

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΑΡΧΑΙΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ ΣΤΟ ΒΡΥΟΚΑΣΤΡΟ ΤΗΣ ΚΥΘΝΟΥ

MORTAR ANALYSIS FROM ANCIENT CISTERN IN VRYOKASTRO KYTHNOS



ΕΚΠΟΝΗΣΗ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ : ΠΑΠΟΥΤΣΑΚΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : κος ΦΑΚΟΡΕΛΛΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ: ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ

ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ

ΤΜΗΜΑ: ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

Πτυχιακή Εργασία

**Τίτλος εργασίας: Αναλύσεις κονιαμάτων από αρχαίες δεξαμενές στο
Βρυόκαστρο της Κύθνου**

Συγγραφέας: Παπουτσάκη Αναστασία

ΑΜ: 52014034

Επιβλέπων: Γεώργιος Φακορέλλης

Αθήνα, Ιούλιος 2021



UNIVERSITY OF WEST ATTICA
SCHOOL: APPLIED ARTS AND
CULTURE

DEPARTMENT: CONSERVATION OF ANTIQUITIES AND WORKS OF ART

DiplomaThesis

**Construction technology in hydraulic mortars of ancient cisterns in
Vryokastro, Kythnos island**

Student: Papoutsaki Anastasia

Registration Number: 52014034

Supervisor: Yorgos Facorellis

Athens, July 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

**ΣΧΟΛΗ: ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΕΧΝΩΝ
ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ**

ΤΜΗΜΑ: ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΩΝ ΤΕΧΝΗΣ

Τίτλος εργασίας: Αναλύσεις κονιαμάτων από αρχαίες δεξαμενές στο Βρυόκαστρο της Κύθνου

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η πτυχιακή/διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

A/α	ΟΝΟΜΑΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗΥΠΟΓΡΑΦΗ
1	ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΦΑΚΟΡΕΛΛΗΣ	Αναπληρωτής Καθηγητής	
2	ΣΤΑΜΑΤΙΟΣ ΜΠΟΓΙΑΤΖΗΣ	Αναπληρωτής Καθηγητής	
3	ΑΛΕΞΙΟΣ ΣΤΕΦΑΝΗΣ	Επίκουρος Καθηγητής	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη **Παπουτσάκη Αναστασία** του **Γεωργίου**, με αριθμό μητρώου **52014034** φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής **Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού** του Τμήματος **Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης**, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η Δηλούσα

*** Ονοματεπώνυμο/Ιδιότητα**

Ψηφιακή ΥπογραφήΕπιβλέποντα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πριν ξεκινήσει η πτυχιακή εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που με βοήθησαν με τις γνώσεις τους και τον χρόνο τους ώστε να καταφέρω να πραγματοποιήσω αυτή τη μελέτη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Α. Μαζαράκη Αινιάν, υπεύθυνο αρχαιολόγο της ανασκαφής στο Βρυόκαστρο της Κύθνου. Την κυρία Ζ. Παπαδοπούλου, φίλη και αρχαιολόγο, χωρίς την οποία δεν θα κατάφερα να συμμετέχω στην ανασκαφή του Βρυοκάστρου και να ξεκινήσει η παρούσα μελέτη. Τον κύριο Μ. Βαξεβανόπουλο, γεωλόγο, που με βοήθησε στην συλλογή των σχιστολίθων της Κύθνου. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ΣΠ.ΕΛ.Ε.Ο (Σπηλαιολογικό Ελληνικό Εξερευνητικό Όμιλο) για τον ειδικό εξοπλισμό κατάβασης που μου παρέιχε.

Εν συνεχεία θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Ι. Καρατάσιο, ερευνητή του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε <<Δημόκριτος>> για την πολύτιμη βοήθειά του στο κομμάτι των θερμοικών αναλύσεων.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Στ. Μπογιατζή, καθηγητή του τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης για τη βοήθειά του στις FTIR αναλύσεις και στα αποτελέσματά τους. Τον κύριο Α. Στεφανή, καθηγητή του τμήματος Σ.Α.Ε.Τ, για την βοήθειά του στον εγκιβωτισμό των δειγμάτων και στην ποροσιμετρία διείσδυσης Hg. Τον κύριο Α. Καραμπότσο, τεχνολογικό προσωπικό του τμήματος Σ.Α.Ε.Τ, για την βοήθειά του στην επικάλυψη των φρεσκοσπασμένων δειγμάτων με άνθρακα. Την κυρία Ε. Τζιαμουράνη, τεχνολογικό προσωπικό του τμήματος Σ.Α.Ε.Τ, για τη βοήθειά της κατά τη μελέτη των δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο αλλά και καθοδήγησή της στην προετοιμασία τους (λείανση). Την κυρία Α. Κουκούλη για την βοήθειά της στις κοκκομετρικές αναλύσεις αλλά και στην κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων.

Τέλος, θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τον κύριο Γ. Φακορέλλη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε να ξεκινήσουμε μαζί αυτή τη μελέτη, για το χρόνο που αφιέρωσε, τόσο κατά τη διεξαγωγή των αναλύσεων όσο και για τα αποτελέσματά τους αλλά κυρίως για τις πολλαπλές γνώσεις που μοιράστηκε μαζί μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία μελετά την τεχνολογία κατασκευής κονιαμάτων από δεξαμενές και σημεία ύδρευσης της αρχαίας πόλης του Βρυοκάστρου στην Κύθνο. Τα κύρια δείγματα προέρχονται από την κεντρική δεξαμενή της ανασκαφής που βρίσκεται δίπλα στον ναό του Ασκληπιείου και της Αφροδίτης (βρισκόταν σε λειτουργία από τα κλασικά-ελληνιστικά έως την ρωμαϊκή εποχή) (Μαζαράκης Αινιάν, 2013). Στην συνέχεια, συμπληρωματικό δείγμα πάρθηκε από αρχαία δεξαμενή που είναι σε χρήση καθώς και από την κρήνη του Βρυοκάστρου η οποία τοποθετείται στο κέντρο της αρχαίας πόλης.

Συγκεκριμένα, αναλύθηκαν φρεσκοσπασμένες επιφάνειες, κονιορτοποιημένα και εγκιβωτισμένα τμήματα ώστε να προσδιοριστεί η χημική και ορυκτολογική τους σύσταση με τη συνδρομή αναλυτικών τεχνικών. Χρησιμοποιήθηκαν: Οπτικό μικροσκόπιο (OM), ηλεκτρονική μικροσκοπία με μικροαναλυτή (SEM/EDS) και περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD). Επίσης, τα δείγματα υπέστησαν θερμικές αναλύσεις (TG/DTA), φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), ποροσιμετρία διείσδυσης υδραργύρου (MIP) καθώς και κοκκομετρική ανάλυση.

Τα αποτελέσματα του FTIR έδειξαν την ύπαρξη ανθρακικού ασβεστίου, πυριτικών αλάτων, χαλαζία και νιτρικών αλάτων (προϊόντα βιοφθοράς). Επιπλέον, το ένα δείγμα της κεντρικής δεξαμενής περιείχε ένυδρη γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Το μέγεθος των αδρανών σε όλα τα δείγματα ήταν <8 mm, ενώ μόνο στα δύο δείγματα της κρήνης ήταν <4 mm. Η ύπαρξη τοπικής άμμου επιβεβαιώνεται από την εύρεση κελύφων οστρέων και από το στρογγυλεμένο σχήμα των αδρανών, ενώ εντοπίστηκε και απανθρακωμένο ξύλο. Κρύσταλλοι χλωριούχου ασβεστίου και πυριτίου εντοπίστηκαν στα δείγματα πιθανότατα λόγω της γειτνίασης τους με την θάλασσα. Η ανάλυση XRD φανερώνει πως τα κονιάματα περιέχουν ασβεστιτικά, χαλαζιακά αδρανή και αστρίους αλλά και οξειδία του Fe. Επιπροσθέτως, η υδραυλικότητα των κονιαμάτων επιβεβαιώνεται από τις αναλύσεις TG/DTA και μέσω της ποροσιμετρίας διείσδυσης Hg φαίνεται πως τα δείγματα έχουν κοινά φυσικά χαρακτηριστικά. Συμπερασματικά, η μελέτη αφορά υδραυλικά ασβεστιτικά κονιάματα.

Λέξεις κλειδιά : κονιάματα, δεξαμενές, κρήνες, Βρυόκαστρο, αναλυτικές τεχνικές.

ABSTRACT

In this research we investigate the technology of mortars originating from the main cistern found next to the sanctuary of Asclepios and Aphrodite of the Upper Town (3 samples) in comparison with other mortars sampled from another cistern, which is still in use (1 sample), and the main fountain-house (3 samples) in the middle of the ancient city.

Powdered, freshly fractured and polished sections were analyzed in order to determine their chemical and mineralogical composition and using various analytical techniques, namely: Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy with micro-analyzer (SEM/EDS) and X-ray diffraction (XRD). Furthermore, grain size analysis, Differential Thermal Analysis (TG/DTA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) were also conducted.

FTIR results indicated the existence of calcium carbonates, silicates, quartz and nitrates (biodegradation products). The one sample of the main cistern also present hydrated gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The size of aggregates was found to be $<8 \text{ mm}$ in all samples except for two samples obtained from the interior of the fountain whose size is $<4 \text{ mm}$. Their rounded shape and the sea shells suggest that sand from a local beach was added in the mortars. Halite (NaCl) crystals were detected in the samples and their presence may be due to the proximity of the site to the sea. The pore size of the mortars is between $500\text{-}50 \mu\text{m}$, or between $500\text{-}60 \mu\text{m}$ in sample K2. TG/DTA analysis showed that all mortars are hydraulic. In conclusion, it concerns hydraulic lime mortars containing calcite (pure and dolomitic), quartz, feldspars (KAlSi_3O_8), Fe oxides and in some samples sea shells and charcoal aggregates.

Key words: mortars, cisterns, fountain, Vryokastro, multi-analytical techniques

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....Σελ.7
2. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....Σελ.7
3. ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΝΗΣΟΥ ΚΑΙ ΒΡΥΟΚΑΣΤΡΟΥ.....Σελ.8
 - 3.1 Βρυόκαστρο.....Σελ.8
 - 3.2 Δεξαμενές.....Σελ.9
 - 3.3 Κρήνη.....Σελ.10
4. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΥΘΝΟΥ.....Σελ.11
 - 4.1 Σχιστόλιθοι – Μεταμορφωμένα πετρώματα.....Σελ.11
5. ΘΕΩΡΙΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ.....Σελ.13
 - 5.1 Ιστορικά στοιχεία περί κονιαμάτων.....Σελ.13
 - 5.2 Βασικές έννοιες.....Σελ.13
 - 5.3 Χαρακτηριστικά κονιαμάτων.....Σελ.15
 - 5.4 Κονιάματα δεξαμενών.....Σελ.15
 - 5.5 Υδραυλικά κονιάματα.....Σελ.15
6. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....Σελ.17
7. ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ.....Σελ.23
 - 7.1. Στερεοσκόπιο.....Σελ.23
 - 7.2. Οπτική μικροσκοπία.....Σελ.28
 - 7.3. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).....Σελ.31
 - 7.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....Σελ.40
 - 7.5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM/EDS).....Σελ.48
 - 7.6. Κοκκομετρική ανάλυση.....Σελ.78
 - 7.7. Θερμικές αναλύσεις (TG/DTA).....Σελ.87
 - 7.8. Ποροσιμετρία διείσδυσης Hg (MIP).....Σελ.96
8. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ / ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....Σελ.105
9. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ – ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ.....Σελ.107
10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....Σελ.112

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία έγινε δειγματοληψία και μελέτη με αναλυτικές τεχνικές, κονιαμάτων από αρχαίες δεξαμενές και σημεία ύδρευσης του αρχαίου οικισμού Βρυόκαστρο, στην Κύθνο. Έπειτα από συστηματική ανασκαφή δύο (2) χρόνων εντός της δεξαμενής, από το τμήμα Ιστορίας, Αρχαιολογίας και Κοινωνικής ανθρωπολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας υπό την διεύθυνση του καθηγητή Αλέξανδρου Μαζαράκη Αινιάν αποφασίστηκε και η αναλυτική μελέτη των κονιαμάτων της δεξαμενής αλλά και σημείων ύδρευσης της αρχαίας πόλης. Η δειγματοληψία έγινε σε ενδεικτικά σημεία με σκοπό την επιλογή τμημάτων που θα παρείχαν το καλύτερο και ορθότερο αποτέλεσμα. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τον εργαστηριακό εξοπλισμό του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής (ΠΑ.Δ.Α) ενώ οι θερμικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Αρχαιολογικών και Δομικών υλικών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.ΚΕ.Φ.Ε <<Δημόκριτος>>.

2. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η συγκεκριμένη εργασία έχει ως σκοπό τη μελέτη της τεχνολογίας κατασκευής των κονιαμάτων από τη βασική δεξαμενή της ανασκαφής του Βρυοκάστρου της Κύθνου. Επιπλέον, σκοπός είναι η μελέτη και σύγκριση με άλλα δείγματα που αφορούν άλλες δεξαμενές ή από σημεία που αφορούν την ύδρευση της πόλης (κρήνη). Πιο συγκεκριμένα η παρούσα μελέτη αποσκοπεί στον προσδιορισμό:

- ❖ της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των κονιαμάτων
- ❖ του τεχνολογικού χαρακτηρισμού των υλικών που απαρτίζουν το κονίαμα όπως τα αδρανή και εάν υπάρχουν επιπλέον πρόσθετα
- ❖ του μεγέθους, του σχήματος και της προέλευσης των μικροδομών των κονιαμάτων
- ❖ της κατάστασης διατήρησής τους και των προϊόντων διάβρωσης καθώς και
- ❖ μεταγενέστερη μελέτη/ προτάσεις συντήρησης

Πριν τη διεξαγωγή των αναλυτικών τεχνικών υπήρξαν ορισμένες υποθέσεις για τη φύση των κονιαμάτων. Η βασικότερη ήταν πως τα κονιάματα πρέπει να έχουν μέτρια προς υψηλή υδραυλικότητα λόγω του λειτουργικού τους ρόλου σε δεξαμενές και κρήνες.

3. ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΝΗΣΟΥ ΚΑΙ ΒΡΥΟΚΑΣΤΡΟΥ

Η νήσος Κύθνος βρίσκεται στο σύμπλεγμα των Κυκλάδων, στο Αιγαίο πέλαγος και πιο συγκεκριμένα στο δυτικό μέρος του. Το νησί διαθέτει πολλές θέσεις αρχαιολογικού ενδιαφέροντος. Μια εξ' αυτών βρίσκεται στα βορειοανατολικά παράλια του νησιού και πρόκειται για τον μεσολιθικό οικισμό του Μαρουλά με πολλά σημαντικά ευρήματα εκείνης της εποχής. Στην συγκεκριμένη τοποθεσία εικάζεται πως έγινε και η πρώτη κατοίκηση του νησιού (Sampson et al., 2002, *Facorellis et al.*, 2010). Στο δυτικό μέρος του νησιού, βρίσκεται η αρχαία πόλη του Βρυοκάστρου στην οποία και επικεντρώνεται η εν λόγω ερευνητική εργασία.

Το νησί ακολουθεί την υπόλοιπη ιστορία των Κυκλάδων. Επεξηγηματικά, αναφέρεται πως κατά την Αρχαϊκή και την Κλασική περίοδο η Κύθνος συμμετείχε στους Περσικούς πολέμους και ήταν μέλος της Αθηναϊκής συμμαχίας, γεγονότα που γνωστοποιούνται από επιγραφές (Mazarakis Ainian, 1998). Μετά το πέρας της Ρωμαϊκής/ Βυζαντινής αυτοκρατορίας το νησί θα βρεθεί υπό την επίδραση των Ενετών (Χιώτης, 2009).

3.1 ΒΡΥΟΚΑΣΤΡΟ

Το Βρυόκαστρο, που θεωρείται η αρχαία πρωτεύουσα της Κύθνου, κατοικήθηκε από τον 10ο αι. π.Χ. έως και τον 6ο-7ο αι. μ.Χ. (Mazarakis Ainian, 2013, *Facorellis et al.*, 2017).

Από το 2002 το Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, σε συνεργασία με την εφορία Κυκλάδων, διενεργεί χερσαίες και ενάλιες ανασκαφές στη θέση του Βρυοκάστρου υπό την επίβλεψη του καθηγητή Αλεξάνδρου Μαζαράκη Αινιάν (Μαζαράκης Αινιάν, 2017).

Στο πλαίσιο των χερσαίων ανασκαφών οι επιφανειακές έρευνες οδήγησαν στην ταύτιση κατά μήκος της κορυφογραμμής μιας σειράς από σημαντικά ιερά της Άνω Πόλης της Κύθνου (Μαζαράκης Αινιάν, 2017).

Το σημείο ενδιαφέροντος της παρούσας εργασίας είναι το μεσαίο πλάτωμα και πιο συγκεκριμένα το νότιο τμήμα του, όπου έχουν εντοπιστεί και ανασκαφεί δύο οικοδομήματα που χρονολογούνται στους κλασικούς – ελληνιστικούς χρόνους (Εικ.1). Το 2016 το νοτιότερο κτήριο ταυτίστηκε με το Ασκληπιείο του νησιού έπειτα από ευρήματα που ανασκάφθηκε εντός του και στην παρακείμενη φρεατόσχημη δεξαμενή (Μαζαράκης Αινιάν, 2017).



Εικόνα 1. Βρυόκαστρο, τα ιερά του Μεσαίου Πλατώματος (αεροφωτογραφία από τα νότια), (φωτό : Ξενικάκης, Κ., 2017).

3.2 ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ

Η χρήση δεξαμενών ξεκινάει από την Νεολιθική Εποχή (Mays, L., Antoniou, G., P., Angelakis A., N., 2013). Από την Αρχαϊκή περίοδο και έπειτα οι δεξαμενές διαδόθηκαν ευρέως στο Αιγαίο για τη συλλογή του βρόχινου νερού. Το νερό της βροχής ήταν χρήσιμο και για θεραπευτικούς σκοπούς, πέρα από την ύδρευση των οικισμών (Mays, L., Antoniou, G., P., Angelakis A., N., 2013). Σχηματικά οι δεξαμενές έχουν απιοειδές σχήμα, όμως κατά την Ελληνιστική περίοδο η δομή τους διαφοροποιείται και κατασκευάζονται με ορθογώνιες εγκάρσιες τομές σε συνδυασμό με κυκλική διατομή (Feo, G., De, Mays L., W., Angelakis AN., 2011), (Mays, L., Antoniou, G., P., Angelakis A., N., 2013).

Στην περιοχή του Βρυοκάστρου έχουν έρθει στο φως πάνω από 25 δεξαμενές, παρόμοιου τύπου με την κύρια δεξαμενή της ανασκαφής και επιβεβαιώνεται η ύπαρξη ενός υδραγωγείου (Bournias, L., 2017). Οι δεξαμενές είναι λαξευμένες σε φυσικό βράχο και αποσκοπούσαν στην συλλογή των όμβριων υδάτων (Μαζαράκης Αινιάν, Α. Μενδώνη, Α. 1998).

ΚΥΡΙΑ ΔΕΞΑΜΕΝΗ

Η κύρια δεξαμενή της ανασκαφής, η οποία αποτέλεσε και την αφορμή μελέτης και ανάλυσης των εν λόγω κονιαμάτων, βρίσκεται δίπλα στο ιερό του Ασκληπιού και της Αφροδίτης (Εικ.2) και σχετίζεται με την λειτουργία τους. Η δεξαμενή είναι απιοειδής, με διάμετρο στομίου 0,50m και βάθος 8m, ενώ η μέγιστη διάμετρος στον πυθμένα είναι 7,70m (Ανασκαφική έκθεση Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, 2018). Επιπλέον, ακριβώς δίπλα έχει δημιουργηθεί και μια λεκάνη (1m x 1m) που παίζει ρόλο υποβοηθητικό στη χρήση της δεξαμενής. Και οι δύο έχουν λαξευτεί σε φυσικό πέτρωμα (Bournias, L., 2017).



Εικόνα 2. Βρύοκαστρο, αεροφωτογραφία του Μεσαίου Πλατώματος (φωτό : Ξενικάκης, Κ.).



Εικόνα 3. Ανασκαφή στο εσωτερικό της δεξαμενής. Η λήψη έγινε από το στόμιο της δεξαμενής (φωτό: Μαζαράκης Αινιάν, Α. 2018).

3.3 ΚΡΗΝΗ

Ένα επιπλέον σημαντικό σημείο ύδρευσης της πόλης που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία είναι η αρχαία κρήνη του Βρυοκάστρου. Είναι λαξευμένη σε φυσικό βράχο. Πιο αναλυτικά, η κρήνη αποτελείται από τρεις ισομήκης παράλληλες στοές μεταξύ τους (~8 m) ενώ μια τέταρτη στοά τις τέμνει στο εσωτερικό (~ 7,50 m), (Μαζαράκης Αινιάν, Μενδώνη, 1998), (Χιώτης, 2009). Η κρήνη εικάζεται πως εξωτερικά καλυπτόταν από στέγαστρο (Χιώτης, 2009).

4. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΚΥΘΝΟΥ

Η Κύθνος αποτελεί τμήμα του νησιωτικού συμπλέγματος των Κυκλάδων. Βρίσκεται στο δυτικό μέρος του συμπλέγματος. Η νήσος καταλαμβάνει έκταση 99 τ.χλμ και το ανάγλυφό της χαρακτηρίζεται κατά κύριο λόγο ορεινό και λοφώδες.

Το νησί ανήκει στο Αττικό-Κυκλαδικό κρυσταλλικό σύμπλεγμα που αντιπροσωπεύει τα πολυμεταμορφωμένα πετρώματα (Laner, G., 2009). Η Κύθνος έχει μεταμορφωμένα πετρώματα πρασινοσχιστολιθικής φάσης που πραγματοποιήθηκε κάτω από συνθήκες χαμηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας (Γιλαντζή, I., 2007). Το μεγαλύτερο μέρος του νησιού αποτελείται από αλβιτικούς - χαλαζιακούς - μοσχοβιτικούς - χλωριτικούς - επίδοτο-ζωϊστικούς σχιστόλιθους (Χιώτης, 2009, Κουμαντάκης και Βασιλείου, 2017), . Σε μικρή ποσότητα παρατηρούνται επίσης στο νησί μάρμαρα και μετά - ηφαιστειακά πετρώματα (Χιώτης, 2009, Κουμαντάκης και Βασιλείου, 2017). Η γεωλογία που εμφανίζει το νησί δεν διευκολύνει τη μετακίνηση των υδάτων καθώς οι σχιστόλιθοι είναι πετρώματα μικρής υδατοπερατότητας (Κουμαντάκης και Βασιλείου, 2017).

4.1 ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΙ - ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Οι σχιστόλιθοι εντάσσονται στα μεταμορφωμένα πετρώματα μαζί με ορισμένα ακόμα όπως τα μάρμαρα κ.α. Τα μεταμορφωμένα πετρώματα δημιουργούνται έπειτα από μια σειρά αλλαγών και αποτελούνται από πολλά διαφορετικά ορυκτά. Οι αλλαγές αυτές είναι ιστολογικές, ορυκτολογικές και χημικές μεταβολές και πραγματοποιούνται στο εσωτερικό της Γης όπου οι συνθήκες είναι κατάλληλες (Θεοδωρίκας, 2013). Όπως προαναφέρθηκε, οι σχιστόλιθοι είναι υδατοστεγανά πετρώματα. Παρόλα αυτά σε σημεία με έντονη τεκτονική δράση μπορεί να υπάρχουν συστήματα ανοιχτών ρωγμών που επιτρέπουν τη δημιουργία υπόγειων ρευμάτων νερού, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση της Κύθνου (Χιώτης, 2009). Γενικά, δεν υπάρχει αυστηρό σύστημα ταξινόμησης για τα μεταμορφωμένα πετρώματα, όπως συμβαίνει με τα πυριγενή. Έτσι ένα μεταμορφωμένο πέτρωμα είναι πιθανό να δημιουργηθεί από διαφορετικά αρχικά πετρώματα. Ορισμένοι σχιστόλιθοι αναλύονται :

ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΑΚΟΣ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΣ (mica schist)

Τα βασικά ορυκτά που αποτελούν τους μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους είναι οι μαρμαρυγίες, δηλαδή ο βιοτίτης και ο μοσχοβίτης, ο χαλαζίας, οι γρανάτες, ο σταυρόλιθος, ο χλωρίτης, το επίδοτο, οι αστρίοι κ.α. (Θεοδωρίκας, 2013). Κύρια χαρακτηριστικά τους είναι η καλή φολίδωση και η σχιστότητα. Οι μοσχοβιτικοί σχιστόλιθοι όταν περιέχουν και βιοτίτη ανήκουν στην κατηγορία των μαρμαρυγιακών (mica schist).

ΠΡΑΣΙΝΟΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΣ (greenschist)

Ο πρασινοσχιστόλιθος προέρχεται από βασικά πυριγενή πετρώματα και έχει χαμηλό βαθμό περιοχικής μεταμόρφωσης. Υπάρχουν δύο υποκατηγορίες πρασινοσχιστόλιθων , οι χλωριτικοί σχιστόλιθοι και οι πρασινίτες. Όταν η σχιστότητα είναι ξεκάθαρη και το πέτρωμα είναι πλούσιο σε χλωρίτες ανήκουν στην πρώτη κατηγορία ενώ εάν η σχιστότητα είναι ατελής ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία. Αποτελούνται από χλωρίτη, αλβίτη, επίδοτο, ακτινόλιθο σαν βασικά ορυκτά και δευτερεύοντα ορυκτά είναι ο βιοτίτης, ο ασβεστίτης, ο χαλαζίας κ.α (Θεοδωρίκας, 2013).

ΑΣΒΕΣΤΙΤΙΚΟΣ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΣ (calcite schist)

Πρόκειται για πέτρωμα χαμηλού βαθμού περιοχικής μεταμόρφωσης. Η σχιστότητα του μπορεί να είναι ελάχιστη έως καλή ενώ εμφανίζει και φολίδωση. Το κύριο ορυκτό του ασβεστιτικού σχιστόλιθου είναι ο ασβεστίτης ή ο δολομίτης σε συνδυασμό με διάφορες ενώσεις του πυριτίου, αργιλίου κ.α (Θεοδωρίκας, 2013).

ΔΟΛΟΜΙΤΕΣ (dolomite)

Οι δολομίτες χαρακτηρίζονται σαν διπλά άλατα του Ca και Mg ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Διαφοροποιούνται ανάλογα με την σε περιεκτικότητά τους σε μαγνήσιο σε ασβεστιτικούς δολομίτες και σε μαγνησιούχους ασβεστόλιθους (Καρστική γεωμορφολογία).

5. ΘΕΩΡΙΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

5.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΕΡΙ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

Τα κονιάματα είναι το θεμελιώδες δομικό στοιχείο όλων των κτισμάτων από αρχαιοτάτους χρόνους, ενώ η εξελικτική πορεία τους είναι συνδεδεμένη με τις ανάγκες των οικοδομημάτων (Πάχτα και Παπαγιάννη, 2013, Ορλανδός, 1959-1960). Η σύνθεσή τους περιλαμβάνει τη συνδετική κονία, τα αδρανή υλικά καθώς και τα πρόσθετα (Πάχτα και Παπαγιάννη, 2014).

Στην Νεολιθική εποχή (8^η χιλιετία π.Χ) εμφανίζεται για πρώτη φορά μορφή τοιχοποιίας με λίθους και συνδετικό υλικό (Πάχτα και Παπαγιάννη, 2014). Στην Ελλάδα οι πρώτες αργολιθοδομές με συνδετικά πηλοκονιάματα εμφανίζονται την 6^η χιλιετία π.Χ (Πάχτα και Παπαγιάννη, 2014). Το αρχαιότερο γνωστό συνδετικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι η λάσπη (Rodriguez- Navarro, 2012).

Ορισμένα υλικά των αρχαίων κονιαμάτων εξακολουθούν να διατηρούνται ακόμα και στις σύγχρονες κατασκευές με την προσθήκη νέων υλικών. Κοινά υλικά είναι η άσβεστος, η υδραυλική κονία, η γύψος, ενώ έχουν προστεθεί το τσιμέντο κ.α. Το τσιμέντο βέβαια εμφανίζεται για πρώτη φορά σύμφωνα με την βιβλιογραφία στο Ισραήλ πριν από 12.000 από το σήμερα όμως η ευρεία χρήση του είναι πολύ μεταγενέστερη (Kirca, 2005).

Οι τεχνίτες εμπειρικά προσπαθούσαν για το βέλτιστο δυνατό αποτέλεσμα όσον αφορά στην αντοχή και στην ανθεκτικότητα των κονιαμάτων που κατασκεύαζαν. Για πρώτες ύλες χρησιμοποιούσαν τα μέσα και υλικά που διέθεταν ανάλογα την περιοχή και τις ανάγκες της κατασκευής (Παχτά και Παπαγιάννη, 2014, Schnabel, 2008).

Μια σημαντική εξέλιξη στη δημιουργία των κονιαμάτων έγινε το 300 π.Χ όπου προσθέτονται οργανικές ουσίες (π.χ ζωικό λίπος) για καλύτερη αντοχή του δομικού υλικού (Kirca, 2005).

5.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

ΔΟΜΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Ορίζεται κάθε υλικό/προϊόν που χρησιμοποιείται σε κατασκευαστικά έργα μετά από ή χωρίς επεξεργασία (Παχτά και Παπαγιάννη, 2013).

ΚΟΝΙΑΜΑ ΔΟΜΗΣΗΣ

Ονομάζεται το μίγμα ενός ή περισσοτέρων δομικών υλικών, αδρανών, νερού και μερικές φορές και ειδικών προσθέτων, που εφαρμόζεται ως συνδετικό – συγκολλητικό μεταξύ των δομικών στοιχείων (τούβλων, τσιμεντόλιθων κλπ) στην τοιχοποιία (ΤΕΕ).

ΣΥΝΔΕΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ (ΚΟΝΙΑ)

Ονομάζεται το υλικό που χρησιμοποιείται για να επιτευχθεί η συγκράτηση στερεών σωματιδίων σε μορφή συνεχούς μάζας (ΤΕΕ).

Οι κονίες χωρίζονται :

- ❖ Αερικές
 - Γύψος (CaSO_4)
 - Αερική άσβεστος (CaO)
 - Υδράσβεστος
 - Δολομιτική άσβεστος
- ❖ Υδραυλικές
 - Υδραυλική άσβεστος
 - Τσιμέντο
 - Ποζολανικές κονίες

ΑΔΡΑΝΗ

Καλούνται τα κοκκώδη υλικά τα οποία προκύπτουν από τη φυσική ή τεχνητή θραύση των πετρωμάτων. Η άμμος είναι το πιο κοινό αδρανές που εντοπίζεται στην αρχαιότητα (Μαρινάκη, 2004).

ΕΠΙΧΡΙΣΜΑ

Αποτελεί το μίγμα ενός ή περισσοτέρων ανόργανων συνδετικών υλικών, αδρανών, νερού και μερικές φορές και ειδικών προσμίκτων και/ή προσθέτων, που εφαρμόζεται με μια ή περισσότερες στρώσεις. Υπάρχουν τα εσωτερικά και εξωτερικά επιχρίσματα.

ΠΟΡΩΔΕΣ

Ως πορώδες ορίζεται ο λόγος του όγκου των πόρων της μάζας ενός πετρώματος προς το συνολικό του όγκο σε ποσοστό επί τοις εκατό.

Το πορώδες διακρίνεται σε πρωτογενές (τρόπος σχηματισμού του πετρώματος) και σε δευτερογενές (οφείλεται στη δημιουργία ρωγμών και διακλάσεων του πετρώματος λόγω τεκτονικής καταπόνησης).

$$\eta = \frac{\gamma - \gamma_{\varphi}}{\gamma} * 100 (\%)$$

Όπου, η = πορώδες

γ = ειδικό βάρος του πετρώματος

γ_{φ} = φαινόμενο βάρος του πετρώματος

ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ

Η απομάκρυνση ενός συστατικού από ένα διάλυμα με τη μορφή στερεών κρυσταλλικών σωματιδίων ονομάζεται κρυστάλλωση. Η κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων στους πόρους των κονιαμάτων αποτελεί μηχανικό παράγοντα μείωσης της αντοχής τους (Palomo et al., 2002). Τα άλατα παράγονται από τα ιόντα που το νερό εξάγει από εξαλλοιωμένους βράχους, κονιάματα, σκυροδέματα κλπ. Επίσης και ο μεταβολισμός ζωντανών οργανισμών μπορεί να είναι πηγή ορισμένων κρυστάλλων. Η παρουσία ιόντων στο νερό μπορεί να εισχωρήσουν μέσα στα δομικά υλικά λόγω της πορώδους φύσης τους. Όταν το νερό εξατμίζεται τα ιόντα αυτά κρυσταλλώνονται στο εσωτερικό των πόρων (Palomo et al., 2002).

5.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

Ο τύπος του κονιάματος (ο λειτουργικός του ρόλος) καθορίζει τα φυσικομηχανικά και τα χημικά χαρακτηριστικά του (Πάχτα και Παπαγιάννη, 2014). Συνεπώς, ο λειτουργικός ρόλος τους καθορίζεται από τα πρόσθετα υλικά και τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του κάθε κονιάματος εξαρτώνται από τα υλικά που το αποτελούν.

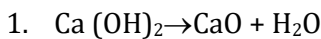
5.4 ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ

Τα κονιάματα των δεξαμενών, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, είναι υδραυλικά. Υδραυλικό μπορεί να είναι είτε όλο το κονίαμα είτε ένα εξωτερικό στρώμα (το επίχρισμα) ώστε να αποφεύγονται οι απώλειες του νερού (Feo et al., 2011, Mays et al., 2013).

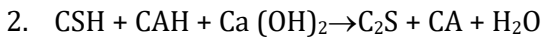
5.5 ΥΔΡΑΥΛΙΚΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

Υδραυλικά είναι τα κονιάματα που έχουν την ιδιότητα να πήζουν και να σκληραίνουν όταν έρχονται σε επαφή με το νερό.

Η υδραυλική άσβεστος αποτελείται κατά βάση από αργιλοπυριτικά άλατα του ασβεστίου καθώς και υδροξείδιο του ασβεστίου. Για να επιτευχθεί η όπτηση απαιτείται θερμοκρασία >1000 °C αλλά <1300 °C. Ακολουθεί το σβήσιμο και η άλεση ή η ανάμειξη των κατάλληλων υλικών με υδροξείδιο του ασβεστίου (ΤΕΕ).



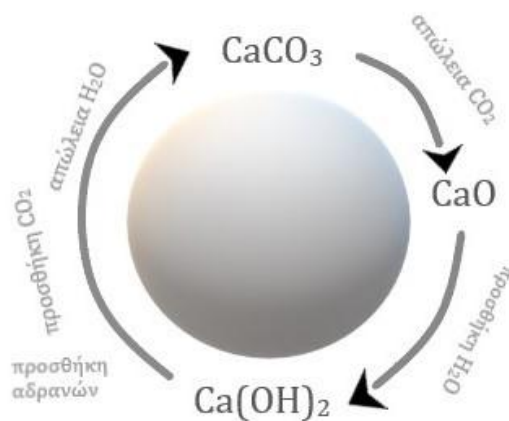
Στην συνέχεια προστίθεται επιπλέον νερό και οι αργιλοπυριτικές ενώσεις ενυδατώνονται. Έτσι παράγεται ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (CSH) και ένυδρο πυριτικό αργίλιο (CAH). Έχουν την ιδιότητα να πήζουν και να σκληραίνουν όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα συμβάλλει θετικά στη διαδικασία της σκλήρυνσης.



Διακρίνονται στις υδραυλικές και στις φυσικές υδραυλικές ασβέστους.

Η φυσική υδραυλική άσβεστος προέρχεται από έψηση ειδικών μαργαϊκών ασβεστόλιθων που περιέχουν 5-20% άργιλο. Το πυρίτιο, το αργίλιο και ο σίδηρος είναι τα βασικά στοιχεία που καθιστούν ένα κονίαμα υδραυλικό όταν αυτά συνδυάζονται με το ασβέστιο. Όμως ένα μεγάλο ποσοστό ελεύθερου CaO περισεύει με αποτέλεσμα να χρειάζονται ποζολάνες με σκοπό το ελεύθερο CaO να δεσμευτεί με το ενεργό SiO₂ που περιέχουν (ΤΕΕ). Οι αντιδράσεις που προκύπτουν από το σχηματισμό υδραυλικών ενώσεων είναι :





Εικόνα 4. Ο κύκλος παραγωγής ασβεστιτικών και υδραυλικών κονιαμάτων.

Τα αδρανή υλικά του κονιάματος επηρεάζουν τη μικροδομή του από το μέγεθος και τη διαβάθμισή τους (Parayianni and Stefanidou, 2006). Επιπλέον, η συνδυαστική χρήση ασβέστου και ποζολάνης οδηγεί στην παραγωγή ανθεκτικών στην υγρασία κονιαμάτων (Πάχτα και Παπαγιάννη, 2014).

6. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η δειγματοληψία αφορά στη λήψη ενός τμήματος από ένα ευρύτερο σύνολο με σκοπό τη μελέτη του. Για τη δειγματοληψία έγινε προσπάθεια να αποσπαστεί όσο το δυνατόν μικρότερη ποσότητα δείγματος ώστε να ελαχιστοποιηθεί η επέμβαση.

Για τη δειγματοληψία ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα:

- ❖ Εντοπισμός σημείου ενδιαφέροντος
- ❖ Τρόπος δειγματοληψίας (λήψη απόφασης)
- ❖ Αποκοπή και αποθήκευση σε ασφαλές σημείο
- ❖ Καταγραφή χαρακτηριστικών του δείγματος (ημερομηνία και θέση δειγματοληψίας, διαστάσεις) και ονομασία δείγματος

Για τη διαδικασία επιλέχθηκαν συγκεκριμένα δείγματα, όπως προαναφέρθηκε, ανάλογα με το σημείο ενδιαφέροντος αλλά και για λόγους σύγκρισης μεταξύ τους. Τα δείγματα εξωτερικών χώρων λήφθηκαν για συγκριτικούς σκοπούς.

Επιπλέον επιλέχθηκαν και τέσσερα (4) είδη σχιστολίθων που αποτελούν το κύριο πέτρωμα του νησιού για συγκριτικούς λόγους (Εικ. 33, 34, 35, 36). Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται όλες οι πληροφορίες που αφορούν στα υπό διερεύνηση δείγματα των κονιαμάτων.

ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΔΕΞΑΜΕΝΗ

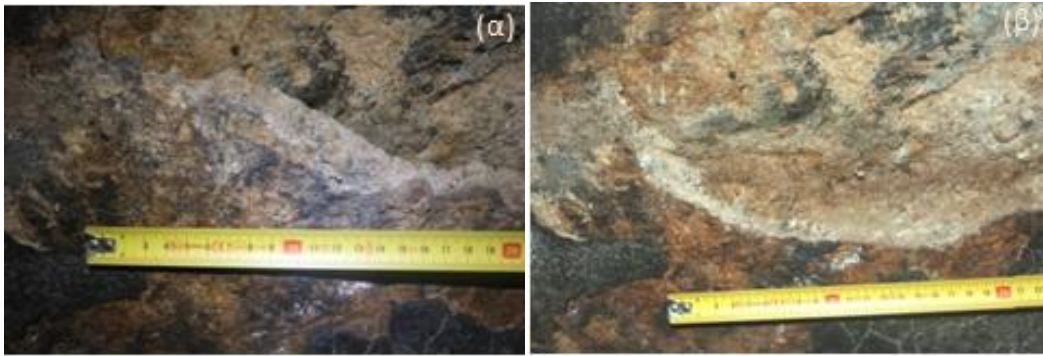
Η μορφολογία του πυθμένα είναι διαφορετική από αυτήν που επικρατεί κοντά στο χείλος της δεξαμενής και λόγω αυτού πάρθηκαν δύο δείγματα.

Δείγμα Δ1

Η δειγματοληψία έγινε στο Ν.Α τεταρτημόριο της κύριας δεξαμενής της ανασκαφής (Εικ. 5). Αποφασίστηκε να αποσπαστεί ένα τμήμα που είχε ήδη αποκολληθεί κατά το ήμισυ, διέθετε τις πληροφορίες ενδιαφέροντος καθώς και την απαραίτητη στρωματογραφία. Το σημείο όπου αφαιρέθηκε το δείγμα βρίσκεται κοντά στον πυθμένα της δεξαμενής (Εικ. 6 α,β).



Εικόνα 5. Εσωτερικό δεξαμενής, όρια τοιχώματος και πυθμένα (φωτό : Α.Παπουτσάκη, 2018)



Εικόνα 6. (α) Σημείο ενδιαφέροντος πριν τη δειγματοληψία, (β) σημείο ενδιαφέροντος μετά τη δειγματοληψία.

Δείγμα Δ2

Το εν λόγω δείγμα αποσπάστηκε από τμήμα κοντά στο στόμιο της δεξαμενής (Εικ. 7). Για να μπορέσει να γίνει η δειγματοληψία στο συγκεκριμένο σημείο ήταν απαραίτητη η χρήση σκοινιού. Πιο συγκεκριμένα, ένα άτομο ασφαλισμένο με ειδικό εξοπλισμό (ζώνη ασφαλείας, μεταλλικός εξοπλισμός, κράνος κ.α) κατέβηκε μέχρι το βάθος των 2m περίπου ούτως ώστε να βρεθεί ένα σημείο ήδη αποκολλημένο. Από τη στιγμή που το παρόν σημείο πληρούσε και τις προϋποθέσεις της έρευνας αποκολλήθηκε και αποθηκεύτηκε με ασφαλή τρόπο (Εικ. 8).



Εικόνα 7. Εσωτερικό δεξαμενής, ανώτερα τοιχώματα (φωτό: Α.Παπουτσάκη, 2018).



Εικόνα 8. Σημείο δειγματοληψίας Δ2 (φωτό: Α.Παπουτσάκη, 2018).

Δείγμα Δ3 (δείγμα εξωτερικά της κεντρικής δεξαμενής)

Το δείγμα πάρθηκε από τον περιβάλλοντα χώρο της δεξαμενής (από βοτσαλωτό δάπεδο) με σκοπό την σύγκρισή του με το κονίαμα του εσωτερικού.

Δείγμα Δ4 (δεξαμενή σε χρήση)

Μια αρχαία δεξαμενή εξακολουθεί να χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα (Εικ. 9). Στο εσωτερικό της υπήρχε νερό. Το δείγμα που αποσπάστηκε είναι σχετικά μικρό και τρόπος που έγινε η δειγματοληψία του είναι παρόμοιος με αυτόν του Δ2 (Εικ. 10).



Εικόνα 9. Εσωτερικό του στομίου δεξαμενής σε χρήση (φωτό: Α.Παπουτσάκη, 2018)



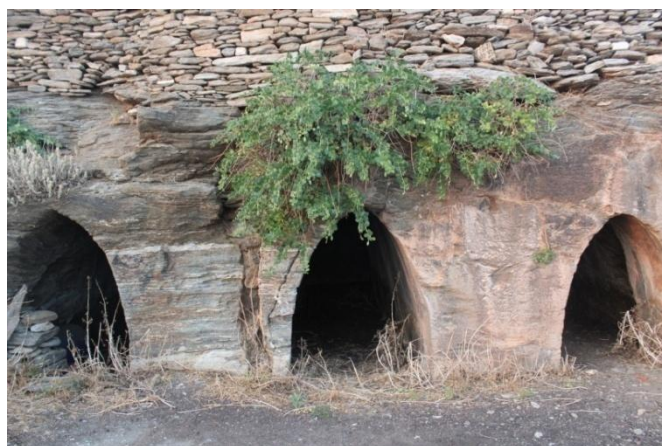
Εικόνα 10. Σημείο δειγματοληψίας Δ4 (φωτό: Α.Παπουτσάκη, 2018)

Δείγμα Κ1

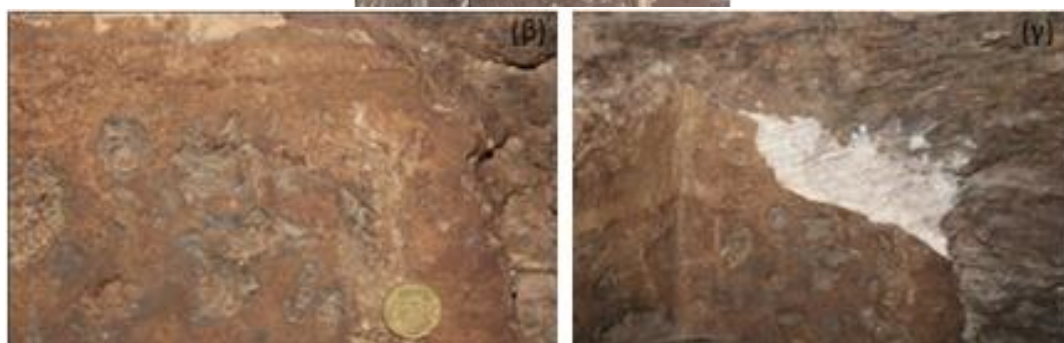
Δείγμα από την 3^η είσοδο του υδραγωγείου (από την ΝΔ- δεξιά πλευρά). Το δείγμα αποσπάστηκε από το πίσω τοίχωμα της κρήνης (Εικ. 12 α,β,γ).

Δείγμα Κ2

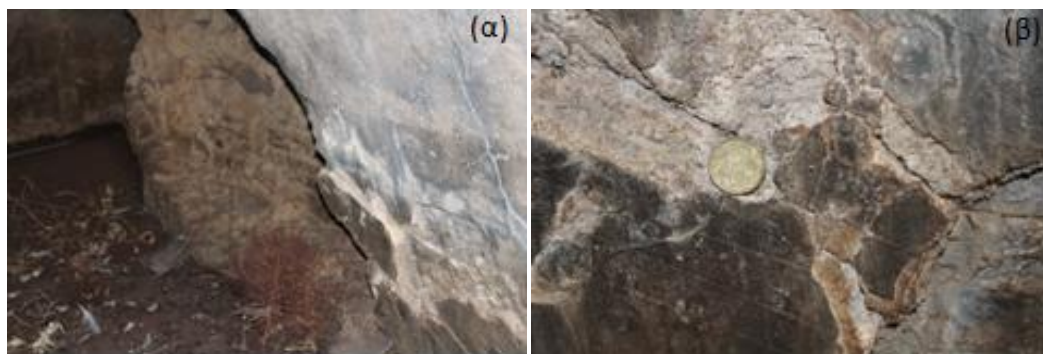
Το δείγμα προέρχεται από την 3^η είσοδο του υδραγωγείου (από την ΝΔ- δεξιά πλευρά). Από το εσωτερικό της 3^{ης} εισόδου στο δεξί τοίχωμα (Εικ. 13 α,β).



Εικόνα 11. Εξωτερικό τμήμα κρήνης (φωτό : Α.Παπουτσάκη, 2018)



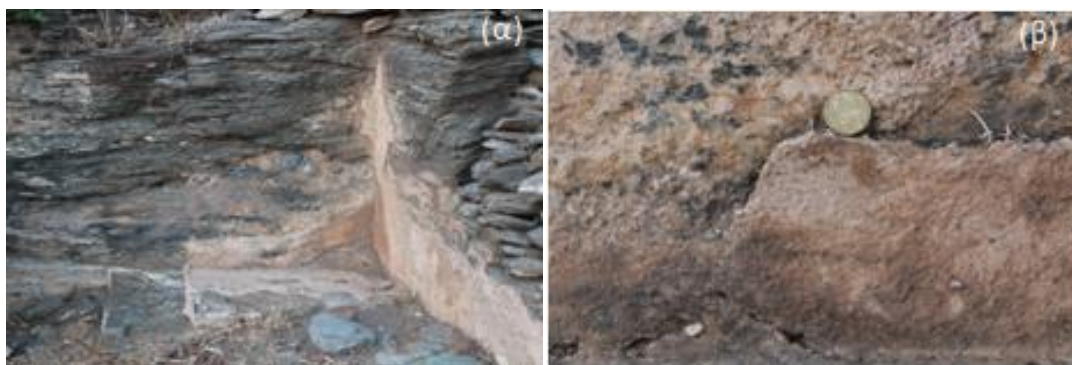
Εικόνα 12. (α) Φωτογραφία από το εσωτερικό της κρήνης ΝΔ δεξιά πλευρά, (β) σημείο ενδιαφέροντος πριν τη δειγματοληψία, (γ) σημείο ενδιαφέροντος μετά τη δειγματοληψία (φωτό: Παπουτσάκη Α., 2018).



Εικόνα 13. (α) Φωτογραφία από το εσωτερικό της κρήνης, ΝΔ δεξιά πλευρά, από το δεξί τοίχωμα, (β) σημείο δειγματοληψίας (φωτό: Παπουτσάκη Α., 2018).








Δείγμα Κ3

Η δειγματοληψία έγινε εξωτερικά της κρήνης από τη δεξιά πλευρά. Το δείγμα πάρθηκε από την εξωτερική τοιχοποιία της κρήνης (Εικ. 14 α,β).



Εικόνα 14. (α) Φωτογραφία εξωτερικά από την κρήνη, (β) σημείο δειγματοληψίας (φωτό: Παπουτσάκη Α., 2018).

Πίνακας 1. Κατάλογος δειγμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ	ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ	ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ
Δείγμα δεξαμενής, Δ1		Πλάτος 13,5 cm Ύψος 7,9 cm Πάχος 2 cm	Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο, OM, XRD, SEM/EDS, κοκκομετρική ανάλυση, FTIR, TG/DTA, MIP	Δείγμα από το Ν.Α τεταρτημόριο στην βάση της δεξαμενής
Δείγμα δεξαμενής, Δ2		Μικρή ποσότητα δείγματος	Θα γίνουν αναλύσεις SEM/EDS καθώς και XRD για την μελέτη ύπαρξης μολύβδου	Το δείγμα αποσπάστηκε από το πάνω μέρος της δεξαμενής κοντά στο στόμιο της.
Δείγμα εξωτερικά της δεξαμενής, Δ3		Διαστάσεις του βασικού τμήματος : Πλάτος 11,3 cm Ύψος 8,8 cm Πάχος 2,5 cm	Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο, OM, XRD, SEM/EDS, κοκκομετρική ανάλυση, FTIR, TG/DTA, MIP	Δείγμα από βοτσαλωτή επιφάνεια που βρίσκεται εξωτερικά από την δεξαμενή
Δείγμα δεξαμενής Δ4		Πλάτος 3,7 cm Ύψος 1,7 cm Πάχος 0,9 cm	Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο, OM, XRD, SEM/EDS, FTIR, TG/DTA, MIP	Δείγμα από αρχαία δεξαμενή η οποία βρίσκεται σε χρήση.
Δείγμα κρήνης, K1 (κρήνη με τρεις στοές)		Πλάτος 9,2 cm Ύψος 5,3 cm Πάχος 1,8 cm Πλάτος 2 6,5 cm Ύψος 2 4,4 cm Πάχος 2 1,7 cm	Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο, OM, XRD, SEM/EDS, κοκκομετρική ανάλυση, FTIR, TG/DTA, MIP	Δείγμα από την 3 ^η εισοδο του υδραγωγείου (από την ΝΔ- δεξιά πλευρά).
Δείγμα κρήνης, K2 (κρήνη με τρεις στοές)		Διαστάσεις του βασικού τμήματος : Πλάτος 5,7 cm Ύψος 6,8 cm Πάχος 1,9 cm	Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο, OM, XRD, SEM/EDS, κοκκομετρική ανάλυση, FTIR, TG/DTA, MIP	Δείγμα από την 3 ^η εισοδο του υδραγωγείου (από την ΝΔ- δεξιά πλευρά). Από το εσωτερικό της 3 ^{ης} εισόδου στο δεξί τοίχωμα.
Δείγμα εξωτερικά της κρήνης, K3		Πλάτος 18,6 cm Ύψος 6,5 cm Πάχος 2,1 cm	Παρατήρηση στο στερεοσκόπιο, OM, XRD, SEM/EDS, κοκκομετρική ανάλυση, FTIR, TG/DTA, MIP	Δείγμα που αποσπάστηκε εξωτερικά της κρήνης.

Επιπροσθέτως, επιλέχθηκαν τέσσερα (4) δείγματα σχιστόλιθων από το νησί. 1. μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος, 2. ασβεστιτικός σχιστόλιθος, 3. Αργιλικός σχιστόλιθος και 4. πρασινοσχιστόλιθος. Η συλλογή τους έγινε στο σημείο του Βρυοκάστρου.

7. ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι :

- ❖ Στερεοσκόπιο
- ❖ Οπτική μικροσκοπία (Metallographic Microscope) – OM
- ❖ Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD)
- ❖ Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με μικροαναλυτή (SEM/ EDS)
- ❖ Κοκκομετρική ανάλυση (Grain size analysis)
- ❖ Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR)
- ❖ Θερμοβαρυτική ανάλυση (TG/ DTA)
- ❖ Ποροσιμετρία διείσδυσης υδραργύρου (MIP)

7.1 ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΟ

Το στερεοσκόπιο χρησιμοποιείται για μεγεθύνσεις x4 έως x300 φορές. Η εικόνα που παρέχεται είναι αποτέλεσμα ενός ζεύγους αντικειμενικών φακών φωτίζοντας σωστά το σημείο ενδιαφέροντος πάνω στο δείγμα. Το στερεοσκόπιο δίνει πληροφορίες για την επιφανειακή μορφολογική σύσταση του δείγματος. Σκοπός της παρατήρησης αυτής ήταν η φωτογραφική τεκμηρίωση των δειγμάτων έτσι ώστε να παρθούν αποφάσεις σχετικά με τα σημεία ιδιαίτερου ενδιαφέροντος που χρήζουν περαιτέρω μελέτη.

Το μοντέλο του στερεοσκοπίου που χρησιμοποιήθηκε είναι το Olympus SZ61 Stereoscope (Εργαστήρια Τμήματος Σ.Α.Ε.Τ, ΠΑ.Δ.Α).

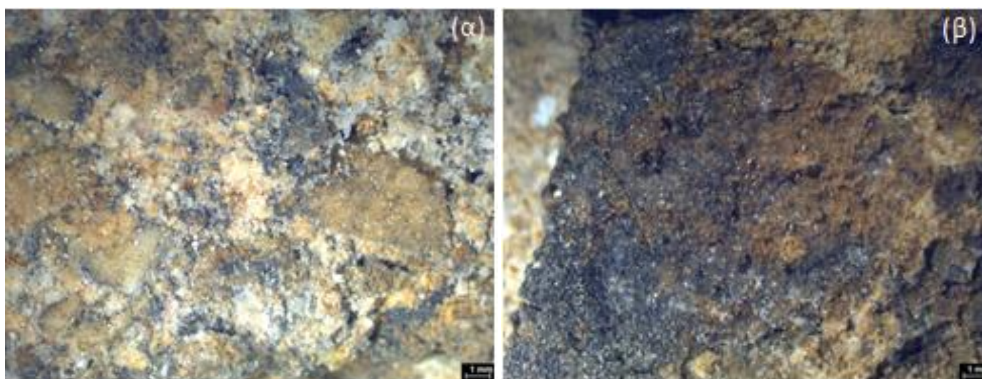
Τα δείγματα παρατηρήθηκαν και φωτογραφήθηκαν στο στερεοσκόπιο ενώ στη συνέχεια οι φωτογραφίες που λήφθηκαν υπέστησαν επεξεργασία με τη βοήθεια του προγράμματος analyze infinity & Capture προκειμένου να βελτιωθεί η ευκρίνεια τους λόγω σφάλματος του βάθους πεδίου και για να προστεθεί η κλίμακα. Η μεγέθυνση που χρησιμοποιήθηκε ήταν διαφορετική ανάλογα με το μέγεθος του κάθε δείγματος.

Η οπτική παρατήρηση στο στερεοσκόπιο χρησιμοποιήθηκε και ως βοηθητική μέθοδος στην κοκκομετρική ανάλυση (παρατήρηση και φωτογράφιση).

Δείγμα Δ1

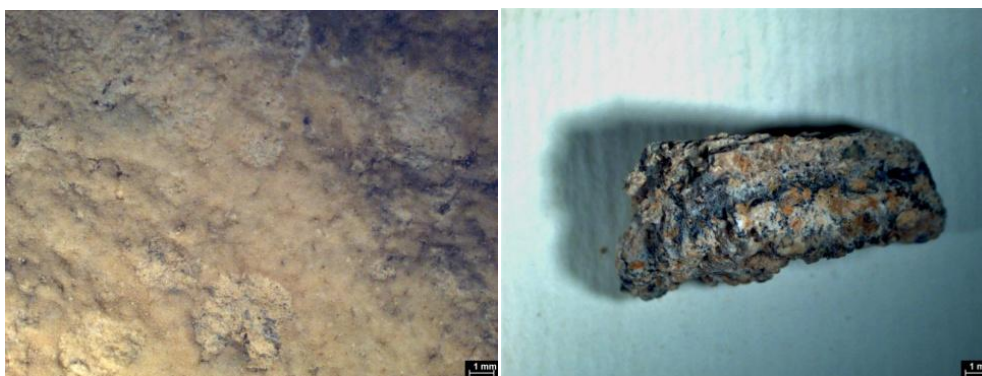
Η εξέταση του δείγματος που προέρχεται από το εσωτερικό της δεξαμενής έδειξε ότι το χρώμα του κονιάματος είναι υπόλευκο και έχει έντονες επικαθίσεις σκούρου γκρι και κοκκινωπού χρώματος στην εξωτερική του πλευρά (Εικ. 15 α, β).

Επιπλέον, παρατηρούνται και αδρανή ποικίλων μεγεθών.



Εικόνα 15. (α) Εξωτερική επιφάνεια του κονιάματος στο υπόλευκο τμήμα του με επικαθίσεις, (β) εξωτερική επιφάνεια του κονιάματος σε τμήμα με πιο σκούρο γκρι και ερυθρό χρώμα.

Στην εσωτερική πλευρά του κονιάματος δε διακρίνονται έντονες επικαθίσεις και το χρώμα του δείγματος είναι πιο έντονο (Εικ. 16). Στο τμήμα κονιάματος που μελετήθηκε στο στερεοσκόπιο διακρίνεται ένα σκούρο τμήμα, πιθανό διαχωριστικό στρώμα (Εικ. 17).

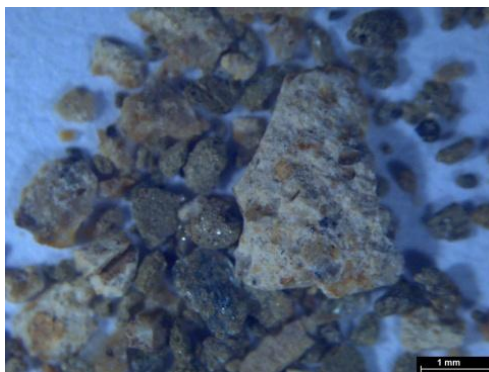


Εικόνα 16. Εσωτερική επιφάνεια του κονιάματος

Εικόνα 17. Φωτογράφιση μικρότερου τμήματος του δείγματος (1 x 0.67). Διακρίνεται ένα τμήμα στο δείγμα πιο σκούρο πιθανόν διαχωριστικό στρώμα.

Δείγμα Δ2

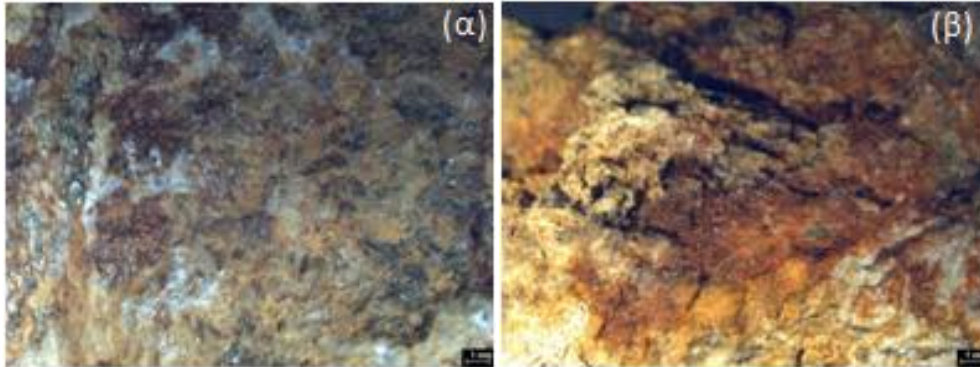
Στο δείγμα της δεξαμενής, που προέρχεται από το ανώτερο τμήμα της, το κονίαμα έχει υπόλευκο χρώμα με καστανά και ερυθρά ομοιομεγέθη αδρανή (Εικ. 18).



Εικόνα 18. Δείγμα Δ2 (2 x 1).

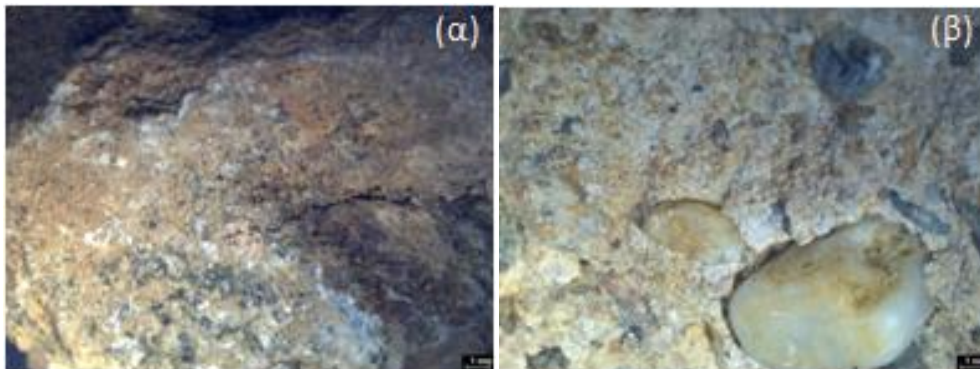
Δείγμα Δ3

Στο δείγμα Δ3 παρατηρήθηκε μια έντονη χρωματική διαφοροποίηση. Το βασικό χρώμα του κονιάματος είναι ανοιχτό καστανό (Εικ. 19α) και σε συγκεκριμένα σημεία το χρώμα είναι αποχρώσεις της ώχρας (Εικ. 19β).



Εικόνα 19. Εξωτερική επιφάνεια κονιάματος, (α) Καστανό κονίαμα, (β) σημείο με έντονο ερυθρό χρώμα.

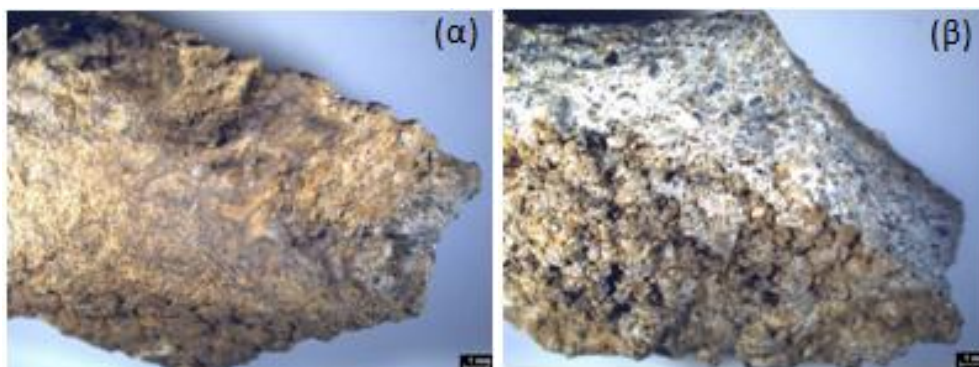
Η εσωτερική πλευρά του κονιάματος είναι υπόλευκη με γκρι επικαθίσεις (Εικ. 20α). Τα αδρανή είναι ποικίλων μεγεθών και χρωμάτων (Εικ. 20β) με αποχρώσεις υπόλευκες, γκρι, ερυθρές.



Εικόνα 20. Εσωτερική επιφάνεια κονιάματος (α)κονίαμα με γκρι επικαθίσεις, (β) υπόλευκο κονίαμα και τα αδρανή του.

Δείγμα Δ4

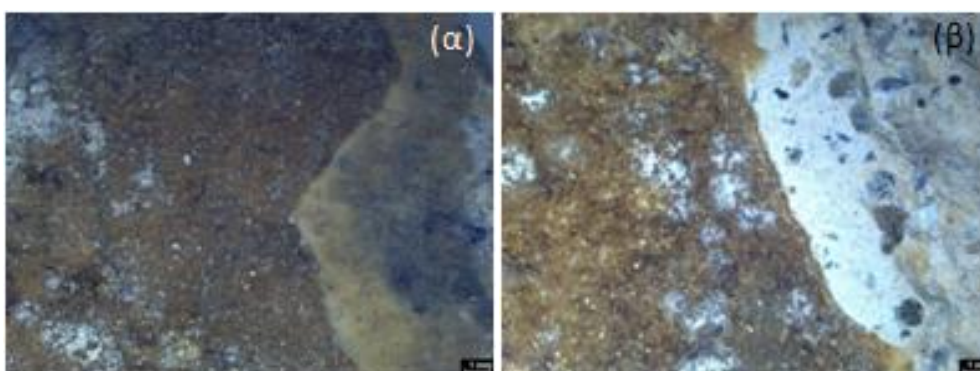
Στο δείγμα Δ4 υπάρχει μια εμφανής διαφοροποίηση του χρώματος τους κονιάματος. Συγκεκριμένα, υπάρχει ένα εξωτερικό καστανό στρώμα που ακολουθείται διαδοχικά από ένα λευκό και ένα επίσης καστανό στρώμα (Εικ. 21β).



Εικόνα 21. Εξωτερική επιφάνεια κονιάματος Εσωτερική επιφάνεια κονιάματος.

Δείγμα Κ1

Το εξωτερικό στρώμα του κονιάματος (επίχρισμα) είναι καστανού/γκρι χρώματος με λευκές επικαθίσεις στην επιφάνειά του (Εικ. 22α). Το χρώμα του κονιάματος είναι υπόλευκο με αδρανή ποικίλων χρωμάτων (Εικ. 22β).



Εικόνα 22. Εξωτερική επιφάνεια κονιάματος. (α) Φωτογραφήθηκε το εξωτερικό τμήμα του κονιάματος, το επίχρισμα. (β) φαίνεται η στρωματογραφία, το επίχρισμα με λευκές επικαθίσεις και το κονίαμα με τα αδρανή.

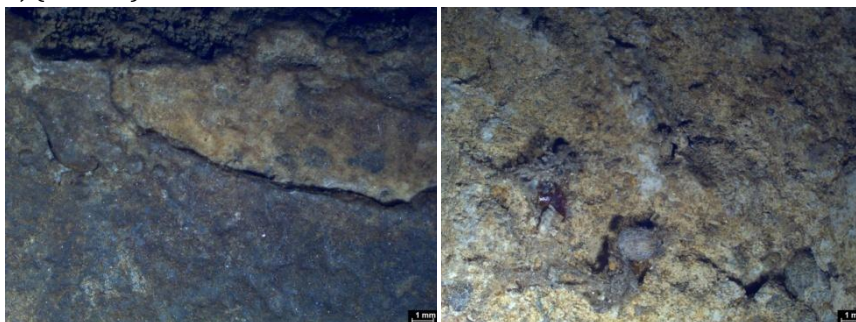
Από την εσωτερική του πλευρά το κονίαμα είναι λευκό με αδρανή ποικίλων χρωμάτων, όπως π.χ καστανά, πράσινα ή ανοιχτού γκρι χρώματος (Εικ. 23).



Εικόνα 23. Εσωτερική επιφάνεια κονιάματος με υπόλευκο χρώμα και αδρανή.

Δείγμα Κ2

Στο εξωτερικό στρώμα του δείγματος, το επίχρισμα είναι σκούρου γκρι χρώματος (Εικ. 24), ενώ εσωτερικά το κονίαμα είναι ανοιχτού καστανού χρώματος με εγκλείσματα και επικαθίσεις (Εικ. 25).

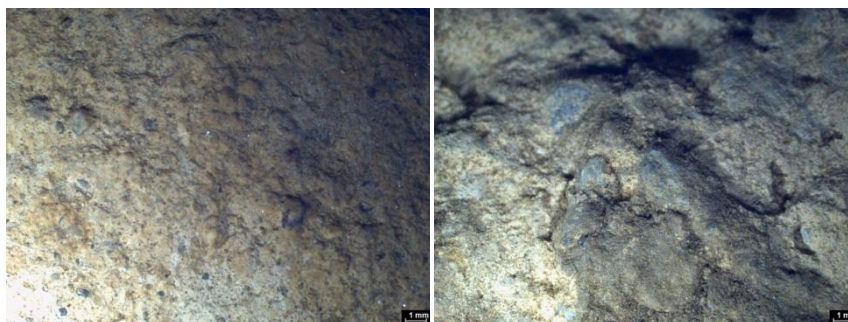


Εικόνα 24. Εξωτερική επιφάνεια κονιάματος.

Εικόνα 25. Εσωτερική επιφάνεια κονιάματος.

Δείγμα Κ3

Το κονίαμα Κ3 έχει απόχρωση ανοιχτή γκρι. Η εξωτερική επιφάνεια είναι πιο ομοιόμορφη επιφανειακά με ισομεγέθη αδρανή (Εικ. 26), ενώ η εσωτερική επιφάνειά του έχει πιο έντονο ανάγλυφο και επικαθίσεις (Εικ. 27).



Εικόνα 26. Εξωτερική επιφάνεια κονιάματος.

Εικόνα 27. Εσωτερική επιφάνεια κονιάματος (διακρίνονται υπολείμματα χρώματος και ριζών).

7.2 ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ (Οπτικό μεταλλογραφικό μικροσκόπιο)

Μοντέλο μηχανήματος: Το μοντέλο του οπτικού μικροσκοπίου που παρατηρήθηκαν τα δείγματα είναι το Leica DFC310 FX (Εργαστήρια Τμήματος Σ.Α.Ε.Τ, ΠΑ.Δ.Α).

Η παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο επιτρέπει την εξέταση της μικροδομής όλων σχεδόν των υλικών που εντοπίζονται σε σημεία ενδιαφέροντος των δειγμάτων σε μεγαλύτερη μεγέθυνση από εκείνη του στερεοσκοπίου.

Το μικροσκόπιο διαθέτει μια συστοιχία φακών και λειτουργεί με τις εκτροπές της ακτινοβολίας (διάθλαση, εκτροπή, ανάκλαση) από το παρατηρούμενο δείγμα (Diaspro and Usai, 2006). Πιο συγκεκριμένα, φως από το δείγμα περνά από τον αντικειμενικό φακό διαμορφώνοντας μια ενδιάμεση εικόνα που δεσμεύεται από τον προσοφθάλμιο φακό και γίνεται ορατή στο μάτι. Έτσι λεπτομέρειες της δομής του δείγματος αόρατες στο γυμνό μάτι μπορούν να γίνουν με ευκρίνεια αντιληπτές.

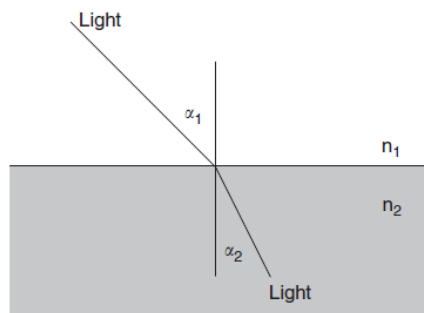
Το οπτικό - μεταλλογραφικό μικροσκόπιο λειτουργεί στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (380 - 760 nm). Η μεγεθυντική του ισχύ θεμελιώθηκε με το φαινόμενο της διάθλασης. Πιο συγκεκριμένα, ο νόμος του Willebrod Snell διατύπωσε τη σχέση που συνδέει τη γωνία πρόσπτωσης (π) με τη γωνία διάθλασης (δ) (Εικ. 28), (Diaspro and Usai, 2006) :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \text{ Όπου,}$$

$$n \sin \theta = \text{Αριθμητικό διάφραγμα του φακού NA}$$

$$\theta = \text{γωνία πρόσπτωσης}$$

$$n = \text{δείκτης διάθλασης}$$



Εικόνα 28. Το φαινόμενο της διάθλασης (Diaspro and Usai, 2006).

Το δείγμα για την οπτική του παρατήρηση στο μικροσκόπιο πρέπει να είναι κατάλληλα προετοιμασμένο. Η προετοιμασία που απαιτείται είναι ο εγκιβωτισμός του μικροδείγματος σε εποξειδική ρητίνη.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για την οπτική μικροσκοπία το δείγμα χρειάστηκε να υποστεί ειδική προετοιμασία όπως προαναφέρθηκε. Αρχικά ένα μικρό τμήμα του δείγματος αποσπάστηκε από το αρχικό θραύσμα με τρόπο ώστε να περιέχει όλη την στρωματογραφία κάθε κονιάματος. Στην συνέχεια τοποθετείται σε ειδικό καλούπι στα οποία έχει αρχικά τοποθετηθεί βαζελίνη έτσι ώστε να γίνει αποκόλληση τους ευκολότερα. Κατόπιν, προστίθεται ρητίνη (εποξειδική) και αφήνεται για 24 ώρες έως ότου η ρητίνη σταθεροποιηθεί πλήρως. Για την παρασκευή της ρητίνης χρησιμοποιήθηκε αναλογία ρητίνης/καταλύτη 25/3 κατά βάρος.

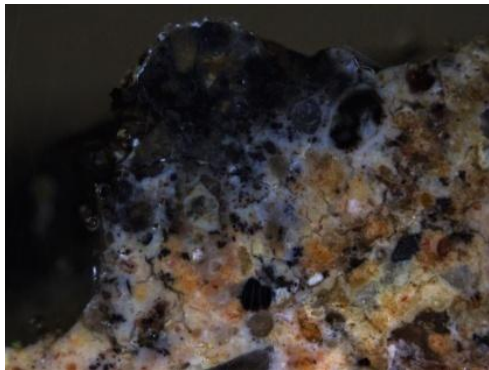
Μετά το πέρας των 24 ωρών τα καλούπια αφαιρούνται και μένει μόνο η ρητίνη με το δείγμα όπου έχει πάρει το σχήμα του καλουπιού. Η επόμενη διαδικασία είναι η λείανση των δειγμάτων. Σε λειαντικό τροχό τοποθετούνται διαδοχικά γυαλόχαρτα από μεγαλύτερη σε μικρότερη τραχύτητα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν γυαλόχαρτα καρβιδίου - πυριτίου, νούμερο : 500 , 800 , 1000 , 2000 και τέλος το βελούδο. Με τη χρήση δίσκου βελούδου και υδατικό διάλυμα αλουμίνας το δείγμα λειαίνεται και στιλβώνεται. Καθ' όλη την διάρκεια χρήσης του λειαντικού τροχού υπάρχει και τρεχούμενο νερό πάνω στους δίσκους.

Τέλος, ακολουθεί η παρατήρηση και η φωτογράφιση της μικροδομής των δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο.

ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ

Δείγμα Δ1

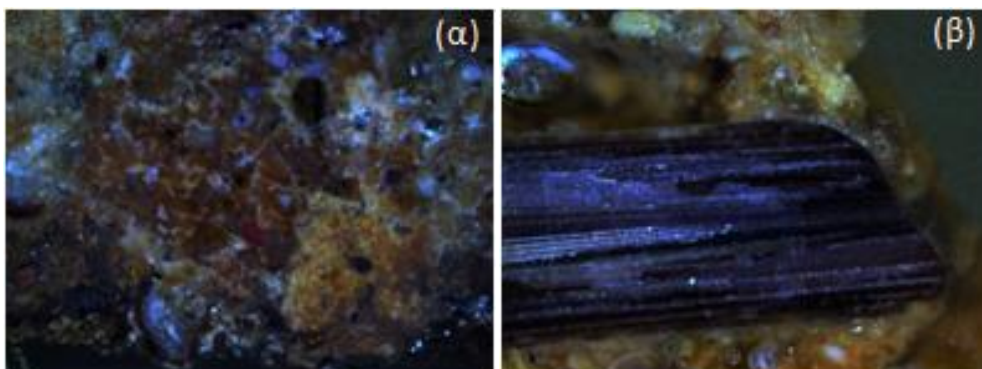
Το δείγμα Δ1 όπως παρατηρήθηκε στο στερεοσκόπιο και τα αδρανή του (Εικ. 29).



Εικόνα 29. Κονίαμα και αδρανή του δείγματος.

Δείγμα Δ3

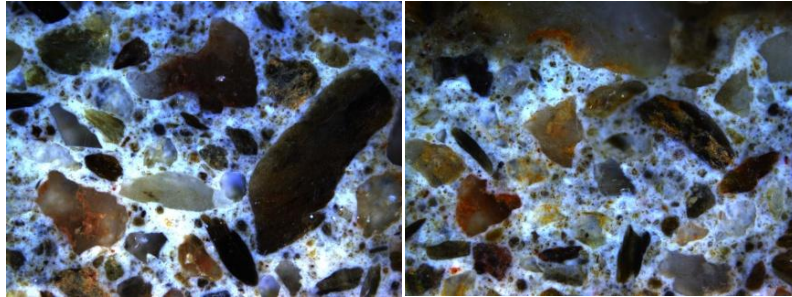
Παρατηρούνται τα αδρανή του κονιάματος τα οποία είναι ποικίλων μεγεθών και χρωμάτων (Εικ. 30α). Επιπλέον εντοπίστηκε και φωτογραφήθηκε έγκλεισμα πιθανόν προερχόμενο από θαλάσσιο περιβάλλον (Εικ. 30β).



Εικόνα 30. (α) Κονίαμα και αδρανή, (β) έγκλεισμα

Δείγμα Δ4

Το δείγμα Δ4 παρατηρείται να είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε αδρανή συγκριτικά με τα υπόλοιπα κονιάματα και τα μεγέθη αυτών ποικίλουν. Οι εικόνες προέρχονται από το λευκό τμήμα του κονιάματος (Εικ. 31).



Εικόνα31. Δείγμα Δ4, κονίαμα

Στα δείγματα Δ3 και Δ4 η στρωματογραφία δεν είναι εμφανής.

Το δείγμα Δ4 πιθανόν είναι μεταγενέστερο όπως φαίνεται από την οπτική μικροσκοπία και επιβεβαιώνεται και στην συνέχεια με τις υπόλοιπες αναλύσεις.

ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ ΚΡΗΝΗΣ

Τα δείγματα Κ1 και Κ2 παρουσιάζουν εμφανή διαφοροποίηση της στρωματογραφίας τους (Εικ. 32α, 32β). Στις εικόνες φαίνονται και ενδεικτικά τα αδρανή των δειγμάτων. Επιπλέον, στο δείγμα Κ3 εντοπίζεται και φωτογραφίζεται κεραμικό θραύσμα (Εικ.32γ).



Εικόνα 32. (α) Δείγμα Κ1, κονίαμα και στρωματογραφία, (β) δείγμα Κ2, κονίαμα και στρωματογραφία, (γ) Δείγμα Κ3, κονίαμα και αδρανή

Η στρωματογραφία είναι εμφανής στα δείγματα Κ1 και Κ2. Τα δύο αυτά κονιάματα έχουν επιπλέον και επίχρισμα στην εξωτερική τους επιφάνεια.

7.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

Η μέθοδος XRD χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών δομών και δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό (Sinnott-Armstrong, 2010). Πρόκειται για τον πιο διαδεδομένο τρόπο μελέτης των κρυσταλλικών δομών των υλικών και η ανάλυσή του είναι ημιοσοτική (Porpe, 2015).

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με την στοιχειακή ανάλυση (SEM/EDS) για την ορθότερη ταυτοποίηση των ορυκτών των δειγμάτων.

ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Η XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X σύμφωνα με τον Νόμο του Bragg.

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

Όπου, n = ακέραιος

λ = μήκος κύματος των ακτίνων X

d = η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων

θ = η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης

Ο Bragg παρατήρησε ότι ο συνδυασμός μήκους κύματος και διεύθυνσης πρόσπτωσης των ακτίνων X επιφέρει έντονες κορυφές στην παρατηρούμενη σκεδαζόμενη ακτινοβολία (Ηλιόπουλος και Καλαϊτζίδης).

Τα πετρώματα αποτελούνται από ορυκτά, συνήθως περισσότερα του ενός σε αριθμό. Συνεπώς, το φάσμα που θα παρουσιαστεί θα είναι ένα σύνολο κορυφών όλων των ορυκτών φάσεων. Κάθε κρυσταλλικό υλικό ξεχωρίζει από τα υπόλοιπα επειδή εμφανίζει κορυφές σε διαφορετικές γωνίες θ . Ο λόγος που διαφοροποιείται είναι η συγκεκριμένη ατομική δομή του που το καθιστά μοναδικό και αναγνωρίσιμο ανάλογα με τον τρόπο που θα περιθλάσει τις ακτίνες X (Porpe 2015). Μέσω της τεχνολογίας και ειδικών προγραμμάτων με πλούσιες βάσεις δεδομένων (XPowder) μπορεί να πραγματοποιηθεί η ταύτιση διαγράμματος και ορυκτών. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το XPowder Ver.2010.01.12 PRO.

Θετικό σημείο της μεθόδου XRD είναι πως η ποσότητα του δείγματος που χρειάζεται είναι αρκετά μικρή (μερικά mg), ενώ το δείγμα δεν χάνεται, ούτε αλλοιώνεται και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην συνέχεια και σε άλλες αναλύσεις (Porpe, 2015).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Αρχικά για την ανάλυση των δειγμάτων έπρεπε να γίνει η κωνιορτοποίηση σε γουδί από αχάτη. Το δείγμα πριν τοποθετηθεί στον ειδικό υποδοχέα του μηχανήματος περνάει από κόσκινο με μέγεθος οπών 100 μm . Μόνο το δείγμα που θα περάσει από το κόσκινο αυτό τοποθετείται στο μηχάνημα XRD.

Στην συνέχεια, το δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του μηχανήματος, ο οποίος με την σειρά του τοποθετείται στην ειδική υποδοχή ώστε να ξεκινήσει η ανάλυση.

Ξεκινώντας η ανάλυση αρχίζουν κάποιες δονήσεις με σκοπό οι κόκκοι του δείγματος να αλλάζουν θέση και προσανατολισμό και να μετρηθούν όσο το δυνατόν περισσότεροι. Με τον τρόπο αυτόν ο προσανατολισμός κάποιων κόκκων κάθε φορά θα ικανοποιεί την εξίσωση του Bragg.

Για την περιθλασιμετρία ακτινών X χρησιμοποιείται λυχνία χαλκού ή κοβαλτίου. Στην συσκευή που χρησιμοποιήθηκε πιο συγκεκριμένα ήταν λυχνία κοβαλτίου.

Έγιναν αναλύσεις XRD τόσο σε όλο το δείγμα όσο και στην παιπάλη που προέκυψε από την κοκκομετρική ανάλυση.

Επιπλέον έγινε ανάλυση XRD και στα δείγματα των σχιστόλιθων. Σκοπός είναι η σύγκρισή τους με τα ορυκτά των κονιαμάτων ώστε να διαπιστωθεί εάν η προέλευση των αδρανών είναι τοπική ή όχι. Η ορυκτολογική μελέτη με την μέθοδο XRD μας δίνει τα εξής αποτελέσματα :

ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΙ

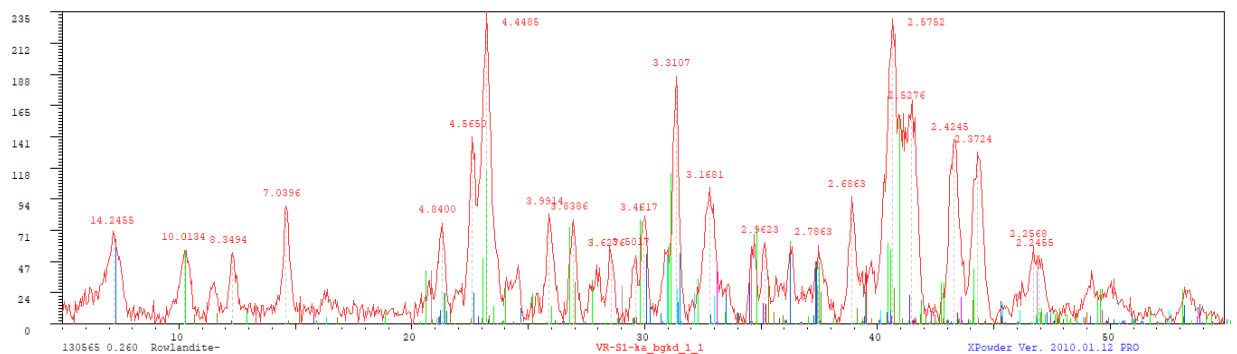
Παραθέτονται τα ορυκτά που βρέθηκαν να αποτελούν τους σχιστόλιθους.

Σ1 Μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος

- ❖ Μοσχοβίτης
- ❖ Αφγανίτης
- ❖ Βερμικουλίτης
- ❖ Χαλαζίας
- ❖ Ανδαλουσίτης
- ❖ Άστριοι
- ❖ Βιοτίτης
- ❖ Επίδοτο



Εικόνα 33. Μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος



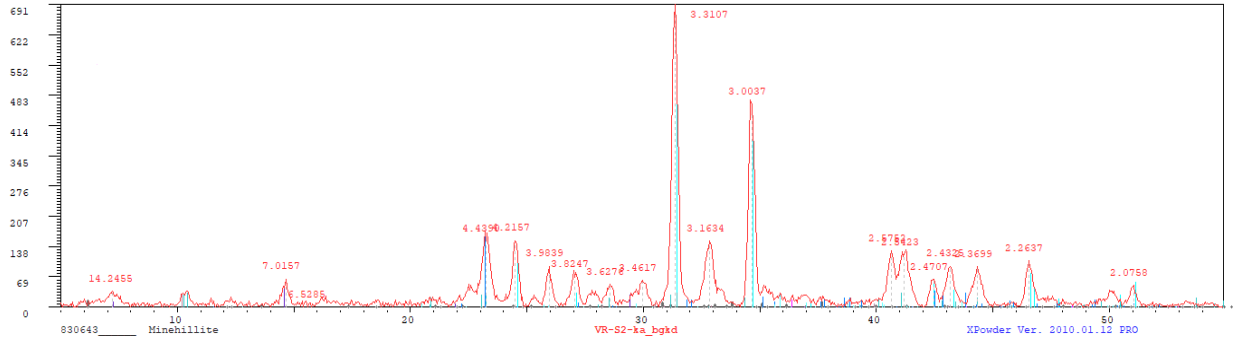
Διάγραμμα 1. Ανάλυση στο δείγμα Σ1, σχιστόλιθου

Σ2 Ασβεστιτικός σχιστόλιθος

- ❖ Ασβεσίτης
- ❖ Χαλαζίας
- ❖ Βιοτίτης
- ❖ Μαγνητίτης



Εικόνα 34. Ασβεστιτικός σχιστόλιθος



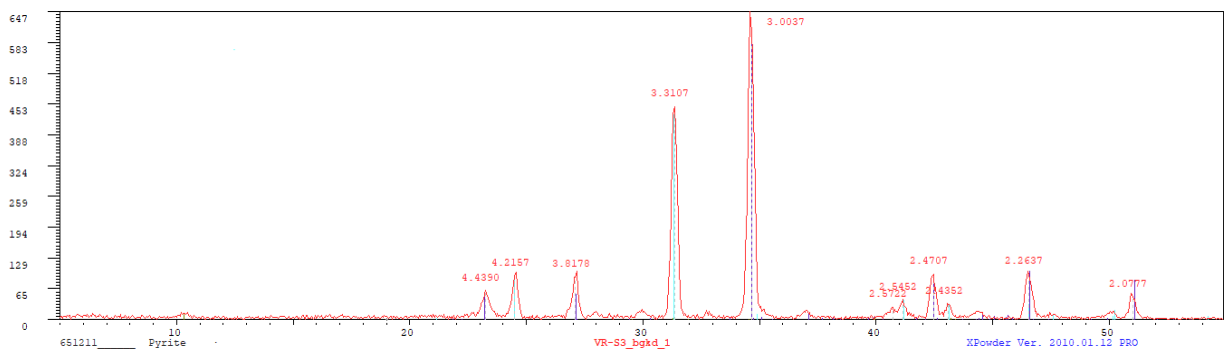
Διάγραμμα 2. Ανάλυση στο δείγμα Σ2, σχιστόλιθου

Σ3 Αργιλικός σχιστόλιθος

- ❖ Χαλαζίας
- ❖ Χλωρίτης
- ❖ Επίδοτο
- ❖ Μοσχοβίτης
- ❖ Βιοτίτης
- ❖ Ασβεσίτης
- ❖ Δολομίτης
- ❖ Ιλλίτης



Εικόνα 35. Αργιλικός σχιστόλιθος



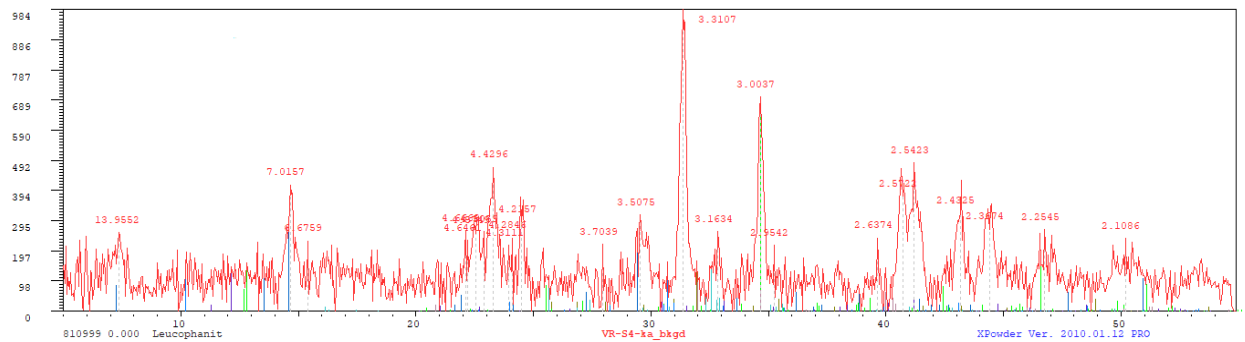
Διάγραμμα 3. Ανάλυση στο δείγμα Σ3, σχιστόλιθου

Σ4 Πρασινοσχιστόλιθος

- ❖ Μικροκλινής
- ❖ Γύψος
- ❖ Χλωρίτης
- ❖ Αλβίτης
- ❖ Επίδοτο
- ❖ Ακτινολίτης
- ❖ Ασβεστίτης
- ❖ Χαλαζίας
- ❖ Βιοτίτης
- ❖ Τιτανίτης



Εικόνα 36. Πρασινοσχιστόλιθος



Διάγραμμα 4. Ανάλυση στο δείγμα Σ4, σχιστόλιθου

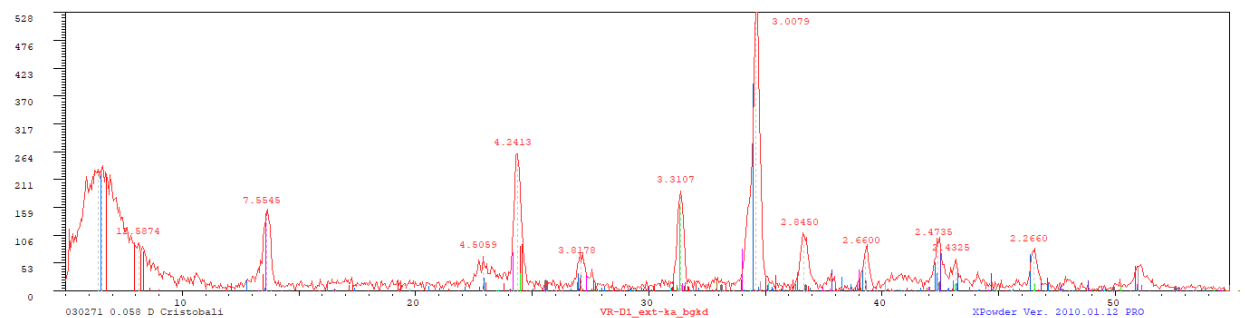
ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

Παραθέτονται τα διαγράμματα των κονιαμάτων και οι πίνακες με τα ορυκτά αναλυτικά (όνομα, χημικός τύπος, βασική ομάδα ένταξης ορυκτού).

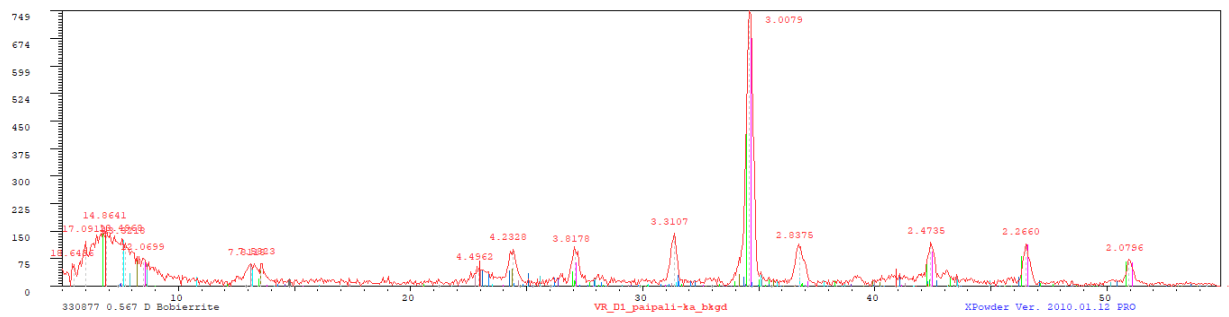
Στα δείγματα έγιναν αναλύσεις αρχικά στην εξωτερική επιφάνεια του κονιάματος και στη συνέχεια στην παιπάλη, η οποία προέκυψε από την κοκκοδιαβάθμιση (Σελ. 78).

Δείγμα Δ1:

Τα φάσματα XRD έδωσαν κορυφές που αντιστοιχούν στο ασβέστιο (CaCO_3), πυριτικά ορυκτά (SiO_2) καθώς και ορισμένα είδη αστρίων (KAlSi_3O_8) (Πίνακας 2). Το διάγραμμα 1 αντιστοιχεί στην ανάλυση που έγινε στην εξωτερική επιφάνεια του δείγματος και το διάγραμμα 2 αφορά στην παιπάλη του δείγματος.



Διάγραμμα 5. Δείγμα από από το εξωτερικό σημείου του κονιάματος (φάσμα από το πρόγραμμα XPower)



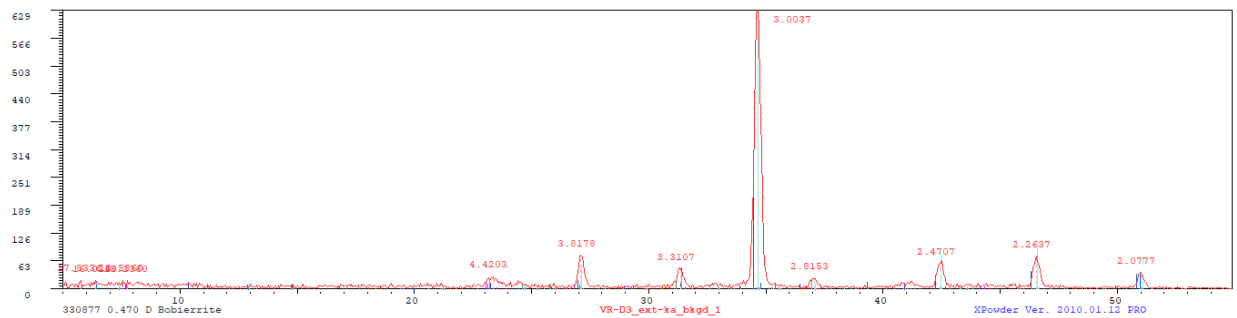
Διάγραμμα 6. Ανάλυση στην παιπάλη του δείγματος (φάσμα από το πρόγραμμα X Powder)

Πίνακας 2. Κατάλογος ορυκτών δείγματος Δ1

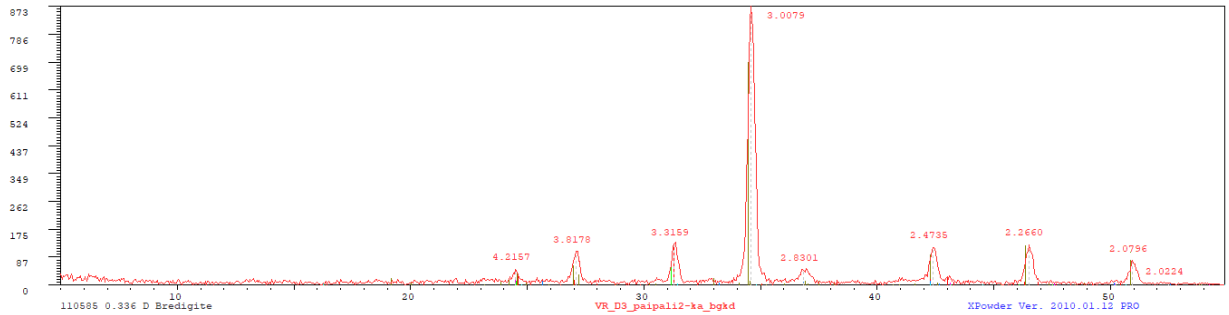
Ορυκτό	Χημικός τύπος	Κατηγορία
Ασβεστίτης (calcite)	CaCO_3	Ορυκτό του ασβεστίου
Γύψος (gypsum)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ορυκτό του ασβεστίου
Φορστερίτης (forsterite)	Mg_2SiO_4	Ομάδα ολιβίνη (νησοπυριτικά)
Μικροκλινής (Microcline)	KAlSi_3O_8	Αλκαλικός άστριος (Πυριτικό ορυκτό)
Ουβαροβίτης (uvarovite)	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2 (\text{SiO}_4)_3$	Πυριτικό ορυκτό
Πυρωπό (pyrope)	$\text{Mg}_3\text{Al}_2 (\text{SiO}_4)_3$	Πυριτικό ορυκτό
Quartz (χαλαζιάς)	SiO_2	Πυριτικό ορυκτό
Δολομίτης (dolomite)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Ορυκτό του ασβεστίου

Δείγμα Δ3:

Στο δείγμα Δ3 εντοπίζονται κορυφές ορυκτών του ασβεστίου (CaCO_3) και πυριτικών ορυκτών (SiO_2) (Πίνακας 3). Το διάγραμμα 3 αφορά την εξωτερική επιφάνεια του κονιάματος ενώ το διάγραμμα 4 στην παιπάλη.



Διάγραμμα 7. Δείγμα από από το εξωτερικό σημείου του κονιάματος (φάσμα από το πρόγραμμα X Powder).



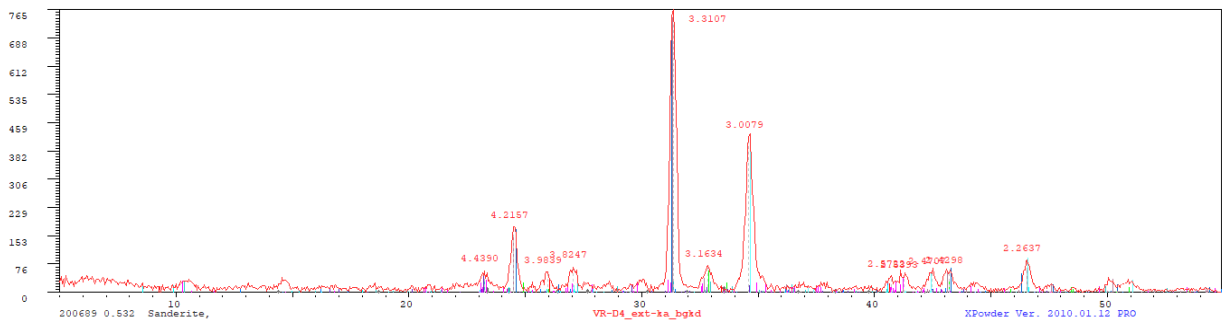
Διάγραμμα 8. Ανάλυση στην παιπάλη του δείγματος (φάσμα από το πρόγραμμα X Powder).

Πίνακας 3. Κατάλογος ορυκτών δείγματος Δ3

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Κατηγορία
Ασβεστίτης (calcite)	CaCO ₃	Ορυκτό του ασβεστίου
Χαλαζίας (Quartz)	SiO ₂	Πυριτικό ορυκτό
Χλωρίτης (Chloritoid)	(Fe ²⁺ ,Mg,Mn ²⁺)Al ₂ (SiO ₄)O (OH) ₂	Πυριτικό ορυκτό
Δολομίτης (dolomite)	CaMg(CO ₃) ₂	Ορυκτό του ασβεστίου

Δείγμα Δ4:

Στο δείγμα Δ4 έγινε ανάλυση XRD στην εξωτερική επιφάνεια του κονιάματος (Διάγραμμα 5). Οι κορυφές παρουσιάζουν κατά βάση ορυκτά του ασβεστίου (CaCO₃) και πυριτικά ορυκτά (SiO₂) που φαίνονται στον πίνακα 4.



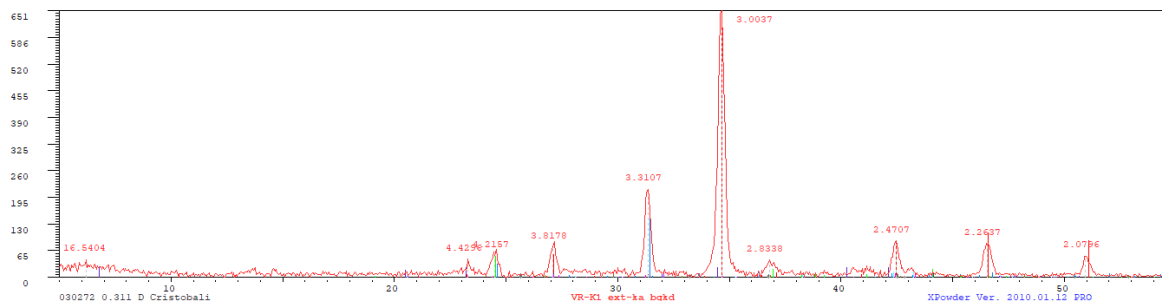
Διάγραμμα 9. Δείγμα από από το εξωτερικό σημείου του κονιάματος (φάσμα από το πρόγραμμα X Powder).

Πίνακας 4. Κατάλογος ορυκτών δείγματος Δ4

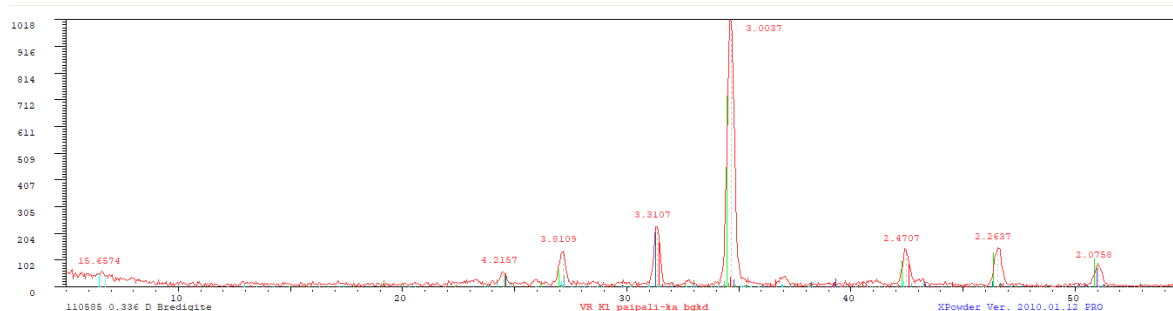
Ορυκτό	Χημικός τύπος	Κατηγορία
Ασβεστίτης (calcite)	CaCO ₃	Ορυκτό του ασβεστίου
Χαλαζίας (Quartz)	SiO ₂	Πυριτικό ορυκτό
Biotite (βιοτίτης)	K (Fe ²⁺ /Mg) ₂ (Al/Fe ³⁺ /Mg) [(Si/Al)Si ₂ O ₁₀] (OH/F) ₂	Μαρμαρυγίες (πυριτικό)
Μοσχοβίτης (muscovite)	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀) (OH) ₂	Μαρμαρυγίες (πυριτικό)
Χλωρίτης (Chloritoid)	(Fe ²⁺ ,Mg,Mn ²⁺)Al ₂ (SiO ₄)O (OH) ₂	Πυριτικό ορυκτό
Φορστερίτης (forsterite)	Mg ₂ SiO ₄	Ομάδα ολιβίνη (νησοπυριτικά)
Δολομίτης (dolomite)	CaMg(CO ₃) ₂	Ορυκτό του ασβεστίου

Δείγμα K1:

Το δείγμα K1, το οποίο προέρχεται από την κρήνη, παρουσιάζει ασβεστίτικά και πυριτικά ορυκτά, άστριους (όπως το ορθόκλαστο, $KAlSi_3O_8$) και γύψο ($CaSO_4$) (Πίνακας 5). Το διάγραμμα 6 αφορά σε δείγμα που πάρθηκε από την εξωτερική επιφάνεια του κονιάματος, ενώ το διάγραμμα 7 αφορά στην παιπάλη.



Διάγραμμα 10. Δείγμα από από το εξωτερικό σημείου του κονιάματος (φάσμα από το X Powder).



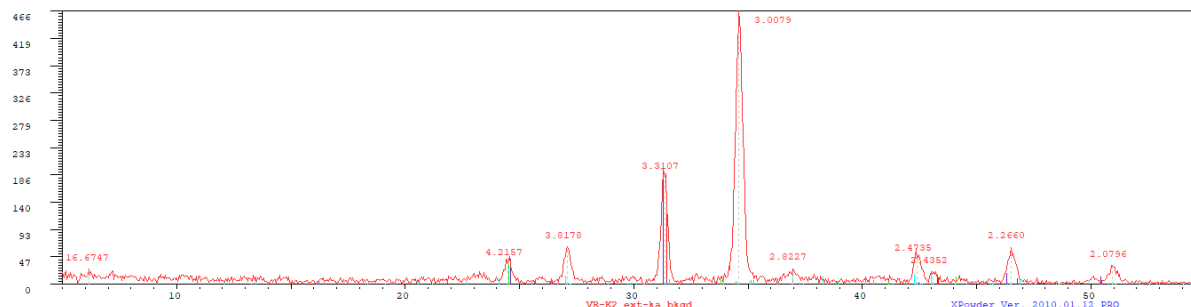
Διάγραμμα 11. Ανάλυση στην παιπάλη του δείγματος (φάσμα από το X Powder).

Πίνακας 5. Κατάλογος ορυκτών δείγματος K1

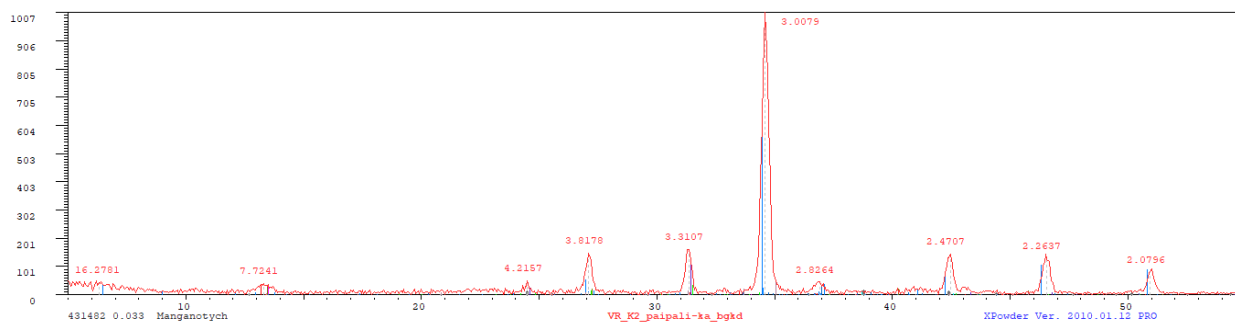
Ορυκτό	Χημικός τύπος	Κατηγορία
Ασβεστίτης (calcite)	$CaCO_3$	Ορυκτό του ασβεστίου
Χαλαζίας (Quartz)	SiO_2	Πυριτικό ορυκτό
Φορστερίτης (forsterite)	Mg_2SiO_4	Ομάδα ολιβίνη (νησοπυριτικά)
Biotite (βιοσίτης)	$K (Fe^{2+}/Mg)_2 (Al/Fe^{3+}/Mg) [Si/Al]Si_2O_{10} (OH/F)_2$	Μαρμαρυγίες (πυριτικό)
Ορθόκλαστο (Orthoclase)	$KAlSi_3O_8$	Αλκαλικός άστριος (Πυριτικό)
Γύψος (gypsum)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Ορυκτό του ασβεστίου
Δολομίτης (dolomite)	$CaMg(CO_3)_2$	Ορυκτό του ασβεστίου

Δείγμα K2:

Όπως και στα προηγούμενα δείγματα έτσι και στο K2 το φάσμα του XRD δείχνει ότι περιέχει ορυκτά του ασβεστίου (ανθρακικό ασβέστιο και γύψο) και του πυριτίου (Πίνακας 6). Η ανάλυση της εξωτερικής επιφάνειας και οι κορυφές που προέκυψαν παρουσιάζονται στο διάγραμμα 8, ενώ η παιπάλη παρουσιάζεται στο διάγραμμα 9.



Διάγραμμα 12. Δείγμα από από το εξωτερικό σημείου του κονιάματος (φάσμα από το XPOWDER).



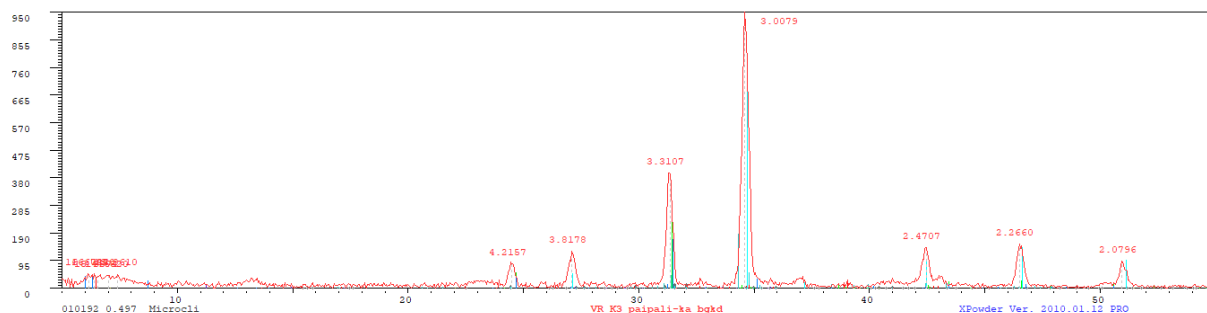
Διάγραμμα 13. Ανάλυση στην παιπάλη του δείγματος (φάσμα από το XPOWDER).

Πίνακας 6. Κατάλογος ορυκτών δείγματος K2

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Κατηγορία
Ασβεστίτης (calcite)	CaCO ₃	Ορυκτό του ασβεστίου
Χαλαζίας (Quartz)	SiO ₂	Πυριτικό ορυκτό
Γύψος (gypsum)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Ορυκτό του ασβεστίου
Κριστοβαλίτης (cristobalite)	SiO ₂	Πυριτικό ορυκτό
Φορστερίτης (forsterite)	Mg ₂ SiO ₄	Ομάδα ολιβίνη (νησοπυριτικά)
Δολομίτης (dolomite)	CaMg(CO ₃) ₂	Ορυκτό του ασβεστίου

Δείγμα K3:

Το διάγραμμα 10 αφορά στο φάσμα XRD που προκύπτει από το σημείο της εξωτερικής επιφάνειας του δείγματος. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε ορυκτά του ασβεστίου, του πυριτίου και σε άστριους όπως φαίνεται στον πίνακα 7.



Διάγραμμα 14. Δείγμα από από το εξωτερικό σημείου του κονιάματος (φάσμα από το X Powder).

Πίνακας 7. Κατάλογος ορυκτών δείγματος K3

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Κατηγορία
Ασβεστίτης (calcite)	CaCO ₃	Ορυκτό του ασβεστίου
Χαλαζίας (Quartz)	SiO ₂	Χαλαζιακά
Φοστερίτης (Forsterite)	Mg ₂ SiO ₄	Ομάδα ολιβίνη (νησοπυριτικά)
Μικροκλινής (microcline)	KAlSi ₃ O ₈	Αλκαλικός άστριος (Πυριτικό)
Δολομίτης (dolomite)	CaMg(CO ₃) ₂	Ορυκτό του ασβεστίου

Σε όλα τα δείγματα παρατηρούνται παρόμοια ορυκτά, όπως είναι ασβεστιτικά (καθαρά ή δολομιτικά), πυριτικά, ορισμένα χαλαζιακά αδρανή καθώς και είδη αστρών όπως ο μικροκλινής (KAlSi₃O₈). Επιπλέον υπάρχουν σε μικρή ποσότητα σουλφίδια και οξειδία όπως αναλυτικά εμφανίζονται στους πίνακες.

7.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FTIR)

Φασματοσκοπία ορίζεται ως η αλληλεπίδραση του φωτός και του σημείου μελέτης (αντικείμενο ενδιαφέροντος), (Derrick et al.)

Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου μελετάται η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα σε συνάρτηση με τη συχνότητα. Η προέλευση των απορροφήσεων στο φάσμα IR είναι αποτέλεσμα της αλληλοεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου. Η υπέρυθρη ακτινοβολία δεν επηρεάζει την δομή του ατόμου (Derrick et al.). Επίσης το κάθε υλικό έχει μοναδικό φάσμα IR (ταυτότητα) που προσδιορίζει την χημική του σύσταση (Derrick et al.). Η μέθοδος της φασματοσκοπίας υπέρυθρου παρόλο που χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για τις οργανικές ενώσεις εντούτοις ως μοριακή τεχνική ανάλυσης μπορεί να δώσει ως συμπληρωματική μέθοδος πολλές πληροφορίες και στην ανίχνευση ανόργανων ενώσεων.

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος έως την περιοχή των μικροκυμάτων, 0,7 μm έως 300 μm , και διακρίνεται σε τρεις περιοχές:

- ❖ Το εγγύς υπέρυθρο (NIR) (14.000-4.000 cm^{-1}).
- ❖ Το μέσο υπέρυθρο (MIR) (4.000-400 cm^{-1}).
- ❖ Το άπω υπέρυθρο (FIR) (400-10 cm^{-1}).

Για το πειραματικό μέρος χρειάστηκαν περίπου 10mg δείγματος. Τα πειραματικά στάδια έχουν ως εξής:

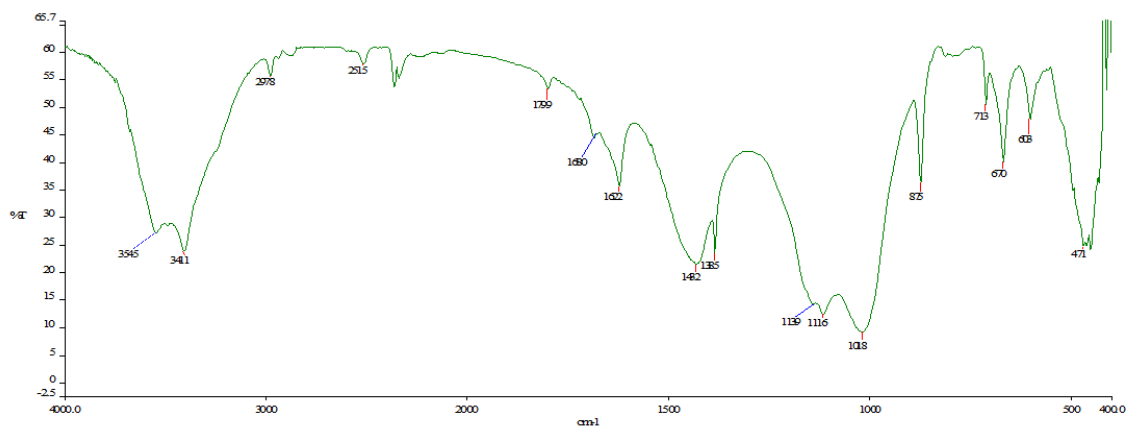
- ❖ Καθαρίζονται τα σκεύη με ισοπροπανόλη ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).
- ❖ Επιλέγεται μικρή ποσότητα δείγματος όπως προαναφέρθηκε.
- ❖ Επειδή το δείγμα από μόνο του απορροφά πολύ στο υπέρυθρο χρειάζεται να προστεθεί το μέσο διασποράς. Η ουσία διασποράς είναι βρωμιούχο κάλιο (KBr) (Derrick et al.). Η επιλογή γίνεται γιατί το συγκεκριμένο δεν αλλοιώνει το δείγμα και δεν απορροφά στο υπέρυθρο.
- ❖ Σε ένα γουδί (ιγδίο) από αχάτη αναμειγνύεται το δείγμα και το αδρανές.
- ❖ Επιλέγεται μικρή ποσότητα κονιοποιημένου δείγματος από την σκόνη που αναλύθηκε και στο XRD
- ❖ Τοποθετείται το δείγμα στο καλούπι.
- ❖ Ασκείται πίεση 10 atm με την υδραυλική πρέσα και αφήνεται για 1' προκειμένου το δείγμα να διαμορφωθεί σε παστίλια.
- ❖ Τοποθετείται η παστίλια πάνω στην υποδοχή για να ξεκινήσει η διαδικασία.
- ❖ Τέλος για να ληφθεί το φάσμα με μορφή: $T \% = f(\lambda)$, χρησιμοποιείται ο μαθηματικός μετασχηματισμός Fourier.

Πριν μελετηθούν τα φάσματα επεξεργάστηκαν και αφαιρέθηκε η υγρασία με βάση πρότυπο δείγμα KBr.

ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ

Δείγμα Δ1:

Το φάσμα του FTIR από το δείγμα Δ1 παρουσιάζει ανθρακικό ασβέστιο, πυριτικά άλατα, ένυδρη γύψος και νιτρικά άλατα (Πίνακας 8). Η κορυφή των νιτρικών πιθανόν οφείλεται σε βιολογική φθορά του κονιάματος της δεξαμενής.



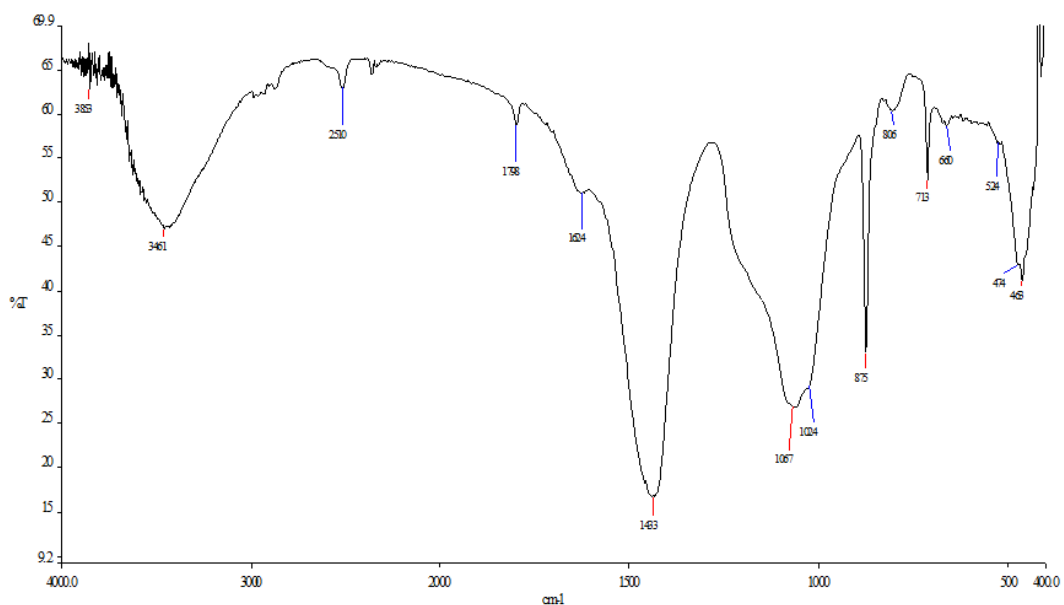
Διάγραμμα 15. Φάσμα του δείγματος Δ1 με τις κορυφές του.

Πίνακας 8. Πίνακας αποτελεσμάτων FTIR δείγματος Δ1

Δ1	Κορυφές	Παρατηρήσεις
Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO ₃)	2515 - 1799 - 1432 - 875 - 713	
Πυριτικά άλατα	1018 - 471	
Γύψος (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	1139 - 1116 - 670 - 603	Οι κορυφές 670 - 603 καθορίζουν την ένυδρη φύση της γύψου
Χαρακτηριστικά νερά (ένυδρης γύψου)	3545 - 3411 - 1780 - 1622	
Νιτρικά άλατα	1385	Βιολογική φθορά από νιτροπαραγωγικά βακτήρια

Δείγμα Δ2:

Το φάσμα του FTIR από το δείγμα Δ2 δηλώνει την ύπαρξη αλάτων, ανθρακικών και πυριτικών, παρουσία γύψου καθώς και οξειδίων του σιδήρου (Πίνακας 9). Τα οξείδια του σιδήρου επιβεβαιώνονται και από το SEM.



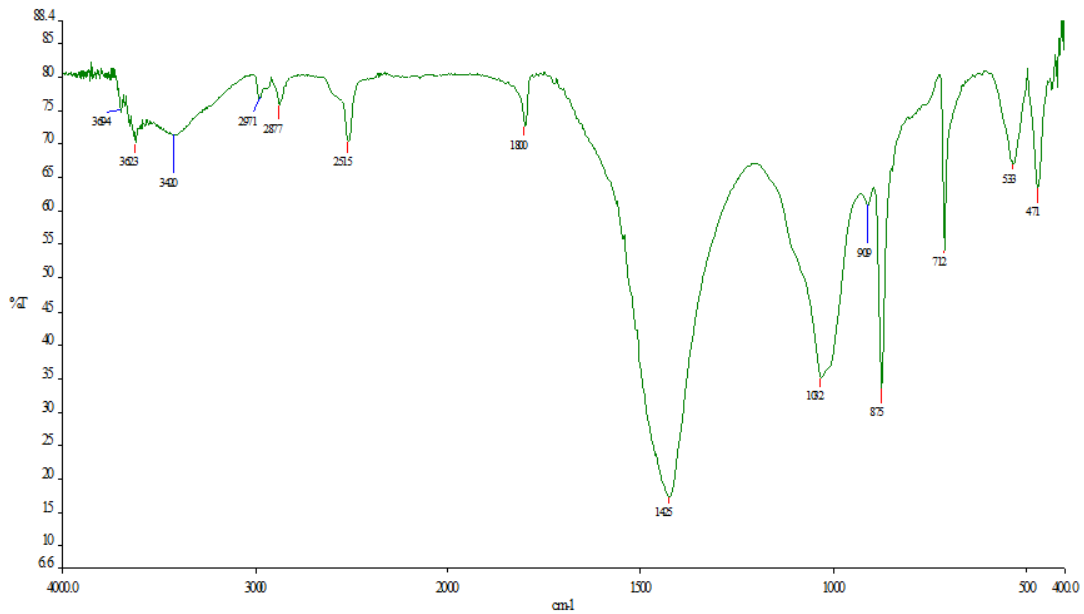
Διάγραμμα 16. Φάσμα του δείγματος Δ2 με τις κορυφές του.

Πίνακας 9. Πίνακας αποτελεσμάτων FTIR δείγματος Δ2

Δ2	κορυφές	παρατηρήσεις
Ανθρακικά άλατα	2510 - 1798 - 1433 - 875- 713	
Silica (SiO ₂)	1067 - 806	
Πυριτικά άλατα	1024 - 463	
Γύψος	1067 - 660	Μικρή ποσότητα
Οξείδια σιδήρου (FeO)	524 - 474	Η παρουσία τους επιβεβαιώνεται και από τους πίνακες του SEM

Δείγμα Δ3:

Το φάσμα του δείγματος Δ3 (διάγραμμα 13) παρουσιάζει κορυφές που αποδίδονται σε ανθρακικό ασβέστιο, πυριτικά άλατα καθώς και οξείδια σιδήρου (Πίνακας 10).



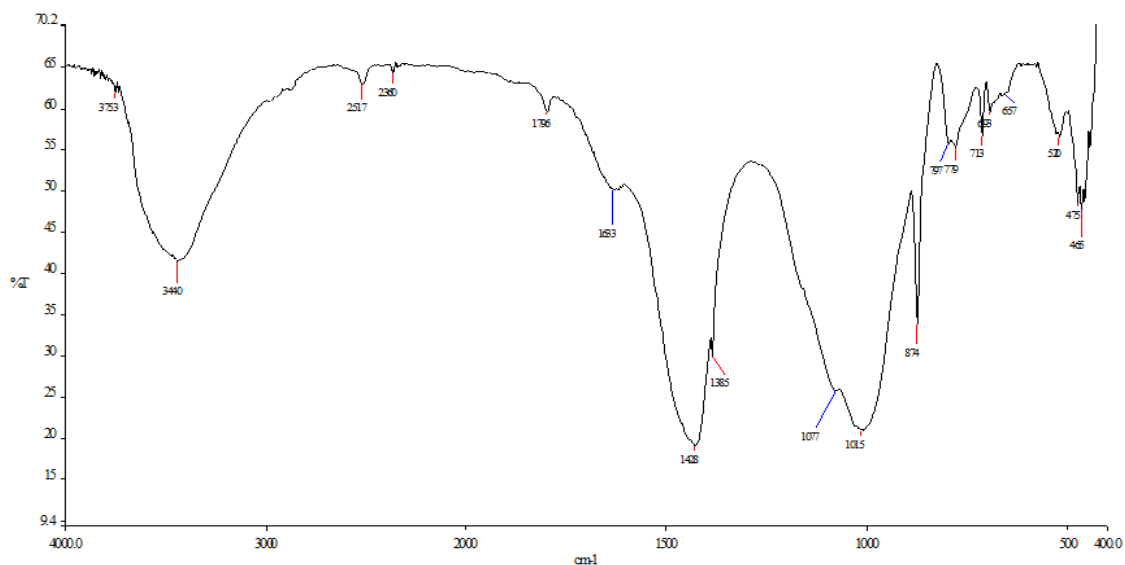
Διάγραμμα 17. Φάσμα του δείγματος Δ3 με τις κορυφές του.

Πίνακας 10. Πίνακας αποτελεσμάτων FTIR δείγματος Δ3

Δ3	κορυφές	παρατηρήσεις
Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO ₃)	2515 – 1800 – 1425 – 875 – 712	
Πυριτικά άλατα	3694 – 3623 – 1111 – 1032 – 471	Πιθανώς πηλός και ιδιαίτερα καολίνης
Οξείδια σιδήρου	909 – 800 – 533 – 472	

Δείγμα Δ4:

Στο φάσμα του δείγματος Δ4 εντοπίσθηκε ανθρακικό ασβέστιο, οξείδιο του πυριτίου και πυριτικά άλατα (Πίνακας 11). Στο διάγραμμα 14 εμφανίζονται οι ανάλογες κορυφές.



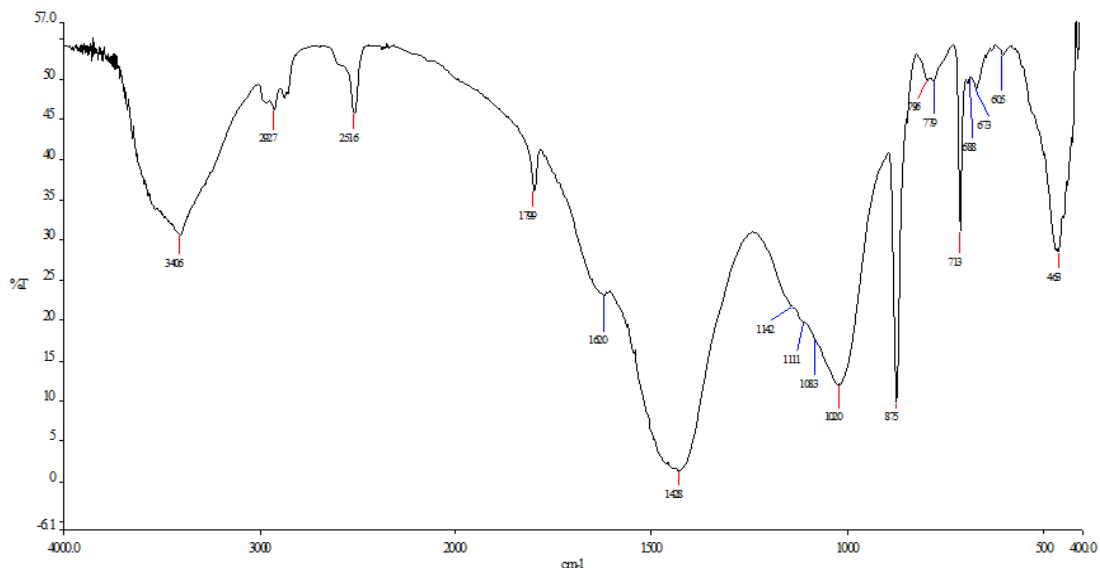
Διάγραμμα 18. Φάσμα του δείγματος Δ4 με τις κορυφές του.

Πίνακας 11. Πίνακας αποτελεσμάτων FTIR δείγματος Δ4

Δ4	κορυφές	παρατηρήσεις
Ανθρακικό ασβέστιο	2515 - 1796 - 1428 - 874 - 713	
Οξείδιο του πυριτίου	1077 - 797 - 779	(χαλαζίας ή πυριτόλιθος)
Πυριτικά άλατα	1015 - 475 - 693 - 520	

Δείγμα K1:

Το φάσμα του FTIR στο δείγμα K1 (Διάγραμμα 15) έδωσε κορυφές που αντιστοιχούν σε ανθρακικό ασβέστιο, γύψο, οξειδία του πυριτίου και πυριτικά άλατα όπως ήταν αναμενόμενο (Πίνακας 12). Η γύψος βρίσκεται σε μικρή ποσότητα και είναι ημιένυδρη σύμφωνα με τις κορυφές που την προσδιορίζουν.



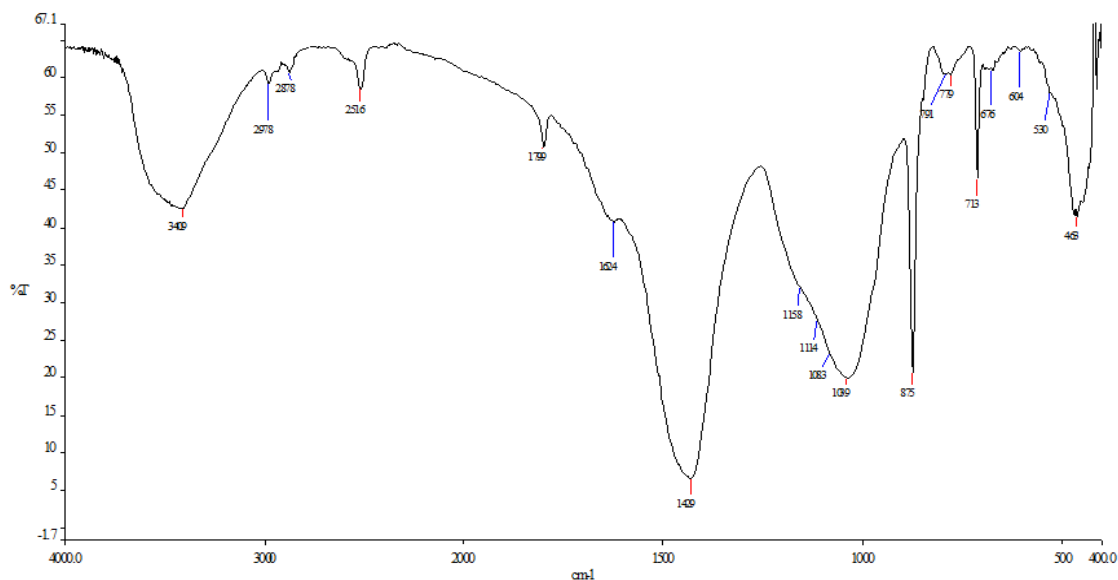
Διάγραμμα 19. Φάσμα του δείγματος K1 με τις κορυφές του.

Πίνακας 12. Πίνακας αποτελεσμάτων FTIR δείγματος K1

K1	κορυφές	παρατηρήσεις
Ανθρακικό ασβέστιο	2516 – 1799 – 1428 – 875 – 713	
Γύψος	1620 – 1111 – 673 - 605	Μικρή ποσότητα ημιένυδρης γύψου
Οξειδία του πυριτίου	1083 – 796 - 779	χαλαζίας ή πυριτόλιθος – επιβεβαιώνεται χαλαζίας μέσω XRD
Πυριτικά άλατα	1020 - 463	

Δείγμα K2:

Στο φάσμα που προκύπτει από την ανάλυση FTIR του δείγματος K2, εκτός από τις αναμενόμενες κορυφές που προκύπτουν, υπάρχει και κορυφή που υποδηλώνει την παρουσία οργανικού άνθρακα (Πίνακας 13). Στο διάγραμμα 16 παρουσιάζεται το φάσμα της ανάλυσης του κονιάματος.



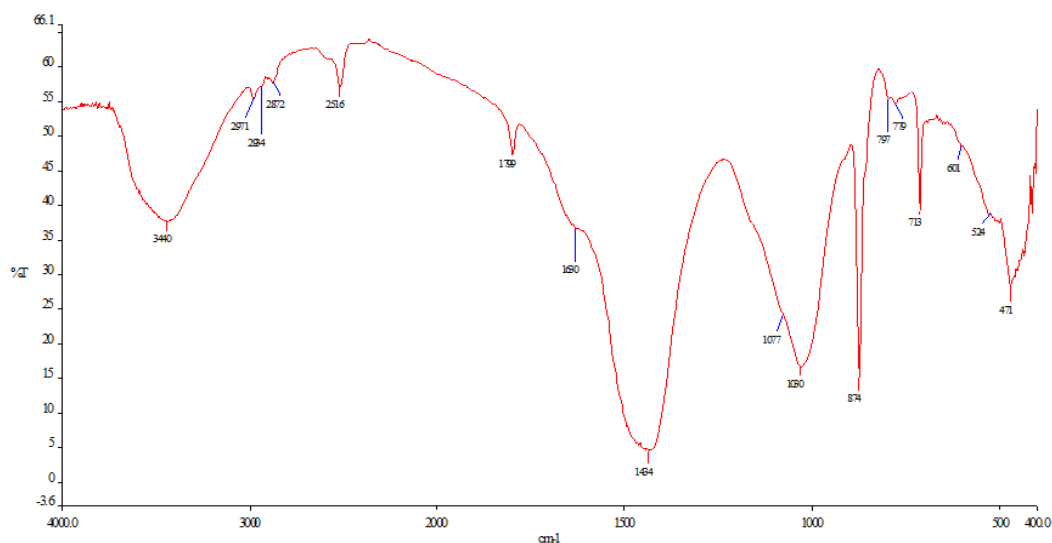
Διάγραμμα 20. Φάσμα του δείγματος K2 με τις κορυφές του.

Πίνακας 13. Πίνακας αποτελεσμάτων FTIR δείγματος K2

K2	κορυφές	παρατηρήσεις
Ανθρακικό ασβέστιο	2516 – 1799 – 1429 – 875 – 713	
γύψος	1624 – 1158 – 1054 – 676 – 604	Μικρή ποσότητα γύψου
Οξειδία πυριτίου	1083 – 791 – 779	Χαλαζίας ή πυριτόλιθος
Πυριτικά άλατα	1039 - 463	
C-H group	2978	Οργανικός άνθρακας

Δείγμα K3:

Ομοίως με το δείγμα K2 έτσι και το K3 παρουσιάζει μια κορυφή οργανικού άνθρακα επιπροσθέτως των αναμενόμενων κορυφών ανθρακικού ασβέστιου, γύψου, οξειδίων του πυριτίου και πυριτικών αλάτων (Πίνακας 14).



Διάγραμμα 21. Φάσμα του δείγματος K3 με τις κορυφές του.

Πίνακας 14. Πίνακας αποτελεσμάτων FTIR δείγματος K3

K3	κορυφές	παρατηρήσεις
Ανθρακικό ασβέστιο	2516 - 1799 - 1434 - 874 - 715	
Γύψος	1630 - 601	Πολύ μικρή ποσότητα
Οξείδια πυριτίου	1777 - 797 - 779	
Πυριτικά άλατα	1030 - 471	
C-H group	2971	Οργανικός άνθρακας

Τα φάσματα FTIR έδειξαν την παρουσία πυριτικών αλάτων σε όλα τα δείγματα καθώς και οξειδίων του πυριτίου στα δείγματα Δ4, K1, K2, K3. Επιπλέον, όπως ήταν αναμενόμενο, στα φάσματα όλων των δειγμάτων υπάρχουν κορυφές που αντιστοιχούν στο ανθρακικό ασβέστιο. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα Δ2 που είναι το μόνο στο οποίο εντοπίστηκαν ανθρακικά άλατα.

7.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ (SEM/EDS)

Το SEM/EDS είναι ένα σύνθετο μηχάνημα με πολλές δυνατότητες και σε συνδυασμό με μικροαναλυτή παρέχει παρατήρηση των δειγμάτων σε υψηλή μεγέθυνση καθώς και ποιοτικές και ημιποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις των στερεών υλικών.

ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως (που χρησιμοποιεί ένα οπτικό μικροσκόπιο). Για αυτόν το λόγο έχει τη δυνατότητα να εξετάζει αντικείμενα σε πολύ μεγαλύτερη μεγέθυνση (μεγέθυνση έως 300.000 φορές). Η δέσμη των ηλεκτρονίων σαρώνει την εξεταζόμενη επιφάνεια του δείγματος και μέσω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων και της επιφάνειας του υλικού, προκύπτουν σήματα που μας δίνουν πληροφορίες σχετικά με την ύλη που αποτελούν το δείγμα. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δίνουν τοπογραφικές πληροφορίες για το δείγμα. Η ενέργειά τους δε είναι χαμηλότερη σε σχέση με την ενέργεια της αρχικής δέσμης των ηλεκτρονίων.

ΟΠΙΣΘΟΣΚΕΔΑΣΗ

Πρόκειται για το φαινόμενο όπου συντελείται μια απλή ελαστική σκέδαση του ηλεκτρονίου στα άτομα του δείγματος χωρίς να πραγματοποιείται καμία φυσικοχημική αντίδραση μεταξύ τους. Τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180°. Η σημασία τους για το SEM αφορά στην χημική σύσταση του δείγματος, δίνοντας εικόνες που αντιστοιχούν στην στοιχειακή σύσταση του δείγματος (χημικό contrast).

Ακτίνες X: Οι ακτίνες X είναι χαρακτηριστικές για κάθε είδος ατόμου συντελώντας έτσι στην στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος.

Το SEM/EDS αποτελείται από πλήθος συστημάτων (Dunlap and Dr Adaskaveg, 1997), (Φακορέλλης, Σημειώσεις μαθήματος EXA).

Αναλυτικά :

- ❖ Σύστημα κενού:
 - Για να δημιουργηθεί η ακτίνα των ηλεκτρονίων αλλά και να παραμείνει σταθερή πρέπει η στήλη να βρίσκεται υπό κενό, διαφορετικά τα ηλεκτρόνια απορροφώνται από τον αέρα.
- ❖ Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων:
 - Αποτελείται από τρία επιμέρους μέρη
 - Απλή πηγή νήματος βολφραμίου
 - Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος. Πρόκειται για θερμαινόμενο μεταλλικό νήμα, όπου γίνεται η μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας, που διαπερνά το δείγμα, αρχικά σε θερμότητα και στη συνέχεια σε κινητική ενέργεια.
 - Ένα κάλυμμα πλέγματος όπου ελέγχεται τη ροή των ηλεκτρονίων.
 - Μια θετικά φορτισμένη πλάκα ανόδου η οποία προσελκύει και βοηθάει στην επιτάχυνση των ηλεκτρονίων προς το δείγμα.
- ❖ Σύστημα ηλεκτρομαγνητικών φακών και διαφοραγμάτων:

Το σύστημα των ηλεκτρομαγνητικών φακών και των διαφραγμάτων ελέγχει τα ηλεκτρόνια. Περιέχονται συγκεντρωτικοί μαγνητικοί φακοί (από ένα έως και τρία ζευγάρια) τα οποία χρησιμοποιούνται για τον περιορισμό της διαμέτρου της ηλεκτρονιακής δέσμης και αντικειμενικοί φακοί με σκοπό να ελέγχουν την ταχύτητα σάρωσης στην επιφάνεια του δείγματος.

- ❖ Σύστημα ανίχνευσης των σημάτων που παράγονται από την αλληλεπίδραση δείγματος – δέσμης:
Η ανίχνευση του σήματος ξεκινάει όταν ένα ηλεκτρόνιο δέσμης εισέρχεται σε ένα δείγμα όπου πραγματοποιείται και το φαινόμενο της σκέδασης.
- ❖ Σύστημα επεξεργασίας σημάτων:
Το σύστημα επεξεργασίας σημάτων επεξεργάζεται τα σήματα έτσι ώστε στη συνέχεια να αποτυπωθούν με τη μορφή εικόνας στην οθόνη του υπολογιστή με τον οποίο είναι συνδεδεμένο το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.
- ❖ Σύστημα προβολής και εγγραφής:
Με το σύστημα προβολής και εγγραφής καθορίζονται οι παράμετροι που ορίζουν την ποιότητα μιας μικροφωτογραφίας, όπως είναι η φωτεινότητα, η αντίθεση, η ανάλυση το βάθος πεδίου κ.α.

Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Για τη δημιουργία και τον έλεγχο της δέσμης ηλεκτρονίων είναι το σύστημα κενού (Dunlap and Dr Adaskaveg, 1997). Επομένως, η ανάλυση SEM/ EDS δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη χημική σύσταση της επιφάνειας. Συμπερασματικά, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM/EDS) παρέχει ημιποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις, χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και παρέχει εικόνες υψηλού βαθμού ευκρίνειας με μικρό βάθος πεδίου (Κουή και Λυμπεροπούλου).

ΜΟΝΤΕΛΟ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΟΣ

Ο τύπος του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι JEOL JSM 6510 LV (SEM Scanning Electron Microscope) το οποίο συνοδεύεται από έναν ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X, Pentafet 6587 EDS (INCA analysis system, Oxford Instruments) . Ορισμένα χαρακτηριστικά του είναι η δυνατότητα μεγέθυνσης από 5 έως 300.000 φορές καθώς και η λήψη εικόνων μεγάλης ευκρίνειας δευτερογενών και οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων. Το SEM/EDS εκτός από την οπτική πληροφορία και την δυνατότητα ποσοτικών και ποιοτικών αναλύσεων επιτρέπει και την χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων (element mapping) στην επιφάνεια των δειγμάτων .

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στο SEM/EDS αναλύθηκαν εγκιβωτισμένα δείγματα που παρατηρήθηκαν και μελετήθηκαν στο στερεοσκόπιο και στο οπτικό μικροσκόπιο. Επιπλέον, έγιναν αναλύσεις σε φρεσκοσπασμένες επιφάνειες των κονιαμάτων με σκοπό την παρατήρηση τυχόν ανακρυσταλλώσεων στα όρια των αδρανών και του συνδετικού κονιάματος. Τα δείγματα αυτά προετοιμάστηκαν κατάλληλα και επικαλύφθηκαν με άνθρακα για την ανάλυσή τους εφόσον δεν πρόκειται για λείες αλλά για ανομοιόμορφες επιφάνειες.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την εξέταση των δειγμάτων είναι η εξής:

- ❖ Παρατήρηση και ανάλυση των διαφόρων στρωμάτων κονιάματος σε φρεσκοσπασμένη επιφάνεια του δείγματος σε διάφορες μεγεθύνσεις.
- ❖ Στοχευμένες αναλύσεις συγκεκριμένων αδρανών ή σημείων ενδιαφέροντος που θα μπορούσαν να προσφέρουν παραπάνω πληροφορίες.
- ❖ Παρατήρηση και ανάλυση του συνδετικού κονιάματος.
- ❖ Παρατήρηση και ανάλυση ανακρυσταλλώσεων στα όρια αδρανών και κονιάματος.

Ακολουθεί παράθεση των αποτελεσμάτων των δειγμάτων. Πιο αναλυτικά παρουσιάζονται οι εικόνες υψηλής ανάλυσης, οι πίνακες των ημιποσοτικών στοιχειακών αναλύσεων και το φάσμα των χημικών στοιχείων που περιέχει ένα δείγμα.

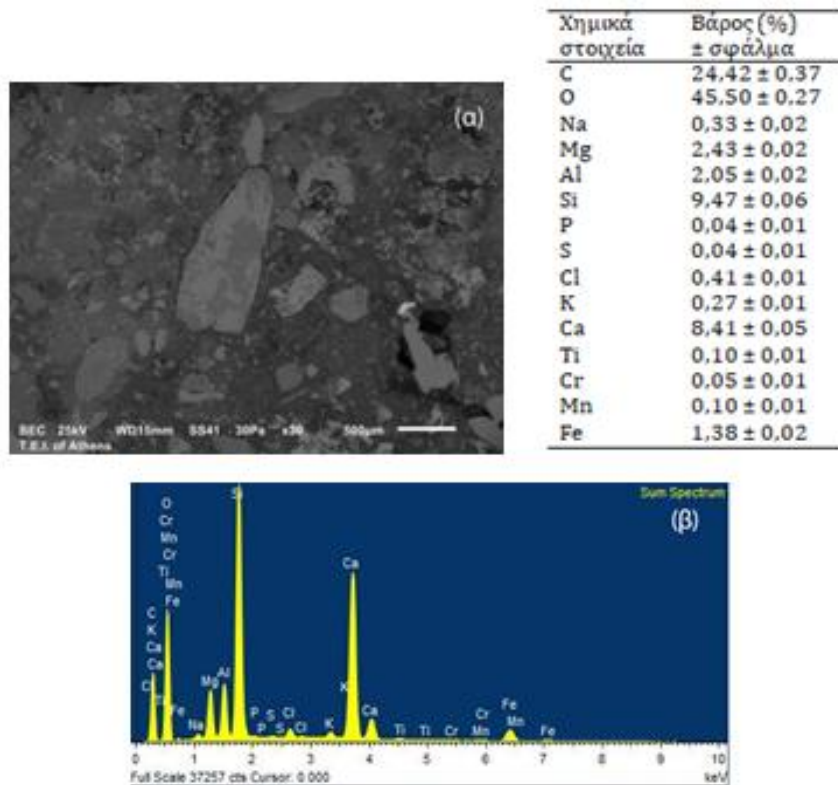
Δείγμα Δ1:

Στο δείγμα Δ1 έγιναν γενικές αναλύσεις όπου παρατηρήθηκε έντονα η παρουσία ασβεστίου (Ca), πυριτίου (Si), μαγνησίου (Mn), αργιλίου (Al) καθώς και σίδηρος (Fe) (Εικ. 38). Επιπλέον, παρατηρήθηκε θραύσμα όστρεος στα όρια μεταξύ των δύο στρωμάτων του κονιάματος (εσωτερικό και εξωτερικό) (Εικ. 39). Η ανάλυση του συνδετικού κονιάματος έδειξε την παρουσία αρκετού πυριτίου (Si) και μαγνήσιου (Mg) (Εικ. 40). Επίσης, στο επιφανειακό στρώμα του κονιάματος υπάρχει αρκετή ποσότητα πυριτίου (Εικ. 41) και αναλύθηκαν πυριτικά άλατα στα όρια του κονιάματος (Εικ. 42). Στην συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τα στοιχεία που εντοπίστηκαν σε διάφορες περιοχές του δείγματος που αναλύθηκαν (Πίνακας 15).



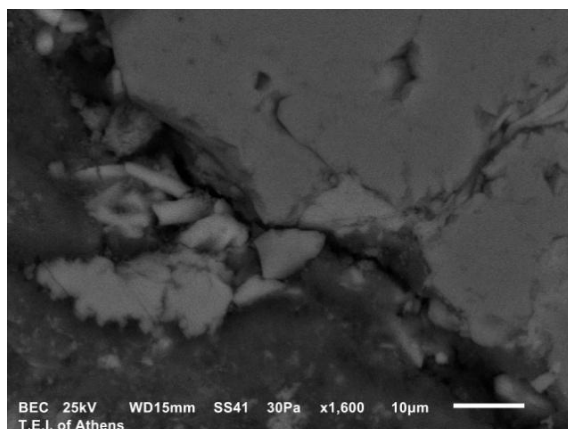
Εικόνα 37. Εγκιβωτισμένο τμήμα του δείγματος Δ1. Φωτογραφία από το στερεοσκόπιο.

1. Γενική ανάλυση



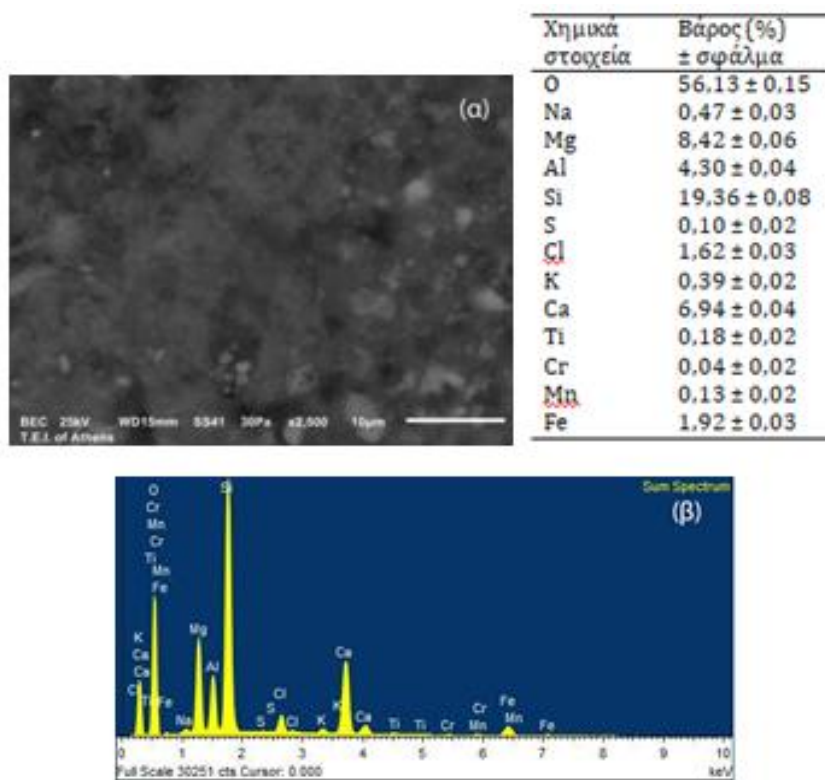
Εικόνα 38. Γενική ανάλυση του κονιάματος και των αδρανών (30x).

2. Θραύσμα όστρεως



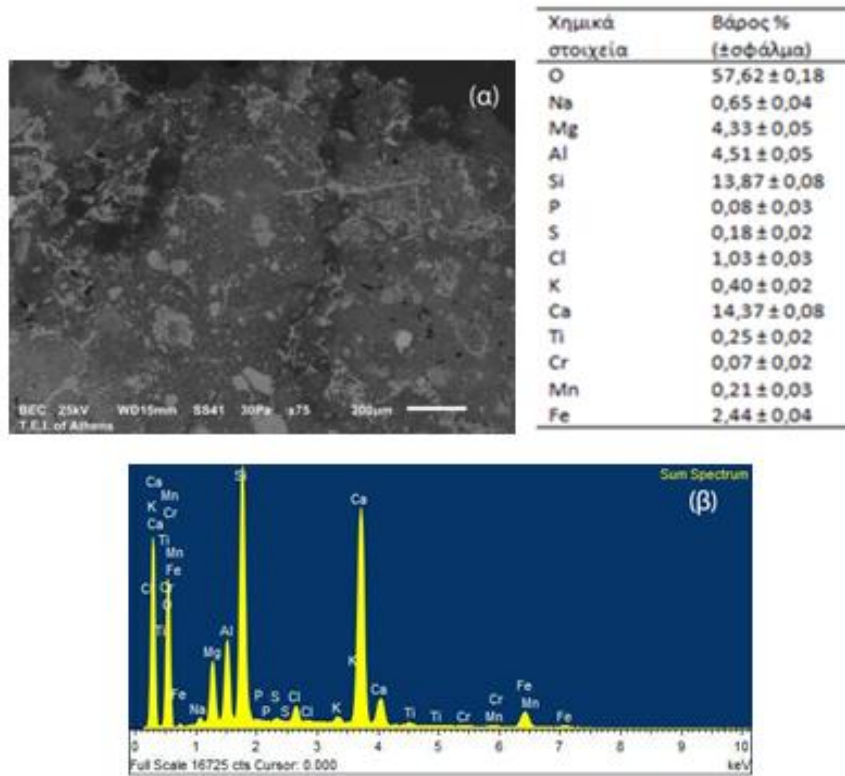
Εικόνα 39. Θραύσμα όστρεως στα όρια κονιάματος και επιφάνειας (30x).

3. Κονίαμα



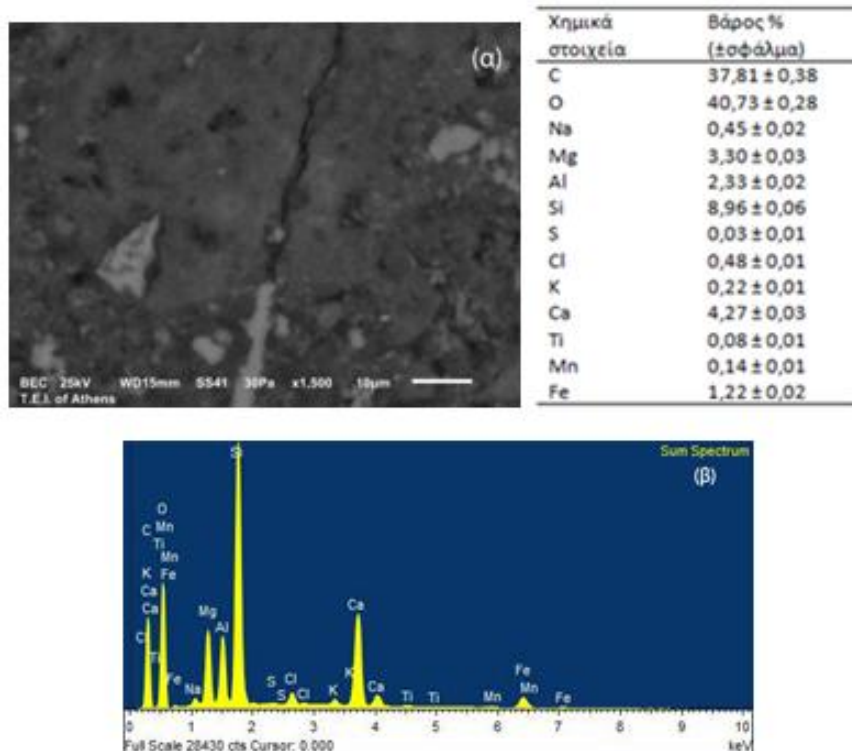
Εικόνα 40. Ανάλυση κονιάματος (2.500x).

4. Επιφάνεια 1



Εικόνα 41. Ανάλυση εξωτερικής επιφάνειας κονιάματος.

5. Επιφάνεια 2



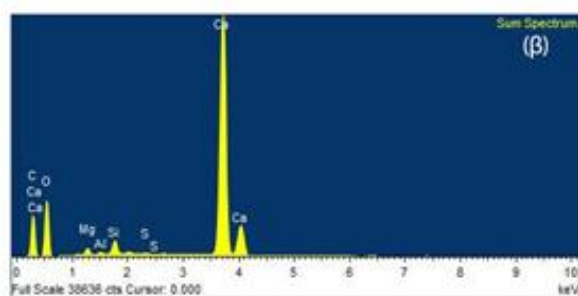
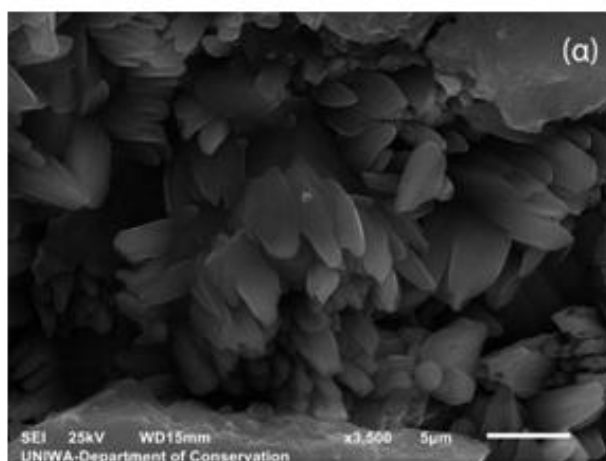
Εικόνα 42. Παρατηρούνται πυριτικά άλατα στα όρια του κονιάματος.

Πίνακας 15. Χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στο δείγμα Δ1

Δ1	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
Γενική ανάλυση	24,42	45,50	0,33	2,43	2,05	9,47	0,04	0,04	0,41	0,27	8,41	0,10	0,05	0,10	1,38
Κονίαμα		56,13	0,47	8,42	4,30	19,36		0,10	1,62	0,39	6,94	0,18	0,04	0,13	1,92
Έγκλεισμα (θραύσμα όστρεος)	19,54	50,53	0,38	4,79	1,73	8,77	2,54	0,06	0,32	0,18	10,38				0,77
Επιφάνεια 1		57,62	0,65	4,33	4,51	13,87	0,08	0,18	1,03	0,40	14,37	0,25	0,07	0,21	2,44
Επιφάνεια 2	37,81	40,73	0,45	3,30	2,33	8,96		0,03	0,48	0,22	4,27	0,08		0,14	1,22

ΦΡΕΣΚΟΣΠΑΣΜΕΝΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ Δ1

Στη φρεσκοσπασμένη επιφάνεια του δείγματος, σε μεγέθυνση 3.500 φορές, παρατηρήθηκαν ασβεστιτικοί κρύσταλλοι (Εικ. 43).

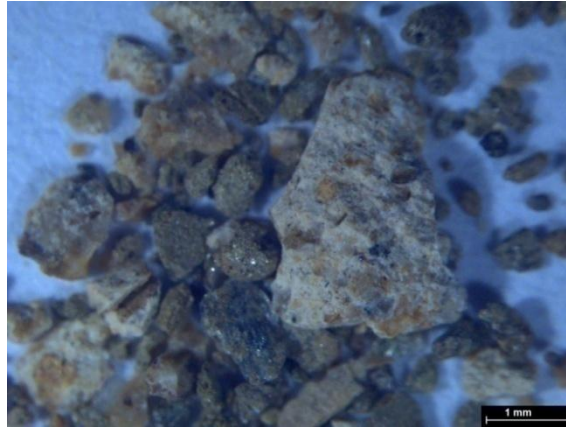


Χημικά στοιχεία	Βάρος % (±σφάλμα)
O	64,27 ± 0,18
Mg	1,11 ± 0,03
Al	0,20 ± 0,02
Si	1,50 ± 0,03
S	0,14 ± 0,02
Ca	32,78 ± 0,16

Εικόνα 43. Κρύσταλλοι ασβεστίου (3.500x).

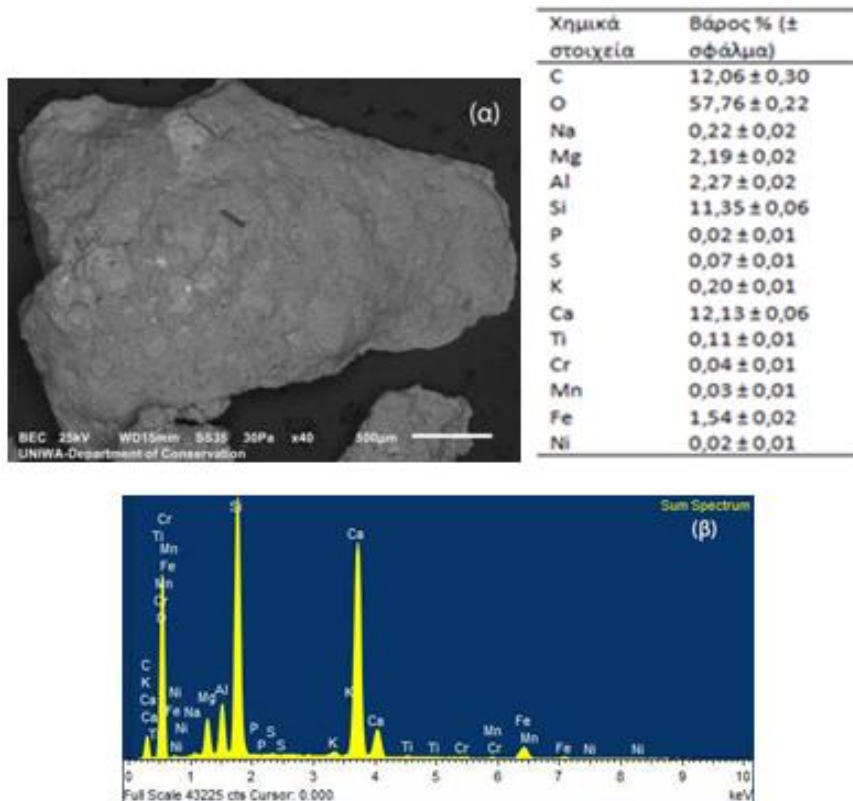
Δείγμα Δ2:

Στο συγκεκριμένο δείγμα δεν έγινε εγκιβωτισμός εξαιτίας τις πολύ μικρής ποσότητας του. Στις γενικές αναλύσεις εντοπίζεται ασβέστιο (Ca), πυρίτιο (Si), αλουμίνιο (Al), μαγνήσιο (Mg), σίδηρος (Fe) και χρώμιο (Cr) (Εικ. 45, 46, 47).



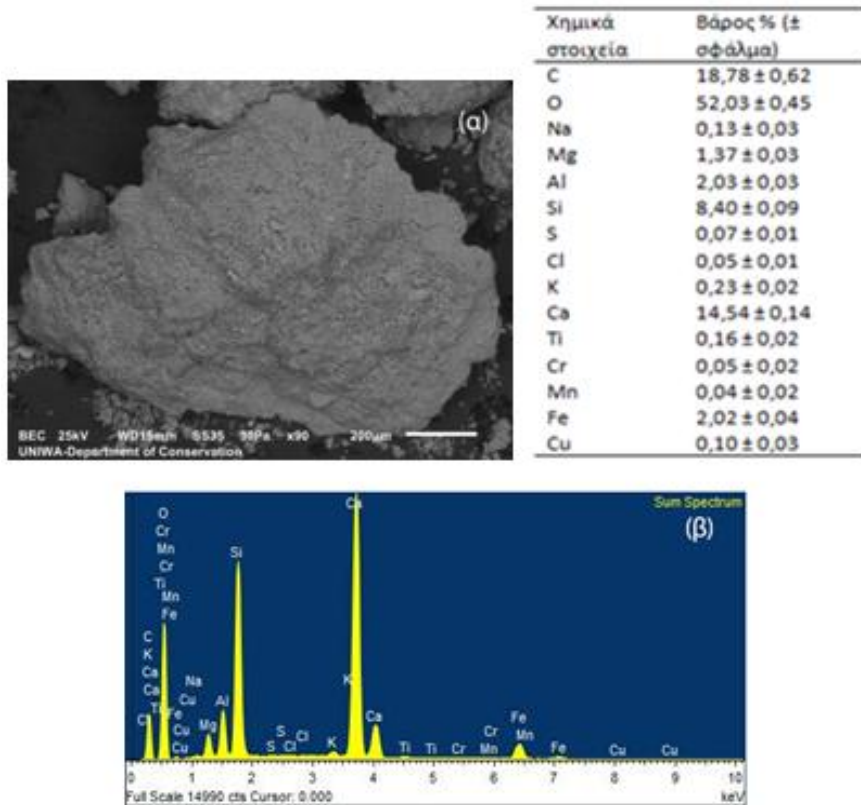
Εικόνα 44. Φωτογραφία δείγματος από το στερεοσκόπιο.

1. Γενική ανάλυση 1



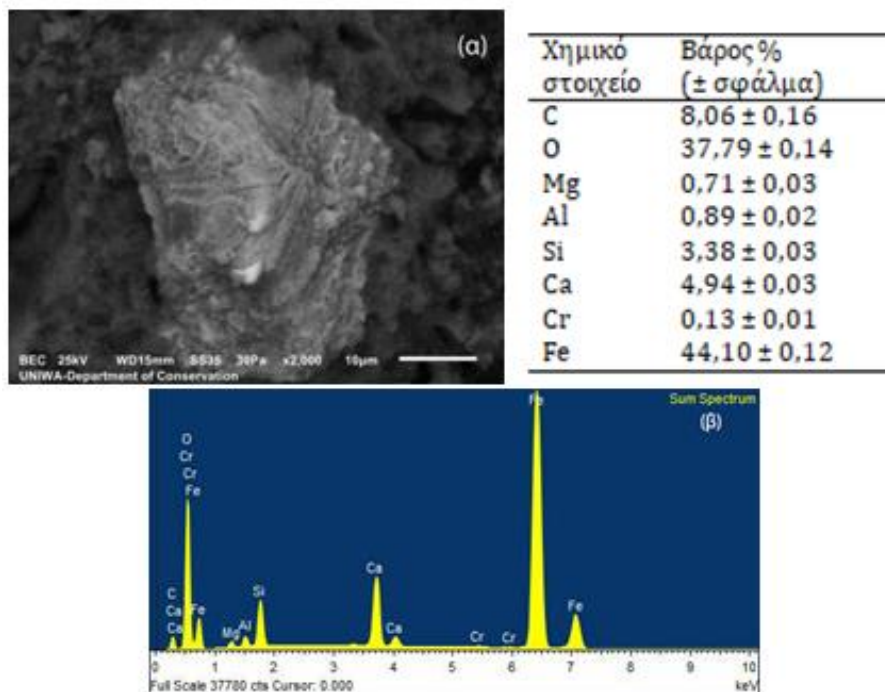
Εικόνα 45. Γενική ανάλυση του δείγματος Δ2.

2. Έγκλεισμα 1



Εικόνα 46. Γενική ανάλυση δείγματος Δ2, δεύτερο τμήμα.

3. Έγκλεισμα 2



Εικόνα 47. Έγκλεισμα δείγματος Δ2, χρωμίτης (FeCr₂O₄).

Πίνακας 16. Χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στο δείγμα Δ2

Δ2	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
Γενική ανάλυση	12,06	57,76	0,22	2,19	2,27	11,35	0,02	0,07		0,20	12,13	0,11	0,04	0,03	1,54	0,02	
Έγκλεισμα 1	18,78	52,03	0,13	1,37	2,03	8,40		0,07	0,05	0,23	14,54	0,16	0,05	0,04	2,02		0,10
Έγκλεισμα 2	8,06	37,79		0,71	0,89	3,38					4,94		0,13		44,10		

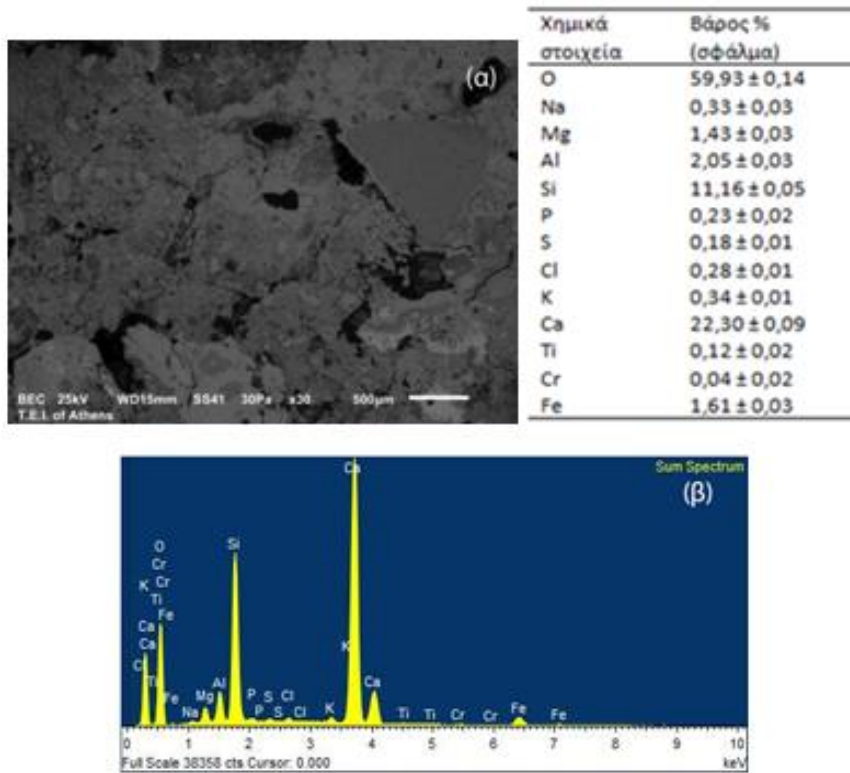
Δείγμα Δ3:

Το εγκιβωτισμένο δείγμα Δ3 προέρχεται από τον περιβάλλοντα χώρο της δεξαμενής. Εντοπίζονται κατά βάση ασβέστιο (Ca), πυρίτιο (Si), αλουμίνιο (Al), χλώριο (Cl), μαγνήσιο (Mg), χρώμιο (Cr) και σίδηρος (Fe) (Εικ. 49, 50, 51). Παρατηρείται επίσης έγκλεισμα, ενδεχομένως τμήμα κελύφους μικροοργανισμού, προερχόμενου πιθανότατα από ενάλιο περιβάλλον (Εικ. 52). Το συγκεκριμένο έγκλεισμα εντοπίστηκε αρχικά στο στερεοσκόπιο και στην συνέχεια παρατηρήθηκε και στο SEM. Επίσης, συνυπάρχει αδρανές έγκλεισμα χωρίς να επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση του (Εικ. 53). Παρατίθεται πίνακας με τα χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στο δείγμα (Πίνακας 17).



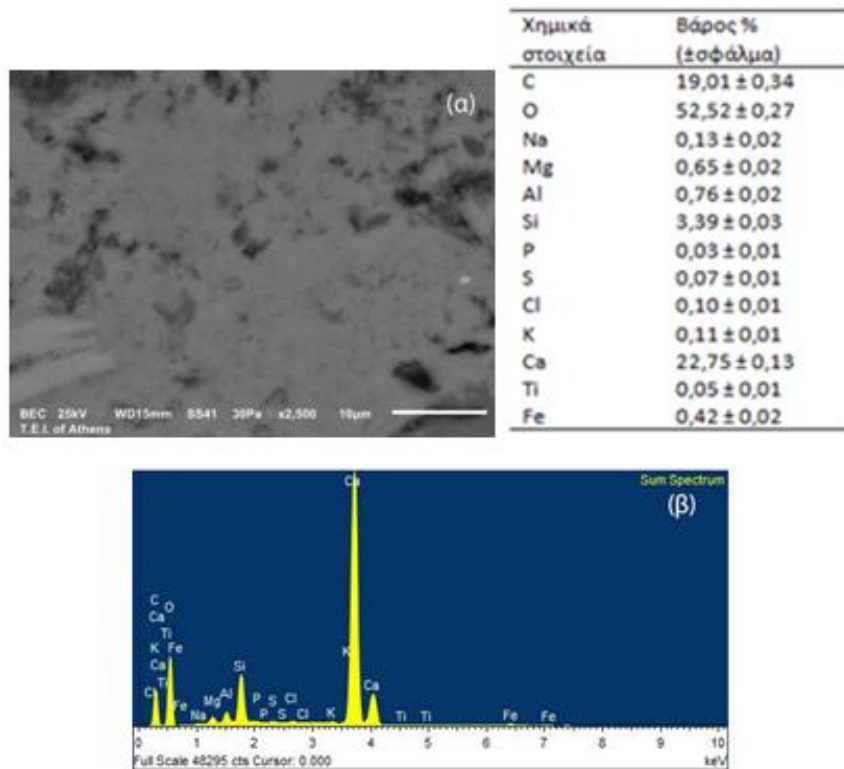
Εικόνα 48. Εγκιβωτισμένο τμήμα του δείγματος Δ3. Φωτογραφία από το στερεοσκόπιο.

1. Γενική ανάλυση



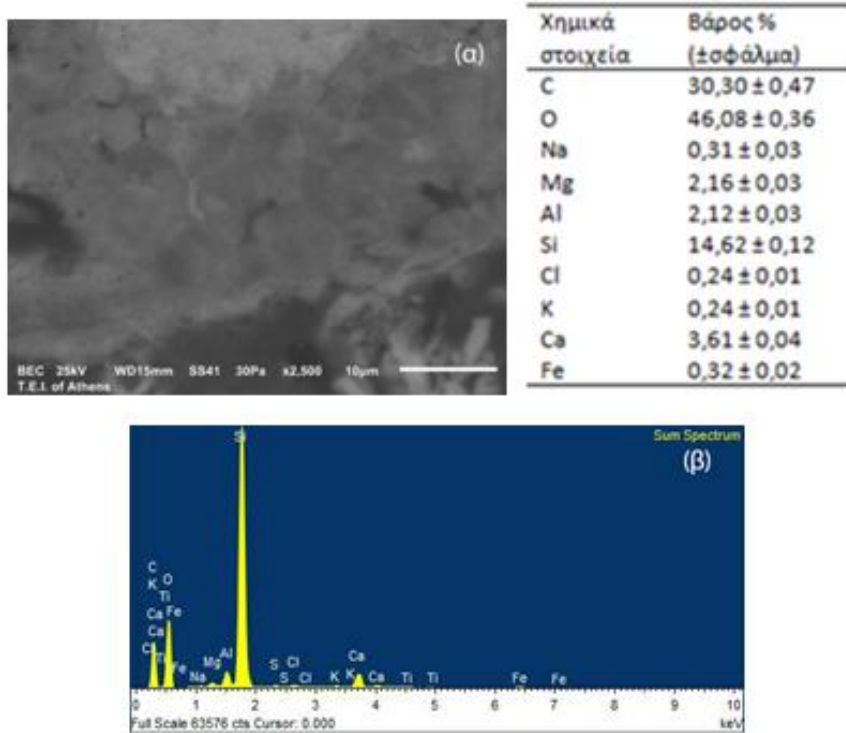
Εικόνα 49. Γενική ανάλυση κονιάματος και αδρανών

2. Κονίαμα



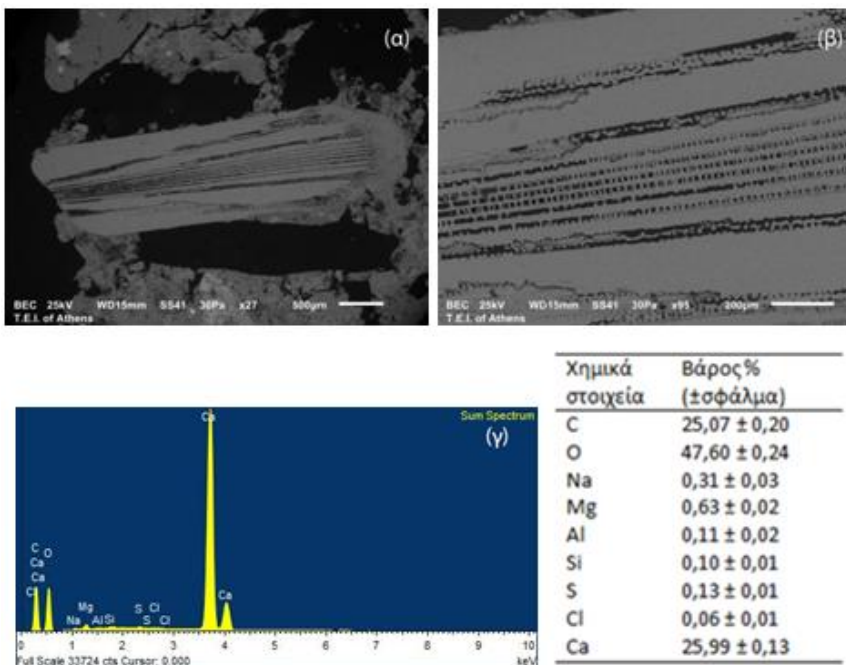
Εικόνα 50. Ανάλυση κονιάματος

3. Κονίαμα 2 (όρια εγκλείσματος)



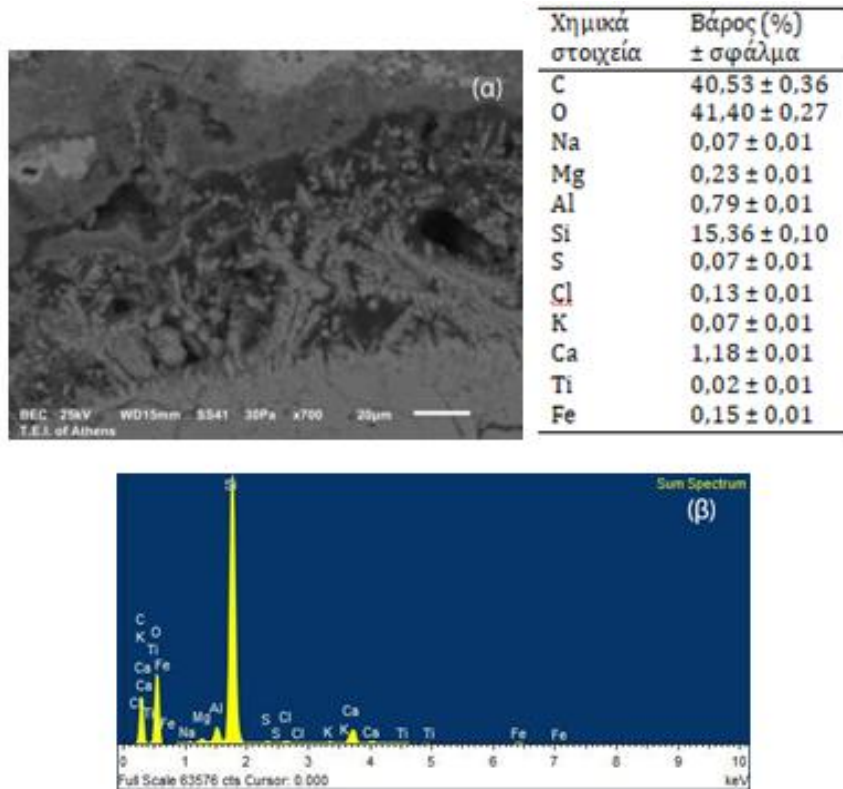
Εικόνα 51. Ανάλυση στα όρια κονιάματος και εγκλείσματος

4. Έγκλεισμα 1



Εικόνα 52. Έγκλεισμα, τμήμα μικροοργανισμού με πιθανότητα προέλευσης από ενάλιο περιβάλλον (O.M, κοκκομετρική ανάλυση).

5. Έγκλεισμα 2



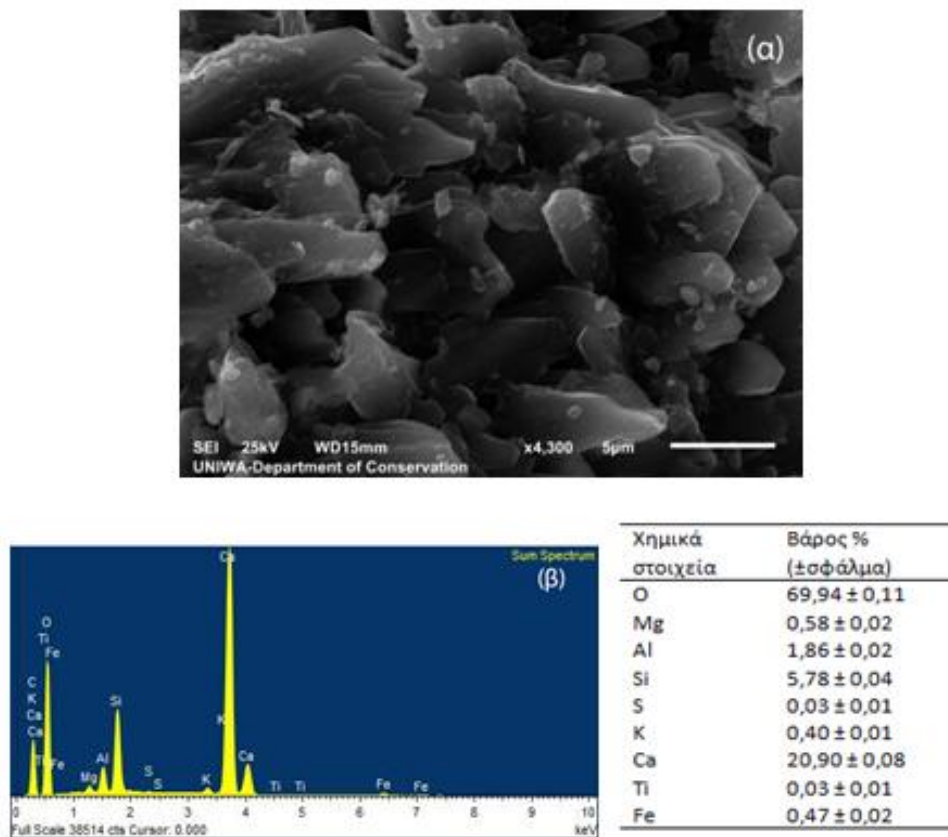
Εικόνα 53. Μη προσδιορισμένο αδρανές.

Πίνακας 17. Χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στο δείγμα Δ3

Δ3	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe
Γενική ανάλυση		59,93	0,33	1,43	2,05	11,16	0,23	0,18	0,28	0,34	22,30	0,12	0,04	1,61
Κονίαμα	19,01	52,52	0,13	0,65	0,76	3,39	0,03	0,07	0,10	0,11	22,75	0,05		0,42
Έγκλεισμα 1	30,30	46,08	0,31	2,16	2,12	14,62			0,24	0,24	3,61			0,32
Έγκλεισμα 2	25,07	47,60	0,31	0,63	0,11	0,10		0,13	0,06		25,99			
Έγκλεισμα 2	40,53	41,40	0,07	0,23	0,79	15,36		0,07	0,13	0,07	1,18	0,02		0,15

Φρεσκοσπασμένη επιφάνεια του δείγματος Δ3:

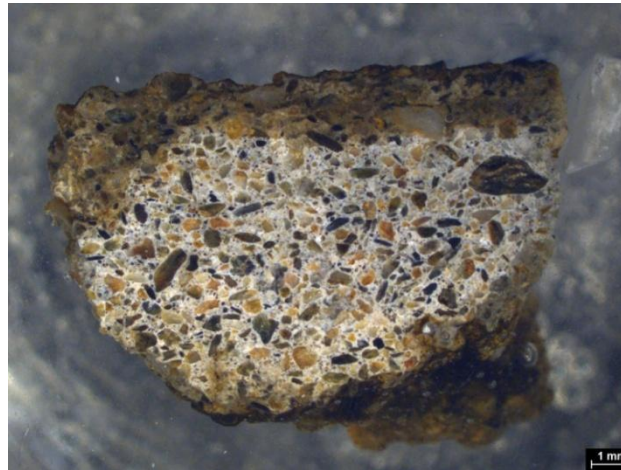
Ασβεστιτικοί κρύσταλλοι εντοπίστηκαν και φωτογραφήθηκαν στο δείγμα Δ3. Έγινε μεγέθυνση x4.300 φορές (Εικ. 54). Στο δείγμα Δ3 εντοπίστηκαν και παρατηρήθηκαν ασβεστιτικοί κρύσταλλοι



Εικόνα 54. Ασβεστιτικοί κρύσταλλοι

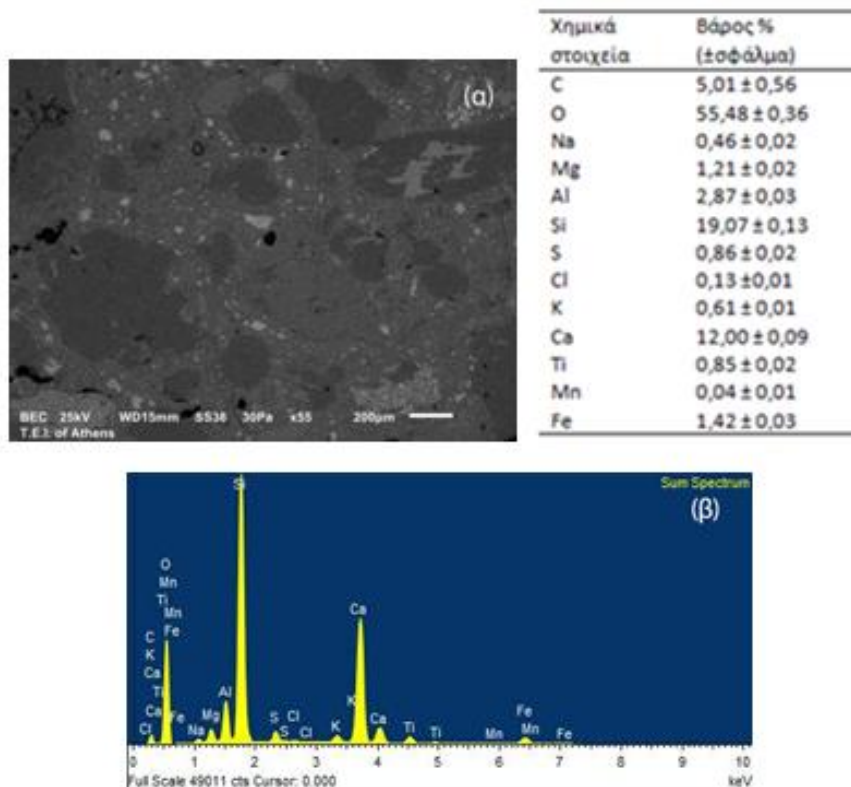
Δείγμα Δ4:

Στο δείγμα Δ4, το οποίο προέρχεται από δεξαμενή του Βρυοκάστρου, που βρίσκεται ακόμα και σήμερα σε χρήση, εντοπίστηκαν σε μεγαλύτερη ποσότητα ασβέστιο (Ca), μαγνήσιο (Mg), πυρίτιο (Si), αλουμίνιο (Al) και σίδηρος (Fe) (Εικ. 56). Η περιεκτικότητα σε πυρίτιο είναι αρκετά έντονη. Στην συνέχεια, αναλύθηκε το το πιο ανοιχτόχρωμο γκρι τμήμα του κονιάματος (Εικ. 57) στο οποίο η στοιχειακή χαρτογράφηση έδωσε την παρουσία πολλών πυριτικών εγκλεισμάτων. Τέλος, στον πίνακα 18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του κονιάματος Δ4 (Πίνακας 18).



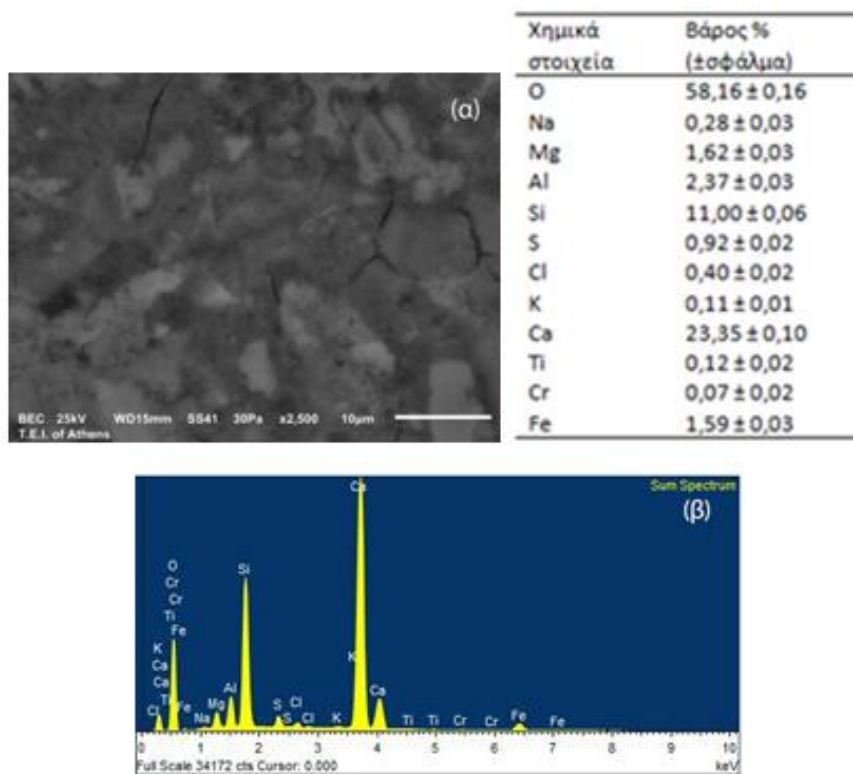
Εικόνα 55. Εγκιβωτισμένο τμήμα του δείγματος Δ4. Φωτογραφία από το στερεοσκόπιο

1. Γενική ανάλυση



Εικόνα 56. Γενική ανάλυση κονιάματος

2. Ανοιχτόχρωμο κονίαμα

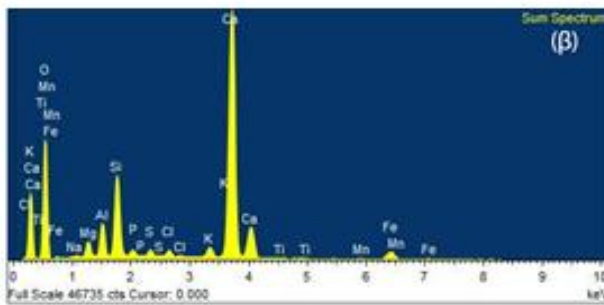
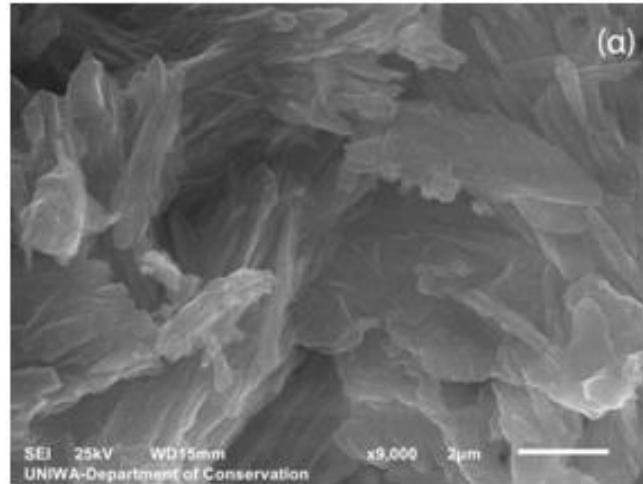


Εικόνα 57. Γενική ανάλυση στο ανοιχτό γκρι τμήμα του κονιάματος

Πίνακας 18. Χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στο δείγμα Δ4

Δ4	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
Γενική ανάλυση	5,01	55,48	0,46	1,21	2,87	19,07	0,86	0,13	0,61	12,00	0,85		0,04	1,42
Ανοιχτόχρωμο κονίαμα		58,16	0,28	1,62	2,37	11,00	0,92	0,40	0,11	23,35	0,12	0,07		1,59

Φρεσκοσπασμένες επιφάνειες του δείγματος Δ4:
 Παρατηρούνται κρύσταλλοι ασβεστίου σε μεγέθυνση x9.000 φορές (Εικ. 58).



Χημικά στοιχεία	Βάρος % (±σφάλμα)
O	65,09 ± 0,12
Na	0,28 ± 0,03
Mg	1,51 ± 0,02
Al	2,47 ± 0,02
Si	5,67 ± 0,03
P	0,49 ± 0,02
S	0,46 ± 0,01
Cl	0,51 ± 0,01
K	0,74 ± 0,01
Ca	20,93 ± 0,07
Ti	0,09 ± 0,01
Mn	0,09 ± 0,01
Fe	1,67 ± 0,02

Εικόνα 58. Ασβεστιτικοί κρύσταλλοι

Η έντονη παρουσία πυριτίου, συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα, οφείλεται στο ότι πρόκειται για μεταγενέστερο κονίαμα εφόσον προέρχεται από μια δεξαμενή η οποία εξακολουθεί να βρίσκεται σε χρήση (Ο.Μ, Σελ.30).

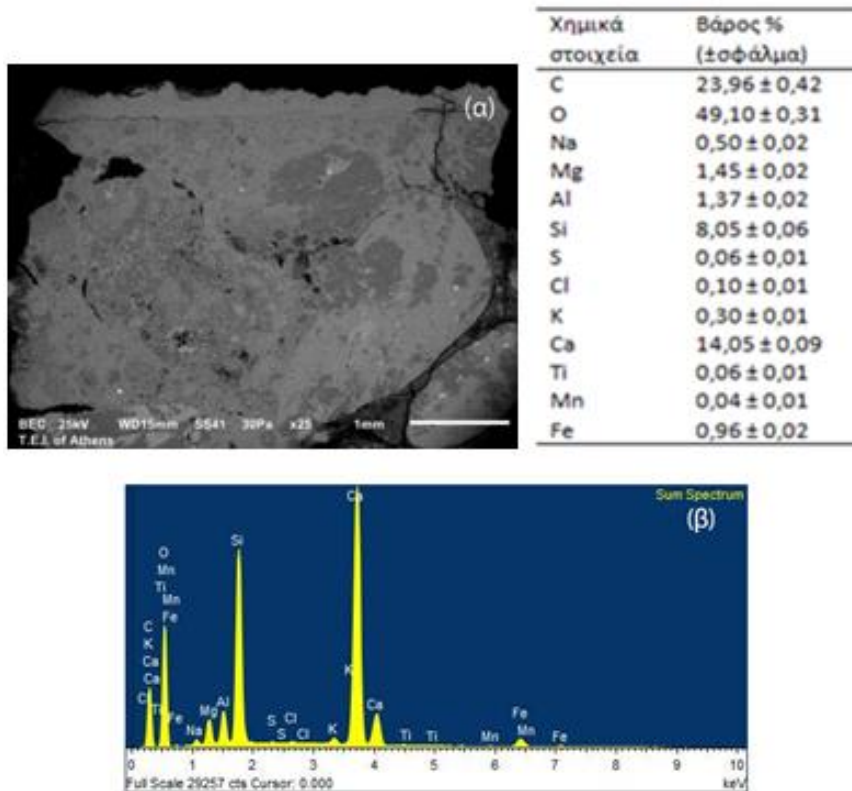
Δείγμα K1:

Η γενική ανάλυση του δείγματος έδειξε παρουσία ασβεστίου (Ca), πυρίτιο (Si), αλουμίνιο (Al) και σίδηρος (Fe). Αναλύθηκε η εξωτερική επιφάνεια του κονιάματος, η οποία αντιστοιχεί σε πάχος 339μm (Εικ. 61). Επιπλέον, παρατηρήθηκαν τα όρια μεταξύ των στρωμάτων του κονιάματος (Εικ. 62).



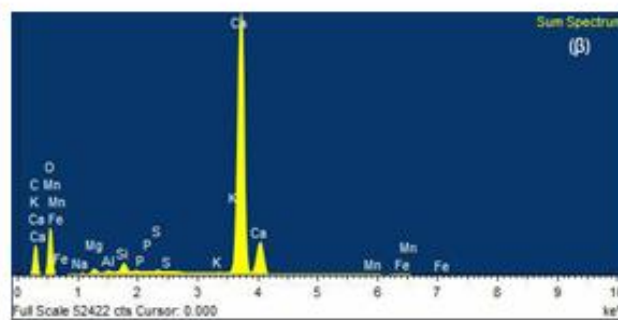
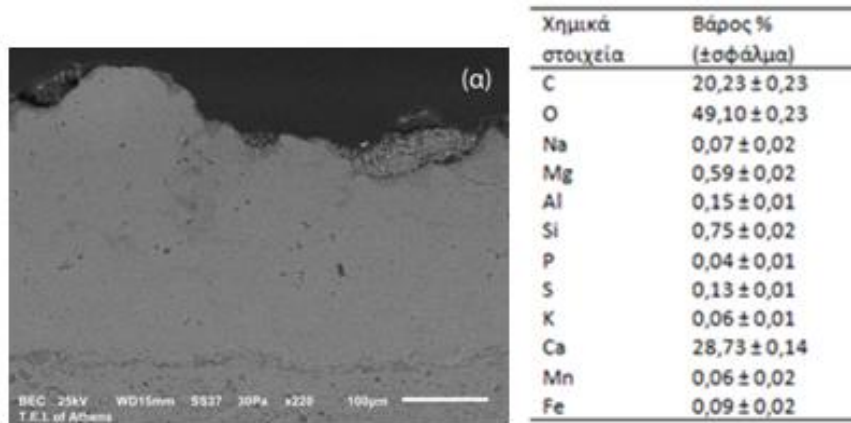
Εικόνα 59. Εγκιβωτισμένο τμήμα του δείγματος K1. Φωτογραφία από το στερεοσκόπιο.

1. Γενική



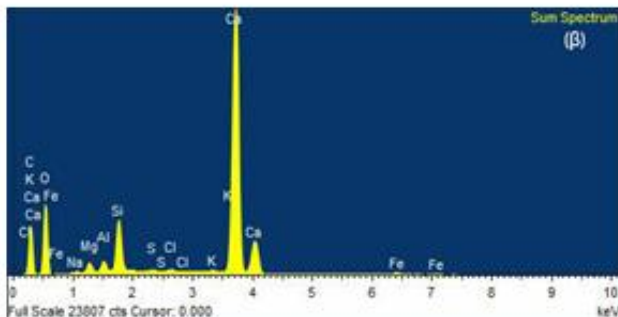
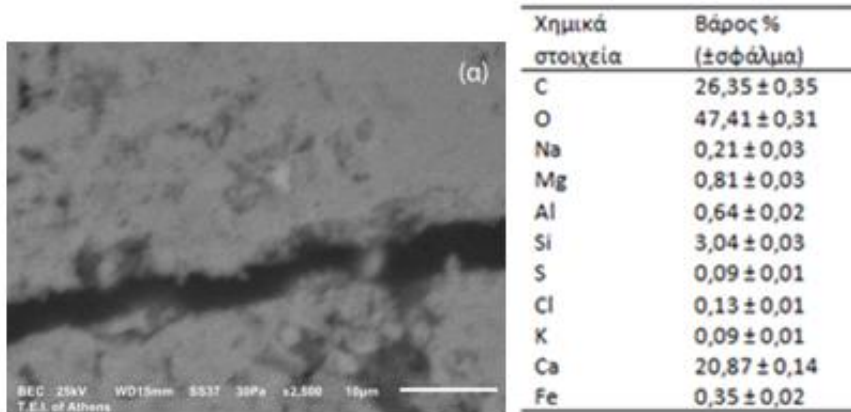
Εικόνα 60. Γενική ανάλυση του κονιάματος και των αδρανών

2. Κονίαμα 1



Εικόνα 61. Επιφάνεια κονιάματος.

3. Κονίαμα 2



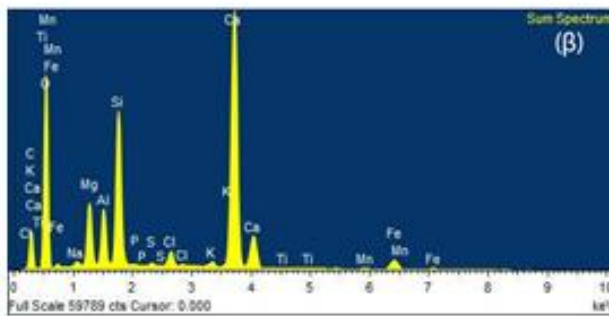
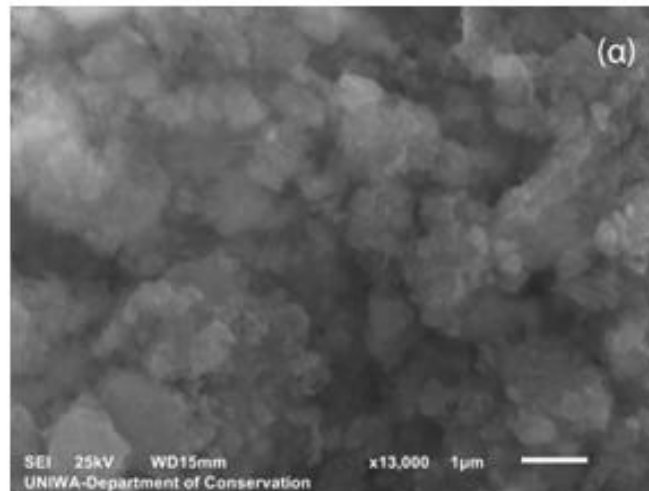
Εικόνα 62. Ανάλυση στα όρια κονιάματος και εγκλείσματος

Πίνακας 19. Χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στο δείγμα K1

K1	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Γενική ανάλυση	23,96	49,10	0,50	1,45	1,37	8,05		0,06	0,10	0,30	14,05	0,06	0,04	0,96
Κονίαμα 1	20,23	49,10	0,07	0,59	0,15	0,75	0,04	0,13		0,06	28,73		0,06	0,09
Κονίαμα 2	26,35	47,41	0,21	0,81	0,64	3,04		0,09	0,13	0,09	20,87			0,35

Φρεσκοσπασμένη επιφάνεια του δείγματος K1:

Στην εικόνα 63 φαίνονται οι ασβεστίτικοί κρύσταλλοι που παρατηρήθηκαν στο δείγμα K1.

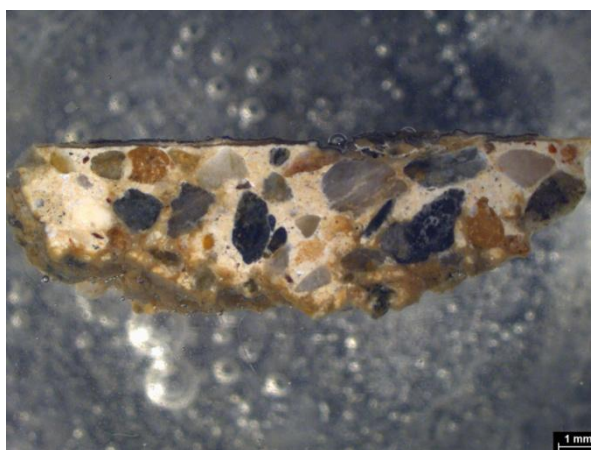


Χημικά στοιχεία	Βάρος % (±σφάλμα)
C	13,90 ± 0,30
O	57,77 ± 0,22
Na	0,38 ± 0,02
Mg	3,56 ± 0,02
Al	2,44 ± 0,02
Si	6,41 ± 0,03
P	0,04 ± 0,01
S	0,09 ± 0,01
Cl	0,71 ± 0,01
K	0,23 ± 0,01
Ca	13,12 ± 0,06
Ti	0,05 ± 0,01
Mn	0,10 ± 0,01
Fe	1,18 ± 0,01

Εικόνα 63. Κρύσταλλοι.

Δείγμα K2:

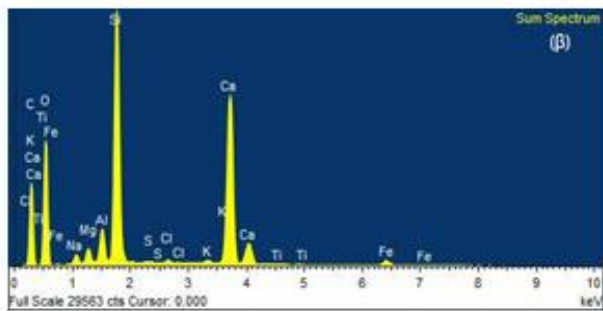
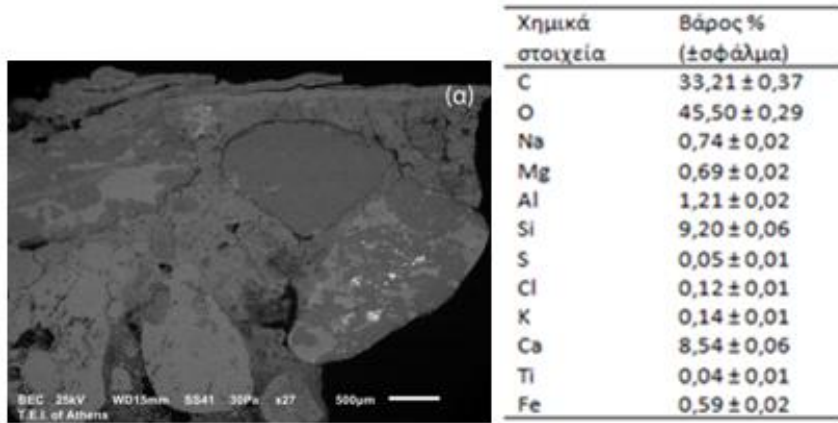
Οι γενικές αναλύσεις του εν λόγω δείγματος έδειξαν σημαντική περιεκτικότητα σε πυρίτιο (Si) (Εικ. 66). Προφανώς ανιχνεύονται και τα υπόλοιπα στοιχεία που αφορούν ένα κόνιαμα όπως το ασβέστιο (Ca), το αργίλιο (Al), σίδηρος (Fe) κ.λπ (Εικ. 65). Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις τόσο στην εσωτερική επιφάνεια του δείγματος όσο και στην εξωτερική (Εικ. 68, 69), όπου εντοπίζεται αισθητή διαφορά στην περιεκτικότητα πυριτίου. Στην εξωτερική επιφάνεια το πυρίτιο είναι περισσότερο. Παρατηρήθηκαν και αναλύθηκαν τρία εγκλείσματα. Το πρώτο αποτελείται κατά βάση από σίδηρο (Fe) (Εικ. 67), το δεύτερο έγκλεισμα κοκκινωπού χρώματος περιέχει κυρίως Mg, Si και Fe (Εικ. 70) ενώ το τρίτο έγκλεισμα αποτελείται από Si και Al (Εικ. 71).



Εικόνα 64. Εγκιβωτισμένο τμήμα του δείγματος K2. Φωτογραφία από το στερεοσκόπιο.

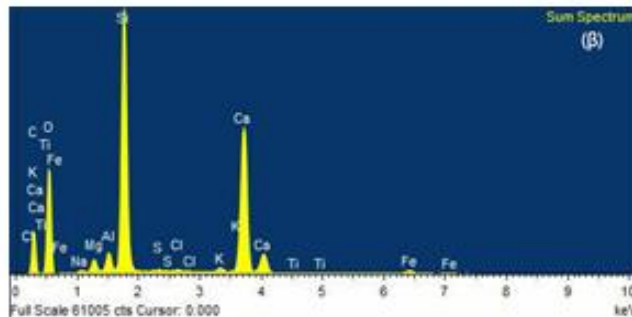
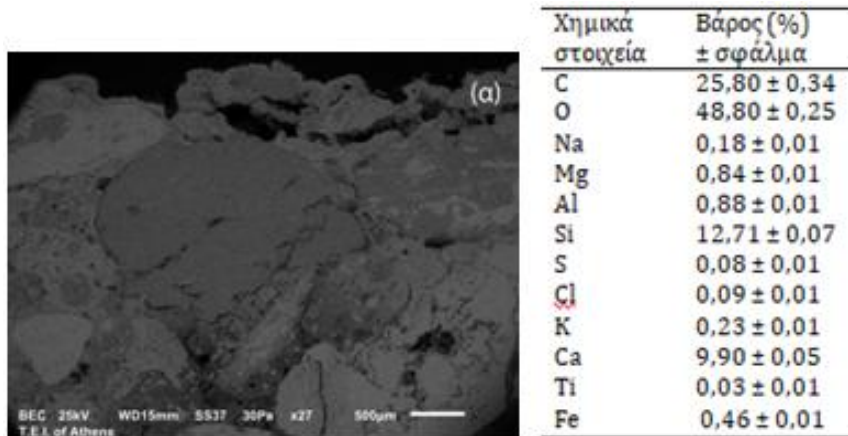
Όσον αφορά στη στρωματογραφία του δείγματος τα δύο εξωτερικά στρώματα έχουν πάχος 50,5 μm (το εξωτερικό) και 60,3 μm (το εσωτερικό), δηλαδή 110,8 μm αθροιστικά. (Σελ.30, εικ.32α).

1. Γενική ανάλυση 1



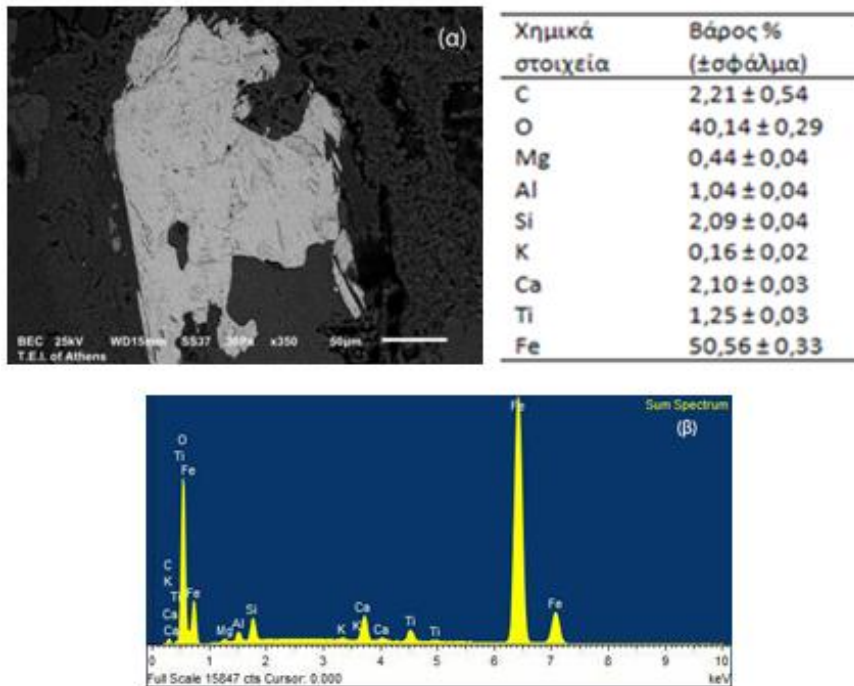
Εικόνα 65. Γενική ανάλυση κονιάματος και αδρανών

2. Γενική ανάλυση 2



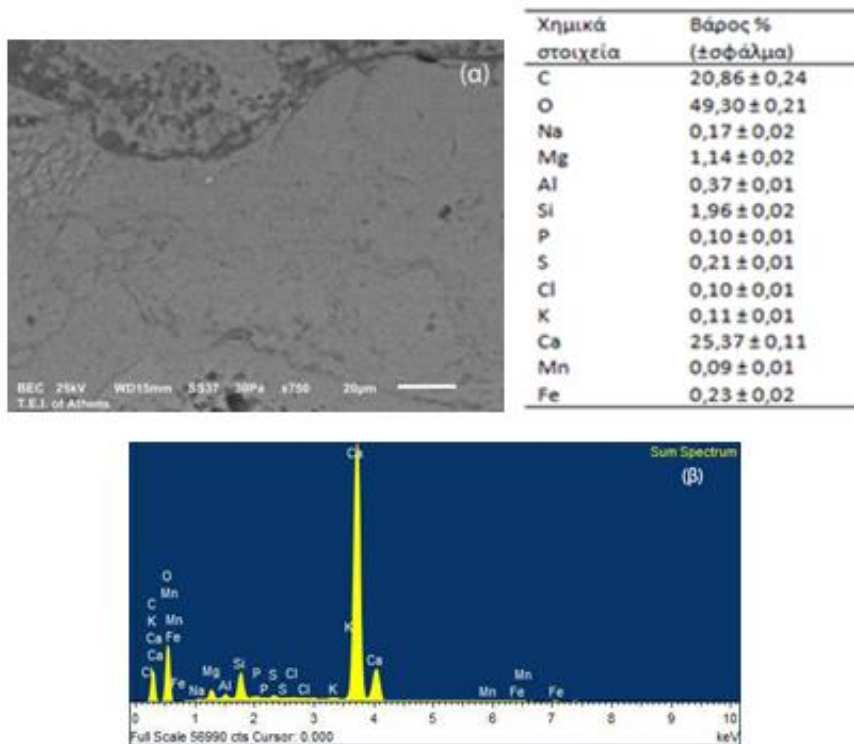
Εικόνα 66. Ανάλυση κονιάματος και αδρανών, δεύτερο σημείο.

3. Έγκλεισμα 1



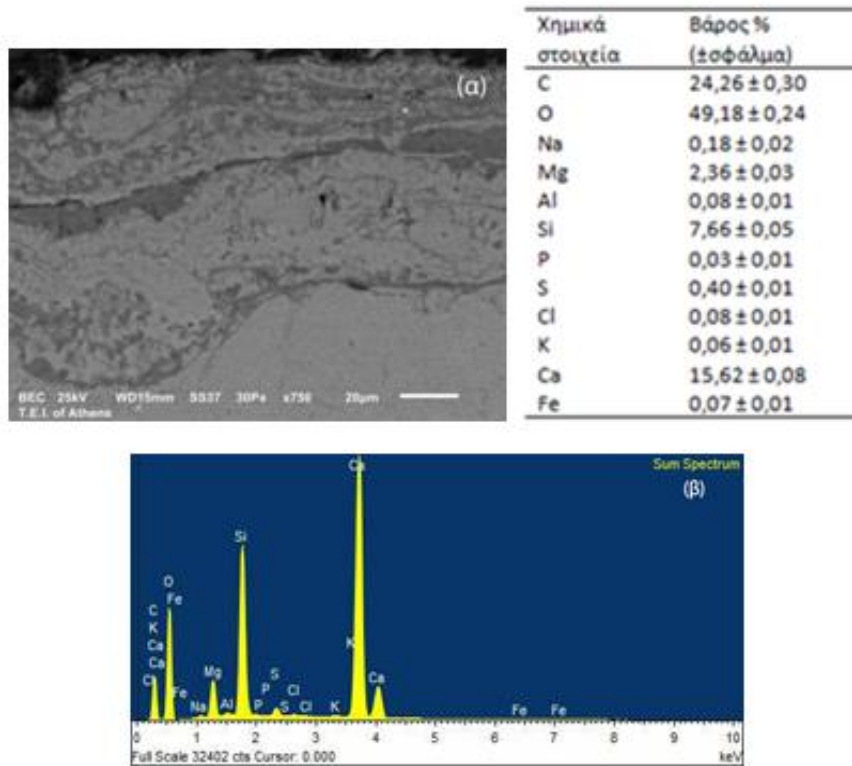
Εικόνα 67. Γκρι έγκλεισμα

4. Κονίαμα 1 (εσωτερική επιφάνεια)



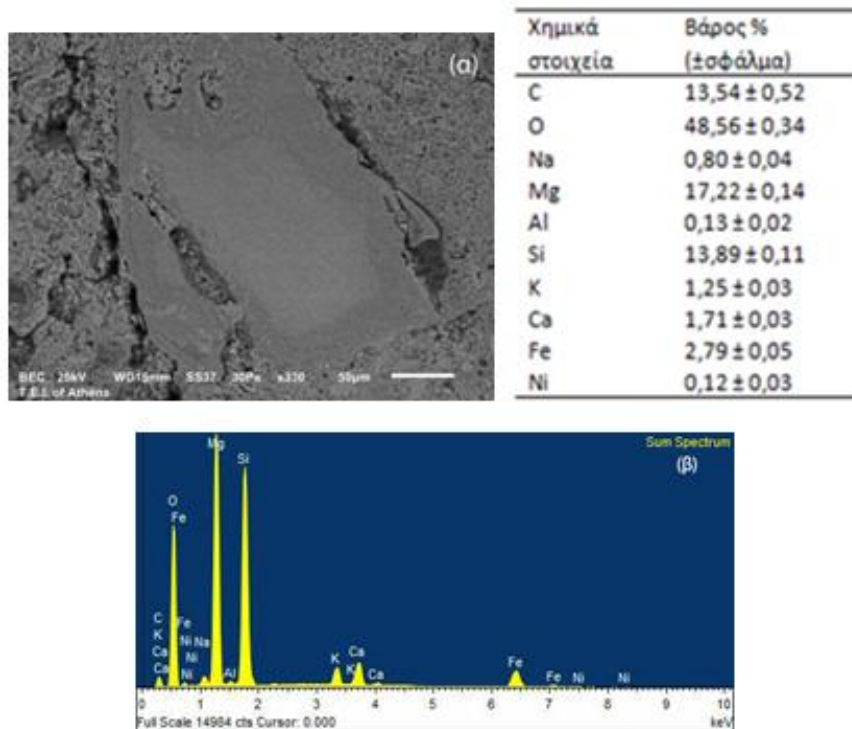
Εικόνα 68. Ανάλυση στην εσωτερική επιφάνεια της στρωματογραφίας του κονιάματος.

5. Κονίαμα 2 (εξωτερική επιφάνεια)



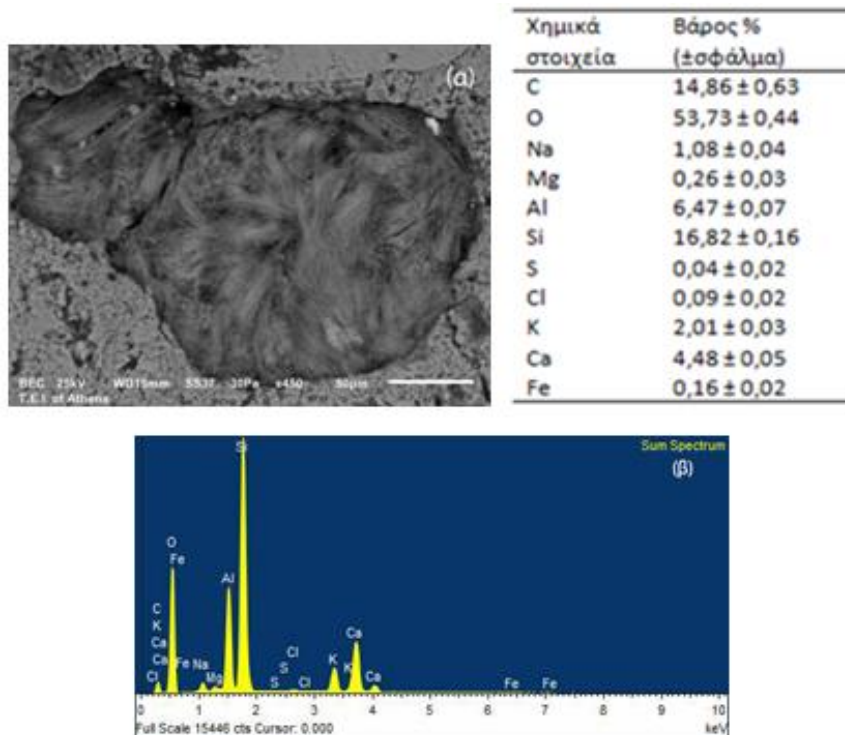
Εικόνα 69. Ανάλυση εξωτερικής επιφάνειας της στρωματογραφίας του κονιάματος.

6. Έγκλεισμα 2



Εικόνα 70. Ανάλυση εγκλείσματος κοκκινωπού χρώματος.

7. Έγκλεισμα 3



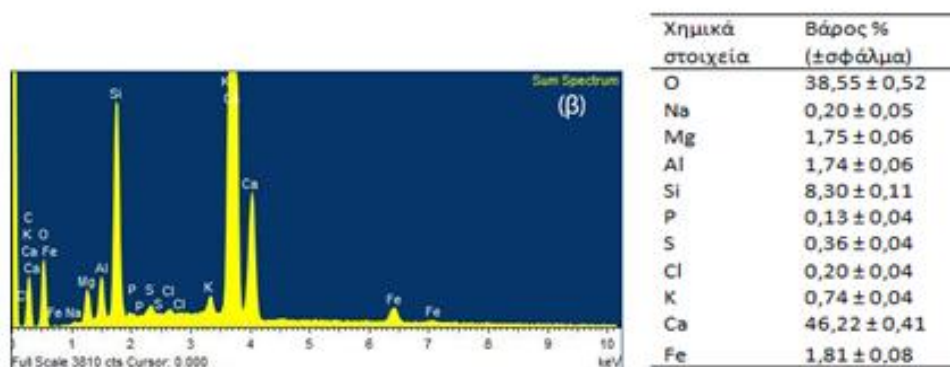
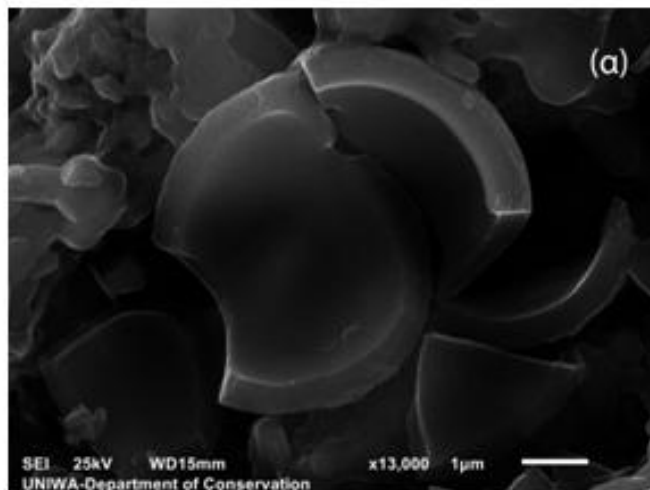
Εικόνα 71. Έγκλεισμα λευκού χρώματος που δεν έχει ταυτοποιηθεί.

Πίνακας 20. Χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στο δείγμα K2

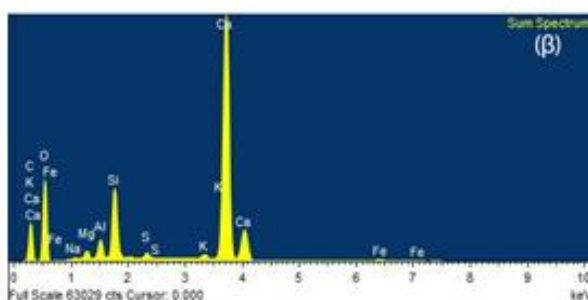
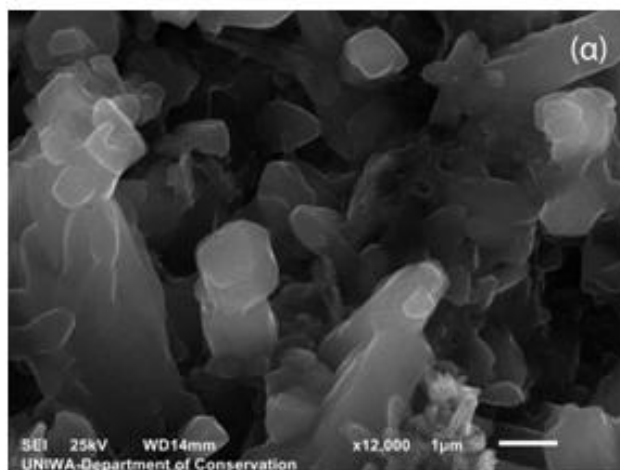
K2	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Γενική ανάλυση 1	33,21	45,50	0,74	0,69	1,21	9,20		0,05	0,12	0,14	8,54	0,04		0,59
Γενική ανάλυση 2	25,80	48,80	0,18	0,84	0,88	12,71		0,08	0,09	0,23	9,90	0,03		0,46
Έγκλεισμα 1	2,21	40,14		0,44	1,04	2,09				0,16	2,10	1,25		50,56
Κονίαμα 1 (εσωτερική επιφάνεια)	20,86	49,30	0,17	1,14	0,37	1,96	0,10	0,21	0,10	0,11	25,37		0,09	0,23
Κονίαμα 2 (εξωτερική επιφάνεια)	24,26	49,18	0,18	2,36	0,08	7,66	0,03	0,40	0,08	0,06	15,62			0,07
Έγκλεισμα 2	13,54	48,56	0,80	17,22	0,13	13,89				1,25	1,71			2,79
Έγκλεισμα 3	14,86	53,73	1,08	0,26	6,47	16,82		0,04	0,09	2,01	4,48			0,16

Φρεσκοσπασμένη επιφάνεια του δείγματος K2:

Παρατηρήθηκε κυκλικό έγκλεισμα σε μεγέθυνση x13.000 φορές (Εικ. 72), πιθανόν κέλυφος ενάλιου μικροοργανισμού. Επίσης η φρεσκοσπασμένη επιφάνεια φαίνεται να έχει ασβεστίτικούς κρυστάλλους (Εικ. 73).



Εικόνα 72. Απροσδιόριστο έγκλεισμα.



Χημικά στοιχεία	Βάρος % (±σφάλμα)
O	63,17 ± 0,12
Na	0,35 ± 0,03
Mg	1,04 ± 0,02
Al	1,71 ± 0,02
Si	6,11 ± 0,03
S	0,49 ± 0,01
K	0,45 ± 0,01
Ca	26,19 ± 0,09
Fe	0,48 ± 0,02

Εικόνα 73. Ασβεστίτικοί κρύσταλλοι.

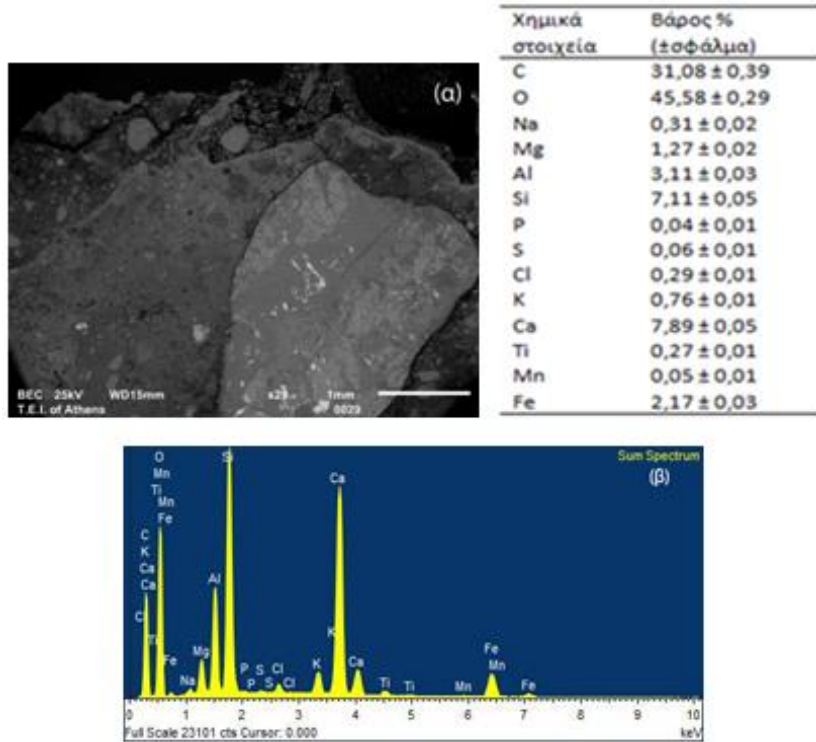
Δείγμα Κ3:

Το κονίαμα του δείγματος αυτού διαφοροποιείται χρωματικά σε ανοιχτές και σε σκούρες καστανές περιοχές (Εικ. 75). Στην πιο σκούρα περιοχή παρατηρείται μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πυρίτιο συγκριτικά με την ανοιχτόχρωμη περιοχή (Εικ. 76) (Εικ.77).



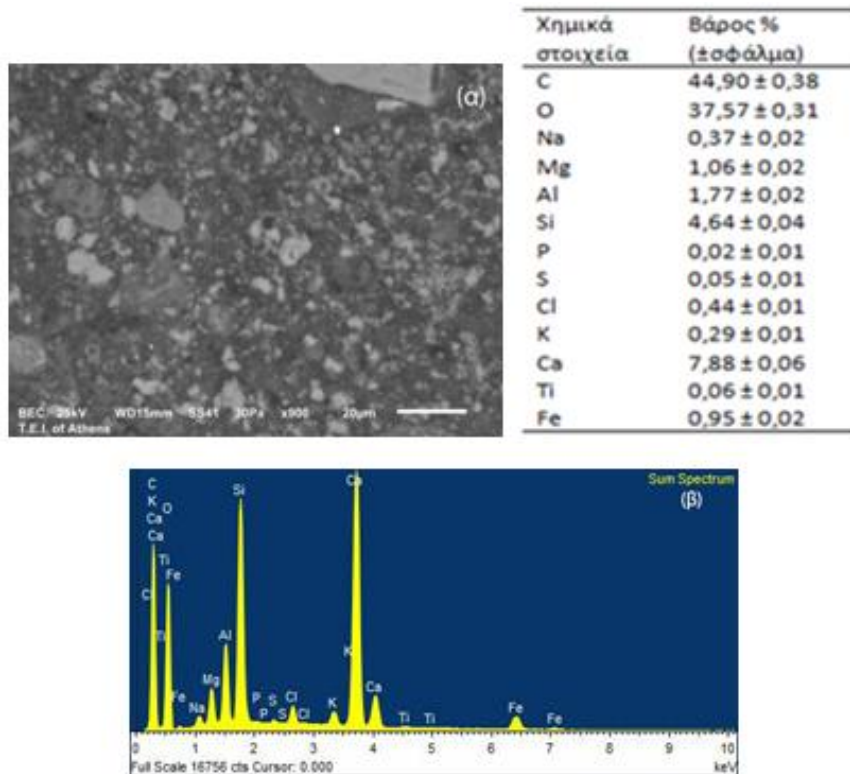
Εικόνα 74. Εγκιβωτισμένο τμήμα του δείγματος Κ3. Φωτογραφία από το στερεοσκόπιο

1. Γενική ανάλυση



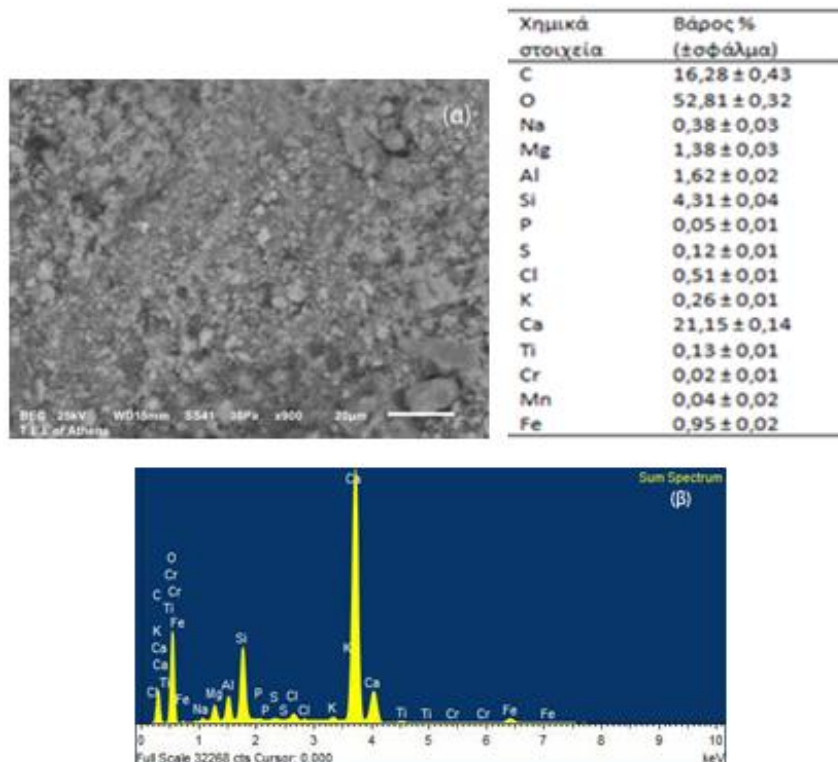
Εικόνα 75. Γενική ανάλυση του κονιάματος και των αδρανών

2. Καστανό κονίαμα



Εικόνα 76. Ανάλυση του καστανού κονιάματος

3. Λευκό κονίαμα

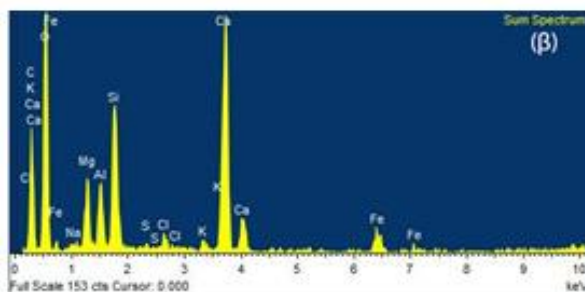
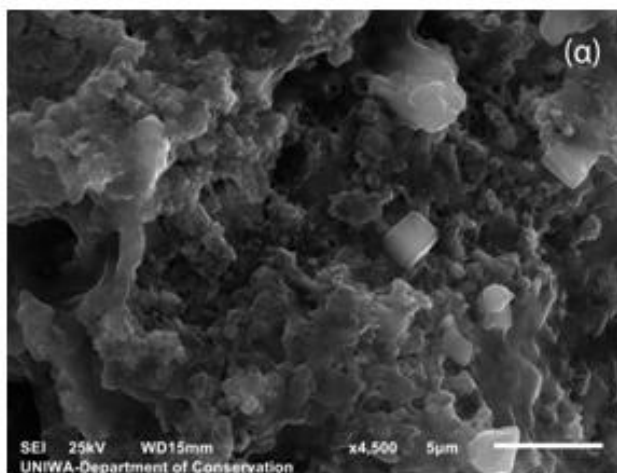


Εικόνα 77. Ανάλυση λευκού κονιάματος

Πίνακας 21. Χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στο δείγμα Κ3

Κ3	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
Καστανό κονίαμα	44,90	37,57	0,37	1,06	1,77	4,64	0,02	0,05	0,44	0,29	7,88	0,06			0,95
Γενική ανάλυση	31,08	45,58	0,31	1,27	3,11	7,11	0,04	0,06	0,29	0,76	7,89	0,27		0,05	2,17
Λευκό κονίαμα 2	16,28	52,81	0,38	1,38	1,62	4,31	0,05	0,12	0,51	0,26	21,15	0,13	0,02	0,04	0,95

Φρεσκοσπασμένη επιφάνεια του δείγματος Κ3:



Χημικά στοιχεία	Βάρος % (±σφάλμα)
O	67,28 ± 1,44
Na	0,38 ± 0,37
Mg	4,18 ± 0,49
Al	3,23 ± 0,39
Si	7,67 ± 0,54
Cl	0,69 ± 0,18
K	0,58 ± 0,18
Ca	13,43 ± 0,68
Fe	2,54 ± 0,46

Εικόνα 78. Κρύσταλλοι ασβεστίου.

7.5 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (Grain size analysis)

Σκοπός της κοκκομετρικής ανάλυσης είναι η εύρεση της κατανομής μεγέθους κόκκων ενός αδρανούς υλικού (με την κατασκευή της σχετικής κοκκομετρικής καμπύλης), ο προσδιορισμός του πραγματικού μεγέθους των σωματιδίων και ο υπολογισμός του συντελεστή ομοιομορφίας (Cu). Ο τρόπος προσδιορισμού θα γίνει με την μέθοδο του κοσκινίσματος.

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ:

ΠΑΙΠΑΛΗ

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 12620 ως παιπάλη ορίζεται το διαβαθμισμένο λεπτομερές αδρανές υλικό με μέγιστο κόκκο 2 mm, και το οποίο διέρχεται σε ποσοστό 70 - 100% από το κόσκινο 0,063 mm.

ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΓΚΡΑΤΟΥΜΕΝΟ

Καλείται το υλικό που απομένει στο i -κόσκινο. Ζυγίζοντας τα συγκρατούμενα από όλα τα κόσκινα υπολογίζεται το ολικό συγκρατούμενο (R_i). Επιπλέον, υπολογίζεται το επί τοις εκατό συγκρατούμενο %R και το επί τοις εκατό διερχόμενο %P κάθε κοσκίνου (Φακορέλλης, Σημειώσεις μαθήματος Επιστήμης Ανόργανων Υλικών). Συντελεστής ομοιομορφίας (Cu): Εκφράζει την ποικιλία στα μεγέθη σωματιδίων του εδάφους και ορίζεται ως η αναλογία D₆₀ προς D₁₀. Όταν ο συντελεστής ομοιομορφίας είναι μεγαλύτερος από 4 τότε το κονίαμα είναι καλά κατανεμημένο, ενώ όταν είναι μικρότερος από 4 τότε χαρακτηρίζεται ως μη καλά βαθμονομημένο (Geo Engineer).

$$Cu = \frac{D_{60}}{D_{10}}$$

Όπου, D₆₀ είναι η διάμετρος των κόκκων όπου το 60% των σωματιδίων του εδάφους είναι λεπτότερο ενώ το 40% αυτών είναι πιο χοντρό.

D₁₀ είναι η διάμετρος των αδρανών όπου το 10% των σωματιδίων είναι λεπτότερα και το 90% αυτών είναι χοντρότερα.

Βαθμός διαβάθμισης (Cc):

$$Cc = \frac{D^2_{30}}{D_{10} \times D_{60}}$$

Στο διάγραμμα που προκύπτει έπειτα από τις μετρήσεις, ο οριζόντιος άξονας (x) αφορά στη διάμετρο της οπής των κοσκίνων (mm) και ο κατακόρυφος άξονας (y) παρουσιάζει το ποσοστό (%) του διερχόμενου υλικού σε κάθε κόσκινο.

Για την κοκκομετρική διαβάθμιση χρησιμοποιήθηκε πύργος κοσκίνων με μηχανικό αναδευτήρα κοσκίνου. (IMPACT Laboratory Test sieves BS410 -1 με ISO3310 -1).

Η προετοιμασία των δειγμάτων πριν από την κοκκομετρική ανάλυση περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

1. Καθαρισμός από επιμολύνσεις (π.χ χώμα).
2. Διαχωρισμός των αδρανών εγκλεισμάτων του δείγματος από το συνδετικό ασβεστιτικό κονίαμα. Για την διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκε γουδί από πορσελάνη ή στην περίπτωση όπου το δείγμα ήταν ιδιαίτερα σκληρό για να διαχωριστεί χρησιμοποιήθηκε και γουδί από αχάτη (δείγμα Δ3). Η διαδικασία έγινε με αργές κινήσεις, με ελεγχόμενη πίεση από το χέρι για να αποκολληθεί το συνδετικό κονίαμα από τα αδρανή χωρίς να σπάσουν.
3. Τοποθέτηση σε περιαντήριο στους 70°C για μια ώρα ώστε να γίνει η ξήρανσή του προκειμένου να ξηρανθεί μέχρι σταθερού βάρους.
4. Ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό.

5. Τα στάδια 3 και 4 επαναλαμβάνονται έως ότου οι δύο τελευταίες ζυγίσεις δώσουν ίδιο βάρος.

Η κοκκοδιαβάθμιση του δείγματος θα γίνει σε ειδικό μηχάνημα κοσκίνων (sieve shaker). Τα κόσκινα έχουν διάμετρο οπών που ξεκινάνε από 10mm και συνεχίζουν με 8mm , 6,3mm , 4mm , 2mm , 1mm , 500μm , 250μm , 125μm , 63μm. Κάτω από το κόσκινο των 63μm τοποθετείται ένα ταψί στο οποίο συλλέγεται η διερχόμενη σκόνη, η οποία ονομάζεται παιπάλη. Τα κόσκινα τοποθετούνται στο μηχάνημα από το μικρότερο προς το μεγαλύτερο σύμφωνα με την διάμετρο των οπών του. Αφού το δείγμα τοποθετηθεί στα κόσκινα αφήνεται για 10' υπό μηχανική ανάδευση. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται το κοσκίνισμα.

Το % διερχόμενο του δείγματος από το κάθε κόσκινο υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση (πίνακες 22 – 26):

Διερχόμενο % στο κόσκινο i = (διερχόμενο κόσκινο i / αρχικό βάρος δείγματος) * 100

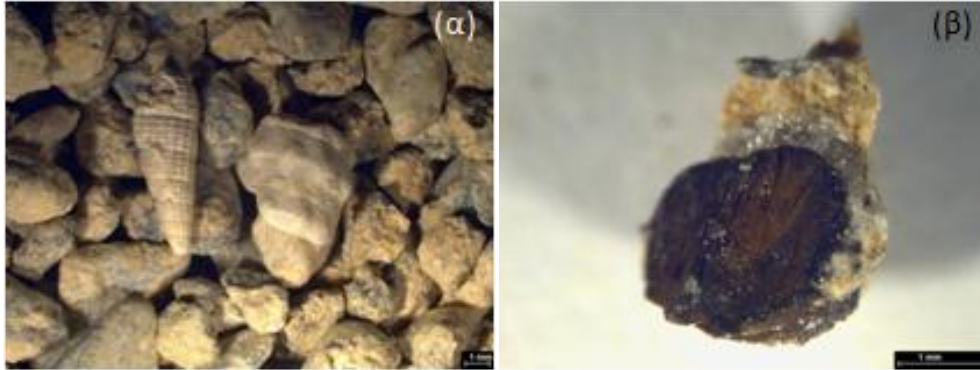
Τα συγκρατούμενα από κάθε κόσκινο κλάσματα κάθε δείγματος παρατηρήθηκαν και φωτογραφήθηκαν στο στερεοσκόπιο. Με τον τρόπο αυτόν εντοπίστηκαν εκτός από τα αναμενόμενα εγκλείσματα και κελύφη οστρέων, μικρά τεμάχια άνθρακα κ.α.

Επιπλέον, από τις κοκκομετρικές καμπύλες και σύμφωνα με τους προαναφερόμενους τύπους υπολογίστηκαν ο συντελεστής ομοιομορφίας (Cu) και ο βαθμός διαβάθμισης (Cc) των κονιαμάτων.

Πιο συγκεκριμένα για κάθε δείγμα :

Δείγμα Δ1:

Στο δείγμα Δ1 ο διαχωρισμός των αδρανών από την κονία έγινε με σχετική ευκολία. Στο κόσκινο με άνοιγμα οπής 4 mm και 2mm βρέθηκαν απολιθωμένα οστρακοειδή (Εικ.79α). Επίσης βρέθηκε και ένα κομμάτι απανθρακωμένου ξύλου (Εικ. 79β).

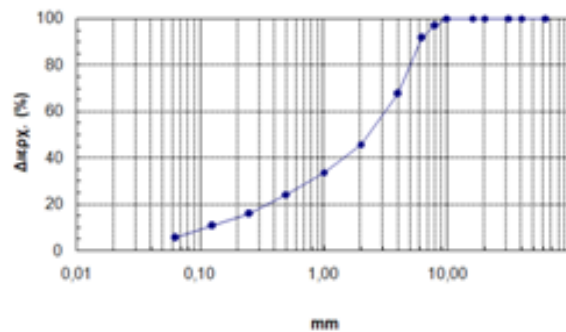


Εικόνα 79. (α)Κελύφη οστρέων (2mm), (β) τμήμα ξύλου με κρυστάλλωσεις περιμετρικά. Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο.

Αρχικό βάρος δείγματος : 106,7496 g

Πίνακας 22. Δείγμα Δ1

Μάζα ξηρού δείγματος			M _i 106,7496 g	
Κόσκινα	Συγκρατούμενο	Διερχόμενο		
mm	g	%	g	%
10	0,0	0,0	106,7496	100,0
8,0	3,4903	3,2	103,2593	96,8
6,3	5,4727	5,1	97,7866	91,7
4	25,8947	24,2	71,8919	67,5
2,0	23,0256	21,5	48,8663	46
1	12,9088	12	35,9575	34
0,500	10,2800	9,6	25,6775	24,4
0,250	9,0696	8,4	16,6079	16
0,125	5,4003	5	11,2076	11
0,063	5,4565	5,1	5,7511	5,9
Ταψί (P)	4,6743	4,3		

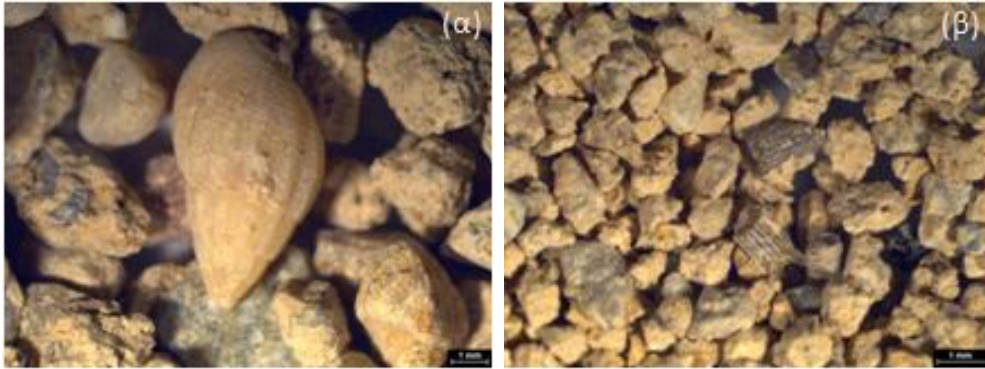


Διάγραμμα 22. Κοκκομετρική καμπύλη του δείγματος Δ1.

Δείγμα Δ3:

Στο δείγμα Δ3 ο διαχωρισμός των αδρανών δεν έγινε με ευκολία. Χρησιμοποιήθηκε γουδί από αχάτη.

Κατά το κοσκίνισμα βρέθηκε ένα κέλυφος όστρεος διαμέτρου μικρότερη των 4mm (Εικ. 80α). Επιπλέον βρέθηκαν και μικρά τμήματα πιθανών από κάποιους μικροοργανισμούς στο κόσκινο των 500μm (Εικ. 80β).

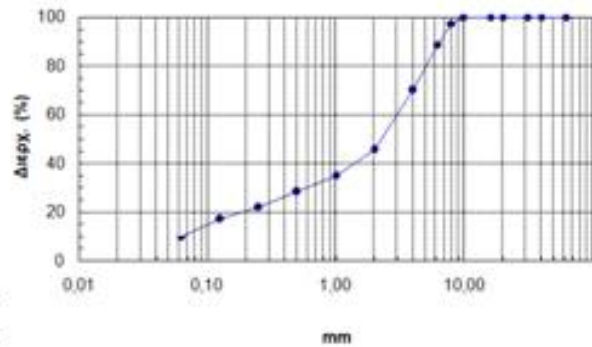


Εικόνα 80. (α) Κέλυφος όστρεος (2mm), (β) πιθανών τμήματα μικροοργανισμών (500μm). Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο.

Αρχικό βάρος δείγματος : 77,8630 g

Πίνακας 23. Δείγμα Δ3

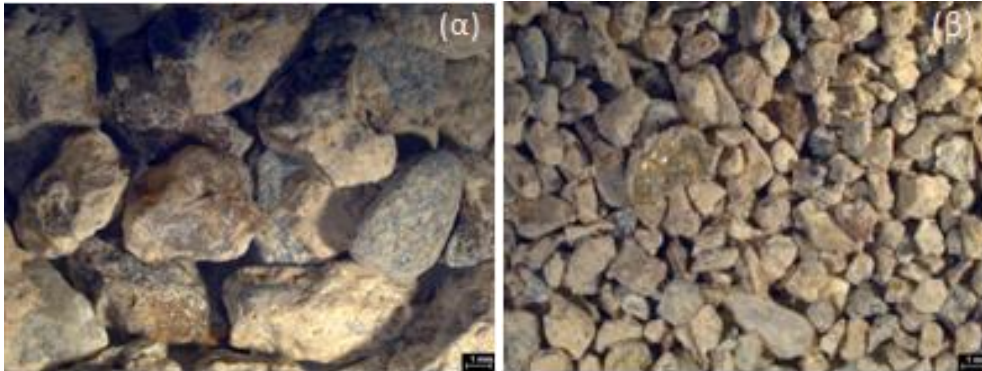
Μάζα ξηρού δείγματος			M_i 77,8630 g	
Κόσκινα mm	Συγκρατούμενο g	%	Διερχόμενο g	%
10	0,0	0,0	77,8630	100,0
8,0	1,9865	2,5	75,8765	97,5
6,3	6,7899	8,7	69,0866	88,8
4	14,4866	18,6	54,6	70,2
2,0	19,1881	24,6	35,4119	45,6
1	8,4452	10,8	26,9667	34,8
0,500	5,0330	6,4	21,9337	28,4
0,250	5,0188	6,4	16,9149	22
0,125	3,6360	4,6	13,2789	17,4
0,063	5,6365	7,2	7,6424	10,2
Ταψί (P)	4,2383	5,4		



Διάγραμμα 23. Κοκκομετρική καμπύλη του δείγματος Δ3.

Δείγμα Κ1:

Τα αδρανή του δείγματος Κ1 έχουν μέγεθος <4mm.

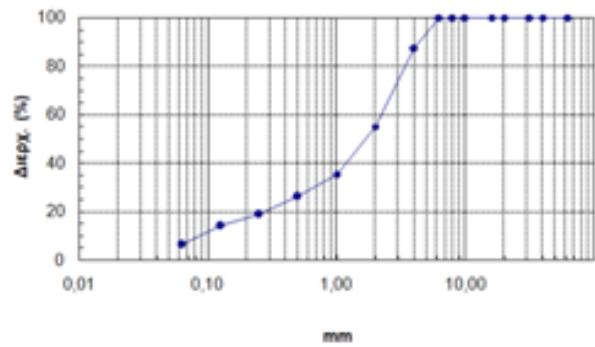


Εικόνα 81. (α) Φωτογραφία από το κόσκινο των 4mm και (β) από το κόσκινο του 1mm. Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο.

Αρχικό βάρος δείγματος : 59,4463 g

Πίνακας 24. Δείγμα Κ1

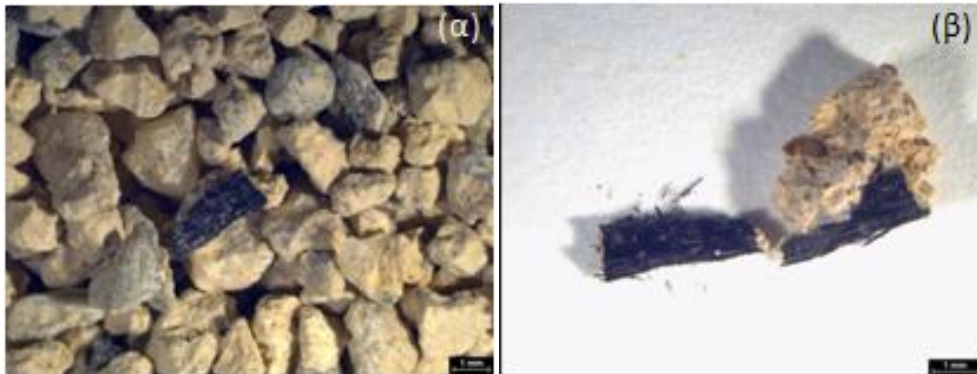
Μάζα ξηρού δείγματος			M_i 59,4463 g	
Κόσκινα	Συγκρατούμενο	Διερχόμενο		
mm	g	%	g	%
10	0,0	0,0	59,4463	100,0
8,0	0,0	0,0	59,4463	100,0
6,3	0,0	0,0	59,4463	100,0
4	7,4706	12,5	51,9757	87,5
2,0	19,2305	32,3	32,7452	55,2
1	11,7254	19,7	21,0198	35,5
0,500	5,5546	9,3	15,4652	26,2
0,250	4,3769	7,3	11,0883	18,9
0,125	2,6832	4,5	8,4051	14,4
0,063	4,6487	7,8	3,7564	6,6
Ταψί (P)	2,4962	4,1		



Διάγραμμα 24. Κοκκομετρική καμπύλη του δείγματος Κ1.

Δείγμα Κ2:

Τα αδρανή του δείγματος Κ2 έχουν μέγεθος <4mm. Το πέτρωμα ήταν ιδιαίτερα εύθρυπτο και η απομάκρυνση του από τα υπόλοιπα αδρανή έγινε με ιδιαίτερη προσοχή.

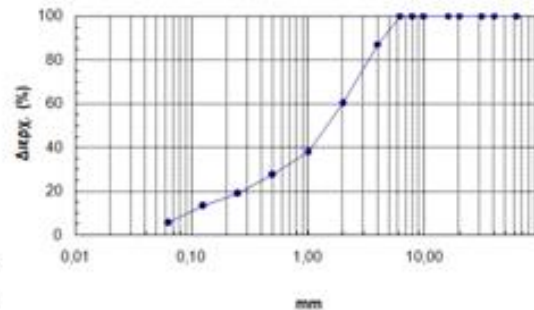


Εικόνα 82. (α) Φωτογραφία από το κόσκινο του 1mm και (β) λεπτομέρεια

Αρχικό δείγμα : 62,4010g

Πίνακας 8 Δείγμα Κ2

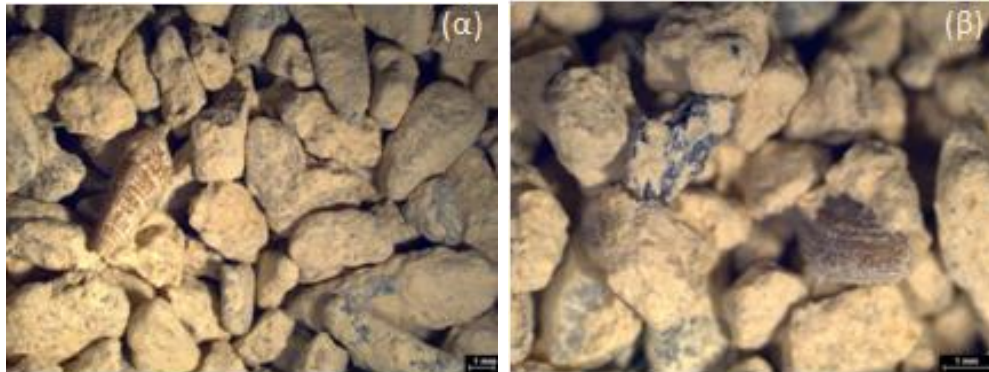
Μάζα ξηρού δείγματος			M_i 62,4010 g	
Κόσκινα mm	Συγκρατούμενο g	%	Διερχόμενο g	%
10	0,0	0,0	62,4010	100,0
8,0	0,0	0,0	62,4010	100,0
6,3	0,0	0,0	62,4010	100,0
4	8,0778	12,9	54,3232	87,1
2,0	16,7540	26,8	37,5692	60,3
1	14,1128	22,6	23,4564	37,7
0,500	6,3233	10,1	17,1331	27,6
0,250	5,3329	8,5	11,8002	19,1
0,125	3,5294	5,6	8,2708	13,5
0,063	4,9353	7,9	3,3355	5,6
Ταψί (P)	2,2625	3,6		



Διάγραμμα 25. Κοκκομετρική καμπύλη του δείγματος Κ2.

Δείγμα Κ3:

Το δείγμα Κ3 κονιορτοποιήθηκε με σχετική ευκολία. Στην μελέτη του εντοπίστηκαν επίσης κελύφη οστρέων ερυθρού χρώματος σε μέγεθος 2mm (Εικ. 83 α) και 1mm (Εικ. 83 β). Στην εικόνα εντοπίζεται τμήμα οργανικού άνθρακα.

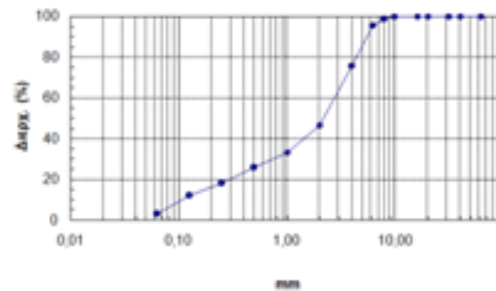


Εικόνα 83. (α) Φωτογράφιση αδρανών στο στερεοσκόπιο. Εντοπίζεται κέλυφος όστρεος (2mm). (β) Διακρίνεται τμήμα άνθρακα σε μέγεθος 1mm και κέλυφος ερυθρού όστρεος.

Αρχικό δείγμα : 103,9444 g

Πίνακας 26. Δείγμα Κ3

Μάζα ξηρού δείγματος			M_i 103,9444	
Κόσκινα mm	Συγκρατούμενο g	%	Διερχόμενο g	%
10	0,0	0,0	103,9444	100,0
8,0	1,4484	1,3	102,496	98,7
6,3	3,1268	3	99,3692	95,7
4	20,5571	19,7	78,8121	76
2,0	30,4308	29,2	48,3813	46,8
1	13,9060	13,3	34,4753	33,5
0,500	7,7651	7,4	26,7102	26,1
0,250	8,0146	7,7	18,6956	18,4
0,125	6,4283	6,1	12,2673	12,3
0,063	9,4483	9,0	2,819	3,3
Ταψί (P)	1,8835	1,8		



Διάγραμμα 26. Κοκκομετρική καμπύλη του δείγματος Κ3.

Πίνακας 27. Φωτογραφική απεικόνιση των επιμέρους κλασμάτων του κάθε δείγματος που συγκρατούνται στα κόσκινα μετά την κοκκομετρική ανάλυση.

Μέγεθος κόκκων	Δ1	Δ3	Κ1	Κ2	Κ3
8mm					
6,3mm					
4mm					
2mm					
1mm					
500μm					
250μm					
125μm					
63μm					
παπάλη					

Τα αποτελέσματα των κοκκομετρικών αναλύσεων δείχνουν πως τα δύο δείγματα κονιαμάτων (K1 και K2) της κρήνης διαφοροποιούνται ως προς το μέγεθος των αδρανών τους συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα των δεξαμενών. Συγκεκριμένα, στα δύο δείγματα K1 και K2 που προέρχονται από το εσωτερικό της κρήνης το μέγεθος των αδρανών ξεκινάει από τα 4 mm ενώ στα υπόλοιπα δείγματα από τα 8 mm. Τα αδρανή είναι φυσικά και ακατέργαστα.

Πίνακας 28. Συντελεστής ομοιομορφίας και βαθμός διαβάθμισης των δειγμάτων όπως προκύπτουν από την κοκκομετρική ανάλυση.

Δείγμα	Συντελεστής ομοιομορφίας (Cu)	Βαθμός διαβάθμισης (Cc)
Δ1	32	1,901
Δ3	46,15	1,666
K1	27,05	2,166
K2	22,22	1,933
K3	25,45	1,875

Σύμφωνα με τον συντελεστή ομοιομορφίας τα κονιάματα ορίζονται ως καλά βαθμονομημένα.

7.7 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TG- DTA)

Οι θερμικές αναλύσεις αφορούν μια ομάδα τεχνικών όπου με τις αλλαγές της θερμοκρασίας μελετώνται οι ιδιότητες των υλικών (Froberg).

ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TG)

Μετρίεται η μάζα του δείγματος, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται ελεγχόμενα σε συνάρτηση με τον χρόνο (γραμμικά). Αυτή η μέθοδος είναι χρήσιμη για να καθορίσει την καθαρότητα, το νερό, τον άνθρακα και την οργανική περιεκτικότητα του δείγματος (Καναπίτσας, 2013).

ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DTA)

Το δείγμα και το υλικό αναφοράς (δείγμα υλικού) τοποθετούνται σε ένα φούρνο και υποβάλλονται σε ταυτόσημους θερμοκρασιακούς κύκλους (Froberg,). Οι διαφορές των θερμοκρασιών του δείγματος και του υλικού αναφοράς καταγράφονται κατά την διάρκεια των κύκλων θέρμανσης και ψύξης και η μεταβολή μάζας που καταγράφεται δίνει πληροφορίες σχετικά με φυσικές ή χημικές μεταβολές που υφίσταται το δείγμα (Froberg).

$$A = -kGm\Delta H = -k'm\Delta H$$

Πιο συγκεκριμένα, κατά τους θερμικούς κύκλους πραγματοποιούνται φυσικές ή χημικές μεταβολές οι οποίες είναι ενδόθερμες ή εξώθερμες διεργασίες.

Στις φυσικές ενδόθερμες διεργασίες μπορούν να συμπεριληφθούν η τήξη, η εξάτμιση, η απορρόφηση, η εξάχνωση και η εκρόφηση ενώ στις χημικές απαντούν η αφυδάτωση, η αναγωγή σε ατμόσφαιρα αερίου και η διάσπαση.

Στις εξώθερμες φυσικές αντιδράσεις συμπεριλαμβάνονται η προσρόφηση και η κρυστάλλωση ενώ στις εξώθερμες χημικές είναι η οξειδωση παρουσία αέρα ή οξυγόνου, ο πολυμερισμός και καταλυτικές αντιδράσεις (Froberg) .

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε η παιπάλη των κονιαμάτων που προέκυψε από την κοκκομετρική ανάλυση (<63μm).

Για την θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε μηχανήμα Perkin Elmer Pyris G2 με θερμικό αναλυτή. Το δείγμα αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε ήταν η αλουμίνα (Al₂O₃) ούτως ώστε να γίνει η συγκριτική μεταβολή στο βάρος.

Στον πίνακα 29 καταγράφονται τα θερμοκρασιακά όρια και τα είδη των μεταβολών που συμβαίνουν στο δείγμα σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας;

Πίνακας 29. Θερμοκρασία και απώλειες.

Θερμοκρασία (C°)	Απώλεια / Μεταβολή
<120	Απώλεια H ₂ O λόγω υγρασίας
120 – 200	Χημικά δεσμευμένο H ₂ O
200- 600	Απώλεια νερού από τα ένυδρα άλατα
>600	Απώλεια CO ₂

Σύμφωνα με τους Μογορούλιου et al. (1995), στα υδραυλικά κονιάματα μεταξύ 200 -600 °C παρατηρείται απώλεια βάρους 3-5 % και στα ισχυρώς υδραυλικά κονιάματα έως 10%. Κονιάματα με βάρος κάτω από 3% θεωρούνται αερικά λόγω της μικρής υδραυλικότητάς τους. Ο λόγος CO₂/ Απώλεια H₂O από τα ένυδρα άλατα (%) ταυτοποιεί την υδραυλικότητα του κονιάματος, με τιμές >7,5 να χαρακτηρίζουν μη υδραυλικά κονιάματα και τιμές <7,5 να χαρακτηρίζουν υδραυλικά κονιάματα (Καλοφώνου, Μ. 2019).

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ DTA, TG-DTG

Οι θερμοβαρυτικές αναλύσεις (DTA, TG-DTG) χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των κονιαμάτων. Αυτές οι τεχνικές προκαλούν μια ελεγχόμενη θέρμανση με σταθερό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας των δειγμάτων των κονιαμάτων με σκοπό να προσδιοριστούν μεταβολές στο βάρος του δείγματος που οφείλονται σε αλλαγές φάσεων που συμβαίνουν κατά τη θέρμανση. Οι αλλαγές αυτές που μπορεί να συμβεί είναι η αφυδάτωση, η αφυδροξυλίωση, η οξείδωση και η διάσπαση, μέσω εξώθερμων ή ενδόθερμων αντιδράσεων.

Η απώλεια μάζας αποδίδεται στα ακόλουθα:

- ❖ Μέχρι 120 °C, η απώλεια οφείλεται στην εξάτμιση του απορροφημένου H₂O λόγω υγρασκοπικότητας του δείγματος.
- ❖ Σε θερμοκρασίας μεταξύ 120-200°C, η απώλεια οφείλεται στο χημικά δεσμευμένο νερό των ένυδρων αλάτων.
- ❖ Σε θερμοκρασία μεταξύ 200-600°C, η απώλεια αντιστοιχεί στα κρυσταλλικά νερά αλάτων.
- ❖ Σε θερμοκρασία >600°C, η απώλεια οφείλεται στην αποσύνθεση των ανθρακικών ενώσεων με έκκλισης αερίων CO₂.

Η μεθοδολογία είναι η ακόλουθη: (i) αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 °C στους 60 °C με ρυθμό αύξησης 10°C/min, όπου μένει σταθερή για 30' και (ii) από τους 60 °C στους 1.150 °C με ρυθμό αύξησης επίσης 10°C/min. Η ανώτερη θερμοκρασία που έφτασαν τα δείγματα ήταν 964 °C.

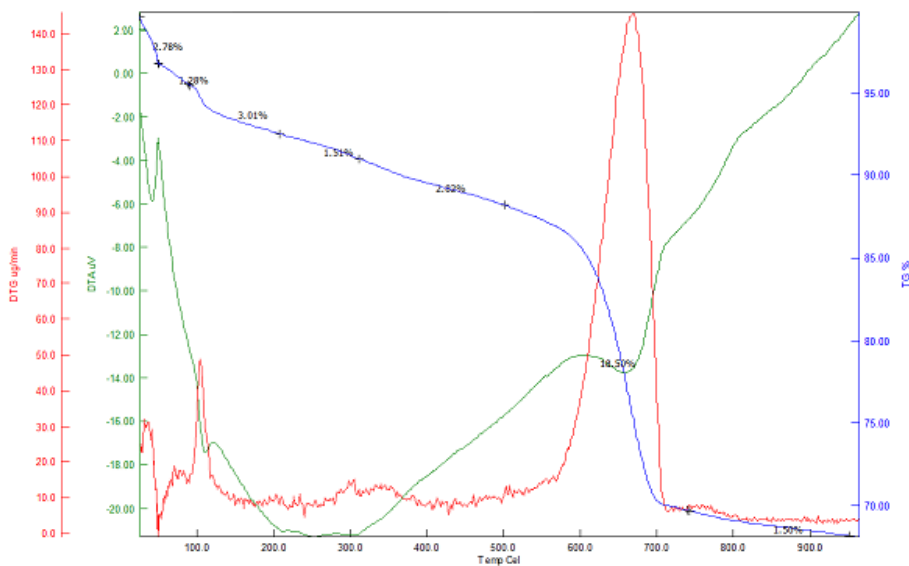
Δείγμα Δ1:

Στον πίνακα 30 παρουσιάζεται η απώλεια βάρους που υπολογίστηκε μεταξύ των παραπάνω θερμοκρασιακών τιμών. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως το δείγμα είχε απώλεια 5,7 % λόγω υγροσκοπικής συμπεριφοράς. Η απώλεια μάζας σε θερμοκρασίες 120-200 °C, 200-600°C και >600 °C είναι 1,3%, 7% και 17,2% αντίστοιχα.

Πίνακας 30. Αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων δείγματος Δ1

Δ1	Θερμοκρασία (°C)	Απώλεια βάρους (%)	CO ₂ /Απώλεια H ₂ O από τα ένυδρα άλατα (%)
	< 120	5,7	
	120 – 200	1,3	2,4
	200 – 600	7	
	>600 (έως 900)	17,2	

Η καμπύλη DTG έχει τρεις κορυφές και πιο συγκεκριμένα (i) μια μικρή περίπου στους 30 °C, (ii) μια λίγο μεγαλύτερη στους 90-110 °C και (iii) μια ακόμα μεγαλύτερη κορυφή μεταξύ 580-700 °C φτάνοντας στο ανώτερο σημείο στους 660 °C που αντιστοιχεί στην αποσύνθεση των ανθρακικών φάσεων συνοδευόμενη από απώλεια μάζας. Η σταθερή απώλεια μάζας, που καταγράφεται σχετίζεται με την αφυδάτωση ενυδατωμένων φάσεων, όπως πυριτικών και αργιλοπυριτικών. Στην καμπύλη DTA φαίνονται οι αντίστοιχες ενδόθερμες κορυφές (Διάγραμμα 27).



Διάγραμμα 27. DTA – TG καμπύλη από το κονίαμα Δ1.

Ο συντελεστής υδραυλικότητας (CO₂/Απώλεια H₂O από τα ένυδρα άλατα) αφορά στον υδραυλικό χαρακτήρα ενός κονιάματος σε συνάρτηση με την απώλεια μάζας λόγω έκκρισης CO₂ (%). Μια μεγαλύτερη αναλογία υποδηλώνει μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακικών συστατικών ενώ μια μικρότερη τιμή υποδηλώνει μεγαλύτερο ποσοστό υδραυλικών συστατικών (αργιλοπυριτικών και πυριτικών ορυκτών) (Facorellis et. al, 2021). Συνεπώς, στην παρούσα περίπτωση ο δείκτης υδραυλικότητας ορίζεται ως 2,4 άρα η υδραυλικότητα του δείγματος είναι πολύ καλή (<7,5).

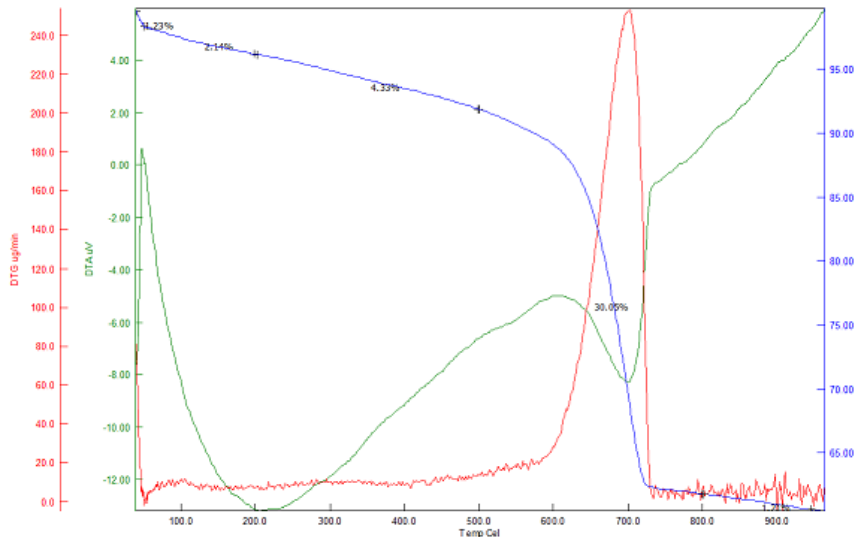
Δείγμα Δ3:

Στον πίνακα 31 παρουσιάζεται η απώλεια βάρους που υπολογίστηκε μεταξύ των παραπάνω θερμοκρασιακών τιμών. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως το δείγμα είχε απώλεια 2,9 % λόγω της υγροσκοπικής συμπεριφοράς. Η απώλεια μάζας σε θερμοκρασίες 120-200 °C, 200-600°C και >600 °C είναι 0,9%, 7,1% και 28,1% αντίστοιχα.

Πίνακας 31. Αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων δείγματος Δ3

Δ3	Θερμοκρασία	Απώλεια βάρους (%)	CO ₂ /Απώλεια H ₂ O από τα ένυδρα άλατα (%)
	< 120	2,9	
	120 -200	0,9	3,9
	200 -600	7,1	
	>600 (έως 900)	28,1	

Η DTG καμπύλη παρουσιάζει δύο κορυφές και πιο συγκεκριμένα (i) μια πολύ μικρή περίπου στους 25 °C και (ii) μια μεγάλη από 600-730°C φτάνοντας στο ανώτερο σημείο στους 700°C που αντιστοιχεί στην αποσύνθεση των ανθρακικών φάσεων συνοδευόμενο από απώλεια μάζας. Η σταθερή απώλεια μάζας, που καταγράφεται σχετίζεται με την αφυδάτωση ενυδατωμένων φάσεων, όπως πυριτικών και αργιλοπυριτικών. Στην καμπύλη DTA μπορεί κανείς να δει τις αντίστοιχες κορυφές (Διάγραμμα 27).



Διάγραμμα 27. DTA – TG καμπύλη από το κονίαμα Δ3.

Ο συντελεστής υδραυλικότητας είναι 3,9 που σημαίνει πως η υδραυλικότητα του κονιάματος είναι καλή.

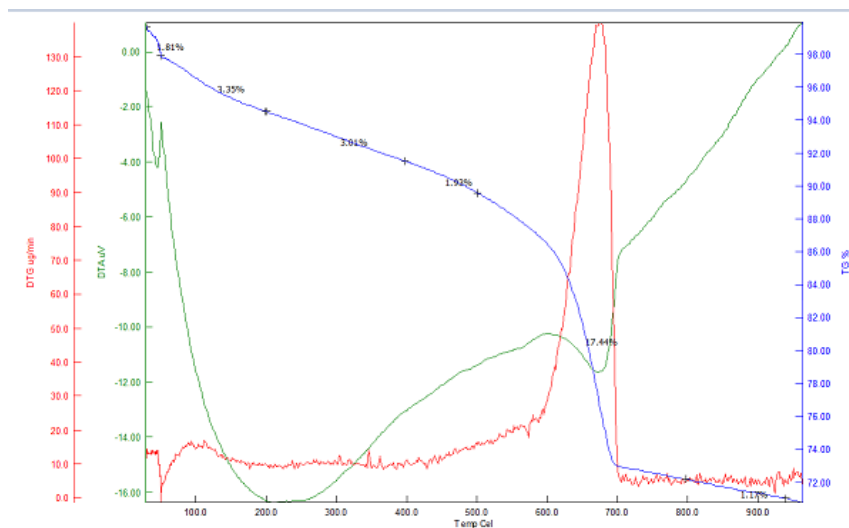
Δείγμα Δ4:

Στον πίνακα 31 παρουσιάζεται η απώλεια βάρους που υπολογίστηκε μεταξύ των παραπάνω τιμών. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως το δείγμα είχε απώλεια 4 % λόγω της υγροσκοπικής συμπεριφοράς. Η απώλεια μάζας σε θερμοκρασίες 120-200 °C, 200-600°C και >600 °C είναι 1,4%, 8% και 15,2% αντίστοιχα.

Πίνακας 31. Αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων δείγματος Δ4.

Δ4	Θερμοκρασία (°C)	Απώλεια βάρους (%)	CO ₂ /H ₂ O από τα ένυδρα άλατα (%)
	< 120	4	
	120 -200	1,4	1,9
	200 – 600	8	
	>600 (έως 900)	15,2	

Η DTG καμπύλη έχει δύο κορυφές και πιο συγκεκριμένα (i) μια μικρή περίπου στους 20°C και (ii) μια μεγάλη στους 590-700°C φτάνοντας στο ανώτερο σημείο στους 680 °C. Στην καμπύλη DTA φαίνονται οι προαναφερθείσες κορυφές (Διάγραμμα 28).



Διάγραμμα 28. DTA – TG καμπύλη από το κονίαμα Δ4.

Ο συντελεστής υδραυλικότητας είναι 1,9 οπότε το κονίαμα Δ4 έχει πολύ καλή υδραυλικότητα.

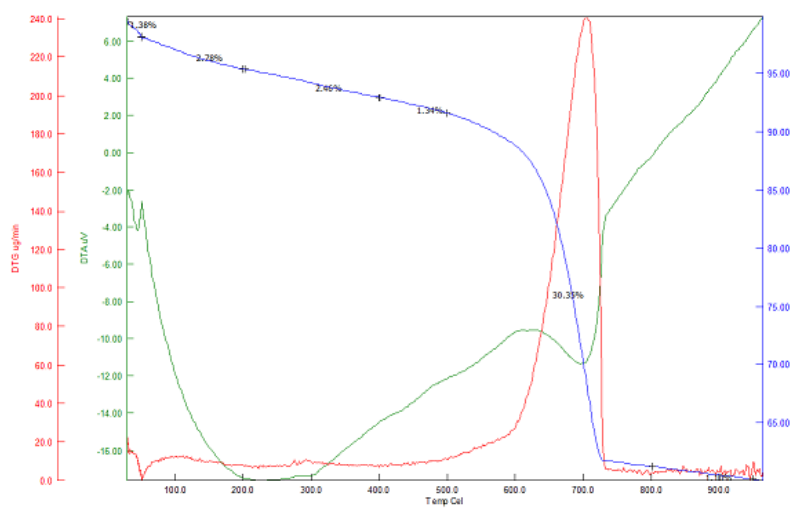
Δείγμα Κ1:

Στον πίνακα 32 παρουσιάζεται η απώλεια βάρους του δείγματος στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως το δείγμα έχει απώλεια 3,4% σε θερμοκρασίες <120°C. Η απώλεια μάζας σε θερμοκρασίες 120-200 °C είναι 1,2%, 200-600°C είναι 6,6% και σε >600 °C είναι 28,2%.

Πίνακας 32. Αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων δείγματος Κ1.

Κ1	Θερμοκρασία (°C)	Απώλεια βάρους (%)	CO ₂ /Απώλεια H ₂ O από τα ένυδρα άλατα (%)
	<120	3,4	
	120 – 200	1,2	4,3
	200 – 600	6,6	
	>600 (έως 900)	28,2	

Η DTG καμπύλη έχει δύο κορυφές και πιο συγκεκριμένα (i) μια μικρή περίπου στους 30 °C και (ii) μια μεγάλη στους 610-730°C φτάνοντας στο ανώτερο σημείο στους 700 °C. Στην καμπύλη DTA εντοπίζονται οι αντίστοιχες κορυφές (Διάγραμμα 29).



Διάγραμμα 29. DTA – TG καμπύλη από το κονίαμα Κ1

Ο συντελεστής υδραυλικότητας είναι 4,3 συνεπώς το κονίαμα Κ1 έχει καλή υδραυλικότητα.

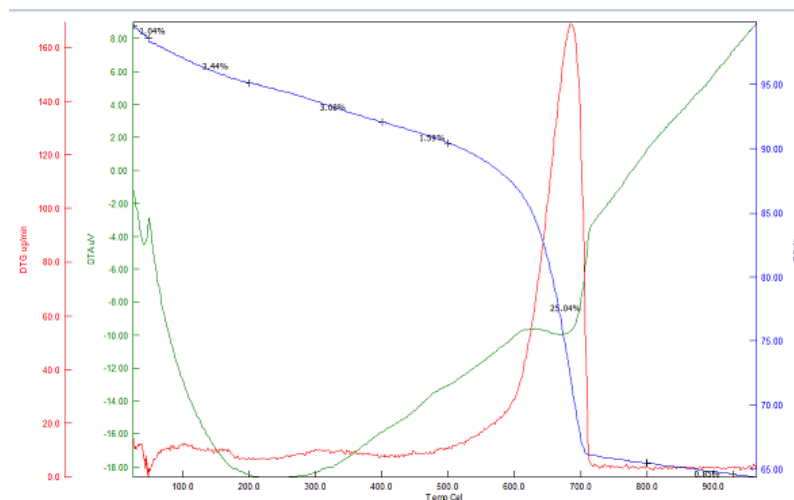
Δείγμα K2:

Στον πίνακα 33 παρουσιάζεται η απώλεια βάρους που υπολογίστηκε στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως το δείγμα είχε απώλεια 3,4 % σε θερμοκρασίες <120 °C λόγω υγροσκοπικής συμπεριφοράς. Η απώλεια μάζας σε θερμοκρασίες 120-200 °C, 200-600°C και >600 °C είναι 1,4%, 8% και 22,37% αντίστοιχα.

Πίνακας 33. Αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων δείγματος K2.

K2	Θερμοκρασία (°C)	Απώλεια βάρους (%)	CO ₂ /Απώλεια H ₂ O από τα ένυδρα άλατα (%)
	< 120	3,4	
	120 – 200	1,4	2,8
	200 – 600	8	
	>600	22,37	

Η DTG καμπύλη έχει δύο κορυφές και πιο συγκεκριμένα (i) μια μικρή περίπου στους 30 °C και (ii) μια μεγαλύτερη στους 600-710 °C φτάνοντας στο ανώτερο σημείο στους 680 °C. Στην καμπύλη DTA φαίνονται αντίστοιχες ενδόθερμες κορυφές (Διάγραμμα 30).



Διάγραμμα 30. DTA – TG καμπύλη από το κονίαμα K2.

Η υδραυλικότητα του δείγματος K2 είναι καλή με συντελεστή υδραυλικότητας 2,8.

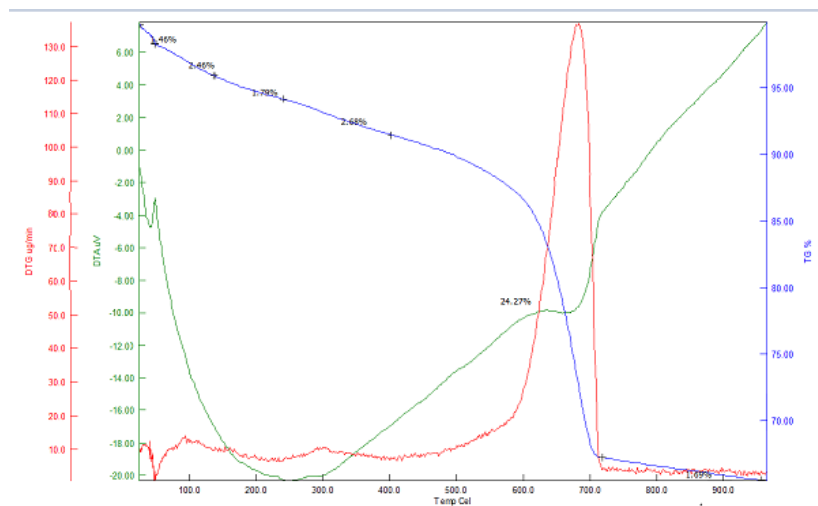
Δείγμα K3:

Στον πίνακα 34 παρουσιάζεται η απώλεια βάρους του δείγματος στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως το δείγμα είχε απώλεια 3,7 % λόγω της υγροσκοπικής συμπεριφοράς σε θερμοκρασίες <120 °C. Η απώλεια μάζας σε θερμοκρασίες 120-200 °C, 200-600°C και >600 °C είναι 1,6%, 8,2% και 20,7% αντίστοιχα.

Πίνακας 34. Αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων δείγματος K3.

K3	Θερμοκρασία (°C)	Απώλεια βάρους (%)	CO ₂ /Απώλεια H ₂ O από τα ένυδρα άλατα (%)
	< 120	3,7	
	120 – 200	1,6	2,5
	200 - 600	8,2	
	>600 (έως 900)	20,7	

Η DTG καμπύλη έχει δύο κορυφές και πιο συγκεκριμένα (i) μια μικρή περίπου στους 30 °C και (ii) μια μεγαλύτερη στους 600-710 °C φτάνοντας στο ανώτερο σημείο στους 680 °C. Στην καμπύλη DTA φαίνονται οι αντίστοιχες ενδόθερμες κορυφές (Διάγραμμα 31).



Διάγραμμα 31. DTA – TG καμπύλη από το κονίαμα K3

Το δείγμα K3 έχει συντελεστή υδραυλικότητας 2,5 συνεπώς έχει πολύ καλή υδραυλικότητα.

Μετά από την παράθεση των διαγραμμάτων προκύπτει πως η υδραυλικότητα όλων των δειγμάτων είναι καλή με τα κονιάματα των δεξαμενών Δ1 και Δ4 να έχουν τον χαμηλότερο συντελεστή υδραυλικότητας (CO₂/H₂O χημικά δεσμευμένου), 2,4 και 1,9 αντίστοιχα. Συνεπώς είναι και τα πιο υδραυλικά γεγονός που οφείλεται και στην θέση τους (εσωτερικά των δεξαμενών).

Τα κονιάματα που προέρχονται από τα περιβάλλοντα σημεία των δεξαμενών εμφανίζουν τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα Δ3 και K3, όπου πάρθηκαν εξωτερικά από την δεξαμενή και την κρήνη αντίστοιχα, παρουσιάζουν μια

πιο έντονη μεταβολή σε θερμοκρασίες > 600 °C. Η συγκεκριμένη απώλεια αφορά το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και ο δείκτης υδραυλικότητάς τους είναι ο πιο υψηλός συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα. Απώλεια του διοξειδίου του άνθρακα εμφανίζουν και τα υπόλοιπα δείγματα όπως προαναφέρθηκε.

Η χημική αντίδραση που προκύπτει : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Στα διαγράμματα παρατηρείται ενδόθερμη διεργασία.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει:

Πίνακας 35.Υδραυλικότητα κονιαμάτων

Δείγμα	CO ₂ /Απώλεια H ₂ O από τα ένυδρα άλατα (%)	Υδραυλικότητα κονιάματος
Δ1	2,4	Πολύ καλή υδραυλικότητα
Δ3	3,9	Καλή υδραυλικότητα
Δ4	1,9	Πολύ καλή υδραυλικότητα
K1	4,3	Καλή υδραυλικότητα
K2	2,8	Καλή υδραυλικότητα
K3	2,5	Καλή υδραυλικότητα

7.8 ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (MIP)

Η ποροσιμετρία διείσδυσης Hg εξετάζει τα πορώδη χαρακτηριστικά ενός υλικού, όπως το μέγεθος των πόρων, την κατανομή τους, την πυκνότητά τους και τον όγκο τους. Το πορώδες ενός υλικού επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητές του και συνεπώς τη συμπεριφορά του. Οι πόροι του κονιάματος δημιουργούνται κατά την φάση της κατασκευής του και ακολουθούν τη ροή του νερού στο εσωτερικό του (Thomson et al. 2004).

Η μέθοδος αυτή αφορά στην προοδευτική εισβολή υδραργύρου σε μια πορώδη δομή υπό αυστηρά ελεγχόμενες πιέσεις.

Αρχή λειτουργίας: Η μέθοδος της ποροσιμετρίας διείσδυσης υδραργύρου (MIP) στηρίζεται στη καταγραφή της πίεση που ασκείται βαθμιαία στον υδράργυρο, που είναι ένα μη διαβρέχον υγρό, ώστε να εισχωρήσει σε ένα υλικό με σκοπό την κατανομή του μεγέθους των πόρων του. Η σχέση η οποία περιγράφει την πίεση αυτή είναι η εξίσωση Washburn (Quantachrome instruments).

$$D = \frac{-4Y (\cos\theta)}{P}$$

Όπου, D = διάμετρος πόρων

P = εφαρμοσμένη πίεση

Y = επιφανειακή ένταση του υδραργύρου

θ = γωνία επαφής μεταξύ υδραργύρου και πόρων

Ο υδράργυρος (Hg) έχει ορισμένες ιδιότητες που είναι σημαντικές για την επιλογή του στη συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδο. Συγκεκριμένα η καταλληλότητά του οφείλεται στο γεγονός ότι είναι υδρόφοβος και εμφανίζει υψηλή επιφανειακή τάση (Micromeritics Instrument Corporation, 2009). Όπως προαναφέρθηκε για τη διείσδυση του Hg στο πορώδες του υλικού πρέπει να ασκηθεί η απαιτούμενη πίεση, η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη από το μέγεθος των πόρων, δηλαδή για μεγάλους πόρους ασκείται μικρή πίεση ενώ για μικρότερους χρειάζεται αύξηση της πίεσης (Micromeritics Instrument Corporation, 2009).

Τα υλικά χωρίζονται (σύμφωνα με το I.U.P.A.C. σελ. 79) ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους σε :

- ❖ Μικροπορώδη (< 2nm)
- ❖ Μεσοπορώδη (2 – 50 nm)
- ❖ Μακροπορώδη (>50 nm)

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΟΣ

Ποροσίμετρο : Quantachrome Instruments.

Μοντέλο Μηχανήματος: PM 33-12, PM 60-12, και παραπάνω
PM 33-GT-12, PM 60-GT-12, και παραπάνω



Εικόνα 84. Ποροσίμετρο (Φωτογραφία από σημειώσεις μαθήματος Επιστήμης Ανόργανων Υλικών, Φακορέλλης).

Προετοιμασία δείγματος :

- ❖ Αρχικά ζυγίζεται το δείγμα και καταγράφεται το βάρος του.
- ❖ Το δείγμα τοποθετείται στο ειδικό γυάλινο δειγματοφορέα. Στο στόμιο του τοποθετείται βαζελίνη προκειμένου να εξασφαλιστεί η στεγανότητα και εν συνεχεία σφραγίζεται βιδώνοντας το ειδικό καπάκι.
- ❖ Το δείγμα ζυγίζεται εκ νέου μαζί με το δειγματοφορέα του.

Προετοιμασία μηχανήματος :

Μέτρηση με χαμηλή πίεση :

- ❖ Αρχικά προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα υγρού αζώτου (N).
- ❖ Εν συνεχεία ανοίγει το μηχάνημα και αφαιρείται το προστατευτικό του υποδοχέα.
- ❖ Τοποθετείται ο δειγματοφορέας στον υποδοχέα του μηχανήματος και σφραγίζεται ξανά.

Εφόσον τελειώσει η διαδικασία μέτρησης με χαμηλή πίεση (low pressure) περνάμε στη μέτρηση με υψηλή πίεση (high pressure).

Τα στάδια προετοιμασίας του μηχανήματος για μέτρηση με υψηλή πίεση έχουν ως εξής :

- ❖ Ζυγίζεται το δείγμα μαζί με τον δειγματοφορέα και τον υδράργυρο που προστέθηκε κατά την προηγούμενη πίεση έπειτα από τις πρώτες μετρήσεις σε low pressure.
- ❖ Προετοιμάζεται ο δεύτερος υποδοχέας για τη μέτρηση σε υψηλή πίεση. Ξεβιδώνεται και αφαιρείται το προστατευτικό του. Ο συγκεκριμένος υποδοχέας περιέχει στο εσωτερικό του λάδι για την καλύτερη διείσδυση του υδραργύρου στο δείγμα. Το λάδι βοηθάει να εξασκηθεί υψηλή πίεση.
- ❖ Τοποθετείται ο δειγματοφορέας στον υποδοχέα και συμπληρώνεται εάν χρειάζεται η απαραίτητη ποσότητα λαδιού.
- ❖ Ασφαλίζεται ο υποδοχέας και ξεκινάει η μέτρηση.

Μετά το πέρας της μέτρησης :

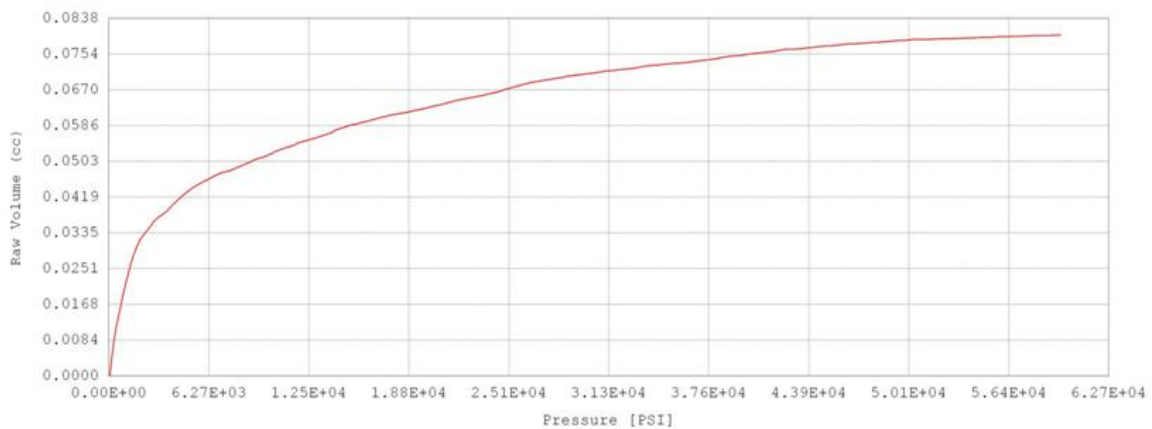
- ❖ Το δείγμα αφαιρείται με ιδιαίτερη προσοχή από τον δειγματοφορέα μιας που πλέον στο εσωτερικό και των δύο υπάρχει υδράργυρος. Σε ειδικό δοχείο και με την χρήση ακετόνης απορρίπτεται τόσο το δείγμα όσο και ο υδράργυρος.
- ❖ Ο δειγματοφορέας καθαρίζεται σχολαστικά με ακετόνη.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ:

Τα διαγράμματα που παρουσιάζονται παρακάτω δίνουν πληροφορίες για το συνολικό πορώδες (%) των κονιαμάτων και την διάμετρο των πόρων τους.

Δείγμα Δ1

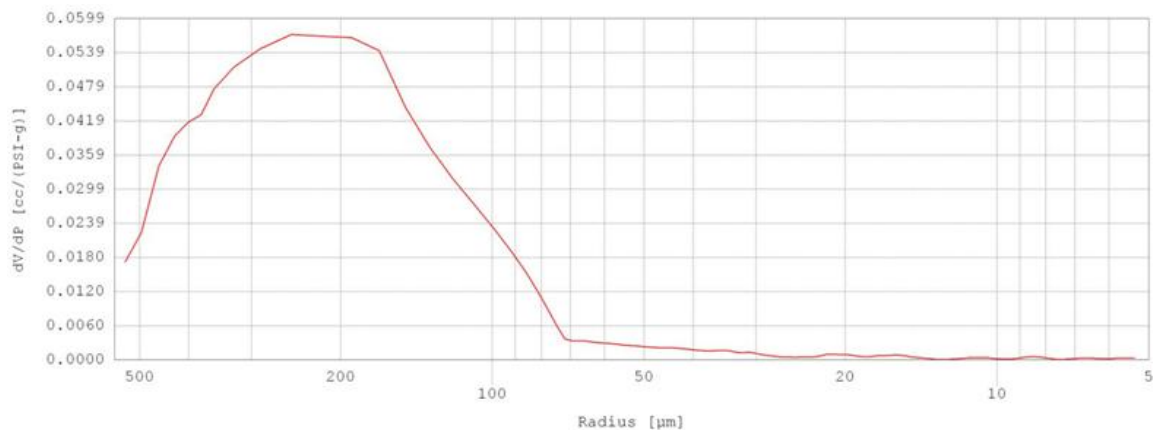
Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ο όγκος του δείγματος σε συνάρτηση με την πίεση που ασκήθηκε (Διάγραμμα 32).



Διάγραμμα 32. ΜIP δείγματος Δ1

Το διάγραμμα 33 είναι μια συνάρτηση του λόγου του διαφορικού όγκου των πόρων V και της πίεσης P προς την ακτίνα των πόρων.

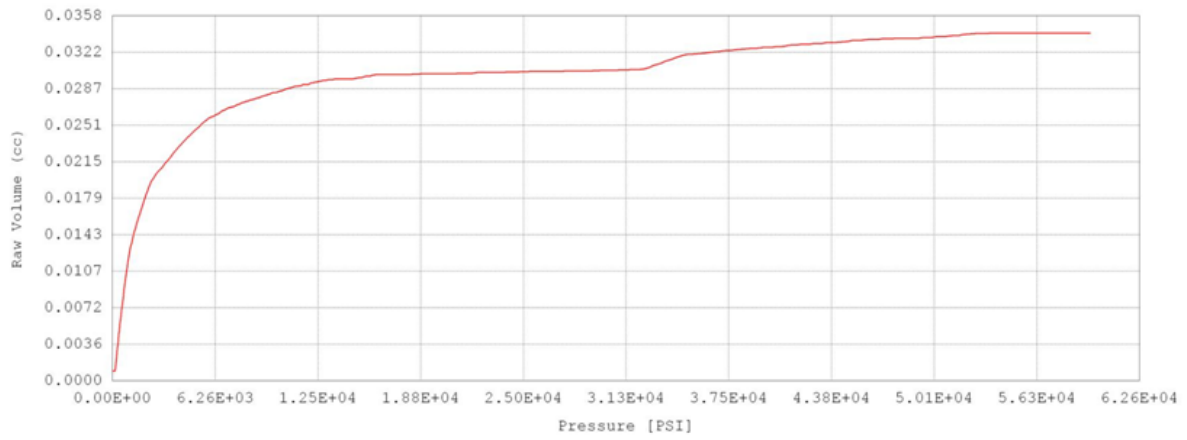
Η ακτίνα των πόρων ξεκινάει από τα 500 μm , όπου με μια απότομη αύξηση φτάνει στο μέγιστο σημείο μεταξύ 300 μm και 200 μm ενώ στην συνέχεια πέφτει στα 70 μm . Από τα 50 μm και μετά δεν υπάρχει σχεδόν καμία μεταβολή στην καμπύλη συνεπώς η ακτίνα των πόρων δεν είναι μικρότερη από αυτή την τιμή.



Διάγραμμα 33. Ακτίνα πόρων δείγματος Δ1

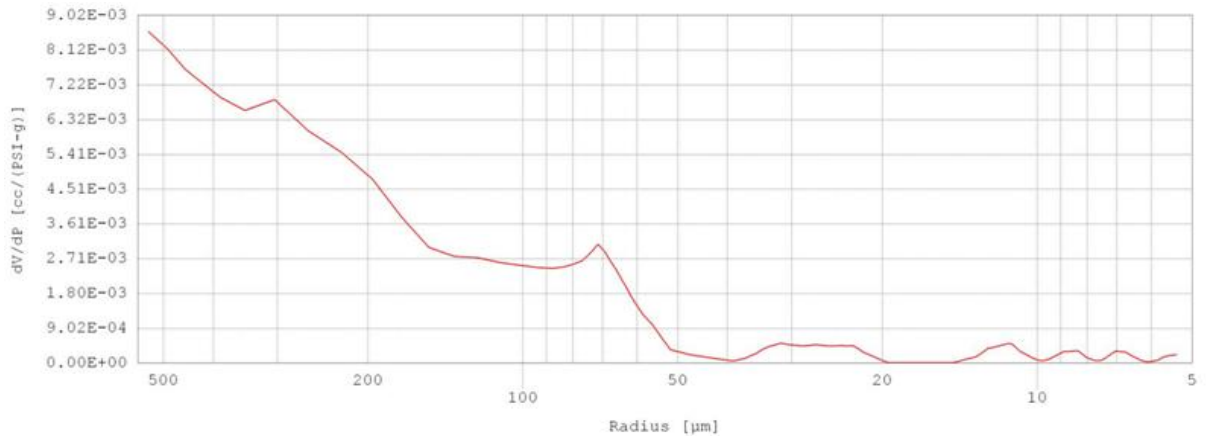
Δείγμα Δ3

Στο διάγραμμα 34 φαίνεται ο όγκος του δείγματος σε συνάρτηση με την πίεση που ασκήθηκε.



Διάγραμμα 34. ΜIP δείγματος Δ3

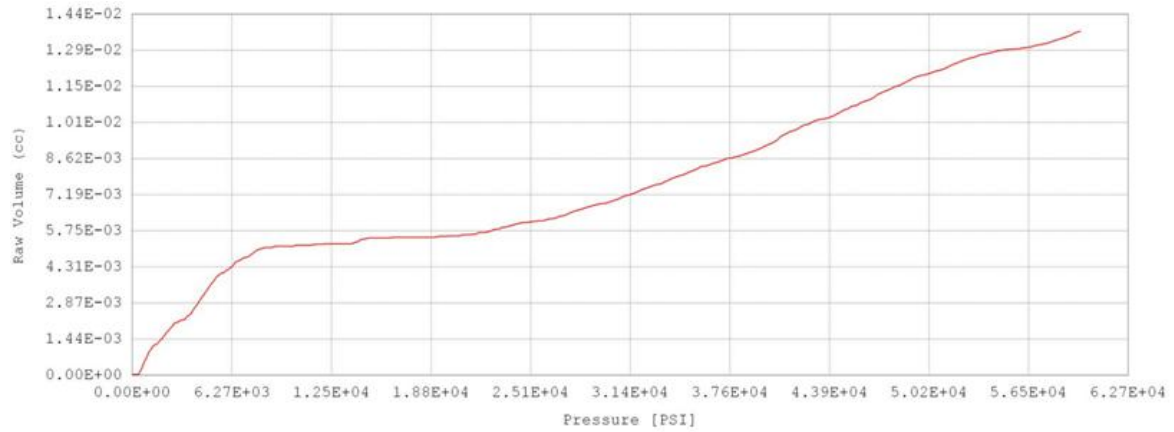
Η ακτίνα των πόρων ξεκινάει από τα 500 μm ως μέγιστη ακτίνα και σταδιακά μειώνεται. Δύο κορυφές εντοπίζονται 300μm και στα 70μm. Οι πόροι που έχουν ακτίνα από 50μm και κάτω είναι πολλοί λίγοι (Διάγραμμα 35).



Διάγραμμα 35. Ακτίνα πόρων δείγματος Δ3

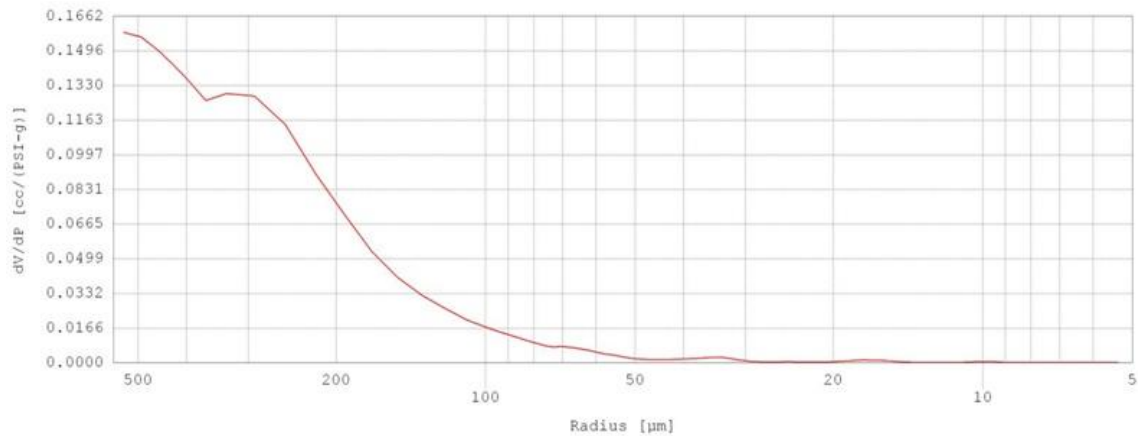
Δείγμα Δ4

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ο όγκος του δείγματος σε συνάρτηση με την πίεση που ασκήθηκε (Διάγραμμα 36).



Διάγραμμα 36. ΜIP δείγματος Δ4

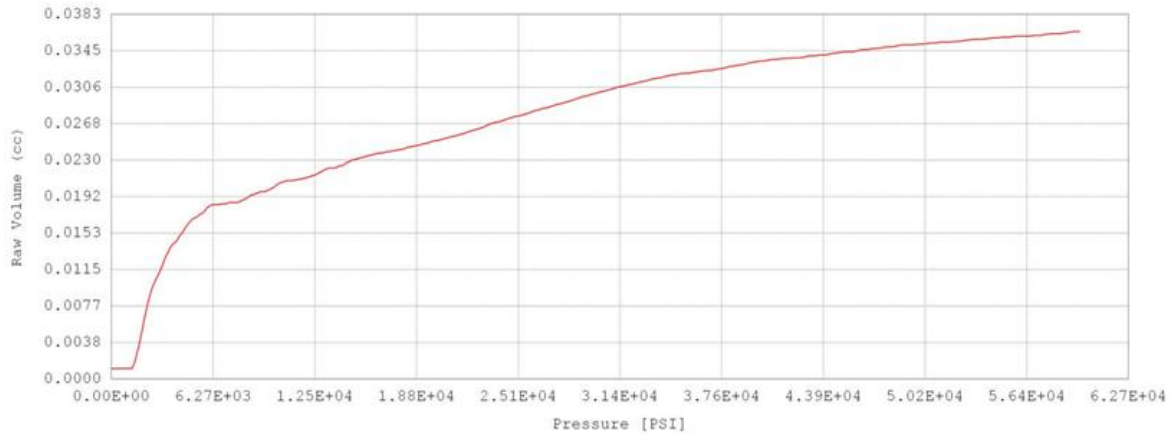
Η ακτίνα των πόρων ξεκινάει από τα 500 μm, όπου είναι το μέγιστο και μειώνεται σταδιακά και σχετικά ομοιόμορφα. Περίπου στα 280μm παρατηρείται μια μικρή καμπύλη αύξησης όμως στα 200 μm συνεχίζει καθοδικά. Δεν υπάρχουν πόροι που έχουν ακτίνα από 50μm και κάτω.



Διάγραμμα 37. Ακτίνα πόρων δείγματος Δ4

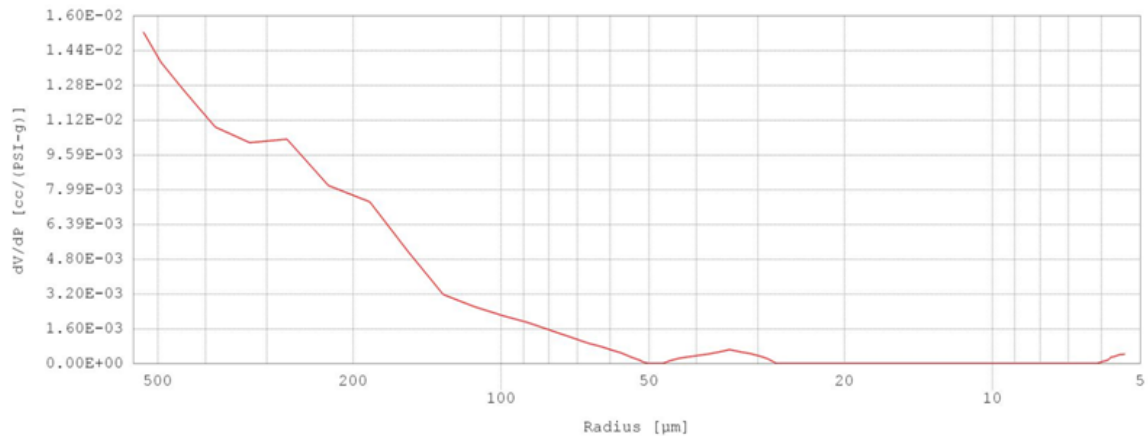
Δείγμα K1

Στο παρακάτω διάγραμμα 38, φαίνεται ο όγκος του δείγματος σε συνάρτηση με την πίεση που ασκήθηκε.



Διάγραμμα 38. MIP δείγματος K1

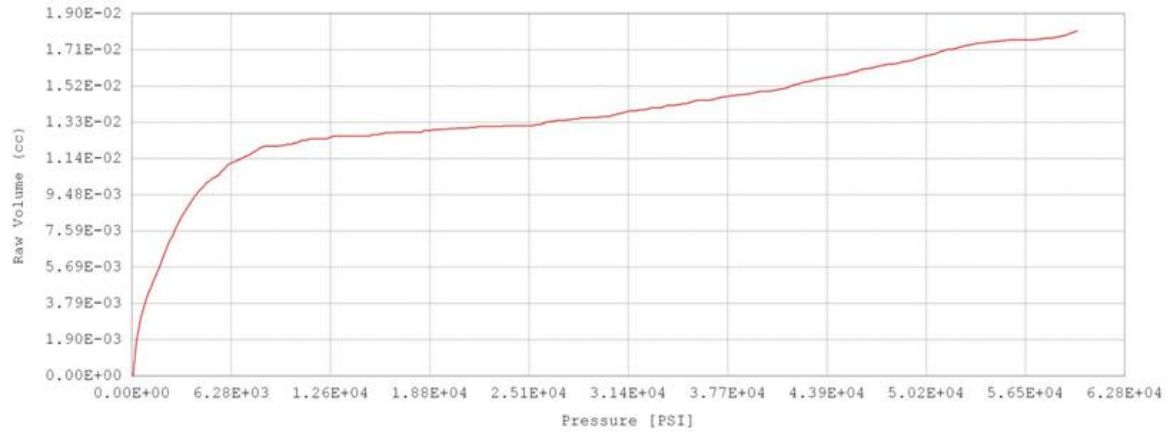
Η ακτίνα των πόρων ξεκινάει από τα 500 μm, όπου είναι το μέγιστο και μειώνεται σταδιακά και σχετικά ομοιόμορφα. Περίπου στα 280μm παρατηρείται μια μικρή κορυφή αύξησης και μετά συνεχίζει καθοδικά. Οι πόροι που έχουν ακτίνα από 50μm και κάτω είναι πολύ λίγοι μέχρι τα 30μm ενώ από εκεί και κάτω δεν υπάρχουν άλλοι πόροι.



Διάγραμμα 39. Ακτίνα πόρων δείγματος K1

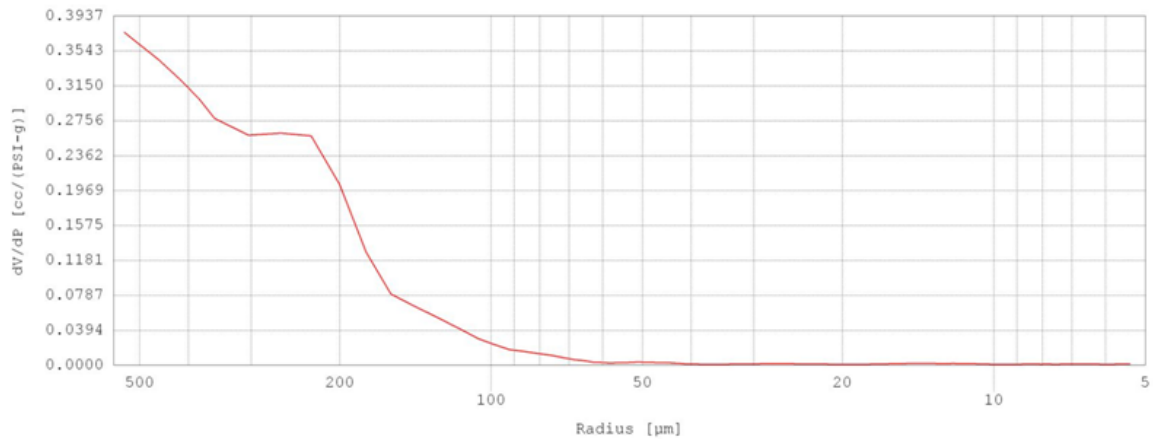
Δείγμα Κ2

Στο διάγραμμα 40 φαίνεται ο όγκος του δείγματος σε συνάρτηση με την πίεση που ασκήθηκε.



Διάγραμμα 40. ΜIP δείγματος Κ2

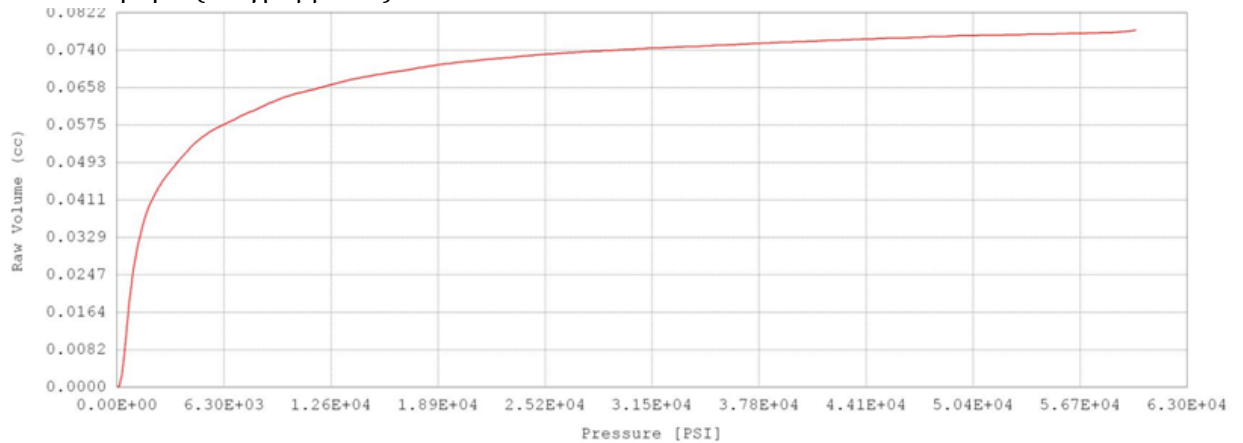
Η ακτίνα των πόρων που ξεκινάει από τα 500 μm, όπου είναι και το μέγιστο και σταδιακά μειώνεται. Από τα 300μm έως τα 220μm υπάρχει μια σταθερότητα στο διάγραμμα για να συνεχίσει η καθοδική πορεία από τα 220μm και πέρα. Δεν υπάρχουν πόροι που έχουν ακτίνα από 60μm και κάτω.



Διάγραμμα 41. Ακτίνα πόρων δείγματος Κ2

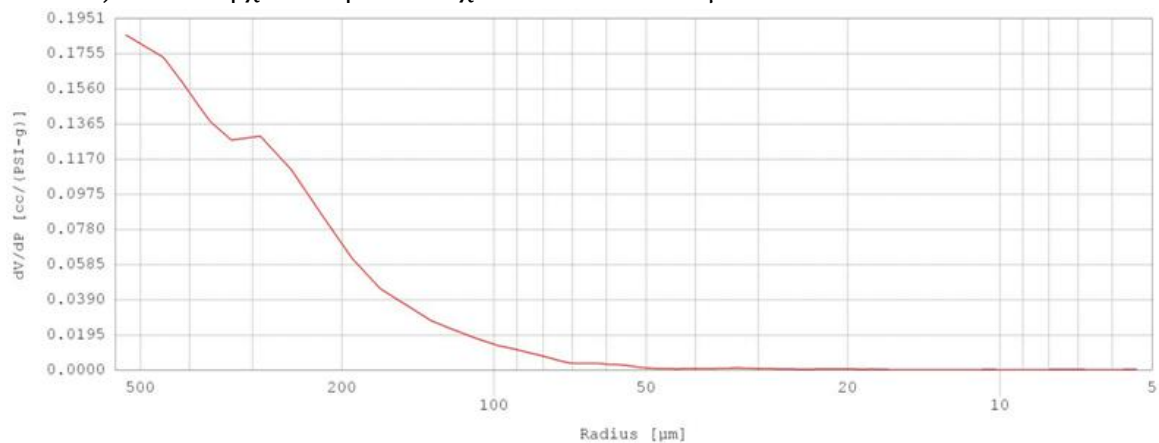
Δείγμα Κ3

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ο όγκος του δείγματος σε συνάρτηση με την πίεση που ασκήθηκε (Διάγραμμα 42).



Διάγραμμα 42. MIP δείγματος Κ3

Η ακτίνα των πόρων ξεκινάει από τα 500 μm, όπου είναι και το μέγιστο και σταδιακά μειώνεται. Στα 300μm υπάρχει μια μικρή κορυφή και στην συνέχεια συνεχίζει η κάθοδος. Δεν υπάρχουν πόροι που έχουν ακτίνα από 50μm και κάτω.



Διάγραμμα 43. Ακτίνα πόρων δείγματος Κ3

Πιο συγκεκριμένα σε κάθε δείγμα τα αποτελέσματα διαμορφώνονται ως εξής:

Πίνακας 36. Αποτελέσματα αναλύσεων.

Δείγματα	Βάρος	Συνολικό πορώδες (%)	Ακτίνα πόρων
Δ1	0,5656 gr	18,53	500 – 50μm
Δ3	0,5056 gr	7,1904	500 – 50μm
Δ4	0,4198 gr	5,2847	500 – 50μm
K1	0,2333 gr	7,31	500 – 50μm
K2	0,2441 gr	6,699	500 – 60μm
K3	0,4070 gr	17,7827	500 – 50μm

Τα δείγματα παρουσιάζουν ένα ολικό πορώδες παρόμοιο με εξαίρεση τα κονιάματα Δ1 και K3, όπου έχουν ολικό πορώδες 18,53% και 17,782% αντίστοιχα. Πιθανόν, το δείγμα Δ1 έχει το υψηλότερο πορώδες λόγω της προέλευσής του, εσωτερικά της δεξαμενής. Το κονίαμα Δ4 έχει το χαμηλότερο συνολικό πορώδες πιθανόν επειδή είναι μεταγενέστερο και συνεπώς παρουσιάζει διαφορετικά φυσικά χαρακτηριστικά. Τα δείγματα είναι όλα μακροπορώδη εφόσον η ακτίνα των πόρων τους είναι >50nm. Όλα τα δείγματα έχουν παρόμοια κατανομή της ακτίνας τους εκτός από το δείγμα Δ1 που όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 33 διαφέρει αισθητά σε σχέση με τα υπόλοιπα.

8. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ / ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία τα επτά (7) κονιάματα που μελετήθηκαν είναι υδραυλικά ασβεστιτικά κονιάματα και πιο αναλυτικά προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΟ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Η παρατήρηση τόσο των φρεσκοσπασμένων επιφανειών όσο και των εγκιβωτισμένων στη ρητίνη λείων τομών των δειγμάτων έδειξε ότι μορφολογικά είναι πανομοιότυπα μεταξύ τους, με εξαίρεση το δείγμα Δ4 το οποίο είναι μεταγενέστερο (πιθανόν Ενετικό).

ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Από την μέθοδο του XRD προκύπτει πως τα αδρανή των κονιαμάτων είναι κυρίως ασβεστιτικά (καθαρά ή δολομιτικά) και πυριτικά (χαλαζίας και άστριοι π.χ μικροκλινης (KAlSi₃O₈)).

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FTIR

Το FTIR έδειξε παρουσία ασβεστίτη και πυριτικών. Επίσης, παρατηρήθηκαν κορυφές που αποδίδονται σε νιτρικά άλατα που δημιουργούνται πιθανών κατά τη βιολογική φθορά νιτροπαραγωγικών βακτηρίων (δείγμα Δ1). Η ένυδρη γύψος επίσης, επιβεβαιώνει την υδραυλικότητα του κονιάματος Δ1 αλλά και του K1 όπου εντοπίζεται ημίενυδρη γύψος. Τα οξείδια του πυριτίου που εντοπίζονται περιγράφουν σε συνδυασμό με τη μέθοδο του XRD χαλαζία ή πυριτόλιθο στα δείγματα K1, K2. Στο δείγμα K3 καταγράφηκε κορυφή οργανικού άνθρακα, ο οποίος εντοπίστηκε και στην κοκκομετρική ανάλυση.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ (SEM/EDS)

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε όλα τα δείγματα, όπως ήταν αναμενόμενο, υπήρχε η παρουσία ασβεστίου (Ca), πυριτίου (Si), αργίλιου (Al), μαγνησίου (Mn) καθώς και σιδήρου (Fe).

Επιπλέον, στις φρεσκοσπασμένες επιφάνειες εντοπίστηκαν κρυσταλλώσεις αλάτων (NaCl), οι οποίες είτε προέρχονται από την αλατονέφωση της θάλασσας που βρίσκεται σε κοντινή απόσταση από τις δεξαμενές και την κρήνη, είτε από τα άλατα του εδάφους. Οι κρύσταλλοι που εντοπίστηκαν είναι χλωριούχου ασβεστίου (CaCl₂) και χλωριούχου πυριτίου (SiCl₄).

Στο δείγμα Δ4 παρατηρείται αυξημένο ποσοστό πυριτίου (Si) συγκριτικά με τα υπόλοιπα κονιάματα.

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Πρόκειται για ακατέργαστα φυσικά αδρανή. Το μέγεθος των αδρανών είναι <8 mm (Δ1, Δ3, K3) εκτός από τα αδρανή των κονιαμάτων εσωτερικά της κρήνης που η κοκκομετρία τους είναι <4 mm (K1, K2).

Επιπλέον, στα δείγματα Δ1, Δ3 και K3 εντοπίστηκαν κελύφη θαλάσσιων οστρέων, μεγέθους 2mm τα οποία επιβεβαιώνουν την θαλάσσια προέλευση των αδρανών. Τμήμα οργανικού άνθρακα παρατηρήθηκε επίσης στο δείγμα K3 (επιβεβαιώνεται και από το FTIR) γεγονός το οποίο μπορεί να φανεί χρήσιμο σε μεταγενέστερες έρευνες που αναφέρονται παρακάτω. Με βάση το συντελεστή διαβάθμισης (Πίνακας 28) τα

κονιάματα ορίζονται ως καλά κατανεμημένα και με βάση τον βαθμό ομοιομορφίας που είναι >4 (Geo Engineer).

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ (TG/DTA)

Μέσω των θερμικών αναλύσεων επιβεβαιώνεται η υδραυλικότητα των κονιαμάτων όπως ήταν αναμενόμενο. Σε θερμοκρασία 200 – 600 °C, όπου οι ενδόθερμες κορυφές αποδίδονται στο χημικά δεσμευμένο νερό των ένυδρων ορυκτών αργιλοπυριτικών ενώσεων του κονιάματος, οι απώλειες είναι <10%.

Συνδυαστικά με το λόγο του CO₂/Απώλεια H₂O από τα ένυδρα άλατα (%), όπου σε όλα τα δείγματα είναι <7,5, προκύπτει πως τα κονιάματα έχουν χαμηλή ποσότητα ανθρακικών ενώσεων ενώ υπάρχει μεγαλύτερη αναλογία υδραυλικών ενώσεων (πυριτικών αλάτων (SiO₂) και αργιλοπυριτικών ενώσεων) επιβεβαιώνοντας την υδραυλικότητα τους.

ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ (MIP)

Σύμφωνα με το ολικό πορώδες των δειγμάτων και την ακτίνα των πόρων τους όλα τα δείγματα έχουν όμοια φυσικά και συνεπώς και χημικά χαρακτηριστικά με εξαίρεση το δείγμα Δ1 που διαφέρει. Ο λόγος που διαφέρει πιθανόν είναι η προέλευσή του από το εσωτερικό της δεξαμενής.

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ ΑΛΛΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ

Συγκριτικά με προγενέστερες μελέτες που έχουν διεξαχθεί σε δεξαμενές της ίδιας περιόδου από τον Ελλαδικό χώρο παρατηρούνται ορισμένες διαφοροποιήσεις.

Στο Θορικό του Λαυρίου έπειτα από αναλύσεις στην δεξαμενή No.1 όπου πραγματοποιήθηκε και ανασκαφή, η χημική σύσταση του κονιάματος και ο τρόπος εφαρμογής του διαφέρουν συγκριτικά από εκείνα της Κύθνου. Τα κονιάματα στις δεξαμενές του Λαυρίου περιέχουν λιθάργυρο (PbO), ένα ορυκτό μονοξείδιο του μολύβδου, με σκοπό την εξασφάλιση της στεγανότητας στα τοιχώματα των δεξαμενών. Οι δεξαμενές είχαν δύο στρώσεις κονιάματος, ένα αρχικό παχύ στρώμα και ένα εξωτερικό πιο λεπτό το οποίο είχε τις υδραυλικές ιδιότητες για να στεγανοποιήσει τα τοιχώματα (Van Liefferinge, K., 2010 -2011).

Στα σημεία ύδρευσης του Βρυοκάστρου και η στεγανοποίησης των δεξαμενών και της κρήνης επιτυγχάνεται με τη χρήση αργιλοπυριτικών ενώσεων όπου και προσφέρουν την απαραίτητη υδραυλικότητα στα κονιάματα.

Η χρήση των δεξαμενών του Λαυρίου διαφέρει με αυτήν της Κύθνου. Στο Λαύριο οι δεξαμενές αποτελούν τμήμα της ευρύτερης μεταλλευτικής περιοχής συνεπώς η χρήση τους εξυπηρετούσε αυτούς τους σκοπούς. Τα σημεία ύδρευσης του Βρυοκάστρου που μελετήθηκαν ως σκοπό είχαν την παροχή νερού στην αρχαία πόλη, για υδρευτικούς όσο και για αρδευτικούς σκοπούς.

Παρόλα αυτά, όπως και στην περίπτωση της Κύθνου έτσι και στις δεξαμενές του Λαυρίου χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή τους τοπικά πετρώματα και ορυκτά.

9. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ – ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Ο επαγγελματίας που αναλαμβάνει το έργο συντήρησης/ αποκατάστασης λαμβάνοντας υπόψιν του τον κώδικα δεοντολογίας (Κώδικας Δεοντολογίας Επαγγέλματος Συντηρητή Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, ΥΠΠΟ/ΓΝΟΣ/11371, 2000)θα πρέπει να σεβαστεί την ιστορική αξία, την αισθητική, την δομική και υλική αρτιότητα των μνημείων που επικαλείται να συντηρήσει.

Ένα κονίαμα για να αποκαταστήσει ένα αρχαίο θα πρέπει να πλήρη ορισμένες προϋποθέσεις. Παραθέτονται :

- ❖ Συμβατότητα του αρχαίου με το καινούργιο κονίαμα (ίδιες ιδιότητες)
- ❖ Ίδια χημικά και μηχανικά χαρακτηριστικά
- ❖ Επιλογή αδρανών ίδιας κατηγορίας με το πρωτότυπο
- ❖ Ποιότητα πρώτων υλών, χωρίς να βλάπτουν το μνημείο, τον άνθρωπο, το περιβάλλον (Κώδικας Δεοντολογίας/ Άρθρο 8, Άρθρο 10)
- ❖ Αισθητικό αποτέλεσμα

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Μελλοντικά προτείνεται να μελετηθούν και να αναλυθούν τα επιχρίσματα των δεξαμενών.

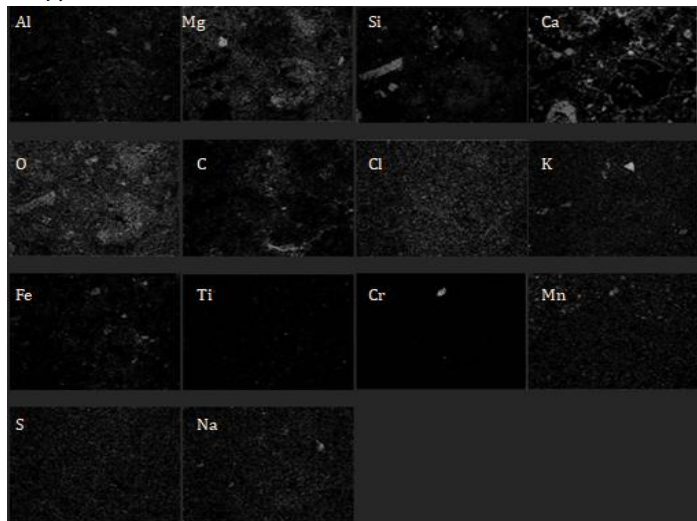
Ένα σημαντικό ερώτημα που μένει αναπάντητο είναι η χρονολόγηση του παρόντος υλικού μελέτης. Ο σαφής προσδιορισμός της ηλικίας του ιστορικού υλικού αποτελεί το βασικό ερώτημα της αρχαιολογικής έρευνας αλλά και το πιο δύσκολο να απαντηθεί με ακρίβεια.

Στα κονιάματα βρέθηκαν οργανικά κατάλοιπα όπως τα κελύφη θαλάσσιων οστρέων και ο οργανικός άνθρακας. Σε μεταγενέστερο χρόνο και με τις κατάλληλες προϋποθέσεις είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί απόλυτη χρονολόγηση του κονιάματος με την μέθοδο του ^{14}C με την τεχνική AMS (Facorellis et al. 2017).

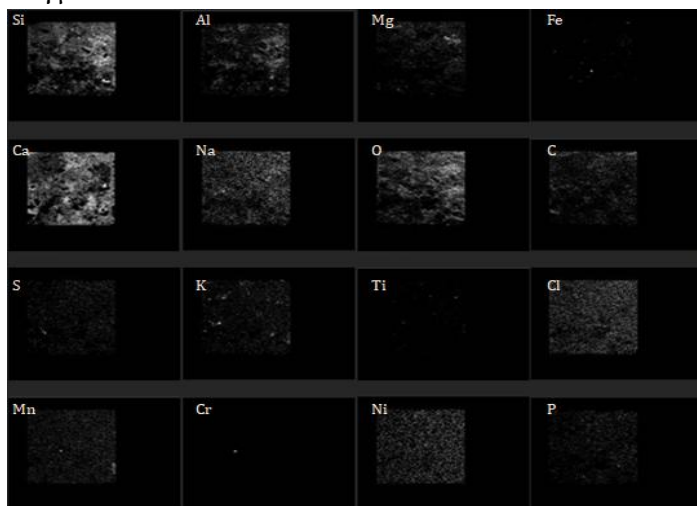
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Χαρτογράφηση στοιχείων στο SEM/EDS

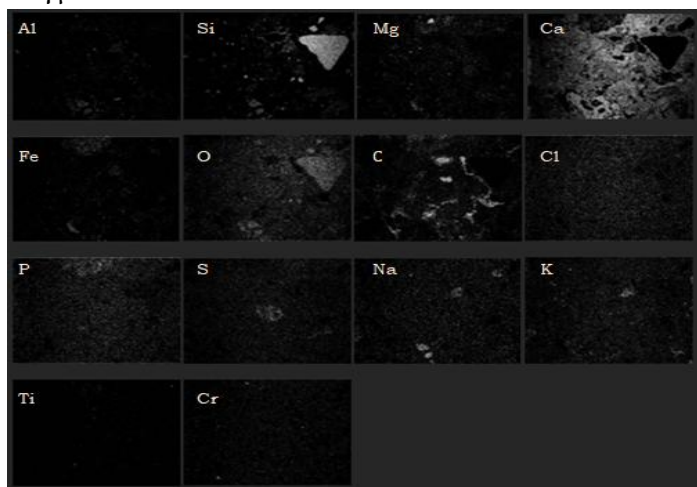
Δείγμα Δ1



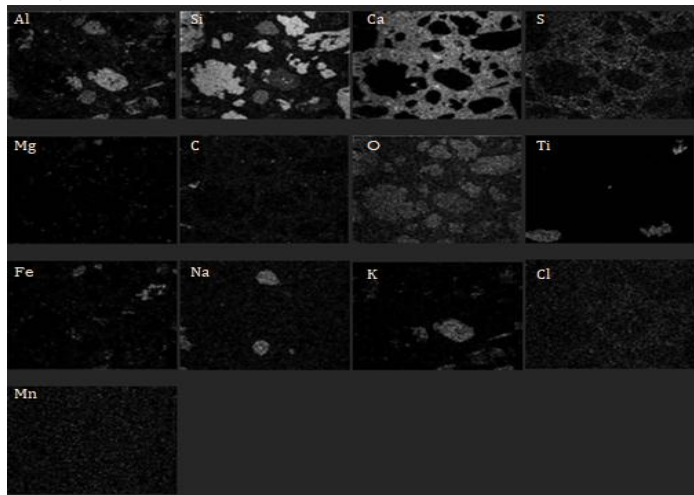
Δείγμα Δ2



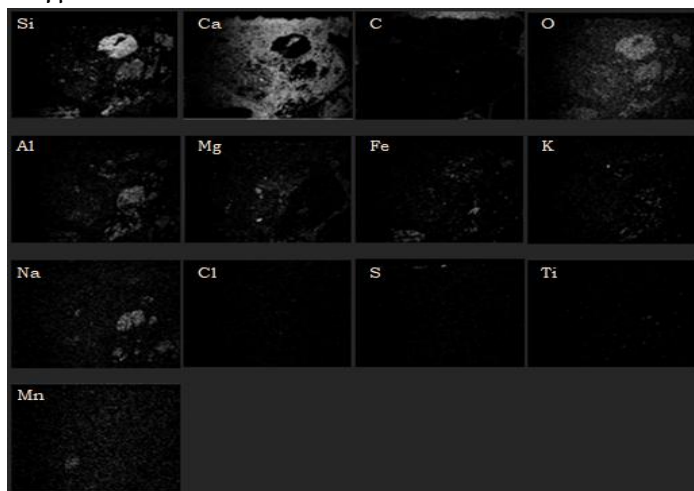
Δείγμα Δ3



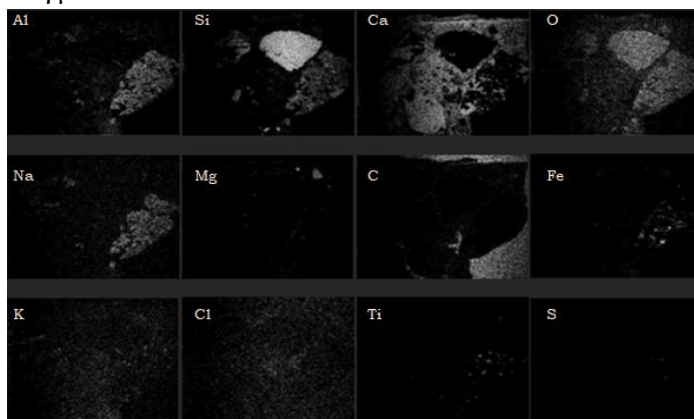
Δείγμα Δ4



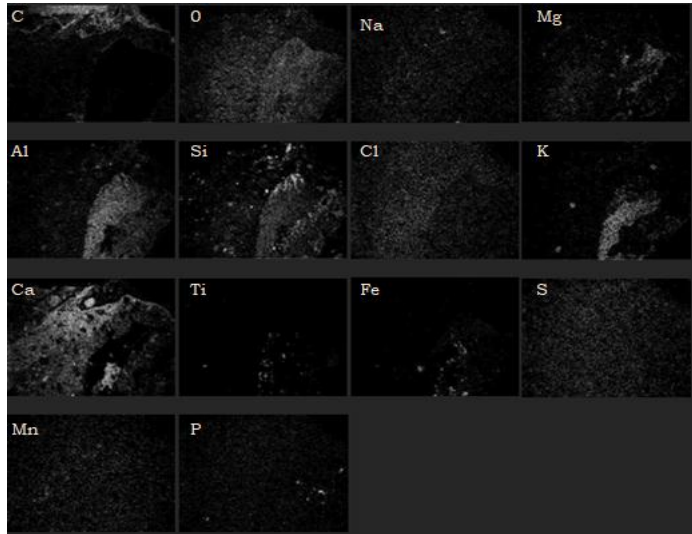
Δείγμα Κ1



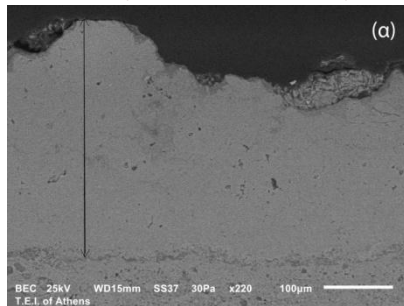
Δείγμα Κ2



Δείγμα Κ3

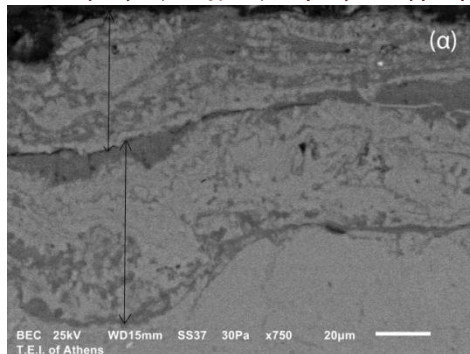


Υπολογισμός πάχους στρωματογραφίας του δείγματος Κ1:



$$2,8 x = 100 x 9,5 \Rightarrow x = \frac{950}{2,8} \Rightarrow x = 339 \mu\text{m}, \text{ πάχος εξωτερικής επιφάνειας.}$$

Υπολογισμός πάχους στρωματογραφίας του δείγματος Κ2:



$$1,9 x = 20 x 4,8 \Rightarrow x = \frac{96}{1,9} \Rightarrow x = 50,5 \mu\text{m}, \text{ πάχος ανώτερης εξωτερικής επιφάνειας.}$$

$$1,9 x = 20 x 6,3 \Rightarrow x = \frac{126}{1,9} \Rightarrow x = 66,3 \mu\text{m}, \text{ πάχος εσωτερικής επιφάνειας.}$$

$$50,5 + 66,3 = 110,8 \mu\text{m}, \text{ συνολικό πάχος εξωτερικού στρώματος,}$$

Κοκκομετρική ανάλυση:

$$\Delta 1, C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}} \Rightarrow C_u = \frac{3,2}{0,10} \Rightarrow C_{u\Delta 1} = 32 \text{ mm}$$

$$C_c = \frac{D_{20}^2}{D_{10} \times D_{60}} \Rightarrow C_c = \frac{0,78^2}{0,10 \times 3,2} \Rightarrow C_c = \frac{0,6084}{0,32} \Rightarrow C_c = 1,901$$

$$\Delta 3, Cu = \frac{D60}{D10} \Rightarrow Cu = \frac{3}{0,065} \Rightarrow Cu_{\Delta 3} = 46,15 \text{ mm}$$

$$Cc = \frac{D^2 30}{D10 \times D60} \Rightarrow Cc = \frac{0,57^2}{0,065 \times 3} \Rightarrow Cc = \frac{0,3249}{0,195} \Rightarrow Cc = 1,901$$

$$K1, Cu = \frac{D60}{D10} \Rightarrow Cu = \frac{2,3}{0,085} \Rightarrow Cu_{K1} = 27,05 \text{ mm}$$

$$Cc = \frac{D^2 30}{D10 \times D60} \Rightarrow Cc = \frac{0,65^2}{0,085 \times 2,3} \Rightarrow Cc = \frac{0,4225}{0,195} \Rightarrow Cc = 2,166$$

$$K2, Cu = \frac{D60}{D10} \Rightarrow Cu = \frac{2}{0,09} \Rightarrow Cu_{K2} = 22,22 \text{ mm}$$

$$Cc = \frac{D^2 30}{D10 \times D60} \Rightarrow Cc = \frac{0,59^2}{0,09 \times 2} \Rightarrow Cc = \frac{0,3481}{0,18} \Rightarrow Cc = 1,933$$

$$K3, Cu = \frac{D60}{D10} \Rightarrow Cu = \frac{2,8}{0,11} \Rightarrow Cu_{K3} = 25,45 \text{ mm}$$

$$Cc = \frac{D^2 30}{D10 \times D60} \Rightarrow Cc = \frac{0,76^2}{0,11 \times 2,8} \Rightarrow Cc = \frac{0,5776}{0,308} \Rightarrow Cc = 1,875$$

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ❖ Γιλαντζή, Ι., 2007, << Δίκτυο Αειφόρων Νήσων – Κύθνος>>, Αθήνα
- ❖ Ζαχαροπούλου, Γ., Νοέμβριος 2010<<Τεχνικές αναστήλωσης, υλικά και προβλήματα εφαρμογής>>, Ημερίδα, Θεσσαλονίκη (?)
- ❖ Ηλιόπουλος, Καλαϊτζίδης, <<Ενόργανες Μέθοδοι Ανάλυσης Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ Ορυκτών Υλών>> ,
- ❖ Θεοδωρίκας, Σ., Σ., 2013 : 4^η έκδοση , << Ορυκτολογία και πετρολογία>> , Θεσσαλονίκη : ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ <<ΜΕΛΙΣΣΑ>>
- ❖ Καλοφώνου, Μ., Μοροπούλου, Α., 2019, <<Χαρακτηρισμός ιστορικών κονιαμάτων του Ιερού Κουβουκλίου του Πανάγιου Τάφου στα Ιεροσόλυμα και διερεύνηση πιθανών κονιαμάτων αποκατάστασης>>, Αθήνα
- ❖ Καναπίτσας, Α. , 2013 , << Ηλεκτρονικές διατάξεις φασματοσκοπίας>> , Λαμία.
- ❖ Κούη, Μ., Λυμπεροπούλου, Θ., χ.χ. <<Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών Χ>>
- ❖ Μαζαράκης Αινιάν , Α. , Μενδώνη, Λ. 1998 , <<Αρχαία Κύθνος. Ιστοριογραφία και αρχαιολογικές έρευνες, in Kea- Kythnos and Archaeology Acts of an International Symposium>> , Αθήνα.
- ❖ Μαζαράκης Αινιάν, Α. , 2017, << Χερσαίες και ενάλιες ανασκαφές στην αρχαία πόλη της Κύθνου>>, << Το Αρχαιολογικό έργο στα νησιά του Αιγαίου>> , Ρόδος, Νοέμβριος – Δεκέμβριος 2013, Διεθνές Επιστημονικό Συνέδριο , Τόμος Β', σελ. 305.
- ❖ Μαρινάκη, Α., Σεπτέμβριος 2004, << Αξιολόγηση πρώτων υλών και κονιαμάτων που χρησιμοποιούνται σε εργασίες Συντήρησης και Αναστήλωσης>>, Χανιά.
- ❖ Μοροπούλου, Α. χ.χ , << Δομικά υλικά (Κονίες, Ιστορικά Κονιάματα)>>, Σχολή Χημικών Μηχανικών
- ❖ Ορλανδός, Α., Κ., 1959-1960, << Τα υλικά δομής των αρχαίων Ελλήνων και οι τρόποι εφαρμογής αυτών>>, Τεύχος 2, Αθήνα
- ❖ Πάχτα, Β. , Παπαγιάννη , Ι. Δεκέμβριος 2014, <<Εξέλιξη τεχνολογίας κονιαμάτων δόμησης>> , Θεσσαλονίκη.
- ❖ Πάχτα, Β. , Παπαγιάννη , Ι. Μάρτιος 2013, << Ιστορική εξέλιξη κονιαμάτων δόμησης>>, Θεσσαλονίκη
- ❖ Σταυρούλη, Ν., 2009, <<Συμπεριφορά πυριτικών αλάτων σε υδατικό περιβάλλον>>, Πάτρα, <http://hdl.handle.net/10889/1797>
- ❖ Φακορέλλης, Γ., <<Σημειώσεις μαθήματος Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης, Ηλεκτρονική μικροσκοπία>>, Αθήνα
- ❖ Χιώτης, Γ., Δ., 2009 ,<<Συστήματα γεωγραφικών πληροφοριών στην αρχαιολογία: το παράδειγμα του υδραγωγείου της αρχαίας πόλης της Κύθνου>>, Βόλος

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ❖ Bournias, L., 2017, << Water management and water storage in Cycladic sanctuaries during the Archaic and the Classical periods>>, Les Sanctuaires archaïques des Cyclades, page 75, Presses Universitaires de Rennes
- ❖ Derrick, M., R., Stulik, D., Landry, J., M., 1999, << Scientific Tools for Conservation>>, Getty Conservation Institute, Los Angeles
- ❖ Diaspro, A., Usai, C., 2006, << Optical Microscopy>>, Italy
- ❖ Dunlap, M., Dr Adaskaveg, J.E., 1997, << Introduction to the Scanning Electron Microscope. Theory, Practice and Procedures>>
- ❖ Facorellis Y., Damiata, B., N., Vardala- Theodorou, E., Ntinou M., Southon J., 2017, << Calculation on the regional Marine reservoir effect (CA. 8th – 1st century BC) Based on samples from the Vryokastro site on Kythnos>>, Archeologie & Culture, Les sanctuaires archaïques des Cyclades, page. 275- 285. Universitaires de Rennes.
- ❖ Facorellis Y. and Damiata, B., N. and Vardala- Theodorou, E. and Ntinou, M. and Southon, J., 2010, <<AMS Radiocarbon Dating of the Mesolithic site Maroulas on Kythnos and Calculation of the Regional Marine Reservoir Effect>>
- ❖ Facorellis, Y., Boyatzis, S., Stefanis, A. and Karatasios, I., 2021, <<Multianalytical characterization of the mortar from the Main Retaining Wall of the Victory monument of Octavian in Nicopolis, in *The Victory monument of Augustus at Nicopolis*, vol. I, K. L. Zachos>> (ed.), (in press).
- ❖ Feo, G., De, Mays L., W., Angelakis AN., 2011, << Water and Wasterwater Management Technologies in the Ancient Greek and Roman civilization>>, Italy, USA, Greece
- ❖ Froberg, L., << Thermal Analysis TGA/DTA>>, Process Chemistry Center
- ❖ Ingo, G. M., Fragala, I., Bultrini, G., de Caro, T., Riccucci, C., Chiozzini, G., 2004, <<Thermal and microchemical investigation of Phoenician – Punic mortars unshed for lining cisterns at Tharros (western Sardinia, Italy)>>, Italy
- ❖ Kalagri, A., Karatasios, I., Kilikoglou, V., 2014, << The effect of aggregate size and type of binder on microstructure and mechanical properties of NHL mortars>>, “Demokritos”, Athens
- ❖ Kirca, O., 2005, << Ancient binding materials, mortars and concrete technology : history and durability aspects >> , Turkey.
- ❖ Laner, G., January 2009, <<Fluid-rock interaction in a low-angle normal fault (Kythnos, Western Cyclades, Greece)>>, Vienne.
- ❖ Lorraine Schnabel, 2008, <<Mortar analysis>>, Practice Points 05
- ❖ Mays, L., Antoniou, G., P., Angelakis A., N., 21 November 2013, << History of water cisterns : Legacies and Lessons>>, USA, Greece
- ❖ Mazarakis Ainian, A., 1998, <<Kea-Kythnos: History and Archaeology>>, Proceedings of an International Symposium, Athens
- ❖ Mazarakis Ainian, A., 2013, << The sanctures of ancient Kythnos>>, Presses Universitaires de Rennes.
- ❖ Micromeritics Instrument Corporation, 2009, << Mercury Intrusion Porosimetry theory>>, poster
- ❖ Moropoulou, A., Bakolas, A., Bisbikou, K., 9 June 1995, << Characteriozation of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X- ray diffraction techniques>>, Athens and Venezia

- ❖ Palomo,A., Blanco-Varela, M.T. , Martinez-Ramirez, S., Puertas, F., Fortes, C., 2002, <<Historic Mortars: Characterization and Durability. New Tendencies for Research>>, Spain
- ❖ Papayianni, I., Stefanidou, M., 2006, << Construction and building materials >> , Thessaloniki
- ❖ Poppe, L., J., 2001, << A laboratory Manual for X-ray Powder Diffraction>>, US
- ❖ Quantachrome Instruments, 2009, << Poremaster & Poremaster GT User Guide, Operating Manual>>.
- ❖ Quantachrome Instruments, << Poremaster, automated mercury porosimeters>>
- ❖ Ritzouli, K., Stefanidou, M., Konopisi, S., 2016, <<Analysis and evaluation of mortars in Santorini's construction technology from the Venetian period up to 19th century>>, 4th Historic Mortars Conference, Santorini
- ❖ Robert, L., Burwell, Jr., 9 September 1975, << Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units – Apperndix II>>, International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C), Madrid
- ❖ Rodriguez- Navarro, C., 2012 , << Binders in historic buildings : Traditional lime in conservation >>, Granada
- ❖ Sampson, A., Koslowski, K. , Kaszanowska, M., Giannouli, B., January 2002, “The Mesolithic settlement at Maroulas, Kythnos”, Mediterranean Archaeology and Archaeometry
- ❖ Sinnott-Armstrong, N., <<XRF/XRD and SEM/EDS questions>>
- ❖ Stefanidou, M., Pachta, V., Konopissi S., Karkadelidou F., Papayianni I., April 2013 ,<<Analysis and characterization of hydraulic mortars from ancient cisterns and baths in Greece>>, Greece
- ❖ Thomson, M., L., Lindqvist, J-E., Elsen, J., Groot, C.J.W.P., 2004, <<Porosity of Historic Mortars>>, 13th International Brick and Block Masonry Conference, Amsterdam
- ❖ Van Liefferinge, K., Docter, R., Pieters, Th., van de Eijnde, F., 2010 - 2011, << The excavation of cistern No.1 at Thorikos>>

ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΙΑΔΥΚΤΙΟ

- ❖ <https://www.mindat.org/>
- ❖ Ανασκαφική έκθεση Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, 2018, <http://extras.ha.uth.gr/kythnos/index.php?page=report-2018>
- ❖ ΤΕΕ, http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_KONIAMAT_A/ko3.1.htm
- ❖ ΤΕΕ, http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_AGGREGATES/ad_1_1.htm
- ❖ Geo Engineer, <<Step –by –step Guide for Grain Size Analysis>>, <https://www.geoengineer.org/education/laboratory-testing/step-by-step-guide-for-grain-size-analysis>
- ❖ Καρστική γεωμορφολογία https://www.disigma.gr/media/blfa_files/chapter_FYSIKH_GEOGRAFIA.pdf