

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, συνδέδαν 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

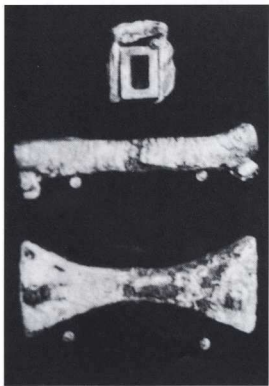
αποτέλεσμα τη διάγκωσή τους και τη ρήξη του γύρω υλικού, τους εκάλυπταν με μόλυβδο.

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

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

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

2. Τόρμος μπρούντζινο συνδέσμου μόλυβδοχομένου.



Βιβλιογραφία

1. Marquand, A., *Greek Architecture*, New York 1909, σσ. 38-39.
2. Ουκόβιτς, Α., *Το υλικό ζούρις των αρχαίων Ελλήνων*, τ. 2ος, Αθήνα 1958, σσ. 3-14, 19-26, 78-83, 175-202.
3. Dinsimoor, 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 1961, σσ. 232, 236, 238-236.
5. Boardman, J., Dorig, J., Fuchs, W., Himmer, M., *The Art and Architecture of Ancient Greece*, London 1966.
6. Fruton, Th., "Removing stains from masonry", *The Old House Journal*, τόμ. V, αρ. 4, Μάιος 1977.
7. Pecoski, R.L., Shields, L.D., Cairns, T., McWilliam, I.G., *Εγχειρίδιο μεθόδων στη γηκνή ανάλυση*, Αθήνα 1980, σσ. 312-315, 520-527.
8. *The Deterioration and Conservation of Stone*, Unesco 1983, σσ. 76, 239, 258-260, 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. Σκουλιώτης, Ε., *Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία, Α', Διάβρωση και προστασία*, Αθήνα 1985, σσ. 32-41, 63-69.
12. Βαρουφάκης, Γ., *Ελεγχος υλικών στην κλασική αρχαιότητα - Τεχνικές προδιαγραφές του 4ου αι. π.Χ.*, ΕΛΟΤ, Αθήνα 1987.
13. Δαπόντες, Ι., *Πετρολογία Σκληρών υλικών*, τ. 2ος, Πετρολογία - Αθήνα, Θεσσαλονίκη 1989, σσ. 11-12, 22-36.
14. Nikitin, M. K., Vasilieva, O., Colubisova, T. P. και Shardin, S. A., *Removal of copper salts of the marble*, Bologna 1991.
15. Μπατζί, Γ., Μαυροπούλου, Τ., *Οι τεχνικές και οι μέθοδοι ανάλυσης της φθοράς των υλικών στο εργαστήριο*, 1ο Σεμινάριο, "Η φθορά της πέτρας στο περιβάλλον των μνημείων", Ε.Μ.Π., 24-30.11.1991, σσ. 21-27.
16. Λαμπροπούλου, Β., *Διάβρωση και αντιμετώπιση της πέτρας*, Αθήνα 1992, σσ. 7-11, 14-15, 20-22, 30-33, 44-46, 53-66.

Το σχήμα των συνδέσεων 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 σε 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 γόμφου 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 κόνων 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 ανοίχτει στο κέντρο του σφονδύλου. Στο κέντρο των ξύλινων κύβων αναγόνταν κυκλική σπή 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 κόνιαμα, ακυρόδεμα, και μερικές φορές σε μόλυβδο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί των 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 τέτοιου τύπου 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

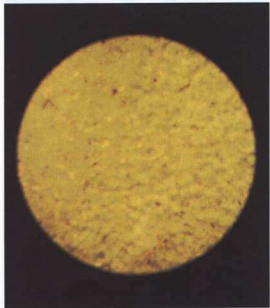
Οι μεταλλικοί σύνδεσμοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνδεση των δομικών στοιχείων των μνημείων οξειδώνονται, με μεγαλύτερη ή μικρότερη ταχύτητα, ανάλογα με το μέταλλο και με τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον του μνημείου.

Αποτέλεσμα της οξειδωσης αυτής είναι η διόγκωση του μετάλλου. Αυτό οφείλεται: αφενός μεν στο ότι τα προϊόντα της διάβρωσης παραμένουν στην επιφάνεια του μετάλλου, αφεαίματος τον όγκο του συστήματος μέταλλο-πρόϊοντα 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 θραύσεώς 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 ειδικά άλατα του χαλκού (ανθρακικά, θειικά), που μεταφέρονται με το νερό της βροχής, εισχωρούν στους πόρους του μαρμαριού 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 Διονυσίου.

4. Στο στερεοκόπιο Λεπτομέρεια των επικαθίσεων αλάτων χαλκού στο δοκίμιο του Διονυσίου.

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.

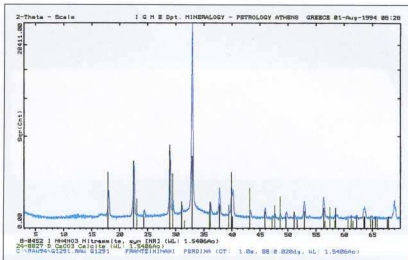
Πειραματικό μέρος

Στα δοκίμια του μαρμάρου που προέρχονται από τις περιοχές Διονύσου, Πάρου, Νάξου, Θάσου, Βέροιας, Δράμας, Κοζάνης, Καβάλας και Παγγαίου (Άγιαξ) και έχουν χρώμα λευκό έως και ελαφρά γκριζό, 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 Mora).

Στην επιφάνεια των δοκιμών 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 δοκιμών (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 υδαταπορροφητικότητας τους, ώστε να συσχετιστούν με το βάθος διεύδυσης των προϊόντων διάβρωσης του χαλκού στο καθένα και με το χρόνο εφαρμογής του κάθε χημικού αντιδραστήριου για την αφαίρεση των προϊόντων αυτών. Το αποτέλεσμα από τη δράση της κάθε μεθόδου στην επιφάνεια του μαρμάρου βγήκε με μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις καθώς και με μετρήσεις διαφοράς βάρους

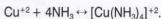


7. Διάγραμμα περιθλασμετρίας ακτίνων X (X.R.D.).

δογμάτων 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:

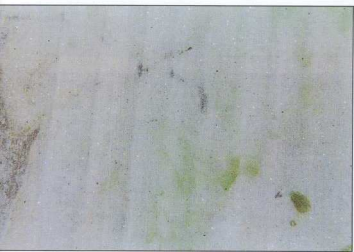


α) Νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3) 5% κ.ο.: Το pH του διαλύματος βρέθηκε να είναι 5,8, όπου με προσθήκη αμμωνίας γίνεται ουδέτερο. Έγινε εφαρμογή του στην επιφάνεια των δοκιμών με τη μορφή πάστας με χαρτοπολλά. Κατά τη διάρκεια των εφαρμογών εμφανίστηκαν άλατα στην επιφάνεια των δοκιμών Διονύσου και Κοζάνης.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

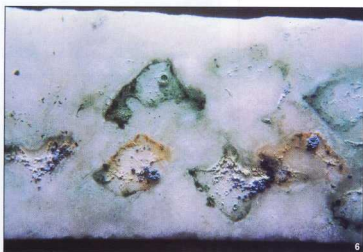
Συμπεραίνουμε δηλαδή ότι δεν είχε διαβρωθεί η επιφάνεια του μαρμάρου. Έγιναν επαναλήψεις της εφαρμογής της πάστας, για διά-

5. Λεπτομέρεια από το δοκίμιο της Θάσου.

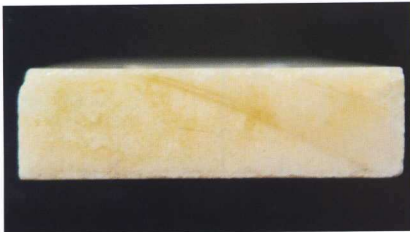
6. Δοκίμιο Πάρου. Σχηματισμός χλωριούχων και ανθρακικών αλάτων του χαλκού στην επιφάνεια του δοκιμίου.



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 .

ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΠΡΟΤΥΠΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

φορά χρονικά διαστήματα, και ελέγχθηκε η επιτοίς 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 νιτρικού 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 σπιτόλιθο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Δοκίμιο	Πορώδες %	Υδατοαπορροφητικότητα %	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	269	365	267	112
Κοζάνης	3.7	1.43	340	365	338	184
Καβάλας I	4.17	1.6	386	365	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

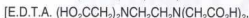
ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Δοκίμιο	Δείγμα	Υλικό καθαρισμού	Διάρκεια καθαρισμ. (h)	Αρχικό βάρος (gr)	Τελικό βάρος (gr)	ΔΒ (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

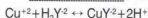
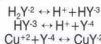
Μετά το τέλος των εφαρμογών δεν διαπιστώθηκε μεταβολή της υφής και της σπιλντότητας της επιφάνειας του μαρμάρου (εικ. 8, 9).

2) Πάστα Mora.

Το αιθυλενοδιαμινοτετραεξικό 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 αποτελείται 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 χαρτοπολιτό 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 σπιλντότητα της και μεταβλήθηκε η υφή της (πιο ανώμαλη) (εικ. 10, 11).

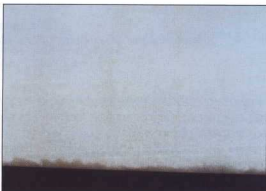
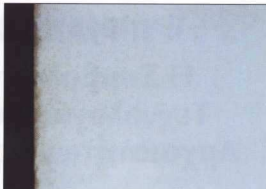
Μετά την απομάκρυνση της πάστας γινόταν καλό ξέπλυμα της επιφάνειας του μαρμάρου με νερό, για να αποκλεισθεί η περίπτωση να απομεινούν υπολείμματα ή ν'αναπτυχθούν άλατα στους πόρους των δοκιμών, κάτι που θα είχε ως συνέπεια τη διάβρωσή τους.

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 οξέινου ανθρακικού αμμωνίου.

Συμπεράσματα

Με βάση τα πιο πάνω αποτελέσματα, η μέθοδος του οξέινου 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 Δράμης. 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 οξέινου ανθρακικού αμμωνίου διήρκεσε χρόνο ενδιάμεσο σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά.

Τα αποτελέσματα καθαρισμού στη συγκεκριμένη περίπτωση εξαρτώνται από το βάθος διαείσδυσης 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 μημεμία μείζονος σημασίας, που με το πέρασμα των χρόνων στο περιβάλλον έχει αυξηθεί πολύ το πορώδες τους, είναι επικίνδυνη 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 Frantzikinaki

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.