

ΜΗ ΚΑΤΑΣΤΡΕΠΤΙΚΗ ΕΠΙΤΟΠΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

Σταύρος Πρωτοπαπάς

Δρ. Χημικός, Εθνικό Αρχαιολογικό Μουσείο
Επιστημονικός Συνεργάτης ΤΕΙ Αθήνας,
Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης

Dr. Giovanni Gigante

Department of Physics
University of Rome "La Sapienza" Italy

Αριστείδης Κοντογεώργης

Επιστημονικός Συνεργάτης ΤΕΙ Αθήνας,
Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης

Dr. Claudio Ceccaroni

ENEA, INN-ART Rome, Italy

Υπάρχουν σήμερα αρκετές μέθοδοι για τη μη καταστρεπτική ανάλυση υλικών, αλλά λίγες μόνο είναι δυνατόν να εφαρμοσθούν επιτόπου στα μουσεία ή στους τόπους ανασκαφής. Η μετακίνηση ενός έργου τέχνης είναι πράγματι μία πολύπλοκη διαδικασία, τόσο για γραφειοκρατικούς λόγους όσο και για λόγους ασφαλείας, και εκτός από το κόστος που συνεπάγεται, ενέχει κινδύνους όπως αυτόν της κλοπής ή της πρόκλησης φθορών. Σήμερα συνεπώς, η χρήση μεθόδων ανάλυσης με συσκευές ικανές να προσεγγίσουν το έργο τέχνης αποτελεί προτεραιότητα για την εκτίμηση και την εν συνεχεία συντήρησή του.

2. Ασπρόμαυρο υπέρυθρο φιλμ (Kodak highspeed infrared). Εξοφονίζω το βερνίκι και αποκαλύπτει τις φθορές.

1. Κανονικό έγχρωμο φιλμ.



Ως παράδειγμα επιτόπιας φωτογραφικής και χημικής ανάλυσης χρησιμοποιήσαμε μία εικόνα που ζωγραφίστηκε στις αρχές του 19ου αιώνα, διαστάσεων 35 x 50 εκ. Η συγκεκριμένη εικόνα του Αγ. Ιωάννη του Προδρόμου δεν είχε συντηρηθεί.

Η πρώτη ανάλυση της εικόνας είναι η φωτογραφική εξέτασή της. Φωτογραφήθηκε αρχικά (εικ. 1) με κανονικό παγχρωμικό φιλμ και κατόπιν με ασπρόμαυρο υπέρυθρο αρνητικό φιλμ (Kodak high speed infrared με φίλτρο Wratten No 87), καθώς και με έγχρωμο υπέρυθρο φιλμ (Kodak ectachrome infrared EIR με φίλτρα Wratten No 12) (εικ. 2 και 3 αντίστοιχα). Η υπέρυθρη φωτογράφιση αποκαλύπτει πλήρως την εικόνα δίνοντας σημαντικές πληροφορίες. Με την ασπρόμαυρη υπέρυθρη εξαφανίζεται τελείως το βερνίκι και οι διάφορες επιστρώσεις, όπως π.χ. από την αιθάλη, και συνεπώς αποκαλύπτεται πλήρως η εικόνα, οι φθορές κ.ά. Η έγχρωμη υπέρυθρη μας δίνει όλες σχεδόν τις πληροφορίες για τις χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και τα μείγματα αυτών, από τα ψευδοχρώματα που προκύπτουν, τις επικαλύψεις κ.ά. Χαρακτηριστικά, φαίνονται ευκρινώς ψευδοχρώματα, όπως το «κίτρινο» που είναι το μίνο, το «πορτοκαλί έντονο» που είναι το κιννάβρι και η σιέννα με έντονο «κόκκινο-πορτοκαλί» ψευδοχρώμα.

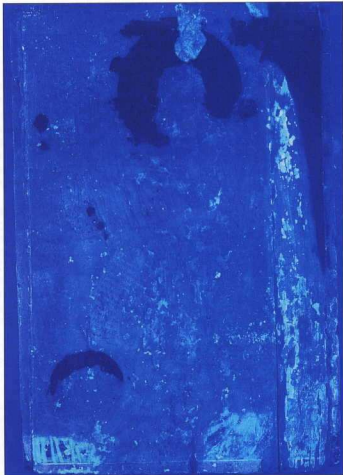
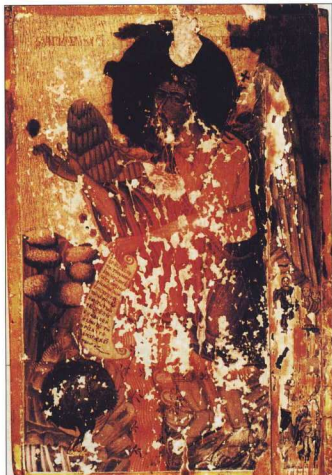
Η εικόνα φωτογραφήθηκε στη συνέχεια σε απόλυτο σκοτάδι, αφού φωτίστηκε με λάμπες ατμών υδραργύρου που εκπέμπουν φωτισμό υπεριώδους ακτινοβολίας. Χρησιμοποιήθηκε

παγχρωματικό φιλμ Kodak 1600 ASA, και προέκυψε η φωτογραφία της εικόνας 4 στο υπεριώδες. Η αξία της υπεριώδους φωτογράφισης είναι πολύ μεγάλη, διότι αποκαλύπτονται φθορίζουσες (κυρίως οργανικές) ουσίες με χαρακτηριστικά χρώματα και συνεπώς γίνεται η αναγνώρισή τους. Με την υπεριώδη φωτογράφιση αποκαλύπτονται τυχόν επιζωγραφίσεις, ίχνη από παλαιότερες συντηρήσεις ή επεμβάσεις στο έργο τέχνης, καθώς και οι ρητίνες επιστρώσεως (βερνίκια). Παρατηρούμε εδώ ότι δεν υπάρχει βερνίκι, αφού συνήθως τα βερνίκια αποτελούνται από οργανικές ύλες και φθορίζουν με χαρακτηριστικό χρώμα. Επίσης παρατηρούμε τον έντονο φθορισμό του λευκού του μολύβδου, που αποκαλύπτεται σε ορισμένα σημεία.

Για τη χημική ανάλυση που έγινε επιτόπου, εφαρμόστηκε η μέθοδος φθορισμού ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς (EDXRF), που μας έδωσε το στοιχειακό προφίλ των ανοργάνων ιλικών. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι φορητή και έχει μικρό όγκο (τοποθετείται σε βαλιτσάκι μικρό), ενώ χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα ανίχνευσης. Η συσκευή αυτή έχει χρησιμοποιηθεί στην Ιταλία για τη χημική ανάλυση αρκετών έργων τέχνης, ειδικά μεταλλικών. Τοποθετείται γενικά με προσαρμογή μπροστά

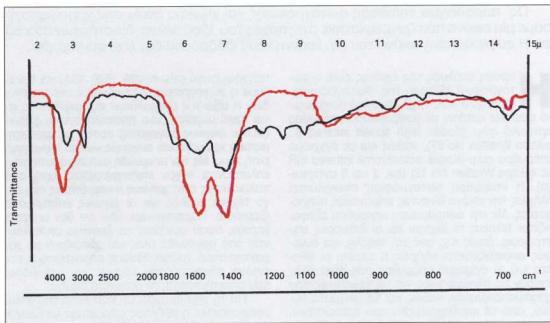
3. Έγχρωμο υπέρυθρο θετικό φιλμ (Kodak ectachrome Infrared EIR). Δίνει πληροφορίες για τις χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν από τα ψευδοχρώματα που προκύπτουν.

4. Υπεριώδης φωτογραφία φθορισμού. Αντλούμε πληροφορίες για την ποιότητα του βερνικιού και αποκαλύπτονται οι φθορές.



Σχήμα 1: Υπερύβριο φάσμα με τις χαρακτηριστικές κορυφές του 'ιού του χαλκού'.

— φάσμα δείγματος από την εικόνα.
— φάσμα 'ιού χαλκού' του εμπορίου.



από το έργο τέχνης, ενώ η ανάλυση γίνεται στα επιθυμητά σημεία του έργου. Τα βασικά εξαρτήματα της φορητής αυτής συσκευής είναι η πηγή των ακτίνων Χ, ο ανιχνευτής και το ηλεκτρονικό σύστημα επεξεργασίας των αποτελεσμάτων. Η συσκευή τοποθετήθηκε σε τραπέζι και η χημική ανάλυση έγινε επιτόπου με μετακίνηση και τοποθέτηση της εικόνας στα επιδιωκόμενα χαρακτηριστικά σημεία και αντίστοιχη προσαρμογή της πηγής ακτίνων Χ της συσκευής. Το σύστημα δίνει αμέσως το αποτέλεσμα της στοιχειακής χημικής ανάλυσης με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Με το σύστημα της συσκευής ανιχνεύονται σχεδόν όλα τα ανόργανα στοιχεία και, εν προκειμένω, οι χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν στην εικόνα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η τεχνική αυτή της χημικής ανάλυσης έδωσε έμμεσα αποτελέσματα. Δηλαδή, όταν η χημική ανάλυση της χρωστικής έδειξε την ύπαρξη υδραργύρου στα χαρακτηριστικά κόκκινα σημεία, θεωρήθηκε ότι η χρωστική ήταν το κιννάβαρι, πράγμα που προκύπτει από τον χημικό τύπο (HgS).

Η ανίχνευση ξεκίνησε με το βασικό λευκό, που χρησιμοποιήθηκε τόσο για τις αναμειξεις όσο και ως υπόστρωμα και ήταν το λευκό του μολύβδου ($2PbCO_3 - Pb(OH)_2$). Το πορτοκαλί χρώμα στο πλαίσιο ήταν μίνιο (Pb_3O_4), ενώ ανιχνεύθηκε κιννάβαρι (HgS) σε λίγα συγκεκριμένα σημεία, όπως στο αίμα κάτω από την αποκεφαλισμένη κεφαλή του αγίου. Το κίτρινο ήταν το γνωστό κίτρινο του μολύβδου-κασσιτέρου, που συνήθως αναφέρεται σαν giallorino ή zaffalino γνωστό με τον χημικό τύπο Pb_3SnO_4 . Το μπλε ήταν το ultramarine και προσδιορίστηκε με την ανίχνευση νατρίου, αργιλίου και πυριτίου. Το καφέ του σαρκώματος ήταν σιένα (Fe_2O_3) με ελάχιστα ίχνη μαγνησίου, ενώ το φωτισσέφανο ήταν χρυσός. Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στο πράσινο, διότι χρειάστηκε να γίνει μία ελάχιστη δειγματοληψία αφού ο ανιχνευτής χαλκού δεν ήταν μόνος. Πράγματι λήφθηκε με τεχνική της μικρο-πελλάτας από KBr ένα φάσμα

FTIR όπου προέκυψαν καθαρά κορυφές στα 1600, 1450 και 690 cm^{-1} (σχήμα 1). Πρόκειται για τον λεγόμενο «ό του χαλκού», το Verdigris, οξικός χαλκός, ένα μικτό άλας χαλκού με οξικό οξύ γνωστό από αρχαιολογικών χρόνων, όπως αναφέρει ο Θεόφραστος στο έργο του «Περί Λίθων», όπου καταγράφει και τη συνταγή κατασκευής της χρωστικής με τοποθέτηση καθαρού χαλκού σε ξύδι...

Συμπερασματικά, η χημική ανάλυση που έγινε κατέγραψε σε πολλές περιπτώσεις τα ίδια αποτελέσματα της προσεκτικής σύγκρισης των χρωματικών χρωμών-ψευδοχρωμάτων της φωτογραφίας και πιστοποιεί την αξιοπιστία των μεθόδων.

Συνυψίζοντας, μπορούμε να πούμε ότι με τη φωτογραφική υπέρυθρης και υπεριώδους ακτινοβολίας ενός έργου τέχνης γίνεται μια πρώτη ανάλυση, αφού εξαφανίζονται τα χύμα κατεστραμμένα βερνίκια, αποκαλύπτονται φθορές, ενώ με τα ψευδοχρώματα παίρνουμε σημαντικές πληροφορίες της σύνθεσης των χρωστικών, εμφανίζονται οι τυχόν επιζωγραφισμένες και άλλες επεμβάσεις αλλά και οι φθοριζουσες οργανικές και ανόργανες χρωστικές με τις ρητινικές επικάλυψεις (βερνίκια). Με την άμεση επίγεια χημική ανάλυση προκύπτουν οι γνώσεις για τη σύνθεση των χρωστικών και των μειγμάτων αυτών, με διασταυρώσεις πληροφοριών από τις φωτογραφίες, έτσι ώστε ο συντηρητής να γνωρίζει κατά την αποκατάσταση τα χρησιμοποιηθέντα υλικά και να πράξει ανάλογα. Θεωρούμε ότι οι άμεσες επιτόπου μη καταστρεπτικές φωτογραφικές και χημικές ανάλυσεις, είναι τα αναγκαία βήματα για τη γνώση της ποιοτικής σύνθεσης, την εκτίμηση και την τελική άρτια συντήρηση ενός έργου τέχνης. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι φανερό ότι έχουν ευρύ πεδίο εφαρμογής σε αντικείμενα τέχνης και μπορούν να αξιοποιηθούν από φυσικούς, χημικούς, αρχαιολόγους και αρχαιομπερτές ως ένα νέο εργαλείο εκτίμησης και συντήρησης.

Βιβλιογραφία

- Ashok, Roy (ed), *Artists' Pigments*, t. 2, Oxford University Press, 1997.
- Bilmeyer, F.W., Soltz, M., *Principles of Color Technology*, T. Wiley and Sons, 1981.
- Cesareo R., Gigante G., Castellano A., Rosales M., Aliphat M., De La Fuente F., Meitin J., Merizzo A., Iwanczyk J. και Pantazis J., "Portable systems for energy dispersive X-ray Fluorescence analysis of works of art", *Journal of Trace and Microprobe Techniques* 14(4), 711, 1996 b.
- Gigante, G. - Cesareo, R., "Non-destructive analysis of ancient metal alloys by in situ EDXRF (transportable equipment)", *Radiat. Phys. Chem.*, t. 51, σσ. 689-700, 1998.
- Ferretti, M., *Scientific Investigation of Works of Art*, ICCROM, 1983.
- Harley, R. (ed), *Artists' Pigments*, t. 1, Butterworths, London 1982.
- Θεόφραστος, *Περί Λίθων*, μετάφραση Αδ. Κατερινόπουλου, εκδ. ΣΕΣΟΑ, Αθήνα 1993.
- Κοντογεωργιά Α., «Υπερύβριο Φωτογραφία», *Scientific American*, τόμ. Β, τεύχ. 20, Αθήνα 2000.
- Κοντογεωργιά Α., *Υπερύβριο Φωτογραφία*, εκδ. ΙΚΝ, Αθήνα 1999.
- Nassau, K., *The Physics and Chemistry of Color*, J. Wiley and Sons, New York 1985.