

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΙΛΙΚΟΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗ
ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΙΑΒΡΩΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ
ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ

ΔΗΜΗΤΡΑ Ν. ΚΟΡΑΚΑΚΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ – ΚΟΝΤΟΣ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (επιβλέπων)

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΠΡΟΒΙΔΑΚΗΣ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΧΑΝΙΑ
ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2004

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης και είχε ως αντικείμενο τη μελέτη και αξιολόγηση ρητινών οι οποίες κυκλοφορούν ευρέως στην αγορά, ως προς την καταλληλότητά τους για επεμβάσεις συντήρησης και στερέωσης. Η εργασία μου ανατέθηκε από τον Αναπληρωτή Καθηγητή Νικόλαο Καλλίθρακα – Κόντο, Διευθυντή του Εργαστηρίου Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν στην εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή Καθηγητή Καλλίθρακα – Κόντο Νικόλαο, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής διατριβής για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα καθώς και για το ενδιαφέρον και τη βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Επίσης, την Δρ. Μαραβελάκη – Καλαϊτζάκη για τις πολύτιμες συμβουλές και γνώσεις που μου μετέφερε στο συγκεκριμένο θέμα.

Ακόμα, ευχαριστώ το προσωπικό και τους επιστημονικούς συνεργάτες όλων των Εργαστηρίων του Πολυτεχνείου και ειδικότερα τον Καθηγητή Αγιουτάντη Ζαχαρία και τον Μηχ. Μετ. Στέλλιο Μαυριγιαννάκη από το εργαστήριο της Μηχανικής Πετρωμάτων για τη βοήθειά τους στη μελέτη αντοχής των υλικών, τον Καθηγητή Βαρότση Νικόλαο και τον Λέκτορα Πασαδάκη Νικόλαο από το Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Ρευστών Υπόγειων Ταμιευτήρων για τη βοήθειά τους στις αναλύσεις των δειγμάτων με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Τύπου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR), τον Καθηγητή Εξαδάκτυλο Γεώργιο από το Εργαστήριο Μελέτης και Σχεδιασμού Εκμεταλλεύσεων για τη βοήθειά του στη μελέτη των δοκιμίων με τη μέθοδο της μικροδιάτρησης και τον κύριο Γεώργιο Αποστολάκη για την πρακτική του βοήθεια στον εργαστηριακό τομέα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μητέρα μου για τη συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου.

Στη Μαριάνθη Γ.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διατήρηση ή συντήρηση των ιστορικών ή πολιτισμικών μνημείων άρχισε να αναπτύσσεται και να εξελίσσεται επιστημονικά τα πρόσφατα χρόνια. Στο παρελθόν, η αποκατάσταση διαβρωμένων ή κατεστραμμένων γλυπτών συχνά αντιμετωπιζόνταν με τη δομική αποκατάσταση, χρησιμοποιώντας έντονα διεισδυτικά μέσα όπως είναι οι μεταλλικοί συνδετήρες ή οι σφικτήρες, τα οποία όμως κατέστρεφαν την αισθητική εμφάνιση των υπό συντήρηση αντικειμένων και σε αρκετές περιπτώσεις οδηγούσαν σε επιπρόσθετη καταστροφή.

Επίσης, στο παρελθόν για την αποκατάσταση και την πλήρωση ρωγμών χρησιμοποιήθηκαν τσιμέντο, πυριτικές ενώσεις και διάφορες γόμες ή ρητίνες, υλικά που πλέον θεωρούνται παρωχημένα. Ενώ, για τον καθαρισμό των μνημείων χρησιμοποιήθηκαν κατά καιρούς ισχυρά όξινά χημικά αντιδραστήρια, τα οποία όμως διαπερνούσαν την πέτρα του μνημείου με αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της πιθανότητας για εμφάνιση αλάτων στο μέλλον. Τέλος, συνηθίζονταν στην περίπτωση των διαβρωμένων μνημείων να αντικαθίστανται ή να επιδιορθώνονται τα διαβρωμένα τμήματα χρησιμοποιώντας υλικά φυσικοχημικά ασύμβατα (γάλα, ασπράδι αυγού, κεριά, κ.α.) με την πέτρα που δεν επέφεραν άρτιο αισθητικό αποτέλεσμα ή ικανοποιητική αντοχή. Όλα, λοιπόν, τα παραπάνω προβλήματα παρακίνησαν τους ερευνητές να αναπτύξουν νέα υλικά και διαδικασίες για τη συντήρηση των μνημείων.

Τα τελευταία είκοσι χρόνια γίνονται έρευνες και υπάρχουν μελέτες που αφορούν στην επεξεργασία του υποστρώματος των μνημείων. Κάποιες άλλες αναφέρονται αναλυτικά στις μεθόδους επεξεργασίας ή στα προς χρήση υλικά συντήρησης, ενώ υπάρχει και μια τελευταία κατηγορία που ασχολείται με τους μηχανισμούς διάβρωσης των μνημείων, τις διαδικασίες συντήρησης, τη συμπεριφορά των υλικών συντήρησης με την πάροδο του χρόνου και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Υπάρχουν όμως ακόμα κάποια επιπλέον ερωτήματα που χρειάζεται να μελετηθούν. Για παράδειγμα, οι νέες διαδικασίες είναι παγκοσμίως αποδεκτές; Είναι ανθεκτικές με το χρόνο; Παρέχουν μακροχρόνια σταθερότητα; Υπάρχουν προβλήματα που ενδεχομένως να εμφανίζονται με μεγάλη συχνότητα κατά την εφαρμογή των νέων μεθόδων και πώς αυτά επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα αυτών;

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή γίνεται μια προσπάθεια να μελετηθούν και να απαντηθούν ορισμένα από τα παραπάνω ερωτήματα χρησιμοποιώντας δοκίμια από λατομείο, από τον αρχαιολογικό χώρο των Απτέρων του Νομού Χανίων, Κρήτης, από τα Νεώρια του Νομού Χανίων και από υπολείμματα σωστικών ανασκαφών μνημείων στο Καστέλι Κισσάμου Νομού Χανίων. Συγκεκριμένα, μελετάται η διάβρωση των δομικών λίθων από το τείχος της αρχαίας Άπτερας και γίνεται έλεγχος της φυσικοχημικής συμπεριφοράς ειδικών ρητινών με βάση το πυρίτιο για την αποκατάσταση των λίθων που προέρχονται από τις προαναφερθείσες περιοχές.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εισαγωγή

Σε αυτό το μέρος της εργασίας παρουσιάζονται τα ισχύοντα δεδομένα για τη συντήρηση των μνημείων και ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιούνται οι έρευνες. Αρχικά, αναφέρονται κάποιοι ορισμοί, όπως τι είναι μνημείο, διάβρωση κ.α. και στη συνέχεια γίνεται αναφορά στους τρόπους με τους οποίους μπορεί η διάβρωση των μνημείων να προβλεφθεί ή να αποκατασταθεί. Ακολουθεί κεφάλαιο στο οποίο αναφέρονται ορισμένοι παράγοντες που ίσως περιορίζουν την αποτελεσματικότητα των ερευνών και στο τέλος γίνονται προτάσεις βελτιστοποίησης αυτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ορισμοί.

1.1: Μνημείο.

Μνημείο¹ είναι: «κατασκεύασμα, ίδρυμα εις μνήμην τινός, μεγαλοπρεπής τάφος, μνήμα, μαισολέιον, παν ό,τι διεσώθη εκ της αρχαιότητος, το μαρτυρούν αρχαίον βίον, λείψανο της αρχαιότητος, παν ό,τι κείται εις ανάμνησιν ».

«Ετυμολογικά², η λέξη προέρχεται από το ρήμα μνάομαι-μιμνήσκω (λατινικά moneomnere \implies monumentum), που σημαίνει θυμάμαι κάτι, προειδοποιώ για κάτι, αφήνω υποθήκη στους επερχόμενους».

1.2: Ιστορικά Μνημεία.

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 εξ οιασδήποτε ύλης έργα και σκεύη, δακτυλιόλιθοι, νομίσματα από των αρχαιοτάτων χρόνων και εφεξής. ».

1.3: Κατηγορίες δομικών υλικών των μνημείων³.

1.3.1: Τεχνητά υλικά Ι.

Στα τεχνητά υλικά Ι ανήκουν τα δομικά υλικά που προέρχονται από πρώτες ύλες που έχουν υποστεί χημικές αλλοιώσεις, μεταβολή στην κρυσταλλική δομή και αλλαγές στη δομή των μορίων τους λόγω ανθρώπινης επέμβασης. Για παράδειγμα, αναφέρονται τα μέταλλα, τα κράματα, ο ασβέστης και η γύψος.

1.3.2: Τεχνητά υλικά II.

Ισχύει ότι και για τα τεχνητά υλικά I με τη διαφορά ότι τα τεχνητά υλικά II αποτελούν συνδυασμό πετρωμάτων, μεταλλευμάτων ή ορυκτών, ενώ τα τεχνητά υλικά I αποτελούνται από ένα είδος. Για παράδειγμα, αναφέρονται τα τσιμέντα, τα κονιάματα, το σκυρόδεμα, τα γυαλιά, τα τούβλα, τα κεραμίδια και τα πολυμερή (πλαστικά).

1.3.3: Φυσικά υλικά.

Όπως το λέει και το όνομά τους είναι υλικά που η πρώτη ύλη από την οποία προήλθαν δεν έχει υποστεί καμία από τις παραπάνω (1.3.1) προαναφερθείσες αλλοιώσεις από τον άνθρωπο. Για παράδειγμα αναφέρονται: τα πετρώματα και τα ορυκτά που έχουν υποστεί μόνο μηχανική επεξεργασία, το ξύλο, το δέρμα και το ύφασμα. Τα φυσικά υλικά αποτελούν τα κύρια δομικά υλικά των μνημείων.

Επειδή στην παρούσα εργασία μελετώνται λίθοι από μνημείο κρίνεται απαραίτητη μια πιο λεπτομερής αναφορά στα πετρώματα που προέρχονται από φυσικά υλικά. Συγκεκριμένα, τα πετρώματα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: α) τα πυριγενή, β) τα ιζηματογενή και γ) τα μεταμορφικά (μεταμορφωσικά ή μεταμορφωσιγενή ή μεταμορφωμένα).

Τα πυριγενή σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της ψύξης του μάγματος^{*} της Γης και χωρίζονται με τη σειρά τους σε άλλες υποκατηγορίες. Τα μεταμορφωμένα είναι πυριγενή ή ιζηματογενή πετρώματα τα οποία έχουν μεταμορφωθεί με την πάροδο των χρόνων στο εσωτερικό της Γης λόγω των διαφορετικών πιέσεων και θερμοκρασιών (πολύ μεγαλύτερες τιμές) που επικρατούν κάτω από την επιφάνεια αυτής.

Τέλος, τα ιζηματογενή είναι διαβρωμένα και εξαλλοιωμένα πυριγενή πετρώματα. Σχηματίζονται: α) με αποσύνθεση των πυριγενών πετρωμάτων λόγω καιρικών συνθηκών και νερού (μηχανικός τρόπος) β) με ανακρυστάλλωση του ανθρακικού ασβεστίου (χημικός τρόπος) και γ) με κατακάθιση θαλάσσιων μικροοργανισμών,

^{*} τηγμένος φλοιός.

φυτών ή μαλακοστράκων σε πυριγενή ή πετρώματα με συνέπεια τη μετατροπή τους σε ασβεστόλιθους ή πυριτίες (οργανικός τρόπος).

Ιζηματογενή πετρώματα είναι οι ψαμμίτες και τα ανθρακικά πετρώματα, όπως οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκαν τόσο ψαμμίτες όσο και ανθρακικά πετρώματα.

Οι ψαμμίτες αποτελούνται κυρίως από κοκκώδη πυριτία και έχουν σχηματιστεί με μηχανικό τρόπο από πυριγενή πετρώματα. Άλλα συστατικά των ψαμμιτών είναι ο ασβεστίτης, τα οξείδια του σιδήρου ή διάφορα αργιλικά υλικά. Οι αργιλικοί ψαμμίτες δε χρησιμοποιούνται ως δομικά υλικά γιατί έχουν μεγάλη υδατοαπορροφητικότητα με αποτέλεσμα να διογκώνονται και κατά συνέπεια να καταρρέουν λόγω υγρασίας. Γενικότερα, η συνεκτικότητα των ψαμμιτών εξαρτάται σημαντικά όχι μόνο από το συνδετικό υλικό αλλά και από την υγρασία.

Τα ανθρακικά πετρώματα σχηματίζονται είτε με χημικό είτε με οργανικό τρόπο. Οι ασβεστόλιθοι αποτελούνται από ασβεστίτη (τριγωνική κρυσταλλική μορφή του CaCO_3), ενώ οι δολομίτες από δολομίτη $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$. Υπάρχουν πετρώματα τα οποία είναι συνδυασμός των δύο παραπάνω τύπων. Γενικότερα, πάντως, τα ανθρακικά πετρώματα έχουν πορώδες που μεταβάλλεται ανάλογα με το είδος – 0,25-25% ψαμμίτες, 5-20% ασβεστόλιθοι και 1-5% δολομιτικοί ασβεστόλιθοι – έχουν μεγάλη σκληρότητα και πυκνότητα ενώ η μηχανική τους αντοχή αλλάζει κατά περίπτωση. Υπάρχουν πετρώματα με μικρή μηχανική αντοχή, όπως η κιμωλία τα οποία προφανώς αποφεύγεται να χρησιμοποιούνται ως δομικά υλικά και άλλα με μεγάλη μηχανική αντοχή που πλησιάζει τις τιμές των πυριγενών πετρωμάτων ή των μαρμάρων. Το χρώμα τους μπορεί να είναι άσπρο, γκρίζο, γαλάζιο, ρόδινο ή κίτρινο.

Πάντως, όσον αφορά στη χρήση των ασβεστόλιθων, αυτοί χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με το πορώδες τους: α) σε πορώδεις και β) σε συμπαγείς. Οι πορώδεις ασβεστόλιθοι έχουν μεγάλο πορώδες, οπότε επεξεργάζονται εύκολα με στόχο τη δημιουργία κανονικών, πρισματικών, πλακοειδή ή άλλων σχημάτων. Χρησιμοποιούνται στην κατασκευή γωνιολίθων όχι όμως και σε κατασκευές που βρίσκονται μέσα στο νερό λόγω του μεγάλου πορώδους τους. Αντίθετα, οι συμπαγείς ασβεστόλιθοι έχουν μικρότερο πορώδες, είναι σκληρότεροι και άρα επεξεργάζονται

πιο δύσκολα. Χρησιμοποιούνται ως αδρανείς λίθοι στην κατασκευή τεχνικών έργων και κτιρίων. Γενικότερα, ένας ασβεστόλιθος κρίνεται κατάλληλος ή όχι για να χρησιμοποιηθεί ως δομικός λίθος (και άρα συναντάται στα μνημεία) ανάλογα με τις τιμές που παρουσιάζει σε ορισμένα χαρακτηριστικά μεγέθη. Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 1) παρουσιάζονται ορισμένες ενδεικτικές τιμές. Πάντως, τονίζεται ότι αν ανατρέξει κανείς στη βιβλιογραφία θα παρατηρήσει ότι υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις τιμών για το ίδιο μέγεθος. Γι' αυτό και στον πίνακα 1 παρουσιάζονται τα όρια των τιμών αλλά με κάθε επιφύλαξη.

Πίνακας 1: Κύριες ιδιότητες δομικών λίθων από ασβεστόλιθο.	
Σύσταση(%)	CaCO_3 ή $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
Ειδικό βάρος g/cm^3	1,8-2,86
Χρώμα	Διάφορα
Αντοχή σε θλίψη (N/mm^2)	18-196
Αντοχή σε εφελκυσμό (N/mm^2)	1,96-16,2
Μέτρο ελαστικότητας (N/mm^2)	$(10,5-86) \cdot 10^3$
Συντελεστής θερμικής διαστολής ($/^{\circ}\text{K}$)	$(3-10) \cdot 10^{-6}$
Πορώδες (%)	5-20

1.4: Συντήρηση.

Υπάρχουν δύο είδη συντήρησης: α) η δομική συντήρηση και β) η συντήρηση της επιφάνειας. Η δομική συντήρηση αναφέρεται στην αποκατάσταση της στατικής επάρκειας των μνημείων ή οποιουδήποτε άλλου κτίσματος όσον αφορά φθορές που προκλήθηκαν με την πάροδο του χρόνου από τους σεισμούς, τη διάβρωση των εδαφών και τις κλιματικές συνθήκες. Η συντήρηση της επιφάνειας αναφέρεται τόσο στην εξωτερική όσο και στην εσωτερική επιφάνεια – δηλαδή, τα τοιχώματα των πόρων – ενός μνημείου και σκοπό της έχει να αποκαταστήσει φθορές και να αποτρέψει αντίστοιχες στο μέλλον. Γι' αυτό και περιλαμβάνει τις εξής κατηγορίες: α) καθαρισμό, β) στερέωση, γ) προστασία και δ) περιοδικός έλεγχος επεμβάσεων.

Ας σημειωθεί, πάντως, ότι ανάλογα με το προς συντήρηση αντικείμενο, κρίνεται από τον ερευνητή ή ερευνητές, ποιο είδος ή είδη συντήρησης είναι απαραίτητο και ποια διαδικασία χρονολογική ποιοτική και ποσοτική χρειάζεται να ακολουθηθεί για την επίτευξη του στόχου της συντήρησης.

1.5: Διάβρωση.

Ο ορισμός της διάβρωσης[•] των τεχνητών υλικών I, II και των φυσικών υλικών είναι ο ακόλουθος: Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη, ακόμη και εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας [εξωτερικής και εσωτερικής (πόροι)] των υλικών, που οδηγεί σε απώλεια υλικού⁴.

[•] Διεθνές Συμβούλιο για τη Διάβρωση (International Corrosion Council), Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Διάβρωσης (European Federation of Corrosion).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Διάβρωση λίθων.

Η διάβρωση⁵ των λίθων είναι αρκετά εμφανής στον οποιοδήποτε έχει παρατηρήσει ιστορικά κτίρια ή μνημεία. Παρόλο που υπάρχουν λίθοι, οι οποίοι φαίνεται να έχουν επηρεαστεί ελάχιστα με την πάροδο των χρόνων, η πλειοψηφία αυτών παρουσιάζει σημαντική διάβρωση. Μπορεί βέβαια η διάβρωση να μην προκαλεί σημαντικά αισθητικά προβλήματα σε απλούς, ακάλυπτους χωρίς καλλιτεχνική αξία τοίχους όπως για παράδειγμα σε ένα κάστρο ή σε έναν καθεδρικό ναό αλλά αντίθετα δημιουργεί έντονα προβλήματα στα γλυπτά με λεπτομερή σχεδίαση. Ας μην ξεχνάμε ότι σημαντικό ποσοστό της πολιτιστικής κληρονομιάς είναι κατασκευασμένο από λίθους με αποτέλεσμα να καταστρέφεται αυτή με την πάροδο του χρόνου.

Πρώτο βήμα για τη μελέτη και συντήρηση μιας τέτοιας απώλειας είναι η καταγραφή της έκτασης της διάβρωσης στους λίθους. Χρειάζεται να γίνει περιγραφή της διάβρωσης, μέτρηση της έκτασής της, εύρεσης των αιτιών και των μηχανισμών διάβρωσης καθώς και ποσοτικοποίηση της διάβρωσης με τη βοήθεια συγκεκριμένων και ειδικών δεικτών.

2.1: Χαρακτηρισμός λίθων.

Συνήθως για τον χαρακτηρισμό ενός λίθου η επιστημονική κοινότητα ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

- 1ο) Περιγραφή του τόπου και αναφορά της ηλικίας του μνημείου.
- 2ο) Ορυκτολογική και πετρογραφική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) ή με άλλες τεχνικές που παρουσιάζουν τη σύσταση και τη δομή του λίθου.
- 3ο) Μελέτη λεπτών τομών στο οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο.
- 4ο) Χημική ανάλυση με διάφορες μεθόδους.
- 5ο) Μετρήσεις για την αντίσταση του μνημείου στην κρυστάλλωση.
- 6ο) Μετρήσεις για τον προσδιορισμό διάφορων φυσικών ιδιοτήτων, όπως της επιφανειακής σκληρότητας, του πορώδους, της υδατικής απορρόφησης, της διαπερατότητας σε υγρά και αέρια, του τριχοειδούς

φαινομένου, μετρήσεις για την κατανομή μεγέθους των πόρων και μετρήσεις μηχανικής αντοχής σε θλίψη ή εφελκυσμό.

Επίσης, γίνεται μελέτη του μνημείου παρουσιάζοντας φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) καθώς και μετρήσεις από κάποιο τύπο φασματομέτρου, όπως φθορισμού ακτίνων X (EDXRF) ή ανάλυσης Fourier (FTIR).

2.2: Περιγραφή της διάβρωσης.

Η διάβρωση εμφανίζεται με διάφορες μορφές:

- Επιφανειακή φθορά.
- Πτώση τμήματος του μνημείου.
- Δημιουργία οπών και κυψελώσεων.
- Θρυμματισμός.
- Επιφανειακά παρουσιάζεται ομαλότητα αλλά εις βάθος υπάρχει έλλειψη συνεκτικότητας.

2.3: Είδη διάβρωσης.

Οι παραπάνω (2.2) συνέπειες της διάβρωσης εμφανίζονται ανάλογα με το είδος της διάβρωσης που έχει υποστεί το υπό μελέτη αντικείμενο. Έτσι, τα είδη της διάβρωσης που εμφανίζονται στα διάφορα υλικά ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται είναι:

- α) Ομοιόμορφη γενική διάβρωση. Στην επιφάνεια του διαβρωμένου υλικού παρατηρείται περίπου ισόπαχο στρώμα προϊόντος διάβρωσης (σκουριά στα μέταλλα, γύψος στα ανθρακικά υλικά) ή ομοιόμορφη επιφανειακή διάλυση.
- β) Διάβρωση με βελονισμούς. Παρατηρείται τοπικά, σε διάφορες περιοχές του υλικού, σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης ή διάλυση της επιφάνειας ή διάλυση των ορίων περάτωσης των κρυστάλλων. Δηλαδή, τα χαρακτηριστικά της διάβρωσης με βελονισμούς είναι τα ίδια με τα αντίστοιχα της ομοιόμορφης ή γενικής διάβρωσης με διαφορά στο χώρο ύπαρξης (τοπικά – γενικά).

- γ) Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση. Όταν τα παραπάνω είδη διάβρωσης ή μηχανικές κακώσεις οδηγήσουν σε δημιουργία εσοχών σε επιφάνεια στην οποία ασκείται μηχανική καταπόνηση τότε ελλοχεύει ο κίνδυνος της ψαθυρής θραύσης ολόκληρου του τμήματος. Είναι το πιο επιβλαβές, καταστροφικό και οικονομικά ασύμφορο – ως προς το κόστος αποκατάστασης – είδος διάβρωσης.
- δ) Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση. Λόγω μηχανικής υποπίεσης δημιουργούνται τοπικά εσοχές, σπήλαια ή κρατήρες.

2.4: Είδος διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Είναι φανερό ότι το είδος του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται μια κατασκευή επηρεάζει άμεσα το είδος, την ποσότητα και την ταχύτητα της διάβρωσης. Έτσι, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις εκφράζονται με τις ακόλουθες κατηγορίες:

- α) αέρας (ξηρός ή υγρός, καθαρός ή ρυπασμένος).
- β) έδαφος, πάνω ή μέσα (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο).
- γ) νερό (μέσα, πάνω ή στην περιοχή, καθαρό ή ρυπασμένο).
- δ) θαλασσινό νερό: «θαλάσσια διάβρωση» (μέσα, πάνω ή στην περιοχή, καθαρό ή ρυπασμένο).
- ε) καυσαέρια ή θερμά αέρια (ξηρά ή με υγρασία).
- στ) χημικά μέσα.
- ζ) ραδιενεργό περιβάλλον (ξηρό ή υγρό).

2.5: Σημαντικότητα μελέτης της διάβρωσης.

Ο βασικότερος λόγος που χρειάζεται να μελετηθεί η έκταση της διάβρωσης σε έναν λίθο πριν γίνουν προσπάθειες να αποκατασταθεί, είναι η εύρεση των αιτιών που δημιουργούν τη διάβρωση. Για παράδειγμα, είναι εύκολο να ισχυριστεί κανείς ότι για τη διάβρωση ευθύνεται η μόλυνση του περιβάλλοντος. Κάτι τέτοιο όμως είναι πολύ γενικό γι' αυτό κρίνονται απαραίτητες περισσότερες διευκρινήσεις.

Ένας δεύτερος λόγος είναι για να καθοριστούν κάποιοι αντικειμενικοί κανόνες. Οι κανόνες αυτοί θα αφορούν τον προσδιορισμό της έκτασης και του ρυθμού διάβρωσης

και σκοπός τους θα είναι η καθοδήγηση για τη λήψη αποφάσεων όσον αφορά τη αναγκαιότητα και το επείγον της αποκατάστασης.

Τέλος, είναι προφανές ότι για να είναι δυνατόν να υπάρξουν συμπεράσματα αν τελικά οι μέθοδοι αποκατάστασης είχαν θετικά αποτελέσματα χρειάζεται να μπορεί να γίνει σύγκριση με την αρχική κατάσταση του μνημείου πριν την έναρξη της αποκατάστασης.

2.6: Μέθοδοι μέτρησης της έκτασης της διάβρωσης.

Οι μέθοδοι μέτρησης της έκτασης της διάβρωσης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την προς μελέτη μορφή της διάβρωσης. Κάποιες τεχνικές εξετάζουν επιφανειακά τα δείγματα και αφορούν τα μνημεία που παρουσιάζουν εξωτερικές φθορές, ενώ κάποιες άλλες εξετάζουν το πρόβλημα της διάβρωσης στο εσωτερικό μέρος του δείγματος και χρησιμοποιούνται στις περιπτώσεις που η διάβρωση παρατηρείται στο εσωτερικό στρώμα του μνημείου.

Ας σημειωθεί πάντως ότι σε όλες τις περιπτώσεις δίδεται ιδιαίτερη σημασία στη μην καταστρεπτικότητα των μεθόδων. Έτσι, χωρίζοντας τις μεθόδους σύμφωνα με την καταστρεπτικότητά τους τότε υπάρχουν εκείνες οι οποίες δεν καταστρέφουν καθόλου το δείγμα και εκείνες που προκαλούν ελάχιστη φθορά με την αφαίρεση ενός πολύ μικρού τμήματος από το μνημείο.

Τέλος, προς το παρόν ένα είναι σίγουρο. Δεν υπάρχει τεχνική που να μπορεί να ανταποκριθεί σε όλες τις περιπτώσεις. Για παράδειγμα, μια τεχνική μπορεί να ανταποκρίνεται άριστα σε ένα συγκεκριμένο είδος λίθου και περιβάλλοντος, μα να μην κρίνεται ικανοποιητική σε καμία άλλη περίπτωση.

2.7: Αιτίες διάβρωσης.

Οι αιτίες διάβρωσης είναι πολλές. Κάποιες φορές είναι προφανείς, ενώ σε άλλες περιπτώσεις ο ταυτόχρονος συνδυασμός διαφόρων αιτιών προκαλούν διάβρωση. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται ορισμένες από τις πάρα πολλές αιτίες διάβρωσης

χωρίζοντάς τις σε δύο βασικές κατηγορίες. Στην κατηγορία 1 ανήκουν εκείνες που επιδρούν ξαφνικά και παρουσιάζουν άμεσες επιδράσεις. Στην κατηγορία 2 ανήκουν αιτίες που προκαλούν διάβρωση με την πάροδο του χρόνου και είναι περισσότερο επίβουλες.

Πίνακας 2: Αιτίες διάβρωσης.					
Κατηγορία 1	σεισμός	χημική προσβολή	πλημμύρα	τρομοκρατική ενέργεια	
	βανδαλισμός	άνεμος	φωτιά		
Κατηγορία 2	δημιουργία αλάτων	μεταβολές θερμοκρασίας	παλαιότερες επεμβάσεις συντήρησης	άνεμος	μόλυνση περιβάλλοντος
	όξινη βροχή	παγετός	επισκέπτες	αμέλεια	βιοφθορά

Οι σημαντικότερες αιτίες από τις παραπάνω είναι: α) η μόλυνση του περιβάλλοντος και ιδιαίτερα του αέρα β) τα άλατα και γ) η βιοφθορά.

2.7.1: Μόλυνση αέρα.

Για πολλούς η μόλυνση του αέρα είναι η βασικότερη αιτία διάβρωσης. Σίγουρα όλοι γνωρίζουν και έχουν παρατηρήσει τις καταστρεπτικές επιδράσεις της όξινης βροχής καθώς είναι εμφανής η γυψοποίηση, η διάλυση και η απομείωση των επιφανειών των παλαιών κτιρίων κάθε φορά που βρέχει. Παρακάτω αναφέρεται η αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα για τη γυψοποίηση των λίθων. Όσον αφορά τη διάλυση και απομείωση των λίθων αυτή γίνεται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Δηλαδή, το ορυκτό ανθρακικό ασβέστιο αντιδρά με το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα δίνοντας το όξινο ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο κάτω από ορισμένες συνθήκες διασπάται σε ανθρακικό ασβέστιο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Το νέο όμως ανθρακικό ασβέστιο που σχηματίστηκε δεν είναι πλέον με τη μορφή του ορυκτού, αλλά είναι ανακρυσταλλωμένο σε μεγαλύτερους κρυστάλλους, οι οποίοι αυξάνουν το πορώδες του λίθου. Καθώς όμως το πορώδες αυξάνεται, αυξάνεται και η πιθανότητα της διάβρωσης.

Υπάρχει η γενικευμένη αντίληψη ότι η μόλυνση του αέρα είναι ένα μοντέρνο πρόβλημα, αλλά μελέτες έχουν αποδείξει ότι το πρόβλημα υπάρχει από την αρχαιότητα. Επίσης, μπορεί όλοι να αποδέχονται ότι η διάβρωση στα μνημεία είναι εντονότερη στους πρόσφατους χρόνους σε σχέση με το παρελθόν, αλλά αυτό που κάνει εντύπωση είναι ότι η διάβρωση συνεχίζεται έντονα ακόμα και σε περιόδους που έχουν μειωθεί τα επίπεδα των διαφόρων μολυντών.

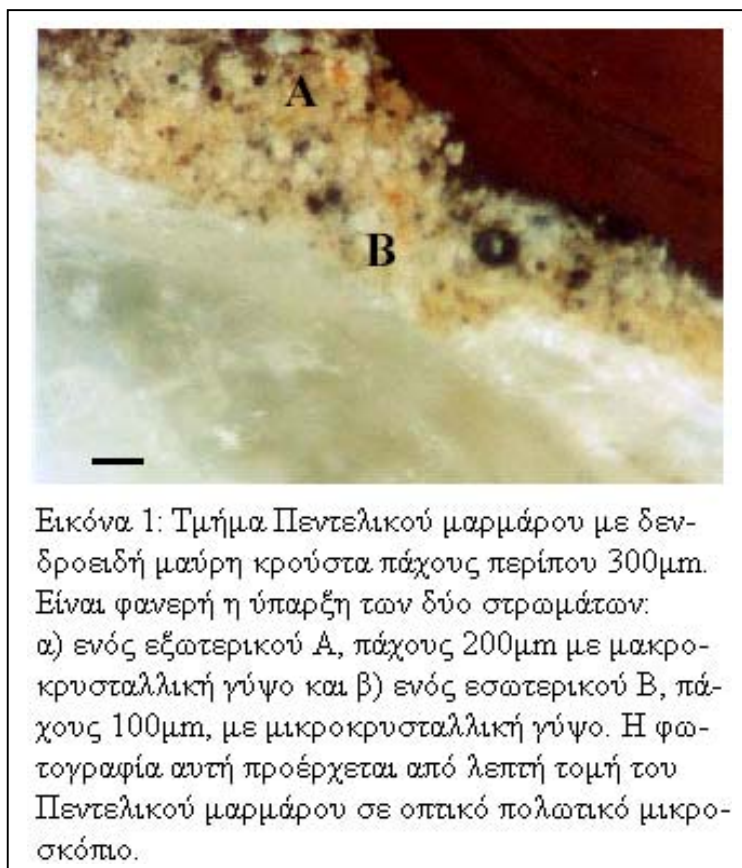
Ως «παραδοσιακοί» μολυντές θεωρούνται τα οξείδια του θείου, τα νιτρικά οξείδια και το διοξείδιο του άνθρακα. Όλα τα παραπάνω οξείδια διαλύονται στο νερό δίνοντας όξινα διαλύματα τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να αντιδράσουν με ασβεστολιθικά υλικά, όπως ο ασβεστόλιθος και το μάρμαρο. Συγκεκριμένα, η γύψος σχηματίζεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Το ανθρακικό ασβέστιο των λίθων αντιδρά με το διοξείδιο του θείου (μολυντής) και το νερό, είτε αυτό είναι με τη μορφή βροχής, είτε με τη μορφή υγρασίας και δημιουργείται η γύψος. Η γύψος είναι ευδιάλυτη ουσία (0,16 gr/lit) και μάλιστα κατά τάξεις περισσότερο από το ανθρακικό ασβέστιο (0,004 gr/lit). Παρατηρείται πάνω στις λιθοδομές με τη μορφή σκόνης η οποία απομακρύνεται με τον αέρα, καταστρέφοντας κυρίως τις λεπτομέρειες ενός μνημείου. Επίσης, έχει μεγαλύτερο όγκο σε σχέση με το ανθρακικό ασβέστιο, με συνέπεια να μεγαλώνει η ειδική επιφάνεια. Έτσι, σε συνδυασμό με τη μεγάλη υδατοαπορροφητικότητα της δημιουργεί μια ζώνη με μεγαλύτερη υγρασία σε σχέση με το υπόλοιπο τμήμα του λίθου, στην οποία ευδοκιμούν περισσότερα φαινόμενα με διάφορες επιπτώσεις.

Οι επιδράσεις των μολυντών στους ασβεστόλιθους εξαρτώνται από τον τόπο στον οποίο βρίσκεται ο λίθος. Για παράδειγμα, αν το μνημείο βρίσκεται εκτεθειμένο σε μια περιοχή με συχνές βροχοπτώσεις τότε τα προϊόντα των αντιδράσεων ξεπλένονται με αποτέλεσμα η επιφάνεια του μνημείου σταδιακά να υποχωρεί. Εάν όμως το μνημείο βρίσκεται σε μια προφυλαγμένη σχετικά θέση τότε τα προϊόντα των αντιδράσεων συσσωρεύονται και δημιουργούν μια μαύρη επιφανειακή κρούστα.

Όσον αφορά την κρούστα αυτή είναι συνήθως χρώματος μαύρου και αναπτύσσεται, σύμφωνα με μελέτες, σε δύο κατευθύνσεις (εικόνα 1^ο).



Εσωτερικά και εξωτερικά με σεβασμό στην αρχική επιφανειακή μορφή του λίθου, αλλά με την εσωτερική κατεύθυνση να είναι κυρίαρχη. Επίσης, η κρούστα αυτή εμφανίζεται ακόμα και σε μη μολυσμένα περιβάλλοντα λόγω βιολογικών παραγόντων. Το μαύρο χρώμα της κρούστας οφείλεται στην ατελή καύση του άνθρακα, ο οποίος προέρχεται είτε από καύση λιγνιτών, είτε από

καύση ελαίων. Κατά την ατελή αυτή καύση αιωρούνται στην ατμόσφαιρα και τελικά επικάθονται στο μάρμαρο στοιχεία όπως Ti, Fe, Sn, V, Pb, Ni, τα οποία παίζουν το ρόλο καταλύτη στην αντίδραση μετατροπής του διοξειδίου του θείου σε θειικό οξύ. Έτσι, δημιουργείται το διπλό πρόβλημα του γρηγορότερου σχηματισμού θεικού οξέως και της μαύρης κρούστας. Ας σημειωθεί πάντως ότι η κρούστα αυτή δεν είναι μια συνεχής επιφάνεια (εικόνα 1), αλλά μικρές κηλίδες που έχουν δημιουργηθεί πάνω στη γυψοποιημένη επιφάνεια, συνήθως μαρμάρων και οι οποίες κηλίδες έχουν διαχυθεί στους πόρους. Η κρούστα αυτή είναι δένδροειδούς μορφής και εμφανίζεται σε λιθοδομές οι οποίες βρίσκονται σε περιοχές με μικρή βροχόπτωση. Παρουσιάζει ανώμαλη χαλάρωση και υψηλή ευθραπτότητα.

2.7.2: Άλατα.

2.7.2.1: Εισαγωγή.

Μαζί με την μόλυνση του αέρα, τα διαλυτά άλατα αποτελούν δύο από τους σημαντικότερους παράγοντες διάβρωσης. Ας σημειωθεί ότι, η φθορά πολλών από τα παγκοσμίως σπουδαιότερα ιστορικά μνημεία και ειδικά όσων βρίσκονται σε παράκτιες περιοχές, οφείλεται στα άλατα.

Η ανάπτυξη κρυστάλλων μέσα στους πόρους του λίθου μπορεί να δημιουργήσει πίεση η οποία είναι πιθανόν να ξεπεράσει την αντοχή σε εφελκυσμό του λίθου και να μετατρέψει αυτόν σε σκόνη. Υπάρχουν πολλοί τρόποι που ένας λίθος μπορεί να μολυνθεί με κρυστάλλους αλάτων. Ένας από αυτούς είναι η μόλυνση του αέρα, η οποία είναι μια σημαντική πηγή θεικών (SO_4^{2-}) και νιτρικών (NO_3^-). Άλλοι είναι το χώμα από το οποίο μεταφέρονται τα άλατα στη λιθοδομή μέσω της υγρασίας, ο αέρας που έρχεται από τη θάλασσα ή την έρημο, τα ακατάλληλα υλικά καθαρισμού, τα μη συμβατά οικοδομικά υλικά καθώς και στις περιπτώσεις ορισμένων μεσαιωνικών κτιρίων, η αποθήκευση άλατος για τη διατήρηση του κρέατος ή ακόμα και το μπαρούτι.

Η διάβρωση λόγω αλάτων αποδίδεται κυρίως σε δύο μηχανισμούς: α) στην κρυστάλλωση των αλάτων που είναι προϊόντα διαλυμάτων και β) στην ενυδάτωση των αλάτων. Αρχικά, κάθε άλας είναι ικανό να δημιουργήσει πρόβλημα λόγω κρυστάλλωσης, ενώ το πρόβλημα της ενυδάτωσης εμφανίζεται μόνο από άλατα που μπορούν να υπάρξουν σε περισσότερα από ένα στάδια ενυδάτωσης. Υπάρχει και ένας τρίτος μηχανισμός ο οποίος όμως είναι λιγότερος σημαντικός και είναι η θερμική διαστολή.

Η διάβρωση από άλατα δεν εμφανίζεται μόνο λόγω του εξωτερικού περιβάλλοντος στο οποίο ο λίθος υπόκειται σε ένα κύκλο βροχής και εξάτμισης αυτής. Μπορεί να συμβεί και εσωτερικά του λίθου μέσω των υγροσκοπικών ιδιοτήτων των αλάτων*.

*Ουσία που απορροφά υγρασία από την ατμόσφαιρα ή άλλα αέρια.

Επιπλέον, ίσως να δημιουργείται το εύλογο ερώτημα σε ορισμένους πως γίνεται να έχουμε διάβρωση του λίθου από άλατα από τη στιγμή που το μέγεθος των κρυστάλλων είναι μικρότερο από τους πόρους μέσα στους οποίους εναποτίθεται και άρα πως δημιουργούνται τάσεις που προκαλούν την κατάρρευση των τοιχωμάτων των πόρων. Βλέποντας το φαινόμενο από αυτήν την απλουστευμένη σκοπιά ξεχνάει κανείς ότι τα άλατα εναποτίθενται συνεχώς στους πόρους με διάφορους τρόπους που ήδη αναφέρθηκαν και άρα τελικά οι πόροι κλείνουν. Επίσης, δεν είναι μόνο η αυξανόμενη ποσότητα των αλάτων που δημιουργεί την αύξηση των εσωτερικών τάσεων και επομένως τη διάβρωση. Είναι και το φαινόμενο της ενυδάτωσης των αλάτων. Συγκεκριμένα, το θεικό νάτριο [Na_2SO_4 , (V)] είναι ένα άλας που γίνεται εύκολα ένυδρο ανάλογα με τη θερμοκρασία [θ ($^{\circ}\text{C}$)] και τη σχετική υγρασία (RH) που επικρατεί στο περιβάλλον. Έτσι, σχηματίζονται τρία διαφορετικά ένυδρα άλατα [$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (V_1), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (V_2), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (V_3)], τα οποία έχουν διαφορετικούς όγκους $V_3 \gg V_2 > V_1 > V$. Έτσι, δημιουργείται το φαινόμενο της συνεχούς αυξομειώσης του όγκου του λίθου ανάλογα με τη μορφή του ένυδρου ή όχι άλατος που σχηματίζεται, σύμφωνα με τις τιμές της επικρατούσας θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας. Τελικά, η αυξομείωση του όγκου οδηγεί στην ύπαρξη συνεχών και μεταβαλλόμενων τάσεων στο εσωτερικό των λίθων, με αποτέλεσμα τη διάβρωση.

2.7.2.2: Τριχοειδής αναρρίχηση - Απορρόφηση.

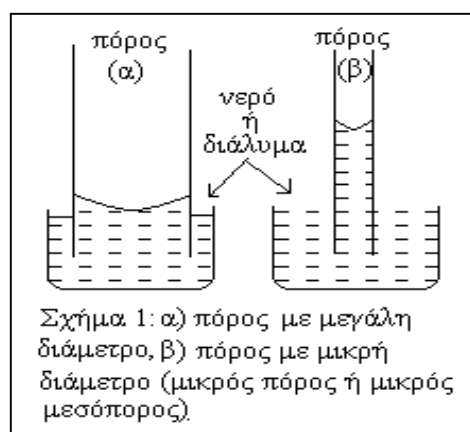
Η πρόκληση διάβρωσης από άλατα οδηγεί στο ερώτημα: «Πώς βρέθηκαν τα άλατα στο πέτρωμα;». Δύο από τα σημαντικότερα φυσικά φαινόμενα που τοποθετούν τα άλατα στα πετρώματα είναι η τριχοειδής αναρρίχηση και η απορρόφηση.

Απορρόφηση σημαίνει πλήρωση όλων των πόρων του πετρώματος με νερό. Μετριέται σε τελική ποσότητα νερού που απορροφήθηκε από συγκεκριμένη μάζα δοκιμίου το οποίο εμβαπτίζεται σε νερό ή διάλυμα. Είναι καθαρός αριθμός αφού αντιστοιχεί στο πηλίκο gr νερού / gr υλικού. Επίσης, συνήθως, μετράται και η χρονική εξέλιξη της απορρόφησης μέχρι τον κορεσμό του υλικού.

Η τριχοειδής αναρρίχηση είναι φαινόμενο ενάντια στη βαρύτητα. Αφορά το ύψος κατά την κατακόρυφο που τελικά αναρριχάται το νερό ή διάλυμα μέσα στο οποίο

εμβαπτίστηκε η άκρη του δοκιμίου. Μετράται σε gr απορροφούμενου νερού / διαβρεχόμενη επιφάνεια δοκιμίου. Όπως και για την απορρόφηση, έτσι και για την τριχοειδή αναρρίχηση μετράται η χρονική της εξέλιξη.

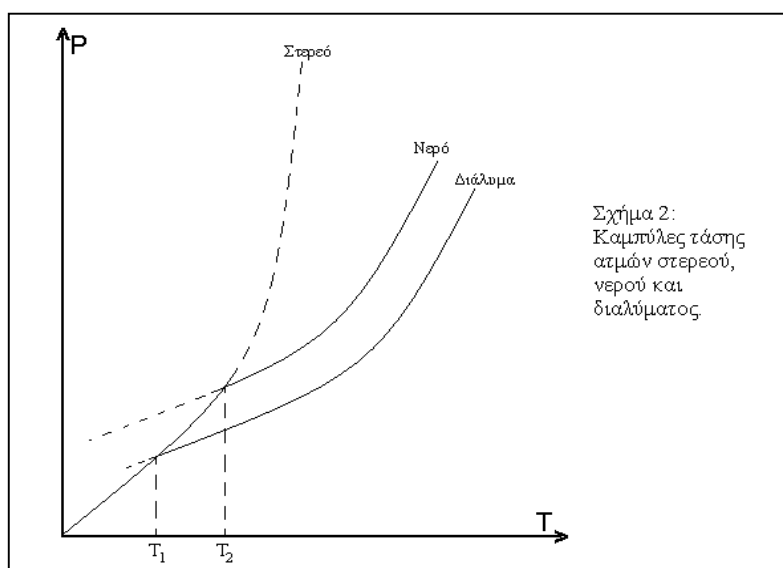
Για να συμβεί το φαινόμενο της τριχοειδούς αναρρίχησης θα πρέπει η διεπιφανειακή τάση και η γωνία του διαλύματος με το πέτρωμα να έχει συγκεκριμένες τιμές αλλά και οι πόροι να είναι διαμπερείς και να έχουν μικρή διάμετρο έτσι, ώστε η διαβροχή των τοιχωμάτων τους να οδηγεί σε αναρρίχηση και όχι σε απορρόφηση (σχήμα 1).



2.7.2.3: Πήξη νερού.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.3 η διάβρωση δρα με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους. Ένας από αυτούς είναι η μηχανική δράση. Όσον αφορά στα πετρώματα οι πιο σημαντικές μηχανικές δράσεις μεταξύ άλλων (συντελεστής θερμικής διαστολής, επισκέπτες, μελετητές) είναι η πήξη του νερού, η τριχοειδής αναρρίχηση και η απορρόφηση.

Όσον αφορά την πήξη του νερού είναι γνωστό ότι πήζει στους 0°C. Όταν όμως σε αυτό υπάρχουν άλατα τότε παρουσιάζεται το φαινόμενο της ελάττωσης της τάσεως των ατμών με αποτέλεσμα να παρατηρείται πήξη σε μικρότερες θερμοκρασίες του μηδενός (σχήμα 2). Ακόμα όμως και το καθαρό νερό πήζει σε μικρότερη θερμοκρασία από τους 0°C, λόγω του φαινομένου της υπέρτηξης.

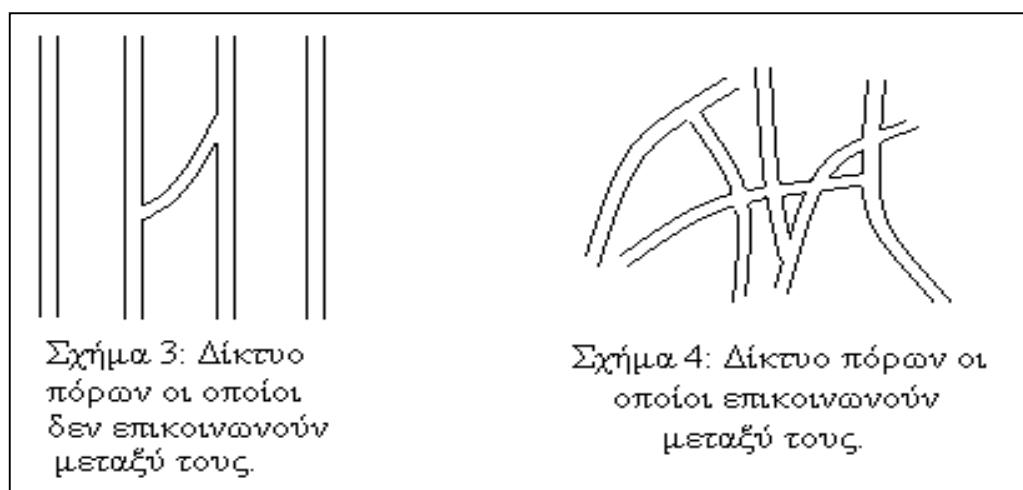


Οι τρόποι με τους οποίους καταλήγει το νερό στο πέτρωμα είναι οι εξής: α) άμεσα από τη βροχή, β) αναρριχάται από το έδαφος με τριχοειδής δυνάμεις και γ) από τους ατμούς που υγροποιήθηκαν όταν έφτασαν το σημείο δρόσου. Επειδή, λοιπόν, το νερό διογκώνεται κατά 10% περίπου όταν γίνει πάγος, παρατηρείται αύξηση της πίεσης που ασκείται στα τοιχώματα των πόρων, στις προγενέστερες ρωγμές και στα περατωτικά όρια των κρυστάλλων τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερη ευαισθησία λόγω αυξημένης αταξίας (διεπιφάνεια). Ας σημειωθεί ότι τα μεγέθη απόλυτη θερμοκρασία – πίεση είναι αντιστρόφως ανάλογα, δηλαδή όσο η απόλυτη θερμοκρασία μειώνεται τόσο η πίεση αυξάνεται. Ως αποτέλεσμα έχουμε τη ρηγμάτωση των πετρωμάτων και μάλιστα από μηχανικές τάσεις πολύ χαμηλότερες από τη μηχανική αντοχή πολλών φυσικών δόκιμων υλικών λόγω κόπωσης δηλαδή συνεχούς πήξης – τήξης – πήξης....

Ο βαθμός διάβρωσης των πετρωμάτων λόγω του φαινομένου της πήξης του νερού που βρέθηκε στο πέτρωμα, είτε με τριχοειδή αναρρίχηση είτε με απορρόφηση, εξαρτάται από την ποσότητα του νερού που υπάρχει στους πόρους (ολικό πορώδες) και άρα από τον όγκο των πόρων του πετρώματος, από την κατανομή των ακτίνων των πόρων και από τη γεωμετρία τους. Επιλεκτικά αναφέρουμε ότι οι ψαμμίτες απορροφούν τη μεγαλύτερη ποσότητα νερού (4,5-8% κ.β.) λόγω του μεγάλου

πορώδους (0,5-25 %), ενώ τα μάρμαρα την μικρότερη (0,1-5% κ.β.) λόγω του μικρού πορώδους (0,3 – 10%).

Για την απορρόφηση του νερού σημαντικό ρόλο παίζει η μορφή του δικτύου των πόρων. Εάν οι πόροι επικοινωνούν μεταξύ τους τότε επιτρέπεται η κυκλοφορία του νερού. Για παράδειγμα, στα μάρμαρα το νερό δεν κυκλοφορεί εύκολα λόγω του ότι, τόσο το πορώδες είναι μικρό, όσο και του ότι οι πόροι δεν επικοινωνούν μεταξύ τους (σχήμα 3). Αντίθετα, στην πέτρα Ίστριας, όχι μόνο το πορώδες είναι μεγαλύτερο αλλά υπάρχει και επικοινωνία μεταξύ των πόρων που επιτρέπει την κυκλοφορία του νερού (σχήμα 4).



Η κατάσταση σε ένα πέτρωμα κρίνεται κρίσιμη, όσον αφορά το νερό, όταν αυτό έχει καταλάβει το 60% των πόρων. Τότε η επικινδυνότητα οφείλεται στα εξής φαινόμενα:

- Στις χαμηλές θερμοκρασίες το νερό αρχίζει να πήζει από τα εξωτερικά τοιχώματα προς τα εσωτερικά. Με αυτόν τον τρόπο όμως τα στόμια των πόρων που κατευθύνονται προς την ατμόσφαιρα σφραγίζονται (λόγω πήξης) με αποτέλεσμα να ασκούνται δυνάμεις προς τα τοιχώματα και τελικά να δημιουργούνται ρωγμές,
- Όταν η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ των ορίων πήξης τότε το πέτρωμα καταπονείται λόγω κόπωσης δηλαδή συνεχούς πίεσης – αποπίεσης.

2.7.3: Βιοφθορά.

Η βιολογική ανάπτυξη οργανισμών στους λίθους παρουσιάζει τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα. Οι χρωματιστές λειχήνες και τα αναρριχητικά φυτά, όπως ο κισσός, προσδίδουν έναν αέρα ρομαντισμού και ωρίμανσης σε ένα μνημείο, ενώ ταυτόχρονα η απομάκρυνσή τους μπορεί να δημιουργήσει την αίσθηση του απογυμνωμένου. Από την άλλη, πολλοί οργανισμοί συμβάλλουν στη διάβρωση των λίθων γι' αυτό και κρίνεται απαραίτητο να βρεθεί μια ισορροπία μεταξύ της άρτιας εμφάνισης και της μακροζωίας.

Η βιολογική αποσάθρωση των λίθων είναι γνωστή και μελετάται εδώ και καιρό. Υπάρχουν δύο κατηγορίες μελετών που ασχολούνται με τη βιοφθορά.

A) Μελέτες που ασχολούνται με την επίδραση των οργανισμών στην εμφάνιση των επιφανειακών τμημάτων των μνημείων και

B) Μελέτες που ασχολούνται με τη διάβρωση του ίδιου του λίθου.

Πάντως, η επίδραση ορισμένων οργανισμών, όπως τα βακτήρια, είναι υπό συζήτηση, ενώ η επίδραση άλλων, όπως η ανάπτυξη του κισσού, γενικότερα θεωρείται επιζήμια. Ακόμα, η επιστημονική κοινότητα δεν έχει κατασταλάξει σε συμπεράσματα όσον αφορά το βαθμό επίδρασης και τη συνέργια της βιοφθοράς σε σχέση με τις άλλες αιτίες διάβρωσης.

Αναλυτικότερα, όσον αφορά την περίπτωση των λειχήνων έχει παρατηρηθεί ότι η επίδρασή τους είναι τόσο φυσική όσο και χημική. Μηχανικές φθορές προκαλούνται από τη διείδυση της υφής* στον λίθο, αλλά και από τη διαστολή και συστολή που προκαλούν οι ενώσεις του θαλλίου (βλαστώδες μέρος του μύκητα) καθώς μεταβάλλεται η υγρασία. Ωστόσο, οι χημικές φθορές είναι περισσότερο σημαντικές και εμφανίζονται με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

1. με έκκριση οξαλικού οξέως $(\text{COOH})_2$,
2. με δημιουργία ανθρακικού οξέως H_2CO_3 και
3. με δημιουργία άλλων οξέων ικανών να δημιουργήσουν χηλική^ο ένωση με μεταλλικά ιόντα, όπως αυτό του ασβεστίου.

*δομική μονάδα μυκήτων.

^οτα χηλικά αντιδραστήρια δρουν ως βάσεις κατά Lewis αντιδρώντας με μέταλλα που δρουν ως οξέα κατά Lewis, αντιστοίχως.

Στην περίπτωση των βακτηρίων το θέμα είναι ακόμα υπό συζήτηση. Τα βακτήρια θεωρούνται εδώ και καιρό ότι προκαλούν διάβρωση, αλλά ο ρόλος τους κάποιες φορές αμφισβητείται από κάποιους ερευνητές. Συγκεκριμένα, ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι παρατήρησαν μεγάλο πληθυσμό βακτηριδίων σε διαβρωμένους λίθους, σε σχέση με τον πληθυσμό τους σε μη διαβρωμένους λίθους, με αποτέλεσμα να καταλήξουν στο συμπέρασμα ότι τα βακτήρια προκάλεσαν τη διάβρωση. Ένα τέτοιο συμπέρασμα όμως δεν είναι απόλυτα σωστό μια που στο παραπάνω φαινόμενο μπορεί να δοθεί η εξής εξήγηση: οι ήδη διαβρωμένοι λίθοι από άλλους παράγοντες εκτός των βακτηριδίων αποτελούν φιλικό περιβάλλον για την ανάπτυξη βακτηριδίων. Πάντως τα βακτηρία επιδρούν στους λίθους χημικά και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Τα αυτοτροφικά βακτήρια που αντλούν τον άνθρακα από το διοξείδιο του άνθρακα και ίσως την ενέργειά τους από το φως ή από οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις και τα ετεροτροφικά που χρησιμοποιούν οργανικά συστατικά του λίθου για να αντλήσουν τον άνθρακα που χρειάζονται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Προληπτική και Επανορθωτική

Επεξεργασία.

3.1: Εισαγωγή.

Όταν χρειάζεται να αντιμετωπιστεί η διάβρωση σε ένα λίθο τότε αυτόματα, μέχρι σήμερα, ακολουθούνταν οι εξής λύσεις:

- α) πλήρωση ρωγμών του λίθου με ασβεστοκονίαμα,
- β) εφαρμογή κάποιου είδους προστατευτικής επίστρωσης και
- γ) αφαίρεση του διαβρωμένου τμήματος και αντικατάστασή του με νέο.

Ωστόσο, σήμερα ακολουθείται ένας νέος τρόπος προσέγγισης του προβλήματος. Συγκεκριμένα, προτείνεται ως λύση η επέμβαση στο περιβάλλον μέσα στο οποίο βρίσκεται ο διαβρωμένος λίθος έτσι, ώστε να μειώνεται ο βαθμός επέμβασης που σημαίνει περιορισμός στη χρήση υλικών που ίσως στο μέλλον αποδειχθούν επιβλαβή είτε για τον ίδιο το λίθο είτε για το περιβάλλον.

3.2: Προληπτική προστασία.

«Κάνω κάτι για το περιβάλλον το οποίο φιλοξενεί το διαβρωμένο λίθο» ή επιστημονικότερα «προληπτική προστασία» δε σημαίνει μόνο έλεγχος της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας. Περιλαμβάνει μια ποικιλία θεμάτων, όπως νομοθεσία για την προστασία των κτιρίων και των μνημείων, έλεγχο της μόλυνσης, έλεγχο μεταφοράς ουσιών, έλεγχο του υπεδαφικού ύδατος (υπόγεια νερά), διαχείριση επισκεπτών, σχεδιασμός αντιμετώπισης καταστροφών κ.α.. Όλα τα παραπάνω μπορεί να δίνουν την αίσθηση ότι δε σχετίζονται άμεσα με το θέμα της διάβρωσης, παρόλα αυτά είναι μεγάλης σημασίας.

Σύμφωνα με τους κανόνες της προληπτικής προστασίας σκοπός είναι η παρεμπόδιση της εισχώρησης του νερού στο λίθο και ο έλεγχος της σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας του αέρα ο οποίος περιβάλλει το λίθο. Κάτι τέτοιο είναι ιδιαιτέρως εύκολο για λιθοτεχνήματα που φιλοξενούνται σε μουσεία καθώς επίσης και σε λιθοδομές οι οποίες βρίσκονται εντός κτιρίων. Περισσότερα προβλήματα εμφανίζονται στις περιπτώσεις μνημείων που βρίσκονται εκτεθειμένα στο περιβάλλον

αν και υπάρχουν προτάσεις που υποστηρίζουν την προφύλαξη αυτών των μνημείων με τη βοήθεια γυάλινων και αλουμινένιων κλιματιζόμενων κατασκευών.

Ο κυρίως σκοπός του ελέγχου της σχετικής υγρασίας είναι η αποφυγή της διάβρωσης λόγω αλάτων. Υπάρχουν πολλές μελέτες που υποδεικνύουν το καθεστώς της υγρασίας που πρέπει να επικρατεί για την αποφυγή της διάβρωσης από ένα είδος άλατος, αλλά χρειάζεται περισσότερη διερεύνηση σε πραγματικές συνθήκες όπου ο λίθος έρχεται αντιμέτωπος με ένα μίγμα αλάτων.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, συχνά χρησιμοποιούνται προστατευτικά σκέπαστρα για την προστασία κτιρίων από τη βροχή και άρα από τα άλατά της. Αυτά μπορεί να είναι τμήμα του υπό προστασία κτιρίου – για παράδειγμα, ένας θόλος – ή να είναι μια επιπρόσθετη κατασκευή. Σε ακραίες περιπτώσεις προφυλάσσεται ολόκληρο το μνημείο. Σκοπός τους είναι η μείωση της ποσότητας της βροχής που τελικά καταλήγει στο μνημείο και, όσο είναι δυνατόν, η σταθεροποίηση της υγρασίας και της θερμοκρασίας. Συνήθως όταν τα σκέπαστρα είναι επιπρόσθετες κατασκευές τότε αισθητικά ίσως να φαίνονται παρείσακτα. Γι' αυτό και αρχιτέκτονες έχουν προτείνει σχέδια με τα απαραίτητα χαρακτηριστικά που χρειάζεται να έχουν τα ειδικά αυτά σκέπαστρα, φροντίζοντας ταυτόχρονα να μην προσβάλλουν την αισθητική του χώρου. Δίδεται ιδιαίτερη σημασία στα ειδικά χαρακτηριστικά που απαιτείται να έχουν αυτού του είδους τα στέγαστρα (χρειάζεται να έχει γίνει μελέτη που να αφορά φαινόμενα υδατομεταφοράς και την αεροδυναμικότητα), τα οποία αν δεν πληρούνται είναι δυνατόν να αποδειχθούν θερμοκήπια και να καταστρέψουν περισσότερο το μνημείο αντί να το προστατέψουν.

3.3: Ενεργητική προστασία.

3.3.1: Καθαρισμός.

Ο καθαρισμός είναι συχνά το πρώτο βήμα που επιχειρείται για την προστασία των μνημείων. Αφαιρώντας τα αποτελέσματα της ρύπανσης, δίνεται η δυνατότητα να γίνει καλύτερα ορατή η κατάσταση στην οποία βρίσκεται το υπόστρωμα κι έτσι να αποφασιστούν ποια θα είναι τα επόμενα απαραίτητα βήματα για την προστασία του

μνημείου. Ταυτόχρονα με τον καθαρισμό απομακρύνονται σε κάποιες ειδικές περιπτώσεις επιβλαβή υλικά από την επιφάνεια. Ωστόσο, αξ σημειωθεί ότι ο πρωταρχικός σκοπός του καθαρισμού είναι η αισθητή αλλαγή της εξωτερικής εμφάνισης του μνημείου. Ένα ρυπασμένο κτίριο ή μνημείο δε φαίνεται καλοδιατηρημένο και ταυτόχρονα οι ρύποι καλύπτουν καλλιτεχνικές λεπτομέρειες και σημαντικά αρχιτεκτονικά χαρακτηριστικά. Πάντως υπάρχουν μελετητές οι οποίοι υποστηρίζουν ότι ο καθαρισμός σε κάποιες περιπτώσεις αντικρούει μια από τις βασικές αρχές της συντήρησης που είναι η αντιστρεψιμότητα καθώς και η αίσθηση της ιστορικότητας ενός μνημείου.

Οι τεχνικές καθαρισμού ποικίλουν ανάλογα με τον σκοπό της εφαρμογής τους, ανάλογα δηλαδή, με το αν πρόκειται για εφαρμογή σε απλές προσόψεις ή σε γλυπτά με καμπύλες και γλυπτό ανάγλυφο. Στις περισσότερες μεθόδους καθαρισμού δε γίνονται προσπάθειες για συλλογή των ρύπων αλλά αντίθετα αφήνονται να απορροφηθούν από το περιβάλλον. Όμως, στις σύγχρονες μεθόδους δίνεται προσοχή και στη συλλογή των ρύπων μετά τον καθαρισμό έτσι, ώστε να αποφευχθεί η ανακύκλωση των ρύπων μέσω του περιβάλλοντος.

Η αποτελεσματικότητα μιας τεχνικής καθαρισμού είναι υποκειμενική αν και πρόσφατα έχουν εκδοθεί μελέτες που ορίζουν αντικειμενικά κριτήρια αποτελεσματικότητας καθαρισμού. Τέλος, πολλοί ερευνητές έχουν προσδιορίσει τα είδη των καταστροφών που μπορεί να δημιουργηθούν από τους ρύπους: α) ζημιά στην εξωτερική επιφάνεια, β) κηλίδωση, γ) απόθεση διαλυτών αλάτων μετά από αύξηση της ειδικής επιφάνειας και δ) μετατροπή των μνημείων σε ευπρόσβλητα κτίσματα από μολυντές και μικροοργανισμούς. Αξ σημειωθεί πάντως, το πόσο «καταστρέφει» ένας καθαρισμός μπορεί να βρεθεί με τη χαρτογράφηση πριν και μετά τον καθαρισμό από ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ή από ένα μικροσκόπιο οπτικών ινών με μη καταστροφικό τρόπο.

3.3.1.1: Λείζερ.

Το ενδεχόμενο της χρήσης ακτίνων λέιζερ για τον καθαρισμό των λίθων έχει μελετηθεί αρκετά και πλέον η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται και εμπορικά. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι δε συνεπάγεται καμία φυσική

επαφή με το λίθο και ταυτόχρονα προσφέρεται για τον καθαρισμό ευαίσθητων επιφανειών. Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής: μια ακτίνα λέιζερ κτυπά την επιφάνεια με αποτέλεσμα η ενέργεια αυτής να καταναλώνεται για την εξάτμιση του ρύπου όσο ο λίθος είναι ρυπασμένος, η ακτίνα απορροφάται και η διαδικασία καθαρισμού συνεχίζεται. Ωστόσο, μόλις ο ρύπος απομακρυνθεί η ακτίνα αντανακλάται από την καθαρή επιφάνεια και σταματά να απομακρύνεται οποιαδήποτε ουσία από το λίθο.

Οι σύγχρονες μελέτες που στοχεύουν α) στον προσδιορισμό του βέλτιστου μήκους κύματος και ενέργειας παλμού του λέιζερ, β) στη διερεύνηση των επιπτώσεων στους λίθους τόσο από φυσική όσο και από χημική άποψη, γ) στη σύγκριση της απόδοσης της μεθόδου αυτής με άλλες μεθόδους καθαρισμού και δ) στον προσδιορισμό ενδεχόμενων επιπτώσεων στον χρήστη. Προς το παρόν όλα δείχνουν ότι ο καθαρισμός αυτός παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα και μιας ευρείας κλίμακας εφαρμογές.

3.3.1.2: Βιολογικός καθαρισμός.

Το 1978 αναφέρθηκε για πρώτη φορά η πιθανότητα για βιολογικό καθαρισμό. Χρησιμοποιήθηκε κατάπλασμα αργίλου που περιείχε ουρία (H_2NCONH_2) και γλυκερόλη* ($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$) και θεωρήθηκε ότι, εν μέρει τουλάχιστον, η επιτυχία της μεθόδου οφειλόταν στους μικροοργανισμούς.

Αργότερα, άλλοι ερευνητές παρουσίασαν τη χρήση του βακτηρίου *Desulfvibrio desulfuricans* για την απομάκρυνση της μαύρης κρούστας από το μάρμαρο. Η χαρακτηριστική ιδιότητα του βακτηρίου αυτού είναι ότι είναι αερόβιο και μειώνει την ποσότητα των ενώσεων του θείου. Ειδικότερα, μετατρέπει το θειικό ασβέστιο σε ανθρακικό ασβέστιο από το οποίο αρχικά σχηματίστηκε. Γενικότερα, πάντως, ο βιολογικός καθαρισμός είναι ένας τομέας καθαρισμού που δεν έχει ερευνηθεί σε βάθος.

*συνήθως αναφέρεται και ως γλυκερίνη.

3.3.2: Αφαλάτωση.

Στις περιπτώσεις που τα διαλυτά άλατα είναι η βασική αιτία της διάβρωσης είναι λογικό να γίνουν προσπάθειες απομάκρυνσης των αλάτων αυτών. Κάτι τέτοιο, όμως, δεν είναι πάντα τόσο εύκολο όσο ακούγεται. Οι δυσκολίες είναι λιγότερες στην περίπτωση μικρών κομψοτεχνημάτων τα οποία, για παράδειγμα, μπορούν να εμβαπτιστούν στο νερό ή να περικλυσθούν εντελώς από ένα κατάπλασμα, όπου και πάλι βέβαια μπορεί να εμφανιστεί τα πρόβλημα της ευπάθειας της επιφάνειας ή να παρουσιαστούν χρωστικές ουσίες. Τα μεγάλα προβλήματα όμως υπάρχουν όταν επιχειρείται η απομάκρυνση των αλάτων από μια μεγάλη λιθοδομή όπως είναι ένα κτίριο ή ένα μνημείο. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι είναι δυνατή η απομάκρυνση μιας αξιόλογης ποσότητας αλάτων από μια λιθοδομή με την κατάλληλη χρήση αργιλικών καταπλασμάτων παρόλο που μελλοντικά η ίδια λιθοδομή θα ξαναέρθει αντιμέτωπη με τα άλατα εκτός εάν βρεθεί τρόπος εξόντωσης της πηγής των αλάτων. Παράδειγμα αποτελεί η εφαρμογή σηπιολίθου σε λίθους από το Καστέλι. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε πάστα σηπιολίθου για δύο μέρες και για δύο διαδοχικές φορές. Μετά την απομάκρυνση της πάστας έγινε έλεγχος αγωγιμότητας στο λίθο και παρατηρήθηκε ότι υπήρξε μείωση. Η μείωση αυτή δηλώνει ότι απομακρύνθηκε σημαντική ποσότητα αλάτων από το λίθο.

Η αφαλάτωση μιας λιθοδομής συνήθως επιχειρείται με τη χρήση καταπλασμάτων που περιέχουν άργιλο, χαρτοπολτό ή αιθέρες κυτταρίνης. Σε περιπτώσεις που χρειάζεται να απομακρυνθεί και θειικό ασβέστιο, τότε προστίθενται επιπλέον υλικά για να αυξηθεί η διαλυτότητα. Τέτοια πρόσθετα μπορεί να είναι άλατα νατρίου, όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3), όξινο ανθρακικό αμμώνιο (NH_4HCO_3) και ανθρακικό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Ας σημειωθεί όμως ότι ένας ασβεστόλιθος ο οποίος είναι έντονα «μολυσμένος» με θειικά άλατα είναι πιθανό να διατηρείται λόγω αυτών των αλάτων και άρα η απομάκρυνση τους να αποβεί μοιραία.

3.3.3: Στερέωση.

3.3.3.1: Γενικά.

Όταν ένας λίθος είναι έντονα διαβρωμένος κρίνεται απαραίτητη η στερεοποίηση αυτού ούτως ώστε να αποκτήσει μέρος της αντοχής του. Το ιδανικό θα ήταν ο λίθος να γίνει τόσο σταθερός όπως ήταν αρχικά έτσι, ώστε να αντέξει και σε επιπλέον διάβρωση. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι ιδιαίτερα εύκολο να γίνει.

Αυτό που χρειάζεται είναι να βρεθεί μια ουσία που να εισχωρήσει στο διαβρωμένο λίθο, να «δέσει» τους δομικούς λίθους και να εξασφαλίσει την αντοχή στο εσωτερικό τμήμα του λίθου. Ταυτόχρονα, η ουσία θα είναι αποτελεσματικότερη αν προφυλάγει το λίθο από επιπλέον διάβρωση. Όλα τα παραπάνω ίσως να μπορούν να γίνουν πραγματικότητα εάν εγκλωβιστούν τα ήδη υπάρχοντα άλατα μέσα στο λίθο και εμποδιστούν επιπλέον κύκλοι κρυστάλλωσης και ενυδάτωσης. Ή ένας άλλος τρόπος είναι να δημιουργηθεί ένα υδατο-αποθητικό στρώμα πάνω από την επιφάνεια του λίθου έτσι, ώστε να αντιστέκεται ο λίθος στην όξινη βροχή. Επιπλέον, η επεξεργασία αυτή θα πρέπει να είναι οικονομική, εύκολα εφαρμόσιμη και ασφαλή στη χρήση. Χρειάζεται να παραμείνει αποτελεσματική για δεκαετίες έτσι, ώστε να διατηρείται από τον ένα κύκλο συντήρησης μέχρι τον επόμενο. Επιπλέον, ο ήδη κατεργασμένος λίθος θα πρέπει να έχει περίπου την ίδια διαστολή από υγρασία, θερμική διαστολή και μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τον μη επεξεργασμένο λίθο έτσι, ώστε να αποφεύγονται οι εσωτερικές πιέσεις στο λίθο. Το ιδανικό θα ήταν μια τέτοιου είδους επεξεργασία να λειτουργεί ικανοποιητικά σε οποιοδήποτε είδος λίθου ανεξάρτητα από την αιτία διάβρωσης. Φυσικά, εννοείται ότι επιβάλλεται να είναι αόρατη, να μην αλλάζει την κατανομή των πόρων των λίθων και να επιτρέπει μόνο μικρή μείωση του πορώδους.

Όλα τα παραπάνω ίσως οδηγήσουν κάποιον να σκεφτεί ότι αναζητείται μια θαυματουργή ουσία που θα λύνει όλα τα προβλήματα. Είναι λάθος όμως να κινούμαστε προς μια τέτοια κατεύθυνση. Πιο ασφαλής είναι η έρευνα που να αφορά ουσίες με ορισμένα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά.

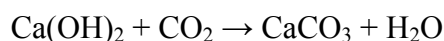
Μια από τις ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα υλικό στερέωσης είναι η διεισδυτικότητα. Κάτι τέτοιο σημαίνει χαμηλό ιξώδες και μικρή γωνία επαφής. Επίσης, χρειάζεται να σκληραίνει αφού τοποθετείται στο διαβρωμένο λίθο, ώστε να εξασφαλίζεται η διείσδυσή του. Όλα τα παραπάνω μπορούν να επιτευχθούν με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

1. Με εφαρμογή κεριού που είναι μαλακό στις υψηλές θερμοκρασίες αλλά γίνεται ιδιαίτερα σκληρό καθώς κρυώνει. Στην πράξη είναι δύσκολο να επιτευχθεί χαμηλό ιξώδες καθώς το κερί έχει την τάση να κολλά και να μαζεύει ρύπους. Σήμερα, το κερί θεωρείται απαρχαιωμένο υλικό στερέωσης, μια που δεν παρουσίαζε κατά την εφαρμογή του στο παρελθόν μεγάλη διεισδυτικότητα.
2. Με χρήση υλικού στερέωσης που διαλύεται σε ένα διαλυτικό. Βέβαια με αυτόν τον τρόπο το υλικό στερέωσης ίσως να φτάνει μέχρι εκεί που φτάνει και ο διαλύτης υπάρχει, όμως, ο κίνδυνος το στερεωτικό υλικό να επιστρέφει στην επιφάνεια καθώς ο διαλύτης εξατμίζεται.
3. Με τη χρήση ενός συστήματος χαμηλού ιξώδους το οποίο υφίσταται χημική αντίδραση επί τόπου και δίδει στερεό προϊόν.

Τα στερεωτικά υλικά συνήθως εφαρμόζονται στην επιφάνεια του λίθου με βούρτσα, σπρί, πιπέτα ή εμβάπτιση και εισχωρούν στο λίθο σύμφωνα με το τριχοειδές φαινόμενο. Στην πλειοψηφία τους τα υλικά στερέωσης είναι οργανικά πολυμερή. Υπάρχουν όμως και δύο ανόργανα στερεωτικά υλικά, όπως είναι α) το υδροξείδιο του ασβεστίου (σβησμένος ασβέστης CaO) και β) το υδροξείδιο του βαρίου, των οποίων ο τρόπος λειτουργίας είναι διαφορετικός.

3.3.3.2: Υδροξείδιο του ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.

Τίποτα δεν είναι πιο φυσικό από το να βάζουμε $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε λιθοδομές. Τα άρτιο αισθητικό αποτέλεσμα είναι ένας μόνο λόγος της δημοτικότητας αυτού του σταθεροποιητή. Υπάρχει όμως και σημαντικότερος λόγος για τη χρήση του. Εάν ένα κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου διεισδύσει σε μια λιθοδομή τότε η επακόλουθη εξάτμιση του διαλύματος θα οδηγήσει στην επικάλυψη υδροξειδίου του ασβεστίου στο εσωτερικό του λίθου. Το υδροξείδιο του ασβεστίου με τη σειρά του θα αντιδράσει με το διοξείδιο του άνθρακα του αέρα, με αποτέλεσμα την εναπόθεση ανθρακικού ασβεστίου.



Κάτι τέτοιο όμως εξυπηρετεί τη στερέωση του λίθου με τον ίδιο τρόπο, όπως η διάλυση του διοξειδίου του άνθρακα σε υγρό ανθρακικό ασβέστιο υπό πίεση οδηγεί στην σκλήρυνση ενός ασβεστοκονιάματος. Αυτή η τεχνική μπορεί να μεταμορφώσει εξολοκλήρου την εμφάνιση μιας διαβρωμένης λιθοδομής. Πάντως, κάποιοι ερευνητές έχουν αποδείξει ότι το υδροξείδιο του ασβεστίου εναποτίθεται ευρέως μόνο σε βάθος ορισμένων χιλιοστών του λίθου με αποτέλεσμα α) να μην επιτυγχάνεται στερέωση εις βάθος και β) να δημιουργείται ένα ευαίσθητο στρώμα ευπαθές στη διάβρωση. Συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.7.1. το ανθρακικό ασβέστιο που σχηματίζεται σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση αντιδρά με το διοξείδιο του θείου και παράγεται γύψος, με τα γνωστά μειονεκτήματα (βλ. § 2.7.1.)

3.3.3.3: Υδροξείδιο του βαρίου.

Το υδροξείδιο του βαρίου είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται από πολύ παλιά. Χημικά τα μίγματα βαρίου και ασβεστίου έχουν πολλά όμοια χαρακτηριστικά με βασική διαφορά την αδιαλυτότητα του θεικού βαρίου σε σχέση με τη σχετική διαλυτότητα του θεικού ασβεστίου στο νερό. Έτσι, λοιπόν, οι επικαλύψεις με υδροξείδιο του βαρίου έχουν κάποια πιθανά αποτελέσματα χωρίς να είναι πάντα ξεκάθαρα, όπως: α) μετατρέπουν το θεικό ασβέστιο σε θεικό βάριο και με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η διάβρωση λόγω της διάλυσης ή της κρυστάλλωσης του θεικού ασβεστίου, β) μετά τη διάλυση του διοξειδίου του άνθρακα σε υγρό υπό πίεση εναποτίθεται ένα στρώμα ανθρακικού βαρίου το οποίο είναι περισσότερο ανθεκτικό από το ανθρακικό ασβέστιο στην όξινη βροχή και γ) σταθεροποιούν το λίθο μέσω του σχηματισμού στερεών διαλυμάτων από ανθρακικό βάριο ή ασβέστιο.

3.3.3.4: Οργανικά πολυμερή.

Τα οργανικά πολυμερή έχουν ευρεία χρήση. Μπορεί να βρίσκονται σε φυσικά μίγματα όπως το λινέλαιο ή το λάδι από κάκτο ή να είναι συνθετικά. Χρησιμοποιούνται από ερευνητές κυρίως λόγω της διαθεσιμότητάς τους και όχι λόγω προκαθορισμένων ιδιοτήτων, δηλαδή η χρήση τους είναι εμπειρική.

Ίσως κάποιος να αμφισβητήσει την αποτελεσματικότητά τους λόγω του τυχαίου τρόπου επιλογής τους. Όμως, δε θα πρέπει να ξεχνάμε ότι οι γνώσεις μας είναι ακόμα

περιορισμένες όσον αφορά τα στάδια της διάβρωσης οπότε γίνεται επιτρεπτή κάθε είδους προσπάθεια επίλυσης του προβλήματος μέσω της εμπειρίας.

Η πλειοψηφία των ερευνητών πιστεύουν ότι οι λίθοι χρειάζεται να «αναπνέουν». Με άλλα λόγια, οι λίθοι πρέπει να παραμένουν διαπερατοί για την εξάτμιση του νερού έτσι, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία υγρασίας (που συνεπάγεται πίεση διάτμησης και μεταφορά αλάτων) μεταξύ της ζώνης που έχει γίνει επικάλυψη και της ζώνης που ακολουθεί. Προς το παρόν, έχει αποδειχθεί ότι με τα οργανικά πολυμερή οι λίθοι συνεχίζουν να παραμένουν σχεδόν το ίδιο διαπερατοί.

Οι γνώσεις είναι περιορισμένες όσον αφορά τους δεσμούς που δημιουργούνται – αν δημιουργούνται – μεταξύ του στερεωτή και του υποστρώματος. Για παράδειγμα, είναι κοινώς αποδεκτό ότι τα σιλάνια* αρχικά δημιουργούν δεσμούς με το υδροξύλιο Si-OH στην επιφάνεια αλλά στη συνέχεια αδυνατούν να δημιουργήσουν δεσμούς με τον ασβεστόλιθο. Βέβαια το ότι δε δημιουργούνται δεσμοί δε σημαίνει αποτυχία από τη στιγμή που ακόμα και μια περιοχή χωρίς δεσμούς μπορεί να έχει αντοχή.

Επίσης, μπορεί σήμερα οι γνώσεις να μην είναι περιορισμένες όσον αφορά τη μοριακή δομή των πολυμερών, όπως το πως επηρεάζει το πολυμερές η παρουσία νερού, διαλυτών, αλάτων ή κάποιων ορυκτών και το ποια είναι η επίδραση αυτών στην αντοχή του πολυμερούς, όμως θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα παραπάνω εξαρτώνται από το υπόστρωμα στο οποίο εφαρμόζονται κάθε φορά, δηλαδή από το λίθο.

3.3.3.5: Σιλάνια (Si-H).

Τα σιλάνια, δηλαδή οι ενώσεις με δεσμούς Si-H, είναι τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα υλικά στερέωσης τα τελευταία είκοσι χρόνια. Τα σιλάνια υδρολύονται από το νερό, ακολουθεί πολυμερισμός μέσω μιας αντίδρασης συμπύκνωσης όπου τελικό προϊόν είναι ένα πολυμερές πυριτίου. Το νερό της υδρόλυσης μπορεί να προέρχεται από την ατμόσφαιρα, από το λίθο ή να προστίθεται ως επιπλέον συστατικό. Στην τελευταία περίπτωση, ίσως να είναι απαραίτητος ένας

*ενώσεις με δεσμό Si-H.

διαλύτης έτσι, ώστε να κάνει το μίγμα αναμίξιμο. Επίσης, ίσως προστίθεται και καταλύτης συνήθως με τη μορφή μιας οργανοκασσιτερικής ή μολυβδούχας ενώσεως. Η αντίδραση της συμπύκνωσης και συχνά η υδρόλυση πραγματοποιούνται αφού η επικάλυψη έχει απορροφηθεί από το λίθο. Τελικά, τα πολυμερές προϊόν προσδίδει την απαιτούμενη αντοχή στο λίθο. Τα πιο γνωστά σιλάνια είναι το methyltrimethoxysilane (MTMOS) και το tetraethoxysilane (TEOS) κυρίως λόγω της εμπορικής διαθεσιμότητας τους.

3.3.3.6: Εποξύ-ομάδες.



Οι εποξύ – ρητίνες στο παρελθόν δε θεωρούνταν καλά υλικά στερέωσης. Από πολλούς θεωρούνταν παχύρρευστες, εύθραυστες και υπερβολικά κολλώδεις σε ορισμένες περιπτώσεις. Δεν είναι όμως σωστό να θεωρηθούν και εντελώς απορριπτέες. Πάντως έχουν χρησιμοποιηθεί σε σύγχρονες μελέτες σε μικρά αντικείμενα και μεγάλες προσμίξεις. Η επιλογή του διαλύτη, τα μέσα εφαρμογής και οι διαδικασίες μετά την εφαρμογή είναι σημαντικοί παράγοντες αποτελεσματικότητας. Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί η αλλαγή χρώματος που προκαλούν (κιτρινίζουν), η οποία συμβαίνει γιατί προσβάλλονται οι ακρυλικοί δεσμοί από την υπερϊώδης ακτινοβολία.

3.3.3.7: Ακρυλικά.

Παρόλο που ο επιτόπου πολυμερισμός πολλών πολυμερών έχει τους υποστηρικτές του, η υψηλή ακαμψία των ακρυλικών έχει ως αποτέλεσμα να μη θεωρούνται αποτελεσματικά. Επιπλέον, παρουσιάζουν, για τους ίδιους λόγους και τα ακρυλικά, όπως και οι εποξύ – ρητίνες, το πρόβλημα αλλαγής του χρώματος (κιτρινίζουν).

3.3.3.8: Άλλα υλικά.

Σε σύγχρονες μελέτες έχουν χρησιμοποιηθεί ισοκυανίδια, πολυουραιθάνια και πολυουρίδια από το 1990 και μετά.

3.3.3.9: Γαλακτώματα.

Συχνά οι οργανικοί στερεωτές στηρίζονται στην έλλειψη της πτητικότητας των προϊόντων ή των διαλυτών κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης. Κάτι τέτοιο όμως κάνει την εφαρμογή τους αδύνατη σε ζεστά κλίματα ενώ ταυτόχρονα ας μην ξεχνάμε ότι η χρήση τους μπορεί να προκαλέσει προβλήματα τόσο στον συντηρητή όσο και στο γύρω περιβάλλον. Σήμερα, έχουν αρχίσει να γίνονται έρευνες όσον αφορά την εφαρμογή υδατικών γαλακτωμάτων όσον αφορά τη χρήση τους ως υλικά στερέωσης ή ως επιφανειακής επίστρωσης υλικά, μια που όταν ο διαλύτης είναι το ύδωρ τότε αποφεύγονται οι δυσμενείς τοξικές επιδράσεις.

3.3.4: Υλικά επιφανειακής επίστρωσης.

3.3.4.1: Γενικά.

Κατά τις δεκαετίες '70 και '80 οι ερευνητές προσπαθούσαν να βρουν ένα υλικό που τόσο να στερεώνει όσο και να προστατεύει. Ωστόσο, σήμερα αυτού του είδους οι αστοχίες έχουν εγκαταλειφθεί και όλοι παραδέχονται την ανάγκη δύο διαφορετικών υλικών όπου το ένα θα στερεώνει και τα άλλο θα προστατεύει.

Στόχος των ερευνητών είναι να δημιουργήσουν ανανεώσιμα προστατευτικά υλικά τα οποία θα ξαναχρησιμοποιούνται κατά τακτά χρονικά διαστήματα με την ελπίδα ότι ο στερεωτής που χρησιμοποιήθηκε κατ' επανάληψη θα διατηρείται για περισσότερο χρονικό διάστημα.

Άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι μπορούν να κατασκευαστούν προστατευτικά υλικά τα οποία να αρκούν για τη λύση του προβλήματος της διάβρωσης χωρίς να είναι απαραίτητα η χρήση στερεωτών. Μάλιστα, υπάρχουν περιπτώσεις που κάτι τέτοιο έχει επιτευχθεί – για παράδειγμα, σε πυκνούς και αδιάβροχους λίθους.

3.3.4.2: Απωθητικά ύδατος.

Η βασική ιδιότητα που απαιτείται για ένα αποδοτικό υλικό επίστρωσης είναι η απώθηση του ύδατος. Η λογική αυτού του επιχειρήματος είναι απλή: από τη στιγμή που το νερό είναι υπεύθυνο για τις περισσότερες μορφές της διάβρωσης των λίθων, μια επικάλυψη που θα αποτρέπει την είσοδο του νερού θα βοηθήσει στη μείωση της

διάβρωσης. Επίσης, μια άλλη σημαντική ιδιότητα είναι να αποτρέπει το συνεχές λέκιασμα των λίθων αν και κάτι τέτοιο δε θεωρείται από όλους απαραίτητο.

Η απώθηση του νερού μπορεί να επιτευχθεί με αλκοξυσιλάνια, σιλικόνες και φθοριοπολυμερή. Τα τελευταία, παρόλο που έχουν καλή εφαρμογή, δεν έχουν τη δυνατότητα αντίδρασης με τα συστατικά του λίθου ώστε να διευκολύνεται η μακρά διάρκεια τους στην επιφάνεια, δηλαδή δυσκολεύεται η εναπόθεση τους στο λίθο. Πρόσφατα, όμως, έχουν κατασκευαστεί φθοριοπολυμερή στα οποία έχουν εισαχθεί πολλές ομάδες, όπως είναι οι οξαλομάδες και οι οποίες βοηθούν τη σύνδεση του πολυμερούς με το λίθο. Η σύνδεση του νέου τύπου φθοριοπολυμερούς με το λίθο και άρα η παραμονή αυτού στο υπόστρωμα, επιτυγχάνεται με τη δημιουργία δυνάμεων Wan de Walls ή ετεροπολικών δεσμών μεταξύ των συστατικών του λίθου και των νεοεισαχθέντων ομάδων (π.χ. οξαλομάδων).

3.3.4.3: Γαλακτώματα.

Τα υδατικά γαλακτώματα έχουν μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Παραδείγματα αποτελούν τα ακρυλικά υλικά και οι σιλικόνες. Η απόδοσή τους εξαρτάται από το λίθο, αλλά γενικότερα είναι υλικά που αφήνουν υποσχέσεις για το μέλλον.

3.3.4.4: Υλικά που εμποδίζουν τη διάβρωση από τη μόλυνση του αέρα.

Επιστρώσεις που απωθούν το ύδωρ, δυστυχώς όμως ταυτόχρονα εμποδίζουν και την εξάτμιση αυτού. Επιπλέον, πολλά υλικά επίστρωσης είναι διαπερατά σε επιβλαβή αέρια, όπως το διοξείδιο του θείου. Για παράδειγμα, ερευνητές έχουν αποδείξει ότι σχηματίζεται θειικό ασβέστιο στην επιφάνεια ασβεστολιθικών δειγμάτων, τα οποία εκτέθηκαν σε διοξείδιο του θείου μετά την επικάλυψή τους από σιλικονούχα ρητίνη. Ωστόσο, άλλοι ερευνητές έχουν επικεντρώσει τη μελέτη τους στη δημιουργία πολυμερικών μεμβρανών που είναι διαπερατές από κάποια αέρια και όχι από κάποια άλλα. Για παράδειγμα, είναι δυνατόν να γίνει εναπόθεση στην επιφάνεια ενός λίθου, μιας μεμβράνης η οποία είναι διαπερατή στην εξάτμιση του νερού αλλά όχι από το διοξείδιο του θείου. Επίσης, είναι δυνατόν να γίνει εναπόθεση κατευθυνόμενων μεμβρανών, οι οποίες είναι περισσότερο διαπερατές από μια κατεύθυνση σε σχέση με την άλλη. Οι μεμβράνες μπορούν να εναποτεθούν με τη χρήση διαλύματος. Ας

σημειωθεί, πάντως, ότι χρειάζεται να διερευνηθεί διεξοδικότερα η τεχνολογία αυτή όταν μεταφέρεται από τις ιδανικές συνθήκες ενός εργαστηρίου στις πραγματικές συνθήκες στις οποίες βρίσκεται η επιφάνεια ενός μνημείου.

3.3.4.5: Αναστολείς αντιδράσεων.

Μελετητές έχουν ερευνήσει την πιθανότητα της επικάλυψης των λίθινων επιφανειών με μίγματα που παρεμποδίζουν την μετατροπή του CaCO_3 σε CaSO_4 . Τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά ενώ προτείνουν ότι η χρήση τέτοιων μιγμάτων ως εναρκτήρια ίσως παρατείνουν την αποδοτικότητα σιλικονούχων επικαλύψεων.

3.3.4.6: Παρεμποδιστές ανάπτυξης κρυστάλλων.

Ένας άλλος τρόπος επιφανειακής επικάλυψης είναι η χρήση μιγμάτων που παρεμποδίζουν την ανάπτυξη κρυστάλλων άλατος. Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφορες εφαρμογές, κρίνεται όμως απαραίτητη η επιπλέον διερεύνηση.

3.3.4.7: Σχηματισμός οξαλικών ιόντων.

Έχει προταθεί η χρήση οξαλυλίου του αμμωνίου για την παραγωγή λεπτού υμενίου από οξαλύλιο του άνθρακα σε ασβεστολιθικές επιφάνειες, όπως είναι οι βαμμένοι τοίχοι. Τόσο το ανθρακικό ασβέστιο όσο και το θειικό ασβέστιο αντιδρά με ένα κατάπλασμα που περιείχε διάλυμα του οξαλικού του αμμωνίου για την παραγωγή ενός συνεκτικού υμενίου με αναλλοίωτες οπτικές και υδροφιλικές ιδιότητες.

3.3.4.8: CaO.

Μια άλλη μέθοδος επικάλυψης είναι η χρήση ενός πολύ λεπτού στρώματος CaO και ενός συσσωματώματος που χώνεται σταθερά δια της τριβής στα επιφανειακά στρώματα του λίθου. Η επικάλυψη αυτή έχει ως στόχο να προστατεύει το λίθο γι' αυτό και όπου κρίνεται απαραίτητο είναι δυνατόν να γίνει και δεύτερη επικάλυψη.

3.3.4.9: Κολλοειδής πυριτία (SiO_2).

Ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει λύμα* από κολλοειδής πυριτία η οποία εναποθέτει μόρια πυριτίας μέσα στους εξωτερικούς πόρους του λίθου. Η επικαλυμμένη επιφάνεια είναι υδροφιλική αλλά η διαπέραση μορίων νερού από τους πόρους παρεμποδίζεται από την παρουσία των μορίων της λύμα. Χρειάζεται επιπλέον έρευνα.

3.3.4.10: Ημιαγωγοί.

Ο έλληνας ερευνητής Σκουλικίδης υποστηρίζει ότι ο μηχανισμός της δημιουργίας θεικών αλάτων στα μάρμαρα μοιάζει με αυτόν της γαλβανικής διάβρωσης των μετάλλων. Έτσι, χρησιμοποιώντας ως βάση ένα διαβρωμένο μοντέλο δημιούργησε ένα υλικό επίστρωσης n-ημιαγωγού με χρωστικές ουσίες, όπως Fe_2O_3 , TiO_3 και Al_2O_3 . Είναι παραδεκτό ότι αυτό το υλικό όχι μόνο προστατεύει και δίνει μια τεχνητή πατίνα, αλλά ταυτόχρονα οι χρωστικές του ουσίες προστατεύουν το πολυμερές συνδετικό υλικό από την υπεριώδη αποικοδόμηση.

3.3.4.11: Βιοκτόνα.

Υλικά επικάλυψης που σκοτώνουν τους βιολογικούς οργανισμούς, και αν είναι δυνατόν παρεμποδίζουν την εκ νέου ανάπτυξή τους, χρησιμοποιούνται από το παρελθόν. Τα υλικά αυτά ονομάζονται βιοκτόνα και πρέπει να ικανοποιούν ορισμένα κριτήρια, όχι μόνο εντός των εργαστηριακών χώρων, αλλά και στο εξωτερικό περιβάλλον, όπου η υγρασία πυροδοτεί τη συνεχή ανάπτυξη των οργανισμών. Έτσι, τα βιοκτόνα δεν πρέπει μόνο να σκοτώνουν τους οργανισμούς αλλά επιπλέον θα πρέπει να μην επιτρέπουν την ανάπτυξη νέων στελεχών. Δε θα πρέπει να είναι επιβλαβής στο λίθο στον οποίο εφαρμόζονται, αλλά επιπλέον δε θα πρέπει να αλλάζουν την εμφάνισή του. Δε θα πρέπει να ξεπλένονται από τη βροχή ή να καταστρέφονται από την υπεριώδη ακτινοβολία. Δε θα πρέπει να προκαλούν βλάβες στην υγεία του χρήστη αλλά ούτε θα πρέπει να μολύνουν το περιβάλλον. Το τελευταίο κριτήριο τα τελευταία χρόνια θεωρείται το σημαντικότερο γι' αυτό και εφαρμόζονται νόμοι για την ικανοποίησή του.

*κολλοειδές στο οποίο μικρά στερεά σωματίδια αιωρούνται σε υγρή συνεχή φάση.

Η σημερινή έρευνα που αφορά βιοκτόνα ασχολείται με τα φύκια, τις λειχήνες αλλά και μεγαλύτερα φυτά, όπως αγριόχορτα, βρύα και κισσούς. Κάποιες από τις μελέτες είναι μόνο εργαστηριακές ενώ κάποιες άλλες έχουν εφαρμοστεί και σε πραγματικές συνθήκες. Οι μελέτες σε πραγματικές συνθήκες τονίζουν την ανάγκη για συνεχή παρακολούθηση και επικάλυψη. Συνήθως τα βιοκτόνα εφαρμόζονται με βούρτσες, με σπρέι ή και κάποιες φορές με καπνισμό.

3.3.4.12: Κριτήρια επιτυχίας υλικών επιφανειακής επίστρωσης και μέθοδοι για τον έλεγχό τους.

Γενικότερα, τα κριτήρια⁷ που πρέπει να ικανοποιεί μια επιφανειακή επίστρωση για να κριθεί ικανοποιητική είναι τα εξής:

- 1) Η επικάλυψη θα πρέπει να είναι συμβατή με τον τύπο του λίθου.
- 2) Η επικάλυψη θα πρέπει να έχει καλή προσρόφηση (w). Απαιτείται⁸ $w_{\text{επικ.}} \leq w_{\text{μη επικ.}}$. Η προτεινόμενη μέθοδος ελέγχου είναι η DIN 52 617.
- 3) Η επικάλυψη θα πρέπει να καταφέρνει να διεισδύει τουλάχιστον μέχρι τα 25mm ή μέχρι το βάθος που παρατηρείται διάβρωση. Γενικότερα το βάθος διείσδυσης εξαρτάται από τον συντελεστή προσρόφησης του δείγματος.
- 4) Η επικάλυψη θα πρέπει να έχει μικρό ιζώδες, μέτρια επιφανειακή τάση, μικρό μοριακό βάρος, μικρή αντιδραστικότητα για τις πρώτες ώρες μετά τη χρήση της. Οι παραπάνω παράγοντες αυξάνουν τη διεισδυτικότητα της επικάλυψης στο λίθο, παρόλο που υλικά με πολύ μικρό μοριακό βάρος μπορεί να επιστρέφουν ξανά στην επιφάνεια καθώς εξατμίζεται ο διαλύτης.
- 5) Η επικάλυψη θα πρέπει να έχει αντοχή στις μεγάλες εναλλαγές της θερμοκρασίας κυρίως όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε προσόψεις ή εξωτερικές επιφάνειες. Ταυτόχρονα, δε θα πρέπει να προκαλεί αλλαγή στον συντελεστή θερμικής διαστολής του λίθου.
- 6) Η επικάλυψη δε θα πρέπει να μειώνει σημαντικά το πορώδες ή να εμποδίζει τη μεταφορά υγρασίας μέσα στο λίθο (B). Απαιτείται $B_{\text{επικ.}} \leq B_{\text{μη επικ.}}$. Η προτεινόμενη μέθοδος ελέγχου του συντελεστή υδατοδιαπερατότητας είναι η DIN 52 617.
- 7) Η επικάλυψη δε θα πρέπει να αλλάζει το πορώδες με τέτοιο τρόπο που να κάνει το λίθο ευάλωτο σε ζημιές που προκαλούνται από τη συνεχή πήξη και

τήξη του νερού που βρίσκεται μέσα στους πόρους όταν επικρατούν θερμοκρασίες γύρω στους 0°C.

- 8) Η επικάλυψη όταν εφαρμόζεται σε έναν διαβρωμένο λίθο θα πρέπει να τον αλλάζει σε τέτοιο βαθμό που οι φυσικές ιδιότητες του επικαλυμμένου λίθου να ομοιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο με εκείνες που είχε ο λίθος πριν τη διάβρωση (σκληρότητα, πορώδες, κ.α.).
- 9) Η επικάλυψη δε θα πρέπει να προκαλεί αλλαγές χρώματος ή αλλαγές στην αντανakλαστικότητα ή στην στιλπνότητα της επιφάνειας του λίθου και ταυτόχρονα δε θα πρέπει να αποχρωματίζεται με την πάροδο του χρόνου.
- 10) Η επικάλυψη δε θα πρέπει να διαβρώνεται εύκολα από τα άλατα, την όξινη βροχή, την ατμοσφαιρική ρύπανση και τους μολυντές ή τους βιολογικούς οργανισμούς.
- 11) Η επικάλυψη θα πρέπει να γηράσκει με τον ίδιο ρυθμό που γηράσκει και ο λίθος.
- 12) Η επικάλυψη θα πρέπει να έχει μικρή περιεκτικότητα σε διαλύτη για λόγους υγείας και οικολογικής παιδείας.
- 13) Η επικάλυψη δε θα πρέπει να προκαλεί διόγκωση στο δείγμα λόγω απορρόφησης ύδατος.
- 14) Η επικάλυψη δε θα πρέπει να μειώνει το ρυθμό ξήρανσης του λίθου μετά από έντονα φαινόμενα υγρασίας (βροχή). Επιτρεπτός ρυθμός θεωρείται $t_{\text{μετά την επικάλυψη}} \leq 1,2 \cdot t_{\text{πριν την επικάλυψη}}$.
- 15) Η επικάλυψη δε θα πρέπει να αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας E του δείγματος. Επιτρεπτά όρια θεωρούνται τα $E_{\text{επικαλ. λίθου}} \leq 2,0 \cdot E_{\text{μη επικαλ. λίθου}}$.
- 16) Η επικάλυψη θα πρέπει να έχει καλή συνοχή και να σχηματίζει γέφυρες μεταξύ των κόκκων του λίθου. Έλεγχος μπορεί να γίνει με τη μέθοδο SEM.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Εκτιμώντας την αποτελεσματικότητα των επικαλύψεων.

4.1: Εισαγωγή.

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται μια εκτίμηση των επικαλύψεων που χρησιμοποιούνται για τη μείωση ή τη διακοπή της διάβρωσης. Δεν αναφέρονται σχόλια για την εκτίμηση των μεθόδων καθαρισμού και αφαλάτωσης ή για τα βιοκτόνα.

Κάποιος ίσως πιστεύει ότι η πιο πρακτική προσέγγιση του θέματος θα είναι να γίνει η επικάλυψη και στη συνέχεια να ελέγξει αν είναι αποτελεσματική. Υπάρχουν όμως αρκετά ερωτήματα που πρέπει να λάβει κανείς υπόψη του, όπως:

1. Πώς μπορεί να είναι σίγουρος κανείς ότι έχει αποτελέσματα;
2. Τι ακριβώς σημαίνει ότι μια επικάλυψη είναι αποτελεσματική;
3. Πόσο καιρό χρειάζεται να αφήνουμε μια επικάλυψη;
4. Μπορεί να επιταχυνθεί η διαδικασία;
5. Η επικάλυψη θα είναι αποτελεσματική επ' αόριστον;
6. Η επικάλυψη θα είναι αποτελεσματική σε κάποιον άλλον λίθο ή σε διαφορετικό περιβάλλον;
7. Τι συμβαίνει με τα υπόλοιπα υλικά επικάλυψης που βγαίνουν στο εμπόριο καθώς ο ερευνητής αξιολογεί τα αποτελέσματα της μακροχρόνιας επικάλυψής του;

Ο Price το 1982, ερευνητές σε διάφορα συνέδρια, όπως το «Decay and Stone Conservation» αλλά και πολλά άρθρα ασχολούνται με την έκδοση μιας στρατηγικής προσέγγισης για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Είναι σημαντικό να θυμάται κανείς ότι δεν είναι ανεκτή η περίπτωση λάθους. Χρειάζεται ταχύτητα για την επινόηση υπεύθυνων προγραμμάτων για τη συντήρηση των μνημείων τα οποία διαβρώνονται με ταχύτατους ρυθμούς. Ταυτόχρονα, όμως, δεν πρέπει να γίνονται βιαστικές ενέργειες εφαρμόζοντας λάθος επικαλύψεις γιατί μπορεί να οδηγήσουν σε χειροτέρευση της κατάστασης.

Πολλοί ερευνητές έχουν επινοήσει τις δικές τους προσεγγίσεις για την αξιολόγηση των επικαλύψεων χρησιμοποιώντας μια ποικιλία δοκιμών. Κάτι τέτοιο είναι

ταυτόχρονα αναπόφευκτο και κατανοητό από τη στιγμή που στους ερευνητές είναι περιορισμένος ο αριθμός των τεχνικών που τους είναι διαθέσιμος. Από την άλλη, υπάρχει το πλεονέκτημα ότι τέτοιου είδους προσεγγίσεις ταιριάζουν απόλυτα στο συγκεκριμένο δοκίμιο και περιβάλλον. Φυσικά είναι παράλογο να νομίζει κανείς ότι μία και μόνο διαδικασία θα μπορούσε να ταιριάζει σε όλες τις περιπτώσεις. Ωστόσο, είναι αρκετά δύσκολη η σύγκριση των αποτελεσμάτων δύο ερευνητών γι' αυτό και υπάρχει η ανάγκη ύπαρξης προτύπου.

Είναι βολικός ο διαχωρισμός των διαδικασιών εκτίμησης σε δύο κατηγορίες :α) αυτές που χαρακτηρίζουν το λίθο αμέσως μετά την επικάλυψη και β) αυτές που ασχολούνται με τη μελέτη της μακροχρόνιας απόδοσης της επικάλυψης.

4.2: Χαρακτηρίζοντας τον επικαλυμμένο λίθο.

4.2.1: Γενικά.

Υπάρχουν κάποιες ιδιότητες που βοηθούν στο σχηματισμό μιας γενικής εικόνας όσον αφορά το λίθο με την επικάλυψη, παρόλο που αυτές ίσως να μη δίνουν κάποιες άμεσες ενδείξεις για την αποτελεσματικότητα της επικάλυψης. Τέτοιες ιδιότητες είναι το πορώδες και η κατανομή των πόρων ανάλογα με το μέγεθος, την εμφάνιση και το βάθος διείσδυσης. Ωστόσο, η πλειοψηφία των δοκιμών αφορούν τη μέτρηση ιδιοτήτων, οι οποίες είναι γνωστό ότι μεταβάλλονται καθώς ο λίθος διαβρώνεται ή την εκτίμηση του βαθμού αποτελεσματικότητας της επικάλυψης.

4.2.2: Ιδιότητες που μεταβάλλονται με τη διάβρωση.

Υπάρχει μια πλειάδα δοκιμών που γίνονται για να μετρηθεί η έκταση της διάβρωσης ενός λίθου. Προφανώς, αυτές οι δοκιμές μπορούν να εφαρμοστούν και σε λίθους με επικάλυψη με στόχο να καθοριστεί αν υπήρξε κάποια βελτίωση ή όχι. Τέτοιες δοκιμές μπορεί να αφορούν την επιφανειακή σκληρότητα, την επιφανειακή κατανομή, την αντοχή, την ταχύτητα υπερηχητικού παλμού ή την ακουστική εκπομπή. Πάντως, αν θεωρείται δύσκολο να αξιολογηθεί η έκταση της διάβρωσης σε ένα λίθο, τότε είναι δύο φορές πιο δύσκολη η αξιολόγηση ενός επικαλυμμένου λίθου.

4.2.3: Αντικειμενικού σκοποί.

Κάποιες δόκιμες σχεδιάστηκαν για να αξιολογήσουν αν οι επικαλύψεις καταφέρνουν να φτάνουν στους αντικειμενικούς τους σκοπούς. Για παράδειγμα, αν μια επικάλυψη σχεδιάστηκε για να απωθεί το νερό τότε κρίνονται κατάλληλες οι μετρήσεις που αφορούν τη γωνία επαφής και την απορροφητικότητα του νερού. Εάν η επικάλυψη σχεδιάστηκε για να προστατεύει το λίθο από την όξινη βροχή, τότε είναι απαραίτητες μετρήσεις που αφορούν την απώλεια βάρους και τον σχηματισμό αλάτων. Το λογικό συμπέρασμα, σύμφωνα με τα παραπάνω, θα ήταν να καθοριστεί μια ομάδα κριτηρίων τα οποία οποιαδήποτε επικάλυψη θα πρέπει να ικανοποιεί. Κάτι τέτοιο όμως είναι πολύ δύσκολο να γίνει.

Επίσης, θα πρέπει να υπάρχει μεγάλη προσοχή όσον αφορά δοκιμές που χρησιμοποιούνται πρωταρχικά για μη επικαλυμμένους λίθους. Για παράδειγμα, μια δοκιμή κρυστάλλωσης βασίζεται στην απορρόφηση διαλύματος θεικού νατρίου. Ταυτόχρονα, όμως χρησιμοποιείται και για την αύξηση της αντίστασης του λίθου στη φθορά από τα άλατα. Ωστόσο, μια τέτοιου είδους δοκιμή δε θα πρέπει να εφαρμόζεται σε ένα λίθο που έχει επικαλυφθεί με ένα υλικό που απωθεί το νερό και αυτό γιατί η άριστη απόδοση της δοκιμής δε θα σημαίνει αυτόματα και αύξηση της αντοχής στη δημιουργία αλάτων. Μπορεί πολύ απλά να σημαίνει ότι το υλικό απόθεσης του νερού εμπόδισε την αρχική προσπάθεια εισαγωγής αλάτων.

4.2.4: Πρότυπες μέθοδοι.

Ο καθορισμός πρότυπων μεθόδων είναι πολύ σημαντικός όσον αφορά τη σύγκριση αποτελεσμάτων διαφορετικών εργαστηρίων. Ακόμα και η φαινομενικά απλή ιδιότητα της απόθησης του νερού μπορεί να δώσει διαφορετικά αποτελέσματα όταν χρησιμοποιούνται διαφορετικές τεχνικές. Ο καθορισμός προτύπων είναι ο αντικειμενικός σκοπός τόσο πολλών εθνικών όσο και παγκόσμιων επιτροπών.

4.3: Μακροχρόνια απόδοση.

4.3.1: Γενικά.

Είναι άλλο πράγμα να βρίσκει κανείς μια επικάλυψη που να ανταποκρίνεται στο παρόν και στο κοντινό μέλλον και άλλο να είναι σίγουρος ότι θα διατηρήσει την αποτελεσματικότητά της χρόνο με το χρόνο καθώς θα είναι εκτεθειμένη σε διάφορες καιρικές συνθήκες.

Οι δοκιμές σε φυσικές συνθήκες αποτελούν τις μοναδικές πραγματικές δοκιμές. Μπορούν να εφαρμόζονται επί τόπου σε μνημεία ή σε μικρά τμήματα λίθων, τα οποία μπορούν να μεταφερθούν σε εργαστηριακούς χώρους κατά διαστήματα. Όπως και να γίνει, οι δοκιμές μπορούν να παρέχουν πληροφορία μόνο σε ένα περιορισμένο αριθμό λίθων, επικαλύψεων και περιβαλλοντικών συνθηκών και μπορεί να περάσουν χρόνια πριν αποκτήσουμε αξιόλογες πληροφορίες. Ταυτόχρονα, όμως θα εμφανίζονται και νέα είδη επικαλύψεων, ενώ θα είναι δυνατόν εξωτερικά όλα να δείχνουν άριστα, αλλά στα εσωτερικά στρώματα τα αποτελέσματα να είναι απογοητευτικά.

Σήμερα χρησιμοποιούνται συσκευές τεχνητής γήρανσης, αλλά και κλιματικές κάμερες που επιταχύνουν τη φθορά πειραματικά έτσι, ώστε να μπορεί να μελετηθεί η μελλοντική συμπεριφορά των επικαλύψεων. Μπορεί, όμως, να είναι κανείς σίγουρος για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων αυτής της μεθόδου; Ποιος είναι ο παράγοντας με τον οποίο αυξάνουν το ρυθμό της φθοράς σε κάθε περίπτωση; Τίποτα δεν μπορεί να αναπαράγει με σιγουριά το περιβάλλον. Γι' αυτό προτείνεται για μεθόδους σε δοκίμια που έχουν αποδείξει την αποτελεσματικότητά τους και ύστερα από τεχνητή γήρανση, να εφαρμόζονται και σε δοκίμια που θα εκθέτονται για μεγάλο χρονικό διάστημα σε πραγματικές συνθήκες περιβάλλοντος.

4.3.2: Τεκμηρίωση επιτόπιων δοκιμών.

Υπάρχει η τάση ερευνητές να εφαρμόζουν επιτόπιες δοκιμές, με σκοπό την παρακολούθησή τους με την πάροδο του χρόνου και στη συνέχεια να αδιαφορούν γι' αυτές καθώς εμφανίζονται στο προσκήνιο νέες επικαλύψεις. Στην πραγματικότητα όμως υπάρχει η ανάγκη για συστηματική και μακροχρόνια παρακολούθηση των

δοκιμών. Ωστόσο, κάτι τέτοιο παρεμποδίζεται από θλιβερά ανεπαρκής ή αποτυχημένες καταγραφές.

Σήμερα η διαθεσιμότητα εξεζητημένων βάσεων δεδομένων δίνει τη δυνατότητα συγκέντρωσης καταγραφών καθώς επίσης και τη μελέτη τους από πληθώρα μελετητών. Υπάρχει, όμως, η δυσκολία όσον αφορά το είδος των συσκευών και του λογισμικού που θα χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση των πληροφοριών αυτών μιας που είναι προφανές πως όποιο είδος και να χρησιμοποιηθεί γρήγορα θα θεωρηθεί απαρχαιωμένο.

Πάντως προς το παρόν πολλά κράτη και διεθνείς οργανισμοί έχουν συσσωρεύσει έναν μεγάλο αριθμό δεδομένων μετά από έρευνες, μελέτες και εφαρμογές. Τέτοιοι διεθνείς οργανισμοί είναι η Ε.Ε., η UNESCO (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation), το UNEP (United Nations Environmental Program), το ICCROM (International Center for the Conservation of Monuments), το RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions), το ICOMOS (International Council on Monuments and Sites), το IPAC (Interactions pour le Patrimoine Architectural Communautaire), το IIC (Intern. Institut for Conservation) κ.λπ..

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Εφαρμογή τακτικών συντήρησης.

5.1: Εισαγωγή.

Η συντήρηση των μνημείων επηρεάζεται έντονα από τη μόδα της κάθε εποχής. Για παράδειγμα, στην Αγγλία πριν εκατό χρόνια ήταν της μόδας να αντικαθιστώνται τα διαβρωμένα γλυπτά από αντιγραφές. Η σημερινή φιλοσοφία είναι να διατηρούνται τα μνημεία στην παρούσα τους μορφή, δηλαδή να διατηρούνται τα αυθεντικά υλικά και να εμποδίζεται η περαιτέρω διάβρωση όσο το δυνατόν περισσότερο. Τέλος, στην Ανατολή η μόδα προστάζει να γίνονται περισσότερες προσπάθειες για τη διατήρηση της λειτουργικότητας ενός μνημείου, παρά για τη διατήρηση των υλικών από τα οποία έχει δομηθεί.

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες να κωδικοποιηθούν κάποιες αρχές συντήρησης χωρίς ακόμα να υπάρχει τελικό αποτέλεσμα. Προς το παρόν ως βασικότερες αρχές συντήρησης θεωρούνται ότι είναι:

α)Οι βελτιωμένες⁹ αρχές της Χάρτας της Βενετίας (1964) και οι επεκτάσεις της:

- Ευρωπαϊκή Σύμβαση για την προστασία της Αρχαιολογικής Κληρονομιάς, Λονδίνο (1969).
- Σύμβαση για την Προστασία της Παγκόσμιας Πολιτιστικής Κληρονομιάς, Παρίσι (1972).
- Σύμβαση Άμστερνταμ (1975).
- Vth σύσκεψη ICOMOS, Ρώμη (1981 – 1982).

β)Οι θερμοδυναμικές αρχές – χημική θερμοδυναμική – που είναι απαραίτητο να ικανοποιούνται.

γ)Οι κινητικές αρχές – χημική κινητική – που είναι απαραίτητο να ικανοποιούνται.

δ)Ομοιότητα των χαρακτηριστικών του υπό στερέωση αντικειμένου (λίθος, μέταλλο, ύφασμα, χαρτί,...) με το στερεωτικό υλικό.

ε)Αποφυγή εμπειρικών ενεργειών.

στ)Σεβασμός προς τις διάφορες επιστήμες και ειδικότητες από τους ίδιους τους ερευνητές. Ένας καλός συντηρητής δε σημαίνει ότι γίνεται αυτόματα και καλός χημικός και το αντίστροφο. Γι' αυτό και θα πρέπει να αποφεύγεται από τους εμπλεκόμενους η ενασχόληση με θέματα που δεν ανήκουν στο αντικείμενο της δουλειάς τους.

Ιστορικά έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια για να τεθούν κάποια όρια και κάποιες αρχές όσον αφορά την αναστήλωση, την αποκατάσταση και τη συντήρηση των μνημείων. Κάνοντας μια ιστορική αναδρομή έχουμε:

- (1882) Η Σύμβαση για την Προστασία των Αρχαίων μνημείων (Protection Act for Ancient Monuments).
- (1913) Η Σύμβαση για την Στερέωση των Αρχαίων Μνημείων (Consolidation Act for Ancient Monuments).
- (1931) Η Χάρτα Αποκατάστασης (και Συντήρησης) της Αθήνας (Carta del Restauro di Atene).
- (1931) Η Ιταλική Χάρτα Αποκατάστασης (και Συντήρησης) (Carta Italiana del Restauro).
- (1953) Η Σύμβαση για τα Ιστορικά Κτίρια και Αρχαία Μνημεία (Act for Historic Buildings and Ancient Monuments).

Και ακολούθησαν:

- (1964) Οι βελτιωμένες αρχές της Χάρτας της Βενετίας και οι επεκτάσεις της.
- (1969) Η Ευρωπαϊκή Σύμβαση για την Προστασία την Αρχαιολογικής Κληρονομιάς (European Act for the Protection of Archaeological Heritage), Λονδίνο.
- (1972) Η Σύμβαση για την Προστασία της Παγκόσμιας Πολιτιστικής Κληρονομιάς (Field Monument Act), Παρίσι.
- (1975) Η Διακήρυξη του Άμστερνταμ (Amsterdam Act).
- (1979) Η Σύμβαση για Αρχαία Μνημεία και Αρχαιολογικούς Χώρους (Act for Ancient Monuments and Archaeological Sites).
- (1981 – 1982) Η Σύσκεψη ICOMOS, Ρώμη.

Πάντως, είναι αποδεκτό ότι χρειάζεται να ληφθούν υπόψη πολλοί παράγοντες, όπως: ο αρχιτέκτονας, η ιστορία του μνημείου, ο επιστήμονας, ο αρχαιολόγος, ο συντηρητής, ο ιδιοκτήτης αλλά και οι επισκέπτες όσον αφορά τη συντήρηση. Για παράδειγμα, ο επιστήμονας μπορεί να είναι σίγουρος για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου του, θα πρέπει όμως να πείσει και τους υπόλοιπους πριν εφαρμόσει την τεχνική του.

Αυτό το κεφάλαιο ασχολείται με τρεις διαφορετικές πλευρές της τακτικής συντήρησης: α) την υπεύθυνη χρήση των επιφανειακών επιστρώσεων, κολλών και στερεωτών, β) τα προβλήματα που εμφανίζονται ύστερα από πολλαπλές επικαλύψεις και γ) τον τρόπο καταγραφής των αποτελεσμάτων. Οι πλευρές αυτές επιλέχθηκαν με κριτήριο την ύπαρξη χρόνου ζωής για οποιαδήποτε επικάλυψη.

5.2: Υπεύθυνη χρήση επιφανειακών επιστρώσεων.

Εάν μια επικάλυψη δε διαρκεί για πάντα, τότε γιατί να χρησιμοποιηθεί; Όπως ήδη έχει αναφερθεί κανείς δεν μπορεί να είναι 100% σίγουρος για τα αποτελέσματα τα οποία έχει μια επικάλυψη στο μακρινό μέλλον. Άρα, ποια είναι τα κριτήρια τα οποία τίθενται για την εφαρμογή των επικαλύψεων σε ένα ιστορικό μνημείο;

Οι συντηρητές υποστηρίζουν ότι καμία επικάλυψη δε θα πρέπει να εφαρμόζεται αν δεν μπορεί να απομακρυνθεί, όταν κριθεί απαραίτητο στο μέλλον. Ωστόσο, κάτι τέτοιο ακούγεται περισσότερο ιδεαλιστικό παρά πραγματικό. Στην πράξη, είναι πολύ δύσκολό να απομακρυνθεί ακόμα και η πιο διαλυτή επικάλυψη, μια που συνήθως πρόκειται για μεγαλομόρια, τα οποία γενικότερα, δύσκολα απομακρύνονται. Γι' αυτό καλό θα ήταν να γίνει αποδεκτό ότι από τη στιγμή που εφαρμόζεται μια επικάλυψη δεν απομακρύνεται που σημαίνει ότι οι μελλοντικές γενιές θα πρέπει να ζήσουν με τις επιπτώσεις των σημερινών πράξεών μας.

Ας σημειωθεί, πάντως, ότι σήμερα ιδανικές επικαλύψεις ως στερεωτικά υλικά θεωρούνται εκείνες που δεν έχουν ως στόχο τους να αναστρέψουν την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο λίθος και να φτάσουν στην αρχική του μορφή (αντιστρεψιμότητα¹⁰), αλλά εκείνες που προσπαθούν να μιμηθούν όσο το δυνατόν περισσότερες από τις φυσικοχημικές ιδιότητες που είχε αρχικά ο μη διαβρωμένος λίθος, δηλαδή εκείνες που στοχεύουν στη φυσικοχημική συμβατότητα μεταξύ λίθου και επικάλυψης. Ωστόσο, κάποιες ιδιότητες είναι περισσότερο σημαντικές από κάποιες άλλες, γι' αυτό και δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα σε αυτές. Ορισμένες από αυτές είναι η αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό, το πορώδες, η διαπερατότητα, η θερμική διαστολή και το χρώμα. Από όλες τις επικαλύψεις που έχουν μελετηθεί, τα σιλάνια είναι τα περισσότερα υποσχόμενα χωρίς όμως να δίνουν τα ίδια

αποτελέσματα σε όλες τις περιπτώσεις. Ουσιαστικά, μετά τον πολυμερισμό των σιλανίων σχηματίζεται πυριτία, η οποία συναντάται συχνά σε πολλούς ψαμμίτες και ταυτόχρονα έχει την ικανότητα να μιμείται ικανοποιητικά τη συμπεριφορά των φυσικών λίθων.

Τι, λοιπόν, πρέπει να γίνει από τη στιγμή που τόσο η επικάλυψη όσο και η διάβρωση εάν παραμεληθεί είναι αμετάκλητες; Το δίλημμα αυτό δίνει έμφαση στην εφαρμογή της συντηρητικής διατήρησης. Τι θα γίνει όμως με τις περιπτώσεις που αυτή δεν είναι αρκετή; Τελικά, ίσως η απόφαση για τον τρόπο, το είδος και την αναγκαιότητα της επικάλυψης θα πρέπει να παίρνεται ατομικά σε κάθε περίπτωση.

Πάντως δε θα πρέπει να ξεχνάμε ότι, σε πολλές περιπτώσεις οι επιστήμονες έρχονται αντιμέτωποι με λιθοδομές που ήδη έχουν υποστεί κάποιο είδος ή είδη επικάλυψης χωρίς περισσότερες πληροφορίες. Έτσι, οδηγούμαστε στην αναγκαιότητα αντιμετώπισης προβλημάτων λόγω πολλαπλών επικαλύψεων.

5.3: Πολλαπλές επικαλύψεις.

Δυστυχώς, πολλές μελέτες βασίζονται στην υπόθεση ότι η επικάλυψη που προτείνουν θα εφαρμοστεί σε λίθους που δεν έχουν ξανάεπεξεργαστεί. Κάτι τέτοιο, όμως, συνήθως δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα.

Οποιοσδήποτε στερεωτής που τοποθετείται στους πόρους ενός λίθου αποτρέπει την εφαρμογή μια μεταγενέστερης επικάλυψης. Γι' αυτό χρειάζεται να γίνει έρευνα όσον αφορά τις φυσικές και χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στερεωτών. Για παράδειγμα, η διόγκωση των πολυμερών κάτω από την επίδραση διαλυτών είναι ένα πολύ γνωστό φαινόμενο. Παρ' όλα αυτά σπάνια δίνεται σημασία στη διόγκωση του παλαιού σταθεροποιητή όταν νέος σταθεροποιητής εφαρμόζεται. Από μια τέτοια αφελής αντιμετώπιση μπορούν να βγουν λάθος συμπεράσματα, όπως η μη αποτελεσματικότητα του δεύτερου στερεωτή. Επιπλέον, χρειάζεται να δοθεί προσοχή στο γεγονός ότι ένας δεύτερος σταθεροποιητής δε θα πρέπει να τοποθετείται με στόχο τη δημιουργία ενός συνεκτικού στρώματος στην επιφάνεια, αλλά τη δημιουργία ενός αναμιγμένου μίγματος.

5.4: Καταγραφή.

Από τη στιγμή που είναι δύσκολο να διατηρήσουμε για πάντα ένα λίθο, καλό θα είναι να γίνεται όσο το δυνατόν καλύτερη καταγραφή της κατάστασής του. Τα σχέδια και οι φωτογραφίες κατέχουν σημαντική θέση όσον αφορά την καταγραφή της κατάστασης ενός λίθου, ωστόσο σήμερα γίνονται προσπάθειες και για την ύπαρξη τρισδιάστατων καταγραφικών τεχνικών. Μια παραδοσιακή τεχνική καταγραφής είναι η χύτευση, δεν είναι όμως πάντα εφαρμόσιμη σε ευαίσθητες επιφάνειες. Γι' αυτό και αντικαθίσταται με τεχνικές που δεν έχουν να κάνουν με φυσική επαφή της επιφάνειας του λίθου.

Οι στερεοφωτογραφίες είναι γνωστές για μεγάλο διάστημα, αλλά δημιουργούν μια ψευδαίσθηση του βάθους από την οπτική γωνία. Τα φωτογράμματα* επίσης είναι χρήσιμα αλλά έχουν το ίδιο μειονέκτημα. Αντίθετα, τα ολογραφήματα δεν έχουν τέτοιο πρόβλημα αλλά έχουν το μειονέκτημα ότι δεν παρέχουν ποσοτική καταγραφή. Έτσι, ο σύγχρονος τρόπος καταγραφής είναι πλέον η σάρωση με λέιζερ.

Ο χρόνος της σάρωσης με λέιζερ εξαρτάται τόσο από το μέγεθος του αντικειμένου όσο και από την επιθυμητή ανάλυση. Για παράδειγμα, για την σάρωση ενός ανθρώπινου κεφαλιού μπορεί να χρειαστούν από τριάντα δευτερόλεπτα έως δέκα λεπτά. Το κύριο πλεονέκτημα της τεχνικής λέιζερ είναι ότι λειτουργεί με ψηφιακή καταγραφή των τριών διαστάσεων κι έτσι χρησιμοποιείται σε διάφορες περιπτώσεις. Για παράδειγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως απλό αρχείο για την παρακολούθηση της διάβρωσης με την πάροδο του χρόνου ενός αντικειμένου ή για τη δημιουργία μιας αντιγραφής.

Το μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής λέιζερ είναι ότι δεν έχει καμία φυσική επαφή με το υπό μελέτη αντικείμενο που σημαίνει ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην πιο εύθραυστη επιφάνεια. Επίσης, παρέχει στεροσκοπικές έγχρωμες εικόνες με ανάλυση γύρω στα 25μm που σημαίνει ότι είναι δυνατή η εμφάνισή τους σε μια απλή οθόνη υπολογιστή. Βέβαια, οι ανάγκες για μνήμη είναι μεγάλες, όμως, λογισμικά συμπίεσης

*το παραγόμενο ίχνος από τη σκιά αντικειμένου που τίθεται μεταξύ φωτεινής πηγής και φωτογραφικού χαρτιού.

ξεπερνούν τέτοιου είδους προβλήματα. Τέλος, μεγάλο πλεονέκτημα του λέιζερ είναι η δυνατότητα δημιουργίας αντιγράφου. Για παράδειγμα, τα αυθεντικά γλυπτά μπορούν να τοποθετούνται σε ασφαλές χώρο μέσα σε μουσεία, ενώ οι ακριβής αντιγραφές τους να βρίσκονται στις δύσκολες συνθήκες του περιβάλλοντος. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιοι που υποστηρίζουν ότι στις αντιγραφές θα ήταν σκόπιμο να ξανασχεδιαστούν ακόμα και τα τμήματα που χάθηκαν με την πάροδο του χρόνου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Μεθοδολογία εργαστηριακών αναλύσεων.

6.1: Πρώτες ύλες.

Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια διαφόρων τύπων (βιοκλαστικά, ψαμμίτες) από διάφορες περιοχές της Κρήτης, όπως λατομείο στον Αλφά, μνημείο στην αρχαία Άπτερα, Νεώρια, Καστέλι, ενώ ως υλικά επικάλυψης διάφορες ρητίνες όπως αναφέρονται στην παράγραφο 6.1.2.

6.1.1: Δείγματα.

Τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυλινδρικά δοκίμια τα οποία αφού πάρθηκαν με τη μορφή καρότου από διάφορους χώρους του Νομού Χανίων και στη συνέχεια επεξεργάστηκαν κατάλληλα (κόπηκαν σε ύψος μέχρι 3cm) για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συσκευή του έμμεσου εφελκυσμού.

Υπάρχουν πέντε διαφορετικές κατηγορίες δοκιμών:

1. Δοκίμια από λατομείο στην περιοχή του Αλφά. Τα δοκίμια αυτά είναι βιοκλαστικά, δηλαδή περιέχουν απολιθώματα και συμβολίζονται είτε με A1 είτε με A2.
2. Δοκίμια από το μνημείο των Απτέρων του Νομού Χανίων. Είναι ασβεστολιθικά και το όνομά τους ξεκινά από έναν μονοψήφιο ή διψήφιο αριθμό.
3. Δοκίμια από τα Νεώρια του Νομού Χανίων τα οποία είναι και αυτά βιοκλαστικά. Ονομάζονται με το πρόθεμα NA.
4. Δοκίμια, τα οποία είναι και αυτά από τα Νεώρια του Νομού Χανίων, είναι όμως ασβεστιτικοί ψαμμίτες. Τα δοκίμια αυτά έχουν ως πρόθεμα τα γράμματα sn.
5. Δοκίμια τα οποία είναι υπολείμματα σωστικών ανασκαφών μνημείου στο Καστέλι της Κισσάμου του Νομού Χανίων. Τα δοκίμια αυτά είναι ψαμμίτες και ονομάζονται χρησιμοποιώντας ως πρόθεμα έναν αριθμό και τους χαρακτήρες s1.

Χαρακτηριστικά των δειγμάτων.

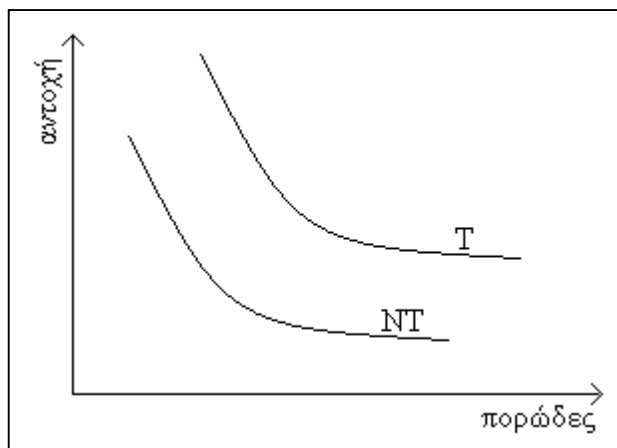
Ο πίνακας 3 παρουσιάζει μια πλήρης χημική ανάλυση των λίθων που προέρχονται από το λατομείο του Αλφά, από τα μνημείο της αρχαίας Άπτερας και των ψαμμόλιθων που προέρχονται από τα Νεώρια. Ας σημειωθεί ότι υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι λίθων όσον αφορά τα Άπτερα ανάλογα με την ανιχνευόμενη ποσότητα των οξειδίων του ασβεστίου και του πυριτίου. Επίσης, μεγάλη περιεκτικότητα οξειδίου του νατρίου στα δείγματα από τα Άπτερα αποτελεί ένδειξη για μεγάλη πιθανότητα δημιουργίας κρυστάλλων (άλατα) με συνέπεια τη διάβρωση.

Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της μικροδομής των λίθων καθώς και μερικές μηχανικές ιδιότητες. Όσον αφορά το πορώδες και την κατανομή των πόρων ανάλογα με το μέγεθός τους παρατηρείται ότι για τα δείγματα από το λατομείο κυριαρχούν (80%) οι πόροι με ακτίνα από 0,5 έως 5μm. Στην περίπτωση των δοκιμίων από τα Άπτερα παρατηρείται ότι το 30% του πορώδους καταλαμβάνουν πόροι με ακτίνα μεταξύ 0,1 και 1μm, ενώ το υπόλοιπο 50% πόροι με ακτίνα μεταξύ 1 και 5μm. Τα υπόλοιπα μεγέθη που παρουσιάζονται στον πίνακα 4, όπως η φαινόμενη πυκνότητα και η ειδική επιφάνεια σχετίζονται με την τιμή της μέσης ακτίνας των πόρων. Για παράδειγμα, μεγάλη ειδική επιφάνεια παρατηρείται σε δοκίμια με μικροπόρους και με μικρή φαινόμενη πυκνότητα.

Πίνακας 3: Χημική σύσταση λίθων.				
	λατομείο	Άπτερα 1→5	Άπτερα 6→9	Νεώρια (ψαμμίτες)
SiO₂	3,14	2,11	6,87	25,14
Al₂O₃	1,75	0,29	0,94	1,98
Fe₂O₃	0,68	0,06	0,08	0,95
MgO	0,21	0,31	0,24	0,41
CaO	51,24	51,75	48,29	36,78
Na₂O	1,14	2,45	3,87	2,79
K₂O	0,24	0,75	0,93	0,83
Απώλεια πύρωσης στους 900°C	40,85	41,14	38,45	29,47
Σύνολο	99,25	98,86	99,67	98,35
Ασβεστίτης				65,68

Πίνακας 4: Πετροχημικές ιδιότητες των λίθων.

	λατομείο	Άπτερα 1→5	Άπτερα 6→9
Φαινόμενη πυκνότητα (gr / cm ³)	2,53	2,13	2,09
Ειδική επιφάνεια (m ² / gr)	1,38	1,49	1,51
Μέση ακτίνα πόρων (μm)	1,84	1,75	1,41
Συνολικό πορώδες (%)	14,25	22,81	25,80
Συντελεστής υδατοαπορρόφησης με τριχοειδή αναρρίχηση (Kg / m ² h ^{1/2})	0,0011	0,0036	0,0032



Πάντως, είναι φανερό ότι ουσιαστικά μελετώνται δύο μεγάλες κατηγορίες λίθων: α) οι βιοκλαστικοί, με μικρό πορώδες (κατά μέσο όρο η ακτίνα των πόρων φτάνει την τιμή 2μm) και β) οι ψαμμίτες, με πολύ μεγαλύτερο πορώδες (η ακτίνα των πόρων κυμαίνεται στην περιοχή 5 έως 15μm).

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει, η

αντοχή ενός λίθου είναι αντιστρόφως ανάλογη του πορώδους του, όπως φαίνεται και από την παραπάνω γραφική παράσταση. Επομένως, η κάθε περίπτωση πορώδους (μικρό, μεγάλο) χρειάζεται και διαφορετική αντιμετώπιση, λόγω της μεγάλης διαφοράς τους στις τιμές αντοχής. Στην παραπάνω γραφική παράσταση παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ αντοχής και πορώδους ενός επικαλυμμένου (T) και ενός μη επικαλυμμένου (NT) δείγματος.

6.1.2: Ρητίνες.

Το σκεπτικό για την επιλογή των ρητινών ήταν να επιλεγούν εκείνες οι οποίες α) προτείνονται από τη σημερινή βιβλιογραφία β) έχουν κυκλοφορήσει πρόσφατα στην αγορά σε ευρεία κλίμακα, γ) είναι εύκολες στη χρήση, δ) δε χρειάζεται να περάσει μεγάλο χρονικό διάστημα για να υδρολυθούν (περίπου ένας μήνας) και ε) πληρούν τα κριτήρια εφαρμογής ως στερεωτικά υλικά (§3.3.4.12.). Έτσι, οι ρητίνες αυτές είναι:

1. KEIM – Silex ® OH¹¹ της κατασκευάστριας εταιρείας KEIM FARBEN. Είναι άχρωμο υλικό στερέωσης με βάση τους εστέρες του πυριτικού οξέος. Συνήθως, χρησιμοποιείται σε πορώδεις επιφάνειες που έχουν αποσθρωθεί με στόχο την επανασταθεροποίησή τους. Αρχικά, χρησιμοποιείται με μορφή διαλύματος στις επιφάνειες. Μετά από την εξάτμιση της μικρής ποσότητας διαλύτη, οι εστέρες του πυριτικού οξέος αντιδρούν με την κανονική υγρασία του δομικού υλικού και της ατμόσφαιρας και μετατρέπονται σε πυριτική ζελατίνη και οινόπνευμα. Η ζελατίνη είναι το υλικό που σταθεροποιεί το δομικό υλικό, ενώ το οινόπνευμα μετά την πάροδο 3 εβδομάδων έχει πλέον εξατμιστεί. Η επί τοις εκατό κατά βάρος πυριτία είναι 33% w/w, ενώ η πυκνότητα στους 15°C είναι 0,94gr/cm³.
2. Ludox ®¹² της κατασκευάστριας εταιρείας Grace Davison Products. Τα μόρια στο Ludox είναι διακριτές ομοιόμορφες σφαίρες πυριτίας (SiO₂). Τα περισσότερα από αυτά είναι διεσπαρμένα σε αλκαλικό μέσο το οποίο αντιδρά με την πυριτία οπότε παράγεται αρνητικό φορτίο. Λόγω του αρνητικού φορτίου το ένα μόριο απωθεί το άλλο δημιουργώντας ένα σταθερό προϊόν. Στις περισσότερες περιπτώσεις η σταθερότητα αυτή υπάρχει σε pH 8,5-11,0, όμως συναντάται και σε ουδέτερο pH.

Στις περισσότερες εφαρμογές η επιθυμητή επίδραση του Ludox γίνεται μετά που η γέλη* έχει μετατραπεί σε ένα ξηρό στερεό μέσο ζελατινοποίησης (σχηματισμός πηκτώματος). Αυτές οι λύμες ζελατινοποιούνται είτε αφαιρώντας το νερό, είτε αλλάζοντας το pH, είτε προσθέτοντας κάποιο άλας ή έναν υδατοδιαλυτό οργανικό διαλύτη. Η επιθυμητή συνάφεια και συνοχή γίνεται κατά τη ξήρανση όπου ομάδες υδροξυλίων που βρίσκονται εξωτερικά των μορίων συμπυκνώνονται, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται οργανοπυριτικές ενώσεις που περιέχουν δεσμούς Si- O – Si.

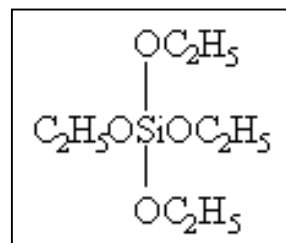
Τα μόρια του Ludox είναι χημικά αδρανή και ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες. Μπορούν να αναπτύξουν δυνατούς κολλοειδείς και συνεκτικούς δεσμούς και είναι αποτελεσματικά ως συνδετικό υλικό σε κάθε

*κολλοειδές στο οποίο μικρά στερεά σωματίδια αιωρούνται σε μικρή συνεχή φάση.

είδους κοκκώδης και ινώδης υλικά. Ας σημειωθεί ότι σε λείες επιφάνειες, όπως τα δάπεδα, το Ludox αυξάνει τον συντελεστή τριβής.

3. Ethyl silicate PHASE της κατασκευάστριας εταιρίας PHASE Srl. Η σύστασή του είναι τετρααιθοξυσιλάνιο $[(C_2H_5O)_4Si]$. Είναι ένα αιθυλοπυριτικό υλικό που έχει 40% w/w SiO_2 , 3,3cp ιξώδες στους 25°C και 0,70gr/cm³ πυκνότητα στους 15°C. Ο μοριακός του τύπος είναι:

Έχει με μοριακό βάρος 208,3 και σημείο βρασμού τους 168°C. Είναι ένα αδιαφανές υγρό με αλκοολούχα οσμή. Είναι σταθερό αλλά εύφλεκτο (σημείο ανάφλεξης τους 46°C) και τοξικό στο



δέρμα και στα μάτια. Ανήκει στην κατηγορία των σιλάνιων που αναλύθηκαν στην παράγραφο 3.3.3.5.

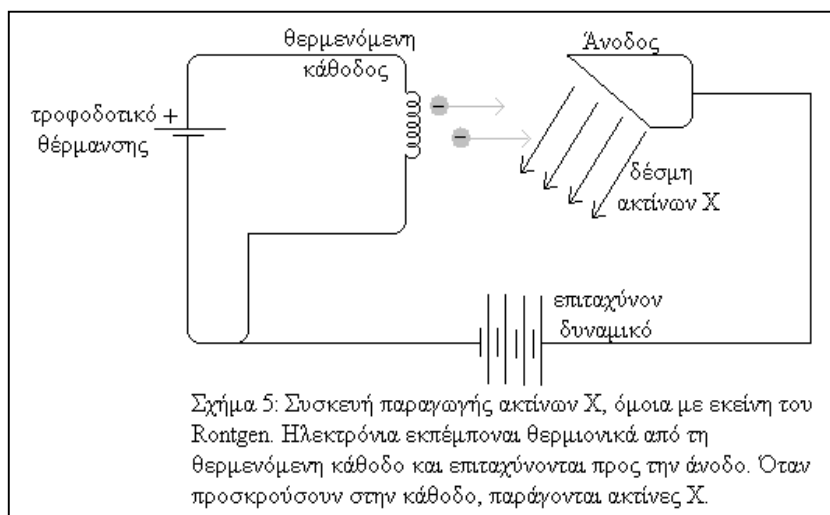
4. PHASE PLUS 5035 της κατασκευάστριας εταιρίας PHASE Srl. Είναι και αυτό ένα αιθυλοπυριτικό υλικό που έχει 40% w/w SiO_2 , 3,3cp ιξώδες στους 25°C και 0,90gr/cm³ πυκνότητα στους 15°C. Ανήκει στην κατηγορία των σιλάνιων που αναλύθηκαν στην παράγραφο 3.3.3.5.
5. Hydrophase ®-Plus της κατασκευάστριας εταιρίας PHASE Srl. Είναι ένα οργανοπυριτικό υλικό που περιέχει δεσμούς Si – O – Si. Ανήκει στην κατηγορία των οργανικών πολυμερών που αναλύθηκαν στην παράγραφο 3.3.3.4. Τα πλεονεκτήματά¹³ της είναι ότι είναι ανθεκτική στη γήρανση, έχει την ικανότητα να διεισδύει βαθιά σε πορώδεις δομές και είναι υδατοπερατή. Η ικανότητά της να διεισδύει βαθιά στους πόρους οφείλεται στο σχετικά μικρό μέγεθος των μορίων της. Η υδατοπερατότητά της οφείλεται στη δημιουργία μιας γέλης, η οποία είναι αποτέλεσμα της ημιτελούς συμπύκνωσης της ρητίνης, καθώς και της ύπαρξης μηχανικών τάσεων λόγω συρρίκνωσης. Τέλος, μελέτες έχουν αποδείξει ότι όσον αφορά την τριχοειδή αναρρίχηση, τη διάχυση του ύδατος, την απορρόφηση του ύδατος, την ελαστικότητα και την αντοχή σε κάμψη τα αποτελέσματα είναι τόσο ικανοποιητικά που την καθιστούν ως μια από τις σπουδαιότερες ρητίνες ως υλικό στερέωσης.
6. Fluormet CP της κατασκευάστριας εταιρείας Fabozzi και Petrucci_Prato (Italy). Περιέχει φθόριο αλλά όχι πυρίτιο. Έτσι, δεν ανιχνεύεται με τη μέθοδο της φθορισμομετρίας (το φθόριο έχει μικρό ατομικό αριθμό, με αποτέλεσμα να μην είναι ανιχνεύσιμο από το EDXRF). Χρησιμοποιείται συχνά ως

στερεωτικό λίθων. Είναι ένα μίγμα αιθυλομεθακρυλίτη, μεθυκρυλίτη, φθοριούχου και εξαφθοριούχου προπανίου.

6.2: Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF).

6.2.1: Ακτίνες X.

Οι ακτίνες X παράγονται όταν ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια, που έχουν επιταχυνθεί μέσα από διαφορές δυναμικού μεταξύ 10^3 και 10^6 V, πέσουν πάνω σε ένα μεταλλικό στόχο. Παρήχθησαν για πρώτη φορά το 1895 από τον Wilhelm Rontgen (Βίλχελμ Ράιντγκεν, 1845-1923). Η αρχή λειτουργίας της συσκευής που χρησιμοποίησε ο Rontgen είναι όμοια με αυτήν της διάταξης του σχήματος 5. Ηλεκτρόνια «εξατμίζονται» με θερμιονική εκπομπή από μια θερμαινόμενη κάθοδο και επιταχύνονται προς την άνοδο (το στόχο) από μια μεγάλη διαφορά δυναμικού V. Το αέριο που υπάρχει στη λυχνία έχει αντληθεί (απομένουσα πίεση 10^{-7} atm ή μικρότερη) για να μπορέσουν τα ηλεκτρόνια να κινηθούν από την κάθοδο στην άνοδο χωρίς να συγκρούονται με τα μόρια του αερίου. Όταν η V είναι μερικές χιλιάδες βολτ ή μεγαλύτερη, από την επιφάνεια της ανόδου εκπέμπεται μια πολύ δεισδυτική ακτινοβολία.



Είναι σαφές ότι λόγω της προέλευσής τους, οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα, όπως συμβαίνει και με το φως. Έτσι, οι αλληλεπιδράσεις τους με την ύλη υπαγορεύονται και περιγράφονται από κβαντικές σχέσεις. Επομένως, μπορούμε να μιλάμε για φωτόνια ή κβάντα ακτίνων X, των οποίων η ενέργεια συνδέεται με τη συχνότητα ή το μήκος κύματός τους μέσω των ιδίων σχέσεων που ισχύουν για τα φωτόνια του φωτός, $E = hf = hc/\lambda$. Χαρακτηριστικά μήκη κύματος ακτίνων X είναι από 0,001 μέχρι 1 nm (10^{-12} μέχρι 10^{-9} m).

Η εκπομπή ακτίνων X οφείλεται σε δύο διαφορετικές διεργασίες. Μερικά ηλεκτρόνια επιβραδύνονται ή ακινητοποιούνται από τον στόχο και μέρος ή όλη η κινητική τους ενέργεια μετατρέπεται απευθείας σε ένα συνεχές φάσμα φωτονίων, συμπεριλαμβανομένων και ακτίνων X. Η διεργασία αυτή ονομάζεται εκπομπή ακτινοβολίας πέδησης. Άλλα ηλεκτρόνια μεταφέρουν μέρος ή όλη την ενέργειά τους σε μεμονωμένα άτομα του στόχου. Αυτά τα άτομα μεταπηδούν τότε σε διεγερμένες καταστάσεις αποδιεγειρόμενα προς τη θεμελιώδη κατάσταση, εκπέμπουν φωτόνια ακτίνων X.

Κάθε στοιχείο έχει ένα σύνολο ατομικών ενεργειακών σταθμών που σχετίζονται με φωτόνια ακτίνων X. Για τον λόγο αυτό κάθε στοιχείο έχει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα ακτίνων X. Οι ενεργειακές αυτές στάθμες, που ονομάζονται ενεργειακές στάθμες ακτίνων X, είναι κάπως διαφορετικές σε χαρακτήρα από αυτές που σχετίζονται με τα ορατά φάσματα. Αντιστοιχούν σε κενά στη διάταξη των εσωτερικών ηλεκτρονίων των ατόμων. Οι ενεργειακές στάθμες μπορούν να βρίσκονται εκατοντάδες ή χιλιάδες ηλεκτρονιοβόλτ πάνω από τη θεμελιώδη κατάσταση, και όχι μερικά ηλεκτρονιοβόλτ που είναι τυπικά για τα οπτικά φάσματα.

Αρχικά οι ακτίνες X χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά σε εφαρμογές της ιατρικής. Χρειάστηκαν να περάσουν αρκετά χρόνια έτσι, ώστε η επιστημονική κοινότητα να εφεύρει τεχνικές με βάση τις ακτίνες X, οι οποίες να εφαρμόζονται και σε άλλους τομείς, όπως την ποσοτική και ποιοτική στοιχειακή ανάλυση. Μια τέτοια τεχνική είναι και η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF, X-Ray Fluorescence).

6.2.2: Εισαγωγή στην μέθοδο XRF.

Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση περιβαλλοντικών, γεωλογικών, βιολογικών, βιομηχανικών και άλλων δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) και επαγωγικός συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ό,τι είναι μη καταστροφική, πολυστοιχειακή ($Z=14-92$), ταχεία, εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων και έχει μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των $\mu\text{g/g}$ (ppm). Επιπλέον δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων, ενώ η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Η βασική αδυναμία της είναι ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο.

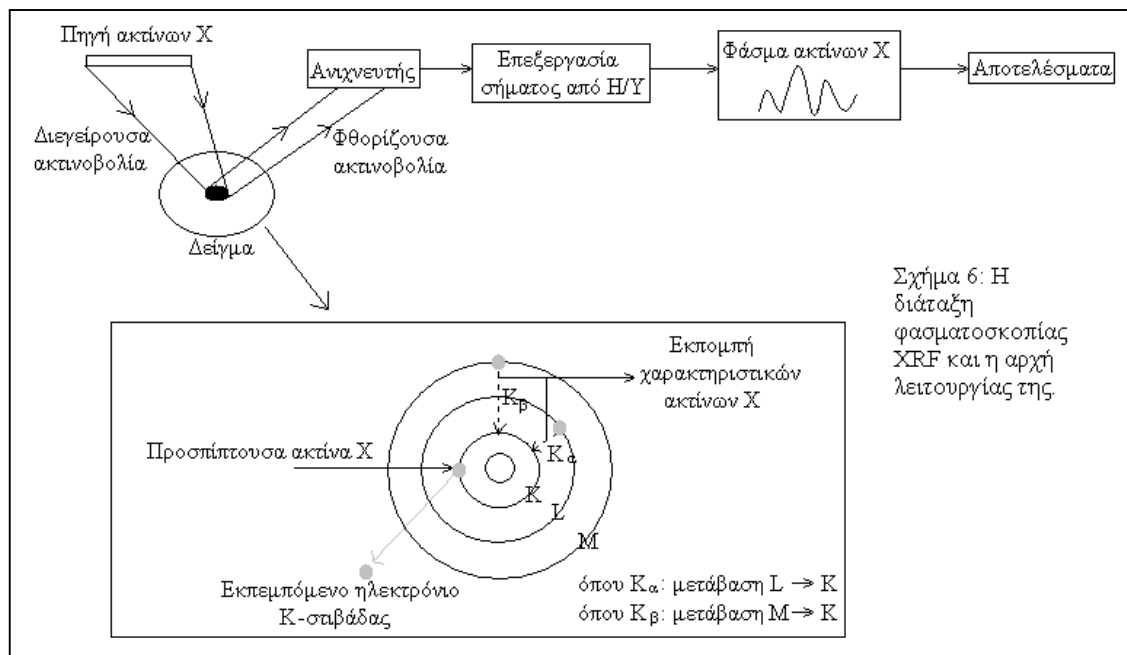
Μια ποικιλία δειγμάτων όπως πελέτες, ίνες, σκόνες, ξύλο, μάρμαρο, λιπαντικά, πολυμερή, κράματα κλπ., μπορούν να αναλυθούν στη φυσική τους μορφή. Χρησιμοποιείται για παράδειγμα για ποσοτική ανίχνευση των στοιχείων, που ρυπαίνουν το υπέδαφος και τα υπόγεια ύδατα αφού μπορεί να ανιχνεύσει βαρέα μέταλλα, μεταλλοειδή και λοιπά τοξικά στοιχεία, για προσδιορισμό της σύστασης λεπτών υμενίων με τεχνολογικές εφαρμογές και στην μη καταστροφική ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης.

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διατριβή η μέθοδος XRF χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση δειγμάτων που είχαν είτε τη μορφή μεγάλων κυλίνδρων από πετρώματα που κάλυπταν όλη την επιφάνεια της πηγής, είτε σκόνης, όπου και πάλι είχε φροντιστεί η ποσότητα αυτής να είναι κάθε φορά αρκετή και να καλύπτει όλη την επιφάνεια της πηγής.

6.2.3: Βασική αρχή της μεθόδου XRF.

Ο μηχανισμός φθορισμού ακτίνων X περιγράφεται στο σχήμα 6. Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας διεγείρεται από προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας. Κατά τη μετάπτωση του ατόμου στη βασική του κατάσταση, ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης καταλαμβάνει την κενή θέση της

εσωτερικής στιβάδας και η μετάβαση συνοδεύεται από την εκπομπή φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων X. Στο φάσμα ακτίνων X ενός ατόμου που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση). Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (σχήμα 6) περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X), ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος, τις ηλεκτρονικές μονάδες συλλογής δεδομένων σε πραγματικό χρόνο (μετατροπέας αναλογικού σήματος σε ψηφιακό, πολυκαναλικός αναλυτής), έναν υπολογιστή, ένα σύστημα αυτόματης συλλογής και αποθήκευσης δεδομένων κατάλληλο λογισμικό για τη φασματική ανάλυση, πρότυπα δείγματα υλικών, πιστοποιημένα από το ΔΟΑΕ (Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας) για τη βαθμονόμηση του συστήματος και εργαστηριακό εξοπλισμό για την προετοιμασία των δειγμάτων.



6.2.4: Πηγές πρωτογενούς ακτινοβολίας.

Η πρωτογενής ακτινοβολία προέρχεται συνήθως από ραδιοϊσοτοπικές πηγές ή λυχνίες ακτίνων X. Η ενέργεια της πρωτογενούς ακτινοβολίας πρέπει να είναι υψηλότερη, αλλά γειτονική προς την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων των στιβάδων K και L στα υπό διεγερση ατόμων.

Στην περίπτωση ραδιοϊσοτοπικών πηγών, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει συγκεκριμένη ενέργεια, με αποτέλεσμα κάθε ραδιενεργός πηγή να διεγείρει επιτυχώς ορισμένα μόνο στοιχεία. Κατά συνέπεια, στις περισσότερες διατάξεις XRF χρησιμοποιούνται συνδυασμοί ραδιενεργών πηγών προκειμένου να αναλυθούν στοιχεία από ευρύ φάσμα του περιοδικού πίνακα.

Εναλλακτικά, για την ακτινοβολήση ενός δείγματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί το συνεχές φάσμα λυχνιών ακτίνων X. Αναλόγως με τα στοιχεία που πρόκειται να αναλυθούν, επιλέγεται το υλικό της ανόδου της λυχνίας.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή χρησιμοποιήθηκε ραδιοϊσοτοπική πηγή Fe-55, η οποία έχει χρόνο ημιζωής 2,7 χρόνια, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι Mn με ενέργεια 5,9KeV και τα διεγειρόμενα στοιχεία είναι Al – Cr.

6.3: Φασματοσκοπία υπέρυθρου τύπου μετασχηματισμού Fourier (FTIR).

6.3.1: Φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης.

Ανάμεσα στις πολλές μεθόδους ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης υπάρχουν και οι φασματοσκοπικές, οι οποίες ως βασική αρχή τους έχουν την απορρόφηση, την εκπομπή ή την σκέδαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από την ύλη. Έτσι, αλληλεπιδρώντας η ακτινοβολία με την ύλη παρατηρείται είτε αλλαγή της διεύθυνσης της διάδοσης της ακτινοβολίας (σκέδαση), είτε μεταβολή μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων των ατόμων ή των μορίων (απορρόφηση ή εκπομπή). Οπότε, όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλλάζει διεύθυνση καθώς προσπίπτει εις την προς εξέταση ύλη, τότε έχουμε φασματοσκοπία σκέδασης, όταν η ύλη μεταβαίνει σε

υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο καθώς ακτινοβολείται τότε έχουμε ακτινοβολία απορρόφησης (μεταφέρεται ενέργεια από την ακτινοβολία στην ύλη), ενώ όταν έχουμε μετάπτωση της ύλης σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο τότε έχουμε φασματοσκοπία εκπομπής.

6.3.2: Φασματοσκοπία απορρόφησης.

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελείται από ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία κάθετα μεταξύ τους, τα οποία διαδίδονται μαζί στο χώρο και συγκεκριμένα στο κενό με την ταχύτητα του φωτός. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εκτός από κυματική διάσταση έχει και σωματιδιακή διάσταση. Θέλοντας, λοιπόν, οι επιστήμονες να εκφράσουν την σωματιδιακή διάσταση της ακτινοβολίας χρησιμοποιούν τον όρο κβάντα ή φωτόνια. Τα φωτόνια διαδίδονται με ταχύτητα $u=c$, όπου λ το μήκος κύματος, δηλαδή η απόσταση κατά τη διεύθυνση μετάδοσης του κύματος εντός της οποίας ολοκληρώνεται μια πλήρης ταλάντωση του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου και ν η συχνότητα του κύματος. Η ενέργεια των φωτονίων δίδεται από τη σχέση $E=h\nu=hc/\lambda$, όπου h η σταθερά του Planck.

Όταν έχουμε φασματοσκοπία απορρόφησης τότε η ύλη απορροφά ενέργεια από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με την οποία αλληλεπιδρά. Θέλοντας να παραστήσουμε τη φασματοσκοπία απορρόφησης χρησιμοποιείται το φάσμα απορρόφησης, το οποίο είναι η γραφική παράσταση της έντασης της απορρόφησης ως προς το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Η απορρόφηση περιγράφεται από το νόμο Beer – Lambert σύμφωνα με τον οποίο $A = \alpha_l bc$, όπου A η πειραματικά μετρημένη απορρόφηση, α_l ο συντελεστής απορροφητικότητας (χαρακτηριστικός για κάθε μήκος κύματος), b το μήκος της οπτικής διαδρομής και c η συγκέντρωση του υλικού που αναλύεται. Συνήθως πειραματικά η απορρόφηση ορίζεται ως $A = -\log(T)$, όπου T η οπτική διαπερατότητα δηλαδή ο λόγος της έντασης της ακτινοβολίας πριν και μετά το δείγμα ($T = P_0/P$).

6.3.3: Υπέρυθρη Φασματοσκοπία απορρόφησης.

Σε αυτόν τον τύπο φασματοσκοπίας μετράται η ένταση της απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος. Χρησιμοποιείται συγκεκριμένα η

υπέρυθρη ακτινοβολία γιατί έχει την απαιτούμενη ενέργεια για να προκαλέσει μοριακές δονήσεις. Ειδικά η περιοχή $4000 - 200\text{cm}^{-1}$ χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό οργανικών μορίων. Ας σημειωθεί ότι στο φάσμα απορρόφησης στην υπέρυθρη φασματοσκοπία ο οριζόντιος άξονας αναπαριστά το αντίστροφο του μήκους κύματος ($1/\lambda$), όπου ως όρος είναι γνωστός ως κυματαριθμός με μονάδα μέτρησης τα cm^{-1} . Η σύγχρονη έκδοση των φασματοφωτόμετρων υπέρυθρου περιλαμβάνει το μετασχηματισμό του σήματος κατά Fourier (FTIR).

6.3.4: Αρχές λειτουργίας Φασματοσκοπίας FTIR.

Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου FTIR έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

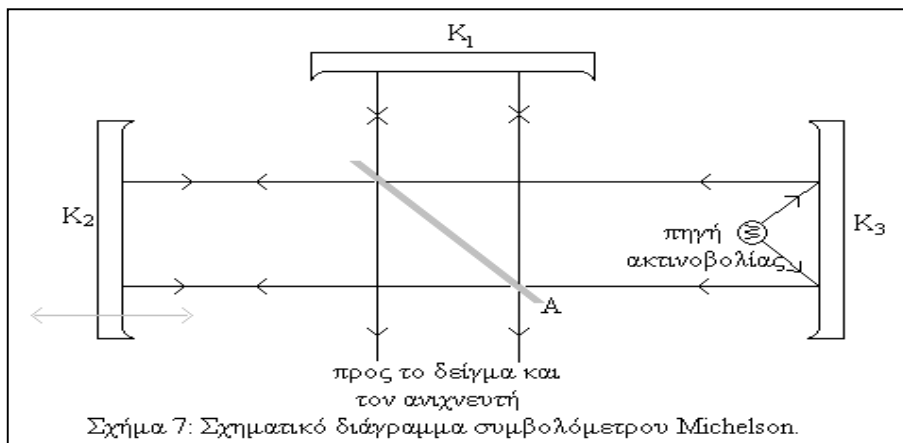
- Η υπέρυθρη ακτινοβολία αναλύεται με το σαρωτικό συμβολόμετρο του Michelson και
- Το φάσμα απορρόφησης βασίζεται στο μετασχηματισμό Fourier.

6.3.4.1: Μετασχηματισμός Fourier.

Η ανάλυση κατά Fourier ενός σήματος δίνει τη δυνατότητα μετατροπής αυτού του σήματος σε μια απλή μαθηματική συνάρτηση είτε ως προς το χρόνο, είτε ως προς τη συχνότητα. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος, όπως αυτό που προέρχεται από τα φασματόμετρα FTIR.

6.3.4.2: Συμβολόμετρο Michelson.

Το Συμβολόμετρο Michelson που χρησιμοποιείται στα φασματόμετρα FTIR αποτελείται από μια πηγή φωτός, τρεις καθρέπτες, εκ των οποίων ο ένας είναι κινούμενος και μια ημιδιαφανής πλάκα από KBr, η οποία δεν απορροφά την υπέρυθρη ακτινοβολία, αλλά την ανακλά (σχήμα 7). Συγκεκριμένα, η πλάκα είναι κατασκευασμένη έτσι, ώστε να ανακλά τη μισή ακτινοβολία στο κάτοπτρο K_1 και την άλλη μισή στο κάτοπτρο K_2 . Στη συνέχεια οι δύο αυτές δέσμες ανακλώνται από τα κάτοπτρα, ξαναγυρνούν στην πλάκα που τις διαχώρισε και ακολούθως συνενώνονται σε μια δέσμη, η οποία διαπερνά το δείγμα της ουσίας και οδηγείται στον ανιχνευτή.



6.3.4.3: Συμβολή.

Η μονοχρωματική δέσμη φωτός που ξεκινά από την πηγή ανακλά στην πλάκα, χωρίζεται και στη συνέχεια συνενώνεται εκ νέου σύμφωνα με τους κανόνες της συμβολής. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς αν οι αποστάσεις της πλάκας A από τα κάτοπτρα K_1 και K_2 είναι ίσες ή ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης, τότε η δέσμη φωτός που δημιουργείται θα έχει μεγαλύτερη ένταση. Εάν όχι, τότε θα έχουμε εξουδετέρωση της δέσμης του φωτός.

Τελικά, καθώς κινείται το κάτοπτρο για να εξασφαλίζεται η ύπαρξη της δέσμης και να μην εξουδετερώνεται, στον ανιχνευτή φτάνει ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω του φαινομένου της συμβολής. Ταυτόχρονα, επειδή η πηγή έχει τη δυνατότητα να εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες στον ανιχνευτή ουσιαστικά φτάνει ένα περίπλοκο «μίγμα» σημάτων.

6.3.4.4: Επεξεργασία στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Όταν η ακτινοβολία περνά από το δείγμα, τότε αλληλεπιδρά με αυτό προκαλώντας αλλαγές στη διπολική ροπή των μορίων του δείγματος με τη μορφή δονήσεων. Οι δονήσεις αυτές εμφανίζονται ως κενά στην κατανομή των συχνοτήτων. Με το μετασχηματισμό Fourier τα κενά αυτά μετατρέπονται στο κανονικό φάσμα IR. Έτσι, μέσα σε 10 με 20 δευτερόλεπτα ο ηλεκτρονικός υπολογιστής επεξεργάζεται τις

πληροφορίες, κάνει το μετασχηματισμό Fourier και δημιουργεί το τελικό φάσμα υπερύθρου.

6.3.5: Πλεονεκτήματα FTIR.

Τα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας FTIR σε σχέση με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους είναι τα εξής:

- παρουσιάζει μεγαλύτερη ακρίβεια,
- η συλλογή των φασμάτων είναι ταχύτερη,
- ο λόγος σήματος προς θόρυβο είναι μικρότερος και
- έχει τη δυνατότητα μέσω του κινούμενου κατόπτρου να μεταβάλλει τη διαχωριστική της ικανότητα.

Επίσης, η φασματοσκοπία FTIR αναλύει δείγματα όπως φιλμ, πελέτες, σκόνες, ίνες επικαλύψεις, υγρά διαλύματα, κ.α.. Εφαρμόζεται για την ανάλυση ελαιολιπαντικών, για την εύρεση του μοριακού προσανατολισμού πολυμερικών υλικών, για την ανάλυση προφίλ – βάθους 0,1 – 3μm, για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση οποιουδήποτε δείγματος, κ.α..

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πελετών που ήταν μίγμα KBr και σκόνης πετρώματος, επικαλυμμένου ή μη, με ρητίνη. Για την κατασκευή των πελετών χρησιμοποιήθηκε KBr γιατί είναι ένα μαλακό υλικό το οποίο ελαχιστοποιεί τη σκέδαση από τις επιφάνειες.

6.4: Αντοχή κυλινδρικών δοκιμίων σε εφελκυσμό.

6.4.1: Γενικά.

Η αντοχή είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που χαρακτηρίζει τα φυσικά υλικά και αναφέρεται στην ικανότητα του εκάστοτε υλικού να ανθίσταται σε εξωτερικές τάσεις. Υπάρχουν πέντε διαφορετικοί βασικοί τρόποι καταπόνησης, οι οποίοι είναι

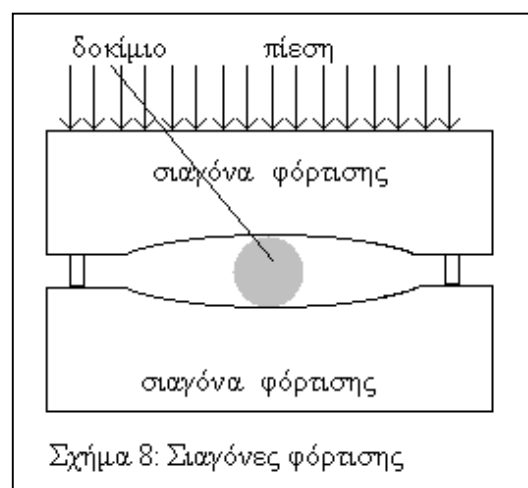
1. καταπόνηση σε θλίψη.

2. καταπόνηση σε εφελκυσμό.
3. καταπόνηση σε διάτμηση.
4. καταπόνηση σε κάμψη.
5. καταπόνηση σε στρέψη.

Στην παρούσα εργασία έγιναν εργαστηριακές δοκιμές όσον αφορά την αντοχή των λίθων σε εφελκυσμό. Ας σημειωθεί ότι η ασυνέχεια σε ένα πέτρωμα, δηλαδή η οποιαδήποτε μηχανική διακοπή στη συνέχεια του είναι υπεύθυνη για την μικρή ή αμελητέα αντοχή του πετρώματος σε εφελκυσμό.

6.4.2: Έμμεσος προσδιορισμός εφελκυσμού.

Υπάρχουν δύο τρόποι προσδιορισμού της αντοχής σε εφελκυσμό. Ο άμεσος και ο έμμεσος τρόπος. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του έμμεσου προσδιορισμού με τη χρήση μικρών κυλινδρικών δοκιμών διαμέτρου περίπου 50mm και πάχους το πολύ 3cm. Το σύστημα το οποίο χρησιμοποιήθηκε αποτελείται α) από μια συσκευή δοκιμής, η οποία δίνει το σταθερό ρυθμό φόρτισης και καταγράφει το επιβαλλόμενο φορτίο, β) από παράλληλες πλάκες φόρτισης, οι οποίες φορτίζουν το δοκίμιο, γ) από δύο χαλύβδινες σιαγόνες φόρτισης (σχήμα 8) με ημιελλειπτικό



άνοιγμα που εξυπηρετούν στην τοποθέτηση του δοκιμίου, με πύρους ευθυγράμμισης που επιτρέπουν μόνο την κατακόρυφη κίνηση και με σφαιρική κεφαλή έδρασης και

δ) από ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό που δίνει τη δυνατότητα καταγραφής της καμπύλης φορτίου – μετατόπισης.

Για τον υπολογισμό της τιμής της αντοχής σε εφελκυσμό χρησιμοποιείται η σχέση:

$$T_0 = 2F_{\max}/\pi Dt = 0,637F_{\max}/Dt$$

όπου F_{\max} είναι το μέγιστο φορτίο (δύναμη) που δέχθηκε το δοκίμιο μέχρι να αστοχήσει, D είναι η διάμετρος και t είναι το πλάτος του δοκιμίου.

6.5: Μικροδιάτρηση.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ενδεικτικά μια πειραματική διάταξη μικροδιάτρησης¹⁴ με στόχο τη σύγκριση αποτελεσμάτων που δίνει αυτή η μέθοδος με τη μέθοδο του έμμεσου εφελκυσμού. Αυτή η διάταξη στοχεύει μελλοντικά στο να παρέχει επιτόπιες ή εργαστηριακές μελέτες όσον αφορά την αντοχή, την ελαστικότητα, τη δυσκαμψία και την παραμένουσα πίεση σε υλικά που χρησιμοποιούνται σε κατασκευές, όπως είναι οι λίθοι, τα κεραμικά, οι φθαρμένες ή διαβρωμένες πέτρες κ.α., σε μικρό χρονικό διάστημα και κόστος και με μη καταστροφικό τρόπο. Επίσης, με τη διάταξη αυτή είναι δυνατόν να γίνει έρευνα σε όλα τα παραπάνω μεγέθη σε διάφορα βάθη και συγκεκριμένα από μερικά χιλιοστά έως μερικά εκατοστά.

Η συσκευή διαθέτει¹⁵ ένα τρυπάνι διαμέτρου 5mm, το οποίο μπορεί να διεισδύσει μέχρι τα 5cm ύστερα από προκαθορισμένες και ελεγχόμενες συνθήκες. Λογισμικό ηλεκτρονικού υπολογιστή παρέχει αυτόματα γραφική παράσταση της δύναμης σε συνάρτηση με το βάθος. Ο χειριστής της συσκευής καθορίζει την περιστροφική ταχύτητα του τρυπανιού και τον ρυθμό διείσδυσης, ενώ η ίδια η συσκευή καταγράφει τη δύναμη η οποία χρειάστηκε για να εκτελεστεί η διάτρηση σύμφωνα με τις προκαθορισμένες συνθήκες.

Συγκεκριμένα, ο συνολικός εξοπλισμός αποτελείται από δύο βασικούς κινητήρες. Σκοπός του ενός είναι να διατηρεί τη καθορισμένη ταχύτητα περιστροφής σταθερή, ενώ του δεύτερου να διατηρεί σταθερό το ρυθμό διείσδυσης. Έτσι, η ταχύτητα

περιστροφής μπορεί να καθοριστεί στην περιοχή των 0 – 1200 στροφών /λεπτό, ενώ ο ρυθμός διείδυσης μεταξύ των ορίων 1 – 20mm το λεπτό με τελικό βάθος τα 50mm.

Αφού καθοριστούν οι παραπάνω τιμές μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή, τοποθετείται προσεχτικά ο υπό εξέταση λίθος στην κατάλληλη βάση και η διαδικασία ξεκινά. Οπότε, παίρνοντας υπόψη τις καθορισμένες συνθήκες, κατάλληλο λογισμικό καταγράφει και παρουσιάζει σε διάγραμμα βάθους - δύναμης τη δύναμη που ασκείται από το τρυπάνι για να γίνει η διάτρηση.

Συνήθως χρησιμοποιούνται τρυπάνια διαμέτρου 5mm, υπάρχουν, όμως, και τρυπάνια με διάφορες διαστάσεις που ποικίλουν από 1 – 8,5mm. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε τρυπάνι των 5mm με τριγωνική γωνία κοπής.

6.6: Πορώδες.

6.6.1: Χαρακτηρισμός πορώδους δομής.

Πορώδες ορίζεται το ογκομετρικό κλάσμα των υπαρχόντων πόρων και παίρνει τιμές που κυμαίνονται από 0 έως και πάνω από το 90% του συνολικού όγκου. Έτσι, έχουμε $\pi = V_{\kappa} / (V_{\kappa} + V_{\sigma})$, όπου π είναι το πορώδες, V_{κ} είναι ο όγκος των κενών, δηλαδή ο όγκος που δεν καταλαμβάνει η ύλη και V_{σ} είναι ο όγκος που καταλαμβάνει το στερεό. Είναι προφανές ότι το άθροισμα $V_{\kappa} + V_{\sigma}$ είναι ο συνολικός όγκος που καταλαμβάνει το υπό μελέτη δοκίμιο και ότι το πορώδες είναι ένας καθαρός αριθμός που συνήθως εκφράζεται σε ποσοστό %.

Υπάρχουν δύο είδη πόρων: α) οι ανοιχτοί στην επιφάνεια πόροι (ανοιχτό πορώδες) και β) οι ολικά εγκλεισμένοι πόροι (κλειστό πορώδες). Οι κλειστοί ή τυφλοί πόροι συνήθως δεν ανιχνεύονται και γι' αυτό συχνά όταν γίνεται αναφορά στο πορώδες εννοείται το πορώδες που σχετίζεται με τους πόρους που έχουν πρόσβαση στην επιφάνεια. Για μεγαλύτερη ακρίβεια το πορώδες αυτό ονομάζεται ανοιχτό ή φαινόμενο πορώδες, ενώ το ολικό πορώδες περιλαμβάνει τόσο τους ανοιχτούς όσο και τους κλειστούς πόρους.

Γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στο φαινόμενο πορώδες γιατί αυτό α) είναι που μετριέται πιο εύκολα, αλλά το κυριότερο β) γιατί αυτό είναι που επηρεάζει άμεσα ιδιότητες όπως είναι η διαπερατότητα, η εκκένωση, η διαθεσιμότητα επιφάνειας για καταλυτικές αντιδράσεις κ.α.. Ας σημειωθεί ότι οι κλειστοί πόροι επηρεάζουν ελάχιστα ή καθόλου τις παραπάνω ιδιότητες μια που δεν υπάρχει καμία πρόσβαση σε αυτούς.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι μέτρησης του πορώδους. Ένας τρόπος είναι από την ανάλυση της μικροδομής. Ένας δεύτερος και πιο κοινός είναι με τη χρήση ποροσίμετρου υδραργύρου (συχνότερα) ή αζώτου (σπανιότερα). Μειονέκτημα όμως αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν μπορεί να μετρήσει τόσο τους κλειστούς όσο και τους πολύ μικρούς πόρους ($0,05\mu\text{m}$). Εναλλακτικοί τρόποι είναι η διείσδυση νερού σε θερμοκρασία βρασμού που συνεπάγεται αύξηση του βάρους καθώς και η υπερηχητική εξασθένιση ιδιαίτερα κατά την σάρωση συχνοτήτων. Πάντως, στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ο τρόπος μέτρησης του πορώδους είναι η ποροσιμετρία υδραργύρου, η οποία και περιγράφεται στη συνέχεια.

6.6.2: Ποροσιμετρία υδραργύρου.

Το 1945 ήταν η πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ποροσιμετρίας υδραργύρου για τη μέτρηση του ανοιχτού πορώδους και σήμερα πλέον έχει καθιερωθεί ως μέθοδος μέτρησης πορώδους. Βασίζεται στο γεγονός ότι ο υδράργυρος δε διαβρέχει τα περισσότερα στερεά, ενώ με την άσκηση εξωτερικής πίεσης διεισδύει στους πόρους. Είναι λογικό η σχέση διάμετρος πόρου με πίεση να είναι αντιστρόφως ανάλογη, δηλαδή όσο πιο μικρός είναι ο πόρος, τόσο μεγαλύτερη πίεση να χρειάζεται να ασκηθεί για να επιτευχθεί η διείσδυση. Υποθέτοντας ότι οι πόροι είναι κυλινδρικοί ο Washburn διατύπωσε την εξής εξίσωση: $\Delta P = 2\gamma \cos\theta / r$, όπου ΔP η εφαρμοζόμενη πίεση, r η ακτίνα των πόρων, γ η επιφανειακή τάση του υδραργύρου και θ η γωνία διαβροχής του υδραργύρου με το δείγμα η οποία θεωρείται ότι είναι ίση με 140° για τα περισσότερα στερεά. Ο Washburn κατέληξε σε αυτή τη σχέση εξισώνοντας τη δύναμη που ωθεί τον υδράργυρο μέσα στον πόρο με την αντίδραση των τριχοειδών αγγείων.

Η διαδικασία η οποία ακολουθείται κατά την μέτρηση είναι η εξής: ζυγίζεται το δείγμα και το πενετρόμετρο που είναι ο δειγματοφορέας του οργάνου. Σε ειδικό πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή καταγράφονται τα δεδομένα του δείγματος και ρυθμίζονται διάφοροι παράμετροι ανάλυσης. Το όργανο διαθέτει δύο θύρες πίεσης. Μια θύρα χαμηλής πίεσης και μια υψηλής. Αρχικά, το πενετρόμετρο εισάγεται στη θύρα χαμηλής πίεσης. Σε αυτό το στάδιο δημιουργείται κενό έτσι, ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας από τους πόρους. Η μέγιστη πίεση που ασκείται είναι 207KPa(30psia). Στη συνέχεια το πενετρόμετρο ξαναζυγίζεται και τοποθετείται, αυτή τη φορά, στη θύρα υψηλής πίεσης, η οποία φτάνει την τιμή των 228MPa (33.000psia).

Είναι λογικό ο όγκος των πόρων να είναι ίσος με τον όγκο του υδραργύρου που κατέλαβε αυτούς τους πόρους. Ο όγκος του υδραργύρου υπολογίζεται μέσω της διαφοράς του όγκου του υδραργύρου που ήταν αρχικά στο στέλεχος του πενετρόμετρου μείον τον όγκο που παρέμεινε τελικά στο στέλεχος. Ας σημειωθεί ότι ο όγκος του υδραργύρου στο στέλεχος μετράται μέσω της ηλεκτρικής χωρητικότητας του πενετρόμετρου, η οποία με τη σειρά της μετριέται με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού το οποίο διαθέτει ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με τον οποίο είναι συνδεδεμένο το ποροσίμετρο. Έτσι, έχοντας γνωστή τη γωνία επαφής και την ακτίνα καμπυλότητας του υδραργύρου υπολογίζεται η διάμετρος του κάθε πόρου που διείσδυσε ο υδράργυρος σε δεδομένη πίεση. Τα αποτελέσματα αυτά τελικά καταγράφονται σε ένα διάγραμμα από το οποίο λαμβάνεται η κατανομή μεγέθους των πόρων του δείγματος.

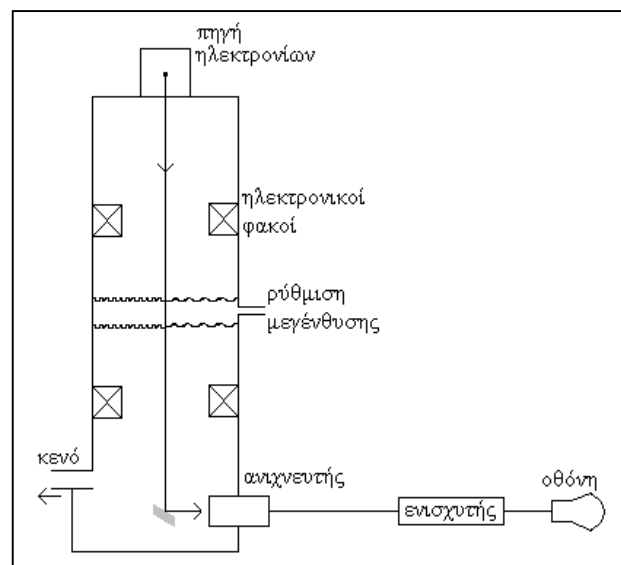
Η μέθοδος της ποροσιμετρίας υδραργύρου έκτος από το μειονέκτημα ότι μετρά μόνο το φαινόμενο πορώδες μειονεκτεί και στο ότι υποθέτει ότι οι πόροι είναι κυλινδρικοί κάτι που δεν ισχύει πάντα. Επίσης, δεν παίρνει υπόψη της ότι η γωνία επαφής θ και η επιφανειακή τάση γ αλλάζουν καθώς μεταβάλλεται η πίεση. Και τέλος, δεν παίρνει υπόψη της την περίπτωση επηρεασμού του δείγματος λόγω άσκησης σε αυτό υψηλής πίεσης. Όλα τα παραπάνω, όμως, δεν είναι αρκετά για να θεωρηθεί η παραπάνω μέθοδος ανεπαρκής.

6.7: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

6.7.1: Εισαγωγή.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με ανάλυση 10-20nm και μεγάλο βάθος πεδίου, όπου ηλεκτρονοδέσμη εξερευνά το αντικείμενο για να ανιχνευθεί η παραγόμενη δευτερογενής εκπομπή ηλεκτρονίων.

6.7.2: Αρχή λειτουργίας.



Μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων, ενέργειας της τάξης των kV σαρώνει το προς εξέταση δείγμα προκαλώντας την εκπομπή σήματος από αυτό. Η διακύμανση της έντασης του εκπεμπόμενου σήματος από σημείο σε σημείο, αξιοποιείται με το σχηματισμό της εικόνας του δείγματος πάνω στην οθόνη μιας καθοδικής λυχνίας, η οποία σαρώνεται σε συγχρονισμό με τη σάρωση του δείγματος.

Αντίθετα από τα παραδοσιακά μικροσκόπια, οπτικά ή ηλεκτρονικά, δεν απαιτείται εστίαση της δέσμης που εκπέμπεται από το δείγμα και ως εκ τούτου το δείγμα δε χρειάζεται να είναι επίπεδο ή να έχει υποστεί επιφανειακή λείανση.

Ανάλογα με το είδος του εκπεμπόμενου σήματος δίνονται πληροφορίες για την τοπογραφία και τη χημική σύσταση του δείγματος, όπως και για τις κρυσταλλικές του ιδιότητες.

6.7.3: Είδη σήματος SEM.

Το σήμα το οποίο εκπέμπει το προς εξέταση δείγμα είναι:

α) Δευτερεύοντα ηλεκτρόνια (Secondary Electron Image, SEI).

Η πρόσκρουση ενός ηλεκτρονίου πάνω στα άτομα του δείγματος μπορεί να προκαλέσει την απομάκρυνση από αυτά εκατοντάδων δευτερευόντων. Μόνο, όμως, όσα εκπέμπονται σε βάθος μικρότερο από 10nm από την επιφάνεια του υλικού διαφεύγουν στο κενό και μπορούν να ανιχνευθούν.

β) Ανακλώμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electron Image, BEI).

Ένα ποσοστό των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων ανακλάται μετά από μία ή περισσότερες συγκρούσεις με τους πυρήνες των ατόμων του δείγματος, και αν η ενέργειά του είναι αρκετή (μεγαλύτερη από 50eV) μπορεί να ανιχνευθεί.

γ) Ακτίνες X.

Η διέγερση των ατόμων του δείγματος οδηγεί στην εκπομπή ακτίνων X μήκους κύματος χαρακτηριστικού του υλικού, φαινόμενο που μπορεί να αξιοποιηθεί για την ποιοτική ή ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού (Electron Probe Micro – Analysis, EPMA). Κατά την πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων στα άτομα του δείγματος ένα ποσοστό των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων (1 : 10.000 περίπου) προκαλεί την απομάκρυνση ηλεκτρονίων από τους εσωτερικούς φλοιούς των ατόμων αυτών. Οι κενές θέσεις καλύπτονται γρήγορα από ηλεκτρόνια των εξωτερικών φλοιών με ταυτόχρονη εκπομπή ακτίνων X χαρακτηριστικού μήκους κύματος (K_{α} : κάλυψη κενής θέσης στο φλοιό K από ηλεκτρόνια του L, K_{β} : κάλυψη κενής θέσης στο φλοιό K από ηλεκτρόνια του M, L_{α} : κάλυψη κενής θέσης στο φλοιό L από ηλεκτρόνια του M), ακτινοβολία που μπορεί να ανιχνευθεί με κατάλληλο ανιχνευτή. Επειδή δε η ενεργειακή στάθμη των εσωτερικών φλοιών ενός ατόμου δεν εξαρτάται από τους χημικούς δεσμούς στους οποίους συμμετέχει το άτομο και δεδομένου ότι οι υποφλοιοί των εσωτερικών φλοιών είναι λίγοι αρκούν 1 ή 2 φασματικές γραμμές για να ταυτοποιηθεί ένα στοιχείο.

6.7.4: Μέθοδοι ανάλυσης βασισμένες στην ανίχνευση των ακτίνων X.

Υπάρχουν δύο Μέθοδοι ανάλυσης βασισμένες στην ανίχνευση των ακτίνων X:

α) WDS (Wavelength Dispersive X- Ray Spectrometry).

Η ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα περιθλάται από κρύσταλλο κατά γωνία που εξαρτάται από το μήκος κύματός της σύμφωνα με το νόμο του Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$. Χρησιμοποιώντας διάφορα εναλλακτικά είδη κρυστάλλων (LiF, PET, TAP, STE, κ.λπ.) οι ανιχνευτές κατορθώνουν να καλύψουν μήκη κύματος της

περιοχής $0,87\ 93\text{\AA}$ πετυχαίνοντας την ανίχνευση των στοιχείων με ατομικό αριθμό 5 (B) έως 93 (Np).

β) EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry).

Η ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα προσπίπτοντας σε κρύσταλλο πυριτίου (p – i – n) προκαλεί την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων ενεργειακής στάθμης χαρακτηριστικής του στοιχείου από το οποίο προέρχεται η ακτινοβολία. Με κατάλληλη ενίσχυση των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων, οι ανιχνευτές μπορούν να ανιχνεύσουν τα στοιχεία με ατομικό αριθμό 11 (Na) έως 92 (U) (αφαιρώντας το προστατευτικό παράθυρο Be του ανιχνευτή, είναι δυνατόν να ανιχνευτούν και ελαφρύτερα στοιχεία – έως ατομικού αριθμού 5).

Τα κύρια πλεονεκτήματα του EDS είναι η ταχύτητα, η ικανότητα ταυτόχρονης ανίχνευσης όλων των στοιχείων και η ανυπαρξία κινητών εξαρτημάτων (το WDS απαιτεί συνεχείς μετακινήσεις του κρυστάλλου ή ακόμα και αλλαγή κρυστάλλων). Όμως η EDS μειονεκτεί στο ότι έχει πολύ μικρότερη ευαισθησία και ακρίβεια (διακριτική ικανότητα 150eV, έναντι 20eV του WDS) με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ανίχνευση ιχνοστοιχείων. Επίσης, η EDS δεν έχει τόσο μεγάλες δυνατότητες ανίχνευσης ελαφρών στοιχείων (B, C, N, O) όπως το WDS και απαιτεί σύγχρονα ηλεκτρονικά συστήματα. Για παράδειγμα, το EDS εξαιτίας της χαμηλής αναλογίας σήματος θορύβου απαιτεί πολύπλοκα ηλεκτρονικά συστήματα και περιβάλλον χαμηλής θερμοκρασίας (υγρό άζωτο). Πάντως, και οι δύο μέθοδοι μικροανάλυσης ηλεκτρονιακής δέσμης (EPMA) επιτυγχάνουν την ποιοτική και ποσοτική (με ακρίβεια 2-5%) μικροανάλυση του δείγματος (ο αναλυόμενος όγκος είναι σφαίρα των $2\mu\text{m}$) επιτρέποντας (ιδίως το EDS) τη χαρτογράφηση της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων στοιχείων στο δείγμα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εισαγωγή

Σε αυτό το μέρος της εργασίας παρουσιάζονται όλες οι εργαστηριακές μετρήσεις οι οποίες έγιναν με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων όσων αφορά τις ρητίνες και την επίδραση τους στους λίθους οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν. Αρχικά στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μετρήσεις οι οποίες έγιναν στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας εφαρμόζοντας Φθορισμομετρία Ακτίνων Χ Ενεργειακής Διασποράς (EDXRF). Στο όγδοο κεφάλαιο αναφέρονται τα αποτελέσματα της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Τύπου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) που έγιναν στο Εργαστήριο Ανάλυσης Πυρήνων και Ρευστών Υπόγειων Ταμιευτήρων. Στο ένατο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μετρήσεις Αντοχής σε Εφελκυσμό που έγιναν στο Εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων του Τομέα Μεταλλευτικής Τεχνολογίας. Επίσης στο ίδιο κεφάλαιο περιέχονται και τα διαγράμματα που προέκυψαν από τα πειράματα μικροδιάτρησης που έγιναν ενδεικτικά σε δύο δείγματα (με και χωρίς επικάλυψη) στο Εργαστήριο Μελέτης και Σχεδιασμού Εκμεταλλεύσεων. Στο δέκατο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πορώδους από τη Δρ. Μαραβελάκη – Καλαϊτζάκη στα πλαίσια τεχνικής έκθεσης για επεμβάσεις συντήρησης στην αρχαία Άπτερα τον Ιούνιο του 2004, ενώ στο ενδέκατο οι χαρτογραφήσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που έγιναν στο Τ.Ε.Ι. Αθηνών στο Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης. Τέλος στο δωδέκατο και τελευταίο κεφάλαιο αναφέρονται οι γενικές παρατηρήσεις και τα τελικά συμπεράσματα αυτής της μελέτης καθώς και προτάσεις για τη μελλοντικές ενέργειες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Αποτελέσματα φθορισμομετρίας ακτίνων Χ (EDXRF).

7.1: Μάζες δειγμάτων.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο έξι στην παράγραφο 6.1.1. υπάρχουν πέντε διαφορετικές κατηγορίες δειγμάτων ανάλογα την προέλευσή τους και το είδος τους. Έτσι, στους παρακάτω πίνακες Α.1, Β.1, Γ.1, Δ.1 και Ε.1 παρουσιάζονται αυτές οι πέντε κατηγορίες, οι επικαλύψεις οι οποίες έχουν γίνει με τη χρονολογική τους σειρά, ο τρόπος με τον οποίο έγινε η επικάλυψη σε κάθε περίπτωση και η περιεκτικότητα της ρητίνης σε κάθε δείγμα με δύο μορφές. Ας σημειωθεί ότι κάποια δείγματα έμειναν χωρίς επικάλυψη για να μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων που έχουν επικαλυφθεί (treated) και αυτών που δεν έχουν (untreated). Η κάθε ρητίνη συμβολίζεται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιστοιχίες:

KEIM – Silex ® OH	Ludox ®	Ethyl silicate PHASE
Keim	Ludox	Esi Ph
PHASE PLUS 5035	Hydrophase ®-Plus	Fluormet CP
PP	HP	Fluormet

Πίνακας Α.1: Δείγματα από λατομείο (Α1, Α2).

Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος Επικάλυσης	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / 100gr λίθου	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / cm ²
Α1α	Keim [*]	τριχ. αναρ.	6.16	
	PP [*]	πινέλο	0.49	
Α1β	Keim [*]	τριχ. αναρ.	6.39	
	PP [*]	πινέλο	0.35	
	PP	πιπέτα	1.18	1482.83
Α1c	HP [*]	πινέλο	≈ 0	
	Keim [*]	πινέλο	6.54	
Α1d	HP [*]	πινέλο	≈ 0	
	Keim [*]	πινέλο	7.02	
	PP	πιπέτα	2.16	1171.23
Α1e	Keim [*]	τριχ. αναρ.	6.95	
Α1I2c	Untreated			
Α1j	Untreated			
Α1k	Fluormet [*]	τριχ. αναρ.	0.34	
Α1l	Fluormet [*]	τριχ. αναρ.	0.21	
	Fluormet	πιπέτα	0.03	29.24
Α1m	Fluormet [*]	τριχ. αναρ.	0.39	
	Fluormet	πιπέτα	0.04	39.00
Α2	Untreated			
Α2a	HP [*]	πινέλο	≈ 0	
	Keim [*]	πινέλο	9.29	
Α2b	Keim [*]	τριχ. αναρ.	1.74	
	PP [*]	πινέλο	0.31	
Α2c	HP [*]	πινέλο	≈ 0	
	Keim [*]	πινέλο	4.30	
Α2f	Untreated			
Α2I1b	Untreated			
Α2I3c	Untreated			
Α2I4c	Untreated			

Πίνακας Β.1: Δείγματα από Άπτερα (#, # #).				
Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος Επικάλυψης	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / 100gr λίθου	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / cm ²
1a	Keim*	τριχ. αναρ.	6.72	
1b	Untreated			
1c	Esi Ph	πινέλο	1.05	
	HP*	τριχ. αναρ.	≈ 0	
1d	Keim*	τριχ. αναρ.	2.75	
	PP*	τριχ. αναρ.	0.81	
2a	Esi Ph*	πινέλο	0.59	
	PP	πιπέτα	0.19	141.09
2b	Untreated			
2c	Keim*	τριχ. αναρ.	0.75	
	PP*	πινέλο	0.40	
3a	Keim*	τριχ. αναρ.	1.72	
3b	Untreated			
3c	Esi Ph*	πινέλο	0.71	
	PP	πιπέτα	1.11	676.26
3d	Keim*	τριχ. αναρ.	3.13	
	PP*	πινέλο	0.97	
3ext	Keim*	τριχ. αναρ.	1.79	
4a	PP	πιπέτα	0.48	577.15
	HP	πιπέτα	0.18	104.81
4b	Untreated			
4c	PP	πιπέτα	0.85	527.50
	HP	πιπέτα	0.09	58.61
4d	PP	πιπέτα	0.29	193.85
	Fluormet	πιπέτα	0.03	19.38
4j	Ludox	πιπέτα	0.22	140.65
51ht	untreated			
5a	Keim*	τριχ. αναρ.	2.56	
	PP*	πινέλο	0.68	
5b	untreated			
5c	Esi Ph*	πινέλο	1.24	
	HP*	τριχ. αναρ.	≈ 0	
6a	Keim*	τριχ. αναρ.	2.65	
	HP	τριχ. αναρ.	≈ 0	
6b	untreated			
6c	Keim*	τριχ. αναρ.	1.53	
	PP*	πινέλο	0.46	
6d	Esi Ph*	πινέλο	0.93	
	PP	πιπέτα	0.83	507.76
7a	Keim*	τριχ. αναρ.	2.41	
	PP*	πινέλο	0.50	

7b	untreated			
8a	Keim [*]	τριχ. αναρ.	2.94	
	PP [*]	πινέλο	0.51	
	PP	πιπέτα	0.24	150.53
8ab	PP	πιπέτα	0.57	480.71
	HP	πιπέτα	0.10	87.40
8b	untreated			
9a	untreated			
9b	Keim [*]	τριχ. αναρ.	3.02	
	HP [*]	τριχ. αναρ.	≈ 0	
9c	Keim [*]	τριχ. αναρ.	3.37	
	PP [*]	πινέλο	0.59	
	PP	πιπέτα	0.23	150.35
	HP	πιπέτα	0.06	38.80
66b	PP	πιπέτα	0.53	≈359.32
77a	PP	πιπέτα	0.57	≈330.19
	HP	πιπέτα	0.10	≈58.61
77b	PP	πιπέτα	0.42	≈335.04
	HP	πιπέτα	0.17	≈131.87
99a	PP	πιπέτα	0.84	≈624.45
	HP	πιπέτα	0.08	≈58.61
99b	untreated			

Πίνακας Γ.1: Δείγματα βιοκλαστικά από Νεώρια (NA).				
Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος Επικάλυσης	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / 100gr λίθου	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / cm ²
na1	untreated			
na2	Ludox [*]	τριχ. αναρ.	0,70	
	Ludox	πιπέτα	0,11	63.30

Πίνακας Δ.1:Δείγματα, ψαμμίτες, από Νεώρια (sn).				
Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος Επικάλυσης	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / 100gr λίθου	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / cm ²
sn1	Keim*	τριχ. αναρ.	10,94	
sn2	Keim*	τριχ. αναρ.	5,52	
	HP*		≈ 0	
sn3	Ludox*	τριχ. αναρ.	7,59	
	Ludox	πιπέτα	0,50	316.86
sn4	HP*		≈ 0	
sn6	Fluormet*	τριχ. αναρ.	0.63	
	Fluormet	πιπέτα	0,10	53.62
sn8	PP*	πινέλο	4,24	
	HP	πιπέτα	0,50	300.76
sn9	PP*	πινέλο	3,79	
	HP	πιπέτα	0,69	361.72
sn10	untreated			
sn11	PP*	πινέλο	6,57	
sn13	Keim*	τριχ. αναρ.	3,93	
	PP	πιπέτα	2,67	1573.92
sn14	untreated			
sn15	PP*	πινέλο	4,86	
sn16	Keim*	τριχ. αναρ.	10,32	
sn17	Ludox*	τριχ. αναρ.	7,72	
	Ludox	πιπέτα	0,66	768.70

Πίνακας Ε.1:Δείγματα από Καστέλι (#s1).				
Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος Επικάλυσης	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / 100gr λίθου	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / cm ²
5s1	PP	πιπέτα	1,85	684.44
	HP	πιπέτα	0,14	54.56
7s1	PP	πιπέτα	2,05	739.55
	HP	πιπέτα	0,19	70.43
9s1	PP	πιπέτα	1,82	759.14
	HP	πιπέτα	0,12	48.98
10s1b	untreated			

Στα δείγματα με *, η επικάλυψη έχει γίνει από τη Δρ. Μαραβελάκη – Καλαϊτζάκη.

Η περιεκτικότητα της ρητίνης υπολογίζεται με δύο τρόπους: α) ως την % αύξηση του βάρους του δοκιμίου πριν και μετά την επικάλυψη και β) ως τη μάζα της ρητίνης που εναποτίθεται ανά μονάδα επιφάνειας. Οι ζυγίσεις των δειγμάτων έγιναν σε ηλεκτρονικό ζυγό δύο δεκαδικών ψηφίων, εκτός από την περίπτωση του δείγματος 4aa που ζυγίστηκε σε ηλεκτρονικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Οι μάζες των δειγμάτων πριν και μετά την επικάλυψη φαίνονται στους παρακάτω πίνακες A2, B2, Γ2, Δ2 και Ε2.

Πίνακας A2: Μάζες δειγμάτων λατομείου πριν και μετά την επικάλυψη.			
Δείγμα	Μάζα πριν την επικάλυψη	επικάλυψη	Μάζα μετά την επικάλυψη
A1b	256,28	PP	259,31
A1d	120,61	PP	123,22
A1l	196,25	Fluormet	196,31
A1m	178,94	Fluormet	179,02

Πίνακας B2: Μάζες δειγμάτων Απτέρων πριν και μετά την επικάλυψη.			
Δείγμα	Μάζα πριν την επικάλυψη	επικάλυψη	Μάζα μετά την επικάλυψη
2a	148,79	PP	149,08
3c	124,97	PP	126,36
4a	245,66	PP	246,85
4aa	123,0167	HP	123,2328
4c	127,50	PP	128,58
	128,57	HP	128,69
4d	136,06	PP	136,46
	136,46	Fluormet	136,50
4j	133,59	Ludox	133,88
6d	125,89	PP	126,93
8a	131,04	PP	131,35
8ab	173,64	PP	174,63
	174,67	HP	174,85
9c	136,86	PP	137,17
	137,18	HP	137,26
66b	138,45	PP	139,19
77a	119,17	PP	119,85
	119,98	HP	120,10
77b	162,57	PP	163,26
	163,43	HP	163,70
99a	152,50	PP	153,78
	153,77	HP	153,89

Πίνακας Γ2: Μάζες βιοκλαστικών δειγμάτων από τα Νεώρια πριν και μετά την επικάλυψη.			
Δείγμα	Μάζα πριν την επικάλυψη	επικάλυψη	Μάζα μετά την επικάλυψη
na2	123,44	Ludox	123,57

Πίνακας Δ2: Μάζες δειγμάτων (ψαμμίτες) από τα Νεώρια πριν και μετά την επικάλυψη.			
Δείγμα	Μάζα πριν την επικάλυψη	επικάλυψη	Μάζα μετά την επικάλυψη
sn3	130,86	Ludox	131,51
sn6	114,24	Fluormet	114,35
sn8	123,05	HP	123,66
sn9	107,61	HP	108,35
sn13	120,77	PP	124,00
sn17	238,91	Ludox	240,49

Πίνακας Ε2: Μάζες δειγμάτων Καστελίου πριν και μετά την επικάλυψη.			
Δείγμα	Μάζα πριν την επικάλυψη	επικάλυψη	Μάζα μετά την επικάλυψη
5s1	74,73	PP	76,11
	76,08	HP	76,19
7s1	71,85	PP	73,32
	73,29	HP	73,43
9s1	85,01	PP	86,56
	86,55	HP	86,65

Από τα παραπάνω δείγματα που έχουν κυλινδρική μορφή πάρθηκε σκόνη είτε από βάθος 1mm είτε από 10mm, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν είτε για ανάλυση EDXRF είτε για ανάλυση FTIR. Θεωρήθηκε ότι αρκετή ποσότητα σκόνης είναι τα 0,1gr, προϋπόθεση που ικανοποιούν οι μάζες του πίνακα 1.

Πίνακας 5: Μάζες κόνεων.							
Δείγμα	1a1	1c1	1d1	2a10	3c10	3d1	4aa10
Μάζα(gr)	0,12341	0,11350	0,11131	0,10400	0,10590	0,11106	0,12440
Δείγμα	4c10	4d10	4j10	5c1a	5c1a2	5c1a3	5c1b
Μάζα(gr)	0,11970	0,10440	0,11470	0,14709	0,14282	0,14441	0,11345
Δείγμα	5c1b2	5c1b3	5s110	6a1a	6a1a2	6a1a3	6a1b
Μάζα(gr)	0,11505	0,11551	0,21550	0,13825	0,13868	0,14706	0,11801
Δείγμα	6a1b2	6a1b3	6aun	6c1	6d10	7s110	8a10
Μάζα(gr)	0,11743	0,11644	0,14423	0,11469	0,12720	0,14950	0,11420
Δείγμα	9b1	9c10	9s110	66b10out	a1ba10	a1c1	a1ct1
Μάζα(gr)	0,12617	0,10350	0,13330	0,11190	0,10580	0,13847	0,33820
Δείγμα	a1ct2	a1ct3	a1ct4	a1d10	a1j1	a1jun1	a1jun2
Μάζα(gr)	0,36080	0,36040	0,34647	0,10230	0,16866	0,16794	0,08520
Δείγμα	a1jun3	a1jun4	a1jun5	a1la10	a1ma10	a2b1	a2c1
Μάζα(gr)	0,19430	0,33862	0,31513	0,12820	0,12800	0,11585	0,13378
Δείγμα	na210	sn310	sn610	sn810out	sn910	sn1310	sn17a10
Μάζα(gr)	0,11280	0,11580	0,10770	0,10570	0,13940	0,13860	0,11380

7.2: Φασματοσκοπία EDXRF.

7.2.1: Αποτελέσματα EDXRF.

Για τις μετρήσεις EDXRF χρησιμοποιήθηκε πηγή Fe – 55. Για κάθε περίπτωση ο χρόνος μέτρησης ήταν 500sec και πάντα το δοκίμιο τοποθετείτο με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται η πλήρης κάλυψη της πηγής από το δείγμα. Επίσης μεταξύ πηγής και δείγματος τοποθετείτο πάντα διαφανές φύλο mylar* για τη διατήρηση της καθαρότητας της πηγής από τυχόν σκόνες.

Σε κάθε κατηγορία δοκιμών έγιναν οι εξής μετρήσεις EDXRF:

- 1) στα χωρίς επικάλυψη δοκίμια πάρθηκαν μετρήσεις μόνο από την μια επιφάνεια και το όνομα του αρχείου είναι το ίδιο με το όνομα του δείγματος.

*πλαστικό μονωτικό υλικό με πυκνότητα μάζας 864μg/cm².

- 2) Στα επικαλυμμένα δοκίμια πάρθηκαν μετρήσεις τόσο από την επικαλυμμένη επιφάνεια (t) όσο και από αυτήν χωρίς την επικάλυψη (un). Έτσι, τα ονόματα των αρχείων προέρχονται από το όνομα του δείγματος με κατάληξη t ή un ανάλογα με την περίπτωση.
- 3) Αν σε κάποιο δοκίμιο έγινε εκ νέου επικάλυψη τότε οι μετρήσεις που έγιναν είναι οι εξής:
 - i. Μέτρηση στην επιφάνεια με την νέα επικάλυψη όπου το όνομα του αρχείου σχηματίζεται με τον ίδιο τρόπο όπως παραπάνω απλώς μεταξύ των χαρακτήρων του δείγματος και της κατάληξης προστίθεται και το είδος της επιπλέον επικάλυψης. Για παράδειγμα, 2aprt σημαίνει ότι πρόκειται για το δοκίμιο 2a, επιφάνεια με την επικάλυψη (t) και με τελευταία επικάλυψη τη phase plus 5035 (PP).
 - ii. Μέτρηση στην επιφάνεια του κυλίνδρου χωρίς επικάλυψη. Η μέτρηση αυτή γίνεται ξανά παρόλο που ίσως κάποιος θεωρήσει ότι δεν συντρέχει λόγος για να γίνει. Έγινε όμως για τον εξής λόγο: η τελευταία επικάλυψη έγινε σε όλες τις περιπτώσεις με πιπέτα. Έτσι, ήταν αναπόφευκτο διάλυμα ρητίνης να φτάσει ακόμα και στην μη επικαλυμμένη επιφάνεια, τουλάχιστον μέσω της εξωτερικής οδού. Οπότε, για να παρατηρηθεί αν πράγματι απορροφήθηκε ρητίνη ακόμα και στην μη επικαλυμμένη επιφάνεια πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω μετρήσεις. Τα ονόματα των αρχείων προκύπτουν με το εξής τρόπο: όνομα δείγματος – είδος τελευταίας επικάλυψης – μη επικαλυμμένη επιφάνεια – ύψος δείγματος ^(όχι πάντα). Για παράδειγμα, 4c – hp – un – 28.
- 4) Με ειδική λαβίδα και μηχανικά πάρθηκε σκόνη από βάθος 1mm ή 10mm. Για να επιτευχθεί ακρίβεια ως προς το βάθος πάντα χρησιμοποιείτο παχύμετρο για τη μέτρησή του. Η σκόνη αυτή πάντα προέρχεται από το εσωτερικό του δοκιμίου και όχι από την εξωτερική επιφάνεια. Για να μπορεί να γίνει κάτι τέτοιο εφικτό πάντα γίνονταν πρώτα δοκιμές εφελκυσμού. Έτσι, τα δοκίμια έσπαγαν στη μέση και ήταν δυνατόν να παρθεί σκόνη από το εσωτερικό του δοκιμίου. Είναι ιδιαίτερος σημαντικό να ληφθεί υπόψη ότι η σκόνη προέρχεται από το εσωτερικό του δοκιμίου γιατί μόνο έτσι μπορεί να γίνει πραγματικά αντιληπτό σε πόσο βάθος εισχώρησε η ρητίνη. Τα ονόματα αυτών των αρχείων σχηματίζονται από το όνομα του δείγματος και το βάθος από το

οποίο προέρχεται η σκόνη σε mm. Για παράδειγμα, 1a1 σημαίνει ότι πρόκειται για το δείγμα 1a από βάθος 1mm.

Σε αυτήν την περίπτωση με τις σκόνες υπάρχουν δύο ειδικές κατηγορίες:

- i. Σε δύο δείγματα (66b10out και sn810out) δεν στάθηκε δυνατόν να παρθεί σκόνη από το εσωτερικό του δοκιμίου γι' αυτό και η σκόνη προέρχεται από την εξωτερική επιφάνεια (out).
 - ii. Για να εξασφαλιστεί η ακρίβεια της μεθόδου, στα δύο πρώτα δείγματα που πάρθηκε σκόνη (5c και 6a) η μέτρηση επαναλήφθηκε για τρεις φορές (κενό, 2, 3), καθώς επίσης πάρθηκε σκόνη τόσο από το ένα μισό (a, a2, a3), όσο και από το άλλο μισό του δοκιμίου (b, b2, b3), τα οποία προέκυψαν μετά τον εφελκυσμό. Έτσι, σε αυτά τα αρχεία υπάρχει και η επιπλέον κατάληξη a ή b ανάλογα με το κομμάτι του δοκιμίου καθώς και οι αριθμοί – κενό ή 2 ή 3 – ανάλογα με την επανάληψη της μέτρησης.
- 5) Τέλος έγιναν μετρήσεις και με την σκόνη η οποία εκταμιεύθηκε με την τεχνική της μικροδιάτρισης. Η σκόνη αυτή προέρχεται από την περιοχή 0 – 10mm και αφορά τα δοκίμια a1c και a1j. Το πρώτο δοκίμιο έχει επικάλυψη, ενώ το δεύτερο όχι. Έγιναν τέσσερις δοκιμές μικροδιάτρισης τόσο στο πρώτο δείγμα όσο και το δεύτερο. Έτσι υπάρχουν δύο διαθέσιμες τετράδες ποσότητας σκόνης από την ίδια περιοχή δοκιμίου, οι οποίες και εξετάστηκαν με σκοπό την σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Ας σημειωθεί ότι, πριν τοποθετηθεί η σκόνη στην πηγή του EDXRF, με ειδικό γουδί γίνονταν πάντα προσπάθεια για την ελαχιστοποίηση της κοκκομετρίας της και την ομοιόμορφη κατανομή της. Η τοποθέτηση της σκόνης γίνονταν μέσα σε ειδικό κύπελλο με βάση και πάλι φύλλο mylar. Φροντίζονταν πάντα να καλύπτεται όλη η επιφάνεια της πηγής και να είναι η σκόνη ισοϋψούς κατανεμημένη σε όλη την επιφάνεια.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι μετρήσεις που έγιναν σε όλες τις παραπάνω κατηγορίες δειγμάτων (Α, Β, Γ, Δ και Ε). Στους πίνακες αυτούς φαίνονται τα counts των στοιχείων Si, Cl και Ca, το πηλίκο των counts Si/Ca και τα parameter files που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση.

Παρατηρήσεις όσον αφορά τους πίνακες:

- 1) Παρουσιάζονται τα counts των παρακάτω στοιχείων για τους εξής λόγους:
 - i. Ca: Τα πετρώματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν ασβεστολιθικά.
 - ii. Si: Οι ρητίνες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν είναι πυριτικές. Άρα βρίσκοντας τα counts του Si σε διάφορα βάθη μπορούμε να βρούμε το βάθος διείσδυσης των ρητινών.
 - iii. Cl: Ο υπολογισμός των counts του Cl μας δίνει τη δυνατότητα να συμπεράνουμε αν τα δοκίμια περιέχουν άλατα ή όχι.
- 2) Παρουσιάζοντας το πηλίκo Si/Ca επιτυγχάνεται η κανονικοποίηση των αποτελεσμάτων. Δηλαδή, επειδή οι μετρήσεις γίνονται με την ίδια μέθοδο, αν στην μέτρηση του Si υπεισέρχεται ένα συστηματικό σφάλμα, τότε το ίδιο θα υπεισέρχεται και στη μέτρηση του Ca. Υπολογίζοντας όμως το πηλίκo τους το συστηματικό αυτό σφάλμα απαλείφεται.
- 3) Τα counts τα οποία παρουσιάζονται στους πίνακες είναι τιμές οι οποίες προέρχονται μετά την ολοκλήρωση των αρχείων spm που δίδονται από τη φασματοσκοπία EDXRF. Είναι δηλαδή οι τιμές κάποιων άλλων επεξεργασμένων αρχείων με κατάληξη asr. Όμως τόσο τα αρχεία spm όσο και τα αρχεία asr μας δίνουν τα counts των στοιχείων. Άρα είναι εύλογο να αναρωτηθεί κανείς ποια η διαφορά τους και γιατί είναι απαραίτητη η ολοκλήρωση. Η βασική τους διαφορά βρίσκεται στην περιοχή που υπολογίζονται τα counts. Τα spm κάνουν μια απλή γραμμική ολοκλήρωση τραβώντας μια ευθεία γραμμή μεταξύ δύο σημείων. Όταν όμως δύο κορυφές είναι πολύ κοντά, όπως για παράδειγμα του Si και του Ca, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το σφάλμα της κλίσης της ευθείας που θα τραβηχτεί να είναι μεγάλο. Στα asr αρχεία όμως η ευθεία σχεδιάζεται σε πιο μικρές περιοχές για να έχουμε μεγαλύτερη ακρίβεια. Επίσης, στα asr αρχεία η κλίμακα είναι λογαριθμική κι έτσι μας δίνεται η δυνατότητα να δούμε τις μικροδιαφορές. Ας σημειωθεί ότι τα counts του Ca είναι κατά χιλιάδες περισσότερα από του Si. Άρα κρίνεται απαραίτητη η λογαριθμική κλίμακα αν θέλουμε να δούμε πλήρως αυτά τα δύο στοιχεία στο ίδιο διάγραμμα. Επιπλέον, υπάρχουν άλλες δύο βασικές διαφορές: α) Η μια διαφορά είναι ότι στα asr αρχεία προσαρμόζεται το υπόβαθρο δηλαδή δε θεωρείται μια ευθεία

γραμμή στη βάση αλλά παίρνονται υπόψη και κάποια δεδομένα που βοηθούν να κατανοηθεί ποια σημεία είναι υπόβαθρο και ποια όχι. Έτσι, αν παρατηρήσει κανείς, μετά την ολοκλήρωση, η βάση στα asr αρχεία δεν είναι μια ευθεία γραμμή όπως συμβαίνει με τα spm αρχεία. β) Η δεύτερη διαφορά παρουσιάζεται στην περίπτωση της αλληλοεπικάλυψης δύο κορυφών. Τότε για να γίνει αναπαράσταση του φάσματος στα asr αρχεία χρησιμοποιούνται δύο γκαουσιανές, οι οποίες αλληλεπικαλύπτονται. Έτσι, γίνεται σωστότερη η απεικόνιση των εν λόγω κορυφών.

- 4) Τα parameter files είναι κάποια μοντέλα σύμφωνα με τα οποία γίνεται η ολοκλήρωση των φασμάτων που προέκυψαν από τις μετρήσεις EDXRF. Το parameter file αλλάζει ανάλογα με τα ηλεκτρονικά τη στιγμή της μέτρησης και όχι από το εξεταζόμενο δείγμα. Δηλαδή, επηρεάζεται από την τάση, την ενισχυτική λυχνία, κ.λ.π.. Επίσης, το parameter file αλλάζει και όταν αλλάζουν οι περιοχές ενεργειών που θέλω να ολοκληρώσω. Έτσι, για την ολοκλήρωση του Si χρησιμοποιήθηκαν τα parameter files d1, d2, d3 και d4, ενώ για την ολοκλήρωση των Cl και Ca χρησιμοποιήθηκαν τα parameter files dim – Ca1, dim – Ca2, dim – Ca3 και dim – Ca4.

Πίνακας Α3: EDXRF αποδόσεις δειγμάτων λατομείου.						
#	Δείγμα	Parameter files	Si	Ca	Cl	Si/Ca
1	A1at		1181	675292	1070	0.001749
	A1aun		1498	647548	816	0.002313
2	A1bt		1420	613402	1835	0.002315
	a1bppt	d3 Ca1	1819	406679	2124	0.004473
	a1ba10	d3 Ca3	378	569664	452	0.000664
	A1b26	d4 Ca4	327	630852	370	0.000518
	a1bppun	d3 Ca1	627	596067	412	0.001052
	a1bun		362	695054	388	0.000521
3	a1ct	d2 Ca2	1362	595284	106	0.002288
	a1ct1	d2 Ca2	534	706675	59	0.000756
	a1ct2	d2 Ca2	487	686705	45	0.000709
	a1ct3	d2 Ca2	551	669982	58	0.000822
	a1ct4	d2 Ca2	554	679862	112	0.000815
	a1c1	d3 Ca1	547	613950	152	0.000891
	a1cun	d2 Ca2	343	584428	65	0.000587
4	a1dt		984	675288	947	0.001457
	a1dppt	d3 Ca1	837	561736	724	0.001490

	ald10	d3 Ca3	432	603139	609	0.000716
	aldppun	d3 Ca1	595	509562	279	0.001168
	aldun		925	586127	248	0.001578
5	alet		2816	692120	902	0.004069
	aleun		253	521919	866	0.004847
6	aljt	d2 Ca2	286	768466	107	0.000372
	alj1	d3 Ca1	224	691333	135	0.000324
	aljun	d2 Ca2	301	757060	162	0.000398
	aljun1	d2 Ca2	194	742068	141	0.000261
	aljun2	d2 Ca2	199	633051	170	0.000314
	aljun3	d2 Ca2	214	759593	146	0.000282
	aljun4	d2 Ca2	219	744089	171	0.000294
	aljun5	d2 Ca2	263	748593	120	0.000351
7	alkt	d2 Ca2	203	766791	105	0.000265
	alkun	d2 Ca2	220	780954	149	0.000282
8	allt	d2 Ca2	272	762817	605	0.000357
	allft	d3 Ca1	322	687015	925	0.000469
	alla10	d3 Ca3	232	603361	631	0.000385
	all21	d4 Ca4	276	695430	690	0.000397
	allfun	d3 Ca1	243	691666	771	0.000351
	allun	d2 Ca2	307	770007	639	0.000399
9	almt		360	762997	974	0.000472
	almft	d3 Ca1	229	679505	737	0.000337
	alma10	d3 Ca3	258	594300	760	0.000434
	alm23	d4 Ca4	300	680143	769	0.000441
	almfun	d3 Ca1	210	681689	718	0.000308
	almun		506	793931	955	0.000637
10	a2		501	811488	910	0.000617
	a2e		417	817081	969	0.000510
11	a2at		2247	668857	1072	0.000336
	a2aun		427	608047	835	0.000702
12	a2bt	d2 Ca2	606	639223	573	0.000948
	a2b1	d3 Ca1	567	599620	527	0.000946
	a2bun	d2 Ca2	123	584882	466	0.000210
13	a2ct	d2 Ca2	742	660744	135	0.001123
	a2c1	d3 Ca1	550	635055	104	0.000866
	a2cun	d2 Ca2	413	603095	192	0.000685
14	a2ft		411	791070	1084	0.000520
	a2fun		387	785425	1059	0.000493

Πίνακας Β3: EDXRF αποδόσεις δειγμάτων Απτέρων.						
#	Δείγμα	Parameter files	Si	Ca	Cl	Si/Ca
1	1a1	d1 Ca1	549	561618	522	0.000978
2	1ct	d2 Ca2	1724	512428	582	0.003364
	1c1	d1 Ca1	422	517660	529	0.000815
	1cun	d2 Ca2	322	724158	596	0.000445
3	1dt	d2 Ca2	854	662216	677	0.001290
	1d1	d1 Ca1	615	676852	658	0.000909
	1dun	d2 Ca2	647	712822	674	0.000908
4	2at		2493	575774	713	0.004330
	2appt	d1 Ca1	2551	404863	166	0.006301
	2a10	d3 Ca3	243	597534	173	0.000407
	2appun	d1 Ca1	371	661247	147	0.000561
	2aun		572	800806	78	0.000714
5	2ct	d1 Ca1	2387	575352	388	0.004149
	2cun		629	807573	362	0.000779
6	3ct		2206	614134	759	0.003592
	3cppt	d1 Ca1	1835	482748	765	0.003801
	3c10	d3 Ca3	183	618171	614	0.000296
	3cppun	d1 Ca1	456	664177	572	0.000687
	3cun		415	786734	565	0.000527
7	3dt	d2 Ca2	1319	635352	133	0.002076
	3d1	d1 Ca1	619	635248	157	0.000974
	3dun	d2 Ca2	755	647048	232	0.001167
8	3ext		1483	705410	892	0.002102
9	4at	d1 Ca1	394	740193	799	0.000532
	4aat	d1 Ca1	388	669427	827	0.000580
	4aa10	d1 Ca1	224	568772	594	0.000394
	4aaun	d1 Ca1	222	673945	589	0.000329
	4a27	d4 Ca4	323	699792	512	0.000462
10	4ct	d1 Ca1	420	728655	617	0.000576
	4chpt	d3 Ca3	426	667134	647	0.000639
	4c10	d3 Ca3	193	621630	605	0.000310
	4chpun28	d3 Ca3	268	697149	654	0.000384
	4cun	d1 Ca1	331	762538	626	0.000434
11	4dt	d1 Ca1	459	732555	683	0.000627
	4dft	d3 Ca3	386	677223	612	0.000570
	4d10	d3 Ca3	216	618360	543	0.000349
	4dfun30	d3 Ca3	286	694504	611	0.000412
	4dun	d1 Ca1	366	746359	629	0.000490
12	4jt	d1 Ca1	2325	484415	275	0.004800
	4j10	d3 Ca3	266	605304	204	0.000439
	4jun	d1 Ca1	218	676889	206	0.000322
13	51ht		520	762571	7773	0.000682
14	5at		1220	677957	2520	0.001800
	5aun		691	682334	2524	0.001013

15	5ct	d2 Ca2	593	674718	1283	0.000879
	5cla		435	670935	1043	0.000648
	5cla2		436	684088	1117	0.000637
	5cla3	d2 Ca2	456	634936	1289	0.000718
	5clb		409	667839	1212	0.000612
	5clb2		447	685881	1324	0.000652
	5clb3	d2 Ca2	454	592355	1179	0.000766
	5cun	d2 Ca2	509	700422	1151	0.000727
16	6at	d2 Ca2	647	582996	221	0.001110
	6ala	d2 Ca2	330	535783	210	0.000616
	6ala2	d2 Ca2	345	575313	204	0.000600
	6ala3	d2 Ca2	319	581842	267	0.000548
	6alb	d2 Ca2	348	570380	211	0.000610
	6alb2	d2 Ca2	347	577623	222	0.000601
	6alb3	d2 Ca2	358	580844	225	0.000616
	6aun	d2 Ca2	303	697583	240	0.000434
17	6ct	d2 Ca2	897	599041	319	0.001497
	6cl	d1 Ca1	479	626307	206	0.000765
	6cun	d2 Ca2	543	666641	149	0.000815
18	6dt		911	736508	2961	0.001237
	6dppt	d1 Ca1	925	509906	3623	0.001814
	6d10	d3 Ca3	257	610470	2925	0.000421
	6dppun	d3 Ca1	525	461277	3415	0.001138
	6dun		923	715042	3435	0.001291
19	7at		968	710976	2555	0.001362
	7aun		746	760820	2206	0.000981
20	8at		1123	715325	921	0.001570
	8appt	d3 Ca1	807	615518	1649	0.001311
	8a10	d3 Ca3	261	589216	779	0.000443
	8appun	d3 Ca1	378	655316	2154	0.000577
	8aun		222	775571	1316	0.000286
21	8abt	d3 Ca1	267	667584	1211	0.000400
	8abhpt	d3 Ca3	285	616175	1081	0.000463
22	9bt	d2 Ca2	1102	654488	69	0.001684
	9b1	d2 Ca2	341	825075	2	0.000413
	9bun	d2 Ca2	542	478375	24	0.000113
23	9ct		1177	710619	885	0.001656
	9cppt	d3 Ca1	847	606571	650	0.001396
	9chpt	d3 Ca3	833	603174	664	0.001381
	9c10	d3 Ca3	276	525766	666	0.000525
	9chpun31	d3 Ca3	550	595982	722	0.000923
	9cppun	d3 Ca1	624	621456	715	0.001004
	9cun		679	702650	888	0.000966
24	66bt	d1 Ca1	221	568934	1032	0.000388
	66b10out	d3 Ca3	165	588548	1741	0.000280
	66bun	d1 Ca1	220	608580	1479	0.000361
25	77at	d3 Ca1	208	585489	4594	0.000355

	77ahpt	d3 Ca3	180	599704	4367	0.000300
26	77bt	d3 Ca1	513	705243	4645	0.000727
	77bhpt	d3 Ca3	351	605976	4136	0.000579
	77bhun30	d3 Ca3	123	609663	4402	0.000202
	77bun	d3 Ca1	176	692730	4210	0.000254
27	99at	d3 Ca1	649	712010	777	0.000912
	99ahpt	d3 Ca3	529	626610	736	0.000844

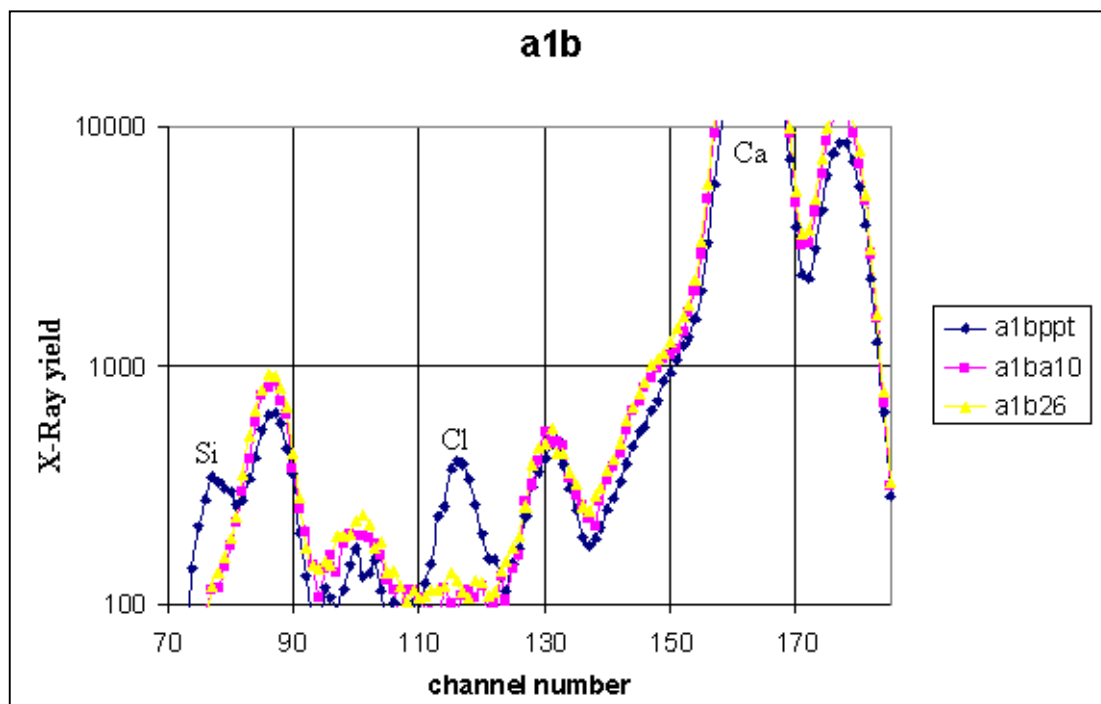
Πίνακας Γ3: EDXRF αποδόσεις δειγμάτων βιοκλαστικών από Νεώρια.						
#	Δείγμα	Parameter files	Si	Ca	Cl	Si/Ca
1	na1t	d2 Ca2	359	712614	156	0.000504
	na1un	d2 Ca2	358	747352	145	0.000479
2	na2t		2927	346524	624	0.008447
	na2lt	d3 Ca1	3593	181645	616	0.019780
	na210	d3 Ca3	317	590722	609	0.000537
	na2lun	d3 Ca1	677	656330	767	0.000103
	na2un		332	756852	607	0.000439

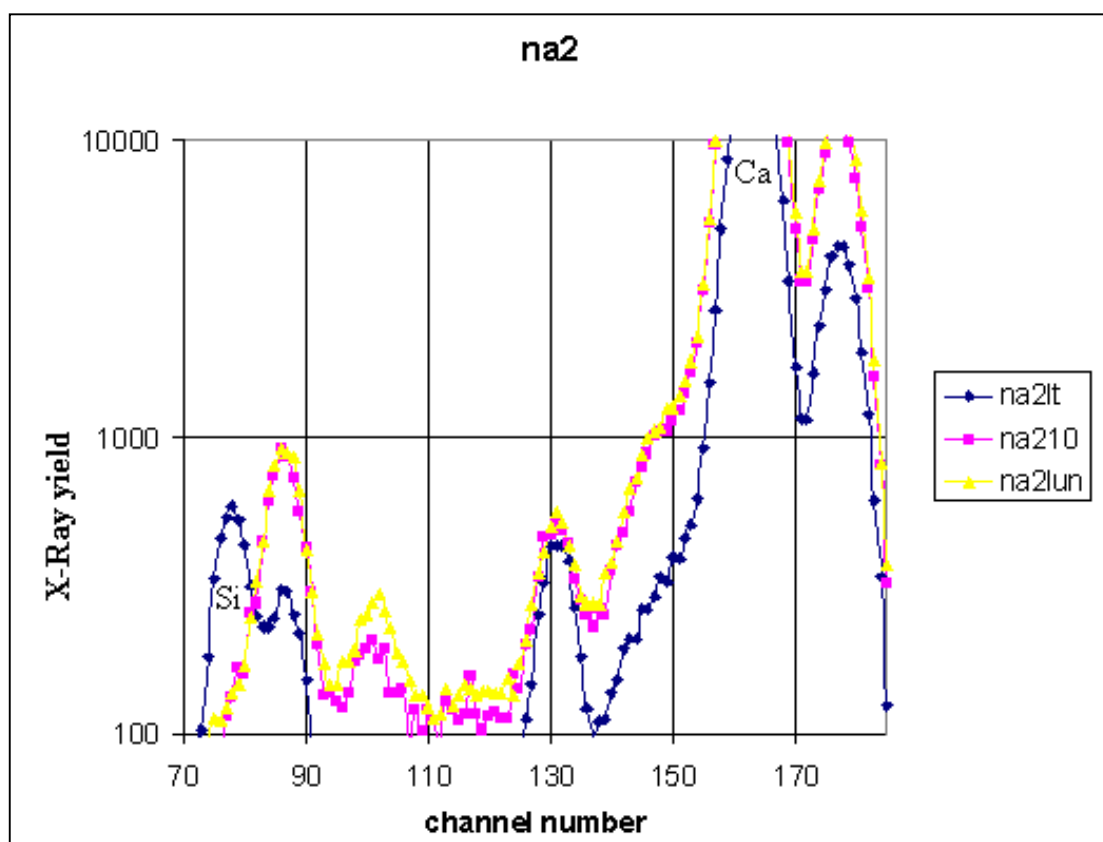
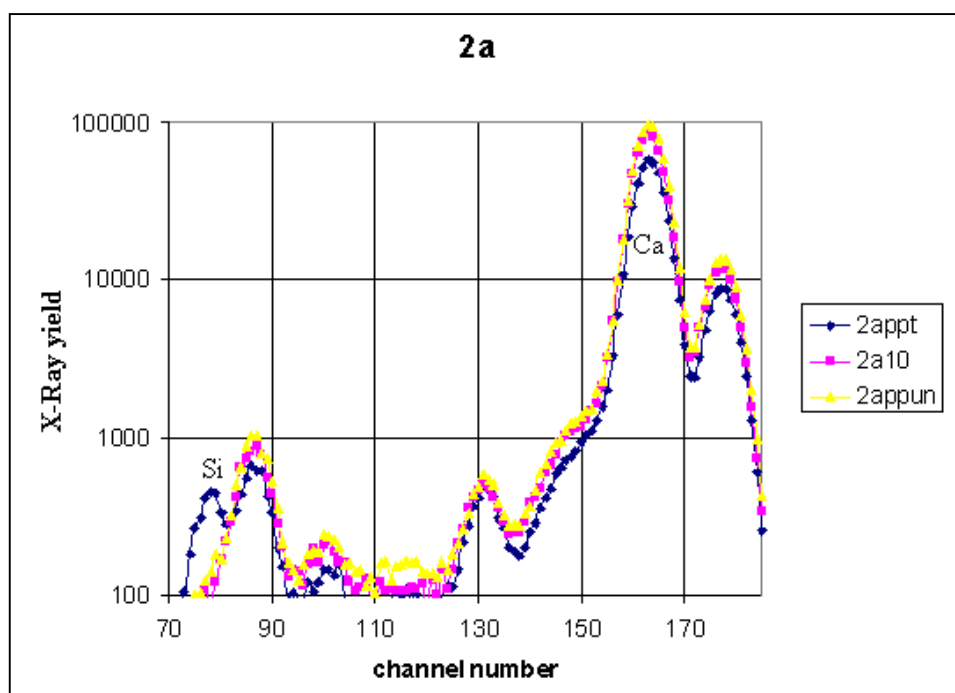
Πίνακας Δ3: EDXRF αποδόσεις δειγμάτων (ψαμμίτης) από Νεώρια.						
#	Δείγμα	Parameter files	Si	Ca	Cl	Si/Ca
1	sn3t	d3 Ca1	2982	264057	290	0.011293
	sn310	d3 Ca3	795	454613	350	0.001749
	sn3un	d3 Ca1	519	446066	206	0.000116
2	sn6t	d3 Ca1	474	582502	623	0.000814
	sn610	d3 Ca3	500	522833	501	0.000956
	sn6un	d3 Ca1	460	521839	488	0.000881
3	sn8t	d3 Ca1	1295	452625	364	0.002861
	sn810out	d3 Ca3	609	517103	517	0.001178
	sn8un	d3 Ca1	753	538290	469	0.000140
4	sn9t	d3 Ca1	1471	441685	264	0.003330
	sn910	d3 Ca3	621	530542	345	0.001171
	sn9un	d3 Ca1	1175	455741	278	0.002578
5	sn13t	d3 Ca1	1392	429720	222	0.003239
	sn1310	d3 Ca3	785	505880	206	0.001552
	sn13un	d3 Ca1	1477	474393	258	0.003113
6	sn17t	d3 Ca1	2959	266371	137	0.011109
	sn17a10	d3 Ca3	639	496809	188	0.001286
	sn1725	d4 Ca4	781	518474	135	0.001506
	sn17un	d3 Ca1	995	560007	168	0.001777

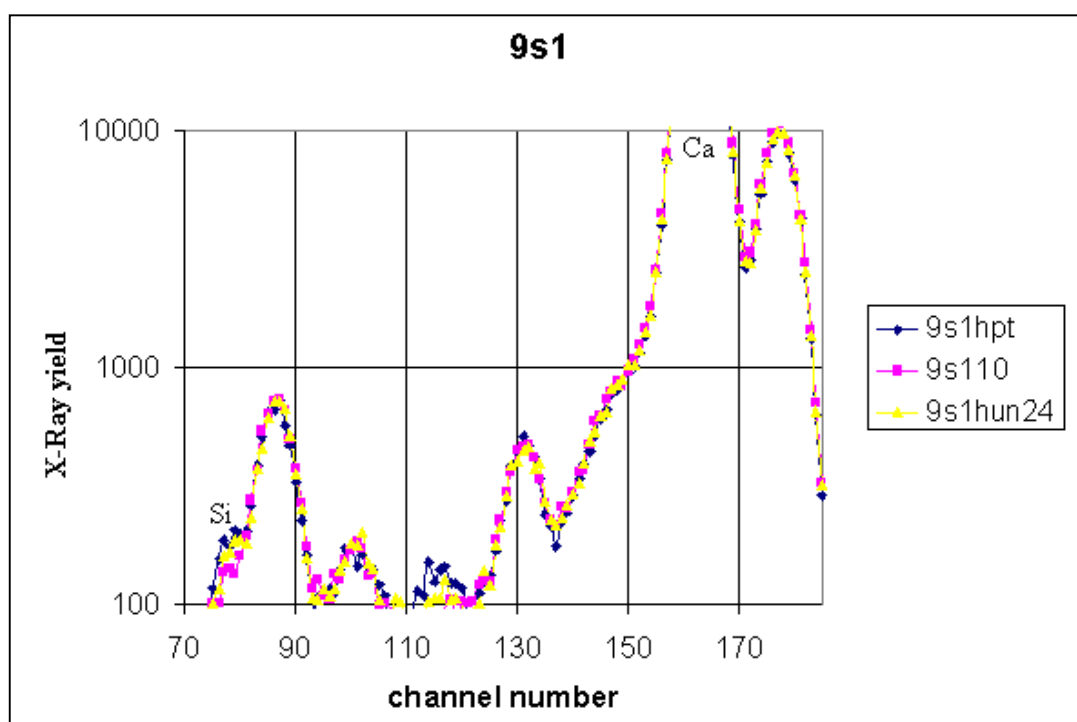
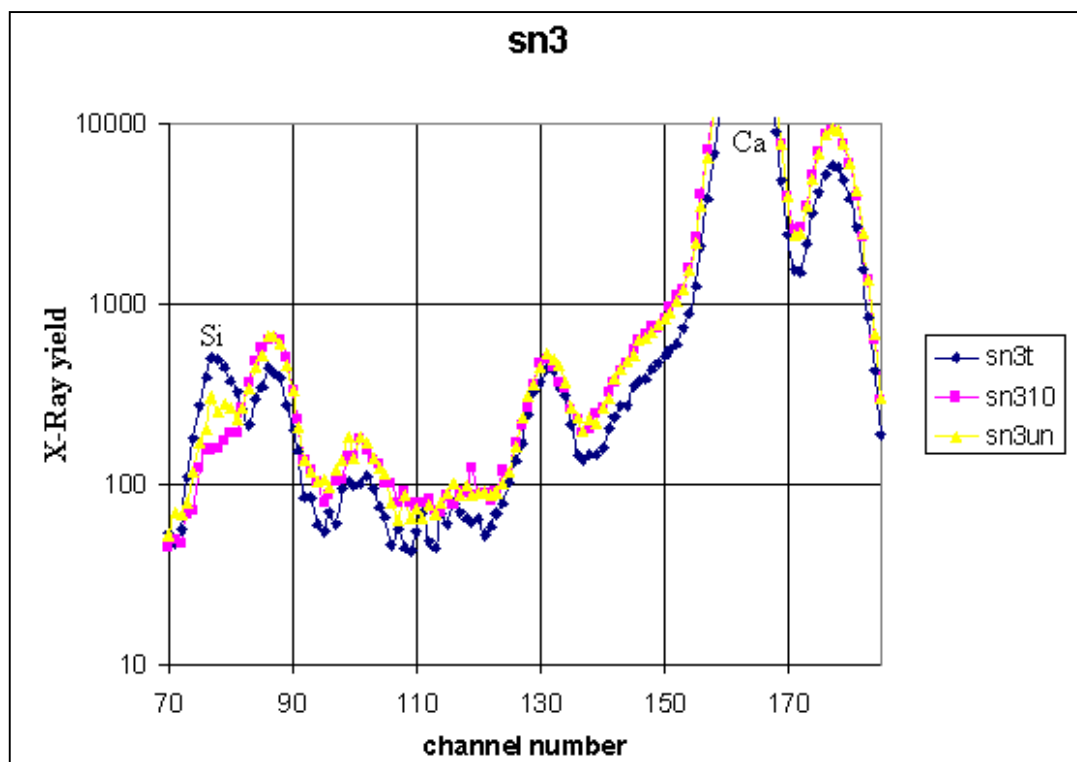
Πίνακας Ε3: EDXRF αποδόσεις δειγμάτων από Καστέλι.						
#	Δείγμα	Parameter files	Si	Ca	Cl	Si/Ca
1	5slt	d1 Ca1	387	504749	503	0.000767
	5slhpt	d3 Ca3	371	476794	584	0.000778
	5s110	d3 Ca3	395	562498	486	0.000702
	5slhun27	d3 Ca3	487	509732	565	0.000955
	5slun	d1 Ca1	425	493672	508	0.000861
2	7slt	d3 Ca1	357	461502	526	0.000774
	7slhpt	d3 Ca3	402	441115	524	0.000911
	7s110	d3 Ca3	472	538048	434	0.000877
	7slhun26	d3 Ca3	377	480364	658	0.000785
	7slun	d3 Ca1	360	481578	549	0.000748
3	9slt	d3 Ca1	747	515425	557	0.001449
	9slhpt	d3 Ca3	790	479211	488	0.001649
	9s110	d3 Ca3	495	519999	405	0.000952
	9slhun24	d3 Ca3	703	492557	456	0.001427
	9slun	d3 Ca1	693	513711	434	0.001349

7.2.2: Φάσματα και γραφικές παραστάσεις φασματοσκοπίας EDXRF.

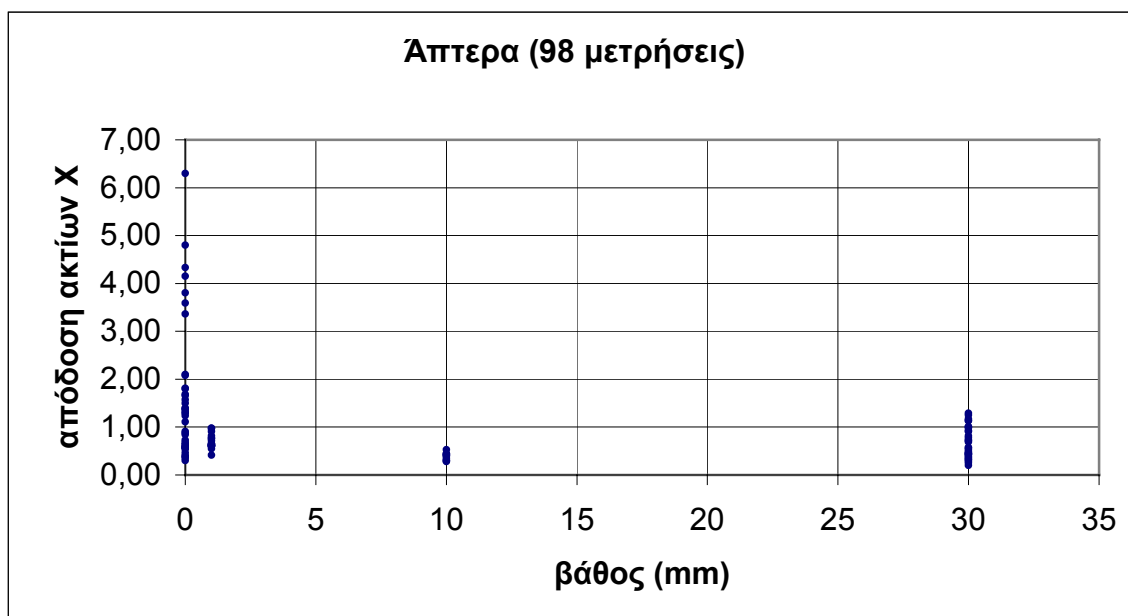
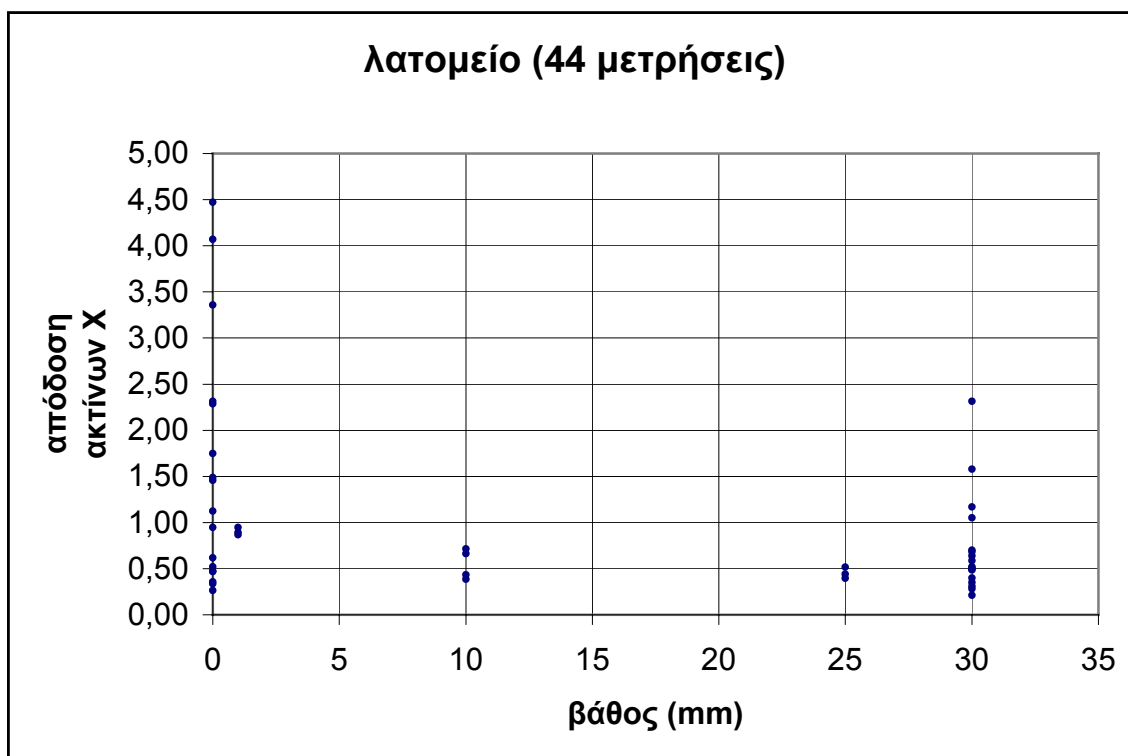
Τα παρακάτω φάσματα είναι ενδεικτικά από κάθε κατηγορία λίθων που μελετήθηκαν. Δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης των φασμάτων που προέρχονται από το ίδιο δείγμα αλλά από διαφορετικά βάθη.

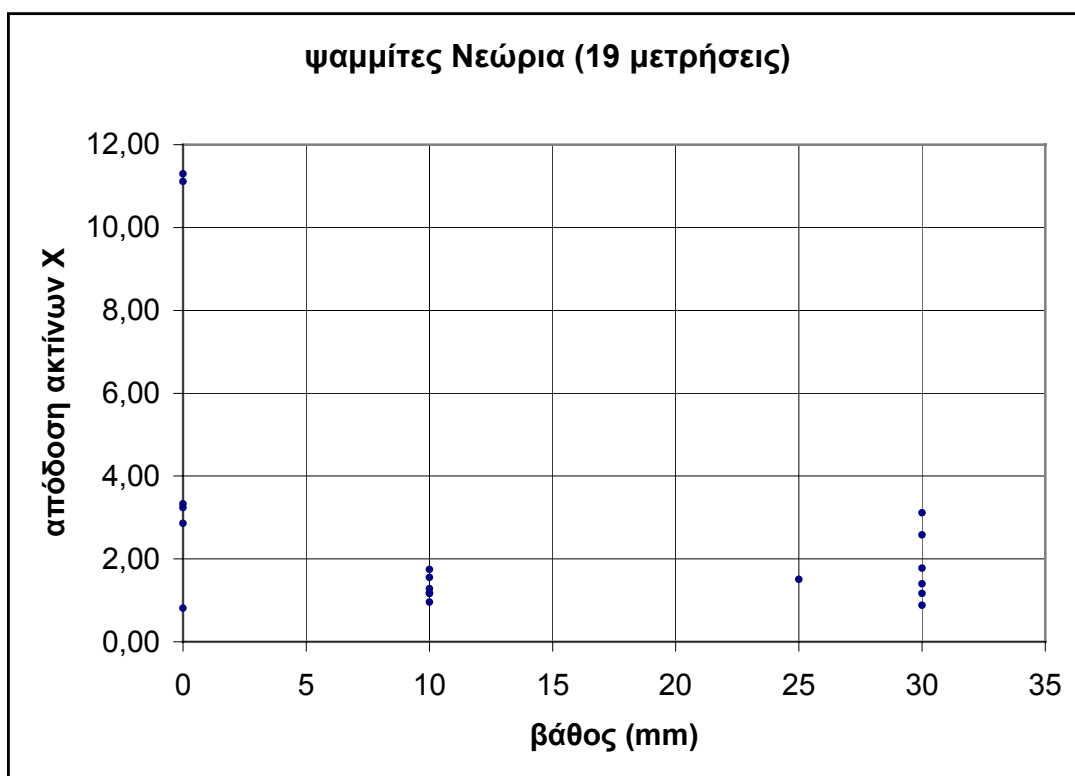
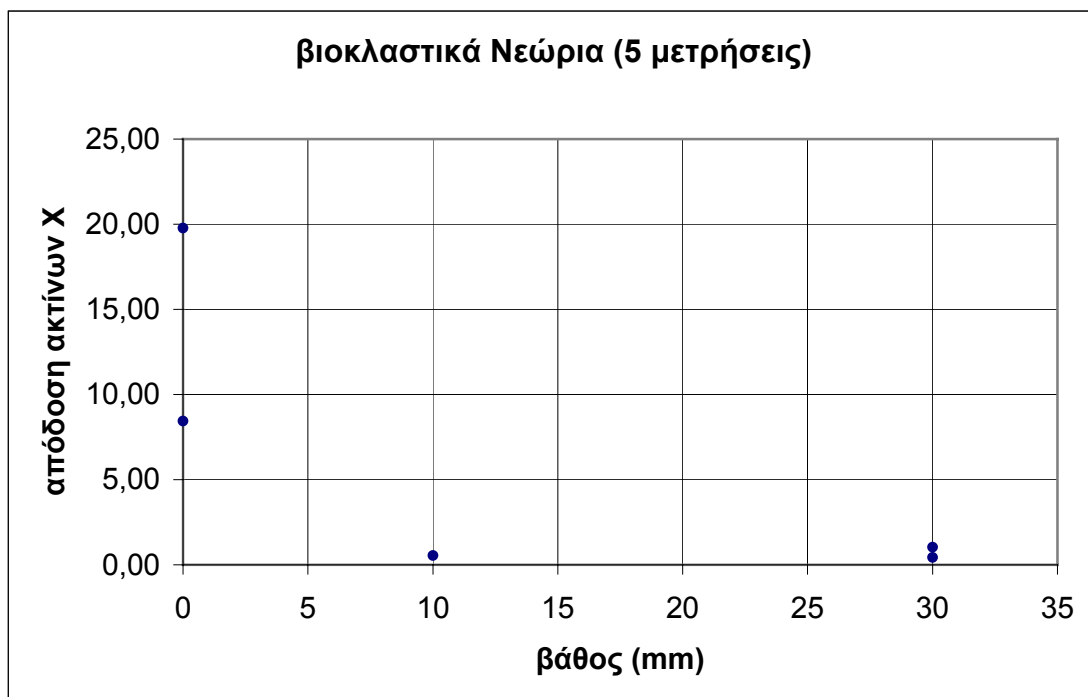


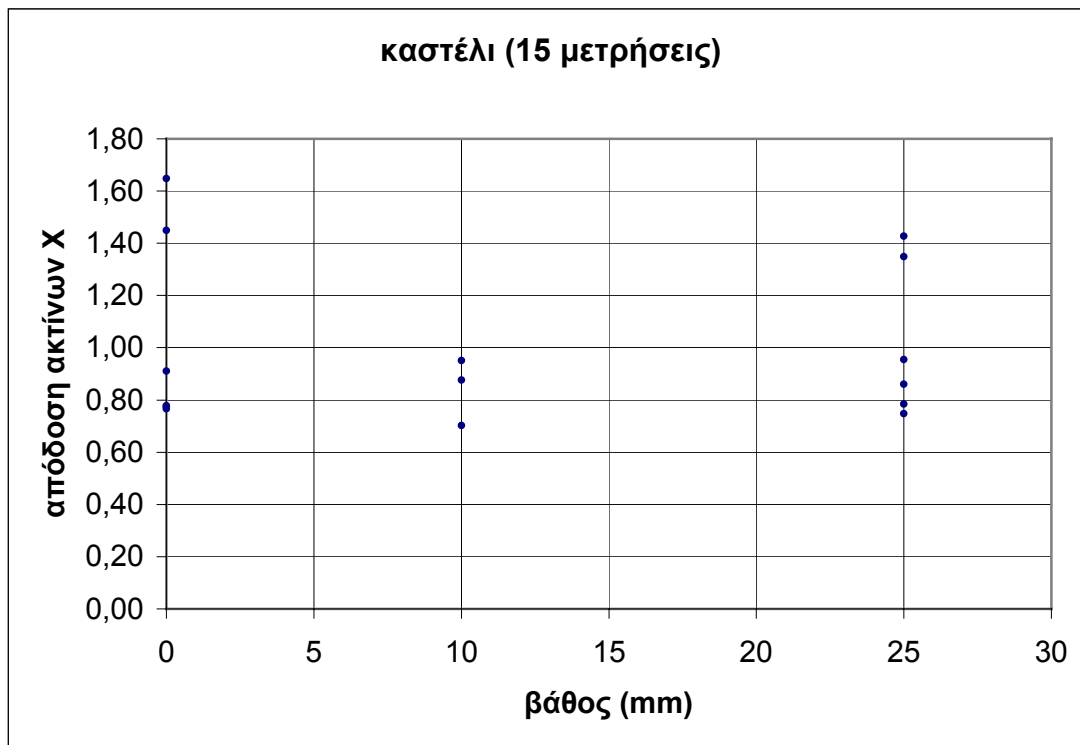




Οι πέντε γραφικές παρατάσεις που ακολουθούν αναφέρονται και πάλι στις πέντε κατηγορίες λίθων. Ο οριζόντιος άξονας παριστά το βάθος διείσδυσης της ρητίνης ενώ ο κατακόρυφος το πηλίκο Si/Ca για κάθε δείγμα.







7.3: Συμπεράσματα EDXRF.

Σχόλια για τους πίνακες.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα σημαντικότερα στοιχεία των πινάκων A1, A3, B1, B3, Γ1, Γ3, Δ1, Δ3, και E1, E3 με σκοπό την άμεση σύγκρισή τους. Ας σημειωθεί ότι στη συνέχεια όπου γίνεται αναφορά στην περιεκτικότητα σημαίνει ότι πρόκειται για την περιεκτικότητα κατά βάρος (gr ρητίνης / 100gr λίθου).

Πίνακας Α.4: Συνοπτικά αποτελέσματα για τα δείγματα από το λατομείο.					
Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος Επικάλυψης	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / 100gr λίθου	Περιοχή από την οποία προέρχεται το δείγμα	Si / Ca
A1a	Keim [*]	τριχ. αναρ.	6.16	a1at	0.001749
	PP [*]	πινέλο	0.49	a1aun	0.002313
A1b	Keim [*]	τριχ. αναρ.	6.39	a1bt	0.002315
				a1bppt	0.004473
	PP [*]	πινέλο	0.35	a1ba10	0.000664
				a1b26	0.000518
	PP	πιπέτα	1.18	a1bppun	0.001052
				a1bun	0.000521
A1c	HP [*]	πινέλο	≈ 0	a1ct	0.002288
				a1ct1	0.000756
				a1ct2	0.000709
				a1ct3	0.000822
	Keim [*]	πινέλο	6.54	a1ct4	0.000815
				a1cl	0.000891
				a1cun	0.000587
A1d	HP [*]	πινέλο	≈ 0	a1dt	0.001457
				a1dppt	0.001490
	Keim [*]	πινέλο	7.02	a1d10	0.000716
				a1dppun	0.001168
	PP	πιπέτα	2.16	a1dun	0.001578
A1e	Keim [*]	τριχ. αναρ.	6.95	a1et	0.004069
				a1eun	0.004847
A1I2c	untreated				
A1j	untreated			a1jt	0.000372
				a1j1	0.000324
				a1jun	0.000398
				a1jun1	0.000261
				a1jun2	0.000314
				a1jun3	0.000282
				a1jun4	0.000294
				a1jun5	0.000351
A1k	Fluormet [*]	τριχ. αναρ.	0.34	a1kt	0.000265
				a1kun	0.000282
A1l	Fluormet [*]	τριχ. αναρ.	0.21	a1lt	0.000357
				a1lft	0.000469
				a1la10	0.000385
	Fluormet	πιπέτα	0.03	a1l21	0.000397
				a1lfun	0.000351

				a1lun	0.000399
A1m	Fluormet*	τριχ. αναρ.	0.39	a1mt	0.000472
				a1mft	0.000337
				a1ma10	0.000434
	Fluormet	πιπέτα	0.04	a1m23	0.000441
				a1mfun	0.000308
				a1mun	0.000637
A2	untreated			a2	0.000617
				a2e	0.000510
A2a	HP*	πινέλο	≈ 0	a2at	0.000336
	Keim*	πινέλο	9.29	a2aun	0.000702
A2b	Keim*	τριχ. αναρ.	1.74	a2bt	0.000948
				a2b1	0.000946
	PP*	πινέλο	0.31	a2bun	0.000210
A2c	HP*	πινέλο	≈ 0	a2ct	0.001123
				a2c1	0.000866
	Keim*	πινέλο	4.30	a2cun	0.000685
A2f	untreated			a2ft	0.000520
				a2fun	0.000493
A2I1b	untreated				
A2I3c	untreated				
A2I4c	untreated				

Πίνακας Β.4: Συνοπτικά αποτελέσματα για τα δείγματα από τα Άπτερα.					
Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος Επικάλυξης	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / 100gr λίθου	Περιοχή από την οποία προέρχεται το δείγμα	Si / Ca
1a	Keim*	τριχ. αναρ.	6.72	1a1	0.000978
1b	untreated				
1c	Esi Ph	πινέλο	1.05	1ct	0.003364
				1c1	0.000815
	HP*	τριχ. αναρ.	≈ 0	1cun	0.000445
1d	Keim*	τριχ. αναρ.	2.75	1dt	0.001290
				1d1	0.000909
	PP*	τριχ. αναρ.	0.81	1dun	0.000908
2a	Esi Ph*	πινέλο	0.59	2at	0.004330
				2appt	0.006301
	PP	πιπέτα	0.19	2a10	0.000407
				2appun	0.000561
				2aun	0.000714
2b	untreated				
2c	Keim*	τριχ. αναρ.	0.75	2ct	0.004149
	PP*	πινέλο	0.40	2cun	0.000779

3a	Keim [*]	τριχ. αναρ.	1.72		
3b	untreated				
3c	Esi Ph [*]	πινέλο	0.71	3ct	0.003592
				3cppt	0.003801
				3c10	0.000296
	PP	πιπέτα	1.11	3cppun	0.000687
				3cun	0.000527
3d	Keim [*]	τριχ. αναρ.	3.13	3dt	0.002076
				3d1	0.000974
	PP [*]	πινέλο	0.97	3dun	0.001167
3ext	Keim [*]	τριχ. αναρ.	1.79	3ext	0.002102
4a	PP	πιπέτα	0.48	4at	0.000532
				4aat	0.000580
				4aa10	0.000394
	HP	πιπέτα	0.18	4aaun	0.000329
				4a27	0.000462
4b	untreated				
4c	PP	πιπέτα	0.85	4ct	0.000576
				4chpt	0.000639
				4c10	0.000310
	HP	πιπέτα	0.09	4chpun28	0.000384
				4cun	0.000434
4d	PP	πιπέτα	0.29	4dt	0.000627
				4dft	0.000570
				4d10	0.000349
	Fluormet	πιπέτα	0.03	4dfun30	0.000412
				4dun	0.000490
4j	Ludox	πιπέτα	0.22	4jt	0.004800
				4j10	0.000439
				4jun	0.000322
51ht	untreated			51ht	0.000682
5a	Keim [*]	τριχ. αναρ.	2.56	5at	0.001800
	PP [*]	πινέλο	0.68	5aun	0.001013
5b	untreated				
5c	Esi Ph [*]	πινέλο	1.24	5ct	0.000879
				5c1a	0.000648
				5c1a2	0.000637
				5c1a3	0.000718
	HP [*]	τριχ. αναρ.	≈ 0	5c1b	0.000612
				5c1b2	0.000652
				5c1b3	0.000766
				5cun	0.000727
6a	Keim [*]	τριχ. αναρ.	2.65	6at	0.001110

	HP	τριχ. αναρ.	≈ 0	6a1a	0.000616
				6a1a2	0.000600
				6a1a3	0.000548
				6a1b	0.000610
				6a1b2	0.000601
				6a1b3	0.000616
				6aun	0.000434
6b	untreated				
6c	Keim [*]	τριχ. αναρ.	1.53	6ct	0.001497
				6c1	0.000765
	PP [*]	πινέλο	0.46	6cun	0.000815
6d	Esi Ph [*]	πινέλο	0.93	6dt	0.001237
				6dppt	0.001814
				6d10	0.000421
	PP	πιπέτα	0.83	6dppun	0.001138
				6dun	0.001291
7a	Keim [*]	τριχ. αναρ.	2.41	7at	0.001362
	PP [*]	πινέλο	0.50	7aun	0.000981
7b	untreated				
8a	Keim [*]	τριχ. αναρ.	2.94	8at	0.001570
				8appt	0.001311
	PP [*]	πινέλο	0.51	8a10	0.000443
				8appun	0.000577
	PP	πιπέτα	0.24	8aun	0.000286
8ab	PP	πιπέτα	0.57	8abt	0.000400
	HP	πιπέτα	0.10	8abhpt	0.000463
8b	untreated				
9a	untreated				
9b	Keim [*]	τριχ. αναρ.	3.02	9bt	0.001684
				9b1	0.000413
	HP [*]	τριχ. αναρ.	≈ 0	9bun	0.000113
9c	Keim [*]	τριχ. αναρ.	3.37	9ct	0.001656
				9cppt	0.001396
	PP [*]	πινέλο	0.59	9chpt	0.001381
				9c10	0.000525
	PP	πιπέτα	0.23	9chpun31	0.000923
				9cppun	0.001004
	HP	πιπέτα	0.06	9cun	0.000966
66b	PP	πιπέτα	0.53	66bt	0.000388
				66b10out	0.000280
				66bun	0.000361
77a	PP	πιπέτα	0.57	77at	0.000355
	HP	πιπέτα	0.10	77ahpt	0.000300

77b	PP	πιπέτα	0.42	77bt	0.000727
				77bhpt	0.000579
	HP	πιπέτα	0.17	77bhun30	0.000202
				77bun	0.000254
99a	PP	πιπέτα	0.84	99at	0.000912
	HP	πιπέτα	0.08	99ahpt	0.000844
99b	untreated				

Πίνακας Γ.4:Συνοπτικά αποτελέσματα για τα βιοκλαστικά δείγματα από τα Νεώρια.					
Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος Επικάλυσης	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / 100gr λίθου	Περιοχή από την οποία προέρχεται το δείγμα	Si / Ca
na1	untreated			na1t	0.000504
				na1un	0.000479
na2	Ludox*	τριχ. αναρ.	0,70	na2t	0.008447
				na2lt	0.019780
				na210	0.000537
	Ludox	πιπέτα	0,11	na2lun	0.000103
				na2un	0.000439

Πίνακας Δ.4:Συνοπτικά αποτελέσματα για τα δείγματα (ψαμμίτες) από τα Νεώρια.					
Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος Επικάλυσης	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / 100gr λίθου	Περιοχή από την οποία προέρχεται το δείγμα	Si / Ca
sn1	Keim*	τριχ. αναρ.	10,94		
sn2	Keim*	τριχ. αναρ.	5,52		
	HP*		≈ 0		
sn3	Ludox*	τριχ. αναρ.	7,59	sn3t	0.011293
				sn310	0.001749
	Ludox	πιπέτα	0,50	sn3un	0.000116
sn4	HP*		≈ 0		
sn6	Fluormet*	τριχ. αναρ.	0.63	Sn6t	0.000814
				sn610	0.000956
	Fluormet	πιπέτα	0,10	Sn6un	0.000881
sn8	PP*	πινέλο	4,24	Sn8t	0.002861
				sn810out	0.001178
	HP	πιπέτα	0,50	Sn8un	0.000140
sn9	PP*	πινέλο	3,79	Sn9t	0.003330
				sn910	0.001171

	HP	πιπέτα	0,69	Sn9un	0.002578
sn10	untreated				
sn11	PP*	πινέλο	6,57		
sn13	Keim*	τριχ. αναρ.	3,93	Sn13t	0.003239
				sn1310	0.001552
	PP	πιπέτα	2,67	sn13un	0.003113
sn14	untreated				
sn15	PP*	πινέλο	4,86		
sn16	Keim*	τριχ. αναρ.	10,32		
sn17	Ludox*	τριχ. αναρ.	7,72	Sn17t	0.011109
				sn17a10	0.001286
	Ludox	πιπέτα	0,66	sn1725	0.001506
				sn17un	0.001777

Πίνακας Ε.4: Συνοπτικά αποτελέσματα για τα δείγματα από το Καστέλι.					
Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος Επικάλυσης	Περιεκτικότητα gr ρητίνης / 100gr λίθου	Περιοχή από την οποία προέρχεται το δείγμα	Si / Ca
5s1	PP	πιπέτα	1,85	5s1t	0.000767
				5s1hpt	0.000778
				5s110	0.000702
	HP	πιπέτα	0,14	5s1hun27	0.000955
				5s1un	0.000861
7s1	PP	πιπέτα	2,05	7s1t	0.000774
				7s1hpt	0.000911
				7s110	0.000877
	HP	πιπέτα	0,19	7s1hun26	0.000785
				7s1un	0.000748
9s1	PP	πιπέτα	1,82	9s1t	0.001449
				9s1hpt	0.001649
				9s110	0.000952
	HP	πιπέτα	0,12	9s1hun24	0.001427
				9s1un	0.001349
10s1b	untreated				

Α) Τα δείγματα του λατομείου χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα Α1 και Α2, λόγω του ότι προέρχονται από διαφορετικό σημείο του λατομείου. Έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί η χημική ανάλυση να μη δείχνει ότι υπάρχουν διαφορές μεταξύ τους, όμως οι διαφορές εντοπίζονται στις φυσικές ιδιότητες (πορώδες), οι οποίες επηρεάζουν την αντοχή. Παρατηρώντας τα δείγματα Α1j και Α2f φαίνεται ότι πρόκειται για δείγματα χωρίς επικάλυψη μια που και στις δύο περιπτώσεις οι τιμές του πυριτίου στην

επικαλυμμένη και στην μην επικαλυμμένη περιοχή είναι σχεδόν ίδιες. Αυτές οι τιμές χρησιμοποιούνται ως μέτρο σύγκρισης για τα υπόλοιπα επικαλυμμένα δείγματα.

Συγκρίνοντας, λοιπόν, όλα τα δείγματα A1 (με επικάλυψη) με το A1j (χωρίς επικάλυψη) παρατηρείται ότι στην επικαλυμμένη επιφάνεια ο δείκτης Si / Ca ($2,5 \cdot 10^{-3}$) είναι κατά μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερος σε σχέση με το δείκτη του δείγματος A1j ($\approx 0,35 \cdot 10^{-3}$). Αυτό, όμως, συμβαίνει μόνο για τα δείγματα που επικαλύφθηκαν με τη ρητίνη Keim, είτε με τη μέθοδο της τριχοειδούς αναρρίχησης, είτε με το πινέλο.

Η ρητίνη Fluormet δεν είναι ανιχνεύσιμη γιατί δεν περιέχει πυρίτιο αλλά φθόριο, στοιχείο το οποίο δεν είναι ανιχνεύσιμο με τη μέθοδο EDXRF λόγω του μικρού του ατομικού αριθμού.

Όσον αφορά τη ρητίνη HP δε γίνεται να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα λόγω της σχεδόν μηδενικής περιεκτικότητάς της. Τέλος, η ρητίνη PP είναι και αυτή μια ρητίνη, η οποία τουλάχιστον επιφανειακά, προσέθεσε κάποια επιπλέον ποσότητα Si στα δείγματα, όχι όμως τόσο μεγάλη όσο η ρητίνη Keim. Αυτό βέβαια ίσως να οφείλεται, όχι τόσο στην αποδοτικότητα της ρητίνης PP σαν επικάλυψη, όσο στην μικρότερη περιεκτικότητά της στα δείγματα.

Όσον αφορά τα δείγματα A2 τα συμπεράσματα αναλογικά είναι τα ίδια. Χρησιμοποιείται η λέξη αναλογικά γιατί ίσως κάποιος με την πρώτη ματιά να υποθέσει ότι ναι μεν η ρητίνη Keim και πάλι επέδρασε θετικά όχι όμως τόσο όσο στα δείγματα A1 με εξαίρεση το δείγμα A2a με περιεκτικότητα 9,3%. Παρατηρώντας όμως καλύτερα διαπιστώνεται ότι στα υπόλοιπα δείγματα της κατηγορίας (A2b, A2c), όπου παρατηρείται μικρότερος συντελεστής ρητίνης, η περιεκτικότητα της ρητίνης Keim ήταν πολύ μικρότερη (από 2-4%) σε σχέση με αυτήν στα δείγματα A1 (από 6-7%). Άρα είναι πολύ πιθανό η μικρότερη απόδοση της ρητίνης Keim να οφείλεται στην μικρότερη περιεκτικότητά της.

Επίσης, έχουν γίνει μετρήσεις που δίνουν τη δυνατότητα προσδιορισμού του βάθους διείσδυσης. Είναι φανερό ότι αυτό δεν ξεπερνά το 1,5mm μια που μετρήσεις που έγιναν στο 1mm δείχνουν ότι οι τιμές του Si είναι κατά λίγο υψηλότερες σε σχέση με

τις αντίστοιχες τιμές στη μη επικαλυμμένη επιφάνεια. Πολλοί ερευνητές θα θεωρούσαν αποτυχία ένα τόσο μικρό βάθος διείσδυσης. Είναι όμως πολύ πρόωρο για να ενστερνιστεί κανείς ένα τέτοιο συμπέρασμα. Άλλωστε ας σημειωθεί ότι η ρητίνη Keim είναι ένα τετρααιθοξυσιλάνιο όπου όπως αναφέρει η βιβλιογραφία παρατηρείται μεγάλη ποικιλία όσον αφορά τη διεισδυτικότητά του χωρίς αυτό να σημαίνει κάτι θετικό ή αρνητικό για την αποτελεσματικότητά του.

Ακόμα, κρίνεται απαραίτητο να γίνουν κάποια σχόλια όσον αφορά τις σκόνες οι οποίες προήλθαν από την περιοχή 0-1cm (δείγματα) με τη μέθοδο της μικροδιάτρησης. Συγκρίνοντας, λοιπόν τα δείγματα a1ct1, a1ct2, a1ct3, a1ct4 τα οποία προέρχονται από την ίδια περιοχή (η απόσταση μεταξύ τους είναι το πολύ 1cm) παρατηρείται ότι ο συντελεστής απόδοσης κυμαίνεται στην περιοχή $0,71 \cdot 10^{-3}$ - $0,82 \cdot 10^{-3}$, άρα είναι σχεδόν ίδιος. Το ίδιο συμβαίνει και για τα δείγματα A1jun1, A1jun2, A1jun3, A1jun4 και A1jun5 για τα οποία ο συντελεστής απόδοσης βρίσκεται στην περιοχή $(0,26-0,35) \cdot 10^{-3}$. Επομένως, αυτές οι μετρήσεις επιβεβαιώνουν την ακρίβεια και την επαναληψιμότητά της μεθόδου.

Τέλος, όσον αφορά το Cl παρατηρείται ότι τα περισσότερα δείγματα όπως τα A1a, A1b, A1d, A1l, A1m, A2, A2a, A2b, A2f περιέχουν Cl. Η ύπαρξη ιόντων Cl^- είναι μια ένδειξη ύπαρξης αλάτων στα δείγματα τα οποία ίσως να έχουν παραμείνει στους πόρους των δειγμάτων μετά από τη συνεχή πήξη και τήξη του νερού με την πάροδο του χρόνου.

Συμπερασματικά, λοιπόν, στα δείγματα του λατομείου η ρητίνη Keim ήταν εκείνη η οποία είχε την καλύτερη απόδοση, όσον αφορά την απορρόφηση, η οποία ήταν ανάλογη με την περιεκτικότητα της ρητίνης αλλά ανεξάρτητη του τρόπου επικάλυψης. Ταυτόχρονα, όμως δεν παρατηρήθηκε μεγάλο βάθος διείσδυσης.

B) Αρχικά, από την κατηγορία αυτή δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα (5c, 6a) για την επαλήθευση της ακρίβειας και της αποτελεσματικότητας της μεθόδου. Ανατρέχοντας στην παράγραφο 7.2.1. σημειώση 4u διαπιστώνεται η σημασία των αρχείων 5c1a, 5c1a2, 5c1a3, 5c1b, 5c1b2, 5c1b3, καθώς και των 6a1a, 6a1a2, 6a1a3, 6a1b, 6a1b2 και 6a1b3. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι η απόδοση του πυριτίου

κυμαίνεται στις περιοχές 409-456 και 319-358 αντίστοιχα, γεγονός που επιβεβαιώνει τόσο την ακρίβεια της μεθόδου μέτρησης όσο και την ορθότητα του τρόπου συλλογής της σκόνης.

Τα δείγματα των Απτέρων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Σε εκείνα που ξεκινούν με τον αριθμό 6 ή και μεγαλύτερο και στα υπόλοιπα. Γίνεται αυτός ο διαχωρισμός γιατί παρατηρήθηκε στα δείγματα με την ονομασία 6 (ή μεγαλύτερος αριθμός) ο συντελεστής απόδοσης να είναι μικρότερος σε σχέση με τα υπόλοιπα. Όμως σε αυτά τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε μια ποικιλία ρητινών άρα θα ήταν λάθος να αποδοθεί η μείωση της απόδοσης σε κάποια ρητίνη. Γι' αυτό και συμπεραίνεται ότι τα δείγματα αυτά εκ φύσεως περιέχουν σημαντική ποσότητα πυριτίου, η οποία κάνει να φαίνεται μικρότερη η διαφορά μεταξύ της επικαλυμμένης και της μη επικαλυμμένης περιοχής.

Στη συνέχεια παρατηρώντας τις μετρήσεις, είναι εμφανής η ελάχιστη απορροφητικότητα των ρητινών HP, PP και Fluormet. Προσπαθώντας να δώσει κάποιος μια εξήγηση καταλήγει στα εξής:

Παρατηρείται ότι είτε είχε χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της τριχοειδούς αναρρίχησης είτε της πιπέτας η περιεκτικότητα της ρητίνης στο δείγμα ήταν ελάχιστη. Άρα είτε δε χρησιμοποιήθηκε κατά την επικάλυψη αρκετή ποσότητα ρητίνης αλλά έγινε επικάλυψη με ένα αρκετά αραιό διάλυμα, είτε οι δύο αυτές μέθοδοι (τριχοειδής, αναρρίχηση, πιπέτα) δεν βοηθούν στην απορροφητικότητα των συγκεκριμένων ρητινών, είτε οι ρητίνες αυτές δεν είναι απορροφήσιμες από τα συγκεκριμένα δείγματα. Ας σημειωθεί πάντως ότι αραιό διάλυμα σημαίνει μικρή ποσότητα ρητίνης ή μεγάλη ποσότητα διαλύτη που κατ' επέκταση συνήθως οδηγεί στην ταυτόχρονη εξάτμιση της ρητίνης και του διαλύτη κατά το διάστημα της αντίδρασης.

Θεαματική απορρόφηση όσον αφορά την εξωτερική επιφάνεια (την μεγαλύτερη, $4,8 \cdot 10^{-3}$) είχε η ρητίνη Ludox παρόλο που η περιεκτικότητά της ήταν μικρή. Χρησιμοποιήθηκε όμως σε ένα δείγμα μόνο γιατί ήταν φανερό ότι δεν είχε καλή συνεκτικότητα με το δείγμα. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι δημιουργήθηκε μια λεπτή κρούστα στην επιφάνεια του δείγματος, η οποία με την πάροδο του χρόνου γινόταν συνεχώς μεγαλύτερη, πιο άσπρη, ενώ τελικά, μετά από τριάντα μέρες άρχισε ο θρυμματισμός της. Έτσι, παρόλο που δίνει πολύ καλή επιφανειακή απορρόφηση

αποφεύχθηκε να χρησιμοποιηθεί και σε άλλα δείγματα λόγω ι) του αρνητικού αισθητικού αποτελέσματος ii) των έντονων αμφιβολιών όσον αφορά την απόδοσή της μετά την απομάκρυνση της κρούστας αυτής με την πάροδο του χρόνου και iii) την έλλειψη απορροφητικότητας σε ανάλογο βαθμό με την επιφανειακή επικάλυψη από τα δείγματα. Βέβαια, η δημιουργία αυτής της κρούστας μπορεί να μην οφείλεται μόνο τόσο στο είδος της ρητίνης, όσο στον τρόπο επικάλυψής της ή στο πορώδες των δειγμάτων. Ίσως η πιπέτα να είναι ένα ταχύς τρόπος επικάλυψης και κάποιος άλλος πιο αργός, όπως η τριχοειδής αναρρίχηση να έδινε καλύτερα αισθητικά και ασφαλέστερα ως προς τη διάρκεια αποτελέσματα. Υπάρχουν, πάντως, όμως και υποψίες ότι το φαινόμενο αυτό ίσως να οφείλεται και στο μικρό πορώδες των δειγμάτων, λόγω του ότι αυτή η κρούστα δεν παρατηρήθηκε όταν η Ludox χρησιμοποιήθηκε σε δείγματα μεγάλου πορώδους (ψαμμίτες Νεωρίων, δείγματα από Καστέλι).

Πάρα πολύ καλά αποτελέσματα παρατηρούνται όσον αφορά την επιφανειακή απορροφητικότητα από τις ρητίνες Keim και EsiPh με τη δεύτερη να υπερτερεί παρόλο που η περιεκτικότητά της στις περισσότερες περιπτώσεις ήταν μικρότερη. Ας σημειωθεί πάντως ότι η ρητίνη EsiPh τοποθετείτο στα δείγματα με πινέλο, ενώ η ρητίνη Keim με τριχοειδής αναρρίχηση. Ίσως, γι' αυτό η Keim να είχε μεγαλύτερη απορροφητικότητα σε σχέση με την EsiPh μια που προς το παρόν έχει φανεί ότι η μέθοδος της τριχοειδούς αναρρίχησης δίνει καλύτερα αποτελέσματα απορρόφησης σε σχέση με τη μέθοδο του πινέλου.

Και πάλι το βάθος διείσδυσης παρατηρήθηκε στο 1,5mm περίπου, γεγονός που δηλώνει ότι, είτε οι ρητίνες που χρησιμοποιήθηκαν δεν έχουν μεγάλη διεισδυτικότητα, είτε οι τρόποι επικάλυψης δεν ήταν κατάλληλοι, είτε η φύση των δοκιμίων (πορώδες) δεν επιτρέπει τη μεγαλύτερη διείσδυση. Ας υπενθυμιστεί, όμως, ξανά ότι, όπως υποστηρίζουν πολλοί ερευνητές μικρή διεισδυτικότητα δε συνεπάγεται αυτόματα και αποτυχία της μεθόδου.

Όσον αφορά τα ιόντα Cl^- παρατηρείται και πάλι ότι υπήρχαν σε αρκετά δοκίμια και κυρίως αυτά που βρίσκονταν σε εξωτερικές θέσεις (a, b, το πολύ c).

Συμπερασματικά, λοιπόν, την καλύτερη απόδοση αισθητικά και ουσιαστικά είχε η ρητίνη EsiPh, ακολουθεί η ρητίνη Keim, ενώ ικανοποιητική κρίνεται και η απόδοση της ρητίνης Ludox με σημαντικό μειονέκτημα την εμφάνιση, την αμφίβολη παραμονή της στο δείγμα για μεγάλο χρονικό διάστημα λόγω της δημιουργίας κρούστας και την ελάχιστη διεισδυτικότητα της σε σχέση με την μεγάλη ποσότητα που εναποτίθεται επιφανειακά. Πάντως είναι φανερό ότι χρειάζεται μεγαλύτερη διερεύνηση όσον αφορά τους τρόπους επικάλυψης, οι οποίοι μπορεί να ανατρέψουν τα αποτελέσματα.

Γ) Υπήρχαν διαθέσιμα μόνο δύο βιοκλαστικά δείγματα από τα Νεώρια. Έτσι, το ένα έμεινε χωρίς επικάλυψη και στο οποίο παρατηρείται μικρή ποσότητα πυριτίου και αμελητέα ποσότητα ιόντων χλωρίου, ενώ στο άλλο έγινε επικάλυψη με Ludox τόσο με τη μέθοδο της τριχοειδούς αναρρίχησης, όπου απέδωσε και τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα, όσο και με τη μέθοδο της πιπέτας. Πάντως, και με τις δύο μεθόδους η αύξηση της εναπόθεσης στην επιφάνεια πυριτίου ήταν αρκετά μεγάλη. Ταυτόχρονα, όμως, παρατηρήθηκε και πάλι το φαινόμενο της κρούστας κυρίως με τη μέθοδο της πιπέτας. Όσον αφορά το βάθος διείσδυσης παρατηρείται ότι δε φτάνει το 1cm, χωρίς να είναι γνωστές επιπλέον πληροφορίες. Ας σημειωθεί πάντως ότι η πιπέτα έδωσε τη δυνατότητα στην ρητίνη να φτάσει, έστω και μόνο εξωτερικά, ακόμα και στη μη επικαλυμμένη επιφάνεια κάτι που δεν επιτεύχθη με τη μέθοδο της τριχοειδούς αναρρίχησης.

Επομένως, παρατηρείται και σε αυτή την κατηγορία δειγμάτων ότι η ρητίνη Ludox αποδίδει καλά μόνο επιφανειακά και με επιπλέον μειονέκτημα το σχηματισμό της αντιαισθητικής κρούστας που προκαλεί έντονες αμφιβολίες για το μέλλον. Άρα χρειάζεται επιπλέον εξερεύνηση, τόσο ο κατάλληλος τρόπος επικάλυψής της, όσο και η μακροχρόνια απόδοση της ρητίνης.

Δ) Οι ψαμμίτες των Νεωρίων είναι φανερό ότι δεν περιέχουν αρκετή ποσότητα ιόντων χλωρίου. Επίσης, ακόμα και με γυμνό μάτι, είναι φανερό το μεγάλο πορώδες, το οποίο είναι μεγαλύτερο στην εξωτερική επιφάνεια των κυλινδρικών δοκιμίων σε σχέση με την εσωτερική. Κάτι τέτοιο έγινε αντιληπτό αφού έγιναν οι δοκιμές εφελκυσμού και δόθηκε η δυνατότητα της παρατήρησης στο εσωτερικό των κυλίνδρων. Γίνεται αναφορά σε αυτό το χαρακτηριστικό γιατί όπως παρατηρήθηκε η απόδοση της ρητίνης ήταν φυσικά μεγαλύτερη στην επικαλυμμένη επιφάνεια, αλλά

υπήρχε το παράδοξο ότι η μη επικαλυμμένη επιφάνεια που απείχε από την επικαλυμμένη γύρω στα 30mm είχε καλύτερη απόδοση σε σχέση με τη σκόνη που πάρθηκε από το εσωτερικό των δοκιμίων στα 10mm. Έτσι, είναι φανερό λόγω του ότι σε αυτές τις περιπτώσεις η επικάλυψη είχε γίνει με πιπέτα, η ρητίνη μέσω της εξωτερικής οδού έφτασε ακόμα και μέχρι τη μη επικαλυμμένη επιφάνεια κάτι που δεν παρατηρήθηκε στο εσωτερικό του δοκιμίου. Οπότε, ενώ στις άλλες κατηγορίες δειγμάτων, όπου το πορώδες ήταν αρκετά μικρότερο υπήρχε μια φθίνουσα πορεία όσον αφορά τη διεισδυτικότητα της ρητίνης, εδώ παρατηρείται ότι στις δύο εξωτερικές πλευρές η ρητίνη είναι εντονότερη σε σχέση με το εσωτερικό των δοκιμίων. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκε και αύξηση και στο βάθος διείσδυσης το οποίο πλέον έφτασε τα 10mm, δηλαδή σχεδόν δεκαπλασιασμός.

Όσον αφορά την απόδοση της κάθε ρητίνης ξεχωριστά παρατηρούνται τα εξής: α) Η ρητίνη Flourmet, όπως έχει ήδη προαναφερθεί δε μπορεί να ανιχνευθεί λόγω φθορίου, β) Οι ρητίνες PP, HP αύξησαν την απόδοσή τους σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες δοκιμίων και έφτασαν την απόδοση της Keim, η οποία με τη σειρά της να μην κρίνεται αποτελεσματική αλλά δεν αύξησε την απόδοσή της σε σχέση με την απόδοσή της στα προηγούμενα δοκίμια και γ) Για άλλη μια φορά η Ludox είχε την καλύτερη επιφανειακή απόδοση τόσο σε σχέση με τις άλλες ρητίνες όσο και σε σχέση με την απόδοσή της στα δοκίμια των προηγούμενων κατηγοριών. Πάντως αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτή την κατηγορία δοκιμίων με το μεγάλο πορώδες δεν παρατηρήθηκε το φαινόμενο της κρούστας.

Σημείωση: συγκρίνοντας τους πίνακες Δ1 και Δ3 παρατηρείται η απουσία από το δεύτερο πίνακα πολλών δειγμάτων. Αυτό συνέβη γιατί δεν ήταν δυνατό να γίνει ανάλυση EDXRF σε αυτά τα δείγματα μια που είχε προηγηθεί η δοκιμή σε εφελκυσμό, η οποία είχε προκαλέσει έντονο θρυμματισμό στα δοκίμια τόσο στο εσωτερικό τους όσο και στις εξωτερικές επιφάνειες. Έτσι, μετρήσεις με EDXRF κρίθηκαν μη εμπιστεύσιμες.

Ε) Η μέθοδος EDXRF έδειξε ότι όλα τα δείγματα αυτής της κατηγορίας έχουν μια μικρή ποσότητα χλωρίου. Όσον αφορά την απόδοση των ρητινών HP και PP κρίνεται απογοητευτική για δύο λόγους: α) Είναι εμφανές και με γυμνό οφθαλμό το μεγάλο πορώδες, το οποίο αντί να λειτουργήσει θετικά όσον αφορά την απορρόφηση της

ρητίνης λειτούργησε αρνητικά μια που παρατηρούνται μικρές τιμές περιεκτικότητας. Μια ερμηνεία του φαινομένου αυτού ίσως να είναι η εξάτμιση. Λόγω των μεγάλων πόρων εξατμίζονταν εύκολα και γρήγορα ο διαλύτης παρασύροντας μαζί του και τη ρητίνη με αποτέλεσμα να μην της δίνεται η δυνατότητα να παραμείνει στο δείγμα και να αντιδράσει, β) Παρατηρείται ότι ο συντελεστής του πυριτίου και στις τρεις εξεταζόμενες περιοχές (επικαλυμμένη επιφάνεια, βάθος 10mm, μη επικαλυμμένη επιφάνεια) είναι ο ίδιος. Άρα η απόδοση των ρητινών είναι σχεδόν αμελητέα.

Σχόλια στα φάσματα.

Παρατηρώντας τα φάσματα είναι φανερό η ομοιομορφία που υπάρχει μεταξύ των καμπυλών που προέρχονται από τα ίδια δείγματα αλλά από διαφορετικά βάθη. Με μπλε χρώμα αναπαριστούνται οι μετρήσεις από την εξωτερική επιφάνεια, με κόκκινο οι μετρήσεις από βάθος 10mm και με κίτρινο οι μετρήσεις από τη μη επικαλυμμένη επιφάνεια. Είναι φανερό η ταύτιση όσον αφορά τις κορυφές του ασβεστίου μια που πρόκειται για λίθους πλούσιους σε ασβέστιο. Επίσης, σε όλες τις περιπτώσεις ξεχωρίζει η μπλε καμπύλη στην κορυφή του πυριτίου κάτι που ήταν αναμενόμενο μια που εσκεμμένα επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν οι περιπτώσεις που παρατηρείτο μεγάλη απόδοση για τη ρητίνη. Έτσι, α) για την περίπτωση των δειγμάτων από το λατομείο επιλέχθηκε το δείγμα A1b με επικάλυψη Keim που όπως αναφέρθηκε ήταν η ρητίνη με την καλύτερη απόδοση. Είναι φανερό και η κορυφή του χλωρίου στην επικαλυμμένη επιφάνεια, β) για την περίπτωση των δειγμάτων από τα Άπτερα επιλέχθηκε το δείγμα 2a με επικάλυψη EsiPh που όπως αναφέρθηκε ήταν η ρητίνη με την καλύτερη απόδοση, τόσο όσον αφορά τις μετρήσεις όσο και αισθητικά. γ) για την περίπτωση των βιοκλαστικών δειγμάτων από τα Νεώρια παρουσιάζεται η μοναδική περίπτωση του επικαλυμμένου δείγματος na2 με επικάλυψη τη ρητίνη Ludox, δ) για την περίπτωση των ψαμμιτών από τα Νεώρια επιλέχθηκε το δείγμα sn3 με επικάλυψη Ludox, η οποία δεν είχε πλέον τα προβλήματα της κρούστας και παρουσία σε αρκετά ικανοποιητική απόδοση και ε) για την περίπτωση των δειγμάτων από το Καστέλι επιλέχθηκε το δείγμα 9s1 με επικαλύψεις τις ρητίνες HP και PP. Είναι φανερό ότι η απόδοση του πυριτίου δεν είναι ικανοποιητική μια που η μπλε κορυφή του πυριτίου ξεχωρίζει ελάχιστα από τις υπόλοιπες. Το πρόβλημα, όμως, αυτό υπήρχε άλλωστε σε όλα τα δείγματα.

Σχόλια για τις γραφικές παραστάσεις.

Θα ήταν λάθος να παρουσιαστεί μια γραφική παράσταση για κάθε κατηγορία λίθων με το μέσο όρο της απόδοσης σε σχέση με το βάθος διείσδυσης, μια που για τους λίθους της ίδιας κατηγορίας χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ρητίνες με διαφορετικό τρόπο επικάλυψης. Άρα οι περιπτώσεις αυτές δε γίνεται να αναπαρασταθούν σωστά από την τιμή ενός μέσου όρου.

- 1) Παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις το μικρό βάθος διείσδυσης.
- 2) Συγκρίνοντας το βάθος διείσδυσης για τις διάφορες κατηγορίες λίθων παρατηρείται ότι για τις περιπτώσεις λατομείου και Άπτέρων το βάθος διείσδυσης ήταν γύρω στα 1,5mm, ενώ για τους ψαμμίτες των Νεωρίων ήταν 10mm. Όσον αφορά τα δείγματα από το Καστέλι δεν παρατηρήθηκε σημαντική περιεκτικότητα ρητίνης, με αποτέλεσμα το βάθος διείσδυσης να είναι αμελητέο.
- 3) Παρατηρείται η φθίνουσα πορεία της απορρόφησης της ρητίνης σε συνάρτηση με το βάθος αλλά ταυτόχρονα και η μικρή αύξηση της απορρόφησης όσον αφορά την πλευρά της μη επικαλυμμένης επιφάνειας στις περιπτώσεις όπου η επικάλυψη είχε γίνει με πιπέτα. Όπως ήδη έχει αναφερθεί το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο ότι πολλές ρητίνες που τοποθετείτο με τη μέθοδο της πιπέτας έφταναν μέχρι τη μη επικαλυμμένη επιφάνεια μέσω της εξωτερικής οδού λόγω της ταχείας ροής του διαλύματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας υπερύθρου

FTIR.

8.1: Επεξεργασία δειγμάτων.

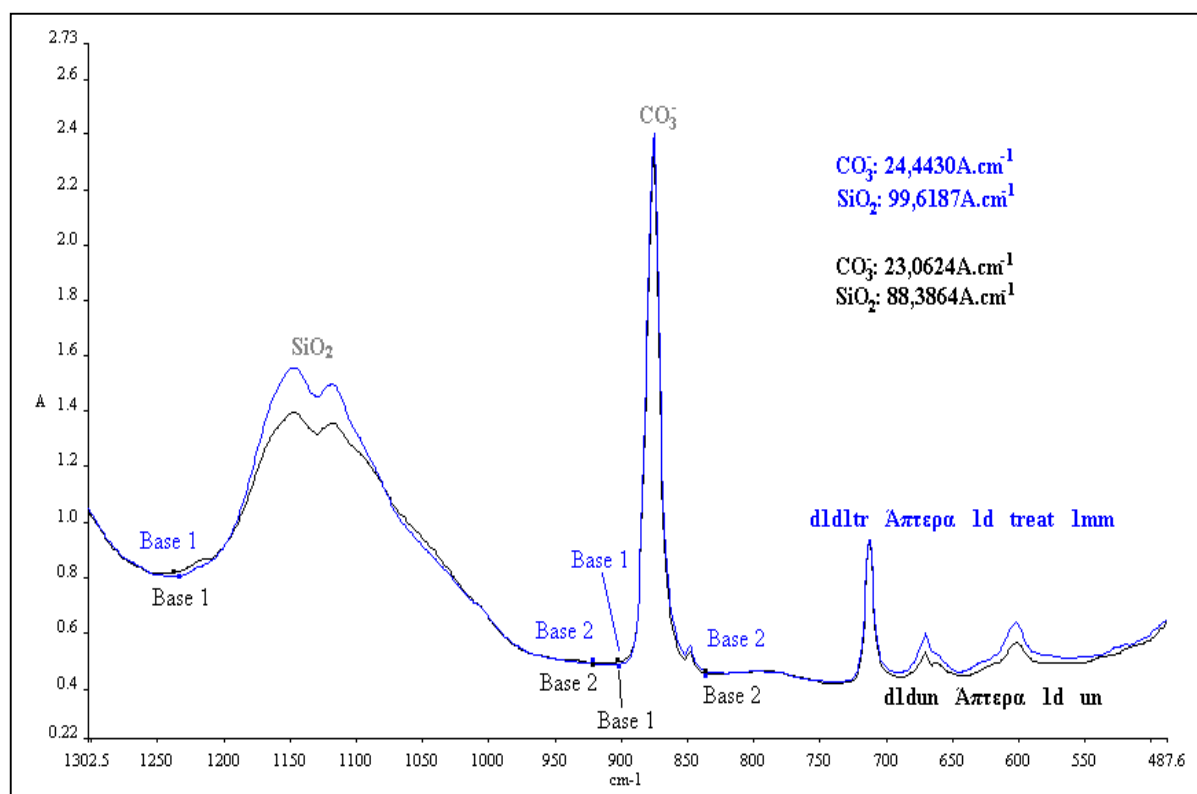
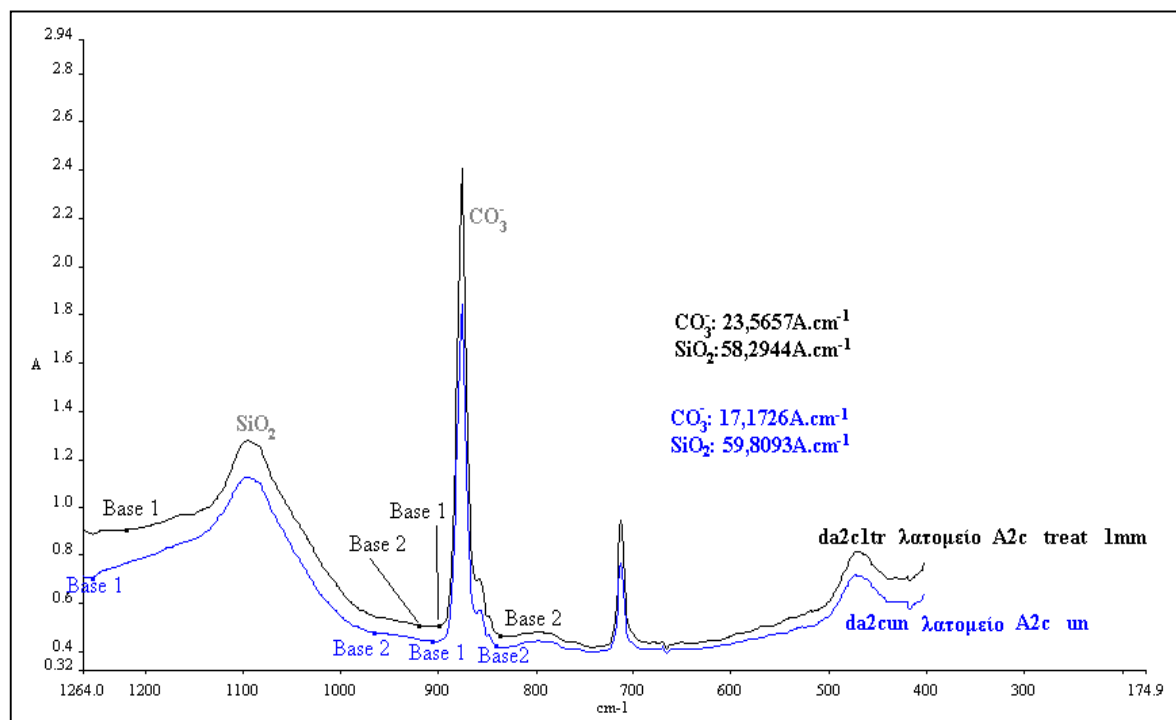
Τα δείγματα τα οποία υπήρχαν ήταν σε μορφή κυλίνδρου. Δε γινόταν όμως να χρησιμοποιηθούν με αυτή τη μορφή στη συσκευή του FTIR. Γι' αυτό και χρησιμοποιήθηκε σκόνη από διάφορα δείγματα η οποία μαζί με KBr τοποθετήθηκε σε υδραυλική πρέσα και σχηματίστηκαν pellet. Η σκόνη η οποία πάρθηκε από το δείγμα ήταν είτε από βάθος 1mm είτε από τη μη επικαλυμμένη περιοχή, με απώτερο σκοπό την άμεση σύγκρισή τους. Κατά την κατασκευή του pellet έγινε προσπάθεια η περιεκτικότητα του pellet σε σκόνη να είναι σταθερή, μια και για να έχουμε σωστή ποιοτική ανάλυση χρειάζεται σταθερή περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο. Επίσης, ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε το βρωμιούχο κάλιο είναι ότι η ένωση αυτή δεν είναι ανιχνεύσιμη από το FTIR και άρα δεν επηρεάζει τις μετρήσεις. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι δύο κατηγορίες πετρωμάτων που μελετήθηκαν με το FTIR και περιέχουν το είδος του δείγματος από το οποίο προήλθαν οι σκόνες, το όνομα του αρχείου, τη μάζα της σκόνης και τη μάζα του βρωμιούχου καλίου που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή του pellet καθώς και την περιεκτικότητα του pellet σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας Α5: Μάζες και περιεκτικότητα pellet λατομείου.					
#	Δείγμα	Όνομα αρχείου FTIR	Μάζα Δείγματος (gr)	KBr (gr)	Περιεκτικότητα δείγματος (%)
1	A1c	dA1ct4	0.00234	0.04420	5.03
		dA1cltr	0.00217	0.04350	4.75
		dA1cun	0.00254	0.04457	5.39
2	A2b	dA2b1tr	0.00248	0.04374	5.37
		dA2bun	0.00241	0.04444	5.14
3	A2c	dA2c1tr	0.00234	0.04400	5.05
		dA2cun	0.00242	0.04370	5.25

Πίνακας B5: Μάζες και περιεκτικότητα pellet Απτέρων.					
#	Δείγμα	Όνομα αρχείου FTIR	Μάζα Δείγματος (gr)	KBr (gr)	Περιεκτικότητα δείγματος (%)
1	1a	d1a1tr	0.00280	0.04475	5.89
		d1aun	0.00225	0.04462	4.80
2	1c	d1c1tr	0.00250	0.04463	5.30
		d1cun	0.00226	0.04489	4.79
3	1d	d1d1tr	0.00274	0.04430	5.82
		d1dun	0.00277	0.04422	5.89
4	3d	d3d1tr	0.00247	0.04470	5.24
		d3dun	0.00256	0.04460	5.43
5	5c	d5c1tr	0.00310	0.04369	6.63
		d5cun	0.00210	0.04353	4.60
6	6a	d6a1tr	0.00238	0.08886	2.61
		d6aun	0.00245	0.08876	2.69
7	6c	d6c1tr	0.00286	0.04460	6.03
		d6cun	0.00243	0.04452	5.18
8	9b	d9b1tr	0.00246	0.04463	5.22
		d9bun	0.00232	0.04460	4.94

8.2: Φάσματα FTIR.

Τα παρακάτω φάσματα είναι ενδεικτικά από κάθε κατηγορία λίθων που μελετήθηκαν. Δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης των φασμάτων που προέρχονται από το ίδιο δείγμα αλλά από διαφορετικά βάθη και συγκεκριμένα είτε από βάθος 1mm από την επικαλυμμένη περιοχή, είτε από βάθος 30mm (μη επικαλυμμένη περιοχή). Στα φάσματα αυτά ο οριζόντιος άξονας είναι ο κυματαριθμός (cm^{-1}) ενώ ο κατακόρυφος η απορρόφηση A (καθαρός αριθμός). Οι δύο κορυφές οι οποίες παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι της πυριτίας που βρίσκεται περίπου στην περιοχή $1250\text{-}980\text{cm}^{-1}$ και των ανθρακικών ιόντων που βρίσκεται στην περιοχή $899\text{-}850\text{cm}^{-1}$. Επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν αυτά τα φάσματα με κριτήριο τη σχεδόν ίδια περιεκτικότητα και το γεγονός ότι προέρχονται από το ίδιο δείγμα αλλά από διαφορετικό βάθος. Συγκεκριμένα για τα pellet από το δείγμα a2c η διαφορά περιεκτικότητας είναι 0,2%, για τα pellet από το δείγμα 1d η διαφορά περιεκτικότητας είναι 0,07%, ενώ για τα pellet από το δείγμα 6a η διαφορά περιεκτικότητας είναι 0,08%.



8.3: Αποτελέσματα FTIR.

Στους παρακάτω πίνακες Α6 και Β6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την επεξεργασία των φασμάτων της φασματοσκοπίας FTIR. Δίδονται για κάθε pellet ο παράγοντας απορρόφησης-κυματριθμό τόσο για την πυριτία (SiO_2) όσο και για τα ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}). Αυτός ο παράγοντας καθορίζεται από την Corrected Area. Corrected Area είναι η περιοχή μεταξύ του φάσματος και του ευθύγραμμου τμήματος που ορίζεται από τους δύο κυματριθμούς Base 1 και Base 2. Ας σημειωθεί ότι, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο τα pellet προέρχονται από σκόνη, είτε βάθους 1mm, είτε από σκόνη της μη επικαλυμμένης επιφάνειας. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση του δείγματος a1c όπου γι' αυτό έχει γίνει και το επιπλέον pellet από σκόνη η οποία προέρχεται από την περιοχή μεταξύ της επικαλυμμένης επιφάνειας του δείγματος και βάθους 10mm. Η σκόνη αυτή εκταμιεύτηκε από το δείγμα με τη μέθοδο της μικροδιάτρησης. Τέλος, στην τελευταία στήλη του πίνακα δίδεται το πηλίκο του παράγοντα της απορρόφησης της πυριτίας που προέρχεται από βάθος 1mm προς τον αντίστοιχο παράγοντα που προέρχεται από τη μη επικαλυμμένη περιοχή.

Πίνακας Α5: Αποτελέσματα FTIR λατομείου.									
#	Δείγμα	Όνομα Αρχείου	CO_3^{2-}			SiO_2			[SiO_2] 1mm/un
			Base 1	Base 2	Corr. Area (A.cm^{-1})	Base 1	Base 2	Corr. Area (A.cm^{-1})	
1	A1c	dA1ct4	899	850	21,5107	1145,33	917,59	12,2839	1,294
		dA1c1tr	899	850	19,3995	1251,80	916,26	47,8939	
		dA1cun	899	850	19,6917	1190,24	908,53	37,0062	
2	A2b	dA2b1tr	899	850	21,8946	1249,78	960,08	67,8210	4,956
		dA2bun	899	850	22,5118	1135,11	954,05	13,6855	
3	A2c	dA2c1tr	899	850	23,5657	1252,55	911,53	58,2944	0,975
		dA2cun	899	850	17,1726	1256,01	906,92	59,8093	

Πίνακας Β6: Αποτελέσματα FTIR Απτέρων.									
#	Δείγμα	Όνομα Αρχείου	CO ₃ ²⁻			SiO ₂			[SiO ₂] 1mm/un
			Base 1	Base 2	Corr. Area (A.cm ⁻¹)	Base 1	Base 2	Corr. Area (A.cm ⁻¹)	
1	1a	d1a1tr	899	850	23,0624	1235,90	951,77	89,0017	2,666
		d1aun	899	850	19,8020	1195,73	918,30	33,3860	
2	1c	d1c1tr	899	850	24,2638	1133,26	932,92	9,5230	2,389
		d1cun	899	850	16,0633	1113,52	936,86	3,9857	
3	1d	d1d1tr	899	850	24,4430	1231,64	955,39	99,6187	1,127
		d1dun	899	850	23,0624	1236,19	944,02	88,3864	
4	3d	d3d1tr	899	850	21,1448	1238,56	923,08	45,2257	0,928
		d3dun	899	850	17,3472	1253,97	914,86	48,7336	
5	5c	d5c1tr	899	850	28,7597	1138,31	926,74	17,4237	0,662
		d5cun	899	850	22,8550	1195,02	909,29	26,3030	
6	6a	d6a1tr	899	850	25,4969	1205,74	904,44	45,0371	4,354
		d6aun	899	850	20,9451	1116,72	927,27	10,3449	
7	6c	d6c1tr	899	850	20,8152	1239,13	922,43	45,5661	0,932
		d6cun	899	850	19,3341	1236,30	914,89	48,9001	
8	9b	d9b1tr	899	850	20,4116	1250,95	908,33	41,2601	3,733
		d9bun	899	850	22,2150	1117,71	921,77	11,0522	

8.4: Συμπεράσματα FTIR.

Σχόλια για τους πίνακες.

Στόχος της μεθόδου FTIR ήταν να γίνει μια σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων που δίνει αυτή η μέθοδος με εκείνα που προκύπτουν από τη μέθοδο EDXRF. Με άλλα λόγια, δηλαδή, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος επιβεβαίωσης ή όχι των αποτελεσμάτων της προηγούμενης μεθόδου EDXRF. Πάντως, με τη μέθοδο FTIR μπορεί να γίνει και άριστη ποσοτική ανάλυση, για την οποία όμως χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί και ένα πρότυπο αρχείο (internal standard). Κάτι τέτοιο δεν έγινε γιατί δεν ήταν στόχος της μελέτης αυτής. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζεται η απόδοση των ίδιων δειγμάτων και με τις δύο μεθόδους.

Πίνακας Α7: Σύγκριση αποτελεσμάτων των μεθόδων EDXRF – FTIR για τα δείγματα λατομείου.						
#	Δείγμα	Βάθος διείσδυσης	Si / Ca	Corr. Area	Απόδοση EDXRF	Απόδοση FTIR
1	A1c	1mm	0,000891	47,8939	1,518	1,294
		un	0,000587	37,0062		
2	A2b	1mm	0,000946	67,8210	4,505	4,956
		un	0,000210	13,6855		
3	A2c	1mm	0,000866	58,2944	1,264	0,975
		un	0,000685	59,8093		

Πίνακας Β7: Σύγκριση αποτελεσμάτων των μεθόδων EDXRF – FTIR για τα δείγματα από τα Άπτερα.						
#	Δείγμα	Βάθος διείσδυσης	Si / Ca	Corr. Area	Απόδοση EDXRF	Απόδοση FTIR
1	1c	1mm	0,000815	9,5230	1,831	2,389
		un	0,000445	3,9857		
2	1d	1mm	0,000909	99,6187	1,001	1,127
		un	0,000908	88,3864		
3	3d	1mm	0,000974	45,2257	0,835	0,928
		un	0,001167	48,7336		
4	5c	1mm	0,000672	17,4237	0,924	0,662
		un	0,000727	26,3030		
5	6a	1mm	0,000599	45,0371	1,380	4,354
		un	0,000434	10,3449		
6	6c	1mm	0,000765	45,5661	0,939	0,932
		un	0,000815	48,9001		
7	9b	1mm	0,000413	41,2601	3,655	3,733
		un	0,000113	11,0522		

- 1) Για το δείγμα 1a δεν υπολογίστηκε η απόδοση EDXRF γιατί δεν γινόταν να γίνει μέτρηση από τη μη επικαλυμμένη πλευρά.
- 2) Για τα δείγματα 5c και 6a υπολογίστηκε ο μέσος όρος της απόδοσης για τη μέθοδο EDXRF όσον αφορά τις τιμές που προκύπτουν από τα δείγματα 5c1a, 5c1a2, 5c1a3, 5c1b, 5c1b2, 5c1b3 και 6a1a, 6a1a2, 6a1a3, 6a1b, 6a1b2, 6a1b3 αντίστοιχα.

- 3) Όπως είναι φανερό υπάρχει μια αναλογία στα αποτελέσματα μεταξύ EDXRF και FTIR γεγονός που επιβεβαιώνει τις μετρήσεις μας.
- 4) Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το δείγμα 6α που όμως δεν προκαλεί καμία ανησυχία γιατί αν κοιτάξει κανείς τον πίνακα B4 με τις περιεκτικότητες θα παρατηρήσει ότι η περιεκτικότητα του δείγματος 6α είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες (51,02%). Αυτό όμως είχε ως αποτέλεσμα το λανθασμένο υπολογισμό της Corr. Area. Άρα η σύγκριση καθίσταται αδύνατη. Πάντως αν γίνει μια αναγωγή της απόδοσης FTIR σε σχέση με τη συγκέντρωση τότε παρατηρείται ότι η απόδοση της μεθόδου FTIR μειώνεται στα 2,22, τιμή η οποία βρίσκεται πολύ πιο κοντά στην απόδοση 1,38 που δίνει η μέθοδος EDXRF. Βέβαια το να θεωρηθεί ότι τα μεγέθη συγκέντρωσης – απόδοσης είναι ανάλογα είναι κάτι πολύ απλουστευμένο, όμως ο παραπάνω συλλογισμός είναι μια ερμηνεία της μεγάλης διαφοράς αποδόσεων μεταξύ EDXRF και FTIR.

Σχόλια για τα φάσματα.

Παρατηρώντας τα φάσματα είναι φανερή η ομοιομορφία που υπάρχει μεταξύ των καμπυλών που προέρχονται από τα ίδια δείγματα αλλά από διαφορετικά βάθη. Έχουν σημειωθεί οι κορυφές της πυριτίας, οι οποίες και στις δύο περιπτώσεις δειγμάτων είναι μικρότερες για τη μη επικαλυμμένη περιοχή, γεγονός που ήταν αναμενόμενο σύμφωνα και με τα αποτελέσματα της EDXRF ανάλυσης.

Επίσης, όλα τα φάσματα FTIR δεν παρουσίασαν ύπαρξη αλάτων. Έτσι, μπορεί να καταλήξει κανείς στο συμπέρασμα ότι υπήρξε καλή συμβατότητα μεταξύ δειγμάτων και ρητινών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Εφελκυσμός - Μικροδιάτριση.

9.1: Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό.

9.1.1: Δοκίμια προς εφελκυσμό.

Τα δοκίμια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον έμμεσο προσδιορισμό της αντοχής σε εφελκυσμό χρειάστηκε να έχουν συγκεκριμένες διαστάσεις για να γίνεται σωστά η τοποθέτησή τους στις σιαγόνες φόρτισης του συστήματος. Έτσι, στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι διαστάσεις των δειγμάτων για τα οποία έγινε μέτρηση εφελκυσμού. Τόσο το ύψος όσο και η διάμετρος είναι οι διαστάσεις των δοκιμίων που υπεισέρχονται στον υπολογισμό του εφελκυσμού, όπως φαίνεται και από την αντίστοιχη εξίσωση της παραγράφου 6.4.2. στο θεωρητικό μέρος. Για καλύτερη ακρίβεια για κάθε διάσταση πάρθηκαν με παχύμετρο τρεις τιμές και στη συνέχεια στην εξίσωση έγινε αντικατάσταση του αντίστοιχου μεγέθους από το μέσο όρο των παραπάνω. Ας σημειωθεί ότι τα δοκίμια στα οποία έγινε δοκιμή εφελκυσμού προέρχονται και από τις πέντε κατηγορίες. Κάποια από αυτά είναι χωρίς επικάλυψη, ενώ κάποια άλλα με επικάλυψη με στόχο τη σύγκρισή τους.

Πίνακας Α8: Διαστάσεις δειγμάτων λατομείου.								
1	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	2	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	3	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
<i>Alba</i>	2,695	5,100	<i>Ala</i>	2,905	5,330	<i>Alc</i>	2,880	5,355
	2,640	5,105		2,950	5,325	(t)	2,890	5,360
	2,565	5,100		2,915	5,330		2,865	5,335
M.O.	2,633	5,102	M.O.	2,923	5,328	M.O.	2,878	5,350
4	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	5	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	6	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
<i>AlI2c</i>	2,885	5,100	<i>AlIa</i>	2,075	5,115	<i>AlIa</i>	2,320	5,105
	2,845	5,100		2,105	5,095		2,315	5,105
	2,920	5,100		2,090	5,115		2,320	5,100
M.O.	2,883	5,100	M.O.	2,090	5,108	M.O.	2,318	5,103
7	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	8	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	9	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
<i>A2I1b</i>	2,800	5,360	<i>A2I3c</i>	3,010	5,100	<i>A2I4c</i>	3,155	5,100
	2,800	5,370		2,910	5,100		3,030	5,100
	2,755	5,360		3,035	5,105		3,040	5,100
M.O.	2,785	5,363	M.O.	2,985	5,102	M.O.	3,075	5,100

Πίνακας Β8: Διαστάσεις δειγμάτων από Άπτερα.								
1	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	2	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	3	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
2a	2,980	5,115	2c	3,100	5,115	3c	2,855	5,120
	3,000	5,120		3,030	5,130		2,900	5,130
	2,990	5,115		3,040	5,130		2,800	5,100
M.O.	2,990	5,117	M.O.	3,057	5,125	M.O.	2,852	5,117
4	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	5	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	6	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
4aa	2,725	5,115	4b	2,725	5,080	4c	2,735	5,115
	2,740	5,150		2,660	5,085		2,810	5,105
	2,705	5,110		2,680	5,055		2,770	5,100
M.O.	2,723	5,125	M.O.	2,688	5,073	M.O.	2,772	5,107
7	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	8	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	9	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
4d	2,980	5,125	4e	3,020	5,100	4j	2,905	5,120
	2,970	5,130		2,980	5,120		2,935	5,130
	2,940	5,125		2,990	5,120		2,870	5,125
M.O.	2,963	5,127	M.O.	2,997	5,113	M.O.	2,903	5,125
10	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	11	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	12	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
5a	2,700	5,120	6d	2,975	5,115	7a	3,025	5,125
	2,635	5,125		2,980	5,100		3,170	5,105
	2,715	5,115		2,965	5,110		3,015	5,075
M.O.	2,683	5,120	M.O.	2,973	5,108	M.O.	3,070	5,102
13	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	14	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	15	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
8a	2,985	5,125	8b	3,035	5,085	9c	3,075	5,125
	3,060	5,125		2,850	5,120		3,040	5,125
	3,035	5,115		2,915	5,120		3,125	5,125
M.O.	3,027	5,122	M.O.	2,933	5,108	M.O.	3,080	5,125
16	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)						
99b	3,160	5,110						
	3,030	5,090						
	3,110	5,130						
M.O.	3,100	5,110						

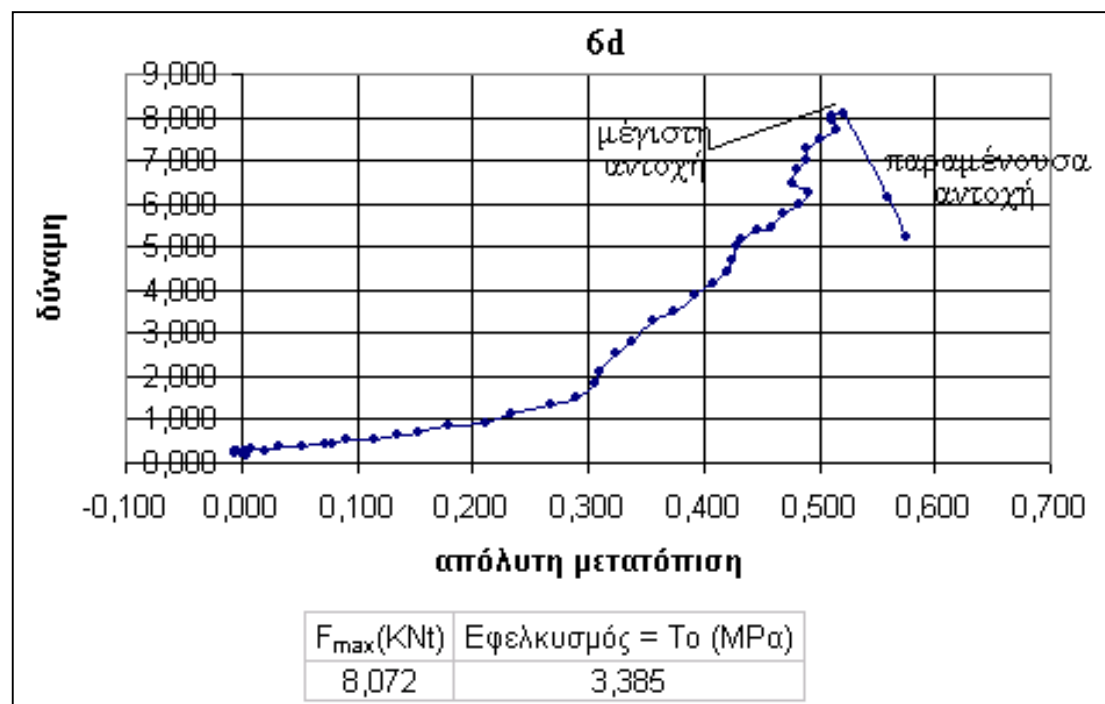
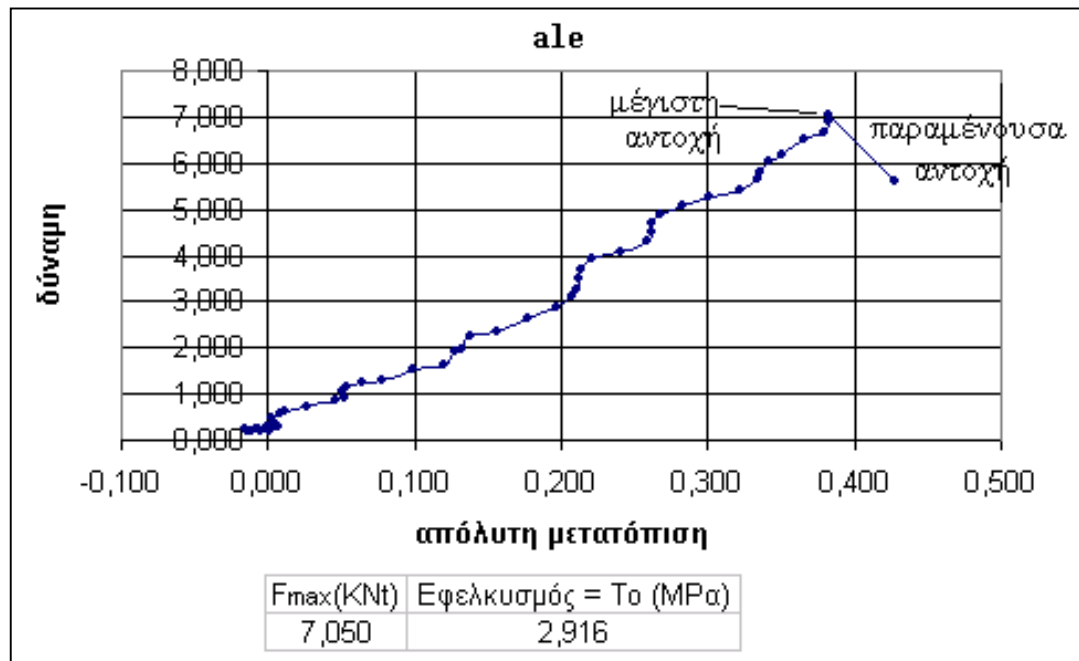
Πίνακας Γ8: Διαστάσεις βιοκλαστικών δειγμάτων από Νεώρια.		
1	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
NA2	3,045	5,120
	2,985	5,115
	3,005	5,110
M.O.	3,012	5,115

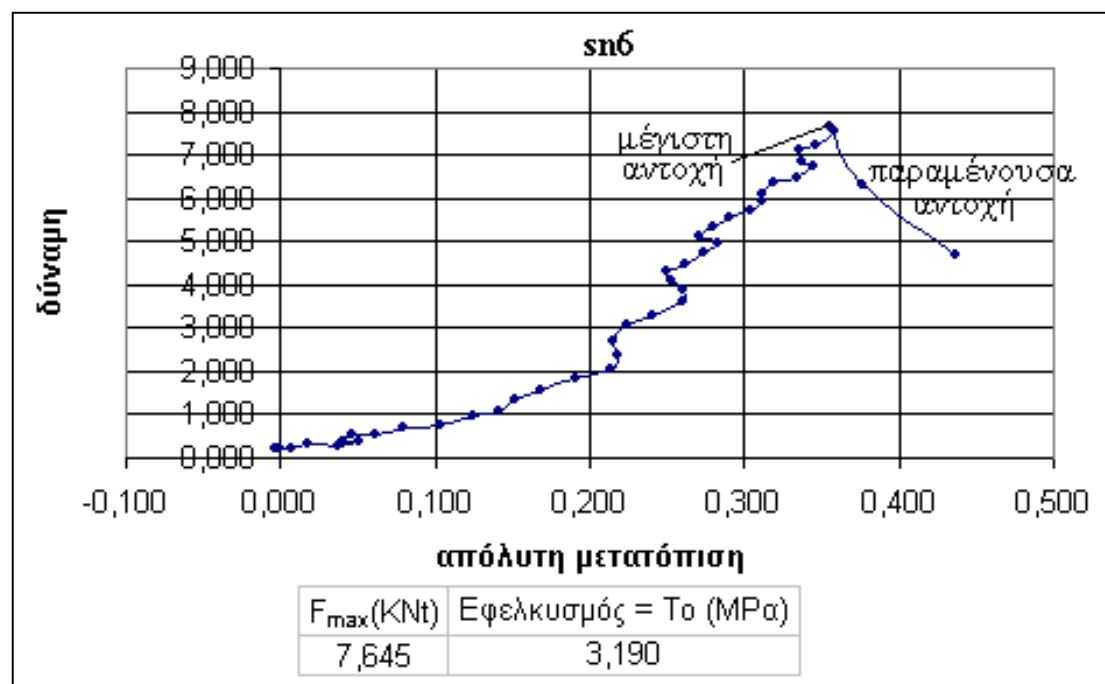
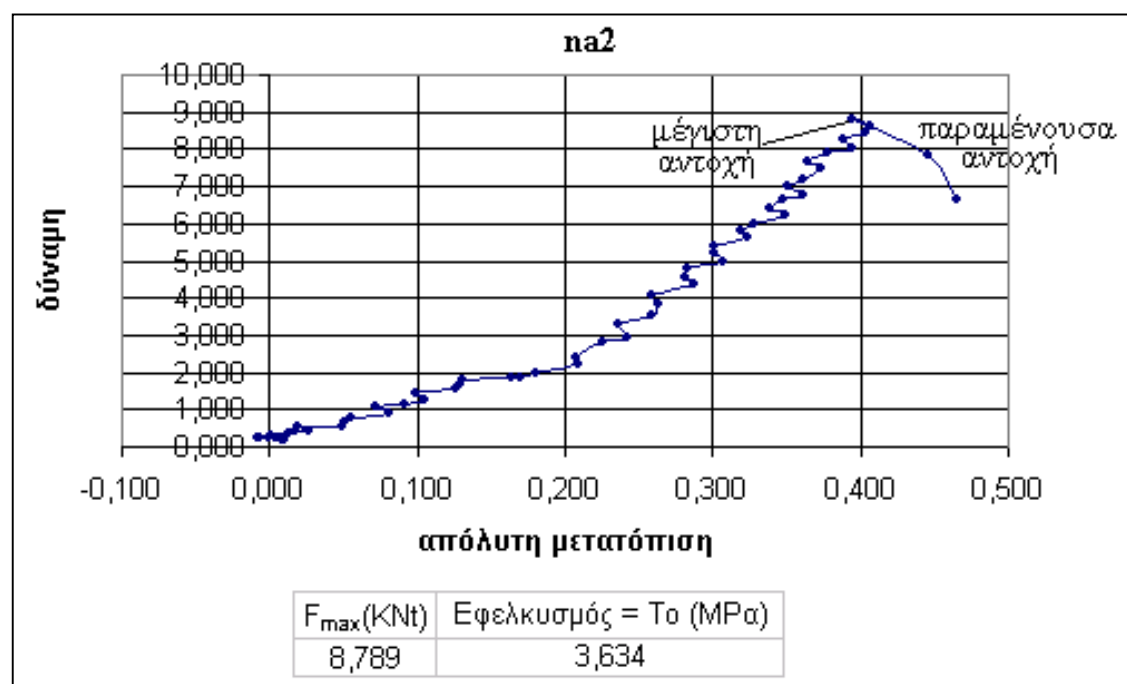
Πίνακας Δ8: Διαστάσεις δειγμάτων (ψαμμίτες) από Νεώρια.								
1	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	2	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	3	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
<i>SN3</i>	2,930	5,110	<i>SN6</i>	2,940	5,115	<i>SN8</i>	3,020	5,100
	3,030	5,115		3,030	5,110		2,920	5,060
	3,040	5,110		2,990	5,110		3,015	5,090
M.O.	3,000	5,112	M.O.	2,987	5,112	M.O.	2,985	5,083
4	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	5	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	6	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
<i>SN9</i>	2,895	5,115	<i>SN13</i>	2,935	5,115	<i>SN17a</i>	2,425	5,120
	2,900	5,090		2,845	5,110		2,500	5,110
	2,925	5,110		2,925	5,115		2,465	5,120
M.O.	2,907	5,105	M.O.	2,902	5,113	M.O.	2,463	5,117

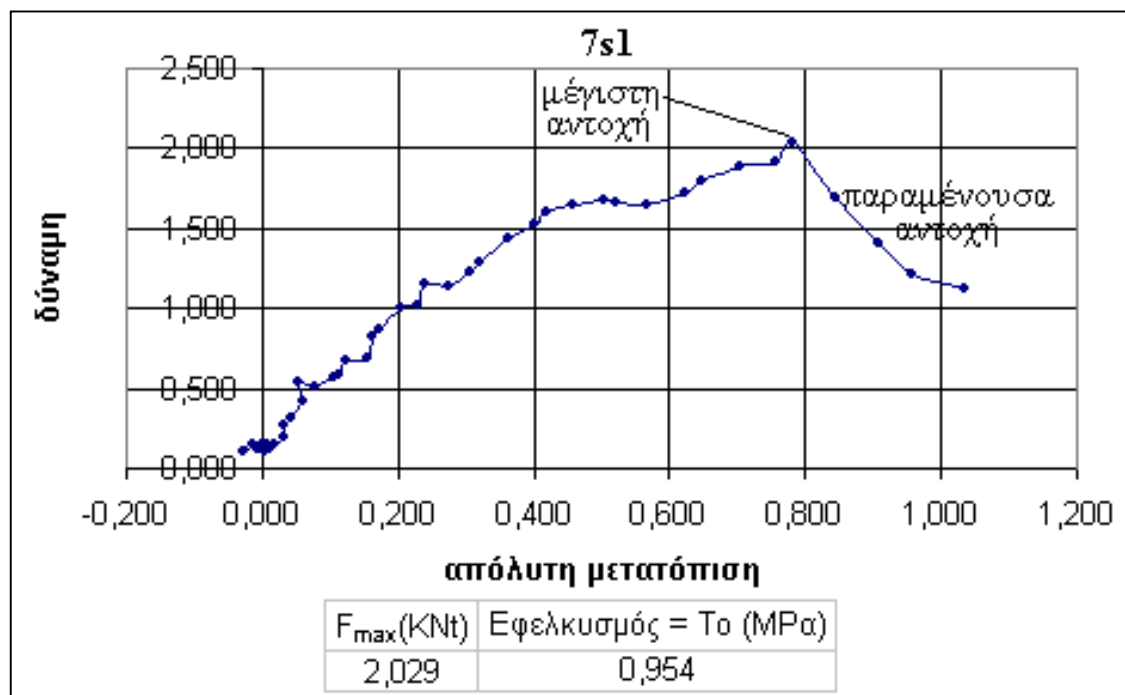
Πίνακας Ε8: Διαστάσεις δειγμάτων από Καστέλι.								
1	ύψος(cm)	Διάμετρος(cm)	2	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)	3	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)
<i>5s1</i>	2,735	5,060	<i>7s1</i>	2,535	5,070	<i>9s1</i>	2,450	5,100
	2,525	5,055		2,480	5,080		2,430	5,100
	2,765	5,090		2,800	4,945		2,445	5,100
M.O.	2,675	5,068	M.O.	2,605	5,032	M.O.	2,442	5,100
4	ύψος(cm)	διάμετρος(cm)						
<i>10s1b</i>	3,250	5,110						
	3,070	5,110						
	3,050	5,100						
M.O.	3,123	5,107						

9.1.2: Γραφικές παραστάσεις φόρτισης δοκιμίων.

Παρουσιάζονται ενδεικτικά από κάθε κατηγορία δοκιμίων οι καμπύλες δύναμης – απόλυτης μετατόπισης όπως προέκυψαν από τον καταγραφέα της συσκευής δοκιμής από την καταπόνηση των κυλινδρικών δοκιμίων σε έμμεσο εφελκυσμό. Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε μια σταδιακή αύξηση, μέχρι μια μέγιστη τιμή, της απόλυτης μετατόπισης καθώς η δύναμη αυξάνει. Ενώ μετά την μέγιστη τιμή η απόλυτη μετατόπιση μειώνεται πιο γρήγορα καθώς συνεχίζεται η άσκηση τάσης στο δοκίμιο. Το σημείο της μέγιστης δύναμης είναι και το σημείο που παρατηρείται η μέγιστη τιμή της αντοχής σε εφελκυσμό.







9.1.3: Αποτελέσματα δοκιμών έμμεσου εφελκυσμού.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι τιμές έμμεσου εφελκυσμού. Δίδονται για κάθε δείγμα το είδος της επικάλυψης που έχει γίνει με χρονολογικά σειρά, - αν φυσικά έχει γίνει επικάλυψη - ο τρόπος της επικάλυψης, η περιεκτικότητα αυτής και η τιμή του εφελκυσμού σε MPa με τρία δεκαδικά ψηφία. Στα δείγματα με * οι μετρήσεις εφελκυσμού έχουν γίνει από τη Δρ. Μαραβελάκη - Καλαϊτζάκη. Οι μετρήσεις με σκίαση είναι εκείνες που δεν υπάρχει επικάλυψη.

Πίνακας Α9: Αντοχή σε εφελκυσμό δοκιμίων από λατομείο.					
#	Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος επικάλυψης	Περιεκτικότητα	Εφελκυσμός (MPa)
1	A1ba	Keim+PP+PP	τρ.αν.+πινέλο+πιπέτα	6,39 / 0,35 / 1,18	4,066
2	A1c	Keim+HP	τρ.αν.+πινέλο	6,54 / 0	4,598*
3	A1d	HP+Keim+PP	πινέλο+πινέλο+πιπέτα	0 / 7,02 / 2,16	4,112
4	A1e	Keim	τρ.αν.	6,95	2,916
5	A1I2c	untreated			2,558
6	A1j	untreated			3,550*
7	A1Ia	Fluormet+Fluormet	τρ. αν.+πιπέτα	0,21 / 0,03	6,018
8	A1ma	Fluormet+Fluormet	τρ. αν.+πιπέτα	0,39 / 0,04	4,198
9	A2b	Keim+PP	τρ.αν.+πινέλο	1,74 / 0,31	6,209*
10	A2c	Keim+HP	τρ.αν.+πινέλο	4,3 / 0	9,659*
11	A2I1b	untreated			3,325
12	A2I3c	untreated			2,464
13	A2I4c	untreated			2,380

Πίνακας Β9: Αντοχή σε εφελκυσμό δοκιμίων από Άπτερα.					
#	Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος επικάλυψης	Περιεκτικότητα	Εφελκυσμός (MPa)
1	1b	untreated			3,300*
2	1c	EsiPh+HP	πινέλο+τρ. αν.	1,05 / 0	4,774*
3	1d	Keim+PP	τρ. αν.+ τρ. αν.	2,75 / 0,81	6,967*
4	2a	EsiPh+PP	πινέλο+πιπέτα	0,59 / 0,19	6,245
5	2b	untreated			5,060*
6	2c	Keim+PP	τρ. αν.+πινέλο	0,75 / 0,4	6,012
7	3b	untreated			3,850*
8	3c	EsiPh+PP	πινέλο+πιπέτα	0,71 / 1,11	5,975
9	3d	Keim+PP	τρ. αν.+πινέλο	3,13 / 0,97	5,680*
10	4aa	PP+HP	πιπέτα+πιπέτα	0,48 / 0,18	4,123
11	4b	untreated			4,639
12	4c	PP+HP	πιπέτα+πιπέτα	0,85 / 0,09	4,457
13	4d	PP+Fluormet	πιπέτα+πιπέτα	0,29 / 0,03	5,253
14	4e	untreated			5,969
15	4j	Ludox	πιπέτα	0,22	4,586
16	5a	Keim+PP	τρ. αν.+πινέλο	2,56 / 0,68	3,544
17	5b	untreated			2,840*
18	5c	EsiPh+HP	πινέλο+τρ. αν.	1,24 / 0	4,377*
19	6a	Keim+HP	τρ. αν.+τρ. αν.	2,65 / 0	3,660*
20	6b	untreated			1,330*
21	6c	Keim+PP	τρ. αν.+πινέλο	1,53 / 0,46	3,570*

22	6d	EsiPh+PP	πινέλο+πιπέτα	0,93 / 0,83	3,385
23	7a	Keim+PP	τρ. αν.+πινέλο	2,41 / 0,50	3,345
24	7b	untreated			1,300*
25	8a	Keim+PP+PP	τρ. αν.+πινέλο+πιπέτα	2,94 / 0,51 / 0,24	4,251
26	8b	untreated			3,840
27	9a	untreated			2,210*
28	9b	Keim+HP	τρ. αν.+τρ. αν.	3,02 / 0	5,180*
29	9c	Keim+PP+PP+HP	τρ. αν.+πινέλο+πιπέτα+πιπέτα	3,37 / 0,59 / 0,23 / 0,06	4,600
30	99b	untreated			4,074

Πίνακας Γ9: Αντοχή σε εφελκυσμό βιοκλαστικών δοκιμίων από Νεώρια.					
#	Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος επικάλυψης	Περιεκτικότητα	Εφελκυσμός (MPa)
1	na2	Ludox+Ludox	τρ. αν.+πιπέτα	0,70 / 0,11	3,634

Πίνακας Δ9: Αντοχή σε εφελκυσμό δοκιμίων (ψαμμίτες) από Νεώρια.					
#	Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος επικάλυψης	Περιεκτικότητα	Εφελκυσμός (MPa)
1	SN1	Keim	τρ. αν.	10,94	1,812*
2	SN2	Keim+HP	τρ. αν.	5,52 / 0	2,526*
3	SN3	Ludox+Ludox	τρ. αν.+πιπέτα	7,59 / 0,50	5,185
4	SN4	HP		0	5,789*
5	SN6	Fluormet+Fluormet	τρ. αν.+πιπέτα	0,63 / 0,10	3,190
6	SN8	PP+HP	πινέλο+πιπέτα	4,24 / 0,50	2,274
7	SN9	PP+HP	πινέλο+πιπέτα	3,79 / 0,69	2,915
8	SN10	untreated			6,742*
9	SN11	PP	πινέλο	6,57	1,509*
10	SN13	Keim+PP	τρ. αν.+πιπέτα	3,93 / 2,67	3,889
11	SN14	untreated			3,358*
12	SN15	PP	πινέλο	4,86	1,774*
13	SN16	Keim	τρ. αν.	10,32	1,778*
14	SN17a	Ludox+Ludox	τρ. αν.+πιπέτα	7,72 / 0,66	3,987

Πίνακας Ε9: Αντοχή σε εφελκυσμό δοκιμίων από Καστέλι.					
#	Δείγμα	Επικάλυψη	Τρόπος επικάλυσης	Περιεκτικότητα	Εφελκυσμός (MPa)
1	5s1	PP+HP	πιπέτα+πιπέτα	1,85 / 0,14	0,860
2	7s1	PP+HP	πιπέτα+πιπέτα	2,05 / 0,19	0,954
3	9s1	PP+HP	πιπέτα+πιπέτα	1,82 / 0,12	2,693
4	10s1b	untreated			2,358

9.1.4: Συμπεράσματα έμμεσου εφελκυσμού.

Αρχικά, είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι ο αριθμός των δειγμάτων τα οποία ήταν διαθέσιμα από όλες τις κατηγορίες ήταν περιορισμένος. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να μη δίνεται η δυνατότητα να αφεθούν χωρίς επικάλυση πολλά δείγματα και έτσι να προκύψει ένας σωστός μέσος όρος τιμών σε όλες τις κατηγορίες, τόσο για δείγματα χωρίς επικάλυση όσο και για δείγματα με επικάλυση. Επίσης, ο περιορισμένος αριθμός δειγμάτων οδήγησε πολύ συχνά στο να γίνεται δοκιμή σε δείγματα που περιείχαν συνδυασμό ρητινών χωρίς να έχει εξεταστεί πιο πρώτα η απόδοση σε αντοχή εφελκυσμού της κάθε ρητίνης ξεχωριστά.

Δείγματα κατηγορίας Α.

Όσον αφορά την πρώτη ομάδα δειγμάτων της Α κατηγορίας (Αλφάς) , δηλαδή τα δείγματα Α1, παρατηρείται ότι έχουν μείνει χωρίς επικάλυση τα δοκίμια Α1Ι2c και Α1j, τα οποία δίνουν μια μέση τιμή αντοχής στα $(3,054 \pm 0,496)$ MPa.

Η ρητίνη HP μπορεί να χρησιμοποιήθηκε, όμως η περιεκτικότητά της ήταν μηδενική γι' αυτό και θεωρείται ότι δεν επηρέασε τα δείγματα.

Η ρητίνη Keim χρησιμοποιήθηκε μόνη της ουσιαστικά σε δύο δείγματα (Α1c και Α1e) όπου παρατηρείται ότι ανάλογα με την περίπτωση επέδρασε είτε θετικά (4,598MPa στο Α1c), είτε ουδέτερα (2,916MPa στο Α1e). Όταν όμως συνδυάστηκε και με τη ρητίνη PP τότε η επίδραση ήταν θετική με αύξηση της αντοχής κατά μια μονάδα περίπου (4,066MPa στο Α1ba).

Όσον αφορά τη ρητίνη Fluormet παρατηρείται ότι χρησιμοποιώντας τους ίδιους τρόπους επικάλυψης και πολύ μικρότερη ποσότητα η τιμή της αντοχής σε εφελκυσμό αυξήθηκε κατά μέσο όρο περίπου 2MPa, άρα είναι φανερή η θετική επίδρασή της.

Για τη δεύτερη ομάδα δοκιμών, δηλαδή τα A2, υπάρχουν τρία δοκίμια χωρίς επικάλυψη, τα οποία δίνουν ένα μέσο όρο τιμής αντοχής στα $(2,723 \pm 0,302)$ MPa. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι η επίδραση της ρητίνης Keim είναι σε όλες τις περιπτώσεις προκαλεί αύξηση της αντοχής, αλλά σε πολύ μεγάλες τιμές, επίδραση η οποία δε θεωρείται θετική. Επειδή, όμως, ο αριθμός των δειγμάτων είναι περιορισμένος δε γίνεται να γίνει περισσότερη διερεύνηση.

Δείγματα κατηγορίας B.

Ας σημειωθεί ότι, για τα δείγματα από τα Άπτερα, αυτά που προέρχονται από το ίδιο καρότο έχουν και τον ίδιο αριθμό. Οπότε κάθε φορά συγκρίνεται το αντίστοιχο μη επικαλυμμένο δοκίμιο με τα υπόλοιπα που έχουν επικαλυφθεί.

Έτσι, για τα δοκίμια με ονομασία 1 παρατηρείται ότι η ρητίνη EsiPh επέδρασε θετικά ενώ η Keim μαζί με την PP και πάλι δημιούργησε το ίδιο πρόβλημα της υπερβολικής αύξησης της αντοχής.

Για τα δοκίμια με ονομασία 2 παρατηρείται ότι τόσο ο συνδυασμός ρητινών EsiPh + PP όσο και ο συνδυασμός Keim + PP αυξάνουν την αντοχή. Ίσως να μην είναι παρακινδυνευμένο να ισχυρισθεί κανείς ότι ο συνδυασμός EsiPh + PP λειτουργεί καλύτερα, παρόλη τη μικρή διαφορά του (0,2MPa) από τον άλλο συνδυασμό, λόγω του ότι στην περίπτωση των EsiPh + PP η συνολική περιεκτικότητα σε ρητίνες είναι κατά 30% μικρότερη και ο τρόπος επικάλυψης είναι το πινέλο και η πιπέτα που προς το παρόν έχουν δείξει ότι δεν αποδίδουν τόσο καλά όσο η μέθοδος της τριχοειδούς αναρρίχησης. Είναι η πρώτη φορά για το δοκίμιο μνημείου που η ρητίνη Keim λειτουργεί θετικά ως προς την αντοχή σε εφελκυσμό και δεν αυξάνει υπερβολικά την τιμή της. Ας σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα της Keim σε αυτήν την περίπτωση είναι μόλις 0,75%, δηλαδή κατά πολύ μικρότερη σε σχέση με τις περιεκτικότητες στα δοκίμια 2.

Τα ανάλογα με την προηγούμενη περίπτωση ισχύουν και για την κατηγορία των λίθων με όνομα 3. Και πάλι και οι δύο συνδυασμοί λειτουργούν θετικά με τη μικρή διαφορά μεταξύ τους των 0,3MPa. Όμως, η περίπτωση του συνδυασμού EsiPh + PP έχει περιεκτικότητα κατά 50% μικρότερη από ότι ο συνδυασμός Keim + PP και με επιπλέον μειονέκτημα στη μέθοδο επικάλυψης που ήταν πινέλο και πιπέτα.

Στην κατηγορία δειγμάτων 4 τα αποτελέσματα δεν είναι και τόσο ενθαρρυντικά, ίσως γιατί η τιμή που προκύπτει από τα μη επικαλυμμένα δοκίμια είναι σχετικά μεγάλη ($5,304 \pm 0,665$)MPa. Παρατηρείται ότι καμία από τις ρητίνες ή συνδυασμούς τους δεν προκάλεσε αύξηση αλλά αντίθετα η τιμή της αντοχής διατηρήθηκε στα ίδια επίπεδα.

Όσον αφορά στην κατηγορία 5 τα συμπεράσματα είναι τα ίδια με τις κατηγορίες 2 και 3. Δηλαδή, θετική επίδραση (αύξηση κατά 1-1,5MPa) των συνδυασμών ρητίνης Keim + PP και EsiPh + HP με θετικότερη τη δεύτερη, παρόλο που η περιεκτικότητά της ήταν 50% μικρότερη και η μέθοδος επικάλυψης το πινέλο. Μάλιστα, η ρητίνη HP έχει σχεδόν μηδενική περιεκτικότητα γεγονός που δηλώνει ότι η EsiPh είναι εκείνη που ουσιαστικά βοηθά στην στερέωση του λίθου.

Για την κατηγορία των δειγμάτων 6 και πάλι παρατηρείται πολύ μεγάλη αύξηση της αντοχής και για τους τρεις συνδυασμούς ρητινών. Όμως, το μη επικαλυμμένο δείγμα είναι μόνο ένα, με αποτέλεσμα να μην είναι σίγουρο αν τιμή της αντοχής σε εφελκυσμό του μη επικαλυμμένου δείγματος είναι αντιπροσωπευτική και όχι τυχαία. Όσον αφορά το συνδυασμό Keim + HP ουσιαστικά η ρητίνη HP δεν υπάρχει (περιεκτικότητα = 0), άρα θα μπορούσε κάποιος να ισχυριστεί ότι η αύξηση της αντοχής οφείλεται μόνο στην Keim. Συγκρίνοντας, λοιπόν, την Keim + HP (\approx Keim) με το συνδυασμό Keim + PP παρατηρείται ότι έχουμε ουσιαστικά τις ίδιες τιμές. Άρα, αφού η Keim είναι η πρώτη επικάλυψη, λογικά αυτή είναι υπεύθυνη για τα μη ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Για τα δείγματα 7 και πάλι ο συνδυασμός Keim + PP αύξησε υπερβολικά την αντοχή, ενώ για τα δείγματα 8 η αύξηση της αντοχής είναι εντός των φυσιολογικών ορίων.

Ανάλογα συμπεράσματα ισχύουν και για τα δείγματα 9. Βέβαια παρατηρείται ότι η ρητίνη Keim, μόνη της (μια που η HP δίνει περιεκτικότητα 0) και με μικρότερη περιεκτικότητα, δίνει καλύτερη τιμή σε σχέση με τον συνδυασμό Keim + PP + HP, όταν και στις δύο περιπτώσεις η επικάλυψη της Keim έγινε με τριχοειδή αναρρίχηση. Όμως, κάτι τέτοιο πιθανότατα οφείλεται στη φύση των δοκιμών που έγινε ο έλεγχος και όχι σε κάποιο άλλο παράγοντα.

Δείγματα κατηγορίας Γ.

Για την κατηγορία αυτή, το δείγμα na1 που ήταν χωρίς επικάλυψη δεν έχει τις κατάλληλες διαστάσεις κι έτσι δεν ήταν δυνατό να γίνει δοκιμή εφελκυσμού. Έτσι, δε δύναται η σύγκριση μεταξύ επικαλυμμένου και μη επικαλυμμένου δοκιμίου με τη μέθοδο Brazil. Ας σημειωθεί ότι, αργότερα είναι δυνατόν να γίνει η μέτρηση της αντοχής του δείγματος na1 με τη μέθοδο της μικροδιάτρησης. Όμως, τη δεδομένη στιγμή κάτι τέτοιο δεν ήταν δυνατό.

Δείγματα κατηγορίας Δ και Ε.

Παρατηρώντας τις μεταβολές της αντοχής σε εφελκυσμό και για τις δύο κατηγορίες λίθων (Δ και Ε) φαίνεται η σημαντική μείωση των τιμών. Θα ήταν λάθος να θεωρηθεί ότι το γεγονός αυτό ήταν τυχαίο ή οφείλονταν στη φύση των συγκεκριμένων λίθων που εξετάστηκαν, μια που το φαινόμενο αυτό ήταν επαναλαμβανόμενο σε 15 δοκιμές. Άρα, την αποτυχία αυτή πρέπει να τη δημιούργησαν οι ρητίνες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν. Προσπαθώντας, λοιπόν, να δοθεί μια ερμηνεία σε αυτό το φαινόμενο και παρατηρώντας ότι η βασική διαφορά αυτών των λίθων (αποτυχία ρητινών) σε σχέση με τους λίθους των προηγούμενων κατηγοριών (επιτυχία των ίδιων ρητινών), ήταν το πορώδες καταλήγουμε στα εξής: Καθώς η ρητίνη εισχωρεί με τη μορφή της γέλης στους πόρους ασκεί μεσεπιφανειακή πίεση, η οποία βρίσκεται σε ισορροπία με την τριχοειδή πίεση. Όσο το σύστημα των δύο αυτών πιέσεων βρίσκεται σε ισορροπία, ο λίθος δεν υπόκειται σε ρωγμές. Από τη στιγμή που η τριχοειδής πίεση γίνει μεγαλύτερη της μεσεπιφανειακής, το σύστημα καταρρέει. Έτσι, όταν οι πόροι είναι μικροί, και άρα και η αντίστοιχη επιφάνεια τους είναι μικρή, η μεσεπιφανειακή πίεση που ασκεί η ρητίνη είναι μεγάλη. Επομένως, η τριχοειδής πίεση θα πρέπει να φτάσει σε υψηλές τιμές για να παρατηρηθούν ρωγμές. Αντίθετα, στους μεγάλους πόρους η ρητίνη δεν καταφέρνει να δημιουργήσει ένα ανθεκτικό

δίκτυο μεταξύ των πόρων κι έτσι, η κατάρρευση αυτών είναι πιο εύκολη. Οπότε σύμφωνα με τα παραπάνω ερμηνεύεται η επιτυχία των ρητινών σε μικρό πορώδες.

Όμως, παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση του μεγάλου πορώδους, η αντοχή σε εφελκυσμό όχι απλώς δεν αυξήθηκε αλλά αντίθετα μειώθηκε. Αυτό το φαινόμενο (της μείωσης) φανερώνει ότι πρέπει να υπάρχει και ένα άλλο μέγεθος που επηρεάζει το σύστημα ψαμμίτη – ρητίνης. Συγκεκριμένα, το μέγεθος αυτό είναι η ελαστικότητα¹⁶ της γέλης της ρητίνης. Δηλαδή, όταν το πορώδες είναι μικρό, στους πόρους εισχωρεί μικρή ποσότητα ρητίνης, με αποτέλεσμα το μέτρο ελαστικότητας του επικαλυμμένου δείγματος να μην επηρεάζεται σημαντικά. Όταν, όμως, υπάρχουν μεγάλοι πόροι τότε μέσα σε αυτούς δημιουργείται ένα μεγάλο σύστημα γέλης το οποίο συρρικνώνεται καθώς η ρητίνη στερεοποιείται μέσα στους πόρους, μειώνοντας σημαντικά το μέτρο ελαστικότητας του επικαλυμμένου δείγματος σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή ενός μη επικαλυμμένου. Οπότε, σε αυτήν την περίπτωση η ρητίνη δημιουργεί ένα ασύμβατο εξωτερικά του λίθου στρώμα με συρρικνωμένους πόρους, το οποίο προκαλεί και τη μείωση της αντοχής του λίθου.

9.2: Μικροδιάτριση.

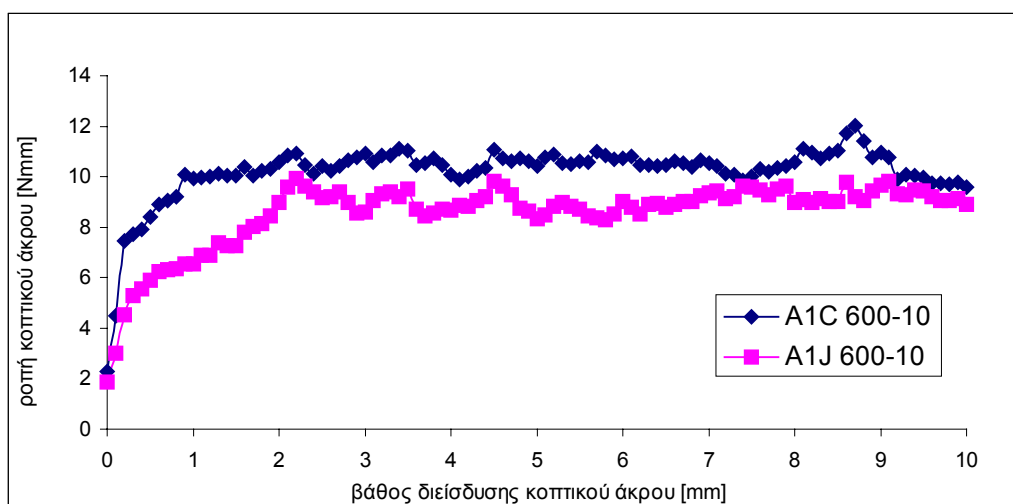
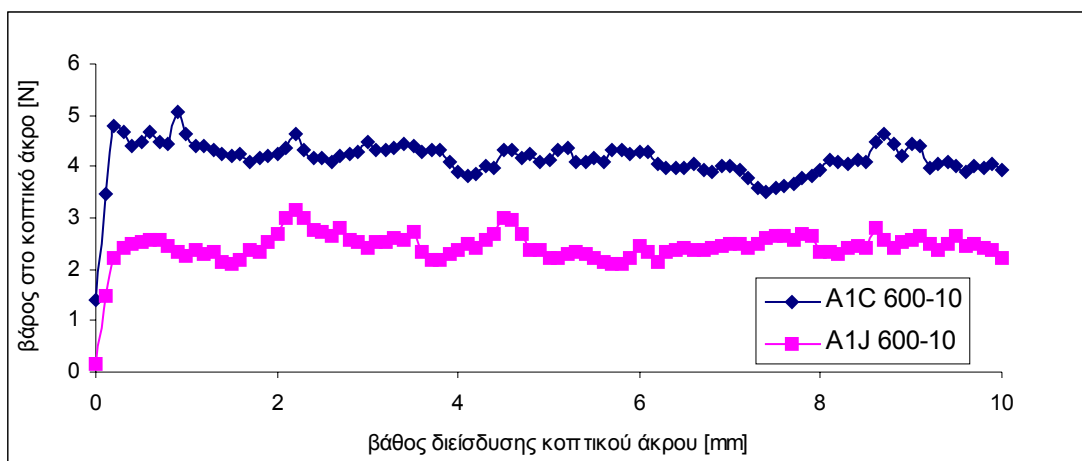
9.2.1: Αποτελέσματα μικροδιάτρισης.

Για την τεχνική της μικροδιάτρισης η οποία χρησιμοποιήθηκε δε χρειάζεται τα δοκίμια να έχουν κάποια συγκεκριμένη μορφή. Απλώς στερεώνονται στη συσκευή και το κοπτικό άκρο διαπερνά το δοκίμιο ανάλογα με τις παραμέτρους που έχει ορίσει ο χειριστής. Δοκιμές έγιναν μόνο για δύο δοκίμια [με επικάλυψη (A1c) και χωρίς επικάλυψη (A1j)] γιατί η συσκευή βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό στάδιο. Στόχος είναι η σύγκριση των αποτελεσμάτων της μεθόδου αυτής με τη μέθοδο του έμμεσου εφελκυσμού. Ο παρακάτω πίνακας περιέχει το τελικό βάθος διείσδυσης, τις στροφές ανά λεπτό και το βάθος διείσδυσης ανά λεπτό του κοπτικού άκρου, τη γωνία επαφής, το βάρος στο κοπτικό άκρο, τη ροπή του κοπτικού άκρου και την αντοχή σε εφελκυσμό του δοκιμίου.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα μικροδιάτρησης.		
μεγέθη	A1j	A1c
τελικό βάθος διείσδυσης (cm)	1	1
στροφές / λεπτό (rpm)	600	600
	700	700
	800	800
	1000	1000
βάθος διείσδυσης / λεπτό (mm / min)	10	10
	5	5
	10	10
	10	10
γωνία επαφής (°)	14,89	25,5
βάρος στο κοπτικό άκρο (N)	2,5	4,1
	1,7	3,4
	2,2	5,2
	2,1	3,5
ροπή του κοπτικού άκρου (N*mm)	9,2	10,6
	7,0	9,0
	8,1	12,9
	7,4	8,6
αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	2,4 – 3,8	3,8 – 4,8

9.2.2: Γραφικές παραστάσεις μικροδιάτρησης.

Ακολουθούν οι γραφικές παραστάσεις του βάθους διείσδυσης τόσο με το βάρος στο κοπτικό άκρο όσο και με τη ροπή για κάθε δοκίμιο. Παρουσιάζονται ενδεικτικά μία για κάθε μέγεθος και για κάθε δοκίμιο και συγκεκριμένα οι γραφικές παραστάσεις που προέκυψαν στις περιπτώσεις όπου το κοπτικό όργανο και στα δύο δοκίμια είχε καθοριστεί στις 600 στροφές ανά λεπτό και το βάθος διείσδυσης το λεπτό στα 10mm/min.



9.2.3: Συμπεράσματα μικροδιάτρησης.

Παρατηρείται ότι με τη μέθοδο της μικροδιάτρησης καταγράφεται ένα σχεδόν συνεχές φάσμα για όλο το βάθος διείσδυσης, όσον αφορά τόσο το βάρος στο κοπτικό άκρο, όσο και τη ροπή αυτού. Ταυτόχρονα με τη μέθοδο αυτή είναι φανερό από τον πίνακα 6 ότι δίνεται η δυνατότητα πληροφόρησης για πολλά ακόμα μεγέθη, όπως είναι η γωνία επαφής και η αντοχή σε εφελκυσμό.

Συγκρίνοντας τις καμπύλες από τα δύο φάσματα είναι εμφανές ότι και για τα δύο μεγέθη (βάρος και ροπή) οι τιμές του δοκιμίου με την επικάλυψη ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του δοκιμίου χωρίς επικάλυψη, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο.

Το ίδιο ισχύει τόσο για τη γωνία επαφής όσο και για τις περιοχές τιμών που δίδονται για την αντοχή σε εφελκυσμό.

9.3: Σύγκριση των αποτελεσμάτων του έμμεσου εφελκυσμού με τα αποτελέσματα της μικροδιάτρησης.

Συγκρίνοντας τις τιμές αντοχής σε εφελκυσμό που προέκυψαν για τα δύο δοκίμια (πίνακας 7) είναι φανερό ότι υπάρχει μια συμφωνία.

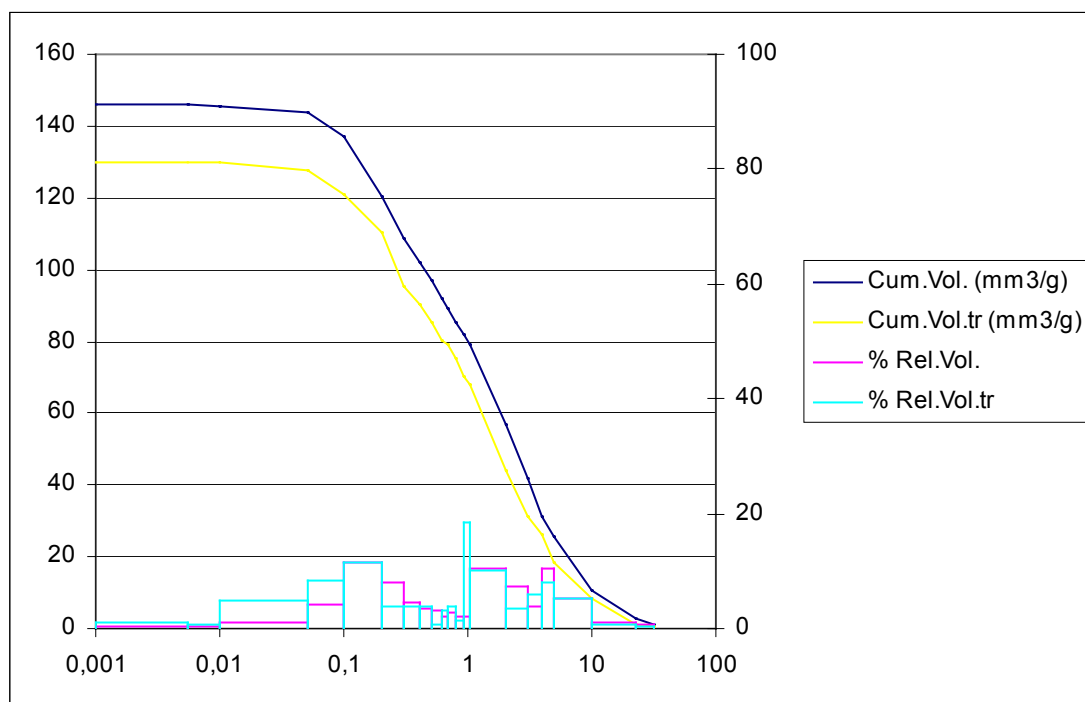
Πίνακας 7: Σύγκριση τιμών εφελκυσμού.		
Μέγεθος	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	
Μέθοδος	Έμμεσος εφελκυσμός (Brazil ή δοκιμή αντιδιαμετρικής θλίψης)	μικροδιάτρηση
A1j	3,550	2,4-3,8
A1c	4,598	3,8-4,8

Μειονέκτημα της μεθόδου της μικροδιάτρησης είναι ότι δίνει μια περιοχή τιμών για την αντοχή σε εφελκυσμό, ενώ η μέθοδος Brazil παρέχει ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων σε μονάδες MPa και για τις δύο περιπτώσεις. Παρόλα αυτά η μέθοδος της μικροδιάτρησης χρησιμοποιήθηκε α) για να γίνει σύγκριση τιμών, β) γιατί ως μέθοδος προκαλεί καταστροφή σε μικρότερο όγκο δοκιμίου σε σύγκριση με τη μέθοδο Brazil και μάλιστα χωρίς να θέτει περιορισμούς στη μορφή του δοκιμίου και γ) δίνει περισσότερες πληροφορίες με μια μέτρηση σε σχέση πάντα με τη μέθοδο Brazil.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Αποτελέσματα πορώδους.

Στο παρακάτω γράφημα¹⁷ παρουσιάζεται το πορώδες και η κατανομή των πόρων σε συνάρτηση με την ακτίνα των πόρων του δείγματος 7a του μνημείου πριν και μετά την επικάλυψη με ρητίνη Keim περιεκτικότητας 2,41%. Με μπλε γραμμή παριστάνεται ο αθροιστικός όγκος του μη επικαλυμμένου δοκιμίου, ενώ με κίτρινη γραμμή ο αντίστοιχος του επικαλυμμένου δοκιμίου. Παρατηρώντας τα δύο αυτά γραφήματα καταλήγει κανείς στο ότι υπάρχει μια μικρή μείωση του πορώδους και συγκεκριμένα ο αθροιστικός όγκος μειώνεται από το $145\text{mm}^3/\text{gr}$ στα $130\text{mm}^3/\text{gr}$ (μείωση 10%). Η μείωση αυτή κρίνεται ικανοποιητική μια που δεν είναι μεγάλη. Ας σημειωθεί ότι μεγάλη μείωση του πορώδους σημαίνει κλείσιμο των πόρων και άρα δημιουργία μιας εντελώς καινούργιας κατανομής, συνέπεια η οποία δεν είναι επιθυμητή.

Όσον αφορά την κατανομή των πόρων, οι ροζ στήλες αναφέρονται στο μη επικαλυμμένο δοκίμιο, ενώ οι γαλάζιες στο επικαλυμμένο. Από την κατανομή των πόρων του μη επικαλυμμένου δοκιμίου φαίνεται ότι το 30% των πόρων έχει ακτίνα 0,1 έως 0,3 μm , ενώ το υπόλοιπο 40% κατανέμεται σε πόρους ακτίνας 1 έως 10 μm . Συγκρίνοντας, την κατανομή των πόρων του μη επικαλυμμένου δοκιμίου με το επικαλυμμένο παρατηρείται ότι δημιουργήθηκαν κάποιοι μεσόποροι, χωρίς όμως να αλλάξει σημαντικά η κατανομή. Επομένως, είναι φανερό ότι η ρητίνη Keim δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές στο πορώδες, χαρακτηριστικό το οποίο είναι επιθυμητό. Μάλιστα στο συγκεκριμένο δοκίμιο η περιεκτικότητα της ρητίνης θεωρείται μεγάλη. Η περιεκτικότητα 2,41% θεωρείται μεγάλη γιατί προκαλεί μεγάλη αύξηση (150% - μη επιθυμητό) της αντοχής σε εφελκυσμό, σε σχέση με τις ικανοποιητικές τιμές σε περιπτώσεις που η περιεκτικότητά της είναι μικρότερη (στο δείγμα με αύξοντα αριθμό 2 του μνημείου, η αύξηση της αντοχής ήταν 20% και η περιεκτικότητα της ρητίνης μόλις 0,75%). Άρα αν η ρητίνη Keim προκαλεί μικρή αλλαγή στο πορώδες ακόμα και όταν η περιεκτικότητά της θεωρείται μεγάλη, μπορεί εύκολα να φανταστεί κανείς την αποτελεσματικότητά της όσον αφορά το πορώδες σε ακόμα μικρότερες και ιδανικότερες περιεκτικότητες. Φυσικά με ένα μόνο δείγμα τα συμπεράσματα δεν είναι απολύτως τεκμηριωμένα. Είναι φανερό ότι είναι απαραίτητο να γίνουν και άλλες μετρήσεις, τόσο για τα βιοκλαστικά δείγματα, όσο και για τους ψαμμίτες.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: Αποτελέσματα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM).

11.1: Συλλογισμός μετρήσεων.

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μελετήθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα. Το πρώτο δείγμα είναι βιοκλαστικός ασβεστόλιθος και πρόκειται για τον A2c του λατομείου. Έχει επικαλυφθεί με ρητίνη Keim και έχει παρατηρηθεί υπερβολική αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό. Τα άλλα δύο δείγματα είναι ασβεστιτικοί ψαμμίτες (sn8 και sn10). Το ένα είναι χωρίς επικάλυψη (sn10) και το άλλο είναι επικαλυμμένο με τις ρητίνες PP και HP. Όπως συνέβη σε όλα τα δείγματα αυτής της κατηγορίας, η αντοχή σε εφελκυσμό μειώθηκε σημαντικά μετά την επικάλυψη των δοκιμίων με ρητίνη.

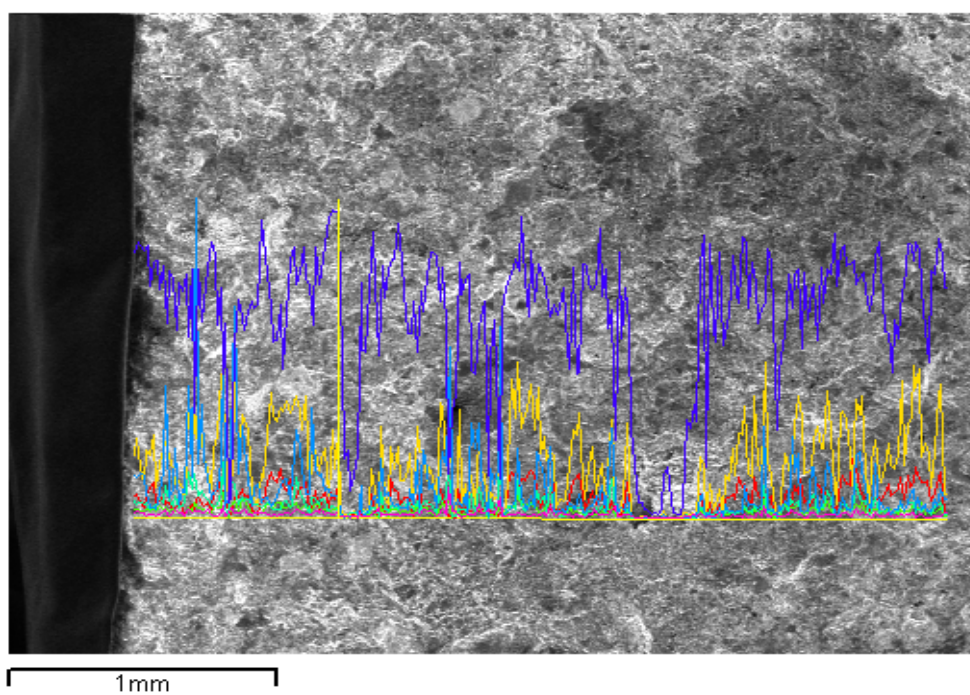
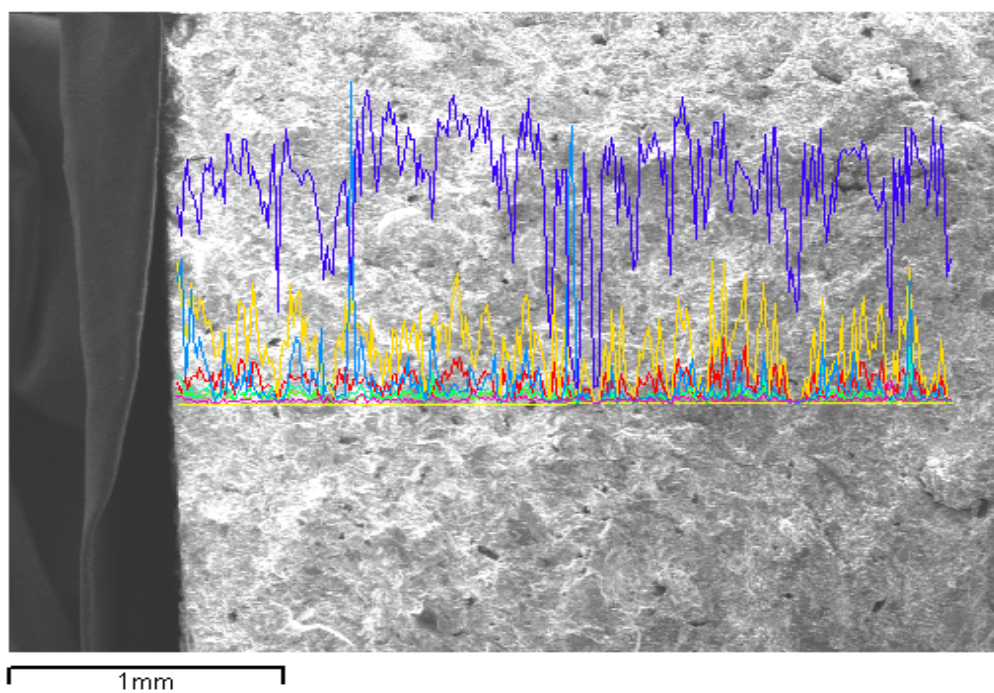
Όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν κάθετα έχοντας φροντίσει η επιφάνειά τους να είναι όσο το δυνατόν πιο στιλπνή (βοηθά στην απόδοση της μέτρησης). Για να είναι αγωγίμο το δοκίμιο χρησιμοποιήθηκε χαρτί αλουμινίου (αδρανές στοιχείο). Δεν κρίθηκε απαραίτητο να γίνει επιγραφίτωση ή επιχρύσωση.

Για κάθε δείγμα πάρθηκαν δύο μετρήσεις για βάθη από 0 έως 3mm από δύο διαφορετικές περιοχές έτσι, ώστε να εξασφαλιστεί η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

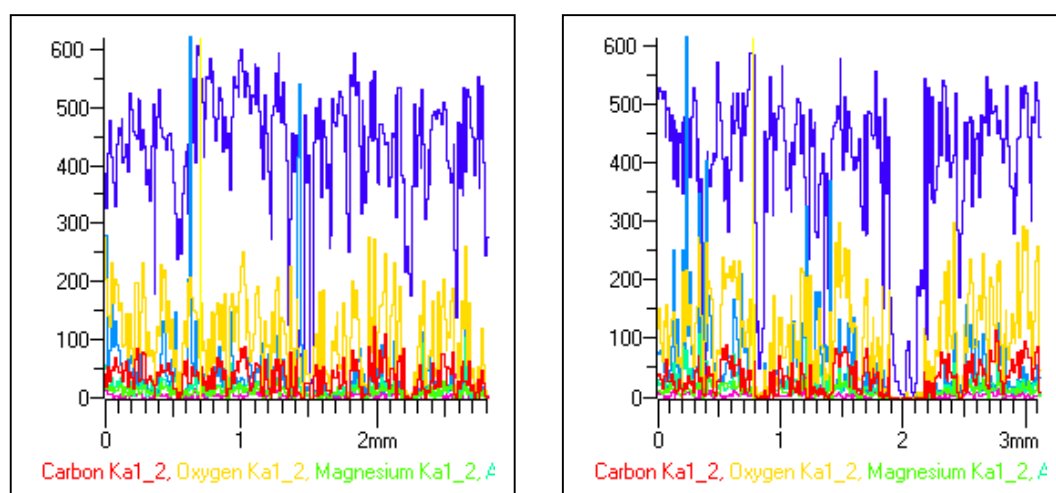
11.2: Αποτελέσματα SEM.

11.2.1: Βιοκλαστικός ασβεστόλιθος λατομείου A2c.

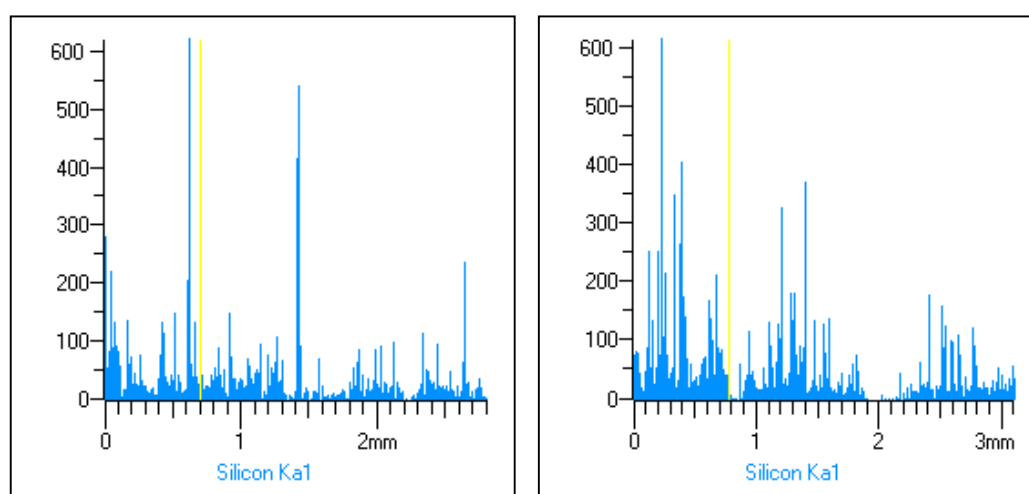
Στις δύο φωτογραφίες που ακολουθούν φαίνεται η χαρτογράφηση του δείγματος A2c για βάθος έως 3mm από δύο διαφορετικές περιοχές. Το ευθύγραμμο τμήμα χαμηλά που δείχνει 1mm αντιστοιχεί στην κλίμακα μεγέθυνσης που χρησιμοποιήθηκε.



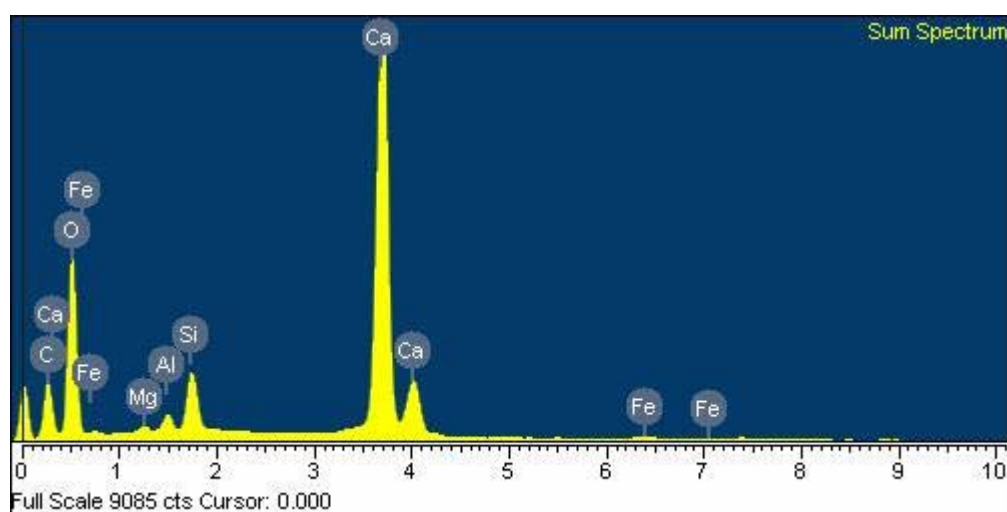
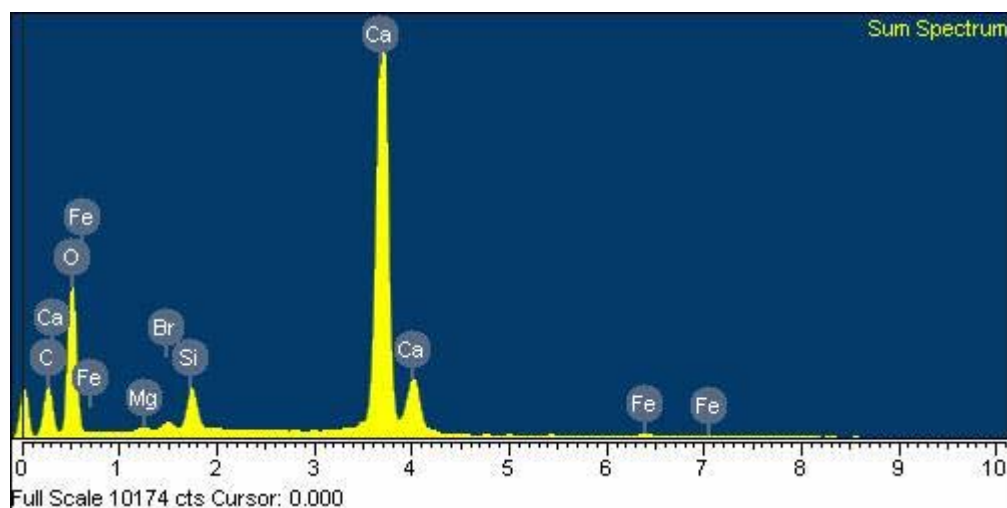
Ακολουθεί η ιχνοστοιχειακή ανάλυση του δείγματος όσον αφορά τα στοιχεία Si, O, Mg μέχρι βάθος 3mm. Για την παρούσα μελέτη ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το στοιχείο του Si το οποίο παριστάνεται με την μπλε γραμμή. Είναι φανερό το μεγάλο ποσοστό του Si γι' αυτό το βάθος, αλλά και η ανομοιόμορφη κατανομή του.



Οι επόμενες δύο γραφικές παραστάσεις παραθέτουν την ανάλυση του Si για τις δύο διαφορετικές θέσεις χαρτογράφησης, όπου και πάλι φαίνεται η ανομοιόμορφη κατανομή.

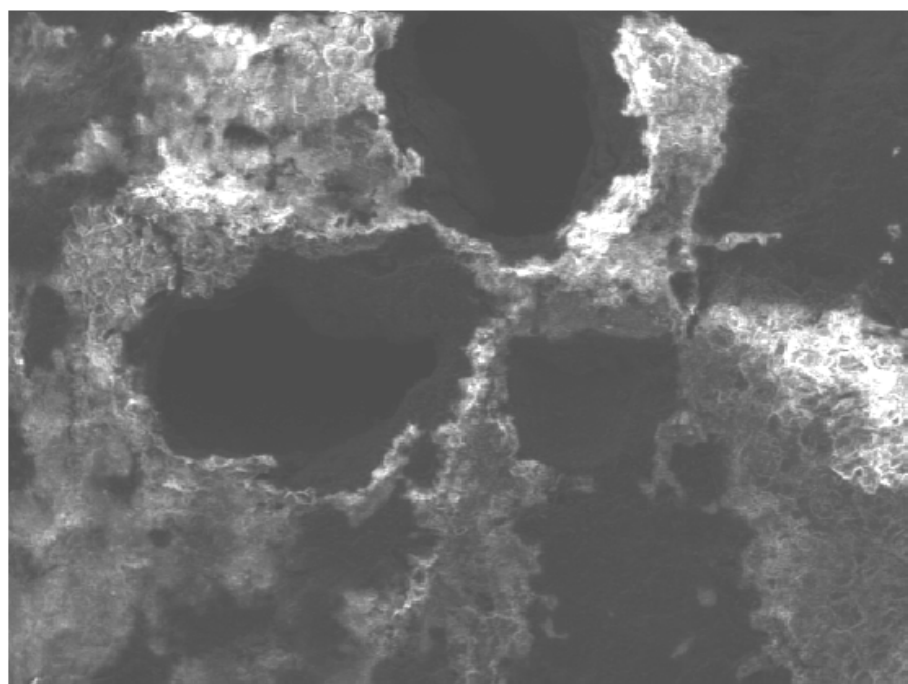


Τέλος παρουσιάζονται και πάλι για τις δύο διαφορετικές θέσεις τα στοιχεία τα οποία βρέθηκαν σε κάθε περίπτωση. Είναι φανερή η αναλογία που υπάρχει μεταξύ των αποτελεσμάτων.

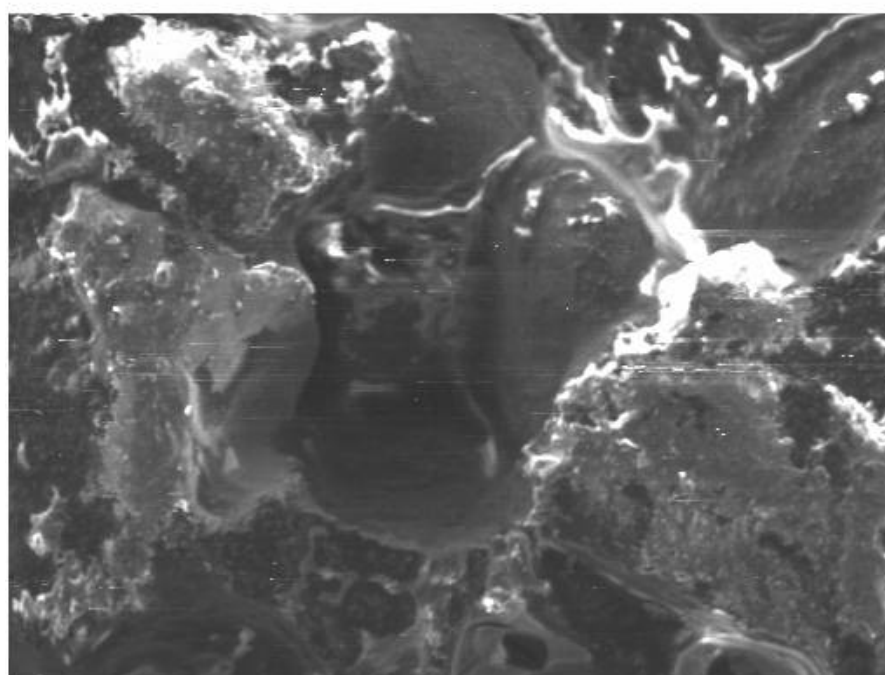


11.2.2: Ασβεστιτικοί ψαμμίτες (sn8, sn10).

Στις τέσσερις χαρτογραφήσεις που ακολουθούν φαίνεται η χαρτογράφηση των δειγμάτων sn8 (με επικάλυψη) και sn10 (χωρίς επικάλυψη) για βάθος έως 3mm. Το ευθύγραμμο τμήμα χαμηλά που δείχνει 600μm αντιστοιχεί στην κλίμακα μεγέθυνσης που χρησιμοποιήθηκε.

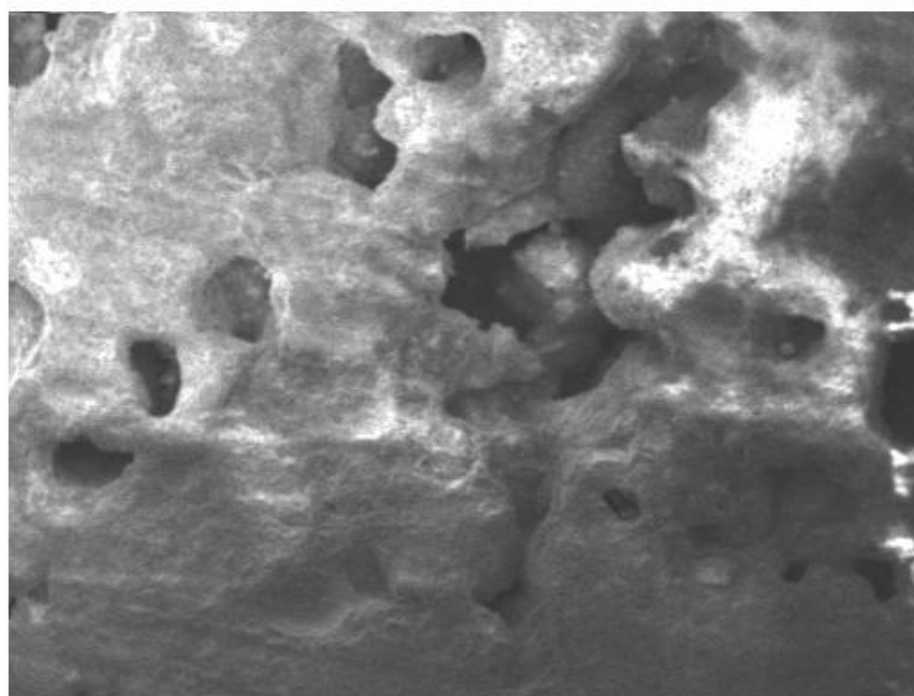


600um

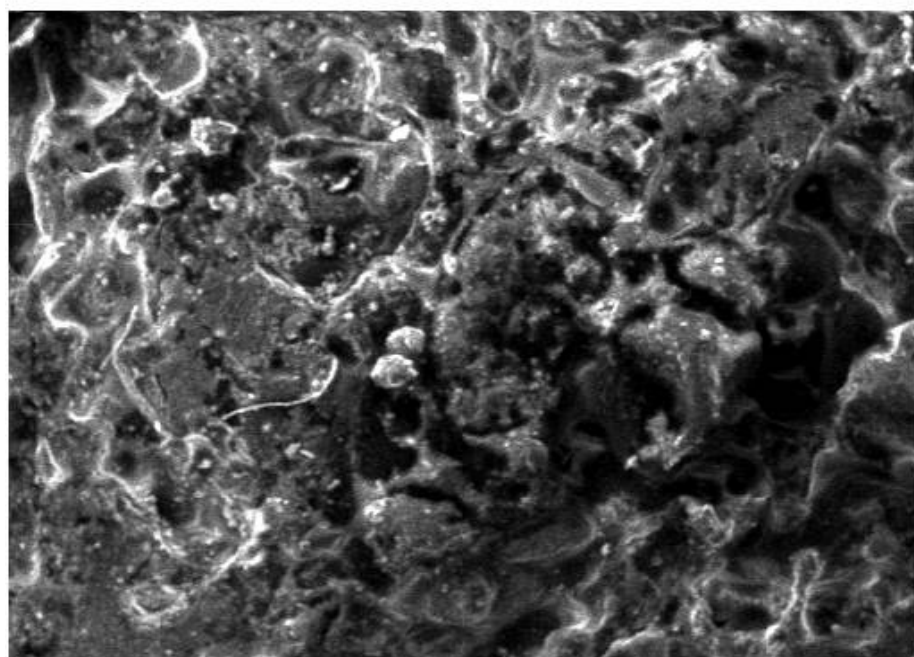


600um

Electron Image 1

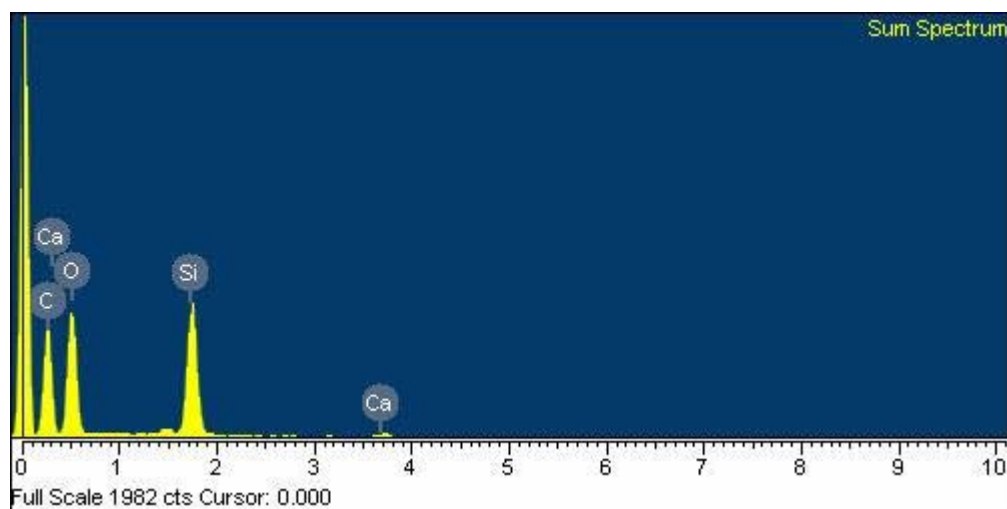
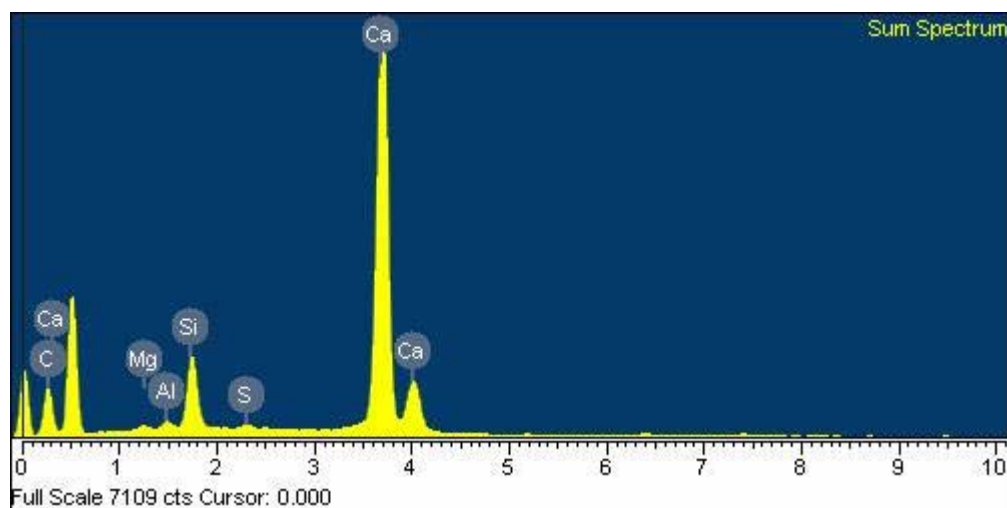


Electron Image 1



Electron Image 1

Τέλος παρουσιάζονται και πάλι για τα δύο δείγματα τα στοιχεία τα οποία βρέθηκαν σε κάθε περίπτωση. Είναι φανερό ότι η στήλη του Si στο πρώτο γράφημα (sn10) είναι πολύ μικρότερη (αφού δεν υπάρχει επικάλυψη) σε σχέση με την αντίστοιχη στήλη στο δεύτερο γράφημα (sn8).



11.3: Συμπεράσματα SEM.

- 1) Σε όλες τις χαρτογραφήσεις οι οποίες έγιναν σε λίθους με ρητίνες φαίνεται ότι υπάρχουν κάποιες περιοχές οι οποίες είναι ιδιαίτερα φωτεινές. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όσο πιο μεγάλη είναι η περιεκτικότητα ενός στοιχείου στην συγκεκριμένη περιοχή τόσο πιο φωτεινή είναι και η εικόνα.

Άρα αφού το Si είναι σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα από τα υπόλοιπα στοιχεία στις συγκεκριμένες περιοχές των λίθων είναι λογικό οι περιοχές στις οποίες βρίσκεται Si να είναι πιο φωτεινές από τις υπόλοιπες.

- 2) Παρατηρώντας τις χαρτογραφήσεις του βιοκλαστικού δείγματος βλέπει κανείς ότι το άσπρο χρώμα είναι πιο έντονο και πλούσιο σε σχέση με τις χαρτογραφήσεις του ψαμμίτη. Αυτό συμβαίνει γιατί η ίδια ποσότητα ρητίνης στο δείγμα με το μικρό πορώδες (βιοκλαστικό) δεν εισχώρησε σε μεγάλο βάθος, ενώ στο δείγμα με το μεγάλο πορώδες (ψαμμίτης) το βάθος διείσδυσης έφτασε τα 10mm. Έτσι, η επιφανειακή περιεκτικότητα της ρητίνης στον βιοκλαστικό λίθο είναι μεγαλύτερη από ότι στον ψαμμίτη, χαρακτηριστικό γνώρισμα το οποίο γίνεται αντιληπτό στο SEM με τη διαφορά φωτεινότητας.
- 3) Συγκρίνοντας, τόσο τις χαρτογραφήσεις, όσο και τις ιχνοστοιχειακές αναλύσεις του βιοκλαστικού λίθου είναι φανερό ότι η ρητίνη κατανέμεται ανομοιόμορφα στο δείγμα. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι το βάθος διείσδυσης της ρητίνης είναι τα 3mm. Όμως υπάρχουν περιοχές τόσο κοντά στο 1mm, όσο και κοντά στα 2mm που η περιεκτικότητα της ρητίνης είναι σχεδόν μηδενική. Μάλιστα, παρατηρώντας τις δύο χαρτογραφήσεις, οι οποίες προέρχονται από το ίδιο βάθος αλλά από διαφορετική θέση είναι φανερή η διαφορά φωτεινότητας, γεγονός που αποδεικνύει ότι ακόμα και στον ίδιο λίθο και βάθος η ρητίνη δεν κατανεμήθηκε ομοιόμορφα.
- 4) Παρατηρώντας τη χαρτογράφιση του δείγματος sn10 (χωρίς επικάλυψη) σε κλίμακα 600μm είναι φανερή η μεγάλη κοκκομετρία του λίθου. Συγκεκριμένα, διακρίνονται πόροι που έχουν διάμετρο από 100 έως 300μm.
- 5) Συγκρίνοντας τις χαρτογραφήσεις των δύο λίθων, sn8 και sn10, είναι φανερή η μορφολογική αλλοίωση του δείγματος sn8 από τη ρητίνη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: Γενικές παρατηρήσεις, τελικά συμπεράσματα και προτάσεις για το μέλλον.

12.1: Γενικές παρατηρήσεις.

- 1) Η μελέτη έγινε σε λίθους στους οποίους δεν είχαν γίνει προσπάθειες στερέωσης στο παρελθόν. Όπως ήδη θα έχει γίνει αντιληπτό η κατάσταση αυτών ποικίλει ανάλογα με το τμήμα της λιθοδομής στο οποίο ανήκουν. Για παράδειγμα υπάρχουν δύο τύποι λίθων από τα Νεώρια (βιοκλαστικοί και αμμουδάρες), καθώς και δύο τύποι [1 → 5 (φτωχοί σε πυρίτιο), 6 → 9 (πλούσιοι σε πυρίτιο)] από τα Άπτερα, οι οποίοι προφανώς προέρχονταν από διαφορετικούς τύπους λίθων από την κατασκευή του μνημείου. Άλλοι λόγοι οι οποίοι κάνουν τους λίθους μιας λιθοκατασκευής να διαφέρουν μεταξύ τους είναι: α) η σκιά ή το χαμηλότερο σημείο ύπαρξης του λίθου στη λιθοδομή. Αυτοί οι λίθοι συνήθως παρουσιάζουν έντονο το φαινόμενο της βιολογικής ανάπτυξης μικροοργανισμών, β) τη θέση του λίθου κοντά σε στήριγμα ή όταν είναι ο ίδιος ο λίθος στήριγμα στην κατασκευή. Αυτή η κατηγορία λίθων παρουσιάζουν περισσότερη φθορά λόγω του μεγάλου φορτίου.
- 2) Οι επικαλύψεις έγιναν πάντα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Δηλαδή, αφού πρώτα γινόταν ζύγιση του δοκιμίου χωρίς επικάλυψη στη συνέχεια γινόταν η εναπόθεση της ρητίνης με τον προτεινόμενο διαλύτη. Στη συνέχεια παρακολουθείτο η πορεία της μάζας του δείγματος για περίπου ένα μήνα μέχρι να παρατηρηθεί σταθεροποίηση της αυξημένης πλέον μάζας του.
- 3) Σε ορισμένα δοκίμια που είχε γίνει επικάλυψη δεν έγιναν δοκιμές αντοχής σε εφελκυσμό γιατί δεν έχουν είτε το κατάλληλο σχήμα (κύλινδρος), είτε τις κατάλληλες διαστάσεις (ύψος $\approx 3\text{cm}$, διάμετρος $\approx 5,1\text{cm}$. Για παράδειγμα, τέτοιες περιπτώσεις είναι τα δείγματα 3ext και 7, αντίστοιχα.
- 4) Η ποσότητα της επικάλυψης που απορροφήθηκε από τα δείγματα αξιολογήθηκε με δύο τρόπους: α) με την % μεταβολή της μάζας τους πριν και μετά την επικάλυψη, δηλαδή, $\text{gr ρητίνης} / 100\text{gr δείγματος}$ και β) με την επιφανειακή απορρόφηση της ρητίνης, δηλαδή, $\text{gr ρητίνης} / \text{cm}^2$. ο πρώτος τρόπος είναι πιο κοινός και αντιληπτός από οποιονδήποτε αναγνώστη. Ο

δεύτερος κρίθηκε απαραίτητος για να μπορεί να γίνει σύγκριση μελλοντικά με την αντίστοιχη περιεκτικότητα της ρητίνης απευθείας σε μνημείο όπου προφανώς είναι αδύνατη η ζύγιση του μνημείου πριν και μετά την επικάλυψη, η οποία θα αντιστοιχούσε στην πρώτη κατηγορία περιεκτικότητας.

- 5) Αλλαγή χρώματος και οσμής. Η αξιολόγηση ενός αποδεκτού βαθμού αλλαγής χρώματος δε μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτό με τις πρότυπες δοκιμές γιατί οι περισσότερες από αυτές δεν παίρνουν υπόψη τους όλες τις μεταβλητές που επηρεάζουν την επιλογή μιας επικάλυψης. Ορισμένες από αυτές είναι η σοβαρότητα της διάβρωσης, το μέγεθος της προτεινόμενης συντήρησης και η πολιτιστική αξία του αντικειμένου που συντηρείται. Ας σημειωθεί ότι το χρώμα των επικαλύψεων δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί λόγω του ότι το τελικό χρώμα συγκεκριμενοποιείται μήνες μετά την ολοκλήρωση της στερέωσης. Γενικότερα, βέβαια, όλα τα προϊόντα σκούρυναν λίγο τα δοκίμια, χωρίς όμως οι αλλαγές αυτές χρώματος να είναι έντονες. Εξάιρεση αποτελεί η ρητίνη Ludox, η οποία δημιούργησε μια άσπρη κρούστα στην επιφάνεια των βιοκλαστικών λίθων.

Γενικότερα, πάντως έχει παρατηρηθεί ότι η αλλαγή χρώματος αλλοιώνεται με την πάροδο του χρόνου. Όσο, όμως, παραμένει ρητίνη στο δοκίμιο, τόσο θα υπάρχει και η διαφορά στο χρώμα. Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζονται τα ανοιχτόχρωμα δοκίμια, στα οποία είναι πιο διακριτές οι αλλαγές χρώματος στο φως. Πάντως, όπου υπάρχει αλλαγή χρώματος λόγω επικαλύψεων προτείνεται η χρήση διαλυτών μετά την πάροδο του απαραίτητου χρόνου για να γίνει η αντίδραση της ρητίνης στο δοκίμιο.

Επίσης, αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι υπήρξε μια αίσθηση διαφορετικής οσμής στην επικαλυμμένη επιφάνεια. Η οσμή αυτή δεν ήταν έντονη αλλά χαρακτηριστική. Πάντως, δε γίνεται προς το παρόν να ειπωθεί με σιγουριά αν μια ή κάποιες από τις ρητίνες που χρησιμοποιήθηκαν θα δημιουργούσε πρόβλημα δυσάρεστης ή έντονης οσμής όταν θα χρησιμοποιείτο σε μεγάλη επιφάνεια.

- 6) Στις τρεις πρώτες κατηγορίες λίθων παρατηρήθηκε με τη EDXRF ότι το βάθος διεύθυνσης όλων των ρητινών δεν ξεπερνούσε το 1,5mm. Η τιμή αυτή είναι πολύ μικρή. Κάποιος μπορεί να θεωρήσει ότι ουσιαστικά έχει

δημιουργηθεί ένα πολύ στενό στρώμα εξωτερικά, το οποίο αν έχει διαφορετικές ιδιότητες από τους λίθους (για παράδειγμα, διαφορετικός συντελεστής θερμικής διαστολής), τότε κινδυνεύει να πέσει και κυρίως αν η τιμή της αντοχής αυξάνεται πάρα πολύ. Έτσι, σε αυτήν την περίπτωση όχι μόνο δεν προκαλείται στερέωση, αλλά προκαλείται και επιπλέον φθορά. Κάτι τέτοιο, όμως, δεν παρατηρήθηκε κατά τις δοκιμές εφελκυσμού στην πλειοψηφία των περιπτώσεων. Συγκεκριμένα, τα δείγματα έσπαγαν κανονικά (δηλαδή, στη μέση) και οι τιμές της αντοχής σε εφελκυσμό αυξάνονταν σε αποδεκτό ποσοστό (μέχρι 50%). Εξαίρεση αποτελεί η ρητίνη Keim η οποία όταν χρησιμοποιήθηκε με σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα (2%) προκάλεσε τριπλασιασμό της αντοχής.

- 7) Όσον αφορά το βάθος διείσδυσης παρατηρείται ότι η τιμή που δίνει η μέθοδος EDXRF (1,5mm) είναι διαφορετική από εκείνη που δείχνει η χαρτογράφηση στο SEM (3mm). Το πρόβλημα αυτό δημιουργήθηκε λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής της ρητίνης στο λίθο. Συγκεκριμένα, όπως δείχνει η χαρτογράφηση στο λίθο A2c, ενώ η ρητίνη έχει εισχωρήσει μέχρι τα 3mm υπάρχουν περιοχές σε μικρότερο βάθος (1mm, 2mm) στις οποίες δεν ανιχνεύεται ρητίνη. Έτσι, δημιουργήθηκε η εντύπωση ότι η διείσδυση έχει γίνει μέχρι τα 1mm γεγονός που δεν επαληθεύεται στην πράξη.
- 8) Ο διαλύτης ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τις ρητίνες PP και Fluormet ήταν η ακετόνη. Για τη ρητίνη HP δε χρησιμοποιήθηκε διαλύτης γι' αυτό και ίσως να μην απορροφήθηκε στην πλειοψηφία των περιπτώσεων από τα δείγματα. Για τη ρητίνη Ludox το ρόλο του διαλύτη κατείχε το απιονισμένο νερό. Στους ψαμμίτες και τις αμμονάρες των Νεωρίων και του Καστελίου δε χρησιμοποιήθηκαν διαλύτες λόγω του μεγάλου πορώδους των δοκιμίων. Κρίθηκε ότι οι μεγάλοι πόροι επικοινωνώντας μεταξύ τους θα επιτρέπουν τη διέλευση οποιασδήποτε ρητίνης χωρίς επιπλέον βοήθεια.
- 9) Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παρατήρηση 1, τα δοκίμια από τα Άπτερα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: α) αυτά με αύξοντα αριθμό 1 → 5 και β) αυτά με αύξοντα αριθμό 6 → 9. Η πρώτη κατηγορία λίθου παρατηρείται ότι έχει αντοχή σε εφελκυσμό μεγαλύτερη σε σχέση με τη δεύτερη. Αυτό συμβαίνει γιατί η δεύτερη κατηγορία λίθων είναι από αργυροπυριτικά υλικά. Όταν ένα υλικό είναι μόνο αργυροπυριτικό και χωρίς χαλαζία είναι σα πυλός. Στόχος

της μελέτης αυτής είναι αυτά τα υλικά να φτάσουν τις αντοχές των βιοκλαστικών. Φυσικά χρειάζεται να υπάρχει ένα όριο αντοχών – 50% αύξηση το πολύ – για πετυχημένη στερέωση. Γιατί το να γίνει ένα δοκίμιο πάρα πολύ σκληρό από άποψη συμβατότητας δεν είναι σωστό για τον εξής λόγο: αν κατασκευαστεί ένα στρώμα πάρα πολύ σκληρό το οποίο δεν είναι φυσικοχημικά όμοιο με το υλικό που ακολουθεί τότε αυτό θα πέσει και θα καταστραφεί η κατασκευή. Μια μηχανική καταχώρηση συμπεριφέρεται καλύτερα όταν τα υλικά έχουν παρόμοιο δείκτη εφελκυσμού. Άρα ο στόχος δε θα πρέπει να είναι να επιτευχθεί μια πολύ υψηλή τιμή εφελκυσμού αλλά κάποια τιμή αυξημένη το πολύ κατά 50% σε σχέση με την αρχική.

- 10) Υπάρχει μια ολόκληρη μεθοδολογία η οποία ακολουθείται για να καταλήξει μια έρευνα στην κατάλληλη ρητίνη (βλ. § 3.3.4.12.). Λαμβάνεται υπόψη το υπόστρωμα, διάφοροι δείκτες συνέλιξης, το πορώδες, η απορρόφηση, η αναρρίχηση, η χημικά αδράνεια, η τεχνητή γήρανση, το βάθος διείσδυσης και γενικότερα διάφοροι παράγοντες φυσικής, χημικής αλλά και μηχανικής σημασίας. Συγκεκριμένα, χημική αδράνεια σημαίνει ότι η ρητίνη δε θα πρέπει να αντιδρά με το υπόστρωμα, και να δημιουργεί άλατα. Ακόμα, όσον αφορά το πορώδες μετά την πρόσθεση της ρητίνης, αυτό θα πρέπει να μειωθεί αλλά όχι και πάρα πολύ. Οι πόροι δεν πρέπει να κλείσουν. Χρειάζεται να γίνει μια κατανομή παρόμοια με την προηγούμενη. Τέλος, το βάθος διείσδυσης της ρητίνης δε θα πρέπει να είναι μικρό. Η ρητίνη δε θα πρέπει να μένει στην επιφάνεια αλλά χρειάζεται να εισχωρεί όσο πιο βαθιά γίνεται στο δείγμα.

Είναι όμως πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι, κατά την επιλογή της ρητίνης, εκτός από τους παραπάνω παράγοντες χρειάζεται να ληφθεί υπόψη και η ύπαρξη μεγάλης διαφοράς μεταξύ των αποτελεσμάτων εργαστηρίου και πράξης (συνήθως κυμαίνεται γύρω στο 50%). Άρα μια ρητίνη θα πρέπει να αποδίδει πολύ καλά στο εργαστήριο για να εφαρμοστεί στην πράξη. Επίσης, στην πράξη χρειάζονται ειδικές τεχνικές για να αντιμετωπιστούν διάφορες δυσκολίες. Για παράδειγμα, χρειάζεται να εφαρμόζονται διαδοχικά στρώματα ρητίνης και διαλύτη έτσι, ώστε η πρώτη να διευκολύνεται στη διείσδυση. Ή δύναται να δημιουργηθεί κενό γύρω από τη λιθοδομή έτσι, ώστε η διαφορά πίεσης να ωθεί τη ρητίνη προς τα εσωτερικά στρώματα της κατασκευής. Άλλη τεχνική εφαρμογής που χρησιμοποιείται σε λιθοδομές με πολλούς μικρούς

πόρους, είναι η χρήση ενέσεων τοπικά σε όλο το εύρος της κατασκευής ή η χρήση δύο διαδοχικών στρωμάτων με τα οποία θα τυλιχθεί η κατασκευή εκ των οποίων το εσωτερικό θα είναι βαμβάκι εμποτισμένο με ρητίνη και το δεύτερο νάιλον, το οποίο δε θα επιτρέπει στη ρητίνη να εξατμισθεί προς το περιβάλλον και κατά συνέπεια η ρητίνη θα απορροφάται από το μνημείο μέσα σε διάστημα μερικών ωρών.

- 11) Είναι φανερό από την προηγούμενη παρατήρηση, αλλά και από την παράγραφο 2.1, όπου αναφέρονταν τα απαραίτητα στάδια για τον χαρακτηρισμό ενός λίθου, ότι για τέτοιου είδους μελέτες χρειάζονται να γίνουν πολλά διαφορετικά είδη δοκιμών με μεθόδους που είναι αδύνατον να μπορεί να παρέχει ένα μόνο εργαστήριο. Έτσι, συχνά, όπως συνέβη και στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται δυσκολίες, καθυστερήσεις και ανυπέρβλητα εμπόδια στην πορεία μιας μελέτης. Ταυτόχρονα, όμως, με τις παραπάνω δυσκολίες υπάρχει και το εμπόδιο του περιορισμένου αριθμού δειγμάτων, λόγω του ότι πρόκειται για μνημεία, γεγονός που δυσκολεύει ακόμα περισσότερο την έρευνα.
- 12) Παρατηρήθηκε ότι σε ορισμένα δοκίμια με τη μέθοδο EDXRF υπήρχαν επιφανειακά (το πολύ μέχρι βάθος 1mm) ιόντα χλωρίου, τα οποία αποτελούν ένδειξη αλάτων. Λόγω της μικρής περιεκτικότητας και της μικρής διείσδυσης του χλωρίου το φαινόμενο αυτό δεν είναι ανησυχητικό. Ας σημειωθεί πάντως ότι τα χλωριούχα άλατα προκαλούν αυξομείωση στον όγκο ενός λίθου και άρα, συνεχής άσκηση μεταβαλλόμενων τάσεων στο πέτρωμα, λόγω της μετατροπής τους από άνυδρα σε ένυδρα άλατα και το αντίστροφο, ανάλογα με τις τιμές θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας. Η συνεχής, όμως, παρουσία τέτοιων τάσεων προκαλεί φθορά στο πέτρωμα. Επιπλέον, ένα άλλο μειονέκτημα των χλωριούχων αλάτων είναι ότι είναι πολύ ευδιάλυτα και υγροσκοπικά, με αποτέλεσμα να διεισδύουν σχετικά εύκολα στους πόρους ενός πετρώματος και να καταστρέφουν την κρυσταλλική δομή του. Προς το παρόν, πάντως, κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στους λίθους, οι οποίοι μελετήθηκαν, ούτε με τη μέθοδο EDXRF, αλλά ούτε και με τη φασματοσκοπία FTIR.

12.2: Τελικά συμπεράσματα.

- 1) Συγκρίνοντας τους τρεις τρόπους επικάλυψης παρατηρείται ότι βοηθά στην απορρόφηση περισσότερο η μέθοδος της τριχοειδούς αναρρίχησης. Η μέθοδος αυτή έχει αργό ρυθμό, οποίος βοηθά στην απορρόφηση των ρητινών. Αντίθετα, το πινέλο είναι μια γρήγορη μέθοδος που μπορεί αν δεν προσέξει ο χρήστης να δημιουργήσει προβλήματα τοπικής μόνο απορρόφησης, κυρίως στις μεγάλες επιφάνειες. Τέλος, η μέθοδος της πιπέτας έχει το μειονέκτημα ότι είναι πολύ γρήγορη και δε βοηθά στη σταδιακή απορρόφηση της εκάστοτε ρητίνης. Επίσης, λόγω της γρήγορης ροής η ρητίνη χύνεται στα εξωτερικά τοιχώματα και καταλήγει να φτάνει μέσω της εξωτερικής οδού και στις μη επικαλυμμένες επιφάνειες δίνοντας τη ψευδαίσθηση ότι η ρητίνη έφτασε σε ικανοποιητικό βάθος. Παρόλα, όμως, τα μειονεκτήματα των δύο τελευταίων τρόπων επικάλυψης χρησιμοποιήθηκαν γιατί είναι μέθοδοι οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν και σε φυσικούς χώρους, κάτι που δεν ισχύει για την μέθοδο της τριχοειδούς αναρρίχησης.
- 2) Σε κάποια δοκίμια παρατηρήθηκε ότι υπήρχαν ιόντα χλωρίου στην επιφάνεια κάποιων δειγμάτων, τα οποία αποτελούν ένδειξη ύπαρξης αλάτων. Επίσης, μικρή διεισδυτικότητα παρουσίασαν και οι ρητίνες. Παρόλα αυτά δε θεωρήθηκε απαραίτητο να γίνει υδατοαπορρόφηση με τριχοειδή αναρρίχηση, μέθοδος που θα αποδείκνυε την ύπαρξη ή όχι των αλάτων. Ο λόγος ήταν ο εξής: αφού τόσο τα ιόντα του χλωρίου δεν παρατηρήθηκαν σε μεγάλο βάθος αλλά και οι ρητίνες δεν κατάφεραν να διεισδύσουν αρκετά, μπορεί να καταλήξει κανείς στο συμπέρασμα ότι οι πόροι των δειγμάτων ήταν κατά πλειοψηφία κλειστοί, δηλαδή δεν υπήρχε επικοινωνία μεταξύ τους. Η κατάσταση, όμως, αυτή δε βοηθά την υδατοαπορρόφηση. Όταν, όμως, ένας λίθος, λόγω των φυσικών χαρακτηριστικών του (πορώδες), δεν απορροφά νερό, τότε είναι επόμενο να μην υπάρχουν και πολλά άλατα στο λίθο.
- 3) Παρατηρείται ότι η ρητίνη HP δεν κατάφερε να απορροφηθεί από κανένα δείγμα και με κανέναν τρόπο επικάλυψης (πινέλο, πιπέτα, τριχοειδής αναρρίχηση). Στην περίπτωση της ρητίνης αυτής δε χρησιμοποιήθηκε κάποιος διαλύτης για να τη βοηθήσει στη διείσδυση στα δοκίμια γιατί δεν υπήρχε ανάλογη πρόταση από τους προμηθευτές, στην πράξη, όμως, αποδεικνύεται ότι η χρήση του διαλύτη τελικά ήταν απαραίτητη. Ας σημειωθεί πάντως ότι η

ρητίνη HP είναι υδρόφοβη και παίζει προστατευτικό ρόλο. Άρα ουσιαστικά ο στόχος της δεν είναι η στερέωση, αλλά η προστασία.

- 4) Η ρητίνη Ludox παρουσίασε τα εξής αποτελέσματα: Σε όλα τα δείγματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε παρουσίασε ιδιαίτερα μεγάλη απορρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια. Όμως, στα βιοκλαστικά δείγματα (Α, Β, Γ), όπου το πορώδες ήταν μικρό, υπήρχε μικρή διείσδυση (1,5mm) και δημιουργία αντισταθμικής άσπρης κρούστας στην εξωτερικά επιφάνεια, όπου με την πάροδο του χρόνου παρουσίασε ραβδώσεις και άρχισε να υποχωρεί. Με άλλα λόγια, δηλαδή, παρατηρήθηκε κορεσμός της επιφάνειας από Ludox. Αυτό το φαινόμενο οδηγεί στην απόρριψη της ρητίνης Ludox για τους παραπάνω τύπους δειγμάτων. Αντίθετα, στους ψαμμίτες, όπου είχαν μεγάλο πορώδες και παρατηρήθηκε μεγαλύτερη διείσδυση (10mm), δε δημιουργήθηκε κρούστα. Παρόλα αυτά η ρητίνη Ludox δεν προτείνεται ούτε και γι' αυτό το είδος λίθων γιατί δεν αύξησε την αντοχή σε εφελκυσμό, άρα ουσιαστικά δε βοήθησε στη στερέωση.
- 5) Η ρητίνη Fluormet περιείχε φθόριο, στοιχείο το οποίο δεν είναι ανιχνεύσιμο από τη μέθοδο EDXRF, στην οποία βασίστηκε ουσιαστικά αυτή η μελέτη. Έτσι, αφού λόγω μεθόδου δεν ήταν δυνατόν να ανιχνευθεί η διεισδυτική της ικανότητα αποφεύχθηκε να χρησιμοποιηθεί συχνά. Επίσης, η ρητίνη Fluormet έχει ρόλο προστατευτικού και όχι στερεωτικού υλικού. Έτσι, ένας δεύτερος λόγος που δε χρησιμοποιήθηκε συχνά ήταν ότι κύριος στόχος της μελέτης ήταν να στερεώσει τους λίθους και όχι να τους προστατεύσει. Πάντως, χρησιμοποιήθηκε σε δύο δοκίμια από τον Αλφά, όπου τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά και σε ένα δοκίμιο τύπου ψαμμίτη, όπου δε λειτούργησε. Χρειάζεται περισσότερη διερεύνηση.
- 6) Η ρητίνη PP λειτούργησε ενισχυτικά σε συνδυασμό με άλλες ρητίνες για τα δείγματα από το λατομείο και τα Άπτερα. Αντίθετα, δημιούργησε προβλήματα τόσο στους ψαμμίτες των Νεωρίων, όσο και στα δείγματα από το Καστέλι. Επομένως, η ρητίνη PP προτείνεται να χρησιμοποιείται ενισχυτικά για βιοκλαστικά δείγματα, όχι όμως, για ψαμμίτες.
- 7) Η ρητίνη Keim δημιούργησε προβλήματα τόσο στους ψαμμίτες όσο και στα βιοκλαστικά δείγματα. Τα προβλήματα αυτά ίσως οφείλονται στη δημιουργία γέλης που προκάλεσε σημαντική μεταβολή στο μέτρο ελαστικότητας του επικαλυμμένου δοκιμίου. Πάντως σημαντικό ρόλο στην απόδοσή της φαίνεται

ότι είχε η περιεκτικότητά της. Παρατηρήθηκε ότι όπου αυξανόταν η περιεκτικότητά της μέχρι μια ορισμένη τιμή, αυξανόταν και η απόδοσή της. Όταν, όμως η περιεκτικότητα γινόταν πολύ μεγάλη, χωρίς να έχουμε μεγάλη αλλαγή στο πορώδες (δείγμα 7a), παρατηρείτο αύξηση στην αντοχή, αλλά σε ανησυχητικά επίπεδα.

- 8) Η ρητίνη EsiPh χρησιμοποιήθηκε μόνο στα δείγματα με μικρό πορώδες (βιοκλαστικά), όπου και παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τις υπόλοιπες ρητίνες. Παρατηρήθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της ήταν ανάλογη της περιεκτικότητά της. Προτείνεται η χρήση της με τη μέθοδο της τριχοειδούς αναρρίχησης έτσι, ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απορροφητικότητα.
- 9) Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε μικρό βάθος διείσδυσης κυρίως στα βιοκλαστικά δείγματα. Προσπαθώντας να δοθεί μια εξήγηση, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, καταλήξαμε στα εξής: α) διαφορετικές τεχνικές μέτρησης μπορεί να δώσουν διαφορετικές τιμές για το βάθος διείσδυσης, β) εάν θεωρηθεί ικανοποιητικό βάθος διείσδυσης τα 25mm, τότε πολύ λίγοι τύποι επικαλύψεων, όπως αυτοί που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα (σιλάνια, φθοριούχες ενώσεις) έχουν καταφέρει να φτάσουν τον παραπάνω στόχο, γ) όπου η διείσδυση είναι μικρή, τότε ίσως εμφανίζονται προβλήματα κρυστάλλωσης αλάτων, επιφανειακής ρηγματώσης (Ludox) και καταστροφή πήξης στο στρώμα που βρίσκεται κάτω από την επικάλυψη, δ) πολλές επικαλύψεις διαλύονται σε διαλύτες με στόχο την επίτευξη χαμηλού ιξώδους που θα τους επιτρέψει να εισχωρήσουν στο υπόστρωμα. Όταν όμως, η εξάτμιση του διαλύτη μετά την επικάλυψη είναι πολύ γρήγορη, τότε συχνά οι επικαλύψεις παρασύρονται ξανά προς την επιφάνεια του λίθου και συγκεντρώνονται εκεί και ε) η ποσότητα της ρητίνης που απορροφάται εξαρτάται από το πορώδες και τη διαπερατότητα του υποστρώματος. Αν φυσικά τα τελευταία δύο μεγέθη είναι μικρά τότε η διείσδυση της ρητίνης θα είναι μόνο λίγα χιλιοστά. Σε αυτή την περίπτωση, βέβαια, όπως δυσκολεύεται να διαπεράσει τους πόρους η ρητίνη, ανάλογη δυσκολία αντιμετωπίζει και το νερό. Όμως η ύπαρξη του νερού στους πόρους είναι από τις βασικότερες αιτίες διάβρωσης για πολλούς λόγους. Άρα, αν λόγω μορφολογίας των λίθων, το νερό δεν διαπερνά εύκολα τους πόρους, δεν υπάρχει λόγος να

χρησιμοποιηθούν υλικά στερέωσης παρά μόνο στις περιπτώσεις που παρατηρείται διάβρωση.

- 10) Απώτερος σκοπός της μελέτης αυτής ήταν να βγουν κάποια συμπεράσματα όσον αφορά το συνδυασμό των λίθων και των ρητινών όπου χρησιμοποιήθηκαν. Έτσι, όσον αφορά στις τρεις πρώτες κατηγορίες δειγμάτων Α, Β, Γ (βιοκλαστικά) συμπεραίνονται τα εξής: Η ρητίνη EsiPh με τρόπο επικάλυψης την τριχοειδή αναρρίχηση είναι εκείνη η οποία δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Η ρητίνη Keim χρησιμοποιήθηκε είτε μόνη της σε μικρή ποσότητα, είτε μαζί με την PP σε ακόμα μικρότερη περιεκτικότητα και ενώ τα αποτελέσματά της ήταν ενθαρρυντικά ως προς το πορώδες, η επίδρασή της στην αντοχή των δοκιμίων φαίνεται να έχει δύο μορφές. Πάντως, σε όποιες περιπτώσεις η ρητίνη Keim προκαλούσε μεγάλη αύξηση (πάνω από 50%) στην αντοχή του δοκιμίου τα αποτελέσματα καταγράφονται ως αρνητικά γιατί το φαινόμενο αυτό αποτελεί ένδειξη μη συμβατότητας μεταξύ της ρητίνης και του δοκιμίου. Ακόμα, ενθαρρυντικά είναι και τα αποτελέσματα της ρητίνης Fluormet, χωρίς όμως να είναι αδιαμφισβήτητα, μια που οι δοκιμές που έχουν γίνει είναι λίγες. Τέλος, δε δύναται να εξαχθεί συμπέρασμα για τη ρητίνη HP μια που η περιεκτικότητά της στην πλειοψηφία των περιπτώσεων ήταν μηδενική. Καλό, όμως, θα ήταν να σημειωθεί ότι η ρητίνη HP έχει προστατευτικό και όχι στερεωτικό χαρακτήρα.

Όσον αφορά τις δύο τελευταίες κατηγορίες δειγμάτων Δ και Ε (ψαμμίτες), όπου παρόλο του ότι δε μετρήθηκε το πορώδες με ποροσίμετρο, είναι φανερό ότι αυτό είναι πολύ μεγάλο (φαίνεται και από τις φωτογραφίες του SEM και με γυμνό μάτι), συμπεραίνονται τα εξής: όλες οι ρητίνες που χρησιμοποιήθηκαν, είτε είχαν στερεωτικό, είτε προστατευτικό χαρακτήρα, δεν απέδωσαν για τους λόγους που εξηγήθηκαν στην παράγραφο 9.1.4. (*Δείγματα κατηγορίας Δ και Ε*). Επομένως, καμία από τις ρητίνες δεν προτείνεται για τη στερέωση των ψαμμιτών. Ας σημειωθεί, πάντως, ότι για τη στερέωση των ψαμμιτών χρησιμοποιήθηκαν όλες οι διαθέσιμες ρητίνες εκτός της EsiPh.

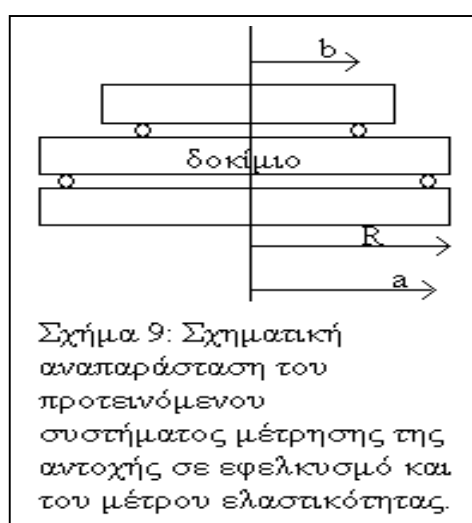
12.3: Προτάσεις για το μέλλον.

- 1) Υπάρχουν τέσσερις κατηγορίες συντήρησης: η ανυποψίαστη (ημιμαθής), η στρατευμένη (φιλοχρήματη), η εργολαβικής νοοτροπίας (με στόχο την υψηλή ταχύτητα ολοκλήρωσης της συντήρησης) και η ευσυνείδητη. Θέλοντας να ανήκει η μελέτη αυτή στην τέταρτη κατηγορία θα αποφευχθεί να προταθεί μια ρητίνη για γενικότερη χρήση στη συντήρηση των ασβεστόλιθων. Φυσικά οι μετρήσεις που έγιναν και τα διαθέσιμα αποτελέσματα είναι αρκετά για να βγουν συμπεράσματα, αλλά θεωρείται προτιμότερο να γίνουν κάποιες προτάσεις συνέχισης της έρευνας, οι οποίες αφού πραγματοποιηθούν θα επιτρέψουν την εξαγωγή γενικευμένων συμπερασμάτων. Προς το παρόν οι προτάσεις για την έγκριση ή απόρριψη κάποιας ρητίνης αναφέρονται στα συγκεκριμένα δείγματα. Χρειάζεται να υπάρχει επιφυλακτικότητα στη γενικευμένη χρήση τους για τους συγκεκριμένους τύπους ασβεστόλιθων (βιοκλαστικά, ψαμμίτες).
- 2) Λόγω του ότι το βάθος διείδυσης των ρητινών ήταν ιδιαίτερος μικρό στις τρεις πρώτες κατηγορίες λίθων κρίνεται απαραίτητο να γίνουν μετρήσεις όσον αφορά τη συμβατότητα των λίθων με ρητίνες. Για παράδειγμα, προτείνεται να μετρηθεί ο συντελεστής θερμικής διαστολής του λίθου και του λίθου με ρητίνη και να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων. Με τέτοιου είδους μετρήσεις θα διαπιστωθεί αν έχει δημιουργηθεί ένα εξωτερικό υπόστρωμα ρητίνης στους λίθους με διαφορετικές ιδιότητες που κινδυνεύει να πέσει και άρα να καταστρέψει και όχι να στερεώσει τους λίθους.
- 3) Όπως ο λίθος έτσι και η ρητίνη γηράσκουν. Υπάρχουν, μάλιστα, περιπτώσεις που οι ρητίνες με την πάροδο μεγάλου χρονικού διαστήματος δημιουργούν μεγαλύτερα προβλήματα σε σχέση με τα προβλήματα θα υπάρχουν στο λίθο αν αυτός έμενε χωρίς επικάλυψη. Γι' αυτό και κρίνεται απαραίτητο να γίνουν δοκιμές τεχνητής γήρανσης οι οποίες θα προσδιορίσουν, στο μέτρο που κάτι τέτοιο είναι εφικτό, τη συμπεριφορά των ρητινών ύστερα από μεγάλα χρονικά διαστήματα.
- 4) Είναι φανερό ότι τα αποτελέσματα στους ψαμμίτες των Νεωρίων και στα δείγματα του Καστελίου δεν είναι ενθαρρυντικά. Προσπαθώντας να δοθούν όσο το δυνατόν πιο ικανοποιητικές εξηγήσεις προτείνεται στο μέλλον να γίνουν δοκιμές όσον αφορά τη μεταβολή του συντελεστή θερμικής διαστολής

και του μέτρου ελαστικότητας που προκαλείται στα δοκίμια λόγω της απορρόφησης των ρητινών. Με αυτόν τον τρόπο θα επιβεβαιωθεί ή όχι η ερμηνεία που δόθηκε για την αποτυχία στερέωσης των δειγμάτων από τις συγκεκριμένες ρητίνες (παράγραφος 9.1.4. *Δείγματα κατηγορίας Δ και Ε*). Μετρήσεις για τον υπολογισμό των δύο παραπάνω μεγεθών (συντελεστής θερμικής διαστολής, μέτρο ελαστικότητας) προτείνεται να γίνουν και για τα βιοκλαστικά δείγματα.

- 5) Προτείνεται να γίνουν δοκιμές σε ψαμμίτες χρησιμοποιώντας τη ρητίνη EsiPh. Επίσης, άλλοι ερευνητές προτείνουν, για να αποφευχθεί η δημιουργία συρρίκνωσης των πόρων στις περιπτώσεις μεγάλου πορώδους, τη χρήση ρητινών που περιέχουν τιτανία ή ζirkονία και των οποίων ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι ανάλογος του υποστρώματος στο οποίο τοποθετούνται.
- 6) Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη είναι ένα μέγεθος που κρίνεται ουσιαστικό για την εξαγωγή κάποιων συμπερασμάτων. Όμως για να γίνουν τέτοιου είδους δοκιμές με τις υπάρχουσες μεθόδους χρειάζεται να διατεθούν δείγματα σε μεγάλες διαστάσεις. Κάτι τέτοιο, όμως, δε γίνεται να συμβεί για την περίπτωση λίθων από μνημεία. Έτσι, προτείνεται να χρησιμοποιηθούν νέες μεθόδους, όπως είναι η μικροδιάτρηση.
- 7) Προτείνεται να γίνουν δοκιμές μέτρησης επιφανειακής απόξυσης με τη χρήση χαρτιού απόξυσης σταθερής κοκκομετρίας. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το υπό εξέταση δοκίμιο που έχει επικαλυφθεί με ρητίνη, τοποθετείται σε σταθερή βάση. Καθώς η συσκευή αρχίζει να λειτουργεί, πάνω από το σταθερό δοκίμιο περνά με σταθερή ταχύτητα σταθερό βάρος με βάση από χαρτί απόξυσης σταθερής κοκκομετρίας. Κατά την μετακίνηση αυτή το ειδικό χαρτί προκαλεί την απώλεια υλικού από την επιφάνεια του επικαλυμμένου δοκιμίου. Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η συνοχή των επιφανειακών κόκκων του δείγματος με τη ρητίνη, τόσο λιγότερη απώλεια υλικού θα προκαλέσει η παραπάνω περιγραφείσα διαδρομή.
- 8) Η μέτρηση του πορώδους στο βιοκλαστικό δείγμα του μνημείου έδωσε κάποιες ενδεικτικές τιμές γι' αυτό. Φυσικά και είναι απαραίτητο να γίνουν επιπλέον μετρήσεις και για τις δύο κατηγορίες δειγμάτων (βιοκλαστικά, ψαμμίτες) για την εξαγωγή περισσότερο εμπειριστατωμένων συμπερασμάτων.

- 9) Υπάρχει μια νέα μέθοδος μέτρησης¹⁸ της αντοχής σε εφελκυσμό, όταν αυτός εφαρμόζεται σε 2 άξονες, σε δοκίμια που έχουν το σχήμα κυκλικού δίσκου. Η νέα αυτή μέθοδος φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 9). Το δοκίμιο τοποθετείται μεταξύ δύο ζευγών δακτυλιδιών, τα οποία απέχουν διαφορετική απόσταση από το κέντρο του δοκιμίου. Με αυτήν τη μέθοδο επιτυγχάνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός του συντελεστή στερέωσης σε συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια, όταν το δοκίμιο υπό εξέταση είναι επικαλυμμένο με υλικό στερέωσης. Αυτή η μέθοδος εκτός από την αντοχή σε εφελκυσμό μπορεί να υπολογίσει και το μέτρο ελαστικότητας του δοκιμίου.



Επομένως, προτείνεται να χρησιμοποιηθεί, τόσο για να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο Brazil του έμμεσου εφελκυσμού, όσο και για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας, το οποίο είναι ένα μέγεθος απαραίτητο, όπως φάνηκε και από τους επικαλυμμένους ψαμμίτες με το μεγάλο πορώδες.

- 10) Όπως αναφέρθηκε και στην παρατήρηση 12.1.5. υπάρχει μια μικρή αλλαγή, κυρίως, στη φωτεινότητα των λίθων που επικαλύφθηκαν. Για να προσδιοριστεί καλύτερα αυτή η αλλαγή και να ελεγχθεί αν βρίσκεται εντός επιτρεπτών ορίων προτείνεται να μετρηθεί η ανάκλαση του φωτός χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της χρωματομετρίας¹⁹. Η χρωματομετρία αφορά ποσοτικές μετρήσεις βασιζόμενες στη σύγκριση και το ταίριασμα των εντάσεων χρωμάτων μεταξύ αγνώστου δείγματος και δείγματος αναφοράς ρυθμίζοντας το πάχος του απορροφούντος μέσου. Ως πρότυπο δύναται να χρησιμοποιηθεί το μη επικαλυμμένο δοκίμιο, ενώ οι συντεταγμένες (παράμετροι σύγκρισης) που προτείνεται να μετρηθούν είναι η φωτεινότητα (L), η ένταση του κόκκινου (a) και η ένταση του κίτρινου (b). Χρησιμοποιώντας αυτές τις τρεις παραμέτρους καταλήγουμε σε ένα συντελεστή αλλαγής χρώματος ΔE όπου:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

Οι τιμές θα θεωρούνται ικανοποιητικές όταν υπάρχει μικρή μεταβολή (<3) σε όλους τους επιμέρους παράγοντες (ΔL , Δa , Δb), καθώς και στον τελικό συντελεστή ΔE .

- 11) Υπάρχουν μελέτες οι οποίες προτείνουν να γίνεται έρευνα όσον αφορά την απόκριση των ρητινών στους υπερήχους. Υποστηρίζεται ότι με μια τέτοια μέθοδο είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά την ανακατανομή του πορώδους, την ποσότητα της ρητίνης που γεμίζει τους πόρους ανάλογα με τη διάμετρό τους και το βάθος διείσδυσης.
- 12) Εκτός από τον συντελεστή θερμικής διαστολής που προτάθηκε να υπολογιστεί στο εδάφιο 12.3.2., σημαντικός συντελεστής που δηλώνει τη φυσικοχημική συμβατότητα της ρητίνης με τον λίθο είναι ο συντελεστής διαστολής κάτω από την επίδραση του νερού. Σύμφωνα με την παράγραφο 3.3.4.12. (13) η επικάλυψη δε θα πρέπει να προκαλεί διόγκωση στο λίθο λόγω απορρόφησης ύδατος. Προτείνεται η μέτρηση και αυτού του συντελεστή.
- 13) Ύστερα από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της EDXRF και του SEM, κρίνεται απαραίτητο η σκόνη η οποία ανιχνεύεται από την EDXRF να προέρχεται από ολόκληρη την περιοχή μέχρι ένα βάθος (π.χ. από 0 έως 3mm) και όχι από ένα συγκεκριμένο βάθος γιατί υπάρχει ο κίνδυνος εξαγωγής λανθασμένων συμπερασμάτων. Βέβαια, στην παρούσα μελέτη έγιναν και μετρήσεις EDXRF σε σκόνη που προερχόταν από περιοχή βάθους 0 έως 10mm όμως η περιοχή αυτή αποδεικνύεται ότι λειτούργησε παραπλανητικά, μια που δεν έδειξε να υπάρχει σημαντική ποσότητα ρητίνης μέχρι το συγκεκριμένο βάθος. Άρα, εκτός του ότι η σκόνη πρέπει να προέρχεται από περιοχή βάθους και όχι από συγκεκριμένο βάθος, είναι σημαντικό η περιοχή αυτή να μην έχει μεγάλο εύρος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

-
- ¹ Μεγάλη Ελληνική Εγκυκλοπαίδεια Πυρσού.
- ² Σ. Πίττας: «Προσέγγιση δόκιμου ελληνικού γλωσσάριου για τον προσδιορισμό εννοιών σχετικών με τη φροντίδα των μνημείων», Μνημείο και Περιβάλλον, 2, 183 (1994).
- ³ Θ. Σκουλικίδη: «Προχωρημένη Φυσικοχημεία. Εισαγωγή στην κατεύθυνση: Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών», 3^η έκδοση, Αθήνα, 1992.
- ⁴ Θ. Σκουλικίδη, Π. Βασιλείου: «Διάβρωση και Προστασία Υλικών», Αθήνα, 1994.
- ⁵ Stone Conservation. An overview of Current Research, C. A. Price.
- ⁶ P. Maravelaki – Kalaitzaki. Characterization of weathering crusts from monuments in Athens, Greece.
- ⁷ Fulvio Zezza. EVK4-2000-00572: Assessment of Suitable Products for the Conservative Treatments of Sea – Salt Decay (ASSET) – 1.1.4.-4.2.2.
- ⁸ H. Rainer Sasse, R. Snethlage. «Evaluation of stone consolidation treatments», Science and Technology for Cultural Heritage, 5 (I) 1996: 85-92.
- ⁹ A. Roman: «The International Charter of Historic Towns and Urban Areas», Guidates Historicas, ICOMOS, σελ. 179 (1993).
- ¹⁰ Proceedings of Science and Cultural Heritage XIXth International Congress, “REVERSIBILITY IN RESTORATIONS: Thoughts, experiences, research routes”, July 2003, Bressanone, Italy
- ¹¹ www.abio.gr/oikodomika/%20xromata/keim/s-oh.html.
- ¹² www.gracedavison.com/products/ludox/overview.htm.

-
- ¹³ Achim Wolke, «Elastic silicic acid. Esters in the conversation of natural stone: Fundamental theories development and effectiveness», Ston Tec '99 German Stone Fair in Nuremberg, June 3,1999.
- ¹⁴ <http://minelab.mred.tuc.gr/dias>.
- ¹⁵ José Delgado Rodrigues, Ana Ferreira Pinto and Dória Rodrigues da Costa «Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques», Journal of Cultural Heritage, Volume 3, Issue 2, April-June 2002, Pages 117-125.
- ¹⁶ G. W. Scherer, G. E. Wheeler. «Stress Development Drying of Conservare OH[®]».
- ¹⁷ Δρ. Ν. Μαραβελάκη – Καλαϊτζάκη. «Τεχνική έκθεση για επεμβάσεις συντήρησης στην αρχαία Άπτερα», ΚΕ΄ Εφορία Προϊστορικών και Κλασσικών Αρχαιοτήτων, Ιούνιος 2004.
- ¹⁸ F. H. Wittmann, P Prim. «Mesures de l' effect consolidant d'un produit de traitement».
- ¹⁹ P. Maravelaki – Kalaitzaki, Z. Agioutantis, S. Maurigiannakis, N. Kallithrakas – Kontos. «Evaluation of the Effectiveness of Silicon – Based Strengthening Agents on Porous Limestones».

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	4
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
Εισαγωγή.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ορισμοί.....	7
1.1: Μνημείο.....	7
1.2: Ιστορικά Μνημεία.....	7
1.3: Κατηγορίες δομικών υλικών των μνημείων.....	7
1.3.1: Τεχνητά υλικά Ι.....	7
1.3.2: Τεχνητά υλικά ΙΙ.....	8
1.3.3: Φυσικά υλικά.....	8
1.4: Συντήρηση.....	10
1.5: Διάβρωση.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Διάβρωση λίθων.....	12
2.1: Χαρακτηρισμός λίθων.....	12
2.2: Περιγραφή της διάβρωσης.....	13
2.3: Είδη διάβρωσης.....	13
2.4: Είδος διαβρωτικού περιβάλλοντος.....	14
2.5: Σημαντικότητα μελέτης της διάβρωσης.....	14
2.6: Μέθοδοι μέτρησης της έκτασης της διάβρωσης.....	15
2.7: Αιτίες διάβρωσης.....	15
2.7.1: Μόλυνση αέρα.....	16
2.7.2: Άλατα.....	19
2.7.2.1: Εισαγωγή.....	19
2.7.2.2: Τριχοειδής αναρρίχηση - Απορρόφηση.....	20
2.7.2.3: Πήξη νερού.....	21
2.7.3: Βιοφθορά.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Προληπτική και Επανορθωτική Επεξεργασία.....	26
3.1: Εισαγωγή.....	26
3.2: Προληπτική προστασία.....	26
3.3: Ενεργητική προστασία.....	27
3.3.1: Καθαρισμός.....	27
3.3.1.1: Λείζερ.....	28

3.3.1.2: Βιολογικός καθαρισμός.....	29
3.3.2: Αφαλάτωση.....	30
3.3.3: Στερέωση.....	30
3.3.3.1: Γενικά.....	30
3.3.3.2: Υδροξείδιο του ασβεστίου [Ca(OH) ₂].....	32
3.3.3.3: Υδροξείδιο του βαρίου.....	33
3.3.3.4: Οργανικά πολυμερή.....	33
3.3.3.5: Σιλάνια (Si-H).....	34
3.3.3.6: Εποξύ-ομάδες.....	35
3.3.3.7: Ακρυλικά.....	35
3.3.3.8: Άλλα υλικά.....	35
3.3.3.9: Γαλακτώματα.....	35
3.3.4: Υλικά επιφανειακής επίστρωσης.....	36
3.3.4.1: Γενικά.....	36
3.3.4.2: Αποθητικά ύδατος.....	36
3.3.4.3: Γαλακτώματα.....	37
3.3.4.4: Υλικά που εμποδίζουν τη διάβρωση από τη μόλυνση του αέρα.....	37
3.3.4.5: Αναστολείς αντιδράσεων.....	38
3.3.4.6: Παρεμποδιστές ανάπτυξης κρυστάλλων.....	38
3.3.4.7: Σχηματισμός οξαλικών ιόντων.....	38
3.3.4.8: CaO.....	38
3.3.4.9: Κολλοειδής πυριτία (SiO ₂).....	38
3.3.4.10: Ημιαγωγοί.....	39
3.3.4.11: Βιοκτόνα.....	39
3.3.4.12: Κριτήρια επιτυχίας υλικών επιφανειακής επίστρωσης και μέθοδοι για τον έλεγχό τους.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Εκτιμώντας την αποτελεσματικότητα των επικαλύψεων.....	42
4.1: Εισαγωγή.....	42
4.2: Χαρακτηρίζοντας τον επικαλυμμένο λίθο.....	43
4.2.1: Γενικά.....	43
4.2.2: Ιδιότητες που μεταβάλλονται με τη διάβρωση.....	43
4.2.3: Αντικειμενικού σκοποί.....	44
4.2.4: Πρότυπες μέθοδοι.....	44

4.3: Μακροχρόνια απόδοση.....	45
4.3.1: Γενικά.....	45
4.3.2: Τεκμηρίωση επιτόπιων δοκιμών.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Εφαρμογή τακτικών συντήρησης.....	47
5.1: Εισαγωγή.....	47
5.2: Υπεύθυνη χρήση επιφανειακών επιστρώσεων.....	49
5.3: Πολλαπλές επικαλύψεις.....	50
5.4: Καταγραφή.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Μεθοδολογία εργαστηριακών αναλύσεων.....	53
6.1: Πρώτες ύλες.....	53
6.1.1: Δείγματα.....	53
6.1.2: Ρητίνες.....	55
6.2: Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF).....	58
6.2.1: Ακτίνες X.....	58
6.2.2: Εισαγωγή στην μέθοδο XRF.....	60
6.2.3: Βασική αρχή της μεθόδου XRF.....	60
6.2.4: Πηγές πρωτογενούς ακτινοβολίας.....	62
6.3: Φασματοσκοπία υπέρυθρου τύπου μετασχηματισμού Fourier (FTIR).....	62
6.3.1: Φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης.....	62
6.3.2: Φασματοσκοπία απορρόφησης.....	63
6.3.3: Υπέρυθρη Φασματοσκοπία απορρόφησης.....	63
6.3.4: Αρχές λειτουργίας Φασματοσκοπίας FTIR.....	64
6.3.4.1: Μετασχηματισμός Fourier.....	64
6.3.4.2: Συμβολόμετρο Michelson.....	64
6.3.4.3: Συμβολή.....	65
6.3.4.4: Επεξεργασία στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.....	65
6.3.5: Πλεονεκτήματα FTIR.....	66
6.4: Αντοχή κυλινδρικών δοκιμίων σε εφελκυσμό.....	66
6.4.1: Γενικά.....	66
6.4.2: Έμμεσος προσδιορισμός εφελκυσμού.....	67
6.5: Μικροδιάτρηση.....	68
6.6: Πορώδες.....	69
6.6.1: Χαρακτηρισμός πορώδους δομής.....	69

6.6.2: Ποροσιμετρία υδραργύρου.....	70
6.7: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	72
6.7.1: Εισαγωγή.....	72
6.7.2: Αρχή λειτουργίας.....	72
6.7.3: Είδη σήματος SEM.....	72
6.7.4: Μέθοδοι ανάλυσης βασιζόμενες στην ανίχνευση των ακτίνων X.....	73
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	75
Εισαγωγή.....	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Αποτελέσματα φθορισμομετρίας ακτίνων X (EDXRF).....	76
7.1: Μάζες δειγμάτων.....	76
7.2: Φασματοσκοπία EDXRF.....	83
7.2.1: Αποτελέσματα EDXRF.....	83
7.2.2: Φάσματα και γραφικές παραστάσεις φασματοσκοπίας EDXRF.....	92
7.3: Συμπεράσματα EDXRF.....	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας υπερύθρου FTIR.....	112
8.1: Επεξεργασία δειγμάτων.....	112
8.2: Φάσματα FTIR.....	113
8.3: Αποτελέσματα FTIR.....	115
8.4: Συμπεράσματα FTIR.....	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Εφελκυσμός - Μικροδιάτριση.....	119
9.1: Αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό.....	119
9.1.1: Δοκίμια προς εφελκυσμό.....	119
9.1.2: Γραφικές παραστάσεις φόρτισης δοκιμίων.....	121
9.1.3: Αποτελέσματα δοκιμών έμμεσου εφελκυσμού.....	124
9.1.4: Συμπεράσματα έμμεσου εφελκυσμού.....	127
9.2: Μικροδιάτριση.....	131
9.2.1: Αποτελέσματα μικροδιάτρισης.....	131
9.2.2: Γραφικές παραστάσεις μικροδιάτρησης.....	132
9.2.3: Συμπεράσματα μικροδιάτρησης.....	133
9.3: Σύγκριση των αποτελεσμάτων του έμμεσου εφελκυσμού με τα αποτελέσματα της μικροδιάτρησης.....	134

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Αποτελέσματα πορώδους.....	135
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: Αποτελέσματα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM).....	137
11.1: Συλλογισμός μετρήσεων.....	137
11.2: Αποτελέσματα SEM.....	137
11.2.1: Βιοκλαστικός ασβεστόλιθος λατομείου Α2c.....	137
11.2.2: Ασβεστιτικοί ψαμμίτες (sn8, sn10).....	140
11.3: Συμπεράσματα SEM.....	143
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: Γενικές παρατηρήσεις, τελικά συμπεράσματα και προτάσεις για το μέλλον.....	145
12.1: Γενικές παρατηρήσεις.....	145
12.2: Τελικά συμπεράσματα.....	150
12.3: Προτάσεις για το μέλλον.....	154
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	158
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	160