

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΝΗΜΕΙΩΝ»
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ Β'
«ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ»

**Χαρακτηρισμός των ιστορικών κονιαμάτων
στο Ρωμαϊκό Βαλανείο της Ραφήνας.**

Προτάσεις για τις επεμβάσεις αποκατάστασης

Λαμπρινή Λάμπρου
Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων & Έργων Τέχνης
Επιβλέπων:
Επικ. Καθ Α. Μπακόλας

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2016

Επιτροπή Επίβλεψης και Υποστήριξης

A. Μπακόλας, Επίκουρος Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

M. Καρόγλου, Δρ. ΕΔΙΠ Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

M. Αποστολοπούλου, MSc, ΥΔ Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

E. Ξυνοπούλου, MSc, ΥΔ Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Επιτροπή Εξέτασης

Καθηγήτρια A. Μοροπούλου, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Καθηγήτρια M. Μπεάζη, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Καθηγητής Σ. Τσιβιλής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Καθηγητής Στ. Τσίμας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Επίκουρος Καθηγητής A. Μπακόλας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της ολοκλήρωσης της συμμετοχής μου στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του ΕΜΠ: «Προστασία Μνημείων», Κατεύθυνση Β' «Υλικά και Επεμβάσεις Συντήρησης».

Η επιλογή του θέματος προέκυψε από την ανάγκη μετουσίωσης της διδαχθείσας ύλης σχετικά με την παθολογία και την αποκατάσταση των ιστορικών μνημείων, την τεχνολογία και τον χαρακτηρισμό των υλικών δόμησης. Η μελέτη του Ρωμαϊκού Βαλανείου της Ραφήνας διεξήχθη σε συνεργασία με την Εφορεία Αρχαιοτήτων Ανατολικής Αττικής (π. Β' ΕΠΚΑ). Φορέα χρηματοδότησης αποτέλεσε το Ίδρυμα Ψύχα.

Το πειραματικό μέρος διεξήχθη στο εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Η εξέταση και φωτογράφιση στο στερεοσκοπικό μικροσκόπιο έγινε στη σχολή των Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών. Για την ανάθεση και ολοκλήρωση αυτής της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω προσωπικά:

Τον επιβλέποντα Επίκουρο καθηγητή Δρ. Α. Μπακόλα για τη δειγματοληψία, τη διεξαγωγή των αναλυτικών τεχνικών, τις παρατηρήσεις, την επιστημονική καθοδήγηση και την τελική διαμόρφωση του κειμένου.

Την Επιτροπή Επίβλεψης και Υποστήριξης και κυρίως την Δρ. Μ. Καρόγλου για τις επιστημονικές υποδείξεις σχετικά με τις αναλύσεις και τη δομή της εργασίας.

Την Δρ. Ε. Ανδρίκου, αρχαιολόγο, Διευθύντρια της Β' ΕΠΚΑ για την άδεια μελέτης του μνημείου, τη βοήθεια και την κατανόησή της σε όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Τους Δρ. Ε. Νικολόπουλο, Π. Φωτιάδη, αρχαιολόγους του ΥΠΠΟΑ και Δρ. Στ. Κατάκη, αρχαιολόγο, Λέκτορα του ΕΚΠΑ, υπεύθυνους της ανασκαφής του Βαλανείου της Ραφήνας, για τη διάθεση των ερευνητικών τους πορισμάτων και της χρηματοδότησης καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση και εμπιστοσύνη τους.

Την Δρ. Γ. Μωραΐτου, συντηρήτρια αρχαιοτήτων και έργων τέχνης ΠΕ, για την ανάθεση των επεμβάσεων συντήρησης και την εμπιστοσύνη της.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός των κονιαμάτων δόμησης και των επιχρισμάτων του Ρωμαϊκού Βαλανείου της Ραφήνας, μέσω του οποίου θα προσδιορίζονται με ακρίβεια η σύσταση, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, οι αναλογίες και οι διαφορές τους. Στόχος είναι η πρόταση συμβατών κονιαμάτων, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν στις μελλοντικές επεμβάσεις συντήρησης και αποκατάστασης.

Η εργασία περιλαμβάνει θεωρητικά στοιχεία της τεχνολογίας παρασκευής, των φθωρών και του χαρακτηρισμού των ιστορικών κονιαμάτων, καθώς και ζητήματα προσέγγισης της αποκατάστασης των ιστορικών μνημείων. Επίσης αναφέρονται πληροφορίες για τη αρχιτεκτονική, την ανασκαφική έρευνα και την κατάσταση διατήρησης του Βαλανείου.

Για το χαρακτηρισμό των υλικών γίνεται δειγματοληψία από 10 διαφορετικά σημεία του μνημείου, τα οποία αντιπροσωπεύουν διαφορετικές κατασκευές και οικοδομικές φάσεις. Η μελέτη των υλικών πραγματοποιείται με τη χρήση τεχνικών εξέτασης (οπτική μικροσκοπία, μικροσκοπία οπτικών ινών) και ανάλυσης (κοκκομετρική διαβάθμιση, περίθλαση ακτίνων Χ, διαφορική θερμική και θερμοβαρυμετρική ανάλυση, πορομετρία υδραργύρου). Επίσης γίνεται προσδιορισμός των ολικών διαλυτών αλάτων.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει πως τα υπό εξέταση υλικά βρίσκονται σε καλή κατάσταση διατήρησης. Ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: ασβεστιτικά επιχρίσματα και κονιάματα δόμησης (μη υδραυλικές κατασκευές) και επιχρίσματα και κονιάματα δόμησης ασβέστου-θρυμματισμένου κεραμικού (υδραυλικές κατασκευές). Τα αδρανή είναι, στο μεγαλύτερο μέρος τους, αργιλοπυριτικά και έχουν τοπική προέλευση (πιθανά από το Μέγα Ρέμα της Ραφήνας). Για τα κονιάματα αποκατάστασης των επιχρισμάτων προτείνεται η σύνθεση: φυσική υδραυλική άσβεστος και άμμος ποταμού σε αναλογία 25 : 75% κ.β. και στην περίπτωση των κονιαμάτων δόμησης, η σύνθεση: υδράσβεστος σε σκόνη, τεχνητή ποζολάνη και άμμος ποταμού σε αναλογία 12,5 : 7,5 : 80% κ.β.

ABSTRACT

Main target of this research is the characterization of the historic mortars and coatings from the Roman Balneum of Rafina, for the determination of their mineralogical components, physico-chemical characteristics, mixing ratios and differences. The aim is the proposal of compatible mortars, which will be used in future conservation and restoration interventions.

The research comprises a theoretical part for the technological characteristics, the decay and the characterization of historical mortars and also issues for the approach of historical monuments restoration. Informations about the architectural elements, the excavation and the conservation status of the Balneum, are also included.

For this purpose, sampling from 10 different parts, representing different rooms and construction phases of the monument, was performed. The investigation of the materials is performed with the use and combination of different techniques: optical microscopy, fiber optics microscopy, grain size distribution analysis, X-ray diffraction, thermal analysis, mercury porosimetry. The determination of the total soluble salts is also included.

The obtained results reveal that the materials are in good state of preservation. They are classified into two categories: calcareous coatings and mortars (non hydraulic structures) and coatings and mortars of lime-crushed ceramic (hydraulic structures). The aggregates have mostly aluminosilicate composition and derive from local origins (possibly from Great Rema of Rafina). The proposed composition for the restoration of coatings is: natural hydraulic lime and river sand in a mixing ratio 25 : 75% w/w. For the restoration of mortars, the proposed composition is: lime powder, artificial pozzolan and river sand in a mixing ratio of 12.5 : 7.5 : 80% w/w.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT.....	v
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	vii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xiii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	xv
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
1.ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ	3
1.1.Ιστορική αναδρομή.....	3
1.2.Γενικά.....	4
1.3.Γενικές έννοιες και ιδιότητες κονιαμάτων	7
1.4.Κατηγορίες και είδη κονιαμάτων.....	8
1.5.Συστατικά κονιαμάτων	9
1.5.1.Συνδετικές ύλες (κονίες).....	9
1.5.1.1.Πηλός.....	9
1.5.1.2.Γύψος.....	10
1.5.1.3.Άσβεστος (CaO).....	13
1.5.1.4.Υδραυλική άσβεστος.....	16
1.5.1.5.Τσιμέντο Portland.....	18
1.5.1.6.Τσιμέντο Sorel (ή κονία Meyer).....	21
1.5.2.Αδρανή Υλικά.....	22
1.5.3.Ποζολανικά πρόσμικτα.....	26
1.5.4. Οργανικά πρόσθετα	30
1.5.5.Το νερό στα κονιάματα.....	31
1.6.Φθορά των κονιαμάτων	32
2.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ	37
2.1.Γενικά.....	37
2.2.Χαρακτηρισμός κονιαμάτων από διάφορους ερευνητές.....	37
2.3.Χαρακτηρισμός και προβλήματα στη διεξαγωγή του	40
3. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ.....	43

3.1.Γενικά.....	43
3.2.Κονιάματα αποκατάστασης.....	44
4.ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ, ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΟΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΡΩΜΑΪΚΗΣ ΕΠΟΧΗΣ.....	48
4.1.Γενικά.....	48
4.2.Μέθοδοι και υλικά δόμησης.....	48
4.3.Δεξαμενές - Λουτρά-Βαλανεία.....	52
4.4.Το Ρωμαϊκό Βαλανείο της Ραφήνας.....	55
4.4.1.Τεχνολογία κατασκευής	64
4.4.2.Κατάσταση διατήρησης-φθορά	65
II.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	73
1.ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ – ΣΚΟΠΟΣ.....	73
2.ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	73
2.1.Γενικά.....	73
2.2.Εφαρμογή και τεκμηρίωση δειγματοληψίας	74
2.3.Οπτική μακροσκοπική εξέταση	78
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	84
3.1.Γενικά.....	84
3.2.Μικροσκοπική Εξέταση	84
3.3.Κοκκομετρική διαβάθμιση κονιαμάτων.....	85
3.4.Περίθλαση ακτινών Χ (XRD).....	87
3.5.Διαφορική Θερμική και Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (DTA/TG)	89
3.6.Πορομετρία Υδραργύρου (Mercury Intrusion Porosimeter).....	90
3.7.Προσδιορισμός ολικών διαλυτών αλάτων (TSS).....	92
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	93
4.1. Μικροσκοπική Εξέταση.....	93
4.2. Κοκκομετρική διαβάθμιση κονιαμάτων.....	102
4.3.Περίθλαση Ακτινών Χ (XRD).....	109
4.4. Διαφορική Θερμική και Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (DTA/TG)	116
4.5. Πορομετρία Υδραργύρου (Mercury Intrusion Porosimeter)	122
4.6.Προσδιορισμός ολικών διαλυτών αλάτων (TSS).....	126
5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	129
III.ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΤΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	132

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	135
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.....	146
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2.....	147

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Λαξευτές ρωμαϊκές τοιχοποιίες (opus quadratum). Ψευδό-ορθοστάτης σε τομή και σε όψη. Λιθόπλινθοι με περιταΐνια σε εσοχή (Durm).....	49
Σχήμα 2. Τοιχοποιία opus incertum. Το τελικό αποτέλεσμα με αποτυπώματα των σανίδων του ξυλότυπου. Τρόπος διάταξης και στήριξης του ξυλότυπου [Durm] ..	49
Σχήμα 3. Τοιχοποιία opus reticulatum [114].....	50
Σχήμα 4. Τοιχοποιία opus mixtum [114].	50
Σχήμα 5. Σχεδιαστική αποτύπωση αρχαιολογικού χώρου Βαλανείου.....	56
Σχήμα 6. Σχεδιαστική απεικόνιση των θέσεων δειγματοληψίας (αρχείο ΕφΑΑνΑτ).	76
Σχήμα 7. Προτεινόμενη κοκκομετρική κατανομή	134
Σχήμα 8. Προτεινόμενη κοκκομετρική κατανομή	134

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Κατηγοριοποίηση σύμφωνα με τον δείκτη υδραυλικότητας Vicat.....	17
Πίνακας 2. Κατάταξη υδραυλικών ασβέστων.....	18
Πίνακας 3 Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων στο EN 197 – 1 [4].....	20
Πίνακας 4 Κατάταξη των αδρανών σύμφωνα με τα πετρογραφικά χαρακτηριστικά τους [Σοφιανόπουλος Α.].....	24
Πίνακας 5. Ενδεικτική χημική σύσταση φυσικών ποζολανικών υλικών [Σοφιανόπουλος Α.].....	28
Πίνακας 6. Ενδεικτική χημική σύσταση τεχνητών ποζολανικών υλικών [Σοφιανόπουλος Α.].....	29
Πίνακας 7. Στοιχεία δειγματοληψίας.....	75
Πίνακας 8. Φωτογραφική τεκμηρίωση δειγματοληψίας.....	77
Πίνακας 9. Αποτελέσματα κοκκομετρικής κατανομής.....	103
Πίνακας 10. Ποσοστό συγκρατούμενου θρυμματισμένου κεραμικού ανά κλάσμα.....	103
Πίνακας 11. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων Χ.....	109
Πίνακας 12. Αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων - Ολικό.....	117
Πίνακας 13. Αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων - Κονία.....	118
Πίνακας 14. Αποτελέσματα πορομετρίας υδραργύρου.....	123
Πίνακας 15. Προσδιορισμός ολικών διαλυτών αλάτων.....	127

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Αναπαράσταση ρωμαϊκών λουτρών.	53
Εικόνα 2. Αναπαράσταση ρωμαϊκού βαλανείου.	54
Εικόνα 3. Τμήμα του Βαλανείου. Άποψη από τα Ν.Δ.	56
Εικόνα 4. Τμήμα του Βαλανείου. Άποψη από τα Ν.Α.	57
Εικόνα 5. Τμήμα του Βαλανείου. Άποψη από τα Β.Δ.	57
Εικόνα 6. Τμήμα του Βαλανείου. Άποψη από τα Ν.Α.	58
Εικόνα 7. Πλακόστρωτη αίθουσα.	58
Εικόνα 8. Υπόγεια αίθουσα με υπόκαυστα.	59
Εικόνα 9. Υπόγειος θολωτός διάδρομος.	59
Εικόνα 10. Μικρός ατομικός λουτήρας.	60
Εικόνα 11. Δεξαμενή στα δυτικά του χώρου.	60
Εικόνα 12. Δεξαμενή στα ανατολικά του χώρου.	61
Εικόνα 13. Αίθουσα για το κρύο λουτρό.	62
Εικόνα 14. Αίθουσα για το χλιαρό λουτρό.	62
Εικόνα 15. Εστία ή praefurnium.	63
Εικόνα 16. Επιχρίσματα στη δεξαμενή στα δυτικά του χώρου.	64
Εικόνα 17. Ανερχόμενη υγρασία.	66
Εικόνα 18. Βανδαλισμοί.	67
Εικόνα 19. Ρίψη μπάζων.	67
Εικόνα 20. Κρυστάλλωση αλάτων.	68
Εικόνα 21. Κρυστάλλωση αλάτων.	68
Εικόνα 22. Βιολογικές κρούστες.	69
Εικόνα 23. Βιολογικές κρούστες.	69
Εικόνα 24. Ανάπτυξη φυτών ανάμεσα στα επιχρίσματα.	70
Εικόνα 25. Κατάρρευση και περισυλλογή δομικών υλικών.	71
Εικόνα 26. Αποδιοργάνωση κονιαμάτων.	71
Εικόνα 27. Αποδιοργάνωση κονιαμάτων.	72
Εικόνα 28. Κατάρρευση επιχρισμάτων.	72
Εικόνα 29. Κονίαμα με εμφανή τα αδρανή.	80
Εικόνα 30. Κονίαμα με σβώλους και λεπτό κεραμικό.	80
Εικόνα 31. Κονίαμα με χονδρό κεραμικό και βιολογικές επικαθήσεις.	81

Εικόνα 32. Επίχρισμα με βιολογικές επικαθήσεις.	81
Εικόνα 33. Επίχρισμα με λεία όψη	82
Εικόνα 34. Επίχρισμα με θρ. κεραμικό.....	82
Εικόνα 35. Κονίαμα με ρωγμές και πόρους.	83
Εικόνα 36. RBR_1_PL. Κονία και αδρανή. (FOM, x50).....	97
Εικόνα 37. RBR_3_PL. Επιφανειακές επικαθήσεις. (FOM, x30).....	97
Εικόνα 38. RBR_3_PL. Σχιστολιθικό αδρανές. (FOM, x50por)	97
Εικόνα 39. RBR_3_PL. Αδρανή. (FOM, x30por)	98
Εικόνα 40. RBR_2_PL. Κονία και αδρανή. (FOM, x50).....	98
Εικόνα 41. RBR_9_MR. Κονία και αδρανή. (FOM, x50)	98
Εικόνα 42. RBR_10_MR. Λεπτό και χονδρό θρ. κεραμικό(FOM, x50).....	99
Εικόνα 43. RBR_1_PL. Βιολογικές επικαθήσεις. (FOM, x30)	99
Εικόνα 44. RBR_1_PL. Συσσωματώματα κονιάς (FOM, x30por).....	99
Εικόνα 45. RBR_2_PL. Επιφανειακές επικαθήσεις και αδρανή. (1.0x)	100
Εικόνα 46. RBR_2_PL. Σβώλοι κονιάς. (0.63x)	100
Εικόνα 47. RBR_1_PL. Βιολογικές επικαθήσεις. (FOM, x30por).....	100
Εικόνα 48. RBR_7_MP. Συσσωματώματα κονιάς και ρηγματώσεις. (FOM, x50)	101
Εικόνα 49. RBR_5_PL. Είδη αδρανών. (FOM, x50)	101
Εικόνα 50. RBR_5_PL. Είδη αδρανών. (1.0x)	101

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη Χάρτα της Βενετίας του 1964 αναφέρεται «οι άνθρωποι όλο και περισσότερο έχουν συνείδηση της ενότητας των ανθρώπινων αξιών και όσον αφορά στα αρχαία μνημεία ως κοινή μας κληρονομιά. Αναγνωρίζεται η κοινή ευθύνη για τη διαφύλαξή τους για τις μελλοντικές γενιές και είναι καθήκον μας να τα παραδώσουμε στον πλήρη πλούτο της γνησιότητάς τους». Η δήλωση αυτή υποδεικνύει ότι τα αυθεντικά υλικά των ιστορικών κτιρίων οφείλουν να προστατεύονται.

Τα μνημεία φθείρονται ανάλογα με το είδος των δομικών υλικών, τα ειδικά περιβαλλοντικά φορτία και τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί σε πιθανές, προηγούμενες επεμβάσεις αποκατάστασης. Τα αίτια φθοράς μπορεί να είναι μηχανικά, χημικά και βιολογικά. Γι' αυτούς τους λόγους η αποκατάστασή τους είναι απαραίτητη μετά από χρόνια. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα ιστορικά κονιάματα έχουν αποδείξει ότι είναι πολύ καλά συμβατά με τις ιστορικές κατασκευές και επιδεικνύουν μακροβιότητα υπό σκληρές μηχανικές και περιβαλλοντικές συνθήκες, πρέπει να προσεγγίσουμε τον σχεδιασμό των υλικών αποκατάστασης με την προσομοίωση των ιστορικών.

Όμως, κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών η βιομηχανική παραγωγή έχει αλλάξει σημαντικά. Τα παραδοσιακά δομικά υλικά και οι τεχνικές έχουν αντικατασταθεί από την τεχνολογία του τσιμέντου με αποτέλεσμα να χαθεί η παραδοσιακή πρακτική. Πρόσφατες επεμβάσεις συντήρησης προκάλεσαν σημαντικές αποτυχίες και βλάβες στα αυθεντικά δομικά υλικά και στα δομικά στοιχεία. Γι' αυτούς τους λόγους υπάρχει μια απαίτηση για επισκευαστικά κονιάματα και δομικά υλικά συμβατά με τις αυθεντικές κατασκευές.

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

1.1.Ιστορική αναδρομή

Τα κονιάματα συγκαταλέγονται ανάμεσα στα παλιότερα και πιο διαδεδομένα δομικά υλικά, εξαιτίας της πλαστικότητας και της ικανότητας που επιδεικνύουν να προσαρμόζονται στις μορφολογικές ανάγκες των κατασκευών. Η εξέλιξη της κατασκευής των κονιαμάτων είναι συνυφασμένη με τις διάφορες συνδετικές κονίες και την εξέλιξη της τεχνογνωσίας πάνω στη χρήση και την εφαρμογή τους. Ξεκινά με την ανακάλυψή τους, συγκεκριμένα του πηλού και της γύψου, η οποία τοποθετείται χρονικά κάπου στην προϊστορική εποχή. Στην ιστορική εποχή εμφανίζονται κονιάματα ασβέστου στην Αίγυπτο αλλά κατά κύριο λόγο τα ασβεστοκονιάματα συνδέονται με τον ελληνικό και ρωμαϊκό πολιτισμό [1].

Οι αρχαίοι Έλληνες γνώριζαν πως να παρασκευάζουν κονίες από πολύ παλιές εποχές. Από τον 7^ο αι. π.Χ. χρησιμοποιούνται ευρέως ως επιχρίσματα για προστασία σε τοίχους, δάπεδα, οροφές σπιτιών, δεξαμενές ή θαλάσσιες κατασκευές, για κάλυψη αρχιτεκτονικών μελών και τέλος για τοίχους και δάπεδα μνημείων τα οποία προορίζονταν να καλυφθούν από τοιχογραφίες ή ψηφιδωτά.

Ο ρωμαϊκός πολιτισμός ακολουθεί και τελειοποιεί την τεχνολογία παρασκευής ασβέστου και κονιαμάτων και εξαπλώνει την τεχνογνωσία αυτή σε όλη την αυτοκρατορία. Οι ιστορικοί της εποχής, μάς παρέχουν άφθονες πληροφορίες. Από τις παλαιότερες αναφορές είναι αυτή του Κάτωνα (2^{ος} αι. μ.Χ.) που έγραψε για τις μεθόδους παρασκευής ασβέστου. Άλλες είναι του Πλίνιου του Πρεσβύτερου (1^{ος} αι. μ.Χ.), αλλά ο Βιτρούβιος (1^{ος} αι. π.Χ.) είναι η πιο πλήρης πηγή πληροφοριών. Έτσι γνωρίζουμε ότι η χρήση κονιαμάτων ως συνδετικό υλικό, τουλάχιστον τους δύο τελευταίους αιώνες, είναι ο μοναδικός τρόπος δόμησης στη Ρώμη. Για τις συνθέσεις μαθαίνουμε ότι η αναλογία είναι 1 μέρος ασβέστη και 3 ή 4 μέρη αδρανή, ανάλογα με την ποιότητα της άμμου. Αναφέρεται, επίσης, η χρήση πρόσμικτων, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ήδη από τους Έλληνες, όπως θηραϊκή γη και κεραμάλευρο. Τότε μελετώνται και οι προϋποθέσεις οι οποίες δίνουν υδραυλικές ιδιότητες στα κονιάματα και αρχίζουν να χρησιμοποιούνται ποζολάνες και άργιλοι [2].

Για ειδικές χρήσεις χρησιμοποιούν φυσικά πρόσθετα κάθε είδους όπως γάλα (καζεΐνη), ασπράδι αυγού, λάδι, κεριά ακόμα και ουρία, αίμα βοδιού, ξύδι. Για κάποια από αυτά γνωρίζουμε το ρόλο και τη χρησιμότητά τους, για άλλα όχι. [1]

Η ποιότητα των ρωμαϊκών κονιαμάτων είναι θρυλική και βασίζεται στην προσεκτική παρασκευή των πρώτων υλών (π.χ. η τέλεια όπτηση και η σβέση της ασβέστου), στην ανάμιξη των υλικών, στην ομοιογένεια των μιγμάτων, στην καλή εκτέλεση και εφαρμογή τους. Τα κονιάματα της εποχής χρησιμοποιήθηκαν μαζικά, για δόμηση κτιρίων, όλων των διαστάσεων και η εφαρμογή τους ήταν υποδειγματική, ακόμα και σε τεράστια έργα [2].

Με εξαίρεση τους αρχαίους Έλληνες και Ρωμαίους, η τεχνολογία των κονιαμάτων δεν εξελίσσεται για πολλούς αιώνες. Αντίθετα στο Μεσαίωνα τα κονιάματα είναι φτωχής ποιότητας, ανομοιογενή, εύθρυπτα και φαίνεται ότι ξεχνιούνται ακόμα και οι παλιές τεχνικές παρασκευής ασβέστου. Στην περίοδο της Αναγέννησης γενικεύονται οι κατασκευές από πέτρα. Δεν υπάρχει πρόοδος στην τεχνική των κονιαμάτων, αλλά λίγο καλύτερη ποιότητα υλικών και πιο προσεκτική παρασκευή [3].

Μόνο στο δεύτερο μισό του 18^{ου} αι., με την ανεύρεση των υδραυλικών κονιών σημειώνεται εξέλιξη στην τεχνολογία των κονιαμάτων και μάλιστα επαναστατική. Η ανακάλυψη γίνεται το 1756 και η μελέτη τους γίνεται από τον Vicat. Από το 1811, που ανακαλύφθηκε τοτσιμέντο Portland, η εξέλιξη είναι ραγδαία.

1.2.Γενικά

Κονίες ονομάζονται τα υλικά τα οποία, με κατάλληλη προεργασία είναι δυνατό να αποκτήσουν πλαστικότητα, όταν αναμιγνύονται με νερό και να εκδηλώσουν συγκολλητικές ιδιότητες. Αρχικά σχηματίζεται πολτός, γεγονός που επιτρέπει τη μορφοποίηση και την πρόσφυσή τους πάνω σε αδρανή υλικά. Στη συνέχεια ο πολτός στερεοποιείται, μέχρι να σχηματιστεί σκληρή και συμπαγής μάζα με αξιόλογη αντοχή. Οι διαδικασίες στερεοποίησης περιλαμβάνουν κατά κανόνα χημικές μεταβολές. Διαιρούνται σε δύο βασικές κατηγορίες:

Αερικές είναι εκείνες οι οποίες υφίστανται πήξη, σκλήρυνση και αποκτούν μηχανική αντοχή στον ατμοσφαιρικό αέρα και συντηρούνται στο περιβάλλον του. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο πηλός, η άσβεστος, η γύψος και η μαγνησιακή

κονία. Έχουν το χαρακτηριστικό γνώρισμα ότι παρουσιάζουν μικρή ανθεκτικότητα στο νερό ή ακόμη και στο υγρό περιβάλλον.

Υδραυλικές κονίες είναι εκείνες οι οποίες υφίστανται πήξη, σκλήρυνση και αποκτούν μηχανική αντοχή και τη διατηρούν ακόμη και μέσα στο νερό ή σε υγρό περιβάλλον. Ο όρος υδραυλική κονία αναφέρεται στις περιεχόμενες ασβεστο-άργιλο-πυριτικές ενώσεις. Η ανωτερότητα αυτών των κονιών δεν γίνεται κατανοητή στα πρώτα στάδια της εφαρμογής αφού η ανάπτυξη της υδραυλικότητας, της αντοχής και της σκληρότητας, για κάποιες κονίες, απαιτεί μεγάλες χρονικές περιόδους. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν η κονία Portland, το φυσικό τσιμέντο και η υδραυλική άσβεστος [4].

Οι κονίες σπάνια εφαρμόζονται αμιγείς, για οικονομικούς και τεχνικούς λόγους. Χρειάζεται να αναμιχθούν με ορισμένη ποσότητα άμμου ή γενικότερα άλλων αδρανών (ονομάζονται έτσι γιατί δεν συμμετέχουν χημικά κατά την πήξη) σε διάφορες κοκκομετρίες και αναλογίες, εκτός από το απαραίτητο υγρό. Η πλαστικότητα που αποκτά το υλικό ύστερα από την ανάμιξη και κατεργασία με ένα ρευστό μέσο, έχει ως αποτέλεσμα, όταν αναμιχθεί με φυσικά ή τεχνητά αδρανή, να σχηματίσει μια μάζα πλαστική, μέσα στην οποία συγκρατώνται αμοιβαία μικρά ή μεγάλα τεμάχια ύλης. Τα τεμάχια αυτά μετά την πάροδο ορισμένου χρόνου (διαφορετικού για κάθε κονία), σχηματίζουν ένα συμπαγές σύνολο. Με τον τρόπο αυτό παρασκευάζονται τα κονιάματα τα οποία παρουσιάζουν ιδιότητες και συμπεριφορά εντελώς διαφορετική, πολλές φορές, από εκείνη της κονίας.

Επομένως, κατά το πρώτο στάδιο της κατασκευής του, το κονίαμα βρίσκεται σε μια πλαστική κατάσταση και είναι ικανό να λάβει οποιοδήποτε σχήμα ή μορφή, είναι δηλ. ικανό να υποστεί οποιαδήποτε επεξεργασία χωρίς καμιά αλλοίωση. Μετά την πάροδο ορισμένου χρόνου το κονίαμα αρχίζει να στερεοποιείται, λόγω της πήξης της κονίας και τελικά μετατρέπεται σε ένα στερεό σώμα, σκληρό και ανθεκτικό. Τα κονιάματα διακρίνονται, ανάλογα με το είδος της κονίας, σε **αερικά** και **υδραυλικά** [4,5].

Ανάλογα με την ποσότητα της υπάρχουσας κονίας, διαχωρίζονται σε:

Ισχνά, όπου περιέχεται λιγότερη κονία από την ποσότητα που απαιτείται.

Κανονικά, όπου περιέχεται τόση κονία, όση ακριβώς ποσότητα απαιτείται.

Παχειά, ή παχεία, όπου περιέχεται περισσότερη κονία από την ποσότητα που απαιτείται.

Ακόμη, συναρτήσει της μηχανικής τους αντοχής, τα κονιάματα διακρίνονται στα εξής:

Κονιάματα χαμηλής αντοχής (πηλοκονιάματα, αμιγή ασβεστοκονιάματα).

Κονιάματα μέτριας αντοχής (κονιάματα φυσικής υδραυλικής ασβέστου, ποζολανικά κονιάματα).

Κονιάματα υψηλής αντοχής (τσιμεντοκονιάματα).

Επίσης ως κονιάματα είναι δυνατό να θεωρηθούν οι πολτοί από νερό και συνδετική ύλη, χωρίς πρόσμιξη αδρανών. Οι πολτοί αυτοί χρησιμοποιούνται σε ειδικές περιπτώσεις, όπως για την έμφραξη μικρορωγμών ή για πλήρωση κενών καθώς και για άλλες παρόμοιες χρήσεις. Στην περίπτωση των δομικών κονιαμάτων, δεν είναι δυνατή η χρήση κονιών χωρίς αδρανή γιατί έχουμε μεγάλη συστολή κατά την πήξη και σκλήρυνση, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται στις επιφάνειες ρωγμές και σκασίματα [5].

ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

Αν και τα κονιάματα μοιάζουν να είναι απλά υλικά, στην πραγματικότητα είναι πολύπλοκα, πολυφασικά συστήματα τα οποία συνίστανται από κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις. Ο κύριος ρόλος τους είναι η σύνδεση των άλλων δομικών υλικών όπως λίθοι και πλίνθοι, ενώ χρησιμοποιούνται και για να καλύψουν εσωτερικές ή εξωτερικές προσόψεις για λόγους προστασίας. Επίσης εντοπίζονται ως υποστρώματα για τοιχογραφίες, ψηφιδωτά και δάπεδα από πήλινες πλάκες [6]. Πιο συγκεκριμένα τα ιστορικά κονιάματα κατατάσσονται ως:

Δομικά: για να συνδέουν τα στοιχεία των κατασκευών, να συμπληρώνουν τα κενά, για τη διάταξη των στρωμάτων και για ενέματα.

Επικαλυπτικά: για να επενδύσουν τα στοιχεία των κατασκευών. Η επένδυση γίνεται για λόγους προφύλαξης, μόνωσης και αισθητικής εμφάνισης. Τα κονιάματα αυτά ονομάζονται επιχρίσματα και αποτελούν ουσιώδη παράγοντα ποιότητας και διάρκειας του έργου.

Διακοσμητικά: για εργασίες με γύψο, στόκο, υποστρώματα τοιχογραφιών και ψηφιδωτών.

1.3.Γενικές έννοιες και ιδιότητες κονιαμάτων

Είναι απαραίτητο να καθοριστούν ορισμένες γενικές έννοιες που αφορούν στα κονιάματα και να αιτιολογηθεί η σημασία που έχουν στις εφαρμογές τους [3,4,5,7,10,11].

ΠΗΞΗ ΚΑΙ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ

Η *πήξη* και η *σκλήρυνση* αποτελούν δύο διαδοχικές φάσεις του ίδιου φαινομένου. Η πήξη είναι η φάση της στερεοποίησης κατά την οποία το κονίαμα από εύπλαστη μάζα μετατρέπεται σε στερεή. Ο χρόνος έναρξης της πήξης είναι σημαντικός γιατί είναι ο χρόνος μέσα στον οποίο πρέπει να γίνει η μεταφορά και η εφαρμογή του υλικού στο έργο. Ως *λήξη της πήξης* ορίζεται πρακτικά, η στιγμή που το νύχι μας δεν αφήνει πλέον αποτύπωμα, ενώ η ακριβής μέτρηση γίνεται από τη βελόνα “Vicat”.

Η περίοδος της σκλήρυνσης ξεκινά από τη στιγμή που ο πολτός έχει στερεοποιηθεί (λήξη της πήξης) και είναι η περίοδος κατά τη διάρκεια της οποίας το κονίαμα αποκτά τις μηχανικές αντοχές του. Η σκλήρυνση μπορεί να διαρκέσει επί μήνες ή επί χρόνια ανάλογα με το είδος του κονιάματος και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες βρίσκεται. Κατά την περίοδο της σκλήρυνσης το κονίαμα παρουσιάζει μεταβολές στον όγκο του (συστολή) και αύξηση της αντοχής.

ΕΡΓΑΣΙΜΟΤΗΤΑ

Αποτελεί το σημαντικότερο πλεονέκτημα ενός φρέσκου κονιάματος. Το κονίαμα πρέπει να βρίσκεται σε τέτοια κατάσταση, ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί στο σημείο που θέλουμε και να αποκτήσει καλή πρόσφυση με τα υπόλοιπα υλικά, χωρίς να είναι τόσο ρευστό, ώστε να διαχωρίζονται τα συστατικά του.

Το *εργάσιμο* των κονιαμάτων ορίζεται σε σχέση με το ποσό της εσωτερικής εργασίας που απαιτείται για την πλήρη πρόσφυση με τα υπόλοιπα υλικά. Βέβαια δεν μπορεί να υπολογιστεί άμεσα, αλλά υπάρχουν διάφορες συγκριτικές μέθοδοι ελέγχου που δίνουν άμεσα αποτελέσματα. Η εκτίμηση της εργασιμότητας στο εργοτάξιο γίνεται εμπειρικά. Για κανονικές συνθήκες εργασίας, το νωπό μίγμα πρέπει να σχηματίζει μία μαλακή σφαίρα, που να μπορεί να κρατηθεί χωρίς να βουλιάζει ανάμεσα στα μισανοιγμένα δάχτυλα. Στα εργαστήρια η μέτρηση του εργασίμου γίνεται με την μέθοδο εξάπλωσης γνωστή ως Flow Test: EN 1015-3,

1999: Methods of test for mortar. Determination of consistence of fresh mortars (by flow test).

ΠΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

Ως *πλαστικότητα* ορίζεται η ιδιότητα κατά την οποία τα κονιάματα μπορούν να μορφοποιηθούν (ώστε να καλύπτουν όλες τις επιφάνειες των υπόλοιπων δομικών υλικών, ακόμα και αυτές με το έντονο ανάγλυφο), χωρίς να καταστρέφεται η συνεκτικότητά τους. Προκειμένου να αυξηθεί η πλαστικότητα, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι τύποι οργανικών υλικών. Για παράδειγμα έχουν βρεθεί ίχνη αυγών (ασπράδι), αίματος, γάλακτος σύκων, τα οποία εικάζεται ότι χρησιμοποιήθηκαν για αυτό τον σκοπό.

Άλλες σημαντικές ιδιότητες που πρέπει να παρουσιάζει ένα κονίαμα είναι η ογκοσταθερότητα και η αντοχή σε θλίψη, δηλ. οι καλές μηχανικές ιδιότητες. Η πρώτη ιδιότητα, κρίνεται απαραίτητη, ώστε να μην προκαλούνται διαστολές ή συστολές και συνεπώς συρρικνώσεις ή ρήγματα στο υλικό. Η δεύτερη είναι απαραίτητη σε έργα όπου απαιτείται αντοχή.

Συχνά απαντώνται και άλλες έννοιες:

ΣΥΝΟΧΗ: το αποτέλεσμα των δυνάμεων που έλκουν τα μέρη του υλικού.

ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΙΜΟΤΗΤΑ: η ικανότητα του υλικού για συμπίκνωση.

ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ: έννοια που χρησιμοποιείται άλλοτε για να περιγράψει το εργάσιμο και άλλοτε τη ρευστότητα.

1.4.Κατηγορίες και είδη κονιαμάτων

Τα κονιάματα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, διακρίνονται ανάλογα με την περιεχόμενη κονία σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

αερικά, που πήζουν, σκληραίνουν και διατηρούνται στον αέρα και

υδραυλικά, που είναι εφικτό να πήζουν, να σκληραίνουν και να διατηρούνται όχι μόνο στον αέρα αλλά και στο νερό.

Ανάλογα με το είδος της κονίας και των αδρανών που θα χρησιμοποιηθούν, παρασκευάζονται διάφορα είδη κονιαμάτων από τα οποία τα κυριότερα είναι [4,5,7] :

Ασβεστοκονιάματα με συνδετική ύλη τον ασβέστη (πολτός ή σκόνη υδρασβέστου).

Τσιμεντοκονιάματα με συνδετικό υλικό το τσιμέντο.

Τσιμεντοασβεστοκονιάματα, με συνδετικό υλικό τσιμέντο και υδράσβεστο (μικτά κονιάματα).

Ποζολανικά κονιάματα με συνδετικό υλικό υδράσβεστο και ποζολάνη ως πρόσμικτο υλικό.

Υδραυλικά κονιάματα με συνδετικό υλικό υδραυλική άσβεστο.

Γυψοκονιάματα με συνδετικό υλικό τη γύψο.

Πηλοκονιάματα με συνδετικό υλικό τον πηλό.

Διάφορα ειδικά κονιάματα με συνθέσεις που ποικίλλουν ανάλογα τα αδρανή ή τα πρόσμικτα. Η παρασκευή τους εξυπηρετεί ειδικούς σκοπούς, όπως η αύξηση της μονωτικής ικανότητας ή της πυροπροστασίας των τοιχωμάτων με τη χρήση ελαφρών αδρανών (αμίαντος, περλίτης κλπ.) ή με την κατασκευή οροφοκονιαμάτων πάνω σε ξύλινες πηχείς (γιαγλί κλπ.)

1.5.Συστατικά κονιαμάτων

1.5.1.Συνδετικές ύλες (κονίες)

1.5.1.1.Πηλός

Ο *πηλός* ήταν το πρώτο συνδετικό υλικό στις ανθρώπινες κατασκευές εξαιτίας της αφθονίας του. Χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή οπτόπλινθων καθώς και ως συνδετικό υλικό, σε ανάμειξη με ινώδη υλικά (άχυρο, τρίχες κλπ), τα οποία ισχυροποιούν τα πηλοκονιάματα και αυξάνουν τις μηχανικές αντοχές τους. Αυτή η ιδιότητα των ινωδών υλικών ήταν γνωστή στους αρχαίους και τους βοήθησε να εργαστούν με τέτοιου είδους υλικά στην κατασκευή σπιτιών, τα οποία έχουν αντέξει μέχρι και σήμερα [1].

Ως πηλός, σήμερα, θεωρείται κάθε γαιώδες υλικό που απαντάται σε λεπτότατο καταμερισμό, καθώς επίσης και το μίγμα αργίλων και πολύ λεπτής άμμου. Οι πηλοί παρουσιάζουν διάφορες ορυκτολογικές συνθέσεις. Ωστόσο, ουσιώδη συστατικά τους είναι τα οξείδια του πυριτίου (SiO_2) και του αργιλίου (Al_2O_3), δευτερεύοντα δε, είναι τα οξείδια του ασβεστίου (CaO), του μαγνησίου (MgO), των αλκαλι-μετάλλων (K_2O , Na_2O) και του σιδήρου (Fe_2O_3) τα οποία προσδίδουν και το χαρακτηριστικό χρώμα στους πηλούς.

Ο πηλός είναι ένα μίγμα αργίλου και λεπτής άμμου σε αναλογία 30-80%. Η άργιλος είναι και αυτή μίγμα διαφόρων ορυκτών με μορφή πολύ λεπτών κόκκων

και διάμετρο μικρότερη από 2μm. Από χημική άποψη πρόκειται για ένυδρες πυριτικές ενώσεις του αργιλίου, που προκύπτουν από την αποσάθρωση των αστρίων, με βασικό στοιχείο τον καολίνη. Επειδή η άμμος συνυπάρχει στους πηλούς σε διάφορες περιεκτικότητες, τους διακρίνουμε σε *παχείς* και *ισχνούς*. Οι πρώτοι περιέχουν άμμο σε αναλογία μικρότερη του 20%, ενώ οι δεύτεροι μέχρι και 60%.

Για το σχηματισμό της *πηλοκονίας*, ως υγρό επεξεργασίας χρησιμοποιείται το νερό. Αυτό, σε συνδυασμό με τα πολύ λεπτά συστατικά του πηλού, σχηματίζει ένα πηλοειδές πήκτωμα με πολύ καλή πλαστικότητα, που παραμένει όσο χρόνο παραμένει και το νερό στο πήκτωμα. Μετά την ξήρανση, η πλαστικότητα χάνεται και επανέρχεται όταν προστεθεί ξανά νερό. Η πηλοκονία κατά την ξήρανση συστέλλεται [8].

1.5.1.2.Γύψος

Είναι προϊόν όπτησης της *φυσικής γύψου*, δηλαδή του διένυδρου θειικού ασβεστίου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ *σεληνίτης*), το οποίο ονομάζεται «*κεκαυμένη γύψος*». Το ίδιο όνομα αποδίδεται και στο προϊόν της αφυδάτωσης του σεληνίτη, τον *ημιυδρίτη* ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). Στη φύση βρίσκεται πάντα με προσμίξεις π.χ. CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Βασική προϋπόθεση για την όπτηση της φυσικής γύψου, προκειμένου να ληφθεί η γυψοκονία, είναι το ποσοστό των προσμίξεων να είναι κάτω από 20%. Υπάρχει επίσης και η φυσική άνυδρη γύψος (CaSO_4) ή *ανυδρίτης*, που σπάνια τυγχάνει εφαρμογής, εκτός αν απαιτείται η παρασκευή της τραχείας γύψου.

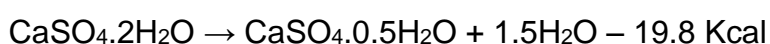
Η γύψος κάνει την εμφάνισή της από τα προϊστορικά χρόνια. Κατά την αρχαιότητα, η λέξη δήλωνε, όχι μόνο το φυσικό κρυσταλλικό γυψόλιθο, αλλά και την παραγόμενη από αυτό (με όπτηση) κονία. Λόγω της ομοιότητας του χρώματος, της υφής και του τρόπου παρασκευής της ψημένης γύψου με την άσβεστο, ονομαζόταν πολλές φορές και *τίτανος*.

Πολλά λατομεία γύψου ήταν γνωστά από την αρχαιότητα, ενώ τα σημαντικότερα βρίσκονταν στην Κύπρο, στη Φοινίκη, στη Β. Θεσσαλία και τέλος στη Β.Δ. Θεσσαλία. Από τον Πλούταρχο μαθαίνουμε ότι γύψος υπήρχε και στην Ζάκυνθο.

Παραγωγή - Πήξη - Σκλήρυνση

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή του συνδετικού υλικού είναι το $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ που παρουσιάζει πυκνότητα $2.31\text{-}2.32 \text{ g/cm}^3$ και ποσοστό περιεχόμενου νερού 20,93%. Ανάλογα με το βαθμό θέρμανσης της φυσικής γύψου, παρασκευάζονται τρία εντελώς διαφορετικά είδη:

Όταν η θερμοκρασία όπτησης είναι μεταξύ $110\text{-}180^\circ\text{C}$ περίπου, η φυσική γύψος χάνει τα $\frac{3}{4}$ του κρυσταλλικού νερού και μετατρέπεται σε προϊόν που, μετά την άλεσή του σε λεπτότατη σκόνη, μπορεί να σκληρυνθεί ταχύτατα εάν αναμιχθεί με νερό. Αναλυτικά, με θέρμανση στους 128°C , χάνει το ενάμισο μόριο νερού και σχηματίζεται ο ημιυδρίτης σύμφωνα με την αντίδραση:



Στους 163°C , αφυδατώνεται πλήρως και σχηματίζεται ο ανυδρίτης κατά την αντίδραση:



Πρόκειται για την καλούμενη υδραυλική γύψο ή ταχείας πήξης, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα σε διάφορες εφαρμογές.

Όταν η φυσική γύψος θερμανθεί πάνω από τους 180°C και μέχρι τους 500°C , χάνει όλο σχεδόν το νερό που περιέχει και η μορφή του ανυδρίτη α μεταπίπτει στη μορφή β (νεκρή γύψος). Ταυτόχρονα, παύει να έχει την ικανότητα να σκληρύνεται όταν προσλάβει εκ νέου νερό. Η γύψος αυτή είναι αδρανής και δεν χρησιμοποιείται ως κονία.

Τέλος, κατά τη θέρμανση σε θερμοκρασία πάνω από 500°C αποκτά ικανότητα σκλήρυνσης και γύρω στους 1000°C ερυθροπυρούται. Το προϊόν που λαμβάνεται ονομάζεται *τραχεία ή άνυδρη γύψος* και μπορεί να σκληρυνθεί όταν αναμιχθεί με νερό. Ο ρυθμός σκλήρυνσής της είναι κατά πολύ βραδύτερος της υδραυλικής, γι' αυτό και καλείται *γύψος βραδείας πήξης*.

Η παρασκευή της γύψου πραγματοποιείται σε κλιβάνους. Μετά την όπτηση και την ψύξη η γύψος τεμαχίζεται και κονιοποιείται. Στη συνέχεια αναμειγνύεται ο ημιυδρίτης ή ο ανυδρίτης με 60-70% κ.β. νερό και ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων παρατηρούνται τα εξής φαινόμενα:

Σταδιακή διαλυτοποίηση ώσπου το διάλυμα να καταστεί κορεσμένο.

Κατακρήμιση του διένυδρου θειικού ασβεστίου με σχηματισμό υπέρκορου σε διυδρίτη διαλύματος.

Σχηματισμός και ανάπτυξη βελονοειδών κρυστάλλων και δημιουργία συμπαγούς πλέγματος του οποίου οι μηχανικές αντοχές αυξάνονται βαθμιαία με την εξάτμιση της περίσσειας νερού.

Κατά την πήξη, η θερμοκρασία του πολτού αυξάνεται αισθητά, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζεται διόγκωση της μάζας της.

Λόγω της μεγάλης υγροσκοπικής της ικανότητας και της γρήγορης ταχύτητας πήξης, οι αρχαίοι συνιστούσαν να μη βρέχεται παρά μόνο κατά την ώρα της χρήσης της.

Ιδιότητες της γύψου

Η γύψος παρουσιάζει αντοχή σε εφελκυσμό 10-20 Kg/cm², και σε θλίψη 40-70 Kg/cm². Αναμιγνύοντας την κονία με λεπτή άμμο μέχρι ένα ποσοστό έως 50% αυξάνονται οι μηχανικές αντοχές του κονιάματος. Η ανθεκτικότητά της στο νερό βελτιώνεται με την προσθήκη ενώσεων με χαμηλή διαλυτότητα όπως ανθρακικό βάριο ή με τη χρήση υδρόφοβων υλικών όπως κεριά, σιλικόνες κ.ά. Βασικές ιδιότητες αποτελούν:

ΜΟΝΩΣΗ ΕΝΑΝΤΙ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΗΧΟΥ: επειδή η μάζα της είναι πολύ πορώδης και εντός των πόρων υπάρχει αέρας, δεν διέρχονται εύκολα ο ήχος και η θερμότητα. Τα γυψοκονιάματα έχουν τριπλάσια μονωτική ικανότητα έναντι άλλων.

ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΠΥΡΩΣΗ: αντέχει περισσότερο από τα υπόλοιπα υλικά στις υψηλές θερμοκρασίες καθώς απορροφά μεγάλες ποσότητες θερμότητας, χωρίς να αυξάνει αισθητά η θερμοκρασία της και δε διαστέλλεται κατά την αύξηση αυτή.

ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ-ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΤΡΙΒΗ: η επιφανειακή της σκληρότητα είναι πολύ μικρή (χαράσσεται με το νύχι). Υπάρχουν όμως διάφορες μέθοδοι με τις οποίες επιτυγχάνεται αύξηση της σκληρότητας. Η τραχεία γύψος έχει μεγαλύτερη σκληρότητα.

ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ: η γύψος είναι διαλυτή στο νερό, μετά την σκλήρυνση, σε μεγάλο βαθμό. Το γεγονός αυτό αποτελεί το βασικό της μειονέκτημα. Γι' αυτό δεν ενδείκνυται η χρήση της σε εξωτερικές εργασίες.

Εφαρμογές

Ο φυσικός γυψόλιθος χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα κατά τη μινωϊκή εποχή για δάπεδα, κατώφλια, βάσεις κίωνων, πεσσούς, επενδύσεις τοίχων και θρανία.

Κατά τους ιστορικούς χρόνους η γύψος με τη μορφή κονιάς χρησιμοποιούνταν σε οικοδομικά έργα για επιχρίσματα τοίχων, για συνδέσεις όλων των ειδών, ακόμη για διακοσμητικά ανάγλυφα όπως κυμάτια, γείσα (coronae), γλύφους (sigilla aedificiorum). Χρησιμοποιήθηκε τέλος, όπως και σήμερα, για κατασκευή εκμαγείων [5,7,8,10,11].

1.5.1.3. Ασβεστος (CaO)

Πρόκειται για την πιο γνωστή *αερική συνδετική κονία* και παρασκευάζεται από τα αρχαία χρόνια. Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή της ασβέστου χρησιμοποιούνται οι κοινοί ασβεστόλιθοι, οι δολομίτες, τα μάρμαρα και γενικά όλα τα πετρώματα που περιέχουν σε μεγάλη αναλογία ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3). Το ανθρακικό ασβέστιο απαντάται στη φύση σε δύο κρυσταλλικές μορφές, τον *ασβεστίτη* (ειδικό βάρος: 2.71 g/cm^3) και τον *αραγωνίτη* (ειδικό βάρος: 2.93 g/cm^3). Όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σε ξένες προσμίξεις, τόσο πιο κατάλληλος είναι ο ασβεστόλιθος για την παρασκευή καλής ποιότητας ασβέστη. Τέτοια καθαρά ασβεστολιθικά πετρώματα είναι ο ασβεστίτης (κρυσταλλικό ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3) και το μάρμαρο. Οι θερμοκρασίες ασβεστοποίησης κυμαίνονται ανάμεσα στους $900\text{-}950^\circ\text{C}$. Τα είδη της ασβέστου συναρτήσει της περιεκτικότητας των προσμίξεων των ασβεστόλιθων είναι:

Ασβεστιτική, ασβεστολιθική ή κανονική, όταν το ενεργό οξείδιο του ασβεστίου (CaO) εμπεριέχεται σε αναλογία μεγαλύτερη του 85%.

Μαγνησιακή, όταν περιέχει 80%-90% οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και οξείδιο του μαγνησίου (MgO), το οποίο δεν πρέπει να υπερβαίνει το 10%-20%.

Δολομιτική άσβεστος, όταν περιέχει ποσοστό οξειδίου του μαγνησίου (MgO), μεγαλύτερο του 20%.

Η άσβεστος που παρασκευάζεται από τους καθαρότερους ασβεστόλιθους ονομάζεται *παχεία* ενώ όταν παρασκευάζεται από μαγνησιούχους ασβεστόλιθους με περιεκτικότητα σε MgCO_3 μεγαλύτερη του 15% ή από ασβεστόλιθους με χαμηλή περιεκτικότητα σε CaCO_3 ονομάζεται *ισχνή*.

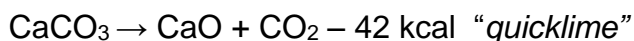
Ιδιότητες της ασβέστου

Η άσβεστος έχει λευκό χρώμα, ενώ οποιοσδήποτε διαφορετικός χρωματισμός, οφείλεται είτε σε ρύπανση, είτε σε παρουσία μεγάλου ποσοστού μαγνησίας (MgO). Η ρύπανση της ασβέστου και το μέγεθος των τεμαχίων της εξαρτάται από τον τύπο της ασβεστοκαμίνου. Ο δολομιτικός ασβεστόλιθος με

περιεκτικότητα σε ανθρακικό μαγνήσιο μεγαλύτερο από 20% δίνει μαγνησιούχο ασβέστιο που έχει σκοτεινό φαιό χρώμα κα αποτελεί ισχνή ασβεστο.

Τεχνολογία όπτησης

Η ασβεστος προκύπτει από τη θερμική διάσπαση κατά την αντίδραση:

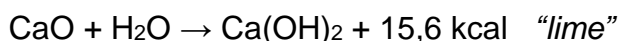


Στην αρχαιότητα η ασβεστοποίηση γινόταν σε κλιβάνους οι οποίοι ήταν κατασκευασμένοι από λίθους ή πλίνθους. Οι κλιβανοί άναβαν, αφού έβαζαν στο εσωτερικό τους σωρούς από ξύλα και ασβεστόλιθους. Μετά την όπτηση παρέμεναν να κρυώσουν για μία με δύο μέρες και μετά ελάμβαναν το προϊόν από το χαμηλότερο τμήμα του κλιβάνου. Η διαδικασία απαιτούσε μεγάλη ικανότητα και εμπειρία.

Μετά την όπτησή της, η ασβεστος παρουσιάζει μικρό φαινόμενο διότι ενώ το βάρος του ασβεστόλιθου μετά την όπτηση μειώνεται στο μισό, ο όγκος του μειώνεται μόλις στο 1/5 έως στο 1/10. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να δημιουργείται μέσα στη μάζα της ασβέστου, που οπτήθηκε κανονικά, ένα μεγάλο και σε όλη την έκτασή της, δίκτυο τριχοειδών πόρων, που καθιστά τη μάζα σπογγώδη, με συνέπεια να απορροφά γρήγορα νερό και να οδηγείται στη σβέση.

Σβέση-παραγωγή υδρασβέστου

Η ασβεστος, όταν έρθει σε επαφή με το νερό, αντιδρά και μετατρέπεται σε υδροξείδιο του ασβεστίου που ονομάζεται *υδράσβεστος* σύμφωνα με την αντίδραση σβέσης:



Όπως φαίνεται η αντίδραση είναι εξώθερμη, δηλαδή εκλύεται ένα ποσό θερμότητας, το οποίο είναι ικανό να κάψει εύφλεκτα υλικά και να εξατμίσει την ποσότητα του νερού της σβέσης. Η σβέση πραγματοποιείται σε καρούτες (ξύλινα κιβώτια) ή σε δοχεία με πτερύγια. Όταν η ποσότητα του νερού είναι η στοιχειομετρικά απαιτούμενη, η ασβεστος λαμβάνεται σε μορφή σκόνης υδρασβέστου. Το προϊόν της σβέσης σε μορφή πολτού προκύπτει με περίσσεια νερού και δίνει ένα μίγμα με κολλοειδή και κρυσταλλική μορφή. Ο πολτός παρουσιάζει μεγαλύτερη πλαστικότητα, σε σχέση με τη σκόνη και εξασφαλίζει ολοκληρωμένη ενυδάτωση σχηματίζοντας κονιάματα με μεγάλη αντοχή και συνοχή. Η σκόνη υδρασβέστου είναι το προϊόν της σβέσης της ασβέστου με νερό και πλεονεκτεί του πολτού γιατί στερείται ελεύθερου νερού με αποτέλεσμα να μην

προσβάλλεται από το CO₂, έχει μεγαλύτερη αντοχή στον παγετό και δεν περιέχει άσβηστα κομμάτια ασβέστου. Τα κονιάματα παρουσιάζουν καλύτερη πρόσφυση και αντοχή, ενώ η συστολή πήξης και σκλήρυνσης είναι μικρότερη.

Φύραση πολτού υδρασβέστου

Από τη ρωμαϊκή εποχή και μετά, είναι γνωστό ότι μετά τη σβέση η υδράσβεστος πρέπει να τοποθετηθεί για κάποιο διάστημα σε λάκκους ωρίμανσης, χωρίς καμία επαφή με τον αέρα. Το στάδιο αυτό ονομάζεται φύραση και το τελικό προϊόν της διαδικασίας είναι ο ασβεστοπολτός. Όσο πιο μεγάλη είναι αυτή η περίοδος, τόσο η πλαστικότητα αυξάνεται. Επίσης κατά την φύραση απομακρύνονται τα άσβηστα κομμάτια και βελτιώνεται η ποιότητα της υδρασβέστου καθώς αναπτύσσονται καλύτερα οι κρύσταλλοί της. Σε περιόδους μεγάλης ζήτησης πρώτων υλών και λόγω της αύξησης του κόστους παραγωγής φαίνεται ότι αυτή η αρχή δεν τηρήθηκε.

Σκλήρυνση της υδρασβέστου

Όταν η άσβεστος εκτεθεί στον αέρα, λόγω της μεγάλης της χημικής συγγένειας με το νερό, απορροφά υγρασία, διογκώνεται και με την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα του αέρα μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο. Η υδράσβεστος έχει την ιδιότητα να απορροφά εύκολα το διοξείδιο του άνθρακα του ατμοσφαιρικού αέρα και μεταπίπτει πάλι στην αρχική ένωση, από την οποία προέκυψε η κεκαυμένη άσβεστος, δηλαδή το στερεό ανθρακικό ασβέστιο κατά τη χημική αντίδραση:



Η διαδικασία αυτή ονομάζεται λίθωση και έχει ως αποτέλεσμα τη συστολή της κονίας, εξαιτίας της αποβολής του νερού.

Η κινητική της αντίδρασης είναι αρχικά αργή καθώς η διείδυση του CO₂ δυσχεραίνεται από την παρουσία του νερού στους πόρους. Με το σταδιακό όμως άδειασμα, η ταχύτητα της αντίδρασης επιταχύνεται. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται αδρανή στα κονιάματα καθώς με την παρουσία τους δημιουργούν πόρους για τη διείδυση του CO₂. Ταυτόχρονα, για να ολοκληρωθεί το στάδιο της σκλήρυνσης, θα πρέπει να διατηρείται το κονίαμα στο κατάλληλο υγρομετρικό περιβάλλον. Τα κονιάματα με αερική άσβεστο κάτω υπό ιδανικές συνθήκες

παρασκευής και σκλήρυνσης μπορούν να πετύχουν αντοχή σε θλίψη μέχρι και 1MPa μέσα σε 28 ημέρες [3,4,5,7,9,10,11].

1.5.1.4.Υδραυλική ασβέστος

Διαφέρει από την υδράσβεστο επειδή έχει την ιδιότητα να στερεοποιείται όχι μόνο στον αέρα αλλά και μέσα στο νερό.

Η φυσική υδραυλική ασβέστος σχηματίζεται από την όπτηση μαργαϊκών ασβεστόλιθων που περιέχουν 10-20% άργιλο, διοξείδιο του πυριτίου και σε πικρότερα ποσοστά οξειδία του σιδήρου και του μαγνησίου. Ποικίλλουν από τις «ελαφρά» υδραυλικές στις «έντονα» υδραυλικές. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται στα συνήθη ασβεστοουργικά καμίνια είναι υψηλότερες από την φρύξη του αμιγούς ασβεστόλιθου (950 έως 1000°C) με σκοπό να λάβουν χώρα οι επιθυμητές αντιδράσεις ασβέστου - διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂) και τριοξειδίου του αργιλίου (Al₂O₃).

Όπτηση υδραυλικής ασβέστου

Κατά την όπτηση, το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) διασπάται σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και από αυτό, ένα μέρος αντιδρά με τα περιεχόμενα Al₂O₃, SiO₂ που προέρχονται από την άργιλο, σχηματίζοντας αργιλοπυριτικές ενώσεις του ασβεστίου:



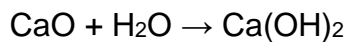
Το ποσοστό των προϊόντων εξαρτάται από τις αρχικές συγκεντρώσεις των οξειδίων του αργιλίου και του πυριτίου στο πέτρωμα και αυτό αποτελεί ένδειξη υδραυλικότητας της ασβέστου. Όσο πιο μεγάλος είναι ο δείκτης υδραυλικότητας τόσο πιο υδραυλικό χαρακτήρα παρουσιάζει η ασβέστος. Σύμφωνα με τον δείκτη υδραυλικότητας Vicat έχουμε την κατηγοριοποίηση στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 1. Κατηγοριοποίηση σύμφωνα με τον δείκτη υδραυλικότητας Vicat.

Δείκτης υδραυλικότητας (i) : $(Al_2O_3 + SiO_2 + Fe_2O_3) / (CaO + MgO)$	
$i = 0,00-0,10$	αερική άσβεστος
$i = 0,10-0,16$	άσβεστος χαμηλής υδραυλικότητας
$i = 0,16-0,32$	άσβεστος μεσαίας υδραυλικότητας
$i = 0,32-0,42$	υδραυλική άσβεστος
$i = 0,42-0,50$	άσβεστος υψηλής υδραυλικότητας

Σβέση υδραυλικής ασβέστου

Συνήθως προστίθεται η θεωρητικά απαιτούμενη ποσότητα νερού, που προκαλεί την άμεση σβέση του οξειδίου του ασβεστίου για να παραχθεί το υδροξείδιο του ασβεστίου.



Ταυτόχρονα δεν πρέπει να γίνει σβέση των υδραυλικών ενώσεων C_2S , CA , οι οποίες τότε σχηματίζουν τα ένυδρα προϊόντα $C-S-H$ (calcium silicate hydrate) $C-A-H$ (calcium aluminate hydrate), που παρέχουν γρήγορη σκλήρυνση.



Η σβέση είναι πολύπλοκη διαδικασία και χρήζει μεγάλης προσοχής καθώς η προσθήκη πολύ νερού είναι ικανή να οδηγήσει σε πρόωρη σκλήρυνση ενώ η μικρή ποσότητα νερού να προκαλέσει ημιτελή σβέση με ελεύθερο CaO στη μάζα του κονιάματος. Η υδραυλική άσβεστος, μετά από τη σβέση κυκλοφορεί στο εμπόριο πάντοτε σε μορφή σκόνης.

Πήξη και σκλήρυνση της υδραυλικής ασβέστου

Σε αυτή τη φάση έχουμε δύο αντιδράσεις με διαφορετικές κινητικές. Η πρώτη που είναι αργή είναι η *ενανθράκωση*:



Η δεύτερη που είναι σχετικά γρήγορη:



Η κατάταξη των υδραυλικών ασβέστων, φυσικών (NHL), τεχνητών (HL), και Formulated lime (FL) γίνεται ανάλογα με τα μηχανικά, φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους κατά το πρότυπο EN 459-1:2010. Οι αντοχές που αναπτύσσουν παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Οι δείκτες 2, 3.5 και 5 αντιστοιχούν

στις χαμηλότερες τιμές θλιπτικής αντοχής που μπορούν να αποκτηθούν κατά τη σκλήρυνσή τους.

Πίνακας 2. Κατάταξη υδραυλικών ασβέστων.

Τύπος υδραυλικής ασβέστου	Αντοχή σε θλίψη N/mm ²	
	7 ημέρες	28 ημέρες
NHL2, HL2, FL2		2-7
NHL3.5, HL3.5, FL3.5	≥1.5	3.5-10
NHL5, HL5, FL5	≥2	5-15

Η υδραυλική άσβεστος χρησιμοποιείται για την παρασκευή κονιαμάτων σε υδραυλικές κατασκευές. Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί και για την παρασκευή κονιαμάτων όπου απαιτούνται μεγαλύτερες μηχανικές αντοχές. Η ασθενώς υδραυλική άσβεστος είναι κονία, που περιέχει συστατικά, που της δίνουν μία σχετικά χαμηλή υδραυλική ικανότητα και αντίστοιχες μηχανικές αντοχές [4,5,10,11].

Στην Ελλάδα, σήμερα, δεν παράγεται υδραυλική άσβεστος. Στις μέρες μας έχει κατά το πλείστον αντικατασταθεί από το τσιμέντο.

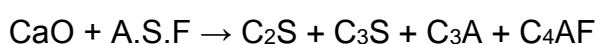
1.5.1.5.Τσιμέντο Portland

Πρόκειται για το προϊόν της πολύ λεπτής άλεσης του clinker, (όπως διεθνώς ονομάζεται το προϊόν που προκύπτει από την όπτηση ενός κατάλληλα αλεσμένου μίγματος το οποίο αποτελείται από 75% περίπου ασβεστολιθικά υλικά και 25% περίπου αργιλοπυριτικά υλικά), και συν-άλεση του προϊόντος που προκύπτει, με μια μικρή ποσότητα γύψου. Τα συστατικά του περιλαμβάνουν ασβεστόλιθους ειδικών τύπων οι οποίοι έχουν χαμηλά ποσοστά μαγνησίου, σιδηροπυρίτη, φωσφόρου και γύψου. Οι μάργες, τα κελύφη μαλακίων, οι αργιλικοί σχιστόλιθοι, κάποιοι ψαμμίτες, κάποια μεταλλεύματα σιδήρου και καμμένες σκωρίες μετάλλων παρέχουν πηγές με διάφορα ποσά οξειδίου του ασβεστίου και των άλλων οξειδίων τα οποία ανακατεύονται κατάλληλα την ώρα της παρασκευής της κονίας.

Οι παράγοντες που χαρακτηρίζουν το τσιμέντο είναι, η υψηλή θερμοκρασία της όπτησης και ο έλεγχος της παραγωγής, καθώς οι μεταβολές της σύνθεσης ή της διαδικασίας μπορούν να οδηγήσουν σε κατώτερα προϊόντα.

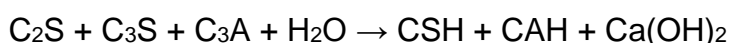
Η παρασκευή απαιτεί άλεση σε πολύ μικρούς κόκκους (φαρίνα) και όπτηση σε υψικαμίνους στους 1380-1450⁰C. Το κλίνκερ στη συνέχεια, ψύχεται, αναμιγνύεται με διάφορα πρόσθετα (γύψος, ποζολάνες, ιπτάμενη τέφρα), αλέθεται σε λεπτόκοκκη μορφή και αποθηκεύεται σε σάκους. Η σκόνη η οποία λαμβάνεται αναμιγνύεται με νερό δίνοντας έναν πλαστικό και συγκολλητικό πολτό, ο οποίος με αντιδράσεις ενυδάτωσης, μετατρέπεται σε στερεή μάζα με πολύ υψηλές αντοχές.

Κατά την έψηση των πρώτων υλών παράγεται οξειδίο του ασβεστίου το οποίο δεσμεύεται από τα αργιλοπυριτικά σύμφωνα με την αντίδραση:



Για να ρυθμιστεί η ταχύτητα πήξης, προστίθεται στο κλίνκερ μικρή ποσότητα γύψου (2,5-5%). Το μίγμα αλέθεται για την επίτευξη ομογενοποίησης και μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας.

Όταν το τσιμέντο έρθει σε επαφή με το νερό δεσμεύεται από τα συστατικά του παράγοντας τα ένυδρα CSH, CAH:



Ο σχηματισμός Ca(OH)₂ κατά την ενυδάτωση, μαζί με τα αλκάλια, είναι η κύρια αιτία δημιουργίας εξανθημάτων στα κονιάματα. Το φαινόμενο της ενυδάτωσης είναι πολύπλοκο καθώς τα προϊόντα περιέχουν πολλές προσμίξεις εκτός από τα βασικά συστατικά τους.

Γνωστά πλεονεκτήματα του τσιμέντου ως δομικού υλικού είναι η γρήγορη πήξη, η σκλήρυνση και η επίτευξη υψηλών αντοχών. Οι κανονικές αντοχές του τσιμέντου είναι οι θλιπτικές που προσδιορίζονται από το πρότυπο EN 196-1 στις 28 ημέρες και θα πρέπει να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις του πίνακα 3. Έχουν θεσπιστεί τρεις κατηγορίες αντοχών: 32.5 N/mm², 42.5 N/mm² και 52.5 N/mm². Οι πρώιμες αντοχές μετρώνται στις 2 ημέρες, εκτός από την κατηγορία 32.5 όπου μετρώνται στις 7 ημέρες. Για κάθε κατηγορία προβλέπονται δύο τάξεις πρώιμων αντοχών, η πρώτη αναφέρεται στις κανονικές και η άλλη που συμβολίζεται με το γράμμα R, στις μεγάλες ή σε τσιμέντα ταχείας ανάπτυξης αντοχών.

Πίνακας 3 Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων στο EN 197 – 1 [4].

Κατηγορία αντοχών	Αντοχή σε θλίψη (N/mm ²)			Αρχή πήξης(min)	Διόγκωση (mm)
	2ημ.	7ημ.	28ημ.		
32.5N	-	≥16	32.5-52.5	≥75	≤10
32.5R	≥10	-	32.5-52.5		
42.5N	≥10	-	42.5-62.5	≥60	
42.5R	≥20	-	42.5-62.5		
52.5N	≥20	-	≥52.5	≥45	
52.5R	≥30	-	≥52.5		

Σύμφωνα με το πρότυπο 197-1:2000 τα είδη τσιμέντου είναι οι εξής:

CEM I: τσιμέντο Portland

CEM II: σύνθετα τσιμέντα Portland

CEM III: τσιμέντα υφικαμίνων

CEM IV: ποζολανικά τσιμέντα

CEM V: σύνθετα τσιμέντα

Η χρήση του τσιμέντου, η οποία έχει εφαρμοστεί σε πολλές επεμβάσεις αποκατάστασης σε ιστορικά μνημεία τα τελευταία χρόνια, έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζει πολλά προβλήματα [4,5,10,11]:

Είναι πολύ σκληρό και άκαμπτο, και μεταφέρει σε περιπτώσεις κινήσεων (π.χ σεισμοί), ισχυρές ωθήσεις στα παλιά τμήματα.

Έχει μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής σε σχέση με τα κονιάματα ασβέστου αλλά και τους περισσότερους τύπους παλιών οπτόπλινθων και λίθων με αποτέλεσμα στους διαδοχικούς κύκλους θερμικών διαστολών – συστολών, να ασκεί μεγάλες πιέσεις στα αδύναμα παλιά υλικά.

Έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε διαλυτά άλατα (0,9-1%) και μάλιστα από τα πιο επικίνδυνα, τα θειικά, τα οποία μπορούν να μεταφερθούν και να κρυσταλλωθούν στα γειτονικά παλιά υλικά μέσω του νερού.

Έχει πολύ μικρό πορώδες, το οποίο αποτελείται από λεπτούς πόρους. Έτσι παγιδεύει την υγρασία των τοίχων πίσω από αδιαπέραστα στρώματα, εμποδίζοντας την εξάτμιση, με πολλά και δυσμενή αποτελέσματα.

Δημιουργεί αισθητικά προβλήματα με το γκρίζο χρώμα που προσδίδει στο κονίαμα.

Όσον αφορά στο λευκό τσιμέντο, αυτό έχει σε κάποιες περιπτώσεις λιγότερα διαλυτά άλατα και δημιουργεί μικρότερο αισθητικό πρόβλημα.

1.5.1.6.Τσιμέντο Sorel (ή κονία Meyer)

Το τσιμέντο Sorel (γνωστό επίσης ως **μαγνησιούχο τσιμέντο**) είναι ένα υδραυλικό τσιμέντο που ανακαλύφθηκε από τον Γάλλο Stanislas Sorel το 1867. Πρόκειται για ένα μείγμα από οξείδιο του μαγνησίου (καυστικής μαγνησίας) με χλωριούχο μαγνήσιο και περίσσεια νερού. Το τσιμέντο Sorel χρησιμοποιείται για την κατασκευή ακονόπετρων, πλακιδίων, τεχνητής πέτρας (χυτή πέτρα), χυτών δαπέδων, ακόμη και για τη κατασκευή τεχνητού ελεφαντόδοντου (π.χ. για μπάλες μπιλιάρδου). Μπορεί να αντέξει πίεση 10000 - 12000 psi ενώ το κοινό τσιμέντο (Portland) αντέχει πίεση μόνο 2000 psi. Το κύριο μειονέκτημά του, στην εμπορική του χρήση, είναι η χαμηλή αντοχή στο νερό, με αποτέλεσμα να είναι ακατάλληλο για την οικοδομικές και κατασκευαστικές εργασίες και η υψηλή τιμή του. Στην Ελλάδα χρησιμοποιήθηκε στον τομέα της συντήρησης και της αποκατάστασης για περισσότερο από 80 χρόνια. Χαρακτηριστική είναι η χρήση του στις εργασίες αποκατάστασης των μνημείων του Παρθενώνα. Η επιλογή του έγινε με βάση της αντοχής που επιδεικνύει σε στατικά φορτία και της εμφάνισης του που προσομοιάζει με το μάρμαρο. Συγκριτικά με το τσιμέντο δεν χρειάζεται διαβροχή, έχει μεγαλύτερη αντίσταση στη φωτιά, μικρή θερμική αγωγιμότητα και καλή αντοχή στην τριβή. Επίσης δένει πολύ καλά με μια ποικιλία οργανικών και ανόργανων αδρανών δίνοντας μια κονία με πολύ πρώιμες αντοχές. Η χρήση του όμως δημιούργησε προβλήματα, καθώς προκάλεσε πολλές αστοχίες στις επεμβάσεις. Η μεγάλη μηχανική αντοχή που καταδεικνύει προκάλεσε θραύσεις στα γειτονικά παλιά υλικά, η έλλειψη αντοχής στη φθορά προκάλεσε απολεπίσεις και λεκέδες στις επιφάνειες του μαρμάρου και η απελευθέρωση διαβρωτικών διαλυμάτων, εξανθήσεις από διαλυτά άλατα [12].

1.5.2.Αδρανή Υλικά

ΓΕΝΙΚΑ

Αδρανή ονομάζονται τα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά την παρασκευή κονιαμάτων. Προέρχονται από φυσική κατάτμηση (συλλεκτά) ή τεχνητή θραύση (θραυστά) των φυσικών πετρωμάτων ή ακόμη και των βιομηχανικών υπολειμμάτων, π.χ. σκωρίες. Εφαρμόζονται με κάποιο συνδετικό υλικό π.χ. ασβέστης, ώστε να προκύψουν μίγματα κατάλληλα για διάφορες κατασκευές.

Είναι, κατά γενικό κανόνα, ανόργανα και ονομάστηκαν αδρανή γιατί τα περισσότερα από αυτά δεν αντιδρούν χημικά με τις κονίες. Για ειδικούς σκοπούς χρησιμοποιούνται ελαφρά και υπερελαφρά αδρανή, όπως είναι η διογκωμένη άργιλος, οι διογκωμένες σκωρίες, ο περλίτης και ο βερμικουλίτης.

Στις ειδικές κατηγορίες των αδρανών ανήκει το κουρασάνι. Παράγεται με τη θραύση και/ή κονιοποίηση υλικών από σπτή άργιλο (πλίνθοι, κεραμίδια κλπ). Στην αρχαιότητα χρησιμοποιούνταν θραυσμένα κεραμικά ή κίσηρη (ελαφρόπετρα) ως αδρανή κυρίως για την παρασκευή ελαφρών και με μεγαλύτερη ελαστικότητα, κονιαμάτων. Εξαιτίας και της παρουσίας αργιλο-πυριτικών ενώσεων παρατηρείται συχνά ο σχηματισμός ενυδατωμένων αργιλο-πυριτικών προϊόντων του ασβεστίου με επακόλουθη την αύξηση, λόγω χημικού δεσμού, της πρόσφυσης στη διεπιφάνεια κεραμικό-κονία με ταυτόχρονη αύξηση της μηχανικής αντοχής.

ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΑΔΡΑΝΩΝ

Τα αδρανή περιλαμβάνουν πολυάριθμα είδη υλικών, ανάλογα με τα πετρογραφικά χαρακτηριστικά (πίνακας 4), τον τρόπο τεμαχισμού και την κατανομή μεγέθους των κόκκων. Έναν πρώτο διαχωρισμό αποτελεί η κατάταξή τους σε φυσικά και τεχνητά.

Φυσικά αδρανή, ονομάζονται αυτά που προέρχονται από διάφορες φυσικές πηγές, όπως ποταμούς ή ακτές της θάλασσας καθώς και από περιοχές παλιότερων αποθέσεων (ορυχεία). Τα αδρανή αυτά παρουσιάζουν μία πιο στρογγυλευμένη μορφή και αυτό άλλωστε αποτελεί ένα βασικό κανόνα διαχωρισμού τους από το άλλο είδος.

Τεχνητά αδρανή (θραυστά) *φυσικής* προέλευσης παράγονται με θραύση συμπαγών πετρωμάτων. Τα πετρώματα αυτά τεμαχίζονται σε θραστήρες, τριβεία ή μύλους και κοσκινίζονται όπως τα φυσικά αδρανή, για να διαχωριστούν σε

κοκκομετρικές ομάδες. Τα τεχνητά αδρανή, *τεχνικής* προέλευσης κατασκευάζονται για ειδικά κονιάματα (π.χ. κλίνκερ, σκωρίες υψικαμίνων, εκβολάδες).

Τα αδρανή από την άποψη του μεγέθους των κόκκων, υποδιαιρούνται σε *χονδρόκοκα* και *λεπτόκοκα*. Υποδιαιρούνται σε:

Κροκάλες: ονομάζονται τα στρογγυλά τεμάχια λίθων που συγκρατώνται στο αμερικάνικο κόσκινο 3-in, διαμέτρου οπής 76,2mm.

Χάλικες: πρόκειται για στρογγυλά τεμάχια λίθων, που διέρχονται από το κόσκινο 3-in και συγκρατώνται στο κόσκινο No 10 (διαμέτρου οπής 2mm). Υποδιαιρούνται σε:

Χονδρούς: χάλικες διερχόμενοι από το κόσκινο 3-in, και συγκρατούμενοι από το 1-in (25,4mm).

Μέσους: χάλικες διερχόμενοι από το κόσκινο 1-in, και συγκρατούμενοι από το 3/8-in (9,52mm).

Λεπτούς: χάλικες διερχόμενοι από το κόσκινο 3/8-in, και συγκρατούμενοι από το No 10 (2mm).

Θραυστοί χάλικες: προκύπτουν από την τεχνητή θραύση χαλίκων, οπότε όλοι οι κόκκοι έχουν όψη θραύσης.

Σκύρα: γωνιώδη τεμάχια λίθων που διέρχονται από το κόσκινο 3-in και συγκρατούνται στο κόσκινο No 10 (διαμέτρου οπής 2mm). Υποδιαιρούνται σε:

Χονδρά: σκύρα διερχόμενα από το κόσκινο 3-in, και συγκρατούμενα από το 1-in.

Μεσαία: σκύρα διερχόμενα από το κόσκινο 1-in, και συγκρατούμενα στο 3/8-in.

Λεπτά: σκύρα διερχόμενα από το κόσκινο 3/8-in, και συγκρατούμενα από το No10.

Άμμος: κοκκώδες υλικό προερχόμενο από την αποσάθρωση ή τη θραύση των πετρωμάτων. Διέρχεται από το κόσκινο No 10 και συγκρατείται από το No 200 (74μm). Υποδιαιρείται σε:

Χονδρή άμμος: διέρχεται από το κόσκινο No 10 και συγκρατείται στο No 40 (0,42mm).

Λεπτή άμμος: διέρχεται από το κόσκινο No 40 και συγκρατείται στο No 200 (74μm).

Ιλύς: υλικό διερχόμενο από το κόσκινο Νο 200 και συνίσταται από κόκκους μεγαλύτερους από 5µm.

Άργιλος: υλικό το οποίο συνίσταται από κόκκους μικρότερους των 5µm. Οι κόκκοι, οι μικρότεροι του 1µm, συνιστούν την κολλοειδή άργιλο.

Πίνακας 4 Κατάταξη των αδρανών σύμφωνα με τα πετρογραφικά χαρακτηριστικά τους [Σοφιανόπουλος Α.].

ΑΔΡΑΝΗ ΥΛΙΚΑ						
ΦΥΣΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ						
ΠΥΡΙΓΕΝΗ			ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗ			ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΑ
ΠΛΟΥΤΩΝΕΙΑ	ΦΛΕΒΩΔΗ	ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΓΕΝΗ	ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΙΖΗΜΑΤΑ	ΧΗΜΙΚΑ ΚΑΙ ΒΙΟΓΕΝΗ	ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ	
ΓΡΑΝΙΤΗΣ	ΜΙΚΡΟΓΡΑΝΙΤΗΣ	ΡΥΟΛΙΘΟΣ	ΚΡΟΚΑΛΟ ΠΑΓΗ	ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ	ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΙ ΤΟΦΦΟΙ	ΓΝΕΥΣΙΟΣ
ΓΡΑΝΟΔΙΟΡΙΤΗΣ	ΓΡΑΝ. ΠΟΡΦΥΡΗΣ	ΟΨΙΔΙΑΝΟΣ	ΛΑΤΥΠΟΠ Α-ΓΗ	ΚΡΗΤΙΣ		ΧΑΛΑΖΙΤΗΣ
ΣΥΗΝΙΤΗΣ	ΧΑΛΑΖ. ΠΟΡΦΥΡΗΣ	ΚΙΣΣΗΡΗ	ΨΑΜΜΙΤΗΣ	ΔΟΛΟΜΙΤΗΣ	ΘΗΡΑΪΚΗ ΓΗ	ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΙ
ΔΙΟΡΙΤΗΣ	ΓΡΑΝΟΦΥΡΗΣ	ΤΡΑΧΕΙΤΗΣ	ΧΑΛΑΖΙΤΗΣ	ΜΑΡΓΑ		ΦΥΛΛΙΤΗΣ
ΓΑΒΒΡΟΣ	ΑΠΛΙΤΗΣ	ΑΝΔΕΣΙΤΗΣ	ΑΡΚΟΖΗΣ	ΟΡΥΚΤΟΙ ΑΝΘΡΑΚΕΣ		ΣΧΙΣΤΗΣ
ΝΟΡΙΤΗΣ	ΠΗΓΜΑΤΙΤΗΣ	ΔΑΚΙΤΗΣ	ΓΡΑΟΥΒΑ-ΚΗΣ	ΠΥΡΟΛΙΘΟΣ		ΜΑΡΜΑΡΟ
ΠΕΡΙΔΟΤΙΤΗΣ	ΠΟΡΦΥΡΗΣ	ΒΑΣΑΛΤΗΣ	ΣΧΙΣΤΗ ΑΡΓΙΛΟΣ	ΚΕΡΑΤΟΛΙΘΟΣ		
	ΠΟΡΦΥΡΙΤΗΣ	ΤΡΑΠΗΣ	ΑΡΓΙΛΙΚΟΣ ΣΧ/ΛΙΘΟΣ	ΦΘΑΝΙΤΗΣ		
	ΔΟΛΕΡΙΤΗΣ		ΦΛΥΣΧΗΣ	ΟΡΥΚΤΟΣ ΓΥΨΟΣ		
	ΛΑΜΠΡΟΦΥΡΗ			ΤΡΑΒΕΡΤΙΝΗΣ		
				ΤΟΦΦΟΣ		

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΔΡΑΝΩΝ

Η γνώση των ιδιοτήτων των αδρανών, όπως το ειδικό βάρος, η διαβάθμιση, η υγρασία, είναι βασική για το σχεδιασμό της σύστασης του κονιάματος. Επίσης οι διάφορες ιδιότητες των αδρανών επιδρούν σημαντικά στις ιδιότητες του νωπού (εργασιμότητα, συνεκτικότητα, ειδικό βάρος) και του σκληρυμένου κονιάματος (αντοχές σε θλίψη, εφελκυσμό, τριβή, σταθερότητα διαστάσεων, ανθεκτικότητα). Γενικά οι ιδιότητες των αδρανών μπορούν να ταξινομηθούν με βάση:

Το *πορώδες*: ειδικό βάρος, υγρασία απορρόφησης, αντοχή, σκληρότητα, μέτρο ελαστικότητας και ανθεκτικότητα.

Την *παραγωγή*: μέγεθος κόκκων, σχήμα, τραχύτητα.

Τη *χημική και ορυκτολογική σύνθεση*: αντοχή, σκληρότητα, μέτρο λεπτότητας, περιεκτικότητα σε επιβλαβείς προσμίξεις.

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΟΚΚΩΝ

Κατά την επιλογή των αδρανών δίνεται έμφαση στην κοκκομετρική διαβάθμιση των αδρανών δηλαδή στην ποσοστιαία κατανομή των διαστάσεων των κόκκων του, εκφρασμένη σε ποσοστά που συγκρατώνται (ή διέρχονται αντίστοιχα) από μια σειρά κόσκινων ειδικών διαστάσεων.

Το ποσοστό των κενών ενός μίγματος αδρανών υλικών για τη σύνθεση ενός καλού από άποψη αντοχής κονιάματος, αποτελεί δείκτη της ποιότητάς του. Όσο λιγότερα είναι τα κενά των αδρανών, τόσο οικονομικότερο είναι το κονίαμα, καθώς απαιτείται μικρότερη ποσότητα κονιάς. Για να έχει το μίγμα των αδρανών τα λιγότερα κενά, θα πρέπει να αποτελείται από όλα τα μεγέθη των κόκκων κατά μια ορισμένη αναλογία. Η καμπύλη του μίγματος που παρουσιάζει τα λιγότερα δυνατά κενά, ονομάζεται *ιδανική κοκκομετρική καμπύλη*.

Ο όρος *μέτρο λεπτότητας (fineness modulus)*, ο οποίος αναφέρεται στη διαβάθμιση των αδρανών υλικών, μας δίνει μια ένδειξη για τη λεπτότητα του υλικού. Το μέγεθος αυτό υπολογίζεται με την πρόσθεση των ολικών % συγκρατούμενων ποσοστών του υλικού, επί της συγκεκριμένης σειράς κόσκινων και διαιρούμενα με το 100 του αθροίσματος που προκύπτει. Αποτελεί μια έκφραση της λεπτότητας των αδρανών, όχι όμως και της διαβάθμισής τους, εφόσον είναι

δυνατό πολλά υλικά που διαφέρουν στα συγκρατούμενα ποσοστά επί των διαφόρων κόσκινων, να έχουν το ίδιο μέτρο λεπτότητας.

Η προσθήκη των αδρανών στην κονία έχει αποδειχτεί ότι προσφέρει τεχνικά πλεονεκτήματα καθώς συνεισφέρει στη σταθερότητα του όγκου, στην ανθεκτικότητα και στη δομική πλήρωση. Επίσης, ο όγκος που περιέχεται στο μίγμα, το μέγιστο μέγεθος και η διαβάθμισή τους, επηρεάζει τη δομή του συστήματος κονία - αδρανή. Ακόμα και στα παλιά κονιάματα, τα οποία ήταν σχεδιασμένα μάλλον εμπειρικά, τα αδρανή χρησιμοποιούνταν σε διαφορετικά μεγέθη όπως 0-4mm, 0-12mm, 0-16mm και 0-40mm, ακόμα και με διαβάθμιση τέτοια που να αποκαλούνται σκυροδέματα. Η ασυμβατότητα ανάμεσα στο μέτρο ελαστικότητας των αδρανών και της κονίας επηρεάζει την ανάπτυξη μικρορωγμών στη διεπιφάνεια αδρανών-μήτρας. Παρόλα αυτά, τα χονδρόκοκκα αδρανή σωματίδια συγκρατούν τις ρωγμές καθώς εμποδίζουν τη συρρίκνωση.

ΑΝΕΠΙΘΥΜΗΤΕΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΙΣ

Τα αδρανή υλικά δεν πρέπει να εμπεριέχουν προσμίξεις οι οποίες συμβάλλουν στη μείωση των αντοχών και της σταθερότητας των κονιαμάτων, όπως η παιπάλη, τα χωματοειδή υλικά και η υγρασία. Επίσης δεν πρέπει να επηρεάζουν αρνητικά τις ιδιότητές τους και να προκαλούν βλαβερές χημικές αντιδράσεις με την κονία (αλκαλοπυριτική αντίδραση) [4,5,7,10,11].

1.5.3.Ποζολανικά πρόσμικτα

ΓΕΝΙΚΑ

Οι ποζολάνες των ιστορικών κονιαμάτων είναι πυριτικά ή αργιλικά υλικά φυσικής προέλευσης (δράση των ηφαιστειών) ή τεχνητής (ανθρώπινη τεχνολογική δραστηριότητα). Πρόκειται για υλικά τα οποία σχηματίζουν υδραυλικές ενώσεις αντιδρώντας με το Ca(OH)_2 , παρουσία υγρασίας [13].

Περιέχουν, κατά το μεγαλύτερο ποσοστό, διοξείδιο του πυριτίου και σε μικρότερη αναλογία, οξειδία του αργιλίου, του σιδήρου, του ασβεστίου και του μαγνησίου. Το οξείδιο του πυριτίου βρίσκεται σε κρυσταλλική και σε άμορφη κατάσταση, που είναι και η ενεργός μορφή του. Το ενεργό οξείδιο του πυριτίου όταν ενώνεται με την υδράσβεστο Ca(OH)_2 προσδίδει υδραυλικές ιδιότητες. Δηλαδή, οι ποζολάνες έχουν την ικανότητα να πήζουν και να σκληραίνουν στον

αέρα ή μέσα στο νερό όταν αναμιχθούν με υδράσβεστο ή με υδραυλικές κονίες. Οι ποζολάνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτούσιες σε συνδυασμό με την υδράσβεστο, χωρίς την προσθήκη άμμου, για την παρασκευή κονιαμάτων, καθώς δεν υπόκεινται σε αλλοίωση του όγκου τους κατά την πήξη, όπως συμβαίνει στα αερικά κονιάματα. Η σκλήρυνση οφείλεται κυρίως στον σχηματισμό του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CSH). Η χρήση τους εξασφαλίζει υψηλές μηχανικές αντοχές και μεγάλη αντίσταση στην προσβολή από διάφορους παράγοντες [2,5,6].

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΟΖΟΛΑΝΩΝ

Οι ποζολάνες έχουν φυσική και συνθετική προέλευση.

Οι **φυσικές** προέρχονται κύρια από υλικά ηφαιστειακής προέλευσης και περιλαμβάνουν συγκεκριμένες ηφαιστειακές τέφρες και λάβες, διατομίτη, οπαλλιοειδή υλικά αλλά και ασβεστοποιημένους πηλούς. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, που δημιουργούνται κατά τις ηφαιστειακές δράσεις, τα οξειδία που περιέχουν υπέστησαν φυσική όπτηση. Εκτινάχθηκαν στη συνέχεια από τους κρατήρες υπό μορφή σκόνης και κάλυψαν μεγάλες εκτάσεις με σημαντικού πάχους στρώματα. Βρίσκονται επομένως κοντά σε ενεργά ή νεκρά ηφαίστεια. Μετά την εξόρυξη, ξηραίνονται για την απομάκρυνση της εδαφικής εργασίας και στη συνέχεια λειοτριβούνται σε ειδικές εγκαταστάσεις, μέχρι να αποκτήσουν τη λεπτότητα αλεύρου. Οι πιο γνωστές είναι η θηραϊκή γη, οι ιταλικές ποζολάνες, η τέφρα από τη Γαλλία κ.ά. Ενδεικτική σύσταση των φυσικών ποζολανών παρατίθεται στον πίνακα 5.

Πίνακας 5. Ενδεικτική χημική σύσταση φυσικών ποζολανικών υλικών
[Σοφιανόπουλος Α.].

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΠΟΖΟΛΑΝΕΣ ΡΗΝΟΥ (%)	ΙΤΑΛΙΚΕΣ ΠΟΖΟΛΑΝΕΣ (%)	ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΟΖΟΛΑΝΕΣ (%)
A.Π	4,6 - 11,8	3,0 - 5,0	4,1 - 5,7
SiO ₂	51 - 57,7	48 - 67	59 - 63
Al ₂ O ₃	17,2 - 19,1	15 - 20,6	15,9 - 18.6
Ti ₂ O ₃	ίχνη	ίχνη	0,5 - 1
Fe ₂ O ₃	1,8 - 5,8	1,0 - 7,3	1 - 5
CaO	3,1 - 5,8	4 - 10,1	1,6 - 6
MgO	1,1 - 1,7	1,5 - 5,7	0,8 - 2,3
Na ₂ O	0,8 - 5,4	0,5 - 1	1,8 - 3,9
K ₂ O	2,8 - 6,4	2,7 - 4,4	1,9 - 2,7
SO ₃	ίχνη	ίχνη	ίχνη

Οι **τεχνητές** ποζολάνες είναι μίγματα κοκκωδών, πυριτιούχων μεταλλουργικών σκωριών, με σκόνη υδρασβέστου και ιπτάμενες τέφρες. Οι πιο γνωστές είναι οι ιπτάμενες τέφρες (PFA: pulverized fuel ash), οι σκωρίες υψικαμίνων (blast furnace slag), η πυριτική παιπάλη και ο μετακαολινίτης. Ενδεικτική σύσταση των τεχνητών ποζολανών παρατίθεται στον πίνακα [4,5,7,10,11].

Πίνακας 6. Ενδεικτική χημική σύσταση τεχνητών ποζολανικών υλικών
[Σοφιανόπουλος Α.].

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ (%)	ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΣΚΟΥΡΙΕΣ ΥΨΙΚΑΜΙΝΩΝ (%)	ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ (%)
A.Π	3,5 - 5,1	1 - 4	1,19
SiO ₂	26 - 50	28 - 32	51,70
Al ₂ O ₃	13 - 22	18 - 22	40,60
Fe ₂ O ₃	4,6 - 8,5	0,5 - 1	0,64
CaO	10 - 41	28 - 32	0,71
MgO	2,8 - 4,8	5 - 7	0,96
K ₂ O	1 - 6,7	-	2,00
SO ₃	1,9 - 2,5	1 - 2	0,1

Στην αρχαιότητα περιλάμβαναν τη χρήση λεπτών θραυσμάτων από κεραμικά (κεραμίδια, σπτόπλινθους, αγγεία κλπ.). Η δραστηριότητα αυτών των υλικών εξαρτάται από την αρχική σύνθεση του πηλού που χρησιμοποιήθηκε, από τη θερμοκρασία έψησης (η κατάλληλη για κάθε άργιλο θερμοκρασία μπορεί να διπλασιάσει την αντοχή της) καθώς και από το τελικό μέγεθος των θραυσμάτων (όσο μικρότερο τόσο αυξάνεται η ειδική επιφάνεια, επομένως και η δραστηριότητα της ποζολάνης) [14].

Τα κεραμικά υλικά χρησιμοποιούνταν ως ποζολάνες από την Ελληνιστική εποχή και συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται στις χώρες της Μεσογείου. Οι Ρωμαίοι τα προτιμούσαν, όταν δεν υπήρχε διαθέσιμο στην περιοχή ηφαιστειογενές υλικό. Τα κονιάματα αυτής της σύστασης ονομάζονταν *opus signinum* [15]. Τα θρυμματισμένα κεραμίδια φαίνεται ότι είχαν χρήση από τους ελληνιστικούς έως και τους βυζαντινούς χρόνους, σε κονιάματα που σχετίζονταν με υδάτινες κατασκευές και για να προστατεύσουν εσωτερικούς τοίχους από την υγρασία, τυπικά σε λουτρά, κανάλια και υδραγωγεία. Αυτά τα συχνά ρόδινα κονιάματα ονομάζονται “*cocciopesto*” στη νότια Ευρώπη και “*terrazzetto*” στη Βενετία [1,16]. Το θραυσμένο κεραμίδι χρησιμοποιούνταν, αλλά τα αργιλικά ορυκτά μπορούν να

αποκτήσουν διακριτή ποζολανική δραστηριότητα όταν έχουν ψηθεί σε θερμοκρασίες ανάμεσα στους 600°C με 800°C. Η ηθελημένη παρουσία ψημένων αργίλων στα ιστορικά υδραυλικά κονιάματα είναι δύσκολο να επιβεβαιωθεί, αλλά χρησιμοποιείται παραδοσιακά σε πολλές περιοχές. Ο Davidovits αναφέρει τη χρήση ψημένης, βελτιωμένης ποζολάνης στα κονιάματα από τους Ρωμαίους βασιζόμενος στην ερμηνεία των κειμένων του Βιτρούβιου [1].

ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΟΖΟΛΑΝΩΝ

Οι ποζολάνες αντιδρούν με την υδράσβεστο σχηματίζοντας ένυδρες ασβεστοπυριτικές και ασβεσταργλικές ενώσεις και εκδηλώνοντας υδραυλικές ιδιότητες [17]. Η δραστικότητα αυτή οφείλεται στην ύπαρξη αταξιών στη δομή του πλέγματος ή, σε ορισμένες περιπτώσεις, στην έλλειψη πλέγματος λόγω των φυσικών ή τεχνητών μεταβολών που έχουν υποστεί.

Οι αντιδράσεις οι οποίες διενεργούνται ανάμεσα στα ενεργά συστατικά των ποζολανών, της ασβέστου και του νερού καλούνται «ποζολανικές αντιδράσεις». Από τη φύση της ποζολάνης εξαρτώνται η ποσότητα ασβέστη που μπορούν να δεσμεύσουν και ο ρυθμός αυτής της διαδικασίας. Η πολυπλοκότητα των ποζολανικών φαινομένων και η ποικιλία των υλικών δεν επιτρέπουν τον καθορισμό ενός μοντέλου ποζολανικής αντίδρασης.

1.5.4. Οργανικά πρόσθετα

Στην προσπάθεια των χτιστών, στο πέρασμα των αιώνων, να βελτιώσουν τις ιδιότητες των κονιαμάτων χρησιμοποιήθηκαν εκτός από τα ανόργανα πρόσθετα (κάρβουνο) και οργανικά. Ως τέτοια θεωρούνται οι φυσικές, ζωικές και φυτικές οργανικές ουσίες:

σε υγρή μορφή (λάδι, αίμα, γάλα, ασπράδι και κρόκος αυγού, χυμός σύκου, ούρα κλπ), που προστίθενται στο μίγμα, κατά τη διάρκεια της ανάμιξης, βελτιώνοντας τα χαρακτηριστικά του (εργασιμότητα, ανάπτυξη αντοχής, ανθεκτικότητα σε παγετό κλπ) [6].

στερεά υλικά (κοπριά, ζάχαρη, άχυρα, καλάμια, χόρτα, βύνη κλπ) που τοποθετούνται στα μίγματα για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους (συγκράτηση υλικού) [1].

Στα ιστορικά κονιάματα έχουν βρεθεί πολλά τέτοιου είδους οργανικά υλικά. Συνηθισμένη είναι η παρουσία διαφόρων ινών όπως ροκανίδια, άχυρο, τρίχες

ζώνων, ειδικά στα επιχρίσματα για τη βελτίωση των μηχανικών αντοχών και για την αποφυγή των ρηγματώσεων λόγω της συρρίκνωσης κατά τη στερεοποίηση. Χαρακτηριστική είναι και η παρουσία κάρβουνου (πιθανότατα από την διαδικασία όπτησης) [1,6].

Όλα αυτά τα υλικά χαρακτηρίζονται ως πρόσθετα καθώς βρίσκονται σε μικρά ποσοστά, συνήθως όχι παραπάνω από 2-3% κ.β. της κονιάς και συνήθως διακρίνονται οπτικά στη μήτρα του κονιάματος. Το μικρό ποσοστό τους μπορεί να στηρίξει την άποψη ότι δεν επηρεάζουν τις ιδιότητες του υλικού. Η παρουσία τους όμως, φαίνεται να σχετίζεται με την τεχνολογία παραγωγής των κονιαμάτων και τη λειτουργία τους στην κατασκευή. Από αυτή την άποψη μπορούν να οριστούν ως στερεά υλικά οργανικής φύσης που βρίσκονται στα κονιάματα, σε μια προσπάθεια να ενισχυθούν οι ιδιότητές τους [18].

1.5.5. Το νερό στα κονιάματα

Το νερό παίζει δύο σημαντικούς ρόλους στο κονίαμα. Ο πρώτος είναι να του προσδώσει πλαστική μορφή και να το μετατρέψει σε υλικό αντοχής και ο δεύτερος, να δώσει στη μάζα του κονιάματος τη μορφή που θέλουμε να το δουλέψουμε (πυκνό ή αραιό). Το νερό που χρησιμοποιούμε για την κατασκευή κονιαμάτων δεν πρέπει να περιέχει και να προέρχεται από:

Υψηλό ποσοστό ιόντων χλωρίου. Τα χλωριόντα αντιδρούν με το ασβεστοκονίαμα δίνοντας χλωριούχο ασβέστιο το οποίο είναι υγροσκοπικό και δημιουργεί λευκούς λεκέδες. Γι' αυτό δεν πρέπει να χρησιμοποιείται το νερό της θάλασσας στα κονιάματα.

Το νερό της βροχής. Μπορεί να περιέχει αέριους ρυπαντές (όξινη βροχή) οι οποίοι είναι πιθανό να αποσυνθέσουν την άσβεστο και να εξασθενήσουν το κονίαμα (βλ. κεφάλαιο 1.6: Φθορά κονιαμάτων).

Πετρώματα αργιλικά και επιπλέοντα υλικά. Επιβραδύνουν την απόκτηση αντοχών.

Νερά από αποχετεύσεις και βιομηχανικά απόβλητα. Περιέχουν οργανικά υλικά και βαρέα μέταλλα όπως σίδηρο, μόλυβδο, υδράργυρο, κ.λ.π.

Λιμνάζοντα νερά.

Νερό από ιαματικές πηγές. Και αυτά περιέχουν μέταλλα.

Η θερμοκρασία του νερού πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 15 – 20°C. Θερμοκρασία μεγαλύτερη από 20°C επιταχύνει την στερεοποίηση του κονιάματος. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες δεν πραγματοποιείται σκλήρυνση γιατί ένα μέρος του νερού είναι σαν να μην υπάρχει και όταν έχουμε 0°C το ελεύθερο νερό παγώνει αυξάνοντας τον όγκο του κατά 9,2% σαθροποιώντας το κονίαμα [4,5].

1.6. Φθορά των κονιαμάτων

Η ανθεκτικότητα μιας τοιχοποιίας, όπου έχει βασικό ρόλο το κονίαμα, επηρεάζεται από το περιβάλλον, τα υλικά, το σχεδιασμό, την τεχνική και τις διαδικασίες κατασκευής, καθώς και από τις επιδιορθώσεις – ανακατασκευές.

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες μπορούν να παίξουν ένα σημαντικό ρόλο καθώς ευνοούν τη χημική δράση ανάμεσα στα συστατικά προκαλώντας δυσκολία σκλήρυνσης της κονίας, ή τροποποιώντας την κινητική της στερεοποίησης. Το νερό και οι αέριοι ρύποι βρίσκονται ανάμεσα στους κύριους παράγοντες οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν τη φθορά των ιστορικών κονιαμάτων. Γενικά τα αίτια τα οποία είναι δυνατόν να προκαλέσουν φθορά στα κονιάματα και η μορφή αυτής της φθοράς είναι τα παρακάτω [19-34]:

ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΦΘΟΡΑ

1. Καταπόνηση των δομικών υλικών από μεγάλα φορτία.
2. Συστολές – διαστολές από θερμοκρασιακές μεταβολές (ημερήσιες ή εποχιακές).
3. Ανάπτυξη τάσεων από τους διαφορετικούς συντελεστές θερμικής διαστολής γειτνιαζόντων υλικών.
4. Διαστολή λόγω πρόσφυσης-εξάτμισης της υγρασίας του περιβάλλοντος.
5. Φθορά λόγω κακού σχεδιασμού των κατασκευών με ανάπτυξη μεγάλων εφελκυστικών τάσεων. Τα κονιάματα παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά στις θλιπτικές καταπονήσεις ενώ είναι ευπαθή στις εφελκυστικές.
6. Σεισμικές καταπονήσεις.
7. Η έκθεση στη φωτιά, τα δυναμικά φορτία (αέρας, κραδασμοί) και οι καθιζήσεις.

8. Η ανθρώπινη δραστηριότητα αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα μηχανικών φθορών με αρνητικές και αμετάκλητες συνέπειες (καλλιέργειες, βανδαλισμοί, κλπ).
9. Μηχανική φθορά σε συνδυασμό με χημικούς παράγοντες όπως ο σχηματισμός πάγου σε θερμοκρασίες κάτω του μηδενός και η κρυστάλλωση των αλάτων με την επακόλουθη διαστολή, φθορά που θα αναπτυχθεί παρακάτω.

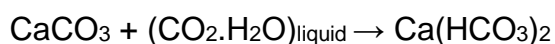
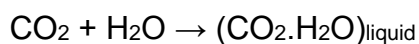
ΧΗΜΙΚΗ ΦΘΟΡΑ

Για να εκδηλωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις είναι απαραίτητη η παρουσία νερού, είτε με τη μορφή του νερού της βροχής, είτε ως συμπύκνωση της υγρασίας. Το νερό είναι ο σημαντικότερος φθοροποιός παράγοντας των δομικών υλικών και υπεύθυνο για πολυεπίπεδες δράσεις όπως έκπλυση των συστατικών, μεταφορά-ενυδάτωση διαλυτών αλάτων, ανάπτυξη βιοδιάβρωσης, αλλαγές όγκου κ.ά.

1. Η κρυστάλλωση των αλάτων. Το νερό λειτουργεί ως διαλύτης των συστατικών των δομικών υλικών και ως μέσο μεταφοράς, κρυστάλλωσης και ανακρυστάλλωσης των αλάτων στο εσωτερικό τους. Τα άλατα, εκτός από τα γειτονικά υλικά, μπορεί να προέρχονται από το έδαφος (μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης). Τα ευδιάλυτα άλατα μετακινούνται μέσω του νερού και όταν βρεθούν στις ιδανικές συνθήκες κρυσταλλώνονται δημιουργώντας τάσεις στο εσωτερικό της κατασκευής ή εξανθήσεις, εάν η εξάτμιση γίνει στην επιφάνεια.

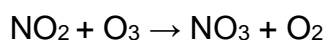
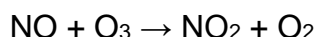
2. Οι αέριοι ρυπαντές, όπως SO₂, NO_x και CO₂ έχουν επίσης αρνητική επίδραση στα κονιάματα. Όταν διαλύονται στο νερό της βροχής ή στην υγρασία σχηματίζουν τα οξέα H₂SO₄, HNO₃ και H₂CO₃, μειώνοντας το pH σε τιμές ανάμεσα στο 4 και 5. Αυτό το αρκετά όξινο νερό είναι ικανό να διαλύσει την αλκαλική, ασβεστιτικής σύστασης συνδετική κονία προκαλώντας μια αύξηση στο πορώδες και σταδιακή αποικοδόμηση των κονιαμάτων. Επίσης η αντίδραση ανάμεσα στο διοξείδιο του θείου και στο ανθρακικό ασβέστιο οδηγεί στο σχηματισμό της αρκετά ευδιάλυτης γύψου, με μηχανισμό ίδιο με αυτόν της γυψοποίησης του μαρμάρου. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:

- Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂):



- Οξειδία του αζώτου (NO_x):

Τα οξειδία αυτά μετατρέπονται σε HNO₃ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

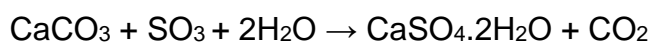
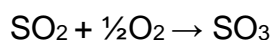


το οποίο όταν διαλύεται στο νερό προσβάλλει και το ανθρακικό ασβέστιο, σύμφωνα με την αντίδραση:



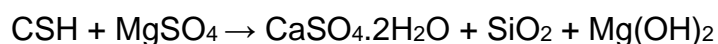
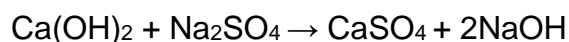
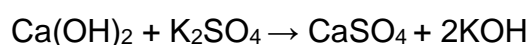
- Θειική προσβολή (γυψοποίηση):

Ο σχηματισμός της γύψου, που είναι πολύ πιο ευδιάλυτη από το ανθρακικό ασβέστιο, γίνεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



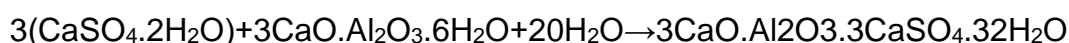
3. Η φθορά των υδραυλικών κονιαμάτων μπορεί να προκληθεί σε δύο περιπτώσεις, με τις αντιδράσεις που περιγράφονται στη συνέχεια[19] :- από τη δημιουργία μεγαλομοριακών ενώσεων όπου είναι πιθανό να παραχθεί γύψος μέσω της αντίδρασης των θειικών ριζών με τη μορφή διαλυτών αλάτων (K₂SO₄ και Na₂SO₄) με την υδράσβεστο (όταν βρίσκεται στη φάση της πήξης και υπάρχει Ca(OH)₂) ή τις υδραυλικές ενώσεις των κονιαμάτων. Η αντίδραση αυτή παράγει μεγαλομοριακές ενώσεις οι οποίες με τη διόγκωσή τους ασκούν μηχανικές τάσεις. Το φαινόμενο παρουσιάζεται ως εξής:

Δημιουργία θειικού ασβεστίου:

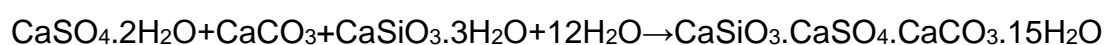


Δημιουργία μεγαλομοριακών ενώσεων:

Ετριγκίτης



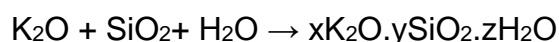
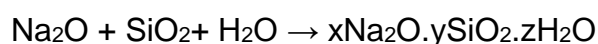
Θωμασίτης



-Στη δεύτερη περίπτωση, έχουμε τη διάσπαση των υδραυλικών φάσεων όπου οι υδραυλικές ενώσεις αποικοδομούνται σε επαφή με το διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση:



4. Άλλη περίπτωση χημικής φθοράς αποτελεί η αλκαλική προσβολή. Σε αυτό το είδος έχουμε αντιδράσεις ανάμεσα στα οξείδια νατρίου, καλίου (που προέρχονται από την κονία ή τα αδρανή) και το ενεργό οξείδιο του πυριτίου που μπορεί να βρίσκεται στις πλίνθους ή στα αδρανή:



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

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΦΘΟΡΑ

Το νερό, επίσης ευνοεί την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (άλγη, λειχήνες, μύκητες, βακτήρια) και της χλωρίδας. Η βιολογική προσβολή αποτελεί φθορά γιατί, εκτός από την αισθητική αλλοίωση, πολλοί μικροοργανισμοί τρέφονται από το συνδετικό υλικό και τα οργανικά πρόσθετα των κονιαμάτων. Επίσης τα προϊόντα μεταβολισμού τους είναι όξινα, με αποτέλεσμα να δρουν ευνοϊκά στην επιδείνωση μερικών χημικών δράσεων.

Ο πολλαπλασιασμός των βιολογικών αποικιών και της ανάπτυξης της βλάστησης συνεισφέρει στην αυξημένη ευθραυστότητα των κατασκευών με τη δημιουργία πιέσεων (ανάπτυξη ριζών) και τη διευκόλυνση της κυκλοφορίας του νερού στο εσωτερικό τους. Ως συνέπεια, οι συνδετικές κονίες αποδιοργανώνονται και λαμβάνουν χώρα μεταβολές των ορυκτών, των λίθων και των κονιαμάτων, γεγονός που συνεισφέρει στην απώλεια συνοχής και στη διάβρωση.

ΦΘΟΡΑ ΑΠΟ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Η μη ελεγχόμενη και μάλλον εκτεταμένη χρήση μη συμβατών κονιαμάτων αποκατάστασης και υλικών συντήρησης, τα οποία βασίζονται στο τσιμέντο και τα πολυμερή, όχι μόνο δεν αναστέλλουν τη φθορά αλλά τις περισσότερες φορές την επιταχύνουν. Οι αιτίες, γι' αυτά τα αρνητικά αποτελέσματα είναι οι διαφορές στα φυσικο-μηχανικά χαρακτηριστικά των υλικών. Το τσιμέντο και τα πολυμερή είναι

πιο σκληρά, αδιαπέραστα υλικά, με μικρότερο πορώδες και υψηλότερες τιμές σκληρότητας, μηχανικής αντοχής και διαφορετικούς συντελεστές θερμικής διαστολής-συστολής. Το τσιμέντο είναι πηγή διαλυτών αλάτων, κυρίως θειικών. Ως αποτέλεσμα της λανθασμένης χρήσης, προκαλούνται πιέσεις και καταπονήσεις στην επιφάνεια της τοιχοποιίας, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν, ρηγματώσεις, θραύσεις και αποκολλήσεις – καταρρεύσεις.

Ο χαρακτηρισμός και η μελέτη της συμπεριφοράς των ιστορικών κονιαμάτων είναι μια προτεραιότητα απαραίτητη για την αποκατάσταση και συντήρηση των ιστορικών μνημείων, ιδιαίτερα σε θαλάσσια και αστικά κέντρα όπου οι συνθήκες φθοράς είναι πολύ πιο έντονες.

2.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

2.1.Γενικά

Η επιστημονική κοινότητα εστιάζει συχνά το ενδιαφέρον της στα ιστορικά κονιάματα, τις περισσότερες φορές από την πλευρά της αρχαιολογίας, με στόχο την ταξινόμηση και χρονολόγηση των υλικών [10,13,16,20,35-55]. Ο χαρακτηρισμός της υφής, της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των κονιαμάτων παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικές με την ιστορία των μνημείων (διαφορετικές οικοδομικές φάσεις), τις χρήσεις, την ηλικία, το κοινωνικό πλαίσιο, τις τεχνικές κατασκευής [13,56-70], τις προηγούμενες επεμβάσεις αποκατάστασης και τις διαδικασίες φθοράς [1,12,19,21,30,53,71-73]. Επιπλέον, η απόκτηση των δεδομένων των μεθόδων εξέτασης και ανάλυσης είναι απαραίτητη και βοηθά στη σωστή επιλογή και παραγωγή των συμβατών κονιαμάτων αποκατάστασης και/ή σωστικών επεμβάσεων, τα οποία πρέπει να είναι συμβατά με τα αρχικά από φυσικής και χημικής πλευράς [15,19,43,51,53 59,71,74-82]. Οι προδιαγραφές για το σχεδιασμό αυτών των νέων υλικών, είναι προαπαιτούμενο για πολλές εργασίες στα μνημεία [11,83-89].

2.2.Χαρακτηρισμός κονιαμάτων από διάφορους ερευνητές

Ο χαρακτηρισμός των ιστορικών κονιαμάτων απαιτεί ειδική γνώση των χημικών, φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των αυθεντικών υλικών. Οι πιο σημαντικές μελέτες που έχουν γίνει στο πεδίο αυτό μέχρι σήμερα είναι:

Η Dupas [90] και άλλοι ερευνητές ακολουθούν μια μεθοδολογία με χημικές αναλύσεις, σύμφωνα με την οποία το αντιπροσωπευτικό δείγμα μετατρέπεται σε λεπτή σκόνη και οι αναλύσεις αφορούν στον προσδιορισμό των διαλυτών αλάτων, στον προσδιορισμό ιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Na^{+} και K^{+} , στην απώλεια σε πύρωση στους 900°C και στο δεσμευμένο CO_2 . Τέλος η σύσταση του δείγματος εκφράζεται % κατά βάρος και υπολογίζεται ο δείκτης υδραυλικότητας. Σε άλλη εργασία [91] χρησιμοποιεί εκτός από τις χημικές αναλύσεις και ενόργανες τεχνικές, όπως περίθλαση ακτινών X, φασματοσκοπία υπερύθρου και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Οι Stewart & Moore [92] χρησιμοποιούν την τεχνική της απλοποιημένης ημιποσοτικής μεθοδολογίας (υπολογισμός με χρήση HCl της ποσότητας των

συμπλόκων πυριτίου και κατηγοριοποίηση από αυτά των κονιαμάτων σε υδραυλικά και ασβεστιτικά), την τεχνική του Cliver [93] (προσδιορισμός της φύσης και της ποσότητας των συστατικών του κονιάματος βαρυμετρικά) και την τεχνική της A.S.T.M. (προσδιορισμός ποσότητας τσιμέντου Portland σε σκυροδέματα). Οι ερευνητές καταλήγουν πως καμιά τεχνική δεν παρέχει ακριβή αποτελέσματα.

Ο Alvarez [94] μαζί με άλλους ερευνητές χρησιμοποιούν HCl για το διαχωρισμό κονίας-αδρανών, το οποίο λειτουργεί όταν τα αδρανή είναι πυριτικά και όχι ασβεστιτικά. Σε άλλες συνεργασίες του [95] χρησιμοποιεί και ενόργανες τεχνικές όπως περίθλαση ακτινών X, θερμική ανάλυση και ιονική χρωματογραφία για τα διαλυτά άλατα.

Ο Franzini [96] μαζί με άλλους ερευνητές βασίζονται σε ένα συνδυασμό μικροαναλυτικών δεδομένων από την κονία και χημικών, ορυκτολογικών και πετρογραφικών δεδομένων από το κονίαμα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιούν περίθλαση ακτινών X, οπτική μικροσκοπία σε λεπτές τομές, φθορισμό ακτινών X, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με μικροαναλυτή EDX, διάφορους γεωτεχνικούς προσδιορισμούς και προσβολή με HCl.

Οι Marchese & Garzillo [97] χρησιμοποιούν περίθλαση ακτινών X, θερμικές αναλύσεις, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με μικροαναλυτή EDX και προσδιορισμό των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου μέσω τιτλοδότησης με EDTA.

Οι Vecchio et al [98] εφαρμόζουν θερμικές τεχνικές, περίθλαση ακτινών X και χημικές αναλύσεις. Στα αποτελέσματά τους παρουσιάζουν τις διαφορετικές αποκλίσεις που παρατηρούνται στους προσδιορισμούς των συστατικών ανάλογα με το αν οι μετρήσεις γίνονται σε ατμόσφαιρες αζώτου ή διοξειδίου του άνθρακα.

Οι Callebaut, Elsen και άλλοι [1,35,40,99] εξετάζουν κυρίως κονιάματα με υδραυλικό ασβέστη και τσιμέντο σε δείγματα του 19^{ου} αι. με οπτική μικροσκοπία σε λεπτές τομές, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με μικροαναλυτή EDX, με περίθλαση ακτινών X, με ατομική απορρόφηση και επανασκέδαση ηλεκτρονίων. Επίσης διεξάγουν χημικές αναλύσεις και βαρυμετρικούς υπολογισμούς.

Οι Luxán et al [100,101] προτείνουν κυρίως ενόργανες τεχνικές, (οπτική μικροσκοπία, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με μικροαναλυτή, περίθλαση ακτινών X, φασματοσκοπία υπερύθρου και θερμικές αναλύσεις) για το χαρακτηρισμό των γυψοκονιαμάτων από τη Βασιλική του S. Engracia της

Zaragona (Ισπανία). Επίσης εφαρμόζουν κοκκοδιαβάθμιση και κατεργασία με οργανικούς διαλύτες για τον προσδιορισμό οργανικών πρόσθετων.

Ο Riccardi και άλλοι ερευνητές [51] χρησιμοποιούν θερμικές αναλύσεις, περίθλαση ακτινών Χ, οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και κοκκομετρική ανάλυση για το χαρακτηρισμό κονιαμάτων διαφόρων περιόδων από την Pavia (Ιταλία). Παρότι ο σκοπός τους είναι η κατανόηση της χημικής σύστασης και των μηχανικών ιδιοτήτων, δεν περιλαμβάνουν στη μελέτη τους μηχανικές αντοχές.

Οi Bruni et al [102] εξετάζουν δείγματα μαγνησιακών κονιαμάτων από τη Βόρεια Ιταλία με περίθλαση ακτινών Χ, θερμοβαρυμετρία, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, φασματοσκοπία υπέρυθρου και φασματομετρία ατομικής εκπομπής. Τα αποτελέσματα είναι μόνο ποιοτικά παρότι χρησιμοποιούνται και ποσοτικές τεχνικές.

Ο Carannesi και άλλοι [103] κατηγοριοποιούν κονιάματα του 15^{ου}-19^{ου} αι. από τρεις διαφορετικές οικοδομικές φάσεις του αρχαιολογικού χώρου του Gabii κοντά στη Ρώμη. Χρησιμοποιούν νετρονική ενεργοποίηση σε ακατέργαστα δείγματα και σε κατεργασμένα με HCl.

Οι Güleç & Tulun [104] εξετάζουν δείγματα από την Τουρκία, διαφόρων ιστορικών περιόδων με περίθλαση ακτινών Χ, οπτική πολωτική μικροσκοπία, πορομετρία υδραργύρου και κοκκομετρική ανάλυση των αδρανών σε κατεργασμένα με HCl δείγματα. Ασχολούνται μόνο με την μακροσκοπική και ποιοτική εξέταση και δεν περιέχουν ποσοτικές πληροφορίες για την τεχνολογία των κονιαμάτων.

Οι Raama et al [80] προτείνουν για τον χαρακτηρισμό των κονιαμάτων της εκκλησίας του Αγίου Ιωάννη στο Tartu (Εσθονία) τη χρήση θερμοβαρυμετρικής - υπέρυθρης φασματοσκοπίας και φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα. Σκοπός είναι η πρόταση κονιαμάτων αποκατάστασης χωρίς όμως να δίνονται αναλογίες κονίας/αδρανών.

Οι Chiari et al [105] προτείνουν διάφορες ενόργανες τεχνικές ανάλυσης σε ολικά δείγματα, χωρίς το διαχωρισμό του κονιάματος. Οι τεχνικές είναι η θερμική ανάλυση, η περίθλαση ακτινών Χ, η οπτική πολωτική μικροσκοπία και η πορομετρία υδραργύρου. Προτείνουν επίσης, τη δημιουργία μιας βάσης δεδομένων από τη μελέτη ενός μεγάλου αριθμού δειγμάτων.

Η Α. Μογορούλι με άλλους ερευνητές [16,36,45-48,63,73,75,106] προβαίνουν στον χαρακτηρισμό μεγάλου δείγματος ιστορικών κονιαμάτων από μνημεία της Μεσογείου. Από τα αποτελέσματα των εργασιών εξήχθησαν τα επιτρεπτά όρια των φυσικοχημικών και μηχανικών χαρακτηριστικών που πρέπει να παρουσιάζουν τα κονιάματα αποκατάστασης. Πιο συγκεκριμένα, τα παραπάνω επιτρεπτά όρια αφορούν στην κοκκοδιαβάθμιση των ιστορικών κονιαμάτων, τα χαρακτηριστικά μικροδομής και τα χημικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά όπως προσδιορίζονται με θερμικές αναλύσεις, πορομετρία Hg, περίθλαση ακτινών Χ, κοκκομετρική ανάλυση και οπτική μικροσκοπία.

2.3.Χαρακτηρισμός και προβλήματα στη διεξαγωγή του

Η επιλογή των κατάλληλων αναλυτικών τεχνικών εξαρτάται κύρια από τα ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν και το διαθέσιμο προς έρευνα υλικό [107]. Υπάρχουν τουλάχιστον τρία διακριτά πεδία ενδιαφέροντος, με διαφορετικές προσεγγίσεις και απαιτήσεις: i) της συντήρησης, ii) της αρχαιολογίας και iii) της επιστήμης των υλικών. Η συντήρηση, μεταξύ άλλων, ενδιαφέρεται για συγκεκριμένες πληροφορίες σχετικά με τις αιτίες φθοράς των αυθεντικών κονιαμάτων και την προδιαγραφή των συμβατών κονιαμάτων αποκατάστασης. Οι απαιτήσεις για τα νέα κονιάματα είναι ο χαρακτήρας της κονιάς, οι αναλογίες του μίγματος, η διαβάθμιση και το είδος των αδρανών.

Η αρχαιολογία-αρχαιομετρία ενδιαφέρεται για τη χρονολόγηση, την προέλευση των πρώτων υλών, των τελικών προϊόντων και το διαχωρισμό των διαφορετικών κατασκευαστικών φάσεων. Οι πληροφορίες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνοψη συμπερασμάτων σχετικά με την κοινωνικο-οικονομική δομή των ιστορικών εποχών.

Τέλος, η επιστήμη των υλικών έχει ως στόχο την ενίσχυση των γνώσεων σχετικά με τις διαδικασίες όπτησης, ανάμιξης, ενυδάτωσης και ενανθράκωσης καθώς και την αναγνώριση του σχηματισμού διαφορετικών ορυκτολογικών φάσεων [1].

Μέχρι πρόσφατα, οι πληροφορίες για τη χημική, ορυκτολογική σύσταση του κονιάματος και η κοκκομετρία του θεωρούνταν ότι είναι κατάλληλα για να το χαρακτηρίσουν. Όμως τα ιστορικά δείγματα δείχνουν ότι τα κονιάματα που χαρακτηρίζονται από αυτές τις διαδικασίες μπορούν να ισοδυναμούν με εντελώς διαφορετικές τεχνολογίες παραγωγής.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων, οι εργαστηριακές μελέτες έχουν πολλαπλασιαστεί και φαίνεται ότι έχει αναπτυχθεί μια μεθοδολογία. Οι ερευνητές έχουν πρόσβαση σε διάφορες μεθόδους εξέτασης και ανάλυσης (φυσικές, ορυκτολογικές, χημικές και μηχανικές) οι οποίες έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται ευρύτατα. Η χρήση αυτών των τεχνικών επιτρέπει τον προσδιορισμό της σύνθεσης και κάποιων χαρακτηριστικών των κονιαμάτων.

Παρόλα αυτά υπάρχουν ακόμα ανασταλτικοί παράγοντες για τον ακριβή και επαρκή χαρακτηρισμό, καθώς κάθε τεχνική έχει τα όριά της και σε πολλές περιπτώσεις πρέπει να χρησιμοποιηθούν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού για να αποκτήσουμε αξιόπιστα αποτελέσματα [43]. Οι αναλύσεις πρέπει να απαντούν σε ερωτήματα σχετικά με την ταυτοποίηση των πρώτων υλών, τις σχέσεις μεταξύ τους (αναλογία κονίας – αδρανών), τις διαστάσεις των αδρανών (κοκκομετρία), τη μικροδομή, την αναγνώριση των προσμίξεων και, αν είναι δυνατό, την ποιότητα του συγκολλητικού. Χάρη σε αυτό το χαρακτηρισμό θα μπορούμε να κατασκευάσουμε κονιάματα αποκατάστασης με συμβατά χαρακτηριστικά μέσω της διαδικασίας της «αντίστροφης μηχανικής προσέγγισης» [75,108].

Η αναπαραγωγή της αρχικής σύστασης καθίσταται συχνά περίπλοκη εξαιτίας των μεταβολών που έχουν υποστεί τα συστατικά στο πέρασμα του χρόνου και του ότι κάθε συστατικό του υλικού μπορεί να έχει διαταραχθεί με διαφορετικό τρόπο. Άλλα μεγάλα εμπόδια είναι η ετερογένεια των κονιαμάτων και η δυσκολία απόκτησης μεγάλων δειγμάτων. Επίσης, συχνά δεν είναι σαφές αν ένα συστατικό προέρχεται από τη συνδετική κονία ή τα αδρανή [39,71].

Οι αντιδράσεις της πήξης και της σκλήρυνσης δεν είναι πάντα γνωστές, ούτε οι μεταβολές στις οποίες υπόκεινται τα συστατικά σε σχέση με το χρόνο. Οι αλληλεπιδράσεις συνδετικής κονίας/αδρανών και υλικού/περιβάλλοντος κάνουν ακόμα πιο περίπλοκο τον χαρακτηρισμό. Τα υπό μελέτη κονιάματα αφορούν σε υλικά τα οποία είναι εκτεθειμένα για δεκάδες αιώνες σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες και επομένως οι αναλυτικές τεχνικές δεν μπορούν να δώσουν άμεση πληροφόρηση για την τεχνολογία παρασκευής και την προέλευση των πρώτων υλών. Πολλές φορές και η μη ύπαρξη κάποιων στοιχείων, όπως τα υδραυλικά χαρακτηριστικά, δεν είναι κατανοητό αν οφείλεται στην αρχική σύσταση ή στη μεταβολή ή έκπλυση των συγκεκριμένων ενώσεων. Επίσης είναι σαφές ότι στα μικρά δείγματα δεν μπορούν να γίνουν μετρήσεις αντοχών.

Η μελέτη των κονιαμάτων από διάφορες περιόδους δείχνει ότι η ποικιλομορφία στην τεχνολογία αφορά στις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες, στην τεχνολογία παρασκευής της κονίας (όταν πρόκειται για την άσβεστο ενδιαφέρον έχουν η θερμοκρασία όπτησης, ο χρόνος σβέσης, η αναλογία νερού κ.λ.π.), καθώς και στην τεχνολογία παραγωγής (αναλογία μίγματος και κοκκομετρία από την κονία στο αδρανές) και στην τεχνική κατασκευής.

Η δυσκολία του να προσδιοριστούν οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των ιστορικών κονιαμάτων, είτε βρίσκονται σε καλή κατάσταση, είτε αντιμετωπίζουν προβλήματα φθοράς, κάνει δύσκολη την επιλογή των κονιαμάτων αποκατάστασης.

3. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ

3.1.Γενικά

Οι εργασίες συντήρησης και αποκατάστασης είναι ίσως το σημαντικότερο τμήμα των επεμβάσεων σε ένα μνημείο και ασκούν μεγάλη επίδραση στη διατήρηση και την εμφάνισή του. Το σημείο αναφοράς δεν είναι μόνο η εικόνα του μνημείου αλλά και οι στόχοι των επεμβάσεων. Εκτός από την καλή διατήρηση, μεγάλο ρόλο παίζουν η αναστολή της φθοράς, ο ερευνητικός και ο εκπαιδευτικός του χαρακτήρας [78]. Η συντήρηση των μνημείων έχει ως πρωταρχική απαίτηση τη συνεχή και μόνιμη φροντίδα για την διατήρησή τους. Σύμφωνα με τη Χάρτα της Βενετίας [109], η συντήρηση και η αποκατάσταση των μνημείων, αποτελεί έναν επιστημονικό κλάδο ο οποίος πρέπει να αποτείνεται στη συνεργασία όλων των επιστημών και όλων των τεχνών που μπορούν να συνεισφέρουν στη μελέτη και τη διάσωση της μνημειακής κληρονομιάς. Για τη συντήρηση έχουν διατυπωθεί τα εξής άρθρα:

Η συντήρηση των μνημείων ευνοείται πάντοτε από την καταλληλότητα τους να χρησιμοποιηθούν για κάποιο σκοπό ωφέλιμο στην κοινωνία. Μια τέτοια χρήση είναι βέβαια επιθυμητή, αλλά δεν πρέπει να αλλάζει τη διάρθρωση ή τη διακόσμηση των κτιρίων. Οι διαρρυθμίσεις που επιβάλλει η αλλαγή της λειτουργίας τους (από νέες χρήσεις) πρέπει να αντιμετωπίζονται και ενδεχομένως να επιτρέπονται, μέσα σ' αυτά τα όρια.

Η συντήρηση ενός μνημείου συνεπάγεται την διατήρηση του άμεσου περιβάλλοντος, στην κλίμακα του. Αν το παραδοσιακό πλαίσιο δεν έχει εξαφανισθεί, έχουμε καθήκον να το διατηρήσουμε αλλά και ταυτόχρονα να αποκλείσουμε κάθε άλλη προσθήκη, κάθε κατεδάφιση και κάθε αλλαγή που θα μπορούσε να διαφοροποιήσει τις σχέσεις των όγκων και των χρωμάτων.

Ο σκοπός της αποκατάστασης, σύμφωνα με τη Χάρτα της Βενετίας, είναι να διασωθούν και να αποκαλυφθούν οι αισθητικές και ιστορικές αξίες ενός μνημείου. Οι βασικές αρχές που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη συνοψίζονται στα ακόλουθα:

Η διαδικασία της αποκατάστασης είναι μια επέμβαση υψηλής εξειδίκευσης που επιβάλλεται να γίνεται κατ' εξαίρεση. Έχει σαν στόχο να διατηρήσει και να αποκαλύψει τις ιστορικές και αισθητικές αξίες του μνημείου και βασίζεται στον

σεβασμό προς την αρχική του υπόσταση και τα αυθεντικά του στοιχεία. Σταματάει στο σημείο που αρχίζουν να υπάρχουν υποθέσεις. Πέρα από αυτό το σημείο, οποιαδήποτε εργασία που ενδεχομένως θα θεωρηθεί απαραίτητη για τεχνικούς ή αισθητικούς λόγους, θα πρέπει να διαχωρίζεται από την αρχική αρχιτεκτονική σύνθεση και να φέρνει την σφραγίδα της εποχής μας. Σε όλες τις περιπτώσεις η αρχαιολογική μελέτη θα προηγείται της αποκατάστασης και θα την ακολουθεί.

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω άρθρα, συμπεραίνεται ότι η διαδικασία επέμβασης σε ένα μνημείο είναι μια πράξη περίπλοκη και απαιτεί ειδικές τεχνικές και υλικά, κατάλληλα για κάθε περίπτωση. Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει μια ισχυρή σχέση ανάμεσα στις τεχνικές και τα υλικά που σχεδιάζουμε να χρησιμοποιήσουμε, με εκείνα που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά στο μνημείο. Επομένως, θεμέλια λίθος στο σχεδιασμό αυτών των επεμβάσεων είναι η προδιαγραφή των κατάλληλων, συμβατών υλικών. Στη συγκεκριμένη μελέτη θα ασχοληθούμε με το χαρακτηρισμό των αυθεντικών υλικών και τις προδιαγραφές των νέων κονιαμάτων.

3.2.Κονιάματα αποκατάστασης

Το ενδιαφέρον για τα κονιάματα από την πλευρά της συντήρησης είναι σχετικά πρόσφατο. Η ανάγκη του χαρακτηρισμού τους γεννιέται εξαιτίας της μεγάλης ζήτησης για τεχνικές και υλικά τα οποία χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν. Αιτία αποτελούν τα αρνητικά αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν τα τελευταία χρόνια με τη χρήση ασύμβατων υλικών. Πράγματι, πολλά μνημεία έχουν υποστεί φθορές από τη λανθασμένη εφαρμογή ακατάλληλων κονιαμάτων. Η χρήση του τσιμέντου, είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα. Το τσιμέντο (OPC) εμφανίστηκε στα μέσα του 19^{ου} αιώνα και χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα παρά το ότι έχει αποδειχθεί πως προκαλεί περισσότερο φθορά παρά προστασία για να χρησιμοποιηθεί σε επισκευαστικά κονιάματα [65]. Τα τσιμεντιτικά κονιάματα είναι:

α. λιγότερο διαπερατά και διατηρούν την περίσσεια νερού γεγονός που μπορεί να δημιουργήσει φαινόμενα μεταβολών,

β. έχουν υψηλή περιεκτικότητα διαλυτών αλάτων και ενεργοποιούν την έντονη φθορά των αρχικών υλικών μέσω της κρυστάλλωσης των αλάτων και την άσκηση ισχυρών πιέσεων, γ. είναι λιγότερο ικανά να προσαρμοστούν στις κινήσεις της τοιχοποιίας (επιδράσεις θέρμανσης και υγρασίας, ερπυσμός) λόγω της υψηλής σκληρότητας [43].

Οι καταστροφικές επιπτώσεις του τσιμέντου ως κονίαμα αποκατάστασης άρχισαν να φαίνονται κάποια χρόνια μετά τη χρήση του, με την εμφάνιση ρηγματώσεων, εξανθήσεων, επιτάχυνση της φθοράς στα γειτονικά, αυθεντικά υλικά, αστοχία των επεμβάσεων κ.ά. Έτσι ξεκίνησε η ανάγκη σχεδιασμού συμβατών κονιαμάτων αποκατάστασης.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν εργασίες στις οποίες παραθέτονται τα χαρακτηριστικά τα οποία θα πρέπει να παρουσιάζουν τα κονιάματα αποκατάστασης προκειμένου να διασφαλίζουν την συμβατότητα με την ιστορική τοιχοποιία. Πιο συγκεκριμένα οι A. Maurenbrecher et al [11,110] αναφέρουν σε εργασία τους ότι δεν υπάρχει κάποιο θαυματουργό κονίαμα το οποίο να λειτουργεί για όλες τις ιστορικές τοιχοποιίες, αντίθετα το κονίαμα αποκατάστασης θα πρέπει να σχεδιάζεται για κάθε περίπτωση τοιχοποιίας λαμβάνοντας υπόψη τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της, όπως τα αυθεντικά δομικά υλικά, τις συνθήκες του περιβάλλοντος, κ.α. Σύμφωνα με τα παραπάνω παραθέτουν σε γενικές γραμμές τα χαρακτηριστικά τα οποία θα πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τον σχεδιασμό των κονιαμάτων:

Η θλιπτική αντοχή να είναι μικρότερη από τα δομικά στοιχεία της τοιχοποιίας και ίση έως και μικρότερη από την αντίστοιχη των ιστορικών κονιαμάτων. Τα ασθενή κονιάματα αποκατάστασης είναι πιο εύκολο να αφαιρεθούν σε επόμενες επεμβάσεις συντήρησης χωρίς να βλάπτουν την ιστορική τοιχοποιία ενώ παρουσιάζουν και μικρότερη ακαμψία και μεγαλύτερο ερπυσμό σε σχέση με τα κονιάματα υψηλών αντοχών, ευνοώντας την ύπαρξη μεγαλύτερων μετακινήσεων κατά την άσκηση τάσεων χωρίς την επακόλουθη ρηγμάτωση.

Συντελεστής απορρόφησης νερού και διάχυσης ατμών ανάλογοι ή μεγαλύτεροι από τα ιστορικά δομικά υλικά (λίθος, πλίνθος, κονίαμα), δεδομένου ότι το κονίαμα αρμών θα πρέπει να διευκολύνει την ξήρανση της τοιχοποιίας διαμέσου των αρμών της.

Ελάχιστη έως καθόλου συρρίκνωση μετά την εφαρμογή τους στον αρμό. Για την επίτευξη του παραπάνω στόχου προτείνεται η χρήση καλά κοκκοδιαβαθμισμένης, πλυμένης άμμου καθώς και η χρήση μικρής ποσότητας νερού για την ανάμιξη του κονιάματος και η συντήρηση σε κατάλληλες συνθήκες.

Καλή πρόσφυση του κονιάματος με το δομικό στοιχείο. Η καλή πρόσφυση σε συνδυασμό με την μικρή συρρίκνωση μειώνει τον κίνδυνο εμφάνισης

μικρορωγμών στην διεπιφάνεια δομικού στοιχείου-κονιάματος, γεγονός που μειώνει την ποσότητα του νερού που μπορεί να εισέλθει στην τοιχοποιία.

Ανθεκτικότητα σε κύκλους παγετού, στις περιπτώσεις που είναι απαραίτητο. Τα κονιάματα με υψηλό ποσοστό υδρασβέστου παρουσιάζουν χαμηλότερη ανθεκτικότητα στη δράση του παγετού όταν είναι κορεσμένα. Από την άλλη πλευρά, τα πορώδη υλικά τείνουν να ξηραίνονται ευκολότερα, μειώνοντας τον κίνδυνο της καταστροφής τους.

Ανθεκτικότητα στα άλατα στις περιπτώσεις που είναι απαραίτητο. Εάν υπάρχουν θειικά ιόντα στην τοιχοποιία είναι δυνατό να αντιδράσουν με τα συστατικά των συνδετικών κονιών (π.χ. μη ενανθρακωμένος πορτλαντίτης) όταν η τοιχοποιία περιέχει μεγάλο ποσοστό υγρασίας για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Διόγκωση λόγω θερμοκρασιακών μεταβολών ή μεταβολών υγρασίας ανάλογης της τοιχοποιίας.

Πρακτικότητα στην εφαρμογή και καλή εργασιμότητα.

Εφαρμογή στην τοιχοποιία από εξειδικευμένο προσωπικό όσον αφορά στην αποκατάσταση ιστορικών τοιχοποιιών.

Όσον αφορά στην συμβατότητα των κονιαμάτων αποκατάστασης η Α. Μογορούλιου [108] αναφέρει ότι προκειμένου να διασφαλιστεί η αειφορία των κατασκευών, τα κονιάματα αποκατάστασης των ιστορικών τοιχοποιιών θα πρέπει να ελέγχονται όσον αφορά:

1. Στην συμβατότητα τους με τα ιστορικά υλικά της τοιχοποιίας:

- Στα φυσικοχημικά και μηχανικά χαρακτηριστικά των δομικών στοιχείων της τοιχοποιίας.

- Στις ιδιότητες μικροδομής και τα συστήματα τριχοειδούς αναρρίχησης.

2. Στην ανθεκτικότητα των συνθέσεων στην περιβαλλοντική φθορά.

Από τα παραπάνω προκύπτει εμφανώς ότι πριν από κάθε επέμβαση σε ιστορικά κτίρια, πρέπει πρώτα να διεξαχθεί μια επιστημονική μελέτη των αρχικών υλικών. Στη συνέχεια τα στοιχεία της μελέτης θα χρησιμοποιηθούν είτε στην παραγωγή ενός παρόμοιου υλικού είτε στην προδιαγραφή ενός κονιάματος αποκατάστασης με σύγχρονα υλικά χωρίς όμως σημαντικές αρνητικές αλληλεπιδράσεις με τα αυθεντικά υλικά. Η συστηματική αναλυτική έρευνα μαζί με την αρχαιολογική έρευνα μπορούν να συμβάλλουν στην επιβεβαίωση της χρήσης συγκεκριμένων υλικών. Μπορούν επίσης να προσφέρουν πληροφορίες για τη

συμπεριφορά τους. Επίσης όταν συγκρίνουμε πληροφορίες οι οποίες προέρχονται από δείγματα διαφορετικών κατασκευαστικών περιόδων, είναι πιθανό να επιβεβαιώσουμε το αν τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν ηθελημένα και τι είδους τεχνολογίες εφαρμόζονταν [72].

4.ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ, ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΟΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΡΩΜΑΪΚΗΣ ΕΠΟΧΗΣ

4.1.Γενικά

Η αρχιτεκτονική την περίοδο των Ρωμαίων ήταν από την αρχή ως το τέλος μια τέχνη διαμόρφωσης του χώρου με βάση την τυπολογία. Βασιζόταν στην οργάνωση και στην ωφελιμότητα δίνοντας όμως ευκαιρίες για αισθητικά αποτελέσματα. Σε μια τέτοια χρηστική αρχιτεκτονική οι τοπικές κουλτούρες και τα διαθέσιμα τοπικά υλικά έπαιζαν σημαντικό ρόλο και οι μέθοδοι με τις οποίες χρησιμοποιούνταν προκάλεσε κάποιες από τις ουσιαστικές ιδιότητές της. Η έκταση που πήρε ήταν πολύ μεγάλη και αυτό γιατί το ρωμαϊκό κράτος περιλάμβανε σχεδόν ολόκληρο, τον γνωστό στους αρχαίους, κόσμο. Εξίσου μεγάλη είναι και η χρονική έκτασή της. Στον ελλαδικό χώρο ορίζεται χρονικά από το δεύτερο μισό του 2^{ου} αι. π.Χ έως το 1^ο μισό του 4^{ου} αι. μ.Χ [111].

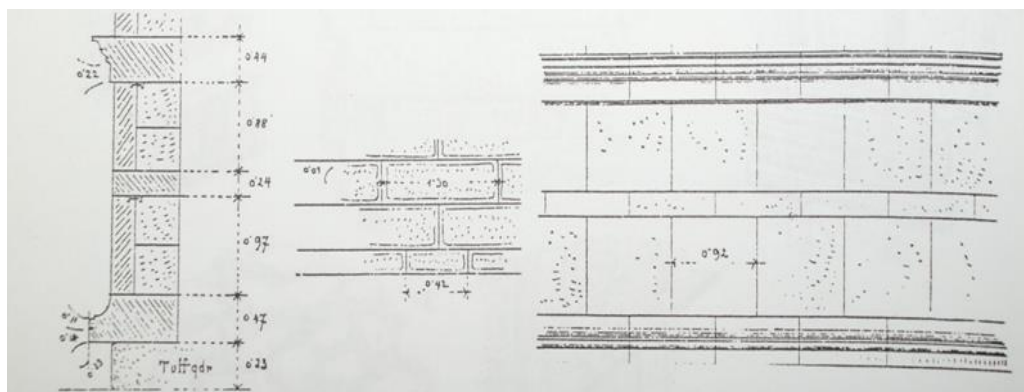
Η ρωμαϊκή αρχιτεκτονική δεν ήταν κατεξοχήν δημιούργημα των Ρωμαίων, οι Ετρούσκοι και οι Έλληνες συνέβαλαν κατά κύριο λόγο στη διαμόρφωσή της. Τα έργα, όμως, με ωφελιμιστικό χαρακτήρα ήταν καθαρά δημιούργημα των Ρωμαίων [112]. Η επικράτηση των χυτών τοιχοποιιών και θόλων, με όλα τα επακόλουθα στον τομέα των μορφολογιών και των υλικών είναι χαρακτηριστική μιας εποχής που είχε ως πρωταρχικό στόχο την εξυπηρέτηση των μαζών και παράλληλα τη μείωση της δαπάνης και σε δεύτερο επίπεδο την καλλιτεχνική δημιουργία. Αυτό διακρίνεται καθαρά στα μεγάλα τεχνικά έργα, όπως είναι οι γέφυρες και τα υδραγωγεία. Παράλληλα, όμως πρέπει να τονιστεί η θετική συμβολή των Ρωμαίων στη δημιουργία εσωτερικού χώρου. Η νέα αντίληψη για το χώρο φαίνεται στη μνημειώδη κλίμακα του εσωτερικού, στη λειτουργικότητα της κάτοψης και στη χρήση τόξων και θόλων από συνήθως ευτελή υλικά επενδυμένα με λίθους, μόνο επιλεκτικά [113].

4.2.Μέθοδοι και υλικά δόμησης

Οι μέθοδοι κατασκευής διέφεραν κατά τόπους και κατά εποχές [2,64]. Κατά την πρώτη περίοδο των ρωμαϊκών χρόνων έχουμε τοίχους από λαξευτή τοιχοποιία, σε σύστημα ισόδομο και ψευδισόδομο, γνωστό με το λατινικό όνομα **opus quadratum** (σχ.1) (π.χ Ωδείο Ηρώδη του Αττικού). Υπάρχουν επίσης

πολυγωνικές τοιχοποιίες από μεγάλους λίθους – **opus siliceum** (π.χ Segni). Σταδιακά αρχίζουν να χρησιμοποιούνται οι χυτές τοιχοποιίες, πρόκειται για μια τεχνική με το γενικό όνομα **opus caementicium** ή **structura caementicia**. Οι τοίχοι επενδύονται εξωτερικά με λίθους ή πλίνθους και εσωτερικά, συνήθως με επιχρίσματα. Οι εξωτερικές επενδύσεις των τοίχων ανοικοδομούνται σε στρώματα, με ισχυρό κονίαμα. Σε αυτή την περίπτωση ο κύριος πυρήνας του σκυροκονιάματος τοποθετείται ανάμεσα στις δύο όψεις με τη χρήση ξυλότυπου. Με τον όρο **opus caementicium** υπονοείται και το ρωμαϊκό σκυρόδεμα.

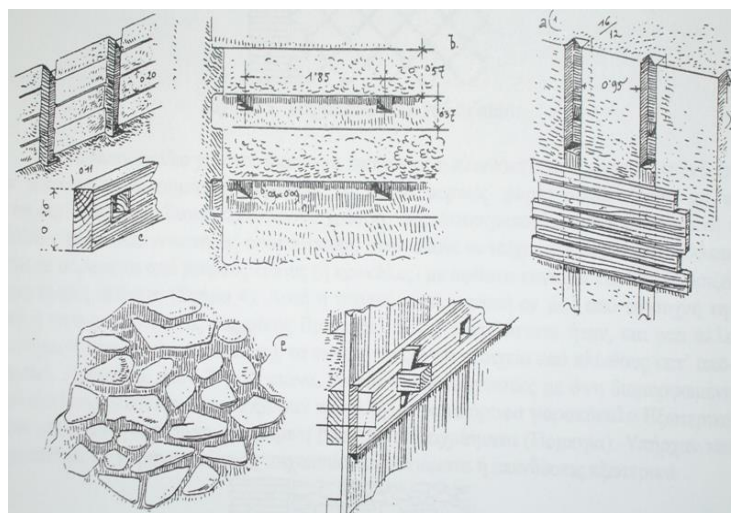
Σχήμα 1. Λαξευτές ρωμαϊκές τοιχοποιίες (opus quadratum). Ψευδό-ορθοστάτης σε τομή και σε όψη. Λιθόπλινθοι με περιταΐνια σε εσοχή (Durm).



Διακρίνονται πολλές και διάφορες τεχνικές δόμησης:

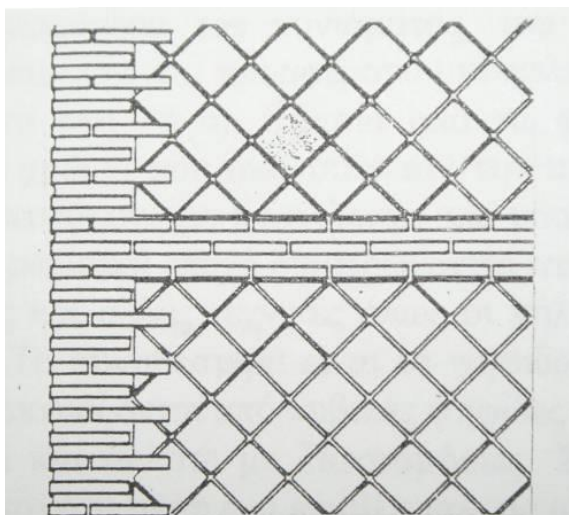
το **opus incertum**, (σχ. 2) με πλευρικές ακανόνιστες πέτρες, συνήθως μικρού μεγέθους,

Σχήμα 2. Τοιχοποιία opus incertum. Το τελικό αποτέλεσμα με αποτυπώματα των σανίδων του ξυλότυπου. Τρόπος διάταξης και στήριξης του ξυλότυπου [Durm]



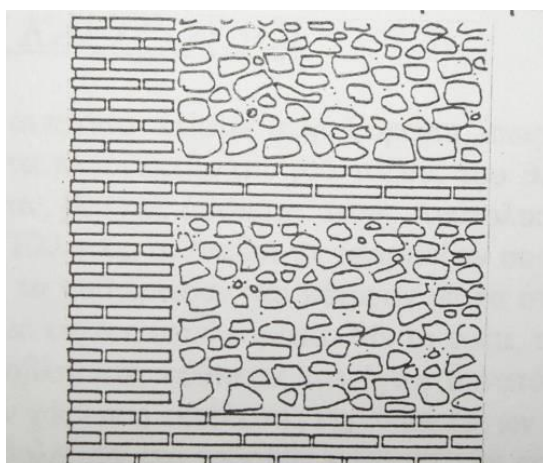
το **opus reticulatum** (δικτυωτό σύστημα) (σχ. 3), όπου το χυτό υλικό είχε πλευρικές παρειές από μικρούς κυβικούς ή πυραμιδοειδείς λίθους, οι οποίοι τοποθετούνται έτσι ώστε οι αρμοί τους να δίνουν στις όψεις την εντύπωση κανονικού δικτύου,

Σχήμα 3. Τοιχοποιία opus reticulatum [114].



το **opus mixtum** (σχ. 4), με εναλλασσόμενα στρώματα από μικρούς αργούς λίθους με άφθονο κονίαμα και σειρές οριζόντιων πλίνθων.

Σχήμα 4. Τοιχοποιία opus mixtum [114].



Υπήρχαν και περιπτώσεις με πυρήνα από χυτή τοιχοποιία και κονιάματα ή επενδύσεις εξωτερικά. Ο λατινικός όρος **opus latericium** αντιστοιχεί σε τοίχο από ωμές πλίνθους ενώ με τον όρο **opus testaceum** χαρακτηρίζονται οι κατασκευασμένοι από σπτές πλίνθους τοίχοι.

Τα δάπεδα κατά τη ρωμαϊκή εποχή διαστρώνονται με πλάκες μαρμάρου (στα μεγάλα μνημεία) και με πήλινες πλάκες ή διάφορα είδη σύνθετων στρώσεων, όπως τα ψηφιδωτά (με ψηφίδες, βότσαλα, λίθους, πλίνθους). Με ισχυρό κονίαμα ή πιο σπάνια με μικρούς θολίσκους δημιουργείται το φέρον πάτωμα, πάνω από τους στυλίσκους των υπόκαυστων στις λουτρικές εγκαταστάσεις [114].

Κατά τη ρωμαϊκή εποχή γινόταν χρήση εξαιρετικά μεγάλης ποικιλίας δομικών υλικών [8,9,116]. Τα κυριότερα ήταν ο λίθος, η πλίνθος, το κονίαμα και το ξύλο. Από την περίοδο των ύστερων ρωμαϊκών χρόνων και μετά, η πλίνθος και το κονίαμα επιλέγονταν συχνότερα, καθώς με τη χρήση τους το κτίσιμο γινόταν πιο γρήγορα, εύκολα και φθηνά.

Στη ρωμαϊκή αρχιτεκτονική χρησιμοποιούνταν φυσικοί λίθοι και μάρμαρα και μάλιστα όχι μόνο τα λευκά, αλλά και τα έγχρωμα. Στην περιοχή της Ρώμης ιδιαίτερη χρήση είχε ο τραβερτίνης και τα ηφαιστειογενή πετρώματα όπως ο τόφος και ο *peperino* ή ο *lapis albanus*. Στις υπόλοιπες περιοχές η επιλογή βασιζόταν στη διαθεσιμότητα των πετρωμάτων. Τα μάρμαρα συμβόλιζαν την πολυτέλεια.

Οι πλίνθοι έπαιξαν πολύ μεγάλο ρόλο στην οικοδομική της εποχής γιατί έδιναν πολύ πιο εύκολα σχεδόν το ίδιο, από πλευράς δομής, αποτέλεσμα με τους λίθους. Η πρώτη ύλη ήταν ειδικό αργιλώδες χώμα (πηλός) το οποίο με την κατάλληλη επεξεργασία και προσθήκη υλικών για καλύτερη συνοχή, ψηνόταν σε κλιβάνους. Οι πλίνθοι ήταν ορθογώνιες, τριγωνικές (δόμηση) και κυκλικές για την κατασκευή στυλίσκων υπόκαυστων σε λουτρά. Από ψημένο πηλό κατασκευάζονταν επίσης πήλινες πλάκες δαπέδων, σωλήνες νερού και αέρα, σίμες, κεραμίδια ακόμα και ψηφίδες για ευτελή ψηφιδωτά.

Για την κατασκευή ωστόσο των περισσότερων κτισμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της χυτής τοιχοποιίας, το γνωστό **opus caementicium** (χαλίκια ή θραύσματα πλίνθων συνδεδεμένα με ασβεστοκονίαμα) και δεν θα ήταν υπερβολή να καταλήξουμε ότι το βασικό υλικό της ρωμαϊκής αρχιτεκτονικής ήταν μάλλον το κονίαμα παρά ο λίθος [73]. Η σημαντικότητά του είναι διακριτή, όχι μόνο στις τοιχοποιίες, οι οποίες ήταν πιο απλές κατασκευές, αλλά κυρίως στα τόξα, τους θόλους και τους τρούλους [115]. Το κονίαμα μετά την τοποθέτηση σκλήραινε γρήγορα, μετατρέπόμενο σε μια άκαμπτη μάζα,

απαλλαγμένη από πολλές από τις εσωτερικές πιέσεις και τάσεις οι οποίες ταλαιπωρούσαν τους κτίστες παρόμοιων κατασκευών από λίθο ή πλίνθο [3].

Το κονίαμα είναι μια ειδική κατηγορία «λάσπης» η χρήση της οποίας έχει μεγάλη προϊστορία. Χρησιμοποιείται ευρέως από πολύ πρώιμους χρόνους και είναι πολύ εύχρηστο υλικό όταν αναμιγνύεται με κάποιου είδους ενίσχυση. Η σύγχρονη ιδέα του οπλισμένου σκυροδέματος -μόνο ως ιδέα- δεν είναι νέα. Η αισθητή καινοτομία των Ρωμαίων είναι η αντικατάσταση του πηλού με ασβεστοκονίαμα, το οποίο παραγόταν με την προσθήκη ηφαιστειογενούς τέφρας [3]. Οι Έλληνες χρησιμοποιούσαν επίσης ασβέστη ως κονίαμα αλλά ποτέ δεν απέκτησε σημαντικό ρόλο στην αρχιτεκτονική τους. Τα κονιάματα χρησιμοποιούνταν ως συνδετικά ή επιχρίσματα. Σύμφωνα με το Βιτρούβιο ως βάση είχαν τον ασβέστη και πρόσθετα την άμμο και/ή την ηφαιστειακή γη. Τα κονιάματα με ηφαιστειακές γαίες είχαν υδραυλικές ιδιότητες και συναντώνται σε δεξαμενές νερού και λουτρά. Αργότερα (αυτοκρατορικοί χρόνοι) ξεκίνησε και η προσθήκη κεραμάλευρου με πολύ καλά αποτελέσματα. Το ισχυρό αυτό μείγμα εξακολούθησαν να το εφαρμόζουν κατά την παλαιοχριστιανική και τη βυζαντινή περίοδο [37].

Στα κονιάματα θα πρέπει να συμπεριλάβουμε και τα διάφορα επιχρίσματα με τα οποία καλύπτονταν οι τοίχοι (όπου δεν υπήρχαν ορθομαρμαρώσεις) και οι θόλοι. Η διαμόρφωση κυματίων, πλαισίων ακόμα και διακοσμητικών μορφών πάνω σε επιχρίσματα ήταν πολύ διαδεδομένη, κύρια στους εσωτερικούς χώρους των κτιρίων.

Στην οικοδομική της ρωμαϊκής εποχής χρησιμοποιούνταν επίσης τα μέταλλα και τα ξύλα. Ο χαλκός εφαρμοζόταν στην κατασκευή μνημειωδών θυρών, ο σίδηρος σε συνδέσμους και ο μόλυβδος στις μολυβδοχοήσεις συνδέσμων και στην κατασκευή σωλήνων νερού. Τα ξύλα χρησιμοποιούνταν αρκετά για γέφυρες, στέγες, δάπεδα σε μερικά από τα υποδεέστερα κτίρια και ευνότητα για αρκετά επαρχιακά έργα. Για τα περισσότερα τμήματα, όμως, προτιμούσαν υλικά πιο μόνιμα και άφλεκτα [114,116].

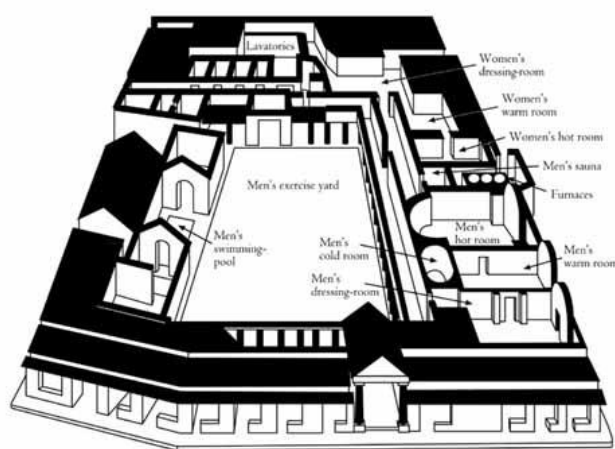
4.3.Δεξαμενές - Λουτρά-Βαλανεία

Οι δεξαμενές ήταν σημαντικές κατασκευές από τους αρχαίους χρόνους, υπηρετώντας ειδικούς σκοπούς (π.χ. συλλογή και αποθήκευση όμβριων υδάτων) και είχαν ειδικές απαιτήσεις (π.χ. αδιαπερατότητα, αντοχή σε εκτεταμένη υγρασία).

Στην Ελλάδα, οι πρώτες δεξαμενές συναντώνται στην Κρήτη κατά τη διάρκεια της πρώιμης Μινωικής Εποχής (3300-2200 π.Χ) και συνεχίστηκαν να χρησιμοποιούνται ως τμήματα ιδιωτικών και δημόσιων κτιρίων ως την αρχή του 20^{ου} αιώνα.

Τα λουτρά, από την άλλη, ήταν δημόσια κτίρια κατά τη διάρκεια της Ελληνιστικής και Ρωμαϊκής Εποχής και εκτός από την προσφορά στην υγιεινή, αποτελούσαν κοινωνικά κέντρα συνάθροισης (εικ. 1) [119].

Εικόνα 1. Αναπαράσταση ρωμαϊκών λουτρών.



Το κύριο χαρακτηριστικό αυτών των κατασκευών ήταν η αντοχή των δομικών υλικών στις ειδικές απαιτήσεις της άμεσης επαφής με το νερό και την υγρασία. Ως αποτέλεσμα τα κωνίαματα που βρίσκονται σε αυτές τις κατασκευές (είτε δομικά, είτε επιχρίσματα) παρουσιάζουν διαφορές σε σχέση με τα κωνίαματα που βρίσκονται σε άλλου είδους κατασκευές [114,116].

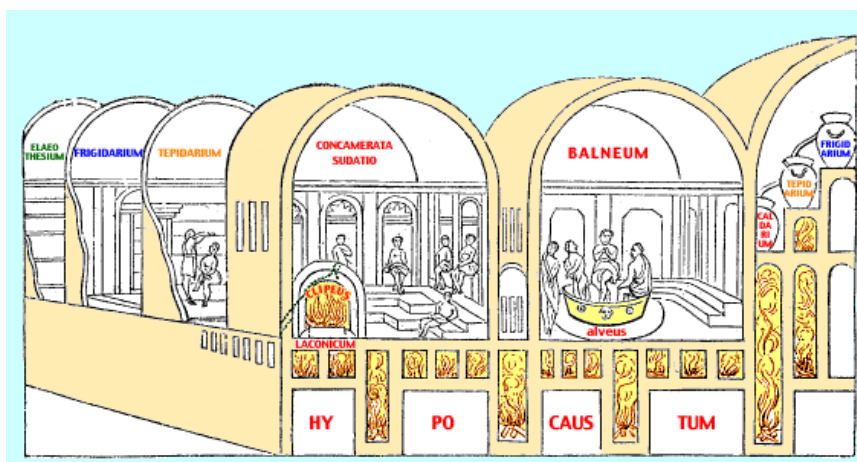
Με τον όρο Βαλανεία (Balneum ή Balineum) χαρακτηρίζονται τα λουτρά, τα οποία είναι μικρότερα από τις Θέρμες και τα οποία περιλαμβάνουν μόνο τους απαραίτητους χώρους για το λουτρό. Τα ρωμαϊκά λουτρά, πρώτα τα Βαλανεία και μετά οι Θέρμες, άρχισαν να εξελίσσονται στην ιταλική χερσόνησο κάτω από την επιρροή του ελληνικού δημόσιου λουτρού και του ελληνικού γυμνασίου, με τις απαραίτητες βεβαίως προσαρμογές.

Το Βαλανείο δημόσιο ή ιδιωτικό, ήταν ένα απλό συνοικιακό λουτρό ή τμήμα έπαυλης κάποιου τοπικού άρχοντα (εικ. 2). Διέθετε συνήθως, μόνο τους απαραίτητους χώρους για το μπάνιο, ενώ οι Θέρμες (Thermae) ήταν λουτρικές εγκαταστάσεις οι οποίες περιστοιχίζονταν από πολλούς χώρους για πολλές

δραστηριότητες και υπηρεσίες για τους επισκέπτες τους, όπως γυμναστήρια, παλαιστρες, ξενώνες, βιβλιοθήκες, καταστήματα [17,118,120].

Τη ρωμαϊκή περίοδο διαδόθηκαν σε όλες τις επαρχίες που κατακτούσαν οι Ρωμαίοι καθώς το λουτρό αποτελούσε καθημερινή συνήθεια του πολίτη. Η σπουδαιότητά τους ήταν τέτοια, ώστε ήταν τα πρώτα κτήρια που ανεγείρονταν όταν κατακτούσαν μια πόλη ή όταν ανοικοδομούσαν μια καινούργια. Στην αρχή των αυτοκρατορικών χρόνων, αποκρυσταλλώθηκε μια αρχιτεκτονική φόρμα, τυπική σε όλες τις λουτρικές εγκαταστάσεις, παρά τις κατά τόπους διαφορές.

Εικόνα 2. Αναπαράσταση ρωμαϊκού βαλανείου.



Η μεγάλη διάδοση των λουτρών επαληθεύεται απόλυτα τόσο από φιλολογικές και επιγραφικές πηγές, όσο και από τα αναρίθμητα λείψανα λουτρών, παντού στη ρωμαϊκή επικράτεια [118-120].

Ανάλογα με τις διαστάσεις αλλά και με τη διεύθυνση των χώρων τους τα λουτρά διακρίνονται στους εξής αρχιτεκτονικούς τύπους [117]:

στον εν σειρά τύπο, όπου οι χώροι αναπτύσσονται πάνω σε έναν άξονα,

στον κυκλικό τύπο (ringtype), όπου οι λουόμενοι ακολουθούσαν μια κυκλική πορεία για να αποφεύγεται ο συνωστισμός,

στον αυτοκρατορικό τύπο, όπου έχουμε σύνθετες και εντυπωσιακές κατασκευές με πολλούς χώρους και

στον Πομπηϊανό τύπο, ο οποίος αναπτύχθηκε στην Πομπηία κατά την αυτοκρατορική εποχή.

Η καρδιά του συστήματος θέρμανσης ήταν η εστία (praefurnium). Εδώ έκαιγε με κυμαινόμενη και ελεγχόμενη ένταση, η φωτιά που ζέσταινε το νερό για

τους λουόμενους, ενώ ταυτόχρονα ο θερμός αέρας αξιοποιούνταν για την θέρμανση των διαφόρων θαλάμων μέσω του συστήματος των υποκαύστων.

Τα υπόκαυστα, («*suspensurae*») όπως υποδηλώνει η ονομασία τους, είναι χαμηλοί και συνήθως υπόγειοι χώροι οι οποίοι φέρουν πήλινες πλάκες πάνω σε πυκνή διάταξη, τους στυλίσκους (*pilae*), κατασκευασμένους από κυκλικές ή τετράγωνες πλίνθους στους οποίους στηρίζονταν τα δάπεδα των υπερκείμενων θαλάμων. Στα υπόκαυστα κυκλοφορούσε ο θερμός αέρας που παραγόταν από τη φωτιά η οποία έκαιγε στην εστία (*praefurnium*). Για αυτό, τόσο οι πλάκες των στυλίσκων όσο και οι πλάκες των δαπέδων των θαλάμων, ήταν πήλινες για να αντέχουν στις θερμοκρασίες που αναπτύσσονταν. Με το σύστημα των υπόκαυστων χώρων το δάπεδο των θαλάμων ζεσταινόταν ενώ ταυτόχρονα με τετράγωνους/κυκλικούς αγωγούς (*tubuli*) που διαμορφώνονταν στους τοίχους ή με πήλινα πλακίδια με κωνικές αποφύσεις (*tegulae mammatae*) που στερεώνονταν μπροστά και σε μικρή απόσταση από τους τοίχους, διοχετευόταν η ζέστη από τα υπόκαυστα στους θαλάμους [116-121].

4.4.Το Ρωμαϊκό Βαλανείο της Ραφήνας

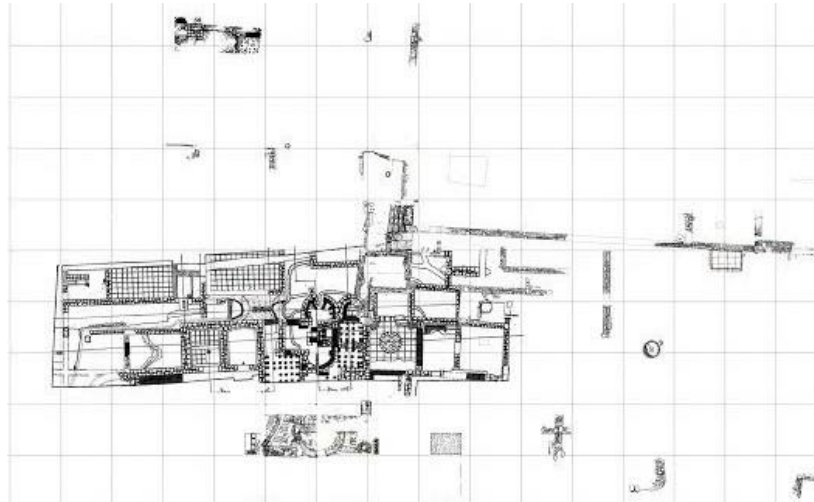
Ο χώρος του λεγόμενου Ρωμαϊκού Βαλανείου της Ραφήνας βρίσκεται στο οικόπεδο Αραπκιλή, στην είσοδο της σημερινής πόλης της Ραφήνας επί της Λεωφόρου Αλεξάνδρου Φλέμινγκ (εικ. 3-6). Οι πρώτες πληροφορίες για την ύπαρξη αρχαιολογικών καταλοίπων βρίσκεται στον χάρτη των Curtius και Kaupert του 1884. Στη θέση αυτή ο σχολιαστής των χαρτών A. Milchhöfer σημειώνει ΑΡΑΦΗΝ: ίχνη θεμελιοτοιχών και δεξαμενή, σύμφωνα με την απόδοση του M. Κορρέ που επιμελήθηκε της επανέκδοσης των Χαρτών το 2008.

Μετά από 90 χρόνια, το 1974, λόγω της επέκτασης του σχεδίου πόλεως της ταχύτατα αναπτυσσόμενης Ραφήνας και μετά τη διάνοιξη αύλακας παροχής νερού προκλήθηκαν οι πρώτες δοκιμαστικές τομές όπου βρέθηκαν πολλά όστρακα και τοίχοι των οποίων η τοιχοδομία, αρχικά, θεωρήθηκε βυζαντινής εποχής.

Τα επόμενα χρόνια και κατόπιν εμπειριστατωμένων ερευνών αποκαλύφθηκε ρωμαϊκό λουτρικό συγκρότημα το οποίο αποτελείται από πλακόστρωτους χώρους (εικ. 7), υπόκαυστα (εικ. 8), υπόγειο θολωτό διάδρομο (*cryptoporticus*) (εικ. 9), ατομικούς λουτήρες (εικ. 10) και δεξαμενές (εικ. 11,12) σε αρκετά καλή κατάσταση. Ο υπόγειος διάδρομος (*cryptoporticus*) (εικ. 9) εξυπηρετούσε στην καλύτερη διακίνηση των ατόμων που ήταν επιφορτισμένα με

το άναμμα και τη διατήρηση της φωτιάς για τη θέρμανση των χώρων. Σύμφωνα με τα στοιχεία που έχουν αποκαλυφθεί έως τώρα, φαίνεται ότι το Βαλανείο ανήκει στον εν σειρά τύπο, καθώς οι ανεσκαμμένοι χώροι εκτείνονται παρατακτικά σε έναν άξονα με προσανατολισμό Ανατολή-Δύση (σχ. 5).

Σχήμα 5. Σχεδιαστική αποτύπωση αρχαιολογικού χώρου Βαλανείου.



Εικόνα 3. Τμήμα του Βαλανείου. Άποψη από τα Ν.Δ.



Εικόνα 4. Τμήμα του Βαλανείου. Άποψη από τα Ν.Α.



Εικόνα 5. Τμήμα του Βαλανείου. Άποψη από τα Β.Δ.



Εικόνα 6. Τμήμα του Βαλανείου. Αποψη από τα Ν.Α.



Εικόνα 7. Πλακόστρωτη αίθουσα



Εικόνα 8. Υπόγεια αίθουσα με υπόκαυστα.



Εικόνα 9. Υπόγειος θολωτός διάδρομος.



Εικόνα 10. Μικρός ατομικός λουτήρας.



Εικόνα 11. Δεξαμενή στα δυτικά του χώρου



Εικόνα 12. Δεξαμενή στα ανατολικά του χώρου.



Αυτή είναι η απλούστερη μορφή λουτρού και περιλαμβάνει τέσσερις βασικούς χώρους, με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, σε σειρά:

μία αίθουσα για το αποδυτήριο (apodyterium), ακριβώς μετά την είσοδο όπου φυλασσόταν ο ρουχισμός,

μία για το κρύο λουτρό (frigidarium) (εικ. 13),

μία για το χλιαρό (tepidarium) (εικ. 14) και τέλος,

μία ακόμη αίθουσα για το θερμό λουτρό (caldarium).

Εικόνα 13. Αίθουσα για το κρύο λουτρό



Εικόνα 14. Αίθουσα για το χλιαρό λουτρό.



Περιλαμβάνει επίσης, βοηθητικούς χώρους (εικ. 7), συστήματα αγωγών και την εστία (praefurnium) (εικ. 15). Αυτή τη χωροθέτηση φαίνεται ότι ακολουθεί το συγκεκριμένο μνημείο, οι χώροι όμως δεν έχουν ταυτιστεί πλήρως καθώς δεν έχει ολοκληρωθεί η ανασκαφή. Χαρακτηριστική είναι επίσης η ύπαρξη αλληπάλληλων οικοδομικών φάσεων και διαφορετικών χρήσεων, που δυσκολεύουν την ερμηνευτική προσέγγιση του μνημείου.

Εικόνα 15. Εστία ή praefurnium.



Από τη μέχρι τώρα αρχαιολογική μελέτη προκύπτουν τρεις οικοδομικές φάσεις: η πρωιμότερη καταστρέφεται στις αρχές του 3^{ου} αι., η δεύτερη οικοδομείται αμέσως μετά σε μικρότερη έκταση, ενώ στην Ύστερη Αρχαιότητα το μέγεθος του λουτρού μειώνεται και άλλο, περιοριζόμενο στον χώρο με τους δύο μικρούς ατομικούς λουτήρες. Φαίνεται πιθανότερο ότι τουλάχιστον τον 3^ο αι., ο χώρος είχε δημόσιο, κοινοτικό μάλλον χαρακτήρα. Ένα πιθανό σενάριο χρήσης είναι πως εδώ θα συγκεντρώνονταν οι χωρικοί από την ευρύτερη περιοχή, όπου φαίνεται ότι κατοικούσαν σε μικρούς οικισμούς ή και μεμονωμένα, για την κατεργασία και αποθήκευση των προϊόντων τους. Στα ρωμαϊκά χρόνια ένα λουτρό σε ανάλογους χώρους ήταν απαραίτητο.

Μετά από προκαταρκτικές εργασίες το 2012, οι οποίες περιλάμβαναν έρευνα στα αρχεία της αρμόδιας εφορείας αρχαιοτήτων και τον καθαρισμό των παλαιών τομών, εγκρίθηκε πρόγραμμα τεκμηρίωσης και συντήρησης -

αποκατάστασης του χώρου, καθώς και επέκταση των αρχαιολογικών ερευνών με σκοπό τη διερεύνηση της έκτασης του Βαλανείου. Η συνέχιση της ανασκαφής στα επόμενα χρόνια θα δώσει και άλλα στοιχεία για την ταυτότητα του οικοδομικού συγκροτήματος και την οργάνωση της κοινωνίας σε έναν μικρό δήμο της Αττικής, στα ρωμαϊκά χρόνια.

4.4.1. Τεχνολογία κατασκευής

Το μνημείο οικοδομείται στη διάρκεια των ρωμαϊκών αυτοκρατορικών χρόνων όπου οι κατασκευές από σπτόπλινθους και μικρούς αργούς λίθους αντικατέστησαν σταδιακά τις λίθινες. Πρόκειται για μια κατασκευή, όχι ιδιαίτερα επιμελημένη, με ορατά τα ίχνη ενσωμάτωσης υλικών παλαιότερων φάσεων (μεγάλοι κατεργασμένοι λίθοι) και με πολλές ανακατασκευές. Τα βασικά μορφολογικά στοιχεία του μνημείου είναι οι τοιχοποιίες *opus mixtum* (εικ. 3-6), με εναλλασσόμενες σειρές αργών λίθων και πλίνθων με άφθονο κονίαμα και οι τοιχοποιίες *opus incertum* (εικ. 5), με ακανόνιστες πέτρες μικρού μεγέθους. Επίσης υπάρχουν και στοιχεία *opus testaceum*, κατασκευασμένα αποκλειστικά από σειρές πλίνθων με συνδετικό κονίαμα (εικ. 8-10). Οι χώροι που βρίσκονταν σε επαφή με το νερό ήταν καλυμμένοι από επίχρισμα, συχνά σε πολλά στρώματα, από το πιο χονδρόκοκκο, σε επαφή με την τοιχοποιία, στο πιο λεπτόκοκκο εξωτερικά (εικ. 16).

Εικόνα 16. Επίχρισματα στη δεξαμενή στα δυτικά του χώρου.



Σε λίγες περιπτώσεις διατηρούνται στοιχεία με λίθινες επενδύσεις (εικ. 10). Τα δάπεδα, στη μεγαλύτερη έκταση, είναι καλυμμένα με πήλινες πλάκες που έχουν συγκολληθεί με κονίαμα (εικ. 4,7,11,13). Επίσης παρατηρούνται απλές μορφές θόλων από πλίνθους και πλίνθινα ανακουφιστικά τόξα (εικ. 3,4,8,9,14). Και σε αυτά τα στοιχεία έχουμε, κάποιες φορές, επίχριση με κονιάματα. Οι καμάρες γίνονται κατά κανόνα σε ξυλοτύπους, επάνω στους οποίους κατά στρώσεις τοποθετείται το κονίαμα. Ήδη όμως, από την εποχή του Νέρωνα, η προσπάθεια κατάργησης του σανιδώματος των ξυλοτύπων έφερε το σύστημα διάστρωσης των πλίνθων πάνω στα όποια τοποθετείται το χυτό υλικό και παραμένουν αργότερα ενσωματωμένα στον θόλο. Συγχρόνως διαδίδεται το σύστημα της μικτής κατασκευής με τόξα από πλίνθους που ενσωματώνονται στην χυτή καμάρα, ή με πλίνθινα χωρίσματα κατ' αποστάσεις, κάθετα και παράλληλα προς τις γενέτειρες του θόλου που επίσης ενσωματώνονται στην χυτή καμάρα. Οι πλίνθινες αυτές νευρώσεις των θόλων δεν είχαν καμία στατική αξία μετά την σκλήρυνση των κονιαμάτων, αλλά χρησίμευαν για την καλύτερη διάστρωση τους και κυρίως για την απλούστευση των ξυλοτύπων [2,114-117].

4.4.2. Κατάσταση διατήρησης-φθορά

Το Βαλανείο βρίσκεται στην περιοχή της Ραφήνας, μία παραθαλάσσια πόλη στα ανατολικά του νομού Αττικής. Στο μεγαλύτερο τμήμα της αποτελεί την απόληξη του ορεινού όγκου της Πεντέλης. Η παραλιακή ζώνη έχει μήκος 4,5 χιλιόμετρα. Το κλίμα της περιοχής, όπως και γενικά της Αττικής χαρακτηρίζεται μεσογειακό. Το καλοκαίρι επικρατεί ζέστη και απουσία βροχοπτώσεων ενώ η υγρασία είναι μεγάλη και φτάνει συνήθως το 70%. Οι περίοδοι Σεπτεμβρίου-Νοεμβρίου και Μαρτίου-Μαΐου είναι μεταβατικοί προς τις καιρικές συνθήκες και παρατηρείται μία διαδοχή καιρικών φαινομένων λόγω της γενικότερης ατμοσφαιρικής αστάθειας. Ο χειμώνας λόγω της γεωγραφικής θέσης της πόλης είναι ήπιος.

Το Βαλανείο βρίσκεται σε απόσταση 800 μέτρων από την παραλία της Ραφήνας. Ο χώρος είναι περιφραγμένος αν και σε κάποια σημεία η περίφραξη έχει παραβιαστεί από τους περίοικους. Μέχρι σήμερα δεν έχει εκπονηθεί και εφαρμοστεί καμία μελέτη για την αποκατάσταση και ανάδειξη του. Παραμένει εκτεθειμένο από τη στιγμή που διεξήχθη η πρώτη ανασκαφή, εδώ και 40 χρόνια,

στα περιβαλλοντικά φορτία (κυρίως στα όμβρια ύδατα που λιμνάζουν στο χώρο) και στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι μορφές της φθοράς που παρουσιάζονται έχουν μηχανική, χημική και βιολογική προέλευση.

Τα κύρια αίτια της μηχανικής φθοράς πιθανότατα, αποτελούν η κίνηση του νερού μέσα στις τοιχοποιίες (εικ. 17), οι συστολές-διαστολές από τις θερμοκρασιακές μεταβολές (ημερήσιες και εποχιακές), η ανάπτυξη τάσεων από τους διαφορετικούς συντελεστές θερμοκρασιακής διαστολής των γειτνιαζόντων υλικών, τα δυναμικά φορτία (η θαλάσσια περιοχή του νότιου Ευβοϊκού Κόλπου είναι σεισμογενής) καθώς και η ανθρώπινη δραστηριότητα (βανδαλισμοί, ρίψη μπάζων) (εικ. 18-19).

Εικόνα 17. Ανερχόμενη υγρασία.



Εικόνα 18. Βανδαλισμοί



Εικόνα 19. Ρίψη μπάζων.



Στις αιτίες εκδήλωσης της χημικής φθοράς σημαντικό λόγο έχει η κρυστάλλωση των αλάτων, λόγω και της κοντινής, από την θάλασσα, απόστασης του μνημείου (εικ. 20,21). Επίσης, σε υγρά εδάφη τα κονιάματα χάνουν την

συνεκτικότητά τους. Οι άργιλοι απορροφούν νερό, η άσβεστος και τα αργιλοπυριτικά συστατικά διαλύονται και αποσυντίθενται πολύ αργά.

Εικόνα 20. Κρυστάλλωση αλάτων



Εικόνα 21. Κρυστάλλωση αλάτων



Τέλος σημαντικό αίτιο φθοράς αποτελεί η ανάπτυξη μικροχλωρίδας (εικ. 22,23) και ανώτερης χλωρίδας (εικ. 24) που ευνοούνται ιδιαίτερα από το φως, το νερό και τις ήπιες θερμοκρασίες.

Εικόνα 22. Βιολογικές κρούστες



Εικόνα 23. Βιολογικές κρούστες



Εικόνα 24. Ανάπτυξη φυτών ανάμεσα στα επιχρίσματα



Η επίδραση των φθοροποιών παραγόντων έχει ως αποτέλεσμα το μνημείο, να παρουσιάζει κατά χώρους, προβλήματα κατάρρευσης (εικ. 25) και να κινδυνεύει με αστάθεια όλη η κατασκευή. Οι περισσότερες επιφάνειες, κατά την ανοικοδόμησή τους, δεν προορίζονταν να εκτίθενται στους περιβαλλοντικούς παράγοντες καθώς είτε ήταν δάπεδα κλειστών χώρων, είτε εσωτερικοί τοίχοι, επιχρισμένοι ή καλυμμένοι από μαρμαροθετήματα.

Σε κάποιες περιπτώσεις τα κονιάματα δόμησης έχουν αποδιοργανωθεί και χάσει την συνοχή και την ικανότητα συγκόλλησης των υπόλοιπων υλικών δόμησης (εικ. 30,31,32). Τα επιχρίσματα επίσης, διατηρούνται σε κάποιες περιπτώσεις σε κακή κατάσταση. Έχουν αποκολληθεί σε αρκετή έκταση από τα υποστηρίγματα (τοιχοποιίες) ή παρουσιάζουν μεγάλα κενά με άμεσο τον κίνδυνο ετοιμοροπίας (εικ. 18,25,28).

Ο πολλαπλασιασμός του βιολογικού αποικισμού και της βλάστησης συμβάλλει στην αύξηση της ευθραυστότητας της κατασκευής, επιτρέποντας την κυκλοφορία των υδάτων μέσα στην κατασκευή. Κατά συνέπεια, τα συνδετικά υλικά δέχονται συνεχώς έκπλυση και λαμβάνει χώρα αλλοίωση των κονιαμάτων, η οποία συμβάλλει στην απώλεια της συνοχής και στην αποσύνθεσή τους.

Εικόνα 25. Κατάρρευση και περισυλλογή δομικών υλικών



Εικόνα 26. Αποδιοργάνωση κονιαμάτων



Εικόνα 27. Αποδιοργάνωση κονιαμάτων



Εικόνα 28. Κατάρρευση επιχρισμάτων.



II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ – ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη των ιστορικών, δομικών κονιαμάτων και επιχρισμάτων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην οικοδόμηση του Βαλανείου της Ραφήνας. Στόχος της μελέτης είναι να προσδιοριστούν τα κύρια χαρακτηριστικά των αυθεντικών υλικών και να προταθούν τα συμβατά κονιάματα αποκατάστασης που θα χρησιμοποιηθούν σε ένα μελλοντικό πρόγραμμα συντήρησης και αναστήλωσης. Για την πραγματοποίηση του παραπάνω στόχου, η πειραματική διαδικασία οργανώθηκε στα ακόλουθα στάδια, από τα οποία το καθένα έχει τους επί μέρους, αυτοτελείς στόχους του:

- Διερεύνηση του μνημείου, εντοπισμός θέσεων ενδιαφέροντος, δειγματοληψία και περιγραφή της μορφολογίας των δειγμάτων μέσω της μακροσκοπικής παρατήρησης.
- Προετοιμασία των δειγμάτων, τεχνικές εξέτασης και χαρακτηρισμού.
- Επεξεργασία και ερμηνεία αποτελεσμάτων - συμπεράσματα.
- Προτάσεις σχεδιασμού συμβατών κονιαμάτων αποκατάστασης.

2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ – ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

2.1. Γενικά

Για την επιλογή των δειγμάτων ακολουθήθηκαν τα εξής κριτήρια:

Ομοιογένεια. Τα δείγματα πρέπει να βρίσκονται σε καλή κατάσταση διατήρησης, να είναι ομοιογενή και να μην παρουσιάζουν ορατά διακριτά στρώματα. Είναι κοινή πρακτική τα επιχρίσματα να κατασκευάζονται σε στρώσεις. Η πρώτη στρώση, που αποτελεί τη βάση, εξυπηρετεί στην κατασκευή επίπεδης επιφάνειας και συνήθως περιέχει πιο πολλά αδρανή και πρόσθετα. Τα στρώματα φινιρίσματος αποτελούνται συχνά από λεπτόκοκκα υλικά για να προσδίδουν λεία επιφάνεια. Το αποτέλεσμα είναι ότι οι στρώσεις μπορούν να διαφέρουν και στη σύνθεση και στη χρονολόγηση [78]. Επιλέχθηκαν δείγματα από το άνω θραυσμένο τμήμα των επιχρισμάτων (από τις εξωτερικές στρώσεις) και από τις λιγότερο

επιφανειακές περιοχές των κονιαμάτων δόμησης, ώστε να μην έχουν επηρεαστεί από την αναρριχώμενη υγρασία και τη βιοδιάβρωση.

Μέγεθος δειγμάτων. Το μέγεθος πρέπει να είναι τουλάχιστον 50-100g ώστε να είναι δυνατό να διεξαχθούν πολλές διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές. Δεν είναι δεοντολογικά εφικτό να λαμβάνονται μεγαλύτερα δείγματα καθώς κινδυνεύει η αρχιτεκτονική αρτιότητα του μνημείου.

Αταύτιστα υλικά. Τα δείγματα, που δεν εντοπίστηκαν *in situ* απορρίφθηκαν, εξαιτίας της έλλειψης ταύτισης με την αρχική τους θέση.

Εντοπισμός θέσεων. Τα δείγματα επιλέχθηκαν από όσο το δυνατό διαφορετικές περιοχές, χώρους και χρήσεις των ήδη ανεσκαμμένων τμημάτων αλλά δεν είναι δυνατό να αντιπροσωπεύουν όλο την περιοχή και κάθε κατασκευαστική φάση καθώς η ανασκαφή δεν έχει ολοκληρωθεί.

2.2.Εφαρμογή και τεκμηρίωση δειγματοληψίας

Για την απόσπαση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν σφυρί και μικρά καλέμια. Οι θέσεις σημειώθηκαν στο σχέδιο (σχ. 6), φωτογραφήθηκαν, κωδικοποιήθηκαν και αριθμήθηκαν. Τα στοιχεία παρουσιάζονται στους πίνακες 7 και 8. Η αρίθμηση έγινε ξεκινώντας από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Οι κωδικοί αφορούν στην προέλευση και στη χρήση. Δηλαδή RBR από τα αρχικά: Roman Baths of Rafina, MR: mortar και PL: plaster.















Πίνακας 7. Στοιχεία δειγματοληψίας

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΘΕΣΗ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
RBR_1_PL	Δεξαμενή με κλίμακα	Έγινε δειγματοληψία από δύο επάλληλα στρώματα επιχρισμάτων από το εσωτερικό του νότιου τοίχου. Το εξωτερικό φέρει βιολογικές επικαθήσεις και περιέχει θρυμματισμένο κεραμικό, το εσωτερικό δεν περιέχει κεραμικό.
RBR_2_PL	Δωμάτιο 1 (frigidarium)	Επίχρισμα με θρυμματισμένο κεραμικό από την εσωτερική πλευρά του ανατολικού τοίχου. Παρατηρούνται επιφανειακή κρούστα λευκής απόχρωσης και λίγες βιολογικές επικαθήσεις.
RBR_3_PL	Δωμάτιο 2 (tepidarium)	Επίχρισμα με θρυμματισμένο κεραμικό από την εσωτερική πλευρά του βόρειου τοίχου. Παρατηρούνται επιφανειακή κρούστα λευκής απόχρωσης και λίγες βιολογικές επικαθήσεις.
RBR_4_MR	Θολωτός διάδρομος (cryptoporticus), δυτική είσοδος	Κονίαμα με λεπτά αδρανή από τον αρμό της πλίνθινης τοιχοποιίας εσωτερικά, στην οροφή της δυτικής εισόδου.
RBR_5_PL	Θολωτός διάδρομος (cryptoporticus), οροφή	Επίχρισμα με λεπτά αδρανή, εσωτερικά στο κέντρο της οροφής. Παρουσιάζει αδρή επιφάνεια με φαιές επικαθήσεις.
RBR_6_MR	Θολωτός διάδρομος, ανατολική είσοδος (cryptoporticus)	Κονίαμα με λεπτά αδρανή από τον αρμό της πλίνθινης τοιχοποιίας εξωτερικά, στην οροφή της ανατολικής εισόδου.
RBR_7_MR	Καμάρα δωματίου 3	Κονίαμα αρμού με ελάχιστο θρυμματισμένο κεραμικό από τη μεικτή τοιχοποιία της καμάρας.
RBR_8_MR	Καμάρα λουτήρα (caldarium) βόρεια όψη	Κονίαμα αρμού, χωρίς θρυμματισμένο κεραμικό από τη βόρεια όψη της πλίνθινης τοιχοποιίας της καμάρας
RBR_9_MR	Τοιχοδομή λουτήρα, νότια όψη	Κονίαμα αρμού με θρυμματισμένο κεραμικό από την πλίνθινη τοιχοποιία στη νότια όψη του λουτήρα.
RBR_10_MR	Καμάρα λουτήρα, νότια όψη	Κονίαμα αρμού με θρυμματισμένο κεραμικό από την πλίνθινη τοιχοποιία στη νότια όψη της καμάρας

Σχήμα 6. Σχεδιαστική απεικόνιση των θέσεων δειγματοληψίας (αρχείο ΕφΑΑνΑτ).



Πίνακας 8. Φωτογραφική τεκμηρίωση δειγματοληψίας

ΘΕΣΗ	ΑΠΟΨΗ ΧΩΡΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΦΩΤΟΓΡΑΦΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ
ΔΕΞΑΜΕΝΗ ΜΕ ΚΛΙΜΑΚΑ			
ΔΩΜΑΤΙΟ 1			
ΔΩΜΑΤΙΟ 2			
ΘΟΛΩΤΟΣ ΔΙΑΔΡΟΜΟΣ ΔΥΤΙΚΗ ΕΙΣΟΔΟΣ			
ΘΟΛΩΤΟΣ ΔΙΑΔΡΟΜΟΣ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ ΟΡΟΦΗΣ			
ΘΟΛΩΤΟΣ ΔΙΑΔΡΟΜΟΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΕΙΣΟΔΟΣ			
ΚΑΜΑΡΑ ΔΩΜΑΤΙΟΥ 3			

ΚΑΜΑΡΑ ΛΟΥΤΗΡΑ
ΒΟΡΕΙΑ ΟΨΗ



ΤΟΙΧΟΔΟΜΗ
ΛΟΥΤΗΡΑ ΝΟΤΙΑ
ΟΨΗ



ΚΑΜΑΡΑ ΛΟΥΤΗΡΑ
ΝΟΤΙΑ ΟΨΗ



2.3.Οπτική μακροσκοπική εξέταση

Η πρώτη προσέγγιση των υπό μελέτη υλικών έγινε μέσω μακροσκοπικής εξέτασης των δειγμάτων στο χώρο της ανασκαφής και στο εργαστήριο (πιν. 8). Η οπτική παρατήρηση έδειξε ότι τα κονιάματα είναι ετερογενή, αποτελούνται από ανοιχτόχρωμες συνδετικές κονίες και διαφόρων ειδών αδρανή αναφορικά με το χρώμα τους, το μέγεθος και τη στρογγυλευμένη, γωνιώδη ή ημί-γωνιώδη, μορφή τους (εικ. 29). Επίσης εντοπίστηκαν λευκά συσσωματώματα κονίας και θραύσματα κεραμικού με αποχρώσεις σκούρα κόκκινο-καφέ, πορτοκαλί και διαφορετικά μεγέθη (εικ. 30,31). Το μεγαλύτερο πρόβλημα φθοράς που παρουσιάζουν είναι οι βιολογικές επικαθήσεις, οι οποίες έχουν διεισδύσει στο εσωτερικό των υλικών (εικ. 31,32).

Τα επιχρίσματα, στο μεγαλύτερο μέρος τους, παρουσιάζουν λεία επιφάνεια (εικ. 32,33,34). Εξαιρέση αποτελεί το επίχρισμα του υπόγειου θολωτού διαδρόμου (RBR_5_PL) το οποίο έχει αδρή επιφάνεια. Η διαμόρφωση αυτή της εξωτερικής επιφάνειας, συνάδει με τη χρήση τους, δηλ. την επίχριση λουτρικών χώρων και δεξαμενών. Παρουσιάζουν όλα τους βαθμούς κατάστασης διατήρησης, από κακή (RBR_1_PL), μέτρια (RBR_3_PL, RBR_5_PL) μέχρι καλή (RBR_2_PL). Φαίνεται να μην έχουν απωλέσει τη συνδετική κονία και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Παρουσιάζονται αρκετά σκληρά και μάλλον συνεκτικά, γεγονός που επιβεβαιώθηκε από την προσπάθεια θραύσης κατά την προετοιμασία για τον χαρακτηρισμό. Οι

κονίες έχουν υπόλευκη απόχρωση. Τα αδρανή που διακρίνονται μακροσκοπικά είναι κυρίως στρογγυλεμένα με διάφορες ανοιχτόχρωμες αποχρώσεις. Σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται η ύπαρξη θραυσμάτων κεραμικού (εικ. 34). Σε πολλά από τα επιχρίσματα είναι εμφανής μια διαστρωμάτωση η οποία οφείλεται στο ότι αποτελούνται από διαφορετικές στρώσεις, οι οποίες είτε έχουν διαχωριστεί είτε παρουσιάζονται πολύ καλά ενωμένες μεταξύ τους. Τέτοια περίπτωση αποτελεί το επίχρισμα RBR_1_PL όπου η σύσταση των στρωμάτων φαίνεται να είναι διαφορετική. Για τη διεξαγωγή των αναλύσεων έγινε διαχωρισμός του δείγματος σε RBR_1_PLint (εσωτερικό στρώμα) και RBR_1_PLex (εξωτερικό στρώμα) (εικ. 32). Το εσωτερικό δεν περιέχει θραυσμένο κεραμικό ενώ το εξωτερικό περιέχει.

Τα κονιάματα αρμών παρουσιάζουν μικρότερη σχετικά συνοχή από τα επιχρίσματα και η κατάσταση διατήρησής τους μπορεί να χαρακτηριστεί μέτρια, με εξαίρεση τα κονιάματα του θολωτού διαδρόμου (RBR_4_MR και RBR_6_MR) τα οποία διατηρούνται σε καλή κατάσταση. Η επιφάνειά τους γενικά είναι αδρή και φαίνεται να εμπεριέχουν αρκετό ποσοστό συνδετικής κονίας. Παρατηρούνται λίγοι πόροι και αρκετές ρωγμές (εικ. 35). Επίσης εντοπίστηκαν ευμεγέθη συσσωματώματα κονίας και μεγάλα θραύσματα κεραμικού καφεκόκκινης απόχρωση (εικ. 30,31). Η απόχρωση του συνδετικού υλικού σε ένα δείγμα (RBR_10_MR) είναι καφεκόκκινη (εικ. 30) ενώ στα υπόλοιπα υπόλευκη (εικ. 29). Τα αδρανή είναι ίδια με αυτά των επιχρισμάτων, όσον αφορά στις αποχρώσεις και στα σχήματα, αλλά μεγαλύτερα ως προς το μέγεθος (εικ. 30,31).

Στις επιφάνειες, αλλά και μερικώς στο εσωτερικό των δειγμάτων παρατηρούνται επικαθήσεις βιολογικής προέλευσης, ριζίδια, χώματα και μικρά έντομα (εικ. 31,32). Κατά την προετοιμασία των δειγμάτων, απομακρύνθηκε προσεκτικά ένα επιφανειακό στρώμα, $5\pm 10\text{mm}$ πάχους από κάθε δείγμα και από όλες τις πλευρές, έτσι ώστε να φτάσουμε στο, απαλλαγμένο από αλλοιώσεις λόγω βιοδιάβρωσης, εσωτερικό τμήμα του υλικού στο οποίο και διεξήχθησαν οι τεχνικές χαρακτηρισμού.

Στη συνέχεια, τα δείγματα φωτογραφήθηκαν στο εργαστήριο υπό κλίμακα με ψηφιακή φωτογραφική μηχανή (Sony α 200).

Εικόνα 29. Κονίαμα με εμφανή τα αδρανή



Εικόνα 30. Κονίαμα με σβώλους και λεπτό κεραμικό.



Εικόνα 31. Κονίαμα με χονδρό κεραμικό και βιολογικές επικαθήσεις



Εικόνα 32. Επίχρισμα με βιολογικές επικαθήσεις.



Εικόνα 33. Επίχρισμα με λεία όψη



Εικόνα 34. Επίχρισμα με θρ. κεραμικό.



Εικόνα 35. Κονίαμα με ρωγμές και πόρους.



3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3.1.Γενικά

Ο χαρακτηρισμός των ιστορικών κονιαμάτων του Βαλανείου βασίστηκε στην μικροσκοπική εξέταση – παρατήρηση (στερεοσκοπικό μικροσκόπιο, OM), μικροσκόπιο οπτικών ινών, FOM), στην κατανομή μεγέθους κόκκων (κοκκομετρική διαβάθμιση), στον προσδιορισμό των ορυκτολογικών χαρακτηριστικών (περίθλαση ακτινών X, XRD), των χημικών χαρακτηριστικών (θερμικές αναλύσεις DTA-TG), των ολικών διαλυτών αλάτων, TSS) και τέλος των χαρακτηριστικών μικροδομής (πορομετρία υδραργύρου, MIP). Με αυτές τις τεχνικές μελετήθηκαν η αναλογία συνδετικής κονιάς/αδρανών, το είδος της κονιάς και του κονιάματος, τα χαρακτηριστικά και το είδος των αδρανών όπως και τα χαρακτηριστικά της μικροδομής των κονιαμάτων. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία αποτελεί το πρώτο στάδιο για τον σχεδιασμό κονιαμάτων αποκατάστασης όπως προτείνεται από το Εργαστήριο της Επιστήμης των Υλικών του τμήματος των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ [108].

3.2.Μικροσκοπική Εξέταση

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των κονιαμάτων, εξετάστηκαν μέσω Οπτικής Μικροσκοπίας με στερεομικροσκόπια (Askania SMT 4, Leica Mz6 με ψηφιακή κάμερα) και μικροσκόπιο οπτικών ινών (FOM, Pico Scopeman Moritex) σε διάφορες μεγεθύνσεις. Οι μικροσκοπικές μέθοδοι εξέτασης καθιστούν, σε κάποιες περιπτώσεις, ικανή και πιο ασφαλή την περιγραφή της μορφολογίας των υλικών και την κατά προσέγγιση αναλογία κονιάς - αδρανών. Επίσης συμβάλλουν ιδιαίτερα στην εκτίμηση της κατάστασης διατήρησης και του είδους και βαθμού της φθοράς των υπό εξέταση δειγμάτων [1,40,78].

Η μέθοδος της μικροσκοπίας οπτικών ινών (FOM) αποτελεί μη καταστρεπτική, φορητή τεχνική, μικροσκοπικού ελέγχου των υλικών χωρίς να απαιτείται προηγουμένως κατεργασία των δειγμάτων.

Η παρατήρηση, και στα δύο είδη μικροσκοπίων, διεξήχθη στα δείγματα σε πρώτη φάση, αμέσως μετά την μεταφορά τους στο εργαστήριο και χωρίς να προηγηθεί καμία κατεργασία. Σε δεύτερη φάση συνεχίστηκε η εξέταση, αφού

προηγήθηκε μηχανικός καθαρισμός των βιολογικών επικαθήσεων, οι οποίες αλλοίωσαν την όψη των δειγμάτων και δυσχέραιναν την αναγνώριση. Ο καθαρισμός έγινε με χρήση υαλόχαρτων σε διάφορες τραχύτητες και μηχανικού τροχού, τύπου dremel. Η χρήση του στερεο-μικροσκοπίου συνεχίστηκε και κατά την κοκκομετρική διαβάθμιση των δειγμάτων για τον έλεγχο της πορείας της μεθόδου αλλά και για το διαχωρισμό του θρυμματισμένου κεραμικού από τα υπόλοιπα αδρανή.

3.3.Κοκκομετρική διαβάθμιση κονιαμάτων

Η κατανομή μεγέθους κόκκων είναι ο φυσικός διαχωρισμός και η κατάταξη των κόκκων σε ομάδες. Η κατηγοριοποίηση αυτή αφορά όχι μόνο στο μέγεθος των κόκκων, αλλά και στο ποσοστό της κάθε κατηγορίας μεγέθους κόκκων που περιέχεται στην συνολική ποσότητα των αδρανών [21,53,75]. Η κοκκομετρική διαβάθμιση τόσο των αδρανών όσο και του συνδετικού υλικού, είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς επηρεάζει τη συμβατότητα και τη συνάφεια των επισκευαστικών κονιαμάτων με τα δομικά στοιχεία των τοιχοποιιών (λίθοι, πλίνθοι) αλλά και την ποσότητα των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν [39].

Το μέγεθος των κόκκων προσδιορίζεται με πρότυπα κόσκινα που έχουν καθορισμένες διαμέτρους οπών. Τα δείγματα που μελετήθηκαν διαχωρίστηκαν με τη χρήση αμερικάνικων πρότυπων κόσκινων της εταιρείας Endecotts LTD. London, England –ISO 565, Frame: Brass S/Steel. Διαχωρίζονται σε δύο σειρές ανάλογα με το μέγεθος των οπών του πλέγματος: στη σειρά των χονδρών και στη σειρά των λεπτών. Τα κόσκινα της πρώτης χαρακτηρίζονται από το μέγεθος των οπών τους σε χιλιοστά (mm) και είναι τα : 16, 8, 4, 2, 1, ενώ αυτά της δεύτερης από το μέγεθος των οπών σε μικρά (μm) και είναι τα: 500, 250, 125, 63, ενώ παράλληλα χρησιμοποιείται και ο συλλέκτης για το διερχόμενα από το 63 μm.

Η τεχνική εφαρμόστηκε σε όλα τα δείγματα εκτός από το *RBR_5_PL* για το οποίο δεν υπήρχε επαρκής ποσότητα. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονται γύρω στα 50gr. Η προετοιμασία τους απαιτεί θέρμανση σε πυριαντήριο για ένα 24ωρο στους 60°C και τοποθέτηση σε ξηραντήρα. Ακολουθεί ζύγιση, διαχωρισμός με μικρή πίεση και ελαφρά τριβή των δειγμάτων σε ιγδίο πορσελάνης, προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός των συστατικών. Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται κατά τη διαδικασία αυτή, καθώς η χρήση υπερβολικής πίεσης μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την ανεπιθύμητη θραύση των αδρανών [57].

Στη συνέχεια το διαχωρισμένο υλικό, αφού ζυγιστεί, μπαίνει σε μια σειρά από κόσκινα προκειμένου να συνεχιστεί ο διαχωρισμός σε κλάσματα. Οι εργασίες αυτές υποβοηθούνται με χρήση σκληρού πινέλου. Το μικρότερο κλάσμα (<63μm), θεωρείται ότι αποτελεί τη συνδετική κονία, αν και κάποιες φορές μπορεί να συνυπάρχει σε αυτό ποσότητα αδρανών. Αυτό οφείλεται είτε στην προέλευση και το είδος των αδρανών, είτε σε άσκηση μεγάλης πίεσης κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού που είχε ως αποτέλεσμα την κονιοποίηση μέρους τους.

Το περιεχόμενο κάθε κόσκινου και του συλλέκτη, ζυγίζεται χωριστά και γίνονται παρατηρήσεις στο στερεοσκοπικό μικροσκόπιο. Από την κοκκομετρική ανάλυση προκύπτει η αναλογία κονίας : αδρανών. Για την εύρεση του ποσοστού του διερχόμενου, δηλαδή του κλάσματος των σωματιδίων που έχουν μέγεθος μικρότερο από το άνοιγμα ορισμένου κόσκινου, χρησιμοποιείται η σχέση:

$$\% \Pi = (M_{\Pi} / M_{\Delta}) \times 100$$

όπου Π: διερχόμενο από κόσκινα

M_Π: βάρος του περάσματος σε g

M_Δ: συνολικό βάρος του δείγματος σε g

Από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής διαβάθμισης απεικονίζεται, σε αθροιστική ημιλογαριθμική κλίμακα, η γραφική αναπαράσταση κατανομής των % διερχόμενων αδρανών στα παραπάνω κόσκινα εκφραζόμενα σε mm. Επίσης απεικονίζεται το ιστόγραμμα κατανομής των αδρανών (% συγκρατούμενη μάζα των αδρανών σε κάθε κλάσμα).

Στόχος της μεθόδου είναι η απόκτηση πληροφοριών σχετικών με τα μεμονωμένα συστατικά των κονιαμάτων, την κοκκομετρική τους κατανομή με βάση το ποσοστό με το οποίο συμμετέχουν στο δείγμα και το οποίο θεωρείται αντιπροσωπευτικό του υλικού, την αναλογία ανάμιξης των υλικών καθώς και την αναλογία κονίας/αδρανών. Επίσης υπολογίζεται το συγκρατούμενο ποσοστό κεραμικού (όπου εντοπίζεται) σε κάθε κλάσμα καθώς και οι διαστάσεις του μέγιστου κόκκου [21, 78].

3.4.Περιθλαση ακτινών X (XRD)

Με τη συγκεκριμένη τεχνική διεξήχθη η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων. Πρόκειται για μια πολύ χρήσιμη μέθοδο ταυτοποίησης της ορυκτολογικής σύστασης των αδρανών που παρατηρήθηκαν μικροσκοπικά [45,50,55,65,78].

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτινών X που προσπίπτουν πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των κρυστάλλων των διαφόρων ορυκτών. Το περιθλασίμετρο δηλαδή, καταγράφει υπό μορφή ακτινογραφήματος την ένταση των ανακλώμενων ακτινών για κάθε συγκεκριμένη γωνία και για ορισμένο φάσμα γωνιών. Η μέθοδος επιτρέπει την ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων σε ένα δείγμα, όταν η συγκέντρωση δεν είναι πολύ χαμηλή.

Χρησιμοποιήθηκε το όργανο D-5000 της Siemens το οποίο συνδέεται με μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή, με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η διαδικασία καταγραφής και ταυτοποίησης των αποτελεσμάτων. Βασικές μονάδες περιθλασιμέτρου ακτίνων- X αποτελούν τα παρακάτω:

- Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης.
- Λυχνία ακτινών X.
- Γωνιόμετρο.
- Απαριθμητής ακτινών X.
- Ηλεκτρική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων.
- Μικροϋπολογιστής καθοδήγησης του συστήματος και αξιολόγησης δεδομένων.

Οι προσπίπτουσες ακτίνες διαπερνούν έναν μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων, οπότε λαμβάνεται ένας αριθμός πολλών και παράλληλων ανακλώμενων ακτινών. Η απόσταση μεταξύ τους είναι ανάλογη της απόστασης d μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων του κρυστάλλου και της γωνίας ανάκλασης θ . Αν λ είναι το μήκος κύματος των ακτινών X, τότε για κάθε ορυκτό ισχύει η εξίσωση του Bragg, $n\lambda = 2d\eta\mu\theta$

όπου: $n=1,2,3,\dots$, λ : μήκος κύματος, θ : γωνία ανάκλασης, d : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου.

Οι συνθήκες μετρήσεων ήταν: ακτινοβολία $K\alpha_1$, $\lambda=1,5406$.

Η διάταξη είναι εξοπλισμένη με μονοχρωμάτορα κρυστάλλου γραφίτη και αντικάθοδο Cu. Το διάστημα περίθλασης είναι $2\theta= 5^\circ - 60^\circ$ με χρησιμοποιούμενο βήμα 0.02° .

Η προετοιμασία των δειγμάτων απαιτεί λειοτρίβηση σε ιγδίο πορσελάνης, θέρμανση για μία ημέρα στους 60°C και τοποθέτηση σε ξηραντήρα. Για την εξέταση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δειγματοφορείς οι οποίοι πληρώθηκαν με τη σκόνη των δειγμάτων, έτσι ώστε να προκύψουν παρασκευάσματα με τους κόκκους τους όσο το δυνατό μη προσανατολισμένους.

Η ανίχνευση των ορυκτών κρυστάλλων έγινε με τη βοήθεια των δεδομένων J.C.P.D.S. (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Αν και το XRD είναι χρήσιμο για την αναγνώριση των κρυσταλλικών συστατικών στο κονίαμα, δεν είναι επαρκές για τον προσδιορισμό της όλης σύνθεσης ενός αρχαίου κονιάματος [51,55,65]. Στους περιορισμούς της μεθόδου περιλαμβάνεται ότι ένα ορυκτό προκειμένου να μπορεί να ανιχνευθεί, πρέπει να βρίσκεται σε συγκέντρωση μεγαλύτερη του 5% μολονότι αυτό το όριο εξαρτάται από τον τύπο της ένωσης και την παρουσία ατελειών στους κρυστάλλους της [45,68,80]. Επίσης, στις περιπτώσεις παρουσίας μη κρυσταλλικών φάσεων (π.χ. αργιλικοπυριτικές ενώσεις, ηφαιστειογενείς ύαλοι των ποζολανών) στο δείγμα, δεν παρατηρούνται καθαρές κορυφές και δεν είναι εύκολη η ανίχνευση με το περιθλασίμετρο, καθώς είναι άμορφα στο μεγαλύτερο ποσοστό τους και παρουσιάζονται στα ακτινογραφήματα ως θόρυβος [68]. Γενικά, τα άμορφα συστατικά (όπως τα διαλυτά πυριτικά που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης της υδραυλικής κονίας), που είναι συνήθως πολύ σημαντικά στα υδραυλικά κονιάματα, δεν αναγνωρίζονται ή μπορεί και να προκαλέσουν πρόβλημα στην αναγνώριση των κρυσταλλικών ουσιών που υπάρχουν. Τέλος όσο αυξάνεται ο αριθμός των κρυσταλλικών ενώσεων τόσο δυσκολεύει η ανάγνωση των αποτελεσμάτων [65,45].

3.5. Διαφορική Θερμική και Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (DTA/TG)

Η διαφορική θερμική και θερμοβαρυμετρική ανάλυση εφαρμόστηκε στα δείγματα σε στατική ατμόσφαιρα αέρα με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min και για θερμοκρασιακό διάστημα από την θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 1000°C. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ποιοτική και κατά περιπτώσεις ποσοτική ανάλυση, εάν η συγκεκριμένη χημική μεταβολή συνοδεύεται και από μεταβολή βάρους. Με χρήση της DTA παρατηρούνται οι ενεργειακές μεταβολές που υφίσταται το δείγμα σε αυτήν την θερμοκρασιακή περιοχή και καταλήγουμε σε ποιοτικά συμπεράσματα σχετικά με τις χημικές ενώσεις στο δείγμα. Ταυτόχρονα, με την TG, καταγράφονται οι αντίστοιχες μεταβολές μάζας από όπου μπορούμε να καθορίσουμε και ποσοτικά τα διάφορα συστατικά [10,36,51,60,95].

Στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το όργανο DTA/TG - Netzsch 409EP για την αναγνώριση διαφόρων συστατικών των κονιαμάτων (φύση της κονίας, πρόσθετα, πρόσμικτα) καθώς και για την αποτίμηση των θερμικών μετασχηματισμών που συσχετίζονται με την ελεγχόμενη θέρμανσή τους. Η μέθοδος αποκαλύπτει θερμικούς μετασχηματισμούς όπως αφυδάτωση, αφυδροξυλίωση, οξειδωση και αποσύνθεση. Επιπλέον μπορούν να παρατηρηθούν κρυσταλλικές μεταπτώσεις, οι οποίες είναι είτε εξώθερμες, είτε ενδόθερμες [11,45,75,80]. Σε συνδυασμό με τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG) παρακολουθείται η απώλεια μάζας στο δείγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η TG υπολογίζει την ποσότητα του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) που ενυπάρχει στα δείγματα. Οι απώλειες μάζας λαμβάνουν χώρα στις παρακάτω θερμοκρασίες [10,11]:

<120°C : φυσικά δεσμευμένο νερό (ενδόθερμη).

120 - 180°C: ολοκληρώνεται η αφυδάτωση της γύψου (ενδόθερμες).

200 - 600°C: χημικά δεσμευμένο νερό (διάφορες αργιλοπυριτικές ενώσεις, ενδόθερμες).

300 - 500°C: καύση οργανικών ενώσεων (εξώθερμες).

350 - 420°C: αποσυντίθεται ο βρουσίτης $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (ενδόθερμη)

470 - 520°C: αφυδατώνεται ο πορτλαντίτης $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ενδόθερμη) .

450 - 550°C: αποσυντίθεται ο μαγνησίτης MgCO_3 (ενδόθερμη) .

560 - 580°C: μεταβολή φάσης χαλαζία από α → β.

700 - 900°C: αποσυντίθεται ο ασβεστίτης CaCO_3 (ενδόθερμη) και ο δολομίτης $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (ενδόθερμη).

Η βασική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν ένας θερμοζυγός ακριβείας. Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται είναι το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα μέτρησης σήματος και το σύστημα παροχής ισχύος.

Το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου ή θερμοστοιχείο, αποτελείται από ένα αισθητήρα Χρωμίου/Αλουμινίου. Βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου, τοποθετημένο σε μια απ' τις οπές. Η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του φούρνου είναι από 25 - 1000°C, με ακρίβεια 0.1°C και ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται μεταξύ 0 και 100°C/min.

Το όλο σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με το σύστημα μέτρησης σήματος. Εκείνο είναι συνδεδεμένο με υπολογιστή, όπου αποθηκεύεται η ένδειξη του συστήματος μέτρησης σήματος, και με τη βοήθεια λογισμικού είναι σε θέση να πραγματοποιεί περαιτέρω επεξεργασίες του σήματος.

Για την εκτέλεση των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών δείγματα βάρους περίπου 100 mg: από το συνολικό κονίαμα, μετά από λειοτρίβηση και από την κονία μετά από κοκκομετρική διαβάθμιση. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε ατμόσφαιρα στατικού αέρα, χρησιμοποιώντας ένα ρυθμό σάρωσης 10°C/min.

Οι τιμές της θερμοκρασίας που παίρνουμε στα διαγράμματα εξαρτώνται από τη θερμοκρασία του μετασχηματισμού, την ποσότητα της χημικής ένωσης που διασπάται, από την ταχύτητα θέρμανσης, από πιθανές παρεμβολές, από την παρουσία άλλων ενώσεων και από την ατμόσφαιρα στην οποία πραγματοποιείται η μέτρηση. Με την DTA μπορούμε να εντοπίσουμε και να ταυτοποιήσουμε ενώσεις και με την TG να ποσοτικοποιήσουμε τις απώλειες μάζας [65]. Η αποτίμηση της μεθόδου γίνεται μέσα σε ένα γενικότερο πλαίσιο πληροφοριών και συνδυαστικά με άλλες τεχνικές [10].

3.6.Πορομετρία Υδραργύρου (Mercury Intrusion Porosimeter)

Με την πορομετρία Hg προσδιορίστηκαν το πορώδες και τα χαρακτηριστικά μικροδομής των δειγμάτων. Η μέθοδος επιτρέπει τη χρήση ακανόνιστων τεμαχίων και μικρών διαστάσεων δειγμάτων. Τα φυσικά μεγέθη που μπορούμε να μετρήσουμε είναι ο ολικός ειδικός όγκος (mm^3/g), η φαινόμενη

πυκνότητα (g/cm^3), η ειδική επιφάνεια (m^2/g), η μέση ακτίνα των πόρων (μm) και το ολικό πορώδες (%). Ανάλογα με την συσκευή, με τη μέθοδο της πορομετρίας Hg μπορούμε να προσδιορίσουμε ακτίνες πόρων στην περιοχή 37.5Å-100 μm .

Σύμφωνα με τη IUPAC [126], οι πόροι ταξινομούνται σε: μικροπόρους (< 2nm), μεσοπόρους (2-50nm) και μακροπόρους (> 50nm). Οι μακροπόροι φαίνεται ότι έχουν μια άμεση επίδραση στην αντοχή, οι μεσοπόροι σχετίζονται με τη μεταφορά ιδιοτήτων και οι μικροπόροι είναι υπεύθυνοι για τις ιδιότητες ρόφησης.

Η τεχνική είναι η πιο κοινή που χρησιμοποιείται από τους ερευνητές [123,124,125,126]. Βασίζεται στην αρχή ότι ένα δείγμα που περιβάλλεται από υδράργυρο, ένα μη διαβρέχον υγρό, γεμίζει τους πόρους του με υδράργυρο όταν ασκηθεί πίεση, αφού πριν έχει εφαρμοστεί κενό αέρος. Ο όγκος του σταδιακά εισερχόμενου υδραργύρου καταγράφεται. Στη χαμηλότερη πίεση θεωρείται μηδέν και δεν καταγράφεται όγκος πόρων που να μας ενδιαφέρει. Ο όγκος του υδραργύρου που απαιτείται για να γεμίσουν όλοι οι προσβάσιμοι πόροι θεωρείται ο ολικός όγκος των πόρων. Οι παράμετροι, όπως η επιφανειακή τάση και γωνία επαφής του υδραργύρου με το δείγμα θεωρούνται σταθερές (480 dyne/cm και 140° αντίστοιχα). Οι πόροι θεωρούνται κυλινδρικοί.

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε το πορόμετρο Pascal 440, Thermo Electron Corporation. Το εύρος πίεσης είναι 0.01 έως 200MPa. Στο σύστημα περιλαμβάνονται αντλία κενού, δεξαμενή αποθήκευσης του Hg, υποδοχέας δείγματος (dilatometer), μετρητές πίεσης, βαλβίδες και σωληνώσεις σύνδεσης, σύστημα για την μέτρηση του όγκου του Hg. Και τα δύο τμήματα του πορόμετρου είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο γίνεται η αποθήκευση και η επεξεργασία των δεδομένων. Συγκεκριμένα γίνεται δημιουργία της καμπύλης είσδυσης – απομάκρυνσης του υδραργύρου, υπολογισμοί (ολικό ανοιχτό πορώδες, ολικός ειδικός όγκος, φαινόμενη πυκνότητα, ειδική επιφάνεια μέση τιμή της ακτίνας των πόρων) και επεξεργασία των μετρήσεων (δημιουργία της καμπύλης ογκομετρικής κατανομής των πόρων ως προς τις ακτίνες τους) μέσω κατάλληλου λογισμικού.

Η προετοιμασία των δειγμάτων για τη συγκεκριμένη μέτρηση περιλαμβάνει ζύγιση μάζας περίπου 1.5g και μορφοποίηση σε κυλινδρικό σχήμα. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται σε πυριαντήριο στην θερμοκρασία των 60°C για μία ημέρα και έπειτα σε ξηραντήρα για 48 ώρες.

Η μέθοδος προσφέρει ένα ευρύ φάσμα μεγεθών πόρων. Το πορώδες και γενικά οι παράμετροι μικροδομής των ιστορικών κονιαμάτων είναι σημαντικές φυσικές ιδιότητες οι οποίες μας δίνουν μια εικόνα του επιπέδου αντοχής και της κατάστασης διατήρησής τους και μας βοηθούν στην σύγκριση των υλικών.

3.7. Προσδιορισμός ολικών διαλυτών αλάτων (TSS)

Ο προσδιορισμός των ολικών διαλυτών αλάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται ως αιτίες φθοράς ή παρα-προϊόντα αντιδράσεων, διεξήχθη σύμφωνα με την προδιαγραφή 13/83. Το ολικό ποσοστό περιεκτικότητας στα διαλυτά άλατα, εκτιμάται με τη μέτρηση της αγωγιμότητας των διαλυμάτων τους. Για την προετοιμασία χρειάζεται να γίνει λειοτρίβηση σε σκόνη των ολικών δειγμάτων και ξήρανση σε πυριαντήριο για 24 ώρες. Η μάζα της σκόνης ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό και τοποθετήθηκε σε δοχείο με πώμα. Στη συνέχεια προστίθενται 100ml απιονισμένου νερού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλα τα δείγματα. Η αγωγιμότητα των διαλυμάτων μετράται με αγωγιμόμετρο (Qis, EC Meeter B240) μετά από 24 ώρες. Για τον προσδιορισμό των τιμών των ολικών υδατοδιαλυτών αλάτων % εφαρμόζεται ο τύπος:

ποσοστό διαλυτότητας αλάτων = σταθερά αγωγιμόμετρου X αγωγιμότητα / μάζα

όπου,

σταθερά αγωγιμόμετρου = 6.88,

αγωγιμότητα απιονισμένου νερού = 3,20 $\mu\text{S}/\text{cm}$,

μάζα = 100 ± 5 mg

Για την ανίχνευση των θειικών ιόντων (SO_4^{2-}) και των ιόντων χλωρίου (Cl^-) εφαρμόζονται spot tests με την προσθήκη στα διαλύματα λίγων σταγόνων από τα παρακάτω αντιδραστήρια:

BaCl₂, για τον εντοπισμό θειικών ιόντων.

AgNO₃, για τον εντοπισμό χλωροϊόντων.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1. Μικροσκοπική Εξέταση

Μέσω τις οπτικής μικροσκοπίας μπορούν να γίνουν πολλές παρατηρήσεις σχετικά με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, την κατάσταση διατήρησης, το είδος και το βαθμό φθοράς των επιχρισμάτων και των δομικών κονιαμάτων. Τα δείγματα γενικά, παρουσιάζουν ομαλή κατανομή, καλή πρόσφυση με την κονία και ομοιογένεια. Τα αδρανή ποικίλλουν ως προς την κοκκομετρία, από άμμο στο μεγαλύτερο ποσοστό, έως ελάχιστους, μικρούς χάλικες. Εντοπίστηκαν διαφανείς κρύσταλλοι (πιθανότατα χαλαζία) και αδρανή πρασινωπής απόχρωσης που έχουν μάλλον σχιστολιθική προέλευση (εικ. 38,40,49,50). Η ύπαρξη στρογγυλεμένων πυριτικών αδρανών συνάδει με τη χρήση ιζημάτων ποταμών [53]. Επίσης, σε πολλά δείγματα εντοπίζεται η χρήση θρυμματισμένου κεραμικού σε διάφορα μεγέθη (εικ. 36,39,42). Παρατηρείται καλή συνοχή της κονίας με τα μικρά αδρανή και το κεραμικό.

Οι παρατηρήσεις στο μικροσκόπιο βοηθούν και στην καλύτερη εξέταση των συσσωματωμάτων που εντοπίζονται στην κονία από μορφολογική άποψη. Παρουσιάζουν ακανόνιστο σχήμα με ρωγμές (εικ. 44,48). Σε κάποιες περιπτώσεις μπορούμε να διακρίνουμε τον επιφανειακό διαχωρισμό των συσσωματώσεων από το δίκτυο του κονιάματος και σε άλλες τη διείδυση σε αυτό [38]. Αντίθετα οι μικροί σβώλοι είναι στρογγυλεμένοι χωρίς όμως να έχουν ένα σαφές περίγραμμα, αν και μερικές φορές μοιάζουν σχεδόν σφαιρικοί (εικ.46). Το χρώμα τους είναι υπόλευκο και η σύστασή τους φαίνεται να είναι ομοιογενής. Το πιθανότερο είναι να πρόκειται για συσσωματώσεις της κονίας. Τα συσσωματώματα που εντοπίζονται στα επιχρίσματα είναι περιορισμένα, ως προς το μέγεθος και την ποσότητα, πιθανόν λόγω καλύτερης ποιότητας της ασβέστου ή/και πιο προσεχτικής ανάμιξης των συστατικών τους (εικ. 49). Το αντίθετο παρατηρείται στα δομικά κονιάματα (εικ. 48). Γενικά η παρουσία τους πρέπει να αναζητηθεί στις ιδιότητες της σβησμένης ασβέστου (υδροξείδιο του ασβεστίου) αλλά επίσης στην αναλογία νερού/ασβέστου. Η ανεπαρκής ωρίμανση της ασβέστου παράγει υλικό με μικρή πλαστικότητα. Όταν αυτό συνδυαστεί με μια μικρή ποσότητα νερού, η εργασιμότητα του μίγματος κονίας-αδρανών δυσκολεύει. Αυτές οι συνθήκες μπορούν να οδηγήσουν στο

σχηματισμό των συσσωματώσεων οι οποίες κατά την ενανθράκωση μετατρέπονται σε σβώλους ανθρακικού ασβεστίου [36].

Αναλυτικά

RBR_1_PL (επίχρισμα): μέτρια κατάσταση διατήρησης, με βιολογικές επικαθήσεις μελανής και πρασινωπής απόχρωσης και ριζίδια που έχουν εισχωρήσει στο εσωτερικό (εικ. 43, 47). Παρατηρούνται λίγοι πόροι και ρηγματώσεις. Η κονία είναι υπόλευκη και σε καλή αναλογία σε σχέση με τα αδρανή. Τα αδρανή είναι στρογγυλεμένα και λίγα ημί-γωνιώδη. Έχουν αποχρώσεις λευκές, γαλακτώδεις, πορτοκαλί, σομόν, υποκίτρινες, πρασινωπές (εικ. 36). Στα τελευταία εντοπίζεται κάποια διαστρωμάτωση και είναι πιθανόν να πρόκειται για σχιστόλιθο. Περιέχονται διαφανείς κρύσταλλοι, πιθανότατα χαλαζία (εικ.36). Εντοπίστηκαν υπόλευκα συσσωματώματα με ακανόνιστο περίγραμμα και λίγοι μικροί σβώλοι με διακριτό σχεδόν σφαιρικό περίγραμμα και καλή συνοχή με την κονία (εικ. 44). Η παρουσία του κεραμικού είναι μεγάλη, στο εξωτερικό στρώμα, με μικρό και μεσαίο μέγεθος θραυσμάτων, κοκκινωπής απόχρωσης (εικ. 36).

RBR_2_PL (επίχρισμα): καλή κατάσταση διατήρησης. Λίγα μαύρα στίγματα βιολογικής προέλευσης και ριζίδια στο εσωτερικό. Στην εξωτερική επιφάνεια παρατηρείται ένα υπόλευκο στρώμα επικαθήσεων (εικ. 45) . Είναι εμφανής, σε τομή, η ύπαρξη δύο στρωμάτων πολύ καλά συνδεδεμένων. Παρατηρείται καλή συνοχή με λίγες ρωγμές και πόρους. Η κονία είναι υπόλευκη και σε μεγάλη αναλογία ως προς τα αδρανή. Τα αδρανή παρουσιάζουν ομαλή κατανομή (εικ. 40,45). Τα μεγαλύτερα είναι στρογγυλεμένα και τα μικρότερα στρογγυλεμένα και ημί-γωνιώδη. Βρίσκονται σε αποχρώσεις λευκές, γαλακτώδεις, πορτοκαλί, σομόν, υποκίτρινες, πρασινωπές (σχιστολιθικά). Περιέχονται διαφανείς κρύσταλλοι, πιθανότατα χαλαζία. Εντοπίστηκαν λίγοι μικροί σβώλοι με διακριτό σχεδόν σφαιρικό περίγραμμα και καλή συνοχή με την κονία (εικ. 46). Η παρουσία του θρυμματισμένου κεραμικού είναι μεγάλη στο επιφανειακό στρώμα, με μικρό και μεσαίο μέγεθος κοκκινωπής και πορτοκαλί απόχρωσης (εικ. 40).

RBR_3_PL (επίχρισμα): μέτρια κατάσταση διατήρησης. Λίγα μαύρα στίγματα βιολογικής προέλευσης και ριζίδια στο εσωτερικό. Στην εξωτερική επιφάνεια παρατηρείται το ίδιο με πριν υπόλευκο στρώμα (εικ. 37). Η συνοχή είναι

μέτρια και εντοπίζονται ρωγμές και πόροι. Η κονία είναι υπόλευκη και κατά τόπους στην εξωτερική επιφάνεια γκρι (ίσως από καύση). Τα αδρανή έχουν καλή κοκκομετρία και είναι στρογγυλεμένα ή ημί-γωνιώδη. Βρίσκονται σε αποχρώσεις λευκές, γαλακτώδεις, πορτοκαλί, σομόν, υποκίτρινες, πρασινωπές (σχιστολιθικά) (εικ. 38). Περιέχονται διαφανείς κρύσταλλοι, πιθανότατα χαλαζία. Παρατηρούνται υπόλευκα συσσωματώματα με ακανόνιστο περίγραμμα και λίγοι μικροί σβώλοι σε καλή συνοχή με την κονία. Η περιεκτικότητα σε θρυμματισμένο κεραμικό, κοκκινωπής και πορτοκαλί απόχρωσης, είναι μεγάλη (εικ. 39).

RBR_4_MR (δομικό κονίαμα): καλή κατάσταση διατήρησης, συμπαγές υλικό και σε καλή συνοχή με τις οπτόπλινθους. Διακρίνονται ελάχιστες ρηγματώσεις και πόροι καθώς και λίγα μαύρα στίγματα βιολογικής προέλευσης, μόνο στην επιφάνεια. Η κονία είναι υπόλευκη και σε καλή αναλογία με τα αδρανή. Τα αδρανή είναι λεπτά, στρογγυλεμένα κυρίως, με αποχρώσεις λευκές, υπόλευκες, σομόν και υποκίτρινες. Υπάρχουν επίσης λίγα φαιά και πρασινωπά (σχιστολιθικά) καθώς και πολλοί διαφανείς κρύσταλλοι (χαλαζίας). Τέλος παρατηρούνται λίγοι υπόλευκοι σβώλοι.

RBR_5_PL (επίχρισμα): μέτρια κατάσταση διατήρησης με μικρή αντοχή και συνεκτικότητα. Παρατηρούνται πόροι και ρηγματώσεις καθώς και βιολογικές επικαθήσεις. Η κονία είναι υπόλευκης απόχρωσης και βρίσκεται σε καλή αναλογία ως προς τα αδρανή (εικ. 49). Τα αδρανή είναι λεπτά, στρογγυλεμένα και λίγα ημί-γωνιώδη. Οι αποχρώσεις που έχουν είναι λευκές, υποκίτρινες, σομόν και λίγα πράσινο-γκρι (σχιστολιθικά) (εικ. 50). Διακρίνονται διαφανείς κρύσταλλοι (χαλαζία) και υπόλευκα συσσωματώματα με ακανόνιστο περίγραμμα.

RBR_6_MR: μέτρια κατάσταση διατήρησης με ρωγμές, πόρους, ριζίδια και βιολογικές επικαθήσεις. Η κονία είναι υπόλευκη και βρίσκεται σε καλή αναλογία σε σχέση με τα αδρανή. Τα αδρανή είναι λεπτά, στρογγυλεμένα κυρίως, με αποχρώσεις λευκές, υπόλευκες, σομόν και υποκίτρινες. Υπάρχουν επίσης λίγα ημί-γωνιώδη φαιά και πρασινωπά (σχιστολιθικά) καθώς και πολλοί διαφανείς κρύσταλλοι (χαλαζίας). Παρατηρούνται λευκά συσσωματώματα με ακανόνιστο περίγραμμα και σβώλοι, σχεδόν σφαιρικού σχήματος.

RBR_7_MR (δομικό κονίαμα) (εικ. 48): μέτρια κατάσταση διατήρησης με ρηγματώσεις, πόρους και λίγες βιολογικές επικαθήσεις. Η κονία είναι υπόλευκη και βρίσκεται σε καλή αναλογία σε σχέση με τα αδρανή. Τα αδρανή έχουν καλή

κατανομή, είναι στρογγυλευμένα και ημί-γωνιώδη. Οι αποχρώσεις που παρουσιάζουν είναι λευκές, υπόλευκες, κίτρινες, πορτοκαλί, σομόν και λιγότερο πρασινωπές (σχιστολιθικά). Διακρίνονται διαφανείς κρύσταλλοι (χαλαζία) και αρκετά συσσωματώματα κονίας με ακανόνιστο περίγραμμα. Το θρυμματισμένο κεραμίδι είναι πολύ λίγο, λεπτό, ανοιχτής κοκκινωπής προς πορτοκαλί απόχρωσης.

RBR_8_MR (δομικό κονίαμα): μέτρια κατάσταση διατήρησης με πολλές ρωγμές και πόρους. Η κονία είναι υπόλευκη και βρίσκεται σε καλή αναλογία σε σχέση με τα αδρανή. Τα αδρανή έχουν καλή κοκκομετρία, είναι στρογγυλευμένα και ημί-γωνιώδη, χρώματος υπόλευκου, κιτρινωπού, σομόν, πορτοκαλί. Υπάρχουν και λίγα πρασινωπά (σχιστολιθικά). Παρατηρούνται διαφανείς κρύσταλλοι (χαλαζία) και λίγοι σβώλοι, σχεδόν σφαιρικού σχήματος.

RBR_9_MR (δομικό κονίαμα): μέτρια κατάσταση διατήρησης με πολλές ρηγματώσεις, μεγάλους πόρους και βιολογικές επικαθήσεις. Η κονία είναι υπόλευκη και σε καλή αναλογία με τα αδρανή (εικ. 41). Τα αδρανή δεν έχουν καλή κατανομή, είναι λίγα, στρογγυλευμένα και ημί-γωνιώδη, αποχρώσεων υπόλευκων, κιτρινωπών, σομόν, πορτοκαλί, πράσινο - γκρι (σχιστολιθικά). Παρατηρούνται διαφανείς κρύσταλλοι (χαλαζία) και πολλά συσσωματώματα με ακανόνιστο περίγραμμα και ρωγμές στο εσωτερικό. Το χαρακτηριστικό αυτού του δείγματος είναι η πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε θρυμματισμένο κεραμικό, μεγάλου και μικρού μεγέθους, σκούρας κόκκινης και πορτοκαλί απόχρωσης.

RBR_10_MR (δομικό κονίαμα) (εικ. 42): κακή κατάσταση διατήρησης με μικρή αντοχή και συνοχή. Παρατηρούνται πολλές ρηγματώσεις και μεγάλοι πόροι. Η κονία έχει καφεκόκκινη απόχρωση και βρίσκεται σε καλή αναλογία με τα αδρανή. Τα αδρανή δεν παρουσιάζουν καλή κατανομή, είναι λίγα, στρογγυλευμένα και ημί-γωνιώδη, με απόχρωση υπόλευκη, κιτρινωπή, σομόν, πορτοκαλί και πρασινωπή (σχιστολιθικά). Παρατηρούνται διαφανείς κρύσταλλοι (χαλαζία), πολλά και μεγάλα συσσωματώματα κονίας με ακανόνιστο περίγραμμα και λίγοι σβώλοι σχεδόν σφαιρικού σχήματος. Το κεραμικό, σε θραύσματα, εμπεριέχεται σε μεγάλη ποσότητα. Είναι λεπτό και έχει κοκκινωπή απόχρωση.

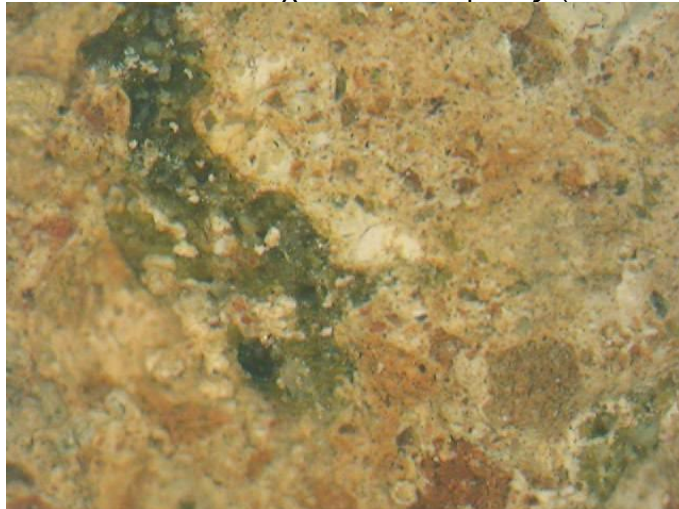
Εικόνα 36. RBR_1_PL. Κονία και αδρανή. (FOM, x50)



Εικόνα 37. RBR_3_PL. Επιφανειακές επικαθήσεις. (FOM, x30)



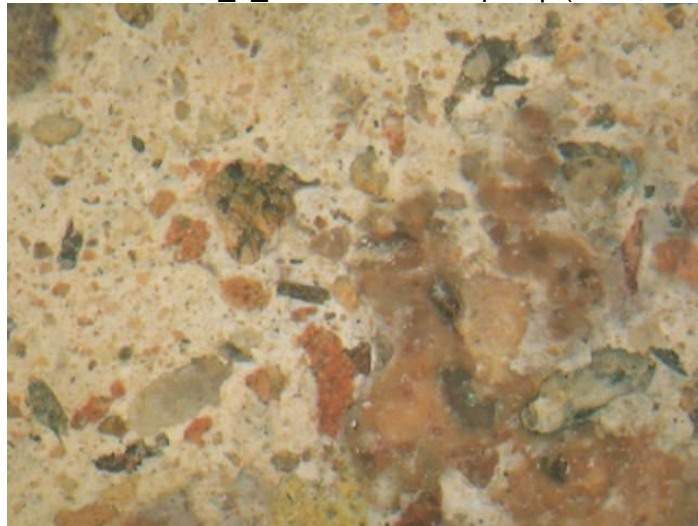
Εικόνα 38. RBR_3_PL. Σχιστολιθικό αδρανές. (FOM, x50ροl)



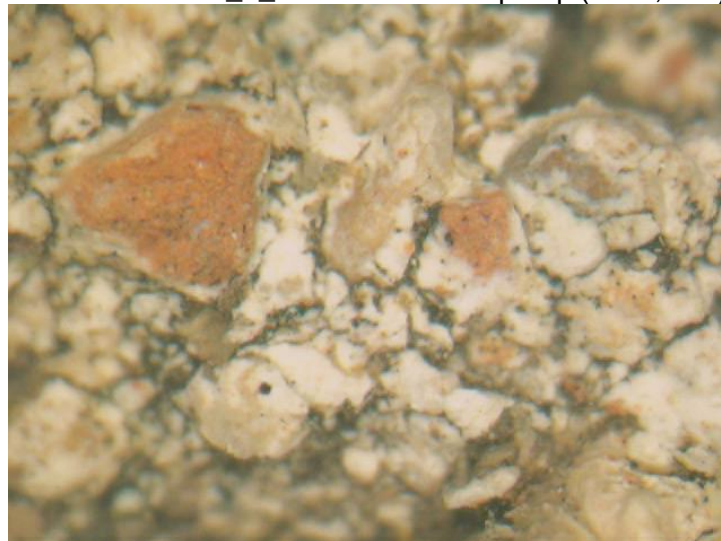
Εικόνα 39. RBR_3_PL. Αδρανή. (FOM, x30pol)



Εικόνα 40. RBR_2_PL. Κονία και αδρανή. (FOM, x50)



Εικόνα 41. RBR_9_MR. Κονία και αδρανή. (FOM, x50)



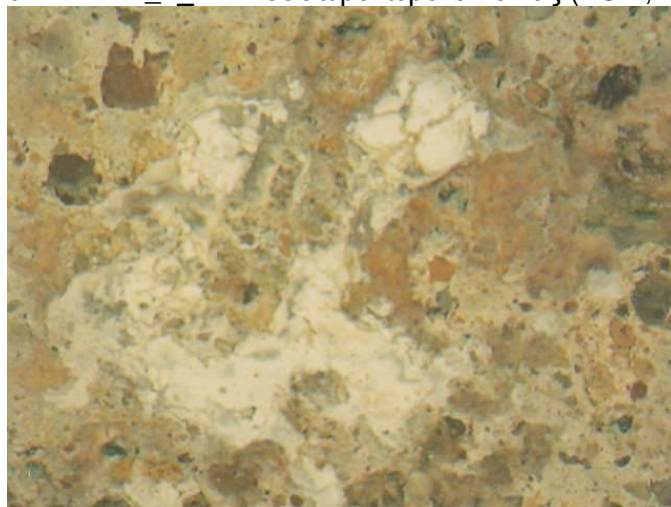
Εικόνα 42. RBR_10_MR. Λεπτό και χονδρό θρ. κεραμικό(FOM, x50)



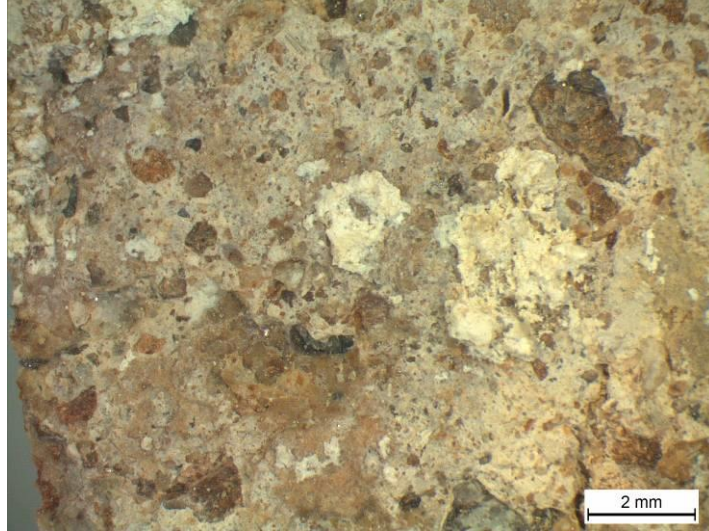
Εικόνα 43. RBR_1_PL. Βιολογικές επικαθήσεις. (FOM, x30)



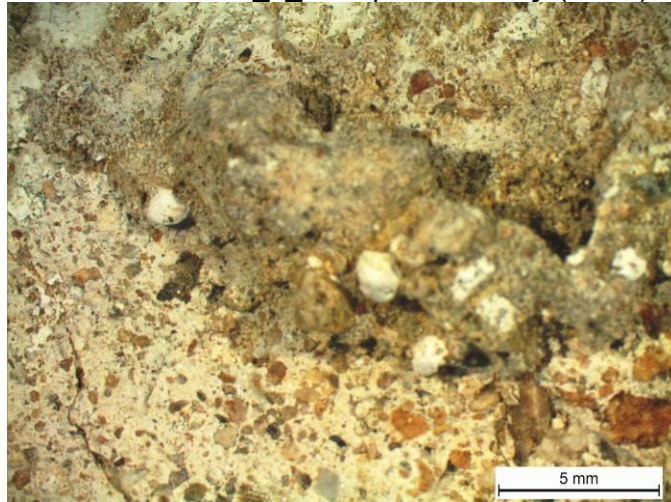
Εικόνα 44. RBR_1_PL. Συσσωματώματα κονίας (FOM, x30pol)



Εικόνα 45. RBR_2_PL. Επιφανειακές επικαθήσεις και αδρανή. (1.0x)



Εικόνα 46. RBR_2_PL. Σβώλοι κονίας. (0.63x)



Εικόνα 47. RBR_1_PL. Βιολογικές επικαθήσεις. (FOM, x30rol)



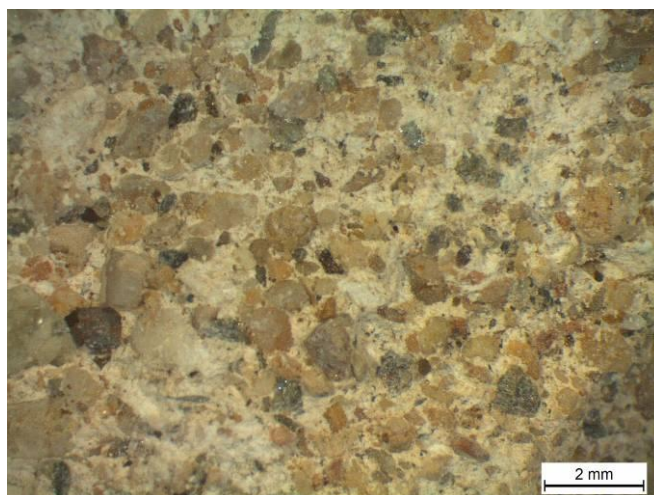
Εικόνα 48. RBR_7_MP. Συσσωματώματα κονίας και ρηγματώσεις. (FOM, x50)



Εικόνα 49. RBR_5_PL. Είδη αδρανών. (FOM, x50)



Εικόνα 50. RBR_5_PL. Είδη αδρανών. (1.0x)



4.2. Κοκκομετρική διαβάθμιση κονιαμάτων

Η φυσική διαβάθμιση των συστατικών των κονιαμάτων μας δίνει τα πρώτα στοιχεία που αφορούν στα τεχνολογικά χαρακτηριστικά των υπό μελέτη υλικών. Από τα δεδομένα που προκύπτουν δημιουργούμε τα ιστογράμματα κατανομής των αδρανών και τα διαγράμματα της κατανομής του ολικού δείγματος, της άμμου και του περιεχόμενου κεραμικού όπου αυτό εντοπίζεται, σε αθροιστική ημιλογαριθμική κλίμακα.

Επίσης προσδιορίζουμε την αναλογία κονίας : αδρανών (B/A) κατά βάρος, το ποσοστό του συνδετικού υλικού και το μέγιστο μέγεθος κόκκου (D_{max}) σε mm (πίν. 9). Επιπλέον σε όποια δείγματα εμπεριέχεται πρόσθετο θρυμματισμένο κεραμικό, διαχωρίζεται, υπό παρατήρηση στο μικροσκόπιο και υπολογίζεται το συγκρατούμενο ποσοστό ανά κλάσμα (πίν. 10).

Πίνακας 9. Αποτελέσματα κοκκομετρικής κατανομής

ΔΕΙΓΜΑ	(B/A)	Bin%	Dmax (mm)	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΔΡΑΝΩΝ
RBR_1_Plex	1 : 1	47.55	15.20	Θρ. κεραμικό - άμμος
RBR_1_Plint	1 : 1.60	39.42	13.00	Άμμος - λίγοι χάλικες
RBR_2_PL	1 : 1.40	41.45	5.90	Θρ. κεραμικό - άμμος
RBR_3_PL	1 : 1.70	37.73	14.20	Θρ. κεραμικό - άμμος
RBR_4_MR	1 : 1	50.39	7.50	Άμμος
RBR_6_MR	1 : 1.20	46.47	7.70	Άμμος
RBR_7_MR	1 : 1.90	32.06	18.50	Λίγο θρ. κεραμικό - άμμος
RBR_8_MR	1 : 1.90	34.30	15.80	Άμμος - λίγοι χάλικες
RBR_9_MR	1 : 2	32.78	17.40	Λεπτό και χονδρό θρ. κεραμικό - άμμος
RBR_10_MR	1 : 1.50	39.85	11.50	Λεπτό και χονδρό θρ. κεραμικό - άμμος

Πίνακας 10. Ποσοστό συγκρατούμενου θρυμματισμένου κεραμικού ανά κλάσμα

% ΣΥΓΚΡΑΤΟΥΜΕΝΟ ΘΡΥΜΜΑΤΙΣΜΕΝΟ ΚΕΡΑΜΙΚΟ ΑΝΑ ΚΛΑΣΜΑ								
aperture (mm)	8	4	2	1	0.5	0.25	0.125	0.063
RBR_1_PLex	0	19.03	32.36	14.40	21.40	12.81	0	0
RBR_1_Plint	ΔΕΝ ΠΕΡΙΕΧΕΤΑΙ							
RBR_2_PL	0	1.47	26.98	35.04	26.74	9.77	0	0
RBR_3_PL	0	42.20	16.33	10.12	15.46	11.56	4.33	0
RBR_4_MR	ΔΕΝ ΠΕΡΙΕΧΕΤΑΙ							
RBR_6_MR	ΔΕΝ ΠΕΡΙΕΧΕΤΑΙ							
RBR_7_MR	0	75	0	25	0	0	0	0
RBR_8_MR	ΔΕΝ ΠΕΡΙΕΧΕΤΑΙ							
RBR_9_MR	5.51	20.25	14.34	12.36	14.94	13.55	11.51	7.54
RBR_10_MR	0	10.91	18.32	19.12	19.22	19.61	9.02	3.80

Τα αδρανή που περιέχονται στα δείγματα παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία μονοκόρυφων και δικόρυφων κατανομών. Η αιτία αυτής της ανομοιογένειας οφείλεται στην προσθήκη θρυμματισμένου κεραμικού. Πράγματι δικόρυφες κατανομές παρουσιάζουν τα δείγματα (RBR_1_PLex, RBR_3_PL, RBR_9_MR, RBR_10_MR) τα οποία εμπεριέχουν κεραμικό στα χονδρά κλάσματα, ενώ μονοκόρυφες τα υπόλοιπα που δεν εμπεριέχουν ή αυτό εντοπίζεται σε λεπτότερα κλάσματα (RBR_2_PL, RBR_7_MR). Οι δικόρυφες παρουσιάζουν συχνότερες τιμές κατανομής στα κλάσματα 4mm ή 2mm (μία κορυφή) και 0.5mm ή 0.25mm (δεύτερη κορυφή). Οι μονοκόρυφες παρουσιάζουν συχνότερες τιμές κατανομής στα κλάσματα 1.0mm και 0.5mm. Στα κόσκινα με τις μεγαλύτερες διαμέτρους οπών (8mm, 4mm, 2mm) παρατηρούνται μικρά (RBR_2_PL-επιχρίσματα) έως μέτρια (RBR_6_MR-συνδετικό κονίαμα) ποσοστά αδρανών. Στα δείγματα από τις υπόλοιπες θέσεις (δομικά κονιάματα) παρατηρούνται μέτρια (RBR_7_MR) έως μεγάλα (RBR_9_MR) ποσοστά. Από το τελευταίο χονδρό κλάσμα, τα περιεχόμενα ποσοστά των αδρανών αυξάνονται σταδιακά με τις μεγαλύτερες τιμές να παρατηρούνται στα κλάσματα 1.0mm, 0.5mm και 0.25mm. Σε αυτά τα κλάσματα δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα επιχρίσματα και τα δομικά κονιάματα. Από το κλάσμα 0.25mm και κάτω, τα ποσοστά των αδρανών αρχίζουν να μειώνονται σε όλα τα δείγματα.

Τα ποσοστά της περιεχόμενης κονιάς παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις από 32.06% έως 50.39% με συχνότερες τις τιμές από 32% - 40% και μέση τιμή 40%. Τις χαμηλότερες τιμές έχουν τα κονιάματα δόμησης RBR_7_MR, RBR_8_MR και RBR_9_MR και την υψηλότερη το, επίσης κονίαμα δόμησης, RBR_4_MR.

Η αναλογία κονιάς/αδρανών κυμαίνεται από 1:1 έως 1:2 κ.β.

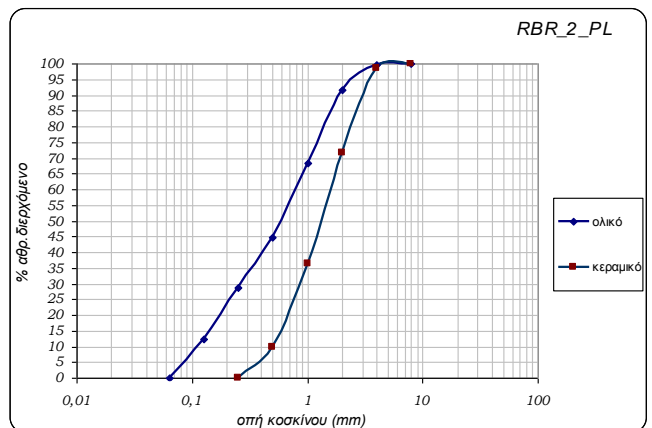
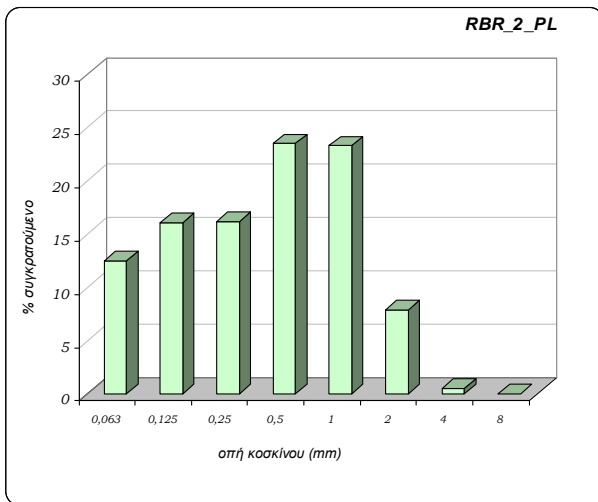
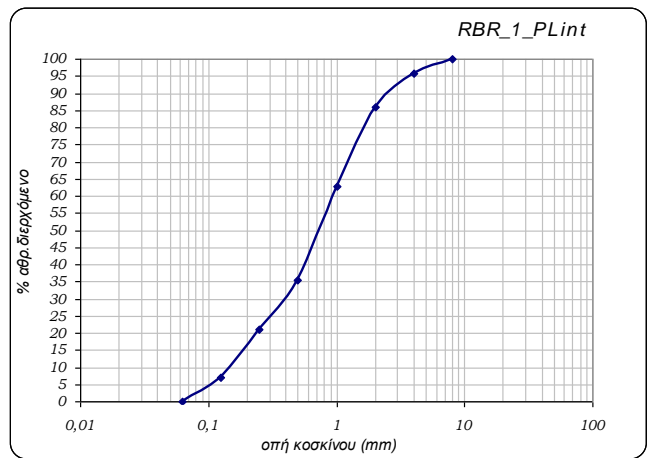
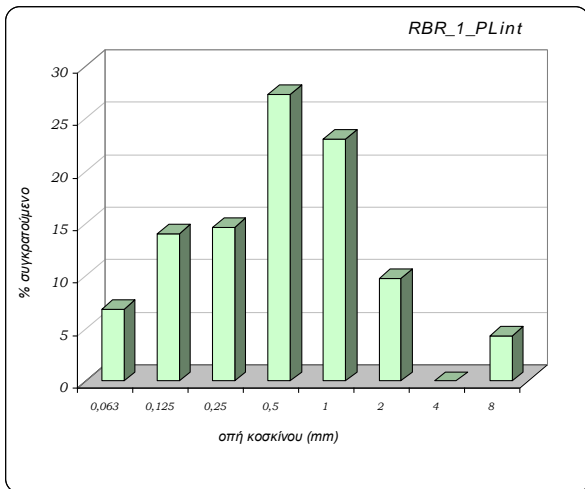
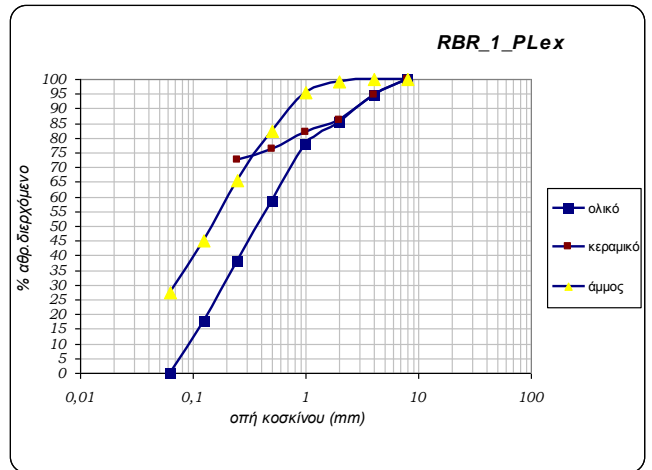
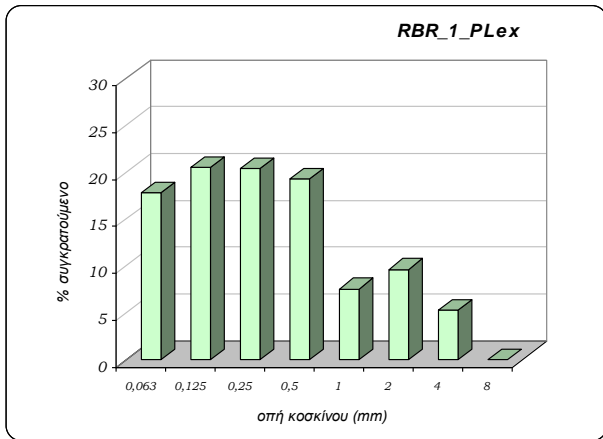
Τα ποσοστά του συνδετικού υλικού είναι αρκετά μεγάλα, συγκριτικά με την παλαιότητα και τη φθορά των υλικών. Τις μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζουν τα δείγματα από τα επιχρίσματα, τα κονιάματα του υπόγειου θολωτού διαδρόμου και το κονίαμα της νότιας όψης του ανατολικού λουτήρα (RBR_10_MR). Στην πρώτη περίπτωση το μεγάλο ποσοστό κονιάς είναι πιθανό να οφείλεται στη χρήση των υλικών. Τα επιχρίσματα εμπεριέχουν λιγότερα ποσοστά αδρανών και περίσσεια συνδετικού ώστε να δουλεύονται ευκολότερα και να παρουσιάζουν λεία και στιλπνή επιφάνεια. Επίσης μπορεί να οφείλεται και στο ότι πρόκειται για υδραυλικές κατασκευές στις οποίες πιθανά έχουν δημιουργηθεί ασβεστιτικά

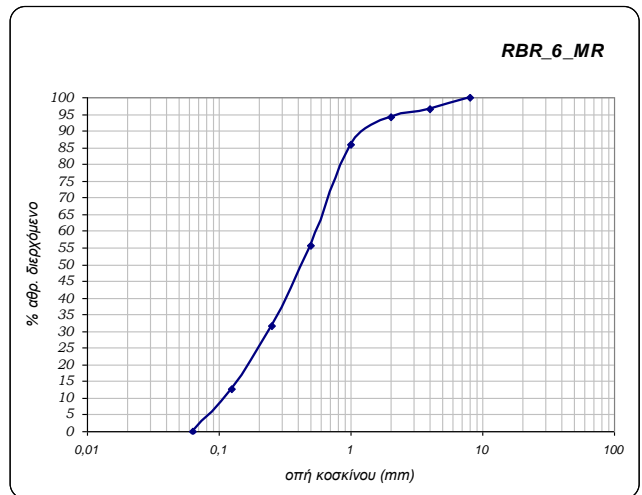
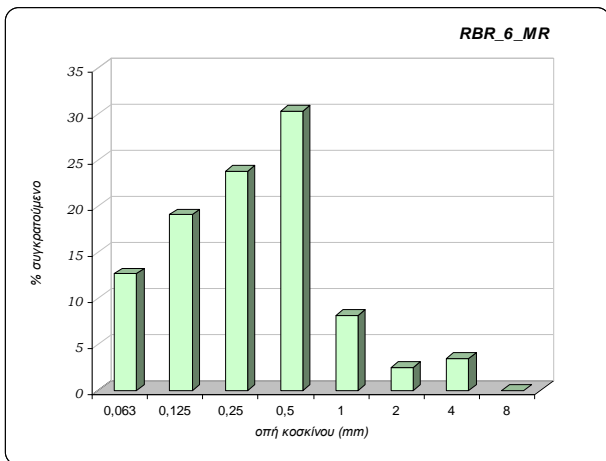
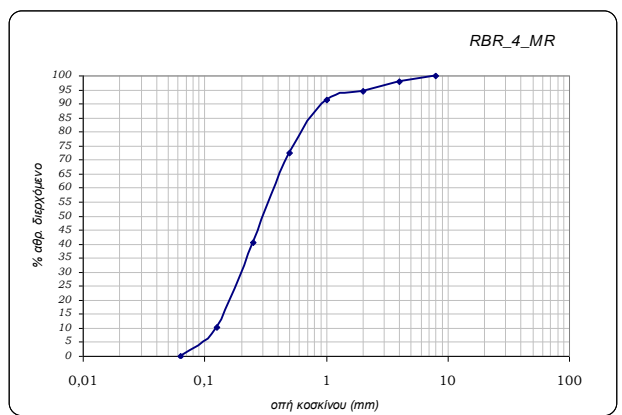
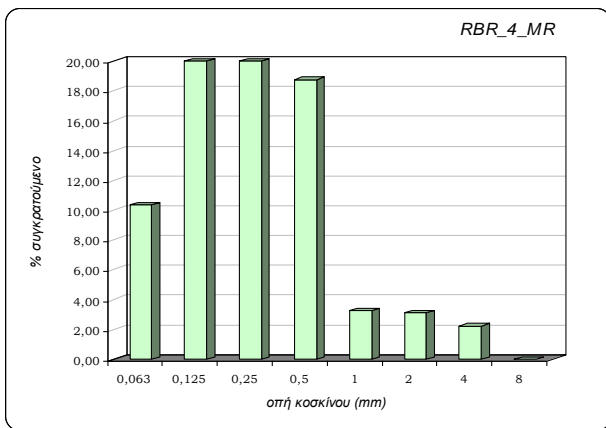
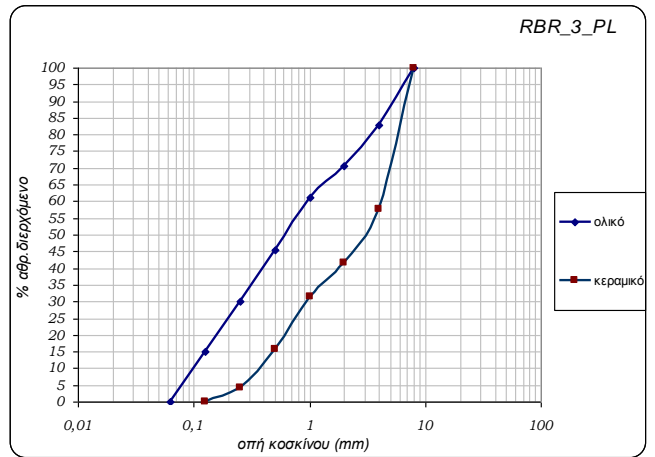
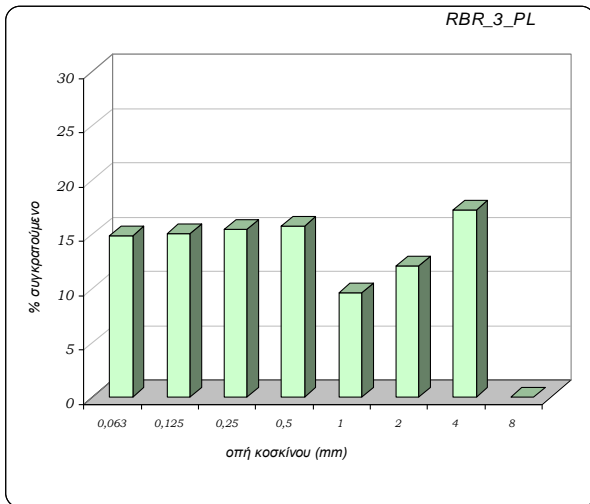
ιζήματα λόγω χρήσης. Τα λουτρά έχουν περιβάλλον με υψηλή υγρασία και θερμοκρασία. Εξαιτίας αυτών των συνθηκών στην επιφάνεια των επιχρισμάτων παρατηρούνται λευκά στρώματα επικαθήσεων ασβεστίτη, πιθανά εξαιτίας της μεταγενέστερης διάλυσης και ανακρυστάλλωσης της ενανθρακωμένης ασβέστου [122].

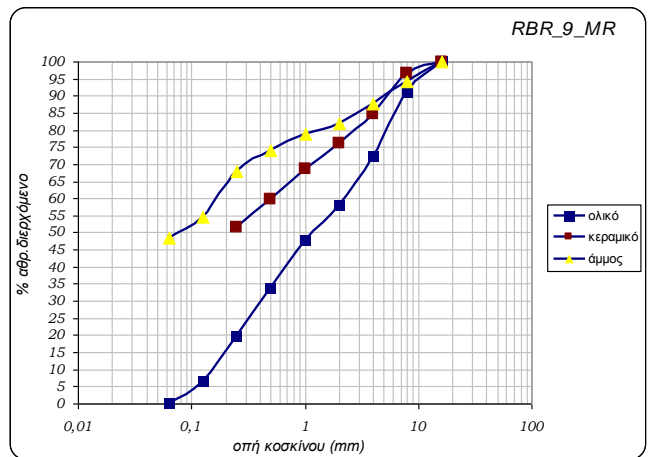
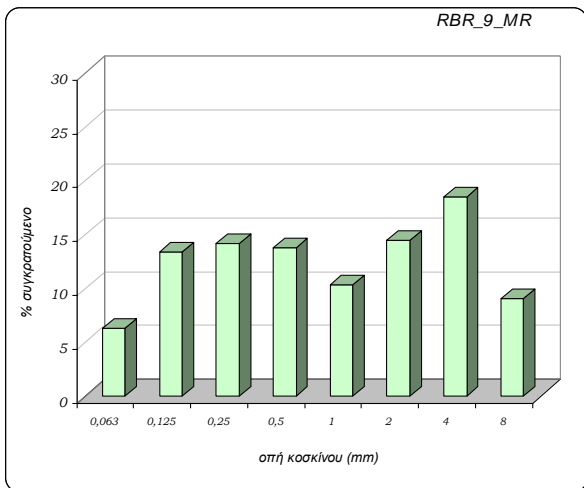
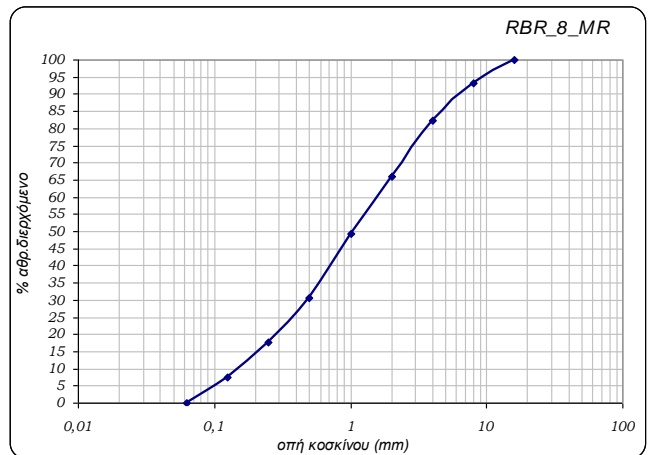
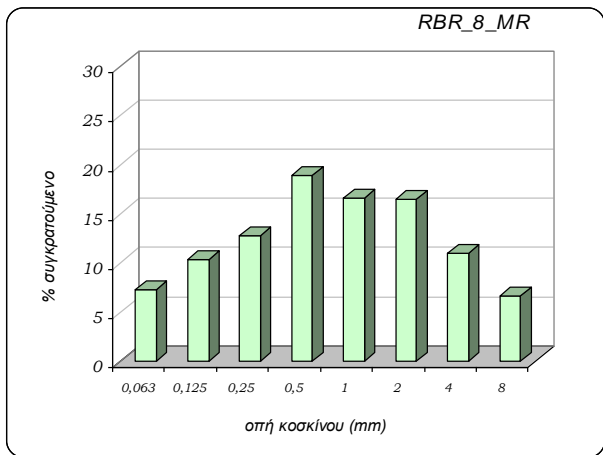
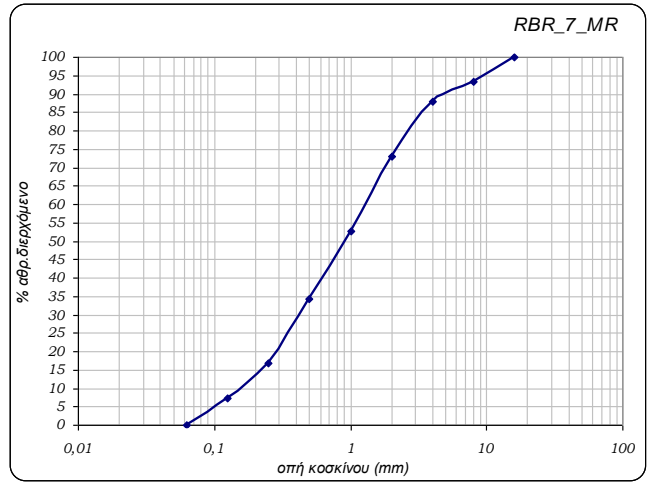
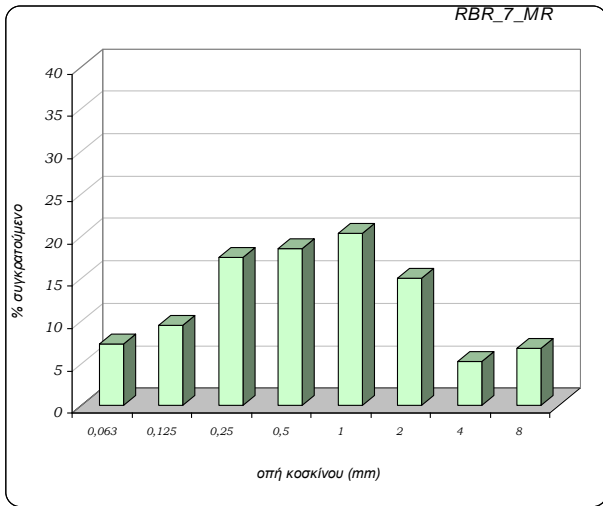
Στα δείγματα του υπόγειου θολωτού διαδρόμου, το μεγάλο ποσοστό συνδετικού υλικού ίσως οφείλεται στη χρήση των κονιαμάτων (κονιάματα αρμού σε πλίνθινη τοξωτή κατασκευή) και στην προστασία από τη φθορά λόγω του υπερκείμενου δαπέδου. Στην περίπτωση του λουτήρα έχουμε πάλι τη δημιουργία ασβεστιτικών ιζημάτων λόγω χρήσης ή το περιεχόμενο, λεπτό κεραμικό που έχει περάσει στο τελευταίο κλάσμα. Και στις τρεις περιπτώσεις, βέβαια ενυπάρχει η πιθανότητα να έχει περάσει στην κονία ποσότητα λεπτών αδρανών.

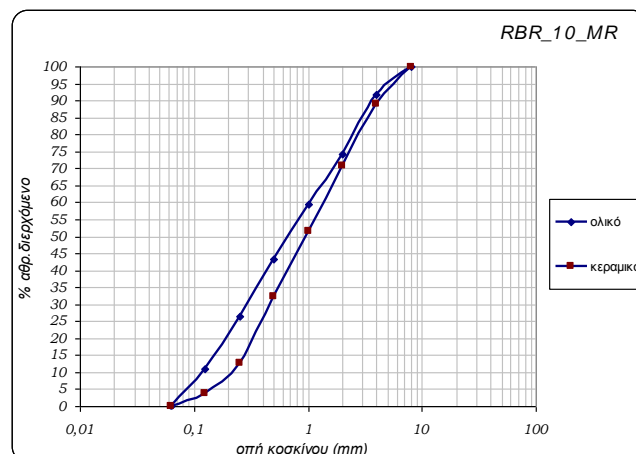
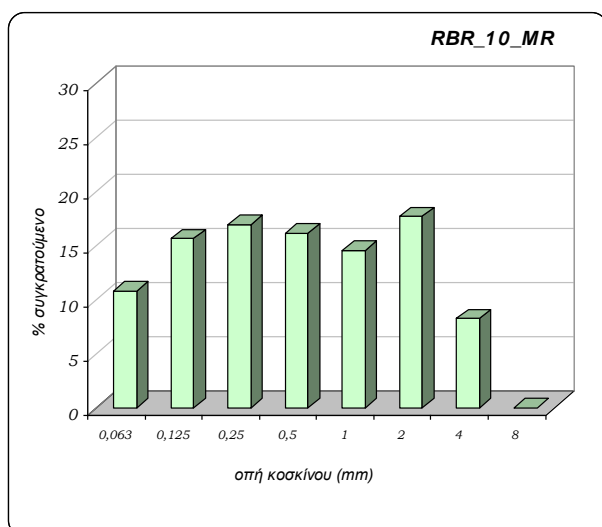
Η προσθήκη κεραμικού παρατηρείται στα επιχρίσματα και, όταν αυτά αποτελούνται από πολλά, επάλληλα στρώματα, η παρουσία του περιορίζεται στο εξωτερικό στρώμα, το οποίο βρισκόταν σε επαφή με το νερό. Θρυμματισμένο κεραμικό ανιχνεύεται και στα κονιάματα των υδραυλικών κατασκευών (λουτήρας). Στην πρώτη περίπτωση, τα συγκρατούμενα ποσοστά του κεραμικού (πίν 10), εντοπίζονται στα κλάσματα 4mm έως 0.25mm. Στην περίπτωση των δομικών κονιαμάτων που βρίσκονται κάτω από τον λουτήρα και σε αντίθεση με τα επιχρίσματα, περιέχεται κεραμικό σε όλα τα κλάσματα (cocciopesto).

Από την κοκκομετρική διαβάθμιση επιβεβαιώνεται το μεγάλο και, στις περισσότερες περιπτώσεις, συνεχές φάσμα κοκκομετρίας των αδρανών και το οποίο φτάνει μέχρι και τις πρώτες τάξεις μεγεθών των χονδρών αδρανών. Γενικά, από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρείται ότι μεταξύ των δειγμάτων, υπάρχουν παρόμοιες αναλογίες κονιάς/αδρανών με πολύ μικρές αυξομειώσεις, μολονότι πρόκειται για υλικά με διαφορετικές χρήσεις: δομικά κονιάματα ή επιχρίσματα και διαφορετική σύσταση: αυτά που περιέχουν χονδρό ή λεπτό θρυμματισμένο κεραμικό και αυτά που δεν περιέχουν. Αυτή η διαφοροποίηση στη σύσταση, εκτός από τη διαφορετική χρήση, υποδηλώνει γνώση της λειτουργίας της προσθήκης του κεραμικού και αποδεικνύει ότι δεν υπάρχει κοινή τεχνολογία ανάμιξης των αδρανών.









4.3.Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ορυκτολογικού προσδιορισμού μέσω της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων Χ.

Πίνακας 11. Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων Χ

ΔΕΙΓΜΑ	Ορυκτολογική σύσταση
RBR_1_PLex	Αλβίτης, ασβεσίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης
RBR_1_PLint	Ασβεσίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, αλβίτης, χλωρίτης
RBR_2_PL	Ασβεσίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, αλβίτης, χλωρίτης
RBR_3_PL	Ασβεσίτης, χαλαζίας, αλβίτης, μοσχοβίτης
RBR_4_MR	Ασβεσίτης, χαλαζίας, αλβίτης, μοσχοβίτης, χλωρίτης
RBR_5_PL	Χαλαζίας, ασβεσίτης, αλβίτης, μοσχοβίτης, χλωρίτης
RBR_6_MR	Ασβεσίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, αλβίτης, χλωρίτης
RBR_7_MR	Χαλαζίας, αλβίτης, ασβεσίτης, μοσχοβίτης, χλωρίτης
RBR_8_MR	Ασβεσίτης, χαλαζίας, αλβίτης, μοσχοβίτης, χλωρίτης
RBR_9_MR	Ασβεσίτης, χαλαζίας, αλβίτης, μοσχοβίτης, χλωρίτης
RBR_10_MR	Ασβεσίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, αλβίτης

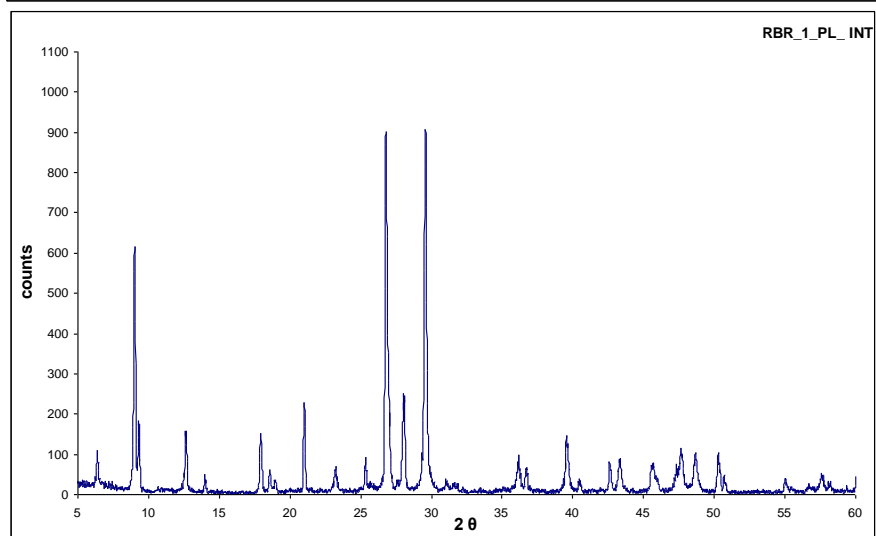
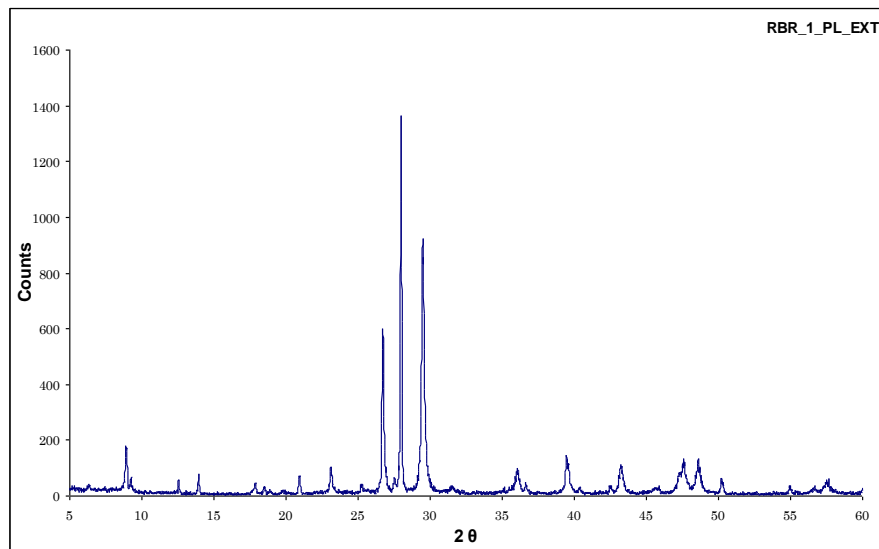
Ασβεστίτης: CaCO_3

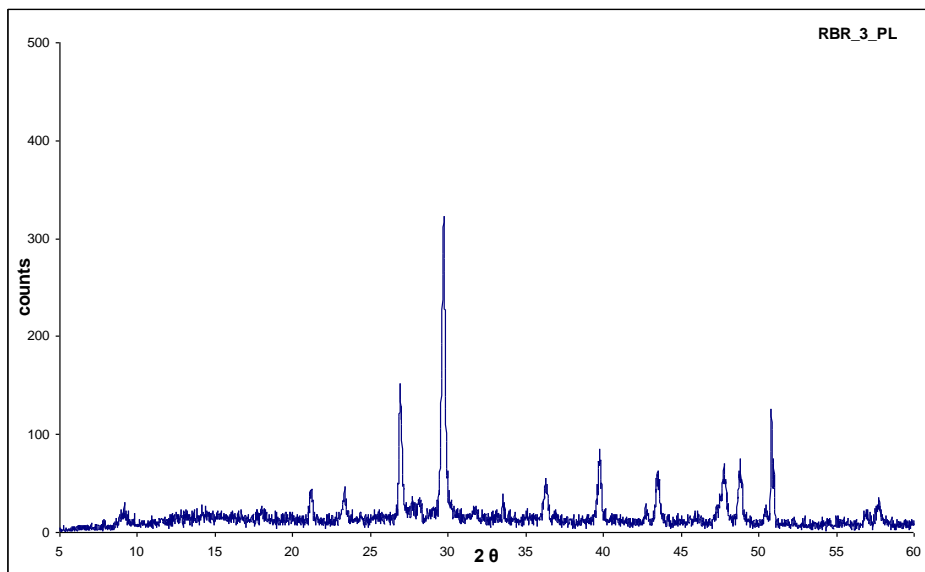
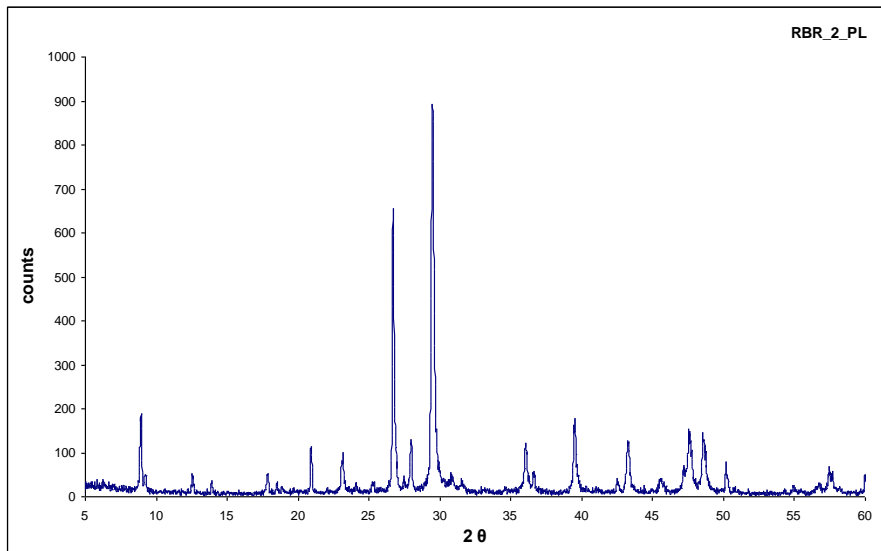
Χαλαζίας: SiO_2

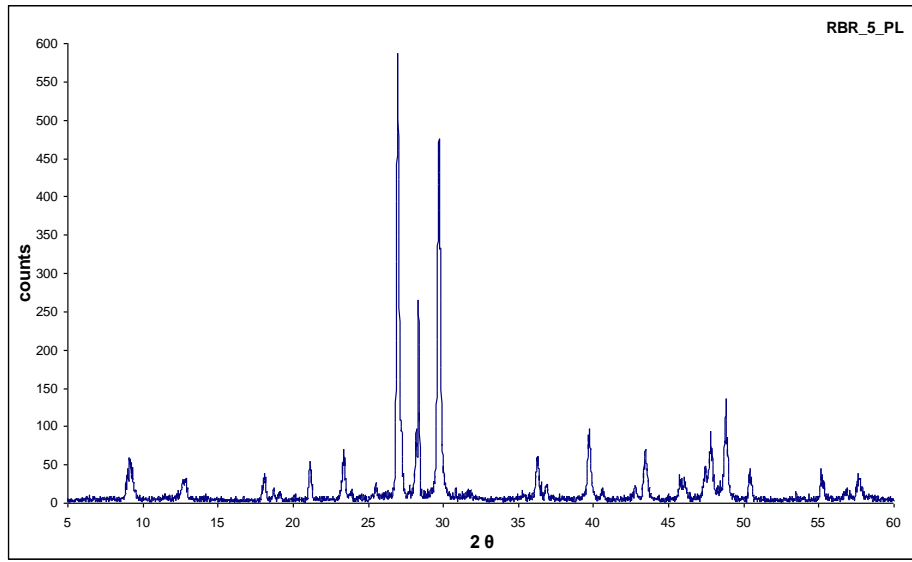
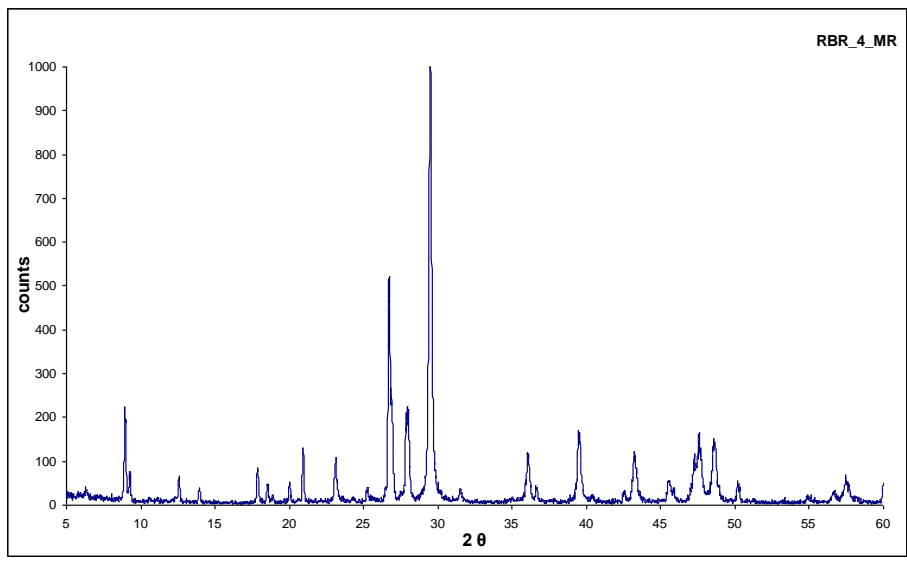
Μοσχοβίτης: $(\text{K,Na})_2(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

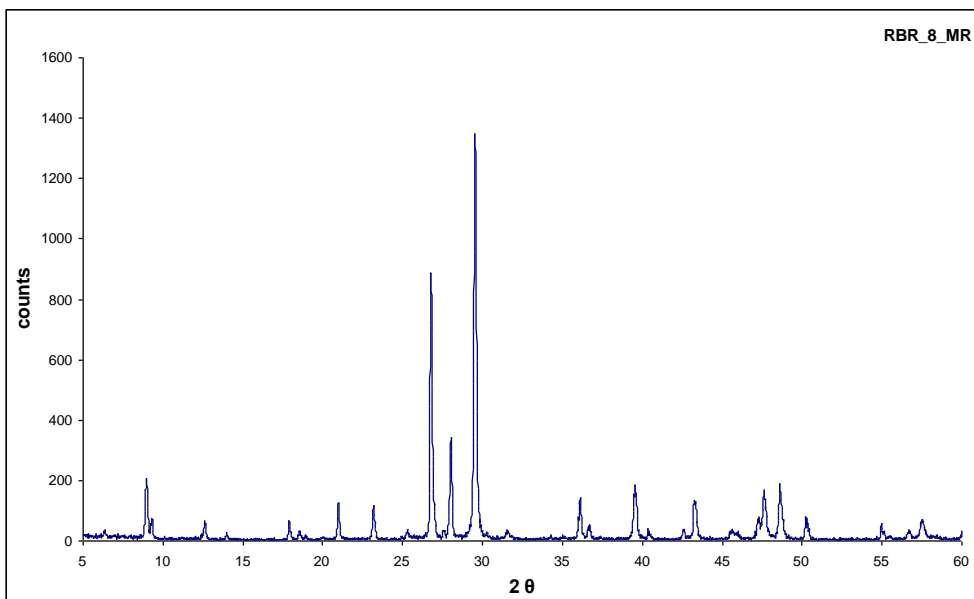
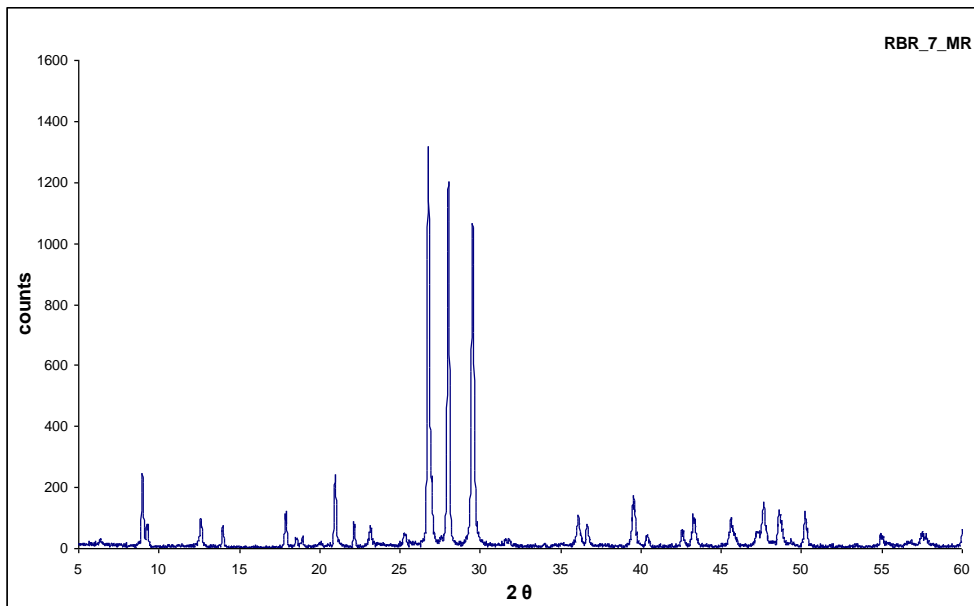
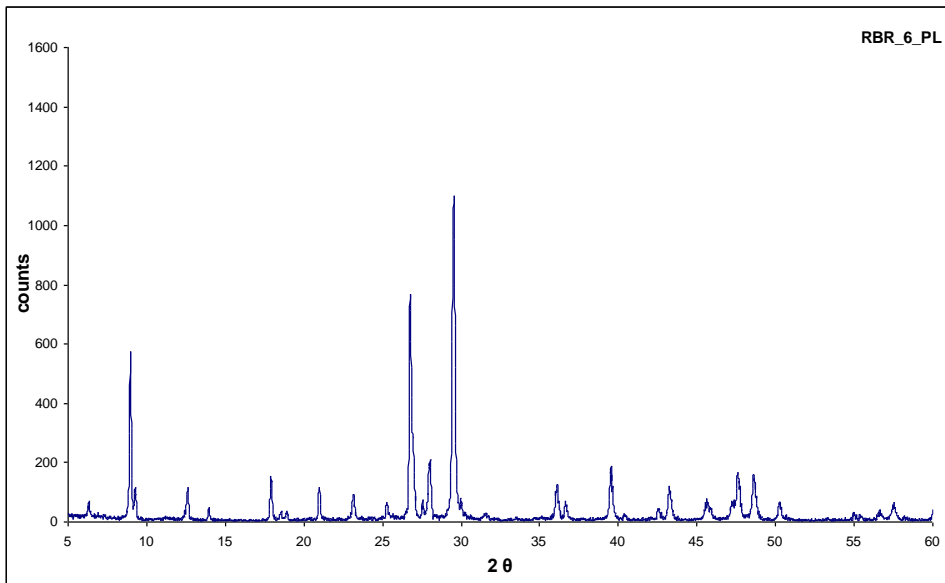
Αλβίτης: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

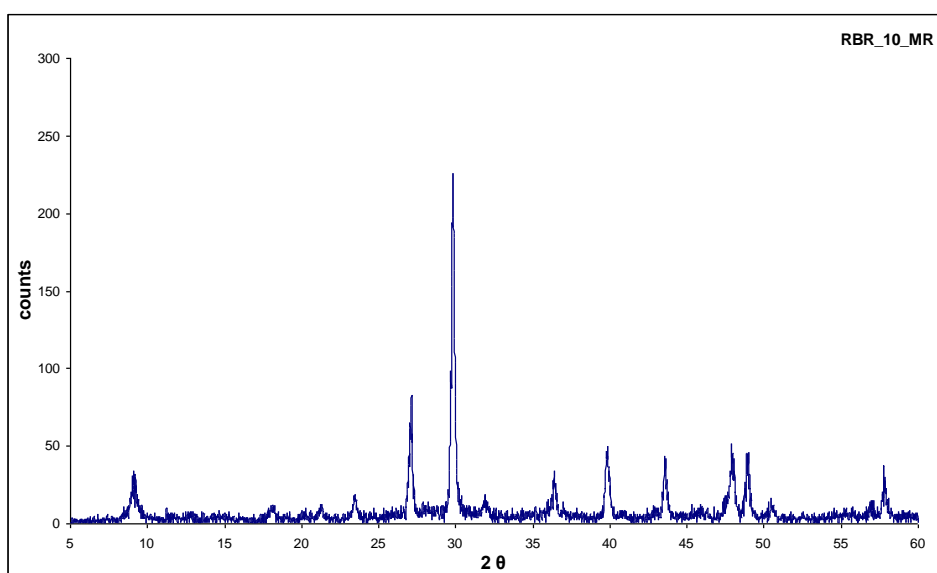
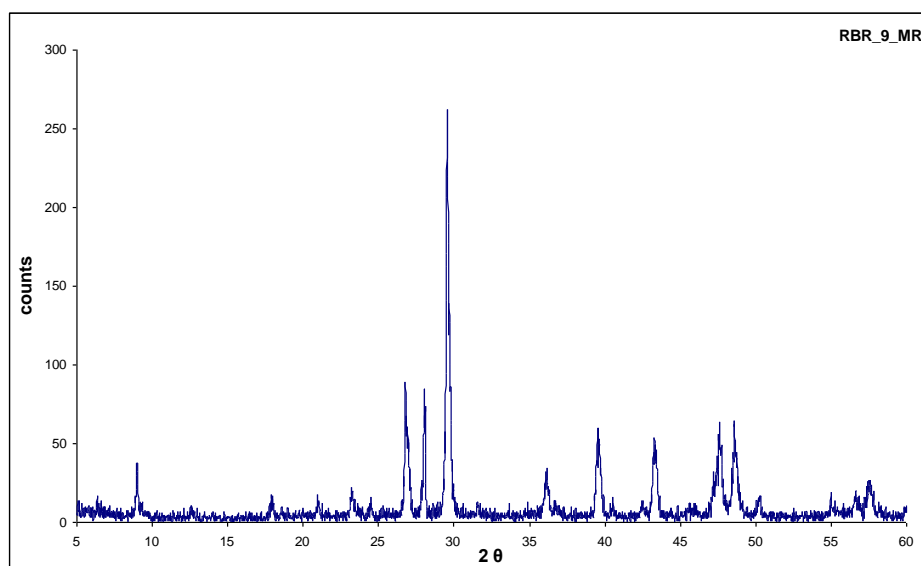
Χλωρίτης: $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$











Η μέθοδος ταυτοποίησε δύο βασικές ομάδες. Η μία ομάδα αποτελείται από κορυφές μεγάλης έντασης και η δεύτερη ομάδα παρουσιάζει κορυφές συνήθως σε σχετικά χαμηλότερη ένταση. Τα φάσματα δείχνουν ότι σε όλα τα δείγματα ο ασβεστίτης, ο χαλαζίας και σε μία περίπτωση ο αλβίτης, αποτελούν τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά. Ο μοσχοβίτης, ο χλωρίτης και ο αλβίτης, στις υπόλοιπες περιπτώσεις, αποτελούν δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις.

Βάσει των αποτελεσμάτων, τα δείγματα μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: σε αυτά που εμπεριέχουν μεγάλη ποσότητα κεραμικού (RBR_3_PL, RBR_9_MR, RBR_10_MR), τα οποία παρουσιάζουν συνήθως όχι πολύ υψηλές

κορυφές και πολύ «θόρυβο» και στα υπόλοιπα τα οποία παρουσιάζουν, υψηλές κορυφές και λίγο ή καθόλου «θόρυβο».

Η έντονη παρουσία ασβεστίτη οφείλεται στην ενανθράκωση της ασβέστου που χρησιμοποιήθηκε ως συνδετική κονία καθώς και στο είδος των αδρανών [59].

Η παρουσία του χαλαζία (διοξείδιο του πυριτίου) προέρχεται από τα αδρανή αλλά και από την προσθήκη του στα κεραμικά. Η παρουσία του αλβίτη, που ανήκει στην μεγάλη κατηγορία των αστρίων και ως υποκατηγορία στα πλαγιόκλαστα μπορεί να αποδοθεί επίσης σε δύο λόγους. Οφείλεται από την μία στην παρουσία θρυμματισμένου κεραμικού και από την άλλη στα αδρανή που χρησιμοποιήθηκαν. Η παρουσία ενός ορυκτού της ομάδας των μαρμαρυγιών, του μοσχοβίτη αιτιολογείται με τον ίδιο τρόπο [37]. Η παρουσία του χλωρίτη θα μπορούσε να οφείλεται στην προσθήκη φυλλο-πυριτικών από ψημένα θραύσματα με τη θερμοκρασία έψησης όχι κατάλληλα ανεβασμένα και στα αδρανή (σχιστόλιθοι και άλλα φυσικά αδρανή) [59]. Χαρακτηριστικό είναι ότι δεν εντοπίζεται χλωρίτης σε δύο δείγματα που περιέχουν κεραμικό (RBR_3_PL, RBR_10_MR).

Οι πυριτικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν (χαλαζίας, άστριοι, μαρμαρυγίες, φυλλοπυριτικά) αποτελούν τα κύρια ορυκτά των αδρανών, υποδηλώνοντας ως πιθανή προέλευση τους ιζηματογενείς πηγές (κλαστικά ιζήματα) όπως η άμμος ποταμού [52,65]. Επίσης εμπεριέχονται και στο κεραμικό. Οι πρώτες ύλες των κεραμικών είναι φυσικοί άργιλοι που περιέχουν χαλαζία, αστρίους και άλλα πρόσθετα ορυκτά. Τα αργιλικά ορυκτά παρέχουν πλαστικότητα ενώ οι άστριοι δρουν ως ρευστοποιητές (ευτηκτικά υλικά) για τη μείωση του σημείου τήξης. Ο χαλαζίας (άμμος) προστίθεται ως πληρωτικό χώρου, για να μειώσει την πλαστικότητα του τελικού προϊόντος. [122].

Από τα αποτελέσματα του ορυκτολογικού χαρακτηρισμού φαίνεται ότι πιθανότατα χρησιμοποιήθηκε μια φυσική πηγή αδρανών: ποταμίσια άμμος που αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου με μικρότερα ποσοστά αστρίων, μαρμαρυγιών και θρυμματισμένου σχιστόλιθου. Η χρήση των ίδιων αδρανών σε όλα τα δείγματα, παρά το ότι έχουμε διαφορετικές κατασκευαστικές φάσεις, φανερώνει ότι προέρχονται από διαθέσιμα υλικά της περιοχής, ίσως από το Μεγάλο Ρέμα της Ραφήνας. Στο ρέμα, το οποίο βρίσκεται σε απόσταση

150μέτρων από το Βαλανείο, έχουν εντοπιστεί αρχαιότητες (ταφές στις παρειές και σύστημα ύδρευσης – πηγάδια).

Όπως προαναφέραμε, στα διαγράμματα των δειγμάτων που εμπεριέχουν κεραμικό, παρατηρείται έντονος «θόρυβος». Το φαινόμενο αυτό, πιθανότατα οφείλεται σε εγκλείσματα και σε άμορφες (μη κρυσταλλικές) ενώσεις από το περιεχόμενο κεραμικό [44,122]. Αυτό επιδεικνύει μια προσπάθεια να αποκτήσουν τα υπό μελέτη υλικά υδραυλικό χαρακτήρα. Παρόλο που ένυδρες, αργιλοπυριτικές, κρυσταλλικές ενώσεις δεν εντοπίστηκαν, ίσως να έχουν απωλεσθεί λόγω της φθοράς των υλικών [56]. Η χρήση θρυμματισμένου κεραμικού είναι συνηθισμένη στα ρωμαϊκά κονιάματα τα οποία χρησιμοποιούνταν σε κατασκευές που βρίσκονται σε άμεση επαφή με το νερό [16,45,66]. Συμπεραίνουμε ότι η παρουσία ή μη, κεραμικού στα δείγματα οφείλεται πιθανότατα, στη λειτουργία των χώρων, αν βρίσκονται δηλαδή σε συνεχή επαφή με το νερό (δεξαμενές) ή γενικά σε περιβάλλον με υψηλή υγρασία (λουτρικές εγκαταστάσεις).

4.4. Διαφορική Θερμική και Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (DTA/TG)

Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των θερμικών αναλύσεων οι οποίες εκτελέστηκαν στο ολικό δείγμα των κονιαμάτων ενώ στον πίνακα 13, τα αποτελέσματα στη συνδετική κονία και σε ένα δείγμα συσσωματώματος κονιάς (Παράρτημα 2). Τα θερμοκρασιακά εύρη στα οποία καταγράφονται οι απώλειες σε μάζα είναι [36,59,75]:

απώλεια του υγροσκοπικού ή φυσικά ροφημένου νερού < 100°C

απώλεια του νερού των ένυδρων κρυσταλλικών αλάτων (π.χ θειικό νάτριο, γύψος) 100 – 200°C

απώλεια του χημικά συνδεδεμένου νερού 200 – 600°C

απώλεια CO₂ >600°C

Στους πίνακες 12 και 13 παρατίθεται και η αναλογία CO₂/H₂O. Ο αριθμητής δείχνει την ποσοστιαία απώλεια σε μάζα του CO₂ πάνω από τους 600°C και ο παρονομαστής την απώλεια των υδραυλικών νερών στο θερμοκρασιακό διάστημα 200-600°C. Αυτή η σχέση είναι πολύ σημαντική, ειδικά στη συνδετική κονία καθώς εκφράζει τον αντίστροφο υδραυλικό χαρακτήρα της.

Πίνακας 12. Αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων - Ολικό

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ % ΑΝΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟ ΔΙΑΣΤΗΜΑ (°C) - ΟΛΙΚΟ				CO ₂ /H ₂ O
	<120	120–200	200– 600	>600	
RBR_1_PLex	0.71	0.60	2.77	24.40	8.81
RBR_1_PLint	0.45	0.23	1.82	18.88	10.37
RBR_2_PL	1.55	0.70	4.60	23.30	5.06
RBR_3_PL	1.43	1.22	3.54	19.95	5.64
RBR_4_MR	0.58	0.25	2.46	26.94	10.95
RBR_5_PL	0.58	0.21	1.89	23.03	12.19
RBR_6_MR	0.55	0.31	2.07	22.15	10.70
RBR_7_MR	0.52	0.13	1.95	18.58	9.53
RBR_8_MR	0.31	0.10	1.84	24.69	13.42
RBR_9_MR	1.23	0.81	2.92	24.55	8.41
RBR_10_MR	1.19	0.52	4.08	21.16	5.19

Πίνακας 13. Αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων - Κονία

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ % ΑΝΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟ ΔΙΑΣΤΗΜΑ				
	(°C) - ΚΟΝΙΑ				
	<120	120–200	200–600	>600	CO ₂ /H ₂ O
RBR_1_BINex	0.77	0.80	4.03	28.87	7.16
RBR_1_BINint	0.74	0.48	3.13	29.88	9.55
RBR_2_BIN	1.27	0.94	3.64	27.90	7.66
RBR_3_BIN	1.07	0.81	3.73	27.94	7.50
RBR_4_BIN	0.73	0.38	2.68	39.26	14.65
RBR_6_BIN	0.49	0.36	2.56	32.02	12.51
RBR_7_BIN	0.77	0.22	3.63	29.27	8.06
RBR_8_BIN	0.38	0.19	3.19	33.81	10.60
RBR_9_BIN	1.78	1.48	3.49	25.86	7.41
RBR_10_BIN	1.25	0.54	4.30	30.19	7.02
RBR_7_LUMP	0.50	0.26	1.86	38.10	20.48

Η ανάλυση με τη μέθοδο της DTA υπέδειξε τρεις διακριτές ενδόθερμες κορυφές που αντιστοιχούν σε ενεργειακές μεταβολές στα θερμοκρασιακά διαστήματα 94-107°C, 564-569°C και 830-869°C. Η πρώτη οφείλεται στο φυσικά δεσμευμένο νερό ενώ η δεύτερη, στην μετάπτωση από την α → β φάση του χαλαζία η οποία ανιχνεύεται συνήθως γύρω στους 580°C, χωρίς απώλεια βάρους. Η μετάπτωση αυτή λαμβάνει χώρα πολύ απότομα, αλλά επειδή η αλλαγή ενέργειας που έχει σχέση με την πολυμορφική αλλαγή είναι μικρή, η κορυφή είναι αντίστοιχα χαμηλή και παρατηρείται όταν υπάρχει μεγάλο ποσοστό χαλαζία [36,45,59]. Η τρίτη κορυφή οφείλεται στη διάσπαση του ασβεστίτη. Οι ανθρακικές ενώσεις (ανθρακικά άλατα) παρουσιάζουν διακριτές ενδόθερμες κορυφές: γύρω στους 840°C (ασβεστίτης) των οποίων η θέση διαφοροποιείται ανάλογα το μέγεθος των κόκκων, την ατμόσφαιρα και άλλους ταυτόχρονους παράγοντες [10,11]. Οι κορυφές οφείλονται στην απώλεια μάζας του ασβεστίτη.

Από τα δεδομένα που παρατίθενται στον πίνακα 12, συνοψίζουμε τις τιμές των απωλειών σε βάρος που λαμβάνουμε από την TGA ανάλογα με τα θερμοκρασιακά διαστήματα. Κάτω από τους 120°C (φυσικά δεσμευμένο νερό)

παρατηρούνται διακυμάνσεις των τιμών ανάμεσα στο 0,31% (*RBR_8_MR*) και στο 1,55% (*RBR_2_PL*) με την πλειονότητα των τιμών κάτω από το 1%. Παρατηρείται ότι τα δείγματα που παρουσιάζουν ποσοστά δεσμευμένου νερού μεγαλύτερα του 1% περιέχουν κεραμικό. Αυτό το διάστημα αποτελεί δείκτη ο οποίος μπορεί να εκφράσει την υδραυλική ή μη φύση ενός κονιάματος [59,75]. Οι τυπικές ασβεστοκονίες έχουν χαμηλά ποσοστά δεσμευμένου νερού (<1%) σε αυτό το εύρος, ενώ αν τα ποσοστά είναι μεγαλύτερα (>1%) δείχνουν μίγματα υδραυλικής φύσης τα οποία είναι υγροσκοπικά.

Οι απώλειες μάζας στο διάστημα 120-200°C είναι χαμηλές (δεν εμπεριέχεται γύψος στα δείγματα) και κυμαίνονται ανάμεσα στο 0,10% (*RBR_8_MR*) και στο 1,22% (*RBR_3_PL*) με το μεγαλύτερο ποσοστό κάτω από το 0,81%. Οι πιο σημαντικές διαφοροποιήσεις εντοπίζονται στο θερμοκρασιακό διάστημα 200 – 600°C. Οι απώλειες μάζας βρίσκονται ανάμεσα στο 1,82% (*RBR_1_PLint*) και στο 4,60% (*RBR_2_PL*) με το μεγαλύτερο ποσοστό να βρίσκεται κάτω από 3%. Τις υψηλότερες τιμές έχουν τα δείγματα τα οποία εμπεριέχουν κεραμικό. Γενικότερα τα ασβεστοπικά κονιάματα παρουσιάζουν ποσοστό συνήθως μικρό (<3%), ενώ τα υδραυλικά μεγαλύτερο (>3%) [6,36,38,45]. Το ποσοστό εξαρτάται από την υδραυλικότητα (χαμηλή, μεσαία, κ.λ.π.). Γενικά παρατηρούμε ότι και στα τρία προηγούμενα θερμοκρασιακά διαστήματα, τις χαμηλότερες τιμές παρουσιάζουν τα δείγματα τα οποία δεν περιέχουν κεραμικό και τις υψηλότερες αυτά που περιέχουν.

Τέλος οι απώλειες μάζας στο θερμοκρασιακό διάστημα >600°C παρουσιάζουν διακυμάνσεις ανάμεσα στο 18.58% (*RBR_7_MR*) και 26,94% (*RBR_4_MR*) με το μεγαλύτερο ποσοστό ανάμεσα στο 22% με 25%. Συνήθως τα ασβεστοπικά κονιάματα έχουν μεγάλα ποσοστά σε αυτό το εύρος (γενικά >32%), τα υδραυλικά κυμαίνονται μεταξύ 24% και 34%, τα θρυμματισμένου κεραμικού χαμηλότερη από τα προηγούμενα (22-29%) και τέλος τα ποζολανικά (φυσική ποζολάνη) τη μικρότερη απώλεια απ' όλα (12-20%) [6,10,36,45]. Η αναλογία CO₂/H₂O κυμαίνεται από 5,06 (*RBR_2_PL*) έως 13,42 (*RBR_8_MR*) με συνηθέστερες τις τιμές 5 έως 10. Μπορεί να ταξινομηθεί σε τέσσερις ομάδες: α) 5,06-5,64 (*RBR_2_PL*, *RBR_10_MR*, *RBR_3_PL*), β) 8,41-9,53 (*RBR_9_MR*, *RBR_1_PLex*, *RBR_7_MR*), γ) 10,37-10,95 (*RBR_1_PLint*, *RBR_6_MR*, *RBR_4_MR*) και δ) 12,19-13,42 (*RBR_5_PL*, *RBR_8_MR*). Αυτό που μας

ενδιαφέρει κυρίως είναι αν ο δείκτης υδραυλικότητας βρίσκεται κάτω ή πάνω από την τιμή 10. Οι υψηλές τιμές της αναλογίας υποδηλώνουν ασβεστιτικά κονιάματα ενώ οι χαμηλές υδραυλικά [122].

Το πόσο χαμηλός είναι ο δείκτης υποδεικνύει το βαθμό υδραυλικότητας. Αυτό ισχύει όταν επικρατεί η ασβεστολιθική φύση των αδρανών, ενώ στην περίπτωση που επικρατεί η αργιλοπυριτική φύση, οι τιμές της αναλογίας CO_2/H_2O στα ασβεστιτικά κονιάματα, κυμαίνονται στο εύρος 7.5-10, ανάλογα με το χημικά δεσμευμένο νερό και με το ποσοστό της περιεχόμενης κονιάς. Στα κονιάματα φυσικής ποζολάνης είναι <3 και στα τεχνητής ποζολάνης 3-6 [6,10,45,51,75,98]. Στην κατηγορία με αναλογία CO_2/H_2O κάτω από 10 εντάσσονται τα δείγματα που περιέχουν θρ. κεραμικό (*RBR_1_PLex*, *RBR_2_PL*, *RBR_3_PL*, *RBR_7_MR*, *RBR_9_MR*, *RBR_10_MR*). Οι τιμές των δειγμάτων που εμπεριέχουν θραυσμένο κεραμικό και βρίσκονται λίγο πιο κάτω από την τιμή 10 υποδεικνύουν ότι αυτά βρίσκονται ανάμεσα στην υδραυλική και ασβεστιτική περιοχή. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην προχωρημένη ενανθράκωση και στη φθορά των κονιαμάτων τα οποία επενδύουν υδραυλικές κατασκευές [16]. Ο δείκτης υδραυλικότητας είναι πιο αντιπροσωπευτικός στο κλάσμα της κονιάς, το οποίο δεν επηρεάζεται από το χημικά δεσμευμένο νερό το οποίο αποδίδεται και στα αδρανή.

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων της DTA στην κονία (κλάσμα <0,063mm) εντοπίστηκε σε όλα τα δείγματα, μία κυρίως διακριτή ενδόθερμη κορυφή που αντιστοιχεί σε ενεργειακή μεταβολή στο θερμοκρασιακό διάστημα 848-876°C (διάσπαση ασβεστίτη). Επίσης σε κάποιες κονίες εντοπίζονται κορυφές στο διάστημα 92-104°C (φυσικά δεσμευμένο νερό) και σε δύο περιπτώσεις, στο διάστημα 564-569°C (μετάπτωση από την $\alpha \rightarrow \beta$ φάση του χαλαζία). Η παρουσία του χαλαζία υποδεικνύει ότι έχουν περάσει στο κλάσμα της κονιάς πολύ λεπτά αδρανή.

Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στο ποσοστό του CO_2 (θερμοκρασιακό διάστημα >600°C) το οποίο παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές, έως και 12 ποσοστιαίες μονάδες, από αυτές των ολικών δειγμάτων. Συγκεκριμένα τα δείγματα που εμπεριέχουν κεραμικό παρουσιάζουν τιμές που κυμαίνονται ανάμεσα στο 25,86% και στο 30,19% και αυτά που δεν περιέχουν ανάμεσα στο 29,88% και στο 39,26%. Σημαντική είναι και η αναλογία CO_2/H_2O η οποία αποτελεί πιο αντιπροσωπευτικό δείκτη υδραυλικότητας στο κλάσμα της κονιάς το οποίο δεν

επηρεάζεται από τα αδρανή. Στα αποτελέσματα παρατηρούμε ότι ο δείκτης σε κάποιες περιπτώσεις αυξάνεται ενώ σε άλλες μειώνεται, συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές στα ολικά δείγματα. Και εδώ τα δείγματα που εμπεριέχουν κεραμικό παρουσιάζουν τιμές μικρότερες του 10 και γύρω στο 7-8. Όσον αφορά στο διάστημα <math><120^{\circ}\text{C}</math> παρατηρούνται τιμές μεγαλύτερες του 1% στα δείγματα που περιείχαν κεραμικό αλλά όχι σε όλα. Γενικότερα τα αποτελέσματα φαίνεται ότι επηρεάζονται από το αν το περιεχόμενο κεραμικό βρίσκεται είναι λεπτό ή χονδρό [39,59]. Αυτή η υπόθεση επιβεβαιώνεται στο δείγμα RBR_10_MR που περιέχει λεπτό κεραμικό και το οποίο παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή στο διάστημα 200-600 °C και την χαμηλότερη στον δείκτη CO₂/H₂O.

Από τα αποτελέσματα, αυτής της μεθόδου χαρακτηρισμού, στο ολικό δείγμα και στο συνδετικό υλικό, μπορούμε να υπολογίσουμε στοιχειομετρικά τα ποσοστά του ανθρακικού ασβεστίου της κονιάς καθώς και τα ποσοστά των αδρανών τα οποία έχουν ασβεστιτική ή αργιλοπυριτική σύσταση. Από το δείγμα RBR_1_PLex προκύπτει ότι η κονία αποτελείται από 65,68% CaCO₃. Το 10,67% της απώλειας μάζας οφείλεται στα αδρανή ασβεστιτικής φύσης, τα οποία καταλαμβάνουν το 24,27% του ολικού ποσοστού των αδρανών. Το υπόλοιπο ποσοστό έχει αργιλοπυριτική σύσταση. Παρόμοια αποτελέσματα βρίσκουμε σε όλα τα επιχρίσματα που περιέχουν θρυμματισμένο κεραμικό. Στο δείγμα RBR_1_PLint το οποίο δεν περιέχει κεραμικό, υπολογίζουμε ότι η κονία αποτελείται από 67,98% CaCO₃. Το 4,67% της απώλειας μάζας οφείλεται στα αδρανή ασβεστιτικής φύσης, τα οποία καταλαμβάνουν το 10,62% του ολικού ποσοστού των αδρανών. Στο κονίαμα δόμησης RBR_4_MR (δεν περιέχει κεραμικό) το ποσοστό του CaCO₃ ανέρχεται στο 89,32% και το 8,27% της απώλειας μάζας οφείλεται στα ασβεστιτικά αδρανή, τα οποία καταλαμβάνουν το 18,81% του ολικού ποσοστού των αδρανών. Στο κονίαμα του λουτήρα, RBR_9_MR (περιέχει κεραμικό) το ποσοστό του CaCO₃ ανέρχεται στο 58,83% και το 12,25% της απώλειας μάζας οφείλεται στα ασβεστιτικά αδρανή, τα οποία καταλαμβάνουν το 9,97% του ολικού ποσοστού των αδρανών.

Χαρακτηρισμός των συσσωματώσεων και των σβόλων στα κονιάματα

Πολλοί μελετητές αναφέρουν την παρουσία μεγάλων συσσωματώσεων και μικρών «σβόλων» ασβεστίτη στα ιστορικά ασβεστοκονιάματα. Η μεγάλη συχνότητα με την οποία απαντώνται δεν είναι γνωστό κατά πόσο είναι τυχαία [1].

Οι μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις στα υπό μελέτη κονιάματα υπέδειξαν την παρουσία συσσωματώσεων και σβόλων υπόλευκης απόχρωσης και διαφόρων μεγεθών.

Για τον χημικό χαρακτηρισμό τους χρησιμοποιήθηκε ένα δείγμα από το κονίαμα RBR_7_MR. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (πίν. 13), τα ποσοστά στα τρία πρώτα θερμοκρασιακά εύρη είναι πολύ χαμηλά: στο $<120^{\circ}\text{C}$ 0.50%, στο $120-200^{\circ}\text{C}$ 0.26%, και στο $200-600^{\circ}\text{C}$ 1.86%. Αντίθετα οι τιμές του περιεχόμενου CO_2 στο θερμοκρασιακό εύρος $>600^{\circ}\text{C}$ και της αναλογίας $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ είναι υψηλές, 38.10 και 20.48 αντίστοιχα. Η σύστασή τους αποτελείται από 86% ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), ποσοστό αρκετά μεγάλο που όμως οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν φαίνεται να αποτελείται από τέλειας ποιότητας ασβέστη.

4.5. Πορομετρία Υδραργύρου (Mercury Intrusion Porosimeter)

Στον πίνακα 14 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της μικροδομής των επιχρισμάτων και κονιαμάτων δόμησης του μνημείου τα οποία προσδιορίστηκαν με πορομετρία υδραργύρου. Στα αποτελέσματα περιλαμβάνονται οι τιμές του ολικού ειδικού όγκου των κενών, η φαινόμενη πυκνότητα, το % ολικό ανοιχτό πορώδες, η μέση ακτίνα πόρων και η ειδική επιφάνεια (Παράρτημα 2).

Πίνακας 14. Αποτελέσματα πορομετρίας υδραργύρου

ΔΕΙΓΜΑ	ΟΛΙΚΟΣ ΕΙΔΙΚΟΣ ΌΓΚΟΣ (mm ³ /g)	ΦΑΙΝΟΜΕΝΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (g/cm ³)	ΠΟΡΩΔΕΣ %	ΜΕΣΗ ΑΚΤΙΝΑ ΠΟΡΩΝ (μm)	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (m ² /g)
RBR_1_PLex	223.45	1.63	36.45	0.47	3.54
RBR_1_PLint	168.43	1.83	30.76	9.90	2.71
RBR_2_PL	186.79	1.73	32.25	0.01	7.08
RBR_3_PL	180.83	1.69	30.52	0.02	16.98
RBR_4_MR	208.35	1.68	35.04	0.81	2.94
RBE_5_PL	174.37	1.79	31.22	0.83	2.74
RBR_6_MR	192.18	1.72	32.98	0.83	3.45
RBR_7_MR	180.57	1.78	32.07	15.75	2.96
RBR_8_MR	185.22	1.74	32.27	0.45	1.85
RBR_9_MR	270.17	1.45	39.28	0.02	27.20
RBR_10_MR	265.94	1.53	40.70	0.61	5.47

Η μελέτη των χαρακτηριστικών της μικροδομής είναι πολύ σημαντική σε τέτοιου είδους υλικά. Επηρεάζονται από πολλές παραμέτρους και από την τεχνολογική πλευρά των κονιαμάτων (είδος των κονιών που χρησιμοποιήθηκαν, αναλογία κονιάς/αδρανών, είδος και μέγεθος αδρανών, το νερό, συμπίεση που εφαρμόστηκε κατά την εφαρμογή) και από την επίδραση του περιβάλλοντος. [123,125].

Τα επιχρίσματα παρουσιάζουν τιμές ολικού ανοιχτού πορώδους από 30.52% (RBR_3_PL) έως 36.45% (RBR_1_PLex), φαινόμενη πυκνότητα από 1.63 g/cm³ (RBR_1_PLex) έως 1.83 g/cm³ (RBR_1_PLint), ολικό ειδικό όγκο από 168.43 mm³/g (RBR_1_PLint) έως 223.45 mm³/g (RBR_1_PLex), μέση ακτίνα πόρων από 0.01μm (RBR_2_PL) έως 9.90 μm (RBR_1_PLint) και τέλος τιμές ειδικής επιφάνειας από 2.71 m²/g (RBR_1_PLint) έως 16.98 m²/g (RBR_3_PL).

Από τα αποτελέσματα είναι εμφανής ο διαχωρισμός ανάλογα με το εάν εμπεριέχεται θρυμματισμένο κεραμικό στο δείγμα. Στα επιχρίσματα RBR_1_PLex, RBR_2_PL, RBR_3_PL (έχουν κεραμικό) οι τιμές του πορώδους, του ολικού

ειδικού όγκου και της ειδικής επιφάνειας είναι υψηλότερες από αυτές των υπολοίπων επιχρισμάτων (RBR_1_PLint και RBR_5_PL, χωρίς κεραμικό). Στις τιμές της φαινόμενης πυκνότητας και της μέσης ακτίνας πόρων ισχύει το αντίστροφο. Αυτές οι παρατηρήσεις οφείλονται στα χαρακτηριστικά μικροδομής των κεραμικών τα οποία γενικά, είναι πιο πορώδη και ελαφροβαρύ υλικά και παρουσιάζουν χαμηλές ακτίνες πόρων και μεγάλες ειδικές επιφάνειες. Ανάμεσα στα επιχρίσματα που περιέχουν κεραμικό είναι εμφανής, από τα αποτελέσματα, ένας διαχωρισμός ανάμεσα στο RBR_1_PLex από τη μία και στα RBR_2_PL και RBR_3_PL από την άλλη, πιθανότατα γιατί στη δεύτερη ομάδα τα κεραμικά έχουν μεγαλύτερες θερμοκρασίες όπτησης.

Τα κονιάματα δόμησης παρουσιάζουν τιμές ολικού ανοιχτού πορώδους από 32.07% (RBR_7_MR) έως 40.70% (RBR_10_MR), φαινόμενη πυκνότητα από 1.45 g/cm³ (RBR_9_MR) έως 1.78 g/cm³ (RBR_7_MR), ολικό ειδικό όγκο από 180.57 mm³/g (RBR_7_MR) έως 270.17 mm³/g (RBR_9_MR), μέση ακτίνα πόρων από 0.02 μm (RBR_9_MR) έως 15.75 μm (RBR_7_MR) και τέλος τιμές ειδικής επιφάνειας από 1.85 m²/g (RBR_8_MR) έως 27.20 m²/g (RBR_9_MR).

Και σε αυτήν την περίπτωση τα αποτελέσματα διαχωρίζονται σύμφωνα με το περιεχόμενο θρυμματισμένο κεραμικό. Τα δείγματα RBR_4_MR και RBR_6_MR παρουσιάζουν πολύ κοντινές τιμές, χαρακτηριστικές για ασβεστοκονιάματα, σε όλα σχεδόν τα χαρακτηριστικά μικροδομής. Αυτό οφείλεται στο ότι πρόκειται για κονιάματα αρμών από την ίδια κατασκευή (υπόγειος θολωτός διάδρομος).

Τα δείγματα RBR_9_MR και RBR_10_MR, τα οποία προέρχονται από τον ανατολικό ατομικό λουτήρα παρουσιάζουν τιμές χαρακτηριστικές για κονιάματα με θρυμματισμένο κεραμικό. Οι τιμές του ολικού ανοιχτού πορώδους, του ολικού ειδικού όγκου και της ειδικής επιφάνειας είναι οι υψηλότερες από όλα τα κονιάματα ενώ οι τιμές της φαινόμενης πυκνότητας και της μέσης ακτίνας πόρων από τις χαμηλότερες. Οι διαφορές που παρατηρούνται στα αποτελέσματα της μέσης ακτίνας πόρων και της ειδικής επιφάνειας οφείλονται στην ανάμιξη κεραμικών με διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης.

Τα δείγματα RBR_7_MR και RBR_8_MR, παρότι προέρχονται από δύο διαφορετικούς χώρους, παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα. Διαφοροποιούνται οι τιμές της μέσης ακτίνας πόρων και της ειδικής επιφάνειας εξαιτίας του ότι το πρώτο δείγμα περιέχει μικρή ποσότητα θρυμματισμένου κεραμικού.

Οι τιμές των χαρακτηριστικών της μικροδομής δεν οφείλονται αποκλειστικά στη σύσταση. Φαίνεται ότι σε αυτήν συντείνουν τα διαφορετικά τεχνολογικά χαρακτηριστικά των υλικών, η γενικότερη ανομοιογένεια, οι διαφορετικές χρήσεις και κατασκευαστικές φάσεις όπως και ο βαθμός φθοράς [38]. Το κονίαμα αποτελείται από μία πορώδη κονία μαζί με διάφορα, συχνά πορώδη αδρανή, με κάθε ένα συστατικό να έχει διαφορετική δομή πόρων [1].

Γενικά από τα δεδομένα μπορούμε να διαπιστώσουμε μια ορισμένη ομοιογένεια και υλικά σε καλή κατάσταση διατήρησης αν και πρόκειται για διαταραγμένα συστήματα [56]. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ως συνδετικά και αδρανή υλικά και οι πρακτικές της τεχνολογίας κατά την εφαρμογή των κονιαμάτων συνέβαλαν στην πυκνή δομή, πρόκειται δηλαδή για υλικά αρκετά συμπαγή [16,56].

Τα αποτελέσματα της πορομετρίας Hg περιλαμβάνουν την δημιουργία των ιστογραμμάτων κατανομής μεγέθους πόρων. Σύμφωνα με αυτά διακρίνουμε τις παρακάτω περιπτώσεις:

- RBR_1_PLex, μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής 0.5 μ m.
- RBR_1_PLint, τρικόρυφη κατανομή με συχνότερες τιμές κατανομής 0.6, ~10 και 35 μ m.
- RBR_2_PL, μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής ~0.1 μ m.
- RBR_3_PL, μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής ~0.02 μ m. Η καμπύλη παρουσιάζει ανοδική τάση προς τις μικρότερες ακτίνες.
- RBR_4_MR, μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής 0.8 μ m.
- RBR_5_MR μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής 0.8 μ m.
- RBR_6_MR δικόρυφη κατανομή με συχνότερες τιμές κατανομής 0.8 και 12 μ m.
- RBR_7_MR τρικόρυφη κατανομή με συχνότερες τιμές κατανομής 0.3, 9 και 15 μ m
- RBR_8_MR, δικόρυφη κατανομή με συχνότερες τιμές κατανομής 0.4 και 7 μ m.
- RBR_9_MR, δικόρυφη κατανομή με συχνότερες τιμές κατανομής 0.02 και 9 μ m. Η καμπύλη παρουσιάζει ανοδική τάση προς τις μικρότερες ακτίνες.
- RBR_10_MR δικόρυφη κατανομή με συχνότερες τιμές κατανομής 0.6 και 10 μ m.

Τα δείγματα RBR_3_PL και RBR_9_MR, τα οποία παρουσιάζουν ανοδικές τάσεις της καμπύλης, είναι αυτά που έχουν μεγάλες τιμές ειδικής επιφάνειας, 16.98 και 27.20 m²/g αντίστοιχα. Γενικά τα κονιάματα θρυμματισμένου κεραμικού, παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιογένεια στις κατανομές τους, ανάλογα με τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα κεραμικά και την περιεκτικότητά τους στο κονίαμα [10].

Στα δείγματα παρατηρήθηκε μία ευρεία διασπορά μεγεθών πόρων. Βρέθηκαν να συνυπάρχουν πόροι μικρότερης ακτίνας που είναι και οι λιγότεροι με διαμέτρους κάτω από 0.1μm. Οι πόροι ακτίνας, με διαμέτρους ανάμεσα στα 0.2 – 2μm είναι αρκετά συχνοί, όπως και οι μεγαλύτεροι από 2 μm πόροι. Τα αποτελέσματα μπορούν να αποδοθούν στη μη ομοιογενή σύσταση και προετοιμασία (π.χ αναλογία κονίας/αδρανών, διαβάθμιση και είδος αδρανών και κονίας, νερό, βαθμός συμπίεσης), στις τεχνικές σκλήρυνσης, όπως επίσης στις διαφορετικές κατασκευαστικές φάσεις και στη φθορά των υλικών [20].

4.6.Προσδιορισμός ολικών διαλυτών αλάτων (TSS)

Στον πίνακα 15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των ολικών διαλυτών αλάτων, μέσω αγωγιμετρίας, σε όλα τα δείγματα και τα αποτελέσματα της ποιοτικής ανίχνευσης των ιόντων χλωρίου και των θειικών ιόντων διαμέσου της μεθόδου των spot tests.

Πίνακας 15. Προσδιορισμός ολικών διαλυτών αλάτων

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (mg)	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (μ Siemens)	ΟΛΙΚΑ ΔΙΑΛΥΤΑ ΑΛΑΤΑ (%)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
RBR_1_PLex	97	64.6	4.36	+	-
RBR_1_PLint	97	58.8	3.94	tr	-
RBR_2_PL	96.6	71.5	4.86	++	-
RBR_3_PL	96.2	60.9	4.13	+	-
RBR_4_MR	99.4	57.9	3.78	tr	-
RBR_5_PL	97.3	52.2	3.46	tr	-
RBR_6_MR	100.9	57.3	3.69	tr	-
RBR_7_MR	96.7	75.0	5.11	++	-
RBR_8_MR	97	68.8	4.65	++	+
RBR_9_MR	96.4	50.2	3.35	tr	-
RBR_10_MR	96.4	136.4	9.51	++++	-

++++: πολύ υψηλή συγκέντρωση,

++++: υψηλή συγκέντρωση,

+++ : μέση συγκέντρωση,

++ : χαμηλή συγκέντρωση,

+ : πολύ χαμηλή συγκέντρωση,

tr: ίχνη

Από τα αποτελέσματα καθίσταται σαφές ότι οι περισσότερες τιμές των ποσοστών διαλυτότητας των αλάτων είναι χαμηλές και κυμαίνονται μεταξύ 3 και 5. Εξαιρέση αποτελεί το δείγμα RBR_10_MR με τιμή 9.51%. Τα χαμηλότερα ποσοστά εντοπίζονται στα δείγματα RBR_4_MR, RBR_5_PL και RBR_6_MR που προέρχονται από την οροφή του υπόγειου θολωτού διαδρόμου καθώς προστατεύονται από τους διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες και κυρίως από τη θαλάσσια αλατονέφωση. Τα υψηλότερα ποσοστά εντοπίζονται στα δείγματα RBR_7_MR, RBR_8_MR και RBR_10_MR τα οποία προέρχονται από δομικά κονιάματα, με τιμές 5.11, 4.65 και 9.51% αντίστοιχα.

Μέσω της μεθόδου των spot tests ανιχνεύονται κυρίως ιόντα χλωρίου (Cl^-) ενώ στο RBR_8_MR εντοπίζονται και λίγα θειικά (SO_4^{2-}). Η παρουσία των πρώτων είναι δικαιολογημένη λόγω της εγγύτητας της θάλασσας που διευκολύνει τη μεταφορά αερολυμάτων. Η πηγή προέλευσης των θειικών είναι είτε το έδαφος μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης, είτε οι αέριοι ρυπαντές από τη διέλευση των τροχοφόρων στην κοντινή κεντρική λεωφόρο.

Θα ήταν αναμενόμενο, λόγω του θαλάσσιου περιβάλλοντος, η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε διαλυτά άλατα να είναι μεγαλύτερη. Πιθανότατα, όπως παρατηρήθηκε και από τις μακροσκοπικές παρατηρήσεις στην κατάσταση διατήρησης του μνημείου, οι κρύσταλλοι των αλάτων στερεοποιούνται στην εξωτερική επιφάνεια των τοιχοποιιών, είτε γιατί εκεί εξατμίζεται το νερό είτε γιατί δεν εισχωρούν στο εσωτερικό.

5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Τα δείγματα που ελήφθησαν διαχωρίζονται, σύμφωνα με τη λειτουργία που επιτελούν στην αρχιτεκτονική κατασκευή, σε επιχρίσματα και κονιάματα δόμησης. Από τα αποτελέσματα των μεθόδων χαρακτηρισμού που εφαρμόστηκαν μπορούμε να καταλήξουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

Επιχρίσματα

Το επίχρισμα RBR_1_PL, το οποίο προέρχεται από τη Δεξαμενή με κλίμακα στα δυτικά του χώρου, αποτελείται από δύο διαφορετικές στρώσεις. Η εξωτερική, η οποία βρισκόταν σε επαφή με το νερό, έχει υδραυλικά χαρακτηριστικά ενώ η εσωτερική έχει χαρακτηριστικά ασβεστοπικτού κονιάματος. Οι διαφορές εστιάζονται στην αναλογία κονιάς/αδρανών και στα είδη των αδρανών. Τα αδρανή στην εξωτερική στρώση περιέχουν θρυμματισμένο κεραμικό (τεχνητή ποζολάνη) το οποίο μάλλον προσδίδει τον υδραυλικό χαρακτήρα στο υλικό, ενώ στο εσωτερικό δεν εμπεριέχεται κεραμικό.

Τα επιχρίσματα RBR_2_PL και RBR_3_PL, τα οποία προέρχονται από λουτρικές εγκαταστάσεις, χαρακτηρίζονται επίσης ως υδραυλικού χαρακτήρα με περίπου ίδιες αναλογίες κονιάς/αδρανών. Και στα δύο περιέχεται θρυμματισμένο κεραμικό (τεχνητή ποζολάνη) το οποίο προσδίδει την υδραυλικότητα. Εντούτοις, τα περιεχόμενα, κεραμικά θραύσματα φαίνεται ότι δεν έχουν τα ίδια τεχνολογικά χαρακτηριστικά, καθώς διαφέρουν οι συνθήκες όπτησης. Στο RBR_3_PL, αντίθετα από το RBR_2_PL, τα κεραμικά έχουν ψηθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως προκύπτει από τη μεγάλη τιμή της ειδικής επιφάνειας και τη χαμηλή μέση ακτίνα πόρων.

Το επίχρισμα RBR_5_PL, διακρίνεται, σε σχέση με τα υπόλοιπα, καθώς προέρχεται από τον υπόγειο θολωτό διάδρομο, ο οποίος δεν έχει υδραυλική χρήση. Πρόκειται για τυπικό ασβεστοκονίαμα. Σε αντίθεση με την τεχνολογία παρασκευής των υπόλοιπων επιχρισμάτων, δεν περιέχει θρυμματισμένο κεραμικό. Βρίσκεται σε καλή κατάσταση διατήρησης επειδή είναι προστατευμένο από το υπερκείμενο δάπεδο.

Κονιάματα δόμησης

Τα κονιάματα αρμών, RBR_4_MR και RBR_6_MR, από τον υπόγειο θολωτό διάδρομο χαρακτηρίζονται ως ασβεστιτικά με παρόμοιες αναλογίες κονιάς/αδρανών και τεχνολογία παρασκευής. Βρίσκονται σε καλή κατάσταση επειδή είναι προστατευμένα από το υπερκείμενο δάπεδο.

Τα κονιάματα, RBR_7_MR και RBR_8_MR, προέρχονται, το πρώτο από βοηθητικό χώρο και το δεύτερο από την καμάρα της βόρειας τοιχοποιίας του ανατολικού, ατομικού λουτήρα. Χαρακτηρίζονται ως ασβεστιτικά με περίπου ίδια αναλογία κονιάς/αδρανών και δεν περιέχουν θρυμματισμένο κεραμικό καθώς δεν βρίσκονταν σε άμεση επαφή με το νερό. Διατηρούνται σε μέτρια κατάσταση.

Τα κονιάματα RBR_9_MR και RBR_10_MR, εντοπίζονται στην νότια τοιχοποιία και στη νότια καμάρα, κάτω από τον ανατολικό, ατομικό λουτήρα. Παρότι είναι κονιάματα αρμών, περιέχουν θρυμματισμένο κεραμικό (κονιάματα ασβέστου-θρυμματισμένου κεραμικού) και έχουν υδραυλικό χαρακτήρα. Παρουσιάζουν διαφορετικές αναλογίες κονιάς/αδρανών. Η σύστασή τους επίσης διαφέρει, λόγω της ποικιλίας λεπτών (και σε μορφή σκόνης στο RBR_10_MR) και χονδρών (κυρίως στο RBR_9_MR) θραυσμάτων κεραμικού. Διαφορετικές είναι και οι τεχνολογίες παρασκευής αυτών των θραυσμάτων, όπως προκύπτει από τις τιμές της ειδικής επιφάνειας και της μέσης ακτίνας πόρων. Στην περίπτωση του κονιάματος RBR_9_MR έχουμε κεραμικά με υψηλή θερμοκρασία όπτησης (μεγάλη τιμή ειδικής επιφάνειας και μικρή μέση ακτίνα πόρων) ενώ στο RBR_10_MR με χαμηλότερη θερμοκρασία όπτησης (μικρότερη τιμή ειδικής επιφάνειας και μεγαλύτερη μέση ακτίνα πόρων).

Σχετικά με το είδος και την προέλευση των αδρανών μπορούμε, μέσω των αποτελεσμάτων των μεθόδων εξέτασης και ανάλυσης, να καταλήξουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

Τα αδρανή περιλαμβάνουν θρυμματισμένο κεραμικό με διαφορετικές τεχνολογίες παρασκευής και ορυκτά κυρίως αργιλοπυριτικής σύστασης. Οι διαφορές στις τεχνολογίες παρασκευής του θρυμματισμένου κεραμικού, υποδηλώνουν διαφορετικές κατασκευαστικές φάσεις ή επεμβάσεις (επισκευαστικές και αλλαγών χρήσης) στη διάρκεια ζωής του μνημείου. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα της αρχαιολογικής έρευνας, η οποία έχει εντοπίσει περισσότερες από μία οικοδομικές φάσεις. Τα μορφολογικά και ορυκτολογικά

χαρακτηριστικά των υπόλοιπων αδρανών συνηγορούν στη χρήση ιζημάτων ποταμών ίδιας προέλευσης. Η χρήση των ίδιων ειδών αδρανών σε όλα τα δείγματα, παρά το ότι έχουμε διαφορετικές κατασκευαστικές φάσεις, φανερώνει ότι προέρχονται από διαθέσιμα υλικά της περιοχής, πιθανότατα από το Μέγα Ρέμα της Ραφήνας. Στο ρέμα, το οποίο βρίσκεται σε απόσταση 200μέτρων από το Βαλανείο, έχουν εντοπιστεί αρχαιότητες. Ως επιβεβαίωση ελήφθη δείγμα από την περιοχή και έγινε κοκκομετρική διαβάθμιση (παράρτημα 1). Η άμμος από τα δείγματα και αυτή από το Μέγα Ρέμα ταιριάζουν κοκκομετρικά και χρωματικά.

Τα περισσότερα από τα επιχρίσματα και τα κονιάματα δόμησης, που μελετήθηκαν, δείχνουν καλής ποιότητας υλικά χωρίς να έχει σημασία αν κατασκευάστηκαν για δημόσιες ή μικρές αστικές ή αγροτικές κατασκευές. Η φθορά των κονιαμάτων δεν παρατηρείται να είναι ανάλογη της ηλικίας τους, καθώς βρίσκονται σε αρκετά καλή κατάσταση διατήρησης. Η φθορά οφείλεται κυρίως σε μηχανικούς παράγοντες και στη βιοδιάβρωση. Έχει δε, γίνει εντονότερη από τη στιγμή της ανασκαφής, εξαιτίας της παρατεταμένης έκθεσής τους, τα τελευταία σαράντα χρόνια, στην ανθρώπινη δραστηριότητα, στις ποικίλες περιβαλλοντικές συνθήκες και κυρίως στο υγρό περιβάλλον. Παρουσιάζουν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυτών αλάτων με εξαίρεση το κονίαμα δόμησης RBR_10_MR. Τα διαλυτά άλατα είναι κυρίως χλωριούχα λόγω της εγγύτητας του Βαλανείου με το θαλάσσιο περιβάλλον.

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των ιστορικών κονιαμάτων του Ρωμαϊκού Βαλανείου της Ραφήνας και τα συμπεράσματα που προκύπτουν αποτελούν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη χρονολόγηση των αλλεπάλληλων οικοδομικών φάσεων, τις χρήσεις και τις τεχνικές κατασκευής, ειδικά επειδή η ανασκαφή βρίσκεται σε εξέλιξη. Στο μέλλον αυτή η μελέτη μπορεί να φανεί χρήσιμη στη σύγκριση με άλλες λουτρικές εγκαταστάσεις της Ανατολικής Αττικής όπως, το Ρωμαϊκό Βαλανείο του Ιερού των Αιγυπτίων Θεών στη θέση Μπρεξίζα, στη Νέα Μάκρη και το λουτρικό συγκρότημα από την περιοχή της Οινόης. Μακροπρόθεσμα θα μπορούσαν να συγκριθούν και με λουτρικές εγκαταστάσεις της πόλης των Αθηνών.

ΙΙΙ.ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΤΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Πριν την εφαρμογή των κονιαμάτων αποκατάστασης απαραίτητο είναι να γίνει μια προεργασία των επιφανειών για να έχουμε τα βέλτιστα αποτελέσματα των επεμβάσεων. Αρχικά είναι σημαντικό, να αφαιρεθούν τα μικρά φυτά και οι ρίζες είτε με προσεχτικό ξερίζωμα (στις περιπτώσεις που δεν υπάρχει κίνδυνος πρόκλησης μηχανικής φθοράς) είτε με κοπή και έγχυση ζιζανιοκτόνου. Η μικροχλωρίδα μπορεί να απομακρυνθεί με χρήση αραιού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου ή βιοκτόνων που περιέχουν άλατα του τεταρτοταγούς αμμωνίου ή χλωριούχο βενζαλκόνιο.

Στη συνέχεια απαραίτητη είναι η απομάκρυνση όλων των σαθρών επιφανειακών κονιαμάτων δόμησης και ειδικά η απομάκρυνση σε βάθος των κονιαμάτων των αρμών τα οποία δεν παρουσιάζουν καλή πρόσφυση με τα υπόλοιπα υλικά της τοιχοποιίας. Τα αποκαλυφθέντα υγιή και συνεκτικά κονιάματα πρέπει να καθαριστούν με ήπιες μεθόδους, π.χ. μαλακό πινέλο ή αέρας χαμηλής πίεσης. Πριν την εφαρμογή των κονιαμάτων συνιστάται η καλή διαβροχή της τοιχοποιίας υπό χαμηλή πίεση, ώστε το νερό των νωπών κονιαμάτων να μην απορροφηθεί από τα υλικά δομής της.

Από τα αποτελέσματα των μεθόδων χαρακτηρισμού καταλήγουμε στην πρόταση των επισκευαστικών κονιαμάτων. Συγκεκριμένα οι προτάσεις για τις συνθέσεις, για κάθε κατηγορία υλικού είναι:

Σύνθεση για την περιμετρική συγκράτηση των επιχρισμάτων

Προτείνεται η εφαρμογή κονιάματος με φυσική υδραυλική άσβεστο και ποταμίσια αδρανή πυριτικής-αργιλοπυριτικής σύστασης. Συγκεκριμένα η αναλογία των πρώτων υλών, κατά βάρος, προτείνεται να είναι:

Φυσική υδραυλική άσβεστος: 25%

Άμμος ποταμού (0-4mm): 75%

Η προτεινόμενη κοκκομετρική κατανομή των αδρανών παρουσιάζεται στο σχήμα 7, που ακολουθεί. Για την αισθητική ομοιομορφία συστήνεται η προσθήκη σκόνης ψημένου κεραμικού (κεραμάλευρο).

Σύνθεση κονιάματος δόμησης για τις επεμβάσεις αποκατάστασης και αναστήλωσης των τοιχοποιιών

Προτείνεται η εφαρμογή κονιάματος δόμησης με κονίαμα υδρασβέστου - τεχνητής ποζολάνης και ποταμίσια αδρανή πυριτικής-αργιλοπυριτικής σύστασης. Η επιλογή του ποζολανικού κονιάματος έγινε λόγω της ανθεκτικότητας στο χρόνο που παρουσιάζουν αυτού του είδους τα κονιάματα σε υγρό περιβάλλον και των μεγάλων μηχανικών αντοχών που απαιτούνται λόγω δόμησης. Εξάλλου, τα κονιάματα που μελετήσαμε, παρουσιάζουν υδραυλικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα η αναλογία των πρώτων υλών, κατά βάρος, προτείνεται να είναι:

Υδράσβεστος σκόνη: 12,5%

Τεχνητή ποζολάνη υψηλής δραστηριότητας (μετακαολίνης): 7,5%

Άμμος ποταμού (0-4mm): 80%

Η προτεινόμενη κοκκομετρική κατανομή των αδρανών παρουσιάζεται στο σχήμα 8, που ακολουθεί. Για την αισθητική ομοιομορφία συστήνεται η προσθήκη σκόνης ψημένου κεραμικού (κεραμάλευρο).

Επιλογή των πρώτων υλών

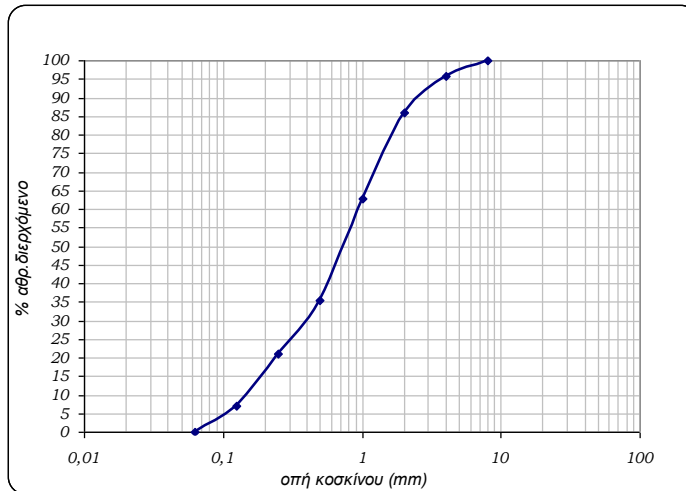
Σχετικά με τα προτεινόμενα υλικά των συνθέσεων συνιστάται η χρήση υδρασβέστου σε μορφή σκόνης και όχι πολτού, καθώς παρουσιάζει καλύτερη ποιότητα και σταθερά χαρακτηριστικά. Η υδράσβεστος θα πρέπει να ικανοποιεί τις τεχνικές προδιαγραφές του τύπου CL 90 σύμφωνα με το πρότυπο EN 459-1: 2010. Η φυσική υδραυλική άσβεστος θα πρέπει να ικανοποιεί τις τεχνικές προδιαγραφές του τύπου NHL 2 σύμφωνα με το ίδιο πρότυπο. Η τεχνητή ποζολάνη (μετακαολίνης) θα πρέπει να παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα με δείκτη ποζολανικότητας (δοκιμή Chapelle) 1000mg Ca(OH)₂/g και υψηλή ειδική επιφάνεια.

Η άμμος που θα χρησιμοποιηθεί ως αδρανές, θα πρέπει να είναι καθαρή, απαλλαγμένη από ανεπιθύμητες προσμίξεις (οργανικές ενώσεις και άλατα) και χαμηλό ποσοστό παιπάλης, Θα πρέπει επίσης, να πλησιάζει, κατά το δυνατό, τις προτεινόμενες κοκκομετρικές καμπύλες.

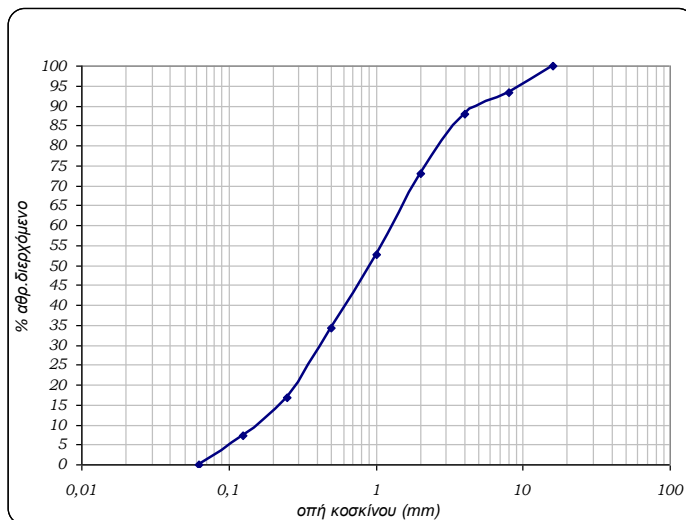
Για την επίτευξη εργάσιμων μιγμάτων συνιστάται η επί τόπου πιλοτική εφαρμογή των συνθέσεων, ώστε να προσδιοριστεί η απαιτούμενη ποσότητα νερού, η οποία εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες του εργοταξίου, όσο και από τις συνθήκες αποθήκευσης των πρώτων υλών. Σε κάθε περίπτωση το νερό πρέπει να είναι φρέσκο, καθαρό και να μην περιέχει συστατικά που θα μπορούσαν να

προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στην αντοχή και ανθεκτικότητα των κονιαμάτων.

Σχήμα 7. Προτεινόμενη κοκκομετρική κατανομή για τα επιχρίσματα.



Σχήμα 8. Προτεινόμενη κοκκομετρική κατανομή για τα κονιάματα δόμησης



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Elsen J., “Microscopy of historic mortars—a review”, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 1416–1424.
2. Blake M. G., “Roman Construction in Italy from Nerva through the Antonines”, 1973, American Philosophical Society, pp. 3-10.
3. Balen V. K., “Understanding the lime cycle and its influence on historical construction practice”, Proceedings of the First International Congress on Construction History, Madrid, 20th-24th January, 2003.
4. Τσίμας Στ., «Δομικά Υλικά (Τσιμέντο, Ασβέστης, Σκυρόδεμα, Κονιάματα), Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2001.
5. Κορωναίος Α. Πουλάκος Γ. «Τεχνικά Υλικά Τομός 1», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2006.
6. Moropoulou A., A. Bakolas, S. Anagnostopoulou, “Composite materials in ancient structures”, *Cement & Concrete Composites*, 27 (2005), 295–300.
7. Σταθάκης Ε., Λαγγιώτης Χ., «Τα δομικά υλικά και οι εφαρμογές τους, Τόμος Ι», Αθήνα , 1967.
8. Ορλάνδος Κ. Α., «Τα υλικά Δομής των Αρχαίων Ελλήνων, Τεύχος 2^ο, Αθήνα, 1955-1958.
9. Ορλάνδος Κ. Α., «Τα υλικά Δομής των Αρχαίων Ελλήνων, Τεύχος 1^ο, Αθήνα, 1955-1958.
10. Μπακόλας Α., «Κριτήρια και μέθοδοι χαρακτηρισμού ιστορικών κονιαμάτων», Διδακτορική Διατριβή, Επιβλ.: καθ. Α. Μοροπούλου, ΕΜΠ, Αθήνα, 2002.
11. Αγγελακοπούλου Ε., «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, Επιβλ.: καθ. Α. Μοροπούλου, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
12. Maravelaki-Kalaitzaki P., Moraitou G., “Sorel’s cement mortars. Decay susceptibility and effect on Pentelic marble”, *Cement and Concrete Research* 29 (1999), 1929–1935.
13. Jackson M. D., Logan J. M., Scheetz B. E., Deocampo D. M., Cawood C. G., Marra F., Vittti M., Ungaro L., “Assessment of material characteristics of ancient

concretes, Grande Aula, Markets of Trajan, Rome” *Journal of Archaeological Science*, 36 (2009), 2481–2492.

14. Baronio G., L. Bindat and N. Lombardini, “The role of brick pebbles and dust in conglomerates based on hydrated lime and crushed bricks”, *Construction and Building Materials*, 11, (1997), 33-40,

15. Velosa A.L., J. Coroado, M.R. Veiga, F. Rocha, “Characterisation of roman mortars from Conímbriga with respect to their repair”, *Materials Characterization*, 58 (2007), 1208–1216.

16. Moropoulou A., Bakolas A., Bisbikou K., “Investigation of the technology of historic mortars”, *Journal of Cultural Heritage*, 1 (2000), 45–58.

17. Matias G., Faria P., Torres I., “Lime mortars with ceramic wastes: Characterization of components and their influence on the mechanical behavior”, *Construction and Building Materials*, 73, 523-534.

18. Stefanidou M., I. Papayianni and V. Pachtá, “Evaluation of inclusions in mortars of different historical periods from Greek monuments”, *Archaeometry*, 54, 737-751.

19. Van Hees R.P.J., Binda L., Papayianni I., Toumbakari E., “Characterisation and damage analysis of old mortars”, RILEM Technical Committee: Characterization of old mortars with respect to their repair” (TC 167-COM). *Materials and Structures*, Vol. 37, November 2004, pp 644-648.

20. Stefanidou M., Pachtá V., Konopissi S., Karkadelidou F., Papayianni I., “Analysis and characterization of hydraulic mortars from ancient cisterns and baths in Greece”, *Materials and structures*, April 2014, Vol. 47, issue 4, pp. 571-580.

21. Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., Moropoulou A., “Physico-chemical study of Cretan ancient mortars”, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 651–661.

22. Θεουλάκης Π., «Σημειώσεις για το μάθημα Συντήρηση Πέτρας II» ΑΤΕΙ Αθήνας, Αθήνα, 1994.

23. Κουλουμπή Ν., Μοροπούλου Α., «Φθορά και Προστασία Υλικών», Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011.

24. Cronyn J.M., “The Elements of Archaeological Conservation”, 1990, Routledge.

25. Torraca G. “Porous Materials Building”, *Materials Science for Architectural Conservation*, ICCROM, 3rd edition, 1988.

26. Amoroso G., Fassina V., "Stone Decay and Conservation", Elsevier, 1983.
27. Winkler E. M., "Stone in Architecture", Springer, 3rd edition, 1997.
28. Doehne E., Price C. A., "Stone Conservation", The Getty Conservation Institute, 2nd edition, 2010.
29. Borrelli E., "Arc Laboratory Handbook, Vol. 3: Salts", ICCROM, Rome, 1999.
30. Sabbioni C., Zappia G., Riontino C., Blanco-Varela M.T., Aguilera J., Puertas F., Balen K.V., Toumbakari E., "Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars", *Atmospheric Environment* 35 (2001) 539-548.
31. Blanco-Varela M.T., Aguilera J., Martinez-Ramirez S., Puertas F., Palomo A., Sabbioni C., Zappia G., Riontino C., Balen K. V., Toumbakari E., "Thaumasite formation due to atmospheric SO₂-hydraulic mortar interaction", *Cement & Concrete Composites* 25 (2003) 983-990.
32. Warscheid Th., J. Braams, "Biodeterioration of stone: a review", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46 (2000) 343-368.
33. Dornieden Th., Gorbushina A.A., Krumbein W.E., "Biodecay of cultural heritage as a space/time-related ecological situation-|an evaluation of a series of studies", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46 (2000) 261-270.
34. Sandrolini F., Franzoni E., Cuppini G., Caggiati L., "Materials decay and environmental attack in the *Pio Palace* at Carpi: A holistic approach for historical architectural surfaces conservation", *Building and Environment* 42, (2007), 1966-1974.
35. Mertens G., Elsen J., Brulet R., Brutsaert A., Deckers M., "Quantitative composition of ancient mortars from the Notre Dame Cathedral in Tournai (Belgium)", *Materials Characterization*, 60 (2009) 580-585.
36. Bakolas A., Biscontin G., Contardi V., Franceschi E., Moropoulou A., Palazzi D., Zendri E., "Thermoanalytical research on traditional mortars in Venice", *Thermochimica Acta* 269/270 (1995) 817-828.
37. Binici H., Arocena J., Kapur S., Aksogan O., Kaplan H., "Investigation of the physico-chemical and microscopic properties of Ottoman mortars from Erzurum (Turkey)", *Construction and Building Materials*, 24 (2010), 1995-2002.
38. Biscontin G., Bakolas A., Zendri E., Maravelaki P., "Microstructural and composition characteristics of historic mortars in Venice", *Conservation of Stone*

and Other Materials, Proceedings of the International Rilem/Unesco Congress, Paris 1993, Ed. by M. J. Thiel.

39. Biscontin G., Birelli M.P., Zendri E., “Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars”, *Journal of Cultural Heritage*, 3 (2002), 31–37.

40. Elsen J., Brutsaert A., Deckers M., Brulet R., “Microscopical study of ancient mortars from Tournai (Belgium)”, *Materials Characterization* (2004), 289-294.

41. Fontaine L., Hayen R., Godts S., Clercq H., “Historic mortars from the Coudenberg archaeological site: Characterization and source of raw materials”, *Conservation and Management of Archaeological Sites*, 16, 2014, 71-84.

42. Genestar C., Pons C., “Ancient covering plaster mortars from several convents and Islamic and Gothic palaces in Palma de Mallorca (Spain). Analytical characterisation”, *Journal of Cultural Heritage*, 4 (2003), 291–298.

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

44. Miriello D., Bloise A., Crisci G.M., Apollaro C., Marca A., “Characterisation of archaeological mortars and plasters from Kyme (Turkey)”, *Journal of Archaeological Science*, 38 (2011), 794-804.

45. Moropoulou A., Bakolas A., Bisbikou K., “Characterization of ancient Byzantine & later historic mortars by thermal & X-ray diffraction techniques”, *Thermochimica Acta* 269/270 (1995) 779-795.

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

47. Moropoulou A., Tsiourva Th., Bisbikou K., Biscontin G., Bakolas A. and Zendri E., “Hot lime technology historic mortars imparting high strength to historic mortars”, *Construction and Building Materials*, Vol. 10, 1996, 151-159.

48. Moropoulou A., Bakolas A., Bisbikou K., “Physico-chemical adhesion and cohesion bonds in joint mortars imparting durability to the historic structures”, *Construction and Building Materials* 14 (2000) 35-46.

49. Ortega L.A., Zuluaga M.C., Olazabal A., "Geochemical characterization of archaeological lime mortars: provenance inputs", *Archaeometry* 50 , 3 (2008) 387–408.
50. Pavia S., Caro S., "An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material", *Construction and Building Material*, 22 (2008), 1807-1811.
51. Riccardi M.P., Duminuco P., Tomasi C., Ferloni P., "Thermal, microscopic and X-ray diffraction studies on some ancient mortars", *Thermochimica Acta* 321 (1998) 207-214.
52. Schiavon N., Mazzocchin G.A., "The Provenance of Sand in Mortars from Roman Villas in Ne Italy: a Chemical-Mineralogical Approach", *The Open Mineralogy Journal*, 3 (2009), 32-39.
53. Silva A. S., Ricardo J.M., Salta M., Adriano P., Mirão J., Candeias A.E., Macias S., "Characterization of Roman mortars from the historical town of Mertola", in *proc. Int. Conf. Heritage Weathering and Conservation, Madrid (2006)*, pp.85-90.
54. Theodoridou M., Ioannou I., Philokyrou M., "New evidence of early use of artificial pozzolanic material in mortars", *Journal of Archaeological Science* 40 (2013) 3263-3269.
55. Vola G., Gotti E., Brandon C., Oleson J.P. and Hohlfelder R.L., "Chemical, mineralogical and petrographic characterization of Roman ancient hydraulic concretes cores from Santa Liberata, Italy, and Caesarea Palaestinae, Israel" *Periodico di Mineralogia* 80 (2011), 317-338.
56. Biscontin G., Bakolas A., Zendri E., Zancanaro D., "Studio di tecnologie delle malte dell'Arena di Padova", *Proceedings of the Congress 'Scienza e Beni Culturali'*, Bressanone, Italy, Libreria Progetto, Padova, Italy, 1996, p. 613.
57. Belfiore C.M., La Russa M.F., Mazzoleni P., Pezzino A., Viccaro M., "Technological study of "ghiara" mortars from the historical city centre of Catania (Eastern Sicily, Italy) and petro-chemical characterisation of raw materials", *Environmental Earth Sciences* 61 (2010), 995–1003.
58. Cantisani E., Cecchi A., Chiaverini I., Fratini F., "The binder of the Roman concrete of the Ponte di Augusto at Narni (Italy)" *Periodico di Minerarologia*, 71 (2002), 113-123.

59. Cardoso I., Macedo M.F., F. Vermeulen C. Corsi, A. Santos Silva, L. Rosado A. Candeias, and J. Mirao, "A multidisciplinary approach to the study of archaeological mortars from the town of Ammaia in the roman province of Lusitania (Portugal)", *Archaeometry* 56, 1 (2014) 1–24.
60. Duran A., Perez-Maqueda L. A., Poyato J., Perez-Rodriguez J. L., " A thermal study approach to roman age wall painting mortars", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99 (2010), 803–809.
61. Genestar C., Pons C., Mas A., "Analytical characterisation of ancient mortars from the archaeological Roman city of Pollentia (Balearic Islands, Spain)", *Analytica Chimica Acta* 557 (2006), 373–379.
62. Sanchez-Moral S., Luque L., Canaveras J.C., Soler V., Guinea J.G., Aparicio A., "Lime pozzolana mortars in Roman catacombs: composition, structures and restoration", *Cement and Concrete Research*, 35 (2005), 1955-1965.
63. Moropoulou A., Cakmak A.S., Biscontin G., Bakolas A., Zendri E., "Advanced Byzantine cement based composites resisting earthquake stresses: the crushed brick-lime mortars of Justinian's Hagia Sophia", *Construction and Building Materials* 16 (2002), 543–552.
64. Figueiredo M.O., Veiga J.P., Silva T.P., "Materials and reconstruction techniques at the Aqueduct of Carthage since the Roman period", *Historical Constructions*, P.B. Lourenço, P. Roca (Eds.), Guimarães, 2001.
65. Silva A.S., Cruz T, Paiva M. J., Candeias A., Adriano P., Schiavon N., Mirao J. A., "Mineralogical and chemical characterization of historical mortars from military fortifications in Lisbon harbour (Portugal)", *Environmental Earth Sciences* 63 (2011), 1641-1650.
66. Silva D.A., H.R. Wenk, P.J.M. Monteiro, "Comparative investigation of mortars from Roman Colosseum and cistern", *Thermochimica Acta* 438 (2005) 35–40.
67. Wells J. C., "Characterization of the mortars of El Castillo De San Cristobal", *Journal of the American Institute for Conservation*, 49, Issue 1 (2010), 27-44.
68. Yaseen I.A.B., Al-Amush H., Al-Farajat M., Mayyas A., "Petrography and mineralogy of Roman mortars from buildings of the ancient city of Jerash, Jordan", *Construction and building materials*, Vol. 38 (2013), 465-471.

69. Güleç A., Acun S., Ersen A., “A Characterization Method for the Fifth-Century Traditional Mortars in the Land Walls of Constantinople, Yedikule”, *Studies in conservation*, 50 (2005), 295–306.
70. Zamba I.C., Stamatakis M.G., Cooper F.A., Themelis P.G., Zambas C.G., “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.
71. Papayianni I., Pachta V., Stefanidou M., “Analysis of ancient mortars and design of compatible repair mortars: The case study of Odeion of the archaeological site of Dion”, *Construction and Building material*, 40 (2013), 84-92.
72. Figueiredo M.O., Silva T.P., Veiga J.P., “Analysis of degradation phenomena in ancient, traditional and improved building materials of historical monuments”, *Appl. Phys.* A92 (2008), 151–154.
73. Moropoulou A., Biscontin G., Bisbikou K., Bakolas A., Theoulakis P., Theodoraki A., Tsiourva T., Zendri E., “‘Opus Caementicium’ mortars in a polluted and marine atmosphere: behavior patterns distinct to cement and lime mortars”, *Scienza e Beni Culturali*, IX (1993), 357–371.
74. Sandrolini F., Franzoni E., “Characterization procedure for ancient mortar’s restoration: The plasters of the Cavallerizza courtyard in the Ducal Palace in Mantua (Italy)”, *Materials Characterization*, 61 (2010), 97-104.
75. Bakolas A., Biscontin G., Moropoulou A., Zendri E., “Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis”, *Thermochimica Acta* 321 (1998), 151-160.
76. Degryse P., Elsen J., Waelkens M., “Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation”, *Cement and Concrete Research* 32 (2002), 1457–1463
77. Freidin C., Meir I.A., “Byzantine mortars of the Negev Desert”, *Construction and Building Materials* 19 (2005), 19–23.
78. Dunn E., Rapp G., “Characterization of Mortars and Pozzolanic Materials from Umm al-Jimal”, *Studies in conservation* 49 (2004), 145–160.
79. Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., Karatasios I., Kilikoglou V., “Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete”, *Cement and Concrete Research* 35 (2005), 1577–1586.

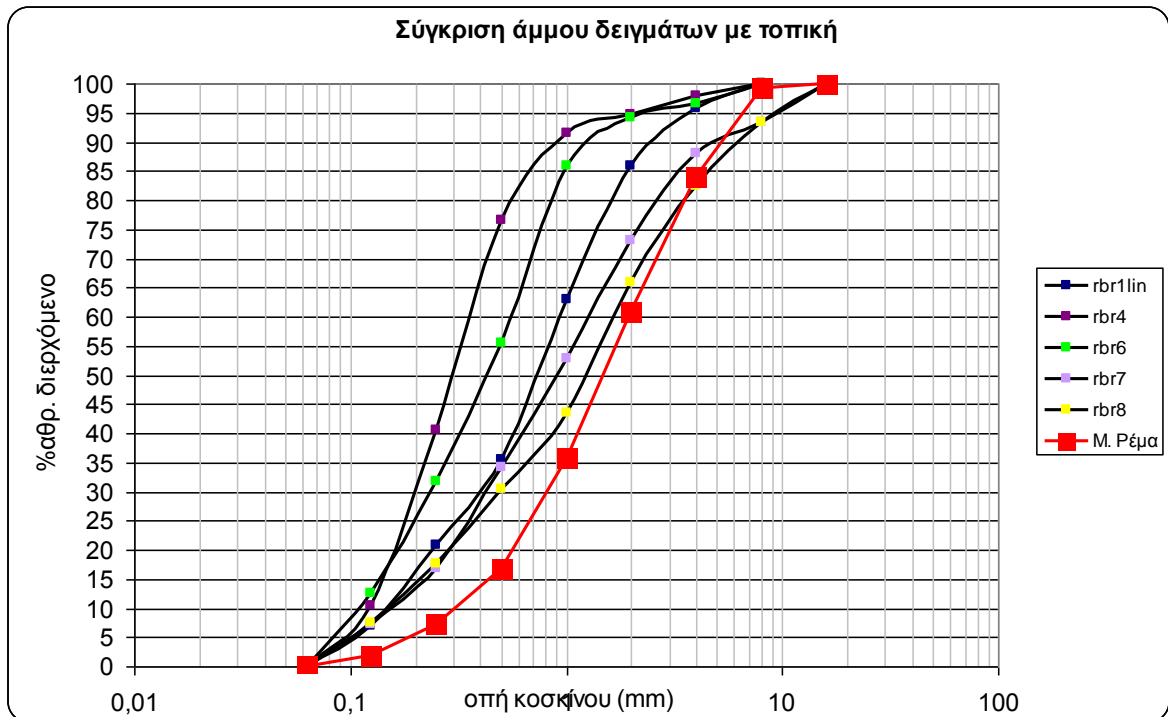
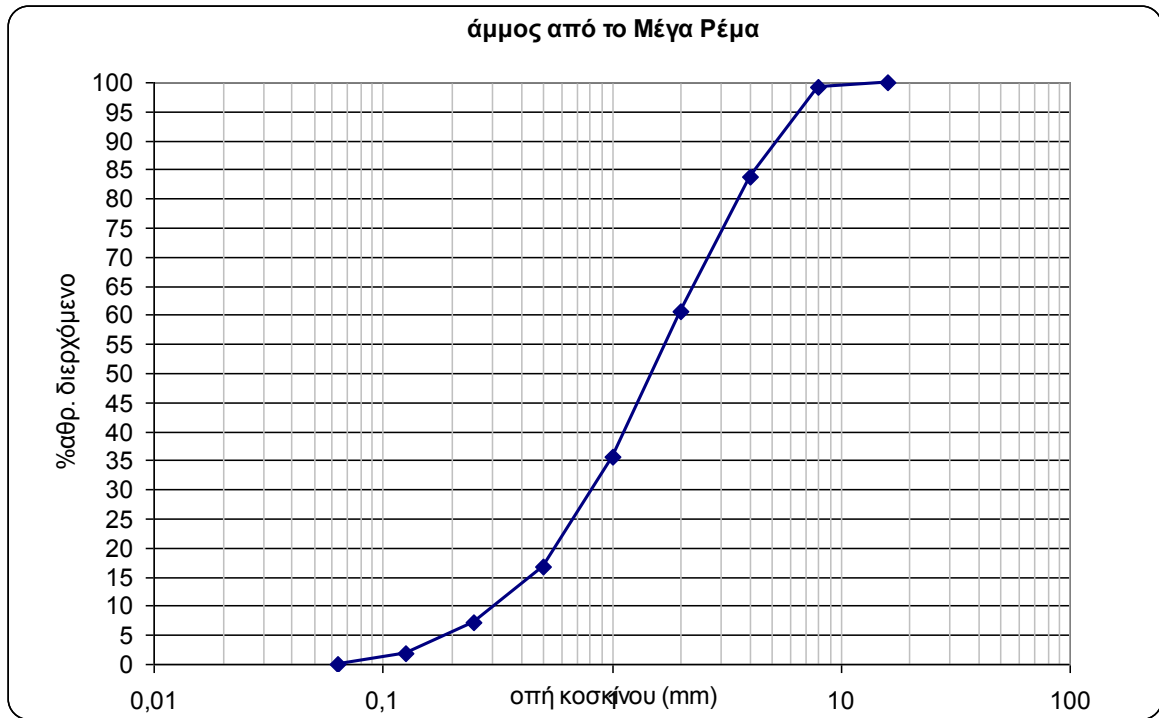
80. Paama L., Pitkanen I., Ronkkomaki H., Peramaki P, "Thermal and infrared spectroscopic characterization of historical mortars", *Thermochimica Acta* 320 (1998), 127-133.
81. Silva A.S., Paiva M., Ricardo J., Salta M.M., Monteiro A.M., Candeias A.E., "Characterisation of Roman Mortars from the Archaeological Site of Tróia (Portugal)", *Materials Science Forum*, Vols. 514-516 (May 2006), 1643-1647.
82. Schueremans L., Cizer O., Janssens E., Sere G., Van Balen K., "Characterization of repair mortars for the assessment for their compatibility in restoration projects: research and practise", *Construction and building Materials*, 25 (2011), 4338-4350.
83. Lanas J., Sirera R., Alvarez J.I., "Study of the mechanical behaviour of masonry repair lime-based mortars cured and exposed under different conditions", *Cement and Concrete Research* 36 (2006), 961–970.
84. Lanas J., Alvarez J.I., "Masonry repair lime-based mortars: Factors affecting the mechanical behaviour" *Cement and Concrete Research* 33 (2003), 1867–1876.
85. Moropoulou A., Bakolas A., Aggelakopoulou E., "Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis", *Thermochimica Acta* 420 (2004), 135–140.
86. Moropoulou A., Bakolas A., Moundoulas P., Aggelakopoulou E., Anagnostopoulou S., "Strength development and lime reactions in mortars for repairing historic masonries", *Cement and Concrete Composites*, 27 (2005), 289-294.
87. Faria P., Henriques F., Rato V., "Comparative evaluation of lime mortars for architectural conservation", *Journal of Cultural Heritage*, 9 (2008), 338-346.
88. Szemerey Kiss B., Torok A., Siegesmund S., "The influence of binder/aggregate ratio on the pore properties and strength of repair mortars", *Environmental Earth Sciences*, 69 (2013), 1439-1449.
89. Bakolas A., Aggelakopoulou E., Moropoulou A., Anagnostopoulou S., "Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in metakaolin-lime pastes", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84 (2006), 157–163.

90. Dupas M., "L' analyse des mortiers et enduits des peintures murales et des batiments anciens", in Int. Symp. On Cements and Grouts used in the Conservation of Historic Buildings, ICCROM, Roma, 1981, 281-295.
91. Charola E., Dupas M., Sheryll R., Freund G., "Characterization of ancient mortars: chemical and instrumental methods", in Proc. Of the Symposium on "Scientific Methodologies applied to Works of Art", ed. By P. Parrini, Montedison Progetto Cultura, Florence, 1984, 28-33.
92. Stewart J., Moore J., "Chemical techniques of historic mortar analyses", in Int. Symp. On Cements and Grouts used in the Conservation of Historic Buildings, ICCROM, Roma, 1981, pp. 297-309.
93. Cliver E. B., "Tests for Analysis of Mortar Samples", Bulletin of Association of Preservation Technology, VI (1974), 68-73.
94. Alvarez J.I., Martin A., Garcia Casado P.J., Navarro I., Zornoza A., "Methodology and validation of a hot acid attack for the characterization of ancient mortars", Cement and Concrete Research, Vol. 29 (1999), 1061-1065.
95. Alvarez J.I., Navarro I., Garcia Casado P.J., "Thermal, mineralogical and chemical studies of the mortars used in the cathedral of Pamplona (Spain)", Thermochemica Acta, Vol. 365 (2000), 177-187.
96. Franzini M., Leoni L., Lezzerini M., "A procedure for determining chemical composition of binder and aggregate in ancient mortars: its application to mortars from some medieval buildings in Pisa" J. Cultural Heritage, Vol. 1 (2000), 365-373.
97. Marchese B., Garzillo V., "An investigation of the mosaics in the cathedral of Salerno. Studies in Conservation, Vol. 28 (1993), pp. 127-132.
98. Vecchio S., Ginestra A., Frezza A., Ferragina C., "The use of thermoanalytical techniques in the characterization of ancient mortars", Thermochemica Acta, Vol. 227 (1993), 215-223.
99. Callebaut K., Elsen J., Van Balen K., Viaene W., "Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's church (Leuven, Belgium), natural hydraulic lime or cement", Cement and Concrete Research, 31 (2001), 397-403.
100. Luxán M.P., Dorrego F., Laborde A., "Ancient gypsum mortars from St. Engracia (Zaragoza, Spain): characterization, identification of additives and treatments", Cement and Concrete Research, 25 (1995), 1755-1765.

101. Luxan M.P., Dorrego F., "Ancient XVI century mortar from the Dominican Republic: its characteristics, microstructure and additives", *Cement and Concrete Research*, 26 (1996), 841-849.
102. Bruni S., Cariati F., Fermo P., Pozzi A., Toniolo L., "Characterization of ancient magnesian mortars coming from northern Italy:", *Thermochimica Acta*, 321 (1998), 161-165.
103. Capannesi G., Seccaroni C., Sedda A. F., Majerini V., Musco S., "Classification of fifteenth- to nineteenth- century mortars from Gabii using instrumental neutron activation analysis", *Archaeometry*, 33 (1991), 255-266.
104. Güleç A., Tulun T., "Physico – chemical and petrographical studies of old mortars and plasters of Anatolia", *Cement and Concrete Research*, 27 (1997), 227-234.
105. Chiari G., Santarelli M.L., Torraca G., "Caratterizzazione delle malte antiche mediante l' analisi di campioni non frazionati", *Materiali e Strutture*, 3 (1992), 111-137.
106. Moropoulou A., Biscontin G., Bakolas A., Michailidis P., Basiotis J., "Historic mortars in Mediterranean monuments", 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean, Vol. 3, 1997, TEE.
107. Rilem Technical Committee, "Rilem TC 203-RHM: Repair mortars for historic masonry. Testing of hardened mortars, a process of questioning and interpreting", *Materials and Structures*, 42 (2009), 853-865.
108. Moropoulou A., Bakolas A., Moundoulas P., Cakmak A.S., "Compatible restoration mortars for Hagia Sophia earthquake protection", *Advances in Earthquake Engineering Structures*, ed. G. Oliveto, C.A. Brebbia, Pub. Wessex Institute of Technology, 1909, pp. 521-531.
109. The Venice Charter 1964, The International Charter for the Conservation and Restoration of Monuments and Sites, IInd International Congress of Architects and Technicians of Historic Monuments, Venice 1964.
110. Maurenbrecher A., Trischuk K., Rousseau M.Z., "Review of Factors affecting the durability of repointing mortars for older masonry", 9th Canadian Masonry Symposium, Fredericton 2001.
111. Walters H.B., "The Art of the Romans", 1911, Methuen & Co., pp. 21-25.

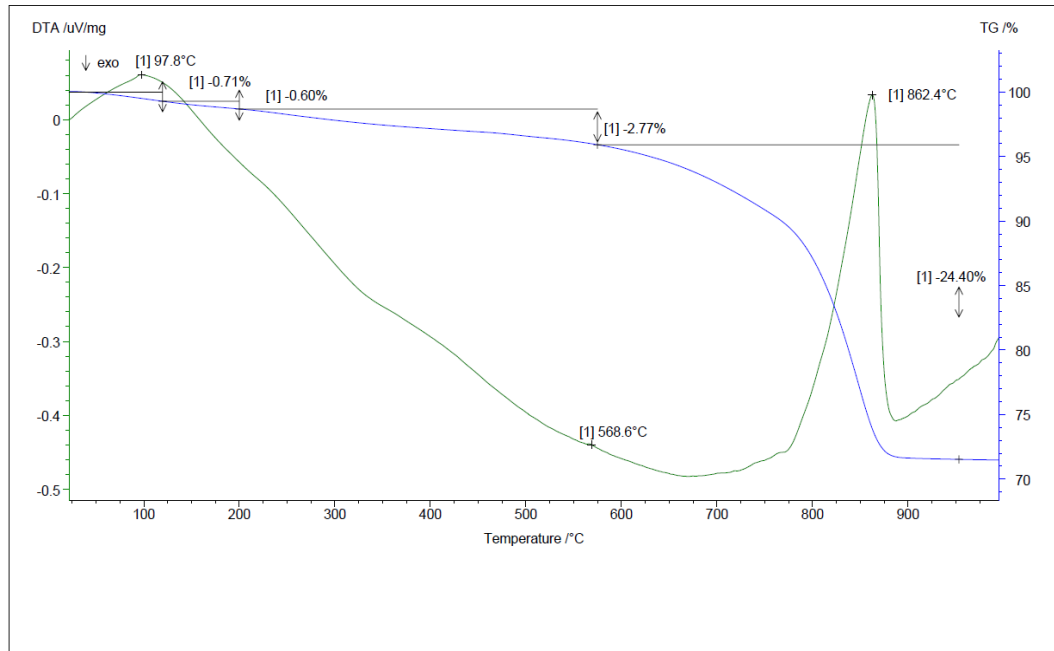
112. Talbot H., "Architecture through the Ages", 1953, G.P. Putnam's sons, pp. 145-150.
113. Delatte N., "Lessons from Roman Cement and Concrete." J.Prof.Issues Eng.Educ.Pract., 127(3)(2001), 109-115.
114. Frank B., "Roman Architecture", 1961, Prentice Hall International, pp. 9-11.
115. Μπούρας Χ., «Μαθήματα Ιστορίας Αρχιτεκτονικής», τόμος Α', 1980 ΕΜΠ.
116. Ιστορία του Ελληνικού Έθνους, «Ελληνισμός και Ρώμη», τόμος ΣΤ, Εκδοτική Αθηνών, σελ. 153, 173, 463-468.
117. Γούναρης Γ., «Το Βαλανείο και τα βόρεια προσκίσματα του Οκταγώνου των Φιλιππων», Αθήνα 1990, εν Αθήναις Αρχαιολογική Εταιρεία.
118. Fagan G.G., "Bathing in public in the roman world", The university of Michigan Press, 2002.
119. <http://www.crystalinks.com/romebaths.html>.
120. http://penelope.uchicago.edu/Thayer/E/Roman/Texts/secondary/SMIGRA*/Balneae.html.
121. Κατάκης Στ., Φωτιάδη Π. «Νέες έρευνες στον αρχαιολογικό χώρο του λεγόμενου «Ρωμαϊκού Βαλανείου» στην Ραφήνα. Ιδιωτικός ή δημόσιος χώρος;» Διεθνές Συνέδριο: Νεότερα από την Ελλάδα της Ρωμαϊκής Εποχής, 2015, υπό έκδοση.
122. Böke H., Akkurt S., İpekoğlu B., Uşurlu E., "Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters", Cement and Concrete Research 36 (2006) 1115–1122.
123. Stefanidou M., "Methods for porosity measurement in lime-based mortars", Construction and Building Materials, 24 (2010) 2572-2578.
124. Borrelli E., "Arc Laboratory Handbook Vol. 2: Porosity", ICCROM, Rome, 1999.
125. Kaneko K., "Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts", Journal of Membrane Science 96 (1994) 59-89
126. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), "Reccomendations for the characterization of porous solids", Pure & Appl. Chem., Vol. 66, (1994) 1739-1758.
127. NORMAL: 13/83, Dosaggio dei Sali Solubili, CNR-ICR, Roma, Italy (1983).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1



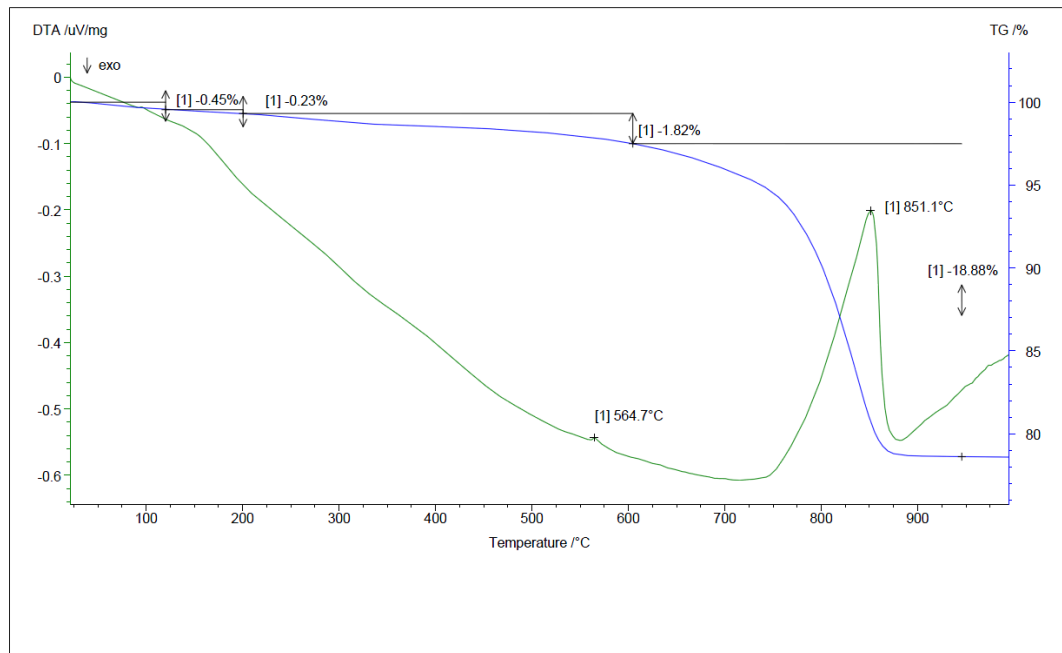
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis

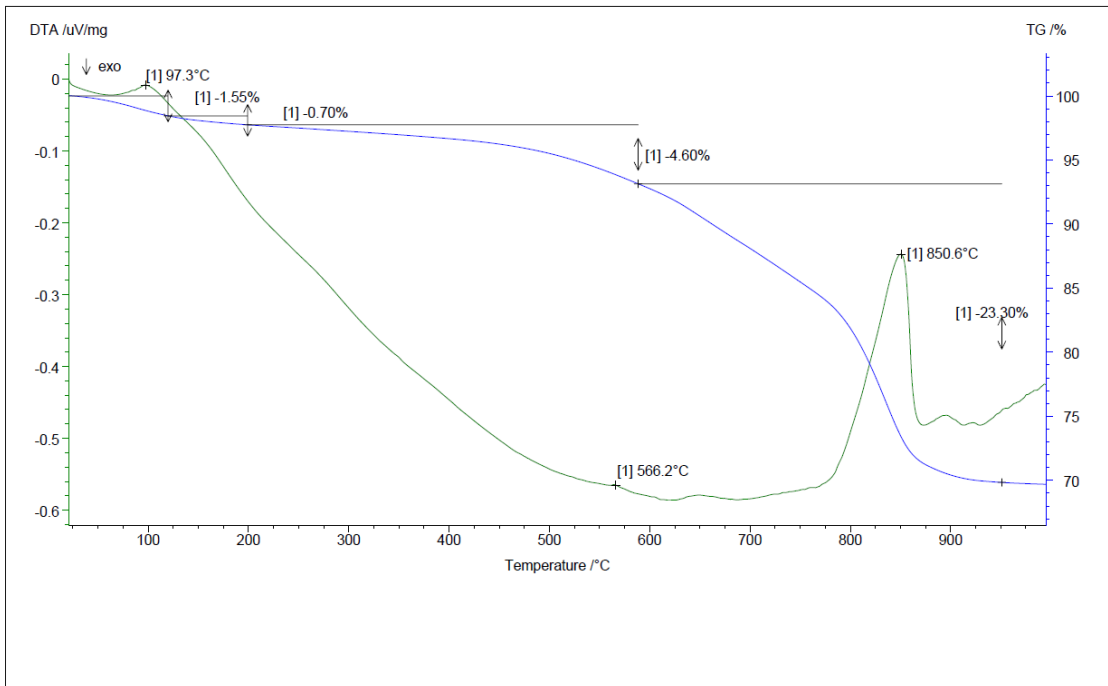


RBR_1_PL_EX

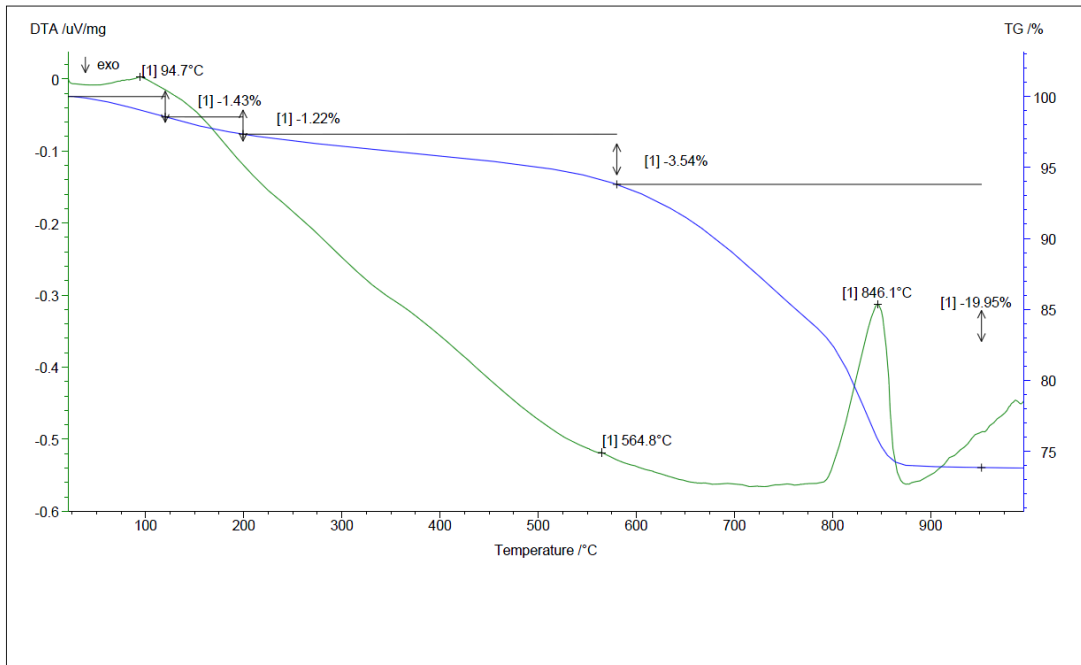
NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



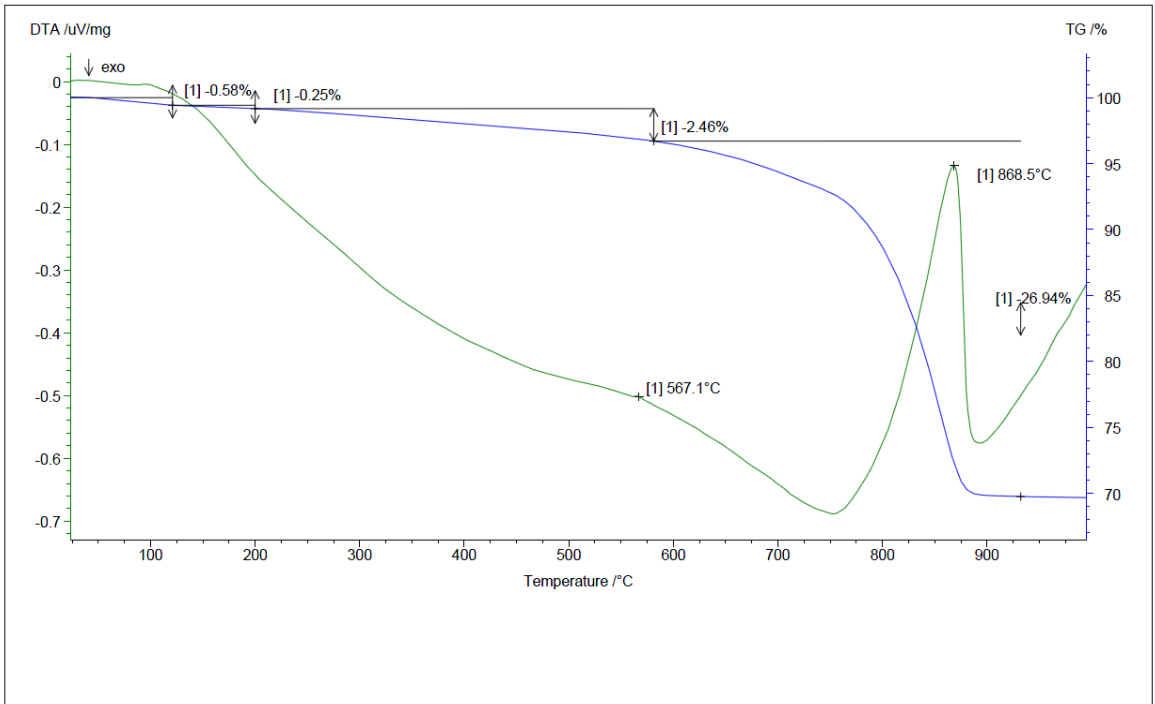
RBR_1_PL_IN



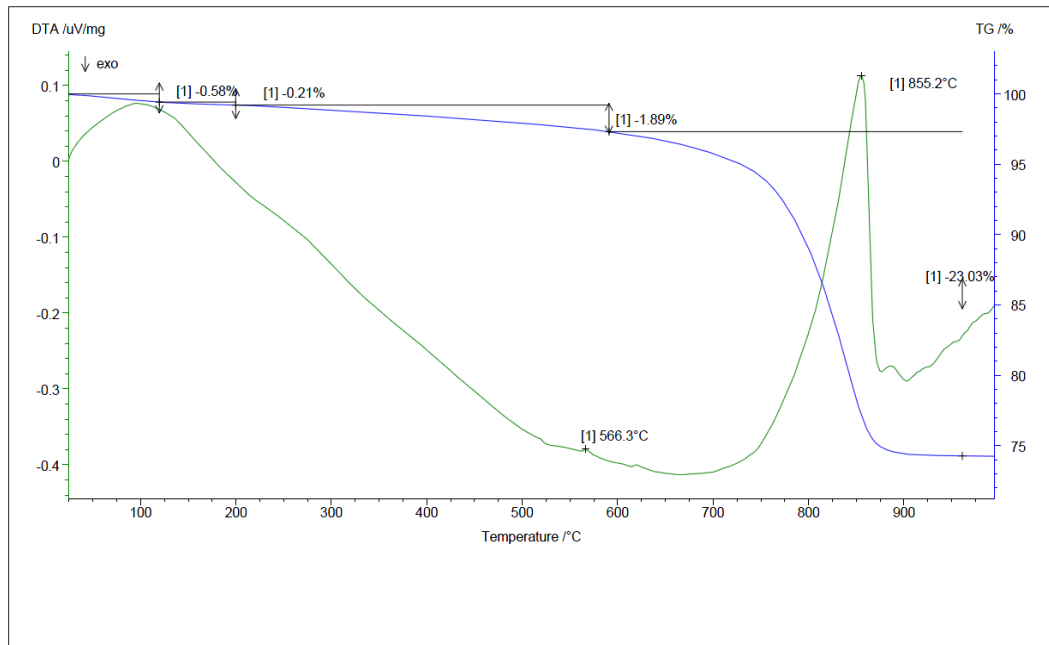
RBR_2_PL



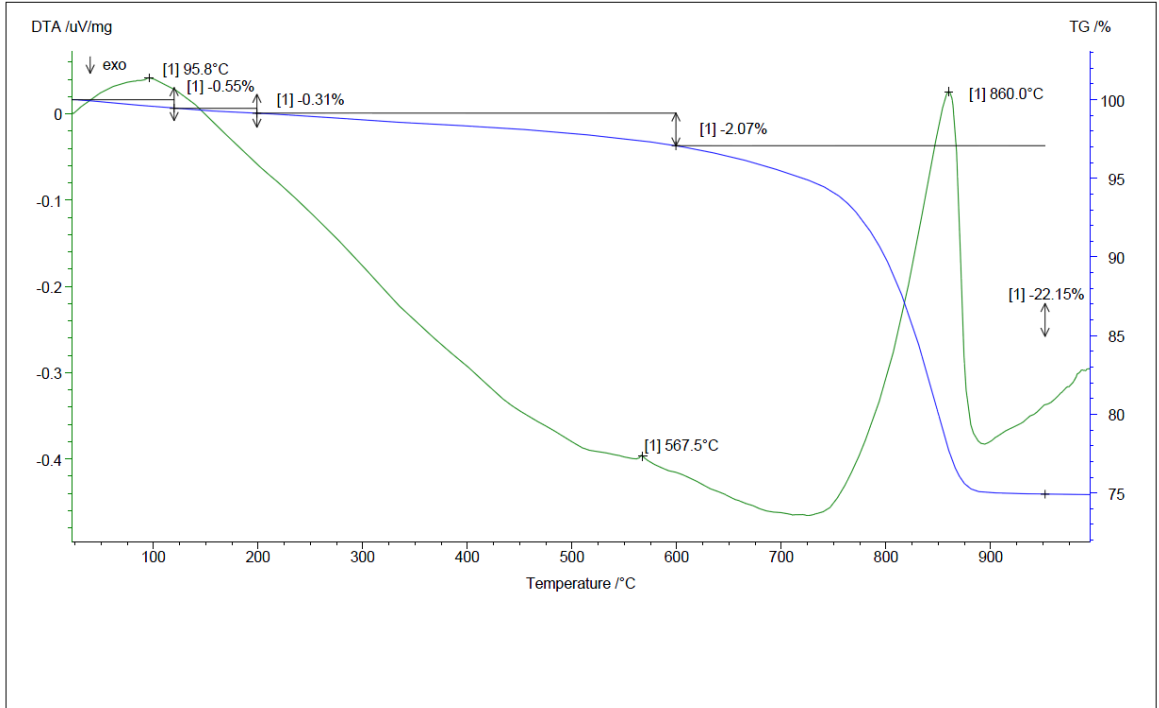
RBR_3_PL



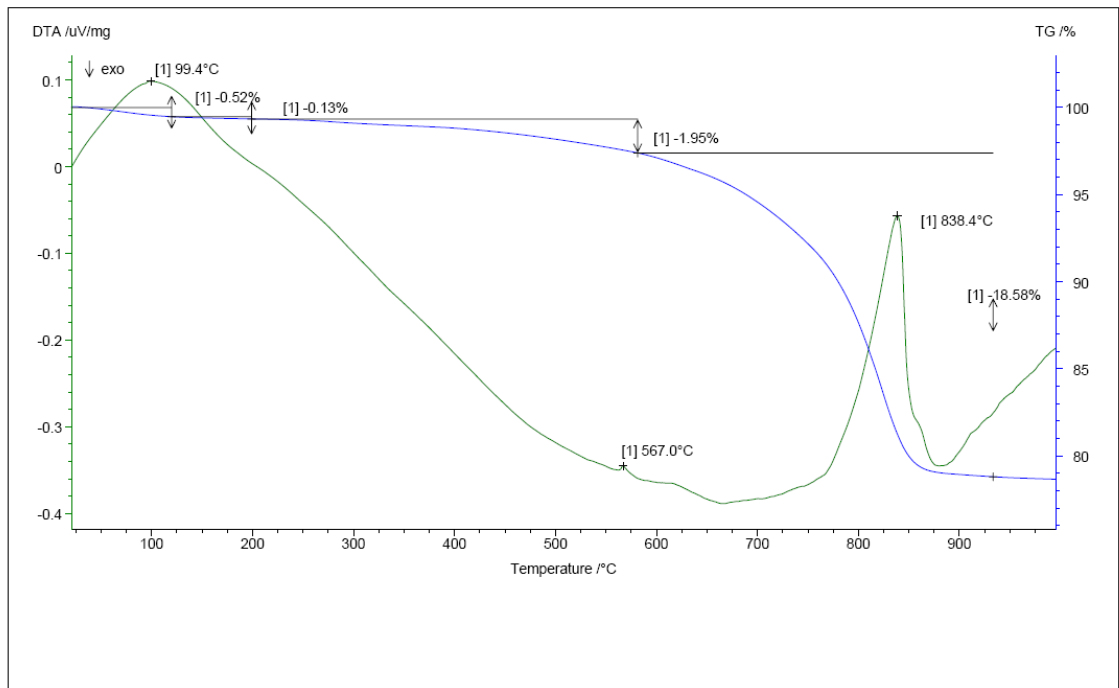
RBR_4_MR



RBR_5_PL

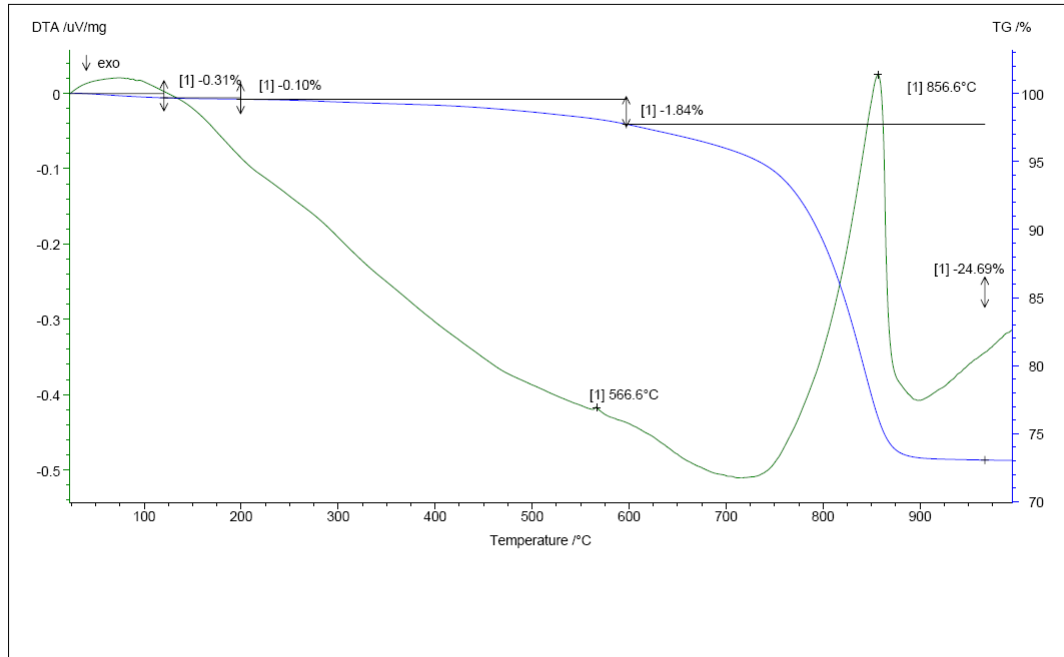


RBR_6_MR



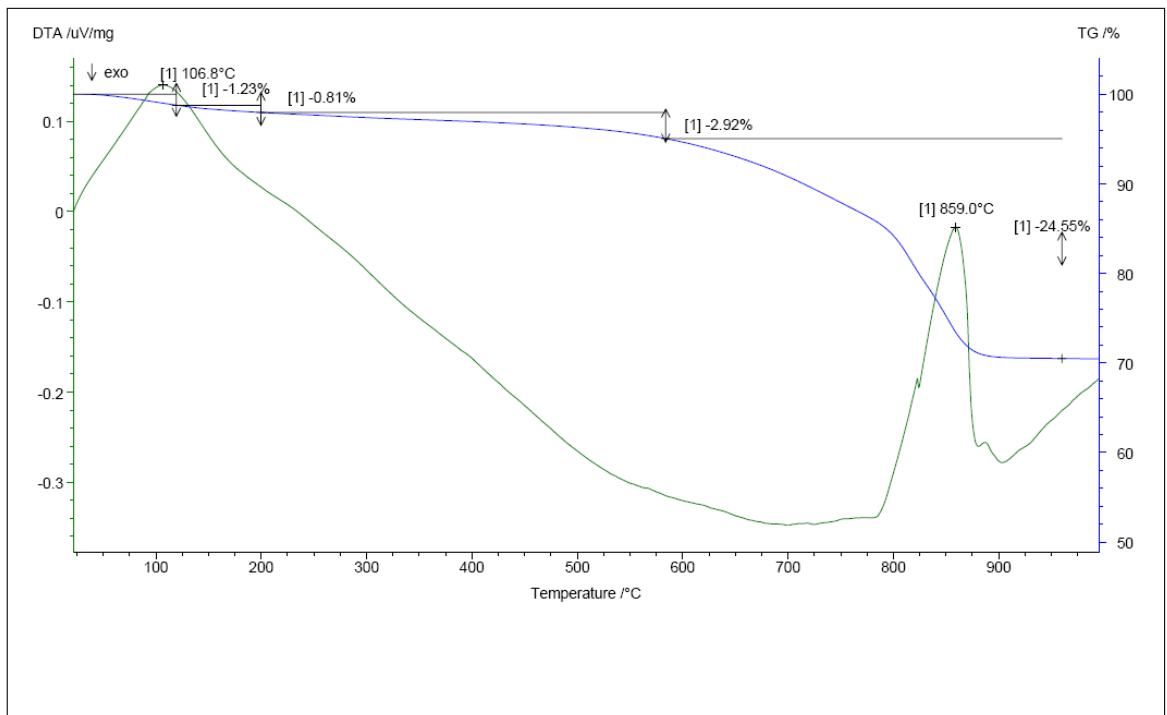
RBR_7_MR

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



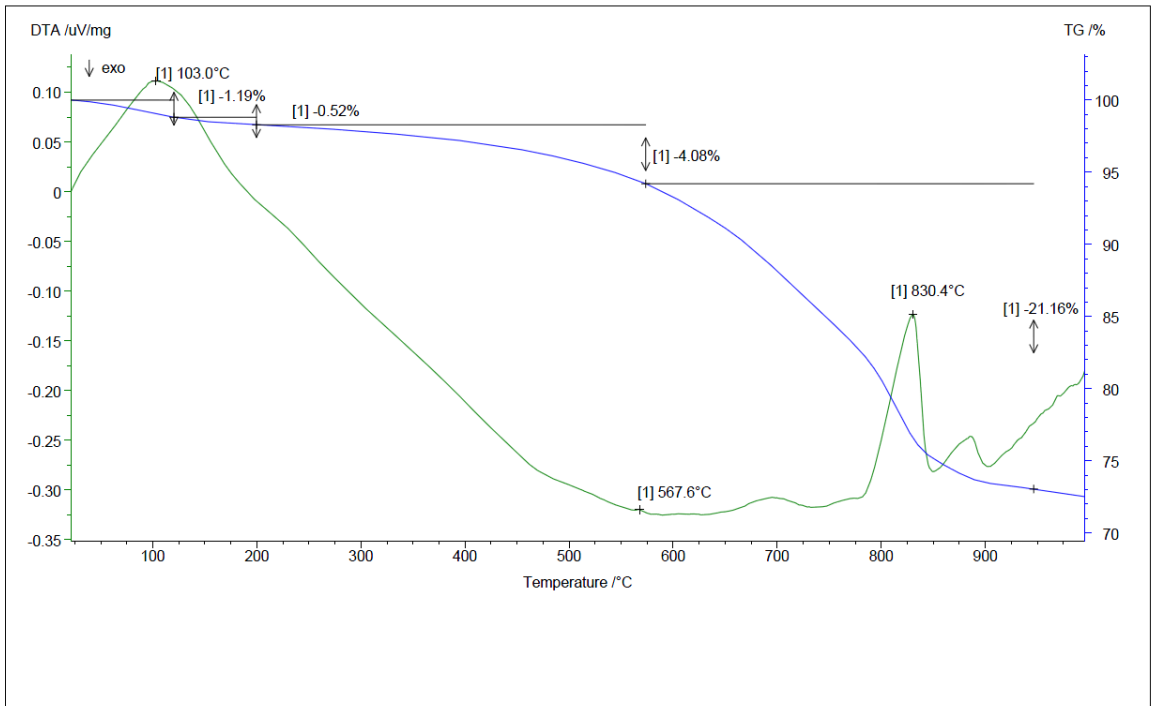
RBR_8_MR

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



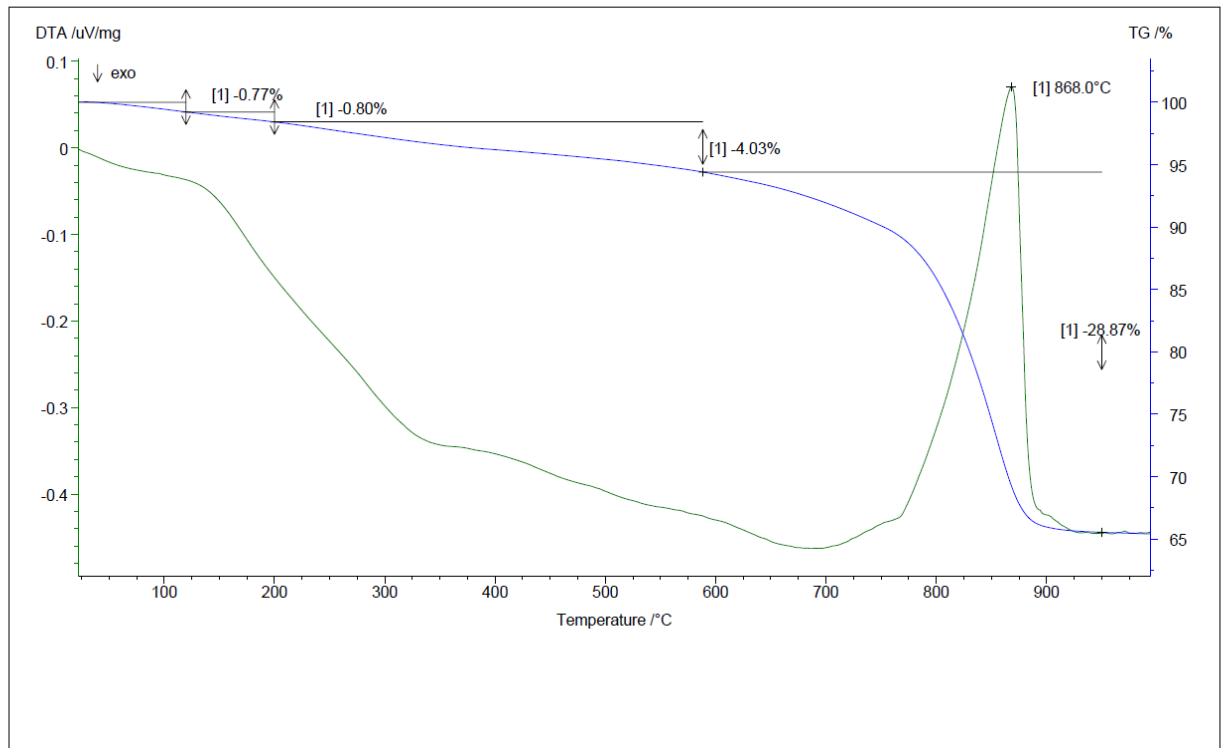
RBR_9_MR

NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis

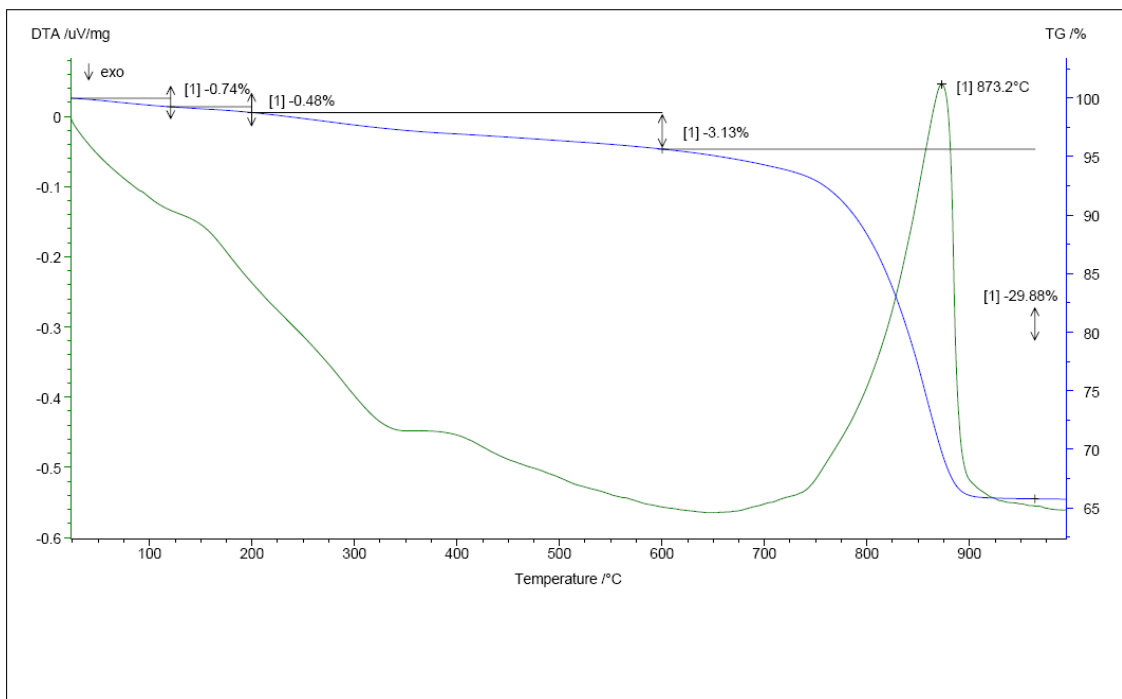


RBR_10_MR

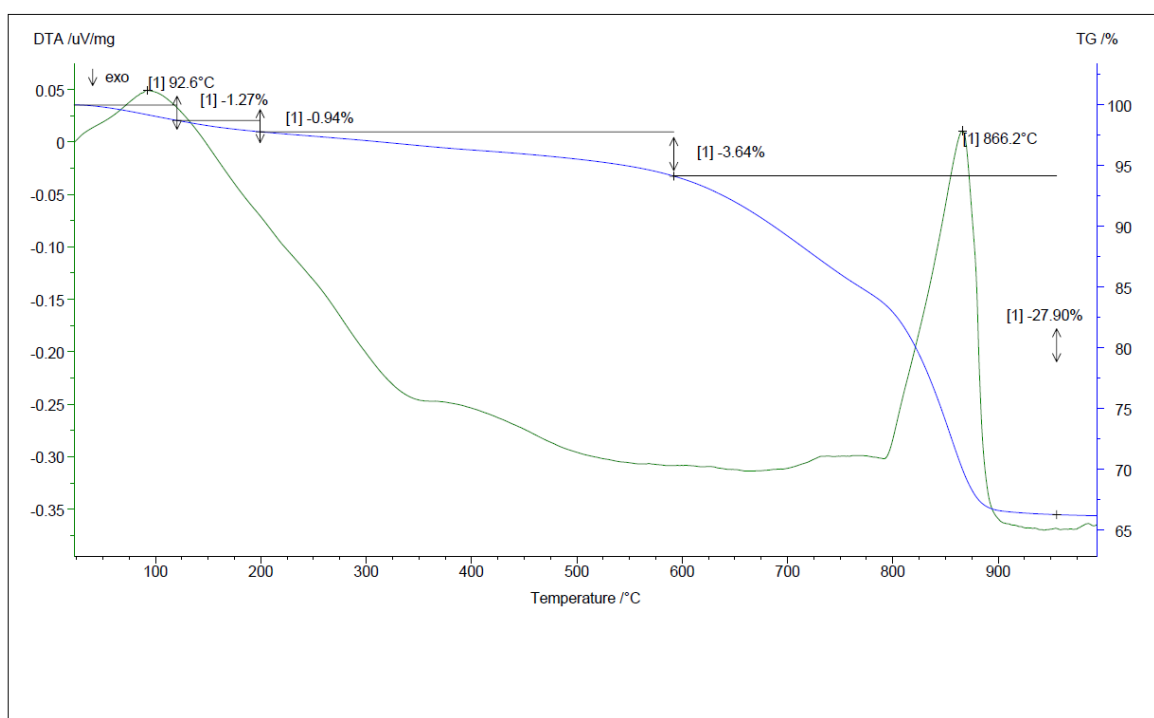
NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis



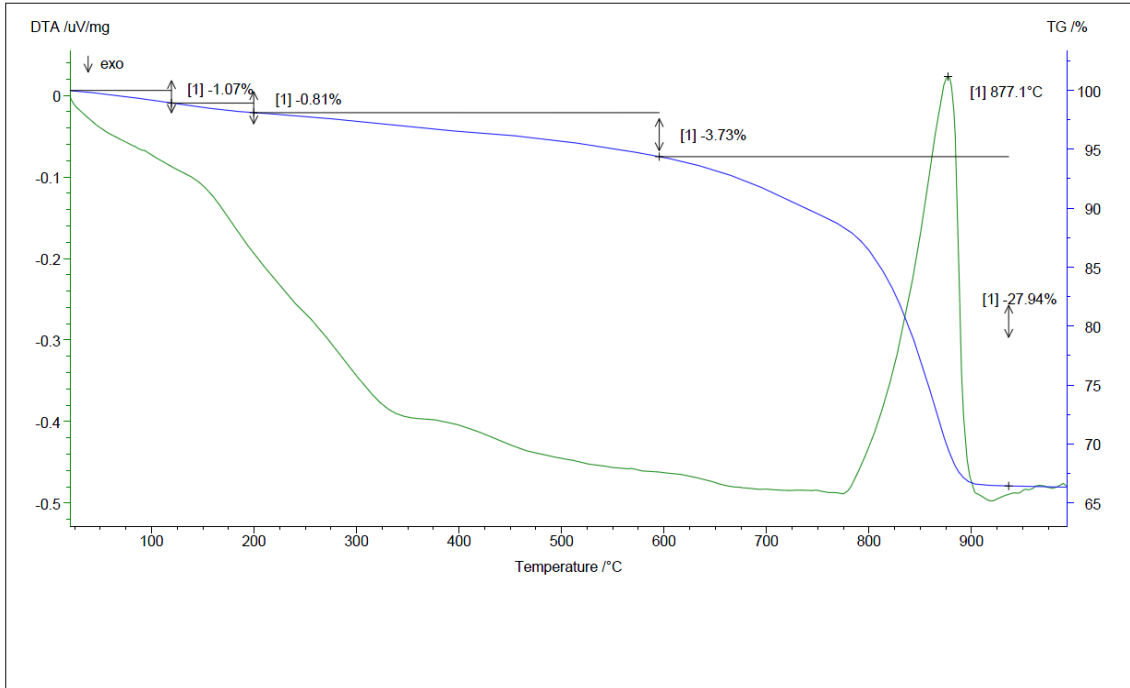
RBR_1_BIN_EX



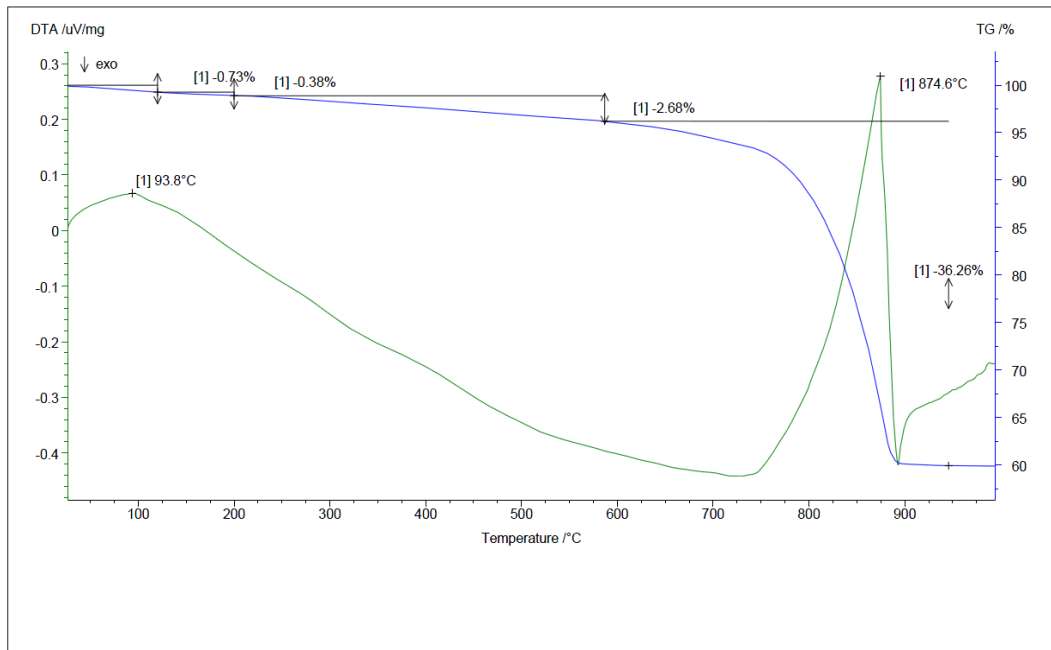
RBR_1_BIN_IN



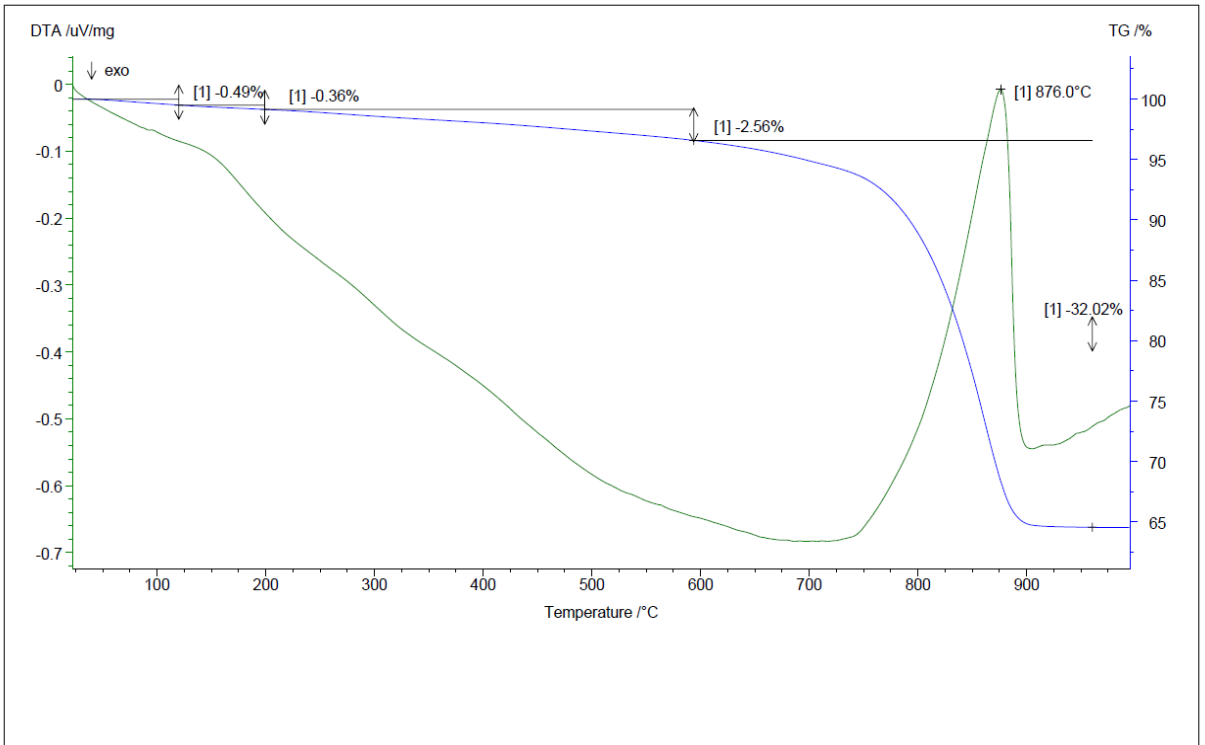
RBR_2_BIN



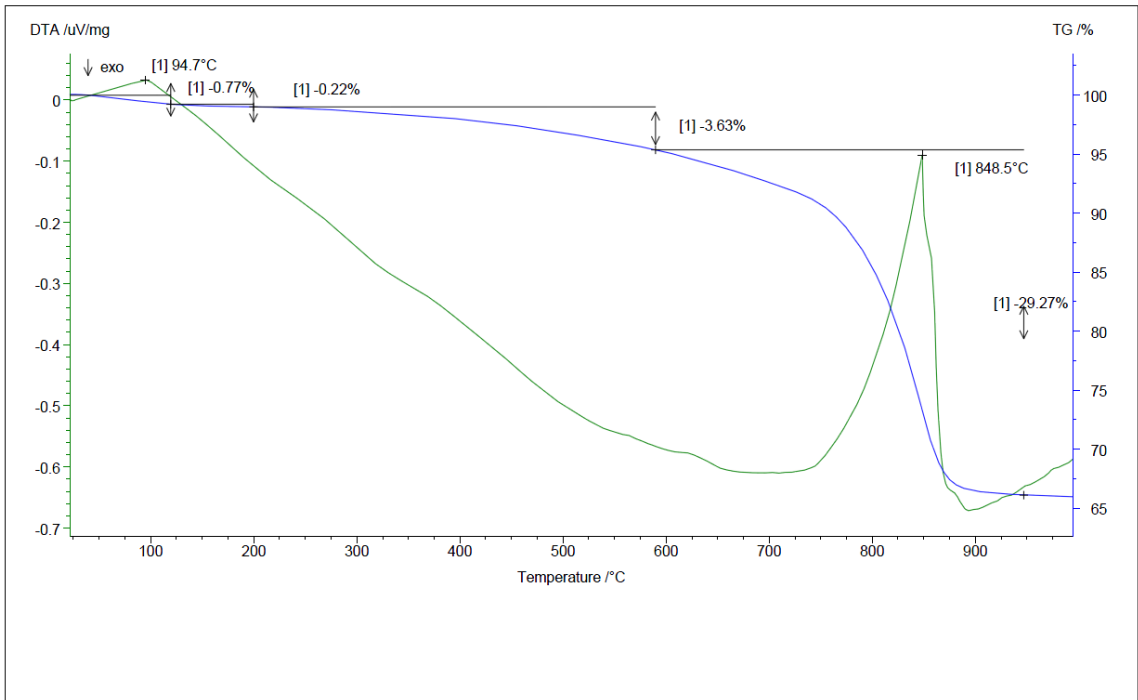
RBR_3_BIN



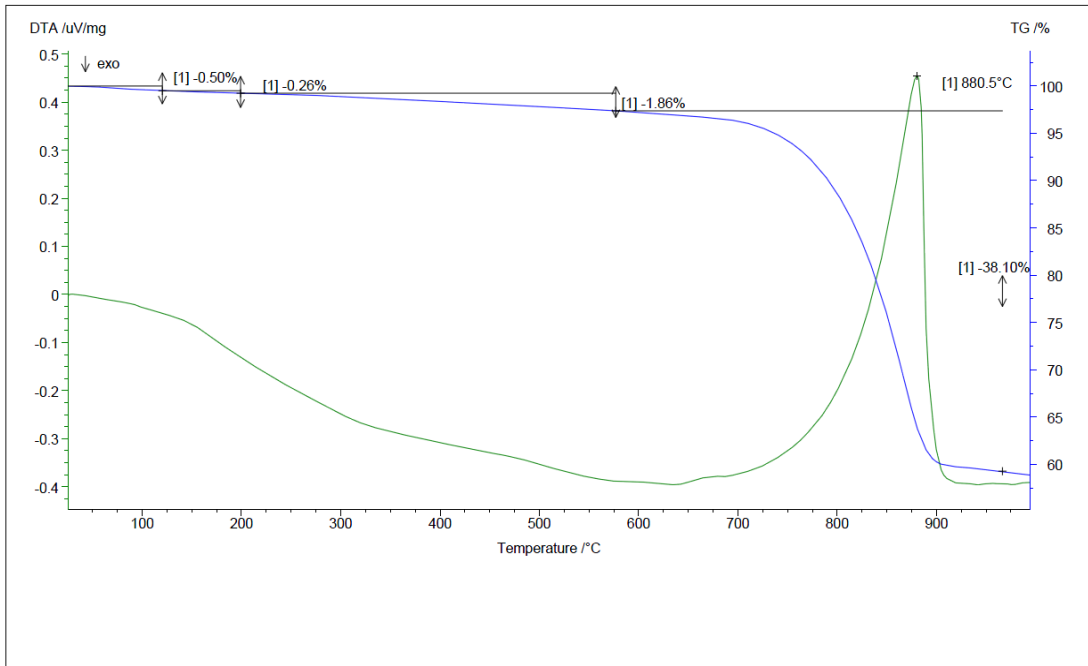
RBR_4_BIN



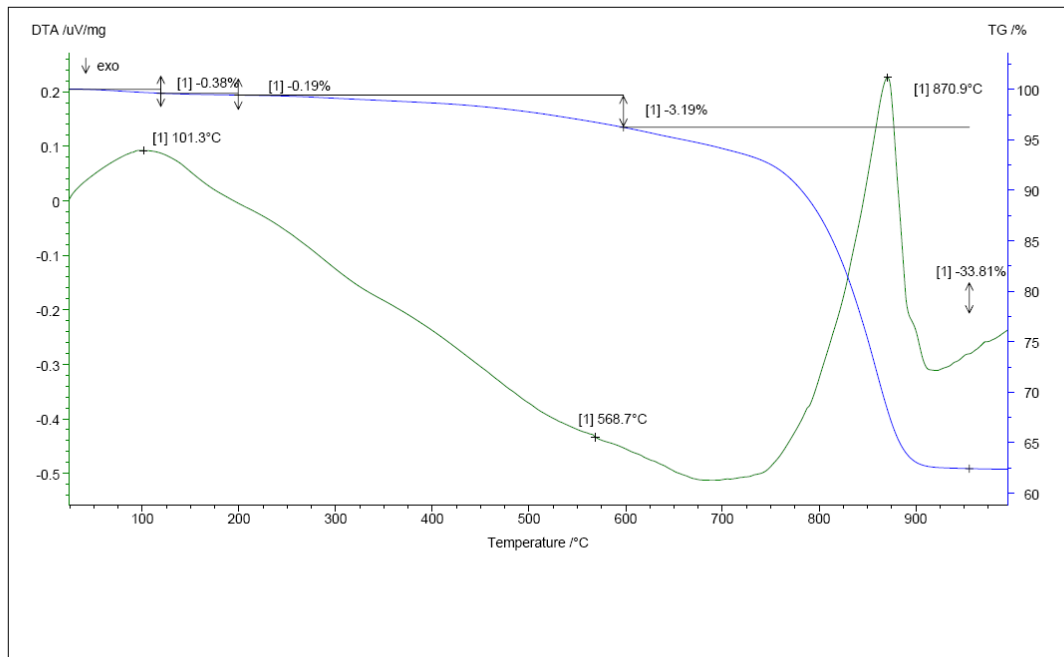
RBR_6_BIN



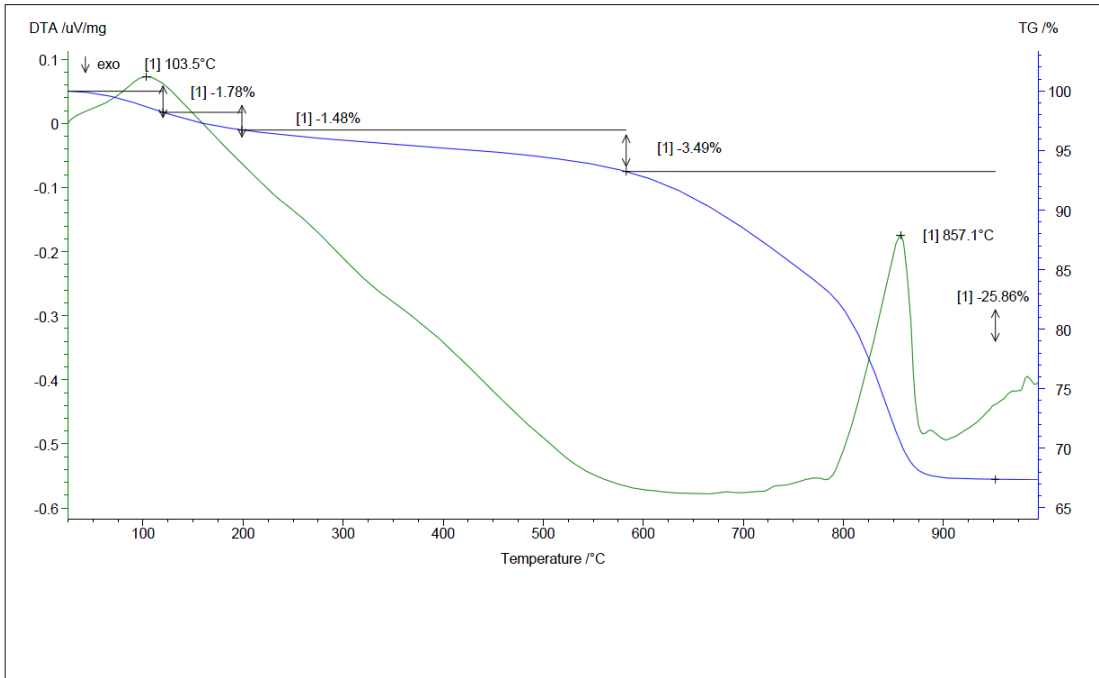
RBR_7_BIN



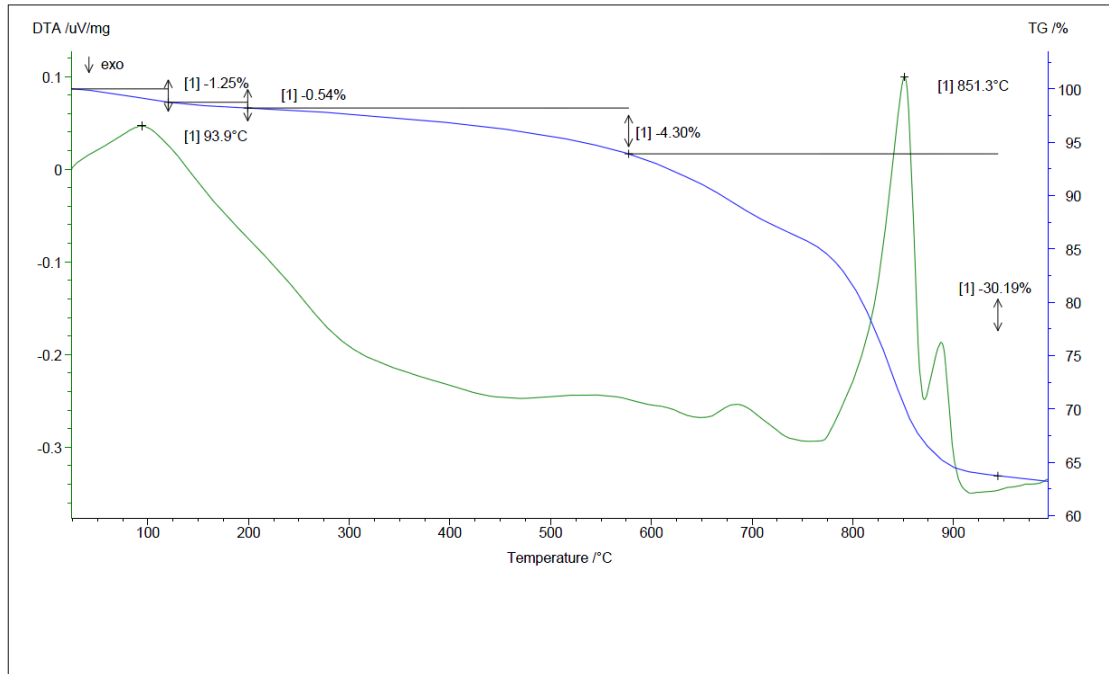
RBR_7_LUMP



RBR_8_BIN

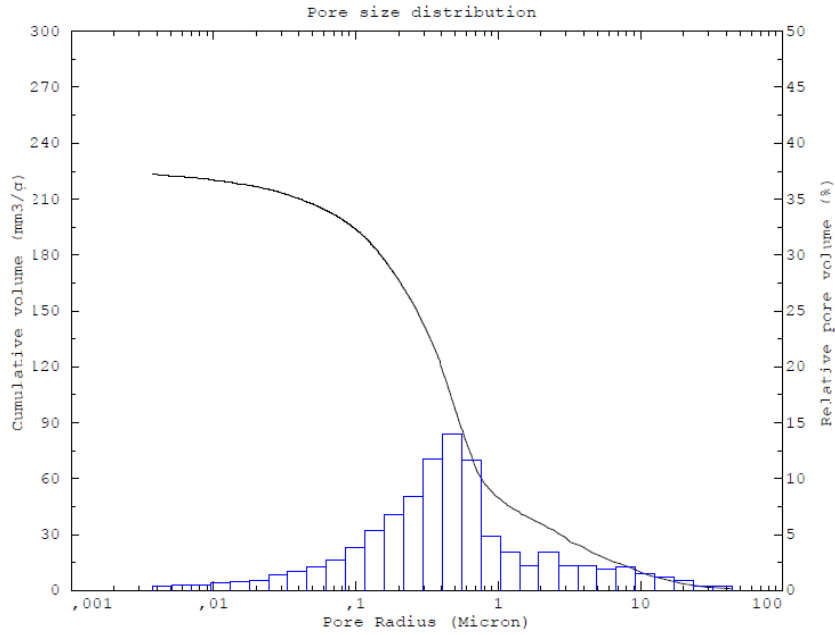


RBR_9_BIN



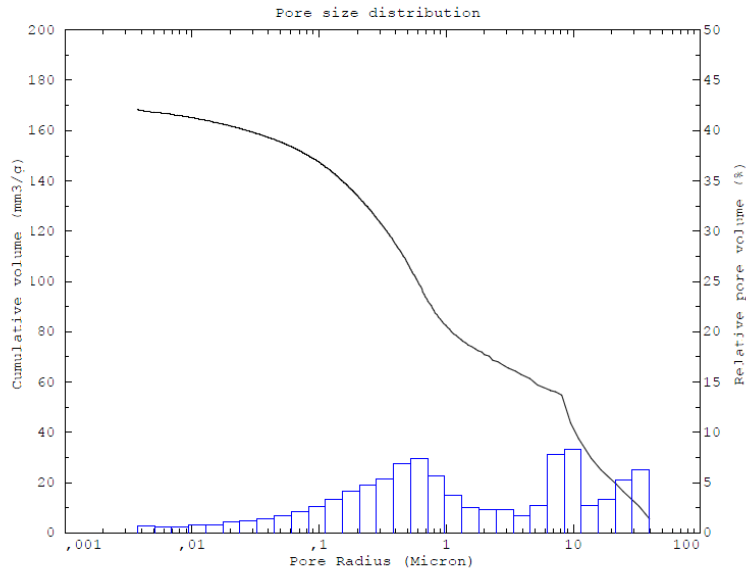
RBR_10_BIN

ThermoFinnigan
 Instrument type : Pascal 440
 Sample name : RBR_1_PL_EXT
 Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Rafina\RBR_1_PL_EXT.440
 Software version : 1.03
 Date : 25/6/2015



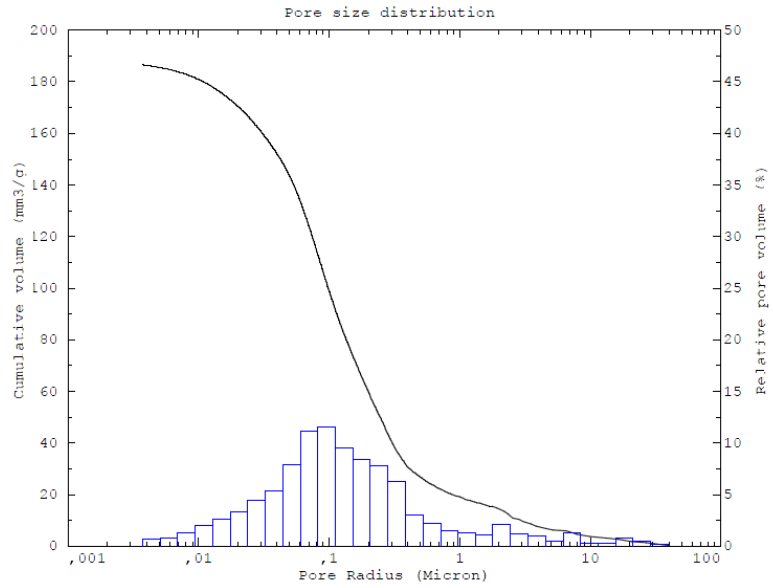
RESULTS
 Total cumulative volume (mm3/g) : 223,4507
 Total specific surface area (m²/g) : 3,541
 Average pore radius (Micron) : ,475049
 Total porosity (%) : 36,4525
 Bulk density (g/cm3) : 1,63134
 Apparent density (g/cm3) : 2,56712

ThermoFinnigan
 Instrument type : Pascal 440
 Sample name : RBR_1_PL_INT
 Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Rafina\RBR_1_PL_INT.440
 Software version : 1.03
 Date : 25/6/2015



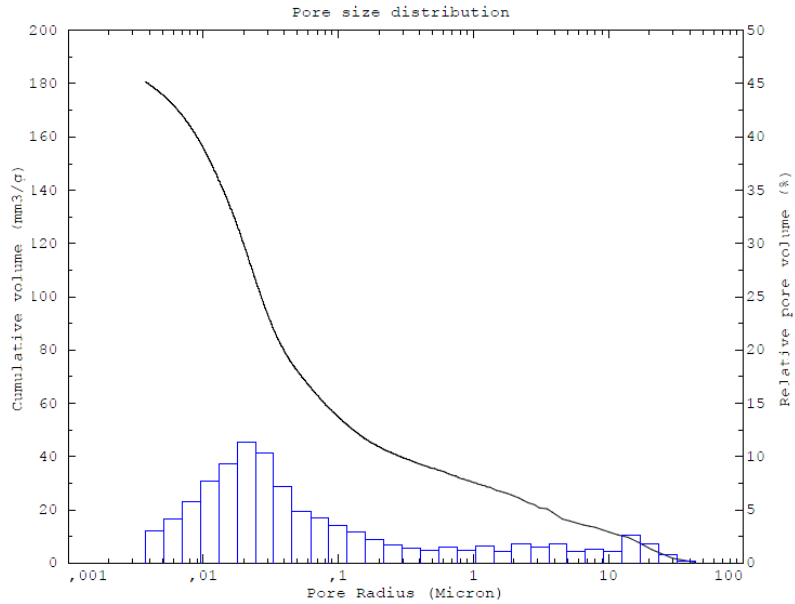
RESULTS
 Total cumulative volume (mm3/g) : 168,4342
 Total specific surface area (m²/g) : 2,711
 Average pore radius (Micron) : 9,90182
 Total porosity (%) : 30,7654
 Bulk density (g/cm3) : 1,82656
 Apparent density (g/cm3) : 2,63821

Thermo Finnigan
 Instrument type : Pascal 440
 Sample name : RBR_2_PL
 Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Rafina\RBR_2_PL.440
 Software version : 1.03
 Date : 25/6/2015



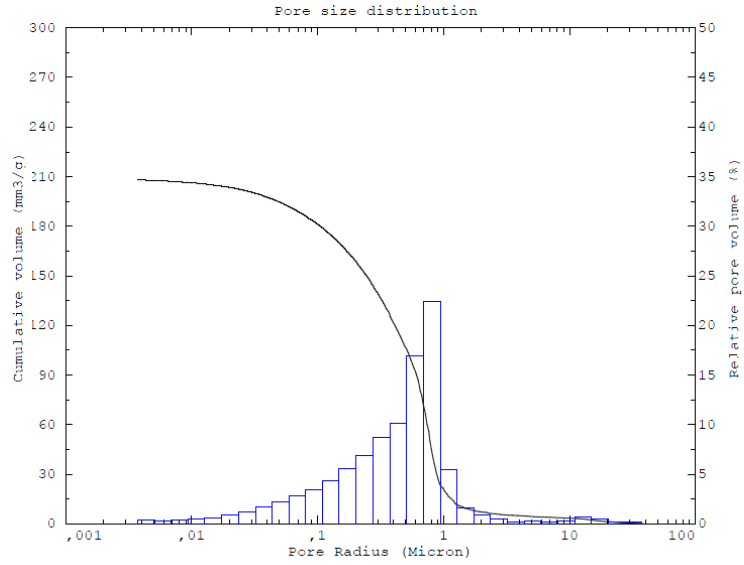
RESULTS
 Total cumulative volume (mm3/g) : 186,7904
 Total specific surface area (m²/g) : 7,08
 Average pore radius (Micron) : ,095712
 Total porosity (%) : 32,2527
 Bulk density (g/cm3) : 1,72668
 Apparent density (g/cm3) : 2,5487

Thermo Finnigan
 Instrument type : Pascal 440
 Sample name : RBR_3_PL
 Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Rafina\RBR_3_PL.440
 Software version : 1.03
 Date : 25/6/2015



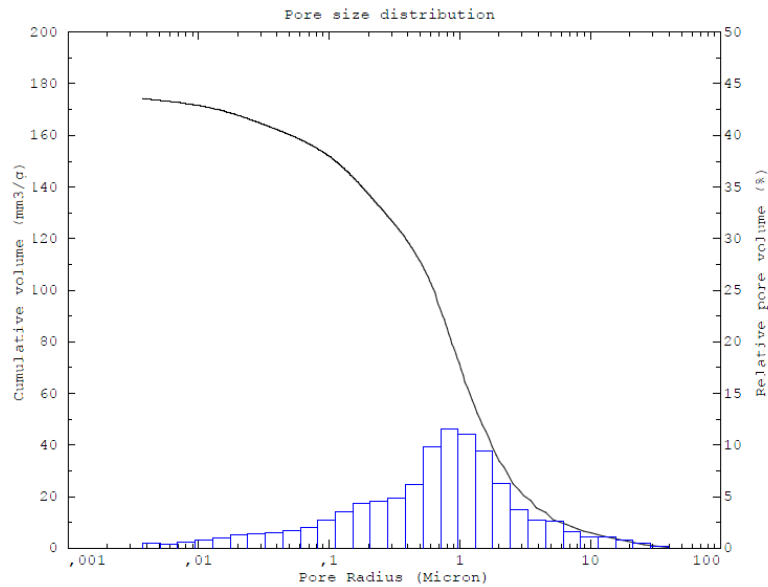
RESULTS
 Total cumulative volume (mm3/g) : 180,8321
 Total specific surface area (m²/g) : 16,978
 Average pore radius (Micron) : ,020864
 Total porosity (%) : 30,5188
 Bulk density (g/cm3) : 1,68769
 Apparent density (g/cm3) : 2,42899

Thermo Finnigan
 Instrument type : Pascal 440
 Sample name : RBR_4_MR
 Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\PascalData\NTUA\Rafina\RBR_4_MR.440
 Software version : 1.03
 Date : 25/6/2015



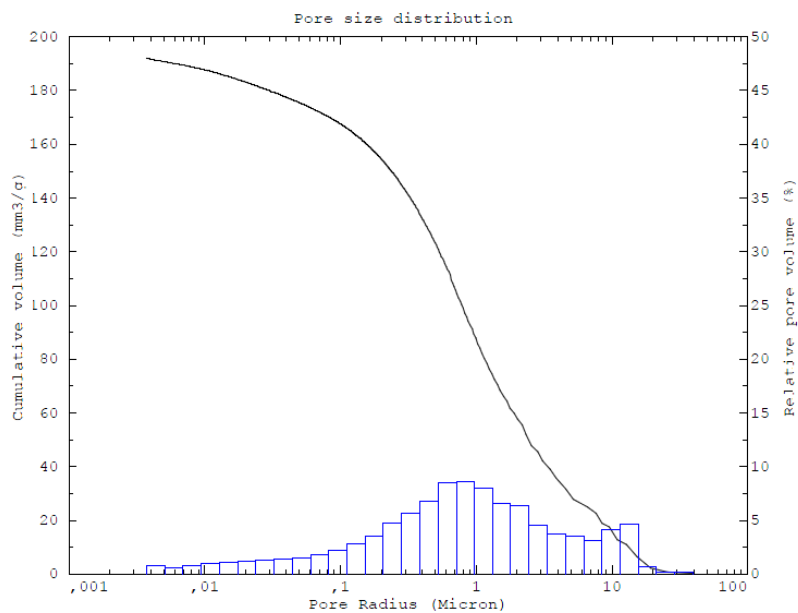
RESULTS
 Total cumulative volume (mm³/g) : 208.3469
 Total specific surface area (m²/g) : 2.937
 Average pore radius (Micron) : .807213
 Total porosity (%) : 35.039
 Bulk density (g/cm³) : 1.68176
 Apparent density (g/cm³) : 2.58888

Thermo Finnigan
 Instrument type : Pascal 440
 Sample name : RBR_5_PL
 Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\PascalData\NTUA\Rafina\RBR_5_MR.440
 Software version : 1.03
 Date : 25/6/2015



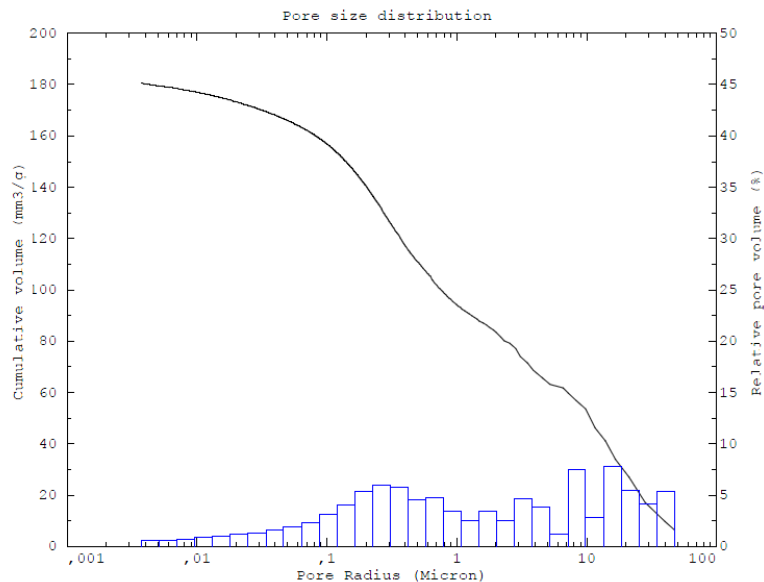
RESULTS
 Total cumulative volume (mm³/g) : 174.3727
 Total specific surface area (m²/g) : 2.743
 Average pore radius (Micron) : .831583
 Total porosity (%) : 31.2215
 Bulk density (g/cm³) : 1.79051
 Apparent density (g/cm³) : 2.60329

ThermoFinnigan
 Instrument type : Pascal 440
 Sample name : RBR_6_MR
 Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Rafina\RBR_6_MR.440
 Software version : 1.03
 Date : 25/6/2015



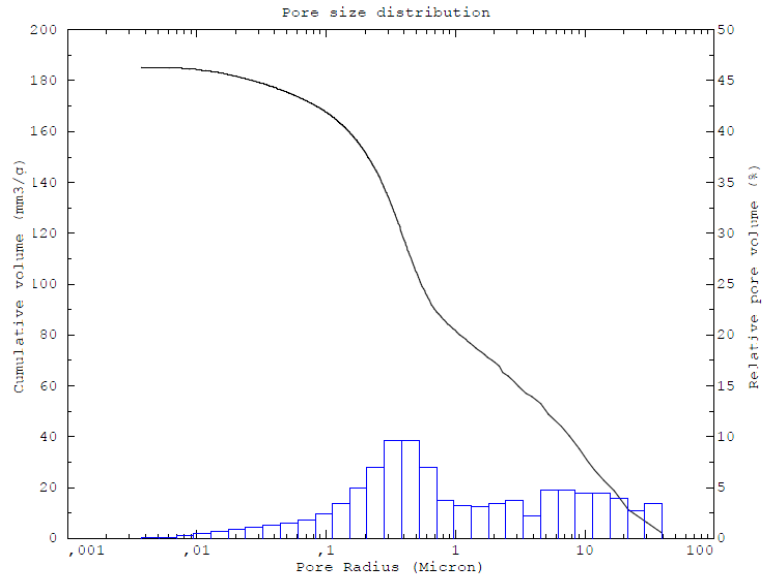
RESULTS
 Total cumulative volume (mm³/g) : 192,1839
 Total specific surface area (m²/g) : 3,452
 Average pore radius (Micron) : ,83141
 Total porosity (%) : 32,981
 Bulk density (g/cm³) : 1,71612
 Apparent density (g/cm³) : 2,56064

ThermoFinnigan
 Instrument type : Pascal 440
 Sample name : RBR_7_MR
 Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Rafina\RBR_7_MR.440
 Software version : 1.03
 Date : 25/6/2015



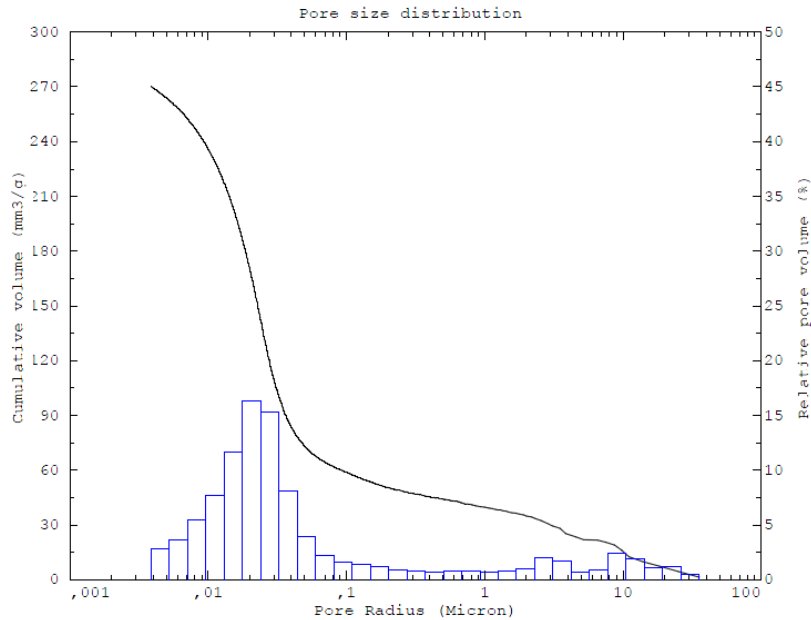
RESULTS
 Total cumulative volume (mm³/g) : 180,5666
 Total specific surface area (m²/g) : 2,951
 Average pore radius (Micron) : 15,74744
 Total porosity (%) : 32,0712
 Bulk density (g/cm³) : 1,77614
 Apparent density (g/cm³) : 2,61471

Thermo Finnigan
 Instrument type : Pascal 440
 Sample name : RBR_8_MR
 Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Rafina\RBR_8_MR.440
 Software version : 1.03
 Date : 25/6/2015



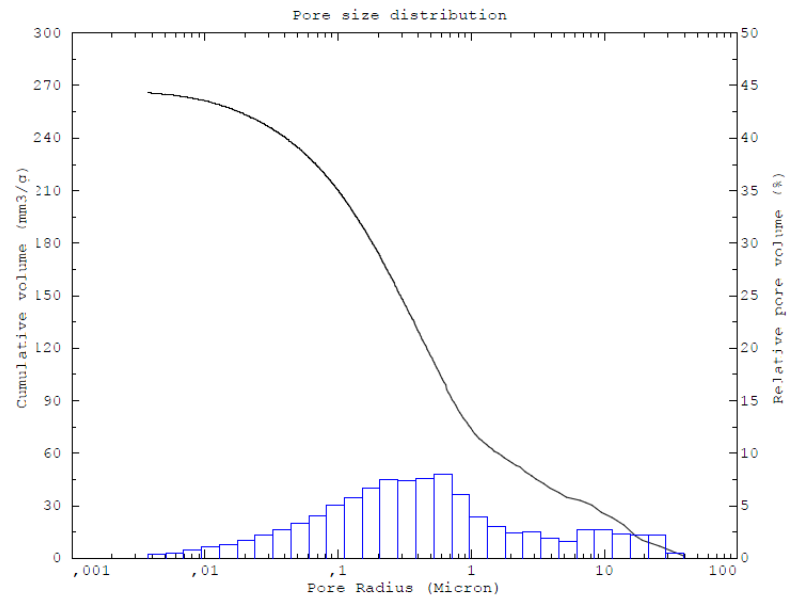
RESULTS
 Total cumulative volume (mm³/g) : 185,2214
 Total specific surface area (m²/g) : 1,846
 Average pore radius (Micron) : ,449612
 Total porosity (%) : 32,2736
 Bulk density (g/cm³) : 1,74244
 Apparent density (g/cm³) : 2,57276

Thermo Finnigan
 Instrument type : Pascal 440
 Sample name : RBR_9_MR
 Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\Pascal\Data\NTUA\Rafina\RBR_9_MR.440
 Software version : 1.03
 Date : 25/6/2015



RESULTS
 Total cumulative volume (mm³/g) : 270,1679
 Total specific surface area (m²/g) : 27,198
 Average pore radius (Micron) : ,020676
 Total porosity (%) : 39,2841
 Bulk density (g/cm³) : 1,45406
 Apparent density (g/cm³) : 2,39486

Thermo Finnigan
Instrument type : Pascal 440
Sample name : RBR_10_MR
Filename : C:\Program Files\Thermo Electron\PascalData\NTUA\Refina\RBR_10_MR.440
Software version : 1.03
Date : 25/6/2015



RESULTS
Total cumulative volume (mm³/g) : 265,9403
Total specific surface area (m²/g) : 5,468
Average pore radius (Micron) : ,611265
Total porosity (%) : 40,696
Bulk density (g/cm³) : 1,53027
Apparent density (g/cm³) : 2,58038