

Χαρακτηρισμός δομικών λίθων και Διάγνωση της φθοράς τους στα μνημεία πολιτισμού



Ιδιότητες δομικών λίθων

- Πορώδες
- Πυκνότητα
- Διαπερατότητα – Συντελεστής Υδατοαπορρόφησης
- Συντελεστής θερμικής διαστολής
- Μέτρο Ελαστικότητας
- Αντοχή σε θλίψη

Πορώδες

- Παίζει σημαντικό ρόλο στην διάβρωση των λίθων καθώς μέσω αυτού διαχέονται στο εσωτερικό των υλικών οι ρύποι και δρουν οι διαβρωτικοί παράγοντες όπως το νερό
- Η πλήρης και λεπτομερής περιγραφή της πορώδους δομής ανομοιογενών υλικών όπως οι δομικοί λίθοι που χρησιμοποιούνται στα μνημεία είναι ουσιαστικά ανέφικτη
- Ο αντικειμενικός στόχος: η προσεγγιστική αναπαράστασή του, ώστε να γίνει σχετικά εύκολα η μαθηματική περιγραφή των φαινομένων που πραγματοποιούνται στους πόρους και επηρεάζουν την φθορά των λίθων.
- Κύριες τεχνικές: Ποροσιμετρία υδραργύρου, η ρόφηση-εκρόφηση αερίων και το πυκνόμετρο ηλίου

Πυκνότητα

- Για τους δομικούς λίθους έργων και μνημείων πολιτισμού, οι ορισμοί της πυκνότητας που ενδιαφέρουν είναι δύο:
 - Η πραγματική πυκνότητα: ο λόγος της μάζας ενός δείγματος προς τον πραγματικό όγκο του δείγματος (χωρίς τα κενά), και
 - Η φαινόμενη πυκνότητα: ο λόγος της μάζας ενός δείγματος λίθου προς τον φαινόμενο όγκο του δείγματος (μαζί με τα κενά).

Πυκνότητα

- Η σύγκριση των εν λόγω πυκνοτήτων ενός δομικού λίθου με τιμές αναφοράς, μπορεί να μας δώσει μια καλή εικόνα σχετικά με την κατάσταση φθοράς του λίθου.
- Π.χ. σημαντική μείωση στην τιμή της πυκνότητας μπορεί να είναι ενδεικτική μικρορρηγματώσεων ή διάρρηξης των πόρων.
- Αντίστοιχα, αύξηση της πυκνότητας, σε σχέση με τιμές αναφοράς, μπορεί να είναι ενδεικτική ανάπτυξης κρυστάλλων στο εσωτερικό των πόρων.
- Η πυκνότητα υπολογίζεται με την μέθοδο Αρχιμήδη ή με πυκνόμετρο ηλίου

Διαπερατότητα

- Διαπερατότητα είναι η ιδιότητα των πορώδων υλικών να διαπερνούνται από ρευστά λόγω διαφοράς πίεσης.
- Η διαπερατότητα ενός λίθου παίζει σημαντικό ρόλο στους μηχανισμούς διάβρωσης και στον τρόπο με τον οποίο μεταφέρονται οι ρυπαντές στο εσωτερικό των λίθων.
- Οι πολύ μικροί πόροι ενός πορώδους μέσου, ονομάζονται τριχοειδείς πόροι ή απλά τριχοειδή.
- Το νερό ανέρχεται μέσα στα τριχοειδή αν οι δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων του νερού και των τοιχωμάτων των τριχοειδών είναι ισχυρότερες από αυτές που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού.

Διαπερατότητα

- Η ένταση της αναρρόφησης εξαρτάται από τη φύση των τριχοειδών και τη διάμετρο τους.
- Η τάση προς αναρρίχηση αυξάνεται, καθώς η διάμετρος τους ελαττώνεται.
- Η τάση αυτή είναι συχνά αρκετά μεγάλη, ώστε να υπερβαίνει τη βαρύτητα και να προκαλεί την άνοδο του νερού μέσα στο δίκτυο των τριχοειδών πόρων του εξεταζόμενου υλικού.
- Αν η αναρρίχηση δεν αντισταθμίζεται από άλλους παράγοντες, όπως η εξάτμιση, μπορεί να φθάσει σε ύψος αρκετών μέτρων (τοιχοποιίες κτιρίων).
- Η υδαταπορροφητικότητα του λίθου εξαρτάται από το πορώδες (όσο πιο μεγάλο πορώδες έχει ο λίθος τόσο πιο μεγάλη απορροφητικότητα παρουσιάζει)

Υδαταπορροφητικότητα

- Η υδαταπορροφητικότητα του λίθου εξαρτάται από το πορώδες, από την μορφή και το μέγεθος των πόρων που παρουσιάζει ο λίθος.
- Όσο πιο μεγάλο πορώδες έχει ο λίθος τόσο πιο μεγάλη απορροφητικότητα παρουσιάζει
- Πόροι μεγάλοι και ευθύγραμμοι επιτρέπουν εύκολα την είσοδο του νερού.
- Πόροι πολύ μικρής διαμέτρου, με δαιδαλώδη διάταξη και κλειστοί πόροι δυσχεραίνουν τον εμποτισμό των λίθων από το νερό.
- Λίθοι με μικρή υδαταπορροφητικότητα παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στην διαβρωτική δράση του νερού (τριχοειδή αναρρίχηση, κυκλοφορία αλάτων κ.α.).
- Για την ποσοτική εκτίμησή της χρησιμοποιείται ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης.

Συντελεστής θερμικής διαστολής

- Κατά την έκθεση των λίθων στο περιβάλλον, αυτοί υπόκεινται κύκλους θέρμανσης- ψύξης.
- Ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι σημαντική ιδιότητα των λίθων, καθώς μεγάλες τιμές αυτού έχουν σαν αποτέλεσμα ο λίθος να διαστέλλεται ή συστέλλεται σημαντικά, με πιθανότητα αστοχίας της κατασκευής.
- Ακόμα πιο σημαντικός ο ρόλος του σε περιπτώσεις γειτνίασης υλικών με μεταξύ τους μεγάλες διαφορές στις τιμές του συντελεστή, όπου η διαφορική συστολή-διαστολή, μπορεί να οδηγήσει σε ανάπτυξη τάσεων και αστοχία της δομής.
- Σε επεμβάσεις συμπλήρωσης, αποκατάστασης, ή αντικατάστασης δομικών λίθων σε μνημεία, πρέπει να υπάρχει και συμβατότητα στους συντελεστές θερμικής διαστολής των χρησιμοποιούμενων υλικών για να αποφεύγονται τέτοια φαινόμενα.

Μηχανικές ιδιότητες

- Προκύπτουν συνήθως από καμπύλες τάσης-καταπόνησης που λαμβάνονται σε μηχανικές δοκιμές, οι οποίες και παρέχουν πλήθος πληροφοριών όσον αφορά την μηχανική συμπεριφορά των προς εξέταση λίθων.
- Οι μηχανικές δοκιμές είναι καταστρεπτικές και συχνά χρονοβόρες
- Υπάρχει ωστόσο η δυνατότητα εκτίμησης των μηχανικών ιδιοτήτων, επί τόπου, με μη καταστρεπτικές μεθόδους, που δίνουν άμεσα και αξιόπιστα αποτελέσματα.

Μηχανικές ιδιότητες

- Ο υπολογισμός του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας (δηλ. με μη καταστρεπτικές μεθόδους όπως η υπερηχοσκόπηση) επιτρέπει την εκτίμηση της αντοχής του λίθου, με βάση πρότυπων καμπυλών συσχέτισης του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας και της αντοχής σε θλίψη ή εφελκυσμό, για σειρά δομικών λίθων.
- Παράλληλα, επιτρέπει την εκτίμηση της ποιότητας του ιίθου (συγκρίνοντας με βιβλιογραφικές τιμές) και του βαθμού φθοράς.

Φθορά και παθολογία

- Ως φθορά ορίζεται η απομείωση στο χρόνο των ιδιοτήτων (φυσικών, χημικών, μηχανικών κ.α.). των χαρακτηριστικών (ορυκτολογικών, υφής κ.α.). της συνοχής, των διαστάσεων και της αισθητικής των υλικών.
- Τα φαινόμενα φθοράς εκδηλώνονται στη διεπιφάνεια μεταξύ του περιβάλλοντος και των υλικών και είναι συνάρτηση της αλληλεπίδρασης του υλικού με το περιβάλλον και των ιδιοτήτων και μικροδομής του υλικού.

Παράγοντες φθοράς

- Ενδογενείς παράγοντες (εκείνοι που αφορούν ειδικά στα δομικά υλικά):
 - το είδος του λίθου,
 - οι ιδιότητες του (μηχανικές, φυσικοχημικές, ορυκτολογικές),
 - η μακροδομή και η μικροδομή του λίθου και η χωρική κατανομή των ιδιοτήτων του
 - η προέλευση και η απόληψή του και
 - η συμβατότητα του με άλλα υλικά.

Παράγοντες φθοράς

- Εξωγενείς παράγοντες (οι παράγοντες που αφορούν στο περιβάλλον) είναι:
 - το είδος των περιβαλλοντικών παραγόντων και φορτίσεων (βιομηχανική, αστική ή θαλασσινή ατμόσφαιρα) που επιδρούν στο λίθο,
 - η ένταση, η διάρκεια και η συχνότητα της επίδρασης των περιβαλλοντικών παραγόντων και φορτίσεων,
 - το είδος των μηχανικών φορτίσεων (εφελκυστικές, διατμητικές ή θλιπτικές τάσεις, ανάπτυξη τάσεων λόγω θερμοκρασιακών μεταβολών, τριβή, διόγκωση υλικού λόγω χημικής αντίδρασης, κρυστάλλωση αλάτων και σχηματισμός πάγου, σεισμικές δονήσεις κλπ.),
 - η κατανομή, ο προσανατολισμός και η ένταση των περιβαλλοντικών παραγόντων ανάλογα με τη θέση του δομικού λίθου στο έργο ή στο μνημείο,
 - οι συνθήκες χρήσης των υλικών, το μικροκλίμα και το νερό (βροχή, αερόλυμα, ανερχόμενη τριχοειδής υγρασία, συμπύκνωση), και
 - οι βιολογικοί παράγοντες

Φθορά και παθολογία

- Η φθορά των πετρωμάτων και των λίθων είναι γνωστή στους αρχιτέκτονες και συντηρητές ιστορικών κτιρίων από την εποχή του Ρωμαίου αρχιτέκτονα Βιτρούβιου.
- Κατά τη διάρκεια του Δεύτερου Παγκοσμίου Πολέμου η εκτεταμένη καταστροφή κτιρίων και μνημείων οδήγησε στην ανάγκη μελέτης φθαρμένων επιφανειών.
- Τις τελευταίες δεκαετίες, η μόλυνση της ατμόσφαιρας και η επακόλουθη επιτάχυνση των διαβρωτικών διεργασιών της πάνω στις επιφάνειες των κτιρίων απαιτεί μια ολοκληρωμένη προσέγγιση και στον χαρακτηρισμό και διάγνωση της φθοράς των δομικών υλικών.

Μόλυνση της ατμόσφαιρας

- Ως μόλυνση της ατμόσφαιρας θεωρείται:
 - η παρουσία μη φυσιολογικών προσμίξεων (ουσιών που δεν υπήρχαν στη φύση σε καθαρή κατάσταση και προστέθηκαν από ανθρώπινες δραστηριότητες) ή
 - αυξημένη μη φυσιολογική συγκέντρωση φυσιολογικών προσμίξεων (ουσιών που υπήρχαν στη φύση αλλά η συγκέντρωσή τους αυξήθηκε από τις ανθρώπινες δραστηριότητες).

Ρυπαντές

- Ρυπαντής είναι οποιαδήποτε ουσία που υπερβαίνει μια οριακή συγκέντρωση στο περιβάλλον και ρυπαίνει την ατμόσφαιρα, το έδαφος και/ή τη θάλασσα.
- Η ρύπανση της ατμόσφαιρας αναφέρεται κυρίως στην δράση :
 - αέριων ρυπαντών όπως το SO_2 , SO_5 , NO_x και του όζοντος κ.α.
 - σωματιδιακών ρυπαντών (αερολύματα) και
 - οξεισμένων κατακρημνισμάτων.
- Η φθορά που οφείλεται στην ρύπανση της ατμόσφαιρας είναι αποτέλεσμα συνεργιστικής δράσης των παραπάνω ρυπαντών και συχνά είναι δύσκολο να διαχωριστούν οι επιμέρους επιδράσεις, καθώς μεσολαβούν διάφορες φυσικές και χημικές διεργασίες, που οδηγούν στην παραγωγή δευτερογενών ρυπαντών

Μελέτη της φθοράς

- Μπορεί να γίνει σε δύο επίπεδα.
- Σε μακροκλίμακα:
 - η μελέτη αναφέρεται στην παρατήρηση της φθοράς όσον αφορά το είδος (μακροσκοπική τυποποίηση) και την μορφολογία της διάβρωσης των υλικών.
 - Γίνεται συνήθως στην κλίμακα του κτιρίου / μνημείου.
- Σε μικροκλίμακα:
 - αναφέρεται στην μελέτη της κινητικής του φαινομένου (εκτίμηση της ταχύτητας διάβρωσης), και στην μελέτη της θερμοδυναμική του φαινομένου (πιθανότητα διάβρωσης),
 - αναλύσεις που γίνονται σε επιλεγμένα χαρακτηριστικά σημεία του κτιρίου / μνημείου, τα οποία έχουν εντοπισθεί στο στάδιο της μακροκλίμακας.

Κύρια φαινόμενα φθοράς

- Τα κυριότερα φαινόμενα φθοράς που παρατηρούνται σε έργα και μνημεία Πολιτισμού όπου χρησιμοποιούνται δομικοί λίθοι είναι τα ακόλουθα:
 - Επιφανειακές κρούστες
 - ❖ Γυψοποίηση – Μαύρες κρούστες – Χαλαρές αποθέσεις
 - ❖ Όξινη ανθρακική κρούστα
 - Επίδραση νερού και αλάτων
 - ❖ Μεταφορά νερού σε πορώδη μέσα
 - ❖ Κρυστάλλωση αλάτων
 - ❖ Ζώνη εξάτμισης
 - ❖ Εξανθήσεις, κρυστοεξανθήσεις και κυψέλωση αλάτων

Επιφανειακές κρούστες

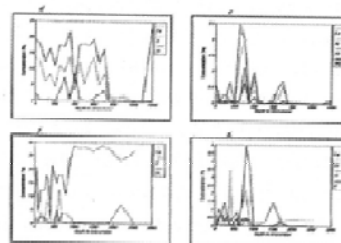
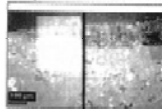
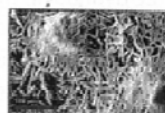
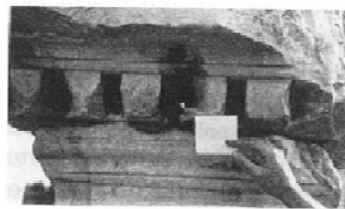
- Το CaCO_3 είναι το κύριο συστατικό των φυσικών ασβεστιτικών λίθων, όπως ο ασβεστόλιθος και το μάρμαρο.
- Ο τρόπος με τον οποίο είναι εκτεθειμένη μια επιφάνεια στη διαβροχή και στον άνεμο είναι καθοριστικός για την ανάπτυξη της κάθε είδους φθοράς, παράλληλα με την ύγρανση της επιφάνειας.
- Μνημεία από μάρμαρο και ασβεστόλιθο που είναι εκτεθειμένα σε ξηρές και υγρές αποθέσεις, προερχόμενες από την ατμοσφαιρική ρύπανση, αναπτύσσουν φαινόμενα φθοράς, τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ως λευκές, μαύρες και γκριζες περιοχές – κρούστες.

Επιφανειακές κρούστες

- Δεν είναι αποτέλεσμα μόνο των μικρο-περιβαλλοντικών συνθηκών, αλλά και της γεωμετρίας, της δομής, του πορώδους και του ανάγλυφου κάθε επιφάνειας.
- Τα οπτικά χαρακτηριστικά της κάθε επιφάνειας είναι καθοριστικά στη δημιουργία κάθε είδους περιοχής - κρούστας και μπορούν να συσχετισθούν με τον τρόπο με τον οποίο το νερό διαβρέχει την επιφάνεια.

Γυψοποίηση

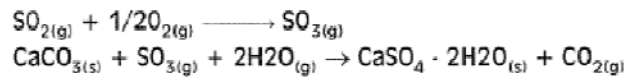
- Σχηματισμός γύψου $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, με προσβολή του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ή του CaCO_3 των λίθων από H_2SO_4 (όξινη βροχή).
- Ο σχηματιζόμενος γύψος στην επιφάνεια της πέτρας είναι διαλυτός στο όξινο νερό της βροχής
- Με έκπλυση (π.χ. από την βροχή) διαλύεται, απομακρύνεται και αποκαλύπτει υγιές, μη γυψοποιημένο στρώμα του λίθου,
- Επιτρέπεται δηλαδή η εξέλιξη του φαινομένου σε βάθος.
- Σταδιακή απαλοιφή των λεπτομερειών της επιφάνειας της πέτρας.
- Σε επιφάνειες προστατευμένες από το νερό της βροχής το στρώμα γύψου παραμένει σαν κρούστα



Εικόνα 1. Ιερό της Δήμητρας – Ελευσίνα: Μαύρη κρούστα με την μορφή χαλαρών αποθέσεων. Πάνω δεξιά, μηχανισμός δημιουργίας, κάτω αριστερά μικρογραφίες SEM, και κάτω δεξιά ανάλυση EDX^{9,10}

Γυψοποίηση

- Ο σημαντικότερος μηχανισμός παραγωγής γύψου οφείλεται στην ετερογενή οξείδωση του SO_2 και πραγματοποιείται σε υγρή φάση στην επιφάνεια της πέτρας ή στην ατμόσφαιρα.
- Η υγρή φάση είναι το νερό που βρίσκεται στο πέτρωμα σαν συμπύκνωση υγρασίας στους πόρους ή απορροφάται από υγροσκοπικά άλατα.
- Το SO_2 διαλύεται στο νερό και οξειδώνεται παρουσία καταλυτών σε SO_3 .
- Οι καταλύτες βρίσκονται στην σκόνη και στην αιθάλη που αιωρείται στην ατμόσφαιρα ή εναποτίθενται στους λίθους:



Μαύρες κρούστες

- Η πιο διαδεδομένη μορφή φθοράς των επιφανειών των μνημείων και μαρμάρινων κατασκευών σε αστική ατμόσφαιρα.
- Συνήθως αναπτύσσονται σε κάθετες επιφάνειες προφυλαγμένες από τη συνεχή ροή του νερού.
- Η επαφή του νερού με το μάρμαρο θα πρέπει να είναι τέτοια, ώστε να υποκινήσει την αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας και του διαβρωτικού περιβάλλοντος χωρίς να παρασύρει τα προϊόντα ξεπλένοντας την επιφάνεια.
- Σε αυτή την περίπτωση, αποκτά σημαντικό ρόλο η ένταση του νερού της βροχής και η γεωμετρική διεύθυνση της επιφάνειας.

Μαύρες κρούστες

- Ο σχηματισμός κρούστας γίνεται με την ταχεία διάχυση του SO_2 και υδρατμών ή βρόχινου νερού, ανάμεσα στους πόρους του γύψου και προς την διεπιφάνεια γύψου / CaCO_3 .
- Επομένως, τα νέα στρώματα γύψου σχηματίζονται στην διεπιφάνεια αυτή, αλλά καθώς το στρώμα γύψου αυξάνει σε πάχος, ο αριθμός και η διαπερατότητα των πόρων μικραίνει λόγω του μεγαλύτερου ειδικού όγκου του γύψου σε σύγκριση με το CaCO_3 .
- Σε κάποιο πάχος του στρώματος γύψου, περίπου 30nm, οι πόροι γίνονται αδιαπέραστοι.
- Έπειτα, το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης γυψοποίησης είναι η διάχυση στερεάς φάσης των Ca^{2+} προς το περιβάλλον.

Μαύρες κρούστες

- Χημικές αναλύσεις της υδατικής φάσης, που λαμβάνει μέρος στο σχηματισμό της μαύρης κρούστας, έχουν δείξει ότι εκτός από τη μεγαλύτερή της περιεκτικότητα σε θειικά, εμφανίζεται και σημαντικά πιο όξινη από αυτή των λευκών αποπλυμένων επιφανειών.

Μαύρες κρούστες

- Ατμοσφαιρικά σωματίδια που σχηματίζονται κυρίως κατά την καύση του πετρελαίου, εγκλείονται στις επιφάνειες του μνημείου και γίνονται πολύ πιο δραστικά με τη διείσδυση του νερού.
- Κρύσταλλοι γύψου δημιουργούνται σε όλη την επιφάνεια.
- Λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων και της μεγάλης τους ειδικής επιφάνειας αναπτύσσονται ισχυρές ροφητικές δυνάμεις που συγκρατούν ασβέστιο, θείο και μεταλλικά οξείδια.
- Έτσι, δρουν καταλυτικά στη μετατροπή του ασβεστιτικού υλικού σε γύψο.

Μαύρες κρούστες

- Η μεγάλη διαλυτότητα του $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε σχέση με το CaCO_3 έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό επιμηκών κρυστάλλων γύψου, οι οποίοι επιτρέπουν τη διείσδυση του νερού μέσα στην πέτρα.
- Συχνά, η επιφάνεια κάτω από την κρούστα εμφανίζει ανακρυσταλλώσεις σε βάθος μερικών mm.

Μαύρες κρούστες

- Επειδή η μαύρη κρούστα είναι δομικά αδύνατη και η θερμική της διάχυση είναι χαμηλότερη από αυτή του δομικού λίθου, οι ημερήσιοι κύκλοι θέρμανσης/ψύξης έχουν μεγαλύτερη επίδραση επάνω της, σε σχέση με το κυρίως σώμα του λίθου.
- Επιπλέον, τα σωματίδια άνθρακα μπορούν να συνεχίσουν την διαδικασία της φθοράς, οπότε η κρούστα αποσπάται από την επιφάνεια (χαλαρές αποθέσεις) κυρίως εξαιτίας της διείσδυσης του νερού και της πίεσης των ανακρυσταλλώσεων.
- Η υποκείμενη επιφάνεια που αποκαλύπτεται με την απομάκρυνση της είναι εκτεθειμένη σε νέες διαδικασίες φθοράς.
- Έτσι, η μαύρη κρούστα μπορεί να διατηρεί τις αρχικές λεπτομέρειες της επιφάνειας λόγω γυψοποίησης, αλλά δεν αποτελεί προστατευτικό συνεκτικό επίστρωμα.

Μαύρες κρούστες

- Επειδή η μαύρη κρούστα είναι δομικά αδύνατη και η θερμική της διάχυση είναι χαμηλότερη από αυτή του δομικού λίθου, οι ημερήσιοι κύκλοι θέρμανσης/ψύξης έχουν μεγαλύτερη επίδραση επάνω της, σε σχέση με το κυρίως σώμα του λίθου.
- Επιπλέον, τα σωματίδια άνθρακα μπορούν να συνεχίσουν την διαδικασία της φθοράς, οπότε η κρούστα αποσπάται από την επιφάνεια (χαλαρές αποθέσεις) κυρίως εξαιτίας της διείσδυσης του νερού και της πίεσης των ανακρυσταλλώσεων.
- Η υποκείμενη επιφάνεια που αποκαλύπτεται με την απομάκρυνση της είναι εκτεθειμένη σε νέες διαδικασίες φθοράς.
- Έτσι, η μαύρη κρούστα μπορεί να διατηρεί τις αρχικές λεπτομέρειες της επιφάνειας λόγω γυψοποίησης, αλλά δεν αποτελεί προστατευτικό συνεκτικό επίστρωμα.

Βιβλιογραφία

- Λυριτζής Ι. & Ν. Ζαχαρίας (Επ. Επιμέλεια), 2010, «Αρχαιο- υλικά: αρχαιολογικές, αρχαιομετρικές και πολιτισμικές προσεγγίσεις», Εκδ. Ππαπαζήση.
- The Art of Making in Antiquity: Stoneworking in the Roman World. Departments of Classics and of Digital Humanities at King's College London. <http://www.artofmaking.ac.uk/>
- Catalogo completo-dettagliato della Collezione di Marmi Antichi. Museo di Storia Naturale dell'Accademia delle Scienze di Siena detta de' Fisiocritici. http://www.musnaf.unisi.it/risultato_inv.asp?order=1