ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Χαρακτηρισμός των κονιαμάτων των Προπυλαίων της Ακρόπολης

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΓΚΟΥΖΟΥΝΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ

Επιβλέπων : Μπακόλας Αστέριος
Επ. Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2015

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Χαρακτηρισμός των κονιαμάτων των Προπυλαίων της Ακρόπολης

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΓΚΟΥΖΟΥΝΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ

Επιβλέπων : Μπακόλας Αστέριος
Επ. Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

κ. Α. Μπακόλας	κα. Α. Μοροπούλου	κ. Κ. Κορδάτος
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.	Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.
.....	.....	.....

Αθήνα, Μάρτιος 2015

.....

ΓΚΟΥΖΟΥΝΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗ

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

© 2015 – All rights reserved

Στους γονείς μου

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές και ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον κύριο Α. Μπακόλα, επίκουρο καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και τις γνώσεις που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω από καρδιάς τη διδάκτορα Μ. Καρόγλου για την ενθάρρυνση, την ηθική και επιστημονική υποστήριξη, τις πολύτιμες συμβουλές και για την ουσιαστική καθοδήγηση σε όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της εργασίας.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω τον κύριο Τ. Τανούλα, Δρ. Αρχιτέκτονα Μηχανικό, για τις ανεκτίμητες πληροφορίες σχετικά με την ιστορία και την αρχιτεκτονική των Προπυλαίων, τις κυρίες Κ. Φρατζικινάκη, συντηρήτρια, και Ε. Αγγελακοπούλου, Δρ. Χημικό Μηχανικό και προϊσταμένη του τεχνικού γραφείου και εργαστηρίου συντήρησης της επιφάνειας της Υ.Σ.Μ.Α (Υπηρεσία Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης), για την συμβολή τους και την βοήθεια που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, καθώς και την κυρία Β. Ελευθερίου, Αρχιτέκτονα Μηχανικό και διευθύντρια της Υ.Σ.Μ.Α για την συνεργασία.

Θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της σχολής Ναυπηγών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και ιδιαίτερα την κυρία Δ. Τσιούρβα, Χημικό Μηχανικό, για τη συνεργασία κατά τη διάρκεια διεξαγωγής μέρους των πειραμάτων στο εργαστήριο τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αντώνη Νικολαΐδη για την τεχνική υποστήριξη και την συνεχή ενθάρρυνση, και φυσικά την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την αμέριστη συμπαράσταση, την αγάπη και την ηθική υποστήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και ο χαρακτηρισμός ιστορικών κονιαμάτων από τα Προπύλαια της Ακρόπολης των Αθηνών. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε, κατόπιν υποδείξεως από την Υ.Σ.Μ.Α (Υπηρεσία Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης), στη Νότια Πτέρυγα και στην περιοχή της Ιουστινιάνειας δεξαμενής, που βρίσκεται στη Βόρεια Πτέρυγα των Προπυλαίων, και αφορούσε δείγματα διαφορετικών ιστορικών περιόδων.

Τα δείγματα εξετάστηκαν με διάφορες μεθόδους, όπως η Κοκκομετρική Ανάλυση, η Διαφορική Θερμική και Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (DTA-TG), η Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD), η Πορομετρία Υδραργύρου (MIP) και η Οπτική Μικροσκοπία (Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM) και Στερεομικροσκόπιο), με στόχο τον προσδιορισμό των μορφολογικών, χημικών και ορυκτολογικών χαρακτηριστικών και των χαρακτηριστικών μικροδομής των κονιαμάτων.

Από την μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι τα κονιάματα της Νότιας Πτέρυγας μπορούν να χαρακτηριστούν ως ασβεστοκονιάματα της μεσαιωνικής περιόδου (Φραγκοκρατίας), τσιμεντοκονιάματα από τις επεμβάσεις των Α. Ορλάνδου και Ε. Στίκα, καθώς και υδρασβέστου με προσθήκη τσιμέντου, πιθανότατα από επεμβάσεις στο πρώτο μισό του περασμένου αιώνα. Επίσης, το επίχρισμα από την περιοχή της μεγάλης δεξαμενής μπορεί να χαρακτηριστεί ως υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης (θραυσμένου κεραμικού) και προκύπτει ότι ήταν το κατώτερο υπόστρωμα της δεξαμενής, η οποία κατασκευάστηκε πιθανότατα πριν τη Φράγκικη περίοδο. Τα επιχρίσματα από την περιοχή της Ιουστινιάνειας δεξαμενής μπορούν να χαρακτηριστούν ως υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης (θραυσμένου κεραμικού) και εφαρμόστηκαν πιθανότατα κατά την ανέγερση της δεξαμενής, εκτός από τα επιχρίσματα στην είσοδό της που φαίνεται να εφαρμόστηκαν σε μεταγενέστερες επεμβάσεις.

Συμπερασματικά, για τα δείγματα κονιαμάτων που ελήφθησαν από τις διάφορες θέσεις στα Προπύλαια, βρέθηκε ότι εφαρμόστηκαν σε διαφορετικές κατασκευαστικές χρονολογικές περιόδους, με τη χρήση διαφορετικής τεχνολογίας παρασκευής.

Λέξεις κλειδιά: Ιστορικά κονιάματα, Προπύλαια, θερμική ανάλυση, μικροδομή, ασβέστης, τεχνητη ποζολάνη

Abstract

Main aim of this thesis is the examination and characterization of historic mortar samples from the Propylaea of the Athenian Acropolis. Sampling of mortars was performed under the guidance of Y.S.M.A (Acropolis Restoration Service). Samples considering different historic periods were taken from the South Wing and the area of the Justinian cistern located in the North Wing.

The samples were examined with the use of various analytical methods, such as Grain Size Distribution Analysis, Differential Thermal and Thermogravimetric Analysis (DTA-TG), X-ray Diffraction (XRD), Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) and Optical Microscopy (Fiber Optic Microscope, Stereomicroscope), with the aim of determining the morphological, chemical, mineralogical and microstructural characteristics of the mortars.

According to the results, the mortars from the South Wing can be characterized as lime mortars from medieval period (Francocracy), cement mortars from the interventions of A. Orlando and E. Stika and lime mortars with the addition of cement, probably from interventions dating in the first half of the 20th century. Moreover, the plaster of the great cistern can be characterized as lime-artificial pozzolana mortar (crushed brick) and it was possibly used as the lower substrate of the cistern, which was built before the Frankish period. The plasters from the area of the Justinian cistern can be characterized as lime-artificial pozzolana mortar (crushed brick), and were possibly applied during the construction of the cistern. The plasters from the entrance of the cistern, however, seem to have been applied in later interventions.

In conclusion, the investigated mortar samples taken from different positions of the Propylaea belong to different construction time periods, with the use of different manufacture technology.

Keywords: Historic mortars, Propylaea, thermal analysis, microstructury, lime, artificial pozzolana

Πίνακας περιεχομένων

I. **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ** **5**

I.1 Γενικό θεωρητικό 5

I.1.1 *Ιστορική επισκόπηση Τεχνολογίας Κονιαμάτων* *5*

I.1.2 *Κονίες* *7*

I.1.2.1 Γενικά 7

I.1.2.2 Κονίες 9

I.1.2.2.1 Γύψος 9

I.1.2.2.2 Άσβεστος 10

I.1.2.2.2.1 Γενικά 10

I.1.2.2.2.2 Πρώτη ύλη για την παραγωγή ασβέστου 10

I.1.2.2.2.3 Τεχνολογία έσβεσης- Παραγωγή υδρασβέστου 10

I.1.2.2.2.4 Μορφή παραγόμενου ασβέστη 11

I.1.2.2.2.5 Σκλήρυνση της Υδρασβέστου 12

I.1.2.2.3 Υδραυλική Άσβεστος 13

I.1.2.2.3.1 Γενικά 13

I.1.2.2.3.2 Τεχνολογία όπτησης μαργαϊκών ασβεστόλιθων 13

I.1.2.2.3.3 Σβέση Υδραυλικής Ασβέστου 14

I.1.2.2.3.4 Πήξη και Σκλήρυνση 15

I.1.2.2.4 Τσιμέντο 16

I.1.2.2.4.1 Γενικά 16

I.1.2.2.4.2 Παρασκευή Τσιμέντου 16

I.1.2.2.4.3 Αντίδραση Τσιμέντου με το νερό 16

I.1.2.2.4.4 Είδη κονιαμάτων με βάση το τσιμέντο 17

I.1.3 *Αδρανή* *18*

I.1.3.1 Γενικά 18

I.1.3.2 Αδρανή στα κονιάματα 19

I.1.3.3 Έλεγχος αδρανών 20

I.1.4 *Πρόσθετα* *21*

I.1.4.1 Γενικά 21

I.1.4.2 Ποζολάνες 21

I.1.4.2.1 Φυσικές ποζολάνες 22
I.1.4.2.2 Τεχνητές ποζολάνες 22
I.1.4.3 Οργανικά Πρόσθετα 23
I.1.5 *Φθορά Ιστορικών Κονιαμάτων 26*
I.1.5.1 Μηχανικές Δράσεις 26
I.1.5.1.1 Εξωτερικής προέλευσης 26
I.1.5.1.2 Εσωτερικής προέλευσης 27
I.1.5.2 Χημικές Δράσεις 27
I.1.5.2.1 Φθορά Ασβεστιτικών Κονιαμάτων 27
I.1.5.2.2 Φθορά Υδραυλικών Κονιαμάτων 28
I.1.5.3 Βιολογικές Δράσεις 30
I.1.6 *Χαρακτηρισμός Ιστορικών Κονιαμάτων 31*
I.1.6.1 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Κονιαμάτων 31
I.1.6.1.1 Πετρογραφική, Ορυκτολογική Μελέτη 31
I.1.6.1.2 Φυσικές Μέθοδοι 31
I.1.6.1.3 Μέθοδοι Ανάλυσης Χημικής Σύστασης 31
I.1.6.1.4 Μελέτη Μικροδομής 32
I.1.6.1.5 Δοκιμές Μηχανικών Αντοχών 32
I.1.6.2 Κατάταξη Ιστορικών Κονιαμάτων ανάλογα με την Τεχνολογία Παραγωγής 32
I.2 Ειδικό θεωρητικό 35
I.2.1 *Οικοδομική Ιστορία των Προπυλαίων 35*
I.2.1.1 Τα Προπύλαια κατά την αρχαιότητα 35
I.2.1.1.1 Τα Προπύλαια του Μνησικλή 36
I.2.1.1.1.1 Το κεντρικό κτίριο των Προπυλαίων. 36
I.2.1.1.1.2 Η νότια πτέρυγα των Προπυλαίων. 38
I.2.1.1.2 Τα Προπύλαια ως το τέλος της αρχαιότητας 39
I.2.1.2 Τα Προπύλαια κατά τον Μεσαίωνα 41
I.2.1.3 Τα Προπύλαια κατά τους νεότερους χρόνους 42
I.2.2 *Περιγραφή της υπάρχουσας κατάστασης των Προπυλαίων 45*
I.2.2.1 Κεντρικό Τμήμα Προπυλαίων 45
I.2.2.1.1 Νότια πλευρά Νότιου Τοίχου 46
I.2.2.1.2 Η βόρεια πλευρά του βόρειου τοίχου 48
I.2.2.2 Νότια Πτέρυγα Προπυλαίων 48
I.2.2.2.1 Η Στοά της Νότιας Πτέρυγας 49

I.2.2.3 Βόρεια Πτέρυγα- Ιουστινιάνεια Δεξαμενή 51

I.2.3 *Επεμβάσεις Συντήρησης- Αποκατάστασης* *53*

II. **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ** **59**

II.1 Εισαγωγή 59

II.2 Κοκκομετρικός προσδιορισμός και αναλογία κονίας/αδρανών 60

II.3 Οπτική Μικροσκοπία 62

II.3.1 *Μικροσκοπία Οπτικών Ινών* *62*

II.3.2 *Στερεομικροσκοπία* *64*

II.3.2.1 Εγκιβωτισμός 65

II.3.2.2 Λείανση 65

II.4 Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών των κονιαμάτων – Θερμική Ανάλυση 67

II.4.1 *Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)* *67*

II.4.2 *Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Θερμοζυγός-TG)* *68*

II.5 Προσδιορισμός ορυκτολογικών ενώσεων - Περίθλαση ακτίνων X (XRD) 70

II.6 Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών μικροδομής - Πορομετρία Υδραργύρου 71

III. **ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ** **73**

III.1 Κωδικοποίηση Δειγμάτων – Περιγραφή- Θέσεις Δειγματοληψίας 73

III.2 Φωτογραφική απεικόνιση Δειγμάτων 88

IV. **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ** **91**

IV.1 Κοκκομετρική Ανάλυση 91

IV.2 Οπτική Μικροσκοπία 103

IV.2.1 *Μικροσκοπία Οπτικών Ινών* *103*

IV.2.2 *Στερεομικροσκοπία* *117*

IV.3 Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών των κονιαμάτων – Θερμική Ανάλυση (DTA-TG) 127

IV.4 Προσδιορισμός των ορυκτολογικών ενώσεων - Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) 147

IV.5 Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών μικροδομής - Πορομετρία Υδραργύρου 160

V. **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ 173**

VI. **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 177**

I. *ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ*

I.1 *Γενικό θεωρητικό*

I.1.1 *Ιστορική επισκόπηση Τεχνολογίας Κονιαμάτων*

Ο όρος κονίαμα αναφέρεται σε ένα σύνθετο δομικό υλικό που αποτελεί μείγμα συνδετικής κονίας, με ή χωρίς την παρουσία αδρανών και προσθέτων, και νερού. Οι 3 κύριες χρήσεις του είναι η σύνδεση δομικών υλικών και η πλήρωση κενών (κονιάματα αρμών), η επένδυση στοιχείων σε κατασκευές για λόγους όπως μόνωση, προφύλαξη και αισθητική (επιχρίσματα), και η χρήση του ως υπόστρωμα σε δάπεδα, μωσαϊκά, ψηφιδωτά και τοιχογραφίες (κονιάματα υποστρωμάτων) [1,2].

Η ανάγκη για επιβίωση ήταν αυτή που ωθούσε πάντα τον άνθρωπο στις μεγαλύτερες ανακαλύψεις, έτσι η ανάγκη για στέγαση ήταν που τον οδήγησε από τη Νεολιθική περίοδο (9000-8000 π.Χ.) στην εκμετάλλευση πρώτων υλών για την παραγωγή κονιαμάτων.

Το αρχαιότερο κονίαμα που χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή και συνεχίζει να χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα είναι το πηλοκονίαμα. Από το 3000 π.Χ. τουλάχιστον, άρχισαν να εφαρμόζονται τα ασβεστοκονιάματα για τη σύνδεση οπτόπλινθων, ενώ η χρήση τους συνεχίστηκε για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα.

Μισό αιώνα αργότερα, ενώ ήδη έχει αρχίσει η αντικατάσταση των ασφαλτικών κονιαμάτων, πραγματοποιείται στην Μεσοποταμία η όπτηση ασβεστόλιθων για την παραγωγή ασβέστη.

Η τεχνογνωσία των κονιαμάτων μεταφέρεται από την Μέση Ανατολή στους νεότερους πολιτισμούς, όπως Ελλήνων και Ρωμαίων. Η θέση της Ελλάδας θα διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη διάδοση της χρήσης των κονιαμάτων για κατασκευαστικούς σκοπούς. Κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο εμφανίζονται νέες δομές και οι τεχνίτες ενδιαφέρονται για τις ιδιότητες των υλικών και για τη σωστή εφαρμογή τους σε συνδυασμό με τη λειτουργία τους στη δομή. Η μεγάλη ποικιλία των υλικών

δόμησης, κατά την περίοδο αυτή, οφείλεται στην έκταση της αυτοκρατορίας και στο μεγάλο χρονικό διάστημα ζωής της. Γινόταν χρήση λίθων, πλίνθων και κονιαμάτων, που δεν χρησιμοποιούνταν πλέον μόνο για επίχριση, αλλά και ως συνδετικά υλικά. Τα κονιάματα είχαν βάση την άσβεστο με άμμο ή/και θηραϊκή γη. Αργότερα, η προσθήκη κεραμάλευρου επέφερε πολύ καλά αποτελέσματα και το ισχυρό αυτό μείγμα συνέχισε να εφαρμόζεται στην παλαιοχριστιανική και την βυζαντινή περίοδο. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι από τις πρώτες αξιόλογες προσπάθειες συλλογής, οργάνωσης και καταγραφής σε εγχειρίδιο όλων των οικοδομικών τεχνικών, καθώς και εμπειρικών τεχνικών γνώσεων, ήταν αυτή που έγινε από το Λατίνο μηχανικό Βιτρούβιο με σκοπό την πληροφόρηση των σύγχρονων του τεχνιτών. Το έργο του για την αρχιτεκτονική, 'De Architectura', λειτούργησε ως πρότυπο για τους συγγραφείς αρχιτεκτονικών πραγματειών της Αναγέννησης.

Ο Μεσαίωνας αποτελεί περίοδο ύφεσης στην εξέλιξη της τεχνολογίας των κονιαμάτων, μιας και η γενική στασιμότητα οδήγησε στην υποβάθμιση της ποιότητας των εν λόγω κονιαμάτων εξαιτίας της χρήσης χαμηλής ποιότητας πρώτων υλών. Δεν ακολούθησε καμία σημαντική εξέλιξη μέχρι να φτάσουμε στον 19^{ο} αιώνα, όπου ξεκίνησε η παραγωγή του τσιμέντου Portland, το οποίο σχημάτιζε με άσβεστο, άμμο, κονιοποιημένα αδρανή και νερό, ένα πολύ ισχυρό κονίαμα με μεγάλες μηχανικές αντοχές. Το τσιμέντο Portland αντικατέστησε τα παραδοσιακά κονιάματα και αποτελεί μέχρι σήμερα το κύριο συστατικό της οικοδομικής βιομηχανίας [3, 4, 5, 6].

I.1.2 *Κονίες*

I.1.2.1 *Γενικά*

Ως *κονίες* ορίζουμε τα υλικά που βρίσκονται σε μορφή σκόνης και κατά την ανάμιξη τους με το νερό, σχηματίζουν μια πολτώδη ουσία, η οποία βαθμιαία πήζει και σκληραίνει. Οι κονίες χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με τις συνθήκες που επηρεάζουν την πήξη και σκλήρυνση τους, τις αερικές και τις υδραυλικές.

Αερικές είναι οι κονίες, οι οποίες πήζουν και σκληρύνονται στον ατμοσφαιρικό αέρα αποδίδοντας νερό και συντηρούνται μόνο στο περιβάλλον του. Είναι υδατοδιαλυτές, δηλαδή διαλύονται στο νερό ή ακόμα και σε περιβάλλον με αυξημένη υγρασία. Αερικές κονίες είναι ο γύψος και η αερική άσβεστος.

Υδραυλικές είναι οι κονίες, οι οποίες πήζουν και σκληραίνουν τόσο στον αέρα, όσο και μέσα στο νερό ή σε υγρό περιβάλλον. Δεν διαλύονται στο νερό, διαφέρουν όμως μεταξύ τους ως προς την πήξη και τη σκλήρυνση. Για παράδειγμα, η υδραυλική άσβεστος πήζει και σκληραίνει αρχικά στον αέρα, μετά όμως από ορισμένο χρονικό διάστημα είναι δυνατόν να διατηρηθεί στο νερό, όπου και συνεχίζεται η σκλήρυνση, ενώ το τσιμέντο μετά την ανάμιξή του με νερό πήζει και σκληραίνει και στον αέρα και στο νερό. Η ιδιότητα των υδραυλικών κονιών να πήζουν και να σκληραίνουν μέσα στο νερό, όταν είναι με τη μορφή λεπτών κόκκων και αναμιγνύονται με νερό, ονομάζεται υδραυλικότητα. Στις υδραυλικές κονίες ανήκουν η υδραυλική άσβεστος και το τσιμέντο.

Κονιάματα είναι μείγματα μίας ή περισσοτέρων συνδετικών υλών (κονιών), νερού, λεπτόκοκκων αδρανών (<4mm) και ενδεχομένως ειδικών προσθέτων, τα οποία έχουν αξιόλογη ρευστότητα και πλαστικότητα όταν είναι νωπά, αποκτούν δε μετά την πήξη και σκλήρυνση της συνδετικής ύλης, μηχανική αντοχή και άλλες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες του νωπού και του σκληρυμένου κονιάματος εξαρτώνται από το είδος και τις αναλογίες των πρώτων υλών, από τον τρόπο ανάμιξης και μορφοποίησης και από τις συνθήκες που επικρατούν και εφαρμόζονται κατά την διάρκεια της σκλήρυνσης [7].

Τα κονιάματα μπορούν να διαχωριστούν κατά διάφορους τρόπους όπως :

- Ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης που εξαρτάται από το είδος της κονίας, σε **υδραυλικά** και **αερικά**.
- Ανάλογα με το φαινόμενο βάρος τους σε **ελαφριά** (<1500Kg/m^3) και **βαριά** (>1500Kg/m^3).
- Ανάλογα με το είδος της κονίας ή των αδρανών σε:
    - **Τσιμεντοκονιάματα,** με συνδετική ύλη το τσιμέντο
    - **Ασβεστοκονιάματα,** με συνδετική ύλη τον πολτό άσβεστου ή την κονιοποιημένη υδράσβεστο.
    - **Τσιμεντοασβεστοκονιάματα,** ή μικτά κονιάματα με μείγμα τσιμέντου και άσβεστου ως συνδετική ύλη.
    - **Ποζολανικά κονιάματα,** με συνδετική ύλη άσβεστο (με μερική υποκατάσταση με τσιμέντο) και ποζολάνα (φυσική ή τεχνητή).
    - **Μαρμαροκονιάματα,** με κύριο αδρανές τη μαρμαρόσκονη αντί της άμμου και συνδετική ύλη ασβέστη ή τσιμέντο (με ενδεχόμενη μικρή προσθήκη γύψου)
    - **Γυψοκονιάματα,** με κύριο συνδετικό υλικό την γύψο.
- Ανάλογα με την χρήση τους σε κονιάματα δόμησης ή κονιάματα τοιχοποιίας, κονιάματα επιχρισμάτων, ισοπεδωτικά ή κονιάματα εξίσωσης δαπέδων, επισκευαστικά κονιάματα και συγκολλητικά, όπου υπάγονται οι διάφορες κόλλες. Διάφορες επιμέρους κατηγορίες, όπως θερμομονωτικά, ηχομονωτικά, πυράντοχα κλπ, είναι υποπεριπτώσεις των παραπάνω γενικών κατατάξεων.

I.1.2.2 *Κονίες*

I.1.2.2.1 Γύψος

Γύψος ονομάζεται το θειικό ασβέστιο είτε στην άνυδρη ($CaSO_4$), είτε στη διένυδρη μορφή του ($CaS0_4.2H_20$, σεληνίτης), που βρίσκεται στη φύση με τη μορφή ορυκτών. Με την ίδια ονομασία αναφέρεται και ο ημιυδρίτης ($CaS0_4.1/2H_20$), προϊόν της μερικής αφυδάτωσης του σεληνίτη, ο οποίος χρησιμοποιείται εναλλακτικά με τον ανυδρίτη ως συνδετικό υλικό.

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή του συνδετικού υλικού είναι το $CaSO_4{\cdot}2H_2O$. Με θέρμανση στους 128°C, χάνει το ενάμιση μόριο νερού και σχηματίζεται ο ημιυδρίτης κατά την ενδόθερμη αντίδραση:

$$CaSO_4.2H_2O \rightarrow CaSO_4.0.5H_2O + 1.5H_2O \quad \textbf{-19.8Kcal} \qquad \textbf{(1)}$$

Στους 163°C σχηματίζεται ο ανυδρίτης:

$$CaSO_4.0.5H_2O \rightarrow CaSO_4 + 0.5H_2O \quad \textbf{-7.5Kcal} \qquad \textbf{(2)}$$

Αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 300°C, η μορφή α του ανυδρίτη μεταπίπτει στην μορφή β (νεκρή γύψος) με χαρακτηριστικό του τον πολύ χαμηλό ρυθμό ενυδάτωσης.

Στην πήξη και στην σκλήρυνση του ημιυδρίτη δεν συμμετέχει το CO_2 της ατμόσφαιρας επομένως θα μπορούσε να θεωρηθεί ως υδραυλική κονία. Επειδή, όμως, δεν διατηρείται σε υγρό περιβάλλον, κατατάσσεται στις αερικές κονίες [8].

Ο συνηθισμένος χρόνος πήξης είναι 5-60 λεπτά, ενώ ο χρόνος σκλήρυνσης 7-40 λεπτά. Η πήξη και η σκλήρυνση μπορούν να επιταχυνθούν ή να επιβραδυνθούν με τη χρήση πρόσθετων υλικών.

Η αντοχή της γύψου σε εφελκυσμό είναι 10-20 Kg/cm^2 και η αντοχή της σε θλίψη είναι 40-70 Kg/cm^2. Η ποσότητα του προστιθέμενου νερού, ο τρόπος μίξης και η θερμοκρασία επηρεάζουν τις τιμές των αντοχών. Αναμιγνύοντας την κονία με λεπτή άμμο σε ποσοστό μέχρι και 50%, αυξάνουμε τις μηχανικές αντοχές του κονιάματος.

Η γύψος χρησιμοποιείται σε επιχρίσματα, κονιάματα και στην κατασκευή αντικειμένων τα οποία μορφώνονται σε καλούπια (εκμαγεία). Λόγω της

διαλυτότητας της σε νερό χρησιμοποιείται μόνο σε εσωτερικές κατασκευές και όχι σε έργα, τα οποία είναι εκτεθειμένα σε υγρασία και στο νερό της βροχής [9, 10].

I.1.2.2.2 Άσβεστος

I.1.2.2.2.1 Γενικά

Αερική ή καυστική άσβεστος ονομάζεται το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) το οποίο προκύπτει από την όπτηση, δηλαδή τη διάσπαση σε υψηλές θερμοκρασίες, ασβεστολιθικών πετρωμάτων που αποτελούνται σχεδόν από καθαρό ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$) με σύγχρονη αποβολή CO_2 κατά την ενδόθερμη αντίδραση:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO(\text{Άσβεστος}) + CO_2 \quad \textbf{-42 Kcal} \qquad \textbf{(3)}$$

ενώ στη συνέχεια ακολουθεί σβέση της παραγόμενης άσβεστου και παραγωγή της $Ca(OH)_2$, κατά την εξώθερμη αντίδραση :

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2(\text{υδρΑσβεστος}) \quad \textbf{+15,6 Kcal} \qquad \textbf{(4)}$$

I.1.2.2.2.2 Πρώτη ύλη για την παραγωγή ασβέστου

Το ανθρακικό ασβέστιο συναντάται συχνά με την παρουσία του ανθρακικού μαγνησίου ($MgCO_3$) με την μορφή του δολομίτη ($CaMg(CO_3)_2$) και μπορεί επίσης να περιέχει ξένες προσμίξεις σε διάφορα ποσοστά. Όταν το περιεχόμενο ποσοστό του ασβεστολιθικού πετρώματος σε $MgCO_3$ κυμαίνεται μεταξύ 2-5% παράγεται άσβεστος πλούσια σε ασβέστιο, ενώ με ποσοστό μεγαλύτερο του 5% παράγεται μαγνησιακή (δολομιτική) άσβεστος.

I.1.2.2.2.3 Τεχνολογία έσβεσης- Παραγωγή υδρασβέστου

Η ποιότητα του παραγόμενου ασβέστη, ορίζεται με τον δείκτη απόδοσης R. Ο δείκτης αυτός ορίζεται ως εξής:

R = όγκος υδρασβέστου (m^3) / βάρος αρχικού CaO (t) **(5)**

Όταν ο δείκτης απόδοσης είναι πάνω από 2.5, παράγεται παχιά άσβεστος υψηλής ποιότητας. Όταν είναι ανάμεσα σε 1.5 και 2.5, παράγεται ισχνή άσβεστος χαμηλής

ποιότητας, ενώ όταν ο δείκτης απόδοσης είναι χαμηλότερος από 1.5, παράγεται άσβεστος ακατάλληλη για δομική χρήση.

I.1.2.2.2.4 Μορφή παραγόμενου ασβέστη

Ο παραγόμενος ασβέστης, όταν προστίθεται ποσότητα νερού περίπου το 32% κ.β. της ποσότητας του ασβέστη, είναι σε μορφή σκόνης. Με σβέση σε περίσσεια νερού παράγεται σε μορφή πολτού.

Η σκόνη έχει χρώμα υπόλευκο έως λευκό και προσβάλλεται πολύ λίγο από το CO_2 της ατμόσφαιρας, εφόσον δεν υπάρχει ελεύθερο νερό. Σε αντίθεση με τον πολτό όπου η παρουσία MgO αποτελεί δυσμενή παράγοντα για την ταχύτητα φύρανσης (σίτεμα), στην σκόνη η ύπαρξη MgO συντελεί στην αύξηση της μικρότερης, σε σχέση με τον πολτό, πλαστικότητας, λόγω της ικανότητας του MgO να συγκρατεί περισσότερο νερό.

Σε σχέση με τον ασβεστοπολτό, η σκόνη πλεονεκτεί στο ότι δεν χρειάζεται φύρανση και στο γεγονός ότι αποθηκεύεται και μεταφέρεται ευκολότερα και ασφαλέστερα από ότι ο πολτός. Ο προσδιορισμός των αναλογιών των κονιαμάτων είναι πιο εύκολος, όπως και η πρόσμιξη των συστατικών των κονιαμάτων είναι ταχύτερη και πληρέστερη. Τα κονιάματα με σκόνη τέλος, εμφανίζουν μικρότερη συστολή κατά την πήξη [11].

Ο πολτός αντίθετα πλεονεκτεί στο ότι έχει μεγαλύτερη ικανότητα παραλαβής άμμου στα κονιάματα τα οποία, όταν κατασκευάζονται με πολτό, είναι πιο πλαστικά. Τα επιχρίσματα με πολτό έχουν μεγαλύτερη αντοχή, πρόσφυση και συνοχή. Παράλληλα ο πολτός έχει μεγαλύτερη απόδοση (m^3 παραγόμενου ένυδρου προϊόντος ανά t CaO) κατά την σβέση του. Στην υδράσβεστο, τέλος, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα να βρεθούν άσβεστοι, άψητοι και υπερψημένοι κόκκοι, οι οποίοι, προφανώς, θα έχουν δυσμενή επίπτωση στην ανθεκτικότητα των κονιαμάτων.

I.1.2.2.2.5 Σκλήρυνση της Υδρασβέστου

Το υδροξείδιο του ασβεστίου έχει την ιδιότητα να προσροφά εύκολα το CO_2 της ατμόσφαιρας και να μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο, αποβάλλοντας ταυτόχρονα νερό:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad +14 \text{ Kcal} \quad (6)$$

Η κινητική της αντίδρασης είναι αρχικά αργή, αφού οι πόροι είναι γεμάτοι νερό και δεν ευνοείται η διείσδυση του CO_2. Στη συνέχεια όμως, οι πόροι αδειάζουν σταδιακά λόγω της εξάτμισης του νερού και η αντίδραση επιταχύνεται. Όταν οι πόροι έχουν μερικώς πληρωθεί, το φαινόμενο της ενανθράκωσης επιταχύνεται, και αυτός είναι ένας από τους λόγους που χρησιμοποιούνται αδρανή στα ασβεστοκονιάματα. Με την παρουσία τους δημιουργούν πόρους και έτσι είναι εφικτή η διείσδυση του CO_2 στο εσωτερικό τους.

Έτσι, για να ολοκληρωθεί η διαδικασία της σκλήρυνσης, θα πρέπει να έχουμε επαφή όλης της μάζας της κονίας με τον αέρα, δηλαδή με το CO_2, αλλά και να διατηρείται σε σχετικά ξηρό περιβάλλον, ώστε να εξατμίζεται εύκολα το νερό [2].

Η χρήση ασβέστη στην παραγωγή κονιάματος, παρουσιάζει πλεονεκτήματα αφού προκαλεί:

- Αύξηση της ανθεκτικότητας του κονιάματος
- Αύξηση της προσφύσεως του κονιάματος με τα δομικά υλικά της τοιχοποιίας καθώς και των παραγόντων που επηρεάζουν την αντοχή, έκταση και ανθεκτικότητα της προσφύσεως
- Αύξηση της στεγανότητας των τοιχοποιιών
- Αύξηση της εργασιμότητας και της πλαστικότητας
- Εξασφάλιση της ικανότητας για αυτογενή αποκατάσταση των μικρορωγμών
- Μείωση των εξανθημάτων των τοιχοποιιών

I.1.2.2.3 Υδραυλική Άσβεστος

I.1.2.2.3.1 Γενικά

Υδραυλική άσβεστος είναι η άσβεστος που κυρίως συνίστανται από πυριτικά άλατα του ασβεστίου και του αργιλίου καθώς και υδροξείδιο του ασβεστίου. Παράγεται με έψηση, πλουσίων σε αργίλιο, ασβεστόλιθων και στην συνέχεια σβήσιμο και άλεση ή με την ανάμειξη των κατάλληλων υλικών με υδροξείδιο του ασβεστίου. Έχει την ιδιότητα να πήζει και να σκληραίνει, όταν έρχεται σε επαφή με το νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα συμβάλλει θετικά στην διαδικασία της σκλήρυνσης. Διακρίνεται στην υδραυλική και στην φυσική υδραυλική άσβεστο. Δεν παράγονται βιομηχανικά στην Ελλάδα.

I.1.2.2.3.2 Τεχνολογία όπτησης μαργαϊκών ασβεστόλιθων

Η φυσική υδραυλική άσβεστος προέρχεται από έψηση ειδικών μαργαϊκών ασβεστόλιθων που περιέχουν 5-20% άργιλο. Η έψηση γίνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτές του τσιμέντου και συγκεκριμένα από 900-950°C. Η άσβεστος αυτή έχει υδραυλικές ιδιότητες, που οφείλονται στις ενώσεις του ασβεστίου με το πυρίτιο, το αργίλιο και τον σίδηρο, που αποτελούν τους υδραυλικούς παράγοντες της κονίας. Μειονεκτεί όμως σημαντικά, λόγω του μεγάλου ποσοστού του ελεύθερου CaO που περισσεύει. Κατά τη διάρκεια της έψησης το $CaCO_3$ αποσυντίθεται σε CaO και ένα μέρος αυτού αντιδρά με το περιεχόμενο Al_2O_3 και SiO_2, που προέρχονται από την άργιλο, σχηματίζοντας αργιλοπυριτικές ενώσεις του ασβεστίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaO.Al_2O_3 \quad \text{ή} \qquad (7)$$

$$C + A \rightarrow CA \qquad (8)$$

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO.SiO_2 \quad \text{ή} \qquad (9)$$

$$2C + S \rightarrow C_2S \qquad (10)$$

Οι δραστικές ενώσεις που περιέχονται στην υδραυλική άσβεστο είναι το C_2S και το CaO.

Οι υδραυλικές ιδιότητες της ασβέστου οφείλονται στις ενώσεις του ασβεστίου με το πυρίτιο, τον άργιλο και τον σίδηρο. Το ποσοστό του παραγόμενου C_2S και CA εξαρτάται από τις αρχικές συγκεντρώσεις των οξειδίων του πυριτίου και αργιλίου στο πέτρωμα του μαργαϊκού ασβεστόλιθου, το οποίο με την σειρά του αποτελεί ένδειξη της υδραυλικότητας της ασβέστου. Οι άσβεστοι κατατάσσονται με βάση τον δείκτη υδραυλικότητας του Vicat [12]:

Δείκτης υδραυλικότητας $(i) = \frac{Al_2O_3 + SiO_2 + Fe_2O_3}{\square}(CaO + MgO)$ **(11)**

Όσο αυξάνει η τιμή του δείκτη υδραυλικότητας, τόσο πιο υδραυλικός ο χαρακτήρας της ασβέστου:

i=0.00-0.01 , αερική άσβεστος

i=0.10-0.16 , άσβεστος χαμηλής υδραυλικότητας

i=0.16-0.32 , άσβεστο μεσαίας υδραυλικότητας

i=0.31-0.42 , υδραυλική άσβεστος

i=0.42-0.50 , άσβεστος υψηλής υδραυλικότητας

Όταν μια κονία παρουσιάζει δείκτη υδραυλικότητας πάνω από 0.50 θεωρείται τσιμέντο.

I.1.2.2.3.3 Σβέση Υδραυλικής Ασβέστου

Η σβέση αποτελεί ευαίσθητη διεργασία. Υπερβολή στην ποσότητα νερού ή στην διάρκεια της σβέσης μπορεί να οδηγήσει σε πρόωρη σκλήρυνση των υδραυλικών ενώσεων. Αντίθετα, ημιτελής σβέση παράγει ελεύθερο CaO στην μάζα της κονίας, το οποίο δρα ανασταλτικά στην μετέπειτα συμπεριφορά του κονιάματος [13]. Η μέθοδος της σβέσης που ενδείκνυται, είναι η ξηρή μέθοδος, παρέχοντας το απαραίτητο νερό για την σβέση του CaO. Η αντίδραση που εκφράζει την σβέση υδραυλικής ασβέστου και η οποία οδηγεί σε πήξη και σκλήρυνση του μείγματος, χωρίς να έχει προχωρήσει η ενανθράκωση, εκφράζεται σε δυο στάδια:

- Κατά την διάρκεια της ξηρής έσβεσης, το CaO μετατρέπεται σε $Ca(OH)_2$.

  $$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad \textbf{(12)}$$

- Όταν προστεθεί επιπλέον νερό, οι αργιλοπυριτικές ενώσεις ενυδατώνονται, παράγοντας ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (CSH) και ένυδρο πυριτικό αργίλιο

(CAH). Αυτές οι ενώσεις είναι που προκαλούν και την γρήγορη σκλήρυνση του μείγματος κατά την αντίδραση:

$$CS + CA + CAS + H_2O \rightarrow CSH + CAH + CASH + Ca(OH)_2 \quad \textbf{(13)}$$

I.1.2.2.3.4 Πήξη και Σκλήρυνση

Κατά την πήξη και σκλήρυνση της υδραυλικής ασβέστου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις με διαφορετικές κινητικές. Όταν το προϊόν της σβέσης έρθει σε επαφή με το CO_2 της ατμόσφαιρας, τότε το $Ca(OH)_2$ ενανθρακώνεται και σκληραίνει με ιδιαίτερα αργή κινητική, η οποία μπορεί να διαρκέσει και χρόνια, ενώ η δεύτερη αντίδραση είναι σχετικά γρήγορη. Το φαινόμενο εκφράζεται με τις εξής αντιδράσεις [14]:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O \quad \textbf{(14)}$$

$$CS + CA + CAS \rightarrow CSH + CAH + CASH \quad \textbf{(15)}$$

Η κατάταξη για τις υδραυλικές ασβέστους, φυσικές και τεχνητές, γίνεται σύμφωνα με την αντοχή σε θλίψη που αποκτούν σε 28 μέρες. Υπάρχει η φυσική υδραυλική άσβεστος (NHL2, NHL3.5, NHL5) και η τεχνητή υδραυλική άσβεστος (HL2, HL3.5, HL5) όπου οι δείκτες 2, 3.5, 5 αναφέρονται στην ελάχιστη τιμή της θλιπτικής αντοχής που μπορεί να προσλάβει μέσα σε 28 μέρες μια υδραυλική άσβεστος αυτών των κατηγοριών σύμφωνα με το πρότυπο EN 459-1:2010.

Η υδραυλική άσβεστος μαζί με άμμο δίνει κονιάματα, τα οποία έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τα κονιάματα της αερικής ασβέστου, υστερούν όμως ως προς τα άλλα υδραυλικά κονιάματα, επειδή περιέχουν σημαντικό ποσοστό ελεύθερης ασβέστου [15].

I.1.2.2.4 Τσιμέντο

I.1.2.2.4.1 Γενικά

Το τσιμέντο είναι τεχνητή λεπτόκοκκη κονία, η οποία παρασκευάζεται με λεπτή άλεση του κλίνκερ. Κλίνκερ ονομάζεται διεθνώς το προϊόν που προκύπτει από την όπτηση μείγματος ασβεστολιθικών και αργιλοπυριτικών πετρωμάτων.

Το τσιμέντο, όταν αναπτυχθεί με νερό, πήζει και σκληραίνει τόσο στον αέρα όσο και μέσα στο νερό. Μετά την σκλήρυνση δεν διαλύεται στο νερό. Συνδυάζει μεγάλη υδραυλική ικανότητα και υψηλές αντοχές, για αυτό έχει ευρεία χρήση στις δομικές κατασκευές, όπως επίσης και στα υδραυλικά έργα [16].

I.1.2.2.4.2 Παρασκευή Τσιμέντου

Οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του τσιμέντου αποτελούνται κατά 76% από ασβεστολιθικά και 24% από αργιλοπυριτικά πετρώματα.

Για να έχει το τελικό προϊόν τις επιθυμητές ιδιότητες, ανεξάρτητα από τις πρώτες ύλες που θα χρησιμοποιηθούν, πρέπει να καθοριστούν προσεκτικά οι αναλογίες ανάμιξης των πρώτων υλών.

Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή του τσιμέντου υποβάλλονται ξεχωριστά σε ξήρανση και σε λεπτή άλεση (μορφή φαρίνας). Στη συνέχεια αναμιγνύονται πολύ καλά και υποβάλλονται σε όπτηση στους 1400-1450°C, όπου και παράγεται το κλίνκερ σύμφωνα με την αντίδραση:

$$CaO + A.S.F. \rightarrow C_2S + C_3S + C_3A + C_4AF \quad \textbf{T= 1400-1450°C} \qquad \textbf{(16)}$$

Στην συνέχεια ψύχεται, αναμιγνύεται με διάφορα πρόσθετα, όπως γύψος, ποζολάνες, ιπτάμενη τέφρα, αλέθεται σε λεπτόκοκκη μορφή σε μύλους και αποθηκεύεται σε σάκους έτοιμο για κατανάλωση. Όταν η σκόνη αυτή έρθει σε επαφή με το νερό, σκληρύνεται αποδίδοντας πολύ υψηλές τιμές αντοχών.

I.1.2.2.4.3 Αντίδραση Τσιμέντου με το νερό

Όταν το τσιμέντο έρθει σε επαφή με το νερό, τα συστατικά του δεσμεύουν το νερό

χημικά, παράγοντας τα ένυδρα CSH, CAH, τα οποία σε μορφή gel προσδίδουν γρήγορη σκλήρυνση στο μείγμα, απελευθερώνοντας μεγάλη ποσότητα ενέργειας σύμφωνα με την αντίδραση:

$$C_2S + C_3S + C_3A + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + CSH + CAH \quad \textbf{(17)}$$

I.1.2.2.4.4 Είδη κονιαμάτων με βάση το τσιμέντο

- Κονιάματα τσιμέντου-ασβέστη για βελτίωση μια σειράς ιδιοτήτων όπως πρόσφυση, στεγανότητα, πλαστικότητα, εργασιμότητα, μείωση πιθανότητας εμφάνισης εξανθημάτων, κ.τ.λ.
- Κονιάματα τσιμέντου-ποζολάνης για μείωση ποσοστού ελεύθερου $Ca(OH)_2$

Η σύγχρονη τεχνολογία παράγει σήμερα διάφορα είδη τσιμέντου, όπως *τσιμέντο υψηλών αντοχών, υψηλής συγκέντρωσης πυριτίου, λευκό τσιμέντο, ανθεκτικό στα θειικά, κ.τ.λ.* [4, 8, 17].

I.1.3 *Αδρανή*

I.1.3.1 *Γενικά*

Τα αδρανή είναι υλικά, τα οποία προέρχονται από τη φυσική αποσάθρωση ή την τεχνητή θραύση των πετρωμάτων, καθώς και διάφορα υλικά, όπως σκουριές από υψικαμίνους, βιομηχανικά παραπροϊόντα, κ.α. Αποτελούνται από συμπαγείς κόκκους του ίδιου ή διαφορετικού μεγέθους και χρησιμοποιούνται σαν πληρωτικά υλικά (filler) στα κονιάματα. Τα αδρανή ανάλογα με την προέλευσή τους, διακρίνονται σε φυσικά, θραυστά και βιομηχανικά αδρανή [8].

Τα γενικώς χαρακτηριζόμενα ως αδρανή υλικά, ανάλογα με το κατά πόσο συμμετέχουν στην κονία, χωρίζονται σε παθητικά και σε ενεργά. Τα παθητικά υλικά (inert fillers) δεν παρουσιάζουν καμιά αντίδραση με τα υπόλοιπα συστατικά των κονιών σε αντίθεση με τα ενεργά, που αντιδρούν έως κάποιο βαθμό με την κονία.

Στα ανενεργά αδρανή ανήκει η άμμος, προερχόμενη από ποτάμι (κυρίως χαλαζιακής σύστασης) ή θαλάσσιες ακτές (ανθρακικής σύστασης), λατομεία, καθώς και θραύσματα από ασβεστολιθικά πετρώματα, γρανίτες, δολομίτες κ.τ.λ. Κατά τον Βιτρούβιο, η καλύτερη ποιότητα άμμου είναι αυτή που προέρχεται από τα λατομεία, αλλά γνωρίζοντας ότι δεν βρίσκεται εύκολα παντού, δίνει στο έργο του συμβουλές και για τα άλλα είδη άμμου. Αναφέρει ότι η άμμος θαλασσινής προέλευσης πρέπει κατ' αρχάς να κοσκινίζεται, και μετά να πλένεται προσεκτικά, πριν οποιαδήποτε χρήση της, διαφορετικά θα μεταφέρει μέσω του κονιάματος στην τοιχοποιία άλατα, γεγονός το οποίο μπορεί να αποβεί καταστροφικό γι' αυτήν [18].

Στην αρχαιότητα έχουν χρησιμοποιηθεί και θραύσματα κεραμικού ή κίσσηρης (ελαφρόπετρα) ως αδρανή στην παρασκευή κονιαμάτων. Γινόταν χρήση των παραπάνω αδρανών, όταν το κονίαμα έπρεπε να είναι ελαφρύ και με μεγαλύτερη ελαστικότητα από το συμβατικό κονίαμα με άμμο. Ταυτόχρονα, εξαιτίας της παρουσίας αργιλοπυριτικών ενώσεων στη μάζα τους, σε επαφή με την υδράσβεστο, ήταν δυνατός ο σχηματισμός ενυδατωμένων αργιλοπυριτικών προϊόντων του ασβεστίου στη διεπιφάνεια συνδετικής ύλης-αδρανούς, προκαλώντας, λόγω

δημιουργίας χημικού δεσμού, αύξηση της πρόσφυσης των αδρανών στη συνδετική κονία με ταυτόχρονη αύξηση της μηχανικής αντοχής του κονιάματος.

Σήμερα, η έρευνα δεν έχει καταλήξει στην προέλευση της άμμου που μπορεί να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά του κονιάματος. Σύμφωνα με μια ομάδα ερευνητών, όταν πρόκειται για ασβεστολιθικό κονίαμα, προτιμάται η χρήση ασβεστολιθικής άμμου, καθώς επιτυγχάνεται καλύτερη πρόσφυση της ασβέστου με το αδρανές υλικό, λόγω χημικής συγγένειας. Έτσι, πολύ καλά μηχανικά χαρακτηριστικά έχουν παρουσιάσει στην διάρκεια του χρόνου τα επιφανειακά επιχρίσματα ασβέστη-σκόνης μαρμάρου, ενώ αντίθετα κονίαμα ασβέστη-χαλαζιακής άμμου παρουσίασε μια μέτρια μηχανική συμπεριφορά. Στην περίπτωση υδραυλικής συνδετικής ύλης με ποσότητα SiO_2, η χαλαζιακή άμμος έχει καλή συμπεριφορά και είναι πιο πρακτική λόγω μεγαλύτερης καθαρότητας [5].

I.1.3.2 *Αδρανή στα κονιάματα*

Το συνηθέστερο χρησιμοποιούμενο αδρανές στα κονιάματα είναι η άμμος. Δεν πρέπει να περιέχει προσμίξεις, οι οποίες να είναι ικανές να προκαλέσουν μείωση της αντοχής και της σταθερότητας των κονιαμάτων, να επηρεάσουν άλλες ιδιότητες αυτών και να προκαλέσουν επιβλαβείς χημικές αντιδράσεις με την εκάστοτε συνδετική ύλη.

Χρησιμοποιούνται επίσης, θραύσματα από ασβεστολιθικά πετρώματα, από γρανίτη, δολομίτη, χαλαζία κ.τ.λ. Όπως αναφέρθηκε ήδη, στην αρχαιότητα, όπου ήταν επιθυμητό ελαφρύ κονίαμα, γινόταν χρήση θραυσμάτων κεραμικού ή χρήση κίσσηρης (ελαφρόπετρα), σαν αδρανή, στην παρασκευή των κονιαμάτων. Σήμερα, για την παρασκευή ελαφρών κονιαμάτων χρησιμοποιούνται η κίσσηρης, η διογκωμένη άργιλος, ο διογκωμένος περλίτης, ο βερμικουλίτης κ.α.

I.1.3.3 *Έλεγχος αδρανών*

Η μοντέρνα τεχνολογία, γνωρίζοντας τη σημασία και τη σπουδαιότητα του ρόλου των αδρανών στη συμπεριφορά των κονιαμάτων, συνιστά κατά την επιλογή, την παραγωγή και τη χρήση των αδρανών να ελέγχονται:

- Η κοκκομετρική διαβάθμιση. Προτιμητέα είναι η χρήση αδρανών με μεγάλο εύρος κόκκων, ώστε να επιτυγχάνεται κάλυψη των κενών που αφήνουν οι μεγάλοι κόκκοι από τους μικρούς κόκκους.
- Η παρουσία αλάτων και προσμίξεων, καθώς και η παρουσία χωματοειδών υλικών, τα οποία καθιστούν δυσχερή την πρόσφυση μεταξύ αδρανούς και συνδετικού υλικού.
- Η παρουσία υγρασίας, την οποία, σύμφωνα με πρότυπες αναλογίες μειγμάτων κονιαμάτων, η άμμος δύναται να περιέχει σε ποσοστό 3%. Αυξημένη ή μειωμένη υγρασία στα αδρανή προκαλεί ογκομετρική μεταβολή στη σύνθεση του κονιάματος και μειώνει την πρόσφυσή τους με το συνδετικό υλικό.

Στα κονιάματα χρησιμοποιούνται αδρανή με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 5mm. Όταν τα χρησιμοποιούμενα αδρανή έχουν διάσταση μεγαλύτερη από 5 mm, τότε μιλάμε για σκυρόδεμα [4, 17].

I.1.4 *Πρόσθετα*

I.1.4.1 *Γενικά*

Τα πρόσθετα έχουν χρησιμοποιηθεί για την βελτίωση διαφόρων χαρακτηριστικών των κονιαμάτων. Χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με την χημική τους σύσταση:

- Ποζολάνες
- Οργανικά Πρόσθετα

I.1.4.2 *Ποζολάνες*

Ο επίσημος ορισμός της ποζολάνης δίνεται από τους κανονισμούς ASTM C618, ως "πυριτικό ή αργιλοπυριτικό υλικό, το οποίο καθεαυτό δεν παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες, αλλά σε λεπτοαλεσμένη μορφή και με την παρουσία υγρασίας, αντιδρά με το $Ca(OH)_2$ σε συνήθη θερμοκρασία και δημιουργεί ενώσεις με συνδετικές ιδιότητες". Η δραστικότητα της οφείλεται στο περιεχόμενο άμορφο πυρίτιο και αργίλιο που περιέχει.

Η χρήση των ποζολάνων ήταν γνωστή από την αρχαία Ελλάδα. Η γνώση αυτή μεταφέρθηκε στους Ρωμαίους. Το όνομα προέρχεται από την πιο γνωστή ποζολάνα της εποχής από την πόλη του Pozzuoli. Ο Βιτρούβιος αναφέρει ότι αυτό το υλικό σε συνδυασμό με την άσβεστο έχει καταπληκτικές ιδιότητες, παρέχοντας υλικό καταπληκτικής ανθεκτικότητας με ικανότητα να πήζει και να σκληραίνει ακόμα και κάτω από το νερό. Το ενδιαφέρον για αυτό το υλικό αναζοπυρώνεται στα τέλη του $18^{ου}$ αιώνα, όπου αρχίζει μια μεγάλη περίοδο έρευνας. Η κατάληξη αυτής της έρευνας είναι η παραγωγή του τσιμέντου [18].

Η προσπάθεια ακριβούς κατηγοριοποίησης των ποζολανικών υλικών είναι δύσκολη, εφόσον πρόκειται για υλικά με πολύ διαφορετική μεταξύ τους χημική σύσταση, ορυκτολογική φύση και γεωλογική προέλευση, τα οποία σχετίζονται μόνο λόγω της κοινής τους ιδιότητας να αντιδρούν και να σκληρύνονται όταν αναμιγνύονται με την

υδράσβεστο και το νερό. Ωστόσο, η πλέον κοινά αποδεκτή κατηγοριοποίηση των ποζολανικών υλικών αφορά στην προέλευση τους, οπότε κατατάσσονται στις φυσικές και τις τεχνητές ποζολάνες.

I.1.4.2.1 Φυσικές ποζολάνες

Οι φυσικές ποζολάνες προέρχονται από πυροκλαστικά πετρώματα ηφαιστειακής προελεύσεως, υαλώδους μορφής, με περιεχόμενο ποσοστό ενεργού πυριτίου 45-60%. Στην κατηγορία αυτή των φυσικών ποζολανών ανήκουν τα φυσικά αποθέματα ηφαιστιογενών πηγών (πυροκλαστικά υλικά) που έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε πυριτικά πετρώματα. Ανάλογα με τη φύση των ορυκτολογικών συστατικών τους διακρίνονται σε: ηφαιστιογενείς ύαλους, ζεόλιθους ή μερικά ζεολιθοποιημένες υάλους και δραστικές μορφές ένυδρων πυριτικών. Γνωστές φυσικές ποζολάνες είναι η Θηραϊκή γη, οι Ιταλικές ποζολάνες, η ηφαιστειακή τέφρα από την Γαλλία κ.α..

I.1.4.2.2 Τεχνητές ποζολάνες

Οι τεχνητές ποζολάνες, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί στην αρχαιότητα, είναι λεπτά θραύσματα από κεραμικά, κεραμίδια, πλίνθους, αγγεία, κ.α. Η δραστικότητα αυτών των ποζολάνων εξαρτάται από την αρχική σύνθεση της αργίλου, την θερμοκρασία έψησης, καθώς και από το τελικό μέγεθος των τεμαχίων του. Έρευνες έχουν δείξει ότι όλοι οι άργιλοι δεν είναι το ίδιο δραστικοί. Για παράδειγμα, ο καολινίτης ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) είναι πιο δραστικός από τον μοντμοριλλονίτη ($Al_2O_3.4SiO_2.vH_2O$). Καθίσταται επομένως σαφές, πως η γνώση της ορυκτολογίας των αργίλων είναι απαραίτητη. Έπειτα η κάθε άργιλος έχει διαφορετική βέλτιστη θερμοκρασία έψησης. Για τον καολινίτη η βέλτιστη θερμοκρασία είναι 650^oC, για τον μοντμοριλλονίτη 830^oC, ενώ για τον ιλλίτη 930^oC. Όταν η άργιλος ψηθεί στην σωστή θερμοκρασία, μπορεί μέχρι και να διπλασιαστεί η αντοχή της σε σχέση με την φυσική άργιλο. Το μέγεθος των χρησιμοποιούμενων θραυσμάτων πρέπει να είναι όσο το δυνατό μικρότερο, καθώς έτσι αυξάνεται η ειδική επιφάνεια της ποζολάνης άρα και η δραστικότητά της. Οι ποζολάνες δύναται να σχηματίσουν ποζολανικές αντιδράσεις και είναι ενεργές, εφόσον έχουν μέγεθος μικρότερο των

75μm, ενώ σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερου των 300μm δρουν ως αδρανή. Στην περίπτωση αυτή, προστίθενται συνειδητά στο κονίαμα προκειμένου να το καταστήσουν πιο ελαφρύ και πιο ελαστικό.

Οι σημερινές τεχνητές ποζολάνες που εφαρμόζονται είναι ιπτάμενες τέφρες (PFA: pulverised fuel ash), σκωρίες υψικαμίνων (blast furnace slag), πυριτική παιπάλη (silica fume) και ο μετακαολινίτης, ο οποίος προκύπτει από έψηση του καολινίτη.

Επιπλέον, αν επιχειρήσουμε μια σύγκριση με τις τεχνητές αργίλους της αρχαιότητας, παρατηρούμε ότι εξαιτίας της διαφορετικής τεχνολογίας παραγωγής τους, πρόκειται για ανώτερης ποιότητας άργιλοι.

Η προσθήκη της ποζολάνης γίνεται στο υδροξείδιο του ασβεστίου, το οποίο μείγμα με την παρουσία νερού σχηματίζει ένυδρες ενώσεις του Ca, Si, και του Al, τα γνωστά CSH, CAH, τα οποία είναι υπεύθυνα για την γρήγορη σκλήρυνση του κονιάματος καθώς και για την ανάπτυξη υψηλών αντοχών. Η προστιθέμενη ποζολάνα πρέπει να είναι εξαιρετικά ενεργή, δηλαδή να περιέχει υψηλή συγκέντρωση άμορφων ενώσεων του πυριτίου και αργιλίου, έτσι ώστε να είναι σε θέση να αντιδράσει με το $Ca(OH)_2$ σε συνήθεις χαμηλές θερμοκρασίες. Η αντίδραση που συνοδεύει τα παραπάνω είναι:

$$Ca(OH)_2 + Al_2O_3 + StO_2 + H_2O \rightarrow \underbrace{CaO.StO_2.nH_2O}_{\textbf{CSH}} + \underbrace{CaO.Al_2O_3.nH_2O}_{\textbf{CAH}} \quad \textbf{(18)}$$

Προσθήκη ποζολάνης μπορεί να γίνει σε κονία υδραυλικής ασβέστου που περιέχει μικρή ποσότητα ενεργού πυριτίου προκειμένου να βελτιωθούν οι ποζολανικές της ιδιότητες [19, 20].

I.1.4.3 *Οργανικά Πρόσθετα*

Εκτός από τις ποζολάνες, έχουν χρησιμοποιηθεί και διάφορες ενώσεις οργανικής φύσεως στα κονιάματα, προκειμένου να επιτευχθεί βελτίωση κάποιων χαρακτηριστικών των κονιαμάτων, όπως εργασιμότητα, αύξηση μηχανικών αντοχών, ανθεκτικότητα στον πάγο κ.α. Τα κύρια πρόσθετα οργανικής φύσεως, τα

οποία έχουν χρησιμοποιηθεί, καθώς και οι ιδιότητες που προσδίνουν στα κονιάματα, παρατίθενται στον Πίνακα Ι.1 που ακολουθεί [4, 17].

Πίνακας Ι.1 Πρόσθετα Οργανικής Φύσης

Πρόσθετο	Επίδραση στο Κονίαμα	Υλικό Οργανικής Προέλευσης
Αερακτικό	Βελτίωση ανθεκτικότητας	βύνη, μπύρα, δέρμα ζώων
Σταθεροποιητής	Σταθεροποίηση γαλακτωμάτων	κρόκος αυγού, λίπη, κερί
Πληρωτικό υλικό (Filler)	Βελτίωση σκληρότητας	κόλλα, αραβική μαστίχα, τάλκης, ζάχαρη, χυμούς φρούτων, γλουτένη, ρύζι
Ανθεκτικό στην πήξη του νερού	Αντίσταση στην φθορά από πάγο	ζάχαρη
Πρόσθετο διαστολής	Προκαλεί διαστολή κατά την πήξη	ζωϊκές και φυτικές κόλλες
Μετατροπέας	Μεταβάλλει υπάρχοντα διαλύματα	ασπράδι αυγού, αίμα, αλευρόκολλα, κερατίνη, κολλαγόνο, καζεϊνη,0 βόραξ, φυτικές ρητίνες
Αναστολέας μεταβολής όγκου	Δρα ανασταλτικά στην συστολή (μεταβολή όγκου)	κερί μέλισσας
Πλαστικοποιητής	Παρέχει πλαστικότητα, μειώνει το εύθρυπτο, αυξάνει την εργασιμότητα	ζάχαρη, γάλα, ασπράδι αυγών, λάδι λιναρόσπορου, λίπος χοίρου, γάλα σύκου, ζωϊκή κόλλα
Επιβραδυντής	Επιβραδύνει την ταχύτητα Πήξης	ζάχαρη, γάλα, ασπράδι αυγών, σακχαρίνη, αλευρόκολλα, βόραξ
Σταθεροποιητής	Αυξάνει την σκληρότητα και την ακαμψία	ζάχαρη, φυτικές και ζωϊκές κόλλες, μελάσα

Πρόσθετο που βελτιώνει τις αντοχές	Αυξάνει την αντοχή του Διαλύματος	κερατίνη, καζεϊνη, τανίνη, κόλλα, λάδι λιναρόσπορου, τρίχες, άχυρο, ρύζι, ζύμη σικάλεως, ίνες βαμβακιού, ζωϊκές κόλλες, χυμός σύκου με κρόκο αυγού, ζάχαρη, ασπράδι αυγού
Πηκτικό Γαλακτώματος	Πήζει το γαλάκτωμα	αίμα, ξυνισμένο γάλα, καζεϊνη, τυρί, κολλαγόνο, ζελατίνη

I.1.5 *Φθορά Ιστορικών Κονιαμάτων*

Η φθορά έχει διάφορες μορφές και είναι συνάρτηση της αλληλεπίδρασης του υλικού με το περιβάλλον, αφού τα υλικά έχουν την τάση να υποβαθμίζονται ενεργειακά στο περιβάλλον, μεταπίπτοντας σε σταθερότερες μορφές. Ωστόσο, τα δομικά υλικά παρουσιάζουν διαφορετική αντίσταση στη φθορά, η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος και την ίδια τη φύση του υλικού.

Τα αίτια που προκαλούν τη φθορά των κονιαμάτων, ανάλογα με την φύση τους, μπορούν να καταταγούν στις εξής κατηγορίες: μηχανικές, χημικές και βιολογικές δράσεις.

I.1.5.1 *Μηχανικές Δράσεις*

Οι μηχανικές δράσεις χωρίζονται σε εξωτερικής και εσωτερικής προέλευσης:

I.1.5.1.1 Εξωτερικής προέλευσης

Μηχανικές δράσεις εξωτερικής προέλευσης θεωρούνται τα φορτία που καταπονούν τα υλικά σαν μέρος του δομικού συνόλου, οι θερμοκρασιακές μεταβολές, ημερήσιες ή εποχιακές, που προκαλούν διαστολές και συστολές στα υλικά, όπως και η διαστολή λόγω προσρόφησης-εξάτμισης της υγρασίας του περιβάλλοντος. Επιπλέον, οι διαφορετικοί συντελεστές θερμικής διαστολής μεταξύ γειτονικών υλικών, που μπορεί να προκαλέσουν ανάπτυξη τάσεων, οι οποίες καταπονούν τα υλικά. Καταπονήσεις που οφείλονται στον κακό σχεδιασμό του οικοδομήματος, αφού ως γνωστόν τα κονιάματα είναι αρκετά ευπαθή στις εφελκυστικές τάσεις με αποτέλεσμα την γρήγορη αστοχία τους όταν τεθούν σε εφελκυστικές καταπονήσεις, λόγω λάθους σχεδιασμού, καθώς και οι καταπονήσεις από φυσικές καταστροφές π.χ. σεισμοί, βομβαρδισμοί, πόλεμοι, κατακλυσμοί, πυρκαγιές, βανδαλισμοί κ.ά.

I.1.5.1.2 Εσωτερικής προέλευσης

Στις μηχανικές δράσεις εσωτερικής προέλευσης κατατάσσονται η φθορά από παγετό, το φαινόμενο το οποίο συνίσταται στη ρήξη της συνοχής του υλικού, όταν η περιεχόμενη υγρασία μετατραπεί σε πάγο με συνεπαγόμενη διόγκωση, και η κρυστάλλωση των αλάτων, όπου πρόκειται για το φαινόμενο της φθοράς του κονιάματος λόγω της μεταφοράς ευδιάλυτων αλάτων και στη συνέχεια, με επικείμενη εξάτμιση, εναπόθεσης κρυστάλλων στο εσωτερικό των πόρων. Αξίζει να σημειωθεί, ότι η κρυστάλλωση των αλάτων όπως και οι άλλοι τύποι φθοράς, λαμβάνουν χώρα μέσα στους πόρους του υλικού. Οι κύριες πηγές αλάτων στα κονιάματα είναι η τριχοειδής αναρρίχηση, τα γειτονικά υλικά, όπως το τσιμέντο, αλλά συχνά και το ίδιο το κονίαμα. Τα σημαντικότερα μακροσκοπικά φαινόμενα διάβρωσης, που έχουν ως αίτιο την κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων, είναι τα παρακάτω:

Εξανθήσεις αλάτων, όταν ο ρυθμός μεταφοράς διαλύματος αλάτων προς το εξωτερικό είναι μεγαλύτερος του ρυθμού ξήρανσης, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη και απόθεση κρυστάλλων στην εξωτερική επιφάνεια του κονιάματος.

Κρυπτοεξανθήσεις αλάτων, όταν ο ρυθμός μεταφοράς διαλύματος αλάτων προς το εξωτερικό είναι μικρότερος του ρυθμού ξήρανσης, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη των κρυστάλλων στο εσωτερικό (πόροι) του λίθου, με απόθεση διαλύματος αλάτων μέσα στους πόρους.

Κυψέλωση, το φαινόμενο κατά το οποίο η επιφάνεια της πέτρας εκφυλίζεται με τη δημιουργία σπηλαιώσεων και εμφανίζεται σε περιοχές που εκτίθενται σε ισχυρούς ανέμους [21, 22, 23].

I.1.5.2 *Χημικές Δράσεις*

I.1.5.2.1 Φθορά Ασβεστιτικών Κονιαμάτων

Τα συστατικά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μπορούν να διαλυτοποιηθούν μέσω της βροχής (όξινη βροχή) ή της υγρασίας που συμπυκνώνεται πάνω στην επιφάνεια του

κονιάματος και να σχηματίσουν οξέα που έχουν διαλυτική δράση για το ανθρακικό ασβέστιο όπως:

Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2): Το CO_2 διαλυτοποιείται με το νερό της βροχής και σχηματίζει το $(CO_2H_2O)_{liquid}$, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με το $CaCO_3$ σχηματίζοντας το $Ca(HCO_3)_2$ με τις εξής αντιδράσεις:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow (CO_2H_2O)_{liquid} \quad \textbf{(19)}$$

$$CaCO_3 + (CO_2H_2O)_{liquid} \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \quad \textbf{(20)}$$

Το $Ca(HCO_3)_2$ είναι προϊόν αρκετά ευδιάλυτο, το οποίο ξεπλένεται εύκολα με το νερό της βροχής με αποτέλεσμα την σταδιακή αποικοδόμηση των κονιαμάτων.

Οξείδια του αζώτου (NO_x): Τα οξείδια του αζώτου προσβάλλουν το ανθρακικό ασβέστιο και παράγεται το αρκετά ευδιάλυτο προϊόν $Ca(NO_3)_2$ σύμφωνα με την αντίδραση:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O \quad \textbf{(21)}$$

Θειική προσβολή *(ή Γυψοποίηση)* Αναφέρεται στο σχηματισμό γύψου ($CaSO_4.2H_2O$) με προσβολή του $CaCO_3$ από θειικό οξύ. Η γύψος είναι πολύ πιο ευδιάλυτη από το ανθρακικό ασβέστιο, με αποτέλεσμα το κονίαμα να χάνει την αρχική του συνοχή και να γίνεται πιο ευπαθές στο νερό της βροχής και στους περιβαλλοντολογικούς παράγοντες.

$$SO_2 + 0.5H_2O \rightarrow SO_3 \quad \textbf{(22)}$$

$$CaCO_3 + SO_3 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + CO_2 \quad \textbf{(23)}$$

Προσβολή από HCl: Το HCl έχει επίσης διαλυτική δράση στο ανθρακικό ασβέστιο σύμφωνα με την αντίδραση:

$$CaCO_3 + 2HCl + 6H_2O \rightarrow CaCl_2.6H_2O + H_2CO_3 \quad \textbf{(24)}$$

I.1.5.2.2 Φθορά Υδραυλικών Κονιαμάτων

Ένας από τους βασικούς παράγοντες φθοράς των υδραυλικών κονιαμάτων είναι η ***δημιουργία μεγαλομοριακών ενώσεων.*** Τα διαλυτά άλατα K_2SO_4, Na_2SO_4 τα οποία προέρχονται από πλίνθους, κονιάματα, ακόμα και μέσω της τριχοειδούς

αναρρίχησης, μπορούν να αντιδράσουν με την υδράσβεστο ή τις υδραυλικές ενώσεις των κονιαμάτων προς παραγωγή γύψου. Η γύψος αντιδρώντας με τις υδραυλικές ενώσεις και παρουσία υγρασίας, παράγει μεγαλομοριακές ενώσεις (π.χ. ετρινγκίτης, θωμασίτης), που με την διόγκωσή τους, ασκούν τάσεις που μπορεί να ρηγματώσουν το υλικό. Το όλο φαινόμενο εκφράζεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:

Δημιουργία θειικού ασβεστίου

$$Ca(OH)_2 + K_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2KOH \quad \textbf{(25)}$$

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2NaOH \quad \textbf{(26)}$$

$$CSH + MgSO_4 \rightarrow CaSO_4.2H_2O + SiO_2 + 2KOH \quad \textbf{(27)}$$

Δημιουργία μεγαλομοριακών ενώσεων:

$$3(CaSO_4.2H_2O) + 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 20H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.3\,CaSO_4.32H_2O$$

ετρινγκίτης **(28)**

$$CaSO_4.2H_2O + CaCO_3 + CaSiO_3.3H_2O + 12H_2O \rightarrow CaSiO_3.CaSO_4.CaCO_3.15H_2O$$

θωμασίτης **(29)**

Ένας άλλος παράγοντας φθοράς των υδραυλικών κονιαμάτων είναι η ***διάσπαση των υδραυλικών φάσεων.*** Οι υδραυλικές ενώσεις, όταν έρχονται σε επαφή με το CO_2, αποικοδομούνται με μια πολύ αργή κινητική που μπορεί να κρατήσει και χιλιάδες χρόνια, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$CSH + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2 + H_2O \quad \textbf{(30)}$$

Άλλοι παράγοντες που προκαλούν χημική φθορά είναι οι:

Αλκαλική προσβολή, κατά την οποία, τα οξείδια του νατρίου και καλίου που προέρχονται είτε από υδραυλικά και τσιμεντιτικά κονιάματα είτε σαν πρόσμιξη στα αδρανή, αντιδρούν με το οξείδιο του πυριτίου, το οποίο βρίσκεται στους πλίνθους της τοιχοποιίας ή στα αδρανή, κατά τις αντιδράσεις:

$$Na_2O + SiO_2 + H_2O \rightarrow xNa_2O.ySiO_2.zH_2O \quad \textbf{(31)}$$

$$K_2O + SiO_2 + H_2O \rightarrow xK_2O.ySiO_2.zH_2O \quad \textbf{(32)}$$

Παρουσιάζεται έτσι άμεση αύξηση του όγκου, η οποία μπορεί να προκαλέσει ρηγματώσεις στο υλικό.

Κύκλοι ύγρανσης-ξήρανσης, στην υγρή φάση δημιουργείται ένα φιλμ νερού λόγω συμπύκνωσης, όπου γίνεται διαλυτοποίηση των ρυπαντών της ατμόσφαιρας, ενώ στη συνέχεια εισχωρεί στο εσωτερικό του υλικού. Στην ξηρή φάση, το νερό μετακινείται προς την επιφάνεια του υλικού για να εξατμιστεί. Η εξάτμιση μπορεί να γίνει είτε στο εσωτερικό της μάζας του υλικού, είτε στην επιφάνεια. Αν εξατμιστεί στο εσωτερικό της μάζας, τα άλατα κρυσταλλοποιούνται με αποτέλεσμα να διογκώνονται προκαλώντας τάσεις στο εσωτερικό του υλικού και τελικά την ρήξη του. Αν εξατμιστεί στην επιφάνεια του υλικού, δημιουργούνται εξανθήματα και σκληρή κρούστα.

I.1.5.3 *Βιολογικές Δράσεις*

Στις βιολογικές δράσεις ανήκουν, κατά κύριο λόγο, οι δράσεις των μυκήτων, βακτηρίων, φυκιών, βρύων, λειχήνων, μανιταριών, καθώς και ανώτερων φυτικών οργανισμών.

Το προϊόν μεταβολισμού των μικροοργανισμών είναι όξινης φύσης και δρα διαλυτικά στα κονιάματα. Ορισμένες φορές, η δράση των μικροοργανισμών μπορεί να είναι ευνοϊκή στις χημικές αντιδράσεις φθοράς. Επίσης, οι ανώτεροι φυτικοί οργανισμοί μπορούν να ασκήσουν μηχανικές τάσεις στα κονιάματα, εάν βρίσκονται σε συνεχή επαφή μαζί τους.

Παρατηρείται λοιπόν, ότι ο ρόλος του νερού στην διαδικασία της φθοράς είναι σημαντικότατος, εφόσον είναι ο κύριος φορέας έκφρασης των μηχανικών δράσεων φθοράς, ενώ η παρουσία νερού-υγρασίας είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων, έστω και αν είναι παροδική.

Τέλος, συμπεραίνεται, πως η φθορά είναι ένα πολύπλοκο και πολύμορφο φαινόμενο, αφού οι δράσεις των διεργασιών της φθοράς δρουν κατά κύριο λόγω συνδυαστικά [4, 17, 24].

I.1.6 *Χαρακτηρισμός Ιστορικών Κονιαμάτων*

Το κονίαμα είναι σύνθετο υλικό και η τεχνολογία παραγωγής του και οι χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες ποικίλουν ανάλογα την περιοχή, την ιστορική περίοδο και την εφαρμογή-χρήση του κονιάματος. Άρα είναι απαραίτητο να γίνεται αρχικά χαρακτηρισμός των κονιαμάτων πριν γίνει οποιαδήποτε επέμβαση συντήρησης σε ένα μνημείο.

I.1.6.1 *Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Κονιαμάτων*

Για τον χαρακτηρισμό των κονιαμάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες μέθοδοι, οι οποίες εντάσσονται σε πέντε μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα τον σκοπό για τον οποίο χρησιμοποιούνται.

I.1.6.1.1 Πετρογραφική, Ορυκτολογική Μελέτη

Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM), χρησιμοποιείται για την πετρογραφική μελέτη των ορυκτών φάσεων.

Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD), χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων.

I.1.6.1.2 Φυσικές Μέθοδοι

Κοκκομετρική Ανάλυση, μελετάται η αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών και πραγματοποιείται κοκκοδιαβάθμιση των αδρανών.

I.1.6.1.3 Μέθοδοι Ανάλυσης Χημικής Σύστασης

Προσδιορισμός του CO_2 με ογκομετρική μέτρηση, ασβεστιμετρία (Calcimetry), χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση και τον υπολογισμό του περιεχόμενου ποσοστού ανθρακικών ενώσεων.

Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης (DTA,TG/DTG, DSC), χρησιμοποιούνται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, για τον προσδιορισμό της αερικής ή υδραυλικής

φάσης του κονιάματος, της φύσης των αδρανών και της κονίας και γίνεται και προσδιορισμός προσθέτων.

Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση ενώσεων του κονιάματος, των προϊόντων της φθοράς και των οργανικών προσθέτων.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX), χρησιμοποιείται για την στοιχειακή ανάλυση μικροδομής.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM), χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ύπαρξης υδραυλικών ενώσεων.

I.1.6.1.4 Μελέτη Μικροδομής

Πορομετρία Hg, χρησιμοποιείται για την μέτρηση του ανοιχτού πορώδους.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX), χρησιμοποιείται για την μελέτη της μικροδομής, της υφής και της διεπιφάνειας.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM)

I.1.6.1.5 Δοκιμές Μηχανικών Αντοχών

Εκτίμηση εφελκυστικής αντοχής με δοκιμή μονοαξονικού εφελκυσμού επί θραυσμάτων κονιαμάτων.

I.1.6.2 *Κατάταξη Ιστορικών Κονιαμάτων ανάλογα με την Τεχνολογία Παραγωγής*

Είναι αναγκαίο πλέον να γίνεται ολοκληρωμένη μελέτη των ιστορικών κονιαμάτων, διότι ακόμα και τα κονιάματα που παρουσιάζουν ίδια σύνθεση και ίδια κοκκοδιαβάθμιση είναι πιθανόν να έχουν διαφορετική μικροδομή και διαφορετικά μηχανικά χαρακτηριστικά. Αυτό συμβαίνει, επειδή υπάρχουν διάφορα φαινόμενα που επηρεάζουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά, όπως η τεχνολογία παραγωγής πρώτων υλών, η τεχνολογία εφαρμογής, οι περιβαλλοντικές συνθήκες, η πρόσφυση κονίας-αδρανών και η πρόσφυση κονίας-συνδετικού υλικού.

Με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την χρήση όλων των μεθόδων χαρακτηρισμού των κονιαμάτων προκύπτουν και οι εξής κατηγορίες:

Συμβατικά Ασβεστιτικά Κονιάματα, χρησιμοποιείται ως συνδετική ύλη υδράσβεστος και αδρανή ασβεστιτικής προέλευσης. Η αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών διακυμαίνεται σε 1:1- 1:4.

Κονιάματα με θραυσμένο κεραμικό, χρησιμοποιείται ως συνδετική ύλη υδράσβεστος και αδρανή συμβατικά ή κεραμικά. Η αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών διακυμαίνεται σε 1:2-1:4.

Κονιάματα επί τόπου έσβησης της ασβέστου, χρησιμοποιείται ως συνδετική ύλη CaO και αδρανή ασβεστιτικής ή αργιλοπιριτικής φύσης ή μίξης. Η αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών διακυμαίνεται σε 1:2-1:4. Πραγματοποιείται *επί τόπου ανάμιξη* με ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών.

Υδραυλικά Κονιάματα, χρησιμοποιείται ως συνδετική ύλη υδραυλική άσβεστος και αδρανή ασβεστιτικής ή αργιλοπιριτικής φύσης ή μίξης. Η αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών διακυμαίνεται σε 1:1,5-1:4.

Ασβέστη-Ποζολάνης, χρησιμοποιείται ως συνδετική ύλη υδράσβεστος, αδρανή ασβεστιτικής ή αργιλοπιριτικής φύσης ή μίξης, και πρόσθετα ποζολάνης. Η αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών διακυμαίνεται σε 1:2-1:4**.**

Διπλής Εσωτερικής τοιχοποιίας, χρησιμοποιείται ως συνδετική ύλη υδραυλική άσβεστος και αδρανή ασβεστιτικής ή αργιλοπιριτικής φύσης ή μίξης. Η αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών είναι δύσκολο να εκτιμηθεί διότι το κονίαμα έχει το ρόλο του πυρήνα στο δομικό σύστημα [17, 25].

I.2 *Ειδικό θεωρητικό*

I.2.1 *Οικοδομική Ιστορία των Προπυλαίων*

I.2.1.1 *Τα Προπύλαια κατά την αρχαιότητα*

Η κατασκευή των Προπυλαίων άρχισε το 437 π.Χ. και σταμάτησε το 432 π.Χ. χωρίς να έχει ολοκληρωθεί, πιθανότατα λόγω της έναρξης του Πελοποννησιακού πολέμου. Αρχιτέκτονας των Προπυλαίων ήταν ο Μνησικλής. Φαίνεται ότι οι οικοδομικές εργασίες στα Προπύλαια δεν ξανάρχισαν ποτέ. Έτσι, όχι μόνο το κτιριολογικό πρόγραμμα δεν ολοκληρώθηκε, αλλά και τα τμήματα που πρόλαβαν να οικοδομηθούν δε δέχτηκαν ποτέ την τελική κατεργασία στις λεπτομέρειες τους. Αυτό όμως δε στάθηκε εμπόδιο στον θαυμασμό των συγχρόνων του Μνησικλή και των επόμενων γενεών που το γνώρισαν ακέραιο ή τραυματισμένο και ακρωτηριασμένο από τις περιπέτειες του.

Τα Προπύλαια του Μνησικλή, στη μορφή που πρόλαβαν να πάρουν, αποτελούνται από τρία μέρη: τα κυρίως Προπύλαια, "κεντρικό κτίριο των Προπυλαίων", μία αίθουσα με προστώο στα βορειοδυτικά του κεντρικού κτιρίου, "βόρεια πτέρυγα των Προπυλαίων", και μία στοά στα νοτιοδυτικά του κεντρικού κτιρίου, "νότια πτέρυγα των Προπυλαίων". Ανάμεσα στη δυτική κιονοστοιχία του κεντρικού κτιρίου και στις κιονοστοιχίες των πτερύγων υπάρχουν δύο μικροί χώροι χωρίς στέγη, η "βόρεια" και "νότια κόγχη".

Εδώ θα πρέπει να σημειωθούν και τα βασικά χαρακτηριστικά της δυτικής πρόσβασης των Προπυλαίων, όπως είχε πλέον διαμορφωθεί στα τέλη του 5ου π.Χ. αιώνα. Στη δεκαετία που ακολούθησε τη διακοπή της κατασκευής των Προπυλαίων στα 432 π.Χ., χτίστηκε ο μικρός ιωνικός ναός της Αθηνάς Νίκης στα δυτικά της νότιας πτέρυγας. Το υψηλό πόδιο του ναού κατασκευάστηκε επάνω και γύρω από τον μυκηναϊκό πύργο -που χρησίμευε ως πόδιο του προγενέστερου ναού- ο οποίος επενδύθηκε με ισόδομη τοιχοποιία από πωρόλιθο [26, 27, 28].

Η ανάβαση στα Προπύλαια γινόταν με ένα βαθμιδωτό κεκλιμένο δάπεδο, το πλάτος του οποίου περιοριζόταν ανάμεσα στις δύο πτέρυγες των Προπυλαίων. Για τη

στήριξη της αναβάθρας αυτής, η οποία επεκτεινόταν δυτικά μέχρι να συναντήσει τη νότια απόληξη της οδού των Παναθηναίων, κατασκευάστηκε, κατά μήκος της βόρειας πλευράς της, ένας τοίχος με κεκλιμένες στρώσεις πωρόλιθων. Στα δυτικά της βόρειας πτέρυγας και αρκετά μέτρα χαμηλότερα από το δάπεδο της, κατασκευάστηκε, την ίδια εποχή, ένα ορθογωνικό σε κάτοψη ανάλημμα, που οριζόταν βόρεια και δυτικά από δύο πώρινους αναλημματικούς τοίχους κτισμένους κατά το ισόδομο σύστημα "Μνησίκλειο ανάλημμα".

Εικόνα Ι.2.1 Κεντρική είσοδος Προπυλαίων

(φωτ. από http://dclass2013.blogspot.gr/2014/05/blog-post_9412.html)

Ι.2.1.1.1 Τα Προπύλαια του Μνησικλή

Ι.2.1.1.1.1 Το κεντρικό κτίριο των Προπυλαίων.

Η είσοδος στην Ακρόπολη γίνεται από το κεντρικό κτίριο, ένα επίμηκες ορθογωνικό κτίσμα με κατεύθυνση από τα ανατολικά προς τα δυτικά, δηλαδή παράλληλο προς τον Παρθενώνα. Οι κύριες όψεις του βρίσκονται στις στενές του πλευρές, προς τα ανατολικά και δυτικά, και αποτελούνται από δύο όμοια εξάστυλα προστώα

δωρικού ρυθμού με αέτωμα. Το μεσαίο μετακιόνιο είναι μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα, αφήνοντας αρκετό άνοιγμα για τη δίοδο ενός κεκλιμένου δαπέδου που επέτρεπε την ανάβαση των ζώων της ιερής πομπής των Παναθηναίων. Στους κίονες και στην ανωδομή, έχει εφαρμοστεί το ίδιο σύστημα αποκλίσεων, μειώσεων και καμπυλώσεων που είχε ήδη τελειοποιηθεί στον Παρθενώνα.

Η είσοδος στην Ακρόπολη γινόταν από πέντε πόρτες που ανοίγονταν σε ένα τοίχο παράλληλο προς τις δωρικές κιονοστοιχίες, τον θυραίο τοίχο του κεντρικού κτιρίου των Προπυλαίων, το οποίο διαιρούσε σε δύο άνισα μέρη. Το δυτικό ήταν περίπου τριπλάσιο σε βάθος από το ανατολικό, και η οροφή του υποβασταζόταν από τρία ζεύγη ιωνικών κιόνων, διατεταγμένων στις δύο πλευρές του κεκλιμένου επιπέδου που διέσχιζε το κτίριο κατά μήκος του άξονα του, από τα δυτικά προς τα ανατολικά.

Το γεγονός ότι το κτίριο βρισκόταν σε μια θέση όπου ο βράχος αρχίζει να αποκτά ιδιαίτερα μεγάλη κλίση, οδήγησε σε ορισμένες πρωτότυπες λύσεις που αποτελούν βασικά χαρακτηριστικά των Προπυλαίων της αθηναϊκής Ακρόπολης. Πρώτα απ' όλα η στάθμη του δαπέδου της ανατολικής στοάς είναι κατά ένα 1,3 μ. ψηλότερη από αυτήν της δυτικής στοάς. Η επικοινωνία των δύο χώρων γίνεται με μια μεγάλη κεντρική πόρτα και με δύο ζεύγη θυρών διαφορετικού μεγέθους, συμμετρικά ως προς αυτή διατεταγμένα. Η διαφορά στάθμης των δαπέδων των στοών έκανε απαραίτητη την κατασκευή, κατά μήκος της δυτικής πλευράς του θυραίου τοίχου, πέντε βαθμίδων που διακόπτονται εμπρός από το μεγάλο κεντρικό άνοιγμα για να επιτρέψουν τη δίοδο του κεκλιμένου δαπέδου της κεντρικής διάβασης των Προπυλαίων. Οι ορθοστάτες των τοίχων της δυτικής αίθουσας ήταν κατασκευασμένοι από ελευσινιακό μάρμαρο, και μπροστά τους είχαν τοποθετηθεί έδρανα, επίσης από ελευσινιακό μάρμαρο.

Οι μαρμάρινες οροφές των δύο στοών του κεντρικού κτιρίου προκαλούσαν πάντα το θαυμασμό των επισκεπτών τόσο κατά την αρχαιότητα όσο και στους νεότερους χρόνους. Οι δοκοί που στήριζαν τα φατνώματα, ιδιαίτερα στη δυτική στοά, παρέμειναν μοναδικοί για το μέγεθος τους, ως το τέλος της αρχαιότητας. Στην ανατολική στοά οι δοκοί στηρίζονταν στο θυραίο τοίχο και στο θριγκό της δωρικής κιονοστοιχίας. Όμως, οι μεγάλες διαστάσεις της δυτικής στοάς επέβαλλαν ενδιάμεσα στηρίγματα για τις δοκούς που υποστήριζαν τα φατνώματα. Τα

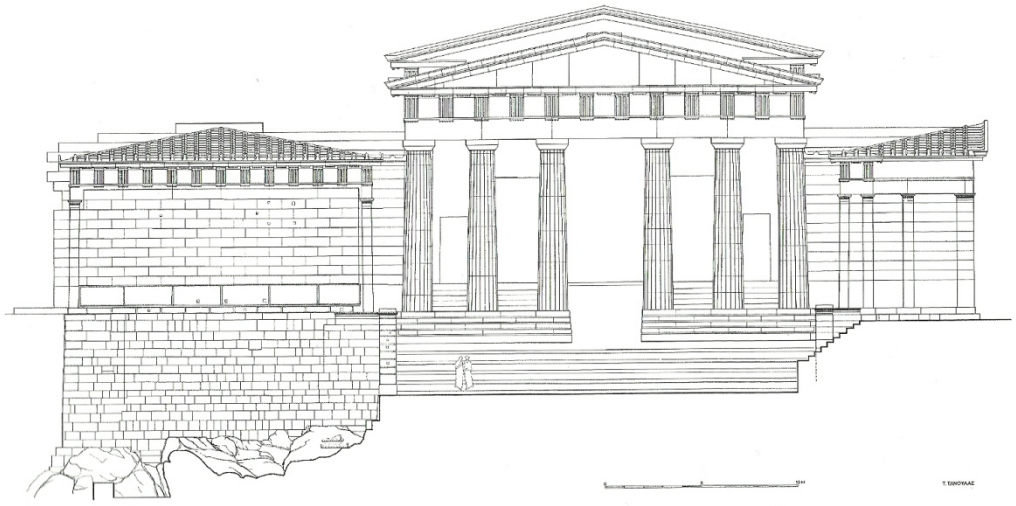
στηρίγματα αυτά ήταν δύο μεγαλύτερες δοκοί με κατεύθυνση από τα ανατολικά προς τα δυτικά, οι οποίες με τη σειρά τους υποβαστάζονταν ενδιάμεσα από τρεις ιωνικούς κίονες η κάθε μία, διατεταγμένους συμμετρικά στις δύο πλευρές της κεντρικής διάβασης. Η χρήση ιωνικών κιόνων στο εσωτερικό κτιρίων δωρικού ρυθμού είχε ήδη εφαρμοστεί στον οπισθόδομο του Παρθενώνα, διότι οι ραδινές αναλογίες τους επέτρεπαν τη στήριξη των υψηλών οροφών με την ελάχιστη απώλεια χώρου [29, 30]. Ιωνικοί ημικίονες είχαν χρησιμοποιηθεί στο εσωτερικό του σηκού του ναού του Επικούρειου Απόλλωνα στις Βάσσες της Αρκαδίας. Όμως, στα Προπύλαια ήταν η πρώτη φορά που ο θεατής μπορούσε να δει και τους δύο ρυθμούς ταυτόχρονα, σε άμεση παράθεση, εναρμονισμένους στο ίδιο κτίριο. Για να γίνει αυτό κατορθωτό, έπρεπε να λυθούν λεπτά προβλήματα συναρμογής των μορφών σε πολλές θέσεις, όπως π.χ. στον θριγκό της δυτικής πρόσοψης, ο οποίος ήταν δωρικός εξωτερικά και ιωνικός εσωτερικά. Ο Μνησικλής όμως δεν αρκέστηκε απλά στη σύζευξη του ιωνικού και του δωρικού ρυθμού, συνέχισε προσθέτοντας τον μικρό δωρικό ρυθμό των πλαγίων πτερύγων, που γίνεται αντιληπτός ταυτόχρονα από τους επισκέπτες των Προπυλαίων.

Η διαφορά στάθμης των δαπέδων στα δυο τμήματα του κεντρικού κτιρίου των Προπυλαίων έχει ακόμη ως αποτέλεσμα ορισμένες ιδιορρυθμίες στο εξωτερικό του οικοδομήματος η στέγη της ανατολικής στοάς είναι υπερυψωμένη και οι θριγκοί των δύο δωρικών προσόψεων δεν συναντώνται στις εξωτερικές επιφάνειες των πλαγίων τοίχων του κτιρίου. Ο θριγκός της ανατολικής πρόσοψης γυρίζει στα πλάγια και φτάνει ως τον θυραίο τοίχο, ο οποίος υψώνεται πάνω από τη στέγη της δυτικής στοάς καταλήγοντας σε αέτωμα. Ο θριγκός της δυτικής πρόσοψης γυρίζει στους πλάγιους τοίχους και σταματά πάνω από τον ανατολικό τοίχο κάθε μιας από τις δύο πτέρυγες των Προπυλαίων.

I.2.1.1.1.2 Η νότια πτέρυγα των Προπυλαίων.

Η νότια πτέρυγα των Προπυλαίων αποτελείται μόνο από μια στοά που κλείνεται από τα ανατολικά με ένα τοίχο, αντίστοιχο με τον ανατολικό τοίχο της νότιας πτέρυγας, και από το νότο με έναν άλλο που καταλήγει στα δυτικά σε μια δωρική παραστάδα. Η κιονοστοιχία και οι αντίστοιχες παραστάδες είναι συμμετρικές ως

προς τον άξονα του κεντρικού κτιρίου με αυτές της βόρειας πτέρυγας. Όμως η δυτική παραστάδα δεν αντιστοιχεί σε τοίχο αλλά σε ένα πεσσό με μια παρόμοια παραστάδα στη νότια όψη του. Το βάθος της στοάς της νότιας πτέρυγας είναι μεγαλύτερο από το βάθος της στοάς της βόρειας, το μήκος της όμως είναι μικρότερο: η παραστάδα του δυτικού άκρου του νότιου τοίχου βρίσκεται πίσω από τον τελευταίο προς τα δυτικά κίονα και συνδέεται μαζί του με έναν ιδιόρρυθμο θριγκό, στηριγμένο ενδιάμεσα από ένα πεσσό με επίκρανο όμοιο με εκείνο των παραστάδων. Κατά μήκος της βάσης των τοίχων υπήρχαν και εδώ έδρανα από ελευσινιακό μάρμαρο.



Εικόνα Ι.2.2 Τα Προπύλαια στους κλασσικούς χρόνους. Δυτική όψη

(σχ. Αρχ. Μηχ. Δρ. Τ.Τανούλα)

Ι.2.1.1.2 Τα Προπύλαια ως το τέλος της αρχαιότητας

Τα Προπύλαια δεν υπέστησαν σημαντικές μετατροπές ως το τέλος της αρχαιότητας. Ωστόσο, δεν αποκλείεται η πρωϊμότερη επέμβαση στα Προπύλαια να είναι οι αποκαταστάσεις φθορών στην ανωδομή του κτιρίου (κυρίως της βόρειας πτέρυγας) με τεμάχια μαρμάρου που έχουν τοποθετηθεί σε ειδικά κατεργασμένες θήκες επάνω στο μνημείο. Η εξαιρετική ποιότητα της εργασίας δείχνει ότι έγιναν λίγο αργότερα από την αποπεράτωση του μνημείου και μπορούν να ερμηνευθούν ως

αποκαταστάσεις φθορών από το σεισμό που έγινε το 426 π.Χ. Πολύ σύντομα τα Προπύλαια άρχισαν να διακοσμούνται με αναθήματα, όπως διαπιστώνεται και από τα ίχνη στο δάπεδο ή τους τοίχους του κεντρικού κτιρίου και της νότιας πτέρυγας.

Κατά την ύστερη κλασική και ελληνιστική εποχή δεν φαίνεται να έχουν γίνει επεμβάσεις στα Προπύλαια και στη δυτική πρόσβαση. Το 86 π.Χ. ο ρωμαίος στρατηγός Σύλλας κατέλαβε και κατέστρεψε την Αθήνα και καθαίρεσε μέρος των τειχών της. Όμως η πολιορκία της Ακρόπολης συνεχίστηκε ωσότου η δίψα ανάγκασε τους υπερασπιστές της να παραδοθούν. Δεδομένου ότι ο Σύλλας χρησιμοποιούσε πολιορκητικές μηχανές, είναι πολύ πιθανό να προκλήθηκαν βλάβες στα μνημεία της Ακρόπολης. Ίσως σε αποκαταστάσεις των βλαβών αυτών να οφείλονται και κάποιες επεμβάσεις στο κτίριο των Προπυλαίων που έγιναν κατά τη ρωμαϊκή περίοδο.

Το 174 π.Χ., κατασκευάστηκε, στο μέσον περίπου της νότιας πλευράς του αναλήμματος, ένα ψηλό βάθρο για την τοποθέτηση τεθρίππου αγάλματος του Ευμένη Β, βασιλιά της Περγάμου. Η κατάληψη και καταστροφή της Αθήνας από τον Ρωμαίο στρατηγό το 86 π.Χ. ήταν ένα σοβαρό πλήγμα, από το οποίο η πόλη δεν συνήλθε ποτέ πλήρως. Είναι χαρακτηριστικό ότι ο Σύλλας κατεδάφισε τουλάχιστον μέρος των τειχών της Αθήνας και του Πειραιά και, παρά την οικοδόμηση νέων δημοσίων και ιδιωτικών κτιρίων, οι δύο πόλεις έμειναν ατείχιστες ως το τέλος της αρχαιότητας. Πάντως, η Ακρόπολη δεν φαίνεται να υπέφερε σημαντικά από τα δυσάρεστα αυτά γεγονότα. Στο δεύτερο μισό του 1^{ου} π.Χ. αιώνα αυτό το άγαλμα αντικαταστάθηκε με ένα άγαλμα του Αγρίππα, γαμπρού του Αυγούστου, και για το λόγο αυτό το βάθρο είναι σήμερα γνωστό ως βάθρο του Αγρίππα. Στα μέσα του 1^{ου} μ.Χ. αιώνα έγινε η αντικατάσταση της αρχικής αναβάθρας με μία μεγαλοπρεπή, κατά τη ρωμαϊκή αντίληψη, κλίμακα από μάρμαρο. Πολλές από τις βαθμίδες της διατηρούνται και σήμερα στη θέση τους [31].

Κατά τον 3^{ο} μ.Χ. αι., οι επιδρομές γότθων και ερούλων οδήγησαν τον αυτοκράτορα Βαλεριανό στην εκ νέου τείχιση της Αθήνας, της οποίας τα τείχη δεν είχαν ανακατασκευαστεί από την εποχή του Σύλλα (86 π.Χ.). Οι Έρουλοι επιτέθηκαν τελικά στην Αθήνα το 267 μ.Χ., καταστρέφοντας την κάτω πόλη και, σύμφωνα με τη θεωρία που εισήγαγε ο Τραυλός, την Ακρόπολη. Η ιστορική αυτή καταστροφή σημαίνει και τη συμβατική έναρξη του Μεσαίωνα για τον ελλαδικό χώρο. Οι γνώμες

των μελετητών διίστανται ακόμη ως προς την ακριβή χρονολόγηση της οχύρωσης της Ακρόπολης: άλλοι την εντάσσουν στα αμυντικά έργα του Βαλεριανού, και άλλοι στα οχυρωματικά έργα που έκαναν οι Αθηναίοι μετά την απομάκρυνση των Ερούλων. Τα έργα αυτά συνίστανται κυρίως στο λεγόμενο υστερορρωμαϊκό τείχος, του οποίου η κατασκευή άρχισε μετά το 267 μ.Χ. και πιθανότατα στην δεκαετία του 270. Πάντως, είναι βέβαιο ότι στο δεύτερο μισό του 3^{ου} αιώνα, για πρώτη φορά μετά τη λήξη των Περσικών πολέμων το 479 π.Χ. η Ακρόπολη αποκτά και πάλι χαρακτήρα οχυρού. Για το σκοπό αυτό, η μεγάλη μαρμάρινη κλίμακα εμπρός από τα Προπύλαια διακόπτεται από μία πύλη πλαισιωμένη από δύο ορθογωνικούς σε κάτοψη πύργους, χτισμένους από υλικό σε δεύτερη χρήση. Ο νότιος πύργος συνδέεται με το πόδιο του ναού της Αθηνάς Νίκης και ο βόρειος πύργος συνδέεται με τη νοτιο-δυτική γωνία του Μνησικλείου αναλήμματος, το οποίο πιθανότατα οχυρώνεται επίσης. Την ίδια περίπου εποχή πρέπει να οχυρώνεται και η πηγή της Κλεψύδρας, η οποία περιβάλλεται με ένα ισχυρό τείχος που την καθιστά προσιτή μόνον από την Ακρόπολη: μια στεγασμένη σκάλα οδηγεί από ένα φυσικό άνοιγμα στο κατώτερο τμήμα του βόρειου αναλημματικού τοίχου του Μνησικλείου αναλήμματος σε ένα θολωτό χώρο που στεγάζει το πηγάδι. Με την οχύρωση της Κλεψύδρας, η οχυρή πλέον Ακρόπολη έγινε αυτάρκης σε νερό [32].

I.2.1.2 *Τα Προπύλαια κατά τον Μεσαίωνα*

Από το τέλος του 3^{ου} αι. ως το τέλος του 6^{ου} αι. Μετά το τέλος του αρχαίου κόσμου η Ακρόπολη παρέμεινε οχυρό για περισσότερο από δεκαπέντε αιώνες. Μόνο το 1834, μετά την απελευθέρωση του ελληνικού κράτους απαλλάχτηκε και τυπικά από το χαρακτήρα του οχυρού. Μέσα σε αυτό το μακρύτατο χρονικό διάστημα, τα Προπύλαια αποτελούσαν διαρκώς βασικό στοιχείο της αμυντικής οργάνωσης της δυτικής πρόσβασης της Ακρόπολης, που ήταν και η μοναδική δυνατότητα προσπέλασης του βράχου.

Από το τέλος του 6^{ου} αι. ως το 1204. Σύμφωνα με έρευνες φαίνεται ότι ο Παρθενώνας δεν μετατράπηκε σε χριστιανική εκκλησία πριν το τέλος του 6^{ου} αι., ενώ το Ερεχθείο πριν τον 7^{ο} αι. Το κεντρικό κτίριο των Προπυλαίων, θα πρέπει να

είχε διατηρήσει την αρχική του λειτουργία ως προθάλαμος των προσκυνητών των ναών της Ακρόπολης. Η νότια πτέρυγα είχε διαρρυθμιστεί σε μια μονόκλιτη βασιλική που θα χρησίμευε, με κάθε πιθανότητα, ως παρεκκλήσι της κατοικίας ενός άρχοντα. Η κατοικία αυτή πρέπει να βρισκόταν στην βόρεια πτέρυγα των Προπυλαίων. Σε αυτό το χρονικό διάστημα, όχι μόνο τα μεμονωμένα μνημεία αλλά και ολόκληρη η Ακρόπολη είχε αλλάξει χαρακτήρα. Όχι μόνο ήταν πια οχυρό, αλλά πρέπει να περιείχε και κατοικίες ορισμένων αξιωματούχων. Οι ανασκαφές στην Ακρόπολη, κατά τον 19^{ο} αιώνα, έφεραν στο φώς λείψανα μεσαιωνικών κτιρίων και άλλο μεσαιωνικό αρχαιολογικό υλικό, που δείχνει ότι ανάμεσα στα μνημεία είχαν κτισθεί και άλλα κτίρια, που θα εξυπηρετούσαν λειτουργίες είτε βοηθητικές των νέων λειτουργιών των μεγάλων μνημείων είτε αυτόνομες.

Από το 1204 ως το 1458. Δεν υπάρχουν γραπτές μαρτυρίες για την οικοδομική δραστηριότητα τους στην Ακρόπολη, αλλά η ανασκαφική έρευνα απέδειξε ότι, το νωρίτερο στα μέσα του 13^{ου} αιώνα, ασχολήθηκαν με την ενίσχυση της οχύρωσης στην Ακρόπολη: πράγματι έκτισαν το Ριζόκαστρο, τον περίβολο που περιέβαλε την Ακρόπολη στους πρόποδες της και οχύρωσαν την πηγή της Κλεψύδρας. Στην περίοδο των φράγκων πρέπει να μεταφέρθηκε το παρεκκλήσι της νότιας πτέρυγας των Προπυλαίων στη γωνία μεταξύ κεντρικού κτιρίου και βόρειας πτέρυγας, και να προστέθηκε όροφος στην βόρεια πτέρυγα. Στη νότια πτέρυγα και στην περιοχή του ναού της Αθηνάς Νίκης, διαμορφώθηκε ένα διώροφο συγκρότημα, ίσως για τη στέγαση βοηθητικών λειτουργιών. Η κατοικία του μητροπολίτη της Αθήνας θα πρέπει να μεταφέρθηκε από το Προπύλαια σε άλλο κτίσμα, επάνω στην Ακρόπολη.

I.2.1.3 *Τα Προπύλαια κατά τους νεότερους χρόνους*

Από το 1458 ως το 1833. Τα χρόνια της τουρκοκρατίας είναι η πιο σκληρή περίοδος για τα μνημεία της Ακρόπολης. Το τέλος του 17^{ου} αιώνα λοιπόν σημαδεύεται από την ερήμωση της Αθήνας και της Ακρόπολης, μετά από συνεχή ζωή 5.500 ετών, όπως και ολόκληρος ο αιώνας σημαδεύτηκε από την καταστροφή των τριών από τα τέσσερα μνημεία της Ακρόπολης, τα οποία ως τότε είχαν διατηρηθεί σχεδόν ακέραια. Το κεντρικό κτίριο των Προπυλαίων καταστράφηκε από ανατίναξη

πυρίτιδας το 1640, ο ναός της Αθηνάς Νίκης αποσυναρμολογήθηκε και τα αρχιτεκτονικά του μέλη χρησιμοποιήθηκαν ως οικοδομικό υλικό για τη διαπλάτυνση του προμαχώνα μπροστά από τα Προπύλαια το 1687, ενόσω οι Τούρκοι περίμεναν την επίθεση των Βενετών. Ο δε Παρθενώνας καταστράφηκε κατά τον κανονιοβολισμό από τα στρατεύματα του Μοροζίνη, που προκάλεσε ανατίναξη της εκεί αποθηκευμένης πυρίτιδας. Σαν να μην έφταναν όλα αυτά, οι Βενετοί στην προσπάθεια τους να απαγάγουν γλυπτά από το δυτικό αέτωμα του Παρθενώνα προκάλεσαν την καταστροφή τους.

Η ιστορία της Αθήνας και της Ακρόπολης τον τελευταίο αιώνα της τουρκικής κυριαρχίας συνδέεται άρρηκτα με τους λεγόμενους περιηγητές, δηλαδή αρχαιοδίφες, καλλιτέχνες και συλλέκτες αρχαίων, οι οποίοι ταξίδευαν στην Ελλάδα και μελετούσαν τις αρχαιότητες από διάφορες επόψεις. Οι περισσότεροι άφησαν ένα έργο σε κείμενα ή εικόνες που είναι πολύτιμο για τη μελέτη της ιστορίας του τόπου και των μνημείων. Μεταξύ των περιηγητών, όσοι ήσαν μανιώδεις συλλέκτες ή έμποροι αρχαιοτήτων έγιναν αίτιοι καταστροφών σε πολλά μνημεία. Για τα μνημεία της Ακρόπολης ο μοιραίος άνθρωπος ήταν ο λόρδος Έλγιν, ο οποίος μεταξύ 1800 και 1803 απήγαγε το μεγαλύτερο μέρος από τα τμήματα του γλυπτού διακόσμου του Παρθενώνα που είχαν διαφύγει την καταστροφή του 1687, μια από τις Καρυάτιδες του Ερεχθείου, τρεις πλάκες της ζωφόρου του ναού της Αθηνάς Νίκης και αρχιτεκτονικά μέλη απ' όλα τα μεγάλα μνημεία της Ακρόπολης. Τα μνημεία έπαθαν βέβαια ζημιές και κατά την επανάσταση, κυρίως από τα βλήματα των πυροβόλων όπλων.

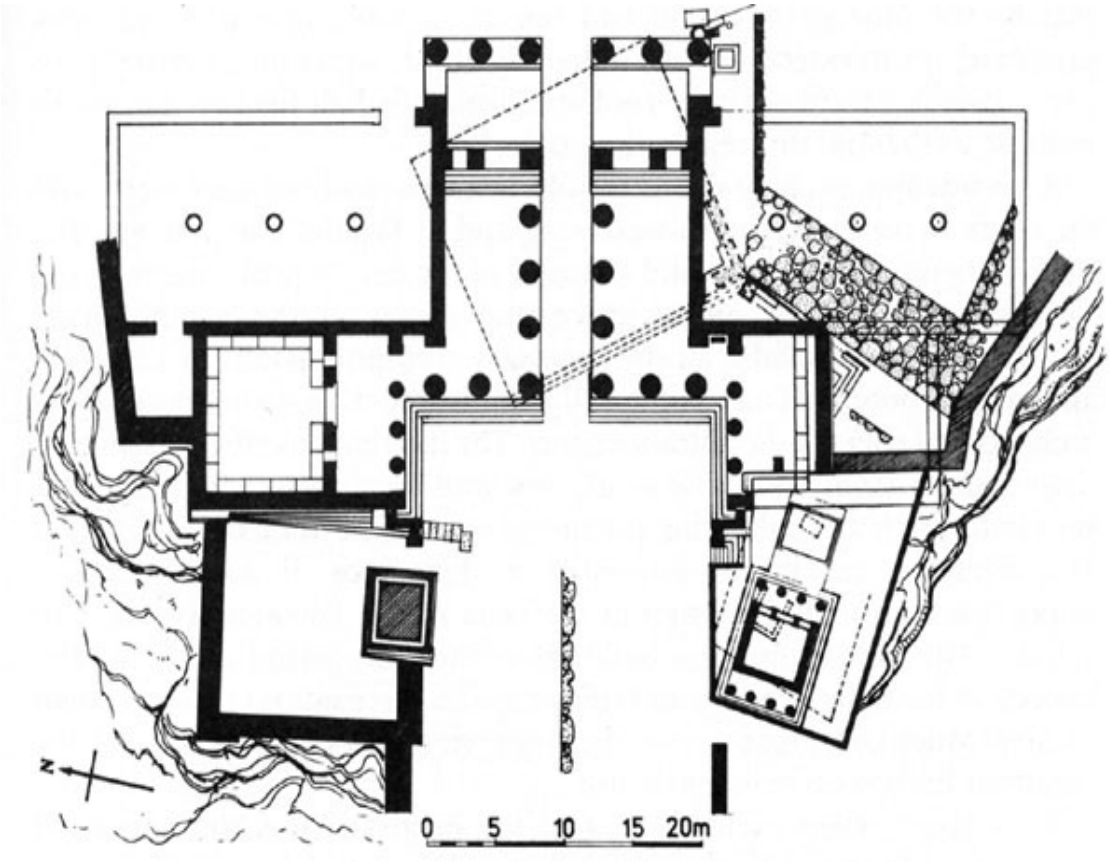
Από το 1833 ως σήμερα. Στις 18 Αυγούστου 1834, με βασιλική διαταγή, η Ακρόπολη έπαυσε επίσημα να εξυπηρετεί στρατιωτικούς σκοπούς, πράγμα που οδήγησε στην αποχώρηση της βαυαρικής φρουράς, στις 30 Μαρτίου του 1835. Έτσι η λειτουργία που είχε η Ακρόπολη επί δεκαπέντε και μισό περίπου αιώνες άλλαξε. Η νεαρή αρχαιολογική υπηρεσία εγκατέστησε τη νέα τάξη: κατεδαφίσεις μεταγενέστερων προσθηκών από τα κλασικά κτίσματα, ανασκαφές, αναστηλώσεις, περισυλλογή γλυπτών και αρχιτεκτονικών μελών, είναι έργα που γίνονταν συνεχώς κατά το 19^{ο} αιώνα για την έρευνα και διάσωση των αρχαιοτήτων. Οι εργασίες αυτές μπορούμε να πούμε ότι ολοκληρώθηκαν με δύο μεγάλα έργα: πρώτον, με τη μεγάλη

ανασκαφή που διήρκεσε από το 1885 ως το 1890, κατά τη διάρκεια της οποίας η έρευνα υπό τον αρχαιολόγο Π. Καββαδία και τον αρχιτέκτονα Kawerau προχώρησε ως τον φυσικό βράχο και έγινε κατεδάφιση πρακτικά όλων των μεσαιωνικών ή τουρκικών προσθηκών, δεύτερον, με τις αναστηλώσεις που έγιναν από τον υπομηχανικό Ν. Μπαλάνο στο Ερεχθείο (1902-1909), στα Προπύλαια (1901-1917), και στον Παρθενώνα (1898-1902 και 1922-1933). Η αναστήλωση του ναού της Αθηνάς Νίκης άρχισε υπό τον Μπαλάνο και περατώθηκε από τον Ορλάνδο (1936-1941). Στις αρχές της δεκαετίας του '50 (μάλλον το 1953) κατασκευάστηκε ένα πάτωμα από οπλισμένο σκυρόδεμα στην Πινακοθήκη, ενώ τμήματα της νότιας πτέρυγας των Προπυλαίων αναστηλώθηκαν μόλις στην διετία 1958-59. Το 1975 ιδρύθηκε η Επιτροπή Συντήρησης Μνημείων Ακροπόλεως για να αντιμετωπίσει τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν στο μεταξύ εξαιτίας των αναστηλώσεων του Μπαλάνου και της αυξανόμενης μόλυνσης της ατμόσφαιρας [33, 34, 35].

I.2.2 *Περιγραφή της υπάρχουσας κατάστασης των Προπυλαίων*

I.2.2.1 *Κεντρικό Τμήμα Προπυλαίων*

Το κεντρικό κτίριο των Προπυλαίων είναι το μόνο τμήμα του μνημείου που έχει χάσει μεγάλο ποσοστό της αρχικής οικοδομής. Επί πλέον, από το δομικό υλικό του τμήματος που λείπει, λίγο έχει ανευρεθεί. Επίσης, είναι το μόνο τμήμα στο οποίο έχει γίνει εκτεταμένη αναστηλωτική επέμβαση από τον Μπαλάνο. Εν τούτοις, διατηρεί ακόμη πάρα πολλά ίχνη που διευκρινίζουν πολύ εύγλωττα τις νεότερες οικοδομικές φάσεις του μνημείου.



Εικόνα I.2.3 Κάτοψη των Προπυλαίων της Ακρόπολης

(σχ. Αρχ. Μηχ. Δρ. Τ.Τανούλα)

I.2.2.1.1 Νότια πλευρά Νότιου Τοίχου

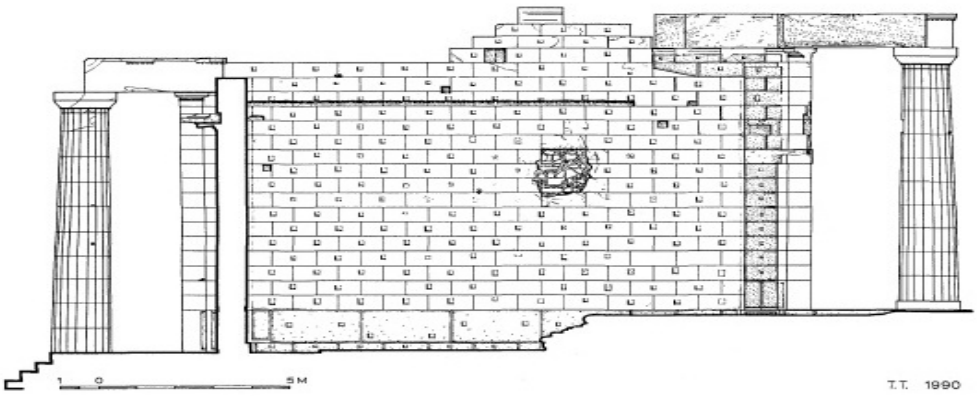
Παρατηρώντας το ύψος στο οποίο διατηρούνται τα λείψανα του Παλαιού Πρόπυλου και ορισμένα τμήματα του πώρινου τοίχου που αποτελούσε το βόρειο περίβολο του Βραυρωνείου, καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι στην περιοχή αυτή η επίχωση κάλυπτε, τουλάχιστον, τους ορθοστάτες και τους έξι κατώτερους δόμους του νότιου τοίχου της δυτικής αίθουσας του κεντρικού κτιρίου των Προπυλαίων. Αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι οι επιφάνειες των δόμων αυτών, τόσο στο νότιο τοίχο του κεντρικού κτιρίου, όσο και στην ανατολική όψη της νότιας πτέρυγας διατηρούνται σε καλύτερη κατάσταση από ότι οι επιφάνειες των υπερκείμενων δόμων.

Ένα από τα αποδεικτικά στοιχεία για την υψηλή στάθμη του εδάφους είναι τα ίχνη μιας δεξαμενής, που ακουμπούσε στον προέχοντα παραστάτη της πόρτας της νότιο-ανατολικής πτέρυγας και στο ανατολικό τμήμα της εσωτερικής επιφάνειας του νότιου τοίχου. Ίχνη από κονίαμα, που διατηρούνται σε αυτά τα τμήματα δείχνουν, ότι η δεξαμενή αυτή έφτανε ως το ύψος του έβδομου δόμου και προς τα δυτικά τελείωνε κάτω από το ορθογωνικό άνοιγμα του νότιου τοίχου. Στο σημείο αυτό αλλάζει και η στάθμη του αρχαίου δαπέδου, εντός και εκτός του κεντρικού κτιρίου, και τον τοιχοβάτη του ανατολικού άκρου της νότιας όψης του τοίχου διαδέχεται ο ορθοστάτης του δυτικού τμήματος, που αντιστοιχεί στον εσωτερικό ορθοστάτη από ελευσινιακό λίθο, της δυτικής αίθουσας του κεντρικού κτιρίου. Απέναντι από το άνοιγμα του νότιου τοίχου των Προπυλαίων, ο περίβολος του Βραυρωνείου προχωρεί κάθετα προς τα βόρεια και μετά πάλι στρέφεται κάθετα προς τα δυτικά. Στο σημείο στροφής ο περίβολος διατηρεί το μεγαλύτερο ύψος του που δείχνει τόσο το ύψος της επίχωσης στην περιοχή, όσο και το ύψος της δεξαμενής. Είναι φανερό ότι ο νότιος τοίχος της τελευταίας πατούσε στον περίβολο του Βραυρωνείου, όπου επίσης διατηρούνται ίχνη του ίδιου κονιάματος, το δε νότιο άκρο του δυτικού τοίχου της πατούσε στο τμήμα του περιβόλου που έχει κατεύθυνση από το νότο προς το βορρά. Το άνοιγμα, λοιπόν, του νότιου τοίχου του κεντρικού κτιρίου οδηγούσε στην άνω επιφάνεια της επίχωσης και της δεξαμενής.

Η χρονική σειρά των κατασκευών στην περιοχή προς νότο του κεντρικού κτιρίου των Προπυλαίων πρέπει να ήταν η εξής: Η δεξαμενή κατασκευάστηκε οπωσδήποτε

πρώτη, ίσως στην παλαιοχριστιανική ή βυζαντινή περίοδο. Αργότερα, επάνω της κατασκευάστηκε ο δυτικός τοίχος της προς νότο επέκτασης της ανατολικής στοάς. Ταυτόχρονα ή αργότερα, κατασκευάστηκαν η μονόρριχτη στέγη και το άνοιγμα του νότιου τοίχου. Το νότιο άκρο της μονόρριχτης στέγης θα πρέπει να ακουμπούσε σε ένα τοίχο, ή σε σειρά στηριγμάτων, θεμελιωμένο στον βόρειο περίβολο του Βραυρωνείου.

Βυζαντινά χαράγματα στον ένατο και στον δέκατο δόμο προϋποθέτουν το έδαφος σε μια στάθμη που θα ταίριαζε να είναι η στάθμη του δαπέδου επάνω στη δεξαμενή. Σχετικά με τη στάθμη του εδάφους στα νότια του κεντρικού κτιρίου θα πρέπει να επισημανθεί, επιπλέον, το εξής: Στο άνω άκρο του όγδοου δόμου και γύρω στο μέσον του, υπάρχει ένα νεότερο πρόχειρο λάξευμα για την αφαίρεση αρχαίου μεταλλικού γόμφου ανάρτησης αναθήματος ή άλλου αντικειμένου. Η τοποθέτηση του γόμφου σε τόσο μεγάλο ύψος στην αρχαιότητα, δείχνει ότι η τάφρος ανάμεσα στα Προπύλαια και στον περίβολο του Βραυρωνείου, στην οποία εντασσόταν και τα λείψανα του Παλαιού Πρόπυλου, επιχώσθηκε πολύ νωρίς, όπως ήταν φυσικό για μία τάφρο που βρισκόταν στην χαμηλότερη περιοχή του χώρου της Ακρόπολης. Η πρώιμη κάλυψη εξηγεί και την καλή διατήρηση του τμήματος του Πρόπυλου που επιβίωσε της κατασκευής των Προπυλαίων, επίσης δείχνει ότι η δεξαμενή βρισκόταν κάτω από τη στάθμη του εδάφους, όπως κατά κανόνα συμβαίνει με τις δεξαμενές.

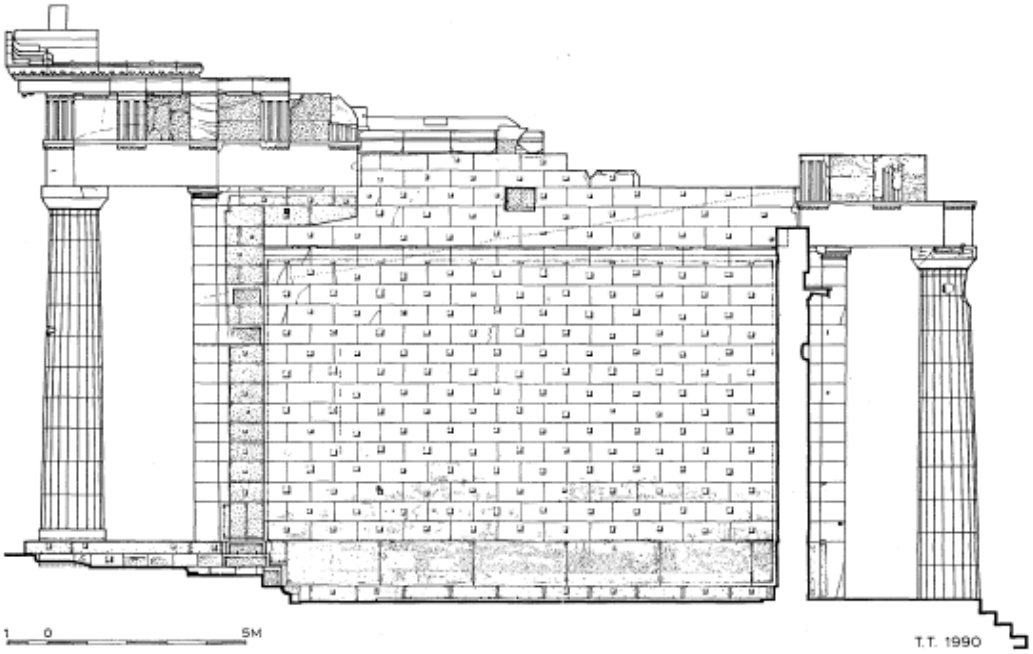


Εικόνα Ι.2.4 Νότια όψη του νότιου τοίχου του κεντρικού κτιρίου

(σχ. Αρχ. Μηχ. Δρ. Τ.Τανούλα)

I.2.2.1.2 Η βόρεια πλευρά του βόρειου τοίχου

Τα ίχνη που διατηρούνται στη βόρεια όψη του βόρειου τοίχου του κεντρικού κτιρίου είναι σχετικά λίγα. Ο τοιχοβάτης, οι ορθοστάτες και οι τέσσερις κατώτεροι δόμοι διατηρούν ίχνη κονιάματος από τους τοίχους της λεγόμενης Ιουστινιάνειας Δεξαμενής που κατεδαφίστηκαν το 1885.



Εικόνα I.2.5 Βόρεια όψη του βόρειου τοίχου του κεντρικού κτιρίου

(σχ. Αρχ. Μηχ. Δρ. Τ.Τανούλα)

I.2.2.2 *Νότια Πτέρυγα Προπυλαίων*

Η νότια πτέρυγα των Προπυλαίων είναι ένα κτίσμα περιορισμένο σε έκταση, σε σύγκριση με το κεντρικό κτίριο και τη βόρεια πτέρυγα. Το μεγαλύτερο μέρος της πτέρυγας διατηρείται στη θέση του, ενώ το δυτικό τμήμα του, τα αρχιτεκτονικά μέλη του οποίου είχαν αποσυντεθεί και εντοιχισθεί στο Φράγκικο Πύργο, έχει αναστηλωθεί από τον Ορλάνδο στα τέλη της δεκαετίας του 1950.

Εικόνα Ι.2.6 Νότια όψη Νότιου τοίχου (φωτ.από προσωπικό αρχείο)

Ι.2.2.2.1 Η Στοά της Νότιας Πτέρυγας

Η νότια πτέρυγα είχε χρησιμοποιηθεί ως βάση για την ανέγερση του λεγόμενου Φράγκικου Πύργου, ο οποίος ανιχνεύεται ήδη στην παλαιότερη αξιόπιστη απεικόνιση, που χρονολογείται στα 1670. Ο Φράγκικος Πύργος είχε καλύψει τις εσωτερικές επιφάνειες των τοίχων της νότιας πτέρυγας και τους δύο ανατολικότερους κίονες. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι τα ίχνη που διατηρούνται στις επιφάνειες αυτών των τμημάτων του κτιρίου είναι παλαιότερα από τον πύργο.

Ίχνη του Φράγκικου Πύργου στο εσωτερικό της νότιας πτέρυγας. Το δάπεδο της νότιας πτέρυγας διατηρεί σαφέστατα ίχνη του πύργου: κατά μήκος των τοίχων έχουν αφαιρεθεί ακέραιες πλάκες του δαπέδου και στη θέση τους υπάρχουν σήμερα τα λείψανα της τοιχοποιίας του πύργου. Το συνολικό πάχος των αντιστοίχων τοίχων του πύργου (συμπεριλαμβανομένων και των κλασικών τοίχων

του κτιρίου) ήταν, με μεγάλη προσέγγιση, γύρω στα 1,70 μ. Οπωσδήποτε η αποξήλωση των πλακών του δαπέδου οφείλεται στη δυσπιστία των κατασκευαστών του πύργου για την αντοχή των πλακών.

Για τον ίδιο λόγο έχει αποξηλωθεί και η τελευταία προς τα δυτικά σειρά πλακών προκειμένου να γίνει η θεμελίωση του δυτικού τοίχου του πύργου. Από τα θραύσματα των μαρμάρινων πλακών που καλύπτουν σήμερα τη ζώνη κατά μήκος της ανατολικής πλευράς του δυτικού στυλοβάτη της νότιας πτέρυγας, αποτελώντας, μαζί με θραύσματα πωρόλιθων και άφθονο συνδετικό ασβεστοκονίαμα, τα λείψανα της δυτικής πλευράς του Φράγκικου Πύργου, τα μόνα που προέρχονται από την αρχική πλακόστρωση της περιοχής αυτής είναι: Το μεγάλο θραύσμα στην εσωτερική γωνία του βόρειου με το δυτικό στυλοβάτη, που μάλλον βρίσκεται στην αρχική θέση του. Η παρακείμενη προς νότο πλάκα, η οποία είναι ελαφρά μετακινημένη νότια και ανατολικά ως προς την αρχική θέση της. Το θραύσμα που βρίσκεται στα ανατολικά του μεσαίου πεσσού της δυτικής όψης, το οποίο έχει περιστραφεί κατά 90° ως προς την αρχική του τοποθέτηση. Πάντως, όλα τα θραύσματα μαρμάρων και πωρόλιθων στην περιοχή αυτή πρέπει να είναι στη θέση που τα έκτισαν οι κατασκευαστές του πύργου, όπως φαίνεται από τη σύσταση και την κατάσταση του ασβεστοκονιάματος που τα συνδέει.

Η νότιο-ανατολική γωνία του Φράγκικου Πύργου. Το τμήμα των λιθοπλίνθων στην εξωτερική γωνία του νότιου και του ανατολικού τοίχου της νότιας πτέρυγας, το οποίο είχε απολαξευθεί για την προσαρμογή της γωνίας επάνω στο μυκηναϊκό τείχος, που στην εποχή της ανοικοδόμησης των Προπυλαίων πρέπει να έφθανε τουλάχιστον στο ύψος των γείσων της νότιας πτέρυγας, έχει συμπληρωθεί, για να αποκατασταθεί το ορθογωνικό σε κάτοψη σχήμα του πύργου στις υπερκείμενες στρώσεις. Η συμπλήρωση έχει γίνει με ένα κομμάτι μάρμαρο με σχήμα, σε γενικές γραμμές, πρίσματος η βάση του οποίου είναι ορθογώνιο τρίγωνο. Η νότια ορατή πλευρά του συνδέεται με την παρακείμενη λιθόπλινθο της νότιας πρόσοψης με ένα επιφανειακό σιδερένιο σύνδεσμο. Ανάμεσα στο συμπλήρωμα αυτό της γωνίας και στην απολαξευμένη επιφάνεια της γωνίας της νότιας πτέρυγας, υπήρχε άφθονο λευκόφαιο ασβεστοκονίαμα και κατακόρυφα κτισμένα τούβλα. Αρκετό από το

κονίαμα διατηρείται στη θέση του, ενώ τούβλα φαίνονται στο κατώτερο τμήμα του αρμού, ανάμεσα στο συμπλήρωμα και τον παρακείμενο κλασικό τοίχο.

Εικόνα Ι.2.7 Νότια Πτέρυγα, θέση Φράγκικου Πύργου

(φωτ. από προσωπικό αρχείο)

Ι.2.2.3 *Βόρεια Πτέρυγα- Ιουστινιάνεια Δεξαμενή*

Στις ανατολικές επιφάνειες των ορθοστατών και των τριών κατωτέρων δόμων του ανατολικού τοίχου της βόρειας πτέρυγας διατηρούνται λείψανα του κονιάματος του δυτικού τοίχου της Ιουστινιάνειας δεξαμενής. Τα λείψανα αυτά είναι πολύ πιο εκτεταμένα στους τέσσερις πρώτους νότιους ορθοστάτες και στις υπερκείμενες λιθοπλίνθους. Η στάθμη του εδάφους πάνω από τη δεξαμενή έφθανε στη στάθμη του κατωφλιού του κατώτερου από τα δύο ανοίγματα στον ανατολικό τοίχο της Πινακοθήκης. Αυτό μαρτυρείται και από το γεγονός ότι το μέρος της επιφάνειας του τοίχου της βόρειας πτέρυγας που βρίσκεται ψηλότερα από τη στάθμη αυτή διατηρεί ίχνη σημαντικής ατμοσφαιρικής φθοράς, αντίθετα με το τμήμα της επιφάνειας που βρίσκεται χαμηλότερα. Το γεγονός ότι τα ίχνη από το κονίαμα της

δεξαμενής φθάνουν εως το ύψος του τρίτου δόμου, δηλαδή αρκετά χαμηλότερα από τη στάθμη του εδάφους πάνω από τη δεξαμενή, πρέπει να οφείλεται στο γεγονός ότι ο δυτικός τοίχος της τελευταίας ήταν σε επαφή με τον κλασικό τοίχο ως αυτό, περίπου, το ύψος, επειδή σε αυτό το ύψος άρχιζε η καμάρα, με συνέπεια η ρωμαϊκή κατασκευή να απομακρύνεται από τον κλασικό τοίχο της βόρειας πτέρυγας, και να μην είναι πια σε επαφή μαζί του.

Το μεταξύ τους διάστημα ήταν γεμάτο με φερτά υλικά, πιθανότατα χώμα, γι' αυτό και δεν υπάρχουν λείψανα κονιάματος στις επιφάνειες των υπερκειμένων δόμων. Εξ' άλλου, το γεγονός ότι το ανώτατο όριο της μη διαβρωμένης επιφάνειας -που δηλώνει τη στάθμη του εδάφους πάνω από τη δεξαμενή- είναι ακανόνιστο οφείλεται στις ποικίλες επιχώσεις που θα συσσωρεύονταν μπροστά στον τοίχο [35, 36, 37, 38].

I.2.3 *Επεμβάσεις Συντήρησης- Αποκατάστασης*

Κατά τον 19^{ο} αιώνα στα Προπύλαια έγιναν κυρίως κατεδαφίσεις μεταγενέστερων κατασκευών από τις οποίες ανακτήθηκαν πολλά αρχιτεκτονικά μέλη του μνημείου, τα οποία βρέθηκαν εντοιχισμένα στον προμαχώνα μεταξύ του πύργου της Αθηνάς Νίκης και του βάθρου του Αγρίππα. Από το 1835 και έπειτα, έλαβαν μέρος αρκετές προσπάθειες για την ανατοποθέτηση του οικοδομικού υλικού των Προπυλαίων στην αρχική τους θέση, με πρώτη την επέμβαση των Αλέξανδρου Ρίζου-Ραγκαβή και Κυριάκου Πιττάκη το 1836 στη νοτιοανατολική γωνία του Κεντρικού Κτιρίου.

Η μεγαλύτερη αναστηλωτική επέμβαση στο μνημείο έγινε από τον Νικόλαο Μπαλάνο μεταξύ 1909 και 1917 και περιορίστηκε στο Κεντρικό Κτίριο.

Στην Ανατολική Στοά αποκαταστάθηκαν τα κιονόκρανα, τα επιστύλια και τα γείσα, καθώς και το βόρειο τμήμα του αετώματος με τμήμα της κεράμωσης της βορειοανατολικής γωνίας της στέγης με τα αντίστοιχα τμήματα της σίμης. Αποκαταστάθηκε, επίσης, και το τμήμα της οροφής που αντιστοιχεί στα δύο πρώτα από βορρά μεταδόκια διαστήματα με τις αντίστοιχες δοκούς, φατνωματικές πλάκες και μεταδόκιες πλάκες.

Στη Δυτική Αίθουσα αναστηλώθηκε ο ανατολικός κίονας της βόρειας ιωνικής κιονοστοιχίας. Επίσης, αποκαταστάθηκε το τμήμα της οροφής που αντιστοιχεί στα δύο πρώτα από τα ανατολικά μεταδόκια διαστήματα του βόρειου κλίτους με τις αντίστοιχες δοκούς, φατνωματικές πλάκες, μεταδόκιες πλάκες και επιστύλια.

Στις αναστηλώσεις του ο Μπαλάνος έκανε αδιάκριτη χρήση θραυσματικού υλικού ποικίλης προέλευσης για την δημιουργία αναστηλώσιμων μελών, χρησιμοποίησε ευρέως σιδερένιες ενισχύσεις για τη σύνδεση ή την ενίσχυση των θραυσμάτων, ενώ έκανε και εκτεταμένες συμπληρώσεις των θραυσμάτων με νέο μάρμαρο. Επιπλέον, απολάξευσε τις επιφάνειες θραύσης των περισσότερων αυθεντικών θραυσμάτων για να κατασκευάσει, με τη συγκόλλησή τους, άρτια αρχιτεκτονικά μέλη ικανά να αναστηλωθούν.

Γύρω στα 1955, με εντολή του Ορλάνδου και του Στίκα, κατασκευάστηκε ένα δάπεδο από οπλισμένο σκυρόδεμα μέσα στην Πινακοθήκη, για τη στερέωση του δυτικού τμήματος της βόρειας πτέρυγας, του οποίου η προς τα δυτικά απόκλιση

αυξανόταν συνεχώς. Για τον σκοπό αυτό, απομακρύνθηκε η επίχωση, ανοίχτηκαν πηγάδια στο πάχος της θεμελίωσης του βόρειου και του δυτικού τοίχου, τα οποία στη συνέχεια πληρώθηκαν με οπλισμένο σκυρόδεμα.

Ο Ορλάνδος, κατά τα έτη 1958-1959, αναστήλωσε τμήματα της νότιας πτέρυγας: το δυτικό κίονα και τον πεσσό της δυτικής πρόσοψης, μαζί με τα επιστύλια που τον συνδέουν, και τον ελεύθερο πεσσό που διαμορφώνει το δυτικό άκρο της βόρειας πρόσοψης. Για την σύνδεση των θραυσμάτων μεταξύ τους και με το νέο μάρμαρο, χρησιμοποίησε ανοξείδωτο χάλυβα αντί για σίδερο που είχε χρησιμοποιήσει ο Μπαλάνος.

Οι φθορές στο μνημείο εξαιτίας των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αναστήλωση του Ν. Μπαλάνου και της επίδρασης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης κατέστησαν αναγκαία μια ολοκληρωμένη επέμβαση συντήρησης.

Κατά τα έτη 1981-1982, στο πλαίσιο των δραστηριοτήτων της Επιτροπής Συντήρησης των Μνημείων της Ακρόπολης (Ε.Σ.Μ.Α.), επιχειρήθηκε η συντήρηση του εύετρου από νότον επιστυλίου του θριγκού της ανατολικής στοάς των Προπυλαίων, σύμφωνα με τη μελέτη της αρχιτέκτονος Α. Τζάκου και της πολιτικού μηχανικού Μ. Ιωαννίδου. Η επέμβαση αποκατέστησε τις βλάβες που είχαν προκληθεί από την οξείδωση των σιδηρών στοιχείων στο επιστύλιο αυτό και σε γειτονικά μέλη, που είχαν χρησιμοποιηθεί κατά την αναστήλωση του Ν. Μπαλάνου.

Το 1990 ξεκίνησε η καθαίρεση των αναστηλωμένων φατνωματικών οροφών του κεντρικού κτιρίου των Προπυλαίων, διαδικασία που ολοκληρώθηκε δύο χρόνια αργότερα, το 1992. Παράλληλα, ξεκίνησε η μελέτη για την ταύτιση των θραυσμάτων των φατνωματικών πλακών και των δοκών της οροφής. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής, που ολοκληρώθηκε το 1996, ήταν η ανεύρεση μεγάλου αριθμού θραυσμάτων φατνωματικών πλακών και δοκών, οργανωμένων σε ομάδες συνανηκόντων. Το υλικό αυτό επρόκειτο να αξιοποιηθεί κατά τη νέα αναστήλωση.

Το 1997, μετά την έγκριση της μελέτης του αρχιτέκτονα Τ. Τανούλα και της πολιτικού μηχανικού Μ. Ιωαννίδου (1996), άρχισαν οι εργασίες αποκατάστασης του ανατολικού άκρου του νοτίου τοίχου του κεντρικού κτιρίου των Προπυλαίων. Καθαιρέθηκαν συνολικά 38 λιθόπλινοι του νοτίου τοίχου, καθώς και οι δύο λίθοι επιστυλίου που συνέδεαν τον νότιο τοίχο με το νοτιοανατολικό δωρικό κίονα του

μνημείου. Μετά την αποκατάστασή τους τα αρχιτεκτονικά μέλη ανατοποθετήθηκαν στις αρχικές τους θέσεις. Το έργο - πλην της ανατοποθέτησης των δύο επιστυλίων - ολοκληρώθηκε το 2001. Την ίδια χρονιά ξεκίνησε η στερέωση και συντήρηση του κεντρικού υπερθύρου των Προπυλαίων, η οποία πραγματοποιήθηκε χωρίς το μέλος να καταβιβασθεί από το μνημείο και ολοκληρώθηκε το 2005.

Από το 2002 έως το 2009 εφαρμόσθηκε το πρόγραμμα αποκατάστασης της ανωδομής του κεντρικού κτιρίου των Προπυλαίων, βάσει της εγκεκριμένης μελέτης των Τ.Τανούλα και Μ. Ιωαννίδου. Η μελέτη περιέγραφε αναλυτικά την υφιστάμενη κατάσταση των αρχιτεκτονικών μελών του μνημείου, εντόπιζε τις πάσχουσες περιοχές και πρότεινε τον βέλτιστο τρόπο επέμβασης στο μνημείο. Κατά την εκτέλεση του έργου εκπονήθηκαν ειδικές μελέτες εφαρμογής από τους πολιτικούς μηχανικούς Β. Πασχαλίδη (2003), Β. Παπαβασιλείου και τον αρχιτέκτονα Κ. Καρανάσο.

Τον Ιανουάριο του 2002 άρχισε η αφαίρεση κονιαμάτων, μολυβιού και σιδερένιων συνδετηρίων. Κατά την αποξήλωση διαπιστώθηκε ότι οι σιδερένιοι σύνδεσμοι του Μπαλάνου στις ανώτατες στρώσεις είχαν αντικατασταθεί από ορειχάλκινους. Διαπιστώθηκε επίσης, ότι ο Μπαλάνος είχε προχωρήσει στην αποξήλωση και την ανατοποθέτηση επί πλέον αρχιτεκτονικών μελών, χωρίς η επέμβαση αυτή να έχει δηλωθεί στα αρχεία του ή επί του μνημείου. Έτσι ανέκυψαν δύο εμβόλιμα προγράμματα: το πρόγραμμα αποκατάστασης του βορείου τοίχου και το πρόγραμμα αποκατάστασης της ανατολικής κιονοστοιχίας του κεντρικού κτιρίου των Προπυλαίων. Οι εργασίες αποσυναρμολόγησης ολοκληρώθηκαν το Μάιο του 2003.

Παράλληλα, προχώρησαν οι εργασίες δομικής αποκατάστασης και συντήρησης των αρχιτεκτονικών μελών που καταβιβάζονταν από το μνημείο. Τα αρχιτεκτονικά μέλη αποσυναρμολογήθηκαν στα επιμέρους θραύσματα και, μετά τη συγκόλληση των συνανηκόντων θραυσμάτων με αφανείς ράβδους τιτανίου, συμπληρώθηκαν με νέο μάρμαρο –όπου αυτό προβλεπόταν από τη μελέτη– προκειμένου να αποκατασταθεί η δομική τους αυτοτέλεια. Μετά την αποκατάστασή τους και τη συντήρηση των επιφανειών που ήταν αθέατες μετά την ολοκλήρωση της επέμβασης, τα μέλη ανατοποθετήθηκαν στις αρχικές τους θέσεις.

Το πρόγραμμα αποκατάστασης της ανωδομής των Προπυλαίων ολοκληρώθηκε τον Οκτώβριο του 2009. Η επέμβαση αποκατέστησε τις οροφές της ανατολικής στοάς και της δυτικής αίθουσας στη βορειοανατολική γωνία του μνημείου, όπου είχε επέμβει ο Ν. Μπαλάνος και επεκτάθηκε πέραν των περιοχών αυτών, στεγάζοντας με αρχαία μέλη, τμήματα του κεντρικού κτιρίου επάνω από την κεντρική διάβαση. Η επέμβαση της Ε.Σ.Μ.Α. επέλυσε οριστικά τα στατικά προβλήματα που είχαν προκληθεί από παλαιότερες καταστροφές και αστοχίες προηγούμενων επεμβάσεων και αύξησε σημαντικά την αναγνωσιμότητα του μνημείου, καθιστώντας το περισσότερο κατανοητό στους διερχόμενους επισκέπτες.

Το 2011 πραγματοποιήθηκε η αποκατάσταση της ανωδομής του νοτίου τοίχου του κεντρικού κτιρίου των Προπυλαίων με την αξιοποίηση κατακείμενου στο έδαφος υλικού και την αναδιάταξη παλαιότερα αναστηλωμένων λίθων. Οκτώ λίθοι που βρίσκονταν στο έδαφος τοποθετήθηκαν στις αρχικές τους θέσεις, οκτώ λίθοι αναστηλωμένοι κατά την επέμβαση Πιττάκη-Ραγκαβή αναδιατάχθηκαν, ενώ τρεις ακόμα λίθοι από νέο μάρμαρο –εκ των οποίων ο ένας ακριβές αντίγραφο αρχαίου μέλους που φυλάσσεται στο Βρετανικό Μουσείο– εντάχθηκαν στο μνημείο. Το έργο υλοποιήθηκε σύμφωνα με την αρχιτεκτονική μελέτη του αρχιτέκτονα Δρ. Κ. Καρανάσο.

Επεμβάσεις σε εξέλιξη Το τρέχον πρόγραμμα αποκατάστασης της Ν. Πτέρυγας των Προπυλαίων ξεκίνησε το 2012 και αναμένεται να ολοκληρωθεί σύντομα. Το έργο αποσκοπεί στην πλήρη αξιοποίηση του σωζόμενου αυθεντικού υλικού για την αναστήλωση του τμήματος αυτού του μνημείου. Πιο συγκεκριμένα, 42 κατακείμενα στο έδαφος αρχιτεκτονικά μέλη θα επανενταχθούν στις αρχικές τους θέσεις στο μνημείο, εννέα μέλη, τα οποία κατά το παρελθόν είχαν τοποθετηθεί σε λάθος θέσεις, θα αναδιαταχθούν, ενώ θα προστεθούν δύο ακόμα μέλη από νέο μάρμαρο. Το πρόγραμμα αυτό συμπληρώνει την αναστηλωτική επέμβαση που πραγματοποιήθηκε στην Ν. Πτέρυγα κατά τα έτη 1946-1954 και 1957-1960 από τον Α.Ορλάνδο και τον Ε.Στίκα και θα βοηθήσει σημαντικά στην καλύτερη πρόσληψη της αρχιτεκτονικής του μνημείου. Η αρχιτεκτονική μελέτη έχει εκπονηθεί από τον αρχιτέκτονα Δρ. Τ. Τανούλα, ενώ μελέτη δομικής αποκατάστασης από τους πολιτικούς μηχανικούς Μ. Ιωαννίδου και Β. Παπαβασιλείου [34, 39, 40, 41, 42].

Εικόνα Ι.2.8 Προπύλαια. Ανατολική όψη πριν την αναστήλωση του Μπαλάνου (Stilling 1853)

Εικόνα Ι.2.9 Προπύλαια. Ανατολική όψη μετά την αναστήλωση του Μπαλάνου (Αρχείο Ν.Μπαλάνου)

Εικόνα Ι.2.10 Προπύλαια. Ανατολική όψη μετά την αποκατάσταση (Υ.Σ.Μ.Α.)

II. *ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ*

II.1 *Εισαγωγή*

Σκοπός αυτής της ερευνητικής εργασίας, είναι η μελέτη και ο χαρακτηρισμός ιστορικών κονιαμάτων. Τα ιστορικά κονιάματα είναι σύνθετα υλικά με λειτουργία που μπορεί να ποικίλει (π.χ κονιάματα αρμών, επιχρίσματα, κονιάματα πλήρωσης, διακοσμητικά κονιάματα). Η μελέτη τους έχει μεγάλη σημασία καθώς παρέχει ένα ευρύ φάσμα πληροφοριών σχετικά με την τεχνολογία κατασκευής τους, τις πρώτες ύλες και τις αναλογίες ανάμιξής τους, τις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητές τους, την κατάσταση διατήρησης, καθώς και την κατανόηση των μηχανισμών φθοράς τους. Επομένως, η ανάλυση των ιστορικών κονιαμάτων μπορεί να αποτελέσει πηγή τεχνικών, αρχαιολογικών, ιστορικών και αρχιτεκτονικών πληροφοριών για τα μνημεία.

Για τον χαρακτηρισμό των κονιαμάτων, χρησιμοποιήθηκαν η *κοκκομετρική ανάλυση* για τον προσδιορισμό της κοκκομετρίας των αδρανών και της αναλογίας κονίας/αδρανών, η *οπτική μικροσκοπία* (οπτικών ινών και στερεομικροσκοπία) για την μελέτη της μορφολογίας των κονιαμάτων, η *διαφορική θερμική και θερμοβαρυμετρική ανάλυση* για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών τους, η *περίθλαση ακτίνων Χ* για τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων και η *πορομετρία υδραργύρου* για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της μικροδομής. Οι τεχνικές αυτές παρουσιάζονται στη συνέχεια.

II.2 *Κοκκομετρικός προσδιορισμός και αναλογία κονίας/αδρανών*

Ο κοκκομετρικός προσδιορισμός αναφέρεται στον προσδιορισμό του μεγέθους των κόκκων ενός υλικού και της κατανομής τους. Το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των κόκκων έχουν σημαντική επίδραση στην πυκνότητα και στις μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες των υλικών. Από την κοκκομετρική κατανομή ενός κονιάματος μπορούμε να γνωρίσουμε τις διαστάσεις των κόκκων των αδρανών ενός κονιάματος και πώς αυτές κατανέμονται στην κοκκομετρική καμπύλη. Με βάση την κοκκομετρική καμπύλη κατανομής των αδρανών, το γεωμετρικό τους μέγεθος και στατιστική επεξεργασία μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για την προέλευση των αδρανών. Επίσης προσδιορίζεται ο λόγος κονίας/αδρανή, πολύ χρήσιμη παράμετρος για την μελέτη των τεχνικών χαρακτηριστικών των κονιαμάτων.

Η τεχνική που χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της κοκκομετρικής ανάλυσης είναι η μέθοδος του κοσκινίσματος εν ξηρώ. Η τεχνική αυτή συνίσταται στο χειρωνακτικό διαχωρισμό του κονιάματος, εφόσον πρώτα ξηρανθεί, με τη βοήθεια νυστεριών και με την ελαφρά τριβή που υφίσταται σε ένα ιγδίο, ούτως ώστε να διαχωριστούν τα συστατικά του κονιάματος. Στη συνέχεια το μερικώς διαχωρισμένο κονίαμα, εφόσον ζυγιστεί, τοποθετείται σε σειρά κοσκίνων για τον διαχωρισμό των διαφόρων κοκκομετρικών κλάσεων. Πριν ζυγιστεί το κάθε κοκκομετρικό κλάσμα, αρχίζοντας από το κόσκινο μεγαλύτερου ανοίγματος οπών, παρατηρείται σε οπτικό μικροσκόπιο για να διαπιστωθεί αν έχει απομακρυνθεί πλήρως η κονία από τα αδρανή, όπως επίσης και μορφολογικές παρατηρήσεις επί των αδρανών. Τέλος, τα αδρανή καθαρίζονται με ένα σκληρό πινέλο πάνω σε κάθε κόσκινο.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, για την κοσκίνιση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν 50-80 g ανάλογα με το μέγεθος των αδρανών, αφού πρώτα τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο, στους 105°C για 24 ώρες. Στη συνέχεια, τα δείγματα ζυγίστηκαν σε ζυγό με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων και διαχωρίστηκαν σε μικρότερα

κομμάτια με τρόπο τέτοιο ώστε να μην προκληθεί θρυμματισμός των αδρανών. Με την βοήθεια κατάλληλου πινέλου για την απομάκρυνση της κονίας από τα αδρανή, αλλά και για τον παράλληλο καθαρισμό των κοσκίνων από την κονία, η οποία παρέμενε εκεί μετά από κάθε ανακίνηση, πραγματοποιήθηκε η κοκκομετρία των κονιαμάτων. Θεωρήθηκε ότι τα αδρανή τα οποία συγκρατούνται στα όρια των οπών του κάθε κόσκινου ανήκουν στα συγκρατούμενα αδρανή αυτής της διαμέτρου. Για την πλήρη αποκόλληση της συνδετικής ύλης από τα αδρανή, χρησιμοποιήθηκε στερεομικροσκόπιο για την οπτική εξέταση των αδρανών και την εξέλιξη του διαχωρισμού τους από αυτήν.

Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν (ISO 565) ανοίγματος οπών 8mm, 4mm, 2mm, 1mm, 0.5mm, 0.25mm, 0.125mm, 0.063mm. Το κλάσμα των δειγμάτων που διήρθε και από το μικρότερο κόσκινο διαμέτρου οπών 63μm αντιστοιχεί στη μάζα της κονίας που περιέχεται σε καθένα από τα δείγματα των κονιαμάτων [4, 24].

II.3 *Οπτική Μικροσκοπία*

II.3.1 *Μικροσκοπία Οπτικών Ινών*

Η μέθοδος της μικροσκοπίας οπτικών ινών, αποτελεί μια νέα μέθοδο που εφαρμόζεται τα τελευταία χρόνια. Η ιδιαίτερη σημασία της μεθόδου συνίσταται στον μη καταστρεπτικό της χαρακτήρα (λόγου φορητότητας), γεγονός πολύ σημαντικό σε περιπτώσεις όπου εξετάζονται υλικά μεγάλης ιστορικής και καλλιτεχνικής αξίας. Οι εκτιμήσεις των αποτελεσμάτων που προέρχονται από την μικροσκοπία οπτικών ινών, σε συνδυασμό με αυτές από άλλες μη καταστρεπτικές μεθόδους εξέτασης των υλικών (θερμογραφία υπερύθρου, υπερηχοσκόπηση, ψηφιακή επεξεργασία εικόνας), παρέχουν σημαντικότατες πληροφορίες για το βαθμό φθοράς των υλικών και τις πιθανές περαιτέρω επεμβάσεις συντήρησης.

Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ιδιαίτερα για την επί τόπου ταξινόμηση δομικών υλικών, τον έλεγχο ποιότητας σε δομικά υλικά, την εξέταση της μορφολογίας αρχιτεκτονικών επιφανειών, την αναγνώριση της φθοράς, την εκτίμηση των αποτελεσμάτων εφαρμογών μεθόδων συντήρησης, στερέωσης και προστασίας. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για την αρχική εκτίμηση της μικροδομής του υλικού, την επί τόπου παρατήρηση σύνθετων υλικών (κονιάματος, χαρτί, κ.ά.) και ως συμπληρωματική της μεθόδου ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας, στα πλαίσια της χαρτογράφησης της φθοράς και της αποτίμησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε αρχιτεκτονικές επιφάνειες.

Αρχή της μεθόδου: Η οπτική μετάδοση προβλέπεται να αντικαταστήσει βαθμιαία την ηλεκτρική μετάδοση. Το γεγονός αυτό, οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως είναι το χαμηλότερο κόστος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται στις οπτικές ίνες (γυαλί, δηλ. οξείδιο του πυριτίου), αλλά και η ανεξάντλητη διαθεσιμότητά του σε σχέση με το χαλκό. Πρόκειται για σύνθετα κεραμικά υλικά (που περιέχουν βόριο και πυρίτιο), με δομή τέτοια που επιτρέπει την κατευθυνόμενη διάδοση του φωτός. Επιπλέον, από τεχνικής σκοπιάς, οι οπτικές ίνες έχουν τεράστιο εύρος ζώνης (συχνότητες τάξης THz), ελάχιστη απόσβεση (<0,2

dB/km), δεν εμφανίζουν διαφωνία μεταξύ τους ή άλλες ηλεκτρομαγνητικές παρενοχλήσεις και είναι μικρές σε όγκο και βάρος (~0,5 mm με το περίβλημα, ~25g/km).

Οι οπτικές επικοινωνίες χρησιμοποιούν φως αντί ηλεκτρικού ρεύματος ως φορέα των σημάτων και οπτικές ίνες αντί μεταλλικών αγωγών για τη μετάδοσή του. Το ηλεκτρομαγνητικό σήμα που είναι προς μετάδοση (φωνή, εικόνα, δεδομένα κ.τ.λ.), μετατρέπεται στο ένα άκρο της οπτικής ζεύξης, κατά κανόνα, σε ακολουθία ψηφιακών παλμών που διοχετεύονται στην οπτική ίνα. Στο άλλο άκρο της ζεύξης ανιχνεύονται οι παλμοί και μετατρέπονται στο αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα.

Η οπτική ίνα αποτελείται από υαλώδη κυλινδρικό πυρήνα και περίβλημα από το ίδιο υλικό, με ελαφρά μικρότερο δείκτη διάθλασης από αυτόν του πυρήνα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, όταν η ακτίνα φωτός εισέρχεται στην ίνα υπό κατάλληλη γωνία, να ανακλάται διαδοχικά στο περίβλημα και να μεταδίδεται παγιδευμένη στην ίνα.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από ένα φορητό μικροσκόπιο, που το καθιστά πολύ εύχρηστο, μιας και μπορεί να γίνει επί τόπου εξέταση ολόκληρης της επιφάνειας ενός ιστορικού συνόλου χωρίς την απαίτηση κάποιας προ-κατεργασίας ή αλλοίωσης των υλικών.

Κατά την πειραματική διαδικασία, είναι σημαντικό, το φώς να πέφτει κατακόρυφα στην επιφάνεια του δείγματος και να ανακλάται πίσω διαμέσου των αντικειμενικών φακών διαφορετικά, σε πλάγιες θέσεις (σχετικά με τη δέσμη φωτός), τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας δεν είναι ξεκάθαρα. Επομένως, παίζουν ρόλο η μορφή της επιφάνειας και ο βαθμός τραχύτητας αυτής, αφού σε μια επίπεδη επιφάνεια ο φακός του μικροσκοπίου προσπίπτει καλύτερα, με αποτέλεσμα να παίρνουμε καλύτερης ποιότητας εικόνες.

Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το i_scope moritex σε μεγενθύνσεις X30 και X50. Η χρήση κάποιου συγκεκριμένου φακού, ώστε να πάρουμε την αντίστοιχη μεγέθυνση, είναι άμεση συνάρτηση του τύπου του εξεταζόμενου υλικού. Το μικροσκόπιο οπτικών ινών διαθέτει έξοδο τυποποιημένου βίντεο σήματος (PAL), παρέχοντας τη δυνατότητα σύνδεσης με video μόνιτορ και συσκευή εγγραφής. Οι εικόνες καταγράφονται σε μαγνητικό μέσο και έτσι μπορούν να αναπαραχθούν ανά

πάσα στιγμή στο βίντεο. Η τυποποιημένη έξοδος σήματος επιτρέπει την εισαγωγή της εικόνας και σε υπολογιστή και κατ' επέκταση σε σύστημα ψηφιακής επεξεργασίας εικόνας, (η ψηφιακή ανάλυση εικόνας Pal είναι 768 x 576 pixel), παρέχοντας περαιτέρω δυνατότητες επεξεργασίας [17].

II.3.2 *Στερεομικροσκοπία*

Τα στερεομικροσκόπια κατασκευάζονται για την παρατήρηση έμμορφων στοιχείων, διακριτών δια γυμνού οφθαλμού, επομένως χρησιμοποιούνται για μικρές μεγεθύνσεις από 4Χ έως 300Χ. Μία σημαντική διαφορά μεταξύ μικροσκοπίων και στερεομικροσκοπίων, είναι η στερεοσκοπική εικόνα των στερεομικροσκοπίων, η οποία επιτυγχάνεται με την ύπαρξη ζεύγους αντικειμενικών φακών.

Ο καλός φωτισμός είναι πολύ μεγάλης σημασίας και είναι πάντα διπλός, διερχόμενος και προσπίπτων. Ο λόγος είναι ότι στο στερεομικροσκόπιο γίνεται παρατήρηση και διάφανων και αδιάφανων σωμάτων. Στην μεγάλη πλειονότητα το στερεομικροσκόπιο φωτίζεται με ορατό φως από απλή λυχνία αλογόνου χαμηλής τάσης. Για ειδικές απαιτήσεις χρησιμοποιείται ειδικός φωτισμός, όπως ο ψυχρός με οπτικές ίνες, το πολωμένο φως κ.α.

Με το στερεομικροσκόπιο, το οποίο αποτελεί συνέχεια της εξέτασης με γυμνό μάτι, μπορούμε να πάρουμε πληθώρα πληροφοριών, όπως διάγνωση μιας σειράς υλικών, τρόπους κατασκευής ενός αντικειμένου, σύνδεση τμημάτων, ένθετες διακοσμήσεις ή άλλους τρόπους διακόσμησης, επιχρυσώσεις-επαργυρώσεις, προϊόντα διάβρωσης μετάλλων, το είδος της φθοράς και πόσο έχει προχωρήσει αυτή, υπολείμματα οργανικών υλικών από το έδαφος, που βρίσκουμε σε επαφή με τα αντικείμενα, από τα οποία προκύπτουν πολύτιμες ιστορικές μαρτυρίες, όπως ύφασμα, ξύλο κ.λ.π [69].

Για την μελέτη των στιλπνών τομών των κονιαμάτων στο στερεομικροσκόπιο, επιλέχτηκε προς διευκόλυνση στο χειρισμό, η προετοιμασία των δειγμάτων σε δύο στάδια, τον εγκιβωτισμό και την λείανση.

II.3.2.1 *Εγκιβωτισμός*

Κατά το στάδιο του εγκιβωτισμού, ο οποίος πραγματοποιείται εντός απαγωγού, τα προς μελέτη δείγματα τοποθετούνται σε πρότυπα, ειδικά καλούπια (FixiForm 30mm) και στη συνέχεια, εντός του καλουπιού γίνεται η εισαγωγή εποξικής ρητίνης, η οποία στερεοποιείται γύρω από το δείγμα αφήνοντας ακάλυπτη την προς εξέταση επιφάνεια.

Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν η EPOFIX, για την παρασκευή της οποίας χρησιμοποιήθηκαν 15 μέρη ρητίνης και 2 μέρη σκληρυντή κατ'όγκον. Η πήξη της συγκεκριμένης ρητίνης διαρκεί 12 ώρες και μετά αφαιρούνται τα καλούπια από τα δείγματα, τα οποία είναι έτοιμα για περαιτέρω διεργασίες.

II.3.2.2 *Λείανση*

Η λείανση των δειγμάτων είναι το επόμενο βήμα μετά τον εγκιβωτισμό τους. Το στάδιο αυτό αποσκοπεί στην μείωση της διατομής δειγμάτων, απομακρύνοντας στρώμα της ρητίνης μέχρι την αποκάλυψη της επιφάνειας τους.

Η λείανση πραγματοποιείται σε κατάλληλη διάταξη η οποία αποτελείται από δύο κύρια μέρη, ένα περιστρεφόμενο πλατώ και το σύστημα παροχής νερού. Στο περιστρεφόμενο πλατώ τοποθετούνται ειδικά χαρτιά λείανσης, τα οποία αποτελούνται από κόκκους SiC (καρβίδιο του πυριτίου). Αρχικά, τοποθετείται χονδρόκοκκο χαρτί λείανσης 80 grit (dots/inch^2) και αφού ρυθμιστεί η ταχύτητα περιστροφής στο πλατώ, τοποθετείται πάνω του το εγκιβωτισμένο δοκίμιο με σκοπό τη λείανσή του. Εν συνεχεία, καθώς εξελίσσεται η διαδικασία τοποθετούνται όλο και πιο λεπτόκοκκα χαρτιά λείανσης με την παρακάτω σειρά κοκκομετρίας: 120, 180, 220, 500, 800, 1200, 2400 και 4000 grit. Το νερό το οποίο ρέει, βοηθάει στην απομάκρυνση των αποσπώμενων τεμαχίων του δείγματος, της ρητίνης και του λειαντικού μέσου από την επιφάνεια επαφής.

Στόχος είναι κάθε φορά να εξαλείφονται οι ανωμαλίες της επιφάνειας ή οι γραμμές από το προηγούμενο χαρτί, δημιουργώντας μία ομοιόμορφη επιφάνεια με ολοένα και πιο λεπτές γραμμές. Κατά τη διάρκεια της λείανσης εξετάζουμε περιοδικά την επιφάνεια του δείγματος για να διαπιστωθεί αν έχουν εξαλειφθεί οι ατέλειες από

τον προηγούμενο δίσκο. Η λείανση πραγματοποιήθηκε στη μηχανή λείανσης Struers LaboPol-5 [43].

Κατά την προετοιμασία των δειγμάτων στο εργαστήριο, για τον εγκιβωτισμό σε ρητίνη, αρχικά χρειάστηκε να κοπεί κάθε δείγμα, για να είναι εμφανής η κάθετη τομή, σε διαστάσεις μικρότερες από 30mm, ώστε να χωράει στα ειδικά καλούπια. Στη συνέχεια, έγινε εισαγωγή εποξικής ρητίνης και μετά από 24 ώρες αφαιρέθηκαν τα δείγματα από τα καλούπια. Κατά τη διαδικασία της λείανσης, λόγω έλλειψης χονδρόκοκκου χαρτιού λείανσης 80 grit (dots/inch^2), χρησιμοποιήθηκε αρχικά αυτό των 120 grit, και στην συνέχεια 180, 220, 500, 800, 1200, 2400 grit. Η ταχύτητα περιστροφής του πλατώ ορίστηκε στις 400 rpm (στροφές/λεπτό).

Τέλος, τα έτοιμα πλέον δείγματα μελετούνται στο στερεομικροσκόπιο (Leica MZ6), σε μεγεθύνσεις x6.3, x8 όπου καταγράφονται παρατηρήσεις επί των μορφολογικών και τεχνικών χαρακτηριστικών τους.

II.4 *Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών των κονιαμάτων – Θερμική Ανάλυση*

Η θερμική ανάλυση αποτελεί ένα σύνολο τεχνικών, κατά τις οποίες μετράται η ιδιότητα ενός υλικού (φυσική ή χημική), ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε θερμοκρασιακό πρόγραμμα υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα μπορεί να περιλαμβάνει θέρμανση ή ψύξη με καθορισμένο ρυθμό ή ακόμα και διατήρηση του μείγματος σε σταθερή θερμοκρασία ή οποιαδήποτε εναλλαγή αυτών. Επιτρέπουν συνεχή καταγραφή δεδομένων, υπό μορφή θερμικών φασμάτων. Το θερμογράφημα χαρακτηρίζει ένα απλό ή σύνθετο σύστημα υλικών βάσει μεταβολών των θερμοδυναμικών, φυσικών ή μηχανικών ιδιοτήτων τους, των μεταβολών της δομής τους και της κινητικής των χημικών/φυσικοχημικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στην παρούσα αναφορά των θερμικών μεθόδων ενδιαφέρουν η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG), οι οποίες εξυπηρετούν τις ποιοτικές και ποσοτικές απαιτήσεις χαρακτηρισμού των υλικών αντίστοιχα, την αποτίμηση της συμβατότητας διαφόρων υλικών σε ένα σύστημα [44].

II.4.1 *Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)*

Κατά τη θέρμανση ή ψύξη των υλικών λαμβάνουν χώρα χημικές ή φυσικές μεταβολές, κατάτην διάρκεια των οποίων παρατηρούνται ενδόθερμα ή εξώθερμα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας. Οι θερμικές αυτές μεταβολές μπορούν να ανιχνευθούν με τη μέθοδο της διαφορικής θερμικής ανάλυσης.

Η μέθοδος της διαφορικής θερμικής ανάλυσης, βασίζεται στην μέτρηση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν και τα δύο δείγματα υπόκεινται σε ένα προκαθορισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα.

Όταν σε ένα δείγμα (S) που θερμαίνεται ομοιόμορφα με μια ένωση αναφοράς (R), συνήθως α-αλουμίνα, συμβεί ένα ενδόθερμο φαινόμενο η θερμοκρασία του T_s παρουσιάζει υστέρηση ως προς την θερμοκρασία αναφοράς T_r. Η θερμοκρασιακή διαφορά $\Delta T = T_s - T_r$ καταγράφεται σε σχέση με την θερμοκρασία T_r και λαμβάνεται η καμπύλη DTA. Με το ίδιο σκεπτικό μια εξώθερμη αντίδραση δίνει κορυφή με αντίθετη κατεύθυνση.

Η DTA παρακολουθώντας τη διαφορά θερμοκρασίας ως συνάρτηση του χρόνου ή της θερμοκρασίας μπορεί να αποκαλύψει, για ένα δείγμα, χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, μετασχηματισμούς ενώσεων, τη συμπεριφορά τήξης και κρυστάλλωσής του, τη καθαρότητα του, τη κινητική των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα και τη θερμική του σταθερότητα [24, 44].

II.4.2 *Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Θερμοζυγός TG)*

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση μετρά την μάζα του δείγματος όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Το βασικό στοιχείο του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός ο οποίος βρίσκεται μέσα σε έναν φούρνο, για το λόγο αυτό το TG όργανο ονομάζεται και θερμοζυγός.

Η TG είναι μία από τις πιο βασικές θερμικές μεθόδους και χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Μία ακόμα χρήση είναι για την μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος.

Στην TG ανάλυση θερμαίνουμε το δείγμα σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία κ.λ.π.) ενώ καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος.

Η ποιοτική ανάλυση επιτυγχάνεται μέσω μελέτης των θερμογραφημάτων, τα οποία λαμβάνονται και βάση των οποίων υπολογίζεται η ακριβής μεταβολή της μάζας του δείγματος, καθώς και η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε. Η δυνατότητα

σύνδεσης ηλεκτρονικού υπολογιστή στο θερμοζυγό δίνει ικανότητα περαιτέρω ανάλυσης του λαμβανόμενου θερμογραφήματος, το οποίο παρουσιάζεται σε άξονες με τεταγμένη την (%) απώλεια μάζας και τετμημένη την θερμοκρασία. Φέρνοντας την διαφορική καμπύλη (DTG) είναι δυνατός ο ακριβής υπολογισμός των δύο βασικών μεγεθών, δηλαδή της μεταβολής της μάζας και της αντίστοιχης θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιήθηκε η μεταβολή.

Η βασική εφαρμογή της ανάλυσης TG είναι ο καθορισμός της θερμικής σταθερότητας συστατικών και μειγμάτων σε διαρκώς ανερχόμενες θερμοκρασίες καθώς και τον καθορισμό κατάλληλων θερμοκρασιών ξήρανσης για ενώσεις, αλλά και μίγματα. Καθίσταται δυνατή μέσω της ανάλυσης TG και η μελέτη των φαινομένων της διάβρωσης. Είναι χρήσιμη επίσης για τον χαρακτηρισμό υλικών και για την μελέτη των κινητικών χαρακτηριστικών κάθε είδους διεργασίας αύξησης ή μείωσης μάζας του προς εξέταση υλικού [24, 44].

II.5 *Προσδιορισμός ορυκτολογικών ενώσεων - Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)*

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό συμπληρώνοντας έτσι τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Εφαρμόζεται, τόσο στην έρευνα όσο και στην βιομηχανία, δίνοντας λεπτομερής πληροφορίες για τη δομή και τη χημική σύσταση των ενώσεων.

Η XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους λ, επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας Χ, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot sin\theta$$

Τα κρυσταλλικά επίπεδα d είναι χαρακτηριστικά της κάθε κρυσταλλικής ένωσης επομένως, μέσα από τον προσδιορισμό τους μπορεί να γίνει ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση.

Από την περίθλαση ακτίνων Χ των κονιαμάτων λαμβάνονται αποτελέσματα ουσιαστικά ποιοτικά. Η ποσοτική ανάλυση τόσο πολύπλοκων μειγμάτων είναι αρκετά προβληματική κάνοντας χρήση μεθόδων βαθμονόμησης με πρότυπα, λόγω του διαφορετικού βαθμού κρυσταλλικότητας των ορυκτών φάσεων στα διάφορα κονιάματα. Είναι δυνατόν, όμως, να συνάγουμε συμπεράσματα όσον αφορά στην σχετική ποσότητα (ημιποσοτική) των περιεχομένων ορυκτών φάσεων συγκρίνοντας μεταξύ τους τις εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών στα διάφορα φάσματα [4, 24, 45].

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την ορυκτολογική εξέταση είναι το D 5000 X – Ray Diffractometer της εταιρίας SIEMENS.

II.6 *Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών μικροδομής - Πορομετρία Υδραργύρου*

Η πορομετρία υδραργύρου είναι μία από τις σημαντικότερες μεθόδους εκτίμησης και ανάλυσης της μικροδομής των πορωδών υλικών και προσδιορισμού του πορώδους τους.

Το δείγμα, πορώδες υλικό, εκκενώνεται αρχικά από αέρα και βυθίζεται βαθμιαία σε υδράργυρο, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η εξωτερική πίεση, και στη συνέχεια απομακρύνεται ο υδράργυρος, καθώς η πίεση ελαττώνεται. Ο υδράργυρος αποτελεί μη διαβρέχον υγρό για το σύνολο σχεδόν των υλικών, επομένως, η επιβολή εξωτερικής πίεσης είναι απαραίτητη για την είσδυση του υδραργύρου στο δείγμα. Με την αύξηση της εξωτερικής πίεσης, αυξάνεται ο υδράργυρος και προοδευτικά εισέρχεται και στους μικρότερους πόρους, έως ότου το πορώδες δείγμα να κορεσθεί από υδράργυρο. Λόγω του κενού αέρος, δεν παρουσιάζεται καμία αντίσταση στην είσδυση του υδραργύρου.

Ύστερα, με την ελάττωση της εξωτερικής πίεσης ο υδράργυρος απομακρύνεται προοδευτικά μέχρι να διακοπεί η συνέχεια του υδραργύρου, σε μία χαμηλή πίεση, και ένα ποσοστό του μείνει παγιδευμένο μέσα στην πορώδη δομή.

Η κατανομή των διαμέτρων των πόρων με τον όγκο των κενών είναι ένα δεδομένο χρήσιμο, παρά τους περιορισμούς που προκύπτουν από την μέτρηση που υιοθετεί το κυλινδρικό μοντέλο πόρων. Συγκριτικά όμως, οι κατανομές μπορούν να είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για τη διαφοροποίηση των χαρακτηριστικών των κονιαμάτων. Οι κατανομές μπορούν να διαφοροποιούνται ανάλογα με την φύση της κονίας (π.χ. τα κονιάματα με τσιμέντο δείχνουν μια υπεροχή σε πολύ μικρούς πόρους, ενώ τα κονιάματα με ασβέστη παρουσιάζουν συνήθως ένα μεγάλο ποσοστό μεγαλύτερων πόρων). Το πορώδες επηρεάζεται αρκετά από τις συνθήκες εφαρμογής του κονιάματος και κυρίως από το νερό ανάμιξης και από την συμπίεση που υφίσταται το κονίαμα κατά την εφαρμογή του. Επίσης το πορώδες των αδρανών επηρεάζει το αποτέλεσμα της μέτρησης. Οι παράμετροι μικροδομής που προσδιορίζονται με την πορομετρία υδραργύρου είναι: ο ολικός ειδικό όγκος (mm^3/g), η φαινόμενη

πυκνότητα (g/cm^3), το ολικό πορώδες επί τοις εκατό (%), η μέση ακτίνα πόρων (μm) και η ειδική επιφάνεια (m^2/g) [24].

Το πορόμετρο που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από δύο όργανα: το Pascal 140 και το Porosimeter Pascal 440 της εταιρίας Thermo Electron Corporation. Το πρώτο όργανο χρησιμεύει για τη μέτρηση των μεγάλων πόρων ακτίνας 7,5 – 100 μm και το δεύτερο όργανο για τη μέτρηση μικρότερων πόρων με ακτίνα 37,5 Å – 7,5 μm. Τα δύο όργανα συνδέονται με ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος επεξεργάζεται τα δεδομένα και παρουσιάζει τα αποτελέσματα, δηλαδή της καμπύλες είσδυσης και απομάκρυνσης του υδραργύρου, τον ολικό ειδικό όγκο, τη φαινόμενη πυκνότητα, το ολικό πορώδες, τη μέση ακτίνα πόρων και την ειδική επιφάνεια.

III. *ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ*

III.1 *Κωδικοποίηση Δειγμάτων – Περιγραφή- Θέσεις Δειγματοληψίας*

Η δειγματοληψία στα Προπύλαια της Ακρόπολης πραγματοποιήθηκε, από τον Επ. Καθηγητή ΕΜΠ Α. Μπακόλα, στις 30 Απριλίου 2013 παρουσία του Αρχιτέκτονα Μηχανικού Δρ. Τ. Τανούλα και της συντηρήτριας Κ. Φρατζικινάκη, και στις 21 Μαΐου 2013 με την παρουσία της Χημικού Μηχανικού Δρ. Ε. Αγγελακοπούλου και της συντηρήτριας Κ. Φρατζικινάκη. Τα δείγματα με αρίθμηση από 5-8 ελήφθησαν από το προσωπικό της Υ.Σ.Μ.Α.

Στον Πίνακα ΙΙΙ.1.1 παρουσιάζεται η κωδικοποίηση των δειγμάτων που εξετάσθηκαν, η θέση δειγματοληψίας τους, και η περιγραφή τους. Ακολουθεί ο πίνακας ΙΙΙ.1.2 με τις θέσεις δειγματοληψίας.

Πίνακας ΙΙΙ.1.1 Κωδικοποίηση δειγμάτων

Δείγμα	Θέση	Περιγραφή
PRP_1	Επιστύλια Δυτικού άκρου του Νότιου τοίχου του Κεντρικού Κτιρίου.	Γκρι, σκληρό κονίαμα με λεπτόκοκκο αδρανές. Παρατηρείται ανάπτυξη μικροοργανισμών. Πιθανόν επέμβαση Α.Ορλάνδου- Ε.Στίκα.
PRP_2	Επιστύλια Δυτικού άκρου του Νότιου τοίχου του Κεντρικού Κτιρίου).	Διπλανή θέση με PRP_1. Γκρι, σκληρό κονίαμα με λεπτόκοκκο αδρανές. Παρατηρείται ανάπτυξη μικροοργανισμών. Το κάτω

Δείγμα	Θέση	Περιγραφή
		μέρος ήταν πληρωμένο με ελαφρόπετρα. Πιθανόν επέμβαση Α.Ορλάνδου-Ε.Στίκα.
PRP_3	Άνω έδρα των λίθων της 16^{ης} στρώσης του Ανατολικού τοίχου της Νότιας πτέρυγας.	Υπόλευκο, λεπτόκοκκο κονίαμα μικρής σκληρότητας με ανάπτυξη μικροοργανισμών.
PRP_4	Άνω έδρα των λίθων της 16^{ης} στρώσης του Ανατολικού τοίχου της Νότιας πτέρυγας.	Κονίαμα μεγάλης σκληρότητας, νεότερο, με μεγάλα σκουρόχρωμα αδρανή. Πιθανόν επέμβαση Α.Ορλάνδου- Ε.Στίκα.
PRP_5	Νότια πτέρυγα, ΝΔ γωνία. Περιοχή κατασκευής Φράγκικου Πύργου.	Υπόλευκο κονίαμα μικρής σκληρότητας, με χονδρόκοκκο αδρανές, χωρίς καλή πρόσφυση στην επιφάνεια του μαρμάρου.
PRP_6	Νότια πτέρυγα, ΝΔ γωνία. Περιοχή κατασκευής Φράγκικου Πύργου.	Παρόμοιο με το PRP_5, διπλανή θέση.
PRP_7	Νοτιοδυτική γωνία Νότιας Πτέρυγας. Λίθος ζωοφόρου μετακινημένος από τους Φράγκους.	Τοποθέτηση κονιάματος τούβλων και άλλων λίθων.
PRP_8	Άνω έδρα λίθου ζωοφόρου Βόρειας πλευράς, Νότιας πτέρυγας.	Υπόλευκο, σκληρό κονίαμα με λεπτόκοκκο αδρανές. Επέμβαση Α.Ορλάνδου-Ε.Στίκα
PRP_9A	Νότια όψη του Νότιου τοίχου της Νότιας πτέρυγας.	Αποκατάσταση τριγωνικών θραύσεων με κογχυλιάτη

Δείγμα	Θέση	Περιγραφή
		λίθο, ενσωματωμένα τούβλα και κονίαμα περιμετρικά.
PRP_10	Νότια όψη του Νότιου τοίχου του Κεντρικού κτιρίου- ΝΑ παραστάδα. Περιοχή δεξαμενής.	Υπολείμματα επιχρίσματος, υπόλευκο με αδρανή από θραύσματα κεραμικού και άλλα υλικά.
PRP_11	Άνοιγμα στο Νότιο τοίχο του Κεντρικού κτιρίου της εποχής της τουρκοκρατίας.	Τοποθέτηση κονιάματος, τούβλων και άλλων λίθων για την πλήρωση του ανοίγματος.
PRP_12	Περιοχή Ιουστινιάνειας δεξαμενής, δείγμα από στρωτήρα.	Κονίαμα μεγάλης σκληρότητας, παρατηρείται ανάπτυξη μικροοργανισμών.
PRP_13, 14,15,16	Ανατολικός τοίχος Ιουστινιάνειας δεξαμενής- Δ. όψη.	Τέσσερις επάλληλες στρώσεις επιχρισμάτων πιθανόν διαφορετικών ιστορικών επεμβάσεων. Το πρώτο λεπτότερο στρώμα κονιάματος είναι υπόλευκο και λεπτόκοκκο χωρίς καλή πρόσφυση με το δεύτερο. Το δεύτερο ερυθρωπό και λεπτόκοκκο. Τα δύο τελευταία είναι υπόλευκα με χονδρόκοκκο αδρανές από θραύσματα κεραμικό. Πάχος d=5-5,5cm Απόσταση από κολώνα 0,8-1,30m Απόσταση από γωνία

Δείγμα	Θέση	Περιγραφή
		1,35-1,80m
PRP_17	Βόρειος τοίχος Ιουστινιάνειας δεξαμενής, εσωτερική πλευρά.	Επιχρίσματα πιθανών διαφορετικών επεμβάσεων.
PRP_18	Βόρειος τοίχος Ιουστινιάνειας δεξαμενής, εξωτερική πλευρά.	Επιχρίσματα πιθανών διαφορετικών επεμβάσεων. Απόσταση από έδαφος 1,35-1,40m Απόσταση από είσοδο 1,20-1,25m

Πίνακας ΙΙΙ.1.2 Θέσεις Δειγματοληψίας

Δείγμα PRP_ 1

Δείγμα PRP_ 2-1

Δείγμα PRP_ 2-2

Δείγμα PRP_3

Δείγμα PRP_ 4

Δείγμα PRP_5

Δείγμα PRP_6

Δείγμα PRP_7-1

Δείγμα PRP_7-2

Δείγμα PRP_8

Δείγμα PRP_9A

Δείγμα PRP_10-1

Δείγμα PRP_10-2

Δείγμα PRP_11-1

Δείγμα PRP_11-2

Δείγμα PRP_12-1

Δείγμα PRP_12-2

Δείγματα PRP_13,PRP_14,PRP_15,PRP_16-1

Δείγματα PRP_13,PRP_14,PRP_15,PRP_16-2

Δείγμα PRP_17-1

Δείγμα PRP_17-2

Δείγμα PRP_18-1

Δείγμα PRP_18-2

III.2 *Φωτογραφική απεικόνιση Δειγμάτων*

Παρακάτω παρατίθεται ο Πίνακας III.2 στον οποίο παρουσιάζεται η φωτογραφική απεικόνιση των δειγμάτων, όπως πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο.

Πίνακας III.2: Φωτογραφική τεκμηρίωση των δειγμάτων

PRP_5

PRP_6

PRP_7

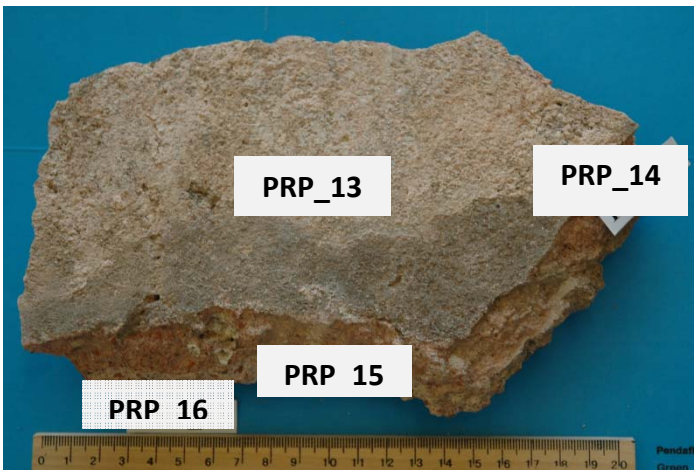
PRP_8

PRP_9A

PRP_10

PRP 11

PRP_12


PRP_13
PRP_14
PRP 15
PRP 16

PRP_17

PRP_18

IV. *ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ*

IV.1 *Κοκκομετρική Ανάλυση*

Από τις κοκκομετρικές αναλύσεις ελήφθησαν οι κοκκομετρικές κατανομές των αδρανών των κονιαμάτων και προσδιορίσθηκε ο μέγιστος κόκκος των αδρανών, ο χαρακτηριστικός λόγος κονίας/αδρανών, καθώς και το ποσοστό της κονίας επί του συνολικού δείγματος. Επίσης, αναφέρονται οι παρατηρήσεις που έγιναν, στο στερεομικροσκόπιο, κατά τη διάρκεια της κοκκομετρικής ανάλυσης, στα διάφορα κόσκινα (βλ. Πίνακας IV.1.1). Παρατίθεται παρακάτω το ιστόγραμμα κατανομής των αδρανών του δείγματος χωρίς την κονία, όπως και η καμπύλη κατανομής του ποσοστού της διερχόμενης μάζας από κάθε κόσκινο σε αθροιστική ημιλογαριθμική κλίμακα για κάθε δείγμα που ελήφθη (Εικ. IV.1.1-8), καθώς και διάγραμμα με τις καμπύλες κατανομής όλων των δειγμάτων σε σύγκριση (Εικ. IV.1.9).

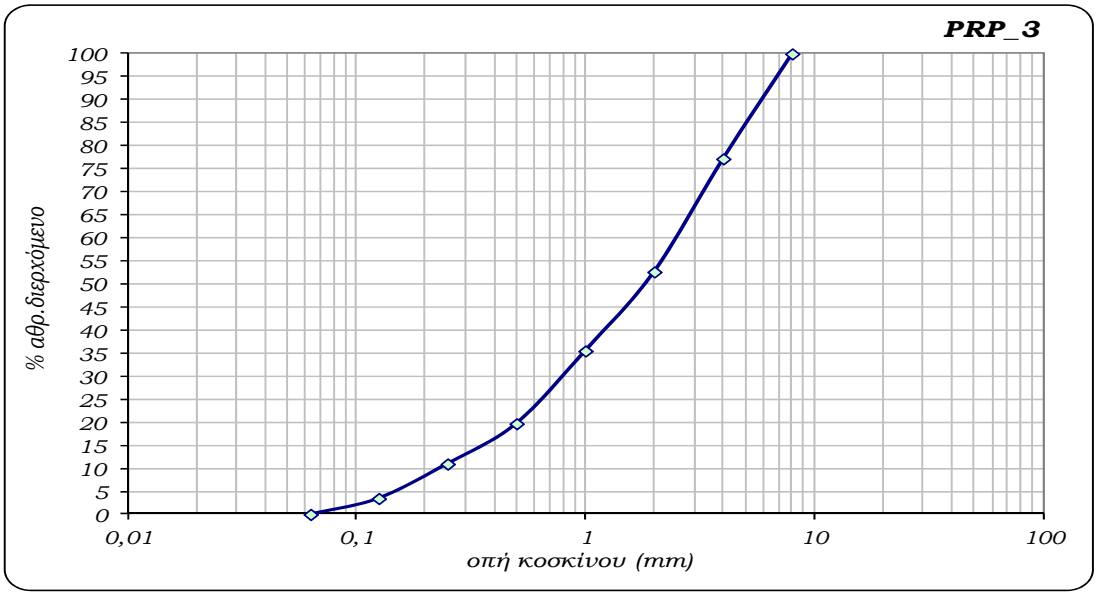
Πίνακας IV.1.1 Αποτελέσματα Κοκκομετρικής Κατανομής

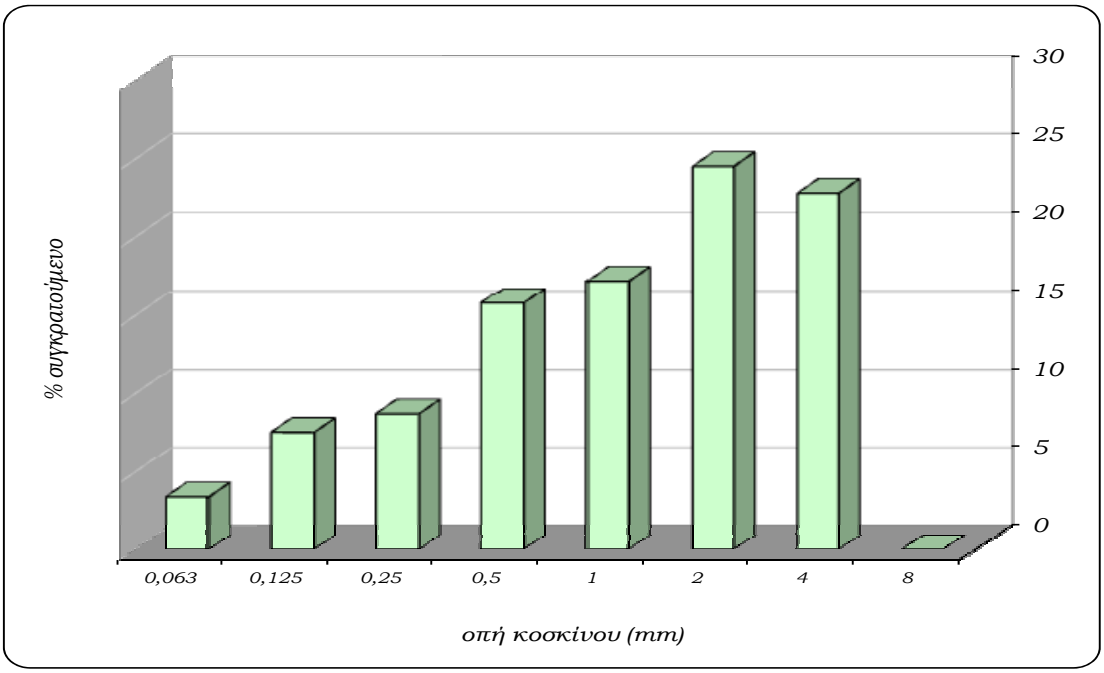
Δείγμα	***Κονία (%)***	***Λόγος B/A***	***Dmax (mm)***	***Παρατηρήσεις***
PRP_3	21,19	1/3	7	Συνεκτικό κονίαμα. Είναι πολύ δύσκολο να αφαιρεθεί η κονία. Τα αδρανή είναι ακανόνιστου σχήματος, γκρι, λευκά, υπόλευκα, καφέ. Δεν παρατηρήθηκαν θραύσματα κεραμικών.

Δείγμα	*Κονία (%)*	*Λόγος B/A*	*Dmax (mm)*	*Παρατηρήσεις*
PRP_5	35,62	1/2	14	Φυσικά αδρανή, ακανόνιστου σχήματος, γκρι (σκούρα και ανοιχτά), λευκά, υπόλευκα και καφέ ανοιχτό. Δεν παρατηρήθηκαν θραύσματα κεραμικών.
PRP_7	32.37	1/2	16	Φυσικά αδρανή, ακανόνιστου σχήματος, γκρι, καφέ, λευκά, υπόλευκα. Δεν παρατηρήθηκαν θραύσματα κεραμικών.
PRP_10	20,35	1/4	15	Είναι πολύ δύσκολο να αφαιρεθεί η κονία. Υπάρχουν πολλά θραύσματα κεραμικών, στο κόσκινο των 8mm υπερισχύουν με 70% έναντι των φυσικών αδρανών. Τα αδρανή είναι ακανόνιστου σχήματος, γκρι, καφέ, υπόλευκα, πράσινα.
PRP_11	24,97	1/3	16	Αδρανή ακανόνιστου σχήματος, γκρι (σκούρα και ανοιχτά), λευκά, υπόλευκα, καφέ. Δεν παρατηρήθηκαν θραύσματα κεραμικών.
PRP_12	20,92	1/4	25	Αδρανή ακανόνιστου σχήματος, γκρι, λευκά, υπόλευκα, καφέ, πράσινα. Παρατηρήθηκαν συσσωματώματα κονίας και θραύσματα κεραμικών.
PRP_17	34,66	1/2	29	Υπάρχουν πολλά θραύσματα κεραμικών, στο κόσκινο των 8mm υπερισχύουν με 70% έναντι των φυσικών αδρανών. Τα αδρανή, είναι ακανόνιστου σχήματος, γκρι, καφέ, λευκά, υπόλευκα και ελάχιστα πράσινα.

Δείγμα	*Κονία (%)*	*Λόγος B/A*	*Dmax (mm)*	*Παρατηρήσεις*
PRP_18	23,26	1/3	9	Σε όλα τα κόσκινα υπερισχύουν (65~75%) τα φυσικά αδρανή σε σχέση με τα θραύσματα κεραμικών. Τα αδρανή είναι ακανόνιστου σχήματος, γκρι ανοιχτό, κόκκινα, λευκά, υπόλευκα.

Αποτελέσματα κοκκομετρίας δείγματος PRP_3:

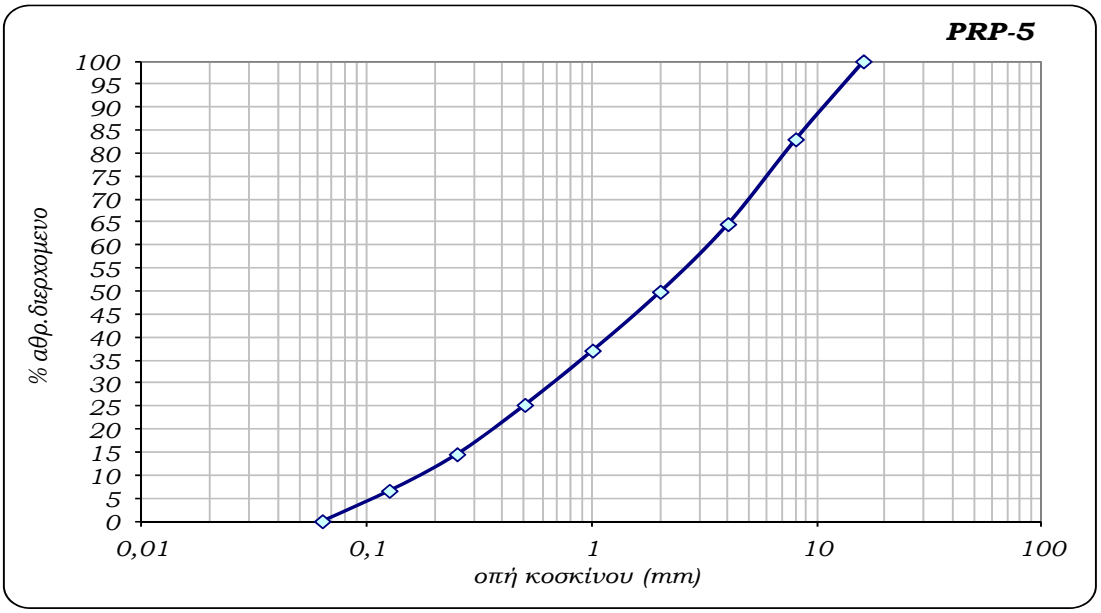


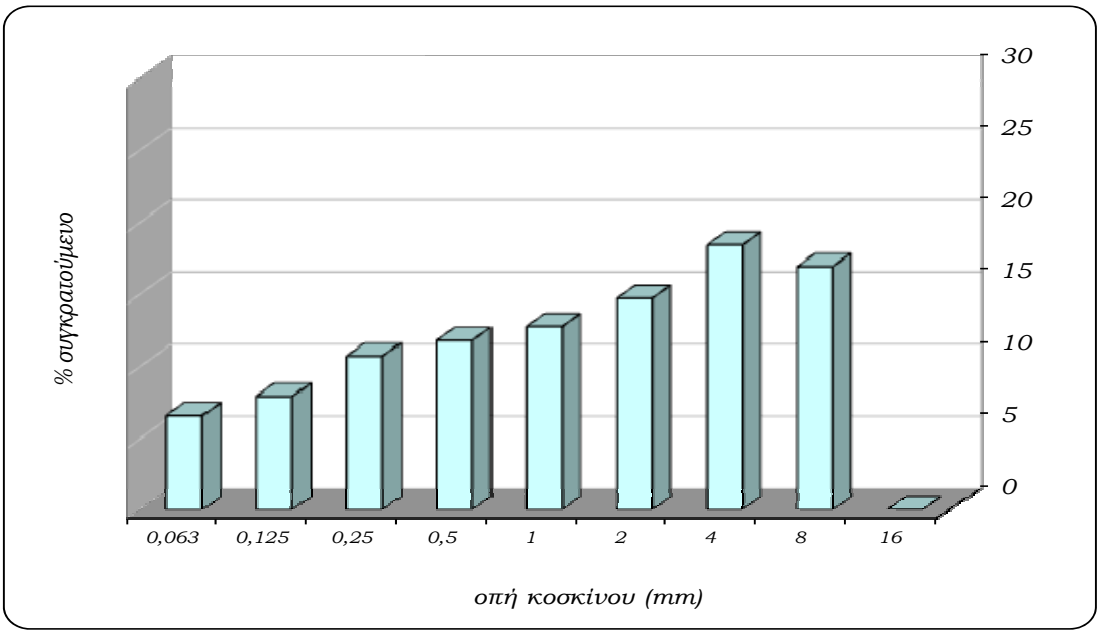


IV.1.1 Κοκκομετρική καμπύλη διερχόμενων αδρανών και ιστόγραμμα κατανομής συγκρατούμενων αδρανών δείγματος PRP_3

Στο ιστόγραμμα παρουσιάζεται το εύρος κατανομής του μεγέθους αδρανών. Η κατανομή του δείγματος *PRP_3* είναι μονοκόρυφη με συχνότερη τιμή κατανομής στα 2mm, ενώ σημαντικό ποσοστό εμφανίζεται και στα 4mm. Ο μέγιστος κόκκος του κλάσματος των αδρανών μετρήθηκε 7mm. Το ποσοστό της περιεχόμενης κονίας είναι 21,19% ενώ ο λόγος κονίας/αδρανών προσδιορίζεται στο 1/3.

Αποτελέσματα κοκκομετρίας δείγματος PRP_5:

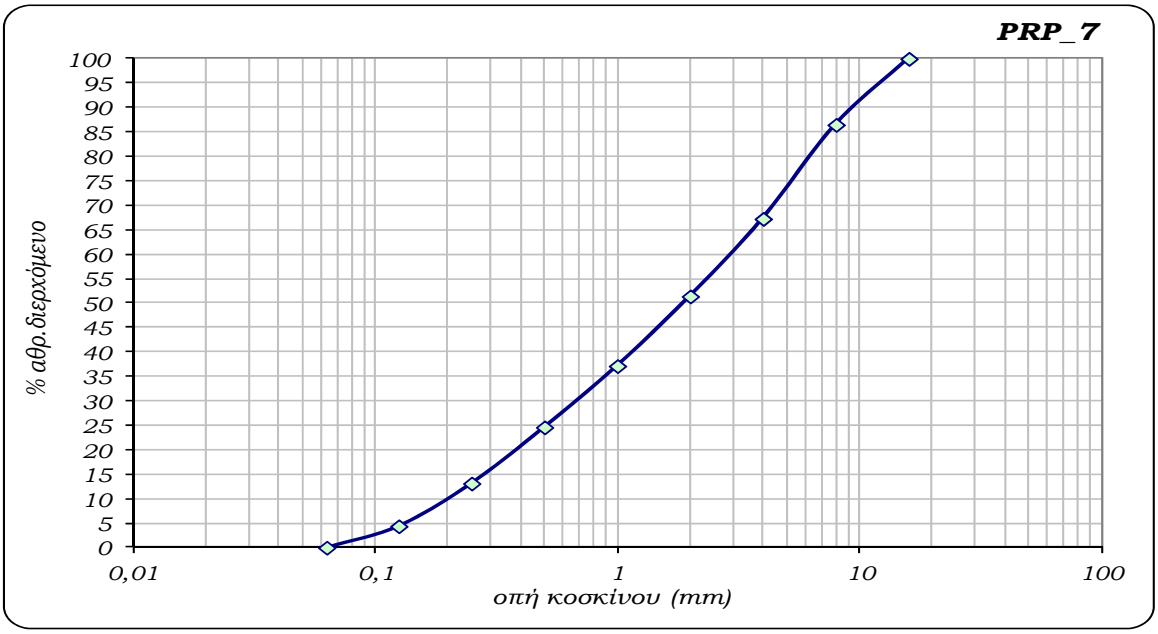


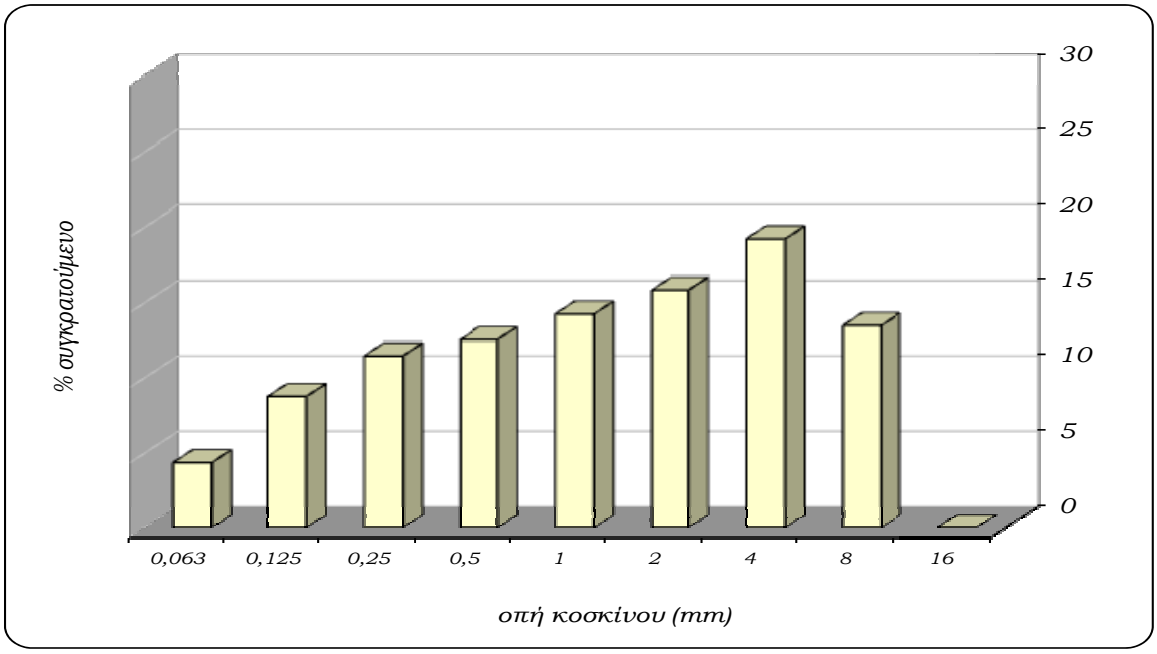


IV.1.2 Κοκκομετρική καμπύλη διερχόμενων αδρανών και ιστόγραμμα κατανομής συγκρατούμενων αδρανών δείγματος PRP_5

Το δείγμα *PRP_5* παρουσιάζει μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής στα 4mm. Ο μέγιστος κόκκος του κλάσματος των αδρανών είναι 14 mm. Το ποσοστό της περιεχόμενης κονίας είναι 35,62%, ενώ ο λόγος κονίας/αδρανών προσδιορίζεται στο 1/2.

Αποτελέσματα κοκκομετρίας δείγματος PRP_7:

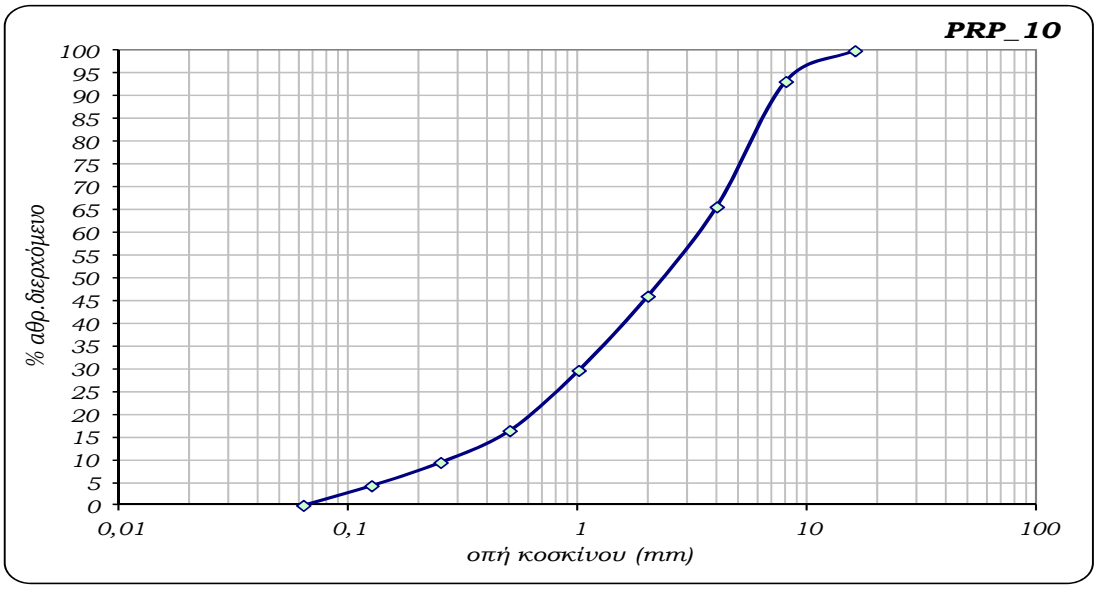


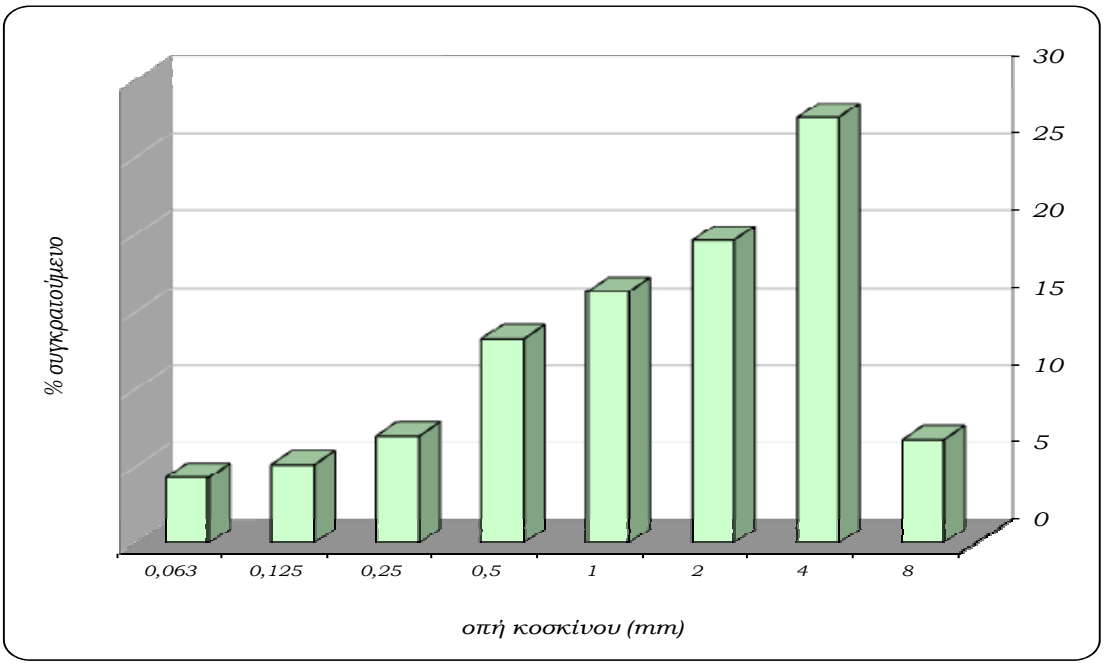


IV.1.3 Κοκκομετρική καμπύλη διερχόμενων αδρανών και ιστόγραμμα κατανομής συγκρατούμενων αδρανών δείγματος PRP_7

Το δείγμα *PRP_7* παρουσιάζει μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής στα 4mm. Ο μέγιστος κόκκος του κλάσματος των αδρανών είναι 14 mm. Το ποσοστό της περιεχόμενης κονίας είναι 32,37%, ενώ ο λόγος κονίας/αδρανών προσδιορίζεται στο 1/2. Παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με το δείγμα *PRP_5*.

Αποτελέσματα κοκκομετρίας δείγματος PRP_10:

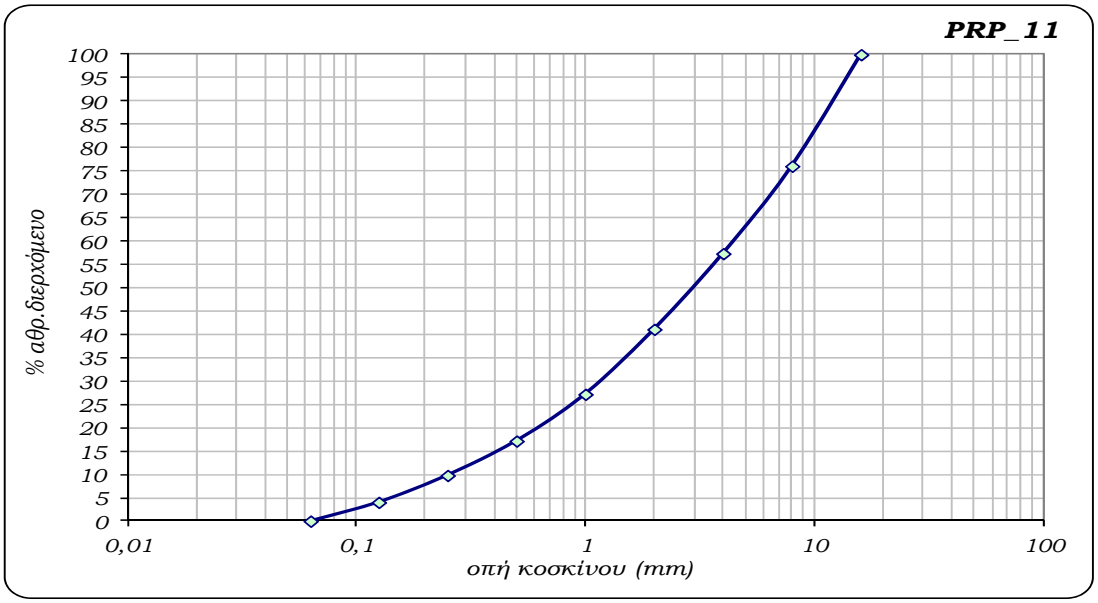


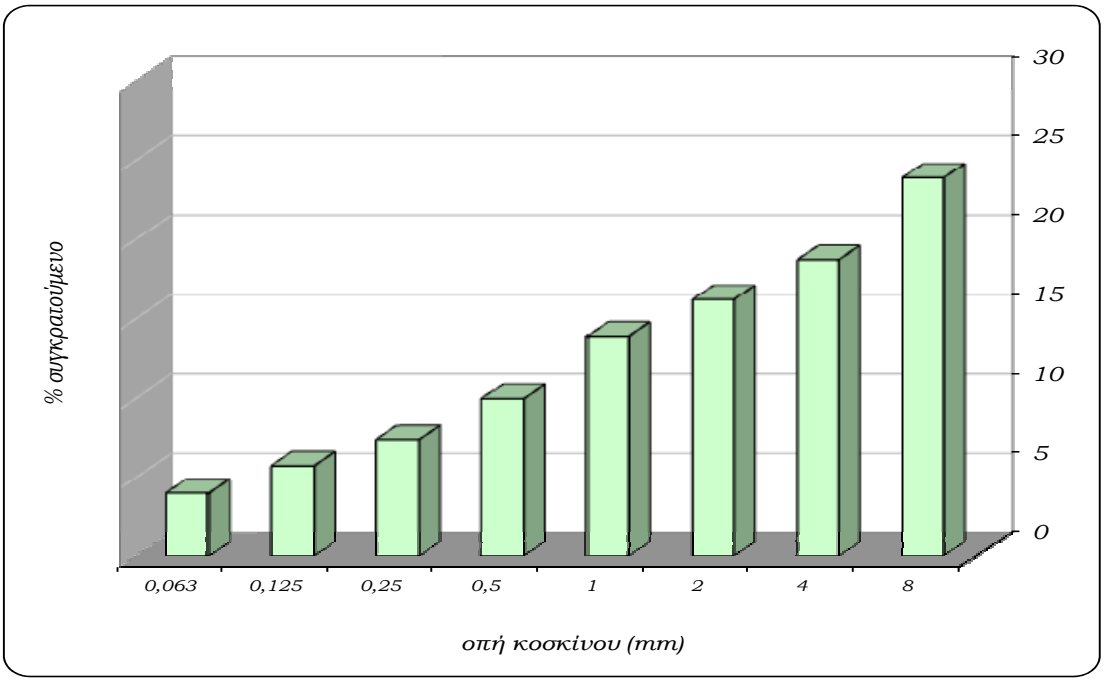


IV.1.4 Κοκκομετρική καμπύλη διερχόμενων αδρανών και ιστόγραμμα κατανομής συγκρατούμενων αδρανών δείγματος PRP_10

Το δείγμα *PRP_10* παρουσιάζει μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής στα 4mm, ενώ δεν υπάρχει κάποιο σημαντικό ποσοστό μάζας μικρότερων αδρανών. Ο μέγιστος κόκκος του κλάσματος των αδρανών προσδιορίστηκε στα 15mm. Το ποσοστό της περιεχόμενης κονίας είναι 20,35% και ο λόγος κονίας/αδρανών προσδιορίζεται στο 1/4. Στους κόκκους των αδρανών περιέχεται μεγάλο ποσοστό θραυσμάτων κεραμικών ιδίως στις μεγάλες διαμέτρους.

Αποτελέσματα κοκκομετρίας δείγματος PRP_11:

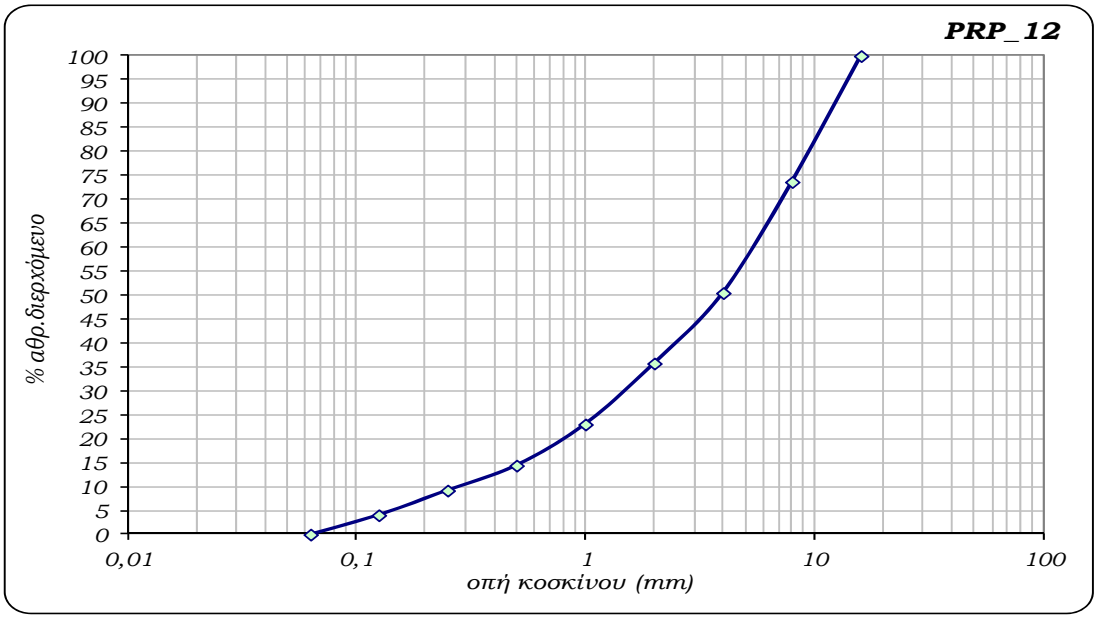


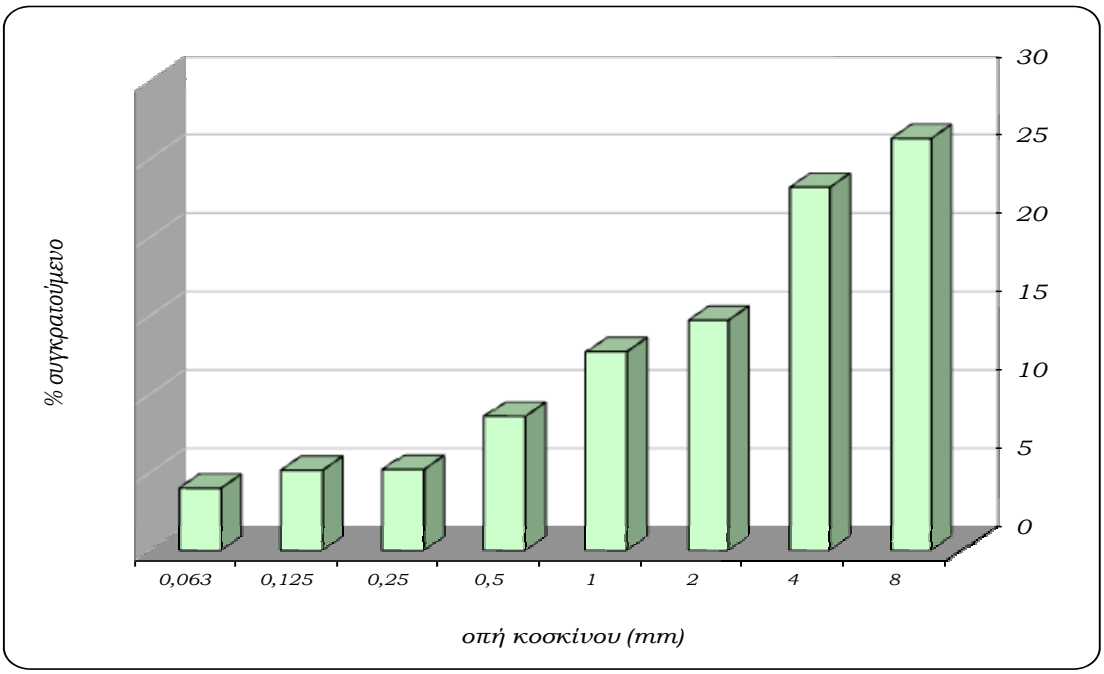


IV.1.5 Κοκκομετρική καμπύλη διερχόμενων αδρανών και ιστόγραμμα κατανομής συγκρατούμενων αδρανών δείγματος PRP_11

Το δείγμα PRP_11 παρουσιάζει μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής στα 8mm. Ο μέγιστος κόκκος του κλάσματος των αδρανών μετρήθηκε 16mm. Το ποσοστό της περιεχόμενης κονίας είναι 24,97% και ο λόγος κονίας/αδρανών προσδιορίζεται στο 1/3. Το δείγμα αυτό παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά με τα παραπάνω δείγματα.

Αποτελέσματα κοκκομετρίας δείγματος PRP_12:

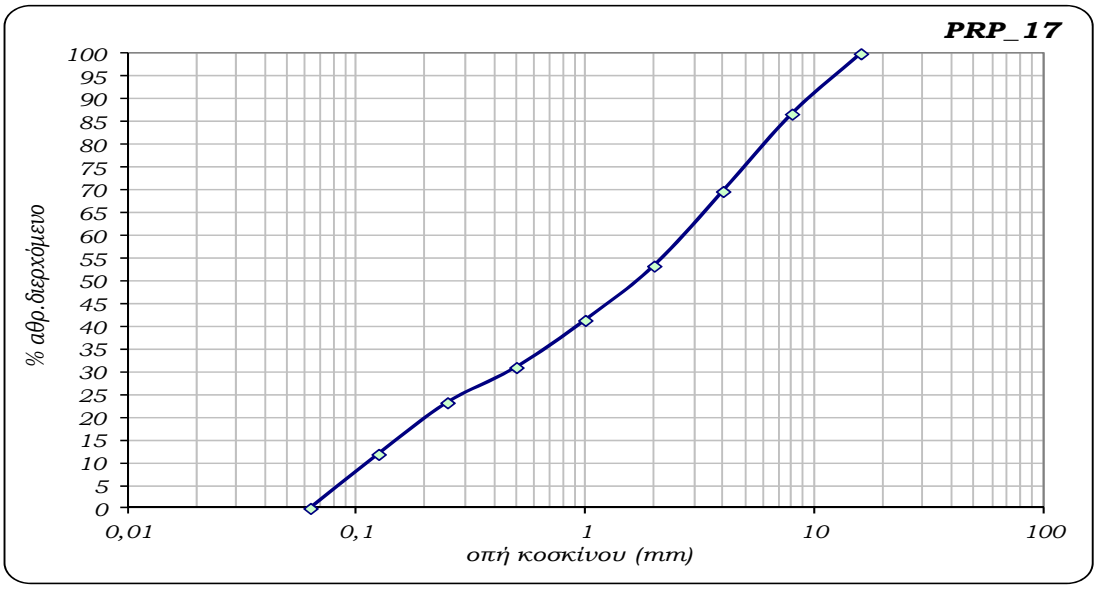


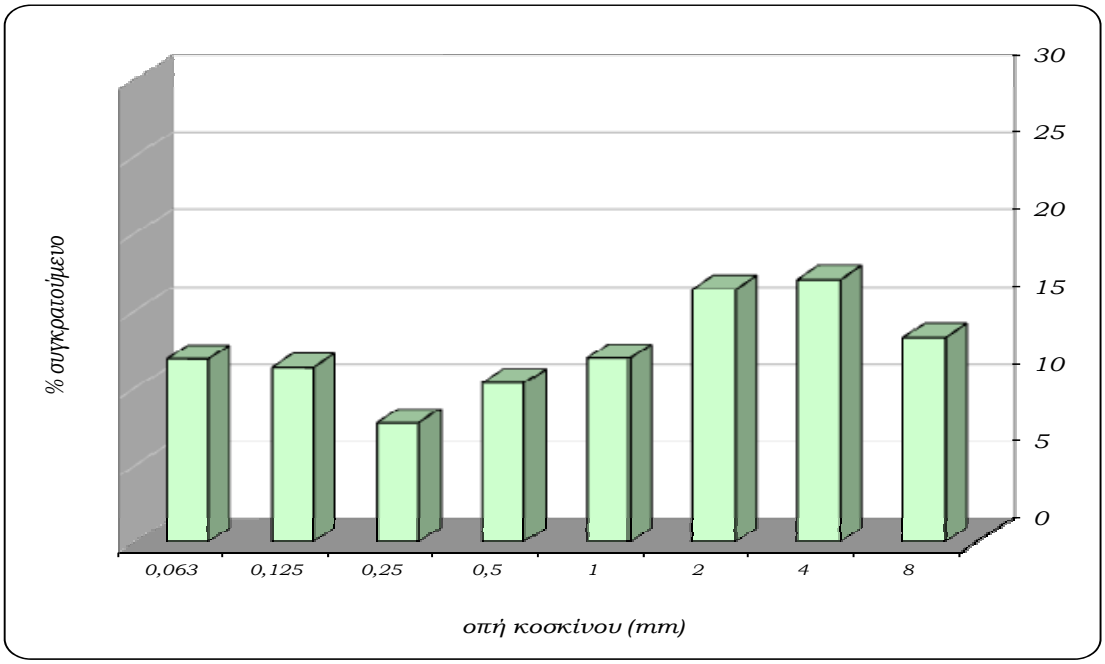


IV.1.6 Κοκκομετρική καμπύλη διερχόμενων αδρανών και ιστόγραμμα κατανομής συγκρατούμενων αδρανών δείγματος PRP_12

Το δείγμα *PRP_12* παρουσιάζει μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής στα 8mm και μέγιστο κόκκο του κλάσματος των αδρανών 25mm. Το ποσοστό της περιεχόμενης κονίας είναι 20,92%. Ο λόγος κονίας/αδρανών προσδιορίζεται στο 1/4. Στους κόκκους των αδρανών περιέχονται θραύσματα κεραμικών κυρίως στις μεγάλες διαμέτρους.

Αποτελέσματα κοκκομετρίας δείγματος PRP_17:



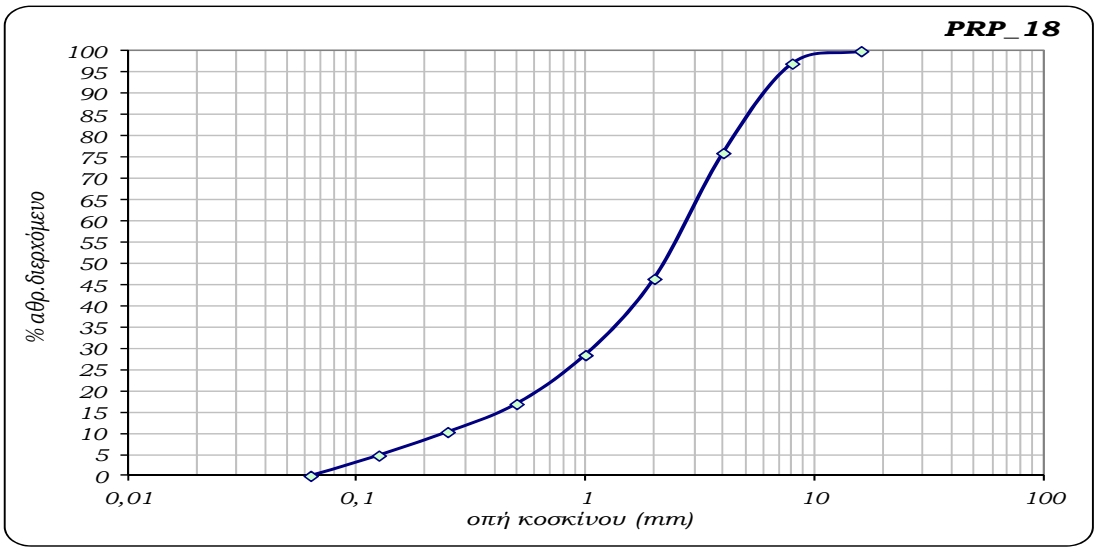


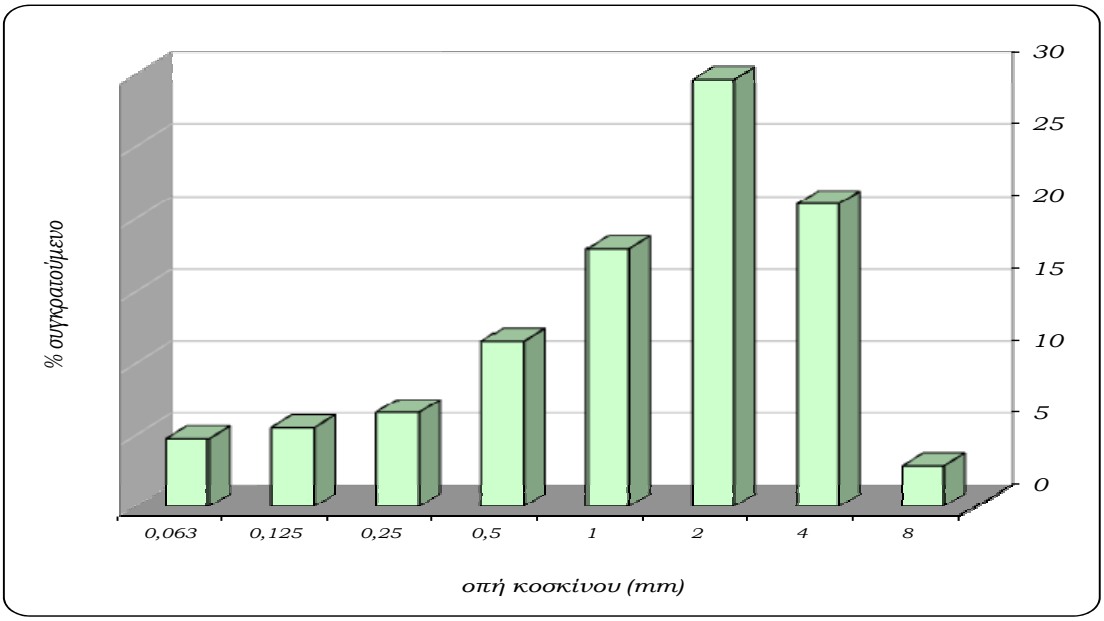
IV.1.7 Κοκκομετρική καμπύλη διερχόμενων αδρανών και ιστόγραμμα κατανομής συγκρατούμενων αδρανών δείγματος PRP_17

Το δείγμα *PRP_17* παρουσιάζει δικόρυφη κατανομή με μεγαλύτερη τιμή κατανομής στα 4mm για τις μεγαλύτερες διαμέτρους και 0,063mm για τις μικρότερες διαμέτρους κόκκων. Ο μέγιστος κόκκος του κλάσματος των αδρανών μετρήθηκε 29mm και το ποσοστό της περιεχόμενης κονίας είναι 34,66%. Επίσης ο λόγος

κονίας/αδρανών προσδιορίζεται στο 1/2. Στους κόκκους των αδρανών περιέχεται μεγάλο ποσοστό θραυσμάτων κεραμικών σε όλες τις διαμέτρους.

Αποτελέσματα κοκκομετρίας δείγματος PRP_18:



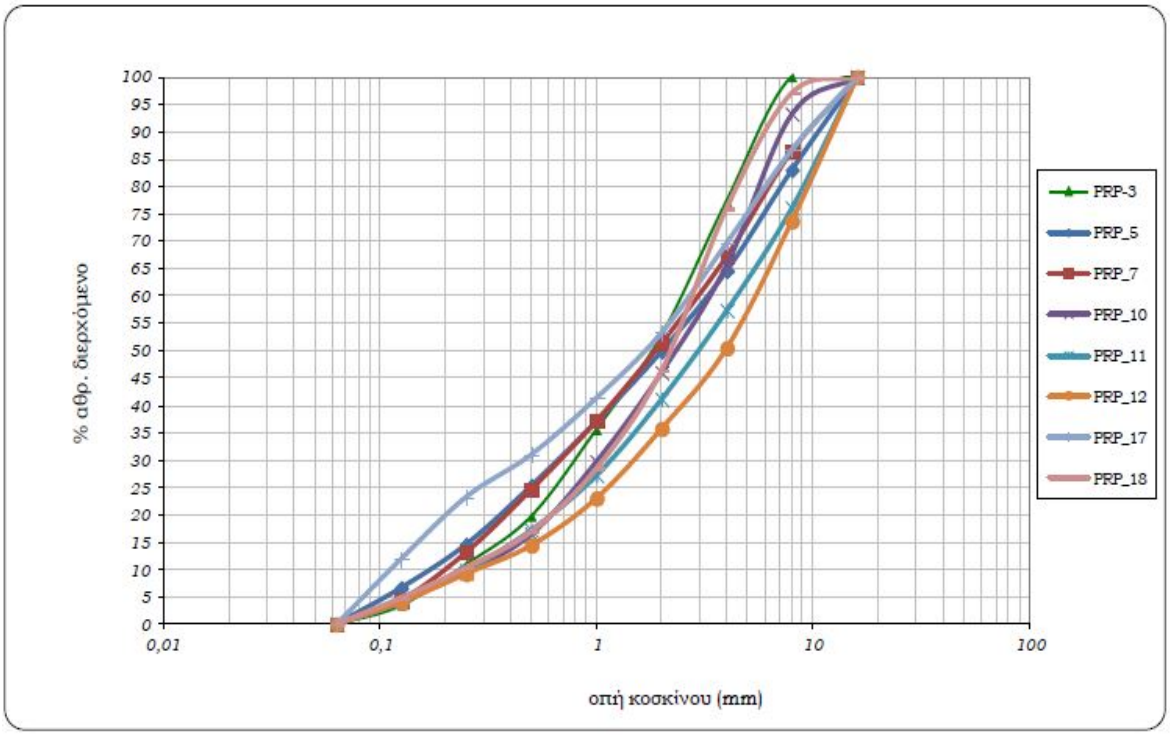


IV.1.8 Κοκκομετρική καμπύλη διερχόμενων αδρανών και ιστόγραμμα κατανομής συγκρατούμενων αδρανών δείγματος PRP_18

Το δείγμα *PRP_18* παρουσιάζει μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής στα 2mm και μέγιστο κόκκο του κλάσματος των αδρανών 25mm. Το ποσοστό της περιεχόμενης κονίας είναι 23,26% κα ο λόγος κονίας/αδρανών προσδιορίζεται στο 1/3. Στους κόκκους των αδρανών περιέχονται θραύσματα κεραμικών σε μεγάλο ποσοστό κυρίως στις διαμέτρους 0,5-0,25mm.

Από τα παραπάνω συνάγεται πώς τα δείγματα *PRP_10*, *PRP_12, PRP_17*, *PRP_18*, που περιέχουν μεταξύ των αδρανών θραύσματα κεραμικών (τεχνητά αδρανή) παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά μεταξύ τους.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Εικ. IV.1.9) παρατίθενται συγκριτικά οι κοκκομετρικές καμπύλες των δειγμάτων που εξετάσθηκαν. Όπως παρατηρείται τις μεγαλύτερες ομοιότητες παρουσιάζουν τα δείγματα *PRP_5* και *PRP_7.*

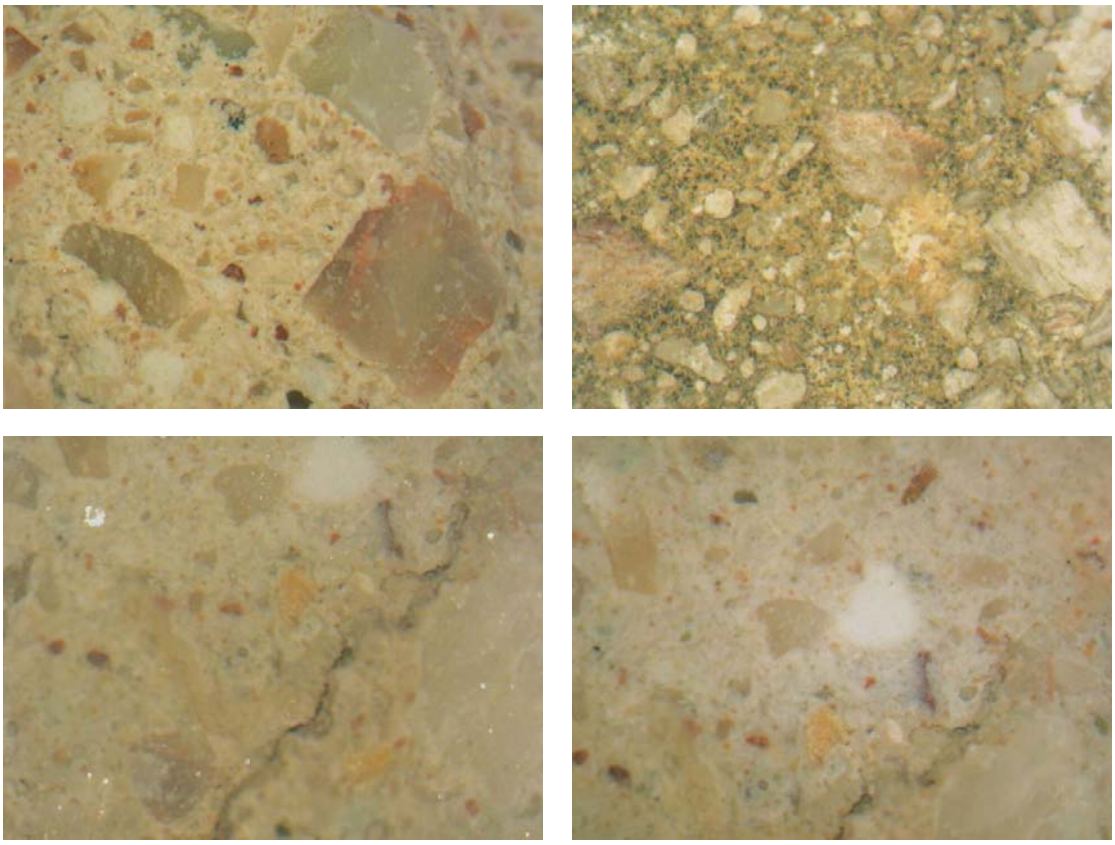


IV.1.10 Συγκριτική καμπύλη κατανομής

IV.2 *Οπτική Μικροσκοπία*

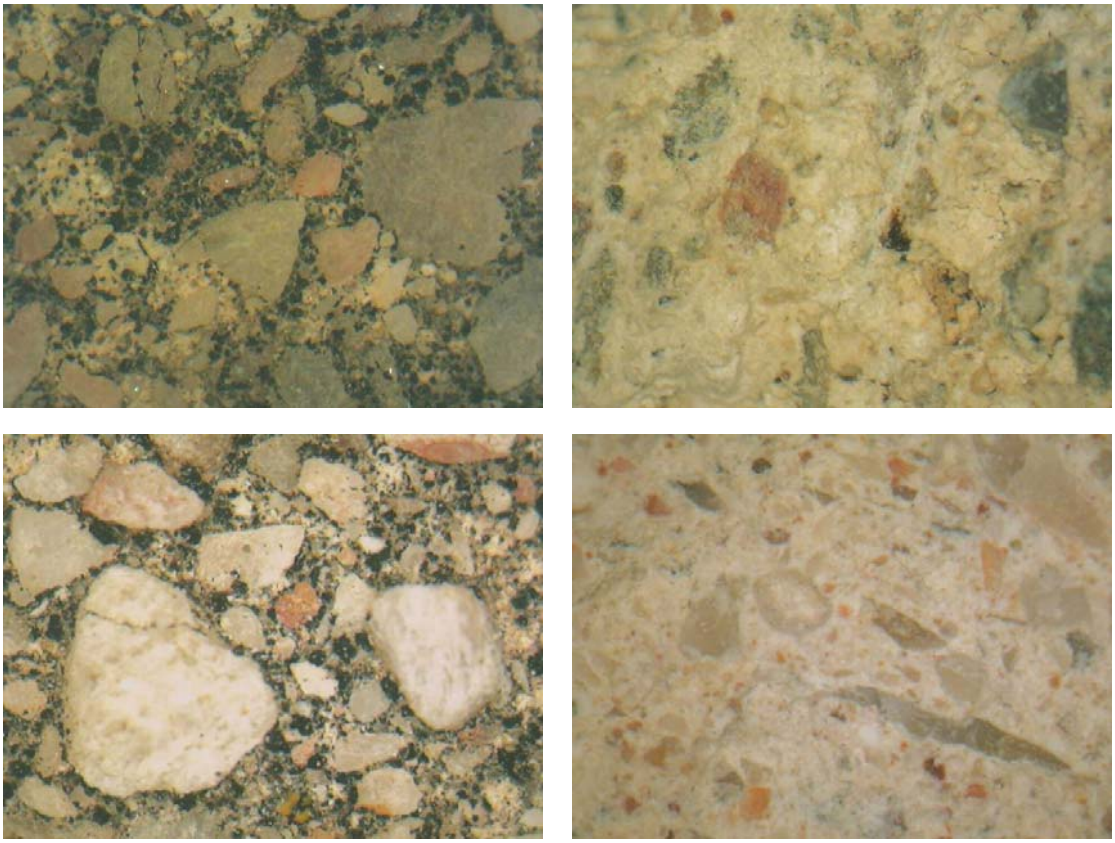
IV.2.1 *Μικροσκοπία Οπτικών Ινών*

Από την εξέταση των δειγμάτων σε διαφορετικές μεγεθύνσεις x30, x50, λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες παρατηρήσεις επί των μορφολογικών χαρακτηριστικών τους:



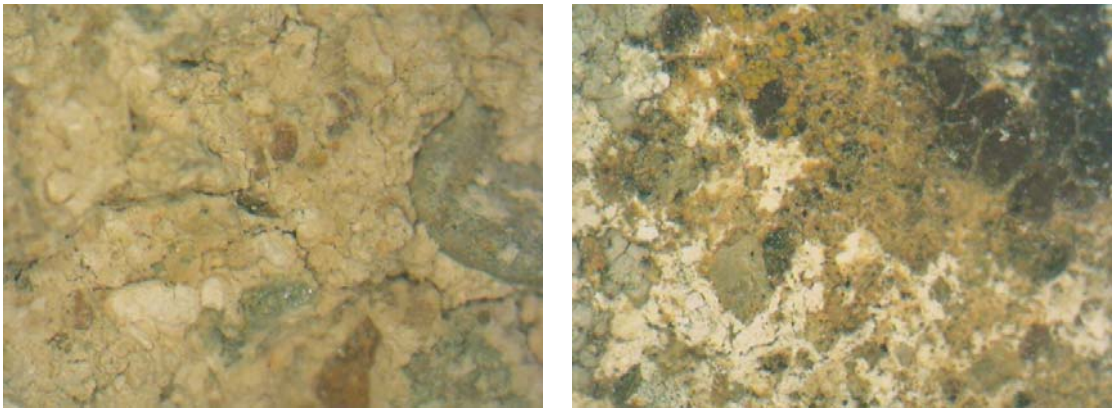
Εικόνα IV.2.1 PRP_1 x30, x30, x50exo, x50

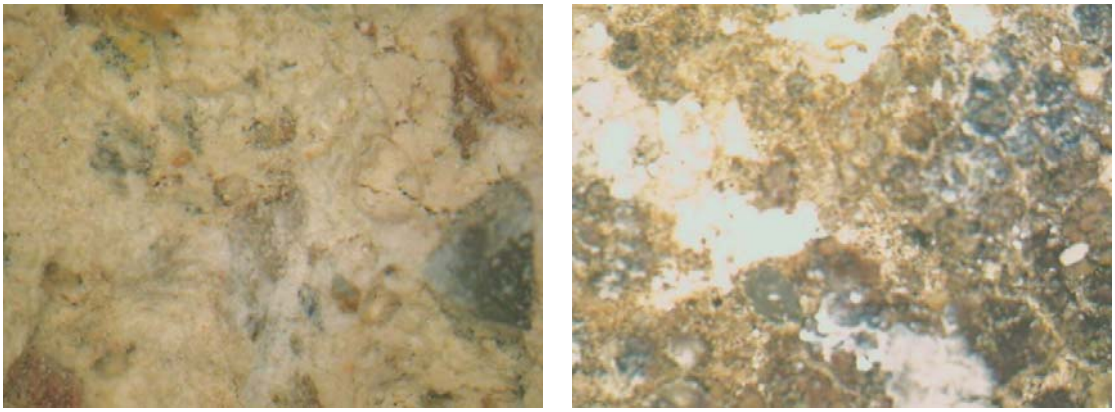
PRP_1: Πρόκειται για ένα αρκετά συνεκτικό κονίαμα υπόλευκου χρώματος. Περιέχει αδρανή ακανόνιστου σχήματος και διαφόρων μεγεθών και χρωματικών αποχρώσεων, κυρίως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα, καφέ, πορτοκαλοκάστανα και πράσινα. Εμφανίζονται συσσωματώματα κονίας. Στην εξωτερική επιφάνεια, παρατηρείται αλλαγή χρωματισμού της κονίας, λόγω πιθανής ανάπτυξης βιοδιάβρωσης.



Εικόνα IV.2.2 PRP_2 x30exo, x30, x50exo, x50

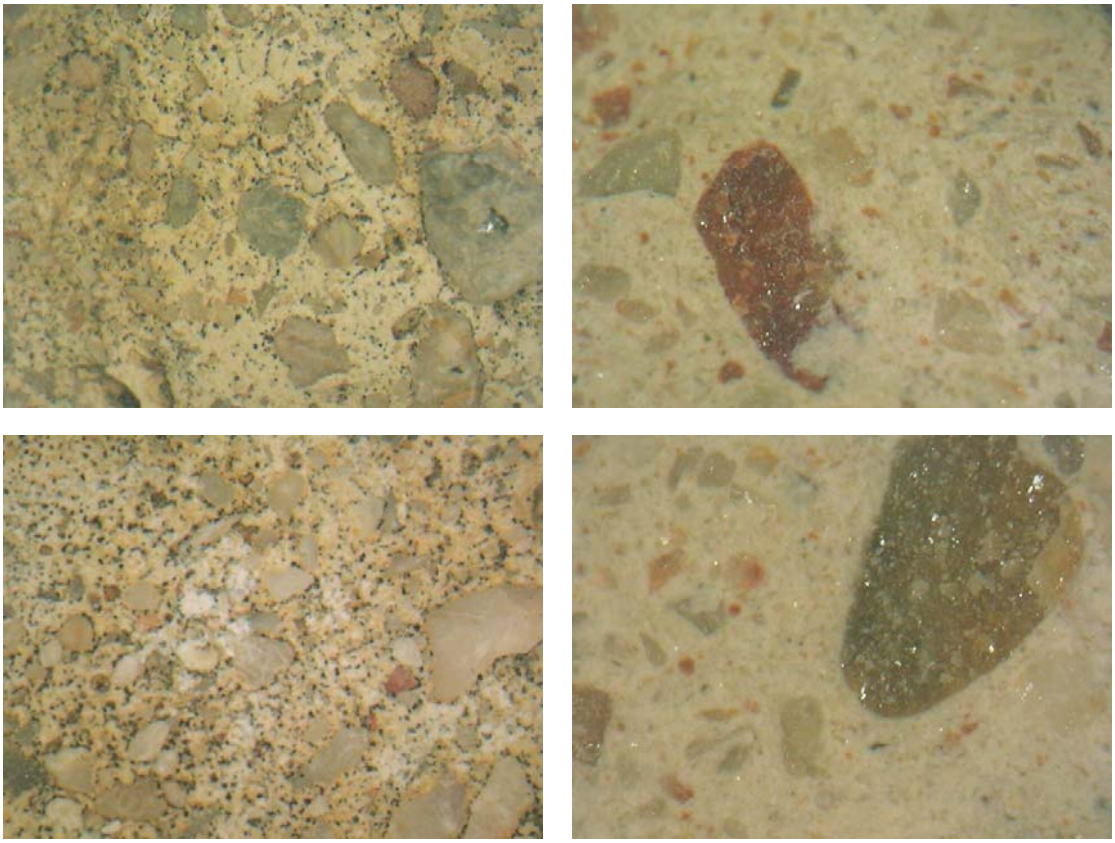
PRP_2: Πρόκειται για ένα κονίαμα υπόλευκης απόχρωσης με καλή συνοχή. Παρατηρούνται αδρανή διαφόρων μεγεθών, σχημάτων και αποχρώσεων, κυρίως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα, πράσινα, καφέ και πορτοκαλοκάστανα. Επίσης, είναι ορατά ελάχιστα συσσωματώματα κονίας. Στην εξωτερική του επιφάνεια, φαιάς απόχρωσης, παρατηρείται ανάπτυξη μικροοργανισμών.





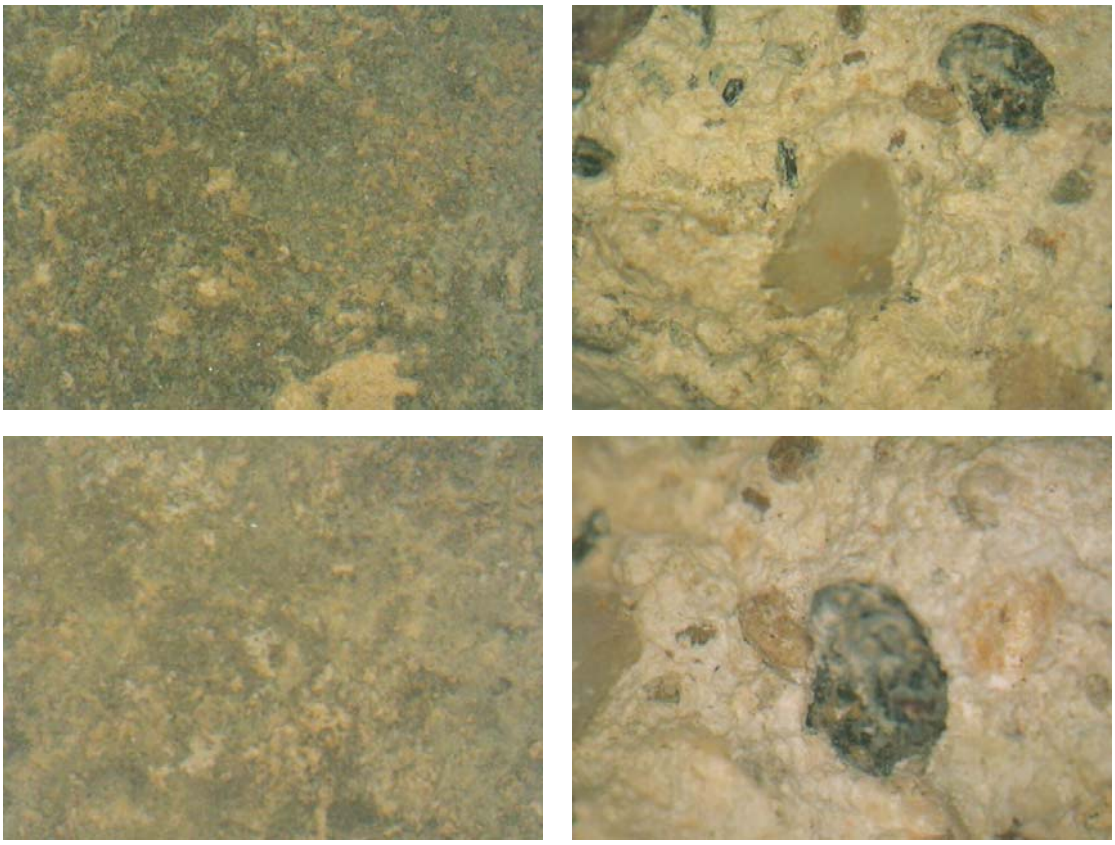
Εικόνα IV.2.3 PRP_3 x30, x30exo, x50, x50exo

PRP_3: Πρόκειται για κονίαμα μπεζ χρώματος, χαμηλής συνεκτικότητας. Περιέχει αδρανή μεγάλου σχετικά μεγέθους και διαφόρων αποχρώσεων όπως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα, πράσινα και καφέ. Παρατηρούνται μικρορηγματώσεις και πιθανή ανάπτυξη μικροοργανισμών στην εξωτερική του επιφάνεια.



Εικόνα IV.2.4 PRP_4 x30exo, x30, x50exo, x50

PRP_4: Το κονίαμα είναι υπόλευκης απόχρωσης, με αρκετά καλή συνοχή. Τα αδρανή που περιέχονται είναι ακανόνιστου σχήματος, κυρίως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα, πράσινα και καφέ. Το μέγεθός τους ποικίλει, καθώς υπάρχουν πολλά μικρού μεγέθους αλλά και αρκετά ευμεγέθη. Παρατηρείται βιοδιάβρωση στην εξωτερική επιφάνεια.

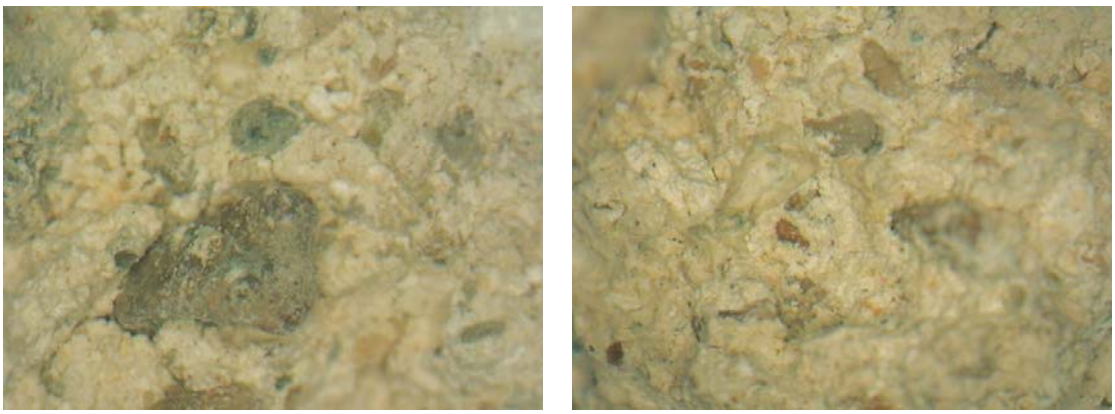


Εικόνα IV.2.5 PRP_5 x30exo, x30, x50exo, x50

PRP_5: Πρόκειται για ένα κονίαμα μπεζ απόχρωσης, με καλή συνοχή. Τα αδρανή, διαφόρων μεγεθών, είναι κυρίως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα, πράσινα και καφέ. Εμφανίζονται συσσωματώματα κονίας.

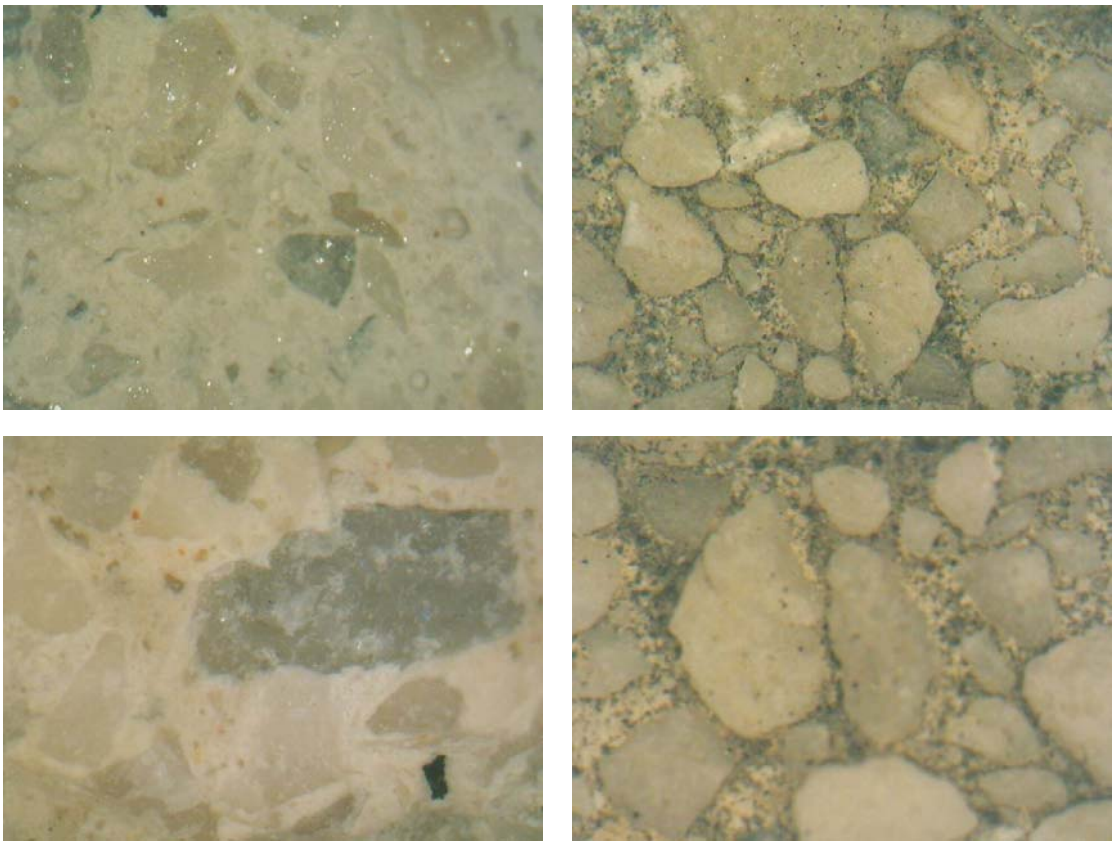
Εικόνα IV.2.6 PRP_6 x30, x30, x50exo, x50

PRP_6: Είναι ένα κονίαμα απόχρωσης ανοιχτού μπεζ, χαμηλής συνεκτικότητας. Τα αδρανή είναι διαφόρων μεγεθών και αποχρώσεων, κυρίως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα και καφέ. Παρατηρούνται, επίσης συσσωματώματα κονίας και μικροργηματώσεις. Η εξωτερική επιφάνεια είναι καλυμμένη από μια φαιο-καφέ επίστρωση.



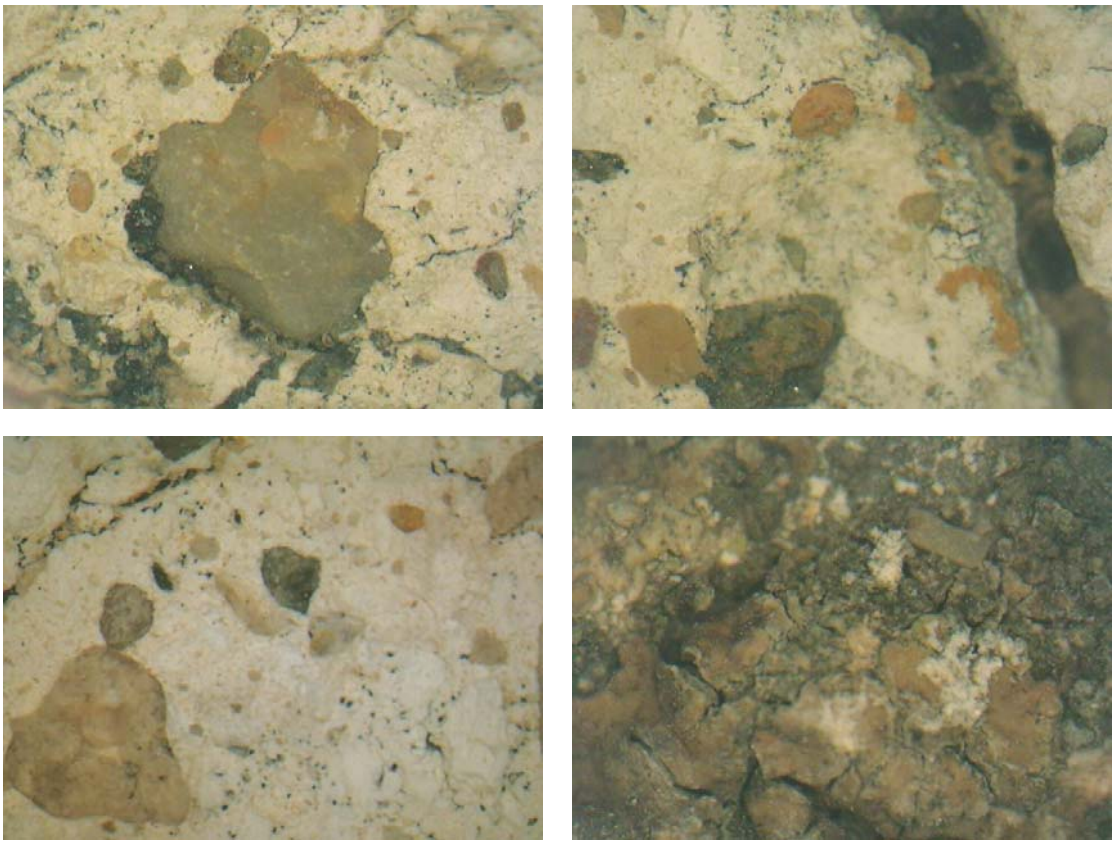
Εικόνα IV.2.7 PRP_7 x30, x30, x50, x50

PRP_7: Πρόκειται για κονίαμα μπεζ απόχρωσης με χαμηλή συνεκτικότητα. Εμφανίζονται αδρανή διαφόρων μεγεθών, κυρίως γκρίζας, λευκής, υπόλευκης και καφέ απόχρωσης. Παρατηρούνται συσσωματώματα κονίας και μικρορηγματώσεις.



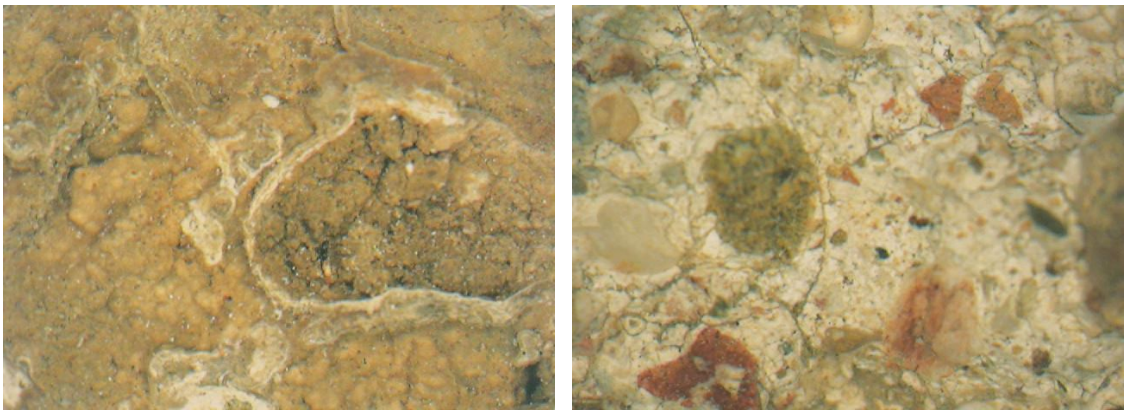
Εικόνα IV.2.8 PRP_8 x30, x30exo, x50, x50exo

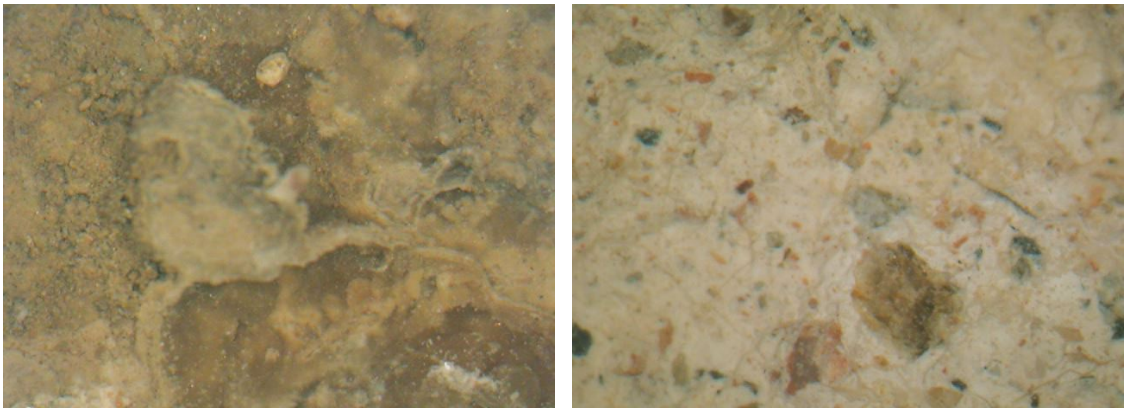
PRP_8: Πρόκειται για ένα πολύ συμπαγές, υπόλευκο κονίαμα. Περιέχει αδρανή κυρίως μεγάλου μεγέθους, γκρίζας, λευκής, υπόλευκης, πράσινης και καφέ απόχρωσης. Στην εξωτερική επιφάνεια παρατηρείται ανάπτυξη μικροοργανισμών.



Εικόνα IV.2.9 PRP_9A x30, x30, x50, x50exo

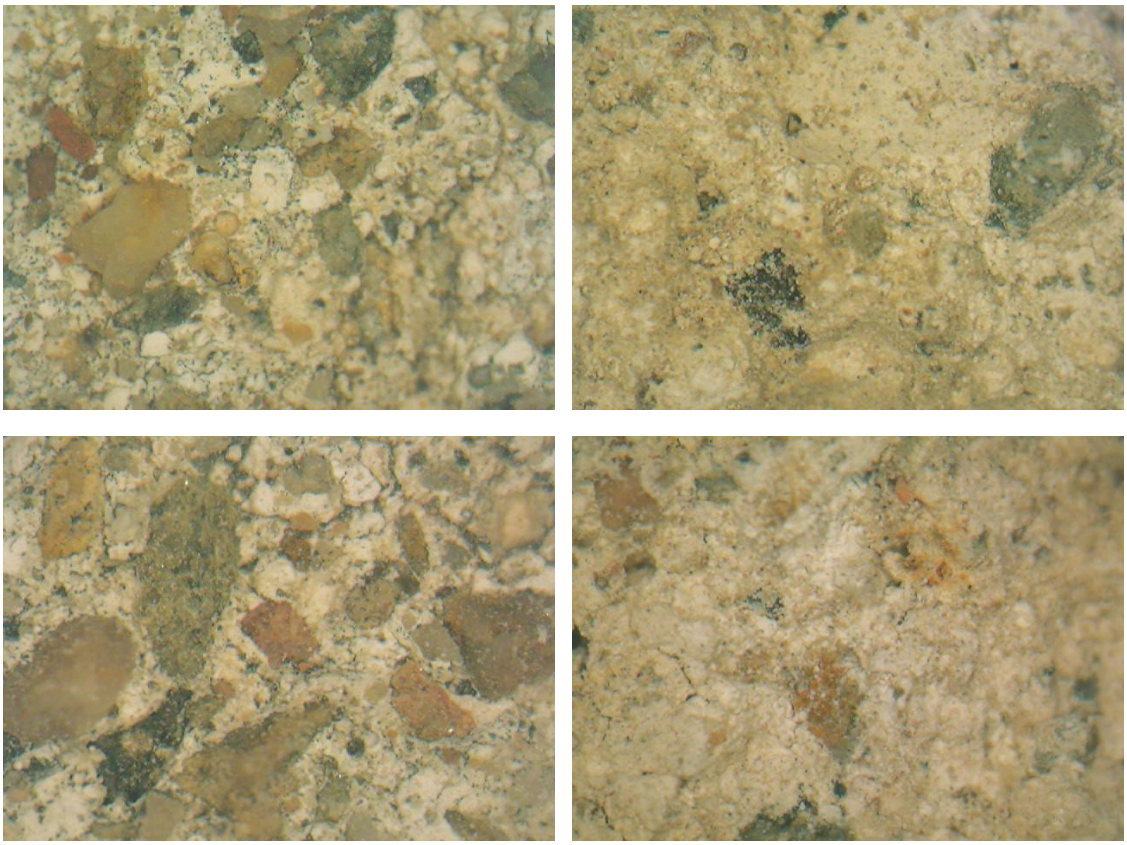
PRP_9A: Πρόκειται για ένα κονίαμα υπόλευκης απόχρωσης με καλή συνοχή. Περιέχει αδρανή διαφόρων μεγεθών και αποχρώσεων, κυρίως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα και καφέ. Παρατηρούνται συσσωματώματα κονίας και μικροργηματώσεις, καθώς και βιοδιάβρωση όχι μόνο στην εξωτερική επιφάνεια, αλλά και στο εσωτερικό του κονιάματος.





Εικόνα IV.2.10 PRP_10 x30 exo, x30, x50exo, x50

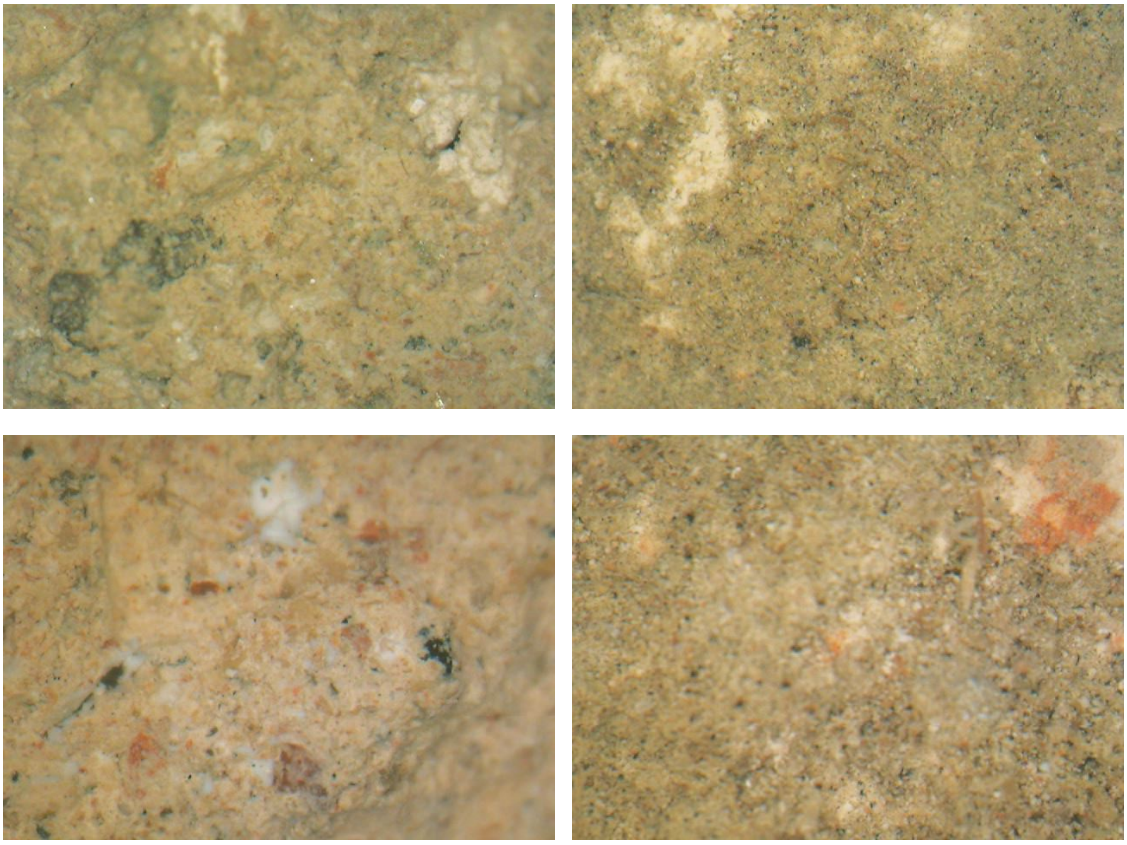
PRP_10: Το κονίαμα είναι υπόλευκης απόχρωσης, με καλή συνοχή. Εμφανίζονται αδρανή διαφόρων μεγεθών, κυρίως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα, πράσινα και καφέ. Παρατηρούνται συσσωματώματα κονίας καθώς και θραύσματα κεραμικού.



Εικόνα IV.2.11 PRP_11 x30exo, x30, x50, x50

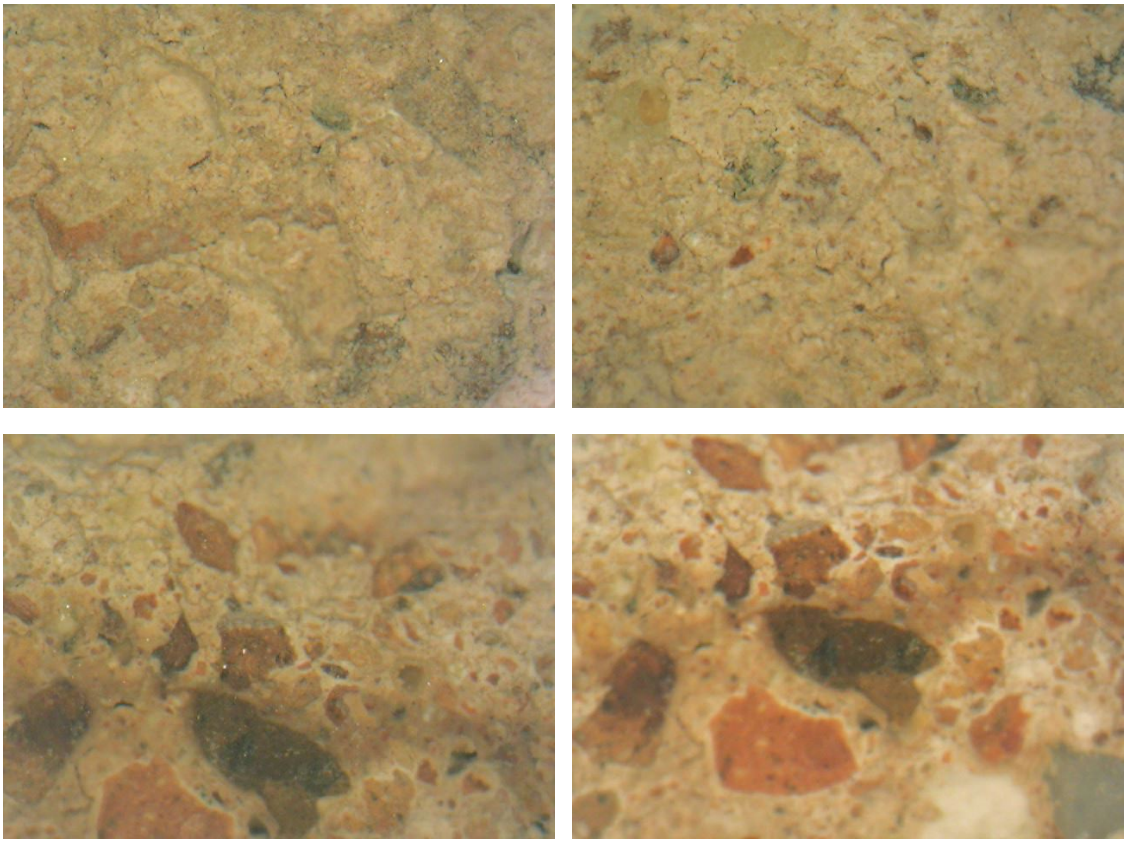
PRP_11: Πρόκειται για ένα κονίαμα μπεζ απόχρωσης με χαμηλή συνεκτικότητα. Περιέχει αδρανή ακανόνιστου σχήματος, διαφόρων διαστάσεων. Οι κύριες

αποχρώσεις εμφάνισης των αδρανών είναι γκρίζα, λευκή, υπόλευκη και καφέ. Παρατηρείται ανάπτυξη μικροοργανισμών στην εξωτερική επιφάνεια.



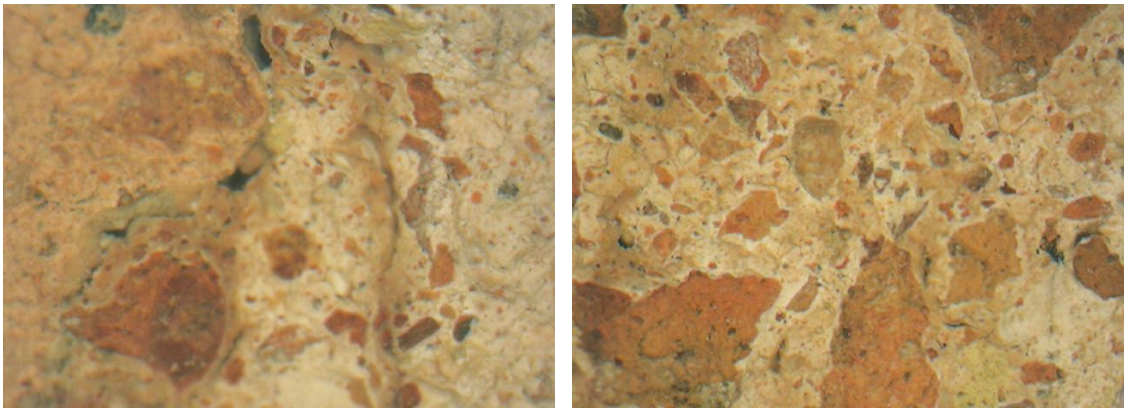
Εικόνα IV.2.12 PRP_12 x30, x30exo, x50, x50exo

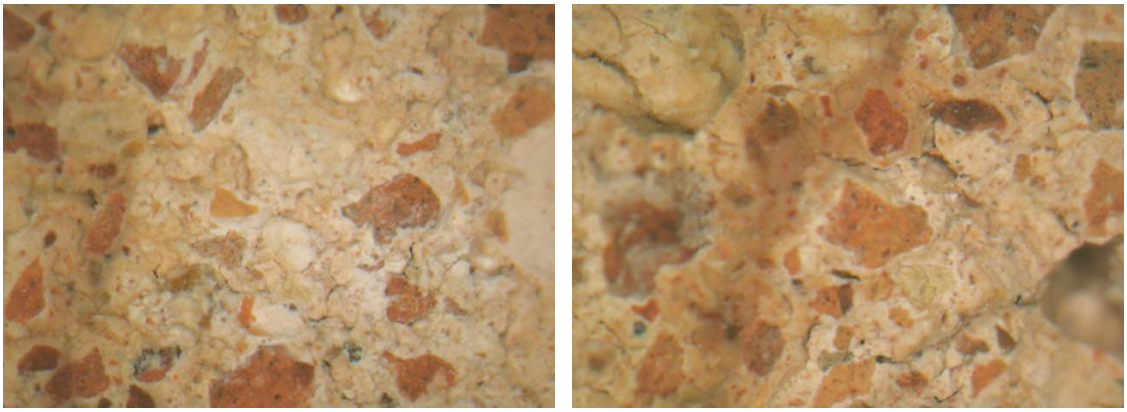
PRP_12: Το κονίαμα είναι μπεζ χρώματος, με καλή συνοχή. Περιέχει αδρανή διαφόρων μεγεθών και αποχρώσεων, κυρίως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα, πράσινα και καφέ. Παρατηρούνται συσσωματώματα κονίας καθώς και θραύσματα κεραμικού.



Εικόνα IV.2.13 PRP_13 x30, x30, x50, x50

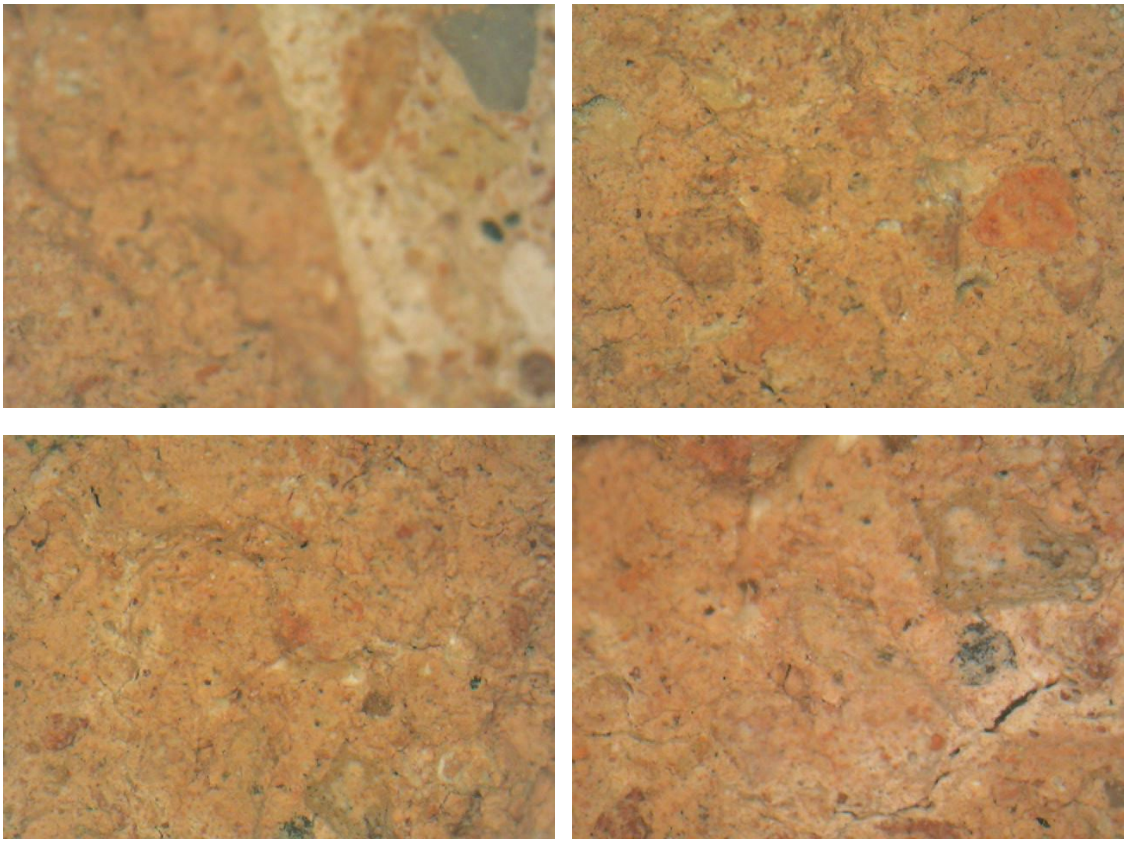
PRP_13: Πρόκειται για κονίαμα ανοιχτού μπεζ χρώματος, με μεγάλη συνοχή. Περιέχει αδρανή διαφόρων μεγεθών με αρκετά ευμεγέθη και διαφόρων αποχρώσεων, κυρίως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα και καφέ. Παρατηρούνται συσσωματώματα κονίας και μεγάλα θραύσματα κεραμικού.





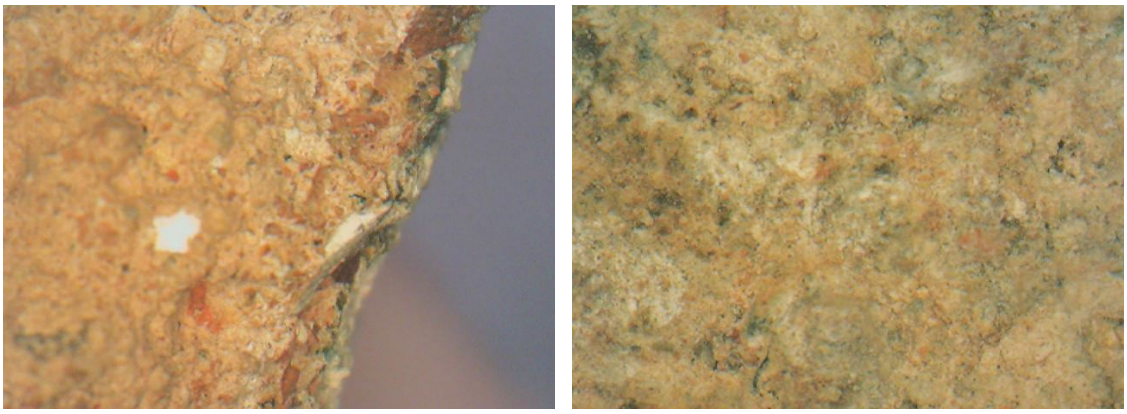
Εικόνα IV.2.14 PRP_14 x30, x30, x50, x50

PRP_14: Το κονίαμα είναι μπεζ απόχρωσης, με καλή συνοχή. Καλή συνοχή υπάρχει και ανάμεσα στα δείγματα PRP_13 και PRP_14. Εμφανίζονται αδρανή διαφόρων μεγεθών, κυρίως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα και καφέ. Παρατηρούνται μεγάλα συσσωματώματα κονίας και μεγάλα θραύσματα κεραμικού.



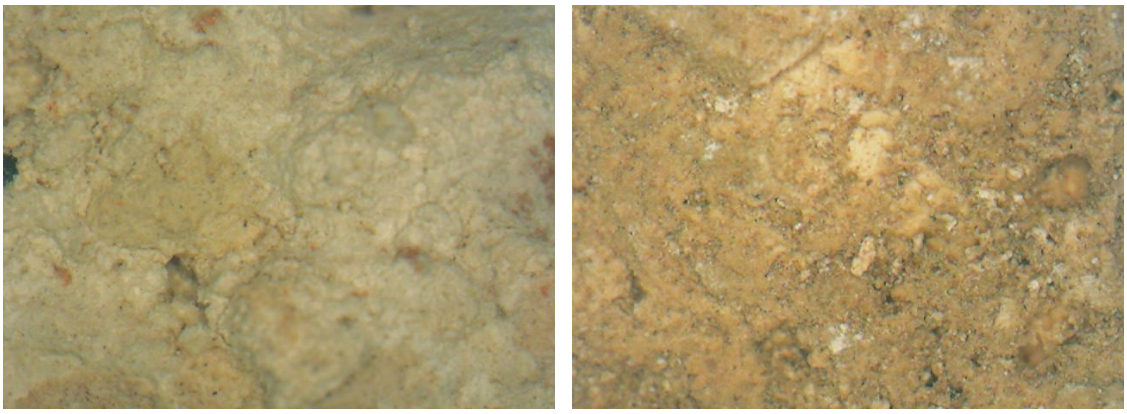
Εικόνα IV.2.15 PRP_15 x30, x30, x50, x50

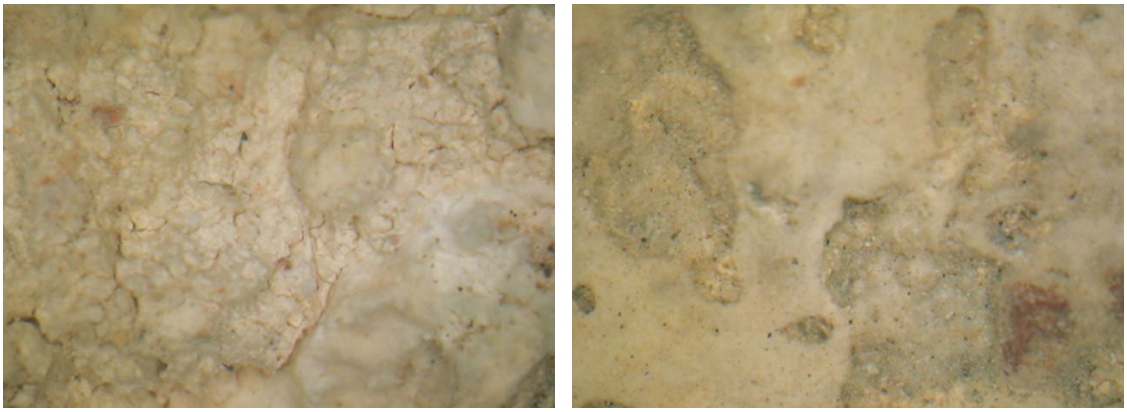
PRP_15: Το κονίαμα είναι καστανέρυθρης απόχρωσης, με καλή συνοχή. Περιέχει αδρανή διαφόρων μεγεθών και αποχρώσεων, κυρίως γκρίζα, λευκά, υπόλευκα και καφέ. Παρατηρούνται συσσωματώματα κονίας, θραύσματα κεραμικού και μικροργματώσεις.



Εικόνα IV.2.16 PRP_16 x30, x30

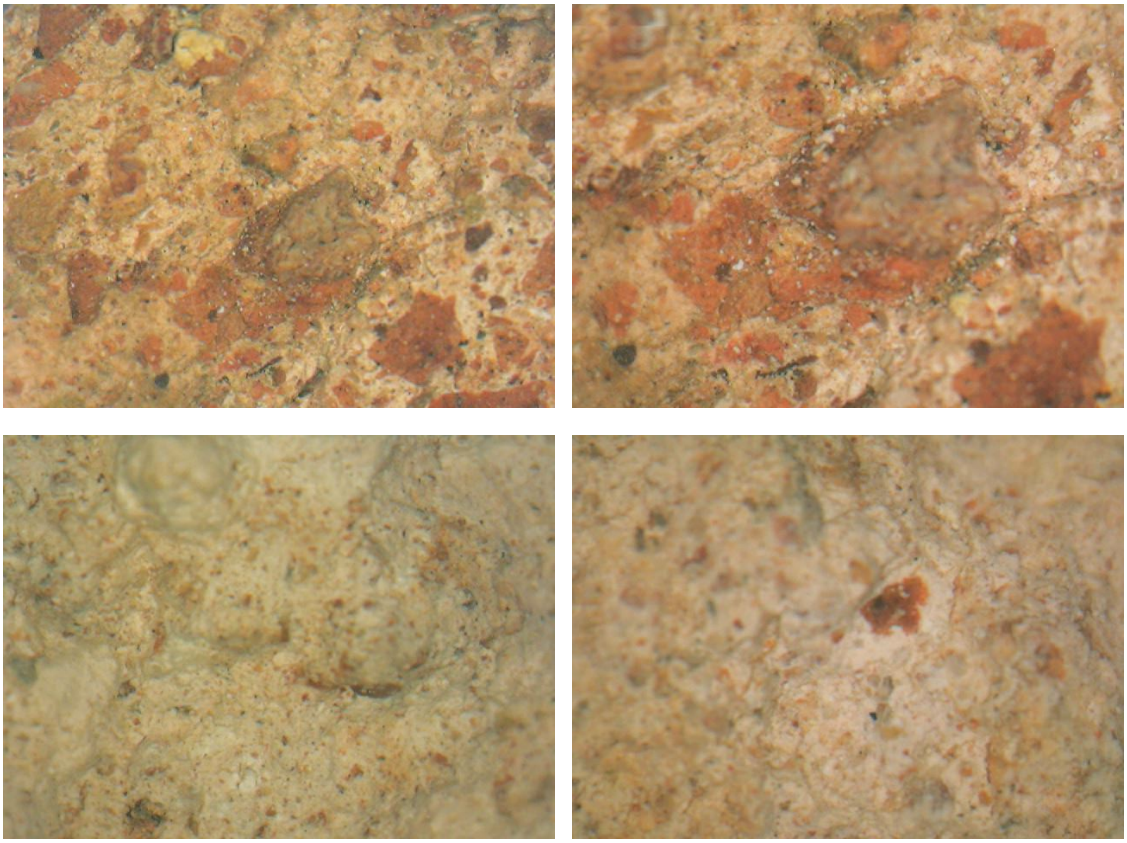
PRP_16: Το κονίαμα είναι απόχρωσης σκούρου μπεζ και έχει καλή συνοχή. Περιέχονται αδρανή κυρίως μικρού μεγέθους, γκρίζας, λευκής, υπόλευκης και καφέ απόχρωσης. Παρατηρούνται συσσωματώματα κονίας και πιθανόν θραύσματα κεραμικού.

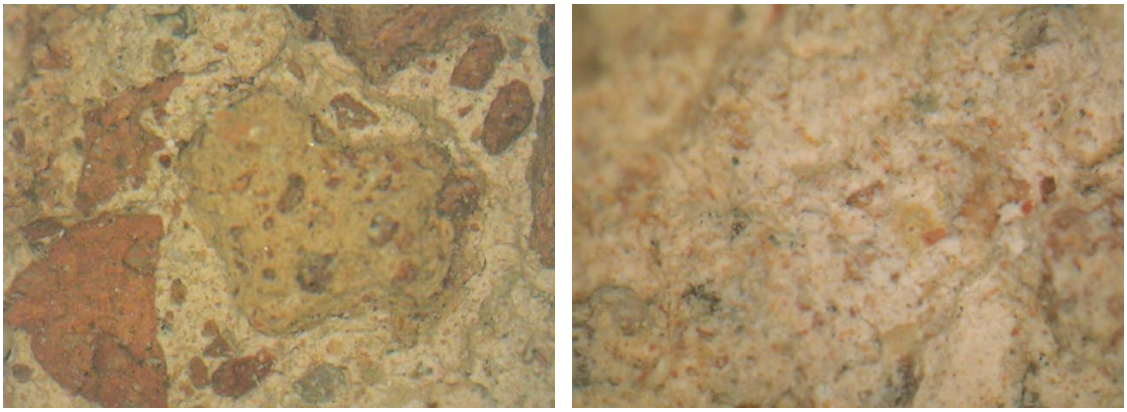




Εικόνα IV.2.17 PRP_17 x30, x30exo, x50, x50exo

PRP_17: Το κονίαμα είναι υπόλευκης απόχρωσης, με χαμηλή συνεκτικότητα. Τα αδρανή είναι διαφόρων μεγεθών, κυρίως γκρι, λευκά, υπόλευκα και καφέ. Παρατηρούνται μεγάλα συσσωματώματα κονίας, θραύσματα κεραμικού και μικροργματώσεις. Στην εξωτερική επιφάνεια εμφανίζεται βιοδιάβρωση.



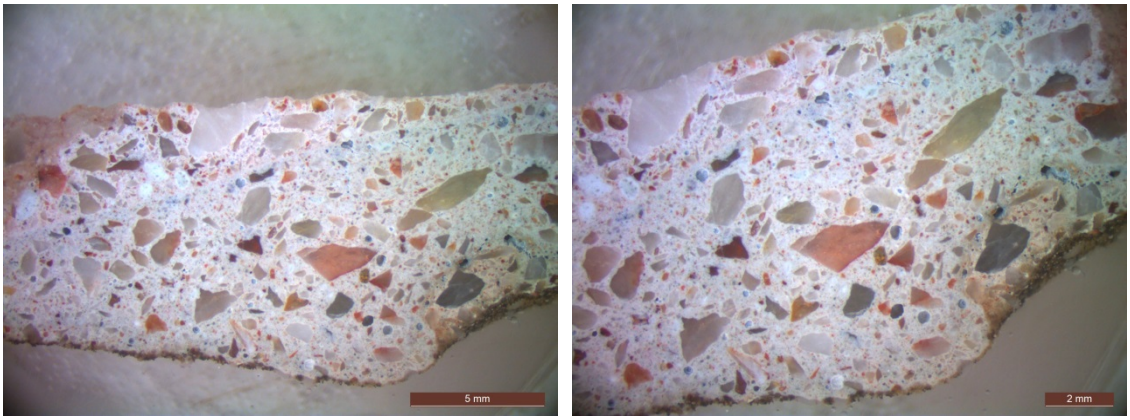


Εικόνα IV.2.18 PRP_18 x30, x50, x30, x50, x30, x50

PRP_18: Το κονίαμα είναι μπεζ απόχρωσης και παρουσιάζει συνοχή. Περιέχει αδρανή διαφόρων μεγεθών με αρκετά ευμεγέθη, κυρίως γκρι, λευκά και υπόλευκα. Παρατηρούνται μικρά συσσωματώματα κονίας και θραύσματα κεραμικού. Στην εξωτερική επιφάνεια εμφανίζεται βιοδιάβρωση.

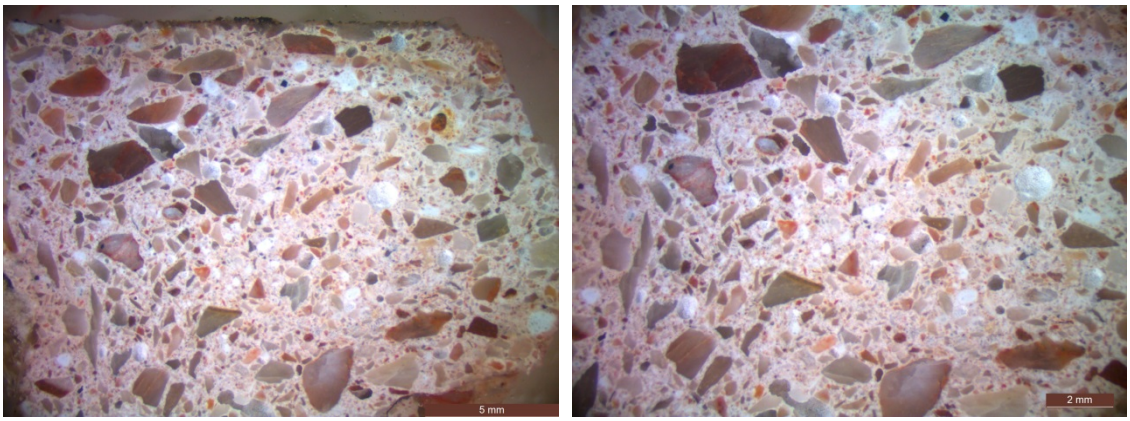
IV.2.2 *Στερεομικροσκοπία*

Στη συνέχεια παρατίθενται οι εικόνες (IV.2.19-33) που ελήφθησαν από την μορφολογική εξέταση των στιλπνών τομών των δειγμάτων, με τη χρήση στερεομικροσκοπίου. Τα δείγματα εξετάστηκαν σε μεγεθύνσεις x6.3, x8. Πιο συγκεκριμένα, για το κάθε δείγμα προέκυψαν τα εξής:



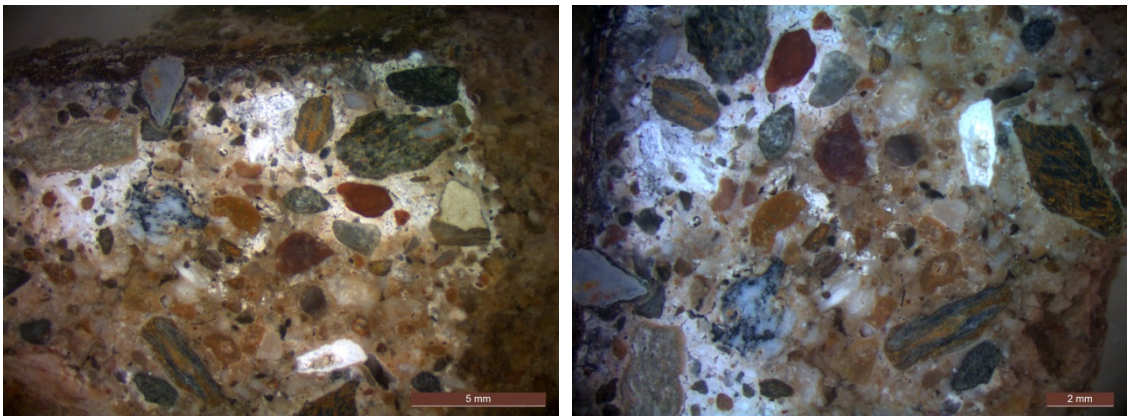
Εικόνα IV.2.19 PRP_1 x6.3, x8

PRP_1: Το κονίαμα είναι υπόλευκου χρωματισμού. Παρατηρείται ομοιογενής διασπορά των αδρανών στη μάζα του δείγματος. Τα αδρανή είναι θραυστά και τα κύρια χρώματα εμφάνισης είναι γκρι, λευκό, υπόλευκο, καφέ, πορτοκαλοκάστανο και πράσινο (λαδί). Εμφανίζονται σε μεγάλο εύρος μεγεθών, ελάχιστα βέβαια από αυτά έχουν μέγεθος άνω των 2mm. Το μεγαλύτερο ποσοστό των αδρανών εντοπίζεται σε μικρά μεγέθη που δεν ξεπερνούν τα 0,125mm. Παρατηρούνται, επίσης, μικρά συσσωματώματα κονίας, μεγέθους περίπου 1mm. στο συγκεκριμένο δείγμα δεν έχει πραγματοποιηθεί κοκκομετρική ανάλυση.



Εικόνα IV.2.20 PRP_2 x6.3, x8

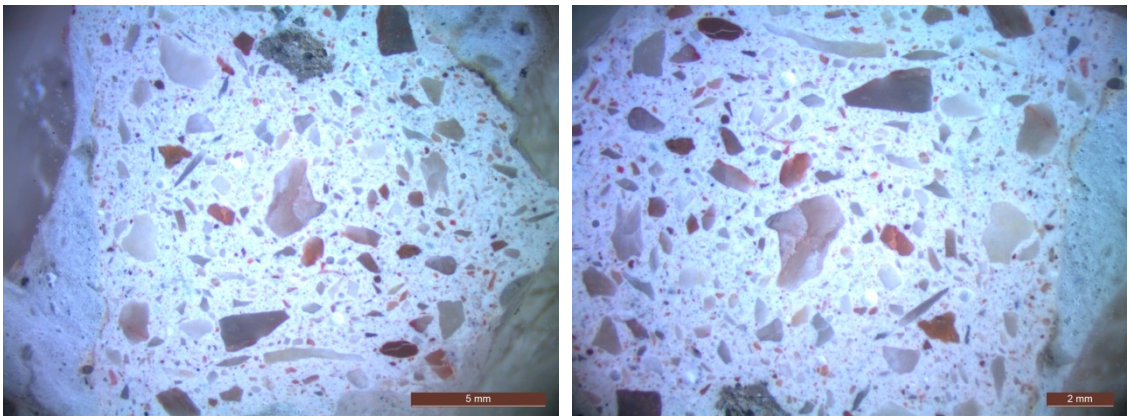
PRP_2: Το κονίαμα είναι υπόλευκου χρωματισμού. Τα αδρανή είναι θραυστά και τα κύρια χρώματα εμφάνισης είναι γκρι, λευκό, υπόλευκο, καφέ, πορτοκαλοκάστανο και πράσινο (λαδί). Παρατηρείται μεγάλο εύρος μεγεθών, ελάχιστα βέβαια από αυτά έχουν διαστάσεις άνω των 2mm, και ο λόγος κονίας/αδρανών παρουσιάζεται περίπου ίσος με 1/3, όμως δεν έχει πραγματοποιηθεί κοκκομετρική ανάλυση για επιβεβαίωση. Στο συγκεκριμένο δείγμα φαίνεται να υπάρχει τάση ομοιόμορφης κατανομής των αδρανών με μέγεθος κάτω από 0,5mm. Παρατηρούνται, επίσης, μικρά συσσωματώματα κονίας που δεν ξεπερνούν το 1mm.



Εικόνα IV.2.21 PRP_3 x6.3, x8

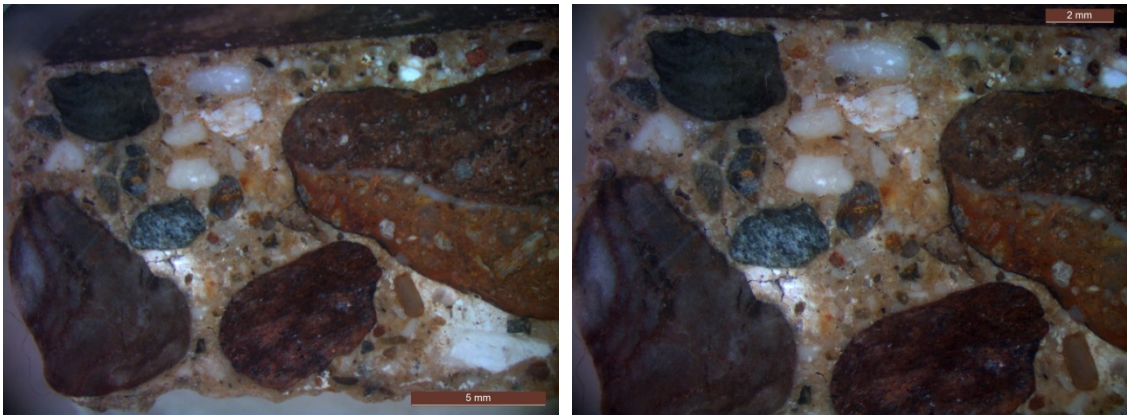
PRP_3: Πρόκειται για κονίαμα μπεζ χρώματος και αποτελείται από φυσικά αδρανή, ακανόνιστου σχήματος. Οι κύριοι χρωματισμοί των αδρανών είναι γκρι, λευκό, υπόλευκο, πράσινο και καφέ. Παρατηρούνται κυρίως ευμεγέθη αδρανή, με μέγιστο κόκκο στη συγκεκριμένη επιφάνεια περίπου 5mm. Μεγάλο ποσοστό έχει μέγεθος πάνω από 0,5mm, όπως επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της

κοκκομετρικής ανάλυσης. Εμφανίζονται επίσης μικρορηγματώσεις και συσσωματώματα κονίας μεγάλου σχετικά μεγέθους.



Εικόνα IV.2.22 PRP_4 x6.3, x8

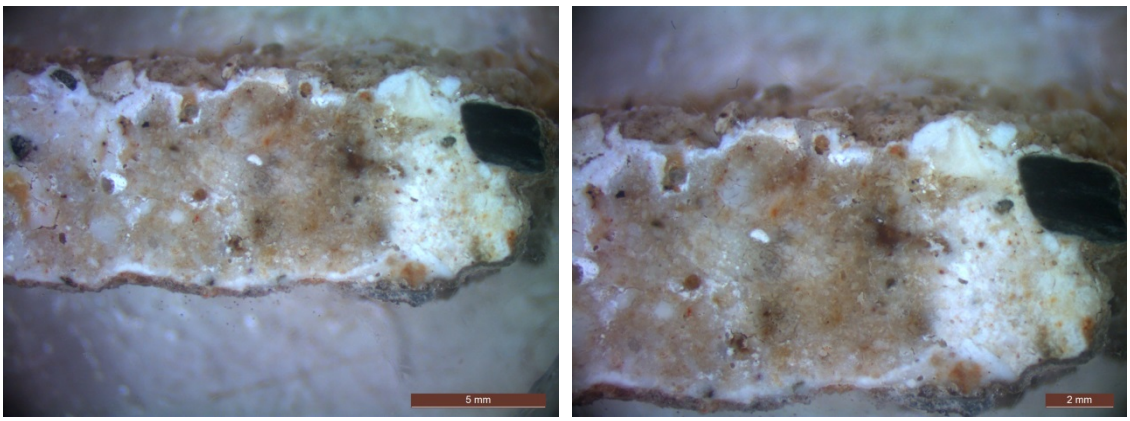
PRP_4: Το κονίαμα είναι υπόλευκου χρωματισμού και αποτελείται από θραυστά αδρανή. Οι κύριοι χρωματισμοί, των αδρανών, που παρατηρούνται είναι γκρι, λευκό, υπόλευκο, καφέ και πορτοκαλοκάστανο. Εμφανίζονται σε μεγάλο εύρος μεγεθών και είναι ομοιογενώς διασπαρμένα στη μάζα του δείγματος. Ο μέγιστος κόκκος στη συγκεκριμένη επιφάνεια, ξεπερνά ελάχιστα τα 2mm. Το μεγαλύτερο ποσοστό των αδρανών φαίνεται να εντοπίζεται σε μικρά μεγέθη που δεν ξεπερνούν τα 0,125mm, αλλά εξίσου σημαντικό ποσοστό εμφανίζεται σε μεγέθη 0,5-1mm. Για το συγκεκριμένο δείγμα δεν έχει πραγματοποιηθεί κοκκομετρική ανάλυση.



Εικόνα IV.2.23 PRP_5 x6.3, x8

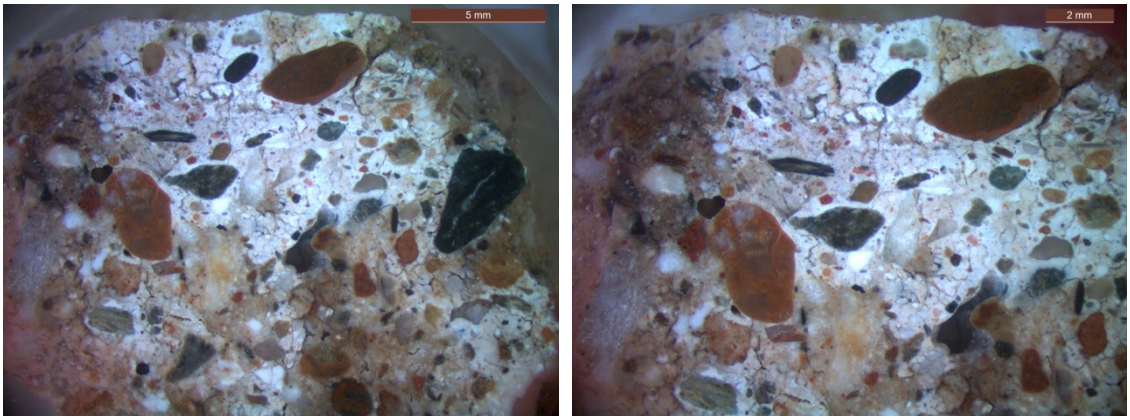
PRP_5: Το κονίαμα είναι σκούρου μπεζ χρωματισμού. Τα αδρανή του είναι φυσικά, ακανόνιστου σχήματος. Οι χρωματισμοί που παρατηρούνται είναι κυρίως γκρι, λευκό, υπόλευκο και καφέ. Εμφανίζονται σε πολύ μεγάλα μεγέθη τα οποία

ξεπερνούν τα 5mm ενώ αρκετά είναι και αυτά με μέγεθος άνω των 2mm, όπως επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής διαβάθμισης. Παρατηρείται επίσης συσσωμάτωμα κονίας περίπου 2mm και κάποιες μικρές ρηγματώσεις.



Εικόνα IV.2.24 PRP_6 x6.3, x8

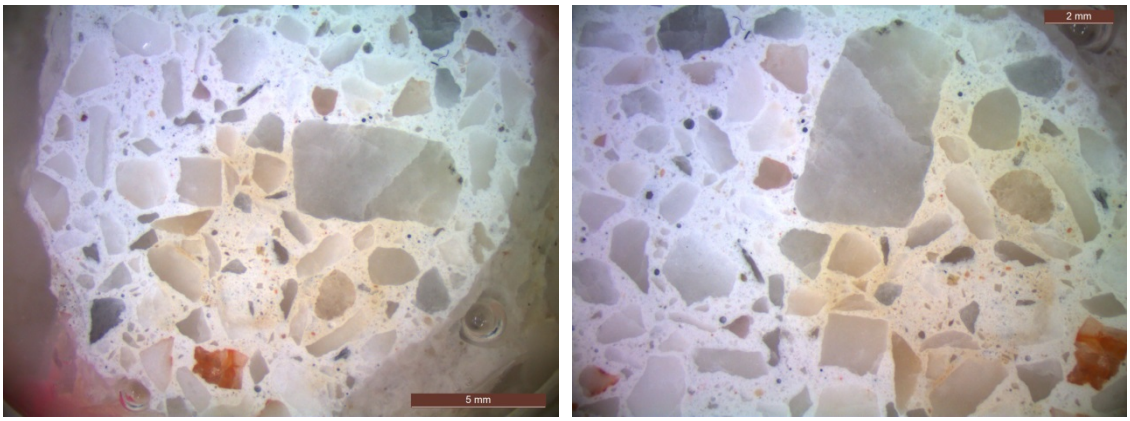
PRP_6: Πρόκειται για κονίαμα απόχρωσης ανοιχτού μπεζ, αρκετά εύθρυπτο, γεγονός που κατέστησε δύσκολη την προετοιμασία της τομής. Τα αδρανή είναι κυρίως μικρού μεγέθους και χρωματισμού γκρι (σκούρο), λευκού, υπόλευκου, καφέ και πορτοκαλοκάστανου. Παρατηρείται η ομοιογενής διασπορά τους στη μάζα του δειγματος ενώ ο μέγιστος κόκκος υπολογίζεται περίπου στα 4mm. Είναι επίσης εμφανή μεγάλα συσσωματώματα κονίας και μικρορηγματώσεις. Δεν έχει πραγματοποιηθεί κοκκομετρική ανάλυση για το συγκεκριμένο δείγμα.



Εικόνα IV.2.25 PRP_7 x6.3, x8

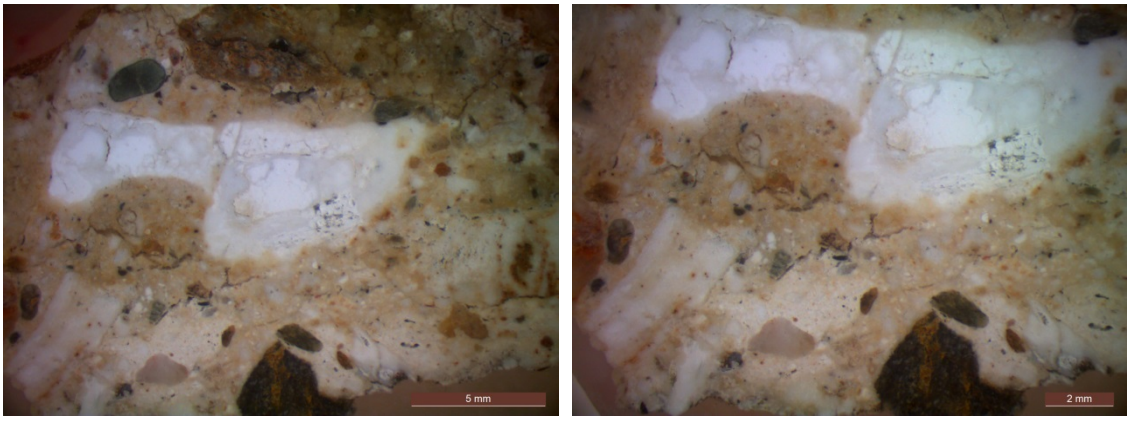
PRP_7: Το κονίαμα είναι μπεζ απόχρωσης. Τα αδρανή είναι φυσικά και εμφανίζονται σε διάφορους χρωματισμούς όπως γκρι, λευκά, υπόλευκα και καφέ.

Παρατηρούνται σε μεγάλο εύρος μεγεθών, με αρκετά από αυτά να έχουν μέγεθος πάνω από 2mm, ενώ ο μέγιστος κόκκος υπολογίζεται περίπου στα 4,5mm. Στο συγκεκριμένο δείγμα φαίνεται να υπάρχει τάση ομοιόμορφης κατανομής των αδρανών και λόγος κονίας/αδρανών περίπου 1/2, στοιχεία που επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης. Παρατηρούνται συσσωματώματα κονίας ενώ είναι επίσης εμφανείς αρκετές μκρορηγματώσεις σε όλη την έκταση του δείγματος.



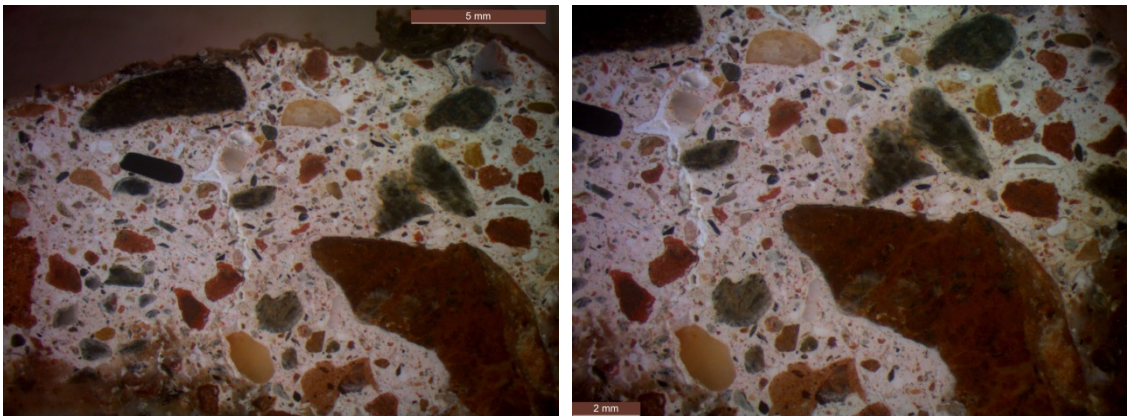
Εικόνα IV.2.26 PRP_8 x6.3, x8

PRP_8: Πρόκειται για υπόλευκο κονίαμα. Αποτελείται από θραυστά αδρανή και οι χρωματισμοί που παρατηρούνται είναι γκρι, λευκός, υπόλευκος, καφέ και ελάχιστα σε πορτοκαλοκάστανο. Παρατηρούνται αρκετά ευμεγέθη αδρανή, με μέγεθος πάνω από 2mm ενώ ο μέγιστος κόκκος υπολογίζεται περίπου στα 6mm. Αρκετά είναι και αυτά με μέγεθος που δεν ξεπερνά τα 0,125mm. Δεν έχει πραγματοποιηθεί κοκκομετρική ανάλυση στο συγκεκριμένο δείγμα.



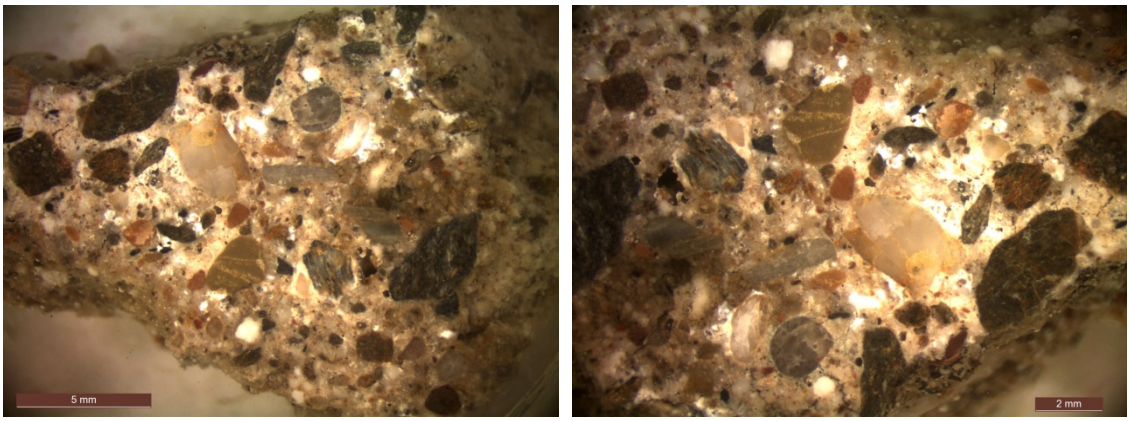
Εικόνα IV.2.27 PRP_9A x6.3, x8

PRP_9A: Το κονίαμα είναι κρεμ χρωματισμού και αποτελείται από φυσικά αδρανή, ακανόνιστου σχήματος. Οι κύριοι χρωματισμοί εμφάνισης των αδρανών είναι γκρι, λευκός, υπόλευκος και καφέ. Το μεγαλύτερο ποσοστό αδρανών εντοπίζεται σε μικρά μεγέθη ενώ ελάχιστα ξεπερνούν τα 2mm. Παρατηρούνται αρκετές μικροργηματώσεις σε όλη την έκταση του δείγματος και μεγάλα συσσωματώματα κονίας.



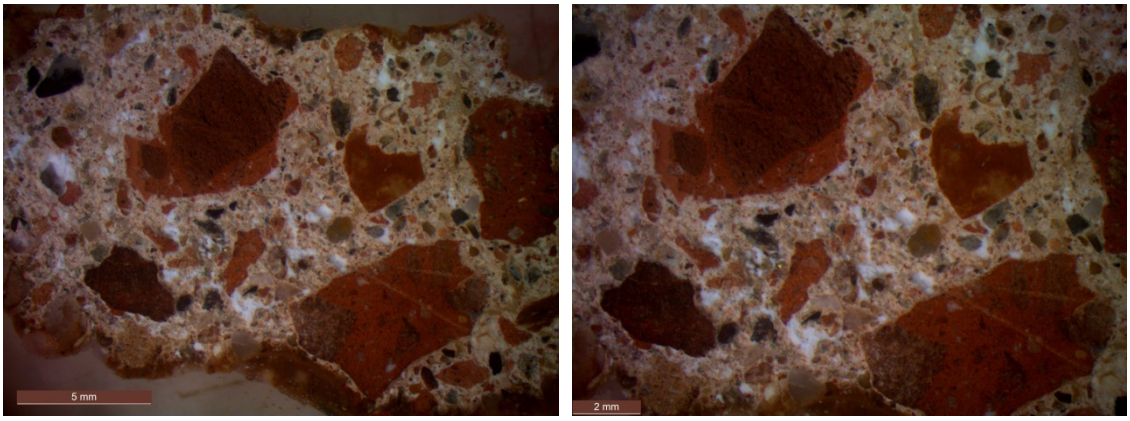
Εικόνα IV.2.28 PRP_10 x6.3, x8

PRP_10: Πρόκειται για υπόλευκο κονίαμα με φυσικά αδρανή. Οι χρωματισμοί οι οποίοι παρατηρούνται είναι γκρι, λευκός, υπόλευκος, πράσινος και καφέ. Τα αδρανή είναι ακανόνιστου σχήματος και εμφανίζονται σε μεγάλο εύρος μεγεθών, με αρκετά να ξεπερνούν το 2mm. Το ποσοστό σε μικρά μεγέθη κάτω των 0,25mm φαίνεται σχετικά μικρό σε σχέση με τα μεγαλύτερα μεγέθη, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης. Εμφανίζονται επίσης συσσωματώματα κονίας, κάποια από αυτά περιμετρικά των αδρανών ή κατά μήκος ρωγμών ενώ είναι εμφανείς και πολλές μικροργηματώσεις. Εκτός από τα αδρανή, στο δείγμα παρατηρούνται και θραύσματα κεραμικού μεγάλου κυρίως μεγέθους.



Εικόνα IV.2.29 PRP_11 x6.3, x8

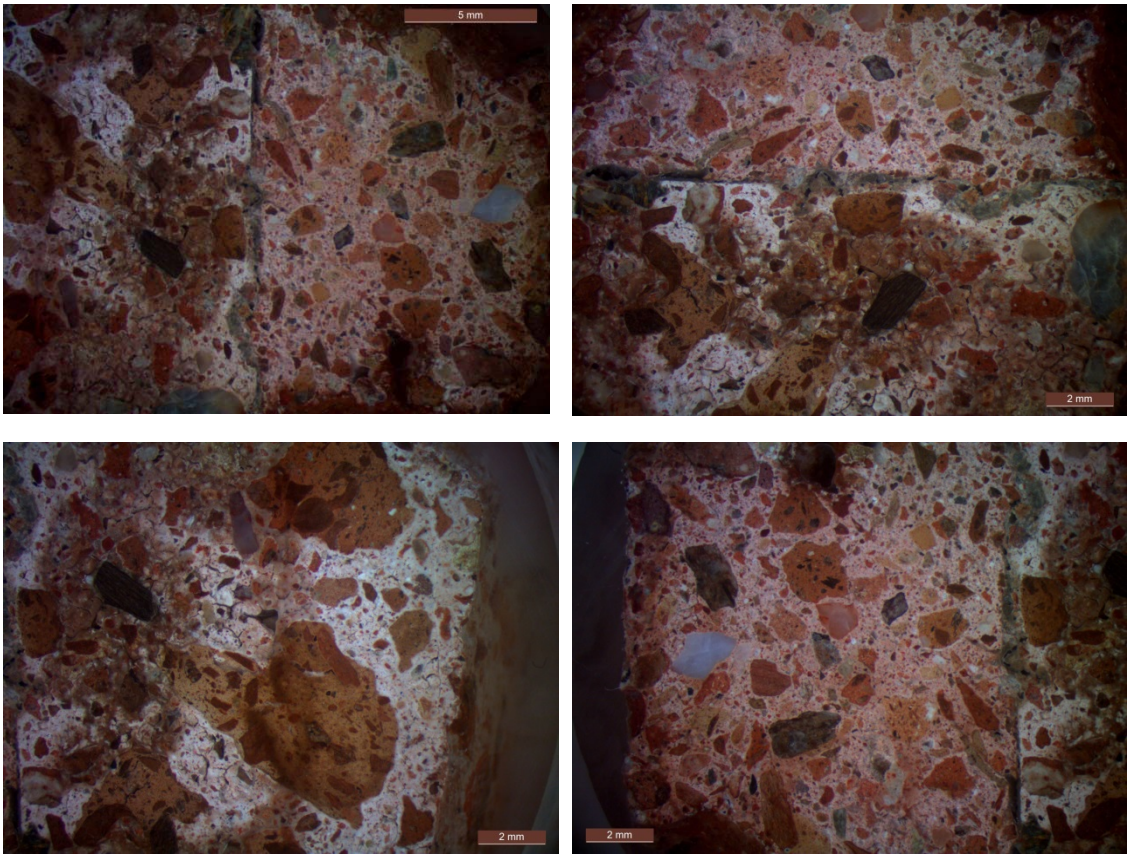
PRP_11: Πρόκειται για κονίαμα σκούρου μπεζ χρωματισμού. Παρατηρούνται φυσικά αδρανή, ακανόνιστου σχήματος με κύρια χρώματα εμφάνισης τα γκρι, λευκό, υπόλευκο, πράσινο και καφέ. Το μεγαλύτερο ποσοστό αδρανών εμφανίζεται σε σχετικά μεγάλα μεγέθη, άνω του 1mm, όπως επιβεβαιώνεται και από το ιστόγραμμα κατανομής αδρανών της κοκκομετρικής ανάλυσης. Παρατηρούνται ελάχιστα συσσωματώματα κονίας.



Εικόνα IV.2.30 PRP_12 x6.3, x8

PRP_12: Πρόκειται για μπεζ κονίαμα. Εμφανίζονται αδρανή σε μεγάλο ποσοστό μέσα στο δείγμα. Οι χρωματισμοί που παρατηρούνται είναι κυρίως γκρι, λευκός, υπόλευκος, πράσινος και καφέ. Αρκετά από αυτά ξεπερνούν τα 2mm σε μέγεθος ενώ φαίνεται πως το ποσοστό των αδρανών με μέγεθος μέχρι 0,25mm είναι μικρότερο συγκριτικά με τα αδρανή μεγαλύτερων μεγεθών, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης. Παρατηρούνται επίσης συσσωμάτωματα κονίας μεγέθους 0,5mm περίπου και

θραύσματα κεραμικού. Τα θραύσματα κεραμικού είναι εμφανή σε όλο το εύρος του δείγματος αλλά κυρίως εντοπίζονται σε μεγάλα μεγέθη (>4mm).



Εικόνα IV.2.31 PRP_13-16 x6.3, x8, x8, x8

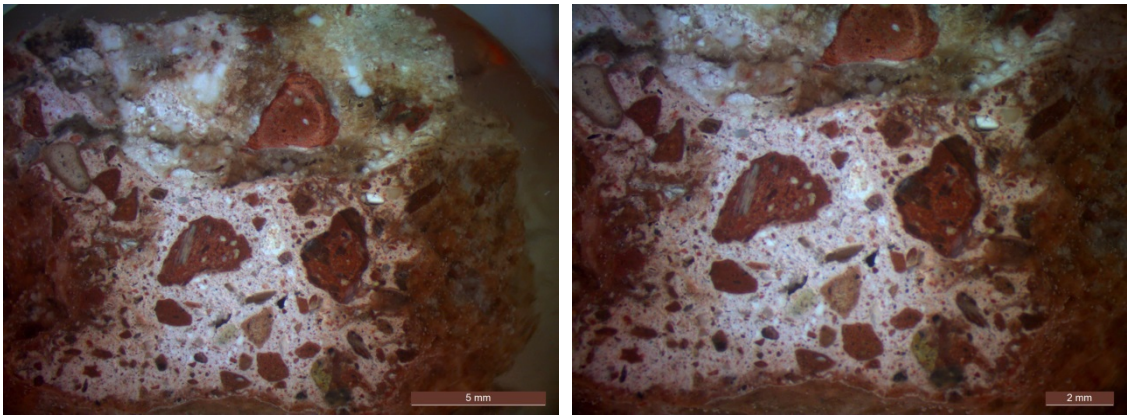
PRP_13-16: Στο δείγμα *PRP_13*, κονίαμα ανοιχτού μπεζ χρωματισμού, τα αδρανή είναι φυσικά, κυρίως μικρού μεγέθους. Οι χρωματισμοί που παρατηρούνται είναι γκρι, λευκός και υπόλευκος. Παρατηρείται μεγάλο ποσοστό σε θραύσματα κεραμικού, κάποια από τα οποία ξεπερνούν σε μέγεθος τα 4 mm. Είναι επίσης εμφανείς ορισμένες μικρορηγματώσεις.

Το δείγμα *PRP_14* βρίσκεται σε επαλληλία με τα δείγματα *PRP_13* και *PRP_15* και όπως παρατηρείται δεν υπάρχει καλή πρόσφυση με το δεύτερο. Πρόκειται για κονίαμα μπεζ απόχρωσης. Τα αδρανή είναι φυσικά, διαφόρων μεγεθών, με το μεγαλύτερο ποσοστό να εμφανίζεται σε σχετικά μικρά μεγέθη. Είναι κυρίως γκρι, λευκού και υπόλευκου χρωματισμού, ενώ είναι εμφανείς μικρορηγματώσεις. Παρατηρούνται θραύσματα κεραμικού σε πολύ μεγάλο ποσοστό, και διάφορα μεγέθη, κυρίως μεγαλύτερα από 0,5mm.

Το δείγμα *PRP_15* βρίσκεται σε επαλληλία με τα δείγματα *PRP_14* και *PRP_16*, και όπως φαίνεται υπάρχει αρκετά καλή πρόσφυση με το δεύτερο. Πρόκειται για καστανέρυθρο κονίαμα. Τα αδρανή είναι φυσικά, ακανόνιστου σχήματος και παρατηρούνται σε γκρι, λευκό, υπόλευκο και καφέ χρωματισμό. Υπάρχουν μερικά ευμεγέθη, αλλά το μεγαλύτερο ποσοστό δεν ξεπερνά το 1 mm. Εμφανίζονται επίσης μικρά σε μέγεθος συσσωματώματα κονίας. Εκτός από τα αδρανή, παρατηρούνται στο δείγμα θραύσματα κεραμικού σε μεγάλο ποσοστό και διάφορα μεγέθη. Το μεγαλύτερο ποσοστό εμφανίζεται σε μεγέθη μεγαλύτερα του 1mm.

Το δείγμα *PRP_16,* κονίαμα απόχρωσης σκούρου μπεζ, αποτελείται από φυσικά αδρανή σε γκρι, λευκό, υπόλευκο και καφέ χρωματισμό. Τα αδρανή είναι διαφόρων μεγεθών, κάποια από αυτά αρκετά ευμεγέθη ενώ είναι εμφανείς και μερικές μικρορηγματώσεις. Εμφανίζεται επίσης μεγάλο ποσοστό σε θραύσματα κεραμικού, με μεγάλο εύρος μεγεθών.

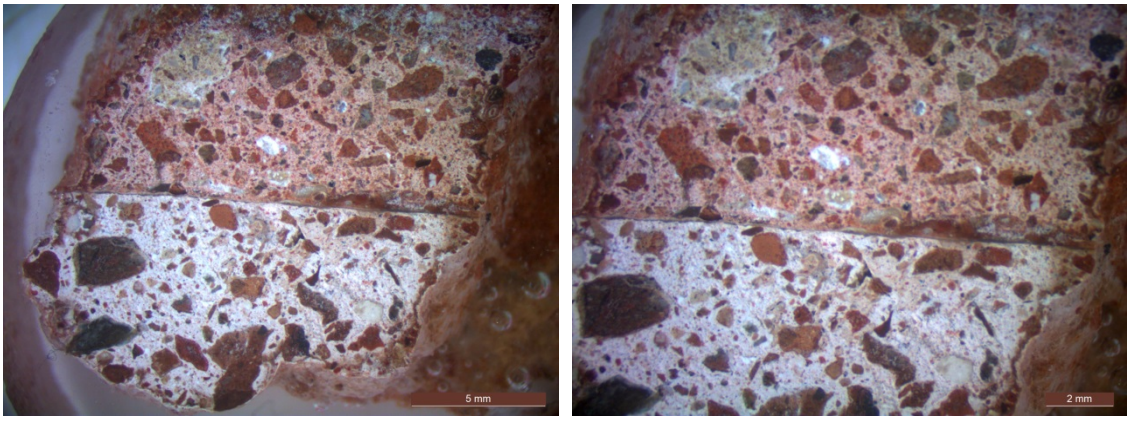
Τα δείγματα *PRP_13, PRP_14, PRP_15* και *PRP_16* αυτά βρίσκονται σε επαλληλία, χωρίς καλή συνοχή σε όλα τα στρώματα και το συνολικό πάχος ξεπερνούσε ανά σημεία το πάχος των καλουπιών, καθιστώντας αρκετά δύσκολη την προετοιμασία για τις τομές. Δεν έχει πραγματοποιηθεί κοκκομετρική ανάλυση.



Εικόνα IV.2.32 PRP_17 x6.3, x8

PRP_17: Το κονίαμα είναι υπόλευκης απόχρωσης. Τα αδρανή είναι φυσικά, ακανόνιστου σχήματος και παρατηρούνται σε διάφορους χρωματισμούς όπως γκρι, λευκό, υπόλευκο και καφέ. Στο συγκεκριμένο δείγμα φαίνεται να υπάρχει τάση ομοιόμορφης κατανομής των αδρανών, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής διαβάθμισης. Ο μέγιστος κόκκος υπολογίζεται περίπου 2mm. Εμφανίζονται συσσωματώματα κονίας μικρού κυρίως μεγέθους.

Επιπλέον, παρατηρούνται θραύσματα κεραμικού, σε όλο το εύρος του δείγματος, διαφόρων μεγεθών, μερικά από τα οποία είναι μεγαλύτερα των 2mm.



Εικόνα IV.2.33 PRP_18 x6.3, x8

PRP_18: Αποτελείται από δύο στρώσεις. Στην εξωτερική στρώση, το κονίαμα είναι μπεζ απόχρωσης με φυσικά αδρανή, ακανόνιστου σχήματος. Παρατηρούνται κυρίως οι χρωματισμοί γκρι, λευκός και υπόλευκος. Εμφανίζονται σε μεγάλο εύρος μεγεθών, ενώ κάποια από αυτά είναι μεγαλύτερα των 2mm. Το ποσοστό των αδρανών με μέγεθος μικρότερο των 0,5mm φαίνεται να είναι μικρότερο σε σχέση με τα πιο ευμεγέθη, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής διαβάθμισης. Υπάρχουν επίσης αρκετά θραύσματα κεραμικού ομοιογενώς διασπαρμένα στη μάζα του δείγματος.

Στην εσωτερική στρώση, το κονίαμα είναι καστανέρυθρου χρωματισμού. Τα αδρανή είναι φυσικά και εμφανίζονται σε διάφορους χρωματισμούς, κυρίως γκρι, λευκό, υπόλευκο και καφέ. Παρατηρούνται κυρίως μεγέθη μικρότερα του 1mm. Εμφανίζονται συσσωματώματα κονίας σε μέγεθος μικρότερο των 0,5mm. Παρατηρείται, επίσης, μεγάλο ποσοστό θραυσμένου κεραμικού σε διάφορα μεγέθη, μερικά από αυτά μάλιστα ξεπερνούν τα 2mm.

IV.3 *Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών των κονιαμάτων – Θερμική Ανάλυση (DTA-TG)*

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα των θερμικών αναλύσεων σε σχέση με την επί τοις εκατό απώλεια μάζας ανά θερμοκρασιακό διάστημα για το ολικό κονίαμα, καθώς και για το κλάσμα της κονίας (<63 μm) στα δείγματα στα οποία εκτελέσθηκε διαχωρισμός κονίας-αδρανών (Πίνακες IV.3.1 και IV.3.2). Παρουσιάζονται επίσης τα αντίστοιχα διαγράμματα βάσει των οποίων προκύπτουν τα αποτελέσματα (Πίνακες IV.3.3 και IV.3.4).

Το θερμοκρασιακό διάστημα <120°C αντιστοιχεί στο φυσικά προσροφημένο νερό των συστατικών του δείγματος, ενώ αυτό των 120-200°C αντιστοιχεί στα κρυσταλλικά νερά ενυδατωμένων αλάτων που εμπεριέχονται σε αυτό. Οι απώλειες βάρους στο διάστημα των 200-600°C που προέρχονται από ενδόθερμες κορυφές αποδίδονται στο χημικά δεσμευμένο νερό των ένυδρων ορυκτών αργιλοπυριτικών ενώσεων του εξεταζόμενου υλικού. Σε αυτό το διάστημα μπορεί να εμφανιστούν και επιπλέον απώλειες βάρους, λόγω ύπαρξης πορτλαντίτη σε τσιμεντιτικονιάματα που δεν έχουν ενανθρακωθεί. Οι απώλειες βάρους στο θερμοκρασιακό διάστημα >600°C, αντιστοιχούν στη διάσπαση των ανθρακικών ενώσεων του υλικού, όπως ο ασβεστίτης ($CaCO_3$). Τέλος, η αναλογία $CO_2/H_2O_{\text{χημικά δεσμευμένο}}$, που υπολογίζεται από τις ποσοστιαίες απώλειες βάρους στα διαστήματα >600°C και 200-600°C, ταυτοποιεί την υδραυλικότητα του κονιάματος ανάλογα με την τιμή που λαμβάνει. Υψηλές τιμές της αναλογίας (δείκτη) υποδηλώνουν ασβεστιτικά κονιάματα, ενώ χαμηλές υδραυλικά κονιάματα [17].

Πίνακας IV.3.1: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης στο ολικό κονίαμα

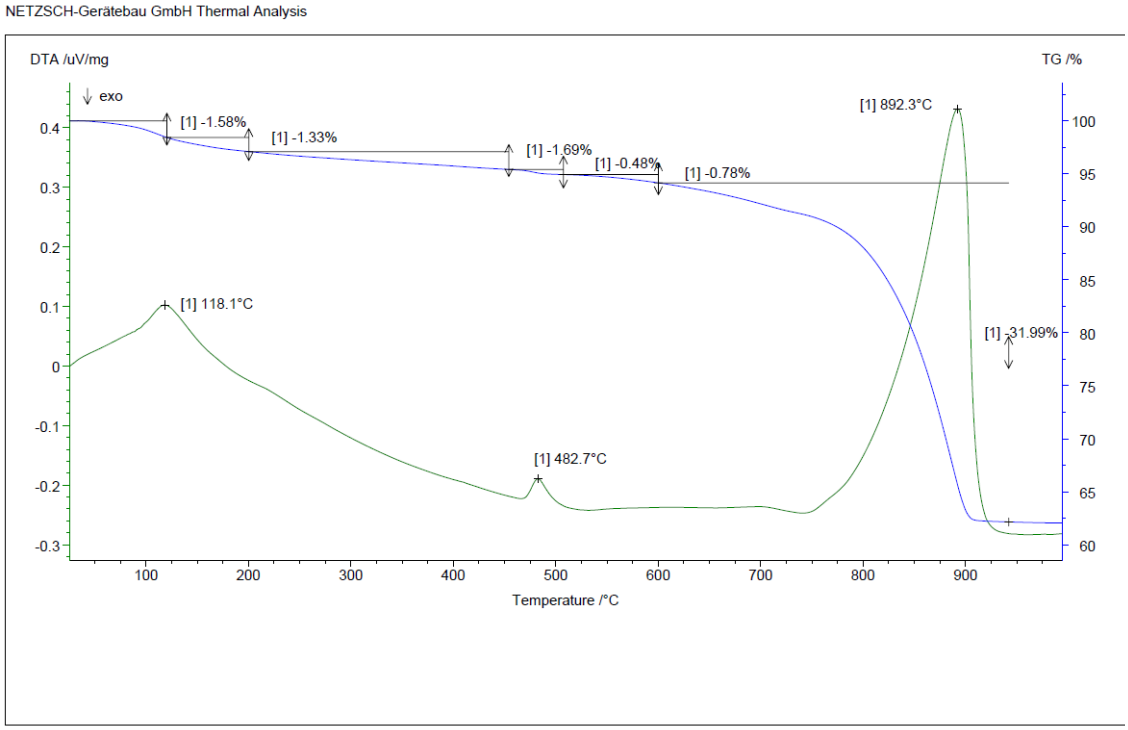
Δείγμα	*Απώλεια μάζας (%) ανά θερμοκρασιακό διάστημα*				
	<120°C	**120-200°C**	**200-600°C**	**>600°C**	**CO_2/H_2O**
PRP_1	1,58	1,33	2,95 2,47+0,48	31,99	10,84
PRP_2	1,63	1,38	2,40 2,08+0,48	31,73	13,22
PRP_3	0,64	0,24	1,50	25,49	16,99
PRP_4	2,90	2,93	4,76 3,29+1,47	21,99	4,62
PRP_5	0,24	0,20	1,68	28,68	17,07
PRP_6	0,42	0,19	1,35	30,90	22,88
PRP_7	0,70	0,26	1,20	24,79	20,65
PRP_8	1,54	1,14	2,32 1,58+0,74	34,21	14,75
PRP_9A	0,50	0,33	1,14	37,05	32,50
PRP_10	1,30	2,59	3,14	12,56	4,00
PRP_11	0,10	0,01	0,92	31,92	34,69
PRP_12	2,58	1,87	4,79	10,42	2,17
PRP_13	2,42	1,33	3,10	15,00	4,83
PRP_14	1,72	1,55	2,12	9,44	4,45
PRP_15	1,42	0,67	2,13	20,84	9,78
PRP_16	1,50	1,08	1,92	17,24	8,98
PRP_17	1,44	1,38	3,09	22,24	7,19
PRP_18	2,80	2,25	6,46	7,94	1,23

Πίνακας IV.3.2: Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης στο κλάσμα της κονίας (<63μm)

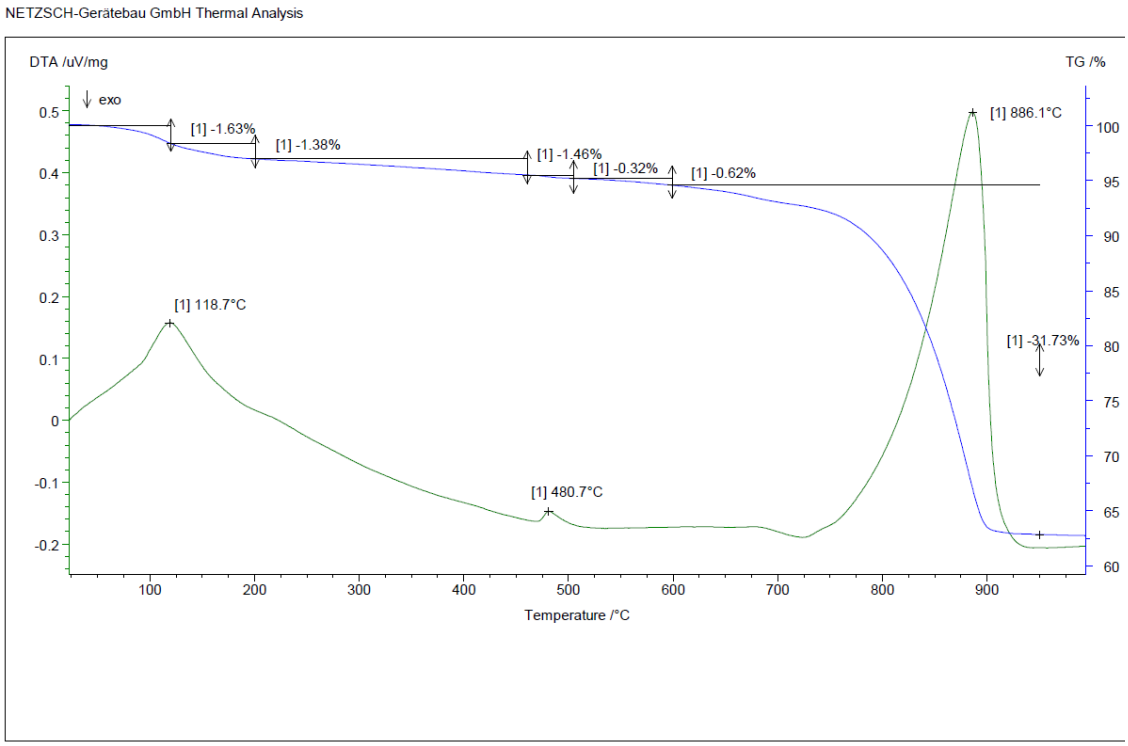
Δείγμα	*Απώλεια μάζας (%) ανά θερμοκρασιακό διάστημα*				
	<120°C	**120-200°C**	**200-600°C**	**>600°C**	**CO_2/H_2O**
PRP_3 Binder	0.57	0.32	3.30	34.02	10.30
PRP_5 Binder	0.43	0.25	1.93	37.05	19.19
PRP_7 Binder	0.78	0.40	1.96	33.67	17.17
PRP_10 Binder	1.33	3.61	4.59	18.26	3.98
PRP_11 Binder	0.81	0.54	3.31	33.40	10.09
PRP_12 Binder	1.51	1.45	3.35	18.58	5.54
PRP_17 Binder	2.09	1.62	4.42	23.59	5.33
PRP_18 Binder	3.42	3.13	9.43	12.08	1.28

Διαγράμματα DTA-TG ολικού κονιάματος

Πίνακας IV.3.3

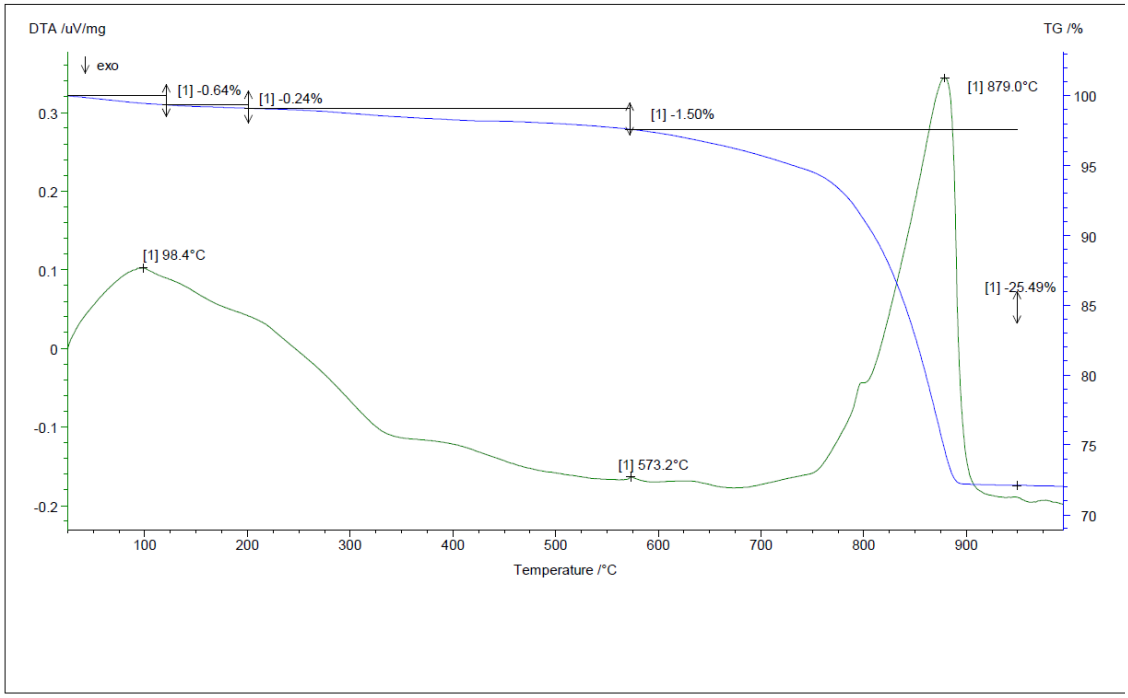


PRP_1



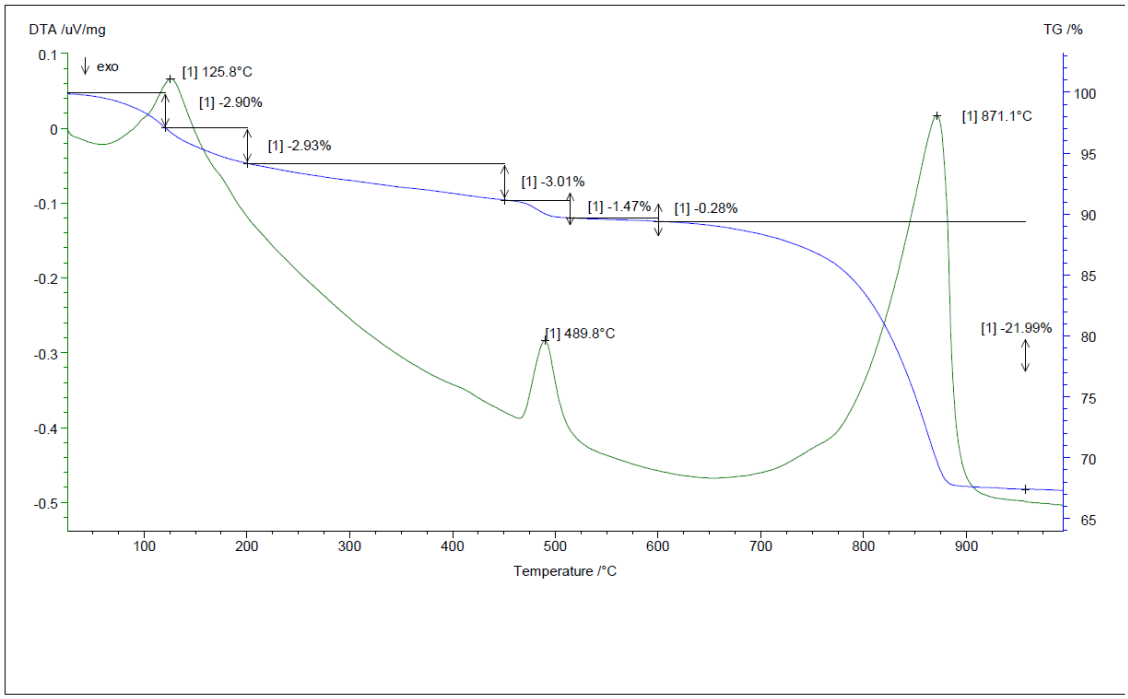
PRP_2

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



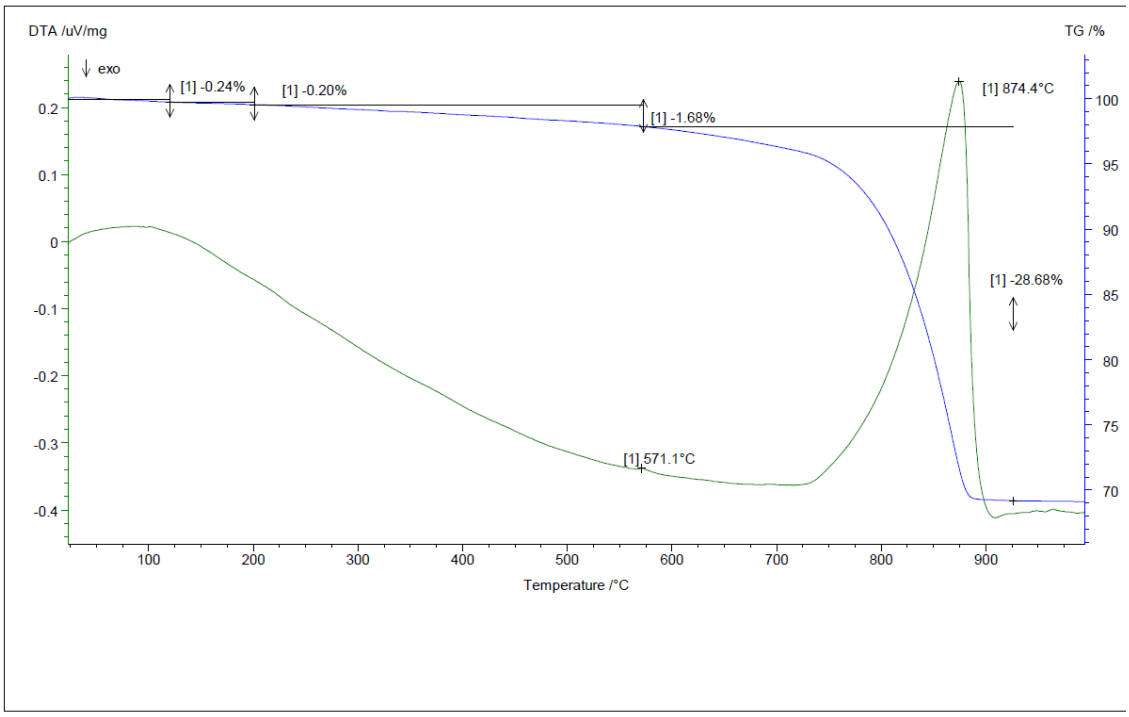
PRP_3

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



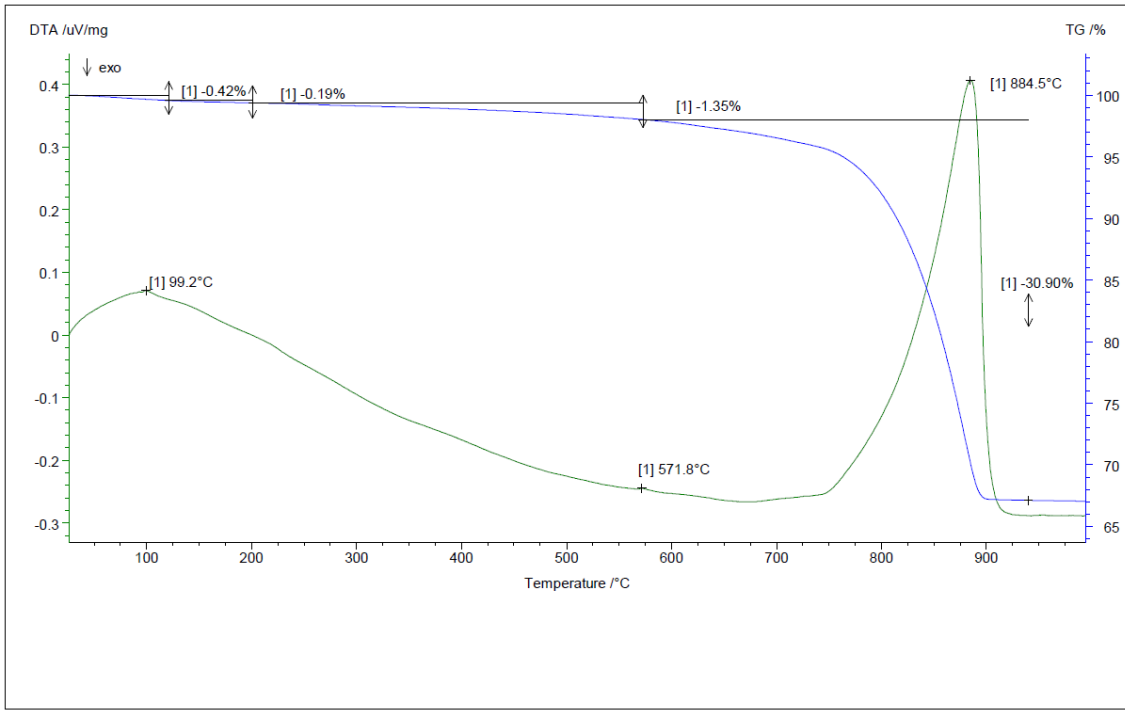
PRP_4

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



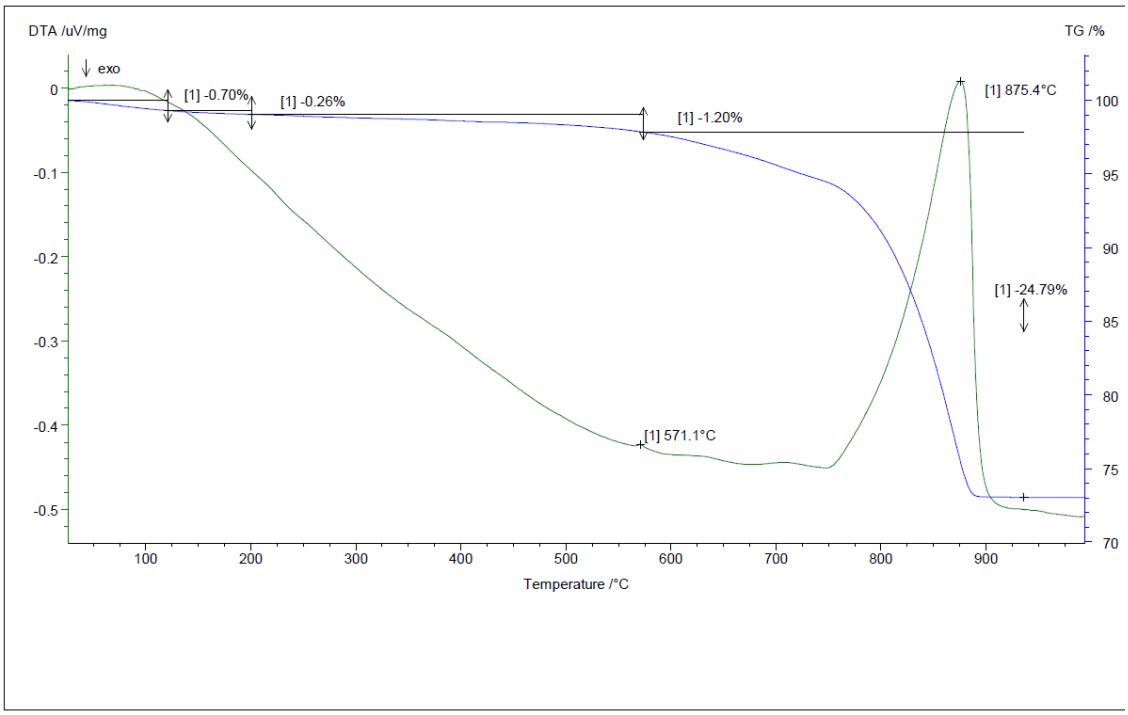
PRP_5

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



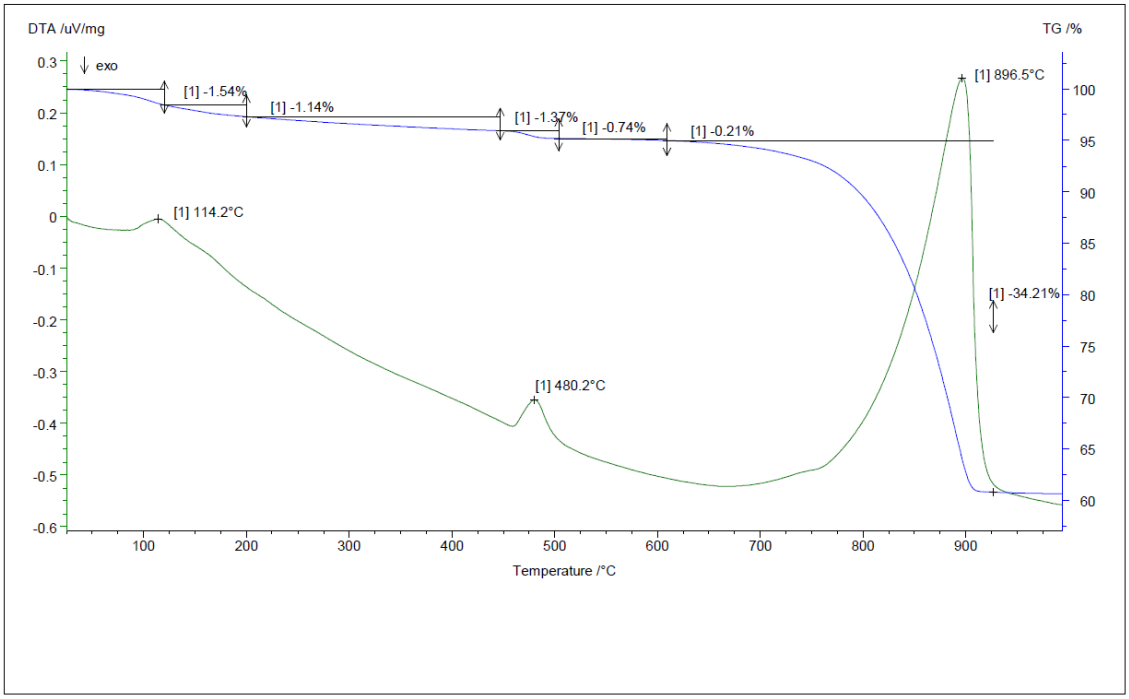
PRP_6

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



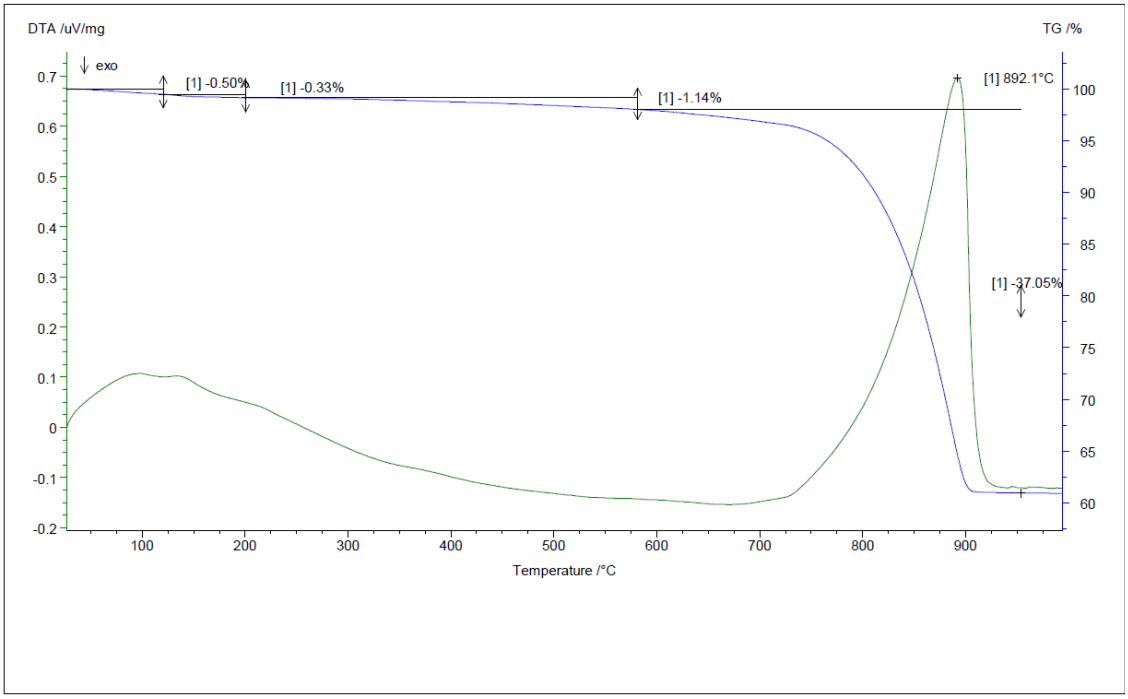
PRP_7

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



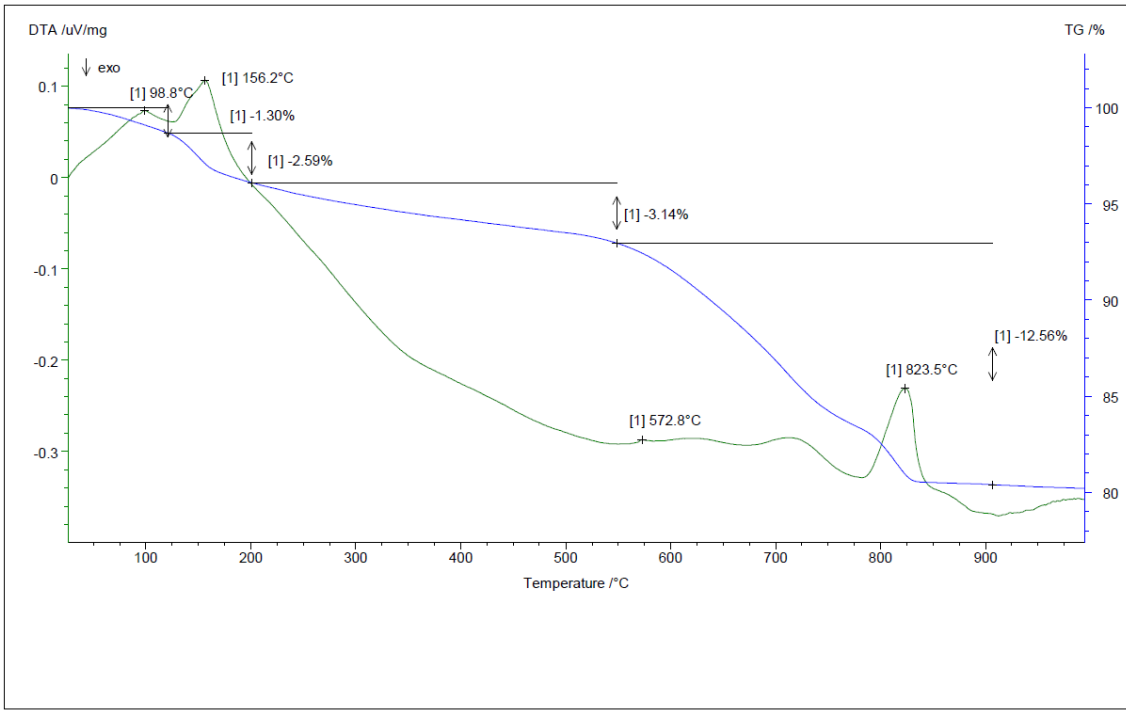
PRP_8

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



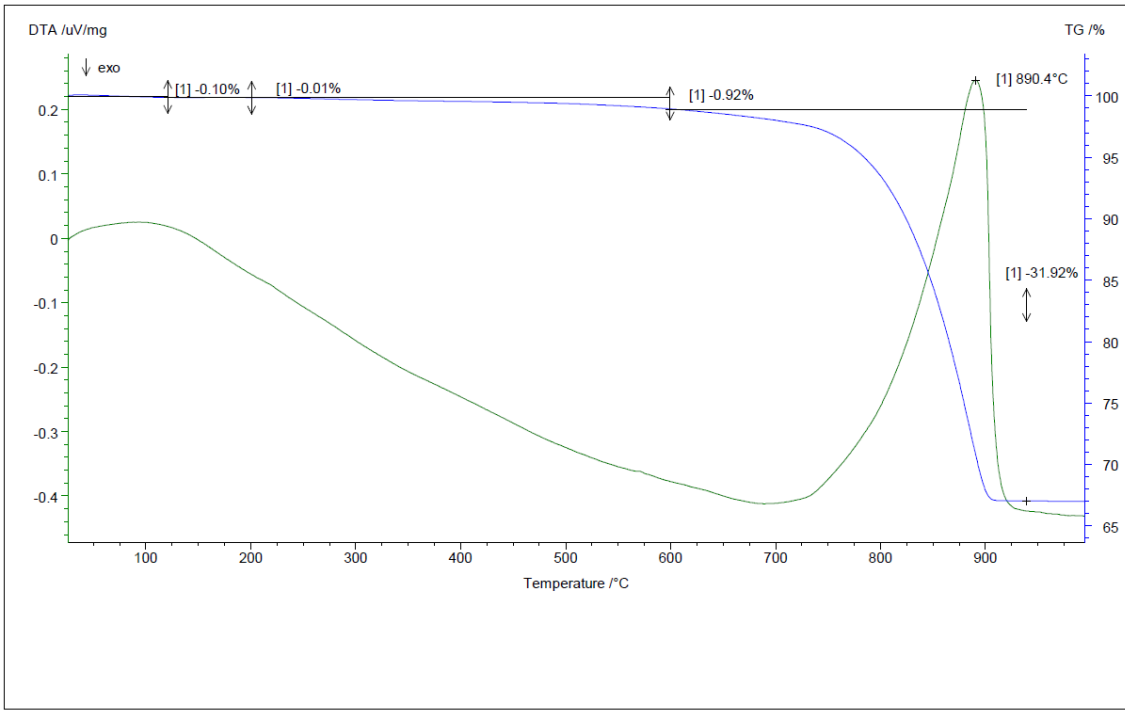
PRP_9A

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



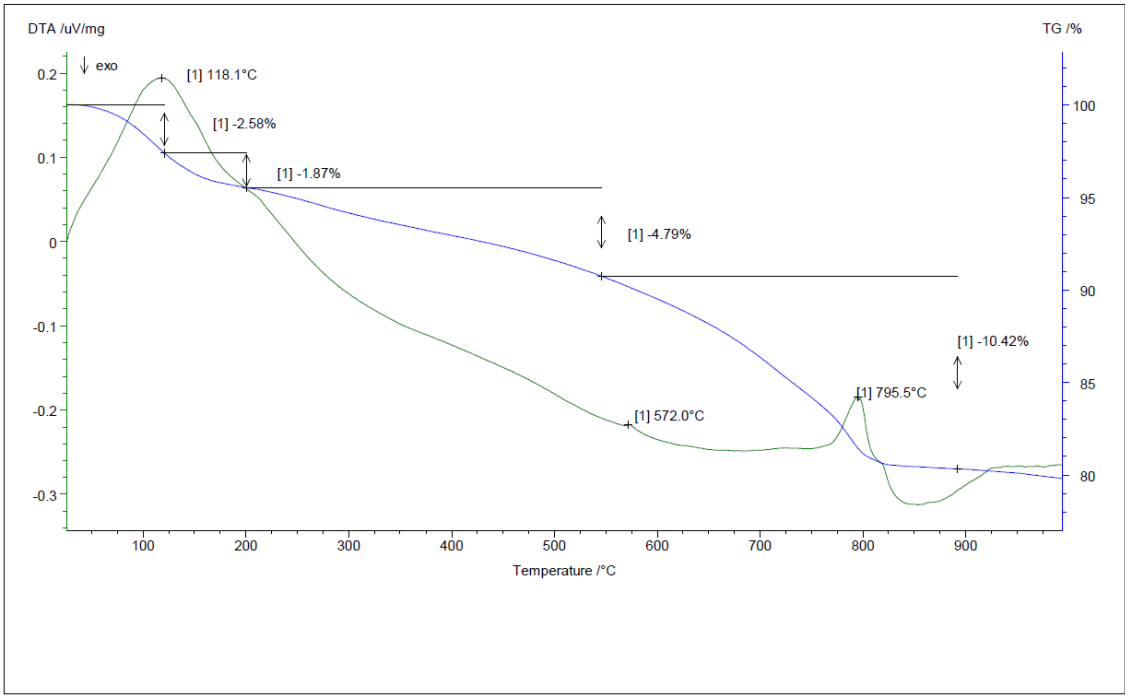
PRP_10

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



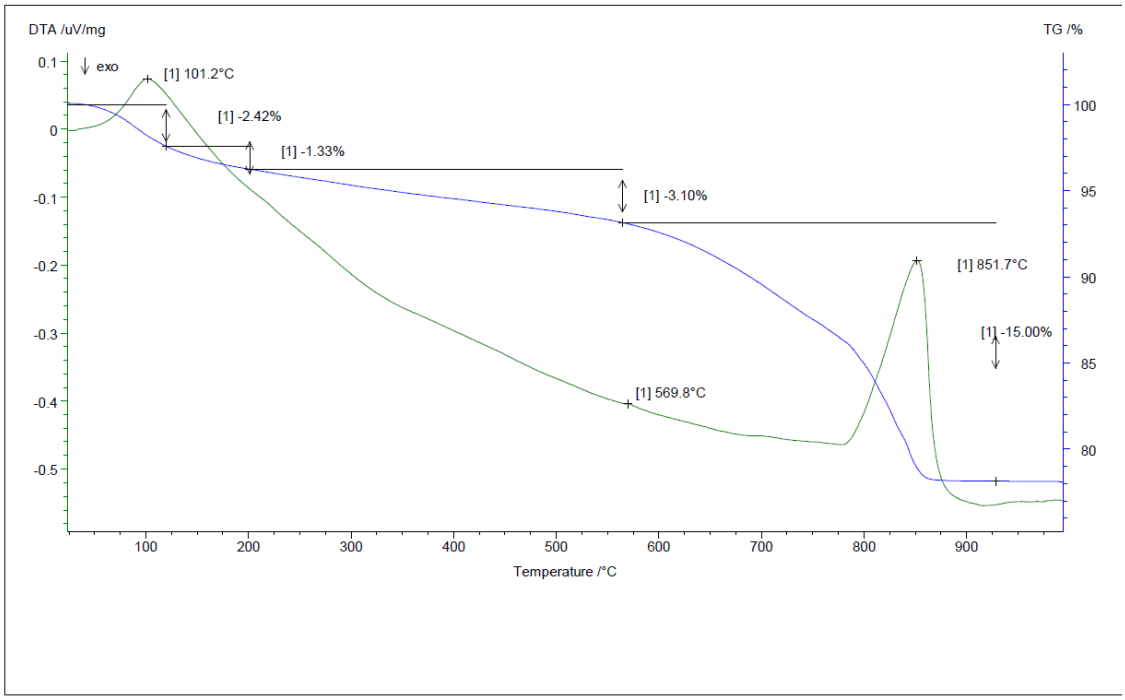
PRP_11

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



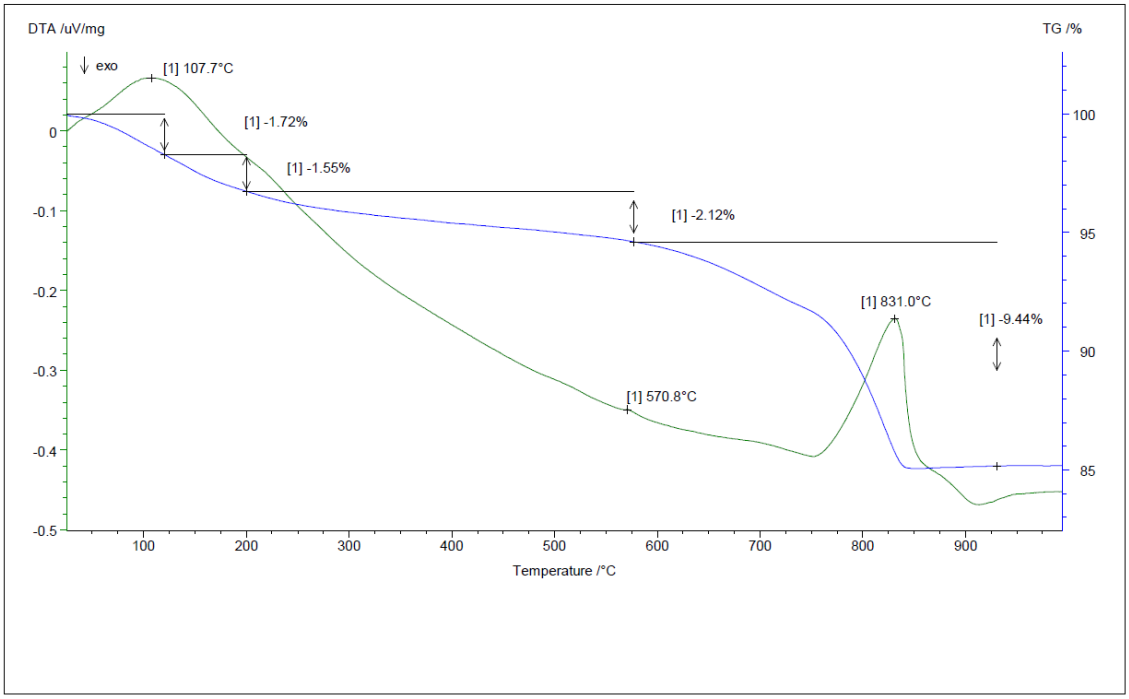
PRP_12

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



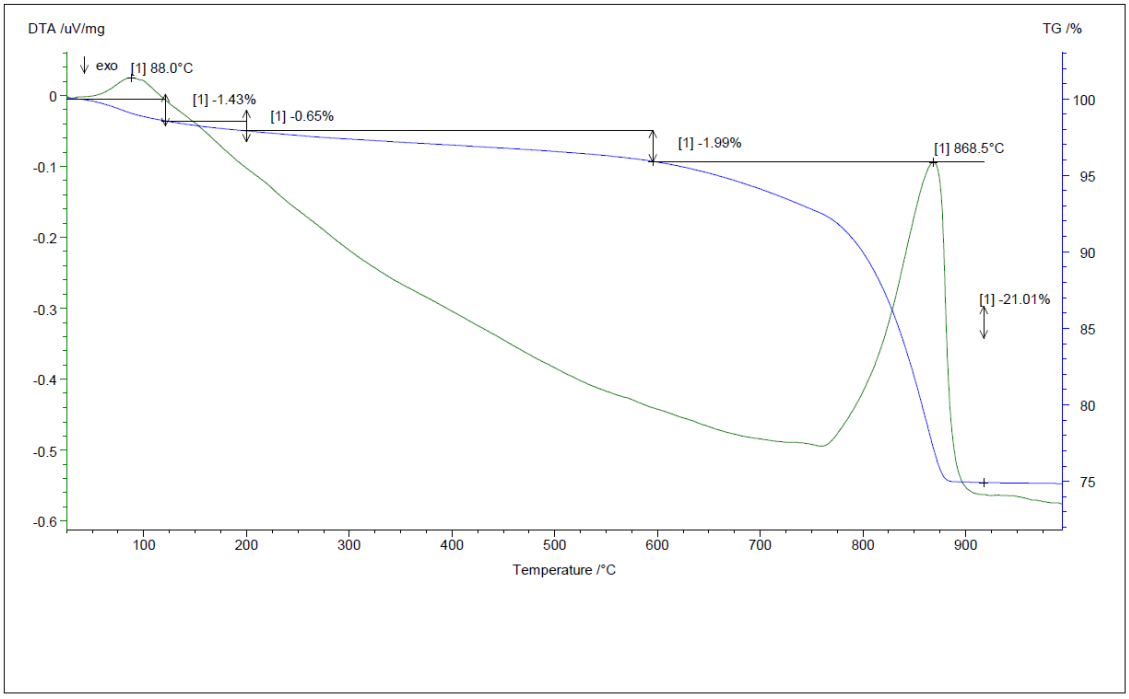
PRP_13

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



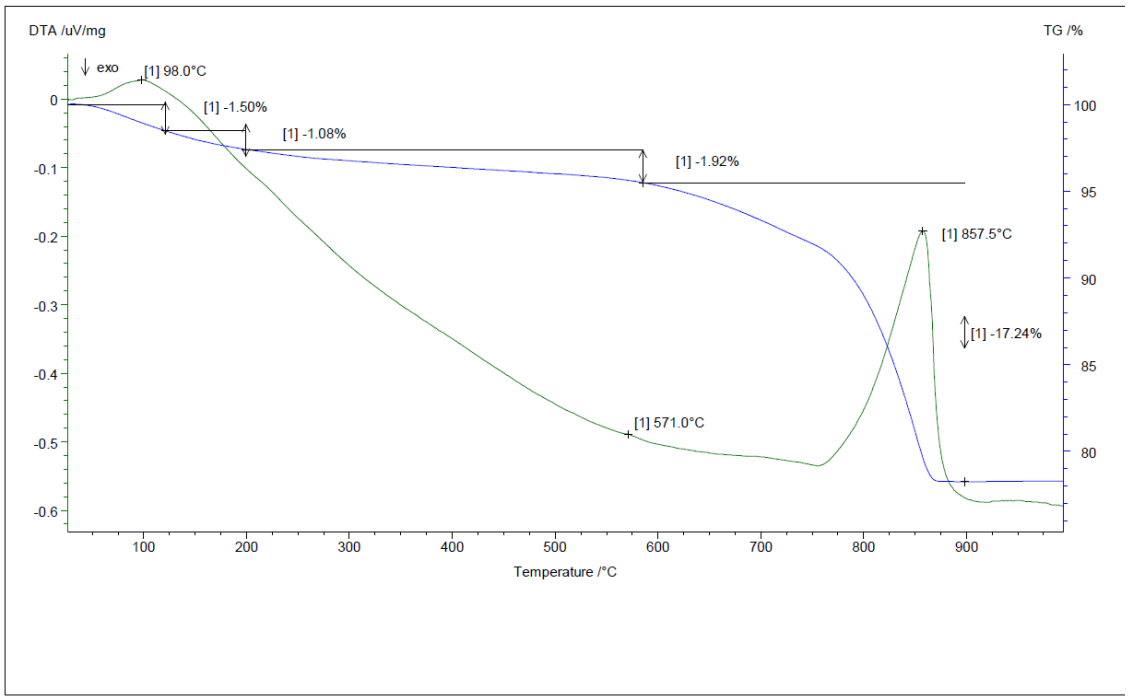
PRP_14

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



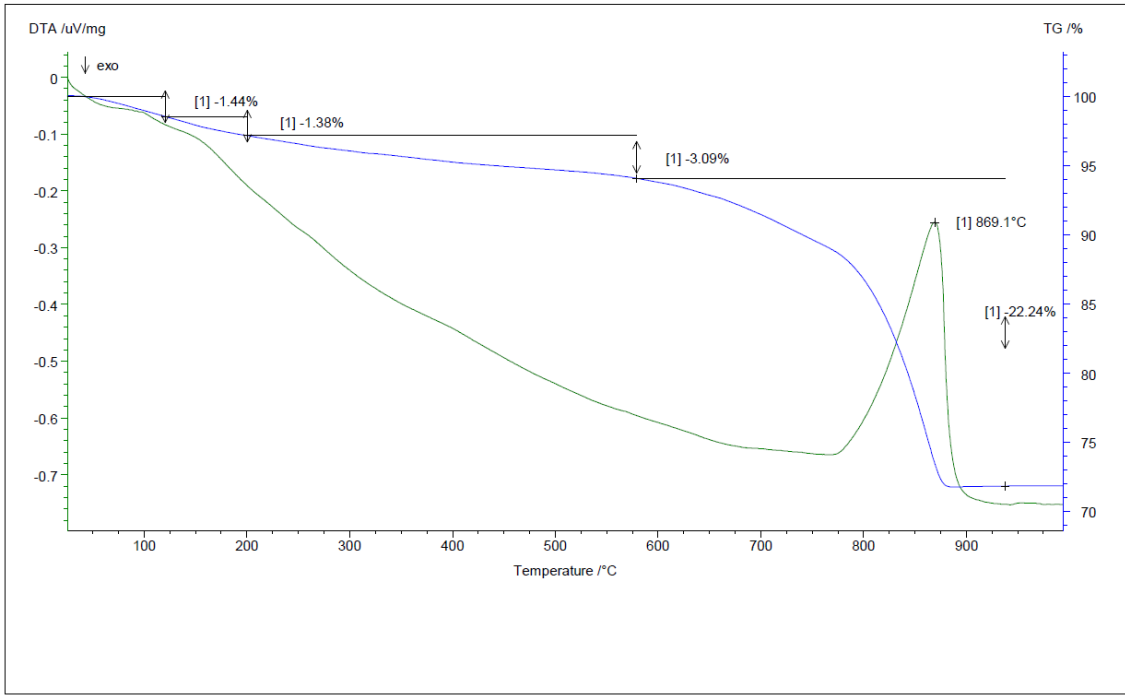
PRP_15

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



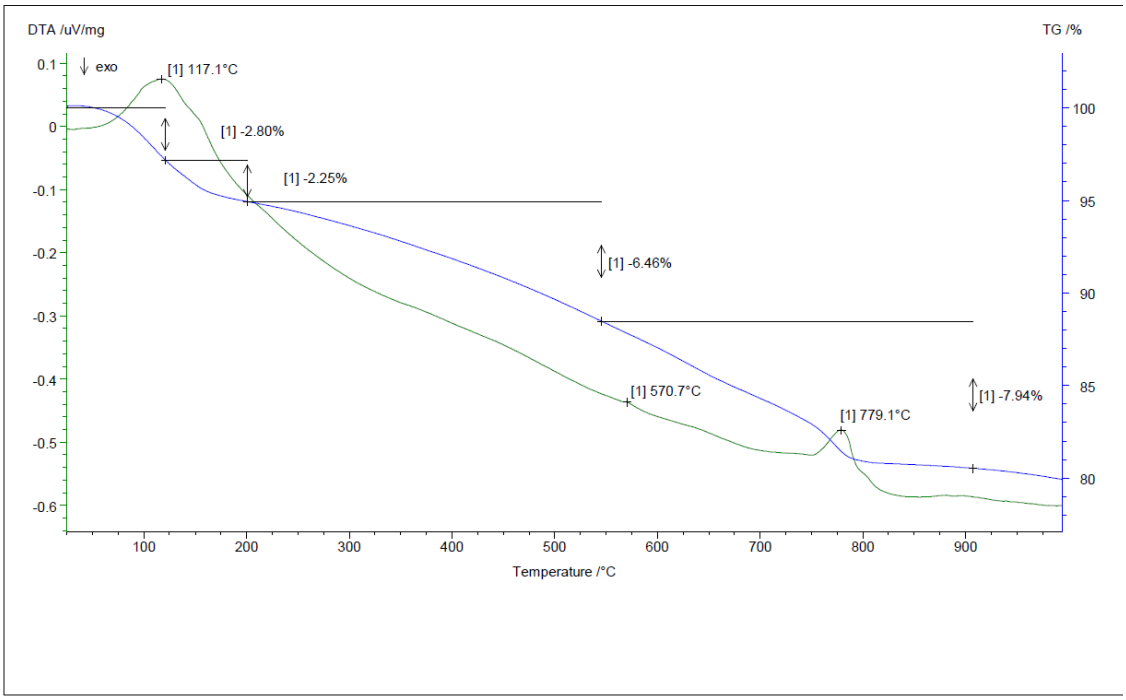
PRP_16

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



PRP_17

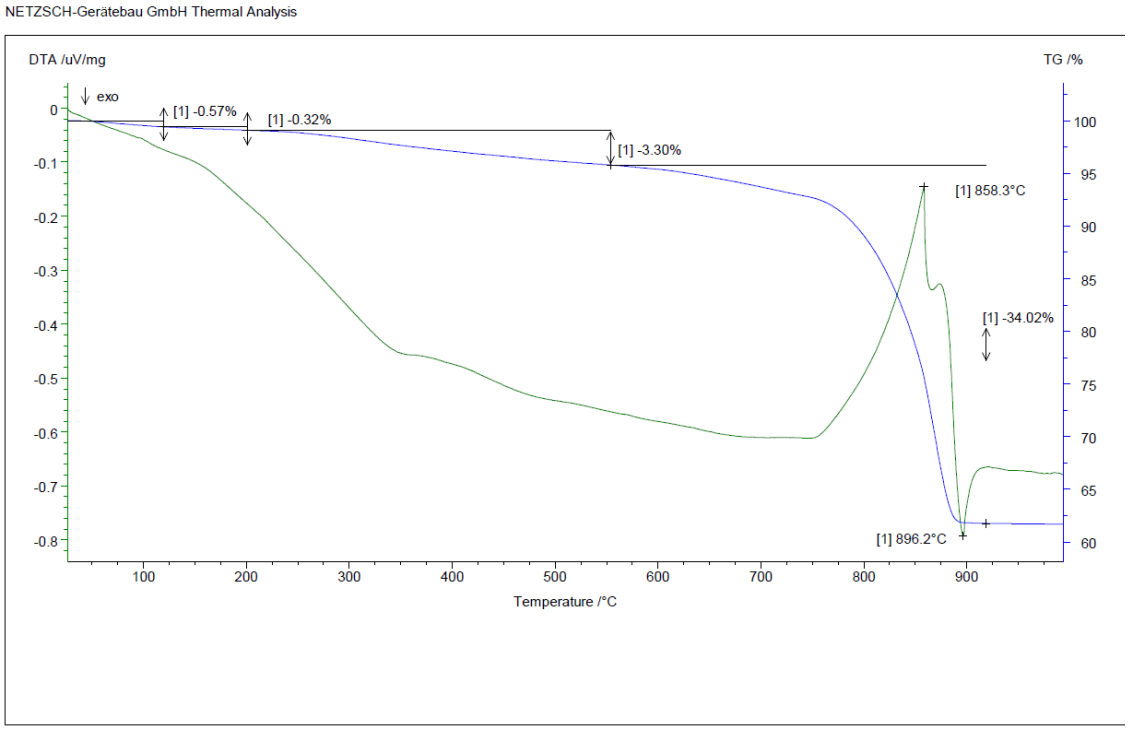
NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



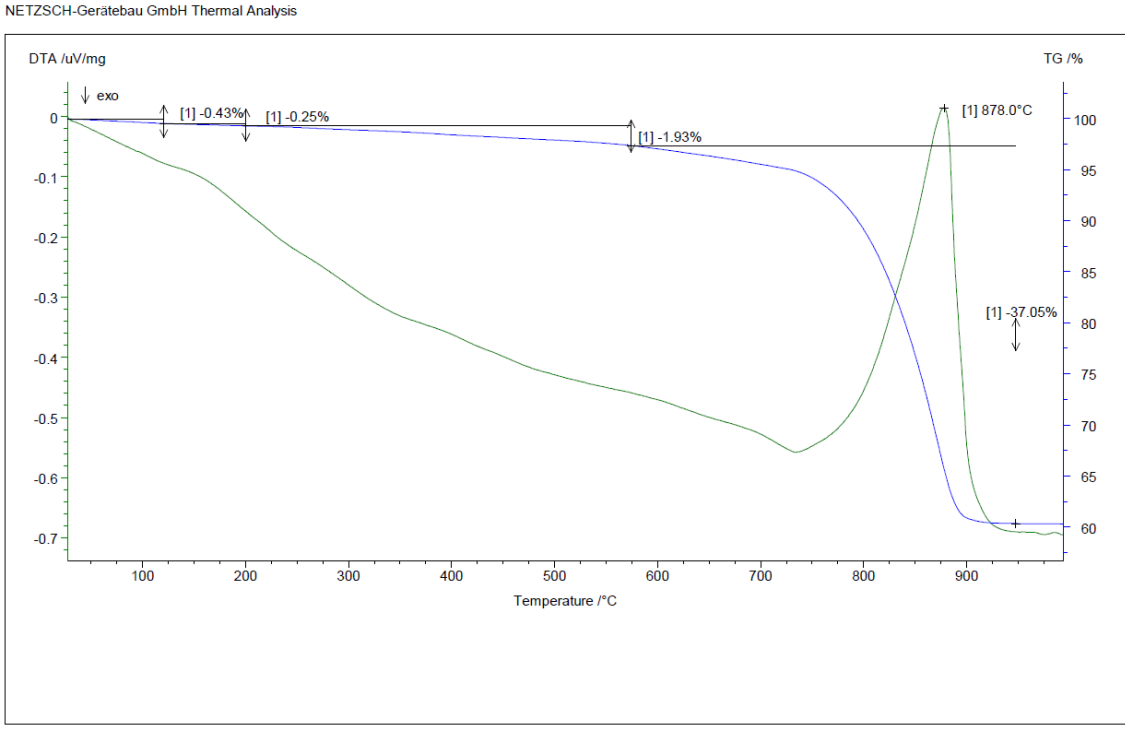
PRP_18

Διαγράμματα DTA-TG κλάσματος κονίας

Πίνακας IV.3.4

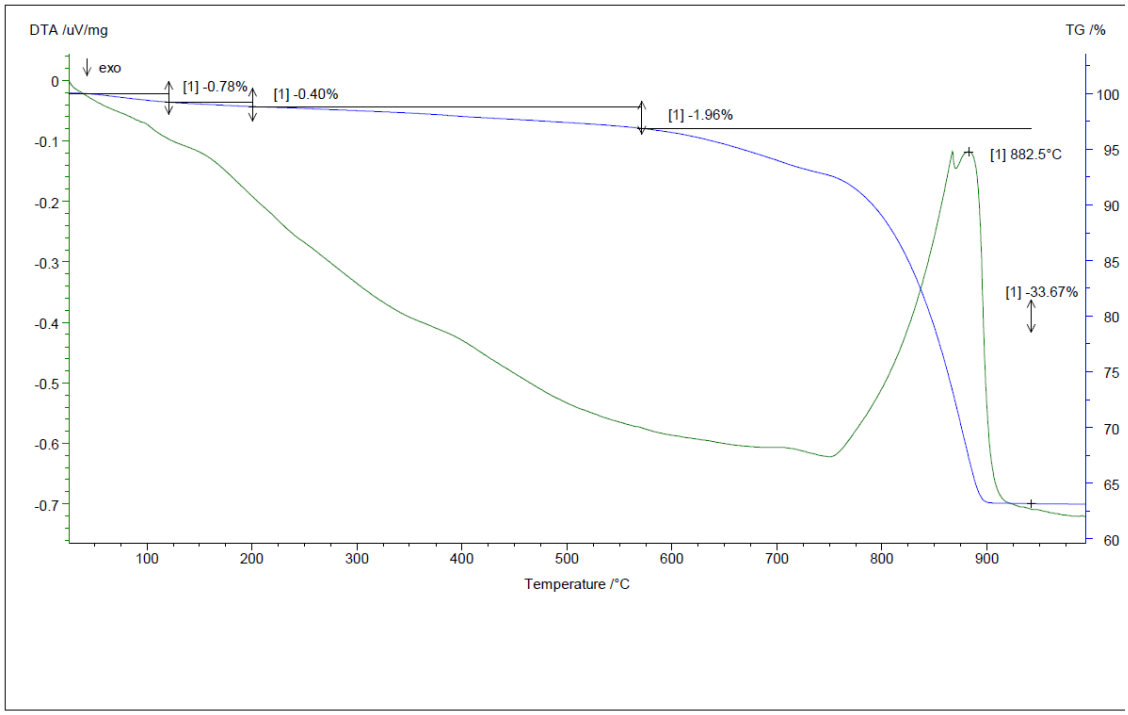


PRP_3_KONIA



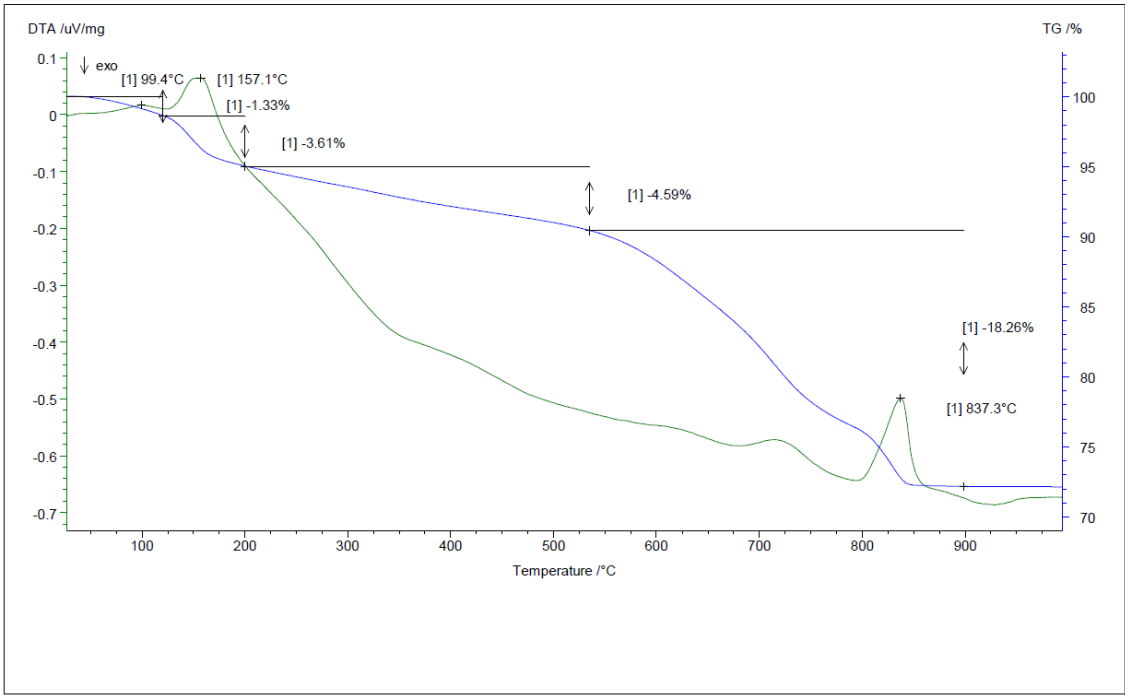
PRP_5_KONIA

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis

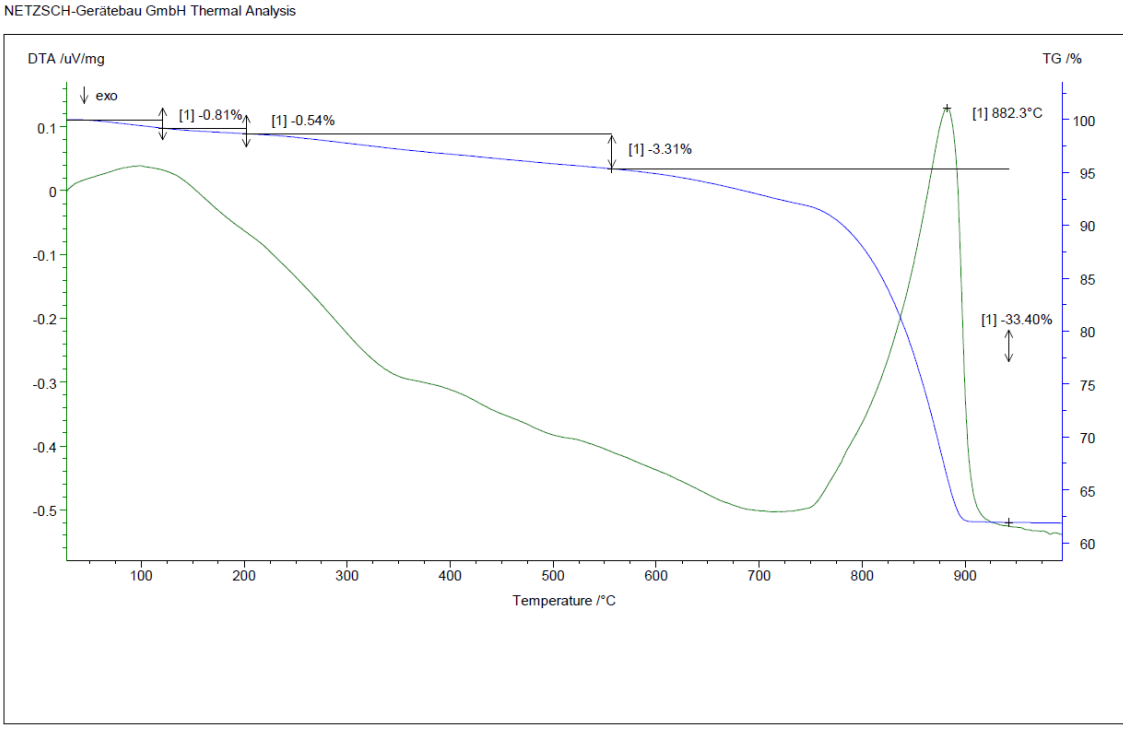


PRP_7_KONIA

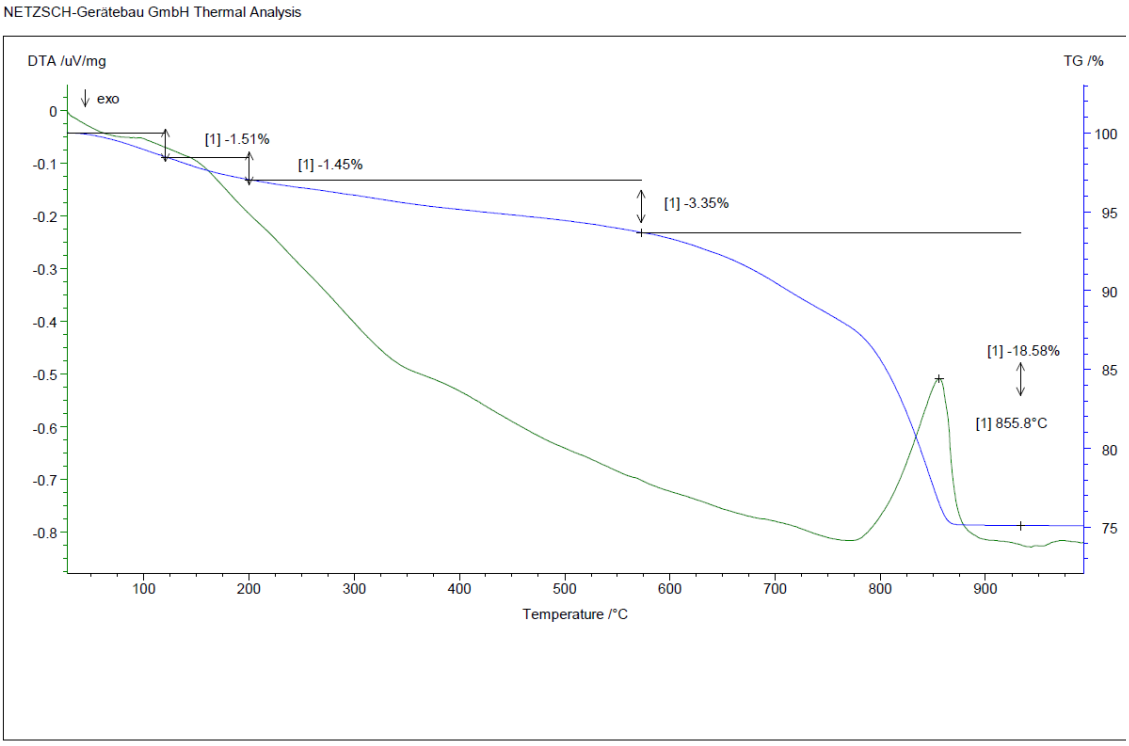
NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



PRP_10_KONIA

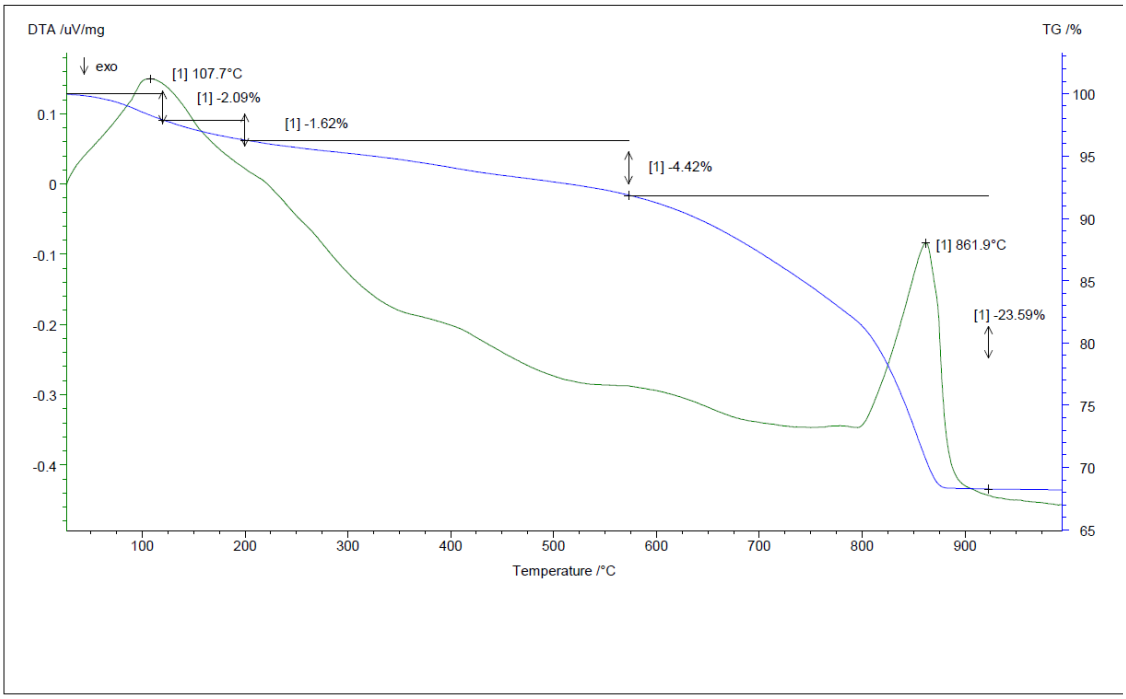


PRP_11_KONIA



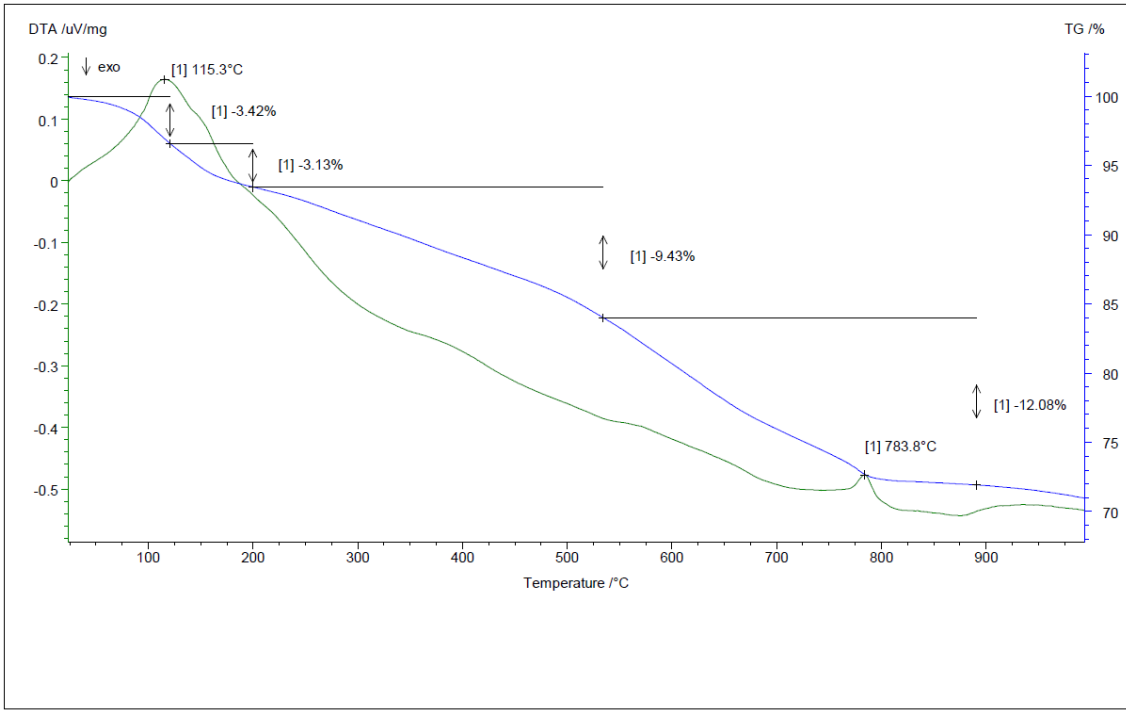
PRP_12_KONIA

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



PRP_17_KONIA

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



PRP_18_KONIA

Στα δείγματα *PRP_1* και *PRP_2,* για το ολικό κονίαμα, καταγράφεται στο θερμοκρασιακό διάστημα <120°C ποσοστιαία απώλεια μάζας 1,58% και 1,63% αντίστοιχα, στο διάστημα 120-200°C απώλεια μάζας 1,33% και 1,38%, στο διάστημα 200-600°C απώλεια 2,95% και 2,40%, ενώ στο διάστημα >600°C απώλεια 31,99% και 31,73% βάσει του οποίου υπολογίζεται περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$ στο 73% και 72% αντίστοιχα. Ο δείκτης υδραυλικότητας (CO_2/H_2O) για το *PRP_1* είναι 10,84 και για το *PRP_2* είναι 13,22. Και στα δύο αυτά δείγματα ανιχνεύεται πορτλαντίτης, αφού παρουσιάζουν ενδόθερμη κορυφή στους 482,7^{o}C και 480,7^{o}C, όπου γίνεται η αφυδάτωση του $Ca(OH)_2$, σε ποσοστό 1,97% και 1,31% αντίστοιχα.

Για το δείγμα *PRP_4* καταγράφεται, για το ολικό κονίαμα, μεγαλύτερη απώλεια μάζας από τα *PRP_1* και *PRP_2* στα θερμοκρασιακά διαστήματα <120°C, 120-200°C και 200-600°C, ενώ στο διάστημα >600°C μικρότερη απώλεια που αντιστοιχεί σε 50% περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$. Ο δείκτης υδραυλικότητάς του είναι 4,62. Παρουσιάζει την ενδόθερμη κορυφή της αφυδάτωσης του πορτλαντίτη στους 489,8^{o}C, από όπου υπολογίζεται το περιεχόμενο ποσοστό του στο 6%.

Το δείγμα *PRP_8,* σύμφωνα με τα αποτελέσματα για το ολικό κονίαμα, παρουσιάζει παρόμοιες απώλειες μάζας σε σύγκριση με τα *PRP_1* και *PRP_2* με το περιεχόμενο ποσοστό του $CaCO_3$ να υπολογίζεται 78% και του πορτλαντίτη 3,20%, τιμή λίγο υψηλότερη από τα άλλα δύο. Η ενδόθερμη κορυφή αφυδάτωσης του $Ca(OH)_2$ εμφανίζεται στους 480,2^{o}C.

Για το δείγμα *PRP_3* καταγράφονται σχετικά μικρές απώλειες μάζας μέχρι και τους 600°C. Το περιεχόμενο ποσοστό του $CaCO_3$ υπολογίζεται στο ολικό κονίαμα 58% και για το κλάσμα της κονίας 77%. Ο λόγος CO_2/H_2O, τόσο στο διάγραμμα του ολικού κονιάματος όσο και στο διάγραμμα του κλάσματος της κονίας, είναι μεγαλύτερος του 10, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για ασβεστοκονίαμα. Στο διάγραμμα του ολικού κονιάματος εμφανίζεται η ενδόθερμη κορυφή αλλαγής φάσης του χαλαζία από α σε β στους 573,2 ^{o}C. Προκύπτει, λοιπόν, ότι τα αδρανή που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του κονιάματος είναι ασβεστολιθικής και αργιλοπυριτικής σύστασης.

Για τα δείγμα *PRP_5* και *PRP_7* καταγράφονται σχετικά μικρές απώλειες μάζας μέχρι και τους 600°C. Το περιεχόμενο ποσοστό του $CaCO_3$ υπολογίζεται στο ολικό κονίαμα

65% και 56%, ενώ για το κλάσμα της κονίας 84% και 77% αντίστοιχα. Ο λόγος CO_2/H_2O, τόσο στα διαγράμματα του ολικού κονιάματος, όσο και στα διαγράμματα του κλάσματος της κονίας, είναι κατά πολύ μεγαλύτερος του 10, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για ασβεστοκονιάματα. Στο διάγραμμα του ολικού κονιάματος το *PRP_5* παρουσιάζει την ενδόθερμη κορυφή αλλαγής φάσης του χαλαζία από α σε β στους 571,1 ^{o}C και το *PRP_7* στους 571,1 ^{o}C. Προκύπτει, λοιπόν, ότι τα αδρανή που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή αυτών των κονιαμάτων είναι ασβεστολιθικής και αργιλοπυριτικής σύστασης.

Στο δείγμα *PRP_6,* για το ολικό κονίαμα, καταγράφεται στο θερμοκρασιακό διάστημα <120°C ποσοστιαία απώλεια μάζας 0,42%, στο διάστημα 120-200°C απώλεια μάζας 0,19%, στο διάστημα 200-600°C απώλεια 1,35% και στο διάστημα >600°C απώλεια 30,90% που αντιστοιχεί σε περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$ 70%, παρόμοιες τιμές με τα *PRP_5* και *PRP_7.* Ο δείκτης υδραυλικότητάς του είναι 22,88, μεγαλύτερος από τα άλλα δύο, και παρουσιάζει την ενδόθερμη κορυφή αλλαγής φάσης του χαλαζία από α σε β στους 571,8^{o}C. Συμπεραίνεται ότι πρόκειται για ασβεστοκονίαμα με αδρανή ασβεστολιθικής και αργιλοπυριτικής σύστασης, με υπεροχή των ασβεστολιθικών.

Το δείγμα *PRP_9A,* σύμφωνα με τα αποτελέσματα για το ολικό κονίαμα, παρουσιάζει παρόμοιες απώλειες μάζας με το *PRP_6*, με ακόμα μεγαλύτερο λόγο CO_2/H_2O και περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$ ίσο με 84%. Προκύπτει ότι το κονίαμα είναι ασβεστιτικό, αφού ο λόγος CO_2/H_2O είναι μεγαλύτερος του 10, και περιέχει μείγμα αδρανών ασβεστολιθικής και αργιλοπυριτικής σύστασης, με υπεροχή των ασβεστολιθικών.

Για το δείγμα *PRP_10* καταγράφονται στα διαστήματα <120°C, 120-200°C, 200-600°C, >600 ^{o}C, για το ολικό κονίαμα, απώλειες μάζας 1,30%, 2,59%, 3,14%, 12,56%, περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$ 29% και δείκτης υδραυλικότητας 4,00, ενώ για το κλάσμα της κονίας 1,33%, 3,61%, 4,59%, 18,26%, περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$ 42% και δείκτης υδραυλικότητας 3,98. Στο διάγραμμα του ολικού κονιάματος παρουσιάζει την ενδόθερμη κορυφή αλλαγής φάσης του χαλαζία από α σε β στους 572,8^{o}C. Το κονίαμα αυτό χαρακτηρίζεται ως υδραυλικό με λόγο CO_2/H_2O μικρότερο του 10. Παρουσιάζει δείκτη υδραυλικότητας που αντιστοιχεί σε κονιάματα

υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης (θραυσμένου κεραμικού). Τα αδρανή είναι κυρίως αργιλοπυριτικά, ενδεχομένως με πολύ μικρό ποσοστό ασβεστολιθικών προσμίξεων. Επίσης, και στα δύο διαγράμματα παρουσιάζεται στους 157°C η ενδόθερμη κορυφή θερμικής διάσπασης της γύψου.

Το δείγμα *PRP_11* παρουσιάζει παρόμοιες απώλειες μάζας με το *PRP_9A*, με περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$ ίσο με 73% για το ολικό κονίαμα και 76% για το κλάσμα της κονίας. Προκύπτει ότι το κονίαμα είναι ασβεστιτικό, αφού ο λόγος CO_2/H_2O είναι μεγαλύτερος του 10, και περιέχει μείγμα αδρανών ασβεστολιθικής και αργιλοπυριτικής σύστασης, με περισσότερα ασβεστολιθικά.

Για το δείγμα *PRP_12* καταγράφονται απώλειες μάζας αντίστοιχες με το *PRP_10*. Εμφανίζει περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$ ίσο με 24% για το ολικό κονίαμα και 42% για το κλάσμα της κονίας. Στο διάγραμμα του ολικού κονιάματος παρουσιάζει την ενδόθερμη κορυφή αλλαγής φάσης του χαλαζία από α σε β στους 572°C. Βάσει του λόγου CO_2/H_2O που είναι μικρότερος από 10, εντάσσεται στα υδραυλικά κονιάματα και παρουσιάζει δείκτη υδραυλικότητας που αντιστοιχεί σε κονιάματα υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης (θραυσμένου κεραμικού). Τα αδρανή που περιέχει είναι κυρίως αργιλοπυριτικής σύστασης, ενδεχομένως με πολύ μικρό ποσοστό ασβεστολιθικών προσμίξεων.

Για τα δείγματα *PRP_13* και *PRP_14* καταγράφονται, για το ολικό κονίαμα, απώλειες μάζας αντίστοιχες με το *PRP_12*. Εμφανίζουν περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$ ίσο με 34% και 21% αντίστοιχα. Στο διάγραμμα του ολικού κονιάματος παρουσιάζουν την ενδόθερμη κορυφή αλλαγής φάσης του χαλαζία από α σε β στους 569,8^{o}C και 570,8^{o}C. Βάσει του λόγου CO_2/H_2O που είναι μικρότερος από 10, εντάσσονται στα υδραυλικά κονιάματα και παρουσιάζουν δείκτη υδραυλικότητας που αντιστοιχεί σε κονιάματα υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης (θραυσμένου κεραμικού). Τα αδρανή που περιέχουν είναι κυρίως αργιλοπυριτικής σύστασης, ενδεχομένως με πολύ μικρό ποσοστό ασβεστολιθικών προσμίξεων.

Για τα δείγματα *PRP_15* και *PRP_16* υπολογίζεται, για το ολικό κονίαμα, περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$ ίσο με 47% και 39% αντίστοιχα. Το *PRP_16* παρουσιάζει την ενδόθερμη κορυφή αλλαγής φάσης του χαλαζία από α σε β, στους 571°C. Τα κονιάματα αυτά χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς υδραυλικά κονιάματα με

βάση το λόγο CO_2/H_2O ο οποίος είναι μικρότερος από 10. Ο δείκτης υδραυλικότητάς τους είναι ελαφρώς μικρότερος σε σχέση με τα κονιάματα υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης (θραυσμένου κεραμικού). Τα αδρανή τους χαρακτηρίζονται κυρίως ως αργιλοπυριτικής σύστασης, με μικρό ποσοστό ασβεστολιθικών προσμίξεων.

Για το δείγμα *PRP_17* καταγράφονται απώλειες μάζας αντίστοιχες με το *PRP_10*. Εμφανίζει περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$ ίσο με 51% για το ολικό κονίαμα και 54% για το κλάσμα της κονίας. Βάσει του λόγου CO_2/H_2O που είναι μικρότερος από 10, εντάσσεται στα υδραυλικά κονιάματα και παρουσιάζει δείκτη υδραυλικότητας που αντιστοιχεί σε κονιάματα υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης (θραυσμένου κεραμικού). Τα αδρανή που περιέχει είναι κυρίως αργιλοπυριτικής σύστασης, ενδεχομένως με πολύ μικρό ποσοστό ασβεστολιθικών προσμίξεων.

Για το δείγμα *PRP_18* υπολογίζεται περιεχόμενο ποσοστό $CaCO_3$ ίσο με 18% για το ολικό κονίαμα και 27% για το κλάσμα της κονίας. Παρουσιάζει την ενδόθερμη κορυφή αλλαγής φάσης του χαλαζία από α σε β, στους 570,7^{o}C. Το κονίαμα αυτό χαρακτηρίζεται ως υδραυλικό κονίαμα με βάση το λόγο CO_2/H_2O, ο οποίος είναι χαμηλότερος σε σχέση με αυτόν που παρουσιάζουν τα κονιάματα υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης. Ο δείκτης υδραυλικότητάς τους είναι χαμηλότερος σε σχέση με τα κονιάματα υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης (θραυσμένου κεραμικού). Τα αδρανή του χαρακτηρίζονται κυρίως ως αργιλοπυριτικής σύστασης, ενδεχομένως με πολύ μικρό ποσοστό ασβεστολιθικών προσμίξεων.

IV.4 *Προσδιορισμός των ορυκτολογικών ενώσεων - Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)*

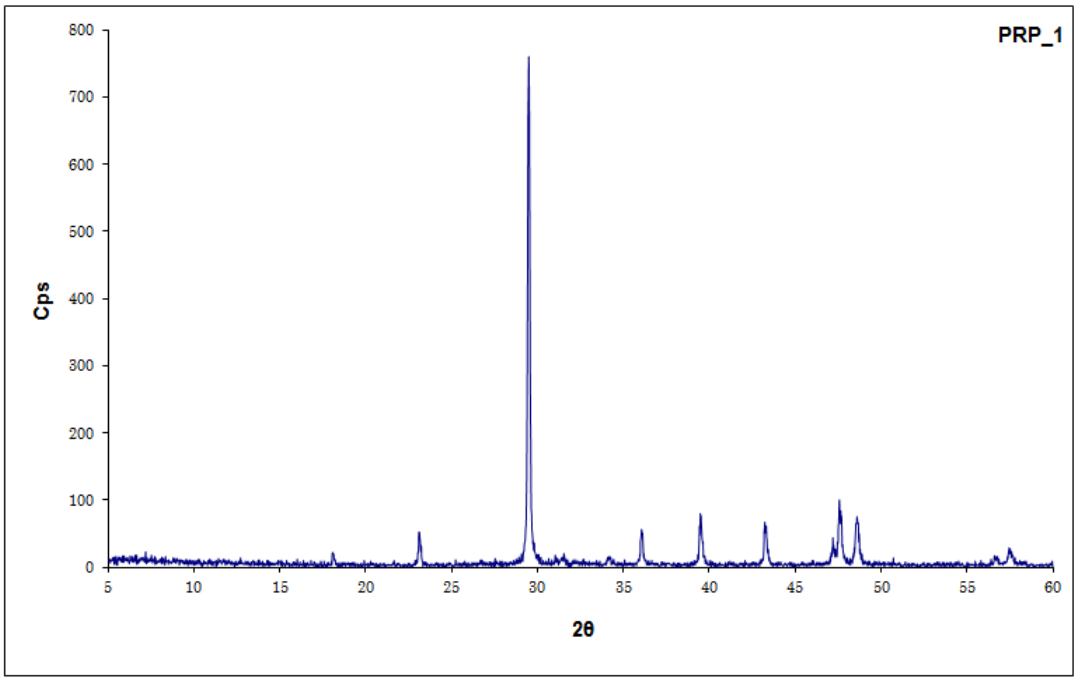
Στον Πίνακα IV.4.1 παρατίθενται τα αποτελέσματα του ορυκτολογικού προσδιορισμού στο ολικό δείγμα δια μέσου περίθλασης ακτινών Χ (XRD). Ακολουθούν τα διαγράμματα ακτίνων Χ των δειγμάτων που εξετάσθηκαν (Εικ. IV.4.1-18).

Πίνακας IV.4.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικού προσδιορισμού

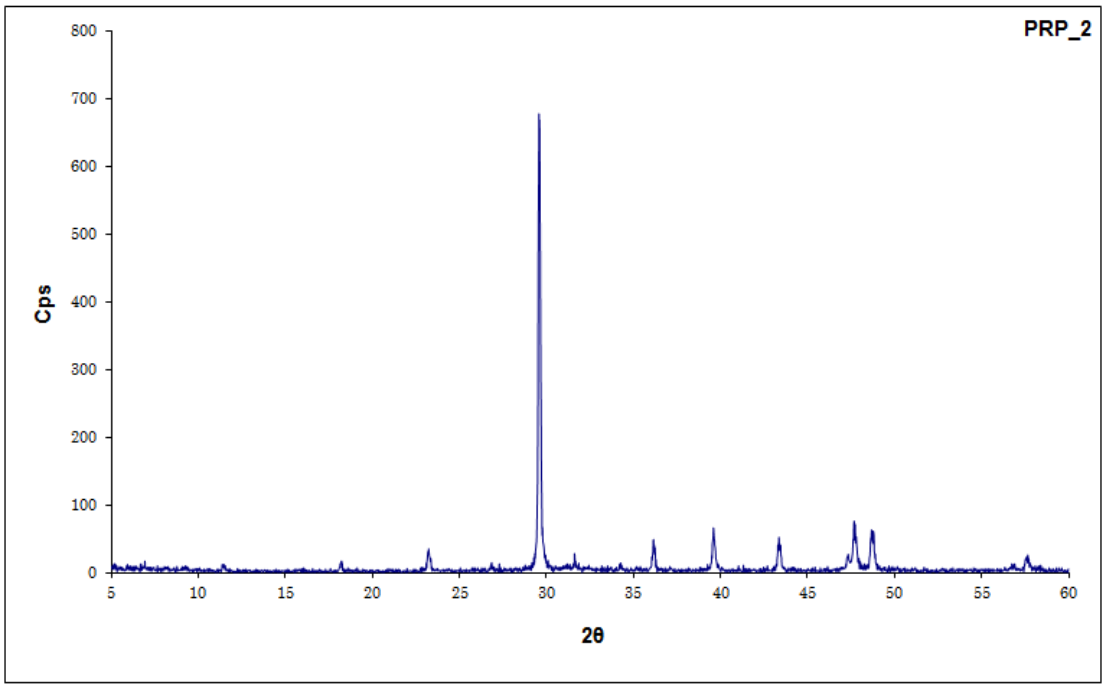
Δείγμα	Ορυκτολογική Σύσταση
PRP_1	Ασβεστίτης, Πορτλαντίτης, Χαλαζίας
PRP_2	Ασβεστίτης, Πορτλαντίτης, Χαλαζίας
PRP_3	Ασβεστίτης, Χαλαζίας, Χλωρίτης, Μοσχοβίτης, Αλβίτης
PRP_4	Ασβεστίτης, Πορτλαντίτης
PRP_5	Ασβεστίτης, Χαλαζίας, Μοσχοβίτης, Χλωρίτης, Αλβίτης
PRP_6	Ασβεστίτης, Χαλαζίας, Μοσχοβίτης, Χλωρίτης, Αλβίτης
PRP_7	Ασβεστίτης, Χαλαζίας, Μοσχοβίτης, Χλωρίτης, Αλβίτης
PRP_8	Ασβεστίτης, Πορτλαντίτης
PRP_9A	Ασβεστίτης, Χαλαζίας, Μοσχοβίτης, Χλωρίτης
PRP_10	Αλβίτης, Χαλαζίας, Ασβεστίτης, Γύψος, Μοσχοβίτης, Χλωρίτης
PRP_11	Ασβεστίτης, Χαλαζίας, Μοσχοβίτης, Χλωρίτης, Αλβίτης
PRP_12	Χαλαζίας, Ασβεστίτης, Μοσχοβίτης, Χλωρίτης, Αλβίτης
PRP_13	Ασβεστίτης, Χαλαζίας, Μοσχοβίτης, Αλβίτης

Δείγμα	Ορυκτολογική Σύσταση
PRP_14	Χαλαζίας, Ασβεστίτης, Μοσχοβίτης, Αλβίτης
PRP_15	Ασβεστίτης, Χαλαζίας, Μοσχοβίτης, Αλβίτης
PRP_16	Ασβεστίτης, Χαλαζίας, Αλβίτης, Μοσχοβίτης
PRP_17	Ασβεστίτης, Χαλαζίας, Μοσχοβίτης
PRP_18	Χαλαζίας, Ασβεστίτης, Μοσχοβίτης, Καολινίτης, Αλβίτης

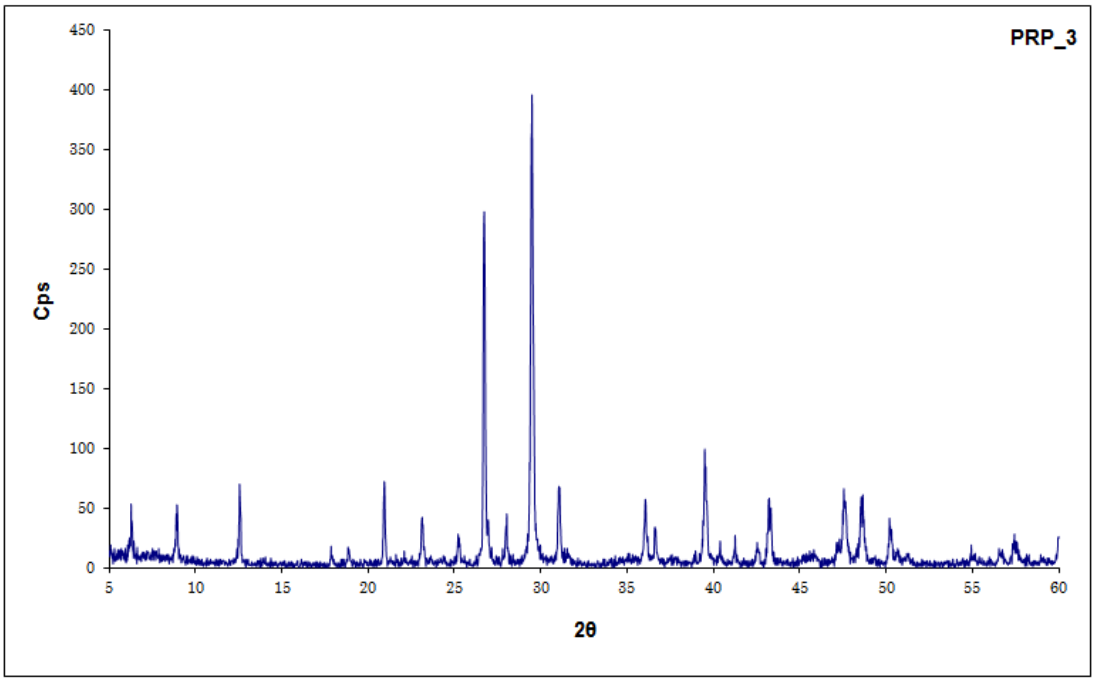
Διαγράμματα XRD



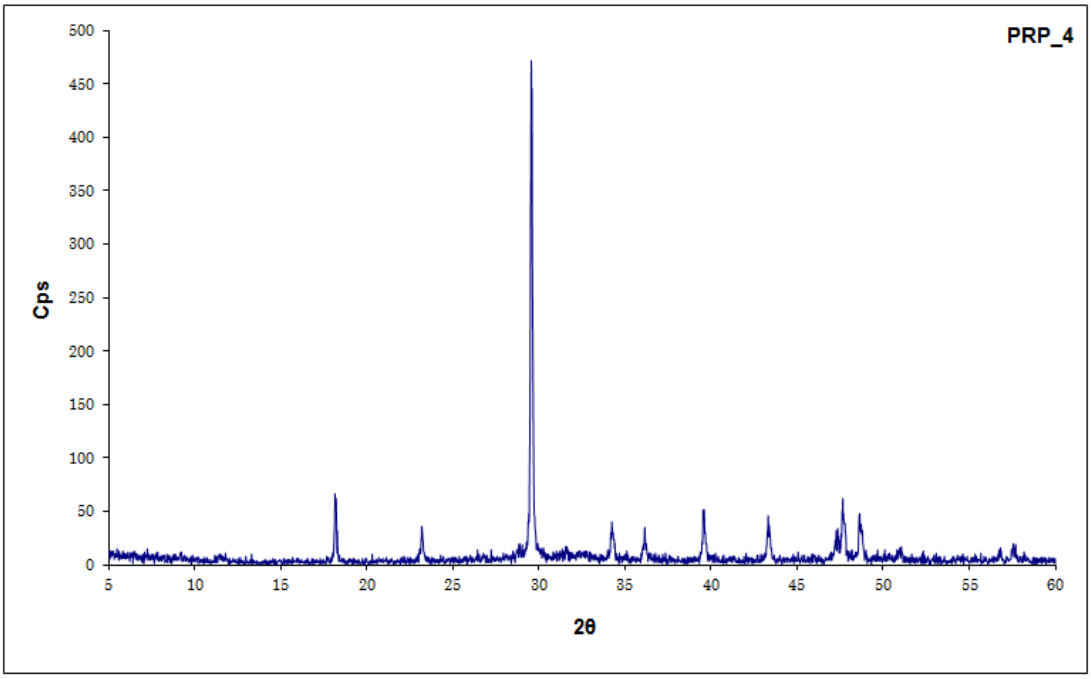
IV.4.1 Δείγμα PRP_1



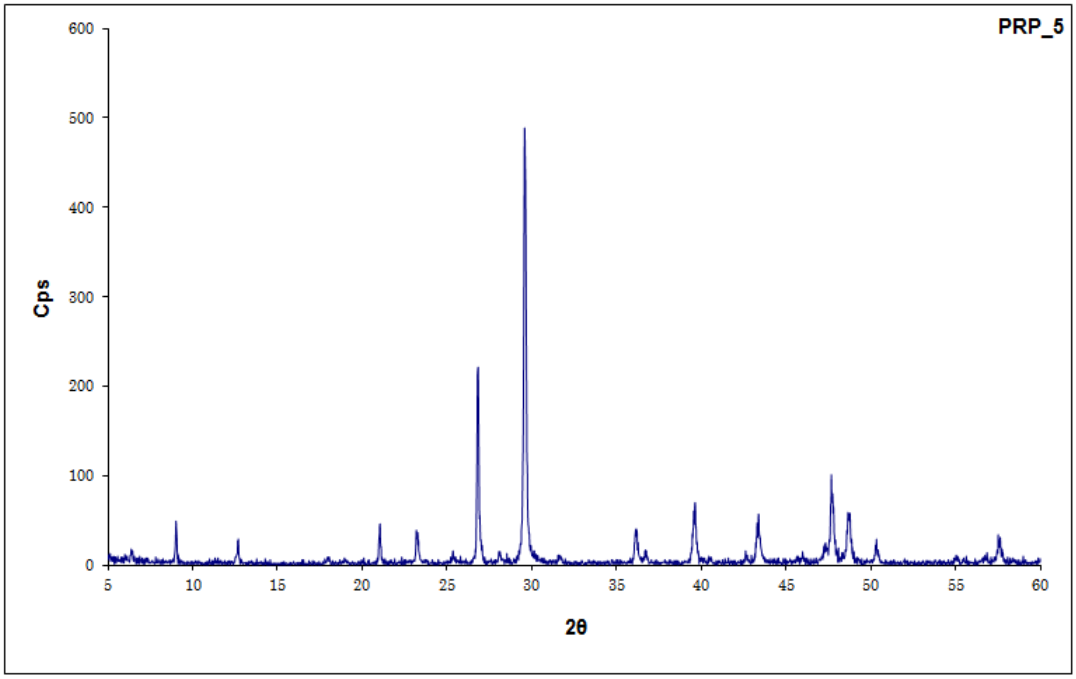
IV.4.2 Δείγμα PRP_2



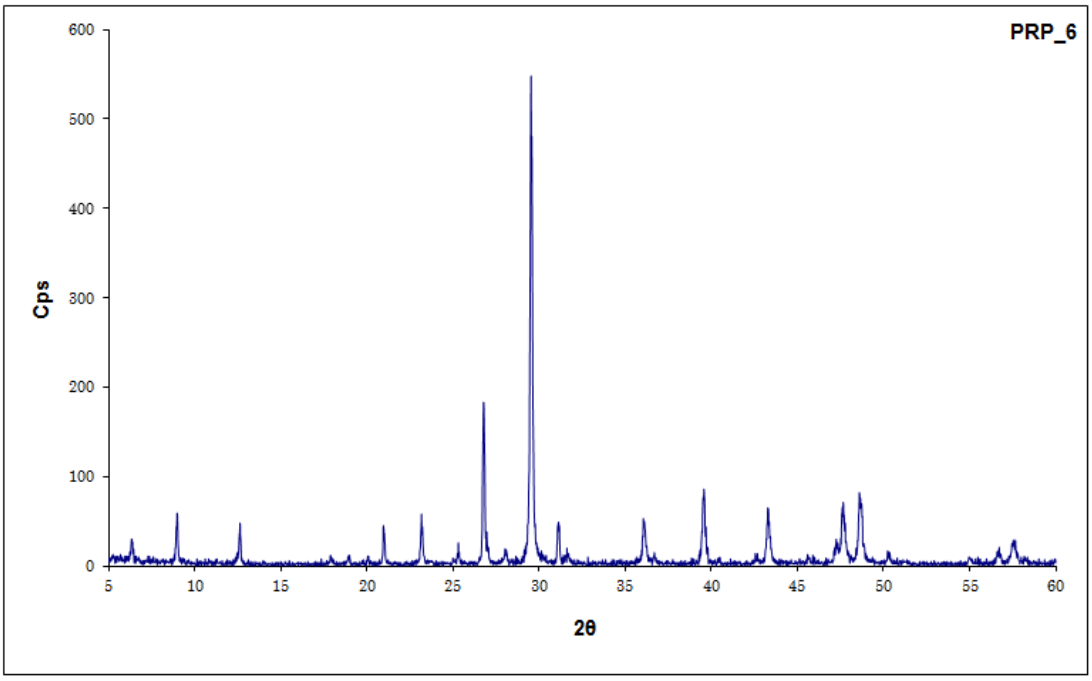
IV.4.3 Δείγμα PRP_3



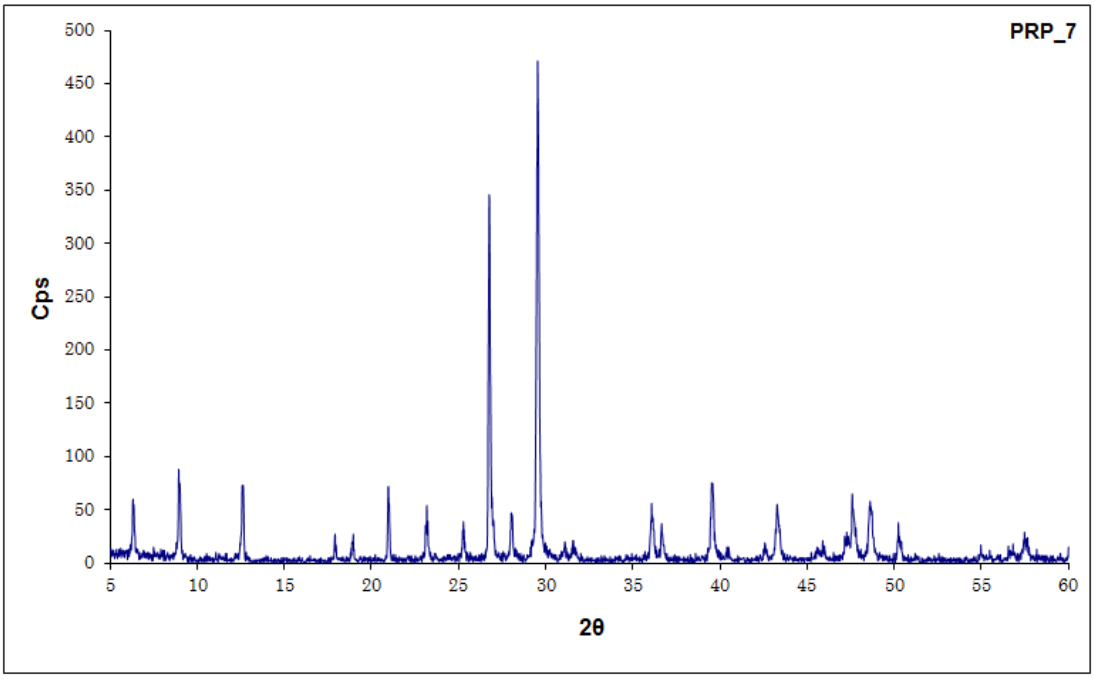
IV.4.4 Δείγμα PRP_4



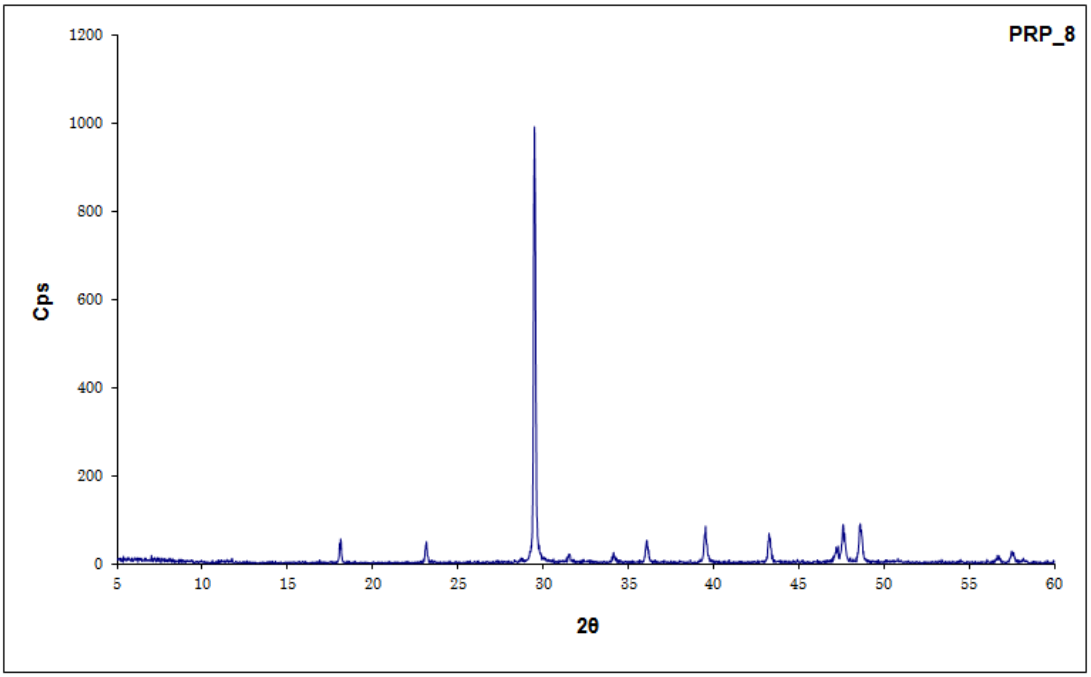
IV.4.5 Δείγμα PRP_5



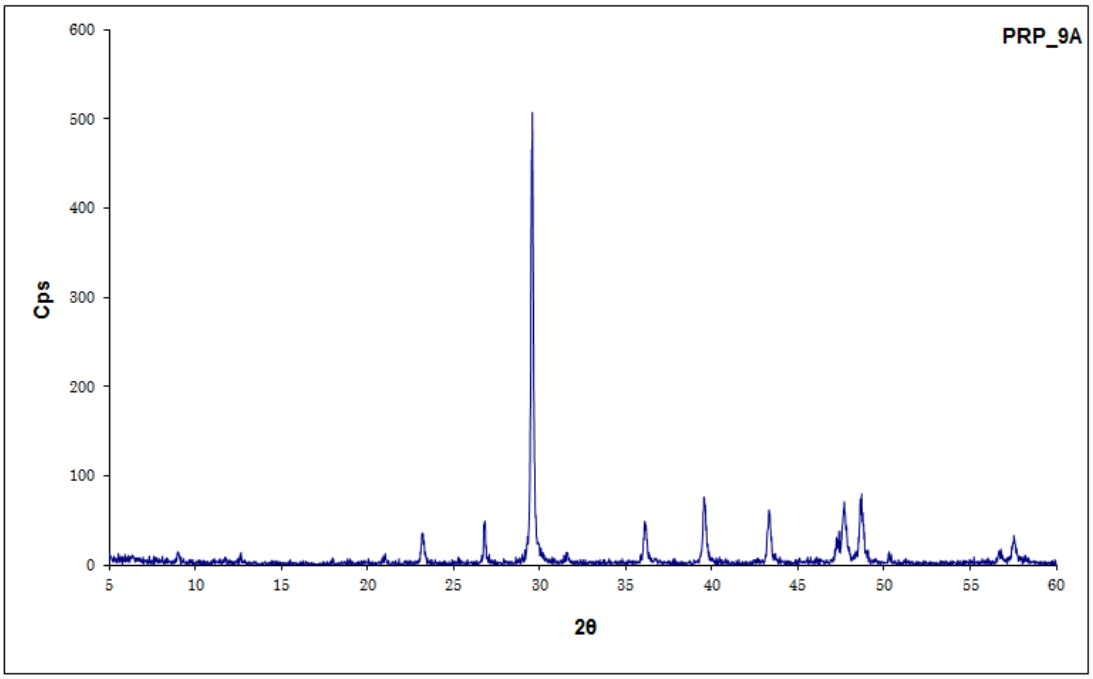
IV.4.6 Δείγμα PRP_6



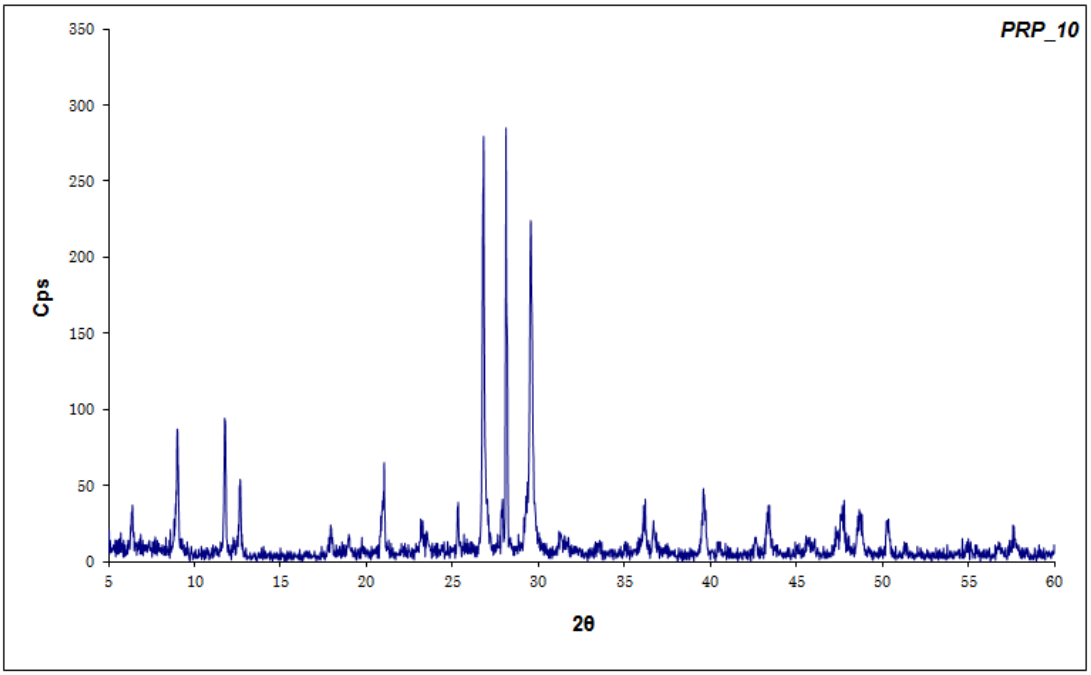
IV.4.7 Δείγμα PRP_7



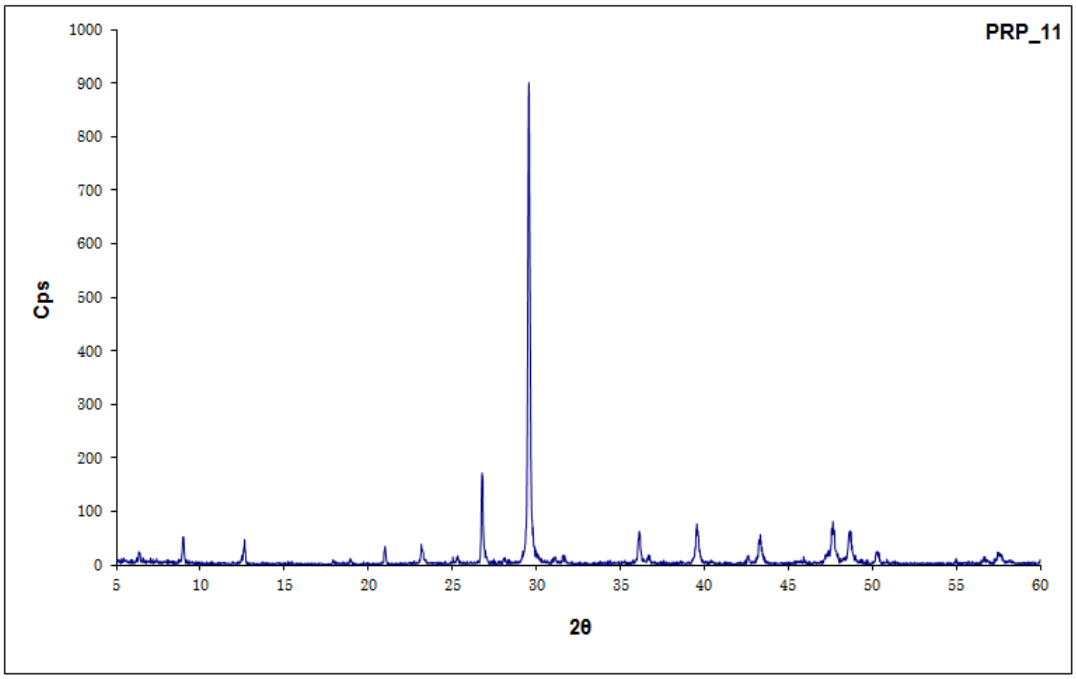
IV.4.8 Δείγμα PRP_8



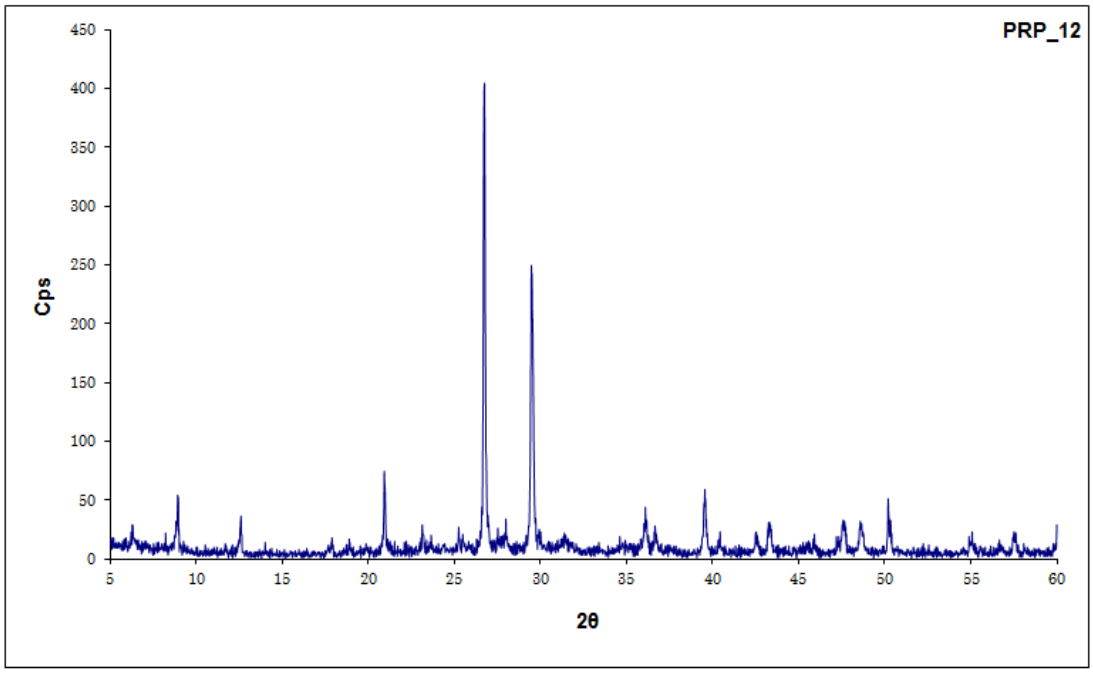
IV.4.9 Δείγμα PRP_9A



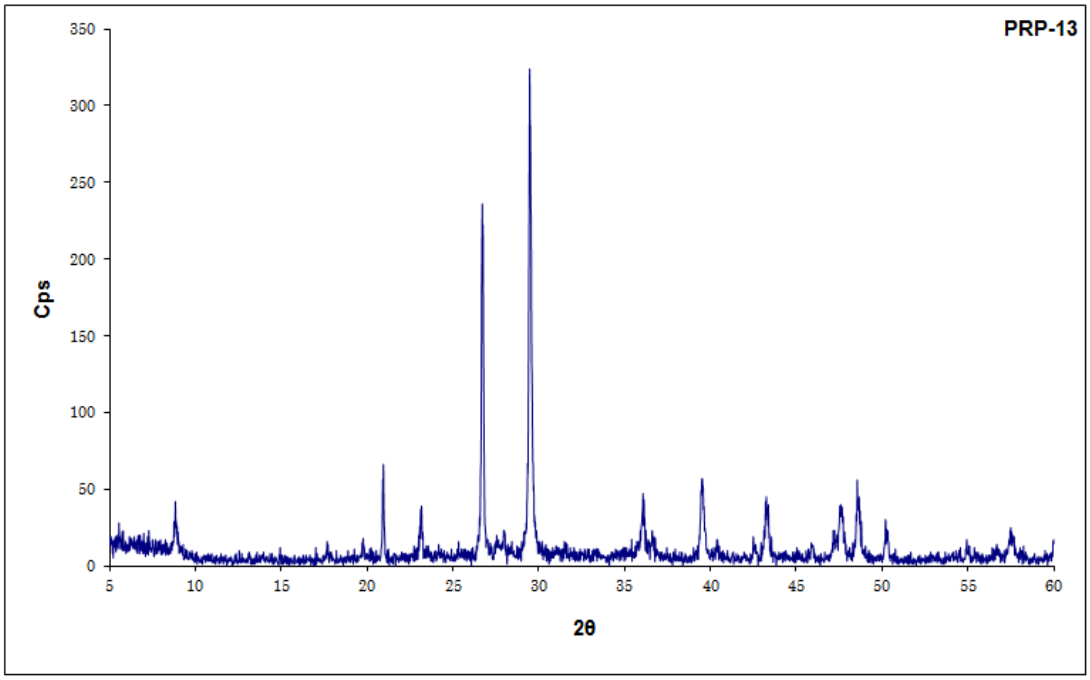
IV.4.10 Δείγμα PRP_10



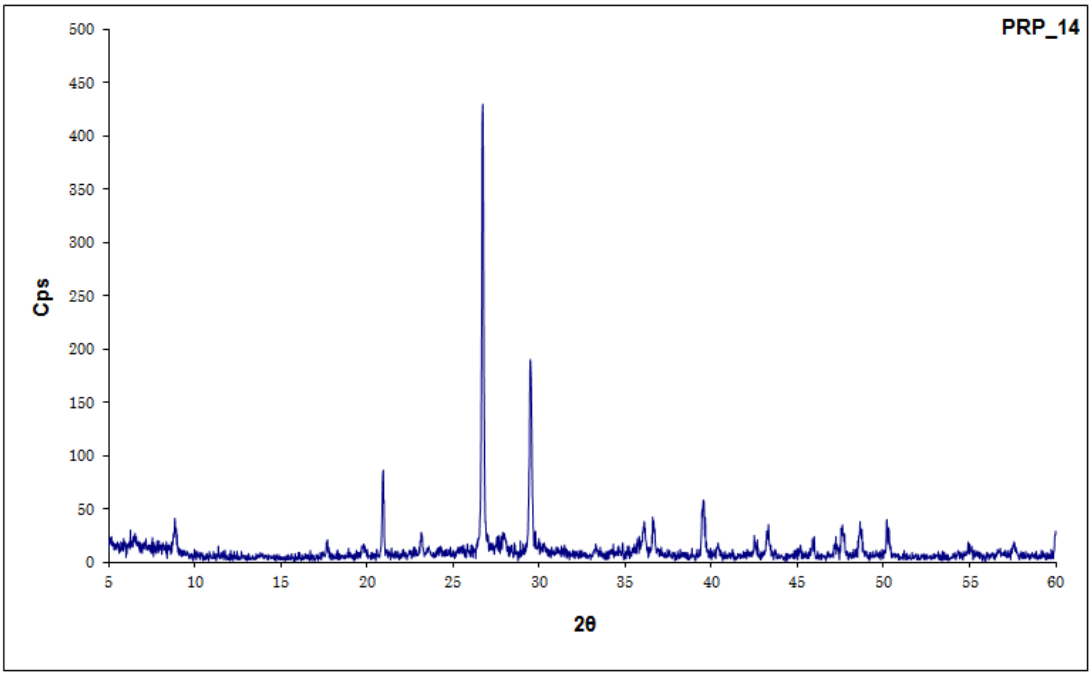
IV.4.11 Δείγμα PRP_11



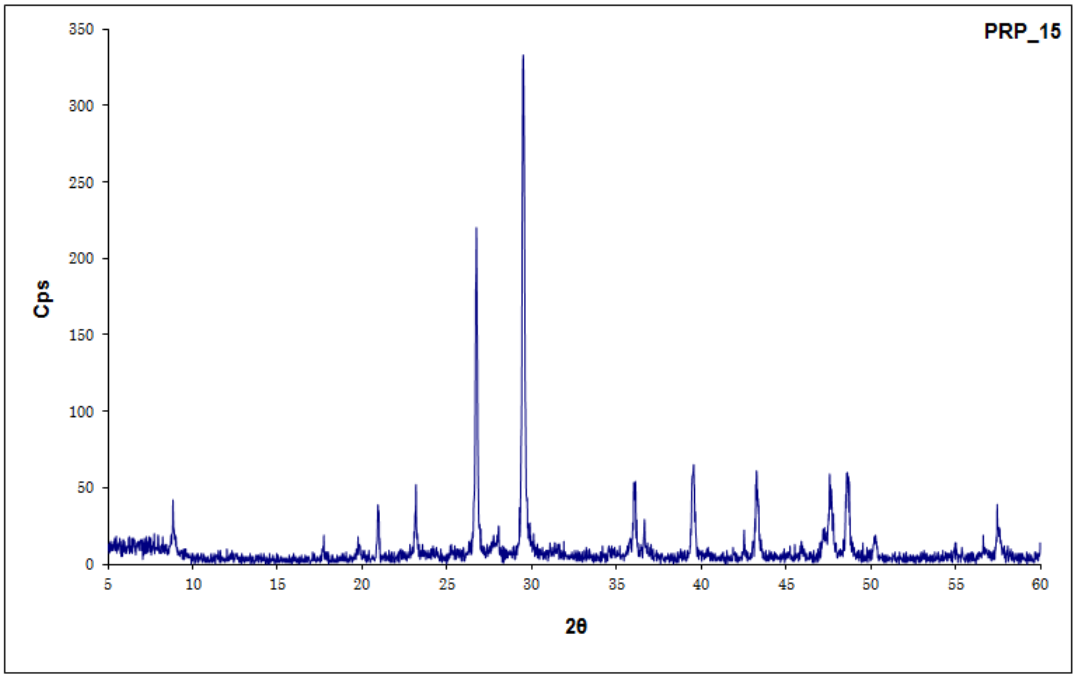
IV.4.12 Δείγμα PRP_12



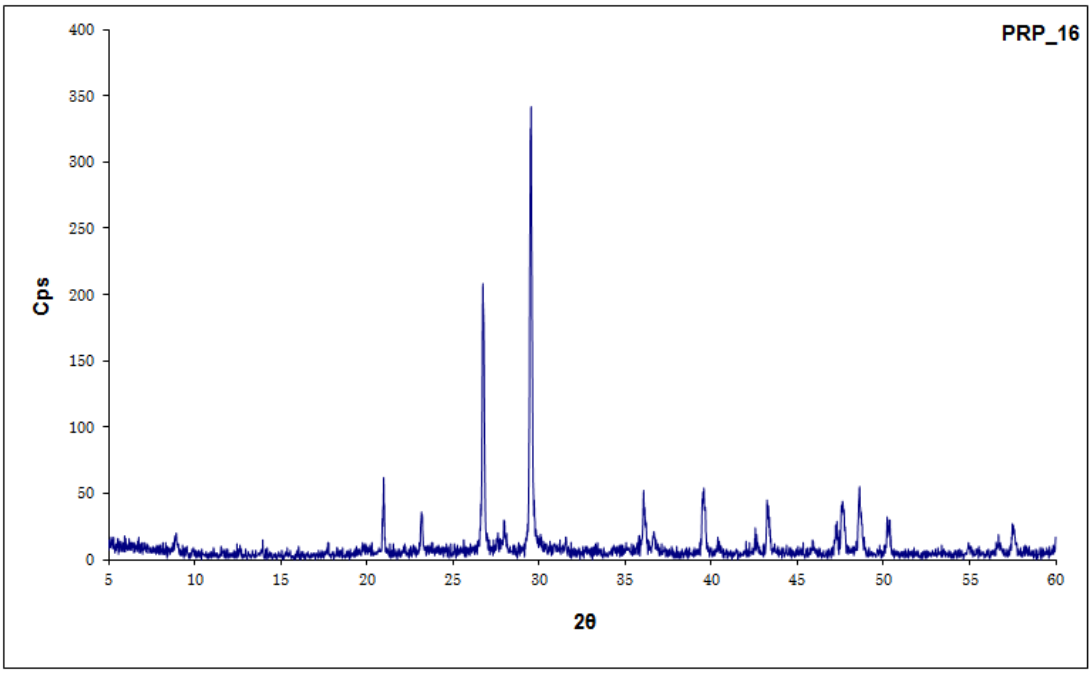
IV.4.13 Δείγμα PRP_13



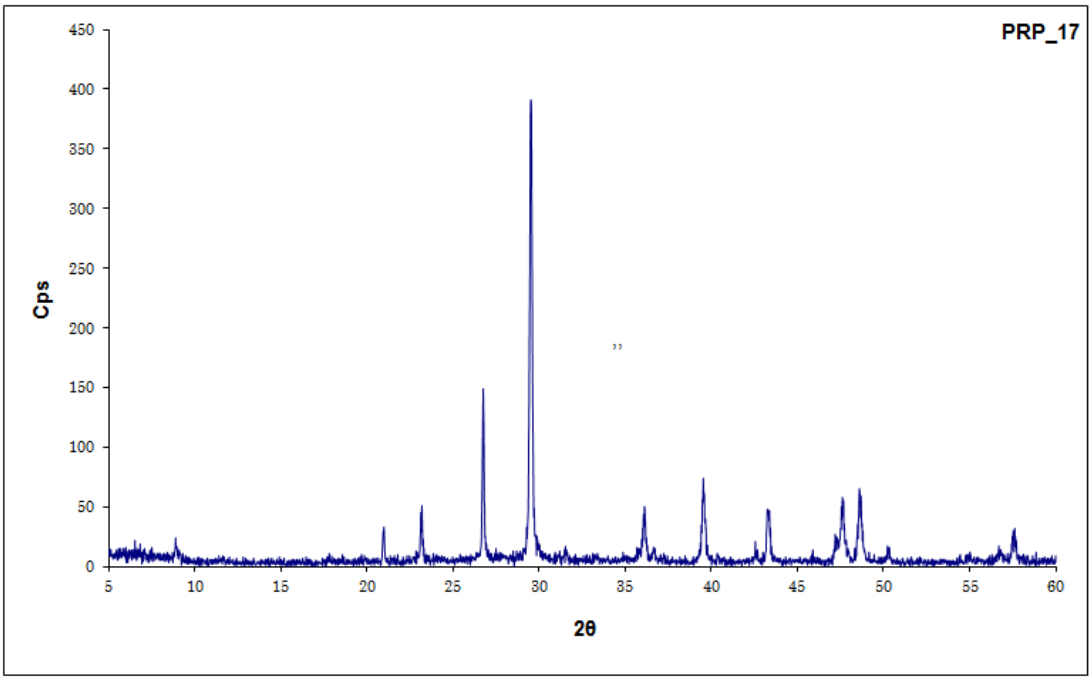
IV.4.14 Δείγμα PRP_14



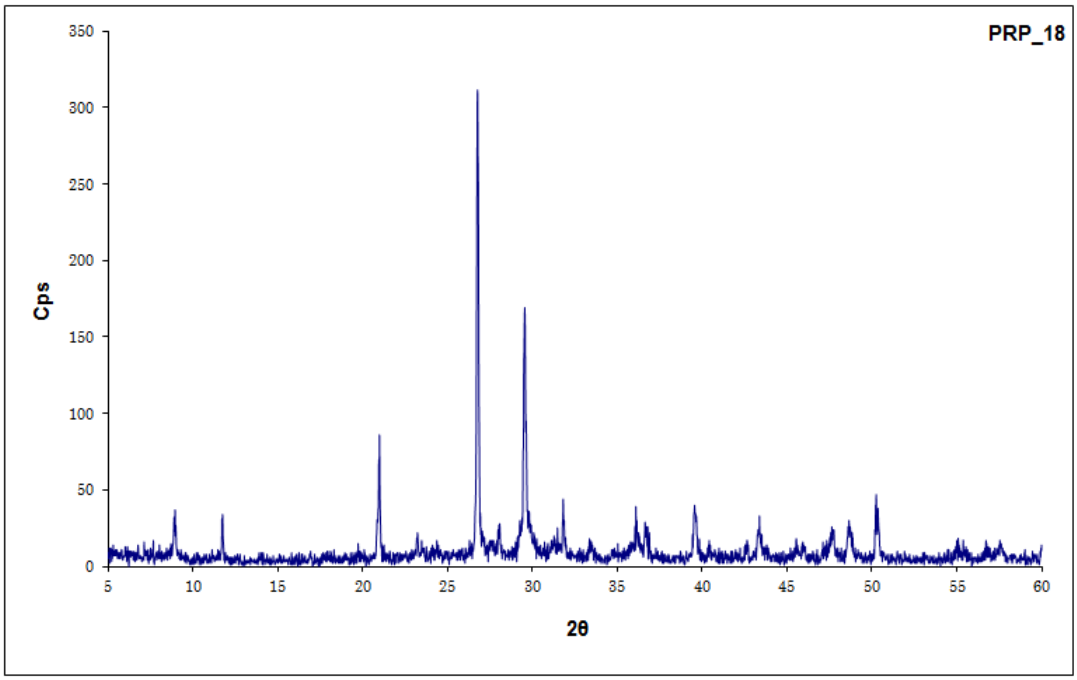
IV.4.15 Δείγμα PRP_15



IV.4.16 Δείγμα PRP_16



IV.4.17 Δείγμα PRP_17



IV.4.18 Δείγμα PRP_18

Για όλα τα δείγματα κονιαμάτων που εξετάσθηκαν, ανιχνεύθηκε ως κύρια ορυκτολογική φάση ο ασβεστίτης, με εξαίρεση το δείγμα *PRP_10*, του οποίου η

κύρια φάση είναι ο αλβίτης και δευτερεύουσα ο χαλαζίας, και τα δείγματα *PRP_12*, *PRP_14* και *PRP_18* με κύρια φάση τον χαλαζία και δευτερεύουσα τον ασβεστίτη.

Από τα αποτελέσματα, για τα δείγματα *PRP_1* και *PRP_2*, προκύπτει ως κύρια ορυκτολογική φάση ο ασβεστίτης και ως δευτερεύουσα ο πορτλαντίτης και ίχνη χαλαζία. Προκύπτει, λοιπόν, πως τα αδρανή είναι κυρίως ασβεστολιθικά, ενώ ο πορτλαντίτης προκύπτει από τη μη ενανθράκωση της τσιμεντιτικής κονίας που χρησιμοποιήθηκε στα κονιάματα αυτά.

Αντίστοιχα, τα δείγματα *PRP_4* και *PRP_8*, έχουν κύρια ορυκτολογική φάση τον ασβεστίτη, ενώ ανιχνεύτηκε ως δευτερεύουσα ορυκτολογική φάση ο πορτλαντίτης. Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι τα αδρανή είναι κυρίως ασβεστολιθικά, ενώ ο πορτλαντίτης προκύπτει από τη μη ενανθράκωση της τσιμεντιτικής κονίας που χρησιμοποιήθηκε στα κονιάματα αυτά.

Το δείγμα *PRP_3* παρουσιάζει ως κύρια ορυκτολογική φάση τον ασβεστίτη και τον χαλαζία, ενώ ως δευτερεύουσες χλωρίτη, μοσχοβίτη και αλβίτη.

Για τα δείγματα *PRP_5*, *PRP_6* και *PRP_7* προκύπτουν οι ίδιες ορυκτολογικές φάσεις, πιο συγκεκριμένα, σαν κύρια ορυκτολογική φάση προκύπτει ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας, ενώ ως δευτερεύουσες ανιχνεύονται ο μοσχοβίτης, ο χλωρίτης και ο αλβίτης.

Για το δείγμα *PRP_9A* ανιχνεύεται ως κύρια ορυκτολογική φάση ο ασβεστίτης, ενώ ως δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις ο χαλαζίας, ο μοσχοβίτης και ο χλωρίτης.

Στο δείγμα *PRP_10* προκύπτουν ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις ο αλβίτης, ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης και ως δευτερεύουσες η γύψος, ο μοσχοβίτης και ο χλωρίτης. Η γύψος είναι προϊόν φθοράς και σχηματίζεται από την ασβεστιτική ορυκτή φάση του κονιάματος σε αλληλεπίδραση με το ρυπασμένο περιβάλλον.

Το δείγμα *PRP_11* παρουσιάζει ως κύρια ορυκτολογική φάση τον ασβεστίτη, ενώ ως δευτερεύουσες τους χαλαζία, μοσχοβίτη, χλωρίτη και αλβίτη.

Για το δείγμα *PRP_12* ανιχνεύονται ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης και ως δευτερεύουσες ο μοσχοβίτης, ο χλωρίτης και ο αλβίτης.

Στα δείγματα *PRP_13*, *PRP_14*, *PRP_15* και *PRP_16*, προκύπτουν ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας, ενώ ως δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις ανιχνεύονται ο μοσχοβίτης και ο αλβίτης.

Στο δείγμα *PRP_17* προκύπτουν ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας και ως δευτερεύουσα ο μοσχοβίτης.

Για το δείγμα *PRP_18* ανιχνεύονται ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης, ενώ ως δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις προκύπτουν ο μοσχοβίτης, ο καολινίτης και ο αλβίτης.

IV.5 *Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών μικροδομής - Πορομετρία Υδραργύρου*

Στα ληφθέντα δείγματα εφαρμόστηκε η τεχνική της πορομετρίας Hg (MIP) για τη μελέτη των χαρακτηριστικών της μικροδομής των κονιαμάτων. Στην παρούσα ενότητα παρατίθενται συγκεντρωτικά και συζητούνται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν. Υπολογίζονται τα μεγέθη ολικό ανοιχτό πορώδες (%), φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος (g/cm^3), ολικός ειδικός όγκος (mm^3/g) του Hg που εισδύει στους πόρους του δείγματος, ειδική επιφάνεια (m^2/g) των πόρων του δείγματος και μέση τιμή των ακτινών των πόρων (μm) (Πίνακας IV.5.1). Παρατίθενται, επίσης, τα διαγράμματα κατανομής του ολικού ειδικού όγκου των κενών με την ακτίνα των πόρων (Εικ. IV.5.1-17).

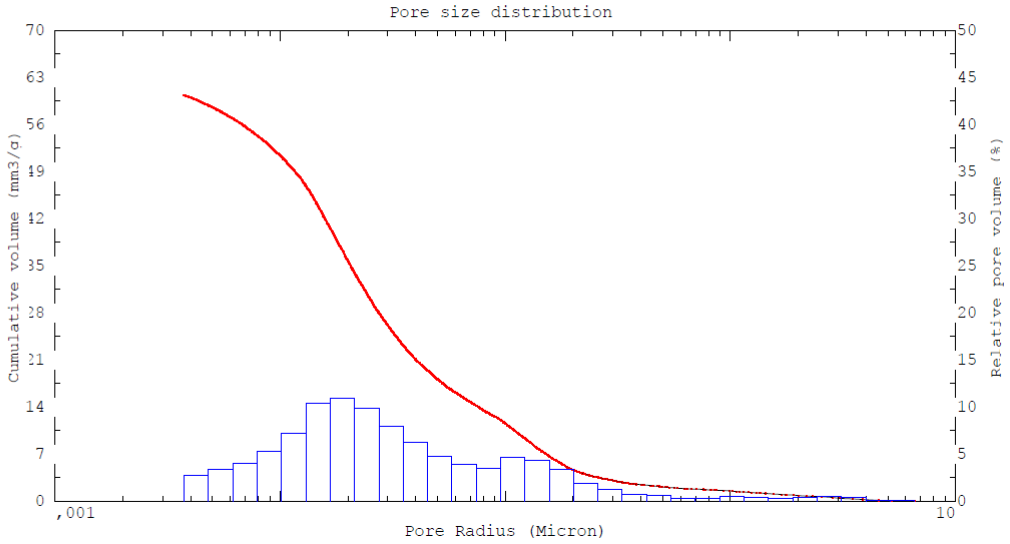
Πίνακας IV.5.1: Παράμετροι μικροδομής προσδιορισμένοι με την πορομετρία υδραργύρου

ΔΕΙΓΜΑ	*Ολικός ειδικός όγκος (mm^3/g)*	*Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm^3)*	*Ολικό πορώδες (%)*	*Μέση ακτίνα πόρων (μm)*	*Ειδική επιφάνεια (m^2/g)*
PRP_1	60,39	2,13	12,85	0,03	6,56
PRP_2	65,55	2,11	13,84	0,04	5,77
PRP_3	110,26	1,94	21,42	0,79	3,77
PRP_4	54,97	2,09	11,51	0,03	4,91
PRP_5	211,40	1,65	34,96	0,39	3,90
PRP_6	151,69	1,80	27,35	0,53	2,98
PRP_7	177,92	1,72	30,67	0,42	5,29
PRP_8	57,99	2,17	12,57	0,13	2,27
PRP_9A	95,98	1,96	18,83	0,17	3,78

PRP_10	215,53	1,59	34,18	0,04	14,71
PRP_11	274,65	1,47	40,34	0,60	4,12
PRP_12	131,00	1,92	25,13	0,06	10,39
PRP_14	105,21	1,95	20,52	0,04	13,25
PRP_15	156,43	1,78	27,91	0,03	17,63
PRP_16	355,44	1,30	46,29	0,04	27,76
PRP_17	345,59	1,25	43,10	0,15	18,77
PRP_18	264,04	1,48	39,07	0,06	12,01

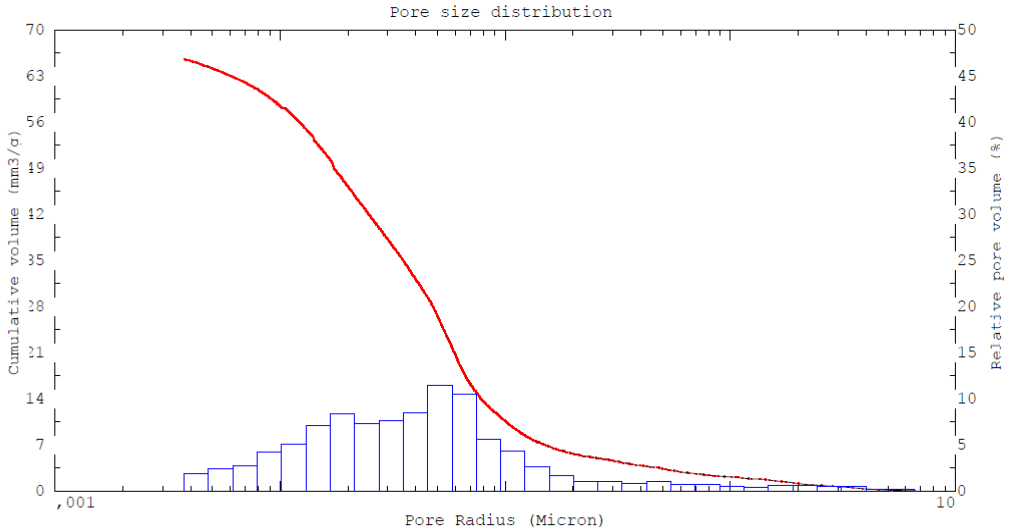
Ιστογράμματα MIP

Instrument type : Pascal 440
Sample name : PRP_1, Propylea
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_1.440



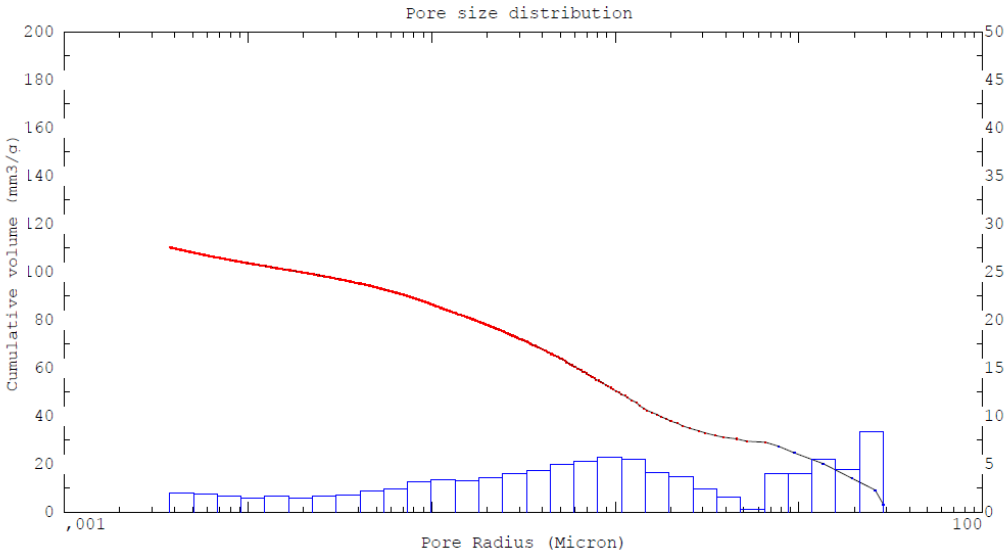
IV.5.1 Δείγμα PRP_1

Instrument type : Pascal 440
Sample name : PRP_2, Propylea
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_2.440



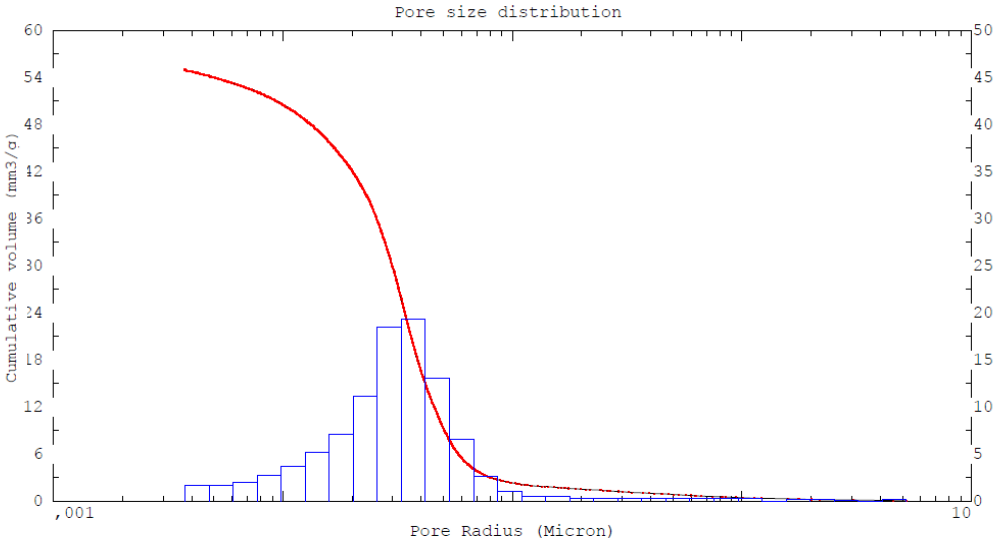
IV.5.2 Δείγμα PRP_2

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_3.440



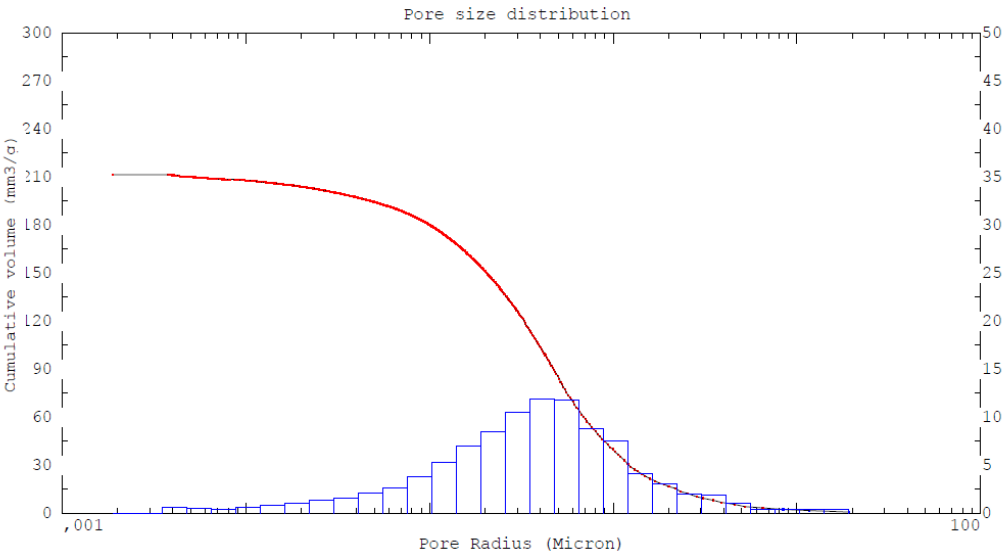
IV.5.3 Δείγμα PRP_3

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_4.440



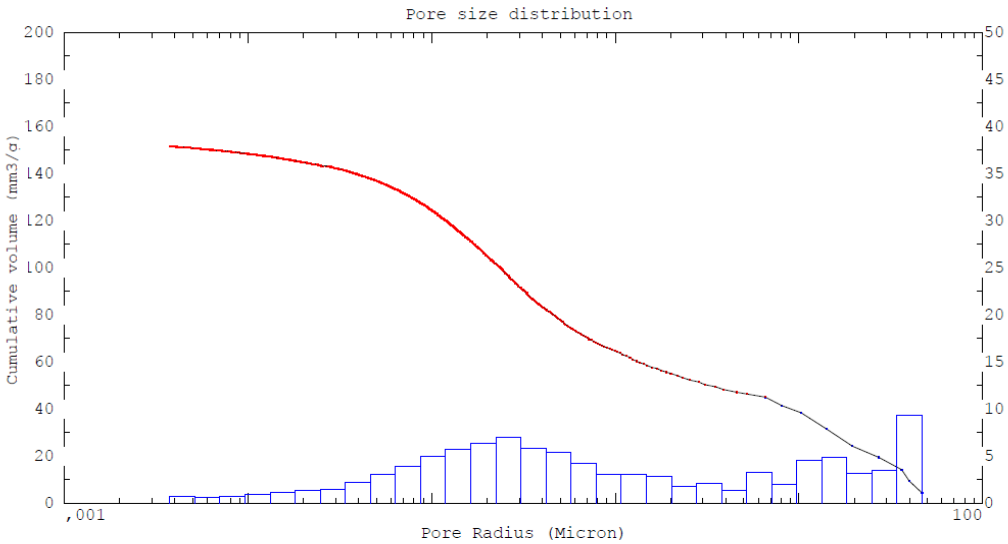
IV.5.4 Δείγμα PRP_4

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_5.440



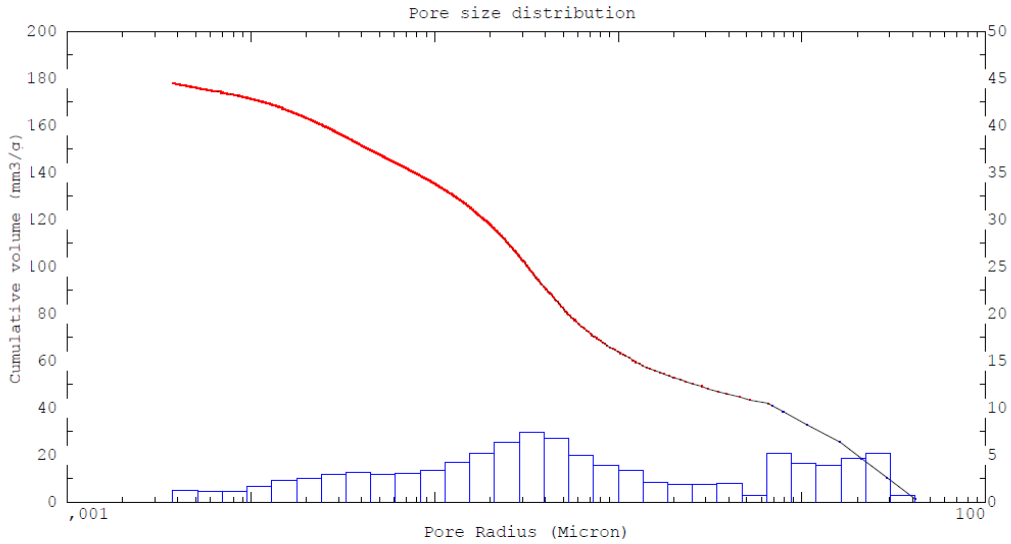
IV.5.5 Δείγμα PRP_5

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_6.440



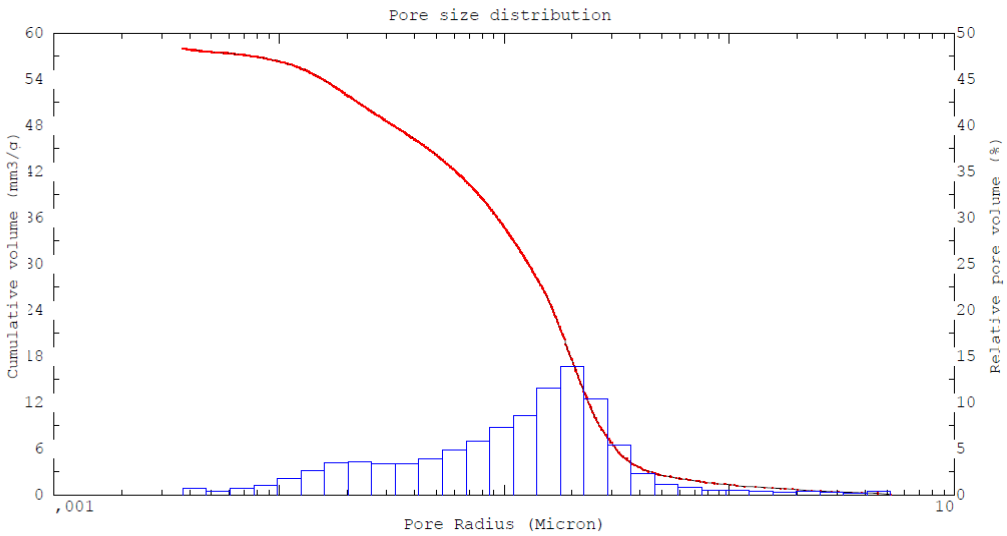
IV.5.6 Δείγμα PRP_6

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_7.440



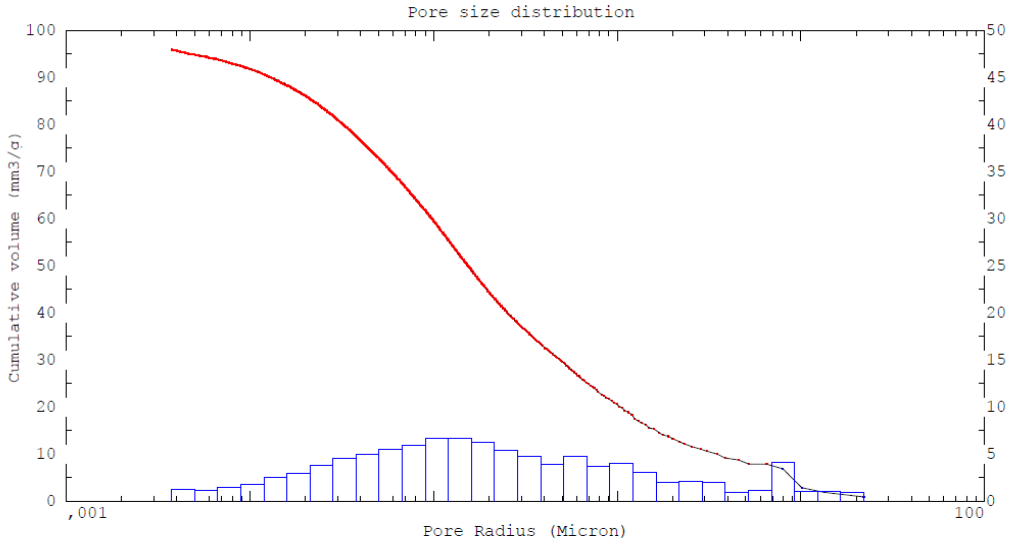
IV.5.7 Δείγμα PRP_7

Instrument type : Pascal 440
Sample name : PRP_8, Propylea
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_8.440



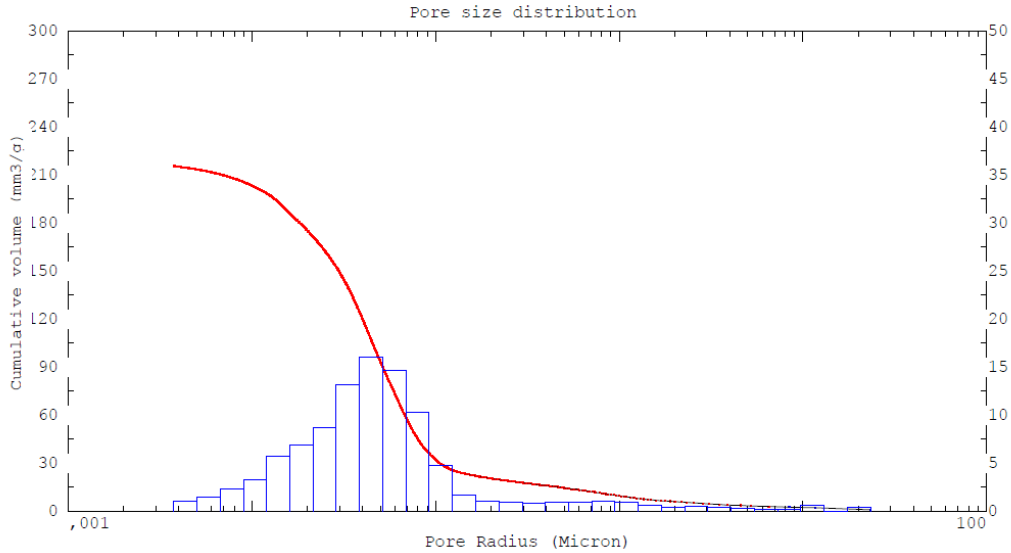
IV.5.8 Δείγμα PRP_8

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_9A.440



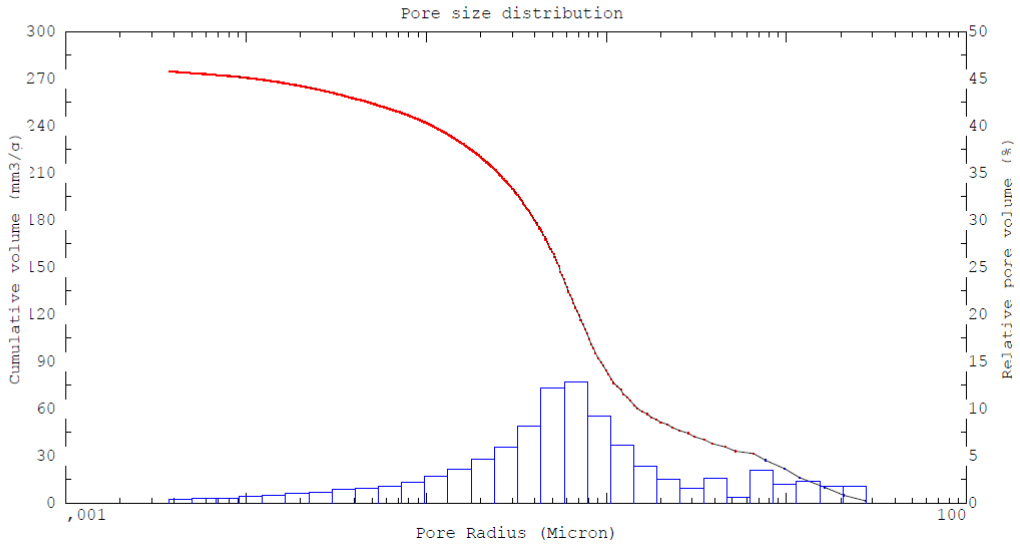
IV.5.9 Δείγμα PRP_9A

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar with ceramic fragments
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_10.440



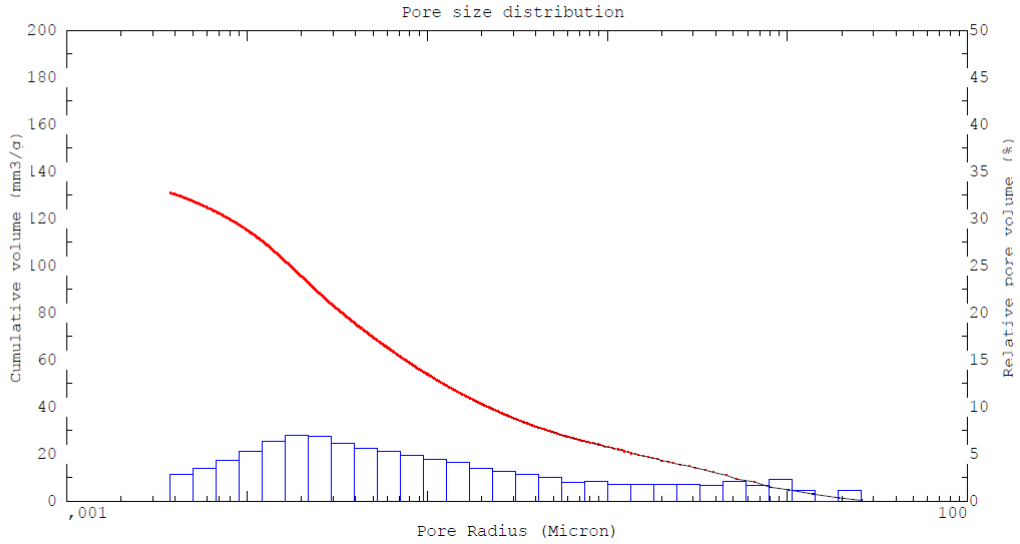
IV.5.10 Δείγμα PRP_10

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_11.440



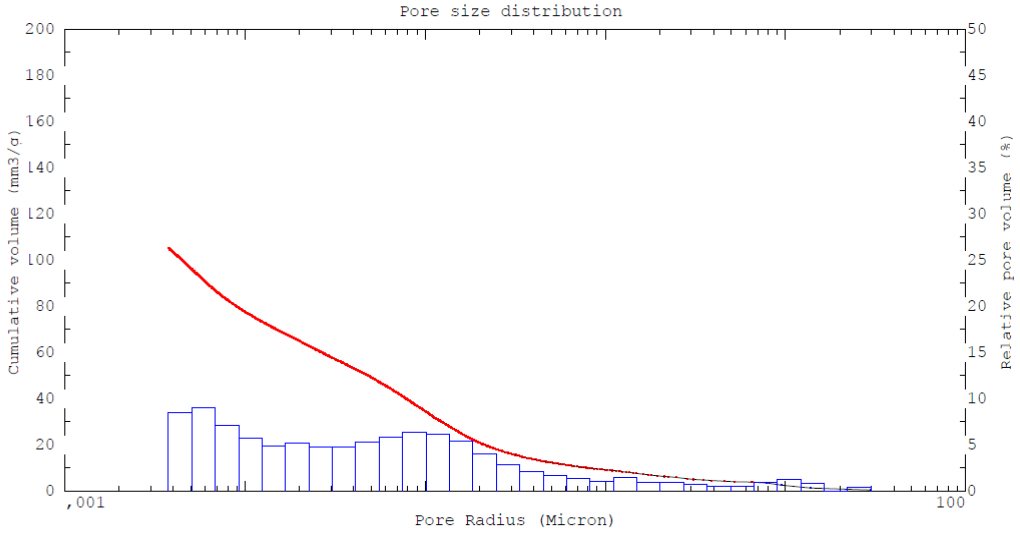
IV.5.11 Δείγμα PRP_11

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_12.440



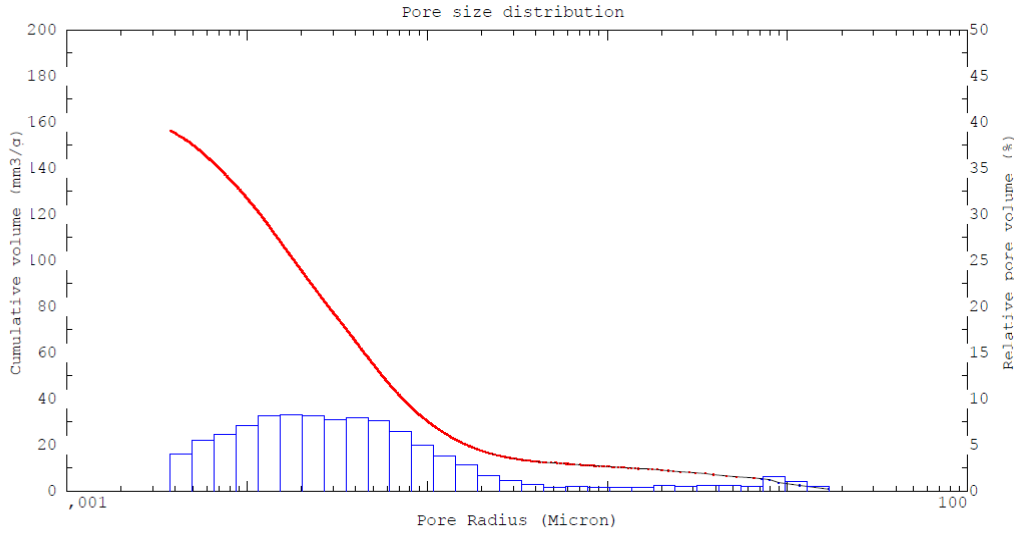
IV.5.12 Δείγμα PRP_12

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_14.440



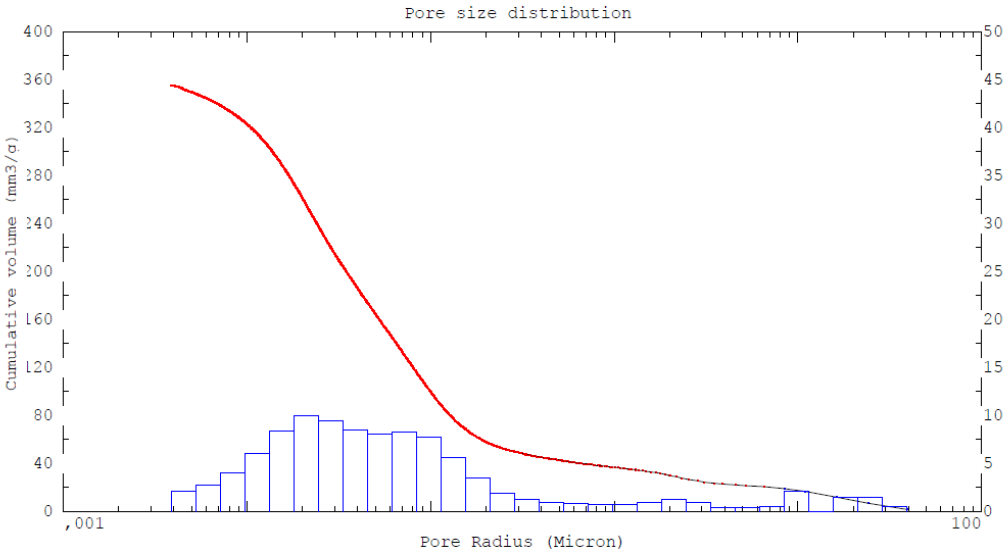
IV.5.13 Δείγμα PRP_14

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_15.440



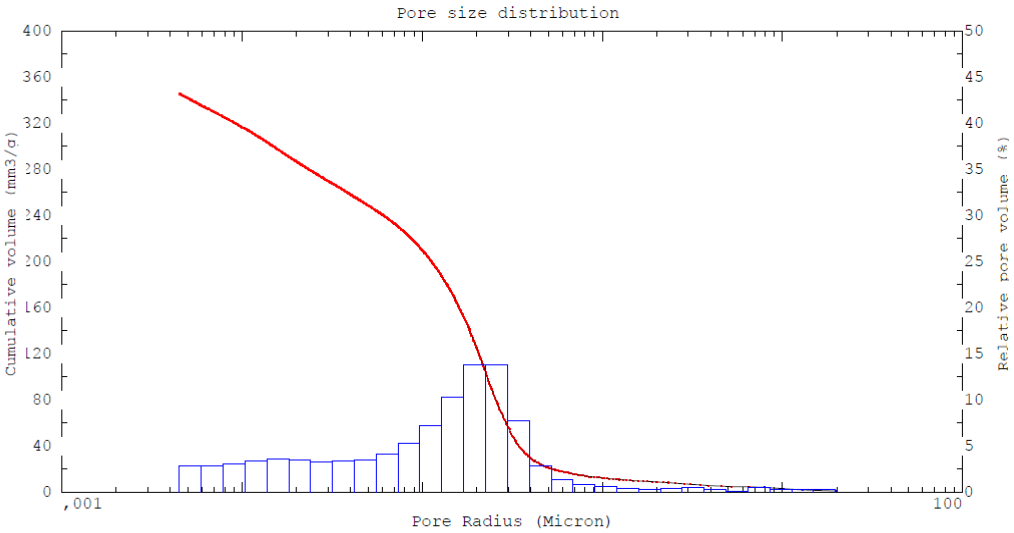
IV.5.14 Δείγμα PRP_15

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_16.440

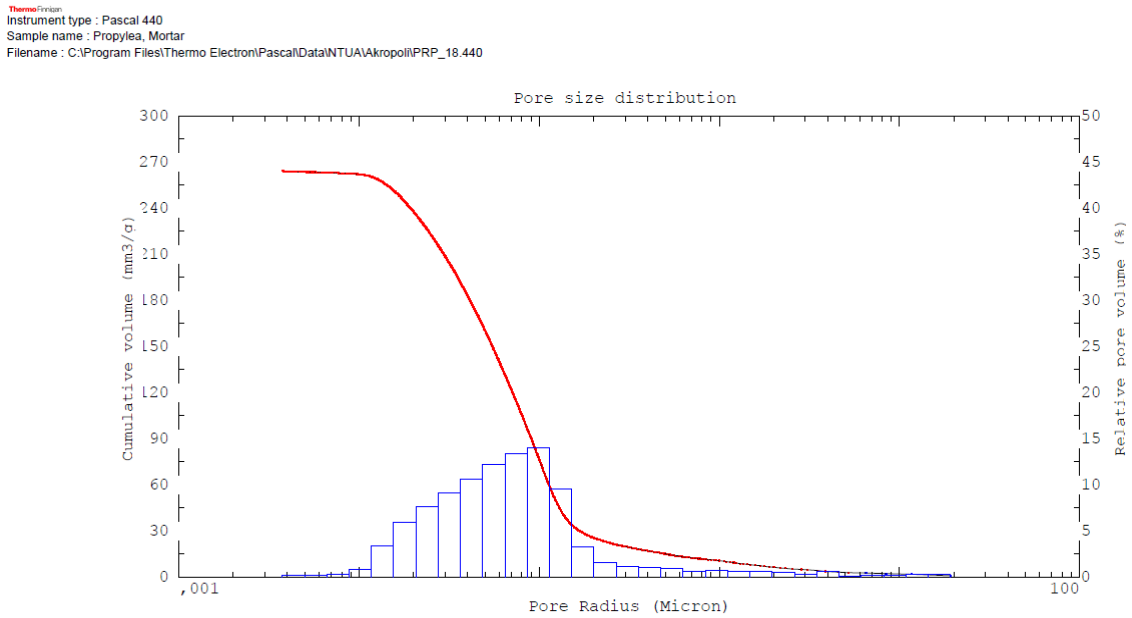


IV.5.15 Δείγμα PRP_16

Instrument type : Pascal 440
Sample name : Propylea, Mortar
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Akropoli\PRP_17.440



IV.5.16 Δείγμα PRP_17



IV.5.17 Δείγμα PRP_18

Τα δείγματα *PRP_1* και *PRP_2* παρουσιάζουν αντίστοιχες τιμές ολικού ειδικού όγκου, φαινόμενης πυκνότητας, ολικού ανοιχτού πορώδους, μέσης ακτίνας πόρων και ειδικής επιφάνειας. Από τις τιμές των παραμέτρων της μικροδομής, καθώς και τις κατανομές του όγκου των κενών με την ακτίνα των πόρων, θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως κονιάματα με βάση το τσιμέντο.

Για το *PRP_4* υπολογίζεται ολικό ανοιχτό πορώδες στο 11,51% και φαινόμενη πυκνότητα 2,09 g/cm^3, τιμές αντίστοιχες με τα προηγούμενα, με μικρότερη όμως τιμή ολικού ειδικού όγκου. Από τα παραπάνω, και από το διάγραμμα κατανομής όπου εύρος κατανομής όγκου κενών παρουσιάζει κορυφή στην ακτίνα πόρων 0,05 μm, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ομοίως ως κονίαμα με βάση το τσιμέντο.

Το δείγμα *PRP_8* παρουσιάζει αντίστοιχες τιμές παραμέτρων μικροδομής με τα προηγούμενα, με τιμή ολικού ειδικού όγκου ανάμεσα στις τιμές των *PRP_1, PRP_2* και του *PRP_4.* Ομοίως θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως κονίαμα με βάση το τσιμέντο.

Για το *PRP_3* υπολογίζεται ολικός ειδικός όγκος 110,26 mm^3/g, ολικό ανοιχτό πορώδες στο 21,42%, σχετικά χαμηλές τιμές και μεγάλη φαινόμενη πυκνότητα 1,94 g/cm^3. Από το διάγραμμα, παρατηρείται ότι η κατανομή είναι μετατοπισμένη σε

μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Τα χαρακτηριστικά μικροδομής εμπίπτουν στα κονιάματα υδρασβέστου με προσθήκη τσιμέντου.

Τα δείγματα *PRP_5*, *PRP_6* και *PRP_7* παρουσιάζουν υψηλές τιμές ολικού ειδικού όγκου, ολικού ανοιχτού πορώδους και μέσης ακτίνας πόρων, και μικρότερες τιμές φαινόμενης πυκνότητας. Από τα διαγράμματα κατανομής, το εύρος κατανομής όγκου κενών παρουσιάζει κορυφή σε ακτίνα πόρων σε τιμές κοντά στο 0,5μm. Τα κονιάματα αυτά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως ασβεστοκονιάματα.

Για το δείγμα *PRP_9A* υπολογίζεται τιμή ολικού ειδικού όγκου 95,98 mm^3/g, ενώ εμφανίζει σχετικά υψηλή τιμή φαινόμενης πυκνότητας και μικρές τιμές ολικού πορώδους και μέσης ακτίνας πόρων. Από το διάγραμμα, παρατηρείται ότι η κατανομή είναι μετατοπισμένη σε μικρές ακτίνες πόρων. Τα χαρακτηριστικά μικροδομής εμπίπτουν στα κονιάματα υδρασβέστου με προσθήκη τσιμέντου.

Το δείγμα *PRP_10* παρουσιάζει υψηλές τιμές ολικού ειδικού όγκου, 215,53 mm^3/g, ολικού πορώδους, 34,18%, και ειδικής επιφάνειας 14,71 m^2/g και χαμηλή τιμή μέσης ακτίνας πόρων, 0,04 και φαινόμενης πυκνότητας, 1,59 g/cm^3. Σύμφωνα με το διάγραμμα κατανομής παρουσιάζει εύρος κατανομής όγκου κενών με κορυφή στην ακτίνα πόρων 0,07 μm. Από τις τιμές των παραμέτρων της μικροδομής το κονίαμα αυτό θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως υδρασβέστου-θραυσμένου κεραμικού.

Το δείγμα *PRP_11* παρουσιάζει αντίστοιχες τιμές μικροδομής με τα δείγματα *PRP_5, PRP_6* και *PRP_7* με μεγαλύτερη τιμή ολικού ειδικού όγκου, 274,65mm^3/g. Ομοίως θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ασβεστοκονίαμα.

Το δείγμα *PRP_12* παρουσιάζει χαμηλές τιμές ολικού ειδικού όγκου και ολικού ανοιχτού πορώδους και μεγάλες τιμές φαινόμενης πυκνότητας σε σχέση με τα κονιάματα υδρασβέστου-θραυσμένου κεραμικού.

Για τα δείγματα *PRP_14*, *PRP_15* και *PRP_16*, με το *PRP_16* να είναι σε επαφή με την τοιχοποιία, εμφανίζεται από την εξωτερική προς την εσωτερική στρώση αύξηση του ειδικού ολικού όγκου και του ολικού ανοιχτού πορώδους και μείωση της φαινόμενης πυκνότητας. Ενδεχομένως τα χαρακτηριστικά της μικροδομής να εξυπηρετούσαν τη λειτουργία των διαφορετικών στρώσεων ως στεγανωτικό επίχρισμα. Από τα διαγράμματα, παρατηρείται ότι η κατανομή είναι μετατοπισμένη σε μικρότερες ακτίνες πόρων.

Για το *PRP_17* υπολογίζεται ολικός ειδικός όγκος 345,59 mm^3/g, ολικό ανοιχτό πορώδες στο 43,10%, με μεγάλη τιμή ειδικής επιφάνειας και μικρή τιμή φαινόμενης πυκνότητας. Σύμφωνα με το διάγραμμα κατανομής παρουσιάζει εύρος κατανομής όγκου κενών με κορυφή στην ακτίνα πόρων 0,4 μm. Τα χαρακτηριστικά μικροδομής εμπίπτουν στα κονιάματα υδρασβέστου-θραυσμένου κεραμικού.

Το *PRP_18* παρουσιάζει αντίστοιχες τιμές παραμέτρων μικροδομής με το *PRP_17* με μικρότερη τιμή ολικού ειδικού όγκου. Σύμφωνα με το διάγραμμα κατανομής παρουσιάζει εύρος κατανομής όγκου κενών με κορυφή στην ακτίνα πόρων 0,1 μm. Ομοίως θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως κονίαμα υδρασβέστου-θραυσμένου κεραμικού.

V. *ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ*

Με βάση τα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό των κονιαμάτων των Προπυλαίων της Ακρόπολης, που εξετάστηκαν εφαρμόζοντας συνδυασμό τεχνικών, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Τα δείγματα *PRP_1*, *PRP_2*, *PRP_4* και *PRP_8* της Νότιας Πτέρυγας εμφανίζονται ως συνεκτικά κονιάματα, με κονία υπόλευκου χρωματισμού και θραυστά αδρανή. Τα δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια μορφολογικά, χημικά, και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά. Επίσης, παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά μικροδομής. Όλα τα παραπάνω δείγματα χαρακτηρίζονται ως κονιάματα με βάση το λευκό τσιμέντο, με αδρανή κυρίως ασβεστολιθικής προέλευσης. Τα κονιάματα αυτά πιθανότατα εφαρμόστηκαν κατά τις επεμβάσεις Ορλάνδου-Στίκα σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα.

Τα δείγματα *PRP_3* και *PRP_9A* της Νότιας Πτέρυγας παρουσιάζουν παρόμοια μορφολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά. Προσδιορίστηκε χαμηλή τιμή ολικού ειδικού όγκου και ολικού πορώδους και σχετικά μεγάλη φαινόμενη πυκνότητα και στα δύο. Πρόκειται για κονιάματα υδρασβέστου με προσθήκη τσιμέντου με χρήση ασβεστολιθικών και αργιλοπυριτικών αδρανών. Τα κονιάματα αυτά πιθανότατα εφαρμόστηκαν σε επεμβάσεις στο πρώτο μισό του περασμένου αιώνα.

Τα δείγματα *PRP_5*, *PRP_6* και *PRP_7* της Νότιας Πτέρυγας έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά, όπως την ίδια χρωματική απόχρωση, καθώς και τις ίδιες ορυκτολογικές φάσεις. Τα κονιάματα είναι ασβεστιτικά με αδρανή ασβεστολιθικής και αργιλοπυριτικής φύσης, ενώ πιθανολογείται ότι εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια της μεσαιωνικής περιόδου (περίοδος Φραγκοκρατίας).

Το δείγμα *PRP_10* από την περιοχή της δεξαμενής στην ΝΑ παραστάδα, πρόκειται για επίχρισμα με καλή συνοχή. Με βάση τα χαρακτηριστικά του εμπίπτει στην κατηγορία κονιαμάτων υδρασβέστου-θραυσμένου κεραμικού, με αδρανή κυρίως αργιλοπυριτικής φύσης, με πολύ μικρό ποσοστό ασβεστολιθικών προσμίξεων.

Πιθανότατα πρόκειται για το υπόστρωμα του επιχρίσματος της δεξαμενής η οποία κατασκευάστηκε πριν την Φράγκικη περίοδο.

Το *PRP_11* της Νότιας Πτέρυγας παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τα *PRP_5, PRP_6, PRP_7*, όσον αφορά στα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά και στα χαρακτηριστικά μικροδομής τους. Χαρακτηρίζεται ως ασβεστοκονίαμα με αδρανή ασβεστολιθικής και αργιλοπυριτικής φύσης, και φαίνεται να προσομοιάζει τα ασβεστοκονιάματα της Οθωμανικής περιόδου.

Το δείγμα *PRP_12* από την Ιουστινιάνεια δεξαμενή χαρακτηρίζεται ως κονίαμα υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης, με αδρανή κυρίως αργυλοπυριτικής φύσης, καθώς και μικρό ποσοστό ασβεστολιθικών προσμίξεων. Το κονίαμα αυτό παρουσιάζει ακόμη και σήμερα πολύ καλή υδραυλικότητα και πιθανολογείται ότι εφαρμόστηκε κατά τη διάρκεια ανέγερσης της Ιουστινιάνειας δεξαμενής.

Τα δείγματα *PRP_13, PRP_14, PRP_15, PRP_16* από την Ιουστινιάνεια δεξαμενή χαρακτηρίζονται ως κονιάματα υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης. Τα αδρανή τους χαρακτηρίζονται κυρίως ως αργιλοπυριτικά, με μικρό ποσοστό ασβεστολιθικών προσμίξεων. Τα χαρακτηριστικά τους προσομοιάζουν κονιάματα για εφαρμογές στεγάνωσης της Βυζαντινής περιόδου. Πολύ πιθανό οι διάφορες αυτές στρώσεις επιχρισμάτων να αποτελούν μέρη του αυθεντικού επιχρίσματος της Ιουστινιάνειας δεξαμενής.

Τα δείγματα *PRP_17* και *PRP_18*, από την είσοδο της Ιουστινιάνειας δεξαμενής, χαρακτηρίζονται επίσης ως κονιάματα υδρασβέστου-τεχνητής ποζολάνης, με χαμηλότερο δείκτη υδραυλικότητας. Τα αδρανή είναι κυρίως αργιλοπυριτικής φύσης με μικρό ποσοστό ασβεστολιθικών προσμίξεων. Τα δείγματα αυτά εφαρμόστηκαν πιθανότατα μεταγενέστερα από την κατασκευή της Ιουστινιάνειας δεξαμενής, σε διάφορες επεμβάσεις αποκατάστασης. Στην τοιχοποιία αυτή είναι εμφανείς, κυρίως στην εξωτερική πλευρά (*PRP_18*), αλλεπάλληλες επεμβάσεις επιχρισμάτων αποκατάστασης, οι οποίες δεν είναι εύκολο να διακριθούν μεταξύ τους. Τα *PRP_17* και *PRP_18* αποτελούν επιχρίσματα με διαφορετικά χαρακτηριστικά μεταξύ τους.

Συμπερασματικά, για τα δείγματα κονιαμάτων που ελήφθησαν από τις διάφορες θέσεις στα Προπύλαια, βρέθηκε ότι εφαρμόστηκαν σε διαφορετικές κατασκευαστικές χρονολογικές περιόδους, με τη χρήση διαφορετικής τεχνολογίας παρασκευής.

Προοπτικές

Για τη συνέχιση της εργασίας προτείνεται η λήψη των ψηφιακών εικόνων, δια μέσου οπτικής μικροσκοπίας, σε διαφορετικές μεγενθύνσεις των στιλπνών τομών και στη συνέχεια η μελέτη και η επεξεργασία τους δια μέσου σχηματικής ανάλυσης. Μέσω της μελέτης αυτής, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί αποτίμηση διαφόρων χαρακτηριστικών των κονιαμάτων, όπως ο λόγος κονίας/αδρανών και να εξαχθούν συμπεράσματα για την μορφολογία και την γεωμετρία των αδρανών όπως και αποτελέσματα για την κατανομή τους.

Επίσης, θα μπορούσε να μελετηθεί η στρωματογραφία, κυρίως για τα επιχρίσματα, για τον διαχωρισμό και την μελέτη των διαφορετικών επάλληλων στρώσεων των υλικών αυτών.

VI. *ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ*

[1] Α. Ορλάνδος, "*Τα υλικά δομής των Αρχαίων Ελλήνων και οι τρόποι εφαρμογής αυτών κατά τους συγγραφείς, τας επιγραφάς και τα μνημεία"*, Αρχαιολογική Εταιρεία, Αθήνα, 1955-1958.

[2] Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, [Ηλεκτρονικό], www.tee.gr.

[3] A. Moropoulou, A. Bakolas, S. Anagnostopoulou, "Composite materials in ancient structures", *Cement & Concrete Composites,* 27 (2005) 295-300.

[4] Α. Μπακόλας-Καραγιάννης, "Κριτήρια και Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Ιστορικών Κονιαμάτων", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2002.

[5] Ε. Αγγελακοπούλου, "Κριτήρια και Μέθοδοι Αποτίμησης Φυσικοχημικών και Μηχανικών Χαρακτηριστικών κατά την διερεύνηση Αριστοποίησης Συμβατών Κονιαμάτων και Σκυροδεμάτων Αποκατάστασης Ιστορικών Τοιχοποιιών, με έμφαση στις ποζολανικές πρώτες ύλες", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2006.

[6] Μ. Στεφανίδου, "Μελέτη Μικροδομής και Μηχανικών Χαρακτηριστικών Παραδοσιακών Κονιαμάτων", Διδακτορική Διατριβή Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, 2000.

[7] ΤΕΕ, "ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ" [Ηλεκτρονικό]. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_KONIAMATA/ko1.htm.

[8] Α. Κορωναίος και Γ. Πουλάκος, "Τεχνικά Υλικά", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2006.

[9] V. Gottardi, "Tecnologia dei materiali e chimica applicata", Sesta Edizione, Patron Editore, Bologna, 1992.

[10] T. Turco, "Il gesso ", Seconda Edizione, Hoepli, Milano, 1990.

[11] ΤΕΕ, “ 3.2.2.2.1. Η Υδράσβεστος σε σκόνη” [Ηλεκτρονικό]. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_KONIAMATA/ko1.htm.

[12] J. Vicat, Recherches Experimental sur les Chaux Hydrauliques, les Betons et les Mortier Ordinaires, 1818.

[13] V. Furlan, “Crepis pour Batiments Anciens”, Lausanne, 1979.

[14] P. Brown, J. Clifton, “Mechanisms of Deterioration in Cement-Based Materials and Lime Mortars”*, Durability of Building Materials*, 5 (1998) 409-420.

[15] Omiros.eu, “ΚΟΝΙΕΣ - ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ- ΤΣΙΜΕΝΤΑ- ΑΣΒΕΣΤΗΣ” [Ηλεκτρονικό]. www.omiros.eu.

[16] H. Taylor, “Cement Chemistry”, Academic Press, New York, 1990.

[17] Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής, “Δομικά Υλικά”, 9ο Εξάμηνο Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.

[18] Vitruvius, “The Ten Books on Architecture”, M.H. Morgan Trans. Dover Publications, New York, 1964.

[19] C. He, B. Osbaeck, E. Makovicky, “Pozzolanic Reactions of six principal clay minerals: Activation, Reactivity Assesments and technological Effects”, *Cement and Concrete Research, 5 (* 1995) 1691-1702.

[20] L. Binda, G. Baronio, “Study of the Pozzolanicity of some bricks and clays, Studies on Mortars samplied fron Historic Buildings”, Milan, 1996.

[21] A. Moropoulou, P. Theoulakis, T. Chrysophakis, “Correlation between stone weathering and environmental factors in marine atmosphere” *Atmospheric Environment,* 29 (1995) 895-903.

[22] E. Winkler, “Stone in Architecture”, Springer, 1997.

[23] W. Scherer, “Stress from crystallization of salt” *Cement and Concrete Research,* 34 (2004) 1613-1624.

[24] Α. Μοροπούλου, “Χαρακτηρισμός, Έλεγχος Ποιότητας, Διάγνωση Φθοράς και Συντήρηση Δομικών Υλικών/ Μεθοδολογία Ενόργανων και Μη Καταστρεπτικών

Τεχνικών/ Επιστήμη και Τεχνική Υλικών 7ου Εξαμήμου Χ.Μ Ε.Μ.Π.”, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.

[25] Π. Μούνδουλας, Ε. Αγγελακοπούλου, *Κονιάματα Αποκατάστασης Ιστορικών Τοιχοποιών* Ιούνιος 2004. [Ηλεκτρονικό]. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/SCIENTIFIC_WORK/EKDILOSEIS_P/EPISTHMONIKES_EVENTS/PARADOSIAKA%20KONIAMATA/114/TEEE%20Total%20Presentation.pdf.

[26] Ν. Μπαλάνος, “Λεύκωμα της εκατονταετηρίδος της εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας” (1937) 784-795.

[27] Bundgaard, “Parthenon”, pp. 41-47.

[28] Omiros.eu [Ηλεκτρονικό]. http://odysseus.culture.gr/h/2/gh251.jsp?obj_id=974.

[29] Dinsmoor, “Architecture”, pp. 164.

[30] Gruben, “Tempel”, pp. 163-178.

[31] Ι. Τραυλός, “Πολεοδομική εξέλιξις των Αθηνών”, pp. 92,104.

[32] Α. Γρηγορόβιος, “Middle Ages”, p. 232.

[33] Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, [Ηλεκτρονικό]. http://www.eie.gr/archaeologia/gr/02_DELTIA/Propylaia.aspx.

[34] Τ. Τανούλας, “ΠΡΟΠΥΛΑΙΑ: Προβλήματα Συντήρησης των Προπυλαίων”, Αθήνα, 1989.

[35] Τ. Τανούλας, Μ. Ιωαννίδου, Α. Μωραΐτου, “Μελέτη Αποκαταστάσεως των Προπυλαίων Τόμος Ι”, Επιτροπή Συντηρήσεως Μουσείων Ακροπόλεως, Αθήνα, 1994.

[36] Τ. Τανούλας, “Τα Προπύλαια της Αθηναϊκής Ακρόπολης κατά τον Μεσαίωνα”, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1990.

[37] *Αρχαιολογία της πόλης των Αθηνών-Προπύλαια Αθηνών,* [Ηλεκτρονικό]. http://www.eie.gr/archaeologia/gr/02_DELTIA/Propylaia.aspx.

[38] Ι. Βενιέρη, *Υπουργείο Πολιτισμού και Αθλητισμού- Προπύλαια*, [Ηλεκτρονικό].

http://odysseus.culture.gr/h/2/gh251.jsp?obj_id=974.

[39] *Υπηρεσία Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης*, [Ηλεκτρονικό]. http://www.ysma.gr/

[40] Μ. Ιωαννίδου, "Η Αποκατάσταση των Προπυλαίων της Αθηναϊκής Ακρόπολης", ΕΡΓΟΝ IV, Εκδόσεις Αρχιτεκτονικών Βιβλίων.

[41] Τ. Τανούλας, "Το τρέχον πρόγραμμα αποκαταστάσεως των Προπυλαίων", *5η Διεθνής Συνάντηση για την Αποκατάσταση των Μνημείων της Ακρόπολης*, Αθήνα, 4-6 Οκτωβρίου 2002.

[42] Μ. Ιωαννίδου, Ε. Λεβιδάκη, "The Restoration of the Monuments of the Athenian Acropolis", Υπηρεσία Συντηρήσης Μνημείων Ακρόπολης, Αθήνα, 2011.

[43] Δ. Παντελής, *Ταυτοποίηση Μεταλλικών Κραμάτων*, "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών Ι & Εργαστήριο (Μεταλλικά Υλικά)",Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2014.

[44] Α. Παππά, "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2004.

[45] Μ. Όξενκιουν- Πετροπούλου, "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Φασματομετρικές Μέθοδοι", Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2006.

[46] Α. Μοροπούλου, Ε. Αγγελακοπούλου, *Εφαρμογές της Θερμικής Ανάλυσης*, "Ιστορικά Υλικά για την Προστασία της Πολιτιστικής Κληρονομιάς", *1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Θερμικής Ανάλυσης,* Θεσσαλονίκη, 2002.

[47] "Υπηρεσία Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης" [Ηλεκτρονικό]. http://www.ysma.gr/%CF%80%CF%81%CE%BF%CF%80%CF%8D%CE%BB%CE%B1%CE%B9%CE%B1-%CE%BF%CE%BB%CE%BF%CE%BA%CE%BB%CE%B7%CF%81%CF%89%CE%BC%CE%B5%CE%BD%CE%B5%CF%82-%CE%B5%CF%80%CE%B5%CE%BC%CE%B2%CE%AC%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82.

[48] P. Maravelaki-Kalaitzakia, A. Bakolas, A. Moropoulou, "Physico-chemical study of Cretan ancient mortars", *Cement and Concrete Research,* 3 (2003) 651-661.

[49] C. Genestar, C. Pons και A. Mas, “Analytical characterisation of ancient mortars from the archaeological Roman city of Pollentia (Balearic Islands, Spain)” *Analytica Chimica Acta,* 557 (2006) 373-379.

[50] A. Moropoulou, K. Polikreti, A. Bakolas, P. Michailidis, “Correlation of physicochemical and mechanical properties of historical mortars and classification by multivariate statistics”, *Cement and Concrete Research,* 33 (2003) 891-898.

[51] A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendria, “Characterization of structural byzantine mortars”, *Thermochimica Acta,* 321, (1998) 151-160.

[52] G. Biscotin, A. Bakolas, A. Moropoulou, E. Zendri, “Microstructural characterization of the historical mortars of Venice”, *3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, ed. V. Fassina, H. Ott & F. Zezza, Publ. Soprintendenza ain Beni Artistici e Storici di Venezia, 1994, pp. 405-410.

[53] A. Moropoulou, K. Labropoulos, E. Delegou, M. Karoglou, A. Bakolas, “Non-destructive techniques as a tool for the protection of built cultural heritage”, *Construction and Building Materials,* 48 (2013) 1222-1239.

[54] L. Bertolini, M. Carsana, M. Gastaldi, F. Lollini, E. Redaelli, “Binder characterisation of mortars used at different ages in the San Lorenzo church in Milan”, *Materials Characterization,* 80 (2013) 9-20.

[55] J.-W. Ahn, K.-S. You, G.-C. Han, N.-I. Um, H.-C. Cho, “Advanced Process for Recovery of High Quality Recycled Aggregate from Waste Concrete”, *Geosystem Engineering,* 9 (2006) 45-48.

[56] A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou, “Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars bythermal and X-ray diffraction techniques”, *Thermochimica Acta,* 269/270 (1995) 779-795.

[57] A. Bakolas, G. Biscontin, V. Contardi, E. Franceschi, A. Moropoulou, D. Palazzi, E. Zendri, “Thermoanalytical research on traditional mortars in Venice”, *Thermochimica Acta,* 269/270, (1995) 817-828.

[58] C. Corti, L. Rampazzi, R. Bugini, A. Sansonetti, M. Biraghi, L. Castelletti, I. Nobile, C. Orsenigo, "Thermal analysis and archaeological chronology: The ancient mortars of the site of Baradello (Como, Italy)", *Thermochimica Acta,* 572, (2013) 71-84.

[59] M. Riccardi, P. Duminuco, C. Tomasi, P. Ferloni, "Thermal, microscopic and X-ray diffraction studies on some ancient mortars" ,*Thermochimica Acta,* 321, (1998) 207-214.

[60] I. Zamba, M. Stamatakis, F. Cooper, P. Themelis, C. Zambas, "Characterization of mortars used for the construction of Saithidai Heroon Podium (1st century AD) in ancient Messene, Peloponnesus, Greece", *Materials Characterization,* 58 (2007) 1229-1239.

[61] "Μουσείο Ακρόπολης" [Ηλεκτρονικό]. http://www.theacropolismuseum.gr/el/content/ta-propylaia.

[62] F. Sandrolini, E. Franzoni, "Characterization procedure of ancient mortars restoration: The plasters of the *Cavallerizza* courtyard in Ducal Palace in Mantua (Italy), *Materials Characterization*, 61 (2010) 97-104.

[63] J. Elsen, A. Brutsaert, M. Deckers, R. Brulet, "Microscopical study of ancient mortars from Tournai (Belgium)", *Materials Characterization*, 53 (2004) 289-294.

[64] P. Degryse, J. Elsen, M. Waelkens, "Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation", *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 1457-1463.

[65] S. Q. Fang, H. Zhang, Bing Jian Zhang, Ye Zheng, "The identification of organic additives in traditional lime mortar", *Journal of Cultural Heritage*, 15 (2014) 144-150.

[66] J. Sanjurjo-Sánchez, M.J. Trindade, R. Blanco-Rotea, R. Benavides Garcia, D. Fernández Mosquera, C. Burbidge, M.I. Prudêncio, M.I. Dias, "Chemical and mineralogical characterization of historic mortars from the Santa Eulalia de Bóveda temple, NW Spain", *Journal of Archaeological Science*, 37 (2010) 2346-2351.

[67] M. Lezzerini, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, M. Tamponia, "Characterization of historical mortars from the bell tower of St. Nicholas church (Pisa, Italy)" *Construction and Building Materials*", 69 (2014) 203-212.

[68] G. Bianchini, E. Marrocchino, C. Vaccaro, "Chemical and mineralogical characterisation of historic mortars in Ferrara (northeast Italy)", *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1471-1475.

[69] Μ. Λυκιαρδοπούλου-Πέτρου, *"Η συμβολή των μεθόδων ανάλυσης και εξέτασης στην εξέλιξη της συντήρησης"*, [Ηλεκτρονικό] http://www.typologos.com/%CE%B7-%CF%83%CF%85%CE%BC%CE%B2%CE%BF%CE%BB%CE%AE-%CF%84%CF%89%CE%BD-%CE%BC%CE%B5%CE%B8%CF%8C%CE%B4%CF%89%CE%BD-%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7%CF%82-%CE%BA%CE%B1%CE%B9-%CE%B5%CE%BE%CE%AD/

[70] M. Drdácký, F. Fratini, D. Frankeová, Z. Slížková, " The Roman mortars used in the construction of the Ponte di Augusto (Narni, Italy) – A comprehensive assessment", *Construction and Building Materials*, 38 (2013) 1117-1128.

[71] P. Bruno, D. Calabrese, M. D. Pierro, A. Genga, C. Laganara, D.A.P. Manigrassi, A. Traini, P. Ubbriaco, "Chemical–physical and mineralogical investigation on ancient mortars from the archaeological site of Monte Sannace (Bari—Southern Italy), *Thermochimica Acta*, 418 (2004) 131-141.

[72] S. Kramar, V. Zalar, M. Urosevic, W. Körner, A. Mauko, B. Mirtič, J. Lux, A. Mladenović, "Mineralogical and microstructural studies of mortars from the bath complex of the Roman villa rustica near Mošnje (Slovenia)", *Materials Characterization,* 62 (2011) 1042-1057.

[73] J.I Alvarez, I Navarro, A Martín, P.J García Casado, "A study of the ancient mortars in the north tower of Pamplona's San Cernin church", *Cement and Concrete Research,* 30 (2000) 1413-1419.

[74] D. Miriello, A. Bloise, G.M. Crisci, C. Apollaro, A. La Marca, "Methodology and validation of a hot hydrochloric acid attack for the characterization of ancient mortars", *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 1061-1065.

[75] H. Binici, J. Arocena, S. Kapur, O. Aksogan, H. Kaplan, ”Investigation of the physico-chemical and microscopic properties of Ottoman mortars from Erzurum (Turkey)”, *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 1995-2002.

[76] G.M. Ingo, I. Fragalà, G. Bultrini, T. de Caro, C. Riccucci, G. Chiozzini, “Thermal and microchemical investigation of Phoenician–Punic mortars used for lining cisterns at Tharros (western Sardinia, Italy)”, *Thermochimica Acta,* 418 (2004) 53-60.

[77] P.J.P. Gleize, E.V. Motta, D.A. Silva, H.R. Roman, “Characterization of historical mortars from Santa Catarina (Brazil)”, *Cement and Concrete Composites*, 31 (2009) 342-346.

[78] P. Adriano, A. Santos Silva, R. Veiga, J. Mirão, A.E. Candeias, “Microscopic characterisation of old mortars from the Santa Maria Church in Évora”, *Materials Characterization,* 60 (2009) 610-620.

[79] S. Vecchio, A. La Gmestra, A. Frezza, C. Ferragina, “The use of thermoanalytical techniques in the characterization of ancient mortars”, *Thermochimica Acta*, 227 (1993) 215-223.

[80] J.I Alvarez, I Navarro, P.J García Casado, “Thermal, mineralogical and chemical studies of the mortars used in the cathedral of Pamplona (Spain)”, *Thermochimica Acta*, 365 (2000) 177-187.

[81] A. Moropoulou, A. Bakolas, E. Aggelakopoulou, “Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis”, *Thermochimica Acta*, 420 (2004) 135-140.

[82] P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Bakolas, I. Karatasios, V. Kilikoglou, “Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete”, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1577-1586.

[83] A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendria, “Characterization of the lumps in the mortars of historic masonry”, *Thermochimica Acta*, 269-270 (1995) 809-816.

[84] C. Oɨuz, F. Türker, N.U. Koçkal, “Properties of Roman, Byzantine and Seljuk period mortar in Andriake Harbour”, *Teknik Dergi/Technical Journal of Turkish Chamber of Civil Engineers*, 26 (2015) 6993-7013.

[85] M. Stefanidou, I. Papayianni, V. Pachta, “Analysis and characterization of Roman and Byzantine fired bricks from Greece”, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, (2014) 10.

[86] A. Moropoulou, Th. Tsiourva, K. Bisbikou, G. Biscontin, A. Bakolas, E. Zendri, “Hot lime technology imparting high strength to historic mortars”, *Construction and Building Materials*, 10 (1996) 151-156.

[87] A. Moropoulou, G. Biscontin, A. Bakolas, K. Bisbikou, “Technology and behavior of rubble masonry mortars”, *Construction and Building Materials*, 11 (1997) 119-129.

[88] A. Moropoulou, K.C. Labropoulos, E.T. Delegou, M. Karoglou, A. Bakolas, “Non-destructive techniques as a tool for the protection of built cultural heritage”, *Construction and Building Materials*, 48 (2013) 1222-1239.

[89] L. Fontaine, R. Hayen, S. Godts, H. De Clercq, “Historic mortars from the coudenberg archaeological site: Characterization and source of raw materials”, *Conservation and Management of Archaeological Sites*, 16 (2014) 71-84.

[90] S. Gulzar, M.N. Chaudhry, J.P. Burg, S.A. Saeed, “Characterization of mortars from the Nur Jahan Tomb Lahore, Pakistan”, International Journal of Conservation Science, 5 (2014) 151-160.

[91] S. Q. Fang, H. Zhang, B.J. Zhang, Y. Zheng, “The identification of organic additives in traditional lime mortar”, *Journal of Cultural Heritage*, 15 (2014) 144-150.

[92] F. Pintér, I. Vidovszky, J. Weber, K. Bayer, “Mineralogical and microstructural characteristics of historic Roman cement renders from Budapest, Hungary”, *Journal of Cultural Heritage*, 15 (2014) 219-226.

[93] J. Válek, J.J. Hughes, C.J.W.P. Groot, “Historic mortars: Characterisation, assessment and repair. A state-of-the-art summary”, *RILEM Bookseries*, 7 (2013) 1-12.

[94] J. Weber, K. Bayer, F. Pintér, “Nineteenth century "novel" building materials: Examples of various historic mortars under the microscope”, *RILEM Bookseries*, 7 (2013) 89-103.

[95] J. Elsen, K. Van Balen, G. Mertens, “Hydraulicity in historic lime mortars: A review”, *RILEM Bookseries*, 7 (2013) 125-139.

[96] D. Frankeová, Z. Slížková, M. Drdácký, “Characteristics of mortars from ancient bridges”, *RILEM Bookseries,* 7 (2013) 165-174.

[97] B.L. Marcus, “Characterization of historic mortars and earthen building materials in Abu Dhabi Emirate, ARE”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol.7, 2012, n.012004

[98] J. Meinhardt, M. Zötzl, “Analyses in monument preservation - Characterisation of historical mortar and concrete by microscopy”, *34th International Conference on Cement Microscopy*, 2012, pp.222-226.

[99] E.U. Sağin, H. Böke, N. Aras, S. Yalçin, “Determination of $CaCO_3$ and SiO_2 content in the binders of historic lime mortars”, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 45 (2012) 841-849.

[100] W. Bartz, J. Rogó, R. Rogal, A. Cupa, P. Szroeder, “Characterization of historical lime plasters by combined non-destructive and destructive tests: The case of the sgraffito in Bonów (SW Poland)”, *Construction and Building Materials*, 30 (2012) 439-446.

[101] A.S. Silva, T. Cruz, M.J. Paiva, (...), N. Schiavon, J.A.P. Mirão, “Mineralogical and chemical characterization of historical mortars from military fortifications in Lisbon harbour (Portugal)”, *Environmental Earth Sciences*, 63 (2011) 1641-1650.

[102] S. Maria, “Methods for porosity measurement in lime-based mortars”, *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 2572-2578.

[103] A.S. Silva, P. Adriano, A. Magalhãe, J. Pires, A. Carvalho, A.J. Cruz, J. Mirão, A. Candeias, “Characterization of historical mortars from Alentejo's religious

buildings", *Source of the Document International Journal of Architectural Heritage*, 4 (2010) 138-154.

[104] A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou, "Investigation of the technology of historic mortars", *Journal of Cultural Heritage*, 1 (2000) 45-48.

[105] P. Guerra, D. Sanz-Arauz, C. Heras Martínez, "Historic mortar Micro-stratigraphy. First step in restoration progress", *1st International Congress on research in Construction and Architectural Technologies*, Madrid, 2014.