

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΡΧΑΙΑ
ΜΝΗΜΕΙΑ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΚΟΝΙΔΑΡΗ ΑΓΓΕΛΙΚΗΣ

Επιβλέπων: Μπακόλας Αστέριος

Επ. Καθηγητής, Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2016

.....

ΚΟΝΙΔΑΡΗ ΑΓΓΕΛΙΚΗ

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

© 2016 – All rights reserved

Στην κόρη μου

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου προς τον κύριο Α. Μπακόλα, επίκουρο καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιο Πολυτεχνείου, για την ανάθεση αυτής της εργασίας και την πολύτιμη βοήθειά του στην υλοποίηση της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την διδάκτορα Μαρία Καρόγλου για την επιστημονική υποστήριξη και την καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Οφείλω, επίσης, να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην κυρία Δ. Τσιούρβα, Χημικό Μηχανικό, και στα λοιπά μέλη του εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την συνεργασία τους κατά τη διεξαγωγή μέρους των πειραμάτων.

Ευχαριστώ πολύ τους γονείς μου που μου έδωσαν την δυνατότητα να σπουδάσω, με στήριξαν και έδειχναν κατανόηση όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Τέλος, είμαι αιωνίως ευγνώμων στον σύζυγό μου για την αμέριστη υποστήριξη και ηθική συμπαράσταση του τους τελευταίους μήνες, και πάνω από όλα για την ιώβεια υπομονή του.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη και ο χαρακτηρισμός ιστορικών κονιαμάτων από τον Παρθενώνα της Ακρόπολης των Αθηνών. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στη Νότια και Δυτική όψη του ναού, σε διαφορετικά σημεία. Για την εξέταση των κονιαμάτων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι για τον προσδιορισμό των μορφολογικών, χημικών και ορυκτολογικών χαρακτηριστικών, καθώς και των χαρακτηριστικών μικροδομής των κονιαμάτων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής: Οπτική Μικροσκοπία (OM), Κοκκομετρική Ανάλυση, Ψηφιακή επεξεργασία εικόνας, Θερμική Ανάλυση (DTA-TG), Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD), Πορομετρία Υδραργύρου (MIP) και Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών αλάτων και Ποιοτική Ανίχνευση ανιόντων.

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι τα δείγματα που ελήφθησαν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Μετά τον χαρακτηρισμό τους προκύπτει ότι πρόκειται για ασβεστιτικά κονιάματα, γυψοκονιάματα, κονιάματα υδραυλικής ασβέστου και κονιάματα θραυσμένου κεραμικού.

Στη συνέχεια, το ασβεστιτικό κονίαμα και τα κονιάματα θραυσμένου κεραμικού συγκρίνονται με τα αντίστοιχα δείγματα κονιαμάτων που ελήφθησαν από την Βόρεια και τη Νότια Πτέρυγα των Προπυλαίων, των οποίων ο χαρακτηρισμός αποτέλεσε θέμα άλλης εργασίας. Τα δείγματα συγκρίνονται ως προς τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους, την χημική και ορυκτολογική τους σύσταση, τα χαρακτηριστικά μικροδομής και την κοκκομετρία τους.

Συμπερασματικά, το ασβεστιτικά και τα κονιάματα θραυσμένου κεραμικού από τον Παρθενώνα παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά με τα δείγματα των Προπυλαίων, ενώ γυψοκονιάματα και τα κονιάματα υδραυλικής ασβέστου δεν έχουν ταυτοποιηθεί στα Προπύλαια, γεγονός που υποδεικνύει ότι εφαρμόστηκαν σε διαφορετική χρονολογική περίοδο με χρήση διαφορετικής τεχνολογίας παρασκευής.

Λέξεις κλειδιά: Ιστορικά κονιάματα, Παρθενώνας, Προπύλαια, θερμική ανάλυση, μικροδομή

Abstract

The main goal of this thesis is the examination and characterization of historic mortar samples from Parthenon of the Athenian Acropolis. The samples were taken from various locations from the Southern and Western side of the temple. Various analytical methods were used for the examination of the mortar samples in order to determine their morphological, chemical, mineralogical and microstructural characteristics. The aforementioned methods are the following: Optical Microscopy (OM), Grain Size Distribution Analysis, Digital Image Analysis, Thermal Analysis (DTA-TG), X-Ray Diffraction (XRD), Mercury Intrusion Porosimetry (MIP), Total Soluble Salts and Spot tests.

According to the results the mortar samples present many differences. They were identified as lime mortars, gypsum mortars, hydraulic lime mortars and lime-artificial pozzolana mortars.

Parthenon's lime mortars and lime-artificial pozzolana mortars were compared to the respective mortars from Propylaea. The characterization of the mortar samples from Propylaea took place in a different work. The samples were examined in order to determine their morphological, mineralogical, chemical and microstructural similarities, as well as their grain distribution.

In conclusion, the lime mortar and the lime-artificial pozzolana mortars presented different characteristics from the samples of Propylaea, whereas gypsum mortars and hydraulic lime mortars were not identified amongst the Propylaea samples, leading to the conclusion that the Parthenon mortars belong to different historical periods and were produced by using completely different manufacture technology.

Keywords: historic mortars, Parthenon, Propylaea, thermal analysis, microstructure

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	4
I.1	Κονίες - Κονιάματα.....	4
I.1.1	Άργιλος- Πηλός	4
I.1.2	Γύψος	5
I.1.3	Άσβεστος	6
I.1.3.1	Αερική Άσβεστος.....	7
I.1.3.2	Υδραυλική Άσβεστος.....	8
I.1.4	Τσιμέντο.....	11
I.1.5	Μαγνησιακή Κονία.....	12
I.1.6	Αδρανή.....	13
I.1.7	Πρόσμεικτα και Πρόσθετα.....	15
I.1.7.1	Ποζολάνες.....	15
I.2	Φθορά Κονιαμάτων	17
I.2.1	Μηχανικές Δράσεις.....	17
I.2.2	Χημικές Δράσεις.....	18
I.2.3	Βιολογικές Δράσεις.....	20
I.3	Ιστορικά Κονιάματα.....	21
I.3.1	Ιστορική εξέλιξη κονιαμάτων.....	21
I.3.2	Χαρακτηρισμός Ιστορικών Κονιαμάτων	23
I.4	Παρθενώνας.....	25
I.4.1	Γενικά.....	25
I.4.2	Περιγραφή του Παρθενώνα.....	26

I.4.3	Ιστορία του ναού- Επεμβάσεις.....	28
II.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	32
II.1	Εισαγωγή.....	32
II.2	Οπτική μικροσκοπία.....	33
II.2.1	Μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM).....	33
II.2.2	Στερεοµικροσκόπιο.....	33
II.2.2.1	Προετοιµασία δειγµάτων.....	34
II.2.2.1.1	Εγκιβωτισµός σε ρητίνη.....	34
II.2.2.1.2	Λείανση.....	34
II.3	Ψηφιακή επεξεργασία εικόνας.....	35
II.4	Κοκκοµετρική ανάλυση	36
II.5	Προσδιορισµός υδατοδιαλυτών αλάτων - Ποιοτική ανίχνευση ανιόντων	37
II.6	Θερµική ανάλυση.....	39
II.6.1	∆ιαφορική θερµική ανάλυση (DTA).....	39
II.6.2	Θερµοβαρυτική ανάλυση- Θερµοζυγός (TG).....	39
II.7	Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	40
II.8	Ποροµετρία υδραργύρου.....	41
III.	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	42
III.1	Περιγραφή δειγµάτων - Θέσεις δειγματοληψίας.....	42
III.2	Φωτογραφική απεικόνιση δειγµάτων.....	47
IV.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	49
IV.1	Οπτική μικροσκοπία.....	49
IV.1.1	Μικροσκοπία οπτικών ινών.....	49

IV.1.2 Στερεομικροσκόπιο.....	58
IV.2 Κοκκομετρική ανάλυση.....	68
IV.3 Ψηφιακή επεξεργασία εικόνων.....	72
IV.4 Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών των κονιαμάτων - Θερμική ανάλυση.....	78
IV.5 Προσδιορισμός Ορυκτολογικών Ενώσεων-Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	85
IV.6 Προσδιορισμός χαρακτηριστικών μικροδομής-Πορομετρία υδραργύρου (MIP).....	89
IV.7 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών αλάτων- Ποιοτική ανίχνευση ανιόντων	94
IV.8 Σύγκριση με κονιάματα από τα Προπύλαια.....	96
V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	102
VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	104

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

I.1 Κονίες - Κονιάματα

Κονιάματα ονομάζονται τα μίγματα που αποτελούνται από μία ή περισσότερες συνδετικές ύλες (κονίες), λεπτόκοκκα αδρανή (διάμετρος $\leq 4\text{mm}$) και νερό. Εάν τα μίγματα αυτά περιέχουν πιο χονδρόκοκκα αδρανή ονομάζονται κονιοδέματα ή σκυροδέματα.

Ανάλογα με τη χρήση τους διακρίνονται σε κονιάματα τοιχοδομών (αρμών), τα οποία λειτουργούν ως συνδετικό υλικό των δομικών στοιχείων της κατασκευής, πληρώνουν τα κενά μεταξύ τους και προσδίδουν στεγανότητα στην κατασκευή και κονιάματα επιχρισμάτων, τα οποία μπορεί να λειτουργούν ως προστασία από τη διάβρωση ή και σαν διακόσμηση, ενώ συνήθως εφαρμόζονται σε εξωτερικές ή εσωτερικές επιφάνειες τοίχων και σε οροφές [1,2].

Κονίες ονομάζονται τα υλικά, τα οποία μετά από ανάμιξη με κάποιο ρευστό μέσο γίνονται εύπλαστος πολτός με συγκολλητικές ιδιότητες. Η πλειοψηφία αυτών των υλικών αποκτούν πλαστικότητα μετά από ανάμιξη με νερό και στερεοποιούνται λόγω εξάτμισης αυτού (π.χ. πηλός) ή λόγω χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα (π.χ. τσιμέντο). Το νερό παίζει μεγάλο ρόλο τόσο στην πλαστικότητα και εργασιμότητα του κονιάματος, όσο και στην σκλήρυνσή του.

Οι κονίες χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες, τις υδραυλικές και τις αερικές. Υδραυλικές ονομάζονται οι κονίες των οποίων η σκλήρυνση πραγματοποιείται υπό την επίδραση νερού με ή χωρίς την παρουσία αέρα, π.χ. τσιμέντο, υδραυλική άσβεστος. Αντιθέτως, οι αερικές κονίες σκληραίνουν στον αέρα υπό την επίδραση διοξειδίου του άνθρακα (αερική άσβεστος, άργιλος, πηλός, γύψος). Η υδραυλικότητα οφείλεται σε ορισμένες ενώσεις με κυριότερες του πυριτίου, του αργιλίου και του σιδήρου [1,3].

Ανάλογα με την προέλευση οι κονίες διακρίνονται σε φυσικές και τεχνητές. Οι φυσικές κονίες χρησιμοποιούνται αυτούσιες, όπως συναντώνται στη φύση (π.χ. πηλός), ενώ οι τεχνητές παρασκευάζονται βιομηχανικά (π.χ. τσιμέντο).

I.1.1 Άργιλος – Πηλός

Οι άργιλοι είναι λεπτοδιαμερισμένα γαιώδη υλικά συγκεκριμένα ένυδρες αργιλοπυριτικές ενώσεις με μερική ή ολική υποκατάσταση του αργιλίου με μαγνήσιο ή/και σίδηρο σε κάποια υλικά, ενώ σε άλλα έχουν σημαντική παρουσία τα αλκάλια ή οι αλκαλικές γαίες. Κάποια αργιλικά υλικά αποτελούνται από ένα μόνο ορυκτό, όμως

τα περισσότερα συνιστούν μείγμα αυτών. Πολλά περιέχουν μη αργιλικά ορυκτά, π.χ. άστριοι, χαλαζίας, ασβεστίτης κ.λπ., ενώ άλλα περιέχουν οργανικό μέρος ή ευδιάλυτα άλατα. Οι άργιλοι διακρίνονται στην ομάδα του καολινίτη, του μοντμοριλονίτη και του ιλλίτη.

Οι άργιλοι ανήκουν στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών και χαρακτηρίζονται εναλλασσόμενα πυριτικά τετραεδρικά και αργιλικά οκταεδρικά στρώματα. Τα τετραεδρικά αποτελούνται κυρίως από Si^{4+} και οξυγόνο, ενώ μικρότερες ποσότητες Al^{3+} και Fe^{3+} μπορούν να αντικαταστήσουν το πυριτικό κατιόν. Η υποκατάσταση του Si^{4+} με Mg^{2+} αφήνει αρνητικά φορτισμένο το φύλλο. Τα οκταεδρικά φύλλα συνίστανται κυρίως από Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} και O^{2-} , OH^- , F^- .

Η μικρότερη μονάδα ενός τέτοιου φύλλου περιέχει 3 οκτάεδρα που έχουν ιδανικά αρνητικό φορτίο -6 (τρία O^{2-}). Η πολύπλοκη αυτή δομή δικαιολογεί την πληθώρα αργίλων και τις σημαντικές διαφοροποιήσεις στη σύστασή τους [3].

Η άργιλος αποτελεί κύριο συστατικό των πρώτων υλών για προϊόντα όπτησης και πυρίμαχων επιχρισμάτων, ενώ χρησιμοποιείται επίσης και σαν στεγανωτικό μέσο[1,2].

Ο πηλός ήταν το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως κονία για την παρασκευή κονιάματος αναμεμιγμένο με άχυρα ή καλάμια. Αποτελεί φυσικό μίγμα αργίλου και λεπτής άμμου, το οποίο όταν αναμιχθεί με νερό μετασχηματίζεται σε πολύ μεγάλης πλαστικότητας και χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για πλίνθους και κεραμικά προϊόντα, ενώ είναι κατάλληλος και για επιχρίσματα. Μετά την ξήρανση παρουσιάζει καλές ηχομονωτικές και θερμομονωτικές ιδιότητες και με κατάλληλη κατεργασία αποτελεί άριστο δομικό υλικό[1,2].

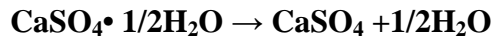
1.1.2 Γύψος

Η γύψος είναι μια από τις αρχαιότερες κονίες. Προέρχεται από χημικά ιζηματογενή κοιτάσματα (εβαπορίτες) και συναντάται σε δύο μορφές; την ένυδρη γύψο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και τον ανυδρίτη (CaSO), που μπορεί να περιέχουν προσμίξεις (CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 κ.α.). Το ποσοστό των προσμίξεων δεν πρέπει να ξεπερνά το 25-30%, ώστε να μην επηρεάζουν τις ιδιότητες της κονίας [1,4].

Όπτηση γύψου

Η αφυδάτωση της φυσικής γύψου, δηλαδή η απόσπαση των κρυσταλλικών μορίων του νερού, επιτυγχάνεται με όπτηση σε διάφορες θερμοκρασίες και με τη σειρά πραγματοποιούνται οι εξής ενδόθερμες αντιδράσεις: [5, 6]





Από την πρώτη αντίδραση λαμβάνεται ημιυδρίτης ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). Ονομάζεται, επίσης, πλαστική γύψος και χρησιμοποιείται ευρέως στην οικοδομική, χάρη στην ιδιότητα της, όταν αναμιγνύεται με νερό, να σκληρύνεται γρήγορα και να μεταπίπτει πάλι σε γύψο [6]. Το προϊόν της δεύτερης αντίδρασης ονομάζεται ανυδρίτης, ο οποίος με περεταίρω θέρμανση μεταπίπτει σε νεκρά γύψο. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) η γύψος διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:



Από την όπτηση λαμβάνεται γύψος σε σκόνη, συνήθως λευκή, υπόλευκη, κιτρινωπή ή κοκκινωπή. Η τραχεία γύψος μπορεί επίσης να παραχθεί και με λεπτή άλεση φυσικής άνυδρης γύψου και στην τελική ξηρή μορφή της έχει διπλάσιες αντοχές από την πλαστική γύψο, πάραυτα η χρήση της είναι σπανιότερη [1,2,7].

Για την τεχνική παρασκευή γύψου υπάρχουν δυο μέθοδοι, που μόνη διαφορά τους είναι η θερμοκρασία παρασκευής. Η πρώτη είναι η υγρή μέθοδος (θερμοκρασία $<100\text{ }^\circ\text{C}$) από την οποία λαμβάνεται σκληρή γύψος, με κυριότερες χρήσεις την κατασκευή τύπων για κεραμικούς και μεταλλουργικούς σκοπούς, την ιατρική κ.α.. Η δεύτερη μέθοδος είναι η ξηρή (θερμοκρασία $>125\text{ }^\circ\text{C}$), με την οποία παρασκευάζονται όλα τα είδη γύψου που χρησιμοποιούνται σε δομικά έργα [4].

Η ενυδάτωση της γύψου, δηλαδή των προϊόντων όπτησης της φυσικής γύψου, περιλαμβάνει δυο στάδια: την πήξη και την σκλήρυνση. Η ποσότητα του νερού, ο τρόπος ανάμιξης και η θερμοκρασία επηρεάζουν τις αντοχές του υλικού μετά την σκλήρυνση. Κατά την πήξη της πλαστικής γύψου (ημιυδρίτη), η θερμοκρασία αυξάνεται αισθητά και εμφανίζεται διόγκωση της μάζας (1%), και, ενώ το CO_2 του αέρα δεν συμμετέχει στην σκλήρυνση της κατατάσσεται στις αερικές κονίες, διότι δεν διατηρείται σε υγρό περιβάλλον. Ο χρόνος πήξης και σκλήρυνσης μπορεί να ελεγχθεί με χρήση πρόσθετων υλικών (επιταχυντών ή επιβραδυντών), ενώ με προσθήκη λεπτής άμμου μπορούμε να αυξήσουμε τις αντοχές του κονιάματος [6,8].

Η γύψος είναι πυράντοχο υλικό και ευδιάλυτη στο νερό, γι' αυτό χρησιμοποιείται κυρίως σε εσωτερικές κατασκευές. Κυριότερες χρήσεις της είναι στα κονιάματα επιχρισμάτων και αρμών, στην κατασκευή και την ένωση δομικών πλακών, σε διακοσμητικά στοιχεία και ψευδοροφές, αλλά και σε αντικείμενα που μορφοποιούνται σε καλούπια [1,2,4].

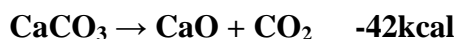
1.1.3 Άσβεστος

Η άσβεστος αποτελεί ένα από τα πλέον διαδεδομένα υλικά παγκοσμίως και χρησιμοποιείται στις κατασκευές, με πλήθος εφαρμογών και άριστα αποτελέσματα. Διακρίνεται σε αερική και υδραυλική άσβεστο[4].

1.1.3.1 Αερική Άσβεστος

Όπτηση

Αερική ή καυστική άσβεστος ονομάζεται το οξείδιο του ασβεστίου CaO που προκύπτει από όπτηση (>900 °C) ασβεστολιθικών πετρωμάτων, τα οποία αποτελούνται σχεδόν από καθαρό ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃), με αποβολή CO₂ και έκλυση θερμότητας, σύμφωνα με την ενδόθερμη αντίδραση:

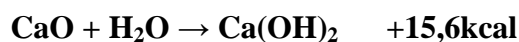


Η αντίδραση λαμβάνει χώρα κατά την όπτηση ανθρακικών πετρωμάτων (ασβεστόλιθοι, δολομίτες κ.α.), των οποίων κύριο συστατικό είναι το ανθρακικό ασβέστιο και περιέχουν προσμίξεις οι κυριότερες των οποίων είναι οξείδια του μαγνησίου, του πυριτίου, του αργιλίου και του σιδήρου[1,4]. Το ανθρακικό ασβέστιο συναντάται συχνά με τη μορφή δολομίτη, CaMg(CO₃) και μπορεί να περιέχει διάφορες προσμίξεις. Όταν το MgCO₃ περιέχεται σε ποσοστά 2-5% παράγεται άσβεστος πλούσια σε ασβέστιο, ενώ σε ποσοστά >5% λαμβάνεται μαγνησιακή (δολομιτική) άσβεστος [5,8,9].

Χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, η άσβεστος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή ασβεστοπυριτικών πλίνθων και αεριοσκυροδεμάτων [1,4].

Σβέση ασβέστου

Με ενυδάτωση (σβέση) της άσβεστου λαμβάνεται ως προϊόν υδράσβεστος, κατά την εξώθεμη δράση:



Ανάλογα με την ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται η σβέση διακρίνεται σε υγρή και ξηρή. Στην υγρή σβέση, η παραγόμενη υδράσβεστος είναι υπό μορφή πολτού, ενώ στην ξηρή σβέση προκύπτει ως σκόνη με μικρό ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας (<1% κ.β.) [1,2].

Ποιότητα ασβέστου

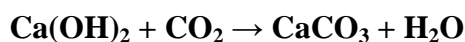
Η ποιότητα του προϊόντος ορίζεται με τον δείκτη απόδοσης R:

$$R = \text{όγκος υδρασβέστου (m}^3\text{)} / \text{μάζα αρχικού CaO (t)}$$

Για τιμές του R μικρότερες από 1.5 η άσβεστος κρίνεται ακατάλληλη για δομική χρήση, ενώ για τιμές μεγαλύτερες του 2.5 η άσβεστος ονομάζεται παχιά υψηλής ποιότητας. Για ενδιάμεσες τιμές λαμβάνεται ισχνή άσβεστος χαμηλής ποιότητας [8].

Πήξη και σκλήρυνση ασβέστου

Με την πάροδο του χρόνου η υδράσβεστος γίνεται πιο συνεκτική και μπαίνει στο στάδιο της πήξης. Στη συνέχεια με την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα (ενανθράκωση) ξεκινά το στάδιο της σκλήρυνσης:



Μετά το πέρας της σκλήρυνσης, η άσβεστος μετατρέπεται σε στερεό και αποκτά τις τελικές αντοχές της [5,8].

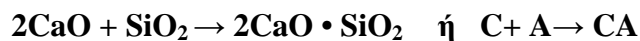
Η αερική άσβεστος δίνει εύπλαστα κονιάματα, ενώ παρουσιάζει καλή εργασιμότητα και υψηλή πρόσφυση. Χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή κονιαμάτων τοιχοδομών και επιχρισμάτων, είτε αυτούσια, είτε σε συνδυασμό με τσιμέντο γύψο ή ποζολάνη [1,2].

1.1.3.2 Υδραυλική Άσβεστος

Η υδραυλική άσβεστος παράγεται με όπτηση μαργαϊκών ασβεστόλιθων, οι οποίοι αποτελούνται από μίγμα αργίλου και ανθρακικού ασβεστίου. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι άργιλοι που περιέχουν 35-65% ανθρακικό ασβέστιο. Έχει την ιδιότητα να πήζει και να σκληραίνει όταν έρθει σε επαφή με το νερό, ενώ στην διαδικασία συμβάλλει και το διοξείδιο του άνθρακα. Οι υδραυλικές ιδιότητες της οφείλονται στις διάφορες προσμίξεις της, κυρίως το πυρίτιο, το αργίλιο και το σίδηρο, οι οποίοι παίζουν σημαντικό ρόλο και στην πήξη [4,8].

Όπτηση υδραυλικής ασβέστου

Κατά την όπτηση της υδραυλικής ασβέστου ένα μέρος του παραγόμενου CaO αντιδρά με τα περιεχόμενα SiO₂ και Al₂O₃ που προέρχονται από την άργιλο, με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις:



Τα ποσοστά των παραγόμενων CA και C₂S εξαρτώνται από τις αρχικές συγκεντρώσεις των οξειδίων του αργιλίου και του πυριτίου στο πέτρωμα του μαργαϊκού ασβεστόλιθου και αποτελούν ένδειξη της υδραυλικότητας της ασβέστου [9,10].

Υδραυλικότητα

Οι άσβεστοι κατατάσσονται σε κατηγορίες με βάση το δείκτη υδραυλικότητας του Vicat (ι):

$$i = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO})$$

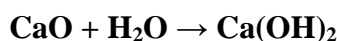
Ανάλογα με την τιμή του δείκτη (i) διακρίνονται οι εξής κατηγορίες[9]:

- $i = 0 - 0.1$ αερική άσβεστος
- $i = 0.1 - 0.16$ άσβεστος χαμηλής υδραυλικότητας
- $i = 0.16 - 0.32$ άσβεστος μεσαίας υδραυλικότητας
- $i = 0.32 - 0.42$ υδραυλική άσβεστος
- $i = 0.42 - 0.5$ άσβεστος υψηλής υδραυλικότητας
- $i > 0.5$ η κονία θεωρείται τσιμέντο

Σβέση υδραυλικής ασβέστου

Η υδραυλική άσβεστος παράγεται μετά από ξηρή σβέση κατά την οποία προστίθεται νερό 60-65% κατά βάρος. Στην πραγματικότητα χρειάζεται μόνο 32%κατα βάρος, αλλά η μισή σχεδόν ποσότητα νερού εξατμίζεται, διότι κατά τη σβέση η θερμοκρασία αυξάνεται σε υψηλά επίπεδα[4].

Η ξηρή σβέση αποτελείται από δύο στάδια. Στο πρώτο το οξείδιο του ασβεστίου μετατρέπεται σε υδράσβεστο:



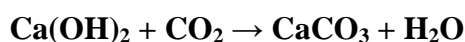
Είναι απαραίτητο μετά τη σβέση να μην υπάρχει ελεύθερο CaO στην μάζα της κονιάς γιατί δρα ανασταλτικά στην μετέπειτα συμπεριφορά του κονιάματος, αλλά δεν πρέπει επίσης να γίνει υπερβολή στην ποσότητα του νερού καθώς υπάρχει κίνδυνος πρόωρης σκλήρυνσης των υδραυλικών ενώσεων [8,9].

Πήξη και σκλήρυνση

Με την ενυδάτωση των αργιλοπυριτικών ενώσεων σχηματίζεται ένυδρο πυριτικό αργόλιο (CAH) και ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (CSH), ενώσεις που προκαλούν ταχεία σκλήρυνση του μίγματος σύμφωνα με την αντίδραση:



Όταν το προϊόν της σβέσης έρθει σε επαφή με τον αέρα αντιδρά με το CO₂. Το Ca(OH)₂ πήζει και σκληραίνει, ενώ τα αργιλοπυριτικά αποσυντίθενται. Το φαινόμενο περιγράφεται με τις παρακάτω αντιδράσεις [10,11]:



Η υδραυλική άσβεστος συνήθως αναμιγνύεται με ποζολάνες και χρησιμοποιείται κυρίως σε κονιάματα επισκευών (επίστρωση, αρμολόγημα, επιχρίσματα), κυρίως σε κατασκευές μνημειακού χαρακτήρα [1].

Οι υδραυλικοί άσβεστοι διακρίνονται στις εξής τρεις κατηγορίες [12]:

- NHL: Στην συγκεκριμένη κατηγορία ανήκουν οι φυσικές υδραυλικές άσβεστοι, χωρίς προσθήκη άλλων υλικών.
- FHL: Η κατηγορία περιλαμβάνει τις τεχνητές υδραυλικές άσβεστους, οι οποίες αποτελούνται από αερική άσβεστο και/ή υδραυλική άσβεστο και πρόσθετα υλικά που βελτιώνουν τις υδραυλικές ιδιότητες και/ή ποζολάνη.
- HL: Πρόκειται για άσβεστους με προσθήκη υλικών, όπως τσιμέντο, ιπτάμενη τέφρα κ.α..

Η κατάταξη των υδραυλικών ασβέστων γίνεται με την αντοχή σε θλίψη που αποκτούν σε 28 ημέρες. Στη συνέχεια παρατίθενται πίνακες των απαιτήσεων (με βάση τα ευρωπαϊκά πρότυπα) των διαφόρων τύπων υδραυλικών ασβέστων σε θλιπτική αντοχή [11,12].

Type of hydraulic lime	Compressive strength MPa	
	7 days	28 days
HL 2	—	≥ 2 to ≤ 7
HL 3,5	—	≥ 3,5 to ≤ 10
HL 5	≥ 2	≥ 5 to ≤ 15 ^a

^a HL 5 with a bulk density less than 0,90 kg/dm³ is permitted to have a strength up to 20 MPa.

Type of formulated lime	Compressive strength MPa	
	7 days	28 days
All types of FL 2	—	≥ 2 to ≤ 7
All types of FL 3,5	—	≥ 3,5 to ≤ 10
All types of FL 5	≥ 2	≥ 5 to ≤ 15

Εικόνα 1 Θλιπτική αντοχή υδραυλικών και τεχνητών υδραυλικών ασβέστων (HL και FHL)
[Αναφορά [12]: 'Building lime, Part 1: Definitions specifications and comformity criteria', BSI Standards Publications (BS EN 459-1:2010)]

Type of natural hydraulic lime	Compressive strength MPa	
	7 days	28 days
NHL 2	—	≥ 2 to ≤ 7
NHL 3,5	—	≥ 3,5 to ≤ 10
NHL 5	≥ 2	≥ 5 to ≤ 15

Εικόνα 2 Θλιπτική αντοχή φυσικών υδραυλικών ασβέστων

[Αναφορά: [12] 'Building lime, Part 1: Definitions specifications and comformity criteria', BSI Standards Publications (BS EN 459-1:2010)]

1.1.4 Τσιμέντο

Τσιμέντο ονομάζεται η τεχνητή, λεπτόκοκκη κονία που παρασκευάζεται με άλεση του κλίνκερ, όπως ονομάζεται διεθνώς είναι προϊόν της όπτησης μίγματος ασβεστολιθικών και αργιλοπυριτικών πετρωμάτων σε ποσοστό [5].

Παραγωγή κλίνκερ

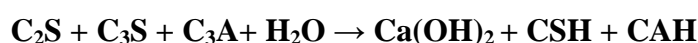
Για την παρασκευή του κλίνκερ τα προαναφερθέντα πετρώματα αλέθονται ξεχωριστά σε πολύ μικρούς κόκκους (σε μορφή φαρίνας) και στη συνέχεια αναμιγνύονται σε αναλογία που καθορίζεται με βάση τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος [5,8]. Η φαρίνα διοχετεύεται σε υψικάμινο (1400-1450 °C), όπου παράγεται το κλίνκερ υπό μορφή τεμαχίων, σύμφωνα με την αντίδραση:



Σε αυτό το στάδιο όλο το CaO δεσμεύεται από τις αργιλοπυριτικές ενώσεις, σε αντίθεση με την υδραυλική άσβεστο, που μετά την έγνηση περιέχει ελεύθερο CaO το οποίο πρέπει να σβηστεί. Στη συνέχεια το κλίνκερ ψύχεται και αναμιγνύεται με διάφορα πρόσθετα (π.χ. γύψος, ποζολάνη), αλέθεται σε λεπτόκοκκη μορφή και αποθηκεύεται, έτοιμο πλέον προς χρήση [5,13].

Ενυδάτωση του τσιμέντου

Όταν το τσιμέντο αναμιχθεί με νερό, τα συστατικά του το δεσμεύουν και παράγουν τα ένυδρα CSH και CAH, στα οποία οφείλεται η γρήγορη σκλήρυνση του τσιμέντου. Το φαινόμενο περιγράφεται με την εξής, απλοποιημένη αντίδραση [12,13]:



Πήξη και σκλήρυνση

Η πήξη του τσιμέντου οφείλεται αλληλοεμπλεκόμενων δομών των προϊόντων ενυδάτωσης. Το χρονικό διάστημα μεταξύ της ενυδάτωσης και της σκλήρυνσης του τσιμέντου ονομάζεται χρόνος πήξης (setting time). Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον χρόνο πήξης είναι η λεπτότητα του τσιμέντου, τα ποσοστά του αργιλικού τριασβεστίου (C_3A) και της ελεύθερης ασβέστου (% CaO) καθώς και από το λόγο W/C (νερό/τσιμέντο). Η ρύθμιση του χρόνου πήξης πραγματοποιείται με την προσθήκη γύψου κατά την άλεση του κλίνκερ [13,14].

Στον Πίνακα 1 περιγράφονται τα συστατικά του τσιμέντου και η δράση τους στην πήξη και στις αντοχές του μίγματος [11].

Πίνακας 1 Συστατικά τσιμέντου, τρόπος δράσης στην πήξη και στις μηχανικές αντοχές [11].

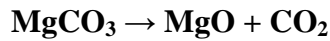
C_2S: Μπελίτης	<i>Αργή αντίδραση με το νερό. Παρέχει μηχανικές αντοχές σε μεγάλο χρονικό διάστημα. Μαζί με το C_3S υπεύθυνα συστατικά για τη συστολή του μίγματος.</i>
C_3S: Αλίτης	<i>Γρήγορη αντίδραση με το νερό. Χρόνος πήξης ανώμαλος. Κύριος φορέας των μηχανικών αντοχών.</i>
C_3A: Αργιλική φάση	<i>Γρήγορη πήξη και σκλήρυνση. Μικρή μηχανική αντοχή.</i>
C_4AF: Φερριτική φάση	<i>Πρακτικά ανενεργή και στην πήξη και στην παροχή μηχανικών αντοχών.</i>

Με βάση το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 τα κοινά τσιμέντα υποδιαιρούνται σε πέντε κύριους τύπους [3]:

- CEM I, Τσιμέντα Portland
- CEM II, Σύνθετα τσιμέντα Portland
- CEM III, Σκωριοτσιμέντα
- CEM IV, Ποζολανικά τσιμέντα
- CEM V, Σύνθετα τσιμέντα

1.1.5 Μαγνησιακή Κονία (Κονία Sorel)

Η κονία Sorel ή Meyer είναι λευκή κονία δύο συστατικών, οξειδίου του μαγνησίου και χλωριούχου μαγνησίου. Προκύπτει από όπτηση μαγνησίτη σε θερμοκρασίες 700-800 °C, σύμφωνα με την αντίδραση:



Το οξείδιο του μαγνησίου κονιοποιείται και αναμιγνύεται με υδατικό διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου (MgCl_2), σε προκαθορισμένη αναλογία. Μετα από μερικές ώρες το μίγμα πήζει και μετατρέπεται σε σκληρή μάζα, η οποία επιδέχεται λείανση. Το προϊόν σκληρύνσεως, αν και δεν έχει ερευνηθεί επαρκώς, πρέπει να αντιστοιχεί περίπου στη σύνθεση $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Περίσσεια χλωριούχου μαγνησίου προκαλεί υγροσκοπικότητα, ενώ όταν προστεθεί μικρή ποσότητα, η μάζα γίνεται πορώδης, με σημαντικά μικρότερη αντοχή. Το χλωριούχο μαγνήσιο μπορεί να αντικατασταθεί με θειικό μαγνήσιο (MgSO_4), με μικρότερο κίνδυνο εμφάνισης πορώδους. Στη Sorel χρησιμοποιούνται αδρανή ανόργανης, αλλά και οργανικής προέλευσης, όπως πριονόδι ξύλου, άλευρο ελαφρόπετρας κ.α. και τα κονιάματα της εμφανίζουν υψηλές πρώιμες αντοχές και ογκοσταθερότητα [4].

Η εκτεταμένη χρήση της κονιάς Sorel στα μνημεία της Ακρόπολης οφείλεται στην ιδιότητά της να μην συσσωρεύει στατικό φορτίο, αλλά και στην όψη της, αφού μοιάζει πολύ με μάρμαρο. Επίσης, παρουσιάζει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, επαρκές επίπεδο αντοχής στη φωτιά και αντοχή στη φθορά από τριβή. Το πρόβλημα με τη συγκεκριμένη κονία έγκειται στην χρήση της σε εξωτερικούς χώρους, όπως στην περίπτωση των μνημείων της Ακρόπολης, αφού σε πολλές περιπτώσεις παρουσιάζει αστάθεια στις διαστάσεις του και χαμηλή ανθεκτικότητα στις καιρικές συνθήκες. Η κονία παρουσιάζει ρωγμές και αστοχεί, επηρεάζοντας τα γειτονικά μάρμαρα, παρουσιάζει εξανθήσεις από διαλυτά άλατα, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να απελευθερώσει διαβρωτικά διαλύματα με αποτέλεσμα την αλλοίωση του μαρμάρου που την περιβάλλει [15].

Μετά την ανάληψη της επιστημονικής ευθύνης των έργων το 1975 από την ΕΣΜΑ σταμάτησε η χρήση της κονιάς Meyer στα μνημεία της Ακρόπολης [16].

1.1.6 Αδρανή

Για την παρασκευή κονιαμάτων, στις κονίες προστίθενται κόκκοι υλικών, κυρίως λίθινων προϊόντων, τα οποία δεν συμμετέχουν στη διαδικασία στερεοποίησης και για το λόγο αυτό ονομάζονται αδρανή υλικά. Κατά την σκλήρυνση της κονιάς οι κόκκοι αυτοί συνδέονται μεταξύ τους κι έτσι προκύπτει ένα στερεό σώμα κατάλληλο για κατασκευές, του οποίου οι ιδιότητες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της κονιάς [3,11].

Ο όρος αδρανή αναφέρεται σε κοκκώδη, κατά κανόνα ανόργανα υλικά ορυκτής ή βιομηχανικής προέλευσης, τα οποία οφείλουν την ονομασία τους στο γεγονός ότι-τα περισσότερα-δεν αντιδρούν με τις συγκολλητικές ουσίες με τις οποίες αναμιγνύονται. Με βάση την προέλευση κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

- ο Φυσικά

Πρόκειται για αδρανή που έχουν ληφθεί από φυσικές πηγές, όπως ορυχεία, λατομεία, κοίτες ποταμών κ.ά.. Η μόνη επεξεργασία που απαιτούν είναι μηχανική θραύση, πλύσιμο και διαλογή.

- ο Τεχνητά

Ονομάζονται αλλιώς και βιομηχανικά και είναι προϊόντα ή παραπροϊόντα επεξεργασίας ορυκτών πρώτων υλών και όχι μόνο.

- ο Ανακυκλωμένα

Από την ονομασία τους είναι σαφές ότι τα αδρανή αυτά προκύπτουν από ανακύκλωση (επεξεργασία και επανάχρηση) δομικών υλικών που έχουν ληφθεί από άλλες κατασκευές, π.χ. υλικά κατεδαφίσεως τοιχοποιιών.

Επίσης, με βάση το μέγεθος των κόκκων, τα αδρανή κατηγοριοποιούνται (σύμφωνα με τους Ευρωπαϊκούς Κανονισμούς) σε:

- ο Χονδρόκοκκα

Αδρανή με μέγιστο μέγεθος κόκκου μεγαλύτερο από 4mm και ελάχιστο μέγεθος κόκκου μεγαλύτερο από 2mm. Μερικά παραδείγματα: έρμα, γαρμπίλι, χαλίκι, σκύρα και κροκάλες.

- ο Λεπτόκοκκα

Η κατηγορία περιλαμβάνει αδρανή με μέγιστο μέγεθος κόκκου 4mm. Η άμμος αποτελεί το κυριότερο λεπτόκοκκο αδρανές και διακρίνεται σε χονδρή και λεπτή.

- ο Filler

Συναντάται και ως παιπάλη και πρόκειται για διαβαθμισμένο λεπτομερές αδρανές με μέγιστο μέγεθος κόκκου 2mm [11,17].

Τα αδρανή βρίσκονται στην 3^η θέση των πλέον χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών στον πλανήτη, μετά τον αέρα και το νερό. Στην Ελλάδα υπάρχουν πάνω από 230 λειτουργούντα λατομεία και απεριόριστα αποθέματα πετρωμάτων κατάλληλα για παραγωγή αδρανών.

Τα αδρανή χρησιμοποιούνται, σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτούσια (χωρίς συνδετική ύλη), για παράδειγμα σε υποβάσεις οδοστρωμάτων ή θερμομονωτικές στρώσεις, αλλά τις περισσότερες φορές ο ρόλος τους είναι να λειτουργούν σαν 'οπλισμός' της συνδετικής ύλης. Όταν μια κονία χρησιμοποιείται αυτούσια, κατά την σκλήρυνση συστέλλεται και σχηματίζει ρωγμές στην επιφάνειά της. Προς αποφυγήν του φαινομένου αυτού, αλλά και για την αύξηση της ανθεκτικότητας και των μηχανικών αντοχών, οι κονίες αναμιγνύονται με αδρανή υλικά. Η επιλογή των αδρανών γίνεται με βάση την κοκκομετρία και την ποιότητα αυτών, ανάλογα με το σκοπό για τον

οποίον προορίζεται το προς παρασκευή κονίαμα. Στον κατασκευαστικό κλάδο τα αδρανή αποτελούν βασικό συστατικό της πλειοψηφίας των δομικών υλικών [11,17].

Εκτός από την παραγωγή σκυροδέματος, τα αδρανή αξιοποιούνται στα επιχρίσματα, στην οδοποιία, στην σιδηροδρομική και στη βιομηχανία, είτε ως πρώτη ύλη, είτε ως πρόσθετο.

Οι κυριότερες χρήσεις των αδρανών είναι [11,17]:

- ο Παρασκευή σκυροδέματος
- ο Παρασκευή κονιαμάτων
- ο Έργα οδοποιίας (βασείς/υποβάσεις οδοστρωμάτων κ.ά.)
- ο Υδραυλικά και λιμενικά έργα (λ.χ. στραγγιστήρια, φίλτρα)
- ο Έρμα σιδηροδρομικής γραμμής
- ο Παρασκευή ασφαλτομιγμάτων

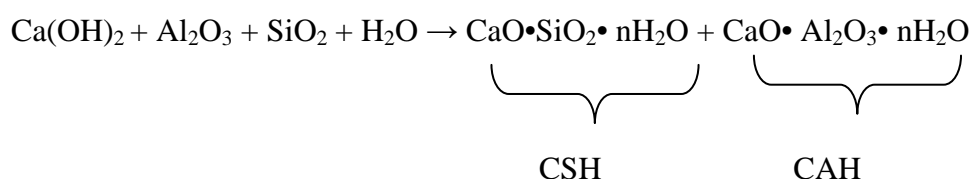
1.1.7 Πρόσμεικτα και Πρόσθετα

Βελτιωτικά ή χημικά πρόσμεικτα είναι υλικά που προστίθενται στο κονίαμα σε μικρές ποσότητες σε σχέση με τη μάζα της κονιάς με σκοπό να τροποποιήσουν τις ιδιότητες κυρίως του νεπού, αλλά και του σκληρυμένου κονιάματος. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι ουσίες που στοχεύουν στην βελτίωση της ρευστότητας, της πλαστικότητας και στην επιτάχυνση ή επιβράδυνση της πήξης του κονιάματος. Συνήθως προστίθενται σε μικρά ποσοστά και δεν υπερβαίνουν το 2% [18].

Τα πρόσθετα είναι λεπτομερώς διαμερισμένα ανόργανα υλικά που στοχεύουν στη βελτίωση των ιδιοτήτων του κονιάματος ή ακόμα και στην επίτευξη συγκεκριμένων ιδιοτήτων [6,11]. Η κυριότερη κατηγορία πρόσθετων με εκτεταμένη χρήση στις κατασκευές είναι οι ποζολάνες.

1.1.7.1 Ποζολάνες

Ποζολάνες ονομάζονται τα ορυκτά αργιλοπυριτικής σύστασης, τα οποία σε φυσική κατάσταση δεν παρουσιάζουν υδραυλικές ιδιότητες (ή παρουσιάζουν σε μικρή έκταση), αλλά σε λεπτοαλεσμένη μορφή, παρουσία υγρασίας, αντιδρούν με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε συνήθη θερμοκρασία, σχηματίζοντας ενώσεις με υδραυλικές ιδιότητες [9,13,19]. Με την προσθήκη της ποζολάνης στην άσβεστο (παρουσία νερού) λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση:






Οι ένυδρες ενώσεις CSH και CAH είναι υπεύθυνα για την γρήγορη σκλήρυνση του κονιάματος και συμβάλλει στην ανάπτυξη υψηλών αντοχών.

Η δραστηριότητα της ποζολάνης συνίσταται στην ικανότητά της να αντιδρά με την υδράσβεστο σχηματίζοντας ένυδρες αργιλοπυριτικές και ασβεσταργλικές ενώσεις και οφείλεται στην ύπαρξη αταξιών στη δομή του πλέγματος ή και σε έλλειψη πλέγματος (σε ορισμένες περιπτώσεις). Οι αταξίες αυτές είναι συνέπεια ορισμένων φυσικών ή τεχνητών μεταβολών που έχει υποστεί το υλικό, έτσι με βάση τα παραπάνω οι ποζολάνες κατατάσσονται σε φυσικές και τεχνητές [8,11].

ο Φυσικές ποζολάνες

Οι φυσικές ποζολάνες προέρχονται από πυροκλαστικά πετρώματα (υλικά ηφαιστειακής προέλευσης), υαλώδους μορφής με περιεχόμενο ποσοστό ενεργού πυριτίου 45-60%. Ανάλογα με τη φύση των ορυκτολογικών συστατικών τους διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

-  Ηφαιστειογενείς ύαλοι
-  Ζεόλιθοι ή μερικά ζεολιθοποιημένοι ύαλοι
-  Δραστικές μορφές ένυδρων πυριτικών

Κυριότερα παραδείγματα φυσικής ποζολάνης αποτελούν η Θηραϊκή γη, οι Ιταλικές ποζολάνες και η ηφαιστειακή τέφρα από τη Γαλλία [11].

ο Τεχνητές ποζολάνες

Τεχνητές ποζολάνες ονομάζονται τα διάφορα αργιλοπυριτικά υλικά που λαμβάνονται μετά από συγκεκριμένη θερμική κατεργασία. Κυριότερα παραδείγματα αποτελούν οι ιπτάμενες τέφρες, οι σκωρίες υψικαμίνων, η πυριτική παιπάλη και ο μετακαολινίτης, που προκύπτει από έψηση του καολινίτη. Στην αρχαιότητα χρησιμοποιούνταν ως τεχνητές ποζολάνες θραύσματα από κεραμικά, κεραμίδια, πλίνθους, αγγεία κ.α., η δραστηριότητα των οποίων εξαρτάται από την αρχική σύνθεση της αργίλου, τη θερμοκρασία έψησης και το μέγεθος των τεμαχιδίων [11,19].

1.2 Φθορά ιστορικών κονιαμάτων

Η φθορά των κονιαμάτων είναι στην ουσία η αλλοίωση των συστατικών τους, η οποία γίνεται εμφανής με την πάροδο του χρόνου και επηρεάζει τόσο την λειτουργικότητα του υλικού, όσο και την αισθητική της κατασκευής. Οι παράγοντες που προκαλούν την φθορά των κονιαμάτων είναι πολυάριθμοι, αλλά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τη φύση τους στις εξής τρεις κατηγορίες: μηχανικές ή φυσικές, χημικές και βιολογικές δράσεις. Αυτοί οι παράγοντες δρουν είτε μεμονωμένα είτε συνδυαστικά και μπορεί να είναι ενδογενείς ή εξωγενείς [20,21].

1.2.1 Μηχανικές δράσεις

Οι μηχανικές δράσεις, ανάλογα με την προέλευση, διακρίνονται σε εξωτερικές και εσωτερικές.

Εξωτερικές μηχανικές δράσεις θεωρούνται τα φορτία που καταπονούν τα υλικά σαν μέρος του δομικού συνόλου, η συστολή και η διαστολή των υλικών λόγω θερμοκρασιακών μεταβολών και η διαστολή λόγω πρόσφυσης και εξάτμισης της υγρασίας του περιβάλλοντος. Στην ίδια κατηγορία κατατάσσονται οι διαφορετικοί συντελεστές θερμικής διαστολής μεταξύ γειτονικών υλικών, που οδηγούν στην ανάπτυξη τάσεων, αλλά και οι καταπονήσεις που οφείλονται σε κακό σχεδιασμό και μπορεί να προκαλέσουν αστοχία του υλικού. Τέλος, εξωτερικής προέλευσης μηχανικές δράσεις θεωρούνται οι φυσικές καταστροφές (σεισμοί, κατακλυσμοί κ.α.), αλλά και η ανθρώπινη παρέμβαση, π.χ. πυρκαγιές, βανδαλισμοί, ανεπιτυχείς επεμβάσεις συντήρησης [20].

Μηχανικές δράσεις εσωτερικής προέλευσης είναι δυο: ο παγετός και η κρυστάλλωση των αλάτων. Παγετός ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο η κατακρατούμενη από το υλικό υγρασία μετατρέπεται σε πάγο και ως αποτέλεσμα διογκώνεται προκαλώντας τάσεις στο κονίαμα.

Η υγρασία που διεισδύει στο κονίαμα προέρχεται από το έδαφος (μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης), από τη βροχή, αλλά και από τους υδρατμούς του ατμοσφαιρικού αέρα. Το νερό μεταφέρει διαλυτά άλατα, τα οποία κρυσταλλώνονται μέσα στους πόρους του κονιάματος και έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία τάσεων στο εσωτερικό του και εξανθήσεων, εάν η εξάτμιση του νερού γίνει κοντά στην επιφάνεια [20,22].

Επίσης, τα πορώδη υλικά πλήττονται συνεχώς από διαδοχικούς κύκλους ύγρυνσης ξήρανσης. Ένας τέτοιος κύκλος αποτελείται από δύο στάδια: την υγρή και την ξηρή φάση. Στην υγρή φάση, ένα λεπτό στρώμα νερού εναποτίθεται στην επιφάνεια του υλικού, στο οποίο περιέχονται διαλυμένοι ρυπαντές της ατμόσφαιρας, και στη συνέχεια εισχωρεί στο εσωτερικό του υλικού. Στην ξηρή φάση το υγρό που υπάρχει στο εσωτερικό του υλικού μετακινείται προς την επιφάνειά του για να εξατμιστεί. Εάν η εξάτμιση γίνει στο εσωτερικό του υλικού τα άλατα κρυσταλλώνονται και

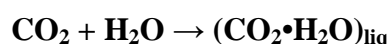
δημιουργούν τάσεις που είναι δυνατό να οδηγήσουν σε αστοχία του υλικού. Στην περίπτωση που η εξάτμιση πραγματοποιηθεί στην επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία σκληρής κρούστας, ενώ στο εσωτερικό του υλικού συνεχίζει να φθείρεται [20,22].

1.2.2 Χημικές δράσεις

Αν και επικρατεί η αντίληψη ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι πρόβλημα του σύγχρονου κόσμου, έρευνες έχουν δείξει ότι στην πραγματικότητα χρονολογείται από την αρχαιότητα. Οι ρυπαντές SO_x , NO_x , CO_2 και HCl συναντώνται στην φύση, αλλά η ανθρώπινη δραστηριότητα αύξησε σημαντικά την συγκέντρωσή τους, ειδικά στις αστικές περιοχές. Τα οξείδια του θείου, του αζώτου και το διοξείδιο του άνθρακα διαλυτοποιούνται στο νερό σχηματίζοντας οξέα αντίστοιχα οξέα H_2SO_4 , HNO_3 και H_2CO_3 , τα οποία έχουν διαλυτική δράση για το ανθρακικό ασβέστιο [20,22].

ο Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)

Το διοξείδιο του άνθρακα όταν διαλυτοποιείται στο νερό δίνει $(CO_2 \cdot H_2O)_{liq}$ και στη συνέχεια αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$)



Το προϊόν της αντίδρασης είναι ευδιάλυτο στο νερό και απομακρύνεται εύκολα με τη βροχή, οδηγώντας στην σταδιακή αποικοδόμηση των κονιαμάτων.

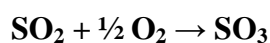
ο Οξείδια του αζώτου (NO_x)

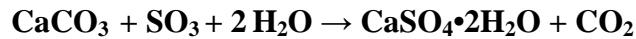
Τα οξείδια του αζώτου μετατρέπονται σε NO_2 , το οποίο διαλυτοποιείται στο νερό σχηματίζοντας νιτρικό οξύ (HNO_3) και αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, παράγοντας το επίσης ευδιάλυτο $Ca(NO_3)_2$.



ο Διοξείδιο του θείου (SO_2)

Η επίδραση του διοξειδίου του θείου στο ανθρακικό ασβέστιο έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή γύψου:

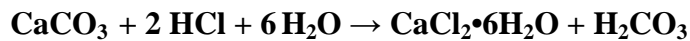




Ο γύψος είναι πιο ευδιάλυτος από το ανθρακικό ασβέστιο, με αποτέλεσμα το κονίαμα να χάνει την αρχική του συνοχή και γίνεται ευπαθές στην βροχή και τους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

ο Προσβολή από HCl

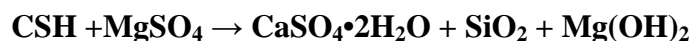
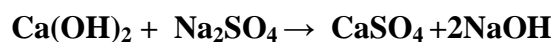
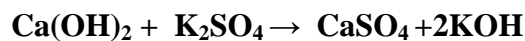
Το υδροχλώριο αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο σύμφωνα με την αντίδραση:



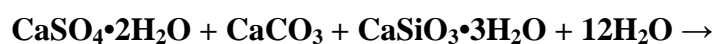
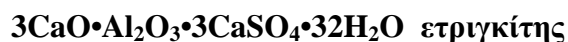
Τα παραπάνω αφορούν τα ασβεστιτικά κονιάματα. Στην περίπτωση των υδραυλικών κονιαμάτων οι κυριότεροι παράγοντες φθοράς είναι οι εξής:

- Δημιουργία μεγαλομοριακών ενώσεων

Η υδράσβεστος και οι υδραυλικές ενώσεις των κονιαμάτων αντιδρούν με τα διαλυτά άλατα K_2SO_4 και Na_2SO_4 που προέρχονται από πλίνθους, κονιάματα ή και το νερό που εισέρχεται μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης προς παραγωγή γύψου. Στη συνέχεια ο γύψος αντιδρά με υδραυλικές ενώσεις παρουσία υγρασίας και δημιουργεί μεγαλομοριακές ενώσεις, η διόγκωση των οποίων ασκεί τάσεις που είναι δυνατό να οδηγήσουν σε ρηγματώσεις. Το φαινόμενο εκφράζεται με τις εξής αντιδράσεις:



Δημιουργία μεγαλομοριακών ενώσεων:



- *Διάσπαση υδραυλικών φάσεων*

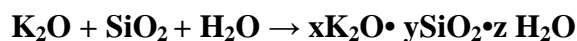
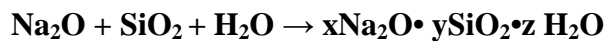
Το διοξείδιο του άνθρακα προκαλεί αποικοδόμηση των υδραυλικών ενώσεων σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση ακολουθεί πολύ αργή κινητική, έτσι μπορεί να κρατήσει και χρόνια.

- *Αλκαλική προσβολή*

Στα κονιάματα περιέχονται οξείδια του νατρίου και του καλίου, είτε από τις κονίες, είτε από τα αδρανή (ως προσμίξεις), ενώ σε πλίνθους ή στα αδρανή του κονιάματος μπορεί να περιέχεται ενεργό οξείδιο του πυριτίου. Οι ενώσεις αντιδρούν σύμφωνα με τις:



Τις αντιδράσεις ακολουθεί αύξηση του όγκου, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία ρωγμών [18].

1.2.3 Βιολογικές δράσεις

Στις βιολογικές δράσεις κατατάσσεται η δράση βακτηρίων, μυκήτων, φυκιών, βρύων, λειχήνων μανιταριών και ανώτερων φυτικών οργανισμών, που επηρεάζεται τόσο από τις περιβαλλοντικές συνθήκες όσο και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού. Οι ανώτεροι φυτικοί οργανισμοί αποτελούν απειλή για τα κονιάματα, όταν βρίσκονται σε άμεση επαφή με αυτά, γιατί δημιουργούν μηχανικές τάσεις στο υλικό.

Το προϊόν του μεταβολισμού των μικροοργανισμών είναι όξινο και δρα διαλυτικά για τα κονιάματα, αλλά και μόνον η παρουσία μικροοργανισμών είναι επιζήμια, αφού μπορεί να δράσει καταλυτικά για κάποιες χημικές δράσεις που οδηγούν σε φθορά του υλικού. Όσον αφορά τα βακτήρια, οι γνώμες δίστανται για το αν είναι η αιτία της φθοράς ή αν ένα φθαρμένο υλικό είναι ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη τους [20,22].

1.3 Ιστορικά Κονιάματα

1.3.1 Ιστορική εξέλιξη κονιαμάτων

Κονιάματα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή αρχαίων κτισμάτων αποτελούν μίγμα μιας συνδετικής κονίας ή συνδυασμό συνδετικών υλών και φυσικών ή τεχνητών αδρανών, κυρίως άμμο και χαλίκια. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται πρόσθετα για τη βελτίωση του κονιάματος. Για αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων τα κυριότερα πρόσθετα ήταν οργανικά φυτικής και ζωικής προέλευσης με κυριότερα παραδείγματα το άχυρο, ρίζες φυτών και τρίχες ζώων. Για τη βελτίωση της πλαστικότητας και εργασιμότητας του μίγματος χρησιμοποιούνταν υλικά οργανικής προέλευσης, όπως αβγά και αίμα [23,24].

Το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως συνδετική ύλη για την παραγωγή κονιαμάτων είναι η λάσπη (πηλός). Η πρώτη χρήση της χρονολογείται στη 8^η χιλιετία π.Χ. στη Μεσοποταμία και τη Βαβυλωνία, όπου χρησιμοποιούνταν ως κονίαμα λάσπη αναμεμιγμένη με άχυρο ή καλάμια. Στην Ελλάδα εμφανίζεται μέσα στην 6^η χιλιετία π.Χ. στους Νεολιθικούς οικισμούς στο Σέσκλο και στο Διμήνι. [24]. Στην αρχαία Αίγυπτο η λάσπη χρησιμοποιούνταν στα κονιάματα αρμών για την ένωση τούβλων, τα οποία κατασκευάζονταν επίσης από λάσπη, ενώ για κατασκευές από πέτρα γινόταν χρήση γυψοκονιαμάτων, όχι τόσο ως κονίαμα αρμού, αλλά περισσότερο σαν λιπαντικό μέσο για πιο ακριβή τοποθέτηση των λίθινων δομικών υλικών. Η χρήση του γύψου στην Μέση Ανατολή εκτιμάται ότι διήρκησε πάνω από 4000 χρόνια [23,24].

Ασφαλτικές κονίες εμφανίζονται από το 3000 π.Χ. στη Μεσοποταμία ως κονιάματα αρμών, ενώ φαίνεται ότι η διαδικασία όπτησης του ασβεστόλιθου ήταν γνωστή στην περιοχή από το 2450 π.Χ. Στην περίοδο του Ναβουχοδονόσορ στη Βαβυλώνα οι ασφαλτοί αντικαθίστανται από κονιάματα υδράσβεστου, στα οποία προστίθενται πηλός, στάχτες, ασφαλτος κ.ά.. Η περίοδος κατά την οποία χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ασβεστος στα κονιάματα δεν έχει προσδιοριστεί ακόμη, αν και πιθανές ημερομηνίες μπορούν να βρεθούν από ιστορικές πηγές. Για παράδειγμα ο Davey υποστηρίζει ότι πιθανότερη ημερομηνία είναι το 2450 π.Χ., αφού τότε χρονολογείται μια ασβεστοκάμιнос που βρέθηκε σε ναό των Σουμέριων στην περιοχή του σημερινού Ιράκ [24,25].

Η συστηματική χρήση της ασβεστου στην αρχαία Ελλάδα εμφανίζεται παράλληλα με εκείνη των ποζολάνων και τοποθετείται στην Αρχαϊκή-Κλασσική Εποχή. Σε περιοχές που μπορούσε να βρεθεί φυσική ποζολάνη (κοντά σε ηφαιστεια) ξεκίνησε η αξιοποίηση του υλικού αυτού ως πρόσθετο σε ασβετοκονιάματα, αφού παρατηρήθηκε ότι βελτιώνει την υδραυλικότητά τους. Η θηραϊκή γη αποτελούσε το πλέον διαδεδομένο ποζολανικό υλικό στην αρχαία Ελλάδα. Μελέτες σε δεξαμενή νερού στην Κάμειρο της Ρόδου (500 π.Χ.) έδειξαν ότι οι τοίχοι του ήταν

κατασκευασμένοι από ποζολανικό τσιμέντο. Παρόμοια κονιάματα συναντούνται στην Δήλο, την Θήρα και το Λαύριο[23,24,26].

Στην Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία (από τον 2^ο αιώνα π.Χ. μέχρι τον 3^ο μ.Χ.) στις κατασκευές επικρατούσαν κονιάματα από υδραυλική άσβεστο και ποζολάνη. Οι Ρωμαίοι βρήκαν κοντά στον Βεζούβιο την δική τους πηγή φυσικής ποζολάνης την επονομαζόμενη 'Pulvis Puteolanus' που σημαίνει σκόνη από την περιοχή Puteoli (ή Pozzuoli), στην οποία η ποζολάνη οφείλει το όνομά της [24]. Την εποχή αυτή χρησιμοποιήθηκαν κεραμάλευρο(σκόνη κεραμικού) και θραύσματα κεραμικού ως βελτιωτικό της υδραυλικότητας και όχι μόνο. Τα νέα αυτά υλικά είχαν μεγάλο εύρος εφαρμογών. Η σκόνη χρησιμοποιούταν κυρίως σε επίχρισματα και κονιάματα υποστρώματος σε δάπεδα (για τα ανώτερα στρώματα), ενώ τα θραύσματα με μεγάλο μέγεθος κόκκων αξιοποιούνταν σε τοίχους, ασίδες και θεμέλια που βρίσκονταν σε περιβάλλον με υψηλά ποσοστά υγρασίας. Οι Ρωμαίοι διέδωσαν την αξιοποίηση των υλικών αυτών στην υπόλοιπη Ευρώπη, τη Βόρεια Αφρική και την Δυτική Ασία. Σύμφωνα με τον Βιτρούβιο- ο οποίος ήταν ο πρώτος που προσπάθησε να κατηγοριοποιήσει τις χρήσεις και τον τρόπο κατασκευής κονιαμάτων- το κονίαμα για οικοδομική χρήσεις αποτελούταν από άσβεστο και άμμο σε αναλογία 1:3 ή από άσβεστο, άμμο και θραύσματα κεραμικού σε αναλογία 1:2:1. Στη Βυζαντινή περίοδο η χρήση κεραμάλευρου και κεραμικών θραυσμάτων επεκτάθηκε. Τα κονιάματα της περιόδου είχαν μια χαρακτηριστική κοκκινωπή χροιά και παρουσίαζαν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στο νερό [11,23,24].

Την περίοδο του Μεσαίωνα τα κονιάματα ήταν κατά βάση ασβεστιτικά, τα οποία περιείχαν φυσικά αδρανή και σπασμένα κεραμίδια, καθώς και ποζολάνη, σε ορισμένες περιπτώσεις, αλλά για την παραγωγή τους χρησιμοποιούνταν πρώτες ύλες χαμηλής ποιότητας, γεγονός που οδήγησε στην υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος.

Οι Αναγεννησιακές μελέτες αναβίωσαν τις ιδέες του Βιτρούβιου πάνω στην επιλογή και επεξεργασία των πρώτων υλών, με ελάχιστες διαφοροποιήσεις στις αναλογίες και την εφαρμογή. Τον 19^ο αιώνα επικρατούσαν ακόμη τα παραδοσιακά υλικά, αλλά πλέον ξεκίνησε να δίδεται βάση στην ανάλυση της σύστασης και την σωστή επεξεργασία και εφαρμογή. Χάρη στις μελέτες της γαλλικής εταιρίας τσιμέντου Vicat υπήρχαν πλέον τα κατάλληλα επιστημονικά όργανα, αλλά και οι παράμετροι για ευκολότερη διάκριση αερικών και υδραυλικών κονιών, που μέχρι τότε γίνονταν μόνο εμπειρικά. Μέχρι και τις αρχές του 20^{ου} αιώνα στις κατασκευές χρησιμοποιούνταν διάφορα είδη κονιαμάτων, ανάλογα με τον τόπο και το είδος του κτιρίου. Τα σπίτια κατασκευάζονταν κυρίως από κονίαμα με βάση άσβεστο ή πηλό ή συνδυασμό των δύο, ενώ σε σημαίνοντα κτίρια τα κονιάματα ήταν υψηλότερης ποιότητας με βάση την άσβεστο και περιείχαν ποζολάνη.

Στο τέλος του 20^{ου} αιώνα στις κατασκευές επικρατεί το τσιμέντο Portland που αποτελείται από άσβεστο, άμμο, κονιοποιημένα αδρανή και νερό. Το Portland αποτελεί ένα πολύ ισχυρό κονίαμα γι' αυτό και είναι μέχρι και σήμερα το πλέον

διαδεδομένο κονίαμα της οικοδομικής βιομηχανίας. Κονιάματα που παράγονταν πριν την εμφάνιση του τσιμέντου Portland στον κατασκευαστικό τομέα, αναφέρονται ως ιστορικά κονιάματα [22,23,24].

1.3.2 Χαρακτηρισμός Ιστορικών Κονιαμάτων

Η τεχνολογία παραγωγής και οι πρώτες ύλες των κονιαμάτων ποικίλλουν ανάλογα με την περιοχή, την ιστορική περίοδο και την εφαρμογή τους. Δυο κονιάματα που παρουσιάζουν ίδια σύσταση και κοκκοδιαβάθμιση είναι δυνατόν να έχουν διαφορετική μικροδομή και μηχανικά χαρακτηριστικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα χαρακτηριστικά αυτά επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες, όπως η τεχνολογία παραγωγής και εφαρμογής, οι περιβαλλοντικές συνθήκες, η πρόσφυση κονιάς-αδρανών κ.α.[8]. Επομένως, προτού πραγματοποιηθεί μια επέμβαση συντήρησης σε ένα μνημείο, είναι ζωτικής σημασίας να γίνει πρώτα χαρακτηρισμός των κονιαμάτων [27]. Για τον χαρακτηρισμό των κονιαμάτων χρησιμοποιούνται συνδυαστικά διάφορες μέθοδοι.

Η *Οπτική Μικροσκοπία* χρησιμοποιείται για την πετρογραφική μελέτη των ορυκτών φάσεων των κονιαμάτων.

Η *Μικροσκοπία Οπτικών Ινών (FOM)* και *Στερεομικροσκοπία* εφαρμόζονται για την μορφολογική εξέταση των κονιαμάτων (μορφολογία αδρανών, συνεκτικότητα κονιάς κ.α.).

Με την *Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)* και την *Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας* πραγματοποιείται στοιχειακή ανάλυση της μικροδομής.

Η *Διαφορική Θερμική Ανάλυση* και η *Θερμοβαρυντική Ανάλυση* εφαρμόζονται με στόχο την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των συστατικών των κονιαμάτων. Με αυτές τις τεχνικές προσδιορίζονται η φύση των αδρανών και της κονιάς, τα πρόσθετα που μπορεί να περιέχονται στο κονίαμα, αλλά και η αερική ή υδραυλική φύση του κονιάματος.

Με την *Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)* προσδιορίζονται οι κύριες και οι δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις των κονιαμάτων, επομένως εξάγονται συμπεράσματα για τη φύση της κονιάς και την αδρανών.

Με την *Ασβεστιμετρία (Calcimetry)* προσδιορίζεται το περιεχόμενο CO₂ με ογκομετρική μέτρηση, έτσι χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό του περιεχόμενου ποσοστού ανθρακικών ενώσεων.

Με την *Αγωγιμομετρία* προσδιορίζεται το περιεχόμενο ποσοστό ολικών διαλυτών αλάτων και πραγματοποιείται ποιοτικός προσδιορισμός επιβλαβών για το κονίαμα ανιόντων διαμέσου spot test.

Με *Κοκκομετρική Ανάλυση* των κονιαμάτων, δηλαδή φυσικό διαχωρισμό κονίας και αδρανών, παρέχονται πληροφορίες για την κατανομή των αδρανών και προσδιορίζεται ο λόγος συνδετικής ύλης (κονίας) / αδρανών.

Για την μελέτη των χαρακτηριστικών της μικροδομής των κονιαμάτων εφαρμόζεται η *Πορομετρία Υδραργύρου*.

Η *Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)* χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ενώσεων του κονιάματος και των προϊόντων φθοράς.

Με την εφαρμογή *Δοκιμών μηχανικών αντοχών*, πραγματοποιείται μια εκτίμηση της εφελκυστικής αντοχής του κονιάματος με δοκιμή μονοαξονικού εφελκυσμού επί θραυσμάτων κονιαμάτων [27,28,29,30,31,32].

Τέλος, με την *Ψηφιακή Ανάλυση Εικόνας* καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός διάφορων παραμέτρων, όπως η αναλογία κονίας/αδρανών, η κατανομή των αδρανών, η μέγιστη, μέση και ελάχιστη διάμετρος κ.α. [33].

1.4 Παρθενώνας



Εικόνα 3 Ο Παρθενώνας

[Αναφορά: <http://users.sch.gr/ipap/Ellinikos%20Politismos/parthenonas/Parthenonas.htm>]

1.4.1 Γενικά

Ο Παρθενώνας χτίστηκε την εποχή του Περικλή κατά την αναστήλωση της ακρόπολης της Αθήνας, μετά την καταστροφή της κατά την κατάληψη της πόλης από τους Πέρσες το 480 π.Χ.. Ήταν αφιερωμένος στην θεά Αθηνά, προστάτιδα της πόλης και στο εσωτερικό του θα στεγαζόταν το χρυσελεφάντινο άγαλμα της, κατασκευασμένο από τον γλύπτη Φειδία. Η συμμαχία των πόλεων-κρατών υπό την ηγεσία της Αθήνας συνέτριψε τελικά τους Πέρσες εισβολείς και ο μεγαλοπρεπής ναός ήταν το μέσο με το οποίο θα δήλωναν στον κόσμο αυτή τους την ένδοξη νίκη. Η κατασκευή του έγινε δυνατή-από οικονομικής άποψης-χάρη στους φόρους που συνέλεγε η Αθήνα από την Δηλιακή ή Α' Αθηναϊκή Συμμαχία, όπως ονομάστηκε το κοινό μέτωπο που αποτελούταν από περίπου 150 πόλεις κράτη του Αιγαίου υπό την κηδεμονία της Αθήνας με σκοπό την απελευθέρωση των ελληνικών πόλεων που βρίσκονταν υπό περσική κυριαρχία [34,35,36].

Η κατασκευή του Παρθενώνα διήρκησε από το 447 έως το 438π.Χ., ενώ τα αετώματα ολοκληρώθηκαν το 432π.Χ. Χτίστηκε στο υψηλότερο σημείο της ακρόπολης με επικεφαλής τους αρχιτέκτονες Ικτίνο και Καλλικράτη υπό την επίβλεψη του γλύπτη Φειδία. Συνδυάζει και τους δύο αρχιτεκτονικούς ρυθμούς της εποχής, το Δωρικό και

τον Ιωνικό, ενώ είναι ο μόνος ναός που κατασκευάστηκε εξ'ολοκλήρου από μάρμαρο. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 22.000 τόνοι πεντελικού μαρμάρου [34,35].

1.4.2 Περιγραφή του Παρθενώνα

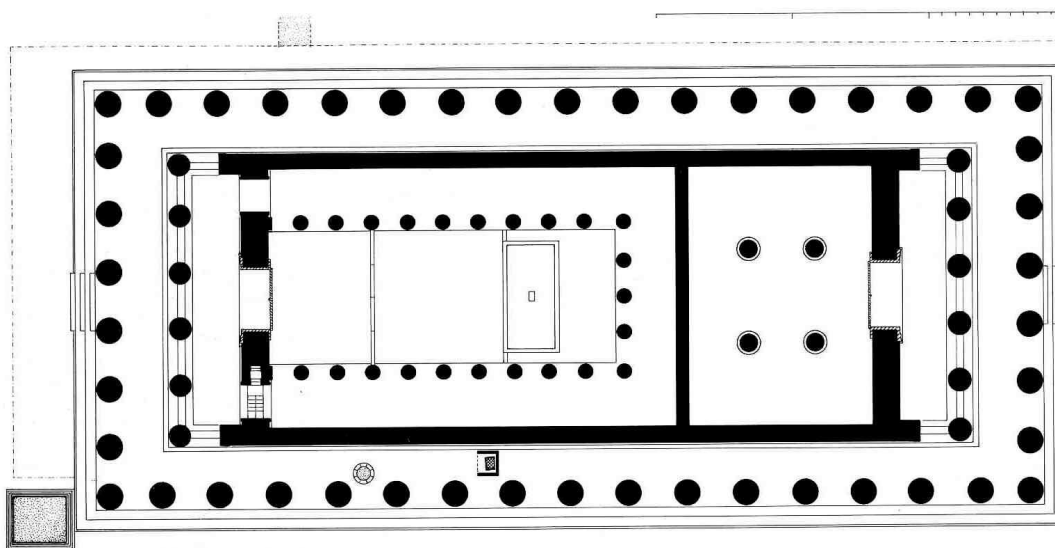


Εικόνα 4 Αναπαράσταση του Παρθενώνα κατά τους κλασσικούς χρόνους
[Αναφορά: <http://www.ancientathens3d.com/acropclassic.htm>]

Οι διαστάσεις του ναού είναι 30,88m πλάτος, 69,5m μήκος και 13,72m ύψος, οι οποίες δεν επιλέχθηκαν τυχαία, αλλά με βάση το μέγεθος του αγάλματος που θα τοποθετούταν στο εσωτερικό του, του οποίου το ύψος έφτανε τα 13.5m. Όλος ο ναός είναι κατασκευασμένος με αναλογία 4:9 (χρυσή τομή), π.χ. η διάμετρος των κιόνων σε σχέση με την μεταξύ τους απόσταση, το ύψος του ναού σε σχέση με το πλάτος του κ.ά. Οι κίονες παρουσιάζουν μια ελαφρά κλίση προς τα μέσα έτσι ώστε από μακριά οι γραμμές του να φαίνονται απόλυτα ευθείες, χαρίζοντας στο ναό μια αίσθηση απόλυτης, αρμονικής συμμετρίας [34,35]

Ο κυρίως ναός διαιρούταν σε τρία μέρη: τον πρόναο, τον σηκό και τον οπισθόναο. Ο σηκός είχε εξάστηλες κιονοστοιχίες στις προσόψεις του, τις προστάσεις και ένας τοίχος τον χώριζε σε δύο άνισα μέρη, το δυτικό κομμάτι-μικρότερο εκ των δύο- είχε πρόσβαση από τον οπισθόναο και ονομάζονταν οπισθόδομος. Μέσα υπήρχαν τέσσερις ιωνικοί κίονες που στήριζαν την οροφή. Στο ανατολικό κομμάτι υπήρχε μια διώροφη κιονοστοιχία σχήματος Π, μπροστά από την οποία δέσποζε το χρυσελεφάντινο άγαλμα της θεάς, δημιούργημα του Φειδία. Πρόναος ονομάζονταν ο χώρος ανάμεσα στην πρόσταση και τον ανατολικό τοίχο του σηκού, ενώ οπισθόναος ονομάζεται ο αντίστοιχος στα δυτικά [16,37].

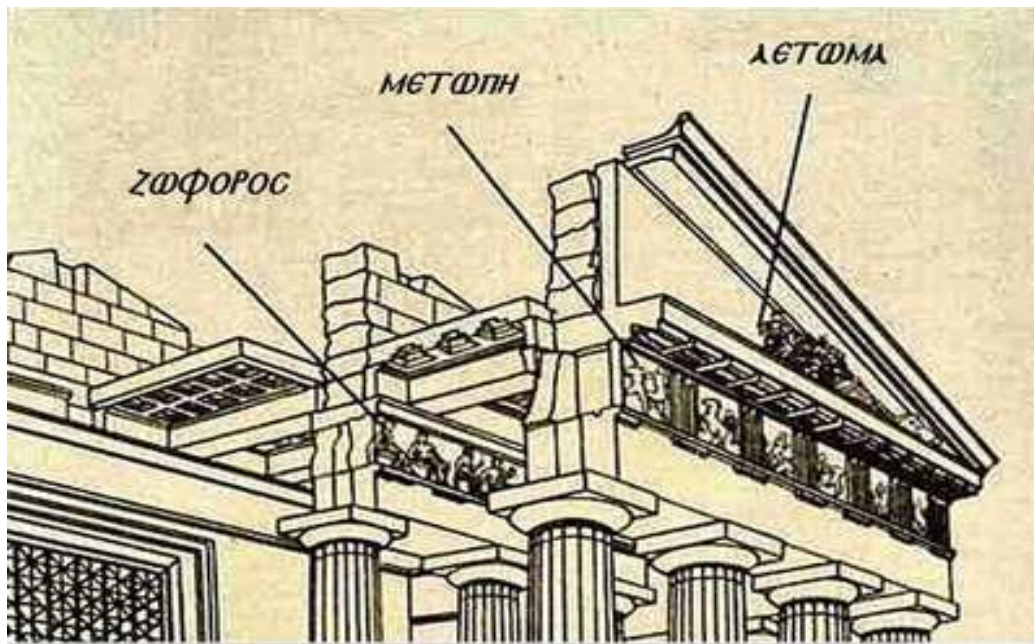
Τον κυρίως ναό περιβάλλει η εξωτερική κιονοστοιχία, η περίσταση, με 46 κίονες, ενώ το διάστημα μεταξύ της περίστασης και του σηκού ονομάζεται πτερό. Ο ναός χαρακτηρίζεται ως περίπτερος, επειδή φέρει περιμετρικά πτερό και οκτάστυλος, διότι σε κάθε μια από τις στενές πλευρές του είχε οκτώ κίονες (άρα σε κάθε μακρά πλευρά είχε 17) [34,35]. Η στέγη του ήταν ξύλινη και καλυπτόταν από μαρμάρινα κεραμίδια. Τα περιμετρικά πτερά, ο πρόναος και ο οπισθόναος είχαν μαρμάρινες οροφές από μεγάλες οριζόντιες πλάκες, με φατνώματα τετράγωνες βαθύνσεις με περιμετρικά κυμάτια και ζωγραφιστές διακοσμήσεις στο κέντρο [38].



Εικόνα 5 Κάτοψη του ναού

[Αναφορά:<http://www.ysma.gr/%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B8%CE%B5%CE%BD%CF%8E%CE%BD%CE%B1%CF%82>]

Ο γλυπτός διάκοσμος αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι του ναού. Τα τριγωνικά αετώματα των δύο αντίθετων προσόψεων του ναού απεικόνιζαν τη γέννηση της Αθηνάς (ανατολικό) και τη διαμάχη της με τον Ποσειδώνα για την προστασία της πόλης (δυτικό) [37,38]. Στις δύο άκρες και στην κορυφή των αετωμάτων υψώνονταν τα ακρωτήρια, ολόγλυφα αγάλματα στα άκρα, ενώ στη μέση τους, στην κορυφή, είχαν μορφή τεράστιου περίτεχνου ανθεμίου. Οι συνολικά 92 ανάγλυφες μετώπες είχαν θέμα την Γιγαντομαχία ανατολικά, την Άλωση της Τροίας βόρεια, την Αμαζονομαχία δυτικά και την Κενταυρομαχία νότια. Μοναδικό διακοσμητικό στοιχείο αποτελεί η ζωφόρος μήκους 160 μέτρων με θέμα τα Παναθήναια. Στις μακρές πλευρές τα μαρμάρινα κεραμίδια της στέγης κατέληγαν σε σειρά ακροκέραμων με τη μορφή ανθεμίου, ενώ στα τέσσερα άκρα της στέγης υπήρχαν λεοντοκεφαλές-ψευδοϋδροροές [38].



Εικόνα 6 Θέσεις αετώματος, ζωφόρου και μετώπης

[Αναφορά: <http://greekworldhistory.blogspot.gr/2013/07/blog-post.html>]

1.4.3 Ιστορία του ναού – Επεμβάσεις

Για πολλούς αιώνες ο Παρθενώνας παρέμεινε άθικτος, αφού, όντας κατασκευασμένος από μάρμαρο, δεν ήταν επιρρεπής στη φθορά του χρόνου. Οι επεμβάσεις αποκατάστασης που έγιναν κατά καιρούς πραγματοποιήθηκαν λόγω φυσικών καταστροφών και λόγω ανθρώπινης επέμβασης και, ενώ είχαν αντίκτυπο στην εικόνα του ναού, δεν αλλοίωσαν την ουσία και τα κύρια γνωρίσματά του [34].

Σύμφωνα με το Θουκυδίδη, οι πρώτες ζημιές μικρής έκτασης που υπέστη ο Παρθενώνας οφείλονταν σε σεισμό μεγάλης έντασης το 426π.Χ., αλλά η πρώτη μεγάλη καταστροφή του ναού έγινε το 267μ.Χ. από εμπρησμό κατά την επιδρομή των Ερούλων. Ως αποτέλεσμα καταστράφηκαν ολοσχερώς η στέγη και η εσωτερική κιονοστοιχία, ενώ μεγάλες ζημιές υπέστησαν οι τοίχοι του σηκού. Η πρώτη απόπειρα αποκατάστασης έγινε περίπου 100 χρόνια μετά (365μ.Χ.) από τον αυτοκράτορα Ιουλιανό, κατά την οποία ο σηκός σκεπάστηκε με ξύλινη στέγη και έγινε ανακατασκευή του βάθρου του αγάλματος της Αθηνάς. Επίσης επιδιορθώθηκαν η εσωτερική διάροφη κιονοστοιχία σχήματος Π και οι δύο εισοδοί του σηκού χρησιμοποιώντας μέρη από μια παλιά δωρική στοά. Τέλος επισκευάστηκε το ανατολικό αέτωμα, ενώ οι ζημιές στα κιονόκρανα επιδιορθώθηκαν με ασβεστοκονίαμα και σταθεροποιήθηκαν με σιδηρά στελέχη. Σε γενικές γραμμές επρόκειτο για μια χονδροειδή, κακότεχνη επέμβαση, που αποτέλεσε την αρχή της αλλοίωσης της μορφής του ναού [16,36,39].

Με την επικράτηση του Χριστιανισμού προς το τέλος του 6^{ου} αιώνα, ο Παρθενώνας μετατράπηκε σε εκκλησία αφιερωμένη στην Θεοτόκο (Παναγία η Αθηνιώτισσα). Αυτό λειτούργησε ως θετικός παράγοντας για τη διατήρησή του, αλλά έφερε και πολλές καταστροφές. Το δυτικό διαμέρισμα μετατράπηκε σε νάρθηκα (πρόναο) και διανοίχτηκαν 3 είσοδοι από αυτόν προς τον κύριο ναό. Στην μεγάλη είσοδο στα ανατολικά προσαρμόστηκε κόγχη του ιερού βήματος και απομακρύνθηκε ο αξονικός κίονας της στενής πλευράς της εσωτερικής κιονοστοιχίας. Εξωτερικά υψώθηκαν τοίχοι στα μετακίονια διαστήματα με σκοπό τη δημιουργία περιβόλου, ενώ στο ανατολικό αέτωμα απομακρύνθηκαν κεντρικά αγάλματα πιθανότατα για να αντικατασταθούν με σταυρό. Μεγάλες καταστροφές υπέστησαν πολλές μετόπες, αλλά και η ζωφόρος, ώστε να μην διακρίνεται το θέμα τους. Η χρήση του Παρθενώνα ως εκκλησία συνεχίστηκε για πολλά χρόνια με αποτέλεσμα περεταίρω επεμβάσεις. Πολλοί επιφανείς εκκλησιαστικοί ενταφιάστηκαν στα θεμέλια χαρίζοντας στον ναό το χαρακτήρα μασσωλείου [16,34,35].

Μέσα στον 12^ο αιώνα έγιναν προσθήκες, αλλά και απόπειρες αποκατάστασης. Η παλιά κόγχη του ιερού αντικαταστάθηκε και στο νότιο άκρο του οπισθοναού υψώθηκε τετράγωνος πύργος με εσωτερικό κλιμακοστάσιο, το οποίο είχε πρόσβαση από το νάρθηκα. Τμήμα του ανατολικού τοίχου του σηκού απομακρύνθηκε, το εσωτερικό του ναού τοιχογραφήθηκε, ενώ έγινε άσπρισμα όλων των εξωτερικών επιφανειών [16,36].

Την περίοδο της τουρκοκρατίας η Ακρόπολη μεταμορφώθηκε σε κάστρο-στρατιωτική βάση των Οθωμανών και ο Παρθενώνας χρησιμοποιούταν ως τέμενος, αφού στο εσωτερικό του χτίστηκε ένα μικρό τζαμί και το βυζαντινό κλιμακοστάσιο βρήκε χρήση ως μιναρές. Το 1687, κατά την πολιορκία της Ακρόπολης από τους Ενετούς, ο Παρθενώνας έπεσε θύμα πυρών και υπέστη την μεγαλύτερη καταστροφή στην ιστορία του μνημείου, καθώς εκείνη την περίοδο χρησιμοποιούταν από τους Οθωμανούς ως πυριτιδαποθήκη. Ο βενετσιάνικος στρατός κυρίευσε τελικά την Ακρόπολη και προκάλεσε περεταίρω καταστροφές και τη λεηλασία πολλών γλυπτών. Ένα χρόνο μετά αναχώρησαν αφήνοντας την Ακρόπολη για ακόμη μια φορά στα χέρια των Οθωμανών [16,36].

Τον 18^ο αιώνα, με την αναβίωση του ενδιαφέροντος του δυτικού κόσμου για τα μνημεία της αρχαιότητας η Ακρόπολη είχε τον χαρακτήρα εκθέματος. Αναπόφευκτα προσέλκυσε την προσοχή του λόρδου Έλγιν (αρχές 19^{ου} αιώνα) με αποτέλεσμα την συστηματική απομάκρυνση των γλυπτών, τα οποία έγιναν εκθέματα στο Βρετανικό Μουσείο του Λονδίνου. Μετά την παράδοση της Ακρόπολης στους Έλληνες από τους Οθωμανούς ξεκίνησε η αποκατάσταση της. Ο βράχος αποστρατιωτικοποιήθηκε και αντιμετωπιζόταν πλέον καθαρά σαν αρχαιολογικός χώρος. Απομακρύνθηκαν όλα τα κατάλοιπα των μετακλασσικών επεμβάσεων, κατεδαφίστηκε το μικρό τζαμί στο εσωτερικό του Παρθενώνα και ξεκίνησε η περισυλλογή και τακτοποίηση των διάσπαρτων αρχαίων μελών. Το πρόγραμμα εφαρμόστηκε αρχικά από την Εφορεία Αρχαιοτήτων με εκπρόσωπο τον Ludwig Ross και αργότερα από την εν Αθήναις

Αρχαιολογική Εταιρεία με εκπροσώπους τους Κυριάκο Πιττάκη και Αλέξανδρο Ρίζο Ραγκαβή. Οι εργασίες αναστήλωσης πραγματοποιήθηκαν εμπειρικά, χωρίς κάποιο θεωρητικό υπόβαθρο, με τοποθέτηση ομοειδών μελών σε τυχαίες θέσεις και χρήση αταίριαστων υλικών. Ο αυτοσχεδιασμός αυτός όμως έδωσε οικοδομικό όγκο στο ναό αναβαθμίζοντάς τον αισθητικά [16,36].

Στο διάστημα 1864-1884 στην Ακρόπολη πραγματοποιούνται μόνο επεμβάσεις μικρής κλίμακας, κυρίως εργασίες συντήρησης. Το 1872 επισκευάζεται η δυτική είσοδος του σηκού και στερεώνεται η δυτική ζωφόρος και τα επιστύλια. Για πρώτη φορά στα νεώτερα χρόνια ενσωματώνονται σιδηρές ράβδοι, η εργασία όμως έγινε για ακόμη μια φορά εμπειρικά, χωρίς τεκμηρίωση [16,36].

Το διάστημα 1885-1909 είναι για την Ελλάδα μια περίοδος πολιτικής σταθερότητας και οικονομικής ανόδου, μια περίοδος προσοδοφόρα για την φροντίδα των μνημείων. Διαμορφώνεται το οργανωτικό και νομοθετικό πλαίσιο που ισχύει μέχρι και σήμερα, ιδρύονται μουσεία, πραγματοποιούνται ανασκαφές και γίνονται πολλές επεμβάσεις αναστήλωσης σε διάφορα μνημεία. Το 1898-1902 πραγματοποιείται το Πρώτο Αναστηλωτικό Πρόγραμμα του Παρθενώνα (αναστήλωση του οπισθόναου και της δυτικής όψης) με επικεφαλής τον Νικόλαο Μπαλάνο, κατά το οποίο έγινε προσπάθεια να εκτελούνται οι εργασίες με τρόπο επιστημονικό. Αυτό επιτεύχθηκε με τη σύσταση διεπιστημονικής επιτροπής για την επίβλεψη των έργων και τη σύνταξη σχεδιαστικά τεκμηριωμένων προκαταρκτικών εκθέσεων. Στο έργο επικρατούσε η νοοτροπία της ένταξης των διασωζόμενων αρχαίων μελών, αποφεύγοντας, όσο ήταν δυνατόν, την χρήση νέων υλικών [16].

Το Δεύτερο Αναστηλωτικό Πρόγραμμα του Παρθενώνα πραγματοποιήθηκε στο διάστημα 1921-1933 με κύριες εργασίες την αναστήλωση του πρόναου, του ανατολικού αετώματος, της δυτικής θύρας και της βόρειας και νότιας κιονοστοιχίας. Στην αναστηλωτική δράση κυριαρχούσε για ακόμη μια φορά ο Μπαλάνος του οποίου οι μέθοδοι αμφισβητήθηκαν έντονα. Τα δυο αυτά προγράμματα αποτέλεσαν σημαντικό σταθμό στην νεώτερη ιστορία του μνημείου, καθώς του έδωσαν τη σημερινή του μορφή, αλλά οι επεμβάσεις δεν στερούταν λαθών. Η χρήση σιδερένιων φορέων χαμηλής ποιότητας είχε ως αποτέλεσμα την ρηγμάτωση των μελών στα οποία ενσωματώθηκαν, μετά τη διόγκωση του σιδήρου λόγω οξείδωσης. Κατά την αναστήλωση των κιονοστοιχιών έγινε χρήση κονιαμάτων, κυρίως τσιμέντου, για την συμπλήρωση των αρχαίων μελών. Επίσης, έγινε απολάξευση πολλών αρχιτεκτονικών μελών με σκοπό τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας για την τοποθέτηση συμπληρωμάτων ή φερόντων στοιχείων και, για ακόμη μια φορά, ομοειδή μέλη τοποθετήθηκαν τυχαία, ανεξάρτητα με την αρχική τους θέση. Παρά το γεγονός ότι ο ναός αναβαθμίστηκε αισθητικά, υπήρξε σοβαρή αλλοίωση σε λεπτομέρειες και ιστορικά τεκμήρια [16,36].

Την δεκαετία του '40 γίνονται εμφανείς οι επιβλαβείς συνέπειες των τεχνικών του Μπαλάνου, καθώς διαπιστώνεται οξείδωση και διόγκωση στους μεταλλικούς φορείς των αναστηλωμένων μερών. Επιπλέον, η μετατροπή της Αθήνας στην μητρόπολη της

Ελλάδας επιβαρύνει τα μνημεία με τον κίνδυνο διάβρωσης από την ατμοσφαιρική ρύπανση και την όξινη βροχή. Μέχρι την Μεταπολίτευση οι επεμβάσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν η κατεδάφιση του βυζαντινού κλιμακοστασίου και εργασίες στο δάπεδο του σηκού, τις δυο πλάγιες εισόδους του και την υποδομή της κρηπίδος (1960-1964), ενώ ακολούθησαν και άλλα έργα συντήρησης (1967-1973) [16].

Από το 1975 μέχρι και σήμερα υπάρχει έντονη δραστηριότητα στην Ακρόπολη. Με την ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης για την φροντίδα των μνημείων, το Υπουργείο Πολιτισμού συγκρότησε την Επιτροπή Συντήρησης Μνημείων Ακροπόλεως, η οποία ανέλαβε την μελέτη και την παρακολούθηση των έργων που πραγματοποιούνται στο βράχο της Ακρόπολης [36]. Η δημιουργία της ΕΣΜΑ σηματοδότησε μια νέα περίοδο στις αναστηλωτικές επεμβάσεις των μνημείων της Ακρόπολης. Οι κυριότερες ενέργειες που πραγματοποιήθηκαν μέχρι σήμερα και αφορούν τον Παρθενώνα είναι [16]:

- ο Εγκατάσταση στεγάστρου στη Δυτική Ζωφόρο.
- ο Τοποθέτηση νάρθηκα στην ΒΑ γωνία του ναού μετά απο σεισμό.
- ο Έργα συντήρησης της επιφάνειας μνημείων στον Παρθενώνα.
- ο Α' αναστηλωτικό πρόγραμμα του Παρθενώνα, το οποίο επικεντρώθηκε στην Ανατολική όψη.
- ο Αναστήλωση του πέμπτου κίονα της νότιας πλευράς.
- ο Αποσυναρμολόγηση παλαιότερα αναστηλωμένων μελών των πλευρικών τοίχων του σηκού.
- ο Έργα αποκατάστασης της βόρειας κιονοστοιχίας.
- ο Αναστήλωση του πρόναου και των αποσυναρμολογημένων μελών του οπισθόναου του Παρθενώνα.
- ο Έργα στερέωσης των κίωνων του οπισθόναου και ανατοποθέτηση των πρώτων τριών στρωμάτων των πλευρικών τοίχων του σηκού.
- ο Μεταφορά μεγάλου μέρους του γλυπτού διακόσμου του Παρθενώνα στο Μουσείο της Ακρόπολης, όπως τα εναέτια του Ανατολικού αετώματος, μετόπες της Ανατολικής πλευράς και η Δυτική ζωφόρος, μερικά από τα οποία αντικαταστάθηκαν με λίθινα αντίγραφα.

II. ΠΕΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

II.1 Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η μελέτη των ιστορικών κονιαμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στις επεμβάσεις συντήρησης του Παρθενώνα, ώστε να αποκομίσουμε πληροφορίες για την κατασκευή (πρώτες ύλες, αναλογίες), τις ιδιότητες (μηχανικές και φυσικοχημικές) και την κατάσταση διατήρησης αυτών των υλικών. Στη συνέχεια, τα κονιάματα του Παρθενώνα συγκρίνονται με αντίστοιχα δείγματα κονιαμάτων που ελήφθησαν από την Βόρεια και τη Νότια Πτέρυγα των Προπυλαίων, των οποίων ο χαρακτηρισμός αποτέλεσε θέμα άλλης εργασίας [8].

Για τον χαρακτηρισμό των κονιαμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές:

- ❖ Οπτική μικροσκοπία (οπτικών ινών και στερεομικροσκόπιο), για την μελέτη της μορφολογίας των εξεταζόμενων κονιαμάτων.
- ❖ Κοκκομετρική ανάλυση, για τον προσδιορισμό της κατανομής των αδρανών και της αναλογία κονιάς αδρανών.
- ❖ Ψηφιακή επεξεργασία εικόνας για τον προσδιορισμό των διαμέτρων των αδρανών σε δείγματα εγκιβωτισμένα σε ρητίνη.
- ❖ Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών αλάτων - Ποιοτική Ανίχνευση Ανιόντων, για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των κονιαμάτων σε ολικά διαλυτά άλατα και σε επιβλαβή χλωριόντα και θειικά ιόντα.
- ❖ Θερμική Ανάλυση (DTA-TG), για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών των κονιαμάτων.
- ❖ XRD (X-Ray Diffraction), για τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων.
- ❖ Πορομετρία Υδραργύρου, για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της μικροδομής.

Οι τεχνικές αυτές αναλύονται στη συνέχεια.

II.2 Οπτική Μικροσκοπία

II.2.1 Μικροσκοπία Οπτικών Ινών

Οι οπτικές ίνες αποτελούνται από υαλώδη κυλινδρικό πυρήνα και περίβλημα από το ίδιο υλικό με ελαφρά μικρότερο δείκτη διάθλασης από εκείνον του πυρήνα. Έτσι όταν μια ακτίνα φωτός εισέλθει στην ίνα υπό κατάλληλη γωνία ανακλάται διαδοχικά στο περίβλημα και μεταδίδεται μέσα στην ίνα. Η οπτική μετάδοση χρησιμοποιεί φως ως φορέα των σημάτων, αντί για ηλεκτρικό ρεύμα. Το προς μετάδοση ηλεκτρικό σήμα μετατρέπεται σε ακολουθία ψηφιακών παλμών, μεταδίδεται μέσω της οπτικής ίνας και έπειτα οι παλμοί αυτοί μετατρέπονται και πάλι σε ηλεκτρικό σήμα. Λόγω του χαμηλότερου κόστους της πρώτης ύλης (γυαλί), αλλά και της ανεξάντλητης διαθεσιμότητάς του σε σχέση με το χαλκό η οπτική μετάδοση σταδιακά αντικαθιστά την ηλεκτρική ιδιαίτερα στις τηλεπικοινωνίες.

Η μικροσκοπία οπτικών ινών(FOM: Fiber Optic Microscopy) αποτελεί νέα μέθοδο εξέτασης επιφανειών, η οποία δίνει μια αρχική εκτίμηση της μικροδομής υλικών και σύνθετων υλικών. Καθώς πρόκειται για φορητή διάταξη, χρησιμοποιείται ευρέως για επί τόπου παρατήρηση, την αναγνώριση των τύπων φθοράς, την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας μεθόδων συντήρησης, καθαρισμού και προστασίας του υλικού. Επίσης αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για την διάκριση των κονιαμάτων ανάλογα με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά και την υφή, αλλά και τον έλεγχο ποιότητας των δομικών υλικών.

Η διάταξη της μικροσκοπίας οπτικών ινών που χρησιμοποιήθηκε είναι το i_scope poritex σε μεγεθύνσεις x30 και x50. Κατά την εξέταση των δειγμάτων παίζουν μεγάλο ρόλο η μορφή και ο βαθμός τραχύτητας της επιφάνειας, καθώς το φως πρέπει να προσπίπτει στην επιφάνεια κατακόρυφα και να ανακλάται πίσω διαμέσου των αντικειμενικών φακών, ώστε να λαμβάνονται εικόνες καλύτερης ποιότητας. Το μικροσκόπιο διαθέτει έξοδο τυποποιημένου βίντεο σήματος (PAL) που επιτρέπει την εισαγωγή εικόνας και σε Η/Υ με περαιτέρω δυνατότητες επεξεργασίας [27].

II.2.2 Στερεομικροσκόπιο

Το στερεομικροσκόπιο χρησιμοποιείται για μικρές μεγεθύνσεις x4 έως x300, συμπληρώνοντας την αρχική εκτίμηση των δειγμάτων μέσω της μικροσκοπίας οπτικών ινών. Η παρατήρηση μέσω στερεομικροσκοπίου παρέχει πληθώρα πληροφοριών, όπως η διάγνωση σειράς υλικών, ο τρόπος κατασκευής του εξεταζόμενου αντικειμένου, η σύνδεση τμημάτων, ένθετες διακοσμήσεις, επιχρυσώσεις ή επαργυρώσεις, το είδος φθοράς, οργανικά υπολείμματα κ.ά. [41].

Η στερεοσκοπική εικόνα που αποδίδει το όργανο εξασφαλίζεται με την ύπαρξη ζεύγους αντικειμενικών φακών, ενώ μεγάλη σημασία έχει ο καλός φωτισμός που είναι πάντα διερχόμενος και προσπίπτων. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται λευκό φως από λυχνία αλογόνου, αλλά για ειδικές περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί ψυχρός φωτισμός με οπτικές ίνες, πολωμένο φως κ.α. [28]

Τα δείγματα κονιαμάτων αρχικά εξετάστηκαν αυτούσια στο στερεομικροσκόπιο Leica MZ6 και έπειτα από κατάλληλη προετοιμασία μελετήθηκαν στιλπνές τομές αυτών στο ίδιο όργανο. Η προετοιμασία των δειγμάτων γίνεται σε δύο στάδια: τον εγκιβωτισμό και τη λείανση.

II.2.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων

II.2.2.1.1 Εγκιβωτισμός σε ρητίνη

Στο πρώτο στάδιο τα δείγματα κόβονται σε συγκεκριμένες διαστάσεις με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι εμφανής η κάθετη τομή και στη συνέχεια τοποθετούνται σε ειδικά καλούπια, τα οποία στη συνέχεια γεμίζονται με εποξική ρητίνη. Οι διαστάσεις κοπής επιλέγονται με βάση το μέγεθος του καλουπιού και η διαδικασία εισαγωγής της ρητίνης πραγματοποιείται εντός απαγωγού. [8]

Στην συγκεκριμένη περίπτωση τα δείγματα κόπηκαν σε διαστάσεις μικρότερες από 30mm, διότι χρησιμοποιήθηκαν καλούπια FixiForm 30mm. Η ρητίνη που επιλέχθηκε είναι η EPOFIX, η οποία παρασκευάστηκε με 15 μέρη ρητίνης και 2 μέρη σκληρυντή κατ'όγκον. Η πήξη της διαρκεί 12 ώρες, μετά το πέρας των οποίων αφαιρούνται τα καλούπια και το δείγμα είναι έτοιμο για το δεύτερο στάδιο της προετοιμασίας.

II.2.2.1.2 Λείανση

Στόχος της λείανσης είναι η εξομάλυνση των ανωμαλιών της επιφάνειας του δοκιμίου. Αυτό επιτυγχάνεται με απομάκρυνση στρώματος ρητίνης μέχρι να αποκαλυφθεί η επιφάνεια του δείγματος. Η λείανση πραγματοποιείται σε διάταξη, η οποία αποτελείται από δυο μέρη: το περιστρεφόμενο πλατώ και το σύστημα παροχής νερού. Ειδικά χαρτιά λείανσης τα οποία αποτελούνται από κόκκους καρβιδίου του πυριτίου τοποθετούνται στο περιστρεφόμενο πλατώ, ξεκινώντας από το πιο χονδρόκοκκο (80grit). Η ταχύτητα του πλατώ ρυθμίζεται και επάνω του τοποθετείται το προς λείανση εγκιβωτισμένο δοκίμιο. Στην πορεία της λείανσης το χαρτί αντικαθίσταται με πιο όλο και πιο λεπτόκοκκο χαρτί, με σειρά κοκκομετρίας: 120, 180, 220, 500, 800, 1200, 2400 και 4000 grit. Το σύστημα παροχής νερού αποσκοπεί στην απομάκρυνση των τεμαχίων που αποσπώνται λόγω τριβής από το δείγμα, τη

ρητίνη και από το χαρτί λείανσης. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε στη μηχανή λείανσης Struers LaboForce-1. [8]

Μετά το πέρας της προετοιμασίας τα δείγματα μελετήθηκαν σε στερεομικροσκόπιο (Leica MZ6) σε διάφορες μεγεθύνσεις.

II.3 Ψηφιακή επεξεργασία εικόνας

Κατά την εξέταση των εγκιβωτισμένων δοκιμίων στο στερεομικροσκόπιο λαμβάνονται εικόνες, οι οποίες επεξεργάζονται με το κατάλληλο λογισμικό.

Η επιλογή μεγέθυνσης και ανάλυσης της εικόνας είναι πολύ σημαντική, καθώς επηρεάζει την ακρίβεια και την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Το πλάνο πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να διακρίνονται τα μεγαλύτερα αντικείμενα και τα pixels αρκετά μικρά ώστε να ανιχνεύουν τις μικρότερες λεπτομέρειες, έτσι η επιλογή της μεγέθυνσης προκύπτει μετά από συμβιβασμό των δύο αυτών παραμέτρων. Από τα παραπάνω είναι ξεκάθαρο ότι όσο μεγαλύτερη η απόκλιση της διαμέτρου των αδρανών, τόσο δυσκολότερη η επιλογή της βέλτιστης μεγέθυνσης.

Η επεξεργασία των εικόνων έγινε με το λογισμικό Image-Pro Plus με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας της εικόνας, ώστε να είναι ευδιάκριτα τα αδρανή και τα λοιπά χαρακτηριστικά του κονιάματος (π.χ. πόροι, ρωγμές). Χρησιμοποιώντας διάφορα φίλτρα, τα όρια μεταξύ της κονίας και των αδρανών έγιναν όσο το δυνατό περισσότερο ευδιάκριτα και συνέχεια μετρήθηκαν (χειροκίνητα) οι διάμετροι των αδρανών, σε εικόνες με διαφορετική μεγέθυνση ώστε να έχουμε μια πιο ολοκληρωμένη άποψη για το μέγεθός τους. Στο στάδιο αυτό δεν υπάρχουν αντικειμενικά κριτήρια, επομένως τα αποτελέσματα επηρεάζονται από την κρίση του εκάστοτε χειριστή [33].

II.4 Κοκκομετρική ανάλυση

Τα κονιάματα αποτελούνται κυρίως από κονία και αδρανή υλικά, τα οποία συναντώνται σε διαφορετικά μεγέθη κόκκου. Με την κοκκομετρική ανάλυση προσδιορίζεται το μέγεθος και η κατανομή των κόκκων, τα οποία επηρεάζουν σημαντικά τόσο την πυκνότητα όσο και τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του κονιάματος. Η ανάλυση πραγματοποιείται με διάφορες τεχνικές, μεταξύ των οποίων ο χειρωνακτικός διαχωρισμός εν ξηρώ που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη περίπτωση [20].

Τα δείγματα ξηράθηκαν σε πυριαντήριο στους 105°C για 24h και παρέμειναν σε ξηραντήρα για ακόμη 1h. Έπειτα, αφού ζυγίστηκαν με ακρίβεια δύο δεκαδικών, υπέστησαν ελαφρά τριβή σε ιγίδιο, ώστε να διαχωριστούν τα συστατικά του κονιάματος. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε σειρά κόσκινων, ξεκινώντας από το κόσκινο με μεγαλύτερο άνοιγμα οπών, για το διαχωρισμό των κοκκομετρικών κλάσεων. Πριν περάσει από κάθε κόσκινο το μίγμα ζυγίστηκε, αφού πρώτα ελέγχθηκε σε οπτικό μικροσκόπιο αν έχει γίνει πλήρης απόσπαση της κονιάς από τα αδρανή, ενώ πάνω σε κάθε κόσκινο έγινε καθαρισμός των αδρανών από υπολείμματα κονιάς με σκληρό πινέλο. Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν (ISO 565) είχαν άνοιγμα οπών 8mm, 4mm, 2mm, 1mm, 0.5mm, 0.25mm, 0.125mm και 0.063mm.

Τα αδρανή που συγκρατούνται σε κάθε κόσκινο αποτελούν τα συγκρατούμενα αδρανή αυτής της διαμέτρου, ενώ το κλάσμα που διήλθε από το μικρότερο κόσκινο (0.063mm) θεωρούμε ότι αποτελεί τη μάζα της κονιάς του δείγματος, αν και πολλές φορές μπορεί να περιέχει μικρή ποσότητα λεπτόκοκκων αδρανών. Με βάση το βάρος των συγκρατούμενων αδρανών σε κάθε κόσκινο κατασκευάζεται η κοκκομετρική καμπύλη κατανομής και προσδιορίζεται η αναλογία κονιάς/αδρανών τα οποία αποτελούν χρήσιμα υλικά για την εξαγωγή συμπερασμάτων για την προέλευση των αδρανών και τα τεχνικά χαρακτηριστικά του εξεταζόμενου κονιάματος [20].

II.5 Προσδιορισμός ολικών διαλυτών αλάτων- Ποιοτική Ανίχνευση Ανιόντων

Τα διαλυτά άλατα αποτελούν μαζί με το νερό έναν από τους κυριότερους παράγοντες φθοράς των δομικών υλικών. Τα άλατα αυτά είναι κυρίως θειικά, νιτρικά, ανθρακικά, χλωριούχα αλκάλια και αλκαλικές γαίες, τα οποία μπορεί να προέρχονται από υπόγεια νερά με τριχοειδή αναρρίχηση, τους όξινους ατμοσφαιρικούς ρυπαντές που προσβάλλουν τα δομικά υλικά, τη θάλασσα με τη βοήθεια του ανέμου. Τα κυριότερα από αυτά που συναντώνται στα μνημεία είναι τα θειικά, χλωριούχα, νιτρικά και ανθρακικά και η παρουσία τους είναι καταστρεπτική για τα υλικά, καθώς παγιδεύονται στο εσωτερικό τους και μέσω της κρυστάλλωσης και ανακρυστάλλωσης τους μπορούν να προκαλέσουν εκτεταμένη φθορά [43,44].

Η δράση των θειικών αλάτων εκδηλώνεται είτε ως σταδιακή απώλεια μάζας και αντοχών του κονιάματος είτε λόγω της διόγκωσης, που οφείλεται στη δημιουργία ογκωδών προϊόντων, και της συνεπακόλουθης μείωσης της ανθεκτικότητας της κατασκευής λόγω εσωτερικών ρηγματώσεων [22].

Τα χλωριόντα υπάρχουν στο κονίαμα είτε από τις πρώτες ύλες (π.χ. άμμος θαλάσσης) ή μεταφέρονται στο εσωτερικό του από το περιβάλλον. Δεν έχουν αξιολογημένη δυνατότητα διάβρωσης του κονιάματος, αλλά έχουν μεγάλη διαβρωτική ικανότητα στους μεταλλικούς συνδέσμους που έχουν τοποθετηθεί στην πλειοψηφία των μνημείων του ελλαδικού χώρου κατά τη διάρκεια επεμβάσεων συντήρησης [22].

Ο προσδιορισμός των ολικών διαλυτών αλάτων έγινε για τη διάγνωση της κατάστασης διατήρησης των κονιαμάτων, τον προσδιορισμό ενδεχομένων προϊόντων περιβαλλοντικής φθοράς, προβλημάτων ανερχόμενης υγρασίας και άλλων εξωγενών παραγόντων φθοράς.

Ο προσδιορισμός των ολικών διαλυτών αλάτων έγινε σε υδατικό διάλυμα με αγωγιμομετρία, ενώ ο ποιοτικός προσδιορισμός των εμπεριεχόμενων ανιόντων διαμέσου spot test.

Ο προσδιορισμός των ολικών διαλυτών αλάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα Normal 13/83 και Normal 27/88 [45,46].

Στο πρώτο σκέλος (προσδιορισμός ολικών διαλυτών αλάτων), τα κονιάματα λειαινούνται σε γουδί και τοποθετούνται στο φούρνο για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών τοποθετούνται σε ξηραντήρα, στον οποίο παραμένουν για μια ώρα περίπου. Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζονται περίπου 100mg από κάθε δείγμα, στα οποία έπειτα προστίθενται 100 ml απιονισμένου νερού και αναδεύονται ελαφρά. Παράλληλα, παρασκευάζεται και ένα διάλυμα blank, το οποίο περιέχει μόνο 100ml απιονισμένο νερό. Η αγωγιμότητα των διαλυμάτων μετράται τουλάχιστον 24 ώρες μετά την παρασκευή τους.

Για τη διεξαγωγή των spot tests τα κονιάματα λειαινόνται σε γουδί και έπειτα τοποθετούνται σε πυριαντήριο για 24 ώρες. Μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα για περίπου μια ώρα χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων. Μικρή ποσότητα κάθε διαλύματος μεταφέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα στον οποίο προστίθενται σταγόνες χλωριούχου βαρίου και με οπτική παρατήρηση του ιζήματος που δημιουργείται δίνεται μια εκτίμηση της περιεκτικότητας του διαλύματος-και κατ' επέκταση του κονιάματος-σε θειικά ανιόντα. Σε άλλο δοκιμαστικό σωλήνα επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία με τη μόνη διαφορά ότι προστίθενται σταγόνες νιτρικού αργύρου για την αντίχνευση χλωριόντων [45,46].

II.6 Θερμική Ανάλυση

Οι μέθοδοι θερμικής ανάλυσης μελετούν την συμπεριφορά ενός υλικού όταν αυτό υποβάλλεται σε θερμοκρασιακές μεταβολές. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε μορφή διαγράμματος, το οποίο ονομάζεται θερμογράφημα και είναι χαρακτηριστικό του κάθε υλικού. Με τη μελέτη του θερμογραφήματος λαμβάνονται πληροφορίες για την δομή του δείγματος και τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτό κατά την εκάστοτε θερμοκρασιακή μεταβολή, οπότε χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον χαρακτηρισμό υλικών [47,48].

II.6.1 Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)

Η DTA (Differential Thermal Analysis) μετρά την διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της εξεταζόμενης ουσίας και ενός υλικού αναφοράς (T_R) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν τα δυο υλικά υπόκεινται σε προγραμματισμένη θερμοκρασιακή μεταβολή (συνήθως θέρμανση, γραμμικά με το χρόνο). Το όργανο καταγράφει την διαφορά $\Delta T = T_S - T_R$ και την παρουσιάζει σε θερμογράφημα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος (T_S). Οι κορυφές ενός θερμογραφήματος αντιστοιχούν σε φυσικές ή χημικές μεταβολές του υλικού κατά την θέρμανσή του και η κατεύθυνση των κορυφών αυτών εξαρτάται από το αν η μεταβολή είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη. Φυσικές ενδόθερμες μεταβολές είναι η τήξη, η εξάτμιση, η εξάχνωση, η απορρόφηση και η εκρόφηση, ενώ εξώθερμες είναι η προσρόφηση και η κρυστάλλωση. Αντίστοιχα, χημικές ενδόθερμες μεταβολές αποτελούν η αφυδάτωση, η διάσπαση και η αναγωγή, ενώ η οξειδωση, ο πολυμερισμός και οι καταλυτικές αντιδράσεις αποτελούν εξώθερμες. Η DTA χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό σημείων βρασμού και τήξης, τον ενοπισμό μετασχηματισμών φάσεων, και γενικότερα για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς και της σύνθεσης υλικών [47,48].

II.6.2 Θερμοβαρυντική ανάλυση- Θερμοζυγός (TG)

Κατά την θερμοβαρυντική ανάλυση γίνεται συνεχής καταγραφή της μάζας του δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς το δείγμα υποβάλλεται σε αύξηση της θερμοκρασίας (συνήθως γραμμικά με το χρόνο), σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Η διάταξη αποτελείται από αναλυτικό ζυγό τοποθετημένο μέσα σε φούρνο, του οποίου το εσωτερικό ρυθμίζεται σε αδρανή ή και δραστική ατμόσφαιρα, ανάλογα με το δείγμα. Το σύστημα αυτό συνδέεται με Η/Υ για έλεγχο του οργάνου και συλλογή δεδομένων, τα οποία παρουσιάζει σε μορφή θερμογραφήματος. Τα θερμογραφήματα ονομάζονται και καμπύλες θερμικής διάσπασης και είναι διαγράμματα που απεικονίζουν το ποσοστό απώλειας μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Βασικότερες εφαρμογές της μεθόδου είναι η μελέτη

θερμικής σταθερότητας και θερμικής διάσπασης, αλλά αποτελεί χρήσιμο εργαλείο και για τον χαρακτηρισμό υλικών [47,48].

II.7 XRD (X-Ray Diffraction)

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος (περιοχή 10^{-5} -100Å), η οποία παράγεται μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων. Κατά την πρόσκρουση ακτινοβολίας X σε μια επιφάνεια με γωνία θ , τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα ατόμων και τμήμα εισέρχεται στο υλικό, το οποίο με τη σειρά του αλληλεπιδρά με το δεύτερο στρώμα ατόμων κ.ο.κ.. Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου ονομάζεται περίθλαση. Η θέση περίθλασης εξαρτάται από το μέγεθος και τη μορφή της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας του κρυστάλλου, ενώ η ένταση της εξαρτάται από το είδος των ατόμων και τη θέση τους στη δομική μονάδα. Επομένως είναι αδύνατο δύο ουσίες να παρουσιάζουν το ίδιο μοτίβο περίθλασης, έτσι αποτελεί δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης.

Η μέθοδος XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος, στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος. Προσδιορίζει την γωνία θ της περιθλώμενης ακτινοβολίας και υπολογίζει τα διαστήματα των κρυσταλλικών επιπέδων (d), μέσω του νόμου Bragg:

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

Με τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών επιπέδων γίνεται ποιοτική ανάλυση, αφού είναι χαρακτηριστικά της ένωσης, ενώ η ποιοτική ανάλυση γίνεται μέσω της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας για συγκεκριμένη γωνία θ . Κατά την ανάλυση πολύπλοκων μιγμάτων όπως τα κονιάματα η ποσοτική ανάλυση είναι δύσκολη, οπότε στην ουσία γίνεται μόνο ποιοτική. Είναι, όμως, δυνατό να εξάγουμε συμπεράσματα για τη σχετική ποσότητα των ορυκτών φάσεων με την σύγκριση των κορυφών τους στα φάσματα [47,48,49].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το όργανο D 5000 X-Ray Diffractometer της εταιρείας Siemens.

II.8 Πορομετρία Υδραργύρου (Mercury Intrusion Porosimetry: MIP)

Η μέθοδος βασίζεται στη βαθμιαία διείσδυση του υδραργύρου σε ένα πορώδες υλικό, το οποίο έχει εκκενωθεί από αέρα, με αύξηση της εξωτερικής πίεσης και στη συνέχεια η απομάκρυνση του, καθώς η εξωτερική πίεση ελαττώνεται, αν και ένα μικρό ποσοστό υδραργύρου μπορεί να παραμείνει παγιδευμένο μέσα στους πόρους του υλικού. Η εφαρμογή πίεσης είναι απαραίτητη για την είσδυση του υδραργύρου στο δείγμα, αφού αποτελεί μη διαβρέχον υλικό.

Το πορώδες επηρεάζεται από τις συνθήκες εφαρμογής του κονιάματος, κυρίως από το νερό ανάμιξης και από τη συμπίεση που υφίσταται, ενώ οι μετρήσεις επηρεάζονται και από το πορώδες των αδρανών. Η ανάλυση βασίζεται στο κυλινδρικό μοντέλο πόρων, πάρα τους περιορισμούς που παρουσιάζει. Η κατανομές των διαμέτρων των πόρων με τον όγκο των κενών αποτελούν χρήσιμο εργαλείο στη διαφοροποίηση των χαρακτηριστικών των κονιαμάτων και διαφοροποιούνται ανάλογα με τη φύση της κονιάς. Τα τσιμεντοκονιάματα παρουσιάζουν πολύ μικρούς πόρους, ενώ κονιάματα ασβέστη εμφανίζουν ένα ποσοστό πολύ μεγαλύτερων πόρων.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από δυο σκέλη: το Macropores Unit 120 και το Porosimeter Pascal 440 της εταιρίας Thermo Electron Corporation. Το πρώτο μετρά πόρους ακτίνας 7,5-100 μm , ενώ το δεύτερο μετρά μικρότερους πόρους ακτίνας 37,5 \AA -7,5 μm . Τα όργανα συνδέονται με Η/Υ, που επεξεργάζεται τα δεδομένα και παρουσιάζει τα αποτελέσματα: καμπύλες διείσδυσης και απομάκρυνσης υδραργύρου, τον ολικό ειδικό όγκο (mm^3/g), τη φαινόμενη πυκνότητα (g/cm^3), το ολικό πορώδες (%), τη μέση ακτίνα πόρων (μm) και την ειδική επιφάνεια (m^2/g).

Το ολικό πορώδες θα μπορούσε να υπολογιστεί μέσω της μέτρησης του ολικού όγκου των πόρων με διείσδυση νερού, διαδικασία με πολύ χαμηλότερο κόστος, όμως η παρουσία διαλυτών αλάτων στο κονίαμα θα προκαλούσε μεγάλα σφάλματα στον προσδιορισμό. Επίσης, το πορομετρο υδραργύρου επιτρέπει την ανάλυση μικρών δειγμάτων ακανόνιστου σχήματος, όπως δείγματα κονιάματος από τοιχοποιίες [20,44].

III. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

III.1 Περιγραφή δειγμάτων -Θέσεις δειγματοληψίας

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε τον Οκτώβριο του 2013 παρουσία της Αρχιτέκτονα Μηχανικού της Υ.Σ.Μ.Α. Λένα Λαμπρινού. Ελήφθησαν πέντε (5) δείγματα κονιαμάτων από τον Παρθενώνα.

Η κωδικοποίηση και η περιγραφή των δειγμάτων που ελήφθησαν καθώς και οι αντίστοιχες θέσεις δειγματοληψίας παρατίθενται στον Πίνακα 3. Στη συνέχεια παρατίθενται φωτογραφίες των θέσεων δειγματοληψίας όλων των δειγμάτων, πλην του PTH_4.

Πίνακας 2 Περιγραφή δειγμάτων και θέσεις δειγματοληψίας

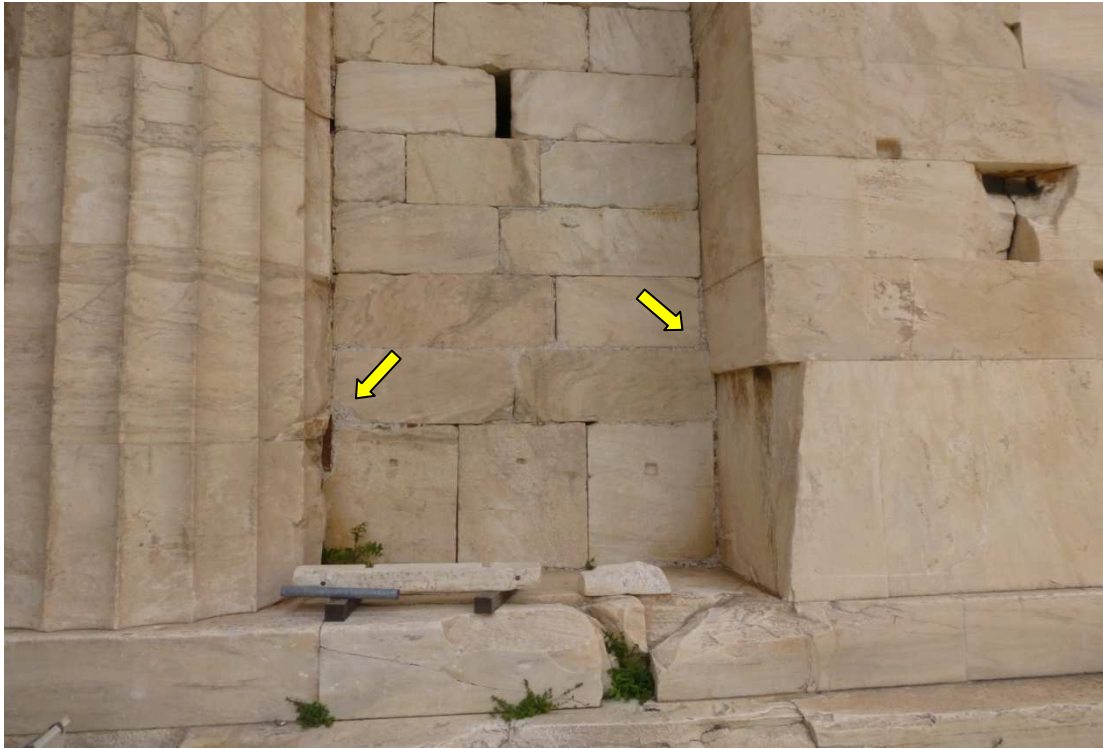
<i>ΔΕΙΓΜΑ</i>	<i>ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ</i>
<i>PTH_1</i>	Λευκό κονίαμα από τη εσωτερική κιονοστοιχία, νοτιοδυτική όψη μεταξύ τοιχοποιίας και 6 ^{ου} κίονα στο ύψος του 2 ^{ου} σπονδύλου.
<i>PTH_2</i>	Υπόλευκο κονίαμα από το Δυτικό τοίχο, νοτιοδυτική γωνία σε σύνδεση με το κλιμακοστάσιο.
<i>PTH_2α</i>	Κονίαμα μεζ απόχρωσης από το Δυτικό τοίχο, νοτιοδυτική γωνία, κλιμακοστάσιο σε σύνδεση με τη νότια πλευρά του 6 ^{ου} κίονα.
<i>PTH_3</i>	Κονίαμα κεραμιδί απόχρωσης από την εσωτερική κιονοστοιχία, νότια όψη, νοτιοανατολική παραστάδα σε σύνδεση με μαρμάρινη τοιχοποιία.
<i>PTH_4</i>	Ανοικτό μεζ κονίαμα από το επιστύλιο της εσωτερικής κιονοστοιχίας.



Εικόνα 7 Θέση δειγματοληψίας PTH_1



Εικόνα 8 Θέση δειγματοληψίας PTH_1



Εικόνα 9 Θέσεις δειγματοληψίας PTH_2 (δεξιά) και PTH_2a (αριστερά)



Εικόνα 10 Θέση δειγματοληψίας PTH_2



Εικόνα 11 Θέση δειγματοληψίας PTH_2a



Εικόνα 12 Θέση δειγματοληψίας PTH_2a



Εικόνα 13 Θέση δειγματοληψίας PTH_2a

III.2 Φωτογραφική απεικόνιση δειγμάτων



Εικόνα 14 Φωτογραφική τεκμηρίωση PTH_1



Εικόνα 15 Φωτογραφική τεκμηρίωση PTH_2



Εικόνα 16 Φωτογραφική τεκμηρίωση PTH_2, τμήμα που περιέχει χρωστική



Εικόνα 17 Φωτογραφική τεκμηρίωση PTH_2a



Εικόνα 18 Φωτογραφική τεκμηρίωση PTH_3



Εικόνα 19 Φωτογραφική τεκμηρίωση PTH_4

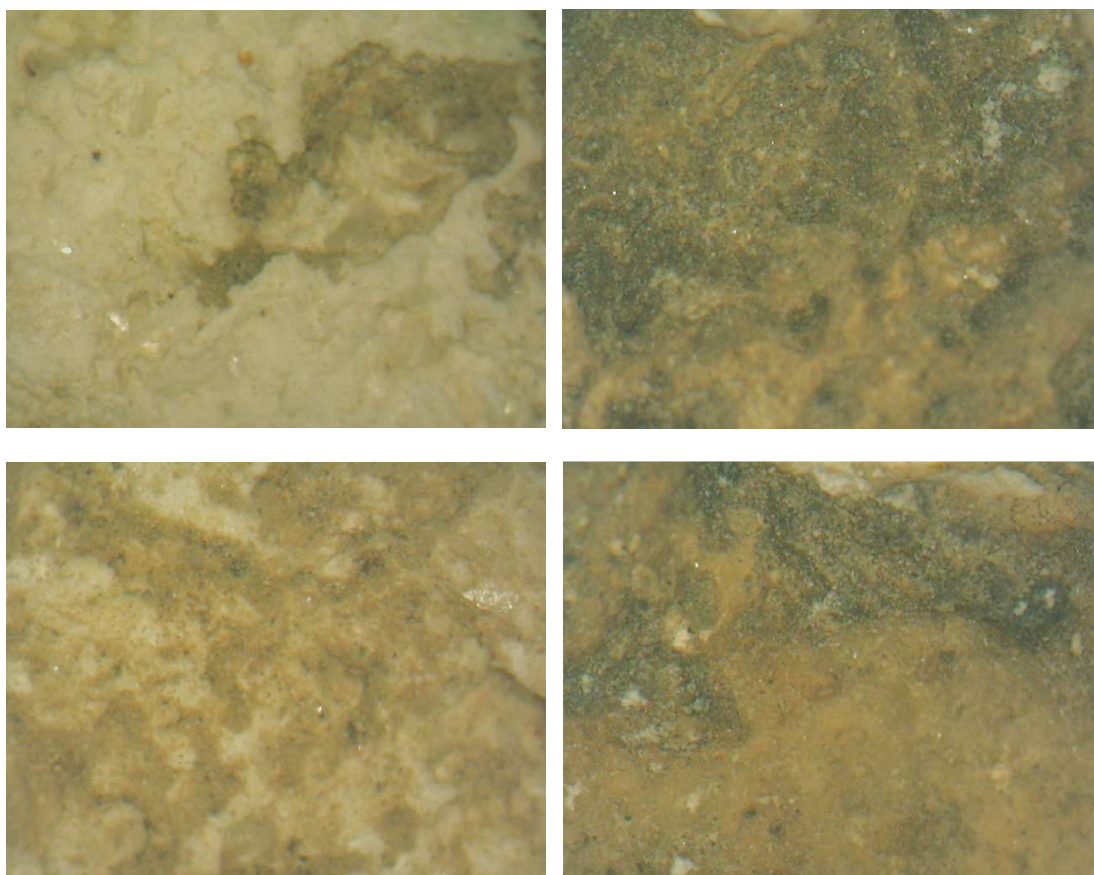
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σε κάθε υποενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των κονιαμάτων. Στη συνέχεια, τα κονιάματα του Παρθενώνα που χαρακτηρίστηκαν συγκρίνονται με δείγματα κονιαμάτων που ελήφθησαν από τα Προπύλαια και αποτέλεσαν θέμα άλλης εργασίας για να βρεθούν τυχόν ομοιότητες ή διαφορές.

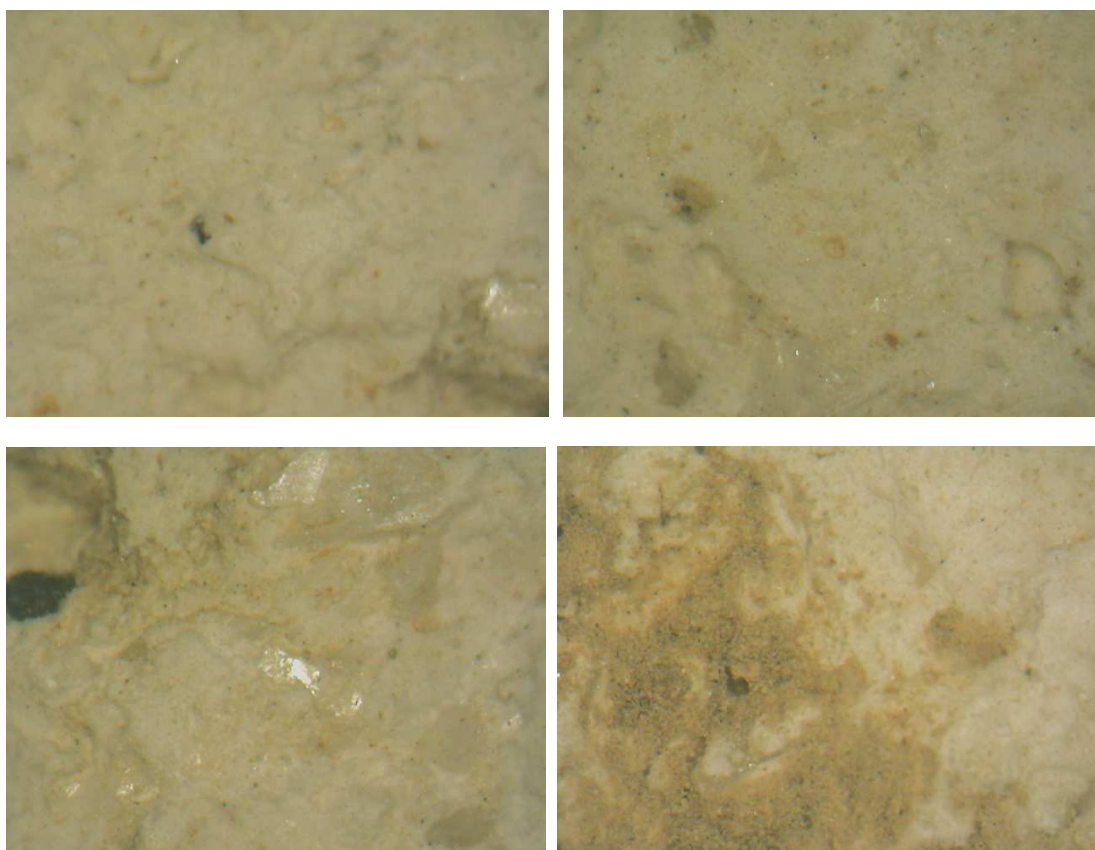
IV.1.1 Οπτική Μικροσκοπία

IV.1.1.1 Μικροσκοπία Οπτικών Ινών

Μετά από παρατήρηση των δειγμάτων σε μεγεθύνσεις x30 και x50 γίνεται μια αρχική εκτίμηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών τους.

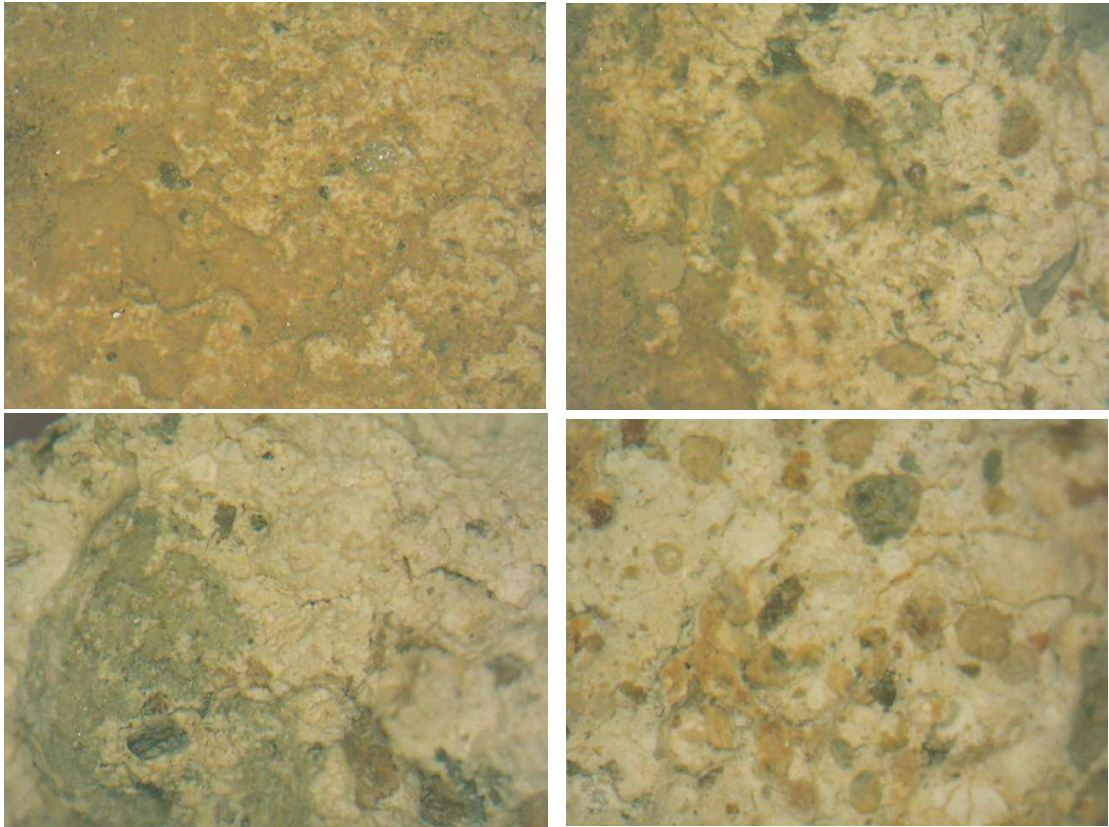


Εικόνα 20 PTH_1 (x30)

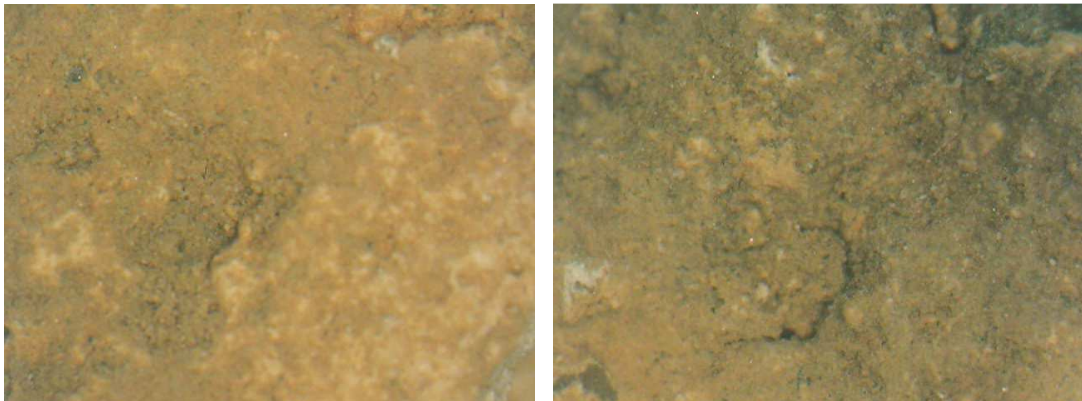


Εικόνα 21 PTH_1 (x50)

Μετά από εξέταση του δείγματος PTH_1 μέσω Οπτικής Μικροσκοπίας Οπτικών Ινών παρατηρούμε ότι πρόκειται για κονίαμα λευκού χρώματος. Το κονίαμα εμφανίζει σποραδικά αδρανή μικρού εύρους κόκκων σε αποχρώσεις του λευκού και του μπλε (Εικόνα 21). Η επιφάνεια του δείγματος παρουσιάζει σποραδικά επικαθίσεις σε αποχρώσεις του πράσινου και του καφέ, οι οποίες πιθανότατα είναι αποτέλεσμα βιοδιάβρωσης (Εικόνα 20). Το κονίαμα παρουσιάζει είναι συνεκτικό και παρουσιάζει πόρους μεσαίας κατανομής (Εικόνα 21).



Εικόνα 22 PTH_2 (x30)



Εικόνα 23 PTH_2 (x50)



Εικόνα 24 PTH_2 x50

Μετά από εξέταση του δείγματος PTH_2 παρατηρούμε ότι πρόκειται για κονίαμα υπόλευκου χρώματος με χαμηλή συνεκτικότητα. Η επιφάνεια του δείγματος παρουσιάζει επικαθίσεις σε αποχρώσεις του πράσινου και του καφέ, οι οποίες οφείλονται σε ανάπτυξη μικροοργανισμών (Εικόνα 23). Το κονίαμα περιέχει φυσικά αδρανή μεγάλου εύρους κατανομής σε διάφορες αποχρώσεις, με κυριότερες το πράσινο και το καφέ για τους μεγαλύτερους κόκκους. Οι κόκκοι μικρότερου μεγέθους παρουσιάζονται, κυρίως, σε μπεζ, γκρίζα και υπόλευκη απόχρωση (Εικόνα 22). Στην επιφάνεια του κονιάματος παρουσιάζονται μικρορηγματώσεις, οι οποίες διασχίζουν την μάζα του (Εικόνα 24). Το κονίαμα εμφανίζει πόρους μεσαίας κατανομής, μικρότερου εύρους από τους πόρους του προηγούμενου δείγματος.



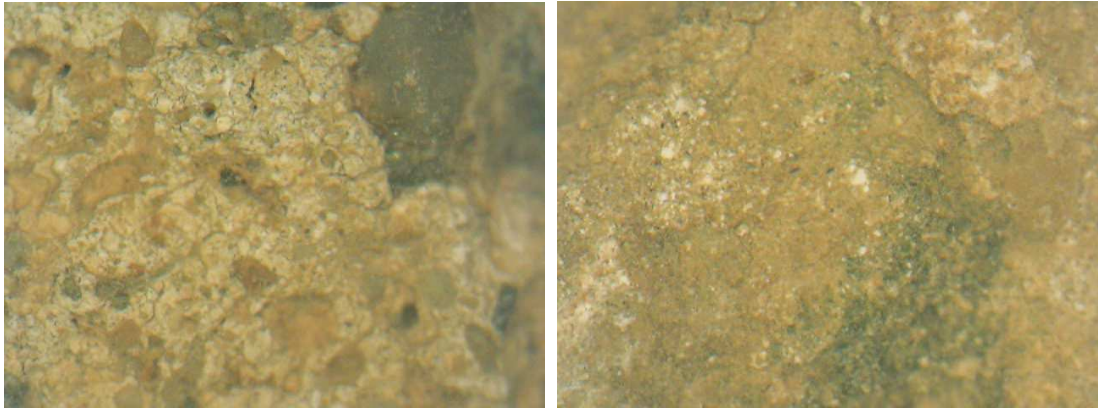
Εικόνα 25 Χρωστική (x50)



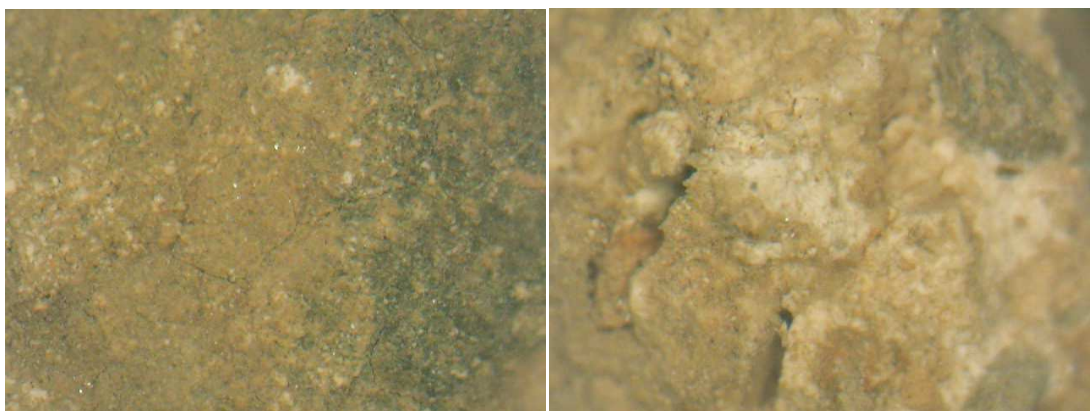
Εικόνα 26 Χρωστική (x120)

Κατά τη δειγματοληψία του PTH_2, με την απομάκρυνση του δείγματος από την τοιχοποιία, αποκαλύφθηκε στην εσωτερική του επιφάνεια πράσινη χρωστική. Το τμήμα αυτό είναι κατάλοιπο από προηγούμενη επέμβαση. Το μεγαλύτερο μέρος της

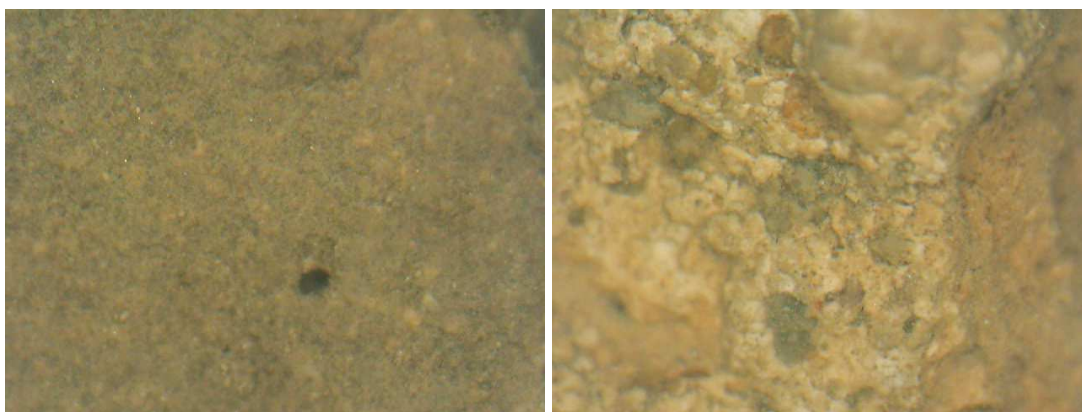
πράσινης χρωστικής φαίνεται να έχει απομακρυνθεί από την επιφάνεια του κονιάματος λόγω της έκθεσής του στις συνθήκες του περιβάλλοντος και έπειτα λόγω της εφαρμογής του υπερκείμενου κονιάματος. Η εναπομείνασα ποσότητα έχει συγκερατηθεί μέσα στα αυλάκια της επιφάνειας του δείγματος (λόγω τραχύτητας).



Εικόνα 27 PTH_2a (x30)

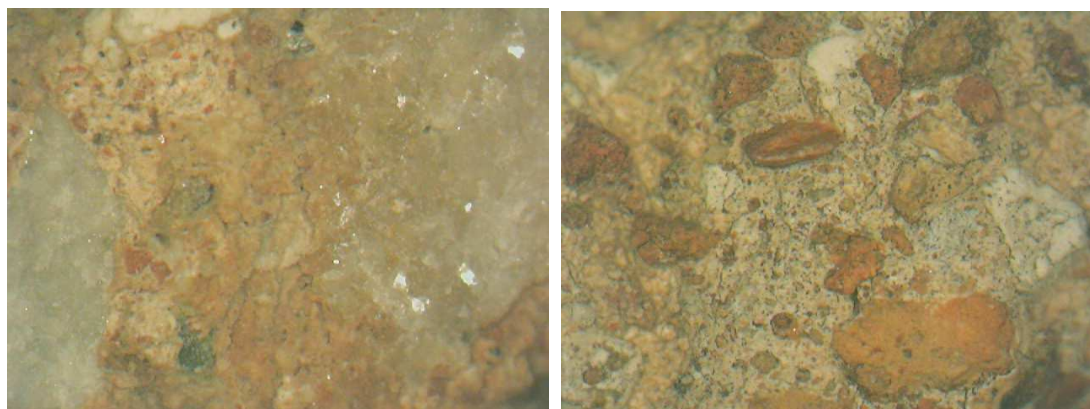


Εικόνα 28 PTH_2a (x50)

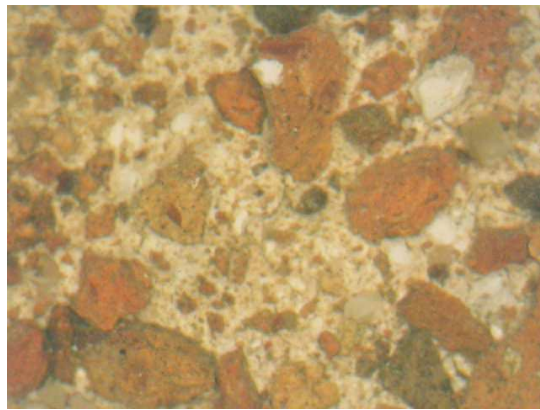
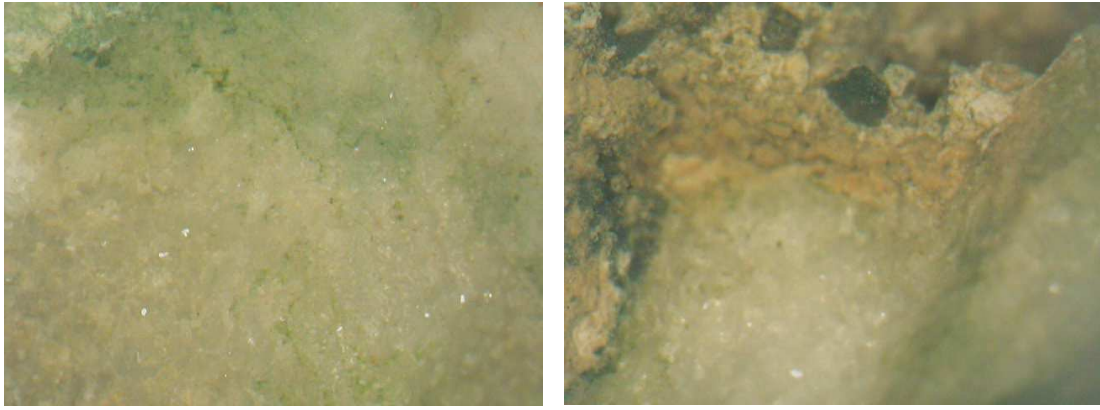


Εικόνα 29 PTH_2a (x50)

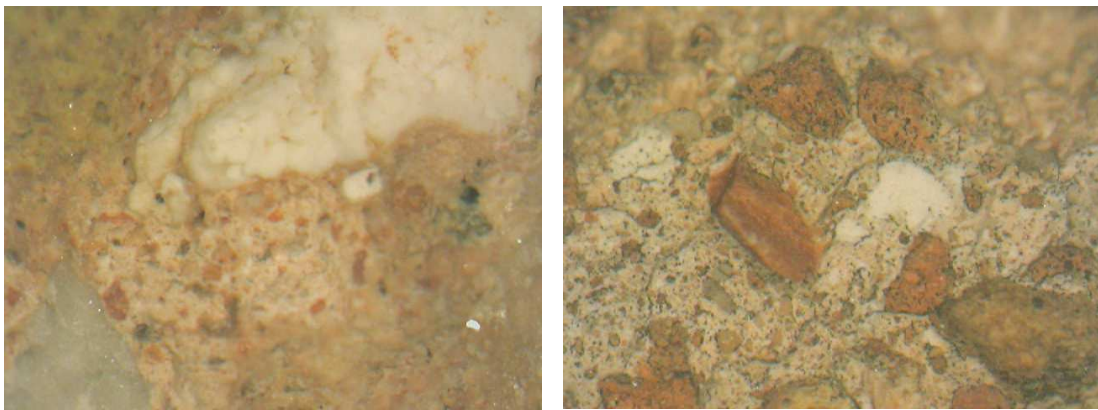
Κατά την εξέταση του δείγματος PTH_2a παρατηρούμε ότι πρόκειται για κονίαμα μπεζ απόχρωσης. Μεγάλο μέρος της επιφάνειάς του κονιάματος εμφανίζει επικαθίσεις σε πράσινες και καφέ αποχρώσεις, οι οποίες οφείλονται στην δράση μικροοργανισμών (Εικόνες 27, 28, 29). Επίσης, στην επιφάνεια του δείγματος παρουσιάζονται μικρορωγμές και οπές (Εικόνες 28, 29). Το κονίαμα περιέχει φυσικά αδρανή μεγάλου εύρους κατανομής. Τα αδρανή έχουν σχήμα ακανόνιστο με αποστρογγυλεμένες γωνίες και παρουσιάζονται σε διάφορες αποχρώσεις, κυρίως πράσινο, μαύρο, καφέ, μπεζ και γκρι (Εικόνες 27, 29).



Εικόνα 30 PTH_3 (x30)

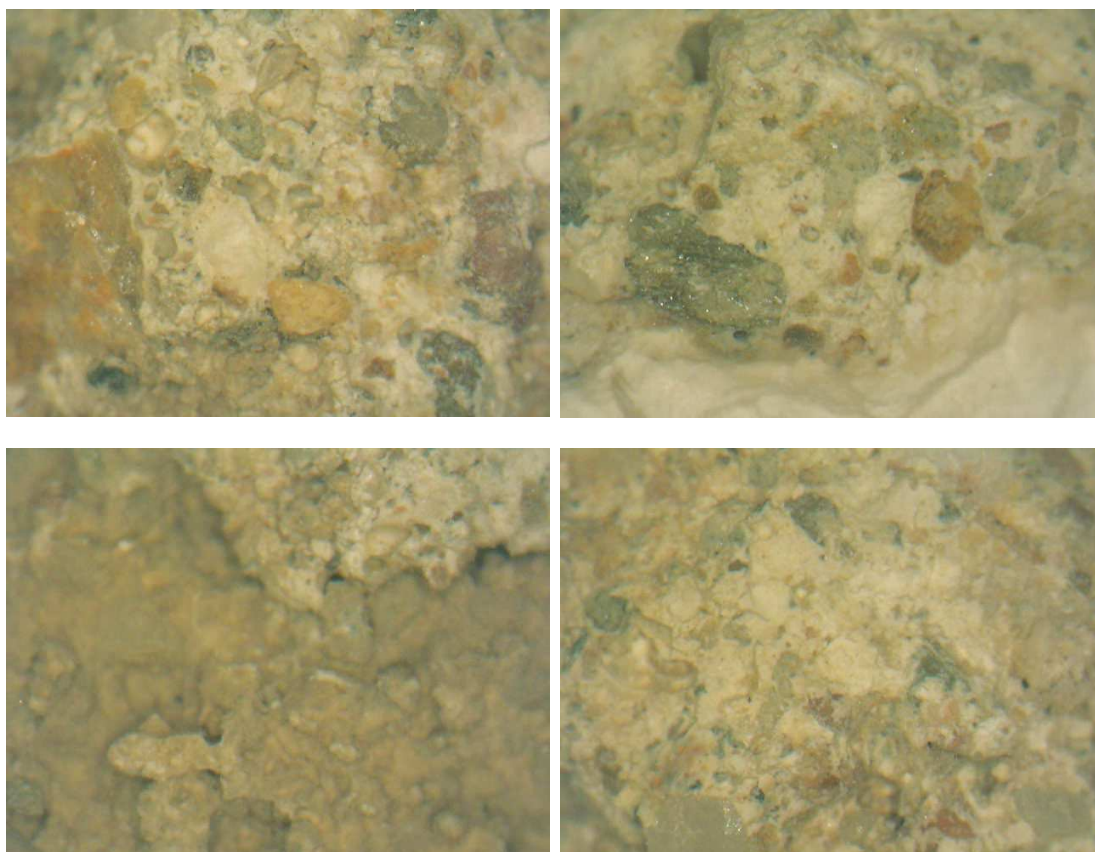


Εικόνα 31 PTH_3 (x30)

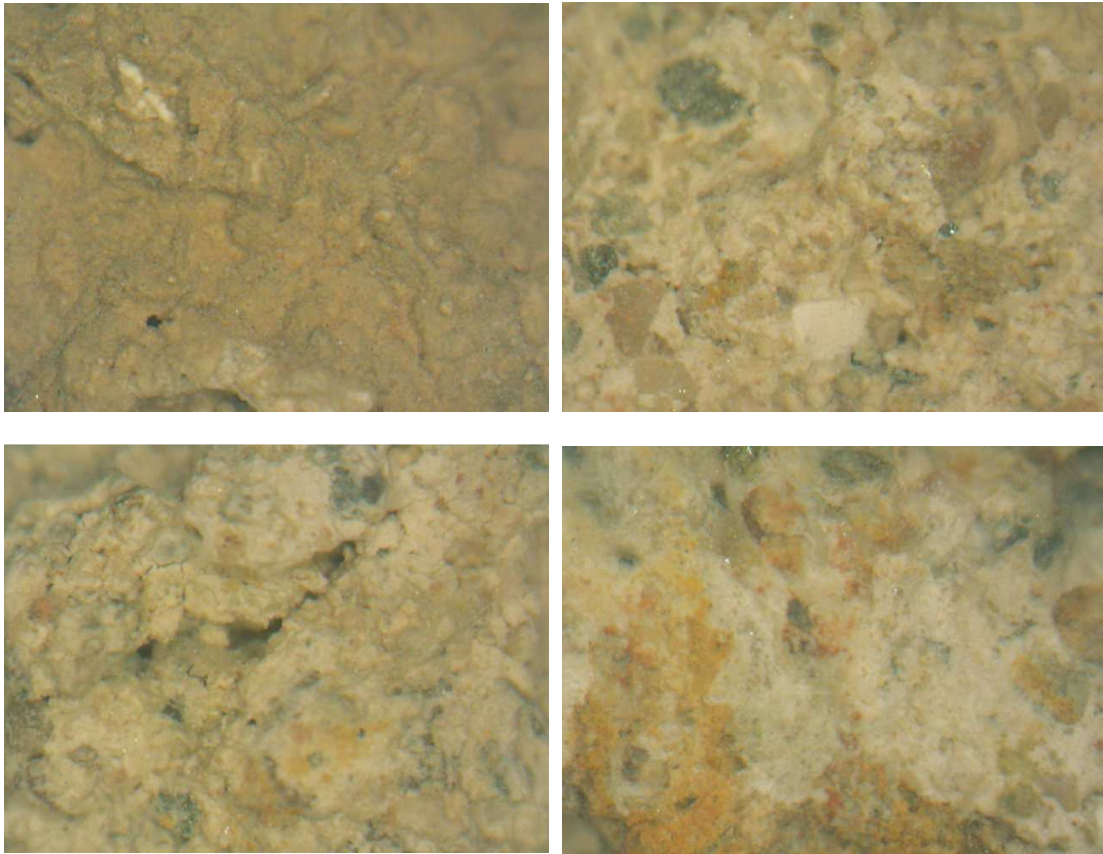


Εικόνα 32 PTH_3 (x50)

Με εξέταση του δείγματος PTH_3, παρατηρούμε ότι πρόκειται για κονιάμα κεραμιδι απόχρωσης. Στη μάζα του κονιάματος εμφανίζονται συσσωματώματα κονίας υπόλευκης απόχρωσης (Εικόνα 32). Κατά την δειγματοληψία αποκολλήθηκε τμήμα της μαρμάρινης τοιχοποιίας μαζί με το δείγμα κονιάματος, το οποίο παρουσιάζει σημάδια βιοδιάβρωσης (Εικόνες 30, 31). Η επιφάνεια του κονιάματος παρουσιάζει σποραδικά επικαθίσεις πράσινης απόχρωσης. Στα αδρανή του κονιάματος κυριαρχούν τα θραυσμένα κεραμικά, ενώ περιέχεται μικρό ποσοστό φυσικών αδρανών με μικρού εύρους κόκκους (άμμος) σε αποχρώσεις του μαύρου, υπόλευκου και καφέ. Τα κεραμικά εμφανίζονται σε αποχρώσεις του κεραμιδι, του πράσινου και του καφέ και παρουσιάζουν μεγάλου εύρους κόκκους (Εικόνες 31, 32).



Εικόνα 33 PTH_4 (x30)



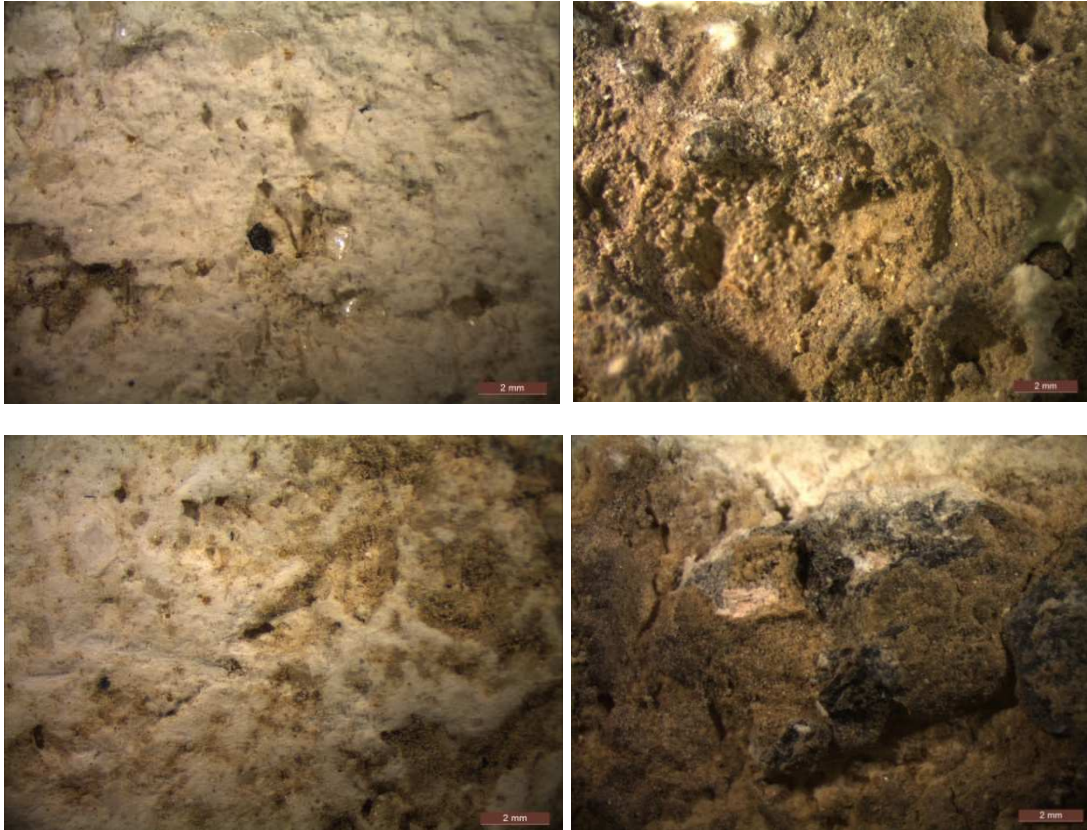
Εικόνα 34 PTH_4 (x50)

Κατά την εξέταση του δείγματος PTH_4 με Οπτική Μικροσκοπία Οπτικών Ινών παρατηρούμε ότι πρόκειται για κονιάμα υπόλευκου χρώματος. Στην μάζα του κονιάματος υπάρχουν συσσωματώματα κονιάς (Εικόνα 33). Στην επιφάνεια του κονιάματος παρατηρούνται επικαθίσεις σε αποχρώσεις του πράσινου, του κίτρινου και του καφέ, που αποτελούν ένδειξη βιοδιάβρωσης (Εικόνα 34). Το κονιάμα περιέχει μίγμα φυσικών αδρανών και θραυσμένων κεραμικών, με τα φυσικά να υπερσχύουν τόσο αριθμητικά όσο και σε μέγεθος. Τα κεραμικά παρουσιάζουν μικρού εύρους κόκκους και κύριες αποχρώσεις το κεραμιδί και το καφέ. Τα φυσικά αδρανή παρουσιάζουν μεγάλο εύρος κατανομής, με κύριες αποχρώσεις το υποκίτρινο, μαύρο, γκρι, μπεζ και υπόλευκο (Εικόνα 33). Η επιφάνεια του κονιάματος παρουσιάζει μικρορωγμές, καθώς και οπές, οι οποίες πιθανότατα οφείλονται σε αποκόλληση αδρανών.

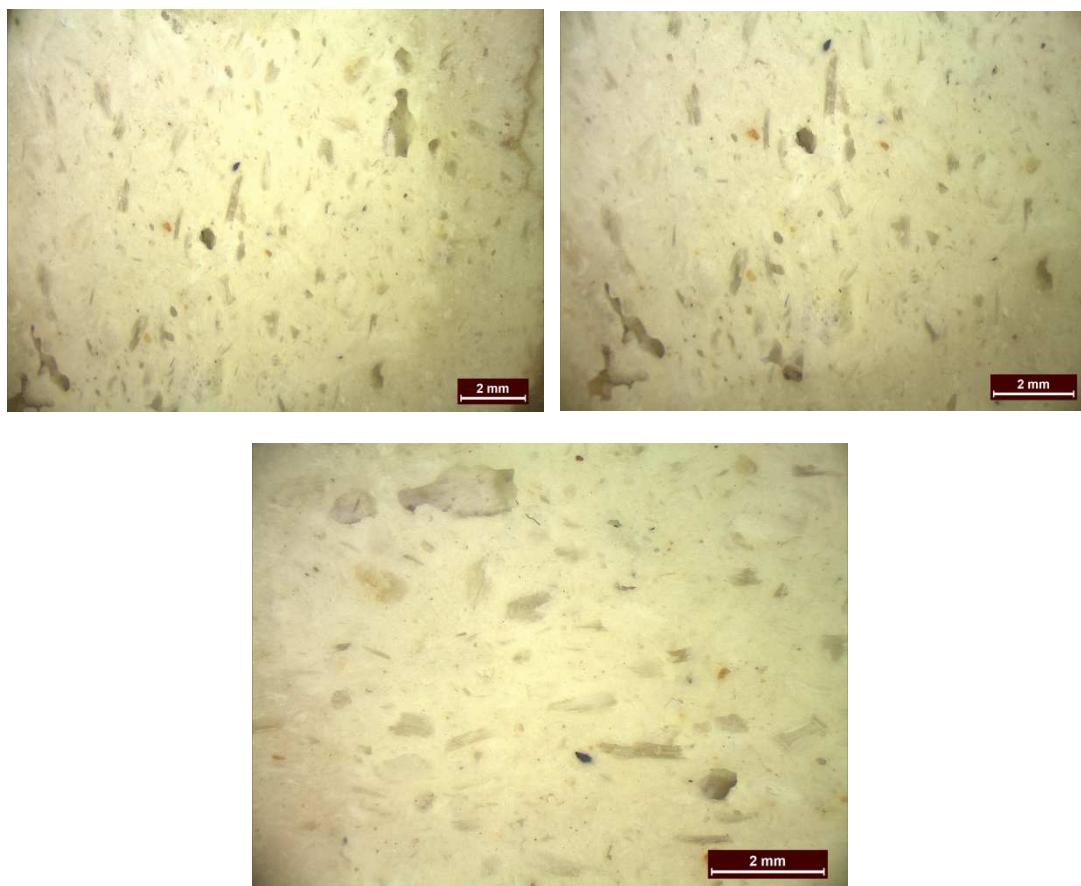
IV.1.2 Στερεομικροσκόπιο

Στην παρούσα ενότητα παρατίθενται οι εικόνες που λήφθηκαν μετά από εξέταση των δειγμάτων, αυτούσιων και εγκιβωτισμένων, με τη χρήση στερεομικροσκοπίου.

PTH_1



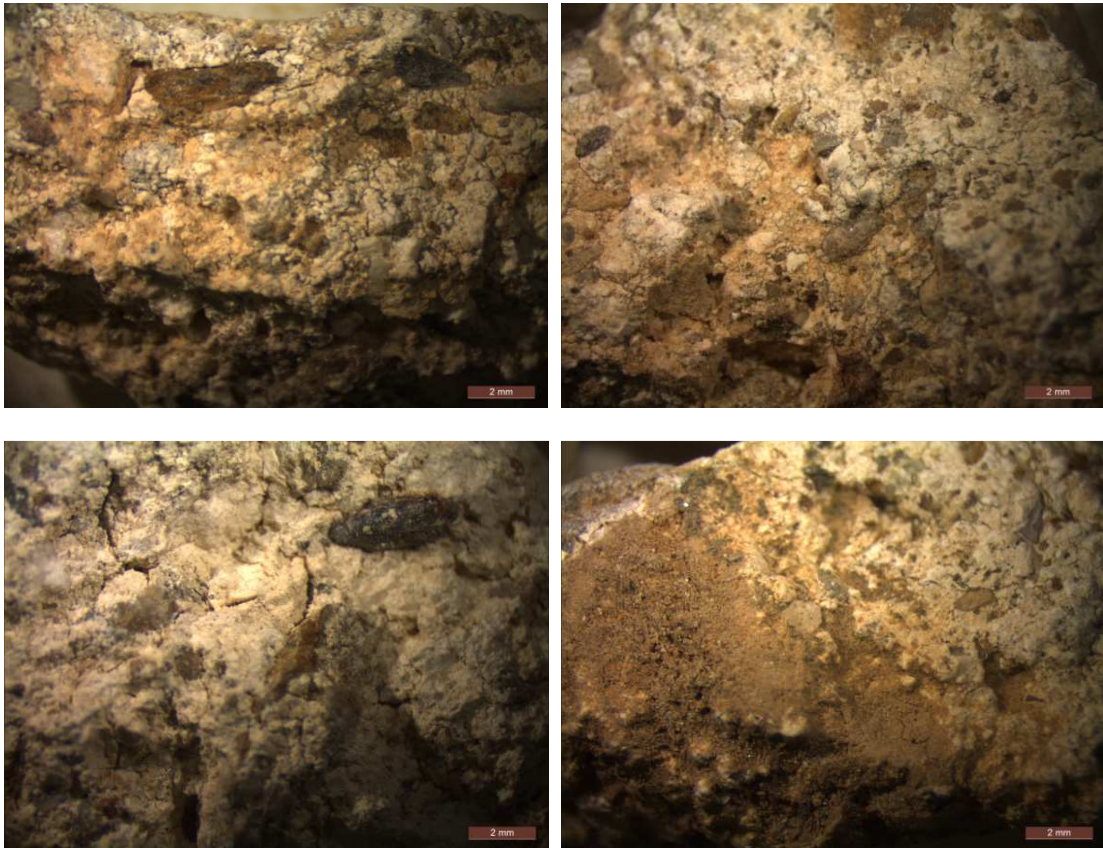
Εικόνα 35 PTH_1 (x13) (επάνω) και (x16) (κάτω)



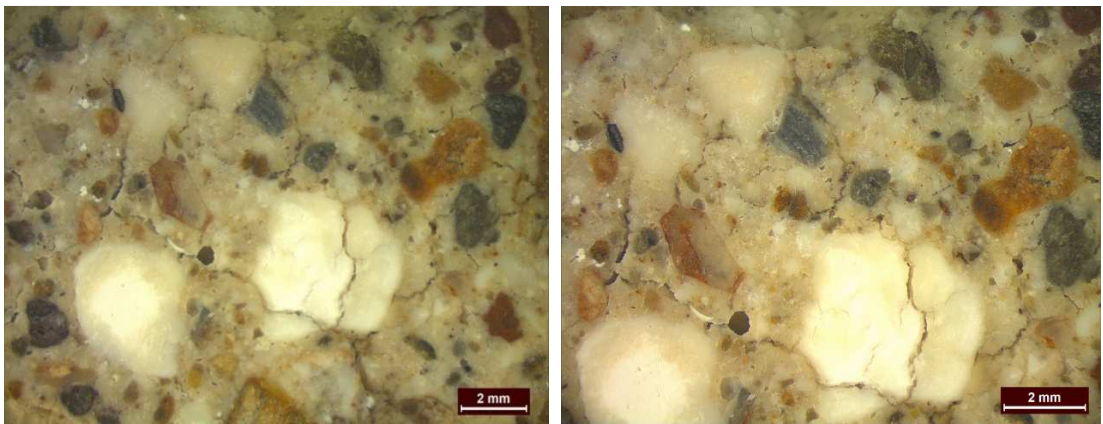
Εικόνα 36 Στιλπνή τομή ΡΤΗ_1 (x13) (επάνω αριστερά), (x16) (επάνω δεξιά) και (x20) (κάτω)

Το δείγμα ΡΤΗ_1 είναι ένα λευκό, αρκετά συνεκτικό κονίαμα. Περιέχει σε σποραδικά αδρανή λευκά, μπεζ και γκρι μικρού εύρους κόκκου. Η μέγιστη διάμετρος κόκκου πλησιάζει τα 2mm, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την κοκκομετρική ανάλυση του δείγματος, από την οποία προσδιορίστηκε μέγιστη διάμετρος 2.5mm (Κεφάλαιο IV.2). Από τις Εικόνες 35 και 36 της τομής του κονιάματος παρατηρούμε ότι πρόκειται για αρκετά πορώδες κονίαμα. Το δείγμα δεν παρουσιάζει ρωγμές στη μάζα του κονιάματος, αλλά στην επιφάνεια εντοπίζονται οπές και μικρορωγμές. Μεγάλο ποσοστό της επιφάνειας του δείγματος εμφανίζει επικαθίσεις σε αποχρώσεις του πράσινου και του μαύρου, που πιθανότατα οφείλονται σε δράση μικροοργανισμών.

PTH_2



Εικόνα 37 PTH_2 (x13) (επάνω) και (x16) (κάτω)

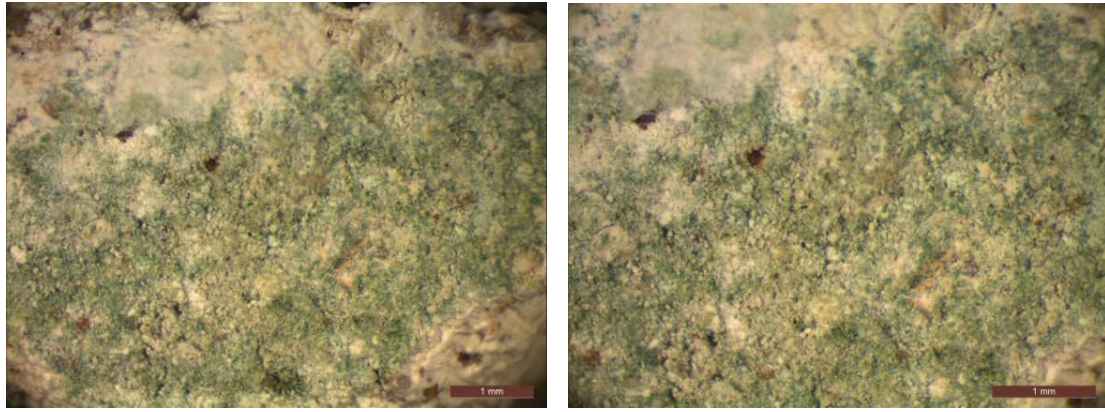


Εικόνα 38 Στιλνή τομή PTH_2 (x13) (αριστερά) και (x16) (δεξιά)



Εικόνα 39 Στιλπνή τομή PTH_2 (x20)

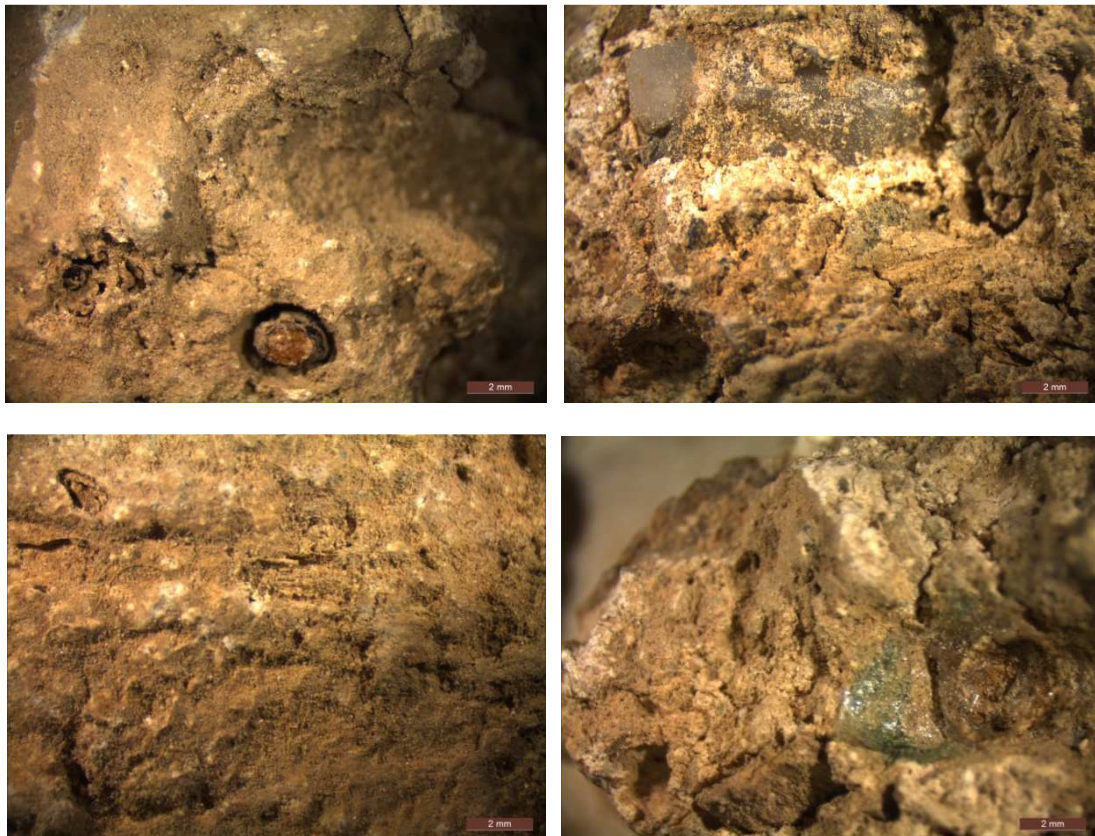
Το PTH_2 παρουσιάζει χαμηλή συνεκτικότητα και αποτελείται από κονία υπόλευκου χρώματος και φυσικά αδρανή μεγάλου εύρους κατανομής σε ποικιλία αποχρώσεων. Σποραδικά εντοπίζονται λευκά αδρανή μεγάλης διαμέτρου. Τα υπόλοιπα αδρανή παρουσιάζουν μεγάλο εύρος κατανομή και συναντώνται σε διάφορα αποχρώσεις (μαύρο, καφέ, γκρι, υποκίτρινο και πράσινο) , ενώ το σχήμα τους είναι ακανόνιστο (Εικόνα 39). Το κονίαμα παρουσιάζει ομοιόμορφη κατανομή κονιάς-αδρανών. Στη μάζα του κονιάματος δεν εντοπίζονται θραυσμένα κεραμικά, ενώ παρατηρούνται συσσωματώματα κονιάς. Η επιφάνεια του κονιάματος παρουσιάζει έντονα σημάδια βιοδιάβρωσης υπό μορφή επικαθίσεων καφέ και πράσινης απόχρωσης. Εντοπίζονται μικρορηγματώσεις τόσο στην επιφάνεια, όσο και στη μάζα του κονιάματος (Εικόνα 37).



Εικόνα 40 Χρωστική (x32)

Στην εσωτερική επιφάνεια του δείγματος εντοπίζονται κατάλοιπα πράσινης χρωστικής. Το μεγαλύτερο μέρος έχει απομακρυνθεί λόγω έκθεσής στις περιβαλλοντικές συνθήκες και στη συνέχεια την εφαρμογή του κονιάματος PTH_2 .

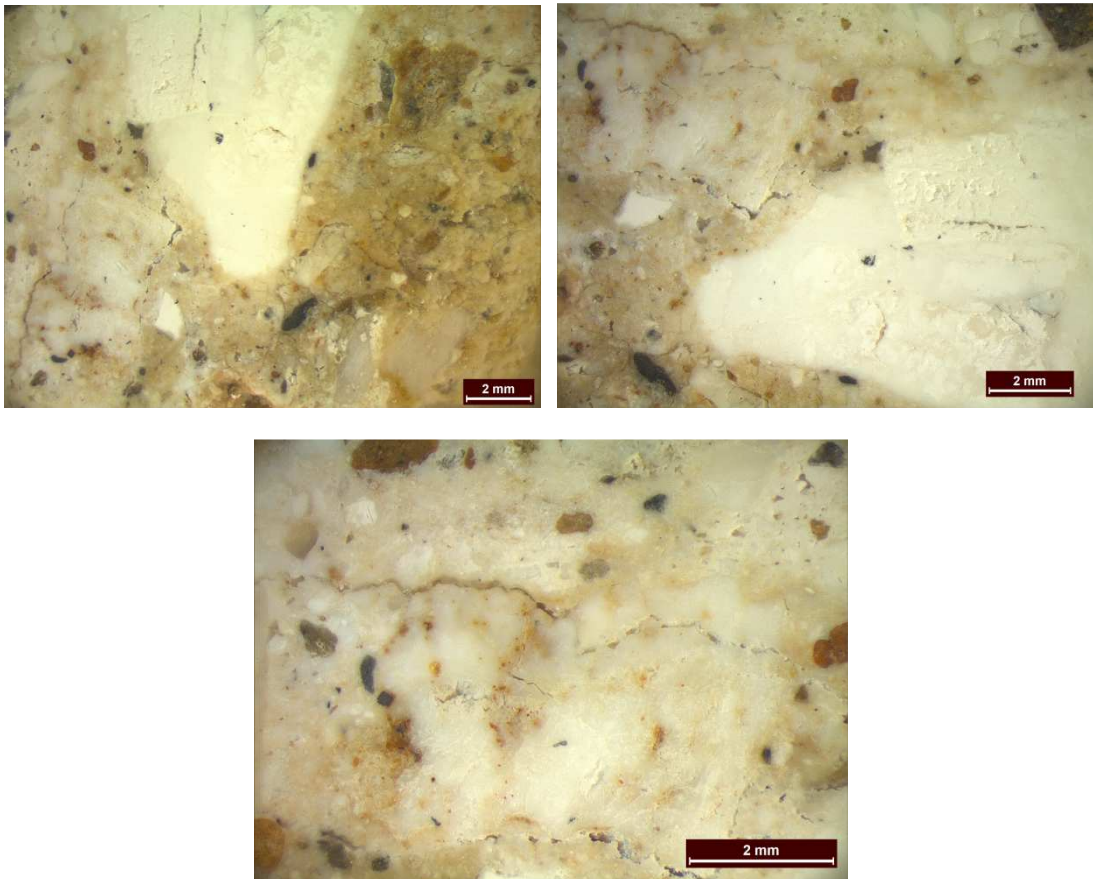
PTH_2a



Εικόνα 41 PTH_2a (x13) (επάνω) και (x16) (κάτω)



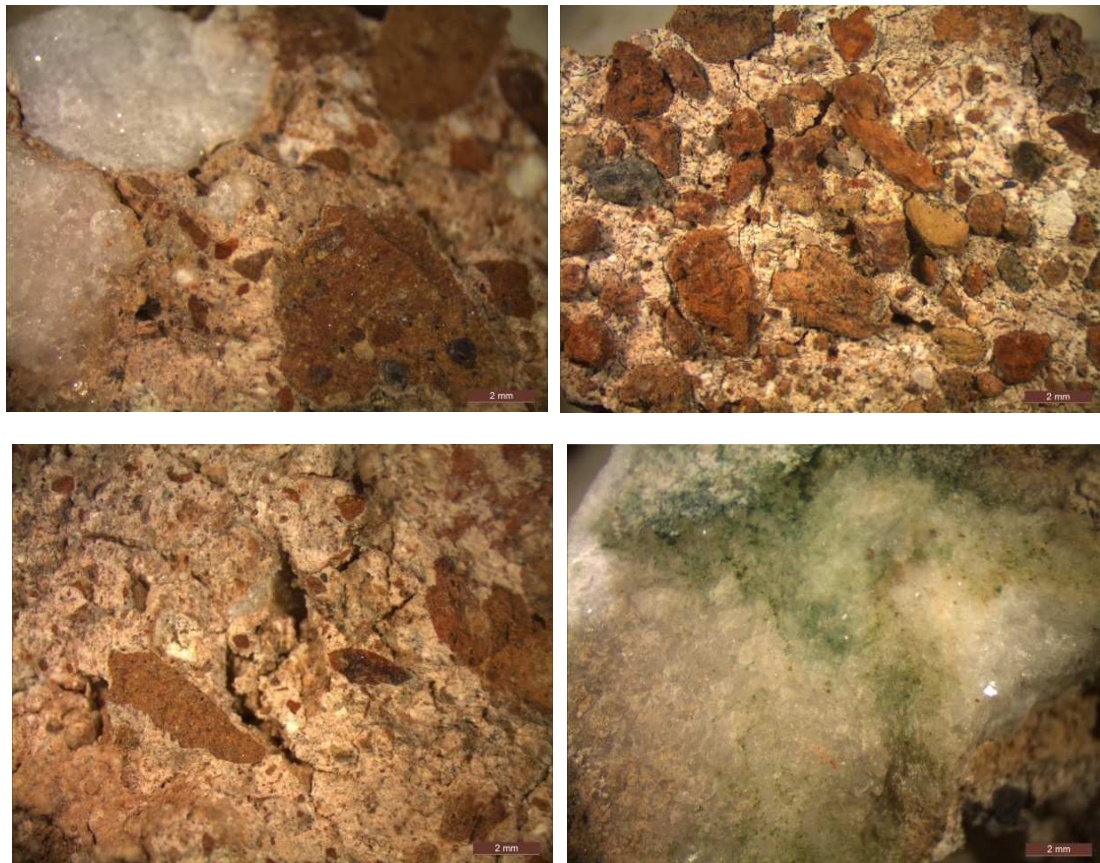
Εικόνα 42 PTH_2a (x20)



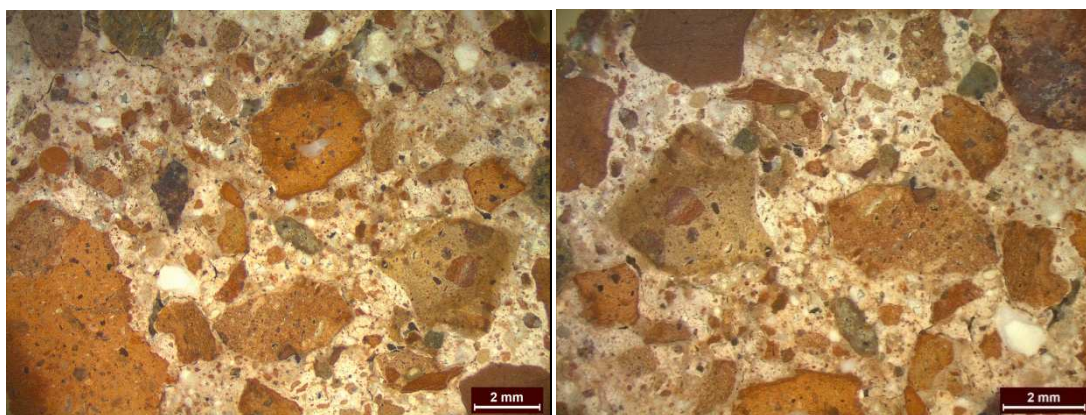
Εικόνα 43 Στιλπνή τομή PTH_2a (x13) (επάνω αριστερά), (x16) (επάνω δεξιά) και (x25) (κάτω)

Το δείγμα PTH_2a αποτελεί κονίαμα μπεζ απόχρωσης. Περιέχει αδρανή μικρού εύρους κατανομής σε αποχρώσεις του πράσινου, του μαύρου, του μπεζ, του κόκκινου και του γκρι (Εικόνα 43). Στην επιφάνεια του κονιάματος εμφανίζει μικρορωγμές και σπές, ενώ ρωγμές εντοπίζονται και στη μάζα του κονιάματος. Μεγάλο μέρος της επιφάνειας του κονιάματος παρουσιάζει επικαθίσεις σε τόνους του καφέ και του πράσινου, που είναι πιθανό να οφείλονται σε ανάπτυξη μικροοργανισμών (Εικόνες 41, 42). Το δείγμα περιέχει συσσωματώματα κονιάς, με ορισμένα να ξεπερνούν τα 10mm (Εικόνα 43).

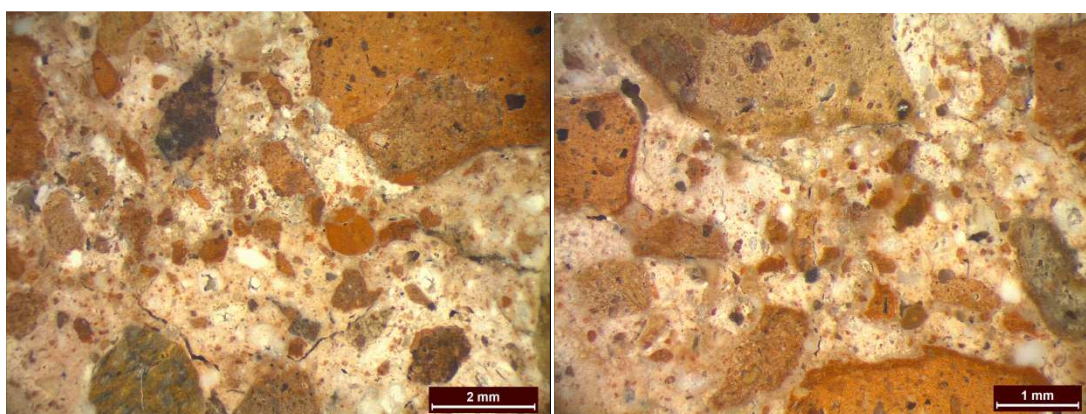
PTH_3



Εικόνα 44 PTH_3 (x16) (επάνω) και (x20) (κάτω)



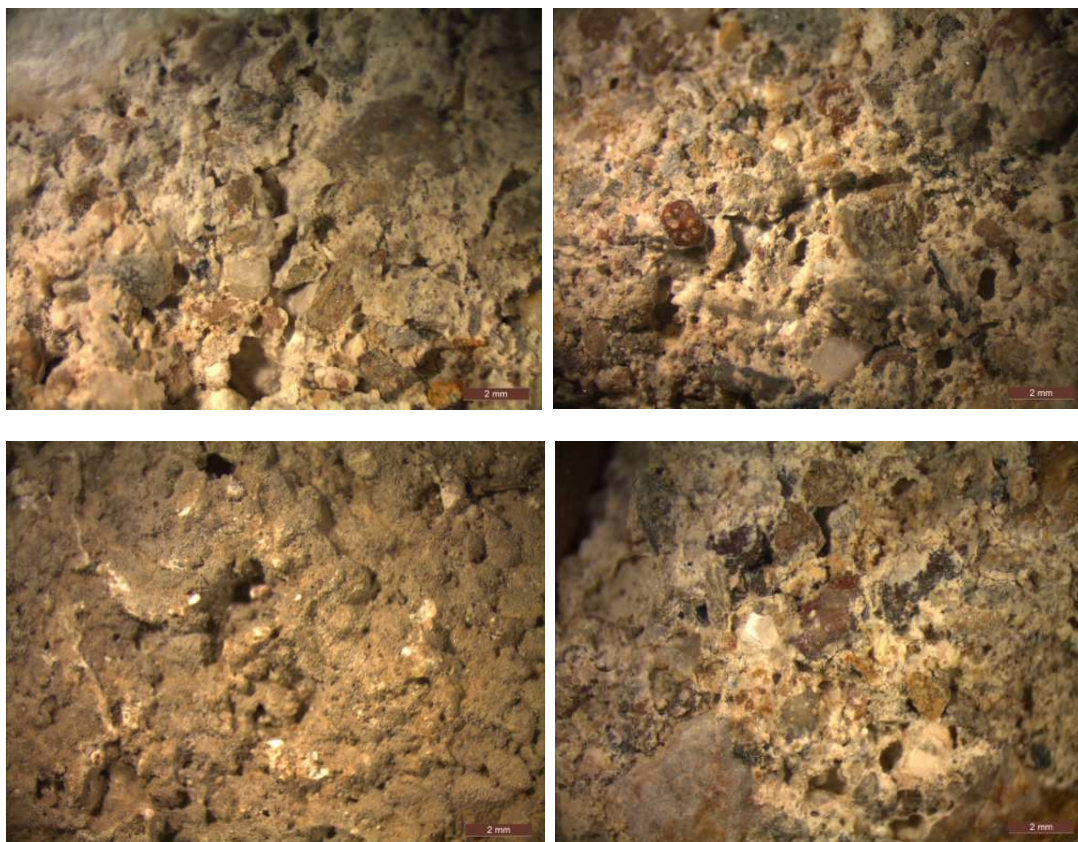
Εικόνα 45 Στιλπνή τομή PTH_3 (x13) (αριστερά) και (x16) (δεξιά)



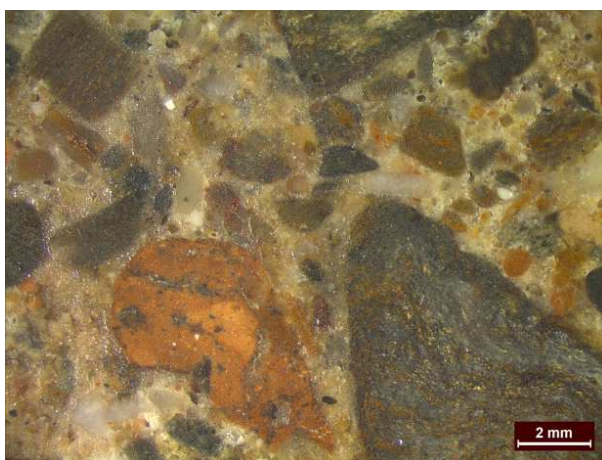
Εικόνα 46 Στιλπνή τομή PTH_3 (x20) (αριστερά) και (x32) (δεξιά)

Το δείγμα PTH_3 εμφανίζει χαμηλή συνεκτικότητα και έχει κεραμιδί απόχρωση, που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για κονίαμα θραυσμένου κεραμικού (τεχνητής ποζολάνης). Στο δείγμα κυριαρχούν τα θραυσμένα κεραμικά, τα οποία εμφανίζουν μεγάλη εύρους κατανομή και συναντώνται σε διάφορες αποχρώσεις (πορτοκαλί, καφέ, πράσινο και καστανέρυθρο) (Εικόνες 45, 46). Το κονίαμα περιέχει φυσικά αδρανή σε μικρή αναλογία σε αποχρώσεις γκρι, καφέ, υποκίτρινο και λευκό. Το δείγμα είναι πορώδες, ενώ εμφανείς είναι και οι πόροι των κεραμικών αδρανών. Η επιφάνεια του κονιάματος παρουσιάζει μικρορηγματώσεις, αλλά και πράσινες επικαθίσεις, πιθανότατα αποτέλεσμα δράσης μικροοργανισμών (Εικόνα 44). Κατά τη δειγματοληψία, μαζί με το δείγμα αποκολλήθηκε τμήμα της μαρμάρινης τοιχοποιίας (Εικόνα 44).

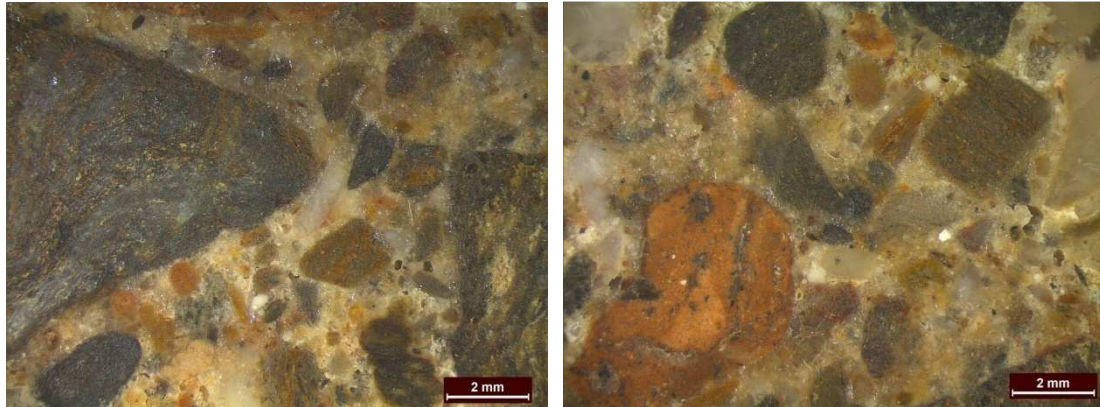
PTH_4



Εικόνα 47 PTH_4 (x13) (επάνω) και (x16) (κάτω)



Εικόνα 48 Στιλπνή τομή PTH_4 (x13)



Εικόνα 49 Στιλπνή τομή PTH_4 (x16)

Το δείγμα PTH_4 είναι κονίαμα υπόλευκης απόχρωσης. Στην επιφάνειά του κονιάματος παρουσιάζονται επικαθίσεις σε αποχρώσεις του πράσινου και του καφέ, ενώ, επίσης, εντοπίζονται μικρές ρωγμές και οπές (Εικόνα 47). Τα αδρανή του δείγματος παρουσιάζουν μεγάλο εύρος κατανομή με ποικιλία αποχρώσεων (κίτρινη, πράσινη, γκρι, μπεζ και υπόλευκη) (Εικόνες 48, 49). Στη μάζα του κονιάματος παρουσιάζονται σποραδικά θραυσμένα κεραμικά μικρού εύρους κόκκου. Η μέγιστη διάμετρος κόκκου που εμφανίζεται στις εικόνες ξεπερνά τα 8 mm, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης, με την οποία προσδιορίστηκε μέγιστη διάμετρος 23 mm.

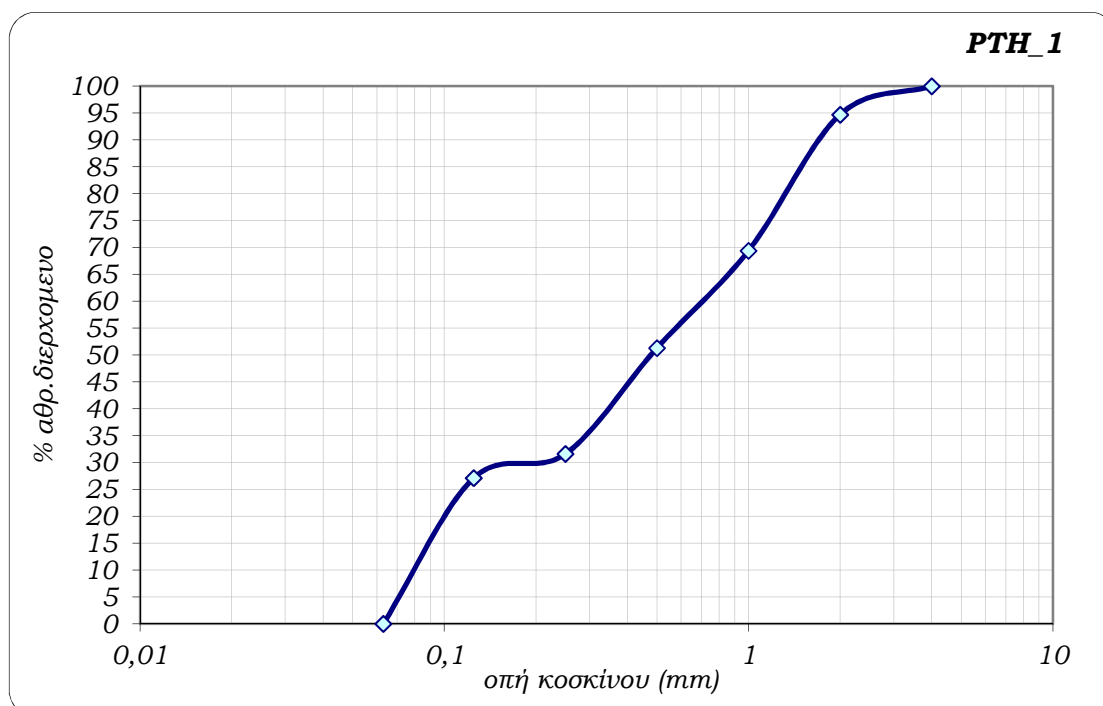
IV.2 Κοκκομετρική Ανάλυση

Έπειτα από το φυσικό διαχωρισμό της κονιάς από τα αδρανή του κονιάματος προσδιορίζονται ο μέγιστος κόκκος αδρανών, ο λόγος κονιάς/αδρανών και το ποσοστό της κονιάς επί του συνολικού δείγματος. Η μέθοδος εφαρμόστηκε μόνο στα δείγματα PTH_1 και PTH_4, λόγω της περιορισμένης διαθέσιμης προς δειγματοληψία ποσότητας στο μνημείο. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των δυο δειγμάτων παρατίθενται στον Πίνακα 4.

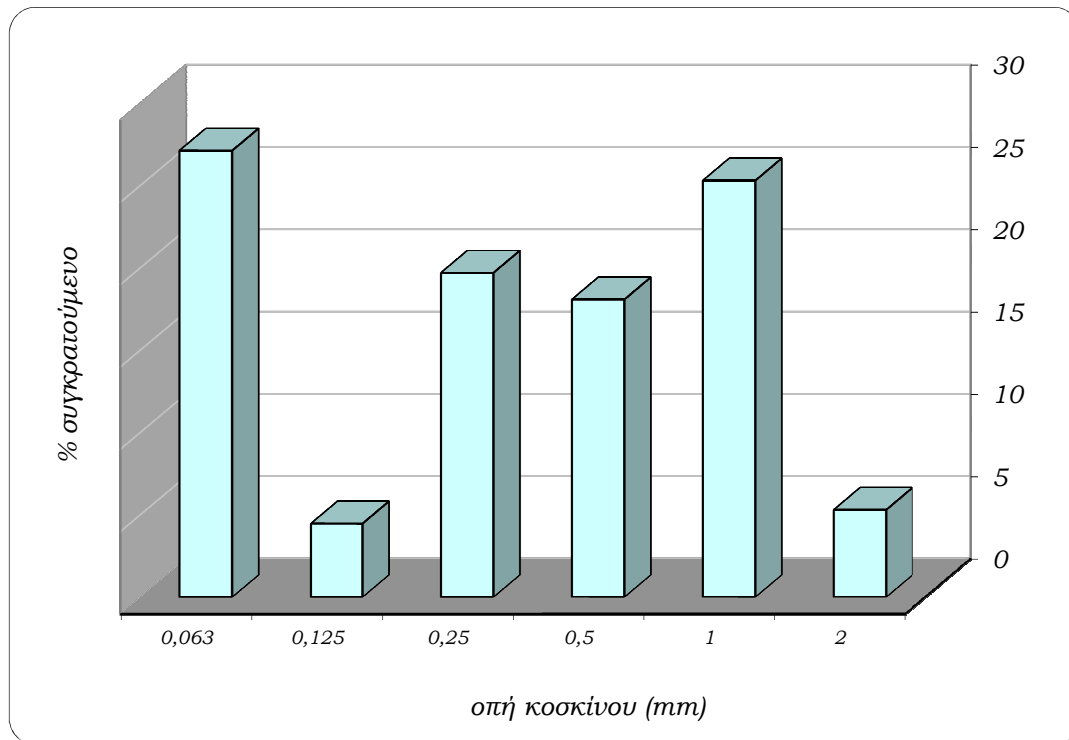
Πίνακας 3 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης

Δείγμα	Κονία (%)	Λόγος B/A	D_{max} (mm)	Παρατηρήσεις
PTH_1	90	8.99	2,5	Αδρανή επιμήκη σε γκρι, υπόλευκη και μπεζ απόχρωση, μικρού μεγέθους
PTH_4	24.5	1/3	23	Αδρανή ακανόνιστου σχήματος γκριζα, μπεζ, κίτρινα, μαύρα και πράσινα, τα οποία διαφόρου εύρους κατανομής. Εμφανίζονται κεραμικά σε μικρή αναλογία.

Στη συνέχεια παρατίθενται η καμπύλη κατανομής του ποσοστού της διερχόμενης μάζας από κάθε κόσκινο σε αθροιστική ημιλογαριθμική κλίμακα και τα ιστογράμματα κατανομής αδρανών, χωρίς την κονία, για καθένα από τα δείγματα.



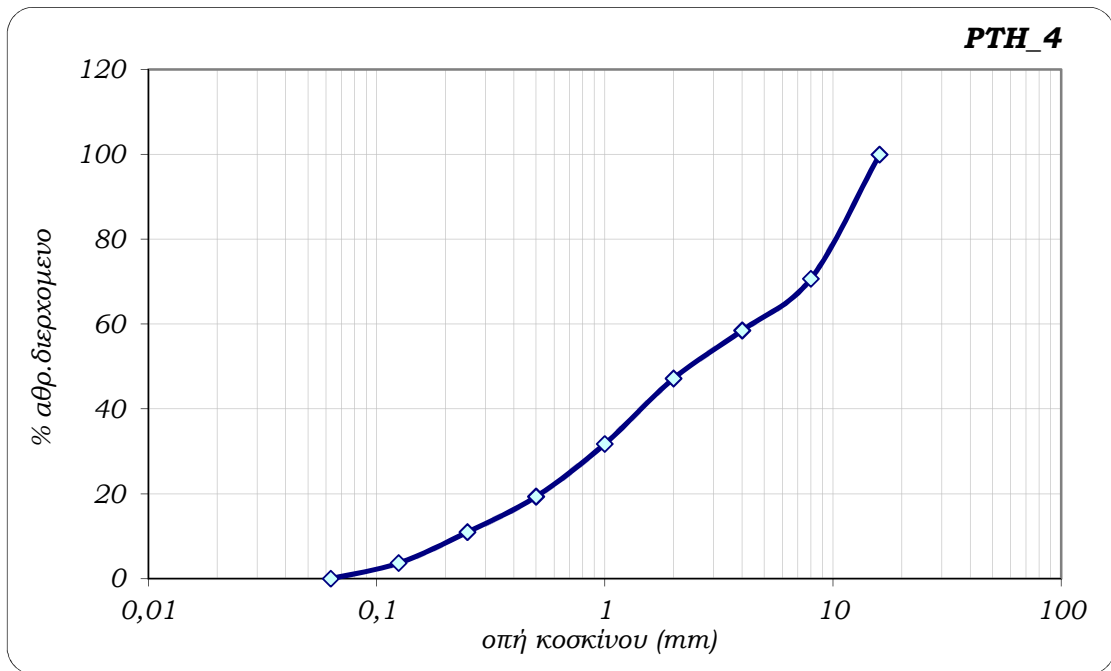
Διάγραμμα 1 Κοκκομετρική καμπύλη διερχόμενων αδρανών PTH_1



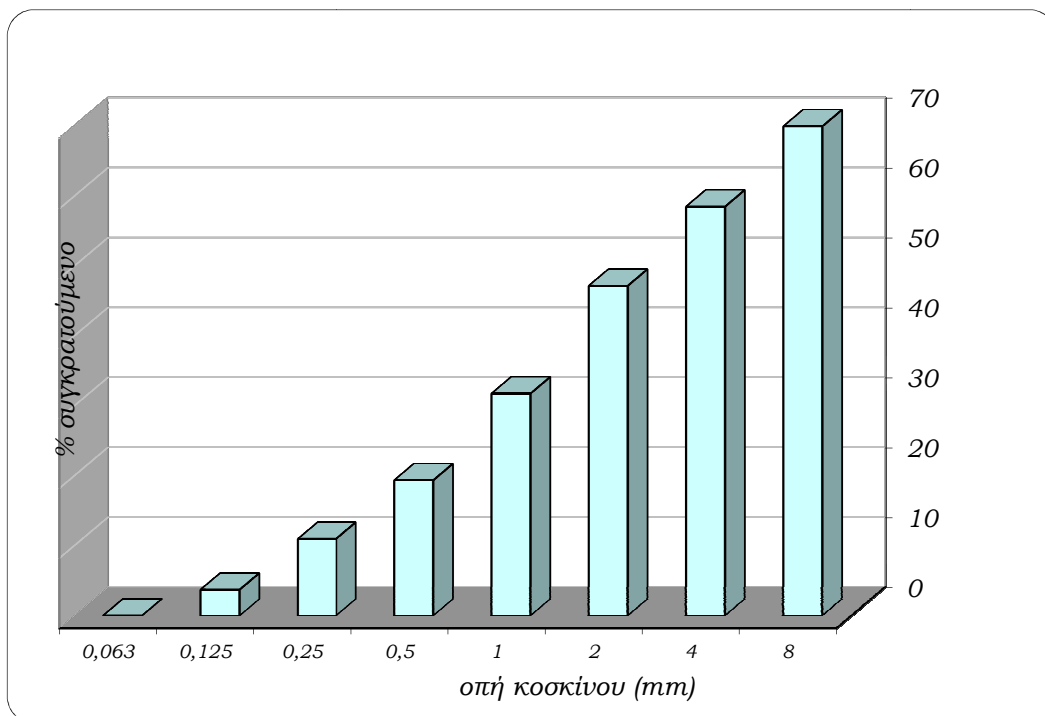
Διάγραμμα 2 Ιστόγραμμα κατανομής συγκρατούμενων αδρανών του PTH_1

Κατά την κοκκομετρική ανάλυση του κονιάματος PTH_1, τα συγκρατούμενα αδρανή λευκού και μπεζ χρώματος ήταν ελάχιστα σε όλα τα κόσκινα, ενώ στα κόσκινα με άνοιγμα σπών 1mm και 0,063mm συγκρατήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα από τα υπόλοιπα.

Το δείγμα PTH_1 παρουσιάζει δικόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή κατανομής στο 1mm για τις μεγαλύτερες διαμέτρους κόκκων και 63μm για τις μικρότερες. Ο μέγιστος κόκκος προσδιορίστηκε στα 2.5mm. Το ποσοστό της κονίας προσδιορίστηκε 90%, που θεωρείται υψηλό, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από το λόγο κονίας/αδρανών, ο οποίος προσδιορίστηκε ~ 8,9.



Διάγραμμα 3 Κοκκομετρική καμπύλη διερχόμενων αδρανών για το ΡΤΗ_4



Διάγραμμα 4 Ιστόγραμμα κατανομής συγκρατούμενων αδρανών του ΡΤΗ_4

Κατά τον φυσικό διαχωρισμό του κονιάματος ΡΤΗ_4, στο κόσκινο με άνοιγμα οπών 8mm συγκρατήθηκαν αδρανή γκρι και μπλε χρώματος με αποστρογγυλεμένες γωνίες, με μέγιστη διάμετρο 23mm. Στο κόσκινο 4mm κυριαρχούσαν γκρι και μπλε αδρανή,

ενώ σε μικρή αναλογία εμφανίζονταν θραυσμένα κεραμικά. Στα κόσκινα 2mm και 1mm τα συγκρατούμενα αδρανή είχαν κυρίως μαύρο και γκρι χρώμα, ενώ ανιχνεύονταν σε μικρό βαθμό αδρανή πράσινα και κίτρινα και κεραμικά σε μικρή αναλογία. Στα λοιπά κόσκινα (<0,5mm) εμφανίζονταν περισσότερα κεραμικά, αλλά και αδρανή λευκού χρώματος, καθώς και ορισμένα πράσινα και μπλεζ.

Από την κοκκομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι το κονίαμα περιέχει κατά κύριο λόγο αδρανή μεγάλης διαμέτρου, όπως φαίνεται στο ιστόγραμμα, αφού παρουσιάζει μονοκόρυφη κατανομή με συχνότερη τιμή στα 8mm, ενώ παρατηρείται μεγάλο ποσοστό στις κλάσεις 2 και 4mm. Ο λόγος κονίας/αδρανών προσδιορίστηκε ~ 1/3 και το ποσοστό περιεχόμενης κονίας 24,5%.

IV.3 Ψηφιακή επεξεργασία εικόνας

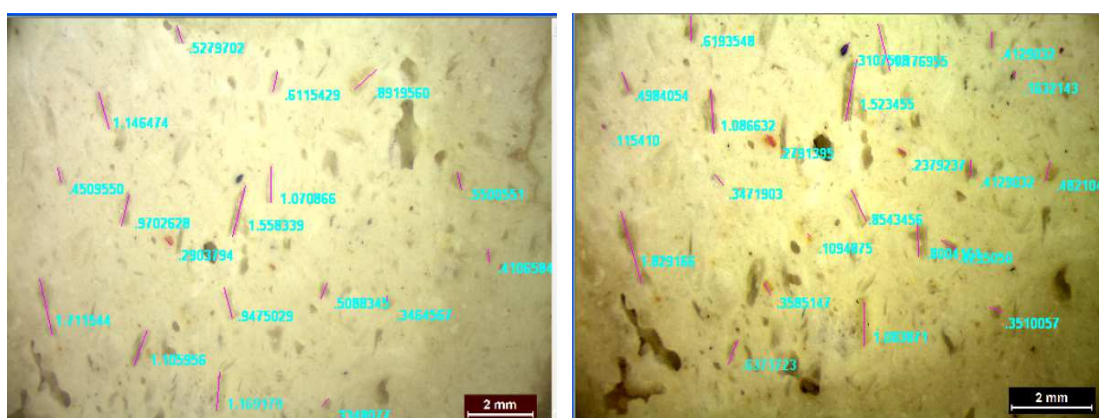
Κατά την εξέταση των εγκιβωτισμένων δοκιμίων στο στερεομικροσκόπιο λαμβάνονται εικόνες για μια στυλνή τομή κάθε δείγματος σε διάφορες μεγεθύνσεις. Ακολουθεί επεξεργασία των εικόνων με το λογισμικό Image-Pro Plus, με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας με τα κατάλληλα φίλτρα (Rank, Median) ώστε να είναι ευδιάκριτα τα όρια κονιάς-αδρανών. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται μετρήσεις (χειροκίνητα) και με χρήση του Microsoft Office Excel προσδιορίζονται η μέγιστη και μέση διάμετρος. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 5.

Η τεχνική αυτή υποκαθιστά την κοκκομετρική ανάλυση στα δείγματα που αυτή δεν ήταν εφικτή. Να σημειωθεί ότι τα εν λόγω αποτελέσματα προέκυψαν για μια στυλνή τομή κάθε δείγματος. Ιδανικά, θα λαμβάνονταν περισσότερες τομές σε διάφορες κατευθύνσεις, για πιο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα, αλλά θα απαιτούνταν μεγάλες ποσότητες δειγμάτων.

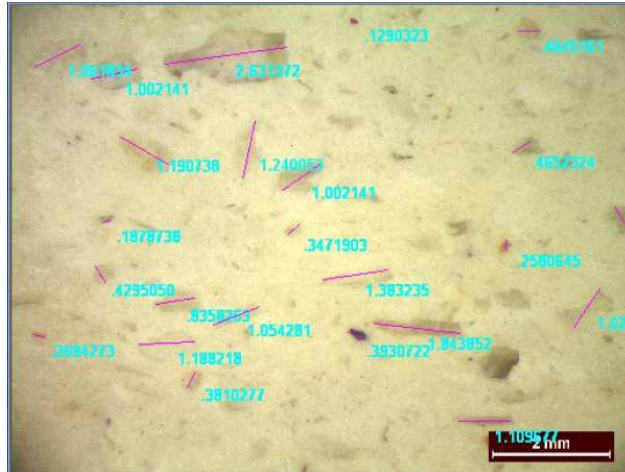
Πίνακας 4 Μέγιστη και μέση διάμετρος αδρανών

Δείγμα	<i>D max</i> (mm)	<i>D average</i> (mm)
<i>PTH_1</i>	2,1	0,69
<i>PTH_2</i>	3,83	1,03
<i>PTH_2a</i>	3,5	0,83
<i>PTH_3</i>	7,39	1,09
<i>PTH_4</i>	9,37	1,8

PTH_1



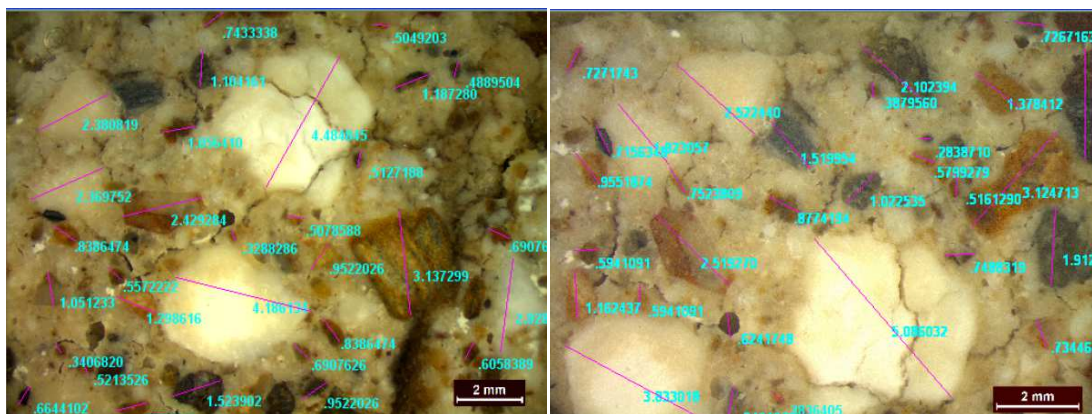
Εικόνα 50 Προσδιορισμός διαμέτρου αδρανών με ψηφιακή επεξεργασία (x12) (αριστερά) και (x16) (δεξιά)



Εικόνα 51 Προσδιορισμός διαμέτρου αδρανών με ψηφιακή επεξεργασία (x25)

Το δείγμα εμφανίζει σποραδικά επιμήκη αδρανή σε υπόλευκη και μπεζ απόχρωση, γεγονός που τα καθιστά δυσδιάκριτα, λόγω παρόμοιου χρωματισμού της κονιάς. Τα αδρανή παρουσιάζουν μεγάλο εύρος κατανομής. Η μέση ακτίνα προσδιορίστηκε 0,67 mm και η μέγιστη διάμετρος 2,1 mm. Τα ανωτέρω επιβεβαιώνονται τόσο από την κοκκομετρική ανάλυση του δείγματος (Κεφ. IV.2). Με βάση την κοκκομετρική ανάλυση η μέγιστη διάμετρος προσδιορίστηκε 2,5 mm και συχνότερες τιμές κατανομής των αδρανών αντιστοιχούν σε διαμέτρους 1mm και 63 μm. Το κονιάμα παρουσιάζει μεγάλο εύρος πόρων, με μέγιστη διάμετρο 500μm, το οποίο επιβεβαιώνεται από την πορομετρία υδραργύρου (Κεφ.IV.6), σύμφωνα με την οποία μικρό ποσοστό των πόρων του κονιάματος έχει διάμετρος >500 μm.

PTH_2



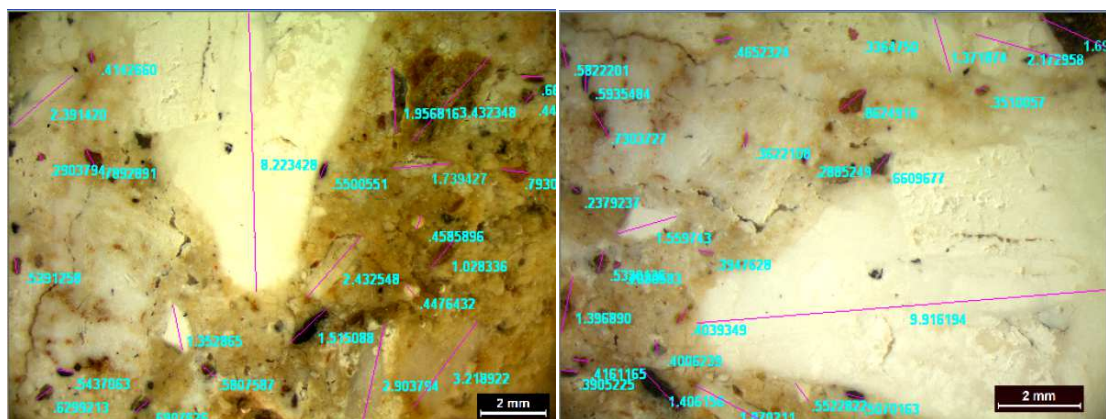
Εικόνα 52 Προσδιορισμός διαμέτρου αδρανών με ψηφιακή επεξεργασία (x13) (αριστερά) και (x16) (δεξιά)



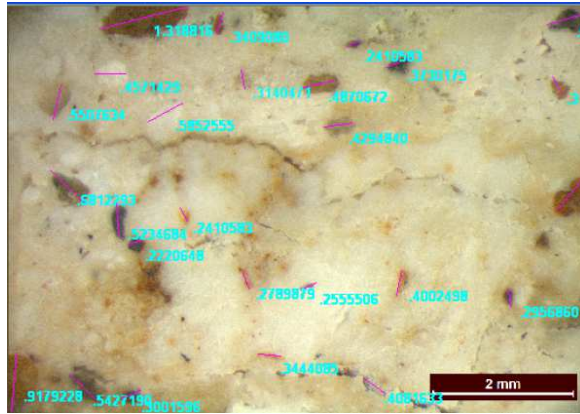
Εικόνα 53 Προσδιορισμός διαμέτρου αδρανών με ψηφιακή επεξεργασία (x20)

Στο δείγμα παρατηρούνται μεγάλα συσσωματώματα κονιάς με μέγιστη διάμετρο 5 mm. Τα αδρανή παρουσιάζουν διάφορες αποχρώσεις, με επικρατέστερες το μαύρο και το υποκίτρινο, ενώ με μικρότερη συχνότητα εμφανίζονται αδρανή γκρι, πράσινης και κόκκινης απόχρωσης. Παρατηρούνται, επίσης, λευκά αδρανή με μέγιστη διάμετρο 3 mm, αν και εμφανίζονται ορισμένα με μικρότερη διάμετρο (<1mm). Η μέση διάμετρος και η μέγιστη διάμετρος των αδρανών προσδιορίζονται 1,03 mm και 3,83 mm αντίστοιχα. Η κατανομή κονιάς-αδρανών του κονιάματος είναι ομοιόμορφη.

PTH_2a



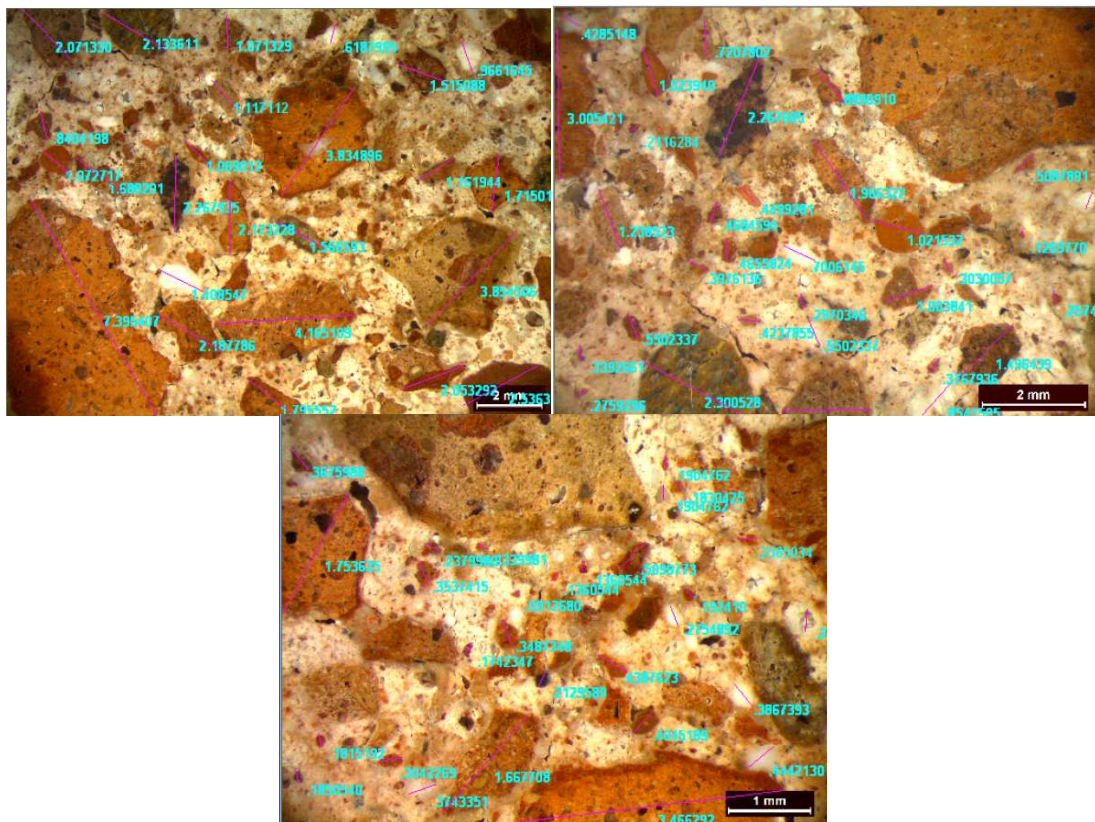
Εικόνα 54 Προσδιορισμός διαμέτρου αδρανών με ψηφιακή επεξεργασία (x13) (αριστερά) και (x16) (δεξιά)



Εικόνα 55 Προσδιορισμός διαμέτρου αδρανών με ψηφιακή επεξεργασία (x25)

Τα αδρανή του κονιάματος παρουσιάζουν αποχρώσεις μαύρου, γκρι, πράσινου, πορτοκαλί και υπόλευκο. Η μέγιστη διάμετρος προσδιορίζεται 3,5 mm, ενώ μέση διάμετρος 0,83 mm. Στο κονίαμα περιέχεται μεγάλη ποσότητα κονιάς σε σχέση με τα αδρανή του και στη μάζα του εντοπίζεται ένα μεγάλο συσσωμάτωμα κονιάς μεγέθους 10 mm.

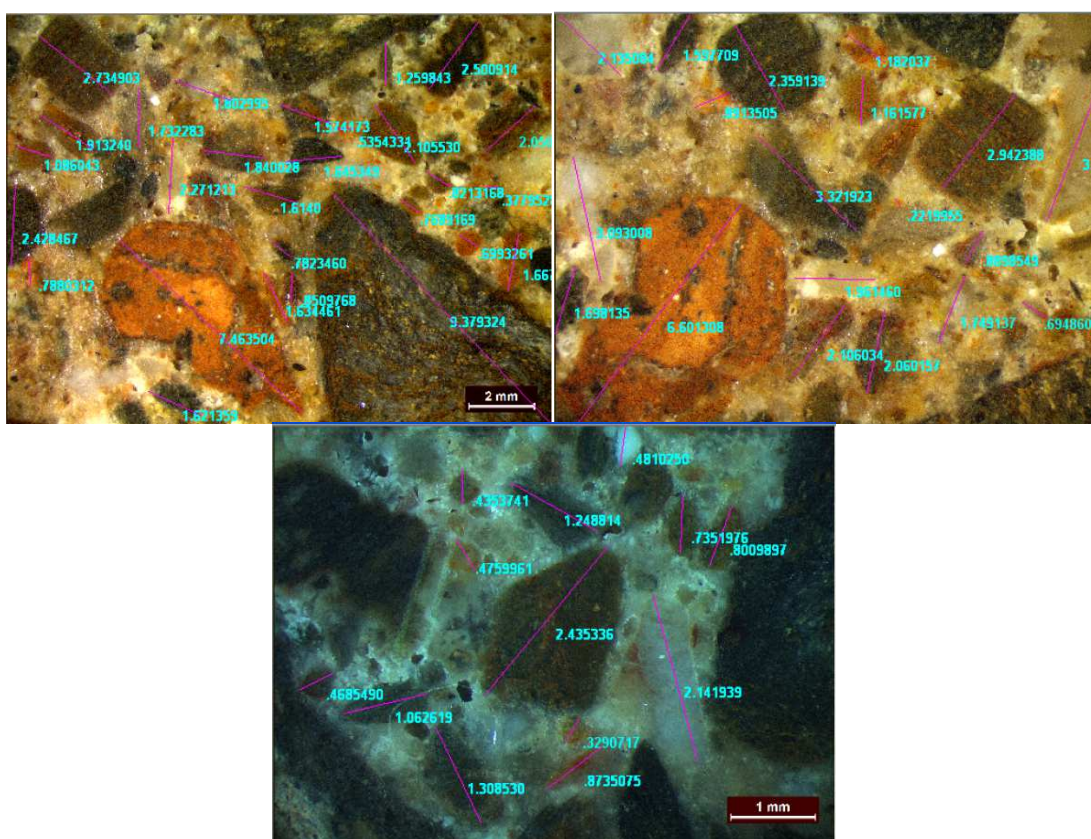
PTH_3



Εικόνα 56 Προσδιορισμός διαμέτρου αδρανών με ψηφιακή επεξεργασία (x13) (επάνω αριστερά), (x20) (επάνω δεξιά) και (x32) (κάτω)

Στο δείγμα παρατηρείται ομοιόμορφη κατανομή κονιάς-αδρανών. Κυριαρχούν τα θραυσμένα κεραμικά και παρουσιάζουν μεγάλου εύρους κατανομή. Η μέγιστη διάμετρος προσδιορίστηκε 7,39 mm, ενώ η μέση διάμετρος 1,09 mm. Τα κεραμικά παρουσιάζουν τις εξής αποχρώσεις: κεραμιδί, πράσινο, πορτοκαλί και καστανέρυθρο. Στο κονίαμα εντοπίζονται μη κεραμικά αδρανή ακανόνιστου σχήματος ,σε διάφορες αποχρώσεις (μαύρο, καφέ, κίτρινο και πράσινο), σε μικρή αναλογία και εύρος κόκκων. Συγκεκριμένα, η μέγιστη διάμετρος τους προσδιορίζεται 2 mm. Τέλος, εντοπίζονται λευκά αδρανή μικρού μεγέθους, με αποστρογγυλεμένες όψεις, των οποίων η μέγιστη διάμετρος προσδιορίζεται 1,5 mm.

PTH_4



Εικόνα 57 Προσδιορισμός διαμέτρου αδρανών με ψηφιακή επεξεργασία x13 (επάνω αριστερά), x16 (επάνω δεξιά) και x32 (κάτω)

Το κονίαμα παρουσιάζει ομοιόμορφη κατανομή κονιάς-αδρανών. Το μεγαλύτερο ποσοστό των αδρανών είναι φυσικά, ενώ περιέχει κεραμικά σε μικρή αναλογία. Η μέγιστη διάμετρος προσδιορίζεται 9,37 mm για τα φυσικά αδρανή και 7,46 mm για τα κεραμικά αδρανή. Η μέση διάμετρος των αδρανών του κονιάματος προσδιορίζεται 1,8mm.

Όλα τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης (Κεφ. IV.2) σύμφωνα με την οποία συχνότερη τιμή κατανομής των αδρανών του κονιάματος είναι τα 8 mm και μέγιστη διάμετρος 23 mm.

IV.4 Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών των κονιαμάτων - Θερμική ανάλυση (DTA-TG)

Στην παρούσα ενότητα αναλύονται τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης των δειγμάτων σε σχέση με την επί τοις εκατό απώλεια μάζας ανά θερμοκρασιακό διάστημα. Τα διαστήματα αυτά είναι:

- ✚ Το διάστημα $<120^{\circ}\text{C}$ αντιστοιχεί στο φυσικά δεσμευμένο νερό των συστατικών του κονιάματος.
- ✚ Στους $120-200^{\circ}\text{C}$ αντιστοιχούν τα κρυσταλλικά νερά ενυδατωμένων αλάτων που εμπεριέχονται στο κονίαμα.
- ✚ Στο διάστημα $200-600^{\circ}\text{C}$, η απώλεια μάζας (ενδόθερμες κορυφές) αποδίδονται στο χημικά δεσμευμένο νερό των ένυδρων ορυκτών αργιλοπυριτικών ενώσεων του υλικού, εάν δεν εντοπίζονται άλλες απώλειες, λόγω ύπαρξης πορτλαντίτη, υδρομαγνησίτη, μαγνησίτη, βρουσίτη αλλά και οργανικών ενώσεων.
- ✚ Στο διάστημα $>600^{\circ}\text{C}$ οι απώλειες μάζας αντιστοιχούν στην έκλυση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) λόγω διάσπασης ανθρακικών ενώσεων, π.χ. ασβεστίτη (CaCO_3). Στο διάστημα αυτό μπορεί να εμφανιστούν επιπλέον απώλειες, οι οποίες οφείλονται στη διάσπαση δολομίτη.

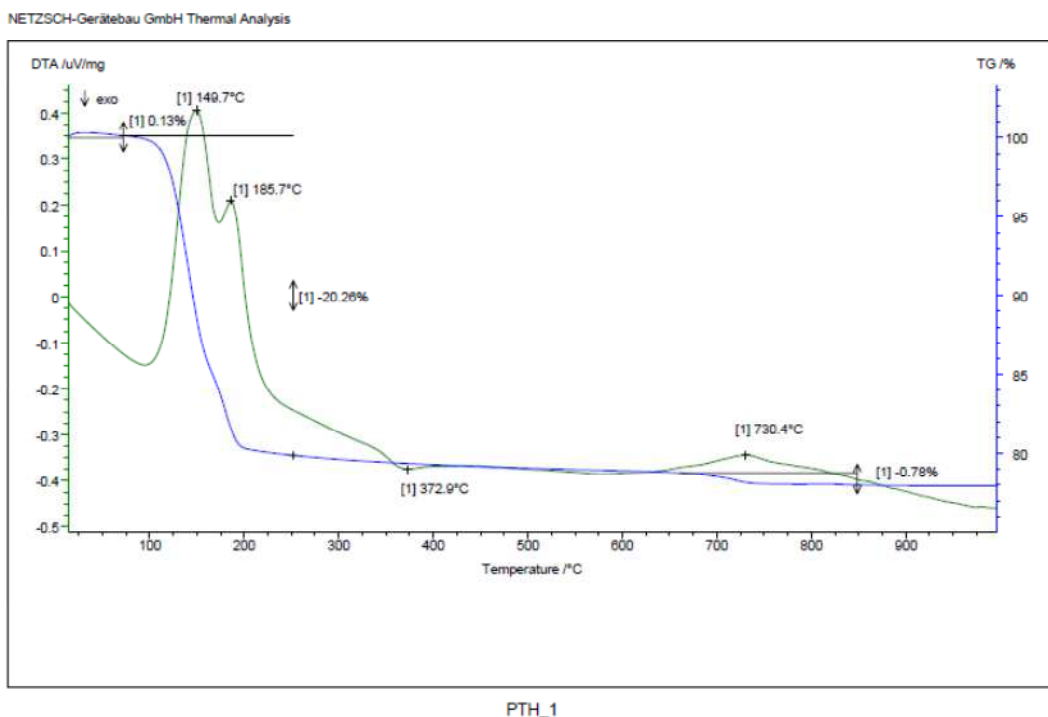
Από τις ποσοστιαίες απώλειες μάζας στα δύο τελευταία διαστήματα, οι οποίες αντιστοιχούν στην μάζα του χημικά δεσμευμένου νερού και του διοξειδίου του άνθρακα που αποδεσμεύεται από τη διάσπαση των ανθρακικών ενώσεων, υπολογίζεται η αναλογία $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}_{\text{χημικά δεσμευμένο}}$, που ταυτοποιεί την υδραυλικότητα του κονιάματος. Υψηλές τιμές υποδηλώνουν ασβεστιτικά κονιάματα, ενώ χαμηλές υδραυλικά κονιάματα [8, 20, 27].

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτικής ανάλυσης συνοψίζονται στον Πίνακα 6 και στη συνέχεια παρατίθενται τα θερμογράφηματα που ελήφθησαν (διαγράμματα DTA-TG). Για PTH_4 πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση και στην κονία του ($<63\mu\text{m}$), η οποία διαχωρίστηκε από τα αδρανή κατά την κοκκομετρική ανάλυση του δείγματος.

Πίνακας 5 Αποτελέσματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης

Δείγμα	Απώλεια μάζας (%) ανά θερμοκρασιακό διάστημα				
	<120 °C	120-200 °C	200-600 °C	>600 °C	CO ₂ /H ₂ O
PTH_1	0.13	20.26	-	0.78	-
PTH_2	0.5	0.49	1.85	26.8	14.49
PTH_2a	1.35	0.38	3.27	22.48	6.88
PTH_3	1.15	1.65	2.83	19.88	7.03
PTH_4	1.14	0.65	2.87	22.23	7.75
PTH_4 binder	1.84	0,64	2.25	19.98	8,88

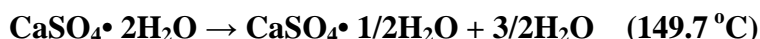
Διαγράμματα DTA-TG



Διάγραμμα 5 Θερμογράφημα του PTH_1

Το δείγμα PTH_1 παρουσιάζει μικρό ποσοστό φυσικά δεσμευμένου νερού 0.13% , το οποίο αντιστοιχεί στην ποσοστιαία απώλεια μάζας στο διάστημα <120°C. Στο

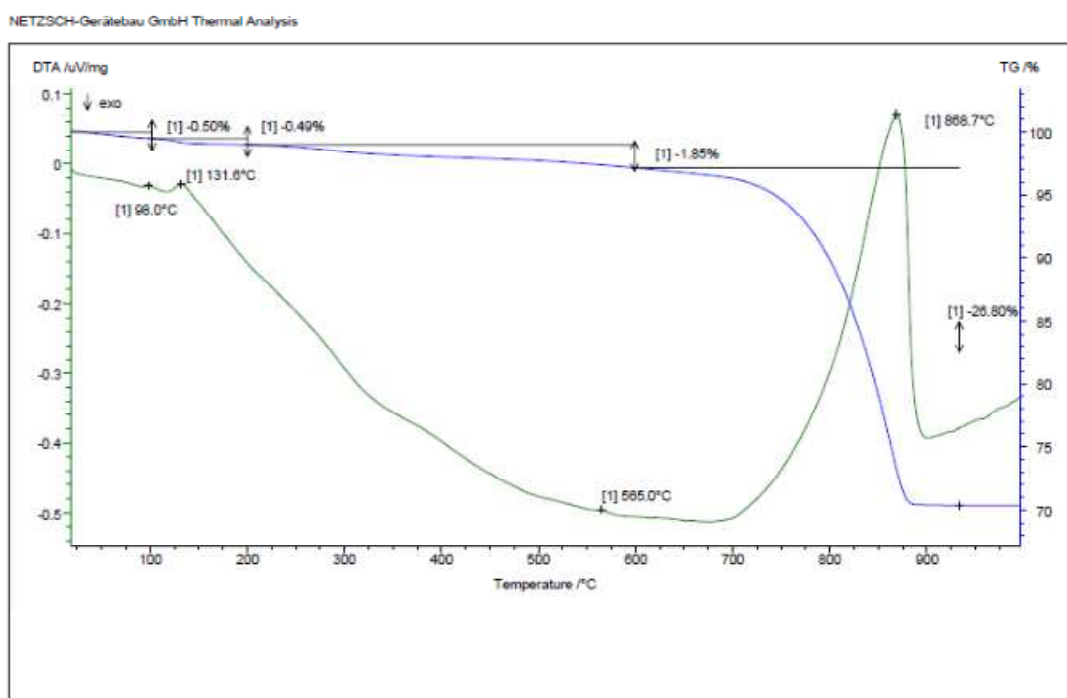
διάγραμμα παρουσιάζει δύο ενδόθερμες κορυφές στους 149.7 °C και στους 185.7 °C που ταυτοποιούν την διάσπαση γύψου σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Με βάση τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων και τις απώλειες μάζας στο διάστημα 120-200°C που είναι 20.26% υπολογίζεται ότι το δείγμα αποτελείται κατά 96,78% γύψο. Στο διάγραμμα εμφανίζεται, επίσης, μια εξώθερμη κορυφή που αντιστοιχεί σε μεταβολή του ανυδρίτη α σε ανυδρίτη β (νεκρά γύψος), χωρίς μεταβολή μάζας, στους 372.9 °C. Παρατηρείται επίσης μια ενδόθερμη κορυφή στους 730.4 °C που αντιστοιχεί στη διάσπαση μικρού ποσοστού ανυδρίτη (στην οποία οφείλεται η απώλεια μάζας στο διάστημα >600 °C) σύμφωνα με την:



Με βάση τα παραπάνω το δείγμα χαρακτηρίζεται ως γυψοκονίαμα [50].

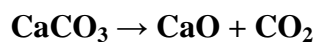


PTH_2

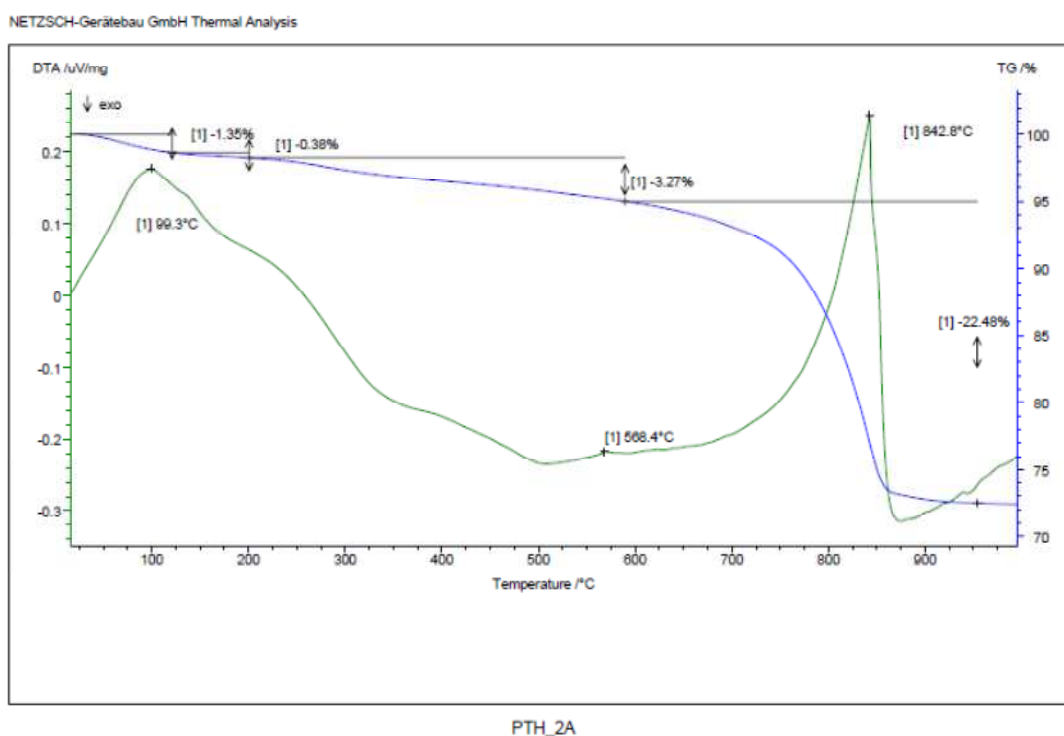
Διάγραμμα 6 Θερμογράφημα του PTH_2

Τα αποτελέσματα του δείγματος PTH_2 δείχνουν χαμηλά ποσοστά φυσικά δεσμευμένου νερού 0.5%. Η ποσοστιαία απώλεια μάζας στο διάστημα 120-200°C

είναι ίση με 0.49% και στο 200-600 °C 1.85% . Στο διάστημα >600 °C η απώλεια μάζας είναι ίση με 26.8% και εκφράζει την ποσότητα CO₂ που προκύπτει από τη διάσπαση του CaCO₃ (ενδόθερμη κορυφή στους 868.7 °C) σύμφωνα με την:



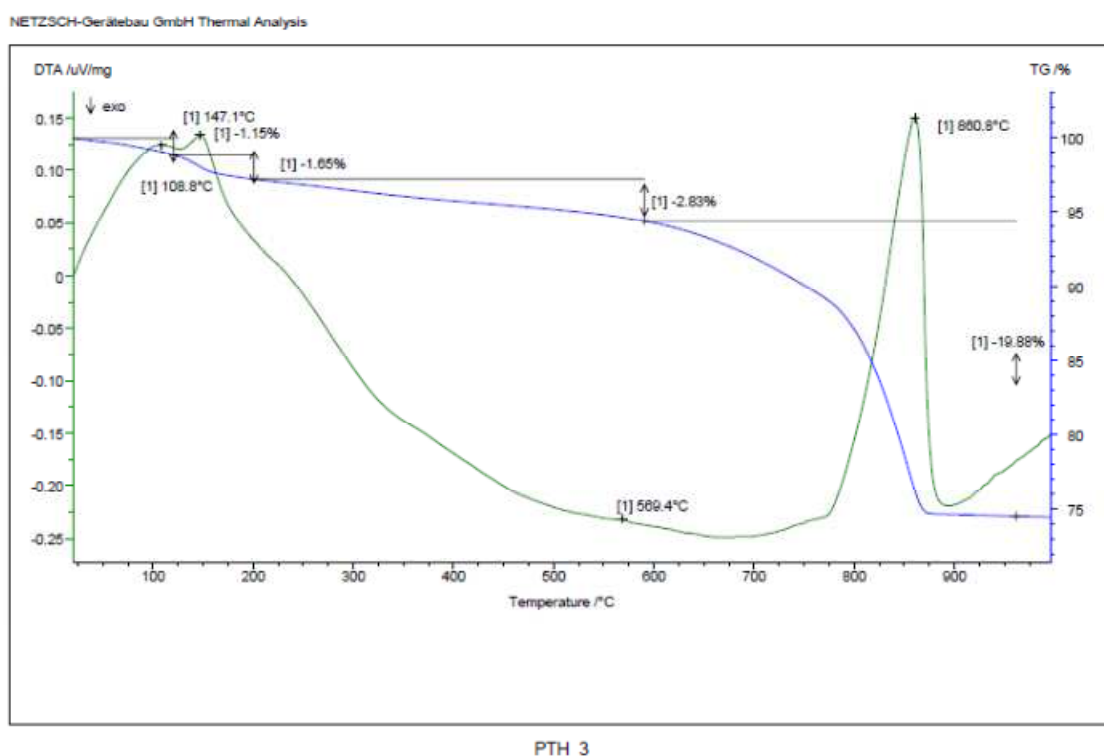
Το ποσοστό CaCO₃ προσδιορίζεται 60,9 % και ο δείκτης υδραυλικότητας (CO₂ /H₂O) 14,49. Το διάγραμμα παρουσιάζει ενδόθερμη κορυφή μεταβολή φάσης του χαλαζία από α σε β, χωρίς απώλεια μάζας, στους 565 °C, Με βάση τα παραπάνω το δείγμα θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ασβεστιτικό κονίαμα με αδρανή ασβεστολιθικής και αργιλοπυριτικής σύστασης [51].



Διάγραμμα 7 Θερμογράφημα του PTH_2a

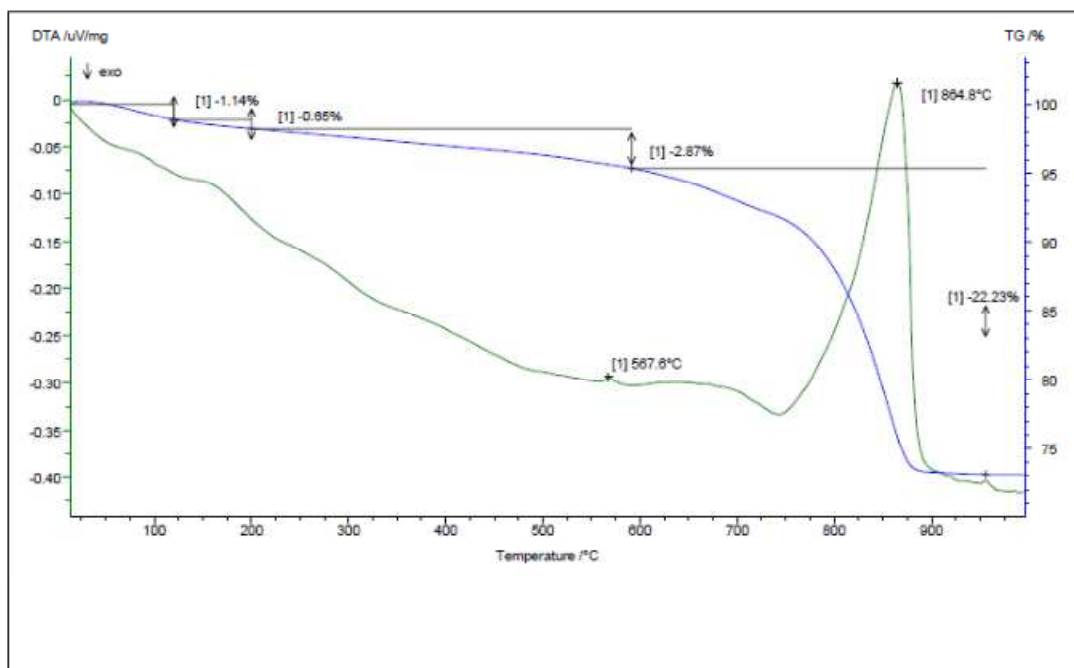
Το PTH_2a εμφανίζει ποσοστό φυσικά δεσμευμένου νερού 1,35%. Στο διάστημα 120-200°C εμφανίζει απώλεια μάζας 0,38%, στο 200-600 °C 3,27% ενώ στο διάστημα >600 °C 22,48%. Η τιμή του δείκτη υδραυλικότητας (CO₂/H₂O) προσδιορίζεται 6,875, ενώ το ποσοστό CaCO₃ προσδιορίζεται 51%. Στο διάγραμμα εμφανίζεται ενδόθερμη κορυφή στους 842,8 °C που αντιστοιχεί στη διάσπαση του CaCO₃ και στους 568,4 °C, που αντιστοιχεί σε μεταβολή φάσης του χαλαζία από α σε β, χωρίς απώλεια μάζας. Με βάση τα παραπάνω το δείγμα χαρακτηρίζεται ως

κονίαμα υδραυλικής ασβέστου με αδρανή αργιλοπυριτικής και ασβεστολιθικής σύστασης, με υπεροχή των αργιλοπυριτικών [51].



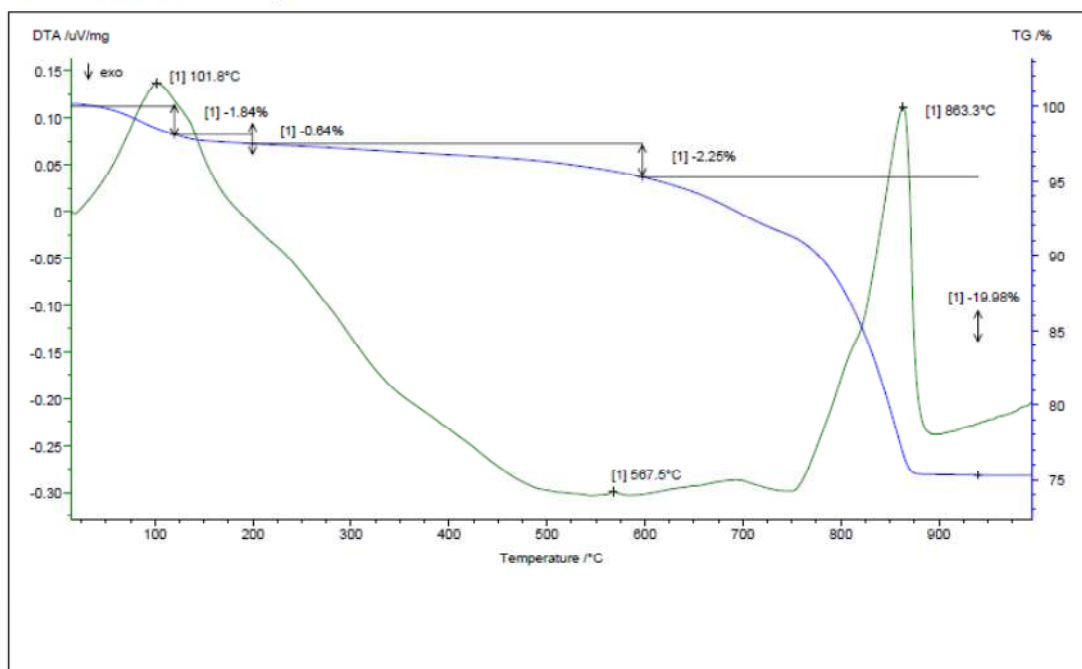
Διάγραμμα 8 Θερμογράφημα του PTH_3

Το δείγμα PTH_3 παρουσιάζει ποσοστό φυσικά δεσμευμένου νερού 1.15%, ενώ οι ποσοστιαία απώλεια μάζας στα διαστήματα 120-200°C, 200-600 °C και >600 °C είναι 1.65%, 2.83% και 19.88% αντίστοιχα. Με βάση τα ποσοστά μάζας στα δύο τελευταία διαστήματα η τιμή του δείκτη υδραυλικότητας ($\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$) προσδιορίζεται 7.03, ενώ με βάση τις απώλειες του διαστήματος >600 °C το ποσοστό CaCO_3 προσδιορίζεται 45,2 % . Όπως και τα δύο προηγούμενα δείγματα, το PTH_3 εμφανίζει μια ενδόθερμη κορυφή στους 569.4 °C, η οποία αντιστοιχεί σε μεταβολή φάσης του χαλαζία από α σε β και ακόμα μια ενδόθερμη στους 860.8 °C που αντιστοιχεί στη διάσπαση του CaCO_3 . Με βάση τα παραπάνω το δείγμα χαρακτηρίζεται ως κόνιαμα θραυσμένου κεραμικού και περιέχει αργιλοπυριτικά και ασβεστολιθικά αδρανή, με υπεροχή των αργιλοπυριτικών [51].



PTH_4

Διάγραμμα 9 Θερμογράφημα του PTH_4



PTH_4_BIN

Διάγραμμα 10 Θερμογράφημα κονιάς του PTH_4

Το δείγμα PTH_4 περιέχει 1.14% φυσικά δεσμευμένο νερό. Η ποσοστιαία απώλεια μάζας στα διαστήματα 120-200°C , 200 -600 °C και >600 °C είναι 0.65%, 2.87% και 22.23% αντίστοιχα. Η τιμή του δείκτη υδραυλικότητας ($\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$) προσδιορίζεται 7.75 και το περιεχόμενο ποσοστό CaCO_3 50.5 %. Το διάγραμμα του δείγματος παρουσιάζει ενδόθερμη κορυφή στους 567.6 °C, που αντιστοιχεί σε μεταβολή φάσης του χαλαζία από α σε β και μια ακόμη στους 864.8 °C, η οποία αντιστοιχεί στη διάσπαση του CaCO_3 .

Στο θερμογράφημα της κονίας του δείγματος προκύπτουν παρόμοια αποτελέσματα με εκείνα του ολικού κονιάματος με απώλειες 1,84%, 0,64%, 2,25% και 19,98% σε κάθε διάστημα αντίστοιχα, ενώ ο δείκτης υδραυλικότητας ισούται με 8,88. Και εδώ παρουσιάζεται η ενδόθερμη κορυφή μεταβολής φάσης του χαλαζία από α σε β και το περιεχόμενο ποσοστό CaCO_3 υπολογίζεται ίσο με 45,4%.

Με βάση τα παραπάνω το δείγμα χαρακτηρίζεται ως κονίαμα θραυσμένου κεραμικού, ενώ περιέχει και αδρανή αργιλοπυριτικής και ασβεστολιθικής σύστασης, με υπεροχή των αργιλοπυριτικών [51].

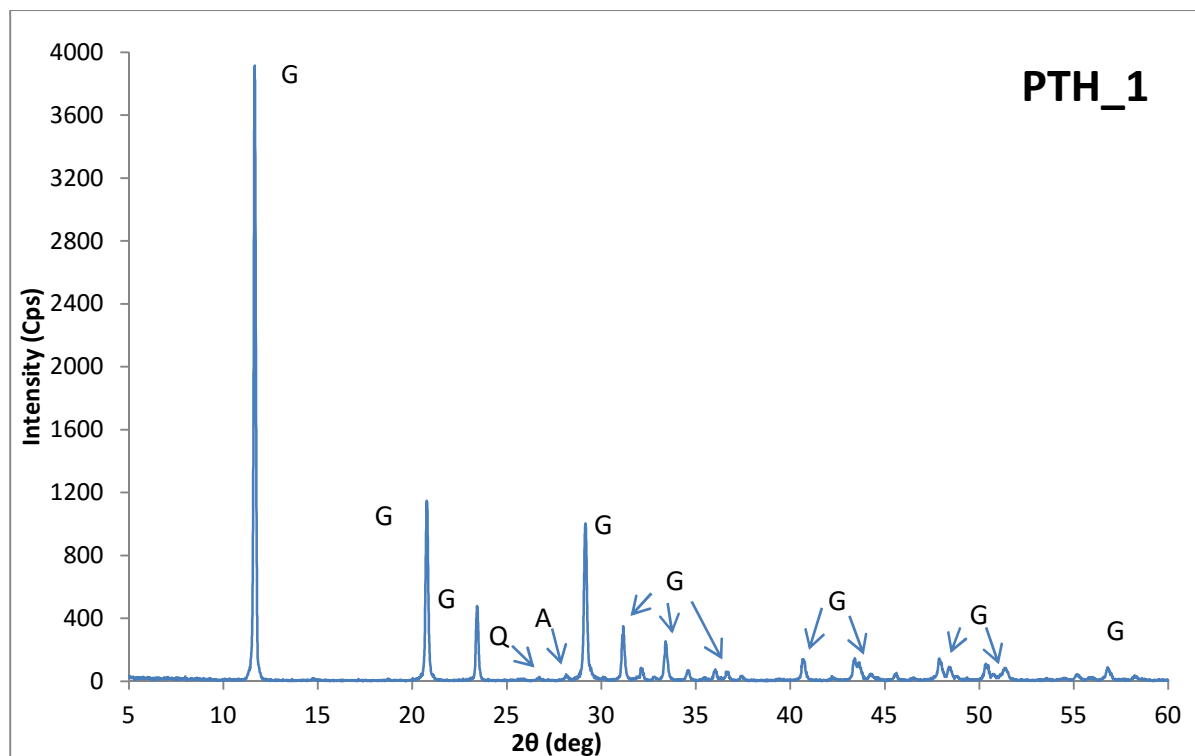
IV.5 Προσδιορισμός Ορυκτολογικών Ενώσεων - Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Στον Πίνακα 7 παρατίθενται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X για κάθε δείγμα και ακολουθούν τα διαγράμματα που ελήφθησαν.

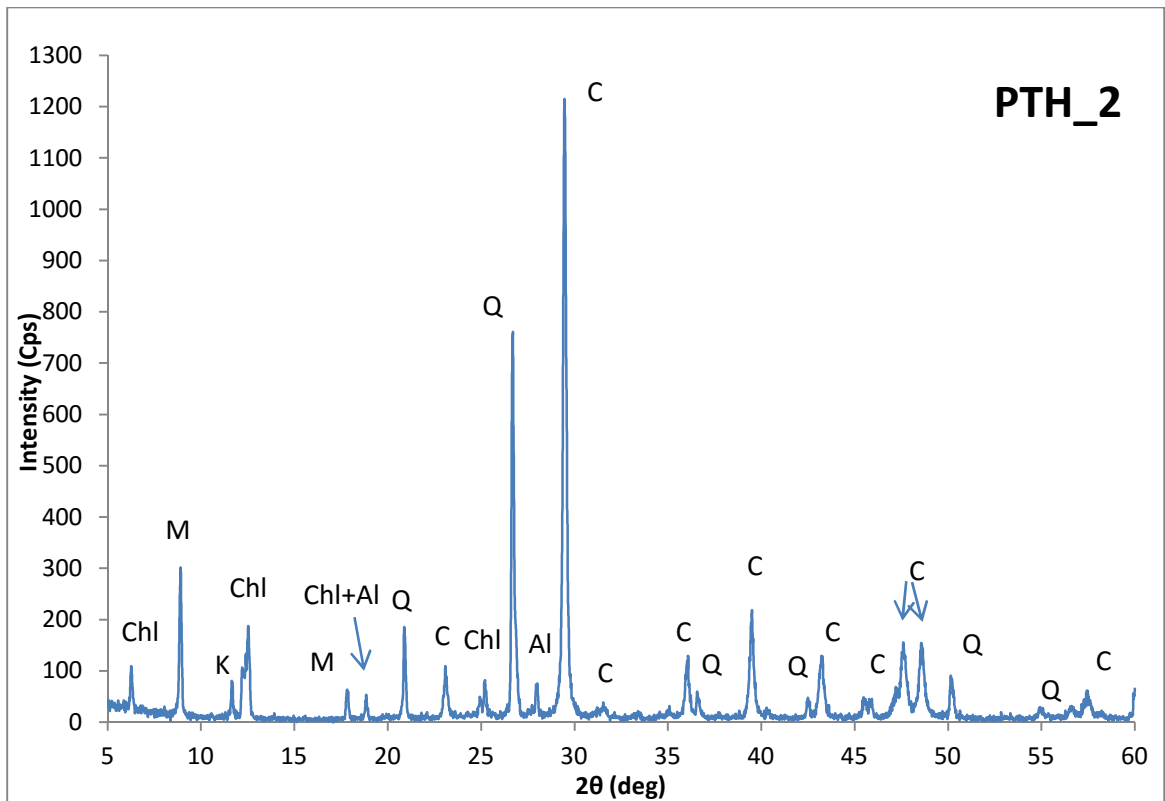
Πίνακας 6 Αποτελέσματα ορυκτολογικού προσδιορισμού

Δείγμα	Ορυκτολογική σύσταση
PTH_1	Γύψος, χαλαζίας, αλβίτης
PTH_2	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης, αλβίτης, κεροσίλβη
PTH_2a	Άσβεστίτης, χαλαζίας, αλβίτης, μοσχοβίτης, χλωρίτης
PTH_3	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης, κεροσίλβη, αλβίτης
PTH_4	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, αλβίτης, χλωρίτης, δολομίτης

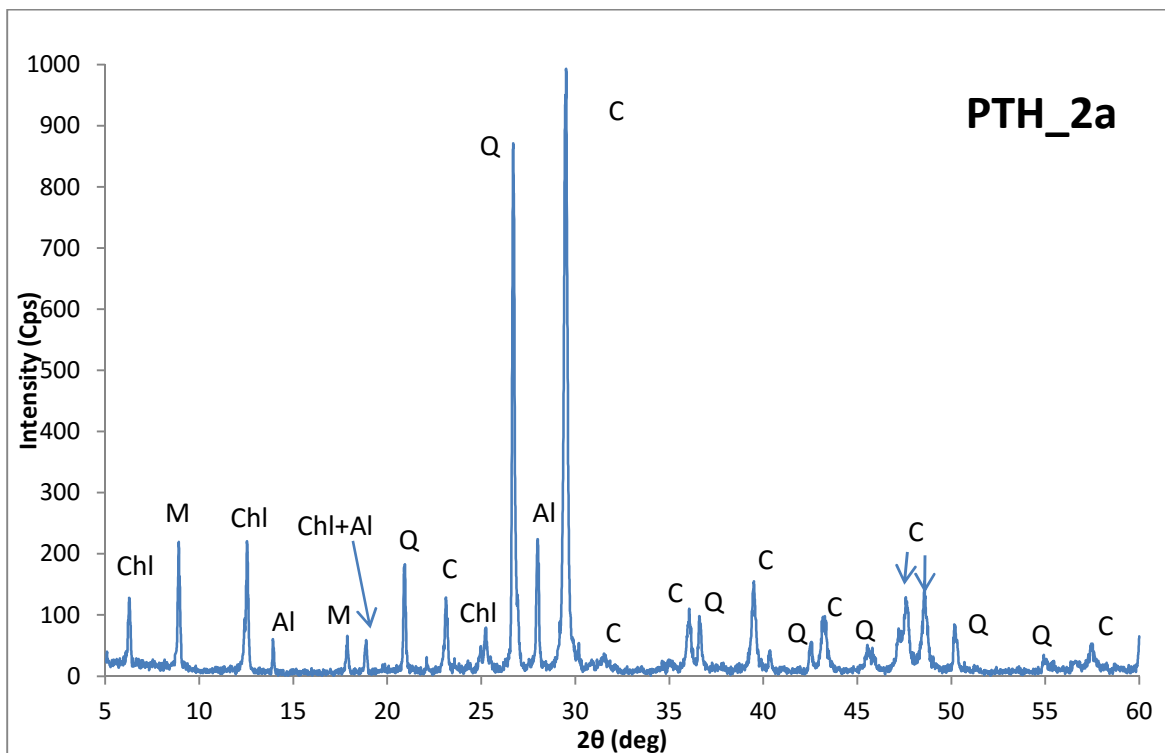
Διαγράμματα XRD



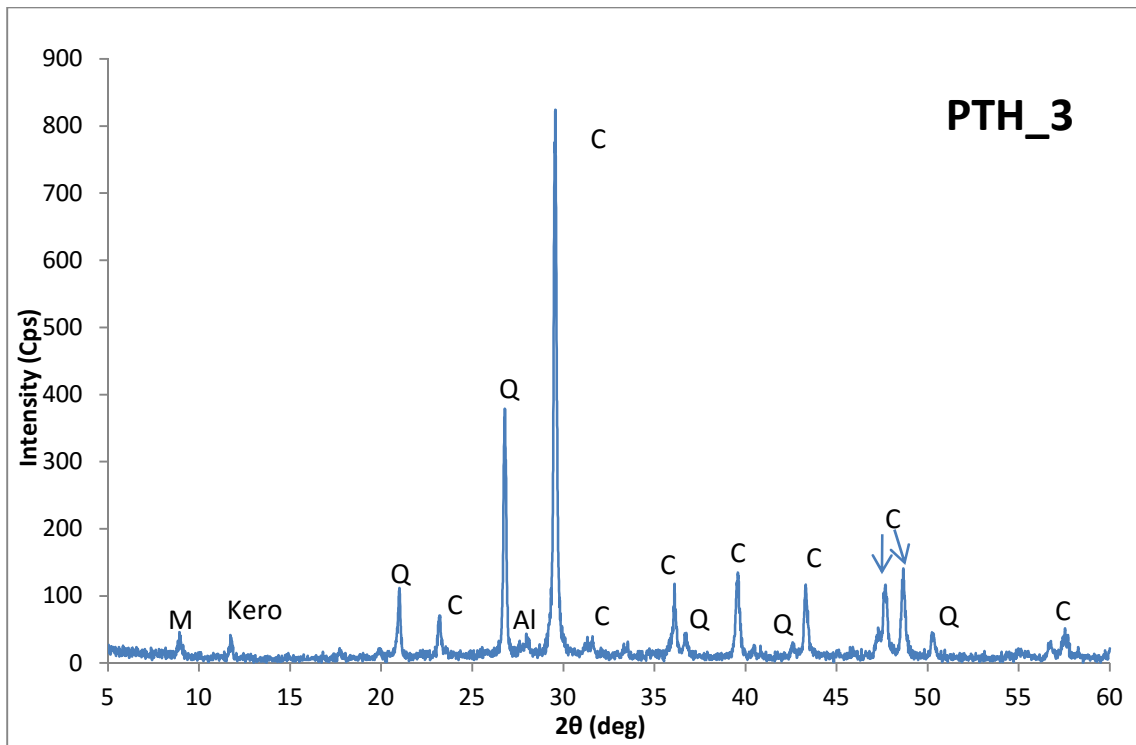
Διάγραμμα 11 Φάσμα XRD για το δείγμα PTH_1



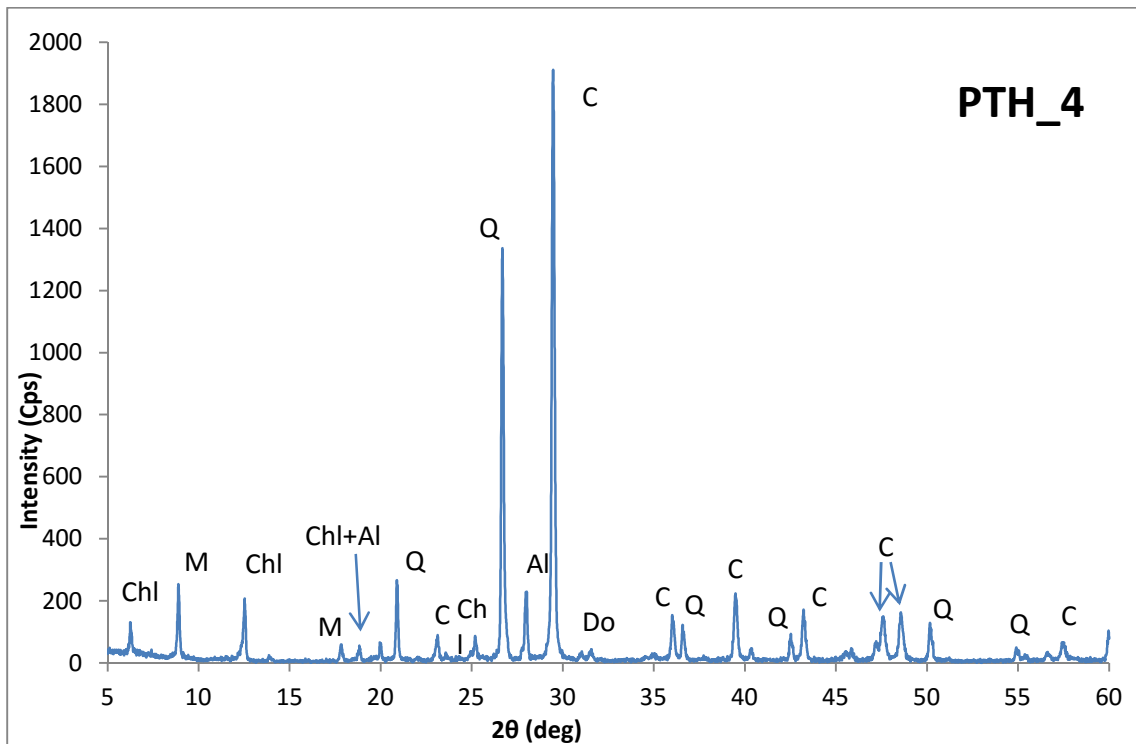
Διάγραμμα 12 Φάσμα XRD για το δείγμα PTH_2



Διάγραμμα 13 Φάσμα XRD για το δείγμα PTH_2a



Διάγραμμα 14 Φάσμα XRD για το δείγμα PTH_3



Διάγραμμα 15 Φάσμα XRD για το δείγμα PTH_4

Το διάγραμμα για το PTH_1 (Διάγραμμα 11) επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της Θερμικής Ανάλυσης (προηγούμενη υποενότητα), ότι το δείγμα είναι γυψοκονίαμα. Όλες οι κορυφές αντιστοιχούν στον γύψο με εξαίρεση δυο πολύ μικρού μεγέθους, οι οποίες φανερώνουν την ύπαρξη χαλαζία και αλβίτη σε ίχνη.

Στο δείγμα PTH_2 (Διάγραμμα 12) ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις προκύπτουν ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας, ενώ σαν δευτερεύουσες εμφανίζονται ο μοσχοβίτης, ο χλωρίτης και ο αλβίτης, ενώ εντοπίζεται και κεροστίλβη σε ίχνη.

Κύριες ορυκτολογικές φάσεις του δείγματος PTH_2a αποτελούν ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας, ενώ ως δευτερεύουσες ανιχνεύονται αλβίτης, μοσχοβίτης και χλωρίτης, όπως προκύπτουν από το Διάγραμμα 13. Το ποσοστό του χαλαζία είναι υψηλό, επιβεβαιώνοντας ότι στα αδρανή του κυριαρχούν τα αργιλοπυριτικά, έναντι των ασβεστολιθικών.

Από το Διάγραμμα 14, για το δείγμα PTH_3 προκύπτουν κύριες ορυκτολογικές φάσεις ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας, ενώ ως δευτερεύουσες εντοπίζονται μοσχοβίτης, χλωρίτης, κεροστίλβη και αλβίτης.

Για το δείγμα PTH_4 ανιχνεύονται ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας, ενώ ως δευτερεύουσες προκύπτουν μοσχοβίτης, αλβίτης και χλωρίτης, ενώ εντοπίζονται και ίχνη δολομίτη (Διάγραμμα 15). Το κονίαμα παρουσιάζει υψηλό ποσοστό χαλαζία, όπως και το PTH_2a, οπότε και σε αυτό το κονίαμα κυριαρχούν τα αργιλοπυριτικά αδρανή.

IV.6 Προσδιορισμός χαρακτηριστικών μικροδομής - Πορομετρία υδραργύρου (MIP)

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Πορομετρίας Υδραργύρου. Υπολογίζονται τα μεγέθη: ολικός ειδικός όγκος του υδραργύρου που εισέρχεται στους πόρους (mm^3/g), φαινόμενη πυκνότητα (g/cm^3), ολικό ανοιχτό πορώδες (%), μέση ακτίνα πόρων (μm) και ειδική επιφάνεια των πόρων του δείγματος (m^2/g). Τα αποτελέσματα αυτά παρατίθενται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 8. Επίσης, παρατίθενται τα διαγράμματα κατανομής ολικού ειδικού όγκου των κενών με την ακτίνα των πόρων.

Πίνακας 7 Παράμετροι μικροδομής

Δείγμα	Ολικός ειδικός όγκος (mm^3/g)	Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm^3)	Ολικό πορώδες (%)	Μέση ακτίνα πόρων (μm)	Ειδική επιφάνεια (m^2/g)
PTH_1	286.03	1.39	39,77	1.5	0.53
PTH_2	261.04	1.55	40.51	0.31	4.81
PTH_2a	133.7	1.93	25.74	0.24	2.53
PTH_3	100.68	1.90	19.15	0.06	6.06
PTH_4	90.78	1.98	17.99	0.08	5.82

Το PTH_1 παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή ολικού ειδικού όγκου σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα, αλλά και την μικρότερη φαινόμενη πυκνότητα. Επίσης υψηλές είναι οι τιμές του ολικού πορώδους και της μέσης ακτίνας πόρων ($<1\mu\text{m}$).

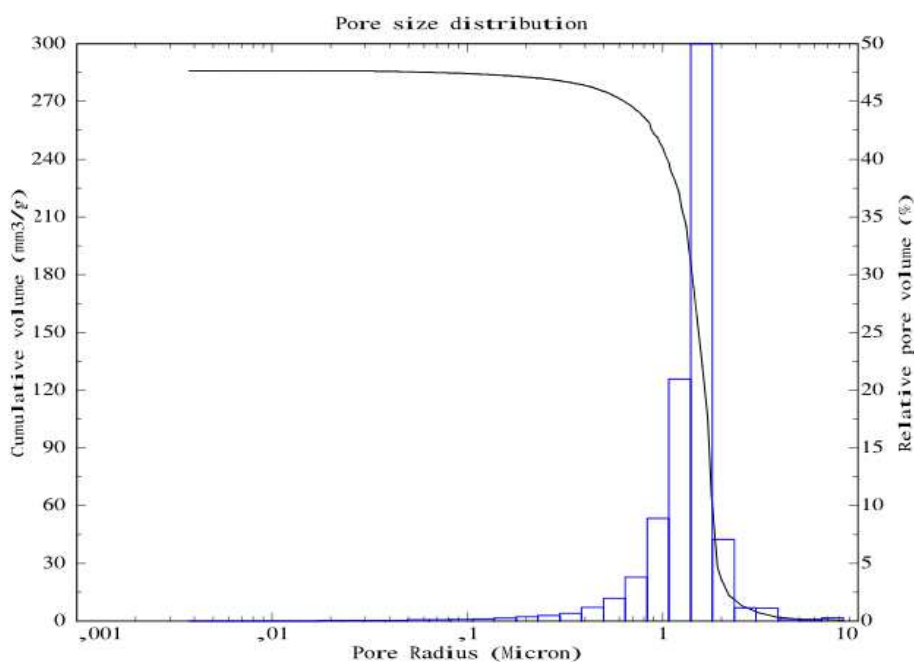
Το PTH_2, ενώ παρουσιάζει υψηλότερη φαινόμενη πυκνότητα και ολικό πορώδες από το προηγούμενο δείγμα, αλλά εμφανίζει χαμηλότερη τιμή ολικού όγκου. Τέλος,

παρουσιάζει σαφώς χαμηλότερη μέση ακτίνα πόρων και υψηλότερη ειδική επιφάνεια από το PTH_1.

Το PTH_2a παρουσιάζει χαμηλότερη τιμή ειδικού όγκου από τα προηγούμενα δείγματα. Επίσης παρουσιάζει χαμηλότερη τιμή ολικού πορώδους και ενδιάμεση τιμή ειδικής επιφάνειας σε σύγκριση με τα δείγματα PTH_1 και PTH_2. Η μέση ακτίνα πόρων είναι ελαφρώς μικρότερη από εκείνη του PTH_2.

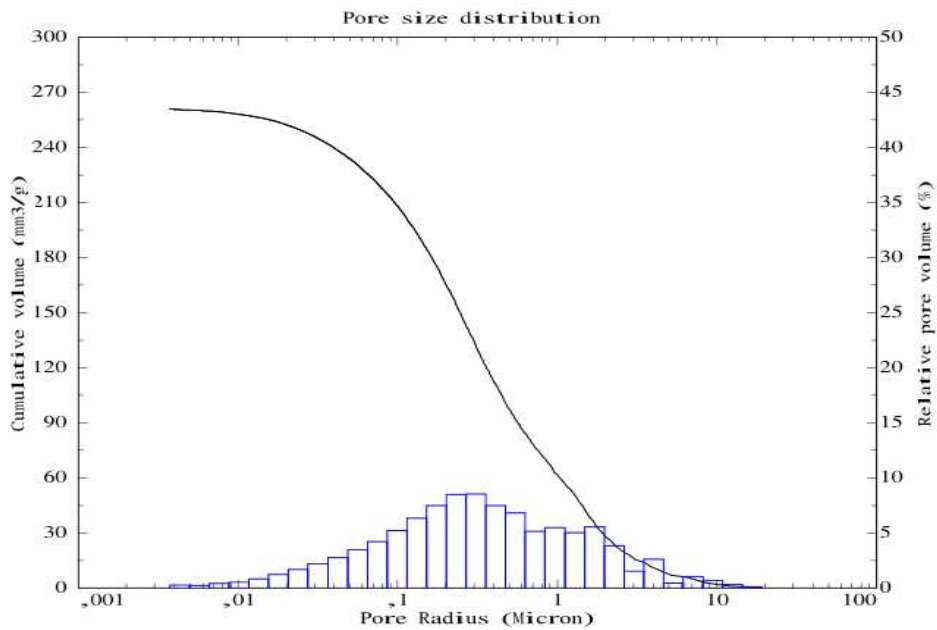
Το PTH_3 εμφανίζει μικρότερες τιμές ολικού όγκου, ανοιχτού πορώδους και μέσης ακτίνας πόρων σε σύγκριση με τα προηγούμενα δείγματα, ενώ η φαινόμενη πυκνότητα είναι παραπλήσια του PTH_2a. Παρουσιάζει την υψηλότερη ειδική επιφάνεια από όλα τα δείγματα.

Το PTH_4 παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές ειδικού όγκου και ολικού ανοιχτού πορώδους από τα υπόλοιπα δείγματα, ενώ η μέση ακτίνα πόρων και η φαινόμενη πυκνότητά του κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με το PTH_3.



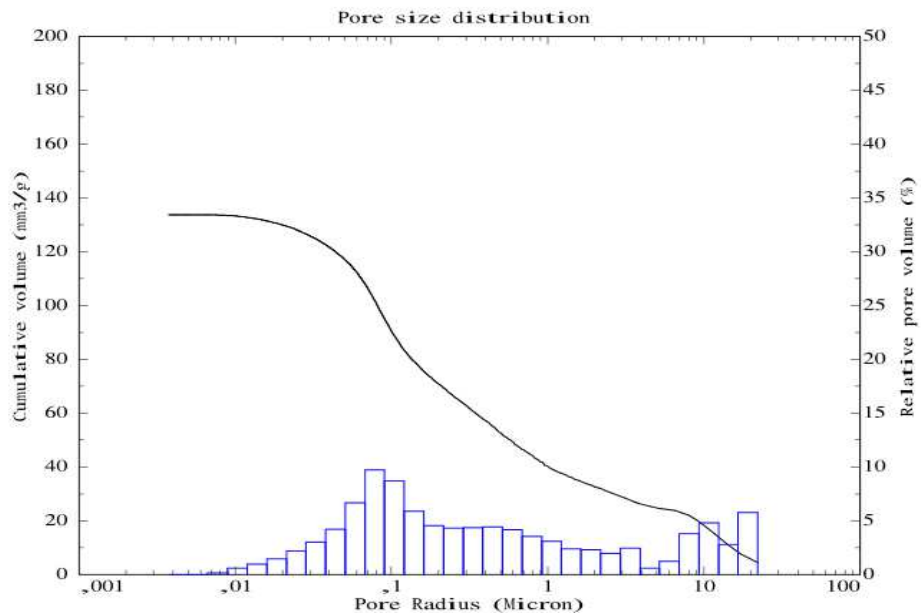
Διάγραμμα 16 Κατανομή ολικού ειδικού όγκου των κενών με την ακτίνα των πόρων για το δείγμα PTH_1

Το δείγμα PTH_1 παρουσιάζει συγκεντρωμένη μονοκόρυφη κατανομή μετατοπισμένη προς τις μεγαλύτερες ακτίνες πόρων. Η μέγιστη κορυφή αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 1,7μm. Με βάση τα παραπάνω και τα δεδομένα του Πίνακα 12 επιβεβαιώνεται ο χαρακτηρισμός του δείγματος ως κονίαμα γύψου [20].



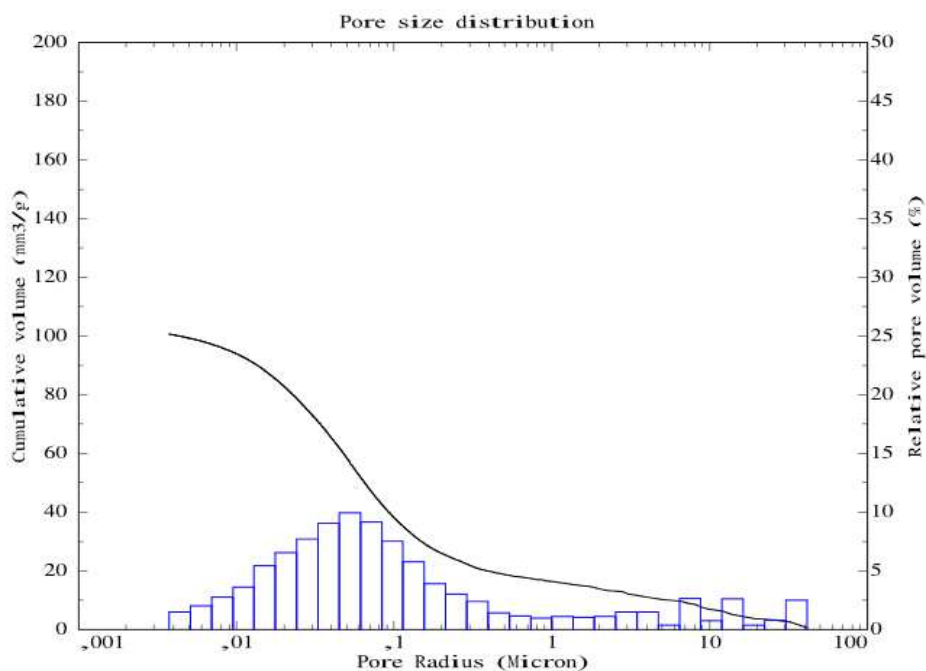
Διάγραμμα 17 Κατανομή ολικού ειδικού όγκου των κενών με την ακτίνα των πόρων για το δείγμα PTH_2

Το PTH_2 παρουσιάζει ευρεία, μονοκόρυφη κατανομή με τη μεγαλύτερη κορυφή να αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 0,2 μ m. Από τις τιμές των παραμέτρων υποδομής και από το ανωτέρω διάγραμμα το κονίαμα χαρακτηρίζεται ως είτε ως ασβεστίτικο [20].



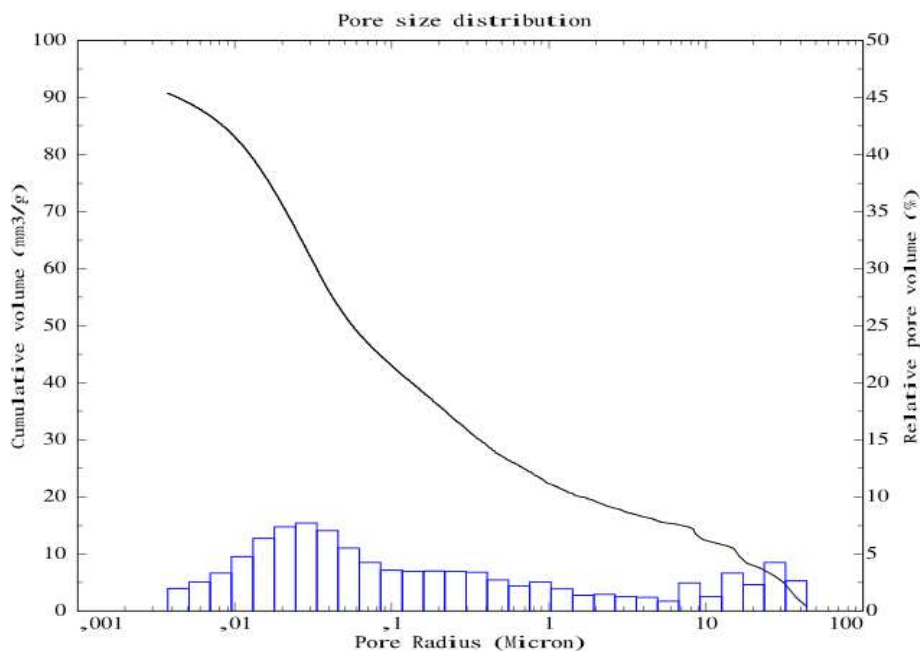
Διάγραμμα 18 Κατανομή ολικού ειδικού όγκου των κενών με την ακτίνα των πόρων για το δείγμα PTH_2a

Η κατανομή του PTH_2a είναι δικόρυφη και ευρεία, αλλά είναι μετατοπισμένη προς μικρότερες ακτίνες πόρων, σε σχέση με το PTH_2. Οι δυο μεγαλύτερες κορυφές αντιστοιχούν σε ακτίνες πόρων 0,09μm και 20μm. Όλα τα παραπάνω, σε συνδυασμό με τις τιμές των παραμέτρων μικροδομής, δείχνουν ότι πρόκειται για κονίαμα υδραυλικής ασβέστου [20].



Διάγραμμα 19 Κατανομή ολικού ειδικού όγκου των κενών με την ακτίνα των πόρων για το δείγμα PTH_3

Το δείγμα PTH_3 παρουσιάζει μονοκόρυφη κατανομή, ευρεία και μετατοπισμένη προς μικρότερες ακτίνες πόρων, ενώ η κορυφή του αντιστοιχεί σε ακτίνα πόρων 0,05μm. Με βάση το διάγραμμα και τις παραμέτρους μικροδομής του Πίνακα 12, αλλά και λαμβάνοντας υπόψη την κοκκινωπή χροιά του κονιάματος, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι πρόκειται για κονίαμα θραυσμένου κεραμικού (ασβέστου-τεχνητής ποζολάνης) [20]. Τα παραπάνω αποτελέσματα οφείλονται κυρίως στο πορώδες των κεραμικών αδρανών του δείγματος και από τη στιγμή που η κατανομή είναι μετατοπισμένη προς μικρότερες ακτίνες πόρων, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η έψηση των κεραμικών έγινε σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 20 Κατανομή ολικού ειδικού όγκου των κενών με την ακτίνα των πόρων για το δείγμα PTH_4

Η κατανομή του δείγματος PTH_4 είναι ευρεία, δικόρυφη και μετατοπισμένη προς τις μικρότερες ακτίνες πόρων. Οι συχνότερες τιμές κατανομής εντοπίζονται για ακτίνες πόρων 0,03 μm και 28 μm . Η καμπύλη είναι ανοδική που υποδεικνύει την ύπαρξη πόρων μικρότερης ακτίνας από εκείνη που μπορεί να μετρηθεί από το όργανο. Παρουσιάζει ομοιότητες με την κατανομή του δείγματος PTH_3, άρα, ομοίως, χαρακτηρίζεται ως θραυσμένου κεραμικού (άσβεστου-τεχνητής ποζολάνης) [20].

Το δείγμα παρουσιάζει χαμηλό πορώδες για κονίαμα θραυσμένου κεραμικού. Λαμβάνοντας υπόψη ότι, στην συγκεκριμένη κατηγορία κονιαμάτων, το πορώδες που μετράται οφείλεται κατά βάση στα κεραμικά αδρανή, εξάγουμε το συμπέρασμα ότι η έψηση των κεραμικών πραγματοποιήθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες.

IV.7 Προσδιορισμός υδατο διαλυτών αλάτων - Ποιοτική Ανίχνευση Ανιόντων

Ο προσδιορισμός των ολικών διαλυτών αλάτων έγινε σύμφωνα με τα πρότυπα Normal 27/88 και Normal 13/83 [31,32]. Οι μάζες των κονιαμάτων και οι μετρήσεις αγωγιμότητας κάθε διαλύματος συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα, καθώς και το ποσοστό διαλυτών αλάτων σε καθένα από αυτά, το οποίο θα υπολογιστεί με βάση τον τύπο:

$$\% \text{ διαλυτά άλατα} = (6,88 \times \text{αγωγιμότητα } [\mu\text{S}]) / \text{μάζα } [\text{mg}]$$

όπου η αγωγιμότητα είναι η τιμή που προσδιορίστηκε από το όργανο μείον εκείνη του blank. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.

Στη συνέχεια ακολουθεί ποιοτικός προσδιορισμός των εμπεριεχομένων ανιόντων διαμέσου spot test. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 8 % ολικά διαλυτά άλατα

	Blank	PTH_1	PTH_2	PTH_2A	PTH_3	PTH_4
Μάζα (mg)	-	101,2	100,4	103,8	105,7	104,6
Αγωγιμότητα (mS)	2,4	583	50,7	55,4	86,9	35,8
% διαλυτά άλατα	-	39,47	3,31	3,51	5,5	2,2

Όλα τα διαλύματα παρουσιάζουν χαμηλό ποσοστό διαλυτών αλάτων (<6%), εκτός από το PTH_1, που εμφανίζει υψηλή τιμή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το συγκεκριμένο δείγμα έχει ως κονία τη γύψο, πράγμα που το καθιστά πιο ευδιάλυτο στο νερό.

Πίνακας 9 Ποιοτικός προσδιορισμός θεικών και χλωριόντων

<i>Δείγμα</i>	<i>Παρουσία Θεικών Ιόντων</i>	<i>Παρουσία Χλωριόντων</i>
<i>PTH_1</i>	++++++	-
<i>PTH_2</i>	-	+
<i>PTH_2a</i>	-	+
<i>PTH_3</i>	-	+++
<i>PTH_4</i>	-	-

Σύμβολα κλίμακας περιεκτικότητας:

++++++	ΠΟΛΥ ΥΨΗΛΗ
+++++	ΥΨΗΛΗ
++++	ΜΕΤΡΙΑ
+++	ΧΑΜΗΛΗ
++	ΠΟΛΥ ΧΑΜΗΛΗ
+	ΙΧΝΗ
-	ΚΑΘΟΛΟΥ

Κατά την εξέταση του PTH_4, το κονίαμα δεν εμφάνισε ανιόντα, που δεν προκαλεί έκπληξη, καθώς περιέχει μόνο 2,2% ολικά διαλυτά άλατα. Αντιθέτως, το PTH_1, το οποίο περιέχει περίπου 40% ολικά διαλυτά άλατα παρουσιάζει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά, και εφόσον πρόκειται για γυψοκονίαμα, ήταν αναμενόμενη η απουσία χλωριόντων.

Τα αποτελέσματα των υπόλοιπων δειγμάτων ήταν αναμενόμενα, αφού και τα τρία παρουσίασαν πολύ χαμηλή % περιεκτικότητα σε ολικά διαλυτά άλατα, συγκεκριμένα 3,31% για το PTH_2, 3,51% για το PTH_2a και 5,5% για το PTH_3. Τα PTH_2 και PTH_2a παρουσίασαν πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε χλωριόντα, ενώ το PTH_3 εμφάνισε ελάχιστα μεγαλύτερη. Σε κανένα από τα τρία αυτά δείγματα δεν ανιχνεύθηκε η ύπαρξη θεικών.

Όλα τα κονιάματα ελήφθησαν από την Νότια όψη του ναού, η οποία δέχεται τα θαλάσσια αερολύματα, δικαιολογώντας έτσι την παρουσία χλωριόντων στα δείγματα PTH_2, PTH_2a και PTH_3.

IV.8 Σύγκριση με κονιάματα από τα Προπύλαια

Κατά τη δειγματοληψία στα Προπύλαια ελήφθησαν δεκαοχτώ (18) δείγματα κονιαμάτων από τη Νότια Πτέρυγα και από την περιοχή της Ιουστινιάνειας δεξαμενής, η οποία βρίσκεται στη Βόρεια πτέρυγα των Προπυλαίων. Ο χαρακτηρισμός των κονιαμάτων αυτών αποτέλεσε θέμα άλλης εργασίας [8].

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των κονιαμάτων από τον Παρθενώνα και τα Προπύλαια.

Πίνακας 10 Χαρακτηρισμός κονιαμάτων από τα Προπύλαια και τον Παρθενώνα

	<i>Δείγμα</i>	<i>Χαρακτηρισμός</i>
<i>Παρθενώνας</i>	<i>PTH_1</i>	Κονίαμα γύψου
	<i>PTH_2</i>	Ασβεστιτικό κονίαμα
	<i>PTH_2a</i>	Κονίαμα υδραυλικής ασβέστου
	<i>PTH_3</i> <i>PTH_4</i>	Κονιάματα θραυσμένου κεραμικού
<i>Προπύλαια</i>	<i>PRP_5</i> <i>PRP_6</i> <i>PRP_7</i> <i>PRP_11</i>	Ασβεστιτικά κονιάματα
	<i>PRP_10</i> <i>PRP_12</i> <i>PRP_13</i> <i>PRP_14</i> <i>PRP_15</i> <i>PRP_16</i> <i>PRP_17</i> <i>PRP_18</i>	Κονιάματα θραυσμένου κεραμικού

Κανένα από τα δείγματα των Προπυλαίων δεν χαρακτηρίστηκε ως γυψοκονίαμα ή κονίαμα υδραυλικής ασβέστου, ενώ τέσσερα από αυτά χαρακτηρίστηκαν ως ασβεστιτικά, τα οποία θα συγκριθούν με το PTH_2 και οχτώ δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως κονιάματα θραυσμένου κεραμικού, τα οποία θα αντιπαρατεθούν με τα PTH_3 και PTH_4.

Μορφολογικά χαρακτηριστικά-Κοκκομετρία

Τα ασβεστιτικά κονιάματα από τα Προπύλαια (PRP_5, PRP_6, PRP_7, PRP_11) παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή κονιάς αδρανών, όπως και το PTH_2. Τα αδρανή τους είναι φυσικά με μεγάλο εύρος κατανομή και παρουσιάζουν γκρι, υπόλευκη και καφέ απόχρωση. Μορφολογικά το PTH_2 παρουσιάζει περισσότερες ομοιότητες με τα PRP_7 και PRP_11, κυρίως λόγω των αποχρώσεων και των σχημάτων των αδρανών.

Τα PRP_5, PRP_7 και PRP_11 παρουσιάζουν μέγιστη διάμετρο αδρανών 14, 16 και 16mm αντίστοιχα, όπως αυτή προσδιορίστηκε από την κοκκομετρική ανάλυση των κονιαμάτων. Η συχνότερη τιμή κατανομής προσδιορίστηκε 4mm για τα PRP_5 και PRP_7 και 8mm για το PRP_11. Για το PRP_6 δεν πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση, όπως και για το δείγμα PTH_2, οπότε η μέγιστη διάμετρος προσδιορίζεται με εξέταση της στυλπνής τομής των δειγμάτων ίση με 4mm και 3,83mm. Η μέση διάμετρος κόκκου για το δείγμα PTH_2 προσδιορίστηκε 1,03mm μέσω ψηφιακής επεξεργασία εικόνας. Με βάση τα παραπάνω, η κατανομή των αδρανών του PTH_2 παρουσιάζει περισσότερες ομοιότητες με τα δείγματα PRP_5, PRP_6 και PRP_7.

Τα κονιάματα θραυσμένου κεραμικού των Προπυλαίων (PRP_10, PRP_12 και PRP_13 - PRP_17) περιέχουν μίγμα φυσικών αδρανών και κεραμικών. Κυριαρχούν τα κεραμικά αδρανή και παρουσιάζουν μεγάλο εύρος κατανομή, ενώ τα φυσικά παρουσιάζουν μικρότερες διαμέτρους σε αποχρώσεις γκρι, υπόλευκη και καφέ. Τα δείγματα εμφανίζουν περισσότερες ομοιότητες με το PTH_3. Στο PRP_18 υπερισχύουν τα φυσικά αδρανή σε σχέση με τα κεραμικά, όπως και στο PTH_4. Τα φυσικά αδρανή παρουσιάζουν αποχρώσεις του γκρι, υπόλευκο και κόκκινο, ενώ στο PTH_4 εμφανίζονται επίσης και αδρανή μαύρου χρώματος.

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης των κονιαμάτων θραυσμένου κεραμικού εμφανίζουν αρκετές ομοιότητες. Για το κονίαμα PTH_4 η μέγιστη διάμετρος κόκκου προσδιορίστηκε 23mm. Η συχνότερη τιμή κατανομής αντιστοιχεί σε 8mm, μεγάλο ποσοστό εμφανίζουν οι κλάσεις 2 και 4mm. Ο λόγος κονιάς/αδρανών είναι $\sim 1/3$ και το ποσοστό περιεχόμενης κονιάς προσδιορίζεται 24,5%.

Το PRP_18 παρουσιάζει μέγιστη διάμετρο 25mm και εμφανίζει συχνότερη τιμή κατανομής 2mm. Ο λόγος κονιάς/αδρανών είναι $\sim 1/3$ και ποσοστό περιεχόμενης κονιάς προσδιορίζεται 23,26%.

Τα δείγμα PRP_10 παρουσιάζει συχνότερη τιμή κατανομής 4mm και μέγιστη διάμετρο 15mm. Το ποσοστό περιεχόμενης κονιάς προσδιορίστηκε 20,35% και ο λόγος κονιάς/αδρανών $\sim 1/4$. Το PRP_12 εμφανίζει συχνότερη τιμή κατανομής 8mm και μέγιστη διάμετρο 25mm. Η περιεχόμενη κονία αντιστοιχεί σε ποσοστό 20,92% και ο λόγος κονιάς/αδρανών προσδιορίζεται $\sim 1/4$. Στα δείγματα PRP_13- PRP_16 και PTH_3 δεν πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση.

Ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός συστατικών των κονιαμάτων

Στον Πίνακα 12 παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης των κονιαμάτων που ελήφθησαν από τον Παρθενώνα και τα Προπύλαια, ώστε να διευκολυνθεί η σύγκρισή τους.

Πίνακας 11 Αποτελέσματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης κονιαμάτων

Δείγμα		Απώλεια μάζας (%) ανά θερμοκρασιακό διάστημα				
		<120 °C	120-200 °C	200-600 °C	>600 °C	CO ₂ /H ₂ O
Ασβεστιτικά	PTH_2	0.5	0.49	1.85	26.8	14.49
	PRP_5	0.24	0.20	1.68	28.68	17.07
	PRP_6	0.42	0.19	1.35	30.9	22,88
	PRP_7	0.70	0.26	1.20	24.79	20.65
	PRP_11	0.10	0.01	0.92	31.92	34.69
Θραυσμένου κεραμικού	PTH_4	1.15	1.65	2.83	19.88	7.03
	PTH_3	1.14	0.65	2.87	22.23	7.75
	PRP_10	1.30	2.59	3.14	12.56	4.00
	PRP_12	2.58	1.87	4.79	10.42	2.17
	PRP_13	2.42	1.33	3.10	15	4.83
	PRP_14	1.72	1.55	2.12	9.44	4.45
	PRP_15	1.42	0.67	2.13	20.84	9.78
	PRP_16	1.50	1.08	1.92	17.24	8.98
	PRP_17	1.44	1.38	3.09	22.24	7.19
	PRP_18	2.80	2.25	6.46	7.94	1.23

Τα ασβεστιτικά κονιάματα των Προπυλαίων, όπως και το PTH_2, παρουσιάζουν μικρές απώλειες μάζας μέχρι το θερμοκρασιακό διάστημα >600 °C και υψηλό δείκτη υδραυλικότητας (>10). Το περιεχόμενο ποσοστό σε CaCO₃ προσδιορίζεται 65% για το PRP_5, 70% για το PRP_6, 56% για το PRP_7 και 73% για το PRP_11 τιμές ανάλογες με την αντίστοιχη του PTH_2. Στα διαγράμματά τους όλα τα δείγματα παρουσιάζουν την ενδόθερμη κορυφή μεταβολής φάσης του χαλαζία από α σε β, χωρίς απώλειες μάζας.

Τα κονιάματα θραυσμένου κεραμικού του Παρθενώνα παρουσιάζουν περισσότερες ομοιότητες με τα δείγματα PRP_15, PRP_16 και PRP_17. Εμφανίζουν παραπλήσιες απώλειες σε όλα τα θερμοκρασιακά διαστήματα, αλλά τα δείγματα των Προπυλαίων εμφανίζουν ελαφρά μεγαλύτερες τιμές δείκτη υδραυλικότητας. Επίσης, το PRP_16 παρουσιάζει την ενδόθερμη κορυφή μεταβολής φάσης του χαλαζία από α σε β, όπως και τα PTH_3 και PTH_4. Τα PRP_15, PRP_16 και PRP_17 παρουσιάζουν περιεχόμενο ποσοστό σε CaCO₃ 47%, 39% και 54%, αντίστοιχα, ενώ το ποσοστό για τα δείγματα PTH_3 και PTH_4 είναι 45,2% και 50,5% αντίστοιχα.

Ορυκτολογική σύσταση

Η ορυκτολογική σύσταση των κονιαμάτων από τα Προπύλαια και τον Παρθενώνα στον Πίνακα 13.

Πίνακας 12 Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων από τα Προπύλαια

<i>Δείγμα</i>	<i>Ορυκτολογική σύσταση</i>
<i>PTH_2</i>	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης, αλβίτης, κεροστίλβη
<i>PRP_5</i>	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης, αλβίτης
<i>PRP_6</i>	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης, αλβίτης
<i>PRP_7</i>	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης, αλβίτης
<i>PRP_11</i>	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης, αλβίτης
<i>PTH_3</i>	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης, κεροστίλβη, αλβίτης
<i>PTH_4</i>	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, αλβίτης, χλωρίτης, δολομίτης
<i>PRP_10</i>	Αλβίτης, χαλαζίας, ασβεστίτης, γύψος, μοσχοβίτης, χλωρίτης
<i>PRP_12</i>	Χαλαζίας, ασβεστίτης, μοσχοβίτης, χλωρίτης, αλβίτης
<i>PRP_13</i>	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, αλβίτης
<i>PRP_14</i>	Χαλαζίας, ασβεστίτης, μοσχοβίτης, αλβίτης
<i>PRP_15</i>	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης, αλβίτης
<i>PRP_16</i>	Άσβεστίτης, χαλαζίας, αλβίτης, μοσχοβίτης
<i>PRP_17</i>	Άσβεστίτης, χαλαζίας, μοσχοβίτης
<i>PRP_18</i>	Χαλαζίας, ασβεστίτης, μοσχοβίτης, καολινίτης, αλβίτης

Τα δείγματα κονιαμάτων που ελήφθησαν από τα Προπύλαια, καθώς και τα δείγματα του Παρθενώνα, παρουσιάζουν ως κύρια ορυκτολογική φάση τον ασβεστίτη. Εξαιρούνται το PRP_10 που παρουσιάζει κύρια ορυκτολογική φάση τον αλβίτη και τα PRP_12, PRP_14 και PRP_18 με κύρια φάση το χαλαζία.

Τα κονιάματα PRP_3, PRP_5, PRP_6, PRP_7 και PRP_11 παρουσιάζουν ίδια ορυκτολογική σύσταση με τα δείγματα του Παρθενώνα. Το PRP_17 δεν παρουσιάζει αλβίτη και χλωρίτη και η μόνη δευτερεύουσα φάση του είναι ο μοσχοβίτης. Τα δείγματα PRP_13, PRP_15 και PRP_16 δεν εμφανίζουν ως δευτερεύουσα ορυκτολογική φάση χλωρίτη, παρά μόνον αλβίτη και μοσχοβίτη. Τέλος, τα δείγματα PTH_2 και PTH_3 εμφανίζουν κερροσίλβη, η οποία δεν εντοπίζεται σε κανένα από τα δείγματα των Προπυλαίων, όπως, επίσης, και ο δολομίτης που εμφανίζεται σε ίχνη στο δείγμα PTH_4.

Χαρακτηριστικά μικροδομής

Στον Πίνακα 14 παρατίθενται συγκεντρωτικά οι παράμετροι μικροδομής των κονιαμάτων από τον Παρθενώνα και τα Προπύλαια, ώστε να διευκολυνθεί η σύγκρισή τους.

Πίνακας 13 Παράμετροι μικροδομής

Δείγμα	Ολικός ειδικός όγκος (mm ³ /g)	Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³)	Ολικό πορώδες (%)	Μέση ακτίνα πόρων (μm)	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)
<i>PTH_2</i>	261.04	1.55	40.51	0.31	4.81
<i>PRP_5</i>	211.40	1.65	34.96	0.39	3.90
<i>PRP_6</i>	151.69	1.80	27.35	0.53	2.98
<i>PRP_7</i>	177.92	1.72	30.67	0.42	5.29
<i>PRP_11</i>	274.65	1.47	40.34	0.60	4.12
<i>PTH_3</i>	100.68	1.90	19.15	0.06	6.06
<i>PTH_4</i>	90.78	1.98	17.99	0.08	5.82
<i>PRP_10</i>	215.53	1.59	34.18	0.04	14.71
<i>PRP_12</i>	131.00	1.92	25.13	0.06	10.39
<i>PRP_14</i>	105.21	1.95	20.52	0.04	13.25

<i>PRP_15</i>	156.43	1.78	27.91	0.03	17.63
<i>PRP_16</i>	355.44	1.30	46.29	0.04	27.76
<i>PRP_17</i>	345.59	1.25	43.10	0.15	18.77
<i>PRP_18</i>	264.04	1.48	39.07	0.06	12.01

Το PTH_2 παρουσιάζει υψηλότερο ολικό ειδικό όγκο και χαμηλότερη φαινόμενη πυκνότητα από τα ασβεστιτικά κονιάματα των Προπυλαίων, με εξαίρεση το PRP_11. Το ανοιχτό πορώδες του δείγματος PTH_2 ξεπερνά τις αντίστοιχες τιμές των υπόλοιπων δειγμάτων, αλλά παρουσιάζει την χαμηλότερη μέση ακτίνα πόρων.

Τα περισσότερα κονιάματα θραυσμένου κεραμικού παρουσιάζουν υψηλές τιμές ολικού ειδικού όγκου, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τα PRP_16 και PRP_17, ενώ τα PTH_3 και PTH_4 εμφανίζουν πολύ χαμηλές τιμές. Με εξαίρεση το PRP_14, όλα τα κονιάματα των Προπυλαίων παρουσιάζουν μικρότερη φαινόμενη πυκνότητα από τα δυο δείγματα του Παρθενώνα. Επίσης, εμφανίζουν μεγαλύτερο ολικό πορώδες και ειδική επιφάνεια, ενώ εμφανίζουν οι τιμές μέσης ακτίνας πόρων είναι παραπλήσιες.

Συμπερασματικά, το ασβεστιτικά και τα κονιάματα θραυσμένου κεραμικού από τον Παρθενώνα παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά με τα δείγματα των Προπυλαίων, ενώ γυψοκονιάματα και τα κονιάματα υδραυλικής ασβέστου δεν έχουν ταυτοποιηθεί στα Προπύλαια, γεγονός που υποδεικνύει ότι εφαρμόστηκαν σε διαφορετική χρονολογική περίοδο με χρήση διαφορετικής τεχνολογίας παρασκευής.

V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στην παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός δειγμάτων από τον Παρθενώνα του βράχου της Ακρόπολης με εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων χαρακτηρισμού. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό των κονιαμάτων του Παρθενώνα συγκρίθηκαν με δείγματα κονιαμάτων από τη Νότια και τη Βόρεια Πτέρυγα των Προπυλαίων, ο χαρακτηρισμός των οποίων αποτέλεσε θέμα άλλης εργασίας. Τα συμπεράσματα που εξάγονται είναι τα ακόλουθα όσον αφορά τα δείγματα του Παρθενώνα:

Το πρώτο δείγμα (PTH_1) που ελήφθη από την εσωτερική κιονοστοιχία, είναι ένα αρκετά συνεκτικό και πορώδες λευκό κονίαμα που περιέχει επιμήκη, γωνιώδη αδρανή, σε υπόλευκη και γκρι απόχρωση. Χαρακτηρίζεται ως γυψοκονίαμα με ποσοστό περιεχόμενου γύψου 96,78%.

Το δεύτερο δείγμα (PTH_2), που ελήφθη από τη Νοτιοδυτική γωνία του ναού σε σύνδεση με το κλιμακοστάσιο, είναι κονίαμα χαμηλής συνεκτικότητας. Αποτελείται από κονία υπόλευκης απόχρωσης και φυσικά αδρανή μεγάλου εύρους κατανομής σε ποικιλία αποχρώσεων. Χαρακτηρίζεται ως ασβεστικό κονίαμα με αδρανή ασβεστολιθικής και αργιλοπυριτικής σύστασης.

Το τρίτο δείγμα (PTH_2a), ελήφθη από τον Δυτικό τοίχο στη σύνδεση του κλιμακοστασίου με τον 6^ο κίονα. Πρόκειται για κονίαμα μπεζ απόχρωσης που παρουσιάζει καλή συνεκτικότητα. Περιέχει φυσικά αδρανή μικρού εύρους κατανομής σε διάφορες αποχρώσεις. Χαρακτηρίζεται ως κονίαμα υδραυλικής ασβέστου και περιέχει αργιλοπυριτικά και ασβεστολιθικά αδρανή, με υπεροχή των αργιλοπυριτικών.

Το τέταρτο δείγμα (PTH_3), ελήφθη από τη Νοτιοανατολική παραστάδα σε σύνδεση με μαρμάρινη τοιχοποιία (εσωτερική κιονοστοιχία). Πρόκειται για κονίαμα κεραμιδί απόχρωσης, το οποίο παρουσιάζει χαμηλή συνεκτικότητα. Στο κονίαμα κυριαρχούν τα κεραμικά αδρανή διαφόρων αποχρώσεων. Χαρακτηρίζεται ως κονίαμα θραυσμένου κεραμικού (τεχνητής ποζολάνης). Το κονίαμα παρουσιάζει χαμηλό πορώδες για τα δεδομένα των κονιαμάτων αυτής της κατηγορίας, το οποίο πιθανότατα οφείλεται σε υψηλή θερμοκρασία έψησης των κεραμικών αδρανών.

Το τελευταίο δείγμα (PTH_4), ελήφθη από το επιστύλιο της εσωτερικής κιονοστοιχίας. Πρόκειται για κονίαμα απόχρωσης ανοιχτού μπεζ, το οποίο παρουσιάζει καλή συνεκτικότητα. Περιέχει μίγμα φυσικών και θραυστών κεραμικών αδρανών. Κυριαρχούν τα φυσικά αδρανή, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλου εύρους κατανομή, ενώ τα κεραμικά συναντώνται σε μικρότερες διαμέτρους. Τα αδρανή του είναι αργιλοπυριτικής και ασβεστολιθικής σύστασης, με υπεροχή των

αργιλοπυριτικών. Το δείγμα χαρακτηρίζεται ως κονίαμα ασβέστη - θραυσμένου κεραμικού (τεχνητής ποζολάνης).

Από τη σύγκριση των χαρακτηριστικών των κονιαμάτων μεταξύ Παρθενώνα και Προπυλαίων προκύπτει ότι: το ασβεστιτικά και τα κονιάματα θραυσμένου κεραμικού από τον Παρθενώνα παρουσιάζουν συνολικά διαφορετικά χαρακτηριστικά με τα δείγματα των Προπυλαίων, ενώ γυψοκονιάματα και κονιάματα υδραυλικής ασβέστου δεν έχουν ταυτοποιηθεί στα Προπύλαια. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι τα κονιάματα του Παρθενώνα και των Προπυλαίων εφαρμόστηκαν πιθανότατα σε διαφορετική ιστορική περίοδο με χρήση διαφορετικής τεχνολογίας παρασκευής.

Προοπτικές

Προοπτικές για τη συνέχιση της εργασίας αυτής κυρίως όσον αφορά την ψηφιακή επεξεργασία εικόνας. Προτείνεται η περαιτέρω επεξεργασία τους με το κατάλληλο λογισμικό, με σκοπό την μετατροπή τους σε δυαδικές εικόνες, ώστε να γίνει δυνατή η αυτοματοποιημένη μέτρηση τους. Με αυτόν τον τρόπο θα καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός πολλών παραμέτρων, μεταξύ των οποίων η αναλογία κονίας/αδρανών και η κατανομή και γεωμετρία των αδρανών. Τα αποτελέσματα της τεχνικής μπορούν να συγκριθούν/διασταυρωθούν με τα αποτελέσματα άλλων μεθόδων, όπως η κοκκομετρική ανάλυση. Σε κάθε περίπτωση η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό αδρανών με μέγιστο κόκκο $< 0,5 \text{ mm}$.

VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Αθανάσιος Χ. Τριανταφύλλου, 'Δομικά υλικά', 10^η έκδοση, Πάτρα 2013
- 2) 'Δομικά υλικά', Reinhard Wendehorst, μετάφραση της 21^{ης} αναθεωρημένης γερμανικής έκδοσης, εκδότης Μόσχος Γκιούρδας, Αθήνα 1981
- 3) Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής, 'Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου', Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
- 4) Ευαγγελία Νέλλα, 'Άσβεστος, γύψος και τα κονιάματά τους', Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2013
- 5) Α. Γ. Κορωνάιος, Γ. Ι. Πουλάκος, 'Τεχνικά Υλικά', Τόμος 1, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2006
- 6) Γαϊτάνα Αννα, 'Πεδία εφαρμογής και μέθοδοι κατεργασίας Ελληνικών κοιτασμάτων γύψου', Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2012
- 7) Edwin S. Newman, 'Behaviour of Calcium Sulfate at high temperatures', Journal of Research of the National Bureau of Standards, Volume 27, August 1941
- 8) Βασιλική Γκουζούνη, 'Χαρακτηρισμός των κονιαμάτων των Προπυλαίων της Ακρόπολης', Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2015
- 9) Aga Khan Trust for Culture , 'Lime Mortar: A Traditional Building Craft', Mapin Publishing, 2016
- 10) G.M. Reeves, I. Sims, J.C. Cripps, 'Clay Materials Used in Construction', Published by the Geological Society, London, 2006
- 11) Σοφία Ηλ. Αναγνωστοπούλου, 'Μεθοδολογία Αποτίμησης του Ρόλου των Αδρανών για τον Επιτελεστικό Σχεδιασμό Κονιαμάτων Αποκατάστασης', Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2012
- 12) 'Building lime, Part 1: Definitions specifications and comformity criteria', BSI Standards Publications (BS EN 459-1:2010)
- 13) Κ. Τσακαλάκης, 'Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος', Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2010
- 14) Η. F. W. Taylor, 'Cement Chemistry', 2nd Edition, Thomas Telford Publishing, 2004

- 15) P. Maravelaki- Kalaitzaki, G. Moraitou, ‘Sorel’s cement mortars- Decay susceptibility and effect on Pentelic marble’, Cement and Concrete Research, 29 (1999) 1929-1935
- 16) Ηλεκτρονικό: <http://www.ysma.gr/>
- 17) Ανάργυρος Αντωνόπουλος, ‘Αδρανή Υλικά’, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2011
- 18) ΤΕΕ ‘ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ’ [Ηλεκτρονικό]
http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_KONIAMATA/ko1.htm
- 19) Καλλιόπη-Σοφία Πασσά, ‘Βιομηχανικά ορυκτά για περιβαλλοντικές χρήσεις: Μελέτη φυσικών, χημικών και ορυκτολογικών ιδιοτήτων του περλίτη της νήσου Μήλου’, Διπλωματική Εργασία Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007
- 20) Α. Μπακόλας-Καραγιάννης, ‘Κριτήρια και Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Ιστορικών Κονιαμάτων’, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2002
- 21) Μαρία Τζιότζιου, ‘Μελέτη του Μηχανισμού Πήξης Κονιαμάτων Τύπου Ασβέστη- Φυσικής Ποζολάνης’, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2013
- 22) Athuman M. K. Ngoma, ‘Characterisation and Consolidation of Historical Lime Mortars in Cultural Heritage Buildings and Associated Structures in East Africa’, Doctoral Thesis, Stockholm, 2009
- 23) A. Moropoulou, A. Bakolas, S. Anagnostopoulou, ‘Composite Materials in Ancient Structures’, Cement and Concrete Composites, 27 (2005) 295-300
- 24) Vasiliki Pachta, Maria Stefanidou, Stavroula Konopisi, Ioanna Papayianni, ‘Technological Evolution of Historic Structural Mortars, Journal of Civil Engineering and Architecture, ISSN 1934-7359, USA
- 25) Jan Elsen, Ozlem Cizer, Ruben Snellings, ‘Highlights and Breakthroughs Lessons from a lost technology: The secrets of Roman concrete’, American Mineralogist, Volume 98, pages 1917-1918, 2013
- 26) Ioanna Papayianni, Vasiliki Pachta, Maria Stefanidou, ‘Analysis of ancient mortars and design of compatible repair mortars: The case study of Odeion of the

archaeological site of Dion', *Construction and Building Materials*, 40 (2013) 84-92

- 27) Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής, 'Δομικά Υλικά', 9^ο Εξάμηνο Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012
- 28) N. Vesic, X. Κυριάκου, Α. Μπακόλας, Α. Μοροπούλου, 'Τεκμηρίωση και χαρακτηρισμός ιστορικών κονιαμάτων και επιχρισμάτων Μονών του 14^{ου} αιώνα της Σερβίας : αναλογίες και διαφοροποιήσεις των ιδιοτήτων τους με αυτών του Ελλαδικού χώρου της ίδιας περιόδου'(παρουσίαση)
[Ηλεκτρονικό:library.tee.gr/digital/m2568/m2568_vesic.pdf]
- 29) A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou, 'Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies', *Thermochimica Acta*, 2570 (1995) 743-753
- 30) A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou, 'Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques', *Thermochimica Acta*, 269/270 (1995) 779-795
- 31) A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendri, 'Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis', *Thermochimica Acta*, 321 (1998) 151-160
- 32) A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou, 'Investigation of the technology of historic mortars', *Journal of Cultural Heritage*, 1 (2000) 45-58
- 33) Federico Carò, Andrea Di Giulio, 'Reliability of textural analysis of ancient plasters and mortars through automated image analysis', *Materials Characterization*, 53 (2004) 243-257
- 34) Ηλεκτρονικό: <http://www.smithsonianmag.com/history/unlocking-mysteries-of-the-parthenon-16621015/?no-ist>
- 35) Ηλεκτρονικό: <http://www.ancient.eu/parthenon/>
- 36) Π. Τουρνικιώτης, Σ. Κονταράτος, Μ. Κορρές, Α. Δεληβορριάς, Φ. Μαλούχου-Tufano, Σ. Λυδάκης, Δ. Φιλιππίδης, Χ. Μπούρας, Α. Αργυρίου, D. Van Zanten, 'Ο Παρθενώνας και η Ακτινοβολία του στα Νεώτερα Χρόνια', Εκδόσεις Μέλισσα

- 37) Γεωργία Ανδριανοπούλου, ‘Σύγκριση στερεωτικών επεμβάσεων στον Παρθενώνα και στο ναό Επικούριου Απόλλωνα’, Διατριβή διπλώματος, ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2012
- 38) Ηλεκτρονικό: <http://www.parthenonfrieze.gr/#/read/text1>
- 39) Joan Breton Connelly, ‘The Parthenon Enigma:a new understanding of the West’s most iconic building and the people who made it’, Vintage, November 2014
- 40) Γεωργία Ανδριανοπούλου, ‘Σύγκριση στερεωτικών επεμβάσεων στον Παρθενώνα και στο ναό Επικούριου Απόλλωνα’, Διατριβή διπλώματος, ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2012
- 41) Μ. Λυκιαρδοπούλου-Πέτρου, ‘Η συμβολή των μεθόδων ανάλυσης και εξέτασης στην εξέλιξη της συντήρησης’
[Ηλεκτρονικό]
<http://www.typologos.com/%CE%B7-%CF%83%CF%85%CE%BC%CE%B2%CE%BF%CE%BB%CE%AE-%CF%84%CF%89%CE%BD-%CE%BC%CE%B5%CE%B8%CF%8C%CE%B4%CF%89%CE%BD-%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CE%BB%CF%85%CF%83%CE%B7%CF%82-%CE%BA%CE%B1%CE%B9-%CE%B5%CE%BE%CE%AD>
- 42) Federico Carò, Andrea Di Giulio, ‘Reliability of textural analysis of ancient plasters and mortars through automated image analysis’, Materials Characterization, 53 (2004) 243-257
- 43) Μαρία Τζιότζιου, ‘Μελέτη του Μηχανισμού Πήξης Κονιαμάτων Τύπου Ασβέστη- Φυσικής Ποζολάνης’, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2013
- 44) Α. Μοροπούλου, ‘Χαρακτηρισμός, Έλεγχος Ποιότητας, Διάγνωση Φθοράς και Συντήρηση Δομικών Υλικών-Μεθοδολογία Ενόργανων και μη Καταστρεπτικών Τεχνικών’, Φθορά και Προστασία Υλικών 9^ο Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012
- 45) Normal 27/88, Caratterizzazione di una malta, CNR-ICR

- 46) Normal 13/83, Dosaggio dei Sali Solubili, CNR-ICR
- 47) D.A.Scoog, F.J.Holler, T.A.Nieman, 'Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης', μετάφραση 5^{ης} εκδοσης, Εκδόσεις Κωσταράκη 2005
- 48) Μ. Οξένκιουν-Πετροπούλου, 'Φασματομετρικές μέθοδοι', Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2008
- 49) H.H.Willard, L.L.Meritt Jr, J.A.Dean, F.A.Settle Jr, Instrumental Methods of Analysis, 7th Edition, Wadsworth Publishing Company
- 50) Turco Antonio, 'Il Gesso Lavorazione Trasformazione Impieghi', seconda edizione ampliata, Hoepli, Milano 1996
- 51) Incomarech Raphael 97/E/412, 'Compatible Materials for the protection of European Cultural Heritage', Pact 56, Αθήνα 1998
- 52) Μ. Ιωαννίδου, Ε. Λεβιδάκη, 'The restoration of the monuments of the Athenian Acropolis', Υπηρεσία Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης, Αθήνα, 2011
- 53) P. Maravelaki- Kalaitzaki, A. Bakolas, A. Moropoulou, 'Physicochemical study of Cretan ancient mortars, Cement and Concrete Research, 3 (2003) 651-661
- 54) G. Biscontin, A. Bakolas, A. Moropoulou, E. Zendri, 'Microstructural characterization of the historical mortars of Venice', 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, ed. V. Fassina, H. Ott and F. Zezza, Publ. Soprintendenza ai Beni Artistici e Storici di Venezia, 1994, pp 405-410
- 55) A. Moropoulou, K. Labropoulos, E. Delegou, M. Karoglou, A. Bakolas, 'Non destructive techniques as a tool for the protection of built cultural heritage', Construction and Building Materials, 48 (2013) 1222-1239
- 56) L. Binda, G. Baronio, 'Study of the pozzolanicity of some bricks and clays, studies of mortars sampled from historic buildings', Milan, 1996
- 57) Α. Παππά, 'Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας', Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2004

- 58) A. Bakolas, G. Biscontin, V. Contardi, E. Franceschi, A. Moropoulou, D. Palazzi, E. Zendri, 'Thermoanalytical research on traditional mortars in Venice' *Thermochimica Acta*, 269/270 (1995) 817-828
- 59) M. Riccardi, P. Dominuco, C. Tomasi, P. Ferloni, 'Thermal, microscopic and X-ray diffraction studies on some ancient mortars', *Thermochimica Acta*, 321 (1998) 207-214
- 60) J. Elsen, A. Brutsaert, M. Deckers, R. Brulet, 'Microscopical study of ancient mortars from Tournai (Belgium)', *Materials Characterization*, 53 (2004) 289-294
- 61) P. Degryse, J. Elsen, M. Waelkens, 'Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation', *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 1457-1463
- 62) G. Bianchini, E. Marrocchinno, C. Vaccaro, 'Chemical and mineralogical characterization of historic mortars in Ferrara (Northeast Italy)', *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1471-1475
- 63) J.I. Alvarez, I. Navarro, A. Martin, P.J. Garcia Casado, 'A study of the ancient mortars of the north tower of Pamplona's San Cernin Church', *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1413-1419
- 64) H. Binici, J. Arocena, S. Kapur, O. Aksogan, H. Kaplan, 'Investigation of the physico-chemical and microscopic properties of Ottoman mortars from Erzurum (Turkey)', *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 1995-2002
- 65) P. Adriano, A. Santos Silva, R. Veiga, J. Mirão, A.E. Candeias, 'Microscopic characterization of old mortars from the Santa Maria Church in Évora', *Materials Characterization*, 60 (2009) 610-620
- 66) J.I. Alvarez, I. Navarro, P.J. Garcia Casado, 'Thermal, mineralogical and chemical studies of the mortars used in the cathedral in Pamplona (Spain)', *Thermochimica Acta*, 365 (2000) 177-187
- 67) A. Moropoulou, Th. Tsiourva, K. Bisbikou, G. Biscontin, A. Bakolas, E. Zendri, 'Hot lime technology imparting high strength to historic mortars', *Construction and Building Materials*, 10 (1996) 151-156
- 68) A. Moropoulou, G. Biscontin, A. Bakolas, K. Bisbikou, 'Technology and behavior of rubble masonry mortars', *Construction and Building Materials*, 11 (1997) 119-129

- 69) P. Maravelaki- Kalaitzaki, A. Bakolas, I. Karatasios, V. Kilikoglou, 'Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete', *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1577-1586
- 70) A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendria, 'Characterization of the lumps in the mortars of historic masonry', *Thermochimica Acta*, 269-270 (1995) 809-816
- 71) J. Sanjurjo, M.J. Trindade, R. Blanco-Rotea, R. Bernavides Garcia, D. Fernández Mosquera, C. Burbidge, M.I. Prudêncio, M.I. Dias, 'Chemical and mineralogical characterization of historic mortars from the Santa Eulalia de Bóveda temple, NW Spain', *Journal of Archaeological Science*, 37 (2010) 2346-2351