

**Συντήρηση της Επιφάνειας
των
Μνημείων της Ακροπόλεως**



Επιτροπή Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως

**ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΕΩΣ
ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΤΗΣ ΑΚΡΟΠΟΛΗΣ
(ΕΣΜΑ)**

**ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ
ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΤΗΣ ΑΚΡΟΠΟΛΗΣ**

ΑΘΗΝΑ 1994

Τίτλος Έκδοσης: Συντήρηση της Επιφάνειας των Μνημείων της Ακρόπολης

Copyright ©: Επιτροπή Συντηρήσεως
των Μνημείων της Ακρόπολης

Πρώτη έκδοση: Ιανουάριος 1994
ISBN: 960-214-750-4

Επιμέλεια έκδοσης: Τ. Κυπριανίδης

Κεντρική διάθεση: Γραμματεία ΕΣΜΑ
Πολυγώνου 10, 10555 Αθήνα

Ευχαριστούμε το Γερμανικό Αρχαιολογικό Ινστιτούτο Αθηνών για την άδεια αναπαραγωγής φωτογραφικού υλικού (Σχ. 4α, 4β, 31, 44 και φωτογραφία εξωφύλλου) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα έκδοση.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελ.
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	7
ΜΕΡΟΣ Α: ΕΡΕΥΝΕΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΕΣ	
I. Φθορές και Συντήρηση Μνημείων.....	13
Εισαγωγή	13
1. Μηχανικές φθορές	13
Πήξη νερού	13
Επισκέπτες	14
Άλατα	14
Διόγκωση συνδέσμων	15
Ψηγατοβολή	17
2. Βιολογικές φθορές	17
3. Χημικές φθορές	18
4. Ηλεκτροχημικές φθορές	21
Γενικότητες	21
Πάχος στρωμάτων γύψου	21
Λεπτομέρειες των αλαμάτων στην επιφάνεια του γύψου. Σταθεροποίησή του	23
Ο μηχανισμός της γυψοποίησης. Μοντέλο γαλβανικού στοιχείου	26
Προστασία από τη γυψοποίηση	30
5. Κατακάθιση αιωρουμένων σωματιδίων. Καθαρισμός	33
6. Δημιουργία τεχνητής πάτινας	34
7. Ενίσχυση της αντοχής του CaCO_3	35
8. Αντοχή του μαρμάρου σε εφελκυσμό	38
II. Πιστοποιήσεις, Κονιάματα, Καθαρισμός	39
1. Μελέτη των εγχρώμων στρωμάτων, που διακρίνονται στις επιφάνειες του Παρθενώνα	39

2. Οι αργιλλοπυριτικές φλέβες των μαρμάρων της Ακρόπολης	40
3. Δοκιμαστικές εφαρμογές μεθόδων επιφανειακού καθαρισμού για την απομάκρυνση της μαύρης κρούστας	41
4. Επίδραση στο πεντελικό μάρμαρο των διαφόρων μεθόδων απομάκρυνσης της μαύρης κρούστας	41
5. Παρασκευή και μελέτη ιδιοτήτων κονιαμάτων καταλλήλων για χρήση στο πεντελικό μάρμαρο σε αστικό περιβάλλον	42
III. Συμβολή του βιολογικού παράγοντα στη φθορά των μνημείων της Ακρόπολης	43
IV. Γαμμαγράφιση του Ερεχθείου	47
V. Καταπολέμηση των ζιζανίων	48
VI. Απομάκρυνση περιστεριών	48

ΜΕΡΟΣ Β. ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Το Έργο της Συντήρησης	51
Εισαγωγή	51
1. Κατάσταση της επιφάνειας των μνημείων.	51
Τα προβλήματα	51
Ιστορικά ίχνη πάνω στην επιφάνεια των μνημείων	55
2. Ιστορικά στοιχεία σχετικά με τη συντήρηση στα μνημεία της Ακρόπολης	57
3. Συντήρηση	59
Η συντήρηση των μνημείων	59
Τα υλικά συντήρησης	61
Η συντήρηση των γλυπτών	63
Συντήρηση άλλων κινητών αντικειμένων	63
4. Τεκμηρίωση	65
5. Τεχνική υποδομή του έργου	69
6. Στελέχωση	69
Βιβλιογραφία και Σημειώσεις	71

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Μετά από διαβήματα αμοδιών και πολιτών, προκειμένου να διεγερθεί το ενδιαφέρον των αρχών για τον κίνδυνο, που διέτρεχαν τα Μνημεία της Ακρόπολης από την αυξανόμενη ρύπανση της ατμόσφαιρας στην περιοχή των Αθηνών, το 1975 ιδρύθηκε από τον τότε Υπουργό Πολιτισμού και Επιστημών, Καθηγητή και Ακαδημαϊκό Κ. Τρουπάνη(†), η Επιτροπή για τη Συντήρηση των Μνημείων της Ακρόπολης (ΕΣΜΑ).

Πρόεδρος της Επιτροπής ήταν ο Αρχαιολόγος, πρώην Δ/ντής της Ακρόπολης και Έφορος Αρχαιοτήτων Δρ. Γ. Μηλιάδης(†) και μέλη ο Καθηγητής της Στατικής του Ε.Μ. Πολυτεχνείου Σ. Αγγελίδης, ο Δ/ντής της Ακρόπολης, Αρχαιολόγος Δρ. Γ. Δοντάς, ο Γενικός Δ/ντής του Υπουργείου Πολιτισμού και Επιστημών Αρχαιολόγος Δρ. Δ. Λαζαρίδης(†), ο Καθηγητής Ιστορίας της Αρχιτεκτονικής του Ε.Μ. Πολυτεχνείου Χ. Μπούρας, ο Καθηγητής της Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του Ε.Μ. Πολυτεχνείου Θ. Σκουλικίδης και ο Αρχιτέκτων-Αρχαιολόγος Δρ. Γ. Τραυλός(†).

Τη θέση του Προέδρου κατέλαβαν διαδοχικά οι Ν. Πλάτων(†), Αρχαιολόγος Ομότιμος Καθηγητής της Προϊστορικής Αρχαιολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, και ο Γ. Μυλωνάς(†), Αρχαιολόγος, Καθηγητής, Ακαδημαϊκός και Πρόεδρος της Αρχαιολογικής Εταιρίας.

Μέλη της διετέλεσαν κατά καιρούς και οι: Ν. Γιαλούρης, Αρχαιολόγος, Γενικός Επιθεωρητής Αρχαιοτήτων, Ι. Θεοδωρακόπουλος(†), Φιλόσοφος, Ακαδημαϊκός, Α. Κεραμίδας, Μηχανολόγος ΥΠΠΟ, Ι. Κνιθάκης, Αρχιτέκτων, ΥΠΠΟ, Κ. Κονοφάγος(†), Μεταλλογνώστης, Καθηγητής Ε.Μ.Π., Ι. Κοντής(†), Αρχαιολόγος, Γενικός Επιθεωρητής Αρχαίων και Ιστορικών Μνημείων, Α. Οικονομόπουλος, Αρχιτέκτων, ΥΠΠΟ, Γ. Παπαθανασόπουλος, Αρχαιολόγος, Έφορος Αρχαιοτήτων, Β. Πετράκος, Αρχαιολόγος, Έφορος Αρχαιοτήτων, ΥΠΠΟ, Θ. Πρωτο-

παππάς, Μηχανολόγος, ΥΠΠΟ, Π. Ραφτόπουλος, Μηχανολόγος, Κ. Συρμακέζης, Πολιτικός Μηχανικός, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π., Ε. Τουλούπα, Αρχαιολόγος, Έφορος Αρχαιοτήτων ΥΠΠΟ.

Η σημερινή σύνθεση της Επιτροπής είναι:

Πρόεδρος: Χ. Μπούρας, Αρχιτέκτων, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μέλη: Σ. Αγγελίδης, Πολιτικός Μηχανικός, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π., Α. Δεληβοριάς, Αρχαιολόγος, Δ/ντής του Μουσείου Μπενάκη, Γ. Δεσπίνης, Αρχαιολόγος, τ. Καθηγητής Α.Π.Θ., Ι. Δημακόπουλος, Αρχιτέκτων, Προϊστάμενος της Δ/νσης Αναστήλωσης Αρχαίων Μνημείων ΥΠΠΟ, Γ. Δοντάς, Αρχαιολόγος, Επίτιμος Γενικός Έφορος Αρχαιοτήτων ΥΠΠΟ, Π. Καλιγιάς, Αρχαιολόγος, Δ/ντής Α' Εφορίας (Ακροπόλεως), Γ. Λάββας, Αρχιτέκτων, Καθηγητής Π.Α., Β. Λαμπρινουδάκης, Αρχαιολόγος, Καθηγητής Πανεπιστημίου Αθηνών, Θ. Σκουλικίδης, Χημικός Μηχανικός, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π., Γ. Τζεδάκης, Αρχαιολόγος, Προϊστάμενος της Δ/νσης Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων, ΥΠΠΟ.

Σύμφωνα με το ιδρυτικό καταστατικό της, έργο της Επιτροπής ήταν και είναι:

«Ο προγραμματισμός, η κατεύθυνση και η εποπτεία των προς συντήρησιν των Μνημείων της Ακροπόλεως των Αθηνών αναγκαιούντων συστηματικών έργων».

Παράλληλα με τις σωστικές επεμβάσεις, όπως ήταν και είναι η απομάκρυνση των σιδηρών συνδέσμων από τα Μνημεία και η αντικατάστασή τους με τιτάνιο, τις δομικές συντηρήσεις και αποκαταστάσεις, που έχουν κοινοποιηθεί ευρύτατα και στη χώρα μας και στο εξωτερικό, ήταν αναγκαίο να συντελεστεί ένα μεγάλο έργο επιφανειακής συντήρησης (στερέωση, καθαρισμός, προστασία).

- Οι ιδιότυπες ιδιότητες του πεντελικού μαρμάρου (λ.χ. το πολύ μικρό πορώδες του), από το οποίο είναι κατασκευασμένα τα Μνημεία της Ακρόπολης,
- η μεγάλη ρύπανση του λεκανοπεδίου,
- η έλλειψη διεθνούς πείρας για την συμπεριφορά του πεντελικού μαρμάρου απέναντι στους ρυπαντές,

- τα κενά της διεθνούς επιστήμης σχετικά με τους μηχανισμούς των φαινομένων φθοράς, γενικά της πέτρας από τους ρυπαντές,
- οι πολλές αστοχίες και παρενέργειες των μεθόδων και υλικών συντήρησης, που εφαρμοζόταν διεθνώς και
- η μεγάλη ευθύνη απέναντι στα σπουδαιότερα Μνημεία της πολιτιστικής κληρονομιάς μας,

επέβαλαν την πραγματοποίηση μελετών και πρωτότυπων ερευνών, προκειμένου να υποδειχθούν και εφαρμοσθούν αποτελεσματικές μέθοδοι και αβλαβή υλικά συντήρησης.

Έτσι στο τεύχος αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα:

- A. I. Των ερευνητικών εργασιών που πραγματοποίησε ο καθηγητής Θ. Σκουλικίδης, μέλος της Επιτροπής Συντήρησης των Μνημείων της Ακρόπολης (ΕΣΜΑ), με τους διαδοχικούς συνεργάτες του στα Εργαστήρια Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου. Οι έρευνες αυτές πραγματεύονται τις φθορές των μαρμάρων και των μετάλλων και τη συντήρηση (στερέωση, καθαρισμό και προστασία) των επιφανειών των Μνημείων και ιδιαίτερα της Ακρόπολης.
- II. Των μελετών και ερευνών, που πραγματοποίησαν οι Δρ. Κ. Κουζέλη, Δρ. Ν. Μπελογιάννης και Π. Θεουλάκης στο Κέντρο Λίθου, ΥΠΠΟ, με αντικείμενο τα έγχρωμα στρώματα στις επιφάνειες, τις αργιλλοπυριτικές φλέβες στα μάρμαρα, τις δοκιμές καθαρισμού και τις επιπτώσεις των διαφόρων μεθόδων στο πεντελικό μάρμαρο, καθώς και τις ιδιότητες διαφόρων κονιαμάτων, που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη συντήρηση.
- III. α) Των μελετών και ερευνών ταυτοποίησης μικροοργανισμών και εντόπισης κατάλληλου βιοκτόνου, που πραγματοποίησε ο καθηγητής S.R. Curri.
- β) Των μελετών και ερευνών του καθηγητή Κ. Αναγνωστίδη για τη μικροχλωρίδα.

- γ) Των μελετών και ερευνών, που πραγματοποίησε ο καθηγητής W.E. Krumbeyn, του Πανεπιστημίου του Oldenburg, με τους συνεργάτες του: την ερευνήτρια C.E. Urzi του Πανεπιστημίου της Μεσσίνας και την Δρ. Α Πανταζίδου, Λέκτορα του Τμήματος Βιολογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών, σχετικά με τη βιολογική φθορά των μνημείων της Ακρόπολης, την ταυτοποίηση των φυτικών και ζωϊκών μικροοργανισμών που την προκαλούν, και των μεθόδων αντιμετώπισης της (με ανάθεση από την ΕΣΜΑ).
- IV. Των μελετών των Φυσικών κ.κ. Α. Χατζηανδρέου και Γ. Λαδόπουλου του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», σχετικών με την γαμμαγράφιση του Ερεχθείου και την αποκάλυψη όλων των μεταλλικών συνδέσμων και των εσωτερικών ρωγμών των μαρμάρων (με ανάθεση από την ΕΣΜΑ).
- V. Των μελετών των κ.κ. Κ. Χολέβα και Ι. Γιαννοπολίτη, του Τμήματος Ζιζανιολογίας του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου, για την αντιμετώπιση των ζιζανίων στα Μνημεία της Ακρόπολης (με ανάθεση από την ΕΣΜΑ).
- VI. Των μελετών του Δρ. Ι. Καρακατσάνη του ΕΚΕΦΕ-«Δημόκριτος», για την απομάκρυνση με υπερήχους των περιστεριών και την κατασκευή κατάλληλων ηλεκτρονικών εγκαταστάσεων (με ανάθεση από την ΕΣΜΑ).
- B. Επίσης παρουσιάζεται το «Πρόγραμμα Εφαρμογής: Το Έργο Συντήρησης των Επιφανειών των Μνημείων», το οποίο κατά βάση αποτελεί εφαρμογή ορισμένων από τα πορίσματα των παραπάνω ερευνών και μελετών. Οι εφαρμογές αυτές πραγματοποιούνται από τις συντηρήτριες κ.κ. Α. Γαλανού, Ι. Δογάνη, Α. Μπαμπανίκα, Α. Μωραΐτου, Α. Πάνου και Μ. Παπαδημητρίου και τους μαρμαροτεχνίτες Κ. Δημόπουλο, Ι. Κλάδιο, Τ. Κοζόκο, Α. Λυρίτη, Δ. Μαραζιώτη, Α. Μιχαλάκο, Γ. Παγανή και Ι. Σκαλκώτο με συντονίστρια την Χημικό Μηχανικό κ. Ε. Παπακωνσταντίνου και κάτω από την εποπτεία του Καθηγητή Θ. Σκουλικίδη και της Διεύθυνσης της Εφορείας Αρχαιοτήτων (Ακροπόλεως).

ΜΕΡΟΣ Α
ΕΡΕΥΝΕΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΕΣ

I. ΦΘΟΡΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΜΝΗΜΕΙΩΝ

Θ. Ν. Σκουλικίδης και συνεργάτες
Καθηγητής ΕΜΠ και μέλος της ΕΣΜΑ
Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών
Τμήμα Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ

Εισαγωγή

Τα αίτια που προκάλεσαν μεγάλες φθορές στα Αρχαία Μνημεία, είναι μηχανικά, βιολογικά, χημικά και ηλεκτροχημικά. Μερικά απ' αυτά υπήρχαν πριν εμφανιστεί η έντονη ρύπανση του λεκανοπεδίου της Αττικής, ορισμένα ενισχύθηκαν (ή και μειώθηκαν) από τη ρύπανση και άλλα δημιουργήθηκαν απ' αυτήν.

Ο γράφων με τους συνεργάτες του ασχολήθηκε ερευνητικά από το 1955 με το όλο θέμα, και η απασχόλησή του αυτή εντάθηκε μετά το 1975, οπότε ιδρύθηκε η ΕΣΜΑ (Επιτροπή Συντήρησης των Μνημείων της Ακρόπολης), της οποίας είναι από τότε μέχρι και σήμερα μέλος, υπεύθυνο για τα φυσικοχημικά προβλήματα.

Στο κείμενο που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά όλα τα προβλήματα που σχετίζονται με την επισήμανση και αποκατάσταση φθορών των μνημείων, κυρίως όμως εκείνα που μας απασχόλησαν ερευνητικά, προκειμένου να δοθούν λύσεις για τα μνημεία της Ακρόπολης, αλλά και για άλλα Μνημεία στην Ελλάδα και στο εξωτερικό.

1. Μηχανικές φθορές

Πήξη νερού

Ένα από τα μηχανικά αίτια καταστροφής των μνημείων είναι η πήξη του νερού, που επέρχεται όταν η θερμοκρασία πέ-

σει κάτω από το μηδέν. Τότε, το νερό που γίνεται πάγος, διογκώνεται, ρηγματώνει και αποσαθρώνει τα μάρμαρα ή τους ασβεστόλιθους, αν, πριν πήξει, είχε διεισδύσει σε πόρους ή μικρότερες ρωγμές των υλικών. Το φαινόμενο αυτό είναι αμελητέο στην Ακρόπολη, επειδή στην Αθήνα η θερμοκρασία σπανίως πέφτει κάτω από το μηδέν, επειδή το πεντελικό μάρμαρο των μνημείων έχει πολύ μικρό πορώδες (0,35-0,7%) και εξαιτίας της μεγάλης ρύπανσης. Σε άλλα μνημεία όμως αποτελεί το κύριο αίτιο της φθοράς, όπως λ.χ. στο ναό του Επικούριου Απόλλωνος στη Φιγάλεια, όπου δεν υπάρχει ρύπανση.

Η ρύπανση περιορίζει το φαινόμενο, επειδή οι ρυπαντές SO_x και NO_x , όταν διαλυθούν στο νερό, σχηματίζουν ισχυρά οξέα, που ελαττώνουν το σημείο πήξης του νερού και τη διεισδυτικότητά του, επειδή αυξάνουν την επιφανειακή τάση του.

Προσωρινή λύση αποτελεί η τοποθέτηση στεγάστρου, ώστε να μην έρχεται το μνημείο σε επαφή με το νερό της βροχής, και η χρησιμοποίηση υπέρυθρης θέρμανσης, ώστε να μην συμπυκνώνεται η υγρασία. Το πρώτο εφαρμόστηκε στο ναό του Επικούριου Απόλλωνος μετά από υπόδειξη του γράφοντος.

Επισκέπτες

Τα εκατομμύρια των επισκεπτών, που κυκλοφορούν στο χώρο της Ακρόπολης, φθείρουν τα μαρμάρινα σκαλοπάτια, τα οποία έχουν ήδη καμπυλωθεί κατά 3 εκατοστά. Εξαιτίας της ρύπανσης του λεκανοπεδίου έχει μειωθεί ο αριθμός των ξένων επισκεπτών, οι οποίοι συχνά μεταβαίνουν απευθείας στον τόπο προορισμού τους εκτός Αθηνών, με αποτέλεσμα να έχει περιοριστεί αυτή η φθορά. Ανεξάρτητα απ' αυτό, τα σκαλοπάτια σκεπάστηκαν με ξύλο.

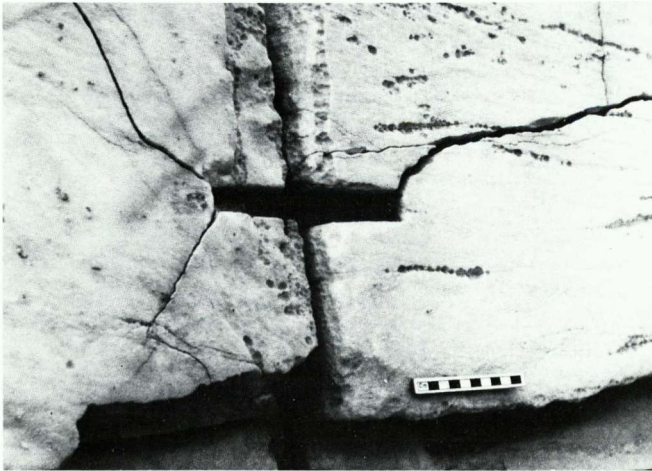
Άλατα

Ορισμένα διαλύματα αλάτων αναρριχώνται από το έδαφος με τη βοήθεια των πόρων της πέτρας. Τα άλατα κρυσταλλώνονται με τη μορφή υδριτών. Ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, οι υδρίτες διασπώνται και σχηματίζονται ξανά. Δηλαδή το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και συνεπάγεται αυξομειώση του όγκου. Έτσι, εκτός από την πίεση που ασκείται κατά το σχηματισμό των υδριτών, συνυπάρχει

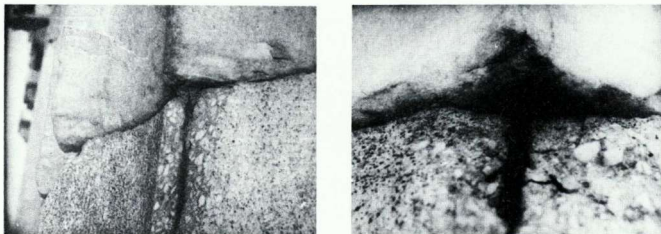
και το φαινόμενο της κόπωσης, που επιτείνει τη μηχανική αποσάθρωση του μαρμάρου. Αυτό βέβαια συμβαίνει σε πορώδη υλικά, με πορώδες πάνω από 2-3% και με διαμπερείς πόρους. Τέτοιες συνθήκες δεν ισχύουν για το πεντελικό μάρμαρο, και επομένως το φαινόμενο αυτό είναι αμελητέο για τα Μνημεία της Ακρόπολης.

Διόγκωση των συνδέσμων (1-18)

Τα μέταλλα διογκώνονται κατά τη διάβρωση. Τούτο οφείλεται αφενός μεν στον μεγαλύτερο μοριακό όγκο που εμφανίζουν τα προϊόντα της διάβρωσης στην ατμόσφαιρα, συνήθως οξειδία, συγκρινόμενα με το καθαρό μέταλλο, αφετέρου δε στο γεγονός ότι τα προϊόντα αυτά δημιουργούνται από την επιφάνεια του μετάλλου προς το περιβάλλον. Αν τα μέταλλα περιβάλλονται από τσιμέντο ή μάρμαρο, οι δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά την διόγκωσή τους, είναι μεγάλες και ρηγματώνουν τα υλικά αυτά (Σχ. 1-3). Οι Αρχαίοι Έλληνες γνώριζαν το φαινόμενο, και γι' αυτό περιέβαλαν με μόλυβδο τους χαλύβδινους



Σχ. 1. Ρηγμάτωση του μαρμάρου από διόγκωση χαλύβδινου συνδέσμου.



Σχ. 2.3. Διαδοχική φάση ρηγμάτωσης του μετεόν και του μαρμάρου από διάβρωση σιδηροπλισμού. Λεπτομέρεια κίονα Παρθενώνα από αναστήλωση Μπαλάνου.

συνδέσμους, που χρησιμοποιήσαν στην Ακρόπολη και σε άλλα μνημεία. Η μέθοδος αυτή αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική, διότι μόνο το 20% των αρχαίων συνδέσμων ρηγμάτωσε τα μάρμαρα, και αυτό για λόγους κακοτεχνίας, αλλά και τοπικής διάλυσης του μολύβδου από το αραιό νιτρικό οξύ της όξινης βροχής. Ενώ το 90% των συνδέσμων που τοποθετήθηκαν κατά τις αναστηλώσεις Πιττάκη (1837-1843) (γυμνός χάλυβας με τα άκρα του σε μολύβδο) και Μπαλάνου (1902-1937) (χάλυβας σε τσιμέντο), ρηγμάτωσαν τα μάρμαρα και συνέχιζαν τη ρηγμάτωση, με την πρόοδο της διάβρωσης.

Ολόκληρο το Ερέχθειο αποξηλώθηκε και ξαναχτίστηκε, αφού αφαιρέθηκαν οι χαλύβδινοι σύνδεσμοι και σκελετοί, και αντικαταστάθηκαν, μετά από πρόταση του γράφοντος, με τιτάνιο (2-4). Η χρησιμοποίηση τιτανίου σε αναστηλώσεις συνιστά διεθνή πρωτοτυπία και εμφανίζει τα εξής πλεονεκτήματα: η μηχανική αντοχή του τιτανίου είναι μεγαλύτερη από του ανοξείδωτου χάλυβα, η αντοχή του σε διάβρωση είναι επίσης πολύ μεγαλύτερη, ιδίως σε θαλασσινό περιβάλλον όπως της Αθήνας (όπου ο ανοξείδωτος χάλυβας παθαίνει θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση), ενώ έχει τον ίδιο θερμικό συντελεστή διαστολής με το μάρμαρο. Δεν χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των αρχαίων (χάλυβας εμβαπτισμένος σε μολύβδο), γιατί παρατηρήθηκε ότι ο μολύβδος αποπαθητικοποιείται (χάνει την αντοχή του σε διάβρωση) από τον ρυπαντή διοξείδιο του θείου σε περιβάλλον με υγρασία και από την όξινη βροχή. Η χρήση τιτανίου επεκτάθηκε και στα υπόλοιπα Μνημεία της Ακρόπολης, καθώς επίσης και σε άλλα

μνημεία της Ελλάδας και του εξωτερικού (Ιταλία, Ιαπωνία, Ισπανία, Γαλλία, Πορτογαλία, Βέλγιο, Πολωνία).

Χρησιμοποιώντας στοιχεία παλαιότερων μετρήσεων και δεδομένα από μετρήσεις που έγιναν στους χαλύβδινους συνδέσμους μετά την αποξήλωση του Ερεχθείου, κατασκευάσαμε μια καμπύλη διάβρωσης για τα τελευταία 150 έτη (8-10, 18), απ' όπου συνάγεται η επιτάχυνση κατά 30% της διάβρωσης από τη ρύπανση. Συγχρόνως, απ' αυτήν την καμπύλη εντοπίστηκε και η έναρξη έντονης ρύπανσης στο λεκανοπέδιο περί το 1955, γεγονός που συμπίπτει και με την απαρχή έντονης εκβιομηχάνισης της περιοχής Αθηνών και ανάλογης συσσώρευσης πληθυσμού, όπως άλλωστε αποδείχτηκε και με άλλες μεθόδους (Βλέπε και § Α.Ι.3).

Ψηγματοβολή

Μηχανικώς αιωρούμενα σωματία στον αέρα, διαμέτρου πάνω από 500 nm, βάλλονται με τους ανέμους στις επιφάνειες των μνημείων και προκαλούν αποξέσεις, κυρίως των εξοχών των αγαλμάτων και των γλυπτών διακόσμων, εν είδει αμμοβολής. Το φαινόμενο αυτό είναι αμελητέο για τα Μνημεία της Ακρόπολης, αλλά έχει σημαντικές επιπτώσεις λ.χ. στο Σούνιο, όπου έχει προκαλέσει σοβαρές ζημιές στο ναό του Ποσειδώνα (μαζί με τη δράση του αιωρούμενου NaCl). Προσπάθειες που έγιναν στο εξωτερικό να τοποθετηθούν αεροδυναμικά εμπόδια, προκειμένου να σκεδάζονται οι άνεμοι εκτός Μνημείων, δεν έχουν ακόμη αποδώσει. Η ρύπανση από αιωρούμενα σωματία έχει αυξηθεί με την ένταση της εκβιομηχάνισης.

2. Βιολογικές φθορές

Φυτικοί και ζωϊκοί μικροοργανισμοί που ανήκουν στην κατηγορία μυκητικής και ζυμωτικής μικροχλωρίδας και μικροπανίδας, όπως επίσης και θειοοξειδωτικά βακτήρια, προσβάλλουν τα μάρμαρα ή, οι τελευταίοι, επιταχύνουν την οξειδωση $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ (§ Α.Ι.4). Ιταλοί ειδικοί βρήκαν ότι στις κολώνες υπάρχουν $2 \cdot 10^6 - 7 \cdot 10^6$ μικροοργανισμοί ανά γραμμάριο και στα αγάλματα $5 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^4$. Οι μικροοργανισμοί αυτοί καταπολε-

μούνται με κατάλληλα βιοκτόνα, ενώ και η ρύπανση καταπολεμά ορισμένα είδη απ' αυτούς. (Βλέπε και § Α.ΙΙ).

3. Χημικές φθορές

Οι χημικές προσβολές (19, 20) του μαρμάρου προκύπτουν από το συνδυασμό των ακόλουθων χημικών δράσεων:

- 1) $\text{CaCO}_{3(\text{στ})} + \text{CO}_{2(\alpha)} + \text{aq}_{(\nu)} \rightarrow \text{Ca}^{2+} (\text{HCO}_3)_2(\text{διαλ.})^{-}$
- 2) $\text{CaCO}_{3(\text{στ})} + \text{SO}_{2(\alpha)} + 0,5 \text{O}_{2(\alpha)} + \text{aq}_{(\nu)} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \text{SO}_4(\text{διαλ.})^{-} + \text{CO}_{2(\alpha)}$
- 3) $\text{CaCO}_{3(\text{στ})} + 2\text{NO}_{2(\alpha)} + 0,5 \text{O}_{2(\alpha)} + \text{aq}_{(\nu)} \rightarrow$
 $\text{Ca}^{2+} (\text{NO}_3)_2(\text{διαλ.})^{-} + \text{CO}_{2(\alpha)}$

Η πρώτη αντίδραση είναι η γνωστή αντίδραση της διάλυσης των μαρμάρων, που σε άλλες περιπτώσεις και σε μεγάλη χρονική κλίμακα οδηγεί στο σχηματισμό σταλακτιτών και σταλαγμιτών, μετά την εξάτμιση του νερού, οπότε ανακρυσταλλώνεται το CaCO_3 με την μορφή αραγωνίτη. Η αντίδραση της διάλυσης υπήρχε από παλιά, και ο μηχανισμός της είναι γνωστός: πρόκειται για αντίδραση με πολύ μικρή ταχύτητα, η οποία πραγματοποιείται μόνο με την παρουσία βροχής, ενώ οι καταστροφές που προκαλεί, ιδιαίτερα στις εξοχές των αγαλμάτων, είναι πολύ μικρές.

Η δεύτερη και τρίτη αντίδραση, που ουσιαστικά περιγράφουν την προσβολή του μαρμάρου απόθεικό οξύ (γιατί το SO_2 οξειδώνεται καταλυτικά σε SO_3 και με το νερό της βροχής γίνεταιθεικό οξύ) και από HNO_3 , είναι οι πλέον καταστρεπτικές. Η δράση αυτή οφείλεται προφανώς αποκλειστικά στη ρύπανση της ατμόσφαιρας με SO_x και NO_x , ρυπαντές που η παρουσία τους αυξήθηκε σημαντικά σ' όλες τις χώρες, αλλά και στην Ελλάδα μετά την εντατική εκβιομηχάνισή της μεταξύ των ετών 1945 - 1965. Είναι ταχύτερη και πραγματοποιείται μόνο με την παρουσία του νερού της βροχής. Οι μηχανισμοί των δράσεων αυτών είναι γνωστοί. Ο συνδυασμός των τριών αυτών δράσεων λέγεται «όξινη προσβολή» και προκαλείται, ό-

πως ειπώθηκε, απ' την «όξινη βροχή». Η διαλυτοποίηση αυτή είναι βέβαια εκλεκτική, όπως συμβαίνει συνήθως σε ετερογενείς αντιδράσεις, και κατά κύριο λόγο προσβάλλονται τα μακροσκοπικά και μικροσκοπικά ενεργά κέντρα, δηλ. οι εξοχές, οι ενεργοί δρόμοι και τα περατωτικά όρια των κόκκων του μαρμάρου. Αποτέλεσμα αυτής της προσβολής είναι η εξάλειψη των εξοχών, δηλ. των λεπτομερειών των αγαλμάτων και γλυπτών διακόσμων, ρηγματώσεις, αποφλοιώσεις των μαρμάρων και αποκολλήσεις κομματιών τους, επειδή λύεται η συνοχή των κόκκων τους. Στην εικόνα (Σχ. 4α) φαίνεται αυτό το είδος προσβολής σε μια Καρυάτιδα.

Στην Ακρόπολη καταγράφηκαν πάνω σε φωτογραφίες και σχέδια τα αποτελέσματα αυτής της όξινης προσβολής, δηλ. οι ρηγματώσεις, η διάβρωση των εξοχών και ο κίνδυνος αποκόλλησης κομματιών μαρμάρου, για όλα τα μνημεία και τα αγάλματα (12).

Όπως αναφέρθηκε, ο μηχανισμός της αντίδρασης αυτής ήταν γνωστός: το μόνο που έμενε να γίνει, ήταν να προστατευθούν τα ευαίσθητα τμήματα των μνημείων, όπως για παράδειγμα τα αγάλματα, από την επαφή με το νερό της βροχής. Αυτό έγινε επί τόπου με ξύλινες σκεπές για τις Καρυάτιδες, τα αγάλματα του Παρθενώνα Κέρροπας-Πάνδροσος και Καλλιρρόη και τις ζωφόρους (προτού μεταφερθούν όλα στο μουσείο).

Η σύγκριση που έγινε ανάμεσα στο πρωτότυπο του αγάλματος του Κέρροπα και αντίγραφο του, που κατασκευάστηκε από καλούπι, το οποίο είχε φτιαχτεί πριν 50 χρόνια και βρισκόταν στο Βρετανικό Μουσείο, έδειξε μεγάλες διαφορές. Συγκεκριμένα, στο πρωτότυπο έλειπαν πολλές λεπτομέρειες, που είχε το αντίγραφο. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι η έντονη διάβρωση άρχισε μετά το 1940.

Έγινε επίσης σύγκριση φωτογραφιών των ίδιων αγαλμάτων, που λαμβάνονταν σε τακτά διαστήματα μετά το 1930, ανά ένα έως τρία χρόνια. Διαπιστώθηκε ότι η χρονική περίοδος κατά την οποία υπήρξε προϊούσα εξάλειψη λεπτομερειών, εντοπίζεται μεταξύ 1955 και 1965. Επομένως, η μεγάλη φθορά άρχισε μετά το 1955, γεγονός που συμπίπτει με την έντονη εκβιομηχάνιση της περιοχής της Αθήνας (βλ. σελ. 17).

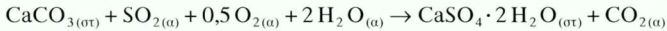


Σχ. 4α. Όξινη προσβολή από την όξινη βροχή στην πρόσθια όψη Καρυάτιδος.

4. Ηλεκτροχημικές φθορές

Γενικότητες

Όταν οι επιφάνειες των μαρμάρων δεν έρχονται σε επαφή με το νερό της βροχής, τότε πραγματοποιείται η δράση:



Πρόκειται για τη λεγόμενη «γυψοποίηση» ή «θείωση» του μαρμάρου, διεργασία κατά την οποία η επιφάνεια του μαρμάρου μετατρέπεται σε γύψο (Σχ. 4β).

Ο μηχανισμός της δράσης αυτής δεν ήταν γνωστός μέχρι το 1979, οπότε ανακοινώσαμε (20) τα πρώτα αποτελέσματα των σχετικών ερευνών μας. Παλαιότερα είχαν επιχειρηθεί επεμβάσεις προστασίας των μαρμάρων από τις φθορές της γυψοποίησης, αλλά η άγνοια του μηχανισμού της κατέστησε τις απόπειρες ατελέσφορες. Η προσοχή μας εστιάστηκε στο μηχανισμό αυτής της δράσης για τρεις λόγους:

(α) Διότι η γυψοποίηση που οφείλεται στη δράση ρυπαντών SO_x με υγρασία στο μάρμαρο, λαμβάνει χώρα συνεχώς, σε ανοιχτό και κλειστό χώρο, και δεν αντιμετωπίζεται με άλλα μέσα, παρά μόνο με επιβραδυντική ή ανασταλτική επέμβαση στον ίδιο το μηχανισμό της (αντίθετα, όπως είδαμε, η όξινη προσβολή πραγματοποιείται μόνο όταν βρέχει, και αποφεύγεται με την τοποθέτηση προσωρινών στεγάστρων).

(β) Διότι προϋπόθεση για την επιτυχή επέμβαση στο μηχανισμό, αποτελεί προφανώς η επαρκής γνώση του, και συγκεκριμένα του βραδύτερου σταδίου της δράσης, το οποίο επιβάλλει τις συνθήκες πραγματοποίησής του και την ταχύτητά του στην όλη δράση, και

(γ) Διότι, όπως πιστοποιήθηκε, οι μέθοδοι που οδηγούν στην προστασία από τη γυψοποίηση, προστατεύουν σε μεγάλο βαθμό και από την όξινη βροχή.

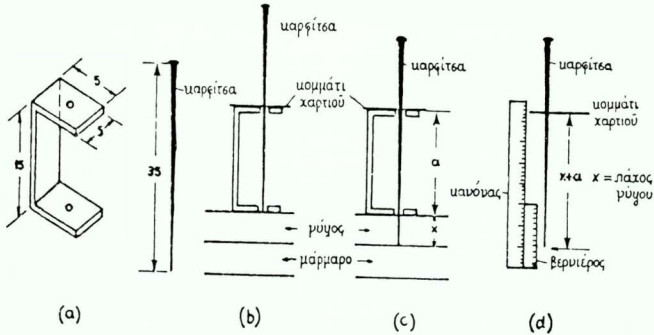
Πάχος στρωμάτων γύψου

Μετρήθηκε (20) το πάχος του γύψου σε πολλά σημεία πάνω σε αγάλματα και γλυπτούς διάκοσμους (Καρυάτιδες, Κέρρο-



Σχ. 4β. Γυψοποίηση στην πίσω όψη Καρνάτιδος. Επιφάνεια προστατευμένη από το νερό της βροχής.

πας, Ζωφόρος), καθώς και σε τοίχους του Ερεχθείου και του Παρθενώνα, με μία νέα μη καταστρεπτική μέθοδο που επινοήσαμε: τη «μέθοδο της καρφίτσας» (20) ή το «μικροπαχύμετρο καρφίτσας». Στο Σχ. 5 φαίνεται η αρχή της μεθόδου. Σήμερα έχει εξελιχθεί και οδήγησε στην κατασκευή ενός οργάνου με μηχανισμό παχύμετρου.

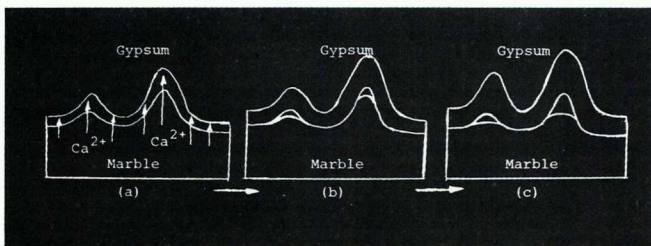


Σχ. 5. Η «μέθοδος της καρφίτσας» για τη μέτρηση του πάχους των στρωμάτων γύψου. (α) Διάταξη, (β), (γ), (δ) στάδια της διαδικασίας μέτρησης.

Λεπτομέρειες των αγαλμάτων στην επιφάνεια του γύψου. Σταθεροποίησή του

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων πιστοποιήθηκε για πρώτη φορά διεθνώς (21), ότι πάνω στην επιφάνεια του γύψου διατηρούνται λεπτομέρειες των αγαλμάτων (Σχ. 4β), που, για πάχος γύψου πάνω από μερικά χιλιοστά, έχουν εξαλειφθεί από την επιφάνεια του μαρμάρου (Σχ. 6). Επομένως, τα στρώματα αυτά του γύψου πρέπει να σταθεροποιούνται και όχι να καταστρέφονται, για να αποφύγουμε οριστική εξαφάνιση λεπτομερειών των αγαλμάτων και γλυπτών διακόσμων.

Επειδή ο γύψος απορροφά εντονότερα το SO_2 απ' ό,τι το μάρμαρο, είχε επικρατήσει η αντίληψη ότι η παρουσία γύψου επέτεινε τη γυψοποίηση. Έτσι, προκειμένου να ελαττωθεί η

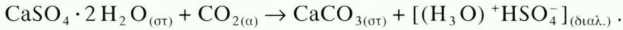


Σχ. 6 (a) Απομίμηση (με ελαφρά παραμόρφωση των εξοχών) από τα στρώματα γύψου των λεπτομερειών, εξαιτίας του μηχανισμού της γυψοποίησης (διάχυση των ιόντων ασβεστίου, σελ. 27). (b), (c) αύξηση του πάχους του γύψου και έναρξη δημιουργίας κενών κάτω από τις εξοχές, εξαιτίας ταχύτερης διάχυσης των ιόντων ασβεστίου: εξαφάνιση λεπτομερειών πάνω στο μάρμαρο και εξαφάνιση των λεπτομερειών και πάνω στο στρώμα του γύψου.

ταχύτητα γυψοποίησης, τα στρώματα γύψου απομακρύνονταν από την επιφάνεια, πλένοντάς τα με νερό. Επίσης, η επιφάνεια καθαριζόταν από το γύψο πριν καλυφθεί με προστατευτικά επιστρώματα. Έτσι, καταστρέφονταν οριστικά λεπτομέρειες των αγαλμάτων. Σημειώνεται ακόμη, ότι τα στρώματα του γύψου καταστρέφονται (ρηγματώνονται) από μόνα τους, αν ξεπεράσουν μερικά χιλιοστά πάχους (Σχ. 6). Ξένοι ειδικοί συμβούλεψαν κι' εμάς να πλένομε με νερό τα αγάλματα, αλλά η γνώση του φαινομένου αυτού απέτρεψε την υιοθέτηση μιας πρακτικής που θα είχε καταστροφικές συνέπειες: επειδή η γυψοποίηση έχει προχωρήσει σημαντικά στα μαλλιά των Καρυάτιδων, που είναι σχεδόν από γύψο (Σχ. 4β) και έχουν εξαφανιστεί από την επιφάνεια του μαρμάρου, οι Καρυάτιδες θα ήταν σήμερα φαλακρές αν είχαμε ακολουθήσει τη συγκεκριμένη συμβουλή. Οι παρατηρήσεις μας αυτές επισημάνθηκαν στο συνέδριο της UNESCO του 1978 από πολλούς ομιλητές, με αποτέλεσμα να σταματήσει από τότε η πλύση των αγαλμάτων με νερό.

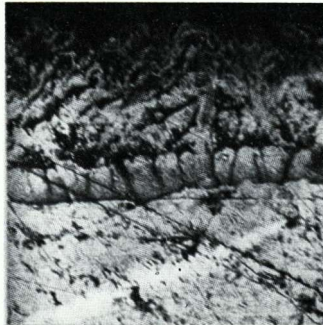
Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η παρουσία στην επιφάνεια του γύψου λεπτομερειών των αγαλμάτων, που έχουν εξαφανιστεί από την επιφάνεια του μαρμάρου, είναι συνέπεια του μηχανισμού της γυψοποίησης (σελ. 28).

Προκειμένου να διασωθούν οι λεπτομέρειες των επιφανειών, κατεβλήθη προσπάθεια στο εργαστήριό μας και κατορθώθηκε (21) η σταθεροποίηση των στρωμάτων γύψου, με την αντιστροφή της γυψοποίησης και τη μετατροπή του γύψου ξανά σε ανθρακικό ασβέστιο. Αυτό γίνεται, αν τοποθετηθούν σε αυτόκλειστο γυψοποιημένα δείγματα μαρμάρου σε ατμόσφαιρα CO_2 με πίεση 2-8 atm και θερμοκρασία 30-80°C:



Επειδή το σύστημα στην ισορροπία του προς τη $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι μονομετάβολο (συστατικά: $C = 3$, φάσεις $F = 4$ και $M = C + 2 - F = 1$), και μεταβάλλονται δύο συνθήκες, η ισορροπία καταστρέφεται και η αντίδραση προχωρεί προς τα δεξιά. Όταν ολόκληρος ο γύψος μετατραπεί σε CaCO_3 , τότε βάζουμε στο αυτόκλειστο νερό της ίδιας πίεσης και θερμοκρασίας και ξεπλένομε το $(\text{H}_3\text{O}^+) \text{HSO}_4^-$, οπότε, όταν αποκαταθούν οι συνηθισμένες συνθήκες, δεν αντιστρέφεται πάλι η δράση. Κατορθώθηκε (22-24) ακόμη στο εργαστήριό μας, η ίδια αντιστροφή να γίνει σε συνηθισμένες συνθήκες, με χρησιμοποίηση διαλύματος K_2CO_3 επί τόπου με εκνέφωση.

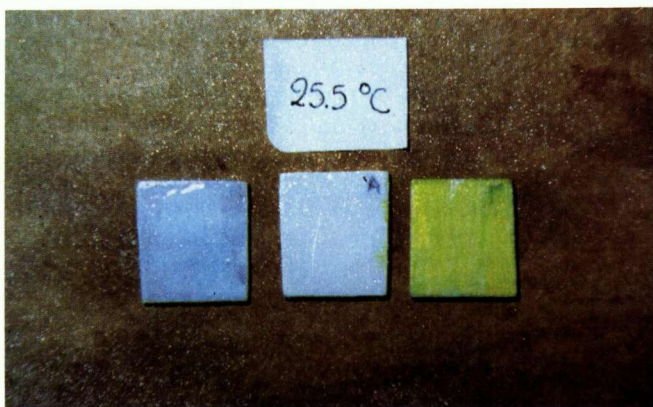
Τελευταία (25), με την παρουσία διαλύματος CaCO_3 στο διάλυμα K_2CO_3 , πραγματοποιήθηκε αναστροφή που οδήγησε σε προσανατολισμένους κρυστάλλους CaCO_3 , σκληρότητας 90 Kp/mm², περίπου όση του μαρμάρου (Σχ. 7).



Σχ. 7. Κρυστάλλοι CaCO_3 από αναστροφή του γύψου.

Σημειώνεται, ότι η μετατροπή αυτή έχει μοναδικό σκοπό τη διάσωση των λεπτομερειών των αγαλμάτων και δεν είναι προφανώς μέθοδος προστασίας. Το CaCO_3 που σχηματίζεται, είναι πορώδες και περισσότερο ευαίσθητο στην προσβολή από SO_2 , απ' ό,τι το CaCO_3 του μαρμάρου, που είναι γηρασμένο. Επομένως, η μέθοδος πρέπει να εφαρμόζεται μόνο σε αγάλματα που πρόκειται να μείνουν στη συνέχεια στο μουσείο, σε κατάλληλες συνθήκες. Πάντως, η μέθοδος αυτή μέχρι στιγμής δεν εφαρμόστηκε σε κανένα άγαλμα της Ακρόπολης, αλλά μόνο σε επίπεδες επιφάνειες.

Τέλος, με τη χρησιμοποίηση χοληστερινικών υγρών κρυστάλλων κατορθώθηκε η *in situ* διάκριση μεταξύ μαρμάρου, γύψου και CaCO_3 από αναστροφή του γύψου (26). Το μάρμαρο αποκτά χρώμα βαθύ γαλάζιο, το CaCO_3 ανοιχτό γαλάζιο και ο γύψος πράσινο. (Σχ. 8).

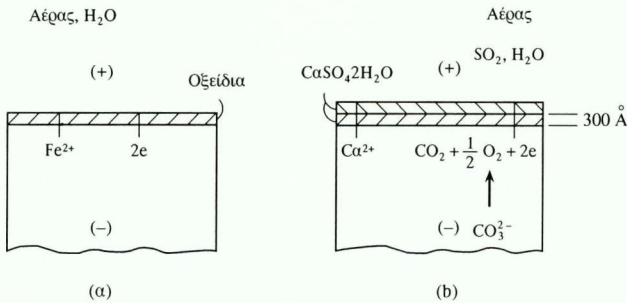


Σχ. 8. Διάκριση μαρμάρου, από CaCO_3 (από αναστροφή) και από γυψοποιημένο μάρμαρο.

Ο μηχανισμός της γυψοποίησης. Μοντέλο γαλβανικού στοιχείου

Με σειρές μετρήσεων (7-10, 12, 19, 20, 27-38) με σπείρα γαλαζία και με EPMA (ηλεκτρονική μικροανάλυση) πάνω σε σκόνη CaCO_3 , σκόνη μαρμάρου και κομμάτια μαρμάρου σε ψηλές

(450°C) και χαμηλές θερμοκρασίες (25°C), με μικρές (1%) και μεγάλες (80%) συγκεντρώσεις SO_2 και υγρασία, κατέστη δυνατό να αποκαλυφθεί και να αποδειχθεί ο μηχανισμός της γυψοποίησης. Βρέθηκε ότι η χρονική εξέλιξη της γυψοποίησης είναι ευθύγραμμη μέχρι 300 Å πάχους γύψου, και στη συνέχεια παραβολική. Στην παραβολική εξέλιξη, βραδύτερο στάδιο είναι η διάχυση σε στερεή κατάσταση των Ca^{2+} , η οποία γίνεται με μοντέλο γαλβανικού στοιχείου. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ο μηχανισμός γυψοποίησης των μαρμάρων μοιάζει με το μηχανισμό της ομοιόμορφης διάβρωσης του χάλυβα. (Σχ. 9).



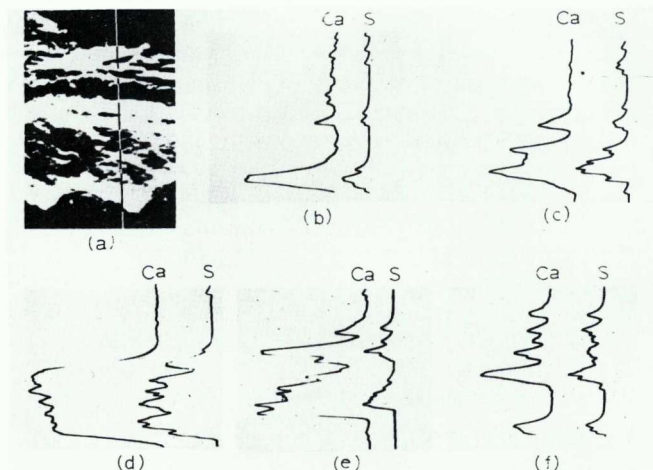
Σχ. 9. Μοντέλα γαλβανικών στοιχείων για τη διάβρωση χάλυβα και τη γυψοποίηση του μαρμάρου.

Αυτό το μοντέλο γαλβανικού στοιχείου είναι σήμερα διεθνώς αποδεκτό, και βάσει αυτού η γυψοποίηση χαρακτηρίζεται ως ηλεκτροχημική φθορά των μαρμάρων. Αυτό αποδείχτηκε με τους ακόλουθους τρόπους:

α) Διαμορφώθηκε το σύστημα $\text{Pt}, \text{CaCO}_3(\text{στ})/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{στ})/\text{SO}_2(\text{α}), \text{H}_2\text{O}(\text{α}), \text{Pt}$ και αποδείχτηκε ότι είναι πράγματι ένα γαλβανικό στοιχείο, που ακολουθεί το νόμο του Nernst με ακρίβεια.

β) Η διάχυση των ιόντων Ca^{2+} αποδείχτηκε με EPMA σε τομή, όταν το μάρμαρο είχε επικαλυφθεί με πολυμερές (Σχ. 10).

γ) Η χρονική εξέλιξη της αύξησης βάρους των δοκιμίων μαρμάρου σε περιβάλλον SO_2 , αέρα και υγρασίας, που είναι



Σχ. 10. (a) Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (με μεγέθυνση $\times 150$) της διατομής ενός προστατευτικού πολυμερούς πάνω σε μάρμαρο· το προστατευτικό αυτό έχει πάχος 200 μm . (b) έως (f) δείχνουν τα προφίλ της συγκέντρωσης του ασβεστίου και του θείου, που λήφθηκαν με EPMA στη διατομή του προστατευτικού στρώματος μετά από έκθεση σε μια ατμόσφαιρα 50% SO_2 + 50% αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, (b) μετά από 2 μέρες, (c) μετά από 6 μέρες, (d) μετά από 7 μέρες, (e) μετά από 13 μέρες, (f) μετά από 20 μέρες.

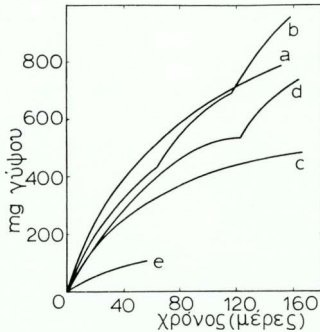
μέτρο της γυψοποίησης, ταυτίζεται με τη χρονική εξέλιξη της διάχυσης Ca^{2+} , όπως μετριέται με EPMA.

δ) Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα για το χάλυβα, όπως λ.χ. Coal Tar Epoxy και χλωριωμένο καουτσούκ, προστατεύουν και το μάρμαρο (Σχ. 11).

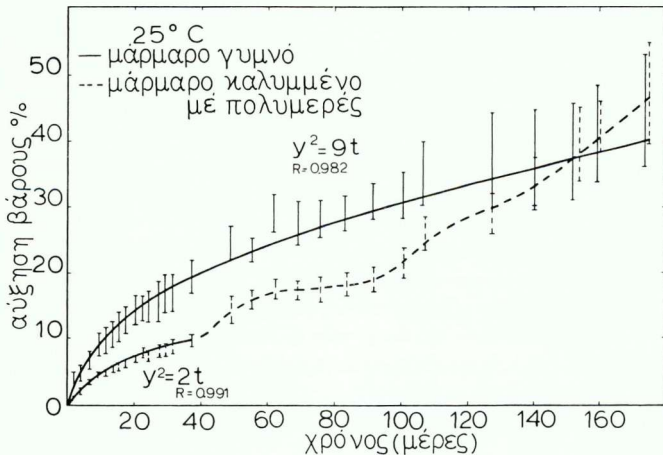
Συνέπειες του μηχανισμού αυτού είναι:

α) Η διατήρηση στην επιφάνεια του γύψου λεπτομερειών των αγαλμάτων και των γλυπτών διακόσμων, που έχουν εξαφανιστεί στη διεπιφάνεια μαρμάρου-γύψου.

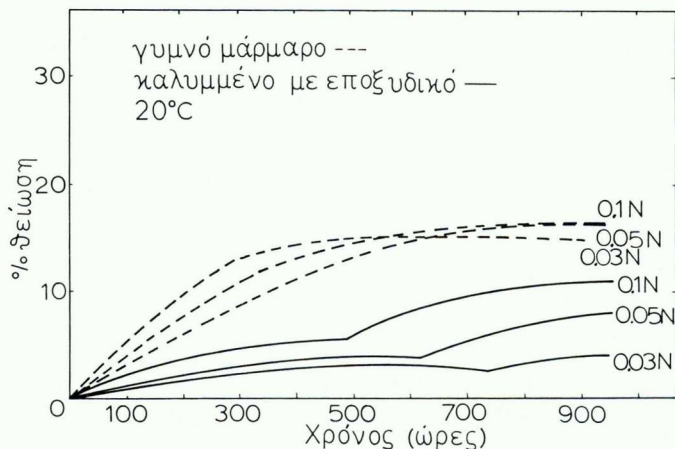
β) Η ρηγμάτωση οποιουδήποτε «προστατευτικού επιστρώματος», που δεν έχει σχεδιαστεί με βάση το μηχανισμό για να επιβραδύνει τη διάχυση Ca^{2+} (Σχ. 12, 13).



Σχ. 11. Ποσότητα γύψου, που σχηματίζεται στην επιφάνεια δοκιμίων μαρμάρου σε συνάρτηση με το χρόνο: a: γυμνό μάρμαρο, b: καλυμμένο με ακρυλικό, c: καλυμμένο με Coal Tar Epoxy, d: καλυμμένο με εποξειδικό, e: καλυμμένο με χλωριωμένο καουτσούκ.



Σχ. 12. Επίδραση μεγάλης συγκέντρωσης διοξειδίου του θείου, οξειγόνου και υδρατιών σε γυμνό μάρμαρο (πλήρης γραμμή) και καλυμμένο με πολυμερές (διακεκομμένη γραμμή). Βλέπουμε διαδοχικές ρηγματώσεις και επιτάχυνση της γυψοποίησης.



Σχ. 13. % γυψοποίηση γυμνού μαρμάρου και καλυμμένου με εποξυδικό, 20° C, για διάφορες συγκεντρώσεις θειϊκού οξέος.

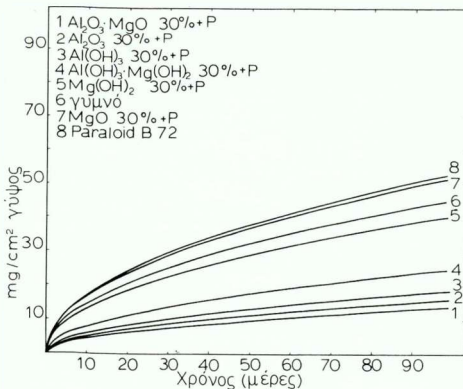
Για τους λόγους αυτούς, και μετά από δοκιμές προστασίας του μαρμάρου με διάφορα επιστρώματα εμπορίου σε περιβάλλον που περιείχε 50% SO₂, αποκλείστηκε η χρησιμοποίηση οποιουδήποτε «προστατευτικού επιστρώματος», οργανικού ή ανόργανου, που χρησιμοποιούνταν στο εξωτερικό, γιατί κατέστη σαφές ότι όλα επιτάχυναν τη γυψοποίηση. Αυτό επιβεβαιώθηκε στη συνέχεια και από μια εκτεταμένη έρευνα (39) των μνημείων, που είχαν «προστατευθεί» με αυτά τα επιστρώματα. Για το λόγο αυτό δεν χρησιμοποιήθηκε κανένα απ' αυτά στην Ελλάδα. Ο Κέκροπας και οι Καρυάτιδες τοποθετήθηκαν στο Μουσείο μέσα σε περιβάλλον αζώτου, ενώ οι ανατολικές μετόπες και η δυτική ζωφόρος μεταφέρθηκαν σε στεγασμένο χώρο.

Προστασία από τη γυψοποίηση

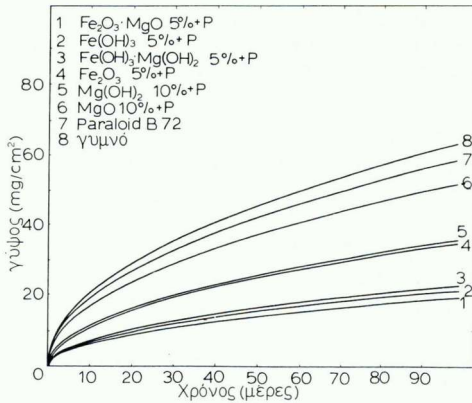
Σύμφωνα με τα παραπάνω, εφόσον ο μηχανισμός της γυψοποίησης μοιάζει με το μηχανισμό της ομοιόμορφης διάβρωσης των μετάλλων, μπορεί κανείς να προσπαθήσει να προστατεύσει τα μάρμαρα χρησιμοποιώντας τις ίδιες μεθόδους, με τις

οποίες προστατεύεται ο χάλυβας. Απ' όλες αυτές τις μεθόδους η μόνη που προσφέρεται, είναι η επικάλυψη με αντιδιαβρωτικά χρώματα (9, 19, 30, 38-40, 44-50). Είδαμε ήδη ότι μία από τις αποδείξεις για την ισχύ του μηχανισμού αυτού, είναι και η δυνατότητα προστασίας με αντιδιαβρωτικά χρώματα, όπως το Coal Tar Epoxy και το χλωριωμένο καουτσούκ (Σχ. 11). Το Coal Tar Epoxy είναι μαύρο και προσφέρεται μόνο για μαύρα μάρμαρα. Πρόσφατα πληροφορηθήκαμε ότι στην Κίνα, όπου υπάρχουν μνημεία από μαύρο μάρμαρο, άρχισαν, μετά την ανακοίνωσή μας (36), να χρησιμοποιούν το Coal Tar Epoxy για την προστασία τους. Το χλωριωμένο καουτσούκ προσβάλλεται από το UV (την υπεριώδη ακτινοβολία) του ήλιου. Για τους παραπάνω λόγους, δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν αυτά τα αντιδιαβρωτικά χρώματα.

Σε προγενέστερες προσπάθειές μας για την προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση (41-43), είχε αποδειχθεί ότι, αν σε κάποιο πολυμερή φορέα προσθέσουμε n-ημιαγωγούς, όπως Al_2O_3 ή Fe_2O_3 , τότε έχουμε μια πολύ καλή προστασία, τα επιστρώματα δεν ρηγματώνονται και τα Al_2O_3 , Fe_2O_3 δρουν ως αντι-UV. Αυτοί οι ημιαγωγοί με φορέα εποξειδική ρητίνη, και καλύτερα διασταυρωμένο ακρυλικό (Σχ. 14), δοκιμάστηκαν και

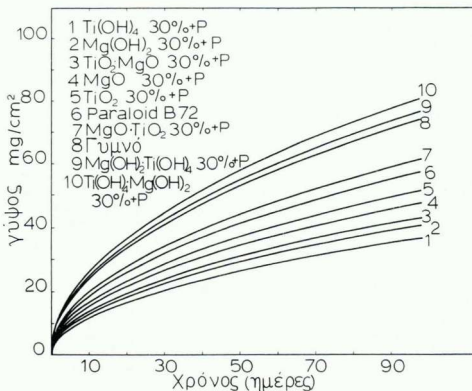


Σχ. 14. Χρονική εξέλιξη της γυψοποίησης για τα διάφορα προστατευτικά επιστρώματα με βάση οξείδια και υδροξείδια αλουμινίου.



Σχ. 15. Αύξηση βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο. Από πάνω προς τα κάτω: μάγμαρο γυμνό, καλυμμένο με ακρυλικό, με ακρυλικό + 10% MgO , + 10% $\text{Mg}(\text{OH})_2$, + 5% Fe_2O_3 , + 5% $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, + 5% $\text{Fe}(\text{OH})_3$, + 5% $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$.

στα μάγμαρα με εξαιρετικά καλά αποτελέσματα. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης $\text{Al}(\text{OH})_3$ ή $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ (ντοπαρισμένο), Fe_2O_3



Σχ. 16. Χρονική εξέλιξη της γυψοποίησης για τα διάφορα προστατευτικά επιστρώματα με βάση οξείδια και υδροξείδια τιτανίου.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ (ντοπαρισμένο) (Σχ. 15) και συστήματα TiO_2 , $\text{Ti}(\text{OH})_4$ και ντοπαρισμένα (Σχ. 16).

Οι προσιμίες με Fe_2O_3 μπορούν να χρησιμεύσουν και για την παραγωγή τεχνητής πάτινας (§ Α.Ι.6).

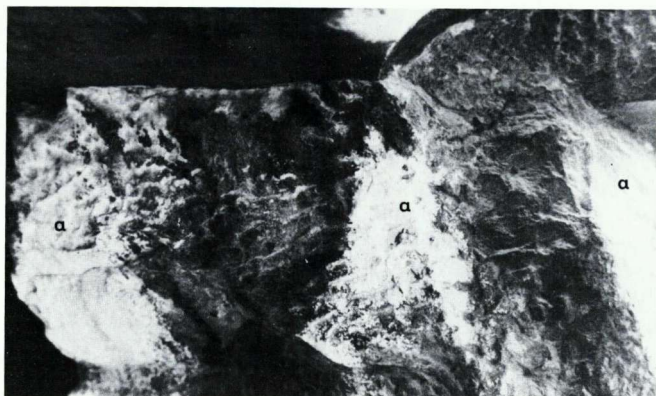
Για τις έρευνες Α.Ι.4 ο γράφων τιμήθηκε με Μετάλλιο της Μόνιμης Διεθνούς Επιτροπής Διοργάνωσης Συνεδρίων για τη Φθορά και την Προστασία της Πέτρας (1988) και με το βραβείο Global 500 Honour Roll της UNEP: United Nation Environmental Programme (1989).

Επίσης βρίσκεται σε εξέλιξη πρόγραμμα απ' την ΕΟΚ (ΕΥΡΗΚΑ: EU 595: EUROLITH) για τη βιομηχανική παραγωγή των συστημάτων αυτών (συνεργασία του γράφοντος με την Γαλλική βιομηχανία SICOFF-TOTAL, την Ελληνική COPALIN και το Πανεπιστήμιο του Poitiers στη La Rochelle της Γαλλίας).

5. Κατακάλυση αιωρούμενων σωματιδίων. Καθαρισμός

Τα αιωρούμενα σωματίδια στον αέρα, που έχουν διαστάσεις κάτω των 500 nm, δηλ. που είναι κολλοειδή, κατακάλονται στις γυψοποιημένες επιφάνειες των μνημείων και των αγγυμάτων με αποτέλεσμα να τα λερώνουν δίνοντάς τους είτε κόκκινο (Fe_2O_3), είτε μαύρο χρώμα (C) (19). Το χρώμα αυτό αφαιρείται με θερμικούς LASERS, που η ακτίνα τους εστιάζεται πάνω στις κατακαθίσεις και τις εξαχνώνει, χωρίς να προσβάλλονται τα μάρμαρα. Επίσης, με λάσπη από ροφητικές ουσίες (όπως ο επεξεργασμένος ατταπουλγίτης, ο σιπιόλιθος ή ο μπεντονίτης), που παρασκευάζεται με νερό κορεσμένο σε θειικά ή με μη υδατικό μέσο, για να μη διαλυθεί ο γύψος, που, όπως ειπώθηκε, διατηρεί τις λεπτομέρειες των γλυπτών (Α.Ι.4). Η λάσπη δεν τοποθετείται απευθείας στην επιφάνεια του μαρμάρου, αλλά, μεσολαβεί ιαπωνικό χαρτί. Για τον ίδιο λόγο, πρέπει να αποκλειστούν όλες οι άλλες μέθοδοι καθαρισμού, που βασίζονται στην καταστροφή των στρωμάτων γύψου.

Επίσης πιστοποιήθηκε ότι με την αναστροφή της γυψοποίησης γίνεται συγχρόνως και καθαρισμός της επιφάνειας (Σχ. 17.), διότι ο μοριακός όγκος του ασβεστίτη είναι μικρότερος εκείνου της γύψου, και τα αιωρούμενα σωματίδια, που έχουν κα-



Σχ. 17. Στα σημεία (α) έγινε κατεργασία (εκνέφωση) με διάλυμα K_2CO_3 κορεσμένο σε $CaCO_3$

τακαθίσει, χαλαρώνουν και ελευθερώνονται (51). (βλέπε και Α.Π.3, 4).

Οι επιφάνειες των μνημείων, εκεί όπου διαρρέει και λιμνάζει το νερό, λερώνουν και από συνδυασμό ανακρυστάλλωσης ανθρακικού ασβεστίου, γυψοποίησης και κατακάθισης αιωρούμενων σωματιδίων. Έτσι δημιουργείται η «μαύρη κρούστα». Στις περιπτώσεις αυτές ο καθαρισμός για επίπεδες επιφάνειες μπορεί να γίνει με εργαλεία, με μικροψηγατοβολή, με υπερήχους, με ροφητικές πάστες, με LASER, με αναστροφή της γυψοποίησης, με μικροοργανισμούς (52). Σε γλυπτές επιφάνειες μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν ειδικά εργαλεία, και ενδεχομένως οι ροφητικές πάστες ή η αναστροφή της γυψοποίησης.

6. Δημιουργία τεχνητής πάτινας

Κατά τις αναστηλώσεις, όταν προστίθενται νέα μάρμαρα ή αντίγραφα από άσπρο τοιμένο, είναι ενδεχομένως επιθυμητό να αποκτήσουν τα νέα κομμάτια κάποια πάτινα στην απόχρωση των παλαιών, ώστε να μην υπάρχει μεγάλη αντίθεση μεταξύ

νέων και αρχαίων τμημάτων (όπως τώρα στο Ερέχθειο), αλλά θα πρέπει και να ξεχωρίζουν από τα παλιά.

Προέκυψε έτσι η ανάγκη δημιουργίας τεχνητής πάτινας. Οι παλαιότερες εμπειρικές μέθοδοι συνίσταντο στη χρησιμοποίηση διαλύματος ιωδίου, σκουριάς με ξύδι, πηλού, $MnSO_4$ κ.λπ., και τα αποτελέσματά τους δεν ήταν ικανοποιητικά. Έτσι, μετά από δοκιμές, καταλήξαμε σε δύο νέες μεθόδους (53):

α) Χρησιμοποίηση διαλύματος $Fe_2(SO_4)_3$.

β) Χρησιμοποίηση ακρυλικού με διάφορα οξείδια σιδήρου.

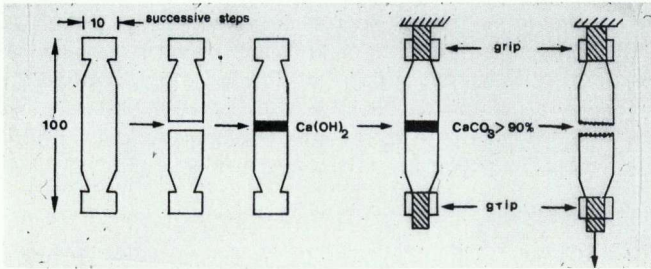
Με την τελευταία μέθοδο, που πρόκειται να εφαρμοστεί στην Ακρόπολη, εκτός από την κατάλληλη απόχρωση από ανοιχτό καφέ ή κίτρινο ή ροζ, πετυχαίνεται και η προστασία του νέου μαρμάρου, καθώς και η προστασία του πολυμερούς φορέα.

7. Ενίσχυση της αντοχής του $CaCO_3$

Ο ασβέστης $CaO \xrightarrow{H_2O} Ca(OH)_2$, με τη μορφή κορεσμένου διαλύματος (ασβέστειον ύδωρ) ή αιωρήματος (ασβέστειο γάλα) ή πάστας, ανάλογα με την περίπτωση, χρησιμοποιείται για τη συντήρηση και αποκατάσταση μαρμάρων (συγκόλληση κομματιών, κάλυψη ρωγμών), τα οποία έχουν φθαρεί επιφανειακά από την ατμοσφαιρική επίδραση και δεν επιδέχονται χρήση λευκού τσιμέντου εξαιτίας του παχύρευστού του. Το $Ca(OH)_2$ μετατρέπεται με το CO_2 της ατμόσφαιρας σε $CaCO_3$. Η μετατροπή αυτή είναι πολύ αργή, και το μίγμα $Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3$ έχει για μεγάλο χρονικό διάστημα μικρή μηχανική αντοχή. Αλλά, και μετά την πλήρη μετατροπή σε $CaCO_3$, η αντοχή είναι περιορισμένη, επειδή οι σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι του $CaCO_3$ είναι μεγάλοι, γεγονός που οφείλεται στη μικρή ταχύτητα της αντίδρασης.

Η αύξηση της μηχανικής αντοχής του $CaCO_3$, που απαιτείται για να αποφευχθεί η χρήση μεταλλικών καρφιών, επιτυγχάνεται όταν οι κρύσταλλοι είναι μικροί, και αυτό συμβαίνει όταν η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγάλη.

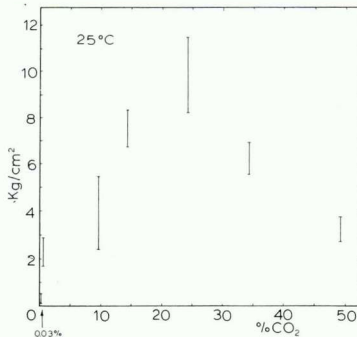
Παραλλάχτηκε (54) η θερμοκρασία: δεν πρέπει να υπερβαίνει τους $32-35^\circ C$ κατά την χρήση ασβέστη. Επίσης παραλλά-



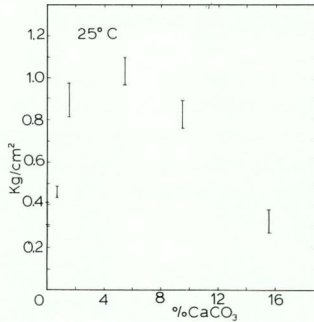
Σχ. 18. Μορφή δοκιμίων.

χτηκε, η περιεκτικότητα του περιβάλλοντος σε CO_2 (Σχ. 18, 19) με μέγιστη μηχανική αντοχή σε 25% CO_2 , που μπορεί να επιτευχθεί και στο εργαστήριο συντήρησης και επί τόπου. Τέλος η περιεκτικότητα CaCO_3 στο CaO (αντοκατάλυση) οδηγεί σε μέγιστη αντοχή για 6% CaCO_3 στον ασβέστη (Σχ. 20).

Αυτά εφαρμόζονται ήδη στην Ακρόπολη (Σχ. 20) (CaCO_3) και στο εργαστήριο συντήρησης (CaCO_3 και CO_2). Μερικές φορές χρησιμοποιείται στον ασβέστη και πρόσμιξη λευκού τσι-

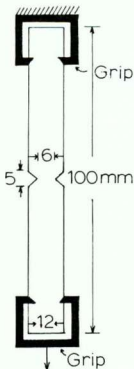


Σχ. 19. Kg/cm^2 για την αποκόλληση δοκιμίων μαρμάρου που συγκολληθήκαν με ασβέστη, σε συνάρτηση με την % περιεκτικότητα CO_2 στο περιβάλλον (για μετατροπή $\text{CaO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ca(OH)}_2 \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{CaCO}_3 > 90\%$).

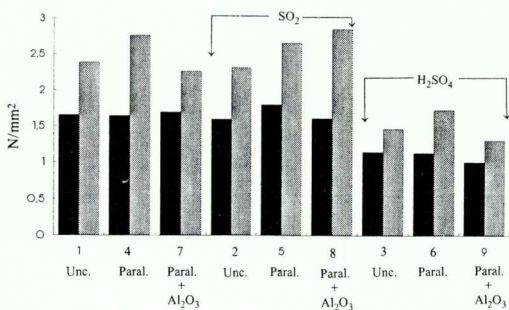


Σχ. 20. Kg/cm² για την αποκόλληση δοκιμίων μαρμάρου που συγκολλήθηκαν με ασβέστη, σε συνάρτηση με την αρχική περιεκτικότητα CaCO₃ στον ασβέστη (για μετατροπή $\text{CaO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ca(OH)}_2 \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{CaCO}_3 > 90\%$).

μέντου. Αυτό γίνεται, γιατί βελτιώνονται οι μηχανικές ιδιότητες και κυρίως, γιατί, αν μακροχρόνια το CaCO₃ μετατραπεί σε CaSO₄·2H₂O, τα κομμάτια που συγκολλήθηκαν θα συγκρατηθούν στη θέση τους και δεν θα χαθούν.



Σχ. 21. Μορφή δοκιμίων.



Σχ. 22. Ιστογράμμα δύναμης θραύσης-προκατεργασίας.

8. Αντοχή μαρμάρου σε εφελκυσμό

Δοκιμάσαμε (55) το πεντελικό μάρμαρο σε εφελκυσμό (Σχ. 21) πριν και μετά την έκθεση σε SO_2 (50%) επί 4 μέρες ή σε αραιό θειικό οξύ επί 1 min. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο ιστόγραμμα (Σχ. 22). Προκύπτει ότι το ακρυλικό + Al_2O_3 , προστατεύει τα μάρμαρα από αυτό το είδος της καταστροφής.

II. ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΕΙΣ, ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ, ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ

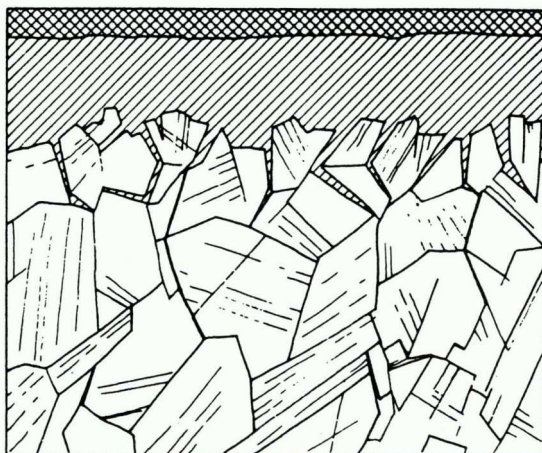
Κ. Κουζέλη, Δρ. Χημικός,
Ν. Μπελογιάννης, Δρ. Χημικός Μηχανικός
Ινστιτούτο Λίθου,
Υπουργείο Πολιτισμού




1. Μελέτη των εγχρώμων στρωμάτων, που διακρίνονται στις επιφάνειες του Παρθενώνα

Στην εργασία αυτή (56, 57) αναλύθηκαν δύο είδη στρωμάτων, που διακρίνονται στις επιφάνειες των Μνημείων της Ακρόπολης και δημιουργούν ερωτηματικά ως προς τη φύση και την προέλευσή τους:

α. Ένα πορτοκαλοκάστανο, που μοιάζει να είναι σε απόλυτη συνάφεια με το μάρμαρο και χαρακτηρίζεται ως επιδερμίδα του μαρμάρου. Το στρώμα έχει συνολικό πάχος 150 μm περίπου. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία φωσφόρου με την μορφή απατίτη σ' όλο το πάχος του στρώματος· η κατανομή του φωσφόρου είναι ομοιογενής. Επίσης ανιχνεύθηκαν οξαλικά άλατα του ασβεστίου (σε πολύ μικρές όμως συγκεντρώσεις) καθώς και γύψος. Στο εξωτερικό μέρος του στρώματος, και μέχρι βάθους 30 μm περίπου, ανιχνεύθηκαν επί πλέον τα στοιχεία Fe, Al, Si, K, γεγονός που μας οδήγησε να αποδώσουμε το χρώμα της επιδερμίδας σε επικαθίσεις. (Σχ. 23).

β. Ένα υπόλευκο (μπεζ) στρώμα που καλύπτει την επιδερμίδα, είναι σε μικρότερη συνάφεια με το μάρμαρο και χαρακτηρίζεται ως «επίστρωμα». Η ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται περί λεπτού τεχνητού στρώματος (ασβεστώματος), πάχους 70 μm περίπου, που έχει υποστεί θείωση σε σημαντικό βαθμό.



-  Ανιχνεύονται Ca, Si, Al, Fe, Mg, K, P, S, Cl, Na
Πάχος στρώματος περίπου 30 μm
-  Ανιχνεύονται Ca, P, S, Cl, Na
Πάχος στρώματος περίπου 150 μm
-  Κρυστάλλοι μαρμάρου

Σχ. 23. Διατομή γυψοποιημένου και ρυπασμένου μαρμάρου.

Τέλος, ανάλυση του κυανού χρώματος που βρέθηκε στις προμόχθους, τις κεφαλές των μετοπών και των τριγλύφων, έδειξε ότι αυτό ήταν αιγυπτιακό μπλε ($\text{CaCu Si}_4 \text{O}_{10}$), και ανάλυση του κόκκινου χρώματος που βρέθηκε στις ενδιάμεσες οδούς των γείσων, έδειξε ότι ήταν οξείδιο του σιδήρου (αιματίτης).

2. Οι αργιλλοπυριτικές φλέβες των μαρμάρων της Ακρόπολης

Η εργασία αυτή (58) είναι μια μελέτη των ξένων (μη ασβεστιτικών) εγκλεισμών στο μάρμαρο των Μνημείων της Ακρόπολης. Σ' αυτήν έγινε προσδιορισμός των ορυκτών σε όλων των ειδών τις φλέβες [ανιχνεύθηκαν μαργαρυγίτες (μοσχοβίτης, βιοτίτης, γλαυκονίτης, νατριομοσχοβίτης, φεγκίτης), άστριοι (καλιούχοι

και νατριούχοι), χαλαζίας, χλωρίτης, τιτανίτης, οξειδία του σιδήρου και θειούχα ορυκτά (κυρίως του σιδήρου)] και εξηγήθηκε η συμβολή τους στη διαδικασία φθοράς του μαρμάρου.

3. Δοκιμαστικές εφαρμογές μεθόδων επιφανειακού καθαρισμού για την απομάκρυνση της μαύρης κρούστας

Στην εργασία αυτή (59) συγκεντρώνονται όλα τα κριτήρια για την επιλογή μεθόδου καθαρισμού και αναφέρεται η δοκιμαστική εφαρμογή κάποιων εκ των διεθνώς προτεινομένων μεθόδων, που πληρούσαν τα κριτήρια αυτά. Τα καλύτερα αισθητικά αποτελέσματα προέκυψαν μετά την εφαρμογή του «βιολογικού επιθέματος». Η μέθοδος αυτή έχει επίσης χαμηλό κόστος, και η εφαρμογή της δεν είναι εξαιρετικά χρονοβόρα.

4. Επίδραση στο πεντελικό μάρμαρο των διαφόρων μεθόδων απομάκρυνσης της μαύρης κρούστας

Η εργασία αυτή (60) διερευνά την επίδραση στο πεντελικό μάρμαρο των διαφόρων μεθόδων, που χρησιμοποιούνται διεθνώς για τον καθαρισμό της μαύρης κρούστας (η οποία περιέχει γύψο, αιθάλη κ.λπ.). Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στο βιολογικό επίθεμα, δεδομένου ότι η μέθοδος αυτή είχε δώσει εξαιρετικά ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά τις δοκιμαστικές εφαρμογές.

Αποδεικνύεται ότι το βιολογικό επίθεμα δεν έχει καμία επίδραση στο πεντελικό μάρμαρο. Τονίζεται ότι δρα εκλεκτικά στην απομάκρυνση γύψου και επομένως σε περίπτωση γλυπτού διακόσμου εξαλείφει τις λεπτομέρειες, που είναι πιθανόν να σώζονται στις επιφάνειες των στρωμάτων γύψου (21-26).

Επίσης έγινε έλεγχος της συμπεριφοράς επιφανειών που καθαρίστηκαν με τη μέθοδο του βιολογικού επιθέματος και επιφανειών που καλύπτονταν με μαύρη κρούστα, σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης (ατμόσφαιρα SO₂, υγρασία). Η μαύρη κρούστα έμοιαζε να επιβραδύνει, κατά κάποιον τρόπο, την περαιτέρω προσβολή του μαρμάρου από το SO₂, προσφέροντας προς γυψοποίηση τον ασβεστίτη που η ίδια περιέχει.

5. Παρασκευή και μελέτη ιδιοτήτων κονιαμάτων καταλλήλων για χρήση στο πεντελικό μάρμαρο σε αστικό περιβάλλον

Παρασκευάστηκαν (61, 62) διάφορες συνθέσεις κονιαμάτων, που προορίζονταν για τις εξής χρήσεις:

- α. Σφραγίσματα
- β. Ενέματα
- γ. Συγκολλήσεις μικρών απολεπίσεων

Οι ιδιότητες που μελετήθηκαν σε κάθε κονίαμα, ήταν συνάρτηση της χρήσης για την οποία αυτό είχε παρασκευασθεί. Επίσης εξετάσθηκε η συμπεριφορά των κονιαμάτων σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης [(ατμόσφαιρα SO₂, υγρασία) και όξινη βροχή].

Τέλος επελέγησαν οι συνθέσεις, που είχαν τις καλύτερες απαιτούμενες ιδιότητες.

III. ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΟΥ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΣΤΗ ΦΘΟΡΑ ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΤΗΣ ΑΚΡΟΠΟΛΗΣ

S.B. Curri

Καθηγητής, Κέντρο Μοριακής Βιολογίας, Μιλάνο.

Μελετήθηκε η μικροβιολογική φθορά των επιφανειών των αγαλμάτων του Κέκροπα-Πανδρόσου, των Καρυάτιδων και των επιφανειών των κιόνων του Παρθενώνα. Ταυτοποιήθηκαν και προσδιορίστηκαν ποσοτικά οι μικροοργανισμοί: εντοπίστηκαν $2 \cdot 10^6 - 7 \cdot 10^6$ μικροοργανισμοί στις κολώνες και $5 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^4$ στα αγάλματα (63-66). Επίσης, ως κατάλληλο βιοκτόνο επελέγη η χλωριούχος ισοθειαζολινόνη, με την οποία ψεκάστηκαν οι Καρυάτιδες και ο Κέκροπας προτού τοποθετηθούν σε γυάλινους στεγανούς κλωβούς με κυκλοφορία αζώτου.

K. Αναγνωστίδης και συνεργάτες,

Καθηγητής, Τμήμα Βιολογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών

Μελετήθηκε η μικροχλωρίδα στα μάρμαρα του Παρθενώνα (67).

W.E. Krumbein

Καθηγητής Γεωμικροβιολογίας I.C.B.M.
Πανεπιστήμιο Karl von Ossietzky, Oldenburg

C.E. Urzi

Ερευνήτρια στο Ινστιτούτο Μικροβιολογίας,
Σχολή Επιστημών, Πανεπιστήμιο Messina

A. Πανταζίδου

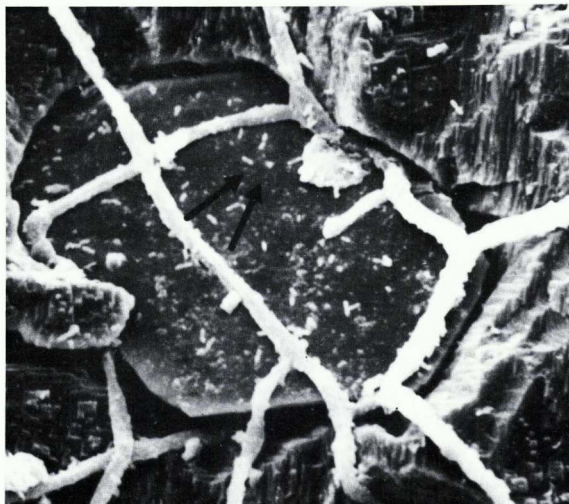
Λέκτορας, Τμήμα Βιολογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών

Στο πλαίσιο των εργασιών της ΕΣΜΑ μας ανετέθη η μελέτη και η καταγραφή της μικροχλωρίδας, των μεθόδων αντιμετώπισης της καθώς και της πιθανής σχέσης του βιολογικού πα-

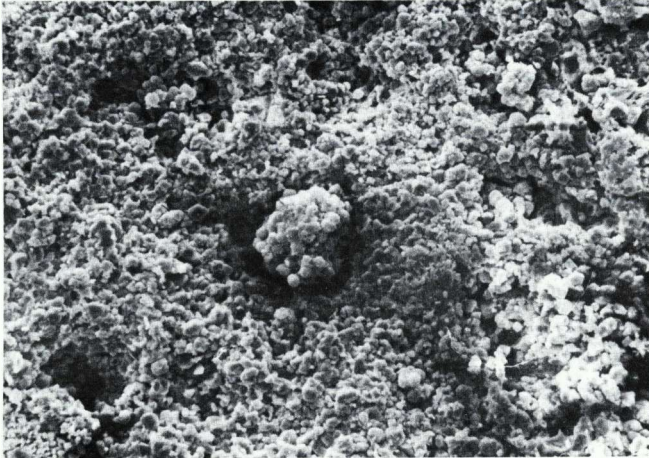
ράγοντα με τους ποικίλους τύπους φθοράς που διαπιστώθηκαν από τις συντηρήτριες της Ακρόπολης επάνω και μέσα στα μάρμαρα της Ακρόπολης.

Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν (68, 69) δειγματοληψίες (Απρίλιος, Ιούνιος 1991) από θέσεις στις οποίες τα μάρμαρα εμφανίζουν χαρακτηριστική φθορά και χρωματική αλλοίωση. Διαπιστώθηκε σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις και μακροσκοπικά, η μαζική ανάπτυξη μικροοργανισμών μέσα σε σχισμές, ρωγμές, κάτω από απολεπίσεις, μεταξύ των κόκκων του μαρμάρου και αλλού.

Η μικροσκοπική ανάλυση, με φωτονικό μικροσκόπιο και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, φυσικού και καλλιεργηθέντος υλικού, αποκάλυψε την παρουσία ποικίλων μικροβιακών κοινωνιών. Οι κοινωνίες που ανιχνεύθηκαν, απαρτίζονται κατά περίπτωση από βακτήρια, ακτινομύκητες, κυανοβακτήρια, φύκη (κυρίως χλωροφύκη), μύκητες καθώς και λειχήνες (68, 69).



Σχ. 24. Βιολογική προσβολή. Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Υφές μυκήτων εισχωρούν κάτω από τον κρύσταλλο μαρμάρου και τον αποκολλούν. (φωτ. Krumbein)



Σχ. 25. Βιολογική προσβολή. Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Δημιουργία μικροκοιλότητας από μαύρο μύκητα. Ο μύκητας έχει περίπου το ίδιο σχήμα με τους κρυστάλλους του πεντελικού μαρμάρου και εισχωρεί μέσα στο μάρμαρο. (φωτ. Krumbein)

Διαπιστώθηκε ότι σημαντική είναι η συμβολή του βιολογικού παράγοντα στη φυσικοχημική φθορά του μαρμάρου. Η επιλιθική και ενδολιθική μικροχλωρίδα των μαρμάρων της Ακρόπολης συμμετέχει σε μεγάλο βαθμό στο χρωματισμό του αρχικά λευκού πεντελικού μαρμάρου. Η χρωματική αυτή αλλαγή οφείλεται κυρίως στις χρωστικές των μικροοργανισμών και λιγότερο στα ανόργανα σωματίδια (αιθάλη), που επικάθονται πάνω στα μάρμαρα. Η έκκριση κυρίως οργανικών οξέων και άλλων διαβρωτικών ενώσεων από ορισμένους μικροοργανισμούς, επιφέρει τη διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου και επιδεινώνει την ήδη υπάρχουσα κατάσταση. Επιπλέον, μεγάλη μερίδα της μικροχλωρίδας υποβοηθεί, εξασκώντας με ποικίλους μηχανισμούς μικροπίεσεις στο μάρμαρο, τη διεύρυνση του συστήματος μικρορωγμών και τη δημιουργία μικροκοιλοτήτων (Σχ. 24, 25).

Ο έλεγχος της αναπτυσσόμενης πάνω και μέσα στα μάρμαρα μικροχλωρίδας, πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακές συνθήκες

με χημικές ουσίες, που παρουσιάζουν βιοκτόνο δράση. Για να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα των βιοκτόνων στο βιολογικό παράγοντα και να ελεγχθεί η ενδεχόμενη διαβρωτική δράση τους στο πεντελικό μάρμαρο, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων σε μεγάλο αριθμό μικροοργανισμών, που απομονώθηκαν σε αξενικές καλλιέργειες απευθείας από το μάρμαρο. Είναι προφανές ότι καμία επέμβαση για την αναστολή της δράσης και θανάτωση των μικροοργανισμών δεν συνιστάται, αν προηγουμένως δεν έχει μελετηθεί η συμβατότητα της μεθόδου με τα χαρακτηριστικά του πεντελικού μαρμάρου και δεν έχουν ληφθεί υπόψη οι συνθήκες του μακρο- και μικροπεριβάλλοντος.

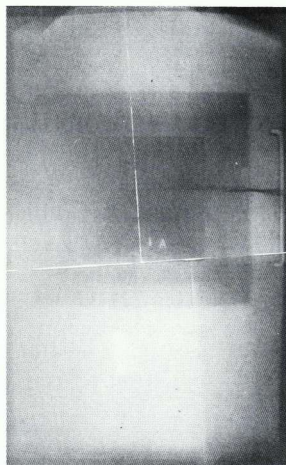
Σημειώνεται ότι η επέμβαση με βιοκτόνα, χωρίς παράλληλη μέριμνα για τον καθαρισμό και τη συντήρηση της επιφάνειας των μαρμάρων, δεν επιλύει το πρόβλημα που σχετίζεται με τη βιοδιάβρωση των μνημείων της Ακρόπολης. Εξάλλου, τα οργανικά κατάλοιπα της μικροχλωρίδας είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν από νέους οργανισμούς. Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι κρίνεται απαραίτητος και επιβεβλημένος ο έλεγχος σε τακτά διαστήματα της βιολογικής κατάστασης των μαρμάρων της Ακρόπολης, αφενός εξαιτίας της μοναδικότητας του μνημείου σε παγκόσμια κλίμακα και αφετέρου λόγω της συνεχούς επιβάρυνσής του από οργανικούς και ανόργανους ρυπαντές, που χαρακτηρίζουν επί του παρόντος τον περιβάλλοντα την Ακρόπολη χώρο.

IV. ΓΑΜΜΑΓΡΑΦΗΣΗ ΤΟΥ ΕΡΕΧΘΕΙΟΥ

Λ. Χατζπανδρέου, Γ. Λαδόπουλος

ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Έγινε γαμμαγράφιση του Ερεχθείου (70) με πηγή Co^{60} και πιστοποιήθηκε η ύπαρξη χαλύβδινων συνδέσμων, που δεν ήταν γνωστό ότι υπήρχαν, και εσωτερικών ρωγμών (Σχ. 26).



Σχ. 26. Γαμμαγράφιση Ερεχθείου.

V. ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΩΝ ΖΙΖΑΝΙΩΝ

Κ. Χολέβας, Ι. Γιαννοπολίτης

Τμήμα Ζιζανιολογίας

Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο

Προτάθηκαν δοκιμαστικές εφαρμογές ζιζανιοκτόνων για την καταπολέμηση αγρωστωδών ζιζανίων στα μάρμαρα και το έδαφος (71).

VI. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΠΕΡΙΣΤΕΡΙΩΝ

Ι. Καρακατσάνης, Δρ. Φυσικός

Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής

ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Εκπονήθηκε αναγνωριστική μελέτη επηρεασμού των περιστεριών μέσω των υπερήχων και προτάθηκε η κατασκευή καταλλήλων ειδικών εγκαταστάσεων.

ΜΕΡΟΣ Β
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

ΤΟ ΕΡΓΟ ΤΗΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ

I. Δογάνη, Α. Μωραΐτου, Α. Γαλανού

Εφορεία Αρχαιοτήτων, Υπουργείο Πολιτισμού

Εισαγωγή

Με τον όρο συντήρηση εννοείται διεθνώς το σύνολο των επεμβάσεων σε έργα πολιτιστικής κληρονομιάς ή στο περιβάλλον τους, που αποσκοπούν στην πρόληψη ή την αναστολή της φθοράς τους. Οι επεμβάσεις αυτές – σύμφωνα με τον Χάρτη της Βενετίας (72)– «στόχο έχουν να τα διασώσουν τόσο ως έργα τέχνης όσο και ως ιστορικές μαρτυρίες», ενώ δεν πρέπει να αλλοιώνουν την μορφή και την υφή τους.

Η συντήρηση των Μνημείων της Ακρόπολης επικεντρώνεται στην επιφάνεια του μαρμάρου και αποτελεί από το 1986 διακεκριμένο έργο, που συμβαδίζει και συντονίζεται με τα προγράμματα αποκατάστασης και αναστήλωσης.

Το έργο της συντήρησης, που εκτελείται σήμερα στα μνημεία της Ακρόπολης, περιλαμβάνει την *ενεργητική συντήρηση*, με επεμβάσεις κυρίως στερεωτικές πάνω στα ίδια τα μνημεία ή σε αποσυναρμολογημένα μέλη τους στα εργαστήρια των διαφόρων εργοταξίων ή στο εργαστήριο του Μουσείου Ακροπόλεως, και την *παθητική συντήρηση*, με επεμβάσεις προληπτικού κυρίως χαρακτήρα, όπως είναι η μεταφορά των αρχιτεκτονικών γλυπτών των μνημείων σε περιβάλλον μουσείου και η τοποθέτηση ορισμένων από αυτά σε αδρανές περιβάλλον αζώτου (19).

1. Κατάσταση της επιφάνειας των μνημείων

Τα προβλήματα

Απόλεια συνοχής και συνέχειας του μαρμάρου

Η μεμονωμένη ή συνδυασμένη δράση μηχανικών, χημικών και βιολογικών αιτιών, σε συνδυασμό με το μικροκλίμα του

περιβάλλοντος και τη μικροδομή του μαρμάρου, προκαλούν τις ακόλουθες μορφές φθοράς (73):

α) *Ρηγμάτωση*: Διακοπή της συνέχειας του μαρμάρου με τη μορφή ρωγμών, που μπορεί να οδηγήσει σε διαμπερή ρήγματα, με τελικό αποτέλεσμα τον αποχωρισμό και την πτώση θραυσμάτων.

β) *Αποφλοΐωση*: Σχηματισμός παράλληλων με την επιφάνεια ρωγμών, που συνοδεύεται από κίνδυνο πτώσης αποφλοιωμένων τμημάτων μαρμάρου (Σχ. 27).

γ) *Απολέπιση*: Σχηματισμός απολεπισμάτων μαρμάρου μειωμένης μηχανικής αντοχής.

δ) *Ζαχαροειδής φθορά*: Απώλεια συνοχής των επιφανειακών κρυστάλλων του μαρμάρου και συνεχής πτώση τους (Σχ. 28).



Σχ. 27. Αποφλοΐωση. Λεπτομέρεια από κίονα του Παρθενώνα.



Σχ. 28. Ζαχαροειδής φθορά.

ε) *Αποσάθρωση*: Απώλεια συνοχής του μαρμάρου σε βάθος με περικρυσταλλική αποσάθρωση ή/και πλέγμα μικρορωγμών (Σχ. 29).



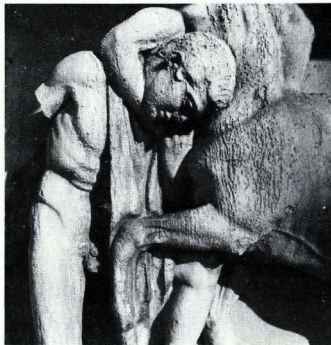
Σχ. 29. Αποσάθρωση μαρμάρου σε συνδυασμό με επικαθήσεις αιθάλης και σχηματισμό μαύρης κρούστας.



Σχ. 30. Κυψελοειδής φθορά.

στ) *Κυψελοειδής φθορά:* Εμφάνιση μικρών ημισφαιρικών οπών (διαμ. 0,2 - 0,7 εκ.), σποραδικά ή σε συστάδες (Σχ. 30).

ζ) *Διαφορική φθορά:* Ανομοιογενής απομείωση της επιφάνειας του μαρμάρου, που καθορίζεται από τη γεωλογική ετερογένεια του υλικού (Σχ. 31).

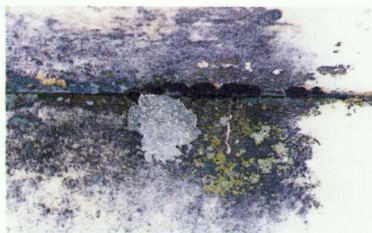


Σχ. 31. Διαφορική φθορά.

Τα ξένα μη ασβεστιτικά εγκλείσματα (μαρμαρυγίες, άστριοι, χαλαζιάς, χλωρίτης, τιτανίτης, οξειδία του σιδήρου, θειούχα ορυκτά κυρίως σιδήρου) που υπάρχουν στο πεντελικό μάρμαρο της Ακρόπολης, συγκροτούν επίπεδα ασυνέχειας. Ορισμένα από αυτά προσβάλλονται ταχύτερα, εξαλλοιώνονται και αποσθρώνονται, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται εσοχές και συνεπώς περισσότερα μέτωπα προσβολής στο μάρμαρο.

Μικροοργανισμοί

Οι διάφοροι επιλιθικοί (Σχ. 32), ενδολιθικοί και χασμολιθικοί οργανισμοί, εκτός από την αποδεδειγμένη συμμετοχή τους στη φθορά των μνημείων (68), εμποδίζουν την απόδοση των υλικών συντήρησης, ενώ αποτελούν βέβαιη απειλή για τη μακροχρόνια αποτελεσματικότητα των επεμβάσεων συντήρησης.



Σχ. 32. Επιλιθικοί και ενδολιθικοί οργανισμοί στην Β. κρηπίδα του Ερεχθείου.

Επικαθήσεις

Η έκθεση των μνημείων στους ατμοσφαιρικούς ρύπους και στα αιωρούμενα σωματίδια, προκαλεί τη χρωματική αλλοίωσή τους στις περιοχές που δεν ξεπλένονται από το νερό της βροχής. Η επικαθήση κυρίως σωματιδίων σκόνης και αιθάλης, σε συνδυασμό και με τα φαινόμενα αναχρυστάλλωσης ανθρακικού ασβεστίου, προκαλούν χαλαρές επικαθήσεις, εμφάνιση μαύρης κρούστας καθώς και μαύρης κρούστας δενδριτικής μορφής (Σχ. 33).



Σχ. 33. Μαύρη κρούστα δενδριτικής μορφής σε πρόμοχθο του Παρθενώνα.

Κηλίδες σκουριάς

Χρωματική αλλοίωση μικρότερης κλίμακας προκαλείται από τα προϊόντα διάβρωσης των σιδηρών συνδέσμων.

Περιστέρια (βλέπε σελ. 48 Α. VI)

Τα περιστέρια μπορούν να προκαλέσουν μηχανική φθορά στα μάρμαρα, ενώ τα περιπτώματά τους αποτελούν πηγή οπτικής ρύπανσης και αιτία χημικής φθοράς.

Βλάστηση

Τα διάφορα είδη φυτών, που αναπτύσσονται μέσα στις ρωγμές και τους αρμούς των λίθων, προξενούν με τις ρίζες τους μηχανική και χημική βλάβη στο αρχαίο μάρμαρο και δίνουν στα μνημεία εικόνα εγκατάλειψης (71).

Ιστορικά ίχνη πάνω στην επιφάνεια των μνημείων

Πορτοκαλοκάστανη επιδερμίδα

Στην επιφάνεια των μνημείων, και συχνά των γλυπτών, παρατηρείται ένα στρώμα πάχους περίπου 180 μm και χρώματος πορτοκαλοκάστανου, που αποτελείται κυρίως από οξαλικό ασβέστιο, σίδηρο και φωσφόρο (56, 73). Το στρώμα αυτό δεν αποτελεί μία απλή επίστρωση, αλλά εισχωρεί και μέσα σε περικρυσταλλικές περιοχές. Ίσως πρόκειται για αρχαία προστατευ-

τική κατεργασία της επιφάνειας, χωρίς όμως να αποκλείεται και το ενδεχόμενο της βιογενούς προέλευσης (69) (Σχ. 34).



Σχ. 34. Λεπτομέρεια πορτοκαλοκάστανης επιδερμίδας στον Παρθενώνα.



Σχ. 35. Χάραγμα πλοίου πάνω στο επίστρωμα από κίονα του Παρθενώνα.

Υπόλευκο επίστρωμα

Με τον όρο αυτό περιγράφεται το υπόλευκο (μπεζ) σχετικά ομοιόμορφο επίστρωμα πάχους 70 μμ, που παρατηρήθηκε στον Παρθενώνα πάνω από την πορτοκαλοκάστανη επιδερμίδα. Η χημική του ανάλυση (ανθρακικό ασβέστιο και γύψος) και τα ίχνη ψήκτρας που φέρει, υποδεικνύουν ότι πρόκειται για μεταγενέστερο προστατευτικό ασβέστωμα (Σχ. 35).

Γραπτός διάκοσμος/πολυχρωμία

Ίχνη του αρχαίου γραπτού διακόσμου και της πολυχρωμίας των μνημείων, σώζονται σήμερα σε αποσπασματική μορφή πάνω στην επιφάνεια των μνημείων (57,74) (Σχ. 36).

Στον Παρθενώνα έχουν καταγραφεί και αναλυθεί ίχνη κόκκινου (αιματίτης, Fe_2O_3) και κυανού (αιγυπτιακό μπλε) χρώματος, ενώ είναι ορατά ακόμα ίχνη του εγγάρρακτου γραπτού διακόσμου (υπογραμμός).



Σχ. 36. Γαλάζια χρωστική (αιγυπτιακό μπλε) διακρίνεται κάτω από το μπέζ επίστρωμα. Α.ΤΡ. 13. Παρθενών.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η ύπαρξη γραπτού διακόσμου διαπιστώνεται έμμεσα, από τη διαφορετική διάβρωση που έχει υποστεί το μάρμαρο.

Χαράγματα

Ακτιδογραφήματα διαφόρων εποχών (ονόματα, σχέδια, επικλήσεις κ.ά.) διατηρούνται στις επιφάνειες των μνημείων. Τα χαράγματα αυτά αποτελούν πηγή ιστορικών πληροφοριών, κυρίως της Χριστιανικής περιόδου (75) (Σχ. 35).

2. Ιστορικά στοιχεία σχετικά με τη συντήρηση στα μνημεία της Ακρόπολης

Συστηματικές ή σωστικές εργασίες συντήρησης της επιφάνειας των μνημείων της Ακρόπολης έγιναν στο παρελθόν, στο πλαίσιο ευρύτερων αναστηλωτικών επεμβάσεων: πρόγραμμα Ν. Μπαλάνου (1898-1940), επεμβάσεις Υπηρεσίας Αναστηλώσεων Υπουργείου Πολιτισμού (1940-1960) και Εφορείας Ακροπόλεως (1960-1975) (73).

Οι επεμβάσεις αυτές περιλάμβαναν τη συγκόλληση αποκολλημένων θραυσμάτων, τη στερέωση ετοιμόρροπων θραυσμάτων με σφραγίσεις ρωγμών και τη σφράγιση γενικά ρωγμών και αρμών για την αποτροπή της βλάστησης και της εισροής του νερού.

Για τη συγκόλληση και τις σφραγίσεις χρησιμοποιήθηκε η κονία Meyer (ανόργανη κονία οξυχλωριούχου μαγνησίου ή κονία Sorel), με ποσοστό αδρανούς ανάλογα με τη χρήση.

Για ενίσχυση των συγκολλήσεων και των στερεωτικών επεμβάσεων, χρησιμοποιήθηκαν μέχρι τη δεκαετία του 1960, χάλκινα σύρματα με τη μορφή συνδετήρων (Σχ. 37) και αργότερα ορειχάλκινες καρφίδες.



Σχ. 37. Λεπτομέρεια παλαιότερης στερεωτικής επέμβασης της περιόδου 1922-1933 με κονία Meyer και χάλκινους συνδετήρες. Παρθενών Α.Κ. 2.11.



Σχ. 38. Ίδια περιοχή με Σχ. 37 μετά τον αποχωρισμό της αποφλοίωσης. Παρθενών Α.Κ. 2.11.

Τα σοβαρά μειονεκτήματα της κονίας Sorel (υδατοδιαλυτότητα, άσκηση διωστικής δύναμης στο μάρμαρο, περιεκτικότητα σε χλωριούχα άλατα) (76), οδήγησαν στην εγκατάλειψη της χρήσης της μετά τη σύσταση της ΕΣΜΑ και την αντικατάστασή της με λευκό τσιμέντο Portland.

Η εμφανής χρήση των συνδέσμων και η διαμπερής τοποθέτηση καρφίδων εγκαταλείφθηκε επίσης μετά το 1975, και υιοθετήθηκε η τοποθέτηση αφανών καρφίδων από τιτάνιο (3, 4).

3. Συντήρηση

Η συντήρηση των μνημείων (Σχ. 37-44)

Η συντήρηση των μνημείων γενικά περιλαμβάνει τρεις φάσεις: τη στερέωση, τον καθαρισμό και την προστασία.

Η φάση συντήρησης, που σήμερα εφαρμόζεται σε ευρεία κλίμακα στα μνημεία της Ακρόπολης, είναι η στερέωση. Η συστηματική εργασία στερέωσης της επιφάνειας ξεκίνησε στον Παρθενώνα το 1988 και επεκτάθηκε ως οργανωμένο πρόγραμμα στα Προπύλαια το 1990.

Η στερέωση περιλαμβάνει σειρά επεμβάσεων, που σκοπό έχουν να αποκαταστήσουν τα διάφορα συμπτώματα απώλειας της συνοχής του μαρμάρου (73). Συγκεκριμένα:

α) *Συγκολλήσεις*: Τα αποκολλημένα ή ετοιμόρροπα θραύσματα μαρμάρου καθαρίζονται στην επιφάνεια θραύσης τους



Σχ. 39. Η αποφλοιωμένη περιοχή μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας θραύσης. Παρθενών Α.Κ. 2.11.



Σχ. 40. Μετά τη συγκόλληση της αποφλοιώσης και ολοκλήρωση της επέμβασης. Παρθενών Α.Κ. 2.11.

και συγκολλούνται με λευκό τσιμέντο Portland. Όταν το θραύσμα είναι υγιές, η συγκόλληση ενισχύεται με την τοποθέτηση καρφίδων τιτανίου. Όταν πρόκειται να συγκολληθεί ένα σαθρό και μικρών διαστάσεων απολέπισμα, τότε χρησιμοποιείται κονίαμα μειωμένης αντοχής αποτελούμενο από μίγμα τσιμέντου και υδράσβεστου, με την προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου σε αναλογία 6% του βάρους της υδρασβέστου (54).

β) *Ενέματα*: Σε περιπτώσεις όπου πιστοποιούνται εσωτερικά κενά (οπτικά ή με ηχοβολιστικό έλεγχο), αυτά καθαρίζονται με πεπιεσμένο αέρα, υδροβολή και υπεροξειδίο υδρογόνου, και στη συνέχεια πληρώνονται με ένεμα τσιμέντου ή μίγματος τσιμέντου και ασβέστη, ανάλογα με τις απαιτήσεις αντοχής (Σχ. 41).

γ) *Σφραγίσεις*: Σε περιπτώσεις αβαθών ρωγμών, καθώς και μετά την ολοκλήρωση μιας συγκόλλησης ή μιας πλήρωσης, ο αρμός σφραγίζεται με κονίαμα μίγματος τσιμέντου, ασβέστη και χαλαζιακής άμμου. Στο κονίαμα προστίθεται χρωστική για την χρωματική εναρμόνισή του με το αρχαίο μάρμαρο, καθώς και 6% του βάρους της υδρασβέστου σε ανθρακικό ασβέστιο, για την επιτάχυνση της σκλήρυνσης του κονιάματος (54).



Σχ. 41. Πλήρωση εσωτερικών κενών με ένεμα. Προπύλαιο. Β-Δ.Ο. 6.



Σχ. 42. Εμποτισμός αποσαθρωμένου μαρμάρου για αποκατάσταση της συνοχής των κρυστάλλων.

δ) *Εμποτισμός*: Στις περιπτώσεις, όπου το μάρμαρο παρουσιάζει περικρυσταλλική αποσάθρωση (περίπτωση ζαχαροειδούς φθοράς και αποσάθρωσης σε βάθος), το μάρμαρο ψεκάζεται

ζεται ή εμποτίζεται στάγδην με διάλυμα ή αιώρημα ασβέστη σε νερό, με την προσθήκη 6% ανθρακικού ασβεστίου (54) (Σχ. 42).

Όσον αφορά την *προστασία* των μνημείων, αυτή ως τώρα γίνεται έμμεσα, με τη μεταφορά των γλυπτών στο Μουσείο της Ακρόπολης. Δεν εφαρμόζεται κάποια μέθοδος προστασίας πάνω στα ίδια τα μνημεία, επειδή τα ως σήμερα χρησιμοποιούμενα γνωστά επικαλυπτικά υλικά δεν παρέχουν τις απαιτούμενες εγγυήσεις για μακροπρόθεσμα ασφαλή συμπεριφορά, ώστε να είναι δυνατή η χρήση τους στα μνημεία της Ακρόπολης. Η έρευνα για την εξεύρεση μεθόδου προστασίας βασισμένης στους μηχανισμούς διάβρωσης, συνεχίζεται στο Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο (45-50).

Τέλος, παρ' όλο που η έρευνα έχει σχεδόν ολοκληρωθεί (51, 59, 60), η φάση του *καθαρισμού* δεν έχει ακόμα εφαρμοστεί επειδή συνδέεται άμεσα με την εφαρμογή κάποιας μεθόδου προστασίας.

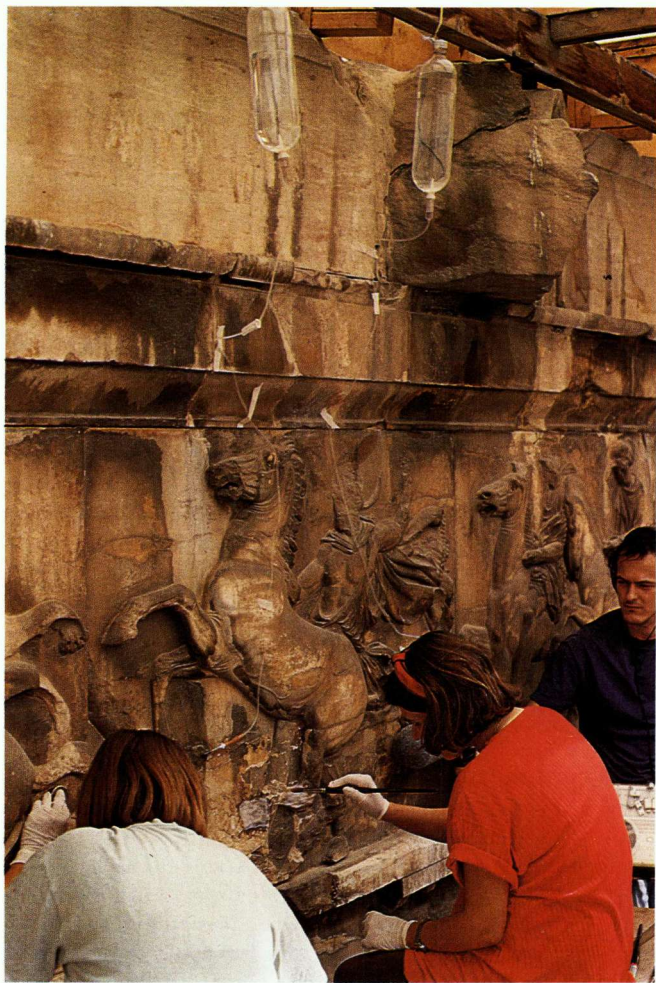
Το ζήτημα της βλάστησης αντιμετωπίζεται σε όλα τα μνημεία με την περιοδική εκρίζωση των διαφόρων φυτών και τη σφράγιση ρωγμών και αρμών, ενώ το πρόβλημα της πρόληψης της ρύπανσης από τα περιττώματα δεν έχει ακόμα βρει ικανοποιητική λύση.

Τα υλικά συντήρησης

Τα υλικά συντήρησης που χρησιμοποιούνται, είναι ανόργανα υλικά επιλεγμένα για το πεντελικό μάρμαρο των Μνημείων της Ακρόπολης (54).

Το τσιμέντο που χρησιμοποιείται, είναι λευκό Portland χαμηλής περιεκτικότητας σε θειικά άλατα. Η προσθήκη ασβέστη, σε μορφή υδρασβέστου, στα εξωτερικά κονιάματα σφράγισης αυξάνει την πλαστικότητα του τσιμέντου και μειώνει τις αντοχές του, ενώ η επιλογή της χαλαζιακής άμμου ως αδρανούς έχει γίνει με κριτήριο την αδράνεια της στους όξινους ρυπαντές (5, 6, 61, 62).

Όπου χρησιμοποιείται ασβέστης (στα ενέματα, στις σφραγίσεις, στο ασβεστόνερο κτλ.), προστίθεται 6% ανθρακικό ασβέστιο (του βάρους της υδρασβέστου) στο μίγμα, προκειμένου



Σχ. 43. *In situ* προληπτικές επεμβάσεις στερέωσης σε λίθο της Δ. ζωφόρου του Παρθενώνα πριν από την αποξήλωσή του.

να επιταχυνθεί η μετατροπή του σε ανθρακικό ασβέστιο και συνεπώς η σκλήρυνσή του (54).

Η Συντήρηση των γλυπτών

Παθητική συντήρηση

Η παθητική συντήρηση συνίσταται στη μεταφορά των αρχιτεκτονικών γλυπτών των μνημείων σε περιβάλλον μουσείου, και στην τοποθέτηση ορισμένων από αυτά σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (19). Στο Μουσείο Ακρόπολης έχουν μεταφερθεί μέχρι σήμερα οι μορφές Β, C και W του δυτικού αετώματος και οι μετόπες της ανατολικής πλευράς του Παρθενώνα, καθώς και οι Καρυάτιδες του Ερεχθείου. Τον Ιανουάριο του 1993 άρχισε η μεταφορά στο Μουσείο των λίθων της δυτικής ζωφόρου του Παρθενώνα και ολοκληρώθηκε τον Ιούλιο του 1993. Από τα παραπάνω γλυπτά, το σύμπλεγμα του Κέκροπα και της Κόρης, καθώς και οι Καρυάτιδες, φυλάσσονται σε ατμόσφαιρα αζώτου.

Ενεργητική συντήρηση σε γλυπτά

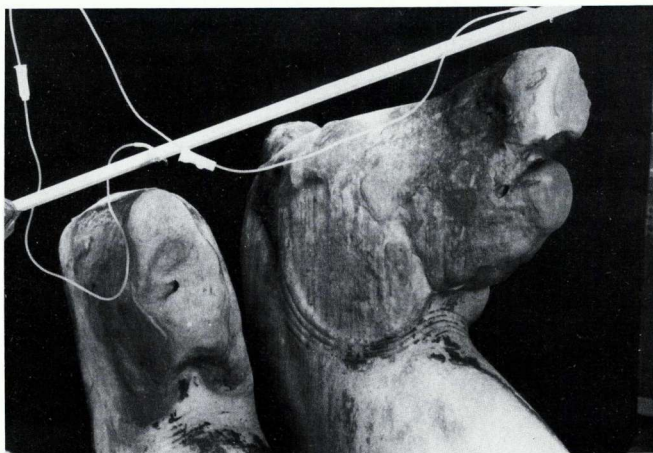
Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη στερέωση της επιφάνειας των γλυπτών σε μουσειακό περιβάλλον, είναι τα ίδια ανόργανα υλικά που χρησιμοποιούνται και στα εκτεθειμένα στο ύπαιθρο αρχιτεκτονικά μέλη, προσαρμοσμένα όμως στις μουσειακές απαιτήσεις. Επεμβάσεις στερέωσης της επιφάνειας για τη λήψη εκμαγείων πραγματοποιήθηκαν στα άλογα του άρματος του ήλιου από το ανατολικό αέτωμα του Παρθενώνα (Σχ. 44), και στον λίθο της λεοντοκεφαλής της βορειοανατολικής γωνίας του θριγκού του Παρθενώνα.

Συντήρηση άλλων κινητών αντικειμένων

Κατά τις αποσυναρμολογήσεις των αρχιτεκτονικών μελών των μνημείων, έρχονται στο φως αντικείμενα που συνδέονται με τη δομή και ιστορία των μνημείων.

Ξύλινος πόλος και εμπόλιο

Το ξύλινο εμπόλιο (80), που βρέθηκε κατά την αποσυναρμολόγηση του κιονοκράνου του 5ου κίονα της νότιας πλευράς



Σχ. 44. Άλογα του άρματος του ήλιου από το Α. αέτωμα του Παρθενώνα κατά τις εργασίες συντήρησης.

του Παρθενώνα, ήταν μορφολογικά άρτιο, αλλά αποσχισμένο σε αρκετά τμήματα και σε υγρή κατάσταση. Ο πόλος παρουσίαζε διατμητική παραμόρφωση. Σε άμεσο συσχετισμό με το εμπόλιο βρέθηκαν ίχνη κόκκινης χρωστικής και παιπάλη μαρμάρου, που χρησιμοποιήθηκαν από τους αρχαίους για την προσαρμογή του εμπολίου στην εντορμία του μαρμάρου.

Από τη στιγμή της αποκάλυψής του μέχρι την τελική συντήρησή του, το εμπόλιο διατηρήθηκε σε άσηπτες συνθήκες με σχετική υγρασία 60-70% σε θερμοκρασία 18°C. Για την στερέωσή του χρησιμοποιήθηκε συνθετική ρητίνη (συμπολυμερές μεθακρυλικού αιθύλιου και αιθυλικού μεθακρυλίου). Το εμπόλιο φυλάσσεται στο Μουσείο της Ακρόπολης.

Σιδηροί σύνδεσμοι

Οι αρχαίοι σύνδεσμοι (81), που απομακρύνονται από τα μνημεία, αποθηκεύονται στο Μουσείο της Ακρόπολης σε περιβάλλον απαλλαγμένο από υγρασία για πρόληψη της περαιτέρω φθοράς τους (82).








4. Τεκμηρίωση

Σύμφωνα με το άρθρο 16 του Χάρτη της Βενετίας «όλες οι φάσεις των εργασιών για τη στερέωση... καθώς και όλα τα τεχνικά και μορφολογικά στοιχεία που θα εξακριβώνονται κατά τη διάρκεια των εργασιών, θα πρέπει να καταγράφονται λεπτομερειακά...».

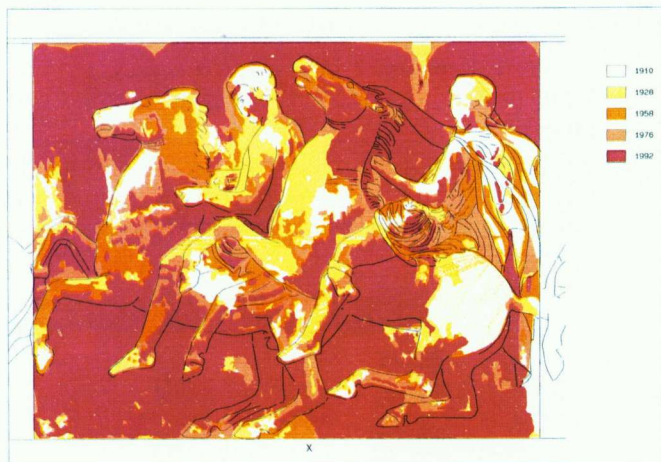
Λόγω του μεγέθους των μνημείων, για πρακτικούς λόγους υιοθετήθηκε ως βασική μονάδα τεκμηρίωσης το αρχιτεκτονικό μέλος. Η τεκμηρίωση περιλαμβάνει (73, 77):

Φωτογράφιση. Κάθε μέλος φωτογραφίζεται πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τις εργασίες συντήρησης, και καταρτίζεται φωτογραφικό δελτίο μέλους (Σχ. 45).

Χαρτογράφηση. Πάνω σε σχεδιαστική αποτύπωση του μέλους σε κλίμακα (1:10), χαρτογραφούνται με διαφορετικά χρώματα οι φθορές, τα επιφανειακά στρώματα/πολυχρωμίες,

ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΕΡΓ. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ			
ΚΩΔ. ΑΡ. ΜΕΛΟΥΣ ΠΡ. 5 - Θ.Ο.2 16ω7			
ΠΡΙΝ	ΚΑΤΑ	ΜΕΤΑ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
			το φάσμα της αποκατάστασης και της κατάστασης
			12/91
			20/9 Τ. 40/10.05 Διαφορές από την αρχική κατάσταση
			22/8/91
			2/10/91

Σχ. 45. Δελτίο φωτογραφικής τεκμηρίωσης.



Σχ. 46. Δ. Ζωφόρος Παρθενώνα. Λίθος X. Αρχαία επιφανειακά στρώματα. Διαχρονική σύγκριση 1910 έως 1992. (Χαρτογράφηση Α. Γαλανού, Ι. Δογάνη).

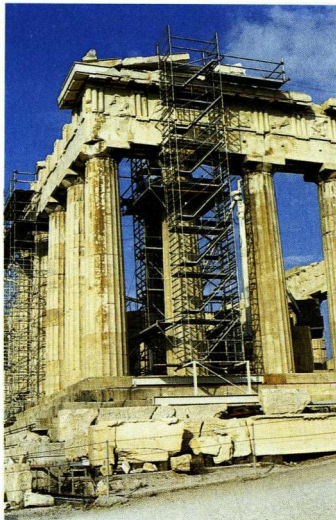
οι επικαθήσεις, οι παλαιότερες επεμβάσεις συντήρησης και οι σημερινές επεμβάσεις (Σχ. 46).

Κάθε ομάδα πληροφοριών χαρτογραφείται σε ξεχωριστό διαφανές φύλλο, ώστε, με την τοποθέτηση του ενός πάνω στο άλλο, τα φύλλα να δίνουν την πλήρη εικόνα της κατάστασης διατήρησης του μέλους.

Τα παραπάνω τεκμήρια (φωτογραφικά δελτία, φύλλα χαρτογράφησης) φυλάσσονται στον φάκελλο κάθε αρχιτεκτονικού μέλους.

Ημερολόγιο

Οι επεμβάσεις περιγράφονται λεπτομερώς στο ημερολόγιο συντήρησης των έργων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η έκταση των σωζόμενων επιφανειακών στρωμάτων, ο γραπτός διάκοσμος και τα χαράγματα αποτυπώνονται πάνω σε διαφανή φύλλα PVC σε κλίμακα 1:1.



Σχ. 47 Άποψη ικριώματος στην Α. πλευρά του Παρθενώνα.



Σχ. 48. Άποψη του εργαστηρίου συντήρησης στο Μουσείο της Ακρόπολης.

Τα παραπάνω τεκμήρια προγραμματίζεται να εισαχθούν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για εύκολη προσπέλαση και επεξεργασία.

5. Τεχνική υποδομή του έργου

Η τεχνική υποδομή που κρίνεται απαραίτητη για το έργο της συντήρησης περιλαμβάνει:

α) Ικρίώματα (Σχ. 47) και ειδικές εργαλειοθήκες για την in situ εργασία στα μνημεία.

β) Εργαστήρια μέσα στα εργοτάξια.

γ) Άρτια εξοπλισμένο εργαστήριο στο Μουσείο της Ακρόπολης για τη συντήρηση των γλυπτών (Σχ. 48).

6. Στελέχωση

Οι εργασίες συντήρησης εκτελούνται στον Παρθενώνα από τις συντηρήτριες Ι. Δογάνη, Α. Γαλανού, και Α. Πάνου και

τους ειδικευμένους μαρμαροτεχνίτες Ι. Κλάδιο, Κ. Δημόπουλο, Ι. Σκαλκώτο, και Α. Λυρίτη.

Στα Προπύλαια, από τις συντηρήτριες Α. Μωραΐτου, Μ. Παπαδημητρίου και τους ειδικευμένους τεχνίτες Τ. Κοζόκο και Λ. Μιχαλάκο, ενώ στον Ναό της Αθηνάς Νίκης από την συντηρήτρια Α. Μπαμπανίκα.

Στο εργαστήριο του Μουσείου, η συντήρηση των αγαλμάτων γίνεται από τους μαρμαροτεχνίτες – συντηρητές Γ. Παγανή, Δ. Μαραζιώτη.

Συντονίστρια της ομάδας συντήρησης είναι η κα. Ε. Παπακωνσταντίνου, Χημικός Μηχανικός, ενώ το έργο καθοδηγείται επιστημονικά από τον Καθηγητή του Ε.Μ.Πολυτεχνείου και μέλος της ΕΣΜΑ Θ. Σκουλικίδη και με την ευθύνη της Διεύθυνσης της Ακροπόλεως.

Στο έργο μαθητεύουν περιοδικά και σπουδαστές συντήρησης αρχαιοτήτων και έργων τέχνης των ΤΕΙ Αθήνας, κατόπιν αναθέσεως από μέρους της Διεύθυνσης της Ακροπόλεως.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

1. Th. Skoulikidis, Th. Tassios: “*Corrosion des armatures du béton et leur protection par un nouvel additif*”. 1st Intern. Congress on Marine Corrosion and Fouling, Cannes, 1964, Proc. p. 225.
2. Θ. Σκουλικίδη: “*Να αντικατασταθούν τα ‘σιδηρά δεσίματα’ των Μνημείων της Ακρόπολης*”. Συνέντευξη στη «Νέα Πολιτεία», 8 Αυγούστου 1971.
3. Th. Skoulikidis: “*Détérioration des matériaux de construction et notamment des marbres par la corrosion d’acier incorporé. Cas de l’Acropole*”, 1er Colloque Intern. sur la Détérioration des Pierres en Oeuvre, La Rochelle, 1972, Comptes-Rendus, p. 41.
4. Th. Skoulikidis: “*Attaque atmosphérique (Coujon en acier), et mesures à prendre*”, 2ème Colloque Intern. sur la Détérioration des Pierres en Oeuvre, Athènes, 1976, Comptes-Rendus, p. 347.
5. Th. Skoulikidis, K. Sarropoulos, G. Batis, D. Theodoropoulos, M. Androulakis, J. Kalogyrou: “*Standardisation des éprouvettes en béton armé sur la base des mesures dans l’eau douce et l’eau de mer avec ou sans protection cathodique. Mesure du potentiel de corrosion; courbes potentiostatiques*”, Corrosion Marine-Fouling, **1**, 25 (1976).
6. Th. Skoulikidis, G. Batis, J. Kalogyrou, J. Kaselimis, D. Theodoropoulos: “*Standardisation des éprouvettes en béton armé sur la base des mesures dans l’eau douce et l’eau de mer avec ou sans protection cathodique. Mesure du potentiel et de la perte de poids des armatures; courbes potentiostatiques*”, Corrosion Marine-Fouling, **1**, 35 (1976).

7. Th. Skoulikidis: "*La détérioration des monuments et des statues anciens par les polluants atmosphériques et leur protection. Pollution atmosphérique—La détérioration des monuments de l' Acropole et leur protection*", Διεθνές Σεμινάριο Θεσσαλονίκης: Η Διεθνής Προστασία του Περιβάλλοντος σε Περιφερειακό Επίπεδο, Θεσσαλονίκη, 1980, πρακτ. 1982, σελ. 349. Invited lecture.
8. Th. Skoulikidis: "*Atmospheric Corrosion of the Concrete Reinforcement and of the Limestones and Marbles of Ancient Monuments and Statues*". Intern. Symposium on Atmospheric Corrosion, Electrochemical Society, Hollywood, Miami, Florida, 1980, proc. p. 825.
9. Th. Skoulikidis: "*Preservation of the Monuments of Greek Antiquity*". The Naval Research Laboratory, Chapter of Sigma-XI, The Scientific Research Society, Washington D.C., 1980. Invited lecture.
10. Th. Skoulikidis: "*The Deterioration and Protection of the Acropolis Monuments*", University of Tampa, Tampa (Florida), 1980. Invited lecture.
11. Th. Skoulikidis, G. Batis, D. Marinakis: "*Corrosion and Protection Studies in Sea Water of the Reinforcements of Concrete Using Normalized Specimens*", 5th Inter Congr. on Marine Corrosion and Fouling, Barcelona, 1980, proc. p. 57.
12. Th. Skoulikidis: "*Effects of Primary and Secondary Air Pollutants and Acid Depositions on (Ancient and Modern) Buildings and Monuments*", Symposium on Acid Deposition - A Challenge for Europe, Karlsruhe, 1983, Proc. p. 193, Invited lecture.
13. Th. Skoulikidis, N. Gudev, G. Batis, A. Ganeva: "*L' Influence de différents inhibiteurs sur la corrosion d' armatures du Béton*", Matériaux de Constr. et Industrie de Silicates, **6**, 12 (1983).
14. Th. Skoulikidis, A. Tsakopoulos, A. Moropoulou: "*Protection of Rebars with Needle-Diodes: Use of the Atmospheric Electricity*", Intern. Symp. on the Corrosion Effect of Stray Currents and the Techniques for Evaluating Corrosion of Rebars in Concrete, Williamsburg, Virginia, 1984. A.S.T.M. Special Publication 906, p. 15, 1986.

15. Th. Skoulikidis, D. Marinakis, G. Batis: "*Terra Theraic and MgO with Induced Defects as Additives in Concrete for the Protection of Rebars*", *ibid*, 1984, A.S.T.M. Special Publication 906, p. 118, 1986.
16. Th. Skoulikidis, D. Marinakis, G. Batis: "*X-Ray Permeability of Corrosion Products as a Measure of the Rate of Corrosion of Rebars and of Prediction of Concrete Cracking*", *ibid*, 1984, A.S.T.M. Special Publication 906, p. 108, 1986.
17. Th. Skoulikidis, G. Batis, P. Vassiliou, N. Gudev, A. Ganeva: "*L' évaluation critique de l' aptitude des courbes potentiel/temps et des courbes potentiostatiques et potentiodynamiques de polarisation comme méthode de prévision de l' évolution de la corrosion de l' armature dans le béton*", *Matériaux de Constr. et Industrie de Silicates*, **8**, 10 (1984).
18. Θ. Σκουλικίδη: "*Διάβρωση και Προστασία του Σιδηροπλισμού του Οπλισμένου Σκυροδέματος*", Τμητική Έκδοση για τον Αείμνηστο καθηγητή του Ε.Μ. Πολυτεχνείου Α. Δεληγιάννη, σελ. 244, σχ. 6, 1990.
19. Th. Skoulikidis, P. Papakonstantinou, D. Charalambous: "*Attaque atmospheric (marbres) et mesures à prendre*" 2me Colloque Intern. sur la Détérioration des Pierres en Oeuvre, Athènes, 1976. Proc. p. 327.
20. Th. Skoulikidis, D. Charalambous, P. Papakonstantinou, N. Beloyannis: "*Le mécanisme de la sulfatation des marbres par action de SO₂*". 3me Congrès Intern. sur la Détérioration et la Préservation des Pierres en Oeuvre, Venice, 1979, Proc. p. 439.
21. Th. Skoulikidis, D. Charalambous, P. Papakonstantinou: "*Restaurations d' anciens objets d' art en marbre détérioré: Inversion de la sulfatation—Utilisation de CaSO₄·2H₂O et transformation en CaCO₃*", 2me Colloque Intern. sur la Détérioration des Pierres en Oeuvre. Athènes, 1976, Proc. p. 171.
22. Th. Skoulikidis, N. Beloyannis: "*Inversion de la sulfatation du marbre; reconversion du gypse formé sur les surfaces des Monuments et des Statues*", International Symposium on Conservation of Stone, Bologna, 1981, Proc. p. 545.

23. Th. Skoulikidis, N. Beloyannis: "*Inversion of Marble Sulfation—Reconversion of Gypsum Films into Calcite on the Surfaces of Monuments and Statues*" *Studies in Conservation*, **29**, 197 (1984).
24. Th. Skoulikidis, E. Georgopoulou, P. Adamopoulou: "*Oriented Inversion of Gypsum on the Surface of Ancient Monuments back into Calcium Carbonate*" 2nd ASMOSIA Meeting, Leuven. Belgium, 1990.
25. Th. Skoulikidis, E. Georgopoulou, P. Adamopoulou: "*Oriented Inversion of Gypsum on the Surface of Ancient Monuments back into Calcium Carbonate*" 3rd ASMOSIA Meeting, Athens, 1993.
26. Th. Skoulikidis, M. Koui, A. Kostoudi: "*A New Non-Destructive Method to Differentiate in situ Marble from Gypsum and CaCO₃ from Inversion of Gypsum: use of Liquid Crystals*", *Mol. Cryst. Liq.*, **206**, 117 (1991).
27. Th. Skoulikidis, P. Papakonstantinou-Ziotis: "*The Mechanism of Sulfation by Atmospheric SO₂ of Limestones and Marbles of the Ancient Monuments and Statues. I. Observation in situ and Measurements in the Laboratory; Activation Energy*", *Br. Corros. J.* **16**, 63 (1981).
28. Th. Skoulikidis, D. Charalambous: "*The Mechanism of Sulfation by Atmospheric SO₂ of Limestones and Marbles of the Ancient Monuments and Statues. II. Hypothesis and Proofs of the Rate Determining Step: Galvanic Cell Model*", *ibid*, **16**, 70 (1981).
29. Th. Skoulikidis: "*The Influence of Air Pollution on the Deterioration of Ancient Monuments*", *Inter. Congr. on Pollution of Environment*, Thessaloniki, 1981, Proc. p. 32. Invited paper.
30. Th. Skoulikidis: "*Présentation des méthodes de protection des marbres contre la pollution atmosphérique*", 3èmes Journées de l' Industrie Minérale, Bruxelles, 1981, Proc. p. 839. Invited paper.
31. Th. Skoulikidis, D. Charalambous, P. Papakonstantinou-Ziotis: "*Preuves supplémentaires pour le modèle de la pile galvanique valable pour la sulfatation des marbres*", 4th Intern. Congress on the Deterioration and Protection of Building Stones, Louisville, 1982, Proc. p. 307.

32. Th. Skoulikidis: "*Mechanism of Sulfation of Marbles by Atmospheric SO₂*", Symposium on Chemistry and Biology in Service of Research and Preservation of Cultural and Historical Inheritance, Sofia, 1983, Proc. p. 45. Invited paper.
33. Th. Skoulikidis: "*Pollution atmosphérique et corrosion de la surface du marbre du Parthénon. Observations et propositions*", 2nd Intern. Meeting for the Restoration of the Acropolis Monuments - Parthenon, Athens, 1983, Proc. p. 56.
34. Θ. Σκουλικίδη: "Επίδραση της ρύπανσης στα υλικά", Ημερίδα: "Η προστασία του περιβάλλοντος στα πλαίσια της τεχνολογικής ανάπτυξης της χώρας μέσα από τα προγράμματα σπουδών και έρευνας του Ε.Μ. Πολυτεχνείου" για τα 150 Χρόνια του Πολυτεχνείου, Αθήνα, 1988.
35. Th. Skoulikidis, D. Charalambous, P. Papakonstantinou - Ziotis: "*Mechanism of Sulfation by Atmospheric SO₂ of the Limestones and Marbles of the Ancient Monuments and Statues. III. Further Proofs for the Galvanic Cell Model*", Br. Corros, J., **18**, 200 (1983).
36. Th. Skoulikidis, D. Charalambous: "*Preuves pour le model de la pile galvanique du mécanisme de la sulfatation des marbres*" Vth Intern. Congress on the Deterioration and Preservation of Stone, Lausanne, 1985, Proc. p. 547.
37. Th. Skoulikidis, D. Charalambous, M. Kyrkos: "*Further Proofs for the Mechanism of Sulfation (Galvanic Cell Model) of Marbles and Orientation for Their Protection*" Conference on the Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts, University of London, Institute of Archaeology, London, 1987, Proc. p. 383.
38. Th. Skoulikidis: "*General Guidelines for the Protection of Ancient Monuments and Especially of the Acropolis Ones*" Intern. Symposium on Engineering Geology as Related to the Study, Preservation and Protection of Ancient Works, Monuments and Historical Sites, Athens, 1988, Proc. p. 1975. Invited lecture.
39. G. Bell, J. Coulthard: "*Stone Preservation with Illustrative Examples from the United Kingdom*" *ibid*, Proc. p. 883.

40. Th. Skoulikidis, D. Charalambous, P. Papakonstantinou: "*New Protective Coatings for Marble against Pollution*" *ibid*, Proc. p. 871.
41. Th. Skoulikidis, P. Vassiliou: "*New Anticorrosive Paints*", 3rd Intern. Congr. on Marine Technology, Athens, 1984, Proc. p. 535.
42. Th. Skoulikidis, P. Vassiliou: "*New Anticorrosive Paints*", 6th Inter. Congr. on Marine Corrosion and Fouling, Athens, 1984, Proc. p. 335.
43. Th. Skoulikidis, P. Vassiliou, N. Diamantis: "*Red Mud can be used as Pigment for Steel Anticorrosive Paints combined with Cathodic Protection*" 5th Intern. Congr. on Marine Technology, Athens, 1990, Proc. p. 155.
44. Th. Skoulikidis, D. Charalambous, E. Kalifatidou: "*New Protective Coatings for Marble Against Pollution*" Vth Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Torun, Poland, 1988, Proc. p. 534.
45. Th. Skoulikidis, E. Kritikou: "*Protection of Marbles of Ancient Monuments; Method of Doped Semiconductors*" 2nd Inter. Congr. for the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Genova, 1991, Proc. p. 389.
46. Th. Skoulikidis, E. Kritikou: "*Protective Coatings for Marble and Stones using n-semiconductors as Pigments*", Intern. Congress STREMA (Structural Studies, Repairs and Maintenance of Historical Buildings), Σεβίλλη, 1991.
47. Th. Skoulikidis, E. Kritikou: "*Protective Coatings for Marbles and Stones Using Polymers Pigmented with Doped n-Semiconductors*", 7th Int. Congr. on Deterior. and Cons. of Stones, Lisbon, 1992.
48. Th. Skoulikidis, P. Vassiliou, D. Charalambous, P. Papakonstantinou, E. Kalifatidou, S. Vlachos, E. Kritikou: "*Protection of Steel and Marbles from Pollution based on their Similar Mechanism of Decay*", 1st Inter. Exhib. and Confer. of Environ. Technology for the Mediterranean Region, HELLECO, Athens 1993, Proc. p. 106.
49. Th. Skoulikidis, E. Kritikou: "*Protective Coatings for Marble and Stones Using n-Semiconductors as Pigment*", 3rd Inter. Conf. STREMA 93, Bath, U.K., 1993, Proc. p. 241.

50. Th. Skoulikidis: *“Protective Treatment of Marbles and Stones based on the Mechanism of Decay”*, 2nd Inter. Course on Monument Conservation, C.U.M., Crete, 1993.
51. Th. Skoulikidis, P. Papakonstantinou: *“Stone Cleaning by Inversion of Gypsum back into CaCO₃”*, Stone Cleaning Inter. Conf., Edimburg, 1992, Proc. p. 155. Invited paper.
52. K. Lal Gauri, L. Parks, J. Jaynes and R. Atlas: *“Removal of Sulphated-crust from Marble using sulphate-reducing Bacteria”*, *ibid*, Proc. p. 160.
53. Th. Skoulikidis, P. Papakonstantinou, E. Kritikou, G. Tsangalidis: *“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”*, Inter. Congr. UNESCO-RILEM, Paris, 1993, Proc. p. 644.
54. Th. Skoulikidis, D. Charalambous, D. Dramali: *“Ways to increase the Mechanical Resistance of Lime [CaO $\xrightarrow{H_2O}$ Ca(OH)₂ $\xrightarrow{CO_2}$ CaCO₃] used for Conservation and Restoration of Ancient Monuments”*, Int. Symp. on the Deter. of Building Materials, ASESMO, La Rochelle, 1991, Proc. p. 177.
55. Th. Skoulikidis, P. Vassiliou, E. Kritikou K. Tsakona: *“Stress Corrosion Cracking of Untreated Pentelic Marble or Artificially weathered or treated with Pigmented or Unpigmented Polymer”*, 3rd Inter. Conf. STREMA '93, Bath, U.K., 1993, Proc. p. 241.
56. K. Kouzeli, N. Beloyannis, Ch. Tolia and Y. Dogani: *“Monochromatic Layers with and without Oxalates on the Parthenon”*, Int. Symp: the Oxalate Films, Origin and Significance in the Conservation of Works of Arts, Milano, 1989.
57. K. Kouzeli, Y. Dogani, N. Beloyiannis: *“Study of the Remain Colouring on the Architectural Surfaces of the Parthenon”*, Superfici dell' Architettura: Le Finiture, Bressanone, 1990.
58. Αναφορά: Ν. Μπελογιάννης, Π. Θεουλάκης, Χρ. Τόλιας: *“Οι αργιλλοπυριτικές φλέβες του μαρμάρου στα Προπύλαια της Ακρόπολης”*, Αρχείο ΕΣΜΑ, αρ. εισ. 210, 1985, και Πρακτικά Συνεδρίου για τον Παρθενώνα, 1989.

59. Αναφορά: Κ. Κουζέλη, Γ. Δογάνη: “Δοκιμαστικές εφαρμογές μεθόδων επιφανειακού καθαρισμού για την απομάκρυνση της μαύρης κρούστας”, Αρχείο ΕΣΜΑ, αρ. εισ. 326, 1990.
60. Κ. Kouzeli: “Black Crust Removal Methods in Use. Their Effects on Pentelic Marble Surfaces” 7th Inter. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon, 1992, Proc. p. 1147
61. Χ. Λάζαρη: “Σύνθεση και μελέτη ιδιοτήτων κονιαμάτων, που περιέχουν τσιμέντο, υδροξειδίο του ασβεστίου και αδρανή για συγκολλήσεις μικρών απολεπίσεων, για σφραγίσματα, ενέματα για την πλήρωση ρωγμών σε πεντελικό μάρμαρο σε αστικό περιβάλλον”. Αθήνα, 1991 (Διπλωματική εργασία ΤΕΙ, Αθήνας).
62. Αναφορά: Κ. Κουζέλη, Α. Μωραΐτου: “Παρασκευή και μελέτη ιδιοτήτων κονιαμάτων καταλλήλων για χρήση στο πεντελικό μάρμαρο σε αστικό περιβάλλον”, 1993 (θα υποβληθεί σε ΕΣΜΑ).
63. S.B. Curri: “The Microbiological Attack on the Surface of Fidia’s Statue Cecrops and Pandrossos: I-Preparation of the Antibigrams and Results of some Biological and Biochemical Analyses”. Biochemistry and Experimental Biology vol. XV, n.2, 1979 σ. 203-207.
64. S.B. Curri: “The Microbiological Attack on the Surface of Fidia’s Statue Cecrops and Pandrossos: II-Evaluation of the Activity of some Biocides on the polluted Marble”, Biochem and Exper. Biology vol. XV, n° 3, 1979, σ. 299-304.
65. S.B. Curri: “Microbiological Aspects of Weathering of the Caryatids”, Bioch. & Experimental Biology, vol. XV n° 3, 1979 σ. 294-297.
66. S.B. Curri: “Biocide Testing and Enzymological Studies on damaged Stone and Frescos Surfaces: Preparation of Antibigrams”, Bioc. & Exp. Biol., Vol. XV n° 1, 1979. σ. 97-104.
67. Κ. Anagnostidis, Α. Economou - Amilli, Μ. Roussomoustaki: “Epilithic and Chasmolithic Microflora (Cyanophyta, Bacillariophyta) from Marbles of the Parthenon (Acropolis - Athens, Greece)”, Nova Hedwigia - Band XXXVIII. Braunschweig, 1983, σ. 227.

68. W.E. Krumbein, A. Pantazidou, C. Urzi, "*The Biodeterioration of Marbles of the Acropolis. The Choice of Biocidal Treatments and of the Biological Status of some of the Sculptures in the Acropolis Museum*", Αύγ. 1992, αρχείο Ε.Σ.Μ.Α.
69. C. Urgi, W. Krumbein and T. Warscheid: "*On the Question of Biogenic Colour Changes of Mediterranean Monuments*", 2nd Inter. Symp. on the Conversation of Monuments in the Mediterranean Basin, Genova, 1991, Proc. p.p. 397-420.
70. L. Hatziaandreou: "*Gammagraphy*", 2nd Inter. Symposium on the Deterioration of Building Stone. Athens, 1976. Proc. p. 309-317.
71. Δ.Χ. Χολέβας: "*Καταπολέμηση ζιζανίων στα μάρμαρα του Παρθενώνα*", Έκθεση Μπενάκειου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου 18/8/88. Αρχείο Α' Εφορείας Πρ. & Κλ. Αρχ/των αρ. πρωτ. 2709.
72. Χάρτης της Βενετίας: "*Αρχιτεκτονικά θέματα*", 9, 1975, σ. 108.
73. Θ. Σκουλικίδης, Π. Θεουλάκης, Κ. Κουζέλη, Ν. Μπελογιάννης, Ε. Παπακωνσταντίνου, Δ. Χαραλάμπους, Γ. Δογάνη, Α. Μωραΐτου: "*Το μάρμαρο του Παρθενώνος και η συντήρησή του*", στο "*Μελέτη Αποκαταστάσεως του Παρθενώνος*", τομ. 2α, Αθήνα, 1989, σ. 181.
74. I.D. Jenkins, A.P. Middleton: "*Paint on the Parthenon Sculptures*", The Annual of the BSA at Athens, vol. 83, 1988, p. 183.
75. Α.Κ. Ορλάνδος, Λ. Βρανούσης: "*Τα χαράγματα του Παρθενώνος*", Ακαδημία Αθηνών, Αθήνα, 1973.
76. Αναφορά: Α. Μωραΐτου: "*Η αρνητική επίδραση της κοινίας Meyer σε γλυπτά του Μουσείου της Ακρόπολης*", Αρχείο της Επιτροπής Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως, Μάρτιος 1991, αρ. εισ. 106.
77. Y. Doganis, A. Moraitou, A. Galanos: "*Case Study: Conservation Work at the Parthenon*", Proceedings of the 7th International Congress of the Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon, Portugal, June 1992.
78. Α.Μ. Κορρέ, Χ. Μπούρα: "*Μελέτη Αποκαταστάσεως του Παρθενώνος*", Αθήνα, 1983.

79. C. Zambas, M. Ioannidou, A. Papanicolaou: *"The Use of Titanium Reinforcement for the Restoration of Marble Architectural Members of the Acropolis Monuments, Case Studies in the Conservation of Stone and Wall Paintings"*, IIC Bologna Congress, 1986, p. 138.
80. Α. Ορλάνδος: *"Η αρχιτεκτονική του Παρθενώνος"*, Αθήνα 1977.
81. Αναφορά: Α. Μωραΐτου: *"Συντήρηση προστασία σιδερένιων συνδέσμων"*, Αθήνα 1988, Αρχείο Α' ΕΠΚΑ, αρ. πρωτ. 3962.
82. Γ. Βαρουφάκης: *"Πώς άντεξαν στην διάβρωση τόσων αιώνων οι σιδερένιοι σύνδεσμοι και γόμφοι των ναών της Ακρόπολης"*, Αρχαιολογία, 45, 1992.



MD0006079963

ISBN 960-214-750-4