

Ευαγγελία Παπαθωμά

Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων, Υπουργείο Πολιτισμού, ΕΦΑΑΝΑΤ
Αρχαιολογικό Μουσείο Βραυρώνας, Μαρκόπουλο Μεσογαίας

Θεόδωρος Γκανέτσος

Πανεπιστήμιο Δυτικής Απτικής, Τμήμα Αυτοματισμών,
Εργαστήριο μη-καταστροφικών τεχνικών, Αιγάλεω

Βασιλική Κανταρέλου

Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», Ινστιτούτο Πυρηνικής και Σωματιδιακής Φυσικής,
Αγία Παρασκευή

Ακολουθώντας τον χρωστήρα του Τεχνίτη και αποκαλύπτοντας την Τεχνική της Διακόσμησης των ξύλινων ευρημάτων της Βραυρώνας*

Εισαγωγή

Η ΑΝΕΥΡΕΣΗ ΞΥΛΙΝΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ σε χερσαία ανασκαφή στον Ελλαδικό χώρο είναι σχετικά σπάνια. Ωστόσο υπάρχουν περιβάλλοντα όπως το λιμναίο¹, το δέλτα των ποταμών και οι υδροβιότοποι² που ευνοούν τη διατήρηση οργανικών υλικών. Μια τέτοια περίπτωση είναι και ο αρχαιολογικός χώρος της Βραυρώνας μιας και το ιερό της Βραυρωνιάς Αρτέμιδος είναι κτισμένο στις εκβολές του ποταμού Ερασίνου (εικ. 1).

Το ιδιαίτερο υδάτινο περιβάλλον που δημιουργεί ο ποταμός μέσω των αλλουβιακών αποθέσεων στις εκβολές του, συνέβαλε στη διατήρηση ενός σημαντικού αρχαιολογικού συνόλου το οποίο αποκαλύφθηκε το 2011 κατά τη διάνοιξη φρεατίου. Πρόκειται για ξύλινα αντικείμενα όπως σκεύη, καπύματα, καπλαμάδες και ένα ειδώλιο γυναικείας μορφής αλλά και τμήματα από κέρατο, ρίζες, καρπούς, και ελαιοπυρήνες.

* [Σ-06: 06-10-2018 10:50 / E-53]

1. Χατζηπουλούσης, 2000.

2. Kyriélais H., 1980, Fuchs, 2017.

Σε αυτήν την εργασία ωστόσο θα μας απασχολήσει η παρουσία του χρώματος σε κάποια εκ των αντικειμένων. Πιο συγκεκριμένα τα αντικείμενα που θα εξετάσουμε είναι το *πώμα μιας πυξίδας* με αρ. καταγραφής *BE 6713* και το *ειδώλιο γυναικείας μορφής* με αρ. καταγραφής *BE 6722* (εικ. 2).

Το κοινό στοιχείο αυτών των δύο ευρημάτων είναι ότι διατηρούν στις επιφάνειές τους χρώμα. Ειδικότερα: Το πώμα είναι κατασκευασμένο σε τόρνο. Γύρω από την οπή του κομβίου κεντρικά έχει διαμορφωθεί μια επιφάνεια η οποία είναι διακοσμημένη με εγχάρακτο ρόδακα όπου σώζονται ίχνη κόκκινου χρώματος. Στην περιφέρεια της κεντρικής επιφάνειας με το ρόδακα διαμορφώνεται ένα δεύτερο επίπεδο στο οποίο διατηρείται μαύρο χρώμα. Η κατάσταση διατήρησης της χρωματικής επιφάνειας και στις δύο περιοχές θα μπορούσε να χαρακτηριστεί υπολειμματική ενώ συνολικότερα το αντικείμενο έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση εξαιτίας των συνθηκών ταφής του.

Το ειδώλιο τώρα, είναι ξυλόγλυπτο. Στις επιφάνειές του παρουσιάζει διαφορετικές μορφές διατήρησης και διαφορετικό βαθμό αλλοίωσης. Για παράδειγμα στη δεξιά πλευρά της κεφαλής έχει χαθεί εντελώς η διακόσμηση, η οποία, ευτυχώς για μας, διατηρείται στην αριστερή πλευρά και μας πληροφορεί για την περίτεχνη κόμμωση και τον κεφαλόδεσμο που κοσμεί τη γυναικεία μορφή. Ωστόσο σε μια πολύ μικρή περιοχή του κεφαλόδεσμου στην αριστερή πλευρά της κεφαλής, διατηρείται κόκκινο χρώμα.

Στόχοι αυτής της μελέτης είναι μέσα από αυτά τα ευρήματα να διερευνήσουμε ζητήματα σχετικά με τα υλικά ζωγραφικής της εποχής και την τεχνογνωσία του τεχνίτη του 5ου αι. π.Χ. σε ένα υλικό όπως το ξύλο για το οποίο όπως ήδη έχει αναφερθεί δεν γνωρίζουμε πολλά, καθώς σε αντίθεση με την πληθώρα των κεραμικών και των λίθινων αντικειμένων τα ξύλινα διασώζονται σπανιότερα.

Προκειμένου λοιπόν να διερευνηθούν ερωτήματα σχετικά με την αναγνώριση των υλικών παρασκευής του χρώματος και την πιθανότητα εφαρμογής επικαλυπτικών και προστατευτικών υλικών στην επιφάνεια των αντικειμένων οι τεχνικές ανάλυσης που επιλέχθηκαν, ήταν φασματοσκοπικές και ειδικότερα η φθορισμετρία των ακτίνων-X (XRF), και οι φασματοσκοπίες RAMAN και FTIR (εικ. 3).

Οι παράμετροι που ανέδειξαν ως επικρατέστερες τις εν λόγω τεχνικές, λαμβάνοντας βέβαια υπόψιν τη μοναδικότητα των ευρημάτων αλλά και την κατάσταση διατήρησής τους, ήταν ότι πρόκειται για μη δειγματοληπτικές μεθόδους, εύχρηστες και κυρίως φορητές. Κατά την εφαρμογή τους δε, επιτυγχάνεται ταυτόχρονη αναγνώριση πολλών δεδομένων ενώ έχουν υψηλή διακριτική ικανότητα, απαιτούν ελάχιστο χρόνο μέτρησης, δεν αλλοιώνουν την εξεταζόμενη περιοχή και έχουν χαμηλό κόστος.

Μεθοδολογία – Οργανολογία

XRF

Για την ανάλυση των υλικών με την τεχνική της φθορισμετρίας ακτίνων-Χ χρησιμοποιήθηκε το μεταφερόμενο φασματόμετρο milli-XRF³ το οποίο έχει αναπτυχθεί από το Ινστιτούτο Πυρηνικής και Σωματιδιακής Φυσικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και αποτελείται από μία λυχνία ακτίνων Χ με άνοδο Ροδίου (μοντέλο XTF5011 της Oxford Instruments INC, USA, μέγιστης ισχύος 50 Watt, τάσης 50 kV και ρεύματος 1 mA.), έναν ανιχνευτή Πυριτίου (μοντέλο XR-100 CR της Amptek, Inc), που περιλαμβάνει μία φωτοδίοδο Si-PIN ψυχόμενη από μια διπλή βαθμίδα ενός θερμοηλεκτρικού στοιχείου Peltier και έναν προενισχυτή. Ο κρύσταλλος έχει επιφάνεια 6 mm² και πάχος 500 μm. Η διάμετρος της δέσμης του είναι περίπου 2.5mm. Στο φασματόμετρο συμπεριλαμβάνεται ένα σύστημα σκόπευσης στην περιοχή ανάλυσης, το οποίο αποτελείται από δύο lasers τοποθετημένα έτσι, ώστε η τομή των δεσμών τους να συμπίπτει με το σημείο που τέμνονται η διεύθυνση της διεγείρουσας δέσμης των ακτίνων Χ και ο άξονας του ανιχνευτή. Με τον τρόπο αυτό ελέγχεται η ακριβής τοποθέτηση της κεφαλής του φασματόμετρου ως προς το σημείο ανάλυσης και επιτυγχάνεται η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Αρχικά έγινε μέτρηση σε ακόσμητη περιοχή (στα φάσματα αναφέρεται ως «ξύλο»), προκειμένου να ληφθεί φάσμα «οδηγός», ώστε με τη μέθοδο της αφαίρεσης να μπορεί να απεικονιστεί με μεγαλύτερη σαφήνεια το υπόβαθρο προέλευσης των στοιχείων.

Η ιδιαιτερότητα της κατάστασης διατήρησης του αντικείμενου απαιτούσε τη διαβροχή τους ανά τακτά διαστήματα κατά τη διαδικασία μέτρησης. Οι επιφάνειες των δειγμάτων μετρήθηκαν σε δύο διαφορετικές συνθήκες στα 40kV με ένταση 100μΑ και διάρκεια 1000s καθώς και στα 15kV, με ένταση 100μΑ και διάρκεια 500s. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να ανιχνευθούν αντίστοιχα τα βαριά και τα ελαφρά στοιχεία που εμπεριέχονται στο αντικείμενο. Για την ανάλυση βεβαίως δεν απαιτήθηκε προετοιμασία των εξεταζόμενων περιοχών.

Raman

Για την εξέταση των αντικειμένων με τη φασματοσκοπία Raman επιλέχθηκε το φορητό φασματόμετρο Raman το Inspector Raman⁴ της εταιρίας DeltaNu το οποίο είναι εφοδιασμένο με οπτικό μικροσκόπιο NuScore και κατάλληλη βάση για την υποδοχή του δείγματος, η οποία έχει τη δυνατότητα να κινείται στους τρεις άξονες ΧΨΖ.

3. Karydas A.G., 2007.

4. (DeltaNu, 2011), (DeltaNu, 2008).

Επιλέχθηκε ένα Laser μήκους κύματος στα 785nm με μέγεθος ακτίνας 35 microns. Η διακριτική ικανότητα ανάλυσης του φασματομέτρου είναι γύρω στα 5cm^{-1} ενώ το εύρος της φασματικής του απόκρισης είναι από τα 200 - 2000 cm^{-1} . Το συγκεκριμένο φασματομέτρο, αν και φορητό, διαθέτει μια βάση στην οποία προσαρμόζεται, με αποτέλεσμα να μετατρέπεται σε επιτραπέζιο προσδίδοντάς του απόλυτη σταθερότητα κατά τις μετρήσεις, ενώ παράλληλα έχει τη δυνατότητα να μεταβάλλει τον χώρο εργασίας ανάλογα με τις ανάγκες του προς εξέταση αντικειμένου.

Πριν από κάθε μέτρηση γινόταν εντοπισμός της περιοχής που θα εξεταζόταν με τη βοήθεια του μικροσκοπίου του φασματομέτρου και λήψη φωτογραφίας, η οποία αποθηκευόταν στον υπολογιστή. Η διάρκεια κάθε μέτρησης ήταν της τάξεως των 2-5min.

IR

Για την εφαρμογή της φασματοσκοπίας IR στην ανάλυση των αντικειμένων το φασματομέτρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το FR-Basic VIS / NIR⁵ της εταιρίας ThetaMetrisis. Τα μέρη που συνθέτουν τη συσκευή είναι το πλαίσιο της μονάδας, η επιφάνεια εργασίας, η οποία είναι κατασκευασμένη από διάτρητο ανοδιωμένο αλουμίνιο, ένα σύστημα αξόνων που επιτρέπει την κίνηση της οπτικής ίνας στους άξονες ΧΨΖ, καθώς και ένα διάφανο κάλυμμα κατασκευασμένο από πολυκαρβονικό υλικό το οποίο προστατεύει τον χώρο μέσα στον οποίο εκτελείται η μέτρηση.

Το FR-Basic VIS/NIR είναι εφοδιασμένο με λαμπτήρα αλογόνου βολφραμίου μεταβλητής έντασης και εύρος μήκους κύματος > 360nm. Το φασματομέτρο είναι ρυθμισμένο να εκτελεί όλες τις μετρήσεις στο φασματικό εύρος από 530-980nm. Το μέγεθος του εξεταζόμενου αντικειμένου που μπορεί να δεχθεί η εν λόγω διάταξη είναι από 8mm-200mm (ακανόνιστο σχήμα). Το φασματομέτρο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι φορητό αλλά συναρτήσε των χαρακτηριστικών κατασκευής του θα μπορούσε να θεωρηθεί επιτραπέζιο.

Πριν από κάθε μέτρηση γινόταν εντοπισμός της περιοχής που θα εξεταζόταν και η μέτρηση άρχιζε εφόσον είχε κλίσει το κάλυμμα του οργάνου.

Μετρήσεις και Αποτελέσματα

Πώμα πυξίδας BE 6713

Στο πώμα της πυξίδας BE 6713 αναλύθηκαν δύο χρωματικές περιοχές, η μία στον κεντρικό ρόδακα γύρω από την οπή του κομβίου, όπου σώζονται ίχνη κοκκινωπού χρώματος, και η άλλη γύρω από την περιφέρεια του κεντρικού ρόδακα, όπου

5. (ThetaMetrisis, 2016).

σώζεται μαύρο χρώμα. Η κατάσταση διατήρησης της χρωματικής επιφάνειας και στις δύο περιοχές θα μπορούσε να χαρακτηριστεί υπολειμματική. Σε αυτό το αντικείμενο πραγματοποιήθηκαν τέσσερις μετρήσεις XRF, τέσσερις μετρήσεις Raman και δύο μετρήσεις IR.

Ξεκινώντας από τα φάσματα XRF της κοκκινωπής περιοχής, έχουμε έντονη παρουσία του σιδήρου Fe, του θείου S, του ασβεστίου Ca ως κύριο και ελάχιστα στοιχεία αντίστοιχα αλλά και την εμφάνιση του αρσενικού As του μολύβδου Pb του χαλκού Cu, του νικελίου Ni και του σεληνίου Se ως ιχνοστοιχεία (εικ. 4).

Οι υποθέσεις για κόκκινες χρωστικές με βάση τα στοιχεία του XRF θα μπορούσαν να είναι αρκετές, χωρίς όμως να μπορούν να υποστηριχθούν με βεβαιότητα. Τα φάσματα Raman και σε αυτήν την περίπτωση έρχονται να συνδέσουν τα δεδομένα και να αποσαφηνίσουν την εικόνα του αντικειμένου. Αναγνωρίστηκαν τελικά η κόκκινη ώχρα (αιματίτης⁶) από τις κορυφές 220 cm^{-1} , 280 cm^{-1} , 406 cm^{-1} , 496 cm^{-1} , 603 cm^{-1} , η κόκκινη σανδαράχη με κορυφές 220 cm^{-1} , 235 cm^{-1} , 324 cm^{-1} , 343 cm^{-1} , 353 cm^{-1} , 367 cm^{-1} , 378 cm^{-1} και το κιννάβαρι⁷ με τις κορυφές 255 cm^{-1} , 342 cm^{-1} , 280 cm^{-1} .

Ταυτοποιήθηκε επίσης μια λευκή χρωστική και συγκεκριμένα το λευκό του μολύβδου 665 cm^{-1} , 682 cm^{-1} , 827 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} . Εδώ το λευκό του μολύβδου προέρχεται από τον κερουσίτη⁸, καθώς οι κορυφές στις οποίες εμφανίζεται ο μολύβδος σύμφωνα με το φάσμα XRF είναι στα 10,50 (L_{α}) και 12.62 (L_{β}) keV και «δείχνουν» τον βασικό ανθρακικό μόλυβδο.

Στα φάσματα XRF της μαύρης περιοχής εντοπίστηκαν τα ίδια στοιχεία όπως και στην κοκκινωπή περιοχή, μόνο που εδώ μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η παρουσία του σιδήρου είναι μικρότερη.

Τα φάσματα Raman επιβεβαίωσαν και εδώ την παρουσία σιδηρούχας χρωστικής, η οποία συνυπάρχει με το μαύρο του άνθρακα. Έτσι, ταυτοποιήθηκε ο γκαϊπίτης με τις κορυφές 239 cm^{-1} , 297 cm^{-1} , 383 cm^{-1} , 474 cm^{-1} , 553 cm^{-1} , 690 cm^{-1} και το μαύρο της αιθάλης με τις κορυφές 1348 cm^{-1} και 1587 cm^{-1} (ενδεικτικά παρατίθενται οι κορυφές της μέτρησης bl_88_6).

Η διερεύνηση των οργανικών ενώσεων και στις δύο χρωματικές περιοχές του αντικειμένου μέσα από τα φάσματα Raman κατέδειξε και πάλι πως το συνδετικό μέσο είναι το κερί μέλισσας μέσα από τις κορυφές 894 cm^{-1} , 1057 cm^{-1} , 1129 cm^{-1} , 1169 cm^{-1} , 1291 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} , 1658 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} και 887 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1129 cm^{-1} , 1179 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} , 1739 cm^{-1} και το κολοφώνιο ως επικαλυπτικό από τις κορυφές 316 cm^{-1} , 376 cm^{-1} , 458 cm^{-1} , 524 cm^{-1} , 549 cm^{-1} , 706 cm^{-1} , 746 cm^{-1} , 883 cm^{-1} ,

6. David, Edwards, Farwell, De Faria, 2001, p. 467.

7. Scheuermann, and Ritter, p. 409. Caggiani, Cosentino, Mangone, p. 125.

8. Larsen, Coluzzi, Cosentino, 2016, p. 662. www.ijcs.uaic.ro

931 cm^{-1} , 945 cm^{-1} , 972 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} , 1069 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} , 1197 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1259 cm^{-1} , 1301 cm^{-1} , 1379 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} , 1564 cm^{-1} , 1613 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} , 1649 cm^{-1} και 312 cm^{-1} , 367 cm^{-1} , 464 cm^{-1} , 522 cm^{-1} , 553 cm^{-1} , 710 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 887 cm^{-1} , 935 cm^{-1} , 946 cm^{-1} , 974 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1193 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} , 1469 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} , 1609 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} (εικ. 5).

Όσο η περιοχή του ρόδακα διερευνήθηκε και με φασματοσκοπία IR σε σημείο όπου διατηρείται κόκκινο χρώμα, προκειμένου να ταυτοποιηθεί το συνδεδετικό μέσο με αποτέλεσμα να αναγνωριστούν και εδώ οι κορυφές 719 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1548 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} , 2844 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} ως *κερί μέλισσας*⁹ (εικ. 6).

Οι μετρήσεις IR όμως, μας αποκαλύπτουν μια ακόμα σημαντική πληροφορία που έχει να κάνει με τον τρόπο που επεξεργάστηκε ο τεχνίτης το κερί προκειμένου να το χρησιμοποιήσει ως συνδεδετικό μέσο του χρώματος. Η εμφάνιση της κορυφής στα 1548 cm^{-1} ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα του βρασμού του κεριού σε διάφορα στάδια με ανθρακικό νάτριο (σόδα) και θαλασσινό νερό, με αποτέλεσμα την παρασκευή του επονομαζόμενου *Punic wax*¹⁰. Αυτή η διαδικασία επεξεργασίας του κεριού οδηγεί στη μερική σαπωνοποίησή του¹¹ με αποτέλεσμα να αυξάνει το ιξώδες του και να γίνεται ευκολότερα διαχειρίσιμο και εφαρμόσιμο πάνω στις επιφάνειες των αντικειμένων.

Από την ανάλυση των αντικειμένων με την φασματοσκοπία IR επιβεβαιώθηκαν τα υλικά που είχαν ήδη αναγνωριστεί και με τη φασματοσκοπία Raman, ότι δηλαδή το κολοφώνιο ως επικαλυπτικό και το κερί μέλισσας ως συνδεδετικό μέσο.

Ειδώλιο BE 6722

Από τις μετρήσεις XRF της κόκκινης περιοχής στον κεφαλόδεσμο του ειδωλίου διαπιστώνεται η ισχυρή παρουσία του σιδήρου *Fe*, ως κύριου στοιχείου και του *S* ως ελάχιστος στοιχείου της ανάλυσης καθώς επίσης και η παρουσία του *Ti*, *Cr*, *Cu*, *Hg*, και του *As* σε επίπεδο ιχνοστοιχείων (εικ. 7).

Με βάση τη στοιχειακή ανάλυση και λαμβάνοντας υπόψη το χρώμα του αντικειμένου οι υποθέσεις που θα μπορούσαν να γίνουν είναι να θεωρηθούν ως πιθανές χρωστικές το κιννάβαρι, η κόκκινη όχρα και η σανδαράχη.

Προκειμένου να αποσαφηνίσουμε τα δεδομένα συνεχίσαμε με τις μετρήσεις Raman. Συνολικά έγιναν τρεις μετρήσεις στην κόκκινη περιοχή που όπως φαίνεται

9. Luo et al., 2012. p. 1233. Beeswax <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00563956>

10. Birshstein, Tulchinskii, 1977, pp. 232-235. Pliny. b.xxi, c. 49. <http://www.perseus.tufts.edu/hopper/text?doc=Perseus%3Atext%3A1999.02.0137%3Abook%3D21%3Achapter%3D49#note3>

11. Newman, 1994, p. 51.

είναι ταυτόσημες. Από την επεξεργασία των μετρήσεων Raman ταυτοποιήθηκε ως χρωστική το κιννάβαρι, καθώς και στις τρεις μετρήσεις αναγνωρίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές του (ενδεικτικά 235 cm^{-1} , 276 cm^{-1} , 340 cm^{-1}).

Επίσης κατά τη σύγκριση των μετρήσεων με το φάσμα αναφοράς για το κιννάβαρι από τη διεθνή βάση δεδομένων RRUFF μπορεί κανείς να διαπιστώσει την ταύτιση – ομοιότητα των φασμάτων.

Εκτός των άλλων η επεξεργασία των φασμάτων Raman όμως αποκάλυψε και άλλες πληροφορίες για το χρώμα, καθώς κατέστη δυνατή η αναγνώριση του συνδεδετικού μέσου της χρωστικής και του επικαλυπτικού ολόκληρης της ξύλινης επιφάνειας. Έτσι, ταυτοποιήθηκε ως συνδεδετικό μέσο της χρωστικής το κερί της μέλισσας, ενώ ως επικαλυπτικό ολόκληρης της ξύλινης επιφάνειας αναγνωρίστηκε το κολοφώνιο (εικ. 8).

Στο ειδώλιο επίσης εξετάστηκε με τη φασματοσκοπία IR μία περιοχή του προσώπου –όπου δεν έχουν εντοπιστεί ίχνη χρώματος– στην αριστερή παρειά, προκειμένου να διερευνηθεί η εφαρμογή επικαλυπτικού βερνικιού στην επιφάνειά του.

Από την επεξεργασία της μέτρησης IR¹² αναγνωρίστηκε το κολοφώνιο¹³, από τις χαρακτηριστικές κορυφές 750 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 1098 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 3040 cm^{-1} , 3475 cm^{-1} (εικ. 9).

Επίσης παρατηρούμε ότι η κορυφή στα 1650 cm^{-1} ελαφρά μετατοπισμένη στα 1630 cm^{-1} αφορά σε μια κορυφή του κολοφωνίου η οποία μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου από μηχανισμούς όπως η οξειδωση και ο πολυμερισμός¹⁴.

Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των τριών φασματοσκοπικών μεθόδων, διαπιστώνεται καταρχήν πως και στα δυο αντικείμενα έχει χρησιμοποιηθεί η ίδια τεχνική για τη ζωγραφική διακόσμησή τους, εφόσον σε όλες τις μετρήσεις Raman και IR αναγνωρίστηκε η ανάμειξη της χρωστικής με το κερί της μέλισσας.

Η συγκεκριμένη τεχνική εμφανίζεται στην Αίγυπτο¹⁵ ήδη από το 1525 π.Χ., όταν για πρώτη φορά εντοπίζονται ίχνη κεριού μέλισσας στις τοιχογραφίες οκτώ τάφων της 18ης Δυναστείας στη νεκρόπολη των Θηβών¹⁶. Η μαύρη χρωστική επίσης που κοσμεί το κεφάλι της Νεφερίτη¹⁷ έχει ως συνδεδετικό μέσο το κερί. Η χρήση του

12. IR spectra of colophony. http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/binders/2020-2/

13. Daher, Pimenta, Bellot - Gurlet, 2014, p. 339. <http://www.irug.org/jcamp-details?id=364>

14. Daher, Pimenta, Bellot - Gurlet, 2014, p. 339. Ren et al., 2015, pp. 236-243.

15. Lucas, Harris, 2012, p. 352.

16. Mackay, 1920. p. 35-38.

17. Borchardt, 1913, p. 32.

συνεχίζεται στα φαγιούμ¹⁸ και φτάνει ως τις μέρες μας μέσα από τη βυζαντινή τέχνη και την εγκαυστική¹⁹.

Όσον αφορά τις χρωστικές, στο μαύρο χρώμα ταυτοποιήθηκε, ο γκαϊπίτης και το μαύρο της αιθάλης. Ο Schverpe στη μελέτη του αναφέρεται σε ένα πολύ βαθύ μαύρο χρώμα, το οποίο παράγεται στην αρχαία Μεσοποταμία και τη Μινωική Κρήτη με θέρμανση του οξειδίου του σιδήρου που προέρχεται από αργίλους και ώχρες. Ο Mayer πάλι αναφέρει το μαύρο οξείδιο του σιδήρου ως συνώνυμο μιας μαύρης χρωστικής οξειδίου του σιδήρου, πιθανότατα του μαγνητίτη²⁰.

Είναι γνωστό πως η όπτηση του γκαϊπίτη σε διαφορετικές θερμοκρασίες μας δίνει τον αιματίτη και τον μαγνητίτη²¹. Παρότι ο μαγνητίτης εμπεριέχεται στα οξείδια του σιδήρου, είναι ελάχιστες οι φορές που έχει ταυτοποιηθεί σε αντικείμενα²². Στο μαύρο χρώμα του πώματος ωστόσο δεν καταφέραμε τον μαγνητίτη αλλά τον γκαϊπίτη και αυτό γιατί στις μετρήσεις Raman ο μαγνητίτης δεν είναι διακριτός. Η ένδειξη όμως για την ύπαρξη του μαγνητίτη στις μετρήσεις του μαύρου χρώματος είναι η μετατοπισμένη κορυφή του γκαϊπίτη από τα 665 cm^{-1} στα 690 cm^{-1} μια μετατόπιση για την οποία ευθύνεται η οξείδωση του μαγνητίτη²³.

Ως εκ τούτου η χρωστική στο μαύρο χρώμα στο πώμα της πυξίδας είναι ο μαγνητίτης ο οποίος έχει παραχθεί με θέρμανση του γκαϊπίτη ενώ το μαύρο της αιθάλης το οποίο ταυτοποιήθηκε επίσης ως χρωστική θα μπορούσε να αποτελεί δευτερογενές προϊόν της διαδικασίας θέρμανσης του γκαϊπίτη και όχι ηθελημένη προσθήκη χρωστικής.

Στην περιοχή του πώματος με το κόκκινο χρώμα οι χρωστικές που αναγνωρίστηκαν ήταν, η κόκκινη ώχρα, το κιννάβρι και η σανδαράχη σε συνδυασμό με το λευκό του μολύβδου προκειμένου να αποδοθεί η επιθυμητή από τον καλλιτέχνη απόχρωση και τονικότητα του χρώματος.

Το κιννάβρι, τώρα το οποίο ταυτοποιήθηκε ως μοναδική χρωστική του ειδωλίου είναι μια πολύτιμη και σπάνια ορυκτή χρωστική, η οποία δεν ήταν εύκολα διαθέσιμη και η εξωτική προέλευσή της προσέδιδε ιδιαίτερη αξία. Αρχαίοι συγγραφείς, όπως ο *Θεόφραστος*, ο *Πλίνιος* και ο *Βιτρούβιος*, προτείνουν την προμήθειά της από

18. Laurie, 1910a, pp. 54-68.

19. Cuni et al., 2012. <https://www.researchgate.net/publication/255757321>. Εγκαυστική <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CE%B3%CE%BA%CE%B1%CF%85%CF%83%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE>

20. Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004. p. 201. Μαγνητίτης <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CE%B3%CE%BD%CE%B7%CF%84%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>

21. Eastaugh, Walsh, 2004, p. 367.

22. Ο Duang αναγνώρισε μαγνητίτη μεταξύ των υλικών σε τοιχογραφίες στο Dunhuang της Κίνας, ενώ οι Jaksch et al. ανίχνευσαν τιτανιομαγνητίτη στις μελέτες τους για το αιγυπτιακό μπλε.

23. Ramanaidou, Wells, Lau, Laukamp, 2015, pp. 209, 219.

διάφορες περιοχές όπως η Έφεσος και η Μίλητος, η αρχαία Κολχίδα στη Μαύρη Θάλασσα και το Almaden στην Ισπανία²⁴.

Αντιπαραθέτοντας εδώ την επιλογή των χρωστικών που είδαμε να χρησιμοποιούνται στο πώμα της πυξίδας είναι ξεκάθαρη η πρόθεση του καλλιτέχνη να προσδώσει στο ειδώλιο ιδιαίτερη αξία, κύρος αλλά και συμβολισμό.

Όσο για το κολοφώνιο, σπανίζουν οι αναφορές σχετικά με τη χρήση του κατά την αρχαιότητα, εκτός από την αναφορά του Πλινίου, ο οποίος περιγράφει τη διαδικασία παραγωγής του. Κατά την άποψη όμως διαφόρων μελετητών²⁵, οι Έλληνες γνώριζαν το κολοφώνιο πολύ πριν την εποχή του Πλινίου.

Η ταυτοποίηση του κολοφωνίου στα ευρήματα της Βραυρώνας, εκτός από το ότι διευρύνει τις γνώσεις μας σχετικά με την τεχνογνωσία και τα υλικά της εποχής, επιβεβαιώνει έμπρακτα τα αποτελέσματα πρόσφατων μελετών οι οποίες έδειξαν πως το χρώμα σταθεροποιείται καλύτερα στη ζωγραφική επιφάνεια αν ακολουθήσει επεξεργασία με κάποια ρητίνη. Η παρουσία του κολοφωνίου λοιπόν είναι ο λόγος που το κόκκινο χρώμα του ειδωλίου αν και σώζεται σε υπολειμματική κατάσταση παρόλα αυτά δεν παρουσιάζει στοιχεία φωτο-οξειδωσης²⁶. Προφανώς αυτή ήταν μια ακόμα γνώση που διέθετε ο τεχνίτης του 5ου αι. π.Χ.

Καταλήγοντας, μπορούμε να πούμε πως τα συγκεκριμένα αντικείμενα αντιπροσωπεύουν πλήρως τα δεδομένα της εποχής τους, μέσα από τα υλικά και την τεχνική που εφαρμόστηκε για τη διακόσμησή τους. Ταυτόχρονα δε, μέσα από τη μελέτη των εν λόγω αντικειμένων καταφέραμε να αντλήσουμε νέες πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη χρήση υλικών όπως το κολοφώνιο ως επικαλυπτικό, για το οποίο η επιστημονική κοινότητα δεν έχει ακόμα σαφή εικόνα.

Τέλος είναι εντυπωσιακή η ανταπόκριση των τριών μεθόδων και των φορητών συσκευών στην αντιμετώπιση ιδιαίτερων αντικειμένων όπως είναι τα ένυδρα αντικείμενα της Βραυρώνας. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρο για την εξέλιξη του τομέα της αρχαιομετρίας.

24. Caley, Richards, 1956, p. 38. Hunt et al., 2011, p. 7-11.

25. Lucas, Harris, 2012, p. 356-357.

26. Nöller, 2015, p. 82.

Abstract

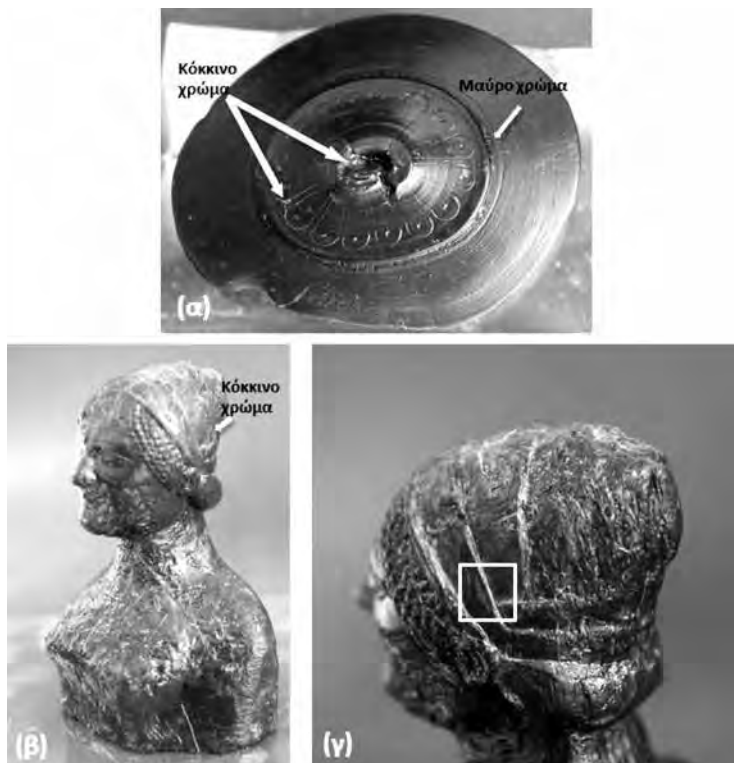
The purpose of this study is to identify the materials which were used in the painting decoration and as protection of the surface of the wooden waterlogged objects of the 5th BC that were found in the sanctuary of Artemis Brauronia.

However, the rarity of the archaeological findings and especially their state of preservation, dictated the use of non-destructive techniques combined with portable measuring instruments as the most appropriate option. Thus, three spectroscopic techniques, namely XRF, Raman, and IR, were used to identify the pigments, the binder of the color and the coating material applied to the wood surfaces of the tested objects.

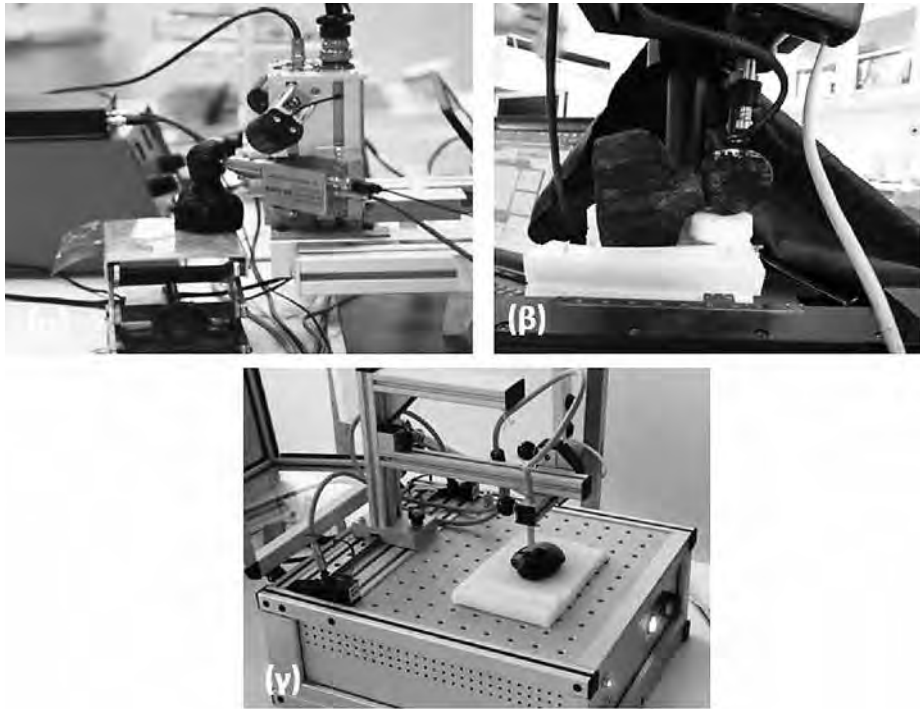
The evaluation of the results of the measurements yielded very interesting information regarding the identification of materials and how they were processed and prepared. Finally, we were able to obtain important information about the present preservation status of the materials, information which can be a very useful tool for their maintenance.



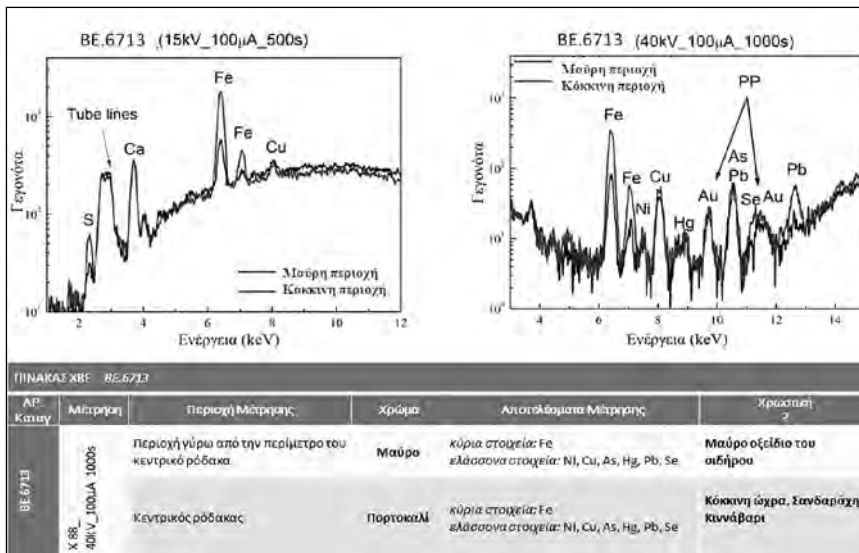
Εικ. 1. Γενική άποψη του αρχαιολογικού χώρου του Ιερού της Βραυρωνίας Αρτέμιδος όπου διακρίνεται η αρχαία γέφυρα και ο ποταμός Ερασίνος.



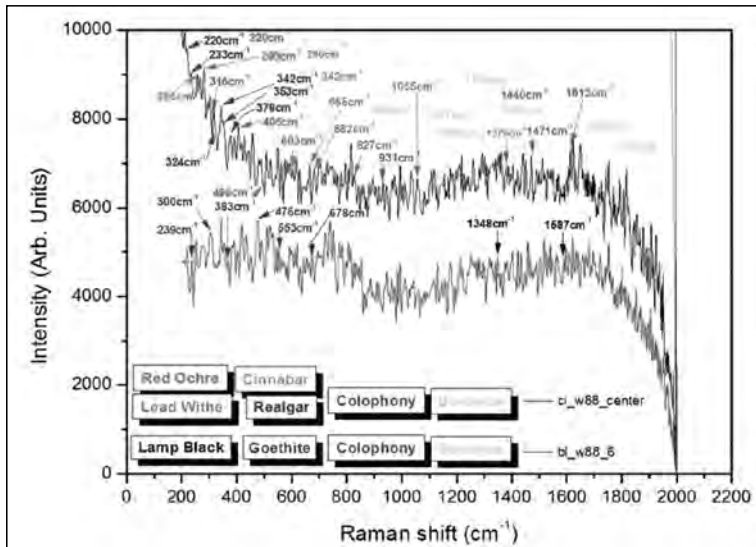
Εικ. 2. Πώμα Πυξίδας BE 6713 (α), Ειδώλιο γυναικείας μορφής BE 6722 (β), Λεπτομέρεια κεφαλόδεσμου (γ).



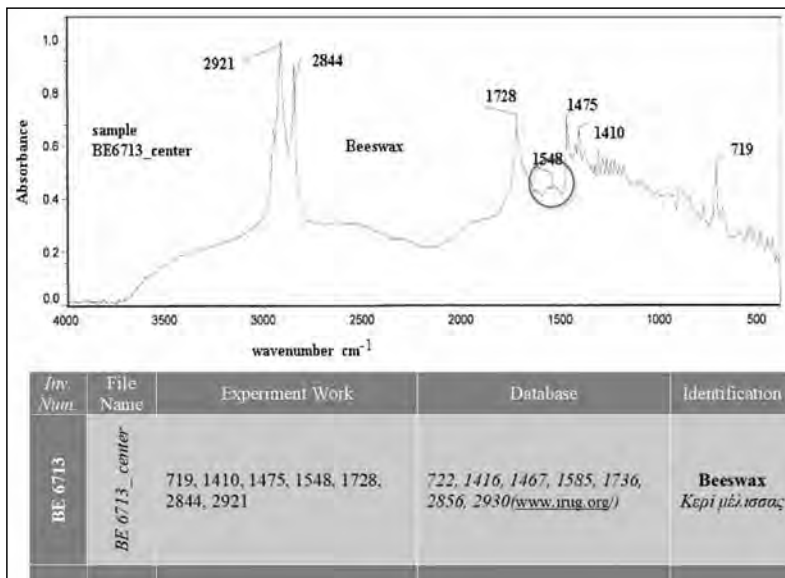
Εικ. 3. Φορητές διατάξεις των τεχνικών XRF (α), Raman (β) και IR (γ).



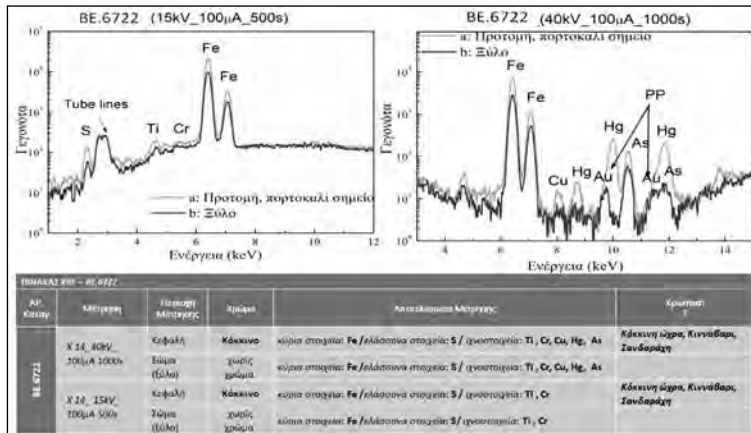
Εικ. 4. Μετρήσεις XRF στην κόκκινη και τη μαύρη περιοχή του πόματος.



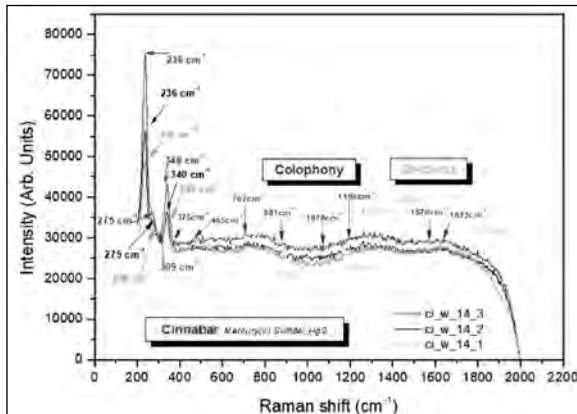
Εικ. 5. Μετρήσεις Raman στο κόκκινο χρώμα του ρόδακα (ci_w88_center) και στο μαύρο χρώμα πώματος (bl_w88_center).



Εικ. 6. Το φάσμα του κεριού της μέλισσας που λάβαμε από τη φασματοσκοπία IR και η χαρακτηριστική κορυφή στα 1548 cm⁻¹ που μας πληροφορεί για την επεξεργασία που έχει υποστεί.

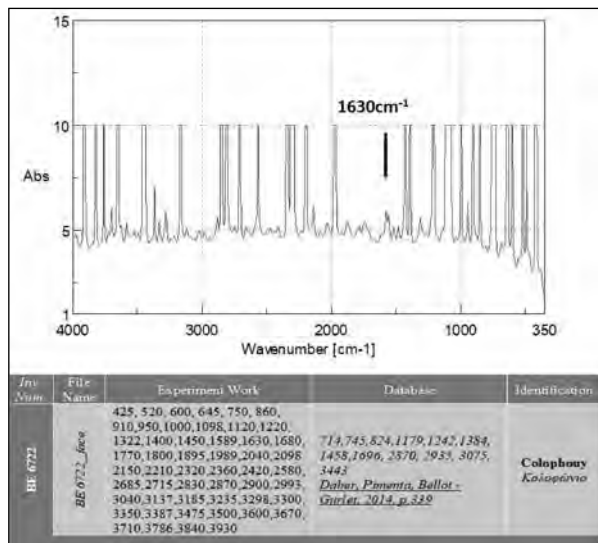


Εικ. 7. Μετρήσεις XRF στην κόκκινη περιοχή του κεφαλόδεσμου του ειδωλίου.



Εικ. 8. Οι τρεις μετρήσεις Raman στην κόκκινη περιοχή του κεφαλόδεσμου του ειδωλίου.

Εικ. 9: Παρουσίαση του φάσματος IR του κολοφονίου με επισημασμένη την κορυφή στα 1630 cm⁻¹ η οποία μας πληροφορεί για την οξείδωση του υλικού.



Βιβλιογραφία

- Birshtein Ya.V., Tulchinskii M. V., 1977. Determination of beeswax and some impurities by IR spectroscopy. *Chemistry of Natural Compounds*, Volume 13, (2), pp. 232-235.
- Borchardt, L., 1923. *Porträts der Königin Nofret-ete aus den Grabungen 1912/13 in Tell el-Amarna*, Leipzig.
- Caggiani, M. C., Cosentino, A., Mangone, A., 2016. Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database. *Microchemical Journal*, vol. 129, pp. 123-132.
- Caley R. E., Richards R. C. J., 1956. Theophrastus on stones, Introduction, Greek text, English translation, and commentary, Columbus, Ohio, *Nature*, vol. 181, p. 238.
- Cuní, J., Cuní, P., Eisen, Br., Savizky, R., Bové, J., 2012. Characterization of the binding medium used in Roman encaustic paintings on wall and wood. *Analytical Methods*, vol. 4 (3) <https://www.researchgate.net/publication/255757321>
- Daher, C., Pimenta, V., & Bellot-Gurlet, L. (2014). *Towards a non-invasive quantitative analysis of the organic components in museum objects varnishes by vibrational spectroscopies: Methodological approach*. *Talanta*, 129, 336-345.
- David, A.R., Edwards, H. G. M., Farwell, D. W., De Faria, D. L. A., 2001. Raman Spectroscopic Analysis of Ancient Egyptian Pigments, *Archaeometry*, vol. 43(4), pp. 461-479.
- Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., 2004. *The Pigment Compendium - A dictionary of historical pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Eastaugh N., Walsh V., 2004. *The Pigment Compendium - Optical Microscopy of Historic Pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Fuchs, J., 2017. *Samos, Griechenland. Wasser und Kult im Heraion von Samos*. e-Forschungsberichte, 2(0), 84-88. <https://publications.dainst.org/journals/efb/1992/6184>
- Hunt, M. A., Consuegra, S., Díaz del Río, P., Hurtado, V. M., and Montero, I., 2011. Neolithic and Chalcolithic –VI to III millennia BC– use of cinnabar (HgS) in the Iberian Peninsula: analytical identification and lead isotope data for an early mineral exploitation of the Almadén (Ciudad Real, Spain) mining district, in *History of Research in Mineral Resources* (eds. J. E. Ortiz, O. Puche, I. Rabano and L. F. Mazadiego), Cuadernos del Museo Geominero, 13, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, pp. 3-13.
- Karydas A.G., 2007. Application of a portable XRF spectrometer for the non-invasive analysis of museum metal artefacts, *Ann. Chim. (Rome)* 97, pp. 419-432.
- Kyriélais H., 1980. *Archaische Holzfunde aus Samos*. Mitteilungen des Deutschen Archäologischen Instituts Athenische Abteilung, Tafeln 1840, vol. 95, pp. 87-147.
- Larsen R., Coluzzi N., Cosentino Ant., 2016, FREE XRF SPECTROSCOPY DATABASE PIGMENTS CHECKER. *International Journal of Conservation Science*, vol. 7, Issue 3, pp. 659-668.
- Laurie, A.P. 1910a. *Greek and Roman methods of painting*. Cambridge University Press, pp. 54-68.
- Lucas A., Harris R. J., 2012, *ANCIENT EGYPTIAN MATERIALS AND INDUSTRIES*. Dover Publications, inc. Mineola, New York.
- Luo, W., Li, T., Wang, C., & Huang, F. (2012). Discovery of Beeswax as binding agent on a 6th-century BC Chinese Turquoise-inlaid Bronze sword. *Journal of Archaeological Science*, 39(5), 1227-1237. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.12.035>

- Mackay, E. 1920. "On the use of beeswax and resin as varnishes in Theban tombs", *Ancient Egypt*, 35-38.
- Newman R., 1994. *Tempera and Other Nondrying-Oil Media, Painted Wood: History and Conservation*, ed. Valerie Dorge and F. Carey Howlett, The Getty Conservation Institute.
- Nöller R., 2015. Cinnabar reviewed: characterization of the red pigment and its reactions, *Studies in conservation*, vol. 60 (2), pp. 79-87.
- Ramanaidou, E., Wells, M., Lau, I., & Laukamp, C. (2015). "Characterization of iron ore by visible and infrared reflectance and, Raman spectroscopies" in *Iron Ore*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-156-6.00006-X>
- Ren, F., Zheng, Y.-F., Liu, X.-M., Yue, X.-Y., Ma, L., Li, W.-G., Guan, W.-L. (2015). An investigation of the oxidation mechanism of abietic acid using two-dimensional infrared correlation spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 1084, 236-243. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.055>
- Scheuermann W., and Ritter G. J., 1969, Raman Spectra of Cinnabar (HgS), Realgar (As₄S₄) and Orpiment (As₂S₃), *Z. Naturforsch.* 24 a, pp. 408-411 [1969]; received 14 December 1968).
- Χατζηπουλούς, Ι. Σ. (2000). «Η τεχνολογία του ξύλου στον νεολιθικό Λιμναίο Οικισμό του Δισπηλιού Καστοριάς». *Ανάσκαμα*, 93-123.