

ΔΠΜΣ
«ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΚΚΛΗΣΙΑΣΤΙΚΩΝ ΚΕΙΜΗΛΙΩΝ ΚΑΙ
ΧΡΙΣΤΙΑΝΙΚΗΣ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ»

Μάθημα ΜΒ1
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ & ΦΘΟΡΑ ΥΛΙΚΩΝ

Όξινες αποθέσεις

Κωνσταντίνη Σαμαρά Κωνσταντίνου
Ομ. Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας

Όξινη απόθεση

Τα όξινα συστατικά της ατμόσφαιρας μπορούν να βρίσκονται και στις δύο φάσεις:

- ✓ αέρια (SO_2 , NO_x , HNO_3 , HNO_2 , HCl , καρβοξυλικά οξέα)
- ✓ υγροστερεή (H_2SO_4 , όξινα θειικά αεροζόλ NH_4HSO_4 , καρβοξυλικά οξέα)

Όξινα συστατικά της ατμόσφαιρας

Πρόδρομες ενώσεις	Ισχυρά οξέα	Ασθενή οξέα
<ul style="list-style-type: none">• Οξεογόνα αέρια SO_2 & NO_x	<ul style="list-style-type: none">• H_2SO_4 (l)• HNO_3 (g)✓ HCl (g)✓ NH_4HSO_4 (p)	<ul style="list-style-type: none">• Ανόργανα (HNO_2, όξινα και δισόξινα φωσφορικά)• Οργανικά (καρβοξυλικά οξέα, αρωματικά οξέα, φαινόλες και ορισμένα εντομοκτόνα)

- Ο όρος “**όξινη απόθεση**” αναφέρεται στην απόθεση των όξινων συστατικών της ατμόσφαιρας στις επιφάνειες του εδάφους και των κτιρίων και περιλαμβάνει, τόσο την υγρή όξινη απόθεση (**όξινη βροχή**), όσο και την **ξηρή όξινη απόθεση**.

Μνημεία που δέχονται όξινες αποθέσεις διατρέχουν σοβαρό κίνδυνο φθοράς

Υγρή ή ξηρή όξινη απόθεση;

- **Ξηρή όξινη απόθεση:** συμβαίνει κυρίως σε περιοχές κοντά στις πηγές εκπομπής των πρόδρομων οξειδίων SO_2 & NO_x
- **Υγρή όξινη απόθεση:** μπορεί να συμβεί και χιλιόμετρα μακριά από την πηγή εκπομπής των οξειδίων (διακρατική ρύπανση)
- Η σχετική συνεισφορά υγρής-ξηρής όξινης απόθεσης ποικίλει από περιοχή σε περιοχή καθώς η ποσότητα της ατμοσφαιρικής οξύτητας που αποτίθεται στη γη μέσω της ξηρής απόθεσης εξαρτάται από την ποσότητα της βροχής που δέχεται η επιφάνεια. Π.χ. στις ερήμους, ο λόγος ξηρής/υγρής απόθεσης είναι μεγαλύτερος από ό,τι σε μία περιοχή που δέχεται πολλά εκατοστά βροχής τον χρόνο.
- Συνήθως, εκτιμάται ότι το μισό περίπου της συνολικής όξινης απόθεσης αντιπροσωπεύεται από την υγρή απόθεση (όξινη βροχή).

Όξινη βροχή

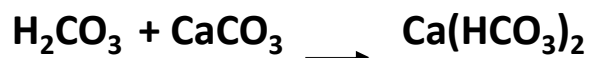


Ιστορική αναδρομή

- 1852 Πρώτη χρησιμοποίηση του όρου από τον Άγγλο χημικό R. A. Smith (Manchester)
- 1972 Συνδιάσκεψη του Ο.Η.Ε. στη Στοκχόλμη - Η Σουηδία θέτει διεθνώς το ζήτημα - Δυσπιστία από μέρους των ρυπογόνων χωρών - Η όξινη βροχή αναγνωρίζεται ως περιφερειακό περιβαλλοντικό πρόβλημα.
- 1972-1982 Μελέτες διασυνοριακής μεταφοράς της ρύπανσης
- 1982
- Ειδική συνδιάσκεψη στη Στοκχόλμη για την οξίνιση του περιβάλλοντος
 - Η όξινη βροχή αναγνωρίζεται ως διασυνοριακό περιβαλλοντικό πρόβλημα
 - Υπογραφή της Συνθήκης για τη μεγάλης κλίμακας διασυνοριακή ρύπανση του αέρα (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, **CLRTAP**).
 - Η Συνθήκη **CLRTAP** ήταν το πρώτο βήμα για την αναγνώριση των δυσμενών επιδράσεων της διασυνοριακής αέριας ρύπανσης σε όλα τα είδη οικοσυστημάτων.
 - Αρχικά, η Συνθήκη είχε ως στόχο τη μείωση της όξινης βροχής, ως υπεύθυνης για πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, στη συνέχεια αυξήθηκε το ενδιαφέρον για τις επιδράσεις των ενώσεων του θείου στα υλικά.

Φυσιολογική βροχή

- ❑ Το φυσιολογικό pH της βροχής είναι 5.6, τιμή που αντιστοιχεί στο pH αποσταγμένου νερού που βρίσκεται σε ισορροπία με το CO₂ της ατμόσφαιρας.
- ❑ Το CO₂ που βρίσκεται στον αέρα σε συγκέντρωση κατά μέσο όρο ίση με 0,0355 % διαλύεται στο νερό και σχηματίζει το ασθενές ανθρακικό οξύ H₂CO₃.
- ❑ Λόγω του H₂CO₃, το νερό της φυσιολογικής βροχής έχει σχετική διαλυτική επίδραση στον ασβεστόλιθο καθώς διαρρέει μέσα σε ρωγμές και κοιλότητες, όπου το H₂CO₃ αντιδρά με το CaCO₃ σχηματίζοντας διττανθρακικό ασβέστιο (Ca(HCO₃)₂).

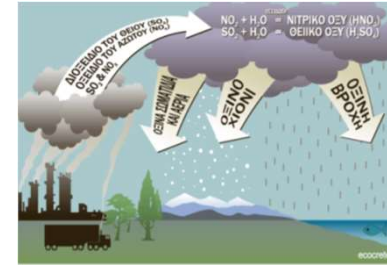


- ❑ Το Ca(HCO₃)₂ είναι ευδιάλυτο και ξεπλένεται από τη βροχή. Με την πάροδο του χρόνου, η διάλυση του πετρώματος μπορεί να δημιουργήσει εντυπωσιακά συστήματα σπηλαίων (καρστικοί σχηματισμοί).
- ❑ Αυτός ο τύπος φθοράς ονομάζεται ενανθράκωση (carbonation) ή καρστική διάβρωση.



Όξινη βροχή

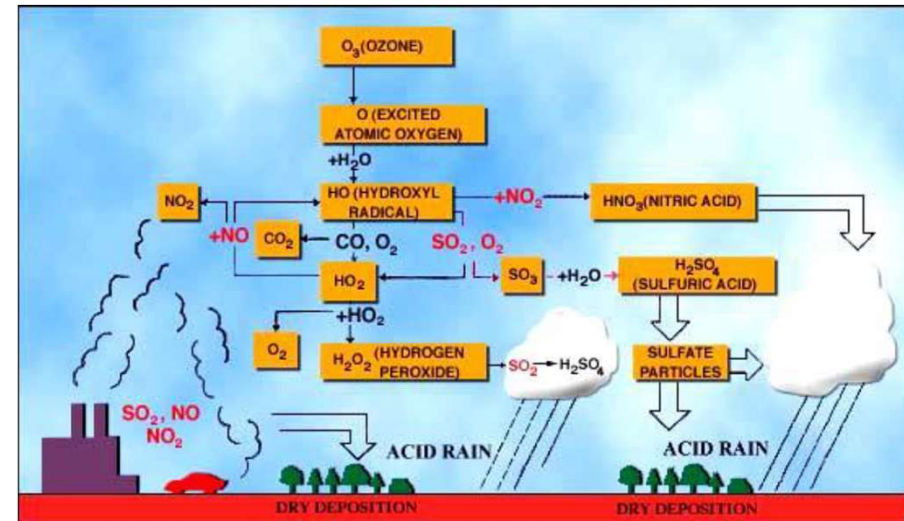
- ❑ Όξινη βροχή είναι η βροχή με pH < 5.6 που οφείλεται στην παρουσία ισχυρών κυρίως οξέων (H_2SO_4 και HNO_3)
- ❑ Ο όρος «όξινη» αναφέρεται και σε άλλα μετεωρικά κατακρημνίσματα όπως ομίχλη, χιόνι, χαλάζι).
- ❑ Η όξινη βροχή αυξάνει σημαντικά την ταχύτητα διάβρωσης των ανθρακικών ορυκτών.



Σχηματισμός όξινης βροχής

Η όξινη βροχή σχηματίζεται με πολύπλοκες φυσικοχημικές διεργασίες μετατροπής των SO_2 και NO_x σε H_2SO_4 και HNO_3

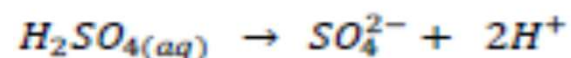
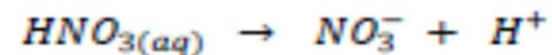
Το ποσοστό μετατροπής των SO_2 και NO_x σε H_2SO_4 και HNO_3 εξαρτάται από τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες (άνεμοι, θερμοκρασία, ηλιοφάνεια, κ.ά.)



Χημική σύσταση της όξινης βροχής

Η όξινη βροχή είναι μίγμα οξέων και αλάτων

- ✓ Περιέχει κυρίως ισχυρά οξέα H_2SO_4 και HNO_3
- ✓ Κύρια ανιόντα είναι τα θειικά (SO_4^{2-}) και τα νιτρικά (NO_3^-)
- ✓ Κύρια κατιόντα είναι τα H^+

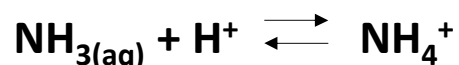


Εξουδετέρωση της όξινης βροχής

Συστατικά της ατμόσφαιρας που μπορούν να εξουδετερώσουν την οξύτητα (δηλ. τα H^+) της βροχής είναι:

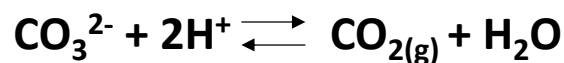
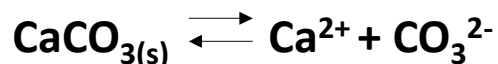
✓ Αέρια αμμωνία (NH_3)

Η NH_3 διαλύεται στη βροχή και αντιδρά με τα H^+ σχηματίζοντας κατιόντα αμμωνίου NH_4^+



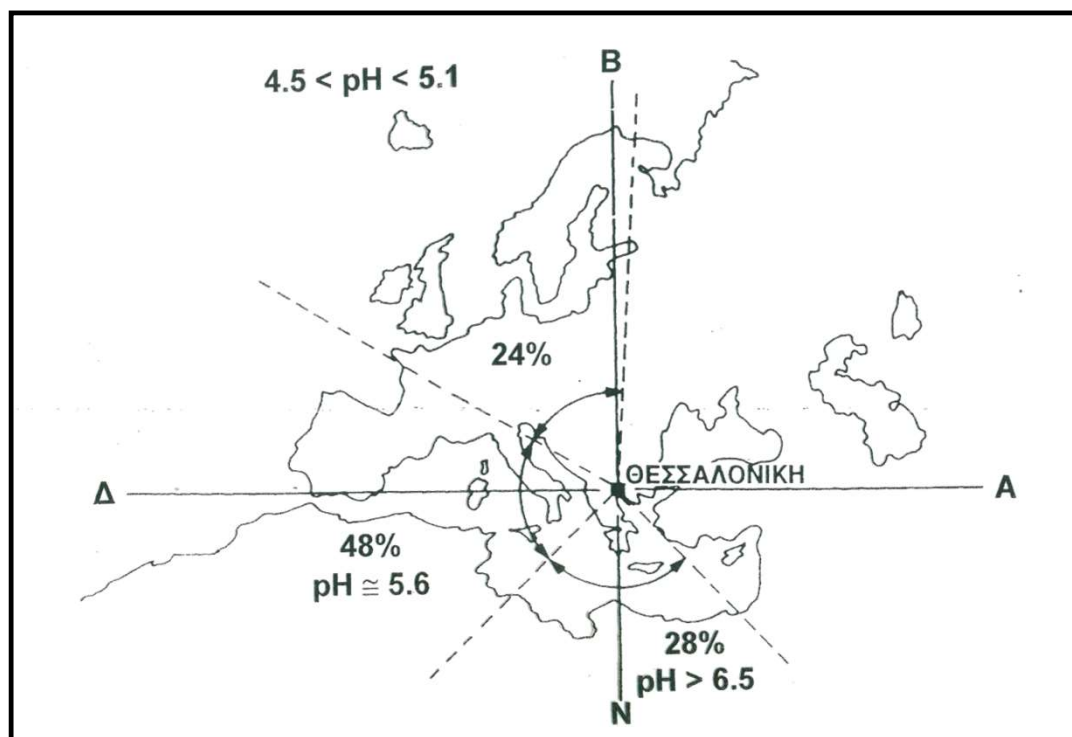
✓ Αιωρούμενη σκόνη ($CaCO_3$)

Ο ρόλος της είναι παρόμοιος με τον ρόλο της διαλυμένης στη βροχή αμμωνίας



Η όξινη βροχή στην Ελλάδα

Η πιθανότητα να δεχτεί μια περιοχή όξινη βροχή εξαρτάται κυρίως από την προέλευση και την τροχιά των αερίων μαζών που προκαλούν τις βροχές.



Προέλευση αερίων μαζών που προκαλούν τις βροχές στη Β. Ελλάδα

Προέλευση αερίων μαζών	pH βροχής
Βόρεια/Βορειοδυτική προέλευση (Κεντρική Ευρώπη)	4.5 - 5.1
Δυτική/Νοτιοδυτική προέλευση (Ισπανία, Ν. Ιταλία, Β. Αφρική)	~5.6
Νότια προέλευση (Αίγυπτος, Λιβύη)	>6.5
Τοπικές βροχές	Πιθανώς όξινες

Επιπτώσεις της όξινης βροχής στα υλικά


- ✓ Διάβρωση δομικών υλικών (απώλεια υλικού και λεπτομερειών)
- ✓ Διάβρωση μετάλλων (απώλεια μάζας)

Γενικά, είναι δύσκολο να γίνει διάκριση ανάμεσα στη διάβρωση που προκαλείται από την όξινη βροχή και αυτήν που προκαλείται από την ξηρή όξινη απόθεση.

Και τα δύο είδη όξινης απόθεσης επιταχύνουν σημαντικά τον ρυθμό διάβρωσης υλικών όπως ο ασβεστόλιθος, το μάρμαρο, ο ψαμμίτης.

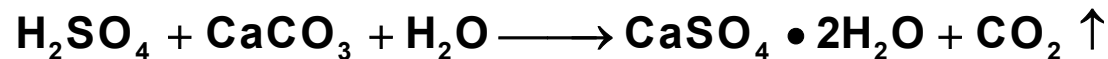
Διάβρωση δομικών υλικών από όξινες αποθέσεις

Λόγω της σύνθεσής τους, μερικά δομικά υλικά είναι πιο πιθανό να διαβρωθούν από τις όξινες αποθέσεις σε σχέση με άλλα:

- 
- ✓ Ο **ασβεστόλιθος** και το **μάρμαρο** αποτελούνται κυρίως από το ορυκτό ασβεστίτη (ανθρακικό ασβέστιο), το οποίο διαλύεται εύκολα σε ασθενές οξύ.
 - ✓ Ο **ψαμμίτης** αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου και έτσι θεωρείται επίσης ανθεκτικό στα οξέα υλικό. Ωστόσο, ορισμένοι ψαμμίτες είναι λιγότερο ανθεκτικοί, επειδή περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο.
 - ✓ Ο **γρανίτης** αποτελείται κυρίως από πυριτικά ορυκτά, όπως άστριο και χαλαζία, τα οποία είναι ανθεκτικά σε όξινο περιβάλλον.

Διάβρωση μαρμάρου 1: Γυψοποίηση (θείωση)

- Ένα από τα πιο συχνά προβλήματα διάβρωσης του μαρμάρου είναι η γυψοποίηση, δηλ. η μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε θειικό ασβέστιο (γύψο).
- Προκαλείται από μια σειρά χημικών αντιδράσεων μεταξύ των όξινων ατμοσφαιρικών ρύπων (αέριων και σωματιδιακών) που αποτίθενται στις επιφάνειες των δομικών υλικών και της επιφάνειας, με αποτέλεσμα, εκτός των άλλων προϊόντων διάβρωσης, να δημιουργείται ένυδρο θειικό ασβέστιο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



- Ο γύψος είναι περισσότερο ευδιάλυτος, εύθραυστος και ογκώδης σε σχέση με το μάρμαρο με αποτέλεσμα η επιφάνεια των αναγλύφων να απομειώνεται δραστικά (μέχρι και 10 μm /χρόνο).
- Επιπλέον, η μεγάλη διαλυτότητα του θειικού ασβεστίου σε σχέση με το ανθρακικό ασβέστιο έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μακρόστενων κρυστάλλων γύψου, οι οποίοι επιτρέπουν τη διείσδυση του νερού μέσα στην πέτρα.
- **Η γυψοποίηση συμβαίνει μόνο σε μάρμαρα και ασβεστολιθικά υλικά, ενώ δεν παρατηρείται σε άλλα φυσικά υλικά.**

Γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



Ανθρακίτης (CaCO_3)



Γυψοποίηση του μαρμάρου της Αψίδας του Γαλερίου

Ταχύτητα της γυψοποίησης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της γυψοποίησης στα διάφορα τμήματα των μαρμάρινων μνημείων περιλαμβάνουν:

- ✓ το πορώδες του μαρμάρου (οι μεγάλοι κόκκοι αυξάνουν την ταχύτητα γυψοποίησης)
- ✓ την ποσότητα της σκόνης που επικάθεται
- ✓ την κλίση της μαρμάρινης επιφάνειας
- ✓ την έκθεση της μαρμάρινης επιφάνειας στη βροχή

Μία σημαντική διαφορά μεταξύ των σημείων που είναι εκτεθειμένα στη βροχή και σε αυτά που δεν είναι εκτεθειμένα είναι ότι:

- ✓ Στα σημεία που είναι εκτεθειμένα στη βροχή, εξαλείφονται οριστικά οι λεπτομέρειες, τα ανάγλυφα των αγαλμάτων και των γλυπτών διακόσμων.
- ✓ Στα σημεία που είναι προστατευμένα από τη βροχή, αν το πάχος της γύψου δεν είναι πολύ μεγάλο, οι λεπτομέρειες διασώζονται στην επιφάνειά τους και έτσι η συντήρηση καθίσταται δυνατή.

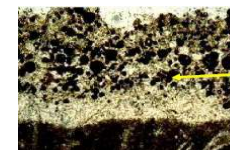
Σκεπασμένο
σημείο



Μη σκεπασμένο
σημείο

Σχηματισμός κρούστας

- ❑ Η γύψος που σχηματίζεται με την γυψοποίηση παίρνει τη μορφή κρυστάλλων και δημιουργεί ένα ασυνεχές στρώμα κρούστας ανάμεσα στους πόρους του ασβεστόλιθου. Αυτός ο τύπος διάβρωσης είναι γνωστός ως **“λευκή κρούστα”** και, συνήθως, είναι δύσκολο να διακριθεί με μια πρώτη ματιά.
- ❑ Αντίθετα, σε προστατευμένα από τη βροχή μέρη, δημιουργείται ο πλέον διαδεδομένος τύπος κρούστας, η **“μαύρη κρούστα”**. Σε αυτήν την περίπτωση, η γύψος παραμένει (συσσωρεύεται) στην επιφάνεια, η γυψοποίηση εισχωρεί σε μεγαλύτερα βάθη, ενώ, ταυτόχρονα, στην επιφανειακή κρούστα εγκλωβίζονται ατμοσφαιρικά σωματίδια, τα οποία λόγω της αιθάλης που περιέχουν προκαλούν το χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα των διαβρωμένων αυτών σημείων.
- ❑ Η μαύρη κρούστα δεν αποτελεί ένα προστατευτικό στρώμα του υλικού. Συχνά, η επιφάνεια κάτω από την κρούστα εμφανίζει ανακρυσταλλώσεις σε βάθος μερικών χιλιοστών.
- ❑ Επιπλέον, η διαδικασία της φθοράς μπορεί να συνεχιστεί από τα εγκλωβισμένα στο εσωτερικό του υλικού σωματίδια, οπότε η κρούστα υγραίνεται και αποσπάται από την επιφάνεια (χαλαρές αποθέσεις) κυρίως εξαιτίας της διείδυσης του νερού και της πίεσης των ανακρυσταλλώσεων.



Εγκλωβισμένα
σωματίδια
αιθάλης

Λεπτές μαύρες επιφανειακές στοιβάδες ή μαύρες κρούστες γύψου παρατηρούνται σε πολλά κτίρια και αγάλματα σε όλον τον κόσμο.



Λευκή & μαύρη κρούστα

Λευκή κρούστα	Μαύρη κρούστα
Ανακρυσταλλωμένος ασβεστίτης και επιμήκεις κρύσταλλοι γύψου	<ul style="list-style-type: none">• Κρύσταλλοι γύψου ανάμεσα σε πιο μικροκρυσταλλικό ασβεστίτη και εκλωβισμένα μικροσωματίδια αιθάλης
Λόγω της συνεχούς απόπλυσης, προκαλείται πλήρης εξάλειψη των αρχιτεκτονικών λεπτομερειών και απώλεια του σώματος του λίθου	<ul style="list-style-type: none">• Η γύψος παραμένει στην επιφάνεια• Η γυψοποίηση εισχωρεί σε βάθος• Διατηρούνται οι λεπτομέρειες• Επιδέχεται συντήρησης
Συχνά μη ορατή με γυμνό μάτι	Εύκολα διακριτή με γυμνό μάτι

Ο ρόλος των σωματιδιακών επικαθήσεων

Σωματιδιακές επικαθήσεις: Η σκόνη που αποτίθεται σε διάφορες επιφάνειες και αποτελείται από μικρά, ξηρά και στερεά σωματίδια με διάμετρο από 1 έως 100 μm, τα οποία επικάθονται με τη βαρύτητα [WHO, 1999]

Οι σωματιδιακές επικαθήσεις περιέχουν:

- ✓ οξείδια (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO)
- ✓ ανθρακικά άλατα
- ✓ αιθάλη
- ✓ μέταλλα (Fe , Mn , V),
- ✓ υδατοδιαλυτά ανόργανα και οργανικά άλατα (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , οξικά, φορμικά, οξαλικά)
- ✓ οργανική ύλη (προϊόντα ανθρωπογενών & βιολογικών διεργασιών)

- ✓ Τα μέταλλα και τα μεταλλικά οξείδια δρουν ως καταλύτες στη μετατροπή του SO_2 σε H_2SO_4 παρουσία υγρασίας, καθώς και στην αντίδραση γυψοποίησης.
- ✓ Τα ανθρακούχα σωματίδια από πηγές καύσης (αιθάλη) και τα μεταλλικά οξείδια προκαλούν αμαύρωση των επιφανειών εξαιτίας του σκούρου γκρι-μαύρου χρώματός τους.
- ✓ Τα σωματίδια οδηγούν σε σχηματισμό σκληρής μαύρης κρούστας που καθιστά την επιφάνεια πιο εύθραυστη. Έτσι, η μαύρη κρούστα αποκολλάται μαζί με την πέτρα από την επιφάνεια του μνημείου.

Διάβρωση μαρμάρου 2: Ζαχαροποίηση (sugaring)

- Ένα άλλο πρόβλημα που παρατηρείται στο μάρμαρο είναι η **ζαχαροποίηση** (sugaring).
- Τυπικά, η ζαχαροποίηση προκαλείται από τη διάλυση του συνδετικού υλικού του μαρμάρου λόγω της εισχώρησης όξινου νερού (**όξινη βροχή**).
- Με τη ζαχαροποίηση, η επιφάνεια αποκτά κοκκώδη κρυσταλλική εμφάνιση ή μερικές φορές εμφάνιση λεπτής πούδρας. Οι κρύσταλλοι του μαρμάρου χάνουν τη συνοχή τους και αποκολλώνται και πέφτουν.
- Η ζαχαροποίηση εμφανίζεται σε επιφάνειες άμεσα εκτεθειμένες στη βροχή. Ενώ ο κύριος ένοχος είναι το όξινο νερό, μία άλλη αιτία είναι η παρουσία αλάτων που αποτίθενται ανάμεσα στους κρυστάλλους προκαλώντας περεταίρω φθορά.
- Σημαντική αιτία είναι και η θερμική υστέρηση, που προκαλεί αλλαγές του όγκου του μαρμάρου κατά τη θέρμανση και την ψύξη. Οι κόκκοι μετακινούνται ανομοιόμορφα και η αποσυσσωμάτωσή τους αυξάνει τη διείσδυση του νερού και, τελικά, τη ζαχαροποίηση.
- Ο βαθμός ζαχαροποίησης μπορεί να κυμαίνεται από τη δημιουργία μίας εύθρυπτης επιφάνειας μέχρι την πλήρη διάλυση του μαρμάρου.



Προστασία των μνημείων από την όξινη βροχή

- ✓ Μείωση των εκπομπών SO_2 & NO_x
- ✓ Κάλυψη των μνημείων με αδιάβροχο κάλυμμα ή κερί)



Μπρούτζινο άγαλμα στην Πανεπιστημιούπολη του Harvard καλυμμένο με αδιάβροχο κάλυμμα για προστασία έναντι της διάβρωσης που προκαλεί η όξινη βροχή και το όξινο χιόνι.



Μπρούτζινο Άγαλμα του Οδυσσέα Σίμσον Γκραντ, 18ου πρόεδρου των ΗΠΑ. Στο άγαλμα εφαρμόζεται τουλάχιστον μία φορά το χρόνο κερί για την προστασία του μετάλλου από την όξινη βροχή και τη διατήρησή του.