

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Πτυχιακή Εργασία

Διαγνωστικές και μέθοδοι αποκατάστασης υλικών ιστορικών
μνημείων

ΒΑΓΙΑ ΠΙΤΕΛΗ

A.E.M. 10462

Επιβλέπων: Χ. Πολάτογλου, Αναπληρωτής Καθηγητής

Θεσσαλονίκη, Ιούνιος 2010

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	3
1. Δομικά υλικά.....	4
1.1 Τεχνητά υλικά I.....	4
1.2 Τεχνητά υλικά II.....	5
1.3 Φυσικά υλικά.....	5
2. Θερμοδυναμική προδιάθεση και ορισμός διάβρωσης.....	8
3. Συνθήκες που επηρεάζουν τη διάβρωση.....	10
4. Μορφές διάβρωσης.....	16
5. Διάβρωση των φυσικών υλικών.....	23
5.1 Μηχανικές δράσεις.....	24
5.1.1 Πήξη νερού – Τριχοειδής Αναρρίχηση – Απορρόφηση.....	24
5.1.2 Άλατα και τριχοειδής αναρρίχηση.....	26
5.1.3 Ψηγματοβολή.....	45
5.1.4 Διόγκωση από διάβρωση των μεταλλικών συνδέσμων και σκελετών.....	45
5.1.5 Διόγκωση των αργιλοπυριτικών φλεβών.....	46
5.1.6 Θερμικός συντελεστής διαστολής.....	46
5.1.7 Επισκέπτες.....	46
5.2 Χημικές δράσεις.....	47
5.2.1 Ξηρή κατακάθιση – Όξινη βροχή – Όξινη προσβολή.....	47
5.2.2 Αλκαλική Προσβολή.....	53
5.2.3 Προσβολή από Cl ⁻	53
5.2.4 Προσβολή από υδρόθειο.....	54
5.2.5 Οξειδωτική προσβολή.....	54
5.3 Ηλεκτροχημικές δράσεις. Θείωση – Γυψοποίηση.....	55
5.4 Βιολογικές δράσεις.....	67
6. Συντήρηση.....	73
6.1 Καθαρισμός.....	74
6.2 Στερέωση.....	81
6.3 Προστασία.....	83
Επίλογος.....	93
Βιβλιογραφία.....	94

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ανάγκη για την διατήρηση των ιστορικών μνημείων είναι βασική. Κάθε μνημείο αποτελεί κατασκεύασμα μεγάλης αξίας ως εμβληματικός συνδυασμός τεχνολογίας και τέχνης. Εμπεριέχει την γνώση και το πνεύμα κάθε εποχής και κάθε κοινωνίας και μας συνδέει με αυτά.

Η διατήρηση των ιστορικών μνημείων απαιτεί την γόνιμη συνεργασία πολλών επιστημονικών πεδίων. Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια προσέγγισης των προβλημάτων που αντιμετωπίζουν τα δομικά υλικά των μνημείων, που βρίσκονται εκτεθειμένα στο εξωτερικό επιθετικό περιβάλλον και των σημαντικότερων τρόπων αποκατάστασης, επιβράδυνσης της φθοράς.

Έμφαση δόθηκε στα φυσικά δομικά υλικά και ειδικά στο μάρμαρο. Το μάρμαρο είναι ένα υλικό που ενέπνευσε τους σημαντικότερους αρχιτέκτονες και γλύπτες όλων των εποχών. Η φωτεινότητά του, οι αποχρώσεις του αλλά και οι μηχανικές του ιδιότητες το έκαναν πολύτιμο. Έτσι λοιπόν, η συχνότητα της χρήσης του και η αναμφισβήτητη ομορφιά και αξία των μνημείων που «έχτισε» μας οδήγησε στην επιλογή να ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία κυρίως με το μάρμαρο.

1. ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ^{1,2}

Κάθε τόπος, κάθε ιστορική περίοδος, κάθε νέα τεχνολογία, κάθε αρχιτεκτονικό και καλλιτεχνικό ρεύμα έχει εμπλουτίσει τη λίστα με τα δομικά υλικά. Οι κατασκευές του παρελθόντος είναι σήμερα μνημεία και κάθε είδους μελέτη αυτών ξεκινά από τα δομικά υλικά. Η κατηγοριοποίηση είναι αναγκαία. Διακρίνουμε, γενικά, τρεις κατηγορίες, που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την επεξεργασία των μητρικών υλών, από τις οποίες προήλθαν και που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή τους ή κατά τις επεμβάσεις συντήρησης. Τονίζεται ότι δομικά υλικά είναι μόνο στερεά σώματα ή σώματα που στερεοποιούνται.

1.1 ΤΕΧΝΗΤΑ ΥΛΙΚΑ I

Είναι δομικά υλικά που για την παρασκευή τους οι αντίστοιχες πρώτες ύλες έχουν υποστεί από τον άνθρωπο σημαντικές αλλοιώσεις της χημικής και κρυσταλλικής σύστασής τους και αλλοιώσεις της δομής των μορίων τους. Τέτοια υλικά είναι τα μέταλλα και τα κράματα, τα οποία προέρχονται από τα μεταλλεύματα, ο ασβέστης, και ο γύψος.

Τα μέταλλα προέρχονται από μεταλλεύματα, που συναντώνται στη φύση, κυρίως υπό τη μορφή οξειδίων, υδροξειδίων, θειούχων κ.λπ. ενώσεών τους· δηλαδή τα μεταλλεύματα είναι οξειδωμένα μέταλλα. Με τη μεταλλουργία πραγματοποιείται αναγωγή των μεταλλευμάτων με προσφορά ενέργειας και απομονώνεται το μέταλλο. Στο τήγμα των μετάλλων προστίθενται διάφορα άλλα κατάλληλα μέταλλα, για να τους προσδώσουν επιθυμητές μηχανικές, χημικές, ηλεκτρικές κ.ά. ιδιότητες. Έτσι προκύπτουν τα κράματα. Μέταλλα και κράματα που συναντούμε στα μνημεία, είτε από την κατασκευή τους, είτε μετά από συντήρηση, είναι τα εξής: χάλυβες, ανοξείδωτοι χάλυβες, ορείχαλκος, χαλκός, μπρούντζος, μόλυβδος, τιτάνιο.

Ο ασβέστης παράγεται με θέρμανση του ασβεστόλιθου. Αν το μητρικό ορυκτό του ασβέστη περιέχει πάνω από 90% CaCO_3 , τότε ο ασβέστης που προκύπτει ονομάζεται «ασβέστης υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο». Αν το πέτρωμα έχει πάνω από 5 – 10% MgCO_3 , ο ασβέστης ονομάζεται «μαγνησιακός ασβέστης», ενώ αν περιέχει πάνω από 25% MgCO_3 , ο ασβέστης ονομάζεται «δολομιτικός ασβέστης». Τον συναντούμε στα μνημεία είτε από την κατασκευή τους, είτε από

ανακρυστάλλωση, είτε από επεμβάσεις συντήρησης. Με τη μορφή διαλύματος ή αιωρήματος ή πάστας χρησιμοποιείται ευρύτατα για στερέωση της επιφάνειας. Υπάρχει ορυκτός γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και άνυδρος γύψος (CaSO_4). Με θέρμανση στους 130°C , ο γύψος χάνει ενάμισι μόριο νερού και γίνεται $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (ημιυδρικός γύψος). Με αυτήν τη μορφή χρησιμοποιείται και με διάφορες αναμίξεις, για να επιβραδυνθεί η πήξη του (ασβέστης, άμμος, παράγωγα κερατίνης κ.ά.). Επίσης, ο ανυδρίτης μπορεί να μετατραπεί σε $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Για να επιταχυνθεί η πήξη του προστίθεται είτε $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, είτε K_2SO_4 . Γύψος συναντάται ως πρόσμιξη στο τσιμέντο και ως δομικό (λ.χ. στην Κνωσό) ή διακοσμητικό υλικό.

1.2 ΤΕΧΝΗΤΑ ΥΛΙΚΑ ΙΙ

Ισχύει ό,τι και για τα τεχνητά υλικά Ι, αλλά τα υλικά αυτά δεν προέρχονται από ένα συγκεκριμένο πέτρωμα, μετάλλευμα ή ορυκτό. Αποτελούνται από πολλές πρώτες ύλες. Τέτοια υλικά είναι τα τσιμέντα, τα κονιάματα, το σκυρόδεμα, τα γυαλιά, τα τούβλα, τα κεραμίδια, τα πολυμερή (πλαστικά).

Τσιμέντα, κονιάματα, σκυρόδεμα χρησιμοποιούνται για τη δομική συντήρηση, αποκατάσταση και αναστήλωση. Πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί για την στερέωση, υδροφοβίωση και προστασία της πέτρας (βλ. φυσικά υλικά). Η χρήση τους έχει περιοριστεί μετά από σειρά μελετών σχετικά με τις παρενέργειές τους.

1.3 ΦΥΣΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Πρόκειται για δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται χωρίς να αλλοιωθεί η χημική και κρυσταλλική σύσταση ή η δομή των μορίων της αντίστοιχης πρώτης ύλης και αποτελούν τα κύρια δομικά υλικά των μνημείων. Τέτοια υλικά είναι οι πέτρες που προήλθαν από μηχανική μόνο επεξεργασία (σχηματοουργία) της αντίστοιχης μητρικής πρώτης ύλης.

Στην ίδια κατηγορία ανήκει και το ξύλο, που ανεξάρτητα από μερικές πρόσθετες - πέρα από τις μηχανικές- επεξεργασίες όπως το λουστράρισμα, διατηρεί σε γενικές γραμμές την αρχική χημική σύσταση και δομή του.

Αφού οι πέτρες προέρχονται από μηχανική μόνο κατεργασία της μητρικής ύλη και αυτή είναι τα πετρώματα, πέτρες και πετρώματα συμπίπτουν. Διακρίνουμε τρία είδη

πετρωμάτων: τα πυριγενή, τα ιζηματογενή και τα μεταμορφικά ή μεταμορφωσιγενή ή μεταμορφωμένα.

Τα πυριγενή πετρώματα σχηματίστηκαν από την ψύξη του τηγμένου φλοιού της Γης, του μάγματος, και χαρακτηρίζονται ως πρωτογενή πετρώματα. Ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε SiO_2 , χαρακτηρίζονται ως όξινα (πάνω από 66%) και ως βασικά (κάτω από 52%). Χαρακτηριστικά πυριγενή πετρώματα είναι οι γρανίτες και οι βασάλτες.

Τα ιζηματογενή πετρώματα σχηματίστηκαν από τη διάβρωση και εξαλλοίωση των πυριγενών πετρωμάτων και γι' αυτό ονομάζονται επίσης δευτερογενή. Σχηματίστηκαν με τρεις τρόπους:

- α) Με μηχανικό τρόπο, δηλαδή με αποσύνθεση των πρωτογενών πυριγενών πετρωμάτων υπό την επίδραση των καιρικών συνθηκών και μεταφορά από το νερό.
- β) Με χημικό τρόπο, π.χ. με καταβύθιση (ανακρυστάλλωση) ανθρακικού ασβεστίου (ασβεστόλιθου) σε νερό κορεσμένο σε δισανθρακικό ασβέστιο.
- γ) Με οργανικό τρόπο, ως αποτέλεσμα κατακάθισης θαλάσσιων μικροοργανισμών, φυτών ή μαλακοστράκων, οπότε το πέτρωμα είναι ασβεστόλιθος ή πυριτία (SiO_2).

Ιζηματογενή πετρώματα είναι οι ψαμμίτες, οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες. Στους ασβεστόλιθους μπορεί να υπάρχει σημαντικό ποσό δολομίτη και αντίστροφα.

Τα μεταμορφωμένα πετρώματα προέκυψαν έπειτα από την μεταμόρφωση προϋπαρχόντων πετρωμάτων πυριγενών ή ιζηματογενών ή ακόμη και μεταμορφωμένων, οπότε μιλάμε για διαδοχική μεταμόρφωση και πολυμεταμορφωμένο πέτρωμα. Η μεταμόρφωση είναι ένα σύνολο διαδικασιών που τροποποιούν ιστολογικά, ορυκτολογικά ή και χημικά ένα πέτρωμα που συνήθως βρίσκεται στη στερεή κατάσταση. Οι διαδικασίες αυτές λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της γης σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας υψηλότερες από αυτές που επικρατούν στην επιφάνειά της ή σε μικρό βάθος κάτω από αυτήν. Βέβαια κατά την μεταμόρφωση δεν αποκλείεται η συμμετοχή και μιας ρευστής φάσης ή ακόμη και η τήξη μικρού ποσοστού του αρχικού πετρώματος. Χαρακτηριστικά μεταμορφωσιγενή πετρώματα είναι οι σχιστόλιθοι και τα μάρμαρα.

Οι σχιστόλιθοι προήλθαν κυρίως από την μεταμόρφωση αργιλικού υλικού. Έχουν φυλλοειδή δομή και εύκολα αποκολλώνται σε φύλλα ή πλάκες. Η ιδιότητά τους αυτή οφείλεται στην άφθονη παρουσία και στον προσανατολισμό φυλλοπυριτικών ορυκτών.

Τα μάρμαρα είναι προϊόντα περιοχικής μεταμόρφωσης ανθρακικών ιζηματογενών πετρωμάτων. Διακρίνονται σε ασβεστιτικά και δολομιτικά, ανάλογα με τον

πρωτόλιθο. Είναι κρυσταλλικά και έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες. Η υφή τους είναι συνήθως ισότροπη και ο ιστός τους λοβοειδής ή πολυγωνικός γρανοβλαστικός. Σπάνια παρουσιάζουν κάποιου είδους φολλιδωση ή ατελή σχιστότητα.

Άλλα ορυκτά, εκτός από τα ανθρακικά, μπορεί να συμμετέχουν με μικρή αναλογία και να εμφανίζονται είτε διάσπαρτα στον όγκο του μαρμάρου, είτε υπό μορφή φλεβών, που αποτελούνται κυρίως από οξειδία σιδήρου, σιδηροπυρίτη, αργιλοπυριτικές ενώσεις ή/και χαλαζία ή/και μαρμαρυγία. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία μαρμάρων με διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες, στο μέγεθος των κρυστάλλων και στο χρώμα και την απόχρωση (λευκό, γκρίζο, ρόδινο, κόκκινο, κίτρινο, πράσινο, καστανό κ.λπ.).

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΡΟΔΙΑΘΕΣΗ ΚΑΙ ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ¹

Τα δομικά υλικά που αναφέραμε προέρχονται από κάποιες μητρικές πρώτες ύλες (πετρώματα, ορυκτά, μεταλλεύματα κ.λπ). Αυτές οι πρώτες ύλες είναι φυσικά και χημικά γηρασμένες. Δεν είναι σε θέση να ανταλλάξουν ενέργεια, γιατί έχουν υποστεί όλες τις μεταβολές και βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας. Οι μητρικές ύλες για να μετατραπούν σε δομικά υλικά επεξεργάζονται και συνεπώς αναβαθμίζονται ενεργειακά. Όμως, ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος επεμβαίνει αμείλικτα στη ροή κάθε φαινομένου. Έτσι, σε συνδυασμό με το νέο επιθετικό περιβάλλον, ξεκινά η διάβρωση, δηλαδή όλες οι φυσικές, χημικές, ηλεκτροχημικές και βιολογικές μεταβολές που οδηγούν σε μικρότερη ελεύθερη ενέργεια (F), ελεύθερη ενθαλπία (G), χημικό δυναμικό (μ) και μεγαλύτερη εντροπία (S). Οι μεταβολές αυτές υποβαθμίζουν ενεργειακά τα υλικά, τα οποία τείνουν στην αρχική κατάστασή τους, στην κατάσταση της σταθερότερης μητρικής πρώτης ύλης. Αν αυτό δεν είναι δυνατό, τότε μετατρέπονται σε σταθερότερες ενώσεις.

Όσο πιο έντονη είναι η κατεργασία της μητρικής πρώτης ύλης για την παρασκευή των δομικών υλικών και όσο αυτά διαφέρουν περισσότερο από αυτήν, τόσο πιο βίαιες είναι οι μεταβολές τους στο ίδιο περιβάλλον. Επομένως, από τις τρεις κατηγορίες δομικών υλικών που ορίσαμε, τα πιο ευάλωτα είναι τα τεχνητά υλικά I, ενώ τα φυσικά υλικά, τα οποία προκύπτουν μόνο από μηχανική κατεργασία του πετρώματος, έχουν την μικρότερη ταχύτητα και έκταση φθοράς. Εννοείται πως η ένταση της διάβρωσης εξαρτάται και από την επιθετικότητα του περιβάλλοντος, τις ιδιότητες του υλικού και τους μηχανισμούς των δράσεων.

Χρησιμοποιήσαμε ήδη την λέξη διάβρωση. Ας δούμε τον γενικό ορισμό της για τις τρεις κατηγορίες δομικών υλικών, έτσι όπως προκύπτει από τον συνδυασμό των ορισμών που δόθηκαν στο πλαίσιο του Διεθνούς Συμβουλίου για την Διάβρωση (International Corrosion Council), της Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης (European Federation of Corrosion), των RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions), ICOMOS (International Council on Monuments and Sites), UNESCO (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation), IPAC (Intéractions pour le Patrimoine Architectural Commumautaire), COIMP (Comité International pour la Protection des Matériaux au Milieu Marin):

«Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη, ακόμη και εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας [εξωτερικής και εσωτερικής (πόροι)] των υλικών, που οδηγεί σε απώλεια υλικού.»

Ο παραπάνω ορισμός ισχύει για όλα τα υλικά που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 1. Φυσικά, σε κάθε περίπτωση η ένταση των διεργασιών και η συνδυασμένη δράση τους διαφέρει.

Θα επιχειρήσουμε μία σύντομη ανάλυση των όρων που περιέχονται στον ορισμό της διάβρωσης.

Η αυθόρμητη αλλοίωση έχει τη θερμοδυναμική έννοια του αυθόρμητου φαινομένου, αλλά περιέχει και την έννοια της εκδήλωσής του σε καθαρό φυσικό περιβάλλον, σε αντιδιαστολή με ρυπασμένο περιβάλλον. Η εκβιασμένη αλλοίωση, από την άλλη πλευρά, είναι εκείνη που επιβάλλεται από έντονες, μη φυσιολογικές συνθήκες του περιβάλλοντος (π.χ. υψηλή θερμοκρασία από πυρκαγιά) ή από απότομη αλλαγή αυτών (π.χ. κατά την αποκάλυψη ταφικών ευρημάτων) και από ρυπαντές. Επίσης, επιβολή εκβιασμένης αλλοίωσης γίνεται κατά τον καθαρισμό για λόγους προστασίας (π.χ. ανοδική οξειδωση μετάλλου) ή από κακές επεμβάσεις συντήρησης.

Τα είδη των διεργασιών που απαριθμούνται στον ορισμό και οι μηχανισμοί με τους οποίους δρουν στα φυσικά υλικά και ειδικά στα μάρμαρα αναλύονται λεπτομερώς στα επόμενα κεφάλαια.

Σχετικά με την επιφάνεια, η διάβρωση δεν αφορά μόνο την γεωμετρική επιφάνεια του σχήματος του υλικού, αλλά την πραγματική, δηλαδή τη γεωμετρική μαζί με τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους, τα ενεργά κέντρα και τους ενεργούς δρόμους από αταξίες δομής. Ακόμη, μόνο μέσα από τη διεπιφάνεια, δηλαδή το όριο δύο διαστάσεων μεταξύ διαβρωτικού περιβάλλοντος και πραγματικής επιφάνειας, πραγματοποιείται μεταφορά μάζας και ενέργειας και μάλιστα από τη διεπιφάνεια προς το διαβρωτικό περιβάλλον.

Τέλος, διευκρινίζεται ότι απώλεια υλικού δε σημαίνει πάντοτε ελάττωση του βάρους. Αυτή μπορεί να συντελεστεί και με χημική αλλοίωση, όπως συμβαίνει κατά την οξειδωση επιφάνειας σιδήρου.

3. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ^{1,3}

Η διάβρωση, λοιπόν, είναι αναπόφευκτη για κάθε υλικό, ανεξάρτητα από το είδος του και το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται. Όμως, οι ειδικές διεργασίες και οι μηχανισμοί επηρεάζονται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος (εξωγενείς) και από συνθήκες που επιβάλλονται από τα ίδια τα υλικά (ενδογενείς) και από την κατασκευή του μνημείου.

A. Συνθήκες υλικών και τρόπος κατασκευής του μνημείου

i) *Ενεργά κέντρα. Αταξίες δομής. Θεωρία της αταξίας.*

Τα «ενεργά κέντρα», είτε είναι γεωμετρικά [μακροσκοπικά (εξώγλυφα, γωνίες, ακμές) ή μικροσκοπικά (κρυσταλλικές ανωμαλίες)], είτε είναι δομικά (κρυσταλλικές αταξίες από τη φύση του υλικού ή την επεξεργασία του), ευαισθητοποιούν τα υλικά και επιταχύνουν τη φθορά τους. Όλα τα στερεά σώματα, ανεξάρτητα αν έχουν ιοντικό, ατομικό ή μοριακό πλέγμα, εμφανίζουν αποκλίσεις από την κανονικότητα: «αταξίες» ή «ανωμαλίες» ή «ατέλειες».

Ακόμη και στις ευνοϊκότερες συνθήκες δημιουργίας αταξιών, αυτές δεν ξεπερνούν το 1%. Αυτό μας επιτρέπει να θεωρούμε ότι έχουν σχεδόν πλήρη τάξη, αλλά αρκεί για να συμβαίνουν φυσικά και χημικά φαινόμενα. Δηλαδή, στις αταξίες οφείλονται η έναρξη μιας χημική αντίδρασης, οι αυξημένες ροφητικές ιδιότητες, η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με συνδυασμό ημιαγωγών κ.ά.

Κάθε τέτοιο φαινόμενο έχει στόχο την ενεργειακή υποβάθμιση του υλικού, δηλαδή την εξάλειψη των αταξιών δομής. Η διαδικασία ονομάζεται «γήρανση των στερεών». Οι αταξίες που παρουσιάζονται στα στερεά σώματα είναι δύο κατηγοριών: οι «αταξίες δομής» και οι «αντιστρεπτές αταξίες».

Αταξίες δομής

a) Επιφάνεια

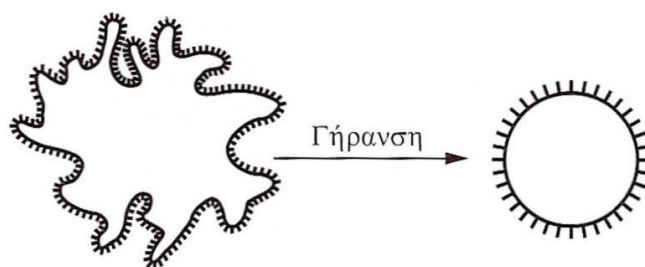
1. *Ανώμαλη επιφάνεια*

Μία μορφή αταξίας δομής είναι η επιφάνεια στα στερεά. Η ύπαρξη επιφάνειας συνεπάγεται την επιφανειακή τάση και την αυξημένη ελεύθερη ενέργεια στην

επιφάνεια, λόγω ασυμμετρίας των δυνάμεων συνοχής. Η επιφανειακή τάση είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερες και περισσότερες είναι οι ανωμαλίες της επιφάνειας.

Η προδιάθεση των συστημάτων για αυθόρμητη υποβάθμιση της ελεύθερης ενεργειακής τους στάθμης, έχει εδώ ως συνέπεια την προδιάθεση ελάττωσης της επιφάνειας. Αυτό πραγματοποιείται εύκολα στα υγρά, με την απόκτηση σφαιρικού σχήματος (δημιουργία σταγόνας). Στα στερεά όμως, εξαιτίας της δυσκολίας μετακίνησης των συστατικών τους, γίνονται βραδύτατες ανακατατάξεις των συστατικών του πλέγματος, ώστε τα περατωτικά άκρα και οι εξοχές να αποκτήσουν σφαιρικό σχήμα. Το φαινόμενο (γήρανση του στερεού) πραγματοποιείται βραδύτατα, ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ωστόσο, η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια $F=\gamma S'$ (όπου F : επιφανειακή ενέργεια, γ : επιφανειακή τάση, S' : επιφάνεια) εξαρτάται και από την επιφανειακή τάση, που μπορεί στη συγκεκριμένη περίπτωση να ελαττωθεί με τη συγκράτηση από το στερεό άλλων σωμάτων: αερίων ή κολλοειδών σωματιδίων από την ατμόσφαιρα, όπως οξυγόνο, NO_x (ξηρό), όζον, ευγενή αέρια, άκαυστοι υδρογονάνθρακες, αιθάλη κ.λπ. Η συγκράτηση των σωμάτων αυτών (το φαινόμενο ονομάζεται «ρόφηση») οδηγεί στην ελάττωση της επιφανειακής τάσης.

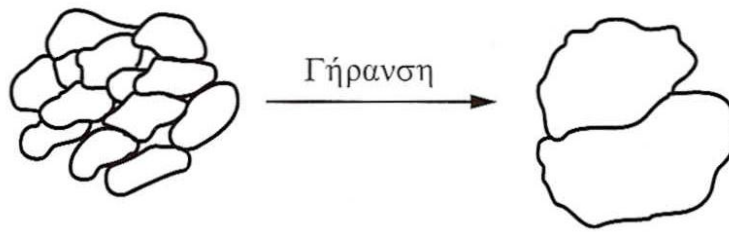


Σχ. 1. Αταξία δομής από ανώμαλη επιφάνεια.

Εξαλείφεται με την απόκτηση σφαιρικού σχήματος από τον κόκκο.¹

2. Μικροκρυσταλλικό στερεό

Οι ασυμμετρίες των δυνάμεων συνοχής συνδέονται και με το μέγεθος των κρυστάλλων του υλικού. Όσο μικροκρυσταλλικότερο είναι, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια. Έτσι, προκειμένου να ελαττώσει την επιφάνεια, το στερεό ανακρυσταλλώνεται (γηράσκει) προς χονδρόκοκκο, ιδιαίτερα αν ευνοηθεί και με αύξηση της θερμοκρασίας. Πραγματοποιείται βραδύτατα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

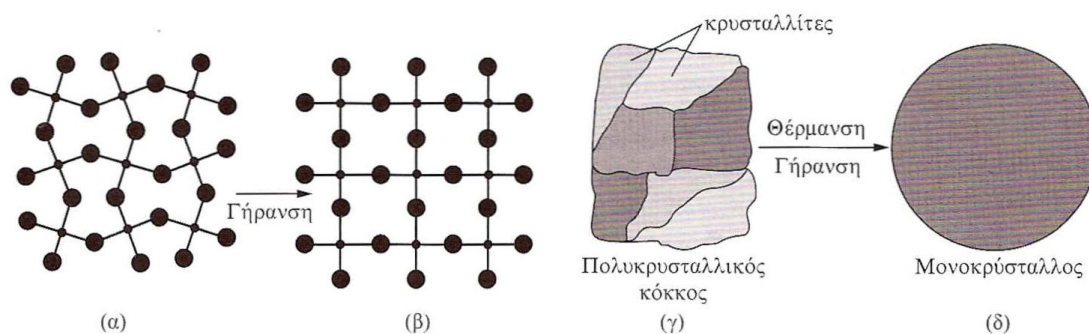


Σχ. 2. Αταξία δομής από αυξημένη επιφάνεια (μικρόκοκκο υλικό).
Εξαλείφεται με ανακρυστάλλωση προς χονδροκόκκο υλικό.¹

β) Έλλειψη προσανατολισμού των στοιχειωδών κυττάρων – Μονοκρυσταλλοί

Κατά την κρυστάλλωση ενός σώματος, τα στοιχειώδη κύτταρα μπορεί να μην είναι προσανατολισμένα μεταξύ τους ή, όπως είναι συνηθέστερο, αν συμβαίνει αυτό σε κάθε κρυσταλλίτη, ο προσανατολισμός αυτός είναι διαφορετικός για το καθένα (πολυκρυσταλλικό στερεό). Αυτή η έλλειψη πλήρους προσανατολισμού έχει ως συνέπεια την επιφανειακή και ενδόκοκη ασυμμετρία των δυνάμεων συνοχής.

Στις περιπτώσεις αυτές, αν το στερεό βοηθηθεί με θέρμανση, ανακρυσταλλώνεται (γερνάει) προς πλήρως προσανατολισμένα στοιχειώδη κύτταρα και κόκκους, δηλαδή προς μονοκρυσταλλο.



Σχ. 3. (α, γ) Αταξία δομής από έλλειψη πλήρους προσανατολισμού των στοιχειωδών κυττάρων. (β, δ) Εξαλείφεται με τον πλήρη προσανατολισμό τους.¹

γ) Περατωτικά όρια κρυστάλλων

Κατά την κρυστάλλωση μιας ουσίας από τήγμα ή διάλυμα, δημιουργούνται σε διάφορα σημεία του τήγματος ή του διαλύματος «πυρήνες κρυστάλλωσης = κόκκοι», που στη συνέχεια μεγαλώνουν και τελικά έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Αυτή η σύγκρουση των κόκκων, που γίνεται με ταχύτητα ίση με την ταχύτητα κρυστάλλωσης, έχει ως συνέπεια την παραμόρφωση (άτακτη ταξινόμηση των συστατικών του στερεού) στα περατωτικά όρια των κόκκων, που έτσι έχουν αυξημένη επιφανειακή ενέργεια και όλες τις ιδιότητες των αταξιών δομής.

δ) Άτακτοι μιξοκρύσταλλοι

Μιξοκρύσταλλος δημιουργείται με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι η παρεμβολή, μέσα στο πλέγμα ενός μετάλλου, ενός αριθμού ιόντων άλλου μετάλλου ή ιόντων ή μορίων μιας ένωσης (μιξοκρύσταλλος με διείσδυση ή παρεμβολή). Ο δεύτερος είναι η αντικατάσταση ιόντων του αρχικού κρυστάλλου με ιόντα άλλου μετάλλου ή ιόντα ή μόρια μιας ένωσης (μιξοκρύσταλλος με αντικατάσταση). Οι αταξίες είναι τόσο περισσότερες, όσο πιο ασύμμετρη είναι η διείσδυση ή η αντικατάσταση, αντίστοιχα. Έτσι, στην περίπτωση αυτή η γήρανση συντελείται, αν υπάρξει θέρμανση, με συμμερικότερη κατανομή των συστατικών του δεύτερου σώματος.

Αντιστρεπτές αταξίες

Σύμφωνα με την «Θεωρία της αταξίας των στερεών σωμάτων», για τη δημιουργία αντιστρεπτών αταξιών απαιτείται η απορρόφηση από το στερεό της «ενέργειας ενεργοποίησης». Αυτό συμβαίνει όταν η θερμοκρασία του στερεού ξεπεράσει το ένα τρίτο της απόλυτης θερμοκρασίας τήξης του και μέχρι τα δύο τρίτα αυτής. Τονίζεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης αταξιών μπορεί να είναι και άλλης μορφής, εκτός από θερμική, όπως λ.χ. ηλεκτρική ή ηλεκτρομαγνητική. Έτσι, οι αντιστρεπτές αταξίες μπορούν να δημιουργηθούν και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Γενικό χαρακτηριστικό των αντιστρεπτών αταξιών, σε αντίθεση με τις αταξίες δομής, είναι ότι αυτές αυξάνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας και ελαττώνονται με την ψύξη. Επίσης, τα συστατικά σε άτακτες θέσεις βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία με τα συστατικά σε τακτικές θέσεις.

Διακρίνονται δύο είδη θερμοκρασιακά αντιστρεπτών αταξιών: οι «ιοντικές» και οι «ηλεκτρονιακές».

Οι ιοντικές αταξίες εμφανίζονται κυρίως σε ιοντικού πλέγματος στερεά και χωρίζονται σε αταξίες Frenkel και αταξίες Schottky. Αταξίες Frenkel σχηματίζονται όταν ένα ιόν μετατοπισθεί από μία πλεγματική θέση και παρεμβληθεί σε μία ενδιάμεση (μεταξύ κανονικών πλεγματιών σημείων), ενώ αταξίες Schottky σχηματίζονται όταν ένα ιόν μετατοπισθεί από μία εσωτερική πλεγματική θέση στην επιφάνεια του κρυστάλλου.

Οι ηλεκτρονιακές αταξίες εμφανίζονται στους ημιαγωγούς και ουσιαστικά οδηγούν σε ασυμμετρία κατανομής των ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό. Υπάρχουν οι ημιαγωγοί περίσσειας θετικών ιόντων, που λέγονται «αναγωγικοί» ή «n-ημιαγωγοί» και οι ημιαγωγοί περίσσειας αρνητικών ιόντων, που λέγονται «οξειδωτικοί» ή «p-ημιαγωγοί». Υπάρχει επίσης η κατηγορία των «αυτοημιαγωγών».

ii) *Ανομοιογένεια επιφάνειας ή μάζας*

Αυτή μπορεί να οφείλεται σε προσμείξεις, αν είναι φυσικά υλικά, ή στην κατεργασία, αν ανήκουν στα τεχνητά υλικά, ή ακόμη και στην κατακάθιση αιωρούμενων σωματιδίων.

iii) *Ελαστικές και πλαστικές παραμορφώσεις*

Τα υλικά καταπονούνται από το ίδιο τους το βάρος ή από το βάρος των υπερκείμενων υλικών με ελαστικές ή και πλαστικές παραμορφώσεις. Έτσι, δημιουργούνται επίκτητα δομικά ενεργά κέντρα.

iv) *Συντελεστής θερμικής διαστολής*

Διαφορετικοί συντελεστές θερμικής διαστολής, είτε μεταξύ των κρυστάλλων ή κόκκων του ίδιου υλικού, είτε μεταξύ υλικών σε επαφή, οδηγούν σε επιτάχυνση της διάβρωσης από μηχανικές διεργασίες.

B. Συνθήκες περιβάλλοντος

i) *Θερμοκρασία*

Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τις διεργασίες φθοράς, με εξαίρεση ορισμένες μηχανικές διεργασίες που δεν επηρεάζονται ή και επιβραδύνονται.

ii) *Υγρασία*

Η υγρασία και οι βροχοπτώσεις επιταχύνουν όλες τις κατηγορίες διεργασιών.

iii) *Δι- ή τριεπιφάνειες*

Οι δι- ή τριεπιφάνειες, δηλαδή οι επιφάνειες όπου συναντώνται δύο ή τρία διαφορετικά υλικά ή ουσίες, είναι πιο ευαίσθητες στους διαβρωτικούς παράγοντες. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της ασυμμετρίας και του ακόρεστου των δυνάμεων συνοχής των υλικών.

iv) *Αγωγιμότητα περιβάλλοντος και pH*

Οι χημικές και κυρίως οι ηλεκτροχημικές διεργασίες φθοράς επιταχύνονται όσο πιο αγώγιμο και πιο όξινο ή αλκαλικό είναι το περιβάλλον.

v) *Εναλλαγή ή αλλαγή συνθηκών*

Όλα τα είδη διεργασιών επιταχύνονται δραστικά από τις εναλλαγές στην ένταση των συνθηκών περιβάλλοντος (λ.χ. αυξομείωση θερμοκρασίας, υγρασίας, συγκέντρωσης ρυπαντών και αγωγιμότητας) και στο είδος του περιβάλλοντος (ξηρασία ↔ υγρασία, αέρας ↔ βροχή). Όσο ταχύτερη είναι η εναλλαγή, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιτάχυνση.

vi) *Είδος και συγκέντρωση ρυπαντών*

Στην ατμόσφαιρα των σύγχρονων πόλεων και των βιομηχανικών περιοχών κυκλοφορεί μεγάλη ποικιλία ρυπαντών, προερχόμενοι από διάφορες σταθερές και κινητές πηγές. Οι κύριες πηγές ρυπαντών είναι οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής, οι βιομηχανίες, η κεντρική θέρμανση (οικιακή πηγή), τα αυτοκίνητα, τα αεροπλάνα και η μεταφερόμενη ρύπανση (από άλλες πόλεις ή χώρες). Όλες αυτές οι πηγές φορτώνουν την ατμόσφαιρα με SO_x , NO_x , PAN's (νιτρικά υπεροξυ-ακετύλια), VOC's (πτητικές οργανικές ενώσεις), H_2S , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , O_3 , CO_2 , CO , CFC's (φθορο-χλωρο-βρωμο-υδρογονάνθρακες), H_2O_2 , $NaCl$ κ.ά., αιωρούμενα σωματίδια (αιθάλη), καθώς και Pb και Br_2 . Από όλους αυτούς τους ρυπαντές μόνο ορισμένοι φθείρουν τα μνημεία: SO_2 , NO_x , CO_2 , αιωρούμενα σωματίδια και έμμεσα η αμμωνία που οξειδώνεται βιολογικά προς νιτρικό οξύ και το όζον που οξειδώνει το $SO_2 \rightarrow SO_3$ και το $NO \rightarrow NO_x$, που με νερό δημιουργούν τα αντίστοιχα οξέα.

Προφανώς, η μεγάλη συγκέντρωση ρυπαντών επιταχύνει τη διάβρωση. Τους ιδιαίτερους μηχανισμούς θα τους δούμε παρακάτω.

4. ΜΟΡΦΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ^{1,4,5}

Παρουσιάζουμε τα τέσσερα βασικά είδη διάβρωσης από την άποψη της μορφής των αποτελεσμάτων. Όλα ή ορισμένα από τα είδη διάβρωσης εμφανίζονται ανεξάρτητα από τη φύση της διεργασίας που τα προκάλεσε (φυσική, χημική, ηλεκτροχημική, βιολογική) και ανεξάρτητα από το διαβρωτικό περιβάλλον. Είναι τα εξής:

A. ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ Ή ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Καλύπτει περιπτώσεις όπου στην επιφάνεια του υλικού δημιουργείται ένα ομοιόμορφο, περίπου ισοπαχές, στρώμα προϊόντος διάβρωσης ή περιπτώσεις όπου πραγματοποιείται περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας.

B. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ

Πρόκειται για εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης –ακόμη και όταν το υλικό είναι καλυμμένο με τα προϊόντα διάβρωσης ή με προστατευτικά υλικά- ή για εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας (βελονισμοί) ή των περατωτικών ορίων των κρυστάλλων.

Γ. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ ΠΟΥ ΟΔΗΓΕΙ ΣΕ ΨΑΘΥΡΗ ΘΡΑΥΣΗ

Όταν από διάβρωση με βελονισμούς ή μηχανικές κακώσεις δημιουργηθεί εσοχή στην επιφάνεια τμήματος ενός μνημείου που καταπονείται μηχανικά (σφόνδυλοι κίωνων που καταπονούνται μηχανικά από το βάρος τους, οριζόντιοι δοκοί), τότε μπορεί να λάβει χώρα ψαθυρή θραύση ολόκληρου του τμήματος, ακόμη και αν η μηχανική καταπόνηση είναι μικρότερη του 10% του φορτίου θραύσης. Μία παραλλαγή αυτού του είδους διάβρωσης είναι η θραύση από κόπωση εξαιτίας εναλλασσόμενης φόρτισης με συνύπαρξη ή μη διάβρωσης.

Δ. ΣΠΗΛΑΙΩΔΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Σε αυτό το καθαρά μηχανικό είδος διάβρωσης δημιουργούνται εσοχές, σπήλαια ή κρατήρες από τοπική εξάχνωση υλικού εξαιτίας δημιουργίας υποπίεσης. Εμφανίζεται στην περίπτωση ροής ποτάμιου ρεύματος σε επαφή με μνημείο κ.α.

Όλες, λοιπόν, οι περιπτώσεις ανάγονται στα παραπάνω τέσσερα είδη ή αποτελούν συνέπειες αυτών.

Ξεχωριστό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα διάφορα στρώματα που σχηματίζονται στις επιφάνειες, οι λεγόμενες κρούστες, οι οποίες συχνά συνοδεύονται από χρωματικές αλλοιώσεις. Τις περισσότερες φορές ανάγονται στην ομοιόμορφη διάβρωση, αν και η ποικιλία των στρωμάτων αυτών είναι πολύ μεγάλη. Αυτό συμβαίνει γιατί συχνά η εμφάνισή τους είναι αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης πολλών παραγόντων. Έτσι, η ομαδοποίησή τους σε λίγες βασικές κατηγορίες είναι δύσκολη έως αδύνατη. Υπάρχουν, ωστόσο, κάποιες περιπτώσεις των οποίων είτε η συχνότητα εμφάνισης, είτε η χαρακτηριστική όψη, ή ακόμη και η σαφής αιτία προέλευσης τις κάνουν πιο σημαντικές από άλλες. Αυτές τις περιπτώσεις θα παρουσιάσουμε στην συνέχεια.

α) Υπολείμματα παλαιών πολυχρωμιών και επιχρίσματα

Σε αρχιτεκτονικά μέλη αρχαίων ναών και σε αγάλματα συχνά σώζονται χρώματα σε ίχνη. Σε ελάχιστες περιπτώσεις υπάρχει η δυνατότητα εξαγωγής συμπερασμάτων για την προετοιμασία του μαρμάρου. Ενδεικτικά αναφέρεται η παρουσία κυανού χρώματος (αιγυπτιακού μπλε) στα τρίγλυφα και στις ταινίες των μετοπών της ανατολικής πλευράς του Παρθενώνα.

Μεταγενέστερες επιφανειακές επεμβάσεις (συνήθως ασβεστιτικής φύσης επιχρίσματα) σώζονται σε αρχαία μνημεία αντιπροσωπεύοντας μέρος της ιστορίας τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το μικρού πάχους υπόλευκο στρώμα που καλύπτει σε πολλά σημεία επιφάνειες στον Παρθενώνα. Πρόκειται για τεχνητό στρώμα ασβεστιτικής φύσης, που έχει γυψοποιηθεί σε σημαντικό βαθμό. Καλύπτει αρχαία χρώματα και επιγραφή του 947 μ.Χ., ενώ δεν καλύπτει φράγκικες επιγραφές.

β) Καστανέρυθρη πατίνα

Είναι εμφανής σε περιοχές που βρέχονται από το νερό της βροχής και ο γύψος έχει ξεπλυθεί. Οπότε, παρ' όλο που το μάρμαρο έχει μικρή περιεκτικότητα σε σίδηρο, μία εξήγηση είναι ότι ιόντα σιδήρου από το εσωτερικό του μαρμάρου μεταναστεύουν στην επιφάνεια και υποβοηθούμενα από την διάλυση του γύψου σχηματίζουν οξειδία και υδροξειδία. Βέβαια, ο σίδηρος θα μπορούσε να είναι μεταφερόμενος και να επιτίθεται στο μάρμαρο εξωτερικά. Η εκδοχή αυτή κάποιες φορές επιβεβαιώνεται τόσο από το βάθος στο οποίο βρίσκεται ο σίδηρος, όσο και από την σύγκριση της περιεκτικότητας σε σίδηρο της κρούστας και της τοπικής ατμόσφαιρας.

Άλλη άποψη δείχνει την δράση των μικροοργανισμών και καθιστά την παρουσία οξαλικού οξέος υπεύθυνη για την συγκεκριμένη απόχρωση. Επίσης, οι μικροοργανισμοί βοηθούν στην οξειδωση ιόντων σιδήρου.

Το πιθανότερο είναι να υπάρχει συνδυασμός αιτίων.

γ) *Μαύρη απόχρωση*

Οφείλεται σε αποικίες φυτικών ή ζωικών μικροοργανισμών. Η σύγκριση της σημερινής εικόνας αρχαιοτήτων με παλαιότερων φωτογραφιών ή σχεδίων, π.χ. του Παρθενώνα, δείχνει ότι η μαύρη απόχρωση περιορίζεται. Οι δράση των μικροοργανισμών, δηλαδή, επιβραδύνεται ή σταματά. Αυτό συμβαίνει λόγω της καταστροφής των αποικιών από τους ρυπαντές SO_x , NO_x και O_3 .

δ) *Λευκή κρούστα*

Εμφανίζεται σε επιφάνειες που αποπλένονται από το νερό της βροχής. Τα προϊόντα διάβρωσης απομακρύνονται από το νερό. Στην επιφάνεια μένει ανακρυσταλλωμένος ασβεστίτης και ίχνη γύψου. Συντελείται δηλαδή απώλεια υλικού και λέπτυνση του πετρώματος.

Η ροφητική ικανότητα της επιφάνειας που απομένει είναι μικρή (ειδικά σε σχέση με αυτήν του γύψου) και δεν ευνοεί την κατακάθιση σωματιδίων.

ε) *Χαλαρή επικάθιση*

Οι επιφάνειες που δεν έρχονται σε επαφή με το νερό της βροχής, ή αυτές που δεν προστατεύονται ανάμεσα από δύο βροχοπτώσεις, γυψοποιούνται από τα οξειδία του θείου και την υγρασία. Οι γυψοποιημένες επιφάνειες έχουν ισχυρή ροφητική ικανότητα, ευνοούν έτσι την κροκιδωση και κατακάθιση κολλοειδών αιωρούμενων σωματιδίων άνθρακα (αιθάλη), οξειδίων αργιλίου, σιδήρου και άλλων μετάλλων, υπολειμμάτων άκαυστων υδρογονανθράκων, άμμου, χώματος, τσιμέντου κ.λπ. που τις χρωματίζουν γκριζες, κίτρινες, καφέ, καστανέρυθρες ή συνήθως μαύρες.

στ) *Μαύρη κρούστα*

Εμφανίζεται σε οριζόντιες επιφάνειες ή μη επίπεδες κατακόρυφες (επιφάνειες με έντονο ανάγλυφο, κάτω επιφάνειες επιστυλίων κ.α.), όπου το νερό της βροχής γλιστρά, παγιδεύεται, λιμνάζει και εξατμίζεται. Οφείλεται σε διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις ανθρακικού ασβεστίου, σε μερική γυψοποίησή του και σε διαδοχικές κατακαθίσεις αιωρούμενων σωματιδίων αιθάλης και άλλων.

Το νερό της όξινης βροχής που είχε λιμνάσει, είχε ήδη διαλύσει ανθρακικό ασβέστιο του μαρμάρου, ως $\text{Ca}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Ca}^{2+}(\text{NO}_3)_2^{2-}$ και $\text{Ca}^{2+}(\text{HCO}_3)_2^{2-}$, και στη συνέχεια, με την εξάτμιση του νερού, κορεννύεται σε ιόντα CO_3^{2-} , υπό την επίδραση και του CO_2 της ατμόσφαιρας. Με την εξάτμιση του νερού, κρυσταλλώνονται αρχικά ανθρακικό ασβέστιο, που η διαλυτότητά του είναι μικρότερη από των παραπάνω αλάτων. Μερικές φορές, αν η εξάτμιση του νερού είναι πολύ αργή, το ανθρακικό ασβέστιο κρυσταλλώνεται με τη μορφή αραγωνίτη. Στους κόκκους του ανθρακικού ασβεστίου εγκλείονται αιωρούμενα σωμάτια που προέρχονται είτε κατ' ευθείαν από την ατμόσφαιρα, είτε είχαν παρασυρθεί από το νερό της βροχής. Όταν το νερό που λιμνάει εξατμισθεί τελείως, αποβάλλονται και τα άλλα άλατα: θειικό ασβέστιο με την μορφή γύψου, νιτρικό ασβέστιο, χλωριούχο νάτριο (σε θαλάσσια ατμόσφαιρα) κ.λπ. Γύψος σχηματίζεται και με άμεση προσβολή του ανθρακικού ασβεστίου από το διοξείδιο του θείου της ατμόσφαιρας, με την παρουσία υγρασίας.

Στην μαύρη κρούστα απαντώνται και πολλοί μικροοργανισμοί, γιατί το περιβάλλον της μαύρης κρούστας ευνοεί την ανάπτυξη αποικιών. Επίσης, ανιχνεύονται φωσφορικά άλατα και οξαλικό ασβέστιο, προερχόμενο είτε από βιολογική δράση, είτε από διάσπαση ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν σε προηγούμενες επεμβάσεις.

ζ) Σκληρός επίπαγος

Σκόνη προερχόμενη από τη βιομηχανία τσιμέντου (περιέχει CSH , δηλαδή ένυδρο πυριτικό ασβέστιο, π.χ. $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, και Fe_2O_3) επικάθεται σε οριζόντιες επιφάνειες και με την επίδραση του νερού της βροχής τα CSH χάνουν οξυγόνο, αλλάζουν δομή και δεσμεύουν SO_4^{2-} . Δημιουργούνται σκληροί άμορφοι σχηματισμοί που συχνά προκαλούν κοιλότητες εξαιτίας άσκησης μηχανικών πιέσεων.

Ειδικά για τις μαύρες κρούστες (ή μαύρη απόχρωση), θα λέγαμε ότι υπάρχει μία πληθώρα καταστάσεων στις οποίες εμφανίζονται. Καθίσταται, λοιπόν, προφανές ότι θα παρουσιάζουν ποικιλία μορφών με παραλλαγές στο πάχος, τη δομή, την απόχρωση και τη σχέση με το υπόστρωμα. Ενδεικτικά αναφέρουμε κάποια υποείδη:

- Μαύρη κρούστα δένδριτικής μορφής: έχει σημαντικό πάχος, που μπορεί να φτάσει μέχρι τα 2cm. Συχνά διεισδύει στο μάρμαρο εγκλωβίζοντας μέρος του αυθεντικού υλικού.
- Μικρού πάχους μαύρη κρούστα: είναι πιο λεία από την κρούστα δένδριτικής μορφής και πολύ μικρότερου πάχους (της τάξης των δεκάτων του χιλιοστόμετρου). Δεν επιτρέπει την διάκριση των κρυστάλλων της επιφάνειας

του υλικού, ακολουθεί όμως συστηματικά το υπάρχον μικροανόγλυφο. Συχνά, κάτω από το εξώτατο μαύρο στρώμα υπάρχει σαθρό στρώμα γύψου και ακολουθεί μάρμαρο με σαφή απώλεια της συνοχής των κρυστάλλων των ανώτερων στιβάδων.

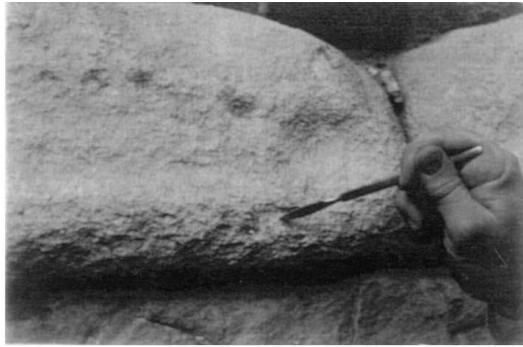
- Μικρού πάχους φαιή κρούστα: είναι εξίσου λεία με την μικρού πάχους μαύρη κρούστα και μικρότερου πάχους (της τάξης των λίγων εκατοντάδων μm). Επιτρέπει την διάκριση των κρυστάλλων της επιφάνειας του αυθεντικού υλικού και ακολουθεί συστηματικά το υπάρχον μικροανόγλυφο.



Εικόνα 1. Αρχαίο χρώμα (αιγυπτιακό μπλε) από τον Παρθενώνα, καλυμμένο με επίστρωμα (αποτέλεσμα μεταγενέστερης επέμβασης).⁴



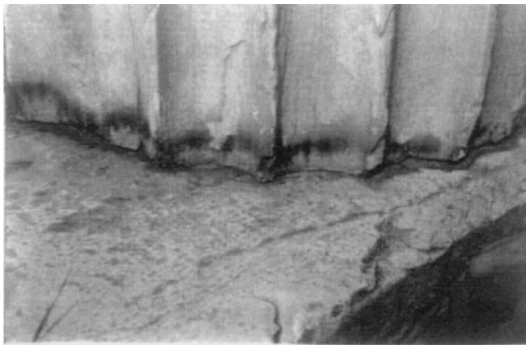
Εικόνα 2. Λειχήνα *Aspicilia Calcareo*. Δείγμα από συμπαγή φαιό ασβεστόλιθο Ακρόπολης Λίνδου.⁴



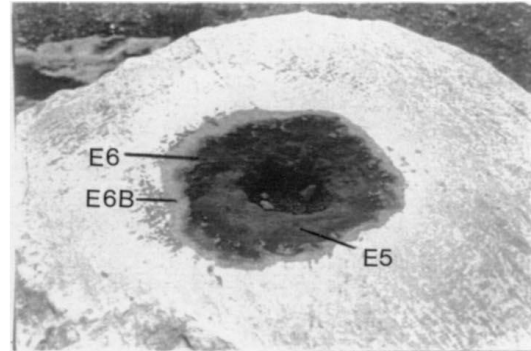
a



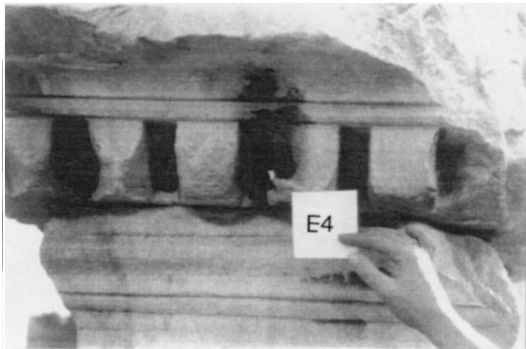
b



b'



c

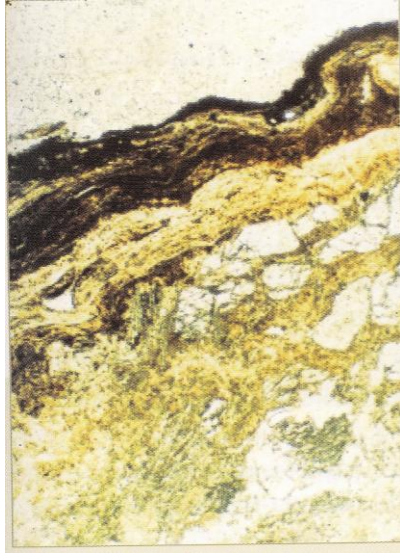


d

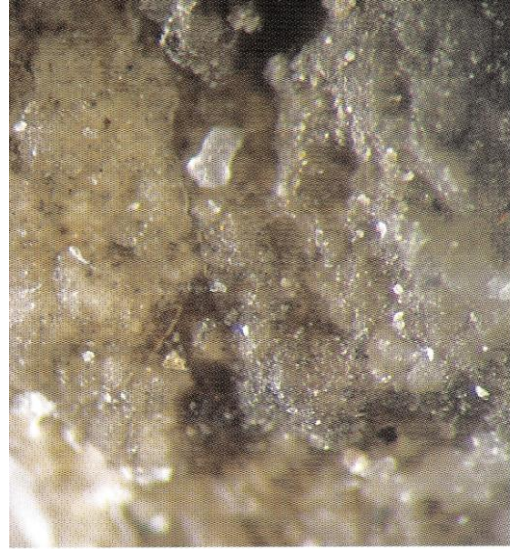


e

Εικόνα 3. a) Βασική μορφή διάβρωσης. Αποκόλληση (αποσάθρωση κόκκων) μαζί με κίτρινες – σκωριόχρωμες κρούστες. b) και b') Κίτρινες – σκωριόχρωμες κρούστες σε ξεπλυμένες επιφάνειες όπου το νερό αναπηδά. c) Κοιλότητα σε επιφάνεια καλυμμένη με σκληρό επίπαγο (E5) και γκρι – κίτρινη κρούστα (E6) συνυπάρχουν σε ξεπλυμένη επιφάνεια (E6B). d) Μαύρη κρούστα ως χαλαρή επικάλυψη (E4). e) μαύρη – γκρι κρούστα σταθερά συνδεδεμένη στην επιφάνεια.⁵



Εικόνα 4. Λεπτή τομή μαύρης κρούστας στο πολωτικό μικροσκόπιο.⁴



Εικόνα 5. Επιφάνεια δείγματος μαρμάρου που φέρει λεπτό φαιό στρώμα. Οι περισσότεροι κρύσταλλοι διατηρούν τη διαύγειά τους, παρ' ότι φέρουν λεπτότατο επίπαγο.⁴

5. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ¹

Τα φυσικά δομικά υλικά των μνημείων διαβρώνονται βραδύτερα από τα τεχνητά υλικά I και II, αφού έχουν υποστεί μικρότερες έως αμελητέες επεξεργασίες των μητρικών πρώτων υλών τους. Βέβαια, ο βαθμός διάβρωσης μνημείων αποτελούμενων από φυσικά υλικά είναι συνήθως μεγάλος λόγω της μακρόχρονης ζωής τους (χιλιάδες χρόνια) και λόγω του επιθετικού περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται.

Όλα τα είδη διάβρωσης –μηχανική, χημική, ηλεκτροχημική, βιολογική- φθείρουν τα φυσικά υλικά. Από την άποψη του ποσοστού διάβρωσης ισχυρότερες είναι οι χημικές δράσεις, από την άποψη της ταχύτητας οι μηχανικές (μετά από υπέρβαση του ορίου αντοχής), ενώ από την άποψη της διάρκειας η ηλεκτροχημικές (ανθρακικά πετρώματα και μάρμαρα).

Στη συνέχεια θα παρουσιάσουμε αναλυτικά τους μηχανισμούς με τους οποίους όλες οι παραπάνω δράσεις φθείρουν τα πετρώματα και ειδικά τα μάρμαρα και τις επιπτώσεις τους.

5.1 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ^{1,6,7,8}

5.1.1 ΠΗΞΗ ΝΕΡΟΥ – ΤΡΙΧΟΕΙΔΗΣ ΑΝΑΡΡΙΧΗΣΗ - ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ

Μία από τις μηχανικές δράσεις είναι η πήξη του νερού, όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από το μηδέν. Εξαιτίας της παρουσίας αλάτων στο νερό (ελάττωση της τάσης των ατμών) πήζει σε θερμοκρασίες μικρότερες από 0°C. Ωστόσο, λόγω του φαινομένου της υπέρτηξης, ακόμη και το καθαρό νερό πρέπει να κατέβει κάτω από το μηδέν για να πήξει στο μηδέν.

Το νερό αυτό που απορροφάται από τα υλικά φθάνει σε αυτά, είτε άμεσα από την βροχή ή από ατμούς που υγροποιήθηκαν, είτε αναρριχόμενο από το έδαφος με τριχοειδείς δυνάμεις. Όταν το νερό γίνει πάγος διογκώνεται κατά 9,3–10% και ασκεί πίεση στα τοιχώματα των πόρων, των προγενέστερων ρωγμών και των περατωτικών ορίων των κρυστάλλων (που γενικά φθείρονται ευκολότερα εξαιτίας αυξημένων αταξιών δομής). Η πίεση αυτή είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη. Έτσι, η μέγιστη πίεση ασκείται στους -22 °C και είναι 212N/mm². Στην πραγματικότητα, η μηχανική αντοχή πολλών φυσικών δομικών υλικών υπερνικάται από πολύ χαμηλότερες μηχανικές τάσεις, γιατί τα υλικά ρηγματώνονται και μετά από διαδοχική πήξη – τήξη, δηλαδή από κόπωση. Συνέπεια, λοιπόν, της πήξης αυτής είναι η ρηγμάτωση των πορωδών δομικών υλικών και των συνδετικών υλικών, όπου υπάρχουν, είτε από την κατασκευή των μνημείων, είτε γιατί χρησιμοποιήθηκαν κατά τις αποκαταστάσεις. Επίσης, εμφανίζεται απολέπιση της επιφάνειας όλων των υλικών –και των πολύ λίγο πορωδών- και αποκόλληση τεμαχίων.

Η ένταση των φαινομένων αυτών εξαρτάται από την ποσότητα του νερού που έχει απορροφηθεί από τους πόρους, δηλαδή από το ολικό πορώδες του πετρώματος και την κατανομή ακτίνων των πόρων και από την γεωμετρία τους. Το πορώδες, το οποίο συμβολίζεται συνήθως με ϕ , είναι το κλάσμα του όγκου του κενού χώρου προς τον συνολικό όγκο του υλικού. Οι πόροι έχουν διάφορα μεγέθη και ομαδοποιούνται ως εξής: μακροπόροι λέγονται αυτοί με διάμετρο μεγαλύτερη από 50nm, μεσοπόροι αυτοί με διάμετρο μεταξύ 2 και 50nm και μικροπόροι αυτοί με διάμετρο μικρότερη από 2nm (νανοπόροι). Επίσης, σημασία έχει το σχήμα τους και ειδικότερα αν είναι διαμπερείς (ανοιχτό πορώδες) ή όχι.

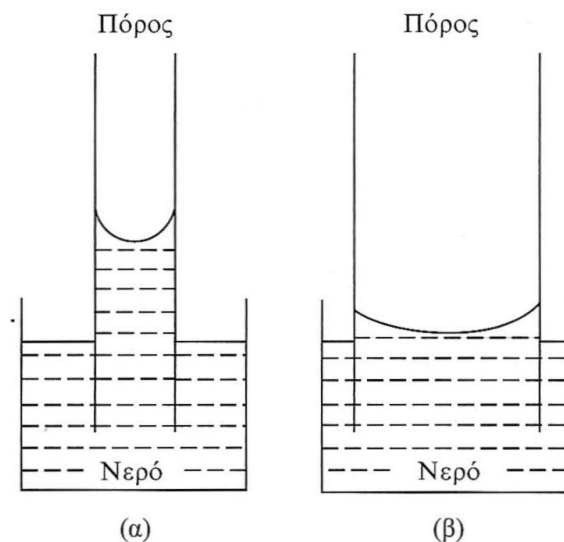
Η μεγαλύτερη ποσότητα νερού (4,5-8% κατά βάρος) απορροφάται από τους ψαμμίτες, που έχουν και μεγάλο πορώδες (0,5-25%), και το μικρότερο (0,1-5%) από

τα μάρμαρα (πορώδες 0,3-10%). Η κατάσταση θεωρείται επικίνδυνη όταν πάνω από το 60% των πόρων γεμίσει με νερό. Τότε, επειδή τα στόμια των πόρων προς την ατμόσφαιρα σφραγίζονται λόγω της πήξης του νερού, ασκούνται δυνάμεις προς τα τοιχώματα των πόρων που ρηγματώνουν τα υλικά. Γενικά, σύμφωνα με την έννοια του συντελεστή κορεσμού (λόγος της ποσότητας του νερού που απορροφάται εξαιτίας τριχοειδών δυνάμεων και του ολικού πορώδους), αν ο συντελεστής αυτός είναι 0,8 θεωρείται ότι τα υλικά δεν κινδυνεύουν από τον παγετό. Εξάλλου, αν οι ακτίνες των πόρων είναι $\approx 5\text{nm}$, τότε τα φαινόμενα είναι πολύ έντονα. Ιδιαίτερα έντονο είναι το φαινόμενο, όταν η θερμοκρασία διακυμαίνεται περί το σημείο πήξης, οπότε το υλικό καταπονείται και από κόπωση εξαιτίας της εναλλαγής πίεσης - αποπίεσης. Το ύψος της αναρρίχησης εξαρτάται, επίσης, από το κατά πόσο οι πόροι είναι διαμπερείς. Ο παράγοντας αυτός είναι αμελητέος για το πεντελικό μάρμαρο. Αποτελεί όμως ένα από τα κύρια αίτια φθοράς για τον ναό του Επικούριου Απόλλωνα στις Βάσσες, τα βασικά μέρη του οποίου είναι από ανοιχτόχρωμο ασβεστόλιθο τοπικής προέλευσης.

Κρίνεται σκόπιμο να διαχωρίσουμε με ακόμη πιο σαφή τρόπο την απορρόφηση και την τριχοειδή αναρρίχηση. Η απορρόφηση σχετίζεται με την πλήρωση όλων των πόρων και μέτρο της είναι η ποσότητα νερού που απορροφήθηκε τελικά από ορισμένο δοκίμιο υλικού, εμβαπτισμένου στο νερό ή στο διάλυμα, π.χ. gr νερού/gr υλικού. Μπορεί να μετρηθεί και η χρονική εξέλιξή της, μέχρι τον κορεσμό. Η τριχοειδής αναρρίχηση σχετίζεται μόνο με ορισμένης διαμέτρου διαμπερείς πόρους και μέτρο της είναι το ύψος κατά την κατακόρυφο (ενάντια στην βαρύτητα), που αναρριχάται τελικά το νερό ή το διάλυμα σε δοκίμιο, η άκρη του οποίου εμβαπτίζεται στο νερό ή στο διάλυμα. Μη δόκιμο μέτρο της είναι: gr απορροφούμενου νερού/διαβρεχόμενη επιφάνεια δοκιμίου. Η χρονική εξέλιξη μπορεί να μετρηθεί. Το αν θα πραγματοποιηθεί αναρρίχηση εξαρτάται από το αν το νερό ή το διάλυμα διαβρέχει το υλικό (συνθήκη διαβροχής: $\gamma_{\sigma\alpha} > \gamma_{\sigma\upsilon} + \gamma_{\upsilon\sigma}\sigma\upsilon\nu\theta$ (σχήματα 19 και 20) και από την διάμετρο ορισμένων από τους πόρους. Συγκεκριμένα, η διάμετρος των πόρων πρέπει να είναι μικρή (μικροπόροι ή μικροί μεσοπόροι) (πόρος α, σχήμα 4). Οι μακροπόροι δεν οδηγούν σε αναρρίχηση, αλλά σε απορρόφηση. Για παράδειγμα, το πεντελικό μάρμαρο απορροφά νερό, αλλά δεν πραγματοποιείται σ' αυτό τριχοειδής αναρρίχηση, αφού δεν διαθέτει ούτε πόρους τύπου α ούτε διαμπερείς.

Η ρύπανση αμβλύνει το φαινόμενο, γιατί η διάλυση ρυπαντών στο νερό της βροχής ή στο αναρριχόμενο ταπεινώνει το σημείο πήξης και οδηγεί σε λιγότερο

συχνή πήξη σε σχέση με το καθαρό νερό. Το ίδιο συμβαίνει αν το νερό φορτιστεί με άλατα από το έδαφος ή με διαλυτά συστατικά της πέτρας.



Σχ. 4. Δύο είδη πόρων.¹

Έχουν διατυπωθεί δύο απόψεις:

α) Η ρηγμάτωση πραγματοποιείται από τις πιέσεις που ασκεί το μέτωπο του πάγου, καθώς αυτό προχωρεί διαμέσου των πόρων προς το εσωτερικό της πέτρας, που ακόμη δεν έχει αποκτήσει την θερμοκρασία πήξης και το νερό είναι ακόμη σε ρευστή κατάσταση. Έτσι, η ένταση του φαινομένου εξαρτάται από το ποσοστό πληρότητας των πόρων σε νερό, από την ταχύτητα προώθησης του πάγου και από την διαπερατότητα της πέτρας (διαμπερείς πόροι).

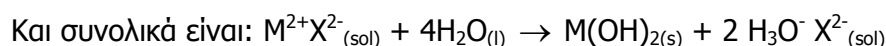
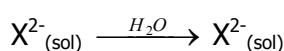
β) Η κρίσιμη πίεση για την ρηγμάτωση δημιουργείται στο τριπλό σημείο ισορροπίας πάγου – νερού - ατμών. Έτσι ερμηνεύεται η ανάγκη καθόδου της θερμοκρασίας κάτω από το μηδέν, ακόμη και για το καθαρό νερό, γιατί η πίεση υγροποιεί μέρος του πάγου. Επίσης, έτσι ερμηνεύεται η ρήξη των εσωτερικών πόρων σε τμήμα της πέτρας όπου το νερό ακόμη δεν έχει πήξει, γιατί δεν έχει κατέβει εκεί η θερμοκρασία.

5.1.2 ΑΛΑΤΑ ΚΑΙ ΤΡΙΧΟΕΙΔΗΣ ΑΝΑΡΡΙΧΗΣΗ

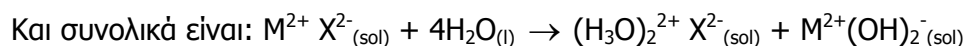
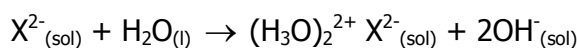
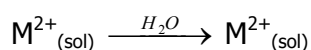
Στην περίπτωση που το νερό περιέχει μεγάλες ποσότητες αλάτων και ισχυρούς ηλεκτρολύτες η επιφανειακή τάση αυξάνεται, με αποτέλεσμα η αναρρίχηση και η

διείσδυση στους πόρους να γίνεται δυσκολότερα. Δηλαδή το νερό φθάνει σε χαμηλότερο ύψος. Όταν το νερό περιέχει ασθενείς ηλεκτρολύτες, συμβαίνει το αντίθετο. Συνήθως όμως υπερισχύουν οι ισχυροί ηλεκτρολύτες, είτε αυτοί προέρχονται από ισχυρές βάσεις και οξέα (Na^+Cl^- , $\text{Na}_2^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, Na^+NO_3^-), είτε από ισχυρό οξύ και ασθενή βάση ($\text{Mg}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Ca}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Mg}^{2+}(\text{NO}_3)_2^{2-}$, $\text{Ca}^{2+}(\text{NO}_3)_2^{2-}$), είτε από ισχυρή βάση και ασθενές οξύ ($\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}$, $\text{K}_2^{2+}\text{CO}_3^{2-}$, $\text{Ca}^{2+}\text{CO}_3^{2-}$). Στις δύο τελευταίες περιπτώσεις πραγματοποιείται υδρόλυση.

α) ισχυρό οξύ και ασθενής βάση:



β) ισχυρή βάση και ασθενές οξύ:



Τα Na^+ , Cl^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} και NO_3^- όμως δεν υδρολύονται.

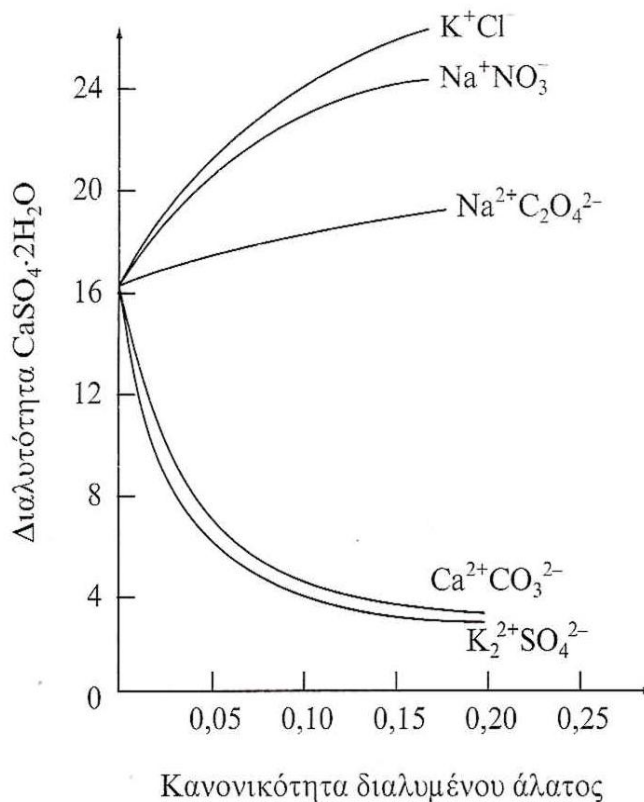
Η υδρόλυση δεν οδηγεί μόνο σε εμπλουτισμό του νερού με ιόντα ισχυρών ηλεκτρολυτών, με συνέπεια την αύξηση της επιφανειακής τάσης και την ελάττωση της διεισδυτικότητας του νερού στους πόρους, αλλά και στη δημιουργία όξινων (α) ή αλκαλικών (β) διαλυμάτων.

Σύμφωνα με όσα ειπώθηκαν, η όξινη βροχή, που περιέχει $\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-$ και $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$, αμβλύνει την ένταση του φαινομένου ως προς το ύψος αναρρίχησης. Ωστόσο, σύμφωνα με το φαινόμενο της εξαλάτωσης, εξαιτίας των ομοειδών ιόντων HSO_4^- , NO_3^- και HCO_3^{2-} με εκείνα των αλάτων που αναρριχώνται από το έδαφος, η ρύπανση συμβάλλει στον κορεσμό του νερού σε μικρότερες συγκεντρώσεις των αντίστοιχων αλάτων. Όμως τα ίδια ιόντα, σύμφωνα με το φαινόμενο της εισαλάτωσης, αυξάνουν τη διαλυτότητα των αλάτων, όταν τα ιόντα είναι ανόμοια (σχήμα 5).

Έτσι, τα SO_4^{2-} ελαττώνουν την διαλυτότητα των θειικών αλάτων νατρίου, μαγνησίου, ασβεστίου και αυξάνουν την διαλυτότητα του Na^+Cl^- , των νιτρικών αλάτων νατρίου, μαγνησίου, ασβεστίου και των ανθρακικών αλάτων νατρίου, καλίου,

ασβεστίου. Αντίστοιχα, τα NO_3^- ελαττώνουν την διαλυτότητα των νιτρικών αλάτων και αυξάνουν την διαλυτότητα των θειικών και ανθρακικών, ενώ τα CO_3^{2-} ελαττώνουν την διαλυτότητα των ανθρακικών αλάτων και αυξάνουν εκείνη των θειικών και νιτρικών. Θα πρέπει ακόμη να ληφθεί υπόψη η αλληλεπίδραση των ομοειδών και ανόμοιων θειικών ιόντων μεταξύ τους.

Όταν το νερό υπερκορεσθεί (πτώση θερμοκρασίας, εξάτμιση) στα άλατα που αναφέρθηκαν, τότε κρυσταλλώνονται αντίστοιχα τα άλατα που φαίνονται στους πίνακες 1 και 2. Είναι φανερό ότι όπου τα άλατα κρυσταλλώνονται και με κρυσταλλικά νερά, αυξάνεται περισσότερο ο όγκος τους και ασκούνται πιέσεις στα



Σχ. 5. Γραφική παράσταση εξαλάτωσης (ελάττωση της διαλυτότητας) με ομοειδή ιόντα και εισαλάτωσης (αύξηση της διαλυτότητας) με ανόμοια ιόντα για τον γύψο.¹

τοιχώματα των πόρων, των προγενέστερων ρωγμών ή των περατωτικών ορίων των κόκκων, με τις συνέπειες που αναφέρθηκαν και στην περίπτωση της πήξης του νερού. Αλλά και χωρίς κρυσταλλικά νερά, αν κρυσταλλωθούν άλατα (NaCl , K_2CO_3 , CaCO_3), με την συνεχή απόθεσή τους στους αρχικούς πυρήνες κρυστάλλωσης και την αύξηση των κόκκων τους, ασκούν ρηκτικές δυνάμεις στα τοιχώματα.

Η τάξη μεγέθους των πιέσεων που ασκούνται κατά την κρυστάλλωση αλάτων είναι, στους 0°C , από $7,2 \text{ N/mm}^2$ κατά την κρυστάλλωση του $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, μέχρι $55,4 \text{ N/mm}^2$ για το NaCl . Εκτός από αυτά, το Na_2SO_4 μετατρέπεται, μεταξύ 20°C και $32,5^\circ\text{C}$, από ρομβοεδρικό (τεναρδίτης) σε μονοκλινές (μυραβιλίτης): $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, με διόγκωση κατά 308%.

Το $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (κιζερίτης) καθιζάνει μεταξύ $-3,9^\circ\text{C}$ και $1,8^\circ\text{C}$. Στους $1,8^\circ\text{C}$ μετατρέπεται σε $\text{MgSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (εφομίτης), με διόγκωση 170%, ενώ κάτω από τους $1,8^\circ\text{C}$ επανέρχεται στην αρχική μορφή.

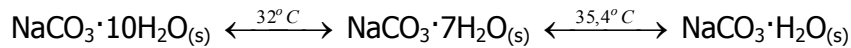
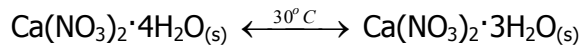
Πίνακας 1. Σχετικές υγρασίες (%) κρυστάλλωσης αλάτων.¹

K_2SO_4	97
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	92
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	87
Na_2SO_4	81
$NaCl$	75,3
$NaNO_3$	73,9
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	50
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	33
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	29

Πίνακας 2. Άλατα που κρυσταλλώνονται στους πόρους της πέτρας, μετά από τριχοειδή αναρρίχηση.¹

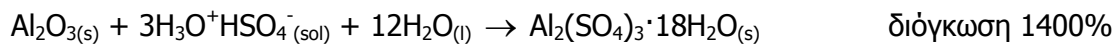
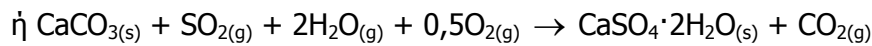
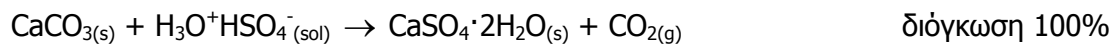
Χημικός τύπος	Ονομασία	Χημικός τύπος	Ονομασία	Χημικός τύπος	Ονομασία
NH_4NO_3	Νιτρικό αμμώνιο	KNO_3	Νίτρο	$MgSO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$	Αστρακανίτης
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	Βασσανίτης	$(Na,K)_2SO_4$	Γλασερίτης	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Μπισχοφίτης
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Γύψος	KCl	Συλβίνης	$Mg_5[OH(CO_3)_2]_2 \cdot 4H_2O$	Υδρομαγνησίτης
$Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$		$MgSO_4 \cdot H_2O$	Κιζερίτης		
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Νιτράσβεστος	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	Εξαυδρίτης	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	Θερμονατρίτης
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	Ανταρκτικήτης	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Εψομίτης	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	Νατρίτης, σόδα
$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$	Συγγενίτης	$MgCO_3$	Μαγνησίτης	Na_2SO_4	Τεναρδίτης
$K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	Πολυαλίτης	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	Νεσκεονίτης	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	Μιραβιλίτης
$KHCO_3$	Κιλικινίτης	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Νιτρομαγνησίτης	$NaNO_3$	Νίτροτης
K_2SO_4	Αρκανίτης	$NaCl$	Αλίτης	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Χιλής Πικρομερίτης

Αντιστρεπτές είναι επίσης οι δράσεις:



Εδώ εκδηλώνεται με μεγαλύτερη ένταση το φαινόμενο της κόπωσης των υλικών εξαιτίας της διακύμανσης του όγκου, δηλαδή της εναλλαγής την μηχανικής τάσης.

Θα πρέπει ακόμη να τονισθεί η μεγάλη διόγκωση που επέρχεται στο CaCO_3 κατά την επίδραση θειικού οξέος από την όξινη βροχή, ή του διοξειδίου του θείου με υγρασία, όταν ανθρακικά άλατα ή οξειδία μετάλλων μετατρέπονται σε θειικά.



Πόροι. Τριχοειδή φαινόμενα. Άλατα.

Τα πετρώματα, λοιπόν, είναι πορώδη υλικά με πολύπλοκο σύστημα πόρων και φλεβών. Μέσω του συστήματος αυτού το εσωτερικό του υλικού επικοινωνεί με το περιβάλλον· μεταφέρεται ο αέρας, η θερμότητα, το νερό (καθαρό ή διάλυμα αυτού). Έτσι, η διάβρωση δεν μένει στην επιφάνεια, αλλά προχωρά εύκολα στο εσωτερικό με τους μηχανισμούς που περιγράφηκαν παραπάνω. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τον τρόπο διάβρωσης είναι πάρα πολλοί (μέγεθος και σχήμα πόρων, διάλυμα που εισχωρεί κ.ά.) και η εξειδικευμένη μελέτη διαφόρων συνδυασμών αυτών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Εδώ θα παραθέσουμε ορισμένα ενδεικτικά πειράματα και τα αποτελέσματά τους.

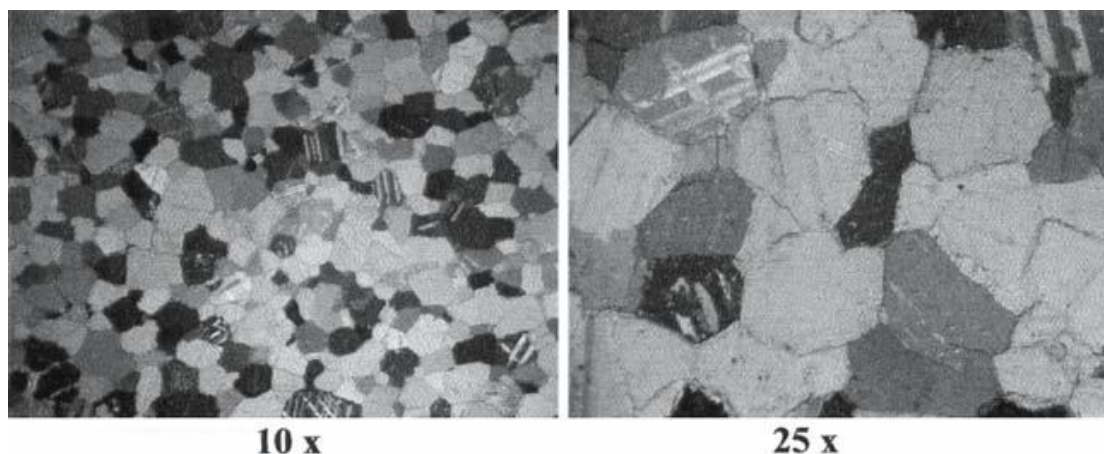
- Σε μια προσπάθεια μελέτης του τρόπου με τον οποίο μεταφέρεται η θερμότητα στο εσωτερικό του μαρμάρου και μέτρησης των μεταβολών των θερμοφυσικών και ελαστικών ιδιοτήτων παρατηρήθηκαν δύο ιδιομορφίες: ανωμαλία στη διαδικασία πήξης του νερού στο εσωτερικό και αύξηση στις ιδιότητες μεταφοράς μετά τον κορεσμό του μαρμάρου με νερό [Vretenár, 2007]. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν ο

θερμικός συντελεστής διάχυσης, η ειδική θερμότητα, η θερμική αγωγιμότητα, με την μέθοδο βραχύβιων παλμών μεταξύ -20 και +60°C και το μέτρο της ελαστικότητας με την μέθοδο της ταχύτητας υπέρηχων σε θερμοκρασία δωματίου.

α) πείραμα

Η πειραματική διάταξη της μεθόδου βραχύβιων θερμικών παλμών αποτελείται από το δοκίμιο μαρμάρου, μία επίπεδη πηγή θερμότητας και ένας αισθητήρας θερμοκρασίας. Το δοκίμιο είναι χωρισμένο σε τρία κομμάτια. Μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου κομματιού παρεμβάλλεται η πηγή θερμότητας (ηλεκτρική αντίσταση 2Ω), ενώ μεταξύ του δεύτερου και του τρίτου βρίσκεται ο αισθητήρας. Ο θερμικός παλμός παράγεται με φαινόμενο Joule από την ηλεκτρική αντίσταση της πηγής θερμότητας, η θερμότητα μεταφέρεται μέσω του δεύτερου κομματιού και ο αισθητήρας θερμότητας ανιχνεύει και μετρά τις μεταβολές της θερμοκρασίας. Ο θερμικός συντελεστής διάχυσης και η ειδική θερμότητα υπολογίζονται από τις σχέσεις: $a = h^2/(2t_m f_a)$ και $c_p = f_c q/\sqrt{(2\pi e h T_m)}$, όπου T_m η μέγιστη θερμοκρασία και t_m ο αντίστοιχος χρόνος. Για τις υπόλοιπες παραμέτρους ισχύει: ισχύς $q=RI^2$ με R η ωμική αντίσταση της θερμικής πηγής και I το ρεύμα που παρέχεται στη χρονική στιγμή t_0 , h η απόσταση μεταξύ θερμικής πηγής και ανιχνευτή θερμοκρασίας, ρ η πυκνότητα του δοκιμίου. Το e είναι ο αριθμός Euler, ενώ οι συντελεστές f_a και f_c είναι συναρτήσεις του t_m/t_0 . Η θερμική αγωγιμότητα υπολογίζεται από τη σχέση: $\lambda = a c_p \rho$.

Η μέθοδος ταχύτητας υπέρηχων βασίζεται στην μέτρηση της ταχύτητας διάδοσης ελαστικών δονήσεων στα στερεά. Από την μία πλευρά του δοκιμίου η γεννήτρια συχνοτήτων παράγει παλμούς στον διεγέρτη υπέρηχων, ο οποίος τους μετατρέπει σε ελαστικές δονήσεις που διαδίδονται κατά μήκος του μαρμάρου. Από την άλλη πλευρά ο αισθητήρας υπέρηχων καταγράφει το κύμα που φτάνει. Το μέτρο της ελαστικότητας υπολογίζεται από τη σχέση: $E = \rho(L/t)^2$, όπου ρ και L η πυκνότητα και το μήκος του δοκιμίου και t ο χρόνος διάδοσης του παλμού.



Εικόνα 6. Εικόνες SEM της μικροδομής της επιφάνειας μαρμάρου Gioia.⁶

Το δοκίμιο είναι μάρμαρο Gioia με χαμηλό πορώδες (0,6%). Η κατανομή ακτίνων πόρων έχει κορυφή περίπου στα 60nm. Η μικροδομή φαίνεται στην εικόνα 6. Διακρίνεται το σχήμα των κόκκων και οι πόροι (τα τριχοειδή αγγεία) στα όρια αυτών. Μετρήσεις έγιναν σε στεγνό και σε κορεσμένο από νερό δοκίμιο. Ο κορεσμός επιτεύχθηκε με τον εξής τρόπο: το δοκίμιο βυθίστηκε σε αποσταγμένο νερό για 2 ώρες και στη συνέχεια ζυγίστηκε. Η διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι η διαφορά της μάζας μεταξύ δύο διαδοχικών μετρήσεων βρέθηκε μικρότερη από 0,3%.

β) αποτελέσματα και συμπεράσματα

Η εξάρτηση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του μαρμάρου Gioia από την θερμοκρασία στην περιοχή -20 έως +60°C είναι η εξής: ο θερμικός συντελεστής διάχυσης και η θερμική αγωγιμότητα μειώνονται, ενώ η ειδική θερμότητα αυξάνεται. Η μείωση του θερμικού συντελεστή διάχυσης και της θερμικής αγωγιμότητας με την θερμοκρασία σχετίζεται με την πολυκρυσταλλική δομή του υλικού. Η μεγάλη διασπορά τιμών για θερμοκρασίες άνω των 60°C οφείλεται στην ελλιπή θερμική μόνωση της συσκευής.

Δεδομένα για τη συμπεριφορά των θερμοφυσικών ιδιοτήτων για στεγνό και κορεσμένο από νερό μάρμαρο λήφθηκαν και για θερμοκρασίες από -8 έως 1 °C. Η διαδικασία μετρήσεων περιλαμβάνει συνεχόμενες θερμάνσεις και ψύξεις. Όπως είναι αναμενόμενο η συμπεριφορά του στεγνού μαρμάρου για θέρμανση και ψύξη είναι πανομοιότυπη. Αντίθετα, στην κορεσμένη από νερό κατάσταση του υλικού παρατηρούνται ανωμαλίες στον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλονται οι τιμές των θερμοφυσικών ιδιοτήτων. Ειδικότερα, η συνάρτηση της ειδικής θερμότητας εμφανίζει ενδοθερμικές κορυφές που σχετίζονται με την αλλαγή φάσης του παγωμένου νερού μόνο κατά τη θέρμανση. Η ενέργεια των θερμικών παλμών, που εφαρμόζονται στο δείγμα κατά τις μετρήσεις, εξαντλείται από την αλλαγή φάσης, καταλήγοντας σε αύξηση της ειδικής θερμότητας.

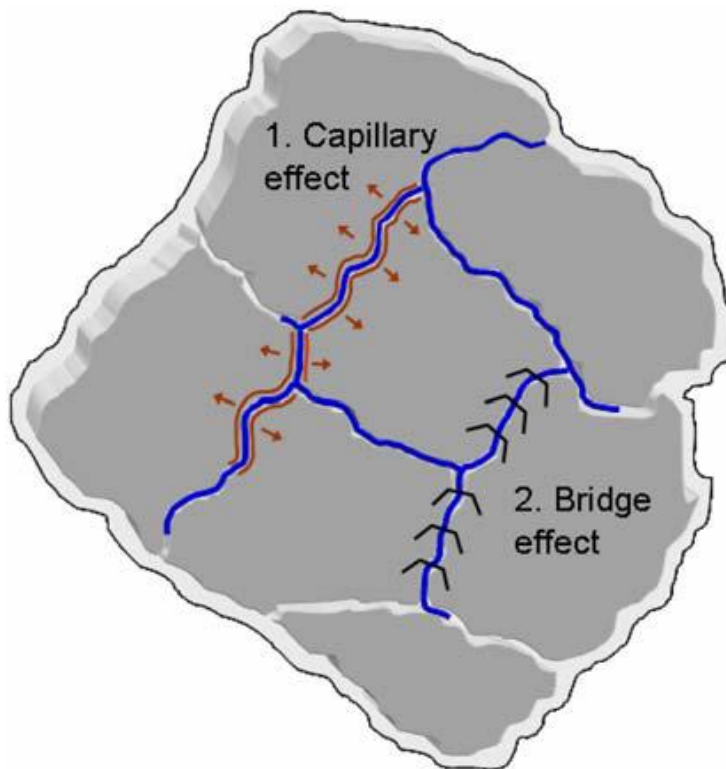
Η πήξη είναι μία πολύπλοκη συνάρτηση του μεγέθους του σταγονιδίου, της αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια του πόρου και του όγκου του πόρου. Το συγκεκριμένο μάρμαρο έχει μεγάλο ποσοστό μικρών πόρων. Οπότε, λόγω των τριχοειδών δυνάμεων, το σημείο πήξης μετατοπίζεται κάτω από το μηδέν. Το τριχοειδές φαινόμενο στο μάρμαρο απεικονίζεται στο σχήμα 6. Σε μία τέτοια κατάσταση το νερό κάτω από τους 0°C χαρακτηρίζεται ως υπόψυκτο υγρό. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, η αυξανόμενη στερεή φάση του νερού φτάνει άμεσα σε μία «βαθιά» παγωμένη κατάσταση, όπου η ενέργεια των θερμικών παλμών δεν αρκεί ώστε να ξεκινήσει η αντίστροφη διαδικασία τήξης. Γι' αυτό δεν παρατηρούνται

κορυφές σχετικές με την αλλαγή φάσης κατά την ψύξη. Αντίθετα, η θέρμανση ξεκινά από τους -10°C , όπου το νερό είναι εντελώς παγωμένο και ικανό να αλλάξει φάση.

Οι διαφορές στις θερμοφυσικές ιδιότητες για στεγνό και κορεσμένο από νερό μάρμαρο στους -6°C , όπου το νερό στους πόρους είναι παγωμένο, και $0,5^{\circ}\text{C}$ εκφράζουν δύο εντελώς αντίθετες τάσεις. Ενώ η ειδική θερμότητα μένει σχεδόν αναλλοίωτη, τόσο ο συντελεστής θερμικής διάχυσης, όσο και η θερμική αγωγιμότητα (ιδιότητες μεταφοράς) αλλάζουν κατά 20% περίπου.

Φαίνεται πως οι ελαστικές ιδιότητες του υλικού σχετίζονται με την υγρασία που περιέχεται στους πόρους. Αυτό οφείλεται στο ότι οι τριχοειδής δυνάμεις εντείνουν την συνολική τάση της δομής και αυξάνουν τις ελαστικές ιδιότητες. Επιπλέον, ένας απλός μηχανισμός, το λεγόμενο φαινόμενο της γέφυρας, κατά τον οποίο το νερό στα τριχοειδή αγγεία συνδέει της απομονωμένες πλευρές των κόκκων, βελτιώνει τις ιδιότητες μεταφοράς (σχήμα 6).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το μέτρο της ελαστικότητας επιβεβαιώνουν αυτήν την μεγάλη αύξηση στην θερμική αγωγιμότητα και στον θερμικό συντελεστή διάχυσης. Μετά τον κορεσμό του μαρμάρου από νερό το μέτρο της ελαστικότητας αυξήθηκε κατά 44%.



Σχ. 6. Μοντέλο για το πορώδες του μαρμάρου Gioia. Φαινόμενα κατά την κυκλοφορία του νερού.⁶

- Η παρατεταμένη επαφή με το νερό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της μορφολογίας και της δομής του συστήματος πόρων. Από πειράματα διάλυσης σκόνης πεντελικού μαρμάρου έχει προκύψει ότι σχηματίζονται ρωγμές στα όρια των κρυσταλλιτών [Orkoula and Koutsoukos, 2001]. Αξίζει να πούμε ότι αρχικά ξεκινά η χημική διάλυση του υλικού, η οποία όμως συνεχίζει ως μηχανική δράση ή συνοδεύεται από τέτοιες. Γι' αυτό κατατάσσουμε τον μηχανισμό αυτό στο παρόν κεφάλαιο.

α) *πείραμα*

Μελετήθηκε η ποσοτική σχέση μεταξύ διάλυσης πεντελικού μαρμάρου και κατανομής πόρων. Κονιοποιημένο πεντελικό μάρμαρο διαλύθηκε σε ακόρεστα διαλύματα στους 25°C με pH 8,25 και με διαφορετικό βαθμό διάλυσης. Έγιναν μετρήσεις σε ποικίλα ποσοστά απώλειας μάζας για τα εξής μεγέθη: ειδική επιφάνεια, κατανομή μεγέθους πόρων και μέγεθος σωματιδίων. Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής μέθοδοι: απορρόφηση αζώτου και μέτρηση πορώδους με υδράργυρο. Προτιμήθηκε η σκόνη αντί για πλάκες γιατί έχει μεγαλύτερη επιφάνεια, ενώ διατηρεί την ακεραιότητα του υλικού.

Σε 1dm³ διαλύματος NaCl μοριακότητας 1M διαλύθηκαν 2g κονιοποιημένου μαρμάρου και η διάλυση άρχισε αμέσως. Τα πειράματα διάλυσης έγιναν σε σταθερό pH 8,25. Όταν σταμάτησε η ανακίνηση και οι περισσότεροι κρύσταλλοι κατακάθισαν, το υγρό διαχωρίστηκε με μετάγγιση. Η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό ποσοστό διάλυσης σε σχέση με την αρχική ποσότητα στερεού. Ακολούθως, η υδαρής κονία φιλτραρίστηκε και ξεπλύθηκε με τριπλά αποσταγμένο νερό και αφέθηκε να στεγνώσει για 12h στους 120°C.

β) *αποτελέσματα και συμπεράσματα*

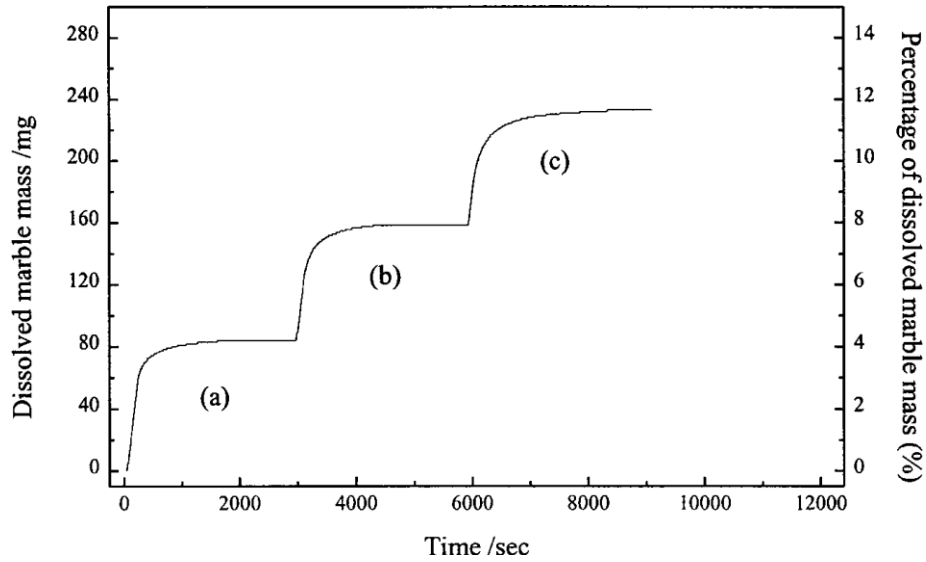
Ο βαθμός διάλυσης υπολογίστηκε σε σχέση με την αρχική μάζα του μαρμάρου m_o ως εξής:

$$\% \text{διάλυση} = \frac{m_o - m_t}{m_o} \times 100 ,$$

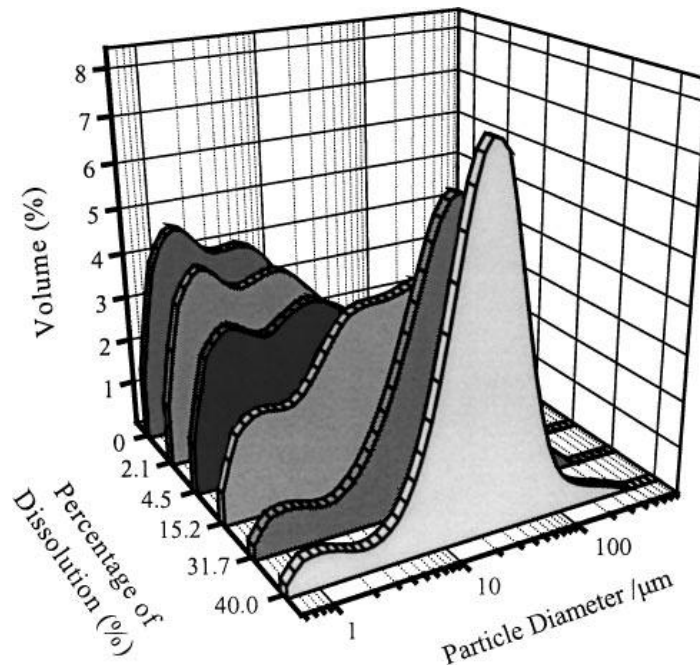
όπου m_t η μάζα που απομένει μετά από κάθε πείραμα διάλυσης. Οι κύκλοι διάλυσης φαίνονται στο σχήμα 7.

Η μεταβολή στο μέγεθος των σωματιδίων φαίνεται στο σχήμα 8. Για ποσοστό διάλυσης μέχρι 4,5% το μέγεθος των σωματιδίων παραμένει πρακτικά αναλλοίωτο. Από κει και πάνω όμως, ο αριθμός των μικρών σωματιδίων μειώνεται, αφού διαλύονται πρώτα. Επίσης, παρατηρείται μία αξιόλογη μετατόπιση του μεγίστου προς μεγαλύτερες διαμέτρους για ποσοστό διάλυσης 15%. Αυτή η αύξηση του αριθμού

σωματιδίων με διαμέτρους μεταξύ 10 και 100μm υποδηλώνει την διάλυση μεγαλύτερων κρυσταλλιτών και την θραύση τους σε μικρότερους. Εξάλλου, ο σχηματισμός ρωγμών περικρυσταλλικά αρχίζει να συμβαίνει από τα πρώτα στάδια της διάλυσης.

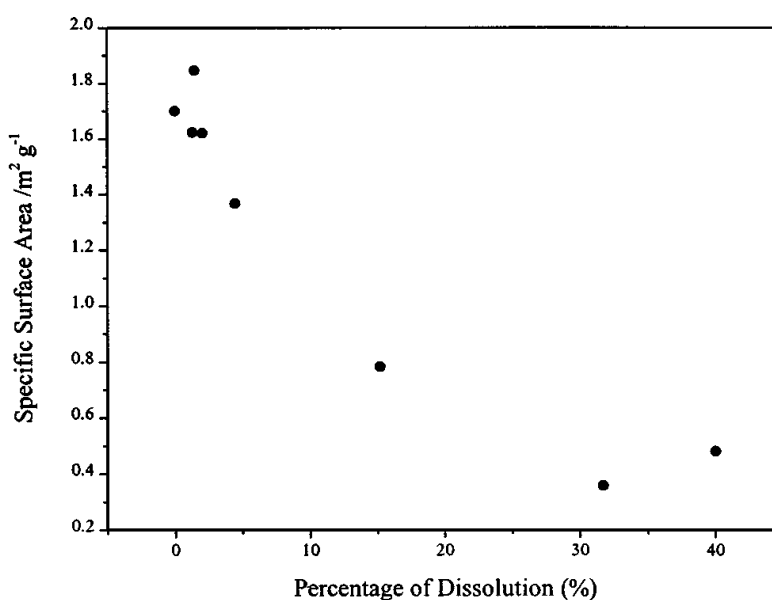


Σχ. 7. Διάλυση κονιοποιημένου μαρμάρου ως συνάρτηση του χρόνου. Επαναλαμβανόμενοι κύκλοι διάλυσης (a), (b), (c).⁷

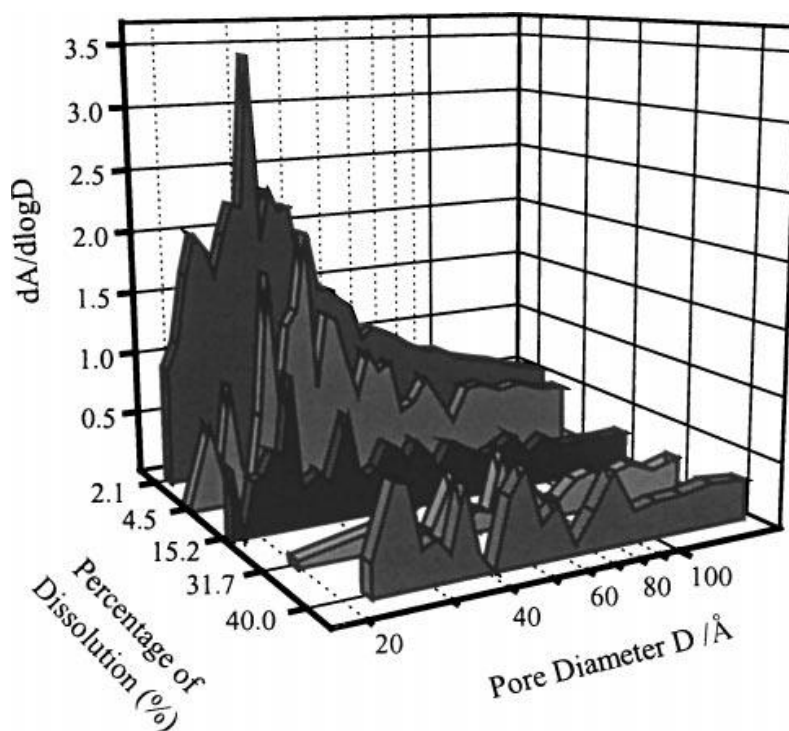


Σχ. 8. Μεταβολές του μεγέθους σωματιδίων και όγκου κονιοποιημένου πεντελικού μαρμάρου ως συνάρτηση του βαθμού διάλυσης. Σημαντικές μεταβολές συμβαίνουν για διάλυση πάνω από 4,5%.⁷

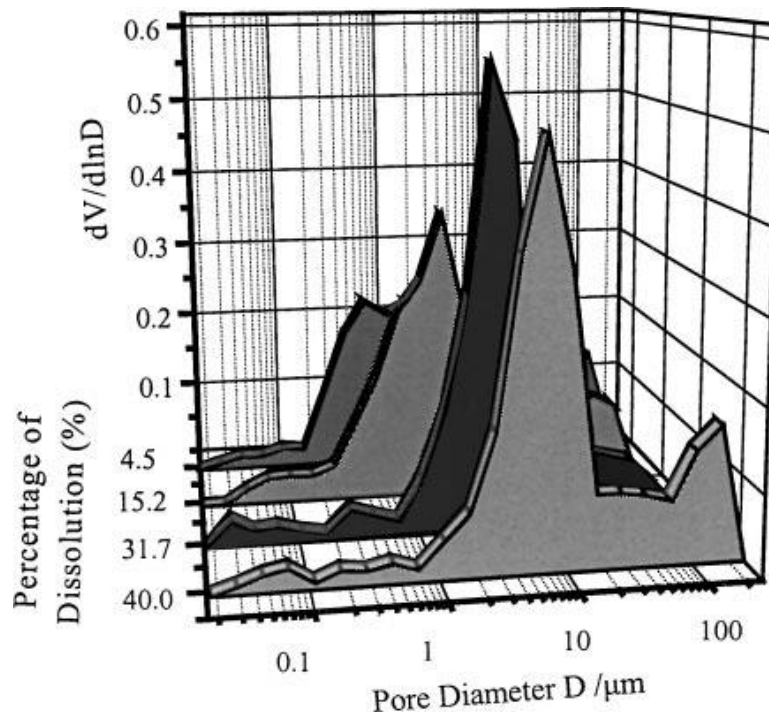
Η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας (μετρημένη σε m^2/g) φαίνεται στο σχήμα 9. Για ποσοστό διάλυσης από 2 έως 30% παρατηρείται απότομη μείωση. Η συστηματική αλλαγή στην ειδική επιφάνεια είναι εντυπωσιακή και θα πρέπει να εξεταστεί περισσότερο. Η κατανομή μεγέθους για τους μεσοπόρους εμφανίζει τάση παρόμοια με αυτήν της ειδικής επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα, διάλυση σε ποσοστό 2-30% επιφέρει σημαντική μείωση του όγκου των μεσοπόρων (σχήμα 10).



Σχ.9. Μεταβολές της ειδικής επιφάνειας κονιοποιημένου πεντελικού μαρμάρου ως συνάρτηση του βαθμού διάλυσης.⁷



Σχ. 10. Μεταβολή της κατανομής μεγέθους μεσοπόρων.⁷

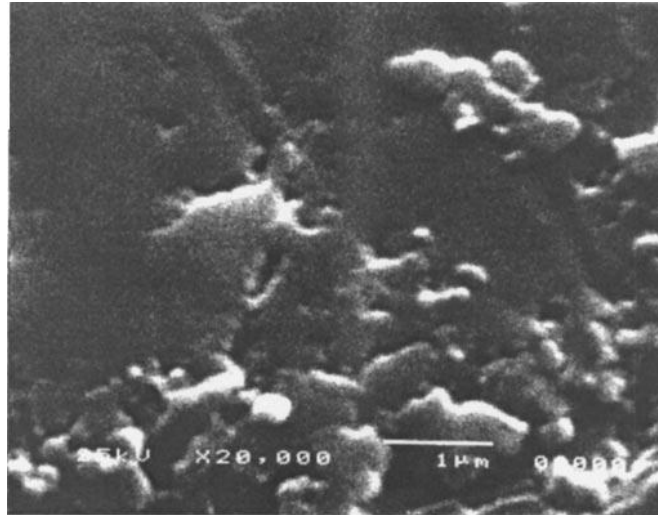


Σχ. 11. Μεταβολή της κατανομής μεγέθους μακροπόρων και του όγκου των πόρων.⁷

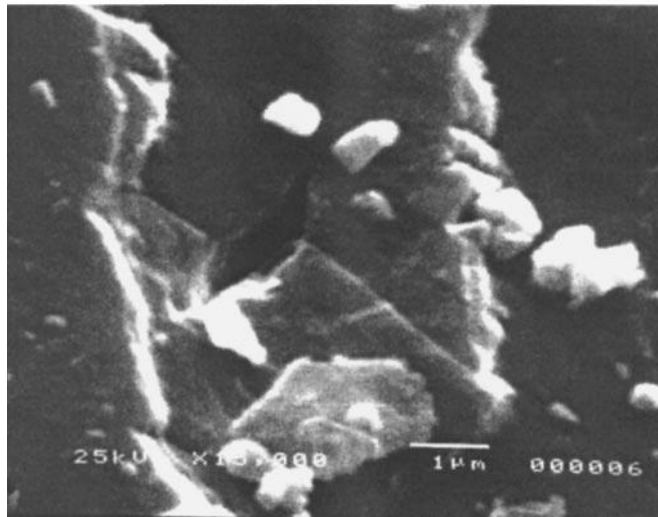
Στο σχήμα 11 φαίνεται ότι σημαντική αλλαγή στην κατανομή των μακροπόρων συμβαίνει μεταξύ των ποσοστών διάλυσης 15% και 40%, όπου η κορυφή μετακινείται από το 1μm στα 7μm. Συνεπώς, κατά την διάλυση λαμβάνει χώρα μεγάλη αύξηση των μακροπόρων.

Η εξέλιξη των μακροπόρων επαληθεύτηκε από μορφολογική εξέταση των δειγμάτων με SEM, για διάφορους βαθμούς διάλυσης. Πόροι με διάμετρο 0,1μm διακρίνονται καθαρά στο 2% της διάλυσης (σχήμα 1). Αρκετά μεγαλύτεροι μακροπόροι (2-3μm) ήταν φανεροί για διάλυση 15%.

Τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι μεσοπόροι μειώνονται υπέρ των μακροπόρων. Ο σχηματισμός μεγάλων πόρων αποδίδεται είτε στην διάλυση του εσωτερικού μικρών πόρων, είτε στην κατάρρευσή τους προς σχηματισμό λιγότερων και μεγαλύτερων.



(a)



(b)

Εικόνα 7. Εικόνες SEM σκόνης πεντελικού μαρμάρου για βαθμούς διάλυσης: (a) 2% και (b) 15%.⁷

- Η μετατόπιση της κατανομής μεγέθους πόρων προς μεγαλύτερες ακτίνες επιβεβαιώνεται και με πείραμα κρυστάλλωσης KNO_3 σε πορώδεις πέτρες [Dei et al.,1999].

α) *πείραμα*

Τα πορώδη υλικά που μελετήθηκαν ήταν δύο είδη ψαμμίτη (30% SiO_2 , 25% $\text{NaKCa}(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_3$, 21% CaCO_3 , 7% $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ και 30% SiO_2 , 10% $\text{NaKCa}(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_3$, 20% CaCO_3 , 15% $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, τραβερτίνης (100% CaCO_3) και μάρμαρο Carrara (100% CaCO_3), με πορώδες 7,3 και 8,6 για τους ψαμμίτες, 4,4 για

τον τραβερτίνη και 2,7 για το μάρμαρο. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 2,5M νιτρικού καλίου (KNO_3), το οποίο σχετίζεται συχνά με φαινόμενα διάβρωσης. Το διάλυμα εισχώρησε στα δοκίμια με τριχοειδή αναρρίχηση. Η κρυστάλλωση έλαβε χώρα σε θερμοκρασία 298K και σχετική υγρασία 56%.

β) αποτελέσματα και συμπεράσματα

Μελετήθηκε το πορώδες και η κατανομή ακτίνων των πόρων πριν και μετά την κρυστάλλωση του KNO_3 . Η κρυστάλλωση του KNO_3 προκάλεσε μείωση του συνολικού πορώδους και μετατόπιση της κατανομής μεγέθους πόρων προς μεγαλύτερες ακτίνες σε όλα τα υλικά.

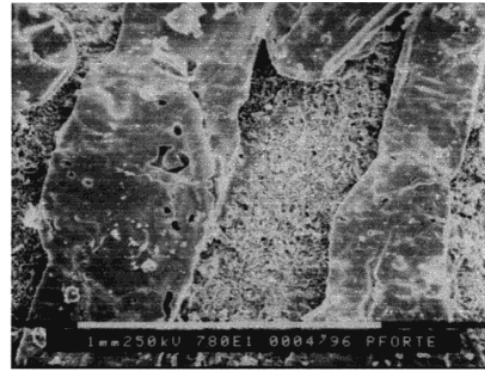
Είναι γνωστό ότι η κρυσταλλική συμπύκνωση παρεμποδίζεται στους μικροπόρους. Έτσι, η μετατόπιση της κατανομής μεγέθους πόρων προς μεγαλύτερους μπορεί να εξηγηθεί μόνο αν δεχτούμε ότι η επιλεκτική συμπύκνωση του KNO_3 συμβαίνει κοντά στις στενωπούς μεταξύ των μεγαλύτερων και των μικρότερων πόρων. Με τον τρόπο αυτόν κλείνουν κάποιοι μικροί πόροι, οι οποίοι δεν μπορούν να ανιχνευτούν με τις μετρήσεις πορώδους. Αυτές ανιχνεύουν μόνο ανοιχτούς πόρους.

Μετρήθηκε η τριχοειδής αναρρίχηση για τα τέσσερα πετρώματα σε σχέση με τον χρόνο και βρέθηκε ότι οι ψαμμίτες απορροφούν μεγαλύτερη ποσότητα διαλύματος και γρηγορότερα από τα ασβεστιτικά πετρώματα. Η τριχοειδής αναρρίχηση εξαρτάται από το πορώδες και την διαβροχή, δηλαδή την γωνία επαφής. Οι ψαμμίτες έχουν γωνία επαφής περίπου 30° , ενώ ο τραβερτίνης και το μάρμαρο Carrara περίπου 50° . Το μέγιστο ύψος στο οποίο αναρριχάται το υγρό είναι μεγαλύτερο στον ψαμμίτη με τους μικρότερους πόρους.

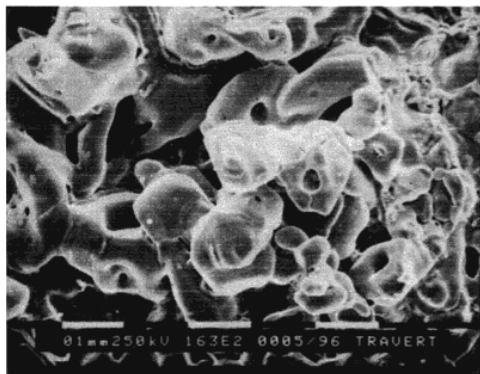
Μελετήθηκε η μορφολογία των σχηματιζόμενων κρυστάλλων. Στους ψαμμίτες οι κρύσταλλοι νιτρικού καλίου έχουν μορφή φολίδων. Η δομή των ψαμμιτών περιλαμβάνει στρώματα. Οπότε οι κρύσταλλοι του άλατος αναπτύσσονται παράλληλα, ακολουθώντας την αρχική δομή. Ο τραβερτίνης, που είναι συμπαγής, παρουσιάζει μικροκοιλότητες στις εξωτερικές επιφάνειες, όπου μπορούν να σχηματισθούν οι κρύσταλλοι και να συμπυκνωθούν με τυχαίο τρόπο. Στο μάρμαρο Carrara, επίσης πυκνό υλικό, προέκυψαν βελονοειδή «μουστάκια» μερικώς ευθυγραμμισμένα. Σε επιφάνεια γερασμένου μάρμαρου, όπου διακρίνονται προϊόντα γυψοποίησης και απώλεια συνοχής μεταξύ των κόκκων, η μορφολογία των κρυστάλλων νιτρικού καλίου μοιάζει με αυτήν στην περίπτωση του ψαμμίτη. Άρα οι βελονοειδής σχηματισμοί οφείλονται αποκλειστικά στην κρυσταλλικότητα του συγκεκριμένου μαρμάρου.



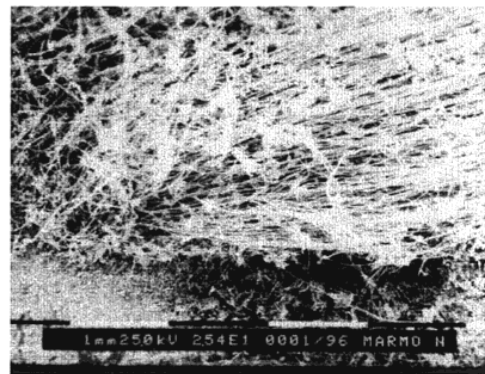
(a)



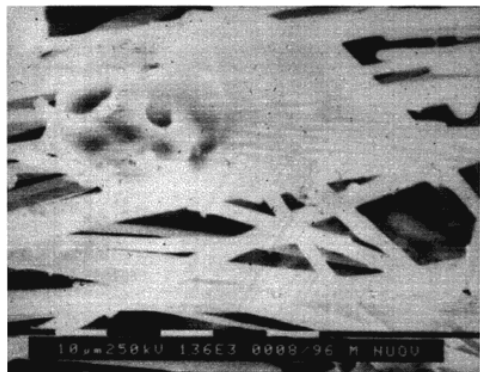
(b)



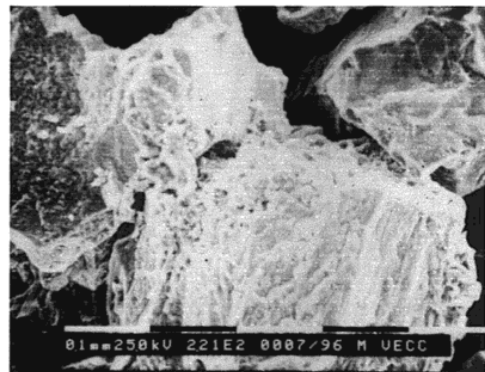
(c)



(d)



(e)



(f)

Εικόνα 8. Εικόνες SEM από κρυσταλλικές φάσεις του KNO_3 που σχηματίζονται στις πορώδεις επιφάνειες: (a) ψαμμίτης *Pietra di Firenzuola*, (b) ψαμμίτης *Pietraforte*, (c) *τραβερίνης*, (d) μάρμαρο *Carrara*, (e) μάρμαρο *Carrara*, (f) γηρασμένο μάρμαρο.⁸

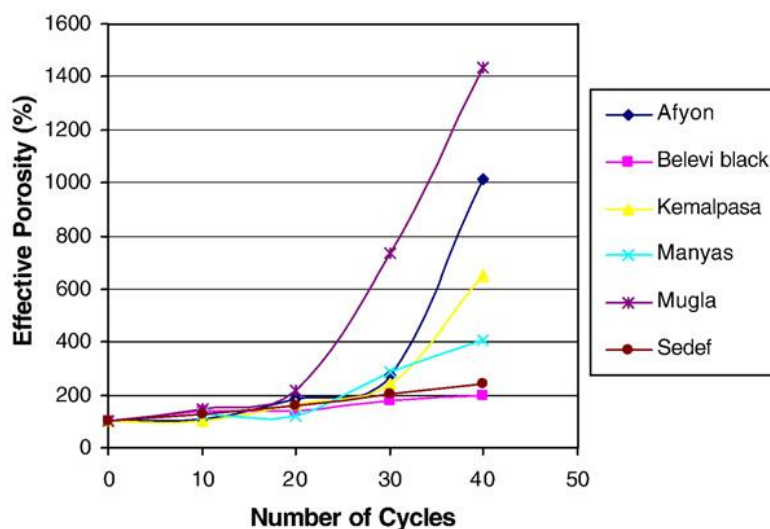
- Σε συγκριτική μελέτη για κρυστάλλωση αλάτων σε έξι διαφορετικά μάρμαρα έγινε προσπάθεια να εξακριβωθεί η σχέση μεταξύ είδους κόκκων και μεταβολής φυσικομηχανικών ιδιοτήτων [Yanuz and Toral, 2007].

α) πείραμα

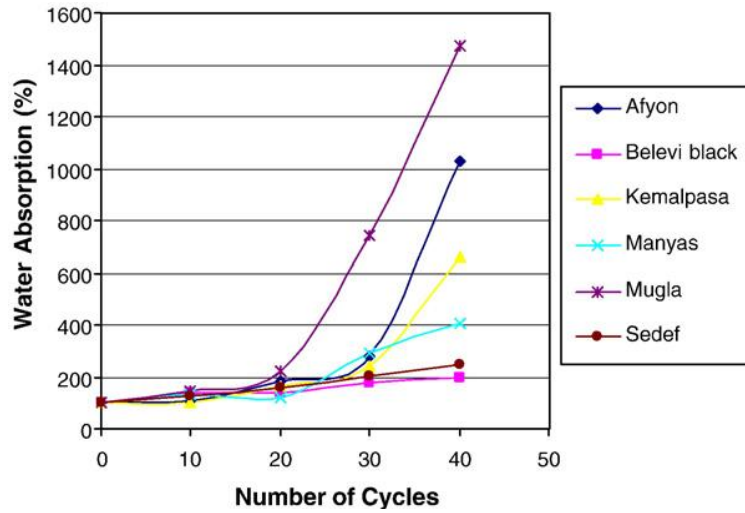
Τα έξι μάρμαρα είναι όλα τουρκικής προέλευσης (Afyon, μαύρο Belevi, Kamalpasas, Manyas, Mugla και Sedef), αλλά διαφέρουν ως προς την σύσταση, το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων (εικόνα 9) και ως προς την κατανομή ακτίνων κόκκων (σχήμα 16). Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ένυδρου θειικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 14%). Τα δοκίμια έμειναν βυθισμένα στο διάλυμα για 2 ώρες και αφέθηκαν να στεγνώσουν σε φούρνο, του οποίου η θερμοκρασία έφτασε σταδιακά στους 60°C, για 16 ώρες. Στη συνέχεια τα δοκίμια παρέμειναν στους 20°C για 3 ώρες και ξεπλύθηκαν με αποσταγμένο νερό. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 50 φορές και μετρήσεις λήφθηκαν μετά την ολοκλήρωση κάθε δεκάδας.

β) αποτελέσματα και συμπεράσματα

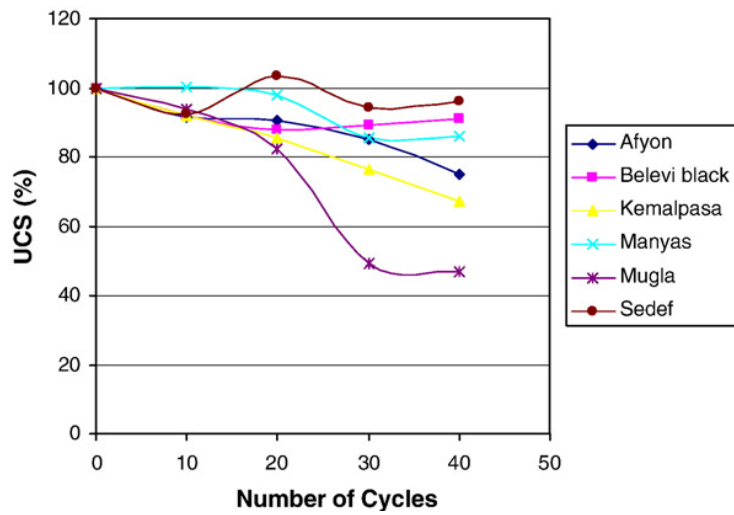
Βρέθηκε ότι οι φυσικομηχανικές ιδιότητες δεν επηρεάζονται ομοιόμορφα από την κρυστάλλωση των αλάτων. Ωστόσο, οι μεταβολές των περισσότερων δηλώνουν την γήρανση και διάβρωση του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, το ενεργό πορώδες και η απορρόφηση νερού αρχίζουν να αυξάνονται, ειδικά μετά τους 30 κύκλους κρυστάλλωσης. Αντίθετα, η μονοαξονική αντοχή συμπίεσης και η αντοχή θλίψης μειώνονται. Γενικά, τα πειραματικά αποτελέσματα αποκαλύπτουν μία συγκεκριμένη τάση. Τα μάρμαρα που έχουν μικρούς κόκκους με ανώμαλα όρια (Sedef, Belevi) είναι ανθεκτικότερα από αυτά με μεγάλους κόκκους με ομαλά όρια (Mugla). Επίσης, τα μάρμαρα με περιορισμένη κατανομή μεγέθους πόρων έχουν μεγαλύτερη αντοχή κατά την κρυστάλλωση αλάτων.



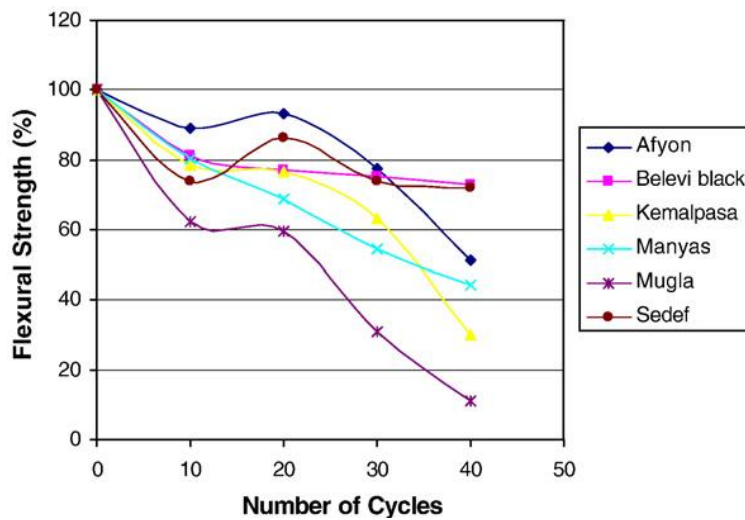
Σχ. 12. Μεταβολές του ενεργού πορώδους.⁹



Σχ. 13. Μεταβολές στην απορρόφηση νερού.⁹

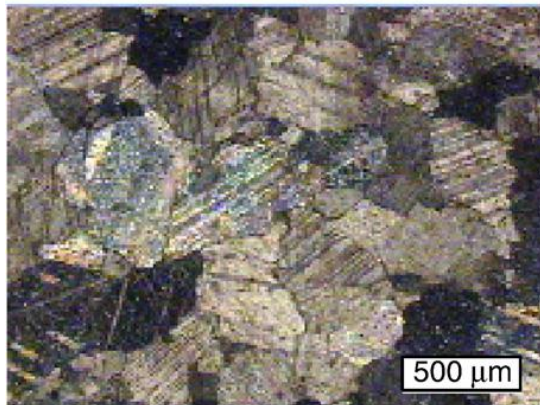


Σχ. 14. Μεταβολές στην μονοαξονική αντοχή συμπίεσης.⁹

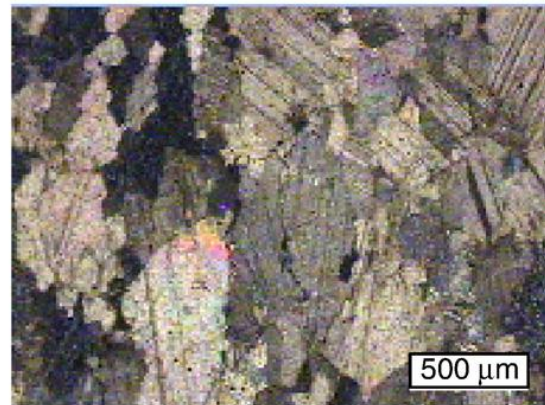


Σχ. 15. Μεταβολές στην αντοχή θλίψης.⁹

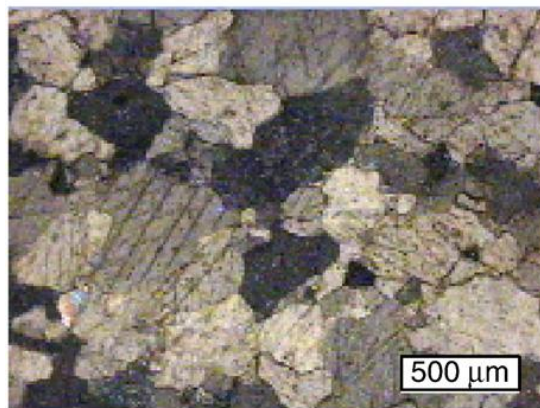
(a) Afyon marble



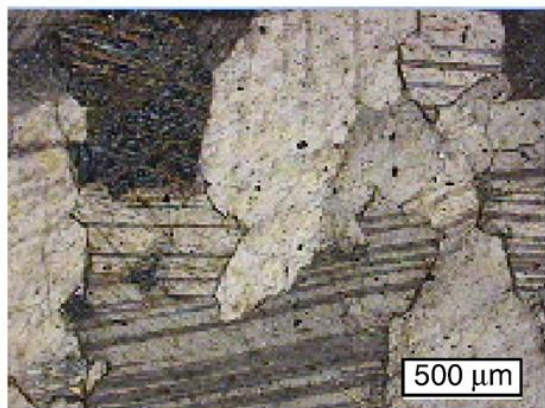
(b) Belevi black marble



(c) Kemalpasa marble



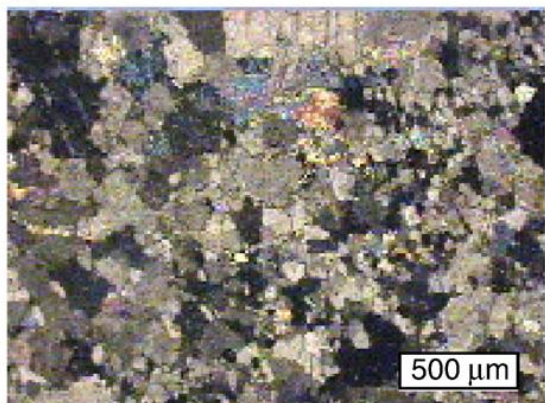
(d) Manyas marble



(e) Mugla marble

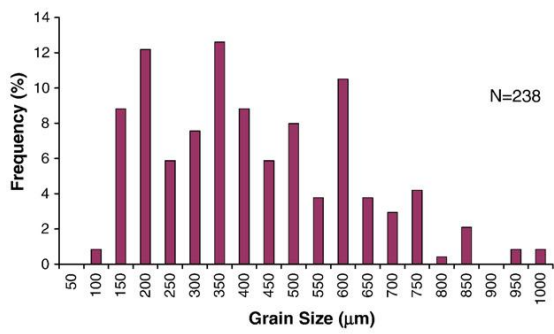


(f) Sedef marble

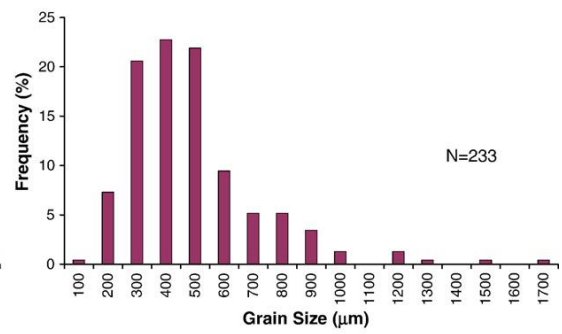


Εικόνα 9. Μικροφωτογραφίες που απεικονίζουν το μέγεθος και τα όρια των κόκκων των έξι μαρμάρων.⁹

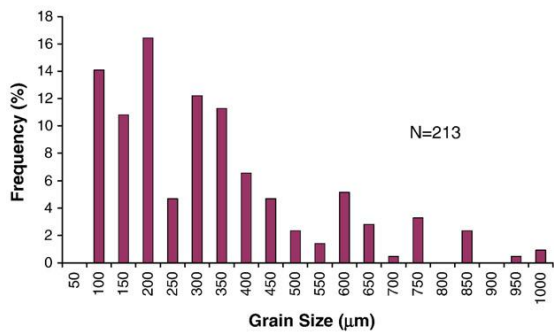
(a) Afyon marble



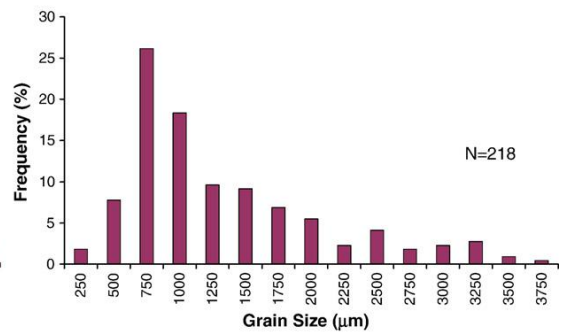
(b) Belevi black marble



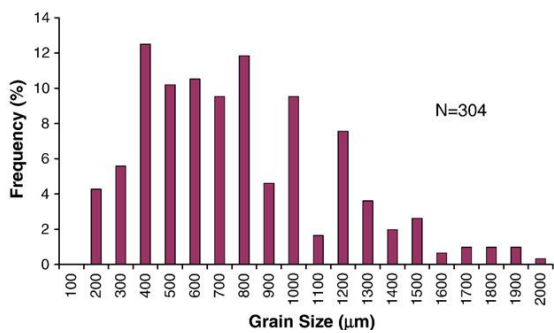
(c) Kemalpasas marble



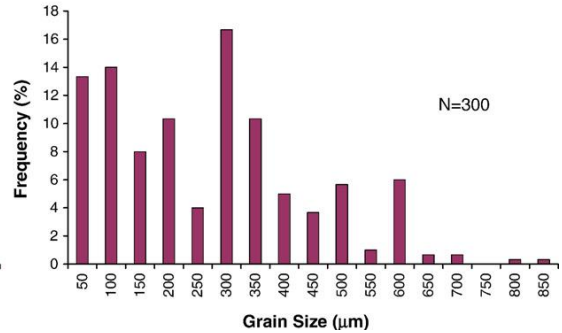
(d) Manyas marble



(e) Mugla marble



(f) Sedef marble



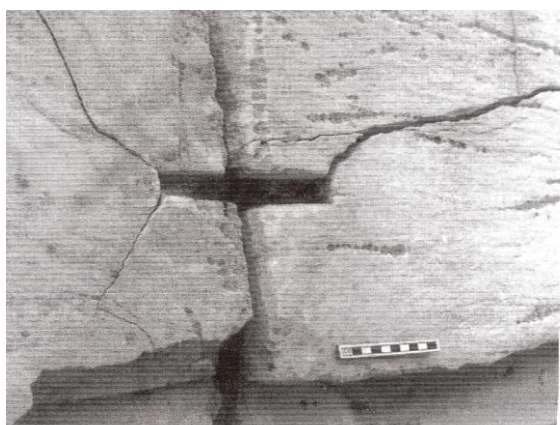
Σχ. 16. Κατανομή μεγέθους κόκκων για κάθε μάρμαρο. Το N είναι ο αριθμός των μετρήσεων.⁹

5.1.3 ΨΗΓΜΑΤΟΒΟΛΗ

Μία άλλη δράση μηχανικής φθοράς είναι η ψηγματοβολή. Μηχανικώς αιωρούμενα σωματίδια στον αέρα, διαμέτρου πάνω από 500nm, δηλαδή πάνω από τις κολλοειδείς διαστάσεις, βάλλονται από τους ανέμους πάνω στα αγάλματα και στους γλυπτούς διακόσμους, ως ένα είδος αμμοβολής, και προκαλούν αποξέσεις, ομαλοποιήσεις και εξαλείψεις κυρίως των εξωγλύφων. Το φαινόμενο είναι ένα από τα σημαντικότερα αίτια φθοράς, μαζί με την κρυστάλλωση του NaCl, στον Ναό του Ποσειδώνα στο Σούνιο.

5.1.4 ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΑΠΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΝΔΕΣΜΩΝ ΚΑΙ ΣΚΕΛΕΤΩΝ

Η δημιουργία προϊόντων διάβρωσης πάνω στην επιφάνεια των μετάλλων οδηγεί στην διόγκωσή τους. Αν η διόγκωση συμβαίνει στην επιφάνεια των μεταλλικών συνδέσμων, των γόμφων και των σκελετών που είχαν τοποθετηθεί στα μνημεία κατά την αρχική κατασκευή τους ή αργότερα για λόγους συντήρησης -δομικής ή επιφανειακής- ή αναστηλώσεων, τότε ασκούνται δυνάμεις στα συνδετικά και δομικά υλικά και σε ρηγμάτωση.



Εικόνα 10. Ρηγμάτωση μαρμάρου εξαιτίας διάβρωσης μεταλλικού συνδέσμου.¹



Εικόνα 11. Σύνδεσμος διπλού T, για τη στερέωση ενός ρηγματωμένου σφονδύλου κίονα του Παρθενώνα.¹

5.1.5 ΔΙΟΓΚΩΣΗ ΦΛΕΒΩΝ ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Οι αργιλοπυριτικές ενώσεις είναι αντιστρεπτές πηκτές, δηλαδή οι κρύσταλλοί τους απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού. Σε περιβάλλον χαμηλής υγρασίας, το νερό εξατμίζεται και οι ενώσεις μετατρέπονται σε σκόνη, ενώ όταν η υγρασία αυξηθεί ή όταν βρέξει, απορροφούν πάλι το νερό που έχασαν και διογκώνονται (κατά 0,03 – 0,3%). Η αυξομείωση όγκου οδηγεί σε κόπωση του υλικού και συνεπώς ρηγμάτωση.

5.1.6 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ

Η ανομοιογένεια στη σύσταση και στη μικροδομή των κόκκων των δομικών υλικών οδηγεί σε ρηγματώσεις λόγω διαφορετικής θερμικής διαστολής τους. Ακόμη πιο έντονο είναι το φαινόμενο στις επαφές διαφορετικών υλικών, είτε της ίδιας κατηγορίας είτε διαφορετικής, με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα την συνύπαρξη μεταλλικών συνδέσμων και φυσικών δομικών υλικών.

5.1.7 ΕΠΙΣΚΕΠΤΕΣ

Οι χιλιάδες ή τα εκατομμύρια των επισκεπτών προκαλούν με το βάρος τους φθορές (απώλεια υλικού) στις σκάλες και τα δάπεδα των μνημείων.

5.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ¹

5.2.1 ΞΗΡΗ ΚΑΤΑΚΑΘΙΣΗ – ΟΞΙΝΗ ΒΡΟΧΗ – ΟΞΙΝΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ

Κάθε χημική δράση προϋποθέτει την ξηρή ή υγρή κατακάλιση ρυπαντών, αφού αυτοί πρέπει να έρθουν σε επαφή με το υλικό.

Κατά την ξηρή κατακάλιση, αέριοι ρυπαντές συγκρατούνται (ροφώνται) από διάφορες επιφάνειες ή και αντιδρούν με υλικά (πέτρες, μάρμαρα). Η ξηρή κατακάλιση χαρακτηρίζεται από την «ταχύτητα κατακάλισης» (v):

$$v \text{ (m/s)} = \frac{\text{Ροή στην επιφάνεια } (\mu\text{g} / \text{m}^2 \text{ s})}{\text{Συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα } (\mu\text{g} / \text{m}^3)}$$

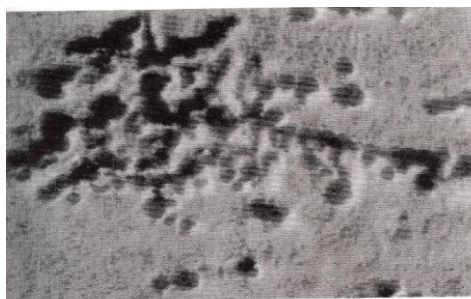
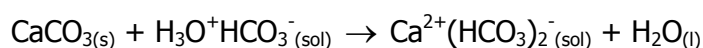
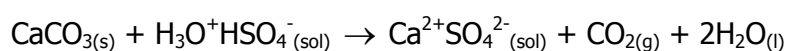
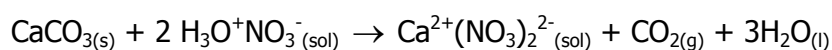
Οι ρυπαντές SO_x , NO_x , και CO_2 διαλύονται στο νερό της βροχής και σχηματίζουν τα αντίστοιχα οξέα $\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-$, $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$, $\text{H}_3\text{O}^+\text{HCO}_3^-$, δηλαδή την όξινη βροχή, η οποία δρα διαλυτικά στα τμήματα των μνημείων που βρέχονται από αυτήν. Πρόκειται για την διαδικασία υγρής κατακάλισης των αέριων ρυπαντών, η οποία χαρακτηρίζεται από τον «λόγο καθαρισμού» (w):

$$w = \frac{\text{Συγκέντρωση στο νερό της βροχής } (\text{mg} / \text{kg})}{\text{Συγκέντρωση στον αέρα } (\text{mg} / \text{kg})}$$

Λέγεται «λόγος καθαρισμού» γιατί με την όξινη βροχή ουσιαστικά καθαρίζεται η ατμόσφαιρα από τους αέριους ρυπαντές κατά την διάρκεια της βροχής και για αρκετές ώρες ή μέρες μετά από αυτήν. Είναι εύκολο να αντιληφθούμε ότι τα πρώτα λεπτά της βροχής είναι που καθαρίζουν την ατμόσφαιρα. Όσο η βροχόπτωση συνεχίζεται, το διάλυμα θειικού ($\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-$), νιτρικού ($\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$) και ανθρακικού ($\text{H}_3\text{O}^+\text{HCO}_3^-$) οξέος, που αποτελεί η όξινη βροχή, αραιώνει, μειώνονται οι διαλυμένες ουσίες, και γίνεται λιγότερο δραστικό, δηλαδή αλλάζει το pH. Βέβαια, το pH της όξινης βροχής δεν εξαρτάται μόνο από την διάρκεια και την ένταση της βροχόπτωσης, αλλά και από την τοπική ρύπανση. Επίσης, η δράση της δεν περιορίζεται στην επιφάνεια του υλικού. Εισχωρεί στο εσωτερικό του με απορρόφηση από το σύστημα πόρων και με τριχοειδή αναρρίχηση από το έδαφος.

Η διάβρωση των μνημείων από την όξινη βροχή, η οποία στην ουσία αποτελεί διάλυμα ρυπαντών (διάλυμα θειικού ($\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-$), νιτρικού ($\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$) και ανθρακικού ($\text{H}_3\text{O}^+\text{HCO}_3^-$) οξέος), είναι πολύ έντονη. Σίγουρα είναι εντονότερη και ταχύτερη από ό,τι η διάβρωσή τους από τους ίδιους ρυπαντές ως αέρια, δηλαδή κατά την ξηρή κατακρήνηση. Έτσι, τα NO_x και CO_2 ως αέρια, με ή χωρίς υγρασία, δεν προσβάλλουν δραστικά τις πέτρες και τα μάρμαρα. Αντίθετα, υπό την μορφή των αντίστοιχων οξέων τα διαλύουν. Το SO_2 με υγρασία προσβάλλει τα μάρμαρα (γυψοποίηση), αλλά ως θειικό οξύ στο νερό της βροχής τα προσβάλλει με ταχύτητα δέκα φορές μεγαλύτερη.

Μεταξύ ανθρακικών υλικών και οξέων που περιέχονται στην όξινη βροχή συντελούνται οι εξής αντιδράσεις:



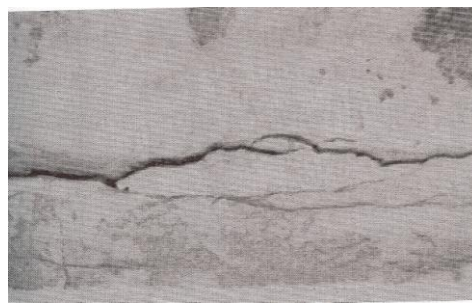
Εικόνα 12. Διάβρωση με βελονισμούς, κυψελοειδής φθορά.¹



Εικόνα 13. Διάβρωση με βελονισμούς, ζαχαροειδής φθορά.¹



Εικόνα 14. Διάβρωση με βελονισμούς, κυψελοειδής φθορά.¹



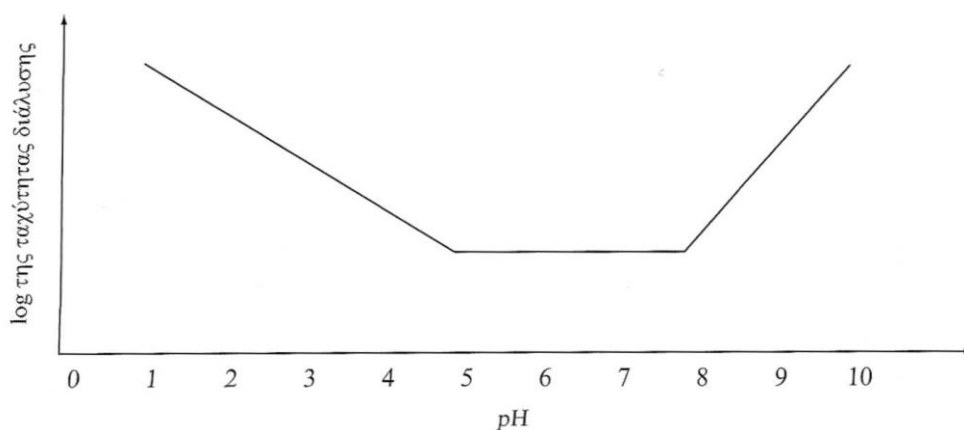
Εικόνα 15. Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.¹

Όλα τα είδη φυσικών υλικών προσβάλλονται από την όξινη βροχή. Βέβαια, ανάλογα με την σύστασή τους, το είδος της διάβρωσης και την ταχύτητά της, τα προϊόντα διάβρωσης είναι διαφορετικά. Τα ανθρακικά υλικά διαλύονται εξαιρετικά γρήγορα από την όξινη βροχή (πίνακας 3). Η όξινη προσβολή, δηλαδή, αφορά κυρίως τα ιζηματογενή πετρώματα (ανθρακικά), ασβεστόλιθους, ψαμμίτες με ασβεστοπυριτικό συνδετικό υλικό, και τα μεταμορφωσιγενή πετρώματα (μάρμαρα).

Πίνακας 3. Χρόνος ζωής σφαιρικών κόκκων διαμέτρου 1mm σε pH=5 στους 25°C.¹

Μητρικό υλικό	Τύπος	Χρόνος ζωής (Χρόνια)
Χαλαζίας	SiO ₂	3,4 · 10 ⁷
Μοσχοβίτης	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	6,9 · 10 ⁵ 6,0 · 10 ⁵
Βιοτίτης		
Ορθόκλαστο		
Αλβίτης	KAlSi ₃ O ₈ NaAlSi ₃ O ₈	4,4 · 10 ⁵ 2,1 · 10 ⁵
Ανορθίτης		
Διοψίδιος (Πυρόξενος)	CaAl ₂ SiO ₆	1,9 · 10 ⁵
Φορστερίτης (Ολιβίνης)	CaMgSi ₂ O ₆	6,7 · 10 ³
Δολομίτης	Mg ₂ SiO ₄	3,1 · 10 ³
Ασβεστίτης	CaCO ₃ ·MgCO ₃	1,7
Ασβεστίτης	CaCO ₃	0,6

Σημειώνεται ότι τα ανθρακικά υλικά περιέχουν κυρίως ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) με την μορφή ασβεστίτη (εξαγωνικό σύστημα) και αραγωνίτη (ρομβικό) ή βατερίτη (με έξι κρυσταλλικά νερά, μονοκλινές), των οποίων η ταχύτητα διάλυσης είναι διαφορετική: ασβεστίτης) βατερίτης) αραγωνίτης) πεντελικό μάρμαρο.



Σχ. 17. Εξάρτηση της ταχύτητας διάλυσης από το pH.¹

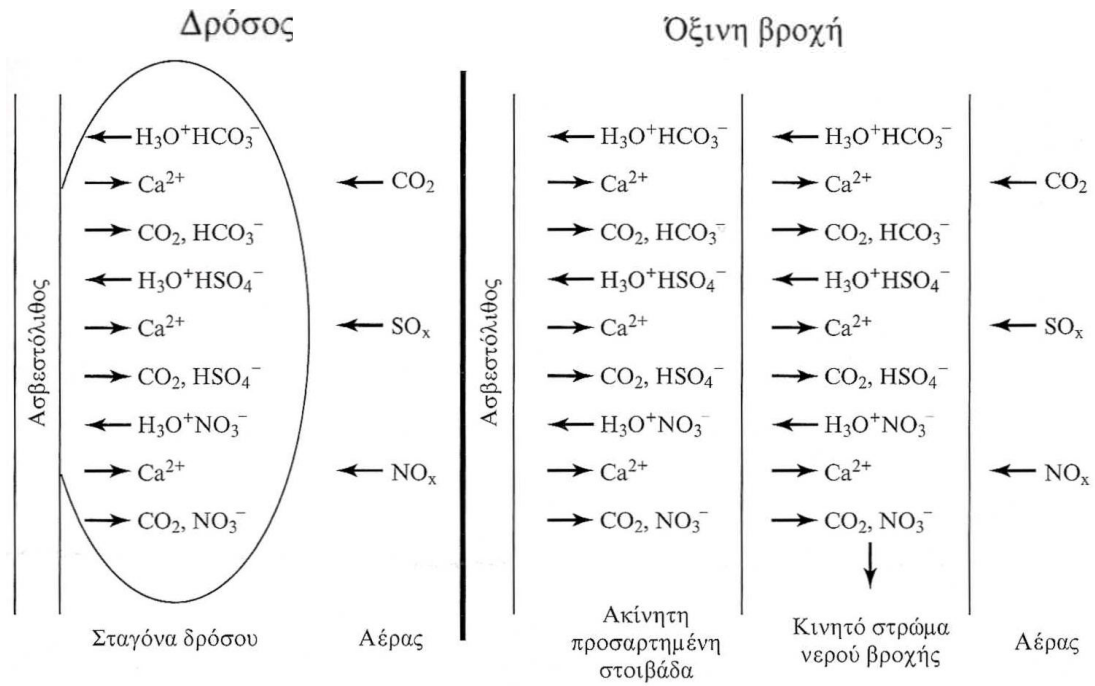
Με αύξηση της τιμής του pH (ελάττωση της οξύτητας) μέχρι 5, ελαττώνεται η ταχύτητα διάλυσης (σχήμα 17). Μεταξύ pH 5 και 8 η ταχύτητα διάλυσης παραμένει σχεδόν σταθερή. Η απότομη κάμψη της η ταχύτητας διάλυσης των φυσικών υλικών για τιμή $\text{pH} \approx 5$ οφείλεται στη μερική πραγματοποίηση της αντίστροφης δράσης:

$$\text{Ca}^{2+}(\text{HCO}_3)_2(\text{sol}) \Leftrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}).$$

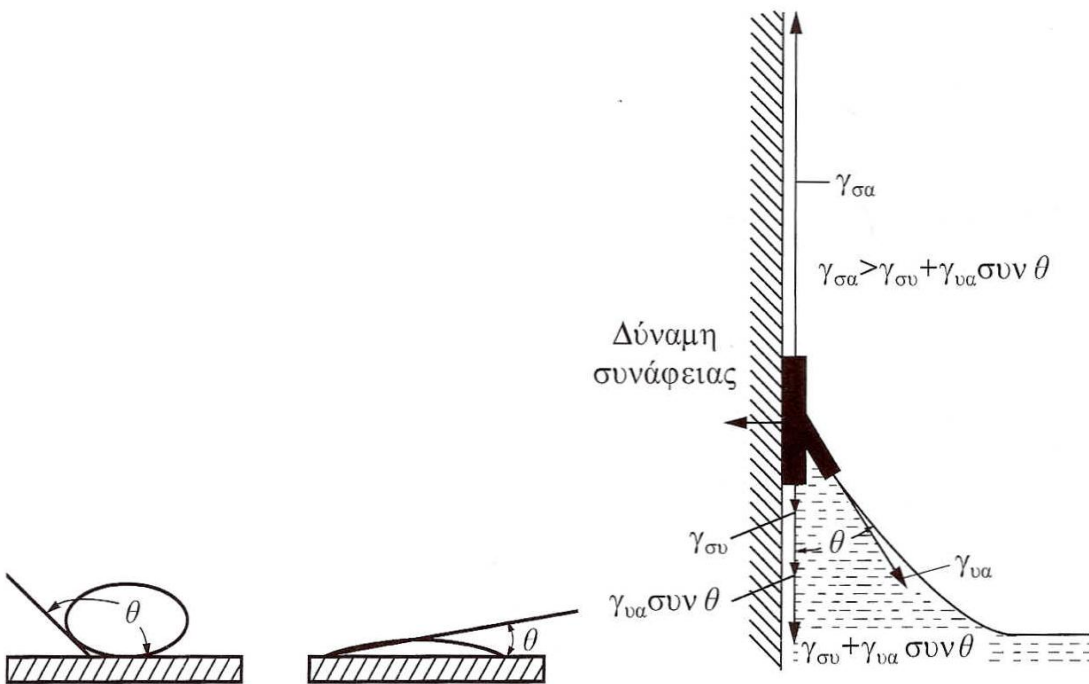
Στην περίπτωση δρόσου, οι υδρατμοί υγροποιούνται σε ορισμένα σημεία της επιφάνειας του υλικού, συνήθως σε ενεργά κέντρα. (Αυτό ευνοεί τη μορφή διάβρωσης με βελονισμούς.) Κάθε σταγόνα αποτελεί μια τοπική ακίνητη προσαρτημένη στιβάδα νερού, που μέσα της έχουν διαχυθεί οι ρυπαντές SO_x , NO_x , και CO_2 κι έχουν σχηματίσει τα αντίστοιχα οξέα (σχήμα 18). Η προσαρτημένη στιβάδα συγκρατείται από ακόρεστες δυνάμεις συνοχής κι εξαιτίας των δίπολων μορίων του νερού. Αν το διάλυμα αυτό διαβρέχει το υλικό, η σταγόνα θα είναι σχεδόν επίπεδη. Αν δεν τον διαβρέχει, θα είναι σαν σφαίρα (σχήμα 19). Η συνθήκη διαβροχής είναι $\gamma_{\text{σα}} > \gamma_{\text{συ}} + \gamma_{\text{υα}} \sin \theta$, όπου $\gamma_{\text{σα}}$, $\gamma_{\text{συ}}$, $\gamma_{\text{υα}}$: διεπιφανειακή τάση στερεού-αέρα, υγρού-αέρα, υγρού-αέρα και θ : οξεία γωνία υγρού-στερεού. Για τη μη διαβροχή ισχύει $\gamma_{\text{σα}} < \gamma_{\text{συ}} + \gamma_{\text{υα}} \sin \theta$, όπου θ : αμβλεία γωνία υγρού-στερεού (σχήμα 20). Ανεξάρτητα από το σχήμα της σταγόνας, αυτή κορεννύεται στα παραπάνω οξέα, που αρχίζουν την διάλυση του πετρώματος.

Υπό τις συνθήκες αυτές ιόντα του κρυστάλλου θα διαχυθούν μέσα στη σταγόνα και θα παραμείνουν σ' αυτήν, οπότε το νερό της θα κορεστεί σε ιόντα και δεν θα μπορεί να διαλυθεί άλλο πέτρωμα. Έτσι, με την εξάτμιση του νερού, θα αποβληθούν τα άλατα. Το φαινόμενο είναι εντονότερο και ταχύτερο, όσο η διαβροχή του υλικού από το νερό είναι μεγαλύτερη, γιατί το τοπικό ποσό του νερού είναι μικρότερο, σε σχέση με εκείνο της μη διαβροχής, και καλύπτει μεγαλύτερη επιφάνεια μετάλλου. Αν τα οξέα εξαντληθούν, τροφοδοτούνται με νέους ρυπαντές από τον αέρα.

Στην περίπτωση της όξινης βροχής, υπάρχει πάλι μια ακίνητη προσαρτημένη στιβάδα διαλύματος ρυπαντών, αλλά η εναλλαγή της δεν επιτρέπει τον κορεσμό σε προϊόντα διάβρωσης. Επομένως, η δράση είναι ταχύτερη και διαρκεί όσο και η βροχή. Ένα κινητό στρώμα νερού, που γλιστρά πάνω στην προσαρτημένη στιβάδα ανανεώνει τα οξέα και απομακρύνει τα προϊόντα διάβρωσης.



Σχ. 18. Σχηματική αναπαράσταση της όξινης προσβολής φυσικών υλικών. Στον αέρα υπάρχουν επίσης O_2 και N_2 , που διαχέονται. Το O_2 δρα έμμεσα: $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$.¹



Σχ. 19. Αναπαράσταση της μη διαβροχής (αριστερά) και της διαβροχής (δεξιά) επίπεδης επιφάνειας από σταγόνα.¹

Σχ. 20. Αναπαράσταση του μεγέθους και της κατεύθυνσης των δυνάμεων γ_{sa} , γ_{su} , γ_{va} και της γωνίας θ σε περίπτωση διαβροχής.¹

Οι δράσεις των τριών οξέων, που περιέχονται στην όξινη βροχή, πραγματοποιούνται με ορισμένη σειρά και με διαφορετική ταχύτητα. Για την σειρά εξετάζουμε το χημικό δυναμικό.

Η ταχύτητα και το ποσοστό των προϊόντων εξαρτάται από την ισχύ των οξέων. Το νιτρικό και το θειικό οξύ είναι ισχυρότερα από το ανθρακικό οξύ, δηλαδή για την ίδια συγκέντρωση οξέων η συγκέντρωση \Rightarrow ενεργότητα των H_3O^+ (μέτρο της ισχύος) και των αρνητικών ιόντων τους είναι μεγαλύτερη για τα πρώτα, παρά για το δεύτερο.

Ωστόσο, εξαρτάται και από την συγκέντρωση \Rightarrow ενεργότητα των οξέων. Η συγκέντρωσή τους είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης των αντίστοιχων ρυπαντών στον αέρα. Η μεγαλύτερη είναι του CO_2 ($\approx 0,3 \text{ ‰}$), μετά των NO_x ($\approx 120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) και τέλος του SO_2 ($\approx 90 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Οι ενεργότητες αλληλοεπηρεάζονται.

Τέλος, η ταχύτητα και το ποσοστό των δράσεων εξαρτώνται επίσης από την διαλυτότητα των προϊόντων. Παρά την ανανέωση του κινητού στρώματος κατά την όξινη βροχή, η μικρή διαλυτότητα του προϊόντος δυσκολεύει την διάλυση, αυτή σταματά όταν η ακίνητη στιβάδα κορεστεί ως προς το συγκεκριμένο προϊόν (σταματήσει η βροχή) ή κορεστούν οι σταγόνες της δρόσου. Οι διαλυτότητες των προϊόντων είναι: 2,66g/ml για το $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 1,2g/ml για το $Ca(NO_3)_2$, 2,2g/ml για το $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ και $1,4 \cdot 10^{-5}$ g/ml για τον ασβεστίτη ($CaCO_3$). Οι διαλυτότητες επίσης αλληλοεπηρεάζονται.

Εάν συνδυαστούν οι τρεις παράγοντες και υπολογιστεί το χημικό δυναμικό των τριών δράσεων προκύπτει:

$$\mu_{\text{διαλ. προς } Ca^{2+} (NO_3)_2^{2-}} \rangle \mu_{\text{διαλ. προς } Ca^{2+} (HSO_4)_2^{2-}} \rangle \mu_{\text{διαλ. προς } Ca^{2+} (HCO_3)_2^{2-}}$$

Επομένως, το κινητό στρώμα της βροχής περιέχει πολλά ιόντα ασβεστίου που αντιστοιχούν στα νιτρικά ιόντα, λιγότερα ιόντα ασβεστίου που αντιστοιχούν στα όξινα θειικά ιόντα και ακόμη λιγότερα ιόντα ασβεστίου που αντιστοιχούν στα όξινα ανθρακικά ιόντα. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση της δρόσου.

Όταν η βροχή σταματήσει, παραμένει η ακίνητη προσαρτημένη στιβάδα κι αρχίζει η εξάτμιση του νερού της. Κατά την κρυστάλλωση των αλάτων ισχύει η σειρά διαλυτότητας. Πρώτα και σε μεγαλύτερο ποσοστό αποβάλλεται ανθρακικό ασβέστιο (ανακρυστάλλωση), το οποίο, αν η ταχύτητα εξάτμισης του νερού είναι μικρή, αποκτά την μορφή αραγωνίτη. Στη δεύτερη φάση, ταυτόχρονα ή χωριστά (ανάλογα με τη συγκέντρωση των SO_x και NO_x), αποβάλλεται γύψος, νιτρικό ασβέστιο και νιτρικό ασβέστιο με τέσσερα μόρια νερού.

Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση δρόσου.

Το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης γίνεται πιο επίμονο και άρα το αποτέλεσμα του πιο εμφανές, όπου το βρόχινο νερό λιμνάζει. Αυτό συμβαίνει σε οριζόντιες επιφάνειες, σε εσοχές γλυπτών κ.α.

Στους κρυστάλλους από ανακρυστάλλωση, πριν την επόμενη βροχή, κατακάθονται και αναμιγνύονται αιωρούμενα σωμάτια που λερώνουν την επιφάνεια, οπότε σχηματίζεται η μαύρη κρούστα. Η επόμενη βροχή διαλύει τα νιτρικά και θειικά άλατα, όχι όμως και όλον τον ασβεστίτη ή αραγωνίτη που κρυσταλλώθηκε. (Η διαδικασία παρουσιάζεται λεπτομερέστερα στο κεφάλαιο 4.)

Στην περίπτωση δρόσου δεν πραγματοποιείται τέτοια διάλυση και απομάκρυνση.

Είναι φανερό ότι αυτές οι χημικές δράσεις την όξινης βροχής εκδηλώνονται με μεγαλύτερη ταχύτητα στις αταξίες δομής (ενεργά κέντρα), με αποτέλεσμα να εξαλείφουν τις εξώγλυφες λεπτομέρειες των επιφανειών.

5.2.2 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ

Το ποσοστό της αντίστροφης δράσης εξαρτάται από την ένταση της βροχής και από τη συγκέντρωση σε αυτήν ατμοσφαιρικού CO_2 με την μορφή HCO_3^- ή CO_3^{2-} . Πέρα από το pH 8, προς την αλκαλική περιοχή, η ταχύτητα διάλυσης αυξάνεται πολύ. Η αύξηση οφείλεται στη μετατροπή: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_3^{2-}$. Το Ca(OH)_2 είναι πιο ευδιάλυτο από το CaCO_3 και συνεπώς θα έπρεπε να ευνοείται η προς τα αριστερά δράση. Η μεγάλη συγκέντρωση OH^- όμως, δηλαδή το υψηλό pH, εν μέρει την αντιστρέφει.

Για παράδειγμα το pH της βροχής στην Αθήνα κυμαίνεται μεταξύ 4,5 και 5,5 (ή 5 και 6), άρα σπάνια πραγματοποιείται η δράση αυτή από την βροχή. Αντίθετα, στην περιοχή της Ελευσίνας, εξαιτίας των αλκαλικών αιωρούμενων σωματιδίων τσιμέντου από το εργοστάσιο παραγωγής του, η βροχή είναι αλκαλική.

5.2.3 ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΑΠΟ Cl^-

Σε όλα τα μέρη της ηπειρωτικής Ελλάδας και βέβαια των νησιών που δεν απέχουν πολλά χιλιόμετρα από την θάλασσα, κυκλοφορούν στον αέρα σταγονίδια διαλύματος ή και σκόνης χλωριούχου νατρίου. Με υγρή κατακάλιση, φτάνουν στην επιφάνεια

των μνημείων όπου ασκούν διαλυτική δράση: $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{Na}^+\text{Cl}^-_{(sol)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}\text{Cl}_2^{2-}_{(sol)} + \text{Na}_2^{2+}\text{CO}_3^{2-}_{(sol)}$

5.2.4 ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΑΠΟ ΥΔΡΟΘΕΙΟ

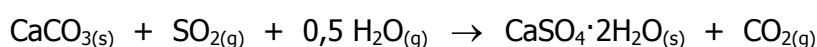
Επίσης, το υδρόθειο φθείρει τα ανθρακικά υλικά: $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2^{2+}\text{S}^{2-}_{(sol)} \rightarrow \text{CaS}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Δηλαδή, από την μετατροπή του CaCO_3 σε CaS καταστρέφεται η επιφάνεια και κυρίως τα εξώγλυφα των αγαλμάτων και των γλυπτών διακόσμων.

5.2.5 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ

Ορισμένες προσμείξεις σε πετρώματα, όπως είναι οι ενώσεις σιδήρου ή , γενικά, οι θειούχες ενώσεις, οξειδώνονται από το οξυγόνο του αέρα. Έτσι, στην περίπτωση προσμείξεων σιδηροπυρίτη FeS_2 , όπως στα μάρμαρα και στον βιοτίτη, σχηματίζεται οξειδίο και υδροξείδιο του σιδήρου που χρωματίζει την επιφάνεια καστανέρυθρη, ενώ η οξείδωση πρόσμειξης MnS χρωματίζει την επιφάνεια μαύρη, από το MnO_2 . Εκτός από τον χρωματισμό, οι οξειδώσεις αυτές συνεπάγονται συνήθως διόγκωση, προκαλούν μικρορηγματώσεις και λύση της συνοχής των κρυστάλλων ή των στρωμάτων.

5.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ. ΘΕΙΩΣΗ – ΓΥΨΟΠΟΙΗΣΗ^{1,10,11, 12}

Η γυψοποίηση είναι η πιο καταστρεπτική διαβρωτική διαδικασία που μπορεί να υποστεί ένα ανθρακικό υλικό. Αυτό επειδή είναι συνεχής και συμβαίνει ακόμη και στο εσωτερικό των μουσείων, εφόσον στην ατμόσφαιρα υπάρχει SO_x. Πρόκειται λοιπόν για την επίδραση του ατμοσφαιρικού ρυπαντή SO_x με υγρασία σε ανθρακικά πετρώματα και μάρμαρα, σε μέρη που δεν βρέχονται από το νερό της βροχής, ή στο μεσοδιάστημα δύο βροχοπτώσεων:

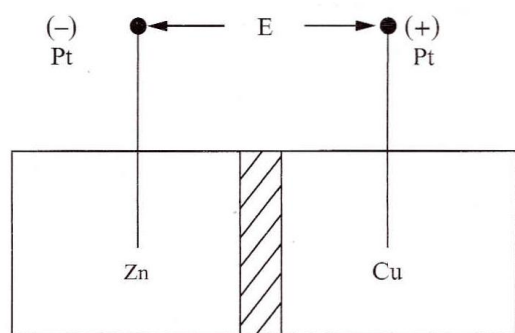
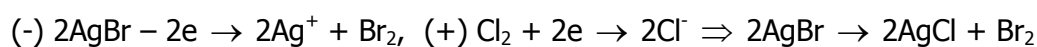
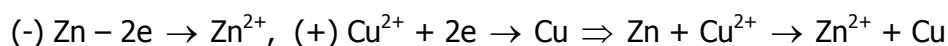


Η γυψοποίηση είναι ηλεκτροχημική και όχι χημική δράση. Η διάκριση των δύο κατηγοριών και η αναλυτική μελέτη του μηχανισμού της πρώτης έγινε από τον Wagner αρχικά για τα μέταλλα. Ο Σκουλικίδης δέχτηκε και απέδειξε, ότι ο ίδιος μηχανισμός δρα και στα ανθρακικά υλικά και τα μάρμαρα.

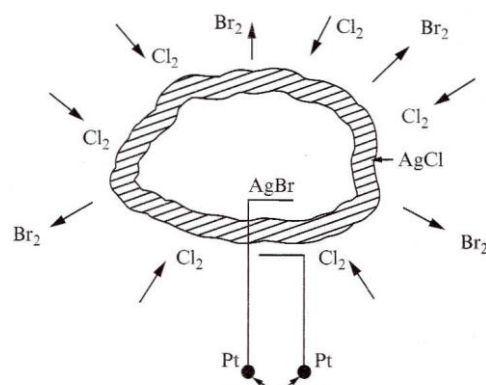
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να γίνει η διάκριση των δύο διεργασιών. Κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις συμμετέχει ηλεκτρικό ρεύμα με τη μορφή ροής ηλεκτρονίων, είτε από αποκατάσταση γαλβανικού στοιχείου, είτε από εξωτερική επιβολή. Αυτό δεν φαίνεται να συμβαίνει στις χημικές δράσεις. Ωστόσο, σε όλες τις χημικές δράσεις υπάρχει ένα οξειδοαναγωγικό στάδιο κατά το οποίο ανταλλάσσονται ηλεκτρόνια ανάμεσα σε αρχικά, ενδιάμεσα και τελικά σώματα.

Για να κατανοηθεί αυτή η διαφοροποίηση θα διευκρινίσουμε τι είναι ένα γαλβανικό στοιχείο. Γαλβανικό στοιχείο είναι διάταξη που αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (αέρια, υγρά, μεσόμορφα, στερεά, διαλύματα, κολλοειδή, πλάσμα), τα οποία είναι ή γίνονται αγωγοί ηλεκτρονίων, και από έναν ηλεκτρολύτη (αέρια, υγρά κ.λπ.), που είναι ή γίνεται αγωγός ιόντων. Τα ηλεκτρόδια βυθίζονται στον ηλεκτρολύτη ή σε χωριστούς ηλεκτρολύτες, με διαχωριστικό διάφραγμα ή σύνδεσμο. Είναι πηγή συνεχούς ρεύματος. Αν τα ηλεκτρόδια συνδεθούν με ένα ηλεκτρονικό βολτόμετρο αντιστάθμισης, με την βοήθεια αδρανών μεταλλικών καλωδίων, λ.χ. λευκόχρυσου (Pt), θα πιστοποιηθεί η ύπαρξη δυναμικού του γαλβανικού στοιχείου. Στον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου (άνοδος) πραγματοποιείται οξείδωση, δηλαδή απομάκρυνση ηλεκτρονίων, ενώ στον θετικό (κάθοδος) πραγματοποιείται αναγωγή, δηλαδή πρόσληψη ηλεκτρονίων.

Στα σχήματα 21 και 22 απεικονίζονται δύο παραδείγματα γαλβανικών στοιχείων, στις ανόδους και καθόδους των οποίων συμβαίνουν τα εξής:



Σχ. 21. Εμφάνιση διαφοράς δυναμικού κατά την αντίδραση δύο στερεών.¹



Σχ. 22. Εμφάνιση διαφοράς δυναμικού κατά την αντίδραση αερίου με στερεό.¹

Μετά από τα παραπάνω οι χημικές και οι ηλεκτροχημικές δράσεις διαφοροποιούνται ως εξής:

α) Κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις στα γαλβανικά στοιχεία, τα ηλεκτρόνια που αποσπώνται από μία ουσία (οξειδωση), απομακρύνονται από το σύστημα προς την κατανάλωση κι επιστρέφουν από αυτήν για την πραγματοποίηση της αναγωγής της άλλης ουσίας.

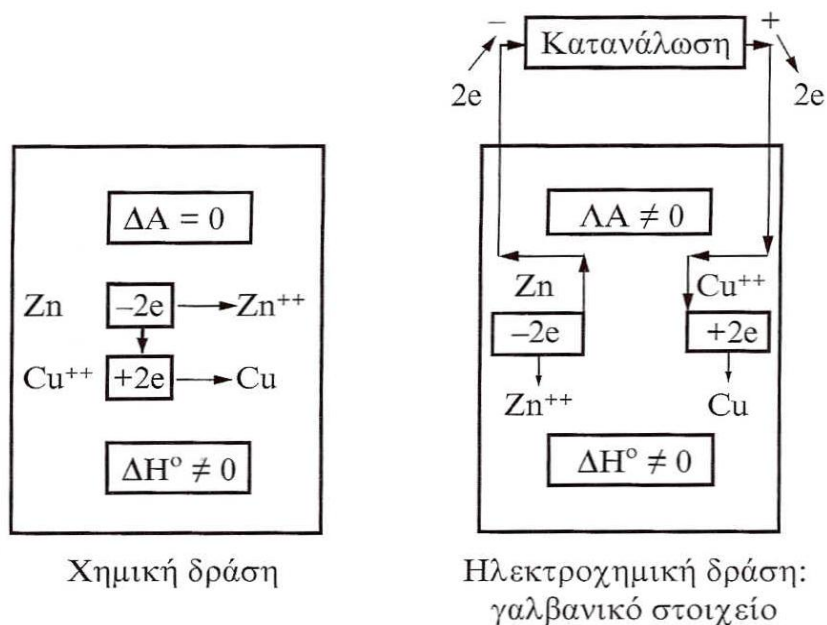
β) Κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις παράγεται ή απορροφάται ηλεκτρικό έργο, ενώ κατά τις χημικές παράγεται ή απορροφάται θερμική, ηλεκτρομαγνητική κ.λπ. ενέργεια.

γ) Τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών δράσεων παράγονται στην περιοχή των ηλεκτροδίων, ενώ κατά τις χημικές δράσεις δημιουργούνται σε πολλά σημεία του συστήματος, γιατί βρίσκονται σε ανάμιξη.

δ) Στις διατάξεις των γαλβανικών στοιχείων αποκλείεται η απ' ευθείας χημική δράση. Με τέτοιου είδους διατάξεις, κάθε χημική αντίδραση μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτροχημική.

Αφού στον κρύσταλλο (ασβεστόλιθος, μάρμαρο) γίνονται οξειδώσεις, αυτός θα αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου (άνοδος), και το διαβρωτικό περιβάλλον θα αποτελεί τον θετικό πόλο (κάθοδος).

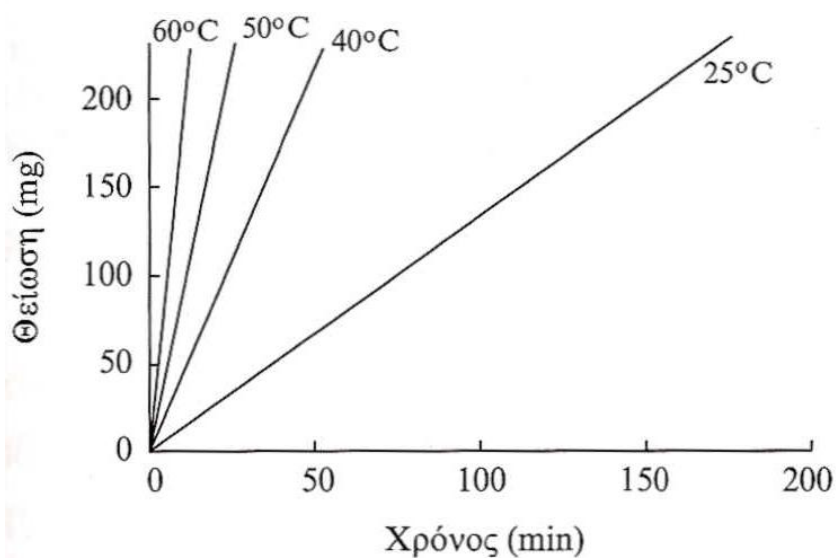
Δυναμικό διάβρωσης λέγεται το ολικό δυναμικό που δημιουργείται ανάμεσα στον κρύσταλλο και στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η εργαστηριακά μετρούμενη τιμή του ενισχύεται σημαντικά από την υγρασία της ατμόσφαιρας. Επίσης, το δυναμικό διάβρωσης ενισχύεται και από την ύπαρξη τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Τέτοια προκύπτουν από μεταλλική πρόσμιξη ανοδικότερου ή καθοδικότερου μετάλλου ή παθητικότερου μετάλλου ή από μη μεταλλική ακαθαρσία. Ακόμη από γεωμετρική ή ενδόκοκκη αταξία δομής και από διαφορικό αερισμό.



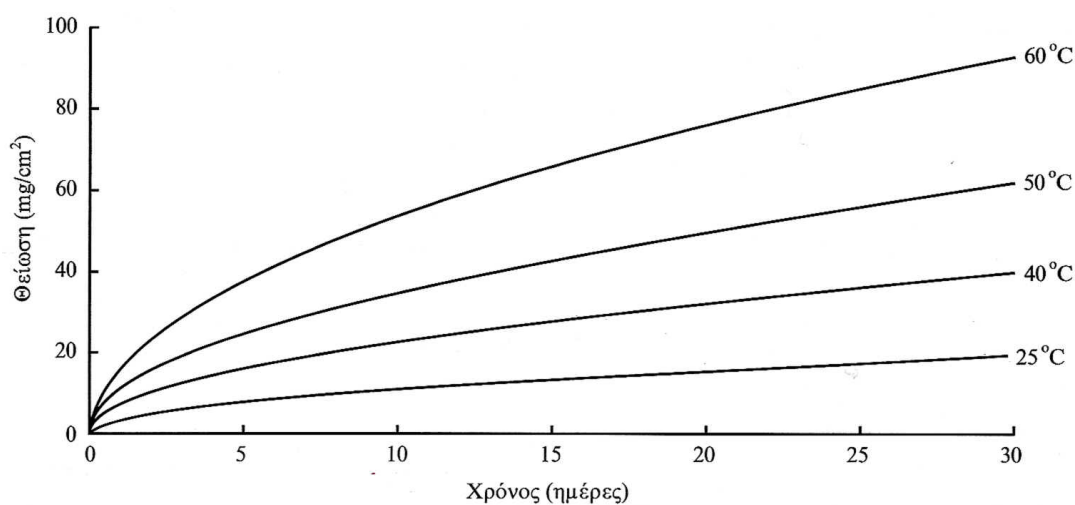
Σχ. 23. Σχηματική παράσταση για τη διαφοροποίηση χημικής και ηλεκτροχημικής δράσης.¹

Για την αποκάλυψη του μηχανισμού γυψοποίησης καθιερώθηκαν οι εξής συνθήκες: 25°C και ροή 50% SO₂ + 50% αέρας + υγρασία στους 25°C. Αυτό έγινε επειδή ο γύψος διασπάται σε θερμοκρασίες πάνω από 128°C ή και σε ακόμη χαμηλότερες, ενώ πάνω από 85% SO₂ ο μηχανισμός αλλάζει. Αποδείχτηκε ότι μέχρι πάχος γύψου περίπου 300Å ισχύει ευθύγραμμη χρονική εξέλιξη: $\gamma = Kt$ (όπου γ : πάχος ή βάρος ή % γύψος ή θειωμένα προϊόντα /cm² επιφάνειας, t : χρόνος και K : σταθερά της ταχύτητας), με ενέργεια ενεργοποίησης περίπου 14 Kcal/mol ή 59 KJ/mol.

Αντίθετα, για πάχος πάνω από 300Å ισχύει παραβολική χρονική εξέλιξη ($y^2=Kt$), με ενέργεια ενεργοποίησης περίπου 18 Kcal/mol ή 75 KJ/mol (σχήματα 24 και 25).



Σχ. 24. Χρονική εξέλιξη γυψοποίησης μέχρι τα 300Å, για επιφάνεια σκόνης μαρμάρου $3,3m^2$.¹



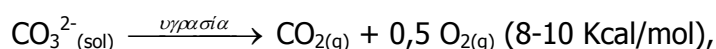
Σχ. 25. Χρονική εξέλιξη της γυψοποίησης για πάχος γύψου πάνω από τα 300Å σε δοκίμιο μαρμάρου.¹

Ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί το βραδύτερο στάδιο μιας αντίδρασης και συνεπώς όλη η αντίδραση. Η τιμή της προκύπτει από μετρήσεις της ταχύτητας την αντίδρασης. Η ανά γραμμομόριο ενέργεια ενεργοποίησης είναι κβαντισμένη. Γι' αυτό η τιμή της

μπορεί να οδηγήσει στην πρώτη εικασία για το είδος του βραδύτερου σταδίου, αν είναι πραγματική και όχι φαινόμενη (μικτή).

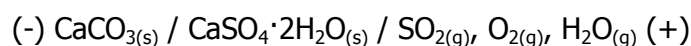
Έτσι, αν το βραδύτερο στάδιο είναι χημικό (ιοντοποίηση ή διάσπαση μορίων, περίπλοκων ιόντων ή ριζών), η τιμή της είναι πάνω από 20Kcal/mol \approx 84KJ/mol. Αν το βραδύτερο στάδιο είναι φυσικό, η τιμή της είναι κάτω από 20Kcal/mol. Στην τελευταία περίπτωση, για τιμή μεταξύ 19Kcal/mol \approx 79KJ/mol και 16Kcal/mol \approx 67KJ/mol, βραδύτερο στάδιο θα είναι η διάχυση ιόντων ή μορίων σε στερεή κατάσταση, μεταξύ 0,33T - 0,67T του σημείου τήξης του στερεού, όπου αυτά γίνονται ευκίνητα. Η διάχυση αυτή μπορεί να γίνει και σε συνηθισμένη θερμοκρασία, αν προσφερθεί ενέργεια άλλης μορφής, ισοδύναμη με την θερμική (ηλεκτρική ή ηλεκτρομαγνητική): έτσι, για δυναμικό γαλβανικού στοιχείου 400mV – 1500mV, έχουμε στην συνηθισμένη θερμοκρασία διάχυση, όπως και στις θερμοκρασίες 0,33T - 0,67T.

Σχετικά με την πρώτη ευθύγραμμη φάση της γυψοποίησης: Η τιμή 14 Kcal/mol είναι φαινόμενη (μικτή). Πάντως, επειδή είναι μικρότερη από 20 Kcal/mol, δεν μπορεί το βραδύτερο στάδιο να είναι χημικό, ούτε και η διάχυση να είναι σε στερεή κατάσταση ή σε αέρια. Αντίθετα, ανταποκρίνεται σε εκρόφιση του:



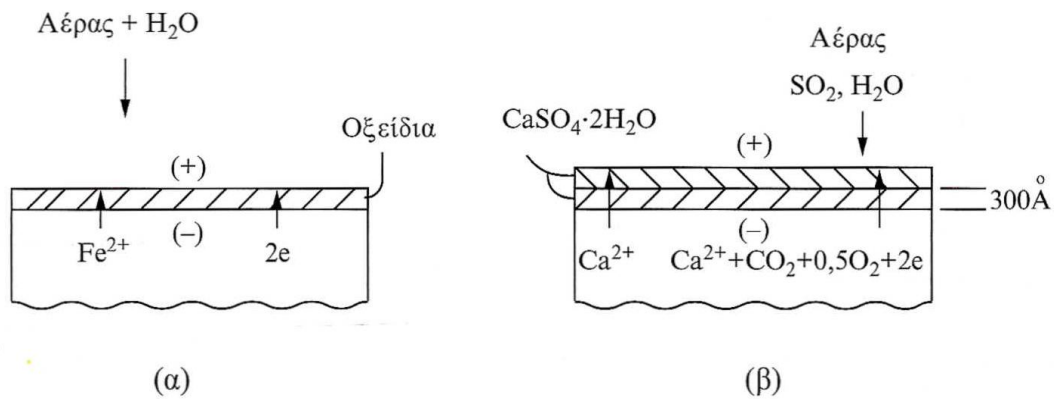
από τη διεπιφάνεια $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{sol})$ και τη διάχυσή του, υπό την επίδραση του γαλβανικού στοιχείου (4 – 6 Kcal/mol). Αν προσθέσουμε τους μέσους όρους των δύο, έχουμε περίπου 14 Kcal/mol.

Σχετικά με την δεύτερη παραβολική φάση της γυψοποίησης: Η τιμή 18 Kcal/mol για την ενέργεια ενεργοποίησης φαίνεται να είναι η πραγματική και να σημαίνει διάχυση ιόντων σε στερεή κατάσταση. Επειδή το φαινόμενο πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, θα πρέπει μια άλλη μορφή ενέργειας να δημιουργεί τις προϋποθέσεις. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο μεταξύ πέτρας (αρνητικός πόλος), γύψου (ηλεκτρολύτης) και ρυπασμένου με SO_2 υγρού αέρα (θετικός πόλος):



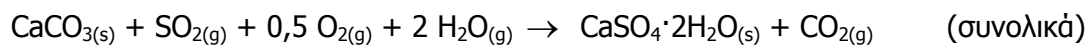
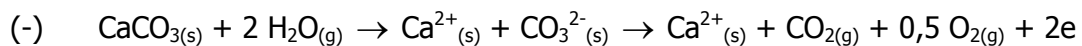
Αν υπολογίσει κανείς το κανονικό δυναμικό αυτού του γαλβανικού στοιχείου, με τη βοήθεια του χημικού δυναμικού, βρίσκει: $E_0 = - \Delta\mu / n_e F = 1500\text{mV}$, όπου E_0 το κανονικό δυναμικό σε 25°C και 1atm, $\Delta\mu$ η μεταβολή του χημικού δυναμικού. Αλλά και αν δεχτεί κανείς, αντί $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2$, το SO_3 , το δυναμικό είναι περίπου 1100mV. Τα δυναμικά αυτά επαρκούν για να οδηγήσουν ιόντα σε άτακτες παραπλεγματικές θέσεις και να τα υποχρεώσουν σε διάχυση σε στερεή κατάσταση.

Η διάχυση κάποιων από τα ιόντα Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} θα μπορούσε να ήταν το βραδύτερο στάδιο. Σύμφωνα με τη θεωρία της αταξίας (ατέλειες Frenkel) σε παραπλεγματικές θέσεις μεταναστεύουν και συνεπώς διαχέονται τα μικρότερα ιόντα. Στην περίπτωση που μελετάμε, αυτά είναι τα Ca^{2+} .



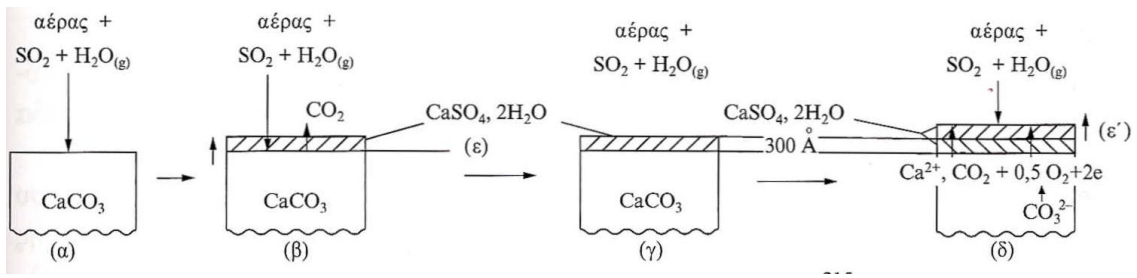
Σχ. 26. Οι δράσεις στο γαλβανικό στοιχείο.¹¹

Δηλαδή τα ιόντα ασβεστίου διαχέονται μέσα από τα στρώματα του γύψου προς την ατμόσφαιρα, με παράλληλη μετανάστευση ηλεκτρονίων. Έτσι οι ηλεκτροχημικές δράσεις είναι:



Στο διάγραμμα του σχήματος 27 φαίνεται η συνολική χρονική εξέλιξη της θείωσης.

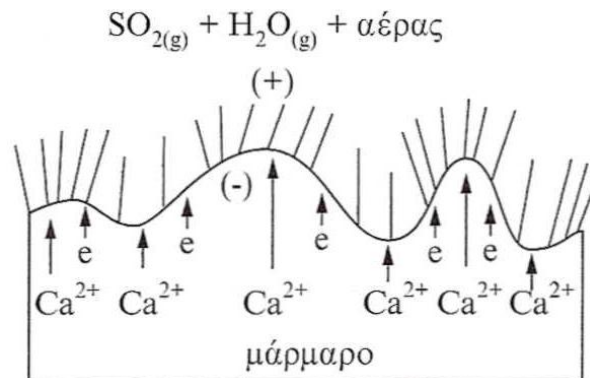
Για τα πρώτα 300Å, ο γύψος σχηματίζεται στη διεπιφάνεια γύψου – πέτρας, με τον παραπάνω μηχανισμό, ενώ μετά τα 300Å, οπότε η επιφάνεια της πέτρας έχει τελείως καλυφθεί από γύψο, ο σχηματισμός γύψου συνεχίζεται από την επιφάνεια του παλιού γύψου προς το περιβάλλον.



Σχ. 27. Σχηματική χρονική εξέλιξη της θείωσης.¹¹

Διάχυση των ιόντων Ca^{2+}

Ας αναλύσουμε λίγο περισσότερο το φαινόμενο της διάχυσης των ιόντων (Ca^{2+}). Σε έναν κρύσταλλο ατέλειες Frenkel προκύπτουν όταν θετικά ιόντα μετατοπίζονται από τις πλεγματικές θέσεις και παρεμβάλλονται σε ενδιάμεσες. Αυτό συμβαίνει πάνω από την θερμοκρασία $0,33T_T$ του υλικού (όπου T_T η θερμοκρασία τήξης) και αφού τα ιόντα απορροφήσουν την ενέργεια ενεργοποίησης αταξιών. Τα άτομα που μετακινούνται είναι είτε άτομα προσμίξεων (διάχυση), είτε άτομα του ίδιου στοιχείου που αποτελεί τον κρύσταλλο (αυτοδιάχυση). (Θεωρία της Αταξίας)



Σχ. 28. Το γαλβανικό στοιχείο, η κατανομή των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου και η διάχυση των ιόντων ασβεστίου και των ηλεκτρονίων.¹

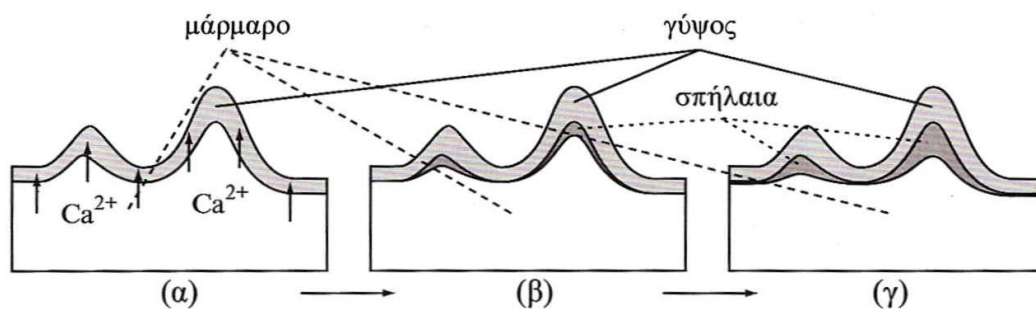
Θεωρούμε ότι κάθε άλμα που κάνει ένα άτομο κατά την διάχυση είναι τυχαίο και ανεξάρτητο συμβάν. Επομένως, ένα άτομο κινείται τυχαίως και η κίνησή του μπορεί να γίνει σε οποιαδήποτε διεύθυνση με ίση πιθανότητα. Η κίνηση αυτή μπορεί να έχει συγκεκριμένη κατεύθυνση στην περίπτωση που ο κρύσταλλος αποτελεί πόλο

γαλβανικού στοιχείου. Για την ακρίβεια, σύμφωνα με τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων, τα θετικά ιόντα θα κινηθούν προς τον θετικό πόλο, δηλαδή το περιβάλλον.

Η όδευση των Ca^{2+} προς τον θετικό πόλο θα συνοδεύεται, σε ένα εξωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο, από όδευση ισοδύναμων ηλεκτρονίων, μέσα από την κατανάλωση, από τον αρνητικό πόλο προς τον θετικό. Στην πραγματικότητα όμως, επειδή δεν υπάρχει εξωτερική κατανάλωση, τα ηλεκτρόνια οδεύουν προς τον θετικό πόλο εσωτερικά. Επομένως κατά τη διάβρωση δημιουργείται ένα εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο.

Το μοντέλο του γαλβανικού στοιχείου που αναπτύξαμε έχει ως ηλεκτρολύτη γύψο. Προϋποθέτει δηλαδή την ύπαρξη προϊόντος διάβρωσης. Θα λέγαμε ότι το στάδιο πριν την πλήρη κάλυψη της επιφάνειας του μαρμάρου με γύψο μοιάζει με χημική δράση, μόνο όμως ως προς την απ' ευθείας ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Το επόμενο στάδιο, μετά την πλήρη κάλυψη με προϊόν διάβρωσης, είναι καθαρά ηλεκτροχημικό.

Παρ' όλο που η γυψοποίηση είναι η πιο καταστρεπτική διαβρωτική διαδικασία, λόγω της συνεχούς δράσης της, έχει ένα σοβαρό πλεονέκτημα σε σχέση με την διάβρωση από την όξινη βροχή, η οποία δρα εξαιρετικά διαλυτικά, αλλά δεν είναι συνεχής. Αυτό είναι ότι στις επιφάνειες των στρωμάτων γύψου διατηρούνται οι λεπτομέρειες των αγαλμάτων και των γλυπτών διακόσμων. Στο σχήμα 29 απεικονίζεται ο τρόπος με τον οποίο συμβαίνει κάτι τέτοιο. Επομένως, αν τα στρώματα αυτά στερεωθούν και συντηρηθούν, τότε διασώζεται σε μεγάλο βαθμό η ακεραιότητα του έργου. Δυστυχώς, στο παρελθόν η απομάκρυνση του γύψου με νερό αποτελούσε πάγια τακτική συντήρησης.



Σχ. 29. Διατήρηση λεπτομερειών στην επιφάνεια του γύψου.¹



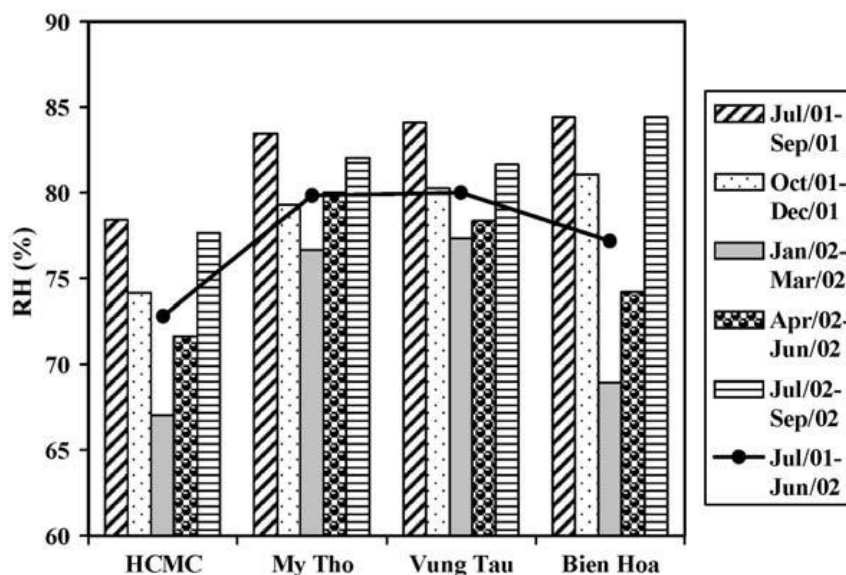
Εικόνα 16. Διατήρηση λεπτομερειών στην κόμη Καρυάτιδας, σημείο το οποίο προστατεύεται από το νερό της βροχής. Οι λεπτομέρειες διατηρούνται στα στρώματα του γύψου.¹

- Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αποκάλυψη της ποσοτικής συσχέτισης της γυψοποίησης με τη συγκέντρωση του SO_2 στον ατμοσφαιρικό αέρα, την υγρασία και τον χρόνο έκθεσης του μαρμάρου [Lan et al., 2004].

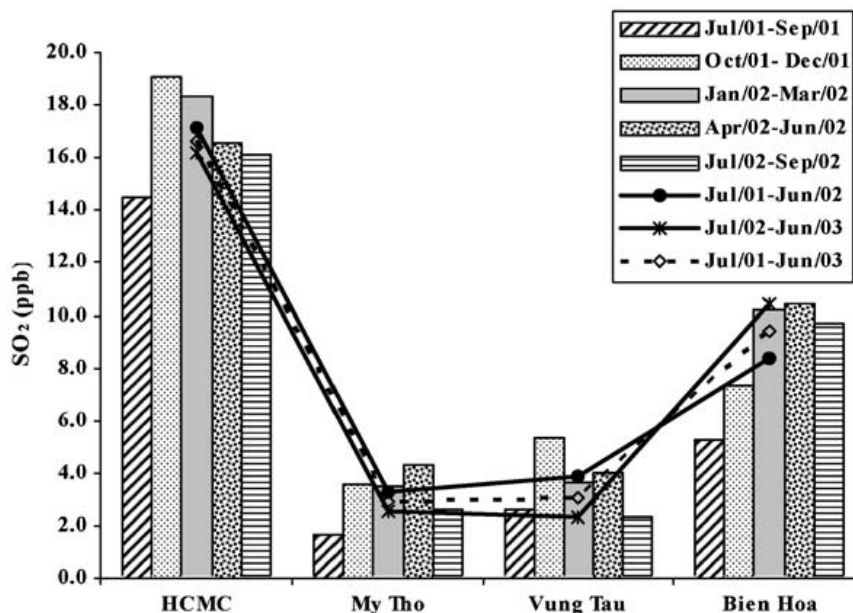
α) *πείραμα*

Το πείραμα διεξήχθη στο Βιετνάμ, μία χώρα τροπική με υψηλή θερμοκρασία και σχετική υγρασία. Ακριβώς αυτές οι συνθήκες ευνοούν την μελέτη της συσχέτισης της δράσης του SO_2 με την υγρασία. Επιλέχθηκαν τέσσερις τοποθεσίες όπου εκτέθηκαν δοκίμια μαρμάρου προστατευμένα από την βροχή: Ho Chi Minh (HCMC) (αστικό και βιομηχανικό περιβάλλον), Bien Hoa (αστικό περιβάλλον), Vung Tau (αστικό και παραθαλάσσιο περιβάλλον) and My Tho (αγροτικό περιβάλλον). Οι κλιματικές συνθήκες στο Βιετνάμ διαφέρουν ριζικά από αυτές τις Ευρώπης. Ουσιαστικά υπάρχουν δύο εποχές: η ξηρή (από το τέλος Νοεμβρίου μέχρι το τέλος Μαΐου) και η υγρή (το υπόλοιπο διάστημα). Από τον Ιανουάριο μέχρι τον Μάρτιο είναι απόλυτα ξηρή περίοδος. Στο σχήμα 30 καταγράφεται η σχετική υγρασία για τις τέσσερις τοποθεσίες και για τις χρονικές περιόδους που εκτέθηκαν τα δοκίμια. Επίσης, η θερμοκρασία είναι σχεδόν σταθερή κατά την διάρκεια του έτους και δεν υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις από τόπο σε τόπο. Έτσι, η θερμοκρασία στις τέσσερις

επιλεγμένες τοποθεσίες από τον Ιούλιο του 2001 μέχρι τον Ιούλιο του 2002 κυμάνθηκε μεταξύ 25,8 – 29,8°C.



Σχ. 30. Τρίμηνοι και ετήσιοι μέσοι όροι σχετικής υγρασίας στις τέσσερις τοποθεσίες.¹²



Σχ. 31. Μέσοι όροι συγκέντρωσης SO₂ τριμήνου, έτους και διετίας.¹²

Τα δοκίμια από ιταλικό μάρμαρο (100% CaCO₃), διαστάσεων 20x20x5mm, εκτέθηκαν για τρεις μήνες, έναν χρόνο και δύο χρόνια στις προαναφερθείσες τοποθεσίες σε σημεία προστατευμένα από το νερό της βροχής. Οι τρίμηνες εκθέσεις

κάλυψαν όλη την διάρκεια του έτους. Τα προϊόντα διάβρωσης ταυτοποιήθηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD). Ακολούθως, τα δοκίμια βυθίστηκαν σε 20ml αποσταγμένου νερού, ώστε να διαλυθούν τα προϊόντα διάβρωσης, και το διήθημα εξετάστηκε με ιοντική χρωματογραφία (IC) για την ανίχνευση και μέτρηση των ποσοτήτων των ιόντων.

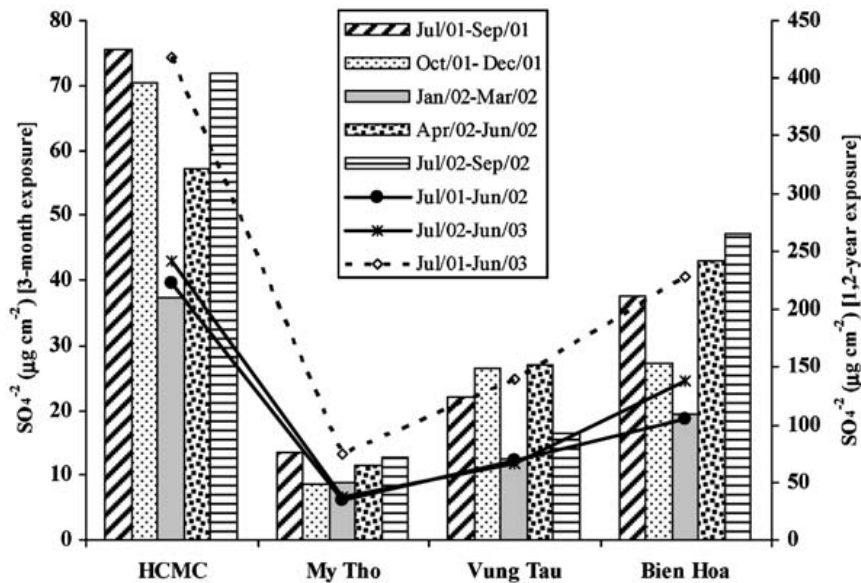
Στο σχήμα 31 απεικονίζονται οι μέσες συγκεντρώσεις SO₂ στα τέσσερα σημεία έκθεσης. Οι τρίμηνες και οι ετήσιες μέσες συγκεντρώσεις έχουν την εξής αύξουσα σειρά: My Tho < Vung Tau < Bien Hoa < Ho Chi Minh. Ενώ, γενικά, για την ίδια περιοχή η διακύμανση της συγκέντρωσης είναι σχεδόν αμελητέα, σημειώνεται μετρήσιμη αύξηση για την Bien Hoa. Το γεγονός δικαιολογείται απόλυτα από την ραγδαία ανάπτυξη βιομηχανικών πάρκων στα περίχωρα της πόλης.

β) αποτελέσματα και συμπεράσματα

Το φάσμα που λήφθηκε με XRD από δοκίμιο τρίμηνης έκθεσης στην Ho Chi Minh έδειξε μόνο κορυφές που αντιστοιχούν σε γύψο και ασβεστίτη. Δηλαδή το μοναδικό προϊόν διάβρωσης είναι ο γύψος κι αυτό ισχύει για όλα τα δοκίμια. Επίσης, το βάρος τους αυξήθηκε. Με την ιοντική χρωματογραφία σε όλα τα δοκίμια βρέθηκαν τα εξής ιόντα: Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻ και SO₄²⁻. Ακόμη, βρέθηκε οξαλικό ιόν (C₂O₄²⁻) και αμμώνιο (NH₄⁺), αλλά σε αμελητέες ποσότητες. Τα αποτελέσματα της ιοντικής χρωματογραφίας δείχνουν ότι το κύριο είδος διάβρωσης που υπέστησαν τα δοκίμια ήταν η γυψοποίηση.

Στο σχήμα 32 φαίνονται οι ποσότητες SO₄²⁻ που βρέθηκαν στα δοκίμια τρίμηνης, μονοετούς και διετούς έκθεσης στις τέσσερις τοποθεσίες. Η ποσότητα αυξάνεται με την εξής σειρά: My Tho < Vung Tau < Bien Hoa < Ho Chi Minh για όλα τα δοκίμια. Η ποσότητα ιόντων SO₄²⁻ είναι σημαντικά μικρότερη κατά την ξηρή περίοδο σε όλα τα δοκίμια εκτός αυτών που εκτέθηκαν στο My Tho, όπου και εκεί η τιμή είναι κοντά στην ελάχιστη. Από τη συγκριτική ανάγνωση των διαγραμμάτων (σχ. 31 και 32) γίνεται εμφανές ότι οι ποσότητες ιόντων SO₄²⁻ εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις SO₂. Επιπλέον, από τα σχήματα 30 και 32 παρατηρείται ότι οι μεταβολές στις μέσες τιμές τριμήνου για την σχετική υγρασία αντιστοιχούν πλήρως σ' αυτές των ποσοτήτων SO₄²⁻.

Η ποσότητα SO₄²⁻ στα διετούς έκθεσης δοκίμια είναι σχεδόν διπλάσια από αυτήν στα μονοετούς έκθεσης και παράλληλα η ποσότητα ιόντων στα τελευταία είναι το άθροισμα των ποσοτήτων στα τρίμηνης έκθεσης δοκίμια του έτους. Δηλαδή, η ποσότητα ιόντων SO₄²⁻ είναι ανάλογη του χρόνου έκθεσης.



Σχ. 32. Ποσότητες ιόντων SO_4^{2-} για τα δοκίμια τρίμηνης, μονοετούς και διετούς έκθεσης.¹²

Εκτός από τα διαγράμματα, αποκαλυπτικά σε σχέση με την συνδυασμένη δράση υγρασίας και γυψοποίησης είναι και τα αριθμητικά δεδομένα. Για τις ξηρές περιόδους Ιανουαρίου – Μαρτίου '02 και Ιανουαρίου – Μαρτίου '03 οι μέσες τιμές σχετικής υγρασίας στην Ho Chi Minh ήταν 67% και 67,5%, αντίστοιχα, ενώ οι μέσες τιμές για τους υπόλοιπους μήνες ήταν μεταξύ 72,2% και 78,4%. Παράλληλα, η ποσότητα ιόντων SO_4^{2-} που βρέθηκε στα δοκίμια για τις δύο ξηρές περιόδους ήταν 38,6 και 40,4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, ενώ για το υπόλοιπο διάστημα ισχύουν περίπου διπλάσιες τιμές: 72-81 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Ανάλογα είναι τα αριθμητικά δεδομένα που αντιστοιχούν στις άλλες τρεις περιοχές. Από τα δεδομένα αυτά είναι σαφές ότι η γυψοποίηση επιβραδύνεται σημαντικά, όταν η σχετική υγρασία είναι χαμηλότερη από 70,2%, και ότι θα πρέπει να υπάρχει κάποια κρίσιμη τιμή σχετικής υγρασίας κάτω από την οποία η κινητική της γυψοποίησης αλλάζει προς βραδύτερο ρυθμό.

Τελικά, προτείνουν μία εμπειρική εξίσωση η οποία περιγράφει την γυψοποίηση σε συνθήκες σχετικής υγρασίας πάνω από 72,2%. Δίνει δηλαδή την ποσότητα των ιόντων SO_4^{2-} που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υλικού σε συνάρτηση με την συγκέντρωση SO_2 , την σχετική υγρασία και τον χρόνο: $MS = 0,0219 t^{0,857} \times RH \times C_{SO_2}$, όπου MS η ποσότητα των ιόντων SO_4^{2-} , t ο χρόνος έκθεσης σε μήνες, RH η σχετική υγρασία και C_{SO_2} η συγκέντρωση SO_2 . Η τιμή 0,857 του εκθέτη του χρόνου δείχνει ότι η εξάρτηση της γυψοποίησης από τον χρόνο αποδυναμώνεται σταδιακά. Τα πρώτα προϊόντα διάβρωσης λειτουργούν προστατευτικά ενάντια στα επόμενα.

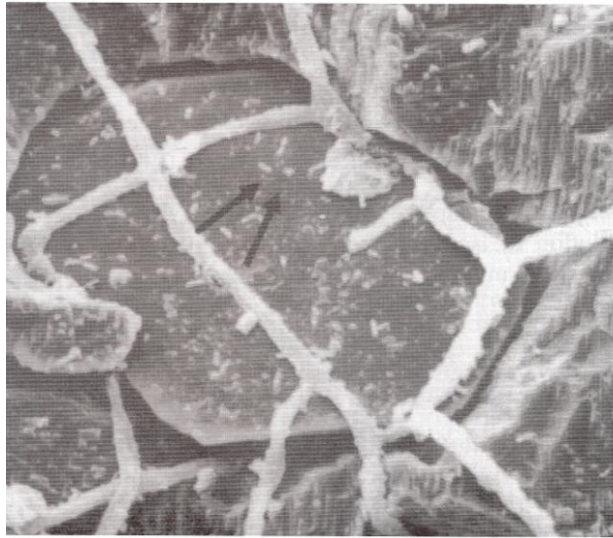
ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ^{1,4,13}

Διάφορα είδη φυτικών και ζωικών οργανισμών σχηματίζουν αποικίες στην επιφάνεια, σε σχισμές, σε ρωγμές, κάτω από απολεπίσεις, μεταξύ των κόκκων του υλικού και αλλού, με αποτέλεσμα τη διάβρωσή του. Η φθορά μπορεί να είναι μηχανική (επέκταση των ρηγματώσεων, αποκόλληση τεμαχίων), χημική (οξειδωση $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$), διάλυση των ασβεστόλιθων και των μαρμάρων και αισθητική (λερώνουν, χρωματίζουν την επιφάνεια).

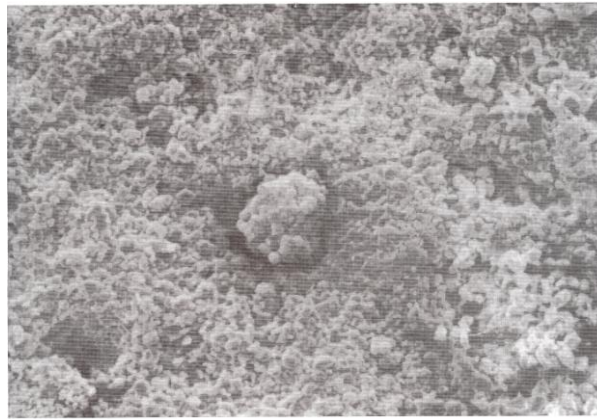
Η εμφάνιση και στην συνέχεια ανάπτυξη των αποικιών απαιτεί κατάλληλες συνθήκες υγρασίας, φωτός, θερμοκρασίας και τροφής. Η αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας και οι βροχοπτώσεις γενικά επιταχύνουν την βιολογική διάβρωση. Η εναλλαγή ή η απότομη αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών επίσης επιταχύνει. Επιβραδυντικά ενδέχεται να δρα η ατμοσφαιρική ρύπανση.

Διάβρωση προκαλούν αυτοτροφικά και ετεροτροφικά βακτήρια, φύκη και μύκητες. Κάποια δρουν απ' ευθείας στα πετρώματα, ενώ άλλα χρησιμεύουν ως τροφή καταστρεπτικών μικροοργανισμών. Όλοι αυτοί οι μικροοργανισμοί είναι ζωικοί ή φυτικοί και αποτίθενται στις επιφάνειες των μνημείων από τον αέρα, από τα φυτά των οποίων οι σπόροι ριζωσαν στις επιφάνειες, ή από ζώα σε επιφάνειες κοντά στο έδαφος. Ορισμένοι μικροοργανισμοί δε βρίσκονται σε άμεση επαφή με τα πετρώματα, αλλά αναπτύσσονται σε ένα βιολογικό στρώμα άλλων φωτοτροφικών μικροοργανισμών (λειχηνών και κυανοβακτηριδίων: κυανοπράσινα φύκη).

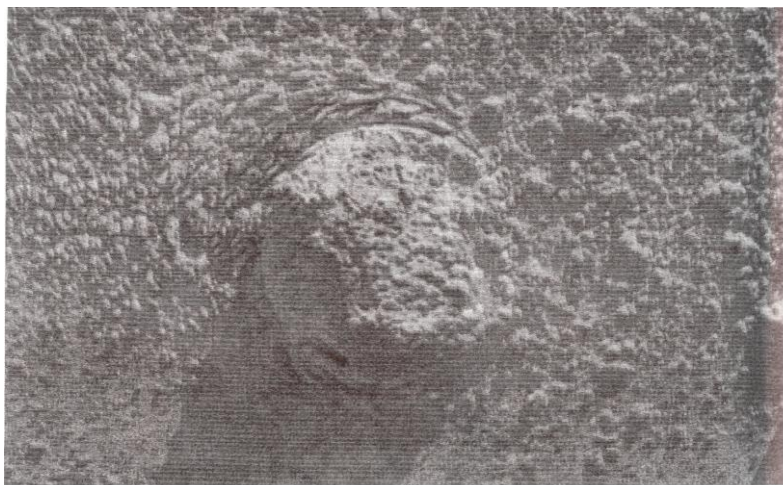
Εκτός από αυτά τα είδη φωτοτροφικών βακτηρίων υπάρχουν και τα χημολιθοτροφικά (όπως οι θειοβάκιλοι) και τα νιτροοξειδωτικά. Τα θειοοξειδωτικά (θειοβάκιλοι) χρησιμοποιούν το οξυγόνο της ατμόσφαιρας για να οξειδώσουν το θείο ή τις θειούχες ενώσεις προς θειικό οξύ. Επίσης, οξειδώνουν το $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ και υποβοηθούν (με την μεγαλύτερη συγκέντρωση του SO_3) την γυψοποίηση των ανθρακικών πετρωμάτων και των μαρμάρων, ενώ με τη βροχή το διάλυμα του θειικού οξέος δρα διαλυτικά. Τα νιτροοξειδωτικά βακτήρια οξειδώνουν την αμμωνία, που αποτίθεται στην επιφάνεια των μνημείων από την βροχή ή τον αέρα (προέρχεται από λιπάσματα, κοπριά ή κουτσουλίες πουλιών), προς NO_2 και το NO προς NO_2 , το οποίο μετατρέπεται με την βροχή σε νιτρικό οξύ και διαλύει τα ασβεστοπικά πετρώματα με την μορφή βελονισμών.



Εικόνα 17. Εικόνα SEM βιολογικής προσβολής.
Υφές μυκήτων εισχωρούν κάτω από τον
κρύσταλλο του μαρμάρου και τον αποκολλούν.¹



Εικόνα 18. Εικόνα SEM βιολογικής προσβολής.
Μικροκοιλότητα από μαύρο μύκητα.¹



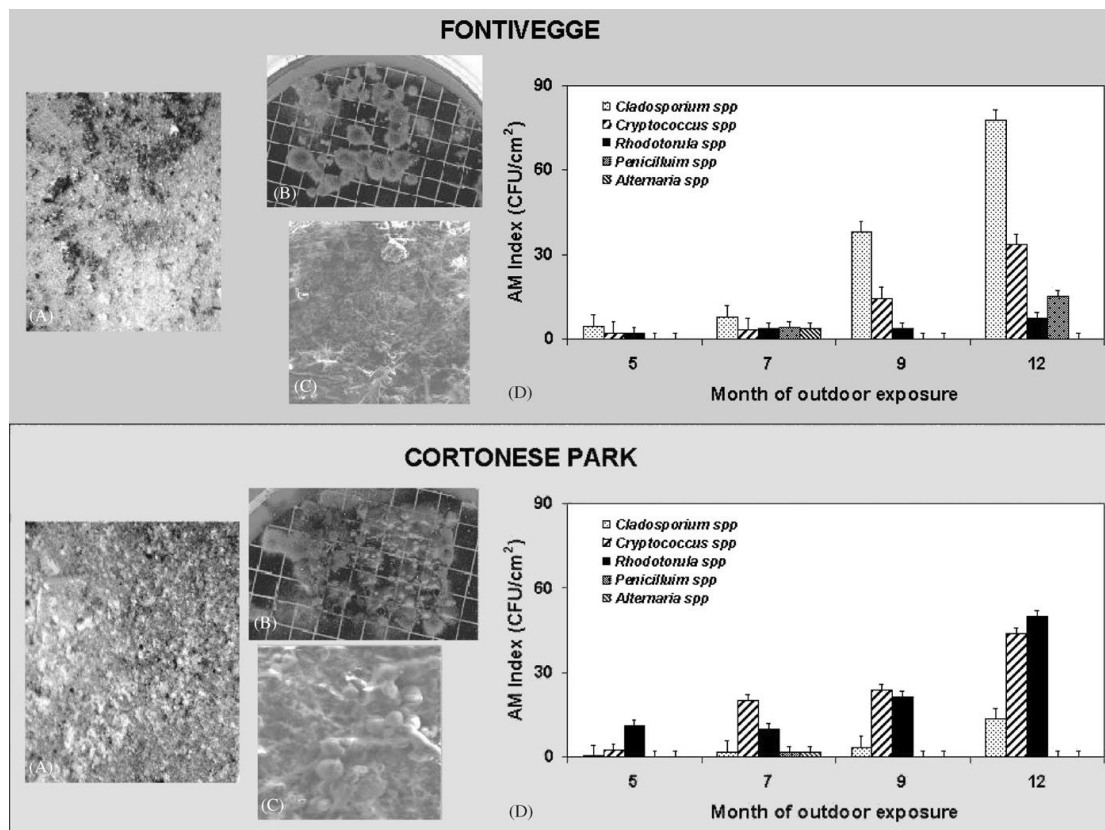
Εικόνα 19. Μαύρη κρούστα δενδριτικής μορφής στον Παρθενώνα.¹

Η επιλιθική και η ενδολιθική (αναπτύσσεται σε βάθος που εξαρτάται από την διείσδυση του φωτός) μικροχλωρίδα των μαρμάρων συμμετέχει περισσότερο στον χρωματισμό τους, παρά η απόθεση ανόργανων σωματιδίων (αιθάλη). Οι χρωστικές ουσίες των μικροοργανισμών χρωματίζουν τις επιφάνειες πράσινες (με υγρασία), μαύρες (ξηρές) ή καστανέρυθρες. Η έκκριση οργανικών κυρίως οξέων και άλλων διαβρωτικών ενώσεων, από ορισμένους μικροοργανισμούς, επιφέρει την διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου κι επιδεινώνει την ήδη υπάρχουσα κατάσταση. Επιπλέον, μεγάλη μερίδα της μικροχλωρίδας υποβοηθά, εξασκώντας με ποικίλους μηχανισμούς μικροπιέσεις στο μάρμαρο, την διεύρυνση του συστήματος μικρορωγμών και την εμφάνιση αποφλοιώσεων, φλυκταινών και κοιλοτήτων (βελονισμών).

Οι λειχήνες (συμβιωτικοί οργανισμοί αποτελούμενοι από έναν μύκητα κι ένα φύκος) είναι μία ιδιαίτερη περίπτωση. Δεν θεωρούνται παράγοντας μέγιστης βιοδιάβρωσης, όμως συχνά οδηγούν στον σχηματισμό κρούστας μεγάλου πάχους, ίσως και μεγαλύτερου των 500μm. Αλλοιώνουν την εικόνα του μνημείου και επιδρούν χημικά, σχηματίζοντας οξαλικά άλατα του ασβεστίου με ένα ή με δύο μόρια κρυσταλλικού νερού ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ή $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) στην διεπιφάνεια θαλλού - υποστρώματος, αλλά και στο εσωτερικό των λειχήνων.

- Θα παραθέσουμε, με συντομία, τα αποτελέσματα ενός πειράματος, το οποίο διεξήχθη στην περιοχή της Περούτζια, με σκοπό να ερευνηθεί η συνδυασμένη δράση της μικροβιακής μόλυνσης και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [Pitzurra, 2002].

Για το πείραμα επιλέχθηκε ασβεστόλιθος Scaglia. Τα δοκίμια ($20 \times 15 \times 3 \text{mm}^3$) τοποθετήθηκαν σε δύο περιοχές με διαφορετικά επίπεδα ρύπανσης: στο Fontivegge και στο πάρκο Cortonese. Συγκεκριμένα, παρέμειναν επί δώδεκα μήνες, σε ειδικά δοχεία, στις ταράτσες δύο κτιρίων, όπου υπήρχαν σταθμοί ελέγχου της ατμόσφαιρας. Το πάρκο Cortonese είναι μία ιδιαίτερα αεριζόμενη περιοχή, που δεν επηρεάζεται άμεσα από την αστική ρύπανση. Αντίθετα, η περιοχή Fontivegge πάσχει στο θέμα του αερισμού κι έχει έντονη κίνηση οχημάτων. Οι σταθμοί ελέγχου καταγράφουν συνεχώς περιβαλλοντικές παραμέτρους, όπως σωματιδιακούς ρυπαντές (αιωρούμενη ύλη και εισπνεόμενο κλάσμα), τοξικά αέρια (SO_2 , CO_2 , NO_2 , O_3 , βενζόλιο), κλιματικές παραμέτρους (θερμοκρασία, ατμοσφαιρική πίεση, σχετική υγρασία, ταχύτητα ανέμου, ηλιακή ακτινοβολία).

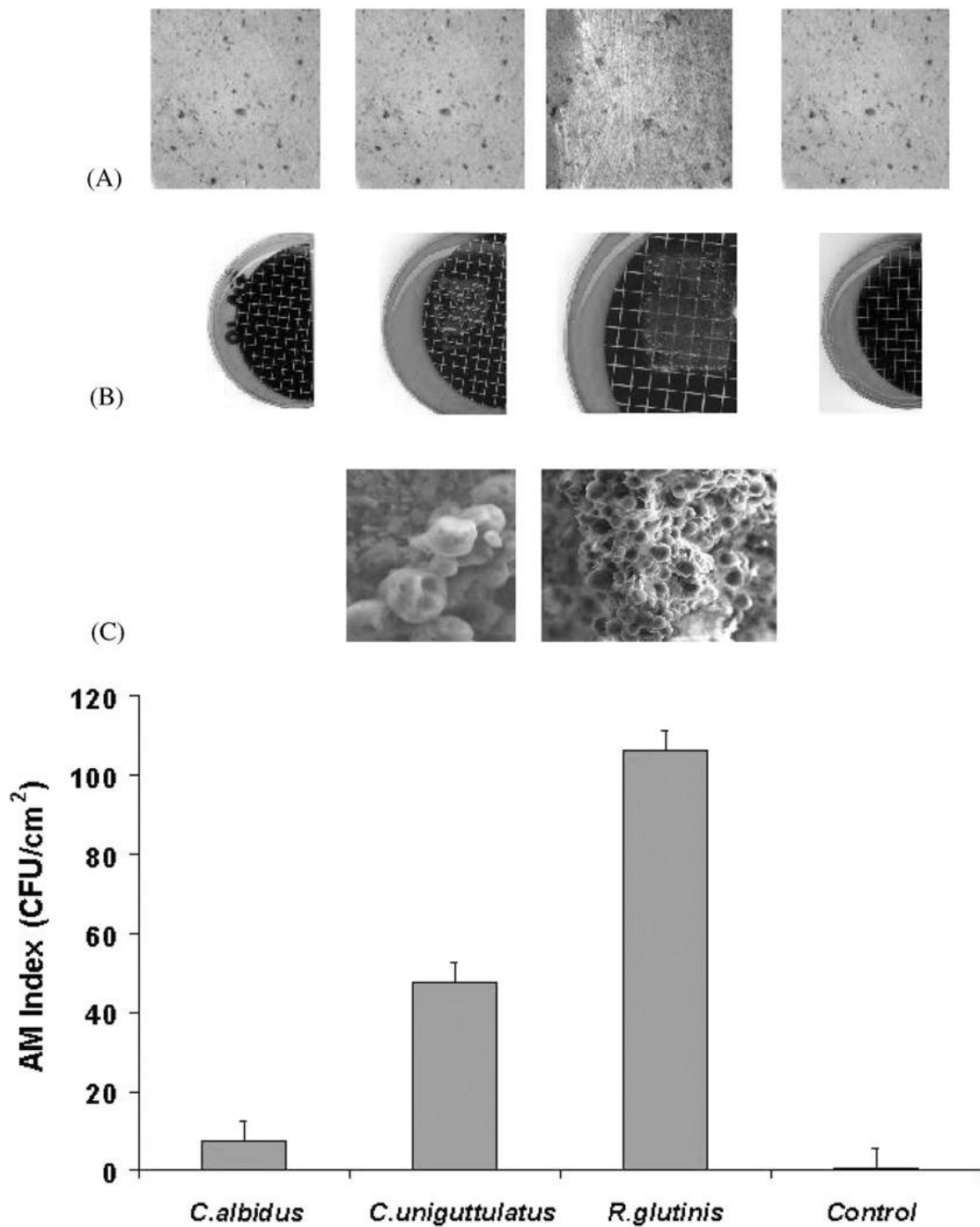


Σχ. 33. Ποιοτική και ποσοτική αξιολόγηση των μυκήτων. Α) Μικροφωτογραφία των δοκιμίων μετά από 12 μήνες έκθεσης. Β) Ανάπτυξη αποικιών σε μεμβράνες. Γ) Εικόνες SEM βιολογικής προσβολής. Δ) Ποσοτικές μεταβολές των μυκήτων ανά είδος από τον 5^ο έως τον 12^ο μήνα έκθεσης. CFU/cm²: colony forming units, δηλαδή αποικίες μυκήτων ανά μονάδα επιφάνειας.¹³

Μετά από 12 μήνες έκθεσης δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στη σύνθεση του υλικού, παρ' όλο που η ξηρή απόθεση αιωρούμενης ύλης είναι μετρήσιμη. Τα ιζήματα είναι κυρίως ασβεστίτης με κάποιες ποσότητες χαλαζία (ορυκτό του πυριτίου: SiO₂) και μικρότερα σωματίδια πυριτίου. Αντίθετα, η μικροβιακή μόλυνση, κυρίως από μύκητες, είναι σημαντική ήδη από τον πέμπτο μήνα της έκθεσης και συνεχώς αυξάνεται μέχρι τον δωδέκατο. Οι μύκητες που απομονώθηκαν από τα δοκίμια εξετάστηκαν ως προς το γενετικό τους αποτύπωμα και με τον τρόπο αυτόν ταυτοποιήθηκαν. Επομένως, οι μύκητες που ευθύνονται για τον αποικισμό των ανθρακικών πετρωμάτων είναι οι: *Cryptococcus uniguttulatus*, *Rhodotorula glutinis* και *Cladosporium cladosporioides* (σχήμα 33).

Τα αποτελέσματα μακροσκοπικών και μικροσκοπικών παρατηρήσεων σε στείρα δοκίμια ασβεστόλιθου Scaglia, τα οποία μολύνθηκαν στο εργαστήριο με μύκητες *Cryptococcus* και *Rhodotorula*, έδειξαν ότι σε κάποια από αυτά οι μικροοργανισμοί

κατάφεραν να επιβιώσουν στον ασβεστόλιθο ως μοναδικό υπόστρωμα και να καθορίσουν την εμφάνιση του υλικού (σχήμα 34).



Σχ. 34. Δοκίμια μολυσμένα στο εργαστήριο. Α) Οι επιφάνειες δύο μήνες μετά τη μόλυνση. Β) Μύκητες σε μεμβράνες. Γ) Εικόνες SEM των δοκιμίων. Δ) Ποσοτική εκτίμηση του βαθμού μόλυνσης.¹³

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων για τις δύο περιοχές έδειξε ότι δεν υπάρχει διαφορά στα συνολικά επίπεδα μικροβιακής μόλυνσης. Αλλάζει όμως η σύνθεση της κοινότητας μυκήτων που έχει αναπτυχθεί. Στα δείγματα από το Cortonese οι μύκητες *Cryptococcus* και *Rhodotorula* εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερα επίπεδα, ενώ στα δείγματα από το Fontivegge κυριαρχεί ο *Cladopsorium*.

Η επιλεκτική δράση της συγκέντρωσης των ρυπαντών στον πολλαπλασιασμό διαφορετικών ειδών μυκήτων και η παρουσία σταθερού (αδρανούς) θείου στα κύτταρά τους, ίσως μπορεί να εξηγηθεί αν υποθέσουμε ότι υπάρχει σχέση μεταξύ του πολλαπλασιασμού των μυκήτων και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Επίσης, η μεταβολική παραγωγή οξέος και το γεγονός ότι κάποιοι μύκητες απελευθερώνουν θειικό άλας στο περιβάλλον κατά την οξειδωση του θείου από θειούχο άλας μετάλλου (σουλφίδιο), είναι δύο στοιχεία που υποδεικνύουν συνδυασμένη δράση της αποικίας μικροβίων και των ατμοσφαιρικών ρυπαντών στην αλλοίωση του ασβεστόλιθου. Αυτό γίνεται μέσω της επίθεσης οξέος στο στρώμα νερού της επιφάνειας και της οξειδωσης του θειούχου άλατος μετάλλου σε θειικό.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης δείχνουν ότι στην Περούτζια η μικροβιακή μόλυνση προκαλεί σοβαρότερη φθορά από την ατμοσφαιρική, τουλάχιστον κατά τη διάρκεια του έτους της έρευνας. Χρειάζονται ωστόσο πειράματα μεγαλύτερης διάρκειας για να εξακριβωθεί η αλληλεπίδραση των δύο παραγόντων.

6. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Η συντήρηση ενός μνημείου περιλαμβάνει τη δομική συντήρηση και τη συντήρηση της επιφάνειας. Η δομική συντήρηση έχει ως στόχο την αποκατάσταση της στατικής ευστάθειας με χρήση μεταλλικών συνδέσμων και στηριγμάτων, κονιαμάτων, τσιμέντου, σκυροδέματος, πετρωμάτων κ.ά. Η συντήρηση της επιφάνειας περιλαμβάνει τρεις βασικές εργασίες, τον καθαρισμό, την στερέωση και τέλος την προστασία της.

Η συνήθης σειρά με την οποία εκτελούνται οι εργασίες συντήρησης επιφάνειας είναι αυτή που αναφέρθηκε προηγουμένως. Αυτό γίνεται, γιατί με τη στερέωση μπορεί να εγκλειστούν αιωρούμενα σωμάτια, πράγμα που θα δυσκολέψει ή θα εμποδίσει εντελώς τον καθαρισμό. Επίσης, για τη στερέωση πορωδών υλικών με τη δειξίση κατάλληλων ουσιών στους πόρους τους είναι υποχρεωτικός ο προηγούμενος καθαρισμός τους από προϊόντα διάβρωσης, κρούστες, αποικίες μικροοργανισμών, όλων δηλαδή όσα ουσιαστικά τους σφραγίζουν. Βέβαια, ανάλογα με την τοπική κατάσταση της επιφάνειας, ενδέχεται σε ορισμένες περιοχές να γίνει πρώτα στερέωση και ακολούθως καθαρισμός.

Οι εργασίες προστασίας γίνονται στο τέλος. Είναι απολύτως απαραίτητες, γιατί είναι πιθανό αποτελεσματικά υλικά στερέωσης να είναι ευαίσθητα στην επιθετικότητα του περιβάλλοντος, αλλά και γιατί ο καθαρισμός ευαισθητοποιεί την αυθεντική επιφάνεια των δομικών υλικών. Εννοείται ότι η επιλογή της μεθόδου προστασίας και της ιδιαίτερης σύνθεσης των υλικών εξαρτάται από την τελική κατάσταση της επιφάνειας που προκύπτει μετά τον καθαρισμό ή/και τη στερέωση.

6.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ^{1, 14, 15, 16}

Για τις μεθόδους καθαρισμού έχουν διατυπωθεί ορισμένες γενικές αρχές και έχουν καθιερωθεί κάποια κριτήρια για την επιλογή της καταλληλότερης σε κάθε περίπτωση.

Οι μέθοδοι καθαρισμού θα πρέπει να μην προξενούν άμεσες ή έμμεσες φθορές στις επιφάνειες (να μην σχηματίζουν βλαβερά υποπροϊόντα, να μην δημιουργούν ρωγμές, απώλεια υλικού ή διεύρυνση ρωγμών). Ακόμη, θα πρέπει να επιτρέπουν τη μεγαλύτερη δυνατή διατήρηση της φυσικής πατίνας και των παλαιών πολυχρωμιών. Σχετικά με τα κριτήρια επιλογής, οι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη είναι η χημική και ορυκτολογική δομή του πετρώματος, το πορώδες, η κατάσταση φθοράς και το είδος των επικαθίσεων.

Πρόσθετα κριτήρια είναι το είδος της επιφάνειας (επίπεδη, ανάγλυφη, ολόγλυφη) και η αξία του μνημείου. Επιπλέον, η μέθοδος καθαρισμού δεν θα πρέπει να απομακρύνει τον γύψο, γιατί στις επιφάνειές του διατηρούνται λεπτομέρειες που έχουν εξαλειφθεί από τις επιφάνειες των μαρμάρων και γιατί η γυψοποίηση ευνοείται στα περατωτικά όρια των κόκκων της πέτρας, οπότε η απομάκρυνσή του συνεπάγεται αποκόλληση τεμαχίων.

Υπάρχει μία μεγάλη ποικιλία μεθόδων καθαρισμού. Μία πρώτη ομαδοποίηση είναι ο διαχωρισμός τους σε μηχανικές και χημικές. Ο μηχανικός καθαρισμός γίνεται με εργαλεία, όπως νυστέρια, μαλακές βούρτσες, δονούμενα ξέστρα, γυαλόχαρτα κ.ά., υγρή και ξηρή πηγατοβολή, μικροπηγατοβολή, υπέρηχους, νερό (χαμηλή ή υψηλή πίεση, εκνέφωση, ατμός), ροφητικές πάστες, laser. Ο χημικός καθαρισμός γίνεται με όξινα ή αλκαλικά διαλύματα, πάστα EDTA, βιολογικά επιθέματα.

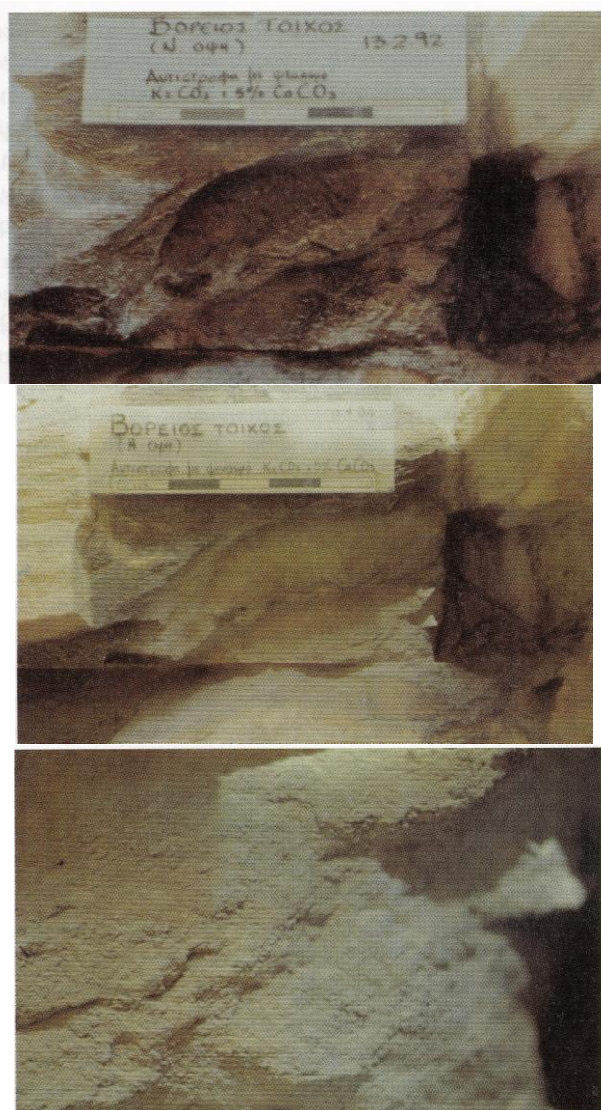
Ειδική κατηγορία είναι ο καθαρισμός με αναστροφή του γύψου. Θα αναλυθεί παρακάτω όπως επίσης και η μέθοδος καθαρισμού με laser.

α) Καθαρισμός με αναστροφή του γύψου

Η μέθοδος στηρίζεται στην μετατροπή του γύψου σε ανθρακικό ασβέστιο, με σκοπό τη σταθεροποίηση των λεπτομερειών που διατηρούνται στην επιφάνειά του και έχουν εξαλειφθεί από την επιφάνεια του μαρμάρου. Σήμερα, υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι αναστροφής του γύψου.

ι) Μέθοδος με διάλυμα $K_2^{2+}CO_3^{2-}$ κορεσμένου σε $Ca^{2+}CO_3^{2-}$ ¹⁴

Χρησιμοποιείται διάλυμα $K_2^{2+}CO_3^{2-}$ κορεσμένο σε $Ca^{2+}CO_3^{2-}$, για να αρχίσει αμέσως η αποβολή κρυστάλλων $CaCO_3$ (χωρίς να χρειαστεί να κορεσθεί πρώτα το διάλυμα σε $CaCO_3$ από την αναστροφή), οπότε η αναστροφή είναι γρήγορη. Επομένως και οι κρύσταλλοι του $CaCO_3$ είναι μικροί, άρα και μεγάλης αντοχής και σκληρότητας. Συγχρόνως, δεν διαλύεται γύψος λόγω ομοειδών ιόντων Ca^{2+} . Επίσης, επειδή ο μοριακός όγκος του $CaCO_3$ είναι μικρότερος από εκείνον του γύψου, τα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν κατακαθίσει χαλαρώνουν και με φύσημα αέρα απομακρύνονται (σχήμα 35). Οι κρύσταλλοι του $CaCO_3$ είναι προσανατολισμένοι. Μετά την πλήρη αναστροφή, η επιφάνεια μπορεί να πλυθεί με απιονισμένο νερό σε χαρτόμαζα, για να απομακρυνθούν το $K_2^{2+}SO_4^{2-}$ και οι υπόλοιποι ρύποι.



Εικόνα 20. Διαδοχικοί ψεκασμοί και καθαρισμός σε τοίχο του Παρθενώνα με αναστροφή του γύψου με διάλυμα $K_2^{2+}CO_3^{2-}$ κορεσμένο σε $CaCO_3$ ¹⁴.

ii) Μέθοδος με διάλυμα ανθρακικού αμμωνίου $[(\text{NH}_4)_2^{2+} \text{CO}_3^{2-}]^{15}$

Το $(\text{NH}_4)_2^{2+} \text{CO}_3^{2-}$ σχηματίζει με τον γύψο $(\text{NH}_4)_2^{2+} \text{SO}_4^{2-}$, το οποίο προκαλεί φθορά στα πετρώματα. Πρώτον, υδρολύεται και σχηματίζει θειικό οξύ, που προσβάλλει τα μάρμαρα. Δεύτερον, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την υγρασία, κρυσταλλώνεται με δέκα μόρια νερού, με συνέπεια ρήξη των πόρων, κόπωση, ρωγμές. Για τους λόγους αυτούς δε συνίσταται. Ο Parrini (1992) είχε την ιδέα να προσθέσει ανιοντικές ρητίνες: $\text{R} \langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \rangle + (\text{NH}_4)_2^{2+} \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{RSO}_4 + 2 \text{NH}_4^+ \text{OH}^-$ και να δεσμεύσει τα θειικά. Έτσι, εξαλείφονται εν μέρει οι επιπτώσεις της υδρόλυσης, γιατί δεν είναι μόνο τα SO_4^{2-} που προσβάλλουν το μάρμαρο, αλλά και τα $\text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow (\text{NH}_4)_2^{2+} \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{H SO}_4^-$, που δρουν διαλυτικά.

β) LASER

Η αρχή λειτουργίας του laser είναι η αντιστροφή πληθυσμού, δηλαδή η κατάσταση στην οποία υπάρχουν πολύ περισσότερα άτομα στην διεγερμένη παρά στην θεμελιώδη κατάσταση, που έχει ως αποτέλεσμα την περίσσεια εκπεμπόμενων φωτονίων (παρακινούμενη εκπομπή). Η κατασκευή ενός laser προϋποθέτει την ύπαρξη ενός ενεργού υλικού και μίας εξωτερικής πηγής ενέργειας. Η εκπεμπόμενη συχνότητα της ακτινοβολίας μπορεί να βρίσκεται στην υπέρυθρη, την ορατή ή την υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ανάλογα με το ενεργό υλικό, και να είναι συνεχής ή παλμική.

Η ακτινοβολία laser παρουσιάζει τις παρακάτω βασικές ιδιότητες που τη διαφοροποιούν σημαντικά από τις άλλες συνήθεις πηγές ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία είναι μονοχρωματική, δηλαδή μιας συγκεκριμένης συχνότητας, αν και πρακτικά αυτό σημαίνει ένα περιορισμένο εύρος συχνοτήτων, και σύμφωνη, δηλαδή ίδιας φάσης. Επίσης, οι δέσμες είναι παράλληλες και εστιάζουν σε μικρές περιοχές (κατευθυντικότητα) και παράγουν φωτεινή ενέργεια με πολύ μεγάλη πυκνότητα έντασης.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την απομάκρυνση των επικαθίσεων είναι να παρουσιάζουν έντονη χρωματική διαφορά από το υπόστρωμα. Οι επικαθίσεις μπορεί να είναι μαύρες κρούστες ποικίλου πάχους, λεκέδες οξειδωσης και βιολογικές κρούστες.

Έχει παρατηρηθεί ότι κατά την ακτινοβολήση στερεών επιφανειών με παλμικά laser, υλικό από τις επικαθίσεις εκτινάσσεται στην αέρια φάση, ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας – επικάθισης. Αυτό είναι το φαινόμενο της φωτοαποδόμησης το οποίο λαμβάνει χώρα πάνω από μία οριακή τιμή έντασης

ακτινοβολίας, το λεγόμενο κατώφλι αποδόμησης. Το πάχος του στρώματος που αποδομείται ανά παλμό πρέπει να είναι της τάξης του θερμικού ή του οπτικού βάρους διείσδυσης. Κατά τη διαδικασία της αποδόμησης λαμβάνουν χώρα τρεις μηχανισμοί: ο φωτοθερμικός με μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του στόχου, ο φωτοχημικός με διαστολή του υλικού και παραγωγή ακουστικών κυμάτων, τα οποία διαδίδονται στο υλικό, και ο φωτοχημικός, όπου κατά τη διάσπαση ενός μορίου το ποσό της ενέργειας που δεν χρησιμοποιείται για το σπάσιμο των δεσμών μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια του πλάσματος.

Η αφαίρεση ανεπιθύμητων επικαθίσεων με τη χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας γίνεται φωτοθερμικά: η απότομη και στιγμιαία αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει θερμική διαστολή του υλικού που απορροφά την ακτινοβολία και η φωτοαποδόμησή του γίνεται μακριά από την επιφάνεια εξαιτίας πίεσης απόσπασης. Ο αυτοπεριοριστικός χαρακτήρας του συστήματος μπορεί να εξασφαλίσει την ελεγχόμενη αφαίρεση της επικάλυψης χωρίς την παραμικρή καταστροφή του υποστρώματος. Η δράση αυτή βασίζεται στη σημαντική διαφορά του συντελεστή απορρόφησης μεταξύ της σκουρόχρωμης επικάλυψης και της υποκείμενης ανοιχτόχρωμης επιφάνειας, σε συγκεκριμένο εύρος μηκών κύματος.

Η μέθοδος καθαρισμού με laser είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική σε πολλές περιπτώσεις. Έχει όμως και μειονεκτήματα. Ενδέχεται να αφήσει την καθαρισμένη λίθινη επιφάνεια χρωματικά αλλοιωμένη (κίτρινη) ή να εξαλείψει στρώμα γύψου. Γι' αυτό και για κάθε αλληλεπίδραση υλικού - laser υπολογίζεται πρώτα με ακρίβεια η ποσότητα της ενέργειας ανά cm^2 , ο αριθμός των παλμών και η συχνότητα που απαιτούνται για να αφαιρεθεί στρώμα υλικού συγκεκριμένου πάχους. Επομένως και το ακριβές πάχος της επικάλυψης, καθώς και οι διακυμάνσεις που μπορεί αυτό να έχει σε όλη την επιφάνεια είναι απαραίτητες πληροφορίες, για να είναι ο καθαρισμός ομοιόμορφος, αποτελεσματικός και με καλό αισθητικό αποτέλεσμα.

- Η συσκευή Artlaser δοκιμάστηκε στο Αρχαιολογικό Μουσείο Θεσσαλονίκης [Λουκμά και Ναζλής, 2007].

α) *πείραμα*

Ο καθαρισμός με laser εφαρμόστηκε σε 12 δοκίμια διαστάσεων 2x4x4cm σύγχρονου μαρμάρου (λευκό και μεσοκοκκώδες). Τα δοκίμια έμειναν εκτεθειμένα σε εξωτερικό χώρο για ένα χρονικό διάστημα, ώστε να αποκτήσουν κάποιο στρώμα επικαθίσεων. Πριν τον καθαρισμό οι επιφάνειες των δοκιμίων, η οποίες ήταν

ανάγλυφες), έφεραν στρώμα σκουρόχρωμων επικαθίσεων αποτελούμενες από αιθάλη μαύρου χρώματος, μικροσωματίδια και προϊόντα βιολογικής διάβρωσης.

Η συσκευή laser που χρησιμοποιήθηκε είναι η Artlaser. Είναι laser νεοδυμίου (Nd) σε φιλοξενούμενο κρύσταλλο YAG (Yttrium Aluminium Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$). Βασίζεται στο σύστημα Q-Switching και έχει μήκος κύματος 1064nm (υπέρυθρη περιοχή), ενέργεια παλμού από 0 έως 350mJ, διάρκεια παλμού 8ns και συχνότητα από μονό παλμό έως 30Hz. Το εύρος στην ενέργεια παλμού και στη συχνότητα επιτρέπει να γίνονται διάφοροι συνδυασμοί ρυθμίσεων σε κάθε εφαρμογή.

Τα 12 δοκίμια χωρίστηκαν σε τέσσερις ομάδες. Τα δοκίμια κάθε ομάδας υποβλήθηκαν σε σάρωση με την ίδια ενέργεια, αλλά με διαφορετική συχνότητα παλμών όπως ακριβώς φαίνεται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Ενέργεια και συχνότητα σάρωσης ανά δείγμα.¹⁶

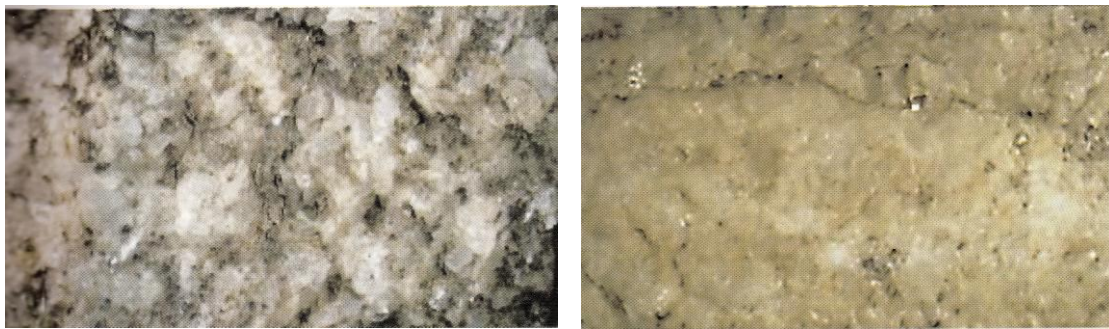
A/A Δείγματος	Ενέργεια mJ	Συχνότητα Hz	Ενέργεια mJ	Συχνότητα Hz	Ενέργεια mJ	Συχνότητα Hz
Δείγμα 1α	50	5				
Δείγμα 1β	50	15				
Δείγμα 1γ	50	20				
Δείγμα 2α	50	30				
Δείγμα 2β	150	5				
Δείγμα 2γ	150	15				
Δείγμα 3α	100	5				
Δείγμα 3β	100	10				
Δείγμα 3γ	100	15				
Δείγμα 4α	50	15	100	5		
Δείγμα 4β	50	20	100	5	100	10
Δείγμα 4γ	50	30	100	5	100	15

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έγινε με παρατήρηση σε στερεομικροσκόπιο, μετρήσεις με φορητό φασματοφωτόμετρο Minolta 2022 και παρατήρηση στιλπνών τομών σε πολωτικό μικροσκόπιο.

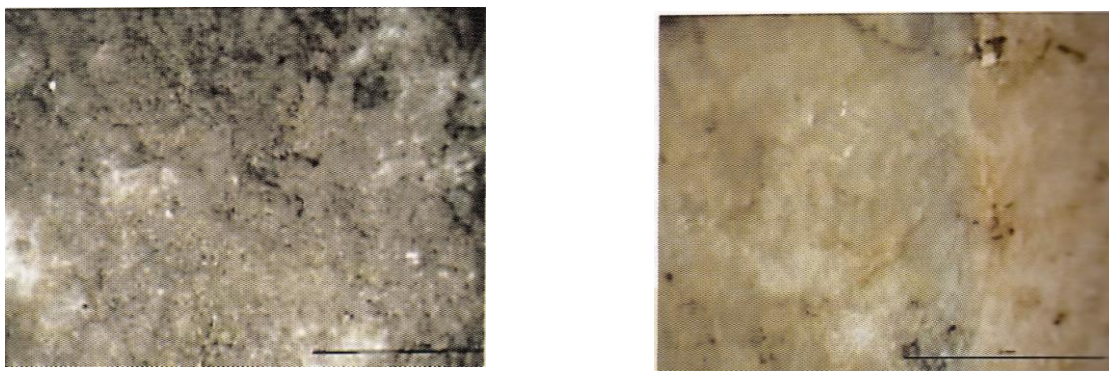
β) αποτελέσματα και συμπεράσματα

Η αρχική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έγινε με παρατήρηση στο στερεομικροσκόπιο. Για τα δοκίμια της πρώτης ομάδας, στα οποία έγινε σάρωση με την χαμηλότερη ενέργεια (50mJ), διαπιστώθηκε ότι το στρώμα επικαθίσεων

απομακρύνθηκε ελάχιστα (εικόνα 21). Στη δεύτερη και την τρίτη ομάδα ο καθαρισμός ήταν ικανοποιητικός. Όμως, η υψηλή ενέργεια (έως 150mJ) και συχνότητα (έως 30Hz) έκαναν δύσκολο τον έλεγχο της διαδικασίας απομάκρυνσης και το αποτέλεσμα δεν ήταν ομοιόμορφο. Στα δοκίμια της τέταρτης ομάδας, τα οποία υποβλήθηκαν σε δύο και τρεις σαρώσεις με ενέργεια 50 και 100mJ και διάφορες συχνότητες, παρατηρήθηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα (εικόνα 22). Οι επικαθίσεις απομακρύνθηκαν σε μεγάλο βαθμό και με ομοιόμορφο τρόπο, ενώ το υπόστρωμα δεν αλλοιώθηκε.



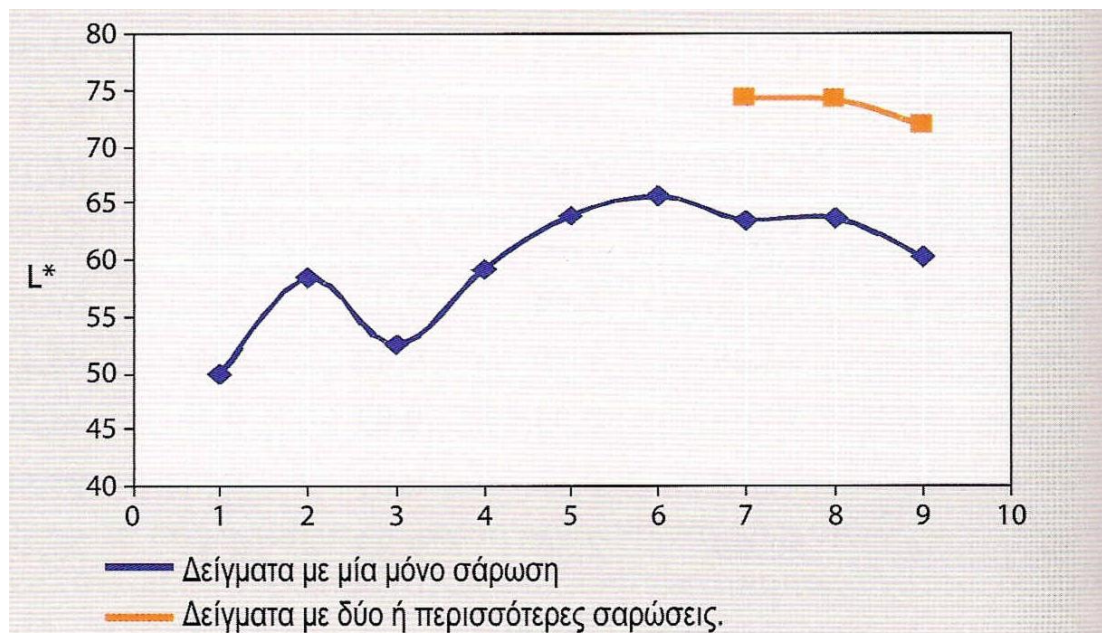
Εικόνα 21. Επιφάνεια δοκιμίου της ομάδας 1 πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τον καθαρισμό¹⁶.



Εικόνα 22. Επιφάνεια δοκιμίου της ομάδας 4 πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τον καθαρισμό¹⁶.

Οι μετρήσεις με το φασματοφωτόμετρο έγιναν ανά 10nm στην φασματική περιοχή του ορατού φωτός και οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τις συντεταγμένες L^* λαμπρότητα, a^* , b^* της κλίμακας CIE 1976. Και εδώ τα αποτελέσματα είναι καλύτερα για τα δοκίμια της τέταρτης ομάδας των συνδυασμένων σαρώσεων. Συγκεκριμένα, σε

αυτά επιτυγχάνεται μεγαλύτερη λαμπρότητα, περίπου 70-75, ενώ στα υπόλοιπα δοκίμια η λαμπρότητα κυμαίνεται μεταξύ 50 και 65 (σχήμα 35).



Σχ. 35. Διάγραμμα λαμπρότητας (L*) των δειγμάτων μετά τον καθαρισμό.¹⁶

Τέλος, λεπτές τομές από τα καθαρισμένα με laser δοκίμια εξετάστηκαν σε πολωτικό μικροσκόπιο με σκοπό να διαπιστωθεί αν προκλήθηκαν αλλοιώσεις στο υπόστρωμα. Στις τομές διακρίνονται τρία μέρη, το εσωτερικό του μαρμάρου, το στρώμα διάβρωσης και το στρώμα επικαθίσεων. Οι εικόνες που λήφθηκαν έδειξαν ότι δεν έγιναν αλλοιώσεις σε καμία ομάδα δοκιμίων.

6.2 ΣΤΕΡΕΩΣΗ^{14, 15,17}

Η στερέωση της επιφάνειας περιλαμβάνει εργασίες όπως συγκόλληση κομματιών, συμπλήρωση ρηγματώσεων, αποκατάσταση φλυκταινών κ.λπ.

α) ενισχυμένη υδράσβεστος

Το υλικό που χρησιμοποιείται συχνά σε περιπτώσεις ανθρακικών πετρωμάτων και μαρμάρων είναι η ενισχυμένη υδράσβεστος. Υπό μορφή πάστας χρησιμοποιείται για την πλήρωση μεγάλων ρωγμών ή την αποκατάσταση αποφλοιώσεων. Κατά περίπτωση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη μορφή αιωρήματος ή διαλύματος (ψεκάζεται σε όλη την επιφάνεια).

Η υδράσβεστος, ή αλλιώς ο ένυδρος ασβέστης $[Ca(OH)_2]$, προκύπτει από τον άνυδρο ασβέστη (CaO) με νερό. Η υδράσβεστος διαβρώνεται χημικά με το CO_2 . Δηλαδή, συνολικά είναι: $CaO \xrightarrow{H_2O} Ca(OH)_2 \xrightarrow{CO_2} CaCO_3$. Ωστόσο, η διάβρωση της υδρασβέστου είναι ευεργετική, γιατί προκύπτει ένα προϊόν με παραπλήσιες ιδιότητες (ίδια χημική σύσταση) με τον ασβεσίτη.

Η χρήση της υδρασβέστου στη στερέωση πωρόλιθων παρουσιάζει τρία μειονεκτήματα: α) η ταχύτητα ανθράκωσής της είναι πολύ μικρή, β) η ανθράκωση δεν πραγματοποιείται σε όλο το εσωτερικό της μάζας της και γ) ακόμη και αν το μεγαλύτερο ποσοστό της ανθρακωθεί, η μηχανική αντοχή και η σκληρότητα του $CaCO_3$ είναι μικρές.

Βρέθηκε ότι τα μειονεκτήματα αυτά εξαλείφονται με την ανάμειξη της υδρασβέστου (με τη μορφή αιωρήματος ή πάστας) με σκόνη $CaCO_3$, που οι κρύσταλλοί του δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης (αυτοκατάλυση), επιταχύνουν και διευκολύνουν την ανθράκωση στην επιφάνεια και στο εσωτερικό της μάζας της υδρασβέστου. Αυτή η επιτάχυνση οδηγεί σε μικρούς κρυσταλλίτες $CaCO_3$ και σε αυξημένη μηχανική αντοχή. Δοκιμάστηκε, ακόμη, αυξημένη συγκέντρωση CO_2 σε τεχνητό περιβάλλον, που επίσης επιταχύνει την ανθράκωση. Καταλήγουμε έτσι στην ενισχυμένη υδράσβεστο.

Το ποσοστό πρόσμειξης $CaCO_3$ στην υδράσβεστο καθορίζει την σχέση του στερεωτικού με το υπόστρωμα (μηχανική αντοχή, πρόσφυση στο υλικό). Επομένως, επιλέγεται μετά από δοκιμές για το συγκεκριμένο κάθε φορά υλικό που χρειάζεται στερέωση. Το ίδιο ισχύει για την τεχνητή ατμόσφαιρα CO_2 . Π.χ. για το πεντελικό μάρμαρο τα απαιτούμενα ποσοστά είναι 6% $CaCO_3$ και 25% CO_2 .

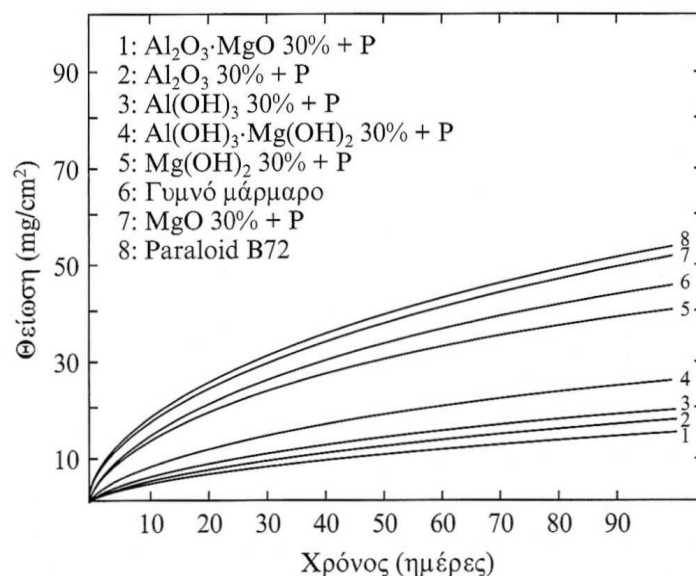
β) Αναστροφή του γύψου

Η μέθοδος παρουσιάστηκε στην παράγραφο του καθαρισμού. Οδηγεί, επίσης, σε στερέωση της επιφάνειας με δύο τρόπους. Καθώς το στρώμα γύψου μετατρέπεται σε CaCO_3 , διατηρούνται οι λεπτομέρειες του ανάγλυφου και σταθεροποιείται η επιφάνεια. Επιπλέον, σταθεροποιούνται και οι κρύσταλλοι του μαρμάρου, που η μεταξύ τους συνοχή έχει χαλαρώσει, εξαιτίας της εκλεκτικής προσβολής των περατωτικών τους ορίων από την όξινη βροχή ή από τη μετατροπή τους σε γύψο.

6.3 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ^{1, 18, 19}

Η προστασία ενός μνημείου μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, απλούς ή πολύπλοκους τεχνολογικά, προσωρινούς ή μακροβιότερους. Όλοι έχουν στόχο τον περιορισμό των αιτίων διάβρωσης. Για παράδειγμα, μία μέθοδος προστασίας είναι ο καθαρισμός του αέρα στο εσωτερικό του μουσείου από ρυπαντές, ο έλεγχος της θερμοκρασίας, της υγρασίας και της ακτινοβολίας ή ακόμη ο εγκιβωτισμός εκθέματος σε στεγανή βιτρίνα, όπου οι εσωτερικές συνθήκες διατηρούνται όσο το δυνατόν ασφαλέστερες. Μία άλλη μέθοδος είναι η τοποθέτηση στεγάστρου πάνω από μνημείο, που βρίσκεται σε εξωτερικό χώρο, ώστε να εμποδιστεί η επαφή με το νερό της βροχής. Γίνεται κατανοητό ότι μέθοδοι προστασίας και συνδυασμένες εφαρμογές αυτών υπάρχουν πολλές. Εξάλλου, η προστασία κάθε μνημείου αποτελεί ένα πολυσύνθετο πρόβλημα και αντιμετωπίζεται κατά περίπτωση.

Τα ανθρακικά πετρώματα έχουν ως κύριο εχθρό την γυψοποίηση, μηχανισμός διάβρωσης που προσβάλλει συνολικά τον όγκο του μνημείου. Έτσι, τις τελευταίες δεκαετίες οι επιστήμονες συντήρησης αναζητούν επίμονα ένα υλικό το οποίο, εφαρμοζόμενο ως επίστρωση, θα «σώσει» συνολικά τα λίθινα δομικά υλικά από αυτόν, αλλά και από τους υπόλοιπους κινδύνους. Μία τέτοια λύση φάνηκε να είναι τα πολυμερικά υμένα, τα οποία όμως έχουν καλή απόδοση σε κάποιες περιπτώσεις ή μέχρι ένα χρονικό σημείο. Τα σοβαρά μειονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι αλλαγή στο χρώμα της επιφάνειας, ρηγμάτωση ή ακόμη και απορρόφηση νερού· παρουσιάζουν συμπεριφορά ακριβώς αντίθετη με τον αρχικό τους στόχο. Η προσπάθεια αντιμετώπισης των μειονεκτημάτων προσανατολίζεται στον εμπλουτισμό τους με πρόσθετες ενώσεις που θα προσδώσουν βελτιωμένα χαρακτηριστικά.



Σχ. 36. Χρονική εξέλιξη της γυψοποίησης ανάλογα με τη χρήση προστατευτικών επιστρωμάτων, που βασίζονται σε οξειδία και υδροξειδία του αρνιλίου.¹

- Τα φθοριωμένα πολυμερή είχαν κάποια θετικά αποτελέσματα [Tonio et al., 2002].

α) *πείραμα*

Τα νέα συμπολυμερή XFDM και HFIM βασίζονται στο φθοριωμένο μεθακρυλικό μονομερές. Έγινε σύγκριση με το Paraloid B72, ένα ευρείας χρήσης προϊόν, συμπολυμερές του αιθακρυλικού και του μεθακρυλικού εστέρα (EM/MA), και με ένα μερικώς φθοριωμένο ομόλογό του (TFEM).

Χρησιμοποιήθηκε μάρμαρο Candoglia, που προέρχεται από την βόρεια Ιταλία και το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί στην ανέγερση του καθεδρικού ναού του Μιλάνου. Το μάρμαρο Candoglia έχει χαμηλό πορώδες, μικρότερο από 1%, και πόρους διαμπερείς. Τα δοκίμια με διαστάσεις 5x5x2cm λειάνθηκαν με γυαλόχαρτο και ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό. Αφού στέγνωσαν και ζυγίστηκαν, πριν την επιστροφή αποθηκεύτηκαν σε ξηραντήρα. Η εφαρμογή της επιστροφής έγινε με τριχοειδή απορρόφηση του διαλύματος του κάθε συμπολυμερούς (διαλύτης: οξικός αιθυλεστέρας, περιεκτικότητα: 5%) από χαρτί διήθησης εμποτισμένο με αυτό. Τα δοκίμια υπέστησαν τεχνητή γήρανση με υπεριώδη ακτινοβολία για 500, 1000 και 1500 ώρες.

Επιπροσθέτως, σχηματίστηκαν φιλμ πολυμερών σε γυάλινες πλάκες και υπέστησαν γήρανση για 3000 ώρες, ώστε να γίνει αξιολόγησή τους και σε αδρανές υπόστρωμα. Εφαρμόστηκε χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και μετατροπή Fourier υπερύθρου φασματοσκοπίας (FTIR) πριν και μετά τη γήρανση.

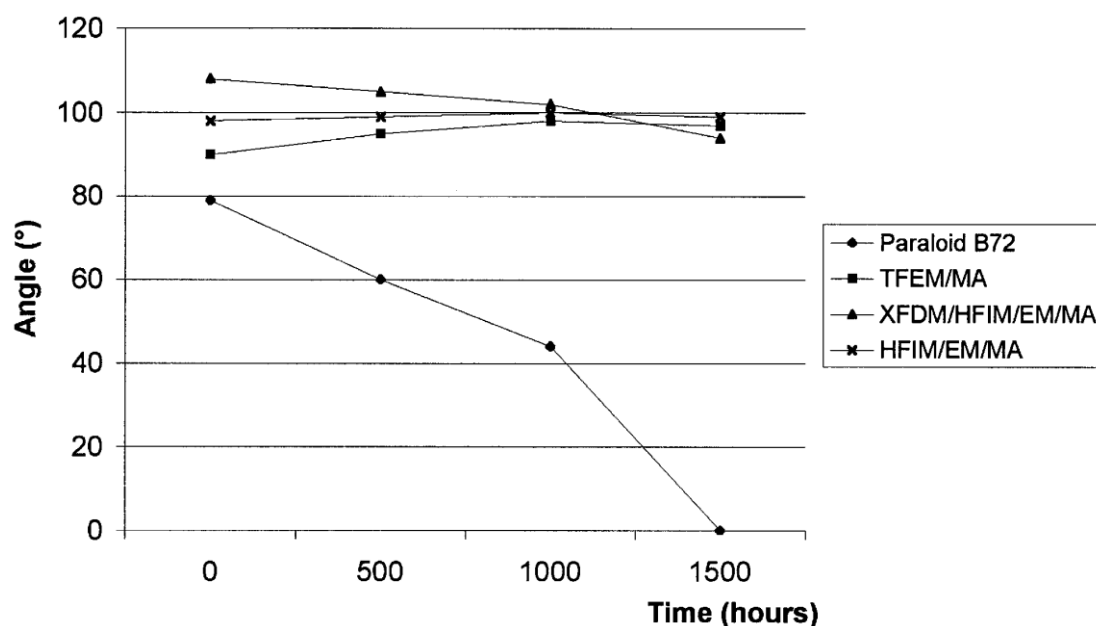
Οι μετρήσεις σχετικά με την αδιαβροχοποίηση, την τριχοειδή απορρόφηση και την διαπερατότητα καθώς και τα χρωματομετρικά τεστ έγιναν πριν και μετά την εφαρμογή της επιστροφής πολυμερούς και μετά από κάθε κύκλο γήρανσης. Οι μετρήσεις της χρωματικής μεταβολής έγιναν με το χρωματόμετρο CR-200 Minolta και αξιολογήθηκαν με τις συντεταγμένες $L^*a^*b^*$. Οι μετρήσεις για την γωνία επαφής έγιναν με το όργανο Lorentzen & Wettre.

β) *αποτελέσματα και συμπεράσματα*

Οι επεξεργασμένες με πολυμερές μαρμάρινες επιφάνειες κατέληξαν πιο σκούρες. Άλλαξε η τιμή της παραμέτρου L^* , η οποία σχετίζεται με τη φωτεινότητα. Αμέσως μετά την εφαρμογή του πολυμερούς παρατηρείται μείωση της φωτεινότητας της επιφάνειας. Κατά τη διάρκεια της γήρανσης η παράμετρος L^* φαίνεται να επιστρέφει στις αρχικές τιμές. Επίσης, μετρήσεις της παραμέτρου b^* δεν έδειξαν σημαντικές αλλαγές, που σημαίνει ότι δεν υπήρξε κιτρίνισμα.

Η διαπερατότητα υδρατμού μειώθηκε δραματικά. Η μεγαλύτερη μείωση μετρήθηκε στα δοκίμια με επιστρωση των φθοριωμένων πολυμερών HFIM/EM/MA και XFDM/HFIM/EM/MA (91%).

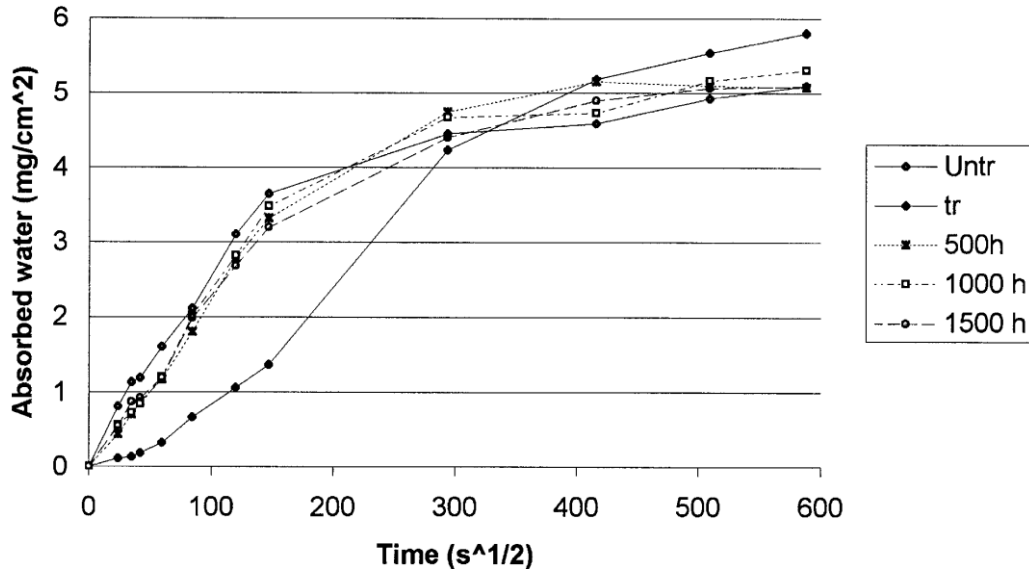
Η μέτρηση της γωνίας επαφής είναι ένας πρακτικός τρόπος να αξιολογηθεί ο βαθμός αδιαβροχοποίησης του δοκιμίου σε κάθε περίπτωση επιστρωσης. Την καλύτερη επίδοση έχει το XFDM/HFIM/EM/MA, το οποίο έχει και τη μεγαλύτερη παρουσία φθορίου (σχήμα 37). Το Paraloid B72 προσφέρει τη μικρότερη αδιαβροχοποίηση και παρουσιάζει απότομη μείωση της υδροφοβικότητας έως την πλήρη απώλεια αυτής μετά τις 1500 ώρες ακτινοβολήσης του δοκιμίου. Ουσιαστικά, στο σημείο αυτό η γωνία επαφής δεν μπορεί να μετρηθεί, γιατί η απορρόφηση του νερού γίνεται πολύ γρήγορα. Σημειώνεται ότι η γωνία επαφής για το γυμνό μάρμαρο είναι 35 – 40°. Αυτό σημαίνει ότι το Paraloid B72 αρχίζει και δρα περισσότερο ως απορροφητής νερού παρά ως προστατευτικό στρώμα.



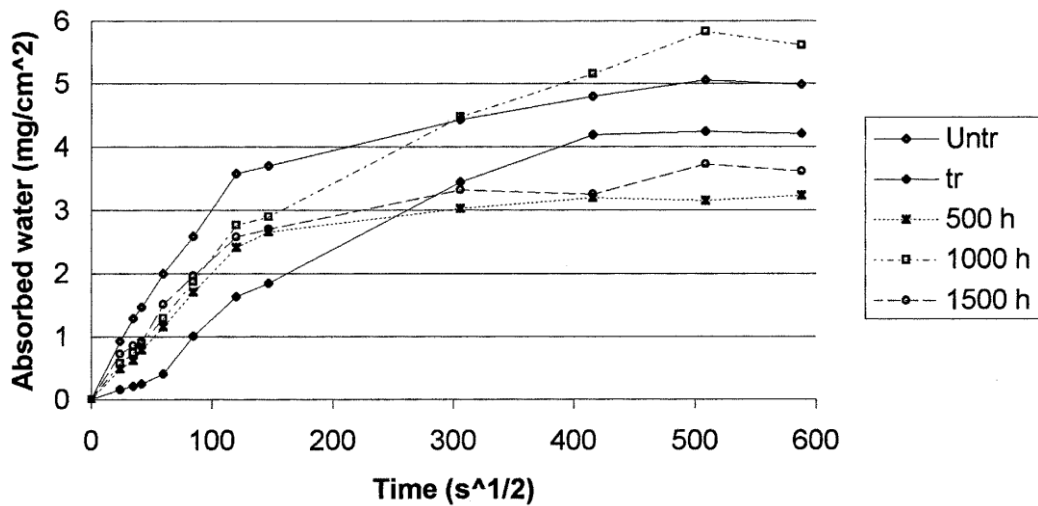
Σχ. 37 Γωνία επαφής πριν τη γήρανση και κατά τη διάρκεια αυτής.¹⁸

Όσον αφορά την τριχοειδή απορρόφηση τα αποτελέσματα δεν είναι ενθαρρυντικά, αφού τα πολυμερή δρουν προστατευτικά μόνο τις πρώτες ώρες επαφής με το νερό. Ειδικά το XFDM/HFIM/EM/MA αντέχει μόνο 24 ώρες (σχήμα 38).

Αντίθετα, το Paraloid B72 φαίνεται ότι δρα προστατευτικά, έστω μερικώς, ακόμη και μετά από γήρανση με υπεριώδη ακτινοβολία (σχήμα 39).



Σχ. 38 Τριχοειδής απορρόφηση νερού στο δοκίμιο με επιστρώση XFDM/HFIM/EM/MA.¹⁸

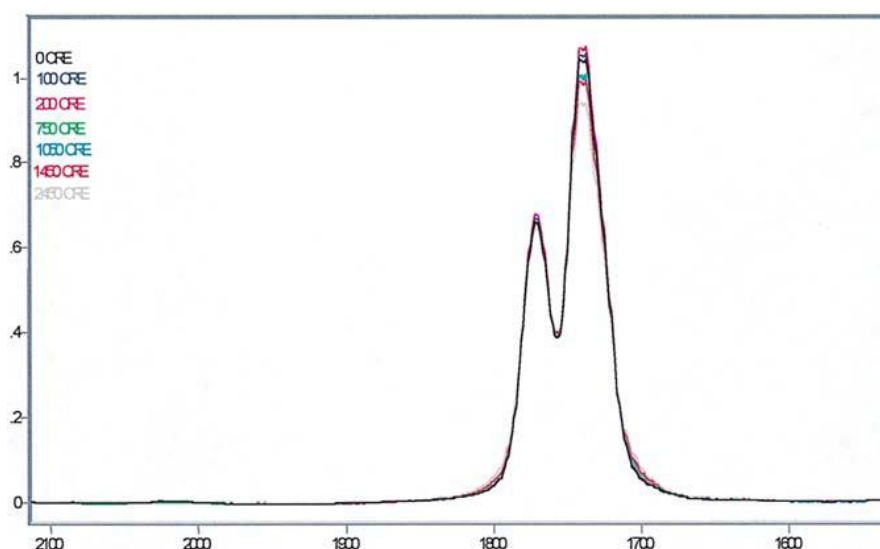


Σχ. 39 Τριχοειδής απορρόφηση νερού στο δοκίμιο με επιστρώση Paraloid B72.¹⁸

Απ' ό,τι φαίνεται η γήρανση με υπεριώδες έδειξε δύο τάσεις για τα τέσσερα υπό δοκιμή υλικά. Το Paraloid B72 και το TFEM/MA είχαν μία σταδιακή φθορά. Αντίθετα,

το XFDM/HFIM/EM/MA και το HFIM/EM/MA χάνουν ξαφνικά την αποτελεσματικότητά τους μετά τις πρώτες 500 ώρες ακτινοβολήσης. Προφανώς η μερική αντικατάσταση της μεθακρυλικής ομάδας από φθοριωμένη μεθακρυλική και συνεπώς η αυξημένη πολυπλοκότητα της μακρομοριακής δομής δεν ωφέλησαν.

Σχετικά με τα φιλμ στις γυάλινες πλάκες το SEC έδειξε τάση μέτριας μείωσης του μοριακού βάρους. Αυτό σημαίνει ότι η φθορά γίνεται με σπάσιμο της αλυσίδας του πολυμερούς. Από την άλλη πλευρά, το FTIR έδειξε περιορισμένη χημική αλλοίωση (σχήμα 40). Ειδικότερα, στο Paraloid B72, μετά τις 1000 ώρες γήρανσης, σχηματίστηκαν ομάδες που περιέχουν υδροξύλιο και καρβονύλιο, δηλαδή αλκοόλες, αλδεΐδες, λακτόνες, οι οποίες είναι υδρόφιλες. Έτσι εξηγείται η απορροφητική συμπεριφορά του. Στα φθοριωμένα πολυμερή φάνηκαν αλλαγές μετά τις 2000 ώρες.



Σχ. 40 FTIR για το πολυμερές φιλμ HFIM/EM/MA πριν και μετά τη γήρανση.¹⁸

Συμπερασματικά, η φθορίωση των πολυμερών που χρησιμοποιούνται ως επιστρώσεις δεν λύνει τα προβλήματα, παρ' όλο που οι μετρήσεις της γωνίας επαφής είναι ενθαρρυντικές. Ακριβώς αυτό δείχνει ότι η συγκεκριμένη παράμετρος δεν είναι καθοριστική για την αξιολόγηση της απόδοσης των φιλμ. Κάτι άλλο που παρατηρήθηκε είναι, ότι μετά τη γήρανση του δοκιμίου, η αδιαβροχοποίηση δεν εξαρτάται πια από το φθόριο και το μήκος της αλυσίδας, αλλά από την ικανότητα του πολυμερούς να διατηρεί τις ιδιότητές του. Εφόσον η χημική αλλοίωση βρέθηκε μικρή, αυτό που μεταβάλλεται και το φιλμ χάνει την αποτελεσματικότητά του είναι η ομοιογένεια και η μορφολογία.

- Καλύτερη απόδοση σχετικά με την αδιαβροχοποίηση φαίνεται να έχουν τα πολυμερή υμένια με προσθήκη νανοσωματιδίων [Μανούδης κ.ά., 2007].

α) *πείραμα*

Τα δοκίμια διαστάσεων 2,5x2,5x1cm στα οποία εφαρμόστηκαν οι επιστρώσεις ήταν τρία ελληνικά μάρμαρα: Θάσου (δολομιτικό), Διονύσου και Νάξου (ασβεστιτικά). Υδροφιλά λευκά νανοσωματίδια πυριτίου, με μέσο μέγεθος 7nm, αναμίχθηκαν με μία εμπορική σιλικόνη, 7% σε πετρελαιϊκό αιθέρα, καθώς και με ένα ακρυλικό πολυμερές, 5% σε τολουόλιο. Τα μείγματα που προέκυψαν μετά από ανάδευση εφαρμόστηκαν στα υποστρώματα με ψεκασμό. Για την απομάκρυνση του διαλύτη τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε θερμοκρασία 40°C για 18 ώρες, υπό χαμηλό κενό. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τη γωνία επαφής, τη διαπερατότητα από τους υδρατμούς, την τριχοειδή απορρόφηση ύδατος και τη χρωματική μεταβολή.

Η τριχοειδής απορρόφηση έγινε με αναρρίχηση. Τα προζυγισμένα δοκίμια τοποθετήθηκαν για μία ώρα πάνω σε διηθητικό χαρτί πάχους 1cm, το οποίο ήταν βυθισμένο σε απιονισμένο νερό περίπου μέχρι τη μέση. Μετά το πέρας της μίας ώρας τα δοκίμια ζυγίστηκαν και πάλι. Έτσι, υπολογίστηκε το νερό που απορροφήθηκε.

Η διαπερατότητα των δοκιμίων από τους υδρατμούς πραγματοποιήθηκε με μέτρηση της ποσότητας της μάζας του νερού που απομακρύνεται ανά μονάδα επιφάνειας σε 24 ώρες, σε θερμοκρασία 40°C.

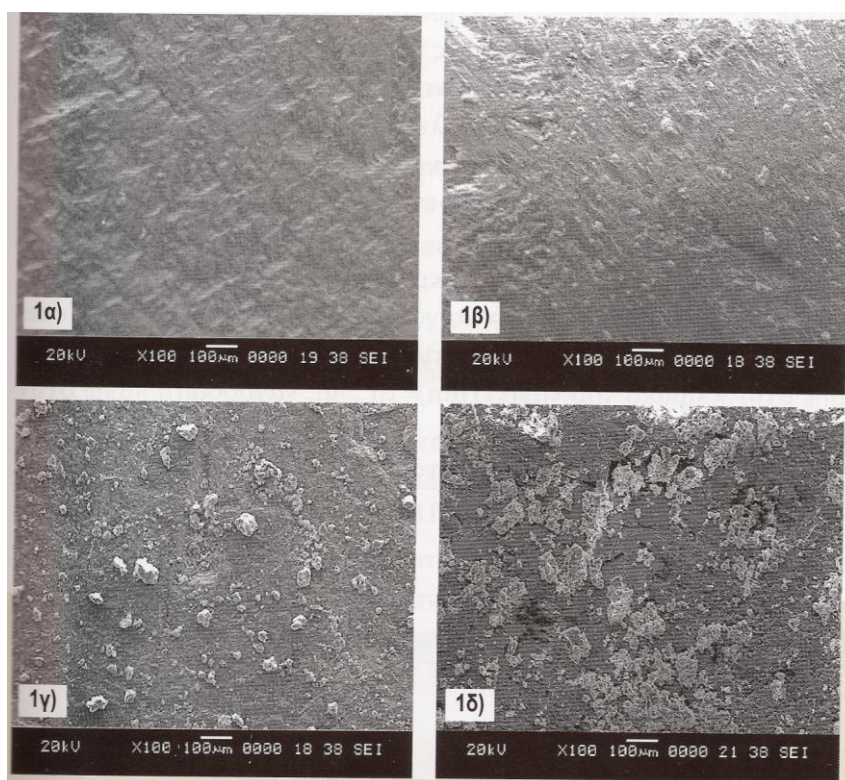
Οι μετρήσεις της χρωματικής μεταβολή των δοκιμίων έγιναν με φορητό φασματοφωτόμετρο MiniScan XE plus και αξιολογήθηκαν με τις συντεταγμένες $L^*a^*b^*$ της κλίμακας CIE 1976. Οι μετρήσεις για την γωνία επαφής έγιναν με το γωνιόμετρο Krüss DAS 10.

β) *αποτελέσματα και συμπεράσματα*

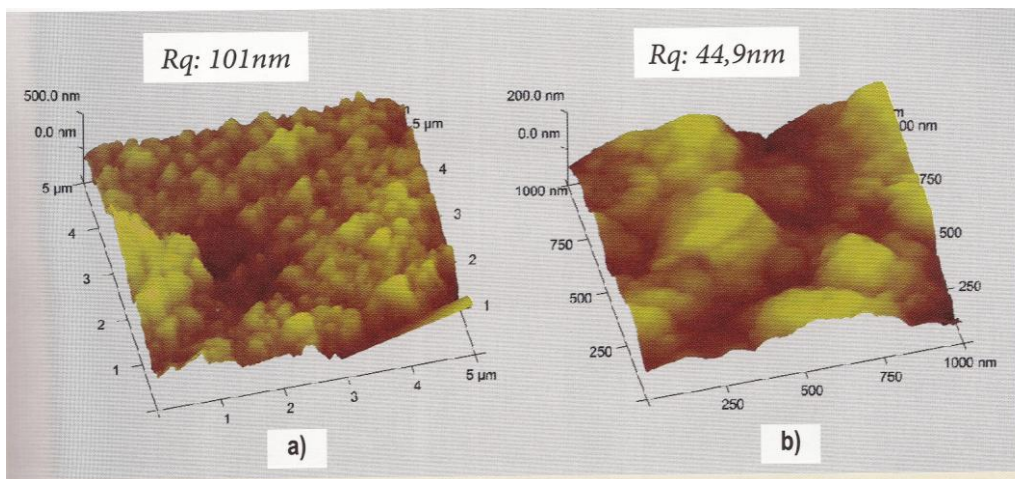
Αντίθετα με ό,τι συμβαίνει συνήθως με την εφαρμογή πολυμερικών ρητινών, οι εικόνες που λήφθηκαν με SEM δεν έδειξαν την ύπαρξη ενός συνεχούς πολυμερικού φιλμ, αλλά διακρίνεται αλλαγή στην επιφανειακή μορφολογία των δοκιμίων του μαρμάρου. Οι διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων, που προστέθηκαν στο διάλυμα του πολυμερούς, δημιούργησαν και διαφορετικές επιφανειακές μορφολογίες. Τα νανοσωματίδια δημιούργησαν συσσωματώματα με διάμετρο από 10 έως 100μm. Επομένως, στην επιφάνεια των μαρμάρων αναπτύχθηκε μία δομή στην κλίμακα του μικρού (μικροδομή). Τα συσσωματώματα προσκολλήθηκαν με τη βοήθεια των πολυμερών, τα οποία λειτούργησαν ως συνδετικό μέσο.

Η παραπάνω παρατήρηση ελέγχθηκε και με την τεχνική μ-Raman με την οποία επιβεβαιώθηκε η υπόθεση ότι στις επιφάνειες δεν υπήρχε συνεχές πολυμερικό υμένιο. Επίσης, αποδείχθηκε ότι το πολυμερές δεν καλύπτει όλη την επιφάνεια, αλλά μόνο τις περιοχές όπου υπάρχουν συσσωματώματα. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι αν η συγκέντρωση νανοσωματιδίων στο διάλυμα πολυμερούς είναι 2%, τότε το πολυμερές καλύπτει το 50% την επιφάνειας. Η ιδιότητα αυτή συμβάλλει στην αντιστρεψιμότητα της μεθόδου, η οποία είναι απαραίτητη αν πρόκειται να εφαρμοστεί σε μνημείο πολιτισμού.

Επιπλέον, η επιφάνεια της μικροδομής εξετάστηκε με τη χρήση της Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM) και αποκαλύφθηκε ότι τα νανοσωματίδια οδήγησαν στη δημιουργία δομής στην κλίμακα του νάνο (νανοδομή), πάνω στην επιφάνεια της μικροδομής.



Εικόνα 23. Εικόνες SEM της μικροδομής στην επιφάνεια των μαρμάρων, η οποία δημιουργήθηκε από το πολυμερές και 1α) 0%, 1β) 0,1%, 1γ) 1%, 1δ) 2% νανοσωματίδια¹⁹.



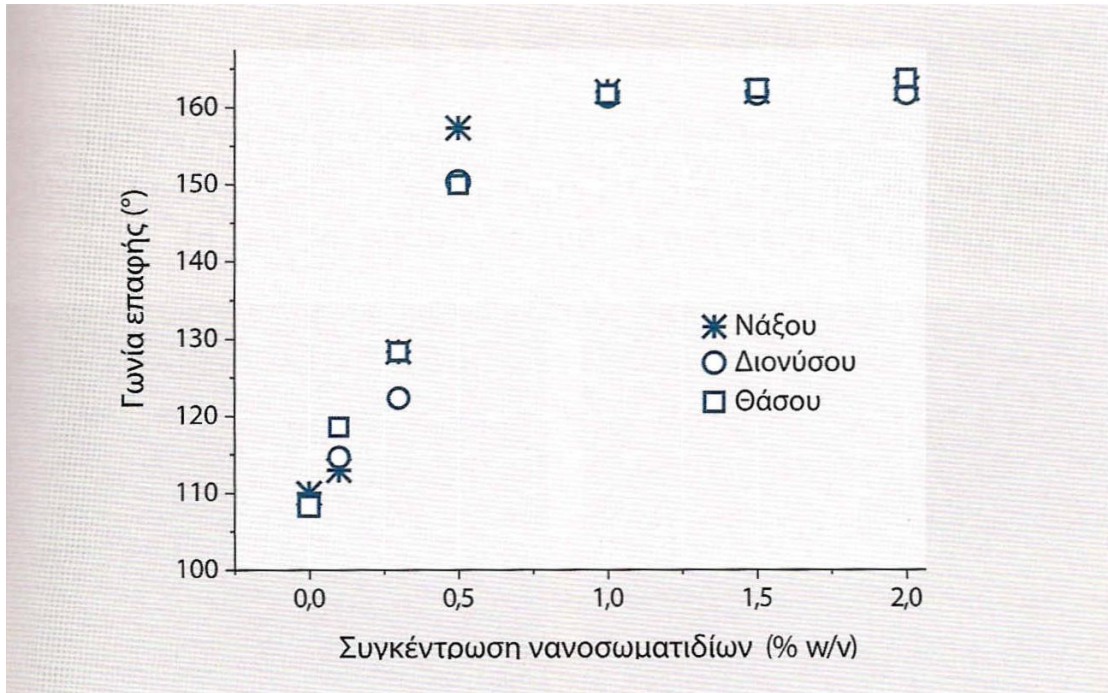
Εικόνα 24. Εικόνες της νανοδομής στην επιφάνεια της μικροδομής, που σχηματίστηκε από το πολυμερές και 1% νανοσωματίδια.¹⁹

Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής με το νερό έδειξαν σημαντική ενίσχυση της υδροφοβικότητας. Πιο συγκεκριμένα, η γωνία επαφής αυξήθηκε από 110° σε 160° για συγκέντρωση νανοσωματιδίων μέχρι 1%w/v, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις δεν σημειώθηκε περαιτέρω αύξηση.

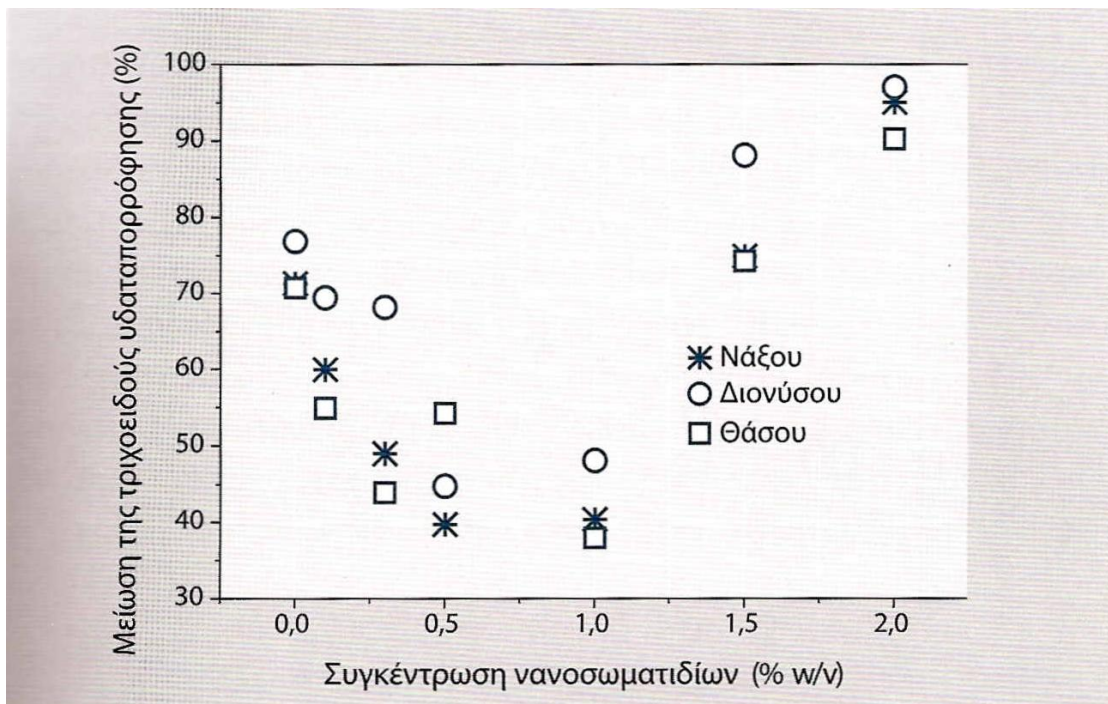
Εξίσου καλή ήταν η απόδοση του πολυμερούς φιλμ με κατάλληλη συγκέντρωση νανοσωματιδίων (2%) όσον αφορά την τριχοειδή απορρόφηση. Ειδικότερα, για υμένιο χωρίς νανοσωματίδια η προστασία των δοκιμών ήταν γύρω στο 70%. Η προσθήκη τους σε συγκεντρώσεις έως 0,5% προκάλεσε μείωση της προστασίας του πολυμερούς. Αυτό οφείλεται στη διακοπή της συνέχειας του πολυμερικού φιλμ και στην ύπαρξη ακάλυπτων περιοχών. Όσο όμως αυξάνεται η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων η επιφανειακή δομή γίνεται πυκνότερη. Έτσι, στην περίπτωση που η συγκέντρωση ήταν 2%, η μείωση της απορρόφησης ξεπέρασε το 90%, προστατεύοντας άριστα τα δοκίμια από την τριχοειδή απορρόφηση.

Σχετικά με την διαπερατότητα, βρέθηκε ότι μειώνεται με την εφαρμογή της συγκεκριμένης επίστρωσης. Για επίστρωση χωρίς νανοσωματίδια η μείωση είναι 10%, ενώ με την προσθήκη νανοσωματιδίων το ποσοστό αυξάνεται έως και 40%.

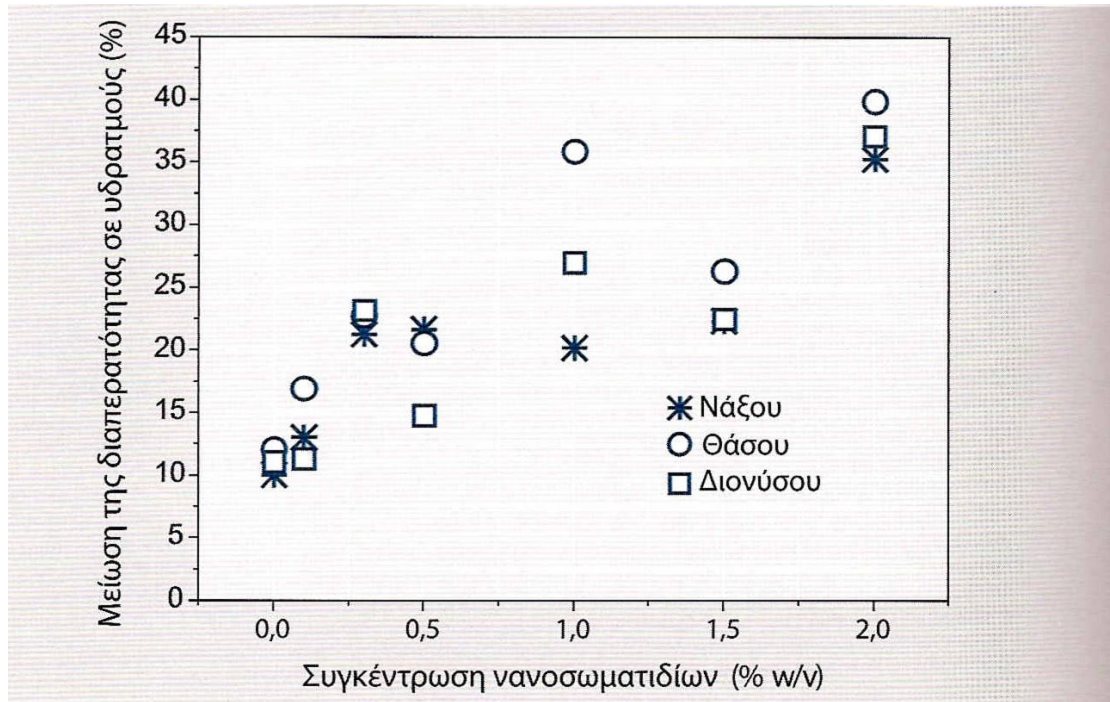
Η χρωματομετρία έδειξε ενίσχυση της φωτεινότητας L^* . Επίσης, στις συντεταγμένες a^* και b^* δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή.



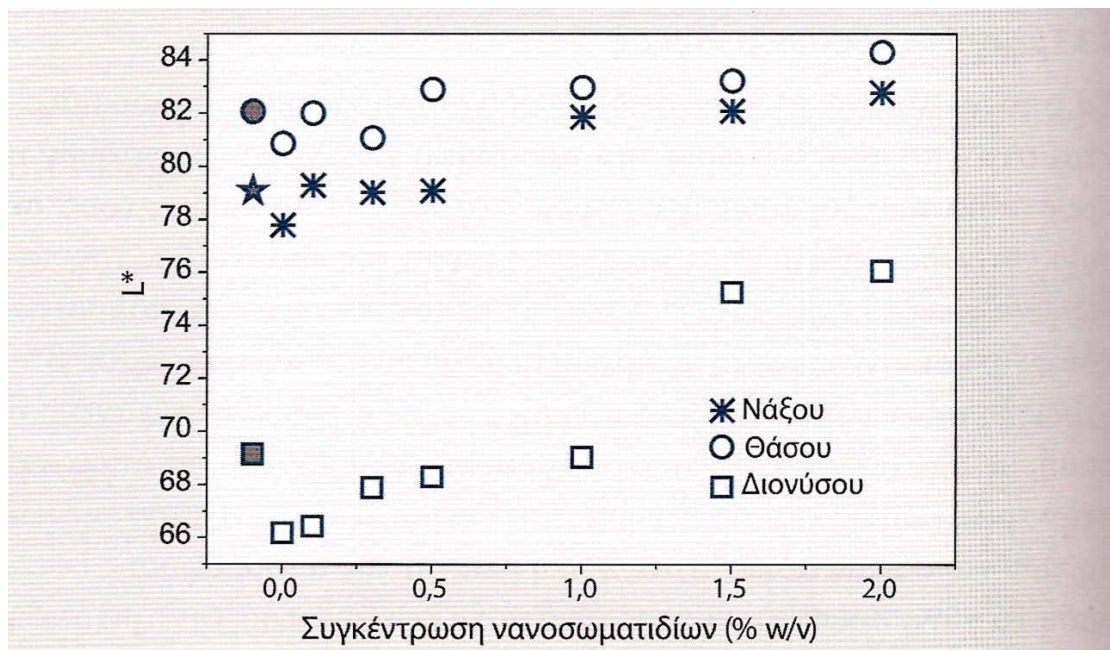
Σχ. 41. Γωνία επαφής με το νερό ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων.¹⁹



Σχ. 42. Μείωση της τριχοειδούς υδατοαπορρόφησης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων.¹⁹



Σχ. 43 Μείωση της διαπερατότητας σε υδατμούς ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων.¹⁹



Σχ. 44. Μεταβολή της φωτεινότητας L^* ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων. Τα σύμβολα με το σκούρο γέμισμα αντιπροσωπεύουν τα δοκίμια χωρίς προστασία.¹⁹

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Διαπιστώνουμε λοιπόν, ότι η επιφάνεια του μαρμάρου είναι μία ενεργή επιφάνεια που αλληλεπιδρά αδιάλειπτα με το περιβάλλον. Η αλληλεπίδραση αυτή δεν σταματά να επιφέρει αρνητικές συνέπειες στην κατάσταση του μνημείου. Το σύνολο των μηχανισμών διάβρωσης φαίνεται να έχει κατανοηθεί σε μεγάλο βαθμό από τους επιστήμονες συντήρησης και αυτό είναι απαραίτητο για την αντιμετώπιση των αποτελεσμάτων.

Πέρα από τον καθαρισμό και τη στερέωση, ουσιαστικής σημασίας, ίσως και πρωταρχικής, είναι η προστασία. Οι επιστρώσεις ποικίλων συνθέσεων με βάση τα πολυμερή υπόσχονται να δώσουν ολοκληρωμένη λύση στο πρόβλημα της διάβρωσης του μαρμάρου και σε αυτές εστιάζεται η έρευνα. Δεν θα πρέπει, όμως, να υποτιμηθεί και η σημασία της προστασίας και της βελτίωσης του περιβάλλοντος γύρω από μνημεία μεγάλης αξίας. Ένας στόχος, δηλαδή, θα μπορούσε να είναι η συνολικά αρμονικότερη συνύπαρξη της σημερινής ανθρώπινης δραστηριότητας και της πολιτιστικής κληρονομιάς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Θ. Ν. Σκουλικίδης, Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2000
2. Σ. Δημητριάδης, Εισαγωγή στην πετρολογία μεταμορφωμένων πετρωμάτων, Εκδόσεις Γιαχούδη – Γιαπούλη, (1988)
3. Χ. Α. Παπαγεωργόπουλος, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2001
4. Κ. Κουζέλη, Στρώματα στις επιφάνειες των ασβεστιτικής φύσης λίθινων μνημείων και γλυπτών, Ημερίδα συντήρησης Α.Μ.Θ., 2007, Πρακτικά, σελ. 11
5. Α. Moropoulou, Κ. Bisbikou, Κ. Torfs, R. Van Grieken, F. Zezza and F. Marcia, Origin and growth of weathering crusts on ancient marbles in industrial atmosphere, Atmospheric environment, 6, 967-982, (1998)
6. V. Vretenár, L. Kubičár, V. Boháč and P. Tiano, Thermophysical analysis of Gioia marble in dry and water-saturated states by the pulse transient method, International Journal of Thermophysics, 5, 1522-1535, 2007
7. M. Orkoula and P. Koutsoukos, Dissolution effects on specific surface area, particle size, and porosity of pentelic marble, Journal of Colloid and Interface Science, 239, 483-488, 2001
8. L. Dei, M. Mauro and P. Baglioni, Growth of crystal phases in porous media, Langmuir, 15, 8915-8922, 1999
9. A. B. Yavuz and T. Topal, Thermal and salts crystallization effects on marble deterioration: Examples of western Anatolia, Turkey, Engineering Geology, 90, 30-40, 2007
10. C. Wagner, Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys, Journal of Electrochemical Society, 99, 369-380, 1952
11. 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 on the rate determining step; Galvanic cell model, British Corrosion Journal, 16, 63-69, 1981
12. Tran Thi Ngoc Lan, Nguyen Thi Phuong Thoa, R. Nishimura, Y. Tsujino, M. Yokoi, Y. Maeda, New model of the sulfation of marble by dry deposition sheltered marble – the indicator of air pollution by sulphur dioxide, Atmospheric Environment, 39, 913-920, 2005
13. L. Pizzurra, B. Moroni, A. Nocentini, G. Sbaraglia, G. Poli, F. Bistoni, Microbial growth and air pollution in carbonate rock weathering, International Biodeterioration & Biodegradation, 52, 63-68, 2003.

14. Th. Skoulikidis, P. Papakonstantinou, Stone cleaning by inversion of gypsum back into CaCO_3 , Stone Cleaning International Conference, Edinburg, 1992, Πρακτικά, σελ. 155
15. G. Alessandrini, L. Toniolo, A. Antonioli, A. Di Silvestro, E. Piacenti, S. Righini Ponticelli, On the cleaning of deteriorated stone materials, International UNESCO-RILEM Congress on the Conservation of Stone and Other Materials, Paris, 1993, Πρακτ. σελ. 503
16. Μ. Λουκμά, Γ. Ναζλής, Πειραματική εφαρμογή της μεθόδου laser στη συντήρηση λίθινων αντικειμένων, Μια πρώτη προσέγγιση, Ημερίδα συντήρησης Α.Μ.Θ., 2007, Πρακτ., σελ. 65
17. Th. Skoulikidis, D. Charalambous, D. Dramali, Ways to increase the mechanical resistance of lime used for conservation and restoration of ancient monuments, International Symposium on the Deterioration of Building Materials, La Rochelle, 1991, Πρακτικά, σελ. 177
18. L. Toniolo, T. Poli, V. Castelvetro, A. Manariti, O. Chiantore, M. Lazzari, Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings for marble, Journal of Cultural Heritage, 3, 309-316, 2002
19. Π. Μανούδης, Α. Τσακάλωφ, Ι. Καραπαναγιώτης, Ι. Ζουμπουρτικούδης, Κ. Ματζιάρη, Ε. Μινοπούλου, Κ. Παναγιώτου, Μία μέθοδος αδιαβροχοποίησης του λίθου με πολυμερή και νανοσωματίδια, Ημερίδα συντήρησης Α.Μ.Θ., 2007, Πρακτικά, σελ. 79