα του χρωματικού στρώματος και ψηφιακή φωτογράφιση.

Η επεξεργασία εικόνας καθώς και η μέτρηση των χρωματικών στρωμάτων και της κοκκομετρίας (εικόνα 3,παράρτημα Α) έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος Image Pro Plus.

Ο προσδιορισμός των χρωστικών έγινε με την τεχνική ανάλυσης της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), σε συνδυασμό με φασματομέτρο διασκορπιζόμενης ενέργειας ακτίνων -X (EDS) και τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Οι βασικές αρχές των τεχνικών αυτών περιγράφονται παρακάτω.

7.1.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) τύπου JEOL JSM 5400.

Βασική λειτουργία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM).

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική για τη μορφολογική μελέτη των υλικών με υψηλή ανάλυση.



Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας (10-40 KeV).

Με την ακινητοποίηση της δέσμης ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένο σημείο του παρασκευάσματος παράγονται χαρακτηριστικές ακτίνες-X, επομένως η μέθοδος χρησιμοποιείται για χημική ανάλυση, μέσω ενός φασματομέτρου διασκορπιζόμενης ενέργειας ακτίνων-X (EDS).

Τα κύρια μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι το νήμα εκπομπής ηλεκτρονίων, οι συγκεντρωτικοί φακοί, οι αντικειμενικοί φακοί, η τράπεζα που τοποθετείται το δείγμα και οι ανιχνευτές ηλεκτρονίων. Παρακάτω αναφέρεται αναλυτικά η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

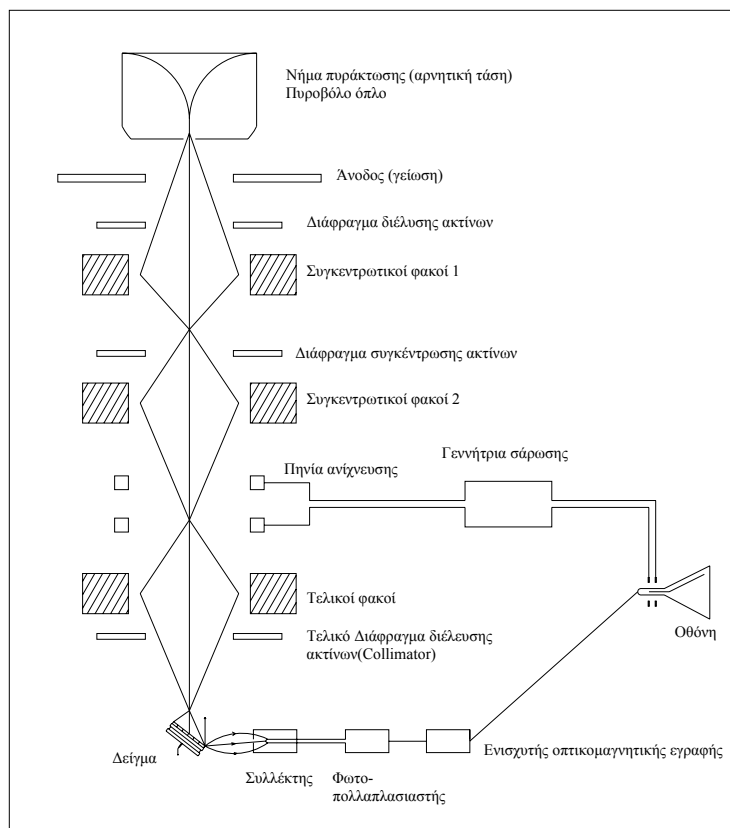
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (εικ.7.1) αποτελείται από το πολυβόλο (νήμα) ηλεκτρονίων το οποίο παράγει μια δέσμη ηλεκτρονίων. Ως πηγή ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται ένα νήμα βολφραμίου το οποίο βρίσκεται σε υψηλό κενό της τάξης των 10^{-5} torr (Trewin,1991).

Για την αποδοτική διέγερση του δείγματος και την παραγωγή ακτίνων-X, η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που βομβαρδίζουν το δείγμα πρέπει να είναι της τάξης των 15-30 kV. Αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή θετικής διαφοράς δυναμικού γύρω στα 15 με 30 kV, μεταξύ του νήματος βολφραμίου και του δείγματος, χρησιμοποιώντας μια σταθερή γεννήτρια υψηλής τάσης.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η εφαρμογή του δυναμικού, απαιτεί η επιφάνεια του δείγματος να είναι αγωγίμη. Μη μεταλλικά δείγματα όπως τα περισσότερα ορυκτά, καθίστανται αγωγίμα με εξάχνωση στρώματος γραφίτη ($\approx 200 \text{ \AA}$) ή χρυσού.

Η δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται διαμέσου μιας σειράς δύο ή περισσότερων ηλεκτρομαγνητικών (συγκεντρωτικών) φακών. Οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί έχουν την ικανότητα να εστιάζουν την παρεκκλίνουσα δέσμη ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος με διάμετρο δέσμης $\leq 1 \mu\text{m}$.

Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος με την δέσμη ηλεκτρονίων δημιουργεί ηλεκτρονική εικόνα υψηλής ανάλυσης με διακριτική ικανότητα $< 0.01 \mu\text{m}$.



Εικόνα 7.1: Σχηματική λειτουργίας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Κυκλικά στενά ανοίγματα (collimators)(οπές διέλευσης ακτίνων), φτιαγμένα από Pt, Mo, τοποθετούνται στα διάφορα σημεία κατά μήκος της πορείας των ακτίνων για να περιορίσουν την απόκλιση ακτίνων και να ελαχιστοποιήσουν μια μορφή οπτικής διαστρέβλωσης αποκαλούμενη σφαιρική παρέκκλιση, στην οποία οι μαγνητικοί φακοί είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι

Πριν από τους τελευταίους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς (αντικειμενικοί φακοί) και κοντά σε αυτούς τοποθετούνται οι ανιχνευτές ηλεκτρονίων οι οποίοι είναι εξοπλισμένοι με ένα σύνολο πηνίων ανίχνευσης, τα οποία ανιχνεύουν τη δέσμη ηλεκτρονίων.

Η τυποποιημένη μορφή ανίχνευσης είναι το δυσδιάστατο ράστερ (σάρωση) στο οποίο ένα μέρος της επιφάνειας του δείγματος απεικονίζεται από διαδοχικές σαρώσεις γραμμών της ηλεκτρονικής δέσμης.

Η αντίθεση στην εικόνα των καθοδικών ακτίνων οφείλεται στη διακύμανση της ανάκλασης στην επιφάνεια σάρωσης του δείγματος.

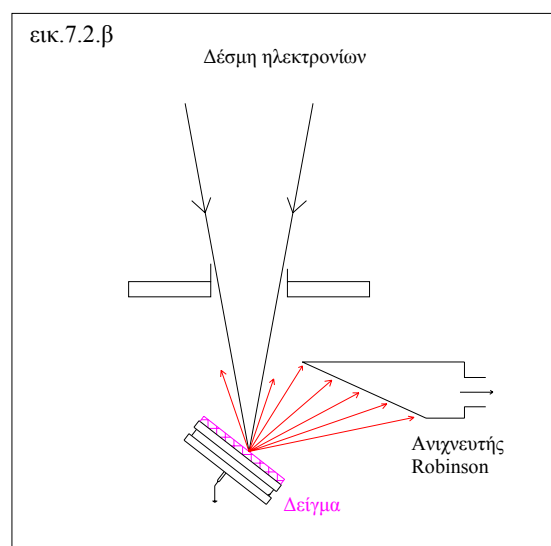
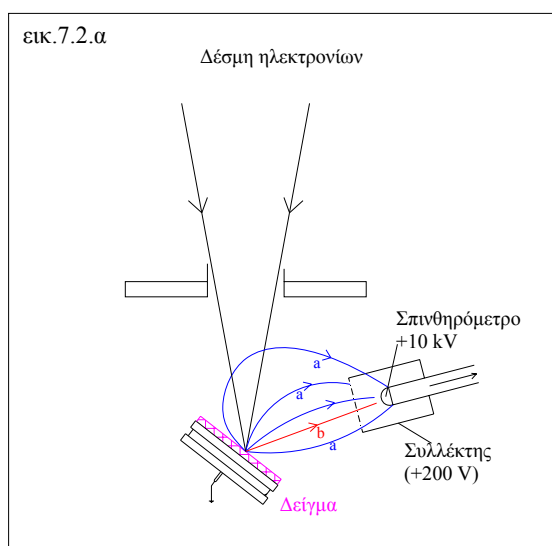
Όταν η δέσμη ηλεκτρονίων προσκρούει την επιφάνεια του παρασκευάσματος μερικά ηλεκτρόνια ανακλώνται, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE) ενώ άλλα ελευθερώνουν μικρή ποσότητα ενέργειας, δευτερογεννή ηλεκτρόνια (SE).



Τα οπισθοσκεδαζόμενα (BSE) και τα δευτερογεννή (SE) ηλεκτρόνια ανακλώνται και εκπέμπονται από το δείγμα ενώ συλλέγονται από ένα σπινθηρόμετρο το οποίο εκπέμπει ένα παλμό φωτός από την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων. Το εκπεμπόμενο φως έπειτα μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα και ενισχύεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή.

Μέθοδοι λειτουργίας εκπομπής (SE) και σκέδασης (BSE) ηλεκτρονίων

Κατά την κανονική λειτουργία συλλέγονται και τα εκπεμπόμενα και τα ανακλώμενα ηλεκτρόνια (εικόν 7.2.a) ενώ το πλέγμα προστασίας του σπινθηρόμετρου είναι θετικά φορτισμένο. Όταν λειτουργεί με κατοπτρικό (αντανακλαστικό) τρόπο, τα μικρής ενέργειας δευτερογενή ηλεκτρόνια (SE) αποτρέπονται και δεν φτάνουν στο συλλέκτη με την εφαρμογή αρνητικής τάσης (-100 έως -300 V) στο προστατευτικό πλέγμα ενώ συλλέγονται μόνο τα υψηλής ενέργειας ανακλώμενα ηλεκτρόνια. Ως συλλέκτης συνήθως χρησιμοποιείται σπινθηρόμετρο- φωτοπολλαπλασιαστής που τοποθετείται μακριά από το παρασκεύασμα επειδή τα χαμηλής έντασης ηλεκτρόνια έλκονται από το σπινθηρόμετρο λόγω της εφαρμοζόμενης τάσης. Αυτός ο τύπος ανιχνευτή δεν είναι ικανός να συλλέξει τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και για το λόγο αυτό κατασκευάστηκαν ειδικοί ανιχνευτές. Όλα τα είδη αυτών των ανιχνευτών σχηματίζουν γωνία τέτοια με το παρασκεύασμα, με σκοπό να μαζέψουν όσο το δυνατόν περισσότερα ηλεκτρόνια (εικ. 7.2.b).



Εικόνα 7.2α: Συλλογή εκπεμπομένων ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (πορεία α) από το σπινθηρόμετρο στο θετικά φορτισμένο συλλέκτη. Συλλέγονται επίσης και ανακλώμενα ηλεκτρόνια (πορεία β). **Εικόνα 7.2β:** Συλλογή ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας από ένα σπινθηρόμετρο οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων τύπου Robinson.

Η διαφορά της φωτεινότητας (contrast) στην εικόνα οφείλεται στους παρακάτω παράγοντες (Trewin, 1991):



(α) Γενική τοπογραφία και προσανατολισμός της επιφάνειας του δείγματος.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ανακλώμενα ηλεκτρόνια (BSE) γενικά έχουν αρκετά υψηλή ενέργεια έτσι ώστε να κινούνται σε ευθεία τροχιά και για αυτό το λόγο πρέπει να σχηματίζεται κατάλληλη γωνία μεταξύ της δέσμης, της επιφάνειας και του ανιχνευτή, ως εκ τούτου πλεονεκτήματος της ευρείας γωνίας των ανιχνευτών. Τα χαμηλής ενέργειας δευτερογενή ηλεκτρόνια (SE) έχουν πορεία η οποία εύκολα μπορεί να παρεκκλίνει από το πεδίο που δημιουργείται από το δυναμικό του προστατευτικού του συλλέκτη. Αυτή η πληροφορία μπορεί να συλλεχθεί από τις περιοχές που δεν είναι σε ευθεία γραμμή με το συλλέκτη.

Δίνοντας κλίση στο παρασκεύασμα προς το συλλέκτη αυξάνεται η ικανότητα της συλλογής, συνεπώς και η φωτεινότητα (contrast), ειδικά σε ανακλώμενη ρύθμιση. Κατά αυτό τον τρόπο η φωτεινότητα της εικόνας εξαρτάται από τον προσανατολισμό της επιφάνειας του παρασκευάσματος.

(β) Χημεία της επιφάνειας του δείγματος.

Ο βαθμός ανάκλασης των ηλεκτρονίων από μια επίπεδη επιφάνεια γερμένη προς τον ανιχνευτή εξαρτάται από τη χημική σύνθεση της επιφάνειας. Ο συντελεστής ανάκλασης αυξάνεται όσο αυξάνεται και ο ατομικός αριθμός και έτσι περιοχές με υψηλό ατομικό αριθμό εμφανίζονται φωτεινότερες (εικόνα 4, παράρτημα Α).

Λειτουργώντας σε κανονική ανακλώμενη-εκπεμπόμενη ρύθμιση (SE & BSE), αυτό το φαινόμενο καλύπτεται από το φαινόμενο τοπογραφίας, αλλά μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικό χρησιμοποιώντας ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων να παραχθούν εικόνες από στιλβωμένες επιφάνειες οι οποίες κάτω από ευνοϊκές συνθήκες, μπορούν να αποκαλύψουν διαφορές στον ατομικό αριθμό ακόμα και κάτω του 0,12 .

(γ) Διαφορές στο ηλεκτρικό δυναμικό στην επιφάνεια του δείγματος.

Η τροχιά των χαμηλής ενέργειας δευτερογενών ηλεκτρονίων επηρεάζεται από μικρές διακυμάνσεις στη φόρτιση της επιφάνειας του δείγματος. Περιοχές στην επιφάνεια που είναι αρνητικά φορτισμένες εμφανίζονται φωτεινότερες και αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως φαινόμενο τροφοδοσίας το οποίο συμβαίνει εάν το σημείο πρόσκρουσης της δέσμης δεν είναι ικανοποιητικά γειωμένο είτε από τη φυσική αγωγιμότητα του δείγματος είτε της εφαρμοσμένης επικάλυψης. Η συσσώρευση τάσης μερικών βολτ αυξάνει την κύρια τροφοδοσία με χαμηλής ενέργειας ηλεκτρόνια αλλά με υψηλής ενέργειας οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια απαιτείται φόρτιση μερικών κιλοβολτ. Για το λόγο αυτό οι εικόνες των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων είναι ελεύθερες τάσης.

**Μέθοδος ανίχνευσης των ακτίνων-Χ, φασματόμετρο διασποράς μήκους κύματος(WD) & διασποράς ενέργειας(ED).**

Για την χημική μικροανάλυση μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ακτίνες-Χ που εκπέμπονται όταν δέσμη ηλεκτρονίων προσκρούει στο δείγμα.

Όταν ένα ηλεκτρόνιο προσκρούσει σε ηλεκτρόνιο ενός ατόμου του δείγματος, το τελευταίο εξωστρακίζεται έξω από το άτομο με αποτέλεσμα τον ιονισμό του ατόμου. Η θέση του ηλεκτρονίου που εξωστρακίστηκε καταλαμβάνεται αμέσως με την πτώση ενός ηλεκτρονίου υψηλότερης τροχιακής κατάστασης η οποία συνοδεύεται με την εκπομπή ενός φωτονίου ακτίνων-Χ, ενέργειας ίση με τη διαφορά των ενεργειακών σταθμών των δύο τροχιών. Έτσι τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου είναι δυνατό να εκπέμπουν μ'αυτό τον τρόπο ακτίνες-Χ μόνο συγκεκριμένων ενεργειών, δηλαδή συγκεκριμένων συχνοτήτων.

Η λεπτομερής χημική ανάλυση από την επιφάνεια του δείγματος γίνεται με τη βοήθεια ανιχνευτών, που ανιχνεύουν και αναλύουν της ακτίνες-Χ. Τα φασματόμετρα διασποράς μήκους κύματος (WDS) και διασποράς ενέργειας (EDS), αποτελούν τις συμπληρωματικές χημικές τεχνικές μικροανάλυσης των ακτίνων-Χ. Και οι δυο τεχνικές ταξινομούν, αναλύουν και προσδιορίζουν τα επί μέρους χημικά στοιχεία σε ένα δείγμα αλλά με διαφορετική προσέγγιση.

Στο φασματόμετρο διασποράς μήκους κύματος (WDS) οι ακτίνες-Χ διαθλώνται από έναν κρύσταλλο, από τον οποίο εκκείνες που πληρούν την εξίσωση Bragg, $\lambda=2d \sin\theta$, περνάνε στον ανιχνευτή για να μετρηθούν. Στην παραπάνω εξίσωση, το $2d$ είναι σταθερά του κρύσταλλου ανιχνευτή, οπότε μετρώντας το $\sin\theta$ προσδιορίζεται το λ .

Οι ακτίνες-Χ λοιπόν διαχωρίζονται μέσω της διάθλασης και τα μεμονωμένα μήκη κύματος ανιχνεύονται στις διαφορετικές θέσεις φασματόμετρων.

Το πιο ελαφρύ στοιχείο που μπορεί να ανιχνευθεί με διάκριση μήκους κύματος είναι το βόριο $Z=5$.

Το φασματόμετρο διασκορπιζόμενης ενέργειας (EDS) χρησιμοποιείται ευρέως και ο ανιχνευτής του είναι ένας μονοκρύσταλλος πυριτίου(Si) που έχει εμβολιαστεί με λίθιο (Li), ο οποίος πρέπει να ψύχεται με τη βοήθεια υγρού αζώτου (θερμοκρασία - 196 °C). Η δέσμη ακτίνων -Χ περνάει από τον ανιχνευτή, δημιουργώντας διαφορετικούς παλμούς για κάθε διαφορετική ενέργεια (μήκος κύματος) ακτίνων-Χ και το τελικό σήμα διαχωρίζεται από έναν αναλυτή πολλαπλών καναλιών, όπου κάθε κανάλι αποθηκεύει συγκεκριμένη ενέργεια.

Συλλέγονται λοιπόν ταυτόχρονα όλες οι ενέργειες και απεικονίζονται οι κρούσεις των αριθμήσεων των εκπεμπόμενων ακτίνων -Χ έναντι της ενέργειας των ακτίνων-Χ



(εικόνα 5, παράρτημα Α). Με ένα συμβατικό ανιχνευτή πυριτίου (Si) το ελαφρύτερο στοιχείο που μπορεί να ανιχνευτεί είναι το Na, με $Z=11$.

Για την μικροανάλυση των παρασκευασμάτων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε φασματομέτρο EDS τύπου INCA Energy 300 της εταιρίας Oxford.

Στη συνέχεια με τη βοήθεια του προγράμματος INCA επεξεργάστηκαν τα αποτελέσματα.

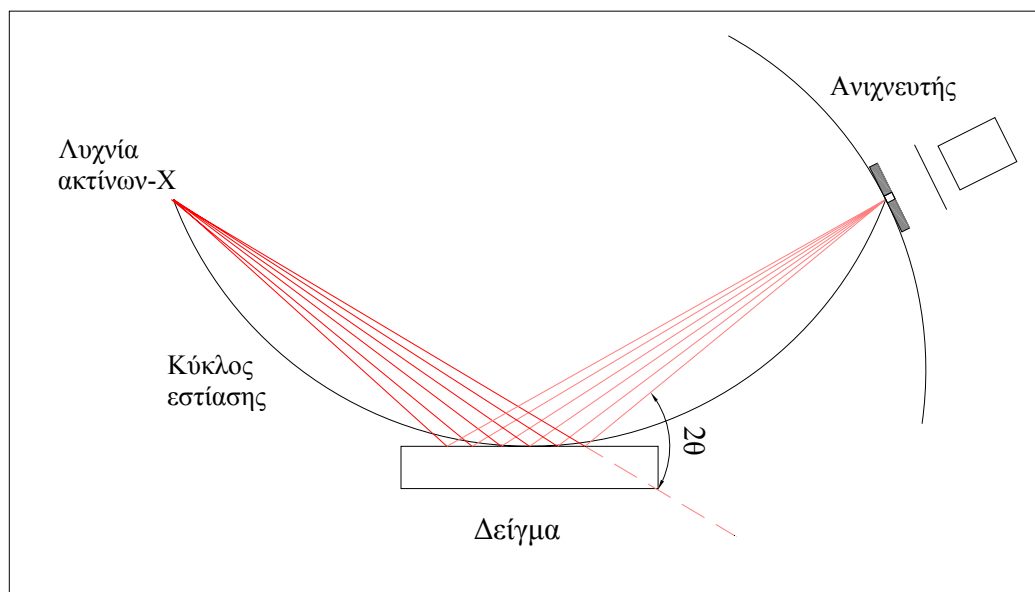
7.1.4. Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (XRD)

Η ορυκτολογική ανάλυση μερικών δειγμάτων (όσων διέθεταν αρκετή ποσότητα) πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD). Σαν ακτίνες-Χ εννοούνται συνήθως οι ακτίνες εκείνες που καλύπτουν το μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται μεταξύ 0,1 και 100 °Å (Κωστάκης, 1999). Το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου D-500 Siemens.

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ είναι η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσης, η λυχνία των ακτίνων-Χ, το γωνιόμετρο (εικ. 7.3), ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος.

Το προς ανάλυση δείγμα ευρίσκεται υπο μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών cm^2 έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζας δείγματος της τάξης του 1 g, την οποία κατανέμουμε έτσι στη κοιλότητα του πλακιδίου ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Το επίπεδο αυτό παρασκεύασμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ. Ο απαριθμητής περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2θ/min ενώ το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min. Αυτό συμβαίνει διότι με τη σύγχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και την περιστροφή του δείγματος σκόπιμο είναι ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και με το σημείο εξόδου των ακτίνων-Χ της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό γίνεται δυνατή η καταγραφή των ακτίνων που πληρούν την εξίσωση BRAGG.

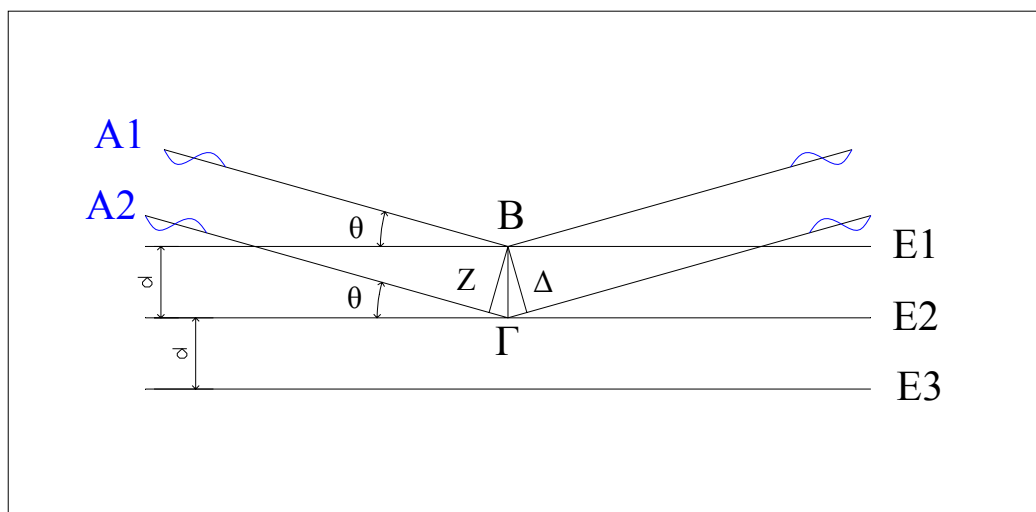


Εικόνα 7.3: Σχηματική παράσταση γωνιομέτρου.

Εξίσωση BRAGG

Κατά τον W.L.BRAGG η περίθλαση των ακτίνων-X στους κρυστάλλους ερμηνεύεται σαν ανάκλαση των ακτίνων-X, οι οποίες προσπίπτουν υπο ορισμένη γωνία στα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου.

Η ανάκλαση των ακτίνων-X διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός λόγω της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης της προσπίπτουσας δέσμης των ακτίνων-X στον κρύσταλλο, η οποία διαπερνά ένα μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν να απορροφηθεί (εικ.7.4).



Εικόνα 7.4: Περίθλαση των ακτίνων-X σύμφωνα με την εξίσωση του BRAGG



Στην εικόνα 7.4 φαίνονται δύο παράλληλες ακτίνες-Χ που προσπίπτουν με γωνία θ πάνω στα πλεγματικά επίπεδα.

$Z\Gamma + \Gamma\Delta = 2Z\Gamma$. Δεδομένου ότι για το τρίγωνο $BZ\Gamma$ ισχύει $Z\Gamma = B\Gamma$ $\eta\mu\theta = d \eta\mu\theta$, προκύπτει η σχέση :

$n \lambda = 2 d \eta\mu\theta$, εξίσωση του Bragg

όπου λ : μήκος κύματος

d : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

θ : γωνία πρόσπτωσης

n : τάξη ανάκλασης

Η συνηθέστερη λυχνία ακτίνων-Χ είναι του χαλκού (Cu) με μήκος κύματος $\approx 1,54\text{\AA}$.

Αξιολόγηση διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ

Τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (κρούσεις (counts) ως προς την γωνία ανάκλασης), αξιολογούνται με ειδικό λογισμικό της εταιρίας SOCABIM, το Diffrac Plus. Το λογισμικό προσδιορίζει αυτόματα τις γωνίες περίθλασης με τις αντίστοιχες εντάσεις.

Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων γίνεται με την βοήθεια της βάσης δεδομένων PDF (Powder Diffraction File), στην οποία υπάρχουν δεδομένα όλων των γνωστών κρυσταλλικών φάσεων, ανόργανων και οργανικών.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΒΑΣΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Στην μελέτη των χρωστικών υλικών των τοιχογραφιών μελετήθηκαν 70 δείγματα με πολλές και διαφορετικές μετρήσεις. Για την εξαγωγή συμπερασμάτων θα πρέπει τα δείγματα να ταξινομηθούν και να συγκριθούν μεταξύ τους. Η αποθήκευση και ταξινόμηση των δειγμάτων μπορεί να γίνει ευκολότερα μέσω μιας βάσης δεδομένων.

8.1. Ορισμοί

Μια βάση δεδομένων είναι ένας οργανωμένος τρόπος αποθήκευσης και διαχείρισης πληροφοριών. Ειδικότερα οι σχεσιακές βάσεις δεδομένων (Relational databases) χρησιμοποιούν πίνακες για την οργάνωση και αποθήκευση των δεδομένων, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με σχέσεις. Οι σχέσεις αυτές προκύπτουν από τα κοινά πεδία που υπάρχουν σε αυτούς τους πίνακες. Κάθε πίνακας έχει στήλες, που ονομάζονται πεδία και γραμμές, που ονομάζονται εγγραφές. Η διαδικασία σχεδίασης μιας σχεσιακής βάσης δεδομένων ξεκινά συνήθως από έναν πίνακα, ο οποίος περιέχει πεδία και εγγραφές. Ο πίνακας αυτός περιέχει διάφορες ανωμαλίες, όπως είναι η πολλαπλή αποθήκευση δεδομένων π.χ. το όνομα της περιοχής που βρέθηκε ένα δείγμα αποθηκεύεται περισσότερες από μια φορές. Για να εξαλειφθούν αυτές οι ανωμαλίες ακολουθείται μια συγκεκριμένη μεθοδολογία η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την διάσπαση του πίνακα αυτού σε πολλούς μικρότερους οι οποίοι σχετίζονται μεταξύ τους. Η διαδικασία αυτή λέγεται κανονικοποίηση και αποτελεί το θεμελιώδες βήμα στην σχεδίαση μιας σχεσιακής βάσης δεδομένων.

Η διαχείριση μιας σχεσιακής βάσης δεδομένων γίνεται συνήθως από ειδικά προγράμματα τα οποία ονομάζονται συστήματα διαχείρισης βάσεων δεδομένων (DBMS, database management systems). Τέτοια προγράμματα μπορούν είτε να βρεθούν έτοιμα στο εμπόριο, όπως για παράδειγμα η Microsoft Access, είτε να κατασκευαστούν κατά παραγγελία.

8.2. Σκοπός

Σκοπός της βάσης δεδομένων είναι η αποθήκευση όλων των μορφών μετρήσεων που έγιναν στην παρούσα εργασία, όπως μακροσκοπικές παρατηρήσεις, μικροφωτογραφίες αναλύσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (φωτογραφίες και χημικές αναλύσεις), μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, μετρήσεις I.R, RAMAN κλπ.



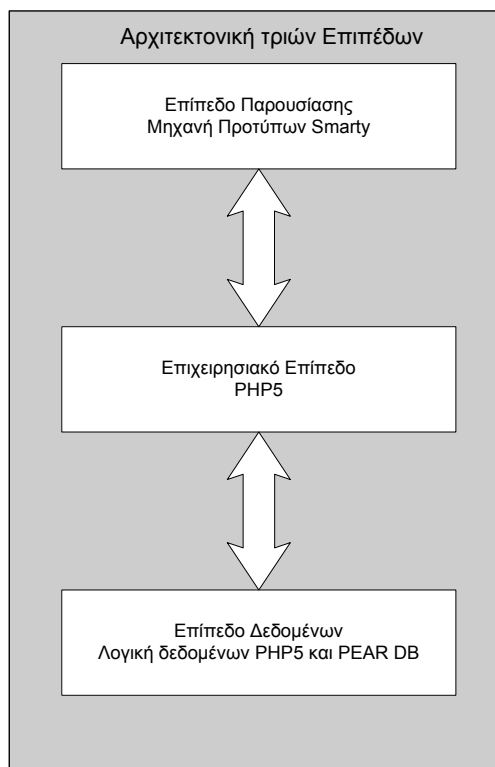
8.3. Απαιτήσεις

Για την επίτευξη του αντικειμενικού σκοπού που θα εξυπηρετεί η βάση δεδομένων έπρεπε ικανοποιηθούν τα παρακάτω κριτήρια:

- ✓ Επαναχρησιμοποίηση της υπάρχουσας βάσης
- ✓ Ευελιξία αρχιτεκτονικής
- ✓ Δυνατότητα εξέλιξης
- ✓ Αξιοπιστία
- ✓ Ασφάλεια
- ✓ Ευχρηστία

8.4. Ικανοποίηση Απαιτήσεων

Ο βασικός σκοπός αυτής της βάσης δεδομένων είναι η αποθήκευση στοιχείων, αναλύσεων και παρατηρήσεων για ένα συγκεκριμένο τύπο δειγμάτων. Για να ικανοποιηθεί η ανάγκη αποθήκευσης και άλλων τύπων δειγμάτων, ο κορμός του προγράμματος διαχείρισης της βάσης δεδομένων σχεδιάστηκε έτσι ώστε να είναι πλήρως επαναχρησιμοποιήσιμος. Έτσι είναι δυνατή η εύκολη προσθήκη νέων τύπων δειγμάτων χωρίς την κατάργηση ή την τροποποίηση τμημάτων του κώδικα. Για τον λόγω αυτό τα τμήματα εκείνα που ασχολούνται με την αποθήκευση και την διαχείριση τμημάτων της βάσης που παραμένουν αμετάβλητα (υπάρχουν σε όλους του τύπους δειγμάτων), όπως για παράδειγμα, η διαχείριση των περιοχών και των χρηστών, τοποθετήθηκαν στον κύριο κορμό του κώδικα. Τα τμήματα εκείνα τα οποία μεταβάλλονται, όπως για παράδειγμα το τμήμα της βάσης που ασχολείται με την διαχείριση των δειγμάτων, τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστά τμήματα του κώδικα. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν ακόμα και να αφαιρεθούν χωρίς να επηρεαστεί η ομαλή λειτουργία της βάσης.



Εικόνα 8.1: Αρχιτεκτονική τριών Επιπέδων.



Για να είναι δυνατή η οποιαδήποτε αναβάθμιση της βάσης δεν επαρκεί απλά ο σωστός διαχωρισμός των επιμέρους τμημάτων του κώδικα. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί μονάχα με την επιλογή μιας σωστής 'αρχιτεκτονικής'. Με τον όρο 'αρχιτεκτονική' εννοούμε την δομή και τον τρόπο επικοινωνίας των επιμέρους τμημάτων του κώδικα. Στην περίπτωση της βάσης αυτής επιλέχθηκε η αρχιτεκτονική τριών επιπέδων (Εικ.8.1):

- ✓ Επίπεδο παρουσίασης
- ✓ Επίπεδο επιχειρησιακής λογικής
- ✓ Επίπεδο δεδομένων

Κάθε ένα από αυτά τα επίπεδα περιλαμβάνει μια σειρά λειτουργιών. Η λειτουργία κάθε επιπέδου βασίζεται στα δεδομένα που παρέχονται από το προηγούμενο επίπεδο. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η τροποποίηση οποιουδήποτε επιπέδου ανεξάρτητα από το άλλο. Για παράδειγμα αν πρέπει να αλλάξει ο τρόπος με τον οποίο παρουσιάζονται τα δεδομένα στην οθόνη μπορεί κάποιος να επέμβει στο επίπεδο της παρουσίασης και να διατάξει τα αποτελέσματα με διαφορετικό τρόπο (π.χ. όλα τα δείγματα σε μία σελίδα – συγκεκριμένος αριθμός δειγμάτων σε κάθε σελίδα και πολλές σελίδες).

Μια άλλη βασική απαίτηση που έπαιξε σημαντικό ρόλο στην σχεδίαση της βάσης αυτής είναι και η δυνατότητα εξέλιξης. Η συγκεκριμένη βάση σχεδιάστηκε για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιονδήποτε προσωπικό υπολογιστή, ανεξάρτητα από το λειτουργικό σύστημα που έχει επιλέξει ο χρήστης του. Έχοντας την δυνατότητα αυτή μπορεί να τοποθετηθεί σε έναν διακομιστή, χωρίς καμία τροποποίηση του κώδικα της και να είναι διαθέσιμη προς χρήση σε ένα τοπικό δίκτυο ή ακόμα και μέσω του διαδικτύου (Εικόνα 8.2). Επιπλέον, το λογισμικό του διακομιστή της βάσης μπορεί να αλλάξει και αυτό ανάλογα με τις ανάγκες του χρήστη χωρίς να απαιτείται τροποποίηση του κώδικα.

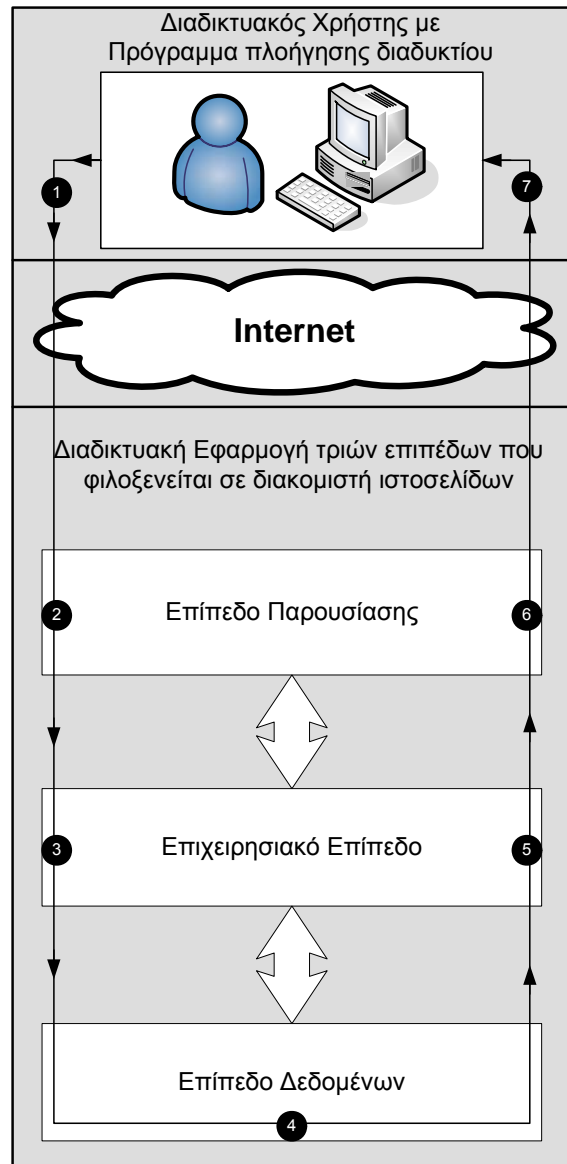
Η βασικότερη ίσως απαίτηση, τόσο για την συγκεκριμένη βάση όσο και για οποιαδήποτε βάση δεδομένων, δεν παύει να αποτελεί η αξιοπιστία και η ασφάλεια των δεδομένων. Ο κώδικας έχει αναπτυχθεί έτσι ώστε να ελέγχονται τυχών λάθη ή και παραλήψεις που γίνονται από τον χρήστη κατά την εισαγωγή των δεδομένων.



Για παράδειγμα ελέγχονται όλες οι εντολές διαγραφής, έτσι ώστε να αποφεύγεται το σβήσιμο δεδομένων που μπορεί να χρησιμοποιούνται από πολλά δείγματα – σβήσιμο ενός ορυκτού. Τέλος ελέγχεται η ορθότητα των εισαγομένων στοιχείων βάσει προκαθορισμένων κανόνων. Έτσι διασφαλίζεται πλήρως η αξιοπιστία των αποθηκευμένων δεδομένων.

Η ασφάλεια της βάσης διαχωρίζεται σε δύο τομείς. Την ασφάλεια από την απώλεια δεδομένων και την ασφάλεια από την εκμετάλλευση της βάσης από εξωγενείς παράγοντες. Η ασφάλεια των δεδομένων εξασφαλίστηκε με την δυνατότητα που παρέχεται στον χρήστη να εξαγάγει πλήρη αντίγραφα ασφαλείας, σε συμπιεσμένη μορφή. Η λειτουργία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω διαδικτύου. Η ασφάλεια από την εκμετάλλευση εξωγενών παραγόντων, όπως είναι για παράδειγμα, οι κακόβουλοι χρήστες, επιτυγχάνεται με τον περιορισμό των χρηστών που έχουν πρόσβαση στην βάση. Η πρόσβαση αυτή δεν είναι μονοδιάστατη, δηλαδή δεν

υπάρχει ένα είδος υπέρ-χρήστη που μπορεί να εισάγει, να τροποποιεί και να αφαιρεί δεδομένα από την βάση. Αντί αυτού, οι χρήστες της βάσης, καταχωρούνται έτσι ώστε να ελέγχεται η είσοδος τους και ανάλογα με την ιδιότητα τους, τους παρέχονται και τα αντίστοιχα προνόμια. Για παράδειγμα, οι απλοί χρήστες που έχουν πρόσβαση στην βάση, μπορούν να περιηγηθούν, να αναζητήσουν δείγματα και τα εκτυπώσουν τα αποτελέσματα. Οι χρήστες με προνόμια επιβλέποντα μπορούν επιπλέον να εισάγουν δεδομένα στην βάση, ενώ οι χρήστες με προνόμια διαχειριστή έχουν πλήρη πρόσβαση. Επιπλέον έχει διασφαλιστεί η εισαγωγή δεδομένων έτσι ώστε ακόμα και οι χρήστες που έχουν πρόσβαση να μην μπορούν να αλλοιώσουν τα περιεχόμενα της βάσης εισάγοντας κακόβουλα τμήματα κώδικα ή χρησιμοποιώντας γνωστές τεχνικές εκμετάλλευσης.



Εικόνα 8.2: Αλληλεπίδραση χρήστη με μια εφαρμογή τριών επιπέδων.



Τέλος δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην ευχρηστία και την απλότητα στην χρήση της βάσης, μια και ο κύριος όγκος των χρηστών θα έχει μικρή έως μέτρια εξοικείωση με τους υπολογιστές. Εξ αιτίας της απαίτησης αυτής κατασκευάστηκε ένα τμήμα διαχείρισης της βάσης έτσι ώστε να είναι δυνατή η εισαγωγή και τροποποίηση των στοιχείων που αποτελούν τον κορμό της βάσης, π.χ. στοιχεία, ορυκτά, περιοχές κ.λ.π. Με τον τρόπο αυτό ο χρήστης δεν χρειάζεται να γνωρίζει θεωρία βάσεων δεδομένων και δεν απαιτείται η χρήση δευτερεύοντος λογισμικού για την διαχείριση αυτής. Επιπλέον, η χρήση της τεχνολογίας 'μηχανής προτύπων' επιτρέπει στον διαχειριστή της βάσης να τροποποιήσει τα κείμενα που εμφανίζονται και να εισάγει επιπλέον γλώσσες, αν αυτό είναι αναγκαίο, χωρίς να απαιτούνται γνώσεις προγραμματισμού. Τέλος η όψη και η διάταξη των διαφόρων στοιχείων, όπως αυτά παρουσιάζονται στον χρήστη, μπορεί να διαμορφωθεί πολύ εύκολα χωρίς την ανάγκη τροποποίησης κώδικα.

8.5. Η λειτουργία της αρχιτεκτονικής των τριών επιπέδων

Η αρχιτεκτονική μιας εφαρμογής είναι ουσιαστικά ο διαχωρισμός των διαφόρων τμημάτων, βάση της λειτουργίας που επιτελούν και η ομαδοποίηση αυτών σε διακριτά λογικά επίπεδα. Όλες οι ενότητες που αποτελούν την εφαρμογή αυτή έχουν τμήματα κώδικα και στα τρία επίπεδα που αναφέρθηκαν (Εικόνα 8.2).

Το επίπεδο της παρουσίασης περιλαμβάνει τα στοιχεία εκείνα που έρχονται σε άμεση επαφή με τον χρήστη καθώς επίσης και την λογική που είναι απαραίτητη για την αλληλεπίδραση μεταξύ του χρήστη και της βάσης. Το επίπεδο αυτό καθορίζει την παρουσίαση των δεδομένων που λαμβάνονται από το επίπεδο της επιχειρησιακής λογικής. Η εφαρμογή αυτή έχει κατασκευαστεί ως ένα διαδικτυακός κόμβος και το επίπεδο της παρουσίασης αποτελείται από δυναμικές ιστοσελίδες.

Το επίπεδο της επιχειρησιακής λογικής λαμβάνει αιτήματα από το επίπεδο της παρουσίασης και του επιστρέφει δεδομένα ανάλογα με την λογική που διαθέτει. Σχεδόν οποιοδήποτε γεγονός που λαμβάνει χώρα στο επίπεδο της παρουσίασης έχει σαν αποτέλεσμα την χρήση του επιπέδου της λογικής, με εξαίρεση απλών γεγονότων όπως είναι ο έλεγχος των εισαγόμενων στοιχείων. Όταν ο χρήστης ζητάει, για παράδειγμα την αναζήτηση δειγμάτων βάση ενός ορυκτού, το επίπεδο της επιχειρησιακής λογικής καλεί την κατάλληλη συνάρτηση από το επίπεδο δεδομένων για να επιστρέψει στον χρήστη το επιθυμητό αποτέλεσμα (μέσου του επιπέδου της παρουσίασης).



Το επίπεδο δεδομένων είναι υπεύθυνο για την διαχείριση των δεδομένων της βάσης και την αποστολή αυτών στο επίπεδο της επιχειρησιακής λογικής όταν αυτό του ζητηθεί. Το επίπεδο αυτό γνωρίζει πώς να 'ανακρίνει' τον διακομιστή της βάσης δεδομένων για να πάρει τα δεδομένα που χρειάζεται. Ένα βασικός περιορισμός που έχει το μοντέλο αυτό, είναι η διαδοχική ροή δεδομένων από το ένα επίπεδο στο επόμενο (Εικόνα 8.2).

8.6. Μεθοδολογία σχεδίασης της βάσης δεδομένων

Γενικά η διαδικασία σχεδίασης μιας βάσης δεδομένων, ανεξάρτητα από την πολυπλοκότητά της, ξεκινάει από την δημιουργία ενός πίνακα, ο οποίος περιέχει όλα τα δεδομένα που χρειάζεται να αποθηκευτούν στην βάση. Ο πίνακας αυτός είναι οργανωμένος σε στήλες (πεδία) και σειρές (εγγραφές). Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ο πίνακας αυτός είναι τα εξής:

- ✓ Κάθε στήλη πρέπει να έχει μονάχα μια εγγραφή σε κάθε κελί
- ✓ Κάθε στήλη πρέπει να έχει ένα μοναδικό όνομα
- ✓ Ο πίνακας πρέπει να έχει ένα σύνολο τιμών που να είναι μοναδικό για κάθε εγγραφή
- ✓ Δύο εγγραφές δεν πρέπει να είναι ποτέ όμοιες
- ✓ Δεν επιτρέπονται δεδομένα που επαναλαμβάνονται

Παρατηρώντας προσεκτικά τον αρχικό πίνακα είναι εμφανές ότι πολλά από τα χαρακτηριστικά που αναφέρονται παραπάνω δεν ικανοποιούνται. Για να διορθωθεί αυτή η κατάσταση είναι απαραίτητη η διάσπαση του πίνακα μας σε μικρότερους, οι οποίοι με την σειρά τους πρέπει να διαθέτουν και αυτοί τα χαρακτηριστικά που αναφέραμε παραπάνω.

Πίνακας 8.1: Αρχικός πίνακας βάσης δεδομένων

I D	Nam e	Descriptio n	Locatio n	Age	Element s	Minerals	Macro photo	Macro description
1	Cor1	Cor1.doc	Corinth	Roma n Period	Fe, Hg, S, Ca, Si	Hematite , Cinnabar	cor1mac.jpg	Cor1mac.do c
2	Cor2	Cor2.doc	Corinth	Roma n Period	Cu, Si, Ca	Egyptian blue	Cor2mac.jp g	Cor2mac.do c
3	Cor3	Cor3.doc	Corinth	Roma n Period	K, Mg, Fe,Ca,	Green earth	Cor3mac.jp g	Cor3mac.do c



Ξεκινώντας λοιπόν από τον πίνακα 8.1 (απλουστευμένη μορφή) καθορίστηκαν τα πεδία εκείνα τα οποία είναι μοναδικά για το κάθε δείγμα (περιγράφουν αποκλειστικά το συγκεκριμένο δείγμα και κανένα άλλο). Για παράδειγμα το όνομα, οι διάφορες φωτογραφίες και η περιγραφή είναι μοναδικά για κάθε δείγμα. Σε αντίθεση με αυτά, είναι τα πεδία εκείνα, όπως η περιοχή, η τοποθεσία, τα στοιχεία και τα ορυκτά. Κάθε δείγμα μπορεί να περιέχει ένα ορυκτό που περιέχεται και σε άλλα δείγματα ή να έχει βρεθεί σε μια τοποθεσία που έχουν βρεθεί και άλλα δείγματα.

Επίσης, ένα δείγμα μπορεί να έχει περισσότερα από ένα ορυκτά ή στοιχεία. Ένα άλλο πράγμα που πρέπει ληφθεί υπό όψη είναι ότι μερικές φορές για να ικανοποιηθούν τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω ίσως χρειαστεί να εισαχθούν και νέοι πίνακες που δεν προκύπτουν άμεσα από τις παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν νωρίτερα. Η περίπτωση αυτή εμφανίζεται όταν πρέπει να εισαχθούν περισσότερες από μια εγγραφές σε ένα κελί. Αυτό συμβαίνει για παράδειγμα όταν ένα δείγμα περιέχει περισσότερα από ένα ορυκτά.

Πίνακας 8.2: Ενδιάμεσοι πίνακες βάσης δεδομένων

ID	Name	Description	Macro Photo	Macro Description
1	Cor1	Cor1.doc	Cor1mac.jpg	Cor1mac.doc
2	Cor2	Cor2.doc	Cor2mac.jpg	Cor2mac.doc
3	Cor3	Cor3.doc	Cor3 mac.jpg	Cor3mac.doc

Location_id	name
1	corinth
2	Knossos
3	akrotiri

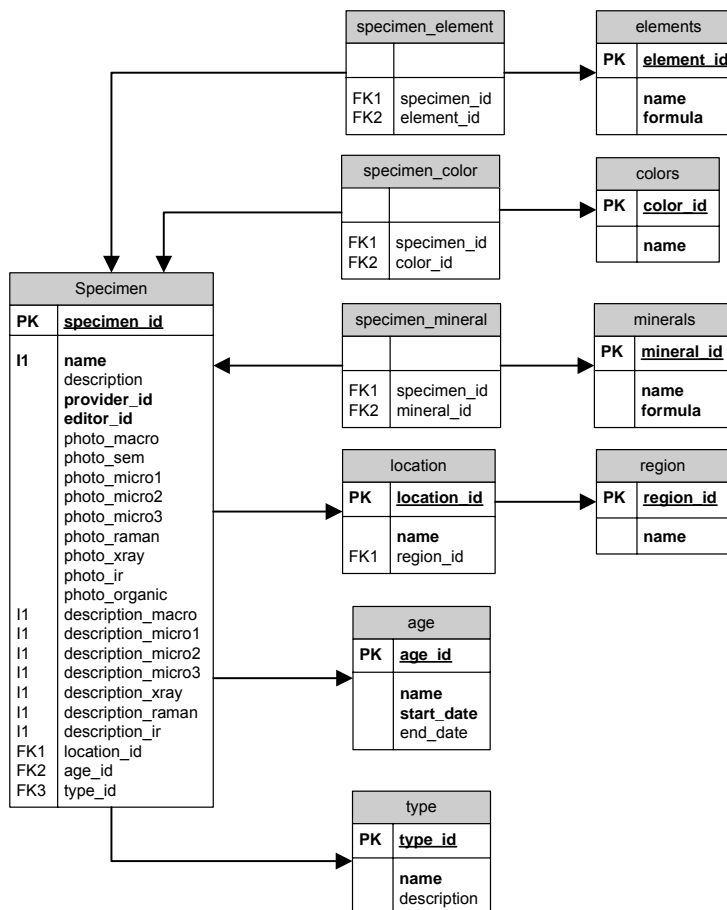
Age_id	name	Start_date	End_date
1	Roman Period	146 B.C.	330 A.D.
2	archaic period	700B.C.	480B.C.



Στην περίπτωση αυτή πρέπει να εισαχθεί ένας νέος πίνακας που να περιγράφει αυτήν την αντιστοιχία. Έχοντας υπό όψη τις παραπάνω παρατηρήσεις ξεκινά η διάσπαση του αρχικού πίνακα (πίνακας 8.2).

Τελιώνοντας με την διάσπαση του αρχικού πίνακα πρέπει να διασφαλίζεται ότι οι ενδιαμέσοι πίνακες έχουν τις κατάλληλες σχέσεις μεταξύ τους διαφορετικά τα δεδομένα θα χάσουν την ακεραιότητα τους. Αυτό είναι εφικτό με την εισαγωγή των κατάλληλων πεδίων στους πίνακες μας. Για παράδειγμα αν μετακινηθεί το πεδίο τοποθεσία από τον αρχικό

πίνακα σε έναν καινούργιο, χάνεται η δυνατότητα συσχέτισης του με τον αρχικό πίνακα. Έτσι δεν είναι γνωστό ποια δείγματα βρέθηκαν σε ποια περιοχή. Για την αποφυγή διπλής αποθήκευσης δεδομένων εισάγεται μια νέα στήλη στον πίνακα με τις τοποθεσίες. Η στήλη αυτή είναι αριθμητικό δεδομένο (ακέραιος αριθμός) κατά προτίμηση αυτόματα αυξανόμενος από την βάση. Δίνεται το όνομα location_id στην στήλη (ταυτότητα τοποθεσίας).



Αυτήν η στήλη εισάγεται **Εικόνα 8.3:Απεικόνιση σχέσεων πινάκων βάσης δεδομένων**

στον αρχικό πίνακα με το ίδιο όνομα. Με αυτόν τον τρόπο ικανοποιούνται όλα τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν οι πίνακες μιας σχεσιακής βάσης δεδομένων και τα δεδομένα δεν χάνουν την ακεραιότητα τους. Ανάλογα πράττεται για όλα τα πεδία του αρχικού πίνακα. Στην περίπτωση που πρέπει να δημιουργηθεί ένας πίνακας που να περιγράφει την σχέση πολλών εγγραφών σε ένα κελί, όπως για παράδειγμα την ύπαρξη πολλών ορυκτών σε ένα δείγμα, εισάγεται ένας νέος πίνακας που περιέχει το μοναδικό ID του δείγματος ως πρώτο πεδίο και το μοναδικό ID του ορυκτού ως δεύτερο πεδίο. Έχοντας κατασκευάσει τον πίνακα αυτό δεν είναι αναγκαία η εισαγωγή του πεδίου με το id του ορυκτού στον αρχικό πίνακα. Ανάλογα πράττεται για όσα πεδία χρειάζεται



(χρώματα, στοιχεία, κ.λ.π.) (πίνακας 8.2). Οι σχέσεις μεταξύ των διαφορετικών πινάκων, μπορούν διακριθούν εύκολα στην εικόνα 8.4.

Καταλήγοντας στην δομή της βάσης έπρεπε χρησιμοποιώντας την κατάλληλη γλώσσα, να εισαχθεί αυτή η δομή σε ένα πρόγραμμα βάσης δεδομένων. Το πρόγραμμα βάσης δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε είναι η δημοφιλής MySQL. Προκειμένου να προγραμματιστεί η βάση δεδομένων χωρίς την γνώση της απαραίτητης γλώσσας προγραμματισμού, ήταν αναγκαίο να βρεθεί κάποιο έτοιμο εργαλείο. Το εργαλείο που επιλέχθηκε γι' αυτό τον σκοπό ήταν το phpMyAdmin. Το εργαλείο αυτό μας επιτρέπει την εύκολη δημιουργία μιας βάσης δεδομένων χρησιμοποιώντας ένα εύχρηστο γραφικό περιβάλλον.

8.7. Επιλογή τεχνολογιών και εφαρμογών ανάπτυξης

Βασιζόμενοι στις απαιτήσεις που αναλύθηκαν παραπάνω έγινε η επιλογή των τεχνολογιών εκείνων που θα επέτρεπαν την ανάπτυξη μιας βάσης δεδομένων με αυτά τα χαρακτηριστικά. Το μοντέλο που ακολουθείται είναι το γνωστό client/server (πελάτη/διακομιστή), όπου τον ρόλο του πελάτη έχει ο εκάστοτε χρήστης με το πρόγραμμα περιήγησης διαδικτύου που χρησιμοποιεί και τον ρόλο του διακομιστή έχει η βάση δεδομένων (όπου και αν αυτή βρίσκεται – τοπικά/απομακρισμένα).

Ως διακομιστής της βάσης δεδομένων επιλέχθηκε η Mysql. Ο διακομιστής αυτός είναι ευρέως διαδεδομένος, διατίθεται χωρίς χρηματικό αντίτιμο και αποτελεί την καλύτερη επιλογή από πλευράς ταχύτητας. Η γλώσσα που χρησιμοποιείται για τον προγραμματισμό του συμμορφώνεται κατά ένα μεγάλο βαθμό με την γλώσσα SQL(structured query language). Αυτό σε συνδυασμό με την κατάλληλη αρχιτεκτονική της βάσης, δίνει την δυνατότητα αντικατάστασης του από οποιαδήποτε άλλο διακομιστή χωρίς την παραμικρή αλλαγή στον κώδικα.

Η γλώσσα προγραμματισμού που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση του κυρίως μέρους της βάσης αυτής είναι η PHP. Η γλώσσα αυτή είναι ευρύτατα διαδεδομένη, είναι διαθέσιμη για πληθώρα λειτουργικών συστημάτων, συνεργάζεται άψογα με τον διακομιστή βάσης που επιλέχθηκε καθώς και με όλους τους γνωστούς διακομιστές που διατίθενται στην αγορά. Επιπλέον, η μεγάλη βάση χρηστών που έχει η γλώσσα αυτή, έχει ως αποτέλεσμα την διαθεσιμότητα πληθώρας έτοιμων εφαρμογών και τμημάτων κώδικα. Στην περίπτωση μας έγινε η χρήση της εφαρμογής PEAR DB, η οποία είναι υπεύθυνη για την αυτόματη προσαρμογή του κώδικα μας στον διακομιστή της βάσης. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα του λογισμικού αυτού είναι το γεγονός ότι μας απαλλάσσει από τον πονοκέφαλο προσαρμογής της εφαρμογής στον εκάστοτε διακομιστή μια και αυτό γίνεται αυτόματα.



Η εφαρμογή αυτή σχεδιάστηκε ως ένας διαδικτυακός κόμβος με σκοπό την χρήση αυτής από πολλούς χρήστες που εδρεύουν σε διαφορετικές τοποθεσίες και χρησιμοποιούν υπολογιστές με διαφορετικά λειτουργικά συστήματα. Ως αποτέλεσμα αυτού χρησιμοποιήθηκε η γλώσσα HTML για επικοινωνία μεταξύ των εκάστοτε κόμβων και την παρουσίαση των αποτελεσμάτων στην οθόνη του χρήστη. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε μια 'μηχανή προτύπων' (η οποία έχει την δική της γλώσσα) έτσι ώστε να αποχωριστεί πλήρως η λογική από την παρουσίαση των δεδομένων. Όπως αναλύθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, η λύση αυτή επιτρέπει την τροποποίηση της παρουσίασης των δεδομένων χωρίς την επέμβαση στον κώδικα της βάσης. Επιπλέον ο κάτοχος της βάσης μπορεί να επεξεργαστεί απλά αρχεία κειμένου, χρησιμοποιώντας ένα οποιοδήποτε πρόγραμμα επεξεργασίας(π.χ. MS-Word) και να διαμορφώσει τα κείμενα που παρουσιάζονται στην οθόνη του χρήστη.

Για τον έλεγχο των εισαγόμενων στοιχείων χρησιμοποιήθηκε η γλώσσα javascript η οποία βρίσκεται ενσωματωμένη σε όλους του υπολογιστές (σε όλα τα προγράμματα περιήγησης του διαδικτύου) και μας επιτρέπει τον έλεγχο τοπικά της ορθότητας των δεδομένων (και των αρχείων) που εισάγει ο χρήστης. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η δικτυακή επικοινωνία σε περίπτωση που ο διακομιστής της βάσης δεδομένων βρίσκεται σε μια απομακρυσμένη τοποθεσία από τον χρήστη.

Τέλος, η τεχνολογία CSS χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα για την καλαίσθητη και ομοιογενή παρουσίαση των δεδομένων στη οθόνη ανεξαρτήτως λειτουργικού συστήματος.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η δειγματοληψία έγινε από ομάδα αρχαιολόγων. Όλα τα δείγματα προέρχονται από τοιχογραφίες που βρέθηκαν σε Ρωμαϊκές κατοικίες της αρχαίας Κορίνθου και χρονολογούνται μεταξύ του 2^{ου} και 4^{ου} αιώνα μ.Χ.

Η πλειοψηφία τους ήταν αποκολλημένα είδη κομμάτια που βρέθηκαν δίπλα από τις τοιχογραφίες κατά την ανασκαφή. Τα υπόλοιπα δείγματα επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε να μελετηθούν όλες οι χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ανά χρώμα καθώς επίσης και οι τεχνικές εφαρμογής τους. Για να μπορέσει να εφαρμοστεί η καλύτερη δυνατή δειγματοληψία έγινε μια προμελέτη με φορητό φασματόμετρο ακτίνων-Χ (εικ. 9.1) τύπου διασκορπιζόμενης ενέργειας (EDS). Με αυτόν τον τρόπο μέσω της χημικής σύστασης των χρωστικών της επιφανείας μπορεί να γίνει επιλεκτική δειγματοληψία.



Εικόνα 9.1: Ανάλυση τοιχογραφίας με φορητό φασματόμετρο ακτίνων-Χ.

Τα δείγματα που επιλέχθηκαν κάλυπταν ένα ευρύ φάσμα χρωμάτων. Το μέγεθος των δειγμάτων κυμαίνονταν από 5mm έως 1cm. Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακα 9.1), δίνεται ο κωδικός και το μακροσκοπικό χρώμα των δειγμάτων που αναλύθηκαν.



Πίνακας 9.1: Πίνακας με τον κωδικό και το μακροσκοπικό χρώμα των δειγμάτων.

No	Κωδ. Δείγματος	Χρώμα (μακροσκοπικό)	No	Κωδ. Δείγματος	Χρώμα (μακροσκοπικό)
1	COR 1	μαύρο	39	COR 39	μπλε
2	COR 2	κόκκινο	40	COR 40	κόκκινο
3	COR 3	κόκκινο	41	COR 41	ροζ
4	COR 4	κόκκινο/ πράσινο	42	COR 42	λευκό
5	COR 5	κόκκινο/ μπλε / καφέ	43	COR 43	κόκκινο / λευκό / μπλε / κίτρινο
6	COR 6	κόκκινο/ μπλε	44	COR 44	πράσινο / λευκό
7	COR 7	κόκκινο	45	COR 45	κόκκινο / ροζ
8	COR 8	κόκκινο / λευκό / μπλε-πράσινο	46	COR 46	πράσινο ελιάς/ μαύρο
9	COR 9	κόκκινο / καφέ / μπλε	47	COR 47	ροζ / λευκό
10	COR 10	κόκκινο / ροζ	48	COR 48	πράσινο / λευκό / κίτρινο
11	COR 11	κίτρινο / καφέ / πράσινο	49	COR 49	κόκκινο
12	COR 12	πράσινο / λευκό	50	COR 50	λευκό / ανοιχτό κόκκινο
13	COR 13	λευκό / καφέ	51	COR 51	λευκό / καφέ
14	COR 14	κόκκινο / μπλε	52	COR 52	κίτρινο / καφέ
15	COR 15	πράσινο	53	COR 53	πράσινο / λευκό / μπλε
16	COR 16	πράσινο	54	COR 54	κίτρινο / λευκό
17	COR 17	κίτρινο / καφέ	55	COR 55	κόκκινο / λευκό
18	COR 18	κίτρινο / πράσινο	56	COR 56	κόκκινο / λευκό
19	COR 19	κόκκινο / καφέ / μπλε / κίτρινο	57	COR 57	ροζ
20	COR 20	πράσινο / μπλε	58	COR 58	μπλε / πράσινο
21	COR 21	πράσινο / μαύρο / λευκό	59	COR 59	μπλε / πράσινο
22	COR 22	καφέ / λευκό	60	COR 60	κόκκινο/ κίτρινο
23	COR 23	κίτρινο / λευκό	61	COR 61	μαύρο
24	COR 24	πράσινο	62	COR 62	κόκκινο / καφέ / μπλε / κίτρινο
25	COR 25	ροζ	63	COR 63	κόκκινο / μαύρο
26	COR 26	μοβ	64	COR 64	πορτοκαλί / λευκό
27	COR 27	ροζ	65	COR 65	μοβ / λευκό
28	COR 28	ροζ / μπλε	66	COR 66	ροζ
29	COR 29	κόκκινο / καφέ	67	COR 67	μοβ
30	COR 30	λευκό / κόκκινο	68	COR 68	κίτρινο / πράσινο / λευκό
31	COR 31	κόκκινο / μαύρο	69	COR 69	καφέ / πράσινο
32	COR 32	μπλε / καφέ	70	COR 70	καφέ / μαύρο
33	COR 33	καφέ			
34	COR 34	κόκκινο / πράσινο / λευκό			
35	COR 35	πράσινο			
36	COR 36	κόκκινο			
37	COR 37	κίτρινο			
38	COR 38	κίτρινο			



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πίνακας 10.1: Πίνακας αποτελεσμάτων που περιλαμβάνει μακροσκοπικό χρώμα, στρωματογραφία, κοκκομετρία, αποτελέσματα μετρήσεων SEM, XRD.

Κωδ. Δείγμα-τος	Χρώμα (μακροσκοπικό)	Πάχος χρωματικού στρώματος σε μm	Μέγεθος κόκκων σε μm	Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο / SEM
COR 1	μαύρο	95-160 (Τρία στρώματα: το εξωτερικό αποτελείται από άλατα 44 μm πάχους, έπειτα μαύρο στρώμα 20-35 μm πάχους, και εσωτερικό στρώμα κόκκινο 75-100 μm πάχους)	αιματίτης 10-75 μm	-----	αιματίτης, χαλαζίας, ασβεστίτης, χρωμίτης, ξυλάνθρακας?
COR 2	κόκκινο	30 -50	< 5 μm κιννάβαρη 1-7 μm	-----	αιματίτης, κιννάβαρη
COR 3	κόκκινο	10 - 21	<5 μm	-----	κιννάβαρη
COR 4	κόκκινο/ πράσινο	20-60 (δύο στρώματα: εξωτερικό κόκκινο 10-13 μm , εσωτερικό στρώμα πράσινο 15-50 μm)	χαλαζίας 35-40 αιματίτης 5-10	-----	αιματίτης, κιννάβαρη
COR 5	κόκκινο/ μπλε / καφέ	65-115 μm	Αιγυπτιακό μπλε 20-50 μm	-----	κιννάβαρη, Αιγυπτιακό μπλε, γκαϊτίτης
COR 6	κόκκινο/ μπλε	65 - 110 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό κόκκινο 16 -27 μm , εσωτερικό στρώμα μπλε 52-85 μm)	Αιγυπτιακό μπλε 14-80 μm , κιννάβαρη 3-32 μm	-----	κιννάβαρη, Αιγυπτιακό μπλε
COR 7	κόκκινο	28- 60 μm	5 -19 μm	-----	κιννάβαρη, ίχνη αιματίτη
COR 8	κόκκινο / λευκό / μπλε-πράσινο	270- 330 μm (τρία στρώματα: εξωτερικό στρώμα άλατα 127-176 μm , έπειτα μπλε στρώμα 126-143 μm , εσωτερικό στρώμα κόκκινο 20-47 μm)	Αιγυπτιακό μπλε 20-35 μm αιματίτης 5-30 μm	-----	αιματίτης, Αιγυπτιακό μπλε, αντομόνιο, μόλυβδος
COR 9	κόκκινο / καφέ	30-70 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό κόκκινο 4-22 μm , εσωτερικό κίτρινο 27-70 μm)	3-9 μm	-----	κιννάβαρη, γκαϊτίτης, ίχνη αιματίτη
	μπλε	25-45 μm	Αιγυπτιακό μπλε 16-25 μm		Αιγυπτιακό μπλε, πράσινη γη
COR 10	κόκκινο / ροζ	32-44 μm	2-4 μm	-----	αιματίτης



Κωδ. Δείγμα-τος	Χρώμα (μακροσκοπικό)	Πάχος χρωματικού στρώματος σε μm	Μέγεθος κόκκων σε μm	Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο / SEM
COR 11	κίτρινο / καφέ	39-110 μm (τρία στρώματα: εξωτερικό κίτρινο 6-11 μm, έπειτα ανοιχτό κίτρινο στρώμα 40-87 μm, εσωτερικό στρώμα καφέ 12-33 μm)	γκαιίτης 7-12 μm, κιννάβαρη <5μm	-----	γκαιίτης, κιννάβαρη
	πράσινο	42-72μm (δύο στρώματα: εξωτερικό πράσινο 20-45μm, εσωτερικό στρώμα καφέ 12-28μm)	<5 μm		πράσινη γη, σελαδονίτης
COR 12	πράσινο / λευκό	93-105μm (δύο στρώματα: εξωτερικό πράσινο 63-71μm, εσωτερικό στρώμα λευκό με Αιγυπτιακό μπλε 31-33μm)	Αιγυπτιακό μπλε 14-71 μm πράσινη γη <5μm	-----	πράσινη γη, σελαδονίτης
COR 13	λευκό / καφέ	87-109μm (δύο στρώματα: εξωτερικό κίτρινο 40-52μm, εσωτερικό στρώμα λευκό 60-77μm)	<5 μm	-----	γκαιίτης, ασβεστίτης, χρωμίτης
COR 14	κόκκινο / μπλε	16-43 μm	Αιγυπτιακό μπλε 16-65 μm αιματίτης <5μm	-----	Αιγυπτιακό μπλε, αιματίτης
COR 15	πράσινο	71-117 μm	Αιγυπτιακό μπλε 5-40 μm πράσινη γη <5μm	-----	πράσινη γη, Αιγυπτιακό μπλε
COR 16	πράσινο	24-31 μm	<5 μm	-----	πράσινη γη, χρώμιο
COR 17	κίτρινο / καφέ	30-68 μm	<5 μm	-----	γκαιίτης, Αιγυπτιακό μπλε
COR 18	κίτρινο / πράσινο	58-126μm (δύο στρώματα: εξωτερικό πράσινο 15-20μm, εσωτερικό στρώμα κίτρινο 45-93μm)	<5 μm	-----	γκαιίτης, πράσινη γη, μόλυβδος
COR 19	κόκκινο / καφέ / μπλε / κίτρινο	68-139μm (δύο στρώματα: εξωτερικό κόκκινο 19-84μm, εσωτερικό στρώμα λευκό με Αιγυπτιακό μπλε 39-55μm)	Αιγυπτιακό μπλε 15-48 μm αιματίτης <5μm	-----	αιματίτης, Αιγυπτιακό μπλε, ιλλίτης
COR 20	πράσινο / μπλε	120-143 μm	Αιγυπτιακό μπλε 12-70 μm	-----	Αιγυπτιακό μπλε



Κωδ. Δείγμα-τος	Χρώμα (μακροσκοπικό)	Πάχος χρωματικού στρώματος σε μm	Μέγεθος κόκκων σε μm	Περιθλα-σιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο / SEM
COR 21	πράσινο / μαύρο / λευκό	104-150 μm	<5 μm	-----	ξυλάνθρακας
COR 22	καφέ / λευκό	17-35 μm	<5 μm	-----	μίκρα(βιοτίτης), αιματίτης
COR 23	κίτρινο / λευκό	52-109 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό λευκό με Αιγυπτιακό μπλε 22-32 μm , εσωτερικό στρώμα κίτρινο 39-77 μm)	Αιγυπτιακό μπλε 9-32 μm	-----	γκαιίτης, Αιγυπτιακό μπλε
COR 24	πράσινο	41-46 μm	<5 μm	-----	πράσινη γη, ίχνη Αιγυπτιακού μπλε
COR 25	ροζ	190-217 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό ροζ 146-180 μm , εσωτερικό στρώμα κόκκινο 14-54 μm)	<5 μm	-----	α) λευκό του μολύβδου, οξειδία σιδήρου β) μίνιο, οξειδία σιδήρου
COR 26	μοβ	52-65 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό κόκκινο με Αιγυπτιακό μπλε 31-63 μm , εσωτερικό στρώμα κίτρινο 9-33 μm)	Egyptian blue 5-26 μm	-----	Αιγυπτιακό μπλε, γκαϊίτης, αιματίτης
COR 27	ροζ	10-17 μm	<5 μm	-----	ιλλίτης?
COR 28	ροζ / μπλε	31-74 μm	Αιγυπτιακό μπλε 10-295 μm	-----	Αιγυπτιακό μπλε, αιματίτης, καολινίτης
COR 29	κόκκινο / καφέ	90-146 μm	<5 μm	-----	αιματίτης, μίκρα (βιοτίτης), ίχνη μολύβδου
COR 30	λευκό / κόκκινο	210-227 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό λευκό 165-170 μm , εσωτερικό στρώμα κόκκινο 36-47 μm)	<5 μm	-----	αιματίτης, ασβεστίτης, λευκό του μολύβδου
COR 31	κόκκινο / μαύρο	39-110 μm (τρία στρώματα: εξωτερικό μαύρο 15-27 μm , έπειτα κόκκινο στρώμα 24-55 μm , εσωτερικό στρώμα κίτρινο 31-44 μm)	<5 μm	-----	αιματίτης, γκαϊίτης, ιλλίτης, βιοτίτης
COR 32	μπλε / καφέ	100-167 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό μπλε 65-80 μm , εσωτερικό στρώμα κίτρινο 44-77 μm)	Αιγυπτιακό μπλε 11-24 μm	-----	γκαιίτης, Αιγυπτιακό μπλε



Κωδ. Δείγμα-τος	Χρώμα (μακροσκοπικό)	Πάχος χρωματικού στρώματος σε μm	Μέγεθος κόκκων σε μm	Περιθλα-σιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο / SEM
COR 33	καφέ	64-115 μm	<5 μm	-----	γκαιίτης με ίχνη αιματίτης
COR 34	κόκκινο / πράσινο / λευκό	57-129 μm (τρία στρώματα: εξωτερικό λευκό 43-65 μm , έπειτα πράσινο στρώμα 18-38 μm , εσωτερικό στρώμα κόκκινο 18-59 μm)	<5 μm	-----	πράσινη γη, αιματίτης
COR 35	πράσινο	26-31 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό πράσινο 8-11 μm , εσωτερικό στρώμα καφέ 10-15 μm)	<5 μm	-----	πράσινη γη
COR 36	κόκκινο	-----	<5 μm	-----	αιματίτης, χαλαζίας
COR 37	κίτρινο	-----	<5 μm	γκαιίτης, ολιβίνης	γκαιίτης, ολιβίνης
COR 38	κίτρινο	-----	<5 μm	γκαιίτης, ενστατίτης	γκαιίτης, ενστατίτης
COR 39	μπλε	-----	<5 μm	τάλκης	τάλκης
COR 40	κόκκινο	-----	<5 μm	αιματίτης, χαλαζίας, ασβεστίτη	αιματίτης, χαλαζίας, ασβεστίτης
COR 41	ροζ	-----	<5 μm	ρουτίλιο	ρουτίλιο
COR 42	λευκό	-----	<5 μm	διοψείδιος ανάλκιμος	διοψείδιος, ανάλκιμος
COR 43	κόκκινο / λευκό	32-138 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό λευκό 14-98 μm , εσωτερικό στρώμα κόκκινο 8-57 μm)	<5 μm	-----	αιματίτης, χαλαζίας, ασβεστίτης, γκαϊίτης, Αιγυπτιακό μπλε, ξυλάνθρακας, καολινίτης
	κίτρινο / λευκό	41-67 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό λευκό 49-61 μm , εσωτερικό στρώμα κίτρινο 7-14 μm)	<5 μm		
	κόκκινο / κίτρινο / λευκό	57-67 μm (τρία στρώματα: εξωτερικό λευκό 27-43 μm , έπειτα κίτρινο στρώμα 21-31 μm , εσωτερικό στρώμα κόκκινο 6-12 μm)	<5 μm		
	κόκκινο / λευκό / μπλε	70-108 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό λευκό 52-88 μm , εσωτερικό στρώμα κόκκινο με ίχνη Αιγυπτιακού μπλε 10-45 μm)	Αιγυπτιακό μπλε 28-100 μm		



Κωδ. Δείγμα-τος	Χρώμα (μακροσκοπικό)	Πάχος χρωματικού στρώματος σε μm	Μέγεθος κόκκων σε μm	Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο / SEM
COR 44	πράσινο / λευκό	14-20 μm	<5 μm	-----	πράσινη γη
COR 45	κόκκινο /ροζ	176-263 μm	<5 μm	-----	αιματίτης, ιλλίτης
COR 46	πράσινο ελιάς/ μαύρο	19-44μm	<5 μm	-----	πράσινη γη, κάρβουνο από κόκκαλο
COR 47	ροζ / λευκό	25-68μm	<5 μm	-----	ιλλίτης, ολιβίνης, οξειδία σιδήρου
COR 48	πράσινο / λευκό / κίτρινο	56-102 μm (τρία στρώματα: εξωτερικό λευκό 26-58 μm, έπειτα πράσινο στρώμα 6-36 μm, εσωτερικό στρώμα κίτρινο 16-40 μm)	<5 μm	-----	πράσινη γη, ιλλίτης, οξειδία σιδήρου
COR 49	κόκκινο	18 - 30 μm	<5 μm	-----	αιματίτης
COR 50	λευκό / ανοιχτό κόκκινο	13 - 23 μm	<5 μm	-----	ιλλιτική ώχρα
COR 51	λευκό / καφέ	10 - 18 μm	<5 μm	-----	ιλλίτης ίχνη σιδήρου, μόλυβδος
COR 52	κίτρινο / καφέ	64-193μm (δύο στρώματα: εξωτερικό καφέ 16-58μm, εσωτερικό στρώμα κίτρινο 18-171μm)	<5 μm	-----	γκαιτίτης βαρίτης
COR 53	πράσινο / λευκό / μπλε	120-147μm (δύο στρώματα: εξωτερικό πράσινο 44-79μm, εσωτερικό στρώμα λευκό με Αιγυπτιακό μπλε 34-89μm)	Αιγυπτιακό μπλε 18-58 μm	-----	πράσινη γη, Αιγυπτιακό μπλε
COR 54	κίτρινο / λευκό	64-109 μm (τρία στρώματα: εξωτερικό λευκό 12-43 μm, έπειτα καφέ στρώμα 11-23 μm, εσωτερικό στρώμα κίτρινο 26-105 μm)	<5 μm	-----	γκαιτίτης
COR 55	κόκκινο / λευκό	81-114μm (δύο στρώματα: εξωτερικό λευκό 48-79μm, εσωτερικό στρώμα κόκκινο 30-40μm)	<5 μm	-----	αιματίτης
COR 56	κόκκινο / λευκό	194-235μm (δύο στρώματα: εξωτερικό λευκό 25-74μm, εσωτερικό στρώμα κόκκινο 51-179μm)	Αιγυπτιακό μπλε 13-40 μm <5μm	-----	αιματίτης, Αιγυπτιακό μπλε



Κωδ. Δείγμα- τος	Χρώμα (μακροσκοπικό)	Πάχος χρωματικού στρώματος σε μm	Μέγεθος κόκκων σε μm	Περιθλα- σιμετρία ακτίνων- X (XRD)	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο / SEM
COR 57	ροζ	33-37μm (δύο στρώματα: εσωτερικό κόκκινο 18-38 μm, εξωτερικό λευκό 8-49μm)	<5μm	-----	Αιματίτης, Ασβεστίτης
COR 58	μπλε / πράσινο	102 - 138 μm	Αιγυπτιακό μπλε 11 - 97 μm	-----	Αιγυπτιακό μπλε, ασβεστίτης
COR 59	μπλε / πράσινο	28 - 92 μm	Αιγυπτιακό μπλε 8 - 49 μm	-----	αιματίτης, πράσινη γη, Αιγυπτιακό μπλε, οξειδία σιδήρου, ασβεστίτης
COR 60	κόκκινο	130 - 178 μm	αιματίτης 2-52 μm	-----	αιματίτης, Αιγυπτιακό μπλε
	κόκκινο/ κίτρινο	103-196μm (δύο στρώματα: εξωτερικό κίτρινο 51-82μm, εσωτερικό στρώμα κόκκινο 72-109μm)			
COR 61	μαύρο	20 - 102 μm	<5 μm	-----	ξυλάνθρακας
COR 62	κίτρινο/ κόκκινο/ καφέ	82-137 μm (τρία στρώματα: εξωτερικό καφέ 14-36 μm, έπειτα κόκκινο στρώμα 16- 63 μm, εσωτερικό στρώμα κίτρινο 33-105 μm)	<5 μm	-----	Αιγυπτιακό μπλε, αιματίτης, ιλλίτης, γκαιίτης
	κόκκινο / καφέ / μπλε / κίτρινο	138-194μm (τρία στρώματα: εξωτερικό κίτρινο 26-82 μm, έπειτα καφέ στρώμα 10-58 μm, εσωτερικό στρώμα κόκκινο 59-127 μm)	Αιγυπτιακό μπλε 26 - 122 μm <5μm		
COR 63	κόκκινο / μαύρο	49 - 123 μm	<5 μm	-----	ξυλάνθρακας, οξειδία σιδήρου
COR 64	πορτοκαλί / λευκό	20-72μm (δύο στρώματα: εξωτερικό λευκό 8-25μm, εσωτερικό στρώμα πορτοκαλί 5-50μm)	<5 μm	-----	αιματίτης



Κωδ. Δείγμα-τος	Χρώμα (μακροσκοπικό)	Πάχος χρωματικού στρώματος σε μm	Μέγεθος κόκκων σε μm	Περιθλα-σιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο / SEM
COR 65	μοβ / λευκό	140-240 μm (τρία στρώματα: εξωτερικό άλατα 12-18 μm , έπειτα διαφανή λευκό στρώμα με ίχνη από Αιγυπτιακό μπλε, πράσινη γη και αιματίτη 69-167 μm , εσωτερικό στρώμα μαύρο 38-108 μm)	Αιγυπτιακό μπλε 6-40 μm πράσινη γη 3-14 μm αιματίτης 6-8 μm	-----	Αιγυπτιακό μπλε, ξυλάνθρακας, αιματίτης, κόκκοι πράσινης γης
		90-275 μm (τρία στρώματα: εξωτερικό διαφανή λευκό με ίχνη από Αιγυπτιακό μπλε 31-110 μm , έπειτα κόκκινο στρώμα 21-59 μm , εσωτερικό στρώμα μαύρο 46-120 μm)	Αιγυπτιακό μπλε 24-43 μm		
COR 66	ροζ	19 - 43 μm	Αιγυπτιακό μπλε 28-45 μm <5 μm	-----	Αιγυπτιακό μπλε, ιλλιτική ώχρα
COR 67	μοβ	51 - 102 μm	<5 μm	-----	αιματίτης, ίχνη χρωμίου, τιτανίου, ιλλίτης
COR 68	κίτρινο / πράσινο / λευκό	35 - 80 μm	<5 μm	-----	γκαιίτης, ιλλιτική ώχρα, βιοτίτης
COR 69	καφέ / πράσινο	11 - 21 μm	<5 μm	-----	αιματίτης, γκαϊίτης
COR 70	μαύρο	10 - 30 μm	<5 μm	-----	αιματίτης, δολομίτης, γκαϊίτης, ξυλάνθρακας
	καφέ / μαύρο	57-74 μm (δύο στρώματα: εξωτερικό καφέ με ίχνη αιματίτη 46-64 μm , εσωτερικό στρώμα μαύρο 3-7 μm)	Ίχνη από αιματίτη 6-24 μm		



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΝΑ ΧΡΩΣΤΙΚΗ

11.1. ΛΕΥΚΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Αναλύθηκαν είκοσι δυο δείγματα με μακροσκοπικό λευκό χρώμα. Στην πλειοψηφία των δειγμάτων αυτών κύριο ορυκτό ήταν ο ασβεστίτης. Σε αρκετά από αυτά συνυπήρχαν τα ορυκτά καολινίτης, χαλαζίας, ιλλίτης, ανάλκιμος και διοψείδιος. Η ύπαρξη λευκού χρώματος σε τρία δείγματα οφείλεται στο ορυκτό του λευκού του μολύβδου (Cor30, Cor12, Cor 43). Το πάχος του λευκού στρώματος κυμαίνεται από 10 μm έως 50 μm .

11.2. ΚΟΚΚΙΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Αναλύθηκαν τριάντα οκτώ «κόκκινα» δείγματα, όπως φαίνεται από τον πίνακα 9.1.

Με τον όρο «κόκκινα» λαμβάνουμε υπό όψη μας τα χρώματα που κυμαίνονται από σκούρο κόκκινο έως ροζ, τα μοβ καθώς επίσης και σκούρες αποχρώσεις του πορτοκαλί.

Η ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, έδειξε ότι ο σίδηρος ήταν το κύριο στοιχείο στην πλειοψηφία των δειγμάτων, με κύριο ορυκτό τον αιματίτη και τον ασβεστίτη, συνοδευόμενο από τα αργιλικά ορυκτά (καολινίτη, ιλλίτη), ολιβίνη, βιοτίτη. Επτά δείγματα κόκκινων χρωστικών είχαν ως κύριο ορυκτό την κιννάβαρη, ενώ κάποια από αυτά περιείχαν και οξειδία του σιδήρου. Ένα ροζ δείγμα βρέθηκε ότι περιέχει ρουτίλιο (Cor 41), ενώ στο δείγμα (Cor 25) η απόχρωση του ροζ υλοποιήθηκε με συνδυασμό λευκού του μολύβδου με οξειδία σιδήρου ή μίνιο (Pb_3O_4) με οξείδιο του σιδήρου.

Βρέθηκαν πορτοκαλί δείγματα που όφειλαν το χρώμα τους σε μίξη οξειδίων σιδήρου με το τετροξείδιο του μολύβδου (Pb_3O_4) γνωστό ως μίνιο (Cor 64).

Η πλειοψηφία των μοβ δειγμάτων αποδόθηκε με συνδυασμό αιματίτη με αιγυπτιακό μπλε (Cor65d). Το μοβ χρώμα στο δείγμα Cor26, αποδόθηκε με συνδυασμό κίτρινης ώχρας και αιγυπτιακού μπλε. Η έντονη παρουσία Mg μαζί με Si και Fe σε αυτό το δείγμα υποδεικνύει παρουσία ολιβίνη μαζί με γκαιτίτη.

Είναι προφανές ότι στα δείγματα τα οποία περιείχαν αιματίτη, το μέγεθος των κόκκων καθώς και η συγκέντρωση του ορυκτού δεν ήταν σταθερά. Το μέγεθος και η συγκέντρωση αποτελούν παράγοντες από τις οποίες εξαρτάται το χρώμα του δείγματος. Έτσι εξηγείται η μεγάλη γκάμα αποχρώσεων των κόκκινων χρωμάτων.



Αξιοσημείωτη είναι και η διαφορά στην απόχρωση που παρατηρήθηκε σε δείγματα που περιείχαν κιννάβαρη σε σχέση με αυτά που περιείχαν αιματίτη.

Το πάχος του κόκκινου στρώματος κυμαίνεται από 10 μm (Cor3) έως 263 μm (Cor45). Αυτός είναι ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η τελική απόχρωση του δείγματος.

Το μέγεθος των κόκκων του αιματίτη στα περισσότερα δείγματα είναι $<5 \mu\text{m}$, όμως σε κάποια από αυτά περνάει τα 75 μm (Cor 1).

Σε αντίθεση το μέγεθος των κόκκων της κιννάβαρης ήταν πάντα κάτω από 5 μm .

11.3. ΚΙΤΡΙΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Στα «κίτρινα» χρώματα περιλαμβάνονται και οι αποχρώσεις του καφέ.

Αναλύθηκαν είκοσι πέντε «κίτρινα» δείγματα. Το κύριο στοιχείο ήταν ο σίδηρος, ακολουθούσε το ασβέστιο και το πυρίτιο. Κυριότερο ορυκτό εδώ ήταν ο γκαιτίτης και ο λειμωνίτης (άμορφος γκαιτίτης), ενώ σε κάποια δείγματα βρέθηκε και αιματίτης. Σε κάποιες περιπτώσεις ο γκαιτίτης συνοδευόταν από ολιβίνη (Cor37) και ενστατίτη (Cor38), ενώ σε αρκετά δείγματα συνυπήρχε ιλλίτης. Η πιθανή προέλευση του ολιβίνης (ενστατίτη) είναι η Κύπρος. Ο ολιβίνης εμφανίζεται σε υπερβασικά πετρώματα: $\text{SiO}_2 < 45\%$, $\text{MgO} > 30\%$. Στην Ελλάδα τέτοια πετρώματα υπάρχουν στην Ήπειρο, Β. Ελλάδα αλλά συνήθως περιέχουν και σερπεντινίτη (αντιγορίτη), ενώ στην Κύπρο υπάρχουν υπερβασικά πετρώματα μόνο με ολιβίνη.

Το Mg, Si και το Al δικαιολογούνται από την παρουσία ολιβίνης και πυροξένων. Το πάχος του χρωματικού στρώματος κυμαίνεται από 30 μm (Cor17) έως 171 μm (Cor52b).

Το μέγεθος των κόκκων του γκαιτίτη στα περισσότερα δείγματα ήταν $<5 \mu\text{m}$, ενώ σε κάποια έφτανε τα 12 μm (Cor11).

Γενικά όλες οι αποχρώσεις των «κόκκινων» και «κίτρινων» χρωστικών που αποτελούνται από οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου μπορούν να χαρακτηριστούν ως τυπικές ώχρες. Όχρα όπως έχει ειδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο είναι ένα μίγμα οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, κυρίως αιματίτη, γκαιτίτη ή λειμωνίτη, με άργιλοπυριτικά ορυκτά, χαλαζία ή και ασβεσίτη.

Η ποσότητα του αιματίτη και του γκαιτίτη στην ώχρα ορίζουν την απόχρωση και την ένταση του χρώματος.



11.4. ΜΠΛΕ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Αναλύθηκαν δέκα πέντε μπλε δείγματα. Όλα τα δείγματα εκτός από το Cor39, αποτελούνταν από Αιγυπτιακό μπλε. Η ανάλυση XRD έδειξε ότι το Cor39 περιείχε το ορυκτό τάλκη, το οποίο από μόνο του δεν δικαιολογεί το μακροσκοπικό φωτεινό έντονο μπλε χρώμα του δείγματος. Πιθανότατα για την απόδοση του συγκεκριμένου χρώματος χρησιμοποιήθηκε τάλκης με κάποια οργανική χρωστική χημική ένωση. Στο συγκεκριμένο δείγμα βρέθηκε και το στοιχείο Cr, το οποίο συμφωνεί με τον τάλκη, ως προς την προέλευσή του από υπερβασικά πετρώματα.

Το πάχος της χρωστικής κυμαίνεται από 28μm έως 143μm, ενώ οι κόκκοι του Αιγυπτιακού μπλε κυμαίνονται από 11μm(Cor32) έως 295μm(Cor28).

Τα δείγματα που περιέχουν τους μεγαλύτερους κόκκους αιγυπτιακού μπλε έχουν ένα πιο βαθύ μπλε χρώμα από αυτά με τους πιο μικρούς κόκκους.

11.5. ΠΡΑΣΙΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Αναλύθηκαν δέκα οκτώ δείγματα πράσινου χρώματος. Τα περισσότερα οφείλουν το χρώμα τους στην αποκαλούμενη πράσινη γη. Πρόκειται για το ορυκτό του σελαδονίτη $[K(MgFe^{++})(Fe^{+++},Al)(Si_4O_{10})(OH)_2]$ (Cor11, Cor16, Cor18, Cor46).

Σε κάποια δείγματα βρέθηκε να συνυπάρχει Sb με Pb (Cor8, Cor 18), ιλμενίτη(Cor24) και τάλκη ή διοψείδιος (Cor34). Κάποια άλλα οφείλουν το χρώμα τους σε μίγμα αιγυπτιακού μπλε και κίτρινων οξειδίων του σιδήρου.

Το πάχος του στρώματος κυμαίνεται από 24μm έως 117μm, ενώ οι κόκκοι της πράσινης γης είναι <5μm.

11.6. ΜΑΥΡΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Αναλύθηκαν οκτώ δείγματα μαύρων χρωστικών ουσιών. Δεν βρέθηκε κανένα μαύρο ορυκτό. Το μαύρο χρώμα δημιουργήθηκε πιθανότατα από ξυλάνθρακα, κάτι που είναι πέρα της ικανότητας ανίχνευσης των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν. Στο δείγμα Cor46 βρέθηκε και το στοιχείο P που υπονοεί ότι μαύρο χρώμα σε αυτό το δείγμα προήλθε από ζωικό κόκαλο.

Το πάχος του χρωστικού στρώματος κυμαίνονταν από 15 μm (Cor 31) έως 102 μm (Cor61). Τα μαύρα τεμάχια συνυπήρχαν σε μία μήτρα με άλλα ορυκτά όπως ασβεστίτης, χαλαζίας, καολινίτης, βιοτίτης και ιλλίτης.



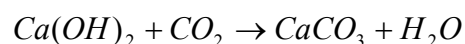
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

A. ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

Το χρωματικό στρώμα σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν αποτελεί την εξωτερική επιφάνεια του κονιάματος της τοιχογραφίας. Το κονίαμα αυτό αποτελείται από δυο στρώματα: α) το βασικό κονίαμα και β) το τελικό κονίαμα, πάνω στο οποίο υπάρχει το ζωγραφικό στρώμα.

α) Βασικό κονίαμα

Σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν έχουμε ένα ασβεστολιθικό κονίαμα. Το στρώμα αυτό αποτελείται από κόκκους πρωτογενούς ασβεστίτη σε μία κύρια μάζα από δευτερογενή ασβεστίτη η οποία λειτουργεί σαν συνδετικό υλικό. Ο δευτερογενής ασβεστίτης είναι πολύ λεπτός με κοκκομετρία μικρότερη των δυο μικρών (<2μm) και είναι προϊόν της αντίδρασης της υδρασβέστου ($Ca(OH)_2$) με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) του ατμοσφαιρικού αέρα, βάση της αντίδρασης:



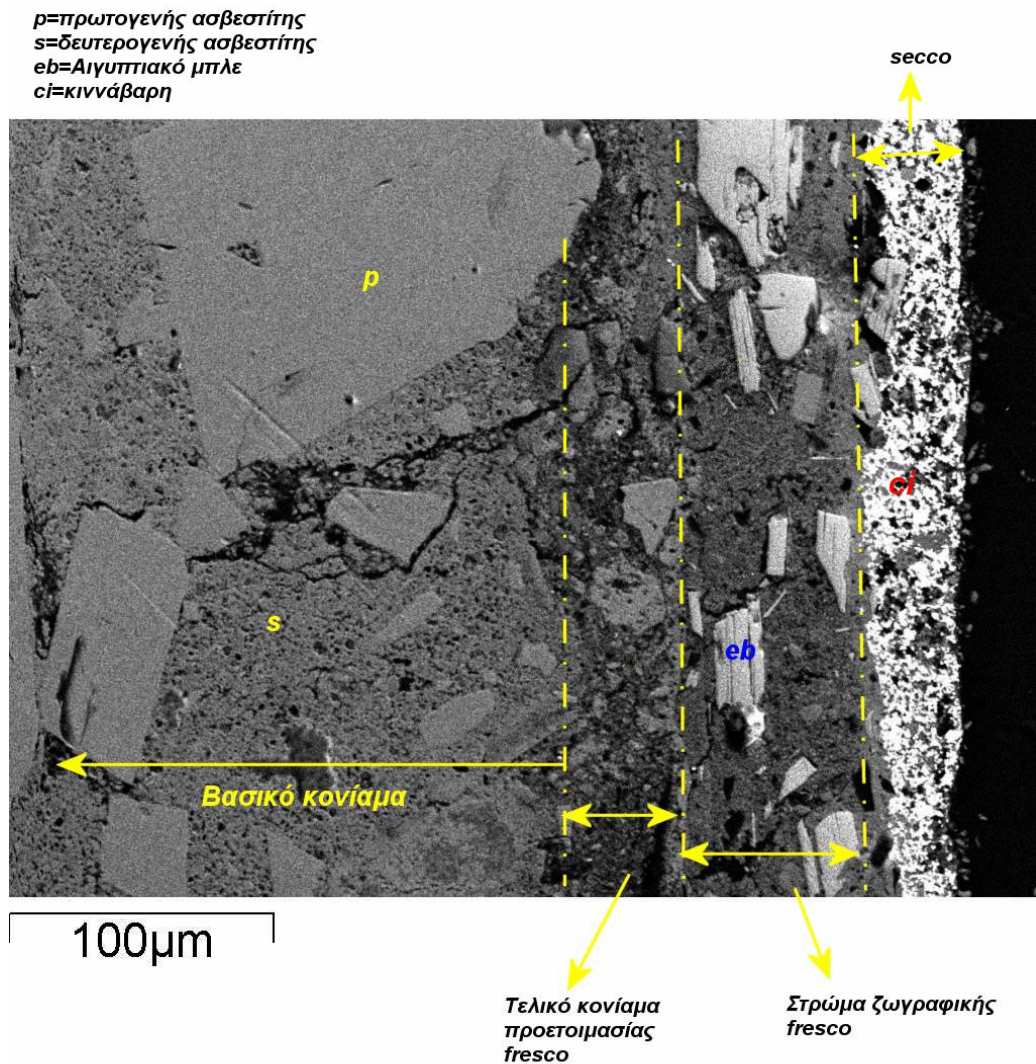
Εκτός από την κοκκομετρική διαφορά του δευτερογενούς ασβεστίτη από τον πρωτογενή, παρατηρούμε κατά κανόνα στη χημική τους σύσταση, που προσδιορίζεται από το SEM-EDS ελάχιστη ποσότητα πυριτίου (Si), αργιλίου (Al). Πρόκειται προφανώς για αρχικές συγκεντρώσεις στην υδράσβεστο που χρησιμοποιήθηκε. Εν αντιθέσει ο πρωτογενής ασβεστίτης είναι καθαρός και δεν παρουσιάζει τις παραπάνω προσμίξεις. Το μέγεθος του πρωτογενούς ασβεστίτη στο βασικό στρώμα του κονιάματος κυμαίνεται από 10 έως 300 μm.

β) Τελικό κονίαμα

Πρόκειται για πολύ λεπτόκοκκο κονίαμα το οποίο κατεχοχήν αποτελείται από δευτερογενή ασβεστίτη. Το στρώμα αυτό αποτελεί κατά κανόνα και την προετοιμασία για την τεχνική ζωγραφικής της νωπογραφίας (fresco). Αυτό σημαίνει ότι ο καλλιτέχνης πάνω στο βασικό κονίαμα τοποθετούσε το τελικό στρώμα, το οποίο κατά κανόνα αποτελείτο μόνο από υδράσβεστο. Μετά την πάροδο μερικών ωρών και προ της τελικής ξήρανσής του, ζωγράφιζε πάνω σε αυτήν την επιφάνεια με την τεχνική της νωπογραφίας (fresco). Χαρακτηριστικό αυτής της τεχνικής είναι η διείσδυση του χρωματικού στρώματος πάνω στο τελικό κονίαμα (εικόνα Cor52f), αυτό σημαίνει ότι η ανάλυση με το SEM-EDS εκτός από την χρωστική ουσία δίνει πάντοτε και ασβέστιο που έχει λειτουργήσει σαν συνδετικό υλικό.



Εν αντιθέσει η τεχνική της ξηρογραφίας (*secco*) χρησιμοποιήθηκε στις περισσότερες περιπτώσεις πάνω στην τελική ζωγραφική επιφάνεια της τεχνικής *fresco*. Στην εικόνα 12.1 το εξωτερικό στρώμα, το οποίο αποτελείται από κιννάβαρη έχει ζωγραφιστεί με την τεχνική *secco*. Διακρίνονται σαφή τα όρια του στρώματος ως προς το προηγούμενο στρώμα χωρίς διείσδυση του χρωματικού στρώματος.



Εικόνα 12.1: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης στην οποία φαίνονται καθαρά τα στρώματα του κονιάματος

B. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

Με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X αναλύθηκαν χρωστικές των δειγμάτων Cor36, Cor37, Cor38, Cor39, Cor 40 και Cor42. Οι κρυσταλλικές φάσεις που προσδιορίστηκαν στα παραπάνω δείγματα δίνονται στον πίνακα του παραρτήματος Γ.

Στα κόκκινα δείγματα Cor36 και Cor40, έχουμε αιματίτη και χαλαζία. Ο αιματίτης αποτελεί την κόκκινη χρωστική των δειγμάτων. Το δείγμα Cor40 είναι εμπλουτισμένο σε αιματίτη με ποσοστό 89% έναντι 55 του δείγματος Cor36. Το



δείγμα Cor36 χαρακτηρίζεται εκτός από την χαμηλή περιεκτικότητα σε αιματίτη με την παρουσία πλαγιοκλάστων με ποσοστό 17% και χαλαζία 62% έναντι 4% του δείγματος Cor40. Ως εκ τούτου η χρωστική του δείγματος Cor40 θα πρέπει να έχει εμπλουτιστεί προ της χρήσης της, ενώ αντίθετα το δείγμα Cor36 φαίνεται να είναι μια φυσική ώχρα ως έχει.

Τα δείγματα Cor37 και Cor38 είναι κίτρινα με χρωστική τον γκαιτίτη και ποσοστά 6% και 3% αντίστοιχα. Ενδιαφέρον αυτών των δειγμάτων είναι η παρουσία ολιβίνη και πυροξένων με ποσοστά 43%, 51% και 47%, 30% αντίστοιχα.

Ενδιαφέρων παρουσιάζει το δείγμα Cor39 χρώματος μπλε το οποίο αποτελείται κατά 85% από τάλκη.

Τα αντίστοιχα διαγράμματα περιθλασιμετρίας βρίσκονται στο παράρτημα Γ.

Γ. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Η χρωστική παλέτα που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες κατοικίες της αρχαίας Κορίνθου είναι πλούσια και περιλαμβάνει, εκτός από τις συνηθισμένες χρωστικές ουσίες, τις πολύτιμες χρωστικές ουσίες όπως την κιννάβαρη και το αιγυπτιακό μπλε. Αυτό αποδεικνύει ότι οι κατοικίες πιθανόν άνηκαν στην υψηλή τάξη.

Βρέθηκε όλη η γκάμα αποχρώσεων από τον αιματίτη (πορτοκαλί, κόκκινο, καφεκόκκινο, ροζ) και της κιννάβαρη (φωτεινό έντονο κόκκινο), ενώ ο μόλυβδος φαίνεται ότι είχε μια ευρεία χρήση. Βρέθηκε ως πορτοκαλί (μίνιο Pb_3O_4) και ως λευκό (λευκό του μολύβδου $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$).

Οι κίτρινες αποχρώσεις έχουν ληφθεί κυρίως από οξειδία σιδήρου με κύριο ορυκτό τον γκαιτίτη.

Τα πορφυρά κόκκινα λαμβάνονται σε ένα μεγάλο ποσοστό από κιννάβαρη (Cor 3, Cor6, Cor 7). Η χρήση αυτής της χρωστικής ουσίας δεν είναι συνηθισμένη στα ρωμαϊκά έργα ζωγραφικής λόγω του υψηλού κόστους της (Edreira, 2002). Ήταν 16 φορές ακριβότερη από τις κόκκινες ώχρες. Ο Βιτρούβιος (Vitruvius, 1985) σχολιάζει ότι μερικά έργα ζωγραφικής μαύριζαν λόγω της έκθεσής τους στο φως. Η παρουσία των οξειδίων του σιδήρου σε αυτά τα δείγματα (Cor2, Cor4), εμφανίζεται ως προστατευτική ταινία και έτσι δικαιολογείται το γεγονός ότι δεν έχουν μαυρίσει ή έχουν προστεθεί προκειμένου να νοθευτεί ποσοτικά η ακριβή καθαρή κιννάβαρη.

Ένα ροζ δείγμα βρέθηκε να οφείλει το χρώμα του σε μίγμα λευκού του μολύβδου με οξειδία του σιδήρου.



Κάποια από τα καφέ έχουν ληφθεί με κόκκινα οξειδία του σιδήρου και αιγυπτιακό μπλε. Αυτός ο τρόπος είναι ασυνήθιστος αλλά έχει παρατηρηθεί και σε Ρωμαϊκές τοιχογραφίες της Ισπανίας (Edreira, 2002).

Τα μπλε χρώματα αποτελούνται αποκλειστικά από Αιγυπτιακό μπλε με εξαίρεση ενός δείγματος (Cor39) που περιείχε τάλκη, ο οποίος δεν δικαιολογεί την μπλε απόχρωση, αλλά είχε χρησιμοποιηθεί πιθανόν με προσθήκη οργανικής ουσίας.

Το πράσινο έχει αποδοθεί με δύο τρόπους με τη βοήθεια πράσινης γης (Cor 16, Cor18, Cor44) που είναι και ο συχνότερος τρόπος στα ρωμαϊκά έργα ζωγραφικής και με τη βοήθεια μίγματος αιγυπτιακού μπλε και οξειδίων του σιδήρου (Cor 8), κάτι που έχει παρατηρηθεί σε Ρωμαϊκές τοιχογραφίες της Ισπανίας (Edreira, 2002).

Τα λευκά χρώματα λαμβάνονται κυρίως από ασβεσίτη. Σε αρκετά από αυτά συνυπήρχαν τα ορυκτά καολινίτης, βιοτίτης, χαλαζίας, ιλλίτης, ανάλκιμος και διοψείδιος. Ενώ σε τρία δείγματα το λευκό λήφθηκε από το ορυκτό του λευκού του μολύβδου. Σε κάποια δείγματα στο λευκό παρατηρήθηκε προσθήκη Αιγυπτιακού μπλε για να αυξήσει την αίσθηση του λευκού. Αυτό είναι κάτι που δεν παρατηρείται συχνά στην βιβλιογραφία, έχει παρατηρηθεί όμως σε Ρωμαϊκές τοιχογραφίες της Ισπανίας (Edreira, 2002).

Τα μαύρα χρώματα προέρχονται από ξυλάνθρακα με εξαίρεση ένα δείγμα στο οποίο βρέθηκε Ρ και πιθανόν προήλθε από ζωικό κόκαλο.

Δ. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Για την απόδοση των κίτρινων –καφέ –κόκκινων αποχρώσεων χρησιμοποιήθηκαν γενικά ώχρες, λειμωνιτικές για κίτρινες, γκαιτιτικές και αιματιτικές για καφέ και κόκκινες αντίστοιχα. Η παρουσία συγκεκριμένων στοιχείων όπως το Cr ή ορυκτών όπως ο ολιβίνης δίνουν πληροφορίες για την πιθανή προέλευση των παραπάνω ορυκτών χρωστικών. Συγκεκριμένα η παρουσία του ολιβίνης χαρακτηρίζει το αρχικό πέτρωμα από τη διάβρωση του οποίου έχουν προέλθει οι γκαιτιτικές ώχρες των δειγμάτων Cor37 και Cor38. Δεδομένου ότι ο ολιβίνης συναντάται μόνο σε υπερβασικά πετρώματα μας δίνει πιθανή προέλευση των συγκεκριμένων χρωστικών, την Κύπρο όπου συναντιούνται υπερβασικά πετρώματα με ολιβίνη και πυροξένους. Ο ολιβίνης εμφανίζεται σε υπερβασικά πετρώματα: $\text{SiO}_2 < 45\%$, $\text{MgO} > 30\%$. Στην Ελλάδα τέτοια πετρώματα υπάρχουν στην Ήπειρο, Β. Ελλάδα αλλά συνήθως περιέχουν και σερπεντινίτη (αντιγορίτη), ενώ στην Κύπρο υπάρχουν υπερβασικά πετρώματα μόνο με ολιβίνη. Σε μερικά δείγματα έχει χρησιμοποιηθεί για κόκκινη χρωστική η ακριβή χρωστική κιννάβαρη.



2) Το μπλε χρώμα έχει αποδοθεί με τη χρήση του Αιγυπτιακού μπλε. Η παρουσία του τάλκη στο δείγμα Cor39, δεν δικαιολογεί το μπλε χρώμα. Όπως είναι γνωστό ο τάλκης συναντάται σε εξαλλοίωση από υπερβασικά πετρώματα ή σε μεταμορφωμένα πετρώματα πλούσια σε μαγνήσιο(Mg). Το χρώμα του συνήθως είναι λαδοπράσινο και όχι μπλε όπως το συγκεκριμένο δείγμα. Προφανώς το μπλε χρώμα οφείλεται στην προσρόφηση κάποιας οργανικής μπλε χρωστικής η οποία δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί με τις τεχνικές ανάλυσης οι οποίες εφαρμόστηκαν στην παρούσα μελέτη.

3) Για το λευκό χρώμα έχει χρησιμοποιηθεί είτε καθαρός ασβεστίτης είτε μαζί με καολίνη, ιλλίτη ή ανάλκιμο. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί και καθαρό λευκό του μολύβδου.

4) Το πράσινο χρώμα αποδίδεται στον σελαδονίτη. Ο σελαδονίτης σχηματίζεται από διάβρωση υπερβασικών πετρωμάτων, γεγονός για το οποίο συνηγορεί η παρουσία του Ni στον σελαδονίτη που βρέθηκε στο δείγμα Cor12. Οι κυριότερες εμφανίσεις σελαδονίτη βρίσκονται στην Κύπρο και ήταν γνωστές από την Ρωμαϊκή περίοδο.

5) Το μαύρο χρώμα οφείλεται προφανώς σε φυτικό κάρβουνο αλλά και σε ζωικό, το οποίο διέφερε από το φυτικό με μικρή παρουσία φωσφόρου.

Νωπογραφία (Fresco) ή Ξηρογραφία (Secco) ?

Η οπτική μελέτη των δειγμάτων και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διευκρινίζει την τεχνική ζωγραφικής των τοιχογραφιών.

Η σαφής διείσδυση του χρωστικού υλικού στο τελικό λεπτό κονίαμα συνηγορεί στην πλειοψηφία των δειγμάτων για την τεχνική της νωπογραφίας. Υπάρχουν δείγματα και ιδιαίτερα αυτά με κιννάβαρη που συνηγορούν για την τεχνική της ξηρογραφίας(Cor3). Επίσης υπάρχουν δείγματα και με τις δύο τεχνικές όπως το δείγμα Cor6.

Συμπερασματικά έχουν χρησιμοποιηθεί και οι δύο τεχνικές. Νωπογραφία για μεγάλες επιφάνειες και ξηρογραφία για λεπτομέρειες.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) E.T. Allen and J.L. Crenshaw, *The Sulphides of Zinc, Cadmium and Mercury; their Crystalline Forms and Genetic Conditions*. (USA: American Journal of Science, fourth series,XXXIV,1912)
- 2) Asimenos K., *Technology observations on the Thera wall paintings*, (London: C.G.Doumas (ed.),Thera and the Aegean Wold II, Second International scientific Congress,Santorini, 1978)
- 3) K.C. Bailey, *The Elder Pliny's Chapters on Chemical Subjects* (London: Edward Arnold and Co., Part I, 1929, Part II, 1932)
- 4) J.G. Bearn, *The Chemistry of Paints, Pigments, and Varnishes* (London: Ernest Benn, Ltd, 1923)
- 5) E.R.Caley and J.F.C. Richards, *Theophrastus on Stones* (Columbus, Ohio, 1956)
- 6) Cameron M.A.S., Jones R.E.,Philippakis S.E., *Scientific analysis of Minoan fresco samples from Knossos* (Annual of the British Shool at Athens 72,p.121-184,1978)
- 7) H. Church, *The Chemistry of Paints and Painting*, 3^d ed. (London: Seely, Service and Co., 1901)
- 8) E.J.Dana, *A Textbook of Mineralogy*, 3^d ed by W.E. Ford (New York: John Wiley and Sons, 1922)
- 9) Sir Humphrey Davy, *Some Experiments and Observations on the Colours Used in Painting by the Ancients*, (Philosophical Transactions,CV,1985)
- 10)Max Doerner, *The Material of the Artist and their Use in Painting*, trans. (New York, Harcourt, Brace and Co., 1934)AA
- 11)M.C.Edreira, M.J.Feliu, C.Fernandez-Lorenzo, J.Martin, *Spectroscopic analysis of roman wall paintings from Casa del Mitreo in Emerita Augusta,Merida,Spain*, (Spain: Talanta 59,pp.1117-1139,2003)
- 12)S.E. Filipakis , V. Perdikatsis, K.Assimenos , *X-Ray analysis of pigments from Vergina, Greece (Second Tomb)*, (Studies in Conservation 24, p.54-58, 1979)
- 13)H.A. Gardner, *Paints, Varnishes, Lacquers and Colors*, 8th ed.(Washington, D.C.: Institute of Paint and Varnish Research, 1937)



- 14) Rutherford J. Gettens, George L. Stout, *Painting Materials, A short Encyclopedia*. (New York, Dover Publications, Inc., 1975)
- 15) Rutherford J. Gettens, Robert L. Feller, and w.T.Chase, *Vermilion and Cinnabar, Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics* (New York, Ashok Roy, Editor, 1993)
- 16) Jay Greens and Brad Bulger, *MySQL/PHP Database Applications*, (New York, IDG Books Worldwide, Inc., 2001)
- 17) Γ.Κωστάκης, Κεφάλαια Ακτινοσκοπίας των Κρυστάλλων, Σημειώσεις παραδόσεων (Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 1999)
- 18) R. B. Ladoo, *Non-Metalic Minerals* (New York: Mc Graw-Hill Book Co., 1925)
- 19) A.P.Laurie, *The Pigments and Mediums of the Old Masters* (London: Macmillan and Co., Ltd., 1914)
- 19b) *New Light on Old Masters* (London: The Sheldom Press, 1935)
- 19c) *Materials in Persian Miniatures*, (Technical studies III, 1935)
- 20) Α.ΒΛ. Λεβίδης, *Περί της Αρχαίας Ελληνικής Ζωγραφικής, 35^ο βιβλίο Φυσικής Ιστορίας*, (Αθήνα: Εκδόσεις ΑΓΡΑ, 1994)
- 21) Lucas, *Ancient Egyptian Materials and Industries*, 2d ed. (London: Edward Arnold and Co., 1934)
- 22) H. E. Merwin, *Optical Properties and Theory of Color of Pigments and Paints* (Proceedings of the American Society for testing Materials, XVII, 1917)
- 23) C.Ainsworth Mitchell, *Their Composition and Manufacture* (Philadelphia: J.B. Lippincott Co., 1937)
- 24) Noll W., Born L., Holm R., "*Keramiken and Wandmalereien der Ausgrabungen von Thera*", (Die Naturwissenschaften 62, 1975)
- 25) C.Palache, H.Berman and C.FrondeL, *Dana's System of Mineralogy*, vol1, 7th ed. (New York, 1952)
- 26) J.R. Partington, *Origins and Development of Applied Chemistry* (London: Longmans, Green and Co., 1935)
- 27) V.Perdikatsis, I. Maniatis, Chr Satsoglou Paliadeli. *Characterisation of the pigments and the painting technique used on the Vergina Stelae*. (Thessaloniki, International Conference, "Color in Ancient Greece", 2000).



- 28).Perdikatsis, V.Kilikoglou, S.Sotiropoulou, E.Chryssikopoulou, *Physicochemical characterization of pigments from Thera wall paintings* (First international Symposium "The wall paintings of Thera",1997)
- 29)VPhilipakis S.E. *Analysis of pigments from Thera* , (London: Second International Scientific Congress, Santorini,1978)
- 30)Philippakis S.E, Perdikatsis V., Paradellis T. *An analysis of blue pigment from the Greek Bronze Age*, (Studies in Conservation 21,p.143-153, 1976)
- 31)Proffi S.,Perdikatsis V,Philippakis S.E.,*X-Ray analysis of Greek Bronze Age pigments from Thera (Santorini)* (Studies in Conservation22, p.107-115,1977)
- 32)F. Rose, *Die Mineralfarben* (Leipzig: Otto Spamer, 1916)
- 33)F.C.J.Spurrell, *Notes on Egyptian Colours*, (The Archaeological Journal LII,1895)
- 34)Televantou C.A. *Ακρωτήρι Θήρας: τοιχογραφίες της Δυτικής οικίας* (Athens: Βιβλ της εν Αθηνas Αρχαιολογικής Εταιρείας no 143, 1994)
- 35)N.H.Trewin, *Use of scanning electron microscope in sedimentology*, Techniques in Sedimentology (Oxford: Blackwell scientific Publications, 1991)
- 36)Daniel V. Thompson, *The Craftsman's Handbook of Cennino d'Andrea Cennini* (New Haven, Dover Publications,1954)
- 36b) *The Materials of Medieval Painting* (London: George Allen and Unwin,Ltd,1936)
- 36c) *Trial Index for Mediaeval Craftsman's handbook of Cennino d'Andrea Cennini* , 2 vols (London,1935)
- 37)M. Toch, *The Chemistry and Technology of Paints*, 3d ed. (New York: D.Van Nostrand Co., 1925)
- 38)Heinrich Trillich, *Das Deutsche Farbenbuch*, Parts I-III (Munich: B.Heller, 1923)
- 39)Vitruvio, *On Architecture in two volumes*, Trad.F Granger (Cambridge: Loeb Classic Library,1985)
- 40)F.W.Weber, *Atrist's Pigments* (New York: D. Van Nostrand Co.,1923)
- 41)Mary Elvira Weeks, *The Discovery of the elements* (Easton, Pa: Mack Printing Co., 1934)



- 42) A.M. De Wild, *The Scientific Examination of Pictures*, trans. (London: G. Bell and Sons Ltd, 1929)
- 43) H.H. Wilar, *Industrial Methods of Analysis*, (California: Wasworth Publishing company, 1988)

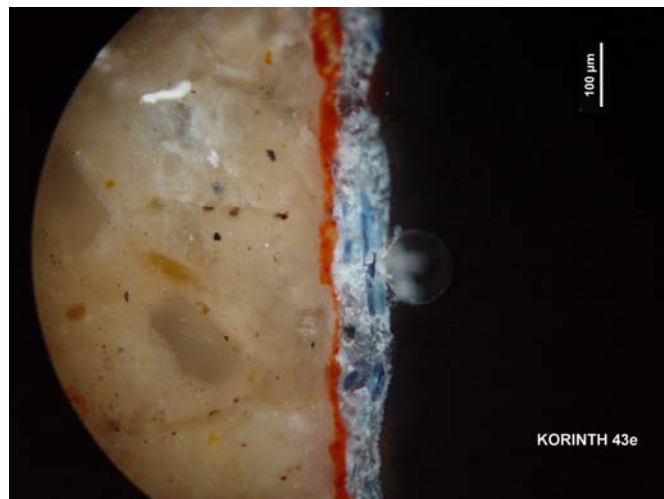


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Παρακάτω παρουσιάζονται φωτογραφίες του δείγματος Cor 43, προκειμένου να γίνει πιο κατανοητό το κεφάλαιο της Μεθοδολογίας Έρευνας.



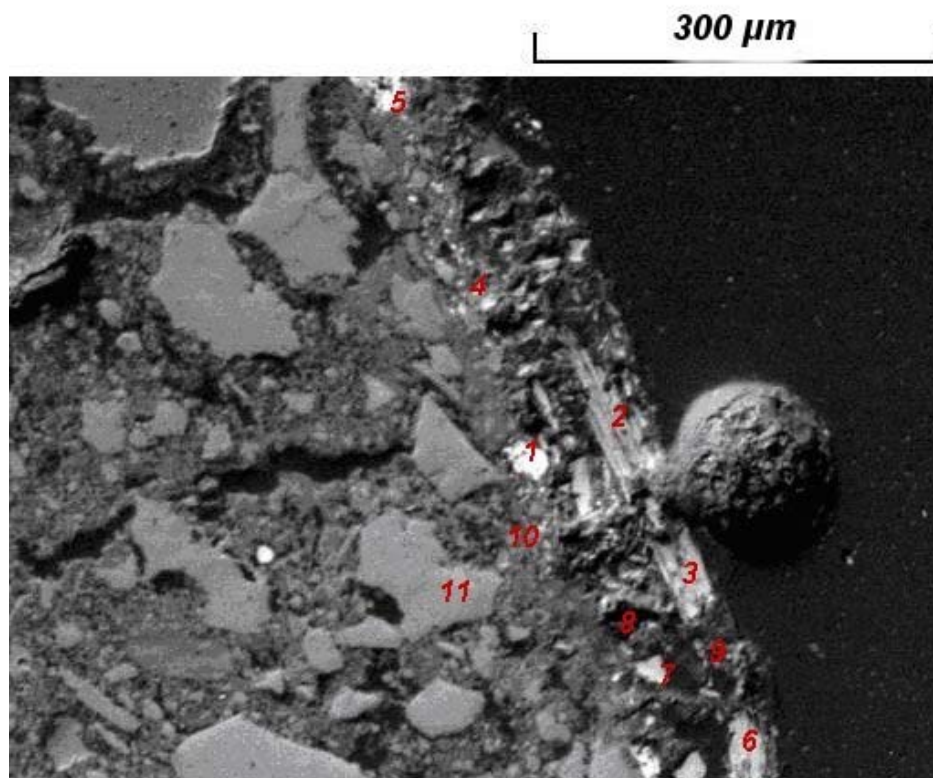
Εικόνα 1: Μακροσκοπική φωτογραφία δείγματος Cor 43, με τη βοήθεια σκάνερ



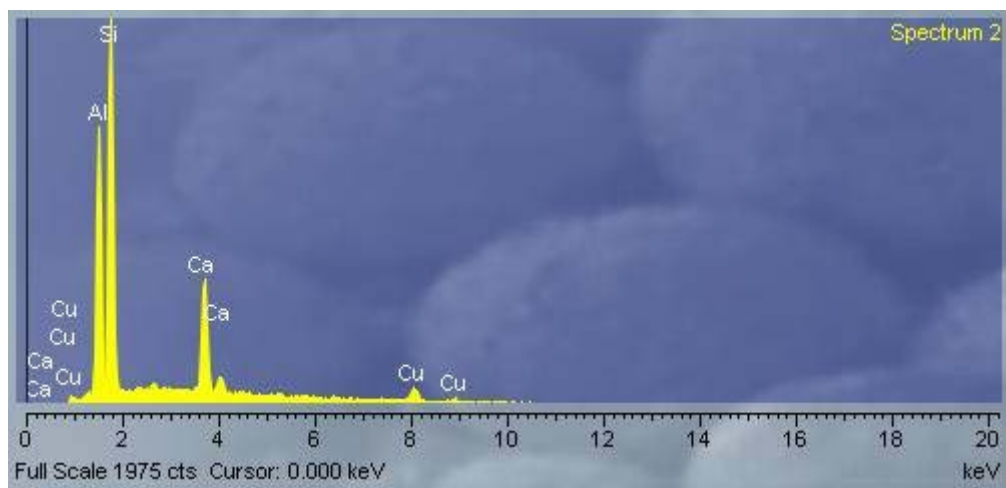
Εικόνα 2: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο



Εικόνα 3: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο που έχει αναλυθεί με τη βοήθεια του προγράμματος Image Pro Plus



Εικόνα 4: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης(SEM)



Εικόνα 5: Φάσμα του σημείο 2 της παραπάνω εικόνας που απεικονίζει τις κρούσεις των εκπεμπόμενων ακτίνων-X έναντι της ενέργειας των ακτίνων σε keV



specimen database

Specimen ID: 126

Name: Cor 1

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Wood charcoal ?/ Calcite/ Quartz/

Elements: Fe/ Ca/ Al/ Si/ Mg/ Cr/

Colors: black/ red/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



black/red

**Microscopic
Photo 1:**



95-160 (Three layers: outer consist of salts 44μm thick, then black layer 20-35μm thick, and inner layer red 75-100μm thick)

**Microscopic
Photo 2:**



hematite 10-75μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 1</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is red, black and white.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red color→ hematite</i> <i>Black color→ wood charcoal</i> <i>White color →calcite salts</i> <i>There is a single grain of Chromite</i> <i>Chromite : (Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)₂O₄</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Overall pigment width 95-160 μm.</i> <i>There are three pigment layers: outer salts 44μm, then black 20-35 μm, inner red 75-100μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Grain-size of hematite 10-15 μm</i>
	<i>MORE REMARKS:</i>	<i>The existence of chromite (single grain, site of interest 2, SEM), it is an indication of ultra basic rock origin of the ochre.</i>



specimen database

Specimen ID: 127

Name: Cor 2

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Cinnabar/

Elements: Hg/ Ca/ Si/

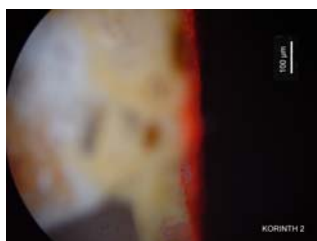
Colors: red/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



**Microscopic
Photo 1:**



**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**

red

30 -50 μm , cinnabar 1-7 μm



Description:	SAPLE NAME:	<i>COR 2</i>
	MACROSCOPIC DESCRIPTION:	<i>Macroscopically the color of the sample is red.</i>
	MINERALS:	<i>Red → hematite, cinnabar.</i> <i>The grain-size of cinnabar ranged from 1 to 7 μm.</i>
	THICKNESS OF PIGMENT LAYER:	<i>Ranged from 30 to 50 μm</i>
	MORE REMARKS:	



specimen database

Specimen ID: 128

Name: Cor 3

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Cinnabar/

Elements: Hg/ Ca/ Al/ Si/ S/ Cl/

Colors: red/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



**Microscopic
Photo 1:**



**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**

red

10 - 21 μm ,grain-size <5 μm



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 3</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the samples is red.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red → cinnabar Grain-size of cinnabar <5 μm.</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 3 to 30 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 129

Name: Cor 4

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Cinnabar/

Elements: Hg/ Ca/ S/ Si/ Fe/ Al/

Colors: red/ green/

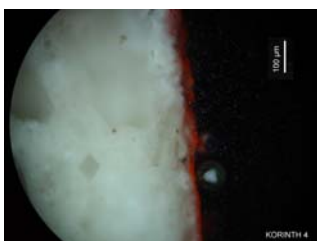
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



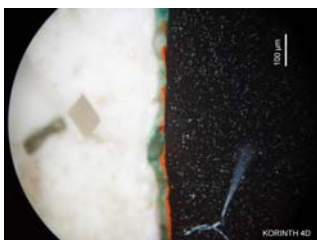
red/green

**Microscopic
Photo 1:**



20-60 (Two layers: outer red
10-13µm thick, inner green,
15-50µm thick)

**Microscopic
Photo 2:**



quartz 35-40 hematite 5-10

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 4</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color is red and green.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red → Hematite, cinnabar.</i> <i>Grain-size ranged from 5 to 10μm.</i>
	<i>THICNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Overall pigment width ranged from 20 to 60 μm.</i> <i>Two pigment layers : the outer is red 10-13 μm thick, the inner is green 15-50 μm thick</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>The green layer is not analyzed, probably is green earth.</i>



specimen database

Specimen ID: 130

Name: Cor 5

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Cinnabar/ Egyptian blue/ Goethite/

Elements: Hg/ S/ Ca/ Al/ Si/ Cu/

Colors: red/ blue/ brown/

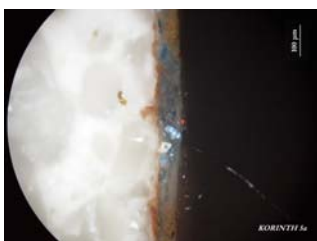
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



red/blue/ brownish

**Microscopic
Photo 1:**



65-115 μm

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 20-50 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 5</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is red / blue.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red → Cinnabar, goethite. Blue → Egyptian blue</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 65 to 115 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 20 to 50 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 131

Name: Cor 6

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Cinnabar/ Egyptian blue/

Elements: Hg/ Ca/ S/ Cu/ Al/ Mg/

Si/ K/

Colors: red/ blue/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



red/blue

**Microscopic
Photo 1:**



65 - 110 μm (Two layers: outer red 16 -27 μm , inner blue 52-85 μm)

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 14-80 μm ,
cinnabar 3-32 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 6</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Red / Blue.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red → Cinnabar Blue → Egyptian blue</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 65 to 105 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Cinnabar : from 3 to 32 μm Egyptian blue: from 14 to 80 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 132

Name: Cor 7

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Cinnabar/ Hematite/

Elements: Ca/ Si/ Al/ Mg/ Fe/ K/
Hg/ S/

Colors: red/

SEM Files: [View SEM](#)

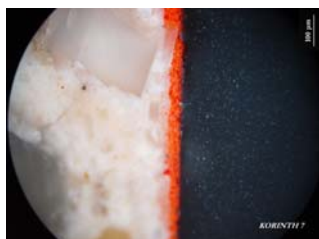
**Macroscopic
Photo:**

KORINTH 7



red

**Microscopic
Photo 1:**



thickness of pigment layer 28- 60
µm grain size: 5 -19 µm

**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 7</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Red.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red → Cinnabar with traces of hematite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 28 to 60 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 133

Name: Cor 8

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Egyptian blue/

Elements: Ca/ Si/ Cu/ Fe/ Al/ Pb/
Sb/

Colors: red/ white/ blue/ green/

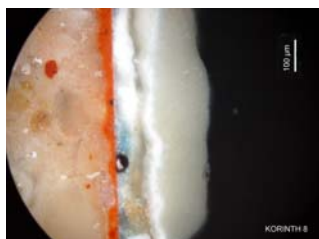
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



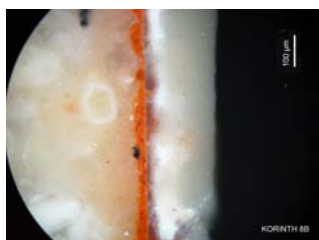
red/white/ blue-green

**Microscopic
Photo 1:**



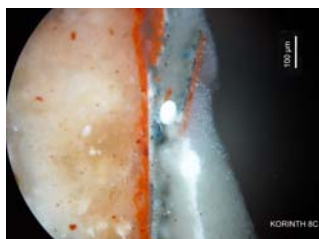
270- 330 μm (three layers:
outer consist of salts 127-176
μm, then blue layer 126-143
μm, inner red layer 20-47 μm

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 20-35 μm
hematite 5-30μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 8</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Red /Blue / White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red → Hematite Blue → Egyptian blue</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 270 to 330 μm There are three layers: the outer consist of salts 127-176μm, then is the calcite layer which has grains of Egyptian blue 126-143μm and finally the inner layer is red 20-47 μm thick.</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 20 to 35 μm Hematite : from 5 to 30 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	<i>Sb antimony, Pb lead</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 134

Name: Cor 9

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Cinnabar/ Egyptian blue/ Green earth/

Elements: Ca/ Si/ Mg/ Al/ Fe/ Cu/

S/ K/ Hg/

Colors: red/ brown/ blue/

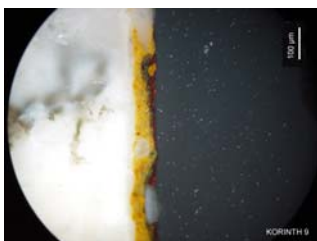
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



red/brownish/blue

**Microscopic
Photo 1:**



30-70µm (two layers: outer red 4-22 µm, inner yellow 27-70 µm)

**Microscopic
Photo 2:**



grain size: 25-45 µm

**Microscopic
Photo 3:**



layer: 25-45 µm egyptian blue: 16-25 µm



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 9</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Red / Black / Brown / Blue.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red→ Cinnabar, Goethite, traces of Hematite Blue→ Egyptian blue, Green Earth</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 25 to 70 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 16 to 25 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 135

Name: Cor 10

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/

Elements: Fe/ Ca/ Si/ Mg/ Cl/

Colors: red/ pink/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



red/pink

**Microscopic
Photo 1:**



32-44 μm grain size: 2-4 μm

**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 10</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of sample is Red / Brown / Pink.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red → Hematite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 32 to 45 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Hematite : from 2 to 4 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 136

Name: Cor 11

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Cinnabar/ Goethite/ Green earth/

Elements: Ca/ Fe/ Al/ Si/ Mg/ S/

K/ Ti/ Hg/

Colors: yellow/ brown/ green/

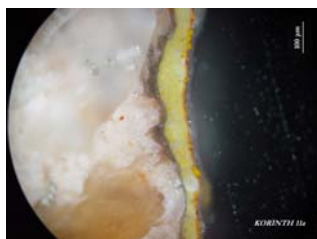
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



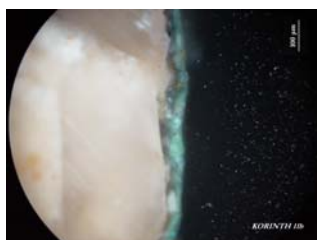
yellow/brownish/green

**Microscopic
Photo 1:**



39-110 μm (three layers: outer yellow 6-11 μm , then light yellow layer 40-87 μm , and inner brownish layer 12-33 μm) grain size: goethite 7-12 μm , cinnabar <5 μm

**Microscopic
Photo 2:**



42-72 μm (two layers: outer green 20-45 μm , inner layer brownish 12-28 μm) grain size: <5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 11</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Green, Yellow, and Brown.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Yellow → Goethite Green → Green earth Brown → Cinnabar, site of interest 5,6</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 39 to 110 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>< 5 μm, goethite 7-12 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Pure Celadonite</i>



specimen database

Specimen ID: 137

Name: Cor 12

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Egyptian blue/ Green earth/

Elements: K/ Mg/ Al/ Fe/ Si/ Ca/
S/ Cu/ Pb/ P/ Ni/

Colors: green/ white/

SEM Files: [View SEM](#)

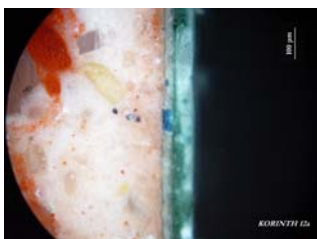
Macroscopic

Photo: KORINTH 12



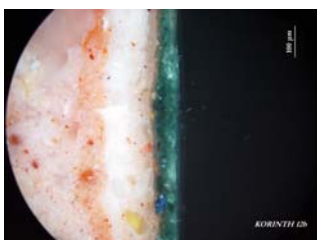
green/ white

Microscopic
Photo 1:



93-105µm (two layers: outer green 63-71µm, inner layer white with egyptian blue 31-33µm)

Microscopic
Photo 2:



Egyptian blue 14-71 µm green earth <5µm

Microscopic
Photo 3:



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 12</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Green, White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Green → Green earth, Egyptian blue</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 93 to 105 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 14 to 71 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	<i>Ni</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Individual grain of Ni → green color Pb scattered where Egyptian blue consist.</i>



specimen database

Specimen ID: 138

Name: Cor 13

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Calcite/ Goethite/ Chromite/

Elements: K/ Fe/ Mg/ Al/ Si/ Cl/

Ca/ Cr/ Cu/ Pb/ S/

Colors: white/ brown/

SEM Files: [View SEM](#)

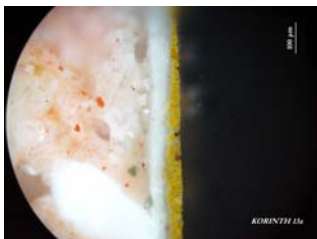
**Macroscopic
Photo:**

KORINTH 13



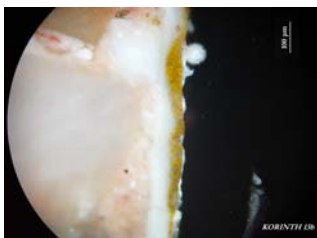
white/brownish

**Microscopic
Photo 1:**



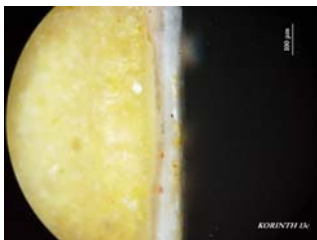
87-109μm (two layers: outer yellow 40-52μm, inner layer white 60-77μm)

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 13</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Brown, Yellow, and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Goethite, Calcite.</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 87 to 109 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Individual grain of Cr</i>



specimen database

Specimen ID: 139

Name: Cor 14

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Egyptian blue/

Elements: Ca/ Cu/ Si/ Al/ S/ Pb/

Fe/

Colors: red/ blue/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



**Microscopic
Photo 1:**



**Microscopic
Photo 2:**



**Microscopic
Photo 3:**

red/blue

16-43 μm

Egyptian blue 16-65 μm
hematite <5μm



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 14</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Blue and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Blue →Egyptian blue, Hematite White →Calcite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 16 to 43 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE :</i>	<i>Egyptian blue: from 16 to 65 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 140

Name: Cor 15

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Egyptian blue/ Green earth/

Elements: Ca/ Fe/ K/ Si/ Al/ Cu/

Mg/

Colors: green/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



green

**Microscopic
Photo 1:**



71-117 μm

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 5-40 μm green
earth <5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 15</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Green.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Green → Green earth, Egyptian blue.</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 71 to 117 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 5 to 40 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 141

Name: Cor 16

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Green earth/

Elements: Ca/ K/ Fe/ Cl/ S/ Mg/
Si/ Al/ Cr/

Colors: green/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:** KORINTH 16



**Microscopic
Photo 1:**



**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**

green

24-31 μm grain size: <5 μm



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 16</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Green.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Green → Green earth (celadonite).</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 24 to 31 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS</i>	<i>Cr- Chromite</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 142

Name: Cor 17

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Egyptian blue/ Goethite/

Elements: Ca/ Si/ Al/ K/ Mg/ Cl/
Cu/

Colors: yellow/ brown/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



yellow/brownish

**Microscopic
Photo 1:**



30-68 μm

**Microscopic
Photo 2:**



grain size: <5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 17</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Yellow, and Brown.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Yellow → Goethite, Egyptian blue</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 30 to 68 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 143

Name: Cor 18

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Goethite/ Green earth/

Elements: K/ Ca/ Fe/ Si/ Al/ Mg/
Pb/

Colors: yellow/ green/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



yellow/green

**Microscopic
Photo 1:**



58-126μm (two layers: outer
green 15-20μm, inner layer
yellow 45-93μm)

**Microscopic
Photo 2:**



grain size: <5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 18</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Yellow, and Green.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Yellow → Goethite. Green → Green earth (celadonite)</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 58 to 126 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Pb where Fe consist</i>



specimen database

Specimen ID: 144

Name: Cor 19

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Egyptian blue/ Illite/

Elements: Ca/ Fe/ K/ S/ Al/ Mg/

Si/ Cl/ Sn/

Colors: red/ brown/ blue/ yellow/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:** KORINTH 19



red/ brownish/ blue/ yellow

**Microscopic
Photo 1:**



68-139μm (two layers: outer red 19-84μm, inner layer white with egyptian blue 39-55μm)

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 15-48 μm
hematite <5μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 19</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Black/ Red/ Blue/ Yellow/ and Brown.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red → Hematite Blue → Egyptian blue Yellow → Illite ochre</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 68 to 139 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 15 to 48 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Tin? Site 19.1 sp8</i>



specimen database

Specimen ID: 145

Name: Cor 20

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Egyptian blue/

Elements: Si/ Ca/ Cu/ Mg/ Al/

Colors: green/ blue/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



**Microscopic
Photo 1:**



**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**

green/ blue

120-143 μm Egyptian blue
12-70 μm



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 20</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Green/ Blue.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Blue →Egyptian blue</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 120 to 143 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 12 to 70 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Green color → was not found</i>



specimen database

Specimen ID: 146

Name: Cor 21

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Wood charcoal ?/

Elements: Ca/ Si/ Fe/ Al/

Colors: green/ black/ white/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**

KORINTH 21



green/ black/ white

**Microscopic
Photo 1:**



104-150 μm

**Microscopic
Photo 2:**



grain size: $<5 \mu\text{m}$

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 21</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Black/ Green/ and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Black → wood charcoal?</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 104 to 150 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 147

Name: Cor 22

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Biotite/ Hematite/

Elements: Ca/ K/ Fe/ Ti/ Al/ Si/
Cl/

Colors: brown/ white/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



brown/ white

**Microscopic
Photo 1:**



17-35 µm grain size: <5 µm

**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 22</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Brown/ and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Mica (biotite), Hematite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 17 to 35 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 148

Name: Cor 23

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Egyptian blue/ Goethite/

Elements: Ca/ Fe/ Si/ Cu/ Al/

Colors: yellow/ white/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



yellow/ white

**Microscopic
Photo 1:**



52-109μm (two layers: outer white with egyptian blue 22-32μm, inner layer yellow 39-77μm)

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 9-32 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 23</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Yellow/ and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Yellow → Goethite Egyptian blue</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 52 to 109 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 9 to 32 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 149

Name: Cor 24

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Egyptian blue/ Green earth/ Ilmenite/

Elements: Ca/ Fe/ K/ Si/ Al/ Mg/

Ti/ Cu/

Colors: green/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



green

**Microscopic
Photo 1:**



41-46 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPE NAME:</i>	<i>COR 24</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Green.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Green → Green earth Traces of Egyptian blue</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 41 to 46 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Ilmenite?</i>



specimen database

Specimen ID: 150

Name: Cor 25

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: White of lead/

Elements: Ca/ Fe/ Pb/ Al/ As/ Si/
K/ Cl/ P/ Mg/

Colors: pink/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:** KORINTH 25



pink

**Microscopic
Photo 1:**



190-217μm (two layers: outer pink 146-180μm, inner layer red 14-54μm)

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 25</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Pink/ Red.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>A) White of lead & oxides of Fe → Red B) Minium (Pb₃O₄) & oxides of Fe</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 190 to 217 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 151

Name: Cor 26

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Egyptian blue/ Goethite/

Elements: Ca/ Si/ Cu/ Fe/ Mg/ Al/

K/ Cl/

Colors: mauve/

SEM Files: [View SEM](#)

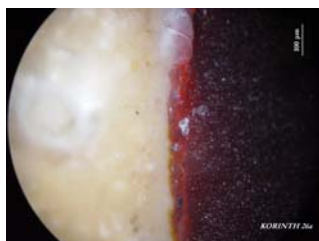
**Macroscopic
Photo:**

KORINTH 26



mauve

**Microscopic
Photo 1:**



52-65µm (two layers: outer red with egyptian blue 31-63µm, inner layer yellow 9-33µm)

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 5-26 µm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 26</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Mauve.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Egyptian blue, Yellow ochre , Mg + Fe + Si Hematite.</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 52 to 65 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 5 to 26 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>High quantity of Mg with Si & Fe indicates the presence of olivine with goethite. Red zone (micro photo) → Hematite Black → charcoal</i>



specimen database

Specimen ID: 152

Name: Cor 27

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

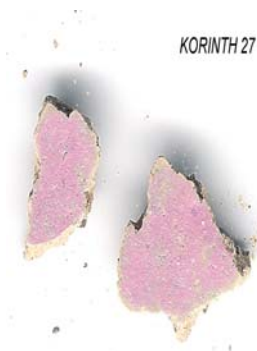
Minerals: Illite/

Elements: Ca/ K/ Si/ Mg/ Fe/ Al/

Colors: pink/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



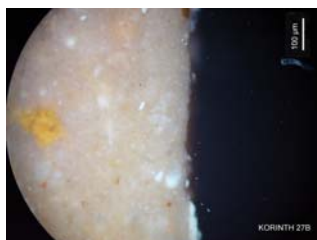
pink

**Microscopic
Photo 1:**



10-17 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 27</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Pink.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Illite?</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 10 to 17 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Organic pigment</i>



specimen database

Specimen ID: 153

Name: Cor 28

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Egyptian blue/ Kaolinite/

Elements: Ca/ Si/ Al/ Cu/ Fe/ K/

Mg/ P/ Cl/

Colors: pink/ blue/

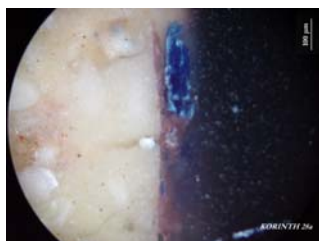
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



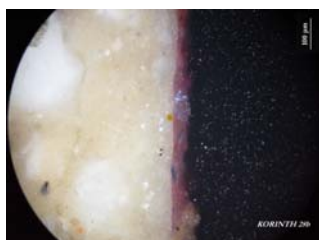
pink/ blue

**Microscopic
Photo 1:**



31-74 μm

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 10-295 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 28</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Mauve/ Blue.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Egyptian blue, Hematite, Al,Si → kaolinite→outer mauve zone, site 4, spectrum 5,4</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 31 to 74 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 10 to 295 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Probably kaolinite & organic matter</i>



specimen database

Specimen ID: 154

Name: Cor 29

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Biotite/

Elements: K/ Fe/ Si/ Al/ Mg/ Pb/
Ca/ Ti/

Colors: red/ brown/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



red/brownish

**Microscopic
Photo 1:**



90-146 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 29</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Red.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Hematite, Mica (Biotite) Traces of Pb</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 90 to 146 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>There is an individual grain of Biotite.</i>



specimen database

Specimen ID: 155

Name: Cor 30

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Calcite/ White of lead/

Elements: Ca/ Fe/ Pb/ S/

Colors: white/ red/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



white/red

**Microscopic
Photo 1:**



210-227μm (two layers: outer white 165-170μm, inner layer red 36-47μm)

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 30</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is White/ Red.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Hematite, Calcite, and White of Lead</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 210 to 227 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Pb coexists with Fe</i>



specimen database

Specimen ID: 156

Name: Cor 31

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Illite/ Biotite/ Goethite/

Elements: Fe/ Ca/ Pb/ Al/ S/ Si/

K/ Cl/ Mg/

Colors: red/ black/

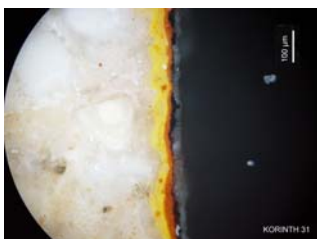
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



red/black

**Microscopic
Photo 1:**



39-110 μm (three layers: outer black 15-27 μm , then red layer 24-55 μm , and inner layer yellow 31-44 μm)

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 31</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Black/ Red / and Yellow.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Hematite, Goethite, Illite ochre, Biotite?</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 39 to 110 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 157

Name: Cor 32

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Egyptian blue/ Goethite/

Elements: Ca/ Fe/ Cu/ K/ Cl/ P/

Si/

Colors: blue/ brown/

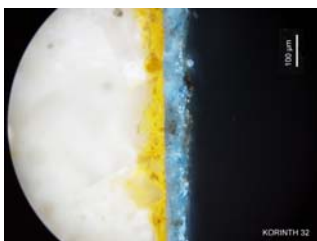
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



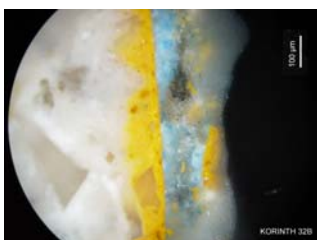
blue/ brown

**Microscopic
Photo 1:**



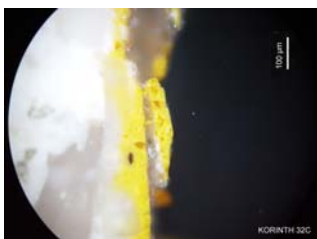
100-167µm (two layers: outer
blue 65-80µm, inner layer
yellow 44-77µm)

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 11-24 µm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 32</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Brown/ Blue.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Egyptian blue, Goethite.</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 100 to 167 μm</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 11 to 24 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 158

Name: Cor 33

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Goethite/

Elements: Ca/ Fe/ Si/

Colors: brown/

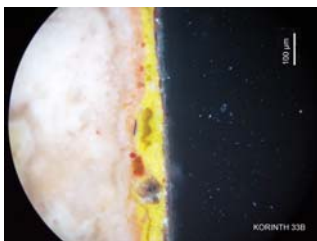
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



brown

**Microscopic
Photo 1:**



64-115 μm grain size: <5 μm

**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 33</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Brown.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Goethite with traces of Hematite.</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 64 to 115 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 159

Name: Cor 34

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Green earth/

Elements: Ca/ Fe/ Si/ Al/ Mg/ K/

Colors: red/ green/ white/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



red/ green/ white

**Microscopic
Photo 1:**



57-129 μm (three layers: outer white 43-65 μm , then green layer 18-38 μm , and inner layer red 18-59 μm)

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 34</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Green, White, and Red.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Calcite, Green earth, Hematite.</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 57 to 129 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Site 1 sp 6 \rightarrow Cu, Si, Mg \rightarrow talc or diopside.</i>



specimen database

Specimen ID: 160

Name: Cor 35

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

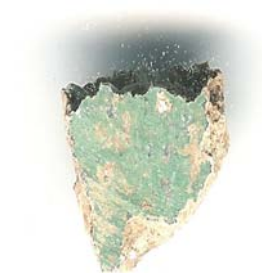
Minerals: Green earth/

Elements: Ca/ K/ Si/ Fe/ S/ Al/
Pb/ Mg/ Cl/

Colors: green/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:** KORINTH 35



green

**Microscopic
Photo 1:**



26-31µm (two layers: outer green 8-11µm, inner layer brown 10-15 µm grain size: <5 µm)

**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 35</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Green.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Green earth, Calcite.</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 26 to 31 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS :</i>	<i>Pb \rightarrow sample surface & matrix. Spect 6 \rightarrow secondary calcite Spect 8 \rightarrow green earth</i>



specimen database

Specimen ID: 161

Name: Cor 36

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Quartz/

Elements: Si/ Fe/

Colors: red/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



KORINTH 36

**Microscopic
Photo 1:**



**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**

red

grain size: <5 μm



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 36</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Red.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Hematite, Quartz.</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>XRD results</i>



specimen database

Specimen ID: 162

Name: Cor 37

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Goethite/ Olivine/

Elements: Ca/ Fe/ Si/ Mg/ Al/ S/
Cl/

Colors: yellow/

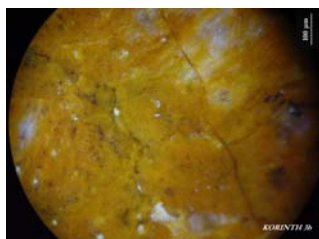
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**

KORINTH 37



**Microscopic
Photo 1:**



**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**

yellow

goethite, olivine



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 37</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Yellow.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Fe → Goethite</i> <i>Mg → presence of olivine, pyroxenes</i> <i>Al → presence of pyroxenes</i> <i>Si → due to the presence of olivine & pyroxenes (absence of quartz)</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>SEM & XRD results</i>



specimen database

Specimen ID: 163

Name: Cor 38

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Goethite/ Enstatite/

Elements: Ca/ Fe/ Mg/ Si/

Colors: yellow/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**

KORINTH 38



**Microscopic
Photo 1:**



**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**

yellow

goethite, estatite



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 38</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Yellow.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Goethite, Olivine (Estatite, $Mg_2Si_2O_6$), Calcite.</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>SEM & XRD results.</i> <i>Origin Cyprus. Olivine appears in ultramafic rocks.</i> <i>In Greece ultramafic rock appears in Northern Greece but they also have serpentine (antigorite), while in Cyprus we have ultramafic rocks only with olivines.</i>



specimen database

Specimen ID: 164

Name: Cor 39

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Talc/

Elements: Ca/ Fe/ Mg/ Al/ Cr/ K/

Colors: blue/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



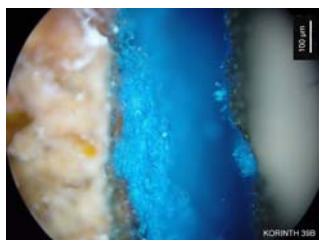
blue

**Microscopic
Photo 1:**



talc

**Microscopic
Photo 2:**



**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 39</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Blue.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Talc, Calcite, Quartz.</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>SEM & XRD Cr → compatible with talc Blue → talc</i>



specimen database

Specimen ID: 165

Name: Cor 40

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Calcite/ Quartz/

Elements: Ca/ Fe/ P/ Si/ Al/ K/

Colors: red/

SEM Files: [View SEM](#)

Macroscopic

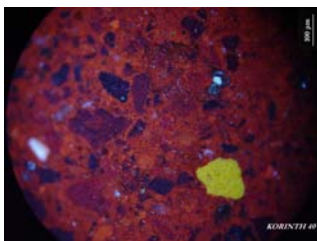
Photo: KORINTH 40



red

Microscopic

Photo 1:



<5 µm

Microscopic

Photo 2:

Microscopic

Photo 3:



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 40</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of sample is Red.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Pure hematite with calcite and quartz.</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>SEM & XRD results Minerals of phosphor, and calcite →probably apatite K→probably grain of illite</i>



specimen database

Specimen ID: 166

Name: Cor 41

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Rutile/ Hematite/ Ilmenite/

Elements: Fe/ Ca/ Si/ Al/ Ti/ S/

Mn/ Cl/

Colors: pink/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**

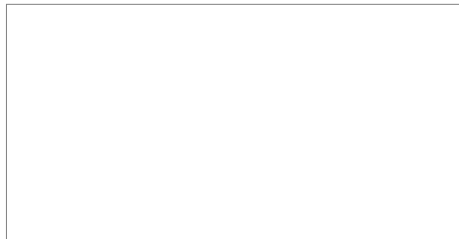
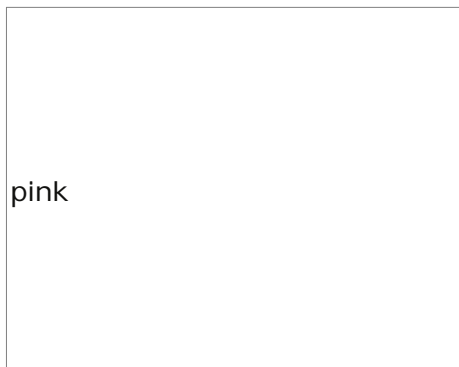


**Microscopic
Photo 1:**



**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 41</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Pink.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Hematite, Rutile TiO_2, or Ilmenite FeTiO_3</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>SEM & XRD Calcite ochre and iron on the surface.</i>



specimen database

Specimen ID: 167

Name: Cor 42

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Diopside/

Elements: Si/ Ca/ Fe/ Al/ Mg/ K/
Na/

Colors: white/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:** KORINTH 42



**Microscopic
Photo 1:**



**Microscopic
Photo 2:**

**Microscopic
Photo 3:**

white

<5 µm



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 42</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is White and Brown.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Fe, Si, Mg, Ca → Diopside K → maybe analcime Ca → plagioclase series Na → analcime</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>SEM & XRD By the micro photo can be seen the impurities on the surface while XRD reveals the composition of the sample.</i>



specimen database

Specimen ID: 168

Name: Cor 43

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Egyptian blue/ Calcite/ Kaolinite/ Wood charcoal ?/ Goethite/
Quartz/

Elements: Fe/ Ca/ Al/ Pb/ K/ P/

Colors: red/ white/ blue/ yellow/ black/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



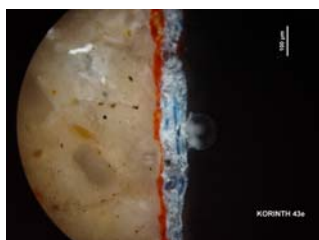
red /white/ yellow/ blue

**Microscopic
Photo 1:**



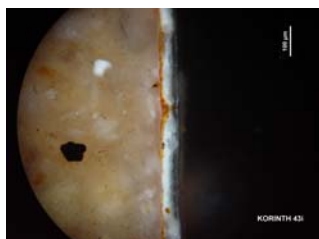
32-138μm (two layers: outer white 14-98μm, inner layer red 8-57μm)

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 28-100 μm

**Microscopic
Photo 3:**



41-67μm (two layers: outer white 49-61μm, inner layer yellow 7-14μm)



Description:	SAMPLE NAME:	COR 43	
	MACROSCOPIC DESCRIPTION:	Macroscopically the color of the pigment is Red, Blue, White, Black and Yellow.	
	MINERALS:	K- feldspars, white of lead, calcite, hematite, Ca- feldspars, Egyptian blue, kaolinite	
	THICKNESS OF PIGMENT LAYER:	Ranged from 32 to 138 μm	
	PIGMENT GRAIN-SIZE:	Egyptian blue: from 28 to 100 μm	
	ADDITIONAL REMARKS:	Blue is over painted on the red layer therefore, the inner layer is red.	
		Site A1 (photo 43a)	
		Sp1	K- feldspars
		Sp2	Oxides of Fe with Pb and Zn
		Sp3	Potential white of lead with traces of Zn
	Sp4	Calcite containing small amount of Fe	
	Sp5	Zn,coexists with Fe	
	Sp6	mortar	
	Sp7	Pure calcite	
	Site A2 (photo 43b)		
	Sp1	Fe with presence of Pb	
	Sp2	Zn, oxides of Fe	
	Site A3 (photo 43e)		
	Sp1,5	Sb(antimony), hematite with presence of Pb, Zn and particular Sb	
	Sp2,3,4,6,	Egyptian blue	
	Sp7	Fe,K,Mg plobably goethite with olivine because of the presence of Mg	
	Sp8	Ca - feldspars	
	Sp9	Si,Al →wood-charcoal & kaolinite	
	Site C1		
		Oxides of Fe	
	Site 2		
	Sp4	Black zone	
	Sp6	hematite	
	Sp7	Probably kaolinite?	



specimen database

Specimen ID: 169

Name: Cor 44

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Green earth/

Elements: K/ Ca/ Fe/ Si/ Mg/ Cl/

Colors: green/ white/

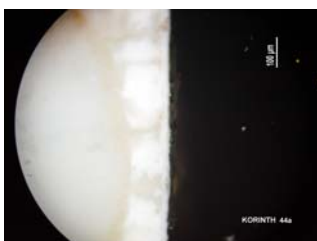
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:** KORINTH 44



green/ white

**Microscopic
Photo 1:**



14-20 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 44</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color is Green and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Green → Green earth</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 14 to 20 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Two layers: inner layer is white from secondary calcite and on top of it is green earth. Concentration of chloride potassium (sp. 6)</i>



specimen database

Specimen ID: 170

Name: Cor 45

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Illite/

Elements: Ca/ Fe/ K/ Al/ Si/ Mg/
Cl/

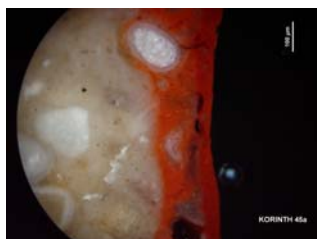
Colors: red/ pink/

SEM Files: [View SEM](#)

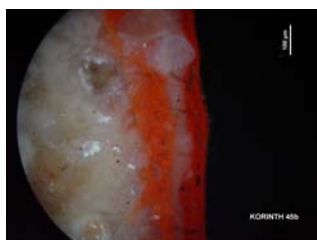
**Macroscopic
Photo:**



**Microscopic
Photo 1:**



**Microscopic
Photo 2:**



**Microscopic
Photo 3:**

red/ pink

176-263 μm

<5 μm



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 45</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Red, and Pink.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Hematite Presence of Illite (due to K,Si,Al,Mg)</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 176 to 263 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 171

Name: Cor 46

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Green earth/ Boan charcoal/

Elements: K/ Ca/ Si/ Al/ Mg/ Fe/
P/

Colors: green/ black/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



olive green/ black

**Microscopic
Photo 1:**



19-44µm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 µm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 46</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Green, and Black.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Green → Green earth (celadonite) Black → bone charcoal → P</i>
	<i>THICKNESS OF THE PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 19 to 44 ?m</i>
	<i>ADDITION REMARKS:</i>	<i>Within the layer (green earth), region with Fe and Pb</i>



specimen database

Specimen ID: 172

Name: Cor 47

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Illite/

Elements:

Colors: pink/ white/

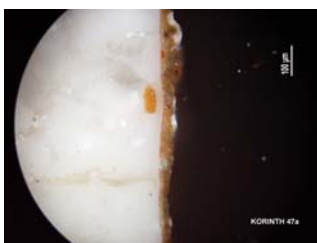
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



pink/ white

**Microscopic
Photo 1:**



25-68μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	SAMPLE NAME:	COR 47
	MACROSCOPIC DESCRIPTION:	Macroscopically the color of the sample is Pink, and Red.
	MINERALS:	Illite, Olivine, oxides of Fe
	THICKNESS OF PIGMENT LAYER:	Ranged from 25 to 68 μ m
	ADDITIONAL REMARKS:	<p>Illite ochre \rightarrow because it turns red Al, Si, K Cr \rightarrow (site 1, sp 1), Fe, Mg \rightarrow Probably is olivine, because of intense presence of Si, Mg, and minimal amount of Al. the presence of ? ? and Cr speaks for olivine and likely origin from ultramafite..</p> <p>Presence of P \rightarrow likely from black scattered grains (organic C)</p> <p>Site 1, sp 3 \rightarrow illite, because presence of Si, Al, Fe.</p> <p>Site 2, sp 4, 5 \rightarrow oxides Fe with intense presence of P</p> <p>Characteristic of chromatic layer is the presence of P (except Fe)</p>

?



specimen database

Specimen ID: 173

Name: Cor 48

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Illite/ Goethite/ Green earth/

Elements: Si/ P/ S/ Mg/ H/ Al/

Cr/ Fe/ K/

Colors: green/ white/ yellow/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



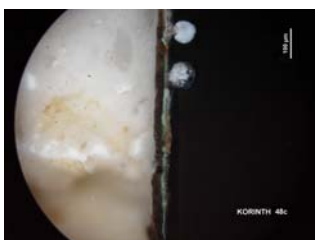
green/ white/ yellow

**Microscopic
Photo 1:**



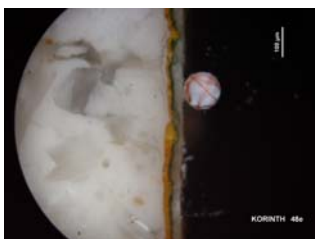
56-102 μm (three layers: outer white 26-58 μm , then green layer 6-36 μm , and inner layer yellow 16-40 μm)

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 48</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Green, Yellow, and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Illite rich in oxides of Fe, Green earth</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 56 to 102 ?m</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS</i>	<i>Cr</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Illite ochre Site 2 → green earth The presence of Cr with green earth→ ultramafitite.</i>



specimen database

Specimen ID: 174

Name: Cor 49

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/

Elements: Fe/ Si/ Ca/ Mg/ Cl/ S/
Al/

Colors: red/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



red

**Microscopic
Photo 1:**



18 - 30 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 49</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Red.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red → Hematite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 18 to 30 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Hematite ochre</i>



specimen database

Specimen ID: 175

Name: Cor 50

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Illite/

Elements: Cl/ Na/ Mg/ Si/ S/ K/

Fe/ Al/ Ca/ P/

Colors: white/ red/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



white/ light red

**Microscopic
Photo 1:**



13 - 23 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 50</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Illite ochre</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 13 to 23 μm</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 176

Name: Cor 51

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Illite/ Goethite/

Elements: Ca/ K/ Fe/ Mg/ Al/ Pb/
Ti/

Colors: white/ brown/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



white/ brown

**Microscopic
Photo 1:**



10 - 18 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 51</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Brown, Black, and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Illite with minimal amount of Fe and presence of Ti Pb → diffuse presence of lead</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 10 to 18 ?m</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>The yellow regions are characterized by intense presence of Fe</i>



specimen database

Specimen ID: 177

Name: Cor 52

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Goethite/

Elements: Ca/ Fe/ K/ Cl/ S/ Al/
Pb/ Ba/

Colors: yellow/ brown/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



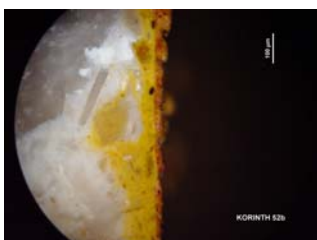
yellow/brownish

**Microscopic
Photo 1:**



64-193µm (two layers: outer brownish 16-58µm, inner layer yellow 18-171µm)

**Microscopic
Photo 2:**



<5 µm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 52</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Brown, and Yellow.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Goethite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 64 to 193 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS</i>	<i>Barite : individual grain</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>In the surface of sample oxides of Fe with scattered presence of Pb.</i>



specimen database

Specimen ID: 178

Name: Cor 53

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Egyptian blue/ Green earth/

Elements: Si/ Al/ Cu/ Ca/ Pb/

Colors: green/ white/ blue/

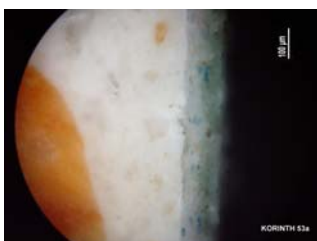
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



green/ white/ blue

**Microscopic
Photo 1:**



120-147μm (two layers: outer green 44-79μm, inner layer white with egyptian blue 34-89μm)

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 18-58 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 53</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Blue, Green, White, and Black.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Green → probably Green earth Blue → Egyptian blue</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 120 to 147 ?m</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 18 to 58 ?m</i>



specimen database

Specimen ID: 179

Name: Cor 54

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Goethite/

Elements: Fe/ Ca/ Si/ Pb/ Al/ Ti/

Mg/ Cl/ P/ S/

Colors: yellow/ white/

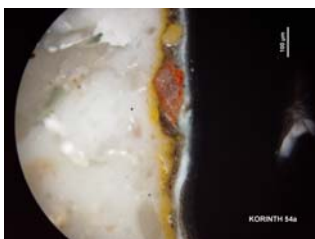
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



yellow/ white

**Microscopic
Photo 1:**



64-109 μm (three layers: outer white 12-43 μm , then brownish layer 11-23 μm , and inner layer yellow 26-105 μm)

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 54</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Yellow, and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Yellow → Goethite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 64 to 109 ?m</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS</i>	<i>Individual grain of Hematite.</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Goethite with white layer of calcite in the surface of sample.</i> <i>In the layer of goethite there are grains of Ti.</i> <i>Site2, sp 5 → Mica (1 individual grain)→ white</i> <i>→ leaflets of Moscovite.</i> <i>Sp 2 → Si,Mg → Olivine ?</i>



specimen database

Specimen ID: 180

Name: Cor 55

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/

Elements: Ca/ Fe/ Mg/ Mn/ Cl/ Al/
Si/

Colors: red/ white/

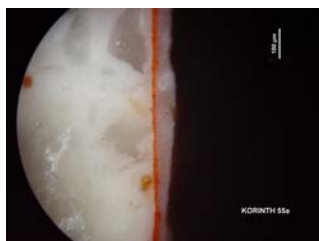
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



red/white

**Microscopic
Photo 1:**



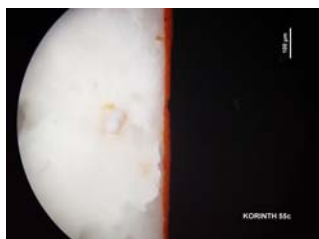
81-114µm (two layers: outer white 48-79µm, inner layer red 30-40µm)

**Microscopic
Photo 2:**



<5 µm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 55</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Red, and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red → Hematite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 81 to 114 μm</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>(Mg, Si) traces of olivine.</i>



specimen database

Specimen ID: 181

Name: Cor 56

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Egyptian blue/

Elements: Ca/ Fe/ Si/ Al/ Cl/ Pb/

Colors: red/ white/

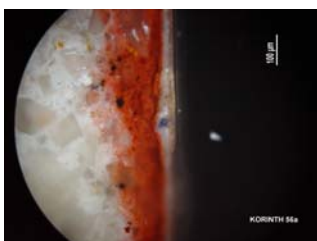
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



red/white

**Microscopic
Photo 1:**



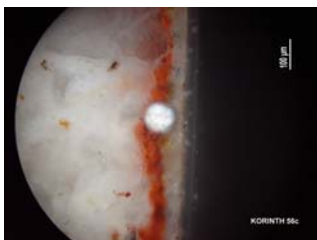
194-235µm (two layers: outer white 25-74µm, inner layer red 51-179µm)

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 13-40 µm <5µm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 56</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Red, and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red→ Hematite Egyptian blue</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 194 to 235 ?m</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 13 to 40 ?m</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Hematite with minimal scattered lead in the surface of sample</i>



specimen database

Specimen ID: 182

Name: Cor 57

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/

Elements: Cu/ Ca/ Si/ Al/ Mg/ Fe/
P/ Ti/

Colors: pink/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



pink

**Microscopic
Photo 1:**



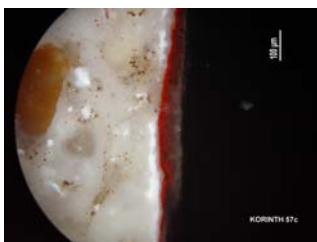
33-74 μm two layers:(the inner is red 18-38 μm and the outer is white 8-49 μm)

**Microscopic
Photo 2:**



< 5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 57</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Pink.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Red →Hematite Egyptian blue</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 33 to 74 ?m</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i><5?m</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Layer of hematite with scattered grains of Egyptian blue</i>



specimen database

Specimen ID: 183

Name: Cor 58

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Egyptian blue/ Calcite/

Elements: Si/ Ca/ K/ Cl/ Na/ Cu/

Colors: blue/ green/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



blue/green

**Microscopic
Photo 1:**



102 - 138 μm

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 11 - 97 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 58</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Blue, and Green.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Blue → Egyptian blue Calcite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 102 to 138 ?m</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue: from 11 to 97 ?m</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Egyptian blue in matrix of calcite</i>



specimen database

Specimen ID: 184

Name: Cor 59

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Egyptian blue/ Calcite/ Green earth/

Elements: Si/ Ca/ K/ Fe/ Mg/ Al/

S/ Cu/ As/

Colors: blue/ green/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



blue/green

**Microscopic
Photo 1:**



28 - 92 μm

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 8 - 49 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	SAMPLE NAME:	COR 59												
	MACROSCOPIC DESCRIPTION:	Macroscopically the color of the sample is Green, and Blue.												
	MINERALS:	Blue → Egyptian blue												
	THICKNESS OF PIGMENT LAYER:	Ranged from 28 to 92 ?m												
	PIGMENT GRAIN-SIZE:	Egyptian blue:from 8 to 49 ?m												
	INDIVIDUAL ELEMENTS:													
	ADDITIONAL REMARKS:	<div>Site 1, (photo 59c)<table><tr><td>Sp2</td><td>Hematite & arsenic (internally the chromatic layer)</td></tr><tr><td>Sp 3,4,6</td><td>Probably green earth, because the presence of K,Fe, Mg and the green macroscopic colour.</td></tr></table></div> <div>Site 2<table><tr><td>Sp2</td><td>Egyptian blue (because it is thin grain → we strike also other things)</td></tr><tr><td>Sp 1</td><td>Egyptian blue</td></tr><tr><td>Sp 3</td><td>Probably mixing of Fe oxides with Egyptian blue & green earth</td></tr><tr><td>Sp 4</td><td>calcite</td></tr></table></div>		Sp2	Hematite & arsenic (internally the chromatic layer)	Sp 3,4,6	Probably green earth, because the presence of K,Fe, Mg and the green macroscopic colour.	Sp2	Egyptian blue (because it is thin grain → we strike also other things)	Sp 1	Egyptian blue	Sp 3	Probably mixing of Fe oxides with Egyptian blue & green earth	Sp 4
Sp2	Hematite & arsenic (internally the chromatic layer)													
Sp 3,4,6	Probably green earth, because the presence of K,Fe, Mg and the green macroscopic colour.													
Sp2	Egyptian blue (because it is thin grain → we strike also other things)													
Sp 1	Egyptian blue													
Sp 3	Probably mixing of Fe oxides with Egyptian blue & green earth													
Sp 4	calcite													



specimen database

Specimen ID: 185

Name: Cor 60

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Egyptian blue/

Elements: K/ Ca/ Fe/ Al/ Si/

Colors: red/ yellow/

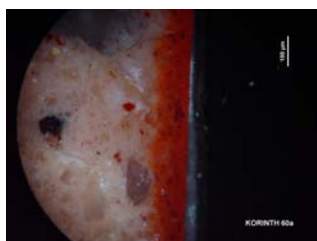
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



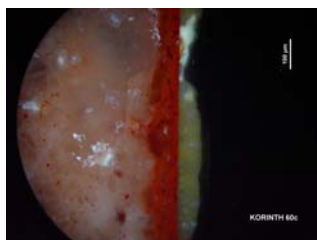
red/yellow

**Microscopic
Photo 1:**



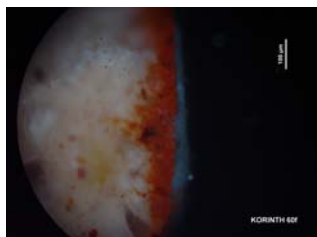
130 - 178 μm

**Microscopic
Photo 2:**



103-196 μm (two layers: outer yellow 51-82 μm , inner layer red 72-109 μm)

**Microscopic
Photo 3:**



hematite 2-52 μm



Description:	SAMPLE NAME:	COR 60
	MACROSCOPIC DESCRIPTION:	Macroscopically the color of sample is Red, White.
	MINERALS:	Red color → hematite
	THICKNESS OF PIGMENT LAYER:	Ranged from 103 to 196 ?m
	ADDITIONAL REMARKS:	<p>Site 1 (photo 60c) Exterior yellow-white layer → calcite mass with minimal Si, Al Sp2 → K-feldspar, $KAlSi_3O_8$? Pigment layer → hematite red layer with presence of scattered lead (sp4)</p> <p>Site 2 Sp1 → Egyptian blue externally the chromatic layer (chromatically is not justified his presence, perhaps is residual paintbrush? Sp 3,9,10 → hematite with presence of? Pb and Sb (antimony) Sp4 → hematite, calcite Sp 5,8 → calcite Sp7 → resin</p>



s p e c i m e n d a t a b a s e

Specimen ID: 186

Name: Cor 61

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Wood charcoal ?/

Elements: Fe/ K/ Si/ Al/ Ca/ S/
Pd/

Colors: black/

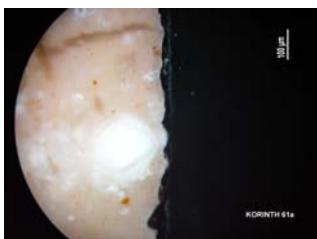
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



black

**Microscopic
Photo 1:**



20 - 102 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 61</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of sample is Black.</i>
	<i>MINERALS:?</i>	<i>Calcite, wood charcoal?</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 20 to 102 ?m</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS :</i>	<i>Site1</i> <i>Calcite layer with small size of grain Sp 4 : sodium chloride NaCl</i> <i>Site 2</i> <i>Internally the chromatic layer scattered grains of Fe and Pb.</i> <i>No black minerals were found→ wood charcoal?</i>



specimen database

Specimen ID: 187

Name: Cor 62

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Egyptian blue/ Illite/ Goethite/

Elements: Ca/ Si/ Fe/ Cu/ S/ Mg/

K/ P/

Colors: yellow/ red/ brown/ blue/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



yellow/red/brown/blue

**Microscopic
Photo 1:**



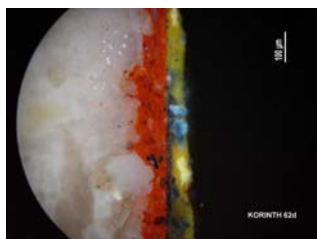
82-137 μm (three layers: outer brown 14-36 μm , then red layer 16-63 μm , and inner layer yellow 33-105 μm)

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 26 - 122 μm
<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



138-194 μm (three layers: outer yellow 26-82 μm , then brownish layer 10-58 μm , and inner layer red 59-127 μm)



Description:	SAMPLE NAME:	COR 62
	MACROSCOPIC DESCRIPTION:	Macroscopically the color of sample is Red, Yellow, Black and Brown.
	MINERALS:	Red color → Hematite Egyptian blue, goethite, illite, quartz
	THICKNESS OF PIGMENT LAYER:	Ranged from 82 to 194 ?m
	THICKNESS OF GRAINS:	Egyptian blue: from 26 to 122 ?m
	INDIVIDUAL ELEMENTS:	
	ADDITIONAL REMARKS:	Site1 Sp4: Egyptian blue Sp6,8: hematite probably with illite(K,Mg,Si,Al) Site 3 (photo 62c) Sp2 : Egyptian blue with inclusion quartz Sp3,10: Egyptian blue Sp4,6: ochre goethite, illite Sp5 : grain of quartz Small scattered grains of Fe oxides Black? probably from wood charcoal



specimen database

Specimen ID: 188

Name: Cor 63

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Wood charcoal ?/

Elements: Ca/ Fe/ Si/ Al/ Cl/ K/

Mg/

Colors: red/ black/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



red/black

**Microscopic
Photo 1:**



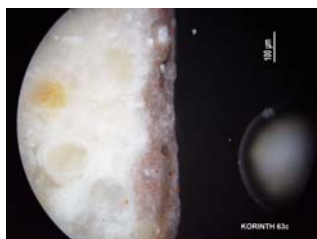
49 - 123 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 63</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of sample is Red, and Black.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Iron oxides, wood charcoal?</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 49 to 123 μm</i>



specimen database

Specimen ID: 189

Name: Cor 64

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Minium/

Elements: Ca/ Si/ Fe/ Pb/ Sb/

Colors: orange/ white/

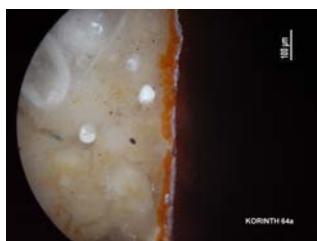
SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



orange/white

**Microscopic
Photo 1:**



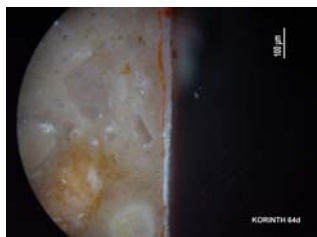
20-72µm (two layers: outer white 8-25µm, inner layer orange 5-50µm)

**Microscopic
Photo 2:**



<5 µm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 64</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Orange and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Orange → Hematite, Minium, Calcite, grains of antimony</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 20 to 72 ?m</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i><5 ?m</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 190

Name: Cor 65

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Egyptian blue/ Wood charcoal ?/ Green earth/

Elements: Ca/ Si/ Cu/ Fe/ Al/ Na/
Cl/

Colors: mauve/ white/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



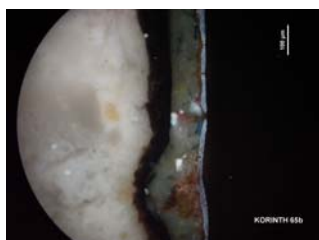
mauve/ white

**Microscopic
Photo 1:**



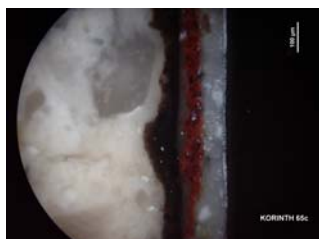
140-240µm (three layers: outer are saults 12-18 µm, then transparent white layer with traces of egyptian blue, green earth and hematite 69-167 µm, and inner layer black 38-108 µm)

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 6-40 µm green earth 3-14µm hematite 6-8 µm

**Microscopic
Photo 3:**



90-275µm (three layers: outer transparent white with traces of egyptian blue 31-110 µm, then red layer 21-59 µm, and inner layer black 46-120 µm)



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 65</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Mauve and White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Hematite, Egyptian blue, wood charcoal, Calcite and grains of green earth</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 90 to 275 ?m</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue from 6-43 ?m Green earth from 3-14 ?m hematite from 6-8 ?m</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 191

Name: Cor 66

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Egyptian blue/ Illite/

Elements: Si/ Ca/ Cu/ Al/ K/ Fe/
Cl/ Mg/

Colors: pink/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**

KORINTH 66



pink

**Microscopic
Photo 1:**



19 - 43 μm

**Microscopic
Photo 2:**



Egyptian blue 28-45 μm <5 μm

**Microscopic
Photo 3:**





Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 66</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is pink.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Egyptian blue, illite ochre</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 19 to 43 ?m</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i>Egyptian blue from 28 to 45?m <5 ?m</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	



specimen database

Specimen ID: 192

Name: Cor 67

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Illite/

Elements: Fe/ Mg/ Al/ Ca/ K/ Ti/
Cr/

Colors: mauve/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



mauve

**Microscopic
Photo 1:**



51 - 102 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 67</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Mauve.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Hematite, illite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 51 to 102 ?m</i>
	<i>PIGMENT GRAIN-SIZE:</i>	<i><5 ?m</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Traces of Cr, Ti (sp1, site1)</i>



specimen database

Specimen ID: 193

Name: Cor 68

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Illite/ Goethite/

Elements: Fe/ Ca/ K/ S/ Al/ Mg/
Si/

Colors: yellow/ green/ white/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



yellow/green/ white

**Microscopic
Photo 1:**



35 - 80 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 68</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Yellow/ Green/ White.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Yellow → Illite ochre, goethite, biotite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 35 to 80 ?m</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	<i>Cr, Ti</i>
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Site 1</i> <i>sp1 → goethite ochre with illite</i> <i>sp3 → grain of hematite</i> <i>sp4 → goethite ochre with Ti & probably Cr</i> <i>sp8 → biotite (mica) with K</i> <i>the green color was not analyzed</i>



specimen database

Specimen ID: 194

Name: Cor 69

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Goethite/

Elements: Fe/ Ca/ S/ P/ Al/ K/
Mg/

Colors: brown/ green/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



brown/ green

**Microscopic
Photo 1:**



11 - 21 μm

**Microscopic
Photo 2:**



<5 μm

**Microscopic
Photo 3:**



Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 69</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Brown/ Green.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Hematite, goethite</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 11 to 21 ?m</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Site1</i> <i>Sp1→ grain of hematite</i> <i>Sp2,3→ goethite ochre with K</i> <i>Sp9→ goethite ochre</i>



specimen database

Specimen ID: 195

Name: Cor 70

Region: Peloponnese

Site: Corinth

Age: Roman period

Type: pigment

Collector: Sarah Lepinski

Analyser: Chrysa Apostolaki

Minerals: Hematite/ Wood charcoal ?/ Goethite/

Elements: Ca/

Colors: black/ brown/

SEM Files: [View SEM](#)

**Macroscopic
Photo:**



brown/ black

**Microscopic
Photo 1:**



57-74µm (two layers: outer brown with traces of hematite
46-64µm, inner layer black
3-7µm

**Microscopic
Photo 2:**



Traces of hematite 6-24 µm

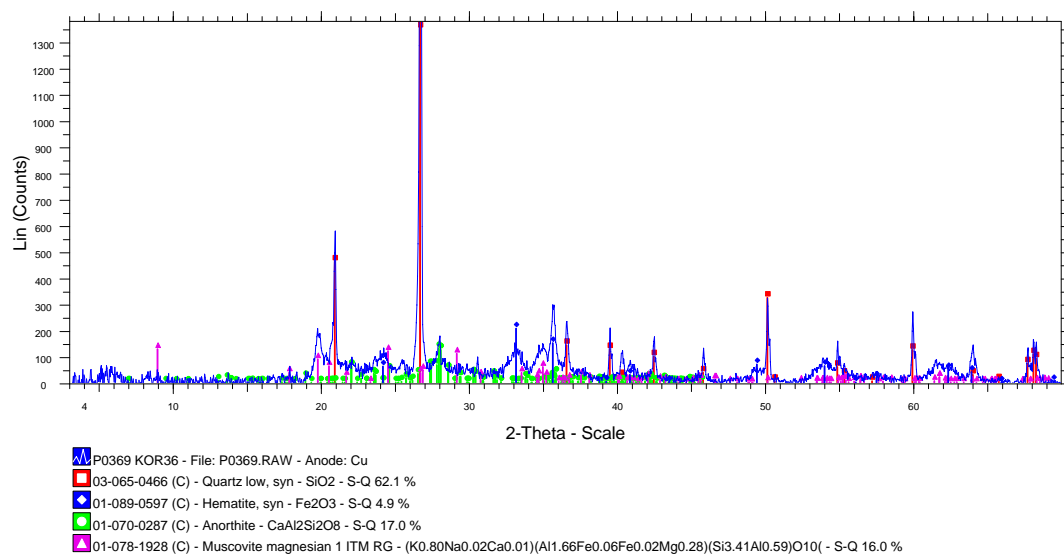
**Microscopic
Photo 3:**



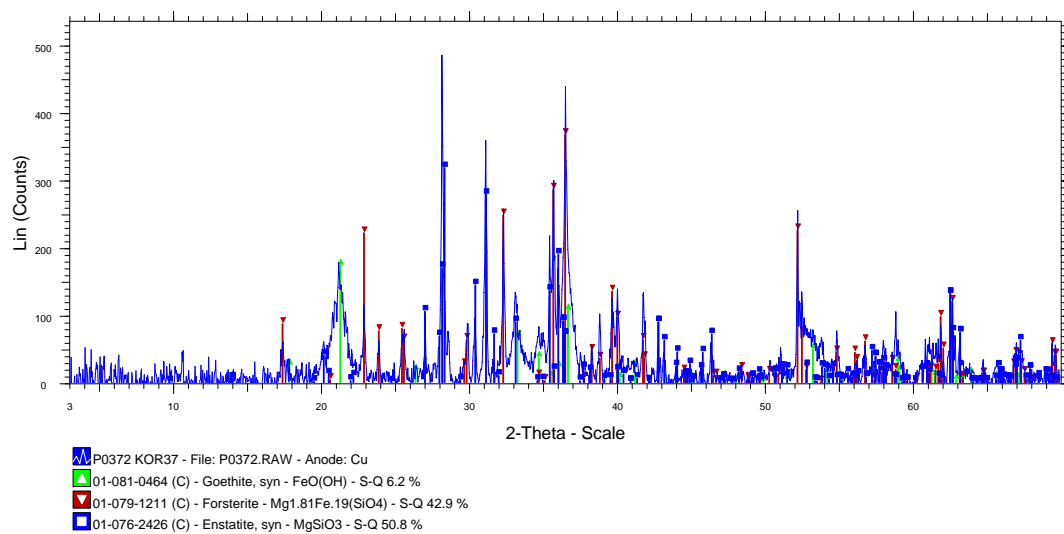
10 - 30 µm



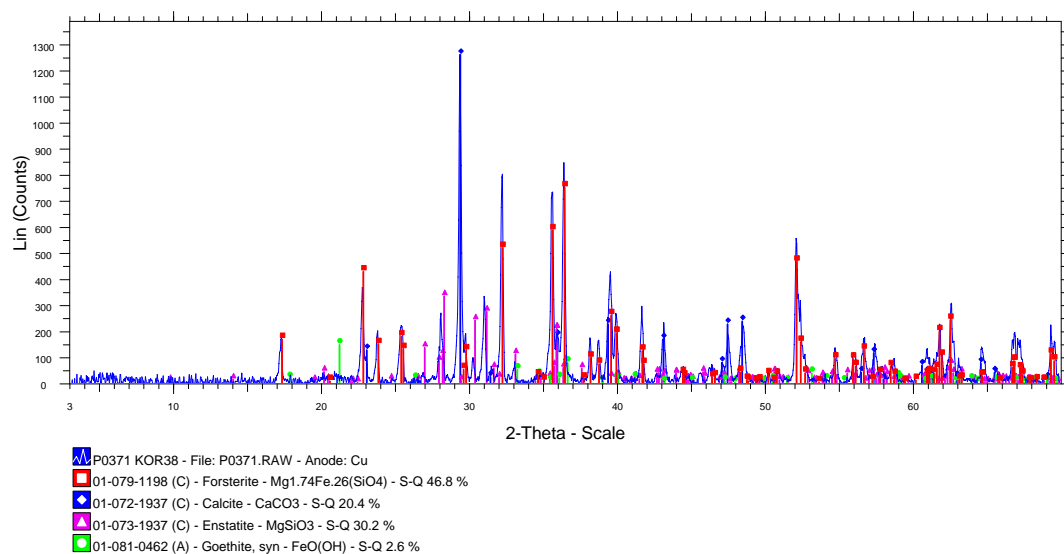
Description:	<i>SAMPLE NAME:</i>	<i>COR 70</i>
	<i>MACROSCOPIC DESCRIPTION:</i>	<i>Macroscopically the color of the sample is Black and Brown.</i>
	<i>MINERALS:</i>	<i>Hematite, Dolomite, Goethite, Wood charcoal?</i>
	<i>THICKNESS OF PIGMENT LAYER:</i>	<i>Ranged from 10 to 74 ?m</i>
	<i>INDIVIDUAL ELEMENTS:</i>	
	<i>ADDITIONAL REMARKS:</i>	<i>Site1</i> <i>Sp1→ grain of hematite & Pb</i> <i>Sp2→ probably black layer</i> <i>Sp5→ dolomite</i> <i>Sp7→ iron oxides (goethite)</i> <i>Site 2 → black layer</i>



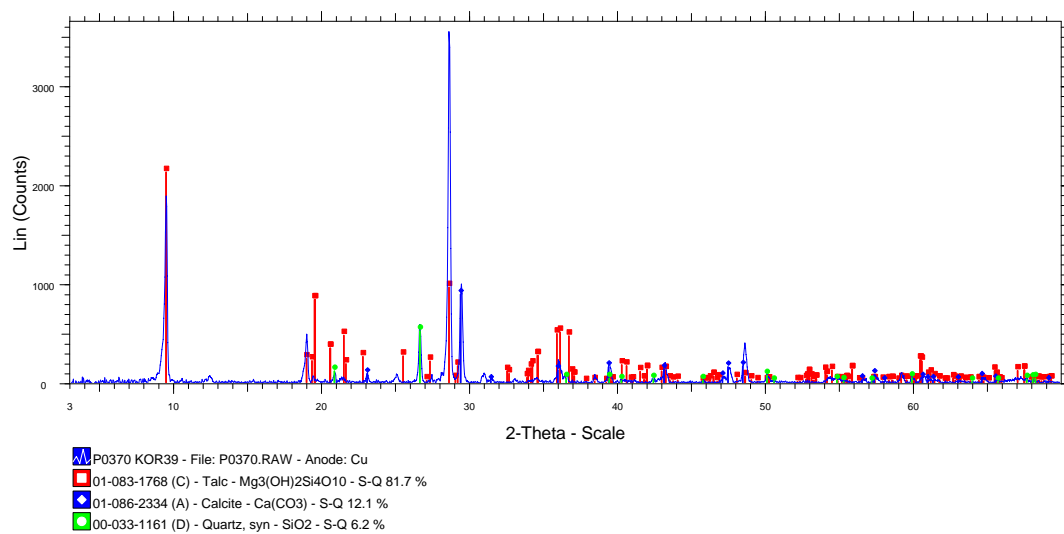
P0369 KOR36



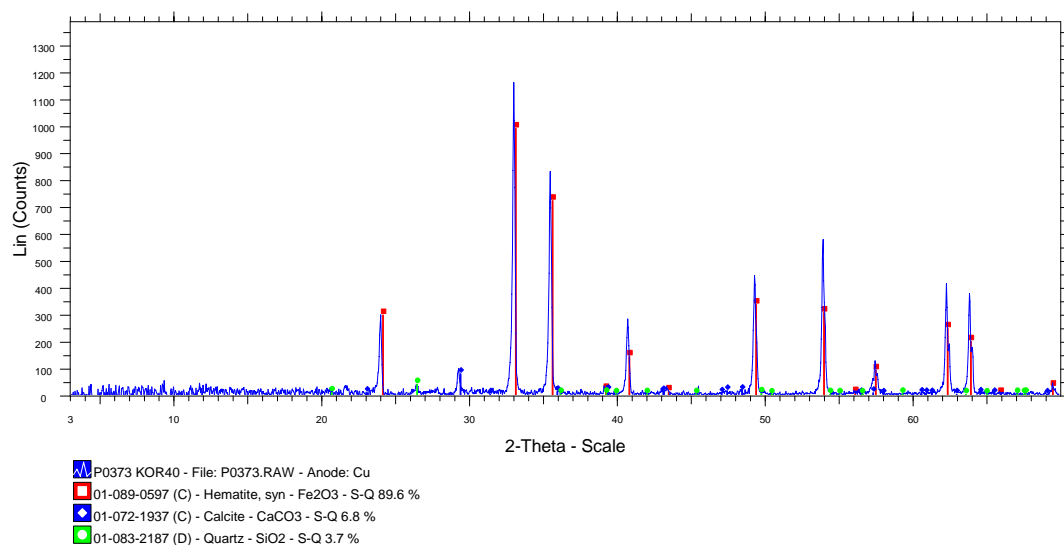
P0372 KOR37



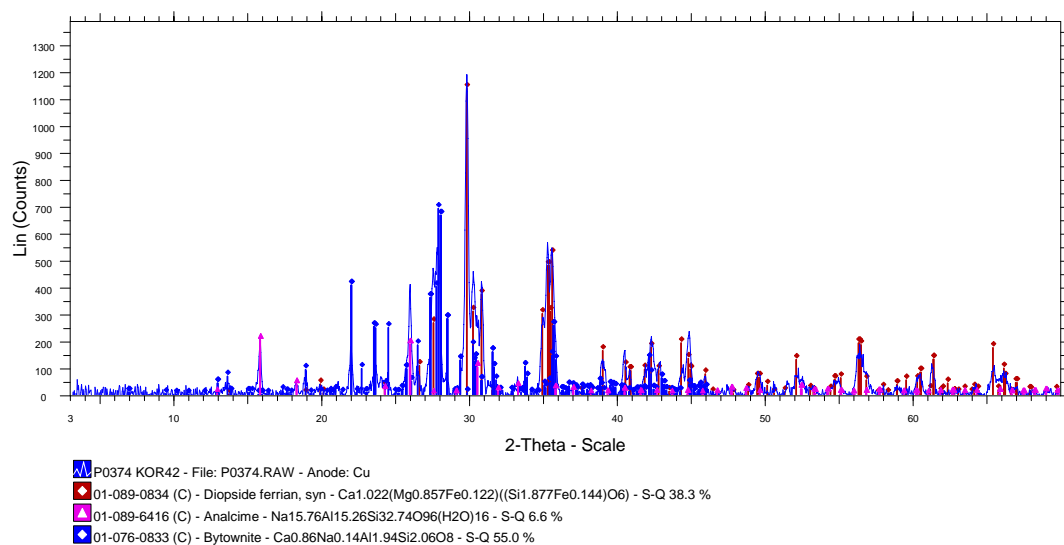
P0371 KOR38



P0370 KOR39



P0373 KOR40



P0374 KOR42

Sample	Goethite	Hematite	Plagioclase	Olivine	Pyroxene	Talc	Calcite	Muscovite	Quartz	Analcime
Corith36		5	17					16	62	
Corith37	6			43	51					
Corith38	3			47	30		20			
Corith39						82	12		6	
Corith40		89					7		4	
Corith42			55		38					7

Remarks:

Olivine : under the name olivine there are two minerals. Forsterite (Mg_2SiO_4) and Fayalite (Fe_2SiO_4). In the nature we have always mixed crystals from both minerals with the most common composition $\text{Mg}_{1.85}\text{Fe}_{0.15}\text{SiO}_4$.

Olivine occurs in basic and ultra basic rocks, it means rocks with low SiO_2 content (<50%) and high MgO (>20%).

The hydration of olivine under metamorphic conditions gives Serpentine (Antigorite) $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Ultra basic rocks containing almost only olivine with $\text{MgO} \sim 40\%$ exist in West and North Greece but in the most cases they contain high quantities of Serpentine (Antigorite) also. In Cyprus there are dunites consisting only of olivine. The characteristic of these rocks is the absence of quartz (SiO_2).

Weathering of olivine in dunitic rocks build goethite (FeOOH).

The coexistence of Goethite and olivine indicates that the goethite ochre originates from the weathering of a ultra basic rock and probably from Cyprus, because the absence of serpentine means a not weathered ultrabasic rock.

Pyroxene: Pyroxene is a mineral group with the general formula $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$. According to the kind of the Me-atoms they have different names. Enstatite $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, Diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, Augite $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$.

Enstatite can coexist with olivine in ultra basic rocks.

Diopside can be found in many rocks rich in Ca and Mg.

Talc: ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) is found in metamorphic rocks rich in MgO but also by the alternation of Ultra basic rocks.

Analcime: $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})$ is mostly found in volcanic rocks.

Muscovite: $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, (Illite $\text{K}(\text{AlFe})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Muscovite is a common mineral in many igneous and metamorphic rocks. Illite is a clay mineral common in many ochres. Muscovite and Illite can not be distinguished by XRD. In ochres, in the most cases, illite is present and not muscovite.