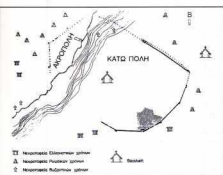


Αντιμετώπιση και μέθοδοι συντήρησης ιζηματογενών αποθέσεων σε λίθινα αρχαιολογικά ευρήματα



Τοπογραφικό σχέδιο του
αρχαιολογικού χώρου.

Βασίλειος Ν. Λαμπρόπουλος
Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.
Καθηγητής Εφαρμογών Τ.Ε.Ι. Αθήνας

Κλεοπάτρα Παπασταμάτου
Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων

Στην περιοχή της Έδεσσας, που δεν επιβαρύνεται από τους γνωστούς παράγοντες διάβρωσης των αστικών περιοχών, μια άλλη, ανεξέλεγκτη δράση της φύσης προκαλεί έντονο πρόβλημα και μειώνει την αρχαιολογική γνώση, σε μία τόσο σημαντική μακεδονική πόλη.

Σαν μία πρώτη εκτίμηση του προβλήματος, θα λέγαμε ότι κρούστες ιζηματος επικαλύπτουν σταθερά και κινητά ευρήματα, που έρχονται στο φως, περιορίζοντας έτσι την ιστορική, τεχνολογική, μορφολογική και χρονολογική τους προσέγγιση καθώς και την προβολή τους σε μουσειακούς χώρους.



1. Η Έδεσσα (αρχαία Άνω πόλη) από το Λύγγο.



2. Κρούστα ιζηματος (Βορσοειδής μορφή) πάνω από το τείχος της Κάτω πόλης - Λόγγος.

Ιστορικά στοιχεία, γεωλογική - γεωτεχνική ερμηνεία του φαινομένου

Ακολουθώντας τη φυσική διαμόρφωση του βράχου, η πόλη απλώνεται σε δύο επίπεδα, που έχουν μεταξύ τους μεγάλη υψομετρική διαφορά. Κοντά στο χείλος του βράχου υπήρχε ο προϊστορικός οικισμός, η Άνω πόλη ή ακρόπολη της κλασικής ως και της υστερορωμαϊκής εποχής, η πόλη των βυζαντινών χρόνων που εξελίχθηκε στη σημερινή. Στα ριζά του βράχου, αμέσως ανατολικά, απλώνεται η Κάτω πό-

λη, στον γνωστό για την πλούσια βλάστησή του Λόγγο.

Αρχικά, κατά το Κατώτερο - Μέσο Πλειστόκαινο, στην ευρύτερη περιοχή της Έδεσσας υφίστατο μία επιμήκης χαράδρωση - κοιλάδα, την οποία διέτρχε ο σημερινός ποταμός Βόδας.

Με την πάροδο του χρόνου και λόγω των πολλών φερτών, κυρίως λεπτόκοκκων, υλικών, στην κοιλάδα δημιουργούνταν σταδιακά προσχώσεις. Από τα φερτά υλικά κυρίαρχο ήταν το ανθρακικό ασβέστιο.

Παράλληλα άρχισαν να διαμορφώνονται και τα δύο επίπεδα-αναβαθμίδες που παρατηρούνται στην περιοχή.

Μετά τη διαμόρφωση των δύο επιπέδων και κατά τις τελευταίες χιλιετίες παρατηρείται μια πολυπλοκότητα εξέλιξης στα επίπεδα αυτά.

Ακόμη και σήμερα, με αργότερους ίσως ρυθμούς, συνεχίζεται, κυρίως στο Λόγγο με την πλούσια βλάστηση, η διαδικασία των ασβεστολιθικών αποθέσεων, εφόσον οι κύριοι παράγοντες, όπως τα τρεχούμενα νερά, το υπέδαφος και η βλάστηση, παραμένουν τα ίδια, έτσι ώστε να επικαλύπτονται ακόμη και τα αρχαιολογικά κατάλοιπα.

Μελέτη του προβλήματος

Το πρόβλημα των ιζηματογενών αποθέσεων, που συνεχίζουν να δημιουργούνται ακόμη και σήμερα, οδηγεί στην επικάλυψη του μεγαλύτερου μέρους της επιφάνειας κινητών και ακινητών ευ-



3. Ανασκαφικό εύρημα καλυμμένο από ιζηματογενή κρούστα.

4. Ανάγλυφο έργο, από λευκό ασβεστόλιθο. Καλύπτεται στο μεγαλύτερο μέρος του από ιζηματογενή κρούστα.

5. Ολόγλυφο έργο από γκρι πέτραμα.

6. Λεπτομέρεια. Η κρούστα μπλε χρώματος επικαλύπτει το μεγαλύτερο μέρος του έργου, που είναι κατασκευασμένο από γκρι ασβεστόλιθο.



ρημάτων, λίθινων, κεραμικών, μεταλλικών, οργανικών κ.λπ., με κρούστες σκληρές και συχνά μεγάλου πάχους. Σκοπός της έρευνας αυτής ήταν να δοθούν λύσεις για την αφαίρεση της κρούστας αυτής από την επιφάνεια των λίθινων κτιρίων ευρημάτων.

Μετά από δειγματοληψία, πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητες αναλύσεις για την πλήρη ταύση της κρούστας. Οι αναλύσεις συνίστανται σε μέτρηση υδατοαπορρόφησης, σκληρότητας, XRD και παρατήρηση λεπτής τομής σε πετρογραφικό μικροσκόπιο.

Ταύση της κρούστας

Η σύσταση της κρούστας είναι ασβεστίτικη με μικρές ποσότητες χαλαζία.

Η σύσταση αυτή, όπως αποδείχθηκε, παραμένει η ίδια, ανεξαρτήτως του είδους του υλικού το οποίο καλύπτει (πέτρωμα, κεραμικό), ανεξαρτήτως της ανασκαφικής περιοχής από την οποία προέρχεται το εύρημα και ανεξαρτήτως των παραγόντων που έχουν επιδράσει ή επιδρούν στην επιφάνεια της κρούστας.

Η σκληρότητά της κυμαίνεται από 5-6 Mohs και η υδατοαπορρόφηση της μετρήθηκε να ήταν 9%.

Προβλήματα που δημιουργεί η επικάλυψη

Η κρούστα αυτή καθ' εαυτή δεν αποτελεί παράγοντα φθοράς των έργων, αφού δεν έχουμε διάβρωση της επιφάνειας του ασβεστολιθού (στη λεπτή τομή δεν παρατηρείται χαλάρωση κρυστάλλων ή ασυνέχεια-σχισμοί). Ωστόσο δημιουργεί έντονα αισθητικά προβλήματα. Επίσης καλύπτει λεπτομέρειες της ανάγλυφης επιφάνειας των αρχαιολογικών ευρημάτων, καθιστώντας το έργο μελέτης δυσανάγνωστο.

Αλλοιώνει επίσης τις αισθητικές αξίες και τις ιδιαιτερότητες του υλικού κατασκευής. Τα επικαλυμμένα ευρήματα παρουσιάζουν ακόμη προβλήματα συγκόλλησης και ανάδειξης, εφόσον

οι επιφάνειες θραύσης καλύπτονται από μεγάλη πάχη κρούστας. Επιπλέον, η ανώμαλη και πορώδης ασβεστολιθική κρούστα τείνει να ευνοεί και να επιταχύνει άλλους παράγοντες φθοράς.

Αντιμετώπιση του προβλήματος

Τονίζεται ότι πρόκειται για κρούστα ασβεστίτικης σύστασης, άρα πολύ μικρής διαλυτότητας στο νερό, αρκετά σκληρής και συχνά ανομοιομορφου πάχους και υψής. Έτσι ο μηχανικός καθαρισμός θα έπρεπε ν' αποκλειστεί.

Με βάση τη σύσταση της κρούστας (δυσδιάλυτο άλας ανθρακικού ασβεστίου), η έρευνα περιορίστηκε στις χημικές μεθόδους που βασίζονται στην συμπλοκοποίηση και την ιοντοεναλλαγή του περιεχόμενου στην κρούστα ασβεστίου.

Μηχανισμός συμπλοκοποίησης. Εφαρμογή στη συντήρηση

Σύμφωνα με το μηχανισμό της συμπλοκοποίησης, μια οργανική ένωση είναι δυνατόν να συνδεθεί μ' ένα μεταλλικό κατίον, προς σχηματισμό -ως επί το πλείστον- υδατοαδιάλυτης συμπλοκής ένωσης.

Μια τέτοια οργανική ουσία, που χρησιμοποιείται στη συντήρηση, είναι το δινάτριο άλας του E.D.T.A.

Η δράση του E.D.T.A. έγκειται στο γεγονός ότι σχηματίζει χημικό σύμπλοκο με τα κατίοντα ασβεστίου, και επομένως διαλύει όλα τ' αλάτα του, συμπεριλαμβανομένου και του CaCO₃.

Μηχανισμός ιοντοεναλλαγής. Εφαρμογή στη συντήρηση

Το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής οφείλεται στην εναλλαγή των κατιόντων ή ανιόντων των αλάτων με κατίοντα ή ανιόντα αντίστοιχα άλλων ενώσεων, που οδηγούν σε σχηματισμό πιο δυσδιάλυτων αλάτων.

7. Η κρούστα στο μικροσκόπιο.

8. Επιφάνεια του ασβεστολιθού αρχικά.

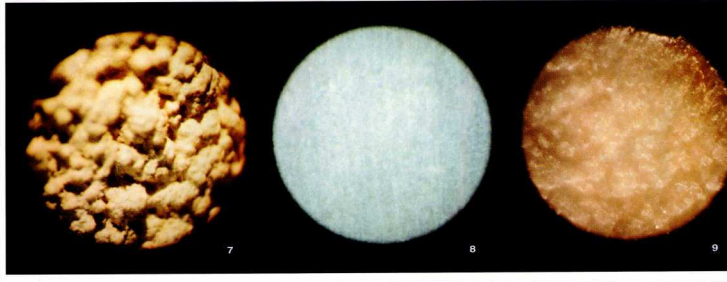
9. Αλλοίωση επιφάνειας ασβεστολιθικού πετρώματος, μετά από πολλές εφαρμογές ενεργής ρητίνης.

10. Αλλοίωση επιφάνειας ασβεστολιθικού πετρώματος, μετά από δύο μόνο εφαρμογές πάστας Moga.

11. Αριστερά η κρούστα πριν από τη ρητίνη και δεξιά η κρούστα μετά από μερικές εφαρμογές της ρητίνης.

12. Δοκίμιο. Αριστερά η κρούστα αρχικά και δεξιά η κρούστα μετά από εφαρμογή ρητίνης.

13. Η κρούστα έχει ήδη αφαιρεθεί από μερικά σημεία, στα οποία έχει αρχίσει να αποκαλύπτεται η επιφάνεια του ασβεστολιθικού πετρώματος.



Το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής εφαρμόστηκε αρχικά για την αποσκόληση του νερού.

Η διαδοχόμενη χρήση των ιοντοεναλλακτικών ρητινών εξακολουθεί έως σήμερα, με κύριο στόχο αυτή την αποσκόληση.

Στη συντήρηση, μέχρι τώρα, η εφαρμογή τους είναι περιορισμένη και θα λέγαμε ότι βρίσκεται ακόμη σε πειραματικό στάδιο.

Οι ιοντοεναλλακτικές ρητίνες αποτελούνται από ένα πλέγμα, στο οποίο έχουν προστεθεί ενεργές ομάδες.

Με τους ιονεναλλάκτες (ενεργές ομάδες) επιτυγχάνεται η παλίνστροφση ανταλλαγή των ιόντων μεταξύ ενός στερεού και ενός υγρού, κατά την οποία δεν επέρχεται ουσιαστική μεταβολή στη δομή του στερεού. Αυτό σημαίνει ότι πάντοτε ένα ιόν παραμένει προσκολλημένο στο στερεό και δεν απομακρύνεται με το διάλυμα.

Ένας εναλλάκτης λοιπόν αποτελείται από ένα αδιάλυτο ρητινώδες οργανικό υλικό, που περιέχει πολυάριθμες εναλλακτικές ενεργές ομάδες.

Πειραματικό μέρος

Σε δοκίμια ασβεστολιθικού πετρώματος που καλύπτονταν από κρούστα, προσρχόμενα από τον αρχαιολογικό χώρο του Λόγγου Έδεσσας, εφαρμόστηκαν οι χημικές μέθοδοι της συμπλοκοποίησης και της ιοντοεναλλαγής, που συνίστανται στη χρήση της πάστας ΜΟΡΑ και της κατιονικής ιοντοεναλλακτικής ρητίνης DOWEX 50 W x 8 αντίστοιχα.

Οι στόχοι ήταν:

- η μέτρηση της ικανότητας κάθε μεθόδου - υλικού, όσον αφορά την αφαίρεση της κρούστας·
- η διερεύνηση του καταλληλότερου τρόπου εφαρμογής του κάθε υλικού·
- η σύγκριση της ικανότητας δράσης των δύο μεθόδων·

-ο έλεγχος των καταστροφικών συνεπειών που πιθανόν να είχαν και οι δύο μέθοδοι στην επιφάνεια του υποκείμενου πετρώματος, εφόσον πρόκειται για υλικό της ίδιας σύστασης με την κρούστα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Ικανότητα ιοντοεναλλαγής (meq/ml) σε σχέση με το χρόνο.

Σε ώρες :	1/2	1	3	4	12	24
Ασβεστολιθική κρούστα	3,15	3,35	3,75	4,0	5,35	3,45
Ασβεστολιθικό πέτρωμα	0,65	1,70	2,10	2,25	2,75	2,60
Κρούστα με ανάδευση	3,55	3,88				

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

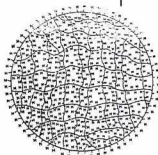
Ικανότητα συμπλοκοποίησης (meq/ml) σε σχέση με το χρόνο.

Σε ώρες :	1	3	12	24
Ασβεστολιθική κρούστα	0,65	1,30	2,5	1,85
Ασβεστολιθικό πέτρωμα	-	0,50	1,7	1,0

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

Υδατοαπορρόφηση (%) της ασβεστολιθικής κρούστας.

Πριν από την εφαρμογή ιοντοεναλλακτικής ρητίνης για	Μετά την εφαρμογή ιοντοεναλλακτικής ρητίνης για
0 ώρες	6 ώρες 12 ώρες 24 ώρες
9,0	10,2 10,45 10,40



Σχήμα μιας σφαιρικής ρητίνης κατιόντων.



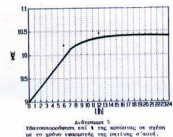
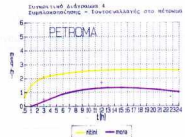
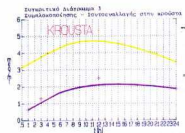
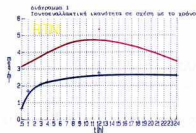
12



10

11

13



Παρατηρήσεις - Συμπεράσματα - Προτάσεις

Η μέθοδος της συμλοκοποίησης με πάστα MORA δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην αφαίρεση της ασβεστολιθικής κρούστας (πίν. 2, διαγρ. 3). Επιπλέον, έχει μια απότομη αυξητική δράση τόσο στην κρούστα όσο και στο πέτρωμα (διαγρ. 2).

Αυτό σημαίνει ότι η δράση της δεν εξαρτάται (δεν επηρεάζεται) από τη φύση (πορώδες) της επιφάνειας στην οποία εφαρμόζεται, και κατά συνέπεια δεν ελέγχεται. Ο παράγοντας αυτός είναι πολύ σημαντικό, όταν πρόκειται για λεπτά στρώματα κρούστας που πρέπει να αφαιρεθούν χωρίς να προκληθεί αλλοίωση στην επιφάνεια του υποκείμενου πετρώματος.

Αντίθετα, η δράση της ιοντοεναλλακτικής ρητι-

νης δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα και απόλυτο έλεγχο, κι αυτό γιατί η δράση της συνδέεται με το πορώδες της επιφάνειας στην οποία εφαρμόζεται.

Προφανώς οι σφαιρικοί κόκκοι της ρητίνης έχουν μεγαλύτερο πεδίο δράσης μέσα σε πόρους. Αυτό φυσικά εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων της ρητίνης. Έτσι λοιπόν, η ρητίνη θα δράσει στην πορώδη κρούστα μ' ένα συγκεκριμένο ρυθμό, ο οποίος αυτομάτως θα μειωθεί όταν έρθει σ' επαφή με την επιφάνεια του λιγότερο πορώδους πετρώματος. Το πέτρωμα δηλαδή λειτουργεί σαν φράγμα της δράσης της ρητίνης.

Η πτώση τώρα της καμπύλης δράσης μετά από χρόνο t , τόσο στην κρούστα όσο και στο πέτρωμα, δικαιολογείται σαν κορεσμός της επιφάνειας της ρητίνης που έρχεται σ' επαφή με την επιφάνεια δράσης, από ιόντα Ca^{2+} , τα οποία προφανώς δεν μετακινούνται προς το εσωτερικό της ρητίνης. Αυτό είναι ένα ακόμη στοιχείο που προσφέρει έλεγχο. Δηλώνει επίσης ότι η ποσότητα της ρητίνης που θα εφαρμοστεί πρέπει να δίνει ένα λεπτό στρώμα επικάλυψης, εφόσον παχύτερο στρώμα δεν προσφέρει μεγαλύτερη ικανότητα εάν δεν αναδευτεί ώστε να ανανεωθεί η επιφάνεια επαφής.

Συνοψίζοντας λοιπόν, θα λέγαμε ότι οι ιοντοεναλλακτικές ρητίνες δίνουν λύση στο πρόβλημα της ασβεστολιθικής κρούστας, προσφέροντας αργά αλλά απόλυτα ελεγχόμενη δράση.

Η διαδικασία είναι χρονοβόρα και το κόστος της μεθόδου υψηλό. Ωστόσο τα αποτελέσματά της είναι εμφανή από τις πρώτες ακόμη εφαρμογές. Η μέθοδος συνιστάται για κρούστες μικρού πάχους 1-3 mm. Η δράση της ρητίνης γίνεται αποτελεσματικότερη με εφαρμογή της σε υγρό υπόστρωμα και με συχνή ανανέωσή της. Η εφαρμογή της δεν έχει νόημα να επεκτείνεται πάνω από 12 ώρες και σε παχιά στρώσεις. Μετά τις 12 ώρες, νέα ποσότητα ενεργής ρητίνης προσφέρει μεγαλύτερη δράση. Η σχετική υγρασία στο χώρο εργασίας πρέπει να διατηρείται σε υψηλές τιμές και η θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 25 °C.

Η εφαρμογή ρητίνης μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και όταν το στρώμα της κρούστας έχει φθάσει σε πολύ μικρό πάχος, εφόσον το υποκείμενο πέτρωμα δεν κινδυνεύει άμεσα από τη δράση της. Για παχύτερα στρώματα κρούστας συνιστάται αρχικά μηχανικός καθαρισμός. Στο πρόβλημα του κόστους δίνεται λύση με την ανανέωσή της ποσότητας της ρητίνης, που έχει εξαντληθεί, με υδροχλωρικό οξύ.

Treatment and Restoration of Sediments on Stone Archaeological Finds

V. N. Lambropoulos — K. Papastamatiou

In the region of Edessa, free from the usual erosion factors of the urban areas, another uncontrolled action of nature causes an intense problem and sets limits to the archaeological knowledge, especially in such an important Macedonian town.

The problem, roughly described, is created by the sediment crust which covers movable and unmovable archaeological finds and thus confines their historical, stylistic, morphological and chronological study as well as their proper exhibition in museums and other relevant institutions.

Βιβλιογραφία

1. Α. Χρισοστόμου, "Το τέγος της Εδέσσας", Το Αρχαιολογικό έργο στη Μακεδονία και Θράκη 1, 1967, 2, 1969.
2. Α' Φάση Γεωλογικών - Γεωχημικών - Νεοτεκτονικών ερευνών σε αρχαιολογικούς χώρους, Έδεσσα, 1989. Τομείς Διανομής - Τεκτονικής και Εφαρμοσμένης Γεωλογίας, Γεωλογικό Τμήμα Πανεπιστημίου Αθηνών, Δρ Η. Μαριολάκος, Δρ Ε. Λέκας, Σ. Νασοπούλου.
3. Χρονικά του Αρχαιολογικού Δελτίου, 38 (1983).
4. Γ. Κ. Παρισάκη, Φυσικοί μέθοδοι χημικής ανάλυσης.
5. O. Samuelson, Ion Exchangers in Analytical Chemistry, 1956.
6. Calen W. Ewing, Instrumental Methods of Chemical Analysis, 1960.
7. J. S. Fritz and B.B. Garralda, "Cation Exchange Separation of Metal Ions with Hydrobromic Acid", Analytical Chemistry 34, 1962.
8. L. Lazzarini, M. Laurenzi Tabasso, "Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones", Pavia (Italy): 14-21 September 1990. The restoration of stone: cleaning.
9. A. Giovagnoli, C. Meucci, M. Tabasso, "Ion-exchange resins employed in the cleaning of stones and plasters", 3rd International Congress of the Deterioration and Preservation of Stones (Venezia 1979).
10. P. Mora, L. Mora, Metodo per la rimozione di incrostazioni in pietre calcaree e dipinti murali Ist. di Fisica Tecnica dell'Università di Roma, C.N.R. Centro di Studio Cause di Deterioramento e Metodi di Conservazione delle Opere d'Arte, publ. n. 12, Roma, 1972.
11. B. N. Λαμπροπούλου, Διάβρωση και Συντήρηση της Πέτρας, Αθήνα 1993.