



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
Δ.Π.Μ.Σ. «ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΝΗΜΕΙΩΝ»  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ Β' «ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΠΕΜΒΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ»

**Εφαρμογή Σταθερών Ισοτόπων σε Σκυροδέματα της  
Υστεροελλαδικής Εποχής**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

**ΤΣΙΑΚΑΛΑΚΗ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑΣ,  
ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΟΥ**

**Επιβλέπων :** Αστέριος Μπακόλας,  
Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα,  
2022



### **Επιτροπή επίβλεψης και υποστήριξης:**

§ Αν. Καθ. Α. Μπακόλας, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ (Επιβλέπων)

§ Δρ. Ε. Ντότσικα, Διευθύντρια Ερευνών, Μονάδα Σταθερών Ισοτόπων, ΕΚΕΦΕ  
‘Δημόκριτος’

§ Δρ. Π. Καραλής, Μονάδα Σταθερών Ισοτόπων, ΕΚΕΦΕ ‘Δημόκριτος’

§ Δρ. Μ. Αποστολοπούλου, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

### **Επιτροπή εξέτασης:**

§ Καθ. Π. Μαραβελάκη, Σχ. ΑΜ ΠΧ

§ Αν. Καθ. Χ. Μουζάκης, Σχ. ΠΜ ΕΜΠ

§ Αν. Καθ. Α. Μπακόλας, Σχ. ΧΜ ΕΜΠ

§ Δρ. Ε. Ντότσικα, Διευθύντρια Ερευνών, Μονάδα Σταθερών Ισοτόπων, ΕΚΕΦΕ  
‘Δημόκριτος’

§ Δρ. Χ. Παπατρέχας, ΕΑΓΜΕ

*Στον πατέρα μου*

## *Ευχαριστίες*

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών σπουδών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου «Προστασία Μνημείων», με κατεύθυνση «Υλικά και Επεμβάσεις Συντήρησης». Στο πλαίσιο αυτό, θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω τα άτομα που συνέδραμαν σε αυτήν την προσπάθεια και υπήρξαν αρωγοί του ερευνητικού έργου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. κύριο Αστέριο Μπακόλα, τόσο για το γεγονός ότι μου έδωσε την ευκαιρία να καταπιαστώ με το συγκεκριμένο θέμα, όσο και για την υπομονή, την εμπιστοσύνη και την καθοδήγηση με τις οποίες με περιέβαλλε καθ' όλη τη διάρκεια του παρόντος πονήματος.

Επιπρόσθετα, οφείλω να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην Διευθύντρια Ερευνών της Μονάδας Σταθερών Ισοτόπων του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», Δρ. Ελισσάβητ Ντότσικα, για την εξαιρετική συνεργασία, την επιστημονική επίβλεψη και την κατάρτιση στον τομέα των σταθερών ισοτόπων.

Θα ήταν μέγιστη αμέλεια να παραλείψω να ευχαριστήσω τη Δρ. Μαίρη Αποστολοπούλου για τον χρόνο και την ενέργεια που αφιέρωσε στην έρευνά μου, καθώς και την αμέριστη βοήθεια και ηθική υποστήριξη σε μία εξαιρετικά κρίσιμη καμπή της.

Σημαντικότερη ήταν και η συμβολή του Δρ. Πέτρου Κάραλη, της Μονάδας Σταθερών Ισοτόπων του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», τον οποίο και οφείλω να ευχαριστήσω.

Τέλος, θα επιθυμούσα και να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Χρήστο και Γεωργία, για την αγάπη, την απεριόριστη πίστη και τη διαρκή υποστήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, αλλά και τους ηθικούς και ψυχολογικούς κυματοθραύστες της παρούσας προσπάθειας, που δεν είναι άλλοι από τους φίλους μου.



## **Περίληψη**

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η εξαγωγή πληροφοριών για προϊστορικά σκυροδεμάτα προερχόμενα από δάπεδα του λεγόμενου «Ανακτόρου του Νέστορα» στην Πύλο, το οποίο αποτέλεσε κομβικό σημείο για την έρευνα διαχρονικά, ως το καλύτερα σωζόμενο ανάκτορο της μυκηναϊκής εποχής, χρονολογούμενο στην Υστεροελλαδική III<sub>B</sub> περίοδο. Τα εξεταζόμενα δείγματα προέρχονται από τις εργασίες κατασκευής στεγάστρου που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή.

Προκειμένου να επιτευχθεί ο σκοπός αυτός, επιχειρήθηκε η εφαρμογή της μεθόδου ανάλυσης σταθερών ισοτόπων (Φασματομετρία Μάζας Αναλογίας Ισοτόπων/ I.R.M.S.). Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μελέτη των επιφανειακών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων με την εξέτασή τους στο στερεομικροσκόπιο.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η ανάλυση σταθερών ισοτόπων στη Μονάδα Σταθερών Ισοτόπων του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», αφού αποσπάστηκαν από τα δείγματα σκυροδέματος τα απαραίτητα mg πούδρας της κονιάς και τέλος, επιχειρήθηκε SEM-EDX ανάλυση.

Από τα αποτελέσματα προέκυψαν ορισμένα χρήσιμα συμπεράσματα. Αρχικά, πρόκειται για συνεκτικά ασβεστιτικά κονιάματα με ποικίλα αδρανή. Επίσης, τα σταθερά ισότοπα μας υπέδειξαν ότι καλύτερα διατηρημένα και ισορροπημένα με το  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  του περιβάλλοντος είναι τα δείγματα των περιοχών 2B και 2Z, ενώ αυτά της περιοχής 3B είναι ανεπαρκώς διατηρημένα. Τα αποτελέσματα αυτά, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDX, τα οποία επιβεβαίωσαν την ασβεστιτική φύση των δειγμάτων και ανέδειξαν διαφορετική στοιχειακή ποσόστωση και αναλογία στην 3B, μας οδηγούν στο συμπέρασμα διαφορετικής χρονολόγησης ή τεχνικής κατασκευής της συγκεκριμένης περιοχής.

**Λέξεις-κλειδιά:** σταθερά ισότοπα, αρχαιομετρία, αρχαία σκυροδέματα, Ανάκτορο του Νέστορα





## ***Abstract***

The aim of this master thesis is the extraction of information on prehistoric concrete coming from the floor of the so-called “Palace of Nestor”, which has been a turning point of research intertemporal, as the best-preserved Mycenaean palace, dated on late Helladic period (LH) III<sub>B</sub>. The samples derive from the procedure of canopy construction in the area.

To achieve this purpose, stable isotope analysis (Isotope Ratio Mass Spectrometry/ I.R.M.S.) was attempted. Initially, the surficial and morphological characteristics were examined through the stereoscope. Afterwards, stable isotope analysis took place at the Unit of Stable Isotopes of the NSCR “Demokritos”, right after the removal of the essential powder’s mg of the concrete samples.

From the results gathered, some useful conclusion is deducted. Firstly, the samples are lime-based, highly cohesive concretes, including various aggregates. Furthermore, the stable isotope analysis proved that the samples from 2B and 2Z sites are better-preserved and balanced with the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of the environment, while those from site 3B are poorly preserved. Those results, combined with the results of the SEM-EDX analysis that confirmed the lime nature of the samples and showed the difference in elemental percentage and ratio on site 3B, let us conclude that this area’s dating or construction technique should be reconsidered.

**Keywords:** stable isotopes, archaeometry, ancient concrete, Palace of Nestor



# Περιεχόμενα

## Εφαρμογή Σταθερών Ισοτόπων σε Σκυροδέματα της Υστεροελλαδικής Εποχής .1

<b>1</b>	<b>Το Ανάκτορο του Νέστορα.....</b>	<b>1</b>
1.1	Η τοποθεσία .....	1
1.1.1	Η γεωγραφική θέση και η σύντομη ιστορία της .....	1
1.1.2:	Το μυθολογικό υπόβαθρο .....	4
1.2	Η έρευνα στην περιοχή .....	5
1.3	Η αρχιτεκτονική.....	9
1.3.1:	Το Κυρίως Κτήριο (ή ανάκτορο του Νέστορα) .....	11
1.3.2	Το Νοτιοδυτικό Κτήριο (ή ανάκτορο του Νηλέως) .....	14
1.3.3	Το εργαστήριο .....	15
1.3.4	Αποθήκη Οίνου .....	15
1.4	Υλικά δόμησης.....	17
1.5:	Πύλος, Μυκήνες, Τίρυνθα: ομοιότητες και διαφορές στα ανάκτορα.....	21
<b>2</b>	<b>Τεχνολογία και Ιστορική Θεώρηση Σκυροδεμάτων.....</b>	<b>22</b>
2.1:	Τεχνολογία σκυροδεμάτων .....	22
2.1.1:	Κονιάματα και σκυροδέματα .....	22
2.1.2:	Κονίες.....	25
2.1.2:	Αδρανή .....	31
2.1.3:	Νερό .....	32
2.1.4:	Πρόσθετα/πρόσμικτα.....	33
2.2:	Ιστορικά σκυροδέματα .....	35
2.2.1:	Γενικά.....	35
2.2.2:	Αρχαία Ελληνικά Σκυροδέματα .....	37
2.2.3:	Αρχαία Ρωμαϊκά Σκυροδέματα .....	38
2.3:	Φαινόμενα και παράγοντες φθοράς .....	41
2.3.1:	Φυσική φθορά .....	41
2.3.2:	Χημική φθορά.....	42
2.3.3:	Βιολογική φθορά .....	43

<b>3</b>	<b>Τα Σταθερά Ισότοπα.....</b>	<b>44</b>
	3.1: Σταθερά ισότοπα: Η έννοια των ισοτόπων .....	44
	3.1.1: <i>Σύντομη Ιστορική Αναδρομή</i> .....	45
	3.2: Οξυγόνο-18 και Άνθρακας-13 .....	47
	3.3. Το σύμβολο δ.....	48
<b>4</b>	<b>Πειραματικό Μέρος.....</b>	<b>49</b>
	4.1: Φασματομετρία Μάζας Αναλογίας Ισοτόπων (IRMS).....	49
	4.2: Στερεομικροσκοπία .....	52
	4.3: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	54
	Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το FEI/Quanta Inspect D8334 SEM της εταιρείας FEI, σε συνδυασμό με τον αναλυτή ακτίνων X του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. ....	54
	4.4: Δείγματα και προετοιμασία .....	55
	4.4.1: <i>Φωτογραφική τεκμηρίωση δειγμάτων</i> .....	56
<b>5</b>	<b>Αποτελέσματα-Συζήτηση Αποτελεσμάτων .....</b>	<b>65</b>
	5.1: Οπτική Μικροσκοπία (Στερεομικροσκοπία) .....	65
	5.2: Μετρήσεις Φασματοσκοπίας Μάζας Αναλογίας Ισοτόπων (IRMS) .....	72
	5.3: Αποτελέσματα SEM-EDX.....	77
<b>6</b>	<b>Συμπεράσματα-Μελλοντική Έρευνα .....</b>	<b>80</b>
	<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>82</b>
	<b>Παράρτημα: Μετρήσεις EDX .....</b>	<b>93</b>

## *Κατάλογος Εικόνων*

Εικόνα 1.1: Ευρύτερη άποψη του αρχαιολογικού χώρου (φωτ. από <http://odysseus.culture.gr/>)

Εικόνα 1.2: Κάτοψη του συγκροτήματος (φωτ. από το βιβλίο «Πύλος Ημαθόεις», σχέδιο Ι. Τραυλού)

Εικόνα 1.3: Αρίθμηση Θέσεων Κάτοψης (φωτ. από το βιβλίο «Πύλος Ημαθόεις», σχέδιο Ι. Τραυλού)

Εικόνα 1.4: Η εστία του Μεγάρου (φωτ. από το άρθρο «Η εσωτερική διακόσμηση των μυκηναϊκών ανακτόρων», σχέδιο του P. de Jong)

Εικόνα 1.5: Ο βωμός από τη φωτογραφική τεκμηρίωση της ανασκαφής (φωτ. από «Nestor’s Megaron: Contextualizing a Mycenaean Institution at Pylos»)

Εικόνα 1.6: Ο νοτιοανατολικός τοίχος της «Αίθουσας του Θρόνου», έπειτα από επεμβάσεις καθαρισμού. Έφερε τοιχογραφία (φωτ. από «Nestor’s Megaron: Contextualizing a Mycenaean Institution at Pylos»)

Εικόνα 1.7: Λεπτομέρεια επιχρίσματος από την κεντρική αυλή (φωτ. από «Nestor’s Megaron: Contextualizing a Mycenaean Institution at Pylos»)

Εικόνα 1.8: Η τελική στρώση επιχρίσματος (φωτ. από «Nestor’s Megaron: Contextualizing a Mycenaean Institution at Pylos»)

Εικόνα 2.1: Ο κύκλος της ασβέστου (φωτ. από το βιβλίο «Τεχνικά Υλικά, τόμος 1»)

Εικόνα 2.2: Εφαρμογές και χρήσεις της ασβέστου (φωτ. από το βιβλίο «Δομικά Υλικά»)

Εικόνα 2.3: Η τσιμεντένια θόλος του Πανθέου, με τον γνωστό οφθαλμό (occulus, φωτ. από το άρθρο “Some Notes on Ancient Concrete”)

Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση εξωγενών παραγόντων μεταβολής των δ<sup>13</sup>C και δ<sup>18</sup>O

Εικόνα 4.1: Isotope Ratio Mass Spectrometer Delta V Plus από τη Thermo Scientific(εικόνα από το αρχείο του εργαστηρίου)

Εικόνα 4.2: Άλλη όψη του φασματογράφου (εικόνα από το αρχείο του εργαστηρίου)

Εικόνα 4.3: Ο ιονιστής που αξιοποιήθηκε κατά τη διαδικασία (εικόνα από το αρχείο του εργαστηρίου)

Εικ.4.4: Το οπτικό μικροσκόπιο Ascania smt 4 (φωτό από προσωπικό αρχείο)

Εικόνα 4.5: Ζυγός ακριβείας (φωτό από προσωπικό αρχείο)

Εικόνα 5.1: **NP\_2B\_3.1** (x 0,32)

Εικόνα 5.2: **NP\_2B\_3.1** (x 0,63)

Εικόνα 5.3: **NP\_2B\_4.3** (x 0,32)

Εικόνα 5.4: **NP\_2B\_4.3** (x 0,63)

Εικόνα 5.5: **NP\_2Z\_2.1** (x 0,63)

Εικόνα 5.6: **NP\_2B\_3.2** (x 0,63)

Εικόνα 5.7: **NP\_2B\_4.1** (x 0,32)

Εικόνα 5.8: **NP\_2B\_4.1** (x 0,63)

Εικόνα 5.10: **NP\_2Z\_1.1** (x 0,63)

Εικόνα 5.11: **NP\_3B\_3** (x 0,63, x 1,6- *εικόνες αρχείου*)

Εικόνα 5.12: Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας SEM

## ***Κατάλογος Πινάκων και Διαγραμμάτων***

Πίνακας 1.1: Συνοπτική παρουσίαση του ανασκαφικού έργου

Πίνακας 1.2: Συνοπτική παρουσίαση δομικών υλικών

Πίνακας 2.1: Τύποι ασβέστων με βάση τα πρότυπα

Πίνακας 2.2: Κατηγορίες προσθέτων

Πίνακας 4.1: Φωτογραφική Τεκμηρίωση Δειγμάτων

Πίνακας 5.1: Ισοτοπική σύσταση σκυροδεμάτων από το Παλάτι του Νέστορα

Πίνακας 5.2: Σύνοψη αποτελεσμάτων EDX

Διάγραμμα 5.1: Σχηματική αποτύπωση εξωγενών παραγόντων μεταβολής των  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$

Διάγραμμα 5.2 : Σχηματική αποτύπωση εξωγενών παραγόντων μεταβολής των  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  της περιοχής δειγματοληψίας 2B

Διάγραμμα 5.3 : Σχηματική αποτύπωση εξωγενών παραγόντων μεταβολής των  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  της περιοχής δειγματοληψίας 2Z

Διάγραμμα 5.4 : Σχηματική αποτύπωση εξωγενών παραγόντων μεταβολής των  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  της περιοχής δειγματοληψίας 3B

# 1

## *Το Ανάκτορο του Νέστορα*

### *1.1 Η τοποθεσία*

#### *1.1.1 Η γεωγραφική θέση και η σύντομη ιστορία της*

Το ύψωμα του Άνω Εγκλιανού, στο οποίο εδράζεται το αντικείμενο της μελέτης μας, αίρεται ελαφρώς υψηλότερα των γειτονικών του. Απέχει 17 χλμ. από την Πύλο, 4 χλμ. από την κεντρική περιοχή της Χώρας και 5,7 χλμ. από την πλησιέστερη ακτή. Η θέση αυτούσια αποτελεί μία εξαιρετική επιλογή, της οποίας οι στρατηγικές αρετές οφείλουν να επαινεθούν. Αφενός, ο λόφος δίνει την ευκαιρία για πανοραμική, υπερυψωμένη θεώρηση της γύρω περιοχής. Ολόκληρος ο κόλπος του Ναυαρίνου στα νότια, καθώς και η νήσος Σφακτηρία, το όρος Λυκόδημος και οι πλούσιοι ελαιώνες στα ανατολικά, αλλά και το Ιόνιο που ξεφοντάρει από τη δύση, είναι ορατά προσβάσιμα από την κορυφή το λόφου, άρα και από το Ανάκτορο. Αφετέρου, η απόσταση από τη θάλασσα είναι τέτοια που επιτρέπει την άρδευση και καλλιέργεια των εδαφών, όχι όμως και ενδεχόμενες πειρατικές επιδρομές [1].





Εικόνα 1.1: Ευρύτερη άποψη του αρχαιολογικού χώρου (φωτ. από <http://odysseus.culture.gr/>)

Είναι φανερό από τα ανασκαφικά δεδομένα, πως πριν την κατασκευή του ανακτορικού συγκροτήματος υπήρχαν οικίες στην περιοχή. Δεν προκαλεί καμία εντύπωση λοιπόν στον σύγχρονο μελετητή η επιλογή της θέσης από τους πρώτους της οικιστές. Δεν πρέπει να λάβουμε υπόψιν μόνο τα γεωστρατηγικά οφέλη, αλλά και την εντυπωσιακή φύση που την περιβάλλει και συνθέτει ένα ιδιαίτερο μεσογειακό τοπίο.

Γύρω στο 1300 π.Χ. συντελείται τομή, ιδιαίτερα φανερή στην κεραμεική. Τα σπίτια του λόφου, μικρά και μεγάλα ισοπεδώνονται και ανεγείρεται η κατοικία του βασιλιά (σε μία έκταση 170 x 90 μ.) και τα βοηθητικά της κτήρια, διοικητικού κυρίως χαρακτήρα. Πλέον, ο λόφος ανήκει σε εκείνον, στην οικογένειά του, καθώς και σε όσους εργάζονται γι' αυτούς. Γνωρίζει μέγιστη ακμή και αποτελεί σήμερα το καλύτερα ανασκαμμένο και δημοσιευμένο μυκηναϊκό ανάκτορο.

Η Νοτιοδυτική Πτέρυγα, γνωστή ως Ανάκτορο του Νηλέως, είναι η πρώτη που κατασκευάζεται στην ισοπεδωμένη, όπως μας πληροφορεί ο Λώλος [2], κορυφή του λόφου. Ακολουθούν κατά σειρά, το Κεντρικό Κτήριο (ή Ανάκτορο του Νέστορα), η Αποθήκη Οίνου και το Εργαστήριο. Τα ισόγεια διαμερίσματα φτάνουν τα 105. Στους πρόποδες της ακρόπολης εντοπίζονται φάσεις κατοίκησης μικρής πόλης, ήδη από την Μεσοελλαδική Περίοδο, καθώς και πολλές ταφές. Δύο θολωτοί τάφοι σε απόσταση μικρότερη των 100 μέτρων από το λόφο, αν και συλημένοι, ήταν φανερά πλούσιοι σε ευρήματα (κοσμήματα, αγγεία, χαλκός) και φανερά προγενέστεροι του Παλατιού.

Μπορούμε με σχετική ασφάλεια να εκτιμήσουμε ότι η καταστροφή του συγκροτήματος επήλθε γύρω στο 1200 π.Χ. , στα τέλη του 13<sup>ου</sup> αι με αρχές του 12<sup>ου</sup>. Πιθανότατα, πριν αυτή επέλθει, οι έχοντες την εξουσία είχαν προλάβει να αφαιρέσουν τα πολύτιμα

αντικείμενα. Ωστόσο, η προέλευσή της αποτελεί αντικείμενο διχογνωμίας ανάμεσα στους μελετητές.

Η παραδοσιακή θεώρηση των ανασκαφών της περιοχής, αποδίδει την καταστροφή του άλλοτε ακμαίου αυτού κέντρου σε πυρπόληση, ενώ ο Μυλωνάς υποστηρίζει πώς προήλθε από τη δράση πειρατών [2].

Η παρακμή πολλών πολιτισμών της ανατολικής Μεσογείου κατά την Ύστερη Εποχή του Χαλκού έχει προβληματίσει ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα, με πιθανότερους παράγοντες καταστροφής τους σεισμούς, την πολιτική αστάθεια, τους πειρατές αλλά και την κλιματική αλλαγή.

Για να εκτιμηθεί η επίδραση της τελευταίας στην εξεταζόμενη περίπτωση, πραγματοποιήθηκε έρευνα που παρουσίασε παλαιοκλιματικά δεδομένα με βάση τις μετρήσεις σταθερών ισοτόπων σταλαγμίτη. Το δείγμα ελήφθη από το σπήλαιο «Μαύρη Τρύπα», νοτιότερα της Πύλου. Η έρευνα επιβεβαιώνει την καταστροφή του ανακτορικού συγκροτήματος 3150-3130 χρόνια πριν τις ημέρες μας, ωστόσο δεν υπάρχει καμία ένδειξη ξηρασίας ως τότε. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η περίοδος είναι αρκετά υγρή, και η αυξανόμενη ξηρότητα κορυφώνει αργότερα, περί το 1000 π.Χ. Πιθανότατα αποτέλεσε κι έναν από τους κύριους λόγους που η επανάχρηση της περιοχής δεν ευδοκίμησε, αλλά και έναν παράγοντα που δυναμίτισε τις εξελίξεις της καταστροφής, χωρίς όμως να μπορούμε να αποδώσουμε εκεί την αιτία της [3].

Έχει υποστηριχθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια ότι την Εποχή του Σιδήρου υπήρξε μικρής κλίμακας οικιστική επανάχρηση στην ακρόπολη του Εγκλιανού, αν και οι Blegen και Rawson είχαν αποκλείσει το ενδεχόμενο, θεωρώντας την καταστροφή από πυρκαγιά το κύκνειο άσμα της. Πιθανότατα όμως, σύμφωνα με στοιχεία των τελευταίων δεκαετιών, κάποιοι τοίχοι που έστεκαν ακόμη όρθιοι λειτούργησαν ως καταφύγιο [4]. Επίσης, το γεγονός ότι επίχρισμα έχει βρεθεί διαμοιρασμένο στα στρώματα, αποδεικνύει ότι η κατάρρευση δεν ήταν βαθμιαία. Ωστόσο, η επανάχρηση ήταν σύντομη, μικρής κλίμακας και μη τελετουργικής φύσεως, δεν οδήγησε δηλαδή στην κατασκευή κάποιου ιερού.

Μέχρι την κρούση της ομάδας του Πανεπιστημίου του Cincinnati, η περιοχή αποτελούσε ελαιώνα της οικογένειας Τσάκωνα. Εν τέλει, μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, τα 13 στρέμματα αυτά περνούν στο ελληνικό κράτος και αποτελούν επίσημα αρχαιολογικό χώρο. Λίγα χρόνια αργότερα, από την Υπηρεσία τοποθετείται φράκτης και στέγαστρο στα πλαίσια ανάδειξης και προστασίας.

### ***1.1.2: Το μυθολογικό υπόβαθρο***

Βασικές πηγές πληροφόρησης για τη μυθολογία που πλαισιώνει τον τόπο, άρα και τον τρόπο που τον αντιλαμβάνονταν οι οικιστές του και δημιουργοί των όσων αποτελούν το αντικείμενο της μελέτης μας, αποτελούν ο Όμηρος, ο Ησίοδος και ο Πausanίας. Σύμφωνα λοιπόν με την παράδοση, ο Νηλέας, με καταγωγή και αφετηρία την Ιωλκό και τον Ορχομενό, εγκαθίσταται στην περιοχή με άδεια του βασιλιά της Αρήνης Αφαρέα. Ο Pausanίας αναφέρει ως πρώτο οικιστή τον Μεγαρέα Πύλο [5].

Οι Νηλείδες αποτέλεσαν την ισχυρότερη τοπική δυναστεία, εξολοθρεύθηκαν όμως από τον Ηρακλή. Ο μόνος που διέφυγε ήταν ο Νέστορας, ο οποίος βασίλευσε θριαμβευτικά στην περιοχή, με κέντρο το Παλάτι του. Το Λ της Ιλιάδας αναφέρει μνημειώδεις πολέμους του με τους γειτονικούς Ηλείους, αλλά και τους Αργείους.

Στην Οδύσσεια, κατά την επίσκεψη του Τηλέμαχου στην Πύλο, γίνονται αναφορές σε τμήματα του ανακτόρου που θα μπορούσαν να παραλληλιστούν με τα γνωστά μας ανεσκαμμένα (π.χ. γ' 405-412, γ' 390-392, γ' 464-469). Ωστόσο, είναι κρίσιμο και καίριο να μη συγχέουμε την Ομηρική Πύλο με την εξεταζόμενη. Ευρύτερη μελέτη των τοπογραφικών στοιχείων του έπους μας οδηγεί στη διαπίστωση ότι ο πρώτη τοποθετείται στην Τριφυλλία, κι όχι στο Κορυφάσιο και τον λόφο του Εγκλιανού.

## 1.2 Η έρευνα στην περιοχή

Ήδη από τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα, η περιοχή αποτέλεσε πόλο έλξης για περιηγητές και ερευνητές. Την επισκέπτεται ο Σλήμαν, προσπαθώντας να βρει συνάφεια των ευρημάτων με τα λοιπά μυκηναϊκά, ενώ στις αρχές του επόμενου αιώνα Σκιάς, Κουρουνιώτης και Dörpfeld εντοπίζουν τόσο ίχνη ταφών, όσο και αυτούσιους θολωτούς τάφους πέριξ του Εγκλιανού. Σε υπερκείμενο δε χαμηλό λόφο, εντοπίστηκε λίθινη τοιχοποιία.

Έτος κλειδί αποτέλεσε το 1927, όταν η Αρχαιολογική Υπηρεσία με εκπρόσωπο τον Κουρουνιώτη, και το Πανεπιστήμιο του Cincinatti με εκπρόσωπο τον Blegen συμπράττουν για να μελετήσουν θέσεις στη δυτική Μεσσηνία: οικισμούς, τάφους και κοιμητήρια. Το 1939 ξεκινούν οι συστηματικές ανασκαφές και ο λόφος του Άνω Εγκλιανού ξεχωρίζει στις δοκιμαστικές τομές. Πέτρινοι τοίχοι που υπερέβαιναν το 1 μ., υπολείμματα επιχρισμάτων, πινακίδες γραμμικής Β' και η παρουσία ορόφων δεν άφηναν αμφιβολία: υπήρχε ανάκτορο. Η πρώτη φάση της ανασκαφής αποκαλύπτει το κομμάτι ως τους ορόφους, ενώ γίνονται και επτά επιπλέον τομές για να προσδιοριστούν τα όρια της έκτασης. Στο τέλος της περιόδου οι τομές γεμίζονται και τα ευρήματα μεταφέρονται για καθαρισμό και ταξινόμηση στο Ε.Α.Μ [1].

Δύο τραγικά συμβάντα σημάδεψαν τα επόμενα χρόνια, οδηγώντας σε παύση την έρευνα: αφενός, η δίνη του Β' Παγκοσμίου Πολέμου και αφετέρου, ο θάνατος του πρωτεργάτη των ερευνών Κ. Κουρουνιώτη. Στη θέση του, τοποθετείται ο Σ. Μαρινάτος και πραγματοποιείται διαχωρισμός των αρμοδιοτήτων. Η ομάδα του Cincinatti θα αναλάμβανε την ανασκαφή του Ανακτόρου και εκείνη της Αρχαιολογικής Υπηρεσίας τους οικισμούς και τις ταφές. Οι ανασκαφές ξεκινούν ξανά το 1952 και παρουσιάζονται αναλυτικά στο κάτωθεν:

1952	Αποκαλύπτεται και ξεκαθαρίζει η «Αίθουσα του Θρόνου», καθώς και η εστία. Τα συντρίμια απομακρύνονται από τον προθάλαμο, ενώ νοτιοανατολικά και βορειοδυτικά γίνονται τομές για να αποκαλυφθούν τα όρια της εγκατάστασης. Γίνεται μία πρώτη καταγραφή-σχεδιαστική προσέγγιση.
1953	Εστίαση του έργου στο κομμάτι νοτιοδυτικά της «Αίθουσας του Θρόνου». Εντοπίζονται έξι μικρά δωμάτια, εκ των οποίων τα τέσσερα είναι αποθήκες, με

	<p>πλήθος ακόσμητων οικοκυρικών αγγείων και εγχάρακτες πινακίδες. Επίσης, αποκαλύπτεται αίθουσα που λειτουργούσε ως χώρος υποδοχής και οδηγούσε στο νοτιοδυτικό κτήριο, καθώς και το δάπεδο της αυλής, του προθαλάμου και του Κυρίως Κτηρίου, που οριοθετούνταν από πωρόλιθους.</p>
1954	<p>Μελετώνται και καταγράφονται ευρήματα κεραμεικής, καθώς και τοιχογραφίες, ενώ κάποιες από αυτές αφαιρούνται για συντήρηση. Βορειοανατολικά της αίθουσας τους θρόνου αποκαλύπτεται διάδρομος που οδηγεί σε δωμάτια, περάσματα, κουβούκλια, καθώς και μία σκάλα για τον πάνω όροφο.</p> <p>Απ' αυτά τα δωμάτια ορισμένα αποτελούσαν αποθήκες ελαίων, ενώ ας σημειωθεί ότι πρόκειται για περιπτώσεις στις οποίες σώζεται και το εξωτερικό της τοιχοποιίας. Επιπρόσθετα, αποκαλύπτεται το σχήμα Η του προπύλου. Στο νοτιοδυτικό κτήριο, αποκαλύπτεται επιχρισμένη ράμπα και αποθήκη κεραμεικής με τουλάχιστον 500 αγγεία.</p>
1955	<p>Σημειώνεται μεγάλη πρόοδος στο Κυρίως Κτήριο: ανακαλύπτονται τέσσερα νέα δωμάτια, ένα πέραςμα, καθώς και μία πύλη για την τειχισμένη αυλή. Εξαρχούσης σημασίας είναι το φοβερά συντηρημένο μπάνιο, το πρώτο που ανακαλύπτεται στην κυρίως Ελλάδα, το οποίο είναι εξοπλισμένο με λάρνακα, καθώς και στατήρα για νερό και έλαια.</p> <p>85 πινακίδες και υπολείμματά τους προστίθενται στο γενικό σύνολο, ενώ αποκαλύπτεται και μία αποθήκη ελαίων με πίθους που περιλαμβάνουν έλαια διαφόρων γεύσεων και ποιοτήτων. Στο κομμάτι των αρχείων αποκαλύπτεται δωμάτιο αναμονής.</p>
1956	<p>Ανατολικά του Κυρίως Κτηρίου αποκαλύπτεται μεγάλο δωμάτιο με δική του εστία, αίθουσα υποδοχής, μπάνιο, αυλή και επικοινωνία με τα άλλα μέρη του συγκροτήματος. Πρόκειται για το «Δωμάτιο της Βασίλισσας».</p> <p>Το Κυρίως Κτήριο τελειώνει, αφήνεται σκουπισμένο και χωρίς προστατευτικό χώμα και οι έρευνες συνεχίζονται στο νοτιοδυτικό κτήριο.</p>
1957	<p>Ξεκινά η μελέτη οστών και κρανίων, καθώς και των τοιχογραφιών. Βορειοανατολικά του Κυρίως Κτηρίου ανασκάπτεται Εργαστήριο-Κέντρο Επιδιόρθωσης, ενώ στα 150 μ. νότια του Παλατιού εντοπίζεται ασύλητος πλούσιος θολωτός τάφος. Στα ευρήματα εντοπίζονται χρυσό διάδημα, σπαθιά, καθρέπτες και κεραμεικής της ΠΕ<sub>I</sub>-ΥΕ<sub>III</sub>A περιόδου.</p>
1958	<p>Εκτεταμένο τμήμα βορειοανατολικά του Κεντρικού Κτηρίου και του Εργαστηρίου ανασκάπτεται . Πρόκειται για τη γνωστή μας σήμερα Αποθήκη Οίνου, η οποία</p>

	<p>ονομάστηκε από το περιεχόμενό της (πίθοι με κρασί). Στο συγκεκριμένο σημείο ανευρέθηκαν και σφραγίσματα, άνω των 60, για τις μεταφορές των προϊόντων.</p> <p>Εκτός αυτής, εντοπίζονται μικρά δωμάτια, θεμελιώσεις οικιών, τμήματα του αποχετευτικού, ενώ διερευνώνται τάφοι στα περίχωρα.</p> <p>Όλοι οι πίθοι της βόρειας αποθήκης άδειασαν και μελετήθηκε απόθεση κατοίκησης πίσω από το παλάτι.</p>
1959	<p>Συντελείται πρόοδος στο Νοτιοδυτικό Κτήριο. Ο ογκώδης εξωτερικός τοίχος και τα θεμέλιά του ερευνήθηκαν. Σε δοκιμαστικές τομές στον ελαιώνα της οικογένειας Αντωνόπουλου αποκαλύπτονται τοίχοι οικιών, γεγονός που μας δείχνει τη μεγάλη έκταση της πόλης.</p>
1960	<p>Η σχεδιαστική αναπαράσταση προχωρά με υπεύθυνο τον Τραυλό, κυρίως όσον αφορά την ακρόπολη και το Παλάτι. Ακολουθεί σκούπισμα, σχέδιο, φωτογράφιση και τον Οκτώβριο τοποθετείται φράκτης και μεταλλικό στέγαστρο στο Κεντρικό Κτήριο.</p>
1961	<p>Εκτεταμένη αποκάλυψη των θεμελίων, των τοίχων και των δαπέδων ενός κτηρίου του οποίου η ταυτοποίηση δυσκόλεψε την επιστημονική ομάδα. Θεωρείται δεδομένα προγενέστερο του ανακτόρου.</p> <p>Βορειοδυτικά της ακρόπολης εντοπίζεται αποθέτης κεραμεικής, στον οποίο υπήρχαν περισσότερα από 3000 όστρακα, διαφόρων μεγεθών, τα οποία καθαρίστηκαν και ταξινομήθηκαν.</p>
1962	<p>Πραγματοποιούνται δοκιμαστικές τομές στα ανατολικά που δεν έδωσαν ιδιαίτερα αποτελέσματα.</p> <p>Αποκαλύπτεται επιπλέον σε όλη του την έκταση το υδραγωγείο, ενώ συνεχίζονται οι εργασίες καθαρισμού και συντήρησης.</p>
1963	<p>Καταφθάνει στην Πύλο ο Matson από το Πανεπιστήμιο της Πενσυλβάνια, ειδικός στην τεχνική εξέταση της κεραμεικής, της οποίας η μελέτη και ταξινόμηση προοδεύει. Στο κυρίως κτήριο, αποκαλύπτονται διακοσμητικά μοτίβα στον προθάλαμο.</p>
1964	<p>Συνεχίζεται η μελέτη των ευρημάτων και ξεκινούν οι διαδικασίες για τη δημοσίευση. Τέλος, απομακρύνεται το χώμα τόσων ετών ανασκαφής, που έφτανε τους 1.017 τόνους.</p>

Πίνακας 1.1: Συνοπτική παρουσίαση του ανασκαφικού έργου

Το ερευνητικό ενδιαφέρον στην περιοχή αναβιώνει λίγες δεκαετίες αργότερα. Το 1990, με σκοπό τη μελέτη της ιστορίας της κατοίκησης και της χρήσης γης στη Δυτική Μεσσηνία, οργανώνεται το Pylos Regional Archaeological Project. Χρηματοδοτείται από το Πανεπιστήμιο του Cincinnati, του Illinois, την κοινότητα του National Geographic, τον αμερικανικό φορέα χρηματοδότησης ανθρωπιστικών επιστημών, το Ινστιτούτο Αιγαιακής Προϊστορίας καθώς και διάφορους ιδιώτες [6].

Το πρόγραμμα βασίστηκε στις αρχές της διεπιστημονικότητας και εστίασε στην επιφανειακή έρευνα και τις διάφορες περιβαλλοντικές μετρήσεις, για την εξέταση της γεωλογίας, γεωφυσιολογίας και γεωμορφολογίας της περιοχής. Έτσι, από το 1991 έως το 1995, εξετάζονται 40 τ.χλμ. στον Άνω και Κάτω Εγκλιανό, καθώς και 30 τ.χλμ. που είχαν ήδη διερευνηθεί.

Ήδη από τη δεκαετία του 1920-1930 υπάρχει και η UMME (University of Minnesota Messenia Expedition), υπό τον Σουηδό M. Natan Valmin. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '60, η UMME ερεύνησε την περιοχή διεπιστημονικά προσανατολισμένη. Θα μπορούσαμε λοιπόν να πούμε ότι το PRAP αποτέλεσε συνέχεια της UMME [7].

Το όλο project εξ αρχής αφοσιώθηκε στο να καταγράψει ηλεκτρονικά το σύνολο των δεδομένων που εξάγονταν, με αποτέλεσμα σήμερα να έχουμε μία πλήρη βάση δεδομένων στο διαδίκτυο.

Όσον αφορά αμιγώς τον χώρο του Παλατιού, που είναι κι αυτός που μας ενδιαφέρει κυρίως ερευνητικά, το PRAP επιχείρησε να θέσει τα όρια της εγκατάστασης γύρω από το ανακτορικό συγκρότημα, αλλά και να μελετήσει τις αλλαγές που συντελέστηκαν στα χρόνια της κατοίκησης, μέχρι την καταστροφή.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η δράση της ομάδας φυσικών επιστημών, η οποία θέλησε να προσδιορίσει τους φυσικούς πόρους της περιοχής, να ερευνήσει τις γεωλογικές διεργασίες που θα μπορούσαν να έχουν διαταράξει τις καταγραφές, αλλά και συσχετίσει άμεσα την εξέλιξη του τοπίου με την ανθρώπινη παρουσία [8].

### **1.3 Η αρχιτεκτονική**

Το δείγμα μας προέρχεται από ένα ιδιαίτερο μυκηναϊκό ανάκτορο, το οποίο παρουσιάζει διαφορές με άλλα ανεσκαμμένα της αντίστοιχης περιόδου. Αρχικά, είναι το μόνο που βρίσκεται στη Νοτιοδυτική Πελοπόννησο. Τα υπόλοιπα (π.χ. Μυκήνες, Τίρυνθα) είναι συγκεντρωμένα, ενώ το εξεταζόμενο απομονωμένο. Επιπρόσθετα, είναι και το μόνο που είναι ανοχύρωτο. Το Παλάτι δεν χωρίζεται από τις περιβάλλουσες οικίες [4].

Το γεγονός προβληματίσε ιδιαίτερα εξ αρχής, όπως τονίζει κι ο ανασκαφέας του ανακτόρου Blegen [1]. Γιατί δεν υπάρχει το χαρακτηριστικό Κυκλώπειο Τείχος ή κάποια άλλη ένδειξη μνημειακής οχύρωσης; Θα μπορούσε να υποθεθεί ότι η Μεσσηνία αποτελούσε μία ήρεμη περιοχή χωρίς αναταράξεις, κάτι το οποίο όμως έρχεται σε σύγκρουση με την καταστροφή του ανακτόρου από φωτιά. Είναι επίσης πιθανό οι άρχοντες να διέθεταν την αυτοπεποίθηση να υποστηρίξουν την επιλογή αυτή, ή η τελευταία να βασίζεται σε οικονομικούς λόγους.

Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι επιβιώσεις μινωικής αρχιτεκτονικής των νεοανακτορικών χρόνων (1700-1400) που εντοπίζονται στο ανάκτορο. Σ' αυτές συγκαταλέγονται η χρήση της ξυλοδεσιάς για μηχανική ενίσχυση και αντισεισμική προστασία καθώς και οι ορθογώνιοι πωρόλιθοι στις προσόψεις των εξωτερικών τοίχων. Επιπλέον, η ύπαρξη πολλών αυλών, το πρόστυλο με έναν μονάχα κίονα μεταξύ των παραστάδων, το λουτρό με ασάμινθο (πήλινος λουτήρας), το αποχετευτικό σύστημα, ο φωταγωγός, οι γεμάτες πιθάρια αποθήκες, η αίθουσα συμποσίων, η ύπαρξη του εργαστηρίου, όλα αποτελούν στοιχεία μινωικά. Αξίζει ακόμη να αναφερθούμε στο μικρό ανακτορικό ιερό, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το εργαστήριο και τους διάφορους αποθηκευτικούς χώρους, αλλά και το χάραγμα διπλού πέλεκυ σε πωρόλιθο στο χώρο του μεγάρου [2].

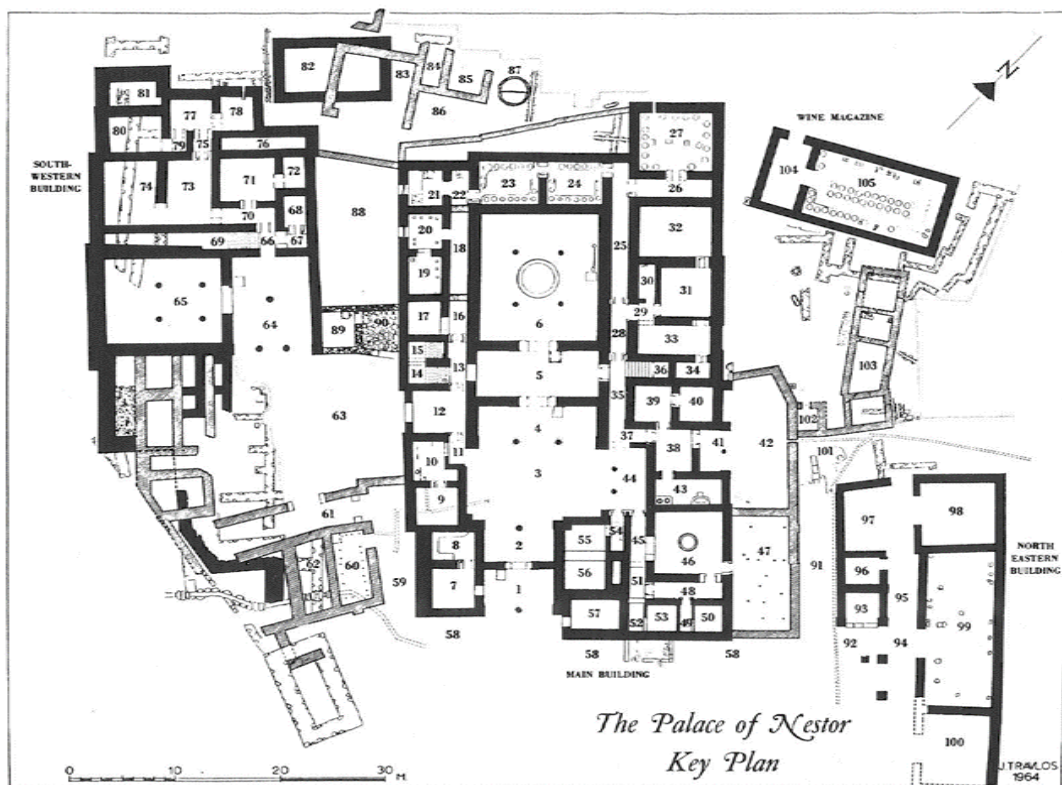
Οι κατασκευαστικές και αρχιτεκτονικές λεπτομέρειες που διαθέτουμε είναι λίγες, όπως αναφέρει κι ο Nelson [9], καθώς δεν διαθέτουμε εκτενείς κατόψεις, ειδικά από τα πρώιμα ανεσκαμμένα τμήματα του συγκροτήματος.

Ωστόσο, έχουμε την τύχη, μετά από κατολισθήσεις, σημαντική διάβρωση του εδάφους, αλλά και εκούσια καταστροφή, το μνημείο να βρίσκεται σε καλή κατάσταση διατήρησης. Αυτό οφείλεται στους εξής παράγοντες:



1. Βρίσκεται στην επιπεδωμένη κορυφή του λόφου, γεγονός που το επιφορτίζει με λιγότερη φυσική διάβρωση.
2. Υπάρχουν ενδείξεις εσκεμμένης ισοπέδωσης.
3. Οι ογκώδεις θεμελιώσεις προστατεύουν από τη διάβρωση.
4. Το ισόγειο διατηρήθηκε και προστατεύθηκε από την κατάρρευση της ανωδομής.
5. Στο βορειοδυτικό κομμάτι εντοπίζεται μαγνητική ανωμαλία, η οποία πιθανώς δρούσε σταθεροποιητικά.
6. Η τοποθέτηση του φράκτη [8].

Ακολουθεί μία συνοπτική παρουσίαση των τεσσάρων βασικών κτηρίων του συγκροτήματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα δυτικά του Κυρίως Κτηρίου υπήρχε επιπλέον συγκρότημα δωματίων, καθώς και ένα οικοδόμημα ανάμεσα στο εργαστήριο και την αποθήκη οίνου.



Εικόνα 1.2: Κάτοψη του συγκροτήματος (φωτ. από το βιβλίο «Πύλος Ημαθίους», σχέδιο Ι. Τραυλού)

Νοτιοδυτικό Κτήριο (Southwestern Building)  
 Κεντρικό Κτήριο (Main Building)  
 Βορειοανατολικό Κτήριο (Northeastern Building)  
 Αποθήκη Οίνου (Wine Magazine)  
 Κάτω Πόλη (Lower Town)

1, 2.	Πρότυλο (εξωτερικό-εσωτερικό)	54.	ΝΑ κλιμακοστάσιο
3.	Εσωτερική αυλή	55-57.	Πυργειδής κατασκευή (φυλάκιο ή φρουραρχείο)
4-6.	Μέγαρο	55.	Εργαστήριο λιθοξόου (:)
4.	Πρόστυλη στοά (αρχ. αίθουσα)	58.	Αυλή
5.	Πρόδομος	59.	Ανοικτή διάβαση
6.	Αίθουσα Θρόνου ή Κυρίως Μέγαρο (αρχ. δόμος)	60.	Αποθήκη τροφίμων
7-8.	Αρχείο	61.	Διάδρομος
9.	Αποθήκη τροφίμων	63.	Αυλή
10.	Δωμάτιο αναμονής	64.	Προθάλαμος
11.	Προθάλαμος	65.	Αίθουσα (συμποσίων :)
12.	Πιθανή ΝΔ είσοδος	66.	Μικρός προθάλαμος
13.	Διάδρομος	67, 68.	Αποθήκες τροφίμων
14-15.	ΝΔ κλιμακοστάσιο	69.	Κλιμακοστάσιο
18-22.	Αποθήκες τροφίμων	70.	Διάδρομος
23, 24, 32.	Αποθήκες ελαίου	75, 79.	Προθάλαμοι
25, 28, 35.	ΒΑ διάδρομος	76.	Φωταγωγός
26.	Διάδρομος	78.	Λουτρό
27.	Βόρεια αποθήκη ελαίου	82.	Αποθήκη Οίνου
29.	Προθάλαμος	88.	Αυλή
36.	ΒΑ κλιμακοστάσιο	91.	Ανοικτή διάβαση
37.	Διάδρομος	92.	Αυλή, με τετράγωνο βωμό
38.	Προθάλαμος-Αποθήκη ελαίου	93.	Γερό
41.	ΒΑ πυλών	94.	Προστώο με κιονοστοιχία
42.	Αυλή	95.	Διάδρομος
43.	Δωμάτιο λουτρού	98.	Αποθήκη
44.	ΒΑ στοά	99.	Εργαστήριο
45, 51, 52.	ΝΑ διάδρομος	100.	Οπλοθήκη
46.	Αίθουσα βασιλίσσας	101.	Δρόμος
47.	Αυλή	102.	Δεξαμενή
48, 49.	Διάδρομοι	104, 105.	Αποθήκη Οίνου
53.	Αποχωρητήριο		

Εικόνα 1.3: Αρίθμηση Θέσεων Κάτοψης (φωτ. από το βιβλίο «Πύλος Ημαθόεις», σχέδιο Ι. Τραυλού)

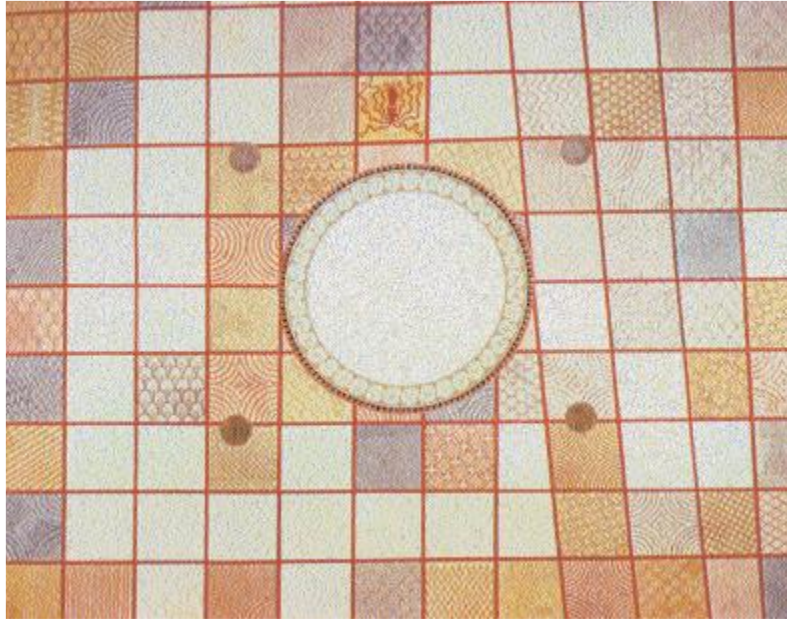
### 1.3.1: Το Κυρίως Κτήριο (ή ανάκτορο του Νέστορα)

Πρόκειται για το καθαρά Ελλαδικό κομμάτι του ανακτορικού συγκροτήματος, με διαστάσεις 50 x 32 μ. Για μεγάλο διάστημα κέντρο του αποτελούσε ο βορειοανατολικός πυλώνας, όμως μετέπειτα κυριάρχησε το μέγαρο. Ο σχεδιασμός του είναι απλός και ευθύς, σε αναλογία με τα μυκηναϊκά κέντρα των Μυκηνών και της Τίρυνθας. Εισέρχεται κανείς στο μέγαρο από έναν λιθοστρωμένο χώρο, μέσω του προτύλου σε μία εσωτερική αυλή.

Ο πρόδομος, δίπλα απ' τη θύρα που τον ενώνει με την «Αίθουσα του Θρόνου», διατηρεί ακόμη τη θέση του φρουρού [10].

Προσπερνώντας την πρόστυλη στοά και τον πρόδομο καταλήγει κανείς στη λεγόμενη «Αίθουσα του Θρόνου», μία τετράστυλη, μεγάλων διαστάσεων τελετουργική αίθουσα με κεντρική εστία (τη μεγαλύτερη εστία μυκηναϊκού ανακτόρου) πλαισιωμένη από τέσσερις βάσεις κίωνων και ενδείξεις θρόνου στον δεξί πλευρικό τοίχο.

Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η διακόσμηση του μεγάρου, η οποία διατηρείται σε μεγάλο βαθμό και φαίνεται πως, για τον βόρειο τοίχο, αρχικά περιελάμβανε βαμμένα τόξα, κατακόρυφες γραμμές και διακοσμητικούς δακτυλίους, ενώ σε υστερότερη φάση απαρτιζόταν από ορθογώνια με τρεις διπλές γραμμές βαμμένες, ανάμεσα στις οποίες υπήρχε ερυθρό χρώμα. Η μεσαία ήταν φαρδύτερη.



Εικόνα 1.4: Η εστία του Μεγάρου (φωτ. από το άρθρο «Η εσωτερική διακόσμηση των μυκηναϊκών ανακτόρων», σχέδιο του P. de Jong)



Εικόνα 1.5: Ο θωμός από τη φωτογραφική τεκμηρίωση της ανασκαφής (φωτ. από «Nestor's Megaron: Contextualizing a Mycenaean Institution at Pylos»)



Η εστία δε, διαμέτρου 4,02 μ. και ύψους 0,010-0,017μ. , ήταν επιχρισμένη με ποιοτικό ασβεστοκονίαμα. Αλληλοσυνδεόμενες σπείρες την περιέθεαν, χρώματος ερυθρού και κίτρινου και μελανού περιγράμματος. Τα άνωθεν και κάτωθεν τρίγωνα ήταν βαμμένα ερυθρά και πορτοκαλί, ενώ το μοτίβο εντασσόταν σε ερυθρές ταινίες, εξωτερικά μελανές. Γενικά βλέπουμε πως οι πρωιμότερες φάσεις είναι πιο επιμελημένες.



Εικόνα 1.6: Ο νοτιοανατολικός τοίχος της «Αίθουσας του Θρόνου», έπειτα από επεμβάσεις καθαρισμού. Έφερε τοιχογραφία (φωτ. από «Nestor's Megaron: Contextualizing a Mycenaean Institution at Pylos»)

Η «Αίθουσα του Θρόνου» λοιπόν, περιτρέχεται από διάδρομο, του οποίου οι πλευρικές πόρτες διακλαδίζονται σε επιπλέον διαδρόμους. Σε κάθε πλευρά υπάρχουν σκάλες που οδηγούν στον πάνω όροφο, στα διαμερίσματα της βασιλικής οικογένειας.

Γύρω του διαρθρώνονται διάδρομοι, κλιμακοστάσια, σκευοθήκες, αποθήκες ελαίων (βρώσιμων και αρωματικών), ενώ βρίσκουμε λουτρό με πλήρη εγκατάσταση υγιεινής. Όσον αφορά την οροφή, τα ευρήματα μας οδηγούν στην ύπαρξη επίπεδης οροφής με κλίση τέτοια που να εξασφαλίζει την απομάκρυνση των όμβριων υδάτων. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, η τοποθέτηση των δόμων έγινε διαδοχικά.

Ο συστηματικός σχεδιασμός, η αίσθηση πολυτέλειας και η διάταξη των διαμερισμάτων, μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο αρχιτέκτονας που είχε αναλάβει την κατασκευή ήταν εξαιρετικού ταλέντου.

### *1.3.1.1 Το μέγαρο και η λειτουργία του*

Δεδομένης της ιδιαιτερότητας του συγκροτήματος που περιγράφηκε παραπάνω, εντύπωση μας προκαλεί η ομοιότητα του μεγάρου μ' αυτά της Τίρυνθας και των Μυκηνών. Η ύπαρξη της αυλής, ο πρόδομος, που εισάγει σε μεγάλο, σχεδόν τετράγωνο δωμάτιο με εστία, επιβεβαιώνουν σαφώς την ύπαρξη μίας παράδοσης μυκηναϊκής [11]. Είναι σχεδόν καθολικά αποδεκτό και επιβεβαιώνεται από την ομοιότητα των μεγάρων, ότι η κύρια λειτουργία τους ήταν το να στεγάσουν τη δράση ενός άνδρα ηγέτη, γνωστού από τις πινακίδες της γραμμικής Β' ως «άνακτα». Έχει επιτοπιστεί και η σημασία του δεύτερου, μικρότερου μεγάρου το οποίο συχνά αποδίδεται στη βασίλισσα, με πολλούς επιστήμονες να εικάζουν ακόμη και την ύπαρξη διπλής κεντρικής διοίκησης [12].

Φαίνεται πάντως πως το μέγαρο αποτέλεσε το διοικητικό κέντρο του ευρύτερου πυλειακού βασιλείου. Οι πινακίδες που βρέθηκαν μας πληροφορούν για τη διοίκηση, τα κτήματα, τη βιοτεχνία και τη θρησκεία της εποχής. Σημασία έχει να αντιληφθούμε πως το Παλάτι λειτουργούσε κυρίως πραγματιστικά, κι όχι τόσο θεωρητικά. Υπάρχουν χαρακτηριστικά οικονομικής αγοράς και πιθανότατα βάσεις της, όμως αυτά δεν πρέπει να υπερτονίζονται [13].

Επίσης, δεν πρέπει να λησμονείται ότι, σύμφωνα με την έρευνα της Egan [14], υπήρχε και τελετουργική χρήση του μεγάρου κατά την ΥΕ<sub>ΙΙΒ</sub>-ΥΕ<sub>ΙΙΙΓ</sub> περίοδο. Συνοπτικά λοιπόν, η λειτουργία του ήταν θρησκευτική και οικονομική, ενώ παράλληλα υπήρξε μέρος εστίασης και υποδοχής.

### ***1.3.2 Το Νοτιοδυτικό Κτήριο (ή ανάκτορο του Νηλέως)***

Αποτελεί το πρωιμότερο του συγκροτήματος, έχει υποστεί όμως μεγάλη φθορά από την πυρκαγιά και την επακόλουθη έκρηξη. Το συναπαρτίζουν ένας μεγάλος προθάλαμος με δύο κίονες στην πρόσοψη και άλλον έναν, ο οποίος μάλιστα έδινε πρόσβαση σε μία σημαντικού μεγέθους αίθουσα στα δυτικά, με αλλαγή προσανατολισμού περίπου 90°. Επίσης, διέθετε εσωτερικά και ανοιχτή αυλή στα νοτιοανατολικά. Η ύπαρξη τεσσάρων ή έξι κίωνων και πιθανότατα εστίας, μας κάνει να πιστεύουμε ότι πρόκειται για την πρώτη αίθουσα του θρόνου. Δυστυχώς, ο όροφος

και η υποκειμένη απόθεση βρίσκονται σε κατάσταση τέτοια που λεπτομέρειες μπορούν μόνο να υποτεθούν.

Το κύριο μέρος του αποτελείται από τις δύο μεγάλες αίθουσες των αρχόντων, οι οποίες διακοσμούσαν με τοιχογραφίες. Απομεινάρια σκάλας μας κάνουν να εικάζουμε πως τα βασιλικά διαμερίσματα βρίσκονταν σε όροφο. Άλλα δωμάτια, μικρότερου μεγέθους, χρησίμευαν ως αποθήκες, βοηθητικοί χώροι κ.τ.λ. Στη λεγόμενη «σκευοθήκη», εντοπίζουμε πλήθος μαγειρικών σκευών, ενώ στη βόρεια πλευρά υπάρχει ξεχωριστή αποθήκη οίνου.

Συνέχισε να χρησιμοποιείται και μετά τη δημιουργία του Κεντρικού Κτηρίου, πιθανόν για στεγάσει τη χήρα κάποιου άρχοντα. Τα σχέδια κι εδώ δείχνουν χαρισματικό αρχιτέκτονα.

### ***1.3.3 Το εργαστήριο***

Αναφερόμαστε σ' αυτό και ως το βορειοανατολικό κτήριο. Δεν διαθέτει λιθόκτιστους ορόφους, τοιχογραφίες ή επιχρίσματα και είναι το τρίτο ή το τελευταίο κατά σειρά κτήριο που χτίστηκε στο συγκρότημα. Υπήρξε χώρος επιδιόρθωσης και φύλαξης.

Διέθετε έξι δωμάτια με διάδρομο και προστώ με κιονοστοιχία, καθώς και μικρή αυλή με εστία. Λειτουργούσε και ως οπλοθήκη, αφού βρέθηκαν εκατοντάδες μικρές χάλκινες αιχμές βελών. Επιπρόσθετα, ανακαλύφθηκαν στο εν λόγω κτήριο και 56 πήλινες ενεπίγραφες πινακίδες που αναφέρονται σε επισκευές χάλκινων και μεταλλικών ειδών, προμήθειες χαλκού και δερμάτων κ.τ.λ.

Με βάση αυτές, το όλο κτήριο βρισκόταν υπό την προστασία της Πότνιας Ιππείας, δηλαδή της Αθηνάς.

### ***1.3.4 Αποθήκη Οίνου***

Πρόκειται για το τέταρτο και τελευταίο κτήριο του συγκροτήματος, το οποίο ταυτοποιήθηκε αρχικά από ορισμένα εκ των 60 πήλινων σφραγισμάτων που ανευρέθησαν εντός του. Σ' αυτά, εντοπίστηκε το δηλωτικό του κρασιού σύμβολο της

Γραμμικής Β'. Επιπλέον, βρέθηκαν και περισσότερα των 60 δοχεία κρασιού μεγάλης χωρητικότητας.

Αποτελείται από έναν προθάλαμο και τον κυρίως αποθηκευτικό χώρο. Ήταν χτισμένο από ταπεινά υλικά (χώμα και πηλό) και φυσικά γυμνό από τοιχογραφίες και επιχρίσματα.

## 1.4 Υλικά δόμησης

Εξετάζοντας το ανάκτορο από τη σκοπιά της αποτίμησης των υλικών, διαπιστώνουμε αξιόλογη ποικιλία, αλλά και χρήση των χαρακτηριστικών υλικών της εποχής. Πριν τις θεμελιώσεις τοποθετούνται ευθείες πέτρες ή φυσικές πλάκες. Για τις ίδιες τις θεμελιώσεις, αλλά και για το εσωτερικό των τοιχοποιιών γίνεται ευρεία χρήση πέτρας λατομείου και χαλικιών.

Το Κυρίως και το Νοτιοανατολικό κτήριο είναι κατασκευασμένα από πορώδη ασβεστόλιθο, ο οποίος έχει λαξευτεί και τοποθετηθεί ως επένδυση στις εξωτερικές πλευρές. Η υψηλή του ποιότητα τον ανέδειξε ως σημαντικό δέλεαρ σε ομάδες που πλιατσικολογούσαν δομικά υλικά κατά την εποχή του Μεσαίωνα ή και αργότερα [1].

Τετράγωνοι λίθοι τοποθετούνται κυρίως στις γωνίες και τους εγκάρσιους τοίχους με ιδιαίτερη προσοχή, ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις τα τελειώματα έχουν κοπέι λοξά, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σχήματος V στους αρμούς. Αυτό, γαμιζόταν με λευκό πηλό και μικρούς λίθους.

Εκτεταμένη είναι η χρήση του ασβεστόλιθου, τόσο στις σκάλες (σε συνδυασμό με χώμα και πηλό), όσο και στα κατώφλια, στις βάσεις των θυρών, τις πλευρικές πόρτες και τα άκρα των τοίχων. Ελάχιστα κροκαλοπαγή πετρώματα εντοπίζονται, κυρίως στα περβάζια.

Για μικρότερης σημασίας κτίσματα, όπως η Αποθήκη Οίνου, το Εργαστήριο και οι απλές οικίες αξιοποιούνται ως κύρια δομικά υλικά οι ωμόπλινθοι πάνω σε λίθο, σε ύψος που εξασφαλίζει τη μη διαβροχή από το δάπεδο.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση πηλοκονιαμάτων, τα οποία αναμεμειγμένα με χαλίκια, οστά ή θραυσμένα κεραμικά χρησιμοποιούνται για επιδιόρθωση των ατελειών των λίθων και σύνδεση αυτών. Παράλληλα, δημιουργούνται τετράγωνα λίθου-πηλού τα οποία χρησιμοποιούνται για στενέψουν ή να μπλοκάρουν πόρτες και περάσματα.

Γενικότερα, θα μπορούσαμε να χαρακτηρίσουμε τον πηλό ζωτικής σημασίας για την κατασκευή του συγκροτήματος εν γένει, καθώς πέρα από τις παραπάνω χρήσεις, τον συναντάμε στα δάπεδα αποθηκών, σε στατήρες αγγείων κρασιού και λαδιού μαζί με λίθους, στα δωμάτια που λειτουργούν ως μπάνια με την τοποθέτηση λαρνάκων και νιπτήρων σε πήλινα δοχεία καθώς και σε πάγκους. Επιπρόσθετα, οι εστίες τόσο στην



«Αίθουσα του Θρόνου», όσο και στο «Δωμάτιο της Βασίλισσας» είναι κατασκευασμένες από πηλό στο μεγαλύτερο μέρος τους.

Αξίζει στο σημείο αυτό να γίνει μία εκτενής αναφορά στο ρόλο του ξύλου στη δόμηση, καθώς η συνήθης μυκηναϊκή πρακτική της ξυλοδεσιάς δεν γινόταν να απουσιάζει από ένα τόσο σημαντικό αρχιτεκτονικό συγκρότημα. Οι τοίχοι διέθεταν έναν σκελετό από εγκάρσια και οριζόντια ξύλα, πάνω στα οποία στηρίζονταν αρχικά οπτόπλινθοι κι έπειτα λίθοι (για αντισεισμικούς λόγους). Αυτά στην περίπτωση μας, λόγω της καύσης τους, έχουν αφήσει σε πολλά σημεία τα σημάδια τους πάνω στο λίθο.

Χρησιμοποιούνταν σε διάφορα μεγέθη, ανάλογα με το σημείο τοποθέτησής τους. Βρίσκουμε ορισμένα τετράγωνης διατομής, άλλα κομμένα στη μέση, άλλα κατά μήκος, κάποια ακόμη και ακατέργαστα. Αρχικά, κάποιες δοκοί θα ήταν εκτεθειμένες σε κοινή θέα. Αυτές θα ήταν διακοσμημένες. Έπειτα, θα καλύπτονταν από επίχρισμα.

Εκτεταμένη ήταν και η χρήση του ξύλου στις πόρτες, τα κασώματα, τα ανώφλια και τα κατώφλια τους, καθώς και στον εξώστες της «Αίθουσας του Θρόνου». Ανάλογα δομημένη θα ήταν και η βεράντα του μεγάρου.

Οι κίονες του παλατιού, επίσης ξύλινοι, καταστράφηκαν πλήρως από την πυρκαγιά. Με βάση τα στοιχεία, είχαν διάμετρο 0,4-0,52 μ., ενώ για τους κίονες του προθαλάμου και της αίθουσας του θρόνου πρέπει να είχαν χρησιμοποιηθεί πολύ μεγάλα δέντρα, διαμέτρου μεγαλύτερης του μισού μέτρου. Διέθεταν ραβδώσεις και διακοσμητικό δακτύλιο από κονίαμα στο κάτω μέρος, του οποίου υπάρχουν επιβιώσεις μεν, σε κακή κατάσταση διατήρησης δε. Αρχικά είχε ύψος 2 εκ. πάνω από το έδαφος, όμως με την πάροδο των ετών μεγαλώνει. Ίχνη κόκκινης βαφής μας φανερώνουν ότι το κονίαμα προστίθεται σε επάλληλες στρώσεις, πιθανότατα για επιδιόρθωση, εκ των οποίων η καθεμία βάφεται κόκκινη. Πάνω σ' αυτές διατηρούνται οι ραβδώσεις, κοίλες και κυρτές, πιθανότατα Αιγυπτιακής καταγωγής. Δυστυχώς, η απώλειά τους δεν μας έχει επιτρέψει να μάθουμε αν ήταν εισαγωγής ή αν είχαν αποκλίσεις κατά μήκος ή στη διάμετρό τους.

Η σεβαστή ποσότητα αυτή ξύλου έθρεψε την καταστροφική πυρκαγιά. Είμαστε σχεδόν βέβαιοι ότι και τα έπιπλα του παλατιού θα ήταν ξύλινα, όπως κι ο θρόνος, με την προσθήκη άλλων υλικών.

Σημαντικά συστατικά της μυκηναϊκής αρχιτεκτονικής υπήρξαν ο ασβέστης και η άμμος. Επιχρίσματα ασβέστη χρησιμοποιούνταν κατά κόρον για να επικαλύψουν τα

εσωτερικά των τοίχων σε σημαντικά δωμάτια. Τοποθετούνταν σε τρεις στρώσεις, μία με το συνδετικό υλικό και δύο καλύτερα δουλεμένες, ειδικότερα η εξωτερική.



Εικόνα 1.7: Λεπτομέρεια επιχρίσματος από τη βεράντα (φωτ. από «Nestor's Megaron: Contextualizing a Mycenaean Institution at Pylos»)



Εικόνα 1.8: Η τελική στρώση επιχρίσματος (φωτ. από «Nestor's Megaron: Contextualizing a Mycenaean Institution at Pylos»)

Δείγματα τοιχογραφιών μεταφέρθηκαν στο Μουσείο Καλών Τεχνών της Βοστώνης, όπου υπέστησαν μικροσκοπική, φωτομικρογραφική, ημιποσοτική, χημική και XRD αναλύσεις, από τις οποίες προέκυψε ότι αποτελούνταν ως επί το πλείστον από  $\text{CaCO}_3$ , με μικρή παρουσία ανυδρίτη ( $\text{CaSO}_4$ ). Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μικρή ποσότητα ασβέστη, κυρίως λόγω του ενταφιασμού. Η ύπαρξη κρουστών δεν μας έχει επιτρέψει να αντλήσουμε όσες λεπτομέρειες θα θέλαμε για τις τεχνικές ζωγραφικής, φαίνεται όμως ότι κυριαρχούσε η νωπογραφία με επίθετα χρώματα [15].

Σε έρευνα κατά την οποία αναλύθηκαν δείγματα τοιχογραφιών από το Κυρίως Κτήριο, το Εργαστήριο και το Νοτιοδυτικό Κτήριο με GC-MS, διαπιστώθηκε ότι στα χρώματα υπήρχαν τόσο αρχαία, όσο και νεότερα οργανικά υλικά: αυγό, φυτικές και ζωικές ρητίνες κ.α [16].

Η άμμος, τα χαλίκια, μικρά βότσαλα και θραυσμένα κεραμικά αποτέλεσαν το κύριο συστατικό των δαπέδων. Στις μεγάλες αίθουσες τα δάπεδα διακοσμούνταν, όπως είδαμε και παραπάνω.

Όσον αφορά το μέταλλο, γνωρίζουμε πως έπαιξε νευραλγικό ρόλο στην αρχιτεκτονική, χωρίς όμως να διαθέτουμε πολλές επιβιώσεις του για να μελετήσουμε. Οι άξονες και οι αρθρώσεις των πορτών ήταν κατασκευασμένες από χαλκό, με ή χωρίς την ταυτόχρονη παρουσία μολύβδου, των οποίων λιωμένα κομμάτια εντοπίστηκαν διάσπαρτα κατά την ανασκαφή. Επίσης, είναι πολύ πιθανό αυτά να ήταν προσαρτημένα σε διάφορα μέλη (κατώφλια, τοίχοι κ.τ.λ.).

Ακολουθεί συνοπτική αποτίμηση των υλικών και της χρήσης τους:

Χαλίκι	Εσωτερικό τοιχοποιίας, αδρανές στα κονιάματα, δάπεδα.
Πορώδης Ασβεστόλιθος	Παρείες τοιχοποιίας, σκάλες
Πηλός	Γέμισμα αρμών, πηλοκονιάματα, εστίες, πάγκοι, σκεύη μπάνιου και κουζίνας, σκάλες
Ωμόπλινθοι	Αποθήκη Οίνου, Εργαστήριο, Οικίες
Ξύλο	Εσωτερικός σκελετός τοιχοποιίας, κασώματα, πόρτες, ανώφλια, κατώφλια, εξώστες, κίονες, έπιπλα
Ασβέστης	Επιχρίσματα
Άμμος	Δάπεδα

Πίνακας 1.2: Συνοπτική παρουσίαση δομικών υλικών

## ***1.5: Πύλος, Μυκήνες, Τίρυνθα: ομοιότητες και διαφορές στα ανάκτορα***

Τα τρία μεγαλύτερα ανάκτορα στην περιοχή της Πελοποννήσου κατά την εποχή που εξετάζουμε ήταν αυτά της Πύλου, των Μυκηνών και της Τίρυνθας. Σκόπιμη κρίνεται η συνοπτική εξέταση των κυρίαρχων ομοιοτήτων και διαφορών τους, προκειμένου να αναδειχθεί σαφέστερα η υπόσταση του προς εξέταση μνημείου, αλλά και η ένταξή του στα πλαίσια της εποχής που το δημιούργησε.

Σημαντική διαφορά ανάμεσα στα τρία αποτέλεσε η έλλειψη της τυπικής οχύρωσης της εποχής, των Κυκλωπείων τειχών, από το ανακτορικό συγκρότημα της Πύλου [17]. Αν και τα τρία ανάκτορα φαίνεται πως αποτελούσαν διοικητικά, οικονομικά, στρατιωτικά και πολιτικά κέντρα, είχαν δηλαδή κοινή λειτουργία, από την περίπτωση της Μεσσηνίας (η οποία ήταν και σχετικά απομακρυσμένη από τα άλλα δύο) απουσιάζουν τα τείχη, θυμίζοντας μινωική Κρήτη, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Είναι μάλιστα το μόνο απ' τα ανάκτορα στο οποίο οι μινωικές αναφορές είναι τόσο έντονες. Παράλληλα, αναφορικά με τις τοιχογραφίες και εν γένει τον ζωγραφικό διάκοσμο, ενώ γενικά υπάρχει εικονογραφική και τεχνοτροπική ομοιομορφία, το μέγαρο στον Εγκλιανό παρουσιάζει εξαιρετική ασυμμετρία. Τέλος, αξίζει να αναφέρουμε πως συγκριτικά με τα αργολικά ανάκτορα, εκείνο της Πύλου έχει ανασκαφεί καλύτερα και πιο τεκμηριωμένα, αλλά και βρίσκεται σε καλύτερη κατάσταση διατήρησης ως το πιο πρόσφατα ανεσκαμμένο.

Αναφορικά με τις ομοιότητές τους, αρχιτεκτονικά στα τρία ανάκτορα κυριαρχεί ο τύπος του μεγάρου. Τα πρόπυλά τους προσομοιάζουν πρόπυλα ιερών. Ιδιαίτερα δε στην Πύλο και την Τίρυνθα [18], οι ποικίλες αυλές, οι ταράτσες σε πολλαπλά επίπεδα, οι κιονοστοιχίες καθώς και η παρουσία του δεύτερου μεγάρου, αποτελούν ενδεικτικούς συνδετικούς κρίκους ανάμεσα στις εκφάνσεις της μυκηναϊκής αρχιτεκτονικής. Παράλληλα, φαίνεται πως και στα τρία ανάκτορα υπάρχει μέριμνα για άτυπη διαίρεση σε δημόσια και ιδιωτικά διαμερίσματα, καθώς και σε ιδιωτικούς χώρους. Διατηρούν όλα τον μνημειακό χαρακτήρα τους. Οι μέθοδοι κατασκευής ήταν, επίσης, ίδιες: μπορούμε να εικάσουμε πως οργανωμένες συντεχνίες επαγγελματιών κινούνταν στην επικράτεια της Πελοποννήσου. Ακόμη κι αυτό να μην ισχύει όμως, οι ιδέες και οι τεχνικές ταξίδευαν γρήγορα ανάμεσα στις πόλεις.

# 2

## *Τεχνολογία και Ιστορική Θεώρηση*

### *Σκυροδεμάτων*

#### *2.1: Τεχνολογία σκυροδεμάτων*

##### *2.1.1: Κονιάματα και σκυροδέματα*

Μελετώντας τους βασικούς ορισμούς για το παρόν κεφάλαιο, διαπιστώνουμε ότι κονιάματα και σκυροδέματα είναι συχνά συγγεόμενα. Είναι αμφότερα σύνθετα υλικά, που προέρχονται από την ανάμειξη τσιμέντου/ κονιάς, χονδρών και λεπτών αδρανών και νερού, με ή χωρίς πρόσθετα, τα οποία αναπτύσσουν τις ιδιότητές τους μέσω της ενυδάτωσης της συνδετικής ύλης [19]. Η διαφορά τους έγκειται στο μέγεθος των αδρανών, καθώς για τα κονιάματα χρησιμοποιούνται λεπτόκοκκα αδρανή (< 4 mm), ενώ για τα σκυροδέματα χονδρόκοκκα (>4 mm). Ο Neville ορίζει το σκυροδέμα ως «προϊόν ή μάζα που κατασκευάζεται με την χρήση ενός τσιμεντιτικού μέσου» [20]. Αναφερόμαστε σ' αυτό ως υλικό δύο φάσεων, οι οποίες γενικά μπορούν να έχουν δύο εντελώς διαφορετικές μορφές. Στην προκειμένη, η πρώτη φάση περιλαμβάνει την κονία, μία κλειστή μήτρα, και η δεύτερη τα αδρανή.

Τα σκυροδέματα διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: το «εργοταξιακό», κατά την παρασκευή του οποίου η υπηρεσία ή ο επιβλέπων εποπτεύει όλες τις φάσεις της παραγωγής του, από την επιλογή των υλικών μέχρι τα μηχανήματα που θα χρησιμοποιηθούν για τις διεργασίες, καθώς και το «εργοστασιακό», στο οποίο

ελέγχεται από την υπηρεσία μόνο το έτοιμο προϊόν όταν φτάνει στο εργοτάξιο και δεν υπάρχει πρόσβαση στην επιλογή υλικών. Τέλος, υπάρχει και το λεγόμενο «έτοιμο» σκυρόδεμα, το οποίο μεταφέρεται μόνο μετά από μερική ή πλήρη ανάμειξη των υλικών [21].

Εκτός όμως των βασικών κατηγοριών, τα σκυροδέματα χωρίζονται σε πολλά επιμέρους είδη, ανάλογα το κριτήριο με το οποίο τα εξετάζουμε: νωπά, σκληρυμένα, συμβατικά, μεγάλου ειδικού βάρους, ελαφροσκυροδέματα, εκτοξευμένα, αντλήσιμα κ.α. Μεγάλη σημασία έχει η διάκριση σε νωπά και σκληρυμένα, καθώς έτσι καθορίζονται διάφορα τεχνικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες, που αναλυτικότερα θα δούμε παρακάτω.

Τα σκυροδέματα επιλέγονται συχνά και διαχρονικά ως δομικά υλικά, καθώς οι πρώτες τους ύλες είναι διαθέσιμες παντού, η διαδικασία κατασκευής τους είναι απλή και το κόστος τους χαμηλό. Παράλληλα, παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε θλίψη. Όλα αυτά συντελούν στην ευρεία τους διάδοση.

Για να διασφαλιστεί η ποιότητα των υλικών κατασκευής, η αναλογία τους, ο τρόπος ανάμειξης, η διάχυση και σκλήρυνση στα καλούπια, η διάστρωση και η συντήρηση, έχουν θεσπιστεί ευρωπαϊκά και ελληνικά πρότυπα, εκ των οποίων ξεχωρίζουμε τα EN 197-1, ΕΛΟΤ EN 197-1, ΕΛΟΤ EN 206-1, ΕΛΟΤ EN 206:2003.

Οι αναλογίες λοιπόν των συστατικών πρέπει να είναι σύμφωνες με τα άνωθεν πρότυπα, και να πληρούν τις απαιτήσεις σε εργασιμότητα, αντοχή, ανθεκτικότητα, πυκνότητα και τελική επιφανειακή εμφάνιση, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών [22].

Μεγάλος λόγος γίνεται για τις βασικότερες ιδιότητες του σκυροδέματος. Οι V. S. Ramachandran και R. F. Feldman [23] διακρίνουν τέσσερις από αυτές ως προεξάρχουσες. Πρώτη είναι η εργασιμότητα, η οποία ερμηνεύεται ως ευκολία ανάμειξης και ομογενοποίησης των επιμέρους υλικών, τόσο κατά την μεταφορά, όσο και κατά την τοποθέτηση και το φινίρισμα. Περιλαμβάνει επιπρόσθετες ιδιότητες όπως η ρευστότητα, η συνοχή, η ικανότητα διαμόρφωσης κ.α. και συσχετίζεται άμεσα με το νερό.

Δεύτερη είναι η πρόσφυση, η οποία καθορίζεται απ' την περιεχόμενη κονία. Ενδείκνυται η χρήση εισδυσιόμετρου για τον καθορισμό αρχικού και τελικού χρόνου πήξης του σκυροδέματος. Ακολουθούν έπειτα οι μηχανικές ιδιότητες. Το σκληρυμένο σκυρόδεμα οφείλει να συμμορφώνεται με τις απαιτήσεις θλίψης, εφελκυσμού, ελαστικότητας, λόγου Poisson, ερπισμού υπό πίεση, τριβής κ.τ.λ.

Τέλος, υψίστης σημασίας κρίνονται η εφίδρωση και ο διαχωρισμός. Εφίδρωση είναι η διαδικασία κατά την οποία σε ένα φρέσκο τσιμέντο, το οποίο είναι ακόμη πλαστικό, τα άλατα δημιουργούν ένα στρώμα νερού στην επιφάνεια. Αυτό δεν είναι απαραίτητα απευκταίο, καθώς αν εξατμιστεί φυσιολογικά το νερό, μειώνει την αναλογία του στο σκυρόδεμα και αυξάνει τις αντοχές του τελευταίου. Απ' την άλλη, ο διαχωρισμός είναι το φαινόμενο κατά το οποίο τα χονδροειδή αδρανή και το υπόλοιπο μείγμα χωρίζονται κατά την ανάμειξη σχηματίζοντας μία μη ομοιόμορφη μάζα και δημιουργώντας προϋποθέσεις ελαττώματος.

Ο Τσίμας [24] από τις αρετές που προαναφέρθηκαν υιοθετεί μόνο την εργασιμότητα και τις μηχανικές αντοχές. Πλάι σ' αυτήν παραθέτει το πορώδες, το οποίο επηρεάζει σειρά άλλων παραγόντων, όπως η υδαταπορρόφηση κι υδατοστεγανότητα, η ευρύτερη αντοχή καθώς και η ανθεκτικότητα στον πάγο. Εξίσου μας απασχολεί και ο λόγος νερού-κονίας (N/T ή W/T), ο οποίος μελετάται για την αντιστρόφως ανάλογη σχέση που παρουσιάζει με την τελευταία ιδιότητα, η οποία είναι η ανθεκτικότητα, η οποία καθορίζει την πορεία του έργου στο χρόνο. Οφείλει ωστόσο να σημειωθεί πως οι ιδιότητες του σκυροδέματος αυτές επηρεάζονται από ποικίλες συνιστώσες, όπως ο βαθμός ενυδάτωσης, ο συντελεστής κονίας/νερού, η θερμοκρασία, η υγρασία, αλλά και η ίδια η συντήρησή του.

Για να μπορέσουν να εξασφαλιστούν οι παραπάνω ιδιότητες σε βαθμό που ικανοποιούνται τα πρότυπα τόσο στη νωπή, όσο και στη σκληρυμένη φάση του σκυροδέματος, απαιτούνται ορισμένες δοκιμές ελέγχου, σημαντικότερες από τις οποίες είναι:

- Η δοκιμή κάθισης και εξάπλωσης (slump test): Με την παρούσα μέθοδο ελέγχεται το ιξώδες, επομένως και η εργασιμότητα. Γενικότερα, αν έχει μεγάλο ιξώδες δεν μπορεί να διαπεράσει τα κενά του σιδηροπλισμού, ούτε να συμπυκνωθεί με δόνηση. Αν είναι πολύ ρευστό απ' την άλλη, διαφεύγει απ' τα κενά των καλουπιών και τα αδρανή καθιζάνουν στον πυθμένα (απόμειξη).
- Η δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη: Ελέγχονται οι τάσεις θραύσης σε κυλινδρικά και κυβικά δοκίμια σκυροδέματος με την πρόοδο πήξης και σκλήρυνσης.
- Η δοκιμή προσδιορισμού περιεχόμενου αέρα: Ερευνάται το ποσοστό (%) αέρα σε δείγμα φρέσκου σκυροδέματος.

- Η δοκιμή προσδιορισμού πυκνότητας: Λαμβάνει χώρα σε μάζα όγκου γνωστού σκυροδέματος.

Τέλος, αξίζει να τονιστεί πως για κάθε κατηγορία σκυροδέματος που θα χρησιμοποιηθεί στο εκάστοτε έργο απαιτείται μελέτη σύνθεσης, στην οποία δηλώνεται το σύνολο των υλικών για την κατασκευή του, η κατηγορία του τόσο γενικά όσο και σε επίπεδο αντοχής, οι αναλογίες, διάφορες ειδικές απαιτήσεις κ.τ.λ.

### **2.1.2: Κονίες**

Ως κονία ορίζεται η συνδυαστική ύλη των αδρανών, σε μορφή σκόνης ή ρευστού, η οποία μαζί με το νερό ή άλλο παράγοντα μεταβάλλεται σε εύπλαστο πολτό. Με την κατάλληλη προεργασία, γίνεται πλαστική, αποκτά συγκολλητικές ιδιότητες και βαθμιαία στερεοποιείται, σχηματίζοντας στερεή και συμπαγή μάζα. Διαθέτει πολλές κατηγοριοποιήσεις. Ανάλογα με την προέλευσή τους, οι κονίες μπορούν να είναι φυσικές (π.χ. θηραϊκή γη) ή τεχνητές (άσβεστος, άσφαλτος κ.α.). Επίσης, διακρίνονται σε ανόργανες (άσβεστος, γύψος, τσιμέντο) ή οργανικές (άσφαλτος, ρητίνες). Η πιο σημαντική και εύχρηστη διάκρισή τους για την παραγωγή όμως είναι αυτή σε κονίες αερικές και υδραυλικές. Οι αερικές κονίες πήζουν και σκληρύνονται στον ατμοσφαιρικό αέρα, αποδίδουν νερό και συντηρούνται μόνο στο περιβάλλον τους. Είναι επίσης υδατοδιαλυτές. Από την άλλη οι υδραυλικές, πήζουν και σκληρύνονται στον αέρα, στο νερό ή σε υγρό περιβάλλον. Δεν διαλύονται, ενώ διαφέρουν μεταξύ τους στην πήξη και την σκλήρυνση [25].

Υδραυλικότητα λοιπόν είναι η ιδιότητα ορισμένων υλικών να σχηματίζουν κάτω από την επίδραση του νερού ορισμένες σταθερές, ένυδρες, ελάχιστα υδατοδιαλυτές ενώσεις με μεγάλη συνάφεια τόσο μεταξύ τους, όσο και με τα αδρανή. Είναι εξαιρετικά σημαντικές για την εκάστοτε κονία και κατ' επέκταση το παράγωγο υλικό, καθώς με την πάροδο του χρόνου αυξάνουν τη συνοχή των πολτών και των κονιαμάτων, με επακόλουθη την αύξηση των αντοχών [26].

#### **2.1.2.1: Αερικές κονίες**

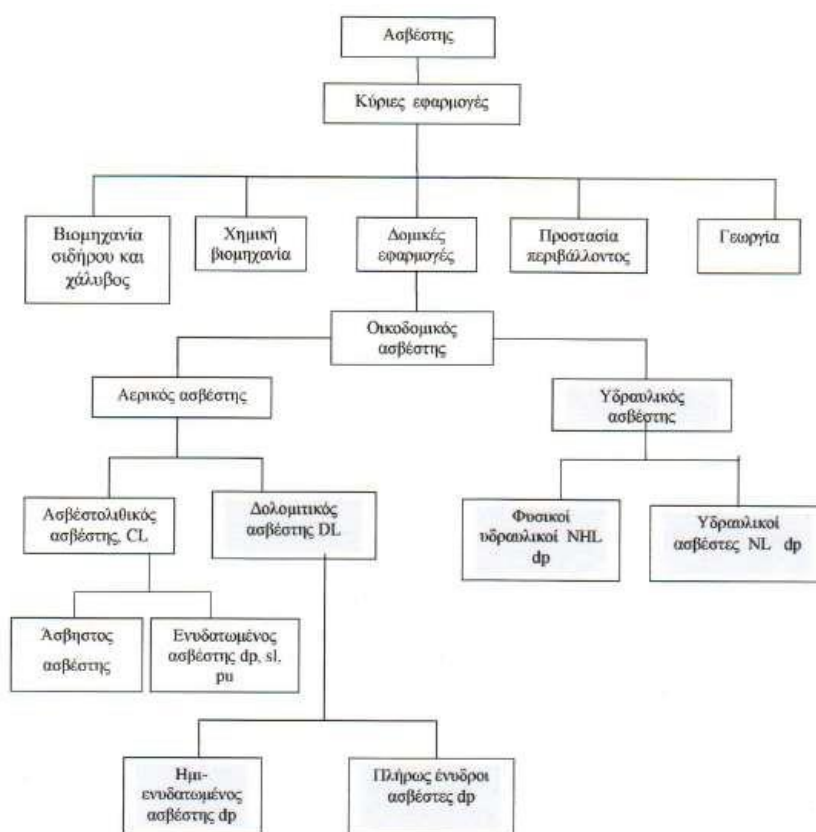
Οι δύο πλέον χρησιμοποιούμενες αερικές κονίες που θα εξεταστούν στο παρόν υποκεφάλαιο είναι η αερική άσβεστος, η γύψος, η άργιλος και ο πηλός.



Αερική ασβέστος: Τα διάφορα είδη των ασβέστων θα μας απασχολήσουν ιδιαίτερα. Γενικά, διακρίνονται σε άσβηστους (quicklimes), οι οποίες αντιδρούν εξώθερμα με το νερό και σβησμένες, στις οποίες λαμβάνεται  $\text{Ca(OH)}_2$ , χωρίς να υπάρχει όμως εξώθερμη αντίδραση. Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τύποι των ασβέστων:

CL90, CL80, CL70, DL85, DL80	Ελάχιστη περιεκτικότητα αθροίσματος $\text{CaO} + \text{MgO}$
HL2, HL3,5, HL5	Υδραυλικές (απαίτηση αντοχών στις 28 μέρες)
NHL2, NHL 3,5, NHL5	Φυσικές Υδραυλικές (απαίτηση αντοχών στις 28 μέρες)

Πίνακας 2.1: Τύποι ασβέστων με βάση τα πρότυπα

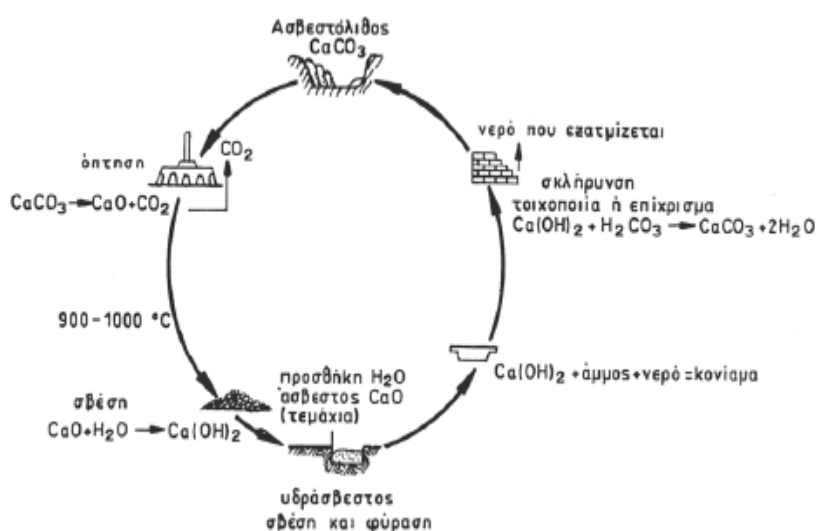


Εικόνα 2.2: Εφαρμογές και χρήσεις της ασβέστου (φωτ. από το βιβλίο «Δομικά Υλικά»)

Η ποιότητα της ασβέστου καθορίζεται απ' τα φυσικά της χαρακτηριστικά, την κοκκομετρία της, την κρυσταλλική της δομή, αλλά και την τάση θρυμματισμού του πετρώματος. Καθοριστικό παράγοντα αποτελεί επίσης η ποιότητα και η ποσότητα των

προσμίκτων, αλλά και η γενικότερη θερμική συμπεριφορά της ασβέστου (διάρκεια και θερμοκρασία ασβεστοποίησης, ρυθμός πρόσδοσης ενέργειας κ.τ.λ.).

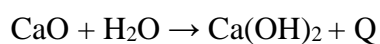
Η αερική ασβέστος, προέρχεται από ασβεστολιθικά πετρώματα που αποτελούνται σχεδόν από καθαρό  $\text{CaCO}_3$ , με πιθανή ύπαρξη  $\text{MgCO}_3$ , η οποία όμως δεν θεωρείται πρόσμιξη εκτός αν θέλουμε ασβέστο μεγάλης καθαρότητας. Τα παραπάνω, ψήνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, της τάξεως των 900-1000 °C. Τότε λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση:



Εικόνα 2.1: Ο κύκλος της ασβέστου (φωτ. από το βιβλίο «Τεχνικά Υλικά, τόμος 1»)

Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε καμίνια περιοδικής ή συνεχούς λειτουργίας, ανάλογα με το αν έχουμε να κάνουμε με μικρές ποσότητες για τοπική χρήση ή μεγάλες ποσότητες για εμπορική χρήση. Για τον έλεγχο ποιότητάς της, πραγματοποιείται κοσκίνισμα και υπολογίζεται το αδιάλυτο υπόλειμμα, το οποίο πρέπει να μην ξεπερνά το 5% κ.β. του αρχικού διαλύματος. Για να διασφαλιστεί η μη ύπαρξη  $\text{CaCO}_3$ , που μας φανερώνεται με την έκλυση  $\text{CO}_2$ , γίνεται δοκιμασία με  $\text{HCL}$ . Για να θεωρηθεί τεχνικοοικονομικά ορθή η έψηση, ο ασβεστόλιθος οφείλει να θερμαίνεται σε θερμοκρασία που εξασφαλίζει τη διάσπαση των ανθρακικών. Αυτή η θερμοκρασία πρέπει να διατηρείται για ορισμένο χρονικό διάστημα και το  $\text{CO}_2$  να απομακρύνεται για να προχωρά η αντίδραση.

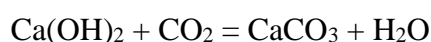
Ακολουθεί η σβέση/ ενυδάτωση της ασβέστου, σε αυτόματες εγκαταστάσεις συνεχούς λειτουργίας με συνεχή τροφοδοσία ασβέστου και νερού, που περιγράφεται απ' την ακόλουθη αντίδραση, απ' την οποία προκύπτει υδράσβεστος:



Αυτή, μπορεί να έχει μορφή σκόνης ή πολτού [27]. Στην πρώτη περίπτωση, ένα μέρος του νερού εξατμίζεται. Λαμβάνει χώρα έπειτα η απομάκρυνση των υπερεξημένων κόκκων, των άψητων ασβέστων και λεπτή κονιοποίηση. Στα πλεονεκτήματά της συγκαταλέγονται η εύκολη μεταφορά και αποθήκευση, η δυσκολότερη προσβολή από CO<sub>2</sub>, η μικρότερη συστολική πήξη αλλά και έλλειψη ανάγκης φύρασης. Απ' την άλλη, ο πολτός, έχει μεγαλύτερη πλαστικότητα, αντοχή, μεγαλύτερη απόδοση σβέσης και καλύτερη συνοχή.

Η σβέση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 80-150 °C και προϋποθέτει εκ των προτέρων υπολογισμό του απαιτούμενου νερού, το οποίο θα συμβαδίζει με τις προϋποθέσεις που θα αναφερθούν παρακάτω, ισχυρή ανάδευση και φύλαξη της υδρασβέστου για ένα χρονικό διάστημα.

Τοποθετώντας νερό σε ειδικό δοχείο με υδράσβεστο και εκτιμώντας το χρόνο απόσπασης μικρών κομματιών, κατατάσσουμε την άσβεστο σε ταχείας, ημιταχείας και βραδείας σβέσης. Ακολουθεί η φύραση, η μετατροπή σε πολτό, για περίπου 20 μέρες. Αρχίζει να γίνεται σταδιακά πιο συνεκτική (πήξη) και με την επίδραση του CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας, πραγματοποιείται η σκλήρυνση:



Όπως είναι αναμενόμενο, όσα προαναφέρθηκαν επηρεάζονται άμεσα απ' την ύπαρξη προσμίξεων. Αυτές, μπορούν να επιφέρουν ποικίλες δυσμενείς επιπτώσεις, όπως μείωση της απόδοσης ασβεστοποίησης (αφού διπλασιάζονται κατά την πύρωση και δεσμεύουν CaO) αλλά και της ποιότητας της ασβέστου, ανεπιθύμητοι χρωματισμοί και μεταβολές στην κατανάλωση του καυσίμου που προέρχονται από την ύπαρξη ευτηκτικών ή όχι ουσιών στους ασβεστόλιθους.

Γύψος: Προέρχεται από την όπτηση και τη μερική ή ολική αφυδάτωση της φυσικής γύψου, άνυδρης (CaSO<sub>4</sub>) ή διένυδρης (CaSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O). Περιέχει συνήθως προσμίξεις, οι οποίες είναι ανεκτές σε ποσοστό ως 20%, π.χ.: MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. Διακρίνεται σε δύο επιμέρους ομάδες, την ημιυδρική ή πλαστική γύψο και την άνυδρο ή τραχεία.

Η πρώτη προέρχεται από μερική αφυδάτωση στους 180 °C . Θραύεται, κονιοποιείται και μπαίνει σε ειδικά καμίνια όπτησης. Ψύχεται σε σιλό, κονιοποιείται εκ νέου και συσκευάζεται. Όπως όλες οι αερικές κονίες, δε διατηρείται σε υγρό περιβάλλον. Οι εφαρμογές της ποικίλουν, από γυψοκονιάματα και γυψοσανίδες μέχρι πλάκες επένδυσης κ.α. Για να προστατευθούν τα προϊόντα της από το νερό, προτείνεται βαφή, επιφανειακός εμποτισμός και προσδιορισμός μάζας.

Η δεύτερη αποτελεί προϊόν ολικής αφυδάτωσης της φυσικής γύψου στους 1000°C. Παρουσιάζει αυξημένες μηχανικές αντοχές. Η αργή πήξη και σκλήρυνση οδηγούν στη μετάπτωσή της σε ένυδρο θειικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα ελαστικών/ πλαστικών δαπέδων, καθώς και δαπέδων χωρίς αρμούς. Επίσης, στη σύνθεση διακοσμητικών στοιχείων και ως μόνωση έναντι της θερμότητας λόγω της αντοχής της στην πύρωση.

Ως συνδετική κονία επιλέγεται κυρίως ημιυδρική γύψος.

Άργιλος: Περιέχει καθαρό λευκό καολίνη ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ), οξειδία του σιδήρου και πρόσμεικτα για χρώμα. Τοποθετείται κυρίως στα πυρίμαχα σκεύη.

Πηλός: Αποτελείται από άργιλο και αμμώδη, λεπτόκοκκα ή μεσόκοκκα συστατικά. Περιέχει μικρούς κόκκους χαλαζία. Οι ιδιότητές του καθορίζονται από το είδος και το ποσοστό των ορυκτών αργίλου.

Όσο περισσότερη η άργιλος, τόσο μεγαλύτερη η σκλήρυνση και η συστολή που παρουσιάζει ο πηλός όταν ξηραίνεται. Αν και στην τελική κατάσταση παρουσιάζει καλές ηχομονωτικές και θερμομονωτικές ιδιότητες, είναι αρκετά ευαίσθητος στην επίδραση του νερού και στον παγετό.

Η συστολή και η διόγκωση αποτέλεσαν ανασταλτικούς παράγοντες στη χρήση του, που όμως αντιμετωπίστηκαν με την προσθήκη σ' αυτόν ινωδών υλικών. Παράλληλα, ευεργετικά λειτουργεί και η αύξηση της άμμου στο μείγμα του.

#### 2.1.2.2: Υδραυλικές κονίες

Υδραυλική άσβεστος: Προέρχεται από την όπτηση στους 1000-1200°C ασβεστολιθικών πετρωμάτων με αυξημένη ποσότητα (10-15%) αργιλίου και πυριτίου. Αυτά, σχηματίζουν οξειδία του αργιλίου, του πυριτίου, του σιδήρου και του ασβεστίου, τα οποία αποτελούν τους υδραυλικούς συντελεστές, χάρη στους οποίους και σε ένα μικρό ποσοστό  $\text{CaCO}_3$  επιτυγχάνονται η πήξη και η σκλήρυνση. Πραγματοποιείται σβέση αμέσως μετά την όπτηση, ράντισμα με όσο νερό χρειάζεται και μετά την πάροδο δέκα ημερών, κονιοποίηση. Καθώς προκύπτει μεγάλο ποσοστό ελεύθερου  $\text{CaO}$ , συνήθως στο μείγμα προστίθενται και ποζολάνες για να το δεσμεύσουν. Παρουσιάζει καλύτερες αντοχές από την αερική άσβεστο, ωστόσο υστερεί σε σχέση με άλλες υδραυλικές κονίες που θα αναφερθούν παρακάτω, όπως το τσιμέντο.

Ποζολάνες: Υδραυλικές κονίες πυριτικής ή αργιλοπυριτικής σύστασης, καθώς και βιομηχανικά παραπροϊόντα, που κονιοποιούνται παρουσία υγρασίας και αντιδρούν το  $\text{Ca(OH)}_2$  με αποτέλεσμα την παραγωγή ανθρακικών ενώσεων. Μπορούν να είναι φυσικές (θηραϊκή γη, ιταλική pozzolana), οι οποίες εντοπίζονται και στα ιστορικά κονιάματα [28] ή τεχνητές (σκωρίες υψικαμίνων, ιπτάμενη τέφρα). Λόγω ορυκτολογικής σύστασης μπορούν να υποκαταστήσουν 15-35% κ.β. το χρησιμοποιούμενο τσιμέντο στο σκυρόδεμα. Δεν έχουν απ' τη φύση τους υδραυλικές ιδιότητες, όμως παράγουν με την αντίδραση που αναφέρθηκε παραπάνω προσφέροντας καλύτερη εργασιμότητα, βελτιωμένο φινίρισμα και μείωση θερμοκρασίας ενυδάτωσης. Οφείλει να σημειωθεί ότι γενικά οι ποζολάνες έχουν και χαμηλότερο κόστος.

Τσιμέντο: Λεπτότατα αλεσμένη ανόργανη συνδετική ύλη, η οποία, όταν αναμειχθεί με το νερό, σχηματίζει πολτό που πήζει και διατηρεί τις ιδιότητές του ακόμη και μέσα στο νερό. Με την προσθήκη άμμου και αδρανών, παράγεται το μοντέρνο σκυρόδεμα [19,29]. Η όπτηση των ασβεστολιθικών και αργιλοπυριτικών πετρωμάτων οδηγεί στην παραγωγή του κλίνκερ, η άλεση του οποίου παράγει το τσιμέντο, ένα υλικό με μεγάλη υδραυλική ικανότητα και μηχανικές αντοχές. Στο μείγμα όμως των πρώτων υλών, δεν θέλουμε στοιχεία πτητικά (K, N, S, F, Cl κ.α.), ούτε μη πτητικά (M, Mn, Sr, Cr κ.τ.λ.), καθώς επηρεάζουν την ποιότητα του κλίνκερ. Το τσιμέντο διαθέτει πέντε βασικούς τύπους, ανάλογα με τη σύστασή του και τις αναλογίες των περιεχόμενων του [29,30], από CEM I ως CEM V.

Για την παραγωγή του, ακολουθείται μία διαδικασία σύνθετη, όμως ιδιαίτερα σημαντική. Παραδίδεται σε σάκους και κατά την αποθήκευσή του οφείλει με κάθε

τρόπο να αποφεύγεται η υγρασία [31]. Όλα τα ζητήματα που σχετίζονται με την παραγωγή του καθορίζονται από τους ελληνικούς κανονισμούς ΕΛΟΤ EN 197-1, ΕΛΟΤ 197-2 καθώς και 196 [29,30].

### **2.1.2: Αδρανή**

Πρόκειται για βοηθητικά δομικά υλικά τα οποία προκύπτουν από φυσική αποσάθρωση/ τεμαχισμό φυσικών λίθων ή αποτελούν προϊόντα/παραπροϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας στη βιομηχανία. Αποτελούνται από συμπαγείς κόκκους ίδιου ή διαφορετικού μεγέθους και είναι ο πετρώδης σκελετός του σκυροδέματος, καθώς το 70-80% του βάρους του και το 60-75% του όγκου του πληρούνται από αυτά. Συγκρατούν την κονία και ανάλογα με τη φύση των δεσμών τους μ' αυτή καθορίζονται οι μηχανικές αντοχές του τελικού προϊόντος, στην οποία συμβάλλουν καθοριστικά. Σε γενικές γραμμές, οι αντοχές των αδρανών κυμαίνονται μεταξύ 45-65 MPa, αν ο αρχικός λίθος ήταν άριστος [26, 28, 29].

Χαρακτηρίζονται από ποικίλες κατηγοριοποιήσεις. Μπορούν να είναι συλλεκτά ή λατομείου, συμβατικά, ελαφροβαρή ή βαρέα (με βάση το ειδικό τους βάρος), για σκυροδέματα ή κονιάματα, λεπτόκοκκα (<4 mm), χονδρόκοκκα (>4 mm), filler (<2 mm – 70-80% τους να διέρχεται από κόσκινο 0,063 mm). Κύρια κατάταξή τους όμως, είναι αυτή με βάση την προέλευσή τους.

Φυσικά είναι τα αδρανή τα οποία συλλέγονται από το φυσικό περιβάλλον, θραύονται, καθαρίζονται, διαλέγονται και αποθηκεύονται. Τέτοιου είδους αδρανή είναι τα θραυστά πετρώματα, οι υδάτινες αποθέσεις, οι αποθέσεις άμμου ή χαλικιών, η λάβα, τα λατομικά προϊόντα κ.α.

Τεχνητά, είναι τα αδρανή τα οποία αποτελούν αποτόκους βιομηχανικής/ παραβιομηχανικής δραστηριότητας και τα οποία προέρχονται από χημική ή θερμική επεξεργασία πρώτων υλών ορυκτής ή άλλης προέλευσης, όπως οι τέφρες, οι σκωρίες, τα υπολείμματα καύσεως κ.τ.λ.

Παράλληλα, ανάλογα με τη διάμετρό τους, μπορούμε να τα χαρακτηρίσουμε ως σκύρα ( $16\text{mm} \leq d \leq 64\text{mm}$ ), γαρμπίλι ( $8\text{mm} \leq d \leq 16\text{mm}$ ) ή άμμο ( $0\text{mm} \leq d \leq 8\text{mm}$ ) ή ως χονδρομερή ( $> 9\text{mm}$ ), ενδιάμεσου μεγέθους (2.36 ως 9.5 mm) ή λεπτομερή (< 2.36mm).

Για να φτάσουν τα αδρανή στον τελικό τους προορισμό, θραύονται σε δύο στάδια: μία φορά κατά την εξόρυξη και μία ή περισσότερες φορές σύμφωνα με την ποιότητά τους, η οποία καθορίζεται απ' την ύπαρξη προσμίξεων (άργιλος, θευικά, θειούχα, ξύλο, ρίζες κ.α.). Σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ-408 θα πρέπει για την παραγωγή αδρανών να χρησιμοποιούνται πετρώματα υγιή, ανθεκτικά και σκληρά, σταθερά, τα οποία παρουσιάζουν αντοχές στη δράση του ατμοσφαιρικού αέρα, στο νερό και στον παγετό. Τα σκύρα τους δεν πρέπει να είναι πλακοειδή ή επιμήκη και η κοκκομετρική διαβάθμιση οφείλει να διατηρείται κατά την αποθήκευση.

Χρησιμοποιούνται για την προαναφερθείσα θραύση σπαστήρες σιαγονοφόροι ή περιστροφικοί, ανάλογα με το αν επιθυμούμε κρούση ή θλίψη. Ακολουθεί το κοσκίνισμα σε επίπεδο δονούμενο ή κυλινδρικό κόσκινο και η διαβάθμιση των αδρανών ανάλογα με το μέγεθός τους. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής προσδιορίζεται και η παιπάλη, το λεπτόκοκκο δηλαδή υλικό που διέρχεται απ' το κόσκινο διαμέτρου 0,074mm και βρίσκεται προσκολλημένο στους κόκκους του αδρανούς εμποδίζοντας την πρόσφυση με την κονία και δημιουργώντας συσσωματώματα. Ακολουθούν τέλος οι απαραίτητοι έλεγχοι ποιότητας: αποτιμώνται οι δείκτες πλακοειδούς, οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, η αντίσταση σε φθορά, η αντοχή σε ψύξη και απόψυξη, η συστολή ξήρανσης κ.α.

Το τελικό προϊόν οφείλει να ικανοποιεί τρεις βασικές απαιτήσεις: πρέπει να διαθέτει επαρκή αντοχή, επαρκή πρόσφυση και χημική ανεκτικότητα με την κονία. Καταλληλότερα κρίνονται τα ασβεστολιθικά ή πυριτικά πετρώματα. Η επιλογή των κατάλληλων αδρανών, τα οποία θα διαθέτουν αντοχή, καθαρότητα, πρόσφυση, υγρασία κατά μ.ο. στο 3%, σωστή συμπεριφορά και αρμόζουσα κοκκομετρία είναι πολύ σημαντική, καθώς επηρεάζει την ποιότητα του σκυροδέματος συνολικά [24].

### **2.1.3: Νερό**

Η καταλληλότητα του νερού ανάμειξης του σκυροδέματος καθορίζεται με βάση το πρότυπο EN 1008:2002, ενώ για την παρασκευή και τη συντήρησή του είναι διαθέσιμα τα πρότυπα ΚΤΣ-97 και ΕΛΟΤ-345. Σύμφωνα με αυτό, αν χρησιμοποιηθεί πόσιμο νερό, αυτό μπορεί να κριθεί κατάλληλο χωρίς περαιτέρω έλεγχο. Αν όμως αξιοποιηθούν υπόγεια ύδατα, φυσικοί πόροι κ.τ.λ., θα πρέπει να πραγματοποιηθεί

πρώτα ειδικός έλεγχος. Το νερό που έχει ανακτηθεί μετά από επεξεργασία σε βιομηχανίες κρίνεται γενικώς κατάλληλο, όμως πρέπει να πληροί συγκεκριμένες απαιτήσεις. Ειδική υποσημείωση υπάρχει για την περίπτωση που το σκυρόδεμα είναι οπλισμένο, οπότε δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί θαλασσινό ή υφάλμυρο νερό. Όταν επίκειται τοποθέτηση σε προεντεταμένο σκυρόδεμα ή ενέματα, οφείλει να πραγματοποιηθεί προγενέστερα χημική ανάλυση.

Γενικότερα, το νερό δεν θα πρέπει να περιέχει ελεύθερα ανόργανα ή οργανικά οξέα, οργανικές ουσίες, άργιλο εν αιωρήσεις, διαλυτά σάκχαρα σε ποσοστό που υπερβαίνει το 25% και θειικά ή χλωριούχα άλατα [25].

#### **2.1.4: Πρόσθετα/πρόσμικτα**

Ως πρόσθετα/πρόσμικτα ορίζονται ουσίες σε μορφή σκόνης ή σε υγρή μορφή οι οποίες μπαίνουν στο σκυρόδεμα κατά τη φάση ανάμειξης μαζί με την κονία και επηρεάζουν τις ιδιότητές του τόσο στη νωπή, όσο και στη σκληρυμένη κατάσταση. Χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση δύσκολων καιρικών συνθηκών, σε περιπτώσεις απαίτησης αυξημένης αντλησιμότητας του σκυροδέματος, υψηλών αρχικών αντοχών ή μειωμένου λόγου νερού/τσιμέντου.

Οι ιδιότητές τους και τα αποτελέσματά τους στο τελικό υλικό καθορίζονται από τα πρότυπα EN 934-2, ΚΤΣ-87 καθώς και από τα ΣΚ-307, 308, 316 του ΥΠ.ΕΝ. Επίσης, από αυτά ορίζονται η ελάχιστη βελτιωτική δράση καθώς και το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο αλλοίωσης άλλων ιδιοτήτων. Ακολουθεί συνοπτικός πίνακας παρουσίασης των προσθέτων και των επιδράσεών τους στο σκυρόδεμα:



<b>ΠΡΟΣΘΕΤΟ</b>	<b>ΔΡΑΣΗ</b>
Μειωτής Νερού	Μείωση του περιεχόμενου νερού στο μείγμα χωρίς να επηρεάζεται η συνεκτικότητα. Αύξηση εργασιμότητας.
Υπερρευστοποιητής	Σημαντική μείωση του νερού και μεγάλη αύξηση εργασιμότητας.
Ρυθμιστής ιξώδους	Μείωση νερού απόμειξης λόγω εξίδρωσης στο νωπό σκυρόδεμα.
Αερακτικό	Εισαγωγή συγκεκριμένης ποσότητας αέρα στο μείγμα με τη μορφή μικρών, ομοιόμορφων φυσαλίδων. Αύξηση πορώδους, αντοχής στον παγετό, συστολής ξήρανσης. Καθυστέρηση πήξης, μείωση αντοχών.
Επιταχυντής πήξης	Μείωση χρόνου πήξης, αύξηση αντοχών, αύξηση ταχύτητας ενυδάτωσης. Απαιτεί χαμηλές θερμοκρασίες.
Επιταχυντής σκλήρυνσης	Ενίσχυση πρώιμων αντοχών. Απαιτεί χαμηλές θερμοκρασίες.
Επιβραδυντής	Επιμήκυνση εργάσιμου διαστήματος, επιβράδυνση ενυδάτωσης, μειωμένη αρχική αντοχή, όμως καμία αλλαγή στην τελική φάση. Απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες.
Στεγανωτικό μάζας	Μείωση ρόφησης τριχοειδών στο σκληρυμένο. Αποφυγή μικροκοιλοτήτων, μικρορηγματώσεων, μεταβολή χρόνου πήξης, μείωση αντοχής.
Επιβραδυντής/μειωτής	Συνδυαστική δράση
Επιβραδυντής/υπερρευστοποιητής	Συνδυαστική δράση
Επιταχυντής/ μειωτής	Συνδυαστική δράση

Πίνακας 2.2: Κατηγορίες προσθέτων

## ***2.2: Ιστορικά σκυροδέματα***

### ***2.2.1: Γενικά***

Φαίνεται πως ο πηλός ήταν το πρώτο συνδετικό υλικό στην ιστορία των σκυροδεμάτων. Ιδιαίτερη συμβολή στην εξάπλωσή τους είχαν οι λαοί της Ανατολής, με τους Αιγυπτίους να χρησιμοποιούν τόσο πηλοκονιάματα, όσο και γυψοκονιάματα, για πλίνθους και λίθους αντίστοιχα. Στις περιοχές αυτές, χρησιμοποιήθηκε εκτενώς άργιλος και λάσπη με την προσθήκη ζαχαροκάλαμου για τα κονιάματα και τα σκυροδέματα. Προκύπτει μάλιστα πως το αρχαιότερο γνωστό σκυρόδεμα, του 7.000 π.Χ., βρίσκεται στη Ν. Γαλιλαία του Ισραήλ, όπου άσβεστος, πέτρες και νερό τοποθετήθηκαν σε δάπεδο [32,33]. Η χρήση του ωστόσο είναι ελάχιστη μέχρι το 2.500 π.Χ. όταν ασβεστοκονίαμα και γυψοκονίαμα τοποθετούνται στις πυραμίδες της Γκίζας. Μάλιστα, έχει προταθεί πως οι πυραμίδες οικοδομήθηκαν με επιτόπου χύτευση μπλοκ και την ανάμειξη κονιορτοποιημένου ασβέστη και νερού. Η παραπάνω εικασία μετέπειτα απορρίφθηκε αρχαιολογικά [34].

Η μεγαλύτερη ακμή κονιαμάτων και σκυροδεμάτων στην αρχαιότητα συντελέστηκε στις εποχές ακμής της αρχαίας Ελλάδας, αλλά και της ρωμαϊκής αυτοκρατορίας. Θα ακολουθήσουν στα επόμενα υποκεφάλαια περαιτέρω αναλύσεις για κάθε περίοδο, με παραδείγματα από οικοδομήματα που έγινε χρήση των εξεταζόμενων δομικών υλικών. Προς το παρόν, θα επιχειρηθεί μία γενικότερη σύνοψη των χαρακτηριστικών τους.

Σε γενικές γραμμές, τα αρχαία κονιάματα και σκυροδέματα αποτελούνταν από το συνδετικό υλικό, το οποίο αρχικά ήταν γύψος και στη συνέχεια κυρίως άσβεστος και το οποίο αναμειγνυόταν με φυσικά ή τεχνητά αδρανή, ενώ κατά τα ρωμαϊκά χρόνια εντοπίζουμε και προσθήκες με ποζολανικές ιδιότητες. Είχε από τότε παρατηρηθεί ότι αυτές βελτιώνουν τον ασβέστη και προσδίδουν μακροζωία στο υλικό. Επίσης, τοποθετούνταν φυτικά ή ζωικά πρόσθετα για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών.

Η διάδοση της τεχνοτροπίας φαίνεται πως γινόταν προφορικά, ενώ σημαντικό ρόλο έπαιζαν οι πειραματικές διαδικασίες και ο αυτοσχεδιασμός. Από πηγές των εποχών αναδεικνύονται οι εξής χρήσεις των υλικών: μονώσεις, στρώματα προετοιμασίας για ψηφιδωτά και δάπεδα, σοβάδες σε εσωτερικούς ή εξωτερικούς τοίχους, υποστρώματα

για τοιχογραφίες κ.α. Αν και οι τεχνίτες δε διέθεταν τα προηγμένα υλικά της εποχής μας, φαίνεται από τα αποτελέσματα ότι έκαναν εξαιρετική δουλειά [35].

Οι ποζολάνες και η ένταξή τους στο μείγμα του σκυροδέματος αποτέλεσαν νευραλγικό σημείο στην ιστορία του υλικού. Το πρώτο καινοτόμο συστατικό αυτής της κατηγορίας φαίνεται πως ήταν ηφαιστειακή τέφρα από τη Σαντορίνη, η οποία χαρακτηριστικά χρησιμοποιήθηκε στη Δήλο, τον 2<sup>ο</sup> αι. π.Χ. Γενικότερα, φαίνεται πως οι φυσικές ποζολάνες χρησιμοποιήθηκαν για στεγανοποίηση δαπέδων. Όταν δεν υπήρχαν φυσικές, τοποθετούνταν τεχνητές, κυρίως πλίνθοι και σπασμένα κεραμικά.

Όσον αφορά τα αδρανή, αυτά ποικίλανε από χώμα και άμμο, χαλίκια, θραύσματα ασβεστόλιθων και τούβλων κ.α. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης και οργανικές ουσίες με λειτουργία προσθέτων, όπως το ασπράδι του αυγού, η μύρα ή ακόμη και το αίμα για εργασιμότητα ή οι τρίχες για αύξηση των μηχανικών αντοχών.

Κατόρθωναν λοιπόν έτσι να φτιάξουν ένα σκυρόδεμα ελαφρύ και σοβαρά μελετημένο. Η αναλογία κονιάς και αδρανών ήταν σύμφωνη με την ποιότητα των υλικών και τις απαιτήσεις της κατασκευής.

#### *2.2.1.2: Κατηγοριοποίηση κονιαμάτων και σκυροδεμάτων*

Τα δομικά υλικά της εξεταζόμενης κατηγορίας παρουσιάζουν την ιδιαιτερότητα ότι επωμίζονται μηχανικά και περιβαλλοντικά φορτία αιώνων. Ο χαρακτηρισμός τους απαιτεί αναλύσεις τόσο με ενόργανες, όσο και με μη καταστρεπτικές μεθόδους, από τις οποίες κυρίως χρησιμοποιήθηκαν οι κάτωθι: DTA/TG, DIP, test αντοχής σε θλίψη, κοκκομετρία [35,36]. Από αυτές, προέκυψαν ορισμένες κύριες κατηγορίες κονιαμάτων/ σκυροδεμάτων:

Ασβεστικά: Πρόκειται για την πλέον συνηθισμένη ομάδα. Δεν εντοπίζεται δεσμευμένο νερό σ' αυτά, όμως το CO<sub>2</sub> είναι σχετικά υψηλό. Παρουσιάζουν αναλογία κονιάς-αδρανών από 1:4 ως 1:1. Όταν αδρανή είναι ασβεστολιθικής φύσεως, ο δείκτης υδραυλικότητας είναι μεγαλύτερος του 10, όταν όμως είναι αργιλοπυριτικά πέφτει στο 7,5 με 10.

Ασβεστιτικά με πορτλαντίτη: Τα κονιάματα/ σκυροδέματα με αερική κονία μπορούν να κάνουν από δεκάδες ως εκατοντάδες χρόνια να πήξουν οριστικά στην τοιχοποιία, καθώς η ενανθράκωση είναι μία διαδικασία αργή. Επηρεάζεται άμεσα απ' τη σχετική

υγρασία και αμετάβλητοι κρύσταλλοι πορτλαντίτη μπορεί να κάνουν την εμφάνισή τους, δεσμεύοντας μάλιστα νερό, χημικά και φυσικά. Η αναλογία κονιάς αδρανών κυμαίνεται από 1:2 ως 1:1.

Υδραυλικής ασβέστου: Η υδραυλική ασβέστος προέρχεται απ' την καύση μαργαϊκών ασβεστόλιθων, οι οποίοι επιλέγονταν εμπειρικά. Σε γενικές γραμμές, παρουσιάζουν χαμηλό φυσικά και χημικά δεσμευμένο νερό, ενώ το ποσοστό του CO<sub>2</sub> ανέρχεται στο 24-34% όταν τα αδρανή είναι ασβεστολιθικά και αρκετά χαμηλότερο όταν είναι αργιλοπυριτικά. Χαρακτηρίζονται από υψηλό πορώδες. Ο λόγος κονιάς αδρανών ανέρχεται στο 1:4 ως 1:1.

Φυσικής ποζολάνης: Είναι αξιοσημείωτα υδραυλικά και πορώδη. Τα ποσοστά φυσικά και χημικά δεσμευμένου νερού (4,5-5% και 5-14% αντίστοιχα) είναι ιδιαίτερα υψηλά, ενώ το CO<sub>2</sub> κυμαίνεται στο 24-34%. Κονία και αδρανή έχουν λόγο 1:4-1:5.

Τεχνητής ποζολάνης: Τοποθετούνταν σε δεξαμενές, υδραγωγεία, αποχετεύσεις. Πρόκειται για ελαφρά σκυροδέματα. Το φυσικά και χημικά δεσμευμένο νερό τους είναι λίγο, όμως διαθέτουν αξιοσημείωτο CO<sub>2</sub>. Η αναλογία κονιάς και αδρανών είναι 1:3, όμως η προσθήκη θραυσμένου κεραμεικού την τροποποιεί στο 1:4 με 1:2. Η μικροδομή του τελευταίου καθορίζει το πορώδες και την τελική μικροδομή.

### ***2.2.2: Αρχαία Ελληνικά Σκυροδέματα***

Για τη χρήση των σκυροδεμάτων στην Αρχαία Ελλάδα, πέρα από τα αρχαιολογικά κατάλοιπα, μας πληροφορεί ο Βιτρούβιος (1<sup>ος</sup> αι. π.Χ.). Στο έργο του αναφέρει το «έμπλεκτον», που κατασκευαζόταν από κονίαμα με θραυσμένους λίθους. Οι αναφορές για κονίαμα το οποίο πήζει ακόμη και στο νερό μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι Έλληνες ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν υδραυλικές κονίες για να προσδώσουν μεγαλύτερη αντοχή στα οικοδομήματα.

Το κυριότερο μείγμα που εντοπίζεται, είναι αυτό της ασβέστου με θηραϊκή γη, το οποίο δεν διαλύεται όπως το ασβεστοκονίαμα. Πρόκειται για πρόδρομο του ποζολανικού τσιμέντου και χρησιμοποιήθηκε για στεγάνωση επιφανειών (όπως στο παράδειγμα της Ρόδου που θα δούμε παρακάτω ή στον Πειραιά), για προετοιμασία της ζωγραφικής επιφάνειας καθώς και για συγκόλληση σπασμένων μαρμάρων [32]. Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνταν ένα μείγμα θραυσμένων κεραμεικών ή πλίνθων μαζί με τον

ασβέστη, όπως σε περιπτώσεις στη Δήλο και τη Ρόδο. Κατά περιπτώσεις βέβαια, εντοπίζονται ποικίλα υλικά και στοιχεία, όπως τέφρες, σιδερόσκονη, πρωτοξειδίο του μολύβδου.

Φαίνεται πως η πρώτη του χρήση στον ελλαδικό χώρο συμπίπτει χρονικά με την περίοδο κατασκευής και ακμής του Παλατιού του Νέστορα, την Ύστερη Χαλκοκρατία. Οι Μυκηναίοι γνώριζαν και χρησιμοποιούσαν το σκυρόδεμα. Εντοπίζεται και στην Τίρυνθα, στα δάπεδα των οικιών αλλά και στο ανάκτορο [34].

Εκτενέστερη αναφορά αξίζει να γίνει στην υδατοστεγή δεξαμενή 600 m<sup>2</sup> του 3<sup>ου</sup> αι. π.Χ. που βρίσκεται στην Κάμυρο της Ρόδου, μία απ' τις τρεις μεγάλες πόλεις του νησιού κατά την αρχαιότητα. Είναι χαρακτηριστικό και εξαιρετικά ενδιαφέρον το γεγονός ότι ακόμη και σήμερα το έργο παρουσιάζει σημαντικά επίπεδα αντοχής υπό πίεση, καλή ελαστικότητα αλλά και χαμηλότερο πορώδες από το σύγχρονο όμως μας δείχνουν μετρήσεις DIP. Οι κόκκοι του είναι οι συνήθεις, ούτε επιμήκεις, ούτε επίπεδοι κι είναι λεπτόκοκκο ως σκυρόδεμα.

Προσπαθώντας να αποδώσουμε κάπου τις αρετές του πορώδους και της στεγανότητας, καταλήγουμε στην εξαιρετική πρόσφυση και διαβάθμιση συνδετικού υλικού και αδρανών. Τα τελευταία, έχουν διάμετρο από 2 έως 20 mm. Η μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM), φανερώνει πως το κονίαμα είναι λεπτό και καθαρό και τα αδρανή καθαρά από επιβλαβείς προσμίξεις. Μέσω ανάλυσης XRD εντοπίζονται τρία ορυκτά: πυριτικής σύστασης χαλίκι, κοκκώδη ενδιάμεσα ασβεστούχα αδρανή αλλά και λεπτόκοκκα ασβεστιτικά αδρανή. Το συνδετικό υλικό είναι θηραϊκή γη μαζί με άσβεστο. Παρουσιάζει καλές μηχανικές αντοχές [37].

### ***2.2.3: Αρχαία Ρωμαϊκά Σκυροδέματα***

Η Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία θεωρείται η κοιτίδα ανάπτυξης των σκυροδεμάτων, καθώς στα χρόνια ακμής της συντελέστηκε μεγάλη πρόοδος τόσο στα αερικά (ασβεστιτικά) κονιάματα όσο και στα υδραυλικά (ποζολάνες και ηφαιστειακά υλικά), ενώ έγινε και εκτεταμένη χρήση προσθέτων. Ποικίλες πληροφορίες γι' αυτά μας δίνουν ο Βιτρούβιος, ο Πλίνιος και ο Κάτων. Ο τελευταίος μάλιστα τονίζει τη σημασία επιλογής σωστού ασβεστόλιθου και περιγράφει αναλυτικά τους κλιβάνους, οι οποίοι είχαν έναν ή δύο αποθέτες και σχήμα κυκλικό, οβάλ, απιόσχημο ή και τετράγωνο. Φτιάχνονταν

στο βράχο ή χτίζονταν από πέτρα ή πλίνθο, για να περιορίζεται η τριβή στη δομή. Το πάτωμα ήταν κυρίως επίπεδο, μα μερικές φορές και κοίλο για τη συλλογή των σταχτών. Οι ασβεστόλιθοι φορτώνονταν απ' την κορυφή και επιλέγονταν ανάλογα με την χρήση που επρόκειτο να υπηρετήσουν. Για να χρησιμοποιηθούν σε σκυρόδεμα, έπρεπε να είναι σκληροί και κοκκώδεις. Η καύση έφθανε τους 900-1000°C, οπότε και συνέβαινε η ασβεστοποίηση. Μετά την ψύξη ο ασβέστης αφαιρούνταν άμεσα για να αποτραπεί η φθορά και η κατάρρευσή του [38].

Το «opus caementitium», όπως αποκλήθηκε, χρησιμοποιήθηκε σε εμβληματικά κτήρια της εποχής, όπως το αρχαίο θέατρο της Πομπηίας (75 π.Χ.), το Πάνθεον (123 μ.Χ.), αλλά και το Κολοσσαίο (82 μ.Χ.). Στο τελευταίο μάλιστα, πραγματοποιήθηκε σημαντική μελέτη που συνέκρινε το σκυρόδεμά του με το σκυρόδεμα που τοποθετούνταν σε δεξαμενές, προκειμένου να διαπιστωθούν οι διαφορές τους.



Εικόνα 2.3: Η τσιμεντένια θόλος του Πανθέου, με τον γνωστό οφθαλμό (occulus, φωτ. από το άρθρο “Some Notes on Ancient Concrete”)

OM, SEM, XRD και FTIR αναλύσεις μας δείχνουν ότι στο Κολοσσαίο έχει τοποθετηθεί ασβέστης που έχει μετατραπεί σε ασβεστίτη, ενώ τα σκυροδέματα των δεξαμενών είναι ποζολανικά. Απ' το TGA πληροφορούμαστε επίσης ότι στο πρώτο υπάρχει περισσότερο ανθρακικό άλας, όμως λίγο CO<sub>2</sub> για να βεβαιωθούμε ότι ο ασβεστίτης μας είναι καθαρό. Φαίνεται λοιπόν πως στις δεξαμενές χρησιμοποιούνταν υψηλής ποιότητας ποζολάνες με αντοχή στο νερό, ενώ στο Κολοσσαίο χρησιμοποιήθηκε χαμηλότερης ποιότητας, για ενίσχυση του ασβέστη [39].

Αναφορικά με το κατά πόσο μπορούμε να εμπιστευτούμε τις αρχαίες πηγές, αλλη μελέτη, που επιχείρησε να αναπαραστήσει βιτρουβιανό αρχαίο σκυρόδεμα και να το συγκρίνει με πρωτότυπο, κατέληξε στο ότι ο τύπος του Βιτρουβίου είναι σχετικά κατάλληλος, αν και η ελαφρώς μεγαλύτερη αναλογία ποζολάνας ασβέστη έχει ως αποτέλεσμα ιδιότητες περισσότερο σύμφωνες με το αρχαίο σκυρόδεμα. Ίσως ο Βιτρούβιος ακολουθούσε κάποιον ακαδημαϊκό κανόνα [40].

## **2.3. Φαινόμενα και παράγοντες φθοράς**

Επιθυμώντας να μελετήσουμε μεταξύ άλλων και την κατάσταση διατήρησης των δειγμάτων από το Παλάτι του Νέστορα, σκόπιμο κρίνεται να αναφερθούμε συνοπτικά και στους τύπους φθοράς που εντοπίζονται διαχρονικά στα σκυροδέματα. Ο Hobbs [41] αναφέρει ότι η φθορά τόσο του απλού, όσο και του οπλισμένου σκυροδέματος μπορεί να προκληθεί από ποικίλες διεργασίες, οι οποίες για τη διευκόλυνση της μελέτης μας θα διαιρεθούν σε φυσικές, χημικές και βιολογικές. Για τον έλεγχο αυτών, έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα πρόβλεψης φθοράς [42], που συναρτούν τους κύριους τύπους φθοράς με τις περιβαλλοντικές συνθήκες και δημιουργούν μακρομοντέλο που σχετίζεται με τις φυσικές ιδιότητες του σκυροδέματος. Ακόμη και η στατιστική ανάλυση όμως [43] μπορεί να συνεισφέρει στην προσπάθεια αυτή.

### **2.3.1: Φυσική φθορά**

Στους παράγοντες που προκαλούν φυσικομηχανική φθορά στα σκυροδέματα κατατάσσονται η δομική φόρτωση, η κρούση, η πλαστική συρρίκνωση, η θερμική συστολή (κατά την ψύξη της θερμότητας ενυδάτωσης) καθώς και οι διαφορετικοί συντελεστές της στα γειτονικά υλικά, η συστολή ξήρανσης (αρχικά από την απώλεια υγρασίας και έπειτα από την ενανθράκωση), οι κύκλοι ψύξης και απόψυξης, τυχόν καταπονήσεις από φυσικά φαινόμενα (π.χ. σεισμός), η δράση του παγετού, καθώς και η κρυστάλλωση των αλάτων.

Η σημασία του τελευταίου παράγοντα είναι εξαιρετικά μεγάλη, καθώς πιθανόν να επιφέρει και άλλους τύπους φθοράς, όπως οι εξανθήσεις. Για τη λειτουργία του, έχουν προταθεί τρεις μηχανισμοί [44]:

1. Αλλαγή στερεού όγκου όταν το άνυδρο άλας γίνεται ένυδρο: Η συγκεκριμένη πρόταση έχει απορριφθεί καθώς δεν συμβαίνει για τον όγκο του νερού στον τελικό υπολογισμό: η άνυδρη μορφή έχει μικρότερο όγκο απ' την ένυδρη. Επίσης, δεν εξηγείται έτσι γιατί προκαλεί απολέπιση.
2. Πίεση ενυδάτωσης: Το άνυδρο άλας απορροφά υγρασία και ενυδατώνεται προκαλώντας πίεση στο πορώδες υλικό. Όμως η κρυσταλλική δομή ένυδρου είναι διαφορετική. Επίσης, αυτό δεν εξηγεί τη φθορά που προκαλεί το άνυδρο NaCl.



3. Πίεση κρυστάλλωσης: Όταν η διαλυμένη ουσία κρυσταλλώνεται σε υπερκορεσμένο διάλυμα ασκεί υψηλή πίεση, ικανή να διαταράξει τον φορέα. Επιβεβαιώθηκε πως αυτή είναι η σωστή εικασία λειτουργίας του μηχανισμού λοιπόν.

### 2.3.2: Χημική φθορά

Η χημική φθορά στα σκυροδέματα εκδηλώνεται με σειρές αντιδράσεων τόσο με την ατμόσφαιρα, όσο και με τα ίδια τα υλικά, γειτονικά και περιεχόμενα:

Αλκαλοπυριτική αντίδραση (ASR): Γειτονικοί λίθοι ή αδρανή τα οποία περιέχουν διοξείδιο του πυριτίου αντιδρούν με τα υδατοδιαλυτά αλκάλια του τσιμέντου (K, Na) και επιφέρουν διόγκωση στο σκυρόδεμα. Άμεσοι απότοκοι οι ρηγματώσεις, η καταστροφή του ιστού και η μείωση των μηχανικών αντοχών.

Αλκαλοανθρακική αντίδραση (ACR): Οφείλεται στον δολομίτη που περιέχουν τα αδρανή και αντιδρά με τα προαναφερθέντα αλκάλια προκαλώντας διογκώσεις.

Ενανθράκωση: Το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  του σκυροδέματος αντιδρά με το  $\text{CO}_2$  που υπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα, σχηματίζοντας  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Όμως το παραγόμενο  $\text{CaCO}_3$  έχει μεγαλύτερο μοριακό όγκο και ενώ στην αρχή μειώνει τους πόρους και τη διάχυση διαβρωτικών στοιχείων, στη συνέχεια δημιουργεί διείδυση των τελευταίων, ρηγματώσεις, μείωση αντοχών κ.α.

Προσβολή από χλωριόντα/ HCl: Σχηματίζουν ηλεκτροχημικά κελιά στο εσωτερικό του σκυροδέματος απειλώντας τον οπλισμό, ενώ το HCl διαλυτοποιεί το  $\text{CaCO}_3$ .

Σχηματισμός εντριγγίτη/θωμασίτη: Η επαφή με νερό πλούσιο σε θειικά, η πλούσια σε C-S-H πάστα τσιμέντου και το υψηλό Ph, σε συνδυασμό με τη έκθεση σε δονήσεις και το ψυχρό/υγρό κλίμα οδηγούν στη δημιουργία των άνωθεν μεγαλομοριακών ενώσεων, ο οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε αποκολλήσεις τμημάτων και σε ρηγματώσεις.

Προσβολή από θειικά: Σχηματίζεται ο πολύ πιο ευδιάλυτος γύψος.

### **2.3.3: Βιολογική φθορά**

Μεγάλη σημασία έχουν για τη κατάσταση διατήρησης και τη φθορά των σκυροδεμάτων και παράγοντες που σχετίζονται με τις βιολογικές δράσεις μυκήτων, βακτηρίων, βρυών, λειχηνών, μανιταριών αλλά και ανώτερων φυτικών οργανισμών. Τα προϊόντα μεταβολισμού αυτών των οργανισμών είναι όξινα και επιφέρουν διαλυτικά αποτελέσματα στο σκυρόδεμα. Ακόμη όμως και να μη λειτουργήσουν αυτούσια, σίγουρα είναι ικανά να επιτείνουν προϋπάρχουσες χημικές δράσεις, όπως αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Στην περίπτωση δε ενός μεγάλου φυτικού οργανισμού, η άσκηση τάσεων μπορεί να επιφέρει σημαντική φθορά.

# 3

## *Τα Σταθερά Ισότοπα*

### *3.1: Σταθερά ισότοπα: Η έννοια των ισοτόπων*

Τα τελευταία είκοσι χρόνια τα ισότοπα έχουν παγιωθεί ως ένας ιδιαίτερος κλάδος της γεωχημείας. Αξιοποιούν τεχνικές που βασίζονται στην παραδοχή ότι η ύλη δεν συνίσταται από στοιχεία απλά, αλλά από ισότοπα, τα οποία διακρίνονται με τη χρήση σύγχρονων αναλυτικών μεθόδων. Όπως γίνεται κι ετυμολογικά φανερό, ισότοπα είναι τα στοιχεία που καταλαμβάνουν «ίσο τόπο», δηλαδή την ίδια θέση στον περιοδικό πίνακα. Διαθέτουν ίδιο αριθμό πρωτονίων ( $Z$ ) και ηλεκτρονίων ( $e^-$ ), όμως διαφορετικό αριθμό νετρονίων ( $N$ ). Έχει υπολογιστεί πως στη φύση υπάρχουν περί τα 300 σταθερά και 1200 ραδιενεργά ισότοπα [45]. Σε πάρα πολλές χημικές ενώσεις που συναντάμε στη φύση μπορούμε να συναντήσουμε το φαινόμενο της ισοτοπικής κλασμάτωσης όπως ονομάζεται, της ποσοτικής δηλαδή διαφοροποίησης των ισοτόπων που τις απαρτίζουν [46]. Τα σταθερά ισότοπα που χρησιμοποιούνται κατά κόρον για τη μελέτη του περιβάλλοντος είναι αυτά του νερού ( $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ), του άνθρακα ( $^{13}\text{C}$ ), του θείου ( $^{34}\text{S}$ ) και του αζώτου ( $^{15}\text{N}$ ). Στην παρούσα μελέτη, αλλά και εν γένει για τα ιστορικά υλικά, αξιοποιούμε κυρίως τα ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ).

Η διαφοροποίηση αυτή στον Μαζικό Αριθμό ( $A$ ) του πυρήνα του στοιχείου μεταβάλλει τις χημικές του ιδιότητες, ακόμη και στο πλαίσιο της ίδια ένωσης. Για παράδειγμα, το  $\text{H}_2\text{O}$  με το  $\text{H}$  στη συνήθη του μορφή, δηλαδή με ένα πρωτόνιο ( $\text{N}$ ) στον πυρήνα του, παρουσιάζει διαφορές στην πυκνότητα, το σημείο πήξης και το σημείο βρασμού σε σχέση με το  $\text{H}_2\text{O}$  που περιλαμβάνει δύο πρωτόνια ( $\text{D}$ , δευτέριο).

Δεν απαντώνται όλα τα ισότοπα με την ίδια συχνότητα στη φύση όπως κατέστη ήδη φανερό. Αντίθετα, φαίνεται να υπάρχει μία προτίμηση σε κάποια ισότοπα σε σχέση με ορισμένα άλλα, η οποία καθιστά σαφέστερες τις διαφορές μεταξύ τους, ανάλογα και με τις συνθήκες του περιβάλλοντος, αλλά και τις διεργασίες που επιτελούνται.

Η τεχνική που μελετάται διακρίνεται σε δύο υποκατηγορίες. Αφενός, αυτή των τεχνητών ισοτόπων, η οποία στηρίζεται στην εφαρμογή των ισοτόπων αυτών για την σκόπιμη μεταβολή στη σύσταση του νερού ενός συγκεκριμένου υδρολογικού συστήματος. Αφετέρου, εκείνη των φυσικών ισοτόπων του περιβάλλοντος. Η συγκεκριμένη, βασίζεται στη φυσική ιχνηθέτηση του νερού, των φυτών και των ορυκτών, που προκύπτει από μεταβολές στην ισοτοπική σύστασή τους κατά τα εκάστοτε στάδια διεργασιών (π.χ. υδρολογικός κύκλος). Τα ισότοπα του περιβάλλοντος είναι τα σταθερά ισότοπα D,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ . Από αυτά, το D και το  $^{18}\text{O}$  συμμετέχουν στη δομή του μορίου του νερού, ενώ ο  $^{13}\text{C}$  απαντά στις ανθρακούχες ενώσεις.

### ***3.1.1: Σύντομη Ιστορική Αναδρομή***

Έτος-ορόσημο για τα σταθερά ισότοπα αποτέλεσε το 1914, όταν ο Van der Broek υποστήριξε ότι το ενδοατομικό φορτίο καθορίζεται απ' τη θέση στον περιοδικό πίνακα. Στήριξη βρήκε από τον F. Soddy, ο οποίος ονομάζει ισότοπα όσα στοιχεία έχουν μεν την ίδια θέση στον περιοδικό πίνακα, δεν διαθέτουν όμως σταθερή εξίσωση θετικών και αρνητικών φορτίων [47].

Το 1932, ο Urey [48] σε μεγάλη έρευνα του Πανεπιστημίου Columbia μελετά εκτενώς τα ισότοπα του H, ενώ παράλληλα ο Chadwick [49] εισάγει την συζήτηση περί ύπαρξης νετρονίων, παραθέτοντας ερευνητικά στοιχεία.

Μετά από χρόνια επιστημονικής πορείας και έρευνας, σήμερα τα σταθερά ισότοπα βρίσκουν ποικίλα και πολλαπλά πεδία εφαρμογής, όπως η ιατρική και οι επιστήμες υγείας [50, 51], η μελέτη του κλίματος [52], η οικολογία και η βιώσιμη ανάπτυξη [53, 54, 55], η προϊστορική διατροφή [56], οι παλαιοκλιματικές συνθήκες [57, 58], αλλά και τα πολιτισμικά αγαθά.

Γι' αυτά, έχουν προκύψει χρήσιμες εφαρμογές που αφορούν την επίδραση των περιβαλλοντικών παραγόντων, τις δευτερεύουσες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα καθώς και την αναγνώριση των εκάστοτε αιτιών φθοράς [59, 60], την ταυτοποίηση και

προέλευση των λίθων [61, 62]. Τονίστηκε παράλληλα η σημασία που έχει ο συνδυασμός της ανάλυσης σταθερών ισοτόπων με άλλες αναλυτικές μεθόδους [63,64,65].

### 3.2: Οξυγόνο-18 και Άνθρακας-13

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η μάζα του μορίου καθορίζει τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες [66]. Όσο λοιπόν μεγαλώνει η μάζα του μορίου του νερού, η τάση ατμών των διαφόρων ισοτοπικών μορφών του μορίου του νερού μικραίνει [67]. Έτσι, ο ατμός αυτός που προκύπτει είναι φτωχότερος σε βαριά ισότοπα από το αρχικό νερό, αλλά και από το υγρό που παραμένει. Για να ποσοτικοποιηθεί και να αποδοθεί αυτό, καθιερώθηκε ο όρος «διαφορά επί τοις χιλίοις» της ισοτοπικής αναλογίας ( $\delta$  ‰), με βάση ένα πρότυπο αναφοράς, το οποίο συνήθως είναι το SMOW (Standard Mean Ocean Water). Έχουν εντοπιστεί τρία ισότοπα οξυγόνου:  $^{16}\text{O}$  (99,757%) ,  $^{17}\text{O}$  (0,038%),  $^{18}\text{O}$  (0,205%) [68, 69]. Αναλύονται από αέρια CO και CO<sub>2</sub> με τη χρήση μεγάλου εύρους μεθόδων.

Ο άνθρακας είναι ένα στοιχείο που σχηματίζει ποικίλες ενώσεις και διαθέτει δύο σταθερά ισότοπα, με τιμές  $^{12}\text{C}$  και  $^{13}\text{C}$ , που απαντώνται σε συχνότητα 98, 93% και 1, 07% αντίστοιχα [70]. Για την μέτρησή τους χρησιμοποιούνται αέρια CO και CO<sub>2</sub>, που προέρχονται από πυρόλυση και βαθμολογούνται σύμφωνα με το πρότυπο V-PDB. Γενικότερα, το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας δύναται να συνδέσει τις ποικίλες (βιολογικές, φυσικές, ανθρωπογενείς) διεργασίες. Άνθρακας και οξυγόνο ανταλλάσσονται όχι μόνο με τη γη και τη θάλασσα, αλλά και με τα πετρώματα, ιζηματογενή και μη.

### 3.3. Το σύμβολο $\delta$

Προκειμένου να επιτευχθεί η μέτρηση ορθά, δεν επιχειρείται μέτρηση του λόγου αφθονίας των ισοτόπων στα φυσικά νερά και σε άλλα στοιχεία της φύσης, αλλά καθορίζεται μονάχα η σχετική διαφορά ανάμεσα στο λόγο βαρέως και ελαφρού ισοτόπου του δείγματος και σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Αυτή η διαφορά συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα  $\delta$  και δίνεται από τον εξής τύπο:

$$\delta = (R \text{ sample} - R \text{ reference} / R \text{ reference})$$

R είναι, στην περίπτωση του νερού, οι λόγοι των ισοτοπικών συγκεντρώσεων  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . Στην περίπτωση των ανθρακικών, πρόκειται για τους λόγους των ισοτοπικών συγκεντρώσεων  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  και  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . Θετικές τιμές φανερώνουν δείγματα εμπλουτισμένα σε βαριά ισότοπα σε σχέση με το R sample (πρότυπο δείγμα). Αντίστοιχα, οι αρνητικές τιμές φανερώνουν δείγματα με ελαττωμένα βαριά ισότοπα. Καθώς οι διαφορές είναι συνήθως μικρές, επιλέγουμε για μονάδα μέτρησης τα ποσοστά επί τοις χιλίοις ( $\delta \cdot 1000 = \delta(\text{‰})$ ). Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνονται και υψηλές ακρίβειες.

Σχετικά με τα πρότυπα αναφοράς τα οποία αξιοποιούνται στην έρευνα, στην περίπτωση του νερού επικρατεί το πρότυπο V-SMOW και στα ανθρακικά υλικά το PDB, για τα οποία αναγνωρίζουμε αναλυτικό λάθος 0,1-0,2‰.

# 4

## *Πειραματικό Μέρος*

### *4.1: Φασματομετρία Μάζας Αναλογίας Ισοτόπων (IRMS)*

Προκειμένου να εκμεταλλευτούμε τα πολλαπλά οφέλη της ανάλυσης σταθερών ισοτόπων σε τομείς όπως η αρχαιολογία, η βιολογία, η ιατρική, η γεωλογία κ.α., αξιοποιούμε την αναλυτική τεχνική της Φασματομετρίας Μάζας Αναλογίας Ισοτόπων (IRMS). Σύμφωνα με αυτή, τα ισότοπα μετρώνται πάντα σε σχέση με ένα ισοτοπικό πρότυπο, στο Φασματόμετρο Μάζας Αναλογίας Ισοτόπων (IRMS) [71].

Κατά τη Φασματομετρία Μάζας Αναλογίας Ισοτόπων, τα μόρια του δείγματος μετατρέπονται σε ιόντα με μεγάλη ταχύτητα. Έπειτα, διαχωρίζονται με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ), παρέχοντάς μας πληροφορίες σχετικά με την ποσοτική και ποιοτική σύσταση του υλικού, τη χημική του δομή, τη δομή και τη σύσταση των επιφανειών του, καθώς και την παρουσία και το ποσοστό ισοτόπων.

Ο αναλυτής του οργάνου μετατρέπει τα ιόντα σε ηλεκτρικό σήμα. Δύο προεξάρχουσες ιδιότητές του είναι η Διακριτική Ικανότητα ( $R$ ), δηλαδή η ικανότητα διάκρισης δύο κορυφών  $m/m + \Delta m$ , και η Διακρισιμότητα, η διαφορά δύο γειτονικών τιμών  $m/z$  ( $m_2 - m_1$ ) σε ppm. Με βάση τα παραπάνω, διακρίνουμε αναλυτές με μεγάλη, ή μικρή διακριτική ικανότητα.

Τέλος, απαιτείται η ύπαρξη ηλεκτρονικού υπολογιστή ο οποίος θα διαθέτει λογισμικό επεξεργασίας [72]. Στην παρούσα εργασία αξιοποιήθηκε το Isodat της Thermo Fisher [73].



Από την παραπάνω διαδικασία, προκύπτει η ανάλυση μάζας όλων των ιόντων με λόγο  $m/z$ , η καταγραφή της σχετικής αφθονίας τους, καθώς και ένα ραβδόγραμμα με τα στοιχεία.

Η μέτρηση στην παρούσα έρευνα πραγματοποιήθηκε στη Μονάδα Σταθερών Ισοτόπων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», με τη χρήση συστήματος εισαγωγής Gas Bench II και Φασματογράφου Μάζας Αναλογίας Ισοτόπων Thermo Scientific Delta V Plus.



*Εικόνα 4.1: Isotope Ratio Mass Spectrometer Delta V Plus από τη Thermo Scientific (εικόνα από το αρχείο του εργαστηρίου)*



Εικόνα 4.2: Άλλη όψη του φασματογράφου (εικόνα από το αρχείο του εργαστηρίου)



Εικόνα 4.3: Ο ιονιστής που αξιοποιήθηκε κατά τη διαδικασία (εικόνα από το αρχείο του εργαστηρίου)

## **4.2: Στερεομικροσκοπία**

Η μέθοδος της Στερεομικροσκοπίας αποτελεί θεμέλιο λίθο για ποικίλες εφαρμογές στην έρευνα και στις εργαστηριακές δοκιμές, ειδικά σε συνδυασμό με τα σύγχρονα ψηφιακά μέσα [74]. Τα πλεονεκτήματά της είναι αδιαμφισβήτητα και περιλαμβάνουν τόσο τη μεγάλη ευελιξία της, καθώς δεν περιορίζεται από τη φυσική κατάσταση του περιβάλλοντος εργασίας, ενώ μας παρέχει άμεσα μία δυναμική εικόνα, σε πραγματικό χρόνο. Επιπρόσθετα, είναι πηγή άφθονων πληροφοριών που έχουν να κάνουν όχι μόνο με το σχήμα και τη μορφολογία του δείγματος, αλλά και με την πόλωση, τη φάση, ή το φάσμα του φωτός. Το δείγμα δεν χρειάζεται κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία πριν την ανάλυσή του με το μικροσκόπιο, ενώ η μέθοδος είναι και μία καλή βάση για την εφαρμογή τεχνικών, όπως π.χ. η φασματοσκοπία Raman [75].

Κύριος σκοπός της είναι η παρατήρηση αντικειμένων σε μεγέθυνση. Το έργο αυτό εκπληρώνεται με την αξιοποίηση ακτινοβολιών οι οποίες απορροφώνται, ανακλώνται ή διαθλώνται απ' το δείγμα. Στο στερεομικροσκόπιο πηγή αυτών των ακτινοβολιών είναι το ορατό μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος [76]. Η μεγεθυντική δύναμη των φακών του μικροσκοπίου βασίζεται στο φαινόμενο της διάθλασης. Γενικότερα, η ποιότητα της μεγαλύτερης μεγέθυνσης καθορίζεται απ' τη διακριτική ικανότητα ( $R$ ) του οργάνου, την ικανότητά του δηλαδή να διακρίνει δύο σημειακές φωτεινές πηγές που βρίσκονται πολύ κοντά [77].

Η βασική διάταξη του Οπτικού Μικροσκοπίου αποτελείται από την πηγή φωτός, τον συγκεντρωτικό φακό, τον αντικειμενικό φακό και τον προσοφθάλμιο φακό. Σήμερα, διακρίνουμε ποικίλα είδη μικροσκοπίων: αντίθετης φάσης, αντίθεσης διαφορικής συμβολής, φθορισμού, πολωτικά κ.α.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, στη Σχολή Χημικών Μηχανικών και στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών, με τη χρήση στερεομικροσκοπίου της εταιρείας Ascania [78].



*Εικ.4.5: Το οπτικό μικροσκόπιο Ascania smt 4 (φωτό από προσωπικό αρχείο)*

### **4.3: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)**

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) αποτελεί μία τεχνική με μεγάλη σημασία για την επιστημονική έρευνα, καθώς μας παρέχει ποικίλες πληροφορίες [79]. Συγκεκριμένα, μας επιτρέπει την παρατήρηση και καταγραφή εικόνων σε πραγματικό χρόνο, αλλά εξαιρετικά μεγάλη ανάλυση. Έτσι, μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα σχετικά με μορφολογία, τη χημική σύνθεση, τη μικροδομή και τον βαθμό συσσώρευσης σωματιδίων, όχι όμως και για την εσωτερική δομή.

Η τεχνική βασίζεται στις αρχές της οπτικής φωτός. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιεί μία υψηλή δέσμη ηλεκτρονίων σε μεγάλη κλίμακα, η οποία παράγεται σε περιβάλλον υψηλού κενού προκειμένου να κινούνται τα ηλεκτρόνια χωρίς σκέδαση απ' τον αέρα. Η εν λόγω, σαρώνει όλη την επιφάνεια του δείγματος. Η αλληλεπίδραση δείγματος και ηλεκτρονίων προκαλεί ελαστικές και ανελαστικές αντιδράσεις. Όταν αυτό συμβαίνει, μία παραλλαγή του σήματος παράγει μία εικόνα στην επιφάνεια η οποία και αναλύεται [80].

Ένα συμβατικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης αποτελείται αρχικά από το «πιστόλι» ηλεκτρονίων, το οποίο βρίσκεται στην κορυφή και παράγει τα ηλεκτρόνια. Παράλληλα τα επιταχύνει [81]. Σημαντικό στοιχείο της δομής του οργάνου είναι οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί, που σε συνδυασμό με τα ανοίγματα χρησιμοποιούνται στην για την εστίαση, τα πηνία σάρωσης και ο ανιχνευτής σήματος που μας παρέχουν την πληροφορία, αλλά και ο θάλαμος δειγμάτων που συνδέεται με τη γραμμή κενού. Τέλος, διατίθεται πίνακας ελέγχου ο οποίος ποσοτικοποιεί τα ηλεκτρικά σήματα και τα μετατρέπει σε εικόνες και γραφήματα [82].

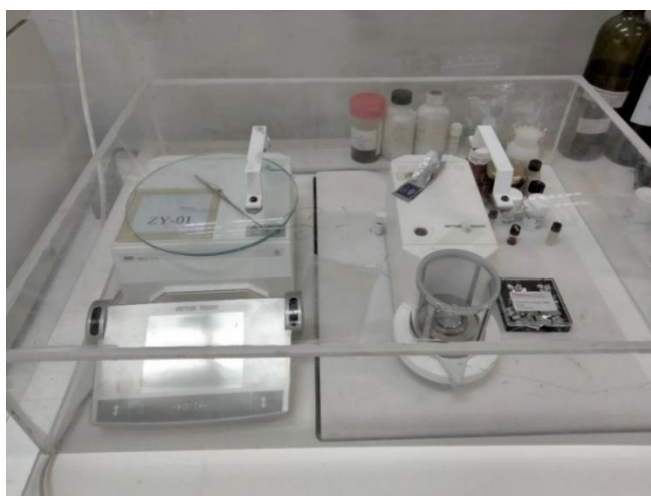
Η εξεταζόμενη τεχνική, σε συνδυασμό με τη μέθοδο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων X (EDX) και τα φάσματα που μας προμηθεύει, μας παρέχουν τη δυνατότητα ποσοτικής και ημι-ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης σε επιμέρους σημεία ή περιοχές του δείγματος.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το FEI/Quanta Inspect D8334 SEM της εταιρείας FEI, σε συνδυασμό με τον αναλυτή ακτίνων X του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

#### **4.4: Δείγματα και προετοιμασία**

Τα δείγματα που επεξεργαστήκαμε προέρχονται απ' τις εργασίες που πραγματοποιήθηκαν στον αρχαιολογικό χώρο της Πύλου, στα πλαίσια των έργων «Κατασκευή Νέου Στεγάστρου Προστασίας του Ανακτόρου του Νέστορος» και «Προστασία και ανάδειξη του Αρχαιολογικού χώρου του Ανακτόρου του Νέστορος», του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Δυτικής Ελλάδας Πελοποννήσου-Ιονίων Νήσων 2007-2013». Υπεύθυνες γι' αυτά ήταν η Διεύθυνση Μελετών και Εκτέλεσης Έργων Μουσείων και Πολιτιστικών Κτηρίων του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού και η Εφορεία Αρχαιοτήτων Μεσσηνίας. Τα έργα αυτά αποσκοπούσαν στην αναβάθμιση του μνημειακού περιβάλλοντος με την τοποθέτηση στεγάστρου όπως αναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο.

Πρόκειται για δείγματα προερχόμενα από το δάπεδο, τόσο από την τοποθέτηση του 2<sup>ου</sup> υποστηλώματος της δυτικής πλευράς (2B), όσο και από της ανατολικής (2Z), καθώς και από το 3<sup>ο</sup> υποστήλωμα αυτής (3B). Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η ανάλυση σταθερών ισοτόπων μεταφέρθηκαν στη Μονάδα Σταθερών Ισοτόπων του Ε.ΚΕ.ΦΕ. «Δημόκριτος», αποσπάστηκαν από τα κυβικά (5 x 5 x 5 cm) δείγματα τα απαραίτητα mg πούδρας κονίας από τρία στρώματα, άνω, μέσο και κατώτατο, ενώ ορισμένα κονιοποιήθηκαν εντελώς. Έπειτα, τόσο τα δείγματα όσο και τα πρότυπα αναφοράς (V-PDB) ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας αφού τοποθετήθηκαν σε μικροκάψουλες αλουμινίου (εύρος από 60-200 mg, ανάλογα την ουσία). Η εναλλαγή προτύπου και δείγματος στον δειγματοφορέα εξασφαλίζει την ακρίβεια της μέτρησης. Ακολούθησε η εισαγωγή στον φασματογράφο.



Εικόνα 4.4: Ζυγός ακριβείας (φωτό από προσωπικό αρχείο)

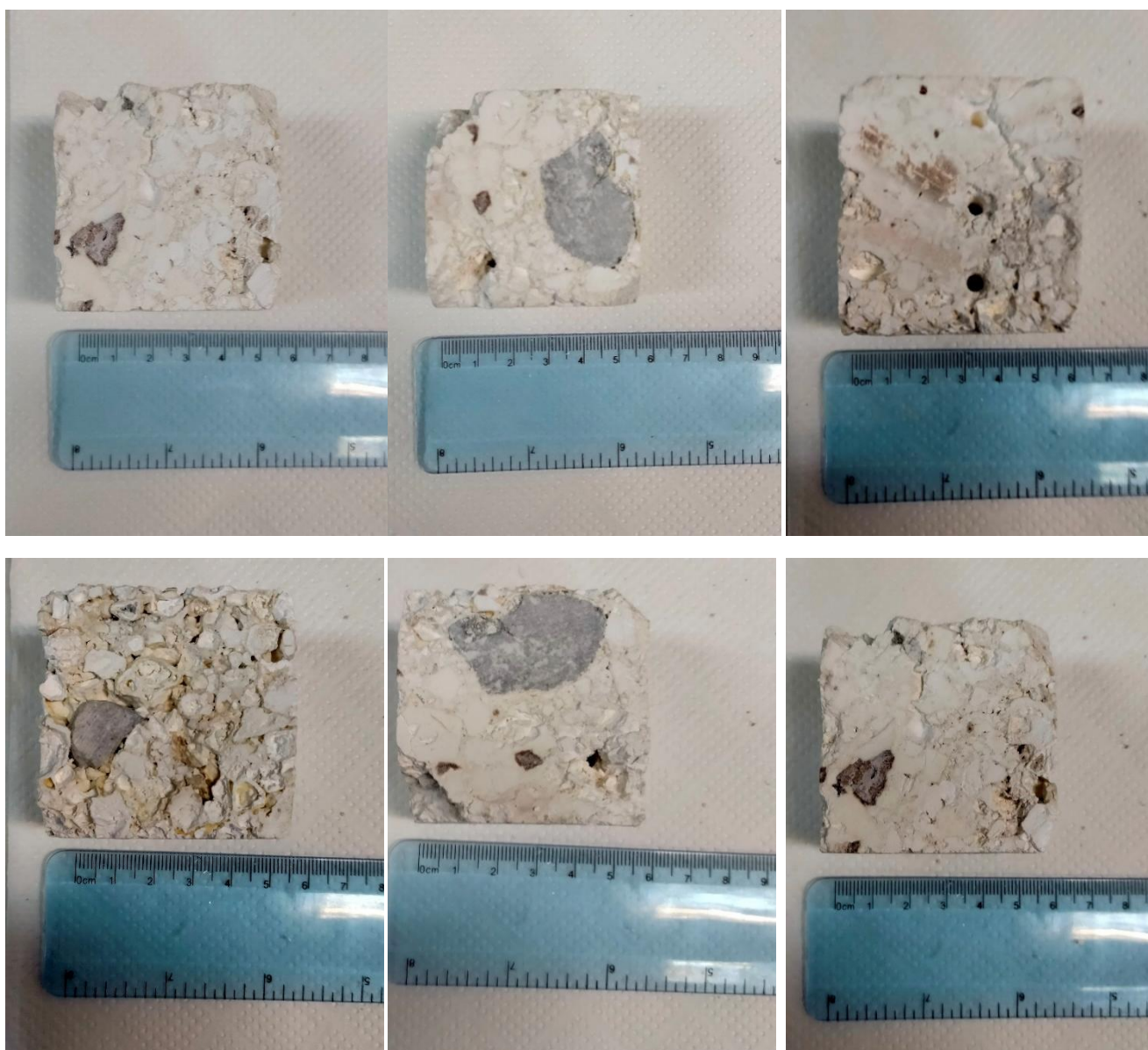


#### 4.4.1: Φωτογραφική τεκμηρίωση δειγμάτων

Παρατίθεται παρακάτω η πλήρης φωτογραφική απεικόνιση των κυβικών δειγμάτων που δειγμάτων μεγέθους 6 x 6, όπως πραγματοποιήθηκε στη Μονάδα Σταθερών Ισοτόπων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Κάποια από αυτά για τις ανάγκες της μέτρησης σταθερών ισοτόπων διασπάστηκαν ή κονιοποιήθηκαν.

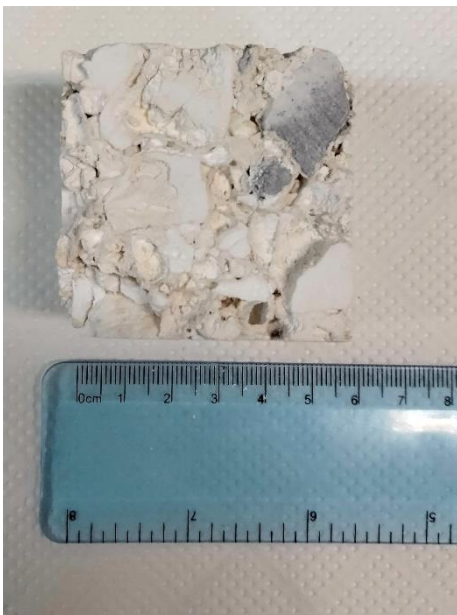
Πίνακας 4.1: Φωτογραφική Τεκμηρίωση Δειγμάτων

#### **NP 2B 3.1**





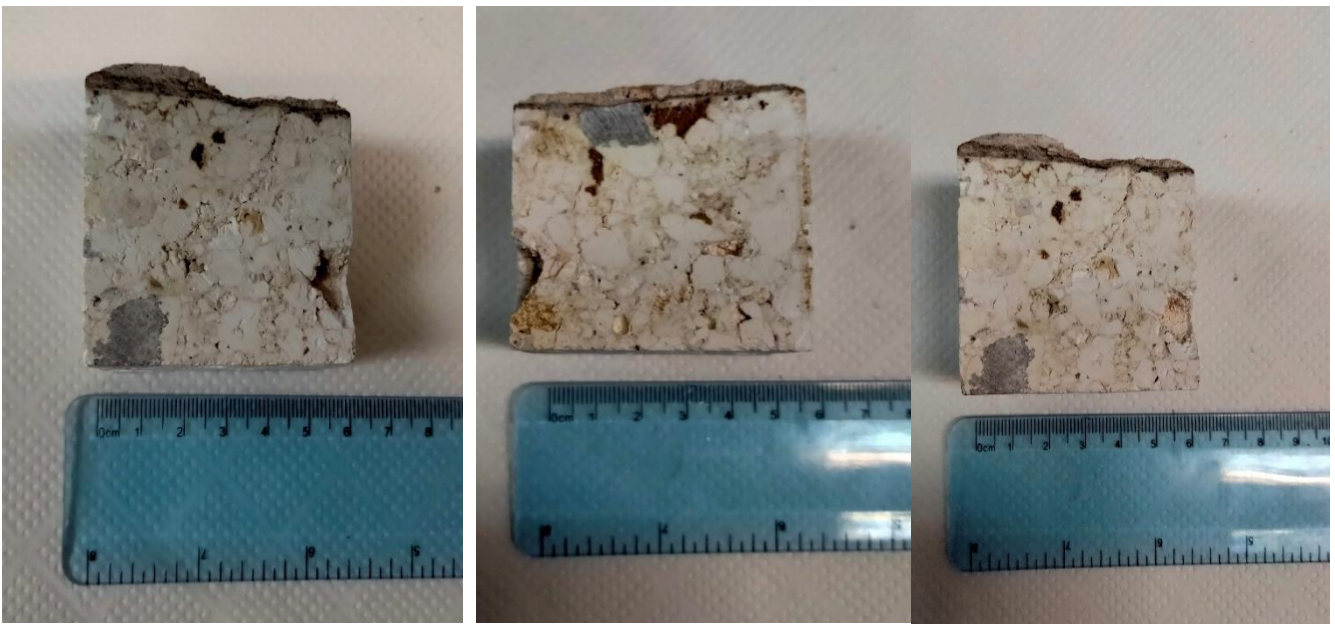
**NP 2B 3.2**







**NP 2B 4.4**

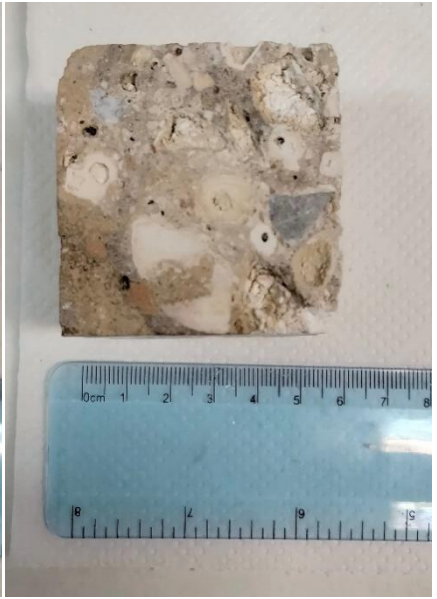




**NP 2B 4.3:**



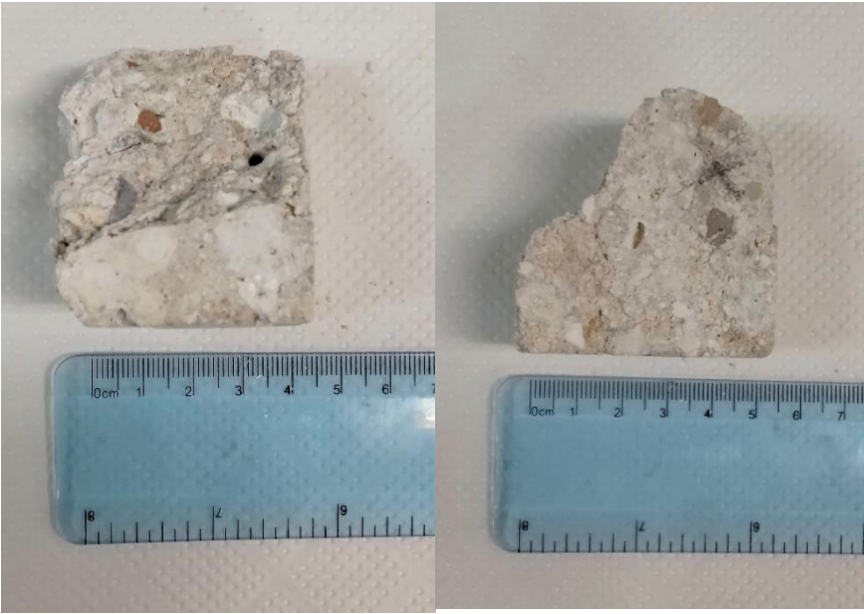




**NP 2Z 1.1**



**NP 2Z 2.1**



**NP 3B 2.1**







**NP 3B 2.2**





**NP 3B 5.1**





# 5

## *Αποτελέσματα-Συζήτηση Αποτελεσμάτων*

### *5.1: Οπτική Μικροσκοπία (Στερεομικροσκοπία)*

Ακολουθούν οι αναλύσεις των μικροσκοπιών που ελήφθησαν σε ορισμένα από τα διαθέσιμα δείγματα.



Εικόνα 5.1: **NP\_2B\_3.1** (x5)





Εικόνα 5.2: NP\_2B\_3.1 (x 10)

Από την εξέταση του δείγματος NP\_2B\_3.1 προκύπτει ότι το δείγμα παρουσιάζει σπές λόγω αποκόλλησης μέρους της συνδετικής κονιάς. Παράλληλα, εμφανίζονται περιοχές με καφέ επιστρώσεις, οι οποίες δείχνουν να έχουν καλή συνοχή με το όλον, του οποίου η συνοχή ποικίλει. Εντοπίζονται ανοιχτόχρωμα και σκουρόχρωμα αδρανή, τα οποία χαρακτηρίζονται από επαρκή πρόσφυση με την κονία.





Εικόνα 5.3: NP\_2B\_4.3 (x5)



Εικόνα 5.4: NP\_2B\_4.3 (x 10)

Η μελέτη του δείγματος NP\_2B\_4.3 μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι γενικές αρχές του πρώτου δείγματος ισχύουν και γι' αυτό: μικρά ανοιχτόχρωμα και μεγάλα σκουρόχρωμα αδρανή και καλή πρόσφυση. Ωστόσο, στο παρόν εντοπίζονται μικρορηγματώσεις, ενώ η επιφάνεια του δείγματος παρουσιάζει έντονη ανομοιομορφία. Οι πόροι θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν μεσαίας κατανομής.



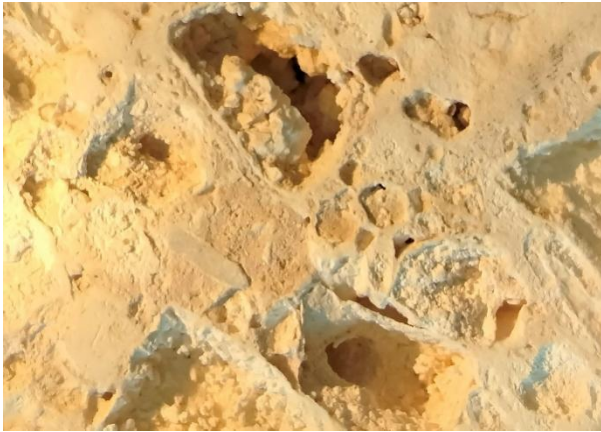


Εικόνα 5.6: **NP\_2B\_3.2** (x 10)

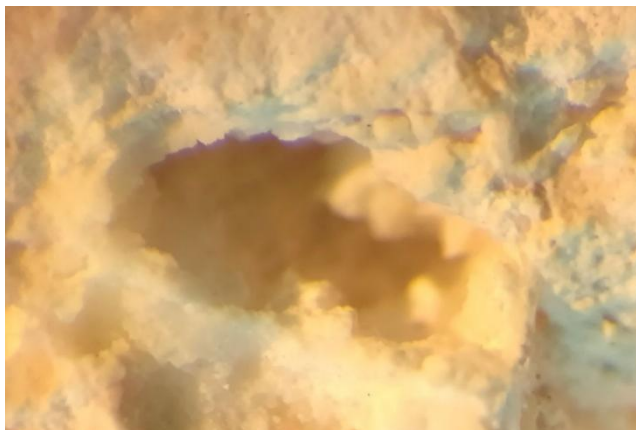
Για το δείγμα NP\_2B\_3.2 ισχύουν όσα είχαμε σχολιάσει και για το 2B\_3.1: Ανοιχτόχρωμα αδρανή, οπές και αποκολλήσεις κονιάς. Εντοπίζονται παράλληλα ογκώδη συσσωματώματα κονιάς.



Εικόνα 5.7: **NP\_2B\_4.4** (x 5)



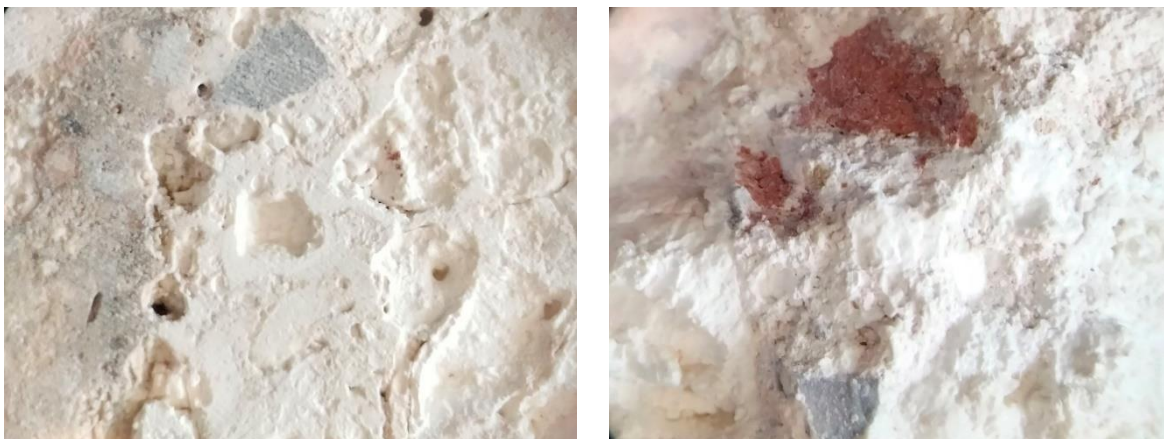
Εικόνα 5.8: NP\_2B\_4.4 (x 10)





Εικόνα 5.9: **NP\_2B\_4.4** (x 25)

Σχετικά με το δείγμα NP\_2B\_4.4, αφενός εντοπίζουμε σημαντικές επικαθίσεις, καφέ και πορτοκαλί χρώματος, αποφλοιώσεις και ρηγματώσεις, ενώ κατά τόπους η συνοχή ποικίλει και επηρεάζεται απ' τα σημεία διεπιφάνειας. Επιπλέον, και στο παρόν δείγμα παρουσιάζονται συσσωματώματα κονίας.



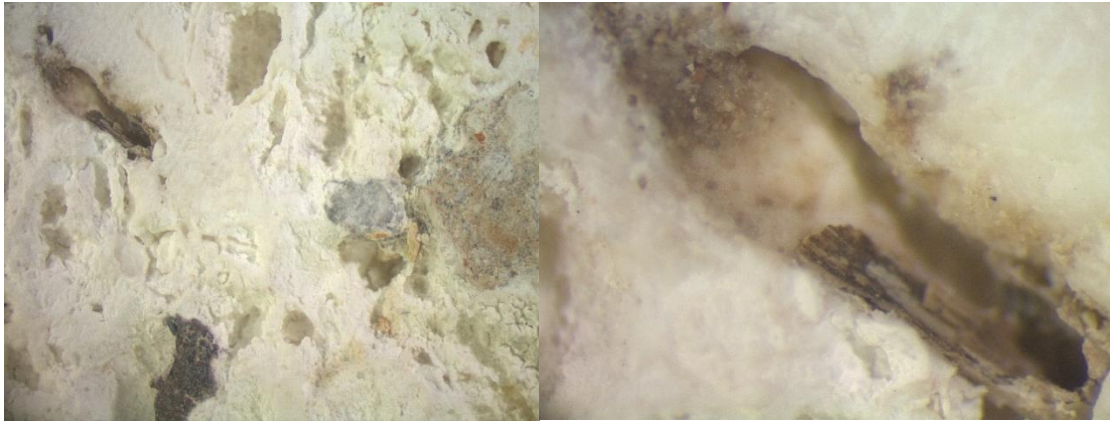
Εικόνα 5.5: **NP\_2Z\_2.1** (x 10)

Στο NP\_2Z\_2.1 εντοπίζονται διεπιφάνειες διαφορετικών στρώσεων, πορτοκαλί και γκρι επικαθίσεις καθώς και απολέπιση της επιφάνειας, ενώ αυξημένο φαίνεται και το πορώδες.



Εικόνα 5.10: **NP\_2Z\_1.1** (x 10)

Για το δείγμα NP\_2Z\_1.1 ισχύουν όσα αναφέραμε και για το NP\_2Z\_2.1, καθώς προέρχονται απ' την ίδια τομή.



Εικόνα 5.11: **NP\_3B\_3** (x 10, x 24- εικόνες αρχείου)

Η περιοχή αυτή παρουσιάζει διαφοροποιημένα αδρανή σε σχέση με τις προηγούμενες, καθώς διαθέτουν ποικιλία στο σχήμα και τον χρωματισμό. Παρατηρούνται επίσης ίχνη ξύλου.

Συνολικά, θα μπορούσαμε να πούμε πως τα δείγματα των περιοχών 2B και 2Z παρουσιάζουν παρόμοια σύσταση και βρίσκονται σε σχετικά καλή κατάσταση διατήρησης και είναι συνεκτικά. Αντίθετα, η περιοχή 3B διαφοροποιείται σε πολλαπλά επίπεδα, κυρίως όσον αφορά τη σύστασή της.

## 5.2: Μετρήσεις Φασματοσκοπίας Μάζας Αναλογίας Ισοτόπων

### (IRMS)

Ας θυμηθούμε πως, όπως αναλύθηκε στο δεύτερο κεφάλαιο, η τυπική διεργασία σχηματισμού ενός κονιάματος έχει ως εξής:

- Έψηση των ασβεστολιθικών πετρωμάτων και παραγωγή του CaO
- Έσβεση του CaO και παραγωγή του Ca(OH)<sub>2</sub>
- Σκλήρυνση του Ca(OH)<sub>2</sub> και παραγωγή του CaCO<sub>3</sub>

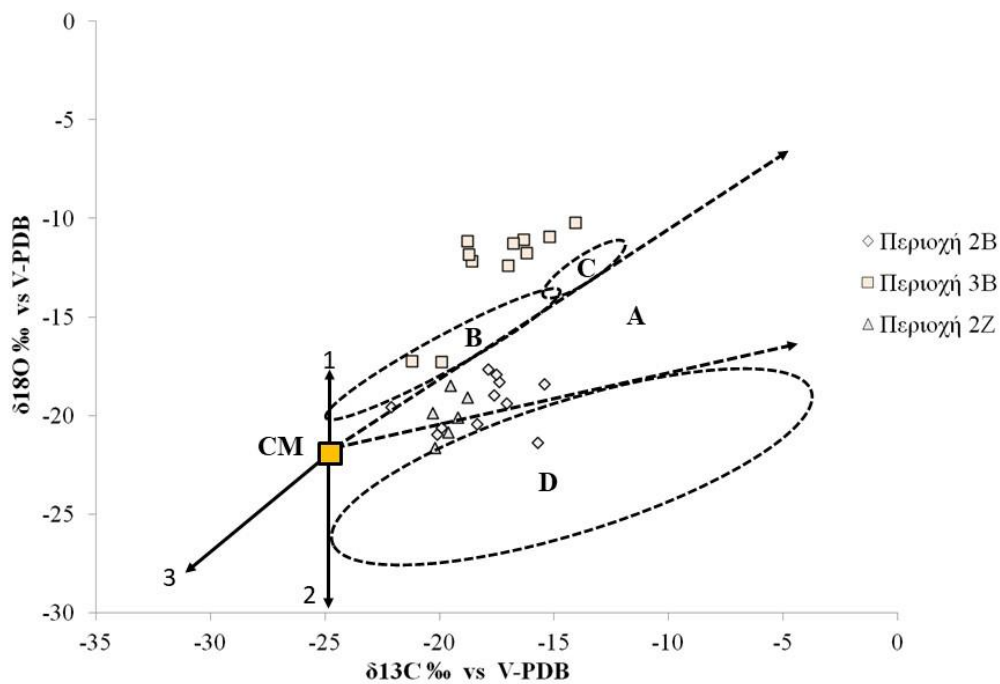
Εφαρμόστηκε λοιπόν στην παρούσα εργασία η τεχνική της Φασματοσκοπίας Μάζας Αναλογίας Ισοτόπων (IRMS) σε δέκα δείγματα προερχόμενα από το δάπεδο του Ανακτόρου του Νέστορα στην Πύλο. Αποσπάστηκε κονία από το ανώτερο, το μέσο και το κατώτερο στρώμα τους, προκειμένου να ανιχνευθεί το αρχικό ισοτοπικό τους αποτύπωμα και να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Από τις μετρήσεις προέκυψε η κάτωθι ισοτοπική σύσταση:

	Κωδ.Δείγματος	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$
		(‰)	(‰)
1a	NP-2B-3-1	-15.70	-21.40
1b	NP-2B-3-1	-15.40	-18.44
1c	NP-2B-3-1	-17.37	-18.31
2a	NP-2B-3-2	-17.86	-17.68
2b	NP-2B-3-2	-17.50	-17.93
2c	NP-2B-3-2	-17.60	-19.00
3a	NP-2B-4-3	-19.91	-20.64
3b	NP-2B-4-3	-22.11	-19.60
3c	NP-2B-4-3	-24.78	-21.94
4a	NP-2B-4-4	-17.07	-19.40
4b	NP-2B-4-4	-20.10	-21.00
4c	NP-2B-4-4	-18.34	-20.45
5a	NP-3B-2-1	-16.32	-11.09
5b	NP-3B-2-1	-15.20	-10.95
5c	NP-3B-2-1	-14.05	-10.22
6a	NP-3B-2-2	-17.00	-12.40
6b	NP-3B-2-2	-16.18	-11.77
6c	NP-3B-2-2	-18.77	-11.18
7a	NP-3B-5-1	-18.59	-12.20
7b	NP-3B-5-1	-18.71	-11.83

8a	NB-3B-5	-19.90	-17.30
8b	NB-3B-5	-21.18	-17.27
8c	NB-3B-5	-16.76	-11.29
9a	NP-2Z-1-2	-19.50	-18.51
9b	NP-2Z-1-2	-20.20	-21.67
9c	NP-2Z-1-2	-20.30	-19.90
10a	NP-2Z-1-1	-18.77	-19.10
10b	NP-2Z-1-1	-19.62	-20.85
10c	NP-2Z-1-1	-19.20	-20.11

Πίνακας 5.1: Ισοτοπική σύσταση σκυροδεμάτων από το Παλάτι του Νέστορα

Βασιζόμενοι στην μεθοδολογία που παρουσιάζεται στην έρευνα των Ντότσικα κ.α. [59], αξιοποιήσαμε τα πειραματικά δεδομένα προκειμένου να αξιολογήσουμε τα αποτελέσματα που προέκυψαν.



Διάγραμμα 5.1: Σχηματική αποτύπωση εξωγενών παραγόντων μεταβολής των  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$

Στο σημείο CM εντοπίζεται ασβεστίτης σχηματισμένος από απευθείας προσρόφιση του  $\text{CO}_2$  της ατμόσφαιρας σε ισχυρό αλκαλικό περιβάλλον ( $\text{pH} > 11$ ). Στα δείγματα της περιοχής A ο ασβεστίτης σχηματίζεται από το ατμοσφαιρικό  $\text{CO}_2$  και έχει μολυνθεί

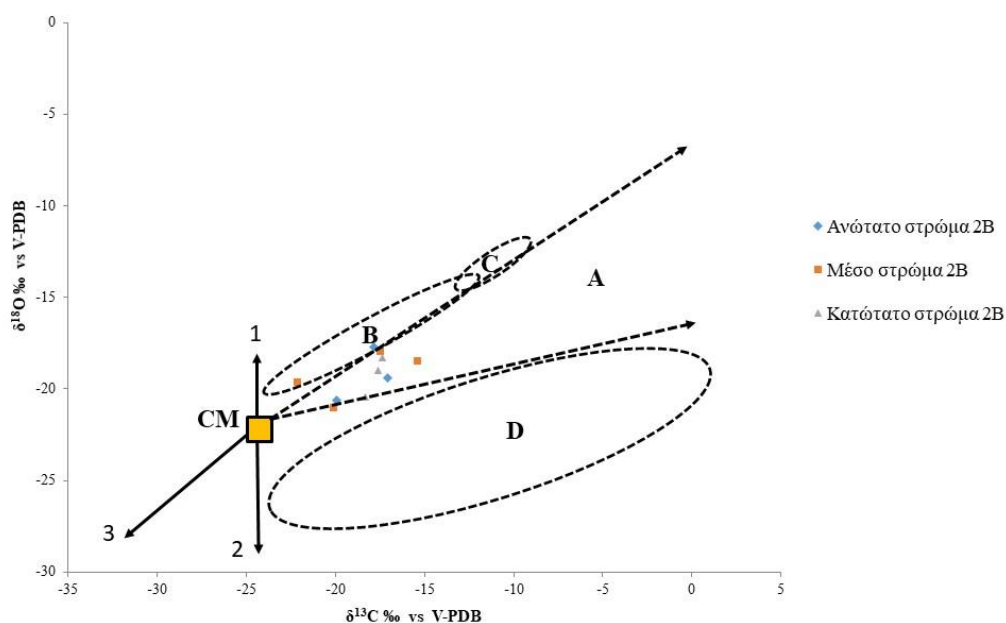


από κομμάτια φυσικού ασβεστόλιθου, ενώ σε αυτά της περιοχής B ο ασβεστίτης με ατμοσφαιρικό CO<sub>2</sub> σχηματίζεται με βαρύ ισοτοπικά νερό.

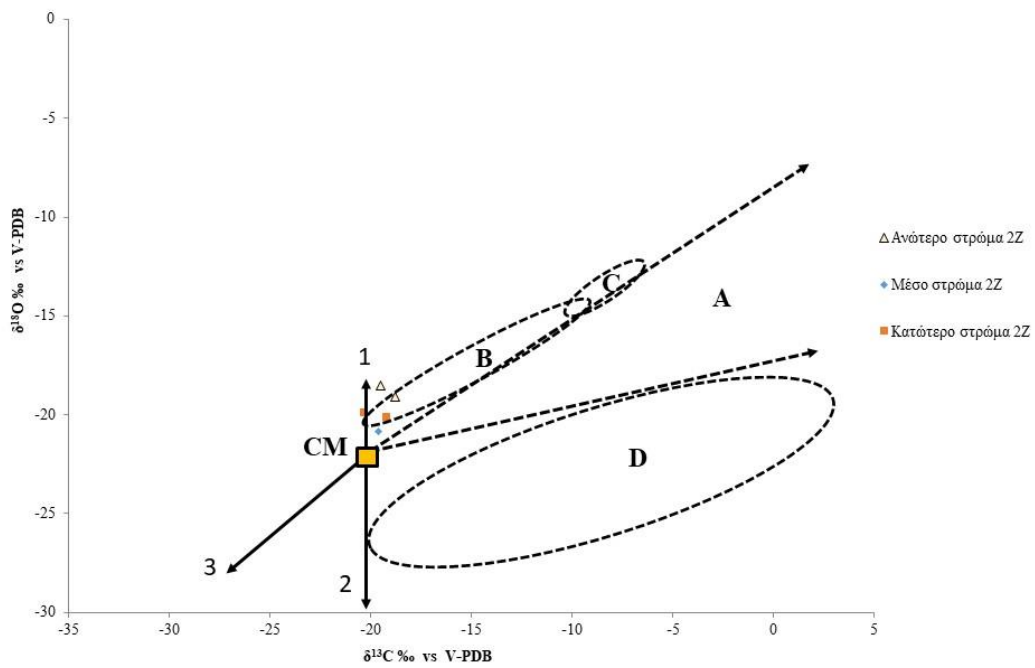
Στην περιοχή C, το δ<sup>18</sup>O του ασβεστίτη εμπλουτίζεται γιατί ισορροπεί με πυριτικά ορυκτά, ενώ στην D ο ασβεστίτης σχηματίζεται από CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας και νερό είτε ισοτοπικά ελαφρύ, είτε ανασυμπυκνωμένο. Οι γραμμές 1 και 2 υποδηλώνουν την πρωτογενή πηγή νερού που χρησιμοποιήθηκε για τα κονιάματα. Στην πρώτη, χρησιμοποιήθηκε πλούσιο σε βαριά ισότοπα, ενώ στη δεύτερη ελαφριά. Όσον αφορά την 3, υποδηλώνεται μείωση της ισοτοπικής τιμής άνθρακα και οξυγόνου, που δείχνει ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη με ελαφρύ νερό και CO<sub>2</sub> μικτής προέλευσης (ατμοσφαιρική και εδαφική).

Παρατηρούμε πως η πλειοψηφία των δειγμάτων βρίσκεται στην περιοχή A, γεγονός που φανερώνει πως τα ισότοπά τους βρίσκονται σε ισορροπία με τα δ<sup>13</sup>C και δ<sup>18</sup>O. Αξίζει να αναφέρουμε πως είναι φανερή μια τάση προς την περιοχή D, αλλά και πως τα δείγματα της περιοχής 3B διαφοροποιούνται αισθητά απ' τα υπόλοιπα, όπως επιβεβαιώθηκε και στο στερεομικροσκόπιο.

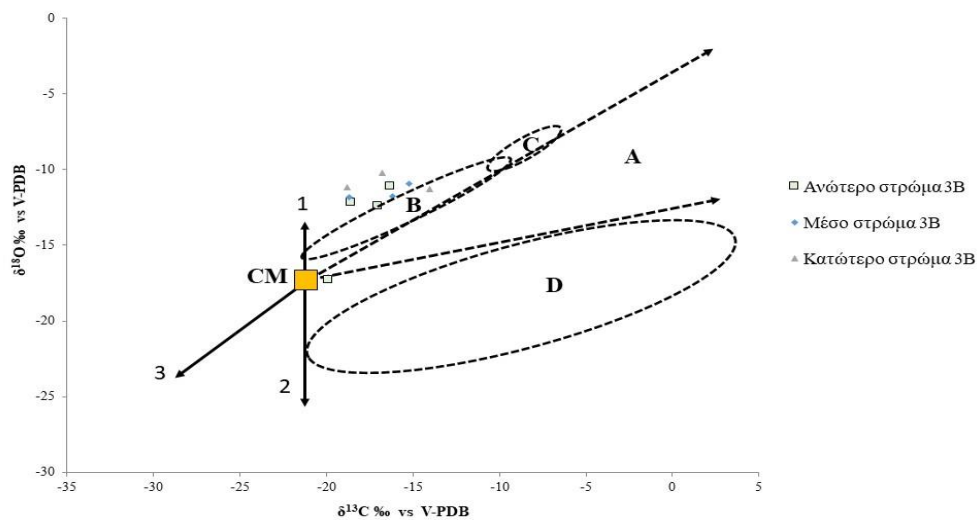
Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε ανάλογη προσέγγιση ανά περιοχή δειγματοληψίας, με μετακίνηση του σημείου CM.



Διάγραμμα 5.2 : Σχηματική αποτύπωση εξωγενών παραγόντων μεταβολής των δ<sup>13</sup>C και δ<sup>18</sup>O της περιοχής δειγματοληψίας 2B



Διάγραμμα 5.3 : Σχηματική αποτύπωση εξωγενών παραγόντων μεταβολής των  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  της περιοχής δειγματοληψίας 2Z



Διάγραμμα 5.4 : Σχηματική αποτύπωση εξωγενών παραγόντων μεταβολής των  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  της περιοχής δειγματοληψίας 3B

Για τις τρεις περιοχές, παρατηρούμε αισθητή διαφοροποίηση στον άξονα  $\gamma$ , δηλαδή όσον αφορά το  $\delta^{18}\text{O}$ . Αυτό, για τις περιοχές 2B και 2Z κυμαίνεται μεταξύ -18‰/-22‰ και -19‰/-22‰ αντίστοιχα, ενώ για την περιοχή 3B βρίσκεται στο -10‰/-17‰. Αντίθετα, οι τιμές του  $\delta^{13}\text{C}$  δεν παρουσιάζουν τόσο μεγάλη απόκλιση. Για την περιοχή 2B ταλαντεύονται μεταξύ -25‰/-16‰, για την περιοχή 3B από -21‰ ως -14‰, ενώ η περιοχή 2Z φαίνεται να έχει μικρότερο εύρος, με το  $\delta^{13}\text{C}$  να παραμένει στο -20‰. Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί emphaticά πως μονάχα δύο δείγματα προέρχεται από αυτήν την περιοχή, άρα παραμένει επισφαλής για επιπλέον συμπεράσματα.

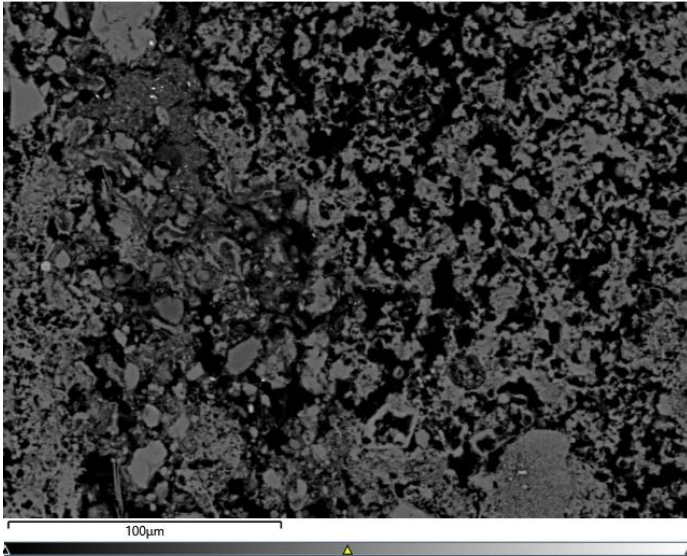
Όσον αφορά την ερμηνεία των σχημάτων, στην περιοχή 2B φαίνεται να πλειοψηφούν δείγματα της περιοχής A, ισορροπημένα δηλαδή με τα  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  της ατμόσφαιρας, ενώ και στην 2Z τείνουν προς την A. Η περιοχή 3B παρουσιάζει αυξημένο  $\delta^{18}\text{O}$ , το οποίο εμπλουτίστηκε λόγω ανταλλαγής με πυριτικά ορυκτά.

Καθώς σκοπός ήταν να εντοπιστούν οι αιτίες φθοράς του υλικού, χρησιμοποιήσαμε τα  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  γιατί αυτά μας φανερώνουν τα φαινόμενα διάλυσης και ανακρυστάλλωσης στην επιφάνεια και το βάθος των δειγμάτων. Η ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη γίνεται με μετεωρικό νερό και  $\text{CO}_2$  από διάφορες πηγές (ατμοσφαιρικό και βιολογικό). Από τα δείγματά μας, μόνο το 2B αντιπροσωπεύει το αρχικό υλικό και δεν έχει υποστεί διάβρωση. Είναι λοιπόν το καλύτερο προκειμένου να εξεταστεί με  $^{14}\text{C}$  και να χρονολογηθεί.

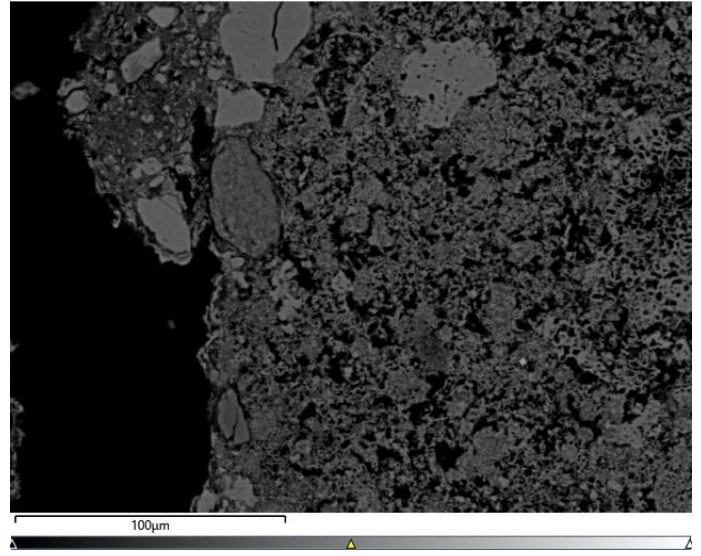
### 5.3: Αποτελέσματα SEM-EDX

Παρατίθενται κάτωθι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, στις οποίες γίνεται φανερή η μορφολογία των σκυροδεμάτων.

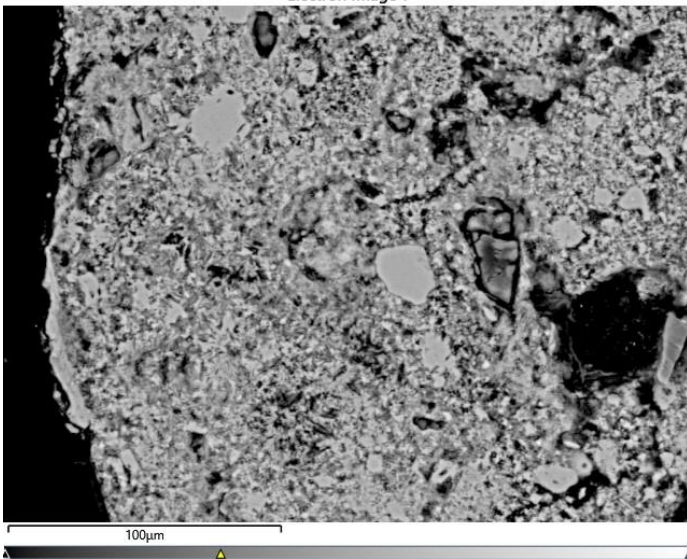
Electron Image 7



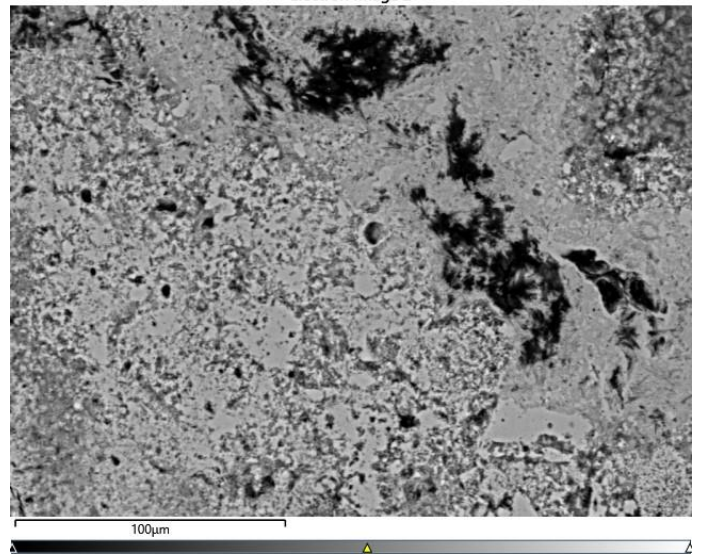
Electron Image 9



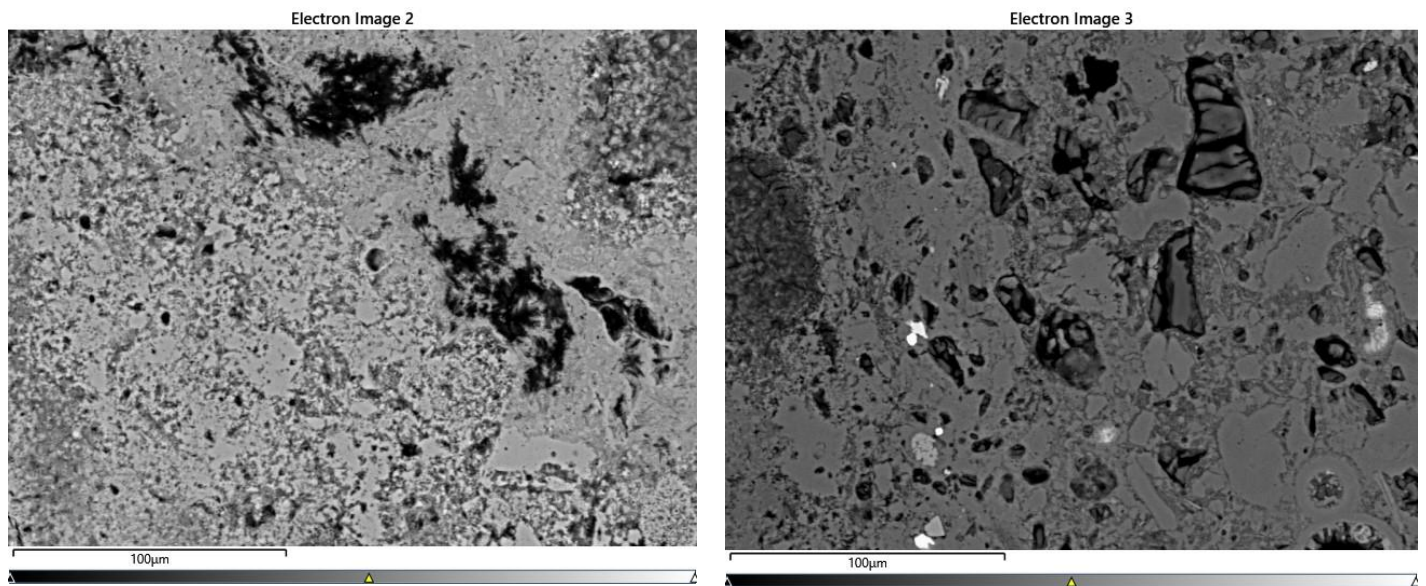
Electron Image 1



Electron Image 2







Εικόνα 5.12: Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας SEM

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα οξείδια των στοιχείων που εντοπίστηκαν στα δείγματα κατά την SEM-EDX ανάλυση και τα οποία παρατίθενται αναλυτικά στο παράρτημα, καθώς και ο μέσος όρος της τιμής τους σε ποσοστό επί τοις εκατό (%) για καθένα από τα δείγματα. Σε όσα από αυτά παρατίθενται δύο σειρές ποσοστών, είναι διότι έχουμε αποτελέσματα από δύο φάσματα. Ας σημειωθεί, τέλος, πως ελήφθησαν για τις μετρήσεις τυχαία σημεία επί των δειγμάτων για στατιστικούς λόγους.

Κωδικός Δείγματος	Επίπεδο Δειγματοληψίας	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	K
		(%)							
2B_3_1	1a	0.64	0.46	3.35	95.59	0.11	0.21	0.13	
	1b	0.76	0.24	1.66	97.1	0.17	0.24	0.27	
2B_3_2	2a	0.65	0.36	2.45	96.33	0.25	0.47	0.1	
	2b	2.13	5.07	11.64	81	0.26	0.36	0.05	
2B_4_3	3a	1.56	0.32	3.27	95	0.37	0.27	0.3	
	3b	3.19	0.11	1.33	96.9	0.24	0.57	0.16	
2B_4_4	4a	1.02	0.44	0.23	98.43	0.23	0.16	0.26	
	4b	0.6	0.22	0.8	98.8	0.07	0.11	0.2	
2Z_1_1	10a	0.5	0.76	1.25	97.83	0.17	0.47	0.37	
2Z_1_2	9a	0.62	2.31	3.53	93.24	0.36	0.55	0.33	
3B_2_1	5a	1.36	4.43	20.68	71.97	0.54	1.88	0.46	0.96
	5b	2.22	7.01	40.66	45.77	0.31	3.21	0.42	1.22
3B_2_2	6a	1.11	5.44	25.02	66.24	0.4	1.38	0.9	0.82
	6b	1.18	6.36	30.34	59.9	0.38	1.4	0.54	1.02
3B_5_1	7a	2.41	4.96	25.02	65.27	0.2	1.5		0.75
	7b	2.32	14.39	43.46	35.38	0.09	4.58		0.57
3B_5	8a	3.31	9.2	40.04	50.33				3.5

Πίνακας 5.2: Σύνοψη αποτελεσμάτων EDX

Όπως φαίνεται και στον πίνακα, τα δείγματα μας είναι καθαρά ασβεστιτικά. Οι περιοχές 2B και 2Z περιλαμβάνουν ελάχιστο πυρίτιο, το οποίο αυξάνεται σημαντικά στην περιοχή 3B.

Στα δείγματά μας εντοπίζονται μαγνήσιο (Mg), αλουμίνιο (Al), πυρίτιο (Si), ασβέστιο (Ca), μαγκάνιο (Mn), σίδηρος (Fe), στρόντιο (Sr) και κάλιο (K), ιδιαίτερο ενδιαφέρον ωστόσο παρουσιάζει η κατανομή τους στις περιοχές δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα, οι περιοχές 2B και 2Z έχουν όμοια σύσταση, με περιεχόμενα στοιχεία: Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, και Sr. Η περιοχή 3B όμως, που και παραπάνω μας απασχόλησε, παρουσιάζει πολλές διακυμάνσεις.

Αρχικά, είναι η μόνη που σε όλα της τα δείγματα εντοπίζεται K, ενώ τα δείγματα 3B\_5\_1 και 3B\_5 δεν περιέρχουν Sr. Στο τελευταίο επίσης δεν εντοπίζονται Mn και Fe.

Όσον αφορά το μαγνήσιο (Mg), αυτό παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση στα δείγματα της περιοχής 3B καθώς και μεμονωμένα στο δείγμα 2B\_4\_3, το οποίο πιθανότατα σχετίζεται με την περιοχή μέτρησης. Σαφώς αυξημένα στην περιοχή αυτή είναι και τα Al και Si, ενώ το ασβέστιο παρουσιάζεται αισθητά λιγότερο. Ας σημειωθεί ωστόσο πως οι τιμές του συνοδεύονται από μεγάλες τυπικές αποκλίσεις.

Το μαγκάνιο και το στρόντιο εμφανίζονται ανάλογα και περιορισμένα σε όλα τα δείγματα, ενώ ο σίδηρος είναι ελαφρά αυξημένος στην περιοχή 3B. Ιδιαίτερο είναι το δείγμα 3B\_5, αποτελούμενο κυρίως από ασβέστιο και πυρίτιο, αλλά και με ένα σεβαστό ποσοστό καλίου.

Εξετάζοντάς τα κατά επίπεδο δειγματοληψίας, μπορούμε να παρατηρήσουμε πως τα δείγματα των περιοχών 2B και 2Z δεν παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ επιφάνειας και μέσου όσον αφορά το Ca τους, σε αντίθεση με την περιοχή 3B της οποίας το μέσο το ασβέστιο μειώνεται σημαντικά σε σχέση με την επιφάνεια, ενώ το πυρίτιο (Si) αυξάνεται.

Έτσι, θα μπορούσαμε να καταλήξουμε πως απ' τα ασβεστιτικά μας δείγματα, αυτά που βρίσκονται στην περιοχή 2B έχουν διατηρήσει καλύτερα την αρχική τους σύσταση και μάλιστα σε όλα τους τα επίπεδα, ενώ αυτά της περιοχής 3B παρουσιάζουν αυξημένα πυριτικά, ιδιαίτερα στο μέσο τους.

# 6

## *Συμπεράσματα-Μελλοντική Έρευνα*

Μέσα από την παρούσα εργασία διαπιστώθηκε η μέγιστη χρησιμότητα των σταθερών ισοτόπων στη μελέτη, την κατανόηση των συνθηκών κατασκευής και στην κατάσταση διατήρησης των ιστορικών σκυροδεμάτων και κονιαμάτων. Η εξέταση στο στερεομικροσκόπιο των επιφανειακών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων σκυροδέματος από το δάπεδο του υστεροελλαδικού ανακτόρου της Πύλου μας φανερώνει πως πρόκειται για σχετικά συνεκτικό σκυρόδεμα, με καλή πρόσφυση αδρανών και κονιάς, που χαρακτηρίζεται από ορισμένες καφέ επικαθήσεις στην περιοχή 2B. Για το 2Z θα μπορούσαμε να σχολιάσουμε το αυξημένο πορώδες. Τα δείγματα της περιοχής 3B παρουσιάζουν διαφορετικά αδρανή, ενώ μέσα τους εντοπίστηκαν και οργανικά κατάλοιπα (ξύλο).

Από τη Φασματομετρία Μάζας Σταθερών Ισοτόπων εξήχθησαν επίσης ορισμένα χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τα ασβεστιτικά αυτά σκυροδέματα. Θα μπορούσαμε να πούμε πως τα προερχόμενα απ' την περιοχή 2B έχουν καλή κατάσταση διατήρησης, με βάση την πλειοψηφία των θέσεων τους στο γενικό διάγραμμα, αλλά και στα επιμέρους που εξετάστηκαν οι περιοχές δειγματοληψίας μία προς μία. Και από την τεχνική αυτή όμως, προκύπτουν πολύ μεγάλες αποκλίσεις της περιοχής 3B, η οποία παρουσιάζει θετικές τιμές οξυγόνου (ένδειξη ανακρυστάλλωσης ασβεστίτη, κακή κατάσταση διατήρησης).

Δεδομένου ότι όλα τα δείγματα προέρχονται από τα δάπεδα και ήταν εξίσου εκτεθειμένα στις καιρικές συνθήκες, θα μπορούσαμε να εικάσουμε πως η αισθητή αυτή διαφοροποίηση των δειγμάτων της 3B προέρχεται είτε από διαφορετική κατασκευαστική τεχνική, είτε από διαφορετική χρονολόγηση των δειγμάτων, που

άλλαξε τις περιβαλλοντικές συνθήκες, άρα και το ισοτοπικό αποτύπωμα του νερού σχηματισμού τους.

Η στοιχειομετρική ανάλυση που προέκυψε από τις μετρήσεις EDX, καθιστά σαφές ότι πρόκειται για καθαρά ασβεστιτικά σκυροδέματα, με κυρίαρχο στοιχείο το Ca σε όλα τα δείγματα και αυξημένο πυρίτιο (Si) σε αυτά της περιοχής 3B. Λοιπά περιεχόμενα στοιχεία είναι το μαγνήσιο (Mg), το αλουμίνιο (Al), το πυρίτιο (Si), το ασβέστιο (Ca), το μαγκάνιο (Mn), ο σίδηρος (Fe), το στρόντιο (Sr) και το κάλιο (K). Ποσοστιαίες διακυμάνσεις τους οφείλονται στην περιοχή λήψης της μέτρησης, καθώς ενδέχεται να προσπέσαμε σε αδρανές ή κάποια από τις πορτοκαλί/καφέ επικαθήσεις. Την αρχική ασβεστιτική σύσταση διατηρεί με βάσει τα ποσοστά επί τοις εκατό (%) η περιοχή δειγματοληψίας 2B.

Για τα δείγματα της περιοχής 3B ωστόσο, τόσο η ποσόστωση των στοιχείων, όσο και η ποικιλομορφία τους, διαφοροποιούνται αισθητά. Το αυξημένο Si μας οδηγεί σε περιεχόμενα πυριτικά ορυκτά σε μεγάλο βαθμό, ενώ το ελαττωμένο ασβέστιο συνυπογράφει όσα εξήχθησαν από την φασματομετρία μάζας σχετικά με την κατάσταση διατήρησης των δειγμάτων από αυτήν την περιοχή, του 3<sup>ου</sup> υποστηλώματος της ανατολικής πλευράς.

Όλες οι μετρήσεις συγκλίνουν στο γεγονός πως τα δείγματα της περιοχής 2B είναι αυτά που είναι καλύτερα διατηρημένα και πιο κοντά στην αρχική κατάσταση του υλικού κι επομένως αυτά είναι που προτείνονται για περαιτέρω έρευνα.

Θα μπορούσαμε να πούμε επιλογικά, πως η μέθοδος των σταθερών ισοτόπων σε συνδυασμό με τις αναλυτικές μεθόδους, από τις οποίες στην παρούσα εργασία αξιοποιήθηκε η SEM-EDX, μπορούν να μας διαφωτίσουν τόσο για την κατάσταση διατήρησης κονιαμάτων και σκυροδεμάτων, όσο και να επιβεβαιώσουν η μία τα πορίσματα της άλλης.

Σε συνέχεια της παρούσας έρευνας, προτείνεται η απόπειρα χρονολόγησης των δειγμάτων της 2B με ραδιενεργό άνθρακα <sup>14</sup>C, δεδομένων των οργανικών υλικών που περιέχουν, καθώς και η συνέχιση της έρευνας σταθερών ισοτόπων με άξονα τη μελέτη του παλαιοκλίματος και της αλληλεπίδρασής του με τα δείγματα.



## ***Βιβλιογραφία***

[1] C. Blegen and M. Rawson, *The Palace of Nestor at Pylos in Western Messenia*. Princeton: Princeton Univ Pr, 1969, pp. 1-41.

[2] Γ. Λώλος, *Η Πρωτεύουσα Του Νέστορος Και Η Γύρω Περιοχή: Πύλος Ημαθόεις*. Αθήνα: Ποταμός, 2004, pp. 9-19.

[3] M. Finné, K. Holmgren, C. Shen, H. Hu, M. Boyd and S. Stocker, "Late Bronze Age climate change and the destruction of the Mycenaean Palace of Nestor at Pylos", *PLOS ONE*, vol. 12, no. 12, pp. 1-18, 2017. Available: 10.1371/journal.pone.0189447.

[4] S. LaFayette, *The destruction and afterlife of the Palace of Nestor at Pylos*. Cincinnati, Ohio: University of Cincinnati, 2011, pp. 1-7, 282-290.

[5] Α. Προχόροφ, "Πύλος", *Μεγάλη Σοβιετική Εγκυκλοπαίδεια*. Ακάδημος, Αθήνα, pp. 114-116, 1978.

[6] "Pylos Regional Archaeological Project", *Classics.uc.edu*, 2021. [Online]. Available: <https://classics.uc.edu/prap/>. [Accessed: 27- Feb- 2021].

[7] J. Davis, S. Alcock, J. Bennet, Y. Lolos and C. Shelmerdine, "The Pylos Regional Archaeological Project Part I: Overview and the Archaeological Survey", *Hesperia*, vol. 66, no. 3, pp. 391-488, 1997. Available: 10.2307/148395

[8] E. Zangger, M. Timpson, S. Yazvenko, F. Kuhnke and J. Knauss, "The Pylos Regional Archaeological Project: Part II: Landscape Evolution and Site Preservation", *Hesperia*, vol. 66, no. 4, pp. 549-626, 1997. Available: 10.2307/148467.

[9] M. Nelson, "The architecture of Epano Englianos, Greece", *Hdl.handle.net*, 2021. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/1807/16513>.

[10] Β. Καλεσιοπούλου, "Η εσωτερική διακόσμηση των μυκηναϊκών μεγάρων", *Αρχαιολογία και Τέχνες*, no. 105, pp. 1-8, 2007.

[11] C. Hopkins, "The Megaron of the Mycenaean Palace", *Studi Micenea ed Egeo-Anatolici*, vol. 6, pp. 45–53, 1968.

[12] P. Rehak, *The role of the ruler in the prehistoric Aegean*. Liège, Belgique: Université de Liège, Histoire de l'art et archéologie de la Grèce antique, 1995, pp. 95-102.

[13] J. Hruby, "Crafts, Specialists, and Markets in Mycenaean Greece. The Palace of Nestor, Craft Production, and Mechanisms for the Transfer of Goods", *American Journal of Archaeology*, vol. 117, no. 3, p. 426, 2013. Available: 10.3764/aja.117.3.0423.

[14] E. Egan, *Nestor's Megaron*. Ohio: University of Cincinnati, 2015, pp. 298-303.

[15] M. Lang, *The Palace of Nestor at Pylos in Western Messenia, Vol. II*. Princeton: Princeton Univ Pr, 1969, pp. 3-10, 221-227.

[16] H. Brecoulaki, A. Andreotti, I. Bonaduce, M. Colombini and A. Lluveras, "Characterization of organic media in the wall-paintings of the "Palace of Nestor" at Pylos, Greece: evidence for a secco painting techniques in the Bronze Age", *Journal of Archaeological Science*, vol. 39, no. 9, pp. 2866-2876, 2012.

[17] Ν. Βασιλικού, *Μυκηναϊκός Πολιτισμός*. Αθήνα: Η εν Αθήναις Αρχαιολογική Εταιρεία, 1995, pp. 143-346.

[18] H. Schliemann, F. Adler and W. Dörpfeld, *Tiryns*. New York: Scribner, 1885.

- [19] M. Gambhir, *Concrete technology*. New Delhi: McGraw Hill Education, 2013.
- [20] A. M. Neville, *Properties of concrete*. Harlow: Pearson Education, 2012.
- [21] TEE, “ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ” [Ηλεκτρονικό].  
[http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL\\_GUIDES/CEMENT](http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/CEMENT)
- [22] Κ. Τσακαλάκης, *Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος*. Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2010, σελ. 1-68.
- [23] V. Ramachandran, and R. Feldman., "Concrete science.", *Concrete Admixtures Handbook*, pp. 1-66, 1996. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-081551373-5.50005-2> [Accessed 16 May 2021].
- [24] Σ. Τσίμας, *Δομικά Υλικά*. Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2001.
- [25] Α. Κορωναίος και Γ. Πουλάκος, *Τεχνικά Υλικά*. Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2006
- [26] R. Brooks and A. Corey, *Hydraulic properties of porous media*. Fort Collins, Colo.: Colorado state university, 1964.
- [27] TEE, “ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ” [Ηλεκτρονικό].  
[http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL\\_GUIDES/P\\_KONIAMATA/kol.htm](http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_KONIAMATA/kol.htm)
- [28] P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Bakolas and A. Moropoulou, "Physico-chemical study of Cretan ancient mortars", *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 5, pp. 651-661, 2003. Available: 10.1016/s0008-8846(02)01030-x.

[29] A. Neville and J. Brooks, *Concrete Technology*, 2nd ed. Harlow: Pearson Education, 1987, pp. 1-38.

[30] TEE, “ΤΣΙΜΕΝΤΟ” [Ηλεκτρονικό].

[http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL\\_GUIDES/P\\_CEMENT/](http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_CEMENT/)

[31] Cembureau, “Best Available Techniques for the cement industry” [Ηλεκτρονικό]

[http://www.partnersforinnovation.com/sustainablebeton/Landen%20&%20regio's/LinkedDocuments/CEMBUREAU\\_BAT\\_Reference\\_Document\\_2000-03.pdf](http://www.partnersforinnovation.com/sustainablebeton/Landen%20&%20regio's/LinkedDocuments/CEMBUREAU_BAT_Reference_Document_2000-03.pdf)

[32] A. Moropoulou, A. Bakolas and K. Bisbikou, "Investigation of the technology of historic mortars", *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1, no. 1, pp. 45-58, 2000. Available: 10.1016/s1296-2074(99)00118-1.

[33] The Concrete Society, “Cement History”, [Ηλεκτρονικό].

<http://www.concrete.org.uk/fingertips-nuggets.asp?cmd=display&id=286>

[34] A. Carolina Sparavigna, "Some Notes on Ancient Concrete", *International Journal of Sciences*, vol. 0, no. 02, pp. 1-6, 2014. Available: 10.18483/ijsci.412.

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

[36] Α. Μπακόλας, “Κριτήρια και μέθοδοι χαρακτηρισμού ιστορικών κονιαμάτων”, Ph.D. dissertation, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας ΙΙΙ: Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Αθήνα, 2002.

[37] A. Bakolas and E. Aggelakopoulou, "Pozzolanic activity of natural pozzolan–lime pastes and physicomechanical characteristics", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 135, no. 6, pp. 2953-2961, 2018. Available: 10.1007/s10973-018-7612-1.

- [38] B. Dix, "The manufacture of lime and its uses in the western Roman provinces", *Oxford Journal of Archaeology*, vol. 1, no. 3, pp. 331-346, 1982. Available: 10.1111/j.1468-0092.1982.tb00318.x.
- [39] D. Silva, H. Wenk and P. Monteiro, "Comparative investigation of mortars from Roman Colosseum and cistern", *Thermochimica Acta*, vol. 438, no. 1-2, pp. 35-40, 2005. Available: 10.1016/j.tca.2005.03.003.
- [40] E. Gotti, J. Oleson, L. Bottalico, C. Brandon, R. Cucitore and R. Hohlfelder, "A comparison of the chemical and engineering characteristics of ancient roman hydraulic concrete with a modern reproduction of vitruvian hydraulic concrete", *Archaeometry*, vol. 50, no. 4, pp. 576-590, 2008. Available: 10.1111/j.1475-4754.2007.00371.x.
- [41] D. Hobbs, "Concrete deterioration: causes, diagnosis, and minimising risk", *International Materials Reviews*, vol. 46, no. 3, pp. 117-144, 2001. Available: 10.1179/095066001101528420.
- [42] P. Basheer, S. Chidiact and A. Long, "Predictive models for deterioration of concrete structures", *Construction and Building Materials*, vol. 10, no. 1, pp. 27-37, 1996. Available: 10.1016/0950-0618(95)00092-5.
- [43] A. Moropoulou, P. Theoulakis and T. Chrysophakis, "Correlation between stone weathering and environmental factors in marine atmosphere", *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, vol. 32, no. 8, p. A359, 1995. Available: 10.1016/0148-9062(95)99390-j.
- [44] N. Thaulow and S. Sahu, "Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization", *Materials Characterization*, vol. 53, no. 2-4, pp. 123-127, 2004. Available: 10.1016/j.matchar.2004.08.013.

[45] J. Ehleringer and P. Rundel, "Stable Isotopes:History, Units, and Instrumentation", *Stable Isotopes in Ecological Research*, pp. 1-15, 1989. Available: 10.1007/978-1-4612-3498-2\_1

[46] Δ. Κυροπούλου, "Τεχνολογική εξέλιξη και παθογένειες ιστορικών κονιαμάτων", Ph.D. dissertation, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2016.

[47] F. Soddy, "Intra-atomic Charge", *Nature*, vol. 92, no. 2301, pp. 399-400, 1913. Available: 10.1038/092399c0.

[48] H. Urey, F. Brickwedde and G. Murphy, "A Hydrogen Isotope of Mass 2", *Physical Review*, vol. 39, no. 1, pp. 164-165, 1932. Available: 10.1103/physrev.39.164

[49] J. Chadwick, "Possible Existence of a Neutron", *Nature*, vol. 129, no. 3252, pp. 312-312, 1932. Available: 10.1038/129312a0

[50] N. Haskins, "The application of stable isotopes in biomedical research", *Biological Mass Spectrometry*, vol. 9, no. 7, pp. 269-277, 1982. Available: 10.1002/bms.1200090702

[51] R. Schellekens, F. Stellaard, H. Woerdenbag, H. Frijlink and J. Kosterink, "Applications of stable isotopes in clinical pharmacology", *British Journal of Clinical Pharmacology*, vol. 72, no. 6, pp. 879-897, 2011. Available: 10.1111/j.1365-2125.2011.04071.x

[52] E. Dotsika, S. Lykoudis and D. Poutoukis, "Spatial distribution of the isotopic composition of precipitation and spring water in Greece", *Global and Planetary Change*, vol. 71, no. 3-4, pp. 141-149, 2010. Available: 10.1016/j.gloplacha.2009.10.007

- [53] P. Chantzi, E. Dotsika, B. Raco, K. Albanakis, A. Poutouki and E. Samarztidou, "Environmental Impact on Fossil Record for Palaeological Reconstruction Studies", IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, vol. 44, p. 032008, 2016. Available: 10.1088/1755-1315/44/3/032008.
- [54] C. Máguas and H. Griffiths, "Applications of stable isotopes in plant ecology", *Progress in Botany*, pp. 472-505, 2003. Available: 10.1007/978-3-642-55819-1\_18
- [55] G. Lepoint, P. Dauby and S. Gobert, "Applications of C and N stable isotopes to ecological and environmental studies in seagrass ecosystems", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 49, no. 11-12, pp. 887-891, 2004. Available: 10.1016/j.marpolbul.2004.07.005
- [56] E. Dotsika, D. Michael, E. Iliadis, P. Karalis and G. Diamantopoulos, "Isotopic reconstruction of diet in Medieval Thebes (Greece)", *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 22, pp. 482-491, 2018. Available: 10.1016/j.jasrep.2018.08.019.
- [57] D. Psomiadis, E. Dotsika, K. Albanakis, B. Ghaleb and C. Hillaire-Marcel, "Speleothem record of climatic changes in the northern Aegean region (Greece) from the Bronze Age to the collapse of the Roman Empire", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 489, pp. 272-283, 2018. Available: 10.1016/j.palaeo.2017.10.021.
- [58] Z. Xia and Z. Yu, "Applications of Stable Isotopes to Studies of Paleohydrology and Paleoclimatology", *Encyclopedia of Water*, pp. 1-17, 2019. Available: 10.1002/9781119300762.wsts0042
- [59] Dotsika, E., Psomiadis, D., Poutoukis, D., Raco, B. and Gamaletsos, P., 2009. Isotopic analysis for degradation diagnosis of calcite matrix in mortar. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(7), pp.2227-2234.

- [60] J. Ambers, "Stable carbon isotope ratios and their relevance to the determination of accurate radiocarbon dates for lime mortars", *Journal of Archaeological Science*, vol. 14, no. 6, pp. 569-576, 1987.
- [61] E. Dotsika, D. Ignatiadou, A. Longinelli, D. Poutoukis and G. Diamantopoulos, "The fingerprint of Greek raw materials in the composition of ancient glasses with "unexpected" isotopic compositions", *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 22, pp. 559-567, 2018. Available: 10.1016/j.jasrep.2017.12.030.
- [62] N. Herz, "Carbon and Oxygen Isotopic Ratios: a Data Base for Classical Greek and Roman Marble", *Archaeometry*, vol. 29, no. 1, pp. 35-43, 1987. Available: 10.1111/j.1475-4754.1987.tb00395.x
- [63] N. Herz, "Provenance determination of Neolithic to Classical Mediterranean marbles by stable isotopes", *Archaeometry*, vol. 34, no. 2, pp. 185-194, 1992. Available: 10.1111/j.1475-4754.1992.tb00491.x
- [64] Y. Maniatis, D. Tambakopoulou, E. Dotsika and T. Stefanidou-Tiveriou, "Marble provenance investigation of Roman Sarcophagi from Thessaloniki", *Archaeometry*, vol. 52, no. 1, pp. 45-58, 2010. Available: 10.1111/j.1475-4754.2009.00469.x
- [65] Dotsika, E., Kyropoulou, D., Christaras, V. and Diamantopoulos, G., 2018.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  Stable Isotope Analysis Applied to Detect Technological Variations and Weathering Processes of Ancient Lime and Hydraulic Mortars. *Geosciences*, 8(9), p.339.
- [66] T. Dawson and P. Brooks, "Fundamentals of Stable Isotope Chemistry and Measurement", *Stable Isotope Techniques in the Study of Biological Processes and Functioning of Ecosystems*, pp. 1-18, 2001. Available: 10.1007/978-94-015-9841-5\_1
- [67] J. Hoefs, *Stable Isotope Geochemistry*, 8th ed. Göttingen: Universität Göttingen, 2018.



- [68] P. Szpak, J. Metcalfe and R. Macdonald, "Best practices for calibrating and reporting stable isotope measurements in archaeology", *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 13, pp. 609-616, 2017. Available: 10.1016/j.jasrep.2017.05.007
- [69] K. Rosman and P. Taylor, "Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 70, no. 1, pp. 217-235, 1998. Available: 10.1351/pac199870010217
- [70] IUPAC, "Isotopes Matter" [Ηλεκτρονικό].  
<https://www.isotopesmatter.com/>.
- [71] Z. Muccio and G. Jackson, "Isotope ratio mass spectrometry", *The Analyst*, vol. 134, no. 2, pp. 213-222, 2009. Available: 10.1039/b808232d.
- [72] Γ. Θεοδορίδης, *Βιοαναλυτική Χημεία*. Αθήνα: Ελληνικά Ηλεκτρονικά Ακαδημαϊκά Συγγράμματα και Βοηθήματα "Κάλλιπος", 2015.
- [73] "Thermo Fisher Scientific - UK", *ThermoFisher.com*, 2021. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/gr/en/home.html>.
- [74] M. Davidson and M. Abramowitz, "Optical microscopy", *Encyclopedia of imaging science and technology*. pp. 1106-1141, 2002.
- [75] L. Chen, Y. Zhou, R. Zhou and M. Hong, "Microsphere—Toward Future of Optical Microscopes", *iScience*, vol. 23, no. 6, 2020. Available: 10.1016/j.isci.2020.101211.
- [76] A. Diaspro, "Optical Microscopy", *Wiley Encyclopedia of Biomedical Engineering*. 2006.

[77] K. Fasseas, "Οπτικά (φωτονικά) μικροσκόπια, γενικές αρχές", *Aua.gr*, 2010. [Online]. Available: <https://www.aua.gr/fasseas/optika%20mikroskopia.htm>.

[78] "ASKANIA Mikroskop Technik Rathenow GmbH", *Askania.de*, 2021. [Online]. Available: <https://www.askania.de/en/>.

[79] G. Mansoureh and V. Parisa, "Synthesis of metal nanoparticles using laser ablation technique", in *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, A. Barhoum and A. Makhlof, Ed. Elsevier, 2018.

[80] Y. Yan, "Tribology and tribo-corrosion testing and analysis of metallic biomaterials", in *Metals for Biomedical Devices*, M. Niinomi, Ed. Sawston, U.K.: Woodhead Publishing, 2010.

[81] W. Zhou and Z. Wang, *Scanning microscopy for nanotechnology*. New York: Springer, 2010.

[82] M. de Assumpção Pereira-da-Silva and F. Ferri, "Scanning Electron Microscopy", *Nanocharacterization Techniques*, pp. 1-35, 2017. Available: 10.1016/b978-0-323-49778-7.00001-1



## Παράρτημα: Μετρήσεις EDX

2b_3_1									
All results in compound%									
Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	
Spectrum	Yes	0.43	0.57	2.78	96.92	0	0	0.25	
Spectrum	Yes	0.42	0.72	4.71	93.44	0.4	0.42	0	
Spectrum	Yes	1.37	0.54	4.75	93.82	0	0	0.25	
Spectrum	Yes	0.32	0	1.14	98.17	0.03	0.42	0	
Mean		<b>0.64</b>	<b>0.46</b>	<b>3.35</b>	<b>95.59</b>	<b>0.11</b>	<b>0.21</b>	<b>0.13</b>	
Std. deviation		0.49	0.32	1.73	2.32	0.20	0.24	0.14	
Max.		1.37	0.72	4.75	98.17	0.4	0.42	0.25	
Min.		0.32	0	1.14	93.44	0	0	0	
All results in compound%									
Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	Total
Spectrum	Yes	0.28	0	1.33	97.53	0.29	0.56	0.13	100
Spectrum	Yes	0.23	0.02	1.85	97.27	0	0.56	0.33	100
Spectrum	Yes	0.04	0.16	0.06	99.81	0.23	0.14	0	100
Spectrum	Yes	0.99	0.99	2.39	94.98	0	0.16	1	100
Spectrum	Yes	0.48	0.02	0.9	98.4	0.16	0.43	0	100
Spectrum	Yes	1.06	0	2.39	97.41	0	0	0.33	100
Spectrum	Yes	1.19	0.07	0.81	97.25	0.17	0.1	0.4	100
Spectrum	Yes	1.77	0.64	3.51	94.12	0.47	0	0	100
Mean		<b>0.76</b>	<b>0.24</b>	<b>1.66</b>	<b>97.10</b>	<b>0.17</b>	<b>0.24</b>	<b>0.27</b>	
Std. deviation		0.59	0.37	1.10	1.80	0.17	0.24	0.34	
Max.		1.77	0.99	3.51	99.81	0.47	0.56	1	
Min.		0.04	0	0.06	94.12	0	0	0	

2B\_3\_1

## 2b\_3\_2

All results in compound%

Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	Total
Spectrum	Yes	0.62	0.57	3.36	95.84	0.17	0.07	0	100
Spectrum	Yes	0.53	0.13	3.27	96.72	0	0	0	100
Spectrum	Yes	0	0.57	1.52	99.38	0	0	0	100
Spectrum	Yes	0.66	0	1.75	97.45	0	0.75	0	100
Spectrum	Yes	0.97	0.87	3.05	94.43	0.77	0	0.01	100
Spectrum	Yes	0.7	0.18	2.1	95.92	0	0.87	0.67	100
Spectrum	Yes	1.07	0.23	2.13	94.6	0.83	1.58	0	100
Mean		<b>0.65</b>	<b>0.36</b>	<b>2.45</b>	<b>96.33</b>	<b>0.25</b>	<b>0.47</b>	<b>0.10</b>	
Std. deviation		0.35	0.31	0.76	1.72	0.38	0.62	0.25	
Max.		1.07	0.87	3.36	99.38	0.83	1.58	0.67	
Min.		0	0	1.52	94.43	0	0	0	
Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	Total
Spectrum	Yes	4.52	11.61	24.5	59.66	0	0.23	0	100
Spectrum	Yes	0.43	1.4	2.81	95.19	0.34	0.51	0	100
Spectrum	Yes	2.34	1.79	3.76	93	0.06	0	0	100
Spectrum	Yes	0.54	1.13	5.69	92.8	0	0.22	0	100
Spectrum	Yes	3.01	8.41	16.28	70.88	0.08	0.62	0	100
Spectrum	Yes	5.95	13.72	27.7	53.59	0	0.19	0	100
Spectrum	Yes	1.62	7.59	14.69	75.35	0.47	0.35	0	100
Spectrum	Yes	1.23	5.43	15.78	78.08	0.15	0	0.08	100
Spectrum	Yes	1.24	0.07	3.06	93.82	0.11	1.21	0.48	100
Spectrum	Yes	3.56	8.76	19.67	68.68	0	0	0	100
Spectrum	Yes	0.09	0.1	2.65	96.84	0.54	0.41	0	100
Spectrum	Yes	1	0.77	3.1	94.1	1.35	0.56	0	100
Mean		<b>2.13</b>	<b>5.07</b>	<b>11.64</b>	<b>81.00</b>	<b>0.26</b>	<b>0.36</b>	<b>0.05</b>	
Std. deviation		1.81	4.83	9.24	15.29	0.39	0.35	0.14	
Max.		5.95	13.72	27.7	96.84	1.35	1.21	0.48	
Min.		0.09	0.07	2.65	53.59	0	0	0	

2B\_3\_2

## 2b\_4\_3

All results in compound%

Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	Total
Spectrum	Yes	2.14	0.61	2.8	94.62	0.7	0.27	0	100
Spectrum	Yes	0.01	0.65	3.24	93.81	0.9	0.68	0.72	100
Spectrum	Yes	1.92	0.06	4.08	94.34	0	0	0.81	100
Spectrum	Yes	0.58	0.93	2.92	94.52	0	0.58	1.18	100
Spectrum	Yes	0.77	0	2.9	96.61	0.02	0.41	0	100
Spectrum	Yes	1.49	0	3.42	95.61	0	0.33	0	100
Spectrum	Yes	1.78	0	8.58	92.63	0	0	0	100
Spectrum	Yes	3.29	0	1.33	95.03	1.09	0	0	100
Spectrum	Yes	4.25	1.53	1.16	94.21	0	0	0	100
Spectrum	Yes	0.12	0	0.66	98.6	0.53	0.37	0.51	100
Spectrum	Yes	1.28	0	8.18	91.23	0.18	0.36	0	100
Spectrum	Yes	1.11	0	0	98.82	1.04	0.2	0.36	100
Mean		<b>1.56</b>	<b>0.32</b>	<b>3.27</b>	<b>95.00</b>	<b>0.37</b>	<b>0.27</b>	<b>0.30</b>	
Std. deviation		1.25	0.51	2.68	2.20	0.45	0.23	0.41	
Max.		4.25	1.53	8.58	98.82	1.09	0.68	1.18	
Min.		0.01	0	0	91.23	0	0	0	
All results in compound%									
Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	Total
Spectrum	Yes	3.17	0	0	96.29	1.15	0.35	0.21	100
Spectrum	Yes	12.26	0	1.77	87.46	0	0.35	0	100
Spectrum	Yes	2.14	0.71	0.99	95.9	0	0	0.81	100
Spectrum	Yes	4.75	0	2.97	100.66	0	0	0	100
Spectrum	Yes	0.06	0	3.08	96.87	0.8	3.6	0	100
Spectrum	Yes	0.68	0.16	0.46	99.17	0	0	0	100
Spectrum	Yes	1.47	0	0.25	99.09	0	0.27	0.15	100
Spectrum	Yes	0.97	0	1.15	99.72	0	0	0.11	100
Mean		<b>3.19</b>	<b>0.11</b>	<b>1.33</b>	<b>96.90</b>	<b>0.24</b>	<b>0.57</b>	<b>0.16</b>	
Std. deviation		3.96	0.25	1.18	4.18	0.46	1.23	0.28	
Max.		12.26	0.71	3.08	100.66	1.15	3.6	0.81	
Min.		0.06	0	0	87.46	0	0	0	

2B\_4\_3

2b\_4\_4

All results in compound%

Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	Total
Spectrum	Yes	0.68	0.28	0.01	98.17	0.64	0.04	0.19	100
Spectrum	Yes	1.65	0.73	0	98.78	0	0	0	100
Spectrum	Yes	0	0	0.15	99.74	0.31	0	0.53	100
Spectrum	Yes	2.85	0.11	0	97.76	0	0.25	0	100
Spectrum	Yes	0.7	1.15	0.22	96.38	0.05	0.69	0.81	100
Spectrum	Yes	0.76	0.6	0.65	99.81	0	0	0.14	100
Spectrum	Yes	0.96	0	0	99.37	0.66	0	0	100
Spectrum	Yes	1.48	0.73	0.34	98.6	0.24	0	0	100
Spectrum	Yes	0.96	0.71	0.73	95.84	0.35	0.5	0.91	100
Spectrum	Yes	0.15	0.08	0.16	99.87	0	0.07	0	100
Mean		<b>1.02</b>	<b>0.44</b>	<b>0.23</b>	<b>98.43</b>	<b>0.23</b>	<b>0.16</b>	<b>0.26</b>	
Std. deviation		0.82	0.40	0.27	1.42	0.26	0.25	0.36	
Max.		2.85	1.15	0.73	99.87	0.66	0.69	0.91	
Min.		0	0	0	95.84	0	0	0	
Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	Total
Spectrum	Yes	1.53	0.52	2.9	94.92	0	0	0.42	100
Spectrum	Yes	1.55	0.4	0.46	98.28	0.3	0	0	100
Spectrum	Yes	0	0	0.65	100.3	0	0.17	0	100
Spectrum	Yes	0.45	0.64	0.29	99.88	0	0	0.16	100
Spectrum	Yes	0.37	0	0.06	100.99	0.15	0	0	100
Spectrum	Yes	0.99	0.26	0.92	97.81	0.08	0.34	0	100
Spectrum	Yes	0.76	0	0.55	98.85	0	0	0.64	100
Spectrum	Yes	0.24	0	0.18	99.79	0	0.6	0	100
Spectrum	Yes	0.07	0	1.04	98.74	0.17	0	0.27	100
Spectrum	Yes	0	0.35	0.96	98.45	0	0.02	0.55	100
Mean		<b>0.60</b>	<b>0.22</b>	<b>0.80</b>	<b>98.80</b>	<b>0.07</b>	<b>0.11</b>	<b>0.20</b>	
Std. deviation		0.59	0.25	0.81	1.69	0.10	0.20	0.25	
Max.		1.55	0.64	2.9	100.99	0.3	0.6	0.64	
Min.		0	0	0.06	94.92	0	0	0	

2B\_4\_4

2Z\_1\_1

All results in compound%

Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	Total
Spectrum	Yes	0.48	0	0.42	99.2	0	0.51	0	100
Spectrum	Yes	0	0	2.15	97.3	0	0.19	1.26	100
Spectrum	Yes	0.11	0.79	0.08	100.44	0	0	0.06	100
Spectrum	Yes	1.85	0.83	0.41	98.35	0	0	0	100
Spectrum	Yes	0	0.32	0.12	101.62	0	0	0	100
Spectrum	Yes	0.67	0.04	0.33	99.35	0.11	0	0	100
Spectrum	Yes	0	0	0.85	102.36	0	0	0	100
Spectrum	Yes	0	0.06	2.15	98.07	0.79	0	0	100
Spectrum	Yes	0	1.12	3.55	97.71	0	0.94	0	100
Spectrum	Yes	0.02	0.65	1.84	95.69	0	2.1	0.99	100
Spectrum	Yes	0	0.1	1.21	98.62	0.04	1.55	0	100
Spectrum	Yes	0.45	0	1.33	98.73	0.22	0	0.15	100
Spectrum	Yes	0	1.95	0.27	98.06	0.84	0	0.45	100
Spectrum	Yes	0	0.32	0	99.58	1.1	0	2.28	100
Spectrum	Yes	0.45	0.39	4.05	91.92	0.97	0.05	2.16	100
Spectrum	Yes	0	1.05	0	101.41	0	0.07	0	100
Spectrum	Yes	1.95	2.16	1.28	93.39	0	1.74	0	100
Spectrum	Yes	1.89	2.71	3.51	93.23	0	0	0	100
Spectrum	Yes	1.2	0	1.05	97.95	0.38	0	0.61	100
Spectrum	Yes	1.23	1.35	2.76	91.48	0.18	2.07	0.93	100
Spectrum	Yes	0	1.45	1.56	99.17	0	0	0	100
Spectrum	Yes	0.12	4	2.81	94.29	0.04	0	0	100
Spectrum	Yes	0.4	0.67	1.05	97	0	0.58	0.38	100
Spectrum	Yes	0	0	0.64	98.73	0	0.48	0.67	100
Spectrum	Yes	0.54	0.54	0	100.54	0	0	0.09	100
Spectrum	Yes	1.64	0	0.78	97.42	0	0.83	0.13	100
Spectrum	Yes	0	0	0.07	98.16	0.06	2	0.22	100
Spectrum	Yes	1.05	0.71	0.66	99.5	0	0	0	100
Mean		<b>0.50</b>	<b>0.76</b>	<b>1.25</b>	<b>97.83</b>	<b>0.17</b>	<b>0.47</b>	<b>0.37</b>	
Std. deviation		0.67	0.97	1.19	2.79	0.33	0.73	0.63	
Max.		1.95	4	4.05	102.36	1.1	2.1	2.28	
Min.		0	0	0	91.48	0	0	0	

2Z\_1\_1



2Z\_1\_2

All results in compound%

Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	Total
Spectrum	Yes	2.38	0	0.29	97.05	0.38	0.15	0.26	100
Spectrum	Yes	0.52	0	0.51	98.96	0	1.65	0	100
Spectrum	Yes	0	0	4.85	96.35	0.12	0.99	0.19	100
Spectrum	Yes	0.92	1.29	0	96.17	0.98	1.14	0	100
Spectrum	Yes	1.55	0	0.67	97.11	0.12	0.61	0.06	100
Spectrum	Yes	0	1.12	0	100.05	0.96	0	0.18	100
Spectrum	Yes	0	0	0.81	98.69	0.02	0.73	0.24	100
Spectrum	Yes	0	0.74	1.45	95.06	0.64	0.85	1.43	100
Spectrum	Yes	0.3	0	1.4	97.74	0	0.52	0.22	100
Spectrum	Yes	0	3.78	3.52	93.44	1.26	0	0	100
Spectrum	Yes	1.56	0.33	0.11	98.04	0.18	0	0.44	100
Spectrum	Yes	0.18	20.45	28.78	50.16	-0.34	0	0.9	100
Mean		<b>0.62</b>	<b>2.31</b>	<b>3.53</b>	<b>93.24</b>	<b>0.36</b>	<b>0.55</b>	<b>0.33</b>	
Std. deviation		0.81	5.82	8.09	13.68	0.49	0.54	0.43	
Max.		2.38	20.45	28.78	100.05	1.26	1.65	1.43	
Min.		0	0	0	50.16	-0.34	0	0	

2Z\_1\_2

3B\_2\_1

All results in compound%

Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	K
Spectrum	Yes	1.47	8.14	37.95	51.13	0.46	1.94	0	1.04
Spectrum	Yes	0	2.63	17.27	80.42	1.44	0.6	0	0.35
Spectrum	Yes	1.79	3.6	23.43	76.75	0	0.38	0	0.95
Spectrum	Yes	2.64	9.82	28.37	57	0.23	0.03	0.64	1.27
Spectrum	Yes	2.68	9.59	41.67	41.81	0.38	5.06	0	1.24
Spectrum	Yes	0.59	0.65	4.67	93.6	0.2	0	0.15	0.66
Spectrum	Yes	0.75	0	3.73	92.81	0	1.12	2.89	1.07
Spectrum	Yes	0.93	1.02	8.34	82.27	1.61	5.91	0	1.07
Mean		<b>1.36</b>	<b>4.43</b>	<b>20.68</b>	<b>71.97</b>	<b>0.54</b>	<b>1.88</b>	<b>0.46</b>	<b>0.96</b>
Std. deviation		0.97	4.12	14.70	19.53	0.63	2.32	1.01	0.31
Max.		2.68	9.82	41.67	93.6	1.61	5.91	2.89	1.27
Min.		0	0	3.73	41.81	0	0	0	0.35
Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	K
Spectrum	Yes	3.81	12.57	58.09	20.11	0	4.48	0	2.26
Spectrum	Yes	2.08	9.77	49.71	30.64	0.12	4.92	0.88	1.89
Spectrum	Yes	1.06	7.94	46.07	44.93	0	1.36	0	0.42
Spectrum	Yes	4.87	4.61	23.86	64.88	0	1.16	0.48	0.15
Spectrum	Yes	5	4.9	29.55	59.99	0.18	1.04	0	0.52
Spectrum	Yes	1.71	7.24	43.77	44.52	0	1.53	0.7	0.84
Spectrum	Yes	0.75	4.99	52.02	29.69	2.52	9.44	0	3.04
Spectrum	Yes	0.89	7.64	47.13	36.5	0	6.04	0.44	1.48
Spectrum	Yes	0.73	4.67	22.75	71.02	0.27	0.74	0	0.6
Spectrum	Yes	1.27	5.77	33.67	55.39	0	1.37	1.7	1.03
Mean		<b>2.22</b>	<b>7.01</b>	<b>40.66</b>	<b>45.77</b>	<b>0.31</b>	<b>3.21</b>	<b>0.42</b>	<b>1.22</b>
Std. deviation		1.70	2.61	12.34	16.77	0.78	2.91	0.56	0.93
Max.		5	12.57	58.09	71.02	2.52	9.44	1.7	3.04
Min.		0.73	4.61	22.75	20.11	0	0.74	0	0.15

3B\_2\_1

## 3B\_2\_2

All results in compound%

Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	K
Spectrum	Yes	0	3.91	27.6	66.58	0	2.09	0	0.96
Spectrum	Yes	0.19	1.71	13.93	79.98	0.13	1.35	2.22	0.48
Spectrum	Yes	0.3	5.12	18.02	71.76	1.23	0	3.18	0.71
Spectrum	Yes	2.7	9.71	32.5	55.72	0.8	0.84	0	0.78
Spectrum	Yes	2.62	5.16	29.67	63.15	0	1.56	0	0.69
Spectrum	Yes	0.83	7.04	28.38	60.26	0.22	2.42	0	1.27
Mean		<b>1.11</b>	<b>5.44</b>	<b>25.02</b>	<b>66.24</b>	<b>0.40</b>	<b>1.38</b>	<b>0.90</b>	<b>0.82</b>
Std. deviation		1.23	2.73	7.31	8.66	0.50	0.87	1.43	0.27
Max.		2.7	9.71	32.5	79.98	1.23	2.42	3.18	1.27
Min.		0	1.71	13.93	55.72	0	0	0	0.48

All results in compound%

Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	K
Spectrum	Yes	0.2	3.05	17.14	78.55	0.92	4.57	0	0
Spectrum	Yes	1.66	8.5	45.39	43.27	0.23	1.51	0	0.83
Spectrum	Yes	0.32	6.05	30.45	61.84	0	0.19	1.46	0.02
Spectrum	Yes	1.61	6.94	29.68	57.69	0	1.02	2.15	0.96
Spectrum	Yes	1.45	7.79	40.36	46.18	0.04	1.75	1.81	0.63
Spectrum	Yes	0.92	12.5	41.46	41.97	0.51	0.48	0	2.23
Spectrum	Yes	2.24	5.63	28.09	63.19	0.76	1.19	0	1.74
Spectrum	Yes	2.21	6.5	29.54	58.35	0.28	3.26	0	1.17
Spectrum	Yes	1.16	3.89	24.84	66.39	1.07	0	0	1.76
Spectrum	Yes	0	2.7	16.49	81.57	0	0	0	0.89
Mean		<b>1.18</b>	<b>6.36</b>	<b>30.34</b>	<b>59.90</b>	<b>0.38</b>	<b>1.40</b>	<b>0.54</b>	<b>1.02</b>
Std. deviation		0.81	2.90	9.74	13.61	0.41	1.49	0.89	0.73
Max.		2.24	12.5	45.39	81.57	1.07	4.57	2.15	2.23
Min.		0	2.7	16.49	41.97	0	0	0	0

3B\_2\_2

3B\_5\_1

All results in compound%

Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	K
Spectrum	Yes	0.39	3.19	52.71	42.45	0	1.46	0.38
Spectrum	Yes	2.04	4.86	18.19	72.68	0	1.3	0.95
Spectrum	Yes	1.75	4.12	27.06	64.63	0.53	1.17	0.74
Spectrum	Yes	4.18	7.21	27.25	56.13	0.52	3.71	1
Spectrum	Yes	3.05	6.41	24.85	63.74	0	1.57	0.71
Spectrum	Yes	2.79	3.3	12.27	79.98	0	1.16	0.59
Spectrum	Yes	2.83	4.39	19.98	69.93	0.17	1.18	1.51
Spectrum	Yes	0.6	3.69	13.88	80.39	0.34	0.43	0.67
Spectrum	Yes	4.23	4.9	21.85	67.49	0	1.25	0.32
Spectrum	Yes	2.24	7.56	32.13	55.27	0.44	1.75	0.62
Mean		<b>2.41</b>	<b>4.96</b>	<b>25.02</b>	<b>65.27</b>	<b>0.20</b>	<b>1.50</b>	<b>0.75</b>
Std. deviation		1.30	1.58	11.52	11.71	0.23	0.85	0.34
Max.		4.23	7.56	52.71	80.39	0.53	3.71	1.51
Min.		0.39	3.19	12.27	42.45	0	0.43	0.32
Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	K
Spectrum	Yes	2.58	4.73	81.12	10.27	0	1.81	0
Spectrum	Yes	0	4.62	22.85	73.4	0	0.47	0.37
Spectrum	Yes	0.33	0	9.34	87.68	0	2.55	1.39
Spectrum	Yes	4.08	4.48	80.39	8.54	0	2.4	0.52
Spectrum	Yes	3.43	13.33	53.56	25.82	0.05	2.9	0.91
Spectrum	Yes	0.29	42.65	34.63	2.51	0	21.7	0
Spectrum	Yes	6.71	13.53	37.42	37.59	0	4.29	0.97
Spectrum	Yes	1.41	9.23	47.05	41.24	0	2.34	0.27
Spectrum	Yes	0.38	11.07	52.84	28.32	0	7.25	1.01
Spectrum	Yes	5.64	10.74	44.62	35.27	0.97	2.17	0.6
Spectrum	Yes	0.57	5.77	25.62	67.24	0	0.76	0.5
Spectrum	Yes	2.39	52.52	32.03	6.73	0	6.3	0.26
Mean		<b>2.32</b>	<b>14.39</b>	<b>43.46</b>	<b>35.38</b>	<b>0.09</b>	<b>4.58</b>	<b>0.57</b>
Std. deviation		2.25	16.16	21.61	28.01	0.28	5.76	0.43
Max.		6.71	52.52	81.12	87.68	0.97	21.7	1.39
Min.		0	0	9.34	2.51	0	0.47	0

3B\_5\_1

**3B\_5**

All results in compound%

Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	K	Ca	Total
Spectrum	Yes		12.21	44.1		43.69	100
Spectrum	Yes		3.3	17.89		78.81	100
Spectrum	Yes		4.01	20.74		75.26	100
Spectrum	Yes		9.62	69.13	2.27	18.98	100
Spectrum	Yes	2.3	10.13	51.16		36.41	100
Spectrum	Yes		8.08	45.18		46.74	100
Spectrum	Yes	4.32	4.3	21.74		69.63	100
Spectrum	Yes			11.54		88.46	100
Spectrum	Yes		14.87	56.18	4.7	24.26	100
Spectrum	Yes		16.24	62.69		21.06	100
Mean		<b>3.31</b>	<b>9.20</b>	<b>40.04</b>	<b>3.49</b>	<b>50.33</b>	
Std. deviation		1.43	4.73	20.54	1.72	25.88	
Max.		4.32	16.24	69.13	4.7	88.46	
Min.		2.3	3.3	11.54	2.27	18.98	

3B\_5