

ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑ

ΤΕΧΝΕΣ



Ο ΑΝΘΡΩΠΟΣ ΜΠΡΟΣΤΑ ΣΤΟΝ ΧΡΟΝΟ

Οργάνωση αφιερώματος και επιμέλεια κειμένων:
Ιωάννης Πετρόπουλος

Τεύχος 75

Απρίλιος - Μάϊος - Ιούνιος 2000

Εκδότης - Διευθυντής

Άννα Λαμπράκη
Αναγνωσταπούλου 5

Συντακτική Επιτροπή

Γιούλη Βελισσαροπούλου
Αντρέας Ιωαννίδης
Άννα Λαμπράκη

Καλλιτεχνική Επιμέλεια

Μαριάννα Στρατασιάκη

Επιμέλεια-Διαφήμιση

Δημήτρης Αμηνίδης

Διόρθωση κειμένων: Κ. Τσιφόρης

Αγγλική απόδοση περιλήψεων: Θέτη Ξανθάκη

ΤΡΙΜΗΝΙΑΙΟ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ

Γραφείο Σύνταξης & Αρχείο: Πλάτεια Καρύτη 10,
102 37 ΑΘΗΝΑ, Τηλ.: 3253246 & 3219957, Fax: 3219957,
www.archaiologia.gr

Ιδιοκτησία: ΑΘΗΝΑΪΚΑ ΝΕΑ Α.Ε. - ΙΔΡΥΜΑ
ΜΕΛΕΤΩΝ ΛΑΜΠΡΑΚΗ - Copyright ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑ

Εποπτική επιτροπή

Η. Αητωίτη, Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Paris I,
Ομότιμος Πρόεδρος.

Ν. Γαλιούρης, τ. Γενικός Επιθεωρητής Αρχαιο-
τήτων.

Α. Di Vita, Διευθυντής της Ιταλικής Αρχαιολο-
γικής Σχολής Αθηνών.

Η. Ιμπανιαλι, τ. Διευθυντής της Αμερικανικής
Σχολής Κλασικών Σπουδών Αθηνών.

Η. Κυβελίτς, τ. Διευθυντής του Γερμανικού
Αρχαιολογικού Ινστιτούτου Αθηνών.

Γ. Λάββας, Καθηγητής Ιστορίας της Τέχνης και
Πολιτισμικής Κληρονομιάς Πανεπιστημίου Αθηνών.

Ο. Ρισαρέ, τ. Διευθυντής της Γαλλικής Αρχαιολο-
γικής Σχολής Αθηνών.

Σ. Φιλιππίδης, τ. Υπεύθυνος των Προγραμμάτων
Αρχαιομετρίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Εκτύπωση ΟΨΕΑ: LINDRA Ε.Π.Ε.

Διαχωρισμοί - Ενθέσεις: TEXT & COLOR

Συνδρομή ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑ, Χρ. Λαδά 3.

102 37 ΑΘΗΝΑ, Τηλ. 3686478

E-mail: syndrom@doh.net.gr

• Τα κείμενα που στέλνονται στο περιοδικό πρέπει να
είναι γραμμένα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή (δικτύ-
ται) ή δακτυλόγραφα. Είτε δημοσιεύονται είτε όχι,
τα κείμενα δεν επιστρέφονται.

• Οι συγγραφείς των άρθρων είναι υπεύθυνοι για τις
απόψεις τους.

• Η σύνταξη διατηρεί το δικαίωμα να επιφέρει φραστι-
κές μεταβολές στο δημοσιεύσιμο κείμενο.

• Απαγορεύεται η αναδημοσίευση κειμένων, ή μέρους
τους, χωρίς την άδεια του εκδότη.



Κουφόδρα σε λειτουργία. Α.Α.Σ., Αγορά.



Αστρονομικοί Πίνακες Πτολεμαίου.

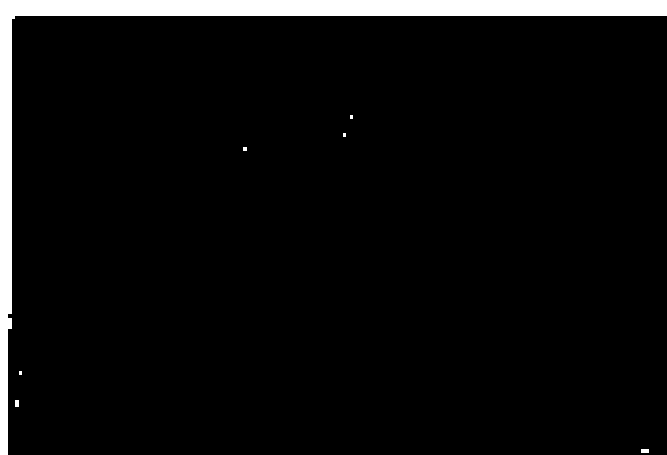
6 Το πέρασμα του χρόνου στο Βυζάντιο
Ιωάννης Πετρόπουλος



8 «Ξέρουν ότι είναι Χριστούγεννα;»
Χρόνος και ταυτότητα στο Βυζάντιο της όγδοης ημέρας
Antony Bryer



16 Η μέτρηση του χρόνου στο Βυζάντιο
Θύμιος Νικολαΐδης



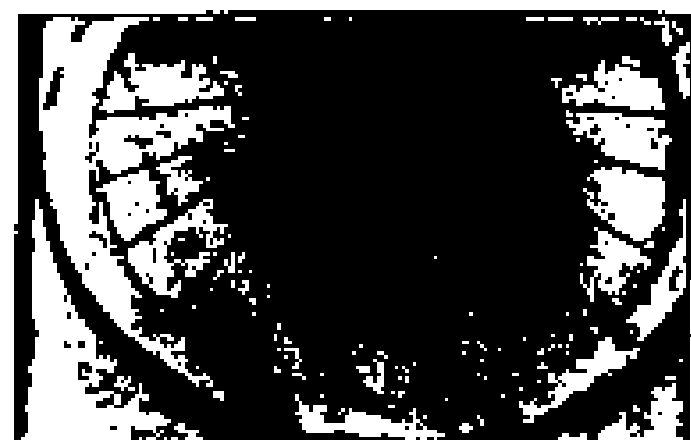
23 Το τέλος του χρόνου στο Βυζάντιο
Paul Magdalino



32 Το παρελθόν του μέλλοντος
Γιώργος Θ. Καλόφωνος



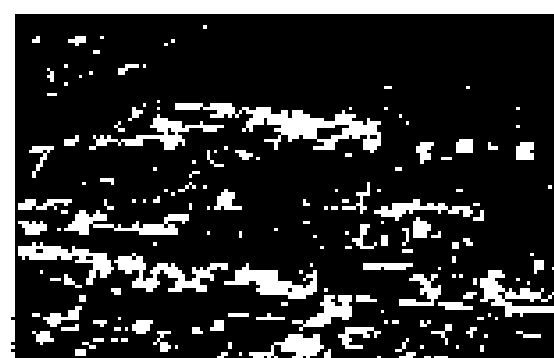
39 Ο άχρονος χρόνος της Ομιλητικής
στη μεσοβυζαντινή περίοδο
Νίκη Τσιρώνη



46 Ηλιακά ρολόγια στη Βυζαντινή
Ελλάδα: Ανάλημμα ή ανάθεμα;
Mary Lee Coulson

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

- 55** Οι γαλλικές ανασκαφές στη Βηρυτό
Catherine Aubert



- 61** Η ακρόπολη της Σπάρτης: Προτάσεις για μια επίσκεψη στον αρχαιολογικό χώρο
Γεωργία Κακούρου-Χρόνη



- 65** Η ταυτότητα των νεκρών στους βασιλικούς τάφους της Βεργίνας
Τριαντάφυλλος Παπαζώης

- 69** Οι αιγυπτιακές κούκλες του Μουσείου Μπενάκη
Σοφία Τσουρινάκη - Roberta Cortopassi



- 80** Ο Cesare Brandi και η Θεωρία της συντήρησης
Έβη Γαβριηλίδη



- 84** Νέο στοιχείο για τη μορφή του κτιρίου Καλλέργη στο Άργος
Βασίλης Κ. Δωροβίνης



- 88** Αρχαία λατομεία Πάρου: Κέντρο Τέχνης και Πολιτισμού του Αιγαίου
Ανδρέας Κεραμίδης

- 91** Βυζαντινό Μουσείο Βέροιας
Κλεοπάτρα Θεολογίδου

- 97** Απομάκρυνση επικαθίσεων από την οξειδωση μπρούντζινων συνδέσμων σε μαρμάρινα γλυπτά και μνημεία
Βασιλείος Ν. Λαμπρόπουλος - Αικατερίνη Θ. Φραντζικινάκη



- 102** Ψηφιακή συντήρηση: Η συμβολή της ψηφιακής τεχνολογίας στη συντήρηση αρχαιοτήτων και έργων τέχνης
Αθανάσιος Βέλιος

- 107** Βυζαντινή και Μεταβυζαντινή Συλλογή Χανίων
Μιχάλης Ανδριανάκης - Σουζάνα Χούλια



- 109** Αναλυτικό Πρόγραμμα Σπουδών (Β' Μέρος)
Νικόλαος Θ. Χολέβας



- 113** Αρχαιολογικά

- 126** Πληροφορική: Δύο νέα προϊόντα ηλεκτρονικής έκδοσης αρχαιολογικού περιεχομένου (Μέρος 2α)
Κατερίνα Χαρατζοπούλου

- 128** Αρχαιομετρικά Νέα

- 129** Τα επτά θαύματα του κόσμου
Μαρίζα Ντεκάστρο

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΠΡΟΥΝΤΖΙΝΩΝ ΣΥΝΔΕΣΜΩΝ ΣΕ ΜΑΡΜΑΡΙΝΑ ΓΛΥΠΤΑ ΚΑΙ ΜΝΗΜΕΙΑ

Βασίλειος Ν. Λαμπρόπουλος

Δρ. Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π., Καθηγητής Εφαρμογών Τ.Ε.Ι. Αθήνας

Αικατερίνη Θ. Φραντζικινάκη

Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης Τ.Ε.Ι. Αθήνας

Στην ελληνική αρχιτεκτονική, για να εξασφαλιστεί η ακινησία των λίθων των μνημείων, συνέδεαν τους δομικούς λίθους, σπανιότερα κατά την Αρχαϊκή εποχή και συχνότερα κατά τις επόμενες περιόδους, με συνδέσμους.

Στα περισσότερα μνημεία από πωρόλιθο ή μάρμαρο, η χρήση συνδέσμων έχει γίνει κατά τη διάρκεια της κατασκευής τους ή μεταγενέστερα, κατά τη διάρκεια αναστηλωτικών εργασιών.

Είδη των συνδέσμων.

Οριζόντια και κατακόρυφη

σύνδεση των λίθων

Οι σύνδεσμοι ήταν ξύλινοι, σιδερένιοι, χαλύβδινοι, μπρούντζινοι ή ορειχάλκινοι, και η χρήση τους είχε σκοπό τη συγκράτηση των δομικών στοιχείων των μνημείων μεταξύ τους. Για την αποφυγή της διάβρωσης των συνδέσμων, κυρίως των σιδερένιων, από την υγρασία του περιβάλλοντος, που θα είχε ως

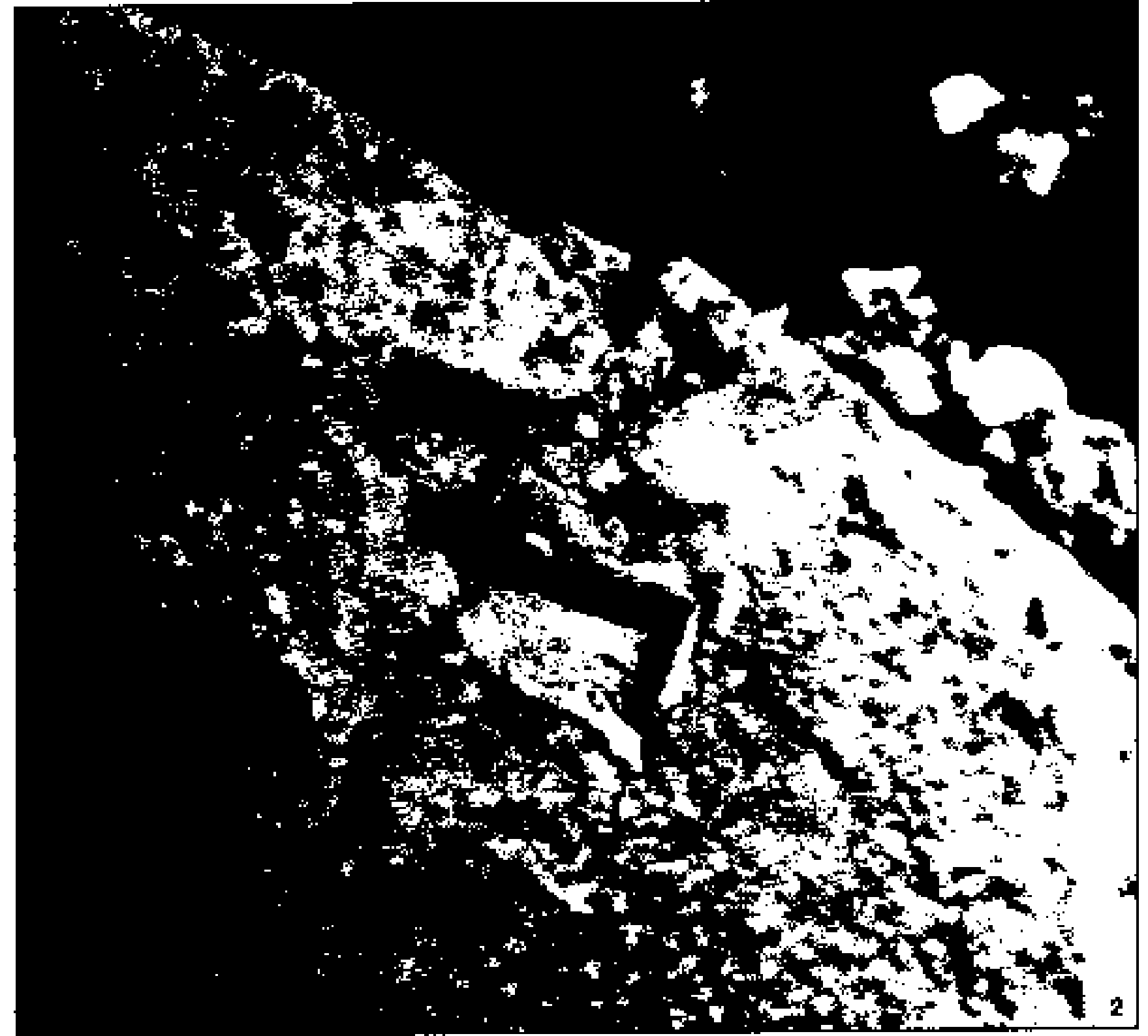
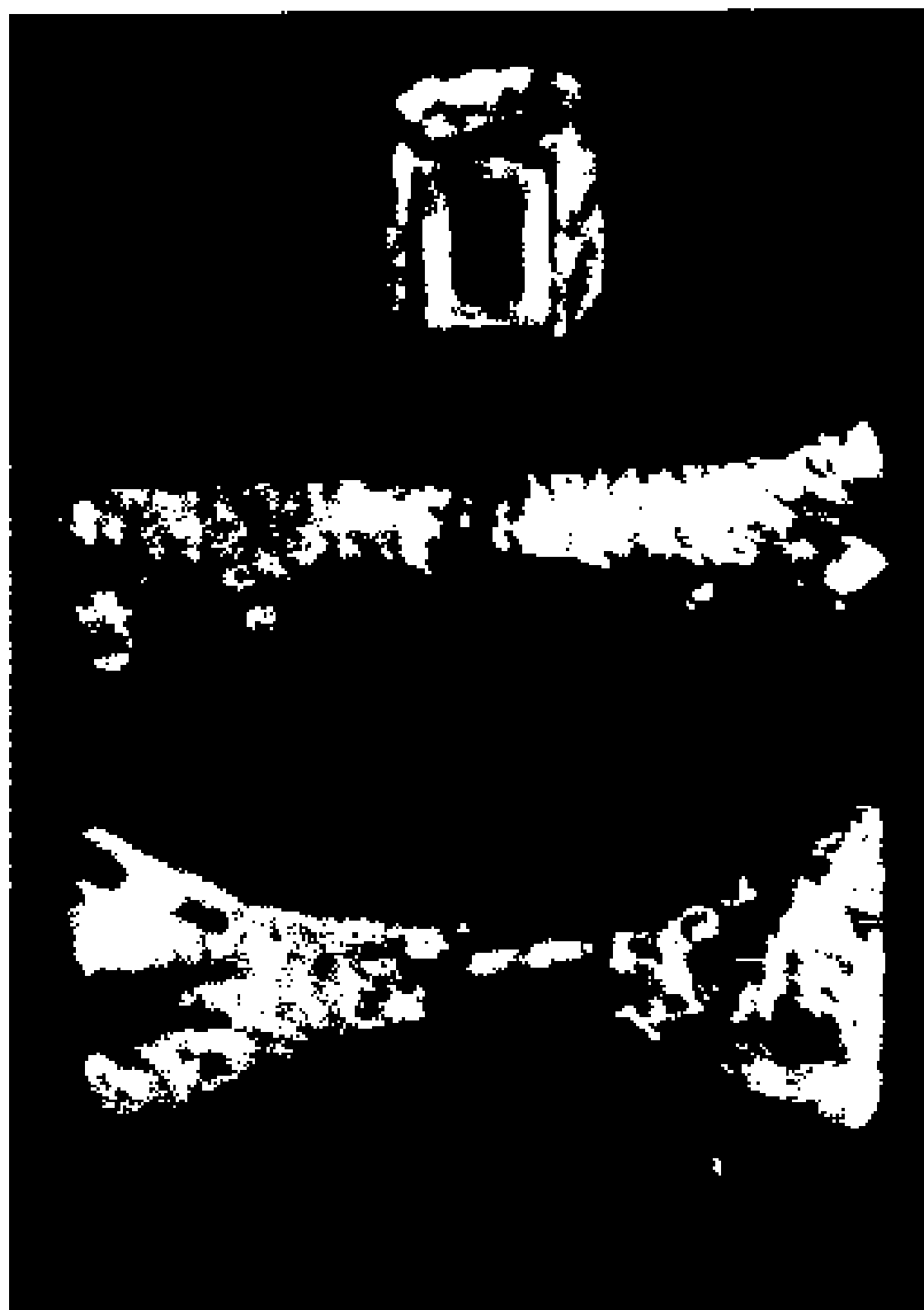
αποτέλεσμα τη διόγκωσή τους και τη ρήξη του γύρω υλικού, τους εκάλυπταν με μόλυβδο.

Η σύνδεση των λίθων γινόταν τόσο οριζόντια όσο και κατακόρυφα. Στο πάνω μέρος της οριζόντιας επιφάνειας των λίθων λαξεύονταν τόρμοι (= κοιλώματα), ανάλογα με το σχήμα του συνδέσμου.

Οι τύποι των συνδέσμων που χρησιμοποιούνταν στην οριζόντια σύνδεση των λίθων είναι: α) πελεκίνος, β) ζητάμορφος, γ) διπλού ται, δ) πιόμορφος (εικ. 1, 2, Βιβλιογραφία 4).

1. Σύνδεσμοι από μπρούντζο με επικάλυψη από μόλυβδο (Θάσος).

2. Τόρμος μπρούντζινου συνδέσμου μολυβδοχοημένου.



Βιβλιογραφία

1. Marquand, A., *Greek Architecture*, New York 1909, σσ. 38-39.
2. Ουλάνδρος, Α., Τα υλικά δομής των αρχαίων Ελλήνων, τ. 2ος, Αθήνα 1958, σσ. 3-14, 19-28, 78-83, 175-202.
3. Dinsmoor, W., *The Architecture of Ancient Greece*, New York - London, σσ. 171-172, 174-175, 177.
4. Martin, R., *Manuel d'Architecture Grecque. I. Matériaux et Techniques*, Paris 1965, σσ. 232, 236, 238-296.
5. Boardman, J., Dorig, J., Fuchs, W., -mer, M., *The Art and Architecture of Ancient Greece*, London 1966.
6. Pridon, Th., "Removing stains from masonry" *The Old House Journal*, τ. 5, αρ. 4, Μάιος 1977.
7. Pecsok, R.L., Shields, L.D., Cairns, - McWilliam, I.G., Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση, Αθήνα 1980, σσ. 312-315, 520-527.
8. *The Deterioration and Conservation of Stone*, Unesco 1983, σσ. 76, 239, 252-260, 271, 280.
9. Amoroso, G.G., Fassina, V., *Stone decay and conservation*, Elsevier, 1983, σσ. 11-12, 282, 286-287, 291, 294-296.
10. Κορρές, Μ., Μπούρας, Χ., Μελέτη αποκατάστασης του Παρθενώνα, Αθήνα 1983, σσ. 97, 107-117, 296-300.
11. Σκουλιδής, Θ., Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία, Α', Διάβρωση και προστασία, Αθήνα 1985, σσ. 32-41, 63-69.
12. Βαρουφάκης, Γ., Έλεγχος υλικών στην κλασική αρχαιότητα - Τεχνικές προδιαγραφές του 4ου αι. π.Χ., ΕΛΟΤ, Αθήνα 1987.
13. Δασπόντες, Ι., Τεχνολογία δομικών υλικών, τ. 2ος, Πετρώματα - Αβρανή, Θεσσαλονίκη 1989, σσ. 11-12, 22-36.
14. Νικίτιν, Μ. Κ., Vasilieva, O., Cokubtsova, T. P. και Shardin, S. A., *Removal of copper salts of the marble*, Βολόγα 1991.
15. Μπατής, Γ., Μαυροπούλου, Τ., Οι τεχνικές και οι μέθοδοι ανάλυσης της φθοράς των υλικών στο εργαστήριο. Το Σεμινάριο "Η φθορά της πέτρας στο περιβάλλον των μνημείων", Ε.Μ.Π., 24-30 11.1991, σσ. 21-27.
16. Λαμπροπούλου, Β., *Διάβρωση και συντήρηση της πέτρας*, Αθήνα 1992, σσ. 7-11, 14-15, 20-22, 30-33, 44-46, 53-66.

Το σχήμα των συνδέσμων δεν αποτελεί ασφαλές κριτήριο χρονολόγησης των μνημείων, καθώς πολλά είδη χρησιμοποιήθηκαν διαχρονικά.

Από τα μέσα της Αρχαϊκής περιόδου και μετά, παρατηρείται η κατακόρυφη σύνδεση δύο λίθων με γόμφους: το κάτω ήμισυ κάθε γόμφου εισχωρούσε στον τώρμο που είχε λαξευτεί στην επάνω επιφάνεια του υποκείμενου λίθου, ενώ το άνω ήμισυ του στον τώρμο που είχε λαξευτεί αντίστοιχα στην κάτω επιφάνεια του υπερκείμενου λίθου.

Οι γόμφοι που χρησιμοποιήθηκαν στις επάλληλες στρώσεις των λίθων είχαν σχήμα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο.

Από το τέλος της Αρχαϊκής εποχής και σε όλη τη διάρκεια της Κλασικής, στη σύνδεση των σφονδύλων των κιόνων με γόμφους χρησιμοποιήθηκε ξύλινο σύστημα, που είχε στο κέντρο του περιστροφικό άξονα. Δύο συμμετρικοί κύβοι, οι οποίοι στένευαν ελαφρά προς τα κάτω, τοποθετούνταν σε τώρμους ανάλογων διαστάσεων, που είχαν ανοιχτεί στο κέντρο του σφονδύλου. Στο κέντρο των ξύλινων κύβων ανοιγόταν κυκλική οπή μικρής διαμέτρου με αρκετό βάθος, ώστε να τοποθετηθεί ο άξονας. Ο άξονας ονομαζόταν πόλος και οι κύβοι εμπόλια.

Κατά τη διάρκεια των αναστηλωτικών επεμβάσεων στα μνημεία χρησιμοποιήθηκαν σιδερένιοι, χαλύβδινοι, ορειχάλκινοι και μπρούντζινοι σύνδεσμοι, τοποθετημένοι σε κονίαμα, σκυρόδεμα, και μερικές φορές σε μόλυβδο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα μνημεία της Ακρόπολης, όπου το 1972 τοποθετήθηκαν ορειχάλκινοι σύνδεσμοι στην επάνω επιφάνεια του θριγκού των μακρών πλευρών του Παρθενώνα, κυρίως προς στα δυτικά. Στα Προπύλαια τέτοιοι σύνδεσμοι έχουν χρησιμοποιηθεί στις ορθομαρμάρωσεις στην κύρια αίθουσα και στο ναό της Αθηνάς Νίκης, στα κατώφλια των αρχαίων θυρών του ναού.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η ανεύρεση της λιγότερο επιβλαβούς για το μάρμαρο μεθόδου, από τις χρησιμοποιούμενες διεθνώς, για την απομάκρυνση των κηλίδων χαλκού από την επιφάνειά του.

Διάβρωση της πέτρας από την ύπαρξη μεταλλικών συνδέσμων

Οι μεταλλικοί σύνδεσμοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνδεση των δομικών στοιχείων των μνημείων οξειδώνονται, με μεγαλύτερη ή μικρότερη ταχύτητα, ανάλογα με το μέταλλο και με τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον του μνημείου.

Αποτέλεσμα της οξειδωσης αυτής είναι η διόγκωση του μετάλλου. Αυτό οφείλεται αφενός μεν στο ότι τα προϊόντα της διάβρωσης παραμένουν στην επιφάνεια του μετάλλου, αυξάνοντας τον όγκο του συστήματος μέταλλο-προϊόντα διάβρωσης, αφετέρου δε στο γεγονός ότι τα προϊόντα αυτά δημιουργούνται από την επιφάνεια του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Η αύξηση του όγκου έχει ως αποτέλεσμα την άσκηση ισχυρών μηχανικών τάσεων που ρηγματώνουν το υλικό και φτάνουν μέχρι και το όριο θραύσης του.

Ο χαλκός δεν οξειδώνεται εύκολα, έχει όμως το μειονέκτημα της υψηλής θερμοαγωγιμότητας και του μεγάλου συντελεστή θερμικής διαστολής σε σχέση, για παράδειγμα, με το μάρμαρο (χαλκός $18 \cdot 10^{-6}$, μάρμαρο $6 \cdot 10^{-6}$), και έτσι προκαλεί ρηγματώσεις σ' αυτό.

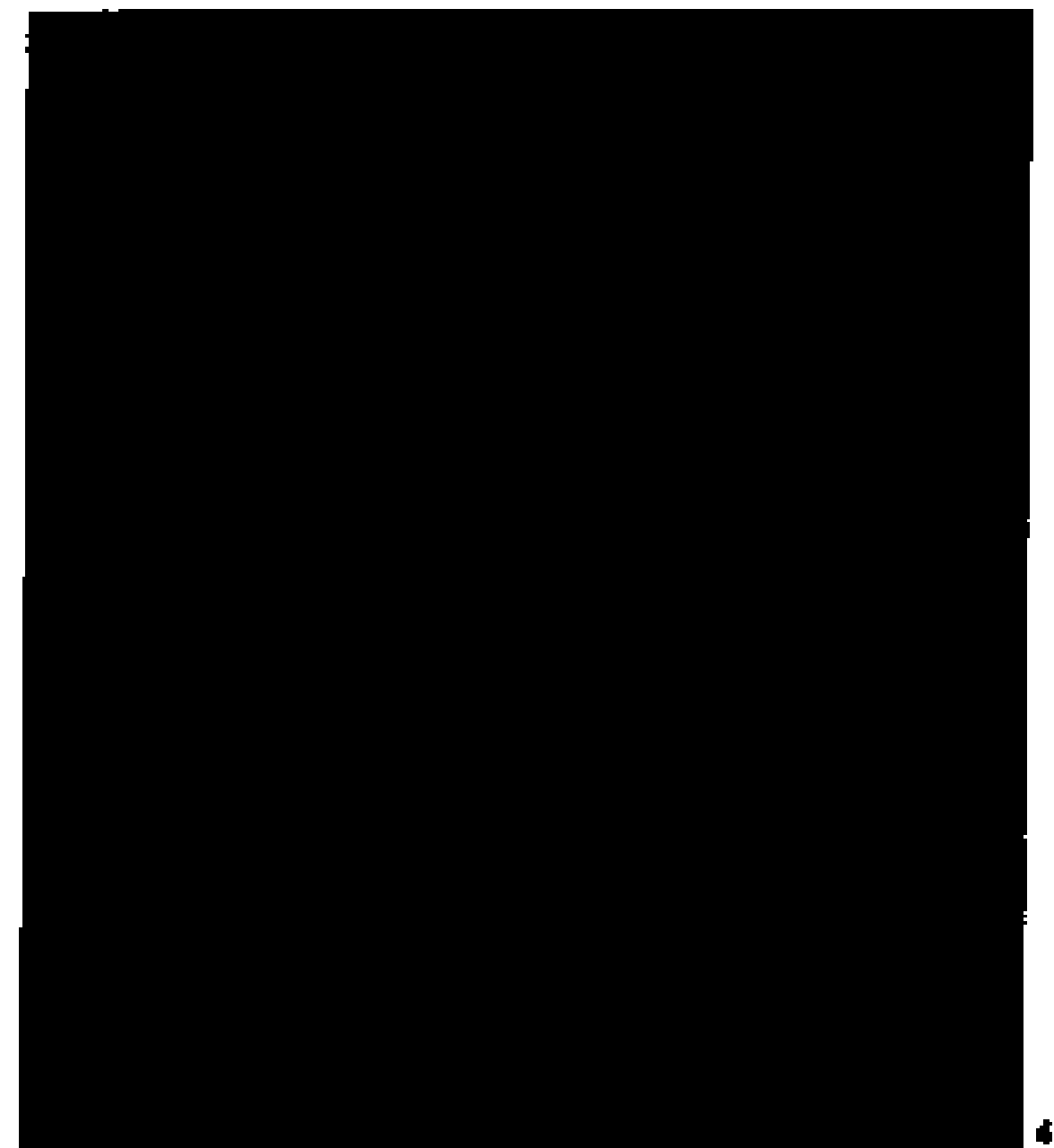
Ταυτόχρονα με τη διάβρωση των μπρούντζινων ή ορειχάλκινων συνδέσμων, σχηματίζονται ευδιάλυτα άλατα του χαλκού (ανθρακικά, θειικά), που μεταφέρονται με το νερό της βροχής, εισχωρούν στους πόρους του μαρμάρου και εγκαθίστανται στην περιφέρεια των κρυστάλλων του ανθρακικού ασβεστίου, δημιουργώντας πράσινους λεκέδες στην επιφάνειά του με άσχημα αισθητικά αποτελέσματα.

Το φαινόμενο της εναπόθεσης των προϊόντων οξειδωσης του χαλκού στο μάρμαρο, εκτός από την περίπτωση των συνδέσμων που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά την κατασκευή ή την αναστήλωση των μνημείων, εμφανίζεται και στην περίπτωση νεότερων κατασκευών, όπως στις μαρμάρινες βάσεις πάνω στις οποίες στη-



3. Λεπτομέρεια από το δοκίμιο του Διονύσου.

4. Στο στερεοσκόπιο λεπτομέρεια των επικαθίσεων αλάτων χαλκού στο δοκίμιο του Διονύσου.



ρίζονται ανδριάντες από χαλκό, καθώς και σε γλυπτά και μαρμαρίνες επιφάνειες, στις οποίες έχουν τοποθετηθεί ένθετα διακοσμητικά από χαλκό.

Οι λεκέδες χαλκού σχηματίζονται στην επιφάνεια ή σε βάθος στο μάρμαρο και απομακρύνονται δύσκολα χρησιμοποιώντας στην επιφάνεια του μαρμάρου χημικά αντιδραστήρια υλικά, τα οποία αντιδρούν με το χαλκό και διαλύουν τους λεκέδες χωρίς να προκαλούν φθορά στο μάρμαρο.

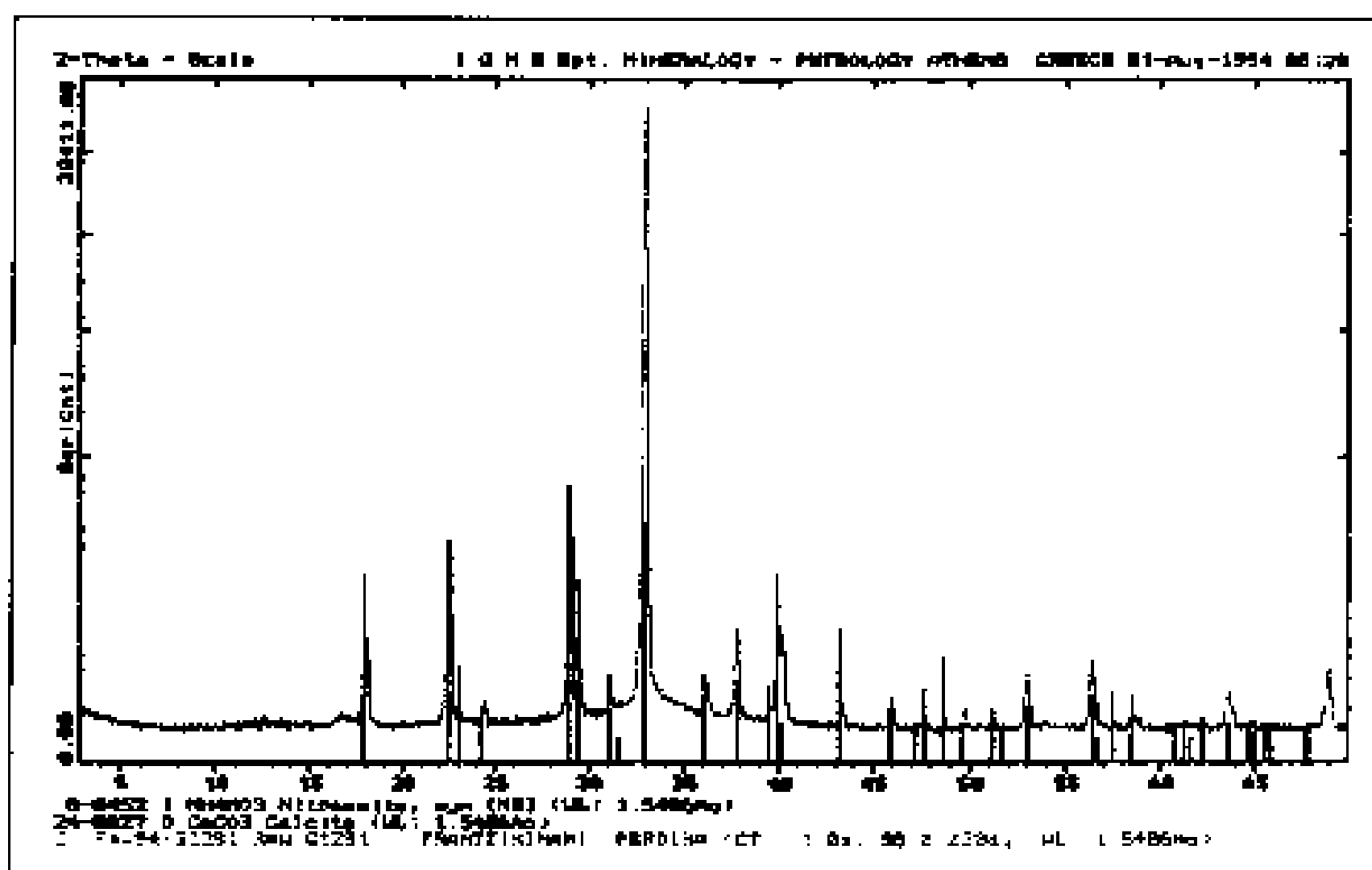
Πειραματικό μέρος

Στα δοκίμια του μαρμάρου που προέρχονται από τις περιοχές Διονύσου, Πάρου, Νάξου, Θάσου, Βέροιας, Δράμας, Κοζάνης, Καβάλας και Παγγαίου (Αγιάξ) και έχουν χρώμα λευκό έως και ελαφρά γκριζο, έγιναν δοκιμές καθαρισμού των αλάτων χαλκού με αμμωνιακά άλατα (νιτρικό αμμώνιο NH_4NO_3 5% κ.ο. [=κατ'όγκον], χλωριούχο αμμώνιο, NH_4Cl 5% κ.ο., και όξινο ανθρακικό αμμώνιο NH_4HCO_3 5% κ.ο.) και πάστα με βάση το E.D.T.A. (πάστα Moga).

Στην επιφάνεια των δοκιμίων μαρμάρου, που είχαν κοπεί πρόσφατα, τοποθετήθηκαν μπρούντζινα ελάσματα και παρέμειναν στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον επί πέντε μήνες. Με τη διάβρωση που υπέστησαν τα ελάσματα από το περιβάλλον, σχηματίστηκαν επικαθίσεις αλάτων του χαλκού στην επιφάνεια των δοκιμίων (εικ. 3, 4, 5).

Έγινε ανίχνευση των αλάτων με μεθόδους της Αναλυτικής Χημείας και διαπιστώθηκε ότι ήταν ανθρακικά και χλωριούχα (εικ. 6).

Στα δείγματα από τα δοκίμια του μαρμάρου μετρήθηκε το πορώδες και ο συντελεστής υδαταπορροφητικότητάς τους, ώστε να συσχετιστούν με το βάθος διείσδυσης των προϊόντων διάβρωσης του χαλκού στο καθένα και με το χρόνο εφαρμογής τού κάθε χημικού αντιδραστήριου για την αφαίρεση των προϊόντων αυτών. Το αποτέλεσμα από τη δράση τής κάθε μεθόδου στην επιφάνεια του μαρμάρου βγήκε με μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις καθώς και με μετρήσεις διαφοράς βάρους



7. Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X.R.D.).

δειγμάτων από τα δοκίμια (σε ξηρή κατάσταση) και μετά την κάθε εφαρμογή.

1) Διαλύματα αμμωνιακών αλάτων.

Η αμμωνία (NH_3) με το χαλκό δημιουργεί σύμπλοκο με γαλάζιο χρώμα $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ και τον απομακρύνει:

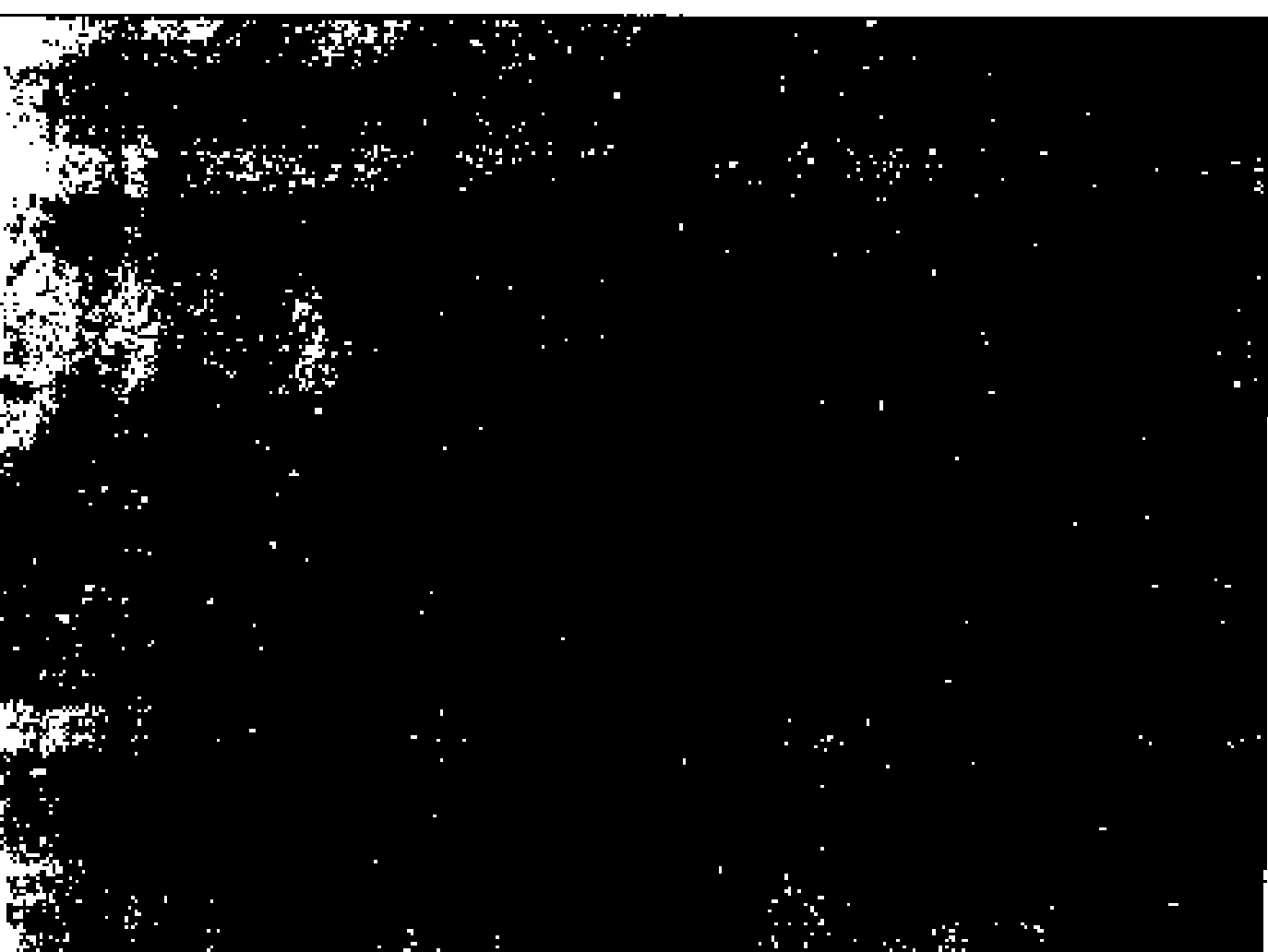


α) Νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3) 5% κ.ο.: Το pH του διαλύματος βρέθηκε να είναι 5,8, όπου με προσθήκη αμμωνίας γίνεται ουδέτερο. Έγινε εφαρμογή του στην επιφάνεια των δοκιμίων με τη μορφή πάστας με χαρτοπολτό. Κατά τη διάρκεια των εφαρμογών εμφανίστηκαν άλατα στην επιφάνεια των δοκιμίων Διονύσου και Κοζάνης. Έγινε ανάλυση αυτών με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, για την ταύτιση των ενώσεων από τις οποίες αποτελούνταν. Από την αξιολόγηση του διαγράμματος περιθλασιμετρίας προέκυψε ότι το δείγμα αποτελείται κυρίως από νιτρικό αμμώνιο και μικρή ποσότητα ασβεστίτη (εικ. 7).

Συμπεραίνουμε δηλαδή ότι δεν είχε διαβρωθεί η επιφάνεια του μαρμάρου. Έγιναν επαναλήψεις της εφαρμογής της πάστας, για διά-

5. Αετιομέτρεα από το δοκίμιο της Θάσου.

6. Δοκίμιο Πάρου. Σχηματισμός χλωριούχων και ανθρακικών αλάτων του χαλκού στην επιφάνεια του δοκιμίου.



5



6



8. Το δοκίμιο της Πάρου πριν από τον καθαρισμό με πάστα NH_4HCO_3 .

9. Το δοκίμιο της Πάρου μετά τον καθαρισμό με πάστα NH_4HCO_3 .

φορα χρονικά διαστήματα, και ελέγχθηκε η επί τοις εκατό απώλεια βάρους των δοκιμίων, πριν υποστούν καθαρισμό, και μετά το τέλος των εφαρμογών.

Από τον πίνακα 1 συμπεραίνουμε ότι στα δοκίμια με μικρότερο πορώδες χρειάστηκαν περισσότερες ώρες για την αφαίρεση των επικαθίσεων. Στα δοκίμια Διονύσου, Κοζάνης, Καβάλας I και Βέροιας, μετά το τέλος των εφαρμογών παρέμειναν υποκίτρινες σκιές. Αντίθετα, στα δοκίμια Θάσου, Καβάλας II, Δράμας, Νάξου, Πάρου, Άγιαξ τα αποτελέσματα ήταν πολύ καλύτερα, δηλαδή οι επικαθίσεις αφαιρέθηκαν σχεδόν εξ ολοκλήρου.

β) Χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl) 5% κ.ο.: Το pH του διαλύματος βρέθηκε να είναι 5,72, και με σταγόνες αμμωνίας γίνεται ουδέτερο. Έγινε εφαρμογή του διαλύματος με μορφή πάστας με χαρτοπολτό.

Από τον πίνακα 1 συμπεραίνουμε ότι ο καθαρισμός με χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl) διήρκεσε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (κατά μέσον όρο) σε σχέση με τον καθαρισμό με διάλυμα νητρικού αμμωνίου (NH_4NO_3), χωρίς όμως να έχει καλύτερα αποτελέσματα από τον πρώτο. Στα δοκίμια Κοζάνης, Θάσου, Άγιαξ και Καβάλας I παρέμειναν υποκίτρινες σκιές, ενώ στα δοκίμια Διονύσου, Πάρου και Νάξου η επιφάνεια του μαρμάρου έχασε τη στιλπνότητά της.

γ) Ώξινο ανθρακικό αμμώνιο (NH_4HCO_3) 5% κ.ο.: Έγινε εφαρμογή του διαλύματος με τη μορφή πάστας με χαρτοπολτό, καθώς επίσης και με σεπιόλιθο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Δοκίμιο	Πορώδες %	Υδαταπορροφητικότητα %	Διάρκεια καθαρισμού (ώρες)			
			NH_4NO_3	NH_4Cl	NH_4HCO_3	Mora
Διονύσου	3.08	1.21	288	370	267	184
Βέροιας	3.33	1.27	289	385	267	112
Κοζάνης	3.7	1.43	340	365	338	184
Καβάλας I	4.17	1.6	388	385	290	184
Θάσου	4.48	1.67	336	345	283	184
Δράμας	4.48	1.73	324	323	289	184
Νάξου	4.54	1.71	36	99	53	30
Πάρου	5.79	2.23	36	99	53	30
Άγιαξ	5.88	2.17	220	323	267	167
Καβάλας II	9.09	3.33	120	323	267	178

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Δοκίμιο	Δείγμα	Υπό καθαρισμό	Διάρκεια καθαρισμ. (h)	Αρχικό βάρος (gr)	Τελικό βάρος (gr)	ΔB (gr)
Πάρου	Δ1	Mora	30	45.3091	45.2702	0.0389
	Δ2	NH_4Cl	99	33.4769	33.4678	0.0091
	Δ3	NH_4NO_3	36	36.8446	36.8367	0.0079
	Δ4	NH_4HCO_3	53	30.6985	30.6935	0.005
Καβάλας II	Δ1	Mora	178	57.4668	57.4328	0.0348
	Δ2	NH_4Cl	323	56.222	56.2145	0.034
	Δ3	NH_4NO_3	120	48.3024	48.2983	0.0041
	Δ4	NH_4HCO_3	267	55.1595	55.1584	0.0011

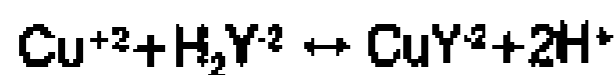
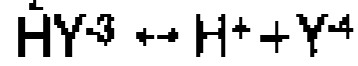
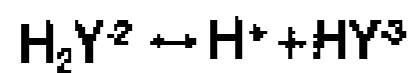
Μετά το τέλος των εφαρμογών δεν διαπιστώθηκε μεταβολή της υφής και της στιλπνότητας της επιφάνειας του μαρμάρου (εικ. 8, 9).

2) Πάστα Mora.

Το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ



ή με το σύμβολο H_2Y] σχηματίζει σύμπλοκα με όλα σχεδόν τα μεταλλικά ιόντα καθώς και ασθενή σύμπλοκα με μερικά αλκαλικά μέταλλα. Το E.D.T.A. χρησιμοποιείται περισσότερο σαν άλας, με δύο άτομα νατρίου, το διάλυμα του οποίου περιέχει το ανιόν H_2Y^{2-} . Ο σχηματισμός του συμπλόκου CuY γίνεται σε τρία στάδια:



Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείτο από: 2,5 gr E.D.T.A., 6 gr NH_4HCO_3 , 6 gr $NaHCO_3$ και 1 ml βιοκτόνο desogen σε 100 ml νερού, και είχε pH 7,5. Έγινε εφαρμογή του διαλύματος με τη μορφή πάστας με χαρτοπολτό με ουδέτερο χαρτί. Από τον πίνακα 1 παρατηρούμε ότι τα άλατα του χαλκού απομακρύνθηκαν σε μικρότερο χρονικό διάστημα από την επιφάνεια των δοκιμών μαρμάρου, σε σχέση με το χρονικό διάστημα των προηγούμενων μεθόδων. Ενώ το αποτέλεσμα του καθαρισμού ήταν καλό, παρατηρήσαμε ότι η επιφάνεια του μαρμάρου έχασε τη στιλπνότητά της και μεταβλήθηκε η υφή της (πιο ανώμαλη) (εικ. 10, 11).

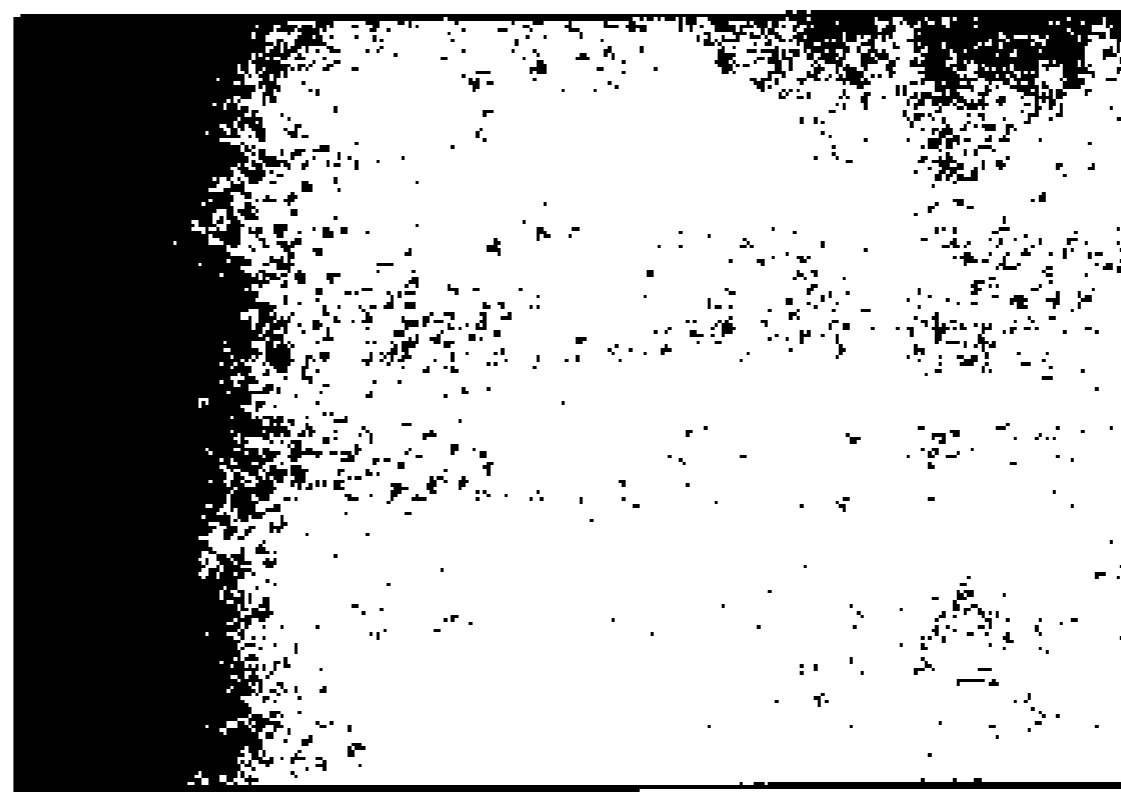
Μετά την απομάκρυνση της πάστας γινόταν καλό ξέπλυμα της επιφάνειας του μαρμάρου με νερό, για να αποκλεισθεί η περίπτωση να απομείνουν υπολείμματα ή ν'αναπτυχθούν άλατα στους πόρους των δοκιμών, κάτι που θα είχε ως συνέπεια τη διάβρωσή τους.

Από τον πίνακα 2 συμπεραίνουμε ότι η μεγαλύτερη ελάττωση βάρους στα δείγματα Πάρου και Καβάλας II έγινε μετά την εφαρμογή της πάστα Mora. Αυτό δικαιολογείται, αν λάβουμε υπόψη μας το σχηματισμό ευδιάλυτων συμπλόκων αλάτων μεταξύ του E.D.T.A. και των ιόντων ασβεστίου του μαρμάρου.

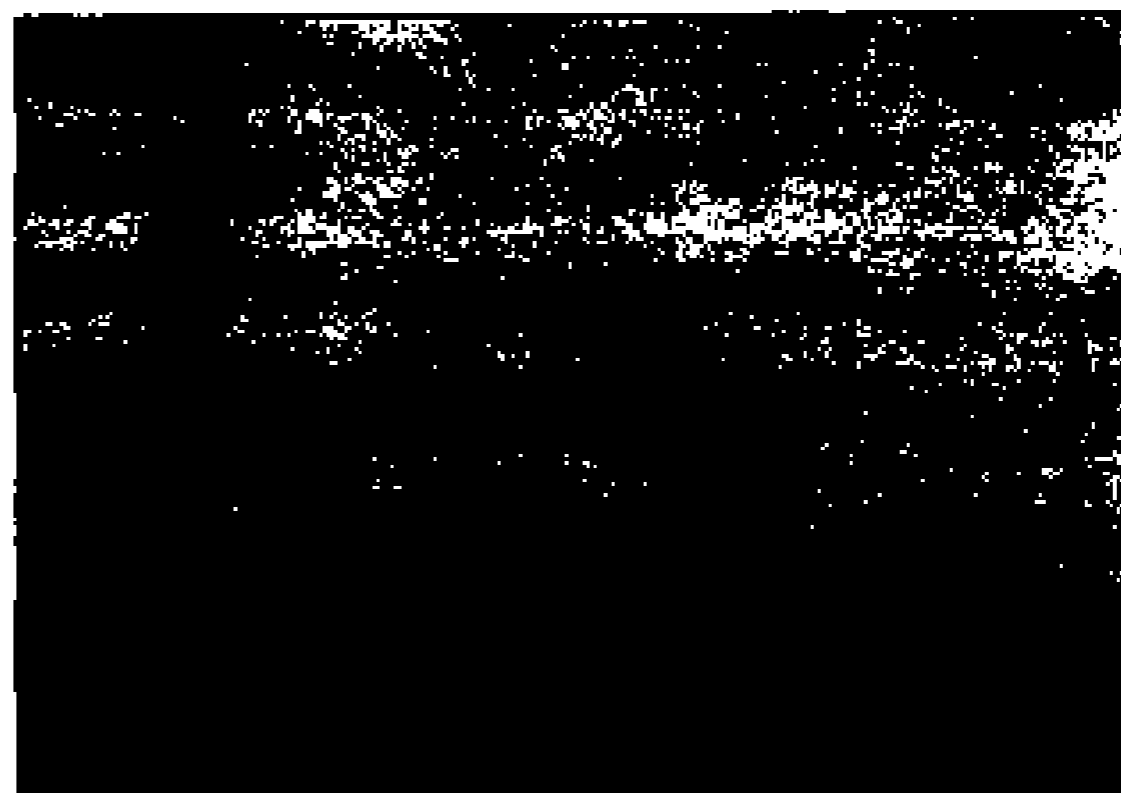
Ακολουθούν τα δείγματα στα οποία εφαρμόστηκε πάστα χλωριούχου αμμωνίου και νιτρικού αμμωνίου. Η μικρότερη ελάττωση βάρους παρατηρήθηκε στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση των λεκέδων από άλατα χαλκού με πάστα όξινου ανθρακικού αμμωνίου.

Συμπεράσματα

Με βάση τα πιο πάνω αποτελέσματα, η μέθοδος του όξινου ανθρακικού αμμωνίου (NH_4HCO_3) αποδεικνύεται η ηπιότερη για την απομάκρυνση των αλάτων χαλκού από το μάρμαρο. Η εμφάνιση και η υφή της επιφάνειας του μαρμάρου, πριν και μετά την εφαρμογή της πάστας, δεν μεταβάλλεται, απομακρύνει τα ιόντα του χαλκού και είναι ελεγχόμενη μέθοδος καθαρισμού. Επίσης, σε σχέση με το χρόνο δράσης



10. Λεπτομέρεια από το δοκίμιο της Βέροιας. Δεξιά, η επιφάνεια του μαρμάρου αρχικά. Αριστερά, η αλλοίωση της επιφάνειας του μαρμάρου μετά το τέλος της εφαρμογής με πάστα Mora.



11. Λεπτομέρεια από το δοκίμιο της Δράμας. Πάνω, η επιφάνεια του μαρμάρου αρχικά. Κάτω, η αλλοίωση της επιφάνειας του μαρμάρου μετά το τέλος της εφαρμογής με πάστα Mora.

των τεσσάρων υλικών, παρατηρούμε ότι ο καθαρισμός με τη χρήση του όξινου ανθρακικού αμμωνίου διήρκεσε χρόνο ενδιάμεσο σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά.

Τα αποτελέσματα καθαρισμού στη συγκεκριμένη περίπτωση εξαρτώνται από το βάθος διεύδυσης των ιόντων του χαλκού στο μάρμαρο καθώς και από το πορώδες και την υδατοποροφητικότητα του.

Η χρήση των πιο πάνω υλικών για την αφαίρεση λεκέδων από ιόντα χαλκού σε μνημεία μείζονος σημασίας, που με το πέρασμα των χρόνων στο περιβάλλον έχει αυξηθεί πολύ το πορώδες τους, είναι επικίνδυνα και ίσως πρέπει να αποφεύγεται, γιατί προϊόντα διάβρωσης (όπως διαλυτά άλατα που έχουν διαλυθεί ή δημιουργηθεί) παραμένουν στους πόρους του προς καθαρισμό υλικού.

Removal of Copper Stains, Formed from Bronze Joints on Marble Statues and Monuments

V. Lambropoulos - Katerina Frantzikínaki

Bronze dowels and clamps were employed in ancient Greek architecture for the construction and conservation of monuments. Dowels for the fastening of blocks vertically and clamps for their connection horizontally, when being in the same course, were used rather rarely in the Archaic period, but their use became more frequent in the periods that followed.

The corrosion of bronze joints produces soluble copper salts, which appear as green stains on the marble surface and affect the aesthetic aspect of the monuments.

Ammonium salts as well as mora paste have been tested for the removal of bronze stains from marble samples.

V.L. - K.F.