



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ & ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ

Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*Ολοκληρωμένη μεθοδολογία φυσικοχημικής
διάγνωσης & τεκμηρίωσης των υλικών και της
τεχνολογίας κατασκευής φορητής μεταβυζαντινής
εικόνας «Παναγία Βρεφοκρατούσα»
(Παναγία Τριχερούσα)*

Φοιτήτρια: Σταυρούλα Φιλοπούλου

A.M.: 18676096

Επιβλέπουσα: Α. Αλεξοπούλου

Αθήνα

Φεβρουάριος 2023

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ & ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ

Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ολοκληρωμένη μεθοδολογία φυσικοχημικής διάγνωσης & τεκμηρίωσης των υλικών και της τεχνολογίας κατασκευής φορητής μεταβυζαντινής εικόνας «Παναγία Βρεφοκρατούσα» (Παναγία Τριχερούσα).

Της Σταυρούλας Φιλοπούλου

Επιβλέπουσα: Α. Αλεξοπούλου

Εξεταστική Επιτροπή:

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ	ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
Αλεξοπούλου Αθηνά Γεωργία	Επιβλέπουσα	
Μαστροθεόδωρος Γεώργιος	Μέλος	
Καμινάρη Αγάθη Ανθούλα	Μέλος	

ΔΗΛΩΣΗ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Φιλοπούλου Σταυρούλα του Αριστοτέλη, με αριθμό μητρώου 18676096, φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, της Σχολής Εφαρμοσμένων Τεχνών & Πολιτισμού, του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η Δηλούσα



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν, με τον ένα ή άλλο τρόπο, στην ολοκλήρωση αυτής της πτυχιακής εργασίας :

Την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Α. Αλεξοπούλου, για την εμπιστοσύνη και την καθοδήγηση της.

Τους διδάσκοντες:

Τον κ. Γ. Μαστροθεόδωρο, για την αποφασιστική συμβολή του, τόσο πρακτικά όσο και θεωρητικά, στην ανάλυση της εικόνας.

Την κ. Α. Καμινάρη για την πολύτιμη και αδιαμαρτύρητη βοήθεια της στην εφαρμογή όλων των απεικονιστικών τεχνικών.

Την κ. Ε. Τζιαμουράνη για την αμέριστη καθοδήγηση στην χρήση του εξοπλισμού του εργαστηρίου ΕΧΑ, καθώς και για τις συμβουλές της σε διάφορα στάδια της έρευνας.

Τον κ. Α. Καραμπότσο για τον αμείωτο ενθουσιασμό και το ενδιαφέρον που επιδεικνύει στις αναλύσεις SEM/EDS.

Τον κ. Σ. Μπογιατζή για την αρωγή του στην πραγματοποίηση και ερμηνεία των αναλύσεων FTIR.

Τον κ. Γ. Φακορέλλη και την κ. Μ. Γιαννουλάκη για τη βοήθεια τους στην ανάλυση XRD.

Την κ. Α. Πούρνου, που συνέβαλε στην αναγνώριση του ξύλινου φορέα.

Τον κ. Θεόδωρο Πάνου (Ε.Τ.Ε.Π Τομέας Ακτινολογίας & Ακτινοθεραπείας, Τμήμα Βιοϊατρικών Επιστημών, Σχολή Επιστημών Υγείας & Πρόνοιας), για την διεξαγωγή των ακτινογραφήσεων.

Τους συμφοιτητές μου κ. Οδυσσέα Γιαννόπουλο και κ. Μαρίνα Δημάκη, που πρόσφεραν αφειδώς την πολύτιμη βοήθεια τους.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια και του φίλους, που με στήριξαν, με ενέπνευσαν και με βοήθησαν στην ολοκλήρωση των σπουδών μου, μέσα σε πρωτόφαντες κοινωνικές συγκυρίες και σε οδυνηρές προσωπικές εμπειρίες.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής είναι φορητή εικόνα με το σπάνιο θέμα της Παναγίας Τριχερούσας. Σκοπός είναι η τεκμηρίωση και η διάγνωση της εικόνας, μέσω της εφαρμογής μιας ολοκληρωμένης φυσικοχημικής μεθοδολογίας, ώστε να καταγραφεί η κατάσταση διατήρησης, να αναγνωριστούν τα υλικά και η τεχνολογία κατασκευής της, καθώς και να προσδιοριστούν οι παράγοντες φθοράς.

Εφαρμόστηκαν μέθοδοι μη καταστρεπτικού ελέγχου, ήτοι απεικονιστικές τεχνικές (φωτογράφιση, UVR, UVF, πολυφασματική απεικόνιση με MuSIS HS, IRRef, X-ray), καθώς και μέθοδοι ενόργανης χημικής ανάλυσης μη επεμβατικά (XRF, FTIR). Ακόμα, εφαρμόστηκαν μέθοδοι EXA κατόπιν δειγματοληψίας (SEM/EDS, XRD/XRF, ATR-FTIR).

Τα ευρήματα των μεθόδων συνδυάστηκαν με διάφορους τρόπους, ώστε τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα να χρησιμοποιηθούν για την ερμηνεία της τεχνολογίας κατασκευής και της προέλευσης της εικόνας, όσο και της παθολογίας της. Ταυτόχρονα αξιολογήθηκαν οι διάφορες τεχνικές, λαμβάνοντας υπόψη τη συμμετοχή τους στην εξαγωγή συμπερασμάτων σε σχέση με τις απαιτήσεις της πρακτικής εφαρμογής τους.

Μέσω των ευρημάτων, επιβεβαιώθηκε η προέλευση της εικόνας ως Ρωσική (πιθανά 18^{ου} αι.), ενώ διαπιστώθηκε η ύπαρξη εκτεταμένης επιζωγράφισης που πραγματοποιήθηκε πιθανότατα στο τέλος του 19^{ου} αι. Η παρουσία χλωρίου και χρωστικών του μολύβδου, του χρωμίου και του ψευδαργύρου, καθώς και η προσβολή από ξυλοφάγα έντομα θεωρούνται οι κυριότεροι παράγοντες φθοράς.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Μέθοδοι Διάγνωσης Μη Καταστρεπτικού Ελέγχου, Ενόργανη Χημική Ανάλυση, UVR, UVF, πολυφασματική απεικόνιση, XRF, FTIR, SEM/EDS, XRD

ABSTRACT

The present thesis focuses on an icon with the rare subject of Panagia Tricherousa (three-handed Mother of God), intending to document and examine the icon, through the application of an integrated physicochemical methodology, in order to record the conservation status, to identify the materials and its construction technology, as well as to determine the reasons for various alterations.

A variety of methods was applied: Non-destructive, including imaging techniques (photography, UVR, UVF, multispectral imaging with MuSIS HS, IRRef, X-ray), as well as non-invasive physicochemical analytical methods (XRF, FTIR). Destructive methods were also applied after sampling (SEM/EDS, XRD/XRF, ATR-FTIR).

The findings of the methods were combined in various ways in order to exploit the overall results to interpret the construction technology and origin of the image, as well as the alterations. At the same time, the various methods were evaluated, taking into account their deductive usefulness and their practicality.

The icon's origin was confirmed as Russian (possibly 18th century), although a major overpainting covered almost half of the pictorial layer (probably late 19th century). The presence of chlorides and lead, chrome and zinc pigments, as well as massive insect infestation, were determined as the main reasons for the icon's decay.

Key words: Non-destructive analysis, Physicochemical analysis, UVR, UVF, multispectral imaging, XRF, FTIR, SEM/EDS, XRD

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΔΗΛΩΣΗ.....	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
1.1 ΣΚΟΠΟΣ & ΣΤΟΧΟΙ.....	10
1.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΙΚΟΝΑΣ – ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ	12
1.2.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ	14
1.2.2 ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ	17
1.2.2.1 ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΑ	17
1.2.2.2 ΖΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ.....	22
1.2.2.3 ΠΑΜΦΥΛΛΑ.....	27
1.2.3 ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ.....	30
1.3 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΕΙΚΟΝΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	31
1.4 Η ΤΡΙΧΕΡΟΥΣΑ ΣΤΗΝ ΟΡΘΟΔΟΞΗ ΑΓΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	34
1.5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΡΩΣΙΚΗΣ ΑΓΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	37
2. ΜΕΘΟΔΟΙ & ΥΛΙΚΑ	40
2.1 ΓΕΝΙΚΑ	40
2.2 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	43
2.2.1 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ.....	44
2.2.2 ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (UVF/UVL)	45
2.2.3 ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ (UVR).....	46
2.2.4 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ.....	48
2.2.5 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΑΝΑΚΛΑΣΤΟΓΡΑΦΙΑ (INFRARED REFLECTOGRAPHY).....	51
2.2.6 ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΑ ROENTGEN.....	52

2.3	ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	54
2.3.1	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	55
2.3.2	ΕΓΚΙΒΩΤΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	59
2.3.3	ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....	62
2.3.4	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ (SEM).....	63
2.3.5	ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRF)	67
2.3.6	ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	70
2.3.7	ΦΑΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)	72
2.4	ΛΟΙΠΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ	75
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	76
3.1	ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	76
3.1.1	ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΣΤΟ ΟΡΑΤΟ.....	76
3.1.2	ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.....	79
3.1.2.1	ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΟ UV	79
3.1.2.2	ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΣΤΟ UV	82
3.1.3	ΥΠΕΡΦΑΣΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΜΕ CAMERA MUSIS HS.....	85
3.1.4	ΑΝΑΚΛΑΣΤΟΓΡΑΦΙΑ/ ΘΕΡΜΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΜΕ InGaAs	93
3.1.5	ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΑ (X-RAY).....	95
3.1.6	ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΕΥΡΗΜΑΤΑ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ.....	100
3.2	ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	102
3.2.1	XRF	102
3.2.2	SEM/EDS.....	118
3.2.2.1	ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	120
3.2.2.2	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΕΥΡΗΜΑΤΑ SEM/EDS	143
3.2.3	XRD.....	145
3.2.4	FTIR	146
3.2.4.1	ΜΗ ΕΠΕΜΒΑΤΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	147
3.2.4.2	ATR_FTIR	153

3.2.4.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΕΥΡΗΜΑΤΑ FTIR	156
3.2.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΩΝ EXA	157
3.2.6 ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΞΥΛΟΥ	158
3.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΕΥΡΗΜΑΤΩΝ	160
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	163
4.1 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ & ΤΗΣ ΠΑΘΟΛΟΓΙΑΣ	163
4.1.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ	163
4.1.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ.....	166
4.2 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ.....	174
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	177
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	184
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	192
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	193
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ	194
5. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	196
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΕΝΤΟΜΩΝ.....	197
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: BRUKER TRACER 5i.....	199
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3: INXITU BTX262.....	200
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ 420-1000nm.....	201
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5: ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΑ ΧΡΩΜΑΤΑ.....	207
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6: ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ.....	211
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 7: ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΞΥΛΟΥ - INTKEY	213

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΣΚΟΠΟΣ & ΣΤΟΧΟΙ

Αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής αποτελεί εικόνα που απεικονίζει την Παναγία Βρεφοκρατούσα, στον τύπο της Τριχερούσας. Η εικόνα ανήκει στην οικογένεια της γράφουσας τουλάχιστον από το 19ο αιώνα, προερχόμενη από την Κωνσταντινούπολη, όμως η προγενέστερη πορεία της δεν είναι καταγεγραμμένη.

Πρόκειται για - σπάνια για τον ελλαδικό χώρο - εικόνα που απεικονίζει την Παναγία να κρατάει το Χριστό στην αγκαλιά της, ενώ ένα τρίτο χέρι ξεπροβάλει μέσα από το ένδυμα της. Φέρει πάμφυλλα στα φωτοστέφανα των προσώπων, αλλά και στα τρία χέρια της Παναγίας, ενώ είναι τοποθετημένη σε μη αφαιρούμενη προθήκη με γυάλινο προπέτασμα. Η συγκεκριμένη εικονογραφική αναπαράσταση συνδέεται με την ομώνυμη εικόνα της Μονής Χιλανδαρίου στο Άγιο Όρος και είναι διαδεδομένη στη Σερβία και άλλες βαλκανικές και ανατολικές χώρες.

Η εικόνα δεν έχει μελετηθεί στο παρελθόν, δεν υπάρχει φωτογραφική τεκμηρίωση προγενέστερης κατάστασης, ενώ έχουν γίνει κάποιες εργασίες συντήρησης (απεντόμωση και αντικατάσταση τρεσών) πριν περίπου 30 χρόνια. Η οπτική παρατήρηση της, αποκαλύπτει πλούσια παθολογία, τόσο στη ζωγραφική και το υποστήριγμα όσο και στα μεταλλικά στοιχεία. Μερικές από τις φθορές απειλούν την ακεραιότητα και την αναγνωσιμότητα της, καθιστώντας έτσι επιτακτική την ανάγκη επιβράδυνσης τους.

Βασικός στόχος της παρούσας πτυχιακής είναι η εφαρμογή στην πράξη όλων των διαθέσιμων μεθόδων φυσικοχημικής ανάλυσης, ώστε να υπάρξει μια πλήρης και εμπειριστατωμένη τεκμηρίωση της εικόνας, καθώς και η εξαγωγή συμπερασμάτων, που θα βασίζονται στα αποτελέσματα των αναλύσεων, τα οποία θα χρησιμεύσουν στο σχεδιασμό ενός εμπειριστατωμένου πλάνου επεμβάσεων συντήρησης. Σκοπός είναι οι μέθοδοι που θα εφαρμοστούν (τόσο μη καταστρεπτικού ελέγχου, αλλά και επεμβατικές όπου είναι εφικτό), να αξιολογηθούν ως προς τη χρησιμότητα τους στην εξαγωγή συμπερασμάτων, την ευκολία εφαρμογής τους, καθώς και την αναγκαιότητα τους στα πλαίσια μιας ολοκληρωμένης μεθοδολογίας ανάλυσης, μέσα από την καταγραφή των πρακτικών δυσκολιών και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων τους.

Στο Κεφάλαιο 1 παρατίθεται τεκμηρίωση της εξεταζόμενης εικόνας, της τεχνολογίας κατασκευής και της κατάστασης διατήρησης της. Εξηγείται η ιστορική προέλευση του εικονογραφικού θέματος και η θέση του στην ορθόδοξη αγιογραφία. Καθώς διατυπώνεται η υπόθεση της ρωσικής καταγωγής της εικόνας, περιγράφονται τα χαρακτηριστικά της ρωσικής αγιογραφίας.

Στο Κεφάλαιο 2 περιγράφεται αναλυτικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στη διάγνωση των υλικών της εικόνας, με συνοπτικές πληροφορίες για τις βασικές αρχές αλλά και τα επιδιωκόμενα αποτελέσματα κάθε μεθόδου, όπως και για τις συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν.

Το 3^ο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στην παράθεση των αποτελεσμάτων, αρχικά των απεικονιστικών τεχνικών και κατόπιν των μεθόδων ενόργανης χημικής ανάλυσης, ενώ η συζήτηση των ευρημάτων περιλαμβάνει τόσο αυτόνομη ερμηνεία όσο και συγκεντρωτικά συγκριτικά αποτελέσματα.

Στο κεφάλαιο 4 διατυπώνονται τα συμπεράσματα για τα υλικά της εικόνας, τα οποία εξήχθησαν μέσα από τις διάφορες μεθόδους και ερμηνεύεται η τεχνολογία κατασκευής, αλλά και η παθολογία της εικόνας βάση των ευρημάτων. Στο τέλος γίνεται μια αξιολόγηση των μεθόδων που εφαρμόστηκαν, ως προς τις δυσκολίες που ενέκυψαν κατά την πραγματοποίησή τους.

1.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΙΚΟΝΑΣ – ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ



Εικόνα 1-1: Παναγία Τριχερούσα

Είδος/τύπος αντικειμένου: Λατρευτική εικόνα

Προέλευση: Ιδιωτική συλλογή¹

Διαστάσεις (πλάτος x ύψος x πάχος): 35 x 43 x 3 cm

Επιγραφές: Μ(Ρ)

Χρονολογία/ Χρονολόγηση²: 19ος αιώνας (;)

Περιγραφή: Η Παναγία κρατάει στην αγκαλιά της τον Ιησού, στα δεξιά της, ενώ διακρίνονται τρία χέρια να ξεπροβάλλουν από τα ενδύματά της. Οι μορφές φορούν κόκκινα και μπλε ενδύματα, ενώ φέρουν ανάγλυφα μεταλλικά φωτοστέφανα. Μεταλλικά ομοιώματα

¹ Ιδιοκτήτες της εικόνας είναι η οικογένεια της γράφουσας.

² Η εικόνα εικάζεται ότι είναι του 19^{ου} αι., βάσει προφορικών ιστορικών αναφορών των ιδιοκτητών της. Η επιβεβαίωση της χρονολόγησης απετέλεσε επίσης ζητούμενο της συγκεκριμένης εργασίας

καλύπτουν και τα τρία χέρια της Παναγίας. Η εικόνα είναι ανυπόγραφη, ενώ η χρονολόγηση έγινε κατ' εκτίμηση (από προφορικές μαρτυρίες).

Η εικόνα ήταν τοποθετημένη σε θήκη, διαστάσεων 42x50x5cm, η οποία εφαπτόταν περιμετρικά στη ζωγραφική επιφάνεια (Εικόνα 1-2). Η σταθεροποίηση της εικόνας στη θήκη είχε γίνει με καρφιά στα σόκκορα. Η εικόνα αφαιρέθηκε από τη θήκη³ προκειμένου να είναι δυνατή η εξέταση της, αφού επικαθίσεις στο τζάμι της θήκης την καθιστούσαν δύσκολα αναγνώσιμη. Με την καθοδήγηση ακτινογραφίας (Εικόνα 1-3), εντοπίστηκαν τα καρφιά (μπλε χρώμα) και είτε αφαιρέθηκαν είτε κόπηκαν (καθώς ο τρόπος τοποθέτησης τους δεν επέτρεπε την εξαγωγή τους, χωρίς ανεπιθύμητες επιπτώσεις στο ξύλινο φορέα).



Εικόνα 1-2: Η εικόνα στη θήκη



*Εικόνα 1-3: Έγχρωμη εικόνα X-ray
[συσκευή: Rapiscan 620XR]*

³ Μετά την αφαίρεση από τη θήκη, η εικόνα διατηρήθηκε σε οριζόντια θέση, αφού έφερε σοβαρές φθορές. Για το λόγο αυτό, οποιαδήποτε παρατήρηση του ξύλινου φορέα έγινε πριν την αφαίρεση της θήκης.

1.2.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ

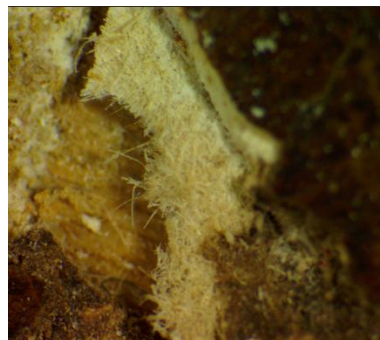
Η εικόνα φέρει ξύλινο υποστήριγμα από δύο κομμάτια ξύλου, όπως γίνεται φανερό από την οπίσθια όψη (Τμήμα 1 & 2, Εικόνα 1-4) και τα σόκορα (Εικόνα 1-13). Τα τμήματα διαχωρίζονται από διαμπερή ρωγμή⁴, ενώ τρέσα είναι τοποθετημένα συρταρωτά και αντικριστά στην πάνω και κάτω πλευρά. Το ξύλο των τρέσων φαίνεται διαφορετικό από το ξύλο των σανίδων του υποστηρίγματος και σαφώς νεότερο.

Η οπίσθια επιφάνεια, πλην των τρέσων, φαίνεται να έχει επικαλυφθεί με κάποιο υλικό που έχει δώσει σκουρότερο τόνο στο ξύλο. Η διαφορά χρώματος γίνεται αισθητή στα σημεία των απωλειών, όπου φαίνεται το αυθεντικό χρώμα του ξύλου.

Στην εμπρόσθια όψη διακρίνονται τμήματα της προετοιμασίας, καθώς και του δευτερεύοντος υποστηρίγματος. Συγκεκριμένα, στην Εικόνα 1-5 φαίνεται λεπτό στρώμα προετοιμασίας και πιθανότατα χάρτινο υπόστρωμα, ενώ στην Εικόνα 1-6 το στρώμα της προετοιμασίας είναι πιο χοντρό και το δευτερεύον υποστήριγμα δεν είναι ορατό.



Εικόνα 1-4: Οπίσθια όψη εικόνας



Εικόνα 1-5: Περιοχή απώλειας
κάτω αριστερά



Εικόνα 1-6: Περιοχή απώλειας
πάνω αριστερά

⁴ Τα τμήματα ήταν ενωμένα μεταξύ τους με κάποια συγκολλητική ουσία, αλλά τη δεκαετία του 1960 αποκολλήθηκαν, σύμφωνα με προφορικές μαρτυρίες.

Η ζωγραφική επιφάνεια δεν παρουσιάζει ομοιομορφία. Δεν υπάρχει χρύσωμα, ενώ μακροσκοπικά η αριστερή πλευρά φαίνεται να καλύπτεται από βερνίκι.

Από την οπτική παρατήρηση προκύπτει ότι το δεξί – κυρίως – μέρος της εικόνας έχει υποστεί επιζωγράφιση. Συγκεκριμένα, στην αριστερή πλευρά της εικόνας, κυρίως γύρω από τη μορφή του Χριστού, φαίνεται να έχει χρησιμοποιηθεί διαφορετική τεχνική και υλικά σε σχέση με την υπόλοιπη εικόνα (κόκκινο χρώμα στην Εικόνα 1-7).



Εικόνα 1-7: Διαφορετικές περιοχές στη ζωγραφική επιφάνεια

Πράγματι, ενώ η ζωγραφική στην δεξιά πλευρά είναι ομοιόμορφη, στην αριστερή εντοπίζεται εγχάρκτη και εμπίεστη διακόσμηση, όπου έχουν χρησιμοποιηθεί δύο διαφορετικές σφραγίδες (Εικόνα 1-8). Χαρακτηριστική είναι η διαφορά που παρατηρείται στο μαφόριο⁵ της Παναγίας (Εικόνα 1-9).



Εικόνα 1-8: Εγχάρκτη και εμπίεστη διακόσμηση, λεπτομέρεια (αριστερή πλευρά Χριστού)



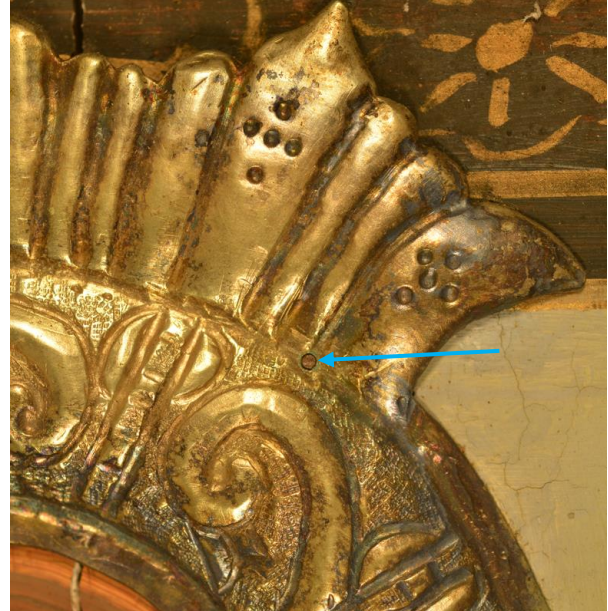
Εικόνα 1-9: Εμπίεστη διακόσμηση, μαφόριο Παναγίας, λεπτομέρεια

⁵ Μαφόριον, το (λατ. mafortium, maforte, εβρ. ma'aforet) ή μαφόρ(ι)ον. Πέπλος των γυναικών, ένα είδος χιτώνα που κάλυπτε την κεφαλή και έφτανε μέχρι τους αστραγάλους, ενίοτε και κοντός μανδύας μοναχών. Μαφόριο ή μανοφόριο ονόμαζαν οι Βυζαντινοί την εσθήτα, τον εξωτερικό χιτώνα της Θεοτόκου (που αποδίδεται συνήθως με πορφυρό χρώμα). [Πηγή: <http://constantinople.ehw.gr>]

Τα φωτοστέφανα των προσώπων, καθώς και τα τρία χέρια της Παναγίας, καλύπτονται από μεταλλικά πάμφυλλα. Ενώ τα καλύμματα των χεριών είναι απλά (Εικόνα 1-10), τα φωτοστέφανα είναι ιδιαίτερα περίτεχνα. Όλα τα πάμφυλλα συγκρατούνται στην επιφάνεια της εικόνας με μικρά καρφιά (Εικόνα 1-11).



Εικόνα 1-10: Καλύμματα χεριών



Εικόνα 1-11: Φωτοστέφανο Παναγίας, λεπτομέρεια (καρφί στο μπλε βέλος)

1.2.2 ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ

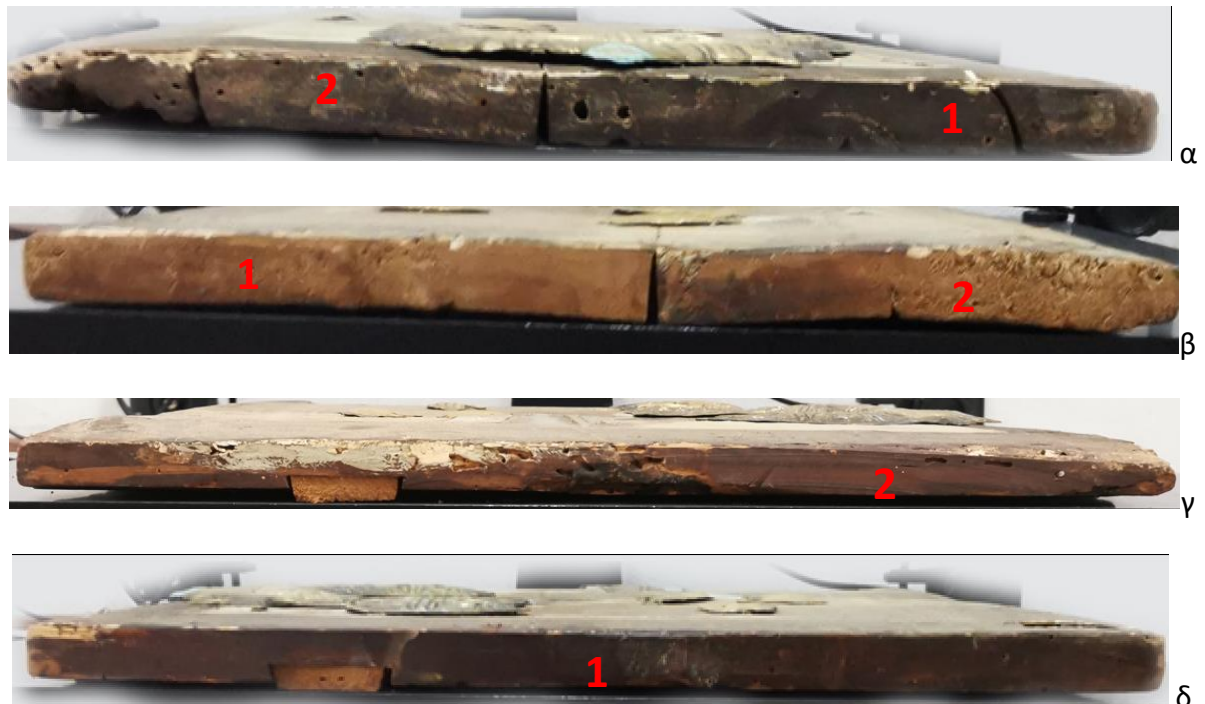
1.2.2.1 ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΑ

Η παθολογία του υποστηρίγματος περιλαμβάνει οπές, ρωγμές, απώλειες και κύρτωση. Οι κυριότερες φθορές, όπως διαπιστώνονται στη μακροσκοπική εξέταση, παρουσιάζονται στην Εικόνα 1-12.



Εικόνα 1-12: Κυριότερες φθορές υποστηρίγματος

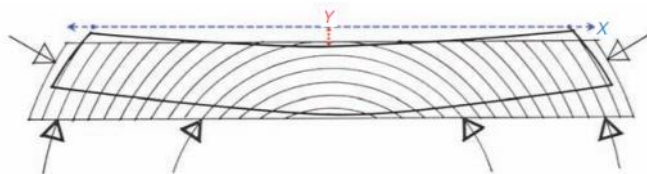
Παρατηρείται ανισότροπη και ελαφρά κύρτωση των σανίδων του ξύλινου υποστηρίγματος, που είναι αναμενόμενη, αφού υπάρχει φυσική τάση στρέβλωσης λόγω της εφαπτομενικής κοπής (Τσουμής, 1983, ρ. 170). Και στα δύο τμήματα η κυρτή πλευρά είναι προς τη ζωγραφική επιφάνεια (Εικόνα 1-13).



Εικόνα 1-13: Πλαϊνές όψεις εικόνας. Πάνω (α), κάτω (β), δεξιά (γ) και αριστερή (δ) πλευρά.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1-1 (Monfardini, 2009) όμως, η κύρτωση δεν είναι η αναμενόμενη για αυτό το κομμάτι ξύλου, αφού θεωρητικά η ρίκνωση τείνει προς το φλοιό του δέντρου (άρα αντίθετα από την εντεριώνη). Η φυσική κίνηση του ξύλου, που εμποδίζεται στην εμπρόσθια πλευρά από την προετοιμασία, καθώς και η ευκολότερη πρόσληψη υγρασίας από τη μη ζωγραφισμένη πλευρά, δικαιολογούν πιθανά αυτή τη φορά στην κύρτωση.

Figure 1
Bidirectional movement of a tangentially cut board. Shrinkage and swelling take place along the x-axis. Tangential deformation occurs along the y-axis. Drawing: PierPaolo Monfardini.



Σχήμα 1-1: Αναμενόμενη κύρτωση εφαπτομενικής κοπής
[Πηγή: Monfardini, 2009]

Παράλληλα, στο τμήμα 2, εμφανίζεται μια μικρή παραμόρφωση στην πάνω εμφανή γωνία του σανιδιού (Εικόνα 1-13, α & γ), η οποία δεν υπάρχει στην κάτω. Η ανισοτροπία μπορεί να εξηγηθεί πιθανά από τη θέση του τεμαχίου ξύλου στον κορμό του δέντρου, όπου η πάνω άκρη ήταν πιο κοντά στο φλοιό από ότι η κάτω⁶, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1-2 (κάτω στο κέντρο). Η στρέβλωση είναι φυσική τάση σε σανίδια που έχουν μεγάλη εφαπτομενική

⁶ Πράγματι, κατά τη λήψη τομών για την αναγνώριση του ξύλου, η εγκάρσια διατομή εντοπίστηκε διαγώνια σε σχέση με τη γωνία αυτή.

διεύθυνση, λόγω της διαφορετικής εφαλτομενικής και ακτινικής ρίκνωσης (Τσουμής, 1983, π. 170).

Σκ. 19α: Παραμορφώσεις κατά τη ρίκνωση.



*Σχήμα 1-2: Διαφορετικοί τρόποι παραμόρφωσης κατά τη ρίκνωση
[Πηγή (Λαζίδου & Δροσάκη, 2008, π. 245)]*

Μια ρωγμή παρατηρείται κατά μήκος όλης της εικόνας, στο σημείο ένωσης των δύο σανίδων που αποτελούν τον ξύλινο φορέα, όπως γίνεται φανερό από την ομαλότητα των άκρων της (Εικόνα 1-14). Η ρωγμή επεκτείνεται και στη ζωγραφική επιφάνεια, έχοντας χωρίσει ουσιαστικά την εικόνα σε δύο μέρη, τα οποία συγκρατούνται με τα τρέσσα.



Εικόνα 1-14: Κεντρική ρωγμή, λεπτομέρεια

Πέρα από την διαμπερή ρωγμή κατά μήκος της ένωσης των τμημάτων, παρατηρούνται ακόμα δύο μεγάλες ρωγμές. Στο ένα κομμάτι (Τμήμα 1) του υποστηρίγματος, το οποίο είναι κομμένο πολύ κοντά στην εντεριώνη⁷, έχει δημιουργηθεί ρωγμή κατά μήκος ακτίνας του (Εικόνα 1-15). Η δημιουργία της ρωγμής μπορεί να οφείλεται και στα καρφιά που διακρίνονται εκατέρωθεν της, ενώ είναι εμφανής και στη ζωγραφική επιφάνεια. Αντιθέτως, η ρωγμή στο Τμήμα 2 είναι

⁷ Η εντεριώνη έχει διαφορετική κυτταρική δομή. Πολλές φορές υπάρχουν στην περιοχή της αστεροειδείς ή διαμετρικές ραγάδες, ενώ γενικά συντελεί στην ελάττωση της μηχανικής αντοχής και στη στρέβλωση του ξύλου (Τσουμής, 1983, π. 101).

μικρότερου μήκους κι ενώ έχει τμήσει όλο το πάχος του ξύλου, δεν έχει διαπεράσει τα ζωγραφικά στρώματα (Εικόνα 1-16).



Εικόνα 1-15: Τμήμα 1, εντεριώνη & ρωγμή



Εικόνα 1-16: Τμήμα 2, ρωγμή

Εκτεταμένες απώλειες και πολυάριθμες οπές παρατηρούνται στην επιφάνεια του ξύλινου φορέα (Εικόνα 1-17). Το χαρακτηριστικό στρογγυλό σχήμα των οπών, καθώς και τα αυλάκια που διακρίνονται στις περιοχές όπου έχει απωλεσθεί υλικό, υποδεικνύουν βιολογική προσβολή από ξυλοφάγα έντομα. Πράγματι, κατά την παρατήρηση στο στερεοσκόπιο, εντοπίστηκαν τόσο περιττώματα (Εικόνα 1-18) όσο και αυγά εντόμων (Εικόνα 1-19), ενώ κατά την αφαίρεση της εικόνας από τη θήκη της βρέθηκαν ολόκληρα (νεκρά) έντομα (Εικόνα 1-20 & Εικόνα 1-21).



Εικόνα 1-17: Απώλειες και οπές ξύλινου φορέα



Εικόνα 1-18: Περιττώματα εντόμων (εικόνα στερεοσκοπίου)



Εικόνα 1-19: Αυγά εντόμων (εικόνα στερεοσκοπίου)

Τα έντομα αναγνωρίστηκαν ως το κοινό ψαράκι (Εικόνα 1-20) και άγνωστο κολεόπτερο (Εικόνα 1-21). Λεπτομέρειες για την αναγνώριση των εντόμων δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.



Εικόνα 1-20: Ψαράκι



Εικόνα 1-21: Κολεόπτερο

Ταυτόχρονα, διακρίνονται οπές που αφορούν στην ανάρτηση της εικόνας, όπως στην Εικόνα 1-22, αφού η προηγούμενη τοποθέτηση της εικόνας ήταν σε θήκη με μεντεσέδες ή στην Εικόνα 1-13 (α), όπου οι κεντρικές τρύπες υπονοούν κάποιου είδους σύστημα ανάρτησης.



Εικόνα 1-22: Οπές ανάρτησης



Εικόνα 1-23: Χαλαρός ρόζος

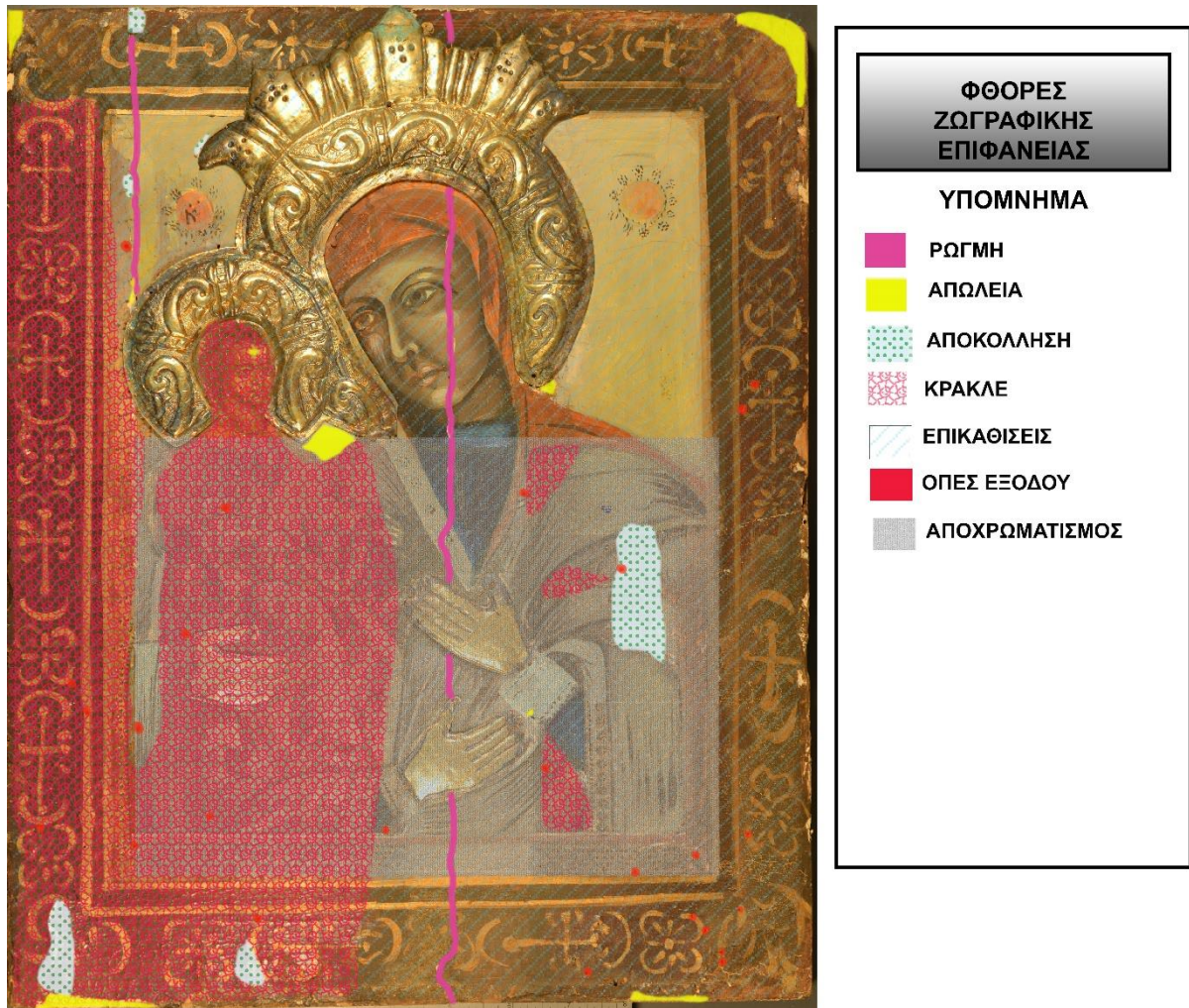
Ο ρόζος που εντοπίστηκε (Εικόνα 1-23) είναι χαλαρός (διαμέτρου ~1cm), προέρχεται δηλαδή από νεκρό κλαδί που εγκλείστηκε στον κορμό και, ως εκ τούτου, ρικνώνεται περισσότερο και υπάρχει κίνδυνος απόσπασης από το σανίδι (Τσουμής, 1983, p. 101).

Πλήθος σημαδιών, πιθανά ίχνη εργαλείων ή εκδορές, καλύπτουν την επιφάνεια του υποστηρίγματος και τα σόκκορα, όμως το βερνίκι με το οποίο έχει επικαλυφτεί ο φορέας και η εκτεταμένη βιολογική προσβολή καθιστούν δύσκολη την ταυτοποίηση τους. Το ίδιο ισχύει και για τυχόν κηλίδες και υπολείμματα.

1.2.2.2 ΖΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Η ζωγραφική επιφάνεια παρουσιάζει πλούσια παθολογία, αφού διακρίνονται απώλειες και αποκολλήσεις, ρωγμές, ρωγματώσεις, αποχρωματισμός, ίχνη βιολογικής προσβολής και επικαθίσεις.

Στην Εικόνα 1-24 παρουσιάζονται οι κυριότερες φθορές της επιφάνειας, όπως αυτές διαπιστώνονται στην μακροσκοπική παρατήρηση.



Εικόνα 1-24: Φθορές ζωγραφικής επιφάνειας

Στην Εικόνα 1-25 φαίνεται η αντιστοιχία της παθολογίας της οπίσθιας όψης της εικόνας, σε σχέση με την εμπρόσθια. Ο κόκκινος κύκλος αντιστοιχεί στη θέση του ρόζου στην οπίσθια όψη, που εμφανίζει αποκόλληση στην εμπρόσθια.



Εικόνα 1-25: Αντιστοίχιση εμπρόσθιας και οπίσθιας όψης της εικόνας

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1-26, η κύρτωση του ξύλινου φορέα είναι ορατή και στην ζωγραφική επιφάνεια και έχει προξενήσει διατάραξη της επιπεδότητας.

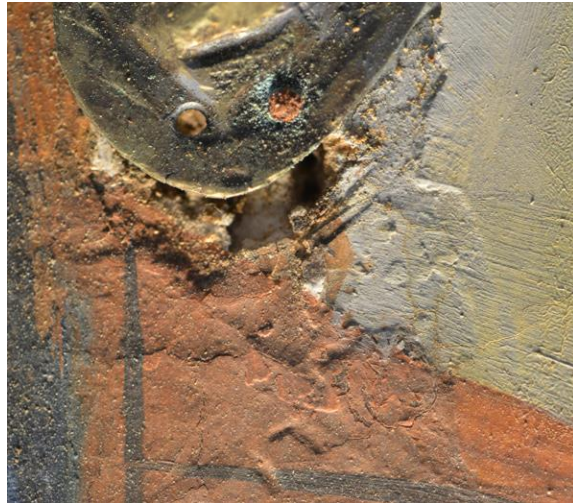


Εικόνα 1-26: Ανωμαλία της ζωγραφικής επιφάνειας

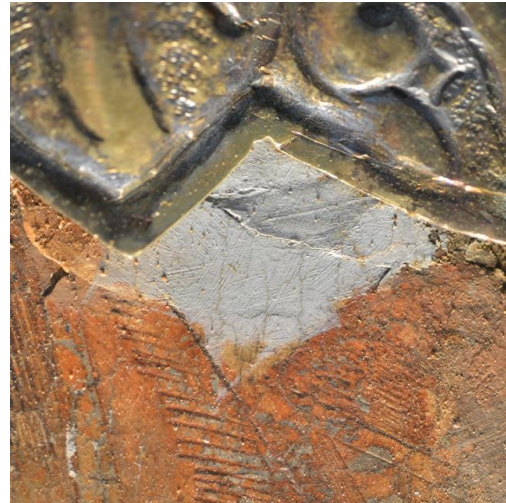
Συνήθως οι καταπονημένες περιοχές βρίσκονται κοντά στις ρωγμές του ξύλινου φορέα. Ταυτόχρονα, τα μεταλλικά πάμφυλλα έχουν προκαλέσει μηχανικές φθορές, όπως φαίνεται για παράδειγμα στην Εικόνα 1-27.



Εικόνα 1-27: Περιοχή με πολλαπλή παθολογία, με προσπίπτοντα (αριστερά) & εφαπτόμενο (δεξιά) φωτισμό. Πλήθος απωλειών της ζωγραφικής ή/και του υποστηρίγματος διακρίνονται στην εικόνα. Κάποιες περιοχές είναι εμφανείς, όπως στην Εικόνα 1-28, όπου έχει δημιουργηθεί οπή μέχρι το ξύλινο φορέα, ενώ άλλες έχουν καλυφθεί στα πλαίσια της επιζωγράφισης (Εικόνα 1-29).



Εικόνα 1-28: Απώλεια ζωγραφικής και προετοιμασίας (λεπτομέρεια στο φωτοστέφανο της Παναγίας)



Εικόνα 1-29: Επιζωγραφισμένη περιοχή (ανάμεσα στα δύο φωτοστέφανα)

Οι αποκολλήσεις ποικίλλουν ως προς το μέγεθος και τη σοβαρότητα τους. Η εντονότερη αποκόλληση εντοπίζεται στον αριστερό ώμο της Παναγίας (Εικόνα 1-30), όπου υπάρχει ανασήκωμα σε σχήμα γωνίας. Τέτοιου είδους αποκολλήσεις αφορούν συνήθως διαχωρισμό όλων των στρωμάτων και της προετοιμασίας από τον ξύλινο φορέα, ενώ οφείλονται κυρίως στις κινήσεις του υποστηρίγματος (Knut, 1999, p. 192) (Λαζίδου & Δροσάκη, 2008, p. 272).



Εικόνα 1-30: Ανασήκωμα σε σχήμα γωνίας στον αριστερό ώμο της Παναγίας (εφαπτόμενος φωτισμός)

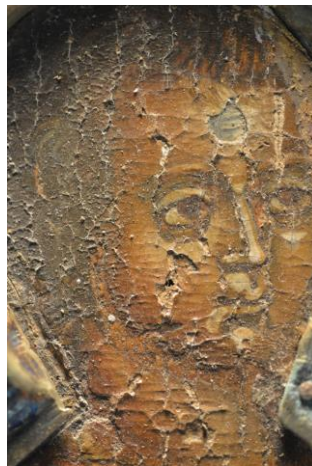


Εικόνα 1-31: Αποκόλληση προετοιμασίας



Εικόνα 1-32: Απόσπαση τμημάτων

Σε άλλα σημεία έχει γίνει αποκόλληση της επιφάνειας (Εικόνα 1-31) ή και πλήρης απόσπαση τμημάτων, με ή χωρίς την προετοιμασία (Εικόνα 1-32). Ακόμα, εμφανίζονται απολεπίσεις, κυρίως στο τμήμα της εικόνας που δεν έχει επιζωγραφιστεί, όπως στο πρόσωπο του Χριστού (Εικόνα 1-33), αλλά και σε ρετουσαρισμένα σημεία (Εικόνα 1-34).



Εικόνα 1-33: Απολεπίσεις στο πρόσωπο του Χριστού



Εικόνα 1-34: Απολέπιση επιζωγραφισμένης κόκκινης χρωστικής

Πυκνό δίκτυο ρωγματώσεων καλύπτει το αρχικό τμήμα της εικόνας. Τα δίκτυα ρωγματώσεων (κρακλέ), διακρίνονται σε αυτά που σχετίζονται με τα υλικά κατασκευής και συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ξήρανσης (drying cracks) και αυτά που σχετίζονται με την επίδραση εξωτερικών μηχανικών παραγόντων και τη γήρανση των υλικών (aging cracks) (Knut, 1999, p.

165). Οι ρωγμές οι οποίες οφείλονται σε περιβαλλοντικές παραμέτρους ή την πάροδο του χρόνου παρουσιάζουν οξείες αιχμές με λεπτές καταλήξεις, ομοιόμορφη ή συμμετρική κατανομή των χωρίων, ενώ διαπερνούν την προετοιμασία, το σύνολο των ζωγραφικών στρώσεων και του παλαιού βερνικιού (Αλεξοπούλου, et al., 2006, p. 6).

Καθώς το τμήμα που εμφανίζει ρωγματώσεις φαίνεται καλυμμένο με βερνίκι, πιθανότατα το κρακλέ οφείλεται στη γήρανση του, αφού με την πάροδο του χρόνου, τα βερνίκια έχουν την τάση να σκληραίνουν και να συρρικνώνονται δημιουργώντας κρακελάρισμα επιφανειακά (Κουτσουρής, 2021). Στην Εικόνα 1-35 η διαφορά των ρωγματώσεων ανάμεσα στο επιζωγραφισμένο και στο αρχικό τμήμα της εικόνας, είναι εμφανής.



Εικόνα 1-35: Κρακλέ στο μη επιζωγραφισμένο τμήμα



Εικόνα 1-36: Περιοχή αποχρωματισμού (κίτρινο ορθογώνιο)

Η εικόνα εμφανίζει έντονο αποχρωματισμό⁸ περίπου στη μισή της επιφάνεια (Εικόνα 1-36). Η περιοχή αποχρωματισμού μοιάζει να μη σχετίζεται με την υποκείμενη ζωγραφική, αφού παρατηρείται σε παραλληλόγραμμη περιοχή που περικλείει τόσο αρχική ζωγραφική όσο και επιζωγράφιση. Το μόνο χρώμα που δε φαίνεται να έχει αλλοιωθεί είναι το μπλε.

⁸ Το μαφόριο της Παναγίας είναι παραδοσιακά χρώματος «βαθέος ερυθρού» (Κόντογλου, 1993, p. 83).

Πλήθος επικαθίσεων κάλυπταν το σύνολο της ζωγραφικής επιφάνειας, παρόλο που η εικόνα διατηρούταν σε όρθια θέση. Οι επικαθίσεις είχαν τη μορφή σωματιδίων (Εικόνα 1-37), ενώ παρόμοιας υφής ήταν και οι επικαθίσεις στο τζάμι της θήκης (Εικόνα 1-38).



Εικόνα 1-37: Επικαθίσεις στην εικόνα



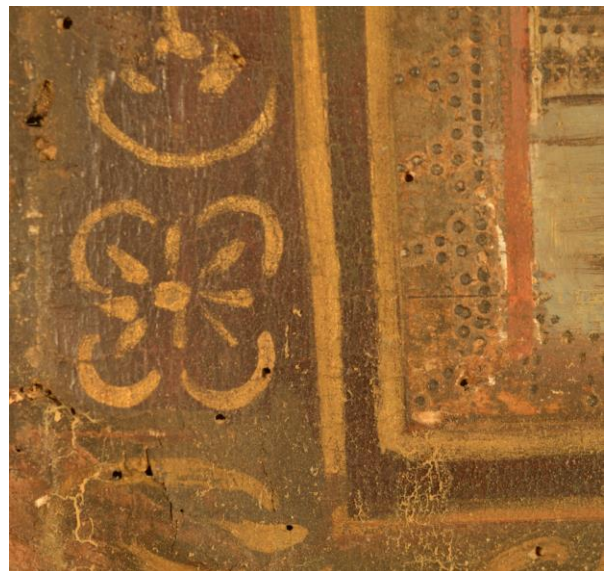
Εικόνα 1-38: Επικαθίσεις στο τζάμι της θήκης

Πέρα από τις φθορές των ζωγραφικών στρωμάτων, υπάρχει και απώλεια του φορέα, η οποία έχει φτάσει μέχρι την επιφάνεια και οφείλεται πιθανότατα στην εκτεταμένη βιολογική προσβολή του ξύλου (Εικόνα 1-39).

Τέλος, αρκετές οπές εξόδου στη ζωγραφική επιφάνεια, μαρτυρούν την έντονη προσβολή από ξυλοφάγα έντομα (Εικόνα 1-40).



Εικόνα 1-39: Απώλεια ξύλινου φορέα



Εικόνα 1-40: Οπές εξόδου στην κάτω αριστερά γωνία της εικόνας

1.2.2.3 ΠΑΜΦΥΛΛΑ

Τα πάμφυλλα που καλύπτουν τα φωτοστέφανα της Παναγίας και του Χριστού, καθώς και τα τρία χέρια της Παναγίας, εμφανίζουν σημάδια οξειδωσης, κυρίως στα καρφιά με τα οποία

έχουν συγκρατηθεί τα μεταλλικά ελάσματα στην ζωγραφική επιφάνεια (Εικόνα 1-41), αλλά και στο κράμα των πάμφυλλων (Εικόνα 1-42).



Εικόνα 1-41: Οξείδωση καρφιού



Εικόνα 1-42: Οξείδωση φωτοστέφανου

Τόσο στα χέρια, όσο και στα φωτοστέφανα, υπάρχουν οπές από τις οποίες απουσιάζουν τα καρφιά. Τούτο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα πάμφυλλα, αφαιρέθηκαν κάποια στιγμή και επανατοποθετήθηκαν χωρίς να συμπεριληφθούν όλα τα καρφιά, πιθανότατα γιατί δεν χρειάζονταν.

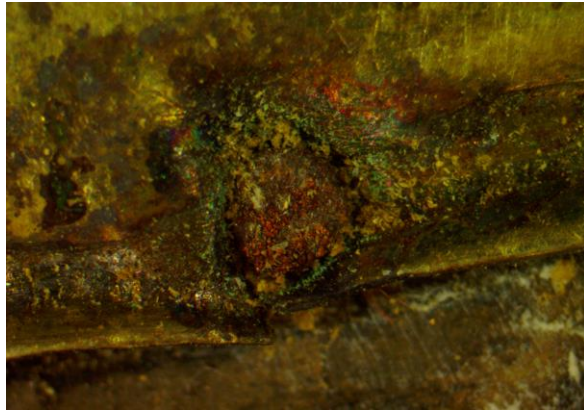


Εικόνα 1-43: Δεξί χέρι Παναγίας (Δεξί Χέρι 1)

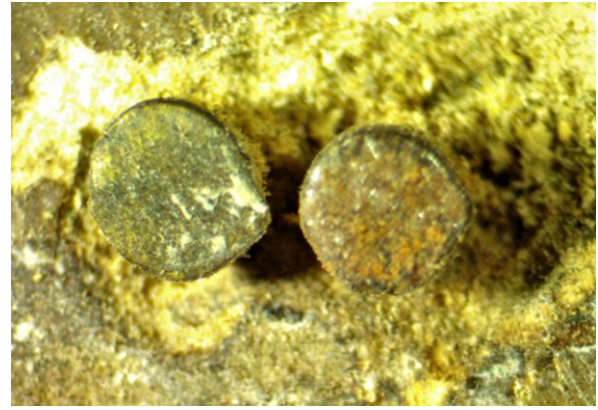
Προκειμένου να διασαφηνιστεί αν τα πάμφυλλα τοποθετήθηκαν μετά την αρχική δημιουργία της εικόνας ή ταυτόχρονα με αυτήν, αφαιρέθηκε το πρώτο δεξί χέρι της Παναγίας (αποκαλούμενο Δεξί Χέρι 1), από το οποίο απουσίαζε το καρφί στον αντίχειρα, ενώ ήταν σε περιοχή της αρχικής ζωγραφικής, χωρίς έντονες φθορές (Εικόνα 1-43).

Το χέρι αφαιρέθηκε χωρίς να αποσπαστούν τα καρφιά από την εικόνα, αφού οι οπές στο μεταλλικό κάλυμμα ήταν αρκετά ευρείες. Μετά την αφαίρεση του πάμφυλλου,

αποκαλύφθηκε ότι όντως κάλυπτε αρχική ζωγραφική⁹, κάτω από ένα παχύ στρώμα επικαθίσεων. Ακόμα, αποδείχτηκε ότι τα καλύμματα είχαν αφαιρεθεί τουλάχιστον μια φορά στο παρελθόν, αφού στην βάση του χεριού αυτού υπήρχε και άλλο καρφί, μη ορατό προηγουμένως (Εικόνα 1-44 & Εικόνα 1-45).

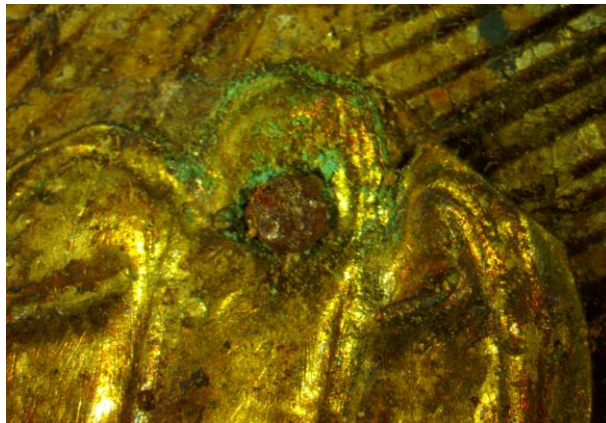


Εικόνα 1-44: Η βάση του χεριού, με έντονα προϊόντα οξείδωσης (εικόνα στερεοσκοπίου)

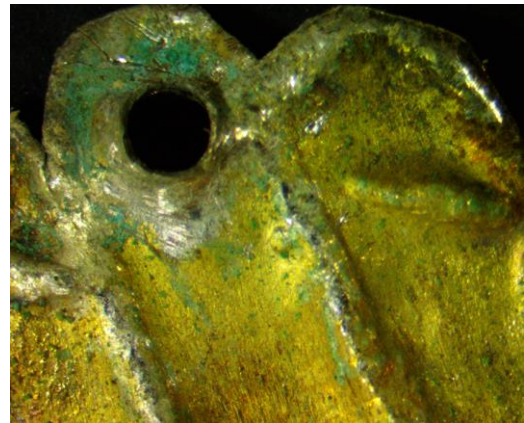


Εικόνα 1-45: Αριστερά το μη ορατό επιφανειακά καρφί (εικόνα στερεοσκοπίου)

Στην Εικόνα 1-46 φαίνεται το καρφί στα δάχτυλα του Δεξιού Χεριού 1, πριν την αφαίρεση του, ενώ στην Εικόνα 1-47 φαίνεται η πίσω πλευρά του πάμφυλλου, που φέρει επίσης ίχνη οξείδωσης.



Εικόνα 1-46: Καρφί στα δάχτυλα του Δεξιού Χεριού 1 (εικόνα στερεοσκοπίου)



Εικόνα 1-47: Το εσωτερικό μέρος του πάμφυλλου (εικόνα στερεοσκοπίου)

Τα υπόλοιπα πάμφυλλα δεν αφαιρέθηκαν, αφού η γενικότερη κατάσταση της εικόνας δεν επέτρεπε κάτι τέτοιο χωρίς την πρόκληση περαιτέρω φθορών, λόγω της πίεσης που απαιτούνταν για την εξαγωγή των καρφιών.

⁹ Άλλωστε το περίγραμμα του χεριού είναι ορατό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1-43.

1.2.3 ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ

Όπως αναφέρθηκε, η εικόνα έχει υποστεί εκτεταμένη επιζωγράφιση, σε περισσότερη από τη μισή της επιφάνεια. Γνωρίζοντας ότι η εικόνα μεταφέρθηκε στην παρούσα θέση διατήρησης της στο τέλος του 19^{ου} αιώνα και ότι δεν υπέστη καμία αισθητική παρέμβαση έκτοτε, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η επιζωγράφιση έγινε κάποια προγενέστερη χρονική στιγμή.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, η εικόνα συντηρήθηκε ώστε να αντιμετωπιστεί η βιολογική προσβολή και η δομική της συνοχή. Λεπτομέρειες των επεμβάσεων δεν είναι γνωστές, αλλά είναι προφανές ότι αντικαταστάθηκαν τα τρέσα και πιθανώς έγινε επικάλυψη του ξύλινου φορέα με βιοκτόνο ή/και προστατευτικό βερνίκι. Τότε τοποθετήθηκε η εικόνα και στη νέα της θήκη, αφού προγενέστερα ήταν αναρτημένη με μεντεσέδες σε πλαίσιο με τζάμι.

Στο δεξί πλαϊνό σόκκορο και στο ύψος του τρέσου, υπάρχει συμπλήρωση, άγνωστης χρονολογίας (Εικόνα 1-48).



Εικόνα 1-48: Συμπλήρωση στο πλαϊνό σόκκορο

1.3 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΕΙΚΟΝΟΓΡΑΦΙΑΣ

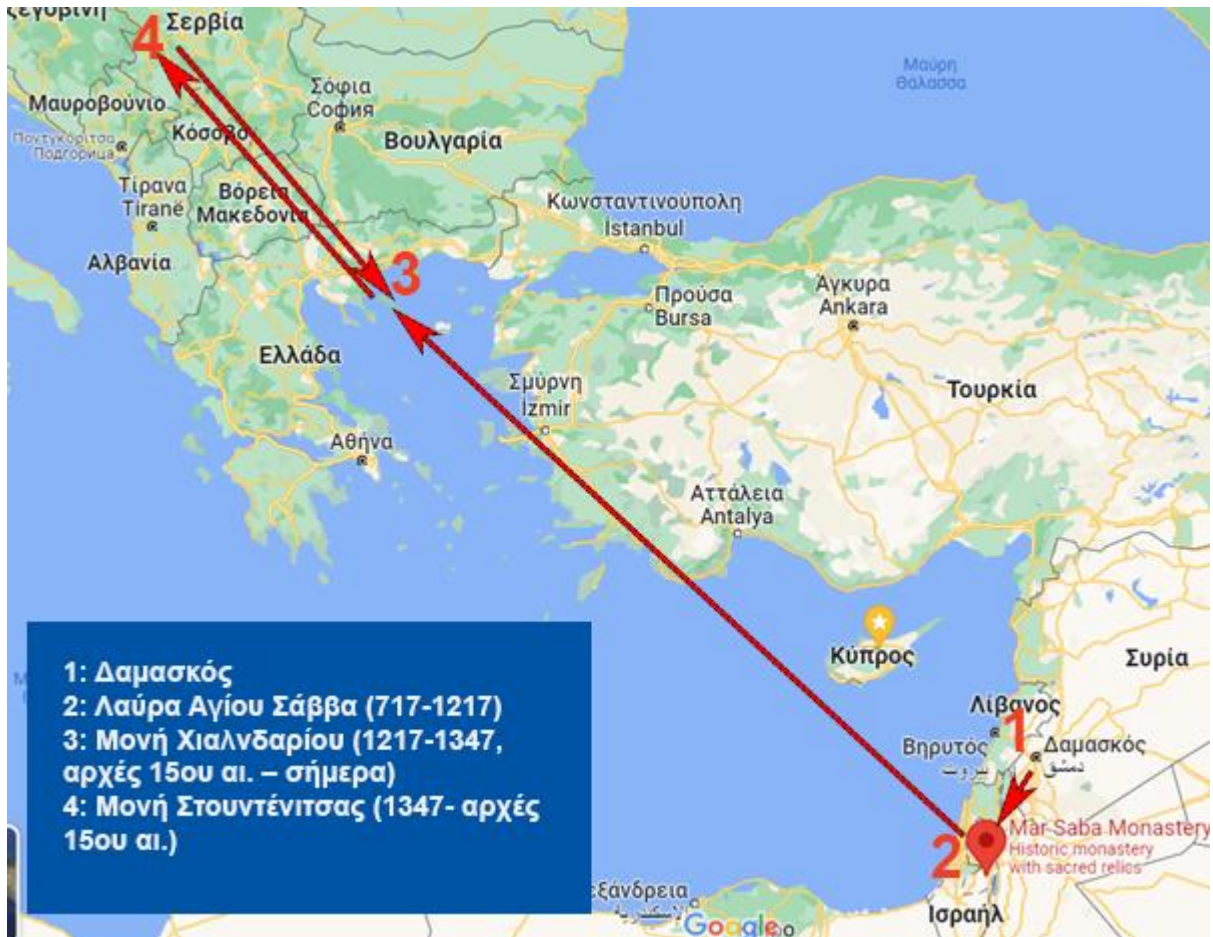
Η Παναγία Τριχερούσα συνδέεται με τον Ιωάννη Δαμασκηνό (Άγιος της Ορθόδοξης Εκκλησίας), ο οποίος έζησε τον 8^ο αιώνα, όταν μαινόταν η Εικονομαχία. Υπέρμαχος των εικόνων, συκοφαντήθηκε για τη δράση του στον χαλίφη της Συρίας, ο οποίος διέταξε να του κόψουν το χέρι. Κατά τη θρησκευτική παράδοση, ο Ιωάννης προσευχήθηκε όλη νύχτα στην εικόνα της Παναγίας, η οποία αποτελούσε οικογενειακό κειμήλιο και αποδιδόταν στον Άγιο Λουκά, με αποτέλεσμα το πρωί να έχει αποκατασταθεί το χέρι του. Για να δείξει την ευγνωμοσύνη του, έφτιαξε αργυρό ομοίωμα του χεριού του, το οποίο τοποθέτησε στο κάτω μέρος της εικόνας της Παναγίας (Εικόνα 1-49) (Zoetmulder, 2010).



Εικόνα 1-49: Παναγία Τριχερούσα, Μονή Χιλανδαρίου
[Πηγή: <http://hilandar.info>]

Μετά από αυτό το περιστατικό, ο Ιωάννης έγινε μοναχός στη μονή του Αγίου Σάββα του Ηγιασμένου στην Παλαιστίνη, παίρνοντας μαζί του και την εικόνα της Παναγίας. Η εικόνα παρέμεινε εκεί από το 717 ως το 1217, οπότε επισκέφτηκε τη μονή ο (μετέπειτα Άγιος) Σάββας ο Χιλανδαρηνός, γιος του Βασιλιά της Σερβίας Στεφάνου Νεμάνια. Αυτός μετέφερε διάφορα κειμήλια, μεταξύ των οποίων η Παναγία Τριχερούσα, στη μονή Χιλανδαρίου του Αγίου Όρους.

Το 1347, ο Σέρβος Κράλης Δρούσαν επισκέφτηκε το Άγιο Όρος και πήρε την εικόνα στη Σερβία, στη μονή Στουντένιτσα. Όμως, στις αρχές του 15^{ου} αιώνα, όταν οι Οθωμανοί κινήθηκαν εναντίον της Σερβίας, η εικόνα επέστρεψε ¹⁰ στη μονή Χιλανδαρίου, όπου παραμένει μέχρι σήμερα. Θεωρείται μάλιστα ηγουμένη και πολιούχος της μονής αυτής (<http://hilandar.info>). Οι τόποι διατήρησης της εικόνας φαίνονται στην Εικόνα 1-50.



Εικόνα 1-50: Οι τοποθεσίες διατήρησης της Τριχερούσας
[Χάρτης από Google Maps]

Η εικόνα του Αγίου Όρους ανήκει στον εικονογραφικό τύπο της Οδηγήτριας, αλλά κρατάει τον Ιησού στο δεξί χέρι (δεξιοκρατούσα). Έχει διαστάσεις 110x90cm, ενώ στην πίσω πλευρά είναι ζωγραφισμένος ο Άγιος Νικόλαος. Σύμφωνα με τους μελετητές, η εικόνα που φυλάσσεται στη Μονή Χιλανδαρίου, πιθανότατα είναι έργο του 14^{ου} αιώνα, ίσως αντίγραφο ή επιζωγράφιση παλιότερης εικόνας (<https://en.wikipedia.org>).

¹⁰ Σύμφωνα με τη θρησκευτική παράδοση, η μεταφορά έγινε με τρόπο θαυματουργό.

Στη Μονή Χιλιανδαρίου υπάρχει κτίσμα, οι αγιογραφίες του οποίου απεικονίζουν την ιστορία της εικόνας. Μάλιστα υπάρχει επιγραφή στην οποία αναφέρεται συνοπτικά όλη η περιπλάνηση της (<https://www.vimaorthodoxias.gr>):

«Αύτη η τιμία εικόν της Υπεραγίας Θεοτόκου, εν η Ιωάννης ο Δαμασκηνός δια συκοφαντίας Λέοντος του Εικονομάχου τμηθείς την χείρα προσπεσών θαυμασίως ιάθη. Μεθ' ο την θείαν εικόνα λαβών την εν Παλαιστίνη Λάυραν Σάββα του Ηγιασμένου απελθών εμόνασε. Καιρού δε ικανού παρελθόντος παρά των εκεί εδωρήθη τω εν Αγίοις Αρχιεπισκόπω Σερβίας Σάββα, απελθόντι εκεί χάριν προσκυνήσεως και εις Σερβίαν ταύτην μετακομίσας τω αυταδέλφω αυτού Κράλη Σερβίας Στεφάνω δώρον προσήνεγκεν. Υποταχθείσης δε της Σερβίας τω εκ της Άγαρ και Ναών και Μοναστηρίων ερημωθέντων, θαυμασίως ευρέθη αύτη η εικόν έμπροσθεν της Ιεράς Μονής του Χιλιανδαρίου. Οι δε τότε πατέρες εξεστηκότες μετ' ευλαβείας ταύτην λαβόντες ένδον του θείου Βήματος του Ναού ταύτην ετέθηκαν. Αλλ' εκείθεν εν τω ηγουμενικώ θρόνω παραδόξως ευρέθη, καίτοι δύο και τρις εν τω Ιερώ παρά των Πατέρων μετέθητο. Εφάνη γαρ εν οράματι τω Ηγουμένω η Κυρία Θεοτόκος λέγουσα προς τούτον ότι ουκ ήλθον του φυλαχθήναι με υφ' υμών αλλ' υμάς υπ' εμού. Ενθέν τοι και ευπρεπίσαντες τον θρόνον επέθηκαν την ιεράν εικόνα ποιούντες κοινήν παράκλησιν έκτοτε μέχρι της σήμερον κατά παν Σάββατον. Ητις και Τριχερούσα εκλήθη δια το προς τον Ιωάννην Δαμασκηνόν ρηθέν τερατούργημα, αργυράν χείρα τη εικόνι ανατιθέντα εις ανάμνησιν του θαύματος. 1809 Οκτωβρίου 29ην».

1.4 Η ΤΡΙΧΕΡΟΥΣΑ ΣΤΗΝ ΟΡΘΟΔΟΞΗ ΑΓΙΟΓΡΑΦΙΑ

Σύμφωνα με την ιστοσελίδα της Μονής Χιλανδαρίου, τέσσερα επίσημα αντίγραφα της εικόνας έχουν παραχθεί, όλα τον 20^ο αιώνα (ένα δόθηκε στη Ρωσία το 1905 και τα υπόλοιπα βρίσκονται στη Σερβία). Όμως, παρά τη σύντομη παραμονή της στη Σερβία τον 14^ο αιώνα, η εικόνα είχε μεγάλη απήχηση στο θρησκευόμενο κοινό (θεωρείται η σημαντικότερη εικόνα της Σέρβικης Ορθόδοξης Εκκλησίας) και αντίγραφα της κυκλοφόρησαν ευρέως τους αιώνες που ακολούθησαν, κυρίως στα Βαλκάνια. Το 1663 μια εκδοχή της εικόνας που παρήγγειλε ο πατριάρχης Νίκων μεταφέρθηκε στη Ρωσία και τοποθετήθηκε στο μοναστήρι της Ανάστασης, το λεγόμενο «της Νέας Ιερουσαλήμ» κοντά στη Μόσχα, όπου έγινε διάσημη και κατασκευάστηκαν πολλαπλά αντίγραφά της (Gharib, 1997, pp. 183-185)

Στην αναπαράσταση της Παναγίας Τριχερούσας, διακρίνονται δύο εικονογραφικοί τύποι: στον πρώτο τύπο το τρίτο χέρι είναι εμφανώς πρόσθετο, ενώ στο δεύτερο τύπο η Παναγία έχει τρία δικά της χέρια. Η διαφοροποίηση αυτή προέρχεται πιθανότατα από την επωνυμία Τριχερούσα, όπου στην πρώτη περίπτωση οι αγιογράφοι είχαν δει την πρωτότυπη εικόνα ή κάποιο αντίγραφο της, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ακούγοντας την επωνυμία υπέθεσαν ότι η Παναγία έχει όντως τρία χέρια. Εικόνες του δεύτερου τύπου απαντώνται κυρίως στη Ρωσία, όπως το αντίγραφο του 19^{ου} αι. που βρίσκεται στο Μοναστήρι του Ferapontov (St. Ferapont Belozero Monastery) (Εικόνα 1-51).



Εικόνα 1-51: Trojeručica copy, 19 century, Ferapontov Monastery, Vologda region, Russia
[Πηγή: <https://en.wikipedia.org>]

Οι εικόνες που συναντώνται στη Σερβία είναι κυρίως του πρώτου τύπου, όπως είναι αναμενόμενο, αφού από εδώ ξεκίνησε η ευρεία διάδοση της λατρείας της συγκεκριμένης απεικόνισης της Παναγίας. Στην Εικόνα 1-52 για παράδειγμα, το αντίγραφο που φυλάσσεται στο μοναστήρι του Grgeteg στη Σερβία, είναι πολύ πιο πιστό στο πρωτότυπο, ενώ στην εκκλησία του Αγίου Σάββα στο Βελιγράδι υπάρχει ακριβές αντίγραφο (Εικόνα 1-53).



Εικόνα 1-52: Παναγία Τριχερούσα, μοναστήρι του Grgeteg, Σερβία
[Προσωπικό αρχείο]



Εικόνα 1-53: Αγ. Σάββας, Βελιγράδι
[Προσωπικό αρχείο]

Οι εικόνες της Τριχερούσας που συναντώνται στον ελλαδικό χώρο, είναι σπάνιες και ως επί το πλείστον έφτασαν στη χώρα με τους πρόσφυγες από τη Μικρά Ασία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εικόνα που φυλάσσεται στον Ενοριακό Ιερό Ναό «Θεομάνας» Νέας Κίου, η οποία αποτελεί ένα μοναδικό στα ελληνοχριστιανικά δεδομένα συνδυασμό της Παναγίας της Κουκουζέλης (Ιερά Μονή Μεγίστης Λαύρας) και της Τριχερούσας (Ιερά Μονή Χιλιανδαρίου) (<https://saint.gr>). Σε αντίθεση με την επικρατούσα απεικόνιση της Τριχερούσας, στη συγκεκριμένη εικόνα η Παναγία κρατάει τον Χριστό στα αριστερά της (Εικόνα 1-54).

Η Παναγία Τριχερούσα είναι πολιούχος της Φοινικούντας, ενώ η ομώνυμη εικόνα είναι ακριβές αντίγραφο της πρωτότυπης.



Εικόνα 1-54: Παναγία Τριχερούσα, Νσός Θεομάνας, Νέα Κίος
[Πηγή: <https://proseuxi.gr>]

Στη μονή Ζωοδόχου Πηγής στην Πάτμο, διατηρείται εικόνα της Παναγίας Τριχερούσας (Εικόνα 1-55) που θεωρείται ρωσική, του 19^{ου} αιώνα (Boycheva, 2015). Είναι εμφανής η ομοιότητα στη σχεδίαση του Χριστού, καθώς και στη θέση των χεριών (κίτρινο περίγραμμα) με την εξεταζόμενη εικόνα (Εικόνα 1-56).



Εικόνα 1-55: Ρωσική εικόνα, 19^{ος} αι., Μονή Ζωοδόχου Πηγής, Πάτμος
[Πηγή: Boycheva, 2016]



Εικόνα 1-56: Ο Χριστός και τα τρία χέρια, λεπτομέρεια της εξεταζόμενης εικόνας

1.5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΡΩΣΙΚΗΣ ΑΓΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

Εφόσον διάφορα στοιχεία, που παρατηρήθηκαν μακροσκοπικά ή στη βιβλιογραφική αναζήτηση, συνηγορούν στη θεώρηση της εικόνας ως ρωσική, γίνεται στη συνέχεια μια συνοπτική παρουσίαση των ιδιοτήτων της ρωσικής αγιογραφίας.

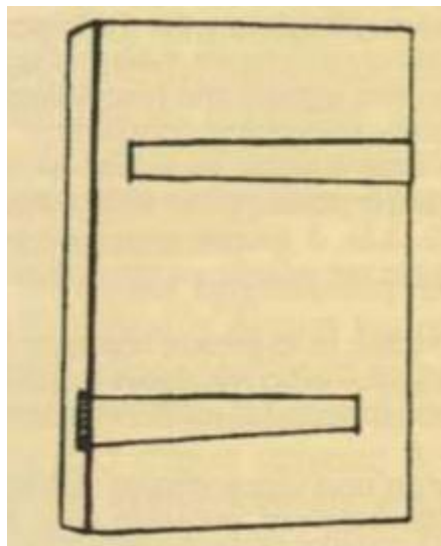
Το 17^ο αιώνα, μετά και την ίδρυση το 1642 της «τσαρικής Σχολής» ζωγραφικής στη Μόσχα, διαμορφώνονται τρεις βασικές κατευθύνσεις στη ρωσική αγιογραφία. Ενώ η υψηλή τέχνη της πρωτεύουσας έχει έντονες ευρωπαϊκές επιρροές, στα μεγάλα αστικά κέντρα διατηρούνται τοπικές ιδιαιτερότητες. Ταυτόχρονα, καθώς οι κοινωνικές και πολιτικές συνθήκες της εποχής καλλιέργησαν την ένταση της θρησκευτικής ευσέβειας, η αυξημένη ζήτηση οδήγησε στη δημιουργία μεγάλων εργαστήριων παραγωγής φορητών εικόνων «ευρείας ζήτησης», που τροφοδοτούν τις πόλεις και την ύπαιθρο της Ρωσίας, αλλά και τα Βαλκάνια (Boycheva, 2015, pp. 229-230).

Στον ελλαδικό χώρο οι περισσότερες ρωσικές εικόνες που διακινούνται είναι εικόνες «ευρείας ζήτησης» και λαϊκής αγιογραφίας, από πλανόδιους Ρώσους εμπόρους στην επικράτεια της οθωμανικής αυτοκρατορίας. Ακόμα, αποτελούν αφιερώματα Ελλήνων εμπόρων της διασποράς, μοναχών και προσκυνητών σε εκκλησίες και μοναστήρια (Boycheva, 2015, p. 229).

Το πιο χαρακτηριστικό γνώρισμα των ρωσικών εικόνων «ευρείας ζήτησης» είναι το πορτοκαλί ή κόκκινο-καφετί πλαίσιο με διπλό μαύρο-λευκό περίγραμμα («όπους»). Η χρήση μεταλλικών φύλλων (ασημένιων, επάργυρων ή επίχρυσων) στη διακόσμηση τους είναι πολύ διαδεδομένη, όπως και ο εγκιβωτισμός τους σε ξύλινα πλαίσια με τοξωτή επίστεψη (Kalliga & Alexoroulou, 2023) (Boycheva, 2015, p. 231).

Οι διαστάσεις των εικόνων είναι συνήθως 30-40cm ύψος και 20-30cm πλάτος, ενώ το πάχος τους είναι 3-3,5cm (Boycheva, 2015, p. 232). Τα ξύλα που προτιμώνται είναι η φλαμουριά, η σημύδα, η σκλήθρα, το πεύκο, το έλατο και το εισαγόμενο κυπαρίσσι (Kalliga & Alexoroulou, 2023). Η φλαμουριά (*Tilia cordata Mill*) είναι το πιο διαδεδομένο ξύλο υποστηρίγματος στην Ανατολική Ευρώπη (Cristache, et al., 2015, p. 1035) και προτιμάται γιατί είναι ελαφρύ (Ταλάρου - Γανίτη, 2006, p. 101).

Η εφαπτομενική τομή στη λήψη του ξύλου ξεκίνησε μετά το 17^ο αι., όπως μαρτυρούν τα εργαλεία που έχουν βρεθεί σε αρχαιολογικές έρευνες¹¹. Οι σανίδες που αποτελούσαν το υποστήριγμα της εικόνας ενώνονταν μεταξύ τους με τρέσα, που εξασφαλίζουν αντίσταση στις μεταβολές του ξύλου σε μικρού ή μεσαίου μεγέθους εικόνες, τα οποία από το 14^ο αι. είναι «περαστά» (Σχήμα 1-3). Συνήθως το πάνω τρέσο περνούσε από τα δεξιά, ενώ το κάτω από τα αριστερά της εικόνας (Ταλάρου - Γανίτη, 2006, pp. 100-102).



*Σχήμα 1-3: Αντικριστά περαστά τρέσα
[Πηγή: Ταλάρου-Γανίτη, 2006]*

Οι κόλλες που χρησιμοποιούνται είναι ζωικές, με συνηθέστερη την κόλλα οξύρυγχου¹², ενώ ως δευτερεύον υπόστρωμα (αν υπάρχει) χρησιμοποιείται αρχικά ύφασμα και από τον 18^ο αιώνα χαρτί (κυρίως στις εικόνες «ευρείας ζήτησης»). Η προετοιμασία αποτελείται από μίξη αλάβαστρου, κιμωλίας ή γύψου, κόλλας οξύρυγχου ή δερματόκολλας και βρασμένου λιελαίου (Kalliga & Alexoroulou, 2023) (Ταλάρου - Γανίτη, 2006, p. 102).

Η σχεδίαση του θέματος γίνεται πάνω στη λευκή προετοιμασία, συχνά με χάραξη, με χρήση προτύπων ή με ανθίβολα, πολλές φορές όμως από μνήμης. Το φόντο καλύπτεται με χρυσό ή ασημένιο φύλλο και η ζωγραφική γίνεται με αυγοτέμπερα, χρησιμοποιώντας οργανικές ή γαιώδεις χρωστικές. Τα χρωματικά στρώματα δημιουργούνται από τα πιο σκοτεινά στα πιο

¹¹ Τα χειροπρίονα που χρησιμοποιούνταν πριν τον 17^ο αιώνα, μπορούσαν να δώσουν μόνο κοπές εγκάρσιας διατομής (Ταλάρου - Γανίτη, 2006, p. 101).

¹² Παρασκευάζεται από την εξωτερική μεμβράνη των νηκτικών κυστών του οξύρυγχου (Ταλάρου - Γανίτη, 2006).

φωτεινά, ενώ ολοκληρώνονται με ψιμύθια και μερικές φορές χρυσές διακοσμητικές λεπτομέρειες (Zoetmulder, 2010).

Η χρωματική παλέτα είναι σχετικά φτωχή, ενώ πλήθος διακοσμητικών γεωμετρικών στοιχείων (κύκλοι, αστέρια, κ.λπ.) κοσμούν την επιφάνεια. Ένα δείγμα αυτής της τεχνικής είναι και η εικόνα Παναγία Τριχερούσα από τη μονή Ζωοδόχου Πηγής στην Πάτμο (Εικόνα 1-55) (Boycheva, 2015, p. 232). Η χάραξη της ζωγραφικής επιφάνειας, με σφραγίδες ή άλλα εργαλεία, αποκαλύπτει το μεταλλικό φύλλο που έχει τοποθετηθεί πάνω στην προετοιμασία (Pidchashynska, 2021, p. 70). Οι πιο συνηθισμένες χρωστικές της ρωσικής αγιογραφίας, από το 18^ο αι., είναι το λευκό του μολύβδου, το μαύρο της αιθάλης, η κιννάβαρη ή το κόκκινο του μολύβδου, ώχρες και όμπρες, πράσινες γαίες, ορυκτά του χαλκού, λάπις λάζουλι, μπλε της Πρωσίας, αζουρίτης (Kalliga & Alexoroulou, 2023) (Pidchashynska, 2021, p. 73).

Το βερνίκι που χρησιμοποιείται στη ρωσική αγιογραφία ονομάζεται ολίφα (*ολιφα*). Πρόκειται για μίγμα ξηραϊνόμενου ελαίου (συνηθέστερα λινέλαιο ή κανναβέλαιο) και ρητίνης (κυρίως κεχριμπάρι, αλλά και μαστίχα, σανδαράχη, κοπάλι ή κολοφώνιο) (Kalliga & Alexoroulou, 2023) (Ταλάρου - Γανίτη, 2006, p. 107). Το βερνίκι αυτό βέβαια, είναι σύνηθες σε όλη την ορθόδοξη αγιογραφία, αφού τη μεθοδολογία κατασκευής του περιγράφει και ο Διονύσιος εκ Φουρνά στην «Ερμηνεία» του (Διονύσιος, 1900, pp. 24-25).

2. ΜΕΘΟΔΟΙ & ΥΛΙΚΑ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Μετά την ολοκλήρωση της μακροσκοπικής παρατήρησης και της βιβλιογραφικής αναζήτησης των χαρακτηριστικών της εξεταζόμενης εικόνας, η εφαρμογή των μεθόδων ανάλυσης – επεμβατικού ή μη χαρακτήρα – στοχεύει να απαντήσει στα ερωτήματα που προκύπτουν από την προηγούμενη μελέτη, ώστε να τεκμηριωθεί η τεχνολογία και η προέλευση της εικόνας και να είναι δυνατή η εξαγωγή του βέλτιστου πλάνου επεμβάσεων για τη συντήρηση της.

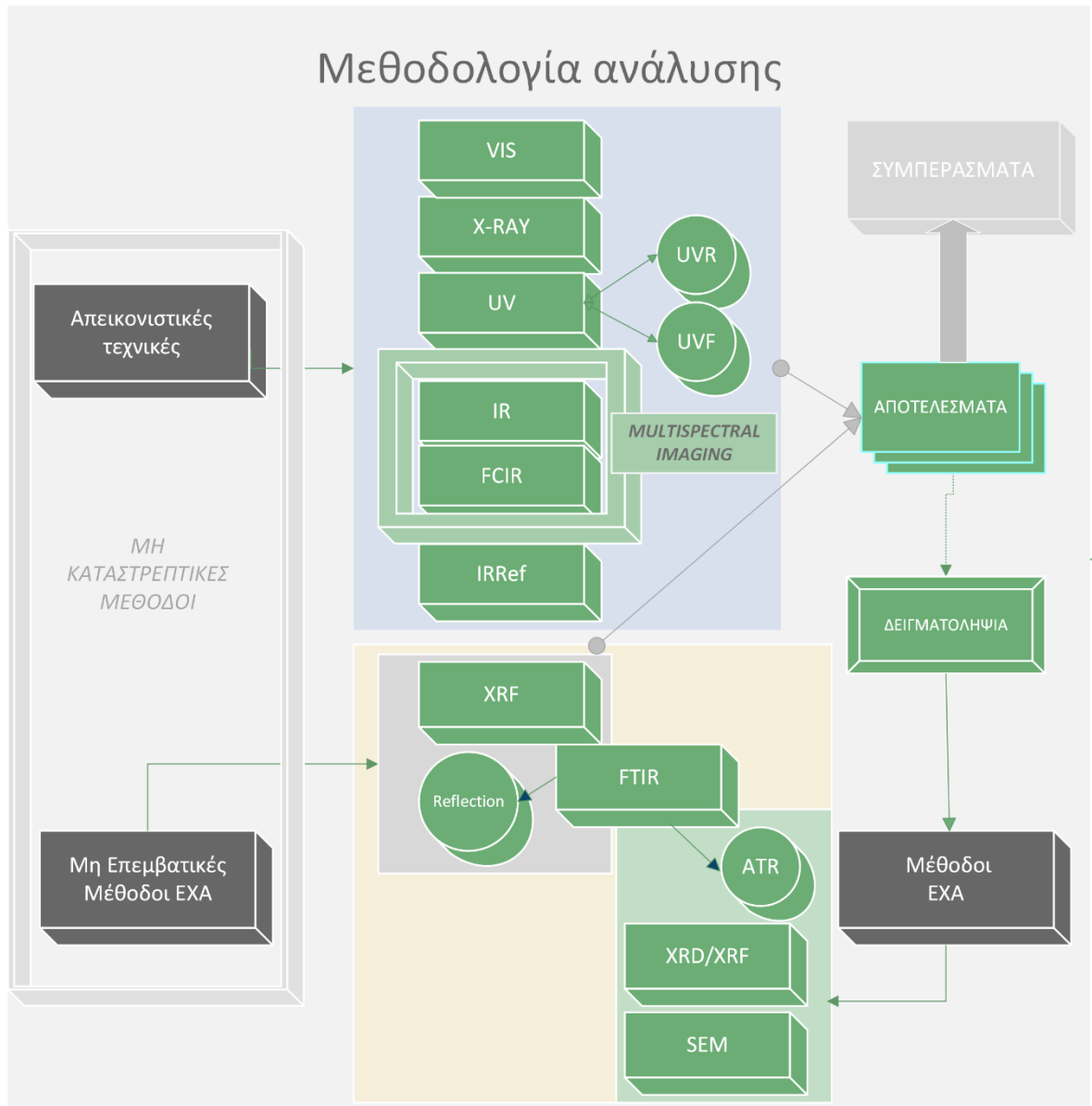
Προκειμένου να αναγνωριστούν τα υλικά της εικόνας (ξύλινος φορέας, συστατικά προετοιμασίας, κόλλες, χρωστικές, βερνίκια, μεταλλικά φύλλα), αλλά και ο τρόπος κατασκευής της, εφαρμόστηκαν όλες οι μέθοδοι που ήταν διαθέσιμες στο Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης.

Συγκεκριμένα, εξαντλήθηκαν οι απεικονιστικές τεχνικές, αφού δεν προκαλούν καμία μεταβολή στο εξεταζόμενο τεκμήριο, ενώ η ενόργανη χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε ατομικό επίπεδο (SEM, XRF), σε κρυσταλλικό επίπεδο (XRD) και σε επίπεδο μοριακών δεσμών (FTIR).

Ως «μη καταστρεπτικές» ορίζονται οι διαγνωστικές μέθοδοι που εφαρμόζονται στα έργα τέχνης και εκμεταλλεύονται την επίδραση διαφόρων ακτινοβολιών στα υλικά κατασκευής τους, όπως οι απεικονιστικές τεχνικές. Κοινό τους χαρακτηριστικό είναι ότι δεν προκαλούν καμία αλλοίωση ή φθορά της επιφάνειας που εξετάζεται (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, p. 125). Τούτο προϋποθέτει ότι δεν απαιτούν δειγματοληψία από το εξεταζόμενο τεκμήριο, δεν γίνεται δηλαδή ουδεμία επέμβαση στο έργο τέχνης.

Επί πλέον υπάρχουν οι ονομαζόμενες μη επεμβατικές τεχνικές. Στην κατηγορία αυτή μπορούν να ενταχθούν οι παραδοσιακές μέθοδοι ενόργανης χημικής ανάλυσης, που πραγματοποιούνται πλέον μη επεμβατικά *in situ*, χάρη στην ανάπτυξη της σχετικής τεχνολογίας. Η μέθοδος φθορισμομετρίας ακτίνων Χ, καθώς και η ανάκλαση FTIR, που εφαρμόστηκαν *in situ* χωρίς δειγματοληψία, ανήκουν στις μη επεμβατικές τεχνικές και περιγράφονται στις μεθόδους ενόργανης χημικής ανάλυσης.

Ως εκ τούτου, προτιμήθηκε ο όρος “Απεικονιστικές Τεχνικές” για τις κλασικές μη καταστρεπτικές μεθόδους, ενώ οι μέθοδοι Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης διαχωρίζονται σε επεμβατικές και μη. Στο Σχήμα 2-1 δίνεται διαγραμματικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην ανάλυση της εικόνας. Στον Πίνακα 2-1 παρατίθενται συνοπτικά οι στόχοι κι ο εξοπλισμός όλων των μεθόδων, ενώ στη συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά.



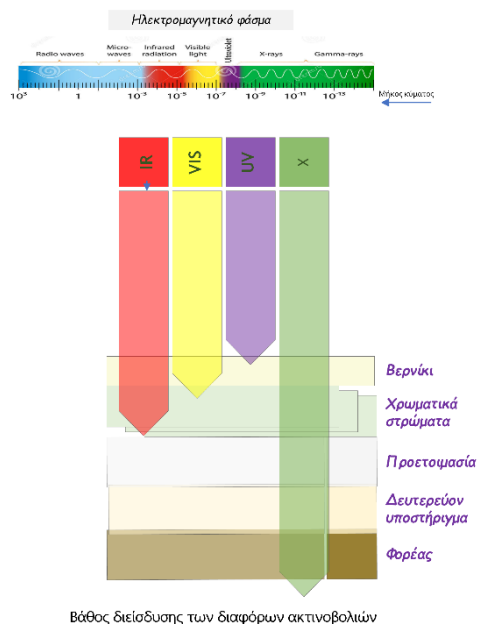
Σχήμα 2-1: Διάγραμμα μεθοδολογίας ανάλυσης

Μέθοδος	Στόχος	Εξοπλισμός
ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ		
Φωτογράφιση και μακροφωτογράφιση στο ορατό, με προσπίπτοντα και εφαπτόμενο φωτισμό, ανάκλαση στο ορατό	Αποτύπωση της κατάστασης διατήρησης & κατανόηση της τεχνολογίας κατασκευής	Ψηφιακές και αναλογικές φωτογραφικές μηχανές, φωτιστικές πηγές, copy-stand
Υπεριώδης φωτογραφία ανάκλασης (UVR)	Διάγνωση & τεκμηρίωση της επιφάνειας	Αναλογική φωτογραφική μηχανή, ασπρόμαυρο φιλμ, φωτιστικές πηγές UV, copy-stand
Υπεριώδης φωτογραφία φθορισμού (UVF)		Ψηφιακή φωτογραφική μηχανή, φωτιστικές πηγές UV, copy-stand
Έγχρωμη υπέρυθρη απεικόνιση (FCIR), πολυφασματική – υπερφασματική απεικόνιση	Διάγνωση & τεκμηρίωση υποκείμενων στρωμάτων και εσωτερικής δομής	Πολυφασματικός ανιχνευτής Mu.S.I.S, φωτιστικές πηγές, copy-stand
Υπέρυθρη ανακλαστογραφία (IR Ref), θερμογραφία		Θερμογραφική κάμερα InGaAs
Ακτινογραφία (X-ray)		Συσκευή X-ray CPI CMP200
ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ		
Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM)	Ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JSM-6510LV
Φθορισμομετρία ακτίνων X (XRF)	Ταυτοποίηση στοιχείων	Συσκευή φορητού XRF Bruker Tracer 5i
Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	Κρυσταλλική δομή	Συσκευή XRD inXitu BTX262
Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR)	Μοριακή σύσταση	Συσκευή FTIR Bruker Alpha II (reflection & ATR)

Πίνακας 2-1: Συνοπτική παρουσίαση των μεθόδων που εφαρμόστηκαν

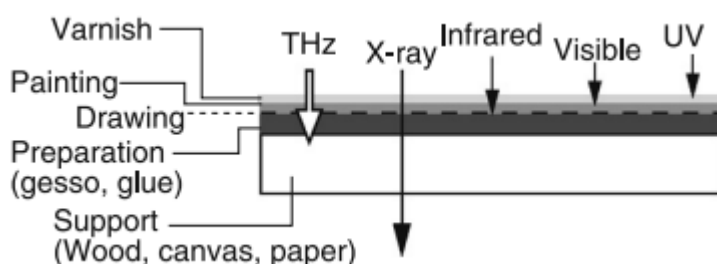
2.2 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Οι απεικονιστικές τεχνικές, ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιούν, παρέχουν δυνατότητα μελέτης τόσο της κατάστασης διατήρησης όσο και της στρωματογραφικής δομής του εξεταζόμενου έργου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-2.



Σχήμα 2-2: Βάθος διείσδυσης διαφορετικών ακτινοβολιών

Πέρα από τις παραπάνω αναφερόμενες ακτινοβολίες και άλλες περιοχές του φάσματος έχουν χρησιμοποιηθεί σε μη επεμβατικές μεθόδους ανάλυσης των έργων τέχνης, όπως η φασματοσκοπία THz, που μπορεί να δώσει πληροφορίες τόσο για τα υλικά όσο και για τη στρωματογραφία και την τρισδιάστατη δομή του έργου (Σχήμα 2-3). Οι τεχνικές αυτές δεν αποτελούν αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής, καθώς δεν ήταν διαθέσιμες.



Σχήμα 2-3: Διείσδυση ακτινοβολίας THz
[Πηγή: (Fukunaga & Hosako, 2010)]

2.2.1 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ

Στόχος της φωτογράφισης είναι η αποτύπωση της κατάστασης διατήρησης, αλλά και η κατανόηση της τεχνολογίας κατασκευής, με τη χρήση ειδικού φωτογραφικού εξοπλισμού. Οι ψηφιακές φωτογραφίες υψηλής ανάλυσης, ταυτόχρονα ίσως με στερεοσκοπικές παρατηρήσεις, αποκαλύπτουν λεπτομέρειες του έργου που αφορούν τόσο στο στυλ του καλλιτέχνη όσο και στην επίδραση εξωγενών παραγόντων στην ιστορική διαδρομή του έργου. Ιδιαίτερα η φωτογράφιση με εφαπτόμενη ακτινοβολία υπογραμμίζει τις επιφανειακές ανωμαλίες, τις μεταβολές του βερνικιού, τις αποκολλήσεις, τις ρωγμές, καθώς και άλλες φθορές ή μεταβολές της επιφάνειας και του φορέα (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, p. 127).

Με σκοπό την ενδεδειγμένη τεκμηρίωση της, η εικόνα φωτογραφήθηκε στην ορατή περιοχή του φάσματος με προσπίπτοντα και εφαπτόμενο φωτισμό. Χρησιμοποιήθηκε copy stand CS-1070, με πηγές πυρακτώσεως νήματος βολφραμίου (SLS CL-150, 150W). Επιπλέον αποτυπώθηκαν φωτογραφικά διάφορα στάδια της μεθοδολογίας, των εργασιών και των αναλύσεων. Χρησιμοποιήθηκε φωτογραφική κλίμακα Color separation guide and Gray scale της Kodak. Οι φωτογραφικές μηχανές που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Ψηφιακή φωτογραφική μηχανή NIKON D800, με φακούς NIKKOR micro 60 mm f/2.8D & NIKKOR ED 24-70mm f/2.8G.
- Κινητό τηλέφωνο Huawei P30 με τριπλή κάμερα Leica: 40MP (ευρυγώνιος φακός, διάφραγμα f/1.8), 16MP (υπερ-ευρυγώνιος φακός, διάφραγμα f/2.2), 8MP (τηλεφακός, διάφραγμα f/2.4, OIS).

2.2.2 ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (UVF/UVL)

Η υπεριώδης φωτογραφία φθορισμού στηρίζεται στην ιδιότητα των ηλεκτρονίων όταν διεγερθούν στο εγγύς υπεριώδες, να αποδιεγείρονται με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας μεγαλύτερου μήκους κύματος (επομένως μικρότερης ενέργειας). Έτσι, ουσίες κυρίως οργανικής προέλευσης, απορροφούν τα φωτόνια της προσπίπτουσας υπεριώδους ακτινοβολίας, διεγείρονται και κατά την επαναφορά των ηλεκτρονίων στην κατάσταση ισορροπίας, φθορίζουν στην ορατή περιοχή του φάσματος (νόμος του Stokes) (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, p. 142).

Στη μέθοδο αυτή αξιοποιείται η περιοχή του εγγύς υπεριώδους (300-400nm), που είναι και το μόνο σχεδόν ακίνδυνο για τον άνθρωπο. Προκειμένου να αποκλειστεί η ανακλώμενη υπεριώδης ακτινοβολία από τη φωτογραφική λήψη, ένα φίλτρο αποκοπής, ανάλογα με τα μήκη κύματος που πρέπει να αποκλειστούν ή να καταγραφούν, προσαρμόζεται στον φωτογραφικό φακό. Επειδή χρειάζεται να αποκλειστεί και μέρος της πλεονάζουσας μπλε ακτινοβολίας (περί τα 420nm), απαιτείται η χρήση ενός συνδυαστικού φίλτρου, όπως το 2E WRATTEN KODAK (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, p. 142).

Οι πληροφορίες που παρέχει η υπεριώδης φωτογραφία φθορισμού αφορούν στην επιφάνεια των έργων τέχνης, όπου συνήθως βρίσκεται το βερνίκι. Καθώς άλλες ουσίες φθορίζουν και άλλες όχι, ανιχνεύονται με αυτόν τον τρόπο ασυνέχειες – λόγω φθορών ή/και μεταγενέστερων επεμβάσεων – στην βερνικωμένη επιφάνεια. Η παρουσία φυσικών ρητινών εκδηλώνεται συνήθως με κιτρινοπράσινο φθορισμό, ενίοτε και μπλε (η απουσία φθορισμού όμως, δε συνεπάγεται οπωσδήποτε την μη ύπαρξη βερνικιού). Ακόμα, ο φθορισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αναγνώριση χρωστικών, καθώς κάποιες από αυτές φθορίζουν με χαρακτηριστικό χρώμα (π.χ. το λευκό του μολύβδου έχει χρώμα φθορισμού ροζ-καφέ) (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, pp. 142-145). Όμως, η παρουσία των ελαίων και φυσικά των βερνικιών έχει ισχυρή επίδραση στο φθορισμό των χρωστικών, με συνέπεια να μην επαρκεί για την αναγνώριση τους χωρίς τη συμβολή στοιχείων κι από άλλες απεικονιστικές τεχνικές (de la Rie, 1982, p. 105).

Για την εφαρμογή της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε η φωτογραφική μηχανή NIKON D800 με φακό NIKKOR 24-70mm, με φίλτρο 2E WRATTEN KODAK αποκοπής υπεριώδους ακτινοβολίας. Για την προσαρμογή του φίλτρου στον φακό χρησιμοποιήθηκαν δακτύλιοι προσαρμογής step-down. Οι φωτιστικές πηγές ήταν black lights Philips MLW 160W (Εικόνα

2-1). Η φωτογράφιση έγινε στο σκοτάδι, ενώ οι συμμετέχοντες φορούσαν γυαλιά προστασίας από υπεριώδη ακτινοβολία.

Οι ρυθμίσεις της φωτογραφικής μηχανής ήταν οι ακόλουθες:

- White Balance: Daylight
- ISO: 100
- f: 4
- Για την επιλογή της ταχύτητας, έγινε bracketing από 4 έως 30" και επιλέχθηκε S:30" ως βέλτιστη.



Εικόνα 2-1: Διάταξη φωτογράφισης με υπεριώδη ακτινοβολία

2.2.3 ΥΠΕΡΙΩΔΗΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ (UVR)

Στην υπεριώδη φωτογραφία ανάκλασης αξιοποιείται ο διαφορετικός βαθμός απορρόφησης που παρουσιάζουν οι διάφορες επιφάνειες στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Στη μέθοδο αυτή καταγράφεται η υπεριώδης ακτινοβολία μεσαίου και μεγάλου κύματος (280-400nm) που ανακλάται από την εξεταζόμενη επιφάνεια. Συνεπώς, η χρήση φίλτρου που θα επιτρέπει τη διέλευση μόνο των επιθυμητών μηκών κύματος, είναι απαραίτητη (π.χ. φίλτρο 18A KODAK). Καθώς η υπεριώδης ακτινοβολία ανήκει στις μη ορατές ακτινοβολίες, τα αποτελέσματα της φωτογράφισης δεν θα είναι έγχρωμα. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται ασπρόμαυρο φιλμ για την καταγραφή της ανάκλασης στο υπεριώδες (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, p. 139).

Η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως για την παρακολούθηση της κάλυψης της επιφάνειας από το βερνίκι, καθώς παλαιά βερνίκια εμφανίζονται σαν σκοτεινές περιοχές. Ταυτόχρονα, ξεθωριασμένες επιγραφές γίνονται αναγνώσιμες. Η μέθοδος είναι χρήσιμη στην αναγνώριση λευκών χρωστικών, αφού το λευκό του τιτανίου και του ψευδαργύρου απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία και εμφανίζονται σκούρα στη UVR εικόνα, σε αντίθεση με το λευκό του μολύβδου και το λιθοπόνιο (Cosentino, 2015). Η μέθοδος από μόνη της δεν μπορεί να προσφέρει περαιτέρω πληροφορίες, αλλά σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των άλλων μεθόδων φωτογράφισης στο υπεριώδες και το υπέρυθρο, τα στοιχεία της ανάκλασης του υπεριώδους μπορούν να βοηθήσουν στην ποιοτική ανίχνευση των χρωστικών, αφού κάθε χρωστική παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά στα διάφορα μήκη κύματος (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, p. 140).

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε αναλογική φωτογραφική μηχανή CANON TG70 με φακό CANON ZOOM LENS FD 28-55mm και φιλμ ILFORD DELTA 100. Ένα φίλτρο KODAK WRATTEN 18A τοποθετήθηκε, προκειμένου να επιτρέπει τη διέλευση μόνο των επιθυμητών μηκών κύματος. Για τη φωτογράφιση χρησιμοποιήθηκε η διάταξη της Εικόνα 2-1.

Οι ρυθμίσεις της φωτογραφικής μηχανής ήταν οι ακόλουθες:

- f : 3.5
- ISO: 100
- S: bracketing (2", 4", 8", 15", 30")

Η εστίαση έγινε χειροκίνητα (χωρίς το φίλτρο, αφού αποκόπτει το ορατό) και όταν είχε επιτευχθεί, τοποθετούταν το φίλτρο και πραγματοποιούταν η λήψη. Επειδή η εστίαση δύναται να έχει μικρή απόκλιση στην πράξη, έγιναν λήψεις σε τρεις διαφορετικές εστιάσεις, εκατέρωθεν της βέλτιστης στο ορατό.

2.2.4 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ

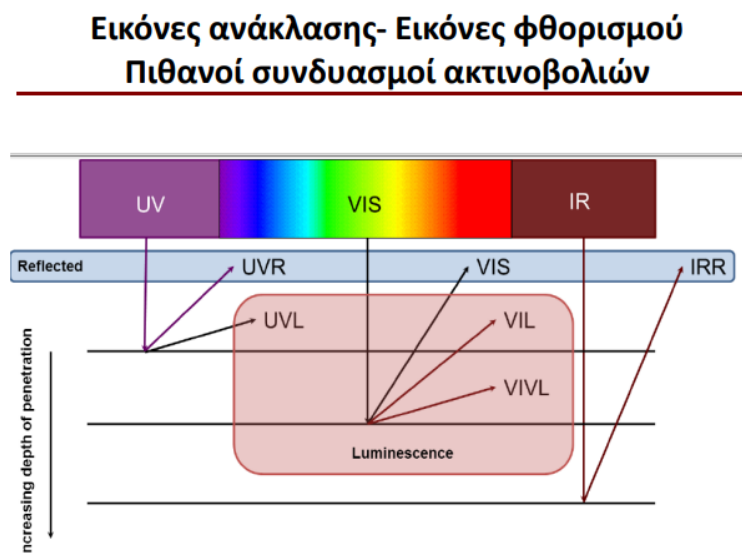
Η υπέρυθρη ακτινοβολία χαρακτηρίζεται από μεγάλη διεισδυτική ικανότητα, ενώ πολλά υλικά ανακλούν ή απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία με διαφορετικό τρόπο από την ορατή. Η διείσδυση εξαρτάται από το ποσοστό σκέδασης και το ποσοστό απορρόφησης της ακτινοβολίας από τους κόκκους των χρωστικών των ζωγραφικών στρωμάτων.

Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, η υπέρυθρη απεικόνιση ανάκλασης (IRR) παρέχει πληροφορίες για την στρωματογραφική εσωτερική δομή των ζωγραφικών έργων, υποκείμενα σχέδια ή ζωγραφικές συνθέσεις, αθέατες επιφανειακές λεπτομέρειες κ.λπ. (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, pp. 148-155).

Η έγχρωμη υπέρυθρη απεικόνιση (IRRFC) στηρίζεται στην καταγραφή της ανακλώμενης υπέρυθρης και ορατής ακτινοβολίας, παρέχοντας λανθασμένα χρώματα (false colors) που είναι χαρακτηριστικά για κάθε χρωστική (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, p. 159).

Για την εφαρμογή των μεθόδων υπέρυθρης απεικόνισης, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα υπερφασματικής απεικόνισης MuSIS™ HS.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-4, οι διάφορες ακτινοβολίες προσφέρουν διαφορετικές πληροφορίες και για διαφορετικά στρώματα του έργου, καθώς ανακλώνται, απορροφούνται ή φθορίζουν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.



Σχήμα 2-4: Ανάκλαση, φθορισμός και βάθος διείσδυσης των διαφόρων ακτινοβολιών
[Πηγή: (Αλεξοπούλου, 2020)]

Το σύστημα υπερφασματικής απεικόνισης MuSIS™ HS εκμεταλλεύεται αυτές τις ιδιότητες και προσφέρει πολλαπλές επιλογές λειτουργίας, όσον αφορά στην απεικόνιση από το εγγύς

υπεριώδες έως το εγγύς υπέρυθρο. Σε όλο αυτό το εύρος του φάσματος, καταγράφονται εικόνες στενής φασματικής ζώνης, οι οποίες συνδυάζονται για την παροχή πλήρους φάσματος σε κάθε εικονοστοιχείο του εξεταζόμενου έργου. Έτσι, παρέχει τη δυνατότητα καταγραφής επεμβάσεων ή αλλοιώσεων στα εσωτερικά χρωματικά στρώματα (υποκείμενα ζωγραφικά στρώματα, επιζωγραφήσεις, προσχέδια, τροποποιήσεις στις μορφές ή τα σχέδια κ.λπ.), αλλά και εντοπισμό χρωματικών περιοχών ίδιας χροιάς αλλά διαφορετικής χημικής σύστασης (Έγχρωμη υπέρυθρη απεικόνιση – FCIR).

Στα πλαίσια εξέτασης της εικόνας της Παναγίας Τριχερούσας, αξιοποιήθηκαν οι παρακάτω δυνατότητες:

- Απεικόνιση της ανάκλασης VIS, NIR σε συγκεκριμένα μήκη κύματος
- Λήψη φασματικών κύβων
- Έγχρωμη απεικόνιση στο ορατό (σύνθεση RGB)
- Έγχρωμη υπέρυθρη απεικόνιση (FCIR)
 - Συνδυασμός με εφαπτόμενο φωτισμό.

Για την απεικόνιση χρησιμοποιήθηκε η συσκευή και το λογισμικό της MuSIS, καθώς και η διάταξη της Εικόνα 2-2. Η συσκευή MuSIS™ HS φέρει αισθητήρα CCD 1/2" Progressive Scan ανάλυσης 1600x1200 pixels (8 bits, 15 fps) και έχει δυνατότητα επιλογής 34 φασματικών ζωνών του ορατού και του κοντινού υπέρυθρου φάσματος (370-1000 nm).



Εικόνα 2-2: Διάταξη φωτογράφισης με το σύστημα MuSIS



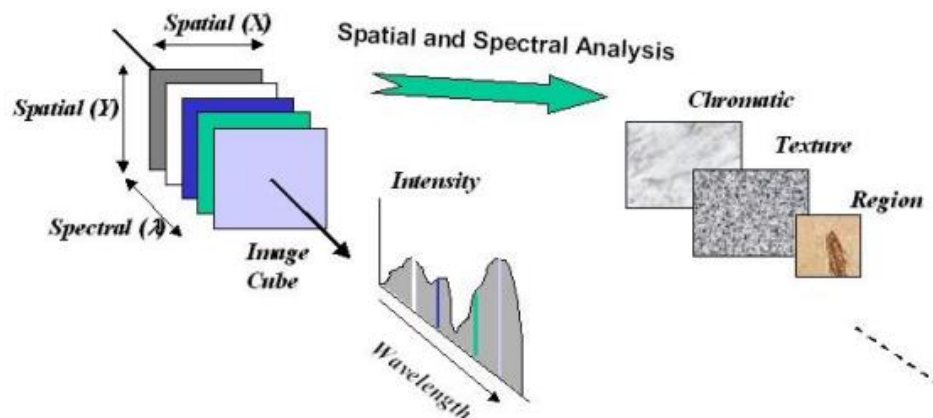
Εικόνα 2-3: Το αυτοσχέδιο κινητό πλέγμα

Πριν τη χρήση της συσκευής, έγινε βαθμονόμηση αυτής, ενώ για τον επιτυχή διαχωρισμό της εικόνας σε μικρότερες περιοχές, χρησιμοποιήθηκε αυτοσχέδιο κινητό πλέγμα 25 τμημάτων

(Εικόνα 2-3). Τα τμήματα επικαλύπτονταν μεταξύ τους (περίπου 1cm), ώστε να είναι δυνατή η ευκολότερη συρραφή των λήψεων με κατάλληλο λογισμικό στη συνέχεια. Ταυτόχρονα, το πλέγμα βοήθησε στην οργάνωση των λήψεων, καθώς η εικόνα έπρεπε να περιστραφεί για να είναι δυνατή η λήψη απεικονίσεων σε όλη την επιφάνεια της. Ο τονισμός των περιγραμμάτων καθώς και των αριθμών των τμημάτων με μαρκαδόρους υπογράμμισης (highlighter) κατέστησε δυνατή την ανάγνωση τους σε όλα τα μήκη κύματος μέσα από το σκόπευτρο της MuSIS¹³.

Σε κάθε ένα από τα 25 τμήματα ελήφθησαν φωτογραφίες σε έξι μήκη κύματος (420, 500, 600, 700, 800 και 1000 nm), λανθασμένα χρώματα στο υπέρυθρο (FCIR) και απεικόνιση στο ορατό. Ακόμη ελήφθησαν φασματικοί κύβοι 30 μηκών κύματος (420 έως 1000 nm, με βήμα 20 nm) σε τέσσερις (4) επιλεγμένες περιοχές της εικόνας και αξιοποιήθηκε ο επαπτόμενος φωτισμός (600 & 960 nm) σε έξι (6) σημεία.

Οι φασματικοί κύβοι παρέχουν πληροφορίες για τη μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων των υλικών σε μια ευρεία περιοχή μηκών κύματος (Σχήμα 2-5). Παρατηρώντας τη συμπεριφορά του υλικού στα διάφορα μήκη κύματος, αν δηλαδή γίνεται διάφανο, απορροφά ή ανακλά την προσπίπτουσα ακτινοβολία και συγκρίνοντας την παρατηρούμενη συμπεριφορά με φάσματα χρωστικών από σχετικές βάσεις δεδομένων (όπως η FORS¹⁴), εξαγονται συμπεράσματα για τα υλικά του εξεταζόμενου έργου (Cosentino-b, 2014).



Σχήμα 2-5: Φασματικός κύβος
[Πηγή: (Αλεξοπούλου, 2020)]

¹³ Κατά τη διάρκεια των αναλύσεων της εικόνας, αποκτήθηκε από τη ΣΑΕΤ συσκευή πολυφασματικής απεικόνισης MUSES, αλλά διάφορα τεχνικά προβλήματα της δεν επέτρεψαν τη χρησιμοποίησή της.

¹⁴ Fiber Optics Reflectance Spectra. Παρέχει φάσματα ανάκλασης από τα 270-1700nm για διάφορες χρωστικές, με διαφορετικά συνδετικά μέσα κ.λπ. (<https://spectradb.ifac.cnr.it/fors/>)

2.2.5 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΑΝΑΚΛΑΣΤΟΓΡΑΦΙΑ (INFRARED REFLECTOGRAPHY)

Στην υπέρυθρη ανακλαστογραφία (IRRef) αξιοποιείται η διεισδυτικότητα του υπέρυθρου μικρού μήκους κύματος (μέχρι τα 2200 nm) και καταγράφεται το ποσοστό ανάκλασης της ακτινοβολίας μέσα από τα πρώτα χρωματικά στρώματα, σύμφωνα με τη θεωρία Kubelka-Munk. Επιτρέπει έτσι την παρατήρηση του εξεταζόμενου έργου σε βάθος, με την προϋπόθεση ότι υπάρχει σαφής διαφορά της ανακλαστικότητας των διαφόρων στρωμάτων και τα υπερκείμενα στρώματα δεν καλύπτουν τα υποκείμενα, δεν υπερβαίνουν δηλαδή το πάχος επικάλυψης (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, pp. 171-182).

Οι πληροφορίες που παρέχονται αφορούν στην κατάσταση διατήρησης του έργου (φθορές, επιζωογραφήσεις, επεμβάσεις, αλλοιώσεις), τον εντοπισμό σταδίων δημιουργίας (π.χ. προκαταρκτικό σχέδιο), την τεχνική κατασκευής του έργου. Οι πληροφορίες αφορούν σχεδόν αποκλειστικά στα χρωματικά στρώματα, χωρίς να συγχέονται με εκείνες που προέρχονται από τα φέροντα στοιχεία ή το υποστήριγμα, ενώ πέρα από την ταυτοποίηση των υλικών κατασκευής του έργου ή των προϊόντων φθοράς τους, η μέθοδος χρησιμοποιείται για συλλογή πληροφοριών που αφορούν στην αυθεντικότητα ή /και την καλλιτεχνική πατρότητα (Αλεξοπούλου, 2020).

Για την εφαρμογή της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή υπέρυθρης ανακλαστογραφίας & θερμογραφίας της Allied Vision, InGaAs (ευαισθησία 900 – 1700nm) Goldeye P-008 SWIR Cool με φακούς CCTV 16mm/f1.4 & 50mm/f1.4 της KOWA.



Εικόνα 2-4: Συσκευή InGaAs AVT Goldeye
[Πηγή: (Αλεξοπούλου, 2020)]

Για διευκόλυνση στη συνέχεια των λήψεων, χρησιμοποιήθηκε ξανά το αυτοσχέδιο κινητό πλέγμα (Εικόνα 2-3), ενώ η εικόνα χωρίστηκε σε έξι τμήματα (λόγω της εστιακής ικανότητας της συσκευής). Σε καθένα από τα τμήματα, λήφθηκαν ασπρόμαυρες εικόνες και ψευδοχρώματα, ενώ έγιναν και λήψεις σε δεκατέσσερις (14) επιλεγμένες λεπτομέρειες της εικόνας. Η φωτογράφιση έγινε με τη βοήθεια copy stand.

2.2.6 ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΑ ROENTGEN

Στην ακτινογραφία Roentgen ή Χ, μια δέσμη ακτίνων Χ διαπερνά το εξεταζόμενο έργο και η εικόνα που παράγεται εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας Χ που εξέρχεται από αυτό, καθώς ένας μέρος της απορροφάται από τα υλικά που διαπερνά. Η απορρόφηση επηρεάζεται τόσο από τη φύση, τον όγκο και την πυκνότητα των υλικών, όσο κι από μήκος κύματος των ακτίνων Χ. Στο τελικό αποτέλεσμα, οι περιοχές που έχουν μεγάλο βαθμό απορρόφησης της ακτινοβολίας Χ παρουσιάζονται με διαβαθμίσεις στους ανοιχτούς τόνους του γκρι, ενώ οι διαφανείς περιοχές (μικρής απορρόφησης) εμφανίζονται σκοτεινότερες.

Η μέθοδος της ακτινογραφίας (X-ray) επιτρέπει τη διερεύνηση της εσωτερικής δομής του έργου, καθώς και τη εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη φύση των υλικών και την τεχνολογία κατασκευής, αλλά και την κατάσταση διατήρησης. Παρέχει πληροφορίες για το φορέα (φθορές, καρφιά κ.λπ.), το δευτερεύον υπόστρωμα, την προετοιμασία, τη ζωγραφική σύνθεση και τυχόν αλλαγές σε αυτή, τις ρωγμές και τις ρωγματώσεις, αλλά για τις χρωστικές, καθώς αυτές εμφανίζουν διαφορετικά ποσοστά απορρόφησης (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, pp. 207-224).



Εικόνα 2-5: Κεφαλή συσκευής ακτινογράφησης



Εικόνα 2-6: Ψηφιοποιητής Fujifilm

Για την ακτινογράφιση της εικόνας χρησιμοποιήθηκε συσκευή CPI CMP200¹⁵ (Εικόνα 2-5), ενώ ο ψηφιοποιητής και το λογισμικό που παρήγαγαν τις εικόνες ήταν της Fujifilm (FCR CAPSULA, Εικόνα 2-6). Αλλάζοντας τους παράγοντες έκθεσης, επηρεάζεται η διεισδυτικότητα

¹⁵ Η συσκευή ανήκει στον Τομέα Ακτινολογίας & Ακτινοθεραπείας του Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών (ΠΑΔΑ).

των ακτίνων Χ, αλλά το εύρος αλλαγών περιορίζεται από τις δυνατότητες της συσκευής. Έγινε ακτινογράφιση στα 40 kVp, 2 mAs (ελάχιστο δυναμικό στη συγκεκριμένη συσκευή) και στα 55 kVp, 5 mAs¹⁶, Ταυτόχρονα, έγινε ακτινογράφιση στα 70 και 100 kVp, προκειμένου να διερευνηθεί η σύσταση των μεταλλικών πάμφυλλων.

Στην Εικόνα 2-7 φαίνεται η διάταξη ακτινογράφισης. Στην πάνω δεξιά γωνία διακρίνεται βοηθητικό υπόστρωμα (κόκκινο χρώμα), που τοποθετήθηκε για να αντιμετωπιστεί η ανιστροπία του ξύλινου φορέα και να εξαχθεί καλύτερο αποτέλεσμα.



Εικόνα 2-7: Η εικόνα τοποθετημένη στην ψηφιακή πλάκα

¹⁶ Η μονάδα kVp (kilovoltage peak) δηλώνει το μέγιστο δυναμικό που θα παράξει η γεννήτρια ακτίνων Χ κατά τη διάρκεια μιας έκθεσης, ενώ η μονάδα mAs (milli-ampere-second) καθορίζει πόσα φωτόνια παράγονται. Το kVp είναι αντιστρόφως ανάλογο της ευκρίνειας του αποτελέσματος, ενώ το mAs ευθέως ανάλογο (Oglat, 2022).

2.3 ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η ενόργανη χημική ανάλυση (ΕΧΑ) περιλαμβάνει μια σειρά μεθόδων που μελετούν τη χημική σύσταση, τη μοριακή δομή, τη στρωματογραφία και τη μορφολογία των έργων τέχνης. Οι μέθοδοι διακρίνονται κατά συνέπεια σε αυτές που μελετούν τη στρωματογραφία (όπως η οπτική μικροσκοπία), σε όσες επιτελούν χημική ανάλυση σε ατομικό επίπεδο (SEM, XRF) ή σε κρυσταλλικό επίπεδο (XRD), καθώς και σε επίπεδο μοριακών δεσμών (FTIR). Ταυτόχρονα, υπάρχουν τεχνικές διαχωρισμού και μέθοδοι χρονολόγησης, που όμως δεν εφαρμόστηκαν στην παρούσα ανάλυση.

Οι μέθοδοι ΕΧΑ είναι συνήθως επεμβατικού χαρακτήρα, καθώς απαιτούν δειγματοληψία για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Η απαίτηση όμως για κατά το δυνατόν μηδενική επέμβαση πάνω στα έργα, οδήγησε στην ανάπτυξη μη επεμβατικών μεθόδων ΕΧΑ, όπως στην περίπτωση της φθορισμομετρίας ακτίνων Χ (XRF) και της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Και οι δύο αυτές επιλογές ήταν διαθέσιμες και εφαρμόστηκαν στην ανάλυση της εξεταζόμενης εικόνας.

Για την εφαρμογή των άλλων διαθέσιμων μεθόδων (SEM, XRD, ATR-FTIR), απαιτήθηκε η συλλογή δειγμάτων από την εικόνα. Η δειγματοληψία έγινε μετά την ολοκλήρωση των απεικονιστικών μεθόδων, καθώς και του XRF, οπότε και υπήρχε μια εμπεριστατωμένη άποψη για τις περιοχές που έχρηζαν περαιτέρω ανάλυσης. Ταυτόχρονα, δείγματα συλλέχτηκαν από υλικά που αποσπάστηκαν είτε από την εικόνα είτε από τη θήκη αυτής.

Στη συνέχεια περιγράφεται η δειγματοληψία και ο τρόπος παρασκευής των δειγμάτων, ενώ στη συνέχεια αναλύεται ο φθορισμός ακτίνων Χ, αφού χρησιμοποιείται τόσο στο SEM όσο και στο XRF. Κατόπιν περιγράφονται οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν.

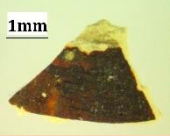

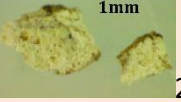



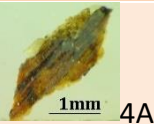
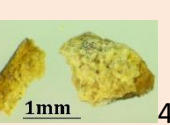

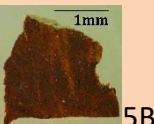

2.3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

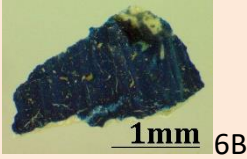
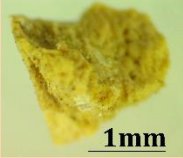

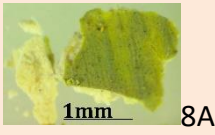
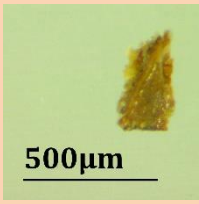
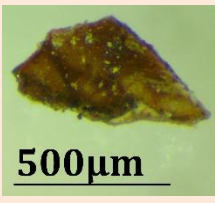
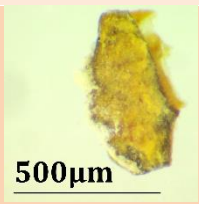
Μετά την ολοκλήρωση της εξέτασης της εικόνας με μη καταστρεπτικές μεθόδους, έγινε συλλογή δειγμάτων προκειμένου να συγκεντρωθούν στοιχεία για τη στρωματογραφία της (αυθεντικό τμήμα και επιζωγράφιση), τα υλικά της προετοιμασίας και των συμπληρώσεων, καθώς και το συνδετικό μέσο των χρωστικών.

Στην Εικόνα 2-8 φαίνονται τα σημεία δειγματοληψίας, ενώ στον Πίνακα 2-2 περιγράφονται αναλυτικά τα δείγματα και ο τρόπος που χωρίστηκαν, ώστε να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης, ανάλογα με την επιδιωκόμενη πληροφορία.



Εικόνα 2-8: Σημεία δειγματοληψίας

Σημείο	Περιγραφή δείγματος	Εικόνα στερεοσκοπίου	Στόχος ανάλυσης	Μέθοδος ανάλυσης
1	Συμπλήρωση προετοιμασίας	 1  1A	<p>Υλικά συμπλήρωσης</p> <p>(το δείγμα χωρίστηκε με νυστέρι)</p>	<p>1A: SEM</p> <p>Υπόλοιπο δείγμα: XRF/XRD & FTIR</p>
2	Χρωματικό στρώμα & προετοιμασία	 2A  2B	<p>Χρωστικές & Υλικά προετοιμασίας</p>	<p>2A: XRF/XRD & FTIR</p> <p>2B: SEM</p>
3	Προετοιμασία & Δευτερεύον υποστρώμα	 3A  3B	<p>Υλικά προετοιμασίας & Ταυτοποίηση δευτερεύοντος υποστρώματος</p>	<p>3A: XRF/XRD & FTIR</p> <p>3B: SEM</p>
4	Αυθεντική ζωγραφική	 4A  4B	<p>Στρωματογραφία</p>	<p>4A: SEM</p> <p>4B: XRF/XRD & FTIR</p>
5	Κόκκινη χρωστική (επιζωγράφιση)	 5A  5B	<p>Ταυτοποίηση χρωστικής και συνδετικού μέσου</p>	<p>5A: XRF/XRD & FTIR</p> <p>5B: SEM</p>
6	Επιζωγράφιση	 6A	<p>Στρωματογραφία</p>	<p>6A: SEM</p> <p>6B: XRF/XRD & FTIR</p>

Σημείο	Περιγραφή δείγματος	Εικόνα στερεοσκοπίου	Στόχος ανάλυσης	Μέθοδος ανάλυσης
				
7	Συμπλήρωση ξύλινου φορέα (πλαϊνό σόκορο εικόνας)		Υλικά συμπλήρωσης	XRF/XRD & FTIR
8	Πράσινη χρωστική (επιζωγράφιση)	 	Ταυτοποίηση χρωστικής και συνδετικού μέσου (το δείγμα χωρίστηκε με νυστέρι)	8A: SEM Υπόλοιπο δείγμα: XRF/XRD & FTIR
9	Αυθεντική ζωγραφική – σάρκωμα (μάγουλο Χριστού)		Ταυτοποίηση χρωστικών και στρωματογραφία	SEM
10	Αυθεντική ζωγραφική – προπλασμός (λαιμός Χριστού)		Ταυτοποίηση χρωστικών και στρωματογραφία	SEM
11	Αυθεντική ζωγραφική		Ταυτοποίηση χρωστικών και στρωματογραφία	SEM

Πίνακας 2-2: Περιγραφή των σημείων δειγματοληψίας

Βασικό κριτήριο κατά τη λήψη των δειγμάτων ήταν η μικρότερη δυνατή αλλοίωση της εικόνας, ενώ τουλάχιστον τα μισά δείγματα προήλθαν από ήδη αποκολλημένα κομμάτια. Τα δείγματα ονομάστηκαν Δ1 έως Δ11, με την κατάληξη Α ή Β όπου τα δείγματα χωρίστηκαν. Ταυτόχρονα, συλλέχθηκαν και άλλα δείγματα κατά τη διαδικασία καθαρισμού της προθήκης στην οποία ήταν αποθηκευμένη η εικόνα, καθώς και κατά την απομάκρυνση του πάμφυλλου. Τα δείγματα αυτά ονομάστηκαν Γ και Ε αντίστοιχα, ενώ στον Πίνακα 2-3 περιγράφονται όσα υπέστησαν ανάλυση. Στην τελευταία στήλη αναγράφεται η μέθοδος που εφαρμόστηκε, αφού δεν ήταν πάντα δυνατή η εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων.

<i>Δείγμα</i>	<i>Περιγραφή δείγματος</i>	<i>Στόχος ανάλυσης</i>	<i>Μέθοδος ανάλυσης</i>
Γ1	Επικαθήσεις στο τζάμι της θήκης	Υλικά εικόνας	XRF/XRD & FTIR
Γ2	Υπολείμματα εντόμου από το τζάμι της θήκης	Προσδιορισμός βιοπροσβολής	Στερεοσκόπιο
Γ3	Αποσπασμένο κομμάτι χρωστικής και προετοιμασίας	Υλικά προετοιμασίας & χρωστικές	FTIR
Γ4	Κομμάτι δευτερεύοντος υποστρώματος	Ταυτοποίηση δευτερεύοντος υποστρώματος	SEM
Γ5	Έντομο στο τζάμι της προθήκης	Προσδιορισμός βιοπροσβολής	Στερεοσκόπιο
Ε2	Σκόνη κάτω από το πάμφυλλο του δεξιού χεριού 1	Υλικά κατασκευής	FTIR

Πίνακας 2-3: Δείγματα Γ & Ε

2.3.2 ΕΓΚΙΒΩΤΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα που επιλέχθηκαν για SEM προετοιμάστηκαν κατάλληλα σε ρητίνη, προκειμένου να είναι δυνατή η παρατήρηση αυτών στο οπτικό μικροσκόπιο και στη συνέχεια η ανάλυση στο SEM. Ο εγκιβωτισμός έγινε σε δύο στάδια:

- Αρχικά δημιουργήθηκαν σταγόνες ρητίνης, μέσα στις οποίες σταθεροποιήθηκαν τα δείγματα, προκειμένου να είναι ευκολότερος ο ορθός προσανατολισμός τους. Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν EpoFix με καταλύτη EpoFix Hardener, σε αναλογία 8:1 (Εικόνα 2-9, κάτω αριστερά). Οι σταγόνες τοποθετήθηκαν στον απαγωγό για 24 ώρες.
- Στο δεύτερο στάδιο, οι σταγόνες τοποθετήθηκαν σε κλιπ¹⁷ προκειμένου να είναι ορατή η ακμή που ενδιέφερε και να είναι σταθερά όταν πέσει η υπόλοιπη ρητίνη (Εικόνα 2-9 κάτω δεξιά). Μετά την ολοκλήρωση της τοποθέτησης στα κλιπ, επελέγησαν επαναχρησιμοποιήσιμα καλούπια FixiForm 25mm, μέσα στα οποία τοποθετήθηκαν οι σταγόνες και στη συνέχεια ρητίνη (ίδια με το πρώτο στάδιο), μέχρι να καλυφθούν τα δείγματα. Μετά από 24 ώρες στον απαγωγό, τα δείγματα ήταν έτοιμα για περαιτέρω επεξεργασία.

Στη συνέχεια, τα εγκιβωτισμένα δείγματα λειάνθηκαν στο μηχάνημα Struers Laborol-25 του εργαστηρίου ΕΧΑ (Εικόνα 2-9 πάνω), ξεκινώντας από γυαλόχαρτο #320 και καταλήγοντας διαδοχικά στο #4000. Στο τέλος, τα δείγματα γυαλίστηκαν με βελούδο και αλουμίνα (AP-A Suspension και AP-A Suspension 1μm σε αναλογία 1:1).

¹⁷ Πρόκειται για κυκλικά μεταλλικά ελάσματα, που διαμορφώνονται με το χέρι ώστε να συγκρατήσουν τη σταγόνα.



Εικόνα 2-9: Πάνω: Συσκευή λείανσης Struers
Κάτω: Η ρητίνη (αριστερά) και σταγόνα στο κλιπ (δεξιά)

Σε όλα τα στάδια του εγκιβωτισμού και της λείανσης, τα δείγματα ελέγχονταν, αρχικά στο στερεοσκόπιο και στη συνέχεια στο οπτικό μεταλλογραφικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου EXA¹⁸, ενώ κατάλληλη σήμανση (ορατή και από τις δύο πλευρές) τοποθετήθηκε κατά την τοποθέτησή τους στα κλιπ.

Μετά την ολοκλήρωση της ανάλυσης των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, ένα από τα δείγματα (4A) επιγραφίστηκε ώστε να αυξηθεί η αγωγιμότητά του¹⁹. Η διαδικασία αυτή ευνοεί επίσης την παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, παράγοντας καλύτερη τοπογραφική εικόνα του δείγματος. Η επιγραφίστωση πραγματοποιήθηκε με συσκευή Bal-tec CED 030 Carbon evaporator (Εικόνα 2-10 πάνω), που δημιουργεί επικάλυψη με εξάχνωση του άνθρακα σε χαμηλό κενό (10^{-2} mbar) (<https://www.quorumtech.com>). Το δείγμα πριν την επιγραφίστωση καλύφθηκε μερικώς με ταινία χαλκού, ενώ μετά τη διαδικασία τοποθετήθηκε σε ειδική υποδοχή με βίδες που ακουμπούσαν στο χαλκό, ώστε να αυξηθεί η αγωγιμότητα (Εικόνα 2-10 κάτω).

¹⁸ Παρά την ενδελεχή παρατήρηση των δειγμάτων κατά τη λείανση, δεν αποφεύχθηκαν αστοχίες, αφού τα δείγματα 2 & 3 δεν μπόρεσαν τελικά να αξιοποιηθούν.

¹⁹ Το δείγμα επελέγη γιατί ανήκει στην αρχική στρωματογραφία, προκειμένου να μελετηθεί το φύλλο αργύρου που εντοπίστηκε σε αυτήν στις πρώτες αναλύσεις των δειγμάτων στο SEM.

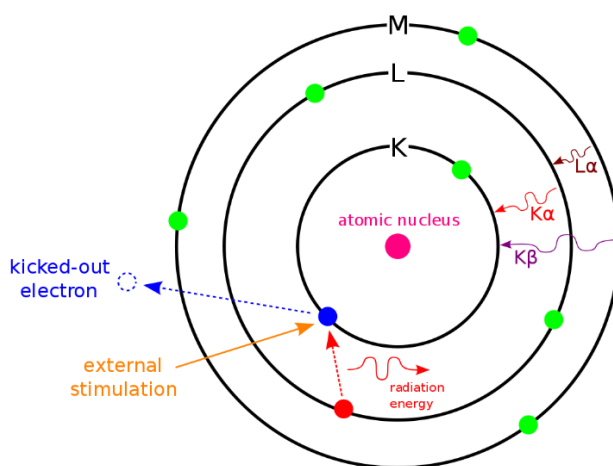


Εικόνα 2-10: Πάνω: η συσκευή επιγραφίτωσης Bal-tec.
Κάτω: το δείγμα με την ταινία χαλκού (αριστερά) και στο ειδικό stub (δεξιά)

2.3.3 ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

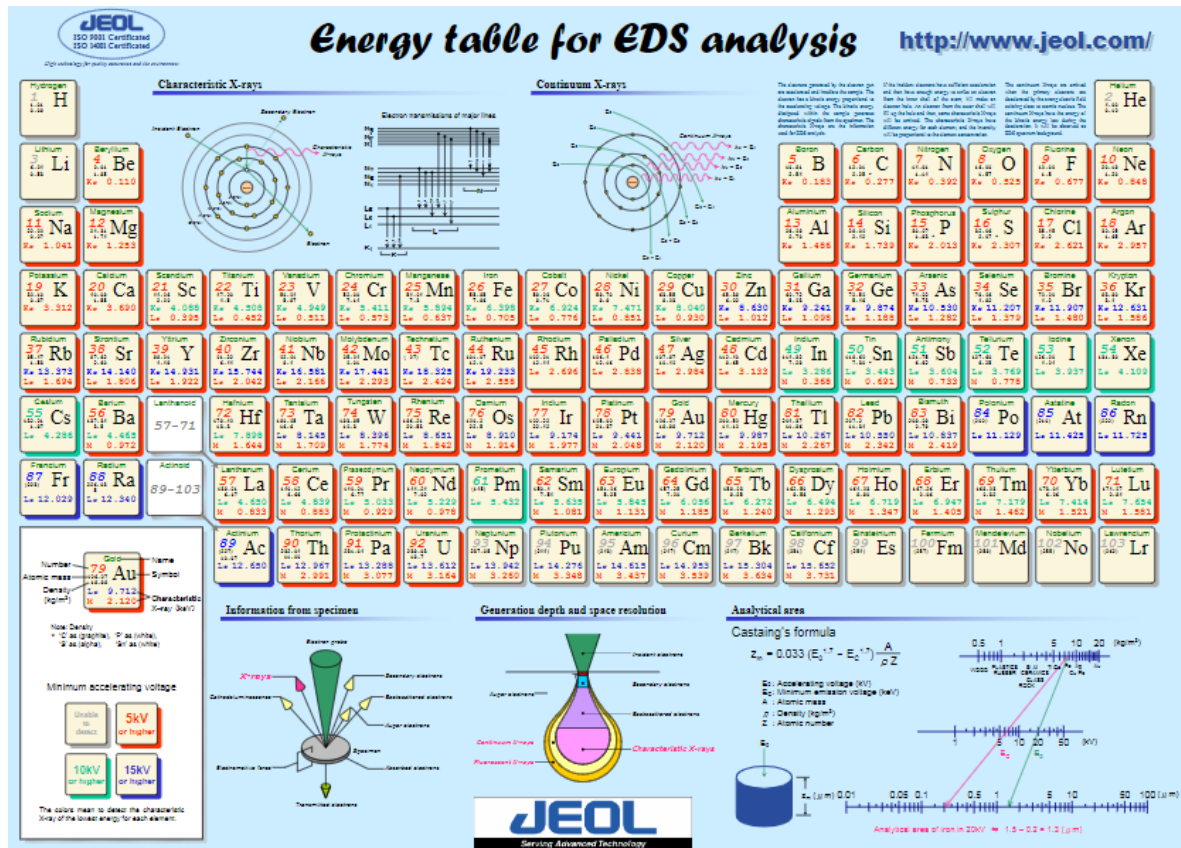
Κατά την ακτινοβόληση δείγματος με δέσμη ακτίνων Χ, ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων του εξεταζόμενου αντικειμένου απορροφούν φωτόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να απομακρύνονται από την αρχική τους θέση. Στη συνέχεια, τα κενά που δημιουργήθηκαν καλύπτονται με ηλεκτρόνια που μεταπίπτουν από ανώτερες ενεργειακά στιβάδες. Κατά τη μετάπτωση αυτή, η περίσσεια ενέργειας εκπέμπεται σαν φωτόνια με ενέργειες στην περιοχή των ακτίνων Χ (φθορισμός). Αυτή η ενέργεια είναι χαρακτηριστική για κάθε στιβάδα κάθε στοιχείου του περιοδικού πίνακα. Μετρώντας συνεπώς την εκπεμπόμενη ενέργεια, επιτυγχάνεται ταυτοποίηση των στοιχείων στο εξεταζόμενο δείγμα.

Η ονομασία των γραμμών του παραγόμενου φάσματος εξαρτάται από τη στιβάδα που χάνει ηλεκτρόνιο, καθώς και τη στιβάδα που ανήκει το ηλεκτρόνιο που μεταπίπτει για να συμπληρώσει το κενό. Έτσι αν το εκδιωκόμενο ηλεκτρόνιο ανήκει στην πρώτη στιβάδα, οι φασματικές γραμμές ονομάζονται Κ, αν ανήκει στη δεύτερη L κ.ο.κ. Παράλληλα, αν το ηλεκτρόνιο που συμπληρώνει το κενό ανήκει στην αμέσως επόμενη ενεργειακά στιβάδα, οι γραμμές παίρνουν το δείκτη α, αν ανήκει στη μεθεπόμενη το δείκτη β κ.λπ. (Σχήμα 2-6). Για παράδειγμα, αν ηλεκτρόνιο στη στιβάδα Κ συμπληρώνεται από άλλο της στιβάδας Μ, τότε η γραμμή ονομάζεται K_{β} . Οι ενεργειακές γραμμές που προσφέρουν περισσότερες πληροφορίες για την ταυτοποίηση στοιχείων είναι συνήθως οι K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} .



Σχήμα 2-6: Παραγωγή γραμμικών φασμάτων ακτίνων Χ
{Πηγή: chem.libretexts.org
Creative Commons Attribution Share Alike 3.0 License}

Στην Εικόνα 2-11 φαίνονται οι κυριότερες γραμμές των στοιχείων του περιοδικού πίνακα.

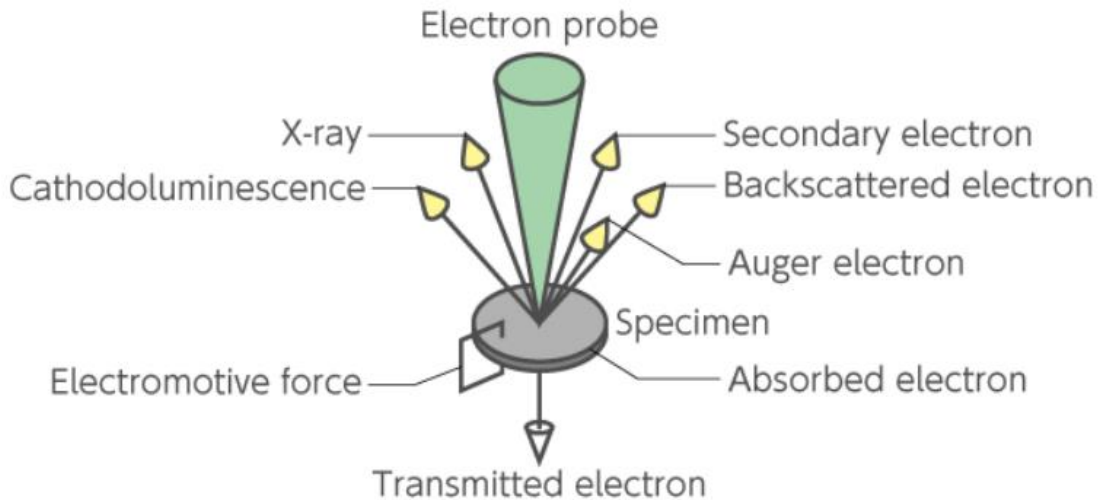


Εικόνα 2-11: Ενεργειακές γραμμές των στοιχείων του περιοδικού πίνακα [Πηγή: jeol.com]

2.3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ (SEM)

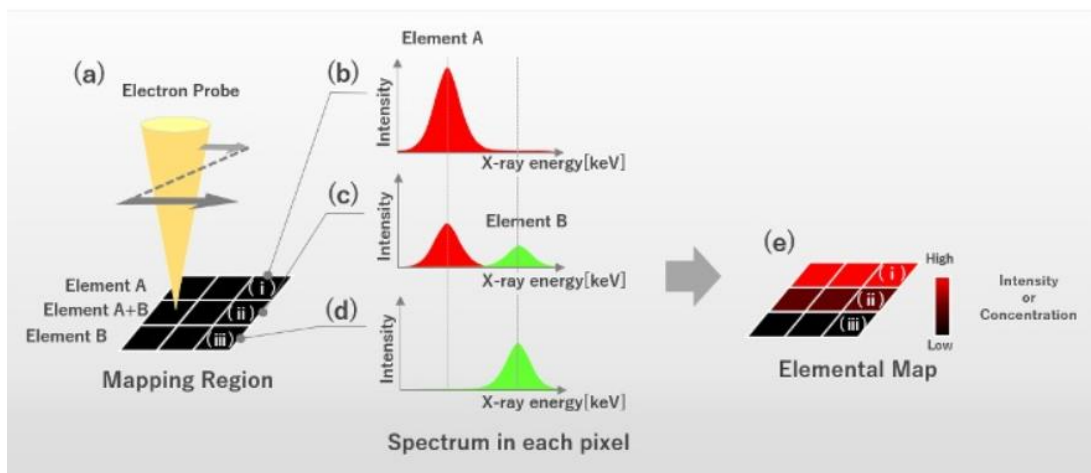
Η ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope) βασίζεται στη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων για την παραγωγή της εικόνας του δείγματος, καθώς και ηλεκτρομαγνητικά πεδία για τη μεγέθυνση της (σε αντίθεση με το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί ορατή ακτινοβολία και οπτικούς φακούς). Αφού το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερο από αυτό του ορατού φωτός, επιτυγχάνονται πολύ μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, αίροντας τους οπτικούς περιορισμούς που θέτουν τόσο το ορατό φως όσο και η αναγνωριστική ικανότητα του ανθρώπινου ματιού.

Όταν η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα, αλληλεπιδρά με αυτό και εκπέμπονται δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, καθώς και ακτίνες Χ (Σχήμα 2-7). Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων σχετίζεται με την επιφάνεια του δείγματος, άρα μας δίνει πληροφορίες που αφορούν στη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας, ενώ η ανίχνευση της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ προσφέρει ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος.



Σχήμα 2-7: Πληροφορία που λαμβάνεται από το δείγμα με ακτίνες X
[Πηγή: jeol.com]

Η μέθοδος είναι χρήσιμη για την ανάλυση ανόργανων υλικών, με κατάλληλα διαμορφωμένα δείγματα. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται ευρύτατα, όταν το ζητούμενο είναι η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής του δείγματος. Το πλεονέκτημα του είναι η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λαμβάνονται ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και διαφοροποίηση φάσεων.



Σχήμα 2-8: Elemental mapping (EDS)
[Πηγή: jeol.com]

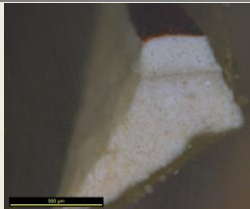
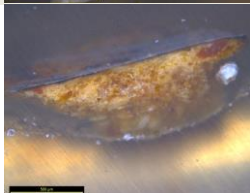
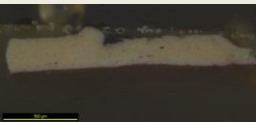
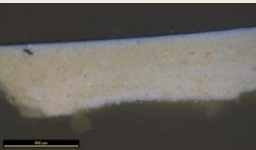
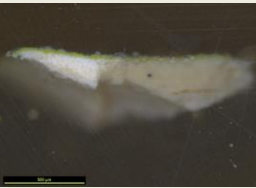

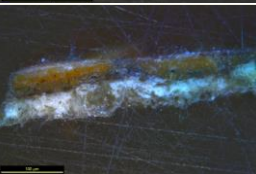
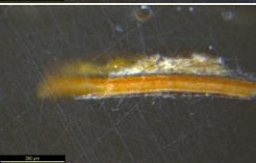
Η στοιχειακή χαρτογράφηση με τον ανιχνευτή διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS), οπτικοποιεί την κατανομή των στοιχείων, προβάλλοντας τη συγκέντρωσή τους σε μια διδιάστατη εικόνα (Σχήμα 2-8).

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JSM-6510LV Scanning Electron Microscope με λογισμικό JEOL SEM, καθώς και EDS της Oxford Instruments με ανιχνευτή X-act (PentaFet precision) και λογισμικό INCA Mapping που παρέχει:

- Εικόνα και στοιχειακή ανάλυση σε επιλεγμένη περιοχή του δείγματος
- Εικόνα κατανομής ανά στοιχείο που ανιχνεύτηκε
- Δεδομένα EDS

Όλες οι μετρήσεις έγιναν με συνθήκες πίεσης και τάσης 30 Pascal & 20 kV.

Στον Πίνακα 2-4 περιγράφονται μακροσκοπικά τα δείγματα που επελέγησαν για SEM, μετά την ολοκλήρωση της προετοιμασίας τους.

Δείγμα	Περιγραφή σημείου δειγματοληψίας	Εικόνα μικροσκοπίου	Μακροσκοπική περιγραφή
1A	Συμπλήρωση επιφάνειας, καφέ και μαύρου χρώματος		Λευκό στρώμα μεγάλου πάχους, σπογγώδες και καφέ επιφάνεια
4A	Δεξιά πλευρά Χριστού, φόντο καφέ χρώματος		Καφέ- κίτρινο παχύ στρώμα με μεγάλους κόκκινους κόκκους, καφέ- μαύρη επιφάνεια
5B	Αποκολλημένο κομμάτι κόκκινης χρωστικής δίπλα από το φωτοστέφανο της Παναγίας (εσωτερικά)		Σπογγώδες λευκό στρώμα με καφέ- κόκκινη επιφάνεια
6A	Τμήμα από την κύρια ρωγμή, μπλε χρώματος		Σπογγώδες λευκό στρώμα με κόκκο κόκκινου χρώματος και μπλε επιφάνεια
8A	Αποκολλημένο κομμάτι πράσινης χρωστικής, δίπλα από το φωτοστέφανο της Παναγίας (εξωτερικά)		Σπογγώδες λευκό στρώμα με κίτρινο- πράσινη επιφάνεια
9	Τμήμα σαρκόματος, ανοιχτού καφέ χρώματος, από το μάγουλο του Χριστού		Πολλαπλά στρώματα καφέ και λευκού χρώματος, λευκή επιφάνεια
10	Τμήμα σκούρου καφέ χρώματος (πιθανώς προπλασμός) από το λαιμό του Χριστού		Επάλληλα στρώματα καφέ χρώματος
11	Τμήμα στρωματογραφίας (μέτωπο Χριστού) καφέ χρώματος		Επάλληλα στρώματα καφέ χρώματος

Πίνακας 2-4: Δείγματα για SEM

2.3.5 ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRF)

Η φθορισμομετρία ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence) στηρίζεται στην ιδιότητα των στοιχείων να αποδίδουν γραμμικά φάσματα ακτίνων Χ ανάλογα με τις ενεργειακές στάθμες των εσωτερικών τροχιακών και ανεξάρτητα από τους χημικούς δεσμούς και τη φυσική τους κατάσταση. Με αυτό τον τρόπο η μέθοδος χρησιμεύει στην ταυτοποίηση στοιχείων.



Εικόνα 2-12: Bruker Tracer 5
[Πηγή: www.bruker.com]

Για τη φθορισμομετρία ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκε φορητή συσκευή Bruker Tracer 5i (Εικόνα 2-12), που βασίζεται στη διασπορά ενέργειας (energy dispersive X-ray) και έχει τη δυνατότητα ανάλυσης μη επεμβατικά (απευθείας στο έργο τέχνης) αλλά και σε στερεά δείγματα (χωρίς προετοιμασία αυτών). Στην Εικόνα 2-13 φαίνονται τα σημεία στα οποία εφαρμόστηκε η μέθοδος. Η συσκευή TRACER 5i διαθέτει πηγή ακτίνων Χ ροδίου, παράθυρο ανίχνευσης βηρυλλίου 8 μm και δυνατότητα επιλογής διαμέτρου δέσμης ακτίνων Χ (collimator) 3 ή 8 mm.

Έγιναν δύο μετρήσεις σε κάθε σημείο, ρυθμίζοντας τη συσκευή αρχικά στα 20kV & 10μA και στη συνέχεια στα 50kV & 20μA, με φίλτρο Ti-Al. Η αύξηση της ενέργειας των ακτίνων Χ που επιτυγχάνεται με την αύξηση των keV, έχει στόχο να ανιχνεύσει στοιχεία με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, αφού – σύμφωνα με τον κατασκευαστή – η διέγερση των στοιχείων είναι βέλτιστη όταν χρησιμοποιείται δυναμικό λίγο πάνω από το όριο απορρόφησης του στοιχείου. Έτσι, για στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό προτείνεται τάση περίπου 15 keV, ενώ για μεγάλους ατομικούς αριθμούς 40-50keV (Bruker_b, 2022).



Εικόνα 2-13: Σημεία μη επεμβατικού ΧRF

ΣΗΜΕΙΟ - ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

1. Δεξί γόνατο Χριστού
2. Κίτρινο χρώμα (Φόντο δεξιά)
3. Ερυθρωπό χρώμα (κύκλος δεξιά)
4. Καφέ χρώμα (εσωτερική περιμετρική ταινία, δεξιά)
5. Χρυσίζον χρώμα (εσωτερική περιμετρική ταινία δεξιά)
6. Καφέ χρώμα (διακοσμητική περιμετρική ταινία, δεξιά, δίπλα στα 4 & 5)
7. Καφέ χρώμα (εσωτερική περιμετρική ταινία, κάτω αριστερά - αυθεντικό)
8. Γκριζωπό χρώμα (αριστερός ώμος Παναγίας)
9. Γκριζωπό χρώμα (αριστερό χέρι Παναγίας)
10. Λευκό χρώμα (μανίκι αριστερού χεριού Παναγίας)
11. Κόκκινο (κεφαλόδεσμος Παναγίας - αυθεντικό)
12. Κόκκινο (κεφαλόδεσμος Παναγίας - νεότερο)
13. Κόκκινο (αριστερός ώμος Παναγίας, σκούρο)
14. Κόκκινο (αριστερός ώμος Παναγίας, ανοιχτό)
15. Κόκκινο (λαιμόκοψη Χριστού)
16. Μπλε ανοιχτό (λαιμόκοψη Παναγίας)
17. Μπλε σκούρο (ένδυμα Παναγίας)
18. Μπλε σκούρο (αριστερό μανίκι Παναγίας)
19. Ερυθρωπό χρώμα (κύκλος αριστερά, «MP»)
20. Μπλε σκούρο (δεξί χέρι 2 Παναγίας)
21. Λευκό (ένωση παμφύλλων)
22. Φωτοστέφανο Παναγίας
23. Δεξί χέρι 1 Παναγίας
24. Δεξί χέρι 2 Παναγίας
25. Αριστερό χέρι Παναγίας
26. Κόκκινο, διακοσμητική ταινία κάτω (αυθεντικό;)
27. Φώτισμα (μέτωπο Παναγίας)
28. Προπλασμός (μέτωπο Παναγίας)
29. Προπλασμός (κεφάλι Χριστού)
30. Φώτισμα (μάγουλο Χριστού)
31. Προετοιμασία (κάτω αριστερά)
32. Συμπλήρωση; Στο δεξί πλάι της εικόνας

Η χρήση του φίλτρου (Σχήμα 2-9) αποσκοπεί στην αποκοπή των γραμμών χαμηλής ενέργειας, όμως μειώνει ταυτόχρονα την ένταση της διέγερσης, αφού μικρότερος αριθμός ακτινών Χ φτάνουν στο δείγμα²⁰. Για να διορθωθεί αυτό το γεγονός, απαιτείται αύξηση της έντασης του ρεύματος²¹. Ομοίως, η χρήση του collimator των 3mm (έναντι των 8) μειώνει την ένταση της διέγερσης (Bruker_b, 2022).

²⁰ Πράγματι, με τη χρήση φίλτρου Cu-Al, δεν ήταν δυνατή η λήψη φασμάτων, αφού δεν υπήρχε ικανό επίπεδο διέγερσης.

²¹ Για το λόγο αυτό το ρεύμα αυξήθηκε στα 20μΑ.

TRACER 5 Filter Definition

LAYER 1	LAYER 2	LAYER 3	TOTAL	TRACER 5	COLOR
25 μm Ti	300 μm Al		325 μm	1	Yellow
				2	Beige
75 μm Cu	25 μm Ti	200 μm Al	300 μm	3	Violet
100 μm Cu	25 μm Ti	300 μm Al	425 μm	4	Green
38 μm Al			38 μm	5	Purple
25 μm Ti			25 μm	Included	Blue
200 μm Cu	25 μm Ti	300 μm Al	525 μm		Black
76 μm Al			76 μm		Orange
60 μm C	190 μm F		250 μm		White
25 μm Cu	25 μm Ti	300 μm Al	350 μm		Red

Filter #5 is 38.5 μm Al. Software does not show decimals in filter thickness.

*Σχήμα 2-9: Τα διαθέσιμα φίλτρα της συσκευής Bruker Tracer 5
[Πηγή: (Bruker_b, 2022)]*

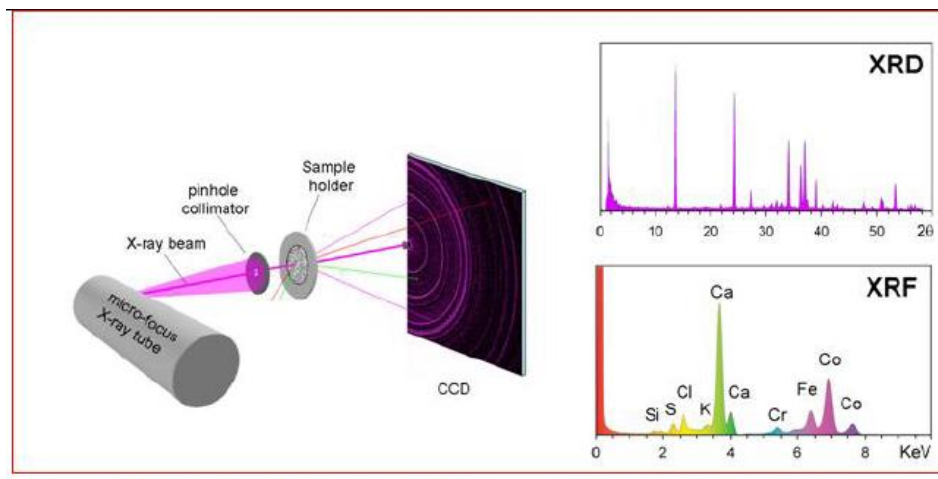
Κάθε υλικό που παρεμβάλλεται ανάμεσα στο δείγμα και τον ανιχνευτή, θα απορροφήσει τις γραμμές χαμηλής ενέργειας που εκπέμπονται από το δείγμα κατά την αποδιέγερση, ιδιαίτερα στα στοιχεία χαμηλής ενέργειας. Έτσι, για την λήψη ικανοποιητικών μετρήσεων, η απόσταση ανάμεσα στον ανιχνευτή και το δείγμα πρέπει να είναι ουσιαστικά μηδενική, δηλαδή να βρίσκονται σε επαφή. Συνεπώς, η ανίχνευση των στοιχείων σε καταπονημένες περιοχές της εικόνας (π.χ. με έντονη αποκόλληση) δεν ήταν εφικτή. Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: BRUKER TRACER 5i δίνονται οι συστάσεις του κατασκευαστή για την κάθετη χρήση του οργάνου.

2.3.6 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-ray diffraction) βασίζεται στο φαινόμενο της περιθλάσης της ακτινοβολίας Χ που προσπίπτει σε κρυσταλλικό πλέγμα. Ως περίθλαση ορίζεται η απόκλιση από την ευθύγραμμη πορεία της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε εμπόδιο. Γνωρίζοντας το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και προσδιορίζοντας τη γωνία θ που αυτή περιθλάται, μπορούμε να υπολογίσουμε τις αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων των ατόμων d , σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \text{ όπου } n \text{ ακέραιος.}$$

Η διάταξη ενός περιθλασίμετρου περιλαμβάνει μια πηγή παραγωγής ακτίνων Χ, ένα μονοχρωμάτορα για την επιλογή συγκεκριμένων μηκών κύματος της ακτινοβολίας και έναν ανιχνευτή που μετράει τη γωνία περίθλασης της ακτινοβολίας από το δείγμα (Εικόνα 2-14).



BTX uses a 30Kv X-ray tube to generate X-rays necessary for XRF and XRD analysis

Εικόνα 2-14: Η βασική διάταξη της συσκευής XRD/XRF inXitu BTX262
[Πηγή: BTX User Guide v1.6]

Προκειμένου να περιθλαστεί η ακτινοβολία, δηλαδή να ικανοποιείται ο νόμος του Bragg, πρέπει κάποιο κρυσταλλικό επίπεδο να είναι κατάλληλα προσανατολισμένο. Για το λόγο αυτό, στη διάταξη XRD περιλαμβάνεται και κάποιος μηχανισμός σταδιακής περιστροφής του δείγματος (το οποίο είναι σε μορφή σκόνης), ώστε να υπάρχει ικανός αριθμός κρυσταλλιτών για κάθε d των κρυσταλλικών επιπέδων.

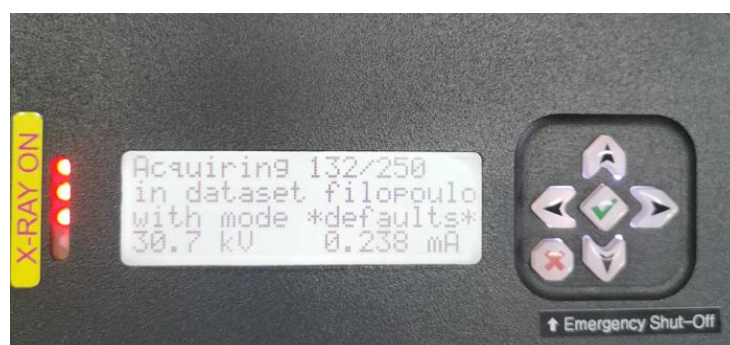
Με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ προσδιορίζεται η κρυσταλλική δομή του εξεταζόμενου δείγματος. Η πληροφορία αυτή συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση, αφού διευκρινίζει τις ιδιότητες του υλικού (αν π.χ. ο άνθρακας που ταυτοποιήθηκε ως στοιχείο

αντιστοιχεί σε άμορφο άνθρακα ή σε διαμάντι). Στη συντήρηση, η XRD αξιοποιείται στο χαρακτηρισμό πετρωμάτων, ορυκτών, χρωστικών και προϊόντων οξειδωσης.

Για την εφαρμογή της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε συσκευή XRD/XRF inXitu BTX262, που αναλύει κονιοποιημένα δείγματα (>15 mg). Για την παραγωγή των ακτίνων X, η συσκευή αυτή χρησιμοποιεί Bremsstrahlung²² με στόχο Co. Για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων, αξιοποιεί μια βάση δεδομένων με πρότυπα XRD, ενώ η ταυτόχρονη δυνατότητα ανάλυσης XRF διευκολύνει την ταυτοποίηση (BTX User Guide v1.6). Τα πλήρη τεχνικά χαρακτηριστικά της συσκευής παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3: INXITU BTX262. Η συσκευή διαθέτει ενσωματωμένο λογισμικό, που ενεργοποιείται μέσω ασύρματου δικτύου και του ενσωματωμένου web server.

Από τη διαδικασία ανάλυσης της συσκευής, λαμβάνεται ένα διάγραμμα με οριζόντιο άξονα τη συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης θ και κάθετο άξονα την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Από τις γωνίες θ , με εφαρμογή του νόμου του Bragg, εξάγονται οι κρυσταλλικές αποστάσεις και όλες οι πληροφορίες που αφορούν στη δομή, τη μορφή και το μέγεθος της στοιχειώδους κυψελίδας και κατ' επέκταση του κρυστάλλου. Ταυτόχρονα, από το εξαγόμενο διάγραμμα XRF, αναγνωρίζονται τα στοιχεία.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων, αυτά κονιοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη και στη συνέχεια περάστηκαν από κόσκινο 150 μ m πριν τοποθετηθούν στο δειγματοφορέα της συσκευής.



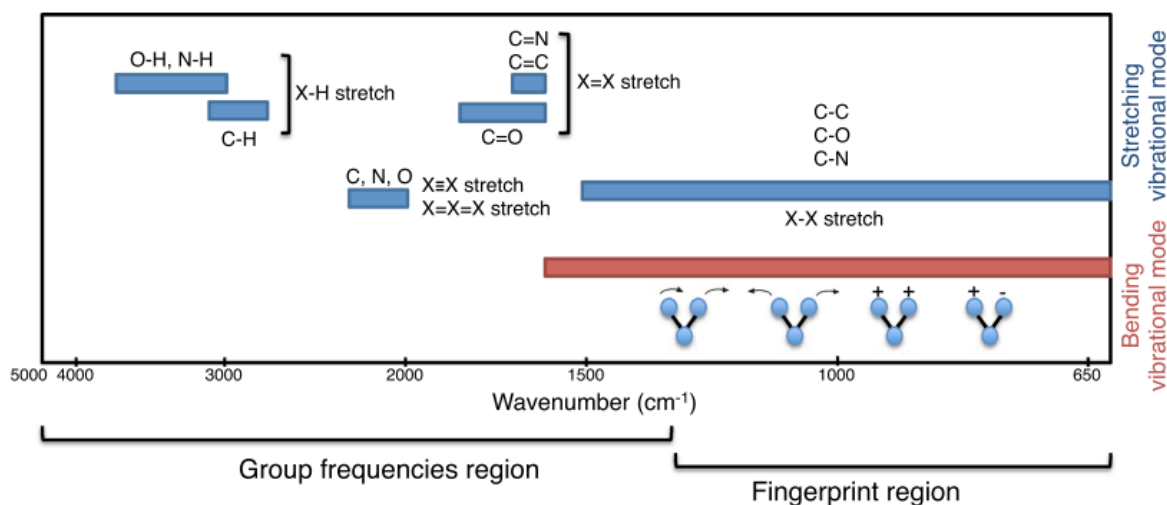
Εικόνα 2-15: Η εμπρόσθια όψη της συσκευής XRD/XRF inXitu BTX262, με την ένδειξη X-ray on ως μέτρο ασφαλείας από την ακτινοβολία X

²² Η ακτινοβολία Bremsstrahlung είναι ακτίνες X που παράγονται όταν ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας χτυπούν έναν στόχο κατασκευασμένο από βαρύ μέταλλο, όπως βολφράμιο ή χαλκό. Καθώς τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με αυτό το υλικό, μερικά εκτρέπονται από τον πυρήνα των ατόμων. Αυτή η εκτροπή έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ακτίνων X καθώς τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια. Αυτή είναι η διαδικασία με την οποία ένα μηχάνημα ακτίνων X, συμπεριλαμβανομένου του inXitu BTX, παράγει ακτίνες X (BTX User Guide v1.6).

2.3.7 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)

Η φασματομετρία υπέρυθρου βασίζεται στη μέτρηση του ποσοστού απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από το εξεταζόμενο υλικό. Καθώς ακτινοβολείται το υλικό, αυξάνονται οι δονήσεις των μορίων του. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των πολυατομικών μορίων, αλλά αυτές που κυρίως χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση ενός μορίου είναι οι δονήσεις τάσης, κάμψης και ψαλιδισμού. Αυτές εμφανίζονται ως ζώνες απορρόφησης στο IR φάσμα που προκύπτει μετά την έκθεση του υλικού σε διάφορες συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2012, pp. 323-8).

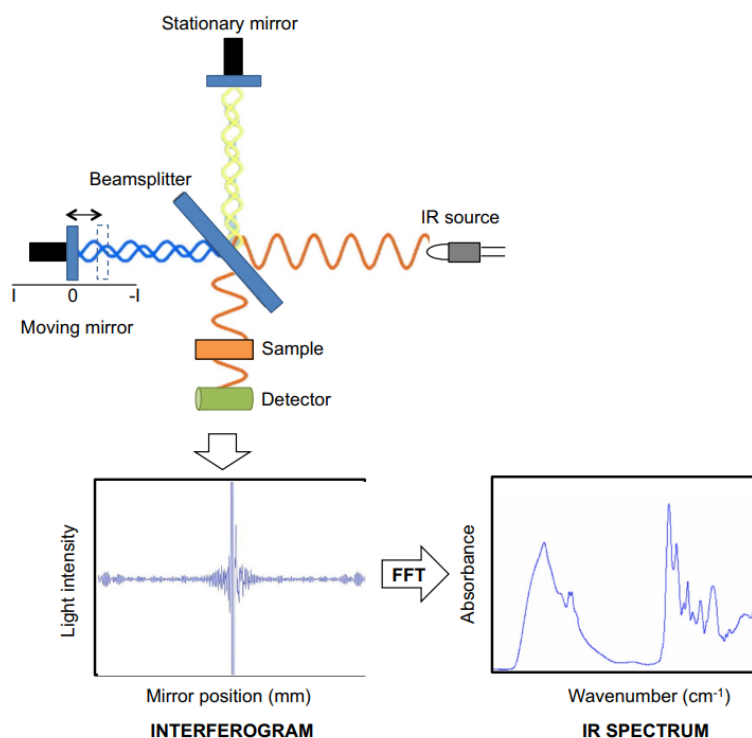
Το εύρος των κυματαριθμών που χρησιμοποιούνται στη φασματομετρία υπέρυθρου κυμαίνεται συνήθως από 4000 έως 400 cm^{-1} . Στην περιοχή από 600 έως 1450 cm^{-1} τα μόρια παρουσιάζουν χαρακτηριστική συμπεριφορά, γι' αυτό και αποκαλείται «περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος» (fingerprint region). Στην περιοχή από 1450 έως 4000 cm^{-1} (group frequencies region) αναγνωρίζονται οι χαρακτηριστικές ομάδες, αφού δονούνται σε συγκεκριμένες συχνότητες ακτινοβολίας (Σχήμα 2-10) (Campanella, et al., 2021, pp. 4-7).



Σχήμα 2-10: Οι περιοχές των κυματαριθμών
[Πηγή: (Campanella, et al., 2021)]

Τα φασματόμετρα υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier χρησιμοποιούν την ομώνυμη μαθηματική διαδικασία για να μετατρέψουν τα λαμβανόμενα δεδομένα σε φάσμα. Η τυπική διάταξη μιας συσκευής FTIR φαίνεται στο Σχήμα 2-11. Αποτελείται από μια πηγή IR, ένα συμβολόμετρο και τον ανιχνευτή. Το συμβολόμετρο τύπου Michelson συνίσταται από ένα σταθερό κι ένα κινούμενο κάτοπτρο, καθώς και ένα διαχωριστή δέσμης. Ένα λέιζερ,

παράλληλο με την πηγή, χρησιμεύει στην ακριβή βαθμονόμηση των κυματαριθμών, τον έλεγχο της θέσης του κινητού κατόπτρου και τον χρονισμό. Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει στον διαχωριστή, χωρίζεται σε δύο δέσμες, από τις οποίες η μία ανακλάται στο σταθερό κάτοπτρο και η άλλη στο κινητό κάτοπτρο, που ταλαντώνεται με σταθερή ταχύτητα. Στη συνέχεια οι δέσμες ενώνονται και, αφού διασχίσουν το δείγμα, καταλήγουν στον ανιχνευτή (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2012, pp. 332-337).



Σχήμα 2-11: Διάταξη συσκευής FTIR
[Πηγή: (Campanella, et al., 2021)]

Η ταλάντωση του κινητού κατόπτρου έχει ως αποτέλεσμα η εξερχόμενη δέσμη να είναι μια φορά σε φάση με την εισερχόμενη και μία φορά εκτός φάσης. Το σήμα που εξέρχεται τελικά, καταγράφεται ως συμβολόγραμμα (interferogram). Κάθε σημείο του είναι συνάρτηση της θέσης του κινητού κατόπτρου και δίνει πληροφορίες ταυτόχρονα για όλες τις επιμέρους συχνότητες IR. Μέσω του μετασχηματισμού Fourier το συμβολόγραμμα αποκωδικοποιείται σε συμβατικό φάσμα IR (Campanella, et al., 2021, pp. 4-7).

Τα πλεονεκτήματα του FTIR αφορούν την ταχύτητα των μετρήσεων, την ευαισθησία της συσκευής σε σχέση με απλά φασματομέτρα (αφού χρησιμοποιείται όλη η δέσμη της πηγής) και την ακρίβεια των κυματαριθμών (λόγω της εσωτερικής συνεχούς βαθμονόμησης με το λέιζερ). Τα πλεονεκτήματα αυτά ονομάζονται πλεονέκτημα Fellgett, Jaquinot και Connes,

αντίστοιχα. Επιπλέον, η ύπαρξη μόνο ενός κινητού μέρους μειώνει την πιθανότητα μηχανικών βλαβών (Όξενκιουν-Πετροπούλου, 2012, p. 336).

Οι αναλύσεις στην εξεταζόμενη εικόνα, πραγματοποιήθηκαν με φασματόμετρο FTIR Bruker Alpha II, με λογισμικό OPUS (Εικόνα 2-16). Η συσκευή επιτρέπει την ανάλυση κάθε είδους δειγμάτων (στερεά, υγρά ή αέρια). Το φασματόμετρο διαθέτει εξαρτήματα που επιτρέπουν – μεταξύ άλλων – τη διενέργεια μη επεμβατικών αναλύσεων με ανάκλαση, τοποθετώντας τα δείγματα μπροστά από τη συσκευή, καθώς και ATR (Attenuated Total Reflection) FTIR (Bruker, 2021).



*Εικόνα 2-16: Φασματόμετρο FTIR Bruker Alpha II
[Πηγή: bruker.com]*

Με τη μέθοδο της ανάκλασης εξετάστηκαν επιλεγμένα σημεία της εικόνας, ενώ διενεργήθηκε ATR-FTIR σε διαθέσιμα δείγματα, όπως αναλύεται στην παράγραφο 3.2.4 FTIR.

2.4 ΛΟΙΠΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

Στα πλαίσια της τεκμηρίωσης και της κατανόησης της τεχνολογίας κατασκευής, αλλά και για την καταγραφή των δειγμάτων και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκε εξοπλισμός των εργαστηρίων της Σχολής Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης.

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν:

- ❖ Στερεοσκόπιο ΟΡΤΙΚΑ microscopes C-B10, με λογισμικό ΟΡΤΙΚΑ Proview v. x64, 4.11.20805.20220506 και ενσωματωμένη φωτογραφική μηχανή.
- ❖ Οπτικό μικροσκόπιο B-190 series της ΟΡΤΙΚΑ Microscopes Italy (αναγνώριση ξύλου).
- ❖ Οπτικό μεταλλογραφικό μικροσκόπιο LEICA DM2700M, με λογισμικό Leica Application Suite (LAS) v.4.3.0 και ενσωματωμένη φωτογραφική μηχανή, με δυνατότητα παρατήρησης σε brightfield, darkfield, fluorescence.

Επίσης, για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα προγράμματα λογισμικού:

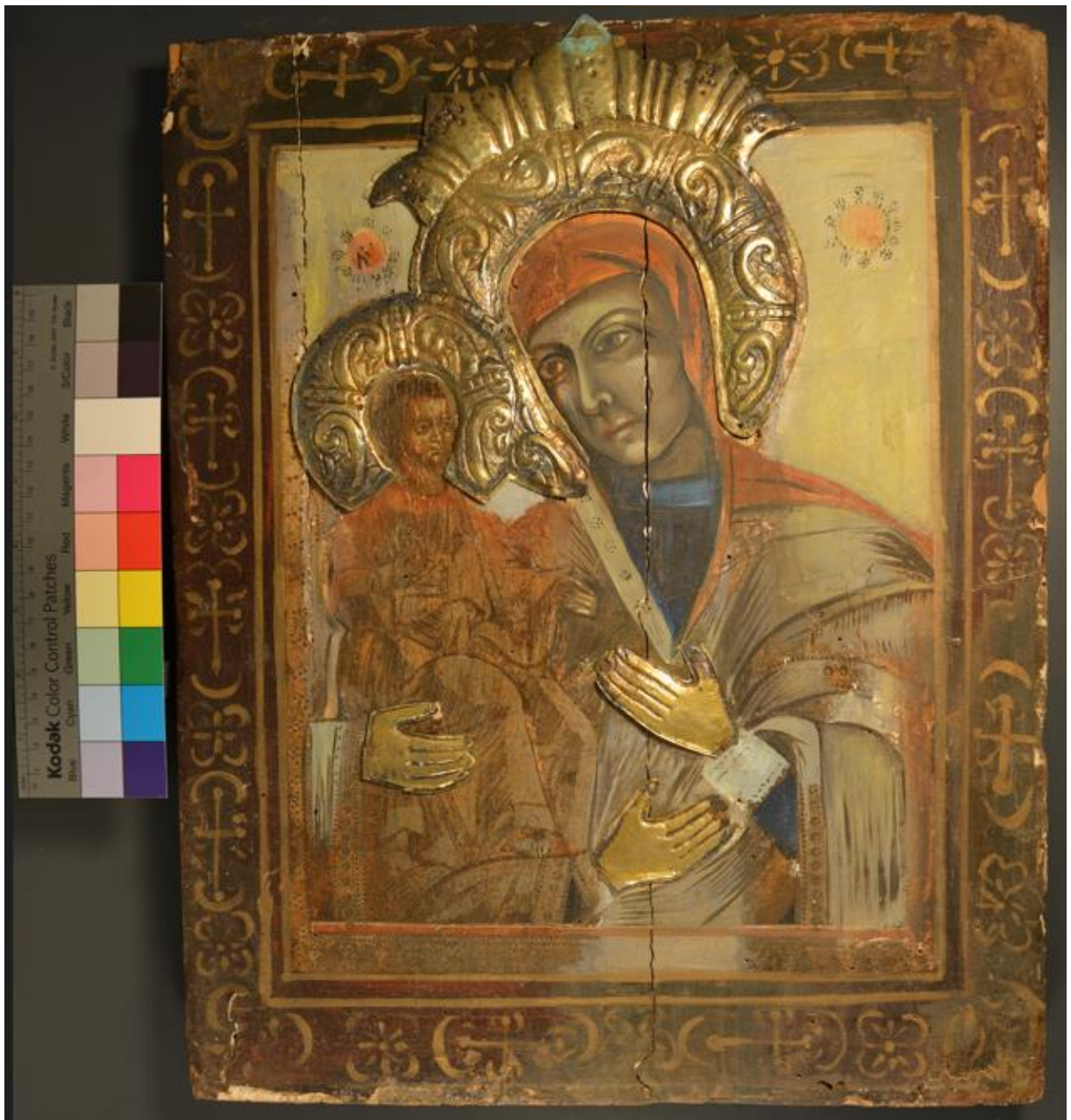
- ❖ Adobe® Photoshop® C26 v.13.0 x64
- ❖ Photoscape X 4.2.1 (Mooii Tech)
- ❖ Artax® v.8.0.0.476 (ανάλυση φασμάτων XRF της Bruker)
- ❖ Spectragryph® v.1.2.16.1 (software οπτικής φασματογραφίας του Dr. Friedrich Menges)
- ❖ IntKey (Dallwitz, et al., 2009)
- ❖ MS Office 365 (Word, Excel, Visio).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

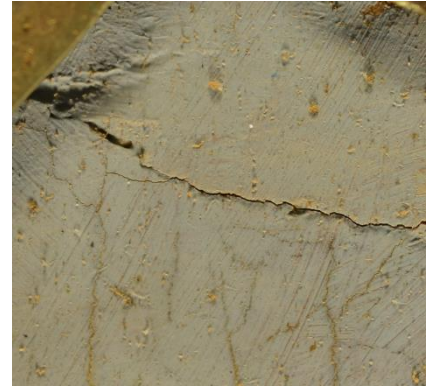
3.1.1 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΣΤΟ ΟΡΑΤΟ

Η εικόνα φωτογραφήθηκε ενδελεχώς, προκειμένου να τεκμηριωθεί η κατάσταση της (Εικόνα 3-1). Οι φωτογραφίες χρησιμοποιήθηκαν για την μακροσκοπική παρατήρηση και τη σύγκριση με τις διάφορες μεθόδους που εφαρμόστηκαν.



Εικόνα 3-1: Φωτογράφιση με προσπίπτοντα φωτισμό και κλίμακα

Ταυτόχρονα, οι μακροφωτογράφηση κατέστησε δυνατή τη μελέτη λεπτομερειών του έργου, όπως φαίνεται για παράδειγμα στην Εικόνα 3-2, ενώ η υψηλή ανάλυση επέτρεψε τη μεγέθυνση περιοχών, χωρίς απώλεια ευκρίνειας (Εικόνα 3-3).



Εικόνα 3-2: Λεπτομέρεια: λευκή περιοχή ανάμεσα στα φωτιστέφανα

Η φωτογράφιση με εφαπτόμενο φωτισμό αξιοποιήθηκε στην αποτύπωση των φθορών, αλλά και στην παρατήρηση τεχνικών των ζωγράφων (Εικόνα 3-4).



Εικόνα 3-3: Μεγέθυνση της λεπτομέρειας που περικλείεται στο κόκκινο τετράγωνο της δεξιάς εικόνας



Εικόνα 3-4: Εφαπτόμενος φωτισμός (αριστερά) & προσπίπτων (δεξιά)

Η ανάκλαση στο ορατό ανέδειξε διαφορετικές περιοχές της εικόνας, καθώς και ανωμαλίες της επιφάνειας (Εικόνα 3-5 & Εικόνα 3-6).



Εικόνα 3-5: Ανάκλαση στο ορατό κατ' ενώπιον



Εικόνα 3-6: Ανάκλαση στο ορατό, πλάι

3.1.2 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΜΕ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

3.1.2.1 ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΟ UV

Στην Εικόνα 3-7 φαίνεται το αποτέλεσμα της φωτογράφισης φθορισμού στο UV. Διακρίνονται οι περιοχές που είναι καλυμμένες με βερνίκι, αφού φθορίζουν με υπόλευκο χρώμα. Το χρώμα φθορισμού υποδεικνύει φυσική ρητίνη (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993), ενώ διακρίνεται ξεκάθαρα το δίκτυο ρωγματώσεων. Η διπλή περιμετρική διακοσμητική ταινία παρουσιάζει χρώμα φθορισμού σε απόχρωση παρόμοια με των μεταλλικών στοιχείων.



Εικόνα 3-7: Φθορισμός σε υπεριώδη ακτινοβολία

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της UVF με την εικόνα στο ορατό (Εικόνα 3-8), παρατηρούμε ότι το μπλε τμήμα στο μανίκι του δεξιού χεριού 2, είναι καλυμμένο με ρητίνη, ανήκει δηλαδή στην αρχική ζωγραφική, ενώ το μπλε στο λαιμό της Παναγίας (επιζωγράφιση) έχει πινελιές με ανοιχτόχρωμο φθορισμό. Τόσο το λευκό στο μανίκι του αριστερό χεριού όσο και το κίτρινο

χρώμα του κάμπου έχουν μια ελαφριά πράσινη απόχρωση στο UVF. Για τη λευκή χρωστική, αυτό πιθανά υποδηλώνει λευκό του ψευδάργυρου, καθώς αυτό φθορίζει ανοιχτό πράσινο²³ (Mairinger, 2000, p. 66). Καθώς καμία κίτρινη χρωστική δε φθορίζει σε αυτή την απόχρωση σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Cosentino, 2014) (Mairinger, 2000) (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993), πιθανολογείται κι εδώ η χρήση λευκού του ψευδαργύρου.



Εικόνα 3-8: Η ζωγραφική επιφάνεια. Φθορισμός στο UV (αριστερά) & ορατό (δεξιά)

Πάντως, η εξαγωγή συμπερασμάτων για τις χρωστικές βάση του χρώματος φθορισμού, δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να είναι οριστική, ιδιαίτερα χωρίς την επιβεβαίωση με χρωματομετρικές μετρήσεις (Cosentino, 2015, p. 58), αφού πολλοί παράγοντες μπορεί να επηρεάσουν το αποτέλεσμα και ακόμα κι η βιβλιογραφία δεν συμφωνεί πάντα απόλυτα, όπως φαίνεται στον Πίνακας 3-1.

²³ Σύμφωνα με τους Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκη, το χρώμα φθορισμού είναι κίτρινο του χρωμίου (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, p. 145)

Table 3.
 Fluorescence of pigments

BLUE PIGMENTS	
Egyptian Blue	purple
Azurite, natural	dark blue
Blue Verditer (Blue Bice)	dark purple
Cerulean Blue	lavender blue
Phthalocyanine Blue (ICI)	no fluorescence
Indigo	dark purple
Cobalt Blue	red
Prussian Blue	no fluorescence
Smalt	light purple

GREEN PIGMENTS	
Viridian	bright red
Green earth	bright blue
Verdigris	no fluorescence
Phthalocyanine Green	no fluorescence
Chrome Green	dark red

ROTPIGMENTE	
Cadmium Red	red
Madder (root-)	yellow
Madder (Alizarin)	no fluorescence
Red lead	dark red
Red Ochre, red Bole	no fluorescence
Vermillion	red

WHITE PIGMENTS	
White lead	brownish pink
Lithopone (ZnS-Pigments)	orange to yellowish orange
Zinc white	light green
Chalk, natural	dark yellow
Chalk precipitated	no fluorescence
Gypsum	violet
White Bole	reddish violet

YELLOW PIGMENTS	
Orpiment	light yellow
Chrome Yellow	red
Cadmium Yellow	light red
Yellow Ochre	
Naples Yellow	light red
Zinc Yellow	bright red

Πίνακας VI.1. Το χρώμα φθορισμού διαφόρων χρωστικών.

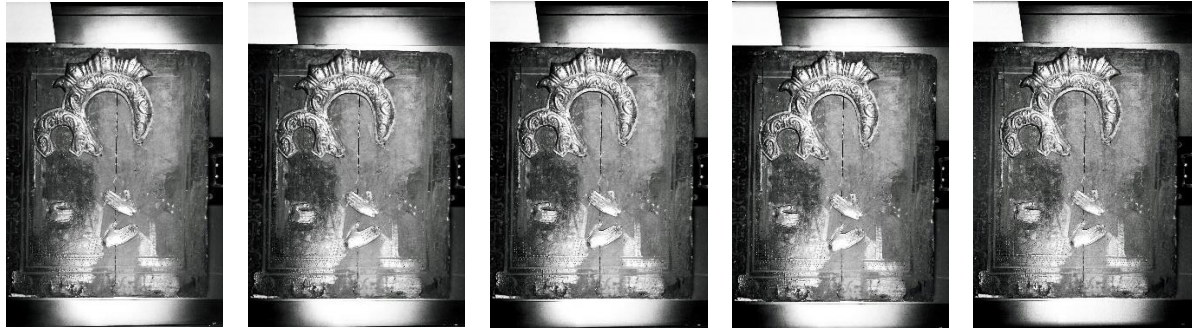
Χρωστική	Χρώμα Φθορισμού
Υδροξειδιο του αλουμινίου	Ανοιχτό μπλε
Κιμωλία (κονιοποιημένη)	Κόκκινο προς καφέ
Κιμωλία (ιζημα)	Μαυρο
Κιμωλία ορυκτή	Βαθύ κίτρινο
Κιμωλία πυριτούχος	Κόκκινο βιολε
Κιννάβαρι (καθαρό)	Βαθύ κόκκινο
Κιννάβαρι (συνθετικό υποκατάστατο)	Κόκκινο του κινναβάρειως
Κιννάβαρι (υποκατάστατο)	Καρμινόχρουν
Καολίνης	Κόκκινο βιολε
Ανθρακικό μαγνήσιο	Βιολε
Οξειδιο μαγνησιου	Μπλε-πράσινο
Κίτρινη σανδαράχη	Ανοιχτό κίτρινο
Κόκκινο του μολύβδου	Βαθύ κόκκινο
Κόκκινο του μολύβδου (υποκατάστατο)	Κοκκινίζον καφέ
Τάλκης	Βαθύ κόκκινο-βιολε
Διοξειδιο του τιτανίου (καθαρό)	Βαθύ βιολε
Ουλτραμαριν μπλε καθαρό	Βαθύ μπλε-βιολε
Ουλτραμαριν μπλε (υποκατάστατο)	Βαθύ μπλε-βιολε
Λευκό του Μολύβδου	Ροζ-καφέ
Θειούχος ψευδαργυρος	Παρτοκαλί
Λευκό του ψευδαργυρου	Ανοιχτό κίτρινο του χρωμίου

*Πίνακας 3-1: Χρώματα φθορισμού διαφόρων χρωστικών.
 Αριστερά: Mairinger, 2000. Δεξιά: Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993*

3.1.2.2 ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΣΤΟ UV

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2, ελήφθησαν πολλαπλές λήψεις σε διαφορετική εστίαση και ταχύτητα. Οι φωτογραφίες εμφανίστηκαν σε εξειδικευμένο φωτογραφείο και στη συνέχεια τα αρνητικά σκαναρίστηκαν. Τα αποτελέσματα κάθε εστίασης είναι:

A) ακριβής εστίαση²⁴ (από αριστερά, S: 2", 4", 8", 15", 30")



B) περίπου 0,1 από το προηγούμενο σημείο, clockwise (από αριστερά, S: 2", 4", 8", 15", 30")



Γ) περίπου 0,1 από το αρχικό σημείο, counter-clockwise: οι φωτογραφίες ήταν θολές, συνεπώς δεν παρατίθενται.

Όπως ήταν αναμενόμενο, οι αστοχίες στο φωτισμό δεν έγιναν αντιληπτές κατά τη φωτογράφιση, με αποτέλεσμα η κάτω πλευρά της εικόνας να είναι υπερφωτισμένη. Εκτός όμως από τις γενικές λήψεις, έγιναν και τμηματικές, με ίδιες συνθήκες φωτισμού (περιστροφή εικόνας). Οι λήψεις αυτές συνδυάστηκαν ψηφιακά (Εικόνα 3-9), προκειμένου να είναι πιο ακριβή τυχόν συμπεράσματα που εξάγονται από την ανάκλαση στο υπεριώδες.

²⁴ Η αρχική εστίαση ήταν στο 0,8, η περίπτωση (β) στο 0,9 και η (γ) στο 0,7, όπως είναι σημειωμένα πάνω στο φακό.



Εικόνα 3-9: Ανάκλαση στο UV (ακριβής εστίαση, 8") (σύνθεση εικόνων στο Photoshop)

Διακρίνονται οι περιοχές της εικόνας που καλύπτονται από βερνίκι, αφού εμφανίζονται σκοτεινές στο τελικό αποτέλεσμα. Τα γραψίματα του αγιογράφου, ιδιαίτερα τα ανοίγματα²⁵ στο πρόσωπο της Παναγίας απορροφούν έντονα το υπεριώδες (Εικόνα 3-10), ενώ το λευκό στο αριστερό μανίκι της εμφανίζεται μαύρο (όπως και το λευκό τμήμα ανάμεσα στα φωτοστέφανα), υποδηλώνοντας λευκό του ψευδαργύρου²⁶ που



Εικόνα 3-10: Το πρόσωπο της Παναγίας (UVR)

²⁵ Με τα γραψίματα (σκούρο χρώμα) αποτυπώνονται οι βασικές γραμμές του σχεδίου (χαρακτηριστικά προσώπου, μαλλιά, κ.λπ.). Ειδικά τα γραψίματα του προσώπου λέγονται και ανοίγματα (Κόντογλου, 1993, ρ. 23).

²⁶ Και το λευκό του τιτανίου απορροφά το υπεριώδες, αλλά δεν περιλαμβάνεται στα πιθανά λευκά που χρησιμοποιήθηκαν στην εικόνα.

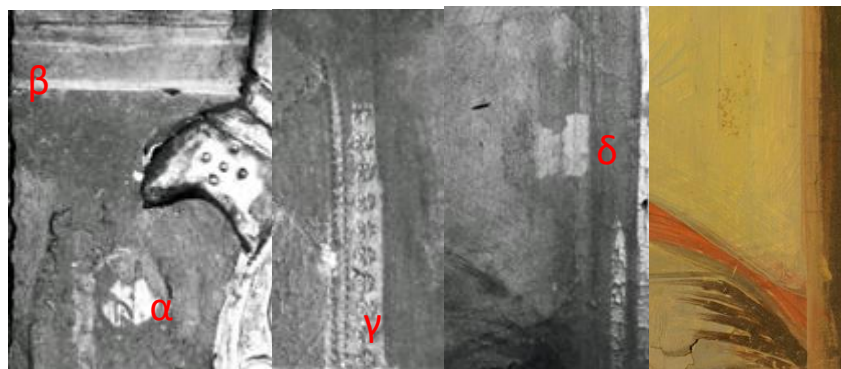
απορροφά το υπεριώδες. Οι λευκές περιοχές που εμφανίζονται ανοιχτόχρωμες στην ανάκλαση UV μπορεί να συνίστανται είτε από λευκό του μολύβδου είτε από λιθοπόνιο²⁷ (Cosentino, 2015).

Καθώς η ύπαρξη βερνικιού δεν επηρεάζει την απόδοση της χρωστικής στο UVR, εκτός από πιθανή αλλαγή έντασης της φωτεινότητας (Cosentino, 2014), και γνωρίζοντας ότι οι κόκκινες χρωστικές εμφανίζονται σκούρες στην ανάκλαση υπεριώδους, οι ανοιχτές περιοχές που παρατηρούνται στο κάτω μέρος του ενδύματος του Χριστού – ιδίως στα γόνατα – μπορεί να οφείλονται στον αποχρωματισμό της περιοχής (Εικόνα 3-11).



Εικόνα 3-11: Ένδυμα Χριστού (UVR)

Στο σύνολο της εικόνας, οι περιοχές που εμφανίζονται ανοιχτόχρωμες στην ανάκλαση του υπεριώδους είναι: α) τμήμα του αριστερού κυκλικού σχήματος, β) η εσωτερική γραμμή του περιμετρικού διάκοσμου, γ) τμήμα της αυθεντικής ζωγραφικής στο μανίκι της Παναγίας και δ) μικρά ορθογώνια σχήματα πάνω από τον αριστερό ώμο της Παναγίας. Ειδικά τα τελευταία, δεν διακρίνονται στο ορατό (Εικόνα 3-12).

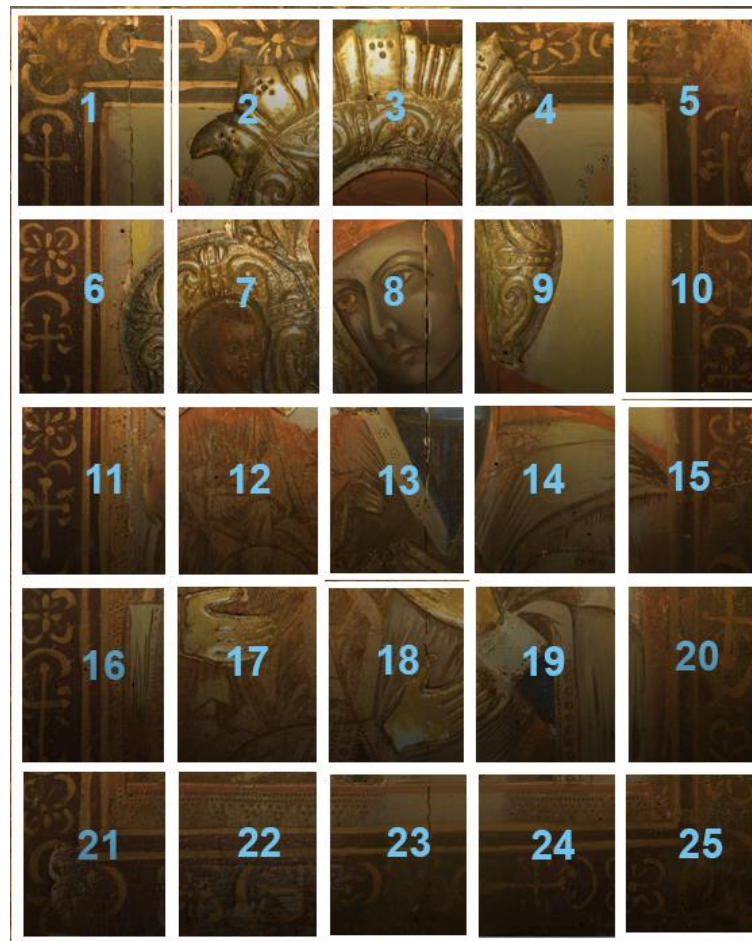


Εικόνα 3-12: Ανοιχτόχρωμες περιοχές UVR: α-δ. Δεξιά, το (δ) στο ορατό

²⁷ Η πληροφορία αυτή δεν μπόρεσε να αξιοποιηθεί αντικειμενικά, αφού και οι δύο χρωστικές έχουν πιθανά χρησιμοποιηθεί.

3.1.3 ΥΠΕΡΦΑΣΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΜΕ CAMERA MUSIS HS

Για τις ανάγκες της απεικόνισης, η εικόνα χωρίστηκε σε 25 νοητά τμήματα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3-13. Παρότι τα τμήματα επικαλύπτονταν μεταξύ τους (προκειμένου να είναι ευκολότερη η σύνθεση τους με κατάλληλο λογισμικό), η κύρτωση της εικόνας δεν επέτρεψε την εξαγωγή συνολικής απεικόνισης χωρίς παραμορφώσεις. Έτσι, για να υπάρχει μια γενική άποψη της εικόνας σε κάθε μήκος κύματος, συνενώθηκαν τα κεντρικά τμήματα του πλέγματος (7, 8, 9, 12, 13, 14, 17, 18, 19), που περιέχουν και την σημαντικότερη ζωγραφική πληροφορία.



Εικόνα 3-13: Το πλέγμα φωτογράφισης

Στην Εικόνα 3-14 φαίνεται το συγκεντρωτικό αποτέλεσμα στα 800nm, ενώ στη συνέχεια αποδίδονται τα 1000nm, τα λανθασμένα χρώματα (FCIR) και το VIS (Εικόνα 3-15, Εικόνα 3-16 και Εικόνα 3-17, αντίστοιχα).



Εικόνα 3-14: 800nm



Εικόνα 3-15: 1000nm

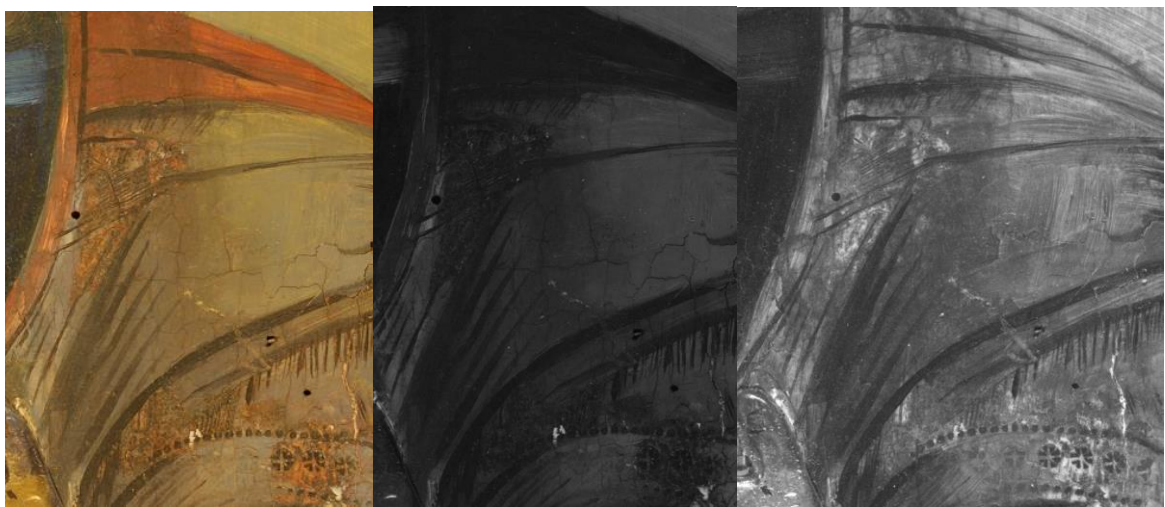


Εικόνα 3-16: FCIR

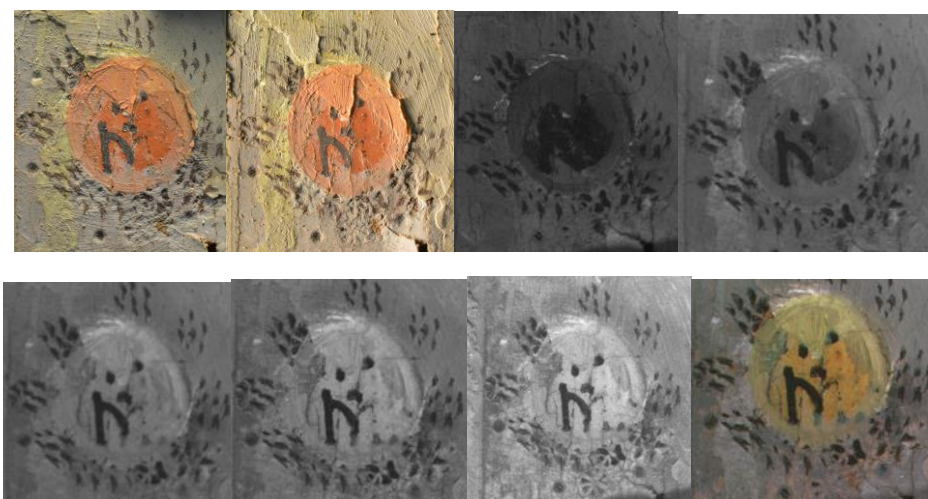


Εικόνα 3-17: VIS

Η παρατήρηση της ανάκλασης των διαφόρων μηκών κύματος, παρέχει πληροφορίες για τα ζωγραφικά στρώματα, ανάλογα με το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας. Ακόμη, πιθανώς διασαφηνίζει λεπτομέρειες που δεν είναι απόλυτα αντιληπτές σε άλλες απεικονίσεις. Για παράδειγμα, στην Εικόνα 3-18 διευκρινίζεται το σχήμα του αστεριού στον αριστερό ώμο της Παναγίας στα 1000nm, ενώ ταυτόχρονα φαίνεται ο διαφορετικός τρόπος συμπεριφοράς της χρωστικής στο πάνω μέρος του ώμου (κόκκινο) σε σχέση με το κάτω μέρος (γκρι), αφού στα 500nm η κόκκινη χρωστική απορροφά την ακτινοβολία (στα 600nm αρχίζει να ανακλά έντονα), σε αντίθεση με την γκριζα περιοχή που έχει μικρότερη διαφοροποίηση στην απορρόφηση.



Εικόνα 3-18: Αριστερός ώμος Παναγίας, ορατό (αριστερά), 500nm (κέντρο) & 1000nm (δεξιά)



Εικόνα 3-19: Αριστερό κυκλικό σχήμα. Από πάνω αριστερά: ορατό, επαπτόμενος, 460nm, 560nm, 660nm, 800nm, 1000nm, FCIR

Στην Εικόνα 3-19, οι διαφορετικές χρωστικές που έχουν χρησιμοποιηθεί στο κυκλικό σχήμα και παρατηρούνται τόσο μακροσκοπικά όσο και με τον επαπτόμενο φωτισμό, επιβεβαιώνονται από τα διαφορετικά λανθασμένα χρώματα, αλλά και τη διαφορετική συμπεριφορά στην ανάκλαση. Έτσι, το κεντρικό και πιο λαμπερό χρωματικά τμήμα, αρχίζει να ανακλά μετά τα 600nm, ενώ το επιζωγραφισμένο χρώμα γύρω στα 500nm. Το μικρό τριγωνικού σχήματος κομμάτι πάνω αριστερά στον κύκλο, παραμένει σταθερά απορροφητικό σε όλο το φάσμα. Ταυτόχρονα, τρία διαφορετικά λανθασμένα χρώματα αποδίδονται: πορτοκαλί, κίτρινο και γκριζοπράσινο, αντίστοιχα.

Τα διαφορετικά μήκη κύματος έχουν και διαφορετικό βαθμό διείσδυσης. Στην Εικόνα 3-20 (που αφορά διακοσμητική λεπτομέρεια στην αριστερή πλευρά του πλαισίου), στα 1000nm διακρίνονται ευκρινώς κάποιες πινελιές πάνω από το κρακελάρισμα, οπότε πρόκειται για επιζωγράφιση πάνω από περιοχή με βερνίκι (πιθανότατα τμήμα της αρχικής ζωγραφικής). Η πληροφορία αυτή δεν είναι αντιληπτή στις υπόλοιπες λήψεις.



Εικόνα 3-20: Διακοσμητική λεπτομέρεια. Από αριστερά: 800nm, 1000nm, FCIR, VIS

Οι φασματικοί κύβοι, όπως στην Εικόνα 3-21, επιτρέπουν την παρακολούθηση της συμπεριφοράς χρωστικών στα διαφορετικά μήκη κύματος. Προκειμένου να γίνει αντιληπτή η διαφοροποίηση της απορροφητικότητας, χρειάζεται να γίνει σύγκριση με κλίμακα ανακλαστικής ικανότητας η οποία να επεκτείνεται και στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος, ειδάλλως η εκτίμηση είναι υποκειμενική επηρεάζεται από τη διαφορά αντίθεσης με τα γειτονικά χρώματα. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, στα 420nm το τμήμα ανάμεσα στα φωτοστέφανα φαίνεται εξαιρετικά λευκό σε σχέση με τα 1000nm, αλλά στην πραγματικότητα σε όλα τα μήκη κύματος ανακλά σταθερό ποσοστό.

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ 420-1000nm, γίνεται μια προσπάθεια να αντληθούν πληροφορίες, αποκλειστικά από τα φάσματα ανάκλασης διάφορων σημείων, σχετικά με τις χρωστικές.



Εικόνα 3-21: Φασματικός κύβος 420-1000nm (Χριστός)

Η απόδοση των λανθασμένων χρωμάτων στις χρωστικές δεν μπορεί να είναι απόλυτη, αφού διάφοροι παράγοντες (όπως η μίξη χρωστικών, η συγκέντρωση τους στο συνδετικό, το πάχος των στρωμάτων, ακαθαρσίες) επηρεάζουν το τελικό χρώμα (Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993, p. 164). Όμως μπορούμε να συμπεράνουμε αν η χρωστική απορροφά ή ανακλά το υπέρυθρο, αφού π.χ. οι κόκκινες χρωστικές που ανακλούν το υπέρυθρο θα εμφανίζονται κίτρινες ($G+R=Y$), ενώ όταν το απορροφούν εμφανίζονται ως πράσινες. Παρατηρώντας το μαφόριο της Παναγίας (Εικόνα 3-22), παρατηρούμε ότι και οι δύο κόκκινες χρωστικές (αρχική και επιζωγράφιση) ανακλούν το υπέρυθρο σε διάφορες αποχρώσεις του κίτρινου. Ανατρέχοντας στη σχετική βιβλιογραφία, συναντάμε πληθώρα κόκκινων χρωστικών που εμφανίζουν κίτρινο ή κίτρινο-πορτοκαλί λανθασμένο χρώμα (Πίνακας 3-2), συνεπώς είναι αδύνατη η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για το είδος της χρωστικής μόνο από το λανθασμένο χρώμα.



Εικόνα 3-22: Το μαφόριο της Παναγίας, ορατό (αριστερά) και FCIR (δεξιά)

3-59	Rose madder	red	orange
3-61	Alizarin madder, dark	red	orange
3-66	Cinnabar	red	orange yellow
3-63	Cadmium red #1 light	red	orange yellow
3-62	Alizarin madder, light	red	orange yellow
1-19	Cadmium vermilion	red	yellow
6-5	Cadmium red medium light	red	yellow
3-70	Scarlet vermilion	red	yellow
1-23	Rose madder, genuine	red	yellow
5-5	Iron oxide red 297	red	yellow
1-18	Mars red (art. iron oxide)	red brown	green
4-75	Terra pozzuoli	red brown	green brown
4-76	English red	red brown	green brown
1-17	Mars violet (iron oxide)	red brown	green, dark
3-64	Cadmium red #4	red brown	orange
1-21	Cadmium red deep	red brown	orange
4-77	Venetian red	red brown	yellow
1-15	Rose madder, deep	red, dark	orange
1-14	Carmine madder	red, dark	orange
1-16	Alizarin crimson	red, dark	orange
3-60	Rose madder	red, light	yellow, light
1-22	Vermilion (cinnabar)	red orange	yellow
1-24	Scarlet lake	red orange	yellow

*Πίνακας 3-2: Λανθασμένα χρώματα (τελευταία στήλη) διαφόρων κόκκινων χρωστικών
 [Πηγή: (Moon, et al., 1992)]*

Παρά ταύτα, στον Πίνακα 3-3 γίνεται μια εκτίμηση πιθανών χρωστικών, με βάση τα λανθασμένα χρώματα, για τα κυριότερα χρώματα της εικόνας (20 επιλεγμένα σημεία, Εικόνα 3-23). Για την ανάλυση αυτή χρησιμοποιήθηκε ο πίνακας πρότυπων χρωστικών και των λανθασμένων χρωμάτων τους, που συνοδεύει τη MuSIS (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5). Η σύγκριση έγινε με τη βοήθεια των προγραμμάτων Photoshop & Photoscape, ενώ στο ίδιο Παράρτημα παρατίθεται αναλυτικά η οπτική αντιστοίχιση ανά σημείο (Πίνακας 5-2).



Εικόνα 3-23: Επιλεγμένα σημεία ανάλυσης λανθασμένων χρωμάτων

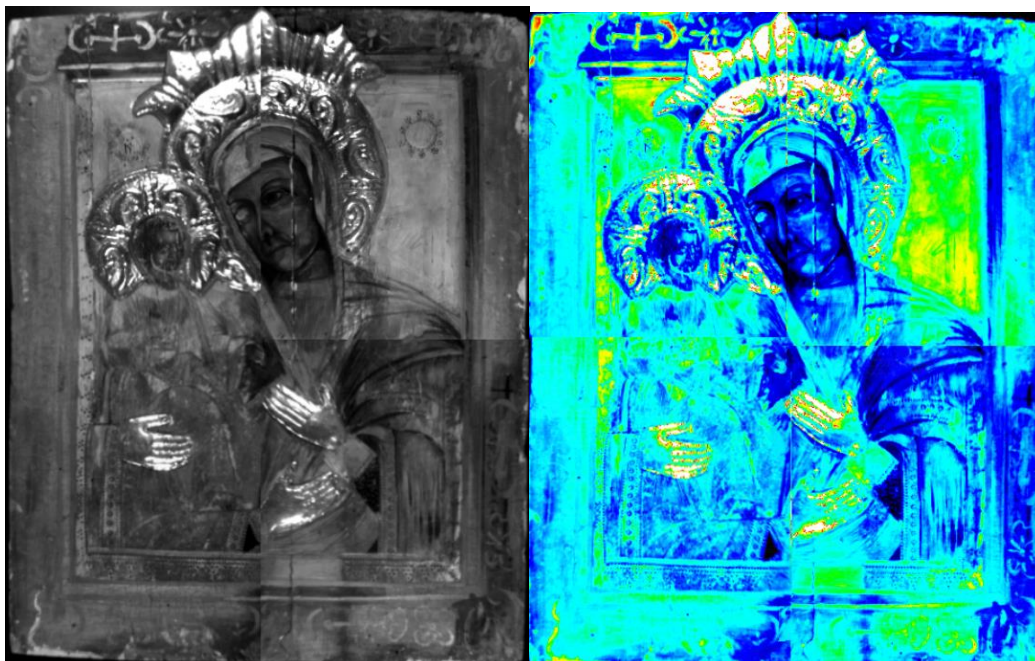
No	Χρώμα στο ορατό	False color ²⁸	Πιθανή χρωστική
1	Λευκό στο αριστερό μανίκι	Γκρι-γαλάζιο	Λευκό μολύβδου ή Λευκό ψευδαργύρου
2	Λευκό ανάμεσα στα φωτοστέφανα	Γκρι-γαλάζιο	Λευκό μολύβδου ή Λευκό ψευδαργύρου
3	Κιτρινοπράσινο φόντο	Γκρι	Κίτρινο μολύβδου
4	Μπλε στο λαιμό Παναγίας	Μαύρο	Kupfer (II)- Acetat ²⁹
5	Μπλε στο αριστερό μανίκι	Μαύρο	Kupfer (II)- Acetat
6	Μπλε στο δεξί χέρι 2	Μαύρο	Kupfer (II)- Acetat
7	Κόκκινο μαφορίου (αρχική)	Καφέ-Πορτοκαλί	Κόκκινο Αγγλίας
8	Κόκκινο μαφορίου (επιζωγράφιση)	Καφέ	Σιέννα ωμή ανοιχτή
9	Γκρι-κίτρινο μαφορίου (αποχρωματισμός)	Γκρι- μπλε	Κίτρινο μολύβδου ή Ιταλική χρυσή ώχρα
10	Κόκκινο ενδύματος Χριστού	Καφέ- πορτοκαλί	Γαλλική Ώχρα ή Κόκκινο Αγγλίας
11	Πορτοκαλί κύκλου δεξιά	Γκρι- κίτρινο	Κίτρινο μολύβδου ή Κίτρινο χρωμίου
12	Πορτοκαλί κύκλου αριστερά	Γκρι- πορτοκαλί	Ιταλική Χρυσή Ώχρα ή Κίτρινη Ώχρα
13	Κόκκινο-πορτοκαλί κύκλου αριστερά	Πορτοκαλί- καφέ	Κόκκινο Αγγλίας ή Βερμιγιόν
14	Σάρκωμα Παναγίας (γκρι-μπεζ)	Μπλε- γκρι	Κίτρινο μολύβδου ή ώχρα
15	Άνοιγμα Παναγίας (καφέ)	Σκούρο γκρι	Kupfer (II)- Acetat ή Μαύρο
16	Σάρκωμα Χριστού (ανοιχτό καφέ)	Καφέ-γκρι	Κίτρινη ώχρα
17	Άνοιγμα Χριστού (καφέ-κόκκινο)	Γκρι- καφέ	Γαλλική Ώχρα ή Σιέννα Ωμή Ανοιχτή
18	Πλαισίο κάτω (Κόκκινο- πορτοκαλί)	Καφέ-κίτρινο ανοιχτό	Γαλλική ώχρα
19	Διακοσμητική ταινία δεξιά (καφέ-χρυσό)	Γκρι ανοιχτό	Κίτρινη ώχρα
20	Διακοσμητική ταινία δεξιά (καφέ-μαύρο)	Μαύρο	Μαύρο

Πίνακας 3-3: Οι κυριότερες χρωστικές της εικόνας και τα λανθασμένα τους χρώματα [σύμφωνα με τον πρότυπο πίνακα χρωστικών της MuSIS]

²⁸ Τα λανθασμένα χρώματα εκτιμήθηκαν και αποδόθηκαν κατά προσέγγιση, σύμφωνα με τον πίνακα πρότυπων χρωστικών και την σχετική κλειδα.

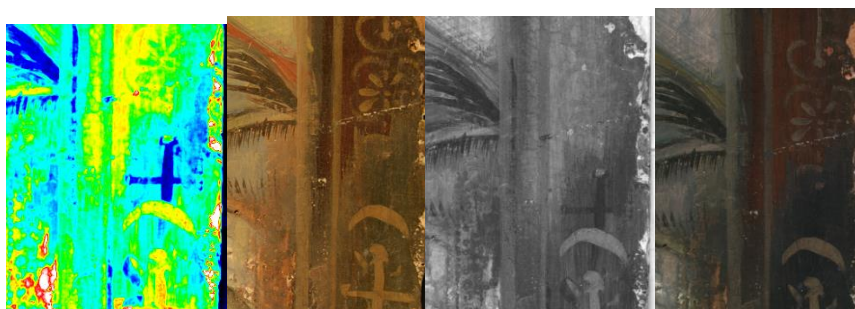
²⁹ Copper (II) acetate (Cu(CH₃COO)₂). Διευκρινίζεται ότι στον πίνακα προτύπων χρωστικών δεν συμπεριλαμβάνεται το μπλε Πρωσίας, που είναι και η πιθανότερη χρωστική των σημείων 4, 5, 6.

3.1.4 ΑΝΑΚΛΑΣΤΟΓΡΑΦΙΑ/ ΘΕΡΜΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΜΕ InGaAs



Εικόνα 3-24: InGaAs, συνεχές φάσμα (αριστερά) και False colors (δεξιά)

Το αποτέλεσμα της υπέρυθρης ανακλαστογραφίας φαίνεται στην Εικόνα 3-24. Παρότι η InGaAs χρησιμοποιεί τα μήκη κύματος από 900 ως 1700nm, προσφέρει μόνο συνεχές φάσμα και μάλιστα μικρής ευκρίνειας³⁰. Στις λήψεις που έγιναν σε επιμέρους λεπτομέρειες της εικόνας, διακρίνεται σταυροειδές σχήμα στη δεξιά πλευρά του διακοσμητικού πλαισίου, που είναι ορατό μόνο στα 1000nm στις υπόλοιπες απεικονιστικές τεχνικές.

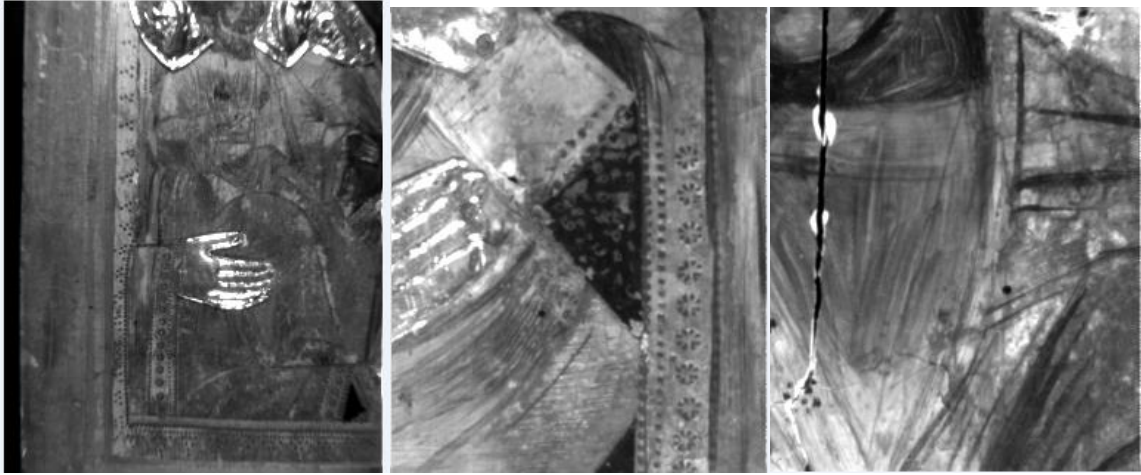


Εικόνα 3-25: Λεπτομέρεια διακόσμησης. Από αριστερά: InGaAs fc, ορατό, 1000nm, FCIR

Παρατηρώντας τη συμπεριφορά των μπλε χρωστικών στα αποτελέσματα της InGaAs, διακρίνουμε τρεις διαφορετικές συμπεριφορές (Εικόνα 3-26), αφού το μπλε στο δεξί χέρι 2 συνεχίζει να απορροφά έντονα, το μπλε στο αριστερό χέρι αφήνει να φανεί το υποκείμενο σχέδιο³¹ αλλά παραμένει σκούρο, ενώ το μπλε στο λαιμό αφήνει να διαφανούν οι πινελιές.

³⁰ Η εικόνα χωρίστηκε σε έξι νοητά τμήματα για αυτή τη φωτογράφιση, έναντι 25 της MuSIS.

³¹ Το σχέδιο έχει εντοπιστεί στα 1000nm και στην ακτινογραφία.



Εικόνα 3-26: Συμπεριφορά των μπλε σημείων στο NIR. Από αριστερά: δεξί χέρι 2, αριστερό χέρι, λαιμός

Το μπλε της Πρωσίας (όπως και ο αζουρίτης) γίνεται διάφανο μετά τα 1500nm στην ανάκλαση IR. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη και τα αποτελέσματα των λανθασμένων χρωμάτων FCIR (όπου αποδίδεται ως μαύρο), το μπλε στο λαιμό αναγνωρίζεται ως πρωσικό μπλε. Για το μπλε στα μανίκια όμως – αν και έχουν το ίδιο λανθασμένο χρώμα – δεν προκύπτει το ίδιο συμπέρασμα, οπότε πρόκειται μάλλον για μίξη χρωστικών.

3.1.5 ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΑ (X-RAY)



Εικόνα 3-27: Ακτινογραφία (X-ray) σε συσκευή CPI CMP200 (55kVp, 5mAs)



Εικόνα 3-28: Ακτινογραφία (X-ray) σε συσκευή CPI CMP200 (40kVp, 2mAs)

Στην Εικόνα 3-27 και στην Εικόνα 3-28, διακρίνονται ευκρινώς τα μεταλλικά στοιχεία του έργου, καθώς δεν διαπερνώνται από την ακτινοβολία ακτίνων X και απεικονίζονται με λευκό χρώμα. Ταυτόχρονα είναι ευκρινείς οι ρωγμές του φορέα (κεντρική και Τμήμα 1), καθώς και τα τρέσα στην οπίσθια πλευρά. Διακρίνεται ακόμη το μέγεθος της βιολογικής προσβολής, αφού αποκαλύπτεται δίκτυο αυλακιών, ιδιαίτερα στο Τμήμα 1 (που δεν είναι εμφανές στην μακροσκοπική παρατήρηση).

Όσον αφορά στη ζωγραφική επιφάνεια, είναι εμφανής η χάραξη που χρησιμοποιήθηκε για το προσχέδιο της εικόνας, πιθανότατα από τη μεταφορά του σχεδίου από αντίβολο (πιο εμφανής στην Εικόνα 3-28). Η χάραξη ήταν μια δημοφιλής τακτική σχεδίασης, όταν χρησιμοποιούνταν μεταλλικό φύλλο στο φόντο, αφού κάθε άλλος τρόπος σχεδίασης δεν θα ήταν αναγνώσιμος κάτω από το ασημένιο ή χρυσό φύλλο. Τον 17^ο αιώνα, η χάραξη χρησιμοποιήθηκε για τον τονισμό των πτυχών των ενδυμάτων, ενώ διαδόθηκε ευρέως ως πρακτική τον 18^ο και 19^ο αιώνα (Cristache, et al., 2015, p. 1035). Η ακτινογραφία αποκαλύπτει ύπαρξη προσχεδίου και στα δύο δεξιά χέρια της Παναγίας, ενώ ο Χριστός φαίνεται να κρατάει κύλινδρο (πιθανά ειλητάριο) στο αριστερό του χέρι (Εικόνα 3-30), το οποίο είναι επιζωγραφισμένο.

Με υπόλευκες αποχρώσεις φαίνονται και όλα τα στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό, αφού έχουν μεγάλο ποσοστό απορρόφησης της ακτινοβολίας. Έτσι, το λευκό του μολύβδου που αναγνωρίζεται από αυτή του την ιδιότητα (Daniilia, et al., 1999, p. 59) φαίνεται να έχει χρησιμοποιηθεί στην αρχική ζωγραφική στα φωτίσματα των προσώπων, στα χέρια και στο πόδι του Χριστού, στην περιμετρική ταινία και στο κυκλικό σχήμα αριστερά, καθώς και σε ένα μικρό τμήμα της περιοχής ανάμεσα στα φωτοστέφανα (λευκή στο ορατό).

Κάποιες διαφορές εντοπίζονται ανάμεσα στην ακτινογραφία και τη μακροσκοπική αποτύπωση της εικόνας (Εικόνα 3-29), όπως ήταν αναμενόμενο λόγω της εκτενούς επιζωγράφησης. Στο δεξί χέρι 1 το πάμφυλλο είναι σε ελαφρά διαφορετική θέση από το υποκείμενο σχέδιο (όπως άλλωστε φαίνεται και μακροσκοπικά), ενώ το ίδιο ισχύει και για το δεξί χέρι 2 (Εικόνα 3-31). Ο αριστερός ώμος της Παναγίας έχει σχεδιαστεί πιο κάτω από την παρούσα του θέση και ο αριστερός βραχίονας πιο μέσα.



*Εικόνα 3-29: Η ακτινογραφία (αρνητικό) συγκριτικά με το ορατό σχέδιο
(το σχέδιο της χάραξης φαίνεται εδώ με μαύρο χρώμα)*



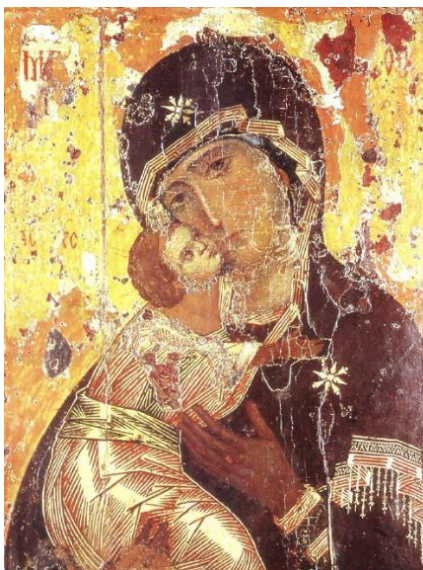
Εικόνα 3-30: Το αριστερό χέρι του Χριστού.
Διακρίνεται πιθανώς ειλητάριο



Εικόνα 3-31: Δεξί χέρι 2. Διακρίνεται το προσχέδιο
σε άλλη θέση από το πάμφυλλο

Στο ωμοφόριο της Παναγίας (Εικόνα 3-32) διακρίνεται σχέδιο κατά μήκος του προσώπου και του λαιμού της, το οποίο δεν είναι αντιληπτό στο ορατό. Ακόμα, στο κέντρο του κεφαλόδεσμου φαίνεται αστεροειδές σχήμα, που επίσης έχει καλυφθεί.

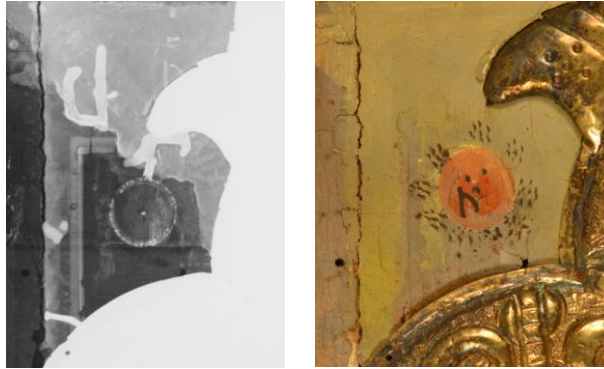
Εικόνα 3-32: Το μαφόριο της Παναγίας
στο X-ray



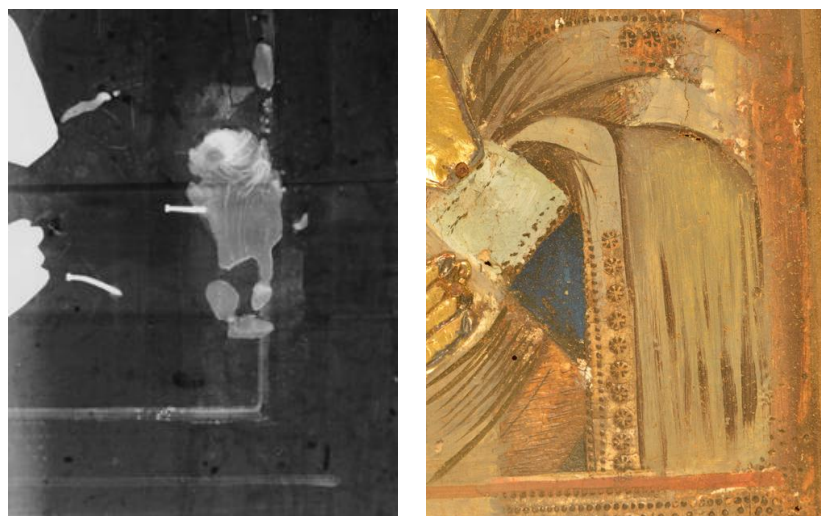
Η απεικόνιση αστεριών στην εσθήτα της Παναγίας είναι συνήθης στις βυζαντινές και μεταβυζαντινές εικόνες (π.χ. Εικόνα 3-33). Τα αστέρια είναι συνήθως τρία (στο κεφάλι και στους δύο ώμους – ο δεξιός εδώ δεν είναι ορατός), αλλά ο συμβολισμός τους δεν είναι ξεκάθαρος. Πιθανόν να συνδέεται με την Αγία Τριάδα ή να προέρχεται από νυφικά έθιμα αραβικών χωρών (Zoetmulder, 2010, p. 63).

Εικόνα 3-33: Παναγία του Βλαδιμήρ (12^{ος} αι.), λεπτομέρεια.
Πανακοθήκη Τρετιακώφ, Μόσχα
[Πηγή: (Βοκοτόπουλος, 1995, p. 51)]

Ταυτόχρονα, εντοπίζεται πλαίσιο με διακοσμητικές λεπτομέρειες, υπόλευκου χρώματος, γύρω από τις δύο μορφές (πάνω αριστερά και κάτω δεξιά), το οποίο δε φαίνεται στο ορατό (Εικόνα 3-34). Ακόμα, το κυκλικό σχήμα φαίνεται να έχει σχεδιαστεί εξ αρχής και μάλιστα με διαβήτη, αφού είναι τέλειος κύκλος.



Εικόνα 3-34: Το πλαίσιο που διακρίνεται στην ακτινογραφία (αριστερά), δε φαίνεται στο ορατό
Ιδιαίτερα στο αριστερό τμήμα της Παναγίας, το πλαίσιο στην ακτινογραφία δε συμφωνεί με την απεικόνιση, υποδηλώνοντας επέκταση της αρχικής ζωγραφικής στο σημείο αυτό. Στο αριστερό μανίκι της Παναγίας, κοντά στο πάμφυλλο, διακρίνονται λεπτομέρειες που έχουν επιζωγραφιστεί (Εικόνα 3-35).



Εικόνα 3-35: Διαφορά στο πλαίσιο και στο μανίκι

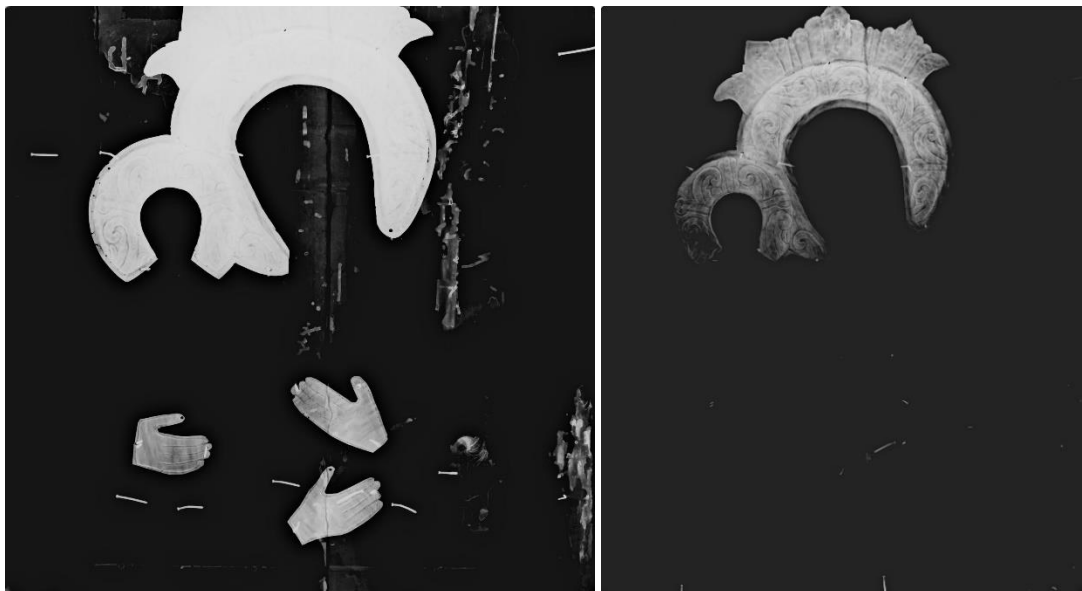
Δίπλα στο φωτοστέφανο της Παναγίας και στα δεξιά αυτού διακρίνεται διακοσμητική λεπτομέρεια (με το ίδιο μοτίβο που υπάρχει στο περίγραμμα του κύκλου αριστερά), η οποία δε φαίνεται με οπτική παρατήρηση (Εικόνα 3-36). Λόγω της θέσης του σημείου και του σχήματος της λεπτομέρειας, υποδεικνύει ζωγραφισμένο φωτοστέφανο που έχει καλυφθεί.



Εικόνα 3-36: Η διακοσμητική λεπτομέρεια στην ακτινογραφία (αριστερά) έχει καλυφθεί

Οι περιοχές στο κέντρο, το πάνω μέρος και το δεξί κεντρικό τμήμα, που εμφανίζουν μεγάλη απορρόφηση, καλύπτουν κάθε πληροφορία που μπορεί να υπήρχε στη ζωγραφική επιφάνεια, ενώ πιθανότατα οφείλονται σε κάποιο επικαλυπτικό ή συμπληρωματικό υλικό που εφαρμόστηκε στην οπίσθια όψη της εικόνας, ίσως για την αντιμετώπιση της βιοφθοράς (Daniilia, et al., 1999).

Προκειμένου να εξεταστεί η σύσταση των πάμφυλλων, η εικόνα ακτινογραφήθηκε στα 75 και 100kV. Αποδείχτηκε διαφορά στο πάχος των πάμφυλλων, αφού στα 100kV τα καλύμματα των χεριών διαπερνώνται πλήρως από τις ακτίνες Χ, όχι όμως και τα φωτοστέφανα.



Εικόνα 3-37: Αριστερά: 75 kV 50 mAs. Δεξιά: 100kV 80 mAs

3.1.6 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΕΥΡΗΜΑΤΑ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Οι απεικονιστικές τεχνικές προσφέρουν μεγάλη ποικιλία πληροφοριών, οι οποίες μπορούν να δώσουν μία κατ' αρχήν εκτίμηση για τη στρωματογραφία και τα υλικά κατασκευής, κυρίως των ανόργανων συστατικών. Ο συνδυασμός των ευρημάτων των διαφόρων τεχνικών μπορεί ενίοτε να διευκρινίσει τα ερωτήματα που υπάρχουν γύρω από τις χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν στο έργο τέχνης, αλλά δεν είναι πάντα προφανής ο βέλτιστος τρόπος για να συγκριθούν αυτά τα ευρήματα.

Έχουν προταθεί διάφορα διαγράμματα ροής για την αξιοποίηση όλων των απεικονιστικών τεχνικών. Στα πλαίσια αυτής της πτυχιακής, έγινε προσπάθεια να εφαρμοστεί η μέθοδος που προτείνει ο Cosentino (Cosentino, 2014), καθώς δεν απαιτεί ειδικό εξοπλισμό ή λογισμικό όπως άλλες προτεινόμενες μεθοδολογίες (π.χ. (Stratis, et al., 2014)). Τα αποτελέσματα δεν ήταν πάντα καταληκτικά, ειδικά για τις κόκκινες χρωστικές που αποτελούν και την πλειονότητα των χρωστικών της εξεταζόμενης εικόνας. Λεπτομέρειες σχετικά με τη διαδικασία και τους πίνακες αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6: ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ.

Στην πραγματικότητα, πολλές φορές χρησιμοποιήθηκαν ως επιβεβαίωση τα αποτελέσματα από τις μεθόδους EXA που εφαρμόστηκαν στην εικόνα. Όπως συζητιέται και στο κεφάλαιο 4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ, η αξιοποίηση των μη επεμβατικών μεθόδων ανόργανης ανάλυσης διευκολύνει το έργο του συντηρητή και ίσως θα έπρεπε να συμπεριλαμβάνονται πλέον στις μεθόδους εξέτασης έργων τέχνης στην καθημερινή πρακτική της συντήρησης.

Στον Πίνακα 3-4 παρατίθενται συγκριτικά τα ευρήματα των απεικονιστικών τεχνικών, όσον αφορά στις βασικότερες χρωστικές (στα 20 επιλεγμένα σημεία της Εικόνας 3-23). Στις καφέ και μαύρες χρωστικές, η μέθοδος του Cosentino δεν δίνει αποτελέσματα. Σε αυτές, όπως και στις περιπτώσεις που δεν υπήρχαν καταληκτικά αποτελέσματα, γινόταν σύγκριση των ευρημάτων των λανθασμένων χρωμάτων (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5) και των διαγραμμάτων ανάκλασης (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4), ώστε να εξαχθεί κάποιο αποτέλεσμα. Στην στήλη 'Πιθανή χρωστική³²', το μαύρο χρώμα σημαίνει καταληκτικό συμπέρασμα, το κόκκινο χρώμα αφορά συμπεράσματα της μεθοδολογίας Cosentino, ενώ το γαλάζιο χρώμα αφορά συμπεράσματα από τα λανθασμένα χρώματα και τα διαγράμματα ανάκλασης.

³² Στην ίδια στήλη: ΔΕ: δεν εφαρμόζεται, Κόκκινο ή κίτρινο Fe: σιδηρούχα χρωστική

No	Χρώμα στο ορατό	UVR	UVF	IR	IRRef	FCIR	Πιθανή χρωστική
1	Λευκό στο αριστερό μανίκι	Σκούρο	Λευκό-κίτρινο	Ανοιχτό	Ανοιχτό	Γκρι-γαλάζιο	Λευκό ψευδαργύρου
2	Λευκό ανάμεσα στα φωτοστέφανα	Σκούρο	Λευκό-κίτρινο	Ανοιχτό	Ανοιχτό	Γκρι-γαλάζιο	Λευκό ψευδαργύρου
3	Κιτρινοπράσινο φόντο	Σκούρο;	Κίτρινο	Ανοιχτό	Ανοιχτό	Γκρι	ΔΕ Κίτρινο Pb
4	Μπλε στο λαιμό Παναγίας	Σκούρο	Γαλάζιο	Σκούρο	Ανοιχτό	Μαύρο	Μπλε Πρωσίας
5	Μπλε στο αριστερό μανίκι	Σκούρο	Μπλε	Σκούρο	Σκούρο	Μαύρο	Μπλε Πρωσίας
6	Μπλε στο δεξί χέρι 2	Σκούρο	(βερνίκι)	Σκούρο	Σκούρο	Μαύρο	Μπλε Πρωσίας
7	Κόκκινο μαφορίου (αρχική)	Σκούρο	(βερνίκι)	Ανοιχτό	Ανοιχτό	Καφέ-Πορτοκαλί	Carmine Κόκκινο Fe
8	Κόκκινο μαφορίου (επιζωγράφιση)	Σκούρο	Σκούρο κόκκινο	Ανοιχτό	Ανοιχτό	Καφέ	Λάκα; Κόκκινο Fe
9	Γκρι-κίτρινο μαφορίου (αποχρωματισμός)	Σκούρο	Γκρι-κίτρινο	Ανοιχτό	Σκούρο κατά τόπους	Γκρι- μπλε	Ώχρα
10	Κόκκινο ενδύματος Χριστού	Ανοιχτό κατά τόπους	(βερνίκι)	Ανοιχτό	Σκούρο κατά τόπους	Καφέ-πορτοκαλί	Carmine Κόκκινο Fe
11	Πορτοκαλί κύκλου δεξιά	Σκούρο	Πορτοκαλί	Ανοιχτό	Ανοιχτό	Γκρι-κίτρινο	Κόκκινο Pb ΔΕ
12	Πορτοκαλί κύκλου αριστερά	Σκούρο	Πορτοκαλί	Ανοιχτό	Ανοιχτό	Γκρι-πορτοκαλί	Κόκκινο Pb Κόκκινο Fe
13	Κόκκινο-πορτοκαλί κύκλου αριστερά	Ανοιχτό	Ροζ (βερνίκι;)	Ανοιχτό	Ανοιχτό	Πορτοκαλί-καφέ	ΔΕ Κόκκινο Fe
14	Σάρκωμα Παναγίας (γκρι-μπεζ)	Σκούρο	Γκρι-μπεζ	Ανοιχτό	Σκούρο κατά τόπους	Μπλε- γκρι	Ώχρα
15	Άνοιγμα Παναγίας (καφέ)	Σκούρο	Σκούρο γκρι	Σκούρο	Σκούρο	Σκούρο γκρι	ΔΕ Μαύρο
16	Σάρκωμα Χριστού (ανοιχτό καφέ)	Σκούρο	(βερνίκι)	Ανοιχτό	Ανοιχτό	Καφέ-γκρι	ΔΕ Κίτρινο Fe
17	Άνοιγμα Χριστού (καφέ-κόκκινο)	Σκούρο	(βερνίκι)	Σκούρο	Σκούρο	Γκρι- καφέ	Κόκκινο Fe
18	Πλαίσιο κάτω κόκκινο	Σκούρο	(βερνίκι)	Ανοιχτό	Ανοιχτό	Καφέ-κίτρινο ανοιχτό	Κόκκινο Pb Κόκκινο Fe
19	Πλαίσιο δεξιά χρυσό	Ανοιχτό;	Χρυσο-κόκκινο	Ανοιχτό	Ανοιχτό;	Γκρι ανοιχτό	ΔΕ Κίτρινο Fe
20	Πλαίσιο δεξιά καφέ-μαύρο	Σκούρο	Υπόλευκο (βερνίκι;)	Σκούρο	Σκούρο	Μαύρο	ΔΕ Μαύρο

Πίνακας 3-4: Συγκεντρωτικά ευρήματα Απεικονιστικών Τεχνικών

3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Τα αποτελέσματα των μεθόδων ΕΧΑ παρατίθενται με τη χρονική σειρά που έγιναν, αφού προκειμένου να γίνει η δειγματοληψία, ελήφθησαν υπόψη τα ευρήματα από την εφαρμογή των απεικονιστικών τεχνικών και διενεργήθηκε μη επεμβατική ανάλυση ΧRF, ώστε να προσδιοριστούν οι πιο ενδιαφέρουσες περιοχές της εικόνας.

3.2.1 ΧRF

Η μη επεμβατική ανάλυση ΧRF εφαρμόστηκε σε 32 σημεία, που φαίνονται στην Εικόνα 3-38.



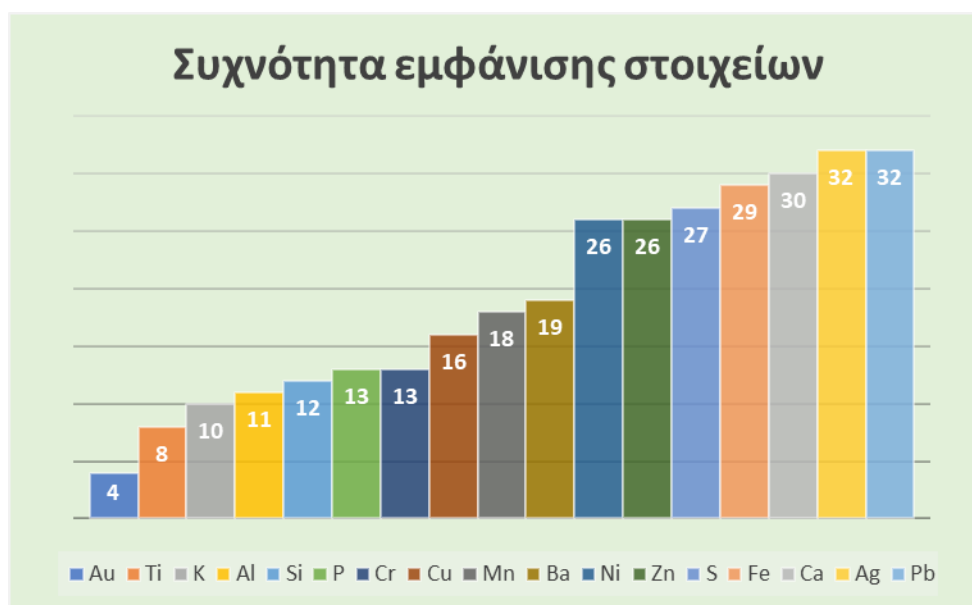
Εικόνα 3-38: Σημεία μη επεμβατικού ΧRF

Στα 32 σημεία ελέγχου ανιχνεύτηκαν συνολικά 17 στοιχεία, όπως φαίνονται στον Πίνακα 3-5.

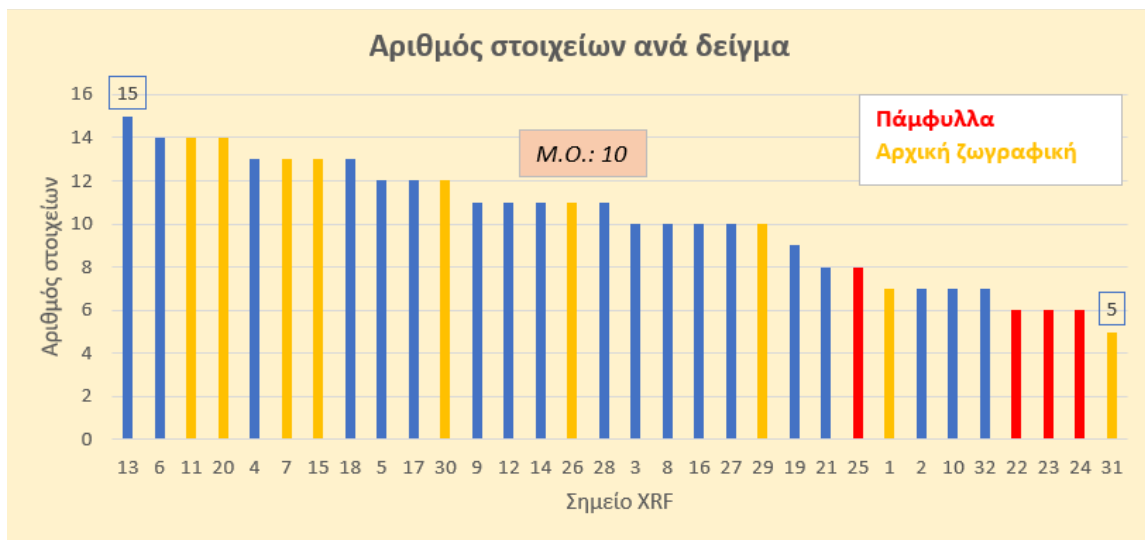
		ΣΗΜΕΙΑ XRF																																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
ΣΤΟΙΧΕΙΑ	Al				✓	✓	✓					✓		✓		✓	✓	✓	✓								✓							
	Si	✓				✓	✓					✓		✓		✓												✓			✓	✓		
	P				✓	✓	✓		✓			✓	✓	✓	✓					✓		✓						✓		✓		✓		
	S	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	K				✓	✓	✓	✓						✓		✓	✓	✓	✓	✓		✓												
	Ca	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Ti							✓				✓				✓			✓		✓							✓			✓	✓		
	Cr		✓	✓	✓				✓	✓	✓		✓	✓	✓		✓			✓									✓	✓				
	Mn			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓		✓												✓	✓	✓	✓	
	Fe	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Ni	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
	Cu					✓	✓	✓				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Zn		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Ag	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Ba		✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓		✓							✓	✓			✓	
	Au																										✓	✓	✓	✓				
	Pb	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	

Πίνακας 3-5: Στοιχεία που ανιχνεύτηκαν στα σημεία XRF

Ο Pb και ο Ag ανιχνεύτηκαν σε όλα τα σημεία, ενώ Au βρέθηκε σε μόλις τέσσερα (στα πάμφυλλα). Η συχνότητα εμφάνισης των στοιχείων φαίνεται στο Γράφημα 3-1. Στο Γράφημα 3-2 δίνεται ο αριθμός στοιχείων που ανιχνεύτηκαν σε κάθε σημείο, ενώ διαφοροποιούνται χρωματικά τα σημεία που ανήκουν στην αρχική ζωγραφική, καθώς και τα πάμφυλλα. Παρατηρούμε ότι δεν επηρεάζεται ο αριθμός στοιχείων από την περιοχή που ανήκει το σημείο, ενώ κατά μέσο όρο ανιχνεύτηκαν 10 στοιχεία ανά σημείο.



Γράφημα 3-1: Συχνότητα εμφάνισης των 17 στοιχείων



Γράφημα 3-2: Αριθμός στοιχείων στα 32 σημεία ελέγχου XRF

Τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν σε κάθε σημείο, καθώς και οι πιθανές χρωστικές για κάθε σημείο, δίνονται στον Πίνακα 3-6 και στη συνέχεια συζητιούνται αναλυτικά.

ΣΗΜΕΙΟ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΣΤΟΙΧΕΙΑ (20kV, 10μΑ)	ΣΤΟΙΧΕΙΑ (50kV, 20μΑ)	ΠΙΘΑΝΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗ
1	Δεξί γόνατο Χριστού Κόκκινο-καφέ	S ³⁺ , S, Ca , Fe, <i>Ni</i> , Ag, <i>Pb</i>	Si, S, Ca , Fe, Ag, <i>Pb</i>	Γύψος (CaSO ₄) Σιδηρούχα γαία (Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ +SiO ₂ +κ.α)
2	Φόντο δεξιά Κιτρινωπό χρώμα	S, Ca, Cr, Zn , Ag, Ba, <i>Pb</i>	Ca, Zn , Ba, <i>Pb</i>	Λιθοπόνιο (BaSO ₄ +ZnS) Λευκό ψευδαργύρου (ZnO) Κίτρινο χρωμίου (PbCrO ₄) <i>Ανθρακικό ασβέστιο ή γύψος (CaCO₃ or CaSO₄)</i>
3	Κυκλικό σχήμα δεξιά Ερυθρωπό χρώμα (πορτοκαλί)	S, Ca, Cr, <i>Mn</i> , <i>Fe</i> , <i>Ni</i> , Zn , Ag, Ba, <i>Pb</i>	Ca, Cr, Zn , Ba, <i>Pb</i>	Λιθοπόνιο <i>Ίχνη: Όμπρα ή σιένα (λόγω Mn)</i> Πορτοκαλί χρωμίου Λευκό ψευδαργύρου
4	Εσωτερική περιμετρική ταινία, δεξιά Καφέ χρώμα	<i>Al</i> , <i>P</i> , S, K, Ca , <i>Cr</i> , <i>Mn</i> , <i>Fe</i> , <i>Ni</i> , Zn, Ag, Ba, <i>Pb</i>	Ca, Fe, Zn , Ba, <i>Pb</i>	Λιθοπόνιο Ανθρακικό ασβέστιο ή γύψος Σιένα ή/και κόκκινο χρωμίου Λευκό ψευδαργύρου <i>Μαύρο</i>
5	Εσωτερική περιμετρική ταινία δεξιά Χρυσό-κίτρινο χρώμα	<i>Si</i> , S, K, Ca, Mn, <i>Fe</i> , <i>Ni</i> , Cu , Zn, Ag, Ba, <i>Pb</i>	Ca, <i>Fe</i> , Cu, Zn , Ba, <i>Pb</i>	Λιθοπόνιο Ανθρακικό ασβέστιο ή γύψος Όμπρα ή σιένα Κονία Cu & Zn
6	Διακοσμητική περιμετρική ταινία, δεξιά, δίπλα στα 4 & 5 Καφέ χρώμα	<i>Al</i> , <i>Si</i> , <i>P</i> , S, K, Ca , Mn, Fe , <i>Ni</i> , <i>Cu</i> , Zn, Ag, Ba, <i>Pb</i>	S, Ca, Mn, Fe , Zn, Ba, <i>Pb</i>	<i>Λιθοπόνιο;</i> Ανθρακικό ασβέστιο ή γύψος Όμπρα ή σιέννα <i>Μαύρο</i>
7	Εσωτερική περιμετρική ταινία, κάτω αριστερά (αυθεντική ζωγραφική) Καφέ χρώμα	<i>Al</i> , <i>Si</i> , <i>P</i> , S, K, Ca, <i>Ti</i> ³⁺ , <i>Mn</i> , <i>Fe</i> , <i>Cu</i> , Zn, Ag, <i>Pb</i>	S, K, Ca, <i>Ti</i> , <i>Mn</i> , <i>Fe</i> , <i>Cu</i> , Zn, <i>Pb</i>	Γύψος Όμπρα ή σιέννα <i>Μαύρο;</i>

³³ Με *italics* σημειώνονται τα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν σε πολύ μικρή ποσότητα, ενώ με **bold** αυτά που έχουν συντριπτική υπεροχή (αν υπάρχουν).

³⁴ Παρότι το λευκό του τιτανίου ανακαλύφθηκε τον 20^ο αι., διοξείδιο του τιτανίου ανιχνεύεται σε έργα τέχνης πριν τη βιομηχανική επανάσταση, λόγω του ορυκτού ρουτίλιου (rutile) που έχει χρησιμοποιηθεί ως χρωστική (Laver, 1997). Το ρουτίλιο εμφανίζεται επίσης σε κρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, ενώ μικροσκοπικές βελόνες ρουτίλιου είναι ευρέως διαδεδομένες σε άργιλους και σχιστόλιθους. (<https://www.britannica.com/science/rutile>)

ΣΗΜΕΙΟ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΣΤΟΙΧΕΙΑ (20kV, 10μΑ)	ΣΤΟΙΧΕΙΑ (50kV, 20μΑ)	ΠΙΘΑΝΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗ
8	Αριστερός ώμος Παναγίας Γκριζωπό χρώμα	S, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn , Ag, Ba, Pb	Ca, Cr, Fe, Zn , Ba, Pb	Λιθοπόνιο Λευκό ψευδαργύρου Πορτοκαλί χρωμίου ή/και μίνιο Σιέννα ³⁵ υποκείμενο στρώμα;
9	Αριστερό χέρι Παναγίας Γκριζωπό χρώμα	P, S, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn , Ag, Ba, Pb	Ca, Zn , Pb	Λευκό ψευδαργύρου Πορτοκαλί χρωμίου ή/και μίνιο <i>Μαύρο</i> ;
10	Μανίκι αριστερού χεριού Παναγίας Λευκό χρώμα	Ca, Cr, Fe, Zn , Ag, Pb	Ca, Cr, Fe, Zn , Ba, Pb	Λευκό ψευδαργύρου <i>Κίτρινο χρωμίου</i> ;
11	Μαφόριο Παναγίας (αυθεντική ζωγραφική) Κόκκινο χρώμα	Al, Si, P, S, K, Ca , Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb	S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ag, Ba, Pb	Γύψος Σιδηρούχα γαία (όμπρα ή σιέννα) <i>Zn & Ba επιμόλυνση από επιζωγράφιση</i>
12	Μαφόριο Παναγίας (επιζωγράφισ η) Κόκκινο χρώμα	P, S, Ca , Cr, Mn, Fe, Ni, Zn , Ag, Ba, Pb	Ca, Cr, Zn , Ba, Pb	Γύψος ή/και ανθρακικό ασβέστιο Λιθοπόνιο Σιένα Πορτοκαλί/κόκκινο χρωμίου Λευκό ψευδαργύρου
13	Αριστερός ώμος Παναγίας Κόκκινο σκούρο χρώμα	Al, Si, P, S, K, Ca , Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Ba, Pb	Ca, Cr, Fe, Zn , Ba, Pb	Γύψος ή/και ανθρακικό ασβέστιο Λιθοπόνιο Σιένα Πορτοκαλί/κόκκινο χρωμίου Λευκό ψευδαργύρου
14	Αριστερός ώμος Παναγίας Κόκκινο ανοιχτό χρώμα	P, S, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn , Ag, Ba, Pb	Ca, Mn, Fe, Zn , Ba, Pb	Όπως 13
15	Λαιμός Χριστού Κόκκινο χρώμα	Al, Si, S, K, Ca , Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb	S, K, Ca , Fe, Cu, Zn, Ag, Pb	Γύψος Σιένα ή όμπρα Λευκό Pb

³⁵ Fe₂O₃ + Al₂O₃ + SiO₂ + (μέχρι 10%) MnO₂ (Αλεξοπούλου, 2020).

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ & ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗΣ ΕΙΚΟΝΑΣ «ΠΑΝΑΓΙΑ ΤΡΙΧΕΡΟΥΣΑ»

ΣΗΜΕΙΟ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΣΤΟΙΧΕΙΑ (20kV, 10μΑ)	ΣΤΟΙΧΕΙΑ (50kV, 20μΑ)	ΠΙΘΑΝΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗ
16	Λαιμός Παναγίας Μπλε ανοιχτό χρώμα	S, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Zn , Ag, Ba, Pb	Ca, Fe, Zn , Ba, Pb	Λευκό ψευδαργύρου Μπλε Πρωσίας
17	Ένδυμα Παναγίας Μπλε σκούρο χρώμα	Al, S, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Ba, Pb	Ca, Fe, Zn , Ba, Pb	Λευκό ψευδαργύρου Μπλε Πρωσίας
18	Αριστερό μανίκι Παναγίας Μπλε σκούρο χρώμα	Al, Si, P, S, K, Ca , Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb	Ca, Fe, Cu, Zn , Ag, Pb	Όπως 17 αλλά πιθανά επιζωγράφιση πάνω από χαλκούχο κυανό
19	Κυκλικό σχήμα αριστερά Ερυθρωπό χρώμα	S, Ca, Cr, Fe, Ni, Zn , Ag, Ba, Pb	Ca, Cr, Zn , Ba, Pb	Γύψος ή/και ανθρακικό ασβέστιο Λιθοπόνιο Πορτοκαλί/κόκκινο χρωμίου Λευκό ψευδαργύρου
20	Μανίκι δεξί χέρι 2 (αυθεντική ζωγραφική) Μπλε χρώμα	Al, Si, P, S, K, Ca , Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb	³⁶ Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb	Μπλε Πρωσίας; H/και Χαλκούχο κυανό;
21	Ένωση παμφύλλων φωτοστέφανω v Λευκό χρώμα	S, Ca, Fe, Ni, Zn , Ag, Ba, Pb	Ca, Zn , Ba, Pb	Λευκό ψευδαργύρου
22	Φωτοστέφανο Παναγίας	Ni, Cu, Zn, Ag, Au, Pb	Cu, Zn, Ag, Au, Pb	Κράμα χρυσού, αργύρου, χαλκού
23	Δεξί χέρι 1 Παναγίας	Fe, Ni, Cu, Ag, Au, Pb	Cu, Ag, Au, Pb	Κράμα χρυσού, αργύρου, χαλκού
24	Δεξί χέρι 2 Παναγίας	Ca, Ni, Cu, Ag, Au, Pb	Cu, Ag, Au, Pb	Κράμα χρυσού, αργύρου, χαλκού
25	Αριστερό χέρι Παναγίας	Ca, Fe, Ni, Cu,	Cu, Ag, Au, Pb	Κράμα χρυσού, αργύρου, χαλκού

³⁶ Η μέτρηση αυτή έγινε με 50kV, 30μΑ, σε διαφορετικό χρόνο από τα υπόλοιπα. Και τα δύο φάσματα έχουν πολύ θόρυβο.

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ & ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗΣ ΕΙΚΟΝΑΣ «ΠΑΝΑΓΙΑ ΤΡΙΧΕΡΟΥΣΑ»

ΣΗΜΕΙΟ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΣΤΟΙΧΕΙΑ (20kV, 10μΑ)	ΣΤΟΙΧΕΙΑ (50kV, 20μΑ)	ΠΙΘΑΝΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗ
		Zn, Ag, Au, Pb		
26	Διακοσμητική ταινία κάτω Κόκκινο χρώμα	Al, Si, P, S, Ca, Ti, Fe, Ni, Cu, Ag, Pb	Ca, Fe, Pb	Κόκκινο μολύβδου
27	Σάρκωμα στο μέτωπο Παναγίας Γκριζωπό χρώμα	S, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Ag, Ba, Pb	Ca, Cr, Zn, Ba, Pb	Λευκό ψευδαργύρου πιθανά κίτρινο/κόκκινο χρωμίου (έχει πινελιές)
28	Άνοιγμα στο μέτωπο Παναγίας Γκρι-μαύρο χρώμα	P, S, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Ag, Ba, Pb	Ca, Cr, Zn, Ba, Pb	Λευκό ψευδαργύρου Μαύρο οστών (P);
29	Άνοιγμα στο πρόσωπο Χριστού Καφέ-κόκκινο χρώμα	Si, S, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ag, Pb	Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Ag, Pb	Γύψος Σιέννα ή όμπρα Λευκό μολύβδου
30	Σάρκωμα στο μάγουλο Χριστού Χρώμα ώχρας	Al, Si, P, S, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Ag, Pb	Ca, Fe, Pb	Γύψος Σιέννα ή όμπρα Λευκό του μολύβδου
31	Προετοιμασία κάτω αριστερά Λευκό χρώμα	S, Ca, Fe, Ag, Pb	S, Ca, Fe, Ag, Pb	Γύψος (CaSO ₄) Λευκό μολύβδου
32	Συμπλήρωση στο δεξί πλάι της εικόνας Λευκό-γκρι χρώμα	S, Ca, Zn, Ag, Ba	S, Ca, Fe, Zn, Ba, Pb	Ανθρακικό ασβέστιο ή γύψος Λιθοπόνιο

Πίνακας 3-6: Αποτελέσματα XRF

Στην ανάλυση των αποτελεσμάτων, έγιναν οι εξής παραδοχές:

- ⇒ Σε όλα τα σημεία ανιχνεύτηκε άργυρος³⁷, ο οποίος θεωρείται ότι προέρχεται από το φύλλο αργύρου πάνω από την προετοιμασία (εκτός από τα πάμφυλλα, όπου και συμμετέχει στο κράμα).
- ⇒ Ακόμα, ανιχνεύτηκε σχεδόν παντού νικέλιο³⁸, που δε συμμετέχει σε καμία χρωστική, οπότε θεωρείται artifact peak³⁹ της συσκευής XRF.
- ⇒ Η διπλή κορυφή στα 2,69 και 2,83 keV καταλογίζεται στο ρόδιο (Rh) από την πηγή της συσκευής.

Επειδή τα σημεία που εξετάστηκαν με το φορητό XRF είναι πολλά, τα αποτελέσματα ομαδοποιήθηκαν στα πλαίσια της συζήτησης, με βάση κοινά χαρακτηριστικά όπως η περιοχή δειγματοληψίας (αρχική ζωγραφική ή επιζωγράφιση), η χρωστική (κόκκινα και μπλε) κ.λπ.

Έτσι συζητιούνται μαζί τα σημεία:

- ◆ Αρχικής ζωγραφικής (ερυθρές): 1, 7, 11, 15, 26
- ◆ Επιζωγράφισης (κόκκινα & κίτρινα): 2, 3, 8, 9, 12, 13, 14, 19
- ◆ Προετοιμασία: 31, 32
- ◆ Πάμφυλλα: 22, 23, 24, 25
- ◆ Περιμετρική ταινία (καφέ): 4, 5, 6
- ◆ Μπλε: 16, 17, 18, 20
- ◆ Κόκκινα μαφορίου: 11 & 12
- ◆ Λευκά: 10, 21
- ◆ Σαρκώματα και γραψίματα: 27, 28, 29, 30

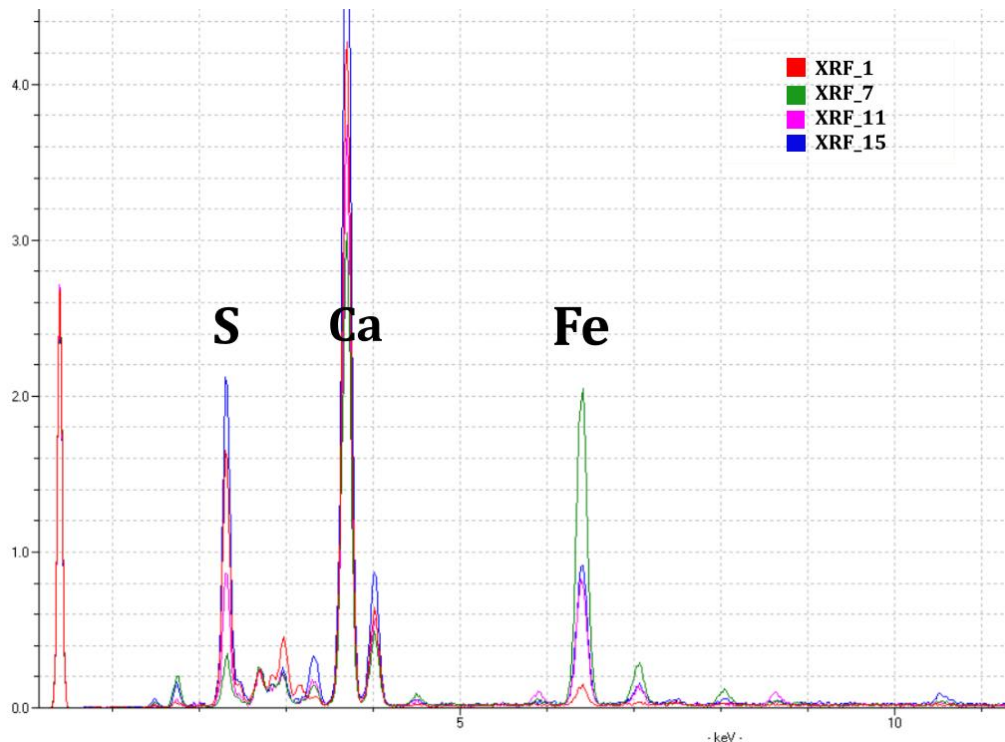
Στο εξής, η αναφορά στα σημεία θα γίνεται με το πρόθεμα XRF_x, όπου x ο αριθμός του σημείου μη επεμβατικής δειγματοληψίας.

³⁷ Κυρίως στα 20keV, αφού το φίλτρο Ti-Al κόβει τις χαμηλότερες ή μικρότερης έντασης γραμμές

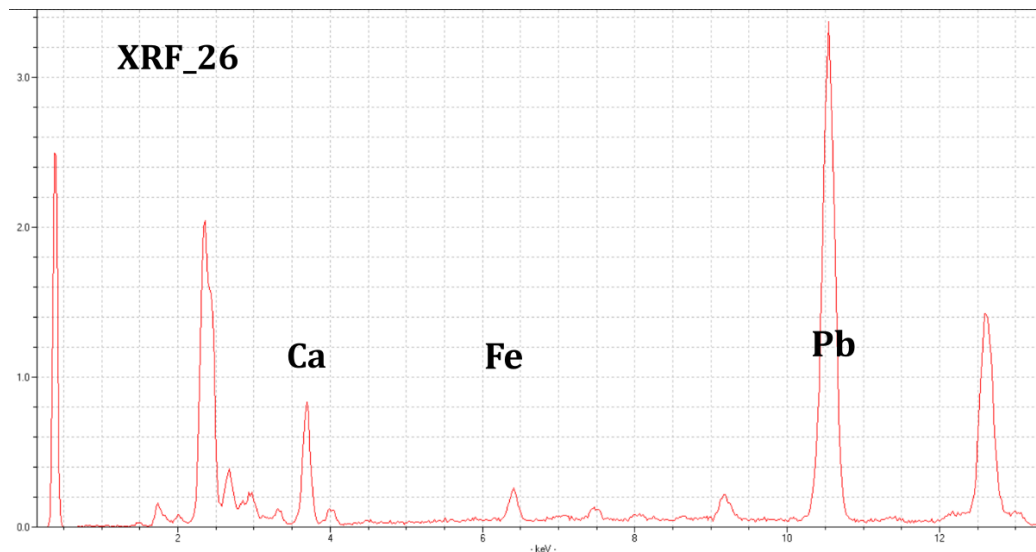
³⁸ Δεν ανιχνεύτηκε με τις άλλες μεθόδους EXA.

³⁹ Συγκεκριμένα θεωρείται ως sum peak (που οφείλεται στην ταυτόχρονη έλευση δύο φωτονίων στο δείγμα) του ασβεστίου (3.68+3.68=7.36 keV) (<https://chem.libretexts.org/>).

◆ Σημεία αρχικής ζωγραφικής: 1, 7, 11, 15, 26



Γράφημα 3-3: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 1, 7, 11, 15 (20keV)



Γράφημα 3-4: Φάσμα σημείου 26 (20keV)

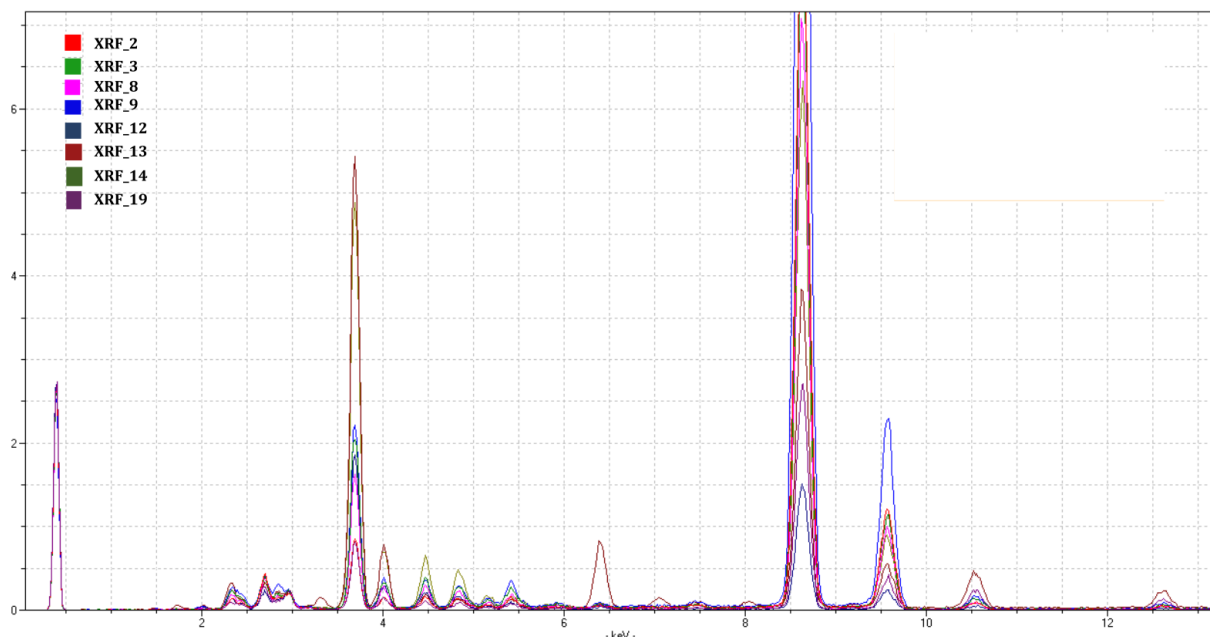
Τα σημεία που θεωρούνται ότι ανήκουν στην αρχική ζωγραφική (1, 7, 11, 15, 26), έχουν κοινά τα στοιχεία: S, Ca, Fe, Pb και ακόμα συνυπάρχουν κάποια από τα Al, Si, P, K, Mn. Πρόκειται δηλαδή για περιοχές με προετοιμασία γύψου (CaSO_4), λευκό μολύβδου και οξειδία σιδήρου με αργιλοπυριτικές προσμίξεις. Τα XRF_1, 7, 11, 15, όπως φαίνεται στο Γράφημα 3-3, οφείλουν πιθανότατα το χρώμα τους σε σιδηρούχες γαίες, ενώ η παρουσία μαγγανίου υποδεικνύει όμπρες ή σιένες και όχι ώχρες. Στο XRF_26 αντίθετα (Γράφημα 3-4), η έντονη

παρουσία μολύβδου υποδεικνύει ως πιθανότερη χρωστική το κόκκινο του μολύβδου (μίνιο, Pb_3O_4).

Ίχνη διάφορων στοιχείων εντοπίστηκαν σε αυτά τα δείγματα, όπως ο Zn (που μπορεί να υποδεικνύει λευκό ψευδαργύρου) και το Ba (ο βαρύτης έχει χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτής στο μπλε Πρωσίας (Berrie, 1997)), τα οποία μπορεί να οφείλονται και σε προσμίξεις από τα υλικά επιζωγράφησης, αφού – όπως θα συζητηθεί στη συνέχεια – αυτά αποτελούν βασικά συστατικά της προετοιμασίας στην επιζωγραφισμένη περιοχή.

Στα περισσότερα από τα αναφερόμενα σημεία ανιχνεύτηκε και μικρή ποσότητα Cu^{40} . Καθώς όμως οι χρωστικές δεν είναι πράσινες ή μπλε, θεωρείται ότι είναι προϊόν μεταφοράς, πιθανά από τα πάμφυλλα, τα οποία περιέχουν ένα ποσοστό χαλκού (προϊόντα της οξείδωσης του άλλωστε είχαν εντοπισθεί και στη μακροσκοπική εξέταση, τα αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται στο πρώτο κεφάλαιο).

◆ **Σημεία επιζωγράφησης (κόκκινα & κίτρινα): 2, 3, 8, 9, 12, 13, 14, 19**



Γράφημα 3-5: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 2, 3, 8, 9, 12, 13, 14, 19 (20keV)

Τα σημεία αυτά εντοπίζονται στο φόντο, στα κυκλικά σχήματα εκατέρωθεν των προσώπων, καθώς και σε διάφορα μέρη στην εσθήτα της Παναγίας. Τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν σε όλα

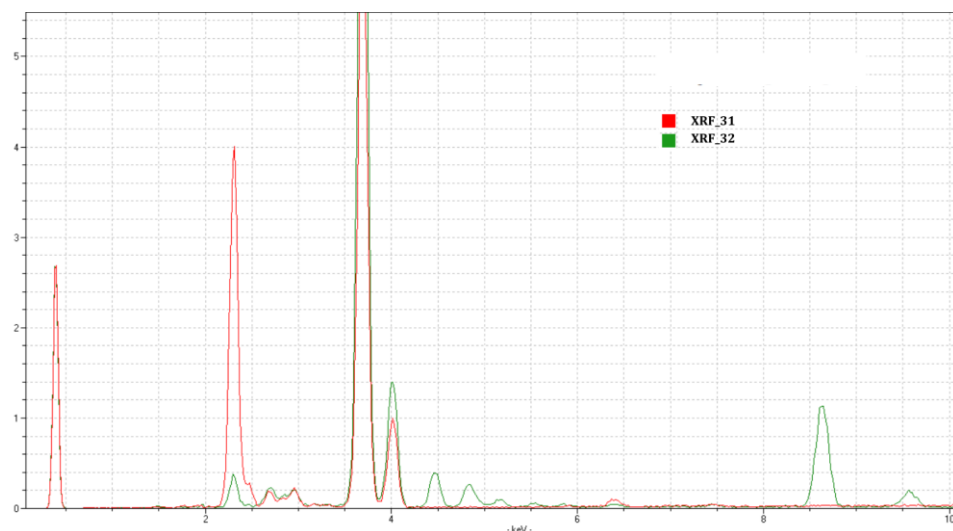
⁴⁰ Μια άλλη εξήγηση για την ταυτόχρονη παρουσία Cu & Zn, δίνεται στη συνέχεια, στην ανάλυση του XRF_5, ότι δηλαδή χρησιμοποιήθηκαν ως χρωστική σε απομίμηση χρυσού στα διακοσμητικά πλαίσια της εικόνας. Σε αυτή την περίπτωση είναι πιθανό να ρετουσαρίστηκε η εξεταζόμενη περιοχή, αφού πρόκειται για πλαίσιο, κατά την επιζωγράφηση.

είναι S, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ag, Ba, Pb. Η παρουσία του χρωμίου και οι αποχρώσεις των περιοχών αυτών, υποδεικνύουν χρήση χρωστικών του χρωμίου⁴¹ (κίτρινο: $PbCrO_4$ και $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$ ή/και πορτοκαλί/κόκκινο: $PbCrO_4 \cdot PbO$).

Το XRF_13, που εμφανίζει αυξημένο Fe στο Γράφημα 3-5 (σκούρα καφέ γραμμή), πιθανά είναι σημείο επιζωγράφισης πάνω στην αρχική ζωγραφική, αφού βρίσκεται στον ώμο της Παναγίας και ο τόνος του κόκκινου είναι αρκετά σκούρος (υπάρχει δηλαδή υποκείμενο στρώμα ώχρας ή όμπρας που δίνει το σίδηρο στο φάσμα XRF).

Η παρουσία του Ba, του S, αλλά κυρίως του Zn, μαρτυρούν την σύσταση της προετοιμασίας. Εκτός από την πιθανή χρήση του τελευταίου ως λευκό του ψευδαργύρου για την αλλαγή τόνου της έγχρωμης χρωστικής, ο ψευδάργυρος συμμετέχει στο στρώμα προετοιμασίας ως ZnS μαζί με βαρύτη ($BaSO_4$), δηλαδή ως λιθοπόνιο, με πιθανή προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου (κιμωλία).

◆ **Σημεία προετοιμασίας: 31, 32**



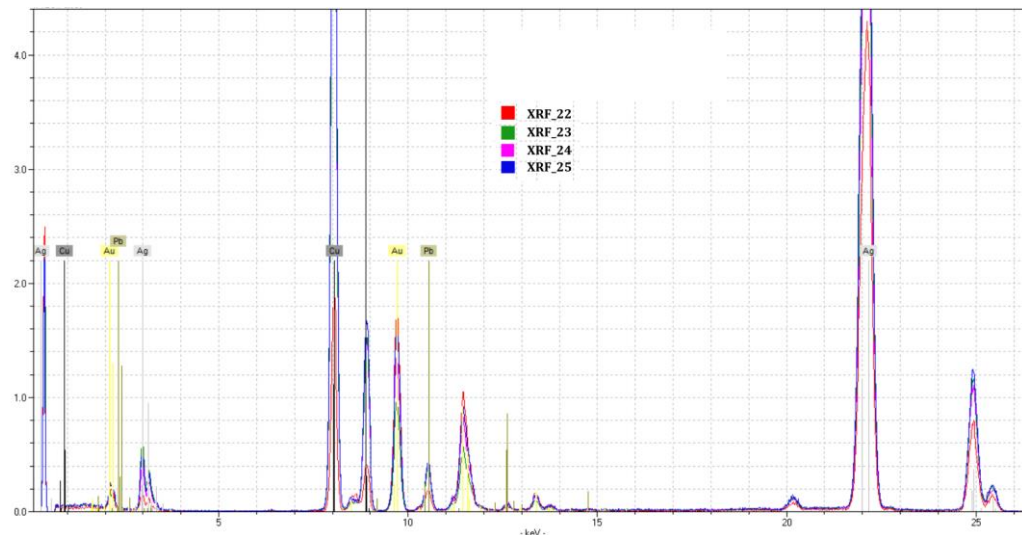
Γράφημα 3-6: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 31 & 32 (20keV)

Το XRF_31 αφορά προετοιμασία της αρχική ζωγραφικής που έχει εκτεθεί λόγω αποκόλλησης, ενώ το XRF_32 αφορά εμφανή περιοχή συμπλήρωσης στο πλαϊνό σόκκορο. Ως εκ τούτου, δεν αναμένεται να είναι όμοια τα αποτελέσματα για τα δύο αυτά σημεία.

⁴¹ Παρά την έντονη παρουσία Zn, το κίτρινο ψευδαργύρου: $K_2O \cdot 4ZnCrO_4 \cdot 3H_2O$ δε θεωρείται πιθανή χρωστική, αφού δεν ανιχνεύτηκε K παρά μόνο στο σημείο 13, το οποίο είναι κόκκινου χρώματος.

Πράγματι, όπως φαίνεται στο Γράφημα 3-6, στο XRF_31 ανιχνεύονται S, Ca και Pb⁴², ενώ στο XRF_32 S, Ca, Zn και Ba. Στην αρχική ζωγραφική λοιπόν, προετοιμασία γύψου (CaSO₄, ίσως με λευκό του μολύβδου) μοιάζει πιθανή, ενώ στην επιζωγράφιση φαίνεται να επιβεβαιώνεται η χρήση λιθοπόνιου με προσθήκη CaCO₃ (αφού και σε αυτό το φάσμα η κορυφή του ασβεστίου είναι πολύ έντονη).

◆ **Πάμφυλλα: 22, 23, 24, 25**

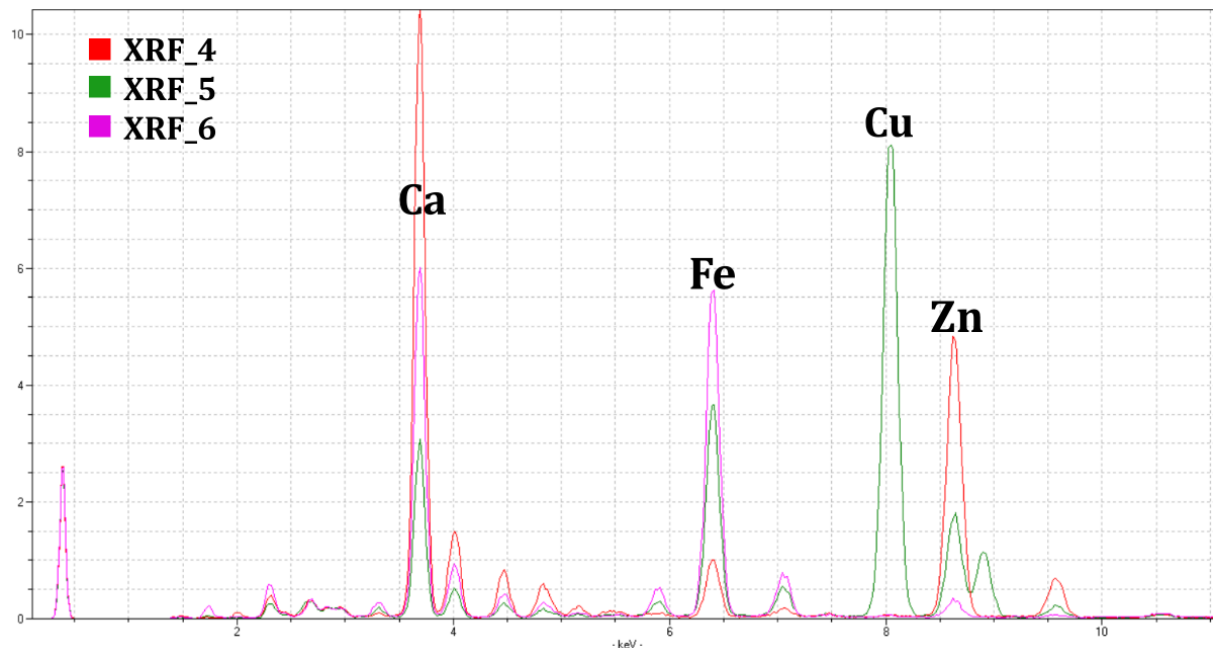


Γράφημα 3-7: Φάσματα XRF_22-25 (50keV)

Η στοιχειακή ανάλυση των σημείων XRF_22 ως 25, που αντιστοιχούν στα πάμφυλλα της εικόνας, έδειξε παρουσία Cu, Ag, Au, καθώς και λίγο Pb (Γράφημα 3-7). Συνεπώς, πρόκειται για κράμα χαλκού, αργύρου και χρυσού ή για επιχρυσωμένα φύλλα κράματος Ag και Cu.

⁴² Καθώς η M_α του Pb εμφανίζεται στα 2.3426 keV και η K_α του S στα 2.3075 keV, δεν είναι πάντα δυνατή η επιβεβαίωση της ύπαρξης και των δύο στοιχείων, παρά μόνο από το σχήμα της κορυφής (που συνήθως είναι πιο πλατύ όταν συνυπάρχουν S και Pb). Στο συγκεκριμένο φάσμα πάντως η παρουσία Pb επιβεβαιώνεται από τη λήψη στα 50keV.

◆ Περιμετρικές ταινίες: 4, 5, 6



Γράφημα 3-8: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 4, 5, 6 (20keV)

Όλα τα σημεία που εξετάζονται σε αυτή την παράγραφο είναι παραπλήσια στην εικόνα και βρίσκονται στην περιμετρική διακοσμητική ταινία. Τα XRF_4 & 6 έχουν καφέ χρώμα, ενώ το XRF_5 χρυσοκίτρινο. Και τα τρία σημεία περιέχουν – μεταξύ άλλων – Ca, Fe, Zn και Ba (Γράφημα 3-8). Το συμπέρασμα που προκύπτει για τα σημεία αυτά είναι ότι, βρίσκονται σε περιοχές που έχουν υποστεί – έστω μερική – επιζωγράφιση, με αποτέλεσμα στοιχεία της νέας προετοιμασίας (λιθοπόνιο) να εμπλέκονται με σιδηρούχες γαίες από την αρχική, οι οποίες μάλλον ευθύνονται για το χρώμα (πιθανότατα ως σιένα ή όμπρα αφού στα XRF_4 & XRF_6 βρέθηκε και μαγγάνιο). Στο σημείο 4 που είναι πιο ερυθρωπό από το 6, βρέθηκαν ίχνη Cr, αλλά και αυξημένη ποσότητα Pb, συνεπώς είναι επιπλέον πιθανή χρήση κόκκινου χρωμίου.

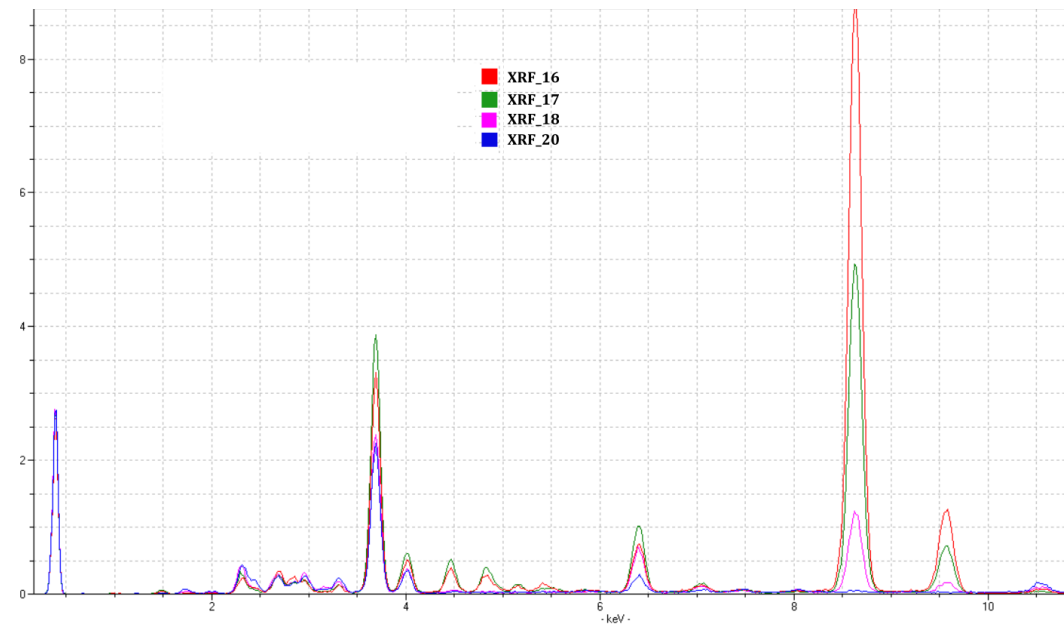
Στο XRF_5 η υπερβολική παρουσία του χαλκού παραπέμπει στη χρήση του ως χρωστική. Πράγματι, κράματα χαλκού έχουν χρησιμοποιηθεί ως ‘χρυσίζουσες’ κονίες ⁴³, σε αντικατάσταση του «χρυσού μωσαϊκών ⁴⁴» (mosaic gold), από τα μέσα του 19^{ου} αι. (Μαστροθεόδωρος, 2016, p. 71). Στο σημείο 5 παρατηρείται και μεγάλη ποσότητα Zn, ειδικά

⁴³ Τέτοιου είδους κονίες είτε τοποθετούνται απευθείας στο υποκείμενο στρώμα, το οποίο έχει κολλητική ικανότητα, είτε αναμειγνύονται με κάποιο συνδετικό μέσο και απλώνονται με πινέλο (Gulotta, et al., 2012), όπως φαίνεται να έχει γίνει και σε αυτή την περίπτωση.

⁴⁴ Συνθετική κονία (SnS₂). Χρησιμοποιήθηκε ευρέως από το 13^ο αι. ως υποκατάστατο χρυσού (λόγω του χρώματός του), ώσπου αντικαταστάθηκε από λιγότερο τοξικές και πιο σταθερές κονίες Sn & Cu (Gulotta, et al., 2012)

στο φάσμα των 50keV, υποδεικνύοντας πιθανά κράμα των δύο στοιχείων (ορείχαλκος). Η ανίχνευση της σιένας μπορεί να αιτιολογείται και ως πρόστυμμα της εν λόγω χρωστικής (Μαστροθεόδωρος, 2016, p. 69) (Κόντογλου, 1993, p. 7).

◆ Μπλε: 16, 17, 18, 20



Γράφημα 3-9: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 16, 17, 18, 20 (20keV)

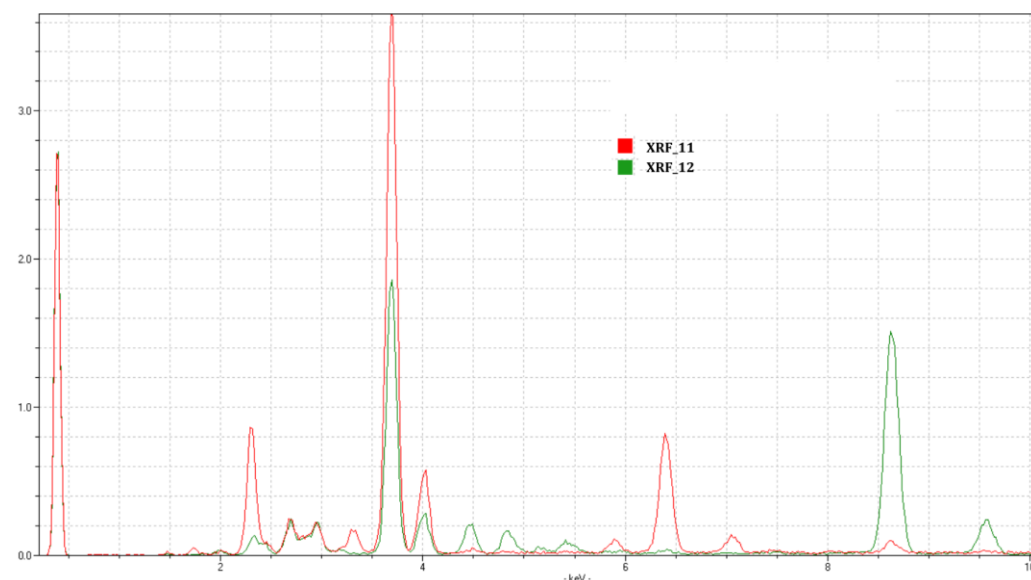
Στα XRF_16-18 ανιχνεύτηκαν κυρίως S, K, Ca, Fe, Zn, Ba, ενώ στο XRF_20 (αρχική ζωγραφική) δεν υπάρχει ψευδάργυρος και βάριο, αλλά μόλυβδος (Γράφημα 3-9). Το μπλε χρώμα στα τρία πρώτα αποδίδεται στο σιδηροκυανιούχο σίδηρο ⁴⁵ (μπλε της Πρωσίας), ενώ ο ψευδάργυρος και το βάριο, έχουν να κάνουν με το στρώμα προετοιμασίας (περιοχή επιζωγράφησης με λιθοπόνιο). Το K που ανιχνεύτηκε, συνδέεται με το πρωσικό μπλε, αφού διάφορες ενώσεις του (π.χ. σιδηροκυανιούχο κάλιο) χρησιμοποιούνται κατά την παρασκευή της χρωστικής (Berrie, 1997, p. 202). Και το Al, το οποίο βρέθηκε σε μικρές ποσότητες, σχετίζεται με την διαδικασία παρασκευής του μπλε της Πρωσίας (Μαστροθεόδωρος, 2016, p. 160).

Στο XRF_18 υπάρχει αρκετός χαλκός ώστε να υπονοείται η πιθανότητα ύπαρξης χαλκούχου κυανού κάτω από την επιζωγράφηση (ταυτόχρονα όμως μπορεί να προέρχεται από τη διάβρωση του παμφύλλου, αφού το σημείο 18 είναι δίπλα στο αριστερό χέρι).

⁴⁵ Ο διευρυμένος χημικός τύπος της χρωστικής είναι $M^I Fe^III Fe^II(CN)_6 \cdot n H_2O$, όπου M^I κάλιο (K^+), αμμώνιο (NH_4^+) ή νάτριο (Na^+) και $n=14-16$ (Berrie, 1997, p. 201).

Στο XRF_20 ανιχνεύτηκε επίσης σίδηρος, αλλά και χαλκός. Το σημείο ανήκει στην αρχική ζωγραφική και η χρήση μπλε της Πρωσίας είναι επίσης πιθανή⁴⁶ (αφού χρησιμοποιείται ευρέως από τις αρχές του 18^{ου} αιώνα). Η παρουσία όμως του Cu⁴⁷ κάνει πιθανή τη χρήση χαλκούχου κυανού, όπως αζουρίτη (πιθανότατα τεχνητού, λόγω των δευτερευόντων στοιχείων που ανιχνεύτηκαν, όπως Κ κ.λπ.), ίσως πάνω από άλλο στρώμα, καθώς για καλύτερο βάθος χρώματος και οικονομία στην – πιο ακριβή – μπλε χρωστική ήταν συνήθης τακτική η εφαρμογή του σε σκούρο υποκείμενο χρωματικό στρώμα⁴⁸. Το ασβέστιο και ο μόλυβδος⁴⁹ που εντοπίστηκαν, αποδίδονται στο στρώμα προετοιμασίας (γύψος και λευκό του μολύβδου).

◆ Κόκκινα μαφορίου: 11 & 12



Γράφημα 3-10: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 11 & 12 (20keV)

Όπως αναφέρθηκε και στις παραπάνω παραγράφους, στο XRF_11 ανιχνεύτηκαν Fe και Pb, ενώ στο XRF_12 Zn, Ba & Cr (Γράφημα 3-10). Συνεπώς το κόκκινο της αυθεντικής ζωγραφικής αποδίδεται σε σιδηρούχα γαία (σιένα ή όμπρα λόγω ύπαρξης Mn), ενώ το κόκκινο της επιζωγράφισης οφείλεται πιθανότατα σε χρωστική του χρωμίου.

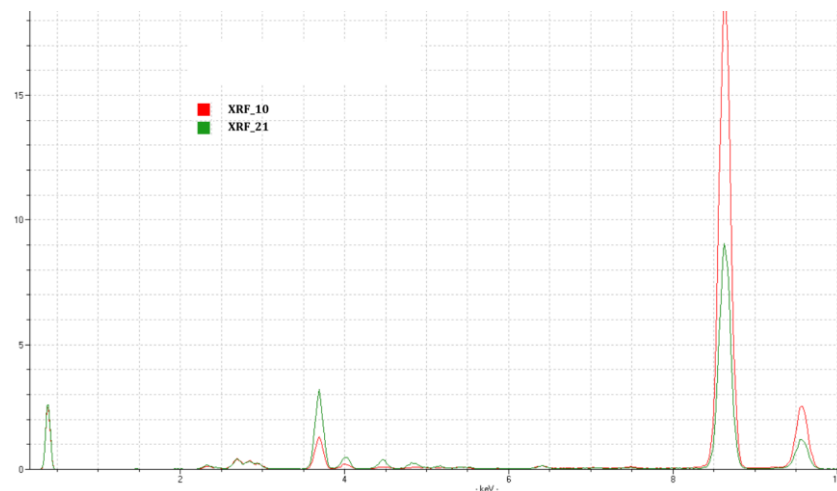
⁴⁶ Η βιβλιογραφία όμως αναφέρει ότι το πρωσικό μπλε δεν πρέπει να αναμιγνύεται με αλκαλικές χρωστικές, ειδικά ανθρακικό ασβέστιο και λευκό του μολύβδου, αφού τείνουν να δώσουν καφέ χροιά στο χρώμα (Berrie, 1997, p. 200)

⁴⁷ Μπορεί να προέρχεται βέβαια κι από τα προϊόντα οξείδωσης του παρακείμενου πάμφυλλου. Ακόμα, ίχνη χαλκού έχουν βρεθεί ενίοτε σε πρωσικό κυανό (Μαστροθεόδωρος, 2016, p. 159).

⁴⁸ Στην περίπτωση αυτή όμως, συνήθως εφαρμοζόταν σε ημιδιαφανή μορφή ώστε να διακρίνονται τα υποκείμενα στρώματα (Μαστροθεόδωρος, 2016, p. 154), γεγονός που δεν επιβεβαιώνεται ότι ισχύει εδώ.

⁴⁹ Ο Pb μπορεί να προέρχεται και από την περιμετρική λευκή ταινία που η συμπεριφορά στην ακτινογραφία δείχνει λευκό του μολύβδου.

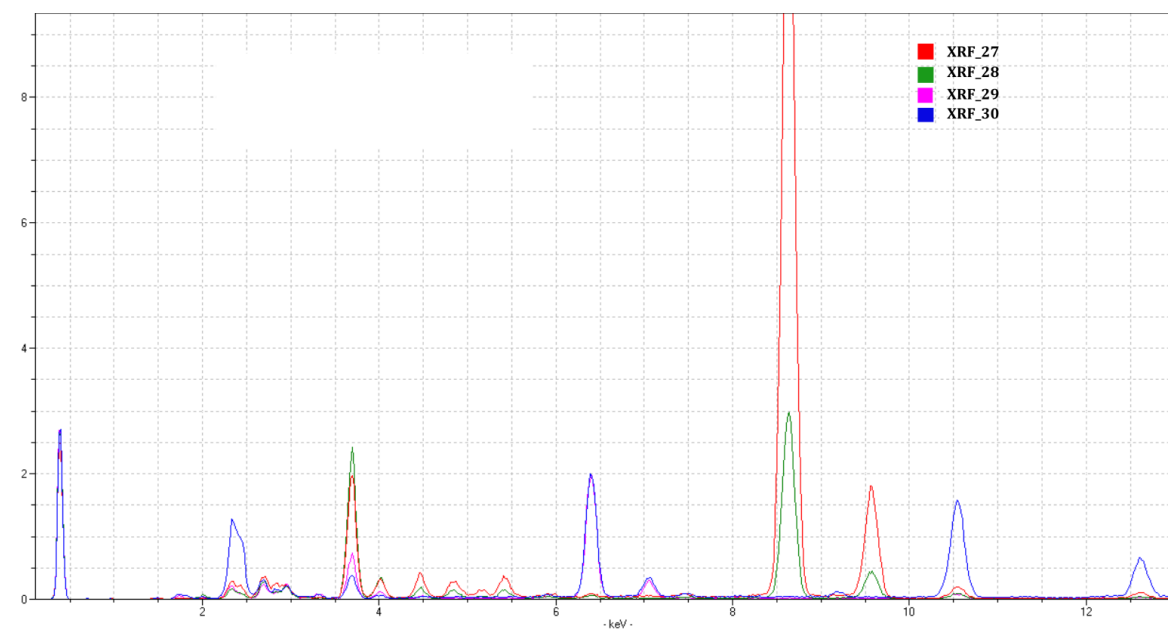
◆ Λευκά: 10, 21



Γράφημα 3-11: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 10 & 21 (20keV)

Αφού και στα δύο σημεία βρέθηκε Ca, Zn και λίγο Ba (Γράφημα 3-11), η πιθανότερη χρωστική είναι το λευκό του ψευδαργύρου, πάνω από προετοιμασία με λιθοπόνιο.

◆ Σαρκώματα και γραψίματα: 27, 28, 29, 30



Γράφημα 3-12: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 27, 28, 29, 30 (20keV)

Τα XRF_27-28 αφορούν σάρκωμα και γράψιμο στο πρόσωπο της Παναγίας, ενώ τα XRF_29-30 γράψιμο και σάρκωμα στο πρόσωπο του Χριστού. Στα πρώτα βρέθηκαν Ca, Zn, Ba (λιθοπόνιο και λευκό Zn), ενώ ο Pb δίνει πιθανά την ανοιχτή απόχρωση στο XRF_30 (ως λευκό του μολύβδου) και ο Fe τις αποχρώσεις και στα δύο σημεία της αρχικής ζωγραφικής (Γράφημα 3-12). Η παρουσία P στο XRF_28 πιθανολογεί τη χρήση μαύρου των οστών για τους σκούρους τόνους.

3.2.2 SEM/EDS

Ανάλυση SEM/EDS πραγματοποιήθηκε σε οκτώ εγκιβωτισμένα δείγματα, καθώς και στα μη προετοιμασμένα δείγμα Γ4 (από το τζάμι της θήκης) και στο πάμφυλλο δεξιού χεριού 1. Τα στοιχεία⁵⁰ που ανιχνεύτηκαν στα προετοιμασμένα δείγματα δίνονται στον Πίνακα 3-7. Τα δείγματα ονομάστηκαν Δ1 έως Δ11 χάριν ευκολίας, αλλά στην ανάλυση παρατίθεται και η πλήρης ονομασία τους (π.χ. 1Α, 5Β κ.λπ.).

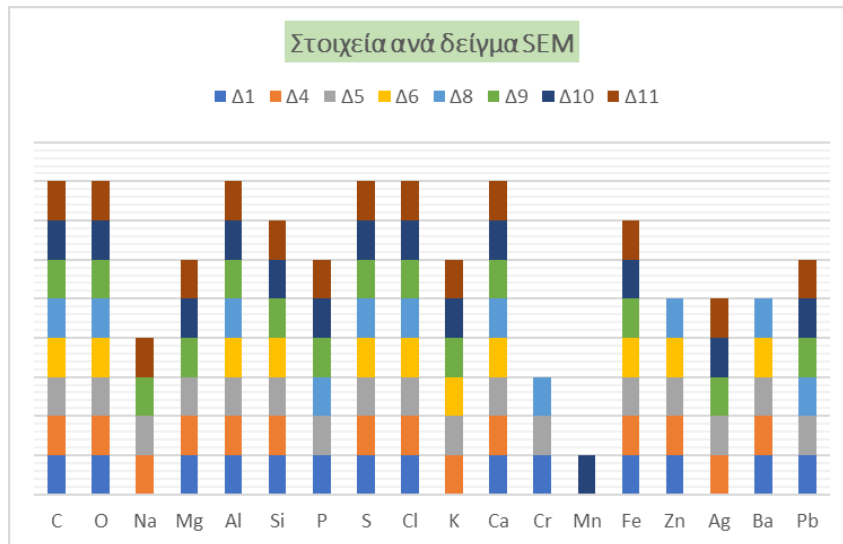
Στοιχείο \ Δείγμα	Δ1	Δ4	Δ5	Δ6	Δ8	Δ9	Δ10	Δ11
C	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
O	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Na	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Mg	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Al	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Si	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
P	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
S	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Cl	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
K	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Ca	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Cr	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Mn	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Fe	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Zn	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Ag	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Ba	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Pb	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Πίνακας 3-7: Στοιχεία ανά δείγμα SEM/EDS

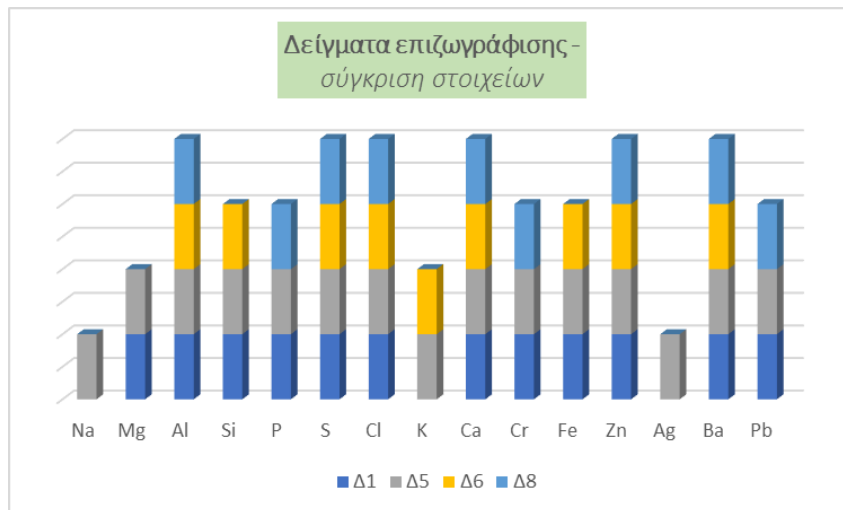
Στο Γράφημα 3-13 παρατίθενται σχηματικά τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα. Από τη θέση αλλά και την ανάλυση των δειγμάτων, προκύπτει ότι τα δείγματα 4, 9, 10 & 11 ανήκουν στην αρχική ζωγραφική, ενώ τα υπόλοιπα στην επιζωγράφιση. Στο Γράφημα 3-14 δίνονται τα στοιχεία των δειγμάτων Δ1, Δ5, Δ6, Δ8, ενώ στο Γράφημα 3-15 των υπολοίπων. Τα στοιχεία C και O, που υπάρχουν σε όλα τα δείγματα, έχουν παραλειφθεί.

Στη συνέχεια αναλύεται κάθε δείγμα ξεχωριστά, ενώ στο τέλος της παραγράφου δίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

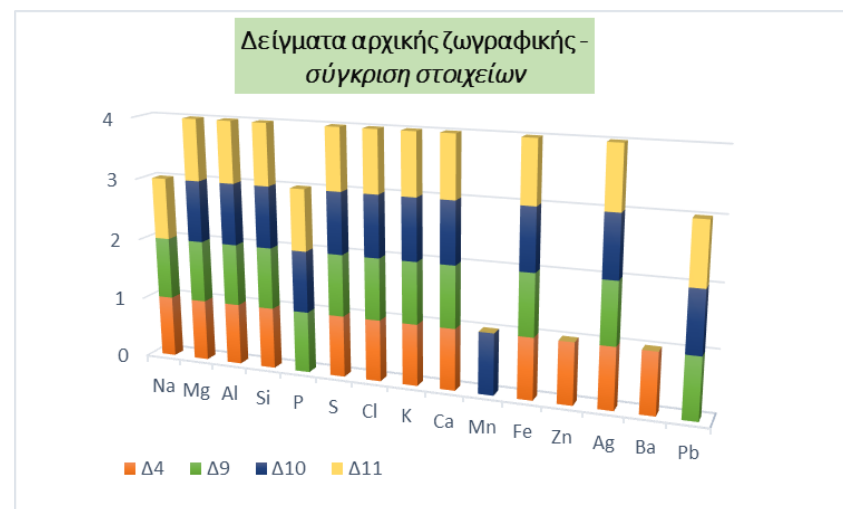
⁵⁰ Ανιχνεύτηκαν ακόμα τα στοιχεία Ti, As & Sr, αλλά η παρουσία τους συζητιέται κατά περίπτωση. Η παρουσία χλωρίου σε όλα τα δείγματα συζητιέται διεξοδικά στο κεφάλαιο 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.



Γράφημα 3-13: Στοιχεία ανά δείγμα



Γράφημα 3-14: Δείγματα 1, 5, 6, 8 (επιζωγράφηση)

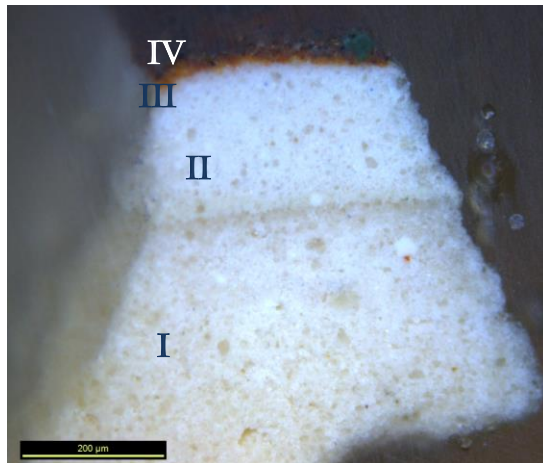


Γράφημα 3-15: Δείγματα 4, 9, 10, 11 (αρχική ζωγραφική)

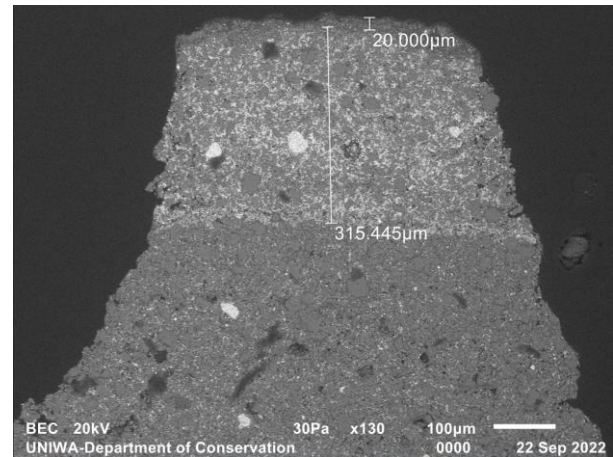
3.2.2.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

ΔΕΙΓΜΑ 1Α (Δ1):

Στο δείγμα διακρίνονται 4 στρώματα, δύο λευκά (I & II) και δύο καφέ (III: ανοιχτό και IV: σκούρο). Η ανάλυση EDS έδειξε ότι πρόκειται ουσιαστικά για δύο στρώματα προετοιμασίας ίδιας σύστασης, αλλά διαφορετικής κοκκομετρίας, καθώς και για δύο ζωγραφικά στρώματα ίδιας σύστασης.

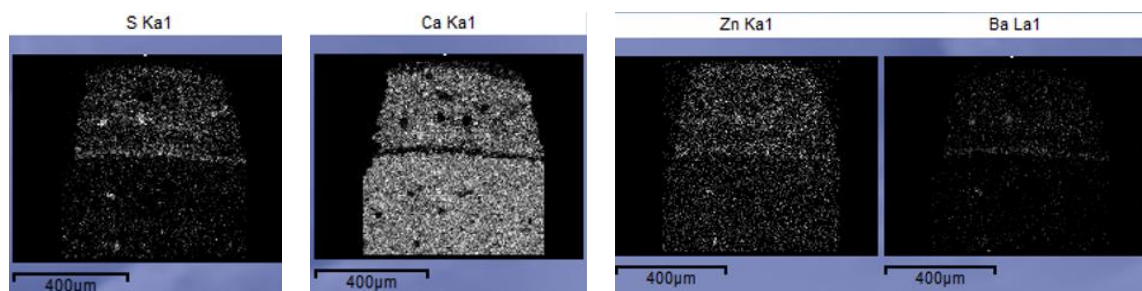


Εικόνα 3-39: Δείγμα 1Α
(εικόνα μικροσκοπίου 100x)



Εικόνα 3-40: Δείγμα 1Α
(εικόνα SEM 130x)

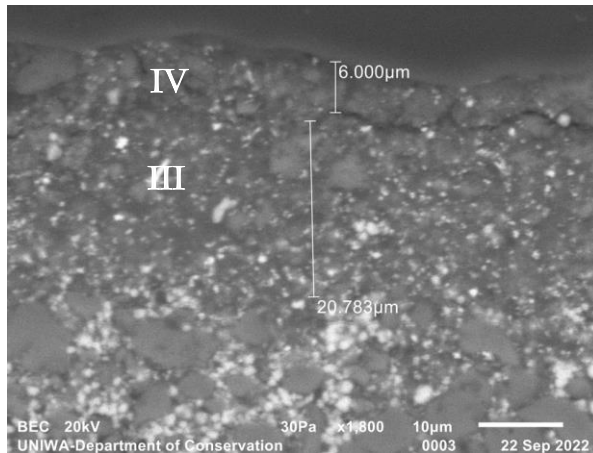
Τα στρώματα προετοιμασίας συνολικά ξεπερνούν τα 600μm (έναντι μόλις 25μm των ζωγραφικών στρωμάτων), ενώ αποτελούνται από C, O, Al, S, Ca, Zn, Ba. Η παρουσία του βαρίου, του ψευδάργυρου και του θείου, καθώς και το άσπρο χρώμα των στρωμάτων I & II, υποδεικνύουν λιθοπόνιο ($ZnS \cdot BaSO_4$), αναμειγμένο με ανθρακικό ασβέστιο, κυρίως στο κάτω στρώμα I (Εικόνα 3-41), από όπου προκύπτει και το διαφορετικό μέγεθος κόκκων.



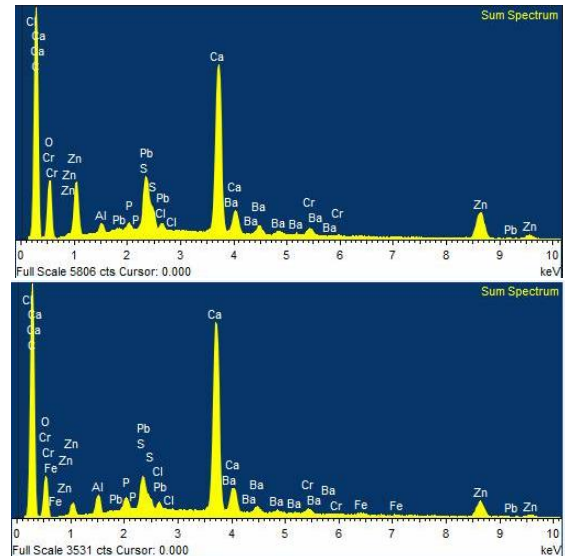
Εικόνα 3-41: Δείγμα 1Α: κατανομή S, Ca, Zn, Ba στα στρώματα I & II

Η στοιχειακή ανάλυση των στρωμάτων III & IV (Εικόνα 3-42), έδειξε ότι αποτελούνται από ίδια στοιχεία, με μόνη διαφορά την παρουσία λίγου σιδήρου στο ανώτερο στρώμα (Εικόνα 3-43). Η εμφάνιση και η κατανομή του χρωμίου και του μολύβδου (Εικόνα 3-44) σε στρώματα καφέ χρώματος πιθανολογεί τη χρήση κόκκινου ή πορτοκαλί του χρωμίου ($PbO \cdot PbCrO_4$), με

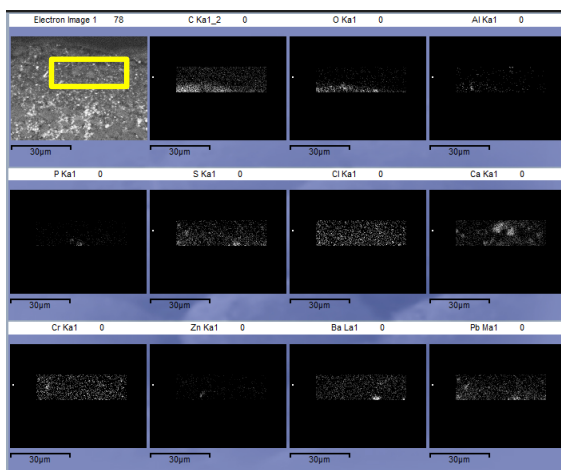
προσθήκη κάποιου οξειδίου του σιδήρου (σιδηρούχα γαία) – προκειμένου να σκουρύνει ο τόνος – στο στρώμα IV. Καθώς ανιχνεύεται και P, θα ήταν πιθανή και η χρήση μαύρου των οστών, αλλά το πολύ μικρό ποσοστό του το καθιστά μάλλον απίθανο (Μαστροθεόδωρος, 2016, ρ. 125). Όλα τα στοιχεία που εντοπίστηκαν στο ανώτερο στρώμα του Δείγματος 1Α δίνονται στον Πίνακα 3-8.



*Εικόνα 3-42: Δείγμα 1Α, στρώματα III & IV
(εικόνα SEM 1800x)*



Εικόνα 3-43: Στοιχειακά φάσματα στρωμάτων III (πάνω) & IV (κάτω)

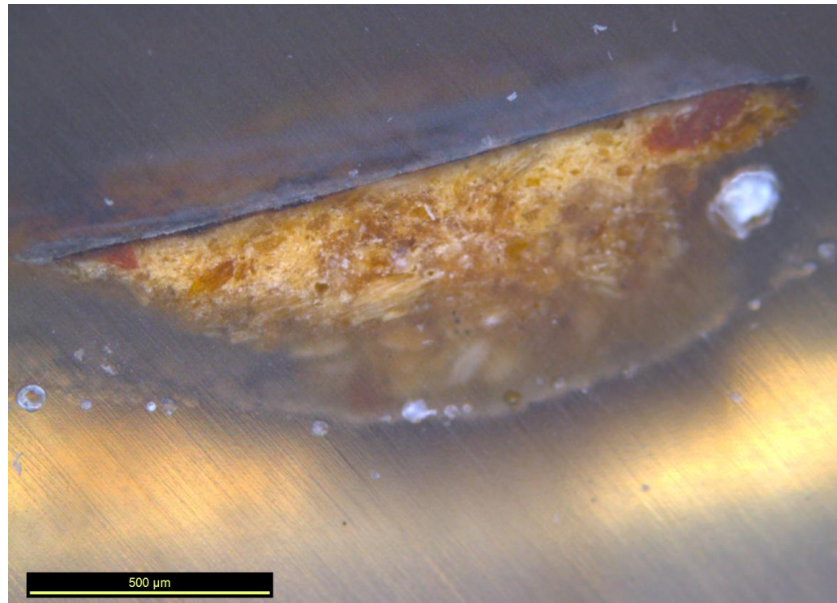


*Εικόνα 3-44: Κατανομή στοιχείων στο στρώμα III
(κίτρινο ορθογώνιο)*

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Conn.		Sigma	
C K	137.85	0.7952	52.82	0.49	71.82
O K	21.98	0.3681	18.20	0.48	18.58
Al K	2.25	0.7768	0.88	0.04	0.53
P K	2.78	1.2843	0.66	0.05	0.35
S K	3.04	0.9472	0.98	0.06	0.50
Cl K	1.18	0.8087	0.44	0.05	0.20
Ca K	43.67	0.9961	13.36	0.17	5.44
Cr K	1.94	0.8059	0.73	0.07	0.23
Fe K	1.24	0.8166	0.46	0.08	0.14
Zn K	18.48	0.7778	7.24	0.23	1.81
Ba L	4.50	0.7602	1.81	0.15	0.21
Pb M	6.72	0.8446	2.42	0.21	0.19
Totals			100.00		

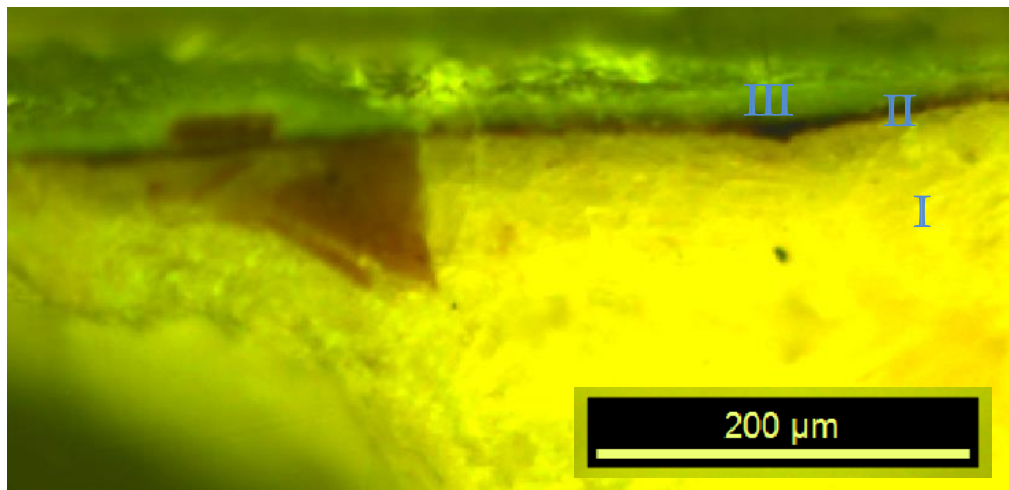
Πίνακας 3-8: Δείγμα 1Α, κατάλογος στοιχείων στρώματος IV

ΔΕΙΓΜΑ 4Α (Δ4):



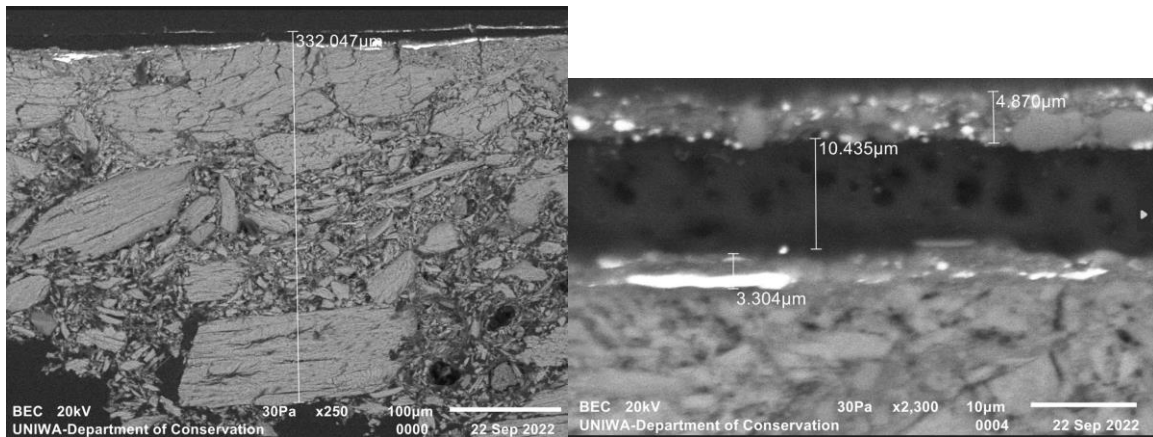
Εικόνα 3-45: Δείγμα 4Α (εικόνα μικροσκοπίου, 50x)

Το δείγμα προέρχεται από ρωγμή στην αυθεντική εικονογράφιση, ενώ ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δύο κόκκινοι κόκκοι αριστερά και δεξιά (ο μεγαλύτερος), κάτω από το ζωγραφικό στρώμα (Εικόνα 3-45). Διακρίνονται τρία στρώματα, η προετοιμασία (στρώμα I) με υποκίτρινο χρώμα και μεγάλο πάχος, ένα λεπτό στρώμα (II) σκούρου χρώματος κι ένα λεπτό στρώμα (III) ανοιχτού χρώματος (Εικόνα 3-46).

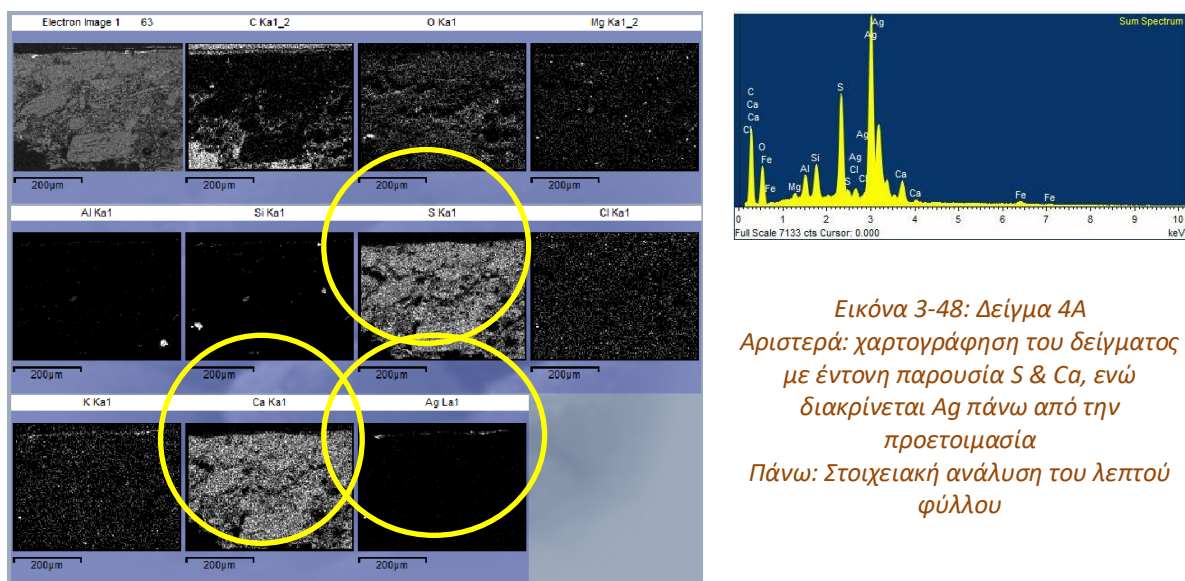


Εικόνα 3-46: Δείγμα 4Α (εικόνα μικροσκοπίου, 100x)

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο γίνεται αντιληπτό ακόμα ένα πολύ λεπτό στρώμα, πάχους περίπου 3μm, ανάμεσα στα στρώματα I και II. Και σε αυτό το δείγμα, το πάχος της προετοιμασίας είναι πολύ μεγάλο (περισσότερο από 300μm) σε σχέση με τα ζωγραφικά στρώματα (λιγότερο από 20μm συνολικά), όπως φαίνεται στην Εικόνα 3-47.



Εικόνα 3-47: Δείγμα 4A. Αριστερά: εικόνα SEM 250x. Δεξιά: εικόνα SEM 2300x

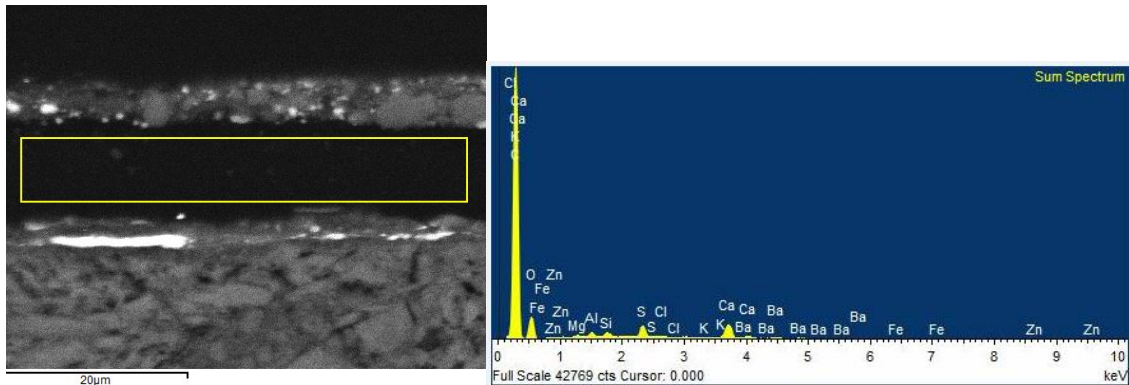


Εικόνα 3-48: Δείγμα 4A
Αριστερά: χαρτογράφηση του δείγματος με έντονη παρουσία S & Ca, ενώ διακρίνεται Ag πάνω από την προετοιμασία
Πάνω: Στοιχειακή ανάλυση του λεπτού φύλλου

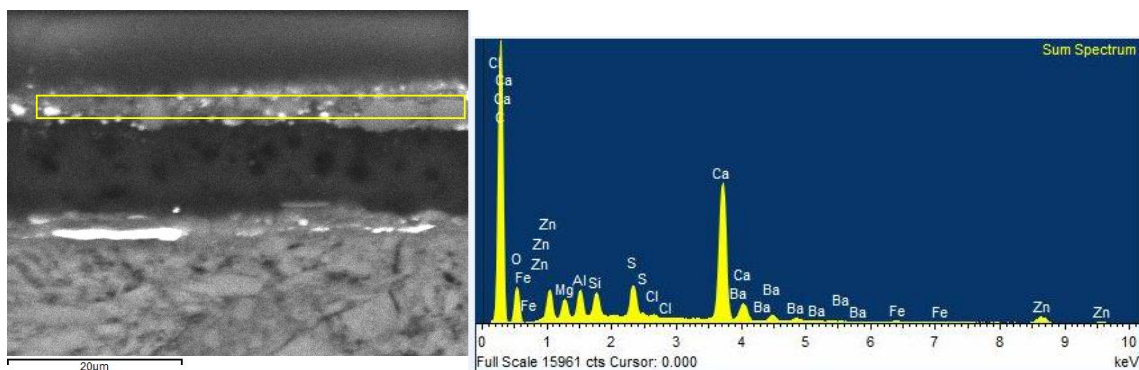
Η χαρτογράφηση του δείγματος αναδεικνύει την έντονη παρουσία ασβεστίου και θείου στο υπόστρωμα, ενώ διακρίνεται το φύλλο αργύρου πάνω από την προετοιμασία (Εικόνα 3-48, αριστερά). Πράγματι, μια κοντινότερη ανάλυση του στρώματος αυτού επιβεβαιώνει τη μεγάλη περιεκτικότητα σε Ag (Εικόνα 3-48, πάνω). Η σύσταση του στρώματος I, αλλά και η οπτική του παρατήρηση, δείχνει τη χρήση γύψου στο υπόστρωμα. Ταυτόχρονα, η διασπορά των κόκκων υποδεικνύει την αναδιάταξη τους από χρήση ρητίνης (ή κόλλας), εσκεμμένα (π.χ. λόγω αποδυνάμωσης) ή ακούσια (π.χ. αστοχία κατά την κατασκευή).

Η εξέταση των στρωμάτων II & III αποκαλύπτει ποσοτική διαφορά στη σύσταση τους. Ενώ η σύσταση του ανώτερου στρώματος (III) είναι πιο πλούσια σε Ca, S και αργιλοπυριτικές προσμείξεις (Εικόνα 3-50), στο στρώμα II είναι έντονη η παρουσία ασβεστίου. Ταυτόχρονα η εικόνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στα 2300X, δημιουργεί ερωτήματα για τη συνοχή του

στρώματος, αφού διακρίνονται έντονα μαύροι κόκκοι (Εικόνα 3-49). Η παρουσία ιχνών ψευδαργύρου πιθανά συνδέεται με τη θέση του δείγματος, αφού ακριβώς δίπλα η περιοχή είναι επιζωγραφισμένη⁵¹. Η ανίχνευση Fe κάνει πιθανή τη χρήση ώχρας⁵², δηλαδή σιδηρούχας γαίας (άνυδρο οξείδιο σιδήρου με αργιλοπυριτικά οξείδια), καθώς ενίοτε υπάρχουν και προσμίξεις γύψου και ανθρακικών αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου.



Εικόνα 3-49: Δείγμα 4A, στρώμα II. Αριστερά: εικόνα SEM 2300x. Δεξιά: Στοιχειακή ανάλυση

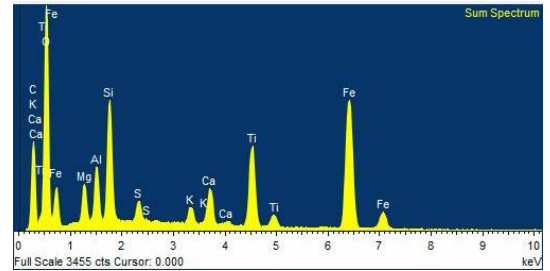
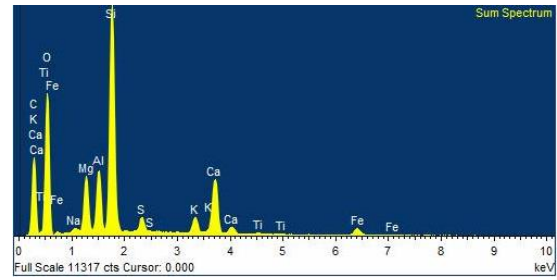
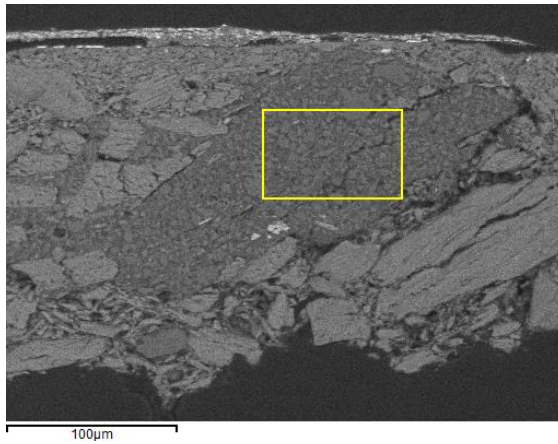


Εικόνα 3-50: Δείγμα 4A, στρώμα III. Αριστερά: εικόνα SEM 2300x. Δεξιά: Στοιχειακή ανάλυση

Οι κόκκινοι κόκκοι που φαίνονται στο στρώμα I αναλύθηκαν ξεχωριστά. Στον αριστερό κόκκο, που φαίνεται στην Εικόνα 3-46, εντοπίστηκε Ca, S και λίγο K, οπότε πρόκειται πιθανά για γύψο. Ο δεξιός κόκκος (Εικόνα 3-51, πάνω) περιέχει και σίδηρο με αργιλοπυριτικές προσμίξεις (Εικόνα 3-51 δεξιά πάνω), ενώ τα εγκλείσματα λευκού χρώματος που διακρίνονται κάτω και αριστερά μέσα στον κόκκο είναι ακόμα πιο πλούσια σε σίδηρο και τιτάνιο (Εικόνα 3-51 δεξιά κάτω). Η παρουσία του τιτανίου αποδίδεται σε προσμίξεις στα σιδηρούχα συστατικά του κόκκου (βλ. και υποσημείωση 34).

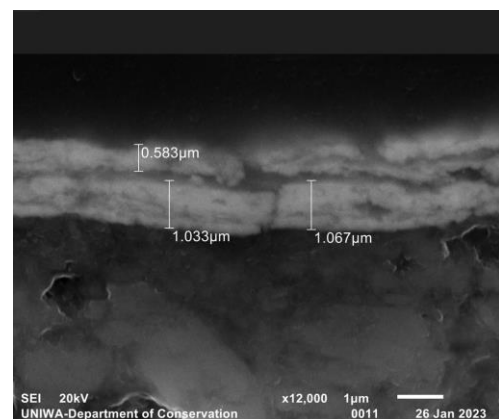
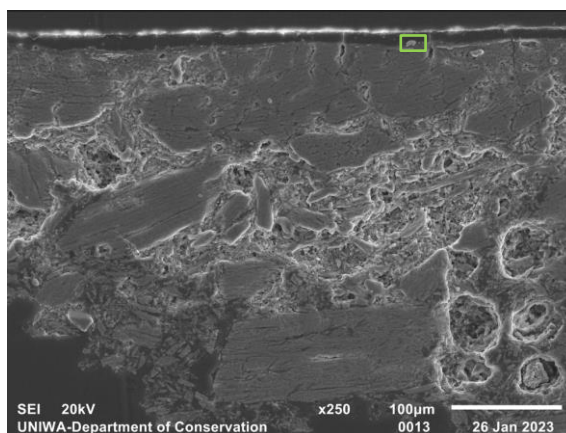
⁵¹ Όπως αναλύθηκε στο δείγμα 1A, έχει χρησιμοποιηθεί λιθοπόνιο στην προετοιμασία της επιζωγράφησης.

⁵² Η μη ανίχνευση Mn αποκλείει τις όμπρες και τις σιέννες.

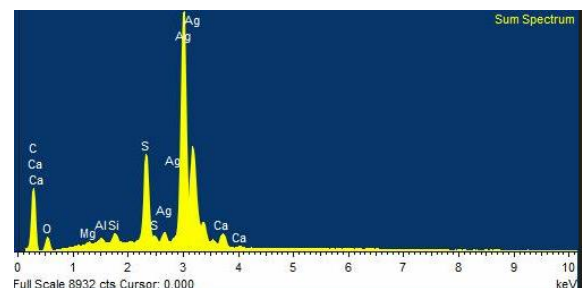


Εικόνα 3-51:
Πάνω: Ο δεξιός κόκκος (εικόνα SEM 370x)
Δεξιά πάνω: Φάσμα του κόκκου
Δεξιά κάτω: Φάσμα των άσπρων εγκλεισμάτων

Το δείγμα 4A στη συνέχεια επιγραφίστηκε, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 2.3.2 ΕΓΚΙΒΩΤΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ. Ως συνέπεια, η εικόνα SEM αποκάλυψε περαιτέρω μορφολογικά χαρακτηριστικά (Εικόνα 3-52 πάνω) και επέτρεψε ακριβέστερη παρατήρηση του φύλλου αργύρου (Εικόνα 3-52 δεξιά).

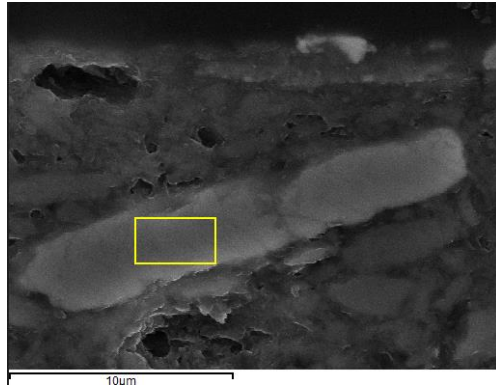


Εικόνα 3-52: Δείγμα 4A μετά την επιγραφίσωση
Πάνω: Εικόνα SEM 250x
Δεξιά πάνω: Φύλλο αργύρου 12000x
Δεξιά κάτω: Φάσμα EDS του φύλλου

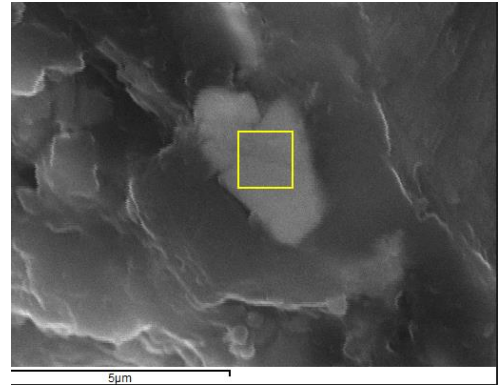


Παρατηρούνται πολλαπλές κοιλότητες στο στρώμα προετοιμασίας του δείγματος, που υποδεικνύουν αποσάρθρωση του υλικού, ενώ το φύλλο αργύρου εμφανίζει ασυνέχειες και το πάχος του κυμαίνεται γύρω από το 1.5µm.

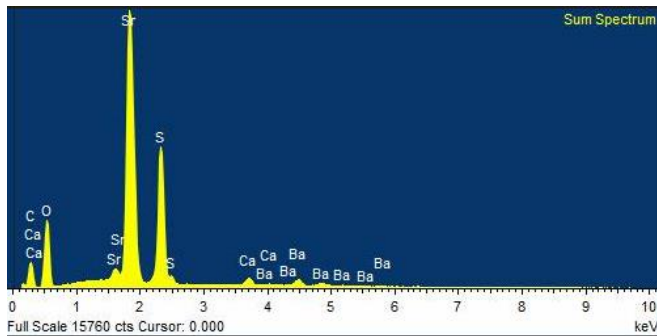
Στο στρώμα της προετοιμασίας εντοπίστηκαν δύο κόκκοι με υψηλή περιεκτικότητα σε στρόντιο, αλλά και παρουσία Ba⁵³. Οι κόκκοι έχουν σχεδόν ίδιο φάσμα και κατανομή (Εικόνα 3-53 & Εικόνα 3-54).



*Εικόνα 3-53: Δείγμα 4A. Κόκκος στρόντιου 1
Πάνω: Εικόνα SEM 5500x
Κάτω: Φάσμα EDS*



*Εικόνα 3-54: Δείγμα 4A. Κόκκος στρόντιου 2
Πάνω: Εικόνα SEM 11000x
Κάτω: Στοιχειακή κατανομή*



Element	App	Intensity	Weight%
	Conc.	Conn.	
C K	232.98	0.3607	46.50
O K	156.04	0.4308	26.08
S K	89.37	0.8333	7.72
Ca K	25.67	0.9524	1.94
Sr L	200.80	0.8836	16.36
Ba L	15.03	0.7735	1.40
Totals			100.00

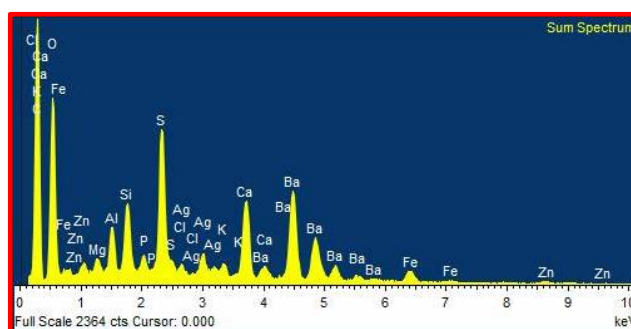
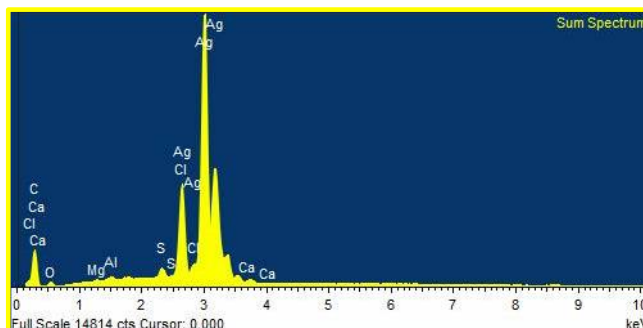
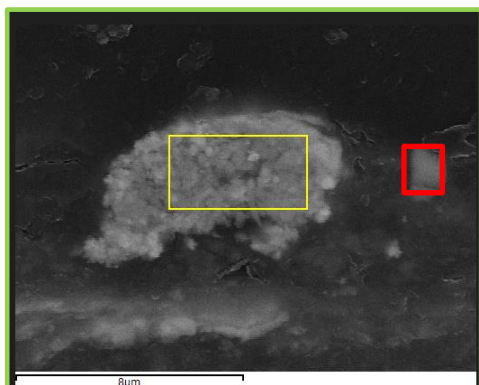
Το στρόντιο εμφανίζεται συχνά σε κοιτάσματα γύψου⁵⁴, ενώ η παρουσία του επιβεβαιώνει ότι το θειικό ασβέστιο πρόκειται όντως για ορυκτή γύψο και όχι για προϊόν αλλοίωσης του ανθρακικού ασβεστίου παρουσία θείου (Franceschi & Locardi, 2014).

Επιπλέον, αναλύθηκαν δύο κόκκοι (εντοπίζονται στο πράσινο ορθογώνιο στην Εικόνα 3-52 πάνω). Ο μεγαλύτερος κόκκος (Εικόνα 3-55 κίτρινο ορθογώνιο) αποτελείται κυρίως από Ag, όπως φαίνεται στο σχετικό φάσμα EDS, ενώ η θέση και η μορφή του (κοκκώδης) κάνουν πιθανή τη δημιουργία του κατά τη διαδικασία χάραξης ή/και πίεσης της ζωγραφικής επιφάνειας, ώστε να δημιουργηθούν οι αντίστοιχες διακοσμητικές λεπτομέρειες της εικόνας. Ο μικρότερος κόκκος όμως (κόκκινο ορθογώνιο στην ίδια Εικόνα) βρέθηκε να περιέχει ένα

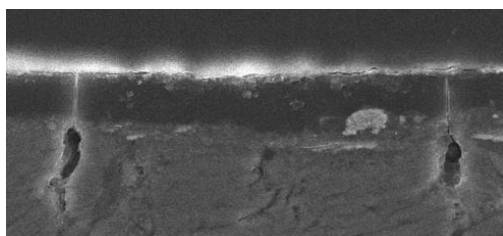
⁵³ Το Ca της γύψου μπορεί να αντικατασταθεί μερικές φορές από Sr ή Ba (<https://igws.indiana.edu>).

⁵⁴ Κρύσταλλοι SrSO₄ (σελεσίτη) απαντώνται σε κοιτάσματα γύψου και ανυδρίτη (<https://en.wikipedia.org>).

ευρύ φάσμα στοιχείων (Εικόνα 3-55 δεξιά κάτω), συμπεριλαμβανομένων ιχνών Zn, συνεπώς – όπως αναλύθηκε παραπάνω στην παράγραφο αυτή – πιθανά πρόκειται για προϊόν φθοράς και επιμόλυνσης από τα υλικά της επιζωγράφισης.



Εικόνα 3-55: Κόκκοι (εικόνα SEM 5500x)
 Δεξιά πάνω: Ανάλυση EDS κίτρινου
 ορθογωνίου
 Δεξιά κάτω: Ανάλυση EDS κόκκινου
 ορθογωνίου



Ακόμα, παρατηρήθηκαν ρωγμές (εκατέρωθεν των κόκκων, Εικόνα 3-56) από την επιφάνεια μέχρι την προετοιμασία, όπου υπάρχει εμφανής απώλεια υλικού (οπές) στις αντίστοιχες περιοχές.

Εικόνα 3-56: Ρωγμές στα ανώτερα στρώματα

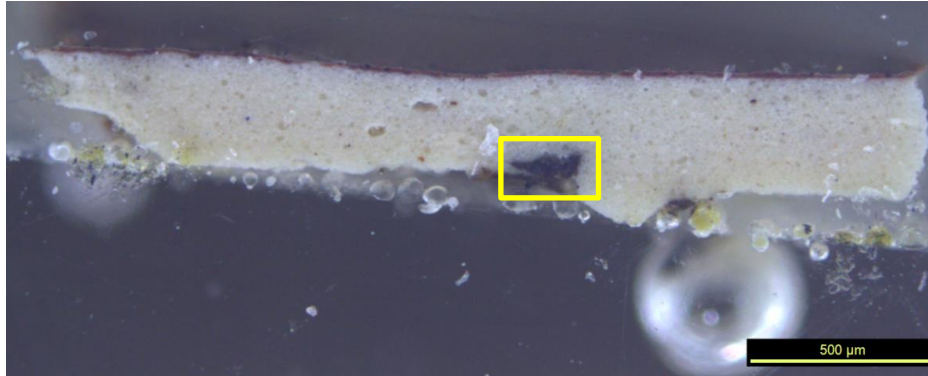
Χαρακτηριστικό του δείγματος είναι η απουσία μολύβδου, καθώς Pb ανιχνεύτηκε σε όλα τα δείγματα που σχετίζονται με την αρχική ζωγραφική. Υπάρχει πάντα η περίπτωση επικάλυψης με την ενεργειακή γραμμή του S, αλλά μπορεί και να σχετίζεται με την οπτική εικόνα του δείγματος. Στην Εικόνα 3-57 φαίνεται η ακριβής θέση της λήψης του δείγματος, οπότε το στρώμα που εμφανίζεται ‘κενό’ μπορεί να είναι αποτέλεσμα της χρήσης σφραγίδας σε αυτό το σημείο.



Εικόνα 3-57: Σημείο λήψης Δ4

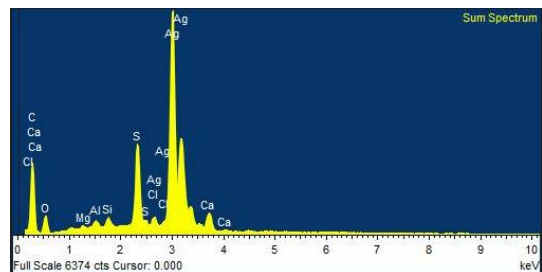
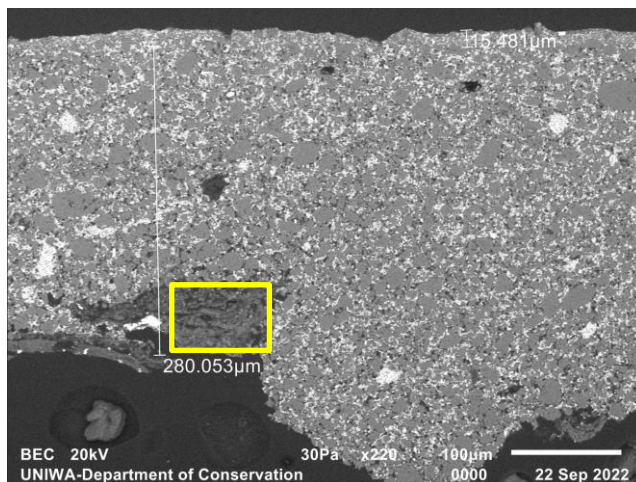
ΔΕΙΓΜΑ 5B (Δ5):

Στο δείγμα 5B διακρίνονται δύο στρώματα: ένα λευκό στρώμα προετοιμασίας και ένα λεπτό χρωματικό στρώμα καφέ – κόκκινο (Εικόνα 3-58).



Εικόνα 3-58: Δείγμα 5B (εικόνα μικροσκοπίου 50x)

Η χαρτογράφηση του δείγματος 5B ήταν ταυτόσημη με αυτή του δείγματος 1A, ενώ η διαφορά του πάχους της προετοιμασίας (λιγότερο από 300μm, έναντι 600 του δείγματος 1A) αποδίδεται στον τρόπο λήψης του δείγματος 5 (από χρωστική που αποκολλήθηκε). Και μακροσκοπικά η σύσταση του κάτω στρώματος είναι ίδια με του δείγματος 1, συνεπώς πρόκειται για τμήμα της ίδιας επιζωγράφισης με λιθοπόνιο στην προετοιμασία.

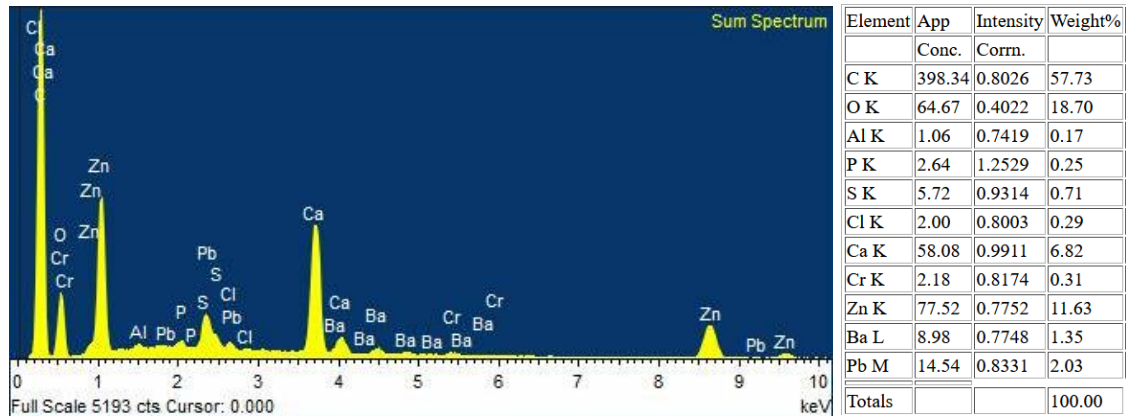


Εικόνα 3-60: Στοιχειακή ανάλυση του λευκού εγκλείσματος

Εικόνα 3-59: Δείγμα 5B (εικόνα SEM 220x)

Η μαύρη περιοχή (κίτρινο τετράγωνο στην Εικόνα 3-58 και στην Εικόνα 3-59) περιέχει έντονες αργιλοπυριτικές προσμίξεις και λίγο σίδηρο, ενώ το λευκού χρώματος εγκλείσμα (αριστερά από το κίτρινο τετράγωνο) περιέχει κυρίως άργυρο (Εικόνα 3-60), πιθανώς από την αρχική ζωγραφική, αφού το συγκεκριμένο δείγμα ήταν σε επαφή με το εγχάρακτο σχέδιο στον κεφαλόδεσμο της Παναγίας.

Στο ανώτερο στρώμα ανιχνεύεται Cr και Pb, μεταξύ άλλων (Εικόνα 3-61), οπότε – λαμβάνοντας υπόψη και το κόκκινο χρώμα του δείγματος – είναι πιθανή η χρήση κόκκινου του χρωμίου ($PbO \cdot PbCrO_4$).

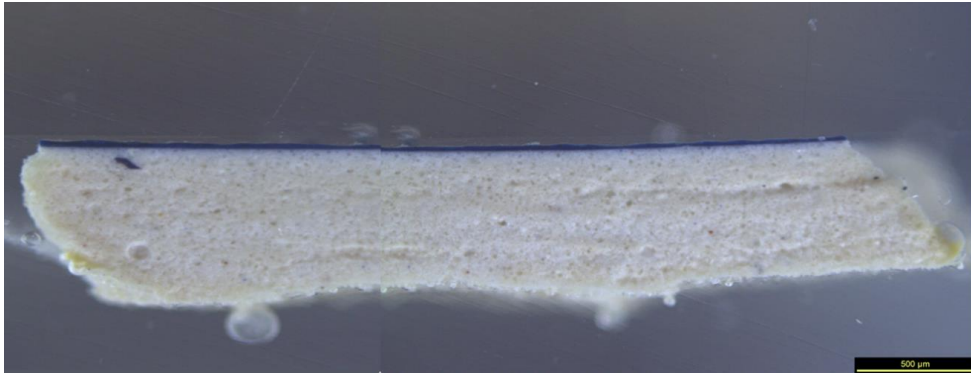


Εικόνα 3-61: Το φάσμα του χρωματικού στρώματος στο δείγμα 5B (αριστερά) και η ποσοστιαία κατανομή (δεξιά)

Είναι χαρακτηριστικό ότι στο εν λόγω δείγμα δεν ανιχνεύτηκε καθόλου Fe & Mn (εκτός του εγκλείσματος), ίχνη των οποίων είχαν βρεθεί στην ανάλυση XRF⁵⁵. Εν προκειμένω, το σημείο ελέγχου της ίδιας χρωστικής στο XRF ήταν επί της επιφάνειας τη εικόνας, ενώ το δείγμα αυτό – όπως αναφέρθηκε – ήταν ουσιαστικά αποκολλημένο.

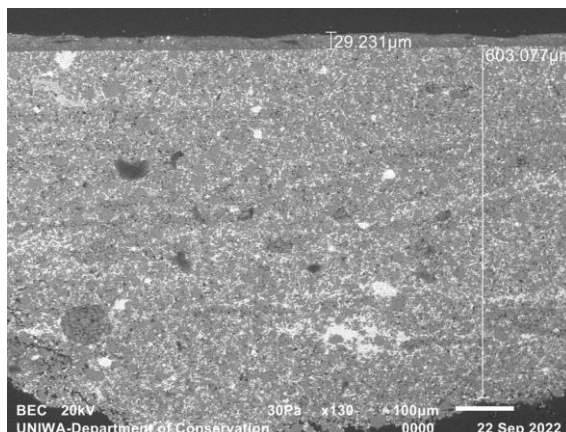
⁵⁵ Η ανάλυση ψευδοχρωμάτων έδειξε σιδηρούχα γαία.

ΔΕΙΓΜΑ 6Α (Δ6):

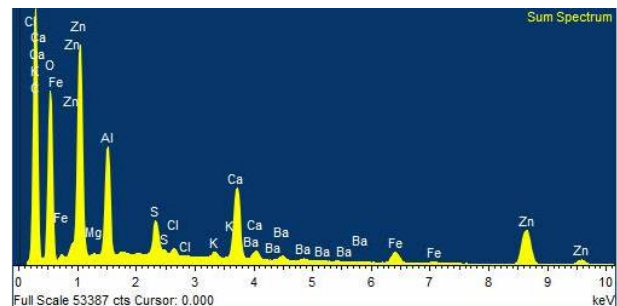


Εικόνα 3-62: Δείγμα 6Α (εικόνα μικροσκοπίου 50x)

Το δείγμα 6Α (Εικόνα 3-62) μοιάζει οπτικά με τα δείγματα 1Α και 5Β, με μόνη διαφορά το υπερκείμενο χρωματικό στρώμα που είναι μπλε. Το πάχος του χρωματικού στρώματος είναι περίπου 30μm, έναντι 600μm του στρώματος προετοιμασίας (Εικόνα 3-63). Πράγματι η στοιχειακή ανάλυση έδωσε τα ίδια στοιχεία στο στρώμα προετοιμασίας, πρόκειται δηλαδή κι εδώ για λιθοπόνιο.



Εικόνα 3-63: Δείγμα 6Α, διαστάσεις στρωμάτων (εικόνα SEM 130x)



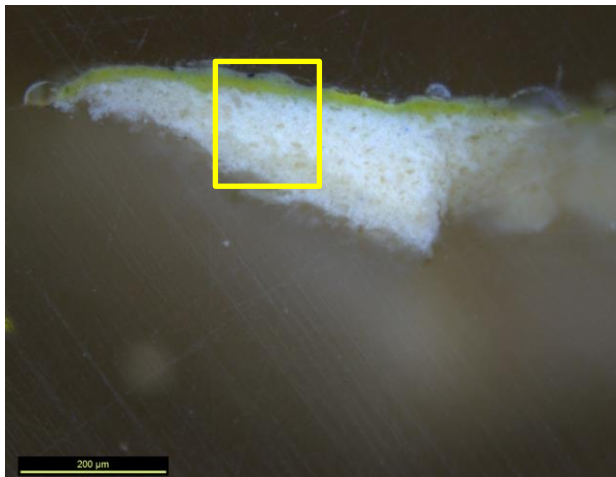
Εικόνα 3-64: EDS χρωματικού στρώματος

Το χρωματικό στρώμα περιέχει σίδηρο και διάφορες προσμείξεις, οπότε το μπλε χρώμα πιθανά οφείλεται στο μπλε της Πρωσίας ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$)⁵⁶. Το έγκλεισμα πάνω αριστερά στην Εικόνα 3-62 εμφανίζει μεγάλη περιεκτικότητα σε σίδηρο, καθώς και αργιλοπυριτικές προσμείξεις⁵⁷.

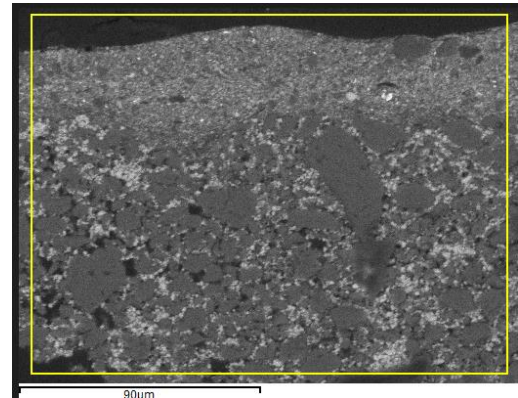
⁵⁶ Μπορεί να περιέχει και κατιόντα K ή Na αντί για Fe (βλ. υποσημείωση 45).

⁵⁷ Η ανάλυση XRF στην περιοχή αυτή είχε δείξει και As (με κορυφή όμως πολύ κοντά στον Pb). Το EDS έδωσε αρσενικό όταν του ζητήθηκε (μόνο τη L_α που είναι πολύ κοντά με K_α του Mg, 1.28 & 1.25 keV αντίστοιχα), οπότε δεν επιβεβαιώνεται η παρουσία του. Ούτως ή άλλως δεν μπορεί να παίζει ρόλο στο χρώμα του στρώματος.

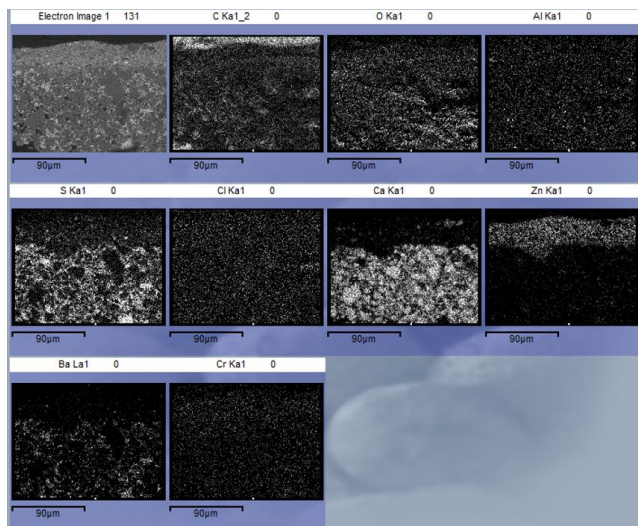
ΔΕΙΓΜΑ 8Α (Δ8):



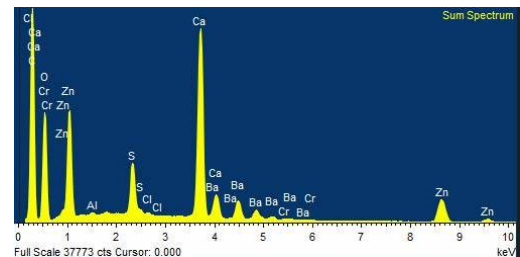
Εικόνα 3-65: Δείγμα 8Α (εικόνα μικροσκοπίου 100x)



Εικόνα 3-66: Η περιοχή που αναλύθηκε



Εικόνα 3-67: Χαρτογράφηση στοιχείων στο δείγμα



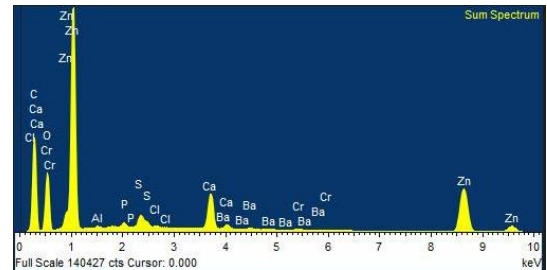
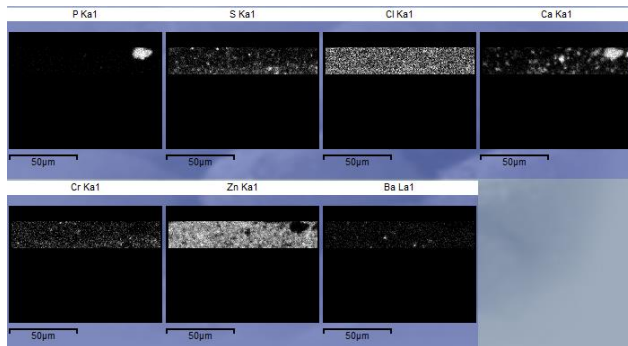
Εικόνα 3-68: Στοιχειακή ανάλυση δείγματος 8Α

Όπως και στα δείγματα 1Α, 5Β και 6Α, έτσι και στο δείγμα 8Α (Εικόνα 3-65) διακρίνεται ένα λεπτό χρωματικό στρώμα (~30μm) και ένα παχύ⁵⁸ στρώμα προετοιμασίας (χονδρόκοκκο λιθοπόνιο, όπως το στρώμα II του δείγματος 1). Στην κατανομή των στοιχείων του φάσματος EDS (Εικόνα 3-68) ο ψευδάργυρος εντοπίζεται κυρίως στο ανώτερο στρώμα, ενώ το θείο και το ασβέστιο στην προετοιμασία.

Η στοιχειακή ανάλυση του χρωματικού στρώματος επιβεβαίωσε την έντονη παρουσία Zn, καθώς και Cr (Εικόνα 3-69), τα οποία συνηγορούν στην απόδοση του χρώματος του

⁵⁸ Δε φαίνεται όλο το πάχος της προετοιμασίας γιατί στο δείγμα χρησιμοποιήθηκε αποκολλημένο κομμάτι.

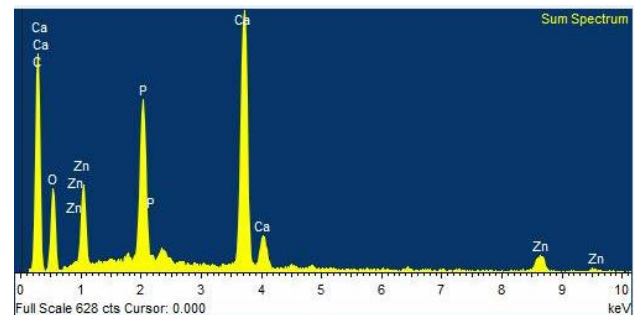
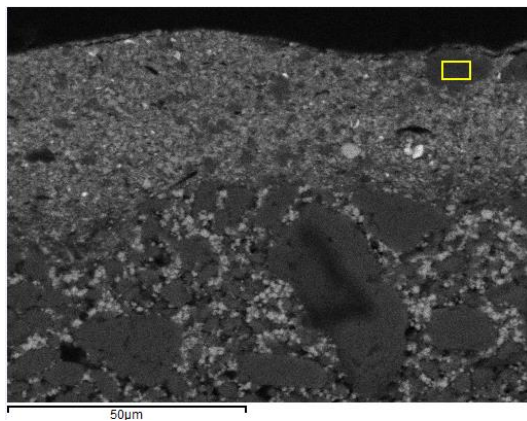
στρώματος σε κίτρινο ψευδαργύρου ($K_2O \cdot 4 ZnCrO_4 \cdot 3 H_2O$), όμως δεν επιβεβαιώθηκε η παρουσία Κ (Εικόνα 3-70). Συνεπώς, η χρήση κίτρινου του χρωμίου είναι πιθανότερη ($PbCrO_4$ ή $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$).



Εικόνα 3-69: Κατανομή στοιχείων στο χρωματικό στρώμα (δείγμα 8A)

Εικόνα 3-70: Στοιχειακή ανάλυση χρωματικού στρώματος 8A

Ο κόκκος που διακρίνεται με άσπρο χρώμα πάνω δεξιά στην Εικόνα 3-69, αναλύθηκε και χωριστά (Εικόνα 3-71) και επιβεβαιώθηκε η σύσταση του σχεδόν εξ ολοκλήρου από P και Ca (Εικόνα 3-72), ενώ πρόκειται πιθανότατα για μαύρο των οστών⁵⁹.



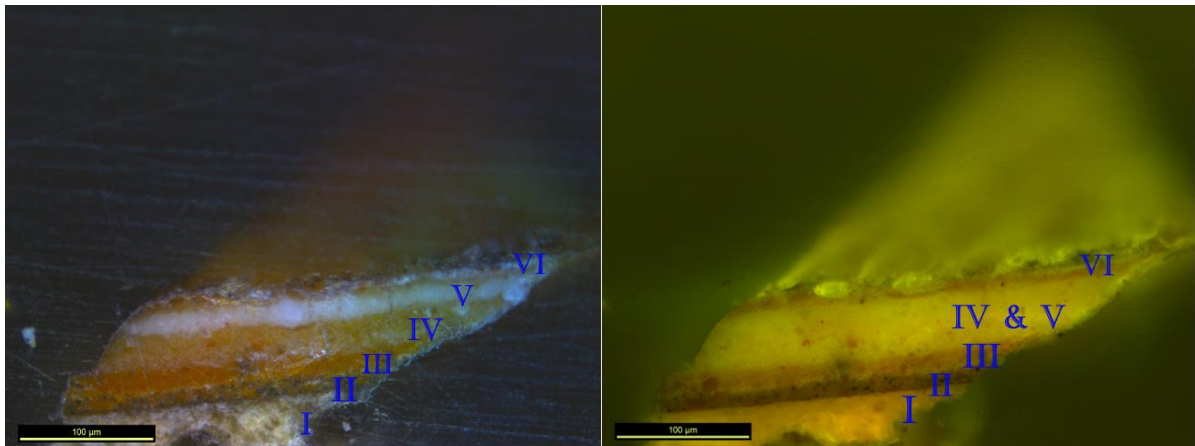
Εικόνα 3-71: Η θέση του κόκκου

Εικόνα 3-72: Στοιχειακή ανάλυση του κόκκου

Ο άσπρος κόκκος που διακρίνεται στην Εικόνα 3-71 (κάτω και αριστερά από το κίτρινο ορθογώνιο), βρέθηκε ότι αποτελείται από μόλυβδο.

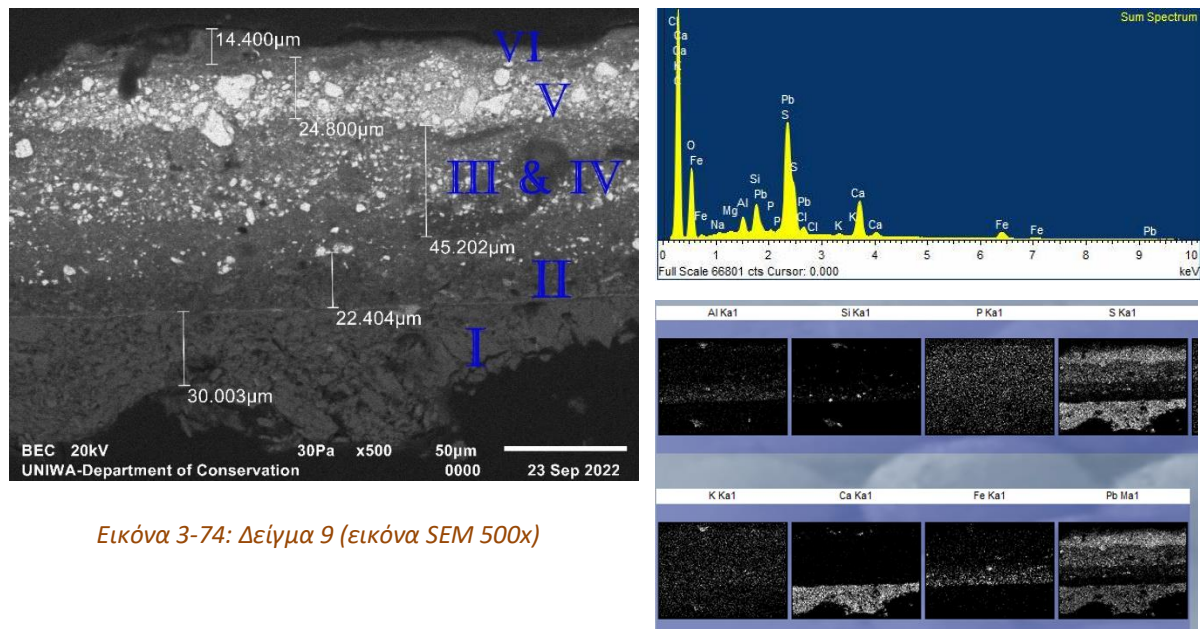
⁵⁹ Συνήθως ο P συνδέεται με τη μαύρη χρωστική από καύση οστών, όμως η παρουσία του μπορεί να έχει κι άλλες εξηγήσεις, αφού για παράδειγμα από την όπτηση οστών προκύπτουν και λευκές χρωστικές με μεγάλη περιεκτικότητα σε φωσφορικό ασβέστιο ($Ca_2(PO_4)_2$) (Μαστροθεόδωρος, 2016, p. 109).

ΔΕΙΓΜΑ 9 (Δ9):



Εικόνα 3-73: Δείγμα 9, εικόνα μικροσκοπίου 200x (αριστερά: darkfield, δεξιά: fluorescence)

Το δείγμα 9, σε αντίθεση με τα προηγούμενα, παρουσιάζει πλούσια στρωματογραφία. Στην εικόνα μικροσκοπίου διακρίνονται τουλάχιστον 6 στρώματα (Εικόνα 3-73 αριστερά), ενώ το ανώτερο στρώμα (VI) πιθανά χωρίζεται σε ακόμα περισσότερα. Στην εικόνα φθορισμού (Εικόνα 3-73 δεξιά), τα στρώματα IV και V φαίνονται όμοια, ενώ στην αντίστοιχη εικόνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου αυτό ισχύει για τα στρώματα III και IV (Εικόνα 3-74). Ανάμεσα στα στρώματα I και II διακρίνεται το φύλλο αργύρου.



Εικόνα 3-74: Δείγμα 9 (εικόνα SEM 500x)

Εικόνα 3-75: Φάσμα EDS (πάνω) και χαρτογράφηση (κάτω) στο δείγμα 9

Η στοιχειακή ανάλυση δείχνει έντονη παρουσία Pb αλλά και S (Εικόνα 3-75 πάνω). Η ομοιόμορφη κατανομή τους (Εικόνα 3-75 κάτω) υποδεικνύει χρήση λευκού του μολύβδου

($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ή $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$), ενώ η εντονότερη παρουσία του S στο στρώμα I μαζί με Ca προϋποθέτει για χρήση γύψου στο στρώμα προετοιμασίας (μαζί με λευκό του μολύβδου). Η παρουσία Fe στα υπόλοιπα στρώματα, με εντονότερη συγκέντρωση στο στρώμα II, καθώς και των αργιλοπυριτικών στοιχείων στη φασματική ανάλυση, δείχνει πιθανή χρήση οξειδίων του σιδήρου ως χρωστικών. Η μη ανίχνευση Mn^{60} κάνει πιθανότερη τη χρήση ώχρας και όχι σιένας ή όμπρας.

Η παρατήρηση της ποσοτικής κατανομής των στοιχείων στα διάφορα στρώματα, δείχνει αυξανόμενη χρήση του μολύβδου σε κάθε υπερκείμενο, σχεδόν βέβαια ως λευκό του μολύβδου ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Η ζωγραφική δηλαδή, έγινε από τους σκουρότερους στους ανοιχτότερους⁶¹ τόνους, σε πολλαπλές επιχρίσεις, ενώ το στρώμα II αποτελεί σχεδόν αναμφισβήτητα το στρώμα προπλασμού.

Element	App	Intensity	Weight%
	Conc.	Corn.	
C K	372.00	0.6060	43.47
O K	259.37	0.5553	33.08
Na K	2.83	0.7755	0.26
Mg K	1.90	0.7272	0.19
Al K	30.46	0.8323	2.59
Si K	66.25	0.8876	5.29
P K	6.99	1.2364	0.40
S K	9.49	0.9125	0.74
Cl K	4.08	0.7562	0.38
K K	6.38	1.0081	0.45
Ca K	8.61	0.9609	0.63
Fe K	73.90	0.8140	6.43
Pb M	70.50	0.8190	6.10
Totals			100.00

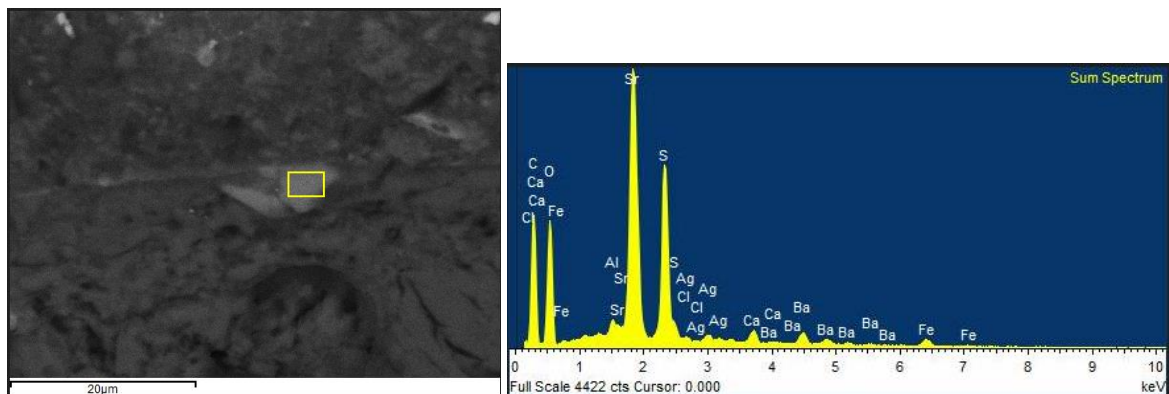
Element	App	Intensity	Weight%
	Conc.	Corn.	
C K	471.69	0.7617	48.66
O K	171.30	0.5163	26.07
Na K	2.91	0.8214	0.28
Mg K	1.26	0.7547	0.13
Al K	15.21	0.8575	1.39
Si K	28.44	0.9326	2.40
P K	6.04	1.3538	0.35
Cl K	4.78	0.7285	0.52
K K	3.31	0.9801	0.27
Ca K	4.50	0.9406	0.38
Fe K	42.50	0.8270	4.04
Pb M	169.88	0.8596	15.53
Totals			100.00

Element	App	Intensity	Weight%
	Conc.	Corn.	
C K	632.05	0.8517	53.42
O K	131.51	0.4804	19.71
Na K	2.37	0.8717	0.20
Al K	6.76	0.8882	0.55
Si K	14.09	0.9757	1.04
P K	5.49	1.4436	0.27
Cl K	5.70	0.7054	0.58
Ca K	3.63	0.9242	0.28
Fe K	15.17	0.8351	1.31
Pb M	279.07	0.8874	22.64
Totals			100.00

Element	App	Intensity	Weight%
	Conc.	Corn.	
C K	514.04	0.8103	43.82
O K	138.47	0.5218	18.33
Al K	2.17	0.8838	0.17
Cl K	5.52	0.6585	0.58
Ca K	3.82	0.9022	0.29
Fe K	3.87	0.8682	0.31
Pb M	482.62	0.9136	36.49
Totals			100.00

Εικόνα 3-76: Δείγμα 9: Κατανομή των στοιχείων. Από αριστερά: στρώματα II, III, IV, V

Στα όρια της προετοιμασίας, κάτω από το φύλλο αργύρου, εντοπίστηκε κόκκος με υψηλή περιεκτικότητα σε στρόντιο, όπως και στο δείγμα 4A.



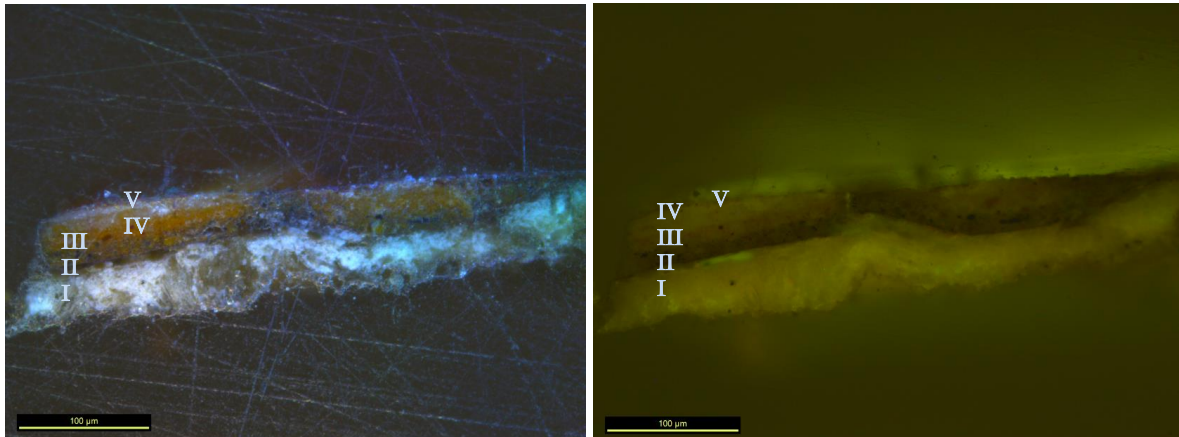
Εικόνα 3-77: Δείγμα 9: Κόκκος στρόντιου: εικόνα SEM (αριστερά) και ανάλυση EDS (δεξιά)

⁶⁰ Στα XRF_29 & 30 που αφορούν την ίδια περιοχή με το δείγμα 9, έχει ανιχνευτεί Mn.

⁶¹ Το δείγμα προέρχεται από σάρκωμα του προσώπου του Χριστού.

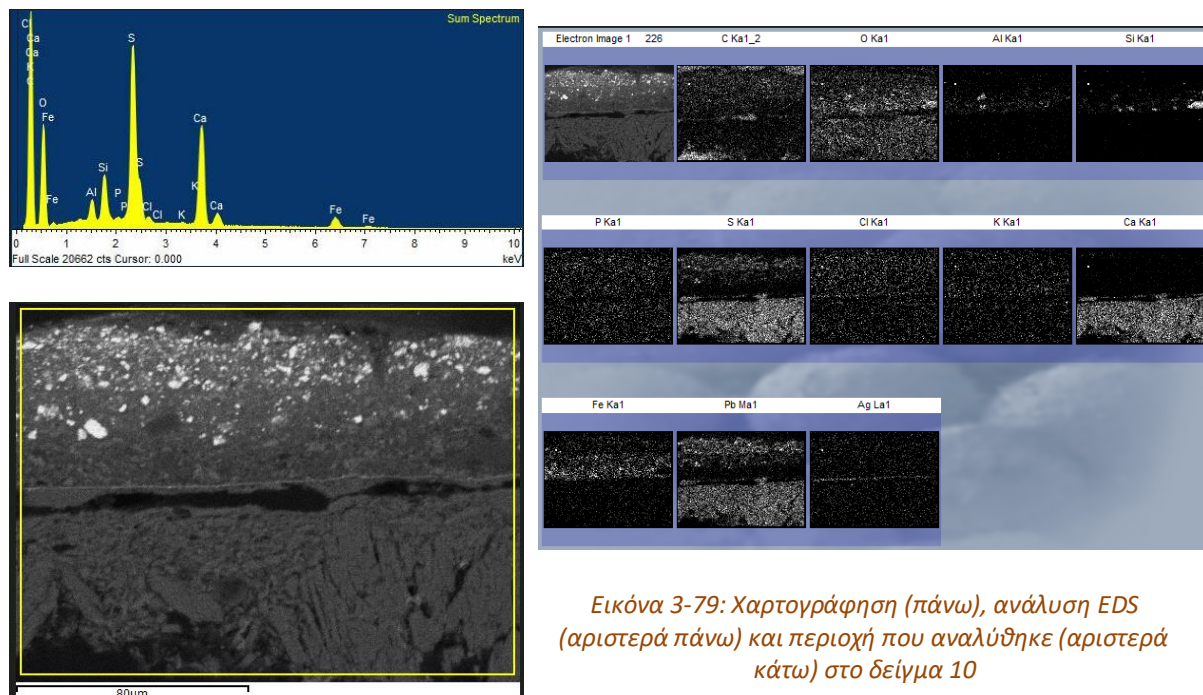
ΔΕΙΓΜΑ 10 (Δ10):

Το δείγμα 10 προέρχεται από περιοχή ανοίγματος του προσώπου του Χριστού, πολύ κοντά από το δείγμα 9 (σάρκωμα), συνεπώς αναμένεται σχετική ομοιότητα στη σύσταση. Στην εικόνα μικροσκοπίου φθορισμού (Εικόνα 3-78 δεξιά) είναι εμφανές το κρακελάρισμα των υπερκείμενων στρωμάτων. Η ρωγμή που διακρίνεται στο κέντρο της εικόνας δε μοιάζει να συνεχίζεται στην προετοιμασία (στρώμα I).



Εικόνα 3-78: Δείγμα 10. Εικόνα μικροσκοπίου 200x (αριστερά: darkfield, δεξιά: fluorescence)

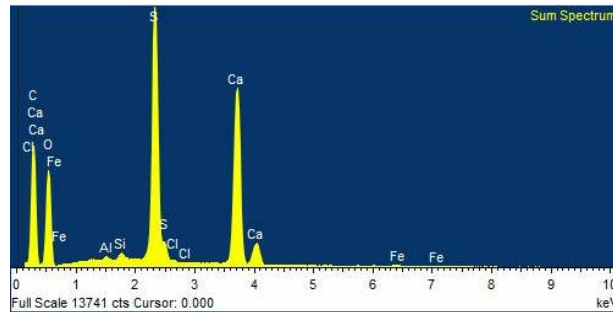
Στην Εικόνα 3-79 φαίνεται η χαρτογράφηση και η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος. Ο μόλυβδος⁶² δε φαίνεται στο φάσμα αλλά στη χαρτογράφηση, όπως και ο άργυρος.



Εικόνα 3-79: Χαρτογράφηση (πάνω), ανάλυση EDS (αριστερά πάνω) και περιοχή που αναλύθηκε (αριστερά κάτω) στο δείγμα 10

⁶² Καθώς η M_{α} του Pb εμφανίζεται στα 2.3426 keV και η K_{α} του S στα 2.3075, μερικές φορές επικαλύπτονται μερικώς στα φάσματα EDS.

Στην Εικόνα 3-79, αριστερά και κάτω, εντοπίζεται εκτεταμένη αποκόλληση στο στρώμα I, το οποίο – όπως αναμένεται – αποτελείται κυρίως από γύψο (Εικόνα 3-80), πρόκειται δηλαδή για την προετοιμασία.

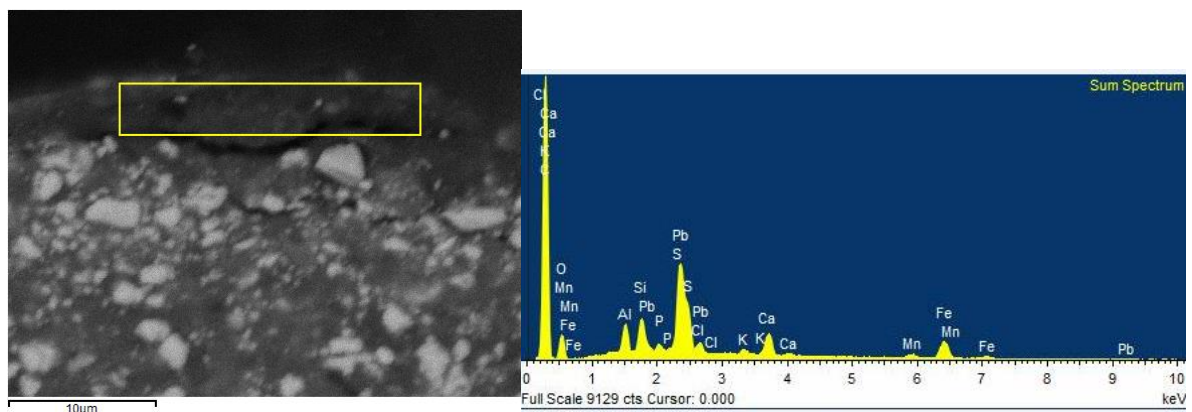


Εικόνα 3-80: Δείγμα 10: Ανάλυση EDS στρώματος I

Element	App Conc.	Intensity	Weight%	Element	App Conc.	Intensity	Weight%	Element	App Conc.	Intensity	Weight%
C K	188.89	0.5513	39.19	C K	231.27	0.6958	43.09	C K	342.69	0.8360	52.86
O K	188.80	0.5885	36.70	O K	127.09	0.5537	29.76	O K	75.09	0.4781	20.25
Mg K	1.05	0.7263	0.17	Al K	13.23	0.8501	2.02	Al K	3.33	0.8890	0.48
Al K	19.98	0.8324	2.75	Si K	25.44	0.9193	3.59	Si K	6.63	0.9774	0.87
Si K	57.00	0.8848	7.37	P K	3.58	1.3206	0.35	S K	6.70	0.9964	0.87
P K	2.91	1.2018	0.28	Cl K	2.15	0.7240	0.38	Cl K	2.18	0.7044	0.40
S K	6.28	0.8965	0.80	K K	1.78	0.9802	0.23	Ca K	5.02	0.9242	0.70
Cl K	2.00	0.7523	0.30	Ca K	4.59	0.9419	0.63	Fe K	7.45	0.8343	1.15
K K	3.61	1.0071	0.41	Fe K	29.93	0.8302	4.67	Pb M	154.93	0.8912	22.42
Ca K	6.38	0.9605	0.76	Pb M	99.90	0.8483	15.27	Totals			100.00
Fe K	43.05	0.8136	6.05	Totals			100.00				
Pb M	36.89	0.8057	5.24								

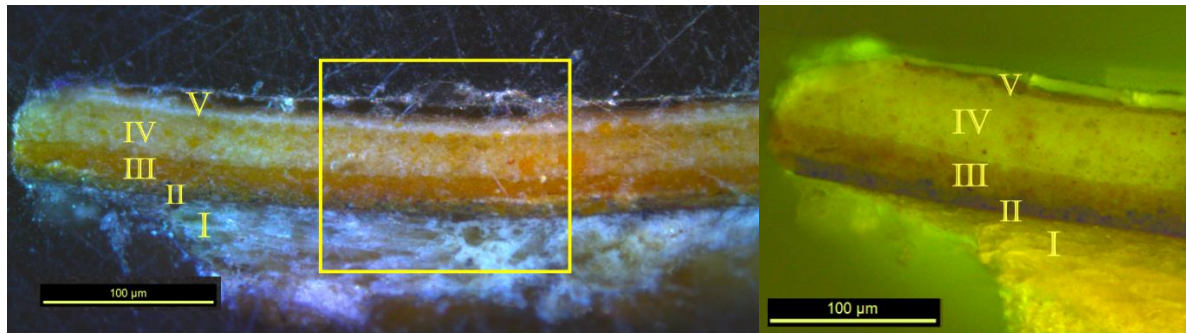
Εικόνα 3-81: Δείγμα 10: Κατανομή των στοιχείων. Από αριστερά: στρώματα II, III, IV

Στην Εικόνα 3-81, η κατανομή των στοιχείων στα στρώματα II, III και IV είναι σχεδόν ταυτόσημη με την αντίστοιχη του δείγματος 9 (Εικόνα 3-76). Στο στρώμα V ανιχνεύτηκε και Mn, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3-82, οπότε είναι πιθανή η χρήση όμπρας ή σιένας σαν χρωστική.

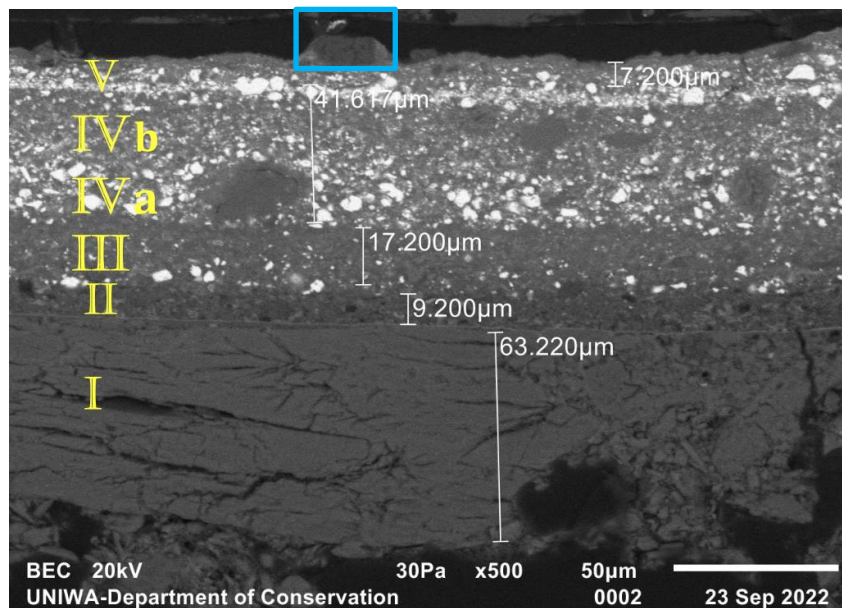


Εικόνα 3-82: Δείγμα 9, στρώμα V. Εικόνα SEM (αριστερά) και ανάλυση EDS (δεξιά)

ΔΕΙΓΜΑ 11 (Δ11):

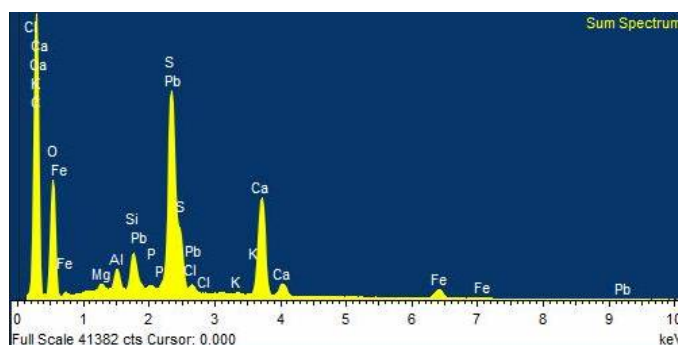


Εικόνα 3-83: Δείγμα 11. Εικόνα μικροσκοπίου 200x (αριστερά: darkfield, δεξιά: fluorescence)



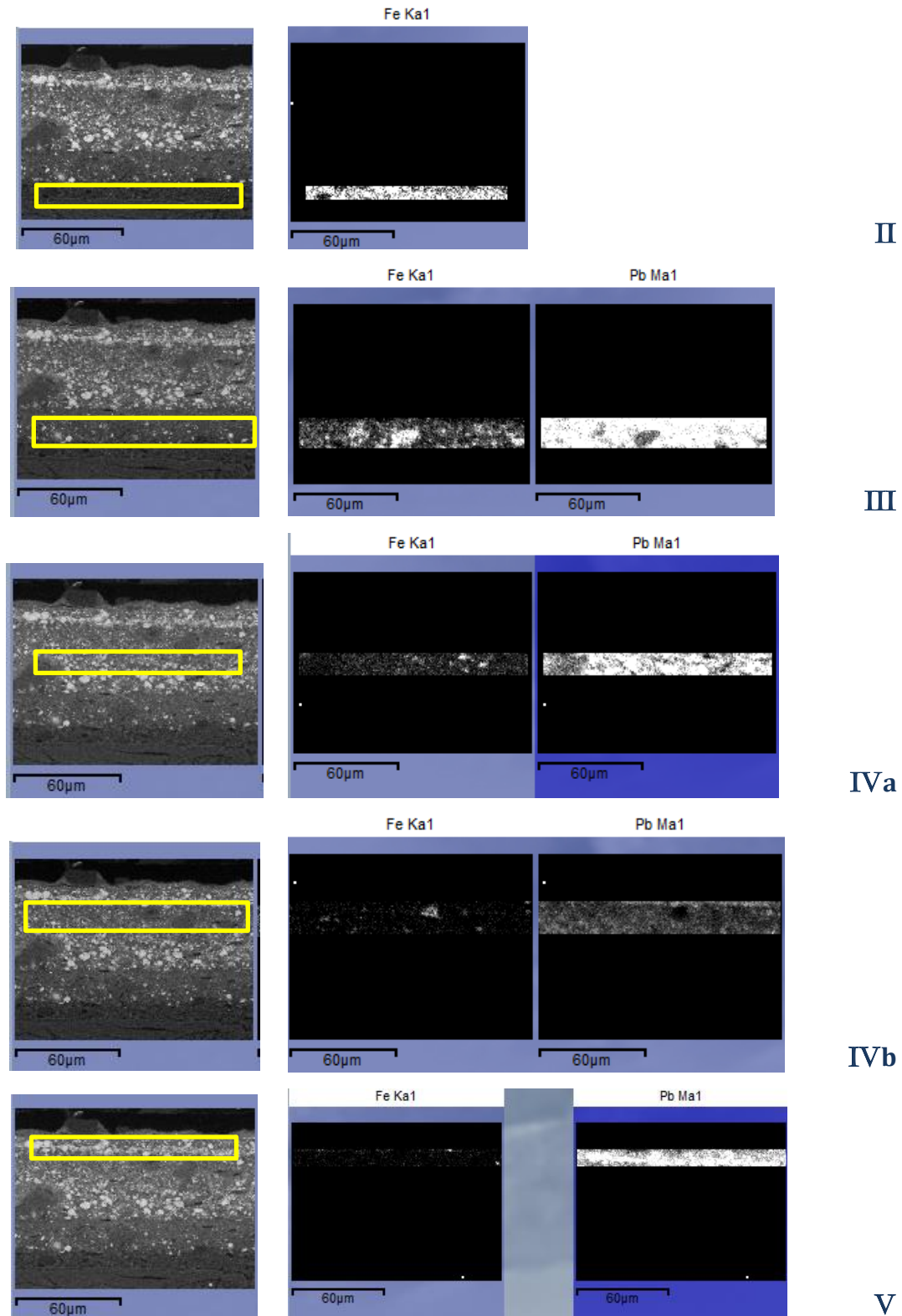
Εικόνα 3-84: Δείγμα 11. Εικόνα SEM (κίτρινο ορθογώνιο προηγούμενης εικόνας)

Το δείγμα 11 (Εικόνα 3-83) αποτελείται επίσης από πολλαπλά στρώματα διαφορετικής απόχρωσης, όπως και το δείγμα 9. Πέντε στρώματα επισημάνθηκαν στην εικόνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3-84, όπου το στρώμα IV εμφανίζει ελαφρά διαφορετική απόχρωση και χωρίστηκε σε IVa & IVb. Η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος φαίνεται στην Εικόνα 3-85.



Εικόνα 3-85: Ανάλυση EDS δείγματος 11

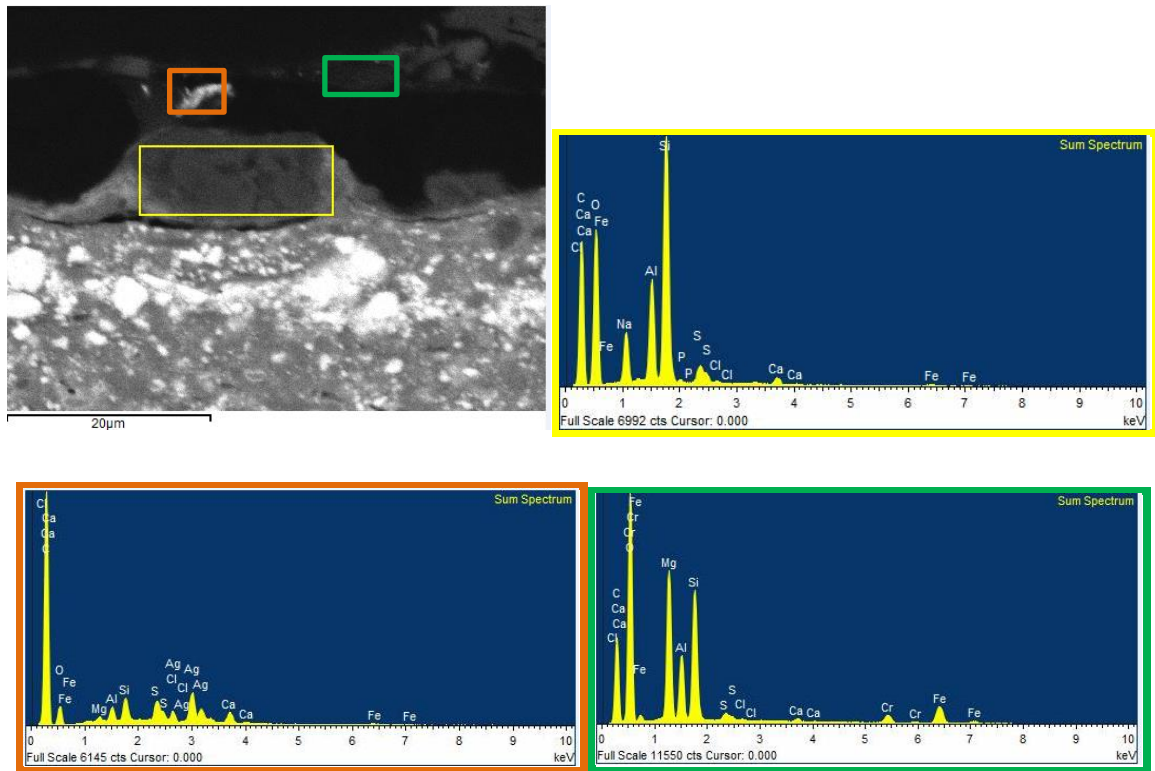
Η ανάλυση EDS ανά στρώμα, έδειξε αύξηση του ποσοστού μολύβδου καθώς αυξάνονται τα στρώματα, ενώ αντίθετα το ποσοστό του σιδήρου μειώνεται. Τούτο είναι εμφανές συγκρίνοντας και τη σχετική χαρτογράφηση των στρωμάτων (Εικόνα 3-86).



Εικόνα 3-86: Χαρτογράφηση Fe & Pb στα στρώματα II έως V του δείγματος 11

Το μαύρο στρώμα που φαίνεται ακριβώς πάνω από το VI αποτελείται κυρίως από C και Ca και πρόκειται πιθανότατα για αποκόλληση μεταξύ στρωμάτων. Κατά τα λοιπά, η σύσταση του δείγματος είναι παρόμοια με των δειγμάτων 9 και 10.

Αναλύθηκαν επιπλέον οι περιοχές που φαίνονται στην Εικόνα 3-87 (πάνω δεξιά) και αντιστοιχούν στο γαλάζιο ορθογώνιο της Εικόνα 3-84.



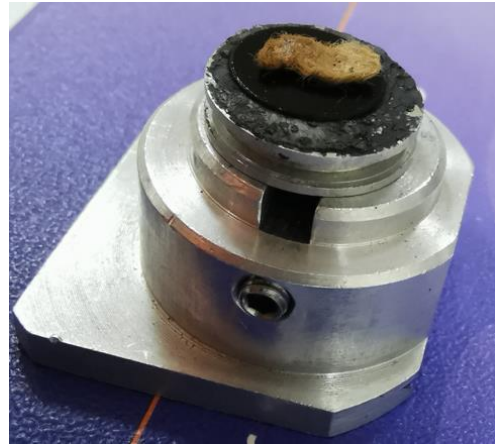
Εικόνα 3-87: Οι περιοχές που αναλύθηκαν και τα φάσματα EDS με το αντίστοιχο χρωματικό πλαίσιο.

Παρατηρούμε ότι οι κίτρινη περιοχή περιέχει κυρίως αργιλοπυριτικές προσμίξεις, ασβέστιο και σίδηρο, η πορτοκαλί περιοχή Ag, ενώ η πράσινη περιοχή – που είναι και πιο επιφανειακή – περιέχει και ίχνη χρωμίου, πιθανότατα από επιμόλυνση από την επιζωγράφιση.

ΔΕΙΓΜΑ Γ4:



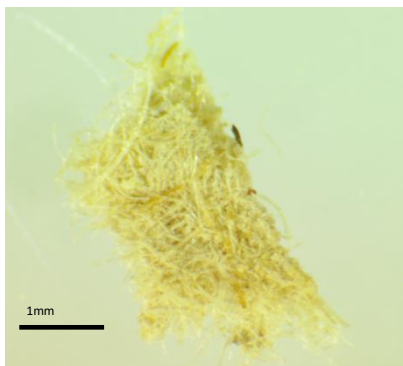
Εικόνα 3-88: Γ4 (εικόνα στερεοσκοπίου 1.5x)



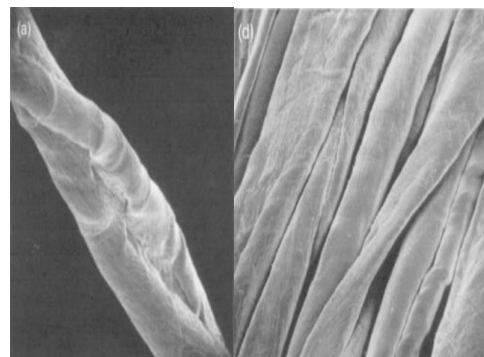
Εικόνα 3-89: Το δείγμα Γ4 στο stub

Το δείγμα συλλέχθηκε κατά τον καθαρισμό της θήκης και λόγω της ομοιότητας του με το Δείγμα 3Α (Εικόνα 3-90), το οποίο δεν εγκιβωτίστηκε επιτυχώς, αναλύθηκε στο SEM, χωρίς προετοιμασία με ρητίνη. Ωστόσο, επικολλήθηκε σε stub με ταινία διπλής όψης (Εικόνα 3-89), προκειμένου να είναι διαχειρίσιμο.

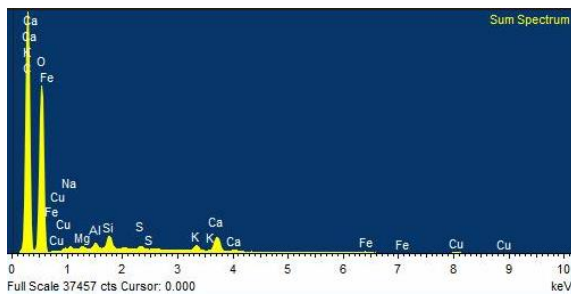
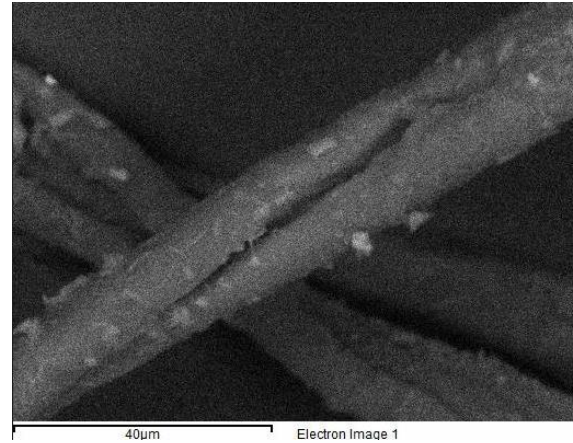
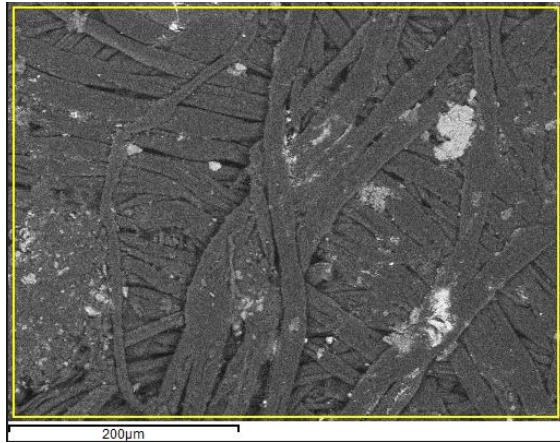
Η εικόνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου αποκάλυψε τη χαρακτηριστική όψη των ινών βαμβακιού (Εικόνα 3-91) στο δείγμα, χωρίς όμως να φαίνεται ύφανση (Εικόνα 3-92 πάνω δεξιά και πάνω αριστερά, αντίστοιχα). Ταυτόχρονα, η ανάλυση EDS έδωσε μια ευρεία γκάμα στοιχείων (Εικόνα 3-92 κάτω), που αποτελούν πιθανότατα προσμίξεις ή/και επικαθίσεις στο εξεταζόμενο δείγμα, χωρίς όμως να είναι δυνατή η επιβεβαίωση της προέλευσης τους, λόγω της θέσης που βρέθηκε το δείγμα. Παρόλα αυτά, είναι ασφαλές το συμπέρασμα ότι πρόκειται για χαρτί.



Εικόνα 3-90: Δείγμα 3Α (εικόνα στερεοσκοπίου)



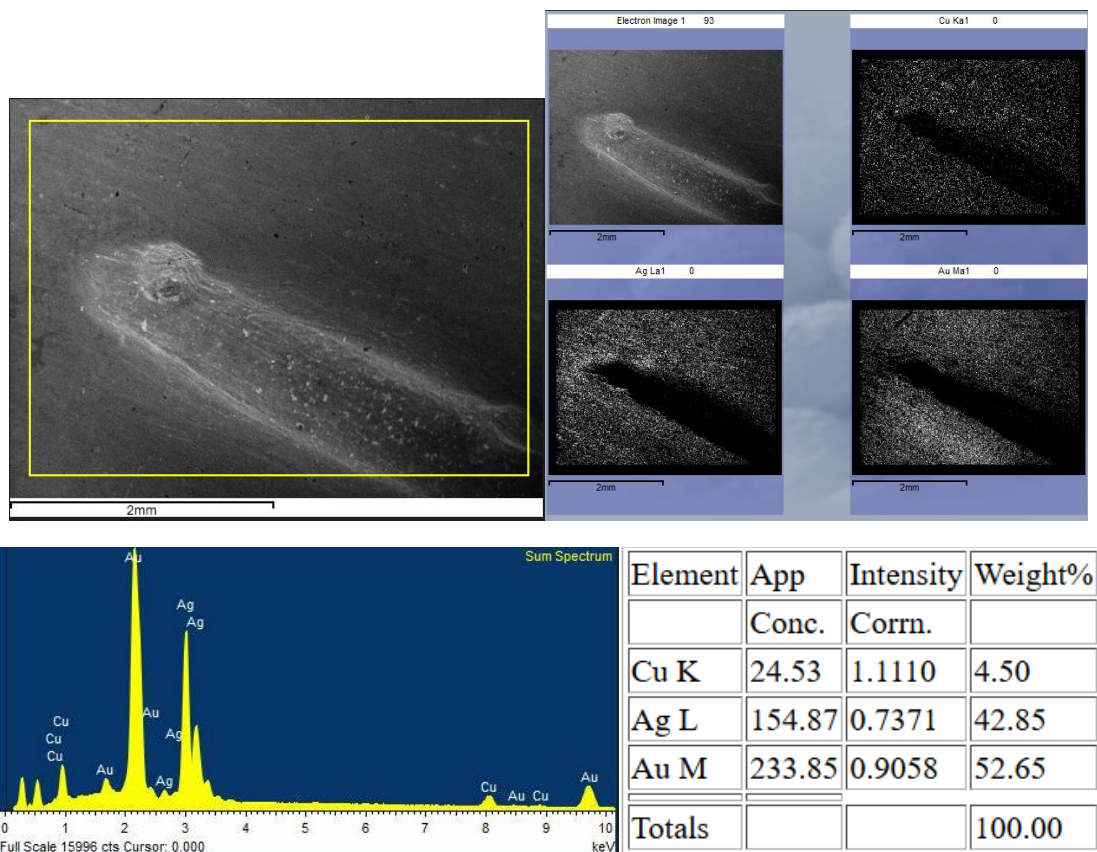
Εικόνα 3-91: Ίνες βαμβακιού στο μικροσκόπιο
[Πηγή: <https://www.sciencedirect.com/>]



Εικόνα 3-92: Δείγμα Γ4
Πάνω αριστερά: Εικόνα SEM 250x
Πάνω δεξιά: Εικόνα SEM 1400x
Κάτω αριστερά: Ανάλυση EDS

ΔΕΞΙ_ΧΕΡΙ_1:

Ανάλυση EDS πραγματοποιήθηκε και στο πάμφυλλο που αφαιρέθηκε (δεξί χέρι 1). Η στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 3-93 κάτω) έδειξε ότι το πάμφυλλο είναι κατασκευασμένο από χρυσό και άργυρο, με μικρή περιεκτικότητα σε χαλκό. Στην Εικόνα 3-93 (πάνω δεξιά) φαίνεται η ομοιόμορφη διασπορά των στοιχείων στο υλικό, αλλά ο προσανατολισμός του δείγματος⁶³ κατά την παρατήρηση στο SEM δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλούς συμπεράσματος για το αν πρόκειται για κράμα ή για επιχρυσωμένο άργυρο.



Εικόνα 3-93: Δεξί χέρι 1. Πάνω δεξιά: εικόνα SEM 30x. Πάνω αριστερά: χαρτογράφηση δείγματος. Κάτω δεξιά: στοιχειακή ανάλυση. Κάτω δεξιά: κατανομή των στοιχείων

⁶³ Για την ασφαλή εξαγωγή συμπεράσματος, θα έπρεπε το δείγμα να παρατηρηθεί σε τομή, κάτι που δεν ήταν δυνατόν τεχνικά.

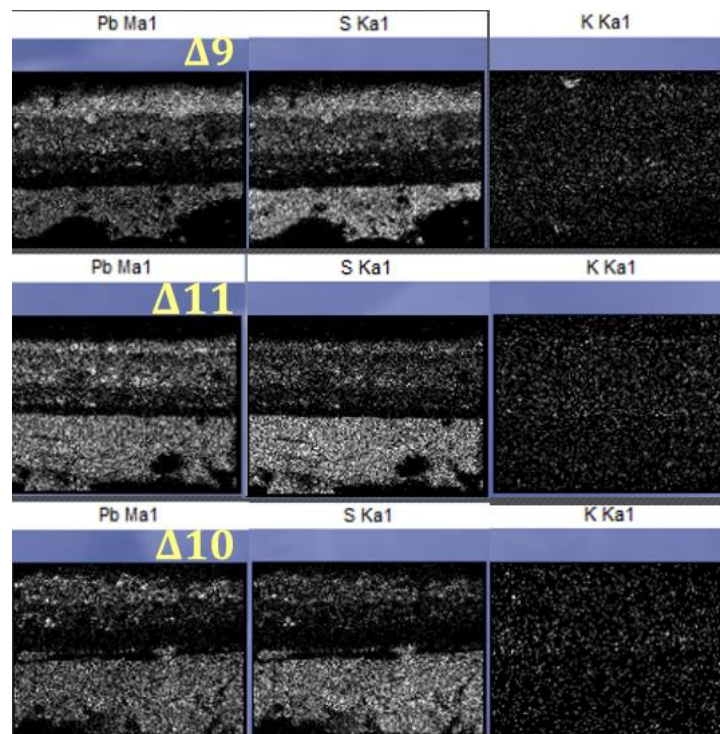
3.2.2.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΕΥΡΗΜΑΤΑ SEM/EDS

Συγκεντρωτικά, τα ευρήματα του SEM/EDS παρατίθενται στον Πίνακας 3-9.

ΕΥΡΗΜΑΤΑ SEM/EDS	
Δείγμα	Εύρημα
1A	Προετοιμασία: Λιθοπόνιο ($ZnS \cdot BaSO_4$) & ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$) Χρωστικές: Κόκκινο ή πορτοκαλί του χρωμίου ($PbO \cdot PbCrO_4$) & οξείδιο σιδήρου (σιδηρούχα γαία)
4A	Προετοιμασία: Γύψος ($CaSO_4$) (εγκλείσματα Sr, Ba) Φύλλο αργύρου (~1.5μm, διαβρωμένο) Χρωστικές: Σιδηρούχα γαία (ώχρα)
5B	Προετοιμασία: Λιθοπόνιο & ανθρακικό ασβέστιο Χρωστική: Κόκκινο χρωμίου
6A	Προετοιμασία: Λιθοπόνιο & ανθρακικό ασβέστιο Χρωστική: Μπλε Πρωσίας
8A	Προετοιμασία: Λιθοπόνιο & ανθρακικό ασβέστιο Χρωστική: Κίτρινο χρωμίου ($PbCrO_4$ ή $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$);
9	Προετοιμασία: Γύψος & λευκό μολύβδου ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) Φύλλο αργύρου Χρωστικές: Σιδηρούχες γαίες (ώχρα) & Λευκό μολύβδου
10	Προετοιμασία: Γύψος & λευκό μολύβδου Φύλλο αργύρου Χρωστικές: Σιδηρούχες γαίες (σιένα) & Λευκό μολύβδου
11	Προετοιμασία: Γύψος & λευκό μολύβδου Φύλλο αργύρου Χρωστικές: Σιδηρούχες γαίες & Λευκό μολύβδου
Γ4	Ίνες βαμβακιού με ασβεστιτικές και αργιλοπυριτικές προσμείξεις
ΔΕΕΙ_ΧΕΡΙ_1	Κράμα χρυσού και αργύρου με λίγο χαλκό

Πίνακας 3-9: Ευρήματα SEM/EDS

Στα δείγματα 9, 10 & 11, παρατηρήθηκε έντονη παρουσία S σε όλα τα στρώματα, κάτι που δε συνάδει με τις πιθανές χρωστικές⁶⁴ που χρησιμοποιήθηκαν. Στην Εικόνα 3-94 φαίνεται η ομοιόμορφη κατανομή του S και του Pb, αλλά και η παρουσία K σε όλα τα στρώματα. Πέρα από του λόγους που ήδη αναφέρθηκαν σχετικά με την παρουσία του καλίου – το δε θείο μπορεί να προέρχεται ακόμα κι από την ατμόσφαιρα –, ο σχηματισμός pahlmierite⁶⁵ ($K_2Pb(SO_4)_2$) ως προϊόν αλλοίωσης του μολύβδου, δεν μπορεί να αποκλειστεί (Gliozzo & Ionescu, 2021, p. 27).



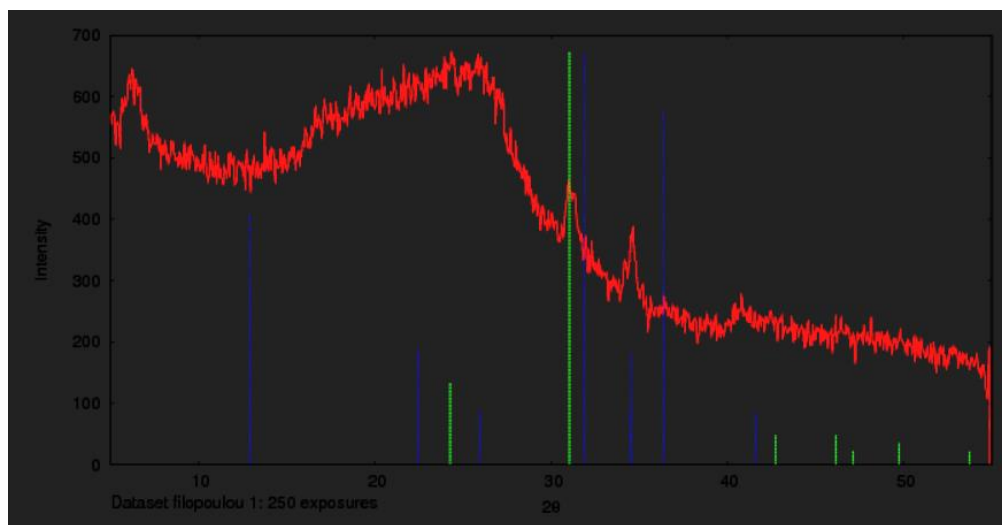
Εικόνα 3-94: Κατανομή S, K & Pb στα δείγματα 9, 10, 11

⁶⁴ Οι χρωστικές στις οποίες εμπλέκεται θείο περιέχουν στοιχεία που είτε δεν ανιχνεύτηκαν στην εικόνα, όπως As, Hg, Cd, είτε δεν μπορεί να σχετίζονται με το χρώμα των δειγμάτων (π.χ. μπλε).

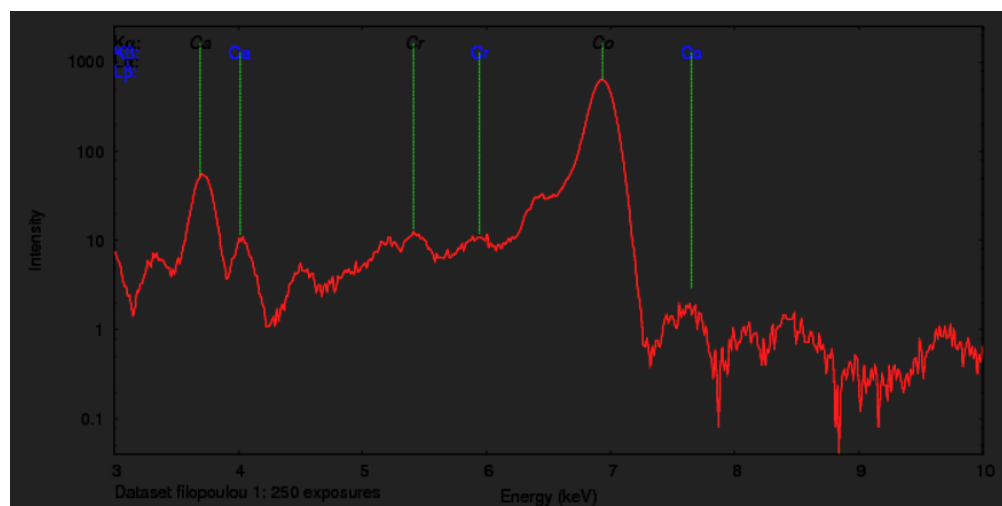
⁶⁵ Το άχρωμο ως άσπρο αυτό ορυκτό εμφανίζεται κυρίως ως προϊόν αλλοίωσης του μολύβδου, ενώ ένα από τα σπάνια κοιτάσματα του βρίσκεται στη Ρωσία (Gliozzo & Ionescu, 2021).

3.2.3 XRD

Για τη λήψη φάσματος από τη συσκευή XRD, απαιτείται ποσότητα κονιοροποιημένου δείγματος αρκετή ώστε να καλύψει το δειγματοφόρα της συσκευής. Αυτό δεν κατέστη δυνατό, ακόμα και για δείγματα σχετικά μεγάλου μεγέθους, αφού η σύσταση των υλικών ήταν κολλώδης, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η απομάκρυνση από το γουδί αχάτη επαρκούς ποσότητας. Ως συνέπεια, ανάλυση XRD έγινε μόνο στο δείγμα Γ1 (σκόνη από το τζάμι της προθήκης). Τα αποτελέσματα του XRD φαίνονται στην Εικόνα 3-95, ενώ του XRF στην Εικόνα 3-96. Το Co που ανιχνεύεται στη δεύτερη εικόνα, είναι από την πηγή του μηχανήματος.



Εικόνα 3-95: XRD Γ1



Εικόνα 3-96: XRF Γ1

Οι πληροφορίες που παίρνουμε από την ανάλυση XRD/XRF δεν είναι αρκετές για να εξαχθεί οποιοδήποτε συμπέρασμα.

3.2.4 FTIR

Πραγματοποιήθηκαν έλεγχοι σημείων με ανάκλαση, καθώς και συμβατικές αναλύσεις ATR-FTIR. Έγιναν μη επεμβατικές αναλύσεις σε επτά (7) σημεία (Εικόνα 3-97), τα οποία αναφέρονται στο εξής ως FTIR_ND_TP1 έως 7 και εξέταση έξι (6) δειγμάτων που είχαν συλλεγεί είτε κατά τη δειγματοληψία είτε κατά τις επεμβάσεις στην εικόνα και τη θήκη της.

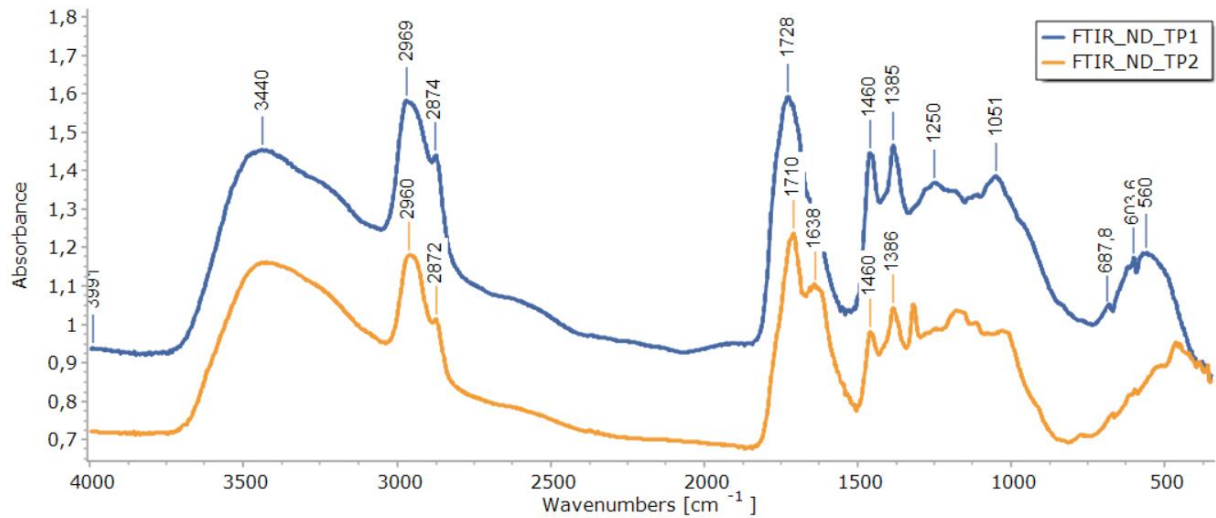
Στη συνέχεια, τα ευρήματα συζητιούνται ανά δείγμα, ενώ στο τέλος της παραγράφου παρατίθενται συγκεντρωτικά.



Εικόνα 3-97: Σημεία ανάλυσης με FTIR ανάκλασης

3.2.4.1 ΜΗ ΕΠΕΜΒΑΤΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Test point 1 (FTIR_ND_TP1) & Test point 2 (FTIR_ND_TP2)



Σχήμα 3-1: FTIR_ND_TP1 & TP2

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 3-1, τα φάσματα των δύο σημείων είναι σχεδόν ίδια (αντιστοιχούν στο γόνατο και το πόδι του Χριστού), ενώ οι επιπλέον κορυφές του TP2 μπορούν να αποδοθούν σε οξείδωση των υλικών.

Οι κορυφές στα 2969, 2875, 1828, 1460, 1385, 1250 και 1051 cm^{-1} είναι χαρακτηριστικές φυσικής ρητίνης. Ειδικά οι κορυφές στα 1460 και 1385 οφείλονται σε δονήσεις λόγω μεθυλίου και μεθυλενίου και υποδεικνύουν τριτερπενική ρητίνη (δάμμαρη ή μαστίχα⁶⁶).

Στο φάσμα του TP2 παρατηρούνται κορυφές στα 1649 και 1319 cm^{-1} , χαρακτηριστικές οξαλικών αλάτων. Αυτά μπορεί να οφείλονται:

- Σε ανθρωπογενή αίτια, π.χ. από εσκεμμένη συμπλοκοποίηση της επιφάνειας.
- Σε βιολογικούς παράγοντες, καθώς έντομα καταναλώνουν τα οργανικά υλικά από τις ρητίνες ή/και το συνδεδετικό υλικό και παράγουν οξαλικό οξύ, το οποίο αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο προς δημιουργία των οξαλικών αλάτων (Monico, et al., 2013).
- Στην παρουσία σανδαράχης, οπότε όμως η κορυφή στα 1319 cm^{-1} θα ήταν λιγότερο έντονη και αντίστροφης έντασης σε σχέση με την κορυφή στα 1460 cm^{-1} .

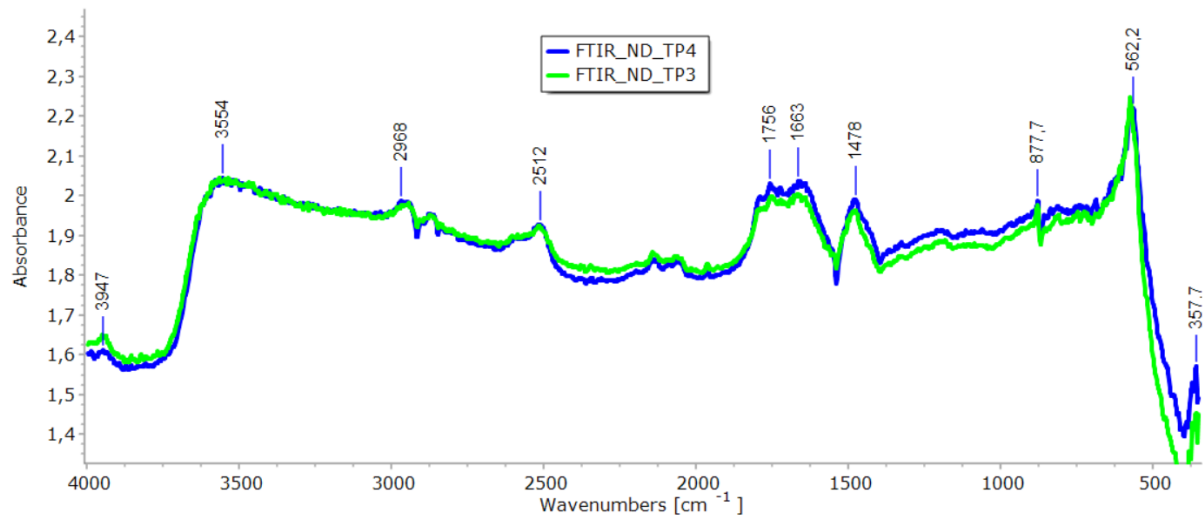
Η κατάσταση της εικόνας στην περιοχή που εξετάζεται, τόσο όπως φαίνεται μακροσκοπικά (πολλαπλές οπές εξόδου) όσο και από τα αποτελέσματα της ακτινογράφησης (εκτεταμένη μη

⁶⁶ Η διάκριση τους είναι δυνατή με αέρια χρωματογραφία, όπου εντοπισμός νορολεανονόνης (πεντακυκλικό τερπένιο) ταυτοποιεί τη μαστίχα (Ιωακείμωγλου, 2011, π. 204).

εμφανής βιογενής διάβρωση), καταδεικνύει ως πιθανότερο αίτιο της παρουσίας των οξαλικών αλάτων τη βιολογική προσβολή.

Η παρουσία ελαίου, που είναι αναμενόμενη μιας και η περιοχή καλύπτεται από βερνίκι, φαίνεται να επιβεβαιώνεται από τις κορυφές περίπου στα 2960, 2870 και 1730 cm^{-1} (Huica, et al., 2020) (Lazidou, et al., 2018).

FTIR_ND_TP3 & FTIR_ND_TP4



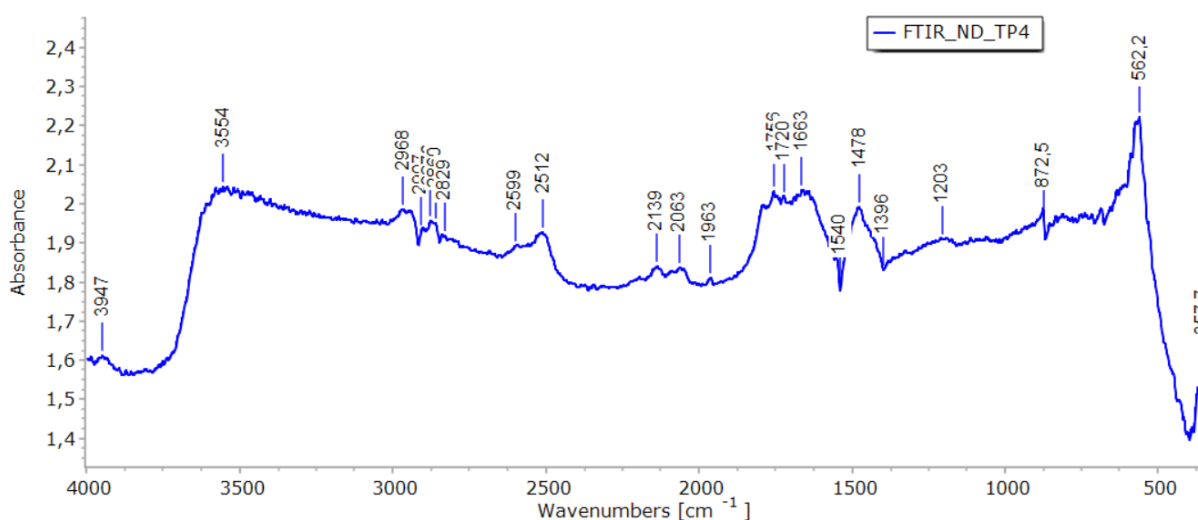
Σχήμα 3-2: FTIR_ND_TP3 & TP4

Στο φάσμα FTIR_ND_TP3 παρατηρείται μεγάλο ποσοστό θορύβου, που οφείλεται στην έλλειψη βερνικιού στο τμήμα αυτό της εικόνας (φόντο), γεγονός που μειώνει την ανακλαστικότητα. Για το λόγο αυτό έγινε άλλη μια λήψη στην ίδια περιοχή (FTIR_ND_TP4), που είναι και αυτή που αναλύεται, αφού τα φάσματα στο Σχήμα 3-2 είναι σχεδόν πανομοιότυπα.

Στο Σχήμα 3-3 φαίνονται απορροφήσεις στα 2920, 2845, 2830, 1538 και 1397 cm^{-1} που δείχνουν παρουσία σαπώνων. Η δημιουργία των συμπλόκων οφείλεται στην αλλοίωση του ελαιώδους χρωματικού στρώματος παρουσία μολύβδου ή άλλου στοιχείου (π.χ. ψευδάργυρος) και ανιχνεύεται με την παρουσία απορροφήσεων στις περιοχές 1580-1530 και 1430-1380 cm^{-1} , όπου εντοπίζονται οι δονήσεις των καρβοξυλικών αλάτων. Καθώς το αλλοιωμένο ελαιώδες μέσο σχηματίζει ημιπολικούς δεσμούς με τα κατιόντα μετάλλου, ο ένας διπλός δεσμός C=O δονείται συμμετρικά (κορυφή στα 1397 cm^{-1}) και ο άλλος αντισυμμετρικά (1538 cm^{-1}).

Ο κυματαριθμός υποδεικνύει σάπωνα ψευδαργύρου, η κορυφή όμως εμφανίζεται αντεστραμμένη. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε φάσματα ανάκλασης FTIR και μπορεί να οφείλεται στο φαινόμενο *reststrahlen*⁶⁷ (Miliani, et al., 2007).

Οι σάπωνες που σχηματίζονται από τη συμπλοκοποίηση, έχουν κρυσταλλική δομή, ως άλατα. Το ελαιώδες τμήμα όμως του συμπλόκου, ως άμορφο, δεν επιτρέπει την πλήρη κρυσταλλοποίηση. Η οξύτητα των κορυφών στους προαναφερόμενους κυματαριθμούς δείχνει ότι έχει αποφευχθεί η πλήρης κρυστάλλωση, αφού ήπιες κορυφές προδίδουν μεγαλύτερο βαθμό κρυστάλλωσης.



Σχήμα 3-3: FTIR_ND_TP4

Η πολύ μικρή κορυφή στα 1200cm^{-1} είναι ενδεικτική του κίτρινου του χρωμίου (PbCrO_4).

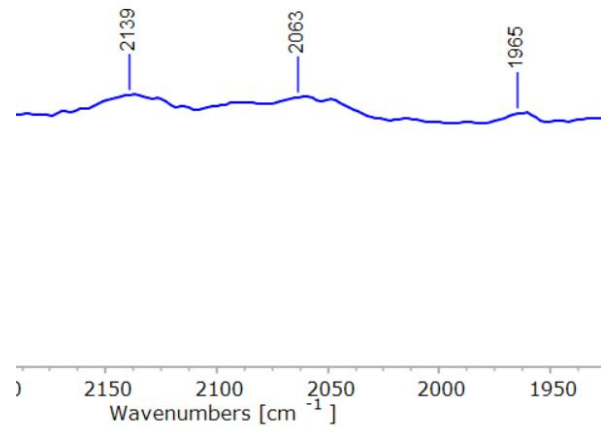
Η περιοχή στην άκρη του φάσματος, από τα 560 έως τα 400cm^{-1} , υποδηλώνει οξείδιο του ψευδαργύρου, ενώ η αυξομείωση γύρω από τα 870cm^{-1} είναι χαρακτηριστική του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3), του οποίου η παρουσία επιβεβαιώνεται από τις κορυφές στα 2590 , 2513 και 1963cm^{-1} . Η μεταβολή γύρω από τα 870 οφείλεται στην ανάκλαση *Fresnel*⁶⁸, στην επίδραση δηλαδή του φυσικού μεγέθους της ανάκλασης στην ανάκλαση του

⁶⁷ Φαινόμενο ανάκλασης, κατά το οποίο η επαναλαμβανόμενη ανάκλαση μιας υπέρυθρης δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος έχει ως συνέπεια την καταστολή της ακτινοβολίας σε όλα τα μήκη κύματος εκτός από ορισμένα φασματικά διαστήματα. Ο όρος *reststrahlen* (residual rays) επελέγη για την περιγραφή του φαινομένου (Arrizabalaga, et al., 2014).

⁶⁸ Παρατηρείται όταν πρόκειται για λεπτό οργανικό φιλμ πάνω από υπόστρωμα. Η ακτινοβολία ανακλάται τόσο από την πάνω επιφάνεια του φιλμ (π.χ. βερνίκι) όσο και από το υποκείμενο στρώμα. Στο τελικό φάσμα, η ανιχνευόμενη απορρόφηση έχει το σχήμα της πρώτης παραγώγου ως συνέπεια της κατοπτρικής ανάκλασης, ένα από τα κύρια φαινόμενα των φασμάτων ανάκλασης FTIR (Miliani, et al., 2007).

υπερύθρου. Αν δεν υπήρχε η ανάκλαση Fresnel, θα εμφανιζόταν κορυφή στο μέσο αυτής της αυξομείωσης, δηλαδή στα 870cm^{-1} .

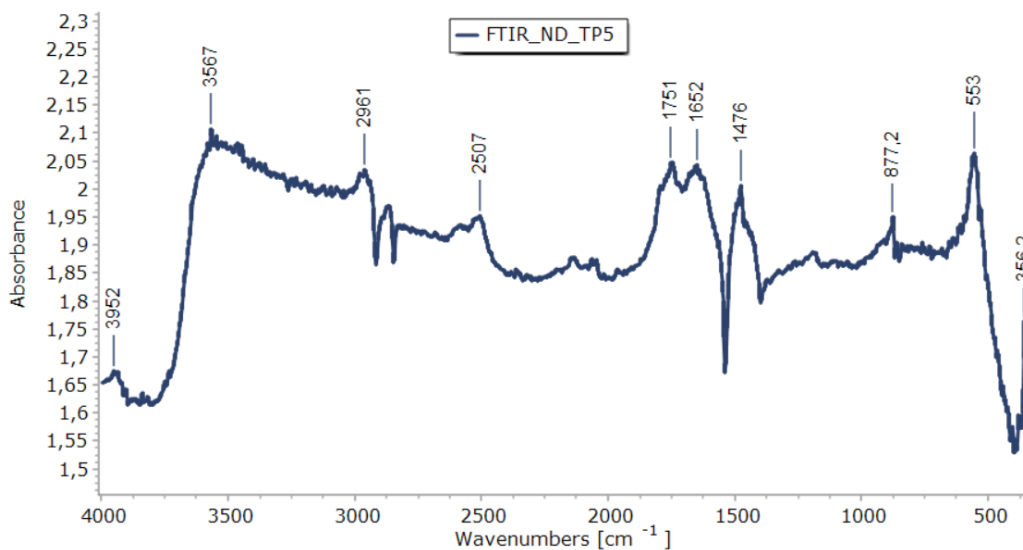
Οι κορυφές που εντοπίζονται ανάμεσα στα 2050 και 2150cm^{-1} (Σχήμα 3-4) δείχνουν θειικό βάριο (BaSO_4). Ταυτόχρονα, η κορυφή στα 1725cm^{-1} προδίδει γηρασμένο έλαιο, αφού είναι χαρακτηριστική του εστερικού καρβονυλίου από τον τριεστέρα της γλυκερόλης (Lazidou, et al., 2018), και επιβεβαιώνει τη φθορά του ελαιώδους μέσου που είχε εντοπιστεί με την εύρεση των συμπλόκων ψευδαργύρου.



Σχήμα 3-4: BaSO_4 στο FTIR_ND_TP4

FTIR_ND_TP5

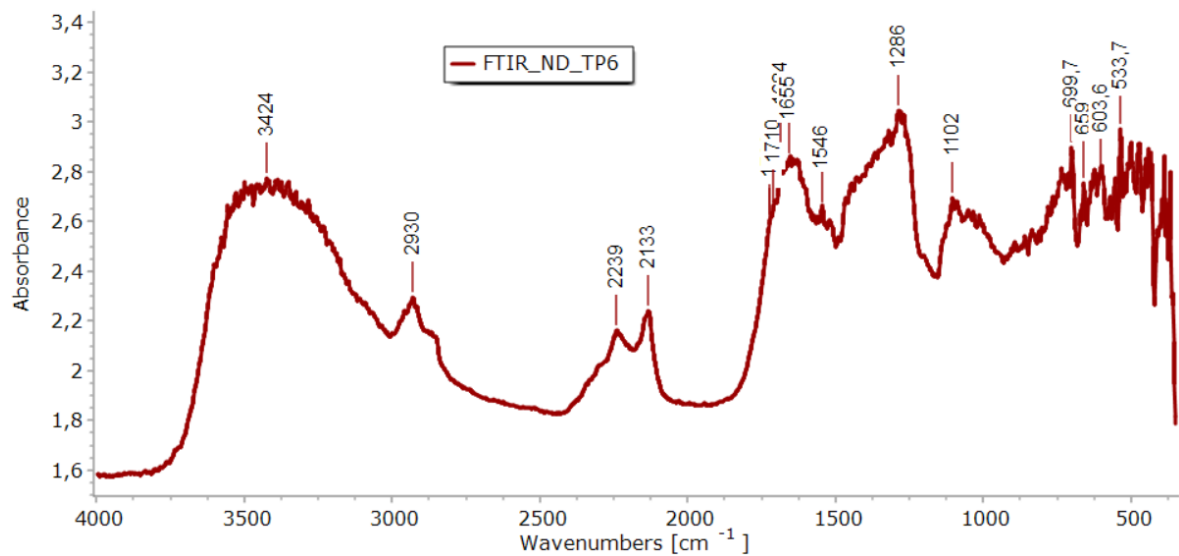
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-5, το φάσμα του σημείου TP5 μοιάζει με τα προηγούμενα (TP3 & TP4), όπως είναι άλλωστε αναμενόμενο λόγω της εγγύτητας (το σημείο αντιστοιχεί στον πορτοκαλί κύκλ).



Σχήμα 3-5: FTIR_ND_TP5

Διαφοροποίηση εντοπίζεται στα 553cm^{-1} , όπου η κορυφή δείχνει μίνιο (Pb_3O_4), που είναι πιθανά η χρωστική η οποία δίνει το πορτοκαλί χρώμα στο σημείο. Η παρουσία σιδήρου δεν επιβεβαιώνεται, παρά μόνο σαν ώχρα (στην κάτω άκρη του φάσματος).

FTIR_ND_TP6:

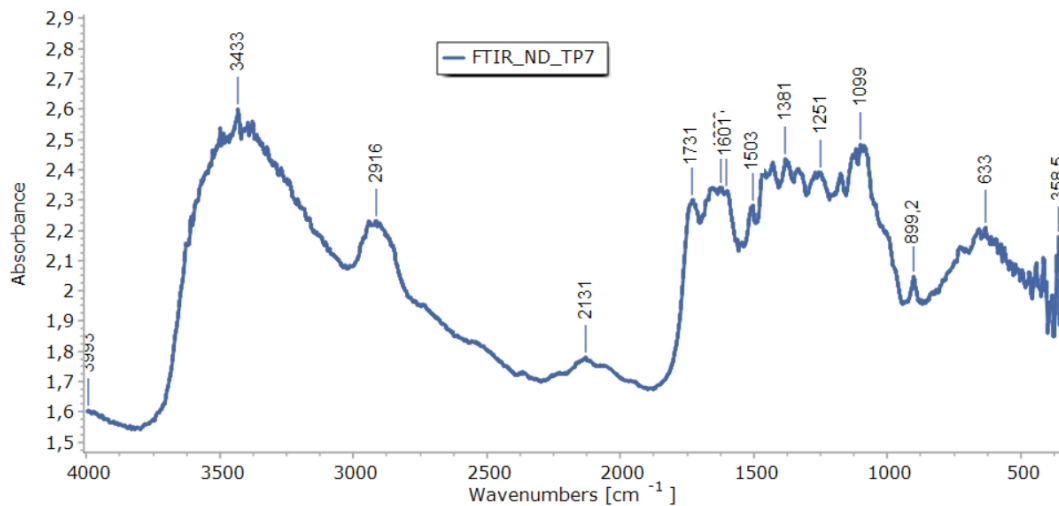


Σχήμα 3-6: FTIR_ND_TP6

Στο σημείο 6 (αποκόλληση κοντά στο περιθώριο) (Σχήμα 3-6), η παρουσία γύψου αποδεικνύεται από τις κορυφές στα 3200-3500, 2239, 2133, 1684, 1102, 660 και 600 cm⁻¹ (Lazidou, et al., 2018). Η παρουσία λαδιού είναι εμφανής από τις κορυφές στα 1720 (εστέρας) και 1708 (οξύ) cm⁻¹. Η κορυφή στα 1546cm⁻¹ μπορεί να δείχνει σάπωνες ψευδαργύρου⁶⁹, αν και οι αναμενόμενες κορυφές δεν ξεπερνούν τα 1542cm⁻¹. Άλλωστε, οι περιοχές γύρω από τα 1650 και 1550cm⁻¹ αντιστοιχούν στην αμιδική I και αμιδική II αντίστοιχα, χαρακτηρίζοντας πρωτεΐνες (Huica, et al., 2020). Στο συγκεκριμένο σημείο, η πρωτεΐνη μπορεί να προέρχεται είτε από το συνδετικό (αυγό) είτε από ζωική κόλλα από την προετοιμασία (καθώς πρόκειται για περιοχή αποκόλλησης).

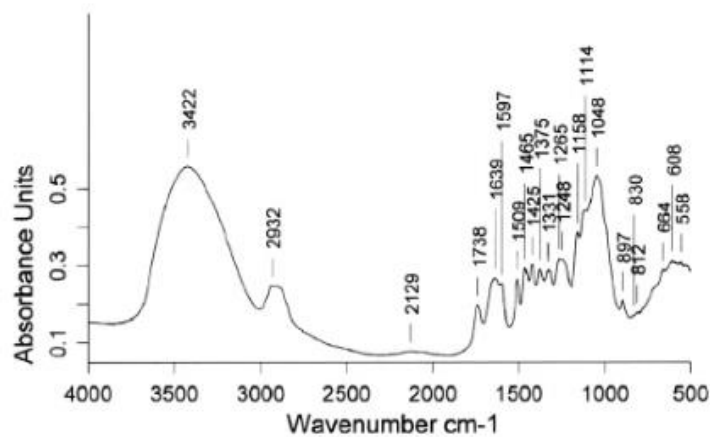
⁶⁹ Οι σάπωνες ψευδαργύρου μακριας αλυσίδας εμφανίζουν μια κορυφή συνήθως στα 1537cm⁻¹. Οι σάπωνες με κοντή αλυσίδα εμφανίζουν κορυφές στα 1527, 1547 και 1592 cm⁻¹ (Hermans & Helwig, 2020). Στο συγκεκριμένο δείγμα εμφανίζονται όντως πολύ μικρές κορυφές στα 1519 και 1595 cm⁻¹.

FTIR_ND_TP7:



Σχήμα 3-7: FTIR_ND_TP7

Το σημείο βρίσκεται στο περιθώριο της εικόνας και είναι εμφανής η προετοιμασία. Στο Σχήμα 3-7 γίνεται άμεσα εμφανής η ανίχνευση ξύλου, από τις κορυφές στα 1099 και 900 cm⁻¹, ενώ η κορυφή στα 1730cm⁻¹ είναι τυπική των όξινων ομάδων της ημικυτταρίνης. Ταυτόχρονα στα 1601 και 1504 cm⁻¹ εντοπίζονται οι αρωματικοί δακτύλιοι της λιγνίνης (Gomaa, et al., 2020). Στην Εικόνα 3-98 παρατίθεται συγκριτικά τυπικό φάσμα FTIR ξύλου⁷⁰.



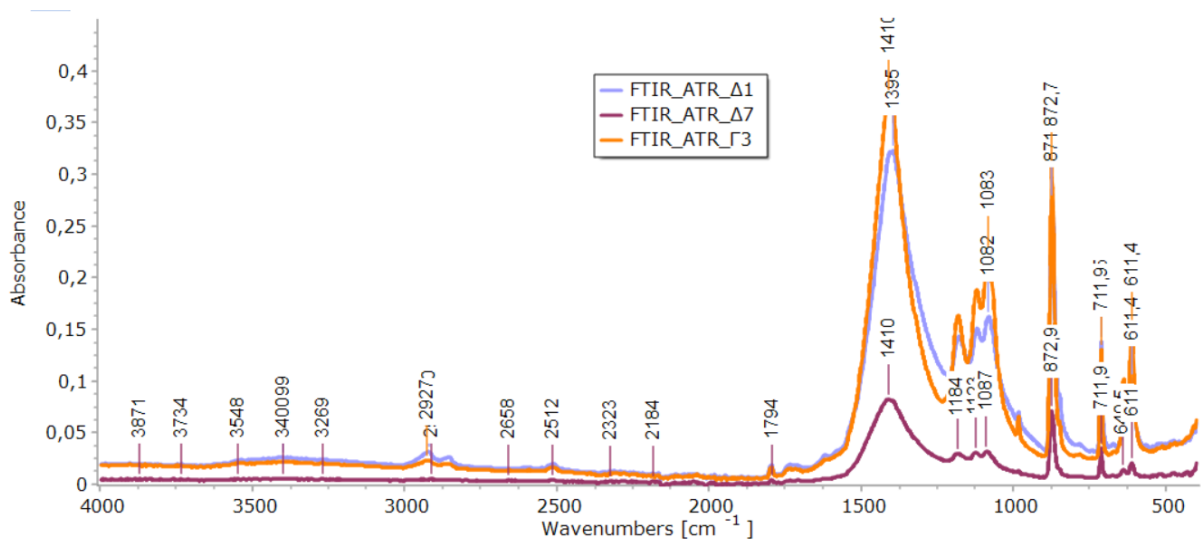
Εικόνα 3-98: Τυπικό φάσμα FTIR ξύλου
[Πηγή: (Vartanian, et al., 2015)]

⁷⁰ Κάθε είδος ξύλου έχει διαφορετική ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών.

3.2.4.2 ATR_FTIR

Διενεργήθηκαν έλεγχοι σε έξι (6) δείγματα, τα Δ1, Δ7, Γ1, Γ3, Γ4 και Ε2.

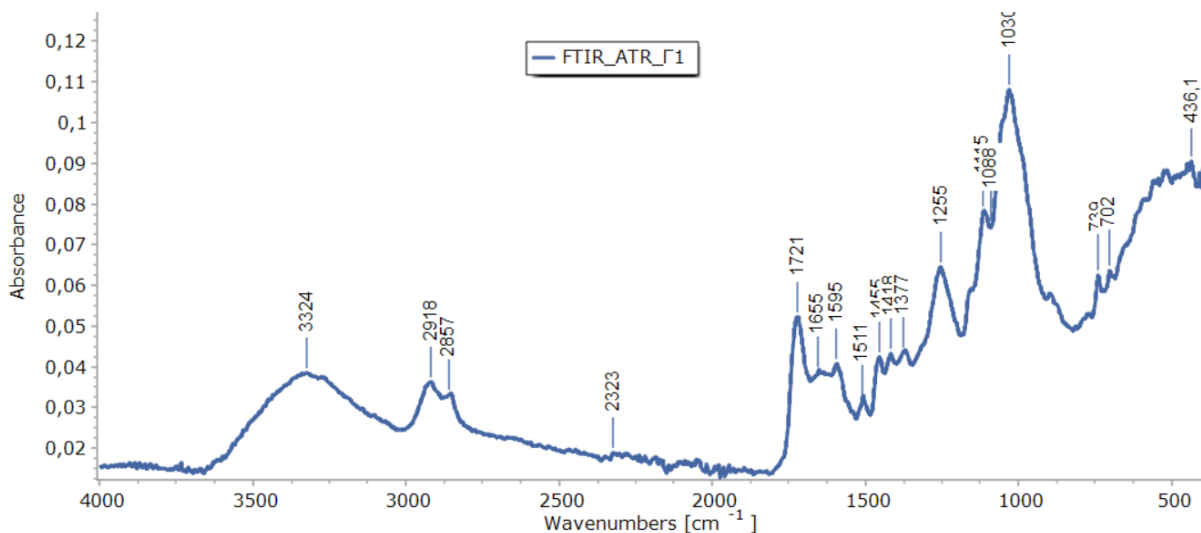
Τα φάσματα των **FTIR_ATR_Δ1: συμπλήρωση πάνω αριστερά, FTIR_ATR_Δ7: συμπλήρωση πλαϊνό σόκορο και FTIR_ATR_Γ3: χρωστική από τζάμι**, είναι σχεδόν πανομοιότυπα και αναλύονται μαζί (Σχήμα 3-8).



Σχήμα 3-8: FTIR_ATR_Δ1 & FTIR_ATR_Δ7 & FTIR_ATR_Γ3

Η παρουσία βαρύτη (BaSO_4) γίνεται φανερή από τις κορυφές στα 1182, 1121, 1082, 640 και 611 cm^{-1} , ενώ το ανθρακικό ασβέστιο δίνει τις κορυφές στα 1410, 873 και 712 cm^{-1} .

FTIR_ATR_Γ1:



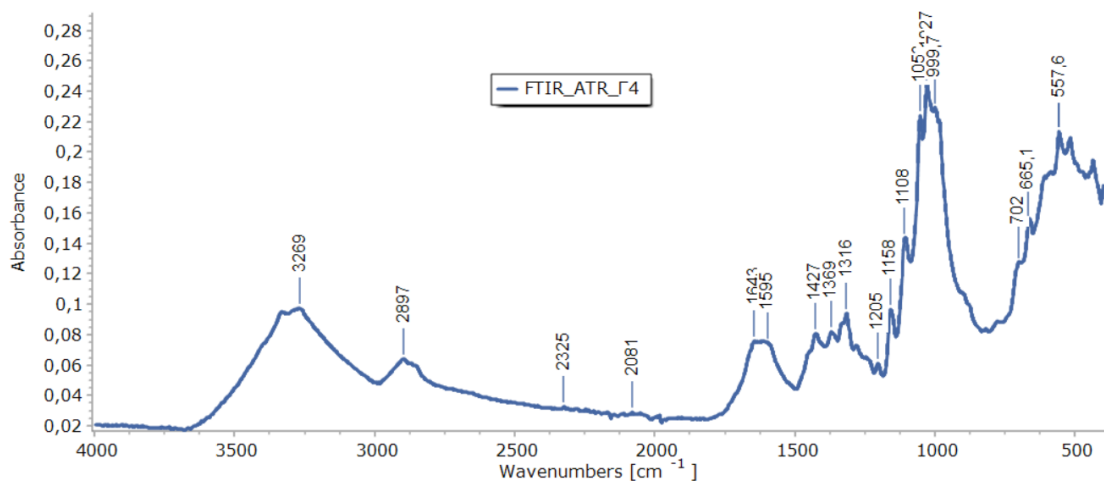
Σχήμα 3-9: FTIR_ATR_Γ1

Το δείγμα αποτελείται από επικαθίσεις που συνελέγησαν κατά τον καθαρισμό του τζαμιού της θήκης. Καθώς αυτή ήταν ερμητικά κλειστή, αναμένεται ότι τα σωματίδια είναι προϊόντα

διάβρωσης των υλικών της εικόνας και όχι επιφανειακοί ρύποι. Εφόσον πρόκειται για επικαθίσεις, το φάσμα δεν μπορεί να είναι καταληκτικό. Πάντως, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-9, ανιχνεύεται πυριτικό υλικό (ευρεία κορυφή στα 1080cm^{-1}) και χαρτί (βλ. ανάλυση δείγματος Γ4).

Οι κορυφές στα 2918 , 2857 , 1721 και 1255cm^{-1} υποδηλώνουν φυτική ρητίνη (Lazidou, et al., 2018).

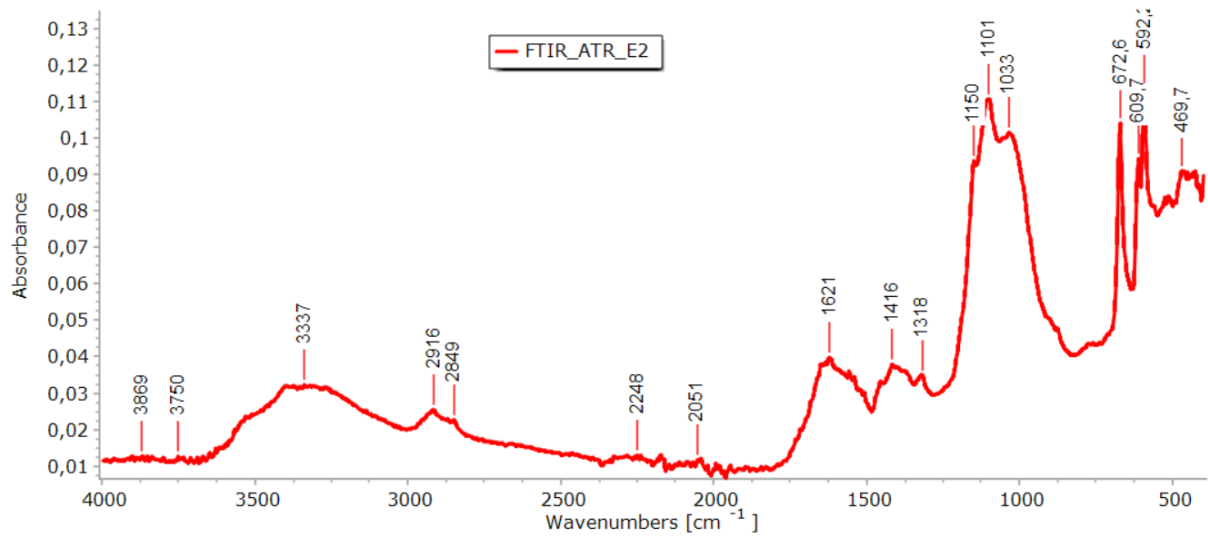
FTIR_ATR_Γ4:



Σχήμα 3-10: FTIR_ATR_Γ4

Το δείγμα βρέθηκε στο τζάμι και μακροσκοπικά μοιάζει με χαρτί. Όλες οι κορυφές στο Σχήμα 3-10 είναι χαρακτηριστικές του χαρτιού (3269 , 2897 , 1425 , 1371 , 1315 , 1205 , 1160 , 1108 , 1053 , 1027 , 999cm^{-1}), χωρίς μάλιστα την παρουσία λιγνίνης (αναμενόμενη κορυφή στα 1505cm^{-1}) ή ξυλοπολτού (αναμενόμενη κορυφή 808cm^{-1}) (Gorassini, et al., 2008).

FTIR_ATR_E2:



Σχήμα 3-11: FTIR_ATR_E2

Καθώς το δείγμα (σκόνη) συνελέγη κάτω από το πάμφυλλο και πάνω από την αυθεντική ζωγραφική, αναμένεται να εντοπιστούν κυρίως προϊόντα διάβρωσης των ζωγραφικών στρωμάτων και της προετοιμασίας. Στο Σχήμα 3-11, η παρουσία άνυδρου θειικού ασβεστίου υποδηλώνεται από τις κορυφές στα 1150, 1106, 672, 613 και 592 cm^{-1} (Huica, et al., 2020). Οι κορυφές στα 1621 και 1321 cm^{-1} μαρτυρούν οξαλικό ασβέστιο, πιθανώς προϊόν βιοφθοράς (όπως αναλύθηκε στο FTIR_ND_TP2). Μικρές ποσότητες ανθρακικού ασβεστίου φαίνονται στις υπόλοιπες κορυφές.

3.2.4.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΕΥΡΗΜΑΤΑ FTIR

Ο Πίνακας 3-10 παραθέτει συγκεντρωτικά τα ευρήματα της μεθόδου FTIR.

ΕΥΡΗΜΑΤΑ FTIR		
Σημείο ή δείγμα	Εύρημα	Χαρακτηριστικές κορυφές IR (cm⁻¹)
ND_TP1 ND_TP2	Μαστίχα ή δάμπαρη Οξαλικά άλατα λόγω βιοπροσβολής	2969, 2875, 1828, 1460, 1385, 1250, 1051 1649, 1319
ND_TP3 ND_TP4	Θεικό βάριο (BaSO ₄) Οξειδίο φευδαργύρου Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO ₃) Κίτρινο χρωμίου (PbCrO ₄) Σάπωνες ψευδαργύρου (όχι πλήρως κρυσταλλωμένοι) Γηρασμένο έλαιο	2150-2050 560-400 2590, 2513, 1963, 870 1200 2920, 2845, 2830, 1538, 1397 1725
ND_TP5	Θεικό βάριο (BaSO ₄) Οξειδίο φευδαργύρου Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO ₃) Μίνιο (Pb ₃ O ₄) Σάπωνες ψευδαργύρου (όχι πλήρως κρυσταλλωμένοι) Γηρασμένο έλαιο	2150-2050 560-400 2590, 2513, 1963, 870 553 2920, 2845, 2830, 1538, 1397 1725
ND_TP6	Γύψος (CaSO ₄) Σάπωνες ψευδαργύρου ή πρωτεΐνη Έλαιο	2239, 2133, 1102, 660, 600 1546 1720, 1708
ND_TP7	Ξύλο	1730, 1601, 1504, 1099, 900
ATR_Δ1 ATR_Δ7 ATR_Γ3	Βαρύτης (BaSO ₄) Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO ₃)	1182, 1121, 1082, 640, 611 1410, 873, 712
ATR_Γ1	Πυριτικά υλικά Χαρτί Φυτική ρητίνη	1080 1455, 1377, 1115, 1088, 1030 2918, 2857, 1721, 1255
ATR_Γ4	Χαρτί	3269, 2897, 1425, 1371, 1315, 1205, 1160, 1108, 1053, 1027, 999
ATR_E2	Άνυδρο θειικό ασβέστιο Οξαλικό ασβέστιο Ανθρακικό ασβέστιο	1150, 1106, 672, 613, 592 1621, 1321

Πίνακας 3-10: Συγκεντρωτικά ευρήματα FTIR

3.2.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΧΑ

Σε ορισμένα σημεία και δείγματα εφαρμόστηκαν περισσότερες από μία μεθόδους ΕΧΑ, όταν αυτό ήταν εφικτό. Ο Πίνακας 3-11 παρουσιάζει τα συγκριτικά αποτελέσματα για τα δείγματα αυτά.

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΧΑ					
SEM		XRF		FTIR	
Δείγμα	Εύρημα	Σημείο	Εύρημα	Σημείο ή δείγμα	Εύρημα
1A	Λιθοπόνιο Κόκκινο χρωμίου Σιδηρούχα γαία	4	Λιθοπόνιο Κόκκινο χρωμίου Ώχρα	ATR_Δ1	Βαρύτης (BaSO ₄) Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO ₃)
4A	Γύψος Φύλλο αργύρου Σιδηρούχα γαία (ώχρα)	15	Γύψος Ώχρα		
5B	Λιθοπόνιο Κόκκινο χρωμίου	12	Λιθοπόνιο Κόκκινο χρωμίου		
6A	Λιθοπόνιο Μπλε Πρωσίας	17	Μπλε Πρωσίας		
8A	Λιθοπόνιο Κίτρινο χρωμίου;	2	Λιθοπόνιο Κίτρινο χρωμίου	ND_TP4 ATR_Γ3	Λιθοπόνιο Κίτρινο χρωμίου Γηρασμένο έλαιο CaCO ₃
9	Γύψος Φύλλο αργύρου Σιδηρούχα γαία (ώχρα) Λευκό μολύβδου	30	Γύψος Σιένα ή ώχρα Λευκό μολύβδου		
10	Γύψος Φύλλο αργύρου Σιδηρούχα γαία (σιένα) Λευκό μολύβδου	29	Γύψος Σιένα ή ώχρα Λευκό μολύβδου		
		1	Γύψος Ώχρα	ND_TP1	Μαστίχα ή δάμμαρη
		3	Λιθοπόνιο Πορτοκαλί χρωμίου	ND_TP5	Μίνιο (Pb ₃ O ₄)
		31	Γύψος Λευκό μολύβδου	ND_TP7	ξύλο
Γ4	Ίνες βαμβακιού			ATR_Γ4	χαρτί
ΔΕΞΙ_ΧΕΡΙ_1	Κράμα Cu, Ag, Au	23	Cu, Ag, Au, Pb		

Πίνακας 3-11: Συγκριτικά αποτελέσματα μεθόδων ΕΧΑ

3.2.6 ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΞΥΛΟΥ

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η προέλευση της εικόνας, θεωρήθηκε σκόπιμο να εξεταστεί ο ξύλινος φορέας. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν τομές, εφαπτομενικές και εγκάρσιες, από την πίσω όψη της εικόνας (στο Τμήμα 1 του ξύλινου φορέα) και από τα σημεία στα οποία υπήρχε μεγάλη έκτασης βιολογική προσβολή και συνεπώς όλες οι διατομές του ξύλινου υποστηρίγματος ήταν ορατές. Οι εγκάρσιες τομές ελήφθησαν υπό γωνία και διαγώνια ως προς το μήκος και πλάτος του σανιδιού, αφού η κοπή του ξύλου δεν ήταν εντελώς εφαπτομενική.

Καθώς παρατηρήθηκαν αγγεία, χρησιμοποιήθηκε η ενδεικτική κλείδα αναγνώρισης πλατύφυλλων για την αναγνώριση του ξύλου (Εικόνα 3-99).

ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΚΛΕΙΔΑ ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗΣ ΞΥΛΟΥ ΠΛΑΤΥΦΥΛΛΩΝ ΕΙΔΩΝ

ΕΙΔΟΣ	ΚΟΙΝΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΑΓΓΕΙΑ					ΑΚΤΙΝΕΣ			ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ
		Πόροι	Λιπώδεις	Βοθρία	Σπιροειδείς παχύνσεις	Τυλώσεις	Τύπος	Πλάτος	Ύψος	
<i>Acer campestre</i> L.	Σφενδάμι πεδινό	D	ΛΔ	A	+	-	OM	1-4κ	5-60 κ	+ Αξ. π.
<i>A. platanoides</i> L.	Σφενδάμι πλατανιοειδές	D	ΛΔ	A	+	-	OM	1-8 κ	40-70 κ	-
<i>Alnus glutinosa</i> Gaertn.	Κλήθρα κολλώδης	S-R, D	K (10-20s)	A, O	-	-	OM, (ET)	M-Ψ	2-50 κ	-
<i>Betula pendula</i> Roth.	Σμηδά	D	K (10-15s)	A	-	-	OM, (ET)	1-5 κ	5-30 κ	+Ακτ. π.
<i>B. pubescens</i> Ehrh.	Σμηδά	D	K (10-15s)	A	-	-	OM, (ET)	1-4 κ	10-15 κ	-
<i>Betula sempervirens</i> L.	Πύξος αειθαλής	D	K (5-10s)	A	-	-	ET	2 κ (1,3 κ)	5-15 κ	-
<i>Carpinus betulus</i> L.	Γάυρος βετουλοειδής	D	ΛΔ	A	+	-	ET, (OM)	M-2 κ, Ψ	5-40 κ	+Ακτ. π.
<i>Castanea sativa</i> Gaertn.	Καστανιά	R	ΛΔ	A	-	+	OM	M, (2κ)	10-30 κ	+ Αξ. π.
<i>Clematis vitalba</i> L.	Κληματίδα	R	ΛΔ	A	-	-	ET	Π:5-15 κ	>1cm	-
<i>Cornus sanguinea</i> L.	Κρανεία	D, (S-R)	K (>20s)	A, O, Scl	-	-	ET	3-5 κ, M	10-15 κ	-
<i>Corylus avellana</i> L.	Φουντουκιά	D	K (5-10s)	A	-	-	ET, (OM)	2-3 κ, M, Ψ	M:10-25 κ	+Ακτ. π.
<i>Fagus sylvatica</i> L.	Οξιά διασκή	D	ΛΔ, (K)	A, O, Scl	-	+	OM, (ET)	M, Π:1-25 κ	3-5mm	-
<i>Fraxinus excelsior</i> L.	Φράξος	R	ΛΔ	A	-	+	OM, (ET)	2-3 κ	10-15 κ	+Ακτ. π.
<i>Ilex aquifolium</i> L.	Ελατόφυλλο	D	K (15-30s)	A	+	-	ET	M, Π:4-6 κ	4mm	-
<i>Juglans regia</i> L.	Καρυδιά	S-R, D	ΛΔ	A	-	+	ET, (OM)	2-4 κ, (M)	15-30 κ	-
<i>Olea europaea</i> L.	Ελιά	D	ΛΔ	A	+	-	ET	1-3 κ	4-12 κ	+Ακτ. π.
<i>Platanus orientalis</i> L.	Πλάτανος ανατολικός	S-R, D	ΛΔ, K	A, O, Scl	-	+	OM	4-15 κ	2mm	+Ακτ. π.
<i>Populus alba</i> L.	Λεύκη λευκή	D	ΛΔ	A	-	+	OM	M	5-30 κ	-
<i>Prunus avium</i> L.	Κρασιά	S-R	ΛΔ	A	+	-	ET	2-4, M	15-30 κ	+Ακτ. π.
<i>P. spinosa</i> L.	Πρόμνη ακανθώδης	S-R	ΛΔ	A	+	-	ET	M, Π:4-6 κ	5-40 κ	+Ακτ. π.
<i>Quercus robur</i> L. ¹	Δρυς ποδικοκφόρα	R*	ΛΔ	A	-	+	OM	M, Π:30κ	Π:1-5cm	+Αξ., Ακτ. π.
<i>Quercus cerris</i> L. ²	Δρυς ευθρόφια	R*	ΛΔ	A	-	+	OM	M, Π:20, (Ψ)	< 1mm	+Αξ., Ακτ. π.
<i>Quercus ilex</i> L. ³	Αριά	D, (S-R)	ΛΔ	A	-	(+)	OM	Π: 2-30, Ψ	>1mm	+Αξ., Ακτ. π.
<i>Salix alba</i> L.	Ιτιά λευκή	D	ΛΔ	A	-	+	ET	M, (2 κ)	5-30 κ	-
<i>Tilia cordata</i> Mill.	Φύλυρα (Φλαμουριά)	S-R, D	ΛΔ	A	+	-	OM, ET	2-4 κ, (5-6 κ)	30-50 κ	-
<i>Ulmus campestris</i> L.	Φτελιά πεδινή	R	ΛΔ	A	+	(+)	OM, ET	Π:4-5κ, (1-3κ)	30-60 κ	+

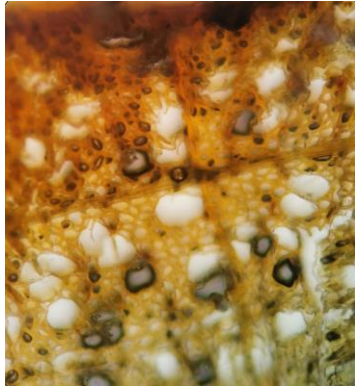
D = Διαπορόσορο, R = Δακτυλόσορο, S-R Ημιακτολόσορο, ΛΔ = Απλή διάτρηση, K = Κλιμακωτή διάτρηση, s = κλίμακας, A = Εναλλασσόμενη βοθρία, O = Αντιθετική βοθρία, Scl = Κλιμακωτή βοθρία, OM = Ομογενείς, ET = Εταρογενείς, M = Μονοπαρεσ, ακτίνες, Π = Πολύπαρες ακτίνες, Ψ = Ψευδοπαρεσ, ακτίνες, κ = αριθμός κυττάρων, + = παρουσία, - = απουσία, () = απανούται, Αξ. π. = Παρουσία κρυστάλλων σε αξονικό παράγγημα, Ακτ. π. = Παρουσία κρυστάλλων σε ακτινικό παράγγημα, * = Τα αγγεία του όγκου ξύλου στις ερυθρές δρύες, είναι μονήρη, ολιγάριθμα, με παχιά τοιχώματα, σε αντίθεση με τις λευκές δρύες όπου τα αγγεία είναι πολυάριθμα, σε ομάδες, πολύ μικρά σε μέγεθος, και με λεπτά τοιχώματα. ¹Λευκή δρυς, ²ερυθρή δρυς, ³αειθαλής δρυς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ: Schweingruber, F. H. (1978). *Microscopic Wood Anatomy*, Swiss Federal Institute for forestry research, Zurcher AG, Zug, 226 p., Brarzier, J. D. and Franklin G. L. (1961). *Identification of hardwoods: A microscope key*. Forest Products Research Bulletin No 46, HMSO, London, 96 p., Τσομηής, Θ. Γ. (1983), *Επιστήμη και Τεχνολογία του Ξύλου*, Θεσσαλονίκη 1983, 655 σελ.

Εικόνα 3-99: Ενδεικτική κλείδα αναγνώρισης πλατύφυλλων

[Πηγή: Εγχειρίδιο εργαστηρίου Συντήρησης Ξύλινων Τεχνουργημάτων, Α. Πούρνου 2006]

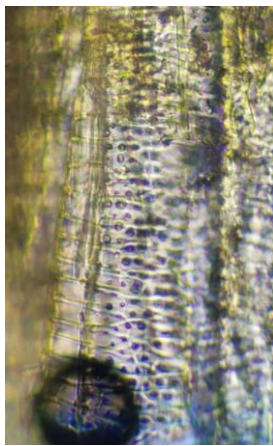
Στην εγκάρσια τομή, παρατηρήθηκαν πόροι διάσπαρτοι, διαφορετικών μεγεθών, ενώ το σχήμα τους ήταν πολυγωνικό (Εικόνα 3-100 & Σχήμα 3-12). Σπιροειδείς παχύνσεις ήταν παρούσες στην ακτινική τομή, στη χαρακτηριστική μορφή της *Tilia cordata* Mill ή *Tilia platyphyllos* Scop., δηλαδή της φλαμουριάς (Εικόνα 3-101 & Σχήμα 3-13). Τα στοιχεία που παρατηρήθηκαν μικροσκοπικά, εισήχθησαν στο λογισμικό Intkey (Dallwitz, et al., 2009) και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν συμφωνούσαν με αυτά της ενδεικτικής κλείδας (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 7: ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΞΥΛΟΥ - INTKEY), συνεπώς ο ξύλινος φορέας ταυτοποιήθηκε ως φλαμουριά (ή φύλυρα, linden, lime wood).



Εικόνα 3-100: Εγκάρσια τομή



Σχήμα 3-12: Κατανομή πόρων *Tilia cordata* & *platyphyllos*
[Πηγή: (Schweingruber, 1990)]

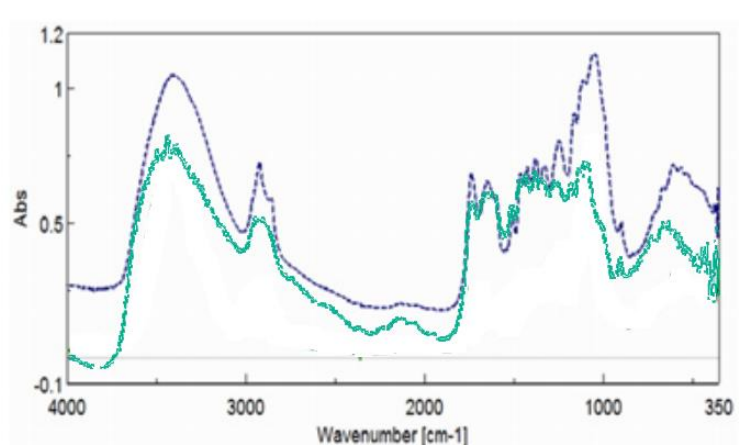


Εικόνα 3-101: Ακτινική τομή



Σχήμα 3-13: Σπироειδείς παχύνσεις *Tilia cordata* & *platyphyllos*
[Πηγή: (Schweingruber, 1990)]

Στο Σχήμα 3-14 συγκρίνεται το φάσμα του FTIR_ND_TP7, στο οποίο ανιχνεύτηκε ξύλο, με το πρότυπο φάσμα *Tilia* (lime wood), όπου φαίνεται η ομοιότητα των φασμάτων.



Σχήμα 3-14: Συγκριτικό φάσμα FTIR ξύλου φλαμουριάς (μπλε γραμμή) και του δείγματος ND_TP7 (πράσινη γραμμή)
[Πηγή προτύπου lime wood: (Nemes, et al., 2018)]

3.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΕΥΡΗΜΑΤΩΝ

Στον Πίνακα 3-12 παρατίθενται συγκριτικά τα ευρήματα των απεικονιστικών τεχνικών και των μεθόδων EXA. Σαν σημείο αναφοράς για τις δεύτερες είναι οι μετρήσεις XRF, αφού πραγματοποιήθηκαν σε όλο το εύρος της εικόνας, ενώ όπου είναι δυνατό επιβεβαιώνονται από τις άλλες μεθόδους (Πίνακας 3-11).

Δεν εξήχθησαν σαφή αποτελέσματα όσον αφορά στις σκούρες (καφέ- μαύρες) χρωστικές, γεγονός αναμενόμενο αφενός γιατί οι απεικονιστικές τεχνικές δεν μπορούν να κάνουν εύκολα διάκριση ανάμεσα στα μαύρα και, αφετέρου γιατί και στις στοιχειακές αναλύσεις ελάχιστες φορές υπάρχουν στοιχεία που καθορίζουν με βεβαιότητα το είδος του μαύρου (ξύλου ή αιθάλης, οστών ή μαύρη γαία). Ταυτόχρονα, η χρήση ασφάλτου (bitumen) ως μαύρη χρωστική στην επιζωγράφιση δεν αποκλείεται από τα ευρήματα.

Στις κόκκινες χρωστικές επικρατεί γενικά ασάφεια. Δεν επιβεβαιώνονται τα κόκκινα του χρωμίου από τις απεικονιστικές τεχνικές, αφού δεν περιλαμβάνονται στις πρότυπες χρωστικές. Ακόμα, η πιθανότητα να υπάρχει υποκείμενο το αυθεντικό ζωγραφικό χρώμα (πιθανότατα σιδηρούχας γαίας) μειώνει τις πιθανότητες ασφαλούς επιβεβαίωσης (παρά μόνο με SEM).

Σε γενικές γραμμές τα διαγράμματα ανάκλασης συμφωνούν με τα αποτελέσματα του XRF στις γαιώδεις χρωστικές, κάνοντας μάλιστα διάκριση ανάμεσα σε ώχρες και σιένες/όμπρες. Το κίτρινο του χρωμίου όμως δεν ανιχνεύτηκε.

Παρόλα αυτά επιβεβαιώθηκε η ευρεία χρήση γαιωδών σιδηρούχων χρωστικών τόσο στην αυθεντική ζωγραφική όσο και στην επιζωγραφισμένη περιοχή (όπου όμως μπορεί να οφείλεται σε υποκείμενο στρώμα της αρχικής). Παραμένει όμως ασαφής η χρωστική του δεξιού κυκλικού σχήματος, αφού το XRF έδειξε κόκκινο χρωμίου ενώ το FTIR και οι απεικονιστικές τεχνικές κόκκινο μολύβδου. Σε κάθε περίπτωση η ύπαρξη μολύβδου επιβεβαιώνεται και σχετίζεται με την παθολογία της εικόνας, όπως συζητιέται στο κεφάλαιο 4. Φαίνεται πάντως ότι κόκκινο του μολύβδου έχει χρησιμοποιηθεί και στην αυθεντική ζωγραφική (στο πλαίσιο κάτω από το Χριστό), ίσως για να αποδοθεί διαφορετική απόχρωση από ότι στο ένδυμα (σιδηρούχα γαία).

Το περιμετρικό πλαίσιο, τουλάχιστον στην περιοχή που έγιναν οι μετρήσεις, είναι ασαφές αν επιζωγραφίστηκε εξ' ολοκλήρου σε νέα προετοιμασία ή υπάρχει και υποκείμενη αυθεντική

ζωγραφική. Η ανίχνευση σιδηρούχας γαίας δεν διευκρινίζει το ερώτημα αυτό, ενώ η χρήση της κονίας Cu-Zn σαν χρωστική δεν επιβεβαιώνεται από τις απεικονιστικές τεχνικές. Στον φθορισμό υπεριώδους όμως, η εν λόγω ταινία φθορίζει με κόκκινο-μπρονζέ χρώμα, παρόμοιο με των πάμφυλλων, οπότε η χρήση μεταλλικής κονίας μοιάζει βέβαιη.

Επιβεβαιώθηκε η χρήση του λευκού του Zn και ενίοτε και του λιθοπονίου, ενώ το λευκό του Pb διασταυρώθηκε με τις μεθόδους EXA (αφού σαν συστατικό άλλων χρωστικών θα ήταν απίθανο να ανιχνευτεί με απεικονιστική τεχνική).

Το μπλε που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται να είναι το μπλε Πρωσίας, αλλά η ανίχνευση Cu στην αρχική ζωγραφική (δεξί χέρι 2), όπως και η συμπεριφορά του σημείου στο NIR, υποδεικνύουν ότι στο συγκεκριμένο σημείο πιθανά υπάρχει χαλκούχα χρωστική.

Οι κίτρινες χρωστικές φαίνεται να είναι είτε κίτρινο χρωμίου είτε ώχρες. Η υπόδειξη του κίτρινου του μολύβδου από διάφορες τεχνικές, μπορεί να θεωρηθεί αποτέλεσμα της αλλοίωσης των μολυβδούχων χρωστικών, όπως αναλύεται στο κεφάλαιο 4 (Παράγοντες φθοράς). Τα σαρκώματα και τα ανοίγματα της Παναγίας δεν ερμηνεύτηκαν με βεβαιότητα.

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ & ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗΣ ΕΙΚΟΝΑΣ «ΠΑΝΑΓΙΑ ΤΡΙΧΕΡΟΥΣΑ»

Νο	Χρώμα στο ορατό	Πιθανή χρωστική	XRF	Επιβεβαιωμένη χρωστική
1	Λευκό στο αριστερό μανίκι	Λευκό ψευδαργύρου ⁷¹	10 ⁷² Λευκό ψευδαργύρου	Λευκό ψευδαργύρου
2	Λευκό ανάμεσα στα φωτοστέφανα	Λευκό ψευδαργύρου	21 Λευκό ψευδαργύρου	Λευκό ψευδαργύρου
3	Κιτρινοπράσινο φόντο	ΔΕ Κίτρινο Pb	2 Λιθοπόνιο Κίτρινο χρωμίου	
4	Μπλε στο λαμό Παναγίας	Μπλε Πρωσίας	16 μπλε Πρωσίας	Μπλε Πρωσίας
5	Μπλε στο αριστερό μανίκι	Μπλε Πρωσίας	17 μπλε Πρωσίας	Μπλε Πρωσίας
6	Μπλε στο δεξί χέρι 2	Μπλε Πρωσίας	18 μπλε Πρωσίας	Μπλε Πρωσίας ⁷³
7	Κόκκινο μαφορίου (αρχική)	Carmine Κόκκινο Fe	11 όμπρα ή σιένα	Σιδηρούχα γαία
8	Κόκκινο μαφορίου (επιζωγράφιση)	Λάκα; Κόκκινο Fe	12 Λιθοπόνιο σιένα ή/και κόκκινο χρωμίου	
9	Γκρι-κίτρινο μαφορίου (αποχρωματισμός)	Ώχρα	8 Κόκκινο Χρωμίου ή/και μίνιο ή/και σιένα	Σιδηρούχα γαία;
10	Κόκκινο ενδύματος Χριστού	Carmine Κόκκινο Fe	15 Σιδηρούχα γαία	Σιδηρούχα γαία
11	Πορτοκαλί κύκλου δεξιά	Κόκκινο Pb ΔΕ	3 Πορτοκαλί χρωμίου Κόκκινο Pb Λιθοπόνιο	Κόκκινο Pb;
12	Πορτοκαλί κύκλου αριστερά	Κόκκινο Pb Κόκκινο Fe	19 Πορτοκαλί Χρωμίου λευκό ψευδαργύρου	
13	Κόκκινο-πορτοκαλί κύκλου αριστερά	ΔΕ Κόκκινο Fe	ΔΕ	
14	Σάρκωμα Παναγίας (γκρι-μπεζ)	Ώχρα	27 λευκό ψευδαργύρου κίτρινο χρωμίου;	
15	Άνοιγμα Παναγίας (καφέ)	ΔΕ Μαύρο	28 λευκό ψευδαργύρου μαύρο	Μαύρο
16	Σάρκωμα Χριστού (ανοιχτό καφέ)	ΔΕ Κίτρινο Fe	30 Σιδηρούχα γαία λευκό Pb	Σιδηρούχα γαία
17	Άνοιγμα Χριστού (καφέ-κόκκινο)	Κόκκινο Fe	29 Σιδηρούχα γαία λευκό Pb	Σιδηρούχα γαία
18	Πλαίσιο κάτω κόκκινο	Κόκκινο Pb Κόκκινο Fe	26 Κόκκινο μολύβδου	Κόκκινο Pb
19	Πλαίσιο δεξιά χρυσό	ΔΕ Κίτρινο Fe	5 όμπρα ή σιένα κονία Cu-Zn	Σιδηρούχα γαία
20	Πλαίσιο δεξιά καφέ- μαύρο	ΔΕ Μαύρο	4 Λιθοπόνιο κόκκινο χρωμίου Σιδηρούχα γαία	

Πίνακας 3-12: Συγκριτικά ευρήματα ΜΚΕ-ΕΧΑ

⁷¹ Μωβ: συμφωνία απεικονιστικών, Κόκκινο: Cosentino, Γαλάζιο: FCIR+IR, Πορτοκαλί: επιβεβαίωση από SEM, Πράσινο: FTIR, Μαύρο: XRF.

⁷² Το αντίστοιχο σημείο XRF.

⁷³ Με επιφυλάξεις, όπως περιγράφονται στην ανάλυση.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ & ΤΗΣ ΠΑΘΟΛΟΓΙΑΣ

4.1.1 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ

Μετά την ολοκλήρωση της ανάλυσης των αποτελεσμάτων, είναι εφικτό να διατυπωθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα σχετικά με την τεχνολογία κατασκευής της εικόνας:

Φορέας: Δύο τμήματα από ξύλο φλαμουριάς, με περαστά αντικριστά τρέσα.

Δευτερεύον υποστήριγμα: Χαρτί. Παρόλο που στην περιοχή επιζωγράφισης δεν εντοπίστηκε, δεν υπάρχει καμία ένδειξη ότι το δευτερεύον υπόστρωμα αρχικά είχε τοποθετηθεί τμηματικά και όχι σε όλη την έκταση του ξύλινου φορέα.

Προετοιμασία: Στην αυθεντική ζωγραφική η προετοιμασία αποτελείται από γύψο (ενίοτε με εγκλείσματα στροντίου και βαρίου) και λευκό του μολύβδου. Το πάχος της εκτιμάται σε περισσότερα από 300 μm, αφού αυτή ήταν η διάσταση στο μεγαλύτερο από τα δείγματα (χωρίς να έχει εντοπιστεί το δευτερεύον υπόστρωμα). Στην περιοχή επιζωγράφισης η προετοιμασία αποτελείται από βαρύτη και θειικό ψευδάργυρο (λιθοπόνιο) με ανθρακικό ασβέστιο (κιμωλία), ενώ το πάχος της ξεπερνά τα 600μm.

Φύλλο αργύρου: Πάνω από την προετοιμασία και πριν τα χρωματικά στρώματα, πάχους ~1.5μm, διαβρωμένο όπου παρατηρήθηκε ευκρινώς. Καθώς άργυρος ανιχνεύτηκε σε όλες τις μετρήσεις XRF, το φύλλο πιθανότατα κάλυπτε όλη τη ζωγραφική επιφάνεια.

Χρωστικές: Στην αυθεντική ζωγραφική, υπάρχει πλούσια και σαφώς διακριτή στρωματογραφία, όπως επιβάλλει η παραδοσιακή αγιογραφία, δηλαδή κάθε στρώμα εφαρμόζεται αφού έχει στεγνώσει το προηγούμενο (Sandu, et al., 2009). Το πάχος των χρωματικών στρωμάτων ξεπερνά σε κάποιες περιοχές τα 100μm. Αντίθετα, στην περιοχή επιζωγράφισης παρατηρούνται ένα έως δύο στρώματα, με συνολικό πάχος 20 ως 30μm.

Σιδηρούχες γαίες επικρατούν στην αρχική ζωγραφική, καθώς και λευκό του μολύβδου, ενώ εντοπίστηκε και κόκκινο του μολύβδου. Λευκό του ψευδαργύρου, μπλε της Πρωσίας και χρωστικές του χρωμίου εντοπίστηκαν στην επιζωγράφιση. Η μπλε χρωστική στην αυθεντική ζωγραφική δεν ταυτοποιήθηκε με βεβαιότητα, αλλά πιθανότατα πρόκειται περί χαλκούχου κυανού.

Συνδεδεικμένα μέσα: Στην αρχική ζωγραφική, δεν μπόρεσε να γίνει εντοπισμός του συνδεδεικτικού. Η τήρηση όμως των κανόνων αβιογραφίας, κάνει πολύ πιθανή τη χρήση αυγού. Στην περιοχή επιζωγράφησης αντίθετα, εντοπίστηκαν γηρασμένα έλαια, καθιστώντας το λάδι ως πιθανότερο συνδεδεικτικό μέσο.

Ειδικές τεχνικές: Δύο διαφορετικές σφραγίδες έχουν χρησιμοποιηθεί στην εμπύεστη διακόσμηση: μια στρογγυλή μικρής διαμέτρου και μια σε σχήμα λουλουδιού. Οι σφραγίδες έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως για τη διακόσμηση του μαφορίου, ενώ το ένδυμα του Χριστού έχει διακοσμηθεί με εγχάραξη. Τέλος, με απομίμηση χρυσοκοντυλιάς (κονία Cu-Zn) έχει ζωγραφιστεί το περιμετρικό πλαίσιο, στα πλαίσια της επιζωγράφησης.

Βερνίκια: Η ρητίνη στην περιοχή της αυθεντικής ζωγραφικής ταυτοποιήθηκε ως μαστίχη ή δάμμαρη, ενώ η επιζωγράφηση δε φέρει βερνίκι. Έλαιο – χωρίς δυνατότητα περαιτέρω προσδιορισμού – ανιχνεύτηκε στην βερνικωμένη επιφάνεια.



Εικόνα 4-1: Ίχνη λευκής χρωστικής κάτω από το πάμφυλλο του αριστερού χεριού (αριστερά) και κόκκινης χρωστικής στο φωτοστέφανο της Παναγίας (κέντρο). Δεξιά, ίχνη λιθοπονίου κάτω από το δεξί χέρι 2 (εικόνες στερεοσκοπίου)

Πάμφυλλα: Κράμα χρυσού, άργυρου και χρυσού χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των παμφύλλων. Η τοποθέτηση τους στην εικόνα έπεται της δημιουργίας της, αφού αυθεντική ζωγραφική παρατηρήθηκε κάτω από το πάμφυλλο που αφαιρέθηκε. Παράλληλα, η μακροσκοπική παρατήρηση έδειξε ότι τα πάμφυλλα έχουν αφαιρεθεί και επανατοποθετηθεί τουλάχιστον μία φορά και πιθανότατα κατά την επιζωγράφηση, αφού διακρίνονται ίχνη λευκού κάτω από τα πάμφυλλα, πινελιές πάνω σε αυτά (Εικόνα 4-1), αλλά απουσιάζουν και καρφιά από υπάρχουσες οπές. Ταυτόχρονα, κάτω από το πάμφυλλο που αφαιρέθηκε βρέθηκε ένα επιπλέον καρφί. Η κατασκευή τους πάντως δείχνει υψηλό επίπεδο τεχνικής, ιδιαίτερα στα φωτοστέφανα που είναι σφυρηλατημένα και διακοσμημένα με εμπύεστο σχέδιο που μιμείται τις σφραγίδες που χρησιμοποιήθηκαν στη ζωγραφική επιφάνεια, ενώ η

μεγάλη ποσότητα χρυσού στο κράμα (>50%) υποδεικνύει υψηλής χρηματικής αξίας κατασκευή.

Συγκρίνοντας τα επιβεβαιωμένα αποτελέσματα των αναλύσεων με τα χαρακτηριστικά της ρωσικής αγιογραφίας (που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 1), η καταγωγή της από τη Ρωσία θεωρείται επιβεβαιωμένη. Η διακοσμητική τεχνική πίεσης και χάραξης μέχρι το υποκείμενο φύλλο αργύρου είναι σήμα κατατεθέν των ρωσικών εικόνων ευρείας ζήτησης, αλλά και άλλες παρατηρήσεις και ευρήματα συνηγορούν υπέρ της πατρότητας: το θέμα και η απόδοση του (όχι ως ακριβές αντίγραφο), η τεχνοτροπική ομοιότητα με την εικόνα της Πάτμου του ίδιου θέματος, το ξύλο φλαμουριάς και η θέση των τρέσων, το χαρτί ως δευτερεύον υπόστρωμα, οι χρωστικές στην αυθεντική ζωγραφική, καθώς και το βερνίκι, επιβεβαιώνουν την ρωσική καταγωγή.

Η επιζωγράφιση όμως είναι δύσκολο να τοποθετηθεί γεωγραφικά, αφού τα στοιχεία που διαπιστώθηκαν δεν σχετίζονται με συγκεκριμένο τόπο. Ωστόσο, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το ζωγράφο και τη χρονολογία της επιζωγράφισης.

Ο δημιουργός της επιζωγράφισης πιθανότατα δεν είναι αγιογράφος, αφού δεν ακολουθεί τους κανόνες στρωματογραφίας της βυζαντινής παράδοσης ούτε επικαλύπτει με βερνίκι τη ζωγραφική επιφάνεια. Ταυτόχρονα, η επιλογή των χρωστικών και του συνδετικού μέσου, αλλά και οι αδέξιες ή απρόσεκτες πινελιές που διακρίνονται σε μεγάλο τμήμα της εικόνας, κάνουν ακόμα πιο απίθανο το ενδεχόμενο να ήταν αγιογράφος. Η κάλυψη της απολεσθείσας περιοχής περιλάμβανε κυρίως διακοσμητικά στοιχεία και τον κάμπο της εικόνας, αλλά και το πρόσωπο της Παναγίας. Ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία τα απέδωσε επίπεδα, σχεδόν με ένα στρώμα χρώματος, στο πρόσωπο έδωσε μεγαλύτερη προσοχή, αντιγράφοντας ίσως μια εικόνα που του ήταν γνώριμη, σίγουρα όμως όχι από αντίβολο και οπωσδήποτε όχι ρωσική (αφού δεν μοιάζει καθόλου το επιζωγραφισμένο πρόσωπο με οποιαδήποτε συνήθη ρωσική αναπαράσταση της Παναγίας).

Οι χρωστικές που χρησιμοποίησε ήταν περιορισμένες και σχετικά μοντέρνες. Το λευκό του ψευδαργύρου είναι γνωστό από την αρχαιότητα, αλλά δεν χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική παρά τον 18^ο αι. (Kuehn, 1986). Το μπλε της Πρωσίας⁷⁴ είναι το παλιότερο σύγχρονο

⁷⁴ Πρωσικό μπλε παραγόταν στο Gorodets της Σιβηρίας πριν το 1778 (Berrie, 1997), οπότε η χρήση του στην αυθεντική ζωγραφική δεν είναι απίθανη.

συνθετικό χρώμα και χρησιμοποιείται από την ανακάλυψη του το 1704 μέχρι σήμερα. Οι χρωστικές χρωμίου (κίτρινες έως και κόκκινες) ανακαλύφθηκαν⁷⁵ την πρώτη δεκαετία του 19^{ου} αι. και ξεκίνησαν αμέσως να χρησιμοποιούνται ευρέως. Οι κονίες κραμάτων χαλκού σε μίμηση χρυσού, συνηθίζονται από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα.

Όμως το λιθοπόνιο ανακαλύφθηκε μετά το 1870⁷⁶, συνεπώς είναι ασφαλές να συμπεράνουμε ότι η επιζωγράφιση έγινε το τελευταίο τέταρτο του 19^{ου} αι. (αφού από το 1900 περίπου βρίσκεται στην Κω και δεν υπέστη – σύμφωνα με τις προφορικές μαρτυρίες – αισθητικές επεμβάσεις). Ως τόπος της επιζωγράφισης εικάζεται η Κωνσταντινούπολη, αφού ήταν η πόλη διαβίωσης της τότε ιδιοκτήτριας. Παρότι η εικόνα της Τριχερούσας θεωρείτο ανέκαθεν από τους ιδιοκτήτες της εξαιρετικά πολύτιμη, η σχετικά φτωγή ποιότητα της επιζωγράφισης ίσως εξηγείται από την έλλειψη δυνατότητας εύρεσης εξειδικευμένου αγιογράφου, γεγονός πολύ πιθανό στην Τουρκία του 19^{ου} αιώνα.

4.1.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΦΘΟΡΑΣ

Οι συνήθεις παράγοντες που επηρεάζουν την κατάσταση διατήρησης μιας φορητής εικόνας είναι εξωγενείς (περιβάλλον διατήρησης, ανθρώπινη παρέμβαση) και ενδογενείς (υλικά κατασκευής). Η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία, οι ρύποι, τυχόν επεμβάσεις συντήρησης, η φυσική κίνηση του ξύλου, μπορούν να αποτελέσουν αιτίες πρόκλησης διαφόρων φθορών, περισσότερο ή λιγότερο σημαντικών.

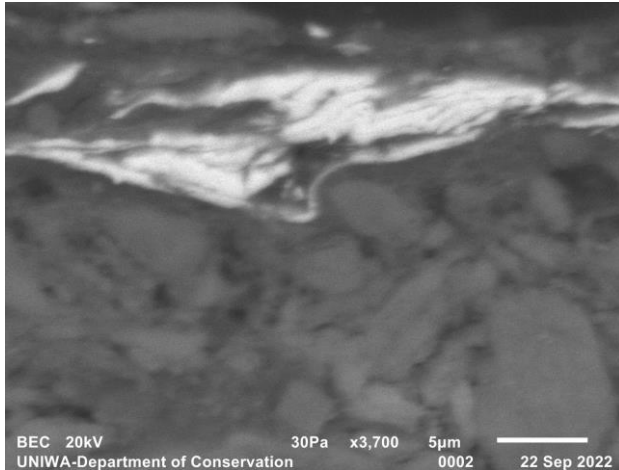
Πέρα από τους προφανείς και λιγότερο εμφανείς παράγοντες φθοράς, καταλυτικό ρόλο στην κατάσταση διατήρησης της εικόνας έχει παίξει το χλώριο, η παρουσία του οποίου ανιχνεύτηκε σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν στο SEM και μάλιστα σε όλο το εύρος τους.

Το χλώριο μπορεί να προκαλέσει αλλαγή του χρωμικού κίτρινου σε πράσινο (Kuehn & Curran, 1986). Ταυτόχρονα, οδηγεί σε διάβρωση του αργύρου, αλλοιώνοντας ακόμα και τη

⁷⁵ Ο χρωμικός μόλυβδος (PbCrO₄) υπάρχει στη φύση στο σπάνιο ορυκτό κροκοΐτης (crocoite), που αναφέρεται ήδη από το 1762, ενώ υπάρχουν σπάνιες ενδείξεις της χρήσης του ως χρωστική πριν το 1809 (Gliozzo & Ionescu, 2021, p. 23). Το όνομα του ορυκτού προέρχεται από την ελληνική λέξη 'κρόκος', εξαιτίας του χρώματος του. Λόγω της γεωγραφικής προέλευσης του ορυκτού, έχει επονομασθεί και 'κόκκινο μολύβδου Σιβηρίας' ("Siberian red lead") (Kuehn & Curran, 1986, p. 188).

⁷⁶ Σύμφωνα με τη Wikipedia, το λιθοπόνιο ανακαλύφθηκε τη δεκαετία του 1870 από την εταιρία DuPont. Για τη χρονολογία συμφωνεί και η Britannica (<https://www.britannica.com/>). Ο O'Brien αναφέρει μια αγγλική πατέντα του 1874 του J. Orr σαν την παλιότερη γνωστή για την Παρασκευή λιθοπονίου (O'Brien, 1914).

μικροδομή του όταν υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες. Το πιο συνηθισμένο προϊόν διάβρωσης⁷⁷ των αργυρών φύλλων είναι ο χλωραργυρίτης (AgCl), ενώ η προέλευση του χλωρίου συνήθως σχετίζεται με τις ζωικές κόλλες ή/και τα υπερκείμενα στρώματα (Μαστροθεόδωρος, 2016, p. 102). Τόσο η πράσινη χροιά του κάμπου της εικόνας όσο και η μικροσκοπική παρατήρηση του αργύρου (Εικόνα 4-2), συνηγορούν στην ενοχοποίηση του χλωρίου ως σημαντικό παράγοντα φθοράς.



Εικόνα 4-2: Σαφώς διαβρωμένο φύλλο αργύρου (Δείγμα 4Α, εικόνα SEM 3700X)

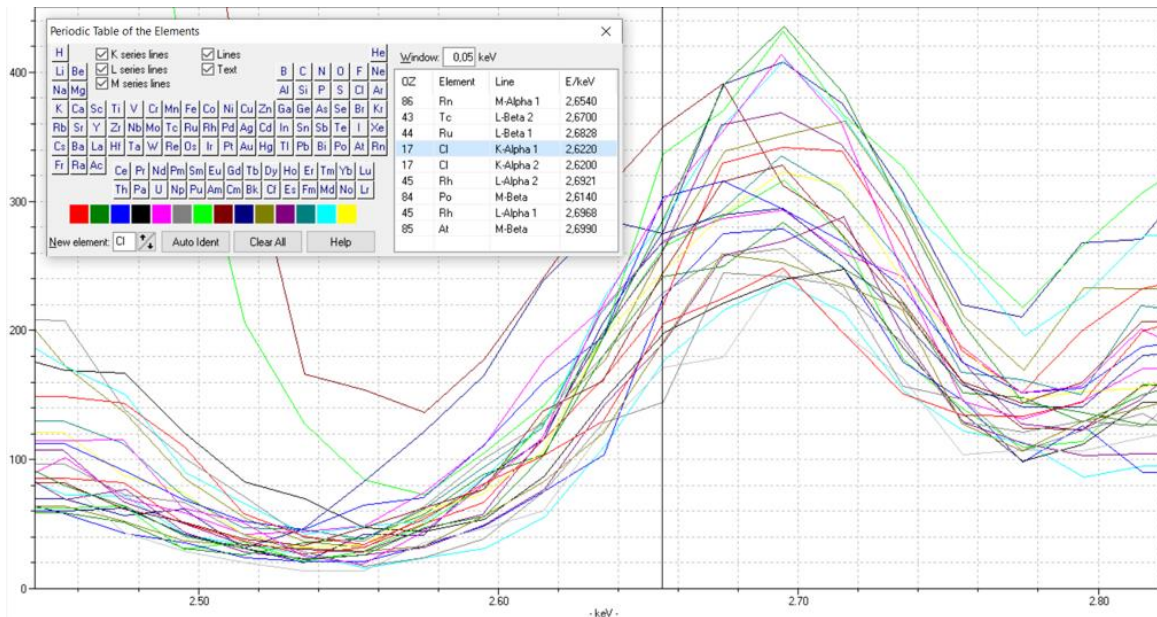
Η προέλευση του χλωρίου μπορεί να σχετίζεται με τις χρωστικές που έχουν χρησιμοποιηθεί και κυρίως με το λευκό του μολύβδου (που υπάρχει σε αφθονία στην αρχική ζωγραφική), καθώς κατά την κατεργασία του εμπλέκονται διάφορες διεργασίες που συνεισφέρουν χλώριο (Keune & Boon, 2007). Υδροχλωρικό οξύ χρησιμοποιείται ακόμα και στην έκπλυση του πρωσικού μπλε (Μαστροθεόδωρος, 2016, p. 164)), αλλά και στην κατασκευή του λιθοπονίου – τουλάχιστον τον 19ο αιώνα (O'Brien, 1914). Ταυτόχρονα, η διατήρηση της εικόνας πλέον των εκατό τελευταίων χρόνων σε νησί και σε απόσταση μικρότερη των 2km από τη θάλασσα, μπορεί να εξηγήσει την παρουσία χλωρίου σε όλη την επιφάνεια.

Επιπροσθέτως, η παρουσία χλωρίου συνδέεται με το σχηματισμό μεταλλικών αλάτων, αφού είναι πιθανόν ιόντα Cl⁻ να αποτελούν τον αντίποδα των κατιόντων μολύβδου Pb²⁺ στους σάπωνες μολύβδου⁷⁸ (Keune & Boon, 2007).

⁷⁷ Η πιο συνήθης φθορά του αργύρου είναι η αμαύρωση στην επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα (Μαστροθεόδωρος, 2016, p. 70) και αυτή όντως εντοπίστηκε σε όλη την εικόνα, όπου υπήρχε εμπέστη ή εγχάρκτη διακόσμηση.

⁷⁸ Σάπωνες μολύβδου πιθανολογείται στη συνέχεια ότι υπάρχουν στην εικόνα.

Σημειώνεται ότι το χλώριο δεν ανιχνεύθηκε στις αναλύσεις XRF, τούτο όμως μπορεί να συμβαίνει γιατί η La του ροδίου (στοιχείο της πηγής της συσκευής) βρίσκεται πολύ κοντά στην Κα του Cl (2.69 και 2.62keV αντίστοιχα), ενώ το εύρος της κορυφής που παράγεται υπερκαλύπτει τυχόν κοντινά στοιχεία. Μια πιο κοντινή παρατήρηση της περιοχής γύρω από τα 2.6keV στα φάσματα XRF των σημείων που αναλύθηκαν, δείχνει αλλαγή κλίσης της καμπύλης στα 2.62keV, σε όλα σχεδόν τα δείγματα (Γράφημα 4-1).



Γράφημα 4-1: Κα Cl στα φάσματα XRF 26 σημείων

Η επιλογή των χρωστικών του χρωμίου συνετέλεσε στην αλλαγή των αρχικών χρωμάτων⁷⁹, αφού το κίτρινο του χρωμίου παρουσιάζει μικρή αντοχή στο φως, αλλά και στην υπεριώδη ακτινοβολία. Το χρώμα του PbCrO₄ (κίτρινο ως βαθύ πορτοκαλί) εξαρτάται από το μέγεθος των κρυστάλλων και το ποσοστό του μολύβδου, ενώ είναι πιθανή η συνύπαρξη διαφόρων φάσεων του χρωμικού μολύβδου στην χρωστική (λόγω ατελών αντιδράσεων, θερμοκρασιακών μεταβολών κ.λπ.). Η αλλοίωση της χρωστικής οφείλεται στην επίδραση του φωτός στο χρώμιο (μεταβολή του Cr(IV) σε Cr(III) με ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα), ενώ η διεργασία αυτή εξαρτάται και από το συνδετικό μέσο (ιδιαίτερα τα έλαια). Συνήθως τείνει να σκουρύνει σε καφέ τόνους, αλλά έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός του πράσινου viridian (Cr₂O₃·2H₂O) σαν προϊόν της αλλοίωσης (Kuehn & Curran, 1986) (Gliozzo & Ionescu, 2021).

⁷⁹ Ο επιλεκτικός αποχρωματισμός περιοχής ορθογώνιου σχήματος, υποδεικνύει ότι αυτός δεν οφείλεται μόνο σε κάποιο από τα περιγραφόμενα φαινόμενα, αλλά στην επαφή της εικόνας με το φως και την υπεριώδη ακτινοβολία πιθανά μέσω ανάκλασης και όχι απευθείας (εξ ου και το σχήμα της περιοχής).

Η παρουσία μεταλλικών αλάτων (σάπωνες) σε έργα τέχνης απασχολεί έντονα την επιστημονική κοινότητα, αφού υπολογίζεται ότι παρουσιάζονται στο 70% των συντηρημένων ελαιογραφιών παγκοσμίως. Η δημιουργία συμπλόκων των μεταλλικών στοιχείων των χρωστικών με ελεύθερα λιπαρά οξέα του ελαιώδους συνδετικού, με μηχανισμούς που δεν έχουν ακόμα πλήρως κατανοηθεί αλλά οπωσδήποτε επηρεάζονται από ενδογενείς όσο και εξωγενείς παράγοντες, είναι η κυριότερη αιτία (Izzo, et al., 2021). Σάπωνες όμως παρατηρήθηκαν και σε αυγοτέμπερες, ενώ νεότερες μελέτες δείχνουν ότι είναι παραπάνω από πιθανή η συμπλοκοποίηση με τα τριγλυκερίδια του κρόκου του αυγού⁸⁰, καθώς η δημιουργία σαπώνων μολύβδου σε δοκίμια χρωστικής κίτρινου Pb-Sn με συνδετικό αυγό ήταν άμεση (Svarcova, et al., 2019). Επιπλέον, φυσικές ρητίνες (ιδιαίτερα τερπενικές, όπως κολοφώνιο, μαστίχα και δάμμαρη) ενοχοποιούνται για τη δημιουργία μεταλλικών αλάτων (Poli, et al., 2021).

Στα έργα που έχει γίνει χρήση κάποιου ελαίου ως συνδετικό, η προέλευση του ελαιώδους τμήματος του σάπωνα είναι προφανής. Ταυτόχρονα, αυτό μπορεί να προέλθει και από την προετοιμασία⁸¹. Οι πιο συνήθεις σάπωνες είναι αυτοί του μολύβδου και του ψευδαργύρου.

Οι σάπωνες ψευδαργύρου οδηγούν συνήθως σε διαφόρων βαθμών αποκολλήσεις και ρωγμές της ζωγραφικής επιφάνειας, ενώ η κρυσταλλοποίηση τους είναι συνήθως πιο αργή από αυτή των σαπώνων μολύβδου (Izzo, et al., 2021, pp. 906-908). Σάπωνες ψευδαργύρου ανιχνεύτηκαν στην ανάλυση FTIR, ενώ η παρουσία τους συνάδει με τις περιοχές των μεγάλων αποκολλήσεων που εμφανίζει η εικόνα.

Οι κυριότερες αποκολλήσεις της εικόνας συναντώνται περιμετρικά (οπότε πιθανά οφείλονται στη μηχανική καταπόνηση από τη θήκη όπου ήταν τοποθετημένη η εικόνα) και κοντά σε ρωγμές του φορέα. Η αποκόλληση σε σχήμα γωνίας στην επιζωγραφισμένη περιοχή (αριστερός ώμος Παναγίας) φαίνεται να οφείλεται τόσο στην κύρτωση του φορέα (αφού το ξύλινο τμήμα 2 εμφανίζει αυξημένη καμπυλότητα) αλλά και σε υποκείμενη ρωγμή, ιδίου σχήματος, που διακρίνεται στην ακτινογραφία. Οι λίγες και παχιές στρώσεις προετοιμασίας, καθώς και η εκτεταμένη βιοπροσβολή, συνεισέφεραν οπωσδήποτε στην φθορά, αλλά η

⁸⁰ Η απουσία μάλιστα των σχετικών κορυφών από το φάσμα FTIR θεωρείται ότι οφείλεται στην κατανάλωση τους κατά το σχηματισμό των μεταλλικών αλάτων (Svarcova, et al., 2019).

⁸¹ Σημειώνεται ότι, από το 18ο αιώνα, οι Ρώσοι αγιογράφοι εισάγουν ξηραινόμενα έλαια στις προετοιμασίες τους, μαζί με τη γύψο ή την κιμωλία και τη ζωική κόλλα (Pidchashynska, 2021, p. 67).

παρουσία σαπώνων ψευδαργύρου⁸² μπορεί να είναι η κύρια αιτία της συγκεκριμένης αποκόλλησης.

Η βιοφθορά, που εκτιμάται οπτικά, επιβεβαιώνεται ότι είναι εκτεταμένη με την ακτινογραφία, ενώ η ανάλυση FTIR έδειξε ότι ίσως έχει καταστρεπτικά αποτελέσματα, αφού η δημιουργία οξαλικών αλάτων απειλεί την ακεραιότητα της προετοιμασίας. Ταυτόχρονα, είναι πιθανό να προκάλεσε και κονιοποίηση υλικών σε όλα τα στρώματα (Knut, 1999, p. 192), δημιουργώντας έτσι τις πολλαπλές επικαθίσεις στην επιφάνεια της εικόνας (αφού η ανάλυση των επικαθίσεων με FTIR έδειξε διάφορα στοιχεία από όλα τα στρώματα).

Η ανάλυση SEM στο επιγραφιτωμένο δείγμα επιβεβαίωσε την παρουσία οπών στο στρώμα προετοιμασίας, ως αποτέλεσμα της κιμωλίας, ενώ διαπιστώθηκε ότι οι ρωγματώσεις του βερνικιού ενίοτε φτάνουν ως και την προετοιμασία (χωρίς ωστόσο να τη διαπερνούν). Η δημιουργία των ρωγματώσεων – εκτός από τη γήρανση των βερνικιών – μπορεί να οφείλεται και στη θερμότητα (π.χ. από κεριά και καντήλια) (Knut, 1999, p. 202).

Η απώλεια της αρχικής ζωγραφικής σε τόσο εκτεταμένη περιοχή, συνεπάγεται ολική καταστροφή όλων των ζωγραφικών – τουλάχιστον - στρωμάτων. Πολύ πιθανή είναι η εκδοχή ότι, η καταστροφή αυτή οφείλεται στην βιοπροσβολή, που αποδόμησε την προετοιμασία και συμπαρέσυρε τα ζωγραφικά στρώματα. Πράγματι, το τμήμα 2 του ξύλινου φορέα, το οποίο αντιστοιχεί στη δεξιά πλευρά της εικόνας με τη μεγαλύτερη απώλεια, έχει έντονα σημάδια προσβολής από ξυλοφάγα έντομα. Ωστόσο, η προσβολή εκτείνεται και στο τμήμα 1, όπου οι απώλειες περιορίζονται σε πολύ μικρή περιοχή. Η δημιουργία τέτοιας ποσότητας προϊόντων φθοράς που θα προκαλούσε την πλήρη μετατροπή της γύψου σε κιμωλία, θα απαιτούσε κάποιο ικανό χρονικό διάστημα (αφού ο κύκλος ζωής των ξυλοφάγων εντόμων – ειδικά των κολεόπτρων που θεωρούνται οι πιθανότεροι προσβολείς – μπορεί να φτάσει και τα 10 χρόνια) και όχι λιγότερο από έναν αιώνα, όπως υπολογίστηκε χονδρικά ο χρόνος ανάμεσα στην αρχική και τη δεύτερη



*Εικόνα 4-3: Κεντρική ρωγμή
(εικόνα στερεοσκοπίου)*

⁸² Λόγω της εύθραυτης κατάστασης της εν λόγω περιοχής δεν μπόρεσε να εφαρμοστεί καμία μη επεμβατική ενόργανη χημική ανάλυση, αλλά η χρήση λευκού του ψευδαργύρου θεωρείται δεδομένη από τα ευρήματα XRF.

ζωγραφική. Επιπλέον, οι προφορικές μαρτυρίες γύρω από την κατάσταση διατήρησης της εικόνας συμφωνούν ότι η προσβολή από έντομα ξεκίνησε στα μέσα του εικοστού αιώνα. Στην Εικόνα 4-3 διακρίνεται κάτω από το στρώμα λιθοπονίου (έντονο άσπρο χρώμα) διαφορετικής υφής και χρώματος στρώμα, που πρόκειται μάλλον για την αρχική προετοιμασία.

Η χρήση του μολύβδου, τόσο στην προετοιμασία όσο και ως χρωστική, φαίνεται πιθανότερη αιτία της ευρείας φθοράς, μέσω της σαπωνοποίησης⁸³. Οι σάπωνες μολύβδου επηρεάζουν τόσο την εμφάνιση όσο και την ακεραιότητα της εικόνας. Συνήθως συνδέονται με την εμφάνιση στην επιφάνεια εξογκωμάτων, κρούστας, εξανθήσεων, αλλά και αυξημένη διαφάνεια. Η διόγκωση του όγκου των υλικών που προκαλείται από το σχηματισμό των αλάτων, μπορεί να δημιουργήσει μηχανικές πιέσεις που θα επιφέρουν ρωγμές, απώλειες ή και *lacunae* (Izzo, et al., 2021, p. 906). Ταυτόχρονα, οι σάπωνες μπορεί να μετακινηθούν σε άλλα στρώματα από αυτά που δημιουργήθηκαν ή και να σχηματιστούν νέα προϊόντα κατά την κρυσταλλοποίηση, όπως οξείδια και ανθρακικά άλατα του μολύβδου ή χλωριούχος Pb (Keune & Boon, 2007, p. 173).

Οι μολυβδούχες ουσίες είναι ευαίσθητες στην υγρασία, τη θερμοκρασία, το φως και τα χλωριούχα άλατα, αλλά και τους μικροοργανισμούς (Gliozzo & Ionescu, 2021). Όλοι αυτοί οι παράγοντες, όπως και η παρουσία επικαθίσεων που παίζει καταλυτικό ρόλο στην ενεργοποίηση της διαδικασίας σαπωνοποίησης, είναι πιθανό να συνετέλεσαν στη δημιουργία αλάτων Pb σε εκτεταμένη περιοχή της εικόνας. Ενώ η συνήθης εικόνα των μεταλλικών αλάτων είναι η διάστικτη επιφάνεια, όψη κιμωλίας, λευκά ή σκούρα στίγματα κ.λπ. (Izzo, et al., 2021, p. 909), το λευκό του μολύβδου – που αντιδρά έντονα με χλωριούχα άλατα – μπορεί να μην εμφανίσει χρωματικές αλλαγές (Kotulanová, et al., 2009).

Η κρυσταλλοποίηση των σαπώνων μπορεί να συμβεί μέσα σε λίγες μόνο εβδομάδες (Izzo, et al., 2021, p. 908). Η διάσωση της μορφής του Χριστού⁸⁴ από την διάβρωση πιθανά σχετίζεται με την άγνωστη χρωστική του αρχικού κάμπου, αφού αυτή έχει ολότελα απωλεσθεί. Στην ‘Ερμηνεία’ (Διονύσιος, 1900, p. 83), στην παράγραφο «*Πώς να δουλεύης Μοσχόβικα*», για το

⁸³ Για την εξαγωγή οποιονδήποτε οριστικών συμπερασμάτων σχετικά με τον ρόλο του λευκού του μολύβδου στην αλλοίωση της επιφάνειας της αυθεντικής ζωγραφικής, απαιτούνται περαιτέρω αναλύσεις FTIR ή/και SEM, ώστε να επιβεβαιωθεί πέραν πάσης αμφιβολίας η παρουσία σαπώνων μολύβδου στα αρχικά χρωματικά στρώματα.

⁸⁴ Η επέκταση της απώλειας στη μορφή της Παναγίας οφείλεται πιθανότερα στη γειτνίαση με τον κάμπο, αφού ‘νησίδες’ της αρχικής ζωγραφικής έχουν διασωθεί στο ένδυμα της.

χρώμα του κάμπου⁸⁵ προτείνεται λευκό (ψιμμύθι) με ελάχιστο λουλάκι (ινδικό) ή λαζούρι Περσικό⁸⁶ ή τζεγκιάρι (πράσινο χαλκού), δηλαδή κυριαρχεί το λευκό του μολύβδου.



Εικόνα 4-4: Πρόσωπο Χριστού

Οι φθορές που παρατηρήθηκαν στο πρόσωπο του Χριστού (Εικόνα 4-4), συνάδουν με χαρακτηριστικές εκφάνσεις των σαπώνων μολύβδου, όπως επιφανειακά ή προεξέχοντα συσσωματώματα, κρούστες και κρατηροειδείς απώλειες (Keune, et al., 2011). Περαιτέρω, περιοχές που ανιχνεύτηκαν στο SEM, σε στρώματα πλούσια σε Pb, παρουσιάζουν μορφολογικές ομοιότητες με σάπωνες μολύβδου. Συγκεκριμένα, στην Εικόνα 4-5 φαίνεται περιοχή του δείγματος 9 (Δ9),

όπου η στοιχειακή κατανομή δείχνει έντονη συσσώρευση C⁸⁷ και διασπορά – του κατά τα άλλα πυκνού – Pb. Στην Εικόνα 4-7 διακρίνεται παρόμοια περιοχή στο δείγμα 11 (Δ11), ενώ στην Εικόνα 4-6 φαίνεται τυπική εικόνα SEM σχηματιζόμενου σάπωνα Pb, με τη χαρακτηριστική γκρίζα άλω γύρω από τον κόκκο μολύβδου (Keune, et al., 2011).

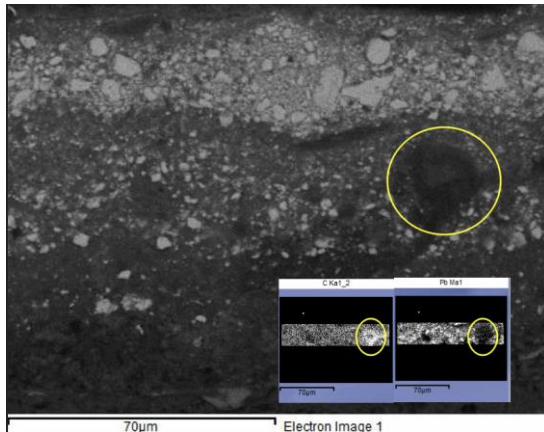
Ο μόλυβδος δημιουργεί σάπωνες κυρίως με παλμιτικό και στεατικό οξύ (C16 & C18), ενώ τα σύμπλοκα που σχηματίζονται κατά τη σαπωνοποίηση του Pb με αυγό είναι μικτά καρβοξύλια

⁸⁵ Πιθανό χρώμα του φόντου σε μια αγιογραφία ευρείας κατανάλωσης είναι και κάποια απομίμηση χρυσού, δηλαδή κάποια κίτρινη χρωστική. Οι συνηθέστερες κίτρινες χρωστικές της ρωσικής αγιογραφίας το 18ο αιώνα είναι η κίτρινη ώχρα, το κίτρινο της Νάπολης ($Pb_3(SbO_4)_2$), του μολύβδου (massicot ή λιθάργυρος, PbO), αλλά και η κίτρινη σανδαράχη (Orpiment, As_2S_3) (Pidchashynska, 2021, p. 74), δηλαδή είτε χρωστικές πλούσιες σε Pb είτε orpiment, του οποίου η ανάμιξη με μόλυβδο αντενδεικνύεται και έχει επισημανθεί από νωρίς στη σχετική βιβλιογραφία (West Fitzhugh, 1997, p. 52). Καθώς Sb & As δεν ανιχνεύτηκαν πουθενά στην εικόνα, ο λιθάργυρος καθίσταται η πιθανότερη επιλογή (αφού η ώχρα δεν θα έδινε την επιθυμητή απόχρωση). Παρότι λιθάργυρος ονομάζεται το κόκκινο χρώματος ορυκτό PbO, έχει επικρατήσει η ονομασία αυτή για την κίτρινη χρωστική, ενώ η ονομασία massicot που αφορά στο κίτρινο χρώματος ορυκτό PbO χρησιμοποιείται για διάφορες χρωστικές με βάση τον μόλυβδο (West Fitzhugh, 1986, p. 121). Προφανώς μπορεί να έχει χρησιμοποιηθεί και κάποια φυτική λάκα (Pidchashynska, 2021, p. 74), όμως και αυτές ενίοτε εμπλέκονται με λευκό του μολύβδου (Μαστροθεόδωρος, 2016, p. 199).

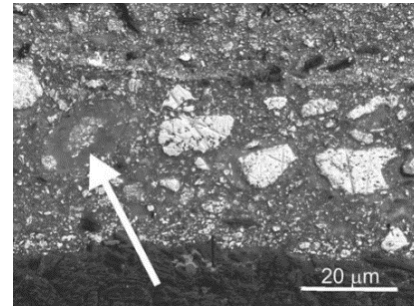
⁸⁶ Μάλλον λαζουρίτης (Μαστροθεόδωρος, 2016, p. 144).

⁸⁷ Σε ένα σάπινα η συνηθισμένη αλυσίδα άνθρακα θα αποτελείται από 16 ή 18 άτομα, οπότε στη στοιχειακή ανάλυση αναμένεται ο C να είναι 32-36 φορές περισσότερος από το Pb. Στο συγκεκριμένο σημείο δεν έγινε ανάλυση EDS, οπότε η εκτίμηση είναι υποκειμενική.

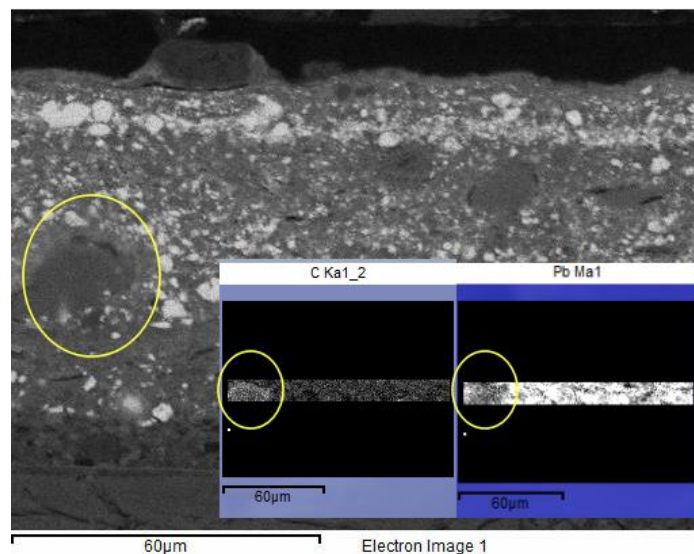
(Svarcova, et al., 2019). Επιπλέον, ως παραπροϊόντα της σαπωνοποίησης (κατά τη μετακίνηση ή τη συσσωμάτωση των αλάτων και μέσω της κρυσταλλοποίησης τους ή της αντίδρασης τους με άλλα συστατικά), έχουν αναγνωριστεί ανθρακικές, χλωριούχες, θειικές, καλιο-θειικές ενώσεις, καθώς και οξείδια του Pb (Keune, et al., 2011). Η ταυτόχρονη παρουσία K, S και Pb που συζητήθηκε στην παράγραφο 3.2.2.2, μπορεί συνεπώς να είναι παραπροϊόν της παραπάνω διαδικασίας.



Εικόνα 4-5: Δείγμα 9, γκριζα περιοχή (εικόνα SEM)



Εικόνα 4-6: Χαρακτηριστική εικόνα σχηματιζόμενου σάπωνα Pb [Πηγή: (Keune, et al., 2011)]



Εικόνα 4-7: Δείγμα 11, γκριζα περιοχή (εικόνα SEM)

Τέλος, η προσλαμβανόμενη υγρασία έχει κατηγορηθεί για την ενεργοποίηση της σαπωνοποίησης, ιδιαίτερα μέσω προετοιμασιών γύψου με πρωτεϊνικά υλικά (ζωικές κόλλες) που παραμένουν υδρόφιλες για μεγάλο διάστημα, ενώ η παρουσία χρωστικών όπως το μίνιο μπορεί να είναι ένδειξη αλλοίωσης προϋπάρχουσας χρωστικής από τα μόρια νερού (Possenti, et al., 2021).

4.2 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ

Η εφαρμογή των διαφόρων μεθόδων διάγνωσης απέδωσε πληθώρα πληροφοριών – λιγότερο ή περισσότερο χρήσιμες – αλλά δεν έγινε χωρίς τεχνικές δυσκολίες. Η παράγραφος αυτή αποσκοπεί στο να εντοπίσει τα προβλήματα (εγγενή ή λόγω συνθηκών) στην πρακτική εφαρμογή των απεικονιστικών τεχνικών και των μεθόδων EXA.

Απεικονιστικές τεχνικές:

X-Ray: Παρότι δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή του φορέα (ρωγμές, προσβολή από έντομα), προσχέδια, ενίοτε επιζωγραφίσεις κ.λπ., η δυνατότητα των περισσότερων εμπορικών συσκευών ακτινογράφησης δεν φτάνει κάτω από 40keV (αφού χρησιμοποιούνται κυρίως για ιατρικούς σκοπούς). Το εύρος από 15 ως 35 keV θα προσέφερε περισσότερες πληροφορίες για ένα έργο τέχνης, αυτό όμως απαιτεί διαφορετική κεφαλή και συνεπώς εξειδικευμένο μηχάνημα. Κάτι τέτοιο δεν βρέθηκε, παρότι έγινε ακτινογράφιση και σε ιδιωτικό εργαστήριο με εμπειρία στην ακτινογράφιση έργων τέχνης. Παρόλα αυτά, οι πληροφορίες της μεθόδου είναι εξαιρετικά πολύτιμες και η εφαρμογή της σχετικά απλή (είτε στο Τμήμα Ραδιολογίας του ΠΑΔΑ είτε σε εξωτερική δομή).

UVF: Η μέθοδος απαιτεί ελάχιστο ειδικό εξοπλισμό (φωτιστικές πηγές, φίλτρα φωτογραφικής μηχανής, σκοτεινό θάλαμο) και μπορεί να υλοποιηθεί σχετικά εύκολα. Τα αποτελέσματα όμως υπόκεινται σε υποκειμενική ερμηνεία και δεν μπορεί να προσφέρει αυτόνομα συμπεράσματα. Οποσδήποτε είναι απαραίτητη για την ανίχνευση βερνικιών (και πιθανών επιζωγραφίσεων σε αυτά) στις ζωγραφικές επιφάνειες.

UVR: Η μέθοδος απαιτεί πληθώρα ειδικού εξοπλισμού (αναλογική ψηφιακή μηχανή, ασπρόμαυρο φιλμ, καθώς και φωτιστικές πηγές υπεριώδους και φίλτρα), παρέμβαση τρίτων μερών (εμφάνιση φιλμ σε εξειδικευμένα φωτογραφεία, καθώς στα προγράμματα βελτιστοποίησης εικόνας που χρησιμοποιούνται για την ηλεκτρονική εκτύπωση χάνεται η πληροφορία του bracketing), πιθανή επανάληψη (αφού είναι άγνωστη η επιτυχία της εστίασης, λάθη φωτισμού δεν γίνονται αντιληπτά), ενώ τα αποτελέσματα της έχουν συνήθως μικρή συνεισφορά στην διάγνωση του τεκμηρίου.

MuSIS: Το σημαντικότερο ίσως μειονέκτημα της υπερφασματικής κάμερας είναι και το κυριότερο της πλεονέκτημα, δηλαδή η ποσότητα των πληροφοριών που παρέχει, αφού χωρίς κατάλληλη επεξεργασία δεν θα αντληθούν όλες οι προσφερόμενες πληροφορίες.

Προκειμένου να είναι εφικτή η αξιοποίηση των αποτελεσμάτων, απαιτείται σαφής σύνδεση των τμηματικών λήψεων μεταξύ τους, διαφορετικά είναι πολύ δύσκολη η συνένωση τους στα προγράμματα επεξεργασίας εικόνας (αν και κάτι τέτοιο έχει περισσότερο να κάνει με την παρουσίαση παρά την εκτίμηση των αποτελεσμάτων)⁸⁸. Ο περιορισμός του φασματικού εύρους μέχρι τα 1000nm, περιορίζει και το εύρος των παρεχόμενων πληροφοριών, καθώς πάνω από τα 1000nm προσφέρονται πολλές σημαντικές πληροφορίες. Τις ελλείψεις αυτές μπορούν να αντισταθμίσουν πιο προηγμένα μοντέλα, όπως η MUSES που είναι ήδη στη διάθεση της ΣΑΕΤ.

InGaAs: Ενώ η κάμερα αυτή έρχεται να καλύψει τα μήκη κύματος μέχρι τα 1700nm, η μικρή της ευκρίνεια και το συνεχές φάσμα που παρέχει, περιορίζουν τις δυνατότητες αξιοποίησης της.

Μέθοδοι ενόργανης χημικής ανάλυσης:

XRF: Η δυνατότητα αξιοποίησης του φθορισμού ακτίνων Χ μη επεμβατικά, είναι ένα τεράστιο πλεονέκτημα για τη μέθοδο αυτή. Η κυριότερη δυσκολία που εντοπίστηκε είναι το βάρος της συσκευής, που γίνεται αισθητό όταν χρησιμοποιείται κατακόρυφα (υπάρχει πρόταση του κατασκευαστή για Nose down operation, βλ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: BRUKER TRACER 5i) και η ανάγκη επαφής⁸⁹ της συσκευής με το εξεταζόμενο δείγμα, που καθιστά αδύνατη τη λήψη σε ευαίσθητες περιοχές.

SEM: Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρέχει τα πλέον ίσως αξιόπιστα αποτελέσματα, αλλά δεν παύει να είναι μια επεμβατική μέθοδος. Η δειγματοληψία απαιτεί δεξιοτεχνία και εμπειρία, ενώ η προετοιμασία των δειγμάτων είναι αρκετά χρονοβόρα, με πιθανές αστοχίες. Ταυτόχρονα η πρόσβαση στο SEM είναι αρκετά δύσκολη λόγω μεγάλης ζήτησης, ενώ ο μεγάλος όγκος αποτελεσμάτων προσφέρεται σε μη βολική προς επεξεργασία μορφή.

XRD: Η συσκευή απαιτεί μεγάλη ποσότητα δείγματος (ικανό να γεμίσει το δειγματοφορέα), κάτι που δεν είναι πάντα εφικτό. Ο χρόνος ανάλυσης (περίπου μία ώρα ανά δείγμα) και η πιθανή επιμόλυνση των δειγμάτων από ρύπους από άλλα δείγματα (καθώς ο ενδεδειγμένος

⁸⁸ Το πρόβλημα αυτό λύθηκε με την κατασκευή αυτοσχέδιου πλέγματος, ωστόσο στις λήψεις στα 420nm δεν αναγνωριζόταν η επικάλυψη από το Photoshop.

⁸⁹ Απόσταση μικρότερη του 1mm επιτρέπει τη λήψη αξιόπιστων μετρήσεων.

καθαρισμός της ειδικής εσοχής για τον δειγματοφορέα είναι δύσκολος), είναι ακόμα σημαντικά μειονεκτήματα της μεθόδου.

FTIR: Η δυνατότητα μη επεμβατικής χρήσης της συσκευής με ανάκλαση, έχει παρόμοιους περιορισμούς με το XRF, αφού απαιτείται επαφή του τεκμηρίου με τη συσκευή. Παράλληλα, η ερμηνεία των φασμάτων είναι πολύπλοκη και απαιτεί εμπειρία και εξειδικευμένες γνώσεις.

Εν κατακλείδι, στα πλαίσια μιας διεξοδικής, μη επεμβατικής και μη χρονοβόρας διάγνωσης ενός έργου τέχνης, η εφαρμογή ακτινογράφησης, πολυφασματικής απεικόνισης, μη επεμβατικού XRF και μη επεμβατικού FTIR, προσφέρει ικανή ποσότητα ευρημάτων ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για τα υλικά κατασκευής και τους μηχανισμούς φθοράς, ενώ η συνδυαστική ερμηνεία των αποτελεσμάτων των διαφόρων μεθόδων αυξάνει την ακεραιότητα και την ακρίβεια των συμπερασμάτων.

Το κυριότερο δίδαγμα από την εφαρμογή όλων των παραπάνω μεθόδων είναι ότι, γίνεται επιτακτική η χρησιμοποίηση κάποιου μοντέλου αποθήκευσης και επεξεργασίας των δεδομένων. Έχουν γίνει προτάσεις για διαγράμματα ροής στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων των απεικονιστικών τεχνικών ή/και των επεμβατικών μεθόδων, αξιοποιώντας τις δυνατότητες που προσφέρει η τεχνολογία (Cosentino, 2014) (Stratis, et al., 2014). Η χρήση μεθόδων ψηφιοποίησης και αλγορίθμων σύγκρισης των αποτελεσμάτων, με εργαλεία πληροφορικής διαθέσιμα στην επιστημονική κοινότητα, θα πρέπει να θεωρείται μονόδρομος στην μελλοντική ολοκληρωμένη μεθοδολογία φυσικοχημικής διάγνωσης και τεκμηρίωσης έργων τέχνης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

Arrizabalaga, I. et al., 2014. Applicability of a Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform handheld spectrometer to perform in situ analyses on Cultural Heritage materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 129, pp. 259-267.

Berrie, B., 1997. Prussian Blue. In: E. West FitzHugh, ed. *Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics vol.3*. Washington: National Gallery of Art, pp. 191-218.

Boycheva, Y., 2015. «Εικόνες μοσχόβικαις, εύμορφώτατα πράγματα». Η μεταφορά ρωσικών εικόνων στον ελληνικό χώρο από το 16ο ως τις αρχές του 20ού αι.. *Δελτίον της Χριστιανικής Αρχαιολογικής Εταιρείας*, 36, p. 219–234.

Bruker_a, 2022. AN 1901 TRACER 5 Sensitivity. [Online] Available at: www.bruker.com [Accessed 5 January 2023].

Bruker_b, 2022. Technical Note #2001 TRACER 5 Spectrometer Mode. [Online] Available at: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrf-spectrometers/TRACER-5.html> [Accessed 5 January 2023].

Bruker, 2021. ALPHA_II_Brochure. [Online] Available at: www.bruker.com [Accessed 6 January 2023].

Campanella, B., Palleschi, V. & Legnaioli, S., 2021. Introduction to vibrational spectroscopies. *ChemTexts* 7.

Cosentino, A., 2014. Identification of pigments by multispectral imaging, a flowchart method. *Heritage Science*, pp. 2-8.

Cosentino, A., 2015. Practical notes on ultraviolet technical photography for art examination. *Conservar Patrimonio* 21, pp. 53-62.

Cosentino-b, A., 2014. FORS Spectral Database of Historical Pigments in Different Binders. *e-conservation Journal* 2, pp. 53-65.

- Cristache, R. et al., 2015. Multi-analytical Study of the Paint Layers Used in Authentication of Icon from XIXth Century. *Revista de chimie*, 66, No7.
- Dallwitz, M., Paine, T. & Zurcher, E., 2009. *Intkey for Windows*. version 5.11 ed. Canberra: CSIRO Division of Entomology.
- Daniilia, S. et al., 1999. An extensive non destructive and micro-spectroscopic research of "The mother of God, Hodegetria", a byzantine icon of the paleologean era. In: K. Παρασκευόπουλος, ed. *Physics in Culture I*. Θεσσαλονίκη: ΑΠΘ, pp. 53-72.
- de la Rie, E., 1982. Fluorescence of paint and varnish layers (Part III). *Studies in Conservation* 27, pp. 102-108.
- Franceschi, E. & Locardi, F., 2014. Strontium, a new marker of the origin of gypsum in cultural heritage?. *Journal of Cultural Heritage* 15(5), pp. 522-527.
- Fukunaga, K. & Hosako, I., 2010. Innovative non-invasive analysis techniques for cultural heritage using terahertz technology. *Comptes Rendus Physique* 11.
- Gharib, G., 1997. *Οι εικόνες της Παναγίας, Ιστορία και λατρεία*. Κατερίνη: Τέρτιος.
- Gliozzo, E. & Ionescu, C., 2021. Pigments—Lead-based whites, reds, yellows and oranges and their alteration phases. *Archaeological and Anthropological Sciences*.
- Gomaa, A., Medhat, I., Yoysry, I. & Mina, M., 2020. Investigation of painting technique of Coptic icon by integrated analytical methods: imaging, spectroscopic and chemometric methods. *Journal of Archaeological Science: Reports* 29.
- Gorassini, A., Calvini, P. & Baldin, A., 2008. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analysis of Historic Paper Documents as a Preliminary Step for Chemometrical Analysis*. Ventotene Island, Italy, CMA4CH.
- Gulotta, D. et al., 2012. Gildings and false gildings of the Baroque age. *Archaeometry* 54(5), pp. 940-954.
- Hermans, J. & Helwig, K., 2020. The Identification of Multiple Crystalline Zinc Soap Structures Using Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 74(12), pp. 1505-1514.
- Huica, I. et al., 2020. Multidisciplinary approach for time-framing of an overpainted wooden iconostasis from Southern Romania. *Microchemical Journal*, 155.

- Izzo, F., Kratter, M., Nevin, A. & Zendri, E., 2021. A Critical Review on the Analysis of Metal Soaps in Oil Paintings. *ChemistryOpen* 10, pp. 904-921.
- Kalliga, A. & Alexopoulou, A., 2023. Russian Icons, 17th–18th c. Non-Destructive, Non-Invasive Diagnostic Methodology for an Integrated Study of Micrographic Triptychs from the Benaki Museum Collection. *Heritage*, pp. 1325-1343.
- Keune, K. & Boon, J., 2007. Analytical Imaging Studies of Cross-Sections of Paintings Affected by Lead Soap Aggregate Formation. *Studies in Conservation* 52(3), pp. 161-176.
- Keune, K., van Loon, A. & Boon, J., 2011. SEM Backscattered-Electron Images of Paint Cross Sections as Information Source for the Presence of the Lead White Pigment and Lead-Related Degradation and Migration Phenomena in Oil Paintings. *Microscopy and Microanalysis* 17, pp. 696-701.
- Knut, N., 1999. *The restoration of paintings*. Σλοβενία: Koenemann.
- Kotulanová, E. et al., 2009. Degradation of lead-based pigments by salt solutions. *Journal of Cultural Heritage* 10, p. 367–378.
- Kuehn, H., 1986. Zinc White. In: R. Feller, ed. *Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics vol.1*. Washington: National Gallery of Art, pp. 169-186.
- Kuehn, H. & Curran, M., 1986. Chrome Yellow and other chromate pigments. In: R. Feller, ed. *Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics vol.1*. Washington: National Gallery of Art, pp. 187-218.
- Laver, M., 1997. Titanium dioxide whites. In: E. West FitzHugh, ed. *Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics Volume 3*. Washington: National Gallery of Art, pp. 295-355.
- Lazidou, D., Lampakis, D., Karapanagiotis, I. & Panayiotou, C., 2018. Investigation of the Cross-Section Stratifications of Icons Using Micro-Raman and Micro-Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy. *Applied Spectroscopy, Vol. 72 Is.8*, Αύγουστος.
- Mairinger, F., 2000. The ultraviolet and fluorescence study of paintings and manuscripts. *Radiation in Art and Archeometry*, pp. 56-75.
- Miliani, C. et al., 2007. Fiber-Optic Fourier Transform Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy: A Suitable Technique for in Situ Studies of Mural Paintings. *Applied Spectroscopy* 61(3).

- Monfardini, P., 2009. *Structural and Climate Control Systems for Thinned Panel Paintings*. Los Angeles, Getty Conservation Institute.
- Monico, L. et al., 2013. Non-invasive identification of metal-oxalate complexes on polychrome artwork surfaces by reflection mid-infrared spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 116, pp. 270-280.
- Moon, T., Schilling, M. & Thirkettle, S., 1992. A note on the use of false-color infrared photography in conservation. *Studies in Conservation* 37, pp. 42-52.
- Nemes, O. et al., 2018. Spectroscopy Investigation of Triptych Icon from the Borsa Church, Maramures County. *Revista de Chimie* 69(1), pp. 76-79.
- O'Brien, W., 1914. A study of lithopone. *The Journal of Physical Chemistry* 19(2), pp. 113-144.
- Oglat, A., 2022. Comparison of X-ray films in term of kVp, mA, exposure time and distance using Radiographic Chest Phantom as a radiation quality. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 15.
- Poli, T., Chiantore, O., Diana, E. & Piccirillo, A., 2021. Drying Oil and Natural Varnishes in Paintings: A Competition in the Metal Soap Formation. *Coatings* 11, 171.
- Possenti, E. et al., 2021. Insight into the effects of moisture and layer build-up on the formation of lead soaps using micro-ATR-FTIR spectroscopic imaging of complex painted stratigraphies. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* vol.413, pp. 455-467.
- Pournou, A., 2020. *Biodeterioration of wooden cultural heritage*. s.l.:s.n.
- Sandu, I., Bracci, S., Sandu, I. & Lobefaro, M., 2009. Integrated Analytical Study for the Authentication of Five Russian Icons (XVI–XVII centuries). *Microscopy Research and Technique* 72, pp. 755-765.
- Schweingruber, F., 1990. *Microscopic wood anatomy*. 3η ed. Ελβετία: Swiss Federal Institute for Forest, Snow and Landscape Research.
- Stratis, J. et al., 2014. Enhancing the examination workflow for Byzantine icons: Implementation of information technology tools in a traditional context. *Journal of Cultural Heritage, volume 15, issue 1*, pp. 85-91.

Svarcova, S. et al., 2019. Saponification in egg yolk-based tempera paintings with lead-tin yellow type I. *Journal of Cultural Heritage* 38, pp. 8-19.

Umney, N. & Rivers, S., 2003. *Conservation of Furniture*. s.l.:Butterworth-Heinemann.

Vartanian, E., Barres, O. & Odile, C., 2015. FTIR Spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 136, pp. 1255-1259.

West Fitzhugh, E., 1986. Red Lead and Minium. In: R. Feller, ed. *Artists' Pigments A Handbook of their History and Characteristics*. Washington: National Gallery of Art, pp. 109-140.

West Fitzhugh, E., 1997. Orpiment and Realgar. In: E. West Fitzhugh, ed. *Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics vol.3*. Washington: National Gallery of Art, pp. 47-80.

Zoetmulder, 2010. *The rich world of icons*. s.l.:s.n.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Αλεξοπούλου, Α., 2020. *Σημειώσεις ΜΚΕ & ΕΧΑ (e-class)*, Αθήνα: s.n.

Αλεξοπούλου, Α., Κουτσουρής, Α., Παναγόπουλος, Α. & Γερακάρη, Κ., 2006. *Πρόταση μεθοδολογίας για την εξαγωγή και αναγνώριση του δικτύου ρωγματώσεων με τη βοήθεια της μαθηματικής επεξεργασίας εικόνας σε ζωγραφικά έργα*. Αθήνα, International Meeting of the Special interest Icons Group, Icons, Approaches to Research, Conservation and Ethical Issues, ICOM, Hellenic National Committee, Benaki Museum.

Αλεξοπούλου, Α. & Χρυσουλάκης, Γ., 1993. *Θετικές Επιστήμες & Έργα Τέχνης*. Αθήνα: Γκόνη.

Βοκοτόπουλος, Π., 1995. *Βυζαντινές Εικόνες*. Αθήνα: Εκδοτική Αθηνών.

Διονύσιος, ε. Φ., 1900. *Ερμηνεία της ζωγραφικής τέχνης*. Πετρούπολη, Ρωσία: Αγία Σύνοδος.

Ιωακείμογλου, Ε., 2011. *Τα οργανικά υλικά στην τέχνη και την αρχαιολογία*. Αθήνα: ΙΩΝ.

Κόντογλου, Φ., 1993. *Έκφρασις της Ορθοδόξου εικονογραφίας, τόμος Α΄*. 3η ed. Αθήνα: Αστήρ.

Κουτσουρής, Α., 2021. *Σημειώσεις Μαθήματος Συντήρησης Φορητής Εικόνας*, Αθήνα: s.n.

Λαζίδου, Δ. & Δροσάκη, Δ., 2008. *Εγχειρίδιο Συντήρησης Εικόνων*. Θεσσαλονίκη: Ευρωπαϊκό Κέντρο Βυζαντινών και Μεταβυζαντινών Μνημείων - Μουσείο Βυζαντινού Πολιτισμού.

Μαστροθεόδωρος, Γ., 2016. *Χρωστικές κονίες και άλλα υλικά μεταβυζαντινής ζωγραφικής*. Διδακτορική διατριβή: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Όξενκιουν-Πετροπούλου, Μ., 2012. *Φασματομετρικές μέθοδοι*. 7 ed. Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία.

Pidchashynska, A., 2021. *Φυσικοχημική διάγνωση και τεκμηρίωση των υλικών και της τεχνολογίας κατασκευής ρώσικης εικόνας από την συλλογή του μουσείου Μπενάκη*, Αθήνα: ΠΑΔΑ.

Ταλάρου - Γανίτη, Α., 2006. Τα υλικά και οι τεχνικές κατασκευής της ρωσικής εικόνας μέσα από τις πηγές. *Εικονογραφικές οδηγίες (15ος-19ος αι.)*. *Αρχαιολογία και τέχνες 98*, Μάρτιος, p. 130.

Τσουμής, Θ., 1983. *Επιστήμη και Τεχνολογία του Ξύλου*. Θεσσαλονίκη: s.n.

Ιστοσελίδες:

Britannica, (2023), Encyclopaedia Britannica, πρόσβαση την 29^η Ιανουαρίου 2023 στο <<https://www.britannica.com/>>

CHCOS, (2012), Cultural Heritage Science Open Source, πρόσβαση την 30^η Ιανουαρίου 2023 στο <<https://chsopensource.org>>

Douma, M., curator (2008), What are paintings made out of? In *Pigments through the Ages*, πρόσβαση την 20^η Ιανουαρίου 2023 στο <<https://www.webexhibits.org/pigments/paintings.html>>

IGWS, (2022), Indiana Geological & Water Survey, Indiana University, πρόσβαση την 17^η Ιανουαρίου 2023 στο <<https://igws.indiana.edu/>>

IRUG, (1993-2023), Infrared and Raman Users Group, πρόσβαση την 28^η Ιανουαρίου 2023 στο <<http://www.irug.org/>>

Jasco, (2023), Jasco Inc products, πρόσβαση την 20^η Ιανουαρίου 2023 στο <<https://jascoinc.com>>

Jeol, (2023), Jeol Ltd products, πρόσβαση την 17^η Ιανουαρίου 2023 στο <<https://www.jeol.com>>

LibreTexts, (2023), Chemistry library Powered by NICE CXone Expert, πρόσβαση την 29^η Ιανουαρίου 2023 στο <<https://chem.libretexts.org/>> Quorum, (2023), Quorum Technologies Ltd products, Laughton, East Sussex, United Kingdom, πρόσβαση την 30^η Ιανουαρίου 2023 στο <<https://www.quorumtech.com>>

Sawaya, L., (2023), The Land of Color Enterprises, πρόσβαση την 30^η Ιανουαρίου 2023 στο <<https://thelandofcolor.com>>

ScienceDirect, (2023), Elsevier's platform of peer-reviewed scholarly literature, πρόσβαση την 20^η Ιανουαρίου 2023 στο <sciencedirect.com>

SpectraDB, (2020), The IFAC-CNR SpectraDB, πρόσβαση την 27^η Ιανουαρίου 2023 στο <<https://spectradb.ifac.cnr.it/fors/>>

Wikipedia, (2023), Free Online Encyclopedia, πρόσβαση την 17^η Ιανουαρίου 2023 στο <<https://www.wikipedia.org/>>

Μονή Χιλανδαρίου Αγίου Όρους, (2013), πρόσβαση την 15^η Δεκεμβρίου 2022 στο <<http://hilandar.info/>>

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ⁹⁰

Εικόνα 1-1: Παναγία Τριχερούσα	12
Εικόνα 1-2: Η εικόνα στη θήκη.....	13
Εικόνα 1-3: Έγχρωμη εικόνα X-ray [συσκευή: Rariscan 620XR].....	13
Εικόνα 1-4: Οπίσθια όψη εικόνας.....	14
Εικόνα 1-5: Περιοχή απώλειας κάτω αριστερά	14
Εικόνα 1-6: Περιοχή απώλειας πάνω αριστερά	14
Εικόνα 1-7: Διαφορετικές περιοχές στη ζωγραφική επιφάνεια	15
Εικόνα 1-8: Εγχάρακτη και εμπίεστη διακόσμηση, λεπτομέρεια (αριστερή πλευρά Χριστού)	15
Εικόνα 1-9: Εμπίεστη διακόσμηση, μαφόριο Παναγίας, λεπτομέρεια.....	15
Εικόνα 1-10: Καλύμματα χεριών.....	16
Εικόνα 1-11: Φωτοστέφανο Παναγίας, λεπτομέρεια (καρφί στο μπλε βέλος)	16
Εικόνα 1-12: Κυριότερες φθορές υποστηρίγματος	17
Εικόνα 1-13: Πλαϊνές όψεις εικόνας. Πάνω (α), κάτω (β), δεξιά (γ) και αριστερή (δ) πλευρά.	18
Εικόνα 1-14: Κεντρική ρωγμή, λεπτομέρεια	19
Εικόνα 1-15: Τμήμα 1, εντεριώνη & ρωγμή	20
Εικόνα 1-16: Τμήμα 2, ρωγμή	20
Εικόνα 1-17: Απώλειες και οπές ξύλινου φορέα	20
Εικόνα 1-18: Περιπτώματα εντόμων (εικόνα στερεοσκοπίου)	20
Εικόνα 1-19: Αυγά εντόμων (εικόνα στερεοσκοπίου).....	20
Εικόνα 1-20: Ψαράκι.....	21
Εικόνα 1-21: Κολεόπτερο	21
Εικόνα 1-22: Οπές ανάρτησης.....	21
Εικόνα 1-23: Χαλαρός ρόζος	21
Εικόνα 1-24: Φθορές ζωγραφικής επιφάνειας	22
Εικόνα 1-25: Αντιστοίχιση εμπρόσθιας και οπίσθιας όψης της εικόνας	23

⁹⁰ Η φωτογράφιση της εικόνας έγινε σε συνεργασία της γράφουσας με την κ. Α. Καμινάρη (Εικόνες 1-1, 1-2, 1-4, 1-5, 1-6, 1-8 έως 1-11, 1-27 έως 1-35, 1-39 έως 1-42. 1-56, 3-1 έως 3-8, 3-24 έως 3-26). Ο χειρισμός της MUSIS HS έγινε από την κ. Καμινάρη και απεικονίσεις χρησιμοποιήθηκαν αυτούσιες ή σε συνθέσεις στις Εικόνες 3-14 έως 3-22, 5-5, 5-7. Οι υπόλοιπες φωτογραφίες λήφθηκαν από την γράφουσα.

Εικόνα 1-26: Ανωμαλία της ζωγραφικής επιφάνειας	23
Εικόνα 1-27: Περιοχή με πολλαπλή παθολογία, με προσπίπτοντα (αριστερά) & εφαπτόμενο (δεξιά) φωτισμό	24
Εικόνα 1-28: Απώλεια ζωγραφικής και προετοιμασίας (λεπτομέρεια στο φωτοστέφανο της Παναγίας).....	24
Εικόνα 1-29: Επιζωγραφισμένη περιοχή (ανάμεσα στα δύο φωτοστέφανα)	24
Εικόνα 1-30: Ανασήκωμα σε σχήμα γωνίας στον αριστερό ώμο της Παναγίας (εφαπτόμενος φωτισμός)	25
Εικόνα 1-31: Αποκόλληση προετοιμασίας	25
Εικόνα 1-32: Απόσπαση τμημάτων.....	25
Εικόνα 1-33: Απολεπίσεις στο πρόσωπο του Χριστού	25
Εικόνα 1-34: Απολέπιση επιζωγραφισμένης κόκκινης χρωστικής	25
Εικόνα 1-35: Κρακλέ στο μη επιζωγραφισμένο τμήμα	26
Εικόνα 1-36: Περιοχή αποχρωματισμού (κίτρινο ορθογώνιο)	26
Εικόνα 1-37: Επικαθίσεις στην εικόνα.....	27
Εικόνα 1-38: Επικαθίσεις στο τζάμι της θήκης	27
Εικόνα 1-39: Απώλεια ξύλινου φορέα.....	27
Εικόνα 1-40: Οπές εξόδου στην κάτω αριστερά γωνία της εικόνας	27
Εικόνα 1-41: Οξειδωση καρφιού	28
Εικόνα 1-42: Οξειδωση φωτοστέφανου.....	28
Εικόνα 1-43: Δεξί χέρι Παναγίας (Δεξί Χέρι 1)	28
Εικόνα 1-44: Η βάση του χεριού, με έντονα προϊόντα οξειδωσης (εικόνα στερεοσκοπίου) .	29
Εικόνα 1-45: Αριστερά το μη ορατό επιφανειακά καρφί (εικόνα στερεοσκοπίου)	29
Εικόνα 1-46: Καρφί στα δάχτυλα του Δεξιού Χεριού 1 (εικόνα στερεοσκοπίου)	29
Εικόνα 1-47: Το εσωτερικό μέρος του πάμφυλλου (εικόνα στερεοσκοπίου)	29
Εικόνα 1-48: Συμπλήρωση στο πλαϊνό σόκκορο	30
Εικόνα 1-49: Παναγία Τριχερούσα, Μονή Χιλανδαρίου [Πηγή: http://hilandar.info]	31
Εικόνα 1-50: Οι τοποθεσίες διατήρησης της Τριχερούσας [Χάρτης από Google Maps].....	32
Εικόνα 1-51: Trojeručica copy, 19 century, Ferapontov Monastery, Vologda region, Russia [Πηγή: https://en.wikipedia.org]	34
Εικόνα 1-52: Παναγία Τριχερούσα, μοναστήρι του Grgeteg, Σερβία [Προσωπικό αρχείο]	35
Εικόνα 1-53: Αγ. Σάββας, Βελιγράδι [Προσωπικό αρχείο].....	35

Εικόνα 1-54: Παναγία Τριχερούσα, Νσός Θεομάνας, Νέα Κίος [Πηγή: https://proseuxi.gr] .	36
Εικόνα 1-55: Ρωσική εικόνα, 19 ^{ος} αι., Μονή Ζωοδόχου Πηγής, Πάτμος [Πηγή: Boycheva, 2016]	36
.....	36
Εικόνα 1-56: Ο Χριστός και τα τρία χέρια, λεπτομέρεια της εξεταζόμενης εικόνας	36
Εικόνα 2-1: Διάταξη φωτογράφισης με υπεριώδη ακτινοβολία	46
Εικόνα 2-2: Διάταξη φωτογράφισης με το σύστημα MuSIS	49
Εικόνα 2-3: Το αυτοσχέδιο κινητό πλέγμα	49
Εικόνα 2-4: Συσκευή InGaAs AVT Goldeye [Πηγή: (Αλεξοπούλου, 2020)]	51
Εικόνα 2-5: Κεφαλή συσκευής ακτινογράφισης	52
Εικόνα 2-6: Ψηφιοποιητής Fujifilm	52
Εικόνα 2-7: Η εικόνα τοποθετημένη στην ψηφιακή πλάκα	53
Εικόνα 2-8: Σημεία δειγματοληψίας	55
Εικόνα 2-9: Πάνω: Συσκευή λείανσης Struers Κάτω: Η ρητίνη (αριστερά) και σταγόνα στο κλιπ (δεξιά)	60
Εικόνα 2-10: Πάνω: η συσκευή επιγραφίτωσης Bal-tec. Κάτω: το δείγμα με την ταινία χαλκού (αριστερά) και στο ειδικό stub (δεξιά)	61
Εικόνα 2-11: Ενεργειακές γραμμές των στοιχείων του περιοδικού πίνακα [Πηγή: jeol.com]	63
Εικόνα 2-12: Bruker Tracer 5 [Πηγή: www.bruker.com]	67
Εικόνα 2-13: Σημεία μη επεμβατικού XRF	68
Εικόνα 2-14: Η βασική διάταξη της συσκευής XRD/XRF inXitu BTX262 [Πηγή: BTX User Guide v1.6]	70
Εικόνα 2-15: Η εμπρόσθια όψη της συσκευής XRD/XRF inXitu BTX262, με την ένδειξη X-ray on ως μέτρο ασφαλείας από την ακτινοβολία X	71
Εικόνα 2-16: Φασματοόμετρο FTIR Bruker Alpha II [Πηγή: bruker.com]	74
Εικόνα 3-1: Φωτογράφιση με προσπίπτοντα φωτισμό και κλίμακα	76
Εικόνα 3-2: Λεπτομέρεια: λευκή περιοχή ανάμεσα στα φωτοστέφανα	77
Εικόνα 3-3: Μεγέθυνση της λεπτομέρειας που περικλείεται στο κόκκινο τετράγωνο της δεξιάς εικόνας	77
Εικόνα 3-4: Εφαπτόμενος φωτισμός (αριστερά) & προσπίπτων (δεξιά)	77
Εικόνα 3-5: Ανάκλαση στο ορατό κατ' ενώπιον	78
Εικόνα 3-6: Ανάκλαση στο ορατό, πλάι	78
Εικόνα 3-7: Φθορισμός σε υπεριώδη ακτινοβολία	79

Εικόνα 3-8: Η ζωγραφική επιφάνεια. Φθορισμός στο UV (αριστερά) & ορατό (δεξιά).....	80
Εικόνα 3-9: Ανάκλαση στο UV (ακριβής εστίαση, 8") (σύνθεση εικόνων στο Photoshop).....	83
Εικόνα 3-10: Το πρόσωπο της Παναγίας (UVR)	83
Εικόνα 3-11: Ένδυμα Χριστού (UVR).....	84
Εικόνα 3-12: Ανοιχτόχρωμες περιοχές UVR: α-δ. Δεξιά, το (δ) στο ορατό.....	84
Εικόνα 3-13: Το πλέγμα φωτογράφισης	85
Εικόνα 3-14: 800nm	86
Εικόνα 3-15: 1000nm	86
Εικόνα 3-16: FCIR.....	86
Εικόνα 3-17: VIS.....	86
Εικόνα 3-18: Αριστερός ώμος Παναγίας, ορατό (αριστερά), 500nm (κέντρο) & 1000nm (δεξιά)	87
Εικόνα 3-19: Αριστερό κυκλικό σχήμα. Από πάνω αριστερά: ορατό, επαπτόμενος, 460nm, 560nm, 660nm, 800nm, 1000nm, FCIR	87
Εικόνα 3-20: Διακοσμητική λεπτομέρεια. Από αριστερά: 800nm, 1000nm, FCIR, VIS	88
Εικόνα 3-21: Φασματικός κύβος 420-1000nm (Χριστός).....	89
Εικόνα 3-22: Το μαφόριο της Παναγίας, ορατό (αριστερά) και FCIR (δεξιά).....	90
Εικόνα 3-23: Επιλεγμένα σημεία ανάλυσης λανθασμένων χρωμάτων	91
Εικόνα 3-24: InGaAs, συνεχές φάσμα (αριστερά) και False colors (δεξιά).....	93
Εικόνα 3-25: Λεπτομέρεια διακόσμησης. Από αριστερά: InGaAs fc, ορατό, 1000nm, FCIR...	93
Εικόνα 3-26: Συμπεριφορά των μπλε σημείων στο NIR. Από αριστερά: δεξί χέρι 2, αριστερό χέρι, λαιμός.....	94
Εικόνα 3-27: Ακτινογραφία (X-ray) σε συσκευή CPI CMP200 (55kVp, 5mAs).....	95
Εικόνα 3-28: Ακτινογραφία (X-ray) σε συσκευή CPI CMP200 (40kVp, 2mAs).....	95
Εικόνα 3-29: Η ακτινογραφία (αρνητικό) συγκριτικά με το ορατό σχέδιο (το σχέδιο της χάραξης φαίνεται εδώ με μαύρο χρώμα)	96
Εικόνα 3-30: Το αριστερό χέρι του Χριστού. Διακρίνεται πιθανώς ειλητάριο.....	97
Εικόνα 3-31: Δεξί χέρι 2. Διακρίνεται το προσχέδιο σε άλλη θέση από το πάμφυλλο	97
Εικόνα 3-32: Το μαφόριο της Παναγίας στο X-ray	97
Εικόνα 3-33: Παναγία του Βλαδιμήρ (12 ^{ος} αι.), λεπτομέρεια. Πινακοθήκη Τρετιακόφ, Μόσχα [Πηγή: (Βοκοτόπουλος, 1995, p. 51)]	97

Εικόνα 3-34: Το πλαίσιο που διακρίνεται στην ακτινογραφία (αριστερά), δε φαίνεται στο ορατό.....	98
Εικόνα 3-35: Διαφορά στο πλαίσιο και στο μανίκι.....	98
Εικόνα 3-36: Η διακοσμητική λεπτομέρεια στην ακτινογραφία (αριστερά) έχει καλυφθεί...	99
Εικόνα 3-37: Αριστερά: 75 kV 50 mAs. Δεξιά: 100kV 80 mAs	99
Εικόνα 3-38: Σημεία μη επεμβατικού XRF	102
Εικόνα 3-39: Δείγμα 1A (εικόνα μικροσκοπίου 100x)	120
Εικόνα 3-40: Δείγμα 1A (εικόνα SEM 130x)	120
Εικόνα 3-41: Δείγμα 1A: κατανομή S, Ca, Zn, Ba στα στρώματα I & II	120
Εικόνα 3-42: Δείγμα 1A, στρώματα III & IV (εικόνα SEM 1800x)	121
Εικόνα 3-43: Στοιχειακά φάσματα στρωμάτων III (πάνω) & IV (κάτω).....	121
Εικόνα 3-44: Κατανομή στοιχείων στο στρώμα III (κίτρινο ορθογώνιο).....	121
Εικόνα 3-45: Δείγμα 4A (εικόνα μικροσκοπίου, 50x)	122
Εικόνα 3-46: Δείγμα 4A (εικόνα μικροσκοπίου, 100x).....	122
Εικόνα 3-47: Δείγμα 4A. Αριστερά: εικόνα SEM 250x. Δεξιά: εικόνα SEM 2300x	123
Εικόνα 3-48: Δείγμα 4A Αριστερά: χαρτογράφηση του δείγματος με έντονη παρουσία S & Ca, ενώ διακρίνεται Ag πάνω από την προετοιμασία Πάνω: Στοιχειακή ανάλυση του λεπτού φύλλου	123
Εικόνα 3-49: Δείγμα 4A, στρώμα II. Αριστερά: εικόνα SEM 2300x. Δεξιά: Στοιχειακή ανάλυση	124
Εικόνα 3-50: Δείγμα 4A, στρώμα III. Αριστερά: εικόνα SEM 2300x. Δεξιά: Στοιχειακή ανάλυση	124
Εικόνα 3-51: Πάνω: Ο δεξιός κόκκος (εικόνα SEM 370x) Δεξιά πάνω: Φάσμα του κόκκου Δεξιά κάτω: Φάσμα των άσπρων εγκλεισμάτων	125
Εικόνα 3-52: Δείγμα 4A μετά την επιγραφίτωση Πάνω: Εικόνα SEM 250x Δεξιά πάνω: Φύλλο αργύρου 12000x Δεξιά κάτω: Φάσμα EDS του φύλλου	125
Εικόνα 3-53: Δείγμα 4A. Κόκκος στροντίου 1 Πάνω: Εικόνα SEM 5500x Κάτω: Φάσμα EDS	126
Εικόνα 3-54: Δείγμα 4A. Κόκκος στροντίου 2 Πάνω: Εικόνα SEM 11000x Κάτω: Στοιχειακή κατανομή	126
Εικόνα 3-55: Κόκκοι (εικόνα SEM 5500x) Δεξιά πάνω: Ανάλυση EDS κίτρινου ορθογωνίου Δεξιά κάτω: Ανάλυση EDS κόκκινου ορθογωνίου	127
Εικόνα 3-56: Ρωγμές στα ανώτερα στρώματα.....	127

Εικόνα 3-57: Σημείο λήψης Δ4	127
Εικόνα 3-58: Δείγμα 5B (εικόνα μικροσκοπίου 50x)	128
Εικόνα 3-59: Δείγμα 5B (εικόνα SEM 220x)	128
Εικόνα 3-60: Στοιχειακή ανάλυση του λευκού εγκλείσματος	128
Εικόνα 3-61: Το φάσμα του χρωματικού στρώματος στο δείγμα 5B (αριστερά) και η ποσοστιαία κατανομή (δεξιά)	129
Εικόνα 3-62: Δείγμα 6A (εικόνα μικροσκοπίου 50x)	130
Εικόνα 3-63: Δείγμα 6A, διαστάσεις στρωμάτων (εικόνα SEM 130x).....	130
Εικόνα 3-64: EDS χρωματικού στρώματος	130
Εικόνα 3-65: Δείγμα 8A (εικόνα μικροσκοπίου 100x)	131
Εικόνα 3-66: Η περιοχή που αναλύθηκε	131
Εικόνα 3-67: Χαρτογράφηση στοιχείων στο δείγμα	131
Εικόνα 3-68: Στοιχειακή ανάλυση δείγματος 8A	131
Εικόνα 3-69: Κατανομή στοιχείων στο χρωματικό στρώμα (δείγμα 8A)	132
Εικόνα 3-70: Στοιχειακή ανάλυση χρωματικού στρώματος 8A	132
Εικόνα 3-71: Η θέση του κόκκου.....	132
Εικόνα 3-72: Στοιχειακή ανάλυση του κόκκου	132
Εικόνα 3-73: Δείγμα 9, εικόνα μικροσκοπίου 200x (αριστερά: darkfield, δεξιά: fluorescence)	133
Εικόνα 3-74: Δείγμα 9 (εικόνα SEM 500x).....	133
Εικόνα 3-75: Φάσμα EDS (πάνω) και χαρτογράφηση (κάτω) στο δείγμα 9	133
Εικόνα 3-76: Δείγμα 9: Κατανομή των στοιχείων. Από αριστερά: στρώματα II, III, IV, V.....	134
Εικόνα 3-77: Δείγμα 9: Κόκκος στροντίου: εικόνα SEM (αριστερά) και ανάλυση EDS (δεξιά)	134
Εικόνα 3-78: Δείγμα 10. Εικόνα μικροσκοπίου 200x (αριστερά: darkfield, δεξιά: fluorescence)	135
Εικόνα 3-79: Χαρτογράφηση (πάνω), ανάλυση EDS (αριστερά πάνω) και περιοχή που αναλύθηκε (αριστερά κάτω) στο δείγμα 10	135
Εικόνα 3-80: Δείγμα 10: Ανάλυση EDS στρώματος I	136
Εικόνα 3-81: Δείγμα 10: Κατανομή των στοιχείων. Από αριστερά: στρώματα II, III, IV	136
Εικόνα 3-82: Δείγμα 9, στρώμα V. Εικόνα SEM (αριστερά) και ανάλυση EDS (δεξιά)	136

Εικόνα 3-83: Δείγμα 11. Εικόνα μικροσκοπίου 200x (αριστερά: darkfield, δεξιά: fluorescence)	137
Εικόνα 3-84: Δείγμα 11. Εικόνα SEM (κίτρινο ορθογώνιο προηγούμενης εικόνας).....	137
Εικόνα 3-85: Ανάλυση EDS δείγματος 11	137
Εικόνα 3-86: Χαρτογράφηση Fe & Pb στα στρώματα II έως V του δείγματος 11	138
Εικόνα 3-87: Οι περιοχές που αναλύθηκαν και τα φάσματα EDS με το αντίστοιχο χρωματικό πλαίσιο.....	139
Εικόνα 3-88: Γ4 (εικόνα στερεοσκοπίου 1.5x)	140
Εικόνα 3-89: Το δείγμα Γ4 στο stub	140
Εικόνα 3-90: Δείγμα 3A (εικόνα στερεοσκοπίου).....	140
Εικόνα 3-91: Ίνες βαμβακιού στο μικροσκόπιο [Πηγή: https://www.sciencedirect.com/] ..	140
Εικόνα 3-92: Δείγμα Γ4 Πάνω αριστερά: Εικόνα SEM 250x Πάνω δεξιά: Εικόνα SEM 1400x Κάτω αριστερά: Ανάλυση EDS	141
Εικόνα 3-93: Δεξί χέρι 1. Πάνω δεξιά: εικόνα SEM 30x. Πάνω αριστερά: χαρτογράφηση δείγματος Κάτω δεξιά: στοιχειακή ανάλυση. Κάτω δεξιά: κατανομή των στοιχείων	142
Εικόνα 3-94: Κατανομή S, K & Pb στα δείγματα 9, 10, 11.....	144
Εικόνα 3-95: XRD Γ1	145
Εικόνα 3-96: XRF Γ1	145
Εικόνα 3-97: Σημεία ανάλυσης με FTIR ανάκλασης	146
Εικόνα 3-98: Τυπικό φάσμα FTIR ξύλου [Πηγή: (Vartanian, et al., 2015)].....	152
Εικόνα 3-99: Ενδεικτική κλείδα αναγνώρισης πλατύφυλλων [Πηγή: Εγχειρίδιο εργαστηρίου Συντήρησης Ξύλινων Τεχνουργημάτων, Α. Πούρνου 2006]	158
Εικόνα 3-100: Εγκάρσια τομή.....	159
Εικόνα 3-101: Ακτινική τομή	159
Εικόνα 4-1: Ίχνη λευκής χρωστικής κάτω από το πάμφυλλο του αριστερού χεριού (αριστερά) και κόκκινης χρωστικής στο φωτοστέφανο της Παναγίας (κέντρο). Δεξιά, ίχνη λιθοπονίου κάτω από το δεξί χέρι 2 (εικόνες στερεοσκοπίου)	164
Εικόνα 4-2: Σαφώς διαβρωμένο φύλλο αργύρου (Δείγμα 4A, εικόνα SEM 3700X)	167
Εικόνα 4-3: Κεντρική ρωγμή (εικόνα στερεοσκοπίου)	170
Εικόνα 4-4: Πρόσωπο Χριστού	172
Εικόνα 4-5: Δείγμα 9, γκρίζα περιοχή (εικόνα SEM)	173

Εικόνα 4-6: Χαρακτηριστική εικόνα σχηματιζόμενου σάπωνα Pb [Πηγή: (Keune, et al., 2011)]	173
Εικόνα 4-7: Δείγμα 11, γκρίζα περιοχή (εικόνα SEM)	173
Εικόνα 5-1: Το πρώτο έντομο που εντοπίστηκε (εικόνα στερεοσκοπίου)	198
Εικόνα 5-2: Ψαράκι (silverfish) [Πηγή: Wikipedia]	198
Εικόνα 5-3: Το δεύτερο έντομο που εντοπίστηκε (εικόνα στερεοσκοπίου)	198
Εικόνα 5-4: Κλίμακα ανάκλασης LVR (light reflectance value) [Πηγή: https://thelandofcolor.com]	201
Εικόνα 5-5: Φάσματα ανάκλασης 420, 500, 600, 700, 800, 1000nm (σύνθεση εικόνων στο Photoshop & Photoscape)	202
Εικόνα 5-6: Πίνακας πρότυπων χρωστικών και των λανθασμένων χρωμάτων τους Κλείδα αναγνώρισης [MuSIS HS]	207
Εικόνα 5-7: Οι φωτογραφίες που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση των λανθασμένων χρωμάτων Αριστερά: Φωτογράφιση στο ορατό Δεξιά κάτω: Σύνθεση (Photoshop) 9 εικόνων false colors της MuSIS (σημεία 1-18) Δεξιά πάνω: Εικόνα false colors της MuSIS (σημεία 19 & 20).....	208
Εικόνα 5-8: Εμπλεκόμενες απεικονιστικές τεχνικές στην προτεινόμενη μεθοδολογία [Πηγή: (Cosentino, 2014)]	211
Εικόνα 5-9: Αποτελέσματα λογισμικού Intkey	213

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2-1: Συνοπτική παρουσίαση των μεθόδων που εφαρμόστηκαν	42
Πίνακας 2-2: Περιγραφή των σημείων δειγματοληψίας	57
Πίνακας 2-3: Δείγματα Γ & Ε	58
Πίνακας 2-4: Δείγματα για SEM	66
Πίνακας 3-1: Χρώματα φθορισμού διαφόρων χρωστικών. Αριστερά: Mairinger, 2000. Δεξιά: Αλεξοπούλου & Χρυσουλάκης, 1993	81
Πίνακας 3-2: Λανθασμένα χρώματα (τελευταία στήλη) διαφόρων κόκκινων χρωστικών [Πηγή: (Moon, et al., 1992)]	90
Πίνακας 3-3: Οι κυριότερες χρωστικές της εικόνας και τα λανθασμένα τους χρώματα [σύμφωνα με τον πρότυπο πίνακα χρωστικών της MuSIS]	92
Πίνακας 3-4: Συγκεντρωτικά ευρήματα Απεικονιστικών Τεχνικών	101
Πίνακας 3-5: Στοιχεία που ανιχνεύτηκαν στα σημεία XRF	103
Πίνακας 3-6: Αποτελέσματα XRF	108
Πίνακας 3-7: Στοιχεία ανά δείγμα SEM/EDS	118
Πίνακας 3-8: Δείγμα 1A, κατάλογος στοιχείων στρώματος IV	121
Πίνακας 3-9: Ευρήματα SEM/EDS	143
Πίνακας 3-10: Συγκεντρωτικά ευρήματα FTIR	156
Πίνακας 3-11: Συγκριτικά αποτελέσματα μεθόδων EXA	157
Πίνακας 3-12: Συγκριτικά ευρήματα ΜΚΕ-ΕΧΑ	162
Πίνακας 5-1: Έντομα που προσβάλλουν το ξύλο [Πηγή: (Ρουρνου, 2020)]	197
Πίνακας 5-2: Χρωματική εκτίμηση λανθασμένων χρωμάτων & πιθανών χρωστικών	210

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1: Αναμενόμενη κύρτωση επαπτομενικής κοπής [Πηγή: Monfardini, 2009]	18
Σχήμα 1-2: Διαφορετικοί τρόποι παραμόρφωσης κατά τη ρίκνωση [Πηγή (Λαζίδου & Δροσάκη, 2008, p. 245)]	19
Σχήμα 1-3: Αντικριστά περαστά τρέσα [Πηγή: Ταλάρου-Γανίτη, 2006]	38
Σχήμα 2-1: Διάγραμμα μεθοδολογίας ανάλυσης	41
Σχήμα 2-2: Βάθος διείσδυσης διαφορετικών ακτινοβολιών	43
Σχήμα 2-3: Διείσδυση ακτινοβολίας THz [Πηγή: (Fukunaga & Hosako, 2010)].....	43
Σχήμα 2-4: Ανάκλαση, φθορισμός και βάθος διείσδυσης των διαφόρων ακτινοβολιών [Πηγή: (Αλεξοπούλου, 2020)].....	48
Σχήμα 2-5: Φασματικός κύβος [Πηγή: (Αλεξοπούλου, 2020)]	50
Σχήμα 2-6: Παραγωγή γραμμικών φασμάτων ακτίνων Χ [Πηγή: chem.libretexts.org Creative Commons Attribution Share Alike 3.0 License].....	62
Σχήμα 2-7: Πληροφορία που λαμβάνεται από το δείγμα με ακτίνες Χ [Πηγή: jeol.com].....	64
Σχήμα 2-8: Elemental mapping (EDS) [Πηγή: jeol.com]	64
Σχήμα 2-9: Τα διαθέσιμα φίλτρα της συσκευής Bruker Tracer 5 [Πηγή: (Bruker_b, 2022)]	69
Σχήμα 2-10: Οι περιοχές των κυματαριθμών [Πηγή: (Campanella, et al., 2021)].....	72
Σχήμα 2-11: Διάταξη συσκευής FTIR [Πηγή: (Campanella, et al., 2021)].....	73
Σχήμα 3-1: FTIR_ND_TP1 & TP2	147
Σχήμα 3-2: FTIR_ND_TP3 & TP4	148
Σχήμα 3-3: FTIR_ND_TP4	149
Σχήμα 3-4: BaSO4 στο FTIR_ND_TP4	150
Σχήμα 3-5: FTIR_ND_TP5	150
Σχήμα 3-6: FTIR_ND_TP6	151
Σχήμα 3-7: FTIR_ND_TP7	152
Σχήμα 3-8: FTIR_ATR_Δ1 & FTIR_ATR_Δ7 & FTIR_ATR_Γ3	153
Σχήμα 3-9: FTIR_ATR_Γ1	153
Σχήμα 3-10: FTIR_ATR_Γ4	154
Σχήμα 3-11: FTIR_ATR_E2.....	155
Σχήμα 3-12: Κατανομή πόρων <i>Tilia cordata</i> & <i>platyphyllos</i> [Πηγή: (Schweingruber, 1990)]	159

Σχήμα 3-13: Σπιροειδείς παχύνσεις <i>Tilia cordata</i> & <i>platyphyllos</i> [Πηγή: (Schweingruber, 1990)]	159
Σχήμα 3-14: Συγκριτικό φάσμα FTIR ξύλου φλαμουριάς (μπλε γραμμή) και του δείγματος ND_TP7 (πράσινη γραμμή) [Πηγή προτύπου lime wood: (Nemes, et al., 2018)]	159
Σχήμα 5-1: Διάγραμμα αναγνώρισης Μπλε χρωστικών [Πηγή: (Cosentino, 2014)]	212
Σχήμα 5-2: Διάγραμμα αναγνώρισης Κίτρινων χρωστικών [Πηγή: (Cosentino, 2014)]	212
Σχήμα 5-3: Διάγραμμα αναγνώρισης Κόκκινων χρωστικών [Πηγή: (Cosentino, 2014)]	212

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 3-1: Συχνότητα εμφάνισης των 17 στοιχείων	103
Γράφημα 3-2: Αριθμός στοιχείων στα 32 σημεία ελέγχου XRF	104
Γράφημα 3-3: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 1, 7, 11, 15 (20keV)	110
Γράφημα 3-4: Φάσμα σημείου 26 (20keV)	110
Γράφημα 3-5: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 2, 3, 8, 9, 12, 13, 14, 19 (20keV)	111
Γράφημα 3-6: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 31 & 32 (20keV)	112
Γράφημα 3-7: Φάσματα XRF_22-25 (50keV)	113
Γράφημα 3-8: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 4, 5, 6 (20keV)	114
Γράφημα 3-9: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 16, 17, 18, 20 (20keV)	115
Γράφημα 3-10: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 11 & 12 (20keV)	116
Γράφημα 3-11: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 10 & 21 (20keV)	117
Γράφημα 3-12: Σύγκριση φασμάτων των σημείων 27, 28, 29, 30 (20keV)	117
Γράφημα 3-13: Στοιχεία ανά δείγμα	119
Γράφημα 3-14: Δείγματα 1, 5, 6, 8 (επιζωγράφιση).....	119
Γράφημα 3-15: Δείγματα 4, 9, 10, 11 (αρχική ζωγραφική).....	119
Γράφημα 4-1: Κα Cl στα φάσματα XRF 26 σημείων	168
Γράφημα 5-1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ανάκλασης 420-1000nm	202
Γράφημα 5-2: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm Σημεία 3 & 9.....	203
Γράφημα 5-3: Φάσμα ανάκλασης Κίτρινου του χρωμίου [Πηγή: https://chsopensource.org]	203
Γράφημα 5-4: Φάσμα ανάκλασης Κίτρινης ώχρας [Πηγή: https://chsopensource.org]	203

Γράφημα 5-5: Φάσμα ανάκλασης PbO (σε λινέλαιο) [Πηγή: https://spectradb.ifac.cnr.it/fors]	203
Γράφημα 5-6: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm Σημεία 4,5,6	204
Γράφημα 5-7: Φάσμα ανάκλασης μπλε Πρωσίας [Πηγή: https://spectradb.ifac.cnr.it/fors]	204
Γράφημα 5-8: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm Σημεία 1 & 2	204
Γράφημα 5-9: Φάσμα ανάκλασης λιθοπονίου [Πηγή: https://chsopensource.org]	204
Γράφημα 5-10: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm Σημεία 16 & 17	205
Γράφημα 5-11: Φάσμα ανάκλασης ψημένης όμπρας [Πηγή: https://chsopensource.org]	205
Γράφημα 5-12: Φάσμα ανάκλασης ψημένης σιένας [Πηγή: https://chsopensource.org]	205
Γράφημα 5-13: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm. Σημεία 19 & 20	205
Γράφημα 5-14: Φάσμα ανάκλασης Bitumen [Πηγή: https://chsopensource.org]	205
Γράφημα 5-15: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm. Σημεία 14 & 15	206
Γράφημα 5-16: Φάσμα ανάκλασης όμπρας [Πηγή: https://chsopensource.org]	206
Γράφημα 5-17: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm. Σημεία 7 & 8	206
Γράφημα 5-18: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm. Σημεία 11, 12, 13	206
Γράφημα 5-19: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm. Σημεία 10 & 18	206
Γράφημα 5-20: Φάσμα ανάκλασης κόκκινης ώχρας [Πηγή: https://chsopensource.org]	206

5. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΕΝΤΟΜΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: BRUKER TRACER 5i

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3: INXITU BTX262

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ 420-1000nm

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5: ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6: ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 7: ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΞΥΛΟΥ - INTKEY

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΕΝΤΟΜΩΝ

Class	Order	Common name
Insecta	Coleoptera	Beetles
	Blattodea (Termitoidea)	Cockroaches, (termites)
	Diptera	Flies
	Hymenoptera	Ants, bees, wasps, sawflies
	Ephemeroptera	Mayflies
	Lepidoptera	Moths and butterflies

Πίνακας 5-1: Έντομα που προσβάλλουν το ξύλο
[Πηγή: (Ρournou, 2020)]

Στον Πίνακα 5-1 δίνονται οι τάξεις των εντόμων που προσβάλλουν το ξύλο. Τα προβλήματα που δημιουργούνται από τα έντομα διακρίνονται σε απευθείας προσβολή του ξύλου από τα ξυλοφάγα (όπως το σαράκι και οι τερμίτες), φθορά των υφασμάτων στοιχείων – π.χ. το δευτερεύον υποστήριγμα – από έντομα όπως ο σκώρος, καθώς και παρουσία διαφόρων παμφάγων ή αδηφάγων εντόμων (από άλλες τάξεις) που δεν προκαλούν σημαντική φθορά (εκτός αν συγκεντρωθεί μεγάλος αριθμός τους) (Umney & Rivers, 2003, p. 268).

Η αναγνώριση των εντόμων που προσβάλλουν το ξύλο γίνεται από την εξέταση των οπών εξόδου και των περιπτωμάτων τους, καθώς και των ίδιων των εντόμων, σε όλα τα στάδια εξέλιξης, αν είναι δυνατόν. Ο ξυλοφάγος οργανισμός *Anobium punctatum* (το γνωστό σαράκι) παράγει ελλειψοειδούς σχήματος και αμμώδους υφής περιπτώματα, ενώ οι οπές εξόδου είναι διαμέτρου 1-2mm (Umney & Rivers, 2003, pp. 290-299). Τα χαρακτηριστικά αυτά ταιριάζουν με τα ευρήματα της στερεοσκοπικής παρατήρησης στην εξεταζόμενη εικόνα.

Από τα έντομα που εντοπίστηκαν, το πρώτο είναι το κοινό ψαράκι (*Lepisma saccharina*, Γένος *Lepisma*, Οικογένεια *Lepismatidae*, της τάξης *Zygentoma*⁹¹), που τρέφεται κυρίως με αμυλούχα υλικά (όπως το χαρτί) και ακάρεα σκόνης. Στην Εικόνα 5-1 φαίνεται το έντομο που εντοπίστηκε κατά την απομάκρυνση της εξεταζόμενης εικόνας από τη θήκη της, ενώ η Εικόνα 5-2 δείχνει ένα κοινό ψαράκι.

⁹¹ Η τάξη ονομαζόταν παλιότερα *Thysanura*



Εικόνα 5-1: Το πρώτο έντομο που εντοπίστηκε
(εικόνα στερεοσκοπίου)



Εικόνα 5-2: Ψαράκι (silverfish)
[Πηγή: Wikipedia]

Στο δεύτερο έντομο⁹² (Εικόνα 5-3), η οπτική εντύπωση θυμίζει περισσότερο κολεόπτερο, αλλά δεν εντοπίστηκαν έλυτρα, δηλαδή τα σκληρά εξωτερικά φτερά, που είναι το χαρακτηριστικό των κολεόπττερων (Ρουμπου, 2020, p. 145). Αντίθετα, διακρίνονται δύο ζευγάρια φτερά με εμφανείς φλέβες (venation), που είναι και το κύριο χαρακτηριστικό αναγνώρισης των Υμενόπττερων⁹³. Όμως το σκληρό κέλυφος του σώματος του παραπέμπει σε κολεόπτερο, ενώ η ακριβής αναγνώριση του υπερβαίνει τα πλαίσια της πτυχιακής αυτής.



Εικόνα 5-3: Το δεύτερο έντομο που εντοπίστηκε (εικόνα στερεοσκοπίου)

⁹² Το έντομο εντοπίστηκε νεκρό και όχι πλήρες, όπως φαίνεται και στην εικόνα.

⁹³ Αρκετές οικογένειες Υμενόπττερων προκαλούν φθορά στο ξύλο, αλλά αυτή είναι ασήμαντη μπροστά στη φθορά από τα Κολεόπτερα (σαράκι) ή τα Ισόπτερα (τερμίτες) (Ρουμπου, 2020, p. 154).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: BRUKER TRACER 5i

Συστάσεις του κατασκευαστή για την κατακόρυφη λειτουργία του οργάνου:

Appendix A Operation of TRACER 5 in Nose Down Configuration

In order to achieve the maximum sensitivity with the TRACER 5, it is necessary to use a helium atmosphere and to remove the Prolene window on the front of the instrument. When this is done it is essential to use the instrument in a nose down configuration (Figure 2). This configuration minimizes the chance that any foreign material will enter the volume around the detector and other important mechanical parts. The presence of foreign material in the front end of the instrument and attempts to remove such material could damage the detector or the mechanics of the instrument.

The instrument should not be used without the Prolene window for anything other than solid materials like rocks and metal samples. Do not use the instrument in this configuration when measuring powder or liquid samples. Powder samples can be disturbed by the flow and there is a possibility that the powder could enter the front end of the instrument and cause damage. Liquid samples are dangerous, as it is possible that the liquid may evaporate and condense at the detector, which is cooled. This could lead to significant damage to the instrument.

When operating in a nose-down configuration, the best way to arrange the unit is to mount it in the desktop stand and raise the sample to the instrument using a scissor stand as shown in Figure 2. This allows the sample to be raised to meet the front of the instrument. In cases where the sample is not flat on both sides, molding clay is helpful in arranging the flat surface to be measured in the appropriate configuration (see Figure 4).



Πηγή: (Bruker_a, 2022)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3: INXITU BTX262

Βασικά χαρακτηριστικά της συσκευής XRD/XRF inXitu BTX262:



2.2 Key Specifications

- XRD resolution: 0.25° 2θ FWHM
- XRD range: 5-55° 2θ
- XRF resolution: 230 eV at 5.9 keV
- XRF range: 2.5 to 25 keV
- Detector type: 1024 x 256 pixels 2D Peltier-cooled CCD
- Sample grain size: < 150µm crushed minerals (100 mesh screen, 150 micron)
- Sample quantity: > 15mg (smaller sample holder available)
- X-ray target material: Co (others available upon request)
- X-ray tube voltage: 30kV
- X-ray tube power: 10W up to 35W if Cu target
- Power consumption: 85-90W during analysis
- Data Storage: 40 GBytes ruggedized hard drive
- Wireless Connectivity: 802.11 B/G for remote control from web browser
- Operating Temperature: -30°C to 40°C
- Weight: 12.0 kg
- Size: 48.5x39.2x19.2cm (19.12x15.43x7.56in)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΝΑΚΛΑΣΗΣ 420-1000nm

Προκειμένου να αξιοποιηθεί όλο το εύρος των απεικονίσεων ανάκλασης, από τα 420 ως τα 1000nm, επελέγησαν 20 σημεία⁹⁴ των οποίων η συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε όλα τα μήκη κύματος. Τα αποτελέσματα σχημάτισαν ένα διάγραμμα ανάκλασης ανά μήκος κύματος για κάθε σημείο, που συγκρίθηκε με τα φάσματα ανάκλασης διαφόρων πιθανών χρωστικών. Προκειμένου να αξιολογηθεί το ποσοστό ανάκλασης των σημείων σε κάθε μήκος κύματος, χρησιμοποιήθηκε κλίμακα ανάκλασης (Εικόνα 5-4). Το ζητούμενο ήταν η εκτίμηση της συμπεριφοράς των χρωστικών (αύξηση ή μείωση της ανακλαστικότητας) και όχι η λήψη ακριβών μετρήσεων, αφού κάτι τέτοιο ξεφεύγει από τα πλαίσια της πτυχιακής αυτής.



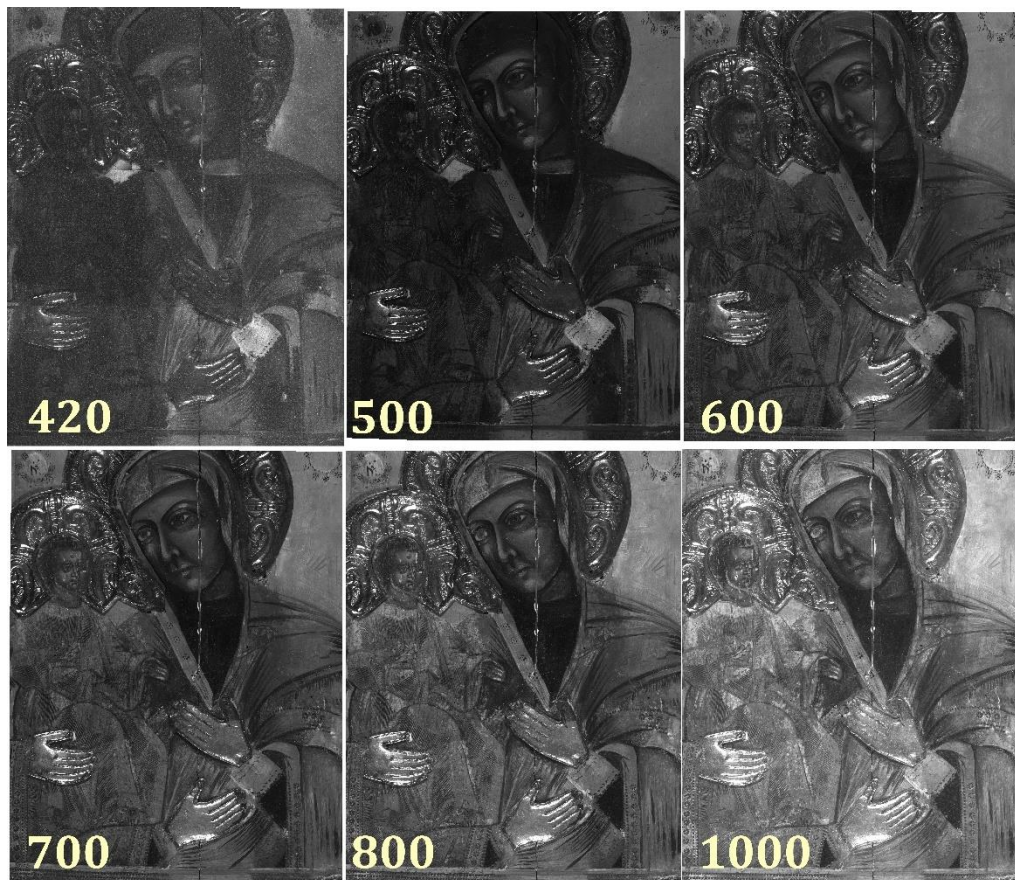
Εικόνα 5-4: Κλίμακα ανάκλασης LVR (light reflectance value)
[Πηγή: <https://thelandofcolor.com>]

Μετρήθηκαν τα σημεία που φαίνονται στην Εικόνα 3-23 (που χρησιμοποιήθηκαν ως σημεία αναφοράς σε όλες τις απεικονιστικές τεχνικές).

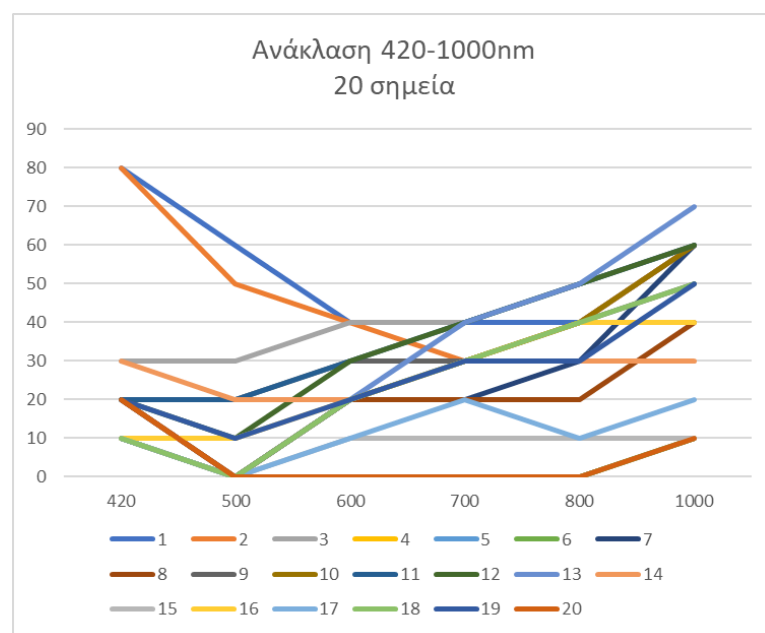
Οι μετρήσεις έγιναν στα 420, 500, 600, 700, 800 και 1000nm στην Εικόνα 5-5. Για τη δημιουργία της εικόνας και τη σύγκριση με την κλίμακα χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα Photoshop και Photoscape. Σε κάθε μήκος κύματος, εξετάστηκε η ανακλαστικότητα του ελεγχόμενου σημείου, συγκρίνοντας το με την κλίμακα (11 διαβαθμίσεις, από 0% έως 100%). Οι έξι τιμές για κάθε σημείο ενώθηκαν προκειμένου να δημιουργηθεί το διάγραμμα της ανακλαστικότητας του σημείου σε όλο το εύρος των μετρήσεων.

Στο Γράφημα 5-1 φαίνονται τα σχηματικά αποτελέσματα για όλα τα σημεία. Παρατηρείται ότι στα 500nm γίνεται μείωση της καμπύλης σε σχέση με τα 420nm, γεγονός που δεν ευσταθεί για την πλειοψηφία των χρωστικών. Εξάλλου και οπτικά η εικόνα ανάκλασης των 420nm δεν είναι ίδιας ποιότητας με τις υπόλοιπες, οπότε δεν ελήφθη υπόψη στους υπολογισμούς των φασμάτων ανάκλασης των σημείων.

⁹⁴ Στα σημεία είχε γίνει XRF, ώστε να μπορεί να υπάρξει σύγκριση αποτελεσμάτων.

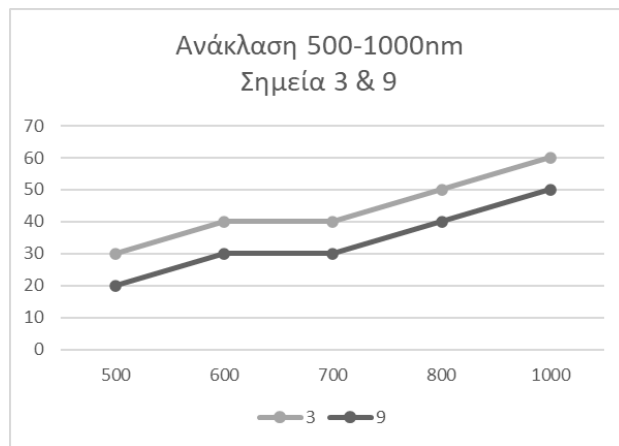


Εικόνα 5-5: Φάσματα ανάκλασης 420, 500, 600, 700, 800, 1000nm
(σύνθεση εικόνων στο Photoshop & Photoscape)

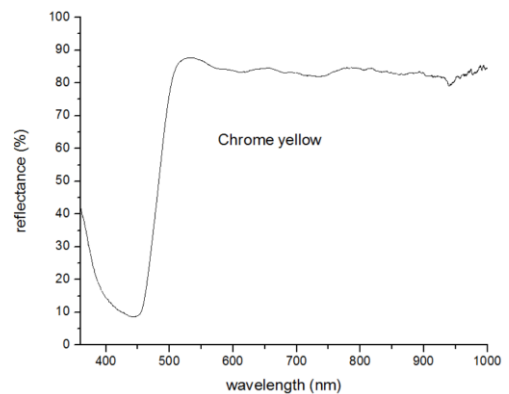


Γράφημα 5-1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ανάκλασης 420-1000nm

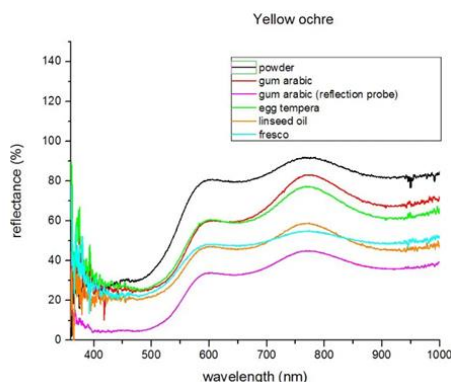
Στη συνέχεια οι καμπύλες συγκρίθηκαν με φάσματα ανάκλασης από διαδικτυακές βάσεις δεδομένων, χωρίς να ληφθούν υπόψη οι απόλυτες τιμές αλλά η διακύμανση. Για παράδειγμα, τα σημεία 3 & 9 έχουν ίδια συμπεριφορά όπως φαίνεται στο Γράφημα 5-2. Από τις υπόλοιπες μεθόδους, εκτιμάται ότι πρόκειται για την ίδια βασική χρωστική (κίτρινο και κόκκινο του χρωμίου). Όμως, τα διαγράμματα δεν συμφωνούν με το φάσμα ανάκλασης του κίτρινου του χρωμίου, το οποίο παρουσιάζει απότομη αύξηση ανακλαστικότητας περί τα 500nm (Γράφημα 5-3). Καθώς το σημείο 3 είναι κίτρινου χρώματος, αναζητήθηκε στα φάσματα των διαθέσιμων κίτρινων χρωστικών παρόμοια συμπεριφορά. Οι πλησιέστερες που εντοπίστηκαν είναι της Κίτρινης ώχρας (Γράφημα 5-4) και του λιθάργυρου⁹⁵ (PbO, Γράφημα 5-5).



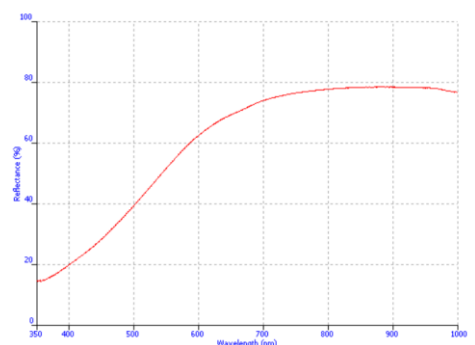
Γράφημα 5-2: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm Σημεία 3 & 9



Γράφημα 5-3: Φάσμα ανάκλασης Κίτρινου του χρωμίου
[Πηγή: <https://chsopensource.org>]



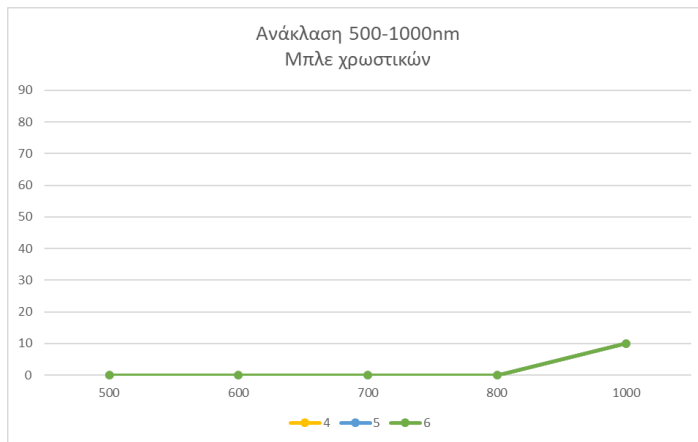
Γράφημα 5-4: Φάσμα ανάκλασης Κίτρινης ώχρας
[Πηγή: <https://chsopensource.org>]



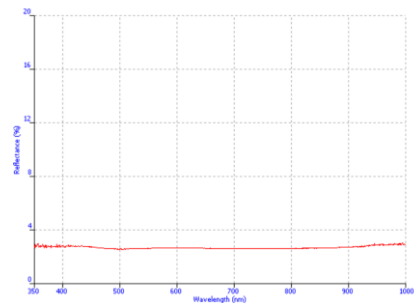
Γράφημα 5-5: Φάσμα ανάκλασης PbO (σε λινέλαιο)
[Πηγή: <https://spectradb.ifac.cnr.it/fors>]

⁹⁵ Σημειώνεται ότι την ίδια χρωστική έδειξε και η ανάλυση των λανθασμένων χρωμάτων.

Αντίθετα, στο Γράφημα 5-6 η διαγραμματική συμπεριφορά των σημείων 4,5 & 6 (μπλε), είναι ταυτόσημη και συμπίπτει με αυτή του μπλε Πρωσίας (Γράφημα 5-7).

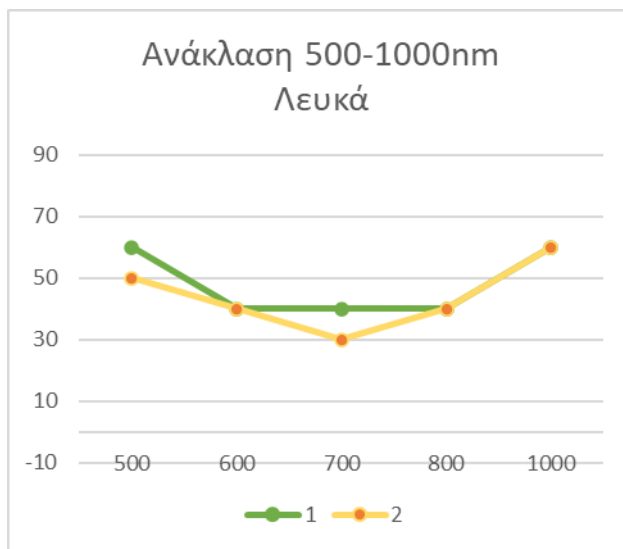


Γράφημα 5-6: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm Σημεία 4,5,6

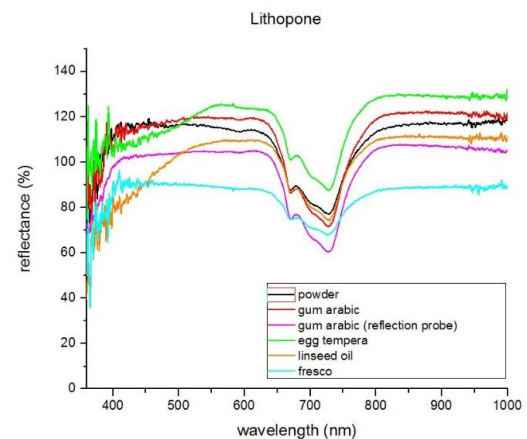


Γράφημα 5-7: Φάσμα ανάκλασης μπλε Πρωσίας
[Πηγή: <https://spectradb.ifac.cnr.it/fors>]

Στο διάγραμμα που αφορά στα λευκά σημεία (1 & 2), παρατηρείται πτώση της ανάκλασης γύρω από τα 700nm (Γράφημα 5-8). Από τις συνήθεις λευκές χρωστικές, αυτή τη συμπεριφορά παρουσιάζει μόνο το λιθοπόνιο (Γράφημα 5-9).

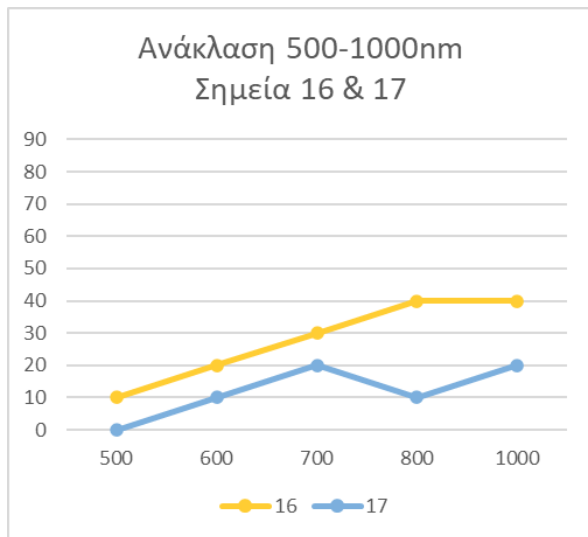


Γράφημα 5-8: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm Σημεία 1 & 2

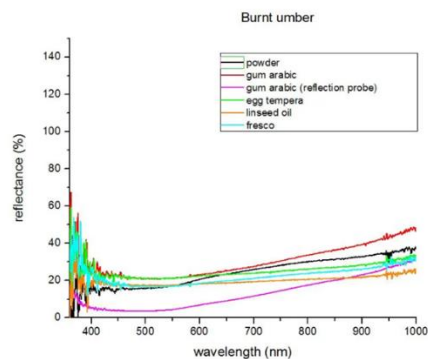


Γράφημα 5-9: Φάσμα ανάκλασης λιθοπονίου
[Πηγή: <https://chsopensource.org>]

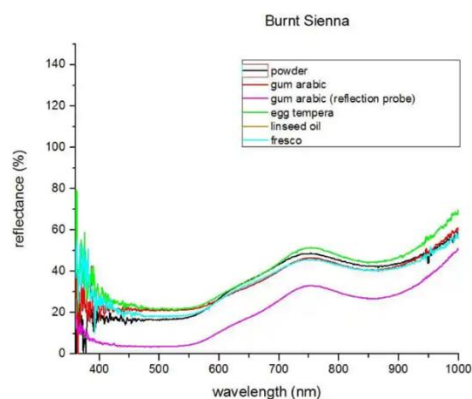
Τα σημεία 16 και 17 είναι σάρκωμα και γράψιμο, αντίστοιχα, στο πρόσωπο του Χριστού. Τα διαγράμματα που παρήχθησαν φαίνονται στο Γράφημα 5-10. Το σημείο 16 (σάρκωμα) παρουσιάζει συμπεριφορά ψημένης όμπρας (Γράφημα 5-11), ενώ το σκουρότερο σημείο 17 έχει τη χαρακτηριστική καμπύλη της ψημένης σιέννας (Γράφημα 5-12).



Γράφημα 5-10: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm Σημεία 16 & 17

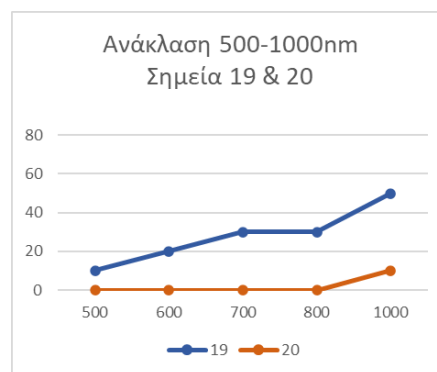


Γράφημα 5-11: Φάσμα ανάκλασης ψημένης όμπρας
 [Πηγή: <https://chsopensource.org>]

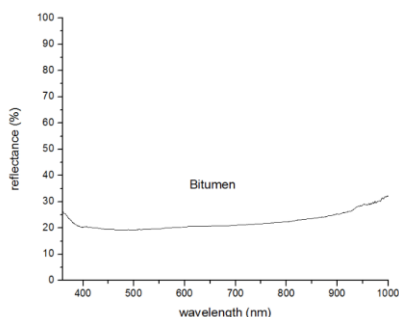


Γράφημα 5-12: Φάσμα ανάκλασης ψημένης σιέννας
 [Πηγή: <https://chsopensource.org>]

Ψημένη σιέννα θα μπορούσε να είναι και το σημείο 19 (καφέ- χρυσό περιμετρικής ταινίας, Γράφημα 5-13), ενώ το σημείο 20 (καφέ- μαύρο στο ορατό) έχει ομοιότητες με το φάσμα της ασφάλτου⁹⁶ (bitumen, Γράφημα 5-14).



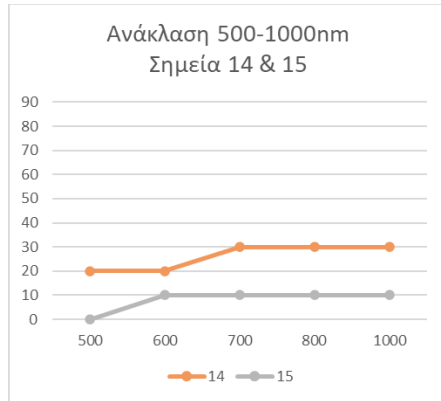
Γράφημα 5-13: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm. Σημεία 19 & 20



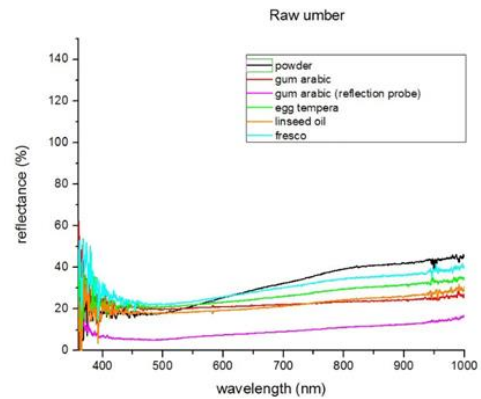
Γράφημα 5-14: Φάσμα ανάκλασης Bitumen
 [Πηγή: <https://chsopensource.org>]

⁹⁶ Τα υπόλοιπα μαύρα παρουσιάζουν σταθερή και σχεδόν μηδενική ανάκλαση από τα 500 μέχρι τα 1000nm.

Τα σημεία 14 και 15 (σάρκωμα και γράψιμο στην Παναγία, αντίστοιχα), προσομοιάζουν με όμπρα (Γράφημα 5-16), αφού η καμπύλη του 14 έχει την ίδια κλίση (Γράφημα 5-15), ενώ το σημείο 15, λόγω σκουρότερου χρώματος, είναι πιθανά αναμειγμένο με κάποιο μαύρο.

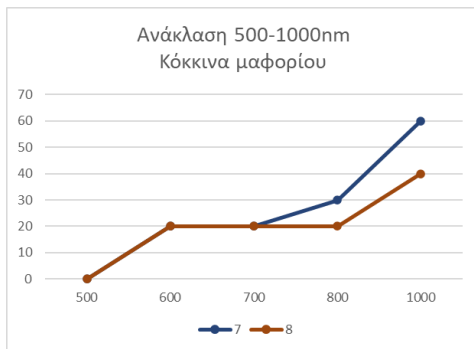


Γράφημα 5-15: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm. Σημεία 14 & 15

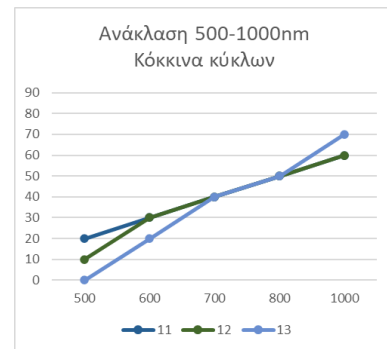


Γράφημα 5-16: Φάσμα ανάκλασης όμπρας [Πηγή: <https://chsopensource.org>]

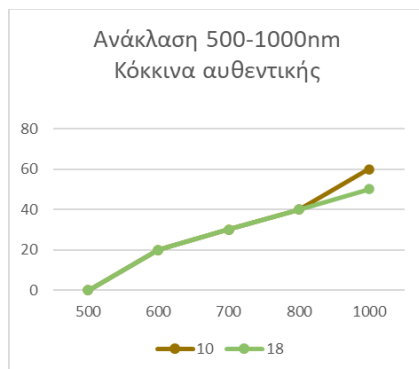
Τέλος, οι κόκκινες χρωστικές (Γράφημα 5-17 έως 19) παρουσιάζουν γενικά συμπεριφορά σιδηρούχων γαιών, είτε σαν κόκκινη ώχρα (Γράφημα 5-20) όπως τα σημεία 7 & 8 (ίσως και το 13), είτε σαν ψημένη σιέννα (πλησιέστερη στη συμπεριφορά των υπόλοιπων σημείων).



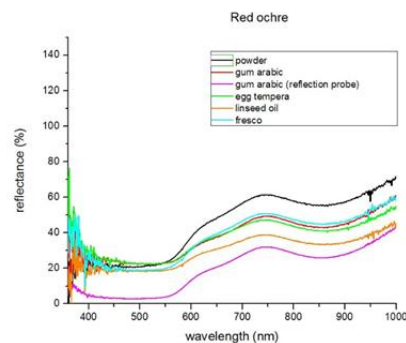
Γράφημα 5-17: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm. Σημεία 7 & 8



Γράφημα 5-18: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm. Σημεία 11, 12, 13

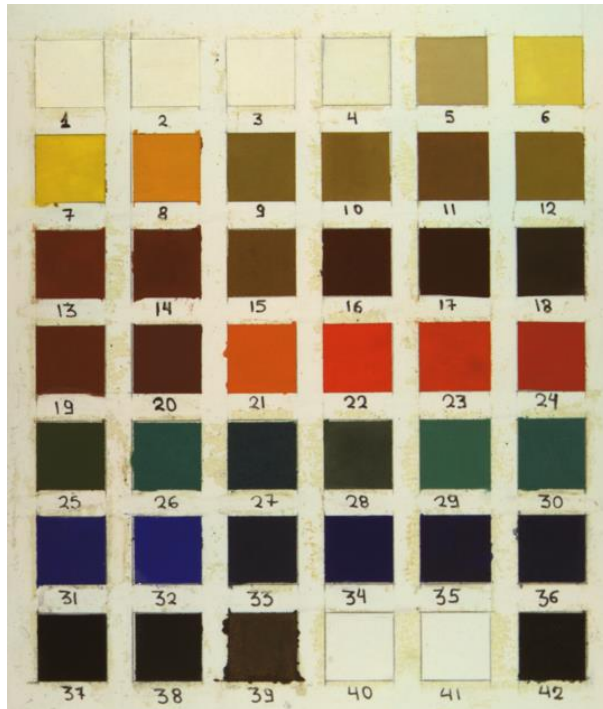


Γράφημα 5-19: Διάγραμμα ανάκλασης 500-1000nm. Σημεία 10 & 18



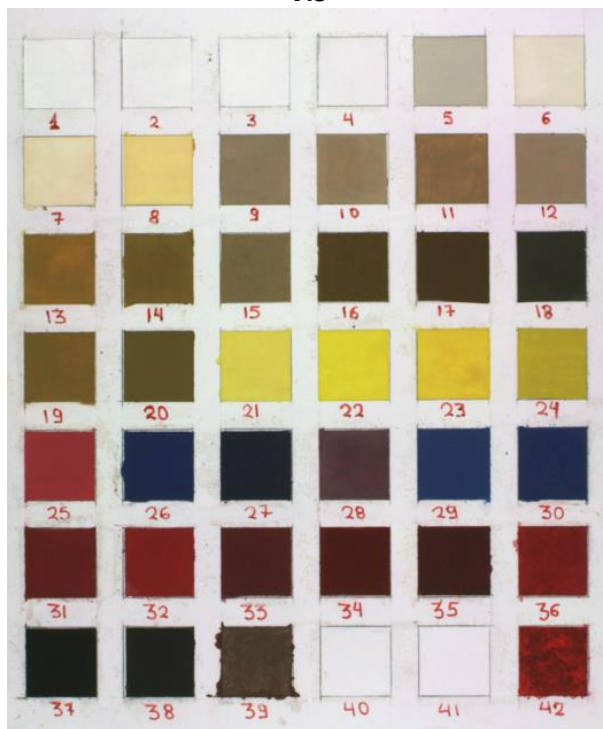
Γράφημα 5-20: Φάσμα ανάκλασης κόκκινης ώχρας [Πηγή: <https://chsopensource.org>]

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5: ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΑ ΧΡΩΜΑΤΑ



VIS

1. Λευκό του Pb, $Pb(OH)_2 + PbCO_3$,
2. Λευκό Lead,
3. Λευκό Τιτανίου,
4. Λευκό ZnO,
5. Yellow Lead,
6. Yellow Nanoki,
7. Κίτρινο Χρωμίου, $PbCrO_4$,
8. Κίτρινο Χρωμίου,
9. Ιταλική Χρυσή Ώχρα,
10. Κίτρινη Ώχρα, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$,
11. Γαλλική Ώχρα,
12. Ώχρα,
 $FeO(OH) + Fe_2O_3 + NaFe_3(SO_4)(OH)_6$,
13. Κόκκινο Αγγλίας,
14. Κόκκινη Ώχρα,
15. Σιέννα Ωμή Ανοιχτή,
16. Ανοιχτή Σιέννα Ψημένη,
17. Σιέννα Ψημένη, $Fe_2O_3 + SiO_2$,
18. Όμπρα Ωμή,
19. Χονδροκόκκινο,
 $Fe_2O_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaSO_4$,
20. Eisen (III) - oxid Ferric oxide, Fe_2O_3 ,
21. Minio, Pb_3O_4 ,
22. Κιννάβαρι, $Pb(Cr_{19}Mo_{11})O_4$,
23. Βερμιγιόν,
24. Mercuric Sulfide Red, HgS ,
25. Πράσινο του Cu, $Cu[2H_3O_2]_2 \cdot 3Cu[A_5O_2]_2$,
26. Kupfer (II) - Carbonat Basisch, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$,
27. Kupfer (II) – Acetat,
28. Terra Verde, $(NaCa)_8(AlSiO_4)_6 \cdot 5SO_4Cl + (NaCa) \times AlSi_6O_{24}(SO_4)_2 + AlSi_2(OH) + SiO_2$,
29. Μαλαχίτης Φλωρεντίας, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$,
30. Μαλαχίτης, $CH_2Cu_2O_5$,
31. Μπλε Κοβαλτίου,
32. Ultramarine Ανοιχτό,
33. Smalto,
34. Ultramarine, $CoMnO_3 + BaSO_4$,
35. Μπλε Κοβαλτίου, $CoO \cdot Al_2O_3$,
36. Smalto Φλωρεντίας,
37. Μαύρο Ιβουάρ,
38. Μαύρο,
39. Chromium (VI) oxide,
- 40.-, 41.-,
42. Indigo Φλωρεντίας.



FALSE COLORS

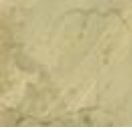

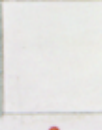


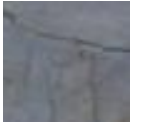
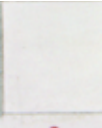





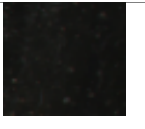
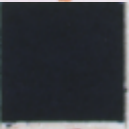




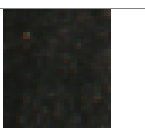





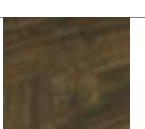
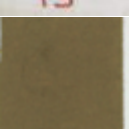


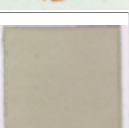





*Εικόνα 5-6: Πίνακας πρότυπων χρωστικών και των λανθασμένων χρωμάτων τους
 Κλείδα αναγνώρισης [MuSIS HS]*











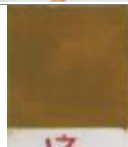
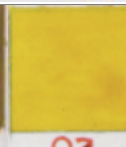

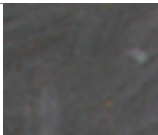

















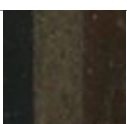


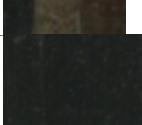
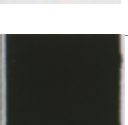
Έγινε χρωματική εκτίμηση είκοσι (20) σημείων (Εικόνα 3-23). Για τη σύγκριση των σημείων στο ορατό και στα λανθασμένα χρώματα χρησιμοποιήθηκε η ανωτέρω κλείδα (Εικόνα 5-6) και οι φωτογραφίες που φαίνονται στην Εικόνα 5-7:



Εικόνα 5-7: Οι φωτογραφίες που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση των λανθασμένων χρωμάτων
Αριστερά: Φωτογράφιση στο ορατό
Δεξιά κάτω: Σύνθεση (Photoshop) 9 εικόνων false colors της MuSIS (σημεία 1-18)
Δεξιά πάνω: Εικόνα false colors της MuSIS (σημεία 19 & 20)

Στον Πίνακα 5-2 παρατίθενται τα χρώματα των εν λόγω σημείων στο ορατό, το αντίστοιχο λανθασμένο χρώμα της περιοχής σύγκρισης, καθώς και οι πλησιέστερες χρωστικές από το πρότυπο. Είναι εμφανές ότι τα ψευδοχρώματα που παρατηρούνται στη συνολική εικόνα, διαφέρουν τονικά από τα παρατηρούμενα σε κοντινή εστίαση, αλλά η σύγκριση έγινε βάση των τελευταίων. Σημειώνεται ότι η αντιστοίχιση ήταν πολλές φορές αδύνατη, δεδομένου τόσο του περιορισμένου αριθμού των χρωστικών του προτύπου, όσο και του γεγονότος ότι οι χρωστικές συχνά είναι ανάμιξη ουσιών και όχι καθαρές. Στις περιπτώσεις αυτές, επελέγη η πιθανότερη αντιστοίχιση στη μακροσκοπική εικόνα των ψευδοχρωμάτων.

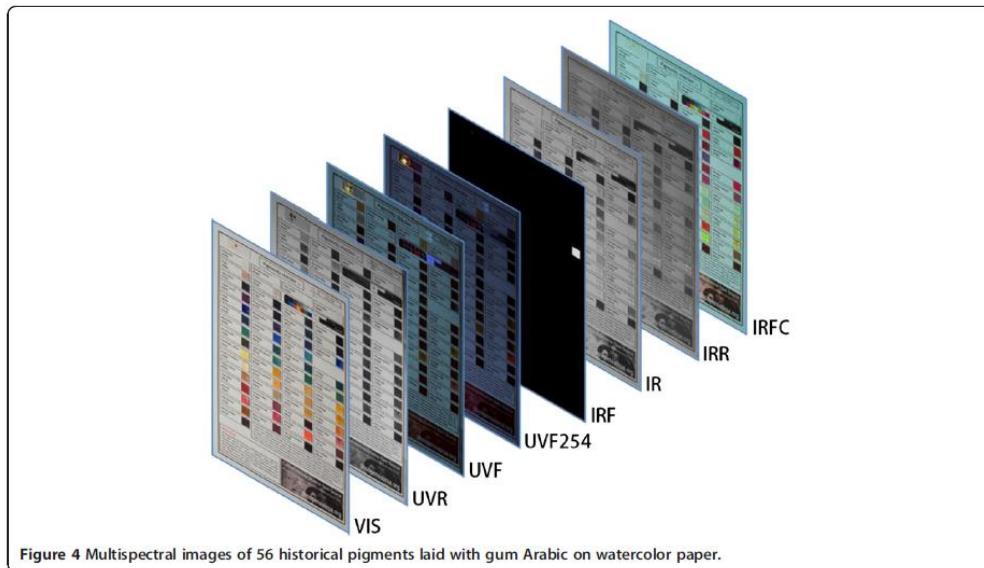
No	Ορατό	Ψευδόχρωμα	Πλησιέστερη χρωστική από το Πρότυπο	Κλείδα
1			  2 4	2. Λευκό Lead 4. Λευκό ZnO
2			  2 4	2. Λευκό Lead 4. Λευκό ZnO
3			 5	5. Yellow Lead
4			 27	27. Kupfer (II) – Acetat
5			 27	27. Kupfer (II) – Acetat
6			 27	27. Kupfer (II) – Acetat
7			 13	13. Κόκκινο Αγγλίας
8			 15	15. Σιέννα Ωμή Ανοιχτή
9			  5 9	5. Yellow Lead 9. Ιταλική Χρυσή Ώχρα
10			  11 13	11. Γαλλική Ώχρα 13. Κόκκινο Αγγλίας

No	Ορατό	Ψευδόχρωμα	Πλησιέστερη χρωστική από το Πρότυπο	Κλείδα
11			 5  8	5. Yellow Lead 8. Κίτρινο Χρωμίου
12			 9  10	9. Ιταλική Χρυσή Ώχρα 10. Κίτρινη Ώχρα, Fe ₂ O ₃ H ₂ O,
13			 13  23	13. Κόκκινο Αγγλίας 23. Βερμιγιόν
14			 5  12	5. Yellow Lead 12. Ώχρα, FeO (OH)+Fe ₂ O ₃ +NaFe ₃ (SO ₄) (OH) ₆ ,
15			 27  38	27. Kupfer (II) – Acetat 38. Μαύρο
16			 10	10. Κίτρινη Ώχρα, Fe ₂ O ₃ H ₂ O
17			 11  15	11. Γαλλική Ώχρα 15. Σιέννα Ωμή Ανοιχτή
18			 11	11. Γαλλική Ώχρα
19			 10	10. Κίτρινη Ώχρα, Fe ₂ O ₃ H ₂ O
20			 38	38. Μαύρο

Πίνακας 5-2: Χρωματική εκτίμηση λανθασμένων χρωμάτων & πιθανών χρωστικών

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6: ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για το συνδυασμό των αποτελεσμάτων των απεικονιστικών τεχνικών βασίστηκε στη δημοσίευση του Cosentino (Cosentino, 2014), με τροποποιήσεις όπου δεν ήταν εφικτό να εφαρμοστεί. Το μοντέλο του Cosentino αξιοποιεί τα αποτελέσματα των απεικονιστικών τεχνικών που φαίνονται στην Εικόνα 5-8, όπου διακρίνονται και οι πρότυπες χρωστικές που χρησιμοποιήσε.



Εικόνα 5-8: Εμπλεκόμενες απεικονιστικές τεχνικές στην προτεινόμενη μεθοδολογία [Πηγή: (Cosentino, 2014)]

Στη μεθοδολογία του, για κάθε χρωστική, γίνεται αναδρομή στον σχετικό πίνακα (ανάλογα με το χρώμα στο ορατό) και ακολουθείται το διάγραμμα ροής στον καθένα, με βάση τα αποτελέσματα των απεικονιστικών μεθόδων. Οι τεχνικές UVF254 και IRF που αναφέρει ο Cosentino, δεν είχαν πραγματοποιηθεί στα πλαίσια των μη καταστρεπτικών ελέγχων, αλλά διαπιστώθηκε ότι δεν ήταν απαραίτητες για την αξιοποίηση των διαγραμμάτων ροής. Στην εκτίμηση της τιμής IR που προτείνει ο συγγραφέας (dark ή bright), χρησιμοποιήθηκαν οι λήψεις της MuSIS στα 800nm.

Η χρήση των διαγραμμάτων ροής είχε αμφιλεγόμενα αποτελέσματα, αφού το μπλε Πρωσίας ταυτοποιήθηκε με επιτυχία (Σχήμα 5-1), όμως η κίτρινη χρωστική δεν αναγνωρίστηκε (Σχήμα 5-2). Τέλος, στις κόκκινες χρωστικές επιβεβαιώθηκε το εύρος χρωστικών με ίδια συμπεριφορά στις διάφορες απεικονιστικές μεθόδους, αφού τα αποτελέσματα σε καμία περίπτωση δεν ήταν καταληκτικά (Σχήμα 5-3).

Πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι, οι πιθανές χρωστικές της εικόνας δεν περιλαμβάνονται όλες στους πίνακες του Cosentino, όμως η μεθοδολογία εφαρμόστηκε ανεξάρτητα από αυτό. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 3-4 (κεφάλαιο 3).

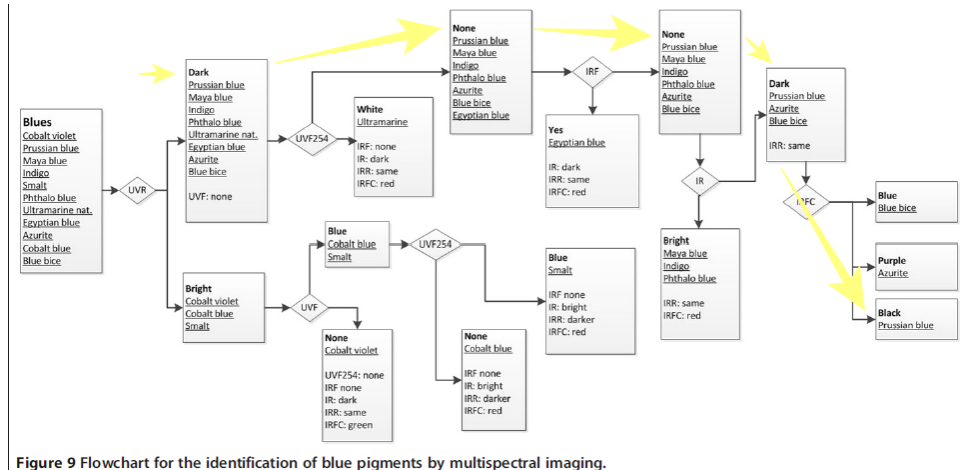


Figure 9 Flowchart for the identification of blue pigments by multispectral imaging.

Σχήμα 5-1: Διάγραμμα αναγνώρισης Μπλε χρωστικών [Πηγή: (Cosentino, 2014)]

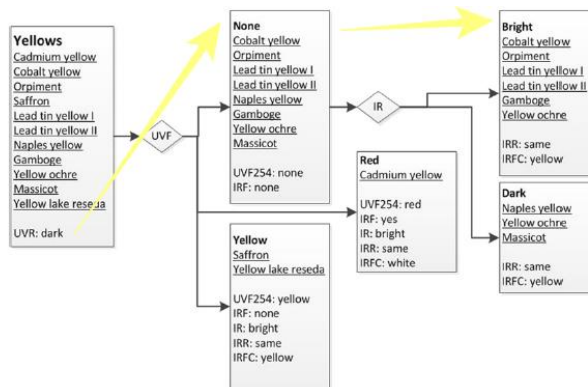


Figure 11 Flowchart for the identification of yellow pigments by multispectral imaging.

Σχήμα 5-2: Διάγραμμα αναγνώρισης Κίτρινων χρωστικών [Πηγή: (Cosentino, 2014)]

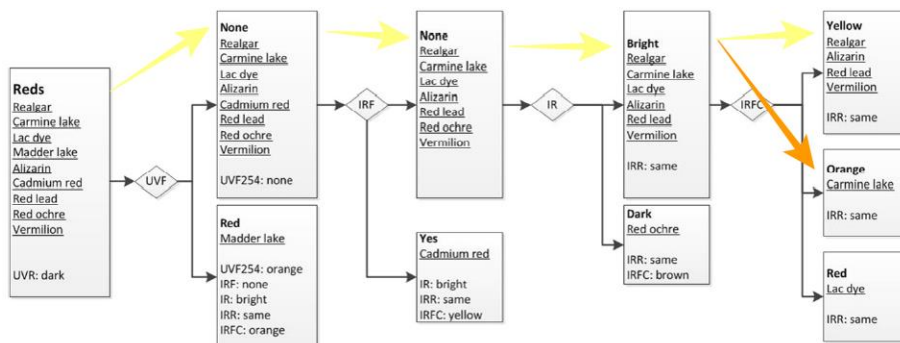
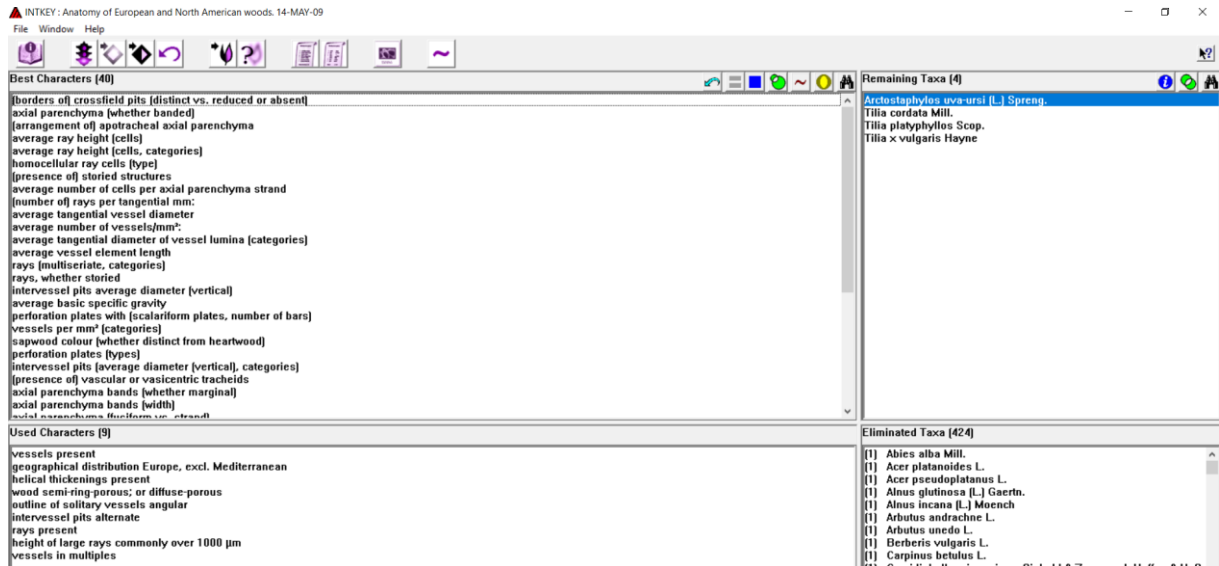


Figure 12 Flowchart for the identification of red pigments by multispectral imaging.

Σχήμα 5-3: Διάγραμμα αναγνώρισης Κόκκινων χρωστικών [Πηγή: (Cosentino, 2014)]

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 7: ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΞΥΛΟΥ - INTKEY

Τα ευρήματα της μικροσκοπικής παρατήρησης στις τομές από τον ξύλινο φορέα εισήχθησαν στο λογισμικό Intkey. Στην Εικόνα 5-9 φαίνονται τα αποτελέσματα:



Εικόνα 5-9: Αποτελέσματα λογισμικού Intkey

Από τα εναπομείναντα δέντρα, ο *Arctostaphylos uva-ursi* (L.) Spreng. είναι θάμνος, συνεπώς τα δείγματα που εξετάστηκαν ανήκουν στο γένος *Tilia*.