



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

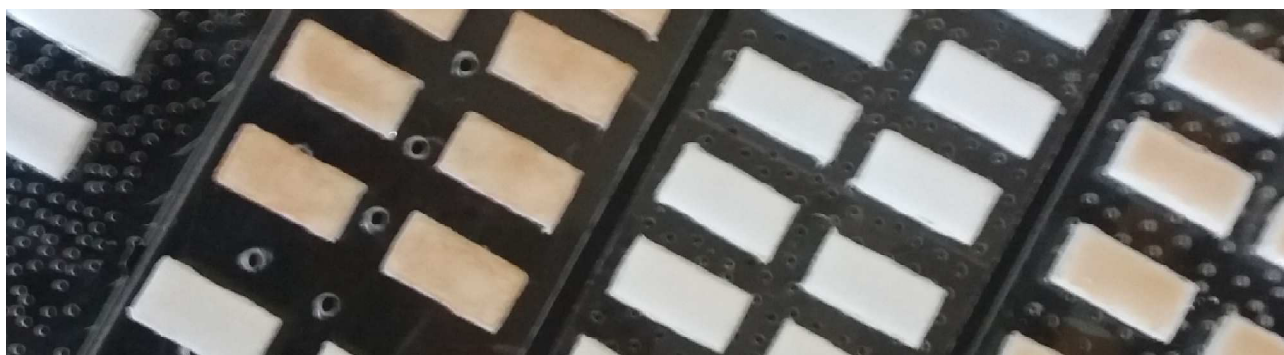
**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΝΗΜΕΙΩΝ**

**Β΄ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΠΑΤΙΝΑΣ ΣΕ ΜΑΡΜΑΡΙΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ**



**Κατερίνα Φραντζικινάκη  
Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Επίκουρος Καθηγητής Αστέριος Μπακόλας**

**ΑΘΗΝΑ 2017**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΝΗΜΕΙΩΝ**

**Β΄ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΠΑΤΙΝΑΣ ΣΕ ΜΑΡΜΑΡΙΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ**

**Κατερίνα Φραντζικινάκη  
Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Επίκουρος Καθηγητής Αστέριος Μπακόλας**

**ΑΘΗΝΑ 2017**

### **Επιτροπή Επίβλεψης και Υποστήριξης**

Επικ. Καθ. Α. Μπακόλας, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ (Επιβλέπων)

ΕΔΙΠ Μ. Καρόγλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Δρ. Ε. Αγγελακοπούλου, ΥΠΠΟΑ, Υπηρεσία Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης

### **Επιτροπή Εξέτασης**

Ομότ. Καθ. Ε. Κορρές, Σχ. ΑΜ ΕΜΠ

Καθ. Δ. Δημοτίκαλη, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Καθ. Α. Μοροπούλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Καθ. Κ. Χαριτίδης, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Επικ. Καθ. Α. Μπακόλας, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

Στην Οικογένειά μου



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	vi
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	viii
ABSTRACT .....	x
1. ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1.1 Το μάρμαρο .....	1
1.2 Φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες του μαρμάρου .....	3
1.3 Εξόρυξη και λατόμευση του μαρμάρου .....	5
1.4 Αίτια και κύριες μορφές φθοράς του μαρμάρου .....	7
1.4.1 Μηχανική και φυσική φθορά .....	7
1.4.1.1 Διόγκωση των συνδέσμων .....	7
1.4.1.2 Παγετός – Κύκλοι ψύξης απόψυξης .....	8
1.4.1.3 Αιολική φθορά .....	8
1.4.1.4 Η δράση του νερού στα αργιλικά ορυκτά του μαρμάρου .....	8
1.4.2 Βιολογικός παράγοντας φθοράς του μαρμάρου .....	8
1.4.3 Χημική φθορά .....	9
1.4.3.1 Όξινη προσβολή .....	9
1.4.3.2 Γυψοποίηση .....	10
1.4.4 Ασύμβατες επεμβάσεις: η κονία Meyer .....	10
2. ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2.1 Κατεργασία της τελικής επιφάνειας των λίθων στα μνημεία κατά την αρχαιότητα και τη σημερινή εποχή .....	12
2.2 Πάτινα .....	13
2.3 Προέλευση και χαρακτηρισμός της πάτινας .....	14
2.4 Τεχνητή πάτινα σε συμπληρώματα νέου μαρμάρου στην αναστήλωση των μνημείων .....	16
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
3.1 Σχεδιασμός πειραματικού μέρους .....	19
3.2 Κατεργασία της επιφάνειας .....	20
3.2.1 Χρωστικές .....	22
3.2.2 Κόμμι Ξανθάνης .....	23
3.3 Μορφολογική και χρωματομετρική μελέτη της επιφάνειας στα μνημεία της Ακρόπολης .....	25
3.4 Δοκιμές για την προσομοίωση τεχνητής πάτινας στο εργαστήριο .....	27
3.5 Δημιουργία και αποτίμηση τεχνητής πάτινας στο εργαστήριο .....	29
3.6 Μέθοδοι και τεχνικές εξέτασης των επιφανειών επί τόπου και στο εργαστήριο .....	33
3.6.1 Οπτική Μικροσκοπία .....	33
3.6.1.1 Στερεομικροσκόπιο .....	33
3.6.1.2 Ψηφιακή οπτική Μικροσκοπία .....	34
3.6.2 Χρωματομετρία .....	35
3.6.3 Μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής .....	37
3.6.4 Ηχοβόλιση .....	38
3.6.5 Φασματοσκοπία Raman .....	39
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	
4.1 Μορφολογική και χρωματομετρική μελέτη της επιφάνειας στα μνημεία της Ακρόπολης .....	41
4.1.1 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία .....	41
4.1.2 Χρωματομετρία .....	41
4.2 Δοκιμές για την προσομοίωση τεχνητής πάτινας στο εργαστήριο .....	50
4.2.1 Χρωματομετρία .....	50
4.2.2 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία .....	54

4.3 Δημιουργία τεχνητής πάτινας στο εργαστήριο και αποτίμησή της .....	55
4.3.1 Έλεγχος της επιφάνειας των δοκιμών πριν την κατεργασία .....	55
4.3.1.1 Στερεομικροσκόπιο .....	55
4.3.1.2 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία .....	56
4.3.1.3 Χρωματομετρία .....	57
4.3.1.4 Φασματοσκοπία Raman .....	58
4.3.2 Έλεγχος της επιφάνειας των δοκιμών και αποτίμηση της κατεργασίας χωρίς την προσθήκη χρωστικών .....	58
4.3.2.1 Στερεομικροσκόπιο .....	58
4.3.2.2 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία .....	63
4.3.2.3 Χρωματομετρία .....	66
4.3.2.4 Φασματοσκοπία Raman .....	67
4.3.3 Έλεγχος της επιφάνειας των δοκιμών και αποτίμηση μετά την κατεργασία για την τεχνητή πάτινα του μαρμάρου με την προσθήκη χρωστικών .....	73
4.3.3.1 Στερεομικροσκόπιο .....	73
4.3.3.2 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία .....	77
4.3.3.3 Χρωματομετρία .....	81
4.3.3.4 Φασματοσκοπία Raman μετά την κατεργασία με την προσθήκη χρωστικής .....	86
4.3.3.5 Μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής .....	91
4.3.3.6 Ηχοβόλιση .....	94
4.3.3.6.1 Στερεομικροσκόπιο .....	97
4.3.3.6.2 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία .....	102
4.3.3.6.3 Χρωματομετρία .....	107
4.3.3.6.4 Φασματοσκοπία Raman μετά την ηχοβόλιση .....	109
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ .....	114

Βιβλιογραφία

Κατάλογος Εικόνων

Κατάλογος Πινάκων

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο: «Εφαρμογή και αποτίμηση τεχνητής πάτινας σε μαρμάρινες επιφάνειες», εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, του Τομέα ΙΙΙ της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στο πλαίσιο του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ) «Προστασία Μνημείων», της Β'κατεύθυνσης: «Υλικά και Επεμβάσεις Συντήρησης».

Θέμα της εργασίας αποτέλεσε η εφαρμογή και αποτίμηση τεχνητής πάτινας, σε μαρμάρινες επιφάνειες.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου, σε όλους όσοι συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της εργασίας.

Στην κ. Α. Μοροπούλου Διευθύντρια της Β' Κατεύθυνσης του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Προστασία Μνημείων», για την επιλογή μου ως μεταπτυχιακής φοιτήτριας για το συγκεκριμένο πρόγραμμα.

Στον επιβλέποντα Επίκουρο Καθηγητή κ. Α. Μπακόλα, του Τομέα ΙΙΙ Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών ΕΜΠ, για την επιστημονική του καθοδήγηση σε όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής εργασίας, για τη συμβολή του στον εμπλουτισμό των γνώσεων μου, και για την υπομονή του όλο αυτό το διάστημα.

Στη Μ. Καρόγλου Δρ. ΕΔΙΠ ΕΜΠ, για τη φωτογράφιση και την επεξεργασία των μετρήσεων, κατά τον υπολογισμό της στατικής γωνίας επαφής, τις εύστοχες και καίριες επισημάνσεις της, και τις πολύτιμες συμβουλές της, κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Στη Θ. Τσιούρβα Δρ. ΕΤΕΠ ΕΜΠ, και Χ. Σαράφογλου Δρ. ΕΔΙΠ ΕΜΠ, του εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ, για τις υποδείξεις τους κατά τη φωτογράφιση με το στερεοσκοπικό.

Στην Π. Γύφτου Δρ. ΕΔΙΠ ΕΜΠ, του Τομέα Ι Χημικών Επιστημών για τη διεξαγωγή της φασματοσκοπίας Raman στα δοκίμια μαρμάρου.

Στον Υ.Δ. Χ. Βαϊτση του εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, όπου έγινε η ηχοβολία των δοκιμίων.

Στη γραμματέα του μεταπτυχιακού προγράμματος κ. Α. Λαμπροπούλου, για την επίλυση των διαδικαστικών θεμάτων που ανέκυπταν κάθε φορά.

Στην Προϊσταμένη του Κέντρου Λίθου κ. Κ. Κουζέλη, για τη προθυμία της να μου παραχωρήσει τα πρακτικά των διεθνών συναντήσεων για τις πάτινες, που πραγματοποιήθηκαν στην Ιταλία το 1989 και το 1996.

Στη Διευθύντρια της ΥΣΜΑ κ. Β. Ελευθερίου, η οποία αποδέχτηκε το αίτημα μου σχετικά με την άδεια υπηρεσιακής εκπαίδευσης, και μου έδωσε με αυτόν τον τρόπο την ευκαιρία να παρακολουθήσω το συγκεκριμένο μεταπτυχιακό πρόγραμμα.

Στην Επιτροπή Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως για την έγκριση του αιτήματός μου να χρησιμοποιήσω δοκίμια από νέο μάρμαρο που δεν θα χρησιμοποιηθούν στις εργασίες, με σκοπό τη χρήση τους κατά την υλοποίηση του πειραματικού μέρους της εργασίας.

Στην Προϊσταμένη του Τομέα Συντήρησης της ΥΣΜΑ Ε. Αγγελικοπούλου Δρ. Χημικό Μηχανικό, για τη συμβολή της στην επιλογή του θέματος της μεταπτυχιακής εργασίας, και για τη συνεισφορά της στο πολύτιμο κλίμα συνεργασίας που υπάρχει στην Ακρόπολη.

Στην τ. Προϊσταμένη του Τομέα Συντήρησης της ΥΣΜΑ κ. Ε. Παπακωνσταντίνου, για τη στήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια της πολύχρονης συνεργασίας μας, και για το συνεχές της ενδιαφέρον μέχρι σήμερα, καθώς για την πάντοτε θετική της διάθεση να βοηθήσει στις ανάγκες που ανέκυπταν κατά την επεξεργασία του συγκεκριμένου θέματος.

Στους μαρμαροτεχνίτες στα μνημεία της Ακρόπολης, Α. Κλαύδιο και Χ. Δαμίγο για την βοήθεια τους στην επιλογή και την κοπή των δοκιμίων μαρμάρου μεγάλων διαστάσεων, στον Ρ. Βιδάλη για την κοπή των μικρών δοκιμίων, και την γόνιμη συζήτηση σχετικά με την κατεργασία

του μαρμάρου από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα. Στους μαρμαροτεχνίτες Λ. Μιχαλάκο για την απαιτούμενη για το πειραματικό μέρος της εργασίας προετοιμασία των δοκιμίων μαρμάρου Διονύσου, και στον Ι. Κλαύδιο για τις πληροφορίες σχετικά με την κατεργασία του μαρμάρου σήμερα.

Στον μαρμαροτεχνίτη Β. Σκαρή, για τις βοηθητικές πληροφορίες που μου παρείχε σχετικά με τα διαφορετικά είδη σμυριδόχαρτων.

Στον μαρμαροτεχνίτη Γ. Μωραϊτή, για την κατασκευή ειδικής βάσης από πολυμεθακρυλικό μεθύλιο για τα δοκίμια.

Στις συναδέλφους συντηρήτριες Α. Πάνου και Α. Τσιμερέκη, που πρόθυμα με βοήθησαν με πληροφορίες, και υλικό σχετικό με τα αρχιτεκτονικά μέλη των μνημείων.

Στη συνάδελφο συντηρήτρια Ειρ. Φραγκιαδάκη, και στον συνάδελφο συντηρητή Χ. Λασκαρίδη για τη βοήθειά τους στη φωτογράφιση περιοχών, των αρχιτεκτονικών μελών των μνημείων, με το ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο.

Στη συμφοιτήτριά μου Β. Γκουζούνη για τη βοήθεια της σχετικά με τον τρόπο λειτουργίας του στερεομικροσκοπίου, και για τις κοινές ώρες στο εργαστήριο.

Στους συναδέλφους μου του συνεργείου συντήρησης στα Προπύλαια, για την υπομονή τους κατά το διάστημα της απουσίας μου, και την προθυμία τους να βοηθήσουν σε ό,τι προέκυπτε κάθε φορά. Στην Χριστίνα Χριστοπούλου, στον Λεωνίδα Μιχαλάκο, στον Κώστα Μελά, τη Νιόβη Γεωργίου, την Ειρήνη Φραγκιαδάκη, την Παρασκευή Βλαχούλη, την Έλσα Δρακοπούλου, τον Γιάννη Μωραϊτή. Τους ευχαριστώ για το κλίμα συνεργασίας που έχουμε όλα αυτά τα χρόνια.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στη συνάδελφο και φίλη Ε. Δρακοπούλου, με την προτροπή της οποίας, συμμετείχα στην εξέταση για την παρακολούθηση του μεταπτυχιακού προγράμματος, αλλά και τη στήριξη της, με κάθε τρόπο, καθ' όλη τη διάρκεια της παρακολούθησης του μεταπτυχιακού προγράμματος.

Στη συνάδελφο, συμφοιτήτρια και συνοδοιπόρο σε όλη αυτή την προσπάθεια, τα τελευταία τέσσερα χρόνια, Γιασεμή Φραντζή για τις γόνιμες συζητήσεις που είχαμε, και τη διαρκή στήριξη. Την ευχαριστώ πολύ.

Στους φίλους μου Βικτώρια, Γιώργο, Βασίλη και Χάρη για τη συνδρομή τους σε ό,τι χρειάστηκε.

Στην οικογένειά μου που είναι πάντοτε δίπλα μου και στηρίζει τις προσπάθειες και τις επιλογές μου. Τους ευχαριστώ για την υπομονή, και την εμπιστοσύνη τους.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το μάρμαρο Διονύσου χρησιμοποιείται στην αναστήλωση μνημείων για τη συμπλήρωση με νέο μάρμαρο των αρχαίων αρχιτεκτονικών μελών. Οι συμπληρώσεις είναι συνήθως περιορισμένης έκτασης και αποφασίζονται με κριτήριο τη δομική και αισθητική αυτοτέλεια του μέλους που αποκαθίσταται, και της περιοχής που αναστηλώνεται.

Τα συμπληρώματα νέου μάρμαρου παρουσιάζουν έντονη χρωματική αντίθεση με το αρχαίο μάρμαρο, λόγω της φυσικής πάτινας, και της πάτινας τεχνητής ή άλλης προέλευσης που διατηρούνται στην επιφάνειά του.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση υλικών για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας στην επιφάνεια του μαρμάρου Διονύσου.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο με σκοπό την προσέγγιση του συγκεκριμένου θέματος, αρχικώς, έγινε μακροσκοπική παρατήρηση των επιφανειών στα μνημεία της Ακρόπολης. Στα μνημεία, σε επιφάνειες αρχαίου μαρμάρου, σε επιφάνειες όπου διατηρείται η επιδερμίδα (πάτινα) στο μάρμαρο, καθώς και σε επιφάνειες νέου μαρμάρου, εφαρμόστηκαν η ψηφιακή οπτική μικροσκοπία και η χρωματομετρία. Από τα αποτελέσματα σχετικά με την μορφολογία και τις χρωματικές παραμέτρους των επί τόπου μετρήσεων, επιλέχθηκε το εύρος τιμών στο οποίο θα κυμαίνεται η απόχρωση των κατεργασιών που θα μελετηθούν.

Η επιλογή των υλικών για την τεχνητή πάτινα του μαρμάρου βασίστηκε σε μελέτες που αναφέρονται στον χαρακτηρισμό της πάτινας που υπάρχει στις μαρμάρινες επιφάνειες των μνημείων, και ειδικότερα στην επιδερμίδα, και σε εργαστηριακές δοκιμές που έχουν γίνει από άλλους ερευνητές.

Στο δεύτερο στάδιο στο εργαστήριο, σε δοκίμια νέου μαρμάρου Διονύσου, έγινε προσδιορισμός των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας και έλεγχος της μορφολογίας της, και πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τεχνητής πάτινας με την προσθήκη χρωστικών, ώστε να προσεγγιστούν οι χρωματικές παράμετροι όπως προέκυψαν από τις επί τόπου μετρήσεις στα μνημεία της Ακρόπολης.

Μετά την επιλογή της βέλτιστης ποσοτικά αναλογίας των χρωστικών, σε δοκίμια μαρμάρου πραγματοποιήθηκε κατεργασία των επιφανειών τους με οξαλικό οξύ 0,1M, και 1M και οξαλικό αμμώνιο 2,5%, και 5% κ.β.

Στην κατεργασία των μαρμάρινων επιφανειών των δοκιμίων για την απόκτηση του χρώματος της τεχνητής πάτινας, στα διαλύματα οξαλικού οξέως και οξαλικού αμμωνίου, προστέθηκαν η σιέννα ωμή και η όμπρα ψημένη. Στα αιωρήματα του οξαλικού οξέως και οξαλικού αμμωνίου προστέθηκε σταδιακά κόμμι ξανθάνης, ώστε να αυξηθεί το ιξώδες τους, και να μην καθιζάνουν οι κόκκοι της χρωστικής. Η εφαρμογή των υλικών έγινε με πινέλο και επίθεμα.

Στο τέλος αποτιμήθηκαν οι τεχνητές πάτινες που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια του μαρμάρου από πλευράς μορφολογίας και χρωματικών παραμέτρων και εξετάστηκε η ανθεκτικότητά τους μετά από πέντε κύκλους ηχοβόλισης. Προσδιορίστηκε η στατική γωνία επαφής, ώστε να ελεγχθεί η μεταβολή της πριν και μετά την κατεργασία. Επίσης εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία micro-Raman για την ανίχνευση των ενώσεων που δημιουργούνται στην επιφάνεια των δοκιμίων μετά την κατεργασία και μετά το πέρας της ηχοβόλισης.

Μετά την αποτίμηση των αποτελεσμάτων, προκύπτει ότι η κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο σε συγκέντρωση 2,5% κ.β., είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς τη δημιουργία τεχνητής πάτινας σε μάρμαρο Διονύσου. Παρόλα αυτά, η κατεργασία με οξαλικό οξύ σε συγκέντρωση 0,1M πληροί σε μεγαλύτερο βαθμό τις προϋποθέσεις, σχετικά με τη δημιουργία της τεχνητής πάτινας σε μάρμαρο Διονύσου.

## ABSTRACT

Dionysos marble is used in the restoration of monuments for the completion of the ancient architectural members with new marble. Supplements are usually of limited extent and are performed in line with the structural and aesthetic autonomy of the restored member and the area to be restored.

New marble supplements display a strong contrast to the original material, due to their natural patina, and the artificial or other origin patina that is preserved on their surface.

The purpose of this paper is to investigate the creation and application of artificial patina on new marble of Dionysos.

The paper's experimental part is divided in two phases:

In the first stage of subject approach, the surface of the Acropolis monuments was initially macroscopically observed. Digital optical microscopy and colorimetry were applied on representative areas of the monuments, in particular on surfaces of ancient marble, on surfaces where the patina is preserved on the marble, as well as on new marble surfaces. The desired range of shades of the treatments concerned was obtained from the results on the morphology and color parameters of the area measurements.

Subsequently, in the laboratory, on new marble Dionysos specimens, the surface color parameters and the morphology control were measured, as well as the artificial patina tests without and with the addition of colouring agents, in order to simulate the color parameters as highlighted during Stage A on site at the monuments.

After selecting the optimal proportion of colouring agents, marble samples were treated with 0.1M and 1M oxalic acid and 2.5% and 5% ammonium oxalate, by weight.

In the treatment of the marble surfaces of specimens, in order to achieve the color of the artificial patina, raw sienna and baked umber were added to the solutions of oxalic acid and ammonium oxalate. In the oxalic acid and ammonium oxalate suspensions, xanthan gum was gradually added to increase their viscosity and to prevent settling of the colouring agent's grains. The application of the materials was carried out with a brush and poultice.

Finally, artificial patinas created on the surface of the marble were evaluated in terms of their morphology and color parameters, while their durability was also assessed after five sonification cycles. Water static contact angle was measured to verify any change before and after treatment. Micro-Raman spectroscopy was also used to detect the compounds formed on the surface of the specimens after their treatment and once sonification was completed.

After evaluating the results, it appears that treatment with ammonium oxalate at a concentration of 2.5% by weight, yielded satisfactory results as regards the creation of artificial patina on the marble of Dionysos. Nevertheless, treatment with oxalic acid at a concentration of 0.1M fulfills, to a greater extent, the requirements regarding the creation of artificial patina on the marble of Dionysos.

## 1. ΓΕΝΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Με δεδομένο ότι τα μνημεία είναι κατασκευασμένα από φυσικά δομικά υλικά, τα πετρώματα, αποτελεί λογικό επακόλουθο, ότι για οποιαδήποτε μορφή επέμβασης σε αυτά, θα πρέπει προηγουμένως να υπάρξει ακριβής γνώση των υλικών κατασκευής τους, και των αιτίων φθοράς τους [1]. Η ορθή διάγνωση, ο προσδιορισμός του είδους των δομικών λίθων, που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή των μνημείων, των αιτίων φθοράς τους, και της προέλευσής τους (αρχαία και σύγχρονα λατομεία), αποτελεί προϋπόθεση για την επιλογή των υλικών, και των τεχνικών που θα χρησιμοποιηθούν, με στόχο την επιτυχημένη συντήρηση και αποκατάσταση των μνημείων. Τα κύρια χαρακτηριστικά γνωρίσματα του λίθου, η ορυκτολογική σύσταση, το χρώμα, ο θραυσμός, το μέγεθος των κρυστάλλων, τα τυχόν απολιθώματα, το πορώδες, η παρουσία στυλολίθων, φλεβιδίων, τα οποία εξηγούνται από τον τρόπο γένεσης του, και την πορεία εξέλιξης του, διά μέσου των δεκάδων έως εκατοντάδων εκατομμυρίων χρόνων από τη γένεση του, επενεργούν στις φυσικομηχανικές ιδιότητες, στη συμπεριφορά, και στην τελική χρήση του λίθου. Αποτελούν ακόμη χρήσιμο εργαλείο, ως προς την επισήμανση της προέλευσής του, σε συνδυασμό με την γεωλογική διερεύνηση της περιοχής, τόσο αναφορικά με τα αρχαία λατομεία, όσο και αναφορικά με την εύρεση του ίδιου του πετρώματος αλλά και τις νέες πιθανές θέσεις εξόρυξής του. Τα αποτελέσματα των γεωλογικών – πετρολογικών ερευνών μπορεί να είναι πολύ βοηθητικά κατά το στάδιο του σχεδιασμού, πριν από κάθε εργασία σχετική με το λίθο και την αξιοποίησή του.

Στο παρόν κεφάλαιο διερευνήθηκε το μάρμαρο ως το κατεξοχήν δομικό υλικό, προκειμένου για την μνημειακή αρχιτεκτονική. Ειδικότερα, το συγκεκριμένο κεφάλαιο, αναφέρεται γενικώς στη διαδικασία γένεσης του μαρμάρου ως πετρώματος, στις φυσικές και μηχανικές του ιδιότητες, σε μια συνοπτική περιγραφή της εξορυκτικής δραστηριότητας και λατόμευσής του, και τέλος, στις συνηθέστερες μορφές φθοράς που αυτό υφίσταται.

### 2.3 Το μάρμαρο

Ο αρχαίος άνθρωπος με τη λέξη μάρμαρο, εννοεί αρχικώς τον μεγάλο βραχώδη όγκο, ενώ σε μεταγενέστερους χρόνους, υπό τον ίδιο όρο, του αποδίδει τη σημερινή του σημασία, του κρυσταλλικού δηλαδή, ασβεστιτικού πετρώματος [2]. Ήδη από τον έκτο αιώνα π.Χ, το μάρμαρο έχει αρχίσει να αξιοποιείται αλλά σε μικρότερο βαθμό, σε αντιδιαστολή με την κλασική περίοδο, κατά την οποία η χρήση του είναι πλέον ευρεία, όχι μόνο στη γλυπτική αλλά και στην αρχιτεκτονική [3]. Από την τρίτη δεκαετία του 6ου αιώνα και μετά, το μάρμαρο εισάγεται σταδιακά στην αθηναϊκή αρχιτεκτονική και το μάρμαρο της Πεντέλης, αρχίζει να χρησιμοποιείται από την εποχή του Κλεισθένη και έκτοτε [4]. Κατά την κλασική περίοδο ονομαζόταν ο ή η «λίθος λευκός», ή του απέδιδαν προσωνύμιο ανάλογο με τον τόπο προέλευσής του, (παρία λίθος, ναξία λίθος), ή λεγόταν και «λευκό μέταλλο» [5].

Με τον όρο ορυκτό, εννοείται στην επιστήμη της γεωλογίας, το σύνολο των φυσικών, ομοιογενών, και ανόργανων συστατικών του στερεού φλοιού της γης [6]. Κάθε ορυκτό διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα, με βάση την μοναδική χημική του σύσταση, και κρυσταλλική του δομή. Τα ορυκτά είναι ομογενή σώματα, τα οποία συναποτελούν τους κόκκους ενός πετρώματος, ή ενός μεταλλεύματος.

Τα πετρώματα συναποτελούν το στερεό φλοιό της γης, δηλαδή της λιθόσφαιρας.



Σχηματίζονται από ένα ή περισσότερα ορυκτολογικά συστατικά [7, 8]. Η κατηγοριοποίηση των πετρωμάτων, γίνεται με κριτήριο τη σύστασή τους. Τρεις είναι οι μεγάλες κατηγορίες που διακρίνουμε στα πετρώματα: α) εκρηξιγενή ή πυριτικά ή μαγματικά, β) ιζηματογενή, και γ) μεταμορφωσιγενή ή κρυσταλλοσχιστώδη.

Το μάρμαρο του Διονύσου αποτελεί μεταμορφωμένο πέτρωμα ανθρακικής σύστασης. Από γεωλογικής πλευράς, πρόκειται για ένα μεταμορφωμένο ανθρακικό πέτρωμα με βάση τον ασβεστόλιθο, που δημιουργήθηκε από την ανακρυστάλλωση ιζηματογενών πετρωμάτων σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, σε μεγάλα βάθη, στο στερεό φλοιό της γης. Οφείλει τη σύστασή του αυτήν, στη σωρεία ορυκτολογικών, και δομικών μεταβολών, που υφίσταται μέχρις ότου ανακτήσει την ισορροπία του [8, 9].

Τα όρια της μετάβασης από τον συμπαγή ασβεστόλιθο, στο μάρμαρο είναι ρευστά. Μετά την μεταμόρφωση και την ανακρυστάλλωση του μαρμάρου, η χημική σύσταση και η κρυσταλλική δομή του ανθρακικού ασβεστίου, δεν διαφέρει από το μητρικό πέτρωμα [5]. Η μεγάλη ενεργειακή σταθερότητα του μονόμεικτου μαρμάρου, αποδίδεται στη γεωλογική του ηλικία. Η μεταβολή αφορά μόνο στο μέγεθος των κρυστάλλων, και στον τρόπο σύνδεσής τους με τον ιστό. Οι κρύσταλλοι στο μάρμαρο γίνονται μεγαλύτεροι, αλλά η ανάπτυξή τους κατά τη διεύθυνση των εδρών είναι περιορισμένη, καθώς συγκρυσταλλώνονται ανταγωνιζόμενοι περισσότερο χώρο. Παράλληλα συμβαίνει και μεταβολή στη συγκέντρωση, κυρίως δευτερευόντων ορυκτών, και οργανικών ενώσεων. Η μεταμόρφωση είναι πολύ χαμηλού, χαμηλού, μέσου, ή υψηλού βαθμού, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση στο υψηλότερο στάδιο της. Ο βαθμός μεταμόρφωσης, καθορίζεται από την παρουσία συγκεκριμένων ορυκτών, σε κάθε μάρμαρο.

Στο πεντελικό μάρμαρο είναι πιθανό να περιέχονται σε περιορισμένη ποσότητα, δευτερεύοντα ορυκτά, όπως ο μοσχοβίτης, ο χλωρίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο αλβίτης, και ο αιματίτης [10, 11]. Η παρουσία των δευτερευόντων ορυκτών, εξαρτάται από το μητρικό ιζηματογενές πέτρωμα, και τις συνθήκες μεταμόρφωσης του μαρμάρου. Συνηθέστερα είναι τα πυριτικά, οι άστριοι, τα φυλλόμορφα, τα πυριτικά ινόμορφα, σωρόμορφα, νησόμορφα, τα οξείδια, και άλλα φυσικά στοιχεία που δημιουργούν αποχρώσεις ή και πιο έντονα χρώματα, ανάλογα με το ποσοστό συγκέντρωσής τους, όπως είναι ο αιματίτης, μαγνητίτης, γκετίτης και ο γραφίτης.

Τα ορυκτά αυτά, λειτουργούν ως δείκτες, παρουσιάζουν διαφορετική αντοχή κατά τη μεταμόρφωση, και υποδεικνύουν το βαθμό της. Ο ασβεστίτης αποτελεί το κύριο ορυκτό του μαρμάρου, που αποτελεί την πλέον σταθερή μορφή του ανθρακικού ασβεστίου. Οι υπόλοιπες τέσσερις μορφές του ανθρακικού ασβεστίου, είναι ο αραγωνίτης, τα  $\text{CaCO}_3\text{II}$ , και  $\text{CaCO}_3\text{III}$ , που σχηματίζονται συνθετικά σε υψηλές πιέσεις, καθώς και ο μετασταθής βατερίτης  $\mu\text{-CaCO}_3$ .

Ο ασβεστίτης κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Η στοιχειώδης κυψελίδα του είναι ρομβόεδρος, με πλευρά  $a = 6.37 \text{ \AA}$ , και γωνία  $\alpha = 460 \text{ } 05''$ , και αντιστοιχεί σε δυο μόρια ανθρακικού ασβεστίου. Πρόκειται για ένα ανθρακικό άλας, με τελειότατο σχισμό - ρομβοεδρικό κατά  $\{101 \ 1\}$  -, πράγμα που σημαίνει ότι σε περίπτωση μηχανικής καταπόνησης, κρούσης, πίεσης, αποχωρίζεται τους κρυστάλλους του, σε μορφή επίπεδων επιφανειών. Στην κρυσταλλική του μορφή παρουσιάζει λάμψη, ενώ υπό τη μορφή συσσωματωμένων κόκκων ή μικρών κρυστάλλων ακανόνιστου σχήματος, η λάμψη αυτή χάνεται. Έχει ισχυρή διπλοδιαθλαστικότητα (δείκτες διάθλασης  $n = 1.658$ ,  $n = 1.486$ ), είναι άχρωμος, και λευκός. Η πυκνότητά του είναι  $2.71 \text{ g/m}^3$ , και η σκληρότητά του 3, στην κλίμακα Mohs. Ο κρύσταλλος είναι ιοντικός, με ένα υψηλό ποσοστό δεσμών ομοιοπολικού χαρακτήρα. Η διαλυτότητα του ασβεστίτη στο νερό, στους 25 βαθμούς

κελσίου, είναι πολύ μικρή: 0.015 g/l. Διαλύεται όμως εύκολα σε αραιά οξέα, με χαρακτηριστικό αναβρασμό, λόγω της έκλυσης διοξειδίου του άνθρακα.

Ο μηχανισμός διαλυτοποίησης του ασβεστίτη, παραμένει βασικό αντικείμενο έρευνας, λόγω του καθοριστικού ρόλου που διαδραματίζει κατά τη διάβρωσή του, και συνεπώς κατά την διάβρωση που υφίσταται, η πλειονότητα των αρχαίων μνημείων. Σε χαμηλές τιμές pH, έχει επισημανθεί ότι η ταχύτητα διαλυτοποίησης, ελέγχεται από τη διάχυση των ιόντων υδρογόνου στη μάζα του, ενώ σε υψηλότερες τιμές, η ταχύτητα αυτή ελέγχεται, από επιφανειακές αντιδράσεις. Στην πρώτη περίπτωση, η επιφάνεια των κόκκων απομειώνεται, ενώ αντιθέτως στη δεύτερη, οι επιφανειακές ρωγμές και ατέλειες διεισδύουν σε βάθος.

## 1.2 Φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες του μαρμάρου

Ειδικότερα ως προς τις φυσικές ιδιότητες, το μάρμαρο έχει πυκνότητα  $2.71 \text{ g/cm}^3$  και δείκτες διάθλασης:  $\Omega=1,658$ , και  $\epsilon=1,486$ . Το χρώμα του όταν δεν το διαπερνά το φως, από παρουσία ή μη, δευτερευόντων ορυκτών, είναι λευκό, όταν το φως ανακλάται από την επιφάνεια, τότε είναι γαλακτώδες, ενώ όταν διεισδύει σε βάθος, και ανακλάται σε επιφάνειες ασυνέχειας του εσωτερικού (όρια κόκκων, σχισμογενείς επιφάνειες) είναι χιονόλευκο. Σε θραυσιγενείς επιφάνειες, οι κρύσταλλοί του, ανακλούν το φως και μαρμαρυγούν. Το χρώμα του οφείλεται κυρίως σε προσμίξεις του, και κυμαίνεται γενικώς από λευκό έως τεφρό, ενώ σπανιότερα παρατηρούνται και ερυθρωποί ή κιτρινωποί χρωματισμοί. Εκτός από το χρώμα, σημαντικό ρόλο κατέχει και το μέγεθος των κόκκων του, που κυμαίνεται από 0.01-7 $\mu\text{m}$ , από 2-7  $\mu\text{m}$  για μάρμαρα χονδροκοκκώδη, από 0,5-2 $\mu\text{m}$  για μάρμαρα μεσοκοκκώδη, από 0,01-0,5 $\mu\text{m}$  για μάρμαρα λεπτοκοκκώδη [7, 8].

Η υφή αφορά στον τρόπο με τον οποίο οι κρύσταλλοι κατανέμονται στον χώρο, και στη γενική όψη του πετρώματος. Η υφή του μαρμάρου είναι ισότροπη και συμπαγής. Υπάρχουν περιπτώσεις στρωματοειδούς ή ταινιώδους υφής. Σε υφές τέτοιου τύπου, οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν την τάση να διατάσσονται με τον άξονα συμμετρίας τους κάθετα προς τη διεύθυνση σχιστότητας.

Ο ιστός εξαρτάται από το μέγεθος, τη μορφή, τον τρόπο σύνδεσης των κρυστάλλων. Ο ιστός του μαρμάρου μπορεί να είναι γρανοβλαστικός ή ιστός ραφής, απλός ή πολύπλοκος. Ο γρανοβλαστικός ιστός, χαρακτηρίζεται από ισοδιαμετρικούς πολυγωνικούς κρυστάλλους. Στον απλό ιστό ραφής, οι κρύσταλλοι έχουν ακανόνιστο σχήμα, ενώ στον πολύπλοκο ιστό, σχηματίζουν αποφυάδες που εισχωρούν στις εγκολπώσεις γειτονικών κρυστάλλων.

Στον παρακάτω πίνακα, εμφανίζονται οι τυπικές τιμές των κυριότερων φυσικομηχανικών ιδιοτήτων του μαρμάρου [5, 12].

**Πίνακας 1.** Φυσικοχημικές ιδιότητες του μαρμάρου.

Φαινόμενη πυκνότητα	2.670-2.770 Kg.cm <sup>3</sup>
Συντελεστής υδατοαπορρόφησης	0.8-5%
Μέτρο ελαστικότητας	65000 Mpa
Θλιπτική αντοχή	70-150 Mpa
Εφελκυστική αντοχή	10-30 Mpa
Αντοχή στη φθορά από τριβή	2.5-6.0mm(μέγεθος κρυστάλλων)
Αντοχή στην πρόσκρουση	0.4-0.7 Κρ. m
Συντελεστής θερμικής διαστολής	0.0029-0.0047mm m <sup>-1</sup> Κ <sup>-1</sup>
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας	2.47-2.73W m <sup>-1</sup> Κ <sup>-1</sup>

Οι τιμές των μηχανικών αντοχών του μαρμάρου εμφανίζουν μεγάλη διασπορά. Το γεγονός αυτό, οφείλεται κατά πρώτον στην ίδια τη φύση του υλικού – ανισοτροπία -, και κατά δεύτερον στις διαφοροποιήσεις μεταξύ του είδους των δοκιμών, των διαστάσεών τους, και της μεθόδου φορτίσεως. Προσμίξεις από άλλα ορυκτολογικά συστατικά, μικρορωγμές και ασυνέχειες, επηρεάζουν κατά πολύ, τις μετρήσεις των μηχανικών αντοχών. Οι παρακάτω πίνακες αφορούν σε αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών, σχετικά με το μέτρο ελαστικότητας, τον λόγο Poisson, δοκιμές σε ανεμπόδιση θλίψη, και δοκιμές εφελκυστικής αντοχής για το πεντελικό μάρμαρο από μια σειρά ερευνητές [13].

**Πίνακας 2.** Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών προσδιορισμού μέτρου ελαστικότητας του πεντελικού μαρμάρου [13].

Πηγή	Τύπος και διαστάσεις δοκιμίων(cm)	Αριθμός δοκιμίων	Μέση Τιμή E (MPa)	Παρατηρήσεις
Ζάμπας 1989	Πρισματικά19×16.5×80	3	23000	Κάμψη τριών σημείων (διεύθυνση κρυσταλλικού ιστού παράλληλη στη φόρτιση)
Θεοχάρης1976	-	-	42880	Δυναμικό E
Mitsui et al.1992	ΚυλινδρικάΦ5×11	6	89800	Θλίψη
Τάσσιος 1984	ΚυλινδρικάΦ10×10	-	62000	Θλίψη
Τασογιαννόπουλος 1986	Πρισματικά2×2×24	-	55200	Δυναμικό E

**Πίνακας 3.** Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών προσδιορισμού του λόγου Poisson του πεντελικού μαρμάρου.

Πηγή	Τύπος και διαστάσεις δοκιμίων (cm)	Αριθμός δοκιμίων	Μέση τιμή (ν)	Παρατηρήσεις
Mitsui et al. 1992	Κυλινδρικά Φ5×11	6	0.33	Θλίψη max 35 min 31
Τάσσιος 1984	Κυλινδρικά Φ10×10	-	0.35	Θλίψη

**Πίνακας 4.** Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών πεντελικού μαρμάρου σε ανεμπόδιστη θλίψη.

Πηγή	Τύπος και διαστάσεις δοκιμίων(cm)	Αριθμός δοκιμών	Μέση τιμή θλιπτικής αντοχής (MPa)	Παρατηρήσεις
Διαμαντοπούλου 1973	Πλάκεςd=2	2	116	Φόρτισησεεπιφάνεια Φ3.5cm
Ζάμπας1989	Πρισματικά5×5×15	43	58.5	Κέντρο Ερευνών Δ.Ε
Θεοχάρης	Πρισματικά7×7×7	3	77.8	Από άμορφο αρχαίο θραύσμα
Mitsuietal.1992	ΚυλινδρικάΦ5×11	6	86.1	80.1min-92.4max
Τάσσιος1984	ΚυλινδρικάΦ10×10	-	75	Αδημοσίευτα αποτελέσματα
Τασογιαννό-πouλος1986	ΚυλινδρικάΦ6×15	-	60	Ικανός αριθμός δοκιμών

**Πίνακας 5.** Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών εφελκυστικής αντοχής πεντελικού μαρμάρου.

Πηγή	Τύπος και διαστάσεις δοκιμίων(cm)	Αριθμός δοκιμών	Μέση τιμή εφελκυστικής αντοχής (MPa)	Παρατηρήσεις
Ζάμπας 1989	ΚυλινδρικάΦ3.5×15	68	19.4±3-13.1±2.7	Κάμψη τριών σημείων
Θεοχάρης 1976	Πρισματικά 2×2×26	3	18.4	Κάμψη τριών σημείων
Mitsuietal.1992	Πρισματικά 4×4×16	6	14.8	Κάμψητριώνσημείων 12min-16.3max.
Σκουλικίδης et al. 1993	Πρισματικά 5×1.2×10	5	2.381.65	Μονοαξονικός εφελκυσμός
Τάσσιος1984	ΚυλινδρικάΦ10×10	-	3.4	Brazilian test
Τασογιαννό-πouλος 1986	Πρισματικά 2×2×20	-	21.5	Κάμψη τριών σημείων
Zeza 1992	ΚυλινδρικάΦ3.5-5.2	-	6±0.74.1±0.3	Brazilian test h=0.5÷1Φ

### 1.3 Εξόρυξη και λατόμευση του μαρμάρου

Ο άνθρωπος αρχίζει να χρησιμοποιεί την πέτρα ως υλικό δόμησης ήδη από τους νεολιθικούς χρόνους, και μέχρι τις μέρες μας, προσπαθεί να ανακαλύψει τους καλύτερους τρόπους για τις τεχνικές εξόρυξης. Ως προς την εξορυκτική δραστηριότητα και τη λατόμευση του μαρμάρου, κατά τους αρχαίους χρόνους, η μελέτη του καθηγητή Μ. Κορρέ για τα λατομεία του πεντελικού μαρμάρου, είναι ιδιαίτερα κατατοπιστική. Τα λατομεία μαρμάρου των αρχαίων μνημείων, βρίσκονταν κυρίως στη νοτιοδυτική πλευρά του Πεντελικού όρους. Το Πεντελικό όρος, χαρακτηρίζεται από το μεταμορφωμένο, μεσοζωϊκής ηλικίας σύστημα της βορειοανατολικής Αττικής, καθώς και από νεογενείς και τεταρτογενείς σχηματισμούς. Ειδικότερα: α) το κατώτερο μάρμαρο αποτελεί το υπόστρωμα, και τον πυρήνα της μορφολογικής έξαρσης, β) οι μαρμαρυγικοί ασβεστόλιθοι εντοπίζονται πάνω από το κατώτερο μάρμαρο, γ) το ανώτερο μάρμαρο, το οποίο αναπτύσσεται στα υψηλότερα στρώματα, και διαμορφώνει τα ανώτερα τμήματα των προλόφων του Πεντελικού όρους. Η υψηλή ποιότητα των αρχαίων λατομείων είναι

γνωστή, γεγονός που επιβεβαιώνει και η μεγάλη διάρκεια ζωής, σημαντικότερων μνημείων της αρχαιότητας.

Η εξόρυξη του μαρμάρου, γινόταν σε μεγάλο βαθμό, στη θέση Σπηλιά -μεταγενέστερα η ίδια θέση λεγόταν και Άσπρα Μάρμαρα - που αποτελεί και το σπουδαιότερο αρχαίο λατομείο, τυπικό παράδειγμα βαρειάς και βαθιάς εξόρυξης, πηγή των μαρμάρων του Παρθενώνα, και των άλλων κλασικών κτιρίων της Αθήνας [14]. Η λατόμευση ξεκινά στους κλασσικούς χρόνους, ενώ ακμάζει κυρίως κατά το 2ο μ.Χ αιώνα. Βρίσκεται σε ύψος περίπου 700 μέτρων. Αρχικώς, είχε κατά πάσα πιθανότητα μορφή παράλληλων τάφρων, πολύ μεγάλου βάθους. Η παρούσα μορφή προέκυψε μάλλον, από την μεταγενέστερη λατόμευση του πετρώματος μεταξύ των τάφρων, τη ληστρική λατόμευση του πετρώματος από τα τοιχώματα της βόρειας πλευράς, και την πλήρωση του βαθύτερου μέρους όλων των τάφρων, αλλά και του σπηλαίου με λιθάρια και λατύπη. Η στρωματογραφική παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η εξόρυξη προχωρούσε σε διαδοχικά στάδια, από τα χαμηλότερα, στα υψηλότερα μέρη της κλιτύς.

Στη συνέχεια, κατά την ελληνιστική εποχή, τους ρωμαϊκούς, και βυζαντινούς χρόνους, το μάρμαρο εξάγεται, κάτι που επαληθεύεται και από ίχνη της οδού λιθαγωγίας, στον Πειραιά. Η συνέχεια της ιστορίας του λατομείου, μαρτυρείται από τα σημαντικά χριστιανικά μνημεία του. Η ιστορία του λατομείου, περνάει μέσα από τα ναύδρια που υπάρχουν στην είσοδο του σπηλαίου από τον 11ο αιώνα, τα περίφημα ανάγλυφα του έκτου αιώνα, που βρίσκονται στο ναύδριο του Αγίου Σπυρίδωνος, τα λείψανα ενός τρίτου ναυδριού στη ΝΑ γωνία του λατομείου, διάφορα ασκητήρια, και τρεις υδατοδεξαμενές.

Το ίδιο το σπήλαιο λειτούργησε και ως καταφύγιο. Ένα ισχυρό τείχος - το νότιο άκρο του σώζεται ακόμη-, κατελάμβανε όλο το πλάτος του στομίου του σπηλαίου, όπως φαίνεται σε σχέδια του 18ου και 19ου αιώνα. Μέχρι τα τέλη του 16ου αιώνα, το λατομείο της σπηλιάς ήταν τόπος ασκητισμού. Το 1578 οι ασκητές μετακινούνται στη νεόδμητη τότε, Μονή Πεντέλης εγκαταλείποντας οριστικά τα ασκητήρια αυτά. Από τα μέσα του 17ου αιώνα, μετατρέπεται σε τόπο επίσκεψης από φιλόρχειους περιηγητές [14]. Αργότερα, μέχρι και την ίδρυση του νέου ελληνικού κράτους, παρατηρείται ύφεση της λειτουργίας τους, η οποία ξαναζωντανεύει με αφορμή την οικοδόμηση του παλατιού του Όθωνα - άνοιξη του 1836 - την σημερινή Βουλή - τελικά όμως διακόπτεται η εξόρυξη, προτού οι βλάβες στο περιβάλλον των λατομείων καταστούν μη αναστρέψιμες [15]. Κατά το διάστημα 1900 - 1950, εξόρυξη μαρμάρου γινόταν κατά κύριο λόγο στην θέση Αλεποβούνι του όρους Υμηττού. Παράλληλα, στην Πεντέλη, τρία λατομεία λειτουργούσαν ακόμη: το Βαθύ Ρέμα, το Σουληνάρι, και το λατομείο της Σπηλιάς. Μεταπολεμικά, η έντονη οικοδομική δραστηριότητα οδήγησε στην επαναλειτουργία των αρχαίων λατομείων, με τρόπο όμως τελείως ανορθολογικό [9].

Η δραστηριότητα του συγκεκριμένου λατομείου, συνεχίστηκε μέχρι και τη δεκαετία του 1970, εποχή κατά την οποία η λειτουργία των λατομείων έπαυσε με το νόμο 386/76, και μαζί της διακόπηκε και η καταχρηστική εκμετάλλευση, και κατασπατάληση του φυσικού πλούτου του λατομείου. Από το 2000 και έπειτα τα λατομεία Ράϊκου, Μαλτέζου, Κοκκιναρά χρησιμοποιήθηκαν ως αποθεσιοθάλαμοι των υλικών εκσκαφής, που προέρχονταν από τις εργασίες της Αττικής οδού. Ωστόσο, εξαιρετικής ποιότητας λευκό μάρμαρο συνεχίζει να εξορύσσεται στη θέση Διονυσοβούνι στην περιοχή του Διονύσου, δραστηριότητα που εξελίσσεται σε εννέα μέτωπα επίγειας εξόρυξης και δύο υπόγειας, με τη μέθοδο των θαλάμων μετά στύλων. Η περιοχή του Διονύσου είναι η συνέχεια του Πεντελικού όρους προς βορρά, και αποτελείται από τα ίδια μεταμορφωμένα

πετρώματα που συναντώνται και στον κύριο όγκο του Πεντελικού.

#### **1.4 Αίτια και κύριες μορφές φθοράς του μαρμάρου**

Η φθορά μπορεί να οριστεί ως η διαδικασία της αλλοίωσης της σύστασης, ή της μορφής των υλικών με την πάροδο του χρόνου. Η διαδικασία της φθοράς εμπεριέχει πολυσύνθετες διεργασίες κατά τις οποίες, το τελικό προϊόν, είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο από το αρχικό, και η σύστασή του εξαρτάται άμεσα από τη φύση του αντικειμένου, και του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται [16].

Στα φαινόμενα φθοράς της πέτρας, συνυπάρχει το σύνολο των διαδικασιών, που οδηγούν στην αλλοίωση της εμφάνισης της συνοχής των διαστάσεων, και εν τέλει στην αλλοίωση του χημικού χαρακτήρα του υλικού. Η φθορά της πέτρας, εκκινεί από την στιγμή που το κτίριο ή γλυπτό ολοκληρώνεται, και συνεχίζεται καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του, αφού πρακτικά δεν υπάρχει φυσικό περιβάλλον τελείως αδρανές. Η εκβιομηχάνιση επιτάχυνε δραματικά την ταχύτητα φθοράς. Το φαινόμενο της φθοράς της πέτρας στο φυσικό περιβάλλον, είναι κυρίως φαινόμενο προσαρμογής ή αναπροσαρμογής των ορυκτών και πετρωμάτων, στις συνθήκες που επικρατούν στην επιφάνεια της γης, με αποτέλεσμα την μετατροπή των υπαρχόντων ορυκτών σε άλλα σταθερότερα σε σχέση με την ατμόσφαιρα[17].

Το πεντελικό μάρμαρο είναι λεπτοκοκκώδες, με μικρό πορώδες, που κυμαίνεται από 0.3-07% [18, 19]. Το πορώδες του μαρμάρου που έχει υποστεί φθορά, φτάνει στο 2.1% [19]. Εκτός από τον ασβεστίτη, το μάρμαρο, μπορεί να περιέχει προσμίξεις, είτε διάσπαρτες, είτε υπό μορφή φλεβών, που αποτελούνται κυρίως από οξειδία του σιδήρου, χαλαζία, σιδηροπυρίτη, και αργιλοπυριτικές ενώσεις. Έχει παρατηρηθεί ότι η φθορά του μαρμάρου, ακολουθεί την κατεύθυνση των γεωλογικών στρώσεων του[20].

##### **1.4.1 Μηχανική και φυσική φθορά**

###### **1.4.1.1 Διόγκωση των συνδέσμων**

Η διόγκωση των μετάλλων οφείλεται κατά πρώτον στον μεγαλύτερο μοριακό όγκο που εμφανίζουν τα προϊόντα διάβρωσης στην ατμόσφαιρα, συνήθως οξειδία συγκρινόμενα με το καθαρό μέταλλο, και κατά δεύτερον στο γεγονός ότι τα προϊόντα αυτά, δημιουργούνται από την επιφάνεια του μετάλλου, προς το περιβάλλον. Στην περίπτωση που τα μέταλλα περιβάλλονται από τσιμέντο ή μάρμαρο, οι δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά τη διόγκωσή τους είναι μεγάλες, με αποτέλεσμα την ρηγμάτωση των υλικών αυτών [21, 22].

Τυπικό παράδειγμα αυτού του είδους μηχανικής φθοράς, συναντά κανείς στα μνημεία της Ακρόπολης. Πολλά από τα προβλήματα που αντιμετωπίζονται σήμερα στην Ακρόπολη, οφείλονται σε μεγάλο ποσοστό, στην αστοχία των υλικών κατά τις αναστηλώσεις μεταξύ του 1898 και 1933, των οποίων προΐστατο ο νομομηχανικός Ν. Μπαλάνος. Η αστοχία αυτή οφείλεται στην ευρεία χρήση σιδήρου, στις αναστηλωτικές επεμβάσεις. Ο Μπαλάνος χρησιμοποίησε κοινό χάλυβα του εμπορίου. Τα αποτελέσματα ήταν καταστροφικά, η οξείδωση και η συνακόλουθη διαστολή των σιδηρών στοιχείων, είχε ως αποτέλεσμα τη θραύση των μαρμάρων [23]. Δυστυχώς ο Μπαλάνος δεν είχε αντιληφθεί ότι το beton είναι ένα διαπερατό από το νερό υλικό, και ότι οι απλοί χάλυβες εύκολα οξειδώνονται και διαστέλλονται. Το οπλισμένο σκυρόδεμα όπως φάνηκε, έχει πεπερασμένη ζωή, και αναλόγως των συνθηκών καταστρέφεται από την οξείδωση του οπλισμού του [24].

#### 1.4.1.2 Παγετός – Κύκλοι ψύξης απόψυξης

Το νερό διεισδύει στο εσωτερικό του μαρμάρου, μέσω των ρωγμών που υπάρχουν ήδη σε αυτό. Σε θερμοκρασία κάτω του σημείου τήξης του νερού, εξασκούνται υψηλές μηχανικές τάσεις λόγω του μεγαλύτερου όγκου του πάγου, 9.3% μεγαλύτερος από τον όγκο του νερού, που μπορούν να οδηγήσουν μέχρι και σε θραύση της πέτρας μετά από διαδοχικούς κύκλους ψύξης-απόψυξης [25, 10].

#### 1.4.1.3 Αιολική φθορά

Ο άνεμος διατηρεί αιωρούμενα τα στερεά σωματίδια, όπως είναι η αιθάλη, τα οξειδία των μετάλλων, οι άργιλοι, η γύψος, το τσιμέντο, η άμμος, που μεταφέρονται από τον αέρα ως σκόνη (σωματίδια μεγέθους 1-150μm), ή ως καπνός (σωματίδια μεγέθους κάτω από 0.5μm). Τα μεγαλύτερα σωματίδια δημιουργούν ένα είδος αμμοβολής, στην επιφάνεια του μαρμάρου, ενώ παράλληλα επέρχεται απομείωση της αρχικής επιφάνειας, και των αναγλύφων. Στις περιοχές που υπάρχει γύψος, και ανάλογα με τη σύστασή τους, μπορούν να προκαλέσουν και χρωματική αλλοίωση στην επιφάνεια. Τυπικό παράδειγμα είναι τα οξειδία του σιδήρου, και η αιθάλη που της προσδίδουν κοκκινωπή και μαύρη χροιά αντιστοίχως [25].

#### 1.4.1.4 Η δράση του νερού στα αργιλικά ορυκτά του μαρμάρου

Το μάρμαρο περιέχει συχνά προσμίξεις αργιλοπυριτικών ορυκτών. Οι περισσότερες άργιλοι έχουν θιξοτροπικές ιδιότητες, και για αυτό κατά την ξήρανση της πέτρας μετατρέπονται σε σκόνη. Αντιθέτως, με την απορρόφηση του νερού, διογκώνονται. Η διογκωσή τους κυμαίνεται από 0.03% κατά την ενυδάτωση έως και 0.3%, προκαλώντας υψηλές μηχανικές τάσεις και αποσάθρωση του υλικού [26, 10] (Εικ. 1).



Εικ. 1. Αποσάθρωση αργιλοπυριτικής φλέβας.

#### 1.4.2 Βιολογικός παράγοντας φθοράς του μαρμάρου

Η επιλιθική και ενδολιθική χλωρίδα γίνεται συχνά υπεύθυνη για τις χρωματικές αλλοιώσεις που παρατηρούνται στο μάρμαρο, μέσω της παράλληλης δράσης των χρωστικών που περιέχονται στους μικροοργανισμούς, και των αιωρούμενων σωματιδίων του ρυπασμένου αστικού περιβάλλοντος [27] (Εικ. 2).

Φυτικοί και ζωικοί μικροοργανισμοί, που ανήκουν στην κατηγορία μυκητικής και ζυμωτικής μικροχλωρίδας, και μικροπανίδας, όπως επίσης και θειοοξειδωτικά βακτήρια, προσβάλουν το μάρμαρο, επιταχύνοντας την οξείδωση και προκαλώντας εκτεταμένες φθορές χημικής ή μηχανικής φύσης. Τα είδη της κατώτερης ζωής μέσω των βιοχημικών δράσεων προκαλούν επιβλαβείς συνέπειες στο μάρμαρο.



Εικ.2. Κυψελοειδής φθορά από βιολογική δράση.

Τα ανώτερα φυτά και σε κάποιες περιπτώσεις τα ζώα, μπορούν να προκαλέσουν χημικές και μηχανικές βλάβες βρίσκοντας δίοδο μέσω των αρμών ή των ρωγμών που υπάρχουν στους λίθους, ασκώντας τάσεις διά του ριζικού τους συστήματος. Χαρακτηριστικά τέτοια είδη είναι τα βακτήρια, οι βάκιλλοι, τα άλγη, οι μύκητες και οι ακτινομύκητες, οι λειχήνες, καθώς και ανώτερα φυτά όπως αγριόκρινοι, ασφόδελοι, κάπαρη, συκιάς, τσουκνίδες που συναντώνται συχνά σε αρχαιολογικούς χώρους [28].

### 1.4.3 Χημική φθορά

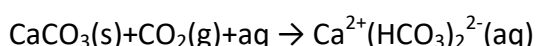
#### 1.4.3.1 Όξινη προσβολή

Στο αστικό περιβάλλον, παρατηρείται αυξημένο ποσοστό διοξειδίου του άνθρακα, καθώς επίσης και διοξειδίου του θείου, τριοξειδίου του θείου, και οξειδίου του αζώτου. Παρουσία του νερού της βροχής, μετατρέπονται σε αραιά οξέα, ανθρακικό οξύ, θειικό οξύ και νιτρικό οξύ, αντιστοίχως. Πρόκειται για την όξινη βροχή [29, 30]. Σε επιφάνειες του μαρμάρου που είναι εκτεθειμένες στην όξινη βροχή παρατηρείται η περικρυσταλλική προσβολή των κόκκων του, με αποτέλεσμα την απώλεια της συνοχής τους (Εικ. 3).



Εικ. 3. Περικρυσταλλική φθορά.

Σε μη ρυπασμένη ατμόσφαιρα, όπου επιδρά μόνο το διοξείδιο του άνθρακα, το μάρμαρο προσβάλλεται, καθώς το ανθρακικό ασβέστιο μετατρέπεται σε διαλυτό όξινο ανθρακικό ασβέστιο κατά την εξής αντίδραση:



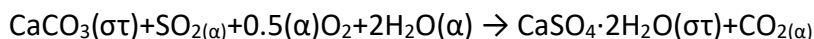
Με την εξάτμιση του νερού, το ευδιάλυτο  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , μεταπίπτει σε ανθρακικό ασβέστιο με τη μορφή αραγωνίτη ή ασβεστίτη, ανάλογα με τα θερμοδυναμικά δεδομένα και την παρουσία ξένων ιόντων στο διάλυμα. Η γρήγορη ξήρανση δημιουργεί ασβεστίτη, ενώ η αργή ξήρανση σε συνδυασμό με ορισμένες προσμίξεις, και με θερμοκρασία κάτω από τους  $30^\circ\text{C}$ , δημιουργεί αραγωνίτη [10].



### 1.4.3.2 Γυψοποίηση

Γυψοποίηση καλείται το φαινόμενο της συγκέντρωσης στην επιφάνεια της πέτρας, ρυπαντών από την ατμόσφαιρα, αέριας ή σωματιδιακής φύσης, με τη βοήθεια των κινήσεων του αέρα άνεμος, τυρβώδης ροή, της μοριακής διάχυσης, της κίνησης Brown, και ορισμένων ακόμη φορητικών διεργασιών [25].

Στην περίπτωση, που η επιφάνεια μιας πέτρας δε διαβρέχεται, τότε το διοξείδιο του θείου της ατμόσφαιρας με την υγρασία οδηγεί στην παρακάτω αντίδραση:



Το ανθρακικό ασβέστιο, κύριο συστατικό του μαρμάρου, μετατρέπεται σε ένυδρο θεικό ασβέστιο, δηλαδή σε γύψο. Παρατηρείται το φαινόμενο της γυψοποίησης ή αλλιώς της θείωσης, που μπορεί να συμβεί ακόμη και σε εσωτερικούς χώρους. Η ταχύτητα του φαινομένου καθορίζεται από την ποιότητα του πετρώματος, την καθαρότητά του, τη θερμοκρασία, την υγρασία και τη μερική πίεση του διοξειδίου του θείου.



Εικ. 4. Σχηματισμός μαύρης κρούστας στην επιφάνεια του μαρμάρου.

Το σχηματιζόμενο πάχος της γύψου σχετίζεται και αυτό με το πέτρωμα, την ταχύτητα της αντίδρασης, και τις εκάστοτε μικροκλιματικές συνθήκες. Με την αποκάλυψη του μηχανισμού της γυψοποίησης, διαπιστώθηκε ότι το στρώμα αυτό της γύψου δρα προστατευτικά όπου υπάρχει, διασώζοντας το ανάγλυφο, σε αντιδιαστολή με την παρουσία της όξινης προσβολής, όπου τότε το ανάγλυφο και οι λεπτομέρειες του γλυπτού διακόσμου εξαλείφονται, το ίδιο και οι εξοχές [31, 32]. Τα αιωρούμενα σωματίδια του αέρα, κατακάθονται στις γυψοποιημένες επιφάνειες των μνημείων με αποτέλεσμα να τους προσδίδουν γκρίζο χρωματισμό (Εικ. 4).

### 1.4.4 Ασύμβατες επεμβάσεις: η κονία Meyer

Η κονία Meyer χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα από το τέλος του 19<sup>ου</sup> αιώνα ως το 1976 στις αναστηλωτικές επεμβάσεις αρχαίων μνημείων (Εικ. 5).

Πρόκειται για ανόργανη κονία οξυχλωριούχου μαγνησίου, αποτελούμενη από δύο συστατικά: μια λευκή σκόνη (οξειδίο του μαγνησίου), και ένα διαυγές υγρό (χλωριούχο μαγνήσιο). Τα πιο γνωστά εμπορικά της είδη είναι τα εξής: μια γερμανικής προέλευσης, μια γαλλικής - η Sorrel- και μια ελληνικής προέλευσης.

Η υψηλή της περιεκτικότητα σε χλωριούχα άλατα προκαλεί διάβρωση των σιδηρών συνδετήριων στοιχείων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία προϊόντων φθοράς μεγαλύτερου όγκου,

πράγμα που έχει ως συνέπεια την θραύση του μαρμάρου λόγω των μηχανικών τάσεων που δημιουργούνται. Επιπλέον, σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, η κονία υδρολύεται με αποτέλεσμα την αποσάθρωση της επιφάνειας του μαρμάρου.



Εικ. 5. Εφαρμογή κονίας Meyer.

Σε περιοχές που δεν εκπλένονται από τη βροχή έχουν παρατηρηθεί λευκά στίγματα στο μάρμαρο. Στο μάρμαρο, λόγω του χαμηλού πορώδους του, η φθορά που προκάλεσε η χρήση της λιθόκολλας σχετίζεται κυρίως με σημεία που ο ιστός δεν είναι αμιγώς ασβεστιτικός, αλλά περιέχει και άλλες προσμίξεις [33].

## 2. ΕΙΔΙΚΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Κατεργασία της τελικής επιφάνειας των λίθων στα μνημεία κατά την αρχαιότητα και τη σημερινή εποχή

Προκειμένου για τους λίθους δόμησης ενός μνημείου η κατεργασία των διαφόρων επιφανειών ακολουθούσε ορισμένες αρχές προχωρούσε σε στάδια και αναλόγως προς τα χρησιμοποιούμενα εργαλεία παρήγε διάφορα είδη επιφάνειας. Τα είδη της κατεργασίας αποτελούν και μάρτυρα των αντίστοιχων χρησιμοποιούμενων αρχαίων εργαλείων εκ των οποίων ελάχιστα σώζονται μέχρι σήμερα [1]. Η τελική κατεργασία αφορούσε σε απότριψη και λείανση με κατάλληλους τριπτήρες.

Πρόκειται για μια εξαιρετικής γεωμετρικής ακρίβειας λείανση η οποία απάλειφε κάθε ίχνος της προηγούμενης ακόμη και αυτής της λεπτότερης κοπτικής κατεργασίας [1]. Το δεύτερο και τελικό στάδιο της λάξευσης (η λεγόμενη εργασία) γινόταν μετά την οριστική τοποθέτηση των λίθων, με την αφαίρεση του άπεργου, των ορατών κατακόρυφων επιφανειών των λίθων. Μετά την τελική λάξευση, ακολουθούσε η λείανση (ομάλισις) των επιφανειών με το λίστρο, και με νερό και άμμο, διά της τριβής τους. Το λίστρον γνωστό ήδη από τους προϊστορικούς χρόνους αναφέρεται και σε ελληνικές επιγραφές και από συγγραφείς, και αντιστοιχεί με τη σημερινή λάμα, είχε πλατιά και οξεία ακμή, σε αντίθεση με το λείστριον (υποκοριστικό του λίστρου), το οποίο είχε στενότερη ακμή. Με το εργαλείο αυτό γινόταν η τελική λείανση της επιφάνειας με κρουόμενο εργαλείο, το οποίο πιθανώς λεγόταν και λεία [2].

Τα πρώτα στάδια στίλβωσης αφορούν διαδικασίες λειοτριπτικές στις οποίες το λειοτριπτικό μέσο συνήθως είναι συνήθως σκόνη ανθρακοκυριτίου ή σμύριδα. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνταν, σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου, οξείδιο του κασσιτέρου, ή ένα μείγμα των δύο αυτών. Ορισμένες φορές χρησιμοποιείται και οξείδιο του σιδήρου. Οι Έλληνες πάντως χρησιμοποίησαν κυρίως τη σμύριδα και την κίσσηρη. Ο Θεόφραστος για την προέλευση της ελαφρόπετρας αναφέρει τη Νίσυρο και τη Μήλο, και για την προέλευση της σμυρίδας τη Νάξο. Ο Πλίνιος θεωρεί ότι η θηβαϊκή άμμος και η άμμος από πορώδεις λίθους, καθώς και η σμυρίδα, ήταν από τα πλέον κατάλληλα μέσα λείανσης. Πιθανότατα να χρησιμοποιήθηκαν υπό μορφή σκόνης, αλλά κάτι τέτοιο δεν είναι γνωστό μετά βεβαιότητας. Στην αρχαϊκή περίοδο χρησιμοποιήθηκαν ευρέως, ενώ κατά το τέλος του τέταρτου αιώνα η χρήση τους άρχισε να περιορίζεται [3].

Σήμερα στον τομέα της αναστήλωσης των μνημείων, οι λάμες που χρησιμοποιούνται κυρίως στο στάδιο της τριβής και λείανσης της επιφάνειας του μαρμάρου, έχουν αντικατασταθεί από το γωνιακό λειαντήρα (σβουράκι). Η τριβή της τελικής επιφάνειας στα συμπληρώματα νέου μάρμαρου γίνεται με το χέρι [4]. Στις μεγάλες επιφάνειες χρησιμοποιούνται σμυριδόχαρτα αρχικά Νο 40 και στη συνέχεια Νο 60. Τα νούμερα αφορούν στην κοκκομετρία του υλικού εκτριβής που είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια του χαρτιού. Όσο μεγαλύτερο είναι το νούμερο του σμυριδόχαρτου τόσο μικρότερη η κοκκομετρία του υλικού εκτριβής.

Το σμυριδόχαρτο προσαρμόζεται σε αυτοσχέδιες επιφάνειες που έρχονται σε τέλεια επαφή με την προς λείανση επιφάνεια. Η εργασία της τριβής αρχίζει με το σμυριδόχαρτο Νο 40 και η κατεργασία της επιφάνειας ολοκληρώνεται με το σμυριδόχαρτο Νο 60. Σε επιφάνειες με

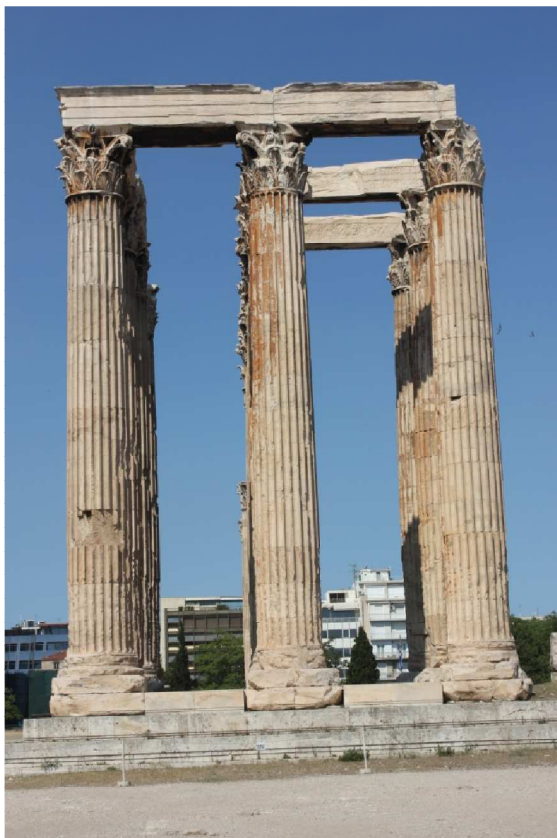
ανάγλυφο, η τελική κατεργασία της επιφάνειας με το σμυριδόχαρτο, μπορεί να φτάσει μέχρι και το Νο 100.

## 2.2 Πάτινα

Η επιφάνεια των μνημείων είναι εκτεθειμένη στις εκάστοτε καιρικές συνθήκες του περιβάλλοντος.

Υπό μια ευρεία έννοια ο όρος «πάτινα» αναφέρεται στη φυσική επιφανειακή αλλαγή την οποία υφίσταται, στην προκειμένη περίπτωση, η επιφάνεια του μαρμάρου στα μνημεία, λόγω των αλληλεπιδράσεων του υλικού με το εξωτερικό περιβάλλον, σε βάθος χρόνου. Κατά κύριο λόγο επιδρούν οι εξής παράγοντες: η ηλιακή ακτινοβολία (ηλιασμός), η θερμοκρασία, η υγρασία, και η σύσταση του αέρα. Η πάτινα γίνεται αντιληπτή μέσω της χρωματικής αλλαγής της επιφάνειας του μνημείου, και συνδέεται άρρηκτα με την ιστορική και αισθητική του αξία [5,6].

Στα μνημεία της κλασικής και ρωμαϊκής περιόδου στην Ελλάδα (Εικ. 1, 2), και στην Ιταλία, σε επιφάνειες κατά κύριο λόγο από μάρμαρο ή ασβεστόλιθο, παρατηρείται η πάτινα καστανέρυθρης απόχρωσης, γνωστή ως επιδερμίδα [7]. Ο όρος αναφέρεται σε ένα στρώμα, που εμφανίζει μεγάλη συνοχή με το υποκείμενο μάρμαρο, την επιφάνεια του οποίου προστατεύει διατηρώντας την σε πολύ καλή κατάσταση. Στην Ιταλία έχει επικρατήσει ο όρος *scialbatura* για την πάτινα [8]. Αναφορές σχετικά με την πάτινα, στην επιφάνεια των μνημείων της κλασικής περιόδου στην Αθήνα, υπάρχουν από πλήθος μελετητών [9].



Εικ. 1. Άποψη του ναού του Ολυμπίου Διός από νότια.



Εικ. 2. Τμήμα της Πύλης του Αδριανού.

### 2.3 Προέλευση και χαρακτηρισμός της πάτινας

Διάφορες απόψεις έχουν διατυπωθεί για τον τρόπο σχηματισμού της επιδερμίδας και για την προέλευσή της. Το θέμα της προέλευσής της παραμένει ακόμη ανοικτό για τους μελετητές. Η σύγκριση φωτογραφιών του περασμένου αιώνα, με τη σημερινή κατάσταση διατήρησης της επιφάνειας των μνημείων, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κατά το παρελθόν η πάτινα σωζόταν σε μεγαλύτερη έκταση από ότι σήμερα (Εικ. 3, 4). Η σταδιακή απομείωσή της, που εντείνεται ιδιαίτερα από τη δεκαετία του 1960 και μετά, έχει άμεση σχέση με την όξινη βροχή. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το οξαλικό ασβέστιο είναι λιγότερο ευδιάλυτο από το ανθρακικό ασβέστιο του μαρμάρου στην όξινη βροχή [10].



Εικ. 3. Φωτογράφιση από δυτικά του Παρθενώνα από τον W. Hege, 1929.



Εικ. 4. Άποψη του Παρθενώνα από δυτικά.

Οι πρώτες έρευνες για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό στρωμάτων από τις επιφάνειες των μνημείων, έγιναν στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα, από τους Faraday και Landerer, οι οποίοι ανέλυσαν δείγματα που προέρχονταν από τον ναό του Ηφαίστου, τα Προπύλαια και τον Παρθενώνα. Πρώτος ο Liebig ανίχνευσε οξαλικό ασβέστιο σε δείγματα από αρχιτεκτονικά μέλη του Παρθενώνα το 1853 [11].

Η προέλευση της πάτινας έχει εκτενώς συζητηθεί σε δύο διεθνείς συναντήσεις στην Ιταλία το 1989 και το 1996.

Δύο είναι οι βασικές ερμηνείες σχετικά με την προέλευσή της επιδερμίδας στα μνημεία:

Α. είναι αποτέλεσμα ανθρώπινης κατεργασίας.

Η παρουσία του οξαλικού ασβεστίου με ένα μόριο κρυσταλλικού νερού στη μορφή του γουεβελίτη και με δύο μόρια κρυσταλλικού νερού στη μορφή του γουεδελίτη, που ανιχνεύονται στις πάτινες, οφείλονται στην αποσύνθεση κάποιου οργανικού προϊόντος ζωικής προέλευσης (γάλα, λευκό του αυγού, καζεΐνη), το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την μείωση της εκθαμβωτικής λαμπρότητας του μαρμάρου [12] ή και σε παλαιότερες εργασίες συντήρησης για την προστασία των επιφανειών [13,14,15,16,17] ή ακόμα και ως προετοιμασία για να δεχθεί χρωστικές (πολυχρωμία)[18].

Η ομοιόμορφη κατανομή των στρωμάτων αυτών στις επιφάνειες των μνημείων, η πολύ καλή πρόσφυση που παρουσιάζουν με το υπόστρωμα, η καλή κατάσταση στην οποία διατηρείται το υποκείμενο μάρμαρο, η διατήρηση των ιχνών των εργαλείων και πολυχρωμίας στα σημεία που

αυτά διατηρούνται, συνηγορούν στην άποψη ότι πρόκειται για τεχνητή κατεργασία της επιφάνειας [19].

B. είναι αποτέλεσμα βιολογικής δράσης.

Η θεωρία της βιολογικής προέλευσης της πάτινας, αποδίδει την προέλευση του οξαλικού ασβεστίου στη δράση των λειχήνων. Κατά τον μεταβολισμό τους παράγεται οξαλικό οξύ, όπου με το ανθρακικό ασβέστιο της πέτρας δημιουργεί το οξαλικό ασβέστιο [20]. Η διεπιφάνεια μεταξύ μαρμάρου και οξαλικού στρώματος παρουσιάζει ασυνέχειες. Το χρώμα της πάτινας αποδίδεται σε προϊόντα της δράσης μυκήτων (μελανίνη, καροτίνη) [21].

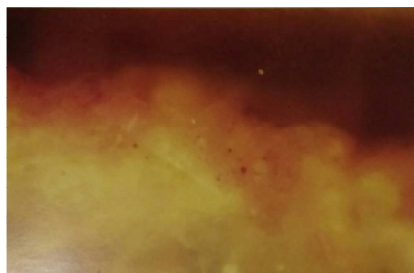
Σε γλυπτά του Παρθενώνα που βρίσκονται στο Βρετανικό μουσείο, έχει ανιχνευθεί λευκό του μολύβδου με άνθρακα, το οποίο έχει ερμηνευθεί ως προετοιμασία για την προσθήκη χρώματος. Στην επιδερμίδα ταυτοποιείται φωσφορικό και οξαλικό ασβέστιο, καθώς και οξειδία σιδήρου[22].

Από τη βιβλιογραφία σχετικά με τη σύσταση και το πάχος της επιδερμίδας σε δείγματα από τον Παρθενώνα προέκυψε ότι πρόκειται για στρώμα πάχους 100-200μm, που χαρακτηρίζεται από την παρουσία φωσφόρου με τη μορφή του υδροξυαπατίτη και οξαλικό ασβέστιο [23, 24]. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν από το χαρακτηρισμό της πάτινας σε δείγματα από τον ναό του Ολυμπίου Διός, τον ναό του Ηφαιστού κ.α. [25]. Σε δείγματα από το μνημείο των Προπυλαίων ανιχνεύθηκε υδροξυαπατίτη, σίδηρος κ.α. Το χρώμα στην πάτινα αποδίδεται σε επικαθίσεις οξειδίων του σιδήρου, που προέρχονται από την ατμόσφαιρα. Είναι πιθανό να πρόκειται για ένα τεχνητό στρώμα το οποίο εφαρμόστηκε με σκοπό την προστασία, και την αισθητική αποκατάσταση αφού είχε ήδη ξεκινήσει η φθορά του μαρμάρου [26].

Σε δείγματα επιδερμίδας από τον Παρθενώνα, τον Ναό της Αθηνάς Νίκης και το Ερέχθειο ανιχνεύθηκε οξαλικό ασβέστιο, φώσφορο, οξειδία σιδήρου και πυρίτιο. Το πυρίτιο είναι αυξημένο στην επιφάνεια δειγμάτων από την Δυτική ζωφόρο του Παρθενώνα, και μπορεί να οφείλεται σε εμπότισμό της επιφάνειας των λίθων με διάλυμα πυριτικού καλίου. Πρόκειται για τη μέθοδο γνωστή με τον όρο *silicatisation des pierres*, που ανακάλυψε ο Γάλλος χημικός Frederic Kessler, και εφαρμόστηκε κατά τον 19<sup>ο</sup> αιώνα (1873) για την σταθεροποίηση και αδιαβροχοποίηση των επιφανειών σε μνημεία της Γαλλίας. Δεν είναι γνωστό εάν τελικά η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί, στις επιφάνειες των λίθων[27].

Στο στρώμα της επιδερμίδας όπως προκύπτει από την παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο, είναι σαφής η παρουσία χρωστικής με κόκκους αιματίτη και άνθρακα (Εικ. 5). Σε συνδυασμό με την ανίχνευση αργιλοπυριτικών συστατικών και ασβεστίτη, φαίνεται ότι πρόκειται για κάποιο είδος ώχρας που χρησιμοποιήθηκε για να αμβλύνει την έντονη λευκότητα του μαρμάρου [11]. Στο Ερέχθειο έχει ανιχνευθεί οξαλικό ασβέστιο και οξείδιο του μολύβδου[19].





Εικ. 5. Φωτογραφία σε οπτικό μικροσκόπιο από μάρμαρο με επιφανειακά στρώματα.

#### 2.4 Τεχνητή πάτινα σε συμπληρώματα νέου μαρμάρου στην αναστήλωση των μνημείων

Κατά την αναστήλωση των μνημείων, οι συμπληρώσεις με νέο υλικό είναι συνήθως περιορισμένης έκτασης και αποφασίζονται με κριτήριο τη δομική και αισθητική αυτοτέλεια του μέλους που αποκαθίσταται και της περιοχής που αναστηλώνεται (Εικ. 6).

Σύμφωνα με άρθρο 9 του χάρτη της Βενετίας « η διαδικασία της αποκατάστασης αποσκοπεί στη διατήρηση και αποκάλυψη της αισθητικής και ιστορικής αξίας του μνημείου και βασίζεται σε σεβασμό της ύλης του και των αυθεντικών τεκμηρίων. Πρέπει να σταματά εκεί που αρχίζουν οι εικασίες και πέραν αυτού κάθε απαραίτητη προσθήκη πρέπει να διακρίνεται από την (αυθεντική) αρχιτεκτονική σύνθεση και να φέρει γνωρίσματα της σύγχρονης εποχής». Στο άρθρο 12 αναφέρεται ότι «...τα στοιχεία που προορίζονται να αντικαταστήσουν τμήματα του μνημείου που έχουν καταστραφεί, πρέπει να ενσωματώνονται αρμονικά στο σύνολο, αλλά και να διακρίνονται από τα αυθεντικά μέρη, έτσι ώστε να μην πλαστογραφούνται τα καλλιτεχνικά και ιστορικά τεκμήρια του κτηρίου». Στο άρθρο 15 αναφέρεται ότι «οι συμπληρώσεις να είναι πάντα αναγνωρίσιμες και να αντιπροσωπεύουν το ελάχιστο που απαιτείται για να εξασφαλιστούν οι συνθήκες συντηρήσεως του μνημείου και να αποκατασταθεί η μορφολογική του συνέχεια.[7].



Εικ. 6. Τμήμα της βόρειας πλευράς του Παρθενώνα, από το εσωτερικό του μνημείου, μετά την αναστήλωση.

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει η τάση για μεγαλύτερη προσθήκη υλικού. Δεν γίνεται, βέβαια, λόγος για το ποσοστό των επιτρεπόμενων προσθηκών, γιατί όλα εξαρτώνται από τη φύση του κάθε μνημείου. Κύριο μέλημα είναι να επιτυγχάνεται η αναγνωσιμότητα των μνημείων, χωρίς όμως να μειώνεται η αρχαιολογική τους αξία [28]. Τα συμπληρώματα νέου μάρμαρου παρουσιάζουν έντονη χρωματική αντίθεση με το αρχαίο μάρμαρο, λόγω της φυσικής πάτινας και της πάτινας τεχνητής ή άλλης προέλευσης που διατηρείται στην επιφάνεια του αρχαίου, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της αισθητικής αξίας των μνημείων. Η τεχνητή πάτινα στα συμπληρώματα από νέο υλικό, σύμφωνα με τις αρχές που προαναφέρθηκαν, και για να αποφευχθεί η όποια σύγχυση του επισκέπτη θα πρέπει να είναι κατανεμημένη με ομοιόμορφο τρόπο στην επιφάνεια του μαρμάρου και παράλληλα να πλησιάζει την απόχρωση του αρχαίου μαρμάρου, να υπάρχει δηλαδή χρωματική αρμονία στο σύνολο.

Το 1989, ξεκίνησε η διερεύνηση των υλικών για την τεχνητή πάτινα των συμπληρωμάτων από νέο μάρμαρο στα μνημεία της Ακρόπολης, ώστε να αποκτήσουν κι αυτά απόχρωση ανάλογη με εκείνη των αρχαίων μαρμάρων. Αρχικώς έγιναν δοκιμές με πάστα αργίλου, πάστα σκουριάς σιδήρου κ.α, τα οποία όμως εκπλύνονταν από την όξινη βροχή. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με κολλοειδή υδατικά διαλύματα  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε διάφορες συγκεντρώσεις, με διαλύματα οξικού σιδήρου  $\text{Fe}(\text{COOH})_3$ , με χρήση εποξειδικής ρητίνης και οξειδίων του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) και με διαλύματα ένυδρου θεικού σιδήρου  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  με και χωρίς βρασμό. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε έκθεση στην όξινη βροχή (pH=5,5). Τα καλύτερα αποτελέσματα, τόσο από αισθητικής άποψης, όσο και από άποψη αντοχής στην όξινη βροχή, παρουσίασε το διάλυμα ένυδρου θεικού σιδήρου 2,5%κ.β. [29, 30].

Επιπλέον, σε δοκίμια μαρμάρου πραγματοποιήθηκε κατεργασία στην επιφάνεια του μαρμάρου, για την δημιουργία τεχνητής πάτινας με οξαλικό οξύ 10% κ.ο. και ανόργανες χρωστικές, ωμής και ψημένης σιέννας, ώχρας και ψημένης όμπρας. Ο σχηματισμός του γουεβελίτη, δηλαδή της μονοένυδρης μορφής του οξαλικού ασβεστίου ταυτοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Η πάτινα που δημιουργήθηκε είχε πάχος ~ 30μm [31].

Κατά το διάστημα 1991-1998 έγιναν δοκιμές με διάλυμα ακρυλικής ρητίνης, Paraloid B72 10% κ.β., σε τολουόλιο με ανόργανες χρωστικές, σιέννα ωμή και όμπρα ψημμένη. Παράλληλα έγινε έρευνα και εφαρμόστηκε πιλοτικά, για την διερεύνηση τεχνητής πάτινας συμπληρωμάτων νέου μαρμάρου, Paraloid B72 10% κ.β., σε τολουόλιο με προσθήκη σιέννας ωμής και εργαστηριακά παρασκευασμένου οξειδίου του σιδήρου, ώστε να έχει ιδιότητες η-ημιαγωγού. Η προσθήκη του η-ημιαγωγού παρέχει προστασία στο μάρμαρο και στην ακρυλική ρητίνη από την υπεριώδη ακτινοβολία [32] (Εικ. 7).





Εικ. 7. Νέο μάρμαρο, σε σπόνδυλο του πέμπτου κίονα της νότιας πλευράς του Παρθενώνα πριν και μετά την τεχνητή πάτινα.

Το 2002 -2003 σε συμπληρώματα νέου μαρμάρου εφαρμόστηκε σύνθεση Paraloid B72 10% κ.β., σε τολουόλιο, με προσθήκη ανόργανων χρωστικών, σιέννας ωμής και όμπρας ψημένης με ιδιότητες η-ημιαγωγού. Παρατηρήθηκε ότι η ακρυλική ρητίνη δημιουργεί ένα είδος φιλμ στην επιφάνεια, το οποίο με την πάροδο του χρόνου, απολεπίζεται, δημιουργώντας ανομοιογένειες στην επιφάνεια των μαρμαρινών συμπληρωμάτων [33].

Από το 2014 και έκτοτε, έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές στην Ακρόπολη για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας σε συμπληρώματα μαρμάρου με συνθέσεις ανόργανων υλικών με κύρια συστατικά την υδράσβεστο και ανόργανες χρωστικές [33].

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Σχεδιασμός πειραματικού μέρους

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση υλικών για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας στην επιφάνεια του μαρμάρου Διονύσου.

Το μάρμαρο Διονύσου χρησιμοποιείται στην αποκατάσταση μνημείων για τη συμπλήρωση με νέο μάρμαρο στα αρχαία αρχιτεκτονικά μέλη. Οι συμπληρώσεις είναι συνήθως περιορισμένης έκτασης και αποφασίζονται με κριτήριο τη δομική και αισθητική αυτοτέλεια του μέλους που αποκαθίσταται και της περιοχής που αναστηλώνεται.

Τα συμπληρώματα νέου μαρμάρου παρουσιάζουν έντονη χρωματική αντίθεση με το αρχαίο μάρμαρο, λόγω της φυσικής πάτινας και της πάτινας τεχνητής ή άλλης προέλευσης που διατηρούνται στην επιφάνειά του με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της αισθητικής αξίας των μνημείων.

Για την εξομάλυνση της χρωματικής αντίθεσης του νέου μαρμάρου των συμπληρωμάτων, με το αρχαίο μάρμαρο των αρχιτεκτονικών μελών, σε κάποιες περιπτώσεις, εφαρμόζεται τεχνητή πάτινα.

Η διερεύνηση υλικών για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας επιλέχθηκε να υλοποιηθεί σε δοκίμια μαρμάρου Διονύσου, με παρόμοιες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες με το πεντελικό μάρμαρο των μνημείων. Για το σκοπό αυτό, κατόπιν σχετικής αίτησης<sup>1</sup> διά της Υπηρεσίας Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης προς την Επιτροπή Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως εγκρίθηκε<sup>2</sup> η χορήγηση τμημάτων νέου μαρμάρου, ώστε να πραγματοποιηθεί σε αυτά η εφαρμογή και η αποτίμηση των υλικών τεχνητής πάτινας.

Η επιφάνεια των τμημάτων νέου μαρμάρου προετοιμάστηκε με σμυριδόχαρτο αρχικώς Νο 40, και στη συνέχεια Νο 60, όπως εφαρμόζεται στις περισσότερες επιφάνειες των συμπληρωμάτων νέου μαρμάρου στα μνημεία της Ακρόπολης. Μετά την προετοιμασία, τα τμήματα μαρμάρου κόπηκαν σε 10 δοκίμια πρισματικού σχήματος διαστάσεων 6x20x1 cm, και σε 100 δοκίμια διαστάσεων 2x4x1 cm.

Για την κατά το δυνατόν πιο ολοκληρωμένη προσέγγιση του συγκεκριμένου θέματος ακολουθήσαμε την εξής μεθοδολογία:

1. Αρχικώς, έγινε μακροσκοπική παρατήρηση των επιφανειών στα μνημεία της Ακρόπολης, ώστε να επιλεγούν οι περιοχές στις οποίες θα πραγματοποιηθούν μετρήσεις των χρωματικών παραμέτρων των επιφανειών της πάτινας και του μαρμάρου και θα ελεγχθεί η μορφολογία τους. Σε αντιπροσωπευτικές περιοχές στον Ναό της Αθηνάς Νίκης, στα Προπύλαια, στο Ερέχθειο και στον Παρθενώνα σε επιφάνειες αρχαίου μαρμάρου, σε επιφάνειες συμπληρωμάτων νέου μαρμάρου των αναστηλώσεων των ετών 1847, 1960, 1987, 1960, 2010, 2015 και σε επιφάνειες όπου διατηρείται η επιδερμίδα, εφαρμόστηκαν η ψηφιακή οπτική μικροσκοπία για την εξέταση της μορφολογίας των αρχιτεκτονικών επιφανειών του μαρμάρου, και η χρωματομετρία για τη μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων στις επιφάνειες. Τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για

<sup>1</sup> Αριθμ. πρωτ. ΥΠΠΟΑ/ΥΣΜΑ/415668/2326/12.12.2016

<sup>2</sup> Απόσπασμα πρακτικού συνεδρίασης με αρ.10/15.12.2016 της Επιτροπής Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως

να επιλεγεί το εύρος των χρωματικών παραμέτρων στο οποίο θα κυμαίνεται η απόχρωση της τεχνητής πάτινας που θα δημιουργηθεί.

2. Στη συνέχεια στο εργαστήριο σε δοκίμια διαστάσεων 20x6x1cm πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας και έλεγχος της μορφολογίας της και πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για την προσομοίωση τεχνητής πάτινας με χρωστικές, ώστε να προσεγγιστούν οι χρωματικές παράμετροι, όπως αυτές προέκυψαν από τις επί τόπου μετρήσεις στα μνημεία της Ακρόπολης.

3. Μετά την επιλογή της βέλτιστης αναλογίας των χρωστικών, σε δοκίμια μαρμάρου διαστάσεων 2x4x1cm±1mm, πραγματοποιήθηκε η κατεργασία των επιφανειών τους με διαφορετικά υλικά, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικό τρόπο εφαρμογής. Στη συνέχεια αποτιμήθηκαν οι τεχνητές πάτινες που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια του μαρμάρου από πλευράς μορφολογίας και χρωματικών παραμέτρων, καθώς και η ανθεκτικότητά τους μετά από κύκλους ηχοβόλισης.

### **3.2 Κατεργασία της επιφάνειας**

Διαπιστώθηκε ότι η υπάρχουσα βιβλιογραφία, η σχετική με την έρευνα των υλικών για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας, και την εφαρμογή τους σε επιφάνειες μαρμάρου είναι πολύ περιορισμένη.

Η επιλογή των υλικών για την κατεργασία βασίστηκε σε μελέτες που αναφέρονται στον χαρακτηρισμό της πάτινας, και ειδικότερα της επιδερμίδας, που υπάρχει στις μαρμάρινες και ασβεστολιθικές εν γένει επιφάνειες των μνημείων, και σε δοκιμές που έχουν γίνει από άλλους ερευνητές και αφορούν κυρίως σε υλικά για την προστασία των επιφανειών. Το κύριο συστατικό της πάτινας, όπως αναφέρεται σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι το οξαλικό ασβέστιο στη διένυδρη ή μονοένυδρη μορφή του. Το οξαλικό ασβέστιο είναι άχρωμο [1]. Το χρώμα της πάτινας θα μπορούσε να οφείλεται κυρίως στη χρήση γαιωδών χρωστικών [2,3].

Στην παρούσα εργασία έγινε σύγκριση δύο υλικών κατεργασίας σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις το καθ' ένα, με την προσθήκη δύο φυσικών ανόργανων χρωστικών ίδιας αναλογίας για όλες τις περιπτώσεις. Επίσης χρησιμοποιήθηκε κόμμι ξανθάνης για να διερευνηθεί το ενδεχόμενο της ομοιόμορφης διασποράς των κόκκων της χρωστικής στο αιώρημα και για τον περιορισμό της καθίζησης.

Η επιλογή των υλικών κατεργασίας έγινε σύμφωνα με τα εξής κριτήρια: να είναι ανόργανα, με παρόμοια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά με αυτά που απαντώνται στις επιφάνειες των μνημείων. Επιπλέον τα προϊόντα που θα προκύψουν μετά από τις κατεργασίες στην επιφάνεια του μαρμάρου να είναι σταθερά, με ανθεκτικότητα στον χρόνο. Για την κατεργασία της επιφάνειας του μαρμάρου με σκοπό τη δημιουργία τεχνητής πάτινας χρησιμοποιήθηκε το οξαλικό οξύ [4,5,6] και το οξαλικό αμμώνιο [1,7,8,9], τα οποία όταν αντιδράσουν με τα ανθρακικό ασβέστιο του μαρμάρου, σχηματίζουν οξαλικό ασβέστιο με τη μορφή του γουεβελίτη ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ή/και του γουεδελίτη ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), που ανιχνεύονται στις πάτινες των μνημείων. Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι το οξαλικό ασβέστιο της πάτινας, έχει μικρότερη διαλυτότητα από το ανθρακικό ασβέστιο του μαρμάρου και στο νερό και σε όξινο και σε αλκαλικό περιβάλλον, σε ένα εύρος pH 4-11 [1, 10]. Επιπλέον, η επιφάνεια του μαρμάρου διατηρείται σε πολύ καλή κατάσταση, στις περιοχές που η πάτινα την καλύπτει ομοιόμορφα.

Το άνυδρο οξαλικό οξύ (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) που χρησιμοποιήθηκε στην κατεργασία των επιφανειών του μαρμάρου Διονύσου είναι της εταιρείας Sigma Aldrich, καθαρότητας ≥99% και Μ.Β.:90,03g/mol. Οι συγκεντρώσεις του διαλύματος οξαλικού οξέως που εφαρμόστηκαν είναι 0,1M και 1M. Από τη βιβλιογραφία προέκυψε ότι κατά την κατεργασία σε μάρμαρο Διονύσου [4], σε μάρμαρο Carrara [5] και σε ασβεστιτικό και δολομιτικό λευκό μάρμαρο [6] με αυτές και τις ενδιάμεσες συγκεντρώσεις τους, είναι δυνατή η δημιουργία στρώματος οξαλικού ασβεστίου (γουεβελίτη) στην επιφάνεια του μαρμάρου. Πιο συγκεκριμένα, οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του οξαλικού οξέος και η θερμοκρασία, τόσο παχύτερο είναι το στρώμα που δημιουργείται στην επιφάνεια του μαρμάρου [6]. Επίσης κάποιοι ερευνητές παρατήρησαν ότι σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,1M σχηματίζονται δύο στρώματα οξαλικού ασβεστίου. Το πρώτο σε επαφή με το μάρμαρο αποτελείται από μικρότερους κρυστάλλους σε σχέση με το δεύτερο. Σε θερμοκρασία 20°C και συγκέντρωση οξαλικού οξέως 0,1M σχηματίστηκε συμπαγές στρώμα γουεβελίτη. [5]

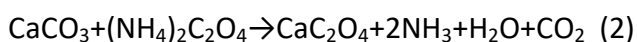
Η αντίδραση (1) που πραγματοποιείται για τον σχηματισμό του οξαλικού ασβεστίου είναι:



όπου το ανθρακικό ασβέστιο αντιδρά με το οξαλικό οξύ σχηματίζοντας οξαλικό ασβέστιο.

Στη συγκεκριμένη εργασία, για την κατεργασία των επιφανειών του μαρμάρου Διονύσου, χρησιμοποιήθηκε το μονοένυδρο οξαλικό αμμώνιο [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O] της εταιρείας Chem-Lab NV, καθαρότητας 99+% και Μ.Β.142,1103g/mol. Οι συγκεντρώσεις του διαλύματος οξαλικού αμμωνίου που εφαρμόστηκαν είναι 2,5% κ.β., και 5% κ.β.. Από σχετικές έρευνες έχει παρατηρηθεί ότι επιτυγχάνεται ο σχηματισμός οξαλικού ασβεστίου (γουεβελίτη και γουεδελίτη) στην επιφάνεια ασβεστόλιθου [7, 8] και του μαρμάρου [9]. Οι ερευνητές [9] διαπίστωσαν ότι η κατεργασία της επιφάνειας του μαρμάρου με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. οδηγεί στον σχηματισμό στρώματος οξαλικού ασβεστίου το οποίο καλύπτει πλήρως την επιφάνεια και είναι ανθεκτικό σε όξινο περιβάλλον.

Η αντίδραση (2) που πραγματοποιείται για τον σχηματισμό του οξαλικού ασβεστίου είναι:



όπου το ανθρακικό ασβέστιο αντιδρά με το οξαλικό αμμώνιο σχηματίζοντας οξαλικό ασβέστιο.

Τα pH των διαλυμάτων μετρήθηκαν στην Εργαστηριακή Μονάδα Ηλεκτροχημείας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ με πεχάμετρο ( Consort C532).

Το pH του οξαλικού οξέως 0,1M, και 1M μετρήθηκε στους ~22°C, και βρέθηκε 1,1 και 0,67 αντιστοίχως, ενώ το pH του οξαλικού αμμωνίου 2,5% κ.β. και 5% κ.β. μετρήθηκε στο 7,54 και 7 αντιστοίχως.

### 3.2.1 Χρωστικές

Οι χρωστικές (pigments), είναι λεπτόκοκκα έγχρωμα υλικά που σύμφωνα με την προέλευση τους διακρίνονται σε φυσικές και τεχνητές [11], οργανικές ή ανόργανες [12]. Οι ανόργανες χρωστικές είναι αδιάλυτες στο νερό και δημιουργούν αιωρήματα μέσα σ' αυτό.

Οι κυριότερες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τις χρωστικές είναι η χημική σταθερότητα και η αδράνεια προς τις άλλες χημικές ουσίες. Εντούτοις λίγες είναι οι χρωστικές που συγκεντρώνουν τα χαρακτηριστικά αυτά.

Η θερμοκρασία, το οξυγόνο, και οι διάφορες ακτινοβολίες, μπορούν να προκαλέσουν τη χημική αλλοίωση των χρωστικών, με αποτέλεσμα την μεταβολή ή και την απώλεια του χρώματός τους. Οι περισσότερο σταθερές ανόργανες χρωστικές είναι τα απλά οξείδια των μετάλλων. Σπάνιες είναι οι περιπτώσεις αλληλεπίδρασης των χρωστικών μεταξύ τους.

Σημαντικές ιδιότητες [13] των χρωστικών που καθορίζουν τη χρήση τους, είναι το χρώμα και η ικανότητα χρωματισμού. Το μέγεθος (σε μm), το σχήμα των κόκκων των χρωστικών (πολυγωνικοί, στρογγυλοί), επηρεάζει την ομοιομορφία και την ευχερέστερη επίστρωσή τους. Παράλληλα, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων της χρωστικής, τόσο πιο αργά αυτοί καθιζάνουν. Το ειδικό βάρος των χρωστικών αποτελεί έναν ακόμη σημαντικό παράγοντα. Σε περίπτωση ανάμιξης ελαφρών και βαρύτερων χρωστικών, έχει παρατηρηθεί διαχωρισμός τους. Οι βαρύτερες χρωστικές καθιζάνουν ευκολότερα.

Η χρήση της κίτρινης και της κόκκινης ώχρας στη ζωγραφική ήταν ευρύτατη. Η αττική κίτρινη ώχρα θεωρούνταν η καλύτερη και ο Βιτρούβιος [14] αναφέρει ότι στη ρωμαϊκή εποχή τα κοιτάσματά της είχαν εξαντληθεί λόγω της εντατικής εκμετάλλευσής της.

Οι διάφορες μορφές φυσικής ώχρας αποτελούν μίγμα αργιλοπυριτικών οξειδίων και οξειδίων του σιδήρου (αιματίτη  $Fe_2O_3$ , ή γκαϊτίτη  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ). Στην περίπτωση του αιματίτη έχουν κόκκινο χρώμα, ενώ στην περίπτωση του γκαϊτίτη κίτρινο χρώμα. Παρόμοιες χρωστικές με την ώχρα είναι η όμπρα (ωμή ή ψημένη) και η σιέννα (ωμή ή ψημένη). Αυτές περιέχουν επιπλέον οξείδιο του μαγγανίου  $MnO_2$  σε ποσοστό 8-16%, η όμπρα και 0,6-1,5% η σιέννα[13].

Στην κατεργασία των μαρμάρινων επιφανειών των δοκιμίων, για την απόκτηση του χρώματος της τεχνητής πάτινας, στα διαλύματα οξαλικού οξέως και οξαλικού αμμωνίου προστέθηκαν δύο χρωστικές: η σιέννα ωμή Ιταλίας 0,04% κ.β. και η όμπρα ψημένη Κύπρου 0,03% κ.β.(Εικ. 1, 2). Τα αιωρήματα καθ' όλη τη διάρκεια των κατεργασιών, ήταν υπό συνεχή ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα τύπου ISO LAB Laborgerate GmbH, ώστε οι κόκκοι της χρωστικής να μην καθιζάνουν και να επιτευχθεί ομοιογενές αιώρημα.

Οι χρωστικές είναι της εταιρείας Kremer με τα ακόλουθα τεχνικά χαρακτηριστικά (Πίνακας 1):

**Πίνακας 1.** Τα χαρακτηριστικά των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Χαρακτηριστικά	Σιέννα Ωμή (Ιταλίας)	Όμπρα Ψημένη (Κύπρου)
Κωδικός εργοστασίου	Pigment Yellow 43, CI, 77492	Pigment Brown 8, CI, 77727
Χρώμα	Κίτρινο	Καφέ
Σύσταση/Σύνθεση	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O + Al_2O_3 + MnO_2 + SiO_2 \cdot H_2O$	$Fe_2O_3 + Al_2O_3 + Mn_2O_3 + SiO_4 + CaCO_3$
$Fe_2O_3$	-	40-45%
Πυκνότητα	0,80 g/cm <sup>3</sup>	0,6 g/cm <sup>3</sup>
Πραγματική πυκνότητα	3,5	4,2
Εκτιμώμενο pH	6-9	4-7
Διαλυτά άλατα	< 1%	max. 1%



Εικ. 1. Σιέννα Ωμή Ιταλίας.



Εικ. 2. Όμπρα Ψημένη Κύπρου.

### 3.2.2 Κόμμι Ξανθάνης

Το κόμμι ξανθάνης [15, 16] είναι προϊόν της βακτηριακής ζύμωσης της γλυκόζης του καλαμποκιού προερχόμενο από το βακτήριο *Xanthomonas Campestris* από το οποίο πήρε και το όνομα του. Πρόκειται για έναν ανιονικό πολυσακχαρίτη του οποίου η μακρά αλυσίδα αποτελείται από τρία διαφορετικά είδη σακχάρου (D-γλυκόζη, D-μαννόζη και D-γλυκουρονικό οξύ σε αναλογία 2:2:1) (Εικ. 3) [17].

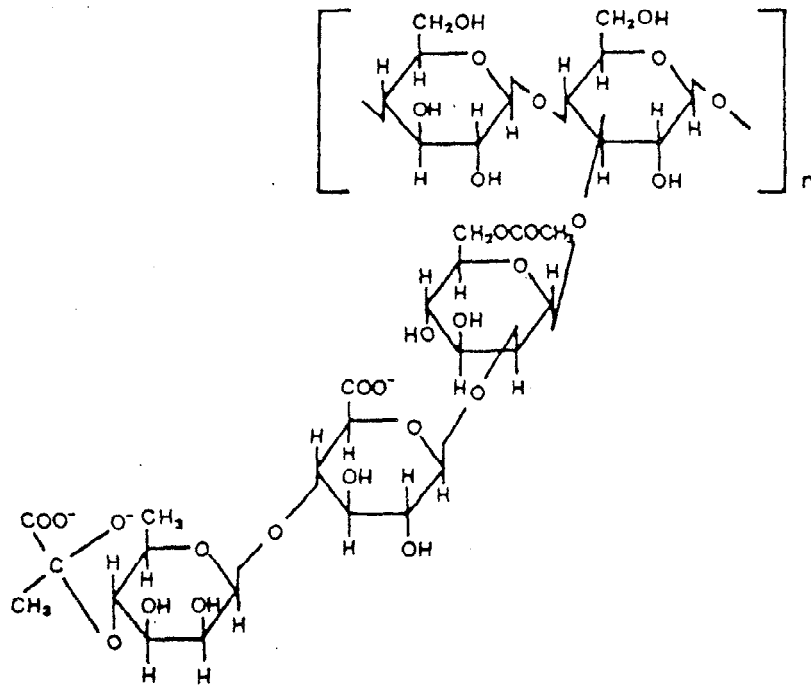
Σε γενικές γραμμές, το μέσο μοριακό βάρος της ξανθάνης κυμαίνεται μεταξύ  $2 \times 10^6$  και  $5 \times 10^7$ . Βρίσκεται υπό μορφή σκόνης ή λεπτών κόκκων, λευκού ή υποκίτρινου χρώματος (Εικ. 4). Η βασική ιδιότητα του κόμμεως ξανθάνης είναι ότι αυξάνει σε μεγάλο βαθμό το ιξώδες του υγρού στο οποίο προστίθεται, προσδίδοντάς του ζελατινώδη, πηχτή υφή.

Διαλύεται εύκολα σε όλα τα υγρά και παραμένει σταθερό σε μεγάλη διαφοροποίηση θερμοκρασιών και επιπέδων pH (1-11). Λόγω της ψευδοπλαστικότητάς του μοιάζει πηκτό όταν είναι σε κατάσταση ηρεμίας, ενώ αραιώνει αμέσως, μόλις αναδευτεί.

Το ξανθανικό κόμμι είναι ένα υδρόφιλο κolloειδές, το οποίο χρησιμοποιείται στη γαστρονομία, στη φαρμακευτική, στην κοσμετολογία κ.α. λόγω της ιδιότητάς του να σταθεροποιεί και να ομογενοποιεί μίγματα [15].

Μπορεί να συνδυαστεί με μια ευρεία σειρά αλάτων, οξέων, βάσεων, καθώς και σε μεγάλες συγκεντρώσεις αυτών σε συνδυασμό με οποιαδήποτε άλλη πηκτική ουσία.

Στα αιωρήματα του οξαλικού οξέως και οξαλικού αμμωνίου, προστέθηκε σταδιακά κόμμι ξανθάνης ώστε να αυξηθεί το ιξώδες τους, και να μειωθεί η καθίζηση των κόκκων των χρωστικών, σε ποσότητα από 0,01-0,1g. Κατά την προετοιμασία των αιωρημάτων, το κόμμι ξανθάνης ζυγίζοταν και στη συνέχεια διασκορπιζόταν στο αιώρημα, το οποίο αναδευόταν διαρκώς σε μαγνητικό αναδευτήρα.



Εικ. 3. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα (αλυσίδα) της ξανθάνης.



Εικ. 4. Κόμμα Ξανθάνης.

### 3.3 Μορφολογική και χρωματομετρική μελέτη της επιφάνειας στα μνημεία της Ακρόπολης

Σε πρώτη φάση έγινε μακροσκοπική παρατήρηση της επιφάνειας στα μνημεία της Ακρόπολης, ώστε να επιλεγούν οι περιοχές στις οποίες θα πραγματοποιηθεί έλεγχος της μορφολογίας και των χρωματικών παραμέτρων τους. Οι περιοχές που επιλέχθηκαν και οι κωδικοί τους παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 2 [18, 19, 20, 21].

Στα μνημεία, σε επιφάνειες αρχαίου μαρμάρου, σε επιφάνειες όπου διατηρείται η επιδερμίδα στο μάρμαρο, καθώς και σε επιφάνειες νέου μαρμάρου, εφαρμόστηκαν η ψηφιακή οπτική μικροσκοπία και η χρωματομετρία.

Για τον έλεγχο της μορφολογίας και της υφής των αρχιτεκτονικών επιφανειών, εφαρμόστηκε η ψηφιακή οπτική μικροσκοπία σε μεγεθύνσεις 30x και 50x.

Για τον προσδιορισμό των χρωματικών παραμέτρων πραγματοποιήθηκαν συνολικά δέκα μετρήσεις σε κάθε περιοχή των αρχιτεκτονικών μελών. Από τα αποτελέσματα της χρωματομετρίας υπολογίστηκε, η μέση τιμή του ( $L^*$ ), το ( $a^*$ ) και ( $b^*$ ), η χροιά (Hue) και ο βαθμός κορεσμού (Chroma), του αρχαίου μαρμάρου, της επιδερμίδας και των συμπληρωμάτων νέου μαρμάρου των αντίστοιχων αναστηλωτικών περιόδων, καθώς και οι τυπικές τους αποκλίσεις.

Τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για να επιλεγεί το εύρος των χρωματικών παραμέτρων, στο οποίο θα κυμαίνεται η απόχρωση της τεχνητής πάτινας που θα δημιουργηθεί.



**Πίνακας 2.** Περιοχές στα μνημεία της Ακρόπολης όπου εφαρμόστηκε ψηφιακή οπτική μικροσκοπία και φασματοφωτόμετρο.

<b>α/α</b>	<b>Μνημείο - Περιοχή-Θέση</b>	<b>Κωδικός</b>
1	Ναός Αθηνάς Νίκης-Νότια όψη του Βόρειου Τοίχου-Λιθόπλινθος-Συμπλήρωμα νέου μαρμάρου-Αναστήλωση (2010)	ΣVIIIΛ 98 (N)
2	Ναός Αθηνάς Νίκης-Νότια όψη του Βόρειου Τοίχου- Λιθόπλινθος-Αρχαίο μάρμαρο	ΣVIIIΛ 97 (N)
3	Ναός Αθηνάς Νίκης-Βόρεια όψη του Βόρειου Τοίχου-Λιθόπλινθος-Συμπλήρωμα νέου μαρμάρου-Αναστήλωση (2010)	ΣΧο131 (B)
4	Ναός Αθηνάς Νίκης-Βόρεια όψη του Βόρειου Τοίχου-Ορθοστάτης-Αρχαίο μάρμαρο	ΣΧο130 (B)
5	Προπύλαια-Νότια Πτέρυγα-Δυτική πρόσοψη- Βόρεια όψη Κεντρικού Πεσσού - Νέο μάρμαρο-Αναστήλωση (1960)	N.ΠΕ (B)
6	Προπύλαια-Νότια Πτέρυγα-Βόρεια πρόσοψη-Κιονοστοιχία-Νότια όψη 2ου σπονδύλου, 3ου κίονα-Νέο μάρμαρο- Αναστήλωση 1960	N.Κ.3.2 (N)
7	Προπύλαια-Νότια Πτέρυγα-Βόρεια πρόσοψη-Κιονοστοιχία-Βόρεια όψη 2ου σπονδύλου, 3ου κίονα-Νέο μάρμαρο-Αναστήλωση 1960	N.Κ.3.2 (B)
8	Προπύλαια-Νότια Πτέρυγα-Βόρεια πρόσοψη-Κιονοστοιχία-Ανατολική όψη 2ου σπονδύλου, 3ου κίονα-Επιδερμίδα	N.Κ.3.2 (A)
9	Προπύλαια-Βόρεια Πτέρυγα-Νότια πρόσοψη-Κιονοστοιχία- 3ος κίονας, 3ος σπόνδυλος (BΔ)-Επιδερμίδα	B.Κ.3.3 (BΔ)
10	Προπύλαια-Βόρεια Πτέρυγα-Νότια πρόσοψη-Κιονοστοιχία- 1ος κίονας, 7ος σπόνδυλος (BΔ)-Επιδερμίδα	B.Κ.1.7 (BΔ)
11	Προπύλαια-Βόρεια Πτέρυγα-Πινακοθήκη-Δυτικός Τοίχος-Λιθόπλινθος (A)-Αρχαίο μάρμαρο	B.Δ.2.4 (A)
12	Προπύλαια-Βόρεια Πτέρυγα-Πινακοθήκη-Ανατολικός Τοίχος-Λιθόπλινθος (A)-Αρχαίο μάρμαρο	B.A.3.7 (A)
13	Ερέχθειο-Νότιος Τοίχος-Ορθοστάτης (N)-Αρχαίο μάρμαρο	170 (N)
14	Ερέχθειο-Νότια Πρόσταση Καρυατίδων-Συμπλήρωμα νέου μαρμάρου (N)-Αναστήλωση 1847	532 (N)
15	Ερέχθειο-Νότια Πρόσταση Καρυατίδων-Συμπλήρωμα νέου μαρμάρου (N)-Αναστήλωση 1987	523 (N)
16	Παρθενώνας-Οπισθόναος-Θυραίος Τοίχος-Λιθόπλινθος (Δ)-Αρχαίο μάρμαρο	Δ.Τ.1.4 (Δ)
17	Παρθενώνας-Οπισθόναος-Κιονοστοιχία-6ος κίονας, 3ος σπόνδυλος (A)-Επιδερμίδα	Ο.Κ.6.3 (A)
18	Παρθενώνας-Νότιος Τοίχος-Ορθοστάτης (N)-Αρχαίο μάρμαρο	NΔ.ΟΣ (N)
19	Παρθενώνας-Βόρεια Κιονοστοιχία-Κιονόκρανο-(N)-Επιδερμίδα	B.ΚΚ.16 (N)
20	Παρθενώνας-Βόρεια Κιονοστοιχία-Κιονόκρανο-(N)-Επιδερμίδα	B.ΚΚ.16 (N)
21	Παρθενώνας-Βόρεια Κιονοστοιχία-Κιονόκρανο-(N)-Επιδερμίδα	B.ΚΚ.16 (N)
22	Παρθενώνας-Βόρεια Κιονοστοιχία-Κιονόκρανο-(N)-Επιδερμίδα	B.ΚΚ.16 (N)
23	Παρθενώνας- Δυτική πλευρά-Θριγκός-Διάζωμα (A)-Συμπλήρωμα νέου μαρμάρου-Αναστήλωση 1960	Δ.ΔΖ.2 (A)
24	Παρθενώνας- Δυτική πλευρά-Θριγκός-Επιστύλιο (A)-Αρχαίο μάρμαρο	Δ.Ε.2.3 (A)
25	Παρθενώνας- Δυτική πλευρά-Αντιθηματικός τοίχος-2η στρώση, 1ος λίθος-Συμπλήρωμα νέου μαρμάρου. Αναστήλωση 2015	Δ.ΤΑ.2.1 (A)
26	Παρθενώνας- Βόρεια πλευρά-Κιονοστοιχία-6ος Κίονας, 1ος σπόνδυλος-Αρχαίο μάρμαρο	B.Κ.6.1 (B)

### 3.4. Δοκιμές για την προσομοίωση τεχνητής πάτινας στο εργαστήριο

Έγινε προσπάθεια προσομοίωσης τεχνητής πάτινας στο εργαστήριο, ώστε να προσεγγίσουμε το εύρος τιμών των χρωματικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν στο αρχαίο μάρμαρο.

Σε οκτώ δοκίμια διαστάσεων 20x6x1cm πραγματοποιήθηκε έλεγχος της επιφάνειάς τους, με τις μεθόδους της ψηφιακής οπτικής μικροσκοπίας και τη χρωματομετρίας. Το κάθε δοκίμιο χωρίστηκε σε τέσσερις περιοχές, με εξαίρεση το πρώτο δοκίμιο που χωρίστηκε σε έξι. Στα δοκίμια 2 έως 8, μία περιοχή σε κάθε δοκίμιο αφέθηκε χωρίς κατεργασία ως περιοχή αναφοράς. Στις περιοχές αυτές επιλέχθηκε να γίνει κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M. Στο διάλυμα προστέθηκαν οι χρωστικές. Το αιώρημα αναδευόταν σε μαγνητικό αναδευτήρα (Εικ. 5).



Εικ. 5. Κατά την κατεργασία των μαρμάρινων επιφανειών:  
Ανάδευση του αιωρήματος σε μαγνητικό αναδευτήρα.

Στο δοκίμιο 1 οι εφαρμογές έγιναν με πινέλο. Οι χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν ανά περιοχή είναι: σιέννα ωμή και σιέννα ψημένη, σιέννα ωμή και όμπρα ψημένη, σιέννα ωμή και όμπρα ωμή, σιέννα ωμή και όμπρα ψημένη (Πίνακας 3). Επιλέχθηκαν οι παραπάνω χρωστικές για τις δοκιμές, σε αυτή τη φάση στο εργαστήριο, γιατί πλησιάζουν στις επιθυμητές τιμές των χρωματικών παραμέτρων.

Στην περιοχή 1 του δοκιμίου 1 έγινε κατεργασία χωρίς χρωστική. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά σε κάθε περιοχή δέκα εφαρμογές με πινέλο, με φορά από πάνω προς τα κάτω και αντίθετα, ανά μισή ώρα περίπου, όσο δηλαδή χρειαζόταν για να στεγνώσει η επιφάνεια. Οι εφαρμογές έγιναν με φορά κάθετη προς τις ραβδώσεις που είχαν δημιουργηθεί από την κατεργασία της επιφάνειας του μαρμάρου με το σμυριδόχαρτο.

**Πίνακας 3.** Δοκίμιο 1. Αναλογία χρωστικών στο διάλυμα κατεργασίας σε κάθε περιοχή.

ΔΟΚΙΜΙΟ 1					
Περιοχές/Χρωστικές	Σιέννα ωμή/ Σιέννα ψημένη	Σιέννα ωμή/ Όμπρα ψημένη	Σιέννα ωμή/ Όμπρα ωμή	Σιέννα ωμή/ Όμπρα ψημένη	Σιέννα ωμή/ Όμπρα ωμή
1.1	-	-	-	-	-
1.2	50mg/15mg				
1.3		75mg/25 mg			
1.4			75mg/25 mg		
1.5				75mg/25 mg	
1.6					75mg/25 mg

Στις εφαρμογές στα δοκίμια 2 έως 8 ακολουθήθηκε η ίδια μεθοδολογία, με το δοκίμιο 1 με τη διαφορά, ότι στις περιοχές 1 και 3 όπως και στις περιοχές 2 και 4 στο αιώρημα που χρησιμοποιήθηκε για την κατεργασία, οι χρωστικές είχαν την ίδια αναλογία, αλλά η εφαρμογή

έγινε στην περιοχή 1 και 2 με φορά κάθετη στις ραβδώσεις από την κατεργασία της επιφάνειας του μαρμάρου με το σμυριδόχαρτο, ενώ στην περιοχή 3 και 4 έγινε με φορά παράλληλη στη φορά των ραβδώσεων. Οι χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η σιέννα ωμή και η όμπρα ψημένη, η σιέννα ωμή και η όμπρα ωμή (Πίνακας 4).

**Πίνακας 4.** Αναλογία χρωστικών στο διάλυμα κατεργασίας σε κάθε δοκίμιο.

Δοκίμια	Περιοχές 1, 3	Περιοχές 2, 4
	Σιέννα ωμή/ Όμπρα ψημένη (mg)	Σιέννα ωμή/ Όμπρα ωμή mg
2	60/25	60/25
3	40/20	55/30
4	20/10	40/30
5	30/40	35/35
6	20/15	15/50

Στο δοκίμιο 7 στις περιοχές 1 και 3 η κατεργασία πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη μόνο όμπρας ωμής 55 mg, ενώ στις περιοχές 2 και 4 προστέθηκαν σιέννα ωμή 5 mg, και όμπρα ωμή 50mg.

Στο δοκίμιο 8 στις περιοχές 1 και 3, η κατεργασία πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη μόνο όμπρας ψημένης 35 mg, ενώ στις περιοχές 2 και 4 προστέθηκαν όμπρα ψημένη 10 mg, και όμπρα ωμή 45mg.

Πριν και μετά την κατεργασία, έγινε έλεγχος της μορφολογίας της επιφάνειας, με ψηφιακή οπτική μικροσκοπία και μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων με φορητό φασματοφωτόμετρο.

### 3.5 Δημιουργία και αποτίμηση τεχνητής πάτινας στο εργαστήριο

Μετά την επιλογή της βέλτιστης χρωματικά σύνθεσης έγινε κατεργασία στις επιφάνειες του μαρμάρου Διονύσου σε εκατό δοκίμια (Εικ. 6).

Τα δοκίμια διαχωρίστηκαν σε δώδεκα ομάδες των δύο δοκιμίων για κάθε περίπτωση κατεργασίας, χωρίς την προσθήκη χρωστικών, και σε δώδεκα ομάδες των έξι δοκιμίων, για τις ίδιες περιπτώσεις κατεργασίας, αυτή τη φορά με την προσθήκη χρωστικών. Τέσσερα δοκίμια χωρίς κατεργασία λειτούργησαν ως δοκίμια αναφοράς (UN) (Πίνακες 5, 6).

Αρχικώς, η κατεργασία των επιφανειών πραγματοποιήθηκε με οξαλικό οξύ και οξαλικό αμμώνιο χωρίς την προσθήκη των ανόργανων χρωστικών, για να ελέγξουμε εάν σχηματίζεται το μονοένυδρο ή διένυδρο οξαλικό ασβέστιο στην επιφάνεια του μαρμάρου, σε τι πάχος σχηματίζεται, εάν επικαλύπτει όλη την επιφάνεια ομοιόμορφα και τη μικροδομή που σχηματίζεται.

Στη συνέχεια, έγινε κατεργασία με την προσθήκη των ανόργανων χρωστικών για να επιτευχθεί η τεχνητή πάτινα στις μαρμάρινες επιφάνειες. Προστέθηκε σιέννα ωμή 0,04% κ.β. και όμπρα ψημένη 0,03% κ.β.



Εικ. 6. Τα δοκίμια μαρμάρου πριν την κατεργασία.



Εικ. 7. Κατεργασία με επίθεμα.

Η εφαρμογή των υλικών κατεργασίας πραγματοποιήθηκε με επάλειψη με πινέλο, καθώς και με επίθεμα (Εικ.7). Η εμβάπτιση δεν εξετάστηκε δεδομένου ότι η μέθοδος αυτή δεν θα μπορούσε να εφαρμοστεί στην κλίμακα των μνημείων, πράγμα που ισχύει και για την περίπτωση του ψεκασμού, λόγω της δυσκολίας στην εφαρμογή και της ανομοιομορφίας της διασποράς στην επιφάνεια.

Η εφαρμογή με πινέλο έγινε με κατεύθυνση από πάνω προς τα κάτω. Αφού στέγνωσε το υλικό της κατεργασίας, η εφαρμογή επαναλαμβανόταν με κατεύθυνση αντίθετη, δηλαδή από κάτω προς τα πάνω. Έγιναν συνολικά δέκα εφαρμογές. Τα δοκίμια ήταν τοποθετημένα σε οριζόντια διάταξη.

Για τη δημιουργία επιθέματος χρησιμοποιήθηκαν ίνες κυτταρίνης με την εμπορική ονομασία Arbocel BC1000. Πρόκειται για ίνες κυτταρίνης καθαρότητας 99,5%, φαινόμενης πυκνότητας 35-50g/cm<sup>3</sup>, μέσου μήκους και πάχους ίνας 700μm, και 20 μm αντιστοίχως, με pH=6±1. (Εικ. 8).



Εικ. 8. Arbocel BC1000.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται, ότι οι ίνες κυτταρίνης [22, 23] έχουν την ικανότητα να απορροφούν 4,5 φορές το ξηρό τους βάρος σε νερό, και επιδεικνύουν καλή πρόσφυση στην επιφάνεια που εφαρμόζονται χωρίς να αποκολλώνται όταν στεγνώσουν.

Η εφαρμογή της κατεργασίας με επίθεμα έγινε για 24 ώρες. Στα δοκίμια τοποθετήθηκε πλαστική μεμβράνη για να αποφευχθεί η εξάτμιση του υλικού.

Πριν την κατεργασία της επιφάνειας, για την απομάκρυνση των προσκολλημένων σε αυτή κόκκων ασβεστίτη, που προέρχονται από τη διαδικασία κοπής, καθώς και σκόνης, τα δοκίμια πρώτα ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και μετά εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό για 24 ώρες. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στο πυραντήριο στους 60°C για 48 ώρες, σε ξηραντήρα για δύο ώρες και ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό τύπου KERN AGB(ISO 9001).

Οι συνθήκες θερμοκρασίας (T °C) και σχετικής υγρασίας (RH%), στον χώρο του εργαστηρίου, κατά τη διάρκεια των εφαρμογών κυμαίνονταν από 27 έως 30°C και 35 έως 41 % αντιστοίχως. Σύμφωνα με τις παραπάνω συνθήκες, κάθε φορά, η κατεργασία των επιφανειών του μαρμάρου είχε συνολική διάρκεια πέντε με έξι ώρες.

**Πίνακας 5.** Υλικά κατεργασίας χωρίς χρωστική.

ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ	ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΧΩΡΙΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗ	ΤΡΟΠΟΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ
K1	Οξαλικό Οξύ 0,1M (ΒΟΧΑC0,1M)	Πινέλο
K2	Οξαλικό Οξύ 0,1M (ΡΟΧΑC0,1M)	Επίθεμα/arbocel BC 1000
K3	Οξαλικό Οξύ 0,1M και Κόμμι ξανθάνης (ΒΟΧΑC0,1ΜΧG)	Πινέλο
K4	Οξαλικό Οξύ 1M ( ΒΟΧΑC1M)	Πινέλο
K5	Οξαλικό Οξύ 1M (ΡΟΧΑC1M)	Επίθεμα/arbocel BC 1000
K6	Οξαλικό Οξύ 1M και Κόμμι ξανθάνης (ΒΟΧΑC1ΜΧG)	Πινέλο
K7	Οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. (ΒΑΜΟΧ2,5%)	Πινέλο
K8	Οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. (ΡΑΜΟΧ2,5%)	Επίθεμα /arbocel 1000
K9	Οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β και Κόμμι ξανθάνης (ΒΑΜΟΧ2,5%ΧG)	Πινέλο
K10	Οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β (ΒΑΜΟΧ5%)	Πινέλο
K11	Οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β (ΡΑΜΟΧ5%)	Επίθεμα/arbocel BC 1000
K12	Οξαλικό αμμώνιο 5 κ.β και Κόμμι ξανθάνης (ΒΑΜΟΧ 5%ΧG)	Πινέλο

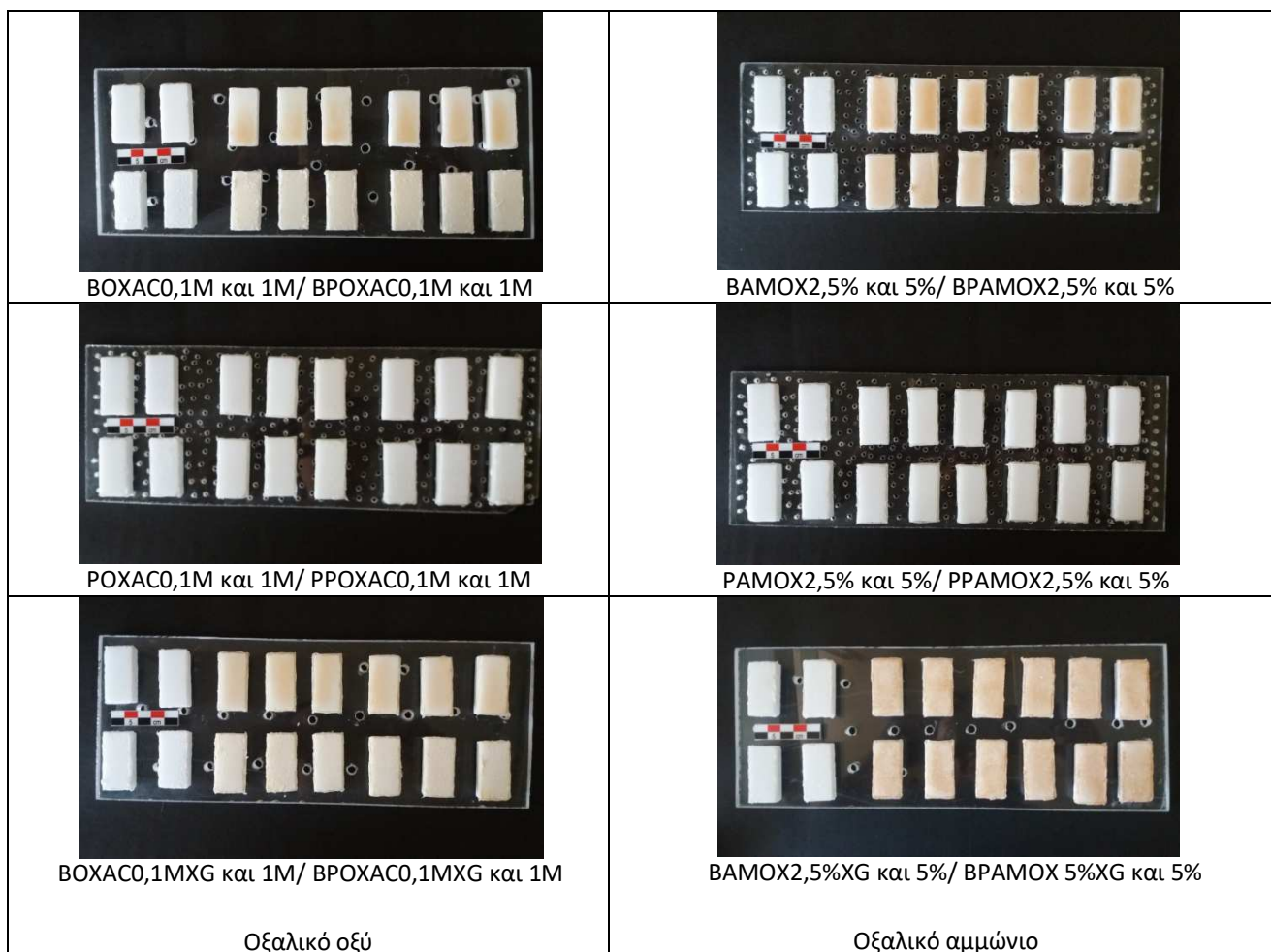
όπου ΟΧΑC: οξαλικό οξύ, ΑΜΟΧ: οξαλικό αμμώνιο, Ρ: χρωστική, Β: πινέλο, Ρ: επίθεμα, ΧG: κόμμι ξανθάνης

**Πίνακας 6.** Υλικά κατεργασίας με χρωστική.

ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ	ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΧΡΩΣΤΙΚΗ	ΤΡΟΠΟΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ
K1	Οξαλικό Οξύ 0,1M (ΒΡΟΧΑ0,1M)	Πινέλο
K2	Οξαλικό Οξύ 0,1M (ΡΡΟΧΑ0,1M)	Επίθεμα/arbocel BC 1000
K3	Οξαλικό Οξύ 0,1M και κόμμα ξανθάνης (ΒΡΟΧΑ0,1ΜΧG)	Πινέλο
K4	Οξαλικό Οξύ 1M (ΒΡΟΧΑ1M)	Πινέλο
K5	Οξαλικό Οξύ 1M (ΡΡΟΧΑ1M)	Επίθεμα/arbocel BC 1000
K6	Οξαλικό Οξύ 1M και κόμμα ξανθάνης (ΒΡΟΧΑ1ΜΧG)	Πινέλο
K7	Οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. (ΒΡΑΜΟΧ2,5%)	Πινέλο
K8	Οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. (ΡΡΑΜΟΧ2,5%)	Επίθεμα /arbocel 1000
K9	Οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β και κόμμα ξανθάνης (ΒΡΑΜΟΧ2,5%ΧG)	Πινέλο
K10	Οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β (ΒΡΑΜΟΧ5%)	Πινέλο
K11	Οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β (ΡΡΑΜΟΧ5%)	Επίθεμα/arbocel BC 1000
K12	Οξαλικό αμμώνιο 5 κ.β και κόμμα ξανθάνης (ΒΡΑΜΟΧ 5%ΧG)	Πινέλο

όπου ΟΧΑ0: οξαλικό οξύ, ΑΜΟΧ: οξαλικό αμμώνιο, Ρ: χρωστική, Β: πινέλο,  
Ρ: επίθεμα, ΧG: κόμμα ξανθάνης

Μετά την κατεργασία τα δοκίμια ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό (Εικ. 9). Δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στη συνολική μάζα των δοκιμίων με εξαίρεση την περίπτωση των δοκιμίων όπου η κατεργασία της επιφάνειάς τους είχε γίνει με οξαλικό αμμώνιο 5% με πινέλο, καθώς και με πινέλο και κόμμα ξανθάνης. Η αύξηση του βάρους κυμαινόταν από 0,03 έως 0,05g. Μικρότερη αύξηση βάρους 0,01 έως 0,02g σημειώθηκε μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M με πινέλο, επίθεμα και κόμμα ξανθάνης.



Εικ. 9. Τα δοκίμια μαρμάρου μετά την κατεργασία.

Κατά τον έλεγχο και την αποτίμηση των υλικών της κατεργασίας για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας στην επιφάνεια του μαρμάρου Διονύσου, εξετάστηκε η μορφολογία, και η υφή των επιφανειών πριν και μετά την κατεργασία, με τις μικροσκοπικές μεθόδους εξέτασης. Προσδιορίστηκαν οι χρωματικές παράμετροι ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , Hue και Chroma) της επιφάνειας με τη χρήση φασματοφωτόμετρου, ώστε να προσδιοριστεί η μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας του μαρμάρου Διονύσου, μετά από την κάθε κατεργασία σε σχέση με την αρχική επιφάνεια.

Προσδιορίστηκε η στατική γωνία επαφής, πριν και μετά την κατεργασία, με σκοπό να προσδιοριστεί η μεταβολή της. Για τον έλεγχο της ανθεκτικότητας των κατεργασιών, του βαθμού πρόσφυσης της τεχνητής πάτινας που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια του μαρμάρου Διονύσου έγινε ηχοβόλιση των δοκιμών σε λουτρό υπερήχων.

Επίσης εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία micro-Raman για την ανίχνευση των ενώσεων που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια των δοκιμών, μετά την κατεργασία και μετά το πέρας της ηχοβόλισης.



### 3.6 Μέθοδοι και τεχνικές εξέτασης των επιφανειών επί τόπου και στο εργαστήριο

#### 3.6.1 Οπτική Μικροσκοπία

##### 3.6.1.1 Στερεομικροσκόπιο

Η αρχή της λειτουργίας του μικροσκοπίου στηρίζεται στη διαδικασία μεγέθυνσης του προς παρατήρηση αντικειμένου, σε δύο στάδια με τη βοήθεια μεγεθυντικών φακών. Ο πρώτος μεγεθυντικός φακός του μικροσκοπίου, ο αντικειμενικός όπως ονομάζεται, βρίσκεται κοντά στο υπό παρατήρηση αντικείμενο και δημιουργεί μια μεγεθυμένη εικόνα, σε μια συγκεκριμένη θέση μέσα στον κάθετο σωλήνα του μικροσκοπίου (επίπεδο ενδιάμεσης προβολής).

Ένας δεύτερος φακός που είναι τοποθετημένος πάνω από το επίπεδο της ενδιάμεσης προβολής και κοντά στο μάτι του παρατηρητή, ονομάζεται προσοφθάλμιος και δημιουργεί μεγεθυμένη δευτερεύουσα εικόνα, αυτή δηλαδή που βλέπει ο παρατηρητής. Η μεγεθυντική ικανότητα του φακού αναγράφεται πάνω σε αυτόν, και χαρακτηρίζεται από έναν αριθμό 1x, 5x, 10x έως 100x. Η συνολική μεγέθυνση προκύπτει κάθε φορά από το γινόμενο της μεγεθυντικής ικανότητάς του αντικειμενικού φακού επί της αντίστοιχης του προσοφθάλμιου [24, 25].

Ανάλογα με τον τρόπο φωτισμού του αντικειμένου διακρίνουμε την παρατήρηση σε ανακλώμενο φως, και σε διερχόμενο φως. Το στερεομικροσκόπιο φωτίζεται με ορατό φως από λυχνία αλογόνου χαμηλής τάσης.

Στο στερεομικροσκόπιο έγινε παρατήρηση της επιφάνειας των δοκιμών πριν και μετά την κατεργασία, καθώς και μετά την δοκιμή αντοχής με υπέρηχους (ηχοβόλιση) των δοκιμών, ώστε να διαπιστωθεί η μεταβολή στη μορφολογία και στην υφή της επιφάνειας, μετά την κατεργασία σε σχέση με την αρχική, καθώς και στην ανθεκτικότητα (συνεκτικότητα, πρόσφυση, αντοχή) της κατεργασίας μετά την ηχοβόλιση.

Η λήψη των φωτογραφιών πραγματοποιήθηκε στο στερεομικροσκόπιο του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας του τμήματος «Μονάδα μεταλλογραφικής μελέτης και έκθεσης αντικειμένων πραγματογνωμοσυνών» του ΕΜΠ σε μεγεθύνσεις από 12x έως 64x. Ο τύπος του μικροσκοπίου είναι Leica MZ6 με συνδεδεμένη κάμερα LEICA DFC 420C (Εικ. 10). Το λογισμικό που χρησιμοποιείται για τη λήψη και επεξεργασία των φωτογραφιών είναι το LAS της Leica.



Εικ. 10. Στερεομικροσκόπιο Leica MZ6.



### 3.6.1.2 Ψηφιακή οπτική Μικροσκοπία

Η ψηφιακή οπτική μικροσκοπία ανήκει στις μη καταστρεπτικές τεχνικές εξέτασης των υλικών[26, 27, 28]. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στη διάδοση του φωτός μέσα από την οπτική ίνα. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με την κλασική οπτική μικροσκοπία, καθώς τα μικροσκόπια αυτά είναι φορητά και επιτρέπουν παρατηρήσεις επί τόπου, σε μεγεθύνσεις 25x, 50x, 100x, 200x, 600x, χωρίς να προαπαιτείται επεξεργασία των υπό εξέταση επιφανειών [29].

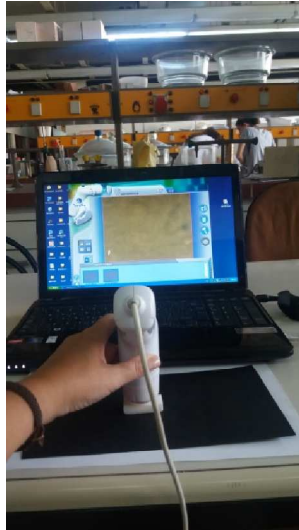
Στη μικροσκοπία οπτικών ινών, χρησιμοποιείται ως φωτεινή πηγή, λευκό φως και συγκεκριμένα λάμπα αλογόνου που λειτουργεί στα 100W. Το μικροσκόπιο προσαρμόζει αυτομάτως την ένταση του φωτός της λάμπας, έτσι ώστε να υπάρχει ένα σταθερό επίπεδο φωτεινότητας στην τελική εικόνα που λαμβάνεται. Διαθέτει σύστημα εστίασης και αντικειμενικούς φακούς, οι οποίοι συνδέονται στο σύστημα μετάδοσης μέσω οπτικών ινών. Το λευκό φως χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος από 400nm έως 760 nm περίπου. Τα χαρακτηριστικά μεγέθη του πλέγματος των κρυστάλλων, κυμαίνονται από 0,15 έως 2nm, είναι δηλαδή τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερα, και άρα οι κρύσταλλοι εμφανίζονται ως συνεχές μέσο όταν φωτίζονται από λευκό φως. Δεν είναι δηλαδή εφικτός ο διαχωρισμός τους κατά την εξέταση κρυσταλλικών υλικών, με το ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο. Αυτό καθιστά αδύνατη την ποσοτικοποίηση των συμπερασμάτων που εξάγονται μέσω της ψηφιακής οπτικής μικροσκοπίας, κάτι που όμως δεν αναιρεί τον ποιοτικό χαρακτήρα των παρατηρήσεων.

Κατά τη διαδικασία της μικροσκοπικής εξέτασης το φως θα πρέπει να πέφτει κατακόρυφα στην προς εξέταση επιφάνεια και να ανακλάται διαμέσου των αντικειμενικών φακών για την καλύτερη λήψη της εικόνας.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση της μορφολογίας των επιφανειών επί τόπου και στο εργαστήριο το ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο τύπου i\_score Moritex, του τμήματος Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ σε μεγεθύνσεις 30x, 50x και 120x. Το μικροσκόπιο συνδέεται με φορητό ηλεκτρονικό υπολογιστή για την επεξεργασία και αποθήκευση των εικόνων που λαμβάνονται με το μικροσκόπιο (Εικ. 11).

Εν προκειμένω, η φορητή οπτική μικροσκοπία παρέχει ποιοτικές πληροφορίες σχετικά με:

- τη μορφολογία και την υφή των προς εξέταση επιφανειών επί τόπου
- τη μορφολογία και την υφή της επιφάνειας πριν την κατεργασία των επιφανειών, με τα υλικά για την τεχνητή πάτινα, και για την αποτίμηση των χαρακτηριστικών της επιφάνειας μετά την κατεργασία στο εργαστήριο.



Εικ. 11. Ψηφιακό Οπτικό μικροσκόπιο, i\_scope moritex.

### 3.6.2 Χρωματομετρία

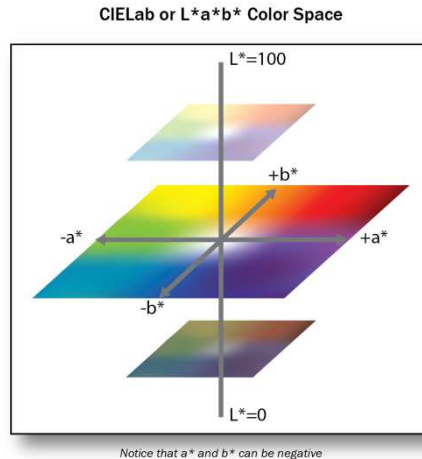
Η αίσθηση του χρώματος προκύπτει από την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ανθρώπινο μάτι [30, 31]. Τα περισσότερα συστήματα μέτρησης και προτυποποίησης του χρώματος προσπαθούν να αναπαράγουν τη λειτουργία του συστήματος της όρασης. Το 1853 ο γερμανός φυσικός Grassman, διατύπωσε ότι το ανθρώπινο μάτι μπορεί να διακρίνει τρία είδη διαφορών στους χρωματισμούς: διαφορές στη χροιά, στη λαμπρότητα και στον βαθμό κορεσμού.

Η χροιά καθορίζεται από το μήκος κύματος των ακτινών που φθάνουν στο ανθρώπινο μάτι, και σχετίζεται με τη διάκριση των διάφορων χρωματικών ερεθισμών, ο βαθμός κορεσμού καθορίζεται από το βαθμό αναμίξεως του φασματικού χρώματος με το λευκό φως, και η λαμπρότητα εξαρτάται από την ισχύ των φωτεινών ακτινών που φθάνουν στον ανθρώπινο οφθαλμό.

Η χρωματομετρία εφαρμόζεται για την εκτίμηση των χρωματικών μεταβολών στην επιφάνεια ενός δείγματος σε σχέση με το προκαθορισμένο δείγμα αναφοράς, σύμφωνα με το σύστημα CIE<sup>3</sup>\*a\*b\*(1976) (Εικ. 12) όπως ορίζεται στο ASTM D2244-9 καθώς και στο UNI EN 15886 (2010) [32].

Όσον αφορά στον τρόπο λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου, πηγή λευκού φωτός, προερχόμενου συνήθως από λάμπα αλογόνου, εκπέμπει ακτινοβολία συγκεκριμένης ισχύος, η οποία εισέρχεται στον μονοχρωμάτορα και διαχωρίζεται σε μονοχρωματικές ακτινοβολίες [33]. Στη συνέχεια οι ακτινοβολίες αυτές, μεταφέρονται μέσω μιας κατάλληλης σχισμής στο χώρο όπου βρίσκεται το προς εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς. Η φασματική ισχύς της ανακλώμενης ακτινοβολίας, μέσω ενός ανιχνευτή, μετατρέπεται σε ηλεκτρικό παλμό. Το ηλεκτρικό σήμα που προκύπτει είναι ανάλογο της έντασης του φωτός σε κάθε μήκος κύματος, και καταγράφεται σε ειδικό λογισμικό για περαιτέρω επεξεργασία.

<sup>3</sup> Διεθνής Επιτροπή Φωτισμού CIE: Commission International de l' Eclairage.



Εικ. 12. Σχηματική αναπαράσταση του ενιαίου χρωματικού χώρου CIE Lab.

Μέσω των μετρήσεων με το φασματοφωτόμετρο υπολογίζονται οι παράμετροι της λαμπρότητας ( $L^*$ ), της διαφοράς στο κόκκινο-πράσινο ( $a^*$ ), της διαφοράς στο κίτρινο-μπλε ( $b^*$ ) και της συνολικής διαφοράς χρώματος ( $\Delta E$ ), όπου  $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ , όπου  $\Delta L = L_2 - L_1$  (διαφορά της φωτεινότητας),  $\Delta a = a_2 - a_1$  (διαφορά στο κόκκινο-πράσινο) και  $\Delta b = b_2 - b_1$  (διαφορά στο κίτρινο-μπλε). Οι τιμές της λαμπρότητας είναι πάντα θετικές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό). Οι κόκκινες αποχρώσεις έχουν θετικό  $a^*$ , ενώ οι πράσινες αρνητικό. Οι κίτρινες αποχρώσεις έχουν θετικό  $b^*$ , ενώ οι μπλε αρνητικό. Επιπλέον υπολογίζεται η μέση τιμή μιας σειράς μετρήσεων. Υπολογίζονται επίσης οι παράμετροι της χροιάς (Hue) και του βαθμού κορεσμού (Chroma). Η χροιά σχετίζεται με τη διάκριση των διαφόρων χρωματικών ερεθισμών, όπως κόκκινος, κίτρινος κ.α, ενώ η ο βαθμός κορεσμού σχετίζεται με την καθαρότητα του ερεθισμού, δηλαδή το ποσοστό του λευκού που περιέχεται στον χρωματικό ερεθισμό[34].

Η χρωματομετρία δίνει πληροφορίες άμεσες, αντικειμενικές και ποσοτικές. Στη συγκεκριμένη περίπτωση παρέχει πληροφορίες σχετικά με:

- τα χρωματικά χαρακτηριστικά των επιφανειών επί τόπου
- την επιλογή της κατάλληλης χρωματικά κατεργασίας, ώστε να εφαρμοστεί στο πλαίσιο της πειραματικής διαδικασίας
- τα χρωματικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας πριν και μετά την κατεργασία και
- τη μεταβολή των χρωματικών χαρακτηριστικών της κατεργασμένης επιφάνειας μετά την ηχοβόλιση.

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις είναι τύπου DR Lange LM6 159-160 του Εργαστηρίου Επιστήμης και τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ (Εικ. 13).



Εικ. 13. Φασματοφωτόμετρο τύπου Doctor Lange LM6 159-160.

### 3.6.3 Μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής

Όταν μια σταγόνα υγρού τοποθετηθεί πάνω σε μια επιφάνεια, τότε η γωνία που σχηματίζεται στο σημείο συνύπαρξης στερεού – υγρού – αερίου ονομάζεται στατική γωνία επαφής.

Για τον υπολογισμό της στατικής γωνίας επαφής χρησιμοποιείται η εξίσωση του Young(66) σύμφωνα με την οποία:

$$\gamma_{LG}\cos\theta + \gamma_{SL} - \gamma_{SG} = 0$$

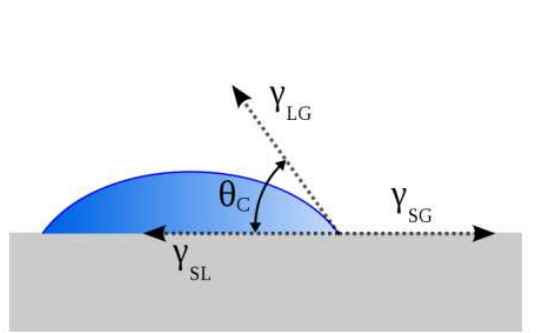
όπου  $\gamma_{LG}$  είναι η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια του υγρού

$\gamma_{SG}$  είναι η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια του στερεού

$\gamma_{SL}$  είναι η διεπιφανειακή ελεύθερη ενέργεια μεταξύ του στερεού και του υγρού και

Η εξίσωση του Young περιγράφει την ισορροπία μεταξύ υγρού, στερεού, και περιβάλλοντος μέσου, και της γωνίας επαφής  $\theta$ , μιας σταγόνας ενός υγρού πάνω σε μια επιφάνεια στερεού, και θεωρεί ότι η επιφάνεια του στερεού είναι ομαλή, ομοιογενής και άκαμπτη. Θα πρέπει επίσης να είναι χημικά και φυσικά αδρανής σε σχέση με τα υγρά με τα οποία έρχεται σε επαφή.

Η επιφανειακή τάση [35] είναι η ιδιότητα, λόγω της οποίας όλα τα υγρά τείνουν να φέρουν τον όγκο που περικλείουν, σε ένα σχήμα που να έχει το μικρότερο επιφανειακό εμβαδόν. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή ενέργεια του στερεού σε σχέση με την επιφανειακή τάση ενός υγρού, τόσο καλύτερη είναι η διαβροχή, και τόσο μικρότερη η γωνία επαφής. Αντιθέτως, όσο μικρότερη είναι η επιφανειακή ενέργεια του στερεού υποστρώματος, σε σχέση με την επιφανειακή τάση ενός υγρού, τόσο μικρότερη είναι η διαβροχή, και τόσο μεγαλύτερη η γωνία επαφής. Για  $\theta > 90^\circ$  η επιφάνεια του στερεού παρουσιάζει μικρή ικανότητα διαβροχής, ενώ για  $\theta < 90^\circ$  η επιφάνεια παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα διαβροχής. Για  $\theta = 0$  το υγρό διαβρέχει πλήρως την επιφάνεια του στερεού (Εικ. 14)[36].



Εικ. 14. Απεικόνιση της στατικής γωνίας επαφής.

Η μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής γίνεται σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 15802:2010.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα δοκίμια που μελετήθηκαν είχαν αδρή επιφάνεια, λόγω της επεξεργασίας με γυαλόχαρτο που είχαν υποστεί με το σμυριδόχαρτο. Όταν μια επιφάνεια δεν είναι ιδανική, τότε, σύμφωνα με την εξίσωση Young, η στατική γωνία επαφής δεν επηρεάζεται μόνο από τις επιφανειακές τάσεις, αλλά και από άλλα φαινόμενα, όπως αυτό της ρόφησης, της κατάστασης της επιφάνειας του ίδιου του στερεού, του προσανατολισμού των μορίων κ.α

Για τη μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε σταθερή βάση και με μικροσύριγγα, κάθετα τοποθετημένη σε σχέση με την επιφάνεια των δοκιμίων, εγχύθηκαν πέντε σταγόνες των 5μl, ανά τρία χιλιοστά περίπου. Η λήψη φωτογραφιών με τη μηχανή Nikon D70 με φακό macro ήταν σε εξέλιξη σε όλη τη διάρκεια της διαδικασίας. Ακολούθησε η επεξεργασία των εικόνων με το λογισμικό Image Pro-Plus 4,5 και ο υπολογισμός της στατικής γωνίας επαφής.

### 3.6.4 Ηχοβόλιση

Η ανθεκτικότητα και ο βαθμός πρόσφυσης της κατεργασίας σε σχέση με το υπόστρωμα του μαρμάρου προσδιορίστηκε με τη χρήση υπερήχων [37, 38].

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου EMAG EMMI 30HC. Η ηχοβόλιση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ (Εικ. 15).

Τα δοκίμια υποβλήθηκαν αρχικώς σε ξήρανση στους 60 °C, για 24 ώρες και αφού παρέμειναν σε ξηραντήρα, ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό.

Στη συνέχεια τα δοκίμια τοποθετήθηκαν με τη μικρή πλευρά τους σε ποτήρι ζέσεως, και το δοχείο πληρώθηκε με απιονισμένο νερό. Το ποτήρι τοποθετήθηκε μέσα στο λουτρό υπερήχων σε συχνότητα 40 KHz και υποβλήθηκε σε υπέρηχους για 5 λεπτά. Κατόπιν αυτού, κάθε δοκίμιο εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό, και τοποθετήθηκε για ξήρανση στο φούρνο στους 60 °C, για 24 ώρες. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 5 κύκλοι ηχοβόλισης, και μετά από κάθε ηχοβόλιση, τα δοκίμια ζυγίζονταν ώστε να προσδιοριστεί η μεταβολή μάζας τους, σε σχέση με την αρχική, πριν τη διαδικασία. Στο λουτρό υπερήχων τοποθετήθηκαν πέντε δοκίμια από κάθε κατεργασία, καθώς και δοκίμια αναφοράς, χωρίς κατεργασία. Από τις δονήσεις που ασκούνται μέσω των υπερήχων στην επιφάνεια απομακρύνεται το υλικό της κατεργασίας που δεν εμφανίζει καλή πρόσφυση με

τη μαρμάρινη επιφάνεια. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως μέση ποσοστιαία μεταβολή μάζας  $\Delta Wt$  (%) βάσει της εξίσωσης:

$$\Delta Wt (\%) = [(W_{\text{μετά την κατεργασία}} - W_{\text{μετά από κάθε υπέρηχο}}) / W_{\text{μετά την κατεργασία}}] \times 100$$



Εικ. 15. Κατά την ηχοβόλιση των δοκιμίων στο λουτρό υπερήχων.

Στη συνέχεια έγινε έλεγχος της μορφολογίας και της υφής της επιφάνειας, προσδιορισμός των χρωματικών της παραμέτρων και φασματοσκοπία micro-Raman για να διαπιστωθεί εάν είχε παραμείνει οξαλικό ασβέστιο στην επιφάνεια.

### 3.6.5 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman ανήκει στην κατηγορία των φασματοσκοπικών μεθόδων ανάλυσης και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της μοριακής δομής, και σύστασης οργανικών και ανόργανων υλικών.

Όταν μια προσπίπτουσα μονοχρωματική ακτινοβολία (από την περιοχή του ορατού ή υπεριώδους φάσματος) διαχέεται από τα μόρια ενός υλικού, τα περισσότερα φωτόνια διαχέονται ελαστικά (διάχυση Raleigh). Τα ελαστικά φωτόνια έχουν την ίδια ενέργεια, και επομένως και ίδιο μήκος κύματος με τα προσπίπτοντα φωτόνια. Ένα μικρό όμως κλάσμα περίπου  $10^{-7}$  διαχέεται ανελαστικά σε συχνότητες διαφορετικές, από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας [39, 40].

Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1928 σε υγρά από τους C.V.Raman και K.S. Krishnan [41]. Η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στο προσπίπτον φωτόνιο, και στο κατά Raman διαχεόμενο φωτόνιο, ισούται με την ενέργεια δόνησης ενός μορίου διάχυσης. Στα φάσματα Raman καταγράφεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της συχνότητας, συνήθως σε μονάδες κυματάρθμων (wavenumbers- $\text{cm}^{-1}$ ) που ορίζονται ως  $(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda (\text{cm})$  [41]. Καθώς οι μοριακές δονήσεις και οι δονήσεις κρυσταλλικού πλέγματος είναι μοναδικές για κάθε υλικό, το φάσμα Raman μπορεί να θεωρηθεί ως το δακτυλικό αποτύπωμα του υλικού.

Μια διάταξη φασματοσκοπίας Raman αποτελείται κυρίως από την μονοχρωματική πηγή φωτός για τη διέγερση του δείγματος και ένα μέσο ανάλυσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη του και να προσδιοριστούν τα στοιχεία (συχνότητα, ένταση, εύρος) των ζωνών σκέδασης.

Οι πιο διαδεδομένες πηγές laser που χρησιμοποιούνται είναι laser αέριων ιόντων συνεχούς εκπομπής όπως  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Kr}^+$  και  $\text{He-Ne}$ .



Η επιλογή του μήκους κύματος του laser γίνεται με κριτήριο τη μέγιστη απόδοση του στο φάσμα σκέδασης και με την αλλαγή του μήκους κύματος, είναι δυνατόν να επιβεβαιωθεί αν μια ζώνη εκπομπής είναι ζώνη σκέδασης Raman ή όχι, δεδομένου ότι οι ζώνες Raman διατηρούν τη σχετική τους απόσταση από τη συχνότητα διέγερσης. Ο έλεγχος της διαδικασίας του πειράματος και η απεικόνιση των φασμάτων διενεργείται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με το ανάλογο λογισμικό.

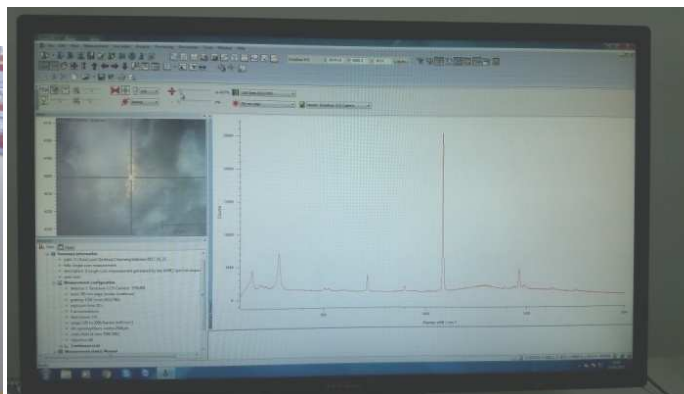
Στα φασματοφωτόμετρα Raman διασποράς χρησιμοποιείται συνήθως laser ορατής ακτινοβολίας με τυπικά μήκη κύματος 785nm, 633nm, 532nm. Το πλεονέκτημα της χρήσης μικρού μήκους κύματος laser είναι η ενίσχυση του σήματος Raman στα μικρά μήκη κύματος, καθώς η απόδοση της διάχυσης Raman είναι ανάλογη του  $1/\lambda^4$ . Το μειονέκτημα που εμφανίζει είναι η ανάπτυξη φθορισμού, η οποία είναι εντονότερη στα μικρά μήκη κύματος.

Στα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας Raman συγκαταλέγονται ότι το δείγμα δεν χρειάζεται κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία, αλλά τοποθετείται στην προσπίπτουσα δέσμη και καταγράφεται το φάσμα διάχυσης του και ότι αποτελεί μη καταστρεπτική τεχνική χαρακτηρισμού των υλικών.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των υλικών είναι τύπου RENISHAW inVia Raman Microscope, με μήκος κύματος διέγερσης λέιζερ στα 785nm, για να αποφύγουμε φαινόμενα φθορισμού, ισχύ 0,1 έως 1%, φασματική κλίμακα 100-2000 Raman Shift/cm<sup>-1</sup>, και χρόνο έκθεσης 10s. Το εύρος της περιοχής μέτρησης που αντιστοιχεί στη διάμετρο του spot του Laser κατά τη χρήση αντικειμενικού φακού 50x είναι 1μm (Εικ. 16, 17).



Εικ. 16. Η συσκευή Raman. Τοποθέτηση του μαρμαρίνου δοκιμίου προς εξέταση.



Εικ. 17. Περιοχή εξέτασης - Απεικόνιση του φάσματος σε Η/Υ.

Ειδικότερα αρχικώς πραγματοποιήθηκε λήψη φάσματος από δοκίμιο μαρμάρου χωρίς κατεργασία (δείγμα αναφοράς). Ακολούθησε η λήψη των χαρακτηριστικών φασμάτων των χρωστικών, που χρησιμοποιήθηκαν για την τεχνητή πάτινα των επιφανειών του μαρμάρου, σιέννας ωμής και όμπρας ψημένης, καθώς και του κόμμεος ξανθάνης και των ινών κυτταρίνης, ώστε να λειτουργήσουν ως φάσματα αναφοράς κατά την ταυτοποίηση των υλικών που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια των δοκιμίων μετά την κατεργασία. Στόχος της ανάλυσης μετά την κατεργασία είναι να ανιχνευθεί εάν σχηματίστηκε οξαλικό ασβέστιο στην επιφάνεια, στη μονοένυδρη, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (γουεβελίτης) ή διένυδρη, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (γουεδελίτης) μορφή.

Ο σχηματισμός του γουεβελίτη και του γουεδελίτη ταυτοποιήθηκε μέσω των χαρακτηριστικών φασμάτων των ενώσεων από τη βιβλιογραφία [5, 9, 42,]. Μετά την ηχοβολία των δοκιμίων, επαναλήφθηκε η φασματοσκοπία micro-Raman, ώστε να ταυτοποιηθεί εάν παραμένει οξαλικό ασβέστιο στην επιφάνεια μετά αυτή τη δοκιμή.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 4.1. Μορφολογική και χρωματομετρική μελέτη της επιφάνειας στα μνημεία της Ακρόπολης

Για τον έλεγχο της μορφολογίας και της υφής των επιφανειών επί τόπου στα μνημεία της Ακρόπολης εφαρμόστηκε η ψηφιακή οπτική μικροσκοπία σε μεγεθύνσεις 30x και 50x και η χρωματομετρία (Πίνακας 7).

#### 4.1.1 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία

##### Αρχαίο μάρμαρο

Η επιφάνεια του αρχαίου μαρμάρου χαρακτηρίζεται από ανομοιόμορφη και τραχιά υφή. Διακρίνονται οι κόκκοι του μαρμάρου, διάκενα λόγω απώλειας των κόκκων και περικρυσταλλική φθορά. Δεν παρατηρούνται επικαθίσεις (Πίνακας 7).

##### Επιδερμίδα

Η επιδερμίδα στις περισσότερες περιοχές παρουσιάζει συμπαγή και λεία υφή. Χαρακτηρίζεται από απώλεια τμημάτων της, και ανάπτυξη μικροοργανισμών στη διεπιφάνεια με το μάρμαρο. Χαρακτηριστική είναι και η χρωματική ανομοιομορφία της (Πίνακας 7).

##### Συμπληρώματα νέου μαρμάρου

Στα συμπληρώματα των αναστηλώσεων του 1847, 1960, 1987 η επιφάνεια του μαρμάρου χαρακτηρίζεται ανομοιόμορφη και τραχιά. Παρουσιάζει περικρυσταλλική φθορά, και αποσπάσεις κόκκων. Στα συμπληρώματα νέου μαρμάρου των αναστηλώσεων 2010, 2015 η επιφάνεια του μαρμάρου παρουσιάζει ομοιόμορφη υφή με σποραδικές αποσπάσεις κρυστάλλων (Πίνακας 7)..

#### 4.1.2 Χρωματομετρία

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά δέκα μετρήσεις σε κάθε περιοχή των αρχιτεκτονικών μελών στα μνημεία της Ακρόπολης με φασματοφωτόμετρο σύμφωνα με το σύστημα CIE Lab (Πίνακας 8). Από τα αποτελέσματα της χρωματομετρίας υπολογίστηκε, η μέση τιμή της λαμπρότητας ( $L^*$ ), το ( $a^*$ ) και ( $b^*$ ), η χροιά (Hue), και ο βαθμός κορεσμού (Chroma), του αρχαίου μαρμάρου, της επιδερμίδας, και των συμπληρωμάτων νέου μαρμάρου των αντίστοιχων αναστηλωτικών περιόδων, η τυπική απόκλιση των μετρήσεων, η χροιά (Hue) και ο βαθμός κορεσμού (Chroma), καθώς και οι τυπικές αποκλίσεις αντιστοίχως.

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των χρωματικών παραμέτρων σε περιοχές στο Ναό της Αθηνάς Νίκης, στο Ερέχθειο, στα Προπύλαια και στον Παρθενώνα, ενώ σημειώνονται ξεχωριστά τα αποτελέσματα για το αρχαίο μάρμαρο, την επιδερμίδα και για το μάρμαρο αποκατάστασης (Πίνακες 9, 10, 11).

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται οι χρωματικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν στο αρχαίο μάρμαρο στα μνημεία που προαναφέραμε. Παρατηρούμε ότι οι παράμετροι  $a^*$  και  $b^*$  είναι θετικές σε όλες τις περιπτώσεις του αρχαίου μαρμάρου, με μέση τιμή 1,83 και 12,80 αντιστοίχως, δηλαδή βρίσκονται προς την περιοχή των κόκκινων και κίτρινων αποχρώσεων. Χαμηλότερη τιμή της χρωματικής παραμέτρου  $a^*$  έχει το αρχαίο μάρμαρο στο Ναό της Αθηνάς Νίκης. Η μέση τιμή



της λαμπρότητας  $L^*$  είναι 74,88 με μικρή τυπική απόκλιση 0,50. Οι τιμές της χροιάς και του βαθμού κορεσμού είναι 81,77 και 13,08 αντιστοίχως.










Η μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων  $a^*$  και  $b^*$  στην επιφάνεια της επιδερμίδας είναι 10,16 και 24,16 αντιστοίχως (Πίνακας 10). Είναι αρκετά υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές στο αρχαίο μάρμαρο. Η μέση τιμή της λαμπρότητας  $L^*$ , είναι χαμηλή στα 61,55, με τυπική απόκλιση 2,57. Οι τιμές της χροιάς και της απόχρωσης είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες στο αρχαίο μάρμαρο.







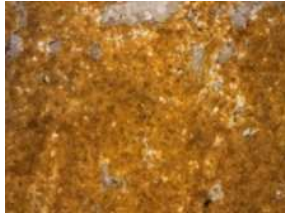








Η μέση τιμή της παραμέτρου  $a^*$  στην επιφάνεια των συμπληρωμάτων από νέο μάρμαρο έχει αρνητική τιμή -0,09, τείνει δηλαδή προς τις πράσινες αποχρώσεις (Πίνακας 11). Η μέση τιμή της παραμέτρου  $b^*$  είναι θετική βρίσκεται δηλαδή στις κίτρινες αποχρώσεις και η μέση τιμή της λαμπρότητας  $L^*$  είναι 78,58, με τυπική απόκλιση 1,77, δηλαδή όπως είναι αναμενόμενο, είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη τιμή στο αρχαίο μάρμαρο. Οι τιμές της χροιάς και του βαθμού κορεσμού είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες στο αρχαίο μάρμαρο και στην επιδερμίδα.

Παρατηρούμε επίσης ότι οι τιμές των χρωματικών παραμέτρων  $a^*$  και  $b^*$  είναι υψηλότερες στα συμπληρώματα νέου μαρμάρου των παλαιότερων αναστηλωτικών περιόδων, σε σχέση με τις τιμές της επιφάνειας πιο πρόσφατων αναστηλωτικών περιόδων.











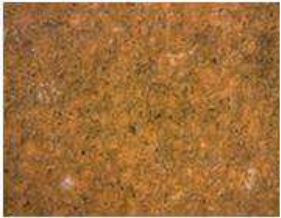





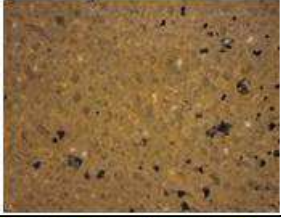
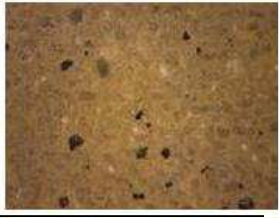


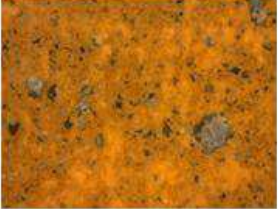
Επίσης από τις τιμές των χρωματικών παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  στους Πίνακες 9, 10, 11 παρατηρούμε διακυμάνσεις όχι μόνο ανά μνημείο, αλλά και ανά περιοχές στο ίδιο μνημείο. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο μικροκλίμα του περιβάλλοντος σε κάθε περιοχή, στον προσανατολισμό και στην έκθεση στους περιβαλλοντικούς παράγοντες και στον ήλιο, καθώς και στο ίδιο το υλικό.


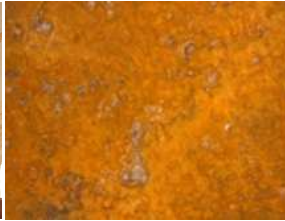


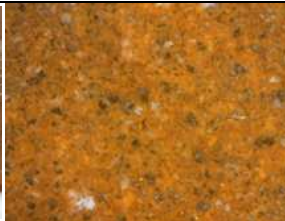
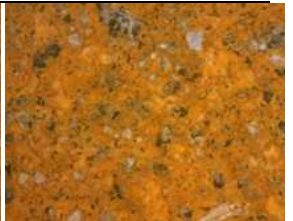








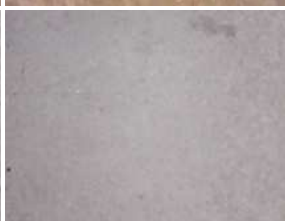



**Πίνακας 7.** Οι περιοχές στα μνημεία της Ακρόπολης όπου πραγματοποιήθηκε ψηφιακή οπτική μικροσκοπία σε μεγέθυνση 30x, 50x και χρωματομετρία.

α/α	Μνημείο	Κωδικός	Περιοχή	30x	50x
1	Ναός Αθηνάς Νίκης- Νέο μάρμαρο 2010	ΣVIIIλ 98 (N)			
2	Ναός Αθηνάς Νίκης- Αρχαίο μάρμαρο	ΣVIIλ 97 (N)			
3	Ναός Αθηνάς Νίκης- Νέο μάρμαρο 2010	ΣΧο131 (B)			
4	Ναός Αθηνάς Νίκης- Αρχαίο μάρμαρο	ΣΧο130 (B)			
5	Προπύλαια- Νέο μάρμαρο 1960	Ν.ΠΕ (B)			
6	Προπύλαια- Νέο μάρμαρο 1960	Ν.Κ.3.2 (N)			

7	Προπύλαια- Επιδερμίδα	N.K.3.2 (A)			
8	Προπύλαια- Νέο μάρμαρο 1960	N.K.3.2 (B)			
9	Προπύλαια- Επιδερμίδα	B.K.3.3 (BΔ)			
10	Προπύλαια- Επιδερμίδα	B.K.1.7 (BΔ)			
11	Προπύλαια- Αρχαίο μάρμαρο	B.Δ.2.4 (A)			
12	Προπύλαια- Αρχαίο μάρμαρο (A)	B.A.3.7			
13	Ερέχθειο- Αρχαίο μάρμαρο	170 (N)			



14	Ερέχθειο- Νέο μάρμαρο 1847	532 (N)			
15	Ερέχθειο- Νέο μάρμαρο 1987	523 (N)			
16	Παρθενώνας – Αρχαίο μάρμαρο	Δ.Τ.1.4 (Δ)			
17	Παρθενώνας -Επιδερμίδα.	Ο.Κ.6.3 (Α)			
18	Παρθενώνας -Αρχαίο μάρμαρο	ΝΔ.ΟΣ (N)			
19	Παρθενώνας- Επιδερμίδα	Β.ΚΚ.16 (N)			
20	Παρθενώνας – Επιδερμίδα	Β.ΚΚ.16 (N)			

21	Παρθενώνας- Επιδερμίδα	Β.ΚΚ.16 (N)			
22	Παρθενώνας – Επιδερμίδα	Β.ΚΚ.16 (N)			
23	Παρθενώνας – Νέο μάρμαρο 1960	Δ.ΔΖ.2 (A)			
24	Παρθενώνας- Αρχαίο μάρμαρο	Δ.Ε.2.3 (A)			
25	Παρθενώνας – Νέο μάρμαρο 2015	Δ.ΤΑ.2.1 (A)			
26	Παρθενώνας – Αρχαίο μάρμαρο	Β.Κ.6.1 (B)		 30x	 50x

**Πίνακας 8.** Χρωματικές παράμετροι περιοχών στα μνημεία της Ακρόπολης.

α/α	Κωδικός	Μ. Τ. α*	T.A.	Μ. Τ. β*	T. A.	Μ.Τ. L*	T. A.	Μ. Τ. Hue	T.A	Μ. Τ. C*	T. A.
1	ΣVIIIΛ 98 (N)	-4,41	1,27	-0,15	0,23	85,1	1,26	2,0	3,27	4,41	1,27
2	ΣVIIIΛ 97 (N)	0,99	0,32	11,2	1,18	77,6	2,09	85,0	1,45	11,2	1,19
3	ΣΧο131 (B)	-1,87	0,46	-1,46	0,24	82,2	2,16	38,7	7,46	2,40	0,41
4	ΣΧο130 (B)	0,74	0,41	9,80	1,45	72,3	2,20	85,9	1,79	9,83	1,47
5	N.ΠΕ (B)	1,80	0,44	11,4	0,93	78,8	1,72	81,1	1,49	11,5	0,98
6	N.K.3.2 (N)	1,77	0,73	16,3	0,42	75,1	0,95	83,8	2,49	16,4	0,44
7	N.K.3.2 (B)	2,23	1,12	12,7	1,87	73,2	2,19	80,6	3,77	13,0	2,01
8	N.K.3.2 (A)	8,75	2,42	24,6	2,02	65,2	6,31	70,3	5,24	26,2	1,90
9	B.K.3.3 (BΔ)	9,37	1,53	22,8	2,75	59,5	1,94	67,8	1,07	24,7	3,12
10	B.K.1.7 (BΔ)	7,23	0,32	23,6	0,45	64,3	1,71	73,0	0,57	24,7	0,50
11	B.Δ.2.4 (A)	3,06	0,36	13,2	0,71	76,2	1,17	77,0	1,00	13,6	0,76
12	B.A.3.7 (A)	1,11	0,52	15,5	1,69	75,2	2,05	85,9	2,03	15,5	1,68
13	170 (N)	3,41	0,79	15,6	0,73	74,6	1,25	77,7	2,76	16,0	0,76
14	532 (N)	2,43	0,84	21,4	4,75	75,9	4,53	83,1	3,17	21,6	4,69
15	523 (N)	1,82	0,91	13,5	0,75	74,3	0,69	82,4	3,59	13,6	0,83
16	Δ.Τ.1.4 (Δ)	2,22	0,46	12,5	0,97	75,8	1,32	78,6	4,53	13,7	2,95
17	O.K.6.3 (A)	7,43	2,76	18,7	2,28	64,0	2,89	69,3	6,59	20,2	2,96
18	NΔ.ΟΣ (N)	1,32	0,86	15,0	0,48	74,9	0,78	84,9	3,35	15,1	0,43
19	B.KK.16 (N)	7,70	0,84	18,6	1,30	67,2	1,07	67,5	0,86	20,1	1,51
20	B.KK.16 (N)	12,4	1,26	28,4	1,49	55,5	1,47	66,4	1,11	31,0	1,85
21	B.KK.16 (N)	15,9	1,33	31,3	3,00	58,3	3,60	62,9	2,68	35,1	2,85
22	B.KK.16 (N)	12,5	0,49	25,3	0,95	58,4	1,54	63,7	0,75	28,2	1,00
23	Δ.ΔΖ.2 (A)	-1,06	0,61	7,98	0,85	73,1	1,08	-82,3	4,59	8,08	0,82
24	Δ.Ε.2.3 (A)	1,82	0,24	9,58	0,36	72,4	0,66	79,3	1,15	9,76	0,38
25	Δ.ΤΑ.2.1 (A)	-3,52	0,76	-0,61	0,70	89,5	1,34	10,8	11,2	3,65	0,73
26	B.K.6.1 (B)	1,99	0,36	11,2	0,62	71,9	1,10	80,0	1,54	11,42	0,65

**Πίνακας 9.** Χρωματικές παράμετροι του αρχαίου μαρμάρου.

<b>Αρχαίο μάρμαρο</b>												
<b>α/α</b>	<b>Μνημείο</b>	<b>Κωδικός</b>	<b>M.T. a*</b>	<b>T.A.</b>	<b>M.T. b*</b>	<b>T. A.</b>	<b>M.T. L*</b>	<b>T. A.</b>	<b>M. T. Hue</b>	<b>T.A.</b>	<b>M. T. C*</b>	<b>T. A.</b>
2	Ναός Αθηνάς Νίκης	ΣVIIA 97 N)	0,99	0,32	11,2	1,18	77,6	2,09	85,0	1,45	11,2	1,19
4	Ναός Αθηνάς Νίκης	ΣΧο130 (B)	0,74	0,41	9,80	1,45	72,3	2,20	85,9	1,79	9,8	1,47
11	Προπύλαια	B.Δ.2.4 (A)	3,06	0,36	13,2	0,71	76,2	1,17	77,0	1,00	13,6	0,76
12	Προπύλαια	B.A.3.7 (A)	1,11	0,52	15,5	1,69	75,2	2,05	85,9	2,03	15,5	1,68
13	Ερέχθειο	170 (N)	3,41	0,79	15,6	0,73	74,6	1,25	77,7	2,76	16,0	0,76
16	Παρθενώνας	Δ.Τ.1.4 (Δ)	2,22	0,46	12,5	0,97	75,8	1,32	78,6	4,53	13,7	2,95
18	Παρθενώνας	ΝΔ.ΟΣ (N)	1,32	0,86	15,0	0,48	74,9	0,78	84,9	3,35	15,1	0,43
24	Παρθενώνας	Δ.Ε.2.3 (A)	1,82	0,24	9,58	0,36	72,4	0,66	79,3	1,15	9,8	0,38
	Μέση τιμή		1,83	0,50	12,80	0,95	74,88	1,44	81,77	2,26	13,08	1,20

**Πίνακας 10.** Χρωματικές παράμετροι της επιδερμίδας.

<b>Επιδερμίδα</b>												
<b>α/α</b>	<b>Μνημείο</b>	<b>Κωδικός</b>	<b>M.T. a*</b>	<b>T.A.</b>	<b>M.T. b*</b>	<b>T. A.</b>	<b>M.T. L*</b>	<b>T. A.</b>	<b>M. T. Hue</b>	<b>T.A.</b>	<b>M. T. C*</b>	<b>T. A.</b>
8	Προπύλαια	N.K.3.2 (A)	8,75	2,42	24,6	2,02	65,2	6,31	70,3	5,24	26,2	1,90
9	Προπύλαια	B.K.3.3 (BΔ)	9,37	1,53	22,8	2,75	59,5	1,94	67,8	1,07	24,7	3,12
10	Προπύλαια	B.K.1.7 (BΔ)	7,23	0,32	23,6	0,45	64,3	1,71	73,0	0,57	24,7	0,50
17	Παρθενώνας	O.K.6.3 (A)	7,43	2,76	18,7	2,28	64,0	2,89	69,3	6,59	20,2	2,96
19	Παρθενώνας	B.KK.16 (N)	7,70	0,84	18,6	1,30	67,2	1,07	67,5	0,86	20,1	1,51
20	Παρθενώνας	B.KK.16 (N)	12,4	1,26	28,4	1,49	55,5	1,47	66,4	1,11	31,0	1,85
21	Παρθενώνας	B.KK.16 (N)	15,9	1,33	31,3	3,00	58,3	3,60	62,9	2,68	35,1	2,85
22	Παρθενώνας	B.KK.16 (N)	12,5	0,49	25,3	0,95	58,4	1,54	63,7	0,75	28,2	1,00
	Μέση τιμή		10,16	1,37	24,16	1,78	61,55	2,57	67,61	2,36	26,28	1,96

M. T.: Μέση τιμή, T. A.: Τυπική Απόκλιση, Hue: Χροιά, C: Chroma: Βαθμός κορεσμού

**Πίνακας 11.** Χρωματικές παράμετροι του νέου μαρμάρου.

Νέο μάρμαρο												
α/α	Μνημείο	Κωδικός	M.T. a*	T.A.	M.T. b*	T. A.	M.T. L*	T. A.	M.T. Hue	T.A.	M. T. C*	T. A.
1	Ναός Αθηνάς Νίκης - (2010)	ΣVΙΙΙΛ 98 (N)	-4,41	1,27	-0,15	0,23	85,1	1,26	2,0	3,27	4,41	1,27
3	Ναός Αθηνάς Νίκης - (2010)	ΣΧο131 (B)	-1,87	0,46	-1,46	0,24	82,2	2,16	38,7	7,46	2,40	0,41
5	Προπύλαια - (1960)	N.ΠΕ (B)	1,80	0,44	11,4	0,93	78,8	1,72	81,1	1,49	11,5	0,98
6	Νέο μάρμαρο - (1960)	N.K.3.2 (N)	1,77	0,73	16,3	0,42	75,1	0,95	83,8	2,49	16,4	0,44
7	Προπύλαια - (1960)	N.K.3.2 (B)	2,43	0,84	21,4	4,75	75,9	4,53	83,1	3,17	21,6	4,69
14	Ερέχθειο - 1847	532 (N)	2,23	1,12	12,7	1,87	73,2	2,19	80,6	3,77	13,0	2,01
15	Ερέχθειο - 1987	523 (N)	1,82	0,91	13,5	0,75	74,3	0,69	82,4	3,59	13,6	0,83
23	Παρθενώνας - 1960	Δ.ΔΖ.2 (A)	-1,06	0,61	7,98	0,85	73,1	1,08	-82,3	4,59	8,08	0,82
25	Παρθενώνας -. 2015	Δ.ΤΑ.2.1 (A)	-3,52	0,76	-0,61	0,70	89,5	1,34	10,8	11,2	3,65	0,73
	Μέση τιμή		-0,09	0,79	9,01	1,19	78,58	1,77	42,24	4,56	10,52	1,35

M. T.: Μέση τιμή, T. A.: Τυπική Απόκλιση, Hue: Χροιά, C: Chroma: Βαθμός κορεσμού



## 4.2. Δοκιμές για την προσομοίωση τεχνητής πάτινας στο εργαστήριο

Σε δοκίμια μαρμάρου Διονύσου, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας και έλεγχος της μορφολογίας της, και έγιναν δοκιμές για την προσομοίωση τεχνητής πάτινας με χρωστικές, ώστε να προσεγγιστούν οι χρωματικές παραμέτροι, όπως αυτές προέκυψαν από τις επί τόπου μετρήσεις στα μνημεία της Ακρόπολης (Εικ. 18).

### 4.2.1 Χρωματομετρία

Στην επιφάνεια των δοκιμών 1 έως 8, διαστάσεων 20x6x1cm, πριν την κατεργασία πραγματοποιήθηκαν πέντε μετρήσεις των χρωματικών παραμέτρων της λαμπρότητας ( $L^*$ ), των ( $a^*$ ) και ( $b^*$ ), της χροιάς (Hue), και του βαθμού κορεσμού (Chroma) σύμφωνα με το σύστημα CIE Lab. Υπολογίστηκε η μέση τιμή, και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων (Πίνακας 12).

Τα οκτώ δοκίμια στα οποία έγινε προσομοίωση τεχνητής πάτινας παρουσιάζονται στην Εικ. 18 και έχουν τους κωδικούς D1 έως D8. Οι περιοχές χαρακτηρίζονται με το γράμμα P και τον αριθμό που αντιστοιχεί σε κάθε περιοχή.

**Πίνακας 12.** Χρωματικές παράμετροι της επιφάνειας των δοκιμών πριν την κατεργασία.

Δοκίμιο πριν	M.T. $a^*$	T.A.	M.T. $b^*$	T. A.	M.T. $L^*$	T. A.	M. T. Hue	T.A.	M. T. $C^*$	T. A.
D1	-1,21	0,14	-2,40	0,45	82,6	0,12	62,5	6,69	2,71	0,29
D2	-1,07	0,02	-2,57	0,05	83,7	0,22	67,4	0,69	2,79	0,04
D3	-1,04	0,03	-2,59	0,09	82,9	0,15	68,1	0,70	2,79	0,08
D4	-1,10	0,04	-2,29	0,21	82,7	0,30	64,3	1,23	2,54	0,18
D5	-1,08	0,05	-2,56	0,16	82,1	0,43	67,0	1,94	2,78	0,12
D6	-1,08	0,02	-2,38	0,20	82,2	0,24	65,4	1,98	2,61	0,16
D7	-1,12	0,01	-2,56	0,08	83,1	0,36	66,3	0,66	2,79	0,07
D8	-1,04	0,03	-2,64	0,08	81,5	0,25	68,6	0,90	2,84	0,06
<b>Μέση τιμή</b>	<b>-1,09</b>	<b>0,04</b>	<b>-2,50</b>	<b>0,13</b>	<b>82,6</b>	<b>0,10</b>	<b>66,2</b>	<b>1,85</b>	<b>2,73</b>	<b>0,12</b>

M. T.: Μέση τιμή, T. A.: Τυπική Απόκλιση, Hue: Χροιά, C: Chroma: Βαθμός κορεσμού

Από τη μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , hue και Chroma του μαρμάρου πριν την κατεργασία παρατηρούμε ότι οι τιμές των  $a^*$ ,  $b^*$  είναι αρνητικές, με πολύ μικρές τυπικές αποκλίσεις, που σημαίνει ότι έχουν καλή χρωματική ομοιομορφία οι επιφάνειες του μαρμάρου. Η χροιά και η απόχρωση έχουν μέση τιμή 66,2 και 2,72 αντιστοίχως.

Υπολογίστηκε η συνολική διαφορά χρώματος  $\Delta E$ , μεταξύ του νέου και του αρχαίου μαρμάρου (Πίνακες 13, 14).

**Πίνακας 13.** Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων του αρχαίου και χωρίς κατεργασία μαρμάρου.

	M.T. $a^*$	T.A.	M.T. $b^*$	T. A.	M.T. $L^*$	T. A.	M. T. Hue	T.A.	M. T. $C^*$	T. A.
Αρχαίο μάρμαρο	1,83	0,50	12,8	0,95	74,9	1,44	81,8	2,26	13,1	1,20
Μάρμαρο Χωρίς κατεργασία	-1,09	0,04	-2,50	0,13	82,6	0,10	66,2	1,85	2,73	0,12

**Πίνακας 14.** Συνολική διαφορά χρώματος μεταξύ αρχαίου και νέου μαρμάρου.

$\Delta E$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta L$	$\Delta hue$	$\Delta Chroma$
<b>17,38</b>	2,93	<b>15,3</b>	-7,7	15,6	10,35

Η συνολική διαφορά χρώματος ( $\Delta E$ ) μεταξύ του αρχαίου μαρμάρου και των νέων συμπληρωμάτων, είναι 17,38. (Πίνακας 14).

Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι χρωματικές παράμετροι στην επιφάνεια των δοκιμίων, μετά την κατεργασία. Έγιναν πέντε μετρήσεις σε κάθε περιοχή των δοκιμίων και υπολογίστηκε η μέση τιμή, και η τυπική απόκλιση των μετρήσεων.

Από τη μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , Hue και Chroma των κατεργασμένων επιφανειών στα δοκίμια 1 έως 8 (Πίνακας), αυτές που προσεγγίζουν τις χρωματικές παραμέτρους στο αρχαίο μάρμαρο, όπως προσδιορίστηκαν στα μνημεία της Ακρόπολης, είναι των περιοχών D4P3, D6P3 (Πίνακας 15). Οι χρωματικές παράμετροι  $a^*$  και  $b^*$  έχουν θετικές τιμές, βρίσκονται δηλαδή στο επίπεδο του κόκκινου και του κίτρινου, όπως και οι αντίστοιχες τιμές στο αρχαίο μάρμαρο, όπως και η λαμπρότητα  $L^*$  προσεγγίζει την αντίστοιχη τιμή στο αρχαίο μάρμαρο. Παρατηρούμε ότι οι τιμές της λαμπρότητας σε αρκετές ακόμα περιοχές προσεγγίζουν την αντίστοιχη τιμή στο νέο μάρμαρο, όμως έχουν μεγάλες αποκλίσεις στα  $a^*$  και  $b^*$ .

Οι χρωματικές παράμετροι Hue και Chroma στις περιοχές D4P3, D6P3, επίσης προσεγγίζουν τις αντίστοιχες τιμές στο αρχαίο μάρμαρο.

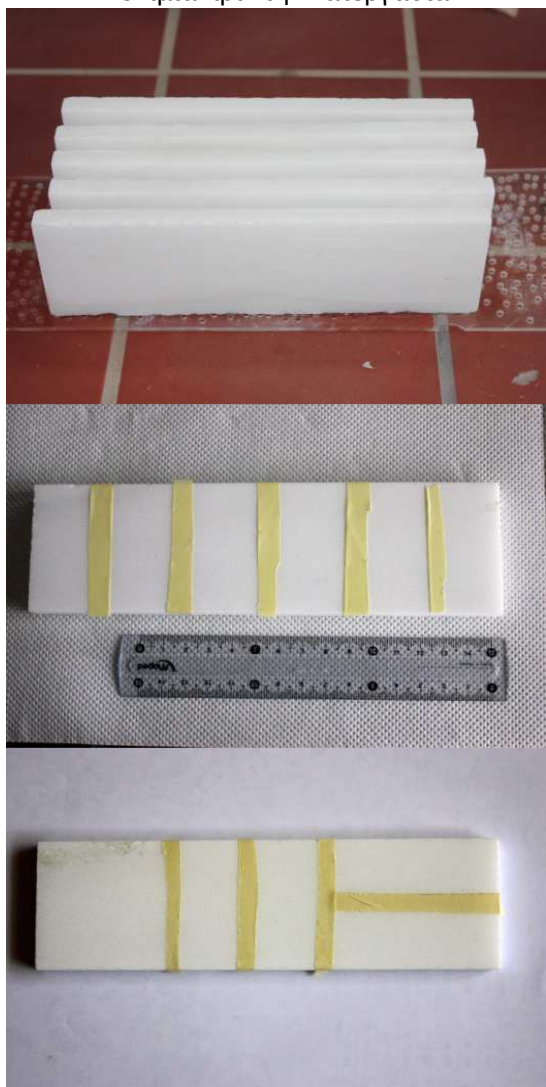
Επίσης παρατηρήθηκε ότι υπήρχαν διαφοροποιήσεις των χρωματικών παραμέτρων  $a^*$  και  $b^*$  ανάλογα με το εάν η εφαρμογή γινόταν με φορά κάθετη ή παράλληλη στις ραβδώσεις της επιφάνειας από την κατεργασία με το σμυριδόχαρτο. Οι μικρότερες διακυμάνσεις παρατηρήθηκαν όταν η εφαρμογή γινόταν με φορά παράλληλη στις ραβδώσεις της επιφάνειας (Πίνακες 4, 15).

**Πίνακας 15.** Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας των δοκιμίων μετά την κατεργασία.

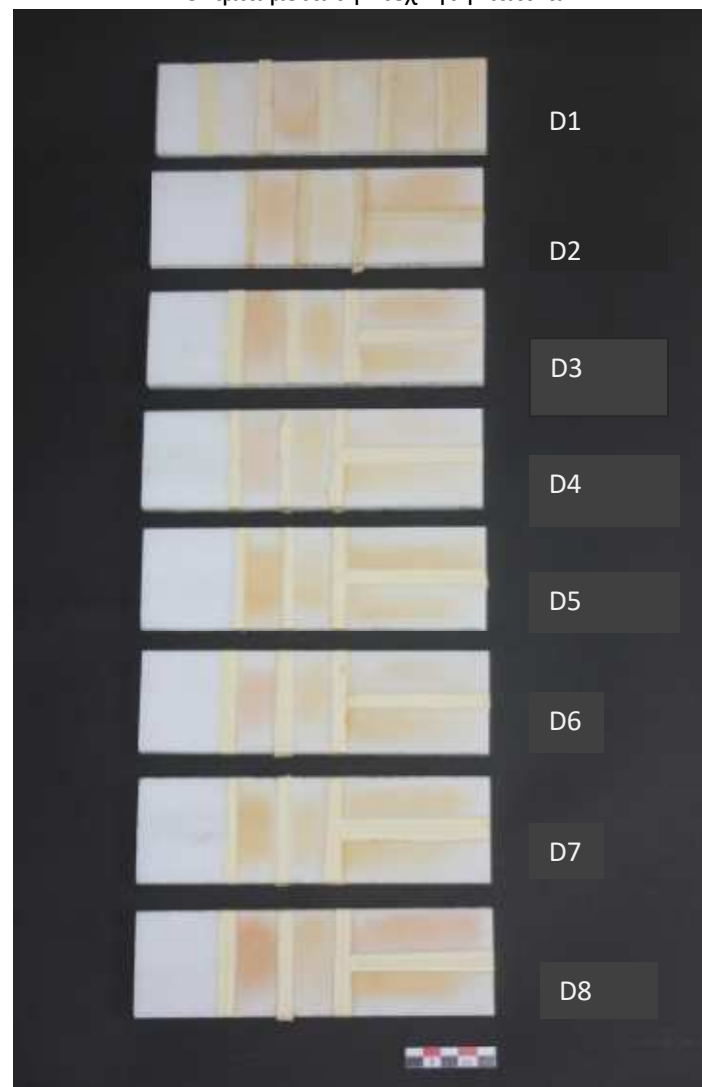
Κωδικός Μετά	Μ.Τ. a*	Τ.Α.	Μ.Τ. b*	Τ. Α.	Μ.Τ. L*	Τ. Α.	Μ. Τ. Hue	Τ.Α.	Μ. Τ. C*	Τ. Α.
D1P1	-1,20	0,09	-2,68	0,36	82,3	0,18	65,5	4,33	2,94	0,25
D1P2	-0,13	0,10	5,88	0,67	79,6	0,40	-88,7	0,98	5,88	0,60
D1P3	4,41	1,35	18,2	3,61	74,5	1,83	76,6	1,25	18,7	3,43
D1P4	-0,19	0,34	13,3	1,57	80,0	0,31	-17,0	87,0	13,4	1,40
D1P5	0,88	0,68	19,2	2,11	77,5	0,41	87,5	1,58	19,3	1,96
D1P6	1,68	0,86	21,8	2,69	77,5	0,80	85,8	1,65	21,9	2,51
D2P1	6,98	0,17	24,3	0,32	71,9	0,23	74,0	0,17	25,2	0,32
D2P2	0,73	0,09	17,7	0,98	77,0	0,17	87,6	0,18	17,7	0,88
D2P3	5,10	0,47	22,4	0,70	73,0	0,62	77,2	0,70	23,0	0,70
D2P4	0,43	0,37	17,1	1,76	76,8	0,66	88,4	0,85	17,4	1,54
D3P1	6,83	0,28	24,0	0,34	71,2	0,52	74,1	0,39	24,9	0,35
D3P2	2,18	0,51	23,5	1,67	74,5	0,57	84,7	0,84	23,6	1,52
D3P3	3,85	0,49	20,0	1,09	73,7	0,45	79,1	0,72	20,3	1,04
D3P4	1,19	0,53	20,5	1,99	75,2	0,49	86,8	1,03	20,6	1,81
D4P1	4,63	0,41	16,2	0,74	73,7	0,40	74,1	0,61	16,9	0,74
D4P2	1,46	0,18	17,2	8,46	75,4	0,14	80,3	11,2	17,3	7,44
<b>D4P3</b>	<b>1,20</b>	<b>0,20</b>	<b>11,2</b>	<b>0,78</b>	<b>76,5</b>	<b>0,22</b>	<b>83,9</b>	<b>0,52</b>	<b>11,2</b>	<b>0,73</b>
D4P4	0,2	0,14	17,4	0,70	76,4	0,21	89,4	0,37	19,5	4,70
D5P1	5,06	0,28	29,8	0,74	70,9	0,50	80,4	0,29	30,3	0,70
D5P2	0,99	0,26	19,6	0,80	75,3	0,19	87,1	0,57	19,6	0,73
D5P3	2,27	0,11	25,5	0,73	73,4	0,44	84,9	0,15	25,6	0,67
D5P4	0,36	0,23	17,9	0,82	76,25	0,39	88,9	0,61	17,9	0,75
D6P1	5,01	0,11	17,48	0,48	72,5	0,38	74,0	0,24	18,2	0,43
D6P2	1,06	0,18	20,6	0,56	74,8	0,15	87,1	0,41	20,7	0,51
<b>D6P3</b>	<b>1,26</b>	<b>0,18</b>	<b>11,3</b>	<b>0,60</b>	<b>75,4</b>	<b>0,24</b>	<b>83,6</b>	<b>0,71</b>	<b>11,4</b>	<b>0,56</b>
D6P4	0,98	0,25	21,0	0,89	74,8	0,22	87,3	0,50	21,0	0,81
D7P1	4,71	0,29	31,0	0,59	71,6	0,73	81,4	0,34	31,4	0,56
D7P2	0,93	0,12	20,0	0,63	76,2	0,21	87,4	0,25	20,0	0,57
D7P3	1,47	0,13	23,0	0,41	74,5	0,59	86,3	0,23	23,0	0,38
D7P4	0,19	0,28	18,5	1,37	76,4	0,27	53,4	71,6	18,5	1,25
D8P1	10,4	0,47	23,3	0,88	64,5	0,27	66,0	0,24	25,5	0,88
D8P2	2,81	0,42	22,0	1,36	72,7	0,77	82,7	0,61	22,1	1,26
D8P3	6,19	0,40	18,7	0,69	72,6	0,45	71,7	0,42	19,7	0,70
D8P4	4,06	0,49	25,8	1,32	72,8	0,41	81,1	0,54	26,1	1,24

Μ. Τ.: Μέση τιμή, Τ. Α.: Τυπική Απόκλιση, Hue: Χροιά, C: Chroma: Βαθμός κορεσμού

Δοκίμα πριν την κατεργασία



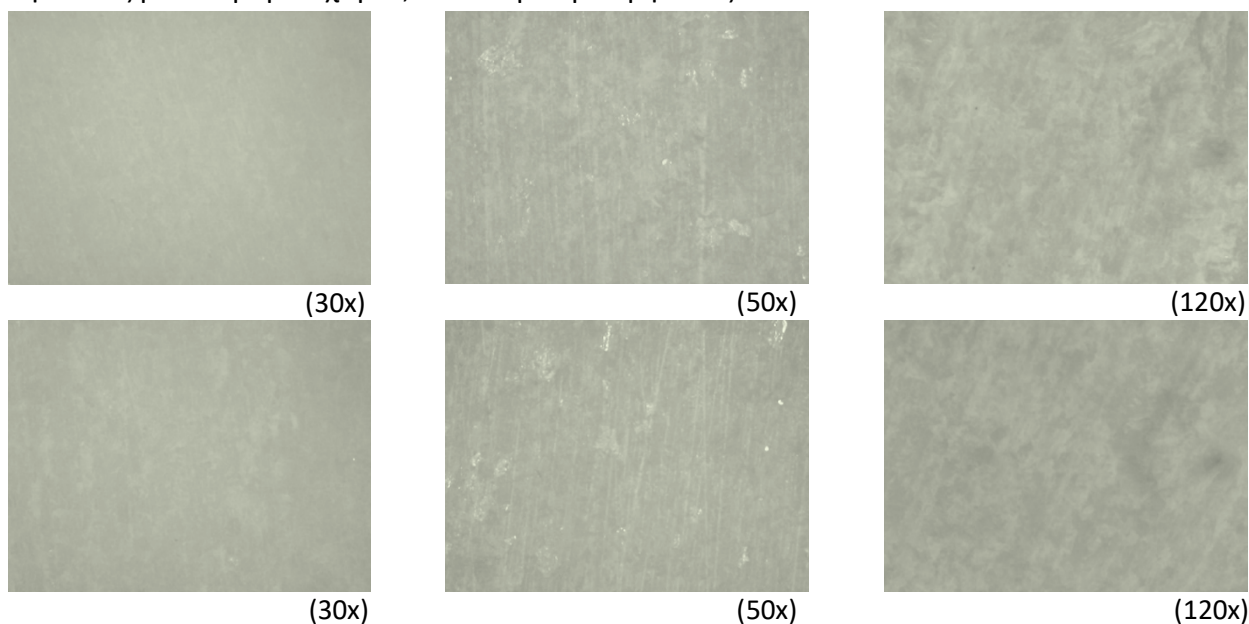
Δοκίμα μετά την τεχνητή πάτινα



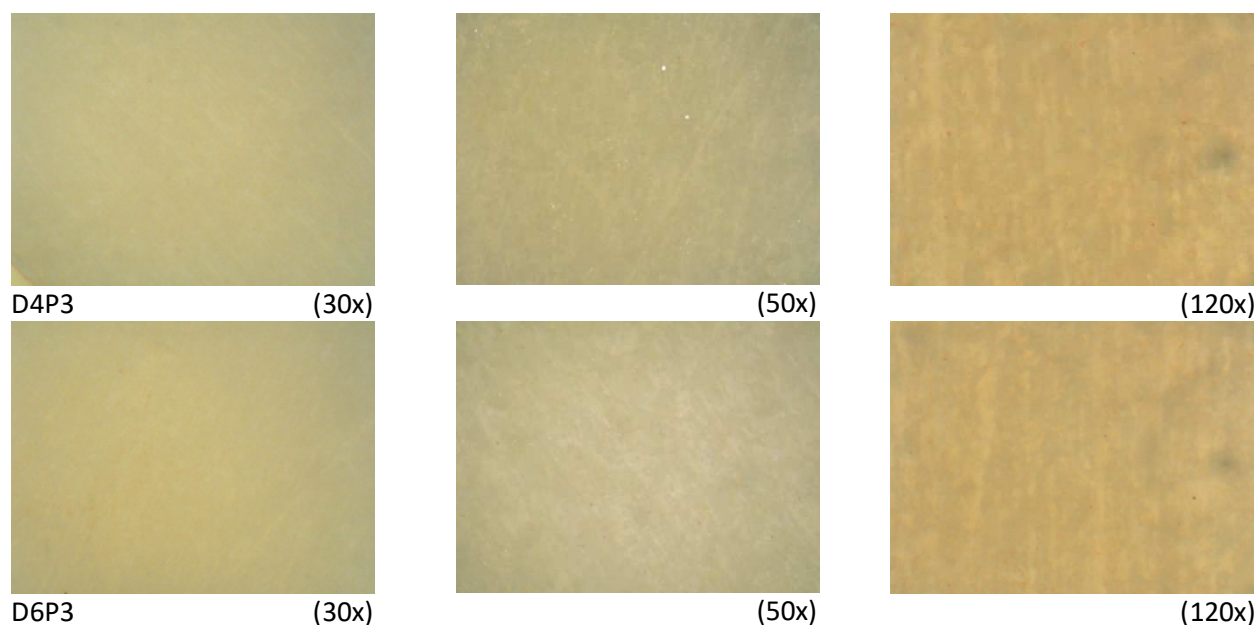
Εικ. 18. Τα δοκίμα μαρμάρου Διονύσου πριν και μετά την προσομοίωση τεχνητής πάτινας.

#### 4.2.2 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία

Έγινε λήψη εικόνων με το ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο από την επιφάνεια των μαρμάρινων δοκιμίων πριν την κατεργασία σε διαφορετικές μεγεθύνσεις 30x, 50x, 120x. Παρατηρούμε ότι διακρίνονται οι χαρακτηριστικές ραβδώσεις που δημιουργήθηκαν κατά την κατεργασία της επιφάνειας με το σμυριδόχαρτο. Οι ραβδώσεις έχουν παράλληλη φορά μεταξύ τους (Εικ. 19). Στην Εικ. 20 σε μεγέθυνση 30x, 50x μετά την κατεργασία της επιφάνειας του μαρμάρου (στην πρώτη σειρά περιοχή D4P3, στη δεύτερη σειρά περιοχή D6P3), παρατηρούμε ομοιόμορφη επικάλυψη, και διασπορά των κόκκων της χρωστικής, στην επιφάνειας. Στην εικόνα σε μεγέθυνση 120x, διακρίνονται οι ραβδώσεις της κατεργασίας με το σμυριδόχαρτο, και οι κόκκοι των χρωστικών της τεχνητής πάτινας. Παρατηρούμε ότι οι ραβδώσεις από την επεξεργασία της επιφάνειας με το σμυριδόχαρτο, είναι λιγότερο εμφανείς.



Εικ. 19. Η επιφάνεια του μαρμάρου πριν την κατεργασία σε μεγεθύνσεις 30x, 50x, 120x.



Εικ. 20. Η επιφάνεια του μαρμάρου μετά την κατεργασία σε μεγεθύνσεις 30x, 50x, 120x.

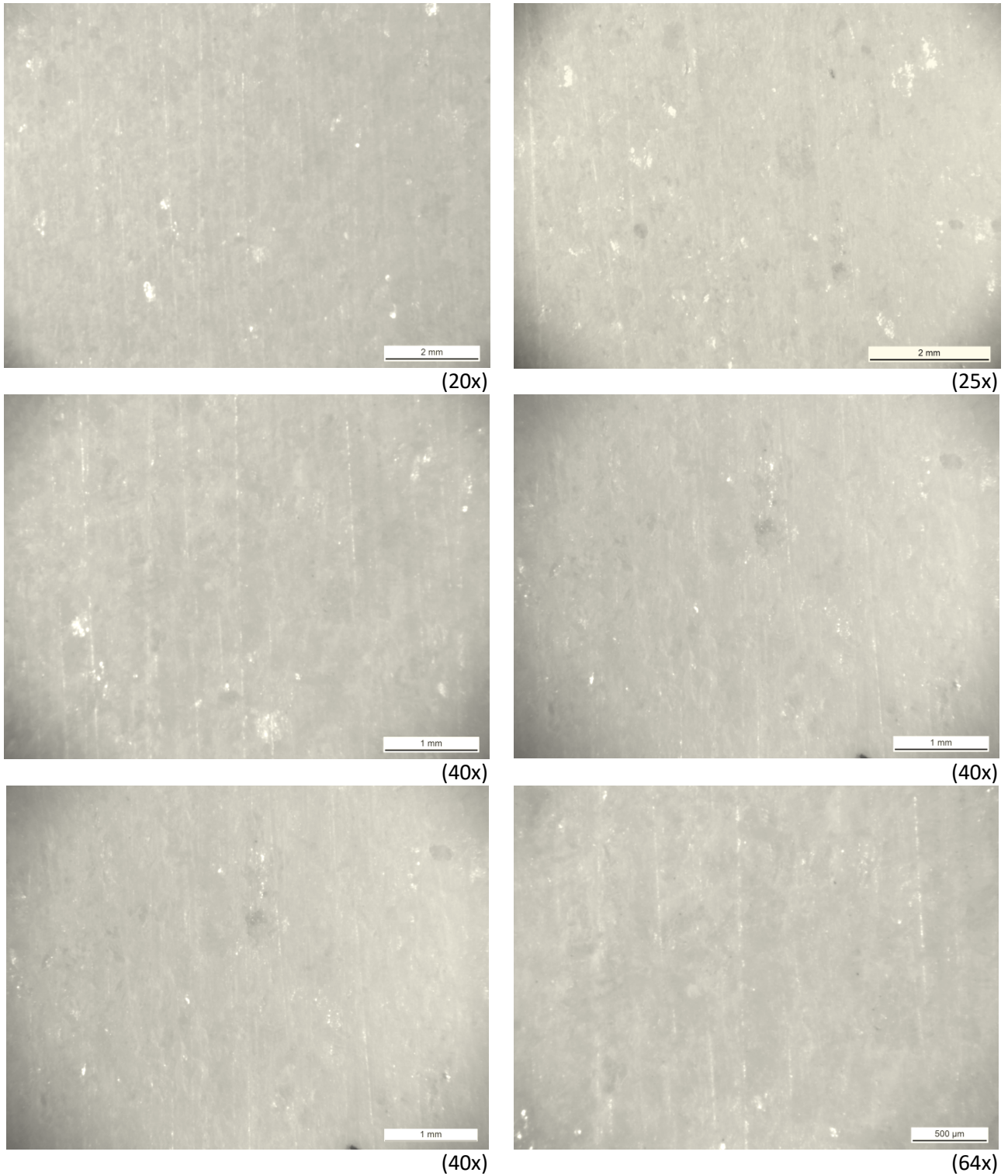


### 4.3. Δημιουργία τεχνητής πάτινας στο εργαστήριο και αποτίμησή της

#### 4.3.1 Έλεγχος της επιφάνειας των δοκιμών πριν την κατεργασία

##### 4.3.1.1 Στερεομικροσκόπιο

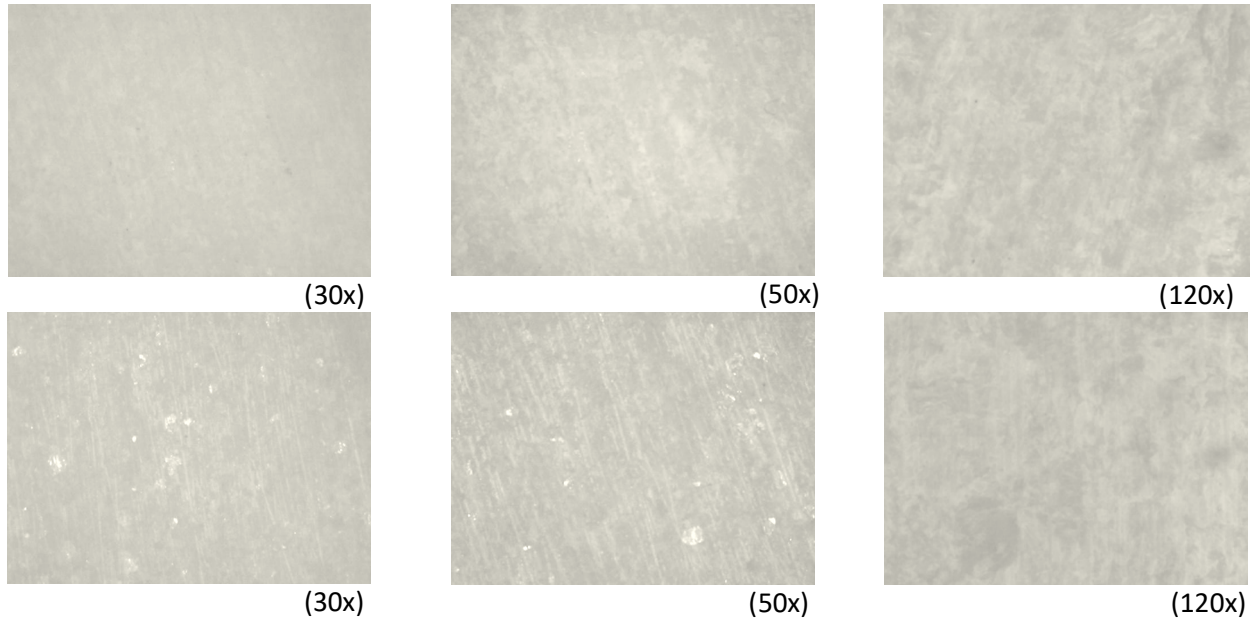
Στο στερεομικροσκόπιο έγινε παρατήρηση της μορφολογίας και της υφής της επιφάνειας των δοκιμών μαρμάρου πριν την κατεργασία σε μεγέθυνση 20x, 25x, 40x, 64x.



Εικ. 21. Περιοχές της επιφάνειας του μαρμάρου πριν την κατεργασία.

Στις παραπάνω εικόνες η επιφάνεια του μαρμάρου εμφανίζει ομοιογένεια. Είναι εμφανείς οι χαρακτηριστικές ραβδώσεις από την επεξεργασία της επιφάνειας με σμυριδόχαρτο. Οι ραβδώσεις έχουν την ίδια φορά (Εικ. 21).

#### 4.3.1.2 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία



Εικ. 22. Η επιφάνεια του μαρμάρου πριν την κατεργασία σε μεγέθυνση 30x, 50x, 120x.

Μέσω των εικόνων της ψηφιακής οπτικής μικροσκοπίας γίνεται ο έλεγχος της μορφολογίας, και της υφής της επιφάνειας του μαρμάρου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση στις μεγεθύνσεις 30x, 50x, 120x παρατηρούμε ότι η επιφάνεια του μαρμάρου παρουσιάζει αδρή υφή. Διακρίνεται η παράλληλη φορά των ραβδώσεων μετά την κατεργασία με το σμυριδόχαρτο (Εικ. 22).

### 4.3.1.3 Χρωματομετρία

Πραγματοποιήθηκαν δέκα μετρήσεις στην κάθε επιφάνεια, στα 100 δοκίμια μαρμάρου, πριν την κατεργασία, με φασματοφωτόμετρο. Στον Πίνακα 16 παρουσιάζεται η μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων του μαρμάρου, όπως αυτά διαχωρίστηκαν στις εικοσιτέσσερις κατηγορίες ανάλογα με την κατεργασία που θα εφαρμοστεί (Πίνακες 5, 6)

**Πίνακας 16.** Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας των δοκιμίων πριν την κατεργασία.

Κατηγορίες	M.T. a*	T.A.	M.T. b*	T. A.	M.T. L*	T. A.	M. T. Hue	T.A.	M. T. C*	T. A.
1	-1,22	0,08	-2,63	0,25	83,94	0,57	64,88	2,62	2,91	0,23
2	-1,27	0,06	-3,05	0,31	83,13	1,27	67,06	1,71	3,30	0,30
3	-1,39	0,07	-2,99	0,30	83,86	0,57	64,72	3,57	3,31	0,24
4	-1,37	0,15	-3,07	0,23	83,96	0,92	65,98	2,39	3,37	0,23
5	-1,50	0,20	-3,13	0,22	84,93	0,52	64,48	2,35	3,47	0,26
6	-1,53	0,15	-3,12	0,12	84,69	0,42	63,96	1,90	3,47	0,15
7	-1,43	0,17	-3,09	0,21	84,62	0,51	65,15	2,48	3,41	0,22
8	-1,40	0,09	-2,91	0,23	84,78	0,41	64,02	2,14	3,23	0,23
9	-1,45	0,08	-3,08	0,23	84,24	0,29	64,70	2,22	3,40	0,20
10	-1,37	0,06	-3,12	0,14	84,44	0,41	66,21	1,34	3,41	0,13
11	-1,36	0,08	-2,81	0,31	84,12	0,33	63,77	4,87	3,13	0,23
12	-1,24	0,06	-2,69	0,15	84,34	0,49	65,18	1,87	2,97	0,13
13	-1,33	0,09	-2,88	0,17	84,20	0,37	65,08	2,29	3,18	0,16
14	-1,45	0,16	-2,90	0,13	84,39	0,41	63,41	2,64	3,25	0,14
15	-1,43	0,14	-2,88	0,20	83,90	0,38	63,50	3,17	3,22	0,18
16	-1,38	0,10	-2,90	0,18	84,59	0,28	64,39	2,17	3,22	0,17
17	-1,33	0,05	-3,01	0,23	83,89	0,43	65,58	2,57	3,25	0,20
18	-1,31	0,09	-2,89	0,21	83,97	0,33	62,10	7,82	3,14	0,23
19	-1,35	0,21	-2,85	0,35	84,13	0,26	66,00	1,87	3,26	0,22
20	-1,41	0,08	-3,06	0,24	84,22	0,36	65,66	2,39	3,38	0,22
21	-1,43	0,06	-3,23	0,15	84,31	0,38	62,02	8,40	3,53	0,15
22	-1,44	0,11	-3,26	0,46	84,31	0,40	64,91	2,60	3,63	0,22
23	-1,44	0,08	-3,04	0,79	83,88	0,48	65,08	2,51	3,55	0,22
24	-1,23	0,08	-2,78	0,20	83,82	0,36	66,24	1,29	3,05	0,18
25	-1,35	0,10	-2,80	0,17	84,4	0,34	64,1	2,59	3,12	0,14
Mean UN	-1,38	0,10	-2,97	0,25	84,2	0,46	64,7	2,87	3,29	0,20

M. T.: Μέση τιμή, T. A.: Τυπική Απόκλιση, Hue: Χροιά, C: Chroma: Βαθμός κορεσμού

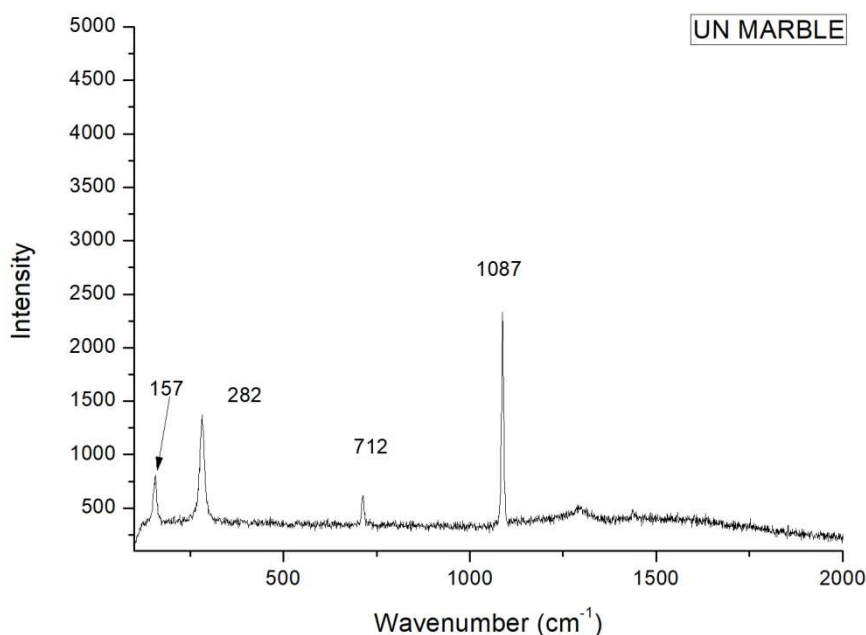
Από τη μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων σε όλα τα δοκίμια μαρμάρου πριν την κατεργασία παρατηρούμε ότι η τιμή της λαμπρότητας είναι υψηλή στο 84,2, ενώ τα a\* και b\* έχουν αρνητικές τιμές, βρίσκονται δηλαδή στο επίπεδο των πράσινων και μπλε αποχρώσεων αντίστοιχα. Η μικρή τυπική απόκλιση των τιμών δείχνει την χρωματική ομοιομορφία των επιφανειών των μαρμάρινων δοκιμίων.

Η μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων L\*, a\*, b\*, Hue και Chroma του μαρμάρου πριν την κατεργασία προσεγγίζει τη μέση τιμή των ίδιων παραμέτρων στα μεγαλύτερα δοκίμια, όπου έγινε προσομοίωση τεχνητής πάτινας (Πίνακας).



#### 4.3.1.4 Φασματοσκοπία Raman

Ακολούθησε η λήψη φασμάτων αναφοράς από δοκίμιο μαρμάρου χωρίς κατεργασία.



Εικ. 23. Φάσμα Raman σε περιοχή μη κατεργασμένου μαρμάρου.

Στην Εικ. 23 στο φάσμα Raman σε περιοχή μη κατεργασμένου μαρμάρου, ανιχνεύεται ο ασβεστίτης που ταυτοποιείται από την έντονη κορυφή στα  $1087\text{ cm}^{-1}$ , την μέση στα  $282\text{ cm}^{-1}$  και τις πιο ασθενείς κορυφές στα  $157\text{ cm}^{-1}$  και  $714\text{ cm}^{-1}$ .

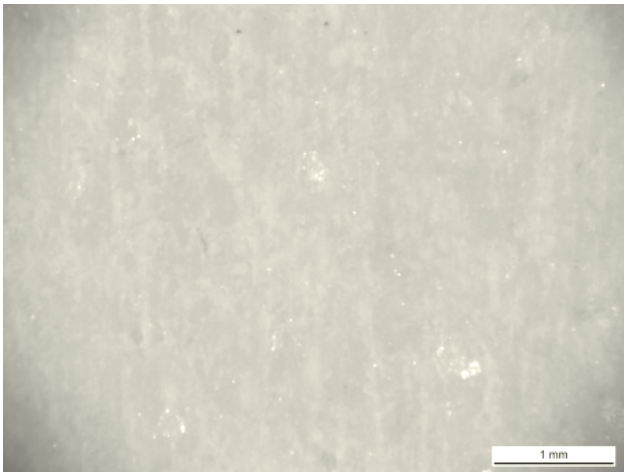
#### 4.3.2 Έλεγχος της επιφάνειας των δοκιμών και αποτίμηση της κατεργασίας χωρίς την προσθήκη χρωστικών.

Μετά την κατεργασία των επιφανειών των δοκιμών χωρίς την προσθήκη χρωστικών, πραγματοποιήθηκε έλεγχος των μορφολογικών χαρακτηριστικών τους με χρήση μικροσκοπικών τεχνικών.

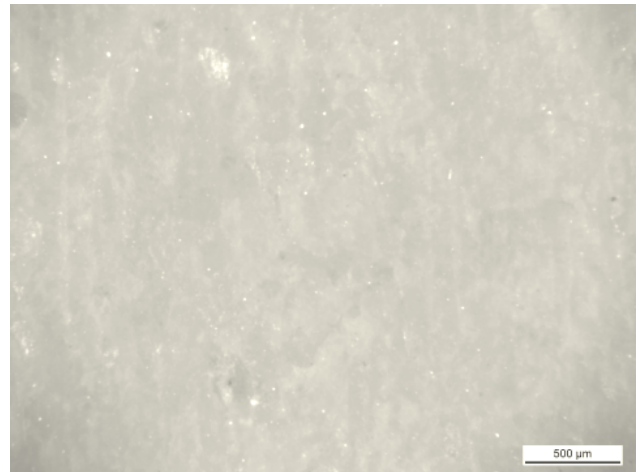
##### 4.3.2.1 Στερεομικροσκόπιο

Στο στερεομικροσκόπιο, εξετάστηκαν οι επιφάνειες των δοκιμών ως προς τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά, σε μεγεθύνσεις 32x, 40x, 50 x, 64x. Στο στερεομικροσκόπιο διακρίνονται καλύτερα οι κρύσταλλοι, λόγω μεγαλύτερου πεδίου παρατήρησης. Ακολουθούν οι εικόνες από κάθε κατεργασία, δηλαδή με οξαλικό οξύ 0,1M, οξαλικό οξύ 1M, οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. Στην πρώτη σειρά παρουσιάζονται εικόνες της κάθε κατεργασίας μετά την εφαρμογή με πινέλο σε δύο μεγεθύνσεις, στη δεύτερη σειρά μετά την εφαρμογή με επίθεμα και στην τρίτη σειρά μετά την εφαρμογή με πινέλο και προσθήκη ξανθάνης.

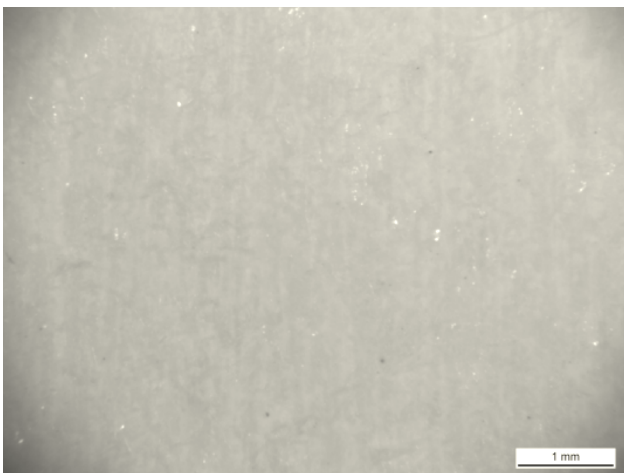
**Οξαλικό Οξύ 0,1M**



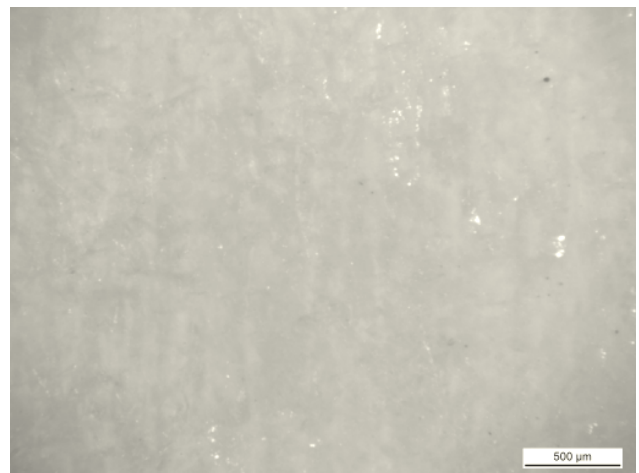
**BOXACO,1M (40x)**



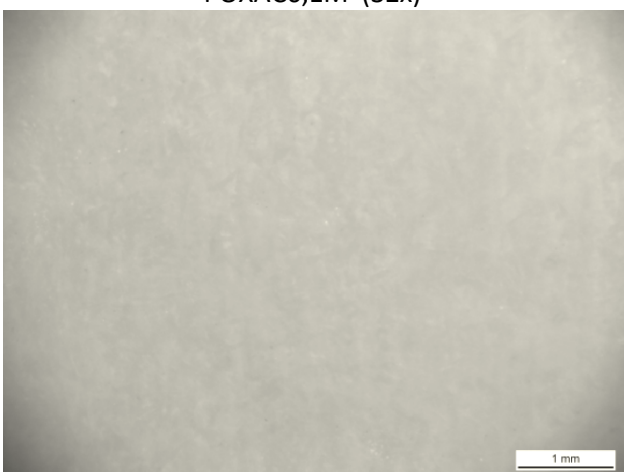
**BOXACO,1M (64x)**



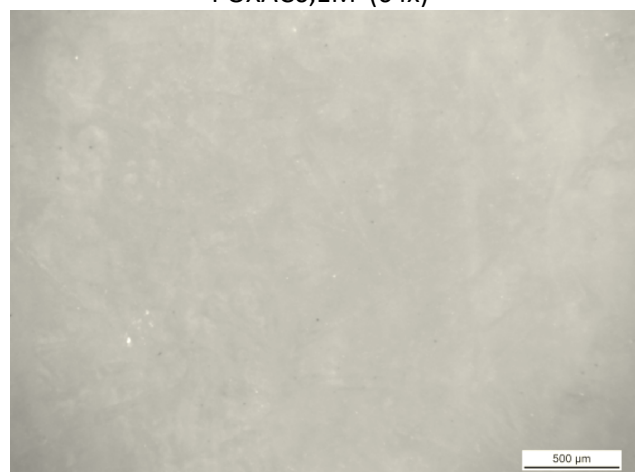
**POXACO,1M (32x)**



**POXACO,1M (64x)**



**BOXACO,1MXG (32x)**

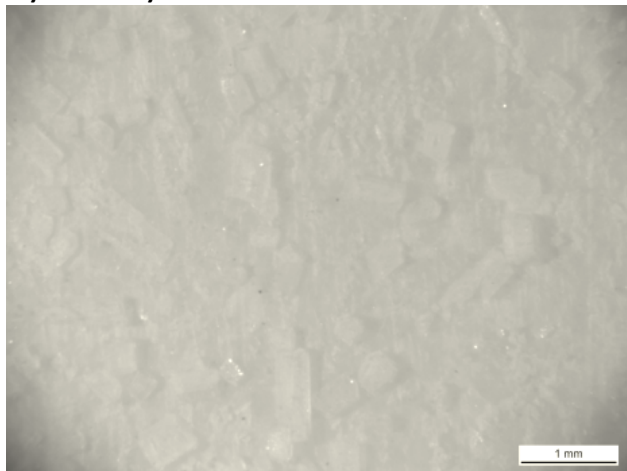


**BOXACO,1MXG (64x)**

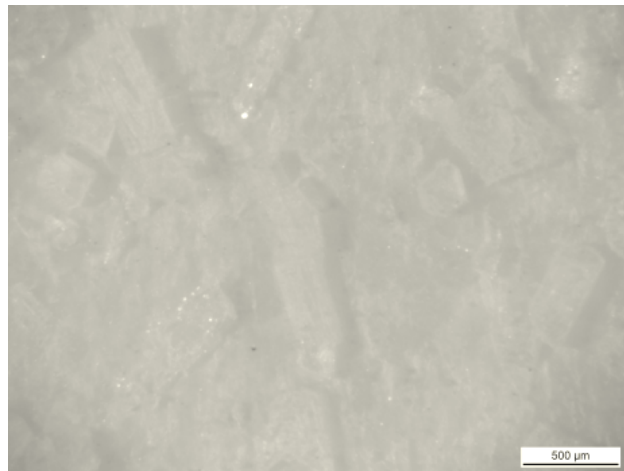
**Εικ. 24. Κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M .**

Στην κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M παρατηρούμε την ομοιόμορφη επικάλυψη της επιφάνειας σε όλες τις περιπτώσεις κατεργασίας. Παρατηρούμε ότι οι ραβδώσεις από την επεξεργασία της επιφάνειας με το σμυριδόχαρτο, είναι λιγότερο εμφανείς στην περίπτωση της κατεργασίας με κόμμι ξανθάνης. Σε παρατήρηση κάθετα στην επιφάνεια του μαρμάρου δεν διακρίνεται το πάχος του στρώματος της τεχνητής πλάτινας που σχηματίστηκε (Εικ. 24).

#### Οξαλικό Οξύ 1M



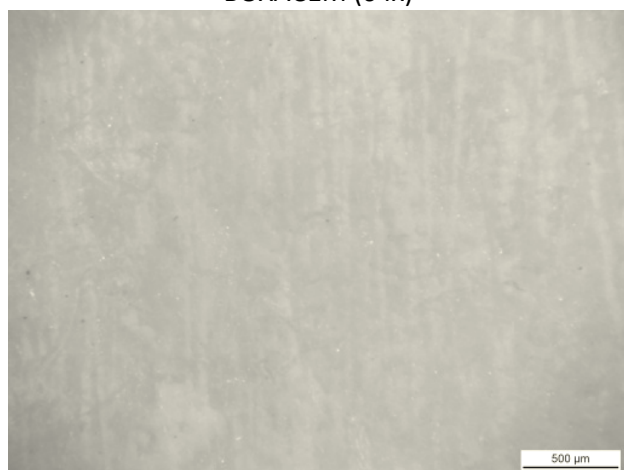
BOXAC1M (32x)



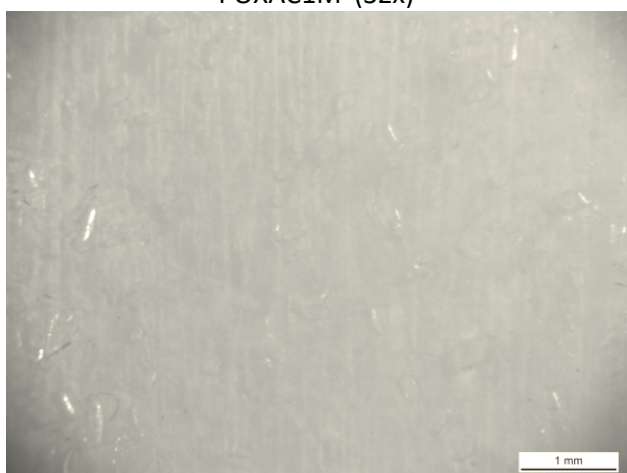
BOXAC1M (64x)



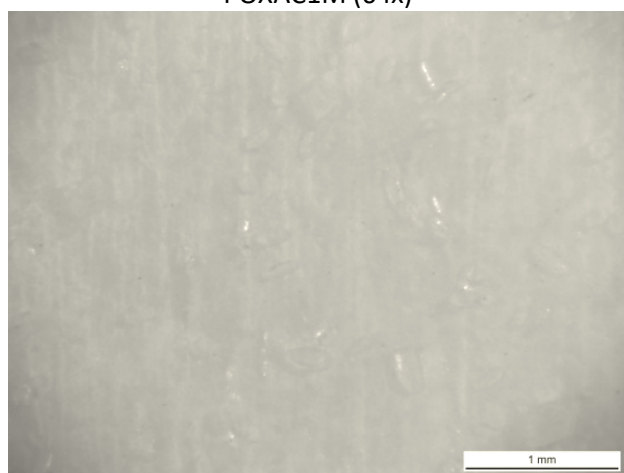
POXAC1M (32x)



POXAC1M (64x)



BOXAC1MXG (32x)

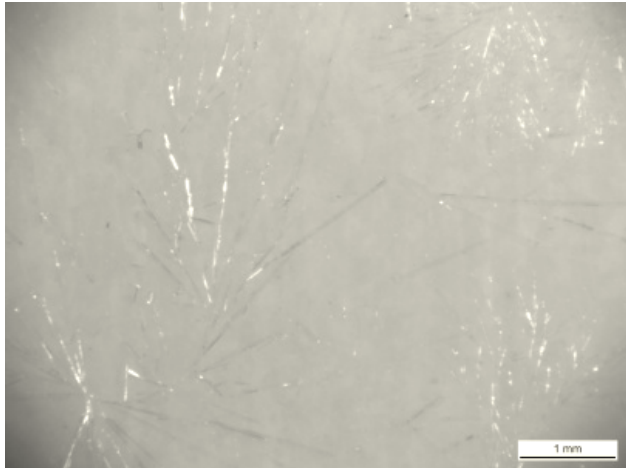


BOXAC1MXG (51x)

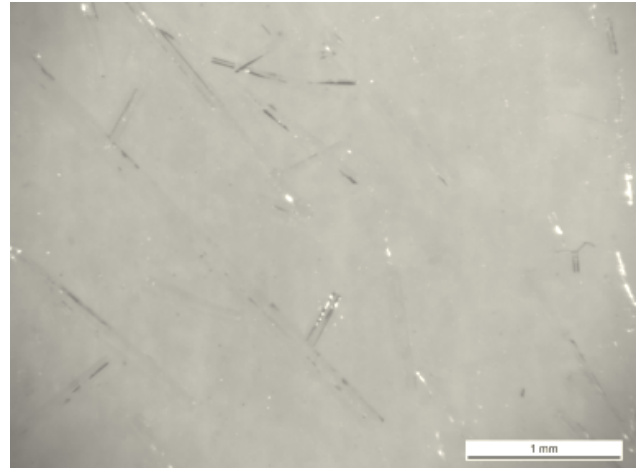
Εικ. 25. Κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M .

Στην κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με πινέλο, παρατηρούμε την ανάπτυξη μεγάλων κρυστάλλων στην επιφάνεια οι οποίοι προεξέχουν. Στην περίπτωση της εφαρμογής της κατεργασίας με επίθεμα η τεχνητή πάτινα έχει καλύψει ομοιόμορφα την επιφάνεια. Η τραχύτητα της επιφάνειας εμφανίζεται ηπιότερη σε σχέση με αυτή της επιφάνειας του μαρμάρου πριν την κατεργασία. Στην περίπτωση της προσθήκης ξανθάνης, παρατηρείται ο σχηματισμός μεγάλων κρυστάλλων στην επιφάνεια των δοκιμίων (Εικ. 25).

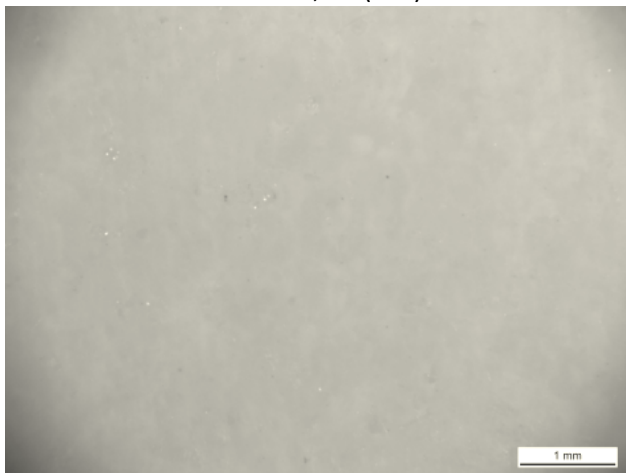
#### Οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.



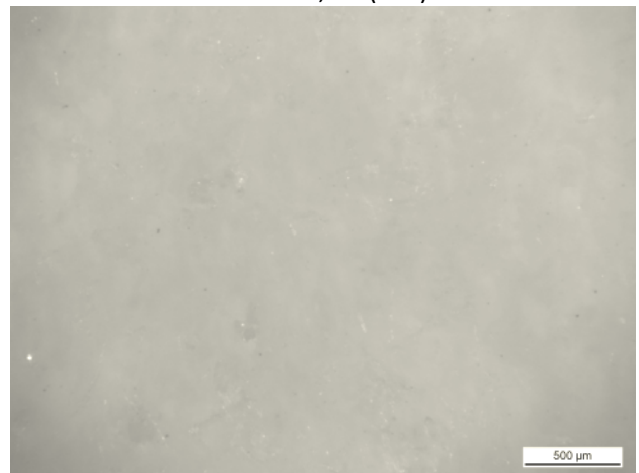
BAMOX2,5% (32x)



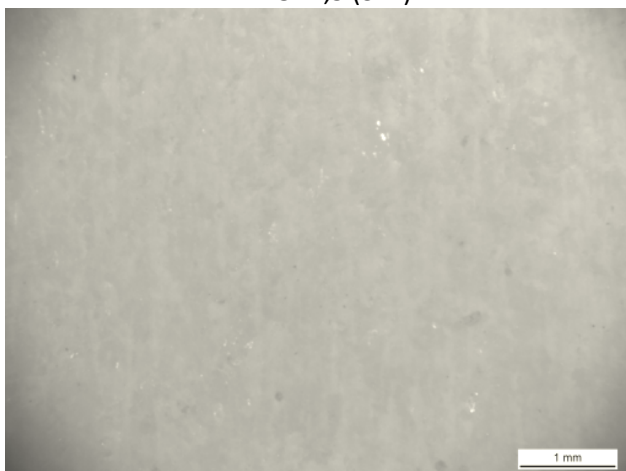
BAMOX2,5% (50x)



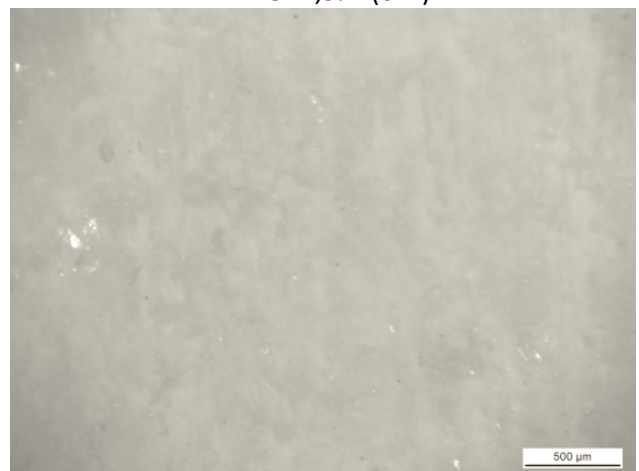
PAMOX2,5 (32x)



PAMOX2,5% (64x)



BAMOX2,5%XG (32x)



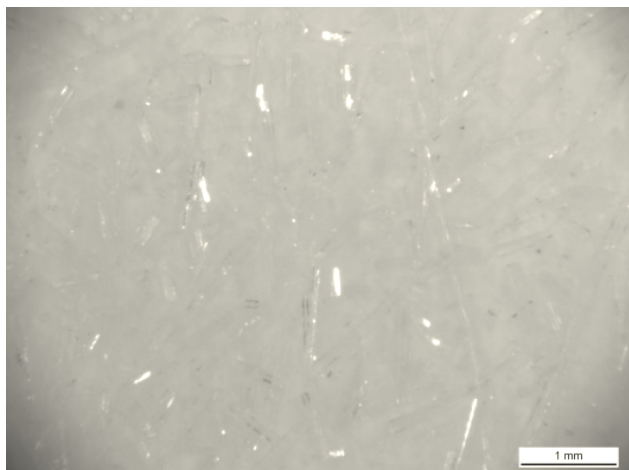
BAMOX2,5%XG (64x)

Εικ. 26. Κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.

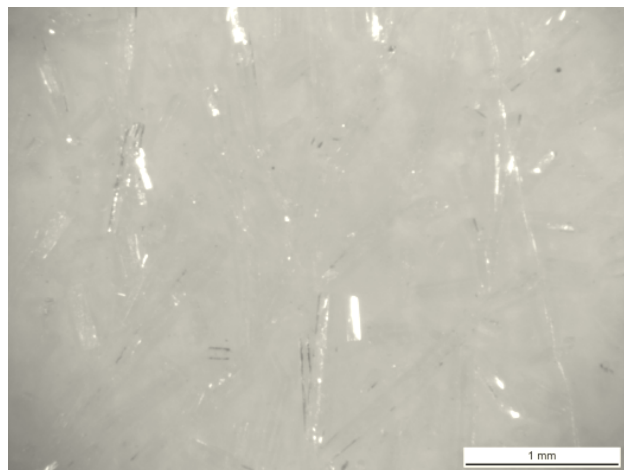


Στην κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο παρατηρούμε τον σχηματισμό μεγάλων, ραβδόμορφων κρυστάλλων με διάφορες κατευθύνσεις στην επιφάνεια του μαρμάρου. Στην περίπτωση της εφαρμογής της κατεργασίας με επίθεμα, η τεχνητή πάτινα έχει εξομαλύνει την επιφάνεια και την έχει καλύψει ομοιόμορφα. Στην κατεργασία με κόμμα ξανθάνης και εφαρμογή με πινέλο παρατηρούμε την ανάπτυξη μικρών κρυστάλλων στην επιφάνεια (Εικ. 26).

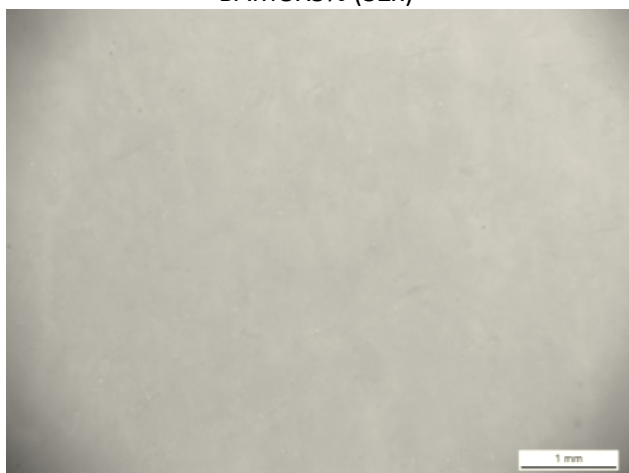
### Οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.



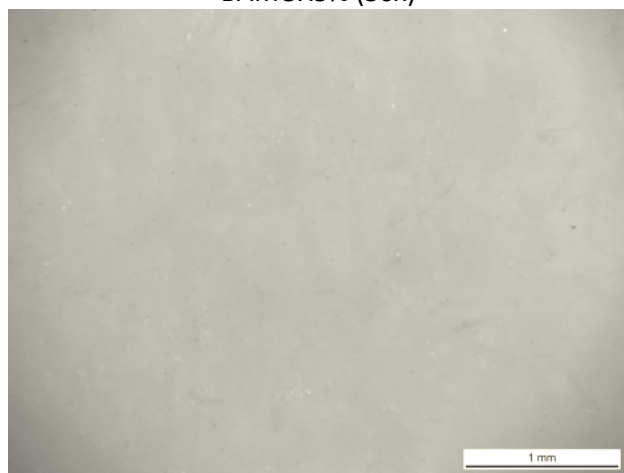
BAMOX5% (32x)



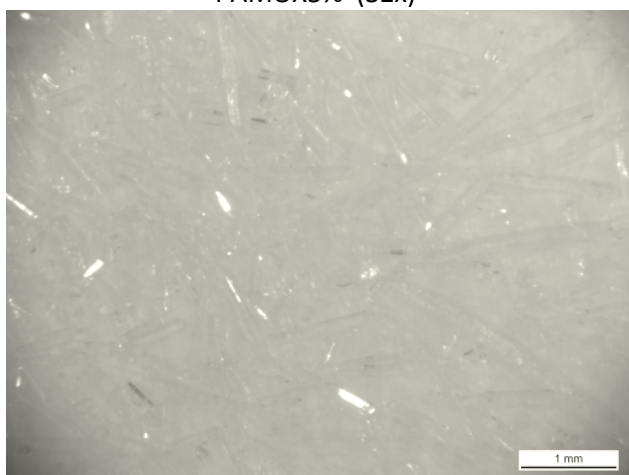
BAMOX5% (50x)



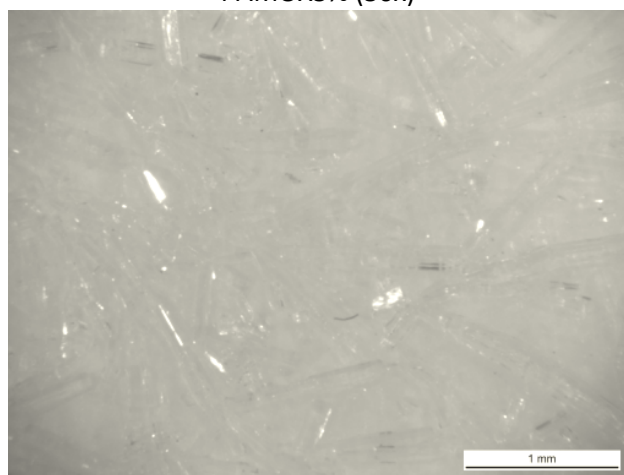
PAMOX5% (32x)



PAMOX5% (50x)



BAMOX5%XG (32x)



BAMOX5%XG (50x)

Εικ. 27. Κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.

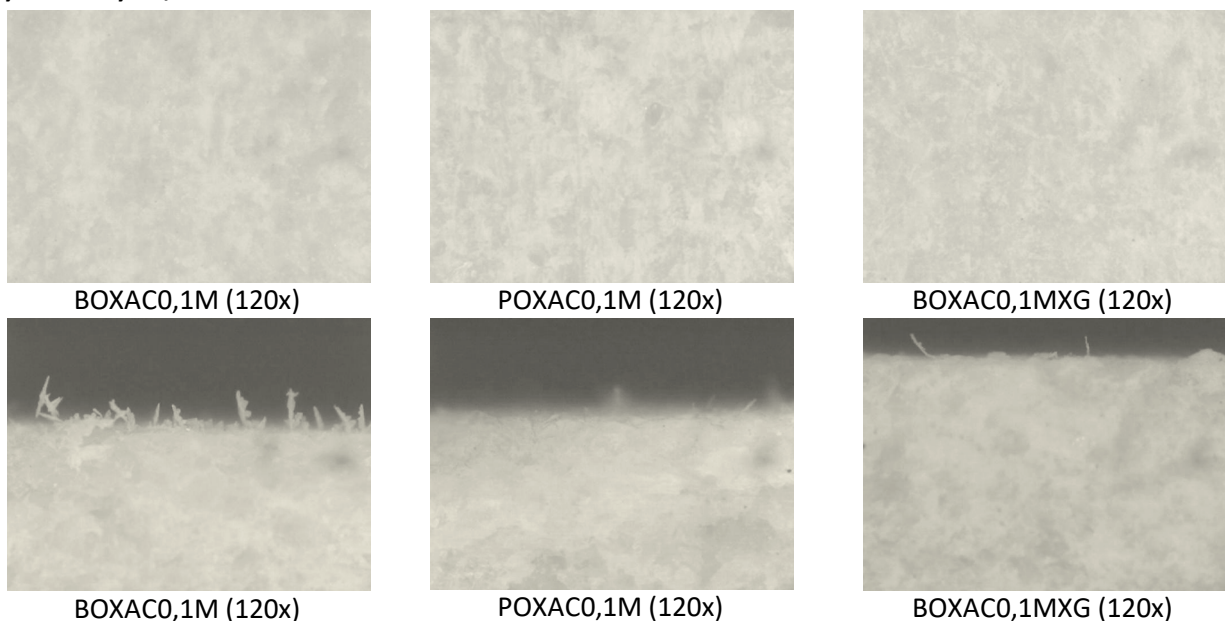
Στην περίπτωση της κατεργασίας με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο παρατηρούμε τον σχηματισμό μεγάλων ραβδόμορφων κρυστάλλων με τυχαίο προσανατολισμό στην επιφάνεια των δοκιμίων, οι οποίοι δημιουργούν ανομοιομορφία στην επιφάνεια του μαρμάρου. Στην εφαρμογή της κατεργασίας με επίθεμα παρατηρούμε την ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας του δοκιμίου. Οι ραβδώσεις από την κατεργασία με το σμυριδόχαρτο είναι λιγότερο εμφανείς.(Εικ. 27).

#### 4.3.2.2 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία

Πραγματοποιήθηκε παρατήρηση των επιφανειών των δοκιμίων με ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο, για να επισημανθούν τυχόν μεταβολές στην επιφάνεια των δοκιμίων μαρμάρου μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ και οξαλικό αμμώνιο σε μεγέθυνση 50x και 120x.

Ακολουθούν οι εικόνες από κάθε κατεργασία, δηλαδή με οξαλικό οξύ 0,1M, οξαλικό οξύ 1M, οξαλικό αμμώνιο 2,5% και οξαλικό αμμώνιο 5%. Στην πρώτη σειρά παρουσιάζονται οι εικόνες της επιφάνειας μετά την εφαρμογή με πινέλο, μετά την εφαρμογή με επίθεμα και μετά την εφαρμογή με πινέλο και κόμμα ξανθάνης. Στη δεύτερη σειρά ακολουθούν οι εικόνες μετά από παρατήρηση κάθετα στην επιφάνεια, ώστε να παρατηρηθεί η διεπιφάνεια της επιφάνειας του μαρμάρου με την κατεργασία.

#### Οξαλικό οξύ 0,1M

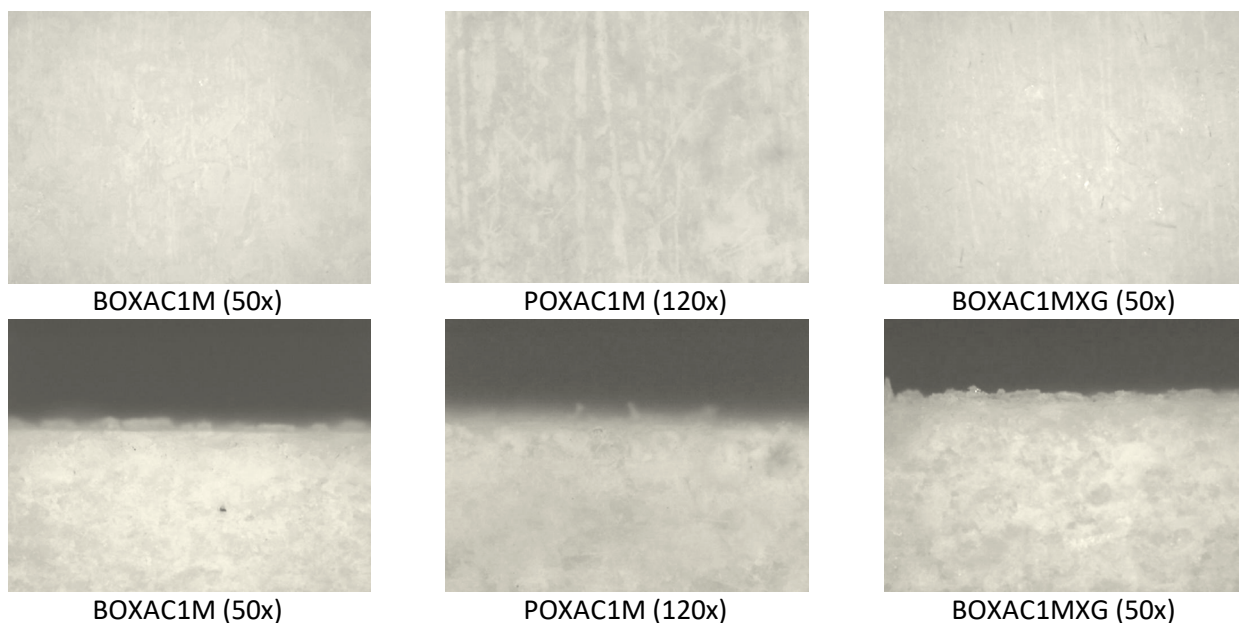


Εικ. 28. Κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M .

Στην κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M παρατηρούμε την ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας. Παρατηρούμε ότι οι ραβδώσεις από την επεξεργασία της επιφάνειας με το σμυριδόχαρτο είναι λιγότερο ευδιάκριτες. Στις εικόνες της διεπιφάνειας παρατηρούμε ότι οι κρύσταλλοι προεξέχουν από την επιφάνεια. Στην περίπτωση της κατεργασίας με πινέλο και με την προσθήκη ξανθάνης το πάχος της τεχνητής πάτινας φαίνεται να είναι μεγαλύτερο συγκριτικά

με αυτό μετά την εφαρμογή με επίθεμα. Διακρίνονται τα πάχη των στρωμάτων που δημιουργήθηκαν σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (Εικ. 28).

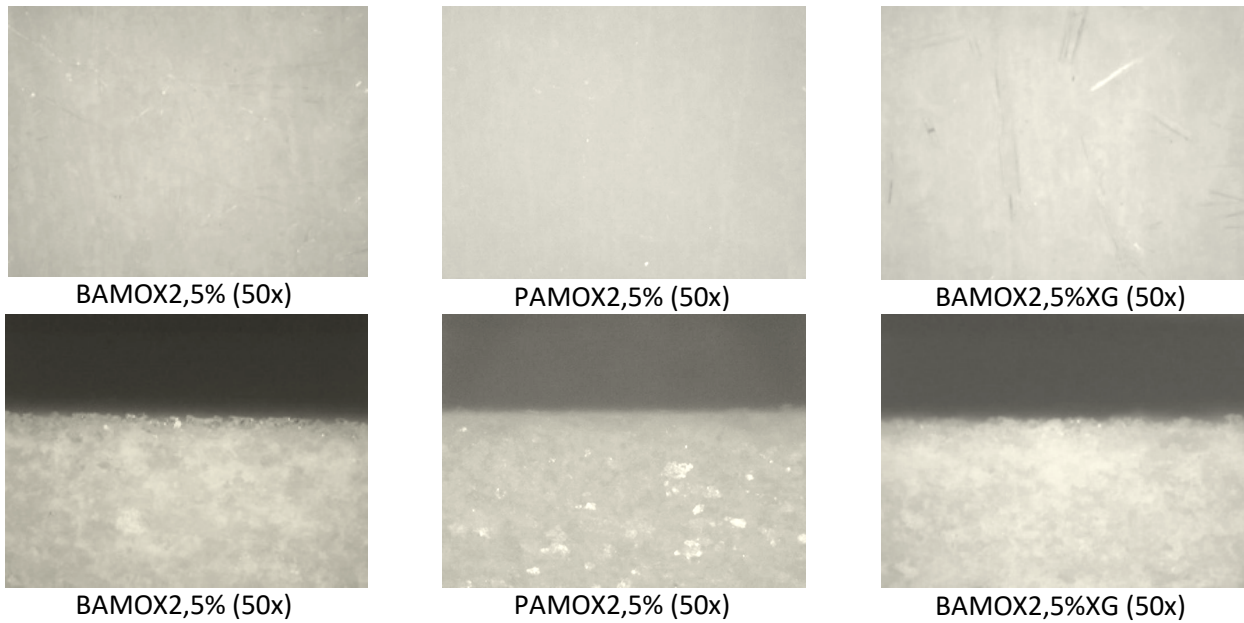
### Οξαλικό οξύ 1M



Εικ. 29. Κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M .

Στην κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με πινέλο και κόμμα ξανθάνης, παρατηρούμε την ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας. Στην κατεργασία με επίθεμα διακρίνονται οι ραβδώσεις από την κατεργασία με το σμυριδόχαρτο. Στις εικόνες κάθετα στην επιφάνεια παρατηρούμε ότι οι τεχνητές πάτινες έχουν καλή πρόσφυση στην επιφάνεια του μαρμάρου. Το πάχος της τεχνητής πάτινας στην εφαρμογή με πινέλο, και με πινέλο και κόμμα ξανθάνης, είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το πάχος μετά την κατεργασία με επίθεμα (Εικ. 29).

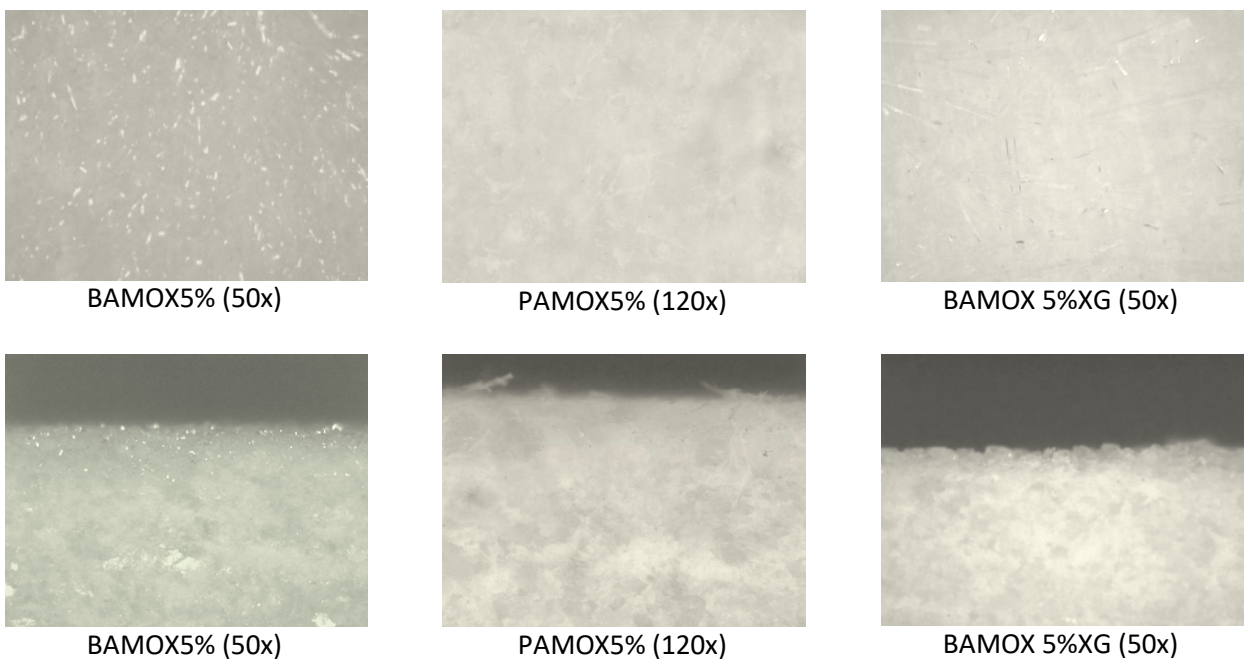
### Οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.



Εικ. 30. Κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.

Στην κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο, και πινέλο και κόμμι ξανθάνης, παρατηρούμε την ανάπτυξη μεγάλων κρυστάλλων στην επιφάνεια του μαρμάρου. Η κατεργασία με επίθεμα έχει καλύψει ομοιόμορφα την επιφάνεια του μαρμάρου, εξομαλύνοντας την. Το πάχος της τεχνητής πάτινας μετά την εφαρμογή με επίθεμα, είναι μικρότερη σε σχέση με αυτό μετά τις κατεργασίες με πινέλο. Παρατηρείται καλή πρόσφυση της τεχνητής πάτινας στο υπόστρωμα (Εικ. 30).

### Οξαλικό αμμώνιο 5%



Εικ. 31. Κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.



Στην περίπτωση της κατεργασίας με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο, παρατηρούμε τον σχηματισμό μεγάλων κρυστάλλων στην επιφάνεια των δοκιμίων. Στην εφαρμογή της κατεργασίας με επίθεμα, η τεχνητή πάτινα έχει καλύψει ομοιόμορφα την επιφάνεια, μειώνοντας την αρχική τραχύτητα της επιφάνειας. Στις εικόνες κάθετα στην επιφάνεια παρατηρούμε ότι, στην περίπτωση της εφαρμογής με πινέλο, η τεχνητή πάτινα έχει καλή πρόσφυση στην επιφάνεια του μαρμάρου και μεγαλύτερο πάχος από αυτό μετά την κατεργασία με επίθεμα. Μετά την κατεργασία με επίθεμα παρατηρούμε τον σχηματισμό κρυστάλλων που ξεπροβάλλουν από την επιφάνεια (Εικ. 31).

#### 4.3.2.3 Χρωματομετρία

Έγινε ο προσδιορισμός των χρωματικών παραμέτρων της λαμπρότητας ( $L^*$ ), του ( $a^*$ ) και ( $b^*$ ), της χροιάς (Hue), και του βαθμού κορεσμού-απόχρωση (Chroma) σύμφωνα με το σύστημα CIE Lab σε όλες τις επιφάνειες των δοκιμίων μετά την κατεργασία χωρίς την προσθήκη χρωστικών, με τη χρήση φασματοφωτόμετρου.

Συνολικά έγιναν δέκα μετρήσεις σε κάθε επιφάνεια. Από αυτές υπολογίστηκε η μέση τιμή κάθε χρωματικής παραμέτρου και η τυπική απόκλιση. Στον Πίνακα 17 παρατίθεται η μέση τιμή για κάθε χρωματική παράμετρο.

**Πίνακας 17.** Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας των δοκιμίων μετά την κατεργασία χωρίς την προσθήκη χρωστικών.

Δοκίμια	M.T. a*	T.A.	M.T. b*	T. A.	M.T. L*	T. A.	M. T. Hue	T.A	M. T. C*	T. A.
UN	-1,38	0,10	-2,97	0,25	84,2	0,46	64,7	2,87	3,29	0,20
ΒΟΧΑC0_1M	-1,49	0,07	-2,52	0,14	83,1	0,15	59,0	1,75	2,94	0,13
ΒΟΧΑC1M	-1,46	0,07	-2,93	0,08	82,9	0,18	63,4	0,95	3,28	0,10
ΡΟΧΑC0_1M	-1,55	0,07	-2,13	0,25	83,6	0,20	51,4	5,86	2,73	0,13
ΡΟΧΑC1M	-1,34	0,06	-2,88	0,05	84,3	0,23	65,1	0,90	3,17	0,07
ΒΟΧΑC0_1MΧG	-1,37	0,06	-2,68	0,09	84,1	0,24	62,9	0,96	3,01	0,10
ΒΟΧΑC1MΧG	-1,48	0,06	-2,85	0,11	83,4	0,13	62,6	0,79	3,21	0,12
ΒΑΜΟΧ2_5%	-1,46	0,06	-2,95	0,10	83,4	0,27	63,6	1,21	3,29	0,09
ΒΑΜΟΧ5%	-1,47	0,08	-2,67	0,16	83,3	0,23	61,0	1,67	3,05	0,16
ΡΑΜΟΧ2_5%	-1,63	0,11	-2,81	0,15	82,7	0,22	59,9	1,79	3,25	0,15
ΡΑΜΟΧ5%	-1,44	0,06	-2,98	0,08	83,1	0,09	64,2	0,92	3,31	0,08
ΒΑΜΟΧ2_5%ΧG	-1,58	0,05	-2,80	0,13	82,8	0,19	60,6	1,16	3,21	0,12
ΒΑΜΟΧ 5%ΧG	-1,56	0,07	-2,51	0,08	82,4	0,16	57,6	1,55	2,97	0,07

UN μάρμαρο αναφοράς, χωρίς κατεργασία.

M. T. : Μέση τιμή, T. A. : Τυπική Απόκλιση, Hue: Χροιά, C: Chroma: Βαθμός κορεσμού

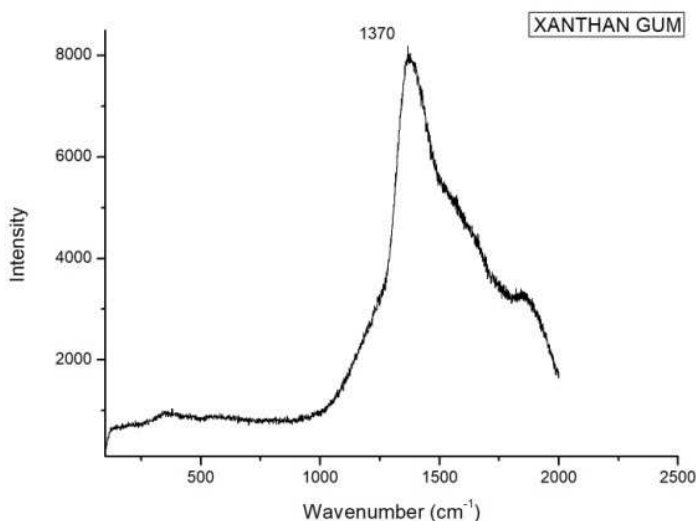
Από τη μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων στην επιφάνεια του μαρμάρου πριν την κατεργασία, και μετά την κατεργασία χωρίς την προσθήκη χρωστικών, παρατηρούμε ότι υπήρξε μικρή μείωση στη μέση τιμή της λαμπρότητας  $L^*$  σε όλες τις περιπτώσεις της κατεργασίας, με εξαίρεση την εφαρμογή με επίθεμα οξαλικού οξέως 1M, όπου παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη. Η μικρή τυπική απόκλιση στις τιμές της λαμπρότητας, και άρα η ομοιομορφία στις τιμές δείχνει χρωματική ομοιομορφία στις επιφάνειες. Η μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων  $a^*$  και  $b^*$  λαμβάνει αρνητικές τιμές μετά την κατεργασία που προσεγγίζουν τις τιμές των αντίστοιχων χρωματικών παραμέτρων στο μάρμαρο χωρίς κατεργασία. Ομοίως, η μέση τιμή της χροιάς και του βαθμού κορεσμού στην επιφάνεια του μαρμάρου μετά την κατεργασία, προσεγγίζουν τις αντίστοιχες τιμές στο μάρμαρο χωρίς κατεργασία.

#### 4.3.2.4 Φασματοσκοπία Raman

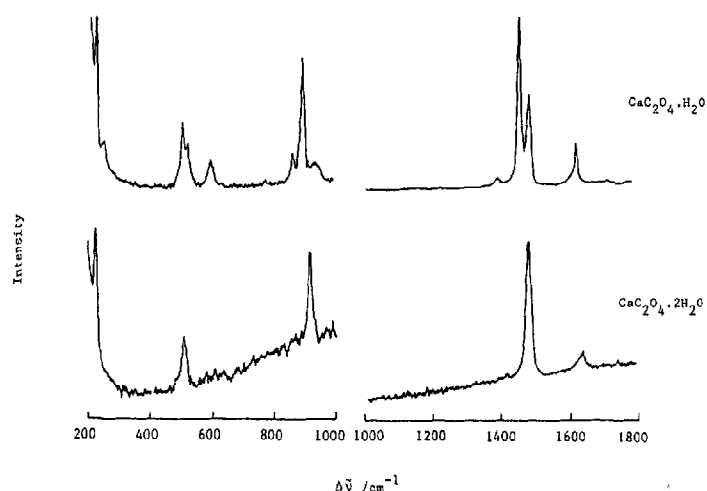
Έγινε λήψη φασμάτων αναφοράς από το κόμμι ξανθάνης, και τις ίνες κυτταρίνης που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εφαρμογή των κατεργασιών.

Στη συνέχεια, λήφθηκαν φάσματα Raman στα δοκίμια μαρμάρου, μετά την κατεργασία χωρίς την προσθήκη χρωστικών, για να διαπιστωθεί ο σχηματισμός οξαλικού ασβεστίου. Από τη βιβλιογραφία προκύπτουν οι χαρακτηριστικές κορυφές στα φάσματα Raman του γουεβελίτη και του γουεδελίτη [ 5, 9, 42 ].

Στις Εικ. 32, 33 παρουσιάζονται τα φάσματα της ξανθάνης, καθώς και τα φάσματα Raman του γουεβελίτη και του γουεδελίτη.



Εικ. 32. Φάσμα Raman της ξανθάνης.



Εικ. 33. Φάσματα Raman των γουεβελίτη και γουεδελίτη [42].

Στο φάσμα Raman η κορυφή στα  $1370\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στην ξανθάνη (Εικ. 35).

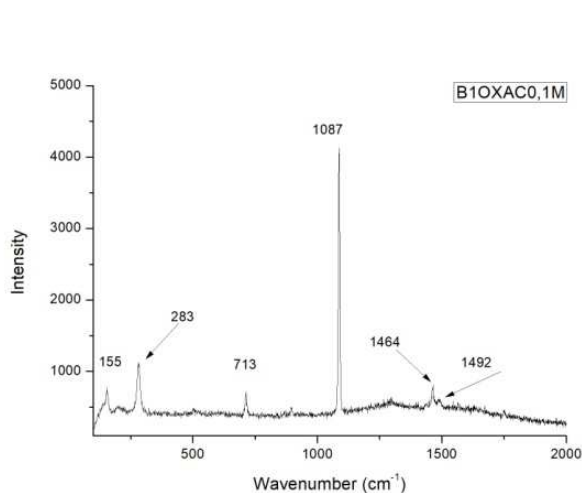
Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι το οξαλικό ασβέστιο παρουσιάζει δύο έντονες κορυφές στα  $1474\text{ cm}^{-1}$  και ασθενείς κορυφές στα  $1406\text{ cm}^{-1}$ ,  $1638\text{ cm}^{-1}$  και  $1732\text{ cm}^{-1}$ . Ο γουεβελίτης ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) έχει πολύ έντονη και έντονη κορυφή στα  $1474\text{ cm}^{-1}$  και  $1498\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα, μέση και ασθενείς κορυφές στα  $246\text{ cm}^{-1}$ ,  $603\text{ cm}^{-1}$  και  $1732\text{ cm}^{-1}$  που δεν υπάρχουν στον γουεδελίτη ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Οι διπλές κορυφές στα  $508\text{ cm}^{-1}$  και  $526\text{ cm}^{-1}$  και  $1474\text{ cm}^{-1}$ ,  $1498\text{ cm}^{-1}$  και η τριπλή κορυφή στα  $868\text{ cm}^{-1}$ ,  $902\text{ cm}^{-1}$  και  $937\text{ cm}^{-1}$  στον γουεδελίτη εμφανίζονται μονές στον γουεδελίτη (Εικ. 33), (Πίνακας 18) [42].

**Πίνακας 18.** Χαρακτηριστικές κορυφές του γουεβελίτη ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) και του γουεδελίτη ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) από χαρακτηριστικά φάσματα Raman [42].

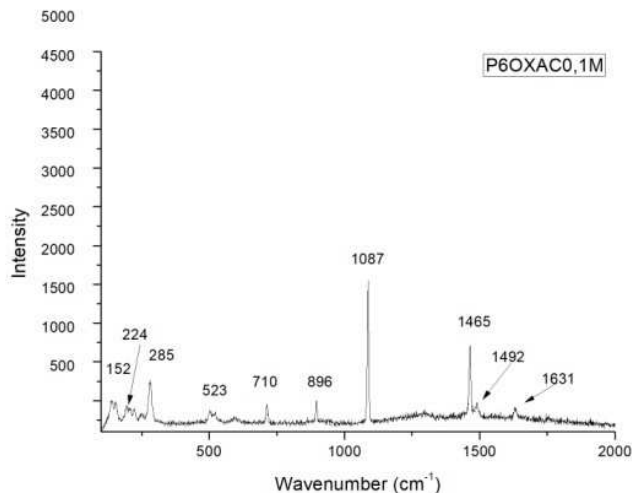
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Approximate description of vibrational mode
221 ms	224 ms	$\tau(\text{CO}_2)$
246 mw	-	$\text{H}_2\text{O transi.}$
479 m	481 m	$\delta(\text{CO}_2) \text{ asym.}$
508 mw	504 mw	$\delta(\text{CO}_2) \text{ asym.}$
526 mw, sh		$\delta(\text{CO}_2) \text{ asym.}$
603 mw	-	$\rho(\text{CO}_2) \text{ asym.}$
868 mw		
892 w	-	
902 s	911 s	$\nu(\text{CC})$
937 w, br	-	$\text{H}_2\text{O?}$
1406 w	1413 w	$\omega(\text{CO}_2)$
1474 vs	1476 vs	$\nu(\text{CO}_2) \text{ asym.}$
1498 s	-	$\nu(\text{CO}_2) \text{ asym.}$
1638 m	1637 mw	$\nu(\text{CO}_2) \text{ asym.}$
1732 vw	-	

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα micro-Raman ανά υλικό κατεργασίας και τρόπο εφαρμογής.

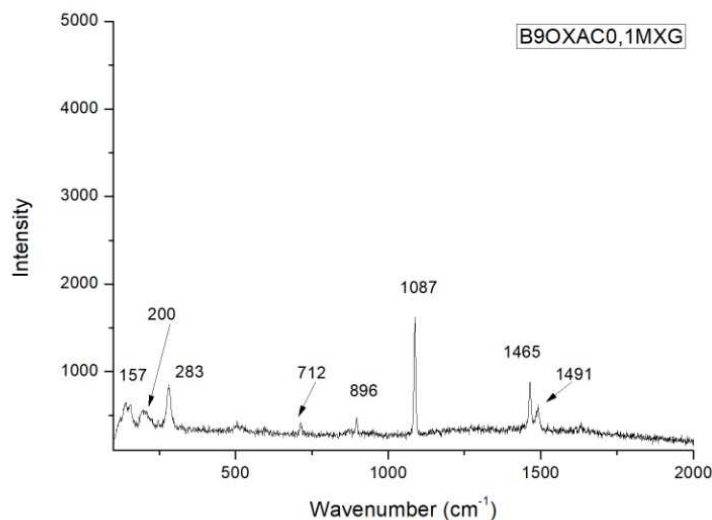
### Οξαλικό Οξύ 0,1M



Εικ. 34. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 0,1M και εφαρμογή με πινέλο.



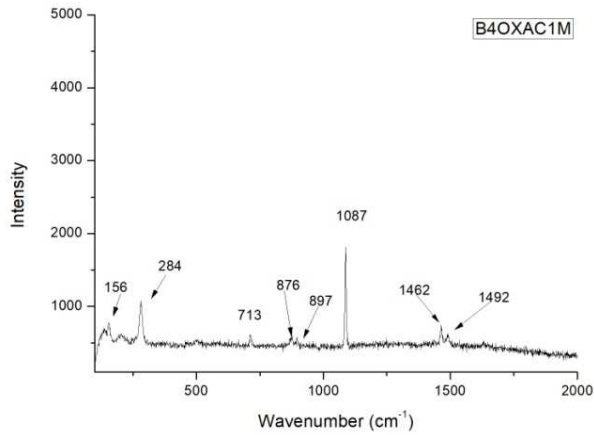
Εικ. 35. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 0,1M και εφαρμογή με επίθεμα.



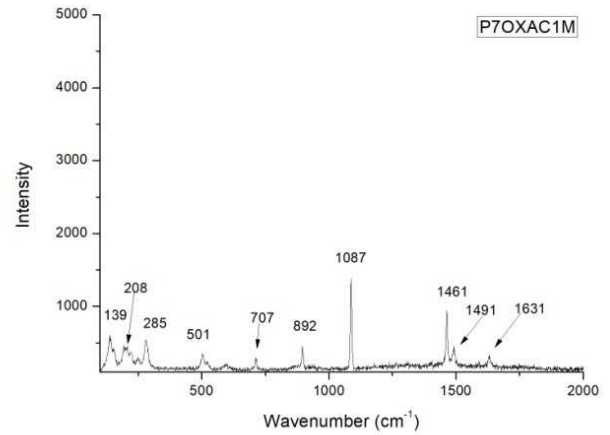
Εικ. 36. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 0,1M και ξανθάνη.

Στις Εικ.34, 35, 36 στα φάσματα Raman διακρίνονται οι κορυφές γύρω στα 1465  $\text{cm}^{-1}$  και 1491  $\text{cm}^{-1}$  που αποδίδονται στον γουεβελίτη, δηλαδή στη μονοένυδρη μορφή του οξαλικού ασβεστίου. Στα φάσματα των Εικ. 35, 36 η έντονη και η ασθενής κορυφή γύρω στα 200  $\text{cm}^{-1}$  και 896  $\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα αποδίδονται στον γουεβελίτη. Ο ασβεστίτης ταυτοποιείται από τις έντονες κορυφές στα 1087  $\text{cm}^{-1}$  και 283  $\text{cm}^{-1}$ .

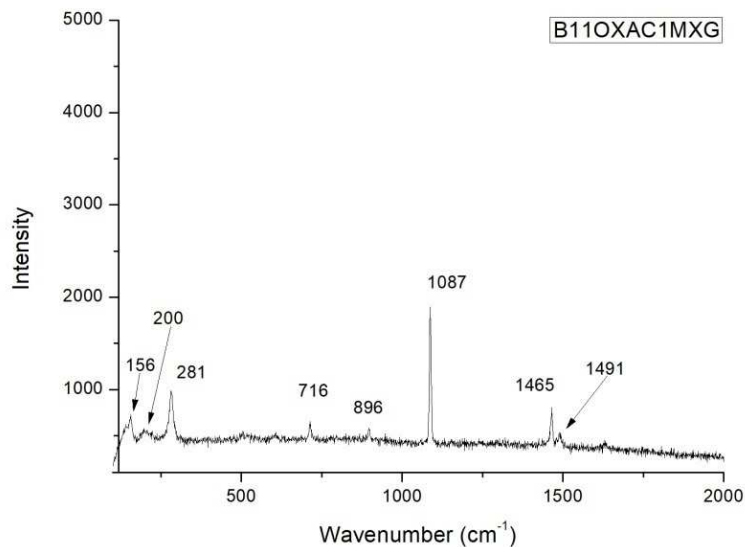
## Οξαλικό Οξύ 1M



Εικ. 37. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με πινέλο.



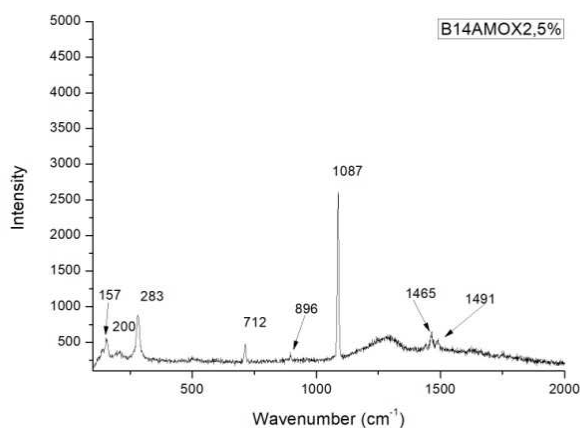
Εικ. 38. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με επίθεμα.



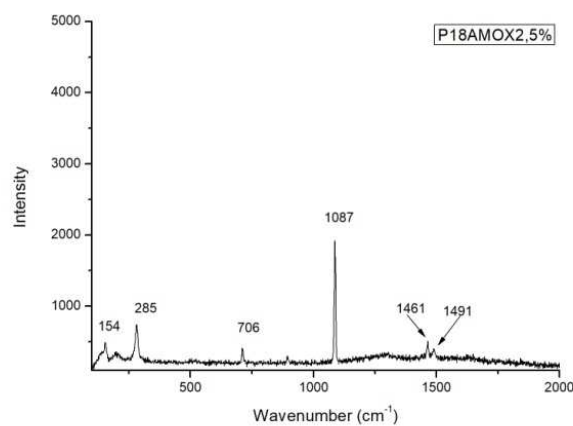
Εικ. 39. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 1M και ξανθάνη.

Στα φάσματα (Εικ. 37, 38,39) που προέρχονται από περιοχές κατεργασμένες με οξαλικό οξύ 0,1M η έντονη διπλή κορυφή γύρω στα 1462 cm<sup>-1</sup> και 1491 cm<sup>-1</sup> ταυτοποιεί τη μονοένυδρη μορφή του οξαλικού ασβεστίου, δηλαδή του γουβελίτη. Οι κορυφές στα 1087 cm<sup>-1</sup> και 281 cm<sup>-1</sup>, 716 cm<sup>-1</sup> και 156 cm<sup>-1</sup> ταυτοποιούν τον ασβεστίτη. Στο φάσμα της Εικ.37 είναι εμφανής και η ασθενής διπλή κορυφή στα 876 cm<sup>-1</sup>, 897 cm<sup>-1</sup> που αποδίδεται στον γουβελίτη. Στο φάσμα από περιοχή κατεργασίας με επίθεμα η ισχυρή κορυφή του ασβεστίτη στα 1087 cm<sup>-1</sup> είναι μικρή (Εικ. 38).

## Οξαλικό Αμμώνιο 2,5% κ.β.

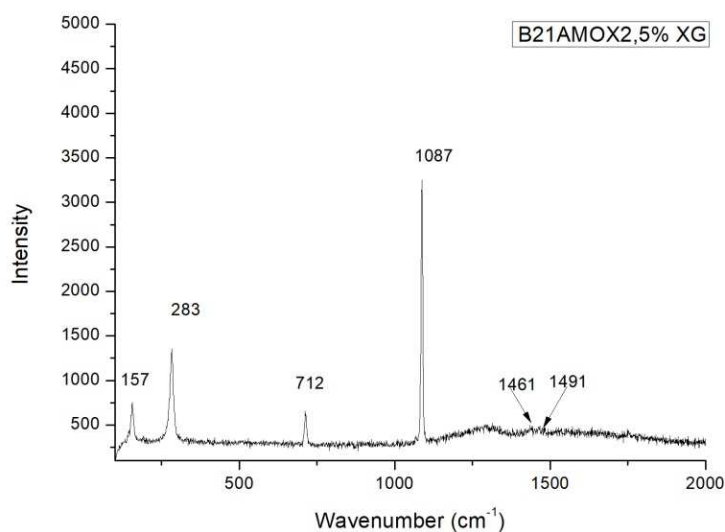


Εικ. 40. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο.



Εικ. 41. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και εφαρμογή με επίθεμα.

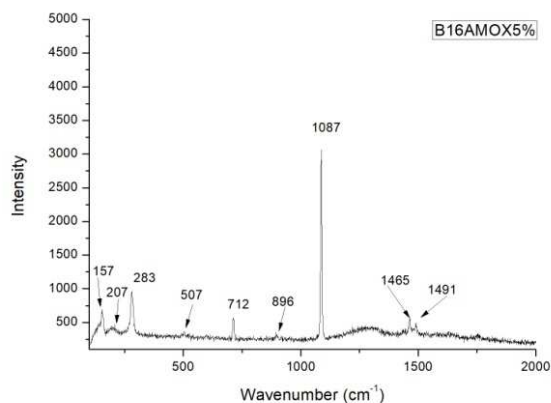
Στις Εικ. 40, 41, 42 οι κορυφές γύρω στα  $1465\text{ cm}^{-1}$  και  $1491\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στον γουεβελίτη.



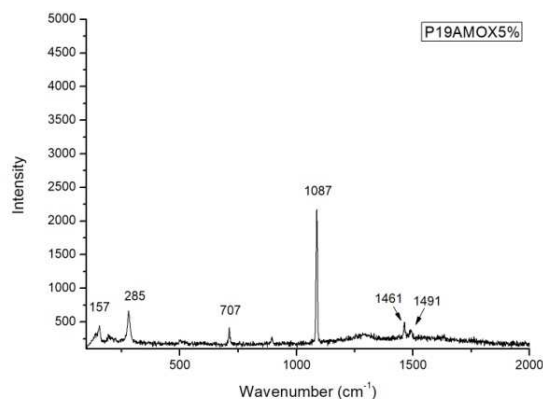
Εικ. 42. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και ξανθάνη.

Στο φάσμα της Εικ. 42 διακρίνεται η διπλή κορυφή του γουεβελίτη στα  $1461\text{ cm}^{-1}$ ,  $1491\text{ cm}^{-1}$ . Το ύψος των κορυφών είναι πολύ μικρό. Διακρίνονται οι κορυφές του ασβεστίτη και μια ευρεία ζώνη στα  $1250\text{ cm}^{-1}$  περίπου.

## Οξαλικό Αμμώνιο 5% κ.β.

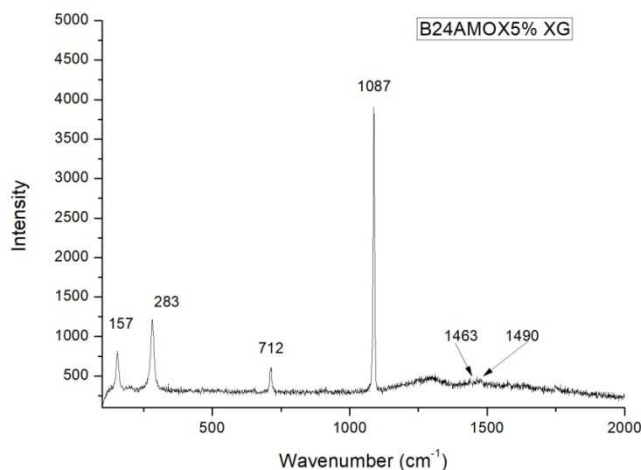


Εικ. 43. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο.



Εικ. 44. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και εφαρμογή με επίθεμα.

Στα φάσματα των Εικ. 43, 44, εκτός από τις κορυφές του ασβεστίτη διακρίνεται και η διπλή, έντονη κορυφή γύρω στα  $1465\text{ cm}^{-1}$  και  $1491\text{ cm}^{-1}$ , η μέση κορυφή στους  $507\text{ cm}^{-1}$  και η ασθενής στους  $896\text{ cm}^{-1}$  οι οποίες αποδίδονται στον γουεβελίτη.



Εικ. 45. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και κόμμι ξανθάνης.

Στο φάσμα της Εικ. 45 διακρίνεται η έντονη κορυφή του ασβεστίτη στα  $1087\text{ cm}^{-1}$ . Η διπλή κορυφή στα  $1461\text{ cm}^{-1}$  και  $1491\text{ cm}^{-1}$  ταυτοποιεί τον γουεβελίτη. Διακρίνονται η μέση κορυφή στα  $501$  και στα  $1631$  και η ασθενής στα  $892$  που αποδίδονται στον γουεβελίτη..

Διαπιστώνουμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις της κατεργασίας με οξαλικό οξύ  $0,1$  και  $1\text{M}$  και οξαλικό αμμώνιο  $2,5\%$  κ.β και  $5\%$  κ.β., χωρίς την προσθήκη χρωστικών, για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας, σχηματίστηκε γουεβελίτης στην επιφάνεια του μαρμάρου Διόνυσου.

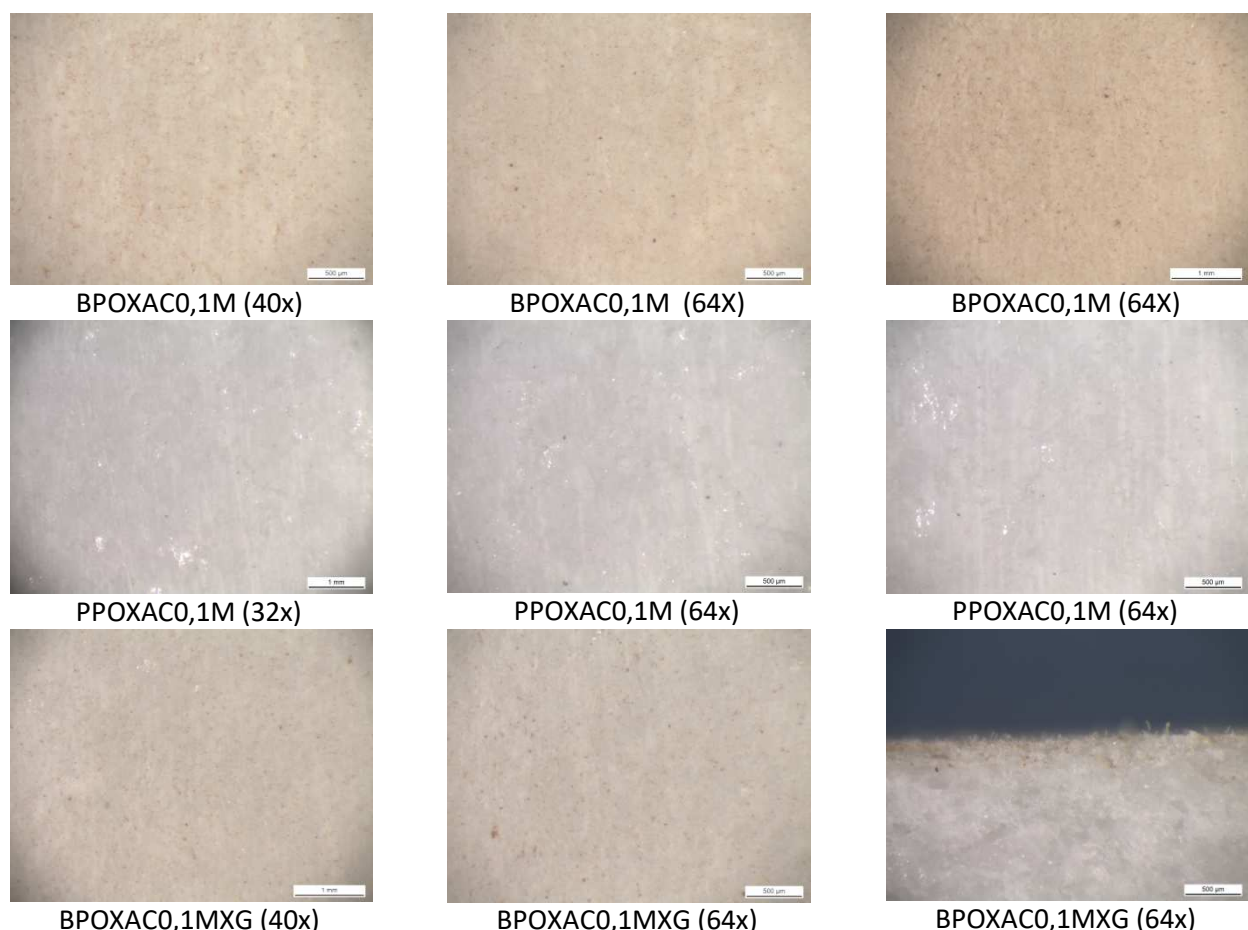
### 4.3.3 Έλεγχος της επιφάνειας των δοκιμών και αποτίμηση μετά την κατεργασία για την τεχνητή πάτινα του μαρμάρου με την προσθήκη χρωστικών

Για την αποτίμηση της αποτελεσματικότητας της κάθε κατεργασίας για την τεχνητή πάτινα του μαρμάρου, πραγματοποιήθηκε έλεγχος των μορφολογικών χαρακτηριστικών της επιφάνειας μέσω μικροσκοπικών τεχνικών.

#### 4.3.3.1 Στερεομικροσκόπιο

Στο στερεομικροσκόπιο, εξετάστηκαν οι επιφάνειες των δοκιμών ως προς τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά, σε μεγεθύνσεις 32x, 40x, 50x, 64x. Ακολουθούν οι εικόνες από κάθε κατεργασία, δηλαδή με οξαλικό οξύ 0,1M, οξαλικό οξύ 1M, οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. Στην πρώτη σειρά παρουσιάζονται εικόνες της κάθε κατεργασίας μετά την εφαρμογή με πινέλο σε δύο μεγεθύνσεις, στη δεύτερη σειρά μετά την εφαρμογή με επίθεμα και στην τρίτη σειρά μετά την εφαρμογή με πινέλο και ξανθάνη.

#### Οξαλικό οξύ 0,1M



Εικ. 46. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M.

Στην Εικ. 46 παρατηρούμε την ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας του μαρμάρου μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M. Στην περίπτωση της εφαρμογής με πινέλο, παρατηρούμε την



ομοιόμορφη κατανομή των κόκκων της χρωστικής στην επιφάνεια του μαρμάρου. Στην περίπτωση της κατεργασίας με επίθεμα διακρίνονται σποραδικά οι κόκκοι της χρωστικής στη μαρμάρινη επιφάνεια. Στην κατεργασία με πινέλο και ξανθάνη, μετά από παρατήρηση κάθετα στην επιφάνεια, διακρίνουμε τους σχηματισμένους κρυστάλλους που ξεπροβάλλουν από αυτή, καθώς και το μικρό πάχος της τεχνητής πάτινας που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια του μαρμάρου.

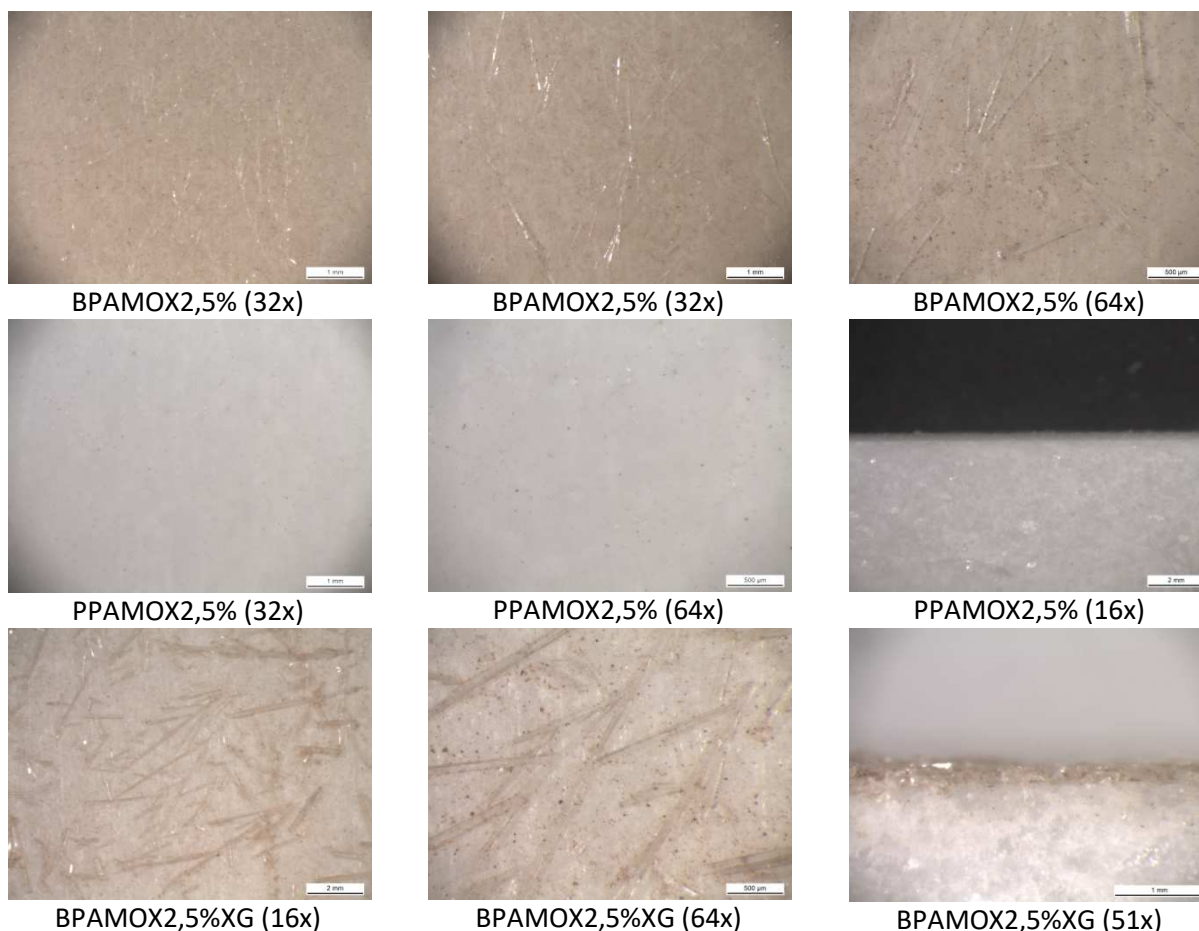
### Οξαλικό Οξύ 1M



Εικ. 47. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M.

Στις εικόνες που αφορούν στην κατεργασία της επιφάνειας του μαρμάρου με οξαλικό οξύ 1M παρατηρούμε τον σχηματισμό κρυστάλλων διαφόρων μεγεθών, στην επιφάνεια του μαρμάρου. Στην περίπτωση της προσθήκης ξανθάνης η επιφάνεια είναι αρκετά στιλπνή. Σε όλες τις περιπτώσεις διακρίνονται οι κόκκοι της χρωστικής, παρ' όλα αυτά το χρώμα της επιφάνειας είναι ασθενές. Στην περίπτωση της κατεργασίας με οξαλικό οξύ 1M και ξανθάνη, μετά από παρατήρηση κάθετα στην επιφάνεια, διαπιστώνουμε ότι το πάχος του στρώματος που δημιουργήθηκε έχει καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα και μεγαλύτερο πάχος από αυτό που δημιουργήθηκε μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M (Εικ. 47).

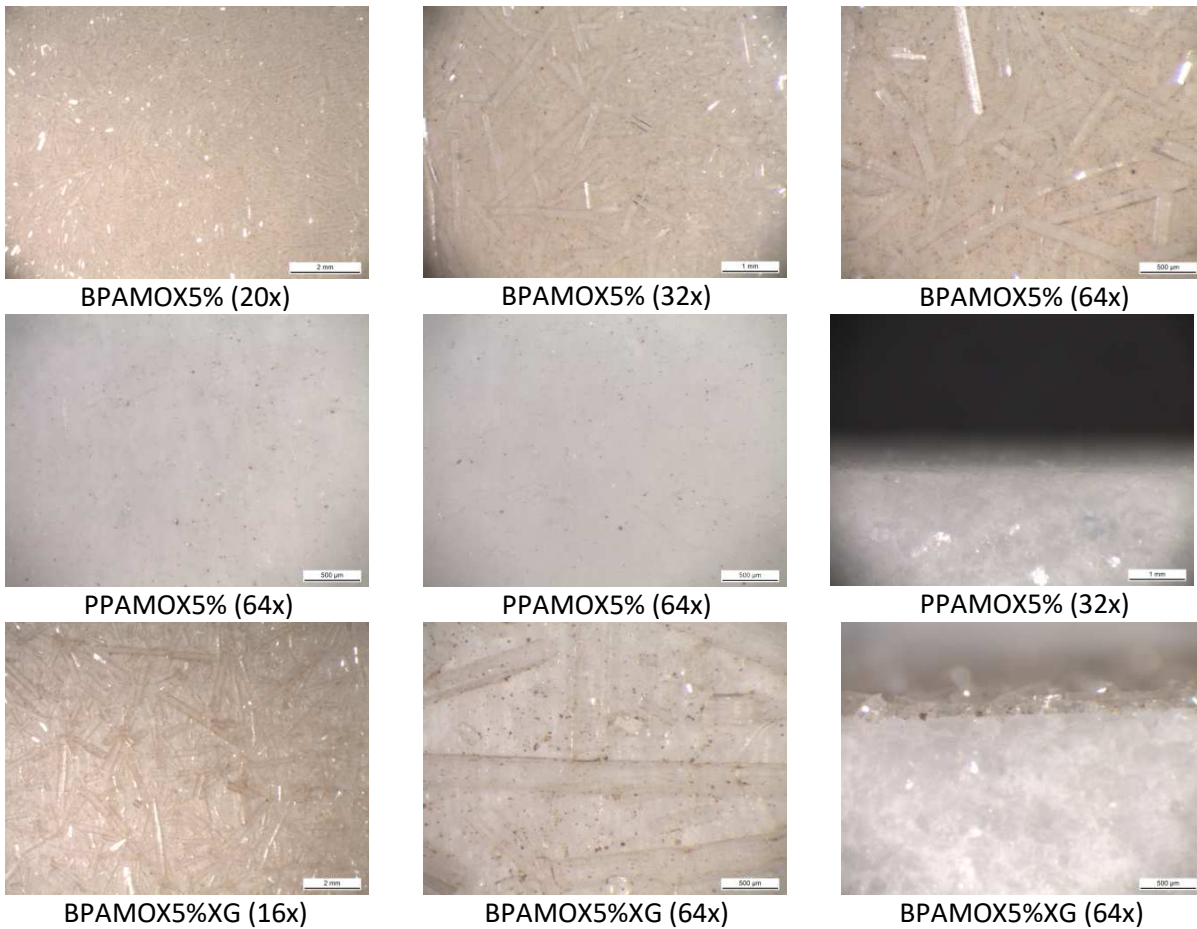
## Οξαλικό Αμμώνιο 2,5% κ.β.



Εικ. 48. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.

Στην κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο, και πινέλο και ξανθάνη παρατηρούμε την ανάπτυξη μεγάλων ραβδόμορφων κρυστάλλων στην επιφάνεια του μαρμάρου με τυχαίο προσανατολισμό. Οι κόκκοι της χρωστικής είναι ομοιόμορφα κατανομημένοι στις επιφάνειες του μαρμάρου. Στην κατεργασία με επίθεμα διακρίνονται οι κόκκοι της χρωστικής, σποραδικά στην επιφάνεια. Η κατεργασία με επίθεμα έχει καλύψει ομοιόμορφα την επιφάνεια του μαρμάρου, εξομαλύνοντας την. Το πάχος της τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με επίθεμα δεν διακρίνεται. Στην περίπτωση της κατεργασίας με ξανθάνη το πάχος της τεχνητής πάτινας είναι αρκετά μεγαλύτερο. Παρατηρείται καλή πρόσφυση της κατεργασίας στο υπόστρωμα (Εικ. 48).

## Οξαλικό Αμμώνιο 5% κ.β.



Εικ. 49. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.

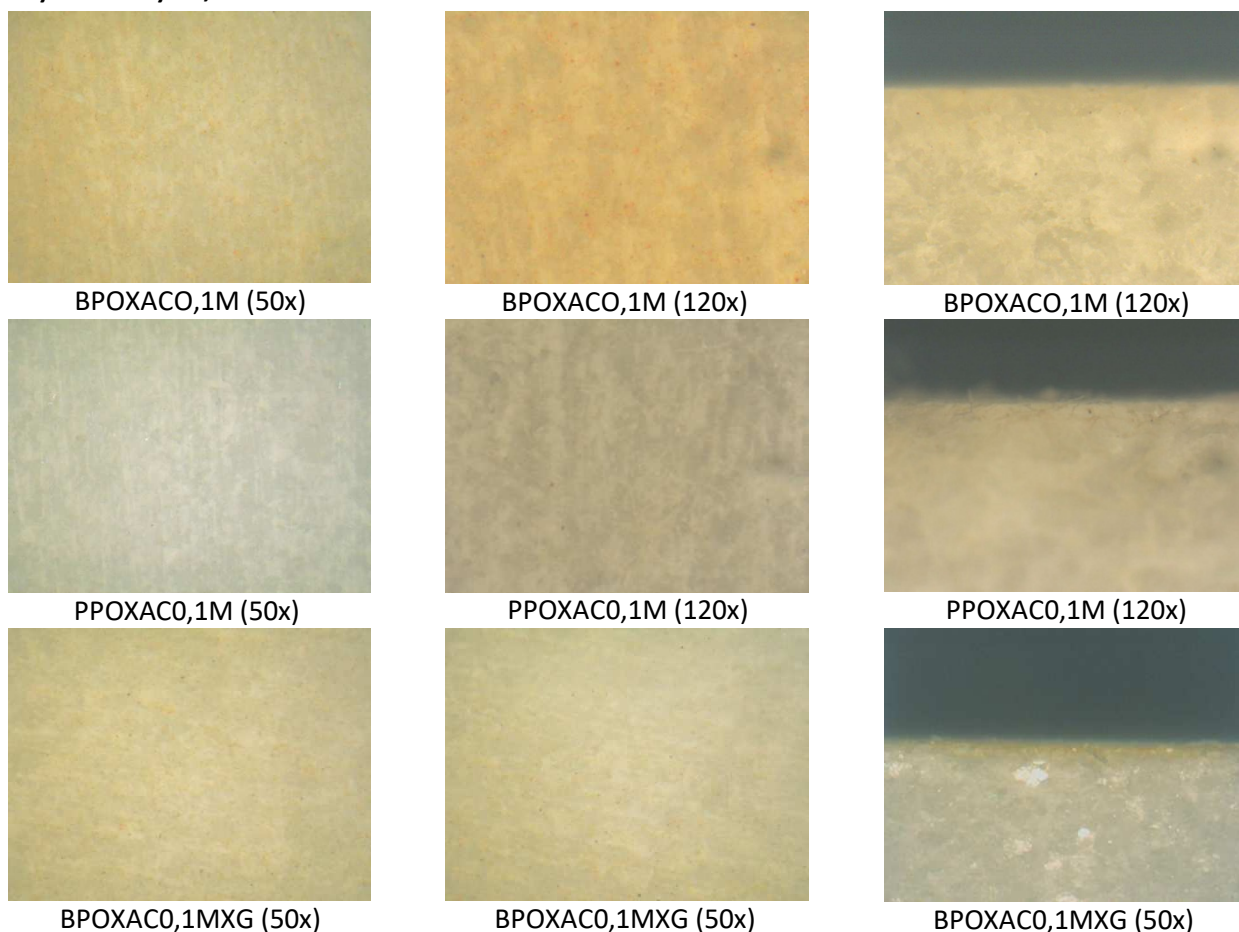
Στην περίπτωση της κατεργασίας με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο παρατηρούμε τον σχηματισμό μεγάλων ραβδόμορφων κρυστάλλων με τυχαίο προσανατολισμό στην επιφάνεια των δοκιμίων, οι οποίοι δημιουργούν ανομοιομορφία στην επιφάνεια του μαρμάρου. Οι κόκκοι της χρωστικής είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι στην επιφάνεια της κατεργασίας. Το πάχος της τεχνητής πάτινας μετά την εφαρμογή με πινέλο και ξανθάνη είναι 40-60μm, και παρουσιάζει καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Παρατηρείται ο σχηματισμός κρυστάλλων προ τα έξω. Στην εφαρμογή της κατεργασίας με επίθεμα παρατηρούμε την ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας του δοκιμίου και μείωση της τραχύτητας. Το πάχος της κατεργασίας είναι μικρό και διακρίνονται κρύσταλλοι να προεξέχουν από την επιφάνεια (Εικ. 49).

#### 4.3.3.2 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία

Πραγματοποιήθηκε παρατήρηση των επιφανειών των δοκιμών με ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο για να παρατηρηθούν μεταβολές στη μορφολογία και στην υφή στην επιφάνεια των δοκιμών μαρμάρου μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ και οξαλικό αμμώνιο σε μεγέθυνση 50x και 120x.

Ακολουθούν οι εικόνες από κάθε κατεργασία, δηλαδή με οξαλικό οξύ 0,1M, οξαλικό οξύ 1M, οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. Στην πρώτη σειρά παρουσιάζονται οι εικόνες της επιφάνειας μετά την εφαρμογή με πινέλο, στη δεύτερη μετά την εφαρμογή με επίθεμα και στην τρίτη σειρά μετά την εφαρμογή με πινέλο και ξανθάνη.

##### Οξαλικό Οξύ 0,1M

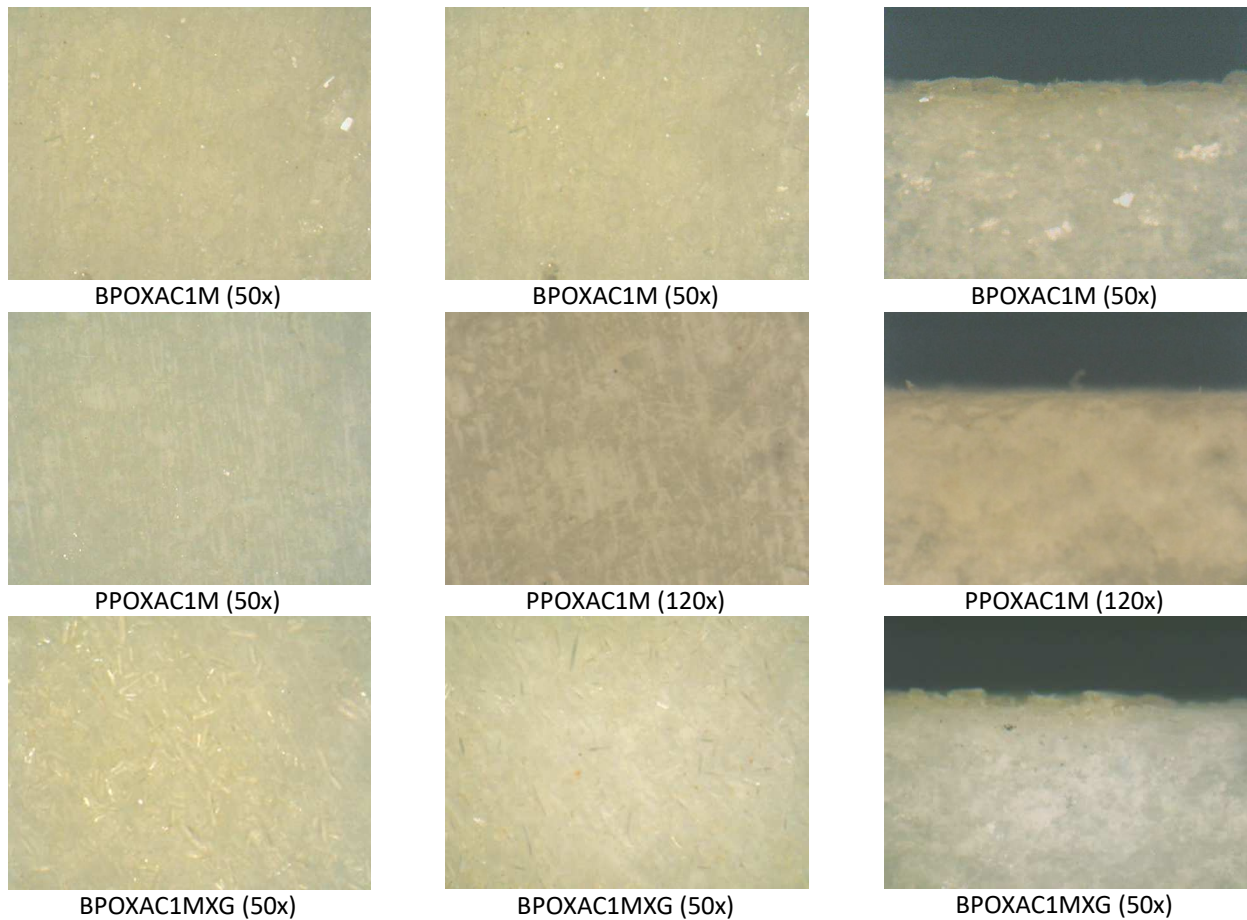


Εικ. 50. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M.

Από τις εικόνες της ψηφιακής οπτικής μικροσκοπίας μετά την κατεργασία της επιφάνειας με οξαλικό οξύ 0,1M παρατηρείται η δημιουργία νέων προϊόντων που καλύπτουν ομοιόμορφα την επιφάνεια. Στις περιπτώσεις της κατεργασίας της επιφάνειας με πινέλο, διακρίνεται η ομοιόμορφη κατανομή των κόκκων της χρωστικής στην επιφάνεια του μαρμάρου. Από παρατήρηση κάθετα στην επιφάνεια των δοκιμών παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της προσθήκης ξανθάνης το πάχος του στρώματος που δημιουργήθηκε, είναι μεγαλύτερο από αυτό της κατεργασίας με επίθεμα και πινέλο (Εικ. 50).



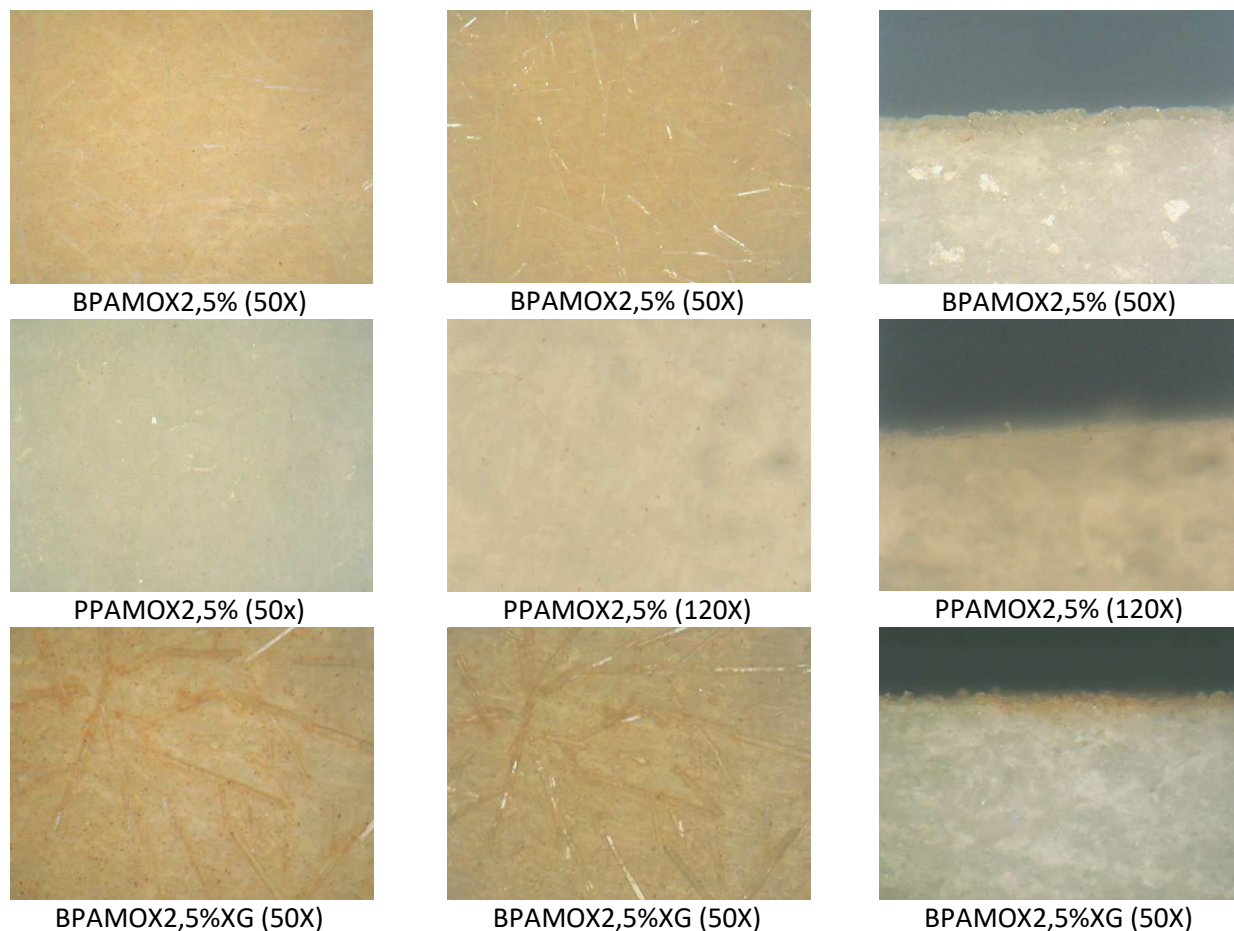
## Οξαλικό Οξύ 1M



Εικ. 51. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M.

Στην περίπτωση της κατεργασίας με οξαλικό οξύ 1M και την εφαρμογή με πινέλο, παρατηρούμε τη δημιουργία μικρών και μεγαλύτερων κρυστάλλων στην επιφάνεια του μαρμάρου. Η τεχνητή πάτινα έχει καλύψει ομοιόμορφα την επιφάνεια. Από την παρατήρηση κάθετα στην επιφάνεια διαπιστώνουμε ότι το στρώμα που δημιουργήθηκε, στην περίπτωση της εφαρμογής με πινέλο είναι αρκετά μεγαλύτερο και με καλή πρόσφυση στην επιφάνεια του μαρμάρου, από αυτό που σχηματίστηκε μετά την εφαρμογή της κατεργασίας με επίθεμα (Εικ. 51).

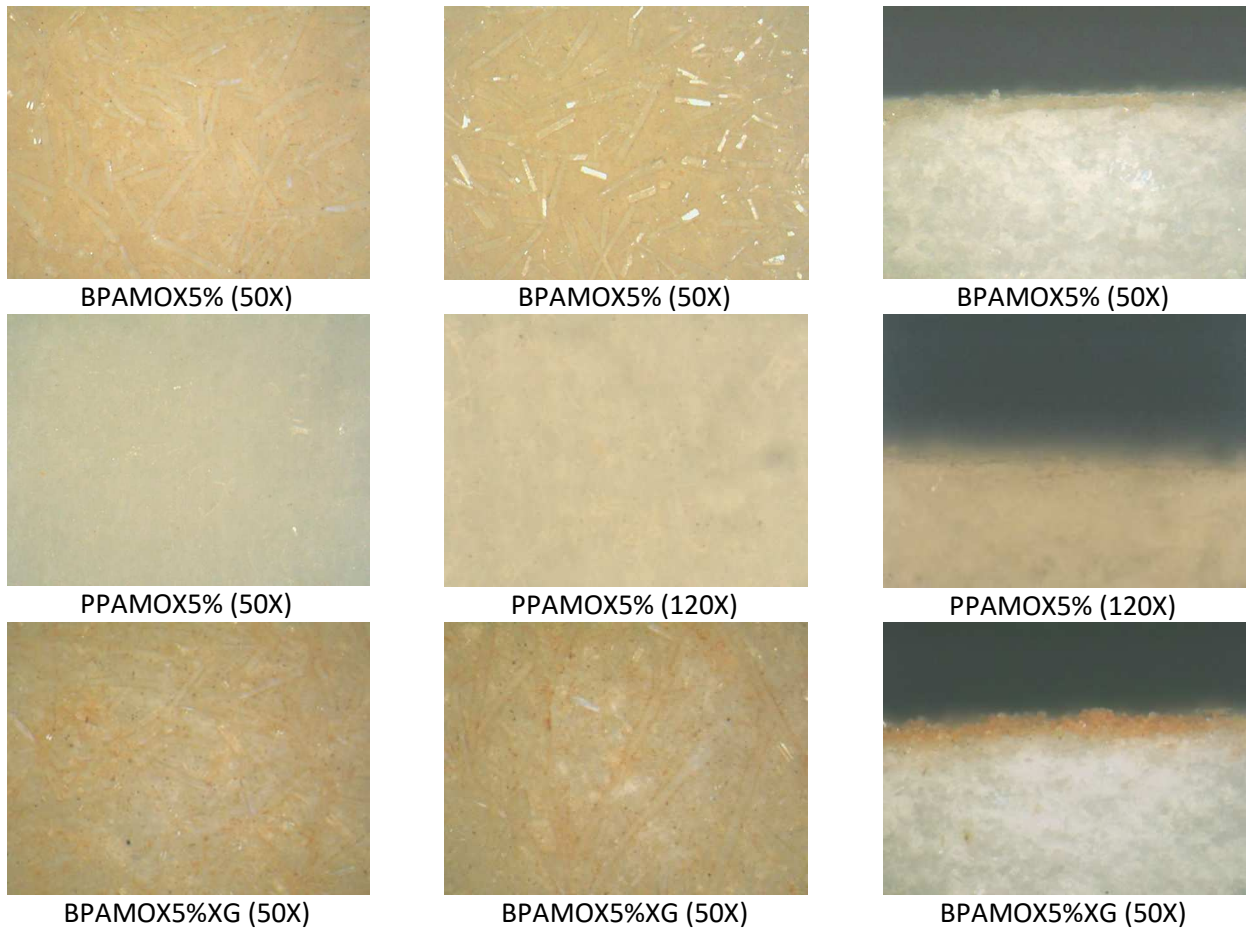
### Οξαλικό Αμμώνιο 2,5% κ.β.



Εικ. 52. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.

Στην Εικ. 52 παρατηρούμε τον σχηματισμό ραβδόμορφων κρυστάλλων στην επιφάνεια με τυχαίο προσανατολισμό. Η τεχνητή πάτινα έχει ομοιόμορφα καλύψει την επιφάνεια, αλλά η μορφολογία της εμφανίζεται ανομοιόμορφη. Διακρίνονται οι κόκκοι των χρωστικών. Στην περίπτωση της κατεργασίας με επίθεμα, παρατηρείται εξομάλυνση της επιφάνειας μετά την κατεργασία, χωρίς όμως την επίχρωσή της. Το στρώμα που δημιουργήθηκε μετά την κατεργασία για την τεχνητή πάτινα της επιφάνειας με πινέλο και πινέλο και ξανθάνη είναι αρκετά μεγαλύτερο από αυτό που δημιουργήθηκε μετά την εφαρμογή με πινέλο και με καλή πρόσφυση στην επιφάνεια του μαρμάρου. Και στις τρεις περιπτώσεις φαίνεται ότι το στρώμα που δημιουργήθηκε καλύπτει ομοιόμορφα την επιφάνεια.

## Οξαλικό Αμμώνιο 5%



Εικ. 53. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.

Στην περίπτωση της κατεργασίας με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο παρατηρούμε τον σχηματισμό μεγάλων ραβδόμορφων κρυστάλλων με τυχαίο προσανατολισμό στην επιφάνεια των δοκιμίων, οι οποίοι δημιουργούν ανομοιομορφία στην επιφάνεια του μαρμάρου. Οι κόκκοι της χρωστικής είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι στην επιφάνεια της κατεργασίας. Το πάχος της τεχνητής πάτινας μετά την εφαρμογή με πινέλο και κόμμα ξανθάνης είναι αρκετά μεγάλο 40 - 60  $\mu\text{m}$ , και παρουσιάζει καλή πρόσφυση στην επιφάνεια. Στην εφαρμογή της κατεργασίας με επίθεμα παρατηρούμε την ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας του δοκιμίου. Οι ραβδώσεις από τη κατεργασία με το σμυριδόχαρτο δεν είναι εμφανείς. Το πάχος της τεχνητής πάτινας φαίνεται να είναι μικρό (Εικ. 53).



### 4.3.3.3 Χρωματομετρία

Ο προσδιορισμός των χρωματικών παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , της χροιάς, και της απόχρωσης πραγματοποιήθηκαν σε όλες τις επιφάνειες των δοκιμών μετά την κατεργασία με τη χρήση φασματοφωτόμετρου, σύμφωνα με το σύστημα CIE Lab.

Συνολικά έγιναν δέκα μετρήσεις σε κάθε επιφάνεια. Από αυτές υπολογίστηκε η μέση τιμή κάθε χρωματικής παραμέτρου και η τυπική απόκλιση. Στους πίνακες παρατίθεται ο μέσος όρος για κάθε χρωματική παράμετρο μετά από την κατεργασία των επιφανειών των μαρμάρινων δοκιμών (Πίνακας 19).

**Πίνακας 19.** Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας μετά την κατεργασία.

Δοκίμια	M.T. a*	T.A.	M.T. b*	T. A.	M.T. L*	T. A.	M. T. Hue	T.A.	M. T. C*	T. A.
<b>Αρχαίο μάρμαρο</b>	1,83	0,50	12,80	0,95	74,9	1,44	81,8	2,26	13,08	1,20
<b>UN</b>	-1,38	0,10	-2,97	0,25	84,2	0,46	64,7	2,87	3,29	0,20
<b>ΒΡΟΧΑC0,1M (K1)</b>	2,52	0,66	16,5	1,34	76,0	0,70	81,7	1,54	16,7	1,43
<b>ΒΡΟΧΑC1M (K2)</b>	-0,85	0,26	7,90	0,59	80,7	0,32	-77,6	17,9	7,96	0,57
<b>ΡΡΟΧΑC0,1M (K3)</b>	-1,38	0,08	-1,23	0,14	83,2	0,22	39,8	3,02	1,87	0,13
<b>ΡΡΟΧΑC1M (K4)</b>	-1,27	0,12	0,19	0,62	83,3	0,35	15,1	11,1	2,67	0,40
<b>ΒΡΟΧΑC0,1MXG (K5)</b>	0,62	0,17	12,4	0,47	78,0	0,28	87,2	0,71	12,4	0,47
<b>ΒΡΟΧΑC1MXG (K6)</b>	-0,80	0,10	5,48	0,35	80,6	0,31	-81,5	1,60	5,55	0,33
<b>ΒΡΑΜΟΧ2,5% (K7)</b>	6,88	0,51	18,5	0,75	70,2	0,93	69,7	0,69	19,7	0,87
<b>ΒΡΑΜΟΧ5% (K8)</b>	4,92	0,39	13,2	0,72	72,2	0,52	69,7	0,63	14,1	0,80
<b>ΡΡΑΜΟΧ2,5% (K9)</b>	-1,08	0,25	-1,57	0,19	82,2	0,16	50,1	11,98	1,95	0,18
<b>ΡΡΑΜΟΧ5% (K10)</b>	-1,27	0,09	-1,58	0,21	82,1	0,19	49,6	4,21	2,04	0,17
<b>ΒΡΑΜΟΧ2,5%XG (K11)</b>	5,02	0,48	12,4	0,76	71,7	0,76	68,1	0,83	13,4	0,88
<b>ΒΡΑΜΟΧ 5%XG (K12)</b>	4,69	0,32	11,8	0,55	71,6	0,44	68,4	0,54	12,7	0,63

UN: δοκίμια αναφοράς χωρίς κατεργασία.

M. T.: Μέση τιμή, T. A.: Τυπική Απόκλιση, Hue: Χροιά, C: Chroma: Βαθμός κορεσμού

Μετά την κατεργασία των επιφανειών με χρωστικές, παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της εφαρμογής με επίθεμα οι χρωματικές παράμετροι της επιφάνειας πριν και μετά την κατεργασία, δεν μεταβάλλονται ιδιαίτερα. Συγκεκριμένα παρατηρούμε μια μικρή μείωση στις τιμές της λαμπρότητας  $L^*$ . Οι παράμετροι  $a^*$  και  $b^*$  έχουν μικρή μεταβολή στις αρνητικές τιμές. Συνολικά

παρατηρούμε μείωση στην χροιά (Hue) και την απόχρωση (Chroma) των επιφανειών πριν την κατεργασία και μετά την κατεργασία με επίθεμα.

Μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και εφαρμογή με πινέλο, παρατηρούμε μείωση των τιμών της λαμπρότητας και αύξηση των παραμέτρων  $a^*$  και  $b^*$  στις θετικές τιμές δηλαδή, προς τις κόκκινες και κίτρινες αποχρώσεις. Μικρότερη αύξηση παρατηρήθηκε με την προσθήκη ξανθάνης στην κατεργασία (Εικ. 54).

Στην περίπτωση της κατεργασίας με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με πινέλο παρατηρούμε μικρή αύξηση στις αρνητικές τιμές της παραμέτρου  $b^*$ , αύξηση στις θετικές τιμές της παραμέτρου  $a^*$  και μικρή μείωση στην τιμή της λαμπρότητας, από 84,4 πριν την κατεργασία της επιφάνειας περίπου στο 80,7 (Εικ. 55).

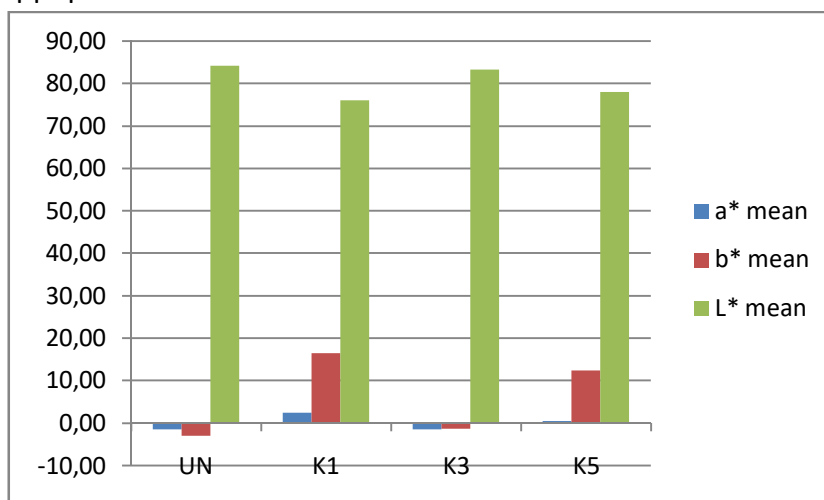
Πριν και μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% διαπιστώνουμε αύξηση προς τις θετικές τιμές των παραμέτρων  $a^*$  και  $b^*$  και αρκετή μείωση στη λαμπρότητα  $L^*$  της επιφάνειας μεταξύ του 70,1-71,7) (Εικ. 56).

Μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. παρατηρούμε αύξηση προς τις θετικές τιμές των παραμέτρων  $a^*$  και  $b^*$  και αρκετή μείωση στη λαμπρότητα  $L^*$  της επιφάνειας μεταξύ του 71,7 έως 72,2 (Εικ. 57).

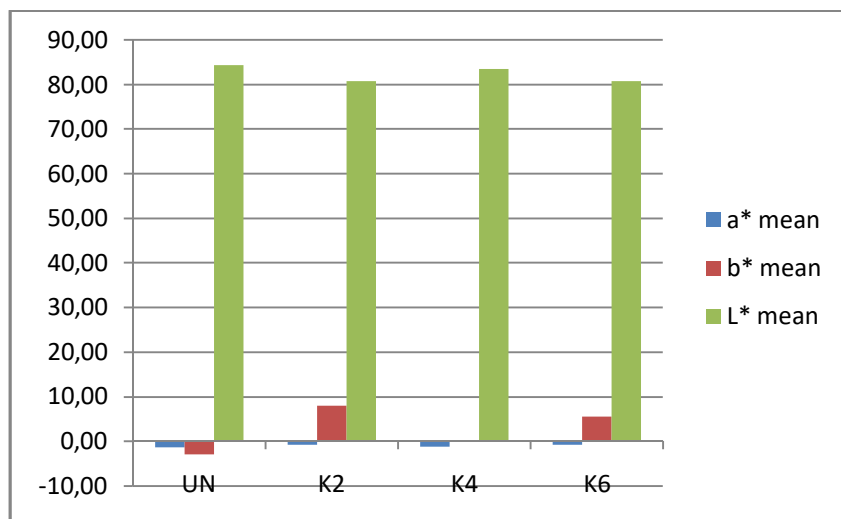
Από τη μέση τιμή της χροιάς και του βαθμού κορεσμού και των  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$  παρατηρούμε, ότι η τεχνητή πάτινα με οξαλικό οξύ 0,1M προσεγγίζει τις αντίστοιχες τιμές στο αρχαίο μάρμαρο. Επίσης η μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της τεχνητής πάτινας που δημιουργήθηκε μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και ξανθάνη προσεγγίζουν τις αντίστοιχες τιμές στο αρχαίο μάρμαρο με λίγο μεγαλύτερη απόκλιση (Πίνακας 19).

Η μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων στις τεχνητές πάτινες που δημιουργήθηκαν με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και 5% κ.β έχουν μεγαλύτερες τιμές στα  $a^*$  και  $b^*$  και μικρότερη στη λαμπρότητα  $L^*$  τη χροιά και το βαθμό κορεσμού συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές στο αρχαίο μάρμαρο.

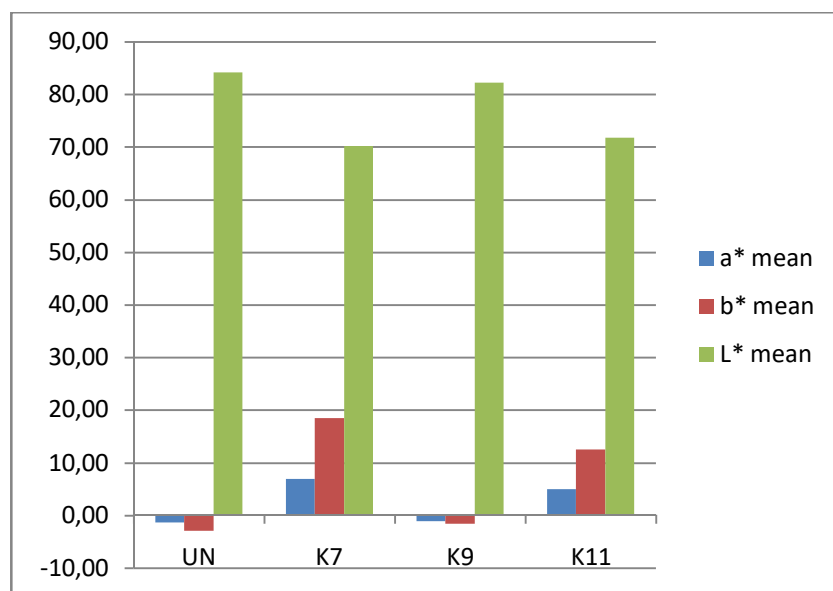
Οι τεχνητές πάτινες μετά την κατεργασία με επίθεμα έχουν υψηλές τιμές στο  $L^*$  και αρνητικές στο  $a^*$  και  $b^*$  σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις κατεργασίας. Διαπιστώνουμε ότι η μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων τους προσεγγίζει τις αντίστοιχες τιμές στο νέο μάρμαρο. Με την κατεργασία με επίθεμα δεν επιτεύχθηκε η δημιουργία τεχνητής πάτινας με χρωστική στην επιφάνεια του μαρμάρου.



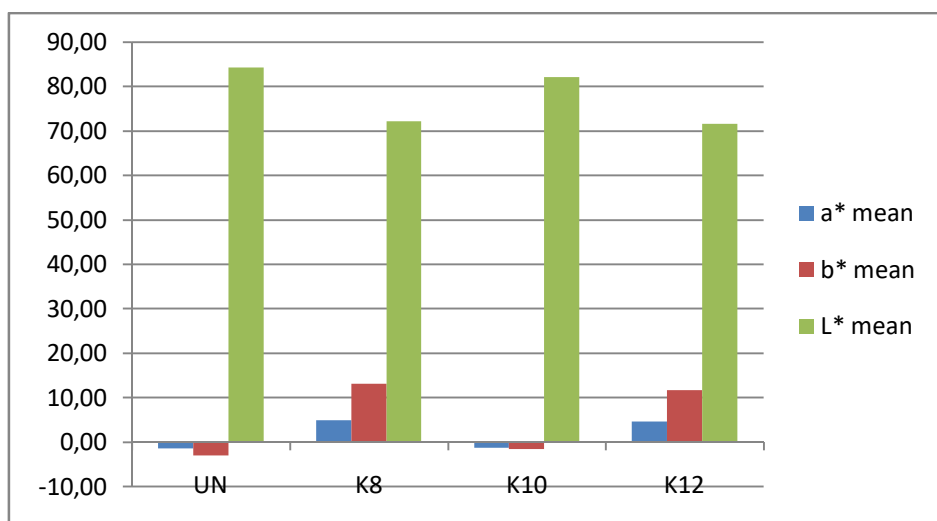
Εικ. 54. Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M.



Εικ. 55. Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M.



Εικ. 56. Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.



Εικ. 57. Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.

Από τα αποτελέσματα της μέσης τιμής των χρωματικών παραμέτρων για κάθε κατεργασία και τα αποτελέσματα των χρωματικών παραμέτρων στο αρχαίο μάρμαρο,

υπολογίστηκε η συνολική χρωματική διαφορά ΔΕ από την εξίσωση  $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ .

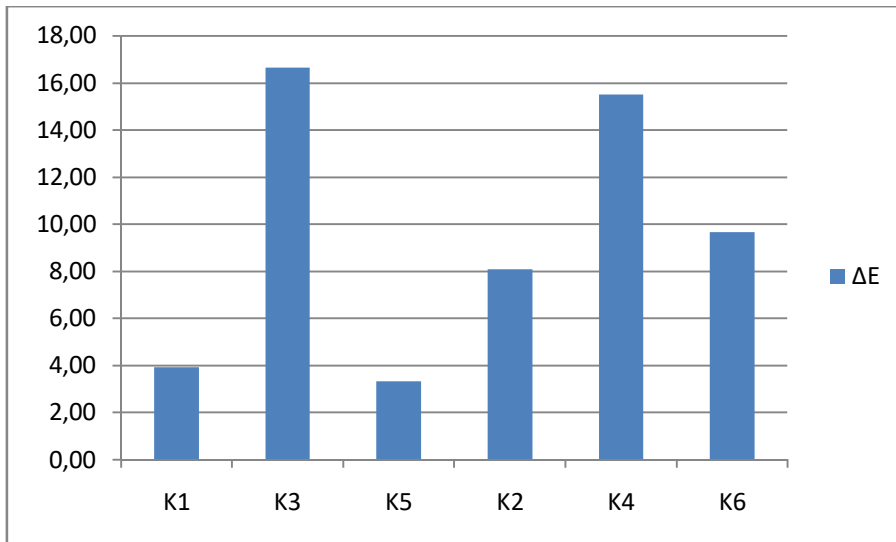
Δηλαδή, από τη μέση τιμή της κάθε χρωματικής παραμέτρου μετά την κατεργασία των δοκιμίων αφαιρέθηκε η μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων του αρχαίου μαρμάρου.

Από τις τιμές στον Πίνακα 20 προκύπτει η εκτίμηση της χρωματικής διαφοροποίησης της επιφάνειας των δοκιμίων μετά από κάθε κατεργασία.

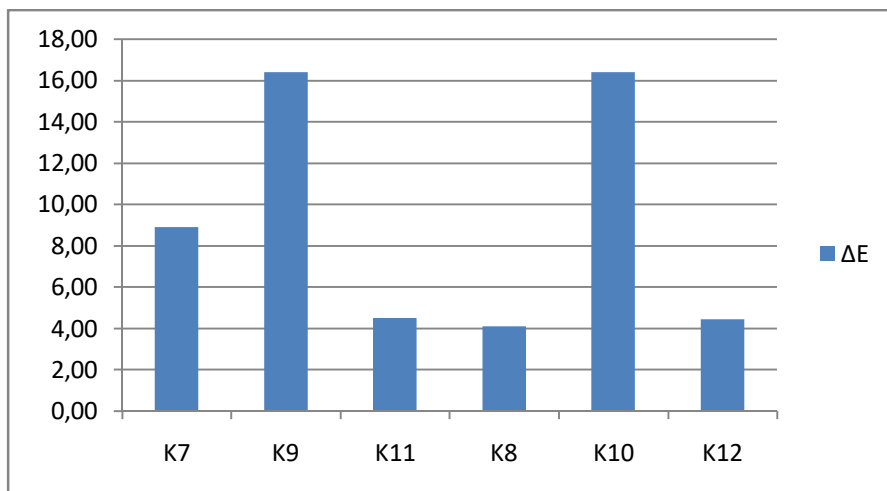
**Πίνακας 20.** Συνολική χρωματική διαφορά ΔΕ μετά τη δημιουργία τεχνητής πάτινας από τις τιμές που λήφθηκαν επί τόπου στα μνημεία στο αρχαίο μάρμαρο.

Κατεργασίες	Δa	Δb	ΔL	ΔE	ΔH	ΔC
<b>ΒΡΟΧΑC0_1M (K1)</b>	0,68	3,67	1,1	3,90	-0,03	3,61
<b>ΒΡΟΧΑC1M (K2)</b>	-2,69	-4,90	5,8	8,07	-159,38	-5,12
<b>ΡΡΟΧΑC0_1M (K3)</b>	-3,21	-14,03	8,4	16,64	-42,02	-11,21
<b>ΡΡΟΧΑC1M (K4)</b>	-3,10	-12,61	8,5	15,50	-66,71	-10,41
<b>ΒΡΟΧΑC0_1MXG (K5)</b>	-1,22	-0,39	3,1	3,33	5,43	-0,65
<b>ΒΡΟΧΑC1MXG (K6)</b>	-2,63	-7,32	5,7	9,66	-163,23	-7,53
<b>ΒΡΑΜΟΧ2_5% (K7)</b>	5,05	5,69	-4,7	8,92	-12,12	6,65
<b>ΒΡΑΜΟΧ5% (K8)</b>	3,08	0,43	-2,7	4,11	-12,10	1,03
<b>ΡΡΑΜΟΧ2_5% (K9)</b>	-2,92	-14,37	7,4	16,40	-31,68	-11,13
<b>ΡΡΑΜΟΧ5% (K10)</b>	-3,10	-14,37	7,2	16,38	-32,16	-11,04
<b>ΒΡΑΜΟΧ2_5%XG (K11)</b>	3,19	-0,35	-3,2	4,51	-13,69	0,35
<b>ΒΡΑΜΟΧ 5%XG (K12)</b>	2,86	-1,01	-3,3	4,47	-13,42	-0,39

Από τα αποτελέσματα του χρωματομετρικού ελέγχου (Πίνακας 20, Εικ. 58, 59) διαπιστώνουμε συνολική μεταβολή του χρώματος ΔΕ στις περιοχές μετά την κατεργασία με χρωστικές, με μέγιστη ΔΕ 16,64 στα δοκίμια ΡΡΟΧΑC0,1M και ελάχιστη 3,33 στα δοκίμια ΒΡΟΧΑC0,1MXG. Όταν ΔΕ≤3 δεν υπάρχει διαφοροποίηση στο χρώμα στο ανθρώπινο μάτι [44]. Άρα η μεταβολή του χρώματος ΔΕ για τις κατεργασίες με οξαλικό οξύ 0,1M με πινέλο και με πινέλο και ξανθάνη και οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. με πινέλο και ξανθάνη και οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β με πινέλο και πινέλο και ξανθάνη προσεγγίζουν την τιμή αυτή. Η μεταβολή στη λαμπρότητα ΔΙ, έχει αρνητικές τιμές στις τρεις από τις κατεργασίες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Θετικές τιμές στη μεταβολή της λαμπρότητας έχουν οι κατεργασίες με οξαλικό οξύ 0,1M και εφαρμογή με πινέλο και με προσθήκη ξανθάνης και εφαρμογή με πινέλο.



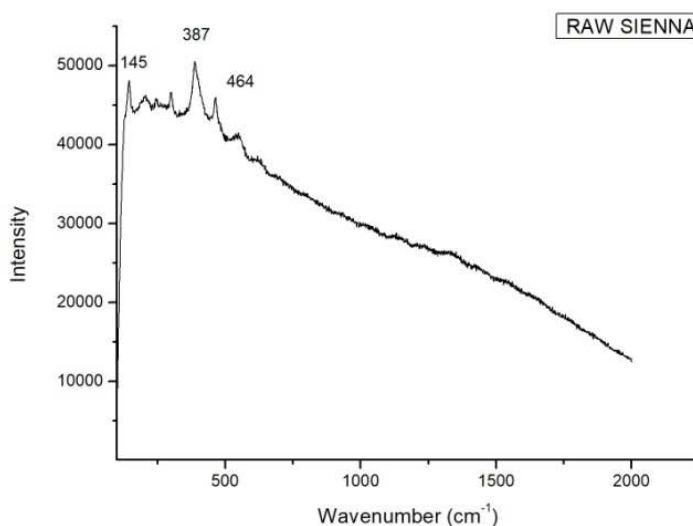
Εικ. 58. Συνολική μεταβολή χρώματος στα δοκίμια μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και 1M.



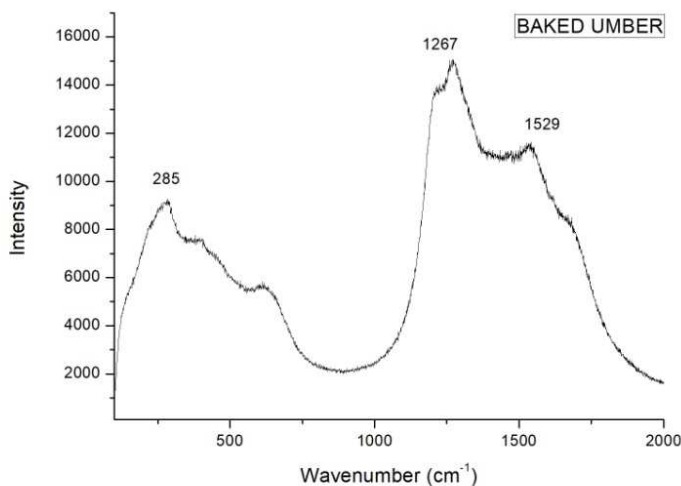
Εικ. 59. Συνολική μεταβολή χρώματος στα δοκίμια μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β και 5% κ.β.

#### 4.3.3.4 Φασματοσκοπία Raman μετά την κατεργασία με την προσθήκη χρωστικής.

Ακολούθησε η λήψη φασμάτων αναφοράς, από τις χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν για την τεχνητή πάτινα των επιφανειών του μαρμάρου, της σιέννας ωμής και της όμπρας ψημένης. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία Raman στα δοκίμια μαρμάρου μετά την κατεργασία για να ανιχνευθεί ο σχηματισμός του οξαλικού ασβεστίου. Από τη βιβλιογραφία προκύπτουν οι χαρακτηριστικές κορυφές του γουεβελίτη και γουεδελίτη (Πίνακας 18).



Εικ. 60. Φάσμα Raman της σιέννας ωμής.



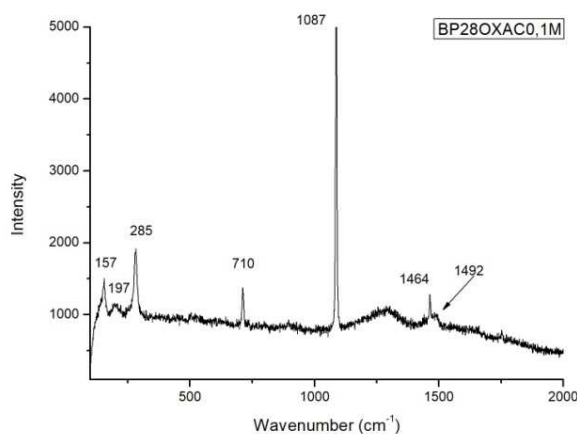
Εικ. 61. Φάσμα Raman της όμπρας ψημένης.

Στις Εικ. 60, 61 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά φάσματα της ωμής σιέννας και της ψημένης όμπρας.

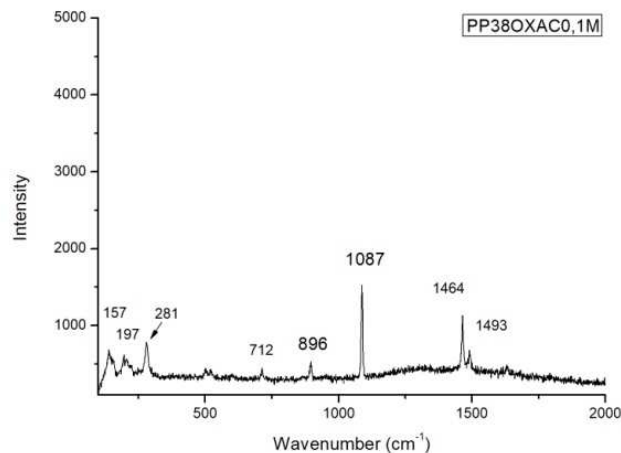
Στην Εικ. 60 στο φάσμα Raman της ωμής σιέννας, παρατηρούμε τις κορυφές στα 387 cm<sup>-1</sup>, 464 cm<sup>-1</sup> και 145 cm<sup>-1</sup> που αναφέρονται σε οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου και στο φάσμα

της ψημένης όμπρας κορυφές στα  $1267\text{ cm}^{-1}$ ,  $1529\text{ cm}^{-1}$  και  $285\text{ cm}^{-1}$  που αφορούν σε οξειδία του σιδήρου (Εικ. 61).

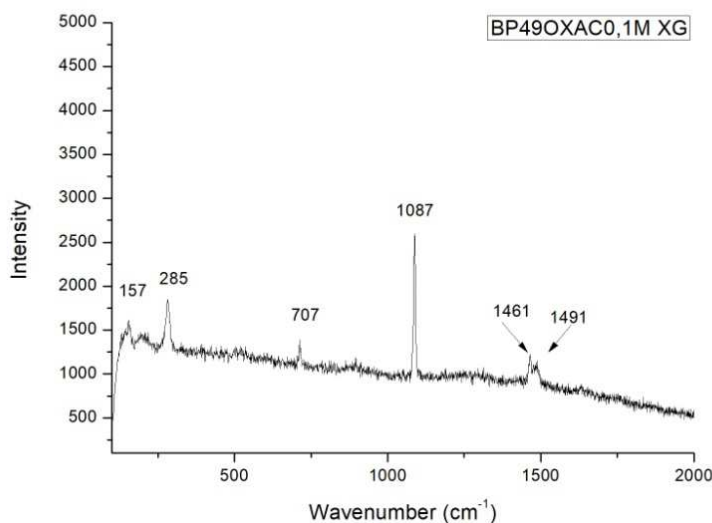
### Οξαλικό Οξύ 0,1M



Εικ. 62. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και εφαρμογή με πινέλο.



Εικ. 63. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και εφαρμογή με επίθεμα.

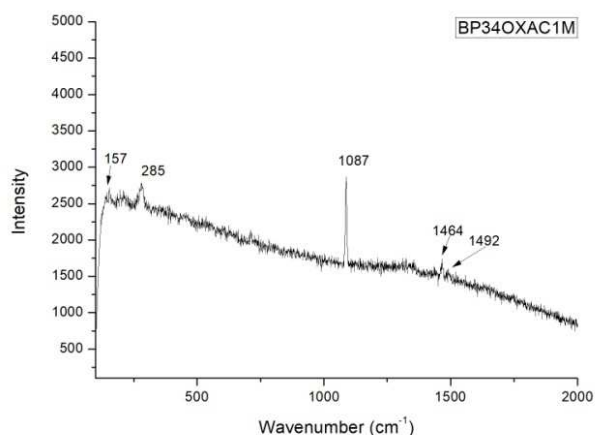


Εικ. 64. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και ξανθάνη.

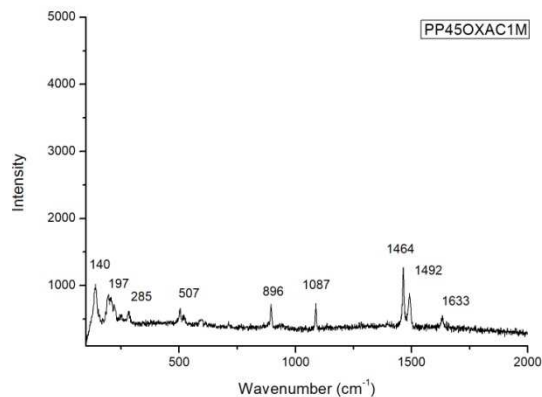
Στα φάσματα Raman που προέρχονται από περιοχές κατεργασμένες με οξαλικό οξύ 0,1M η έντονη διπλή κορυφή γύρω στα  $1461\text{ cm}^{-1}$  και  $1491\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές της μονοένυδρης μορφής του οξαλικού ασβεστίου δηλαδή του γουεβελίτη (Εικ. 62, 63, 64). Χαρακτηριστικές είναι και οι κορυφές του ασβεστίτη στους  $1087\text{ cm}^{-1}$  και  $285\text{ cm}^{-1}$ ,  $707\text{ cm}^{-1}$  και  $157\text{ cm}^{-1}$ . Στο φάσμα της Εικ. 63 είναι εμφανής και η ασθενής κορυφή στα  $896\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται στον γουεβελίτη. Στο φάσμα από περιοχή κατεργασίας με επίθεμα η ισχυρή κορυφή του ασβεστίτη στα  $1087\text{ cm}^{-1}$  έχει μικρό ύψος.



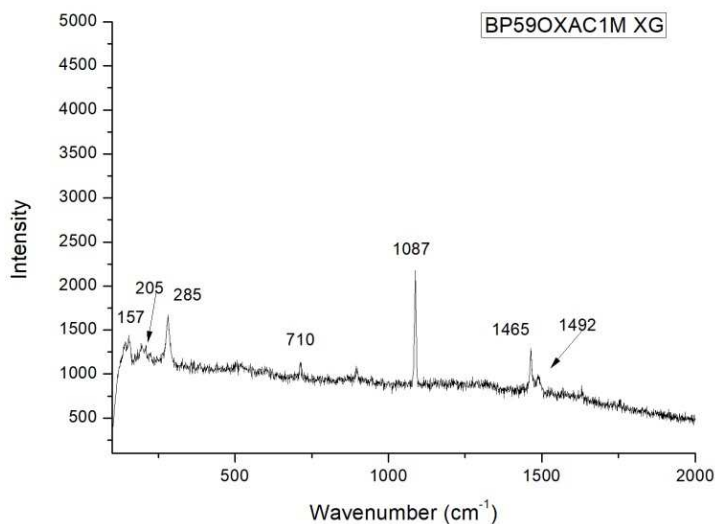
## Οξαλικό Οξύ 1M



Εικ. 65. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με πινέλο.



Εικ. 66. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με επίθεμα.

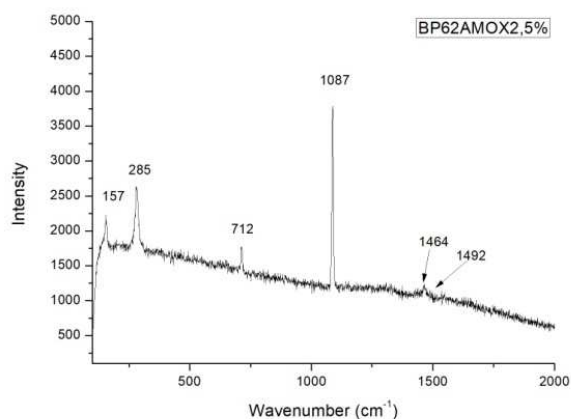


Εικ. 67. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και ξανθάνη.

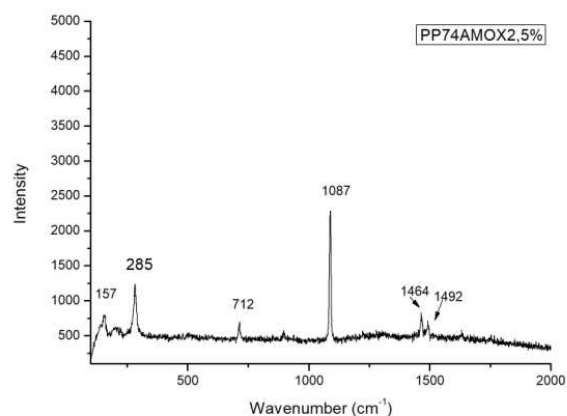
Στην Εικ. 65 του φάσματος από περιοχή μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με πινέλο, διακρίνεται ο σχηματισμός της έντονης κορυφής στα  $1464\text{ cm}^{-1}$  και  $1492\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδονται στον γουεβελίτη. Στα φάσματα (Εικ. 66, 67) των περιοχών που εξετάστηκαν μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με επίθεμα και πινέλο με προσθήκη ξανθάνης η έντονη διπλή κορυφή στα  $1465\text{ cm}^{-1}$  και  $1492\text{ cm}^{-1}$ , αποδίδονται στον γουεβελίτη.

Στο φάσμα της Εικ. 66 παρατηρούμε ότι η κορυφή στα  $1085\text{ cm}^{-1}$ , χαρακτηριστική του ασβεσίτη έχει μικρό ύψος.

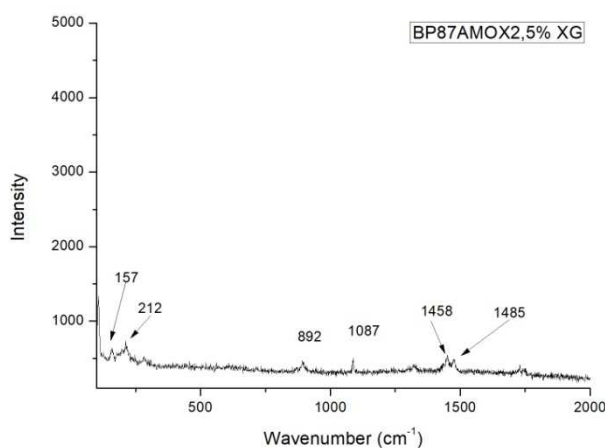
## Οξαλικό Αμμώνιο 2,5% κ.β.



Εικ. 68. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5 κ.β. και εφαρμογή με πινέλο.



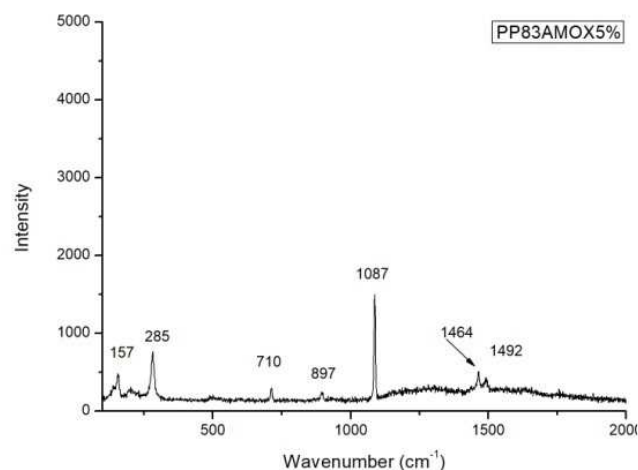
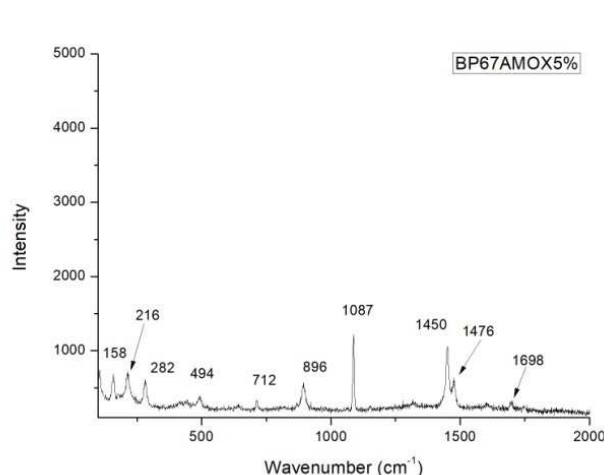
Εικ. 69. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5 κ.β. και εφαρμογή με επίθεμα.



Εικ. 70. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5 κ.β. και ξανθάνη.

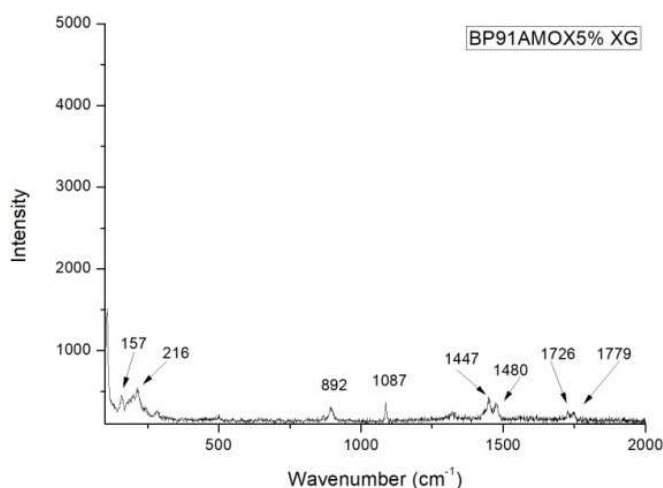
Στα φάσματα Raman των περιοχών κατεργασμένων με οξαλικό αμμώνιο η διπλή κορυφή στα  $1464\text{ cm}^{-1}$  και  $1492\text{ cm}^{-1}$  έχει μικρό ύψος (Εικ. 68, 69, 70). Οι κορυφές αποδίδονται στον γουεβελίτη. Στο φάσμα (Εικ.64) οι χαρακτηριστικές κορυφές του ασβεστίτη, έχουν μικρό ύψος.

## Οξαλικό Αμμώνιο 5% κ.β.



Εικ. 71. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5 κ.β. και εφαρμογή με πινέλο.

Εικ. 72. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5 κ.β. και εφαρμογή με επίθεμα.



Εικ. 73. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5 κ.β. και κόμμα ξανθάνης.

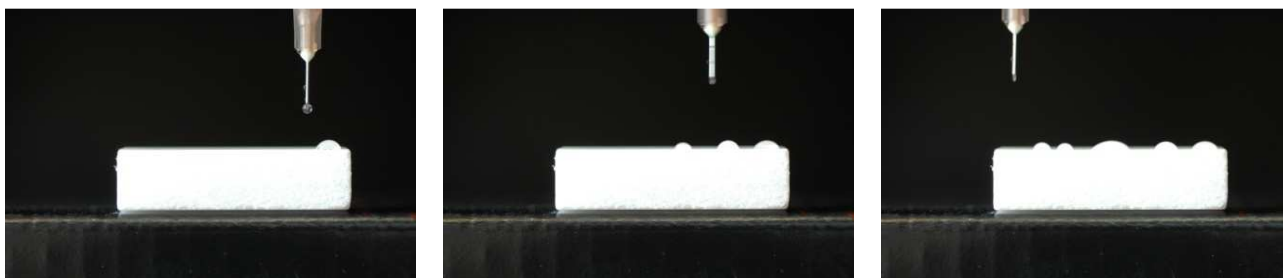
Στα φάσματα Raman (Εικ. 71, 72, 73) των περιοχών με κατεργασία οξαλικού αμμωνίου 5% διακρίνεται η διπλή έντονη κορυφή γύρω στα  $1464\text{ cm}^{-1}$  και  $1492\text{ cm}^{-1}$  και η ασθενής γύρω στα  $892\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδονται στον γουεβελίτη. Στην περίπτωση της κατεργασίας με προσθήκη ξανθάνης το ύψος των κορυφών του ασβεστίτη είναι μικρό. Στο φάσμα της Εικ. 71, παρατηρούμε την πολύ ασθενή κορυφή στα  $1698\text{ cm}^{-1}$  και την έντονη κορυφή στα  $216\text{ cm}^{-1}$ , που αποδίδονται στον γουεβελίτη. Στο φάσμα Raman (Εικ. 73) διακρίνεται η πολύ ασθενής κορυφή του γουεβελίτη στα  $1726\text{ cm}^{-1}$ . Το μικρό ύψος της κορυφής του ασβεστίτη στα  $1087\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να οφείλεται στο μεγαλύτερο πάχος της τεχνητής πάτινας.

Διαπιστώνουμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις της κατεργασίας με οξαλικό οξύ 0,1 και 1M και οξαλικό αμμώνιο 2,5%κ.β και 5% κ.β., με την προσθήκη χρωστικών, για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας, σχηματίστηκε γουεβελίτης στην επιφάνεια του μαρμάρου Διόνυσου.

#### 4.3.3.5 Μέτρηση της στατικής γωνίας επαφής

Πραγματοποιήθηκε αποτίμηση της κατεργασίας για τη δημιουργία τεχνητής πάτινας της επιφάνειας του μαρμάρου, μέσω του προσδιορισμού της στατικής γωνίας επαφής.

Στην Εικ.74 παρατηρούμε τη μορφολογία της σταγόνας στην επιφάνεια του δοκιμίου αναφοράς (χωρίς κατεργασία), στην επιφάνεια των δοκιμών με κατεργασία χωρίς χρωστική (Εικ.75 ), και στην επιφάνεια των δοκιμών με κατεργασία με χρωστική (Εικ. 76), κατά τον προσδιορισμό της στατικής γωνίας επαφής.



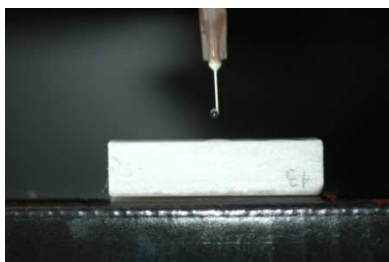
Εικ. 74. Δοκίμιο μαρμάρου χωρίς κατεργασία.



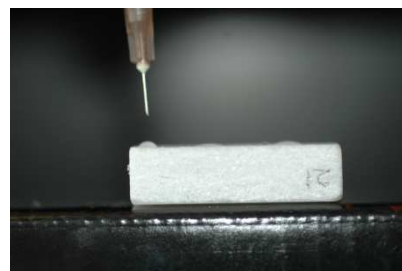
BOXAC0,1M

POXAC0,1M

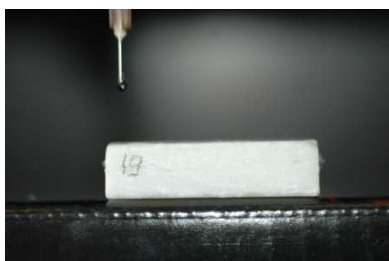
BOXAC0,1MXG



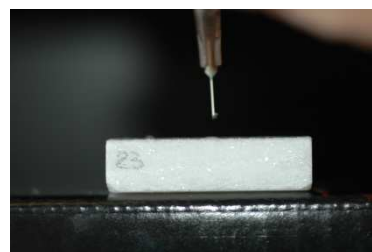
BAMOX2,5%



BAMOX2,5%XG

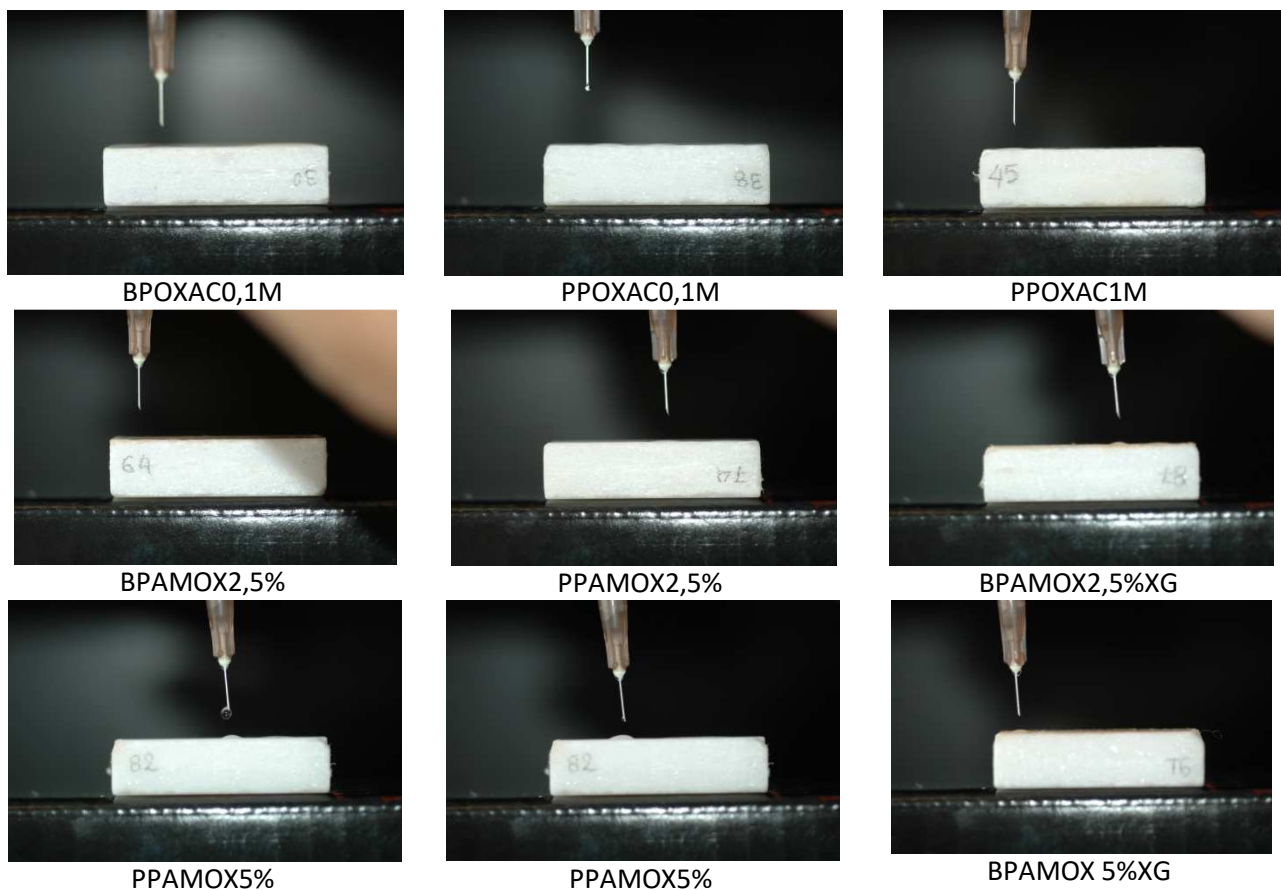


PAMOX5%



BAMOX5%XG

Εικ. 75. Τα δοκίμια μαρμάρου μετά την κατεργασία χωρίς χρωστικές.



Εικ. 76. Τα δοκίμια μαρμάρου μετά την κατεργασία με χρωστικές.

Ο υπολογισμός της στατικής γωνίας επαφής, δεν επιτεύχθηκε σε όλες τις περιπτώσεις κατεργασίας. Στις κατεργασίες ΒΟΧΑC1M, ΡΟΧΑC1M, ΒΟΧΑC1MΧG, ΡΑΜΟΧ2,5%, ΒΑΜΟΧ2,5%ΧG, ΒΑΜΟΧ5%, ΡΑΜΟΧ5%, ΒΡΟΧΑC0,1MΧG, ΒΡΟΧΑC1M, ΒΡΟΧΑC1MΧG, ΒΡΑΜΟΧ5%, όταν η σταγόνα ερχόταν σε επαφή με την επιφάνεια του μαρμάρου η διαβροχή ήταν άμεση. Οπότε το νερό διαβρέχει πλήρως την κατεργασμένη επιφάνεια. Στον Πίνακα 21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον προσδιορισμό της μέσης τιμής της στατικής γωνίας επαφής, και η τυπική απόκλιση σε δοκίμια χωρίς κατεργασία και μετά την κατεργασία. Παρατηρούμε μείωση στην τιμή της στατικής γωνίας επαφής σε όλα τα δοκίμια μετά την κατεργασία σε σχέση με την τιμή στα δοκίμια χωρίς κατεργασία. Όταν  $\theta < 90^\circ$  αρχίζει να γίνεται διαβροχή της επιφάνειας.

**Πίνακας 21.** Υπολογισμός στατικής γωνίας επαφής

Κατεργασία	Μέση τιμή Στατικής γωνίας επαφής	Τυπική απόκλιση
<b>Χωρίς Κατεργασία</b>		
UN	61,7	4,77
<b>Κατεργασία χωρίς χρωστική</b>		
ΒΟΧΑC0,1M	12,7	2,12
ΡΟΧΑC0,1M	11,3	1,46
ΒΟΧΑC0,1MΧG	10,6	1,38
ΒΑΜΟΧ2,5%	16,6	3,71
ΒΑΜΟΧ2,5%ΧG	44,1	6,08
ΡΑΜΟΧ5%	17,1	2,09
ΒΑΜΟΧ5%ΧG	20,1	2,44
<b>Κατεργασία με χρωστική</b>		
ΒΡΟΧΑC0,1M	20,6	2,57
ΡΡΟΧΑC0,1M	14,7	2,28
ΡΡΟΧΑC1M	11,4	1,57
ΒΡΑΜΟΧ2,5%	11	0,15
ΡΡΑΜΟΧ2,5%	11,9	1,61
ΒΡΑΜΟΧ2,5%ΧG	24	1,59
ΡΡΑΜΟΧ5%	35,3	9,77
ΒΡΑΜΟΧ 5%ΧG	21,2	1,20

Μεγαλύτερη τιμή στη στατική γωνία επαφής εμφανίζεται στα δοκίμια ΒΑΜΟΧ2,5%ΧG στις 44,1° και ΡΡΑΜΟΧ5% στις 35,3° με τα τελευταία να έχουν τη μεγαλύτερη τυπική απόκλιση. Ενδιάμεσες τιμές παρουσιάζουν τα δοκίμια ΒΡΑΜΟΧ2,5%ΧG, ΒΡΑΜΟΧ 5%ΧG, ΒΡΟΧΑC0,1M, ΒΑΜΟΧ5%ΧG. Μικρότερη τιμή έχουν τα δοκίμια μετά την κατεργασία με ΡΑΜΟΧ5%, ΒΑΜΟΧ2,5%, ΡΡΟΧΑC0,1M, ΒΟΧΑC0,1M, ΡΡΑΜΟΧ2,5%, ΡΡΟΧΑC1M, ΡΟΧΑC0,1M, ΒΡΑΜΟΧ2,5%, ΒΟΧΑC0,1MΧG.

Σε όλες τις τεχνητές πάτινες που δημιουργήθηκαν με τις κατεργασίες παρατηρείται μείωση της στατικής γωνίας επαφής σε σχέση με τη στατική γωνία επαφής στο μάρμαρο χωρίς κατεργασία, της οποίας η μέση τιμή είναι 61,7° με τυπική απόκλιση 4,77. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην εξομάλυνση της επιφάνειας του μαρμάρου με τη δημιουργία της τεχνητής πάτινας, και στη μεγαλύτερη υδροφιλικότητα των στρωμάτων που δημιουργήθηκαν.

#### 4.3.3.6 Ηχοβόλιση

Η ανθεκτικότητα και ο βαθμός πρόσφυσης της κατεργασίας σε σχέση με το υπόστρωμα του μαρμάρου προσδιορίστηκε με τη χρήση υπερήχων.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν πέντε κύκλοι υπερήχων διάρκειας 5min ο καθένας.

Μετρήθηκε το βάρος των δοκιμών μετά την κατεργασία και μετά από κάθε κύκλο υπερήχων. Στη διαδικασία αυτή υποβλήθηκαν πέντε δοκίμια από κάθε κατεργασία, και τρία δοκίμια από τα δοκίμια αναφοράς (χωρίς κατεργασία). Υπολογίστηκε ο μέσος όρος των τιμών της μάζας των δοκιμών σε κάθε κατεργασία, ο μέσος όρος των τιμών της μεταβολής της μάζας τους μετά από κάθε υπέρηχο και η συνολική μεταβολή της μάζας των δοκιμών.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η μέση ποσοστιαία μεταβολή της μάζας  $\Delta Wt$  (%) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Delta Wt (\%) = [(W_{\text{μετά την κατεργασία}} - W_{\text{μετά από κάθε υπέρηχο}}) / W_{\text{μετά την κατεργασία}}] \times 100$$

Στον Πίνακα 22 και στις Εικόνες 77, 78, 79, 80 παρουσιάζεται η μέση ποσοστιαία μεταβολή της μάζας των δοκιμών μαρμάρου με κατεργασία (K1-K12), μετά από κάθε υπέρηχο και των δοκιμών αναφοράς (UN).

**Πίνακας 22.** Μέση τιμή της ποσοστιαίας μεταβολής της μάζας των μαρμάρινων δοκιμών μετά την ηχοβόλιση.

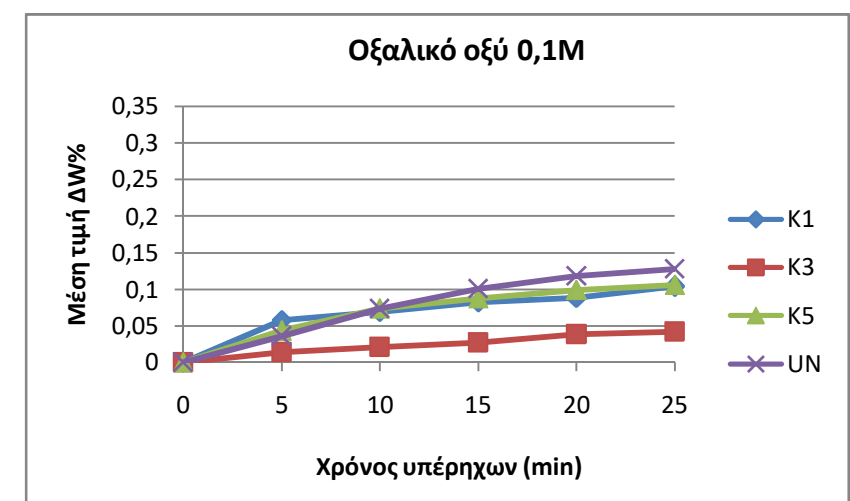
Δοκίμια	$\Delta Wt\%$ 0-1	$\Delta Wt\%$ 1-2	$\Delta Wt\%$ 2-3	$\Delta Wt\%$ 3-4	$\Delta Wt\%$ 4-5	$\Delta Wt\%$ 0-5
UN	0,036	0,038	0,027	0,018	0,009	0,128
(K1) BPOXAC0_1M	0,058	0,011	0,013	0,006	0,015	0,104
(K2) BPOXAC1M	0,085	0,015	0,006	0,008	0,008	0,122
(K3) PPOXAC0_1M	0,015	0,007	0,006	0,011	0,004	0,042
(K4) PPOXAC1M	0,025	0,005	0,010	0,008	0,004	0,052
(K5) BPOXAC0_1MXG	0,044	0,030	0,014	0,011	0,007	0,106
(K6) BPOXAC1MXG	0,121	0,013	0,016	0,008	0,009	0,167
(K7) BPRAMOX2_5%	0,089	0,008	0,009	0,008	0,008	0,122
(K8) BPRAMOX5%	0,220	0,008	0,007	0,007	0,005	0,247
(K9) PPRAMOX2_5%	0,022	0,005	0,004	0,007	0,004	0,041
(K10) PPRAMOX5%	0,034	0,003	0,004	0,003	0,003	0,048
(K11) BPRAMOX2_5% XG	0,111	0,007	0,015	0,010	0,006	0,148
(K12) BPRAMOX 5% XG	0,302	0,005	0,007	0,006	0,005	0,325



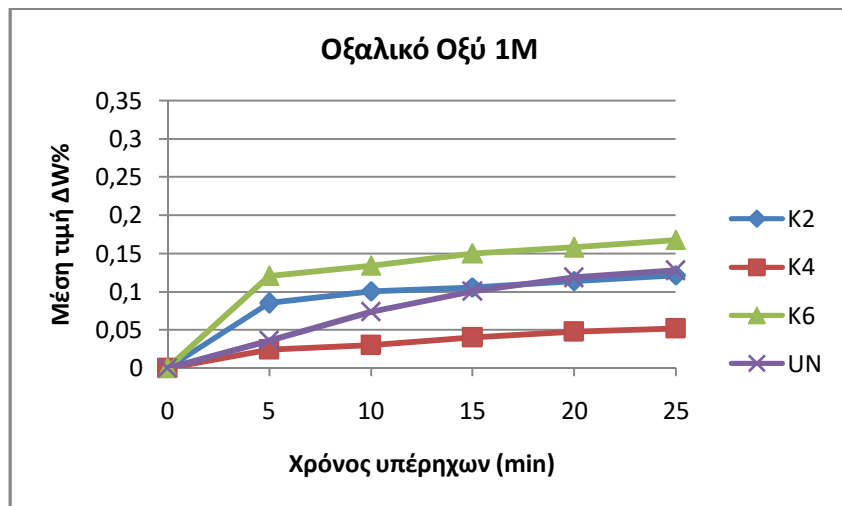
Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων (Πίνακας 22) και τα αντίστοιχα γραφήματα (Εικ.77, 78, 79, 80) συνολικά, παρατηρούμε μείωση της μάζας των δοκιμίων που οφείλεται στην απομάκρυνση κρυστάλλων από την επιφάνεια της τεχνητής πάτινας, οι οποίοι δεν ήταν επαρκώς συνδεδεμένοι με την επιφάνεια του μαρμάρου.

Η μέγιστη μεταβολή μάζας σε όλα τα κατεργασμένα δοκίμια εμφανίζεται μετά την πρώτη ηχοβόλιση. Τα δοκίμια χωρίς κατεργασία παρουσιάζουν σχεδόν σταθερή μεταβολή μάζας μετά από κάθε κύκλο υπερήχων, ενώ στα δοκίμια με την τεχνητή πάτινα η ποσοστιαία μεταβολή της μάζας, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις κατεργασίας, μειώνεται καθώς εξελίσσεται η διαδικασία. Οι κατεργασίες του οξαλικού οξέος και του οξαλικού αμμωνίου, όταν η εφαρμογή έγινε με επίθεμα, εμφανίζουν την μικρότερη ποσοστιαία μεταβολή μάζας κατά την ηχοβόλιση. Χάνονται τα ίχνη των κόκκων της χρωστικής και κάποιοι κρύσταλλοι χωρίς καλή πρόσφυση. Οι κατεργασίες με την μεγαλύτερη συγκέντρωση οξαλικού οξέος, και οξαλικού αμμωνίου παρουσιάζουν την υψηλότερη συνολική μεταβολή μάζας.

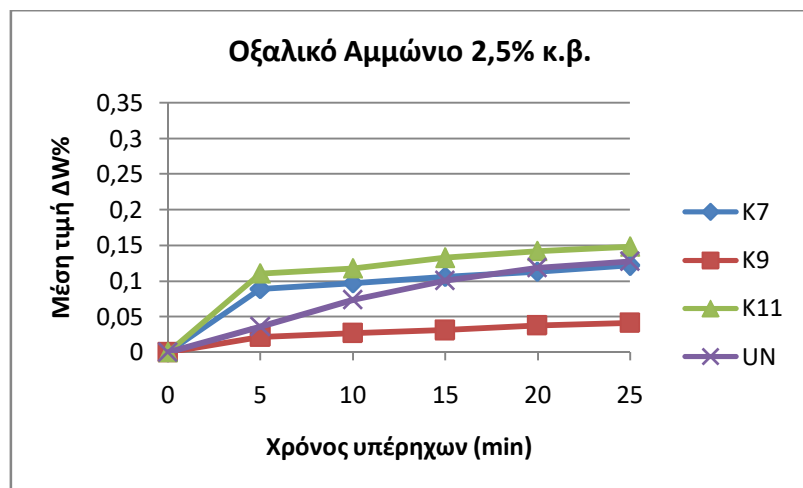
Οι τεχνητές πάτινες που δημιουργήθηκαν μετά τις κατεργασίες με οξαλικό αμμώνιο, εμφανίζουν μεγαλύτερη μείωση μάζας σε σχέση με αυτές του οξαλικού οξέος. Τα δοκίμια με κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1 M παρουσιάζουν τη μικρότερη ποσοστιαία μεταβολή της μάζας τους, ενώ τα δοκίμια μαρμάρου με κατεργασία οξαλικού οξέος και οξαλικού αμμωνίου και ξανθάνη τη μεγαλύτερη.



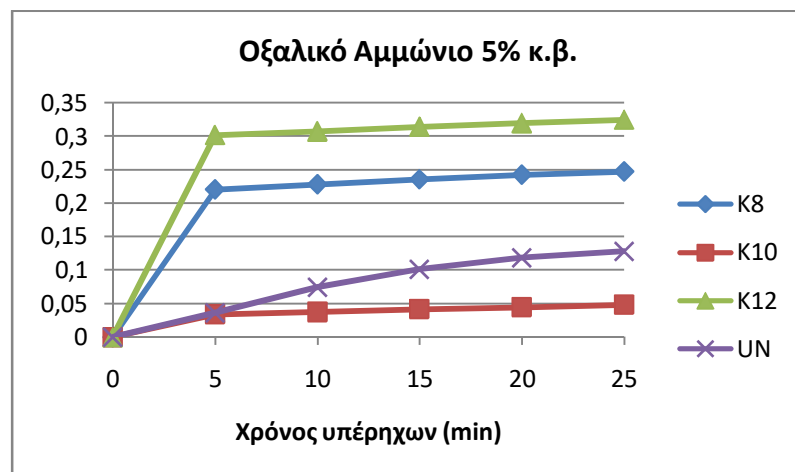
Εικ. 77. Γραφική παράσταση της αθροιστικής ποσοστιαίας μεταβολής της μάζας των μαρμάρινων δοκιμίων με κατεργασία οξαλικού οξέος 0,1 M.



Εικ. 78. Γραφική παράσταση της αθροιστικής ποσοστιαίας μεταβολής της μάζας των μαρμάρινων δοκιμίων με κατεργασία οξαλικού οξέος 1M.



Εικ. 79. Γραφική παράσταση της αθροιστικής ποσοστιαίας μεταβολής της μάζας των μαρμάρινων δοκιμίων με κατεργασία οξαλικού αμμωνίου 2,5%.

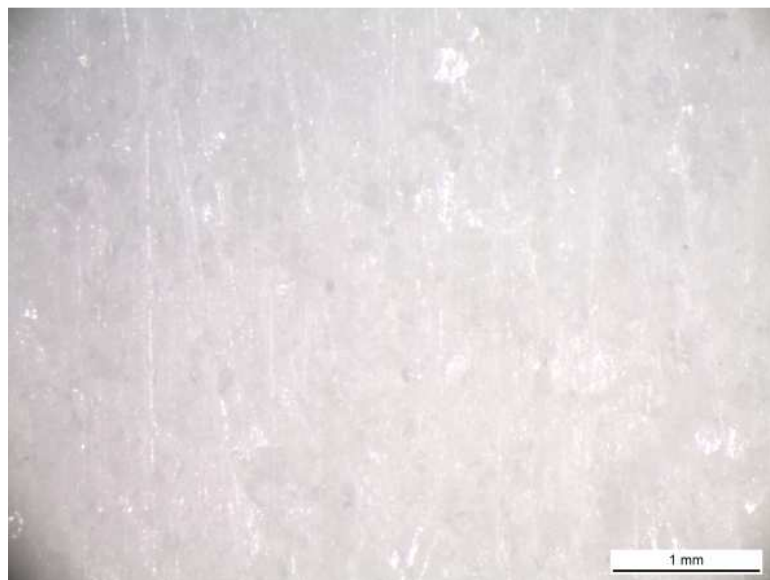


Εικ. 80. Γραφική παράσταση της αθροιστικής ποσοστιαίας μεταβολής της μάζας των μαρμάρινων δοκιμίων με κατεργασία οξαλικού αμμωνίου 5%.

Μετά την ηχοβόλιση έγινε έλεγχος της μορφολογίας και της υφής της επιφάνειας με ψηφιακή οπτική μικροσκοπία, και στερεομικροσκόπιο.

#### 4.3.3.6.1 Στερεομικροσκόπιο

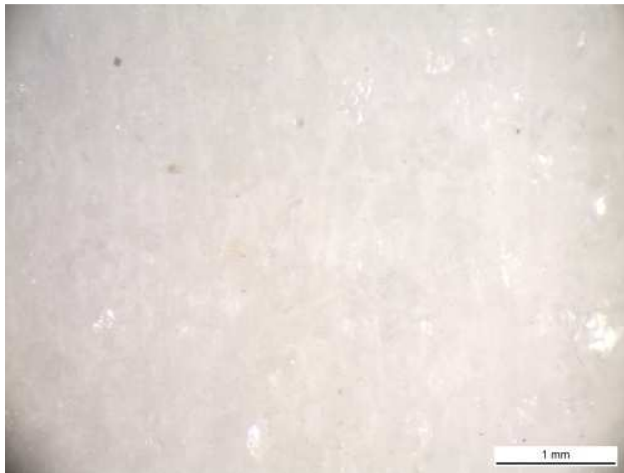
Στο στερεομικροσκόπιο, εξετάστηκαν οι επιφάνειες των δοκιμίων ως προς τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά, σε μεγεθύνσεις 40x και 64x. Αρχικά παρουσιάζεται η επιφάνεια του δοκιμίου αναφοράς, χωρίς κατεργασία. Ακολουθούν οι εικόνες από τις τεχνητές πάτινες μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M, οξαλικό οξύ 1M, οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.. Στην πρώτη στήλη, ανά κατεργασία, παρουσιάζονται οι εικόνες μετά την εφαρμογή με πινέλο, μετά την εφαρμογή με επίθεμα και μετά την εφαρμογή με πινέλο και ξανθάνη. Στη δεύτερη στήλη παρουσιάζονται οι εικόνες όταν η παρατήρηση γίνεται κάθετα στις επιφάνειες.



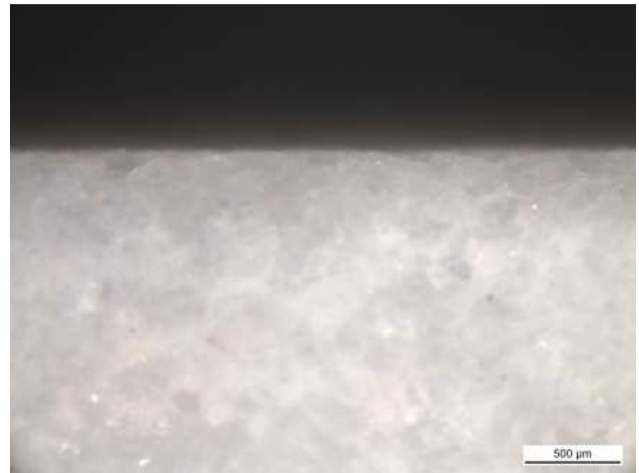
Εικ. 81. Η επιφάνεια του μαρμάρου χωρίς κατεργασία μετά την ηχοβόλιση (40x).

Στην Εικ. 81 παρατηρούμε ότι έχει μεταβληθεί η υφή της επιφάνειας του μαρμάρου μετά τους υπέρηχους σε σχέση με την επιφάνεια, πριν τη δοκιμασία. Μοιάζει να έχει αυξηθεί η τραχύτητα της επιφάνειας.

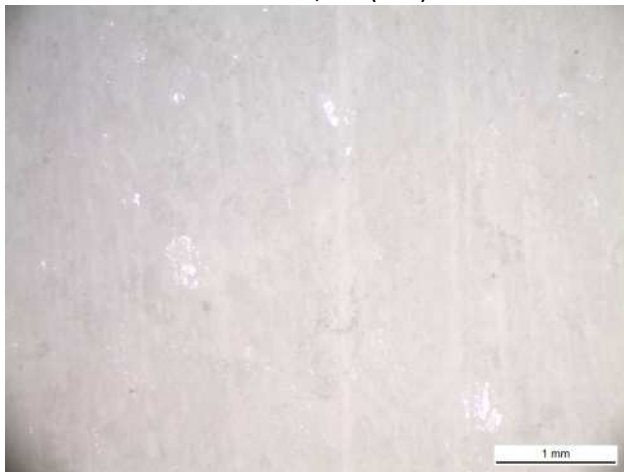
## Οξαλικό Οξύ 0,1M



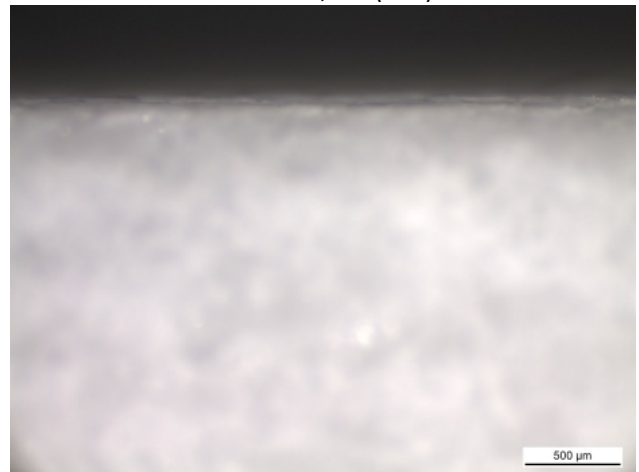
BPOXAC0,1M (40x)



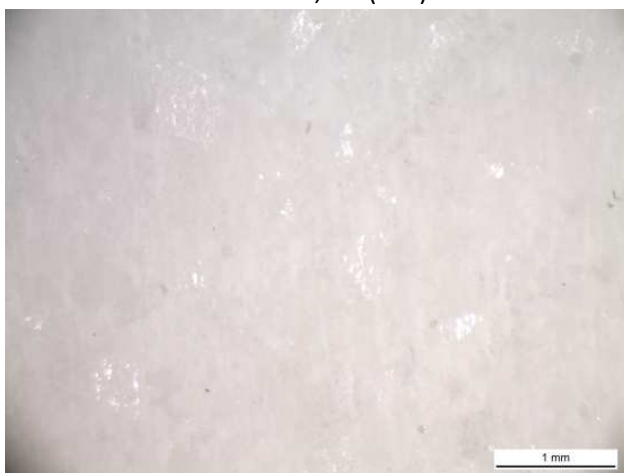
BPOXAC0,1M (64x)



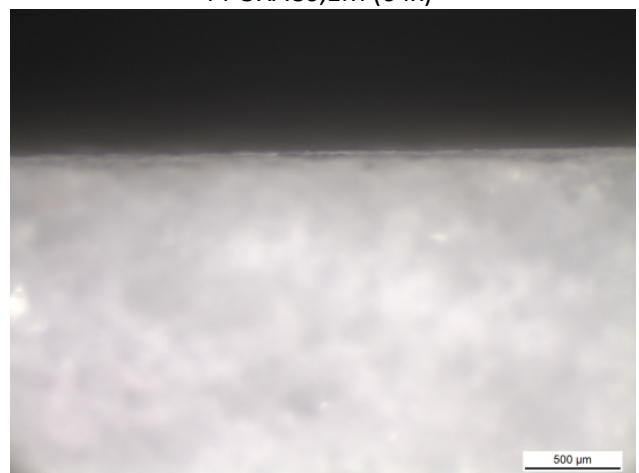
PPOXAC0,1M (40x)



PPOXAC0,1M (64x)



BPOXAC0,1MXG(40x)



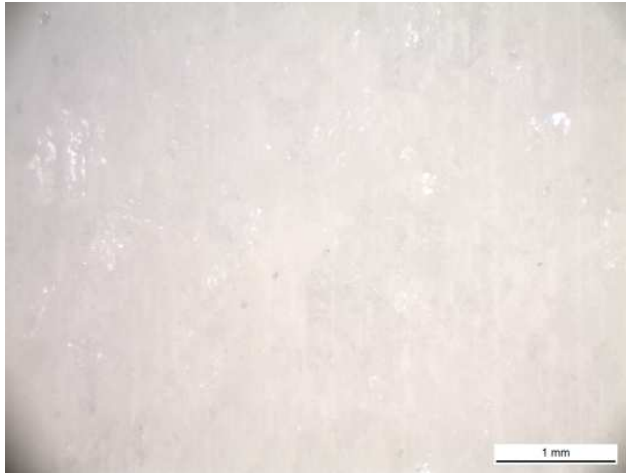
BPOXAC0,1MXG(64x)

Εικ. 82. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση .

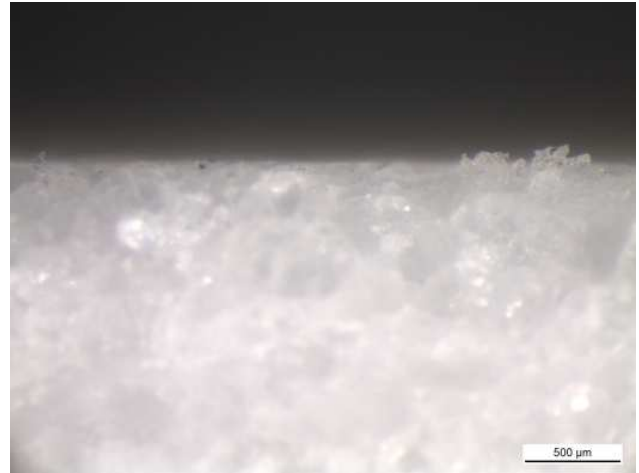
Στις παραπάνω εικόνες της τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και εφαρμογή με επίθεμα και πινέλο και ξανθάνη, από την παρατήρηση κάθετα στις επιφάνειες παρατηρούμε ότι διακρίνεται το μικρό πάχος του στρώματος της τεχνητής πάτινας που έχει

παραμένει στην επιφάνεια μετά την ηχοβόλιση. Στην περίπτωση της εφαρμογής με πινέλο στην ίδια εικόνα δεν διακρίνεται το πάχος του στρώματος που έχει παραμείνει στην επιφάνεια. Στην Εικόνα 82 από την επιφάνεια του ίδιου δοκιμίου παρατηρούμε ότι έχουν απομακρυνθεί κόκκοι των χρωστικών από την επιφάνεια των δοκιμίων.

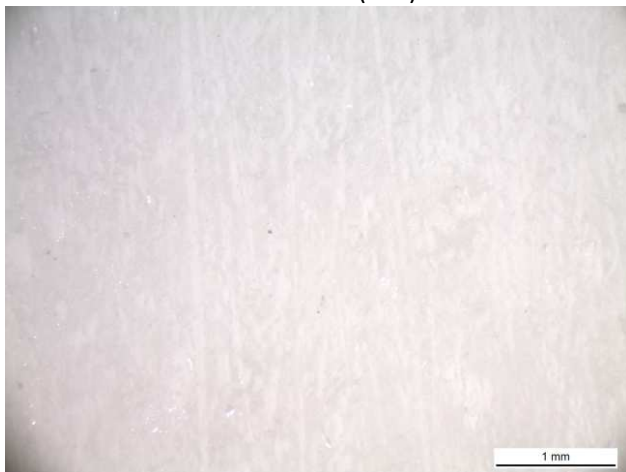
### Οξαλικό Οξύ 1M



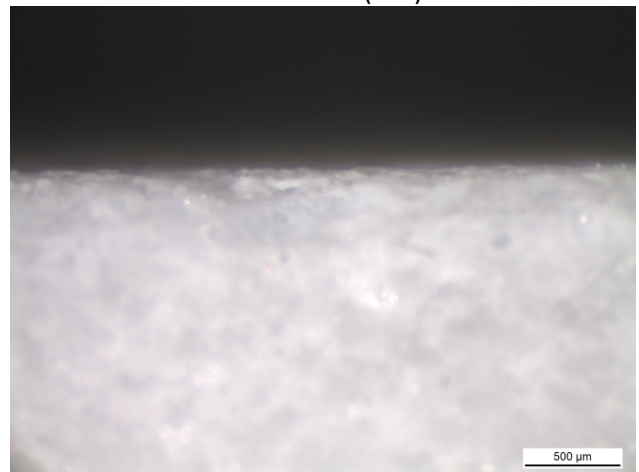
BPOXAC1M (40x)



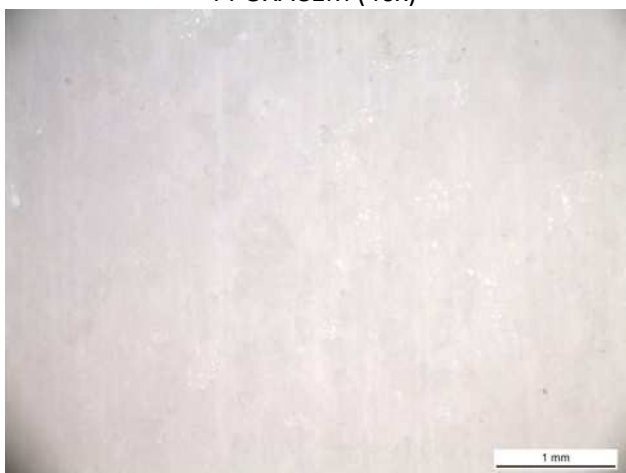
BPOXAC1M (64x)



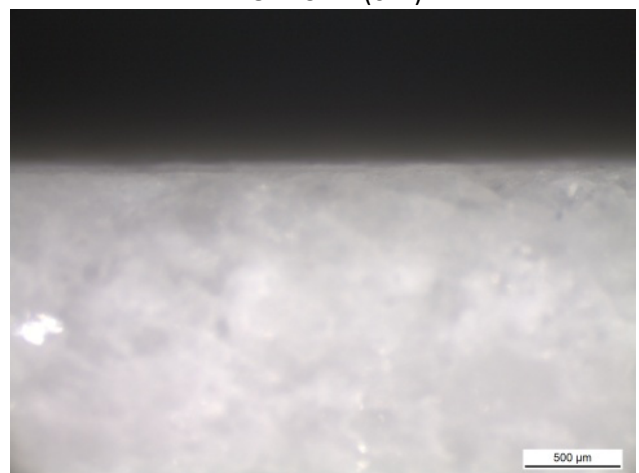
PPOXAC1M (40x)



PPOXAC1M (64x)



BPOXAC1MXG (40x)

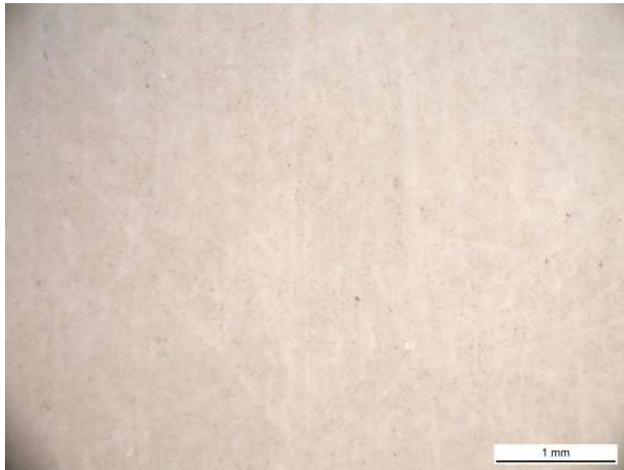


BPOXAC1MXG (64x)

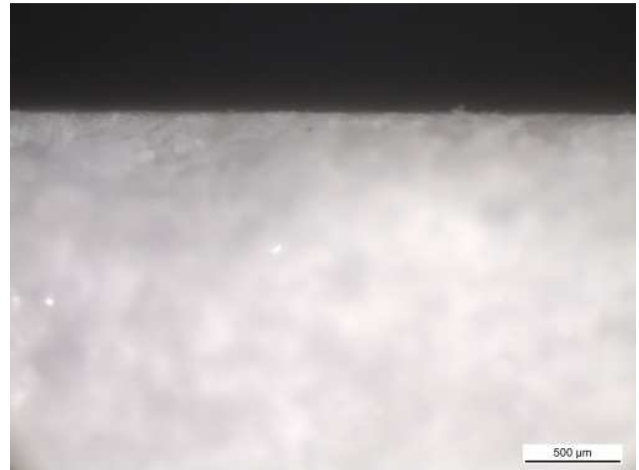
Εικ. 83. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.

Στις Εικόνες της τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με πινέλο, και με πινέλο και ξανθάνη παρατηρούμε μεταβολή στη μορφολογία των επιφανειών. Οι μικροί και μεγάλοι κρύσταλλοι που είχαν σχηματιστεί στις επιφάνειες μετά την κατεργασία απομακρύνθηκαν λόγω της περιορισμένης πρόσφυσής τους στο υπόστρωμα. Από τις εικόνες όπου έγινε παρατήρηση κάθετα στην επιφάνεια διαπιστώνουμε ότι μικρού πάχους στρώμα της πάτινας παραμένει σε αυτή μετά τις κατεργασίες (Εικ. 83).

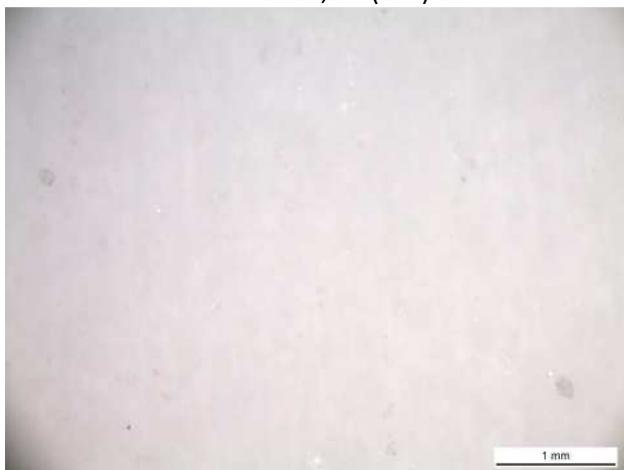
#### Οξαλικό Αμμώνιο 2,5% κ.β.



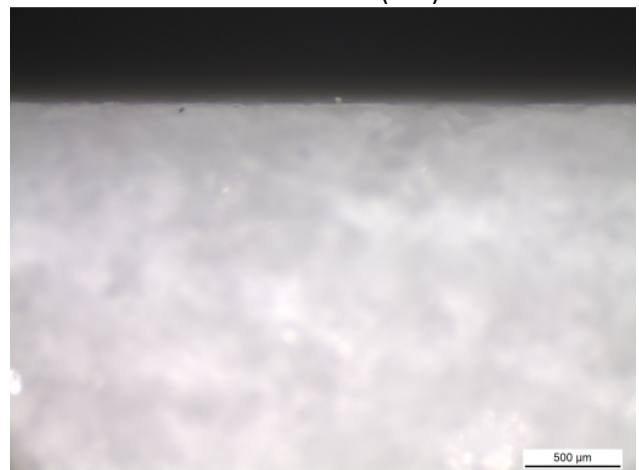
BPAMOX2,5% (40x)



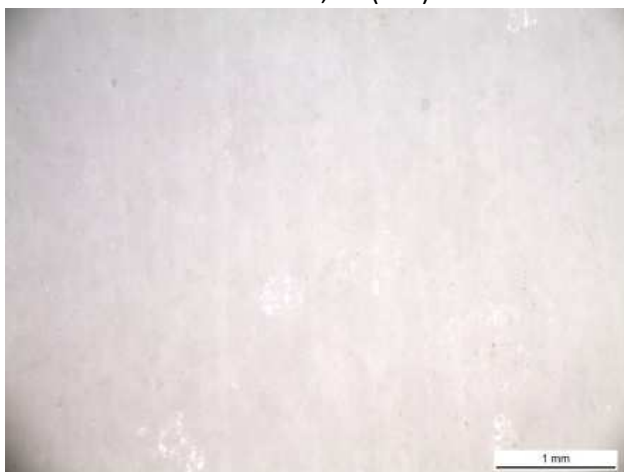
BPOXAC1MXG (64x)



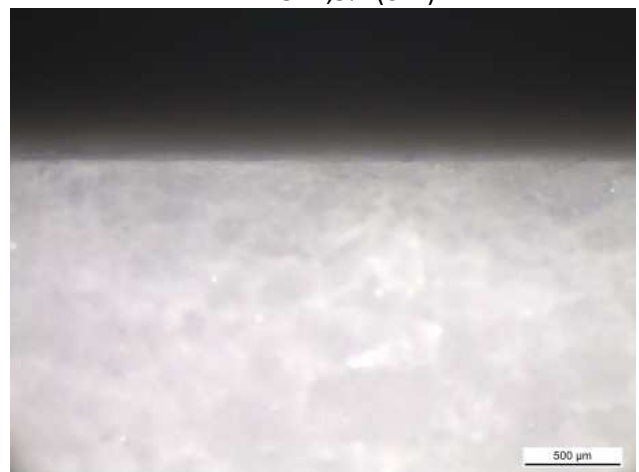
PPAMOX2,5% (40x)



PPAMOX2,5% (64x)



BPAMOX2,5%XG (40x)



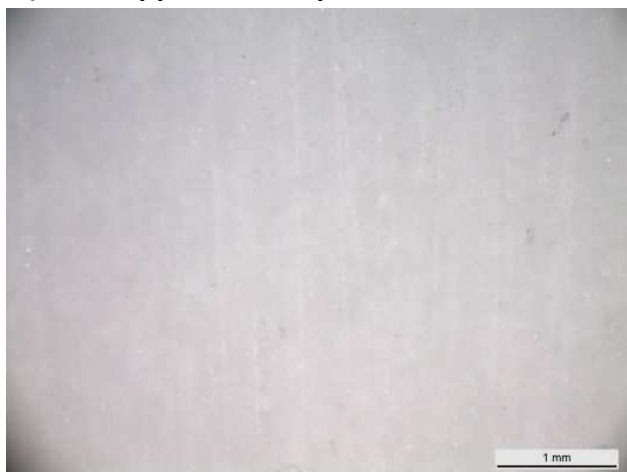
BPAMOX2,5%XG (64x)

Εικ. 84. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.

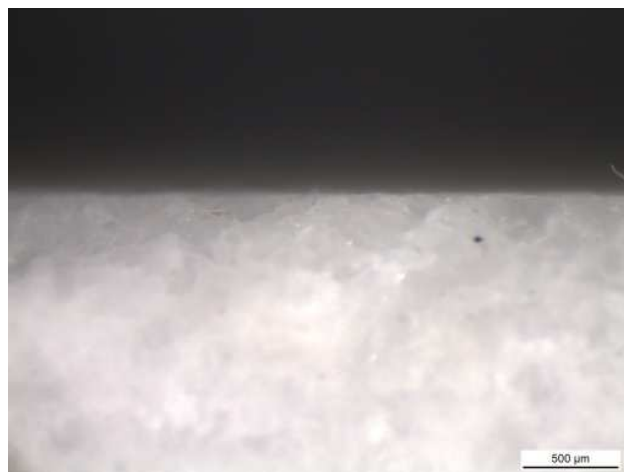


Στις Εικόνες της τεχνητής πάτινας, μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο και με πινέλο και ξανθάνη, παρατηρούμε μεταβολή στη μορφολογία των επιφανειών. Οι ραβδόμορφοι κρύσταλλοι τυχαίου προσανατολισμού που είχαν σχηματιστεί στην πρώτη περίπτωση, και οι μικρότεροι κρύσταλλοι που είχαν σχηματιστεί στη δεύτερη περίπτωση, στην επιφάνεια του μαρμάρου, απομακρύνθηκαν, λόγω μικρής συνοχής με αυτό. Οι κόκκοι της χρωστικής παραμένουν στην επιφάνεια στην περίπτωση της εφαρμογής της κατεργασίας με πινέλο. Από παρατήρηση κάθετα στην επιφάνεια διαπιστώνουμε ότι τεχνητή πάτινα μικρού πάχους διατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις κατεργασίας (Εικ. 84).

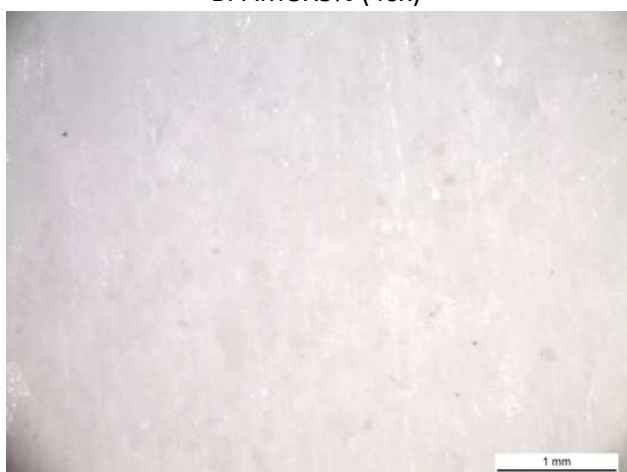
**Οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.**



BPAMOX5% (40x)



BPAMOX5% (64x)



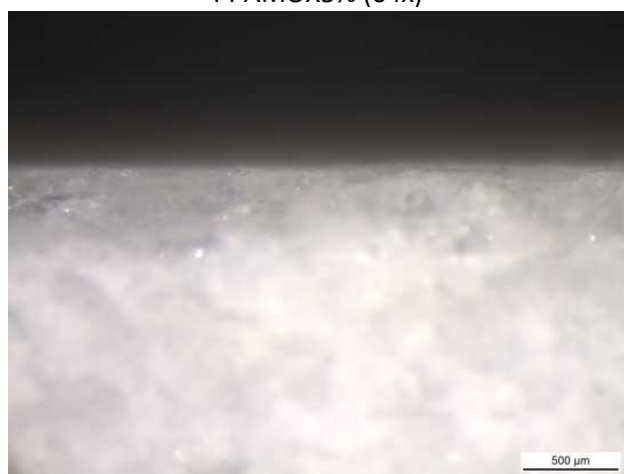
PPAMOX5% (40x)



PPAMOX5% (64x)



BPAMOX5% XG (40x)



BPAMOX5% XG(64x)

Εικ. 85. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.



Στην Εικ. 85 της τεχνητής πάτινας, μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% με πινέλο και πινέλο και κόμμα ξανθάνης, παρατηρούμε ότι μετά την ηχοβόλιση, οι μεγάλοι ραβδόμορφοι κρύσταλλοι που είχαν σχηματιστεί στην επιφάνεια απομακρύνθηκαν, λόγω της μικρής πρόσφυσής τους με το υπόστρωμα. Οι κόκκοι της χρωστικής διακρίνονται σποραδικά στις επιφάνειες. Μετά την ηχοβόλιση στη περίπτωση της τεχνητής πάτινας που δημιουργήθηκε με επίθεμα παρατηρούμε ότι η επιφάνεια εξακολουθεί να είναι ομοιόμορφα καλυμμένη με την τεχνητή πάτινα. Στις εφαρμογές με επίθεμα και πινέλο και ξανθάνη δεν διακρίνεται το πάχος του στρώματος που παραμένει στις επιφάνειες μετά την ηχοβόλιση.

#### 4.3.3.6.2 Ψηφιακή οπτική μικροσκοπία

Πραγματοποιήθηκε παρατήρηση των επιφανειών των δοκιμών με ψηφιακό οπτικό μικροσκόπιο για να διαπιστωθούν μεταβολές στην επιφάνεια των δοκιμών μαρμάρου μετά την ηχοβόλιση.

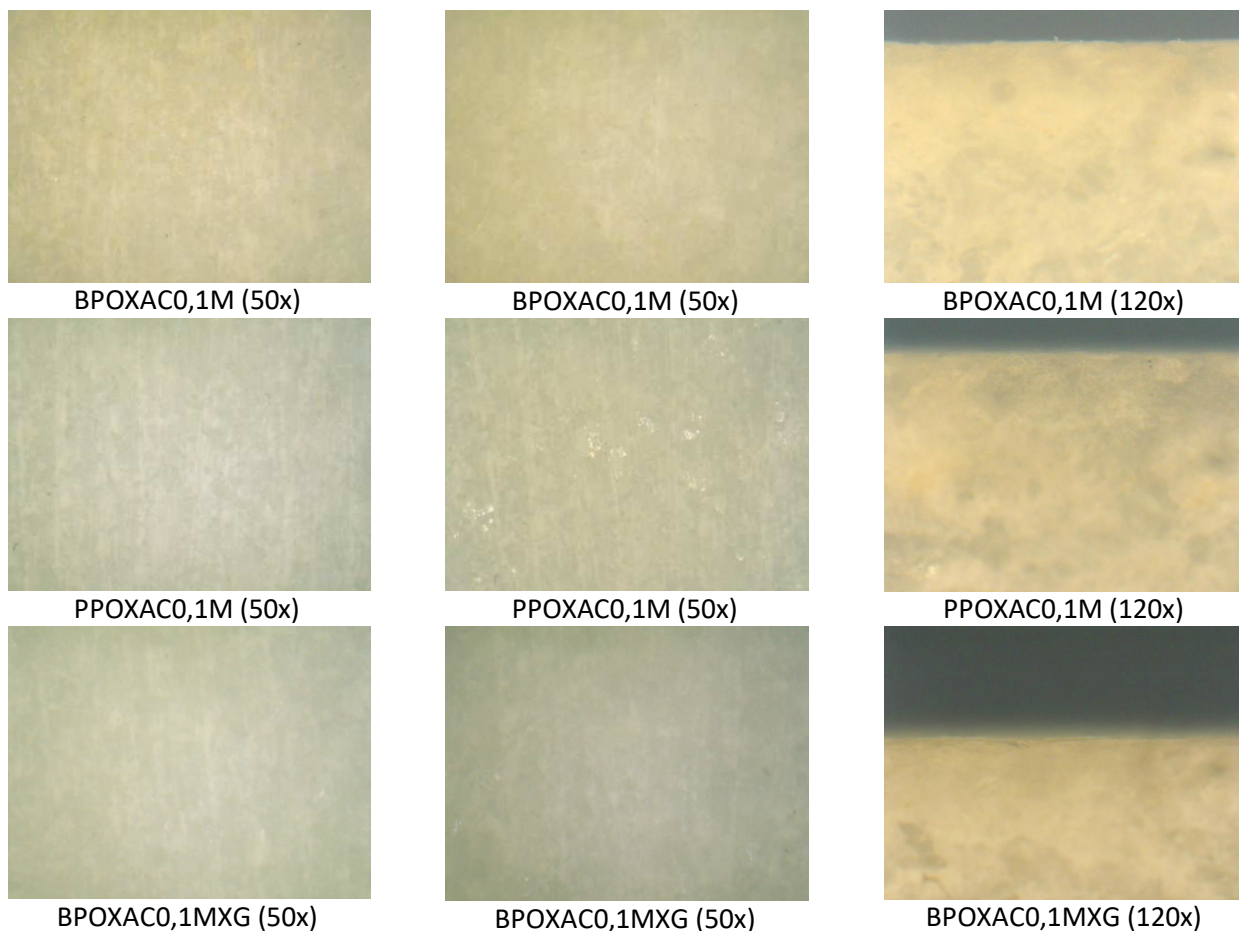
Ακολουθούν οι εικόνες από το δοκίμιο αναφοράς, χωρίς κατεργασία, και με τις κατεργασίες με οξαλικό οξύ 0,1M, οξαλικό οξύ 1M, οξαλικό αμμώνιο 2,5% και οξαλικό αμμώνιο 5%. Στην πρώτη σειρά παρουσιάζονται οι εικόνες της επιφάνειας μετά την εφαρμογή με πινέλο, στη δεύτερη σειρά μετά την εφαρμογή με επίθεμα και στην τρίτη μετά την εφαρμογή με πινέλο και κόμμα ξανθάνης.



Εικ. 86. Η επιφάνεια του μαρμάρου χωρίς κατεργασία, μετά την ηχοβόλιση σε μεγέθυνση (50x).

Στις παραπάνω εικόνες παρατηρούμε μικρή μεταβολή στην τραχύτητα της επιφάνειας του μαρμάρου μετά τους υπέρηχους σε σχέση με την επιφάνεια πριν τη δοκιμασία (Εικ. 86).

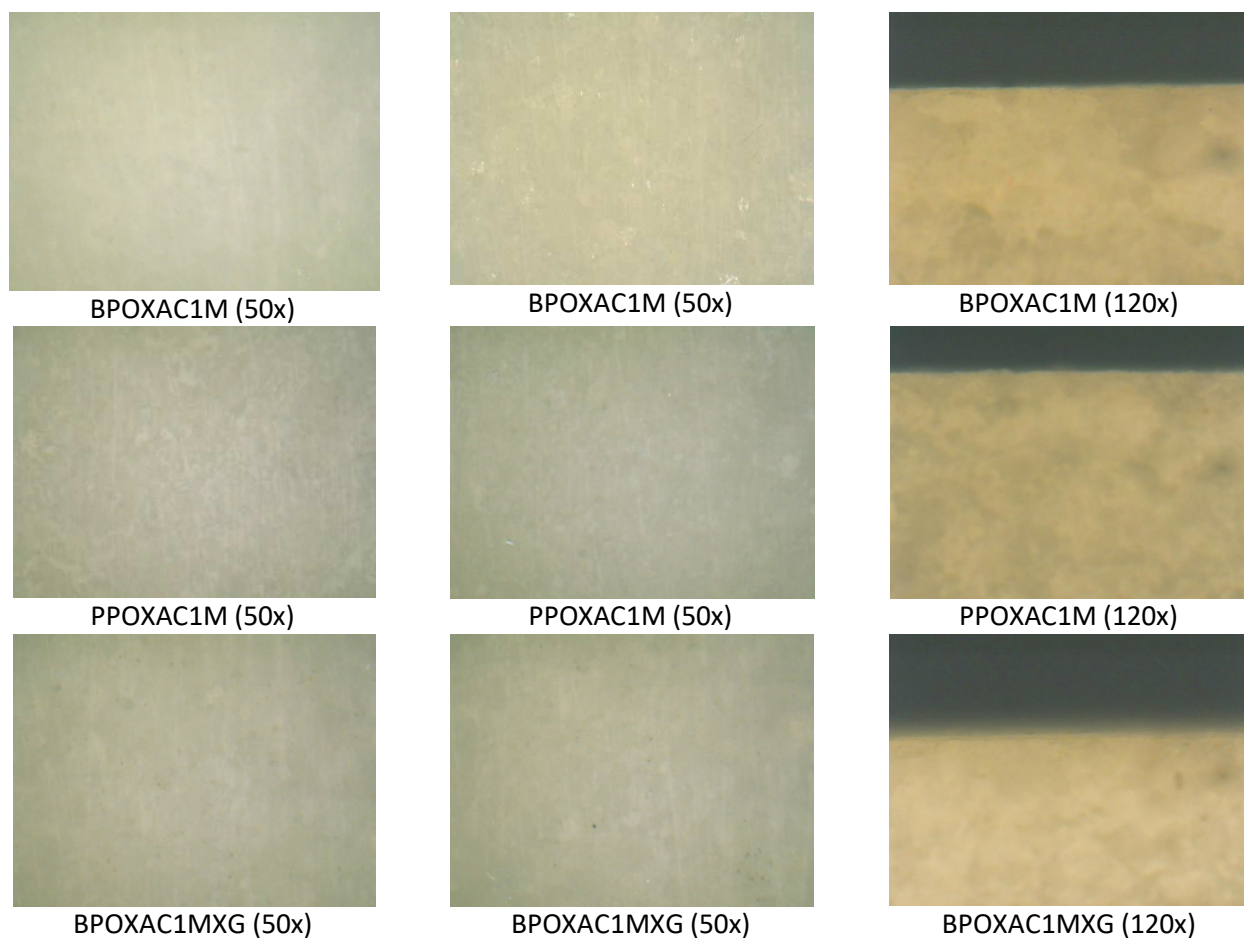
## Οξαλικό Οξύ 0,1M



Εικ. 87. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.

Στην Εικ. 87, παρατηρούμε ότι μετά την υποβολή των δοκιμίων σε υπέρηχους γενικά η μορφολογία της επιφάνειας δεν διαφοροποιήθηκε. Η κατεργασία διατηρείται σε όλες τις επιφάνειες. Παρατηρείται ανθεκτικότητα της κατεργασίας. Παρατηρούμε ότι η χρωστική στην επιφάνεια του δοκιμίου διατηρείται στην εφαρμογή με πινέλο.

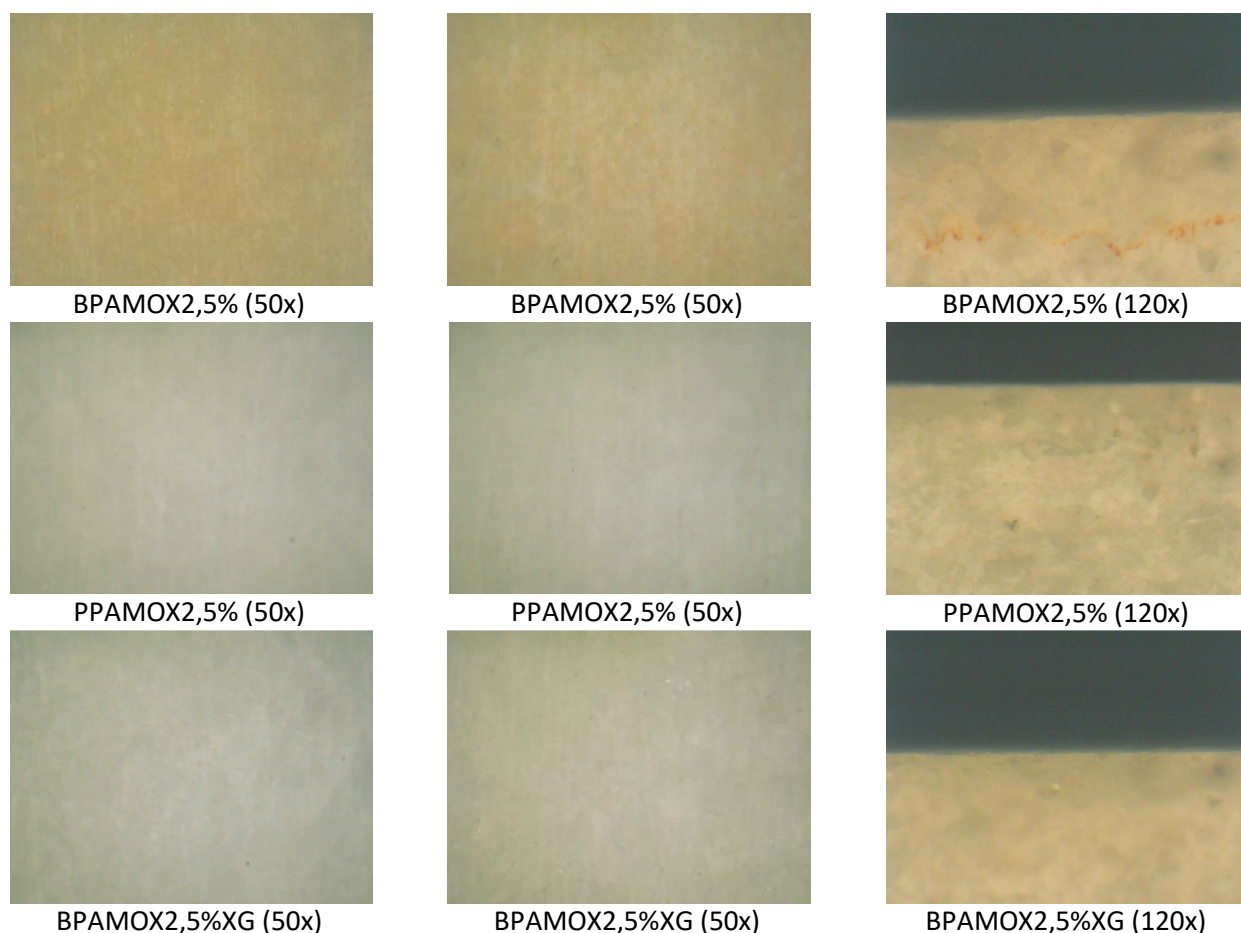
## Οξαλικό Οξύ 1M



Εικ. 88. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.

Στην Εικ. 88 παρατηρούμε ότι η μορφολογία της επιφάνειας έχει διαφοροποιηθεί σε σχέση με αυτήν πριν τους υπέρηχους. Οι κόκκοι των χρωστικών διατηρούνται σποραδικά στις εφαρμογές με πινέλο, και πινέλο και ξανθάνης. Οι μεγάλοι και μικροί κρύσταλλοι που είχαν σχηματιστεί στην επιφάνεια μετά την κατεργασία με πινέλο, και πινέλο και κόμμι ξανθάνης, απομακρύνθηκαν μετά την υποβολή των δοκιμίων μαρμάρου στους υπέρηχους. Από την παρατήρηση κάθετα στην επιφάνεια διαπιστώνουμε ότι διατηρείται μικρό πάχος του στρώματος της πάτινας σε όλες τις περιπτώσεις.

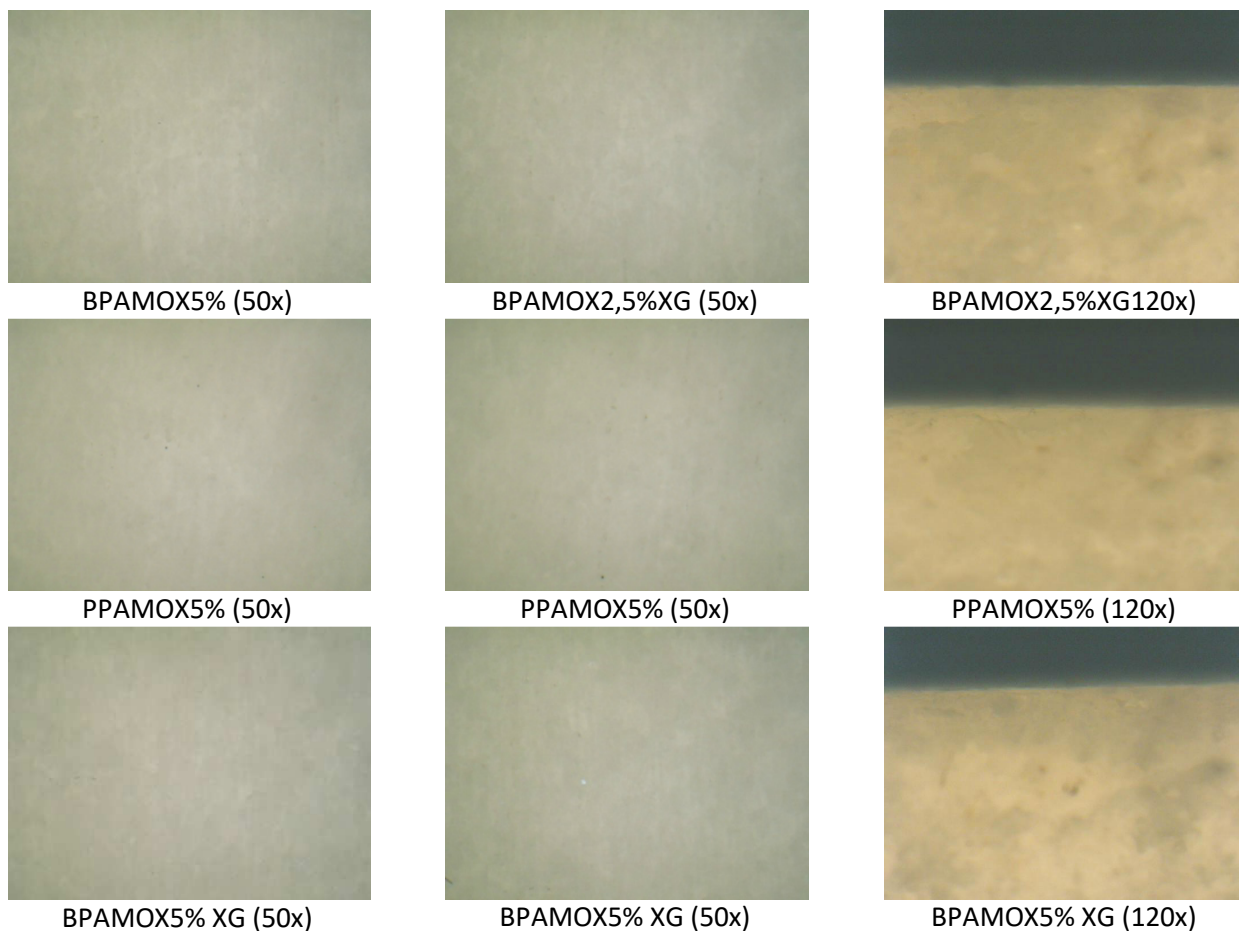
### Οξαλικό Αμμώνιο 2,5% κ.β.



Εικ. 89. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.

Από την παρατήρηση των εικόνων (Εικ. 89) διαπιστώνουμε ότι η μορφολογία της επιφάνειας έχει διαφοροποιηθεί μετά την ηχοβόλιση, στην κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο και με πινέλο και κόμμα ξανθάνης. Οι χρωστικές διατηρούνται μετά την εφαρμογή με πινέλο. Οι κρύσταλλοι που δεν είχαν καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα απομακρύνθηκαν. Πρόκειται για τους ραβδόμορφους και τους μικρότερους κρυστάλλους που είχαν σχηματιστεί στην επιφάνεια του μαρμάρου μετά την κατεργασία με πινέλο και ξανθάνη. Από παρατήρηση κάθετα στην επιφάνεια διαπιστώνουμε ότι τεχνητή πάτινα μικρού πάχους διατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις κατεργασίας.

### Οξαλικό Αμμώνιο 5% κ.β.



Εικ. 90. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.

Στις εικόνες (Εικ. 90) παρατηρούμε τη διατήρηση του στρώματος της κατεργασίας, στην επιφάνεια του μαρμάρου παρ' όλο που οι κόκκοι των χρωστικών παραμένουν μόνο κατά τόπους. Οι κρύσταλλοι που δεν είχαν συνοχή με την επιφάνεια του μαρμάρου) απομακρύνθηκαν. Μετά την ηχοβόλιση στη περίπτωση της κατεργασίας με επίθεμα παρατηρούμε ότι η επιφάνεια εξακολουθεί να είναι ομοιόμορφα καλυμμένη με την τεχνητή πάτινα. Από παρατήρηση κάθετα στην επιφάνεια διαπιστώνουμε ότι τεχνητή πάτινα μικρού πάχους διατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις κατεργασίας.

#### 4.3.3.6.3 Χρωματομετρία

Για την αποτίμηση της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων μετά την ηχοβόλιση έγιναν πέντε μετρήσεις στην επιφάνεια κάθε δοκιμίου με φασματοφωτόμετρο. Μετρήθηκαν οι χρωματικές παράμετροι (L\*), (a\*) και (b\*), (Hue) και (Chroma), η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση μετά από κάθε κύκλο υπερήχων και τέλος η μέση τιμή της μεταβολής των χρωματικών παραμέτρων συνολικά μετά τους πέντε κύκλους υπέρηχων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους παραπάνω υπολογισμούς συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες τιμές των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας των δοκιμίων μετά την κατεργασία.

**Πίνακας 23.** Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας μετά το πέρας της ηχοβόλισης.

Κατεργασίες	M.T. a*	T.A.	M.T. b*	T. A.	M.T. L*	T. A.	M. T. Hue	T.A.	M. T. C*	T. A.
UN	-1,30	0,02	-2,88	0,03	84,06	0,11	65,68	0,51	3,16	0,03
BPOXAC0_1M	-0,99	0,22	5,47	1,24	81,52	0,38	-25,10	33,65	4,56	1,06
BPOXAC1M	-1,70	0,02	1,42	0,43	82,42	0,16	-36,42	8,32	2,31	0,27
PPOXAC0_1M	-1,42	0,04	-1,73	0,14	83,89	0,12	50,09	2,25	2,25	0,11
PPOXAC1M	-1,43	0,04	-2,63	0,10	84,32	0,13	61,27	1,19	2,99	0,09
BPOXAC0_1MXG	-1,47	0,06	1,75	0,64	82,45	0,19	-29,78	13,21	2,93	0,40
BPOXAC1MXG	-1,53	0,03	-0,54	0,36	82,82	0,18	16,69	10,98	1,81	0,13
BPRAMOX2_5%	-0,37	0,20	3,00	0,95	82,49	0,44	49,77	13,53	4,51	0,71
BPRAMOX5%	-1,19	0,11	-0,34	0,42	83,80	0,15	-2,22	12,38	2,08	0,25
PPRAMOX2_5%	-1,37	0,03	-2,80	0,05	83,78	0,12	63,92	0,67	3,12	0,05
PPRAMOX5%	-1,21	0,03	-2,25	0,11	84,23	0,14	61,59	1,26	2,56	0,10
BPRAMOX2_5%XG	-1,11	0,09	-1,56	0,44	82,82	0,16	49,20	7,47	1,96	0,39
BPRAMOX 5%XG	-1,30	0,06	-2,00	0,19	83,09	0,19	55,00	2,84	2,41	0,16

M. T.: Μέση τιμή, T. A.: Τυπική Απόκλιση, Hue: Χροιά, C: Chroma: Βαθμός κορεσμού



**Πίνακας 24.** Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας μετά την κατεργασία.

Δοκίμια	M.T. a*	T.A.	M.T. b*	T. A.	M.T. L*	T. A.	M. T. Hue	T.A.	M. T. C*	T. A.
<b>UN (αναφορά)</b>	-1,35	0,10	-2,80	0,17	84,4	0,34	64,1	2,59	3,12	0,14
<b>BPOXACO_1M</b>	2,52	0,66	16,5	1,34	76,0	0,70	81,7	1,54	16,7	1,43
<b>BPOXAC1M</b>	-0,85	0,26	7,90	0,59	80,7	0,32	-77,6	17,9	7,96	0,57
<b>PPOXACO_1M</b>	-1,38	0,08	-1,23	0,14	83,2	0,22	39,8	3,02	1,87	0,13
<b>PPOXAC1M</b>	-1,27	0,12	0,19	0,62	83,3	0,35	15,1	11,1	2,67	0,40
<b>BPOXACO_1MXG</b>	0,62	0,17	12,4	0,47	78,0	0,28	87,2	0,71	12,4	0,47
<b>BPOXAC1MXG</b>	-0,80	0,10	5,48	0,35	80,6	0,31	-81,5	1,60	5,55	0,33
<b>BPAMOX2_5%</b>	6,88	0,51	18,5	0,75	70,2	0,93	69,7	0,69	19,7	0,87
<b>BPAMOX5%</b>	4,92	0,39	13,2	0,72	72,2	0,52	69,7	0,63	14,1	0,80
<b>PPAMOX2_5%</b>	-1,08	0,25	-1,57	0,19	82,2	0,16	50,1	11,98	1,95	0,18
<b>PPAMOX5%</b>	-1,27	0,09	-1,58	0,21	82,1	0,19	49,6	4,21	2,04	0,17
<b>BPAMOX2_5%YG</b>	5,02	0,48	12,4	0,76	71,7	0,76	68,1	0,83	13,4	0,88
<b>BPAMOX 5%YG</b>	4,69	0,32	11,8	0,55	71,6	0,44	68,4	0,54	12,7	0,63

M. T.: Μέση τιμή, T. A.: Τυπική Απόκλιση, Hue: Χροιά, C: Chroma: Βαθμός κορεσμού

Από τη μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων στον Πίνακα 23 μετά την ηχοβόλιση και στον Πίνακα 24 μετά την κατεργασία της επιφάνειας του μαρμάρου παρατηρούμε μείωση στις τιμές a\* και b\*, και αύξηση στις τιμές της λαμπρότητας L\* σε όλες τις περιπτώσεις τεχνητής πάτινας. Οι τιμές a\* και b\* και της λαμπρότητας L\* στα δοκίμια αναφοράς μετά την ηχοβόλιση, κυμάνθηκαν στο ίδιο πλαίσιο με τιμές πριν την ηχοβόλιση. Παρατηρήθηκε μικρή αύξηση στην τιμή της λαμπρότητας.

Συγκρίνοντας τη μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων στα δοκίμια μετά την ηχοβόλιση και πριν την ηχοβόλιση, παρατηρούμε ότι οι τιμές a\* και b\* μειώνονται σε όλες τις κατεργασίες πλησιάζοντας τις αντίστοιχες τιμές στο δοκίμιο αναφοράς, εκτός από τις περιπτώσεις των κατεργασιών με BPOXACO\_1M και BPAMOX2\_5%, όπου είναι υψηλότερες. Στις δύο αυτές περιπτώσεις διατηρείται η τεχνητή πάτινα στην επιφάνεια του μαρμάρου μετά την ολοκλήρωση των πέντε κύκλων υπερήχων.

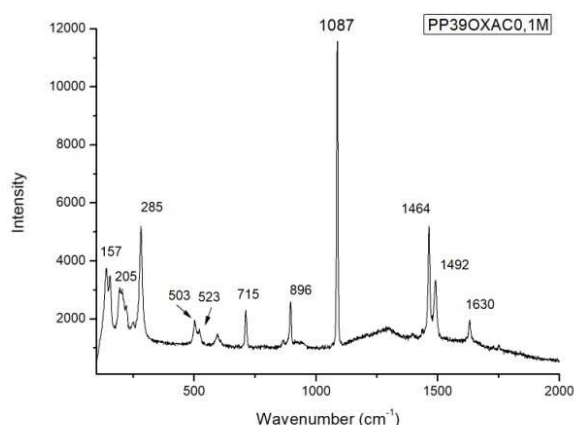
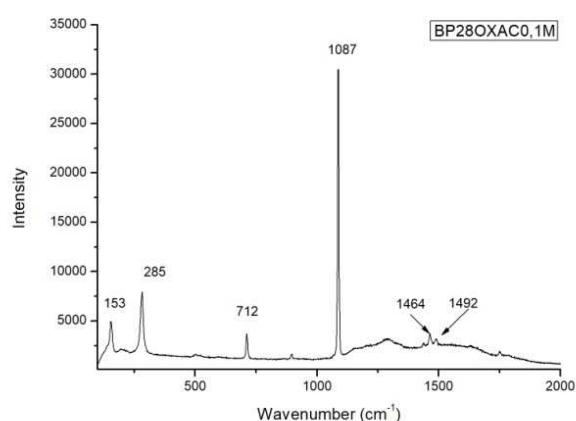
Από τις τιμές των χρωματικών παραμέτρων στα δοκίμια μετά την ηχοβόλιση συμπεραίνουμε ότι μέρος της τεχνητής πάτινας έχει απομακρυνθεί από τις επιφάνειες του μαρμάρου.



#### 4.3.3.6.4 Φασματοσκοπία Raman μετά την ηχοβόλιση.

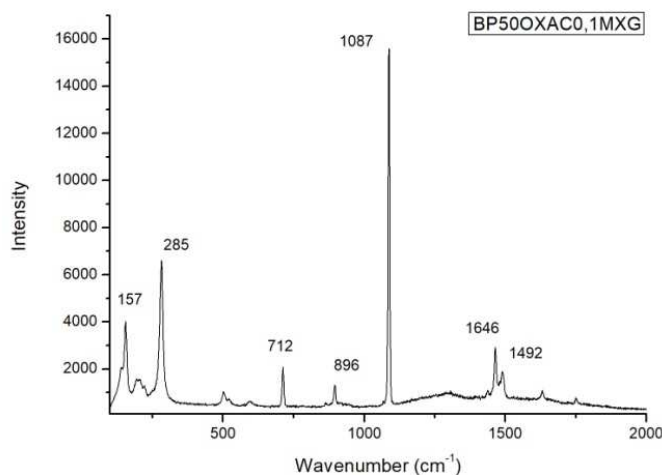
Στη συνέχεια μετά την ηχοβόλιση των δοκιμίων με τεχνητή πάτινα, επαναλήφθηκε η φασματοσκοπία micro-Raman, για να διαπιστωθεί η παρουσία οξαλικού ασβεστίου στην επιφάνεια του μαρμάρου Διονύσου.

#### Οξαλικό Οξύ 0,1M



Εικ. 91. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.

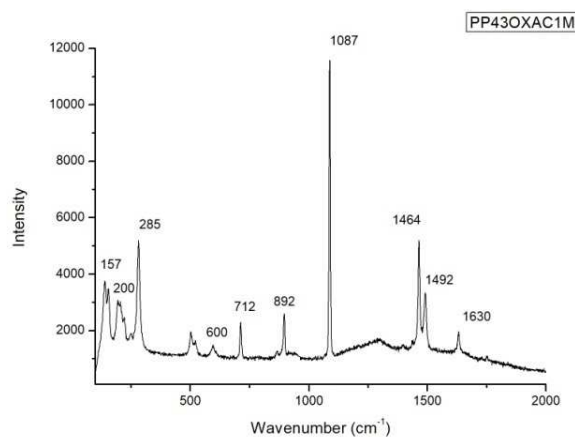
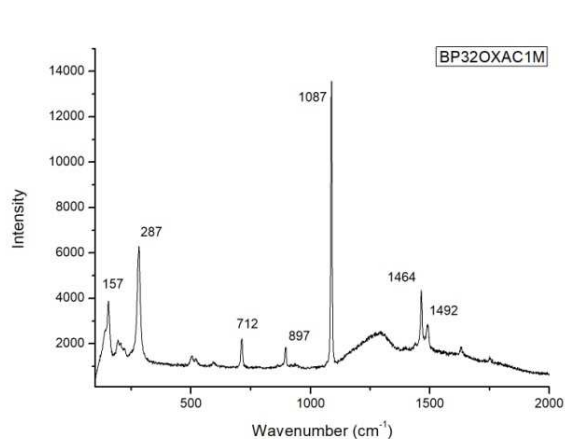
Εικ. 92. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.



Εικ. 93. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.

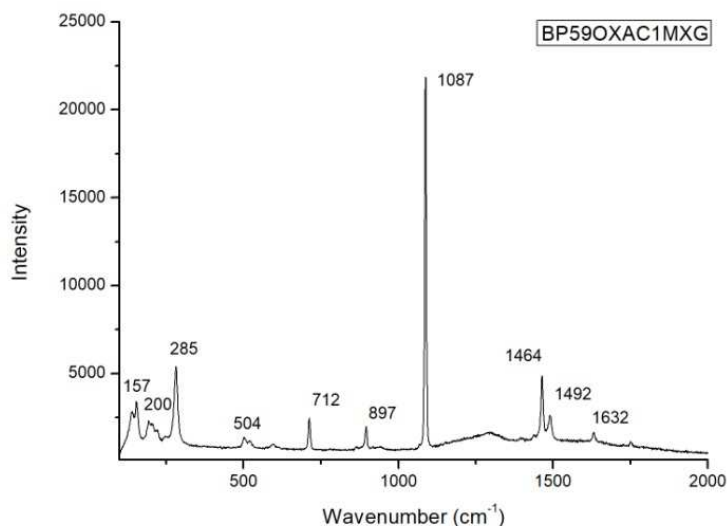
Στα φάσματα (Εικ 91, 92, 93) μετά την ηχοβόλιση των μαρμάρινων δοκιμίων με τεχνητή πάτινα που δημιουργήθηκε μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M, η διπλή κορυφή στα 1464  $\text{cm}^{-1}$  και 1492  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στον γουεβελίτη.

## Οξαλικό Οξύ 1M



Εικ. 94. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.

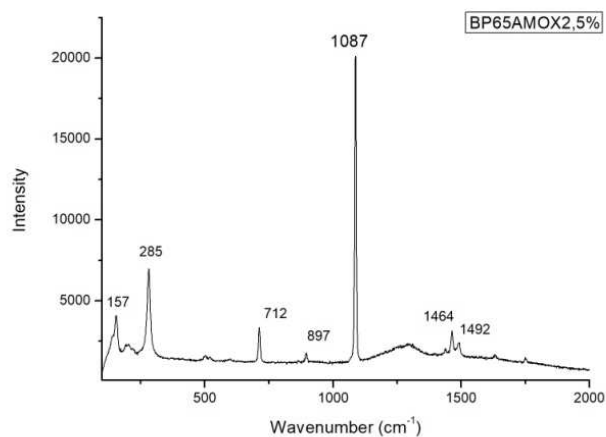
Εικ. 95. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.



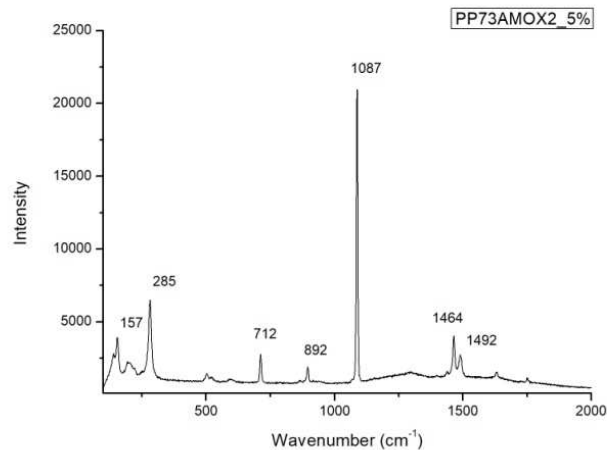
Εικ. 96. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.

Ομοίως στην περίπτωση της τεχνητής πάτινας που δημιουργήθηκε μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 1M, η διπλή κορυφή του γουεβελίτη στα 1464 cm<sup>-1</sup> και 1492 cm<sup>-1</sup> (Εικ. 94, 95, 96) αποδεικνύει τη διατήρηση του οξαλικού ασβεστίου στην επιφάνεια των δοκιμών μετά την ηχοβόλιση.

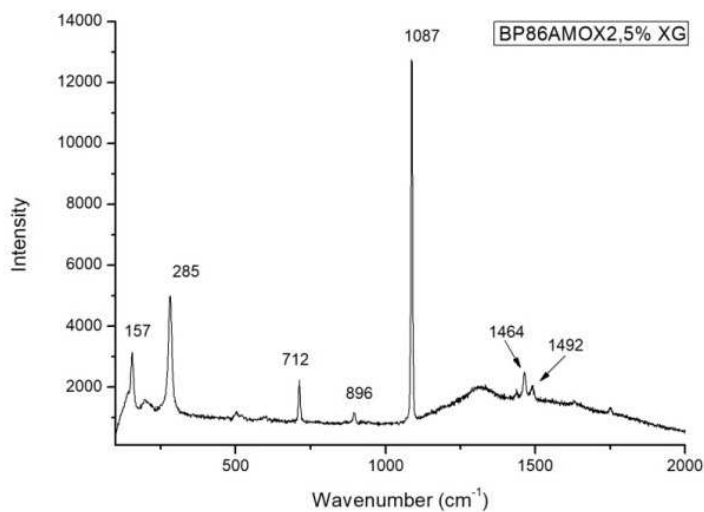
## Οξαλικό Αμμώνιο 2,5% κ.β.



Εικ. 97. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.



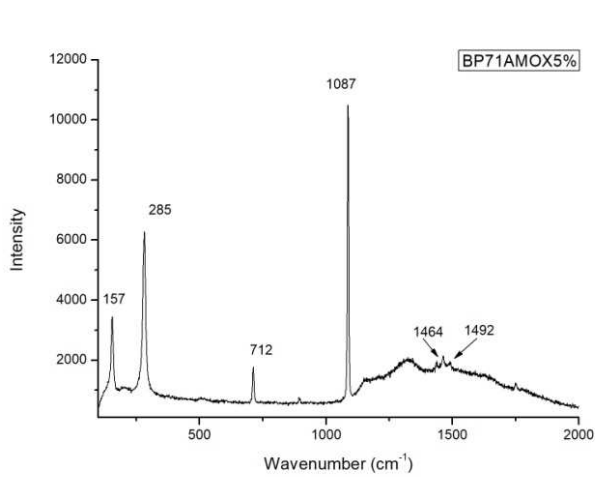
Εικ. 98. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.



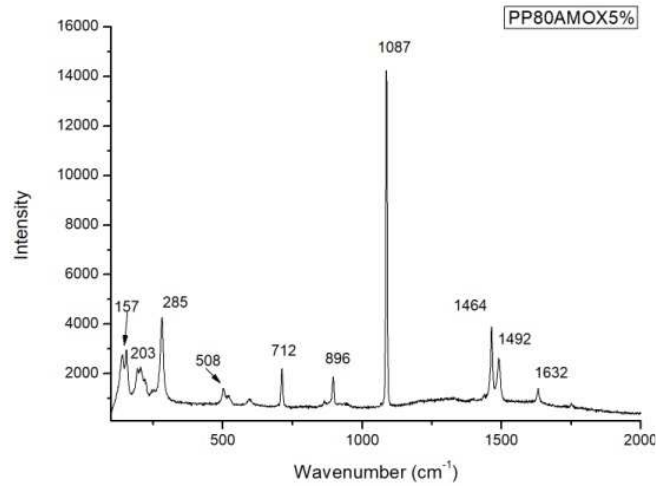
Εικ. 99. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.

Στα φάσματα (Εικ. 97, 98, 99) μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% είναι εμφανής η διπλή κορυφή του γουεβελίτη στους 1464 cm<sup>-1</sup> και 1492 cm<sup>-1</sup>. Οι κορυφές έχουν μικρό ύψος. Το ύψος των χαρακτηριστικών κορυφών του ασβεσίτη στα 1087 cm<sup>-1</sup>, 285 cm<sup>-1</sup>, 712 cm<sup>-1</sup> και 157cm<sup>-1</sup> είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο στα φάσματα μετά τη δημιουργία της τεχνητής πάτινας.

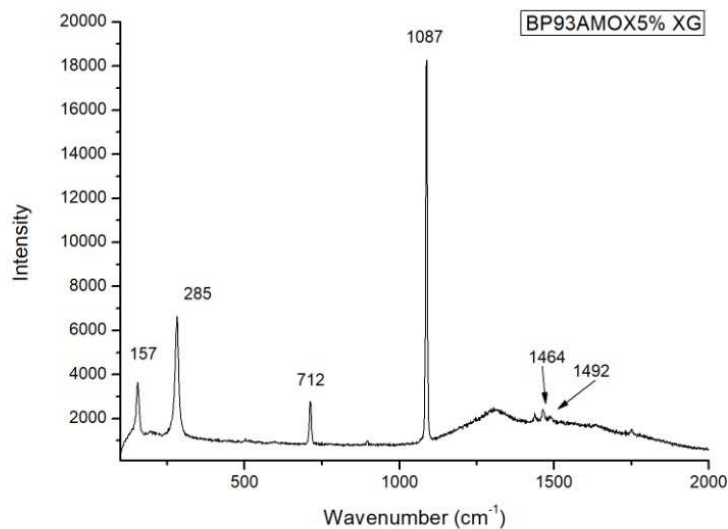
## Οξαλικό Αμμώνιο 5%



Εικ. 100. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.



Εικ. 101. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.



Εικ. 102. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.

Στα φάσματα (Εικ. 100, 101, 102) μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% είναι εμφανής η διπλή κορυφή του γουεβελίτη στους 1464 cm<sup>-1</sup> και 1492 cm<sup>-1</sup>. Στο φάσμα (Εικ. 101) της τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% και εφαρμογή με επίθεμα η διπλή κορυφή στα 1464 cm<sup>-1</sup> και 1492 cm<sup>-1</sup> του γουεβελίτη έχει μεγαλύτερο ύψος από τις αντίστοιχες στις πάτινες μετά την κατεργασία με πινέλο και πινέλο και ξανθάνη.

Διαπιστώνουμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις της τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση των δοκιμίων διατηρήθηκε ο γουεβελίτη στην επιφάνεια του μαρμάρου Διονύσου. Οι τεχνητές πάτινες χαρακτηρίζονται από ανθεκτικότητα και καλή πρόσφυση στην επιφάνεια του μαρμάρου.

Η λήψη φασμάτων στις περιοχές με τεχνητή πάτινα χωρίς χρωστικές σε σχέση με τη λήψη φασμάτων στις περιοχές με τεχνητή πάτινα με χρωστική ήταν πιο εύκολη. Ενδεχομένως αυτό να οφείλεται στο γεγονός ότι οι χρωστικές δημιουργούν προβλήματα φθορισμού.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Συνοψίζοντας, σε ότι αφορά τις κατεργασίες χωρίς χρωστικές, τόσο μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και 1M, όσο και μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και 5% κ.β. δημιουργείται οξαλικό ασβέστιο μονοένυδρης μορφής- γουεβελίτης στην επιφάνεια του μαρμάρου Διονύσου.

Επιτυγχάνεται εξομάλυνση και ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας με τεχνητή πάτινα. Το πάχος της τεχνητής πάτινας είναι μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατεργασία. Οι πάτινες που δημιουργήθηκαν χαρακτηρίζονται από υδροφιλικότητα.

Οι μεταβολές στις χρωματικές παραμέτρους στην επιφάνεια του μαρμάρου μετά τη δημιουργία της τεχνητής πάτινας ήταν περιορισμένες σε σύγκριση με τις τιμές των χρωματικών παραμέτρων στην επιφάνεια του μαρμάρου χωρίς κατεργασία. Στις μεγάλες συγκεντρώσεις των διαλυμάτων σχηματίστηκαν μεγάλοι κρύσταλλοι στην επιφάνεια του μαρμάρου.

Σε ότι αφορά τις κατεργασίες με την προσθήκη ανόργανων χρωστικών σε όλες τις περιπτώσεις διαπιστώθηκε η δημιουργία του γουεβελίτη, της μονοένυδρης μορφής του οξαλικού ασβεστίου, μέσω της φασματοσκοπίας micro-Raman.

Στην εφαρμογή των κατεργασιών με επίθεμα δεν επιτεύχθηκε η δημιουργία χρωματικής πάτινας, αλλά δημιουργήθηκε οξαλικό ασβέστιο.

Σε όλες τις κατεργασίες πραγματοποιήθηκε ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας με τεχνητή πάτινα. Το πάχος της τεχνητής πάτινας διακρίνεται πιο εύκολα σε σχέση με την εφαρμογή των κατεργασιών χωρίς χρωστικές. Το πάχος της τεχνητής πάτινας που δημιουργείται όταν η εφαρμογή γίνεται με πινέλο και προσθήκη ξανθάνης είναι 40-60μm, μεγαλύτερο από το πάχος της πάτινας όταν η εφαρμογή γίνεται με επίθεμα ή πινέλο. Επιπλέον το πάχος της τεχνητής πάτινας που σχηματίστηκε από τις κατεργασίες στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερο από αυτό που δημιουργήθηκε από την εφαρμογή των κατεργασιών στις μικρότερες συγκεντρώσεις. Οι μεταβολές στις χρωματικές παραμέτρους στην επιφάνεια του μαρμάρου μετά τη δημιουργία της τεχνητής πάτινας που προσεγγίζουν τις χρωματικές παραμέτρους του αρχαίου μαρμάρου είναι μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και οξαλικό αμμώνιο 2,5%κ.β.

Οι πάτινες που δημιουργήθηκαν χαρακτηρίζονται από υδροφιλικότητα.

Όσον αφορά στην ανθεκτικότητα της τεχνητής πάτινας μετά από πέντε κύκλους ηχοβόλισης παρατηρούμε μεγαλύτερη απώλεια μάζας μετά τις κατεργασίες με προσθήκη ξανθάνης, ενώ μικρότερη απώλεια μάζας εμφανίζει η τεχνητή πάτινα που δημιουργήθηκε μετά την κατεργασία με επίθεμα. Οι τεχνητές πάτινες που δημιουργήθηκαν μετά την κατεργασία με πινέλο και οξαλικό οξύ 0,1M και οξαλικό αμμώνιο 2,5%κ.β. έχουν επίσης μικρές απώλειες μάζας σε σύγκριση με αυτές που δημιουργήθηκαν με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των κατεργασιών.

Επιπλέον, μετά την ηχοβόλιση παρατηρήθηκε απώλεια της χρωστικής της τεχνητής πάτινας, εκτός από τις περιπτώσεις των κατεργασιών με οξαλικό οξύ 0,1M και οξαλικό αμμώνιο 2,5%κ.β. Διατηρείται το μονοένυδρο οξαλικό ασβέστιο μετά το πέρας της ηχοβόλισης στην επιφάνεια του μαρμάρου, συνεπώς υπάρχει καλή πρόσφυση του σχηματιζόμενου οξαλικού ασβεστίου σε αυτή.

Μετά την αποτίμηση των αποτελεσμάτων, προκύπτει ότι η κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο σε συγκέντρωση 2,5% κ.β., είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς τη δημιουργία τεχνητής

πάτινας σε μάρμαρο Διονύσου. Παρόλα αυτά, η κατεργασία με οξαλικό οξύ σε συγκέντρωση 0,1M πληροί σε μεγαλύτερο βαθμό τις προϋποθέσεις, σχετικά με τη δημιουργία της τεχνητής πάτινας σε μάρμαρο Διονύσου.

Ως προς τις προοπτικές, ο έλεγχος των υπάρχοντων δοκιμών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με μικροανάλυση ακτίνων Χ (SEM-EDX), θα παρέχει πληροφορίες σχετικά με το πάχος της τεχνητής πάτινας που δημιουργήθηκε μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και 1M και οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και 5% κ.β., καθώς και με το πάχος της τεχνητής πάτινας που διατηρήθηκε στην επιφάνεια μετά την ηχοβόλιση.

Επιπρόσθετως, θα παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη διαστρωμάτωση της τεχνητής πάτινας, εάν δηλαδή αποτελείται από μία ή δύο στρώσεις και εάν διαφέρει το μέγεθος των κρυστάλλων που έχουν δημιουργηθεί σε αυτές.

Επιπλέον, η δοκιμή ανθεκτικότητας της τεχνητής πάτινας σε όξινα διαλύματα θα συνέβαλλε στην ολοκλήρωση του ελέγχου και της αποτίμησης της.

Θα μπορούσε ακόμη να γίνει εφαρμογή μεγαλύτερων συγκεντρώσεων έως 0,5M οξαλικού οξέος και η εφαρμογή μικρότερων συγκεντρώσεων από 2,5% κ.β. οξαλικού αμμωνίου, ώστε να αποτιμηθούν και να συγκριθούν με τα ήδη δοκιμασμένα υλικά.

Μετά την ολοκλήρωση της αποτίμησης των υλικών προτείνεται να γίνει πιλοτική εφαρμογή του επιλεγμένου υλικού σε πραγματικές συνθήκες, ώστε να ελεγχθεί σε βάθος χρόνου.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Γενικό Θεωρητικό Μέρος

1. Βαρτή – Ματαράγκα, Μ., “Η μελέτη του δομικού λίθου: διάγνωση, φθορά, προέλευση”, Διεπιστημονική ημερίδα: Ο δομικός λίθος στα μνημεία, Αθήνα 2002, σ. 77.
2. Ραφαηλίδου Σ., Η εξέλιξη της τεχνολογίας του μαρμάρου και οι εφαρμογές της στην αρχιτεκτονική από την αρχαϊκή έως την ελληνοιστική εποχή στη Μακεδονία και στη Θράκη, Διδακτορική διατριβή ΑΠΘ, 2012, σελ.1.
3. Μπούρας, Χ., Μαθήματα ιστορίας της αρχιτεκτονικής, ΕΜΠ, τ.1, Αθήνα 1980, σ. 155.
4. Κορρές, Μ., Η οικοδομική των αρχαίων κίωνων, Διδακτορική διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα, 1992, σ.76.
5. Βάκουλης, Θ., Λατομεία μαρμάρου στην αρχαία Μακεδονία και προσδιορισμός προέλευσης μαρμάρινων έργων, Διδακτορική διατριβή ΑΠΘ, 2000, Σχολή Φιλοσοφική Τμήμα Ιστορίας και αρχαιολογίας σ.15.
6. Ηλεκτρονικές σημειώσεις διαλέξεων, Σχολή μηχανικών μεταλλείων μεταλλουργών. Τομέας γεωλογικών επιστημών και υδρογεωλογίας Ι. Πρώτη διάλεξη: Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των ορυκτών (2005) <http://www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d3d09d8.gr>
7. Παπαγεωργιάκης Ι., Κουμαντάκης, Ι., Τεχνική πετρογραφία, Αθήνα, 1984 σ.8.
8. Λεγάκης, Α., Δομικά υλικά, Αθήνα, 1997, τ.1, 112-125, 77,111.
9. Νομικός Π., Υπόγεια εκμετάλλευση στο Πεντελικό όρος, Διπλωματική εργασία Τμήμα Μεταλλείων – Μεταλλουργών Τομέας Μεταλλευτικής, ΕΜΠ, 1995.
10. Λαμπρόπουλος, Β, Διάβρωση και συντήρηση της πέτρας, Αθήνα, 1999, σ. 9-12, 25-26, 38.
11. Μπελογιάννης, Ν, Θεουλάκης Π., Οι αργιλοπυριτικές φλέβες των μαρμάρων της Ακρόπολης, Μελέτη Αποκαταστάσεως του Παρθενώνος, τ. 2<sup>α</sup>, Αθήνα 1989, 189-191.
12. Μοροπούλου, Α., Bakolas, Α., Aggelakopoulou, Α., “Estimation of elastic constants of stones, used in historic monuments, using ultrasonic technique and correlation to their microstructure parameters”, 3<sup>rd</sup> International Conference on Non-Destructive Testing of the Hellenic Society for NDT, 2003, Chania, Greece, 242-245.
13. Ζάμπας, Κ., Μελέτη Αποκαταστάσεως του Παρθενώνος, Αθήνα, 1994, τ.3β, σ. 87-93.
14. Κορρές, Μ., Από την Πεντέλη στον Παρθενώνα, Αθήνα, 1994, σελ. 94-95.
15. Μπίρης, Κ., Αι Αθήναι από του 19<sup>ου</sup> εις τον 20<sup>ο</sup> αιώνα, Αθήνα, 2005, σελ. 7.
16. Σκαπέτη, Ε., Περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε δομικούς λίθους των μνημείων, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα μηχανικών περιβάλλοντος, Έλεγχος ποιότητας και διαχείριση περιβάλλοντος, σ.16.
17. Μοροπούλου, Α., Φαινόμενα και Μηχανισμοί της φθοράς, Σημειώσεις του μαθήματος Εισαγωγή στην παθολογία και αποκατάσταση μνημείων και υλικών, ΔΠΜΣ Προστασία Μνημείων, 2015.
18. Σκουλικίδης, Θ., Η διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, Ηράκλειο 2000, σ. 291.
19. Amoroso, G.G., Fassina, V., Stone decay and Conservation, Amsterdam, 1983, p.11.
20. Κορρές, Μ., Μπούρας, Χ., Μελέτη Αποκαταστάσεως του Παρθενώνος, Αθήνα 1983, 46-51, 307-327.
21. Σκουλικίδης, Θ., Βασιλείου, Π., Διάβρωση και Προστασία Υλικών, Αθήνα, 1994, σ.63-71.
22. Skoulikidis, Th., “Atmospheric Corrosion of the Concrete Reinforcements and of the limestones and marbles of ancient monuments and statues”, International Symposium on Atmospheric Corrosion, Electrochemical Society, Hillywood, Miami, Florida, 1980, p.807-823.
23. Varoufakis, G.J., “The iron clamps and dowels from the Parthenon and Erechthion, The Journal of the Historical Metallurgy Society, v. 26, 1992, p. 1-18.
24. Μπούρας, Χ., Αυστηρή και χαλαρή τήρηση αρχών στις αναστηλώσεις των αρχαίων μνημείων στην Ελλάδα. Ενημερωτικές ειδήσεις από την αναστήλωση των μνημείων της Ακρόπολης, Τεύχος 9, 2009. σ. 3.
25. Η συντήρηση της επιφάνειας των μνημείων της Ακρόπολης, Επιτροπή Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως, Αθήνα, 1994, σ.13, 17.
26. Μπελογιάννης, Ν., Θεουλάκης, Π., «Οι αργιλοπυριτικές φλέβες των μαρμάρων της Ακρόπολης», Μελέτη αποκαταστάσεως του Παρθενώνος, τ. 2<sup>α</sup>, Αθήνα 1989, σ. 189-191.

27. Urgi, C., Krumbein, W., Warscheid, T., "On the question of biogenic colour changes of Mediterranean Monuments", 2<sup>nd</sup> International Symposium on The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Genova, 1991, p. 397-420.
28. Βαλλιανάτου, Ε., Προστασία των δόμων των μνημείων της Ακρόπολης από τα φυτά, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Βοτανικός Κήπος Ιουλίας και Αλέξανδρου Ν. Διομήδους. Έκθεση δακτυλόγραφη, Αρχείο ΕΣΜΑ, Αρ, Πρωτ. 811/28.3.2007.
29. Lazzarini, L., Tabasso, L.M., Il restauro della pietra, Padova, 1986, 23.
30. Blanco, G., Pavimenti e rivestimenti lapidei, Roma, 1991, 107-109.
31. Skoulikidis, Th., Charalambous, D., Papakonstantinou, E., Beloyiannis, N., "The mechanism of marble sulfation by SO<sub>2</sub> action, 3d International Congress on the Deterioration and Preservation of Building Stones, Venice, 1979, 439-452.
32. Skoulikidis, Th., Charalambous, D., "The mechanism of sulfation by atmospheric SO<sub>2</sub> of limestones and marbles of the ancient monuments and statues II. Hypothesis and Proofs on the rate determining step: Galvanic cell model, British Corrosion Journal, 16, 1981, 70.
- 33 Μωραΐτου, Α., «Η λιθοκόλλα Meyer και η επίδρασή της στο μάρμαρο των Προπυλαίων», Μελέτη Αποκαταστάσεως των Προπυλαίων. Τόμος 1, Αθήνα, 1994, 475-478.

### Ειδικό Θεωρητικό Μέρος

1. Κορρές, Μ., Η οικοδομική των αρχαίων κίωνων, Διδακτορική Διατριβή, 1999, ΕΜΠ, σ.71, 97.
2. Ορλάνδος, Α., Τα υλικά δομής των αρχαίων Ελλήνων και οι τρόποι εφαρμογής αυτών κατά τους συγγραφείς, τας επιγραφάς και τα μνημεία, Αθήνα, 1955-60, σ. 74.
3. Adam, S., The technique of Greek sculpture in the archaic and classical periods, 1966, The British School of archaeology at Athens, Themes and Hudson, p. 125, 148.
4. Δρακοπούλου, Ε., Λιθουργικά σιδήρια. Η κατασκευή παραδοσιακών σιδηρών εργαλείων στην υπηρεσία της αναστήλωσης, Αθήνα, 2017, Δακτυλόγραφη έκθεση, Αρ. πρωτ. ΥΠΠΟΑ/ΥΣΜΑ/508297/3023, Αρχείο ΥΣΜΑ.
5. Alesadrini, G., "Patine su materiali lapidei", Workshop, Le patine: Genesi, Significato, Conservazione, Istituto per la Conservazione e Valorizzazione dei Beni Culturali, 2005, CNR Firenze, 15-28.
6. Brandi, C., «Η θεωρία της Συντήρησης», Μετάφραση-Επιμέλεια Η. Γαβριηλίδη, Αθήνα, 2001, 194.
7. Κορρές, Μ., Μπούρας, Χ., Μελέτη Αποκαταστάσεως του Παρθενώνος, Αθήνα, 1983, 309, 407-412
8. Lazzarini, L., Salvadori, O., "A reassessment of the formation of the patina called scialbatura", Studies in Conservation, 1989, v.34, 20-26.
9. Ορλάνδος, Α., Η Αρχιτεκτονική του Παρθενώνος, τόμ. Β' και Γ', Αθήνα, 194-195.
10. Cariati, F., Rampazzi, L., Toniolo, L., Pozzi, A., "Calcium Oxalate Films on stone surfaces: Experimental assessment on the chemical formation", Studies in Conservation, 2000, v.45, 180-188.
11. Παπακωνσταντίνου, Ε., «Φυσικοχημικές παρατηρήσεις στη δυτική ζωφόρο του Παρθενώνα», Μελέτη Αποκαταστάσεως του Παρθενώνος, 1994, τ.3γ, Αθήνα, 17-64.
12. Penrose, F.C., An Investigation of the Principles of Athenian Architecture, London, 1888, 55-57.
13. Bralia, A., Matteini, M., Moles, A., Sabatini., "La sintesi degli ossalati di calcio nella interpretazione delle patine presenti sui marmi esposti all'aperto, Risultati preliminary", International Symposium-The Oxalate Films: origin and significance in the conservation of works of art, Milano 1989, 75-83.
14. Doherty, B., Pamplona, M., Miliani, C., Matteini, M., Sgamellotti, A., Brunetti, B., "Durability of the artificial calcium oxalate protective on two Florentine monuments", Journal of Cultural Heritage 8 (2007) 186-192.
15. Fassina, V., "New findings on past treatments carried out on stone and marble monuments surfaces", Science Total Environment 1995, 167 (1-3), 185-203.
16. Alvarez de Buergo, M., Gonzalez, R.F., "Protective patina as applied on stony facades of historical buildings in the past", Construction Building Materials, 2003, 17 (2), 83-9.
17. Rampazzi L., Andreotti, A., Bonaduce, I., Colombini, M.P., Colombo, C., Toniolo, L., "Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments", Talanta 63 (2004) 967-977.
18. Gratziu, C., Jenkins, I.D., Middleton, A.P., "Dati preliminary sulle relazioni fra patine e polycromia nei fregi del Mausoleo di Alicarnasso", International Symposium-The Oxalate Films: origin and significance in the conservation of works of art, Milano 1989, 317-326.

19. Frantzi, G., Frantzikinaki, K., Panou, A., Papakonstantinou, E., Maridaki, A., Pouli, P., Fotakis, C., "Analytical studies to investigate the safeguarding of the original surfaces upon laser cleaning interventions at the Athens Acropolis monuments", The eleventh conference on Lasers in the Conservation of Artworks (LACONA XI), Krakow, Poland, 2016.
20. Del Monte, M., Sabbioni, C., & Zappia, G., "The origin of calcium oxalates on historical buildings, monuments and natural outcrops", *The Science of the Total Environment*, 67 (1987) 17-39.
21. Krumbein, W., Urzi., "Biodeterioration processes of monuments as a part of global climate change", International UNESCO- RILEM Congress on the Conservation of Stone, Paris, 1993, 558-568.
22. Jenkins, I., Middleton, A., "Paint on the Parthenon Sculptures", B.S.A., v.83, Athens, 1988.
23. Kouzeli, K., Beloyiannis N., Toliass, Chr., Dogani, Y., " Monochromatic layers with and without oxalates on the Parthenon, International Symposium-The Oxalate Films: origin and significance in the conservation of works of art, Milano 1989, 327-335.
24. Maravelaki- Kalaitzaki, P., "Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erectheum (Acropolis, Athens): characterization and origin", *Analytica Chimica Acta* 532 (2005) 187-198.
25. Κουζέλη, Κ., «Στρώματα στις επιφάνειες των ασβεστιτικής φύσης λίθινων μνημείων και γλυπτών», Λίθος, Ημερίδα Συντήρησης, Θεσσαλονίκη, 2008, 11-26.
26. Polikreti, K., Maniatis, Y., "Micromorphology, composition and origin of the orange patina on the marble surfaces of Propylaea (Acropolis, Athens), *The Science of the Total Environment* 308 (2003) 111-119.
27. Μαλλούχου-Τufano, Φ., Η αναστήλωση των αρχαίων μνημείων στη νεώτερη Ελλάδα (1834-1939) : το έργο της εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας και της Αρχαιολογικής Υπηρεσίας, Η εν Αθήναις Αρχαιολογική Εταιρεία, 1998, 63-64.
28. Μπούρας, Χ., «Αυστηρή και χαλαρή τήρηση αρχών στις αναστηλώσεις των αρχαίων μνημείων στην Ελλάδα», Ενημερωτικές ειδήσεις από την αναστήλωση των μνημείων της Ακρόπολης, 2009, τεύχος 9, 2009.
29. Σκουλικίδης, Θ., Παπακωνσταντίνου, Ε., «Τεχνητή πάτινα», Μελέτη Αποκατάστασης του Παρθενώνος , Τόμος 2<sup>α</sup>, Αθήνα, 1989, 213, ΥΠ.ΠΟ, ΕΣΜΑ.
30. Σκουλικίδης, Θ., Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, Ηράκλειο, 2000, 261-265.
31. Doganis, Y., Galanos, A., "Calcium oxalate patina for new white marble infills", *Le pietre nell' Architettura: Struttura e Superfici*, Bressanone, 1991, 559-565.
32. Skoulikidis, T., Papakonstantinou, E., Kritikou, E., & Tsangalidis, G., "Production of artificial patinas on the surface of new marbles used for the restoration of ancient monuments and on the surface of white cement copies of statues", *Conservation of stone and other materials*, Paris, 1993, v.2, 664-651.
33. Αγγελακοπούλου, Ε., «Τεχνητή πάτινα στα μνημεία της Ακρόπολης», 2017, (δακτυλόγραφη έκθεση, Αρχείο ΥΣΜΑ). Αρ. Πρωτ. 70141/414/08.03.2017.

### **Πειραματικό Μέρος**

1. Matteini, M., "Gli ossalati artificiali nella conservazione dei dipinti murali e dei manufatti lapidei di natura calcarea", *OPD*, Firenze, 1999, 11, 30-38.
2. Παπακωνσταντίνου, Ε., «Φυσικοχημικές παρατηρήσεις στη δυτική ζωφόρο του Παρθενώνα», Μελέτη Αποκατάστασης του Παρθενώνος, 1994, τ.3γ, Αθήνα, 17-64.
3. Jenkins, I., Middleton, A., "Paint on the Parthenon Sculptures", B.S.A., v.83, Athens, 1988.
4. Doganis, Y., Galanos, A., "Calcium oxalate patina for new white marble infills", *Le pietre nell' Architettura: Struttura e Superfici*-Bressanone, 1991, 559-565.
5. King, H., Mattner, D., Plumper, O., Geisler, Th., Puntis, Andrew, "Forming cohesive calcium oxalate layers on marble surfaces for stone consolidation", *Crystal Growth and Design* 2014, 14, 3910-3917.
6. Burgos-Cara, A., Ruiz-Agudo, E., Rodriguez-Navarro, C., "Effectiveness of oxalic acid treatments for the protection of stone surfaces, *Materials and Design* 115 (2017) 82-92.

7. Mudronja, D., Vanmeert, F., Hellemans, K., Fazinic, S., Janssens, K., Tiblajas, D., Rogosic, M., Jakovljevic, S., "Efficiency of applying ammonium oxalate for protection of monumental limestone by poultice, immersion and brushing methods", *Applied Physics A*(2013) 111:109-119.
8. Cezar, T.M., "Calcium Oxalate: A surface treatment for limestone", *Journal of Conservation and Museum Studies*, 4, p. 6.
9. Doherty, B., Pamplona, M., Selvaggi, R., Miliani, C., Matteini, M., Sgamellotti, A., Brunetti, B., "Efficiency and reesistance of the artificial oxalate protection treatment on marble against chemical weathering", *Applied Surface Science* 253 (2007) 4477-4484.
10. Biscontin, G., Bakolas, A., Zendri, E., Longega, G., "Evaluation of the reactivity of calcium oxalate films on carbonatic stone", *II International Symposium-The oxalate films in the Conservation of works of art- Milan, 1996*, 271-284.
11. Πλίνιος ο Πρεσβύτερος, *Περί της Αρχαίας Ελληνικής Ζωγραφικής*, 35<sup>ο</sup> βιβλίο της Φυσικής Ιστορίας, μτφρ. Τ. Ρούσσοσ, Α. Λεβίδης, Αθήνα, 1994.
12. Forbes, R., *Studies in Ancient Technology*, τομ.ΙΙΙ, Leiden, 1965
13. Αλεξοπούλου, Α., Χρυσουλάκης, Γ., *Θετικές επιστήμες και έργα τέχνης*, Εκδόσεις Γκόννη, Αθήνα 1993, σ. 22-30, 60.
14. Βιτρούβιος, *Περί Αρχιτεκτονικής* (Βιβλία Ι-V, VI-X), VII (7.7.1), Μτφρ. Λέφας, Αθήνα, 2000.
15. Vega, E.D., Vasquez, E., Diaz, J.R.A, Masuelli, A.M., "Influence of the Ionic Strength in the Intrinsic Viscosity Of Xanthan Gum. An Experimental Review", *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 2015, Vol. 3, No. 1, 12-18.
16. <http://el.winesino.com/alternative-medicine/herbs-alternative-medicine/1013144901.html>
17. Στ. Παπουτσοπούλου, *Παραγωγή ξανθάνης από βελτιστοποιημένα στελέχη του βακτηρίου Xanthomonas Campestris. Καθαρισμός και μελέτη της ισομεράσης της 6-φωσφορικής μαννόζης*, Διδακτορική Διατριβή, ΑΠΘ, 1996.
18. Κορρές, Μ., Μπούρας, Χ., *Μελέτη Αποκαταστάσεως του Παρθενώνος*, Αθήνα 1983.
19. Τανούλας, Τ., Ιωαννίδου, Μ., Α. Μωραΐτου, *Μελέτη Αποκαταστάσεως των Προπυλαίων*, τ.1, Αθήνα, 1994.
20. Παπανικολάου, Α., *Η Αποκατάσταση του Ερεχθείου* (1979-1987), τ.1, Αθήνα, 2012.
21. Ζιρώ, Ζ., *Μελέτη Αποκαταστάσεως του ναού της Αθηνάς Νίκης*, τ.1, Αθήνα, 1994.
22. Belmin –Verges V., Heritage A, Bourges, A., "Powdered cellulose Poultices in Stone and Wall Painting Conservation. Myths and Realities", *Studies in Conservation* 56 (2011) 281-297.
23. Belmin –Verges V., Siedel, H., "Desalination of masonries and monumental sculptures by Poulticing: A Review", *Restoration of Buildings and Monuments*, Vol. 11, No 6, 391-408 (2005).
24. Αλεξοπούλου Α., Ιωακείμογλου Ε., Μοίρα Π., *Ανάλυση των υλικών κατασκευής των ζωγραφικών έργων με φυσικοχημικές τεχνικές*, Αθήνα, 1992, Εκδόσεις Γκόννη, σ.16-27.
25. Μοροπούλου Α., *Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών. Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών. Επιστήμη και Τεχνική Υλικών*, 7<sup>ο</sup> εξαμήνου Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2011, σ. 255-270.
26. Moropoulou, A., Labropoulos, K., Delegou, E., Karoglou, M., Bakolas, A. "Non-destructive techniques as a tool for the protection of built cultural heritage", *Construction and Building Materials*, v. 48, 2013, p. 1222-1239.
27. E.T. Delegou, N.P. Avdelidis, E. Karaviti, A. Moropoulou, "NDT&E techniques and SEM-EDS for the assessment of cleaning intervention on pentelic marble surface", *J. X-Ray Spectrometry*, 37 (2008), 435-443.
28. Ντούτση Ι., *Χαρακτηρισμός και διάγνωση της φθοράς των δομικών υλικών του ναού του Ηφαίστου στο Θησείο με ενόργανες και αναλυτικές τεχνικές*, Μεταπτυχιακή εργασία ΔΠΜΣ, Προστασία Μνημείων, ΕΜΠ, 2016.
29. Μοροπούλου, Α., *Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών. Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών. Επιστήμη και Τεχνική Υλικών*, 7<sup>ο</sup> εξαμήνου Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2011, σ. 421-429.
30. Αλεξοπούλου, Α., Χρυσουλάκης, Γ., *Θετικές επιστήμες και έργα τέχνης*, Εκδόσεις Γκόννη, Αθήνα 1993, σ. 61-80.
31. Ορφανάκος, Β., *Χρωματομετρία, Βασικές Αρχές*. Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, Αθήνα, 2004.

32. <https://opentextbc.ca/graphicdesign/chapter/colour-science/>
33. Μοροπούλου Α., Χαρακτηρισμός, Έλεγχος ποιότητας δομικών υλικών και έργων, Δομικά Υλικά, 9<sup>ο</sup> εξάμηνο, ΕΜΠ, Αθήνα, 2012, σ.124-126.
34. Καρόγλου, Μ., Βελτιστοποίηση της μέτρησης χρώματος ζωγραφικών έργων τέχνης μέσω αντιστρεπτής φωτογραφικής διαφάνειας, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, 1997.
35. Shamai, R., Andelman, D., Berge, B and Hayes, R., "Water, electricity, and between... On electrowetting and its applications," *Soft Matter*, vol. 4, no. 1, p. 38, 2008.
36. [docplayer.gr/47945193-6-o-mathima-epifaneiaki-tasi.html](http://docplayer.gr/47945193-6-o-mathima-epifaneiaki-tasi.html)
37. Rodriguez-Navarro, C., Rodriguez-Gallego, M., Chekroun, K.B., Gonzalez-Munoz, M.T. 2003. Conservation of ornamental stone by *Mycococcus xanthus* – induced carbonate biomineralization. *Applied and Environmental Microbiology* 64: 2182-2193.
38. Daskalakis, I. M., Rigas, F., Bakolas, A., Magoulas, A., Kotoulas, G., Katsikis, I., Karageorgis, P.A., Mavridou, A., "Vaterite bio-precipitation induced by *Bacillus pumillus* isolated from a solutional cave in Paiania, Athens, Greece", *International Biodeterioration and Biodegradation* 99(2015) 73-84.
39. Pecsok/Shields/Cairns/McWilliam, Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980.
40. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., "molecular Vibrations the theory of Infrared and Raman Vibration Spectra", Dover, NY, 1994.
41. Χειλάκου Ε., Η εφαρμογή των φασματοσκοπικών και μη καταστρεπτικών μεθόδων στον χαρακτηρισμό, τον έλεγχο φθοράς και τη συντήρηση-αποκατάσταση ιστορικών έργων, Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2011.
42. Edwards.G.H., Farwell, W.D., Jenkins, R., Seaward, D.R.M., "Vibrational Raman Spectroscopic Studies of Calcium Oxalate Monohydrate and Dihydrate in Lichen Encrustations on Renaissance Frescoes", *Journal of Raman*, Vol.23, 185-189 (1992).
43. Belmin –Verges V., Heritage A, Bourges, A., "Powdered cellulose Poultices in Stone and Wall Painting Conservation. Myths and Realities", *Studies in Conservation* 56 (2011) 281-297.
44. Belmin –Verges V., Siedel,H., "Desalination of masonries and monumental sculptures by Poulticing: A Review", *Restoration of Buildings and Monuments*, Vol. 11, No 6, 391-408 (2005).
45. Rodriguez-Navarro, J., Grossi, A., "Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions" *Journal of Cultural Heritage*, v.8, 1, 2007,32-43.

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ**

### **Γενικό Θεωρητικό Μέρος**

- Εικ. 1. Αποσάθρωση αργιλοπυριτικής φλέβας. (Αρχείο ΥΣΜΑ).
- Εικ. 3. Περικρυσταλλική φθορά. (Αρχείο ΥΣΜΑ).
- Εικ. 4. Σχηματισμός μαύρης κρούστας. (Αρχείο ΥΣΜΑ).
- Εικ. 5. Εφαρμογή κονίας Meyer. (Αρχείο ΥΣΜΑ).

### **Ειδικό Θεωρητικό Μέρος**

- Εικ. 1. Άποψη του ναού του Ολυμπίου Διός από νότια.
- Εικ. 2. Τμήμα της Πύλης του Αδριανού.
- Εικ. 3. Φωτογράφιση από δυτικά του Παρθενώνα από τον W. Hege, 1929. (Βιβλιογραφία Νο11).
- Εικ. 4. Άποψη του Παρθενώνα από δυτικά. (Αρχείο ΥΣΜΑ).
- Εικ. 5. Φωτογραφία σε οπτικό μικροσκόπιο από μάρμαρο με επιφανειακά στρώματα. (Βιβλιογραφία Νο 11).
- Εικ. 6. Τμήμα της βόρειας πλευράς του Παρθενώνα, από το εσωτερικό του μνημείου, μετά την αναστήλωση. (Αρχείο ΥΣΜΑ).
- Εικ. 7. Νέο μάρμαρο, σε σπόνδυλο του πέμπτου κίονα της νότιας πλευράς του Παρθενώνα πριν και μετά την τεχνητή πάτινα. (Βιβλιογραφία Νο 30).

### **Πειραματικό μέρος**

- Εικ. 1. Σιέννα Ωμή Ιταλίας.
- Εικ. 2. Όμπρα Ψημένη Κύπρου.
- Εικ. 3. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα (αλυσίδα) της ξανθάνης.
- Εικ. 4. Κόμμι Ξανθάνης.
- Εικ. 5. Κατά την κατεργασία των μαρμάρινων επιφανειών:Ανάδευση του αιωρήματος σε μαγνητικό αναδευτήρα.
- Εικ. 6. Τα δοκίμια μαρμάρου πριν την κατεργασία.
- Εικ. 7. Κατεργασία με επίθεμα.
- Εικ. 8. Arbocel BC1000.
- Εικ. 9. Τα δοκίμια μαρμάρου μετά τη κατεργασία.
- Εικ. 10. Στερεομικροσκόπιο Leica MZ6.
- Εικ. 11. Ψηφιακό Οπτικό μικροσκόπιο i\_scope moritex.
- Εικ. 12. Σχηματική αναπαράσταση του ενιαίου χρωματικού χώρου CIELab.
- Εικ. 13. Φασματοφωτόμετρο τύπου Doctor Lange LM6 159-160.
- Εικ. 14. Απεικόνιση της στατικής γωνίας επαφής.
- Εικ. 15. Κατά την ηχοβόλιση των δοκιμίων στο λουτρό υπερήχων.
- Εικ. 16. Η συσκευή Ramap. Τοποθέτηση του μαρμάρινου δοκιμίου προς εξέταση.
- Εικ. 17. Περιοχή εξέτασης - Απεικόνιση του φάσματος σε Η/Υ.
- Εικ. 18. Τα δοκίμια μαρμάρου Διονύσου πριν και μετά την προσομοίωση τεχνητής πάτινας.
- Εικ. 19. Η επιφάνεια του μαρμάρου πριν την κατεργασία σε μεγεθύνσεις 30x, 50x, 120x.
- Εικ. 20. Η επιφάνεια του μαρμάρου μετά την κατεργασία σε μεγεθύνσεις 30x, 50x, 120x.
- Εικ. 21. Περιοχές της επιφάνειας του μαρμάρου πριν την κατεργασία.
- Εικ. 22. Η επιφάνεια του μαρμάρου πριν την κατεργασία σε μεγέθυνση 30x, 50x, 120x.
- Εικ. 23. Φάσμα Ramap σε περιοχή μη κατεργασμένου μαρμάρου.
- Εικ. 24. Κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M.
- Εικ. 25. Κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M.
- Εικ. 26. Κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.
- Εικ. 27. Κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.
- Εικ. 28. Κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M.
- Εικ. 29. Κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M.
- Εικ. 30. Κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.
- Εικ. 31. Κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.

- Εικ. 32. Φάσμα Raman της ξανθάνης.
- Εικ. 33. Φάσματα Raman των γουεβελίτη και γουεδελίτη [42].
- Εικ. 34. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 0,1M και εφαρμογή με πινέλο.
- Εικ. 35. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 0,1M και εφαρμογή με επίθεμα.
- Εικ. 36. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 0,1M και ξανθάνη.
- Εικ. 37. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με πινέλο.
- Εικ. 38. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με επίθεμα.
- Εικ. 39. Φάσμα δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό οξύ 1M και ξανθάνη.
- Εικ. 40. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο.
- Εικ. 41. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 2,5 κ.β. και εφαρμογή με επίθεμα.
- Εικ. 42. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και ξανθάνη.
- Εικ. 43. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο.
- Εικ. 44. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και εφαρμογή με επίθεμα.
- Εικ. 45. Φάσμα Raman δείγματος κατεργασμένου με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και κόμμι ξανθάνης.
- Εικ. 46. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M.
- Εικ. 47. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M.
- Εικ. 48. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.
- Εικ. 49. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.
- Εικ. 50. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M.
- Εικ. 51. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M.
- Εικ. 52. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.
- Εικ. 53. Τεχνητή πάτινα μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.
- Εικ. 54. Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M.
- Εικ. 55. Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M.
- Εικ. 56. Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β.
- Εικ. 57. Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β.
- Εικ. 58. Συνολική μεταβολή χρώματος στα δοκίμια μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και 1M.
- Εικ. 59. Συνολική μεταβολή χρώματος στα δοκίμια μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β και 5% κ.β.
- Εικ. 60. Φάσμα Raman της σιέννας ωμής.
- Εικ. 61. Φάσμα Raman της όμπρας ψημένης.
- Εικ. 62. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και εφαρμογή με πινέλο.
- Εικ. 63. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και εφαρμογή με επίθεμα.
- Εικ. 64. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 0,1M και ξανθάνη.
- Εικ. 65. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με πινέλο.
- Εικ. 66. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και εφαρμογή με επίθεμα.
- Εικ. 67. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό οξύ 1M και ξανθάνη.
- Εικ. 68. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο.
- Εικ. 69. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και εφαρμογή με επίθεμα.
- Εικ. 70. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 2,5% κ.β. και ξανθάνη.
- Εικ. 71. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και εφαρμογή με πινέλο.
- Εικ. 72. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και εφαρμογή με επίθεμα.



- Εικ. 73. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο 5% κ.β. και κόμμι ξανθάνης.
- Εικ. 74. Δοκίμιο μαρμάρου χωρίς κατεργασία.
- Εικ. 75. Τα δοκίμια μαρμάρου μετά την κατεργασία χωρίς χρωστικές.
- Εικ. 76. Τα δοκίμια μαρμάρου μετά την κατεργασία με χρωστικές.
- Εικ. 77. Γραφική παράσταση της αθροιστικής ποσοστιαίας μεταβολής της μάζας των μαρμάρινων δοκιμίων με κατεργασία οξαλικού οξέος 0,1 Μ.
- Εικ. 78. Γραφική παράσταση της αθροιστικής ποσοστιαίας μεταβολής της μάζας των μαρμάρινων δοκιμίων με κατεργασία οξαλικού οξέος 1Μ.
- Εικ. 79. Γραφική παράσταση της αθροιστικής ποσοστιαίας μεταβολής της μάζας των μαρμάρινων δοκιμίων με κατεργασία οξαλικού αμμωνίου 2,5% κ.β.
- Εικ. 80. Γραφική παράσταση της αθροιστικής ποσοστιαίας μεταβολής της μάζας των μαρμάρινων δοκιμίων με κατεργασία οξαλικού αμμωνίου 5% κ.β.
- Εικ. 81. Η επιφάνεια του μαρμάρου χωρίς κατεργασία μετά την ηχοβόλιση (40x).
- Εικ. 82. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 83. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 84. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 85. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 86. Η επιφάνεια του μαρμάρου χωρίς κατεργασία, μετά την ηχοβόλιση σε μεγέθυνση (50x).
- Εικ. 87. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 88. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 89. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 90. Τεχνητή πάτινα μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 91. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 92. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση
- Εικ. 93. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 94. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 95. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 96. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 97. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 98. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 99. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 100. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση
- Εικ. 101. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.
- Εικ. 102. Φάσμα τεχνητής πάτινας μετά την ηχοβόλιση.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

### Γενικό Θεωρητικό Μέρος

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του μαρμάρου.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών προσδιορισμού μέτρου ελαστικότητας του πεντελικού μαρμάρου.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών προσδιορισμού του λόγου Poisson του πεντελικού μαρμάρου.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών πεντελικού μαρμάρου σε ανεμπόδιστη θλίψη.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών εφελκυστικής αντοχής πεντελικού μαρμάρου.

### Πειραματικό μέρος

Πίνακας 1. Τα χαρακτηριστικά των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 2. Περιοχές στα μνημεία της Ακρόπολης όπου εφαρμόστηκε ψηφιακή οπτική μικροσκοπία και φασματοφωτόμετρο.

Πίνακας 3. Δοκίμιο 1. Αναλογία χρωστικών στο διάλυμα κατεργασίας σε κάθε περιοχή.

Πίνακας 4. Αναλογία χρωστικών στο διάλυμα κατεργασίας σε κάθε δοκίμιο.

Πίνακας 5. Υλικά κατεργασίας χωρίς χρωστική.

Πίνακας 6. Υλικά κατεργασίας με χρωστική.

Πίνακας 7. Οι περιοχές στα μνημεία της Ακρόπολης όπου πραγματοποιήθηκε ψηφιακή οπτική μικροσκοπία σε μεγέθυνση 30x, 50x και χρωματομετρία.

Πίνακας 8. Χρωματικές παράμετροι περιοχών στα μνημεία της Ακρόπολης.

Πίνακας 9. Χρωματικές παράμετροι του αρχαίου μαρμάρου.

Πίνακας 10. Χρωματικές παράμετροι της επιδερμίδας.

Πίνακας 11. Χρωματικές παράμετροι του νέου μαρμάρου.

Πίνακας 12. Χρωματικές παράμετροι της επιφάνειας των δοκιμών πριν την κατεργασία.

Πίνακας 13. Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων του αρχαίου και χωρίς κατεργασία μαρμάρου.

Πίνακας 14. Συνολική διαφορά χρώματος μεταξύ αρχαίου και νέου μαρμάρου.

Πίνακας 15. Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας των δοκιμών μετά την κατεργασία.

Πίνακας 16. Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας των δοκιμών πριν την κατεργασία.

Πίνακας 17. Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας των δοκιμών μετά την κατεργασία χωρίς την προσθήκη χρωστικών.

Πίνακας 18. Χαρακτηριστικές κορυφές του γουεβελίτη ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) και του γουεδελίτη ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) από χαρακτηριστικά φάσματα Raman [42].

Πίνακας 19. Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας μετά την κατεργασία.

Πίνακας 20. Συνολική χρωματική διαφορά  $\Delta E$  μετά τη δημιουργία τεχνητής πάτινας από τις τιμές που λήφθηκαν επί τόπου στα μνημεία στο αρχαίο μάρμαρο.

Πίνακας 21. Υπολογισμός στατικής γωνίας επαφής

Πίνακας 22. Μέση τιμή της ποσοστιαίας μεταβολής της μάζας των μαρμάρινων δοκιμών μετά την ηχοβόλιση.

Πίνακας 23. Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας μετά το πέρας της ηχοβόλισης.

Πίνακας 24. Μέση τιμή των χρωματικών παραμέτρων της επιφάνειας μετά την κατεργασία.