

Φθορές και συντήρηση μνημείων

Του Θ. Σκουλικίδη και των συνεργατών

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, η απασχόλησή του αυτή εντάχθηκε 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 πέσει κάτω από το μηδέν. Τότε, το νερό που γίνεται πάγος, διογκώνεται, ρηγματώνει και αποσθρώνει 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 SOx και NOx, 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 μαρμάρια 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

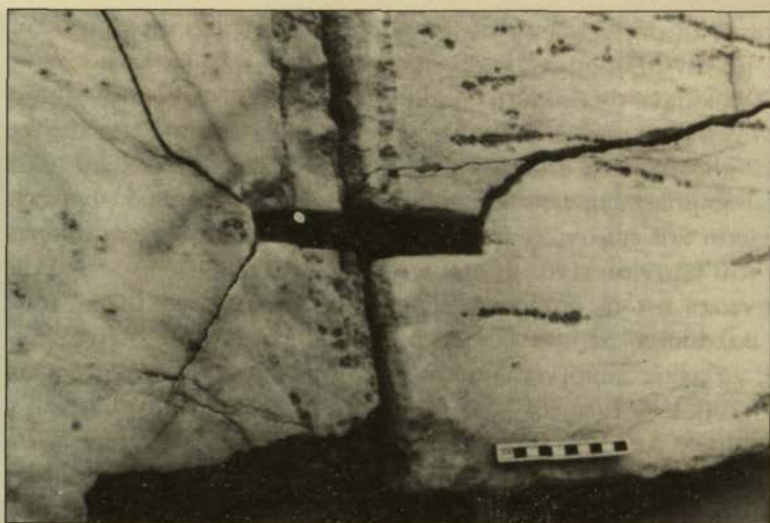
Ορισμένα διαλύματα αλάτων αναρριχώνται από το έδαφος με τη βοήθεια των πόρων της πέτρας. Τα άλατα κρυσταλλώνονται με τη μορφή υδριτών. Ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, οι υδρίτες διασπώνται και σχηματίζονται ξανά. Δηλαδή το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και συνεπάγεται αυξομείωση του 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 διαμετρικές 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 μεγάλου προς το περιβάλλον. Αν τα μέταλλα περιβάλλονται από τοιμέντο ή μάρμαρο, οι δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά τη 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 συνδέσμους που χρησιμοποίησαν στην Ακρόπολη και σε άλλα μνημεία. Η μέθοδος αυτή αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική, διότι μόνο το 20% των αρχαίων συνδέσμων ρηγματώσετα 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 μόλυβδο) και Μπαλάνου (1902-1937) (χάλυβας σε τοιμέντο), ρηγματώσαν τα μάρμαρα και συνέχιζαν τη ρηγματώση, με την πρόοδο της διάβρωσης.

Ολόκληρο το Ερέχθειο αποξηλώ-



Σχ. 1. Ρηγμάτωση του μαρμάρου από διόγκωση χαλύβδινου συνδέσμου

θηκε και ξαναχτίστηκε, αφού αφαιρέθηκαν οι χαλύβδινι 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 ανοξειδωτού χάλυβα, η αντοχή του σε διάβρωση είναι επίσης πολύ μεγαλύτερη, ιδίως σε θαλασσινό περιβάλλον όπως της Αθήνας (όπου ο ανοξειδωτός 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 μόλυβδο), γιατί παρατηρήθηκε ότι ο μόλυβδος αποπαθητικοποιείται (χάνει την αντοχή του σε διάβρωση) από τον ρυπαντή διοξειδίο 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 συνεπάγεται 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 αποδείχθηκε και με άλλες μεθόδους (βλέπε και § Α.1.3).

Ψηματοβολή

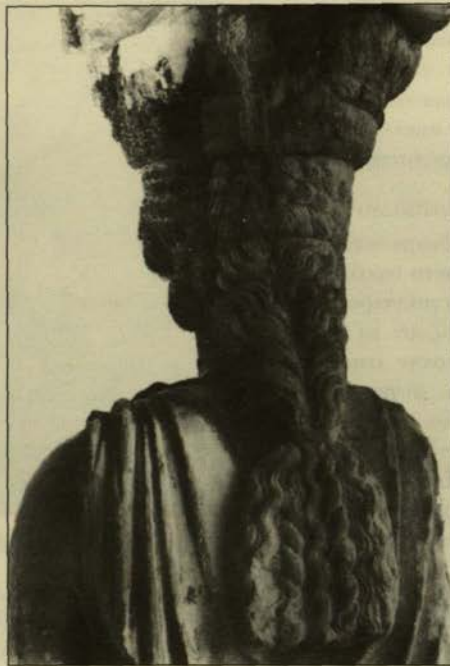
Μηχανικώς αιωρούμενα σωματίδια σωματίδια στον αέρα, διαμέτρου πάνω από 500 nm, βάλλονται με τους ανέμους στις επιφάνειες των μνημείων και προκαλούν αποξέσεις, κυρίως των εξοχών των αγαλμάτων και των γλυπτών διακόσμων, εν είδει αμμοβολής. Το φαινόμενο αυ-



Σχ. 2,3. Διαδοχική φάση ρηγματώσεως του μετετόν και του μαρμάρου από διάβρωση σιδηροπλισμού. Λεπτομέρεια κίονα Παρθενώνα από αναστήλωση Μπαλάνου.



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



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

το 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 N_2Cl). Προσπάθειες που έγιναν στο εξωτερικό να τοποθετηθούν αεροδυναμικά εμπόδια, προκειμένου να σκεδιάζονται οι άνεμοι εκτός Μνημείων, δεν έχουν ακόμη αποδώσει. Η ρύπανση από αιωρούμενα σωματάρια έχει αυξηθεί με την ένταση της εκβιομηχάνισης.

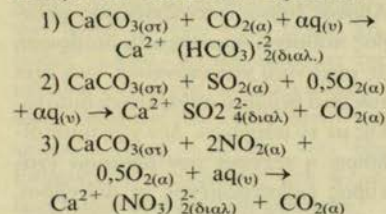
Βιολογικές φθορές

Φυτικοί και ζωικοί μικροοργανισμοί που ανήκουν στην κατηγορία μυκητικής και ζυμωτικής μικροχλωρίδας και μικροπανίδας, όπως επίσης και θειοοξειδωτικά βακτήρια, προσβάλλουν τα μάρμαρα ή οι τελευταίοι, επιταχύνουν την οξείδωση $SO_2 \rightarrow SO_3$ (§ Α.Ι.4). Ιταλοί ειδικοί βρήκαν ότι στις κολώνες υπάρχουν $2 \cdot 10^6 - 7 \cdot 10^7$ μικροοργανισμοί ανά γραμμάριο και στα αγάλματα $5 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^4$. Οι μικροοργανισμοί αυτοί καταπολεμούνται με κατάλληλα βιοκτόνα, ενώ και η

ρύπανση καταπολεμά ορισμένα είδη απ' αυτούς. (Βλέπε και § Α.ΙΙΙ).

3. Χημικές φθορές

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



Η πρώτη αντίδραση είναι η γνωστή αντίδραση της διάλυσης των μαρμάρων, που σε άλλες περιπτώσεις και σε μεγάλη χρονική κλίμακα οδηγεί στο σχηματισμό σταλακτικών και σταλαμιτών, μετά την εξάτμιση του νερού, οπότε ανάκρυσταλλώνεται 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

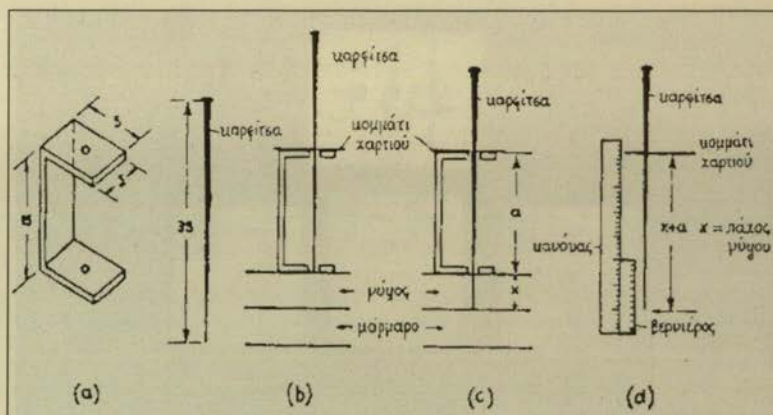
αγαλμάτων είναι πολύ μικρές.

Η δεύτερη και τρίτη αντίδραση, που ουσιαστικά περιγράφουν την προσβολή του μαρμάρου από θειικό οξύ (γιατί το SO_2 οξειδώνεται καταλυτικά σε SO_3 και με το νερό της βροχής γίνεται θειικό 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 εκβιομηχάνιση 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, όπως 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 διασκόμων, ρηγματώσεις, αποφλιώσεις των μαρμάρων και αποκολλήσεις των κομματιών τους, επειδή λύεται η συνοχή των κόκκων τους. Στην εικόνα (σχ. 4α) φαίνεται αυτό το είδος προσβολής σε μια Καριάτιδα.

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 αγάλματα (12).

Όπως αναφέρθηκε, ο μηχανισμός της αντίδρασης αυτής ήταν γνωστός: Το μόνο που έμενε να γίνει, ήταν να προστατευθούν τα ευαίσθη-

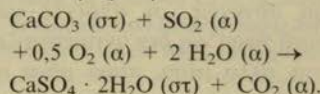


Σχ. 5. Η «μέθοδος της υαργίτσας» για τη μέτρηση του πάχους των στρωμάτων γύψου. (α) Διάταξη. (β), (γ), (δ) στάδια της διαδικασίας μέτρησης

γακριμένα, στο πρωτότυπο έλειπαν πολλές λεπτομέρειες, που είχε το αντίγραφο. Απ' αυτό συμπαίρνουμε ότι η έντονη διάβρωση άρχισε μετά το 1940.

Έγινε επίσης σύγκριση φωτογραφιών των ίδιων αγαλμάτων, που

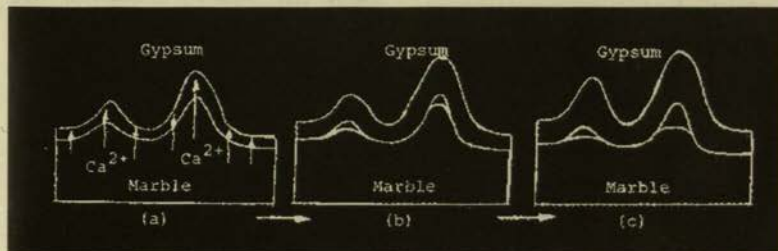
νερό της βροχής, τότε πραγματοποιείται η δράση:



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 σφει-



Σχ. 6. 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.

τα τμήματα των μνημείων, όπως για παράδειγμα τα αγάλματα, από την επαφή με το νερό της βροχής. Αυτό έγινε επί τόπου με ξύλινες σκεπές με τις Καρνάτιδες, τα αγάλματα του Παρθενώνα Κέρωπας - Πάνδροσος και Καλιρρόη και τις ζωφόρους (προτού μεταφερθούν όλα στο μουσείο).

Η σύγκριση που έγινε ανάμεσα στο πρωτότυπο του αγάλματος του Κέρωπα και αντίγραφο του, που ατασκεινάσθηκε από καλούπι, το οποίο είχε φτιαχτεί πριν 50 χρόνια βρισκόταν στον βρετανικό μουσείο. έδειξε μεγάλες διαφορές. Συ-

λαμβάνονταν σε τακτά διαστήματα μετά το 1930, ανά ένα έως 3 χρόνια. Διαπιστώθηκε ότι η χρονική περίοδος κατά την οποίαν υπήρξε προϊούσα εξάλειψη λεπτομερειών, εντοπίζεται μεταξύ 1955 και 1965. Επομένως, η μεγάλη φθορά άρχισε μετά το 1955, γεγονός που συμπίπτει με την έντονη εκβιομηχάνηση της περιοχής της Αθήνας (βλ. σελ. 17).

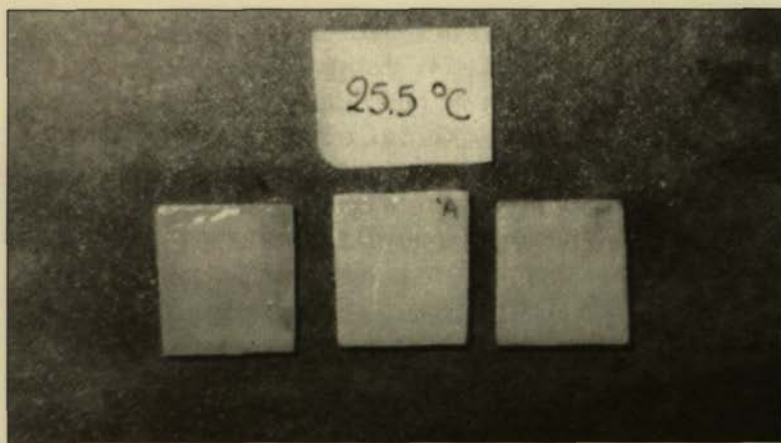
4. Ηλεκτροχημικές φθορές

Γενικότητες

Όταν οι επιφάνειες των μαρμάρων δεν έρχονται σε επαφή με το



Σχ. 7. Κρυσταλλοί CaCO_3 από αναστροφή του γύψου.



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

λεται 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 την 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, Κέκροπας, Ζωφόρος), καθώς και σε τύπους του Ερεχθείου και του Παρθενώνα με μία νέα μη καταστρεπτική μέθοδο που εισηγήσαμε: την «μέθοδο της καρφίτσας» (20) ή το «μικροπαχύμετρο καρφίτσας». Στο σχ. 5 φαίνεται η αρχή της μεθόδου. Σήμερα έχει εξελιχθεί και οδήγησε στην κατασκευή ενός οργά-

νου με μηχανισμό παχύμετρο.

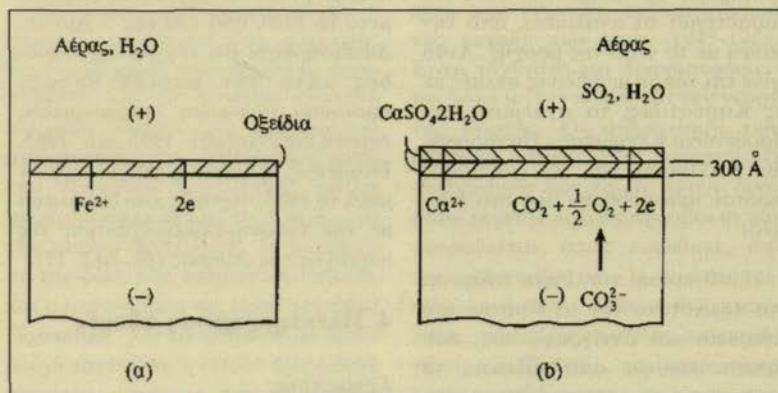
Λεπτομέρειες των αγαλμάτων στην επιφάνεια του γύψου. Σταθεροποίησή του.

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 από ό,τι το μάρμαρο, είχε επικρατήσει η αντίληψη ότι η παρουσία γύψου επέτεινε τη γυψο-

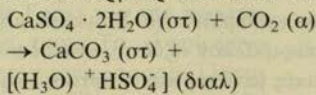
ποίηση. Έτσι, προκειμένου να ελαττωθεί η ταχύτητα γύψοποίησης, τα στρώματα γύψου απομακρύνονταν από την επιφάνεια, πλέονοντάς τα με νερό. Επίσης, η επιφάνεια καθοριζόταν από το γύψο πριν καλυφθεί με προστατευτικά επιστρώματα. Έτσι, καταστρέφονταν οριστικά λεπτομέρειες των αγαλμάτων. Σημειώνεται ακόμη, ότι τα στρώματα του γύψου καταστρέφονται (ρηγματώνονται) από μόνα τους, αν ξεπεράσουν μερικά χιλιοστά πάχους (σχ. 6). Ξένοι ειδικοί συμβούλευσαν κι εμάς να πλένουμε 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).



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

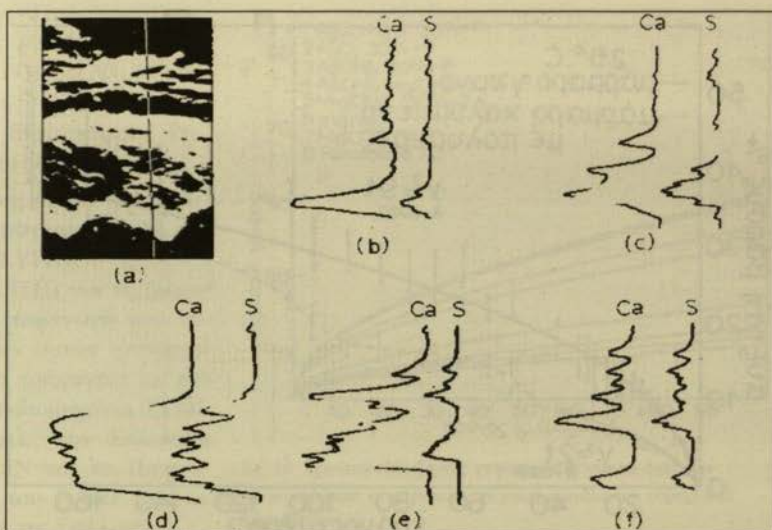
Προκειμένου να διασωθούν οι λεπτομέρειες των επιφανειών, κατεβλήθη προσπάθεια στο εργαστήριό μας και κατορθώθηκε (21) η σταθεροποίηση των στρωμάτων γύψου, με την αντιστροφή της γυψοποίησης και την μετατροπή του γύψου ξανά σε ανθρακικό ασβέστιο. Αυτό γίνεται, αν τοποθετηθούν σε αυτόκλειστο γυψοποιημένα δείγματα μαρμάρου σε ατμόσφαιρα CO₂ με πίεση 2-8 atm και θερμοκρασία 30-80° C:



Επειδή το σύστημα στην ισορροπία του προς τη CaSO₄ · 2H₂O είναι μονομετάβολο (υστατικά: 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 CaCO₃, τότε βάζουμε στο αυτόκλειστο νερό της ίδιας πίεσης και θερμοκρασίας και ξεπλύνουμε το (H₃O⁺) HSO₄⁻, οπότε όταν αποκατασταθούν 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 K₂CO₃ επί τόπου με εκνέφωση.

Τελευταία (25), με την παρουσία διαλύματος CaCO₃ στο διάλυμα K₂CO₃, πραγματοποιήθηκε αναστροφή που οδήγησε σε προσανατολισμένους κρυστάλλους CaCO₃, σκληρότητας 90 Kp/mm², περίπου όση του μαρμάρου (σχ. 7).

Σημειώνεται, ότι η μετατροπή αυτή έχει μοναδικό σκοπό τη διάσωση των λεπτομερειών των αγαλμάτων και δεν είναι προφανώς μέθοδος προστασίας. Το CaCO₃ που σχηματίζεται είναι πορώδες και περισσότερο ευαίσθητο στην προσβολή από SO₂, απ' ό,τι το CaCO₃ 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



Σχ. 10 (a) Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (με μεγέθυνση X 150) της διατομής ενός προστατευτικού πολυμερούς πάνω σε μάρμαρο. Το προστατευτικό αυτό έχει πάχος 200 μμ. (b) έως (f) δείχνουν τα προφίλ της συγκέντρωσης του ασβεστίου και του θείου, που πάρθηκαν με EPMA στη διατομή του προστατευτικού στρώματος μετά από έκθεση σε μια ατμόσφαιρα 50% SO₂ + 50% αέρα κορεσμένου σε υδατμούς, (b) μετά από δύο μέρες, (c) μετά από 6 μέρες, (d) μετά από 7 μέρες, (e) μετά από 13 μέρες, (f) μετά από 20 μέρες.

μέθοδος αυτή μέχρι στιγμής δεν εφαρμόστηκε σε κανένα άγαλμα της Ακρόπολης, αλλά μόνο σε επίπεδες επιφάνειες.

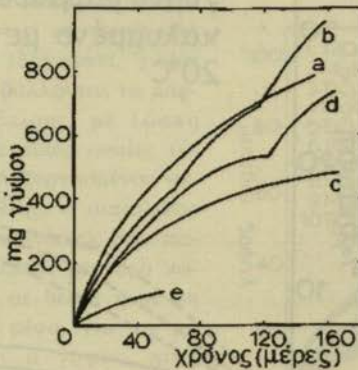
Τέλος, με την χρησιμοποίηση χοληστερινικών υγρών κρυστάλλων κατορθώθηκε η in situ διάκριση μεταξύ μαρμάρου, γύψου και CaCO₃ από αναστροφή του γύψου (26). Το μάρμαρο αποκτά χρώμα βαθύ γαλάζιο, το CaCO₃ ανοιχτό

γαλάζιο και ο γύψος πράσινο σχ. 8.

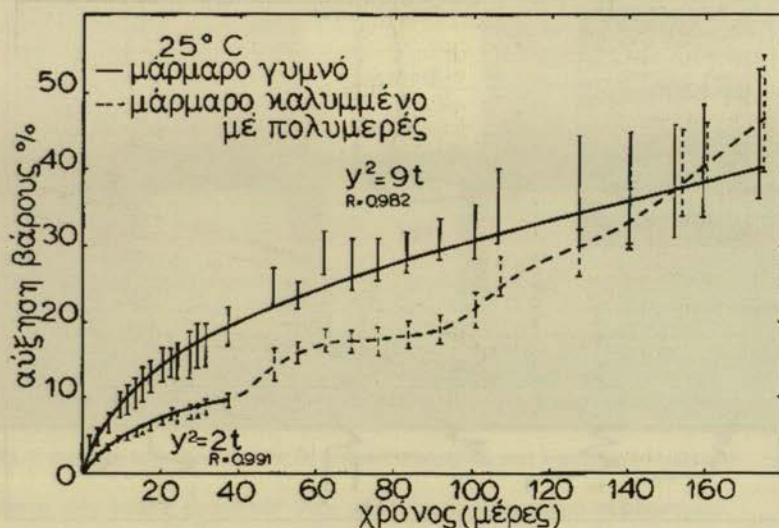
Ο μηχανισμός της γυψοποίησης. Μοντέλο γαλβανικού στοιχείου

Με σειρές μετρήσεων (7-10, 12, 19, 20, 27-38) με σειρά γαλαζία και με EPMA (ηλεκτρονική μικροανάλυση) πάνω σε σκόνη CaCO₃ σκόνη μαρμάρου και κομμάτια μαρμάρου σε ψηλές (450° C) και χαμηλές θερμοκρασίες (25° C) με μικρές (1%) και μεγάλες (80%) συγκεντρώσεις SO₂ και υγρασία, κατέστη δυνατό να αποκαλυφθεί και να αποδειχθεί ο μηχανισμός της γυψοποίησης. Βρέθηκε ότι η χρονική εξέλιξη της γυψοποίησης είναι ευθύγραμμη μέχρι 300 A πάχους γύψου, και στη συνέχεια παραβολική. Στην παραβολική εξέλιξη, βραδύτερο στάδιο είναι η διάχυση σε στερεή κατάσταση των Ca²⁺, η οποία γίνεται με μοντέλο γαλβανικού στοιχείου. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι ο μηχανισμός γυψοποίησης των μαρμάρων μοιάζει με τον μηχανισμό της ομοιόμορφης διάβρωσης του χάλυβα. (σχ. 9)

Αυτό το μοντέλο γαλβανικού στοιχείου είναι σήμερα διεθνώς αποδεκτό, και βάσει αυτού η γύψο-



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



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

ποίηση χαρακτηρίζεται ως ηλεκτροχημική φθορά των μαρμάρων. Αυτό αποδείχθηκε με τους ακόλουθους τρόπους:

α) Διαμορφώθηκε το σύστημα Pt, CaCO₃ (στ)/ CaSO₄ 2H₂O (στ)/ SO₂ (α) αέρας, H₂O(α), Pt και αποδείχθηκε ότι είναι πράγματι ένα γαλβανικό στοιχείο που ακολουθεί το νόμο του Nernst με ακρίβεια.

β) Η διάχυση των ιόντων Ca²⁺ αποδείχθηκε με EPMA σε τομή, όταν το μάρμαρο είχε επικαλυφθεί με πολυμερές (σχ. 10)

γ) Η χρονική εξέλιξη της αύξησης βάρους των δοκιμών μαρμάρου σε περιβάλλον SO₂, αέρα και υγρασίας, που είναι μέτρο της γυψοποίησης, ταυτίζεται με τη χρονική εξέλιξη της διάχυσης Ca²⁺, όπως μετριέται με EPMA.

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

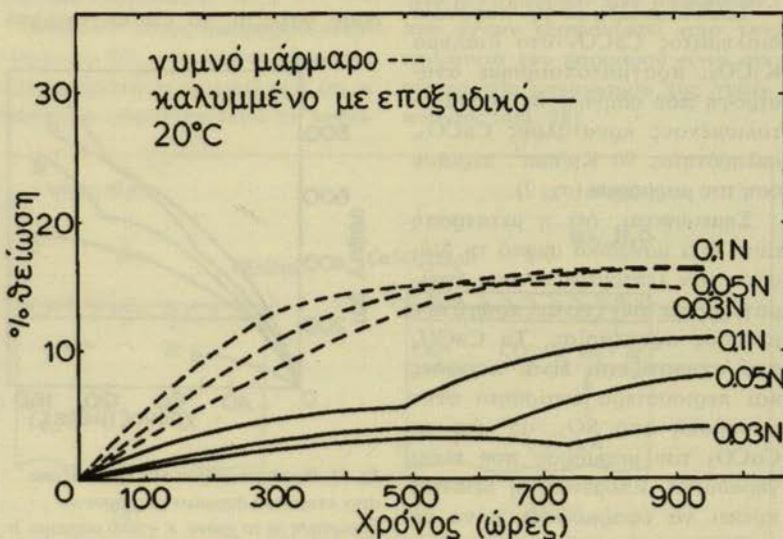
Συνέπειες του μηχανισμού αυτού είναι:

α) Η διατήρηση στην επιφάνεια του γύψου λεπτομερειών των αγαλμάτων και των γλυπτών διακόσμησης, που έχουν εξαφανιστεί στη διεπι-

φάνεια μαρμάρου - γύψου.

β) Η ρηγματώση οποιουδήποτε «προστατευτικού επιστρώματος», που δεν έχει σχεδιαστεί με βάση το μηχανισμό για να επιβραδύνει τη διάχυση Ca²⁺ (Σχ. 12, 13.)

Για τους λόγους αυτούς, και μετά από δοκιμές προστασίας του μαρμάρου με διάφορα επιστρώματα εμπορίου σε περιβάλλον που περιείχε 50% SO₂, αποκλείστηκε η χρησιμο-



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

ποίηση οποιουδήποτε «προστατευτικού επιστρώματος», οργανικού ή ανόργανου, που χρησιμοποιούταν 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 ομοιομορφης 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 αντιδια-

βρωτικά 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 στα μάρμαρα με εξαιρετικά καλά αποτελέσματα. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης $Al(OH)_3$ ή $Al_2O_3 \cdot MgO$ (ντοπαρισμένο), $Fe_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot MgO$ (ντροπαρισμένο) (Σχ.15) και συστήματα TiO_2 , $Ti(OH)_4$ και ντοπαρισμένα (Σχ.16).

Οι προσμίξεις με Fe_2O_3 μπορούν να χρησιμεύσουν και για την παραγωγή τεχνητής πάτινας (§ Α.1.6).

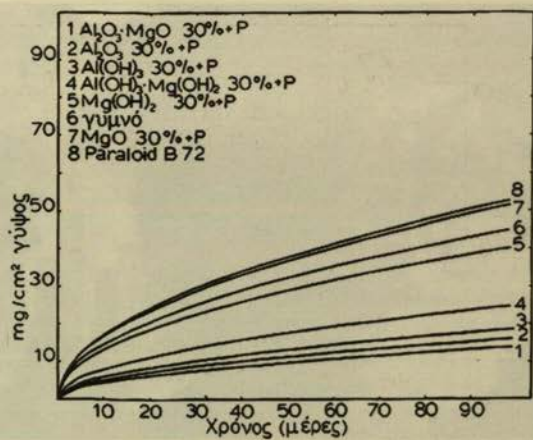
Για τις έρευνες Α.1.4 ο γράφων τιμήθηκε με Μετάλλιο της Μόνιμης Διεθνούς Επιτροπής Διοργάνωσης Συνεδρίων για τη φθορά

και την Προστασία της Πέτρας (1988) και με το βραβείο Global 500 Honour Roll της UNEP: United Nation Environmental Programme (1989).

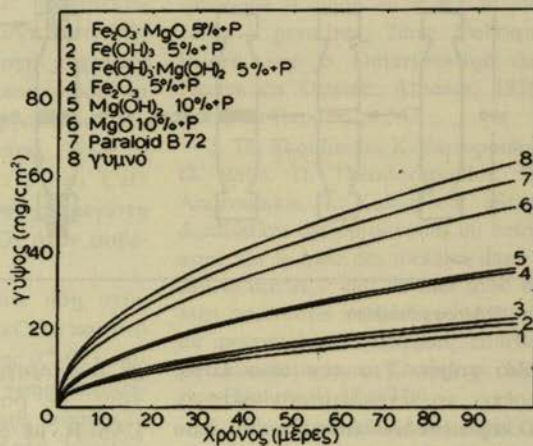
Επίσης βρίσκεται σε εξέλιξη πρόγραμμα απ' την ΕΟΚ (ΕΥΡΗΚΑ: EU 595: EUROLITH) για τη βιομηχανική παραγωγή των συστημάτων αυτών (συνεργασία του γράφοντος με την Γαλλική βιομηχανία SICOF - TOTAL, την Ελληνική COPALIN και το Πανεπιστήμιο του Poitiers στη La Rochelle της Γαλλίας).

5. Κατακάλιση αιωρούμενων σωματιδίων. Καθαρισμός

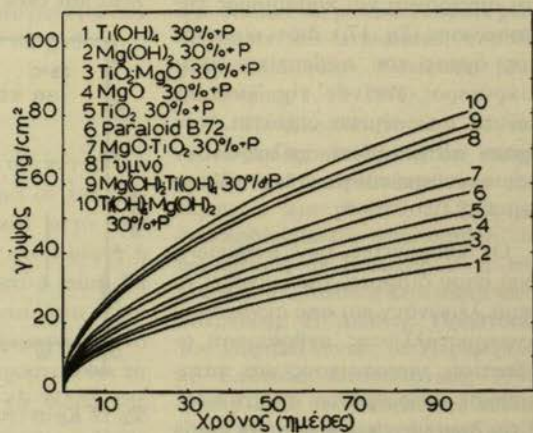
Τα αιωρούμενα σωματίδια στον αέρα, που έχουν διαστάσεις κάτω των 500 nm, δηλ. που είναι κολλοειδή, κατακάθονται στις γυψοποιημένες επιφάνειες των μνημείων και των αγαλμάτων με αποτέλεσμα να τα λερώνουν δίνοντάς τους είτε κόκκινο (Fe_2O_3), είτε μαύρο χρώμα (C) (19). Το χρώμα αυτό αφαιρείται με θερμικούς 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 αταπουλγίτης, ο σπιτιόλιθος ή ο μπεντονίτης), που παρασκευάζεται με νερό κορεσμένο σε θειικά ή με τη υδατική μέσο, για να μη διαλυθεί ο γύψος, που, όπως ειπώθηκε, διατηρεί τις λεπτομέρειες των γλυπτών (Α.1.4). Η λάσπη δεν τοποθετείται απευθείας στην επιφάνεια του μαρμάρου, αλλά, μεσολαβεί ιαπω-



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



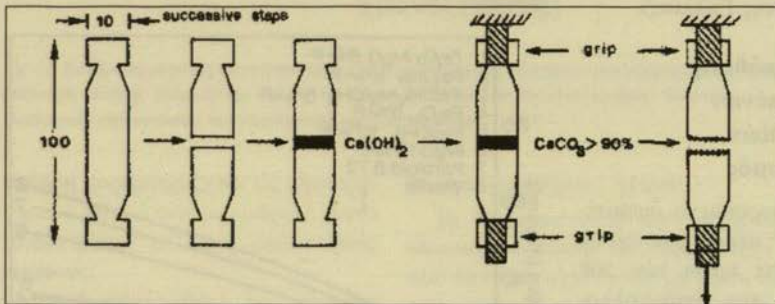
Σχ. 15. Αύξηση βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο. Από πάνω προς τα κάτω: μάρμαρο γυμνό, καλυμμένο με ακρυλικό, με ακρυλικό + 10% MgO , + 10% $Mg(OH)_2$, + 5% Fe_2O_3 , + 5% $Fe(OH)_3 \cdot Mg(OH)_2$, + 5% $Fe(OH)_3$, + 5% $Fe_2O_3 \cdot MgO$.



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



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



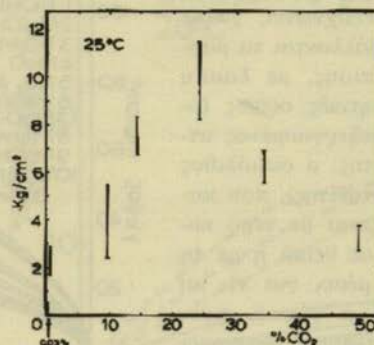
Σχ. 18. Μορφή δοκιμίων.

νικό 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 κατακαθίσει, χαλωρώνουν και ελευθερώνονται (51). (βλέπε και Α.Π.4).

Οι επιφάνειες των μνημείων, εκεί όπου διαρρέει και λιμνάζει το νερό, λερώνουν και από συνδυασμό ανακρυστάλλωσης ανθρακικού αζβεστίου, γυψοποίησης και κατακάθισης αιωρούμενων σωματιδίων. Έτσι δημιουργείται η «μαύρη κρούστα». Στις περιπτώσεις αυτές ο καθαρισμός για επίπεδες επιφάνειες μπορεί να γίνει με εργαλεία,

με μικροψηφματοβολή, 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



Σχ. 19. Kg/cm^2 για την αποκόλληση δοκιμίων μαρμάρου που συγκολλήθηκαν με ασβέστη, σε συνάρτηση με την % περιεκτικότητα CO_2 στο περιβάλλον (για μετατροπή $CaO \xrightarrow{H_2O} Ca(OH)_2 \xrightarrow{CO_2} CaCO_3 > 90\%$).

πάστες ή η αναστροφή της γυψοποίησης.

6. Δημιουργία τεχνητής πάτινας

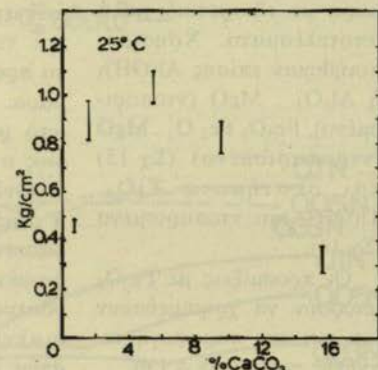
Κατά τις αναστηλώσεις, όταν προστίθενται νέα μάρμαρα ή αντίγραφα από άσπρο τοιμημένο, είναι ενδεχομένως επιθυμητό να αποκτήσουν τα νέα κομμάτια κάποια πάτινα στην απόχρωση των παλαιών, ώστε να μην υπάρχει μεγάλη αντίθεση μεταξύ νέων και αρχαίων τμημάτων (όπως τώρα στο Ερέχθειο), αλλά θα πρέπει και να 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 κατάληξα σε δύο νέες μεθόδους (53):

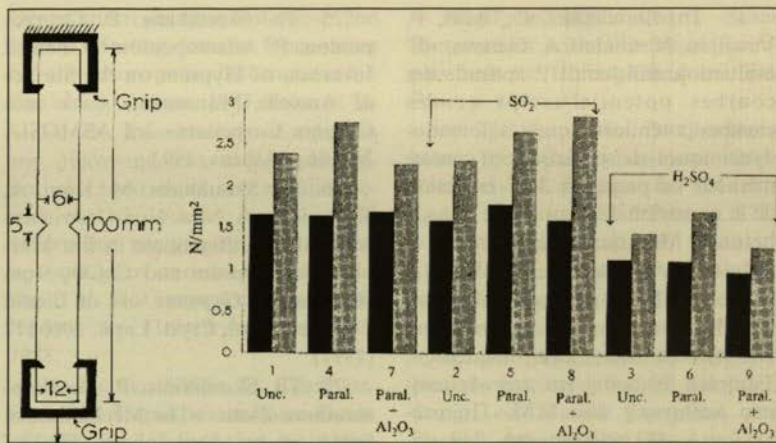
α) Χρησιμοποίηση διαλύματος $Fe_2(SO_4)_3$.

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.



Σχ. 20 Kg/cm^2 για την αποκόλληση δοκιμίων μαρμάρου που συγκολλήθηκαν με ασβέστη, σε συνάρτηση με την αρχική περιεκτικότητα $CaCO_3$ στον ασβέστη (για μετατροπή $CaO \xrightarrow{H_2O} Ca(OH)_2 \xrightarrow{CO_2} CaCO_3 > 90\%$).



Σχ. 21. Μορφή δοκιμίων

Σχ. 22. Ιστόγραμμα δύναμης θραύσης - προκατεργασίας

7. Ενίσχυση της αντοχής του CaCO₃

Ο ασβέστης $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$, 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 τοιμέντου εξαιτίας του παχύρρευστού του. Το Ca(OH)_2 μετατρέπεται με το CO_2 της ατμόσφαιρας σε CaCO_3 . Η μετατροπή αυτή είναι πολύ αργή, και το μίγμα $\text{Ca(OH)}_2 - \text{CaCO}_3$ 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.

Παράλληλα (54) η θερμοκρασία: δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 32-35 C κατά την χρήση ασβέστη.

Επίσης παραλλάττικε, 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 (αυτοκατάλυση) 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 τοιμέντου. Αυτό γίνεται, γιατί βελτιώνονται οι μηχανικές ιδιότητες και κυρίως, γιατί, αν μακροχρόνια το CaCO_3 μετατραπεί σε $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, τα κομμάτια που συγκολλήθηκαν θα συγκρατηθούν στη θέση τους και δεν θα χαθούν.

8. Αντοχή μαρμάρου σε εφελκυσμό

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

Βιβλιογραφία και σημειώσεις

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 δεσμάτα» των Μνημείων της Ακρόπολης». Συνέντευξη στην «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», ler Colloque Intern. sur la Détérioration des Pierres en Oeuvre, La Rochelle, 1972, Comptes-Rendus, p. 41.

4. Th. Skoulikidis: «Attaque atmosphérique (Coulon en acier), et mesures à prendre», 2ème Colloque Intern. sur la Deterioration des Pierres en Oeuvre, Athenes, 1976, Comptes-Rendus, p. 347.

5. Th. Skoulikidis, K. Sarropoulos, G. Batis, D. Theodoropoulos, M. Androulakis, J. Kalogyrou: «Standardisation des éprouvettes en beton 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 Evaluation 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 prevision de l' évolution de la corrosion de l' armature dans le béton», Matériaux de Constr. et Industrie de Silicates, 8, 10 (1984).

18. Θ. Σκουλικίδης: «Διάβρωση και Προστασία του Σιδηροπλισμού του Οπλισμένου Σκυροδέματος», Τιμητική Έκδοση για τον Αειμνηστο καθηγητή του Ε.Μ. Πολυτεχνείου Α. Δελιγιάννη, σελ. 244, σχ. 6, 1990.

19. Th. Skoulikidis, P. Papakonstantinou, D. Charalambous: «Attacue atmospheric (marbres) et mesures à prendre» 2me Colloque Intern. sur la Détérioration des Pierres en Oeuvre, Athenes, 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 détériore: Inversion de la sulfatation - Utilisation de CaSO₄, 2H₂O et transformation en CaCO₃», 2me Colloque Intern. sur la Détérioration des Pierres en Oeuvre. Athenes, 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: «Invention 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. Kouli, 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. Σκουλικίδης: «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 Intern. 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» VIth 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.

Ο Θ. Ν. Σκουλακίδης είναι ομοτ. καθηγητής ΕΜΠ στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών και μέλος της Επιτροπής Συντήρησης των Μνημείων της Ακρόπολης.

Διαδοχικοί συνεργάτες στο πρόγραμμα διατήρησης μνημείων: Επικ. Καθηγητές: Γ. Μπατής, Π. Βασιλείου, Μ. Κουή.

Έρευνήτες: Κ. Σορρόπουλος, Δ. Χαράλαμπος, Ε. Παπακωνσταντίνου, Ν. Μπελογιάννης.

Υποψήφιοι Διδάκτ.: Δ. Μαρινάκης, Α. Κωστούδη, Ν. Διαμάντης, Ε. Κρητικού, Αικ. Τσάκωνα, Ε. Κολιφανίδου