

Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ.	Τόμ.	σελ.	Αθήνα
Bull. Geol. Soc. Greece	XXIX	47 - 60	1993
	Vol.	pag.	Athens

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΛΘΩΝ ΚΑΙ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΕΝΕΤΙΚΩΝ ΟΧΥΡΩΣΕΩΝ ΧΑΝΙΩΝ

Θ. ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΥ, Π. ΜΑΡΑΒΕΛΑΚΗ, Ε. ΡΕΠΟΥΣΚΟΥ,
Γ. ΣΤΕΦΑΝΟΓΙΑΝΝΗ*

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Η

Δείγματα δομικών λίθων και κονιαμάτων της παραθαλάσσιας ζώνης των ενετικών τειχών και των πιθανών χώρων εκλατόμευσής τους εξετάστηκαν με ορυκτολογικές, πετρογραφικές και φυσικοχημικές μεθόδους με στόχο την εξακρίβωση της σύστασης, της προέλευσης και των αιτιών αλλοίωσής τους.

Βασικά κριτήρια της δειγματοληψίας ήταν τα διαφορετικά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά και η χωροταξική τοποθέτηση των δομικών υλικών στα ενετικά τείχη.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων τόσο από τα τείχη όσο και από τους χώρους εκλατόμευσής τους έδειξαν ότι πρόκειται για

α) βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους λευκού ή καστανόφαιου χρώματος με 80 - 95% περιεκτικότητα σε ασβεστίτη, 3 - 12% σε χαλαζία και ολικό πορώδες από 15 - 45%.

β) μαργαϊκούς ασβεστόλιθους καστανόφαιου χρώματος με περιεκτικότητα 70% σε ασβεστίτη και 30% σε χαλαζία, αργιλικά ορυκτά και αστρίους και ολικό πορώδες έως και 15%.

Προσδιορίστηκαν μεγάλες περιεκτικότητες ευδιάλυτων αλάτων (4-20%) όπως αλίτης, μισραλίτης και γύψος με φθίνουσα ποσοτική παρουσία από τα εξωτερικά προς τα εσωτερικά τμήματα των δομικών λίθων και από τα χαμηλότερα προς τα υψηλότερα τμήματα των τειχών.

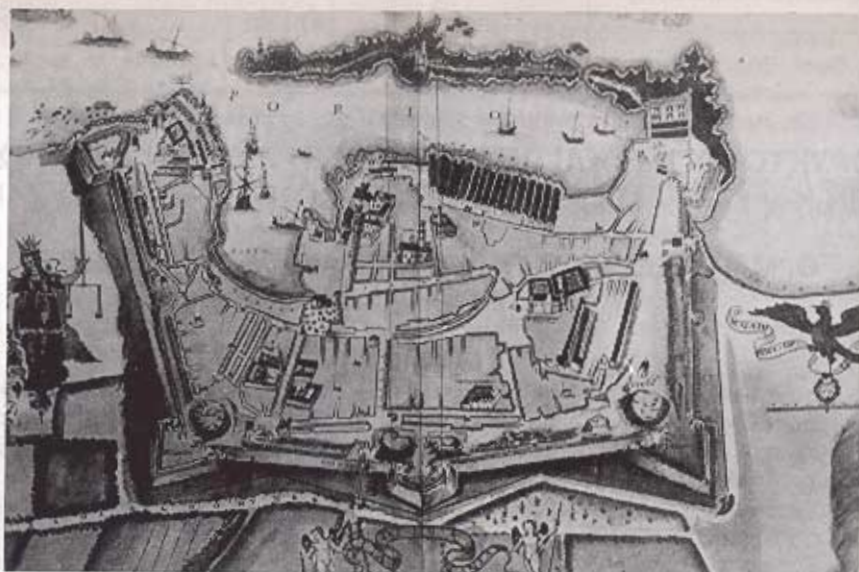
Η μελέτη των κονιαμάτων έδειξε ότι έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς ασβεστοκονιάματα και υδραυλικά κονιάματα διαφόρου σύστασης και κοκκομετρίας με ασβεστολιθική άμμο σαν αδρανές υλικό.

Ε Ι Σ Α Γ Ω Γ Η

Στην παλιά πόλη των Χανίων δεσπόζουν οι ενετικές οχυρώσεις, που διατηρούνται σε καλή κατάσταση ειδικά στη βόρεια παραθαλάσσια πλευρά. Η θεμελίωση των οχυρώσεων ξεκινά το 1336. Το 1536 εκτιμήθηκε από την Γαληνοτάτη Δημοκρατία της Βενετίας ότι τα οχυρωματικά έργα της πόλης δεν κάλυπταν επαρκώς τις αμυντικές ανάγκες, οπότε ο αρχιτέκτονας Michele Sanmichele σχεδίασε την περίφημη "cinta muraria" σε σχήμα τετραγωνικού περιβάλλου με τέσσερις προμαχώνες και επιπρομαχώνες (Εικ. 1). Τα τείχη περατώθηκαν το 1568 (GERROLA, G., 1903).

Η παρούσα μελέτη εξετάζει τα δομικά υλικά της παραθαλάσσιας περιοχής των ενετικών οχυρώσεων και τα αίτια αλλοίωσής τους. Η δειγματοληψία των δομικών λίθων και των κο-

* Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας, Ακρωτήρι, 731 00 Χανιά.



Εικ. 1: Χάρτης της πόλης των Χανίων σύμφωνα με τον Comer, 1630

νιαμάτων έγινε με βάση τα διαφορετικά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά και τις αλλοιώσεις που παρουσιάζονται στο ύψος από την θάλασσα και το έδαφος θεμελίωσης, καθώς επίσης και τον προσανατολισμό της επιφάνειας (NORMAL, 1980). Για την εξακρίβωση της προέλευσης των δομικών υλικών έγινε δειγματοληψία από την περιοχή των οχυρώσεων, τους Αγίους Αποστόλους και το αρχαίο λατομείο Σταυρού Ακρωτηρίου.

Κατά την μακροσκοπική μελέτη καταγράφησαν οι μορφές διάβρωσης των δομικών λίθων και των κονιαμάτων που εμφανίζονται με σχηματισμό βαθιών κοιλοτήτων και σπηλαιώσεων (κυψελοειδής φθορά), απολέπιση, δημιουργία ρωγμών λόγω της απουσίας ή φθοράς του κονιάματος και σχηματισμό εξανθημάτων στην επιφάνεια από την κρυστάλλωση των ευδιάλυτων αλάτων με ταυτόχρονη χαλάρωση του δομικού υλικού προς το εσωτερικό (Εικ. 2).

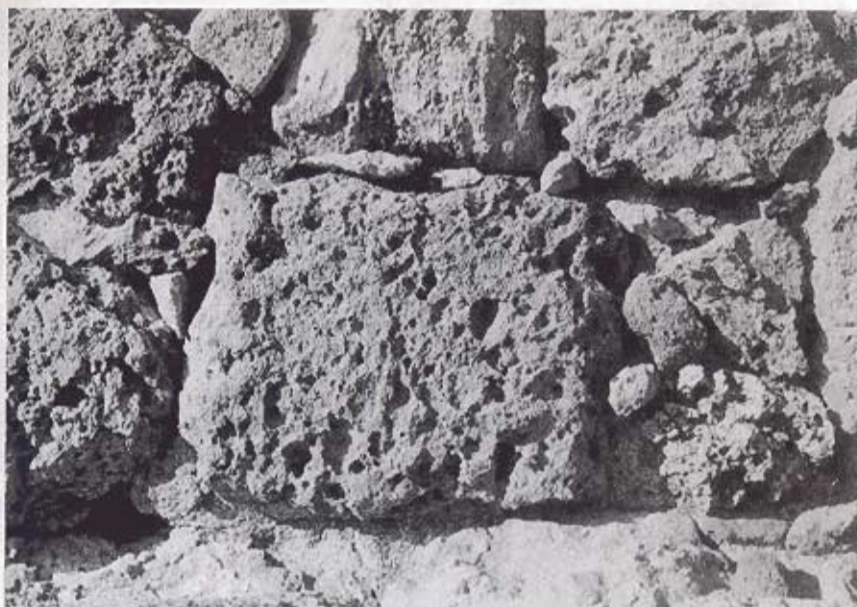
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

30 δείγματα δομικών λίθων και 7 δείγματα από διαφορετικά κονιάματα αναλύθηκαν με:

- α. μικροσκοπία λεπτών και στιλπνών τομών
- β. ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- γ. περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)
- δ. φασματοσκοπία ακτίνων X φθορισμού (XRF)
- ε. Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR)
- στ. Ποροσιμετρία υδραργύρου
- ζ. κλασικές χημικές μεθόδους.

Στα δείγματα προσδιορίστηκαν η ορυκτολογική και πετρογραφική τους σύσταση, η περιεκτικότητά τους σε ασβεστίτη με τη μέθοδο Dietrich - Fluhling, η περιεκτικότητά τους σε ευδιάλυτα άλατα με αγωγιμομετρικές μετρήσεις, το ποσοστό των αδιάλυτων συστατικών και η υγρασία. Η μικροσκοπική μελέτη των δειγμάτων τόσο στο οπτικό όσο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, συνετέλεσε στην αναγνώριση των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων (ιστός, υφή, πορώδες, κ.λπ.), των αλλοιώσεων και των προϊόντων διάβρωσης. Η ποροσιμετρία υδραργύρου παρείχε πληροφορίες για το ολικό πορώδες και την κατανομή των πόρων,

που είναι σημαντικές παράμετροι στη μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών και των μηχανικών διάβρωσης.



Εικ. 2: Δομικοί λίθοι από τον λιμενοβραχίονα των ενετικών οχυρώσεων με διάβρωση κυψελοειδούς μορφής

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥΣ

1. Δομικοί λίθοι

Οι ορυκτολογικές, πετρογραφικές και φυσικοχημικές αναλύσεις των δειγμάτων τόσο από τα τείχη όσο και από τους χώρους εκτατομευσής τους έδειξαν ότι έχουμε τις παρακάτω κατηγορίες:

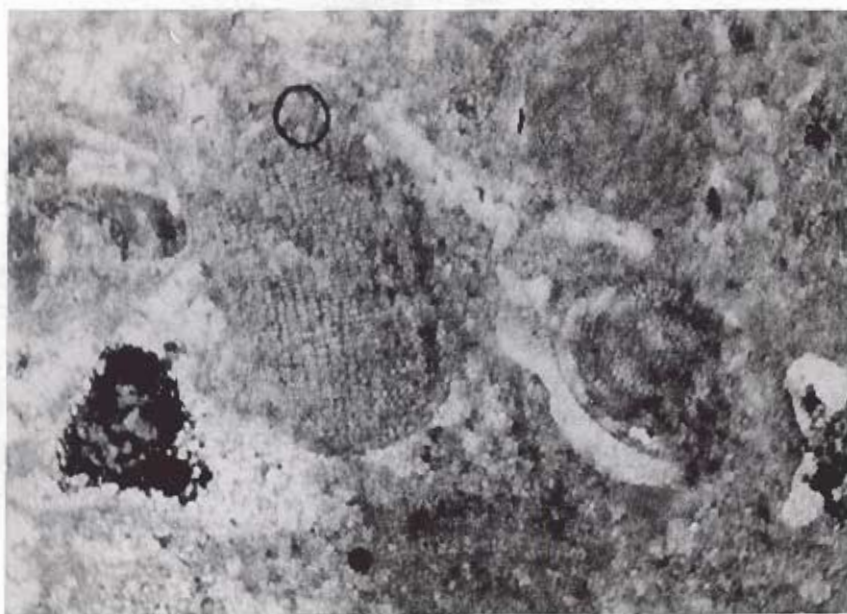
α. Βιοκλαστικούς μικριτικούς ασβεστολίθους (Εικ. 3 και 4) λευκού έως λευκοκιτρίνου χρώματος με περιεκτικότητα 90 - 98% σε ασβεσίτη, ελάχιστες ποσότητες χαλαζία, μεγάλες περιεκτικότητες σε αλίτη (3 - 10%) και μικρότερες σε γύψο (<1%) ή άλλες θειικές ενώσεις, όπως μισοβιλίτη ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Δείγματα που προέρχονται από σημεία στα οποία παρατηρείται μία έντονη δράση του θαλάσσιου νερού και των αιωρούμενων σωματιδίων, παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις ευδιάλυτων αλάτων στην επιφάνεια που κυμαίνονται από 10 - 20%. Το ολικό πορώδες των δειγμάτων κυμαίνεται από 35 - 45%.

β. Βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους καστανόφαιου χρώματος με 95% περιεκτικότητα σε ασβεσίτη, 2-3% σε χαλαζία και 3% σε ευδιάλυτα άλατα. Το ολικό πορώδες των δειγμάτων είναι 15%.

γ. Βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους καστανόφαιου χρώματος με 80 - 90% περιεκτικότητα σε ασβεσίτη, 7 - 12% σε χαλαζία, μικρές ποσότητες ιλίτη και γύψου και περίπου 4% περιεκτικότητα σε ευδιάλυτα άλατα. Το ολικό πορώδες των δειγμάτων είναι 17%.

δ. Μαργαϊκούς ασβεστόλιθους καστανόφαιου χρώματος με 60 - 75% περιεκτικότητα σε ασβεσίτη, 20 - 30% σε χαλαζία (Εικ. 5) και μικρές περιεκτικότητες σε ιλίτη και αστρίους. Το ολικό πορώδες των δειγμάτων είναι 12%.

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται ορισμένα δείγματα από κάθε κατηγορία με τις αντίστοιχες τιμές των μεθόδων ανάλυσης. Όσον αφορά τις τιμές των ευδιάλυτων αλάτων σημειώνονται με α) οι μετρήσεις σε κόνιες από την επιφάνεια του δείγματος μέχρι βάθους 4 cm, ενώ με β) οι αντίστοιχες μετρήσεις στην επιφάνεια του δείγματος. Σε όλες τις κατηγορίες των δομικών λίθων παρουσιάζονται υψηλές τιμές ευδιάλυτων αλάτων στην επιφάνεια ε-



Εικ. 3: Λεπτή τομή μικριτικού βιοκλαστικού ασβεστόλιθου από το αρχαίο λατομείο Σταυρού Ακρωτηρίου (// Nicols, x63)

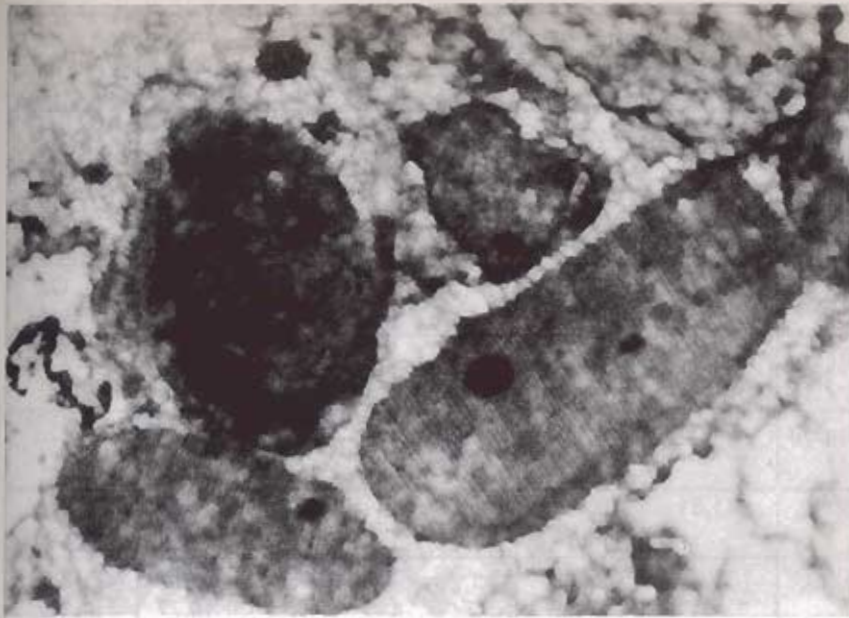
κείνων των δειγμάτων που προέρχονται από σημεία κοντά στη θάλασσα, με μοναδική εξαίρεση δείγματα που περιέχουν ρωγμές στο εσωτερικό τους και εκεί αυξάνεται η συγκέντρωση των αλάτων.

Τα φάσματα της υπέρυθρης ακτινοβολίας όλων των δειγμάτων παρουσιάζουν απορροφήσεις στην περιοχή $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη κρυσταλλικού νερού και επιβεβαιώνεται με τις διαφορές των τιμών μεταξύ της απώλειας πύρωσης και διοξειδίου του άνθρακα.

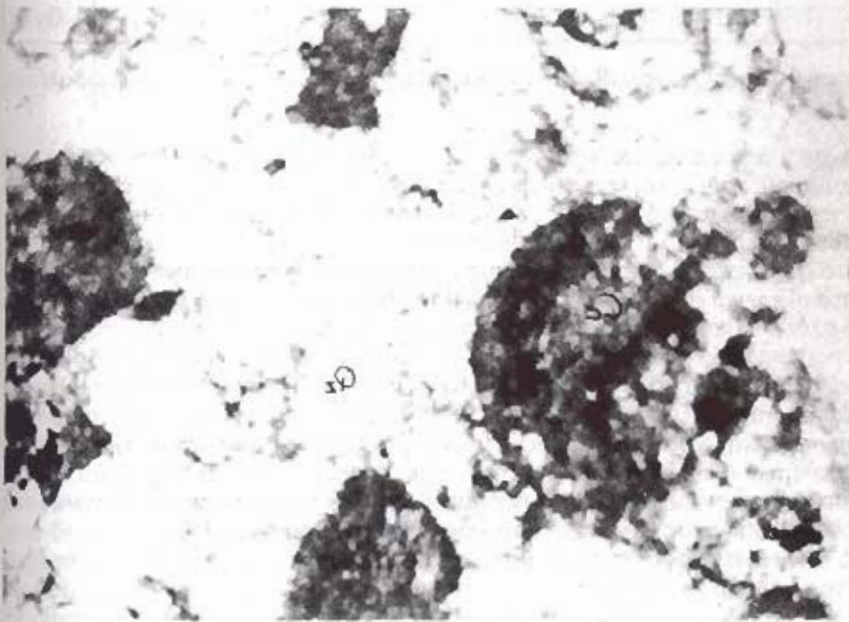
Από την ανάλυση με το υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο (FTIR) σε ορισμένο αριθμό δειγμάτων, που βρίσκονται κοντά σε τσιμεντοκονιάματα ή σε σημεία όπου υπάρχει ρύπανση από την κυκλοφορία αυτοκινήτων, προσδιορίστηκε γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Εικ. 6) και ένυδρο χλωριούχο ασβέστιο ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Η ύπαρξη γύψου οφείλεται σε αντίδραση μεταξύ του ασβεστίτη και των οξειδίων του θείου της ατμόσφαιρας, στην οποία παίζουν καταλυτικό ρόλο τα οξείδια του αζώτου και ο άνθρακας που είναι τα τυπικά προϊόντα καύσης των καυσίμων των αυτοκινήτων. Η εμφάνιση γύψου επομένως, είναι το αποτέλεσμα της επίδρασης του περιβάλλοντος στις ασβεστολιθικές επιφάνειες και μπορεί να θεωρηθεί και σαν δείκτης ρύπανσης της ατμόσφαιρας (FURLAN, V., 1988).

Οι ποσότητες του γύψου και του μαραβιλιτή, εν τούτοις, που προσδιορίστηκαν σε σημεία



Εικ. 4: Λεπτή τομή μικρικού βιοκλαστικού ασβεστόλιθου από τα ενετικά τείχη (// Nicols, x63)



Εικ. 5: Λεπτή τομή μαργαϊκού ασβεστόλιθου με χαλαζία και άργιλο (// Nicols, x63)

Πίν. 1: Αποτελέσματα των μεθόδων ανάλυσης σε ορισμένα δείγματα από κάθε κατηγορία.

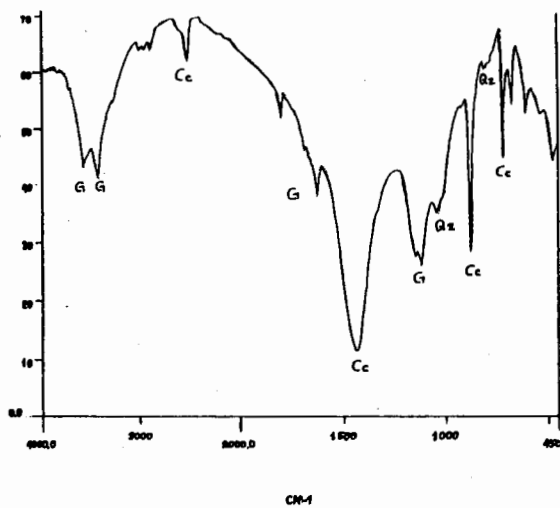
Δείγμα	Θέση	% Απώλεια Πύρωσης	%CO ₂ %CaCO ₃	% Υγρασία υπόλ.	% Στερεό Άλατα	% Ευδιάλ. ανάλ.	Ορυκτολ.
-α-T3	Φάρος	44,32	40,11 91,16	0,40	0,00	α) 3,15 β) 10,78	Cc, Ant, Ha
-α-T5	Φάρος	47,71	40,07 91,09	0,55	0,50	α) 7,10 β) 19,73	Cc, Ha, Gy, Qz
-β-T9	Φάρος	42,20	42,39 96,34	0,09	1,97	α) 1,91 β) 3,24	Cc, Qz, Ha, Gy, M
-β-T14	Π. Άμμου	40,97	40,97 93,11	0,13	2,76	α) 3,77 β) 5,75	Cc, Qz, Ha
γ-T12	Π. Άμμου	34,08	34,02 77,33	0,24	12,23	α) 2,85 β) 3,12	Cc, Qz, Ha, I11
-γ-T10	Φάρος	41,51	35,61 80,95	1,21	7,61	α) 8,10 β) 19,77	Cc, Ha, Ha, Gy,
-δ-T6	Φάρος	30,21	26,30 59,77	1,25	23,96	α) 6,88 β) 19,77	Cc, Qz, Ha, Gy, M, I11
-δ-T8	Φάρος	34,99	29,40 65,90	0,68	27,79	α) 2,89 β) 3,09	Cc, Qz, Ha, I11, Gy

όπου, Cc: ασβεστίτης, Qz: χαλαζίας, Gy: γύψος, Ha: αλιτης, I11: ιλίτης, M: μαραβαλίτης, Ant: ανταρκτικήτης.

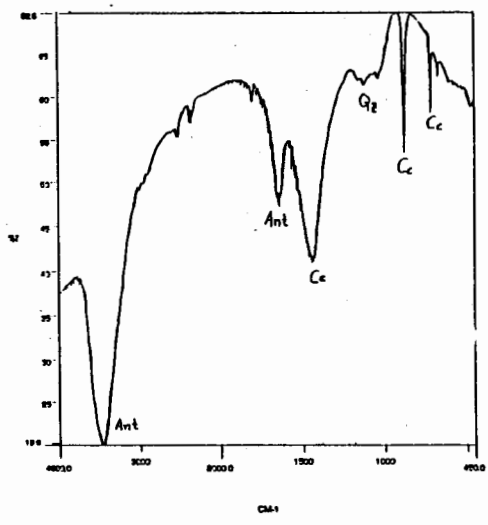
χαμηλής ρύπανσης, όπως ο λιμενοβραχίονας του ενετικού λιμανιού και ο επιπρομαχώνας της Πύλης της Άμμου, καθώς και η ταυτόχρονη ύπαρξη του χλωριούχου ασβεστίου αποδίδονται στη χρήση τσιμεντοκοινιάματος που με μία σειρά αντιδράσεων με το θαλάσσιο περιβάλλον δίνει αυτά τα προϊόντα (GRANDEZ, J., 1972).

Είναι γνωστό ότι ορισμένα είδη τσιμέντου όπως το σκληρό Portland περιέχουν άνω του 1% σε ευδιάλυτα αλκαλικά συστατικά (Na₂O, K₂O) τα οποία αντιδρούν με τον ασβεστίτη και παράγουν ευδιάλυτα αλκαλικά ανθρακικά άλατα (Na₂CO₃, K₂CO₃). Επιπλέον το τσιμέντο περιέχει γύψο που συντελεί στην ομοιόμορφη πήξη του και Ca(OH)₂ το οποίο αντιδρά με το MgCl₂ που περιέχεται στο θαλασσινό νερό και δίνει ανταρκτική σαν τελικό προϊόν. Η σχετική υγρασία ισορροπίας του ανταρκτικής στους 25°C είναι 28,6 (Rheq.), τιμή χαμηλή σε σύγκριση με την σχετική υγρασία (RH) της ατμόσφαιρας, οπότε σύμφωνα με την συνθήκη κρυστάλλωσης αλάτων (RH < Rheq.) το ανωτέρω άλας δύσκολα απαντάται σε κρυσταλλική μορφή. Η ανίχνευση του ανταρκτικής δικαιολογείται από την ξήρανση των δειγμάτων στους 105oC πριν την ανάλυσή τους στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο (Εικ. 7).

Παράλληλα είναι δυνατές οι αντιδράσεις των ανθρακικών αλκαλικών αλάτων με τα χλωριούχα άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου προς παραγωγή ανθρακικού ασβεστίου και μαγνησίου και χλωριούχων αλκαλίων (ARNOLD, A., 1985). Τα φάσματα πολλών εξανθημάτων από την επιφάνεια των δομικών λίθων στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο επιβεβαίωσαν την ύπαρξη δευτερογενούς ασβεστίτη (Εικ. 7). Τα δείγματα με τα εξανθήματα στην



Εικ. 6: Φάσμα στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του δείγματος T9 με παρουσία Cc, Gy, και Qz



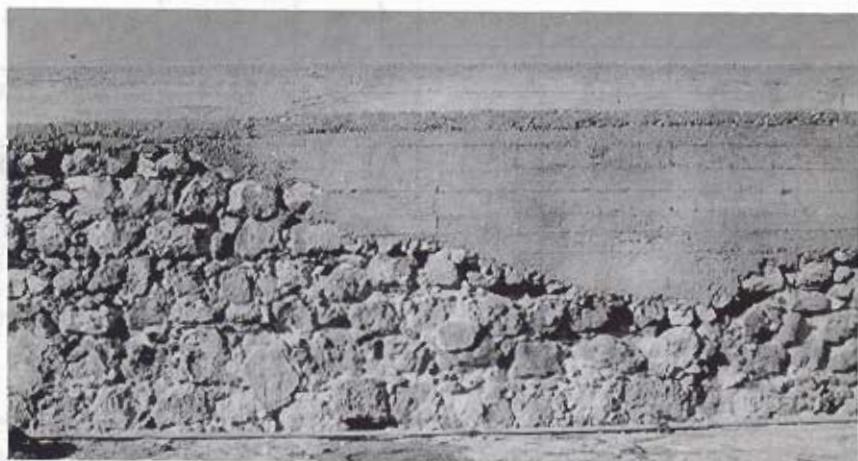
Εικ. 7: Φάσμα στο υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο του εξανθήματος του δείγματος T3 με παρουσία Cc και Ant

επιφάνεια παρουσιάζουν μία εμφανή χαλάρωση στη συνοχή του δομικού υλικού, γεγονός που δείχνει την διάβρωση του ασβεστίτη, είναι δε χαρακτηριστικό ότι τα περισσότερα διαβρωμένα υλικά συναντώνται στις περιοχές που έχει χρησιμοποιηθεί τσιμέντο για αναστηλωτικές εργασίες (Εικ. 8).

Οι ασβεστόλιθοι της πρώτης κατηγορίας παρουσιάζουν τα μεγαλύτερα πορώδη τόσο σαν ολικά πορώδη όσο και σαν αθροιστικοί όγκοι, με τιμές τριπλάσιες από τις άλλες κατηγορίες (Εικ. 9). Τα δείγματα που αναλύθηκαν παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες κατανομές

πόρων, όσον αφορά τη διάμετρό τους, από το διάστημα των 0,5 έως 20 μm , ενώ εκλείπουν σχεδόν οι πόροι στα διαστήματα από 0,001 έως 0,5 μm (NORMAL, 1980). Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα T5, που χαρακτηρίζεται από την παρουσία μικρών πόρων μέχρι 0,01 μm και ταυτόχρονη απουσία μεγάλων πόρων. Επιπλέον το ίδιο δείγμα σε σχέση με τα υπόλοιπα που αναλύθηκαν περιέχει διπλάσιο αριθμό ευδιάλυτων αλάτων τόσο στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό του.

Αυτές οι παρατηρήσεις μας επιτρέπουν να υποθέσουμε ένα μηχανισμό διάβρωσης που δημιουργεί κλείσιμο των μεγάλων πόρων, αύξηση των ενδιάμεσων και εμφάνιση μικρών πόρων με αποτέλεσμα την αύξηση των συνολικού πορώδους. Η δημιουργία διαφόρων ευδιάλυτων αλάτων επιφέρει μεταβολές όγκου που συντελούν στην πλήρωση πόρων, όπως για παράδειγμα συμβαίνει κατά τη δημιουργία της γύψου από τον ασβεστίτη, ή στη δημιουργία άλλων μεγαλύτερων εξαπτίας των πιέσεων που εξασκούνται με την κρυστάλλωση



Εικ. 8: Χρήση τσιμέντου για αναστηλωτικές εργασίες στον λιμενοβραχίονα του Φάρου Χανίων

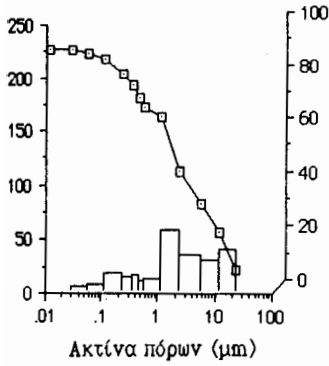
υγροσκοπικών αλάτων, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του αλίτη (WINKLER, E., M., 1972).

Το δείγμα A4 που προέρχεται από τα λατομεία του Σταυρού Ακρωτηρίου και μπορεί να συγκριθεί ως προς την σύσταση με τα δείγματα της πρώτης κατηγορίας, έχει πολύ μικρότερο πορώδες (Εικ. 9), παρουσιάζει δε μία κανονική κατανομή των πόρων με απουσία εκείνων με μικρή διάμετρο.

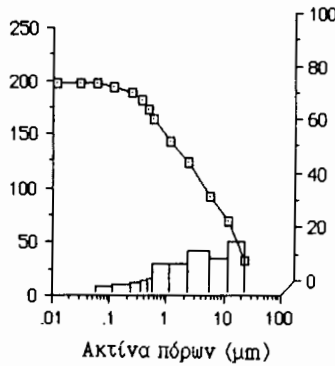
Τα διαγράμματα του αθροιστικού όγκου σε συνάρτηση με την κατανομή των πόρων για τα δείγματα T9 και T12 της β και γ κατηγορίας (βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι) αντίστοιχα δηλώνουν, όπως άλλωστε αναφέρθηκε και προηγούμενα, μία εξελισσόμενη κατάσταση διάβρωσης για το T12 με εμφάνιση πόρων σε όλο το διάστημα από 0,01 έως 20 μm και με μία τάση αύξησης των μικρών πόρων (Εικ. 10). Το δείγμα T9 δεν έχει μικρούς πόρους όπως επιβεβαιώνεται και από τις τιμές της ειδικής επιφάνειας σύμφωνα με τον πίνακα 2.

Τα διαγράμματα του πορώδους για το δείγμα T6 της κατηγορίας 6 (μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι) αναφέρονται στο εξωτερικό και στο εσωτερικό του τμήμα (Εικ. 11). Οι τιμές του πορώδους δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, αλλά τα δείγματα παρουσιάζουν διαφορετικές κατανομές της διαμέτρου των πόρων, όπως επίσης και άλλες τιμές στην ειδική επιφάνεια. Το εξωτερικό τμήμα του T6 έχει πόρους με διαμέτρους από 0,01 έως 20 μm , ενώ το εσωτερικό δεν έχει μικρούς πόρους και παρουσιάζει ως εκ τούτου και ειδική επιφάνεια με τη μισή τιμή σε σχέση με το εξωτερικό τμήμα, όπως φαίνεται από τις τιμές του πίνακα 2. Αυτή

Αθροιστ. όγκος (mm^3/g), T3



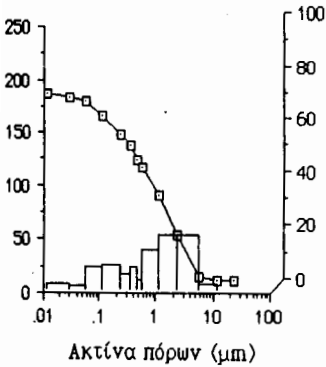
Αθροιστ. όγκος (mm^3/g), T7



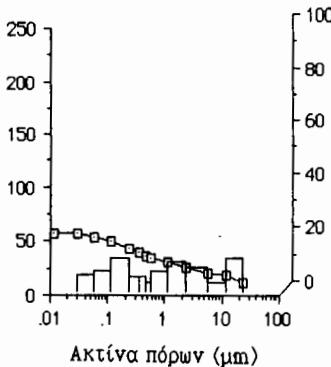
Εικ. 9:

Αθροιστικός όγκος (mm^3/g) σε συνάρτηση με την ακτίνα των πόρων (μm) για τους βιοκλαστικούς μικριτικούς ασβεστόλιθους T3, T7, T5 και το δείγμα από τα λατομεία Λ4

Αθροιστ. όγκος (mm^3/g), T5

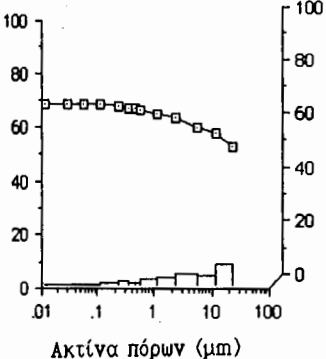


Αθροιστ. όγκος (mm^3/g), Λ4

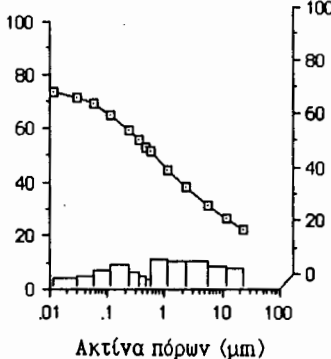


η παρατήρηση επιβεβαιώνει το γεγονός ότι τα φαινόμενα διάβρωσης συνδέονται με τη δημιουργία μικρών πόρων, αφού είναι φανερό ότι το εξωτερικό τμήμα ενός δομικού υλικού διαβρώνεται ευκολότερα απ' ό,τι το εσωτερικό.

Αθροιστ. όγκος (mm^3/g), T9



Αθροιστ. όγκος (mm^3/g), T12



Εικ. 10:

Αθροιστικός όγκος (mm^3/g) σε συνάρτηση με την ακτίνα των πόρων (μm) για τους βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους T9 και T12

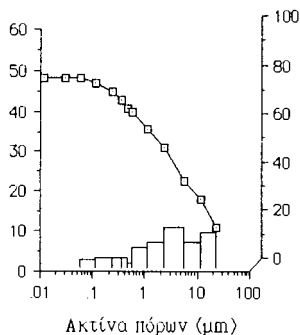
2. Κονιάματα

Από τις ενετικές οχρώσεις εξετάστηκαν 7 διαφορετικά κονιάματα στα οποία προσδιο-

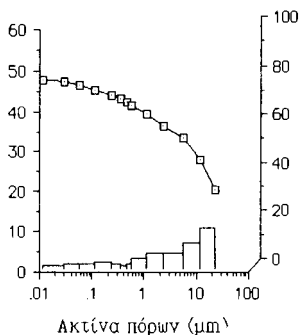
Πίν. 2: Τιμές ορισμένων φυσικών χαρακτηριστικών

Δείγμα	Αθρ. Όγκος Mm ³ /g	%Πορώδες	Φαιν. Πυκν. g/cm ³	Ειδική επιφ. m ² /g
T6 εξωτ.	47,15	11,16	2,37	0,22
T6 εσωτ.	47,59	12,08	2,54	0,13
T5	184,34	35,02	1,90	2,58
T3	222,88	36,55	1,64	1,63
T9	67,48	15,17	2,25	0,11
Λ4	54,42	13,76	2,53	0,45

Αθροιστ. όγκος (mm³/g), T6 εσωτερικό



Αθροιστ. όγκος (mm³/g), T6 εξωτερικό



Εικ. 11: Αθροιστικός όγκος (mm³/g) σε συνάρτηση με την ακτίνα των πόρων (μm) για εσωτερικό και εξωτερικό τμήμα του μαργαϊκού ασβεστόλιθου T6

ρίστηκαν η ορυκτολογική τους σύσταση, τα ευδιάλυτα άλατα και το πορώδες, έγιναν δε κοκκομετρικές αναλύσεις και κατανομές του ασβεστίτη σε κάθε κοκκομετρικό κλάσμα (STEWART, J., 1981).

Τα βασικά συστατικά των κονιαμάτων είναι άμμος ασβεστολιθικής κυρίως σύστασης (76% περιεκτικότητα σε ασβεστίτη, 18% σε χαλαζία και αστρίους) που έχει χρησιμοποιηθεί σαν αδρανές υλικό και ασβέστης που προέρχεται από το ψήσιμο των μαργαϊκών ασβεστολιθών και αποτελεί το συνδετικό υλικό. Τα περισσότερα κονιάματα, λόγω των μαργαϊκών ασβεστόλιθων, παρουσιάζουν υδραυλικές ιδιότητες και έχουν χρησιμοποιηθεί για στήριξη λίθων σε σημεία που υφίστανται την επίδραση του θαλασσινού νερού.

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις και οι τομές των άλλων παραμέτρων που παρουσιάζονται στον πίνακα 3 δείχνουν ότι πρόκειται κυρίως για υδραυλικά κονιάματα. Ο καθαρός ασβεστίτης, αποτελεί περίπου το 20 - 45% της μάζας του όλου κονιαμάτος με εξαίρεση το κονίαμα K19. Το K1 όπως φαίνεται και από τις τιμές του πίνακα 3 είναι ένα τιμεντοκονίαμα, ενώ το K19 ένα ασβεστοκονίαμα. Τα κονιάματα K5 και K9 περιέχουν και γύψο σε ποσοστά έως 3%.

Κατά την ανάλυση των κονιαμάτων δεν ανιχνεύθηκε πορτλαντίτης, γεγονός που υποδηλώνει ότι έχει επέλθει πλήρης ανθρακοποίηση των κονιαμάτων. Η τεχνολογία κατασκευής των κονιαμάτων που ακολουθήθηκε, κατά την οποία τόσο η εκλογή του συνδετικού υλικού που δεν είναι πολύ λεπτόκοκκο, όσο και οι ευνοϊκές συνθήκες υγρασίας που επικρατούν (RH>65%) συντελούν στην πλήρη ανθρακοποίηση.

Σύμφωνα με τις κοκκομετρικές αναλύσεις των κονιαμάτων το 60 - 85% των συστατικών κατανέμεται στην περιοχή των 0,5 έως 0,125 mm, ενώ το καθαρά συνδετικό υλικό που έχει

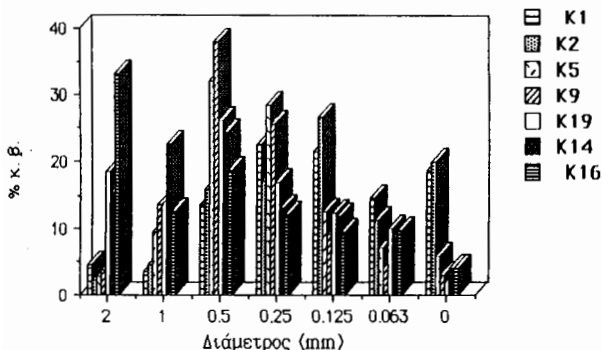
Πιν. 3: Αποτελέσματα από τις αναλύσεις κονιαμάτων

Δείγμα	Θέση πύρωσης	%CO ₂ Απώλεια	% CaCO ₃ % υπόλ.	% Στερεό Άλατα	% Ευδιάλ. ανάλυση	Ορυκτολογική
K1	Φάρος	27,90	7,49 17,02	51,41	19,27	Qz,Ha,Cc,Ab, Gy
K2	Φάρος	37,50	15,89 36,07	19,83	22,03	Cc,Qz,Ha,Gy, Boe, Goe
K5	Π.Άμμου	26,01	20,42 46,42	33,57	7,05	Cc,Qz,Ha,Fd,Gy
K9	Π.Άμμου	26,40	14,11 32,08	28,36	8,30	Cc,Qz,Ha,Gy,Ab
K14	Φιρκά	20,30	7,93 18,02	56,66	8,56	Qz,Cc,Ha,Fd,Ab
K16	Φιρκά	25,30	21,70 49,33	41,53	4,63	Cc,Qz,Hb
K19	Ανατ. τάφρος	40,80	34,84 79,19	13,23	5,61	Cc,Qz,Ha,Do,Gy

όπου, Goe: γκαϊπίτης, Fd: άστριοι, Ab: αλβίτης, Do: δολομίτης, Hb: κερουσίλβη και Boe: βαμίτης.

κόκκους με διαμέτρους από 0 - 0,063 mm αποτελεί το 10 - 35% της μάζας του κονιαματος (Εικ. 12). Αντίθετα κόκκοι με διάμετρο 1 - 2 mm αποτελούν το 10 - 20% με εξαίρεση τα κονιάματα K16, K14 και K19 που έχουν 30 - 45% της μάζας τους σε αυτή την περιοχή. Γενικά παρατηρείται ότι κονιάματα με κοκκομετρικά κλάσματα μεγάλων διαμέτρων παρουσιάζουν μικρές κατά βάρος κατανομές στις μικρές διαμέτρους.

% Κοκκομετρική κατανομή



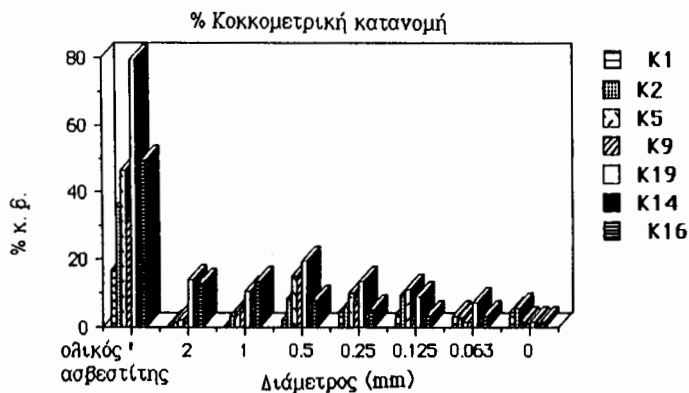
Εικ. 12: Κοκκομετρική κατανομή συστατικών και κονιαμάτων

Ο ολικός ασβεστίτης όπως δείχνει το διάγραμμα παρουσιάζει τις μέγιστες κατανομές του στο διάστημα 0,5 έως 0,125 mm (Εικ. 13), γεγονός που συμφωνεί και με τη κοκκομετρική κατανομή των συστατικών των κονιαμάτων στο ίδιο διάστημα.

Από τον ποσοτικό προσδιορισμό του CO₂ σε κάθε κοκκομετρικό κλάσμα, παρατηρείται ότι τα κονιάματα K2, K5, K16 και K19 έχουν άμμο ασβεστολιθικής σύστασης και βασικά μόνο το K19 είναι ένα καθαρό ασβεστοκονίαμα (Εικ. 14). Ο ασβεστίτης στο συνδετικό υλικό

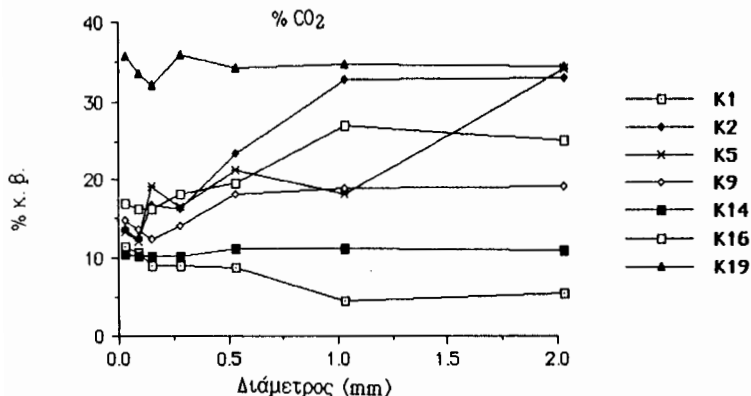
των άλλων κονιαμάτων αποτελεί το 35%. Η μικρή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη στα κοκκομετρικά κλάσματα με μικρή διάμετρο οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα των ευδιάλυτων αλάτων και δηλώνει τη διάβρωση των κονιαμάτων.

Τα δείγματα K16 και K2 παρουσιάζουν παρόμοια πορώδη αλλά διαφορετική κατανομή των πόρων (Εικ. 15). Το K16 έχει τους περισσότερους πόρους μεταξύ 0,01 και 2 μm και αρκετούς μικρότερους, ενώ το K2 παρουσιάζει μία κανονική κατανομή των πόρων σε όλο το διάστημα



Εικ. 13: Ολικός ασβεστίτης και επί τοις % κατανομή

από 0,01 έως 20 μm. Οι διαφορές αυτές δεν οφείλονται σε μικρότερους δείκτες διάβρωσης, αφού τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές πορώδους και επιπλέον όπως φαίνεται από τον πίνακα το K2 περιέχει μεγάλο ποσοστό αλάτων (20%), αλλά σε διαφορές στα δομικά τους χαρακτηριστικά, όπως εκφράζονται και από τις κοκκομετρικές αναλύσεις.



Εικ. 14: Επί τοις % κατανομή του CO₂ στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα.

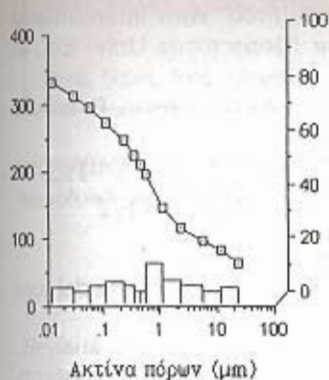
Το K2 είναι ένα λεπτόκοκκο κόνιαμα, ενώ το K16 χαρακτηρίζεται από κόκκους μεγάλων διαμέτρων, με αποτέλεσμα την ελλειπή επικάλυψη των συστατικών και ως εκ τούτου την εμφάνιση πολλών διάκενων, όπως επιβεβαιώνουν οι παρατηρήσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικ. 16) και οι στιλπνές τομές.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

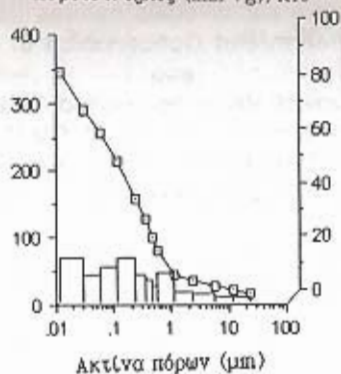
Από τις ορυκτολογικές, πετρογραφικές και χημικές αναλύσεις προκύπτει ότι τα δομικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι βιοκλαστικοί και μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι που έχουν την ίδια σύσταση με τους χώρους εκλατόμευσης Σταυρού Ακρωτηρίου και Αγίων Αποστόλων Χανίων.

Η διάβρωση των δομικών υλικών οφείλεται κυρίως στην επίδραση του θαλάσσιου νερού και εκδηλώνεται έντονα στην επιφάνεια, όπως φαίνεται και από τις τιμές των ευδιάλυτων

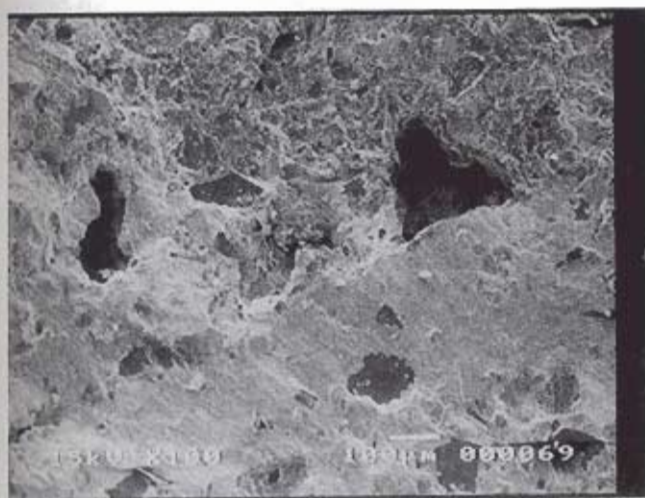
Αθροιστ. όγκος (mm^3/g), K2



Αθροιστ. όγκος (mm^3/g), K16



Εικ. 15: Αθροιστικός όγκος (mm^3/g) σε συνάρτηση με την ακτίνα των πόρων (μm) για τα κονιάματα K2 και K16



Εικ. 16: Μικροφωτογραφία κονιάματος από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) τύπου JEOL 5400

αλάτων. Ο μηχανισμός διάβρωσης οδηγεί στη δημιουργία νέων πόρων με ακτίνα από 0,01 έως 10 μm . Η χρήση τσιμέντου για αναστηλωτικές εργασίες οδηγεί στη δημιουργία παραπροϊόντων που επιταχύνουν τη διάβρωση.

Τα κονιάματα έχουν σαν κύριο αδρανές υλικό ασβεστολιθική άμμο, ασβεσίτη σαν συνδετικό υλικό, περιέχουν υδραυλικά συστατικά και είναι πλήρως ασβεστοποιημένα. Πρόκειται για αδρόκοκκα κονιάματα με κόκκους διαμέτρου 0,125 - 0,5 mm σε ποσοστό 50% περίπου, γεγονός που δικαιολογεί την χρησιμοποίησή τους για οχυρωματικές τειχοποιίες.

Οι τιμές του πορώδους και των ευδιάλυτων αλάτων υποδεικνύουν την έντονη διάβρωση που είναι αποτέλεσμα των περιβαλλοντικών συνθηκών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ARNOLD, A. and ZEHNDER, K. (1985). Crystallization and habits of salts efflorescences on walls I: conditions of crystallization. Proc. Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, (Laboratoire de conservation de la pierre, EPFL, Ed Presses Polytechniques Romandes) Vol. 1, 255 - 268.

- FURLAN, V. and GIRARDER F. (1988). Vitesse d' accumulation des composés atmospherique du soufre sur diverses natures de pierre. Proc. With International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (Copernicus Univ. Ed. J. Ciabach), 187 pp.
- GEROLA, G., (1903). Monumenti Veneti nell' isola di Creta. Vol. I., parte seconda, R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, Venezia, M. CM.VI., 414 - 472.
- GRANDEZ, J., and THENOZ, B., (1972). Evolution dans le temps des constituents d'une pate de ciment portland au contact d'un materiaux poreux. Rilem Symp. Toulouse. 94pp.
- NORMAL Raccomandazioni (1980) 3. Meteriali lapidei: Campionamento.
- NORMAL Raccomandazioni (1980) 4. Distribuzione del volume de pori in funzione del loro diametro.
- STEWART, J. and MOORE, J. (1981). Chemical techniques of historic mortars analysis. Mortars, cements and grouts used in the conservation of historic buildings. Symposium, Rome, ICCROM, 297 - 310.
- WINKLER, E., M. and SINGER, P., C. (1972). Crystallization pressure of salts in stone and concrete. Geolog. Soc. America Bull.. 83(11), 3509 - 3514.