

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
“ ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ”

Επιβλέποντες : Καθηγ. Θ. Μαρκόπουλος
Αν. Καθηγ. Β. Περδικάτσης



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ
ΔΙΑΤΡΙΒΗ :

ΘΕΜΑ:
«ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ
ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ
ΚΑΙ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ
ΠΟΥ
ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ
ΣΕ ΕΡΓΑΣΙΕΣ
ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ
ΚΑΙ ΑΝΑΣΤΗΛΩΣΗΣ»

[12] ©Shawna Scherbarth 2001-04.

Επιμέλεια:
Μαρινάκη Αργυρή
Πολιτικός Μηχανικός

ΧΑΝΙΑ
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

<u>1.</u>	<u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	6
<u>1.1.</u>	<u>ΠΡΩΤΑΡΧΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ</u>	6
	Ορισμός Μνημείου	6
	Ορισμός Ιστορικού Μνημείου	6
	Ορισμός Συντήρησης	6
	Ορισμός Αναστήλωσης	7
<u>1.2.</u>	<u>ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ</u>	7
<u>2.</u>	<u>ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΑ ΥΛΙΚΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ, ΠΟΥ ΣΥΝΑΝΤΑΜΕ ΣΤΑ ΜΝΗΜΕΙΑ - ΠΑΡΕΝΕΡΓΕΙΕΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	8
	Οξείδιο του πυριτίου	8
	Υδροξείδιο του βαρίου	8
	Υδρύαλος	10
	Φθοριούχες και φθοριοπυριτικές ενώσεις	11
	Γάλα	12
	Ασπράδι αβγού	12
	Ούρα αλόγου	12
	Λινέλαιο	13
	Λίπη ή γλυκερίδια	13
	Κεριά	13
	Φυσικές ρητίνες	14
	Δεξτρίνη	14
	Κόλλες	14
	Κόλλα Meyer	15
	Υδραυλική άσβεστος (γαλλικό χρώμα)	15
	Κουρασάνι	15
	Οξαλικό ασβέστιο	16
	Ανόργανα χρώματα	16
<u>3.</u>	<u>ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΟΜΙΚΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΛΙΩΩΝ</u>	16
<u>4.</u>	<u>ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ</u>	18
<u>4.1.</u>	<u>ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ</u>	18

<u>Γενικά</u>	18
<u>Πετρώματα</u>	19
<u>A. Μέθοδοι με χρήση Φυσικών υλικών</u>	19
1. Μηχανικός καθαρισμός	19
i. Υγρή ψηγματοβολή	19
ii. Ξηρή ψηγματοβολή	20
iii. Μικροψηγματοβολή	20
iv. Υπέρηχοι	21
v. Νερό με μεγάλη πίεση	21
2. Φυσικός καθαρισμός	21
i. Νερό με χαμηλή πίεση	21
ii. Εκνέφωση νερού	22
iii. Ατμός	22
iv. Ροφητικές πάστες	22
v. Ιοντοεναλλακτικές ρητίνες	23
<u>B. Μέθοδοι με χρήση Χημικών ουσιών</u>	23
i. Όξινα διαλύματα	23
ii. Αλκαλικά διαλύματα	23
iii. Όξινο ανθρακικό ή ανθρακικό αμμώνιο	24
iv. EDTA (Πάστα Mora: AB 57)	24
v. Βιολογικό επίθεμα	25
Συμπεράσματα	25
<u>4.2. ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΤΕΡΕΩΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ</u>	26
<u>Αναστροφή του γύψου</u>	26
i. Μέθοδος με διάλυμα Ανθρακικού Καλίου ($K_2^{2+} CO_3^{2-}$) κορεσμένου σε $Ca^{2+} CO_3^{2-}$	26
ii. Μέθοδος με διάλυμα ανθρακικού αμμωνίου	29
iii. Με μικροοργανισμούς	29
<u>4.3. ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ</u>	29
Υλικά για τη προστασία από μικροοργανισμούς	29
<u>4.4. ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΤΕΧΝΗΤΗ ΠΑΤΙΝΑ</u>	29

<u>5.</u>	<u>KONIAMATA</u>	31
<u>5.1.</u>	<u>ΓΕΝΙΚΑ - ΙΣΤΟΡΙΚΑ</u>	31
<u>5.2.</u>	<u>ΟΡΙΣΜΟΙ - ΔΙΕΥΚΡΙΝΗΣΕΙΣ</u>	33
	Δομική Άσβεστος	33
	α) <u>Κεκαυμένη ή αερική άσβεστος</u>	33
	Σβέση Ασβέστου	33
	Υδράσβεστος	33
	Πήξη και σκλήρυνση υδρασβέστου	33
	β) <u>Υδραυλική Άσβεστος</u>	34
	Αδρανή	34
	Νερό	34
<u>5.3.</u>	<u>ΕΙΔΟΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ</u>	35
<u>5.4.</u>	<u>KONIAMATA ΙΣΤΟΡΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ</u>	36
	5.4.1. Κονιάματα με συνδετική ύλη την άσβεστο	36
	5.4.2. Κονιάματα με συνδετική ύλη το τσιμέντο Πόρτλαντ.	37
	5.4.3. Κονιάματα με συνδετικές ύλες την άσβεστο και τη ποζολάνη	38
	<u>Ιταλική «Pozzolana»</u>	39
	Θηραϊκή γη	39
	Η Θηραϊκή γη ως υλικό στα μνημεία	39
	Συντηρήσεις με θηραϊκή γη	39
	<u>Ρωμαϊκά ασβεστοκονιάματα – Θρυμματισμένο τούβλο</u>	40
	<u>Ρωμαϊκά κονιάματα “Cocciopesto”</u>	40
<u>5.5.</u>	<u>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ</u>	41
	5.5.1. Γενική περιγραφή της διαδικασίας	42
	5.5.2. Αναγνώριση της κονιάς με άσβεστο και ποζολάνη	44
	Η Δοκιμή ποζολανικότητας	45
	5.5.3. Αναγνώριση μιας "σύγχρονης" υδραυλικής κονιάς	45
<u>5.6.</u>	<u>ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ</u>	46
	5.6.1. Η διάλυση και η διήθηση των συστατικών των ενυδατωμένων κονιαμάτων	46
	5.6.2. Η αλληλεπίδραση των κονιαμάτων με τους ατμοσφαιρικούς ρύπους	46
	5.6.3. Η κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων	49
	5.6.4. Επίδραση της ψύξης - θέρμανσης	50

5.6.5. Εκτεταμένες αντιδράσεις	51
Ενυδάτωση του CaO και του MgO	51
Σχηματισμός ετριγκίτη $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}]$	51
Σχηματισμός Τομασίτη $[\text{Ca}_3(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\{\text{Si}(\text{OH})_6\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$	51
5.6.6. Οι αλλαγές όγκου λόγω θερμικών αλλαγών ή λόγω παρουσίας ύδατος	52
5.6.7. Φθορά λόγω βιολογικών αιτιών	52
<u>5.7. ΕΠΙΣΚΕΥΑΖΟΝΤΑΣ ΤΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ</u>	53
5.7.1. Επισκευάζοντας τα κονιάματα	53
5.7.2. Στερεωτικά και υδροαπωθητικά προϊόντα	55
<u>5.8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	59
<u>6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	60

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ^[1]

1.1 ΠΡΩΤΑΡΧΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ

Ορισμός Μνημείου^[2]

Μνημείο είναι: «κατασκεύασμα, ίδρυμα εις μνήμην τινός, μεγαλοπρεπής τάφος, μνήμα, μανσωλείον, παν ό,τι διεσώθη εκ της αρχαιότητος, το μαρτυρούν αρχαίον βίον, λείψανο της αρχαιότητος, παν ό,τι κείται εις ανάμνησιν».

«Ετυμολογικά, η λέξη προέρχεται από το ρήμα μνάομαι-μιμνήσκω, που σημαίνει θυμάμαι κάτι, προειδοποιώ για κάτι, αφήνω υποθήκη στους επερχόμενους».

Ορισμός Ιστορικού Μνημείου^[2]

Ιστορικά μνημεία είναι: «τα αρχαιολογικής και ιστορικής καθόλου σημασίας μνημεία, ειδικώτερον: εκείνα άτινα, λόγω υπερόχου αξίας, ανεγνωρισμένης, απέβαλον ούτως ειπείν συν τω χρόνω εις την κοινήν συνείδησιν των πεπολιτισμένων λαών την εθνότητά των και απέβησαν πνευματική κληρονομία όλων ...πάντα ανεξαιρέτως τα έργα της αρχιτεκτονικής, γλυπτικής, γραφικής και οιασδήποτε καθόλου τέχνης, οίον παντοία οικοδομήματα και αρχιτεκτονικά μνημεία, λίθοι μετά γλυφής τινος εκ των μνημείων τούτων προερχόμενοι, και βάθρα, υδραγωγεία, οδοί, τείχη, τάφοι, λαξεύματα, αγάλματα, ανάγλυφα, ειδώλια, επιγραφαί, ζωγραφίαι, ψηφοθετήματα, αγγεία, όπλα, κοσμήματα και άλλα ες οιασδήποτε ύλης έργα και σκεύη, δακτυλιόλιθοι, νομίσματα από των αρχαιοτάτων χρόνων και εφεξής....».

Συνεπώς^[1]: ο χαρακτηρισμός ενός δημιουργήματος ως ιστορικού μνημείου εξαρτάται από:

- την ιστορική αξία του,
- την ηλικία του,
- τον προορισμό του,
- την αισθητική,
- τη συμβολική,
- την τεχνολογική και
- την τεχνική αξία του.

Δεν είναι απαραίτητο να ισχύουν συγχρόνως όλα αυτά τα κριτήρια και, επίσης, δεν απαιτείται να ισχύει αναγκαστικά ο παράγων της ηλικίας του. Έτσι, περιλαμβάνονται σ' αυτόν τον ορισμό και νεώτερα δημιουργήματα, που κρίνονται ως διατηρητέα γιατί ικανοποιούν κάποιον από τους άλλους παράγοντες και κυρίως την ιστορική ή και τη συμβολική του σημασία.

Ορισμός Συντήρησης^[1]

Η συντήρηση (conservation) περιλαμβάνει τις εξής σωστικές επεμβάσεις:

- Τη «δομική συντήρηση» (εννοούνται οι στατικές επεμβάσεις), και
- Τη «συντήρηση της επιφάνειας», η οποία περιλαμβάνει:
 - Τον Καθαρισμό (cleaning),
 - Τη Στερέωση (consolidation),

- Τη Προστασία (protection), και
- Την Τεχνητή πατίνα (artificial patina).

Ορισμός αναστήλωσης^[1]

Η αναστήλωση αποτελεί έμμεση σωστική στατική δομική επέμβαση, και θα μπορούσε να θεωρηθεί ως έμμεση σωστική επέμβαση και της επιφάνειας.

«Αναστήλωση σημαίνει επανατοποθέτηση στοιχείων ενός κτίσματος, που έχουν καταπέσει, ή ανασύνθεση ενός μνημείου από τα αυθεντικά κομμάτια του»^[3].

1.2. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ^[1]:

Η συντήρηση των μνημείων, είναι έργο συνεργασίας πολλών ειδικοτήτων, όπως Χημικών Μηχανικών, Χημικών, Συντηρητών και ειδικευμένων Μαρμαροτεχνητών, ως προς τις μεθόδους τα υλικά και την εκτέλεση, με την σύμφωνη γνώμη Αρχαιολόγων ή ειδικευμένων Αρχιτεκτόνων, μόνο ως προς την τελική υφή της επιφάνειας και την αισθητική και ιστορική συνέπεια. Ως προς τον χαρακτηρισμό των πετρωμάτων, χρειάζεται επίσης Γεωλόγος, και βέβαια η καταπολέμηση των μικροοργανισμών πρέπει να γίνεται από βιολόγους.

Για όποιες από τις ενέργειες δομικής συντήρησης ή συντήρησης της επιφάνειας κι αν πρόκειται, θα πρέπει τα υλικά που επιλέγονται, να είναι τα καλύτερα από τα μη επιβλαβή, και όχι τα λιγότερο βλαβερά. Θα πρέπει λοιπόν οι μέθοδοι και τα υλικά που επιλέγονται, να πληρούν τις εξής αρχές:

- Τα υλικά πρέπει να μπορούν εύκολα να αφαιρεθούν, όποτε εμφανιστεί κάποια περενέργεια, χωρίς να αφήνουν φθορές στην επιφάνεια.
- Τα υλικά δεν πρέπει να αλλάζουν το χρώμα, την αρχαιολογική αξία, και γενικότερα την εμφάνιση του μνημείου
- Τα υλικά πρέπει να είναι ανθεκτικά στο χρόνο, δηλαδή να μην διαβρώνονται εύκολα, να μην αλλάζει το χρώμα τους, να μην ρηγματώνονται, και να μην χάνουν τη συνάφειά τους με τα γειτονικά νέα ή παλιά υλικά.
- Τα υλικά αυτά θα πρέπει να είναι απολύτως συμβατά με τα υπόλοιπα δομικά υλικά, προκειμένου να μην τους δημιουργούν παρενέργειες, με τους εξής τρόπους:
 - Πρέπει να έχουν ουδέτερο PH=7.
 - Διότι εάν το PH των υλικών < 7, είναι όξινα και θα διαλύσουν όλα τα δομικά υλικά., ενώ
 - Εάν το PH των υλικών > 8, είναι αλκαλικά και διαλύσουν πολλά φυσικά υλικά ή προσμίξεις, π.χ. Al_2O_3 , Fe_2O_3 .
 - Δεν πρέπει να υδρολύονται γιατί δημιουργούν όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον, ούτε πρέπει να υδρολύονται τα προϊόντα αντίδρασής τους με το γύψο.
 - Δεν πρέπει να διογκώνονται.
 - Πρέπει ο συντελεστής θερμικής διαστολής τους να είναι παραπλήσιος με το συντελεστή θερμικής διαστολής των παρακείμενων υλικών.

- Δεν πρέπει να προσβάλλονται από το υπεριώδες φως.
- Δεν πρέπει να έλκουν αιωρούμενα σωματίδια.
- Δεν πρέπει να αποτελούν ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη αποικιών μικροοργανισμών.
- Πρέπει να έχουν τις κατάλληλες μηχανικές αντοχές και σκληρότητα, που να είναι όμως παραπλήσιες με των παρακείμενων δομικών υλικών.
- Δεν πρέπει να προσβάλλονται εύκολα από τους ρυπαντές.
- Δεν πρέπει να είναι επιβλαβή κατά την τοποθέτησή τους για την υγεία των συντηρητών και των επισκεπτών.
- Πρέπει να είναι φιλικά προς το περιβάλλον.

2. ΠΑΛΑΙΟΤΕΡΑ ΥΛΙΚΑ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ, ΠΟΥ ΣΥΝΑΝΤΑΜΕ ΣΤΑ ΜΝΗΜΕΙΑ – ΠΑΡΕΝΕΡΓΕΙΕΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ^[1]

Παλαιότερα υλικά συντήρησης (τα πιο πολλά μεταλλαγμένα), που συναντάμε στα μνημεία, και οι παρενέργειές τους στα δομικά υλικά των μνημείων^[1]

Στα μνημεία, είτε από την κατασκευή τους (κάποια απ' αυτά προστίθονταν για να βελτιώσουν τα κονιάματα), είτε μετά από παλαιότερες επεμβάσεις συντήρησης, μπορούμε να βρούμε τα υλικά που αναφέρονται παρακάτω. Μερικά από αυτά χρησιμοποιούνται (κακώς), μέχρι σήμερα και στην Ελλάδα. Αναφέρονται ποιά είναι αυτά, καθώς και οι παρενέργειές τους στα μνημεία:

Οξειδίο του πυριτίου

Η μέθοδος συντήρησης με τη χρήση αιωρήματος κολλοειδούς οξειδίου του πυριτίου, για το σφράγισμα των πόρων του μαρμάρου ή της πέτρας, εφαρμόστηκε από το 1861. Με τη μέθοδο αυτή, εισχωρούσε στους πόρους του μαρμάρου ή της πέτρας, οξειδίο του πυριτίου. Θεωρούνταν τότε ότι αυτό το υλικό δεν προσβάλλεται από τους ρυπαντές, και άρα, ότι αυξάνεται η μηχανική αντοχή του υλικού, οπότε ελαττώνεται η φθορά του.

Συμπεράσματα:

Η μέθοδος αυτή έδωσε καλά αποτελέσματα για πέτρες πλούσιες σε πυριτικά άλατα. (ψαμμίτες). Για ανθρακικά υλικά και μάρμαρα δεν είναι κατάλληλο, γιατί ο συντελεστής θερμικής διαστολής του οξειδίου του πυριτίου, είναι διαφορετικός από εκείνον του ασβεστίτη (CaCO_3), (που είναι κύριο συστατικό των ασβεστολίθων και των μαρμάρων). Αποτέλεσμα ήταν η δημιουργία εσωτερικών ρηγματώσεων, καθώς και ρηγματώσεων της επιφάνειας.

Υδροξείδιο του βαρίου

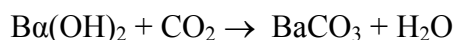
Η μέθοδος συντήρησης με τη χρήση διαλύματος ή αιωρήματος ή πάστας υδροξειδίου του βαρίου (μόνου του ή με υδροξείδιο του ασβεστίου ή και με ουρία), εφαρμόστηκε από το 1862 (χωρίς ουρία). Είχε προταθεί^[11] από τον τότε Χημικό των Μουσείων του Κράτους, να χρησιμοποιηθεί

«διάλυμα βαρίου και θειικού οξέος» για τη στερέωση της επιφάνειας της Ζωφόρου, αλλά δεν επιβεβαιώθηκε εάν εφαρμόστηκε.

Συμπεράσματα:

Για αυτή τη μέθοδο έχουν διατυπωθεί πολλά αρνητικά σχόλια^[9]. Δεν θα έπρεπε να χρησιμοποιείται για τη συντήρηση των μνημείων, (όχι μόνο μεγάλης αξίας, αλλά και μικρής), για τους παρακάτω λόγους:

- Το υδροξείδιο του βαρίου ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), μετατρέπεται, με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) της ατμόσφαιρας, σε ανθρακικό βάριο (BaCO_3) και νερό (H_2O):



Μειονέκτημα είναι η καθόλου ή ελάχιστη ικανότητα σύνδεσης των σωματιδίων (κόκκων, κρυστάλλων) μεταξύ τους.

Χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν βαριούχο νερό, το οποίο είναι διάλυμα υδροξειδίου του βαρίου και υδροξειδίου του ασβεστίου, ως υλικό στερέωσης. Όμως με το διοξείδιο του άνθρακα ή με ατμοσφαιρικούς ρυπαντές, σχηματίζονται αδιάλυτα ανθρακικά ή θειικά άλατα, αντίστοιχα. Έλαβε χώρα όμως καθίζηση των νέων κρυσταλλικών υλικών στα επιφανειακά στρώματα, προκαλώντας αποφλοιώσεις, υπό την επίδραση της ατμόσφαιρας.

Αργότερα, ο Lewin^[10] ανέπτυξε τη μέθοδο καθίζησης από 'ομοιογενές διάλυμα', παρουσία ουρίας.

Σύμφωνα όμως με τους H. Weber, και K. Zinsmeister^[9], κατακρίθηκε η μέθοδος αυτή διότι:

Η ουρία υδρολύεται σε πυκνά διαλύματα υδροξειδίου του βαρίου. Έτσι, εκτός από αμμωνία, απελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα. Τα ασβεστιτικά υλικά σχηματίζουν με την ουρία εξαιρετικά επιβλαβή, άλατα, που επιταχύνουν τη φθορά.

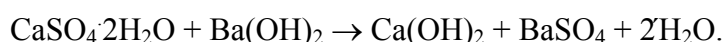
Σύμφωνα με τον Σκουλικίδη^[11], η προσθήκη ουρίας, (αν δεν συνέτρεχαν οι άλλοι αρνητικοί παράγοντες), αποτέλεσε βελτίωση. Διότι επιδίωξή του ήταν η απελευθέρωση CO_2 σε όλη τη μάζα, και ο σχηματισμός BaCO_3 , αλλιώς δρα μόνο το CO_2 της ατμόσφαιρας, στην επιφάνεια, και παραμένει, στο εσωτερικό, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Επίσης δεν θα έπρεπε να χρησιμοποιείται υδροξείδιο του βαρίου για τη συντήρηση των μνημείων, για τους παρακάτω λόγους:

- Τα στερεωτικά αποτελέσματα αυτού του τύπου προϊόντων είναι αμφίβολα, εξαιτίας της μη ελεγχόμενης ανάπτυξης κρυστάλλων στους πόρους της φθαρμένης φυσικής πέτρας^[9].
- Επίσης το διάλυμα υδροξειδίου του βαρίου έχει υψηλή τοξικότητα, και είναι επικίνδυνο για την υγεία των εργαζομένων^[9] όχι μόνο τη στιγμή που το χρησιμοποιούν, αλλά και αργότερα, αν αγγίξουν την κολόνα ή αν αναπνεύσουν σκόνη υδροξειδίου του βαρίου από την επιφάνεια του μνημείου. Το ίδιο κινδυνεύουν και οι επισκέπτες.

Και σύμφωνα με τον Σκουλικίδη^[1] διότι:

- Κατά την κρυστάλλωση του υδροξειδίου του βαρίου $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ σε σημεία ταχείας εξάτμισης ή απορρόφησης του νερού, προτού αυτό μετατραπεί σε BaCO_3 ή και BaSO_4 , προκαλείται μεγάλη διόγκωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την άσκηση θλιπτικών μηχανικών τάσεων και τη ρηγμάτωση της επιφάνειας ή του εσωτερικού της πέτρας, εάν το διάλυμα έχει διεισδύσει σε πόρους της επιφάνειας ή του εσωτερικού.
- Όταν το $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ μετατραπεί σε BaCO_3 ή BaSO_4 , πραγματοποιείται μεγάλη συστολή, δηλαδή δημιουργούνται μεγάλες ελκτικές δυνάμεις με συνέπεια να δημιουργούνται ρωγμές.
- Η επιφάνεια ή το εσωτερικό της πέτρας καταπονείται θερμικά, γιατί το BaCO_3 ή BaSO_4 είναι σώμα ξένο προς το μάρμαρο και οι συντελεστές θερμικής διαστολής τους διαφέρουν σημαντικά.
- Το ανθρακικό και το θεικό βάριο ενώ είναι λευκά και αδιαφανή, λόγω της επικάλυψης αιωρουμένων σωματιδίων, αποκτούν γρήγορα σκούρο χρώμα.
- Είναι αναντίστροφο.
- Το υδροξείδιο του βαρίου δεν παρεμποδίζει τη διάχυση των ιόντων ασβεστίου και τον σχηματισμό γύψου στην επιφάνειά του. Άρα ρηγματώνονται τα στρώματα του θεικού βαρίου και επιταχύνεται η φθορά.
- Παρουσία γύψου, μετατρέπεται σε BaSO_4 , οπότε καταστρέφει τα στρώματα γύψου της επιφάνειας άρα και τις λεπτομέρειες:



Υδρύαλος

Πρόκειται για διασπορά, (σε μη στοιχειομετρική αναλογία), οξειδίου του πυριτίου σε υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου. Η μέθοδος με πυριτικό κάλιο άρχισε να χρησιμοποιείται το 1873, από τον Γάλλο F. Kuhlmann^[11], στις Βερσαλλίες, στο Ανάκτορο του Fontainebleau, στο Δημαρχείο της Lyon, στον Καθεδρικό Ναό της Chartres, στο Λούβρο, στη Notre Dame στο Παρίσι κ.λπ. Επίσης ο Kuhlmann έστειλε δείγμα του υλικού για να εφαρμοστεί και στην Ακρόπολη^[11]. Εγκρίθηκε, και ορίστηκαν τρεις Καθηγητές του Πανεπιστημίου για την εφαρμογή του. Δεν γνωρίζουμε^[11] εάν αυτή πραγματοποιήθηκε.

Το συγκεκριμένο προϊόν εξακολουθεί μέχρι σήμερα να κυκλοφορεί ως στερεωτικό της μάζας και της επιφάνειας των ασβεστολίθων.

Συμπεράσματα:

Η χρήση του υδρύαλου αντενδείκνυται, διότι:

- Το μίγμα αυτό έχει $\text{PH} = 13$, πολύ μεγαλύτερο από το 8, οπότε διαλύει τις πέτρες και τα μάρμαρα.
- Ο υδρύαλος, με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) της ατμόσφαιρας, σε συνδυασμό με την υγρασία, μετασχηματίζεται σε οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και ανθρακικά άλατα νατρίου ή καλίου. Αποτέλεσμα είναι να κατακάθονται στους πόρους και στην επιφάνεια του μνημείου άμορφο οξείδιο του πυριτίου και λευκά εξανθήματα Na_2CO_3 ή K_2CO_3 .

- Αυτές είναι ουσίες με έντονη ροφητική ικανότητα, με αποτέλεσμα να κατακάθονται πάνω τους αιωρούμενα σωματίδια.
- Παρουσία γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), έχουμε:

$$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \text{ ή } \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Από το SO_2 της ατμόσφαιρας, έχουμε:

$$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 + 0,5 \text{ O}_2 \Rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \text{ ή } \text{H}_2\text{O}$$

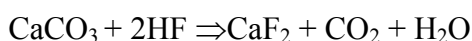
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 + 0,5 \text{ O}_2 \Leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

Το $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ανάλογα με την υγρασία και τη θερμοκρασία, μετατρέπεται σε Na_2SO_4 , ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$) με αυξομείωση του όγκου, με συνέπεια τη δημιουργία ρωγμών στους πόρους και στην επιφάνεια του μνημείου.

Φθοριούχες και φθοριοπυριτικές ενώσεις

Τέτοιες ενώσεις είναι το υδροφθορικό οξύ και το φθοριοπυριτικό μαγνήσιο.

Το υδροφθορικό οξύ άρχισε να χρησιμοποιείται από το 1860. Αυτό μετατρέπει την επιφάνεια του μαρμάρου σε φθοριούχο ασβέστιο:



Χρησιμοποιήθηκε για τη συντήρηση της Μητρόπολης του Bamberg, στη Γερμανία, με αποτέλεσμα να επιταχυνθεί δραστικά η φθορά και, κυρίως, να καταστραφούν τα αγάλματα.

Επί Μπαλάνου^[11], αποφασίστηκε η επίχριση των γλυπτών της Ακρόπολης με φθοριοπυριτικές ενώσεις, αλλά δεν είναι γνωστό αν πραγματοποιήθηκε.

Το φθοριοπυριτικό μαγνήσιο επίσης μετατρέπει την επιφάνεια του μαρμάρου σε φθοριούχο ασβέστιο:



Συμπεράσματα:

Η χρήση αυτών των ενώσεων αντενδείκνυται, διότι:

Το υδροφθορικό οξύ, επειδή μετατρέπει την επιφάνεια του μαρμάρου σε φθοριούχο ασβέστιο, καταστρέφει τα στρώματα γύψου, άρα και τις λεπτομέρειες της επιφάνειας, και τις φυσικές πατίνες. Το CaF_2 που σχηματίζεται είναι υπό μορφή σκόνης ή είναι μικροκρυσταλλικό χωρίς πρόσφυση στην επιφάνεια. Σε μάρμαρα ή πορώδεις πέτρες δημιουργεί κατάστικτες επιφάνειες με βελονισμούς. Επίσης αντιδρά με το Si των αργιλοπυριτικών ενώσεων και παράγει το δηλητηριώδες αέριο SiF_4 .

Το φθοριοπυριτικό μαγνήσιο, έχει τις παραπάνω αρνητικές επιπτώσεις, αλλά και επιπλέον τις εξής:

- Το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) που δημιουργείται, έχει έντονες ροφητικές ικανότητες, με αποτέλεσμα να κατακάθονται πάνω του αιωρούμενα σωματίδια.
- Επίσης ο συντελεστής θερμικής διαστολής του SiO_2 και του MgF_2 είναι διαφορετικός με το συντελεστή θερμικής διαστολής της πέτρας.

Γάλα

Χρησιμοποιούνταν από παλιά ως συγκολλητικό (λόγω της καζεΐνης που δρα ως κόλλα).

Πρόκειται για γαλάκτωμα (σφαιρίδια υγρού με διαστάσεις μεταξύ 1 και 500 nm) λιποσφαιρίων (ελαϊκό και παλμιτικό λίπος), σε υδατικό διάλυμα:

- λευκωμάτων (καζεΐνη, γαλακτολεύκωμα, γαλακτοσφαιρίνη),
- υδατανθράκων (λακτόζη),
- ενζύμων,
- αλάτων (φωσφορικά και ασβεστίου, νατρίου, καλίου, σιδήρου) και
- διάφορων βιταμινών (A, B₁, B₂, PP, C, D).

Συμπεράσματα:

Η χρήση του γάλακτος αντενδείκνυται, διότι:

Η καζεΐνη πολυμερίζεται με φορμαλδεΰδη. Η φορμαλδεΰδη σχηματίζονταν από την ενζυμική αποικοδόμηση ή από την οξείδωση των λιποσφαιρίων του γάλακτος. Έτσι, το γάλα σε σύντομο χρονικό διάστημα αποσυντίθονταν από μικροοργανισμούς.

Η παρουσία του είχε ως αποτέλεσμα τον εποικισμό της επιφάνειας του μνημείου από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και, επομένως, την βιολογική φθορά της πέτρας.

Ασπράδι αβγού

Το χρησιμοποιούσαν ως συγκολλητικό. Αποτελείται κατά 87% από νερό, 12% από πρωτεΐνες και 1% από ανόργανες ουσίες. Οι πρωτεΐνες είναι αζωτούχες ενώσεις που προέρχονται από τη συνένωση πολλών αμινοξέων, και μοιάζουν με τα πολυμερή με συγκολλητικές ιδιότητες .

Συμπεράσματα:

Η χρήση του αντενδείκνυται, διότι:

Σε σύντομο χρονικό διάστημα αποσυντίθεται από μικροοργανισμούς. Η παρουσία του προκαλεί εκτεταμένο εποικισμό της επιφάνειας από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και, επομένως, μεγαλύτερη βιολογική φθορά της πέτρας.

Ούρα αλόγου

Πρόκειται για υδατικό διάλυμα ουρίας, οξαλικού οξέος και ινδικάνης, αμμωνίας, ουρικού οξέος, κρεατινίνης, υδροχολίνης και φωσφορικών, χλωριούχων και θεικών αλάτων του νατρίου και του καλίου.

Παλιότερα παρασκεύαζονταν ρητίνες ουρίας, διότι είχε παρατηρηθεί ότι λόγω της ουρίας, που πολυμερίζεται, τα ούρα του αλόγου μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως συγκολλητική ύλη. Η αντίδραση του οξαλικού οξέος με τον ασβεστίτη (κύριο συστατικό των ασβεστολίθων και των μαρμάρων), που είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία οξαλικού ασβεστίου, επέτεινε την «προστατευτική» δράση τους.

Συμπεράσματα:

Η χρήση τους αποδείχτηκε ότι αντενδείκνυται, διότι:

Η ουρία διασπάται σε CO_2 και NH_4OH . Το NH_4OH δημιουργεί, με τον γύψο (προϊόν αντίδρασης SO_x και υγρασίας με το ανθρακικό ασβέστιο της επιφάνειας), $(\text{NH}_4)_2^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, ενώ τα NH_4^+ υδρολύονται σε NH_4OH και υδροξόνια, με τα παρακάτω καταστρεπτικά αποτελέσματα:

- Το $(\text{NH}_4)_2^{2+}\text{SO}_4^{2-}(\text{sol})$:
 - με την επίδραση του νερού, σχηματίζει **θειικό οξύ**, που προσβάλλει το μάρμαρο, και διαλύει τη πέτρα.
 - ενώ παρουσία χλωριούχου νατρίου από σταγονίδια θαλασσινού νερού, σχηματίζεται $\text{NH}_4^+\text{Cl}(\text{sol})$ και $\text{Na}_2^{2+}\text{SO}_4^{2-}(\text{sol})$
 - Το $\text{NH}_4^+\text{Cl}(\text{sol})$, υδρολύεται και σχηματίζει **υδροχλωρικό οξύ**, που διαλύει το μάρμαρο
 - Το $(\text{Na})_2^{2+}\text{SO}_4^{2-}(\text{sol})$, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την υγρασία, κρυσταλλώνεται, αντιστρεπτά με 10 μόρια νερού: οπότε **διογκώνεται**, με συνέπεια να γίνεται συστολή και ρήξη των πόρων και των ρωγμών του γύψου (κόπωση του μαρμάρου).
 - Τα υδροξόνια H_3O^+ δρουν διαλυτικά στο $(\text{NH}_4)_2^{2+}\text{SO}_4^{2-}(\text{sol})$, σχηματίζοντας $\text{NH}_4\text{OH}(\text{sol})$ και $\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-$, και η αμμωνία έλκει μικροοργανισμούς

Λινέλαιο

Οργανική ένωση, αδιάλυτη στο νερό που χρησιμοποιήθηκε παλαιότερα, διότι υπό την επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου σκληραίνει.

Συμπεράσματα:

Δεν συνίσταται, γιατί ενώ είναι αρκετά σταθερό, δεν παρεμποδίζει τη διάχυση των ιόντων ασβεστίου του μνημείου κατά τη γυψοποίηση, οπότε αυτό ρηγματώνεται, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της φθοράς.

Λίπη ή γλυκερίδια

Χρησιμοποιούνταν στα βερνίκια. Πρόκειται για κορεσμένους εστέρες των λιπαρών οξέων (παλμιτικού, στεαρικού κ.λπ.) ή ακόρεστους (ελαϊκό οξύ κ.λπ.), με γλυκερίνη. Είναι αδιάλυτα στο νερό. Τα ακόρεστα λίπη οξειδώνονται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο προς αλδεΐδες ή κετόνες και σκληραίνουν, γι' αυτό χρησιμοποιήθηκαν παλιότερα.

Συμπεράσματα:

Η χρήση τους αντενδείκνυται, διότι: Όπως συμβαίνει και με το γάλα, η παρουσία τους είχε ως αποτέλεσμα τον εποικισμό της επιφάνειας του μνημείου από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και, επομένως, την βιολογική φθορά της πέτρας.

Κεριά

Χρησιμοποιούνται από παλιότερα ως μονωτικά, βερνίκια κ.λπ., αλλά όχι μόνο για τη συντήρηση της πέτρας, αλλά και στην εγκαυστική ζωγραφική, τη γλυπτική και για τη χύτευση των βρούνζινων

αγαλμάτων. Πρόκειται είτε για εστέρες μονοσθενών αλκοολών και καρβοξυλικών οξέων φυτικής ή ζωϊκής προέλευσης, είτε για ορυκτό κερί. Είχαν χρησιμοποιηθεί και στην Ακρόπολη^[11].

Συμπεράσματα:

Δεν συνιστώνται, γιατί, όπως συμβαίνει και με το λινέλαιο, δεν παρεμποδίζουν τη διάχυση των ιόντων ασβεστίου του μνημείου κατά τη γυψοποίηση, οπότε αυτό ρηγματώνεται, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της φθοράς.

Φυσικές ρητίνες

Χρησιμοποιούνταν παλαιότερα διότι σκληραίνουν στον αέρα, υπό την επίδραση του οξυγόνου. Πρόκειται για άμορφες ή στερεές οργανικές ενώσεις, που προέρχονται από δένδρα και φυτά, όπως η γομμαλάκα, η γουταπέρκα κ.λπ. Σήμερα χρησιμοποιούνται, για την παρασκευή βερνικιών.

Συμπεράσματα:

Δεν συνιστώνται, γιατί, όπως συμβαίνει και με το λινέλαιο, δεν παρεμποδίζουν τη διάχυση των ιόντων ασβεστίου του μνημείου κατά τη γυψοποίηση, οπότε αυτό ρηγματώνεται, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της φθοράς.

Δεξτρίνη

Πρόκειται για μείγμα ουσιών που χρησιμοποιούνταν ως κόλλα, σε αντικατάσταση του φυσικού καουτσούκ. Προκύπτει από μερική υδρόλυση του αμύλου.

Συμπεράσματα:

Δεν συνίσταται, διότι: Όπως συμβαίνει και με το γάλα, η παρουσία της είχε ως αποτέλεσμα τον εποικισμό της επιφάνειας του μνημείου από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και, επομένως, την βιολογική φθορά της πέτρας. Επίσης όπως συμβαίνει και με το λινέλαιο, δεν παρεμποδίζει τη διάχυση των ιόντων ασβεστίου του μνημείου κατά τη γυψοποίηση, οπότε αυτό ρηγματώνεται, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της φθοράς.

Κόλλες

Χρησιμοποιούνται από παλιά. Πρόκειται για οργανικές ουσίες φυτικής ή ζωϊκής προέλευσης, που σκληραίνουν και πήζουν με το οξυγόνο του αέρα, ή αυτοπολυμερίζονται. Παράγονται, με βρασμό των δερμάτων ή των οστών ζώων και ψαριών (ιχθυόκολλα). Κόλλες είναι επίσης ο γαλάλιθος και τα πολυμερή.

Συμπεράσματα:

Δεν συνιστανται, διότι: Όπως συμβαίνει και με το γάλα, η παρουσία τους έχει ως αποτέλεσμα τον εποικισμό της επιφάνειας του μνημείου από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και, επομένως, την βιολογική φθορά της πέτρας. Επίσης όπως συμβαίνει και με το λινέλαιο, δεν παρεμποδίζουν τη διάχυση των ιόντων ασβεστίου του μνημείου κατά τη γυψοποίηση, οπότε αυτό ρηγματώνεται, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της φθοράς.

Κόλλα Meyer

Πρόκειται για οξυχλωριούχο μαγνήσιο ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO}$), με ή χωρίς αδρανείς προσμίξεις (υδραυλική κονία Sorel). Αποβάλλεται από πάστα με νερό και σχηματίζει μια σκληρή μάζα.

Χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα για τη συντήρηση μνημείων στο εξωτερικό. Χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη συντήρηση μνημείων και στην Ελλάδα, μέχρι το 1975-1976, όπως π.χ. στα μνημεία της Ακρόπολης^[11]. Μετά το 1976, με την ίδρυση της Επιτροπής για τη Συντήρηση των Μνημείων της Ακρόπολης, σταμάτησε η εφαρμογή της, με υπόδειξη του Σκουλικίδη^[1].

Συμπεράσματα:

Αντενδείκνυται, διότι: πιστοποιήθηκε η υδρόλυσή της προς $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (με συνέπεια το σχηματισμό εξαυθιμάτων) και προς HCl (που έχει διαλυτική δράση).

Υδραυλική άσβεστος (γαλλικό γόμα)

Χρησιμοποιήθηκε το 1872 στην Ακρόπολη από τον Martinelli^[11], ως υλικό συντήρησης, και χρησιμοποιείται στο εξωτερικό, ακόμη και σήμερα. Είναι ασβέστης, που προέκυψε από πύρωση ασβεστολίθων, περιεκτικότητας 10-30 % σε άργιλο (πυριτικό άργιλο).

Συμπεράσματα:

Τα κονιάματα με άμμο και συνδετική ύλη την υδραυλική άσβεστο, είναι υδραυλικά κονιάματα, που υπερτερούν μηχανικά έναντι των αερίων ασβεστοκονιαμάτων, αλλά υστερούν έναντι των άλλων υδραυλικών κονιαμάτων, λόγω του μεγάλου ποσοστού του ελεύθερου CaO που περισεύει^{[6],[13]}. Για τον λόγο αυτόν δεν συστήνεται να χρησιμοποιείται η υδραυλική άσβεστος αυτούσια στα διάφορα κονιάματα, αλλά απαιτείται η προσθήκη ποζολάνων, ώστε να δεσμευτεί το ελεύθερο CaO με το ενεργό SiO_2 που αυτές ως γνωστόν έχουν.

Επίσης, σύμφωνα με τον Σκουλικίδη^[1], η υδραυλική άσβεστος αντενδείκνυται για εργασίες συντήρησης, διότι: είναι κίτρινη και κυρίως ψαθυρή, με συνέπεια να ρηγματώνεται και να θραύεται με χτυπήματα ή κραδασμούς (αυτοκίνητα, αεροπλάνα) ή με σεισμό.

Κουρασάνι

Το κουρασάνι είναι γνωστό υλικό από την αρχαιότητα. Πρόκειται για πολύ λεπτό υλικό (με κόκκους διαμέτρου $\sim 1 \text{ mm}$), που αποτελείται από ψημένη άργιλο, τριμμένα κεραμικά και τούβλα, και ασβέστη^[1]. Το πολύ λεπτό υλικό που παράγεται, χρησιμοποιείται για την παρασκευή λεπτών κονιαμάτων με υδράσβεστο. Το κονίαμα αυτό παρουσιάζει σημαντική υδραυλικότητα. (Βλέπε και κεφ. 5.4.3.)

Συμπεράσματα:

Σύμφωνα με τον Σκουλικίδη^[1], η μόνη αρνητική παρενέργεια μπορεί να οφείλεται στη διαφορά του συντελεστή θερμικής διαστολής του από εκείνον του πετρώματος που βρίσκεται σε επαφή μαζί του.

Οξαλικό ασβέστιο

Στις επιφάνειες των μνημείων πολλές φορές συναντάμε οξαλικό ασβέστιο (CaC_2O_4):

- είτε λόγω μικροοργανισμών,
- είτε λόγω παλαιότερων επεμβάσεων (π.χ. με ούρα αλόγου, λόγω της παρουσίας οξαλικού οξέος στα ούρα αλόγου),
- είτε λόγω αποικοδόμησης οργανικών ουσιών.

Συμπεράσματα:

Το οξαλικό ασβέστιο είναι το πιο δυσδιάλυτο άλας του ασβεστίου, και είναι γενικά ανθεκτικό στην όξινη βροχή. Δεν διαβρώνει άμεσα το μνημείο. Όμως είτε μετατρέπεται πολύ αργά σε γύψο, είτε σχηματίζεται γύψος στη διεπιφάνεια με το πέτρωμα, λόγω της διάχυσης των ιόντων Ca^{2+} .

Ανόργανα χρώματα

Στα αρχαία και στα νεώτερα μνημεία, χρησιμοποιήθηκαν ανόργανες ουσίες, για τη δημιουργία πολυχρωμιών ή νωπογραφιών. Οι ουσίες αυτές είναι οξειδία του σιδήρου (από κίτρινο έως καστανέρυθρο), οξειδία του τιτανίου (λευκό), οξειδία του μολύβδου (κόκκινο) κ.λ.π.

Συμπεράσματα:

Δεν συνιστώνται σε εργασίες συντήρησης, διότι ξασπρίζουν με το υπεριώδες φως και διαλύονται από την όξινη βροχή. Γενικά επιταχύνουν τη φθορά των δομικών υλικών.

Στα παρακάτω κεφάλαια αναφέρονται και άλλα ειδικά υλικά, που συναντάμε ή χρησιμοποιούμε.

3. ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΟΜΙΚΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΛΙΘΩΝ^{III}

Για την στερέωση των πορώλιθων, αποκλείονται όλα τα παραπάνω υλικά. **Χρησιμοποιείται ενισχυμένη υδράσβεστος με πρόσμειξη CaCO_3 .** Για το πεντελικό μάρμαρο, η πρόσμειξη αυτή είναι 6%, ενώ για άλλες πέτρες είναι μεταξύ 4-8%. Χρειάζεται προσοχή στην επιλογή του ποσοστού πρόσμειξης, γιατί από αυτό εξαρτάται η μηχανική αντοχή της υδρασβέστου, και η πρόσφυση στο υλικό.

Επίσης, για τη στερέωση της μάζας μόνο πυριγενών πετρωμάτων και ψαμμιτών με πυριτικό συνδετικό υλικό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατακρήμνιση οξειδίου του πυριτίου από πυριτικό τετρααιθυλένιο ή από κολλοειδή αιωρήματα.

Για την αποκατάσταση ενός μνημείου με συγκόλληση τεμαχίων πέτρας, χρειάζεται μια συγκολλητική ουσία και ενίσχυση με ράβδους τιτανίου. Ως συγκολλητικό υλικό, προτείνεται η χρήση λευκού τσιμέντου ειδικής κατασκευής.

Ο Σκουλικίδης^[1] υπέδειξε, να χρησιμοποιηθεί στην Ακρόπολη, λευκό τσιμέντο ειδικής κατασκευής, με μικρό ποσοστό θεικών, με πρόσμειξη χαλαζιακής άμμου.

Η απόφαση αυτή βασίστηκε στα εξής:

- Μετά από εξέταση του τσιμέντου που είχε χρησιμοποιήσει ο Μπαλάνος κατά την αναστήλωση του Ερέχθειου 80 χρόνια πριν, (όπου το γκρι τσιμέντο της εποχής εκείνης ήταν πολύ κακής ποιότητας σε σχέση με το σημερινό λευκό τσιμέντο), βρέθηκε ότι η μηχανική αντοχή, η ανθράκωση και η θείωσή του ήταν σε ανεκτά όρια.
- Οι επιφάνειες του μαρμάρου που ήταν σε επαφή με το γκρι τσιμέντο, δεν είχαν υποστεί καμιά φθορά μηχανική ή χημική.
- Σε ορισμένα σημεία που βρέχονταν, ή ευνοούνταν ο σχηματισμός δρόσου, παρατηρήθηκαν εξανθήσεις αλάτων πάνω στο γκρι τσιμέντο. Όμως οι επιπτώσεις αυτών των αλάτων του τσιμέντου σε πετρώματα, εμφανίζονται μόνο σε πετρώματα με μεγάλο πορώδες και διαμπερείς πόρους, αλλά όχι στο πεντελικό μάρμαρο που έχει πολύ μικρό πορώδες.

Για την συγκόλληση ασβεστιτικών πετρωμάτων και μαρμάρων με μικρό πορώδες, ο Σκουλικίδης προτείνει τη χρήση λευκού τσιμέντου με λίγα θειικά, χαλαζιακή άμμο, και με πρόσμειξη 6% CaCO_3 .

Μια άλλη μέθοδος δομικής συντήρησης σε ασβεστολιθικά υλικά και μάρμαρα, που αποτελεί και τρόπο στερέωσης και καθαρισμού της επιφάνειάς τους, αποτελεί η αναστροφή της γυψοποίησης (βλ. κεφ. 4.2.).

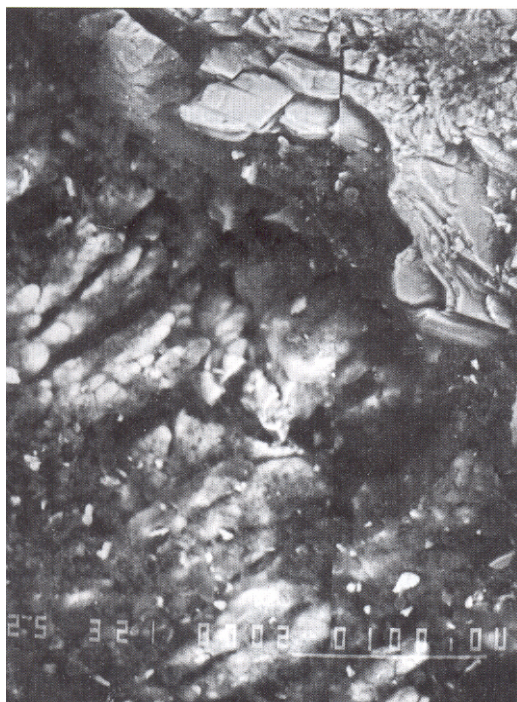
Γενικά

Παρακάτω (στο κεφ. 5.2.) περιγράφεται η διαδικασία μετατροπής της υδρασβέστου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε ασβεστίτη CaCO_3 , λόγω της διάβρωσης από το CO_2 της ατμόσφαιρας.. Ο ασβεστίτης, όταν δεν βρέχει, ή σε μέρη του μνημείου που δεν βρέχονται, μετατρέπεται σε γύψο, δηλαδή το $\text{CaCO}_3(\text{s})$ θειώνεται, γυψοποιείται (Σχ. 1).



Σχ. 1. Η αριστερή χαίτη που ήταν πλήρως προστατευμένη από το νερό της βροχής γυψοποιήθηκε, αλλά φαίνονται οι λεπτομέρειές της. Από το κάλυμμα της δεξιάς χαίτης που διέφευγε νερό, διαλύθηκε ο γύψος, και οι λεπτομέρειες εξαλείφθηκαν.

Θα πρέπει να τονιστεί, ότι η επιλογή των υλικών συντήρησης του γύψου εξαρτάται από την τελική κατάσταση της επιφάνειας που θα προκύψει. Διευκρινίζεται επίσης, πως όταν λέμε ότι μια μέθοδος συντήρησης διαλύει τον γύψο και δεν συνιστάται, δεν εννοούμε μόνο ότι με τη διάλυση αυτή καταστρέφονται οι λεπτομέρειες που έχουν διατηρηθεί στην επιφάνεια του γύψου, σε γλυπτούς διακόσμους ή αγάλματα, αλλά και ότι στις επίπεδες επιφάνειες διαλύεται ο γύψος στα περατωτικά όρια των κόκκων των πετρωμάτων, οι οποίοι αποκολλώνται, αν δεν έχουν προηγουμένως στερεωθεί, (λ.χ. με αναστροφή του γύψου), όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Σχ. 2).



Σχ. 2. Εκλεκτική διάλυση των περατωτικών ορίων των κρυστάλλων πέτρας, που έχει γυψοποιηθεί.

4. ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ^{III}

4.1. ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ^{III}

Γενικά

Προηγείται ο καθαρισμός της επιφάνειας των φυσικών υλικών και μετά ακολουθεί η στερέωση και η προστασία τους. Γιατί με τη στερέωση μπορεί να εγκλειστούν αιωρούμενα σωματίδια, πράγμα που θα δυσκολέψει, ίσως και εμποδίσει, τον καθαρισμό της. Ο καθαρισμός προηγείται επίσης, αν θέλουμε να στερεώσουμε τα πορώδη υλικά με διεύδυση καταλλήλων ουσιών στους πόρους τους. Η χαλαρή επικάλυψη αιωρούμενων σωματιδίων, η μαύρη κρούστα και οι αποικίες μικροοργανισμών σφραγίζουν τους πόρους, επομένως απαιτείται καθαρισμός, προκειμένου να στερεωθούν τα υλικά.

Εξαίρεση: ανάλογα με την τοπική κατάσταση της επιφάνειας (φλύκταινες, αποφλοιώσεις, απολεπίσεις, ρηγματώσεις, αποικίες μικροοργανισμών κ.λ.π.), ίσως χρειάζεται, σε ορισμένες περιοχές, να γίνει πρώτα στερέωση (προσωρινή ή μόνιμη) και ύστερα καθαρισμός.

Η προστασία, ακολουθεί τον καθαρισμό και τη στερέωση. Η προστασία θα πρέπει απαραίτητα να γίνει, γιατί είναι πιθανό υλικά στερέωσης της επιφάνειας ή της μάζας των υλικών να είναι ευαίσθητα στην επιθετικότητα του περιβάλλοντος, και γιατί ο καθαρισμός ευαισθητοποιεί την αυθεντική επιφάνεια των δομικών υλικών.

Πετρώματα

Σύμφωνα με τον Σκουλικίδη^[1], στις επιφάνειες των μνημείων εμφανίζονται χρωματικές αλλοιώσεις, οι οποίες οφείλονται στις εξής περιπτώσεις:

Περίπτωση α) Σε υπολείμματα **παλαιών πολυχρωμών**.

Περίπτωση β) Σε μετανάστευση ιόντων σιδήρου από το εσωτερικό των μαρμάρων και σε σχηματισμό οξειδίων και υδροξειδίων στην επιφάνεια (**καστανέρυθη πατίνα**).

Περίπτωση γ) Σε αποικίες φυτικών ή ζωικών μικροοργανισμών (**καστανέρυθη ή μαύρη απόχρωση**).

Περίπτωση δ) Σε επικαθίσεις αιωρουμένων σωματιδίων πάνω σε γυψοποιημένες επιφάνειες (**χαλαρή επικάθιση**), οι οποίες καθιστούν μία ροζ ή μαύρη απόχρωση.

Περίπτωση ε) Σε συνδυασμό διαδοχικών ανακρυσταλλώσεων ασβεστίτη ή και αραγωνίτη, γυψοποίησης, διαδοχικών και επαλλήλων επικαθίσεων αιωρουμένων σωματιδίων και ανάπτυξης αποικιών μικροοργανισμών (**μαύρη κρούστα**).

Περίπτωση στ) Σε **προγενέστερες επεμβάσεις**.

A. Μέθοδοι με χρήση Φυσικών υλικών^[1]

1. Μηχανικός καθαρισμός

i. Υγρή ψηγματοβολή

Άμμος ή ψήγματα από άλλα στερεά υλικά, βάζονται με νερό υπό πίεση, στις επιφάνειες για καθαρισμό. Χρειάζεται πολλή προσοχή, ώστε να καθοριστεί η σωστή κοκκομετρία, η σκληρότητα των στερεών, η απόσταση μεταξύ ακροφυσίου και πέτρας, η πίεση του νερού και ο λόγος στερεών-

νερού. Σε αυτή τη μέθοδο υπεισέρχεται ο ανθρώπινος παράγοντας – ο χειριστής – ο οποίος πρέπει να είναι πολύ επιδέξιος, γιατί τυχόν κακός χειρισμός, οδηγεί σε διάλυση του γύψου.

Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν δημιουργεί σκόνη και επομένως οι επιπτώσεις της στην υγεία του χειριστή και του κοινού είναι αμελητέες.

Μπορεί να εφαρμοσθεί μόνο για επίπεδες επιφάνειες (προσόψεις) διατηρητέων κτιρίων μικρής ιστορικής και καλλιτεχνικής αξίας. Όμως, θα πρέπει πριν εφαρμοστεί, να γίνει η σταθεροποίηση των περικρυσταλλικά γυψοποιημένων κρυσταλλιτών του μαρμάρου.

Πρέπει να αποκλεισθεί για επίπεδες επιφάνειες μνημείων μεγάλης αξίας, γιατί δρα μηχανικά (απόξεση) και διαλυτικά για τον γύψο, με συνέπεια μεγάλη απώλεια υλικού και λεπτομερειών.

ii. Ξηρή ψηγματοβολή

Χρησιμοποιείται άμμος ή άλλο στερεό υλικό, το οποίο βάλλεται με αέρα υπό πίεση πάνω στην πέτρα. Η έλεγχος από τον χειριστή είναι πολύ δύσκολος, διότι ο αέρας με τη σκόνη απλώνεται, με άμεσες αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του χειριστή και του κοινού, και με συνέπεια μεγάλη απώλεια υλικού του μνημείου και λεπτομερειών.

Μπορεί να εφαρμοσθεί μόνο για επιφάνειες κτιρίων μικρής ιστορικής και καλλιτεχνικής αξίας.

Πρέπει να αποκλεισθεί για μνημεία μεγάλης αξίας.

iii. Μικροψηγματοβολή

Σκόνη αλουμίνας, γυάλινα σφαιρίδια ή άλλο υλικό (διαμέτρου 27-40 μm) βάλλονται με ξηρό αέρα (περνάει από γλωριούχο ασβέστιο ή silica gel) ή ξηρό άζωτο, στις επιφάνειες για καθαρισμό. Χρειάζεται προσοχή ώστε να καθοριστεί η σωστή πίεση του αέρα ή του αζώτου καθώς και η αναλογία αέρα ή αζώτου προς στερεό. Η μέθοδος είναι αργή (10 $\text{cm}^2/\text{ώρα}$), επομένως ιδιαίτερα ελέγξιμη, και η απώλεια αυθεντικού υλικού μικρή. Είναι προτιμότερη μέθοδος καθαρισμού συγκριτικά με τον καθαρισμό με εργαλεία (δεν γίνεται ιδιαίτερη μνεία στην εργασία, διότι δεν χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες), με υγρή ψηγματοβολή, και με ξηρή ψηγματοβολή. Πρώτα όμως πρέπει να γίνεται σταθεροποίηση της επιφάνειας της πέτρας, και μετά ν' ακολουθεί καθαρισμός.

Μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δημιουργεί σκόνη, με αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του χειριστή και του κοινού.

Μπορεί να εφαρμοσθεί σε επίπεδες επιφάνειες ασβεστολιθικών υλικών και μαρμάρων για την απομάκρυνση της μαύρης κρούστας (περίπτωση (ε)). Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μνημεία ή διατηρητέα κτίρια μεγάλης αξίας, για την απομάκρυνση χαλαρών επικαθίσεων σε

γυψοποιημένες επιφάνειες (περίπτωση δ). Μπορεί να εφαρμοστεί με προσοχή σε αγάλματα και γλυπτούς διακόσμους, κάτω από μικροσκόπιο και με προβολή σε οθόνη, για τον έλεγχο και από άλλους ειδικούς εκτός από τον χειριστή.

iv. Υπέρηχοι

Με μικροακροφύσια εκτοξεύεται νερό χαμηλής πίεσης. Με τη βοήθεια του νερού, ως φορέα, διαδίδονται υπέρηχοι.

Μπορεί να εφαρμοσθεί για την αποκόλληση της μαύρης κρούστας (περίπτωση (ε)), μέσω των υπερήχων. Στη συνέχεια, θα πρέπει οι επιφάνειες να πλυθούν με νερό κάποιας πίεσης, για να απομακρυνθούν τα κομμάτια της μαύρης κρούστας.

Δεν συνίσταται για την απομάκρυνση χαλαρών επικαθίσεων σε γυψοποιημένες επιφάνειες (περίπτωση δ), επειδή διαλύεται ο γύψος.

v. Νερό με μεγάλη πίεση

Εκτοξεύεται νερό με μεγάλη πίεση. Στη συνέχεια, χρησιμοποιούνται και βούρτσες. Απομακρύνει και άλατα.

Μπορεί να εφαρμοσθεί σε επίπεδες επιφάνειες μη διατηρητέων νεώτερων κτιρίων, μετά από σταθεροποίηση των περατωτικών ορίων των κρυστάλλων.

Πρέπει να αποκλεισθεί για επιφάνειες μνημείων μεγάλης αξίας, γιατί δρα μηχανικά και διαλυτικά για τον γύψο, με συνέπεια μεγάλη απώλεια υλικού και λεπτομερειών.

2. Φυσικός καθαρισμός

Υπάρχουν μέθοδοι καθαρισμού που δεν δρουν χημικά, αλλά με διάλυση ή απομάκρυνση με φυσικό τρόπο του γύψου με νερό ή με εξάχνωση των ακαθαρσιών.

i. Νερό με χαμηλή πίεση

Ο χρόνος εφαρμογής της μεθόδου είναι μεγάλος, και απορροφώνται από τη μαύρη κρούστα και την πορώδη πέτρα μεγάλες ποσότητες νερού.

Δεν συνιστάται σε καμιά από τις περιπτώσεις καθαρισμού σε μνημεία μεγάλης αξίας, γιατί δρα διαλυτικά για τον γύψο με συνέπεια μεγάλη απώλεια υλικού και λεπτομερειών.

ii. Εκνέφωση νερού

Δημιουργείται αιώρημα στον αέρα σταγονιδίων νερού, που κατακάθονται στις ακάθαρτες επιφάνειες και μαλακώνουν τους ρύπους. Απορροφάται από το μάρμαρο μεγάλη ποσότητα νερού.

Μπορεί να εφαρμοσθεί η μέθοδος αυτή, σε αποικίες φυτικών ή ζωικών μικροοργανισμών (καστανέρυθρη ή μαύρη απόχρωση) (περίπτωση (γ)), επειδή είναι ήπια.

Δεν συνίσταται για την απομάκρυνση χαλαρών επικαθίσεων σε γυψοποιημένες επιφάνειες (περίπτωση δ), επειδή διαλύεται γύψος. Επίσης δεν συνίσταται η μέθοδος αυτή, για μνημεία μεγάλης αξίας, στην απομάκρυνση της μαύρης κρούστας (περίπτωση ε) και σε προγενέστερες επεμβάσεις (περίπτωση στ), γιατί δρα διαλυτικά για τον γύψο με συνέπεια μεγάλη απώλεια υλικού και λεπτομερειών.

iii. Ατμός

Οδηγείται με ακροφύσιο, ατμός νερού, πάνω στην επιφάνεια, που θα καθαριστεί. Ακολουθεί βούρτσισμα της επιφάνειας.

Δεν συνιστάται σε καμιά από τις περιπτώσεις καθαρισμού σε μνημεία μεγάλης αξίας, γιατί διαλύει τον γύψο και προκαλεί διάνοιξη υπάρχουσών ρωγμών. Μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε νεώτερα μη διατηρητέα κτίρια.

iv. Ροφητικές πάστες

Χρησιμοποιούνται ροφητικές ουσίες, με μεγάλη επιφάνεια, όπως ατταπουλγίτης, σηπιόλιθος, μπεντονίτης, που με νερό δημιουργούν ροφητικές πάστες. Τοποθετούμε στις επιφάνειες για καθαρισμό τις παραπάνω πάστες, με παρεμβολή γιαπωνέζικου χαρτιού, και αυτές απορροφούν τις ακαθαρσίες (κατακαθούμενα αιωρούμενα σωματίδια) από την επιφάνεια. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι η διάλυση της γύψου.

Μπορεί να εφαρμοσθεί για την αποκόλληση της μαύρης κρούστας (περίπτωση ε) σε επίπεδες και ανάγλυφες επιφάνειες (μόνο που ο καθαρισμός στην περίπτωση αυτή, είναι πλημμελής, και η μέθοδος αργή (απαιτείται εφαρμογή της τουλάχιστον 20 φορές).

Μπορεί να εφαρμοσθεί και για την απομάκρυνση χαλαρών επικαθίσεων σε γυψοποιημένες επίπεδες και ανάγλυφες επιφάνειες (περίπτωση δ), αν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία της πάστας, νερό κορεσμένο σε $\text{Ca}^{2+}\text{CO}_3^{2-}$.

ν. Ιοντοεναλλακτικές ρητίνες

Χρησιμοποιούνται τεχνητές ρητίνες, οι οποίες ανταλλάσσουν τα ιόντα τους, με ιόντα των ουσιών που βρίσκονται σε επαφή. Συνήθως ανταλλάσσουν ιόντα νατρίου ή υδροξόνια, με ιόντα μαγνησίου, ασβεστίου, σιδήρου κ.λ.π.

Δεν συνιστώνται σε καμία περίπτωση, διότι:

- με τη συγκράτηση ασβεστίου και μαγνησίου από τα ανθρακικά πετρώματα και τα μάρμαρα, καταστρέφεται η επιφάνεια των πετρωμάτων.
- εάν οι ρητίνες προσφέρουν ιόντα νατρίου, ο γύψος διογκώνεται, με συνέπεια να γίνεται συστολή και ρήξη των πόρων και των ρωγμών του γύψου (κόπωση του μαρμάρου).
- εάν οι ρητίνες προσφέρουν υδροξόνια, (το δραστικό τμήμα των οξέων), διαλύεται ή προσβάλλεται το μάρμαρο και η πέτρα.

B. Μέθοδοι με χρήση Χημικών ουσιών^[1]

Εδώ, χρησιμοποιούνται κυρίως υδατικά διαλύματα διαφόρων χημικών ουσιών. Η δράση των ουσιών αυτών, ενώ δεν επιδιώχθηκε να είναι χημική, εξελίσσεται τις περισσότερες φορές σε χημική, από τις παρενέργειές τους, κυρίως εξαιτίας της αντίδρασής τους με τον γύψο και του σχηματισμού υδρολυόμενων αλάτων .

i. Οξίνα διαλύματα

Χρησιμοποιούνται διαλύματα υδροχλωρικού οξέος, υδροφθορικού οξέος και όξινου φθοριούχου αμμωνίου. Αυτά τα διαλύματα διαλύουν ή προσβάλλουν το μάρμαρο και την πέτρα, επομένως δεν πρέπει σε καμία περίπτωση να χρησιμοποιούνται, ακόμη και για μικρής ιστορικής και καλλιτεχνικής αξίας κτίρια. Το υδροφθορικό οξύ και το όξινο φθοριούχο αμμώνιο είχαν επίσης χρησιμοποιηθεί για την προστασία της επιφάνειας, επειδή μετατρέπουν το ανθρακικό ασβέστιο του μαρμάρου σε φθοριούχο ασβέστιο, πολύ πιο δυσδιάλυτο και ανθεκτικό (μηχανικά και χημικά) από το ανθρακικό ασβέστιο. Όμως, ούτε για τον σκοπό αυτό είναι κατάλληλα, γιατί δημιουργούνται πόροι και ρηγματώσεις, απ' όπου, εξαιτίας τριχοειδών δυνάμεων, διεισδύουν SO₂ (αν δεν βρέχονται από το νερό της βροχής) και H₂SO₄, HNO₃ (λόγω όξινης βροχής), οπότε το μάρμαρο και η πέτρα προσβάλλονται ταχύτερα.

ii. Αλκαλικά διαλύματα

Στην πράξη, χρησιμοποιούνται αλκαλικά διαλύματα και, στη συνέχεια, όξινα, για την εξουδετέρωσή τους, αλλά αυτή η μέθοδος πρέπει να αποκλεισθεί, διότι:

- κατά την εξουδετέρωση μπορεί τελικά η ποσότητα του οξέος να ξεπεράσει την ισοδύναμη ποσότητα της αλκαλικής ουσίας, οπότε να έχουμε τις αρνητικές επιπτώσεις (ρηγματώσεις, γρηγορότερη διάβρωση) λόγω χρήσης όξινου διαλύματος, όπως είδαμε πριν.
- με την ταυτόχρονη διάλυση του γύψου θα σχηματισθεί Na_2SO_4 (αν χρησιμοποιηθεί NaOH), το οποίο ανάλογα με τη θερμοκρασία και την υγρασία, κρυσταλλώνεται, διογκώνεται, με συνέπεια να γίνεται συστολή και ρήξη των πόρων και των ρωγμών του γύψου (κόπωση του μαρμάρου).

Χρησιμοποιείται, επίσης, διάλυμα μείγματος εξαμεταφωσφορικού νατρίου, μυρμηκικού αμμωνίου και αιθανολαμίνης, με $\text{PH}=8,5$. Το εξαμεταφωσφορικό νάτριο θα σχηματίσει με τον γύψο Na_2SO_4 με τις παραπάνω αρνητικές συνέπειες, ενώ το μυρμηκικό αμμώνιο θα σχηματίσει $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ με τις αρνητικές επιπτώσεις που αναφέρονται στο κεφ. 2.

Επίσης, η αλκαλικότητα ενός διαλύματος δεν πρέπει να έχει PH μεγαλύτερο από 8, αλλιώς προσβάλλεται το μάρμαρο [μετατρέπεται σε ευδιάλυτο $\text{Ca}(\text{OH})_2$].

Δεν συνιστώνται, ιδιαίτερα για απομάκρυνση επικαθίσεων αιωρούμενων σωματιδίων σε γυψοποιημένες επιφάνειες (περίπτωση δ).

iii. Όξινο ανθρακικό ή ανθρακικό αμμώνιο

❖ Αυτό αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο, δηλαδή διαλύει το μάρμαρο, και δημιουργείται $\text{Ca}^{2+}(\text{HCO}_3)_2^{2-}$

(Σύμφωνα με την αντίδραση: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_4^+\text{HCO}_3^-(\text{sol}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{HCO}_3)_2^{2-}(\text{sol}) + 2\text{NH}_3(\text{g})$),

❖ Πάνω σε γυψοποιημένες επιφάνειες, το ανθρακικό αμμώνιο σχηματίζει

- $\text{Ca}^{2+}(\text{HCO}_3)_2^{2-}(\text{sol})$, και
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{2-}(\text{sol})$, του οποίου οι αρνητικές επιπτώσεις φαίνονται στο κεφ. 2.

Δεν συνίσταται σε καμιά περίπτωση.

iv. EDTA (Πάστα Mora: AB 57)

Χρησιμοποιείται διάλυμα:

- 25 gr δινατρίου άλατος του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA),
- 30 gr όξινου ανθρακικού αμμωνίου,
- 50-60 gr όξινου ανθρακικού νατρίου,
- ένα λίτρο νερού,
- 10 ml «desogen»,
- τεταρτοταγές χλωριούχο αμμώνιο, και
- 60 gr καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη.

Η πάστα απλώνεται στην επιφάνεια που πρόκειται να καθαριστεί, και μένει επί μία έως είκοσι τέσσερις ώρες σκεπασμένη, ώστε να μην εξατμισθεί το νερό. Μετά τη χρήση, ξεπλένεται με νερό και βούρτσες και η διαδικασία επαναλαμβάνεται ακόμη μια φορά.

Το δινάτριο άλας του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA) σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα με το ασβέστιο του μαρμάρου, και επομένως δρα διαλυτικά.

Το όξινο ανθρακικό αμμώνιο διαλύει το μάρμαρο, όπως αναφέρθηκε πριν (B iii).

Το όξινο ανθρακικό νάτριο σχηματίζει με τον γύψο Na_2SO_4 , το οποίο κρυσταλλώνεται, οπότε διογκώνεται, με συνέπεια να γίνεται συστολή και ρήξη των πόρων και των ρωγμών του γύψου (κόπωση του μαρμάρου).

Δεν συνίσταται σε καμιά περίπτωση.

v. Βιολογικό επίθεμα

Χρησιμοποιείται διάλυμα:

- 50 gr ουρίας,
- 20 gr γλυκερίνης,
- ένα λίτρο νερού.

Τοποθετείται στην επιφάνεια, υπό τη μορφή πάστας με άργιλο, μέχρι 20 μέρες.

Η ουρία διασπάται, και δίνει CO_2 και NH_3 . Το $\text{CO}_2(\text{g})$ με $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ προσβάλλει το μάρμαρο, και η NH_3 σχηματίζει, με τον γύψο $(\text{NH}_4)_2^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, με τις επιπτώσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως στο κεφ. 2.

Δεν συνίσταται σε καμιά περίπτωση.

Συμπεράσματα

Χρειάζεται προσοχή γιατί θα πρέπει η επιφάνεια του μνημείου:

- α. Πριν ή μετά τον καθαρισμό, να σταθεροποιείται.
- β. Μετά τον καθαρισμό να προστατεύεται, γιατί η καθαρισμένη επιφάνεια προσβάλλεται γρηγορότερα.

❖ Στην (περίπτωση δ) καθαρισμού επικαθίσεων αιωρουμένων σωματιδίων πάνω σε γυσοποιημένες επιφάνειες (**χαλαρή επικάλυψη**), πρέπει να αποκλειστούν όλες οι μέθοδοι που βασίζονται στην καταστροφή των στρωμάτων του γύψου.

Συνιστώνται από τις παραπάνω μεθόδους καθαρισμού μόνον οι μέθοδοι:

- Με Ροφητικές πάστες
- Με μικροψηγματοβολή.

- ❖ Στην (περίπτωση ε) καθαρισμού χρωματικών αλλοιώσεων που οφείλονται σε **μαύρη κρούστα** και ειδικά εάν πρόκειται για:
 - επίπεδη επιφάνεια, συνιστώνται από τις παραπάνω μεθόδους καθαρισμού οι εξής μέθοδοι:
 - Με μικροψηγματοβολή
 - Με υπερήχους
 - Με ροφητικές πάστες
 - ανάγλυφη επιφάνεια (αγάλματα ή γλυπτά), συνιστώνται από τις παραπάνω μεθόδους καθαρισμού οι εξής μέθοδοι:
 - Με μικροψηγματοβολή
 - Με ροφητικές πάστες

Γενικότερα για τα μνημεία αξίας προτείνονται από τις παραπάνω μεθόδους καθαρισμού οι εξής μέθοδοι:

1. Με ροφητικές πάστες
2. Με Μικροψηγματοβολή.

4.2. ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΤΕΡΕΩΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ^{III}

Αναστροφή του γύψου^{III}

Η μέθοδος στερέωσης με αναστροφή της γυψοποίησης οδηγεί σε στερέωση της επιφάνειας, εξαιτίας της μετατροπής της γύψου σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3). Έτσι σώζονται οι λεπτομέρειες που διατηρούνται στην γυψοποιημένη επιφάνεια της πέτρας (άγαλμα, γλυπτός διάκοσμος), (ενώ έχουν εξαλειφθεί από την επιφάνεια του μαρμάρου), σταθεροποιείται η επιφάνεια και καθαρίζεται, αλλά σταθεροποιούνται και οι κρύσταλλοι του μαρμάρου, που οι μεταξύ τους συνοχή έχει χαλαρώσει, εξαιτίας της εκλεκτικής προσβολής των περατωτικών τους ορίων από την όξινη βροχή ή από την μετατροπή τους σε γύψο.

Υπάρχουν σήμερα τρεις μέθοδοι αναστροφής του γύψου:

i. Μέθοδος με διάλυμα Ανθρακικού Καλίου ($\text{K}_2^{2+} \text{CO}_3^{2-}$) κορεσμένου σε $\text{Ca}^{2+} \text{CO}_3^{2-}$

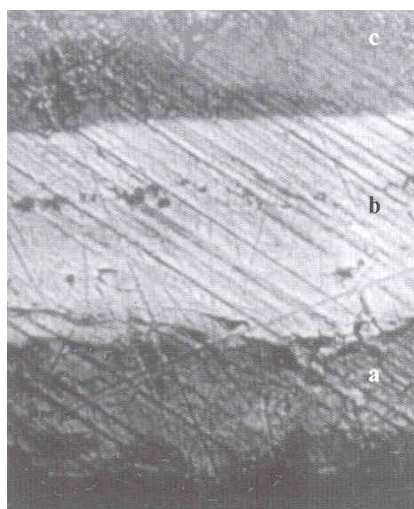
Ψεκάζεται η επιφάνεια με διάλυμα Ανθρακικού Καλίου κορεσμένο σε $\text{Ca}^{2+} \text{CO}_3^{2-}$, προκειμένου να αρχίσει αμέσως η αποβολή κρυστάλλων CaCO_3 (χωρίς να χρειαστεί να κορεσθεί πρώτα το διάλυμα σε CaCO_3 από την αναστροφή). Η αναστροφή του γύψου είναι γρήγορη, επομένως και οι κρύσταλλοι του CaCO_3 είναι μικροί, άρα αυξάνεται η μηχανική αντοχή και η σκληρότητά του μέχρι τα 80 Kp/mm². 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 (Σχ. 4, i, ii, iii). Οι κρύσταλλοι του CaCO_3 είναι προσανατολισμένοι (Σχ. 3). Μετά την πλήρη αναστροφή, που μπορεί

να πιστοποιηθεί με τη μέθοδο *in situ* των υγρών κρυστάλλων¹, πρέπει να απομακρυνθεί το Θειϊκό Κάλιο (K_2SO_4) με ροφητικές πάστες.

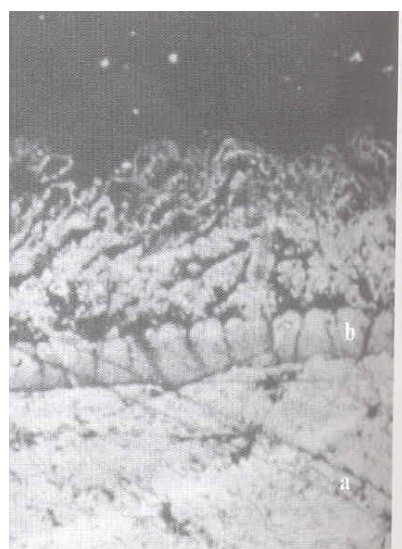
Η μέθοδος συνίσταται:

- για την απομάκρυνση **επικαθίσεων αιωρούμενων σωματιδίων** σε γυψοποιημένες επιφάνειες (περίπτωση δ), και
- για τον καθαρισμό των χρωματικών αλλοιώσεων που οφείλονται σε **μαύρη κρούστα** (περίπτωση ε), και σε επίπεδη, αλλά και σε ανάγλυφη επιφάνεια.

Γενικότερα, προτείνεται η εφαρμογή της μεθόδου σε μνημεία μεγάλης αξίας.



i. BEI X 230. a: Μάρμαρο. b: Γύψος πριν την αναστροφή. c: Πολυεστέρας.



ii. BEI X 130. a: Μάρμαρο. b: Ανθρακικό ασβέστιο μετά την αναστροφή.

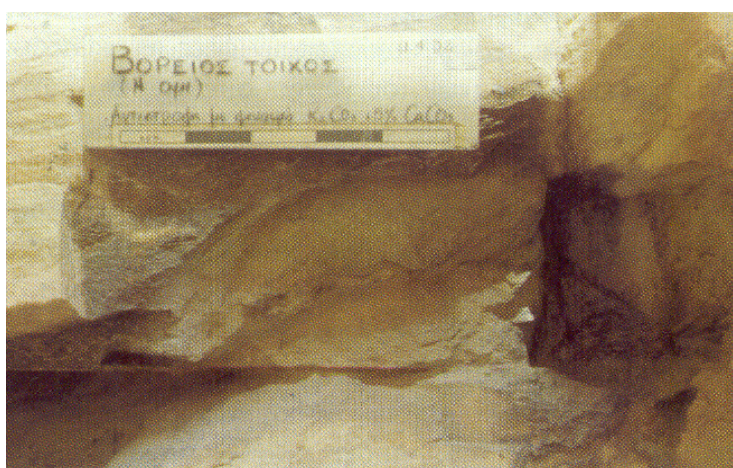
Σχ. 3 Αναστροφή γυψοποίησης

¹ Με την μέθοδο *in situ* των υγρών κρυστάλλων, προσδιορίζεται μη καταστρεπτικά η έκταση της γυψοποιημένης επιφάνειας του μνημείου. Ψεκάζεται η επιφάνεια με διάλυμα κατάλληλου μείγματος χοληστερινικών υγρών κρυστάλλων 1:4, 10% διάλυμα σε διαιθυλαιθέρα. Από την αλλαγή του ανακλώμενου χρώματος, προσδιορίζεται η έκταση της γυψοποίησης (στο μάρμαρο το χρώμα είναι μπλέ, ενώ στο γύψο γίνεται πράσινο).



(i)

Ψεκασμός στις 13-02-92, με διάλυμα Ανθρακικού Καλίου + 5% CaCO_3



(ii)

Ψεκασμός στις 1-04-92, με διάλυμα Ανθρακικού Καλίου + 5% CaCO_3



(iii)

Σχ. 4, i, ii, iii. Ψεκασμοί και καθαρισμός σε τοίχο της Ακρόπολης

ii. Μέθοδος με διάλυμα ανθρακικού αμμωνίου^{[17],[18]}

Το 1992, ο Parrini ανακοίνωσε την αναστροφή του γύψου με χρήση ανθρακικού αμμωνίου και ιοντοεναλλακτικών ρητινών. Μ' αυτόν τον τρόπο δεσμεύονται μόνο τα θειικά. Δεν εξαλείφονται όλες οι δυσμενείς επιπτώσεις (B iii) από τη χρήση του ανθρακικού αμμωνίου.

Δεν συνίσταται σε καμία περίπτωση.

iii. Με μικροοργανισμούς^{[19],[20]}

Το παραγόμενο CaCO_3 έχει μικρή μηχανική αντοχή και σκληρότητα, επειδή δεν είναι προσανατολισμένο, επομένως δεν μπορεί να πλυθεί για την απομάκρυνση των ρύπων.

Συνίσταται η μέθοδος για τον καθαρισμό χρωματικών αλλοιώσεων που οφείλονται σε μαύρη κρούστα (περίπτωση ε), σε επίπεδη επιφάνεια.

4.3. ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ^{III}

Υλικά για τη προστασία από μικροοργανισμούς

- Χρησιμοποιείται ευρύτατα στην Ακρόπολη για προστασία (και στερέωση) από μικροοργανισμούς, ενισχυμένη υδράσβεστος με πρόσμειξη CaCO_3 . Για το πεντελικό μάρμαρο, η πρόσμειξη είναι 6%, ενώ για τις άλλες πέτρες μεταξύ 4-8%.
- Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν το βιοκτόνο γλωριούχος ισοθειαζολινόνη, από τον καθηγητή Curre για τις Καρυάτιδες και τον Κέκροπα. Αυτό φάνηκε να δρα αποτελεσματικά κατά των μικροοργανισμών, (αλλά οι Καρυάτιδες βρίσκονταν σε ατμόσφαιρα αζώτου, δηλαδή σε αναερόβιες συνθήκες).
- Επίσης το βιοκτόνο metadine, φαίνεται να δρα αποτελεσματικά κατά των μικροοργανισμών, ενώ προσβάλλει σχετικά λίγο το μάρμαρο.

Επίσης αναφέρονται στη βιβλιογραφία διάφορα άλλα μείγματα ανόργανων αλάτων, για την καταπολέμηση των μικροοργανισμών. Χρειάζεται προσοχή και συνεργασία όλων των ειδικών, ώστε να χρησιμοποιηθεί το λιγότερο επιβλαβές υλικό προστασίας.

4.4 ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΤΕΧΝΗΤΗ ΠΑΤΙΝΑ

Κατά τις αναστηλώσεις μνημείων, χρησιμοποιούνται συχνά νέα κομμάτια πέτρας, κατά προτίμηση από το ίδιο λατομείο από το οποίο προήλθαν τα υλικά κατασκευής του. Αντίγραφα αγαλμάτων ή γλυπτών διακόσμησης από λευκό τσιμέντο ή μάρμαρο, αντικαθιστούν τα πρωτότυπα που μεταφέρονται στο μουσείο, προκειμένου να προστατευθούν από την όξινη βροχή ή τη θείωση.

Στην περίπτωση που είναι επιθυμητό, τα αντίγραφα αυτά να μην διαφέρουν από τα παλιά ή να έχουν ενδιάμεση απόχρωση μεταξύ νέων και παλιών, τότε γίνεται χρωματική κατεργασία στην επιφάνειά τους. Έτσι δημιουργείται στην επιφάνεια τεχνητή πατίνα, κατάλληλου χρώματος.

Έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν τα εξής υλικά:

- Πάστα αργίλου, Πάστα εδάφους, Πάστα σκουριάς σιδήρου (όλες με νερό)
- Σκουριά σιδήρου, Σίδηρος (σε ξύδι)
- Διάλυμα ιωδίου (σε οινόπνευμα), Διάλυμα MnSO_4 , Εκχύλισμα βαλανιδιών.

Όμως η κατηγορία α) ξεπλένεται πολύ εύκολα με τη βροχή (όξινη ή όχι).

Η κατηγορία β) δίνει επιτυχή χρωματικά αποτελέσματα, ειδικά εάν οι πέτρες έχουν πορώδες πάνω από 5%, όμως αυτά τα χρωματικά αποτελέσματα εξαλείφονται από την όξινη βροχή.

Η κατηγορία γ) έχει περιορισμένη χρωματική κλίμακα, και το ιώδιο εξαχνώνεται. Το διάλυμα $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ και το CaCO_3 των ασβεστιτικών πετρωμάτων, σχηματίζουν με την υγρασία, ανθρακικό μαγγάνιο και γύψο, με τις προαναφερθέντες αρνητικές επιπτώσεις του σχηματισμού γύψου.

Υπάρχουν όμως νέα υλικά τεχνητής πατίνας όπως:

- Το διάλυμα με 2,5% (β/β) FeSO_4 σε νερό, μετά από βρασμό, οπότε σχηματίζεται κολλοειδές $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (με διαστάσεις κόκκων 1-500 nm). Η απόχρωση της πέτρας εξαρτάται από τον χρόνο παραμονής του υλικού στην επιφάνειά της, από τον αριθμό των ψεκασμών, ή από τις φορές που θα επιχριστεί η επιφάνεια με πινέλο ή σφουγγάρι.
- Ακρυλικό με οξείδια του σιδήρου, ως πιγμέντα. Αυτό εκτός από τεχνητή πατίνα, συγχρόνως προστατεύει τις πέτρες από την όξινη βροχή και την γυψοποίηση. Τα είδη οξειδίου του σιδήρου που χρησιμοποιούνται για να προστατεύσουν το πεντελικό μάρμαρο, είναι η πυρωμένη όμπρα, η μη πυρωμένη Sienna, η χρυσή όχρα, η πυρωμένη Sienna και η όχρα τσιμέντου. Ανάλογα με το είδος των οξειδίων, και τη περιεκτικότητά τους στο ακρυλικό, κυμαίνεται και το τελικό χρώμα της επιφάνειας, που είναι από ελαφρά κιτρινωπό, έως κοκκινωπό. Επίσης μπορεί να δημιουργηθούν αποχρώσεις του γκρίζου ή του καφέ. Αυτό το ακρυλικό με τα οξείδια του σιδήρου, αντέχει στην όξινη βροχή και στην επίδραση του υπεριώδους φωτός, και προτείνεται η εφαρμογή του σε λευκό τσιμέντο. Αντίθετα αντεδείκνεται η χρήση τσιμεντοχρώματος σε λευκό τσιμέντο, διότι αυτό ξεθωριάζει, ξεπλένεται, και δεν το προστατεύει από τα Cl^- , το CO_2 , και τους ρυπαντές.

Προστατευτικά μείγματα με οξείδιο του σιδήρου χρησιμοποιήθηκαν για την αποκατάσταση μνημείων της Ακρόπολης, και συγκεκριμένα πάνω σε αντίγραφα μορφών από λευκό μάρμαρο και σε μια προσθήκη μαρμάρου στο ανατολικό αέτωμα του Παρθενώνα, όπως και σε μια προσθήκη από νέο μάρμαρο σε ένα σφόνδυλο, στη Πέμπτη κολώνα του Παρθενώνα, στη νότια πλευρά (Σχ. 5).



α)

β)

Σχ. 5 Καινούριο μάρμαρο σε σφόνδυλο της πέμπτης κολόνας του Παρθενώνα (νότια πλευρά), πριν α) και μετά β) την τεχνητή πατίνα.

5. ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

5.1. ΓΕΝΙΚΑ - ΙΣΤΟΡΙΚΑ^[4]

Το κονίαμα είναι μίγμα:

- αδρανούς υλικού (συνήθως κόκκων άμμου),
- συνδετικού υλικού (δηλαδή κονιάς: ασβέστη, τσιμέντου, κ.λπ.), και
- νερού.

Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των κονιαμάτων εξαρτώνται κυρίως από τη φύση του συνδετικού υλικού. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο, η εξέλιξή τους στο χρόνο έχει συσχετιστεί πολύ με την ανάπτυξη των τεχνητών συγκολλητικών υλικών.

Έτσι, με τη παγίωση του ρωμαϊκού πολιτισμού η χρήση των ασβεστοκονιαμάτων ήταν γενικευμένη και εκτεταμένη. Από τον 18ο αιώνα, οι υδραυλικές κονίες αρχίζουν να αντικαθιστούν μερικώς την αερική άσβεστο. Αυτά τα νέα υλικά σκλήραιναν γρηγορότερα και ανέπτυσαν υψηλότερες μηχανικές αντοχές. Στον 19ο αιώνα, η εφεύρεση του τσιμέντου Πόρτλαντ, ήταν η

επανάσταση στον κόσμο των οικοδομικών υλικών. Αυτό αντικατέστησε την άσβεστο σε όλο τον τύπο αστικών και στρατιωτικών κατασκευών.

Με σκοπό μόνο την τροποποίηση ή και την βελτίωση μερικών ιδιοτήτων των κονιαμάτων, έχουν αναμιχθεί κατά το παρελθόν, μαζί με τα βασικά συστατικά, μερικά διαφορετικά πρόσθετα συστατικά. Αυτά τα πρόσθετα, έχουν εξελιχθεί κατά τη διάρκεια των χρόνων. Έτσι, ενώ παλαιότερα τα πρόσθετα αποτελούνταν από φυσικές ουσίες (αίμα, αυγό, χυμός σύκων, λίπος χοίρων, λίπασμα, κ.λ.π.), τα σημερινά πρόσθετα, είναι γενικά βιομηχανικά υποπροϊόντα, όπως η ιπτάμενη τέφρα ή οι σκωρίες υψικαμίνων, ή άλλα πιο επεξεργασμένα προϊόντα, όπως τα οργανικά πολυμερή, οι ακρυλικές ρητίνες, οι εποξειδικές ρητίνες, κ.λ.π.

Εδώ και πολύ καιρό, τα κονιάματα, σαν οικοδομικό υλικό, είχαν διπλή αποστολή:

- αφενώς ήταν το συνδετικό υλικό μεταξύ των άλλων οικοδομικών υλικών (πέτρες, τούβλα),
- και αφ' ετέρου για να καλύψουν και να προστατεύσουν τις κάθετες επιφάνειες (τοιίχους, προσόψεις, κ.λ.π.).

Ήταν πάντα, σε έναν ορισμένο βαθμό, το «δέρμα», η προστασία του κτιρίου. Είναι προφανές ότι αυτά τα χαρακτηριστικά των κονιαμάτων, καταδεικνύουν πόσο ζωτικής σημασίας είναι τα κονιάματα για τη συντήρηση των "μνημείων", και κατ' επέκταση στην διατήρηση της ιστορικής κληρονομιάς.

Μερικά χαρακτηριστικά των κονιαμάτων (κυρίως εκείνα που σχετίζονται με την ετερογενή τους σύνθεση και το μεγάλο πορώδες), μπορούν να επηρεάσουν την ανθεκτικότητά τους στο χρόνο με το να τα καταστήσουν επιρρεπή σε προσβολές από εξωτερικούς παράγοντες. Έτσι τα χαρακτηριστικά αυτά μπορούν να συμβάλουν στην αστάθεια των υλικών που βρίσκονται σε επαφή μαζί τους. Επίσης, μερικά από αυτά τα χαρακτηριστικά, μπορούν να υποκινήσουν την προσβολή από μολυσμένους παράγοντες, και να ξεκινήσει η φθορά των υλικών που υποτίθεται ότι τα κονιάματα προστατεύουν ή συνδέουν.

Όλα αυτά εξηγούν, το σημαντικό ρόλο, που πρέπει να έχει, η συντήρηση των κονιαμάτων, στα κτίρια και τα μνημεία.

Το ενδιαφέρον για τη συστηματική μελέτη των αρχαίων κονιαμάτων είναι σχετικά νέο. Το 1981 ξεκίνησε η έρευνα, αρχικά από έναν ευρευνητή (από το Διεθνές κέντρο μελέτης για τη συντήρηση και την αποκατάσταση της πολιτιστικής κληρονομιάς ICCROM), ο οποίος ξεκίνησε μεθοδευμένη έρευνα των αρχαίων κονιαμάτων καθώς επίσης και των κονιαμάτων που χρησιμοποιούνται σε επισκευές. Στην Ισπανία αυτό το ενδιαφέρον υπάρχει εδώ και πολλές δεκαετίες. Διαφορετικές ομάδες έρευνας από το Ισπανικό Συμβούλιο για την επιστημονική έρευνα (CSIC) (κυρίως εργαζόμενοι στο Eduardo Torroja Institute), μαζί με άλλους ερευνητές από ισπανικά πανεπιστήμια (στη Ναβάρρα, στη Σεβίλη, κ.λ.π.) εργάζονται σκληρά σε κάποια τρέχοντα προγράμματα. Επιπλέον, μόλις πριν μερικούς μήνες, συγκροτήθηκε από το Ισπανικό Συμβούλιο για την επιστημονική έρευνα (CSIC), μία ομάδα έρευνας για την πολιτιστική κληρονομιά. Μεταξύ των αντικειμένων

μελέτης της ομάδας, έχει δοθεί έμφαση στη μελέτη των ιστορικών κονιαμάτων. Αυτό καταδεικνύει την στρατηγική σημασία των κονιαμάτων, στην Ισπανία.

Οι μελέτες για τα αρχαία κονιάματα έχουν επικεντρωθεί κυρίως στο χαρακτηρισμό και την αναγνώριση των συστατικών τους (από ποσοτική άποψη), προκειμένου να χρονολογηθούν. Επίσης πολύς χρόνος και προσπάθεια έχει αφιερωθεί για την σε βάθος μελέτη των διαδικασιών της φθοράς των κονιαμάτων, και την επιρροή της, στα γειτονικά με τα επιχρίσματα υλικά. Σ' αυτές τις μελέτες, έχουν εφαρμοστεί κυρίως συμβατικές ερευνητικές μέθοδοι, όμως περιστασιακά έχουν χρησιμοποιηθεί και πιο εξελιγμένες ερευνητικές τεχνικές.

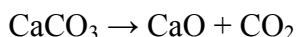
Προς το παρόν, οι έρευνες προχωρούν στην εφαρμογή των τεχνικών βελτίωσης και συντήρησης στα αρχαία κονιάματα (υπάρχει ανάλογη εμπειρία στα υλικά από πέτρα). Η επιλογή των καταλληλότερων βελτιωτικών διεργασιών σε κάθε κονίαμα, πρέπει να γίνεται με αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Τα επισκευαστικά κονιάματα είναι μια σωστή και λογική λύση αλλά μην ξεχνάμε ότι ο σχεδιασμός πρέπει να βασίζεται σε ανθεκτικές στο χρόνο λύσεις.

5.2. ΟΡΙΣΜΟΙ – ΔΙΕΥΚΡΙΝΗΣΕΙΣ

Η **Δομική Άσβεστος**^[6] (βλέπε και κεφ. 5.4.1.) ταξινομείται σε δύο κατηγορίες:

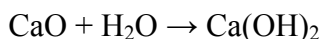
- a) Αερική ή Κεκαυμένη Άσβεστος
- b) Υδραυλική Άσβεστος

a) Κεκαυμένη ή αερική άσβεστος^[7], είναι η κοινή μορφή του οξειδίου του ασβεστίου (CaO), που λαμβάνεται με πύρωση του ασβεστόλιθου (CaCO_3) ή του μαγνησιακού ασβεστόλιθου ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), σε θερμοκρασία 800°C - 1000°C . Σ' αυτή τη θερμοκρασία, ο ασβεστόλιθος διασπάται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), που φεύγει στον αέρα, και οξείδιο του ασβεστίου (CaO), που απομένει σαν πορώδης μάζα, με την ίδια μορφή των λίθων του ασβεστόλιθου.



Ο ασβεστόλιθος αποτελείται από ανθρακικό ασβέστιο, που περιέχει σε μικρό ή μεγάλο ποσοστό ξένες προσμίξεις, (όπως ανθρακικό μαγνήσιο, άργιλο, πυριτία, οξείδιο του σιδήρου, οργανικές ουσίες, κλπ).

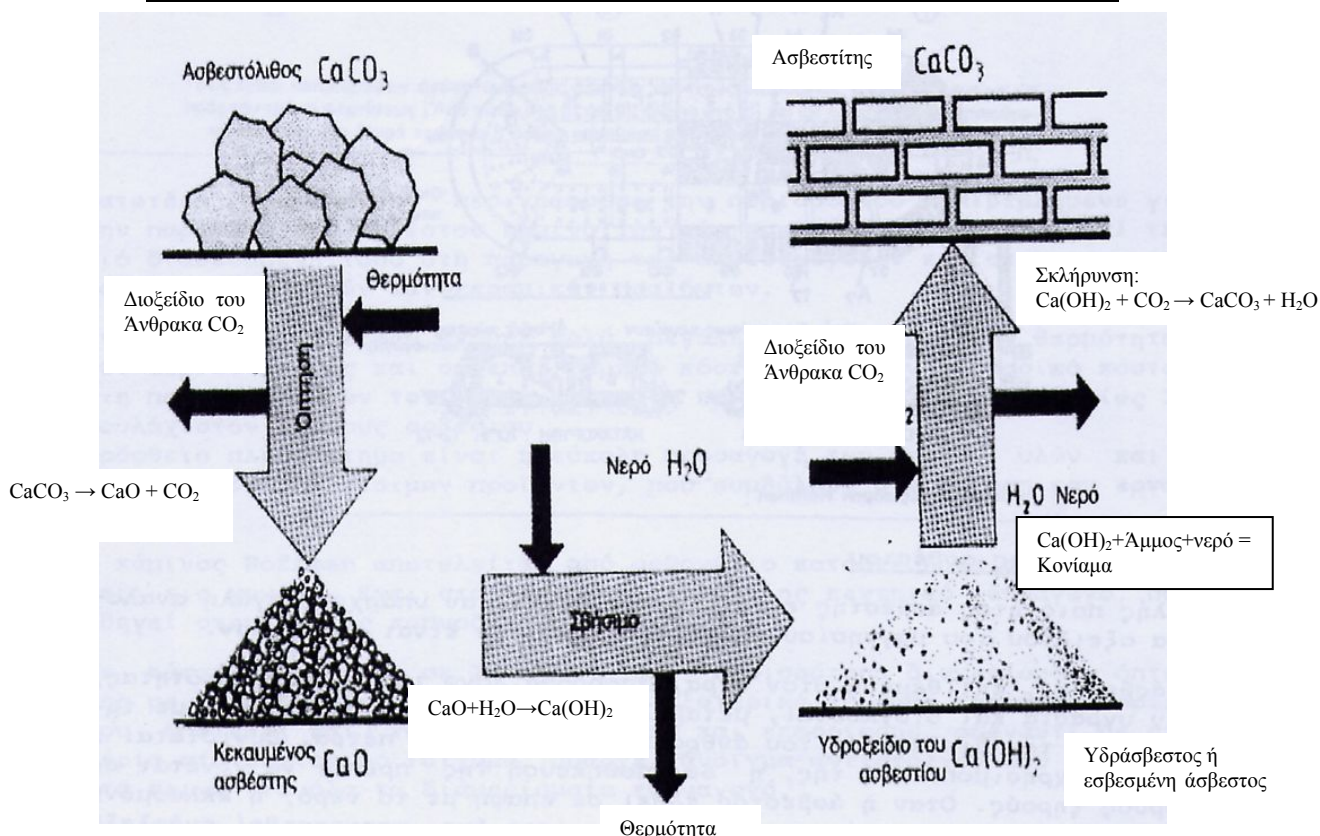
Σβέση ασβέστου^{[6],[7]}: Καλείται η ενυδάτωση της ασβέστου. Η σβέση της ασβέστου συνίσταται στη μετατροπή της σε υδροξείδιο του ασβεστίου με την προσβολή του νερού, κατά την παρακάτω εξώθερμο αντίδραση:



Υδράσβεστος ή εσβεσμένη άσβεστος (Ca(OH)_2): είναι το παραπάνω προϊόν της σβέσεως.

Πήξη και σκλήρυνση υδρασβέστου: Η σκλήρυνση γίνεται με τη βοήθεια του CO_2 της ατμόσφαιρας, κατά την αντίδραση: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Σχηματική παράσταση παρασκευής και σκλήρυνσης αερικής ασβέστου



b) **Υδραυλική Ασβεστοίτης^[6]**: Είναι το προϊόν όπτησης ασβεστολίθων, περιεκτικότητας σε άργιλο 10-15%, σε θερμοκρασία 1000°-2000°C. Οι χρησιμοποιούμενοι ασβεστόλιθοι είναι αυξημένης περιεκτικότητας σε οξείδια Al, και Si.

Αδρανή

Αδρανή υλικά καλούνται τα κοκκώδη υλικά, τα οποία προκύπτουν από τη φυσική ή την τεχνητή θραύση των πετρωμάτων, καθώς και μερικά τεχνητά υλικά (π.χ. σκωρίες υψικαμίνων)^[6].

Η άμμος είναι το πιο συνηθισμένο αδρανές υλικό που χρησιμοποιείται στα κονιάματα.

Δεν πρέπει να περιέχει προσμίξεις που:

- i) να είναι ικανές να προκαλέσουν μείωση της αντοχής και της σταθερότητας των κονιαμάτων,
- ii) να μπορούν να επηρεάσουν δυσμενώς άλλες ιδιότητες των κονιαμάτων, και
- iii) να μπορούν να προκαλέσουν επιβλαβείς χημικές αντιδράσεις με την συνδετική ύλη^[13].

Νερό

Το νερό που χρησιμοποιείται για τα κονιάματα, πρέπει να είναι απαλλαγμένο από επιβλαβείς προσμίξεις (όπως οργανικά και ανόργανα οξέα, λίπη και λάδια, διαλυτά σάκχαρα, αιωρούμενες ουσίες και υπερβολικά ποσά διαλυμένων αλάτων (κυρίως θεικών και χλωριούχων)). Το θαλασσινό νερό, καθώς και τα πολύ σκληρά νερά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περίπτωση ανάγκης, μόνο για κονιάματα τοιχοδομών, εφ' όσον ικανοποιούν το τεστ καταλληλότητας νερού^[13].

5.3. ΕΙΔΟΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ^[4]

Η RILEM* καθιέρωσε μια πρώτη ταξινόμηση των κονιαμάτων ως προς τις τεχνικές εφαρμογές τους:

1. Κονιάματα για επιχρίσματα

2. Κονιάματα για τοποθέτηση των:

- (i) πατωμάτων,
- (ii) τοίχων,
- (iii) άλλων αρχιτεκτονικών στοιχείων.

3. Κονιάματα για διακόσμηση:

- (i) σε στρώσεις,
- (ii) σε ανάγλυφες επιφάνειες.

4. Κονιάματα για τοιχοποιία:

- (i) κονίαμα για υπόστρωμα,
- (ii) κονίαμα για οδηγός,
- (iii) κονίαμα για σφράγισμα,
- (iv) κονίαμα για εργασία με στιλέτο,
- (v) κονίαμα για επισκευές.

Και μια δεύτερη ταξινόμηση των κονιαμάτων ως προς τη φύση της συνδετικής ύλης:

- 1. Κονιάματα με συνδετική ύλη την άσβεστο.
- 2. Κονιάματα με συνδετικές ύλες την άσβεστο και τη ποζολάνη.
- 3. Κονιάματα με συνδετική ύλη τις υδραυλικές κονίες.
- 4. Κονιάματα με συνδετική ύλη το γύψο.
- 5. Κονιάματα με συνδετική ύλη τις κονίες αργίλου.
- 6. Κονιάματα με συνδετική ύλη τις οργανικές κονίες.
- 7. Κονιάματα με συνδετική ύλη περισσότερες από μία κονίες.

* (Η RILEM^[5] είναι μη κερδοσκοπική, μη κυβερνητική τεχνική ένωση, της οποίας αποστολή είναι να συμβάλει στην πρόοδο στις δομικές, τεχνικές επιστήμες και στη βιομηχανία. Ουσιαστικά, με την ανταλλαγή πληροφοριών, ενθαρρύνει μεταξύ της έρευνας και της πρακτικής. Η δραστηριότητα της RILEM επομένως, στοχεύει στην ανάπτυξη της γνώσης των ιδιοτήτων των υλικών που χρησιμοποιούνται στον κατασκευαστικό τομέα).

Τα περισσότερα από τα κονιάματα που αποτελούν μέρος των κατασκευών της ιστορικής κληρονομιάς, έχει βρεθεί ότι αποτελούνται από τις κονίες:

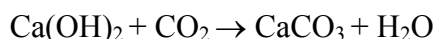
- άσβεστο ή
- άσβεστο & ποζολάνη ή
- τσιμέντο Πόρτλαντ.

Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο, αυτό το κείμενο, επικεντρώνεται κυρίως, σ' αυτά τα συνδετικά υλικά.

5.4. ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΙΣΤΟΡΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ^[4]

5.4.1 Κονιάματα με συνδετική ύλη την άσβεστο^[4]

Η κονία που χρησιμοποιείται στα ασβεστοκονιάματα, είναι το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 , που όταν έρχεται σ' επαφή με το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , παράγει το CaCO_3 (που είναι υπεύθυνο για τη σκλήρυνση του υλικού):



Γενικά, η δομική άσβεστος, είναι κονία, που τα κύρια συστατικά της είναι οξείδιο του ασβεστίου CaO , υδροξείδιο ασβεστίου Ca(OH)_2 , οξείδιο και υδροξείδιο μαγνήσιου (MgO , Mg(OH)_2), οξείδιο του πυριτίου (SiO_2), οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) και οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3)).

Η δομική άσβεστος μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο κατηγορίες:

1. Αερίκη άσβεστος. Αποτελείται βασικά από οξείδιο του ασβεστίου CaO (κεκαυμένη άσβεστος) ή/και υδροξείδιο του ασβεστίου (υδράσβεστος Ca(OH)_2) (σβημένη άσβεστος).
2. Υδραυλική άσβεστος. Η υδραυλική άσβεστος αποτελείται κυρίως από πυριτικά άλατα του ασβεστίου, αργιλικά άλατα του ασβεστίου και υδροξείδιο του ασβεστίου.

Η κύρια διαφορά μεταξύ της αερίκης και της υδραυλικής ασβέστου, είναι ότι στην πρώτη περίπτωση, η προσθήκη ύδατος έχει μόνο σκοπό να διευκολύνει τη μίξη των συστατικών για την τοποθέτηση του κονιάματος, ενώ δεν επεμβαίνει σε καμία χημική αντίδραση. Η διαδικασία της σκλήρυνσης του κονιάματος που εμπεριέχει αερίκη άσβεστο, πραγματοποιείται λόγω της αντίδρασης της υδρασβέστου Ca(OH)_2 με το CO_2 του ατμοσφαιρικού αέρα, παράγοντας ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 . Το παραγόμενο CaCO_3 , παρέχει στο ασβεστοκονίαμα τις φυσικές, χημικές και μηχανικές του ιδιότητες.

Σχετικά με τα υδραυλικά ασβεστοκονιάματα, η προσθήκη νερού, εκτός ότι ευνοεί τη ρευστότητα του κονιάματος, υποβοηθά τις χημικές αντιδράσεις με τα πυριτικά και τα αργιλικά άλατα (που υπάρχουν στις πρώτες ύλες), οδηγώντας στο σχηματισμό ενυδατωμένων ενώσεων, που παρέχουν στο κονίαμα μερικές διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες της αερίκων ασβεστοκονιαμάτων.

Οι βασικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των ασβεστοκονιαμάτων είναι τα εξής:

1. Μικρές μηχανικές αντοχές, λόγω της σθεναρής ένωσης του ασβεστίτη με τον κρυσταλλικό χαλαζία, και λόγω του ανίσχυρου δεσμού μεταξύ των ασβεστιτικών μορίων.
2. Καλή εργασιμότητα, λόγω της αργής διαδικασίας ανθράκωσης, που εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες.
3. Μεγάλη ικανότητα παραμόρφωσης (μικρή ελαστικότητα). Ικανότητα απορρόφησης των μικρομετακινήσεων των παρακείμενων υλικών.
4. Υψηλή διαπερατότητα στο νερό και τους υδρατμούς.
5. Μικρή αντοχή σε ψύξη - θέρμανση.

Δεν πρέπει να υπάρχουν διαλυτά άλατα στα κονιάματα, προκειμένου να αποφευχθούν οι διαδικασίες της διάλυσης και της κρυστάλλωσης των αλάτων, που προκαλούν εξανθήματα και σχηματισμό πούδρας στην επιφάνεια των επιχρισμάτων.

Οι παραπάνω ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν, αλλάζοντας:

- τη διαδικασία της παραγωγής του κονιάματος,
- το είδος των αδρανών,
- την αναλογία: αδρανών / συνδετικές κονίες,
- την αναλογία: νερού / συνδετικές κονίες, κ.λ.π.

5.4.2. Κονιάματα με συνδετική ύλη το τσιμέντο Πόρτλαντ^[4].

Το τσιμέντο Πόρτλαντ είναι κονία, τεχνητό προϊόν λεπτότατης άλεσης ανόργανων και ορυκτών πετρωμάτων. Η βασική ιδιότητά του είναι, ότι, όταν αναμιγνύεται με το νερό, δημιουργείται τσιμεντοπολτός, ο οποίος σκληραίνει και αυξάνονται οι αντοχές του στο χρόνο.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή του τσιμέντου Πόρτλαντ αποτελούνται κυρίως από τέσσερα ορυκτά οξείδια:

- οξείδιο του ασβεστίου (CaO),
- οξείδιο του πυριτίου (SiO_2),
- οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), και
- οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3).

Αυτές οι ενώσεις αλληλεπιδρούν μεταξύ τους στον κλίβανο.

Τέσσερις ενώσεις θεωρούνται συνήθως ως τα σημαντικότερα συστατικά του τσιμέντου:

- C_3S^1 (τρισθενές ανθρακικό πυριτικό άλας),

1 Συντομεύσεις συμβόλων που χρησιμοποιούνται στη χημεία, σχετικά με το τσιμέντο: $\text{CaO} = \text{C}$, $\text{SiO}_2 = \text{S}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$. Επιπλέον, το H_2O στο ενυδατωμένο τσιμέντο συμβολίζεται με H .

- C_2S (δισθενές ανθρακικό πυριτικό άλας),
- C_3A (τρισθενές ανθρακικό αργιλικό άλας), και
- C_4AF (τετρασθενές ανθρακικό αργιλοσιδηρούχο άλας).

Τα πυριτικά και αργιλικά άλατα, παρουσία νερού, δημιουργούν τα προϊόντα της ενυδάτωσης, οπότε παράγεται μια δύσκαμπτη και σκληρή μάζα: ο ενυδατωμένος τσιμεντοπολτός. Αυτά τα προϊόντα της ενυδάτωσης έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό.

Το κύριο προϊόν της ενυδάτωσης του τσιμέντου Πόρτλαντ, είναι το πήγμα $C-S-H$. Αυτή η φάση, συμβάλλει σημαντικά, στην αύξηση των μηχανικών αντοχών των κονιαμάτων. Αυτός παράγεται, σαν συνέπεια της ενυδάτωσης των ανθρακικών πυριτικών αλάτων, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Τα κύρια χαρακτηριστικά του ενυδατωμένου τσιμέντου Πόρτλαντ, σχετίζονται με τη χημική του σύσταση, και είναι:

1. Σταθερότητα του όγκου. Με τη διαδικασία της ενυδάτωσης, το κονίαμα υφίσταται συστολή, λόγω της μείωσης του όγκου του ενυδατωμένου τσιμέντου. Επιπλέον, η λεγόμενη συστολή ξήρανσης, οφείλεται στη γρήγορη εξάτμιση του νερού του μείγματος.
2. Αντίσταση στη χημική επιθετικότητα. Εάν το κονίαμα είναι κατάλληλα επεξεργασμένο (καλά συμπακνωμένο, χωρίς ρηγματώσεις, με μικρό πορώδες, κατάλληλη αναλογία συνδετικής κονίας/νερού, κ.λ.π.), τότε θα έχει μεγάλη ανθεκτικότητα.
3. Μεγάλες μηχανικές αντοχές. Επιτυγχάνονται, κυρίως λόγω του σχηματισμού μεγάλης αναλογίας πηγματος $C-S-H$.
4. Θερμότητα ενυδάτωσης. Οι αντιδράσεις ενυδάτωσης του τσιμέντου Πόρτλαντ, είναι εξώθερμες. Η γρήγορη ανάπτυξη της θερμότητας αντίδρασης, μπορεί να οδηγήσει σε γρήγορη εξάτμιση του ύδατος, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ρωγμών στο κονίαμα.

5.4.3 Κονιάματα με συνδετικές ύλες την άσβεστο και τη ποζολάνη^[4]

Οι ποζολάνες απαντούν σε οικίες της Δήλου (2ος αιώνας π.Χ.), αλλά και σε μνημεία της Ρωμαϊκής εποχής^[13]. Είναι φυσικές ουσίες ή βιομηχανικά υποπροϊόντα που έχουν άμορφη ή μερικώς κρυσταλλική δομή, και είναι πυριτικής ή/και αργιλοπυριτικής σύστασης. Οι ποζολάνες δεν σκληραίνουν όταν αναμιγνύονται με νερό, αλλά όταν βρίσκονται σε λεπτό διαμερισμό, παρουσία υγρασίας, αντιδρούν με την υδράσβεστο $Ca(OH)_2$, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και δίνουν ενυδατωμένα πυριτικά άλατα του ασβεστίου (υδραυλικές ενώσεις), οπότε αναπτύσσονται οι κατάλληλες μηχανικές αντοχές. Στην πραγματικότητα, η παραπάνω αντίδραση, είναι μια υδραυλική αντίδραση, που το κύριο προϊόν ενυδάτωσης, είναι επίσης το πήγμα $C-S-H$ (όπως στο τσιμέντο Πόρτλαντ).

Οι κύριες ιδιότητες των κονιαμάτων με συνδετικές ύλες την άσβεστο και τη ποζολάνη, είναι οι ακόλουθες:

1. Σχετικά μικρές μηχανικές αντοχές, αν και μηχανικώς υπερτερούν έναντι των ασβεστοκονιαμάτων.
2. Μέτρια ικανότητα παραμόρφωσης (μικρή ελαστικότητα).
3. Μικρή αντοχή στις δυσμενείς κλιματολογικές συνθήκες.
4. Ανεπαρκή παρουσία διαλυτών αλάτων.
5. Χαμηλότερη διαπερατότητα στο νερό, συγκριτικά με τα ασβεστοκονιάματα.

Οι ποζολάνες διακρίνονται σε^[6]:

1. **Φυσικές:** Θηραϊκή γη, ηφαιστιογενείς τόφοι, Γερμανική Trass, Ιταλική Pozzolana, κ.α.
2. **Τεχνητές:** Πυρωθείς άργιλοι, σκωρίες, ιπτάμενη τέφρα (κονία παραγόμενη κατά την καύση λιθανθράκων, λιγνιτών), θρυμματισμένα τούβλα και κεραμικά.

Ιταλική «Pozzolana»^[14]: είναι μία λεπτή κόκκινη σκόνη, ηφαιστιογενούς προέλευσης, η οποία όταν αναμιγνύεται με την άσβεστο, δημιουργείται μία εξαιρετική συνδετική ύλη. Κατά τη διάρκεια του 2^{ου} αιώνα π.Χ., οι Ρωμαίοι ανακάλυψαν ότι αναμιγνύοντας άσβεστο και «Pozzolana», αποκτούσαν ένα υλικό πολύ σκληρότερο και ποιοτικά καλύτερο, το οποίο σκλήραινε και στον αέρα, και κάτω από το νερό.

Θηραϊκή γη^[6]: Υλικό ηφαιστιογενούς προελεύσεως, πλούσιο σε οξείδια Si και Al.

Η σκλήρυνση των θηραϊκοκονιαμάτων οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου $\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[7].

Στην Ελλάδα υπάρχουν στη Σαντορίνη, και στο νησί Γυαλί, κοντά στη Νίσυρο^[7].

Χαρακτηριστική ιδιότητά της θηραϊκής γης είναι η ικανότητα δέσμευσης της ασβέστου: Η ποζολανικότητα της θηραϊκής γης και όλων των ποζολανών είναι η ικανότητα δέσμευσης της ασβέστου η οποία αποβάλλεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου.

Λόγω του ότι όταν προστεθεί στο τσιμέντο βελτιώνει τις ιδιότητές του, αποτελεί το βασικό συστατικό των τεχνητών τσιμέντων Portland Ελληνικού τύπου^[7].

Η Θηραϊκή γη ως υλικό στα μνημεία^{[1], [8]}:

Η Θηραϊκή γη χρησιμοποιείται σαν υλικό από τα αρχαία χρόνια. Στη Ρόδο και συγκεκριμένα στην αρχαία πόλη Κάμειρο, αποκαλύφθηκαν σε ανασκαφές, υπόγειες υδραυλικές εγκαταστάσεις και μία δεξαμενή νερού. Από το δείγμα που πάρθηκε από αυτή τη δεξαμενή και αναλύθηκε, βρέθηκε ότι αποτελείται από αδρανή (σκύρα) και θηραϊκή γη. Θεωρήθηκε, ότι αυτό αποτελεί το **αρχαίο σκυρόδεμα**.

Συντηρήσεις με θηραϊκή γη.

Σήμερα χρησιμοποιείται θηραϊκή γη σαν πρόσθετο υλικό σε ασβεστοκονιάματα, σε εργασίες συντήρησης και αναστήλωσης, ως συμβατό υλικό σε παραδοσιακά και αρχαία κτίσματα.

Σύμφωνα με τον Γ. Βιάζη^[7], επειδή τα θηραϊκοκονιάματα είναι υδραυλικά κονιάματα μέτριας αντοχής, η χρησιμοποίησή τους είναι σκόπιμη στις λιθοδομές των θεμελίων σε υγρά ή βαλτώδη εδάφη, και γενικά σε κατασκευές, που βρίσκονται σε υγρό περιβάλλον. Αυτό διότι τα θηραϊκοκονιάματα σε ξηρό και θερμό περιβάλλον εξασθενίζουν και γίνονται εύθραυστα.

Ρωμαϊκά ασβεστοκονιάματα – Θρυμματισμένο τούβλο ^[14]

Από την αρχαιότητα επίσης παρασκευάζονταν κονιάματα με υδράσβεστο και σκόνη από πολύ θρυμματισμένα τούβλα. (Τα θρυμματισμένα τούβλα είναι τεχνητή ποζολάνη, και είναι φτιαγμένα από αργιλικά υλικά). Σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, οι φοίνικες στην αρχαιότητα, γνώριζαν ότι η προσθήκη σκόνης πολύ θρυμματισμένων τούβλων σε ασβεστοκονιάματα, τους προσδίδει μεγάλη υδραυλικότητα. Η πρώτη αξιόπιστη μαρτυρία, στην οποία αναφέρεται η χρήση θρυμματισμένων τούβλων για την παρασκευή κονιαμάτων για επιχρίσματα και για δάπεδα, είναι κατά την ρωμαϊκή περίοδο (Catone De Re Rustica, 2nd cent. BC). Η χρήση τους εξαπλώθηκε από τους Ρωμαίους, κατά την Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία, στην Ευρώπη, τη βόρεια Αφρική, και τη Δυτική Ασία (Τουκία). Το υλικό αυτό χρησιμοποιήθηκε για διάφορους σκοπούς. Η σκόνη από πολύ θρυμματισμένα τούβλα, χρησιμοποιήθηκε κυρίως στα επιχρίσματα και για την κατασκευή των ανώτερων στρωμάτων των πατωμάτων. Θρυμματισμένα τούβλα με μεγάλο μέγεθος κόκκων, τοποθετήθηκαν όχι μόνο στους πέτρινους τοίχους, αλλά και στις ασίδες και στα θεμέλια, όπου υπήρχε υψηλή υγρασία ή νερό, για να βελτιώσουν την όψη των κονιαμάτων (Baronio, 1996)^[14].

Επίσης συνέχισαν να χρησιμοποιούνται θρυμματισμένα τούβλα, και κατά την Βυζαντινή περίοδο, στους αρμούς των τοίχων, όπως βλέπουμε στην Αγία Σοφία στην Κωνσταντινούπολη.

Οι κόκκοι και το μέγεθος των τεμαχίων του θρυμματισμένου τούβλου, επιρρεάζει την υδραυλικότητά του, και τις φυσικο-μηχανικές του ιδιότητες. Η εισχώρηση της ασβέστου μέσα στο κεραμικό, και η επακόλουθη αντίδραση, μετατρέπει τη μικροδομή του κεραμικού, μικραίνοντας τη διάμετρο των πόρων, μικραίνοντας το συνολικό πορώδες, και αυξάνοντας τη φαινόμενη πυκνότητα. Αυτή η μετατροπή ταιριάζει με τον υδραυλικό χαρακτήρα του κονιάματος, δίδοντας στο κονίαμα μεγάλες φυσικοχημικές αντοχές στην μολυσμένη ατμόσφαιρα, και στην ατμόσφαιρα σε παραθαλάσσιες περιοχές.

Ρωμαϊκά κονιάματα “Cocciopesto”^[14].

Στα αρχαία ρωμαϊκά κτίσματα, ένα είδος μείγματος που λέγεται “Cocciopesto” (σπασμένα κεραμικά), χρησιμοποιούνταν ευρέως ως υδατοπροστατευτική επικάλυψη σε δεξαμενές, πηγάδια και για την παρασκευή κονιαμάτων. Τα “Cocciopesto” κονιάματα, έχουν παρόμοια σύσταση, και αποτελούνται από άσβεστο, θραυσμένα κεραμικά, ή/και κεραμική πούδρα, και άλλα αδρανή. Πρόκειται κονίαμα με υδραυλικές ιδιότητες, εξαιτίας πιθανών αντιδράσεων μεταξύ της υδρασβέστου και των κεραμικών υλικών, πιθανώς σχηματίζοντας ένυδρα πυριτικο-αργιλικά άλατα του ασβεστίου. Αυτού του

Το “Cocciopesto” μείγμα χρησιμοποιήθηκε ευρέως όχι μόνο στα αρχαία Ρωμαϊκά, αλλά και στα Βυζαντινά, και τα μετα-Βυζαντινά κτίσματα. Για παράδειγμα στο δάπεδο της Βασιλικής του Αγ. Μάρκου στη Βενετία, όπως επίσης και στην εκκλησία Αγ. Σοφία στην Κωνσταντινούπολη.

5.5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ^[4]

Από επιστημονική σκοπιά, ο χαρακτηρισμός των κονιαμάτων, είναι σήμερα, ένα επιλυμένο πρόβλημα. Η χρήση των εργαστηριακών τεχνικών και των αναλυτικών εργαλείων, που συνηθίζονται στις μελέτες των υλικών, όπως παραδείγματος χάριν: Περιθλασιμετρία ακτίνων – X (XRD), Θερμική Ανάλυση (DTA/TGA), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/TEM/EDX), NMR, Φασματοφωτομετρία I.R. (FTIR), BET, Ποροσιμετρία Hg, κ.λπ., επιτρέπουν να γνωρίζουμε με αρκετή ακρίβεια την ορυκτολογική σύσταση και τη δομή των συστατικών των κονιαμάτων. Επιτρέπουν επίσης να προσδιορίσουμε ποσοτικά τα συστατικά αυτά, καθώς και να ανιχνεύσουμε την παρουσία δευτερεύοντων συστατικών, που δημιουργούνται λόγω των διαδικασιών διάσπασης.

Εντούτοις, το πραγματικό πρόβλημα που πρέπει να επιλυθεί, όταν γίνεται μία μελέτη κονιαμάτων ή οποιονδήποτε άλλων συνδετικών υλικών, σε μια κατασκευή ιστορικής κληρονομιάς (από την οποία δεν υπάρχουν καθόλου ή υπάρχουν λιγοστά στοιχεία), είναι, η δυσκολία να προσδιοριστεί:

- η ταυτότητα του υλικού, ή
- η ταυτότητα των συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή του, ή
- η αναλογία της συνδετικής ύλης / αδρανή, κατά τη παρασκευή του κονιάματος.

Όσον αφορά τις συντηρήσεις, η αναγνώριση των κονιαμάτων είναι απαραίτητο βήμα, προκειμένου να γίνει η επιλογή των υλικών επισκευής, γιατί πρέπει απαραίτητως να υπάρχει συμβατότητα μεταξύ των παλαιών και των νέων υλικών.

Η βιβλιογραφία περιέχει ήδη παραδείγματα αναλύσεων κονιαμάτων. Εντούτοις, έμφαση δίνεται συνήθως, στα καθαρά ασβεστοκονιάματα. Με άλλα λόγια, στα υλικά με μη-υδραυλικές (αερικές) κονίες. Αφ' ετέρου, η ανάλυση που πραγματοποιείται στα τσιμεντοκονιάματα με τις τυποποιημένες διαδικασίες, (που μπορούμε να βρούμε στη βιβλιογραφία), δεν είναι ικανοποιητική όσον αφορά τα ιστορικά υδραυλικά κονιάματα. Ο κύριος λόγος είναι, ότι σε όλα αυτά τα πρότυπα, γίνεται απλή μνεία στο τσιμέντο Πόρτλαντ.

Το πρώτο ζήτημα είναι επομένως, ο προσδιορισμός του υδραυλικού ή του μη-υδραυλικού χαρακτήρα της κονιάς. Έτσι, κάνουμε μια πρώτη βασική διάκριση μεταξύ των κονιαμάτων που συναντάμε. Επιπλέον, η υδραυλικότητα ενός κονιάματος, μπορεί να έχει διαφορετική προέλευση. Μπορεί να οφείλεται είτε στην παρουσία ποζολανικών προσμίξεων που αντιδρούν με την άσβεστο είτε στην παρουσία πυριτικών αλάτων του ασβεστίου.

Κατά συνέπεια, ο προσδιορισμός της ταυτότητας ενός κονιάματος είναι μια περίπλοκη διαδικασία επειδή:

- τα αρχικά συστατικά κονιάματος έχουν υποστεί χημικές αντιδράσεις, επομένως είναι πολύ δύσκολο να αναγνωριστούν,
- τα προϊόντα της ενυδάτωσης της ασβέστου και της ποζολάνης, είναι παρόμοια με τα συστατικά του τσιμέντου.

Σε ένα περιβαλλοντικό πρόγραμμα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EDAMM ENV-CT95-0096), που ολοκληρώθηκε το 1999, και αποτελούνταν από 3 ερευνητικές ομάδες (εκ' των οποίων μία ισπανική), καθιερώθηκε η διαδικασία του προσδιορισμού της ταυτότητας των κονιαμάτων. Αυτή περιγράφεται παρακάτω:

5.5.1 Γενική περιγραφή της διαδικασίας^[4]

Το πρώτο βήμα στη διαδικασία προσδιορισμού της ταυτότητας ενός κονιάματος, συνίσταται στο διαχωρισμό:

- της μελέτης των αδρανών, και
- της μελέτης των συνδετικών κονιών.

Οι βασικές διαδικασίες που εκτελούνται είναι:

- Η οπτική ανάλυση (αυτή η λειτουργία έχει στόχο τη γενική περιγραφή του άγνωστου δείγματος)
- Η πλήρης οπτική μικροσκοπική μελέτη, που είναι το ακόλουθο βήμα (με στόχο τον προσδιορισμό της ταυτότητας του αδρανούς, και τη μελέτη της κονιάς).

Σχηματικά, τα βήματα από τα οποία αποτελείται η μεθοδολογία, διευκρινίζονται στο Σχήμα 1 κατωτέρω:



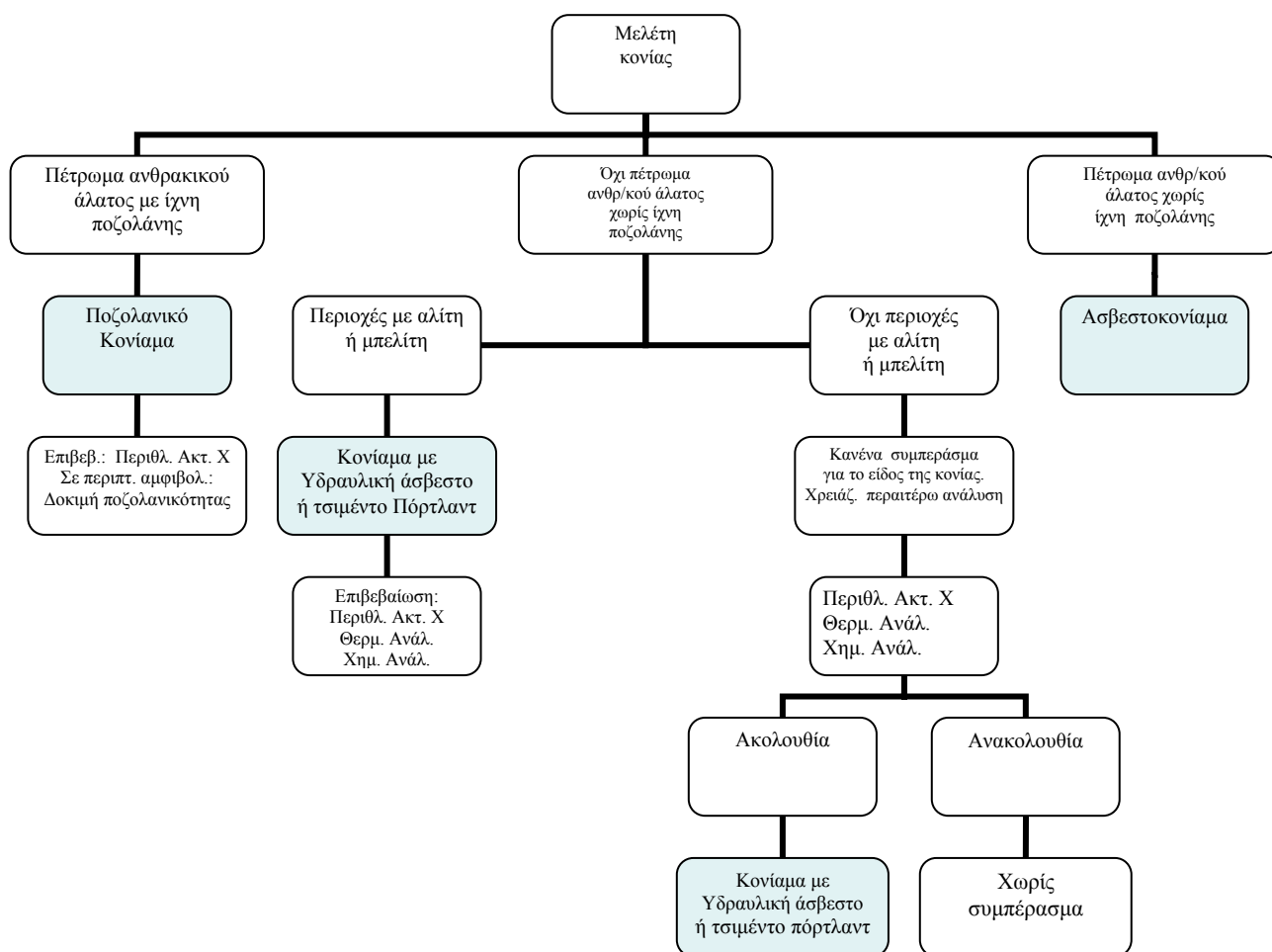
Σχήμα 1

Διαδικασία προσδιορισμού της ταυτότητας του κονιάματος

Η μελέτη της κονιάς, βασίζεται επίσης σε έναν συνδυασμό των αναφερθέντων διαδικασιών. Εντούτοις, τα αποτελέσματα της οπτικής μικροσκοπίας μπορούν να επιβεβαιωθούν με τη χρήση συμπληρωματικών τεχνικών:

- Με τη μέθοδο Περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD)
- Με χημική ανάλυση που περιλαμβάνει:
 - ο Δοκιμή ποζολανικότητας ή
 - ο Προσδιορισμό του διαλυτού πυριτίου μέσα στο δείγμα
- Με θερμική ανάλυση δειγμάτων (DTA/TGA)

Η διαδικασία προσδιορισμού του είδους της κονιάς, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Μια πρώτη βασική διάκριση, είναι ο διαχωρισμός των ασβεστοκονιαμάτων και των υδραυλικών κονιαμάτων. Πράγματι, εάν το δείγμα είναι ένα πέτρωμα ανθρακικού άλατος και υπάρχει απουσία ανόργανων ουσιών, (όπως ίχνη ποζολάνης ή θρυμματισμένο τούβλο), μπορούμε να συμπεράνουμε ότι πρόκειται για ασβεστοκονίαμα. Εάν αυτό δεν ισχύει, τότε υπάρχουν δύο περιπτώσεις.



Σχήμα 2

Διάγραμμα ροής της διαδικασίας ανάλυσης της κονιάς

Στην πρώτη περίπτωση, η παρουσία πετρώματος ανθρακικού άλατος καθώς και η παρουσία ίχνους ποζολάνης ή θρυμματισμένου τούβλου, αξιολογούνται. Μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι το κονίαμα είναι Ποζολανικό. Αυτό το συμπέρασμα πρέπει να επιβεβαιωθεί. Η πιο κατάλληλη τεχνική θεωρείται η Περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ, η οποία βοηθά να βρεθεί η παρουσία ίχνους ποζολάνης. Σε περίπτωση αμφιβολιών, γίνονται πρόσθετες δοκιμές, που ονομάζονται Δοκιμές ποζολανικότητας.

Στη δεύτερη περίπτωση, η ανάλυση καταλήγει στο συμπέρασμα ότι το υλικό δεν είναι πέτρωμα ανθρακικού άλατος και ότι δεν περιέχει ίχνη ποζολάνης. Εάν, εντούτοις, παρατηρηθούν περιοχές με αλίτη ή μπελίτη, τότε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η κονία είναι υδραυλική άσβεστος ή τσιμέντο Πόρτλαντ. Όπως προηγουμένως, αυτό το συμπέρασμα πρέπει να επιβεβαιωθεί, με μία (ή περισσότερες) συνιστώμενες τεχνικές, όπως η Περιθλασιμετρία ακτίνων – X, η θερμική ανάλυση (DTA/TG), και η Χημική ανάλυση, για να προσδιοριστεί το διαλυτό πυρίτιο. Τέλος, εάν καμία περιοχή με αλίτη ή μπελίτη δεν ανιχνεύεται, τότε δεν βγαίνει κανένα συμπέρασμα. Απαιτούνται περαιτέρω αναλύσεις, και πρέπει να γίνει συνδυασμός των προαναφερόμενων τεχνικών. Εάν καμία αντίφαση μεταξύ των αποτελεσμάτων δεν προκύπτει, τότε το συμπέρασμα είναι ότι η κονία είναι υδραυλική άσβεστος ή τσιμέντο Πόρτλαντ. Εάν, εντούτοις, τα αποτελέσματα είναι αντιφατικά, τότε κανένα συμπέρασμα δεν μπορεί να συναχθεί.

Όπως έχει αναφερθεί ήδη, η έρευνα έχει εστιαστεί στην ανάπτυξη και τη δοκιμή δύο διαδικασιών. Η πρώτη είναι μέρος της μελέτης των κονιών από άσβεστο και ποζολάνη, μέσω των δοκιμών ποζολανικότητας, δεδομένου ότι η δεύτερη συσχετίζεται με τον προσδιορισμό του διαλυτού πυριτίου που προέρχεται από μια υδραυλική αντίδραση. Και οι δύο διαδικασίες παρουσιάζονται στις παραγράφους που ακολουθούν:

5.5.2 Αναγνώριση της κονίας με άσβεστο και ποζολάνη^[4]

Οι φυσικές ποζολάνες είναι τοφφώδεις ηφαιστειακοί βράχοι, οι οποίοι είναι χωρίς συνοχή, και είναι μεγάλης περιεκτικότητας σε άμορφες φάσεις. Προέρχονται από την λάβα, καθώς αυτή ψύχεται γρήγορα, από τον υδρατμούς που εκπέμπονται από τα ηφαίστεια, μετατρέπεται σε κόκκους, οι οποίοι στη συνέχεια συγκολλούνται ελαφρώς. Στη βιβλιογραφία εκθέτονται πολυάριθμες αναφορές στα χημικά και πετρογραφικά χαρακτηριστικά της ποζολάνης.

Οι βασικές υποθέσεις που σχετίζονται με την δημιουργία μιας μεθοδολογίας για την αναγνώριση μιας κονίας από άσβεστο και ποζολάνη, μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

1. Κάθε ποζολανικό υλικό χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες ορυκτολογικές φάσεις.
2. Εάν εκείνες οι φάσεις ανιχνεύονται, η ποζολάνη (της οποίας αντιπροσωπευτικά ίχνη, είναι εκείνες οι φάσεις) υφίσταται μέσα στο υλικό.
3. Εντούτοις, η απουσία αυτών των φάσεων, δεν είναι επαρκής ένδειξη της απουσίας ποζολάνης και μπορεί να οδηγηθούμε σε απροσδιοριστία.

Κατά συνέπεια, υπάρχει ανάγκη για συμπληρωματική διαδικασία (δοκιμές ποζολανικότητας) προκειμένου να εξακριβωθεί εάν η άσβεστος αντιδρά με τα συστατικά του κονιάματος. Πρέπει να υπογραμμιστεί ότι, στα λεπτά τούβλα ή κεραμίδια, μόνο η δοκιμή ποζολανικότητας είναι εφαρμοστέα. Ο λόγος είναι, ότι τα θρυμματισμένα τούβλα είναι τεχνητή ποζολάνη, και είναι φτιαγμένα από αργιλικά υλικά, επομένως δεν περιέχουν ίχνη ποζολάνης. Κατά συνέπεια, η διαδικασία της αναγνώρισης κάποιου ίχνους ποζολάνης, δεν είναι εφαρμόσιμη.

Η Δοκιμή ποζολανικότητας^[4]

Προκειμένου να αναπτυχθεί μια διαδικασία που θα μπορούσε να εξακριβώσει αξιόπιστα εάν μία κονία είναι άσβεστο-ποζολανική ή όχι, δύο μέθοδοι έχουν εξεταστεί.

Στη πρώτη μέθοδο (Α): εφαρμόζεται όξινη και βασική προσβολή της κονίας, για να αποβληθούν τα ανθρακικά, πυριτικά και αργιλικά άλατα, αφήνοντας υπόλειμμα που αποτελείται κυρίως από τις κρυσταλλικές φάσεις της ποζολάνης. Αυτές είναι ευκολότερα ανιχνεύσιμες με τη μέθοδο της Περίθλασιμετρίας ακτίνων – Χ (XRD) (μέθοδος που σέβεται το αρχικό κονιάμα).

Η δεύτερη μέθοδος (Β): βασίζεται στη δοκιμή ποζολανικότητας, η οποία περιορίζεται στα ποζολανικά συνδετικά υλικά. Με τη μέθοδο αυτή, γίνεται επεξεργασία του κονιάματος με ενυδατωμένο διάλυμα υδρασβέστου Ca(OH)_2 , και εκτιμάται η ποζολανικότητα του κονιάματος, από την ποσότητα της ασβέστου που αντιδρά με τα συστατικά του κονιάματος.

Και στις δύο περιπτώσεις, είναι απαραίτητη η προκαταρκτική προετοιμασία των δειγμάτων (ο στόχος είναι να εμπλουτιστεί το δείγμα με τα συστατικά της κονίας ξεχωρίζοντας τα πιο χονδρόκοκκα αδρανή).

5.5.3 Αναγνώριση μιας "σύγχρονης" υδραυλικής κονίας^[4]

Στα κονιάματα και τα σκυροδέματα, το πυρίτιο που προέρχεται από μια υδραυλική αντίδραση είναι διαλυτό σε μέτρια οξέα. Εντούτοις, το πυρίτιο που προέρχεται από τα αδρανή δεν είναι. Συνεπώς, μέσω της ανάλυσης του πυριτίου που προέρχεται από την υδραυλική αντίδραση και, εάν είναι δυνατόν, από τον προσδιορισμό της ποσότητας του ύδατος που υπάρχει στο τμήμα της κονίας, θα μπορούσαμε να συμπεράνουμε εάν ένα άγνωστο υλικό είναι υδραυλική κονία.

Ένα σημαντικό πρόβλημα μπορεί να προκύψει προσβάλλοντας το δείγμα, αν μέρος του πυριτίου των αδρανών είναι διαλυτοποιημένο μαζί με το πυρίτιο από τις υδραυλικές αντιδράσεις. Επομένως, ο ερευνητικός στόχος συνίσταται, στην εύρεση μιας διαδικασίας προσβολής του δείγματος αρκετά έντονη, ώστε να διαλυτοποιηθεί το SiO_2 της κονίας, αλλά όχι τόσο έντονη, ώστε να μη μεταβληθούν τα αδρανή. Το διαλυτό πυρίτιο μετριέται στις ισπανικές συνδετικές ύλες, ακολουθώντας τις οδηγίες που έχουν δοθεί από τα πρότυπα της UNE 80-223-85: το δείγμα προσβάλεται με καυτό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος $[\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:9 κατ' όγκο] ^[15].

Επιπλέον, ο Takashima^[16] βρήκε μια μέθοδο μέσω της οποίας ήταν δυνατό να διαλυθούν επιλεκτικά τα πυριτικά άλατα και η ελεύθερη άσβεστος του τσιμέντου Clinker, αφήνοντας αμετάβλητες τις υπόλοιπες φάσεις του Clinker. Σε αυτήν την περίπτωση, το διαλυτικό είναι ένα μίγμα σαλικυλικού οξέος σε μεθανόλη. Αυτό το διαλυτικό διαλύει επίσης το πήγμα C-S-H. Εάν αποδειχθεί ότι αυτή η μέθοδος δεν είναι τόσο ισχυρή ώστε να επιτεθεί στο αδρανές, τότε η προέλευση του διαλυτού SiO_2 μπορεί να αποδοθεί στο πήγμα C-S-H και το υλικό μπορεί να θεωρηθεί υδραυλικό.

5.6. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ^[4]

Η καταστροφή του κονιάματος συμβαίνει μέσα από διαφορετικές χημικές, φυσικές, μηχανικές, βιολογικές, κ.λπ., διαδικασίες. Πολύ συχνά, περισσότεροι από ένας, μηχανισμοί φθοράς, πραγματοποιούνται ταυτόχρονα στα κονιάματα. Επίσης, συχνά, χημικές διαδικασίες ή βιολογικές διαδικασίες, κ.λπ., έχουν φυσικές ή μηχανικές επιπτώσεις στα κονιάματα. Αυτό σημαίνει ότι είναι αρκετά δύσκολο να καθιερωθεί μια ταξινόμηση των μηχανισμών φθοράς των κονιαμάτων.

Έτσι, θα επισημάνουμε εδώ μερικές από τις διαδικασίες φθοράς που παρατηρούνται πιο συχνά σε αυτό το είδος των υλικών.

5.6.1 Η διάλυση και η διήθηση των συστατικών των ενυδατωμένων κονιαμάτων^[4]

Καθαρά νερά (που πρέρχονται από τη συμπύκνωση της ομίχλης ή των υδρατμών) και μαλακά νερά (νερό βροχής ή λειωμένο χιόνι ή πάγος) περιέχουν λίγο ή καθόλου ασβέστιο. Όταν αυτά τα ύδατα έρθουν σε επαφή με το σκληρυμένο κονίαμα, διαχέονται μέσα στο πορώδες του κονιάματος και διαλύουν τις ενυδατωμένες ενώσεις που είναι πλούσιες σε ασβέστιο.

Το CaCO_3 , κύριο συστατικό των ασβεστοκονιαμάτων και των κονιαμάτων με άσβεστο και ποζολάνη, έχει μία τιμή ισορροπίας $\text{pH} = 9,93$ η οποία είναι μακριά από το 7. Όταν το CaCO_3 έρχεται σε επαφή με το νερό, διαλύεται μέχρι την επίτευξη της ισορροπίας. Εάν τα ύδατα περιέχουν επίσης διαλυμένο CO_2 , η διαλυτότητα του CaCO_3 θα είναι μεγαλύτερη. Στη συνέχεια, το Ca(OH)_2 είναι το πιο διαλυτό συστατικό του τσιμέντου Πόρτλαντ και του πολτού υδραυλικής ασβέστου (1230 mg/l) και είναι η ένωση που διηθείται ευκολότερα.

Η διάλυση της κονιάς του κονιάματος μπορεί να προκαλέσει:

- αύξηση του πορώδους του συστήματος, και συνεπώς
- αύξηση της διαπερατότητας, που έχει ως συνέπεια
- τη μείωση των μηχανικών αντοχών, και
- την αύξηση της ευπάθειας από άλλους επιθετικούς παράγοντες.

Η διαδικασία της διήθησης των αλάτων ασβεστίου των κονιαμάτων, μπορεί να έχει και άλλα ανεπιθύμητα αποτελέσματα από αισθητικής άποψης. Συχνά, τα ιζήματα ($\text{Ca(HCO}_3)_2$) λόγω της διήθησης, βγαίνουν στην επιφάνεια του υλικού ή πηγαίνουν στα παρακείμενα υλικά με αποτέλεσμα να δημιουργούνται άσπρα εξανθήματα (λόγω CaCO_3).

5.6.2 Η αλληλεπίδραση των κονιαμάτων με τους ατμοσφαιρικούς ρύπους^[4]

Ο αέρας περιέχει ρύπους τριών ειδών: αέριους ρύπους, στερεά σωματίδια ρύπων και στερεές ρυπογόνες ουσίες που διαλύονται από τις σταγόνες νερού. Οι σημαντικότεροι ρύποι είναι: **SO_2 , NO_x και CO_2 .**

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών το πρόβλημα της **όξινης βροχής** έχει αποκτήσει σοβαρές διαστάσεις σε ένα μεγάλο μέρος της Ευρώπης και της βόρειας Αμερικής. Το pH της βροχής συνήθως είναι μεταξύ 4 και 4,5. Αυτή η οξύτητα οφείλεται, σε γενικές γραμμές, στο HNO_3 και στο H_2SO_4 που δημιουργούνται αντίστοιχα, από την αντίδραση του SO_2 και του NO_2 με το νερό. Αυτά τα όξινα ύδατα, σε επαφή με τα κονιάνματα και τα σκυροδέματα οδηγούν στο σχηματισμό νιτρικών αλάτων ασβεστίου, θεικών αλάτων ασβεστίου, διανθρακικών αλάτων ασβεστίου, κ.λπ. Μερικά από αυτά τα άλατα έχουν υψηλή διαλυτότητα και διηθούνται εύκολα.

Μεταξύ των **αέριων ατμοσφαιρικών ρύπων**, ο πιο επικίνδυνος είναι το SO_2 , ενώ τα οξείδια αζώτου NO_x εξετάστηκαν για αρκετό καιρό, και δεν υπάρχει καμία ανησυχία σχετικά με την επιθετική επίδρασή τους.

Εντούτοις, αποδείχτηκε πρόσφατα ότι σε συνεργασία, όταν βρίσκονται και τα δύο μαζί, παράγεται H_2SO_4 σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση, το οποίο δρα επιθετικά στα κονιάνματα και τα σκυροδέματα:

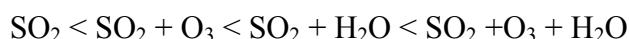


Ο βαθμός αλληλεπίδρασης μεταξύ του ατμοσφαιρικού SO_2 και της συνδετικής ύλης των κονιαμάτων, είναι σύνθετος παράγοντας, πολύ δύσκολος να προσδιοριστεί, δεδομένου ότι υπάρχουν πολλές μεταβλητές που επιδρούν στη διαδικασία, και που την επηρεάζουν με διαφορετικούς τρόπους (η συγκέντρωση του αέρα στην ατμόσφαιρα, η κατεύθυνση του ανέμου, η ένταση της βροχής, κ.λπ.). Σχετικά με την επίδραση του SO_2 στο κονίαμα, αυτή εξαρτάται από την ικανότητα της αυτοπροστασίας του κονιάνματος (φύση της κονιάς, μικροδομή, πορώδες, διαπερατότητα, κ.λπ.).

Γενικά, είναι αποδεκτό ότι οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης μεταξύ του ατμοσφαιρικού SO_2 και των οικοδομικών υλικών, πραγματοποιούνται μέσω των πολύ γνωστών διαδικασιών της ξηρής απόθεσης και της υγρής απόθεσης (όξινη βροχή).

Οι πιο πρόσφατες έρευνες είναι εκείνες που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας κλιματολογικές αίθουσες προσομοίωσης και αναλύοντας την επίδραση της ξηρής και υγρής απόθεσης.

Οι Martinez-Ramirez κ.α. ανέφεραν ότι στην περίπτωση της ξηρής απόθεσης του SO_2 , ο ρυθμός της αντίδρασης μεταξύ των συστατικών του ασβεστοκονιάνματος ή των συστατικών του υδραυλικού κονιάνματος, με τα ατμοσφαιρικά αέρια, αυξάνεται, σύμφωνα την ακόλουθη σειρά:



Η χημική αντίδραση του SO_2 με τα συστατικά του τσιμεντοκονιάνματος, παρουσία νερού και ενός οξειδωτικού, είναι 35 φορές γρηγορότερη, απ' την ίδια αντίδραση, απουσία όμως οξειδωτικού. Επίσης είναι δύο φορές πιο γρήγορη από την αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ του SO_2 και του ασβεστοκονιάνματος.

Αυτοί οι συγγραφείς – ερευνητές, αναφέρουν επίσης ότι στα κονιάνματα που εκτίθενται σε μολυσμένο περιβάλλον, ο ρυθμός της μετατροπής του SO_2 σε θεικό άλας αυξάνεται, όταν η

αναλογία της κονιάς/ νερό στα κονιάματα, μειώνεται. Στην περίπτωση της όξινης βροχής, η αύξηση της αναλογίας του νερού/ τσιμέντο συνεπφέρει την αύξηση του σχηματισμού γύψου στην επιφάνεια των δειγμάτων. Επιπλέον, αναφέρεται ότι με τη ξηρά απόθεση του SO_2 , παράγεται μικρή ποσότητα SO_4^{2-} , ενώ όταν οι συνθήκες υγρασίας είναι κατάλληλες, δημιουργούνται μεγάλες ποσότητες SO_4^{2-} .

Είναι συνήθως αποδεκτό ότι ο γύψος είναι η μόνη σταθερή ένωση που σχηματίζεται στο κονίαμα, λόγω της αλληλεπίδρασης του SO_2 και του κονιάματος. Οι εργαστηριακές δοκιμές έχουν δείξει ότι δημιουργούνται επίσης θειικά άλατα τα οποία είναι είτε πολύ διαλυτά ή ασταθή. Ο παραχθείς γύψος είναι συνέπεια της οξείδωσης και της ενυδάτωσης από το SO_2 , λόγω της αλληλεπίδρασης του θεικού οξέος, με το CaCO_3 στο υπόστρωμα.

Ο Zappia κ.α., μέσω των πειραμάτων κλιματολογικών αιθουσών, χρησιμοποιώντας ασβεστοκονιάματα, κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη και τσιμεντοκονιάματα, επιβεβαιώνει ότι η αλληλεπίδραση SO_2 και κονιάματος προκαλεί τους ακόλουθους δύο μηχανισμούς:

- α) Σχηματισμός $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Βασσανίτη) από την οξείδωση του θεικού άλας και
- β) Άμεσος σχηματισμός θεικού άλατος.

Οι ερευνητές - συγγραφείς αναφέρουν ότι η ποσότητα του θεικού άλατος και του θειώδους άλατος που δημιουργείται, εξαρτάται από τις ιδιότητες και τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του δοκιμαζόμενου κονιάματος και είναι ανεξάρτητη από την περιεκτικότητά του σε CaCO_3 .

Εν περιλήψει, αν και αυτό το θέμα δεν έχει μελετηθεί αρκετά, οι περισσότεροι συγγραφείς έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι ο γύψος είναι το μόνο σταθερό άλας που δημιουργείται κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης του SO_2 με τα υδραυλικά κονιάματα ή το σκυρόδεμα.

Άλλοι συντάκτες έχουν διερευνήσει πρόσφατα τη πιθανότητα σχηματισμού τομασίτη - Thaumacite: $[\text{Ca}_3(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\{\text{Si}(\text{OH})_6\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ και ετριγκίτη - ettringite $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$ στα υδραυλικά κονιάματα όταν αυτά εκτίθενται σε ατμόσφαιρα που περιέχει SO_2 . Η διαδικασία σχηματισμού τομασίτη στα ενανθρακωμένα υδραυλικά κονιάματα λόγω της αλληλεπίδρασης του υλικού με SO_2 στους 5°C , έχει αναπαραχθεί στα δείγματα κονιάματος υδραυλικής ασβέστου και τσιμεντοκονιάματος. Ο γύψος είναι το πρώτο προϊόν που δημιουργείται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης. Στη συνέχεια, ο γύψος αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο και μετατρέπεται το πήγμα C-S-H σε τομασίτη. Εντούτοις το διοξείδιο του θείου δίνει αφορμή στο σχηματισμό του συγκενίτη (syngenite $\text{CaK}_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ως τη πρώτη και κύρια φάση που δημιουργείται από τη θείωση των κονιαμάτων με άσβεστο και ποζολάνη, τα οποία αποσυντίθενται κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

Οι Blanco-Varela κ.α., προσπάθησαν επίσης να παράγουν ετριγκίτη, που σχηματίζεται σε υδραυλικά κονιάματα (ασβεστοκονιάματα και κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη), λόγω της αλληλεπίδρασης του SO_2 και του κονιάματος. Απέδειξαν ότι όλα τα κονιάματα που δοκιμάστηκαν, αντέδρασαν με το SO_2 και επίσης ότι η διαδικασία θείωσης που συμβαίνει στα υδραυλικά κονιάματα εξαρτάται από τη σύσταση της κονιάς και το συνολικό πορώδες. Δεν παρατηρήθηκε

καμία παρουσία κρυστάλλου γύψου από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM, έπειτα από έκθεση 12 μηνών, αν και οι χημικές αναλύσεις έδειξαν ότι έλαβε χώρα θείωση.

Η θείωση των κονιαμάτων, παράγει συνήθως αδιάλυτα S- είδη (σίγουρα ετριγκίτη), ενώ η ποσότητα των διαλυτών S- ειδών είναι η μικρότερη. Σε όλα τα εκτεθειμένα δείγματα, τα διαλυτά S- είδη, βρέθηκαν με μορφή θειωδών αλάτων και θεικών αλάτων. Η παρουσία του θειώδους άλατος δείχνει ότι, εκτός από τον άμεσο σχηματισμό του θεικού άλατος, το θειώδες άλας είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν στη διαδικασία της θείωσης, που δημιουργείται λόγω της οξειδωσης ή / και της ενυδάτωσης της ξηράς απόθεσης του SO₂.

5.6.3 Η κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων^[4]

Η κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων στο πορώδες σύστημα των κονιαμάτων συχνά τα φθείρει. Τα άλατα παράγονται από τα ιόντα που το νερό αποσπά από: τις πέτρες, τα πατώματα, τα κονιάματα, τα σκυροδέματα, τους οπτόπλινθους, κ.λ.π. Οι ρύποι του αέρα του θαλάσσιου περιβάλλοντος και οι ατμοσφαιρικοί ρύποι του βιομηχανικού ή του αστικού περιβάλλοντος, συμβάλουν στην απόθεση των αλάτων στα προαναφερθέντα υλικά. Ο μεταβολισμός των ζωντανών οργανισμών μπορεί επίσης να είναι η πηγή κάποιων ιόντων.

Λαμβάνοντας υπόψη την πορώδη φύση των οικοδομικών υλικών, τα ιόντα τα διαπερνούν και κυκλοφορούν δια μέσω τους, ως αραιωμένα διαλύματα. Ένα άλας θα κρυσταλλωθεί, όταν εξατμιστεί το νερό, και η ενεργότητα των ιόντων στο διάλυμα, υπερνικά αυτής του κορεσμού. Επίσης, όταν η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας πέριξ του υλικού, είναι μικρότερη από τη σχετική υγρασία ισορροπίας ενός κορεσμένου διαλύματος του ίδιου άλατος. Κατ' αυτό τον τρόπο, σε ένα πορώδες σύστημα που περιέχει συσσωρευμένα άλατα, αυτά θα κρυσταλλωθούν και θα διαλυθούν ξανά, ανάλογα με τη σχετική υγρασία του αέρα.

Ασβεστοκονιάματα και κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη, είναι γενικά, αρκετά πορώδη και διαπερατά υλικά, συνεπώς επιτρέπουν τη διέλευση σημαντικής ποσότητας διαλύματος, μέσα από το πορώδες τους και διευκολύνουν τη διαδικασία εξάτμισης. Συνάγεται επομένως, ότι τα κονιάματα είναι ασθενή υλικά, ευαίσθητα σε φθορά, λόγω της κρυστάλλωσης των αλάτων.

Τα κονιάματα υδραυλικής ασβέστου και τα τσιμεντοκονιάματα είναι λιγότερο πορώδη και διαπερατά από τα ασβεστοκονιάματα και τα κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη. Έτσι, ο όγκος του υγρού που κυκλοφορεί μέσα τους, καθώς και η πρόσβαση των διαλυτών αλάτων μέσα τους, είναι μικρότερη, από τα τελευταία κονιάματα.

Αφ' ετέρου, η στιγμή κατά την οποία η κρυστάλλωση πραγματοποιείται, καθορίζεται από μια δυναμική ισορροπία μεταξύ του ποσοστού της εξάτμισης του ύδατος από την επιφάνεια, και του ποσοστού της πρόσβασης του υγρού στο ίδιο σημείο.

- Εάν το ποσοστό της πρόσβασης του υγρού, στην επιφάνεια του υλικού, είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτήν της εξάτμισης, τότε η κρυστάλλωση των αλάτων πραγματοποιείται πάνω στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται τα χαρακτηριστικά εξανθήματα, που δεν είναι επιβλαβή, αλλά υποδηλώνουν ότι σε ένα άλλο σημείο μια εσωτερική κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα.
- Εάν το ποσοστό μετανάστευσης του υγρού από το εσωτερικό πορώδες του υλικού μέχρι την επιφάνεια δεν είναι ανώτερο από το ποσοστό εξάτμισης, τότε μια ξηρή περιοχή θα δημιουργηθεί κάτω από την επιφάνεια. Οι στερεοί κρύσταλλοι θα κατακαθήσουν μέσα στο υλικό (στη διεπαφή μεταξύ των ξηρών περιοχών και των υγρών περιοχών), δημιουργώντας απολεπίσεις, κύστεις, κ.λ.π. Τελικά εάν το ποσοστό πρόσβασης του υγρού προς την επιφάνεια είναι πιο αργό, σε σχέση με το ποσοστό της εξάτμισης, οι αποθέσεις γίνονται μέσα στο υλικό, και δεν παρατηρείται καμία επιφανειακή επιδείνωση του κονιάματος. Εντούτοις διαδοχικές εναλλαγές κρυστάλλωσης – διάλυσης, μπορούν να καταστρέψουν μηχανικά το κονίαμα.

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κρυστάλλωσης, παράγονται υψηλές πιέσεις λόγω της αύξησης του όγκου των κρυστάλλων και λόγω της ενυδάτωσης. Η καταστρεπτική επίδραση εξαρτάται: και από τα μηχανικά χαρακτηριστικά, αλλά και από το πορώδες του υλικού.

Η μηχανική αντοχή είναι τόσο υψηλότερη, όσο υψηλότερη είναι η αντίσταση στις πιέσεις κρυστάλλωσης. Από αυτή την άποψη είναι εμφανές ότι τα τσιμεντοκονιάματα είναι ισχυρότερα υλικά από τα ασβεστοκονιάματα και από τα κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη, και επομένως είναι λιγότερο επιρρεπή σε φθορά.

Στη συνέχεια η πίεση λόγω κρυστάλλωσης συσχετίζεται αντιστρόφως με την ακτίνα των πόρων, κατά τέτοιο τρόπο ώστε: τα υλικά με μεγάλο ποσοστό μικρών πόρων θα υποβληθούν σε πολύ έντονες πιέσεις λόγω κρυστάλλωσης, ικανές να καταστρέψουν το υλικό. Ασβεστοκονιάματα και κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη, γενικά, παρουσιάζουν μεγαλύτερο πορώδες και μέγεθος πόρων από τα τσιμεντοκονιάματα και τα κονιάματα υδραυλικής ασβέστου. Άρα η εσωτερική πίεση λόγω της κρυστάλλωσης των αλάτων, δεν είναι πολύ σημαντικός παράγοντας φθοράς για τα ασβεστοκονιάματα και για τα κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη.

5.6.4 Επίδραση της ψύξης - θέρμανσης^[4]

Η αύξηση του συγκεκριμένου όγκου (9%) που πραγματοποιείται στο νερό κατά τη μετατροπή του από υγρό σε πάγο, δημιουργεί πιέσεις στους πόρους των κονιαμάτων που μπορούν να οδηγήσουν στο ράγισμα και το σπάσιμό του. Τα κονιάματα είναι εύθραυστα στη δράση του πάγου (ειδικά εάν αυτά έχουν μικρή μηχανική αντοχή, εάν ο συντελεστής κορεσμού σε νερό είναι υψηλός, και επίσης εάν το πορώδες τους έχει μικρού μεγέθους πόρους). Τα ασβεστοκονιάματα και τα κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη είναι πολύ λιγότερο ανθεκτικά σε διαδικασίες ψύξης – θέρμανσης, από τα κονιάματα υδραυλικής ασβέστου και από τα κονιάματα με τσιμέντο Πόρτλαντ.

5.6.5 Εκτεταμένες αντιδράσεις^[4]

Ενυδάτωση του CaO και του MgO

Εάν η διαδικασία σβέσεως της ασβέστου δεν είναι αρκετά έντονη, το τελικό προϊόν μπορεί να περιέχει σε κρυσταλλική μορφή CaO και MgO (το μαγνήσιο προέρχεται από τους δολομίτες). Επίσης η υδραυλική ασβέστος και το τσιμέντο Πόρτλαντ ίσως να περιέχουν αυτά τα κρυσταλλωμένα οξείδια (ως συνέπεια κακής δοσολογίας, κακής όπτησης σε κάμινο, κ.λπ.). Οι αντιδράσεις της ενυδάτωσης του MgO και του CaO (για να πάρουμε $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandite) και $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucite)) είναι αργές και εκτεταμένες και μπορούν να προκαλέσουν ρωγμές, ακόμη και καταστροφή των κονιαμάτων ή των σκληρυνμένων σκυροδεμάτων.

Σχηματισμός ετρίγκιτη $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}]$

Ο ετρίγκιτης σχηματίζεται ως συνέπεια της χημικής αντίδρασης μεταξύ των θεικών αλάτων και των αργιλικών αλάτων, που παρίστανται συνήθως στα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου Πόρτλαντ. Η κρυστάλλωση του ετρίγκιτη συνεπιφέρει υψηλή αύξηση του όγκου. Αλλά συνήθως, αυτό πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων της ενυδάτωσης, πριν από τη σκλήρυνση του πολτού τσιμέντου. Σε αυτά τα αρχικά στάδια, το μείγμα είναι εύπλαστο και είναι σε θέση να απορροφήσει την αύξηση του όγκου. Εντούτοις, εάν ο ετρίγκιτης δημιουργηθεί μετά τη σκλήρυνση του πολτού τσιμέντου, τότε εκδηλώνεται το φαινόμενο της αποσύνθεσης του κονιάματος (ρηγμάτωση και απώλεια μάζας).

Η ζημιά που δημιουργείται στα τσιμεντοκονιάματα λόγω του σχηματισμού ετρίγκιτη, εξαρτάται από διαφορετικούς παράγοντες:

- α) τη σύνθεση του τσιμέντου (περιεκτικότητα σε αργιλικά άλατα),
- β) την ποσότητα και την προέλευση των θεικών αλάτων,
- γ) την ποιότητα του κονιάματος, κ.λπ.

Ο καλύτερος τρόπος να αυξηθεί η αντοχή στην επίθεση του θεικού άλατος, είναι η μείωση του πορώδους, αλλά είναι επίσης σημαντική η τροποποίηση της χημικής σύνθεσης του τσιμέντου προκειμένου να μειωθεί η ελάττωση του συστατικού C_3A .

Σχηματισμός Τομασίτη $[\text{Ca}_3(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\{\text{Si}(\text{OH})_6\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$

Ακόμα κι αν είναι προφανές ότι ο σχηματισμός του τομασίτη στα κονιάματα με τσιμέντο Πόρτλαντ προκαλεί σημαντική ζημιά, δεν υπάρχει καμία γενική ομολογία στη βιβλιογραφία για το μηχανισμό που προκαλεί αυτή την φθορά.

Κατά συνέπεια, σύμφωνα με μερικούς συγγραφείς, ο σχηματισμός τομασίτη μπορεί να είναι το αποτέλεσμα διαφορετικών μηχανισμών: μπορεί να είναι η συνέπεια της εξέλιξης του ετρίγκιτη από την ενσωμάτωση Si^{4+} στη δομή του, αντικαθιστώντας τα ιόντα Al^{3+} από το $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ και την

αντικατάσταση του $(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ από το $(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)_2$. Σύμφωνα με άλλους οι επιστήμονες, ο τομασίτης ίσως είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των θεικών αλάτων και των ανθρακικών αλάτων (που παρίστανται στην υδατική φάση του σκυροδέματος) με το πήγμα C-S-H. Και οι δύο μηχανισμοί μπορούν να αναπτυχθούν ταυτόχρονα μέσα στο ίδιο υλικό.

Σύμφωνα με μερικούς συγγραφείς η καταστρεπτική επίδραση λόγω του σχηματισμού τομασίτη, οφείλεται σε μηχανισμούς παρόμοιους με εκείνους του σχηματισμού ετρίγκιτη, ενώ σύμφωνα με άλλους, ο σχηματισμός τομασίτη συνεπιφέρει την καταστροφή του πηγματος C-S-H και επομένως την επιδείνωση του υλικού.

5.6.6 Οι αλλαγές όγκου λόγω θερμικών αλλαγών ή λόγω παρουσίας ύδατος^[4]

Οι εναλλαγές της θερμοκρασίας μπορούν να οδηγήσουν σε συστολή και διαστολή του υλικού και έτσι να δημιουργήσουν τάσεις. Η επίχριση των τοίχων με διάφορα στρώματα διαφορετικών χαρακτηριστικών, ήταν μια συνηθισμένη πρακτική στο παρελθόν και αυτό συνηθίζεται μέχρι σήμερα. Συχνά, αυτά τα διαφορετικά υλικά, έχουν διαφορετικούς συντελεστές διαστολής λόγω θερμότητας ή λόγω υγρασίας. Υπό ορισμένες συνθήκες μπορεί να αναπτυχθούν τάσεις στα υλικά, και να δημιουργηθούν ρωγμές και διαχωρισμός των στρωμάτων.

Οι Macías και κ.α., καθόρισαν τους συντελεστές διαστολής λόγω θερμότητας και υγρασίας, σε δείγματα που ελήφθησαν από τη νότια πρόσοψη του καθεδρικού ναού του Τολέδο. Τα δείγματα αποτελούνταν: από μικροκρυσταλλικό δολομίτη, που περιείχε λίγο ασβεσίτη, ο οποίος επιχρίστηκε με κονίαμα γύψου και χρωματίστηκε στο τέλος με ασβεστοκονίαμα. Η τιμή του θερμικού συντελεστή του κονιάματος γύψου στους 50°C , ήταν 10 φορές μεγαλύτερη από τη τιμή του θερμικού συντελεστή της δολομιτικής πέτρας, και 100 φορές μεγαλύτερη από το ασβεστοκονίαμα. Και το κονίαμα γύψου και η δολομιτική πέτρα, υπέστησαν συστολή όταν υγράθηκαν, ενώ η στρώση του ασβεστοκονιάματος δεν υπέστη καμία μεταβολή του όγκου. Οι διαφορές και των δύο συντελεστών διαστολής, αιτιολόγησαν την επιδείνωση της κατάστασης του τοίχου.

5.6.7 Φθορά λόγω βιολογικών αιτιών^[4]

Η βιολογική φθορά είναι η διαδικασία της καταστροφής ενός υλικού, εξαιτίας ζωντανών οργανισμών ή προϊόντων μεταβολισμού τους. Η επίθεση των φυσικών υλικών μέσω των βιοχημικών και βιολογικών διαδικασιών, καθώς επίσης και η επιρροή των μικροοργανισμών στο σχηματισμό του εδάφους είναι γνωστή. Ο εποικισμός ενός κονιάματος ευνοείται από τα χαρακτηριστικά του (πορώδες, σύσταση και τραχύτητα). Αυτά τα χαρακτηριστικά ευνοούν τη κατακράτηση του ύδατος μέσα στο υλικό, και συνεπώς την ανάπτυξη των αλγών και των βιο-βακτηριδίων. Τα τελευταία δημιουργούν ένα επιφανειακό βιο-στρώμα, σαν βλενώδες στρώμα, που ευνοεί τη συγκράτηση της άμμου και της σκόνης, όντας κατάλληλο υπόστρωμα για την ανάπτυξη άλλων ζωντανών οργανισμών και φυτών.

Για να αποφευχθεί η αποίκιση, και η αντίστοιχη ζημιά, γίνεται βελτιωτική επεξεργασία των επιχρισμάτων με τη χρήση βιοκτόνων.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν στοιχεία όσον αφορά τη βιολογική φθορά των κονιαμάτων των Ιταλικών μωσαϊκών και άλλων ισπανικών αρχαιολογικών περιοχών (Baelo Claudia, Medina Azahara, κ.λπ.). Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα αποτελέσματα του προγράμματος CT90-0107 STEP, ήταν η εφεύρεση ενός ασβεστοκονιάματος με βιοκτόνες ιδιότητες. Σε αυτό το κονίαμα, το βιοκτόνο προσροφάται από το σεπιόλιθο $[Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O]$ (sepiolite), αποφεύγοντας τη γρήγορη διήθηση μέσα από τους πόρους, με συνέπεια την αύξηση της αποτελεσματικότητας.

5.7. ΕΠΙΣΚΕΥΑΖΟΝΤΑΣ ΤΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΤΕΡΕΩΣΗΣ^[4]

5.7.1. Επισκευάζοντας τα κονιάματα^[4]

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην επισκευή των κτιρίων (ειδικά εκείνων που ανήκουν στην πολιτιστική κληρονομιά) πρέπει να έχουν μια ουσιαστική απαίτηση: να μην επιταχύνουν την φθορά των παρακείμενων υλικών.

Το συμπόσιο που διοργανώθηκε στη Ρώμη το 1981 έκανε τη σύσταση: τα κονιάματα αποκατάστασης πρέπει να παρασκευάζονται, λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά των υλικών, στα οποία θα εφαρμοστούν ή πρόκειται να αντικαταστήσουν.

Οι πολυάριθμες μελέτες έχουν βασιστεί, έχοντας στόχο να προσδιορίσουν τον τρόπο με τον οποίο το πρόβλημα των επισκευών πρέπει να προσεγγιστεί. Τα λάθη που έχουν γίνει στο παρελθόν (προκαλώντας πολύ σοβαρές ζημίες στην πολιτιστική κληρονομιά) έχουν υποκινήσει αυτού του είδους τις έρευνες. Στο προαναφερθέν συμπόσιο της Ρώμης, οι ακόλουθες απόψεις, επέστησαν τη προσοχή στα κονιάματα που χρησιμοποιήθηκαν, για λόγους αποκατάστασης:

1. Πρέπει να πραγματοποιείται έρευνα, παράλληλα και στα νέα και στα αρχαία κονιάματα.
2. Χαρακτηρισμός των κονιαμάτων από διαφορετικές απόψεις: φυσικός, χημικός, ορυκτολογικός, κ.λπ.
3. Πρέπει να τυποποιηθούν οι μέθοδοι μέτρησης των βασικών παραμέτρων.

Το 1981, για πρώτη φορά, ένας κατάλογος με τα χαρακτηριστικά ενός ιδανικού κονιάματος για την αποκατάσταση, παρουσιάστηκε.

Αυτά τα χαρακτηριστικά ήταν:

- 1) Καλή εργασιμότητα.
- 2) Γρήγορη και αξιόπιστη τοποθέτηση και σε ξηρό και σε υγρό περιβάλλον
- 3) Μικρή συστολή κατά τη διάρκεια της τοποθέτησης
- 4) Μηχανικά και θερμικά χαρακτηριστικά παρόμοια, με εκείνα των συστατικών της τοιχοποιίας (φυσικές πέτρες, τούβλα, κ.λπ.).

5) Περιεκτικότητα σε διαλυτά άλατα, όσο το δυνατόν μικρότερη.

Οι Rossi-Dorian κατέδειξαν ότι τα επισκευαστικά κονιάματα, πρέπει να είναι ειδικά σχεδιασμένα για την κάθε περίπτωση. Επίσης, ότι πρέπει να πραγματοποιούνται προηγουμένως μελέτες, για να προσδιορίζεται:

- η αντοχή του κονιάματος,
- ο αβλαβής χαρακτήρας του, και
- η συμβατότητά του με το βασικό υλικό.

Τα κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη, έχουν γενικά, μεγαλύτερο πορώδες και μικρότερη μηχανική αντοχή από τα κονιάματα με τσιμέντο Πόρτλαντ. Αυτό κάνει τα κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη, να έχουν καλύτερα χαρακτηριστικά από κονιάματα με άλλες κονίες, όσον αφορά τη συμβατότητα με μερικά οικοδομικά υλικά. Εντούτοις, από ορυκτολογική και χημική άποψη και οι δύο τύποι κονιαμάτων (με άσβεστο και ποζολάνη και με τσιμέντο Πόρτλαντ) έχουν ένα κοινό συστατικό, το οποίο είναι ένα άμορφο ένυδρο ασβεστοπυριτικό άλας. Τα κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη μπορεί ακόμη να έχουν αντιδραστικό οξείδιο του αργιλίου. Συνεπώς, τα κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη (το ίδιο συμβαίνει στο τσιμέντο Πόρτλαντ) υφίστανται επίθεση από θειικό άλας, και έτσι παράγεται γύψος, ετρίγκιτης, τομασίτης κ.λ.π., οπότε τροποποιούνται οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των κονιαμάτων επισκευής, καθορίζεται από το χρώμα. Το άσπρο χρώμα είναι συνήθως, λόγω αισθητικής, υπερεκτιμημένο, για τα κονιάματα επισκευής. Δυστυχώς, το άσπρο χρώμα στο τσιμέντο Πόρτλαντ οφείλεται στη σχεδόν ολική απουσία φερρίτη, στη σύνθεσή του. Αυτό αναγκάζει τους παραγωγούς λευκού τσιμέντου να αυξήσουν τη περιεκτικότητά του σε αργιλικά άλατα. Το γεγονός αυτό, κάνει το άσπρο τσιμέντο να είναι περισσότερο ευαίσθητο στην επίθεση των θεικών αλάτων. **Ο Blanco κ.α. έχουν δημιουργήσει ένα άσπρο τσιμέντο Πόρτλαντ ανθεκτικό στα θειικά άλατα και το θαλάσσιο νερό, αποβάλλοντας (σχεδόν συνολικά) τις ενώσεις αργιλικών αλάτων αυτού του τσιμέντου και αντικαθιστώντας τις με ενώσεις που περιλαμβάνουν CaF_2 .**

Σύμφωνα με τον Σκουλικίδη^[1], ως βασικό συγκολλητικό και στερεωτικό υλικό, συνίσταται το λευκό τσιμέντο (Αγγλίας, Δανίας ή με ειδική παραγγελία από την Ελληνική Βιομηχανία). Το τσιμέντο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει, ή με προτυποποιημένη άμμο Αγγλίας, σε συγκεκριμένη αναλογία, και με ορισμένη ποσότητα νερού. Στην Ακρόπολη χρησιμοποιήθηκε **λευκό τσιμέντο, ειδικής κατασκευής, με μικρό ποσό θεικών, και με πρόσμιξη χαλαζιακής άμμου**. Για την συγκόλληση ασβεστιτικών πετρωμάτων και μαρμάρων με μικρό πορώδες, ο Σκουλικίδης προτείνει τη χρήση **λευκού τσιμέντου με λίγα θειικά, χαλαζιακή άμμο, και με πρόσμιξη 6% CaCO_3** . Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στο λευκό τσιμέντο προσμίξεις θηραϊκής γης ή διαφόρων ποζολανών, ώστε να αποκτηθούν οι απαιτούμενες ρεολογικές και μηχανικές ιδιότητες. Τέτοιες προσμίξεις χρησιμοποιήθηκαν το 1998, στο ένεμα που

χρησιμοποιήθηκε στον οπισθόναο του Παρθενώνα, για την συμπλήρωση των κιώνων που είχαν καταστραφεί μερικώς από φωτιά.

5.7.2. Στερεωτικά και υδροαπωθητικά προϊόντα^[4]

Στερεωτικά προϊόντα έχουν χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα. Εντούτοις οι ουσίες που απωθούν το νερό, χρησιμοποιούνται από το δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα. Η εφαρμογή όλων αυτών των προϊόντων έχει υλοποιηθεί πλήρως σε πέτρινα υλικά κατά την συντήρηση των μνημείων της πολιτιστικής κληρονομιάς.

Υπάρχουν στη βιβλιογραφία πολλές εργασίες που εξηγούν:

- τον τρόπο με τον οποίο αυτά τα προϊόντα παρέχουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά στα πετρώδη υλικά, καθώς και
- τις τροποποιήσεις που προκαλούνται από αυτά, στις μηχανικές και μικρο-δομικές ιδιότητες των φυσικών λίθων
 - στο πορώδες και στη κατανομή του μεγέθους των πόρων,
 - στη διαπερατότητα του νερού,
 - στις παραλλαγές του χρώματος, κ.λ.π..

Με τον όρο στερέωση εννοούμε: την εφαρμογή ενός υλικού, το οποίο διεισδώντας μέσω του πορώδους της πέτρας, βελτιώνει:

- τη συνοχή,
- τα μηχανικά χαρακτηριστικά, και επίσης
- τη προσκόλληση των στρωμάτων που έχουν υποστεί αλλαγές, στο μη αλλαγμένο υπόστρωμα.

Οι κύριες μέθοδοι σταθεροποίησης, βασίζονται σε τρεις διαδικασίες:

1. Αντικατάσταση εκείνων των συστατικών του υποστρώματος που είναι επιρρεπή στην επίθεση παραγόντων της ατμόσφαιρας, και τη διείσδυση χημικά ανθεκτικών υλικών μέσα από το πορώδες, προκειμένου να συνενωθούν οι κόκκοι .
2. Εισχώρηση πυριτίου (που προέρχεται από τους εστέρες σιλικόνης) μέσα στους πόρους της πέτρας.
3. Διαπότιση της πέτρας με οργανικά πολυμερή, προκειμένου να συγκολληθούν οι κόκκοι που έχουν υποστεί αλλαγές, και να στεγανοποιηθεί και να προστατευθεί η πέτρα από χημικές, βιολογικές, κ.α. επιθέσεις.

Τα κύρια χαρακτηριστικά των στερεωτικών, είναι: η τιμή τους, το βάθος της διείσδυσης, η τροποποίηση του πορώδους, η συμβατότητα με την πέτρινη στήριξη.

Τα στερεωτικά έχουν διαφορετική χημική σύνθεση, και μπορούν να ταξινομηθούν με τον ακόλουθο τρόπο:

1. Ανόργανα στερεωτικά. Έχουν χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα. Βασικά είναι: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, αλκαλικά πυριτικά άλατα και μερικές ενώσεις φθορίου (φθοριούχα πυριτικά άλατα).
2. Οργανο-πυριτικά στερεωτικά ή αλκοξύ-σιλάνες (alcoxi-silanes). Η δράση τους ως στερεωτικά, έγκειται στο σχηματισμό μιας δομής παρόμοιας με αυτήν του πυριτίου. Είναι ταξινομημένα κάτω από την ακόλουθη ονοματολογία: αλκυλικές-σιλάνες (alkyl-silanes), αλκοξύ-σιλάνες (alcoxi-silanes), αλκυλικές-αλκοξύ-σιλάνες (alkyl-alcoxi-silanes), siliconates, poly-alkyl-alcoxisilanes και alkyl-aril poly-siloxanes.
3. Οργανικά στερεωτικά προϊόντα ή συνθετικά πολυμερή. Είναι τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται εκτενέστερα από τη δεκαετία του '60. Τα κύρια οργανικά στερεωτικά είναι τα κεριά, τα ακρυλικά πολυμερή, οι εποξειδικές ρητίνες, ρητίνες του πολυεστέρα estirene, τα πολυμερή του βινυλίου, πολυουρεθάνες, νάυλον, κ.λ.π.

Βέβαια, σύμφωνα με τον Σκουλικίδη^[1], για την στερέωση της επιφάνειας (στερέωση κομματιών, συμπλήρωση ρηγματώσεων, αποκατάσταση φλυκταινών), δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται πολυμερή, (όπως φαίνεται στο κεφ. 2). Άλλος λόγος είναι διότι τα πολυμερή σε μνημεία έλκουν μικροοργανισμούς, αλλά και κατακάθονται επάνω τους αιωρούμενα σωματίδια. Σκόπιμο λοιπόν είναι, αν συναντήσουμε πολυμερή σε μνημεία, αν είναι αντιστρεπτά, να τα απομακρύνουμε με το διαλυτικό τους. Αν είναι αναντίστρεπτα (δεν διαλύονται), τότε να τα καθαρίσουμε με πλύσιμο με απιονισμένο νερό.

Κατά περίπτωση θα πρέπει σύμφωνα με τον Σκουλικίδη^[1], για την στερέωση της επιφάνειας, να χρησιμοποιούνται τα ίδια κονιάματα και τσιμέντα, και πάντα, αν περιέχουν ασβέστη, να χρησιμοποιείται πρόσμειξη CaCO_3 στην υδράσβεστο. Για το πεντελικό μάρμαρο, η πρόσμειξη αυτή είναι 6%, ενώ για άλλες πέτρες είναι μεταξύ 4-8%. Αυτή η ενισχυμένη υδράσβεστος υπό μορφή πάστας, χρησιμοποιείται για την πλήρωση μεγάλων ρωγμών ή για την αποκατάσταση αποφλοιώσεων, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με την μορφή αιωρήματος. Διάλυμα ενισχυμένης υδρασβέστου ψεκάζεται αρκετές φορές στην επιφάνεια.

Στη συνέχεια, τα υδροαπωθητικά προϊόντα, εφαρμόζονται με κύριο σκοπό την αποφυγή του νερού που έρχεται σε επαφή με τα δομικά υλικά, και επομένως **να τα προστατέψουν**.

Οι ιδιότητες ενός αποτελεσματικού υδροαπωθητικού, πρέπει να είναι:

- αδιαπερατότητα στο νερό,
- ελάχιστη επιρροή από τις οπτικές ιδιότητες του υλικού στο οποίο εφαρμόζεται,
- καμία μεταβολή της εμφάνισης του υλικού στο οποίο εφαρμόζεται,
- σταθερότητα απέναντι σε χημικούς παράγοντες,
- διαπερατότητα στους υδρατμούς,
- καλή πρόσφυση στο κατασκευαζόμενο υλικό,

- ικανοποιητική ικανότητα εμποτισμού,
- αρκετό βάθος διείσδυσης, και
- ευκολία εφαρμογής.

Όταν ένα υδροαπωθητικό προϊόν πρόκειται να εφαρμοστεί, είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη τα ακόλουθα:

- Επιλογή προϊόντων. Πρέπει να έχουν αντοχή στο pH των κονιαμάτων.
- Συγκέντρωση προϊόντος. Συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 5 %.
- Μέθοδος εφαρμογής. Εφαρμόζεται γενικά με βούρτσα.
- Βάθος διείσδυσης. Στα πορώδη υλικά, έχει παρατηρηθεί, ότι μπορεί να φθάσει πάνω από 20 χιλ..
- Έλεγχος της επεξεργασίας. Με συσκευή, παρακολουθείται η αποδοτικότητα του προϊόντος σε σχέση με το χρόνο, και η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών.

Τα υδροαπωθητικά προϊόντα, που χρησιμοποιούνται συχνότερα σήμερα, μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

1. Siliconates. Αυτές οι ενώσεις έχουν το γενικό τύπο $R-Si-O_3H_2Me$, όπου το R είναι αλκυλική ρίζα, και Me είναι ένα αλκαλικό μέταλλο. Είναι διαλυτές στο νερό.
2. Organo-silicic προϊόντα. Μεταξύ των υδροαπωθητικών ενώσεων, οι organo-silicic είναι εκείνες που παρουσιάζουν τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα. Σχηματίζουν πολύ λεπτά στρώματα που έχουν την ιδιότητα να είναι αδιάβροχα, ενώ έχουν και ανθεκτικότητα και αντοχές. Εκείνα τα εμπορικά προϊόντα που συνήθως **αποκαλούνται σιλικόνες**, ανήκουν στις εξής τρεις ομάδες:
 - Μονομερή. Είναι organo-silicic μόρια, μικρού μεγέθους, που τα διαδέχεται η υδρόλυση, και η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης.
 - Ολιγομερή. Λόγω της σύνθεσής τους μπορούν να τοποθετηθούν μεταξύ των μονομερών και των πολυμερών. Τα μερικώς πολυμερισμένα μόριά τους, αντιδρούν στα υλικά με τον ίδιο τρόπο που αντιδρούν οι silanes: σχηματίζοντας πυριτικές ρητίνες.
 - Πολυμερή. Είναι παρόμοια προϊόντα με τα προηγούμενα. Εφαρμόζονται εξ' ολοκλήρου πολυμερισμένα. Η αδιάβροχη δράση επιτυγχάνεται με τη προσκόλληση στην πέτρα, των μορίων με τις υδροφοβικές ομάδες.

Το νερό είναι ένας καταστροφικός παράγοντας, που συμμετέχει σε φυσικές (κρυστάλλωση αλάτων, διαστολή λόγω ενυδάτωσης, πάγος, κ.λ.π.), χημικές (SO_2 , αλληλεπιδράσεις NO_x , κ.λ.π.) ή βιολογικές (βακτηρίδια, μύκητες, κ.λ.π.) διαδικασίες. Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι τα κονιάματα είναι πολύ βιο-δεκτικά υλικά σε σχέση με τον ασβεστόλιθο ή τον ψαμμίτη, δηλαδή εύκολα αποικούμενα από βακτηρίδια, μύκητες και λειχήνες. Οι μικροοργανισμοί δεν επιτίθενται μόνο στα οικοδομικά υλικά, αλλά και στα χημικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται για τη συντήρησή τους. Όλα αυτά τα φαινόμενα έχουν ένα κοινό στοιχείο: το νερό. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο, τα τελευταία 20-30 έτη, εφαρμόζονται συχνά τα βιοκτόνα και τα υδροαπωθητικά προϊόντα,

προκειμένου να προστατευθεί η πολιτιστική κληρονομιά μας. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία υδροαπωθητικών ουσιών, και ανάμεσά τους, οι σιλικόνες, χρησιμοποιούνται πιο συχνά.

Επιπλέον, η εφαρμογή των υδροαπωθητικών προϊόντων παρέχει στα υπό θεραπεία υλικά, μεγαλύτερη αντοχή από τους επιθετικούς παράγοντες. Συνεπώς, η συμπεριφορά διαφορετικών υλικών, που αντιμετωπίζονται με σιλικόνες ενάντια στη διαδικασία ψύξης - θέρμανσης, στη κρυστάλλωση αλάτων, στις αλλαγές της θερμοκρασίας, κ.λπ., έχει αξιολογηθεί στη βιβλιογραφία. Το κύριο στοιχείο που φθείρει τα υδροαπωθητικά προϊόντα είναι η υπεριώδης ακτινοβολία, η οποία ενεργεί στο υδρόφοβο μέρος των σιλικονών.

Σήμερα, περισσότερο ανθεκτικές σιλικόνες σχεδιάζονται προκειμένου να βελτιωθεί η αντίστασή τους ενάντια στην UV ακτινοβολία. Στο πρόγραμμα ENV-4-CT-97-0707, **τέσσερις νέες συνταγές (δύο σιλικόνες και δύο μείγματα σιλικόνης με βιοκτόνο) δημιουργήθηκαν.** Οι νέες αυτές δημιουργίες χαρακτηρίστηκαν από τις μεθόδους: FTIR, Si RMNMR, Φασματοσκοπία κατά Ραμάν, πριν και μετά την εργαστηριακή διαδικασία, καθώς επίσης και μετά την εφαρμογή τους σε επιφάνειες με ασβεστοκονίαμα και σε επιφάνειες με κονίαμα με άσβεστο και ποζολάνη.

Μελετήθηκε η τροποποίηση των ιδιοτήτων των ασβεστοκονιαμάτων και των κονιαμάτων με άσβεστο και ποζολάνη, (στο χρώμα, στο βαθμό υδρο-απωθητικότητας, στο πορώδες, κ.λπ.) λόγω της εφαρμογής των νέων αυτών δημιουργημάτων. Επίσης μελετήθηκε και η τροποποίηση της ανθεκτικότητας αυτών των κονιαμάτων (UV σταθερότητα, κρυστάλλωση αλάτων, εναλλαγές: ψύξη-θέρμανση και υγρασία-ξηρότητα, κ.λπ.) λόγω της εφαρμογής των νέων αυτών δημιουργημάτων.

Οι συγγραφείς-μελετητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η απώθηση του νερού που επιτυγχάνεται από τα ασβεστοκονιάματα και τα κονιάματα με άσβεστο και ποζολάνη είναι άριστη μετά από τις χημικές επεξεργασίες. Το πορώδες μειώνεται και στους δύο τύπους κονιαμάτων λόγω της εφαρμογής των χημικών, αν και στο ασβεστοκονίαμα, αυτή η μείωση είναι μεγαλύτερη όταν τα χημικά επεξεργασίας, δεν περιέχουν βιοκτόνο. Οι επεξεργασίες κάνουν τον όγκο των πόρων να μειώνεται και να κυμαίνεται μεταξύ 1 και 0,01 μm . Ο συντελεστής κορεσμού των κονιαμάτων μειώνεται με όλες αυτές τις επεξεργασίες, αλλά αυτό είναι πιο αξιοσημείωτο στα ασβεστοκονιάματα. Η εφαρμογή των επεξεργασιών δεν προσδίδει στα κονιάματα αξιοπρόσεκτες αλλαγές χρώματος. Και στους δύο τύπους κονιαμάτων, η ζημιά από επιθετικούς παράγοντες, αποδεικνύεται στη διεπαφή (επεξεργασία/κονίαμα): τα 2 χιλ. επιφανειακού στρώματος που αντιστοιχούν στο πάχος επεξεργασίας, χαλαρώνει και πέφτει κάτω. Οι επεξεργασίες δεν υφίστανται επίθεση από την υπεριώδη ακτινοβολία μετά από έκθεση 2000 ωρών σε αυτή.

Σύμφωνα με τον Σκουλικίδη^[1], η προστασία της επιφάνειας των κονιαμάτων από την υγρασία, το Cl^- , και τους ρυπαντές, γίνεται με αραιό υλικό της ίδιας σύνθεσης, το οποίο περιέχει θηραϊκή γη, τηκτές κονίες, ή μπετονίτη, κ.α. διογκούμενα με την πήξη υλικά.

5.8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρατηρούμε, ότι δεν συνδέεται η έρευνα με την παραγωγή, με συνέπεια να κυκλοφορούν στο εμπόριο επισκευαστικά υλικά κονιαμάτων, τα οποία στην ουσία κάνουν περισσότερη ζημιά στα μνημεία. Ίσως σε αυτό να φταίει ότι έχουν επικρατήσει κάποια επισκευαστικά υλικά, πολλές φορές από συνήθεια, ή αμάθεια.

Η αλήθεια είναι ότι η σύσταση των επισκευαστικών κονιαμάτων βρίσκεται υπό συνεχή έρευνα (υπάρχει ανάλογη εμπειρία στα υλικά από πέτρα). Υπάρχει όμως ακόμα πολύς δρόμος στην έρευνα που πρέπει να γίνει σχετικά με την συντήρηση και τον καθαρισμό των κονιαμάτων ιστορικής κληρονομιάς. Επίσης χρειάζεται ακόμη μεγαλύτερη προσπάθεια, ώστε τα αποτελέσματα της έρευνας, να κυκλοφορούν και στο εμπόριο.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- [1] Θ. Ν. Σκουλικίδης, «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2000, σελ.: 9-11, 16, 23-26, 183-188, 195, 215-217, 224-225, 227-265, 280-281
- [2] «Μεγάλη Ελληνική Εγκυκλοπαίδεια» του ΠΥΡΣΟΥ
- [3] Σ. Πίττας: «Προσέγγιση δόκιμου Ελληνικού γλωσσαρίου για τον προσδιορισμό εννοιών σχετικών με την φροντίδα των μνημείων», Μνημείο και Περιβάλλον, 2, 183 (1994)
- [4] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, S. Martinez-Ramirez, F. Puertas and C. Fortes Eduardo Torroja Institute (CSIC). PO Box 19002. 28080 Μαδρίτη (Ισπανία).
- [5] www.rilem.org
- [6] Αιμήλιου Κορωναίου , Καθηγητού Ε.Μ.Π., «Τεχνητά Υλικά, Τόμος 1», Ε.Μ.Π., ΑΘΗΝΑΙ 1985, σελ: 31-34, 57
- [7] Γιώργος Βιάζης, Καθηγητής – Μελετητής, «KONIEΣ – KONIAMATA», ΑΘΗΝΑΙ 2003, σελ: 1,2,11, 25
- [8] Γιώργος Γερογιάννης, Διπλωματική Εργασία με τίτλο: «Μελέτη και αξιολόγηση πρώτων υλών και κονιαμάτων ως προς την καταλληλότητά τους για επεμβάσεις συντήρησης και αναστήλωσης», σελ: 48
- [9] H.Weber, K. Zinsmeister: «Conservation of Natural Stone», Ehningen (Γερμανία), 1991.
- [10] S. Lewin: «The Conservation of Limestone Structures», U.S.Patent 3, 577, 244, 1971
- [11] Φ. Μαλούχου – Tufano: «Επεμβάσεις στα Αρχαία Μνημεία στην Νεότερη Ελλάδα», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 1996
- [12] <http://www.thevisualrecord.com>, Φωτογραφία εξώφυλλου: ©Shawna Scherbarth 2001-04.
- [13] http://portal.tee.gr/pls/portal/docs/PAGE/MATERIAL_GUIDES/P_KONIAMATA, σελ: 3, 8, 10, 11
- [14] Τριανταφύλλου Γ., Μακρή Π.: «Roman Mortars», Essay, Ιούλιος 2004, Χανιά, σελ: 13, 32-34
- [15] Spanish Standard UNE 80-223-85
- [16] Takashima S. (1958). Semento Gijutsu Nempo XII, σελ: 12-13
- [17] P. Parrini, G. Pizzigoni: «Politura con Resine di Scambio Ionico», Quaderni del Restauro, 1992, σελ: 208
- [18] G. Alessandrini, L. Toniolo, A. Antonioli, A. Di Silvestro, E. Piacenti, S. Righini Ponticelli: «On the Cleaning of Deteriorated Stone Minerals», Inter. UNESCO-RILEM Congress on the conservation of Stone and other Materials, Paris, 1993, Πρακτ. Σελ: 503.
- [19] K. Gauri, A. Chowdhury: «Experimental Studies on Conversion of Gypsum to Calcite by Microbes», VIth Intern. Congr. On the Deterioration and Conservation of Stone, Poland, 1988, σελ: 545
- [20] K. Lal Gauri, L. Parks, J. Jaynes, R. Atlas: «Removal of Sulfated-Crust from Marble Using Sulfate-Reducing Bacteria», *ibid*, σελ: 160