



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ III: Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

Απόλυτες Χρονολογήσεις
Κονιαμάτων της Ι.Μ. Παναγίας
Βαρνάκοβας Φωκίδας,
με χρήση των
Τεχνικών Φωταύγειας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κοσμάς Τριανταφυλλόπουλος

Επιβλέποντες: **Α. Μοροπούλου (Καθηγήτρια ΕΜΠ)**
Ν. Ζαχαριάς (Καθηγητής Πανεπιστημίου
Πελοποννήσου)

ΑΘΗΝΑ 2020

Συμβουλευτική Επιτροπή

A. Μοροπούλου (Καθηγήτρια ΕΜΠ, επιβλέπουσα)

N. Ζαχαριάς (Καθηγητής Πανεπιστημίου Πελοποννήσου, επιβλέπωντας)

Αικ. Δελέγκου (ΕΔΙΠ ΕΜΠ)

M. Αποστολοπούλου (Δρ. ΕΜΠ)

Επιτροπή Εξέτασης

A. Μοροπούλου (Καθηγήτρια ΕΜΠ, επιβλέπουσα)

Αικ. Χαραλάμπους (Καθηγήτρια ΕΜΠ)

Δ. Δημοτικάλη (Καθηγήτρια ΕΜΠ)

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία έγινε στο πλαίσιο του προγράμματος του Υπουργείου Πολιτισμού με τίτλο : «Διεπιστημονική διαγνωστική έρευνα και προτάσεις για την αποκατάσταση του καθολικού και των κελιών της Μονής Βαρνάκοβας στη Φωκίδα» ,2020 με επιστημονικά υπεύθυνη την καθηγήτρια Α. Μοροπούλου.

Σκοπός της εργασίας είναι η χρονολόγηση επιλεγμένων κονιαμάτων του Ναού της Ι.Μ. Παναγίας Βαρνάκοβας, αξιοποιώντας τις τεχνικές Φωταύγειας.

Η μέτρηση της απόλυτης ηλικίας των δειγμάτων επιλεγμένων κονιαμάτων, που ελήφθησαν από επιλεγμένα σημεία του Ναού, είναι ιδιαίτερης σημασίας για την ερμηνεία των ιστορικών φάσεων του σημαντικού αυτού μνημείου, ιδιαίτερα λαμβάνοντας υπόψη τις καταστροφές που έχει υποστεί ανά τους αιώνες και τις πολλαπλές οικοδομικές του φάσεις.

Με την περάτωση της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια Α. Μοροπούλου και τον καθηγητή Ν. Ζαχαριά για την βοήθεια, την επιστημονική καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια εκπόνησης και συγγραφής της παρούσης διπλωματικής εργασίας, αλλά και στο σύνολο των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών και ιδιαίτερα στο πεδίο των υλικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των υλικών του ΕΜΠ και ιδιαίτερα την ΕΔΙΠ Κατερίνα Δελέγκου και τη συνεργάτιδα Δρ. Μαίρη Αποστολοπούλου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως το προσωπικό του εργαστηρίου της Αρχαιομετρίας του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια και την άριστη συνεργασία μας

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν και χρονολογήθηκαν επιλεγμένα κονιάματα της Ι.Μ. Παναγίας Βαρνάκοβας στη Φωκίδα.

Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν 5 δείγματα, τα οποία παρουσίαζαν ενδιαφέρον ως προς τη χρονολόγησή τους, καθώς βρίσκονταν σε περιοχές του Ναού όπου δύναται να είναι πρώιμης οικοδομικής φάσης, ενώ παρουσιάζουν και ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ως προς την τεχνολογία παρασκευής τους σε σχέση με τα υπόλοιπα κονιάματα-επιχρίσματα του Ναού. Πρόκειται για κονιάματα δαπέδου (κάτωθεν του μαρμάρινου δαπέδου) και επιχρίσματα, που ελήφθησαν από τη στέρνα.

Τα κονιάματα-επιχρίσματα μελετήθηκαν με μια σειρά τεχνικών. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν με ψηφιακή μικροσκοπία ώστε να μελετηθεί η υφή και η μορφολογία τους, με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), ώστε να ελεγχθεί η ορυκτολογική τους σύσταση, με θερμοβαρυμετρική και διαφορική θερμική ανάλυση (TG/DTA), ώστε να μελετηθεί η σύστασή τους, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και με φθορισμό ακτίνων Χ (XRF), ώστε να μελετηθούν συνδυαστικά, μικροσκοπικά και αναλυτικά, για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό τους.

Η χρονολόγηση των δειγμάτων έγινε με Οπτικά Διεγερμένη Φωταύγεια (OSL) και συγκεκριμένα με την τεχνική SAR-OSL, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω αποτελέσματα. Για την εξαγωγή ηλικιών χρησιμοποιήθηκε υπολογιστικό πρόγραμμα ανοιχτού λογισμικού.

Τα κονιάματα-επιχρίσματα είναι όλα ασβεστιτικά, υδραυλικής φύσεως. Οι ηλικίες των κονιαμάτων εντοπίζονται στο διάστημα των αιώνων $10^{0\text{ς}}$ - $13^{0\text{ς}}$, εντός του οποίου αναφέρονται τόσο η ίδρυσή της ($11^{0\text{ς}}$) όσο και άλλες πρώιμες οικοδομικές φάσεις, επιβεβαιώνοντας ότι κάποια τμήματα του Ναού, παρέμειναν άθικτα στο πέρασμα των αιώνων, παρ' όλες τις καταστροφές που υπέστη το σημαντικό αυτό μνημείο. Η χρονολόγηση των δειγμάτων μπορεί να αποτελέσει έναυσμα για νέες ιστορικές ερμηνείες των οικοδομικών φάσεων της Ι.Μ. Παναγίας Βαρνάκοβας.

Abstract

In the current thesis selected mortars and plasters of Panagia Varnakova Monastery, are studied and subjected to experimental techniques aiming to reveal the date of their production.

Specifically, five samples were selected, mortars from beneath the marble floor of the Temple, as well as plasters from the byzantine cistern. These samples presented interest regarding their date of production and application, due to their position in the Church (lower areas), as well as their differentiated characteristics in terms of technology of production, in comparison to the other mortar samples of the Church.

The samples were studied through a variety of techniques, digital microscopy, x-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA), scanning electron microscopy (SEM) and x-ray florescence (XRF).

The samples were dated using Optically Simulated Luminescence (OSL) and specifically the SAR-OSL technique, taking into account the results from the characterization of the samples. An open source program was utilized for the calculation of the final ages.

All mortars and plasters examined are lime-based, of hydraulic nature. The samples were dated to the age range 10th– 13th c. AD, confirming that at least part of the Church contains remnants of the first construction phases, which survived the multiple destructions of the Church.

These results can assist in new historical interpretations of the construction history of the Church of Panagia Varnakova.

Περιεχόμενα

1. Γενικό Θεωρητικό.....	1
1.1. Αρχαιομετρία.....	1
1.2. Απόλυτες Χρονολογήσεις.....	1
1.3. Φωταύγεια	3
1.3.1. Ιστορία Φωταύγειας.....	3
1.3.2. Προοπτικές	4
1.3.3. Οπτικά Διεγερμένη Φωταύγεια	5
1.3.4. Σφάλματα	8
1.3.5. Δειγματοληψία.....	8
2. Ειδικό Θεωρητικό.....	10
2.1. Ιερά Μονή Βαρνάκοβας	10
2.1.1. Τοποθεσία.....	10
2.1.2. Ιστορία	10
2.1.3. Αρχιτεκτονική	12
2.1.4. Ιστορική και Πολιτιστική σημασία.....	13
2.2. ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ.....	16
2.2.1. Ορισμός.....	16
2.2.2. Γενική ιστορική αναδρομή	17
2.2.3. Κατάταξη κονιαμάτων ανάλογα με χρήσεις:	17
2.2.4. Χαρακτηρισμός Ιστορικών Κονιαμάτων	30
2.2.5 Φθορά των κονιαμάτων.....	32
3. Πειραματικό Μέρος	35
3.1. Πειραματικός Σχεδιασμός και Δειγματοληψία.....	35
3.2.1 Ψηφιακή Μικροσκοπία (DM).....	39
3.2.2. Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	39
3.2.3. Θερμοβαρυμετρική και διαφορική θερμική ανάλυση (TG/DTA)	41
3.2.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	42
3.2.5. Φθορισμός ακτίνων Χ (XRF)	43
3.2.6. Οπτικά διεγερμένη φωταύγεια (OSL)	44
4. Παρουσίαση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	45
4.1. Μικροσκοπική τεκμηρίωση των δειγμάτων των ιστορικών κονιαμάτων-επιχρισμάτων	45

4.2 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD).....	50
4.3 Αποτελέσματα Θερμοβαρυσμικής και Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA-TG) .	52
4.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικρανάλυση Ακτίνων Χ (SEM-EDX)	55
4.5. Αποτελέσματα φθορισμού ακτίνων Χ (XRF)	64
4.6 Αποτελέσματα τεχνικών φωταύγειας.....	65
5. Συμπεράσματα και Προοπτικές	69
6. Βιβλιογραφία.....	70

1. Γενικό Θεωρητικό

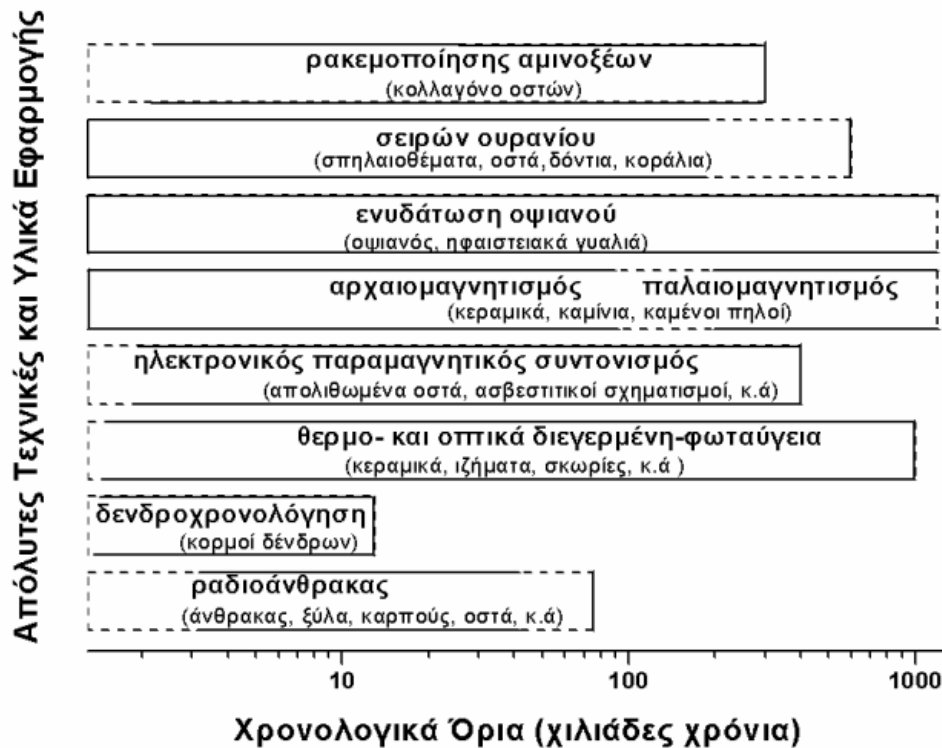
1.1. Αρχαιομετρία

Αρχαιομετρία είναι ο νέος διεπιστημονικός κλάδος της εφαρμογής και της έρευνας των θετικών επιστημών για την μελέτη των αρχαιολογικών υλικών και για την επίλυση συγκεκριμένων αρχαιολογικών προβλημάτων. Ο όρος αυτός πρωτοεισήχθει από τον C. Hawkes, καθηγητή στο πανεπιστήμιο της Οξφόρδης στα τέλη της δεκαετίας του '50. Το αντικείμενο μελέτης της αρχαιομετρίας είναι η χρονολόγηση ενός ευρήματος ή υλικού, η κατηγοριοποίηση του, η προέλευση και η τεχνολογία παραγωγής του. Οι πρώτες αρχαιομετρικές αναλύσεις έγιναν είτε από προσωπικό ενδιαφέρον είτε από παρακίνηση αρχαιολόγων της εποχής με κύριο επίκεντρο τις χημικές αναλύσεις για ταυτοποίηση και εύρεση της προέλευσης των υλικών. Οι μέθοδοι για την απόλυτη χρονολόγηση ήρθαν στο επίκεντρο από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα όπου υπήρχε αναζήτηση μεθόδων για αρχαιολογικά αντικείμενα μεγάλου ενδιαφέροντος. Με το πέρασμα του χρόνου ήταν φανερό πως αυτή η διεπιστημονική προσέγγιση ήταν απαραίτητη για την ορθή προσέγγιση αυτών των ζητημάτων. [19] [20]

1.2. Απόλυτες Χρονολογήσεις

Η απόλυτη χρονολόγηση αναφέρεται είτε στον προσδιορισμό μιας μετρήσιμης ποσότητας, είτε στη μέτρηση του αποτελέσματος που προκαλεί ένα φυσικό φαινόμενο στην ύλη. Σε κάθε περίπτωση είτε η ποσότητα είτε το αποτέλεσμα συσχετίζεται με τον ρυθμό εξέλιξης στον χρόνο. [21]

Αντίθετα ως σχετική χρονολόγηση ορίζεται αυτή που στηρίζεται σε τυπολογικές κατατάξεις ή στρωματογραφικές αλληλουχίες. Η στρωματογραφική χρονολόγηση βασίζεται στο στην αρχή της υπέρθεσης των στρωματογραφικών των υποκείμενων, αρκεί να μην έχουμε μετακινήσεις ή αναμοχλεύσεις αυτών. Σήμερα οι δυνατότητες χρονολόγησης επεκτείνονται σε ένα εύρος υλικών, το οποίο καλύπτει όλα σχεδόν τα φυσικά υλικά και τέχνηρα, με μόνιμη εξαίρεση τα μέταλλα. [19]



1 Διάγραμμα τεχνικών χρονολόγησης με τα υλικά εφαρμογής και τα όρια ηλικίας.

Η συνδυασμένη εφαρμογή των τεχνικών της φωταύγειας και του ραδιοάνθρακα, χρονολογεί το σύνολο των υλικών που μπορεί να ενδιαφέρουν τόσο την αρχαιολογική όσο και την περιβαλλοντική έρευνα.

Οι τεχνικές φωταύγειας συγκαταλέγονται ανάμεσα στις πλέον χρησιμοποιούμενες απόλυτες χρονολογικές τεχνικές, αφού χρονολογούν την πλειονότητα των ανόργανων υλικών (κεραμικά, πλίνθους, καμένους πυριτόλιθους, κονιάματα, ιζήματα όλων των τύπων μεγαλιθικά μνημεία, μεταλλουργικά υπολείμματα και σκωρίες) με όρια που αγγίζουν το ένα εκατομμύριο χρόνια από σήμερα.

1.3. Φωταύγεια

Ο όρος φωταύγεια εισήχθη το 1895 από τον Wiedemann. Οι φυσικές αρχές διέπονται από τον εξής νόμο: Όταν ένα υλικό υφίσταται ακτινοβόληση μέρος αυτής μπορεί να απορροφηθεί και στην συνέχεια να επανεκπεμφθεί ως φως (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) μεγαλύτερου μήκους κύματος (νόμος Stokes). Το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου φωτός εξαρτάται από την ακτινοβολημένη ουσία –δείγμα και όχι από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Τα διάφορα φαινόμενα φωταύγειας , φέρουν ονόματα που παραπέμπουν στο είδος της ενέργειας ή της ακτινοβολίας που προκάλεσε την εκπομπή του φωτός. Έτσι έχουμε την θερμοφωταύγεια (διέγερση με θέρμανση), φωτοφωταύγεια (διέγερση με ορατό, υπέρυθρο, υπεριώδες φως), ραδιοφωταύγεια (διέγερση με ακτινοβολίες (γ , β , X , κλπ) και την κάθοδο φωταύγεια (δέσμη ηλεκτρονίων). Εκτός από την διέγερση με ακτινοβολία διέγερση μπορεί να γίνει με χημική ενέργεια (χημειοφωταύγεια), μηχανική καταπόνηση (τριβοφωταύγεια), ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτροφωταύγεια) , βιοχημική ενέργεια (βιοφωταύγεια), ηχητικά κύματα (ηχοφωταύγεια) καθώς τελικά και από την κρυστάλλωση των υλικών (κρυσταλλοφωταύγεια).

1.3.1. Ιστορία Φωταύγειας

Τα φαινόμενα ήταν γνωστά από τρεις τουλάχιστον χιλιετίες και αναφέρονταν στην βιοφωταύγεια των πυγολαμπίδων ή την χημειοφωταύγεια από ψάρια στην αποσύνθεση. Πρώτη αναφορά γίνεται από τον Αριστοτέλη στο βιβλίο του «Περί χρωμάτων» .Στα στερεά η φωταύγεια παρατηρήθηκε από τον Cascardiolo το 1603, οποίος θερμαίνοντας θειικό βάριο με άνθρακα, πήρε μία πορώδη ουσία που «απορροφούσε φως από τον ήλιο και την ημέρα και το εξέπεμπε στο σκοτάδι για πολλές ώρες».

Τη θερμοφωταύγεια παρατήρησε για πρώτη φορά ο Sir Robert Boyle το 1663 όταν είδε να εκπέμπεται φως από ένα διαμάντι που κρατούσε στο χέρι του κατά την διάρκεια του ύπνου του. Η θερμοκρασία του χεριού του φαίνεται ότι ήταν αρκετή για να διεγείρει και να απελευθερώσει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του κρυστάλλου, που με σειρά τους οδήγησαν στην εκπομπή φωτός.

Επειδή η εκπομπή φωτός λαμβάνει χώρα μετά από χρόνο t_c από την απορρόφηση της ακτινοβολίας, αυτή η παράμετρος μας επιτρέπει να διακρίνουμε την φωταύγεια σε δύο είδη τον φθορισμό($t_c < 10^{-8}$ sec) και τον φωσφορισμό($t_c > 10^{-8}$ sec) .Στον φθορισμό έχουμε εκπομπή φωτός σχεδόν ταυτόχρονη με την ακτινοβόληση που προκαλεί την διέγερση και σταματά σε χρόνο μικρότερο ή ίσο με 10^{-8} sec μετά την ακτινοβόληση .Στο φωσφορισμό , είναι χαρακτηριστική η υστέρηση αν άμεσα στην ακτινοβολία και τον χρόνο t_{max} , που φθάνει σε πλήρη ένταση .Αν ο χρόνος είναι μεγαλύτερος του 1sec εύκολα μπορούμε να κατατάξουμε την εκπομπή σε φωσφορισμό. Για μικρότερους χρόνους είναι πολύ δύσκολη η διάκριση μεταξύ των δύο ειδών. Ο φωσφορισμός για λόγους ευκολίας διακρίνεται σε δύο τύπους. Για τον τύπο μικρής περιόδου ισχύει $t_c < 10^{-4}$ sec και για τον τύπο μακράς περιόδου ισχύει $t_c > 10^{-4}$ sec. Ένας τρόπος για τα διάκριση των φαινομένων φωταύγειας είναι η μελέτη τους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Ο φθορισμός είναι ουσιαστικά ανεξάρτητος της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στον φωσφορισμό.

Μηχανισμός: Οι λεπτομέρειες του μηχανισμού με τον οποίο παράγεται η Φωταύγεια σε ένα ορυκτό δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως, εκτός από τη περίπτωση κρυστάλλων που αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο με αυστηρό έλεγχο προσμίξεων. Αιτία είναι το γεγονός ότι, αφενός τα σήματα είναι σύνθετα, προερχόμενα από την υπέρθεση σημάτων διαφόρων μηκών κύματος και τα οποία οφείλονται σε διάφορους τύπους παγίδων πλέγματος, αφετέρου δε εξαρτώνται από τη θερμική ιστορία το κρυστάλλου.

1.3.2. Προοπτικές

Η εφαρμογή των τεχνικών φωταύγειας σε αρχαιολογικά ζητήματα δείχνει να έχει περάσει σε μια φάση ωρίμανσης προσφέροντας λύσεις σε πληθώρα σχετικών προβλημάτων. Στη χώρα μας η τάση αυτή συμβαδίζει με μια σταδιακά μεγαλύτερη ενασχόληση ερευνητικών ομάδων και την αναγνώριση της συνεισφοράς της μέσα από τη διδασκαλία τόσο σε προπτυχιακό όσο και σε μεταπτυχιακό επίπεδο. Στα αναμενόμενα μελλοντικά οφέλη προσδοκάται η ευρύτερη χρήση και εφαρμογή των σχετικών τεχνικών, η επέκτασή τους και σε άλλα φυσικά ή τεχνικά υλικά και η επίτευξη μεγαλύτερης ακρίβειας, με παράλληλη αύξηση των χρονολογικών ορίων. Αξία ιδιαίτερης αναφοράς είναι η συμβολή της φωταύγειας στη δοσιμετρία διαστήματος και η ενσωμάτωση της στην

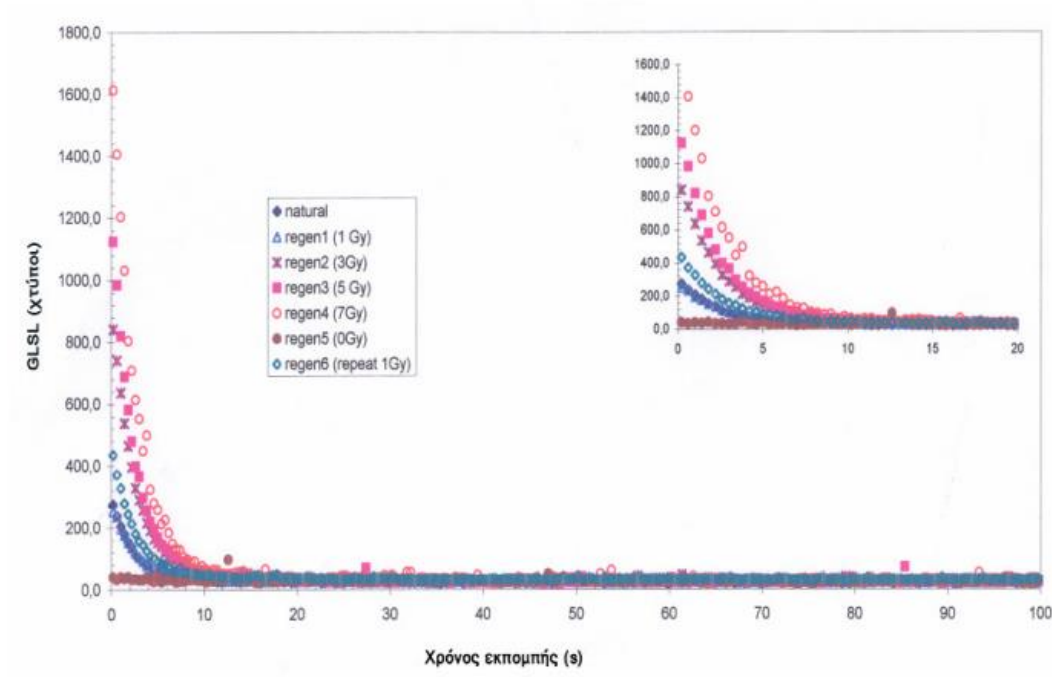
χρονολόγηση πετρωμάτων και ιζημάτων ειδικότερα της επιφάνειας του Άρη, αλλά μελλοντικά και άλλων πλανητών. [19]

1.3.3. Οπτικά Διεγερμένη Φωταύγεια

Το φαινόμενο της Οπτικά Διεγερμένης Φωταύγειας (ΟΔΦ) σχετίζεται στενά με αυτό της ΘΦ αφού προέρχεται επίσης από την δράση ιοντιζουσών ακτινοβολιών σε κρυστάλλους. Αντίθετα από την ΘΦ, στην ΟΔΦ η διέγερση γίνεται με οπτικά μέσα και όχι με θέρμανση. Οι χρονολογικές τεχνικές ΟΔΦ παρέχουν μερικά πλεονεκτήματα έναντι των τεχνικών ΘΦ τα οποία πηγάζουν κυρίως από το γεγονός μη-χρήσης υψηλών θερμάνσεων, οπότε και μειώνονται οι επιπτώσεις των αλλαγών ευαισθησίας των αποδιδόμενων σημάτων λόγω θερμικής διέγερσης.

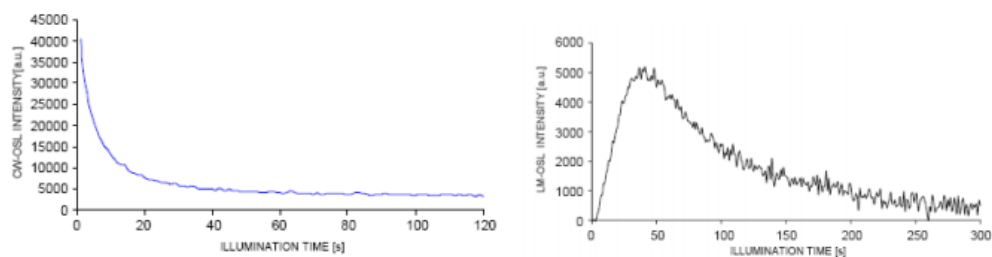
Η μέθοδος της ΟΔΦ αναπτύχθηκε σταδιακά κατά τα τελευταία 30 χρόνια γιατί ενώ ήταν γνωστό το φαινόμενο, η τεχνολογική υστέρηση δεν αξιοποιούσε την εφαρμογή της στις απόλυτες χρονολογήσεις και αλλού(μικροηλεκτρονική, φωτοχημεία, μελέτες στερεάς κατάστασης).

Στην ΟΔΦ, το εκπεμπόμενο σήμα καταγράφεται συναρτήσει του χρόνου που διανύεται μετά την διέγερση του δείγματος και αναφέρεται ως καμπύλη αποδιέγερσης. Το ολοκλήρωμα της περιοχής που σχηματίζει η καμπύλη αποδιέγερσης με τον άξονα του χρόνου παρέχει το μέτρο της δόσης της ακτινοβολίας που έχει λάβει το υλικό.



2 Καμπύλη αποδιέγερσης ΟΔΦ κόκκων χαλαζία από ίζημα θαλάσσιας αναβάθμισης

Η δυνατότητα επιλογής τρόπου διέγερσης του υλικού έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη διαφόρων διατάξεων με επικρατέστερες : α) τη συνεχή διέγερση (ΣΔ, CW), όπου η ένταση της πηγής διέγερσης διατηρείται σταθερή και καταγράφεται το σήμα στην διάρκεια του χρόνου αποδιέγερσης, και β) τη γραμμική αύξηση(ΓΑ, LM), όπου η ένταση της πηγής αυξάνει γραμμικά.



3 Οι κυριότερες μεθοδολογίες τρόπου διέγερσης στην ΟΔΦ. (αριστερά) Συνεχούς ΣΔ και (δεξιά) Γραμμικής αύξησης (ΓΑ).

ΣΔ-ΟΔΦ. Μπορούν να εφαρμοστούν διάφορες προσεγγίσεις οι οποίες προσπαθούν να περιγράψουν την εξέλιξη του σήματος ΟΔΦ σε σχέση με τον χρόνο αποδιέγερσης και κατά συνέπεια την εξάρτηση με την απορροφούμενη δόση ακτινοβολίας, η απλούστερη των οποίων υποθέτει ότι, το σύστημα περιγράφεται από έναν τύπο παγίδων ηλεκτρονίων και οπών. Εάν το σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία μετά από κάθε περίοδο φυσικής ή τεχνητής ακτινοβολίας, τότε ο αριθμός των παγιδευμένων ηλεκτρονίων (n) και οπών είναι ίσος. Ο ρυθμός αποδιέγερσης των ηλεκτρονίων (p) σχετίζεται με την ροή (Φ) των φωτονίων της πηγής διέγερσης σύμφωνα με την εξίσωση : $P = \Phi \cdot \sigma$ όπου το μέγεθος σ αναφέρεται στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων λόγω φωτοϊονισμού τους και η ένταση του σήματος ΟΔΦ δίνεται ως :

$$I_{\text{ΟΔΦ}} = n \cdot p$$

Τελικά καταλήγουμε στην ακόλουθη σχέση έντασης σήματος ΟΔΦ σε σχέση με το χρόνο αποδιέγερσης:

$$I_{\text{ΟΔΦ}} = n_0 \cdot p \cdot \exp(-t \cdot p) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau_d)$$

Όπου I_0 είναι η αρχική ένταση του σήματος σε χρόνο $t=0$ και τ_d η χρονική σταθερά της καμπύλης αποδιέγερσης. Σταδιακά και σύμφωνα με την παραπάνω σχέση όλες οι παγίδες αδειάζουθν και το σήμα ΟΔΦ μηδενίζεται.

ΓΑ-ΟΔΦ. Ο Bulur(1996) εισήγαγε την τεχνική της ΓΑ της πηγής διέγερσης, ώστε εφαρμόζοντας διαφορετικούς ρυθμούς είναι δυνατό να παρατηρηθούν σήματα ΟΔΦ τα οποία αντιστοιχούν στην αποδιέγερση φορέων από διαφορετικούς τύπους παγίδων. Έτσι, τύποι παγίδων που εμφανίζουν γρήγορο, μέτριο και αργό ρυθμό αποδιέγερσης μπορούν να καταγράφονται σαν διαφορετικές καμπύλες χρονικών κατανομών. Για κινητική πρώτης τάξης ισχύει η σχέση : $I_{\text{ΟΔΦ}} = n_0 \cdot p \cdot \exp(-t \cdot p) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau_d)$

τότε η χρονική σταθερά $\tau_d = 1/(\sigma \cdot \Phi)$ επειδή όμως η ένταση της ροής Φ φθάνει σε ένα μέγιστο έχουμε:

$$\Phi(t) = \gamma \cdot t$$

και τελικά ο προσδιορισμός της χρονικής στιγμής και της κορυφής της κατανομής θα δίνεται ως ακολούθως:

$$t_{\max} = \sqrt{\frac{1}{\sigma\gamma}}$$

$$I_{\text{O}\Delta\Phi} = \frac{no}{t_{\max}} \exp\left(-\frac{1}{2}\right)$$

1.3.4. Σφάλματα

Τα σφάλματα που υπεισέρχονται στη μέθοδο χρονολόγησης με φωταύγεια ποικίλουν και εξαρτώνται από τα προς χρονολόγηση υλικά, τις συνθήκες ταφής τους και τις τεχνικές χρονολόγησης που χρησιμοποιήθηκε ο ερευνητής. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, η τεχνική μεγάλων κόκκων δίνει μέσο σφάλμα $\pm 4-7\%$ και η τεχνική λεπτών κόκκων $\pm 6-8\%$. Αυτές είναι και οι δύο τεχνικές που χρησιμοποιούνται περισσότερο σήμερα. Σε γενικές γραμμές και κατανέμοντας τα σφάλματα βάση των υλικών που χρονολογούμε έχουμε ότι σε καμένα υλικά, κεραμικά, καμένα ιζήματα, μεγάλιθοι, αγάλματα, έχουμε στους ασβεστίτες είναι $\pm 7-25\%$, ενώ στα υλικά με χαλαζία και άστριο $\pm 5-7\%$. [9]

Η δυσκολία στον προσδιορισμό των σφαλμάτων έγκειται στην αβεβαιότητα των συστηματικών σφαλμάτων, όπως είναι ο προσδιορισμός του υδατικού περιεχομένου σε ένα αγγείο, τα υπόγεια ύδατα που αλλοιώνουν τις ραδιενεργούς σειρές του Ουρανίου και του Θορίου προκαλώντας εισροή ή διαρροή ιόντων, μεταβάλλοντας το ραδιενεργό περιεχόμενο του προς χρονολόγηση κεραμικού ή η βαθμονόμηση ραδιενεργών πηγών κα.. Ο προσδιορισμός των παραγόντων αυτών περιορίζουν το σφάλμα στο $\pm 5\%$ αριθμός που θεωρείται το ελάχιστο σφάλμα στη θερμοφωταύγεια. Κάτω από ορισμένες συνθήκες ταφής, τα συστηματικά αυτά σφάλματα μπορούν να ελαχιστοποιηθούν και να ληφθεί ο μέσος όρος δειγμάτων που να ανήκουν στο ίδιο γεωλογικό στρώμα, διαδικασία που μπορεί να μειώσει το σφάλμα στο $\pm 3\%$.

1.3.5. Δειγματοληψία

Θέλει προσοχή τόσο πως θα πάρουμε το δείγμα από τον αρχαιολογικό χώρο όσο και τη σκόνη από το θραύσμα/αντικείμενο, όπου θα γίνουν οι

μετρήσεις. Το ιδανικό θα ήταν η δειγματοληψία να γίνεται με την δύση του ηλίου και με την δημιουργία 'σκοτεινού θαλάμου', ώστε να μην επηρεάσει την αποθηκευμένη φωταύγεια των δειγμάτων. Αμέσως μετά τη συλλογή του δείγματος αυτό τοποθετείται σε πλαστική αεροστεγή σακούλα και επενδύεται με μαύρο χαρτί ή μαύρο πλαστικό υλικό. Η όλη επεξεργασία για την απόληψη της σκόνης για χρονολόγηση και η χρήση χημικών αντιδραστηρίων για τον καθαρισμό της σκόνης, που θα ακολουθήσει στο εργαστήριο θα πρέπει να γίνει κάτω από κόκκινο φωτισμό, σε συνθήκες δηλαδή φωτογραφικού θαλάμου, καθώς και η τοποθέτηση της σκόνης σε κατάλληλα δισκία, ανάλογα με τη μέθοδο και την τεχνική χρονολόγησης που επιλέγουμε, για τη διαδικασία των μετρήσεων. Συνήθως χρησιμοποιείται αραιό υδροχλωρικό οξύ (HCl) 10%, 10% υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) και στο τέλος, 45% υδροφθορικό (HF) οξύ.

Στην περίπτωση των πετρωμάτων, από τους δύο ογκόλιθους το κομμάτι προς δειγματοληψία είναι το κάτω. Το μέρος του ογκόλιθου που παίρνουμε είναι συνήθως η έξω δεξιά γωνία του, η οποία βρίσκεται στην άκρη του οικοδομήματος. Η αποκοπή του κομματιού γίνεται με καλέμι και σφυρί. Το μέγεθος που κόβεται δεν είναι πάνω από 3cm. Θα πρέπει να φροντίζουμε την ώρα που κόβουμε το λίθο να έχουμε σκεπάσει με ένα σκούρο ύφασμα για να μην αλλοιώσει το φυσικό φως τη φωταύγεια του πετρώματος. Μετά την απόληψή του θα πρέπει να τυλιχτεί αμέσως σε μαύρη σακούλα.

2. Ειδικό Θεωρητικό

2.1. Ιερά Μονή Βαρνάκοβας

2.1.1. Τοποθεσία

Η Ιερά Μονή Βαρνάκοβας βρίσκεται στο νοτιοδυτικό άκρο του Νομού Φωκίδας στο Δήμο Δωρίδας, β. Ευπαλίου 30 περίπου χιλιόμετρα βορειοανατολικά της Ναυπάκτου, στον παλαιό δρόμο του Λιδωρικίου, κτισμένη πάνω σε έναν μικρό λόφο στις παρυφές των Βαρδουσίων Ορέων και σε υψόμετρο 800 περίπου μέτρων, ανάμεσα σε πυκνό δάσος από βελανιδιές και αγριοκαστανιές, με πλουσιότατη θέα προς την ορεινή Ναυπακτία, τη Δωρίδα, το Όρος Γκιώνα και τον ποταμό Μόρνο.

2.1.2. Ιστορία

Η Ιερά Μονή Παναγίας Βαρνάκοβας είναι αφιερωμένη στη μνήμη της Υπεραγίας Θεοτόκου, συγκεκριμένα στην Κοίμηση της Θεοτόκου και είναι ένα από τα ιστορικότερα Μοναστήρια της Ελλάδας και το 5ο παλαιότερο. Επιγραφή του 12^ο αιώνα τεσσάρων στίχων μήκους 1,52μ. και ύψους 0,22μ. μας δίνει στοιχεία για την κατασκευή του πρώτου ναού της Βαρνάκοβας.

Ιδρύθηκε κατά τη μεσοβυζαντινή περίοδο, το έτος 1077 μ.Χ. , από τον Όσιο Αρσένιο το Βαρνακοβίτη, μοναχός καταγόμενος από την Καρυά Δωρίδας, επί Οικουμενικού Πατριάρχου Κοσμά Α' Ιεροσολυμίτου (1075-1081) και επί αυτοκράτορος Μιχαήλ Ζ' Δούκα (ή Παραπινάκη) (1071-1078) και γρήγορα ανεδείχθη σε θρησκευτικό κέντρο μεγάλης ακτινοβολίας, θέση που διατηρεί μέχρι και σήμερα, αποκαλούμενη ως "η Αγία Λάυρα της Ρούμελης".

Το 1148 μ.Χ. εβδομήντα ένα χρόνια μετά επεκτάθηκε από το μοναχό Ιωάννη, επί του Αυτοκράτορος Μανουήλ Κομνηνού του Πορφυρογέννητου. Το 1194 μ.Χ. το μοναστήρι είχε τη μεγαλύτερη ακμή του. Στη μονή ζούσαν 96 ιερομόναχοι και ιεροδιάκονοι και είχε μεγάλη κτηματική περιουσία. [1] Η μονή τύχαινε μεγάλου σεβασμού και υποστήριξη από τους βυζαντινούς αυτοκράτορες, είχαν προσφέρει προστατευτικά χρυσόβουλλα σ' αυτή και είχαν ορκισθεί «το μηδείς των μεταγενεστέρων αυθεντών τε και βασιλέων ενοχλήσαι τίποτε το μοναστήριον». [1]

Από επιτύμβιες επιγραφές συμπεραίνουμε ότι ο ναός διετέλεσε κατά το 13^ο αιώνα προσφιλής τόπος των Κομνηνοδουκάδων δεσποτών της Ηπείρου. Οι Κομνηνοί, άρχοντες του Δεσποτάτου, αγάπησαν την Παναγία τη Βαρνάκοβα, ώστε μερικοί εξ αυτών επέλεξαν το καθολικό της Μονής ως

τόπο ενταφιασμού τους. Μάλιστα, τουλάχιστον δύο από αυτούς έγιναν μοναχοί: ο Αλέξιος, με το όνομα Ακάκιος και ο πατέρας του Εμμανουήλ, με το όνομα Ματθαίος.

Για τη μεταγενέστερη τύχη της μονής ελάχιστες πληροφορίες έχουμε και πιθανόν να παρήκμασε κατά το 14^ο και 15^ο αι.

Το 1530 επισκέφθηκε τη μονή ο Πατριάρχης Κωνσταντινουπόλεως Ιερεμίας ο Α΄, αλλά δεν υπάρχουν περισσότερες ειδήσεις.

Το 1687 περιήλθε μαζί με τη Ναύπακτο στην κυριαρχία των Βενετών, που διατηρήθηκε μέχρι το 1701, οπότε περιήλθε πάλι στους Τούρκους. [2]

Από το 1688 μ.Χ. έγγραφα διαφωτίζουν την ιστορία της μονής, τα οποία προσπάθησε να διασώσει από την υγρασία ο τέως ηγούμενος της Μονής αιδεσιμότατος κ. Ευγένιος Σερεντέλλος. Πρώτα κατά χρονολογική σειρά έρχονται έγγραφα γραμμένα στην ιταλική γλώσσα από την ενετική κυριαρχία. Μετά το 1689 και μέχρι το 1728 όλα τα έγγραφα είναι γραμμένα στην ελληνική γλώσσα. Μετά το 1728 και μέχρι το τέλος της τουρκικής κυριαρχίας τα περισσότερα έγγραφα είναι γραμμένα στην τουρκική γλώσσα.

Ο ηγούμενος Ιάκωβος (1685-1705) υποστήριξε τους Βενετούς, η δε μονή λεηλατήθηκε το 1690 από τους Τούρκους και το μανιάτη τυχοδιώκτη Γερακάρη.

Το 1733 ο Σουλτάνος Μαχμούτ ο Α΄ χαρακτήρισε την περιουσία της Μονής Βακουφική και κατοχύρωσε τα προνόμιά της. [2]

Η Μονή Βαρνάκοβα, λεηλατήθηκε και κατεδαφίστηκε από τους Τούρκους το 1826.

Εντούτοις, η Μονή ξαναχρησιμοποιήθηκε το 1827 ως στρατόπεδο των αγωνιστών μέχρι την απελευθέρωση της Ναυπάκτου (1829). [2]

Το 1831 επισκευάστηκε και αναστηλώθηκε από τον Ιωάννη Καποδίστρια με επιχορήγηση 1.800 φοινίκων από τον ίδιο.

Το 1919, ο αρχαιολόγος Αναστάσιος Ορλάνδος ανακάλυψε τους τάφους των Κομνηνών κάτω από το δάπεδο του εσωνάρθηκα. Στην είσοδο αριστερά υπάρχει ο τάφος του αυτοκράτορα Αλεξίου του Κομνηνού και δεξιά ο τάφος του Εμμανουήλ του Πορφυρογέννητου, ενώ σώζονται μέχρι σήμερα στη Μονή οι επιτύμβιες πλάκες.

Με τη σύσταση του νεοελληνικού κράτους, το Μοναστήρι λειτουργεί ξανά, χωρίς να έχει την ίδια περιουσία, ούτε την ίδια έκταση, όπως άλλοτε.

Το 1984 η Μονή θα ερημωθεί, αλλά από το 1992 και έπειτα επαναλειτουργεί από γυναίκες μοναχές, με επικεφαλής την ηγουμένη Θεοδοσία Ανδρικοπούλου. Υπηρέτησε ως Καθηγήτρια Μαθηματικών στο Αρσάκειο της Πάτρας, ενώ η οικογένειά της έχει πνευματικές καταβολές από τον αείμνηστο πατέρα Γερβάσιο Παρασκευόπουλο.

Από την καταστροφική μανία της φωτιάς της 29ης Ιανουαρίου 2017 το αρχείο της Μονής καταστράφηκε. Γλύτωσαν μόνο το παλαιό και νέο

καθολικό της μονής, καθώς και ο χώρος της έκθεσης. Διασώθηκαν επίσης τα Ιερά λείψανα και η θαυματουργική εικόνα της Παναγίας. [4]

Η εικόνα φέρει εμφανές ράγισμα κατά μήκος του προσώπου της Θεοτόκου, το οποίο σύμφωνα με αυτόπτες μάρτυρες δημιουργήθηκε από τοπικό σεισμό που συνέβη στις 15 Αυγούστου 1940, την ώρα του τορπιλισμού της Έλλης στην Τήνο [3].

2.1.3. Αρχιτεκτονική

Το καθολικό της μονής χτίστηκε στα 1077, αγιογραφήθηκε το 1084 και ανακαινίστηκε το 1148.

Το 1148 δημιουργήθηκε ένας δεύτερος, μεγαλύτερος ναός αρχιτεκτονικού τύπου βασιλικής με τρούλο. Από σημείωμα του 18ου αιώνα που δημοσίευσε ο Σ. Λάμπρου μαθαίνουμε ότι ο μέσα ναός, το καθολικό με το άγιο θυσιαστήριο, ζωγραφίστηκε από τον οσιότατο Παρθέσιο τον καιρό του πατριάρχη Νικολάου του Γ΄ του Γραμματικού. Ο έξω ναός χτίστηκε και ζωγραφίστηκε επί του Μανουήλ του Κομνηνού το 1151, πατριαρχεύοντος Νικολάου Δ΄ του Μουζάλωνος. Τέλος, ο έξω ναός χτίστηκε και ζωγραφίστηκε το 1229 επί ηγουμένου της Μονής Τιμόθεου και επί του δεσπότη Θεοδώρου του Δούκα.

Το μαρμαρόστρωτο δάπεδο διατηρήθηκε σε δύο επίπεδα με διαφορά 0,10 εκ.

Θεματικά, τα μαρμαροθετήματα του δαπέδου του Καθολικού χωρίζονται σε 25 μικρά τετράγωνα ή ορθογώνια πλαίσια, ομαδοποιημένα σε 14 ομάδες, τα οποία φέρουν είτε διάφορες γεωμετρικές παραστάσεις είτε και παραστάσεις ζώων, με τις παραστάσεις αυτές να είναι κατασκευασμένες με την τεχνική της εκτομής του μαρμάρου με βάση το σχέδιο του πλαισίου και τοποθετημένα προσεχτικά στις τομές μικρών μαρμάρινων τεμαχίων. Λόγω της δυσκολίας αυτής της τεχνικής, η ύπαρξη παρόμοιων παραστάσεων ζώων σε άλλους βυζαντινούς ναούς είναι σπάνια.

Ο ναός αυτός πυρπολήθηκε το 1700 (ίσως, μάλιστα, να είχε προηγηθεί μια παρόμοια πυρκαγιά και το δεύτερο μισό του 15ου αιώνα), ανακαινίσθηκε το 1805 και τελικά ανατινάχθηκε στις 26 Μαΐου 1826, κατά την τελική φάση της πολιορκίας της Μονής.

Το 1831 ο νέος ναός αντικατέστησε τον παλαιό και χτίστηκε με πελεκητούς ασβεστόλιθους, των οποίων οι επιφάνειές τους εφάπτονται μεταξύ τους με κονίαμα, χωρίς παρεμβολή πλίνθων.[1]

Το καθολικό της Μονής διατήρησε τον παλαιό αρχιτεκτονικό τύπο, δηλαδή τρίκλιτη τρουλαία βασιλική. [2]

Ο σημερινός ναός ανακατασκευάστηκε το 1831 από τον αρχιτέκτονα Ανδρέα Γάσπαρη Κάλανδρο . Συγκεκριμένα στις 4 Μαΐου 1831 υπογράφεται

το σχετικό συμφωνητικό μεταξύ του ηγούμενου της μονής Βαρνάκοβας Κοσμά, του τέκτονα Ζήκου Κονιτζιώτη και του αρχιτέκτονα Ανδρέα Γάσπαρη Κάλανδρου. Το σχέδιο που επισυνάπτει ο αρχιτέκτονας αφορά σε μια πολύ απλή βασιλική. Διαιρεί το εσωτερικό μέρος του ναού σε 5 ίσα τμήματα και ορίζει έτσι τη θέση των κιόνων. Ο κύριος ναός περιέχει 4 ζεύγη κιόνων. Οι κορμοί των κιόνων του παλαιού ναού καταστράφηκαν κατά την ανατίναξη του 1826 και αντικαταστάθηκαν από νέους. Στη συνέχεια σχεδιάζει σε τόξα κύκλου την αψίδα του ιερού. Η μορφή του καμπαναριού θυμίζει τα επτανησιώτικα κωδωνοστάσια και διαιρείται σε τρεις ζώνες. Στη πρώτη ζώνη, τη βάση, υπάρχει το τοξωτό άνοιγμα. Στη δεύτερη ζώνη, δημιουργούνται δύο μικρότερα τοξωτά ανοίγματα για τις καμπάνες και είναι μικρότερη σε ύψος. Στη τρίτη ζώνη, η μορφή είναι τριγωνική με πλευρές διπλής καμπυλότητας.

Το 1838 συμπληρώθηκε η ανοικοδόμηση των κελιών και κατασκευάστηκε το ξύλινο τέμπλο.

Πάνω από την πύλη από την οποία επικοινωνεί ο νάρθηκας με τον κυρίως ναό είναι εντοιχισμένη η κτητορική επιγραφή.

Λείψανα τέχνης του παλαιού ναού: α) μαρμαροθετήματα, β) γλυπτά, γ) τοιχογραφίες -σώζεται και η τοιχογραφία της Παναγίας της Οδηγήτριας (τεχνοτροπικός τύπος Παναγίας αριστεροκρατούσας), η οποία σύμφωνα με τις μελέτες του Αρχαιολόγου Ορλάνδου, ανήκει στην υστεροβυζαντινή περίοδο. Εικονίζεται εντός του ημικύκλιου η Παναγία όρθια κρατώντας στην αγκαλιά της τον Ιησού, ως Οδηγήτρια και κάτω από την Παναγία οι αρχάγγελοι Μιχαήλ και Γαβριήλ, δ) μεταλλοτεχνήματα (δισκοπότηρα, ποτήρια, σταυροί, καντήλια, φωτοστέφανα, αγιαστήρια, λειψανοθήκες, κάλυμμα Ευαγγελίου)

2.1.4. Ιστορική και Πολιτιστική σημασία

Τη μονή αγάπησαν και προστάτεψαν οι Κομνηνοί, οι Παλαιολόγοι αλλά και ο Καποδίστριας, οι οποίοι βοήθησαν οικονομικά τη μονή και της δώρισαν πολλά κτήματα στην κοιλάδα του Μόρνου, που έφθαναν μέχρι τη θάλασσα αλλά και νησιά του Κορινθιακού.

Η Ιερά Μονή Βαρνάκοβας λόγω της δυσπρόσιτης και στρατηγικής της θέσης πάντοτε χρησίμευε όχι μόνο ως καταφύγιο των Ελλήνων κατά των κατακτητών. Ηρωική και ένδοξη υπήρξε η δράση της μονής Βαρνάκοβας κατά την Επανάσταση με τη λειτουργία πλήρους σχολής.

Το πρώτο χτύπημα το δέχθηκε η Μονή κατά το δεύτερο ήμισυ του 15ου αιώνα. Ενώ κατόρθωσε να ξεφύγει τα δεινά της Φραγκοκρατίας και τον φθόνο των Λατίνων, διότι ανήκε εδαφικώς στο Δεσποτάτο της Ηπείρου και προστατεύτηκε από τους άρχοντες Κομνηνούς, όταν εξαπλώθηκαν οι Τούρκοι στην Ελλάδα, υπέστη την πρώτη καταστροφή.

Το δεύτερο χτύπημα το δέχθηκε τον Μάιο του 1826 από τους Τούρκους, ως εκδίκηση για τα όσα έπραξε και αγωνίστηκε εναντίον της τυραννίας τους μέσα στα τετρακόσια χρόνια της σκλαβιάς.

Μετά την έξοδο του Μεσολογγίου, το Μοναστήρι φιλοξένησε μια ομάδα από τα ηρωικά γυναικόπαιδα, τα οποία ενώ κατέφυγαν στον Άη – Συμίο, αρβανιτιά τα κατεδίωξε και κυνηγημένα έφθασαν στην Βαρνάκοβα, όπου βρήκαν στοργική φιλοξενία και περιποίηση. Μετά, για περισσότερη ασφάλεια, τα φυγάδευσαν στα Σάλωνα.

Λίγο μετά την πτώση του Μεσολογγίου ο Καραϊσκάκης θέλοντας να ανακόψει τις ορδές του Κιουταχή, απέστειλε 150 επίλεκτους με τους οπλαρχηγούς Φραγκίστας, Καλύβας, Σκαλτσόδημος και Σιαφάκας να οχυρωθούν στην Βαρνάκοβα και να εμποδίσουν τη δίοδο των Τούρκων. Ο Κιουταχής όταν πληροφορήθηκε την κατάληψη της μονής έστειλε 4.000 άνδρες με τους Μουσταφάμπεη και Κεχαγιάμπεη και άρχισαν αμέσως την πολιορκία στις 25 Μαΐου 1826. Οι πολιορκούμενοι μοναχοί και οι οπλίτες αμύνθηκαν δυνατά. Τη νύχτα της 25ης οι πολιορκούμενοι έσχισαν τα μάτια τους, τα έδεσαν σε πασσάλους και τα έριξαν λάδι για να φωταγωγήσουν τον τόπο του αγώνα. Αληθινά υπέροχος είναι ο τρόπος που βοηθούν τους μαχόμενους ο τότε ηγούμενος της Μονής Κοσμάς Θεοχάρης και οι ιερομόναχοι Παρθένιος, Ανατόλιος, Ιωάσαφ, Κυπριανός και Καλλίστρατος. Έτσι η νύχτα της 25ης παρήλθε χωρίς αποτέλεσμα για τους Τούρκους. Επειδή και η επόμενη μέρα ήταν άκαρπη για τους Τούρκους, αποφάσισαν τη νύχτα της 26ης να ανατινάξουν τη Μονή. Το σχέδιο τους πρόδωσε ένας Αλβανός. Μετά από Συμβούλιο μεταξύ των μοναχών και των οπλιτών αποφασίσθηκε η εγκατάλειψη της Μονής.

Μετά την αναχώρηση των Ελλήνων οι Τούρκοι μπήκαν στη Μονή και κατεδάφισαν τον περίβολο και τα κελιά της Μονής. Στη συνέχεια ανατίναξαν με πυρίτιδα το ναό και σώθηκε από θαύμα μόνο το τμήμα του Νάρθηκα.

Οι πατέρες της Μονής που σώθηκαν έφυγαν για την Πελοπόννησο πήραν ότι κινητό τιμαλφές υπήρχε και το επέστρεψαν πάλι στο μοναστήρι όταν άρχισαν να ανοικοδομούν τα κατεστραμμένα κτήρια με την αρωγή του πρώτου κυβερνήτη της Ελλάδας Ιωάννη Καποδίστρια.

Η ιστορία του Μοναστηριού είναι πράγματι συγκλονιστική. Η προσφορά του στο Έθνος πολύ μεγάλη, γιατί δεν επρόκειτο μόνο για οικονομική ενίσχυση, αλλά για κάτι πολύ βαθύτερο.

Το Μοναστήρι της Παναγίας της Βαρνάκοβας διά της Χάριτός Της ήταν και είναι πνευματικό θησαυροφυλάκιο, τόσο για τους Στερεοελλαδίτες, όσο και για κάθε προσκυνητή.

Περιέθαλψε, έθρεψε, παρηγόρησε, ενίσχυσε, προστάτευσε, μόρφωσε (με Κρυφό Σχολειό σε επίπεδο Σχολαρχείου) και τελικά πολέμησε στο πλευρό του μαρτυρικού και αγωνιζομένου Έλληνα, για να δοθεί το τίμημα της Ελευθερίας.

2.2. ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

2.2.1. Ορισμός

Κονιάματα ονομάζονται τα μείγματα που αποτελούνται από μία ή περισσότερες συνδετικές ύλες (κονίες), λεπτόκοκκα αδρανή (διάμετρος $\leq 4\text{mm}$) και νερό. Εάν τα μείγματα αυτά περιέχουν πιο χονδρόκοκκα αδρανή ονομάζονται κονιοδέματα ή σκυροδέματα. Οι ιδιότητες του νωπού και του σκληρυμένου κονιάματος εξαρτώνται από το είδος και τις αναλογίες των πρώτων υλών, από τον τρόπο ανάμειξης και εφαρμογής και από τις συνθήκες που επικρατούν και εφαρμόζονται κατά την διάρκεια της σκλήρυνσης. [5]

Τα κονιάματα απαντώνται σε διάφορους τύπους και ποικίλλουν ανάλογα με την εποχή και τη χρήση τους. Για πρώτη φορά συναντώνται στην αρχαία Αίγυπτο την 5^η χιλιετία π.Χ. ως γυψοκονίαμα για εσωτερικό επίστρωμα τοίχων. Η χρήση και εφαρμογή τους είναι γνωστή και στο Αιγαίο από τους προϊστορικούς, ήδη, χρόνους (π.χ. στο Ακρωτήρι), γενικεύεται κατά τη διάρκεια της ιστορικής χιλιετίας και εξελίσσεται ευρέως κατά την Ρωμαϊκή εποχή και μετέπειτα, οδηγώντας στα γνωστά ασβεστοκονιάματα.

Σημαντική κατηγορία αποτελούν τα υδραυλικά κονιάματα για στεγανοποίηση επιφανειών και αγωγών μεταφοράς νερού. Πρόκειται για ασβεστοκονιάματα στα οποία προστίθενται ποζολανικά υλικά (ηφαιστειακές άργιλοι ή τριμμένο κεραμικό). Ένας τεχνολογικά ιδιαίτερος και λειτουργικά άριστος τύπος υδραυλικού κονιάματος που περιέχει άμορφο λιθάργυρο και κόκκους φθορίτη έχει παρατηρηθεί και μελετηθεί ως στεγανοποιητική επίστρωση στις δεξαμενές νερού των μεταλλουργικών εγκαταστάσεων της Λαυρεωτικής των κλασικών χρόνων.

Η έρευνα των τύπων και ιδιοτήτων των κονιαμάτων ενδιαφέρει εργασίες συντήρησης, συμπλήρωσης και αποκατάστασης επιφανειών, όπου μεγάλη έμφαση δίνεται στη συμβατότητα των σύγχρονων υλικών εφαρμογής με τα υπάρχοντα, καθώς και στην αντιστρεψιμότητά τους. [12].

2.2.2. Γενική ιστορική αναδρομή

Τα ιστορικά κονιάματα είναι σύνθετα υλικά που αποτελούνται από υδραυλικά ή εναέρια συνδετικά υλικά ή μείγμα συνδετικών υλικών, αδρανών και παθητικών ή ενεργών προσθέτων, τα οποία αντιδρούν με το συνδετικό υλικό και τροποποιούνται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης και γήρανσης, σύμφωνα με διαδικασίες που δεν είναι ακόμη γνωστές. [6] [7]

Τα κονιάματα που έχουν ενταχθεί σε αρχαίες κατασκευές είναι σύνθετα υλικά τα οποία έχουν παρουσιάσει εξαιρετική αντοχή στο πέρασμα του χρόνου. Χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρωματικά υλικά σε κύστες, πηγάδια αποχετεύσεις και υδραγωγεία, ως στηρικτικά υλικά σε μωσαϊκά και πεζοδρόμια, ως πλάστες (σοβάδες) εσωτερικά και εξωτερικά σε τοίχους και ως συνδετικά υλικά σε τοιχοποιίες (αρμοί). [8]

Η πρώτη χρήση κατασκευαστικών κονιαμάτων από σε τοιχοποιίες εμφανίζονται την 8η χιλιετία π.Χ. στη Μεσοποταμία και τη Βαβυλωνία, όπου είχαν παρόμοια ίδιες πρώτες ύλες με πηλίνα τούβλα, αλλά διαφορετική επεξεργασία. [9]

Η λάσπη φαίνεται να είναι το πρώτο συνδετικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή κονιαμάτων σε αρχαία κτίρια, η οποία χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα σε ορισμένες περιοχές σε όλο τον κόσμο. Στην αρχαία Αίγυπτο χρησιμοποιήθηκαν κονιάματα λάσπης για την σύνδεση των πλίνθων λάσπης, ενώ για την σύνδεση σκαλισμένων πέτρινων πλίνθων προτιμώταν ο γύψος. Τα κονιάματα γύψου, που τοποθετήθηκαν μεταξύ των προσεκτικά τετραγωνισμένων τετραγωνικών λίθων, δεν χρησιμοποιήθηκαν στην πραγματικότητα ως αρμοί, αλλά κυρίως ως λιπαντικό υλικό για να τοποθετηθούν με ακρίβεια οι πέτρινοι πλίνθοι στη κατασκευή. Υλικά, όπως άργιλοι και η λάσπη, που αναμειγνύονταν με ψιλοκομμένο άχυρο ή ζαχαροκάλαμο, χρησιμοποιήθηκαν στην αρχαιότητα για την παρασκευή κονιάματος στη Μέση Ανατολή, που μέχρι σήμερα θεωρούνται τυπικά παραδοσιακά κονιάματα.[8].

2.2.3. Κατάταξη κονιαμάτων ανάλογα με χρήσεις:

- Κονιάματα αρμών : συνδετικό υλικό των δομικών στοιχείων
- Κονιάματα υποστρωμάτων : υπόστρωμα πολλές φορές με την μορφή διαδοχικών υποστρωμάτων σε δάπεδα, ψηφιδωτά, τοιχογραφίες
- Επιχρίσματα: αποτελούν μορφή επιστρώματος επιφανειών, προστατευτικό στρώμα για διαβρωτικούς παράγοντες(βροχή, υγρασία)

Κατηγορίες κονιαμάτων [10]

i)Ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης που εξαρτάται από το είδος της κονιάς:

1)Υδραυλικά, (πήζουν και σκληρύνονται με την παρουσία νερού, με ή χωρίς την παρουσία αέρα και παραμένουν σκληρές ακόμα και κάτω από το νερό (υδραυλική άσβεστος, τσιμέντο).

2) Αερικά , πήζουν και σκληρύνονται μόνο όταν έρχονται σε επαφή με τον αέρα (γύψος, αερική άσβεστος).

ii) Ανάλογα με το είδος της κονιάς ή των αδρανών:

1) Τσιμεντοκονιάματα με συνδετική ύλη το τσιμέντο

2) Ασβεστοκονιάματα με συνδετική ύλη τον πολτό ασβέστου ή την κονιοποιημένη υδράσβεστο.

3) Τσιμεντοασβεστοκονιάματα ή μεικτά κονιάματα με μείγμα τσιμέντου και άσβεστου ως συνδετική ύλη.

4) Ποζολανικά κονιάματα με συνδετική ύλη άσβεστο (με μερική υποκατάσταση με τσιμέντο) και ποζολάνη (φυσική ή τεχνητή).

5) Μαρμαροκονιάματα με κύριο αδρανές την μαρμαρόσκονη αντί της άμμου και συνδετική ύλη ασβέστη ή τσιμέντο (με ενδεχόμενη μικρή προσθήκη γύψου)

6) Γυψοκονιάματα με κύριο συνδετικό υλικό την γύψο.

iii) Ανάλογα με το φαινόμενο βάρος τους

1) ελαφριά (<1500Kg/m³)

2) βαριά (>1500Kg/m³)

iv) Ανάλογα με την χρήση τους:

- 1) κονιάματα δόμησης ή κονιάματα τοιχοποιίας,
- 2) κονιάματα επιχρισμάτων,
- 3) ισοπεδωτικά ή κονιάματα εξίσωσης δαπέδων
- 4) συγκολλητικά όπου υπάγονται οι διάφορες κόλλες
- 5) θερμομονωτικά
- 6) ηχομονωτικά
- 7) πυράντοχα

Είδη Κονίας- Αδρανών- Προσθέτων

Είδη κονιών

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. [13]

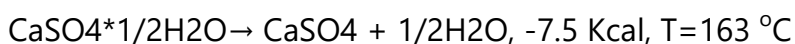
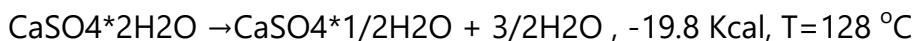
Αερικές Κονίες

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.

Γύψος

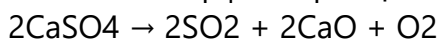
Το θειικό ασβέστιο βρίσκεται είτε στην άνυδρη (CaSO_4), είτε στην διένυδρη μορφή του ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), που βρίσκεται με την μορφή ορυκτών στην φύση και μπορεί να περιέχουν προσμίξεις (CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 κ.α.).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση-όπτηση του $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι:



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 αναμειγνύεται με νερό, να σκληρύνεται γρήγορα και να μεταπίπτει πάλι σε γύψο. Το προϊόν της δεύτερης αντίδρασης είναι ο 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:



Τα προϊόντα της όπτησης ολοκληρώνονται σε δύο στάδια την πήξη και την σκλήρυνση. Η αντοχές του υλικού επηρεάζονται από την ποσότητα του νερού, τον τρόπο ανάμειξης καθώς και από την θερμοκρασία. Κατά τη διαδικασία της πήξης του ημιυδρίτη μπορεί να παρατηρηθεί εμφανής αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και διόγκωση της μάζας. Με ανάμιξη του ανυδρίτη ή του ημιυδρίτη με 60-70 % κ.β. νερό παρατηρείται πήξη της κονίας. 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.

Οι κυριότερες χρήσεις της γύψου 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 [10]

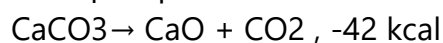
Αερική Άσβεστος (CaO):

Παράγεται με έψηση-όπτηση ασβεστολιθικών πετρωμάτων (>900 °C) που μπορεί να είναι μορφές καθαρών (CaCO₃) ή δολομιτικών (CaMg(CO₃)₂). Ανάλογα με την μορφή του αρχικού πετρώματος λαμβάνεται διαφορετική ποιότητα ασβέστη. Κατά κανόνα δεν σκληραίνουνται κάτω από το νερό καθόσον δεν έχουν υδραυλικές ιδιότητες.

Η παραγωγή της γίνεται σε 3 στάδια:

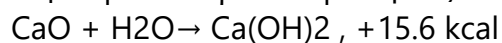
1. Έψηση-όπτηση των ασβεστολιθικών πετρωμάτων και παραγωγή του CaO
2. Σβέση του CaO και παραγωγή του Ca(OH)₂
3. Πήξη και σκλήρυνση του Ca(OH)₂ και παραγωγή του CaCO₃

Η έψηση ασβεστολιθικών πετρωμάτων γίνεται με την ενδόθερμη αντίδραση:



Ανάλογα με το περιεχόμενο ποσοστό σε MgCO₃ στον αρχικό ασβεστόλιθο παράγεται άσβεστος πλούσια σε Ca (2-5%) , παράγεται μαγνησιακή (δολομιτική) άσβεστος (>5%). Χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, η άσβεστος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή ασβεστοπυριτικών πλίνθων και αεριοσκυροδεμάτων.

Στη συνέχεια η σβέση της παραγόμενης ασβέστου και παραγωγή της υδρασβέστου γίνεται με την εξώθερμη αντίδραση:



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.)

Η ποιότητα του ασβέστη μπορεί να χαρακτηριστεί ανάλογα με το δείκτη απόδοσης R που υπολογίζεται από τη σχέση:

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

Εάν:

R > 2.5, παράγεται παχιά άσβεστος υψηλής ποιότητας

R = 1.5-2.5, παράγεται ισχνή άσβεστος χαμηλής ποιότητας

R < 1.5, η παραγόμενη άσβεστος είναι ακατάλληλη για δομική χρήση

Τέλος η πήξη και σκλήρυνση της υδρασβέστου (ενανθράκωση) γίνεται με την αντίδραση:



Μετά το πέρας της σκλήρυνσης, η άσβεστος μετατρέπεται σε στερεό και αποκτά τις τελικές αντοχές της. Οι απαραίτητες προϋποθέσεις για την σκλήρυνση είναι η παρουσία CO₂ και το ξηρό περιβάλλον για την εξάτμιση του νερού.

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. [14] [10]

Άργιλος:

Εκτός από καθαρό λευκό καολίνη (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) περιέχει λίγο ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃), οξειδία του σιδήρου (Fe) και άλλες προσμίξεις που καθορίζουν το χρώμα του. Χρησιμοποιείται για τα πυρίμαχα επιχρίσματα. [17]

Πηλός:

Φυσικό μείγμα από άργιλο και λεπτόκοκκα έως μεσόκοκκα αμμώδη συστατικά. Με την ξήρανση σκληρύνεται και συστέλλεται τόσο περισσότερο όσο πιο παχύ είναι, δηλαδή όσο περισσότερη άργιλο περιέχει. Ο πηλός στην τελική ξηρά κατάσταση έχει καλές ηχομονωτικές και θερμομονωτικές ιδιότητες, αλλά είναι ευαίσθητος στο νερό και στον παγετό. Είναι από τις παλαιότερες κονίες που χρησιμοποιήθηκαν. (17)

Δομικοί γύψοι:

Προέρχονται από τον ορυκτό γύψο (CaSO₄) μετά από μερική ή ολική αφυδάτωσή του. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε κονιάματα επιχρισμάτων και πολλές φορές αναμιγνύονται με ειδικά πρόσθετα τα οποία βελτιώνουν ορισμένες ιδιότητες (συνεκτικότητα, χρόνος πήξεως, πρόσφυση, κλπ.). Ο κοινός γύψος (ανυδρίτης) πήζει πολύ γρήγορα (αρχή μεταξύ 8 και 20min – τέλος μεταξύ 20 και 60min). (17)

Οι δομικός γύψος είναι σκόνη συνήθως λευκή, υπόλευκη ή κιτρινωπή. Παραδίδεται κυρίως σε σάκους αλλά και χύμα σε σιλό. Όπως οι άλλες κονίες πρέπει να αποθηκεύεται οπωσδήποτε σε στεγνό χώρο. Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για εργασίες στόκου, σε κονιάματα επιχρισμάτων σε επιχρίσματα επί μεταλλικών πλεγμάτων, για την κατασκευή δομικών πλακών και σωμάτων καθώς και για την κατασκευή δαπέδων.

Κονίες ανυδρίτη:

Είναι μη υδραυλικές συνδετικές ύλες που παρασκευάζονται με συνάλεση ή ανάμιξη ανυδρίτη και διεγέρτη. Ως ανυδρίτης χρησιμοποιείται φυσικό ή συνθετικό CaSO_4 με περιεκτικότητα

τουλάχιστον 85% CaSO_4 . Ως διεγέρτες χρησιμεύουν ύλες με βασικές ιδιότητες (άσβεστοι ή τσιμέντα Πόρτλαντ) ή διάφορα άλατα καθώς και μείγματα μεταξύ τους. Η πήξη τους αρχίζει αφού περάσουν τουλάχιστον 20min από την παρασκευή τους και πρέπει να λήξει τις επόμενες 12 ώρες. Πρέπει να έχουν σταθερότητα όγκου και δεν επιτρέπεται η ανάμιξή τους με υδραυλικές κονίες για να αποφευχθεί η διόγκωση κατά την πήξη. Χρησιμοποιούνται κυρίως για δάπεδα και διακοσμητικά επιχρίσματα. [17]

Οι ιπτάμενες τέφρες:

Οι ιπτάμενες τέφρες αποτελούν λεπτά αλεσμένες τέφρες παραγόμενες κατά την καύση κονιοποιημένου άνθρακα σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας και απομακρύνονται από το στάδιο της συμπύκνωσης των αερίων. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας καύσης του άνθρακα, τα περισσότερα από τα ορυκτά συστατικά που περιέχονται στον άνθρακα τήκονται και σχηματίζουν μικρές φυσαλίδες. Η απότομη ψύξη που ακολουθεί κατά την διεργασία τις μετατρέπει μερικώς ή ολικώς σε σφαιρικά υαλώδη σωματίδια. [17]

Υδραυλικές Κονίες

Υδραυλική άσβεστος

Είναι άσβεστος που κυρίως συνίστανται από πυριτικά άλατα του ασβεστίου και του αργιλίου καθώς και υδροξείδιο του ασβεστίου. Παράγονται με έψηση πλουσίων σε αργίλιο ασβεστόλιθων και στην συνέχεια σβήσιμο και άλεση ή με την ανάμιξη των κατάλληλων υλικών με υδροξείδιο του ασβεστίου. Έχουν την ιδιότητα να πήζουν και να σκληραίνουν όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα συμβάλλει θετικά στην διαδικασία της σκλήρυνσης. Διακρίνονται στις υδραυλικές και στις φυσικές υδραυλικές ασβέστους. Οι υδραυλικές ιδιότητες της οφείλονται στις διάφορες προσμίξεις της, κυρίως το πυρίτιο, το αργίλιο και τον σίδηρο, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο και στην πήξη.

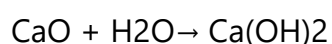
Η φυσική υδραυλική άσβεστος προέρχεται από έψηση ειδικών μαργαϊκών ασβεστόλιθων που περιέχουν 5-20% άργιλο. Η έψηση γίνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτές του τσιμέντου και συγκεκριμένα από 900-1300°C. Η άσβεστος αυτή έχει υδραυλικές ιδιότητες που οφείλονται στις ενώσεις του ασβεστίου με το πυρίτιο το αργίλιο και τον σίδηρο που αποτελούν τους υδραυλικούς παράγοντες της κονιάς. Μειονεκτεί όμως σημαντικά λόγω του μεγάλου ποσοστού του ελεύθερου CaO που περισεύει. Για τον λόγο αυτόν δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτούσια στα διάφορα κονιάματα, αλλά απαιτεί ποζολάνες ώστε να δεσμευτεί το ελεύθερο CaO με το ενεργό SiO_2 που αυτές ως γνωστόν έχουν. Οι παρακάτω χημικές

αντιδράσεις περιγράφουν το φαινόμενο που παρατηρείται κατά την έψηση των πετρωμάτων ανθρακικού ασβεστίου και αργίλου (μάργες): [14] [10]



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.

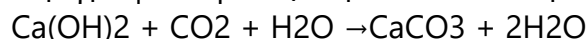
Η διαδικασία της σβέσης της υδραυλικής ασβέστου είναι η εξής. Κατά το πρώτο στάδιο, δηλαδή κατά την διάρκεια της ξηρής σβέσης, το CaO μετατρέπεται σε Ca(OH)₂ κατά την οποία προστίθεται νερό 60-65% κατά βάρος.



Κατά το δεύτερο στάδιο, και όταν προστεθεί επιπλέον νερό οι αργιλοπυριτικές ενώσεις ενυδατώνονται και παράγουν ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (CSH) και ένυδρο πυριτικό αργίλιο (CAH). Αυτές οι ενώσεις είναι που προκαλούν και την γρήγορη σκλήρυνση του μείγματος κατά την αντίδραση:



Η διαδικασία της ενανθράκωσης (πήξης και σκλήρυνσης) του προϊόντος περιγράφεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:

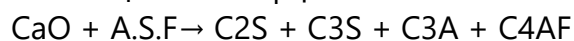


Μπορεί να γίνει κατάταξη των ασβέστων με βάση τον δείκτη υδραυλικότητας Vicat ο οποίος υπολογίζεται μέσω του τύπου:

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

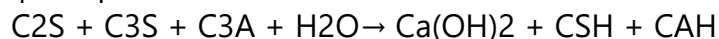
Τσιμέντο ονομάζεται η τεχνητή, λεπτόκοκκη κονία που παρασκευάζεται με άλεση του κλίνκερ, όπως ονομάζεται διεθνώς είναι προϊόν της όπτησης μείγματος ασβεστολιθικών και αργιλοπυριτικών πετρωμάτων σε ποσοστό.

Η παραγωγή του τσιμέντου γίνεται με τα εξής βήματα. Αρχικά, πραγματοποιείται η εξόρυξη πρώτων υλών (ασβεστόλιθος και άργιλος). Στη συνέχεια γίνεται η άλεση και η παραγωγή φαρίνας. Έπειτα, γίνεται η έψησή της σε υψικάμνο σε θερμοκρασίες 1400-1450 °C και η παραγωγή κλίνκερ, όπου όλο το CaO δεσμεύεται από τις αργιλοπυριτικές ενώσεις, σε αντίθεση με την υδραυλική ασβέστο, που μετά την έψηση περιέχει ελεύθερο CaO το οποίο πρέπει να σβηστεί. Η διαδικασία γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη συνέχεια, ακολουθεί η ανάμιξη με διάφορα πρόσθετα (κυρίως γύψος, αλλά και ποζολάνες, ιπτάμενη τέφρα). Τέλος, πραγματοποιείται η άλεση και παραγωγή λεπτόκοκκης σκόνης (τσιμέντο).

Κατά την αντίδραση του τσιμέντου με το νερό λαμβάνει χώρα παραγωγή των ένυδρων CSH, CAH, τα οποία με την μορφή gel προσδίδουν πολύ γρήγορη σκλήρυνση στο μείγμα. Η χημική αντίδραση που εκφράζει το φαινόμενο είναι:



Τα είδη κονιαμάτων με βάση το τσιμέντο είναι κονιάματα τσιμέντου-ασβέστη για την βελτίωση μια σειρά ιδιοτήτων όπως η πρόσφυση, η στεγανότητα, η πλαστικότητα, η εργασιμότητα, η μείωση πιθανότητας εμφάνισης εξανθημάτων, κ.τ.λ. και κονιάματα τσιμέντου-ποζολάνης για τη μείωση ποσοστού ελευθέρου $Ca(OH)_2$ όπως επίσης και τσιμέντο υψηλών αντοχών, υψηλής συγκέντρωση πυριτίου, λευκό τσιμέντο, ανθεκτικό στα θειικά, κ.τ.λ.

Η πήξη του τσιμέντου προκαλείται λόγω των 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 (C3A) 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. [18]

Αδρανή

Τα αδρανή είναι υλικά τα οποία προέρχονται από την φυσική αποσάθρωση ή την τεχνητή θραύση των πετρωμάτων, καθώς και διάφορα υλικά, όπως σκουριές από υψικαμίλους, βιομηχανικά παραπροϊόντα, κ.α. Αποτελούνται από κόκκους ίδιου ή διαφορετικού μεγέθους και χρησιμοποιούνται σαν πληρωτικά υλικά στα κονιάματα. 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.

Η άμμος είναι το συνηθέστερο αδρανές υλικό που χρησιμοποιείται στα κονιάματα. Δεν πρέπει να περιέχει προσμίξεις που να είναι ικανές να προκαλέσουν μείωση της αντοχής και της σταθερότητας των κονιαμάτων, να επηρεάσουν δυσμενώς άλλες ιδιότητες των και να προκαλέσουν επιβλαβείς χημικές αντιδράσεις με την εκάστοτε συνδετική ύλη.

Πιο συγκεκριμένα κατά την επιλογή και την χρήση των αδρανών, έμφαση δίνεται :

α) στην κοκκομετρική διαβάθμιση όπου προτιμάται η χρήση αδρανών με σχετικά μεγάλο εύρος προκειμένου να καλύπτουν οι μικροί κόκκοι τα κενά που αφήνουν οι μεγαλύτεροι. Επιδιώκεται το <math> < 250\mu\text{m}</math> κλάσμα να είναι το 10-25% του συνολικού βάρους της άμμου. Εάν το κλάσμα αυτό αντιπροσωπεύει ποσοστό μικρότερο του 10%, τότε θα υπάρχουν κενά και τότε θα πρέπει να προστεθεί κονία για να βελτιωθεί η εργασιμότητα. Αυξημένο, όμως, ποσοστό κονιάς μπορεί να οδηγήσει σε ρωγμές, λόγω της αυξημένης συστολής ξήρανσης. Όταν όμως υπάρχουν αδρανή υλικά με αυξημένο λεπτόκοκκο κλάσμα (δηλαδή με μέγεθος κόκκου μικρότερο των 63 μm) σε ποσοστό μεγαλύτερο του 5%, τότε δημιουργείται έντονο πρόβλημα, καθόσον καλύπτονται οι κόκκοι του αδρανούς και εμποδίζεται η ένωση του με τον πολτό. Το λεπτόκοκκο αυτό κλάσμα λέγεται παιπάλη.

β) Στην παρουσία αλάτων και άλλων προσμίξεων καθώς και στην παρουσία χωματοειδών υλικών που καθιστούν δύσκολη την πρόσφυση μεταξύ αδρανούς και συνδετικού υλικού. Στα επιβλαβή συστατικά περιλαμβάνονται φυτικές και χημικές ουσίες, τεμάχια άνθρακα, τέφρες κλπ

γ) Στην υγρασία όπου οι αναλογίες μίξης των συστατικών των κονιαμάτων που δίνονται στα διάφορα πρότυπα, ισχύουν με την προϋπόθεση ότι η άμμος περιέχει υγρασία περίπου 3%. Ιδιαίτερα ξηρές ή πολύ υγρές άμμοι καταλαμβάνουν διαφορετικό χώρο. Για τον λόγο αυτό κατά τον καθορισμό των αναλογιών ενός κονιάματος οι ποσότητες των άμμων πρέπει να διορθώνονται ανάλογα με την υγρασία που έχουν. [17]

Κατηγορίες Αδρανών

Η κατηγοριοποίηση των αδρανών μπορεί να γίνει με βάση συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που αναπτύσσονται παρακάτω.

A)Ανάλογα με την φύση τους σε:

1)Φυσικά αδρανή, όπως πέτρες, βότσαλα, χαλίκια χωρίς επεξεργασία ή θραυσμένα.

2)Βιομηχανικά αδρανή, όπως διογκωμένη άργιλος, διογκωμένος περλίτης, βερμικουλίτης κ.τ.λ.

3)Ανακυκλωμένα που προκύπτουν από ανακύκλωση (επεξεργασία και επανάχρηση) δομικών υλικών που έχουν ληφθεί από άλλες κατασκευές, όπως υλικά κατεδαφίσεως τοιχοποιιών.

B)Ανάλογα την πηγή λήψης τους:

1)Φυσικά ή Συλλεκτά, όπως υλικά κοίτης ποταμού, υλικά αναβαθμίδων, κορήματα κλιτύων.

2)Αδρανή Λατομείων

Γ)Ανάλογα με το μέγεθός τους:

1)Λεπτόκοκκα αδρανή ($D < 4\text{mm}$, άμμοι)

2)Χονδρόκοκκα αδρανή ($D > 4\text{mm}$, κροκάλες, γαρμπίλι, χαλίκια, σκύρα)

3) Παιπάλη (filler) ($D < 2\text{mm}$, $70 - 100\% < 0,063\text{ mm}$)

Δ) Ανάλογα με το ειδικό βάρος τους:

1) Κανονικού ειδικού ($2-3\text{ g/cm}^3$)

2) Ελαφροβαρή ($< 2\text{g/cm}^3$), Φυσικά ελαφρά αδρανή, επεξεργασμένα, παραπροϊόντα, επεξεργασμένα μονωτικά, υπέρλαφρα.

Βαρέα ($> 3\text{ g/cm}^3$) Προέρχονται από ορυκτά, όπως ο βαρύτης, μαγνητίτης, αιματίτης, ιμηνίτη

Ε) Ανάλογα με τη χρήση τους:

1) Αδρανή για σκυρόδεμα

2) Σκύρα έρματος σιδηροδρομικών γραμμών

3) Αδρανή για ασφαλτομείγματα

4) Αδρανή με ή χωρίς συνδετικά υλικά για βάσεις και υποβάσεις

5) Ελαφρά αδρανή

6) Αδρανή για κονιάματα [10] [16]

Συνηθισμένα αδρανή που χρησιμοποιούνται στα δομικά υλικά είναι, άμμος (θαλασσινή-ανθρακικής σύστασης, ποταμίσια-χαλαζιακής σύστασης, λατομείου), θραύσματα από ασβεστολιθικά πετρώματα, από γρανίτες, δολομίτες, χαλαζία κ.τ.λ., θραύσματα κεραμικού για τη δημιουργία ενυδατωμένων αργιλοπυριτικών προϊόντων του ασβεστίου τα οποία έχουν καλύτερη πρόσφυση και καλύτερες μηχανικές αντοχές, κίσηρη για την παραγωγή ελαφρού κονιάματος το οποίο έχει μεγαλύτερη ελαστικότητα.

Πρόσθετα-Πρόσμεικτα

Πρόκειται για τα υλικά που προστίθενται στο κονίαμα σε μικρές ποσότητες ($< 2\%$) σε σχέση με τη μάζα της κονίας με σκοπό να τροποποιήσουν τις ιδιότητες κυρίως του νωπού, αλλά και του σκληρυμένου κονιάματος. Τα υλικά αυτά βελτιώνουν την ρευστότητα, την πλαστικότητα και επιβραδύνουν ή επιταχύνουν την πήξη του κονιάματος. Μπορούν να διαχωριστούν σε ανόργανα και οργανικά. Η κυριότερη κατηγορία πρόσθετων με εκτεταμένη χρήση στις κατασκευές είναι οι ποζολάνες οι οποίες ανήκουν στη κατηγορία των ανόργανων. [10]

Ποζολάνες

Είναι 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 Ca(OH)_2 , σε συνήθη θερμοκρασία, σχηματίζοντας ενώσεις με υδραυλικές ιδιότητες. Η δράση της ποζολάνης στον ασβέστη δίνεται με την αντίδραση:

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$$

Όπου $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ και $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ γράφονται και ως CSH και CAH αντίστοιχα και είναι υπεύθυνα για την γρήγορη σκλήρυνση του κονιάματος και συμβάλλει στην ανάπτυξη υψηλών αντοχών.

Οι ποζολάνες μπορούν να διαχωριστούν περαιτέρω σε φυσικές και τεχνητές.

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 μπορεί να είναι ηφαιστειογενείς ύαλοι, ζεόλιθοι ή μερικά ζεολιθοποιημένοι ύαλοι ή δραστικές μορφές ένυδρων πυριτικών. Κύριες φυσικές ποζολάνες είναι η Θηραϊκή γη, οι Ιταλικές ποζολάνες και η ηφαιστειακή τέφρα από τη Γαλλία.

Οι τεχνητές ποζολάνες είναι τα 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 δραστηκότητα των οποίων εξαρτάται από την αρχική σύνθεση της αργίλου, τη θερμοκρασία έψησης και το μέγεθος των τεμαχιδίων. [10] [14]

Οργανικά Πρόσθετα

Η πρόσθεση ενώσεων οργανικής φύσης έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση μιας σειράς ιδιοτήτων όπως η εργασιμότητα, οι μηχανικές αντοχές, η ανθεκτικότητα στον πάγο κ.τ.λ. Παρακάτω εμφανίζονται τα κυριότερα πρόσθετα που έχουν χρησιμοποιηθεί:

- Αερακτικό Σταθεροποιητής: Βελτιώνει την ανθεκτικότητα και σε μικρές ποσότητες λειτουργεί σαν σταθεροποιητής (βύνη, μπύρα, δέρμα ζώων κρόκος αυγού, λίπη, κεριά).
- Filler: Βελτιώνει την σκληρότητα (κόλλα, αράβικη μαστίχα, αλκής, ζάχαρη, χυμούς φρούτων, γλουτένη, ρύζι, ζάχαρη).
- Πρόσθετο Διαστολής: Προκαλεί διαστολή κατά την πήξη (ζωϊκές και φυτικές κόλλες).
- Μετατροπέας: Βελτιώνει τις συγκολλητικές ιδιότητες (ασπράδι αυγού, αίμα, αλευρόκολλα, κερατίνη, κολλαγόνο, καζεΐνη, βόραξ, φυτικές ρητίνες).
- Αναστολέας μεταβολής όγκου: Δρα ανασταλτικά στην συστολή (μεταβολή όγκου) (κερί μέλισσας).
- Πλαστικοποιητής: Παρέχει πλαστικότητα, μειώνει την ψαθυρότητα, αυξάνει την εργασιμότητα (ζάχαρη, γάλα, ασπράδι αυγών, λάδι λιναρόσπορου, λίπος χοίρου, γάλα σύκου, ζωϊκή κόλλα).
- Επιβραδυντής: Επιβραδύνει την ταχύτητα πήξης (ζάχαρη, γάλα, ασπράδι αυγών, σακχαρίνη, αλευρόκολλα, βόραξ).
- Σταθεροποιητής: Αυξάνει την σκληρότητα και την ακαμψία (ζάχαρη, φυτικές και ζωϊκές κόλλες, μελάσα).

- Πρόσθετο που βελτιώνει τις αντοχές: Αυξάνει την αντοχή του διαλύματος (κερατίνη, καζεΐνη, τανίνη, κόλλα, λάδι λιναρόσπορου, τρίχες αγελάδος/βοδιού/ανθρώπου, άχυρο, ρύζι, ζύμη σικάλεως, ίνες βαμβακιού, ζωϊκές κόλλες, χυμός σύκου με κρόκο αυγού, ζάχαρη, ασπράδι αυγού).
- Πηκτικό γαλακτώματος: Επιταχύνει την πήξη του μείγματος (αίμα, ξυρισμένο γάλα, καζεΐνη, τυρί, κολλαγόνο, ζελατίνη). [15] [5]

2.2.4. Χαρακτηρισμός Ιστορικών Κονιαμάτων

Μέθοδοι χαρακτηρισμού κονιαμάτων: [5]

- Πετρογραφική, ορυκτολογική μελέτη
 1. Ψηφιακή Μικροσκοπία
 2. Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)
- Φυσικές μέθοδοι

Κοκκιοδιαβάθμιση → αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανων ,
κοκκοδιαβάθμιση αδρανων

- Μέθοδοι ανάλυσης χημικής σύστασης
 1. Προσδιορισμός του CO₂ με ογκομετρική μέτρηση (ταυτοποίηση και περιεχομενο ποσοστο ανθρακικών ενώσεων)
 2. Θερμικές μέθοδοι (DTA , TG /DSC ,TMA) (ποιοτική και ποσοτική ανάλυση , αερική ή υδραυλική φύση του κονιάματος , φύση αδρανών , κονιάς μ προσδιορισμός προσθέτων)
 3. Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με μετασχηματισμού Fourier (FTIR) (ταυτοποίηση ενώσεων του κονιάματος , των προϊόντων της φθοράς και των οργανικών προσθέτων)
 4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) (στοιχειακή μικροανάλυση)
 5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM) (ύπαρξη υδραυλικών ενώσεων)

Κατάταξη Ιστορικών κονιαμάτων ανάλογα με την Τεχνολογία παρασκευής

Κονιάματα που παρουσιάζουν ίδια σύνθεση και ίδια κοκκιοδιαβάθμιση είναι πιθανό να έχουν διαφορετική μικροδομή και διαφορετικά μηχανικά χαρακτηριστικά. Φαινόμενα που επηρεάζουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι η τεχνολογία παραγωγής πρώτων υλών , τεχνολογία εφαρμογής , περιβαλλοντικές συνθήκες ,πρόσφυση κονιάς-αδρανών , πρόσφυση κονιάς-συνδετικού υλικού.

Κατάταξη των ιστορικών κονιαμάτων :

- Συμβατικά ασβεστιτικά κονιάματα
Συνδετική ύλη → υδράσβεστος
αδρανή → ασβεστιτικής ή αργιλοπυριτικής ή μίξη
αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών
- Κονιάματα με θραυσμένο κεραμικό
συνδετική ύλη → υδράσβεστος
αδρανή → συμβατικά ή κεραμικά
αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών → 1:2- 1:4
- Κονιάματα επί τόπου έσβησης της ασβέστου
συνδετική ύλη → CaO
αδρανή → ασβεστιτικής ή αργιλοπυριτικής φύσης ή μίξης
αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών → 1:2- 1:4
επί τόπου ανάμιξη → ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών
- Υδραυλικά κονιάματα
συνδετική ύλη → υδραυλική άσβεστος
αδρανή → ασβεστιτικής ή αργιλοπυριτικής φύσης ή μίξης
αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών → 1:1.5- 1:4
- Ασβέστη-Ποζολάνας
Συνδετική ύλη → υδράσβεστος
αδρανή → ασβεστιτικής ή αργιλοπυριτικής ή μίξη
πρόσθετα : ποζολάνα
αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών 1:2-1:4
- Διπλής εσωτερικής τοιχοποιίας
συνδετική ύλη → υδραυλική άσβεστος
αδρανή → ασβεστιτικής ή αργιλοπυριτικής φύσης ή μίξης
μεγάλη κλίμακα κοκκοδιαβάθμισης
αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών → δύσκολο να εκτιμηθεί
κονίαμα → ρόλο πυρήνα ενός δομικού συστήματος
- Συμβατικά ασβεστιτικά κονιάματα
συνδετική ύλη → υδράσβεστος
αδρανή → ασβεστιτικής ή αργιλοπυριτικής φύσης ή μίξη
αναλογία συνδετικής ύλης/αδρανών → 1:1 – 1:4

2.2.5 Φθορά των κονιαμάτων

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την φθορά των κονιαμάτων είναι οι συνθήκες του περιβάλλοντος και η ίδια η φύση του υλικού.

- Μηχανικές Δράσεις

A) Εξωτερικής προέλευσης: φορτία που καταπονούν τα υλικά σαν μέρος του δομικού συνόλου, θερμοκρασιακές μεταβολές, ημερήσιες ή εποχιακές. Διαστολές και συστολές στα υλικά. Διαφορετικοί συντελεστές θερμικής διαστολής μεταξύ γειτονικών υλικών. Ανάπτυξη τάσεων που καταπονούν τα υλικά. Διαστολή λόγω προσρόφησης-εξάτμισης της υγρασίας του περιβάλλοντος. Καταπονήσεις που οφείλονται στον κακό σχεδιασμό του οικοδομήματος. Αρκετά ευπαθή στις εφελκυστικές τάσεις. Γρήγορη αστοχία.

Καταπονήσεις από φυσικές καταστροφές(σεισμοί, βομβαρδισμοί, πόλεμοι κατακλυσμοί, πυρκαγιές, βανδαλισμοί, κτλ)

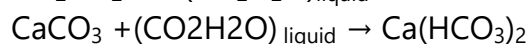
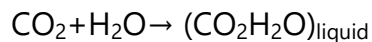
B) Εσωτερικής προέλευσης: ο σχηματισμός πάγου από κατακρατούμενη υγρασία, όταν η θερμοκρασία κατέβει κάτω από του μηδενός και η κρυστάλλωση των αλάτων. Πηγές αλάτων είναι η τριχοειδής αναρρίχηση(από το έδαφος), γειτονικά υλικά, όπως το τσιμέντο και από το ίδιο το κονίαμα. Μετακίνηση των ευδιάλυτων αλάτων γίνεται με την βοήθεια του νερού.

- Χημικές Δράσεις

A)Ασβεστιτικά κονιάματα

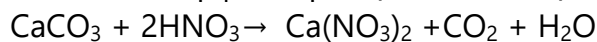
Ατμοσφαιρική Ρύπανση

1.Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂): Σχηματίζεται το Ca(HCO₃)₂, προϊόν αρκετά ευδιάλυτο, το οποίο ξεπλένεται εύκολα με το νερό της βροχής με αποτέλεσμα την σταδιακή αποικοδόμηση των κονιαμάτων σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

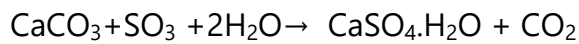
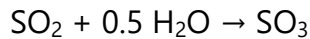


2. Οξειδία του αζώτου(NO_x): Παράγεται αρκετά ευδιάλυτο προϊόν

Ca(NO₃)₂ , σύμφωνα με την αντίδραση



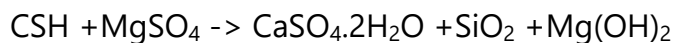
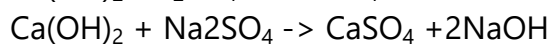
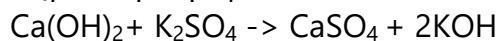
3.Θειική προσβολή : Παράγεται γύψος (CaSO₄.H₂O),πολύ πιο ευδιάλυτος από το ανθρακικό ασβέστιο . Το κονίαμα χάνει την αρχική συνοχή



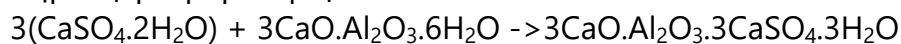
B) Υδραυλικά κονιάματα

Δημιουργία μεγαλομοριακών ενώσεων: Τα διαλυτά άλατα K₂SO₄ , Na₂SO₄ (πλίνθοι, κονιάματα,τριχοειδής αναρρίχηση),με την υδράσβεστο ή τις υδραυλικές ενώσεις των κονιαμάτων παράγουν γύψο.Ο γύψος αντιδρώντας με τις υδραυλικές ενώσεις και παρουσία υγρασίας παράγει μεγαλομοριακές ενώσεις (ετριγκίτης, θαυμασίτης) που με την διόγκωση τους, ασκούνε τάσεις που μπορεί να ρηγματώσουν το υλικό.Το όλο φαινόμενο εκφράζεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:

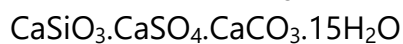
Δημιουργία γύψου:



Δημιουργία μεγαλομοριακών ενώσεων:



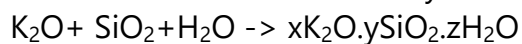
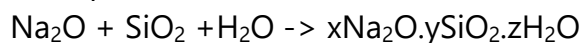
Ετριγκίτης:



Γ) Άλλοι παράγοντες χημικής φθοράς

Αλκαλική προσβολή :

τα οξείδια του νατρίου , καλίου (υφραυλικά , τσιμεντιτικά κονιάματα ή σαν προσμιξείς στα αδρανή) αντιδρούν με το οξείδιο του πυριτίου (πλίνθοι της τοιχοποιίας ή αδρανή του κονιάματος κατά τις αντιδράσεις:



αύξηση όγκου και εμφάνιση ρηγματώσεων στο υλικό.

Κύκλοι ύγρυνσης – ξήρανσης:

Υγρή φάση: Δημιουργία ενός φιλμ νερού λόγω συμπήκνωσης και ταυτόχρονη διαλυτοποίηση ρυπαντών . Εισχώρηση νερού στο εσωτερικό του υλικού.

Ξηρή φάση: Μετακίνηση νερού προς την επιφάνεια και εξάτμιση

- Βιολογικές Δράσεις
δράσεις των βακτηρίων , μυκήτων , φυκών , βρυών , λειχήνων ,
μανηταριών καθώς και ανώτερων φυτικών οργανισμών.
Το όξινο προϊόν μεταβολισμού , δρα διαλυτικά στα κονιάματα
Συνδυαστική , ευνοϊκή δράση με χημικές αντιδράσεις φθοράς .
Άσκηση μηχανικών τάσεων από ανώτερους φυτικούς οργανισμούς.

Είναι ο κύριος φορέας έκφρασης των μηχανικών δράσεων φθοράς
Οι χημικές δράσεις εκφράζονται μόνο με την παρουσία νερού-
υγρασίας , έστω και αν είναι παροδική. [5]

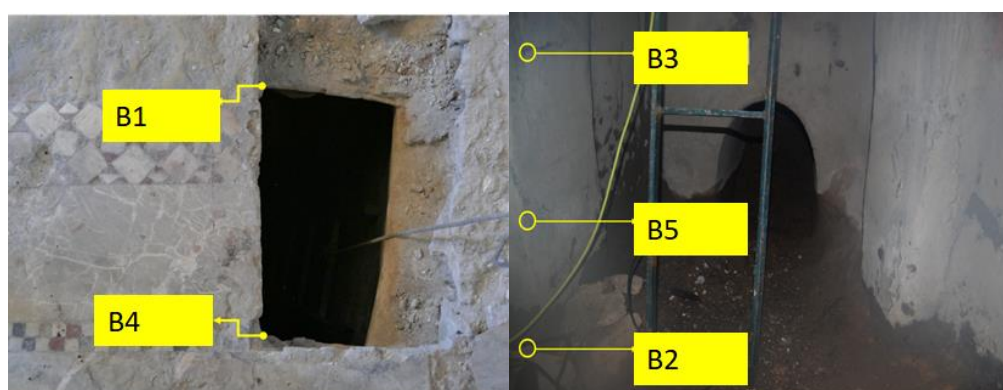
3. Πειραματικό Μέρος

3.1. Πειραματικός Σχεδιασμός και Δειγματοληψία

Με σκοπό τον χαρακτηρισμό και την χρονολόγηση επιλεγμένων ιστορικών κονιαμάτων και επιχρισμάτων της Ι.Μ. Βαρνάκοβας στην Φωκίδα, αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν οι κάτωθι τεχνικές:

- Ψηφιακή μικροσκοπία, με σκοπό τη μελέτη της υφής και μορφολογίας του κάθε δείγματος
- Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), ώστε να ελεγχθεί η ορυκτολογική τους σύσταση,
- Θερμοβαρυμετρική και διαφορική θερμική ανάλυση (TG/DTA), ώστε να μελετηθεί η σύστασή τους,
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ώστε να επιτευχθεί ο μικροσκοπικός έλεγχος των δειγμάτων,
- Φθορισμό ακτίνων Χ (XRF), ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σε σχέση με την στοιχειακή τους ανάλυση.
- Οπτικά Διεγερμένη Φωταύγεια(OSL) και συγκεκριμένα η τεχνική SAR-OSL, ώστε να αποδοθεί η ηλικία των δειγμάτων.

Οι τεχνικές αυτές εφαρμόστηκαν σε επιλεγμένα δείγματα, από το δάπεδο του Ναού (κονιάματα που ελήφθησαν από το κάτωθεν του μαρμάρινου δαπέδου, καθώς και από την κιστέρνα (επιχρίσματα της κιστέρνας από διάφορα ύψη). Η δειγματοληψία και τα δείγματα που επιλέχθηκαν περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω:



4 Σημεία δειγματοληψίας

Φωτογραφίες δείγματος B1:



5. Δείγμα B1

Φωτογραφίες δείγματος B2:



6 Δείγμα B2

Φωτογραφίες δείγματος Β3:



7 Δείγμα Β3

Φωτογραφίες δείγματος Β4:



8 Δείγμα Β4

Φωτογραφίες δείγματος B5:



9 Δείγμα B5

Για την περιγραφή δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο χρωματικός δείκτης Munsell. [23]

Αναλυτικότερα είναι:

B1) Χρώμα ανοιχτό πρασινωπό γκρι (GLEY 1 8/5 GY) , το δείγμα έχει σκληρή υφή, με μεγάλα και μικρά σφαιρικά και επιμήκη κόκκινα και λευκά εγκλείσματα.

B2) Χρώμα ανοικτό ερυθρόλευκο (7.5 8/3) ,εύθραυστο κονίαμα, παρατηρείται χρωματική διαστρωμάτωση από ερυθρό-λευκό, το δείγμα έχει μαλακή υφή(υφή πούδρας).

B3) Χρώμα ανοιχτό ερυθροκόκκινο (2.5 8/2) μαλακή υφή (πούδρας) με κόκκινα ,καφέ και άσπρα εγκλείσματα, τόσο σφαιρικά όσο και επιμήκη

B4) Χρώμα λευκό(10YR 8/1), εύθραυστο κονίαμα δεν παρατηρείται διαστρωμάτωση, με κόκκινα και μαύρα, γωνιώδη και σφαιρικά εγκλείσματα

B5) Χρώμα ανοιχτό καστανοκόκκινο, μαλακή υφή(πούδρας) με μεγάλα, λευκά και κόκκινα εγκλείσματα, επιμήκη και σφαιρικά.

Η κάθε τεχνική χαρακτηρισμού και χρονολόγησης περιγράφεται αναλυτικά στα επόμενα υποκεφάλαια.

3.2.1 Ψηφιακή Μικροσκοπία (DM)

Η ψηφιακή μικροσκοπία αποτελεί μια μη καταστρεπτική μέθοδο εξέτασης επιφανειών, η οποία παρέχει μια αρχική εκτίμηση της υφής, της μορφολογίας και της μικροδομής των υλικών και σύνθετων υλικών. Καθώς πρόκειται για φορητή διάταξη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επί τόπου παρατήρηση, για την αναγνώριση των τύπων φθοράς και την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας μεθόδων συντήρησης, καθαρισμού και προστασίας του υλικού. Οι εκτιμήσεις των αποτελεσμάτων της μεθόδου αυτής χρησιμοποιούνται συνδυαστικά και με άλλες μη καταστρεπτικές μεθόδους οι οποίες μπορούν να παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για το δομικό υλικό. Πιο συγκεκριμένα, 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 αρχή της μεθόδου είναι η εξής: οι οπτικές ίνες αποτελούνται από υαλώδη κυλινδρικό πυρήνα και περίβλημα από το ίδιο υλικό με ελαφρά μικρότερο δείκτη διάθλασης από εκείνον του πυρήνα. Συνεπώς, 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, η οποία μεταδίδεται μέσω της οπτικής ίνας και στη συνέχεια οι παλμοί αυτοί μετατρέπονται και πάλι σε ηλεκτρικό σήμα.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι το LED σε μεγεθύνσεις x10 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. Άρα είναι σημαντικό κατά την πειραματική διαδικασία το φως να πέφτει κατακόρυφα στην επιφάνεια του δείγματος. Το μικροσκόπιο διαθέτει έξοδο τυποποιημένου βίντεο σήματος (PAL) που επιτρέπει την εισαγωγή εικόνας και σε Η/Υ με περαιτέρω δυνατότητες επεξεργασίας.

3.2.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η Ορυκτολογική Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X είναι μία μη καταστρεπτική τεχνική για την οπτικοποίηση των χαρακτηριστικών στο εσωτερικό μη διαφανών στερεών υλικών, όπως είναι και τα πετρώματα.

Βοηθάει στην απόκτηση ψηφιακών πληροφοριών για τη γεωμετρία και την τοπολογία του δείγματος σε 3 διαστάσεις. Στην πιο απλοποιημένη προσέγγιση, η εικόνα της υπολογιστικής τομογραφίας προκύπτει από τον καθορισμό των επιπέδων των ακτίνων X που περνούν διαμέσου του πετρώματος σε διαφορετικές συχνότητες και διευθύνσεις. Η πυκνότητα των ακτίνων X μετريέται πριν και μετά τη διέλευση αυτών από το δείγμα.

Για τα κρυσταλλικά υλικά (κονίες και μονοκρύσταλλοι) η περίθλαση ακτινοβολίας αποτελεί μία από τις πλέον ικανές μεθόδους χαρακτηρισμού της κρυσταλλικής δομής των υλικών και μπορεί να αποκαλύψει τα ακόλουθα:

- Κρυσταλλική δομή (Κρυσταλλικό σύστημα, Διαστάσεις του βασικού κελιού, Αποστάσεις και γωνίες των δεσμών στον κρύσταλλο Ένταση των δεσμών στον κρύσταλλο, Κρυσταλλική πυκνότητα)
- Μέγεθος κρυστάλλων (5 – 200nm)
- Μικροσκοπικές καταπονήσεις
- Ποσοτική ανάλυση φάσεων

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X όπως προαναφέρθηκε, δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Με την XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μίας ουσίας. Βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg.

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

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μία επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μίας κρυσταλλικής ένωσης.

3.2.3. Θερμοβαρυμετρική και διαφορική θερμική ανάλυση (TG/DTA)

Οι μέθοδοι θερμικής ανάλυσης μελετούν την συμπεριφορά ενός υλικού (φυσική ή χημική) συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν αυτό υποβάλλεται σε θερμοκρασιακό πρόγραμμα υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα μπορεί να περιέχει ψύξη ή θέρμανση του δείγματος με καθορισμένο ρυθμό. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε κατά την πραγματοποίηση των αναλύσεων είναι η αύξηση της θερμοκρασίας με 10°C/min από τους 25°C έως τους 1000°C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε μορφή διαγράμματος. 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. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν η Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) και η Θερμοβαρυμετρική ανάλυση- Θερμοζυγός (TG) οι οποίες εξυπηρετούν τις απαιτήσεις που είναι απαραίτητες για τον χαρακτηρισμό των κονιαμάτων.

3.2.3.1. Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

Όταν ένα υλικό υπόκειται σε θέρμανση ή ψύξη λαμβάνουν χώρα χημικές ή φυσικές μεταβολές κατά την διάρκεια των οποίων παρατηρούνται ενδόθερμα ή εξώθερμα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας. Η Διαφορική Θερμική Ανάλυση ή DTA (Differential Thermal Analysis) μετρά την διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της εξεταζόμενης ουσίας και ενός υλικού αναφοράς (TR) 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 οξείδωση, ο πολυμερισμός και οι καταλυτικές αντιδράσεις αποτελούν εξώθερμες. Η DTA χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό σημείων βρασμού

και τήξης, τον εντοπισμό μετασχηματισμών φάσεων, και γενικότερα για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς και της σύνθεσης υλικών.

3.2.3.2. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση- Θερμοζυγός (TG)

Κατά την θερμοβαρυμετρική ανάλυση γίνεται συνεχής καταγραφή της μάζας του δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς το δείγμα υποβάλλεται σε αύξηση της θερμοκρασίας με συγκεκριμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, 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. Με τη δημιουργία της διαφορικής καμπύλης (DTG) είναι δυνατός και ο ακριβής υπολογισμός της μεταβολής της μάζας και της αντίστοιχης θερμοκρασίας στην οποία έγινε η μεταβολή.

Εν προκειμένω χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα Regulus 2500 της Netzsch, εφαρμόζοντας ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα από 30°C έως 1000 °C με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10 °C σε περιβάλλον αζώτου.

3.2.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα τα πιο ευέλικτα όργανα ανάλυσης της μικροδομής μεγάλης ποικιλίας στερεών υλικών. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ μίας προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και του προς εξέταση δείγματος. Η αλληλεπίδραση αυτή αποκαλύπτει πλήθος πληροφοριών σχετικά με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του SEM σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής είναι η εξαιρετική ανάλυση που παρέχει και φτάνει συχνά μέχρι και 1-5nm. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι η αίσθηση τρισδιάστατης παρουσίασης της εικόνας που είναι αποτέλεσμα του μεγάλου βάθους πεδίου που παρέχει η μέθοδος όπως

επίσης και του φαινομένου σκίασης που παρέχουν τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα ακόλουθα υποσυστήματα :

- Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων που επιτρέπει την δημιουργία συνεκτικής δέσμης και σάρωσής της πάνω στο δείγμα.
- Σύστημα πληροφοριών, το οποίο περιλαμβάνει τους αισθητήρες που δέχονται τα διάφορα σήματα που εκλύονται σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα, καθώς και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση, παρουσίαση / καταγραφή αποτελεσμάτων)
- Σύστημα κενού που διατηρεί τα διάφορα υποσυστήματα της στήλης στο αντίστοιχο κενό.

Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X (EDS) που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Με το φάσμα ακτίνων X που εκπέμπεται από το δείγμα μπορεί να πραγματοποιηθεί ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Μετρώντας το μήκος κύματος (ή την ενέργεια) του φάσματος ακτίνων X που εκπέμπεται διαπιστώνεται ποια στοιχεία εμπεριέχονται στο δείγμα. Παράλληλα μετρώντας την ποσότητα των χαρακτηριστικών ακτίνων που εκπέμπονται από το κάθε στοιχείο, πραγματοποιείται ημιποσοτική ανάλυση.

3.2.5. Φθορισμός ακτίνων X (XRF)

Με την XRF λαμβάνουμε ποιοτική και ποσοτική πληροφορία για τα χημικά στοιχεία που περιέχει το αντικείμενο ή υλικό. Η μέθοδος λειτουργίας της βασίζεται στο φαινόμενο της διέγερσης των ηλεκτρονίων (e) και την ταυτόχρονη μετακίνηση τους από τις εξωτερικές στιβάδες όταν αυτά ακτινοβολούνται με πρωτογενείς ακτίνες X. Αυτές οι ακτίνες απορροφώνται από το εκτοπιζόμενο e. Με λίγα λόγια αυτή η μετακίνηση e απελευθερώνει ενέργεια με τη μορφή ακτίνων X.

Η τεχνολογία της XRF μπορεί να ανιχνεύσει έναν μεγάλο αριθμό κύριων, δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Επιπλέον έχει ευρεία εφαρμογή αφού χρησιμοποιείται για έρευνες σε αρχαιολογικά και

πολιτισμικά αγαθά γενικά. Έχει εφαρμοσθεί σε τοιχογραφίες για τον προσδιορισμό των χρωστικών, κάτι που βοηθά στη σωστή συντήρηση και συνεπώς στην ανασύνθεση των έργων. Ακόμα χρησιμοποιείται στη κεραμική για λόγους προέλευσης καθώς συντελεί στο να συγκριθούν πηγές εξόρυξης πηλού με βάση τα τέχνηρα, με σκοπό την απόκτηση τεχνολογικών πληροφοριών. Πολύ καλή εφαρμογή έχει και στα μεταλλικά αντικείμενα, σε μη διαβρωμένες επιφάνειες. Τέλος, τυγχάνει ευρείας εφαρμογής στις αναλύσεις αρχαιολογικού γυαλιού.

Το μοντέλο XRF που χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της χημικής σύστασης των δειγμάτων, είναι της Bruker Tracer III-SD και τα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή χαπιού σκόνης ομογενοποιημένου δείγματος.

3.2.6. Οπτικά διεγερμένη φωταύγεια (OSL)

Οργανολογία Φωταύγειας.

Για τις μετρήσεις φωταύγειας χρησιμοποιήθηκε η συσκευή RISOE DA20 η οποία επιτρέπει την παράλληλη διεξαγωγή μετρήσεων Θερμοφωταύγειας (ΘΦ-TL) και Οπτικά Διεγερμένης Φωταύγειας (ΟΔΦ- OSL).

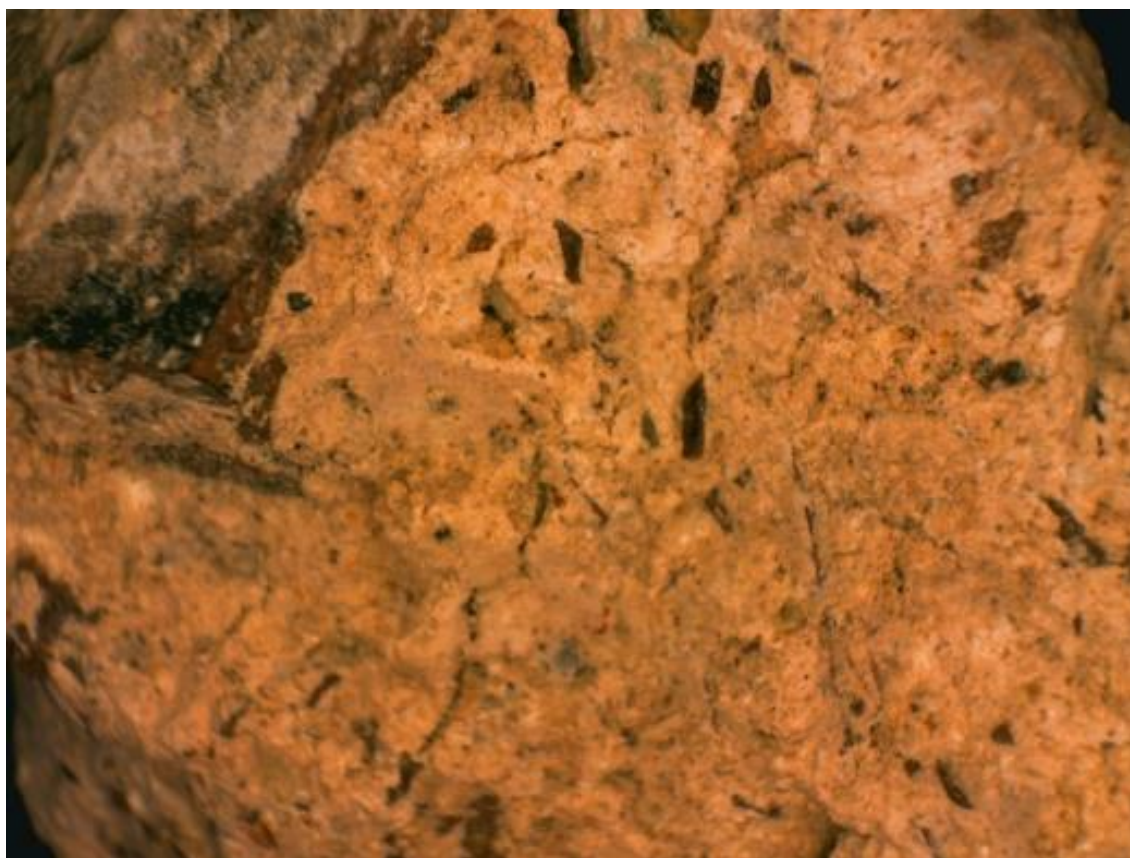
Η συσκευή φέρει δειγματολήπτη 48 θέσεων και η οπτική διέγερση γίνεται με πηγές φωτός LED στην περιοχή του μπλε και του υπερύθρου. Το υλικό προσκολλάται σε μορφή σκόνης ή κόκκων δείγματος σε επίπεδα δισκάκια από ανοξείδωτο χάλυβα ή αλουμίνιο ή τοποθετείται ελεύθερο σε κυπελλοειδή δισκάκια. Η διέγερση γίνεται είτε με συνεχή (ΓΔ) είτε με γραμμικό (ΓΔ) τρόπο και η ακτινοβολή πραγματοποιείται με ενσωματωμένη πηγή ακτίνων-β ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) ή εναλλακτικά με πηγή ακτίνων-Χ για γραμμικότερη, ασφαλέστερη και πιο ομοιόμορφη ακτινοβολή. Το όργανο διατίθεται με λογισμικό που επιτρέπει την επιλογή μεγάλου αριθμού προεπιλεγμένων πρωτοκόλλων μέτρησης, με δυνατότητα μεταβολής των πειραματικών συνθηκών, καθώς και με λογισμικό στατιστικής επεξεργασίας τους. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται είτε σε περιβάλλον αδρανούς αερίου, κύρια αζώτου, είτε κενού.

4. Παρουσίαση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

4.1. Μικροσκοπική τεκμηρίωση των δειγμάτων των ιστορικών κονιαμάτων-επίχρισμάτων

Με την μέθοδο της ψηφιακής μικροσκοπίας παρατηρήθηκαν καλύτερα τα δείγματα, ως προς την υφή και την μορφολογία τους. Οι μεγεθύνσεις που λήφθηκαν οι εικόνες που παρατίθενται παρακάτω ήταν x10 και x50.

Δεν παρατηρείται στρωματογραφία εκτός των δειγμάτων B3 και B5. Στο επίχρισμα είναι εμφανή χονδρόκοκκα σχετικά αδρανή, τόσο στο κονίαμα, όσο και στο επίχρισμα. Παρατηρούνται διαφορετικά χρώματα αδρανών, με διαφορετική γεωμετρία κόκκων.



10 B1 X10



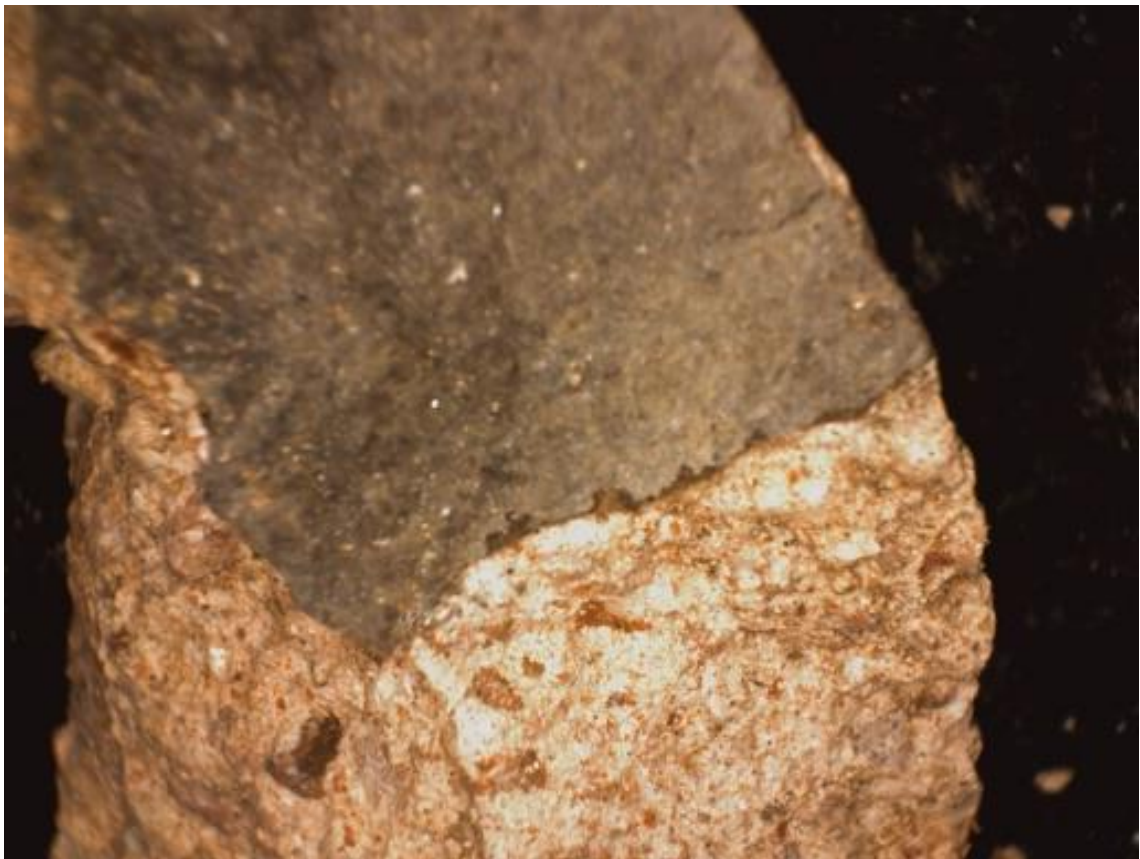
11 B1 X50



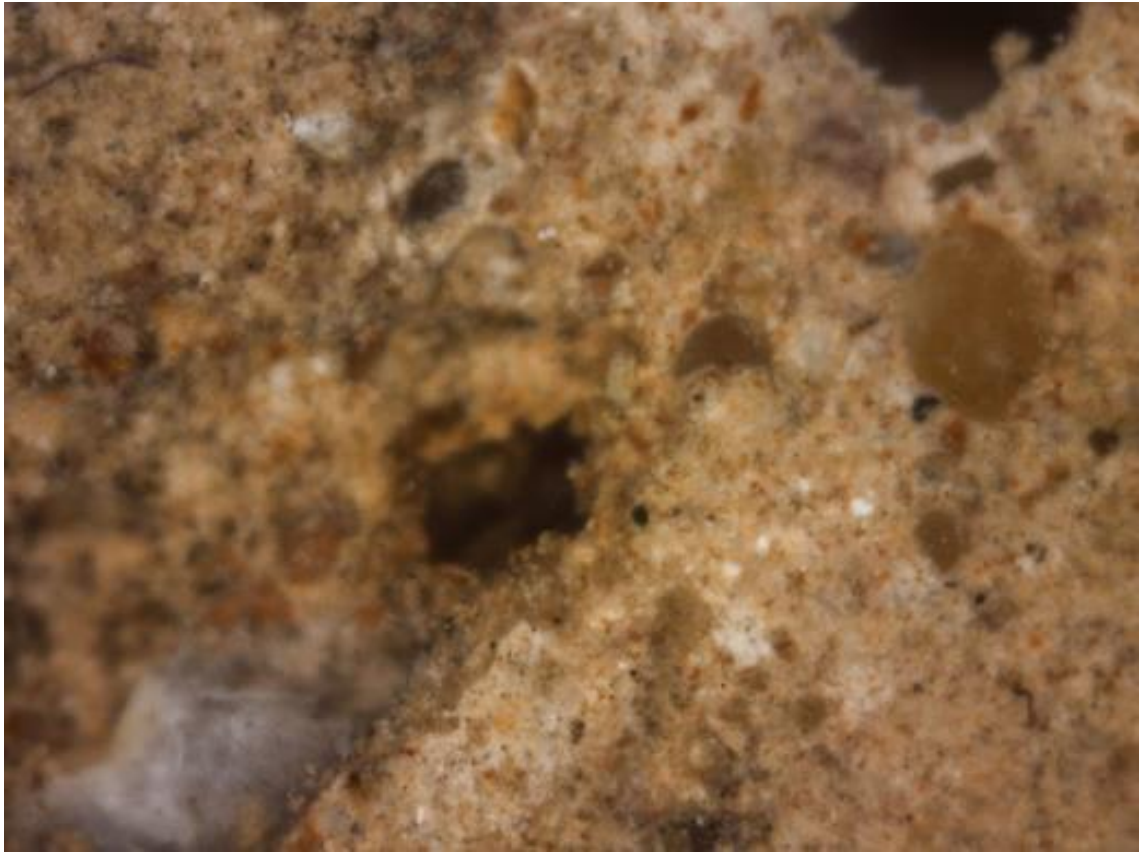
12 B2 X10



13 B2 X50



14 B3 X10



15 B3 X50



16 B4 X10



17 B4 X50



18 B5 X10



19 B5 X50

4.2 Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD)

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζεται συνοπτικά η ορυκτολογική σύσταση των κονιαμάτων.

Κωδικός Δείγματος	Ορυκτολογική Σύσταση	
	Κύρια Ορυκτολογική Φάση	Δευτερεύουσες Ορυκτολογικές Φάσεις
B1	Ασβεσίτης	Χαλαζίας, αλβίτης, μαγνησίτης, μοσχοβίτης, διοψίτης, χλωρίτης
B4	Ασβεσίτης	Χαλαζίας, αλβίτης, μαγνησίτης, μοσχοβίτης, διοψίτης, χλωρίτης

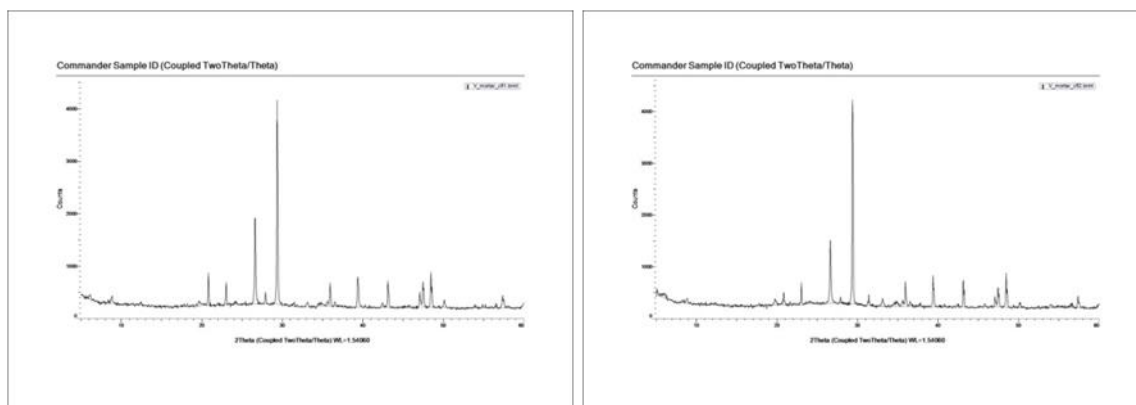
Κωδικός Δείγματος	Ορυκτολογική Σύσταση	
	Κύρια Ορυκτολογική Φάση	Δευτερεύουσες Ορυκτολογικές Φάσεις
B2	Χαλαζίας, ασβεσίτης	Αλβίτης, μικροκλινής, ιλλίτης, χλωρίτης
B5	Ασβεσίτης, χαλαζίας	Ιλλίτης, αλβίτης, ανορθίτης, ορθόκλαστα, μαγνησίτης, διοψίτης
B3	Ασβεσίτης, χαλαζίας	Ιλλίτης, αλβίτης, ανορθίτης, ορθόκλαστα, μαγνησίτης, διοψίτης

20 Πίνακας Ορυκτολογικής σύστασης κονιαμάτων

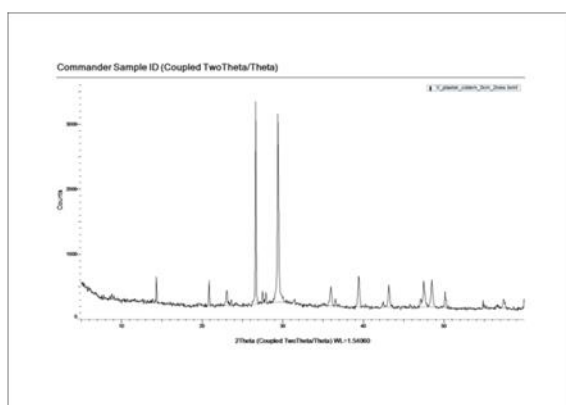
Και τα δυο δείγματα από το κονίαμα δαπέδου παρουσιάζουν ως κύρια ορυκτολογική σύσταση τον ασβεστίτη και ως δευτερεύουσες χαλαζία, αλβίτη, μαγνησίτη, μοσχοβίτη, διοψίτη, χλωρίτη.

Τα επιχρίσματα της κιστέρνας παρουσιάζουν και ασβεστίτη και χαλαζία ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις, ενώ παρουσιάζουν σαν δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις, το μεν επίχρισμα δαπέδου αλβίτη, μικροκλινή, ιλλίτη και χλωρίτη, τα δε επιχρίσματα από τα πλευρικά τοιχώματα της κιστέρνας παρουσιάζουν επιπλέον και ανορθίτη, ορθόκλαστα, μαγνησίτη και διοψίτη.

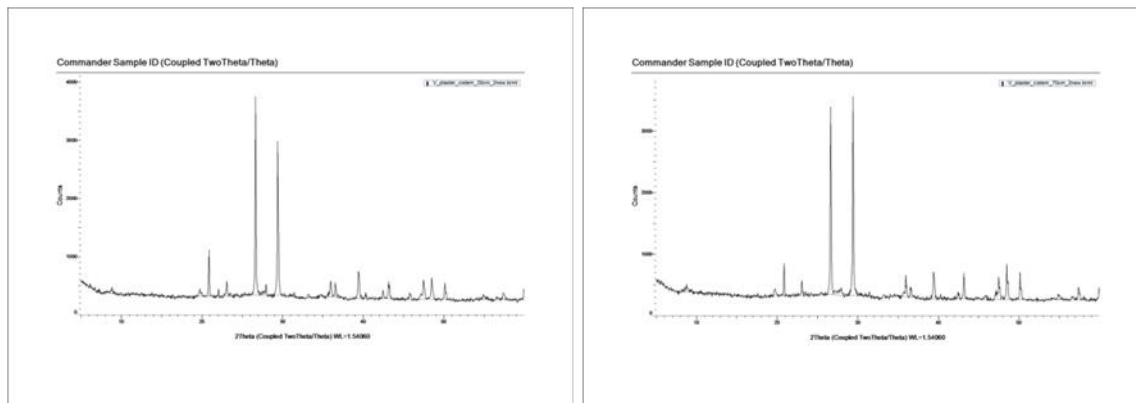
Στις επόμενες εικόνες παρουσιάζονται τα γωνιογράμματα των κονιαμάτων και των επιχρισμάτων, όπως προέκυψαν από την περίθλαση ακτίνων Χ.



21 Γωνιογράμματα δειγμάτων B1 (αριστερά), B4(δεξιά)



22 Γωνιογράμμα δείγματος B3



23 Γωνιόγραμμα των δειγμάτων B5(αριστερά) και B3 (δεξιά)

4.3 Αποτελέσματα Θερμοβαρυμετρικής και Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA-TG)

Θερμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στα δείγματα των κονιαμάτων που ελήφθησαν από τις τοιχοποιίες του Καθολικού. Οι απώλειες μάζας που παρατηρήθηκαν σε συγκεκριμένα θερμοκρασιακά διαστήματα για κάθε δείγμα, παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα. Σε κάθε θερμοκρασιακό διάστημα λαμβάνουν χώρα, μεταξύ άλλων, οι κάτωθι διεργασίες:

- η απώλεια μάζας που παρατηρείται στο θερμοκρασιακό διάστημα <math><120^{\circ}\text{C}</math> οφείλεται στην απώλεια φυσικά ροφημένου νερού,
- η απώλεια μάζας που ανιχνεύεται στο θερμοκρασιακό διάστημα $120-200^{\circ}\text{C}$ αποδίδεται στην απώλεια κρυσταλλικών νερών,
- η απώλεια μάζας που παρατηρείται στο θερμοκρασιακό διάστημα $200-600^{\circ}\text{C}$ αποδίδεται στο χημικά δεσμευμένο νερό υδραυλικών ενώσεων, ή και ένυδρων ορυκτών φάσεων,
- η απώλεια μάζας που παρατηρείται στο θερμοκρασιακό διάστημα άνω των 600°C αποδίδεται στην διάσπαση ανθρακικών ενώσεων (έκλυση CO_2).

Ο αντίστροφος δείκτης υδραυλικότητας υπολογίζεται ως ο λόγος CO_2/H_2O_{CBW} και χρησιμοποιείται ευρέως για την αξιολόγηση της υδραυλικότητας ενός κονιάματος, όπου όσο χαμηλότερη η τιμή του δείκτη, τόσο πιο υδραυλική η φύση του. Συγκριμένα, κονιάματα που εμφανίζουν δείκτη υδραυλικότητας χαμηλότερο του 7,5 θεωρούνται ως υδραυλικά.

Όπως προαναφέρθηκε, η απώλεια μάζας στο θερμοκρασιακό διάστημα άνω των 600°C αποδίδεται στην διάσπαση ανθρακικών ενώσεων. Θεωρώντας ότι οι ανθρακικές ενώσεις συνίστανται αποκλειστικά σε ανθρακικό ασβέστιο, παρουσιάζεται στην τελευταία στήλη του επόμενου πίνακα το ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου για το κάθε εξεταζόμενο δείγμα.

<u>Κωδικός</u> <u>Δείγματος</u>	<u>Απώλεια μάζας (%) ανά θερμοκρασιακό διάστημα (°C)</u>					<u>Ποσοστό</u> <u>ανθρακικού</u> <u>ασβεστίου</u> <u>(%)</u>
	<u><120°C</u>	<u>120-200°C</u>	<u>200-600°C</u>	<u>600-1000°C</u>	<u>CO₂/H₂O_{CBW}</u>	
B1	2,77	0,71	3,76	14,73	3,92	33,51
B4	2,87	0,88	3,17	14,54	4,59	33,08

<u>Κωδικός</u> <u>Δείγματος</u>	<u>Απώλεια μάζας (%) ανά θερμοκρασιακό διάστημα (°C)</u>					<u>Ποσοστό</u> <u>ανθρακικού</u> <u>ασβεστίου</u> <u>(%)</u>
	<u><120°C</u>	<u>120-200°C</u>	<u>200-600°C</u>	<u>600-1000°C</u>	<u>CO₂/H₂O_{CBW}</u>	
B2	2.6	2.5	6.66	16.4	2.46	37.31
B5	2.19	1.35	3.19	11.13	3.49	25.32
B3	2.34	1.78	4.31	11.31	2.62	25.73

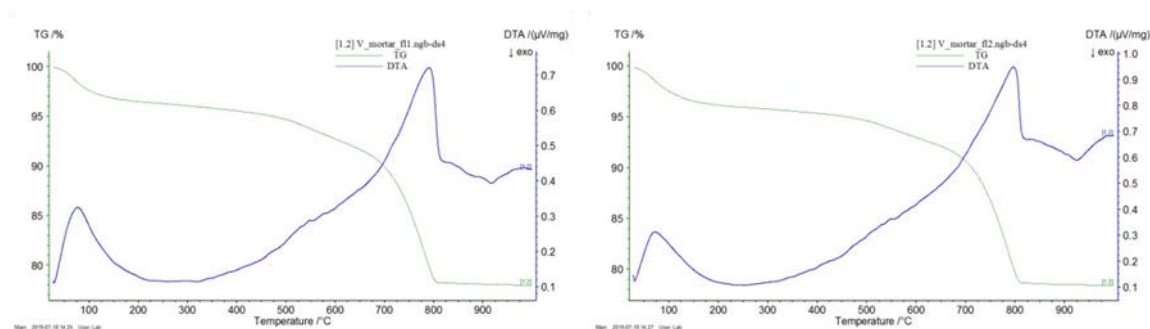
24 Απώλειες μάζας (%) ανά θερμοκρασιακά διαστήματα

Τα επιχρίσματα της κιστέρνας παρουσιάζουν αρκετά υψηλότερα ποσοστά ροφημένου νερού από τα υπόλοιπα επιχρίσματα, καθώς και χαμηλότερα ποσοστά ανθρακικού ασβεστίου (<38%). Παράλληλα, παρουσιάζουν υψηλές τιμές χημικά δεσμευμένου νερού, γεγονός που υποδεικνύει την υδραυλική τους φύση, με το κονίαμα του δαπέδου της στέρνας να παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό (6.66%).

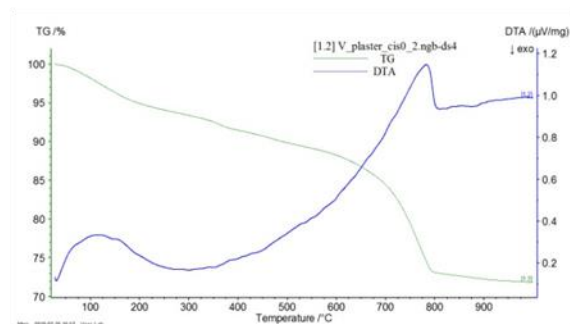
Παρατηρείται ότι τα κονιάματα του εξωνάρθηκα και της κιστέρνας, παρουσιάζουν χαμηλότερους λόγους CO_2/H_2O_{CBW} και χαμηλότερα ποσοστά απώλειας μάζας λόγω διάσπασης ανθρακικών ενώσεων (απώλεια $CO_2\%$) και συνεπώς χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερος υδραυλικά, ενώ υποδεικνύεται

κοινή τεχνολογία παρασκευής τους. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα εν λόγω κονιάματα και επιχρίσματα έχουν ληφθεί από περιοχές, οι οποίες, βάση των ιστορικών δεδομένων, πιθανά ανήκουν σε πρωθύστερη του 1831 κατασκευαστική φάση του Καθολικού.

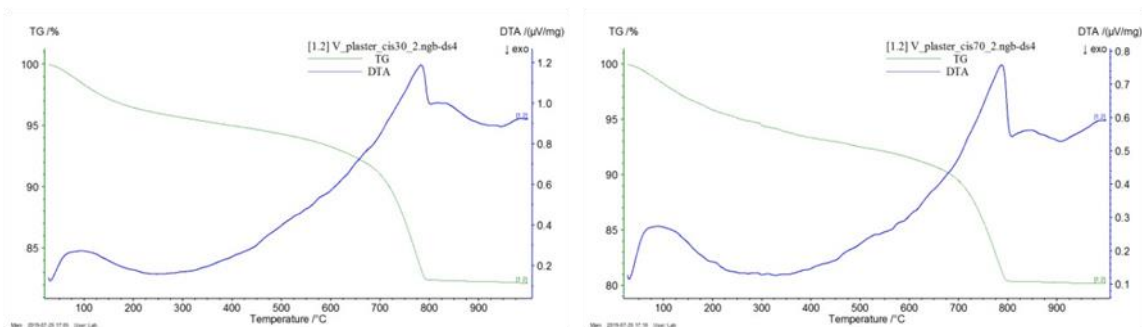
Στις παρακάτω εικόνες παρατίθενται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση για το κάθε κονίαμα.



25 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης των δειγμάτων B1(αριστερά) και B4 (δεξιά)



26 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης δείγματος B2



27 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης δειγμάτων B5(αριστερά) και B3 (δεξιά)

4.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Μικρανάλυση Ακτίνων Χ (SEM-EDX)

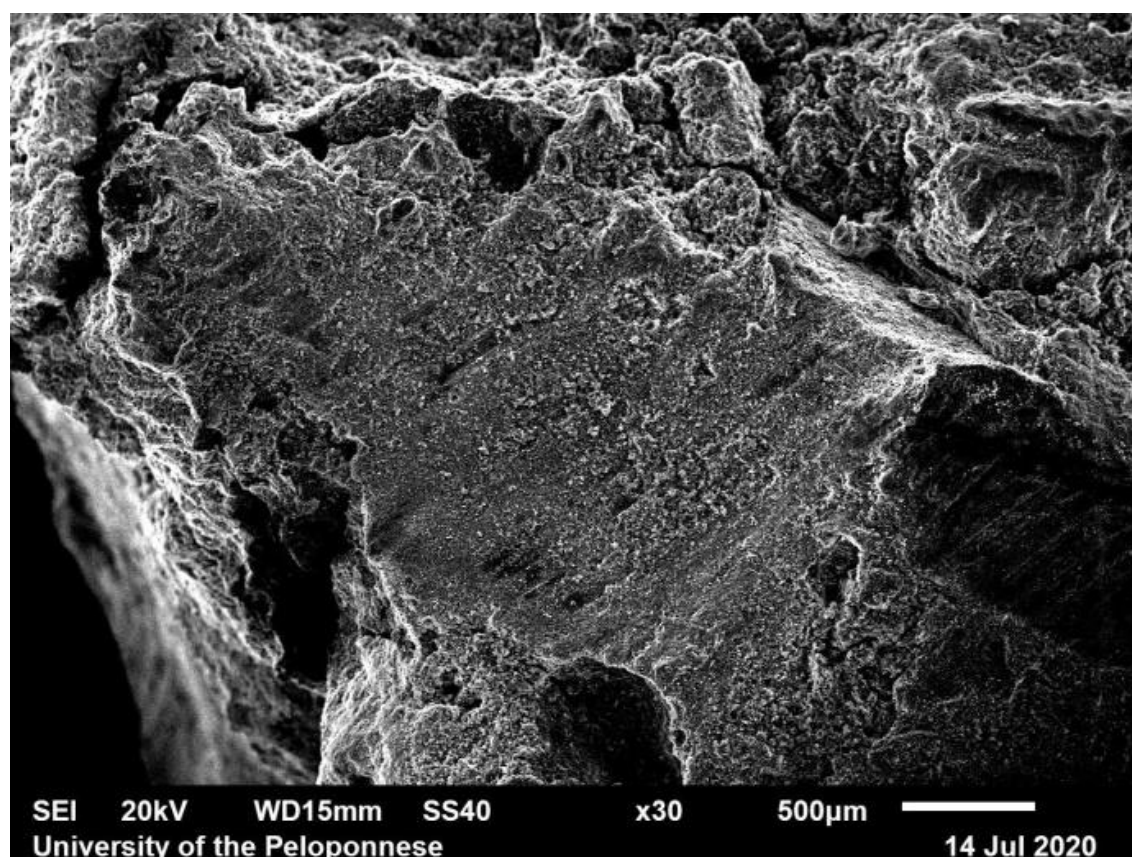
Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το JEOL JSM-6510LV και ήταν συνδυασμένο με ανιχνευτή φασματομέτρου διασποράς της Oxford Instruments. Η ποσοτικοποίηση των δεδομένων έγινε βάση του λογισμικού INCA

Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε τάση 20kV και ο χρόνος ανάλυσης ήταν 180 δευτερόλεπτα.

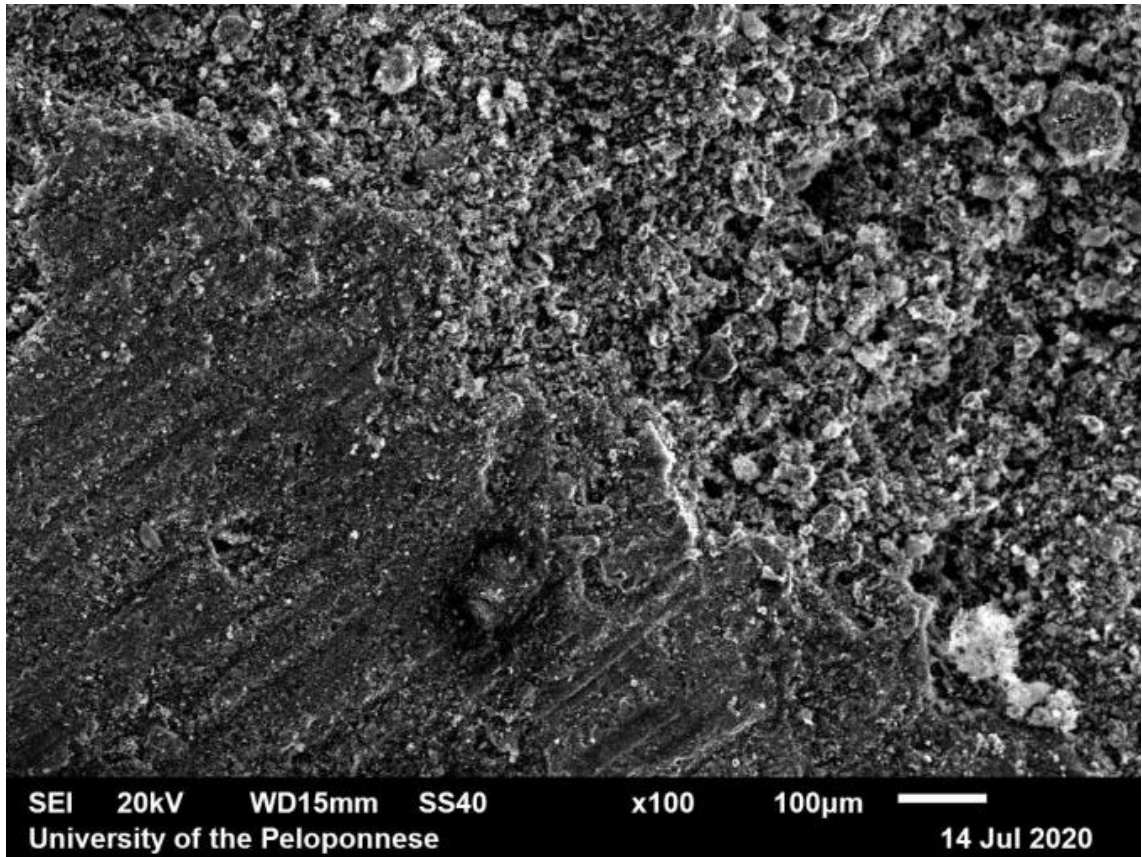
Για κάθε δείγμα λήφθηκαν εικόνες σε μεγέθυνση x30 , x100 , x300. Όλες οι χημικές αναλύσεις έγιναν με μεγέθυνση x300, δηλαδή καλύφθηκε επιφάνεια 420x315μm.

Πρέπει να επισημανθεί ότι για κάθε κονίαμα για την χημική ανάλυση λήφθηκαν τουλάχιστον 4 αναλύσεις ανάλογα με την ετερογένεια του δείγματος.

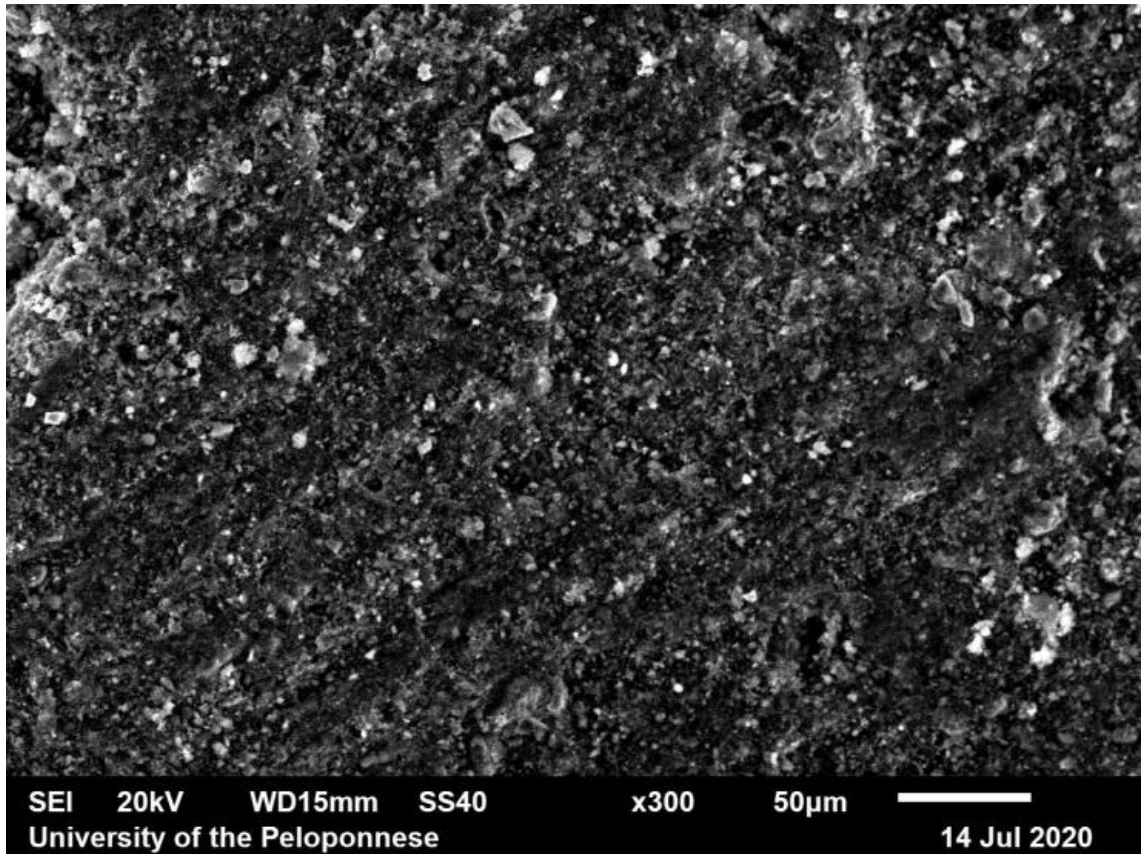
Παρακάτω παρατίθενται οι φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο:



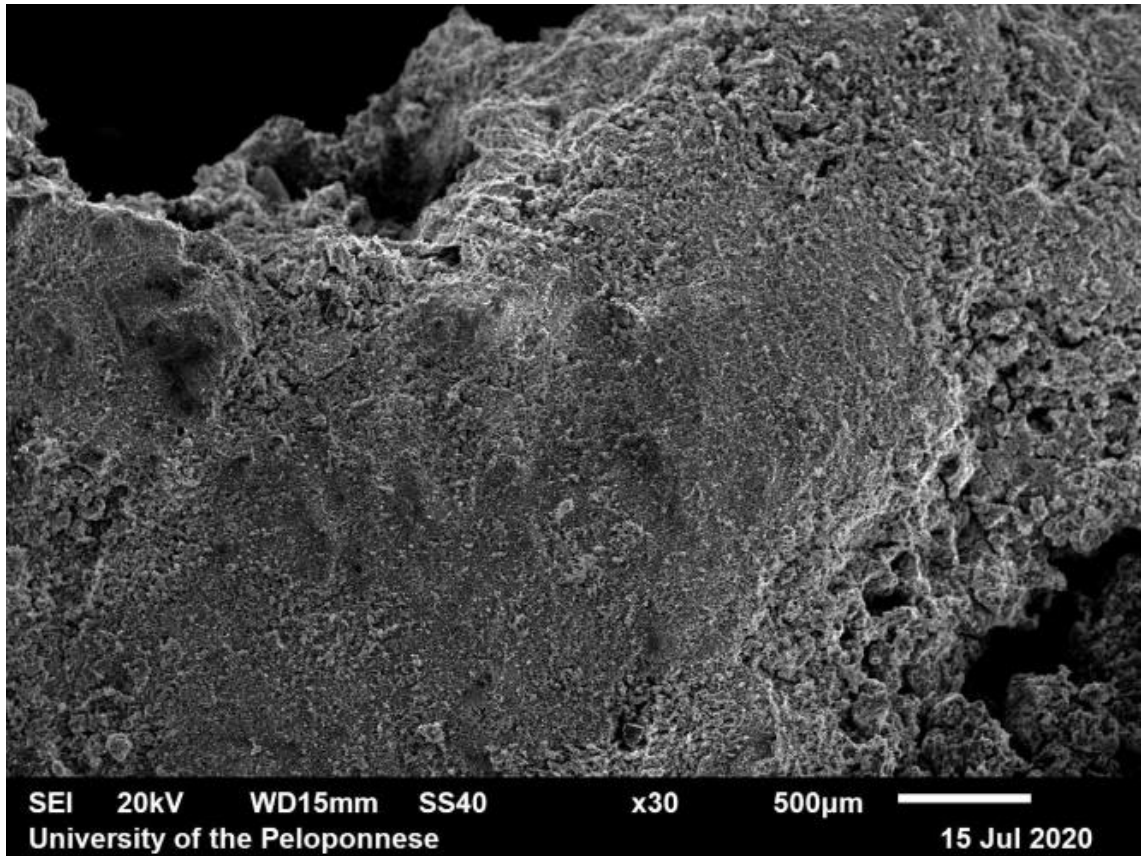
Εικόνα 28 B1X30



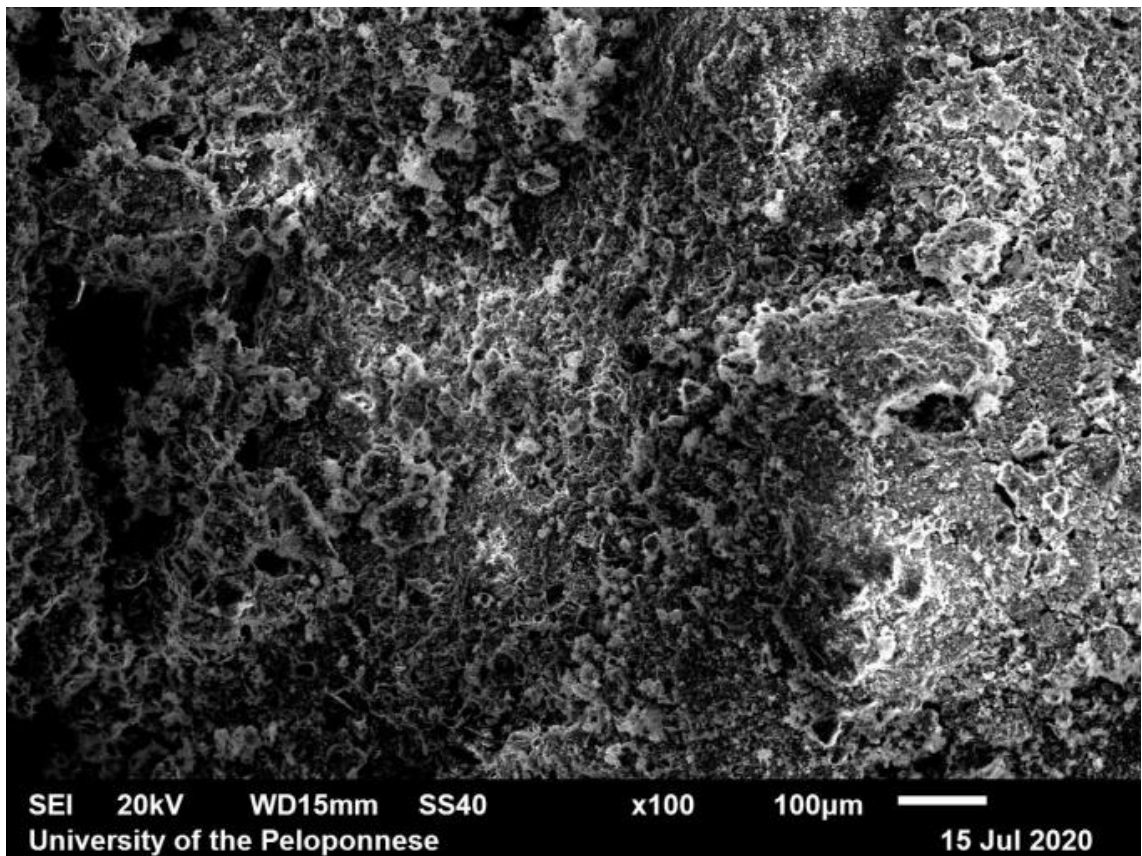
Εικόνα 29 B1 X100



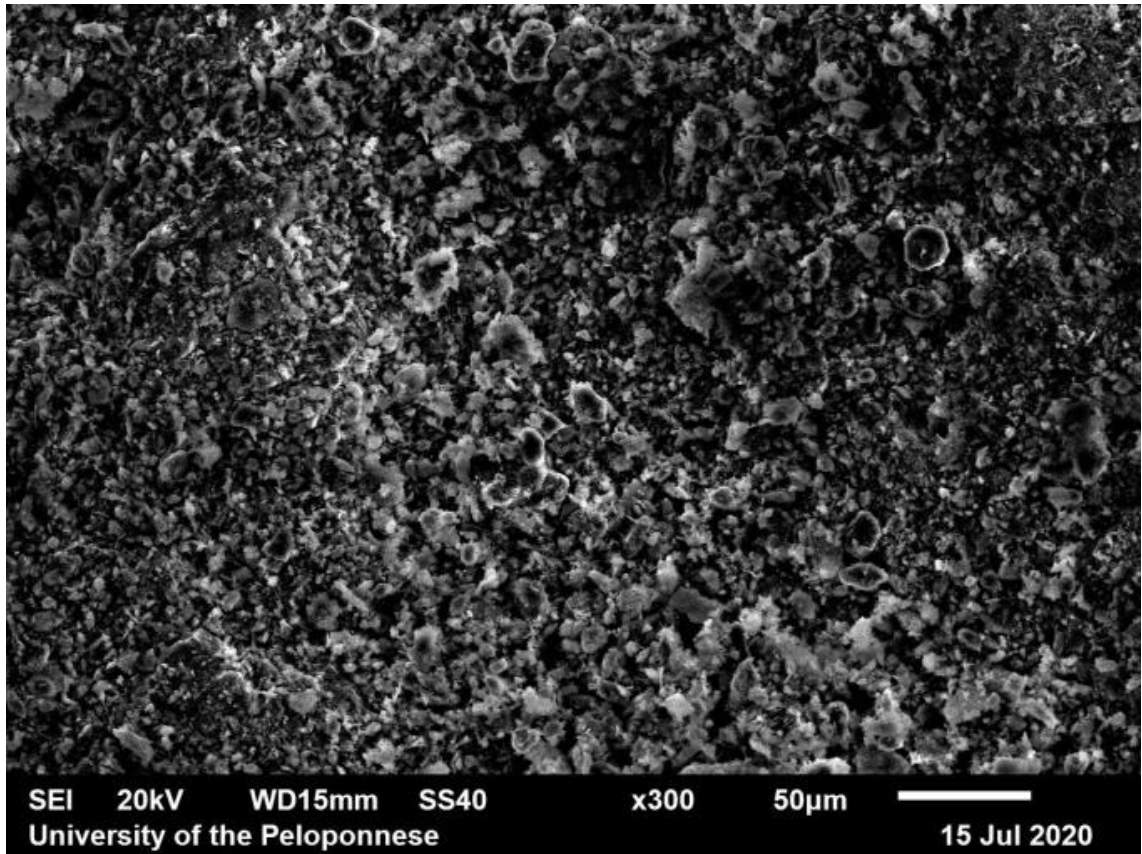
Εικόνα 30 B1 X300



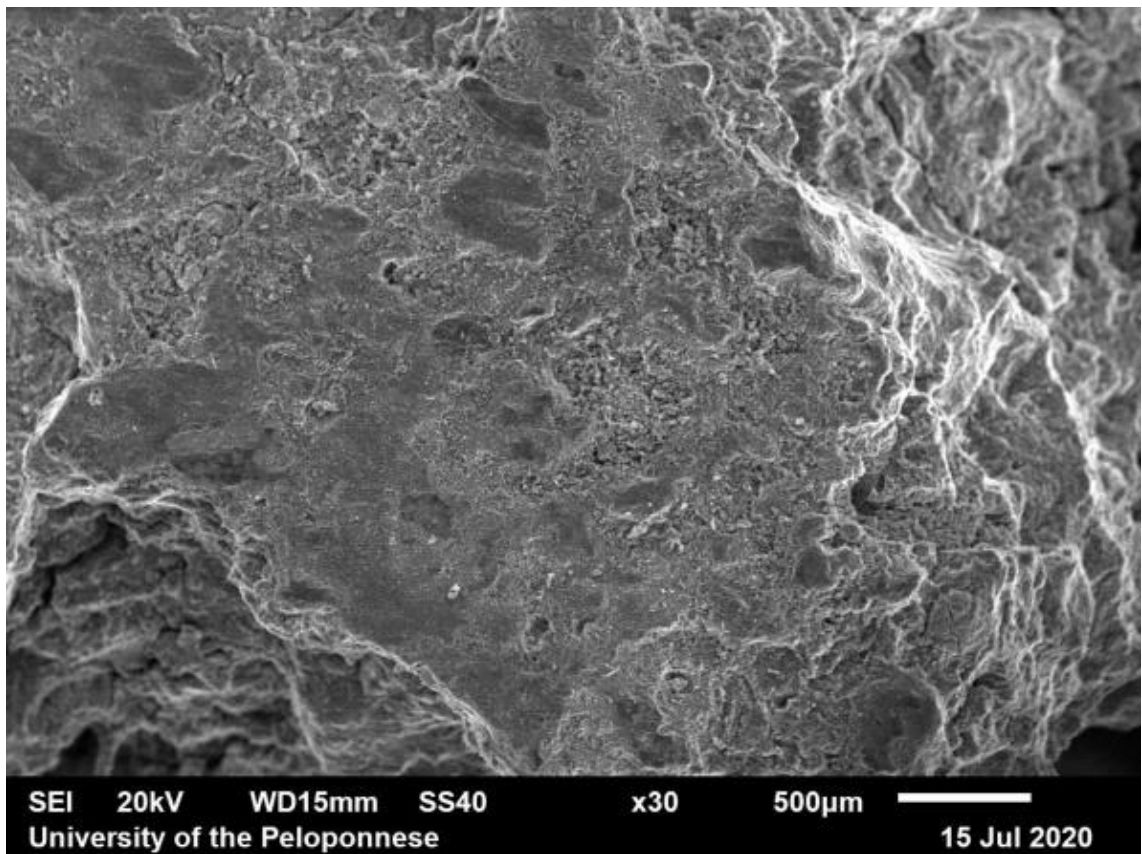
Εικόνα 31 B2 X30



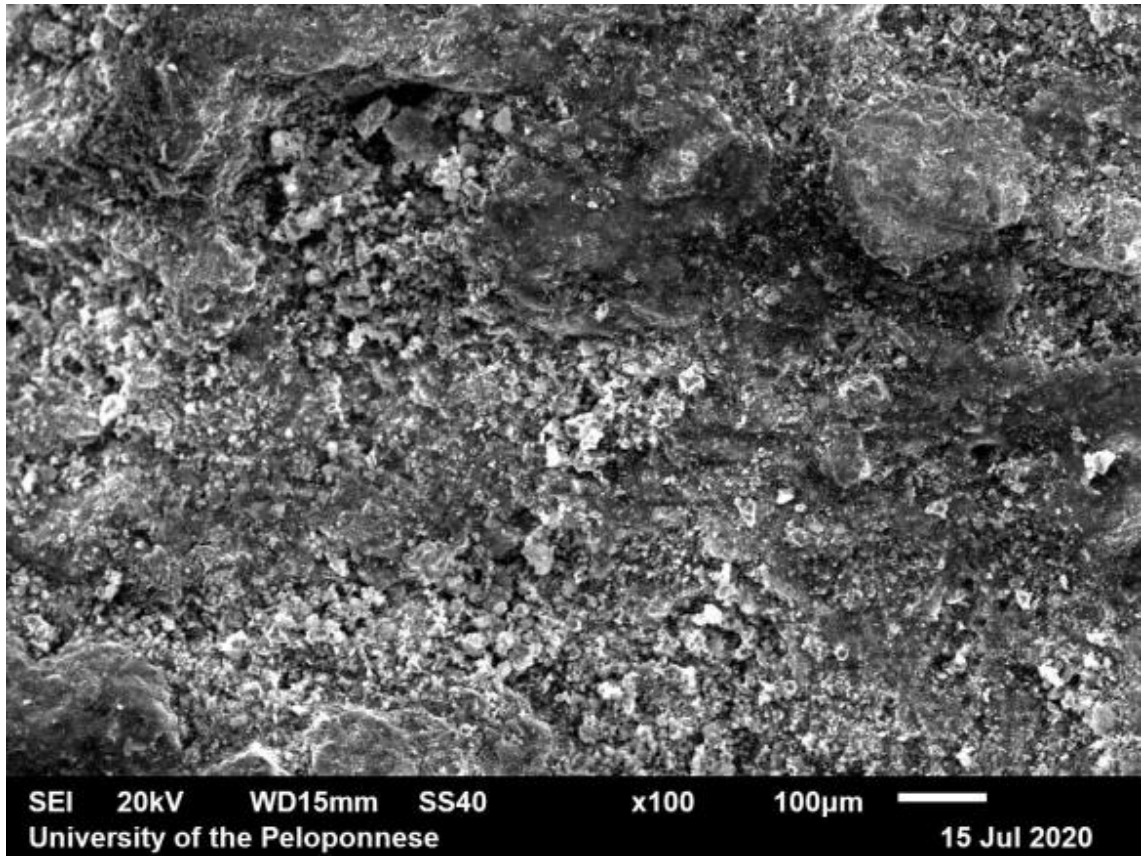
Εικόνα 32 B2 X100



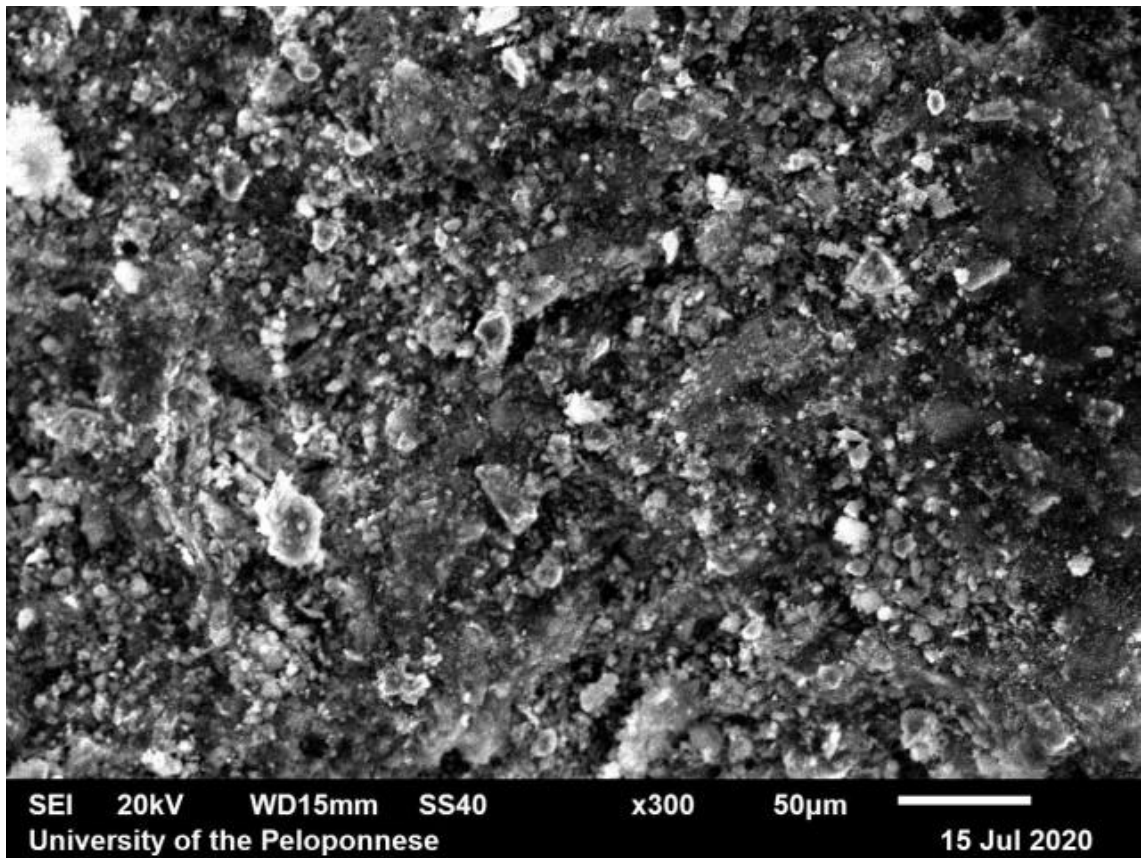
Εικόνα 33 B2 X300



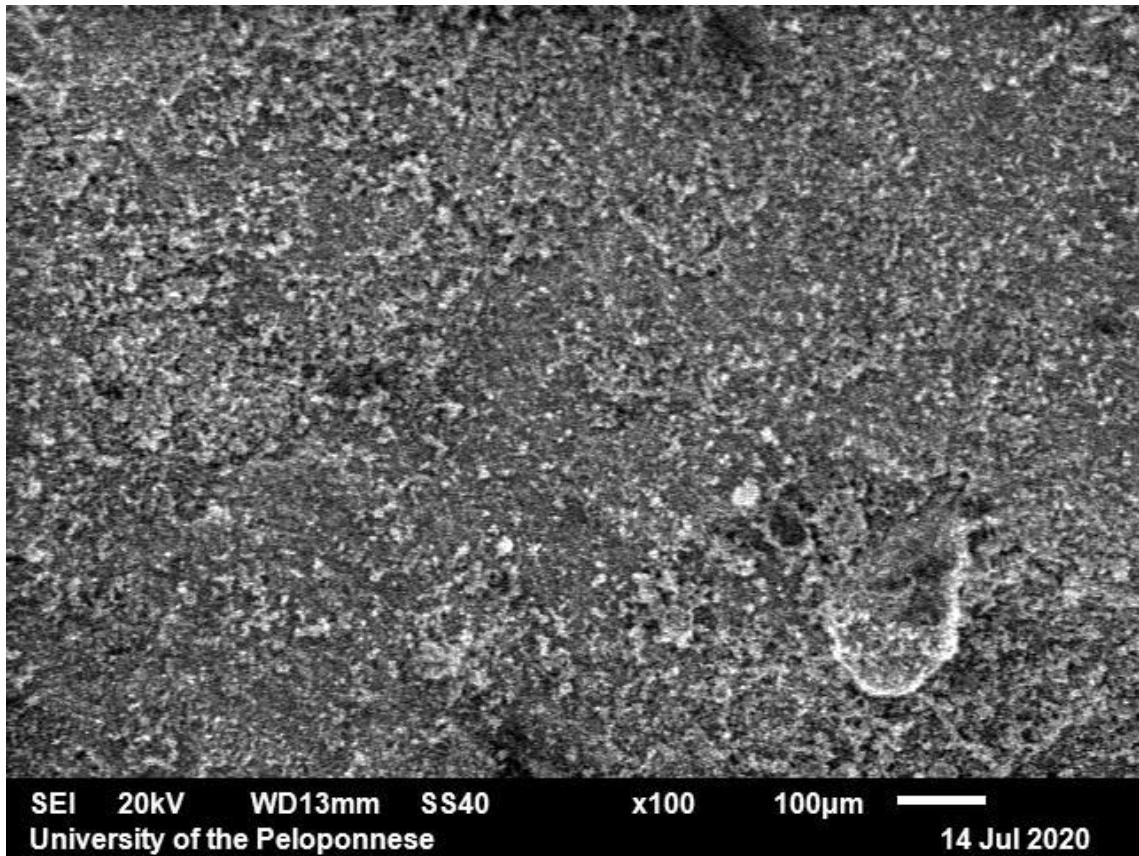
Εικόνα 34 B3 X30



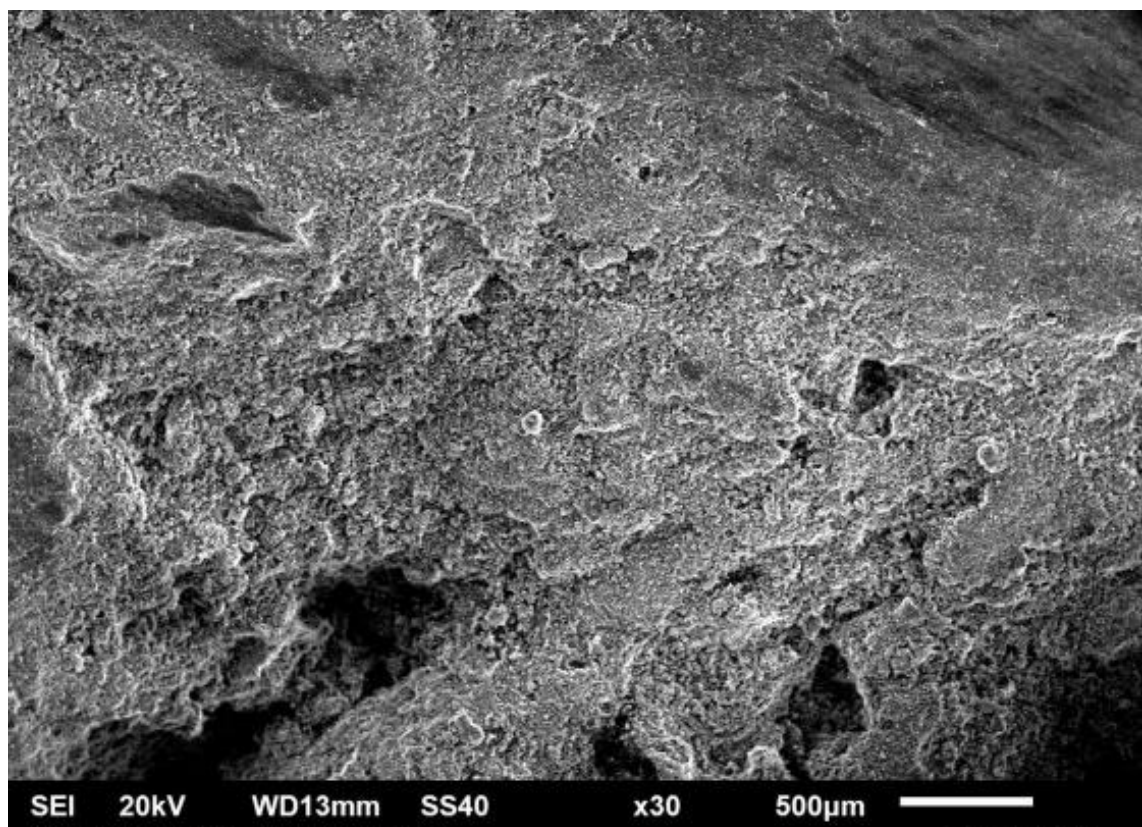
Εικόνα 35 B3 X100



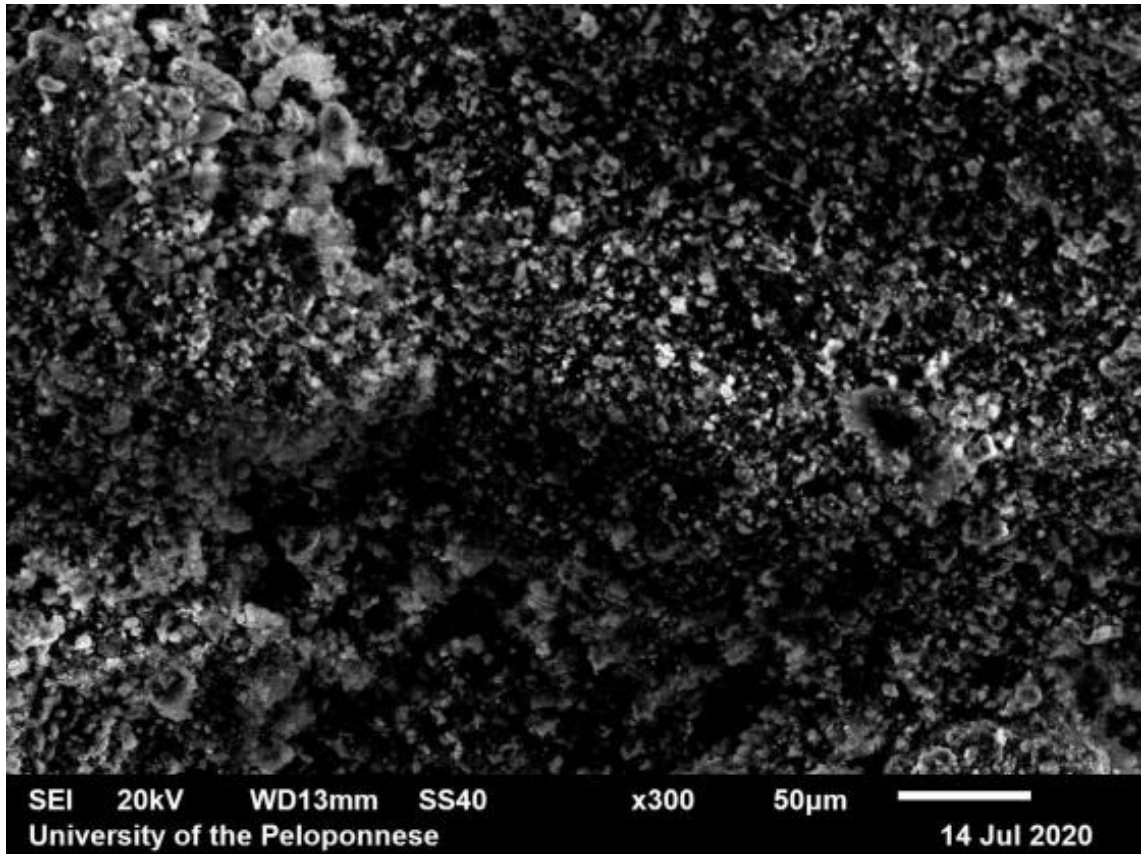
Εικόνα 36 B3 X300



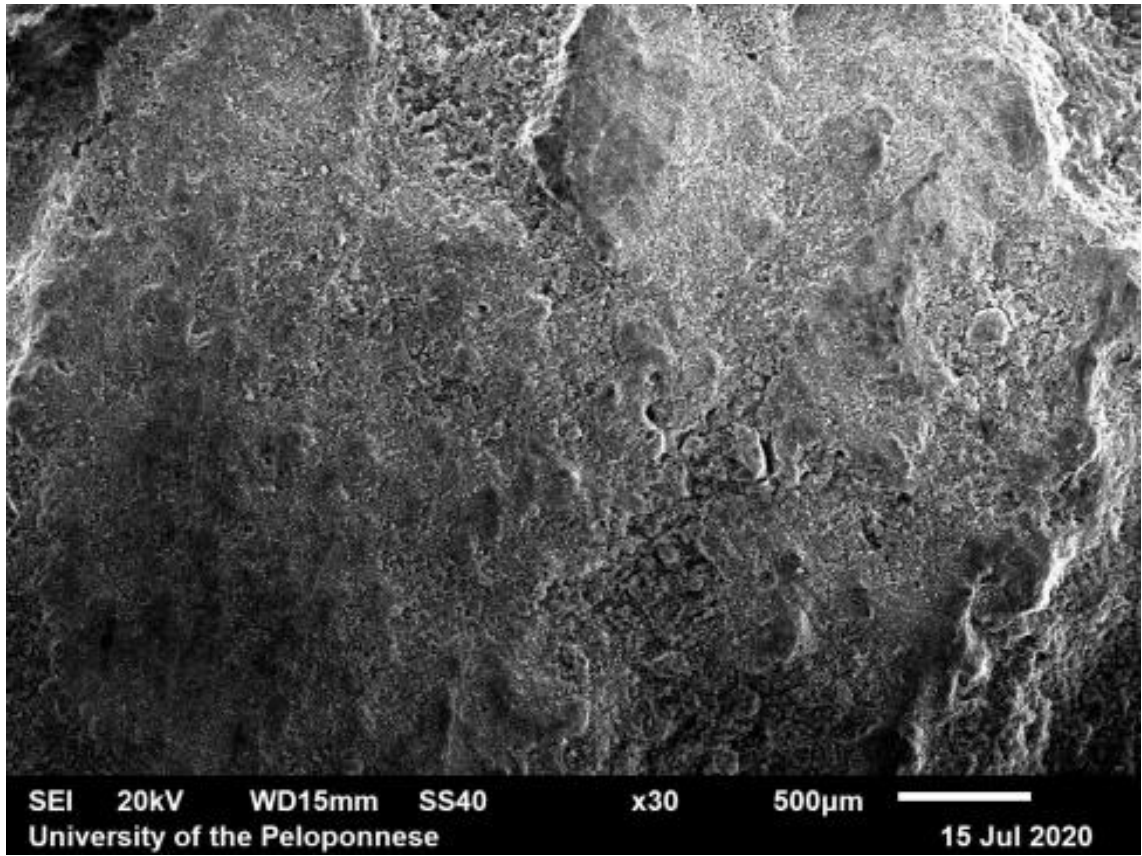
Εικόνα 37 B4 X100



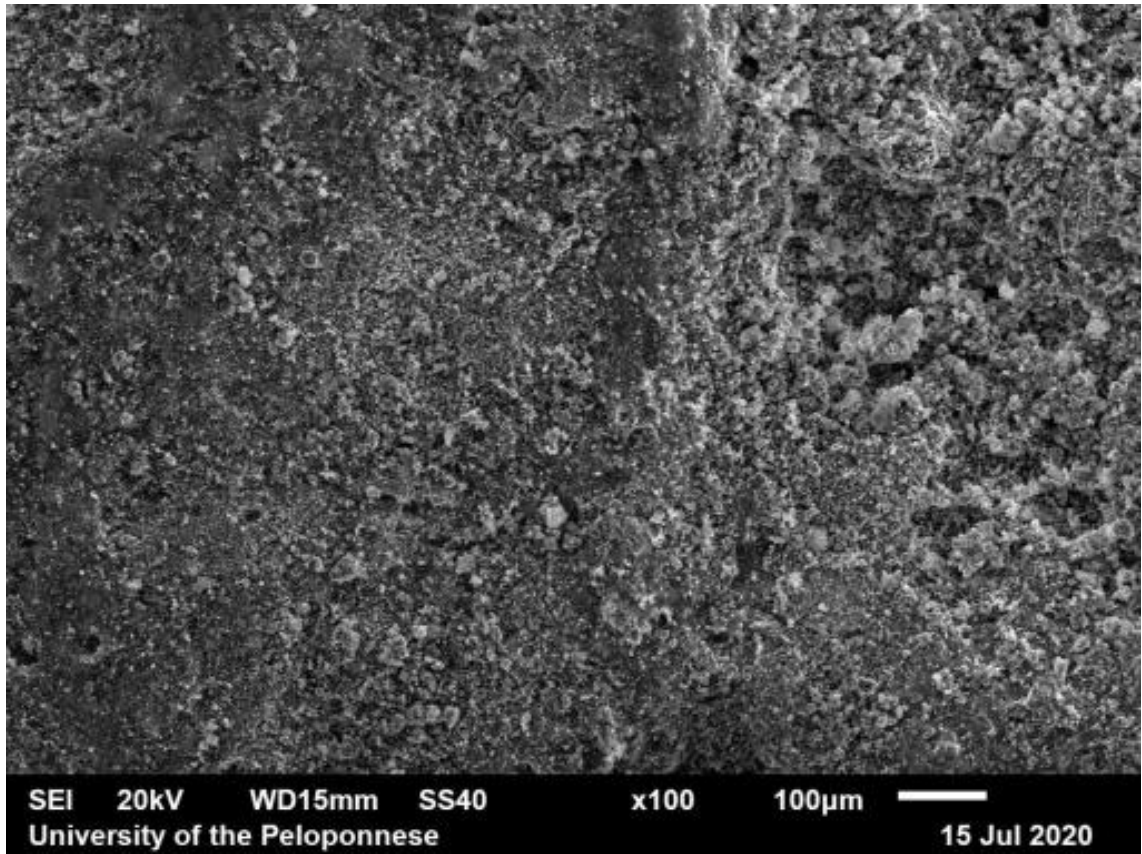
Εικόνα 38 B4 X30



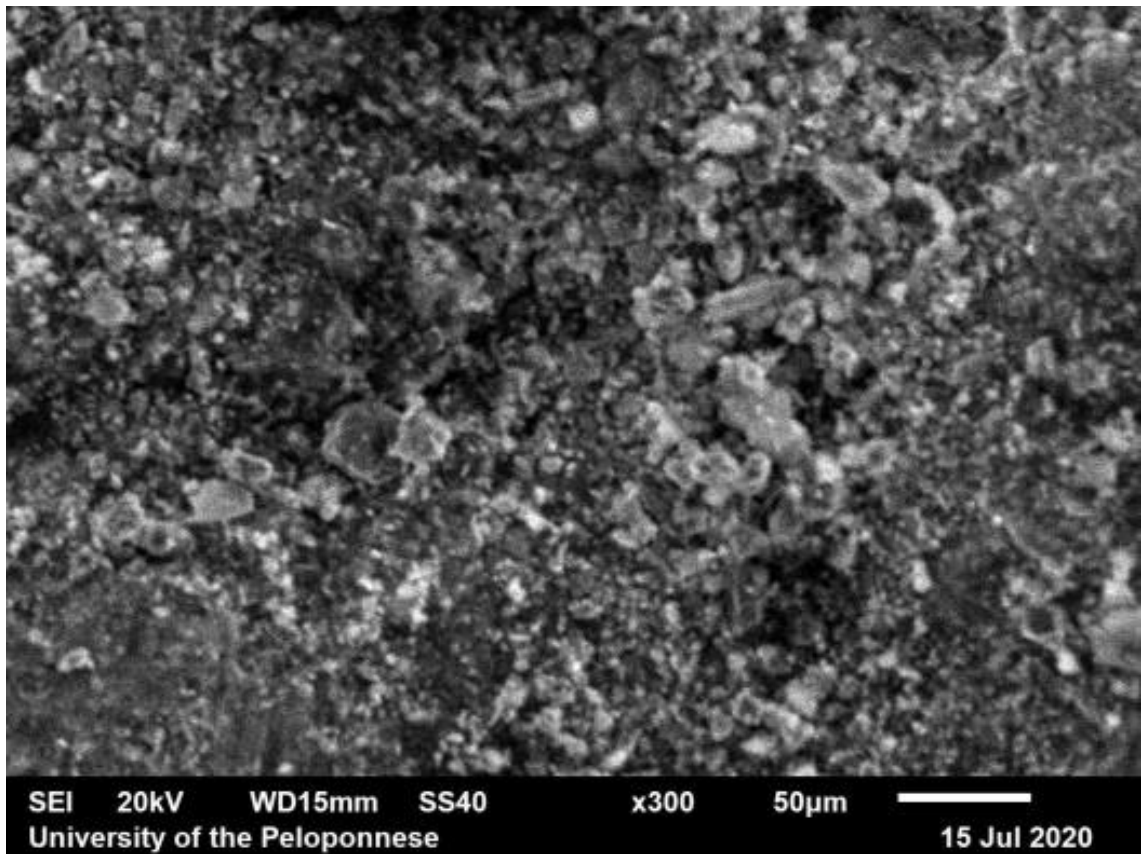
Εικόνα 39 B4 X300



Εικόνα 40 B5 X30



Εικόνα 41 B5 X100



Εικόνα 42 B5 X300

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων του SEM συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν σε μορφή οξειδίων. Η ανάλυση είναι κανονικοποιημένη στο 100%. μ είναι η μέση τιμή από 3 μετρήσεις και s η τυπική απόκλιση. n.d. – δεν ανιχνεύτηκε.

Πίνακας SEM

Δείγματα	Αριθμός Αναλύσεων	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	TiO ₂	K ₂ O	
B1	μ s	5	2.216 0.298	0.923 0.266	5.180 0.717	50.438 7.900	39.076 8.787	1,54 0,59	n.d. n.d.	1.612 0.356
B2	μ s	5	0.96 0.17	3.27 0.37	14.73 1.16	48.03 5.9	20.53 8.8	8.07 1.19	1.04 0.48	3.36 1.19
B3	μ s	5	n.d. n.d.	2.15 0.43	12.38 1.73	52.96 9.89	26.49 10.93	4.8 1.6	n.d. n.d.	1.23 0.18
B4	μ s	7	0.856 0.347	0.981 0.364	3.927 0.660	29.752 8.677	61.895 9.032	2.12 1.25	n.d. n.d.	0.95 0.331
B5	μ s	4	0.673 0.191	2.2 0.716	11.69 2.756	44.68 9.986	33.812 15.901	4.61 2.29	n.d. n.d.	2.495 0.692

4.5. Αποτελέσματα φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Η χημική ανάλυση με XRF απέδωσε τον προσδιορισμό του U Th K Rb στοιχεία των οποίων οι συγκεντρώσεις συνιστούν την ετήσια δόση, δηλαδή τον παρονομαστή της ηλικίας στις χρονολογήσεις με Φωταύγεια.

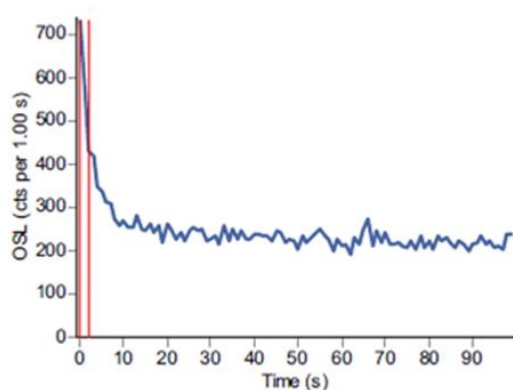
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του XRF, που αξιοποιήθηκαν για την εξαγωγή των ηλικιών, παρατίθενται στον πίνακα των χρονολογήσεων που ακολουθεί.(50 Πίνακας Ηλικιών)

4.6 Αποτελέσματα τεχνικών φωταύγειας

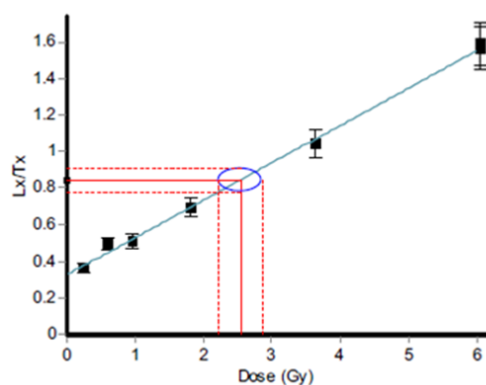
Υπολογισμός του αριθμητή της ηλικίας

Ο υπολογισμός του αριθμητή της ηλικίας (ισοδύναμη δόση) γίνεται από την μέτρηση του σήματος φωταύγειας. Αναλυτικότερα χρησιμοποιήθηκε το πρωτόκολλο SAR-OSL και χρησιμοποιείται γραμμική προσέγγιση για να έχουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια την ισοδύναμη δόση.

Συγκεκριμένα, αφού καταγράφεται το φυσικό σήμα Φωταύγειας (κάτω αριστερή φωτογραφία) από κάθε δισκίο δείγματος, στη συνέχεια το δισκίο ακτινοβολείται με εργαστηριακές δόσεις μικρότερες και μεγαλύτερες της 'φυσικής' δόσης, ώστε με την εφαρμογή της γραμμικής προσέγγισης (κάτω δεξιά σχήμα) να έχουμε την ακριβή εκτίμηση της ισοδύναμης δόσης. Η περιγραφείσα διαδικασία αποτελεί το πρωτόκολλο SAR-OSL. Τα σχήματα που ακολουθούν αναφέρονται στο δείγμα κονιάματος B5.

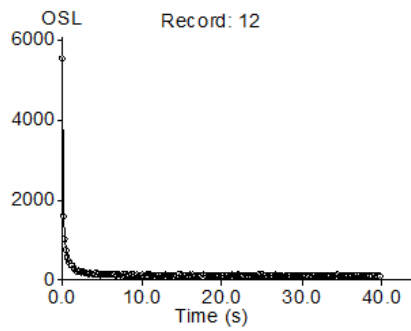


43 Σήμα φωταύγειας δείγματος B5

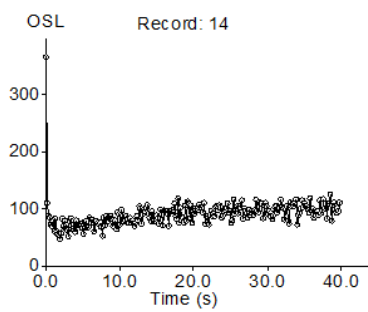


44 Προσδιορισμός δόσης με γραμμική παρεμβολή

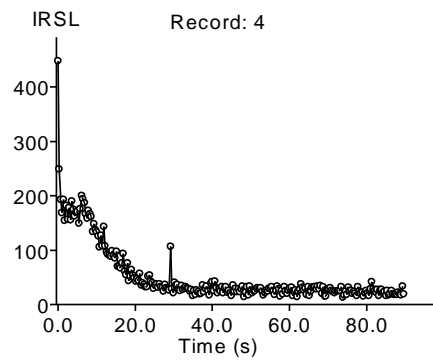
Καμπύλες της φυσικής δόσης- σήματος OSL των δειγμάτων B1 - B4



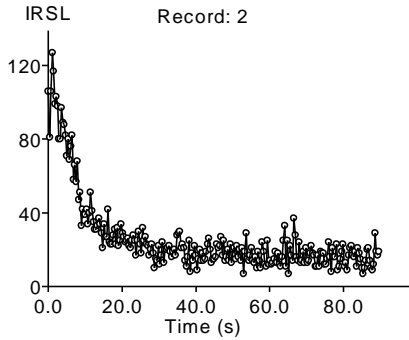
45 Καμπύλη φυσικής δόσης-σήματος B1



46 Καμπύλη φυσικής δόσης-σήματος B2



47 Καμπύλη φυσικής δόσης-σήματος B3



48 Καμπύλη φυσικής δόσης σήματος B4

Εξαγωγή Ηλικιών

Για την εξαγωγή ηλικιών χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα ανοιχτού λογισμικού DRcalculator όπου εισάγουμε τα δεδομένα για τον αριθμητή και τον παρονομαστή και έχουμε την ηλικία. Παρακάτω φαίνεται μια εικόνα της διαδικασίας για το δείγμα B1.

DRc: The Dose Rate calculator

Sample ID: B1 Quartz Feldspar Other Material

	INTERNAL		EXTERNAL	
U content (ppm)	3 ± 0.1	1.5 ± 0.1		
Th content (ppm)	11 ± 1.0	4.5 ± 0.2		
K content (%)	1 ± 0.1	0.5 ± 0.01		
Rb content (ppm)	10 ± 1.0	10 ± 1.10		

	VALUE	ERROR
Water(% of dry weight)	15	± 3
Diameter (µm)	120	± 5
Layer removed (µm)	20	± 2
Paleodose (Gy)	1.87	± 0.2
Latitude	38.27	± 0
Longitude	21.59	± 0
Altitude (km)	0.8	± 0.1
Sediment Density (g/cm ³)	1.5	± 0.1
Depth (cm)	30	± 4

OUTPUT

AGE (ka) 1,257 ± 0,138

Total Dose Rate (mGy/a) 1,488 ± 0,038

	Internal		External	
Alpha	0,163 ± 0,014	0,001 ± 0,000		
Beta	0,105 ± 0,005	0,559 ± 0,021		
Gamma			0,431 ± 0,028	
Cosmic			0,230 ± 0,007	
TOTAL	0,268 ± 0,015	1,220 ± 0,035		

	a	b
U	0,003	0,844
Th	0,018	0,776
K		0,942
Rb		0,455

Buttons: Export, Clear, Calculate, Exit, About Us

49 Υπολογιστικό πρόγραμμα εξαγωγής ηλικιών

Ακολουθεί ο Πίνακας με τις ηλικίες που υπολογίστηκαν.

Οι τιμές των ιχνοστοιχείων ουρανίου και θορίου δίνονται σε μέρη στο εκατομμύριο (ppm $\mu\text{g/g}$), του καλίου ως %κ.β. 'Number of aliquots' δηλώνει τον αριθμό των δισκίων που μετρήθηκαν ανά δείγμα. 'Age' αναφέρεται στην *Ηλικία* η οποία εξάχθηκε και αναφέρεται σε χρόνια πριν από σήμερα (έτος 2020) η οποίες ακολουθούνται από το σφάλμα τους

Δείγμα	U($\mu\text{g/g}$)	Th($\mu\text{g/g}$)	%K(%wt)	DR(Gy/ka)	Number of aliquotes	ED(Gy)	Age
B1	3 \pm 0.10	11 \pm 1.0	1 \pm 0.1	1.488	2	1.87 \pm 0.35	1257 \pm 138
B2	2.8 \pm 0.09	10 \pm 0.91	1 \pm 0.1	1.478	1	1.82 \pm 0.46	1265 \pm 139
B3	3 \pm 0.11	10.1 \pm 0.91	1.3 \pm 0.1	1.526	2	1.67 \pm 0.28	1097 \pm 138
B4	3.2 \pm 0.09	11.4 \pm 1.04	1.6 \pm 0.12	1.692	2	1.73 \pm 0.43	1024 \pm 102
B5	3.3 \pm 0.12	9.6 \pm 0.87	1.1 \pm 0.1	1.673	1	2.55 \pm 0.58	1136 \pm 082

50 Πίνακας ηλικιών

5. Συμπεράσματα και Προοπτικές

Τα κονιάματα και τα επιχρίσματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζουν όλα τον ασβεστίτη ως κύρια ορυκτολογική φάση (κονιάματα δαπέδου και τον ασβεστίτη και τον χαλαζία ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις (επιχρίσματα κιστέρνας).

Η θερμική ανάλυση υπέδειξε πως τα κονιάματα και τα επιχρίσματα που μελετήθηκαν είναι ασβεστιτικά υδραυλικής φύσεως, όπως τεκμαίρεται από το χαμηλό αντίστροφο δείκτη υδραυλικότητας που παρουσιάζουν (2,46-4,59).

Βάση των αποτελεσμάτων της ψηφιακής μικροσκοπίας και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, παρατηρείται ότι τα κονιάματα δεν παρουσιάζουν στρωματογραφία με εξαίρεση τα δείγματα επιχρισμάτων B3 και B5. Τα επιχρίσματα που μελετήθηκαν παρουσιάζουν αδρανή σχετικά υψηλής κοκκομετρίας και κόκκους διαφορετικής γεωμετρίας.

Η ηλικία των κονιαμάτων ανάγεται στην περίοδο 10^{ος} – 140ς αιώνας μ.Χ. με κεντρικές τιμές οι οποίες ανάγονται στον 11^ο και 12^ο αιώνα, δηλαδή στις πρώτες οικοδομικές φάσεις του ναού. Παρατηρούμαι ότι τόσο το σφάλμα των τιμών των ισοδυνάμων δόσεων και κατά συνέπεια των τελικών ηλικιών που υπολογίστηκαν, κυμαίνονται σε ποσοστά 20-30% εξαιτίας του περιορισμένου αριθμού δισκίων που μετρήθηκαν, λόγω χρονικού περιορισμού χρήσης του μηχανήματος Φωταύγειας. Οι μετρήσεις περισσότερων δισκίων συνεχίζονται κατά το τρέχων διάστημα και αναμένεται να ολοκληρωθούν σε διάστημα μερικών εβδομάδων, περιορίζοντας το τελικό σφάλμα των εξαγόμενων ηλικιών.

Τα αποτελέσματα της χρονολόγησης αναδεικνύουν την πολυπλοκότητα των μνημείων, ως προς την ανάλυση των οικοδομικών τους φάσεων, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για μνημείο το οποίο έχει υποστεί πλήθος καταστροφών και ανακατασκευών.

Η συνεισφορά των απόλυτων χρονολογήσεων (επιστήμη της αρχαιομετρίας) συνεισφέρει με απόλυτα δεδομένα στην κατανόηση της ηλικίας των μνημείων και τέχνηργων της πολιτισμικής κληρονομιάς.

6. Βιβλιογραφία

1. Α.Κ. Ορλάνδος. «*Η Μονή Βαρνάκοβας*», Έκδοσις της Εν Αθήναις Δωρικής Αδελφότητας, Τυπογραφείον «ΕΣΤΙΑ», 13566, Αθήναι 1922
2. Πάπυρος Λαρούς Μπριτάνικα, Τόμος 13^{ος}, Εγκυκλοπαίδεια, Εκδόσεις Πάπυρος, Αθήνα 1990
3. <https://www.monastiria.gr/iera-moni-varnakovas-fokida/>
4. <https://www.vimaorthodoxias.gr/tags/tag/moni-varnakovas/>
5. Α. Μοροπούλου, Γ. Μπατής. 'Δομικά Υλικά'. Αθήνα: 9ο Εξάμηνο Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., 2012.
6. Moropoulou, A. Reverse engineering to discover traditional Technologies: A proper approach for compatible restoration mortars.
7. A. Moropoulou, A. Bakolas, P. Moundoulas, E. Aggelakopoulou. Reverse engineering: A proper methodology for compatible restoration mortars mortars.
8. Moropoulou, A. Bakolas, S. Anagnostopoulou. 'Composite Materials in Ancient Structures', Cement and Concrete Composites. 2005.
9. 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. 2013.
10. Μπακόλας-Καραγιάννης, Α. 'Κριτήρια και Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Ιστορικών Κονιαμάτων'. Αθήνα : Διδακτορική Διατριβή, 2002.
11. Α. Τριανταφύλλου. 'Δομικά υλικά', 10η έκδοση. Πάτρα : s.n., 2013.
12. ΙΩΑΝΝΗΣ ΛΥΡΙΝΤΖΗΣ, «*ΝΕΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΣΤΙΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ*», GUTENBERG ΑΘΗΝΑ 2008
13. Τριανταφύλλου, Αθανάσιος Χ. 'Δομικά υλικά', 10η έκδοση. Πάτρα : s.n., 2013.
14. Τζιότζιου, Μαρία. *Μελέτη του Μηχανισμού Πήξης Κονιαμάτων Τύπου Ασβέστη- Φυσικής Ποζολάνης*. Πολυτεχνείο Κρήτης : Διδακτορική Διατριβή, 2013.
15. Shi Qiang Fanga, Hui Zhang, Bing Jian Zhanga, Ye Zhenga. The identification of organic additives in traditional lime mortar.
16. Αναγνωστοπούλου, Σοφία Ηλ. *Μεθοδολογία Αποτίμησης του Ρόλου των Αδρανών για τον Επιτελεστικό Σχεδιασμό Κονιαμάτων Αποκατάστασης*. Αθήνα : Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π, 2012.
17. http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_KONIAMATA/ko1.htm. [Ηλεκτρονικό]
18. Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής. *Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου*. Αθήνα : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π, 2010.
19. Ν. Ζαχαριάς. *ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ Απόλυτες Χρονολογήσεις & Δοσιμετρία Υλικών*, ΑΘΗΝΑ Ιανουάριος 2008

- 20.**Ι. ΛΥΡΙΤΖΗΣ. *ΦΥΣΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΑ*, ΤΥΠΩΘΗΤΩ, ΑΘΗΝΑ 2007
- 21.**Μ. J. Aitken *Science-based Dating in Archeology*, 1990
- 22.**Μ. J. Aitken. *Thermoluminescence Dating*. Academic Press, Orlando/London, 1985
- 23.**MUNSEL SOIL COLOR CHART, edition 2000
- 24.**Πρόγραμμα Βαρνάκοβας: Τεχνική Έκθεση Προγράμματος: «Διεπιστημονική διαγνωστική έρευνα και προτάσεις για την αποκατάσταση του καθολικού και των κελιών της Μονής Βαρνάκοβας στη Φωκίδα», 2020, Επιστημονικά Υπεύθυνη: Α. Μοροπούλου
- 25.**Χ. Μιχάλαρος: «Χαρακτηρισμός των δομικών υλικών και διάγνωση της φθοράς του Καθολικού της Ιεράς Μονής Παναγιάς Βαρνάκοβας. Προτάσεις συμβατών υλικών αποκατάστασης», (2020) Μεταπτυχιακή εργασία ΔΠΜΣ Προστασία Μνημείων: Υλικά & Επεμβάσεις Συντήρησης, Επιβλέπουσα: Καθ. Α. Μοροπούλου
- 26.**Β. Κεραμίδας: «Διεπιστημονική μεθοδολογία διάγνωσης της κατάστασης ιστορικών μνημείων και προτάσεις προτυποποίησης της διαγνωστικής μελέτης και της συσχέτισης της με τις μελέτες αποκατάστασης και αναστήλωσης», υπό εκπόνηση Διδακτορική Διατριβή, Επιβλέπουσα: Καθ. Α. Μοροπούλου