

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

«Επίδραση της προσθήκης πυροκλαστικών υλικών στις ιδιότητες χρώματος υδραυλικών και αερικών κονιών»

КАЛАГРН ОЛУМПІА

Διπλωματική Εργασία



Εξεταστική επιτροπή: Καθ. Γεώργιος Χρηστίδης (Επιβλέπων)

Δρ. Γεώργιος Τριανταφύλλου

Δρ. Ιωάννης Μάραντος

XANIA 2021

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Γεώργιο Χρηστίδη, για την άκρως κατατοπιστική καθοδήγησή του κατά τη συγγραφή τη παρούσας διπλωματικής και για τις πολύτιμες επισημάνσεις και διορθώσεις που έκανε για την βελτιστοποίησή της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Τριανταφύλλου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, όταν μου πρότεινε να συνεργαστούμε για την εκπόνηση της παρούσας μελέτης που στόχο είχε να συμβάλει θετικά στην επιστήμη των οικολογικών κονιαμάτων.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Ιωάννη Μάραντο, γεωλόγο της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε στην αξιολόγηση της εργασίας μου, αποδεχόμενος την πρόσκλησή μου ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής. Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Δρ. Δημήτριο Ταρενίδη, γεωλόγο-γεωχημικό, για την ανεκτίμητη βοήθεια που μου προσέφερε κατά την ορυκτολογική ανάλυση των ηφαιστειακών μου δειγμάτων που διεξήχθησε στο εργαστήριο Ορυκτολογίας και Πετρογραφίας της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών.

Ευχαριστώ την κ. Ροτόντο Πάολα και τον κ. Στρατάκη Αντώνη για την πολύτιμη βοήθειά τους κατά την εργαστηριακή μου μελέτη στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την αμέριστη συμπαράσταση και κατανόηση που έδειξαν κατά την συγγραφή της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τους καθηγητές μου Κώστα Χωριανόπουλο, Γιάννη Καρεκλά και Αμαλία Αλεβιζοπούλου που μου έδωσαν το έναυσμα και με παρότρυναν να ασχοληθώ με τις θετικές επιστήμες. Η συμβολή τους στην ανάπτυξη των μαθηματικών μου γνώσεων είναι ανεκτίμητης αξίας.

Αφιερώνεται

στον Γιάννη και τη Δέσποινα

Οι απόψεις που διατυπώνονται στην παρούσα εργασία είναι του συγγραφέα αυτής.

Πίνακας περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ПЕРІЛНΨН	8
Abstract	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°: Εισαγωγικές έννοιες	10
1.1 Ιστορική αναδρομή και χρήση ποζολανικών υλικών	10
1.1.1 Ορισμός και επιλογή ποζολάνης	11
1.2 Ιστορική αναδρομή στη χρήση κονιών και κονιαμάτων	11
1.2.1 Ορισμός της κονίας	12
1.2.2 Ορισμός του κονιάματος	13
1.3 Κατηγορίες κονιών	14
1.3.1 Αερικές κονίες-άσβεστος	14
1.3.2 Υδραυλικές κονίες	20
1.3.2.1 Φυσική υδραυλική άσβεστος	21
1.3.2.2 Χρήσεις Φυσικής υδραυλικής ασβέστου	22
1.4 Κατηγορίες κονιαμάτων	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°: Γεωλογία της νήσου Σαντορίνης	26
2.1 Το νησιωτικό σύμπλεγμα της Σαντορίνης	26
2.1.1 Η δημιουργία της Σαντορίνης	26
2.1.2 Δημιουργία της καλδέρας	27
2.1.3 Το Ηφαιστειακό τόξο του Νοτίου Αιγαίου	28
2.2 Τα πετρώματα της Σαντορίνης	
2.2.1 Τα ηφαιστειακά πετρώματα της Σαντορίνης	32
2.2.2 Το μη ηφαιστειακό υπόβαθρο της Σαντορίνης	32
2.3 Η εξορυκτική δραστηριότητα τη Σαντορίνης	32
2.3.1 Τα ορυχεία των Φηρών	
2.3.2 Τα ορυχεία της Οίας	

2.4 Πυριγενή πετρώματα	34
2.4.1 Ταξινόμηση πυροκλαστικών αποθέσεων πτώσης	35
2.4.2 Ορυκτολογική και χημική ανάλυση πυριγενών πετρωμάτων	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°: Χρωστικές ουσίες και Χρωματομετρία	
3.1 Η ιστορία του Χρώματος	
3.1.1 Ορισμός χρωστικών ουσιών	43
3.1.2 Ιδιότητες χρωστικών ουσιών	43
3.1.3 Κατηγορίες χρωστικών ουσιών	45
3.1.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις συνθετικών χρωστικών	46
3.2 Το χαρακτηριστικό γνώρισμα του «χρώματος»	46
3.3 Ο ρόλος του χρώματος στα υλικά	48
3.4 Η φύση του χρώματος	49
3.5 Συστήματα ταξινόμησης χρωμάτων	49
3.5.1 Η Διεθνής ένωση φωτισμού (CIE)	50
3.5.2 Το σύστημα μέτρησης του χρώματος CIE Lab	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°: Υλικά και μέθοδοι πειραματικής διαδικασίας	53
4.1 Προέλευση δειγμάτων	53
4.2 Προετοιμασία δειγμάτων	56
4.3 Μέθοδος περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD)	56
4.3.1 Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ	58
4.4 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF)	60
4.4.1 Η αρχή της μεθόδου ανάλυσης XRF	61
4.4.2 Το Φάσμα ακτινών-Χ	62
4.5 Μέθοδος φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμέ	νο πλάσμα
(ICP-MS)	64
4.6 Αποτύπωση χρωμάτων με χρήση του λογισμικού EasyRGB	66
Α' Μέρος	68

5.1 Αποτελέσματα των αναλύσεων των χρωματικών παραμέτρων των πρώτων
υλών68
5.2 Κύριες μέθοδοι ανάλυσης74
5.2.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ
(XRD)74
5.2.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-
X (XRF)
Β' Μέρος96
5.3 Αποτελέσματα αναμίξεων πυροκλαστικών υλικών με εμπορικές κονίες96
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ105
ПАРАРТНМА І118
Ι.Α) ΠΙΝΑΚΕΣ ΧΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΝΑΜΙΞΕΩΝ
ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΚΟΝΙΕΣ118
Ι.Β) ΠΙΝΑΚΕΣ ΧΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΧΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΚΟΝΙΩΝ126
ПАРАРТНМА II
ΧΡΩΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, ΚΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ
ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΠΙ ΤΩΝ ΚΟΝΙΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία στόχο είχε την μελέτη της χρωματικής συμπεριφοράς των εμπορικών κονιών Chaux Blanche, Lime και NHL 3.5 κατά την αντικατάσταση μέρους αυτών, από οκτώ διαφορετικά πυροκλαστικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως φυσικές χρωστικές. Τα πετρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ηφαιστειακής προέλευσης με ποζολανικές ιδιότητες από τη νήσο Σαντορίνη.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση των πυροκλαστικών υλικών ώστε να επιτευχθεί κοκκομετρία μικρότερη των 63 μm και τα υλικά να αποκτήσουν μορφή πούδρας. Στη συνέχεια, διεξήχθη ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) και χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Ο προσδιορισμός των ιχνοστοιχείων των πυροκλαστικών υλικών, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).

Έπειτα, αντικαταστάθηκε μέρος των κονιών Lime και Chaux Blanche από τα λειοτριβημένα πυροκλαστικά υλικά (8), σε πέντε διαφορετικές αναλογίες: 2,5%, 5%, 10%, 15% και 20% ενώ η κονία NHL 3.5 αντικαταστάθηκε στις ίδιες αναλογίες αλλά μόνο από 4 πυροκλαστικά υλικά. Έτσι, προέκυψαν συνολικά 100 μίγματα προσθήκης πυροκλαστικών υλικών σε κονίες.

Κατόπιν, εξετάσθηκε η μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων των οκτώ πυροκλαστικών υλικών και των παραπάνω μιγμάτων με το φασματοφωτόμετρο CM-5 της εταιρείας Konica Minolta, σύμφωνα με το σύστημα μέτρησης CIE και το μοντέλο Lab με παραμέτρους L,a,b, ενώ υπολογίστηκε η απόκλιση από το τέλειο λευκό ΔΕ*ab.

Τέλος, η αποτύπωση των χρωμάτων των πυροκλαστικών υλικών, των κονιών όπως επίσης και των μιγμάτων πυροκλαστικών υλικών με κονίες, έγινε με χρήση του διαδικτυακού λογισμικού EasyRGB, βάσει των χρωματικών παραμέτρων φωτεινότητας L*, a και b.

Abstract

The present thesis aimed to study the colour behavior of the commercial mortars Chaux Blanche, Lime and NHL 3.5 when replacing part of them by eight different pyroclastic materials used as natural pigments. The rocks used were of volcanic origin with pozzolanic properties from the island of Santorini.

Initially, grinding was performed to pyroclastic rocks in order to achieve granulometry of less than 63µm and the materials to form a powder. Thereinafter, qualitative and quantitative mineralogical analysis was performed with X-Ray diffraction (XRD) and chemical analysis with X-Ray fluorescence spectrometry (XRF). The determination of trace elements of pyroclastic materials was investigated by the method of atomic mass spectrometry in inductively coupled plasma (ICP-MS).

Then, part of the Lime and Chaux Blanche cements were replaced by pyroclastic rocks (8), in five different ratios: 2.5%, 5%, 10%, 15% and 20% while the NHL 3.5 cement was replaced in the same ratios but only by 4 pyroclastic rocks. Thus, a total of 100 mixtures of pyroclastic materials with mortars were obtained.

After that, the change of the colour parameters of the eight pyroclastic materials and the above mixtures was examined with the CM-5 spectrophotometer of the Konica Minolta company, according to CIE measurement system and Lab model with parameters L, a, b, while the deviation from the perfect white ΔE^*ab was examined, too.

In the end, the display of the colour of the pyroclastic materials, the cements as well as the mixtures of the pyroclastic materials and cements, was executed using the online software EasyRGB based on the colour parameters of brightness L*, a and b.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1º: Εισαγωγικές έννοιες

1.1 Ιστορική αναδρομή και χρήση ποζολανικών υλικών

Ο όρος ποζολάνη προέρχεται από το χωριό Ποζουόλι (Pozzuoli) της Ιταλίας στην περιοχή του Βεζούβιου απ' όπου εξορύχθηκαν σημαντικές ποσότητες του εν λόγω υλικού. Η φυσική ποζολάνη αποτελεί ίσως το σημαντικότερο συστατικό των ιστορικών κονιαμάτων μαζί με την άσβεστο και το καραμάλευρο. Χρησιμοποιήθηκε σε μνημεία της αρχαίας Ελλάδας, στο Πάνθεον της Ρώμης, σε Βυζαντινά μνημεία αλλά και σε νεοκλασικά κτήρια του 19^{ου} αιώνα τα οποία έδειξαν αξιοσημείωτη αντοχή στη φθορά από το χρόνο και τους σεισμούς και διατηρούνται μέχρι σήμερα.

Σήμερα, στον ελληνικό χώρο, η φυσική ποζολάνη χρησιμοποιείται ως συμβατό υλικό αναπαλαίωσης κατασκευών του παρελθόντος όπως είναι ο Αρχαιολογικός χώρος της Νικόπολης, η Εθνική Βιβλιοθήκη Αθηνών, πολλές Μονές του Αγίου Όρους, το Μουσείο Μπενάκη, η Παλαιά Πόλη της Ρόδου, η Παλαιά Πόλη του Ρεθύμνου και οι Παλαιές φυλακές της Αίγινας. Η ποζολάνη συναντάται επίσης στον τομέα της τσιμεντοβιομηχανίας ως κύριο συστατικό για την παραγωγή τσιμέντου αλλά και για τον εξωτερικό και εσωτερικό διάκοσμο σύγχρονων κατασκευών. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως υλικό τοιχοποιίας παρέχοντας στις κατασκευές ανθεκτικότητα και ένα αισθητικό αποτέλεσμα ιδιαίτερα αρμονικό με το φυσικό περιβάλλον. (Moropoulou et al. 1995, 1998a,b, 2004, Penelis 1997, Karaveziroglou et al. 1998, Papayianni 1998). Τέλος, αξιοσημείωτη είναι η ολοένα αναπτυσσόμενη εφαρμογή της ποζολάνης στον τομέα της γεωργίας, όπου λόγω της εντατικής καλλιέργειας των εδαφών παρατηρείται υποβάθμιση της περιεκτικότητάς τους στα απαραίτητα ιχνοστοιχεία. Έτσι, αντικαθίστανται τα τεχνητά σκευάσματα (πλούσια σε ιχνοστοιχεία) που χρησιμοποιούνταν μέχρι πρότινος, και προστίθενται ποζολάνες αναμεμιγμένες με χώματα αγρών. Το αποτέλεσμα είναι η βιο-λίπανση των εδαφών, με σημαντική απόδοση τον αερισμό τους και η εξουδετέρωση των αποτελεσμάτων ξηρασίας, παγετού και περίσσειας του αζώτου στα εδάφη ώστε να μην ρυπαίνονται τα επιφανειακά και εδαφικά νερά.

1.1.1 Ορισμός και επιλογή ποζολάνης

Σύμφωνα με το ΠΔ 244/1980 οι ποζολάνες είναι φυσικά ή τεχνητά πυριτικά ή αργιλοπυριτικά υλικά, τα οποία όταν βρίσκονται σε λεπτότατο καταμερισμό παρουσία υγρασίας, ενώνονται με υδράσβεστο (Ca(OH)₂) σε συνήθη θερμοκρασία περιβάλλοντος και σχηματίζουν υδραυλικές ενώσεις. Στις φυσικές ποζολάνες περιλαμβάνονται οι διάφορες ηφαιστειακές γαίες όπως είναι η θηραϊκή γη που απαντά στην Σαντορίνη, η Μηλαϊκή γη της νήσου Μήλου, η ιταλική Pozzolana και η γερμανική trass. Στις τεχνητές ποζολάνες, υπάγονται οι ιπτάμενες τέφρες εφόσον εμφανίζουν ποζολανικές ή υδραυλικές ιδιότητες όπως επίσης και οι ποζολάνες που παρασκευάζονται από αργίλους και σχιστόλιθους έπειτα από θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες από 770°C έως 900°C. Η υδραυλική ιδιότητα αποτελεί την ικανότητα ενός υλικού που βρίσκεται σε λεπτόκοκκο διαμερισμό, να στερεοποιείται έπειτα από την ανάμιξή του με νερό και να σκληρύνεται στον αέρα ή εντός του νερού.

Η καταλληλότητα μιας φυσικής ποζολάνης για χρήση της στην παρασκευή παραδοσιακών κονιαμάτων, αξιολογείται βάσει των αποτελεσμάτων μιας σειράς δοκιμών (Penelis 1997, Papayianni 1998, Moropoulou 2000). Τέτοιες δοκιμές είναι: 1. Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης της ποζολάνης με έμφαση στην περιεκτικότητα του άμορφου υλικού, 2. Οι κοκκομετρικές αναλύσεις, 3. Οι μετρήσεις του ειδικού βάρους, 4. Οι μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας, 5. Η περιεκτικότητα σε υδατοδιαλυτά αλκάλια και τέλος 6. Οι δοκιμές ποζολανικότητας που αποτελούν θεμελιώδη παράμετρο για την αξιολόγηση της καταλληλότητας χρήσης ενός υλικού στην παρασκευή κονιαμάτων.

1.2 Ιστορική αναδρομή στη χρήση κονιών και κονιαμάτων

Κονίες σύμφωνα με τους αρχαίους Έλληνες ονομάζονταν τα προϊόντα όπτησης λίθων τα οποία σε ανάμιξη με αδρανή υλικά και νερό δημιουργούσαν εύπλαστες μάζες που έπηζαν και σκλήραιναν με την πάροδο του χρόνου. Λόγω της ολοένα αυξανόμενης ανάγκης κατασκευής έργων, τα υλικά έπρεπε να είναι υψηλής αντοχής και ανθεκτικότητας στις περιβαλλοντικές συνθήκες που οδηγούν σε διάβρωση των υλικών και καταστροφή των έργων.



Εικόνα 1.1: Χρήση πηλοκονιαμάτων ως συνδετικά υλικά ωμοπλινθοδομών στον Αρχαιολογικό χώρο Catal Hoyuk (Catalhöyük, 6500-5800 π.Χ). (Λάββας, 2002)

Τα κονιάματα ήταν γνωστά από την αρχαία εποχή, αρχικά ως μέσα ενίσχυσης των οχυρών και των καταφυγίων και στη συνέχεια ως κύρια δομικά στοιχεία. Τα κονιάματα αποτελούνταν από κονίες, αδρανή ακόμα και βελτιωτικά προσθετικά κατά περιπτώσεις. Επιπλέον, η χρήση υλικών ποζολάνης αποτέλεσε καινοτομία στον τομέα της κατασκευής των κτιρίων καθώς έχουν σημαντικές ιδιότητες όπως είναι η αντοχή και η ανθεκτικότητα στην υγρασία και επομένως στη διάβρωση.



Εικόνα 1.2: Κατασκευή των Λουτρών της Μονής Καισαριανής κατά τη Βυζαντινή εποχή (11^{ος} αιώνας π.Χ) από κεραμοκονιάματα. (Πίστας 2015, Υ.ΠΟ.ΠΑΙ.Θ.)

1.2.1 Ορισμός της κονίας

Κονία ή συνδετική ύλη καλείται κάθε κονιοποιημένο υλικό που με κατάλληλη προεργασία μπορεί να γίνει πλαστικό, να παρουσιάσει συγκολλητικές ιδιότητες και να στερεοποιηθεί σταδιακά ώστε να σχηματίσει μια συμπαγή μάζα (Βιαζής, 2003). Οι περισσότερες κονίες εμφανίζουν τις παραπάνω ιδιότητες όταν αναμιχθούν με νερό και στερεοποιούνται όταν αυτό εξατμίζεται (π.χ πηλοκονία) ή επειδή προκαλούνται χημικές αντιδράσεις (π.χ τσιμέντο, ασβεστίτης) (Γερογιάννης, 2003).

Πήξη καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο ο πολτός που προκύπτει από την ανάμιξη κονίας με νερό, χάνει την πλαστικότητά του μέχρι τη στιγμή που αποκτά κάποια συνεκτικότητα και στερεότητα. Σκλήρυνση ονομάζεται το φαινόμενο που έπεται της πήξης και κατά το οποίο ο πολτός μεταβάλλεται σε λίθωμα αποκτώντας την τελική του αντοχή (Κορωναίος & Πουλάκος, 2006).



Εικόνα 1.3: Φωτογραφίες των πιο διαδεδομένων κονιών.

1.2.2 Ορισμός του κονιάματος

Κονιάματα είναι μίγματα ενός ή περισσότερων υλικών (κονιών), νερού, λεπτόκοκκων αδρανών (<4mm) και ενδεχομένως ειδικών προσθέτων τα οποία έχουν αξιόλογη ρευστότητα και πλαστικότητα όταν είναι νωπά. Μετά την πήξη και τη σκλήρυνση της συνδετικής ύλης αποκτούν μηχανική αντοχή και άλλες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται τόσο από το είδος και την αναλογία των πρώτων υλών όσο και από τον τρόπο ανάμιξης, μορφοποίησης και τις συνθήκες που επικρατούν και εφαρμόζονται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης (Wendehorst, 1975).

1.3 Κατηγορίες κονιών

Οι κονίες κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την προέλευσή τους, τον τρόπο πήξης και τη στερεοποίησή τους.

Ανάλογα με την προέλευσή τους οι κονίες διακρίνονται σε (Μωχάμεντ, 1996):

- Φυσικές κονίες: Βρίσκονται ελεύθερες στη φύση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα χωρίς να υποστούν κάποια κατεργασία.
 Περιλαμβάνουν την ποζολάνη, την πηλοκονία κ.α.
- Τεχνητές κονίες: Παρασκευάζονται συνθετικά με κατάλληλες χημικές και φυσικές διεργασίες και περιλαμβάνουν το τσιμέντο, την άσβεστο, την υδραυλική άσβεστο κ.α.

Ανάλογα με τον τρόπο στερεοποίησής τους οι κονίες διακρίνονται σε:

- Αερικές κονίες: Στερεοποιούνται όταν έρθουν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα με τη βοήθεια του διοξειδίου του άνθρακα και δεν αντέχουν σε υγρό περιβάλλον ακόμη και αν έχουν ήδη σκληρυνθεί. Στις αερικές κονίες ανήκουν ο πηλός, η δομικοί γύψοι, η αερική άσβεστος κ.α.
- Υδραυλικές κονίες: Στερεοποιούνται με την παρουσία νερού λόγω της υδραυλικότητας που εμφανίζουν η οποία οφείλεται στη χημική τους σύσταση. Με την επίδραση του νερού σχηματίζουν σταθερές ένυδρες ενώσεις που είναι ελάχιστα υδατοδιαλυτές και έχουν μεγάλη συνάφεια μεταξύ τους αλλά και με τα αδρανή σε ένα κονίαμα ή σε ένα σκυρόδεμα. Οι υδραυλικές κονίες μετά την ανάμειξή τους με νερό (σχηματισμός πολτού) μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως αερικές κονίες δηλαδή να σκληρύνουν με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Στις υδραυλικές κονίες ανήκουν η υδραυλική άσβεστος, το τσιμέντο, το τσιμέντο (τεχνητή κονία) Portland, η τραχεία γύψος κ.α (Λεγάκης, 2004).

1.3.1 Αερικές κονίες-άσβεστος

Η άσβεστος αποτελεί μία από τις σημαντικότερες αερικές κονίες που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές (ως συνδετικό). Ο όρος «άσβεστος» είναι η συμβατική ονομασία των προϊόντων πύρωσης και της κατεργασίας των ασβεστολίθων. Περιλαμβάνει όλες τις φυσικές και χημικές μορφές με τις οποίες το οξείδιο του ασβεστίου CaO ή/και το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)₂ και του μαγνησίου Mg(OH)₂ μπορούν να εμφανιστούν.

Όταν τα ανθρακικά πετρώματα (π.χ ασβεστόλιθοι, δολομίτες, μάρμαρα) και γενικά όλα τα πετρώματα υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο (συνήθως πάνω από 97%) πυρωθούν σε θερμοκρασίες από 800°C έως 1100°C, το ανθρακικό ασβέστιο που περιέχουν διασπάται σε οξείδιο του ασβεστίου ή ενεργό ασβέστιο σε στερεή μορφή και σε διοξείδιο του άνθρακα σε αέρια μορφή. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως «ασβεστοποίηση» και πραγματοποιείται σε καμίνια (ασβεστοκάμινοι) (Τριανταφύλλου & Μανούτσογλου, 2004). Η διαδικασία της ασβεστοποίησης πραγματοποιείται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Boynton 1980):

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) που προκύπτει από την παραπάνω διαδικασία ονομάζεται κεκαυμένη άσβεστος ή καυστική άσβεστος. Η απαιτούμενη ποσότητα θερμότητας ανέρχεται περίπου στις 400 θερμίδες για κάθε γραμμάριο ασβεστίτη (CaCO₃) Το χρώμα της ασβέστου είναι λευκό και οποιαδήποτε άλλη απόχρωση λαμβάνει οφείλεται είτε σε προσμίξεις είτε λόγω της παρουσίας μεγάλου ποσοστού μαγνησίας (MgO).

Εν συνεχεία, εάν η άσβεστος η οποία έχει μεγάλο πορώδες αναμιχθεί με το νερό, απελευθερώνεται μεγάλη ποσότητα θερμότητας και προκύπτει η υδράσβεστος Ca(OH)₂ σύμφωνα με την διαδικασία ενυδάτωσης της ασβέστου η οποία περιγράφεται με την εξίσωση:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + θερμότητα ↑$$



Εικόνα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση του κύκλου της ασβέστου. (Σκλήβα, 2017)

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό ενυδάτωσης της ασβέστου είναι οι εξής:

- Η αύξηση της λεπτότητας της ασβέστου συμβάλει στην ταχύτερη ενυδάτωση καθώς αυξάνεται η ειδική επιφάνεια των κόκκων.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας των δύο αντιδρώντων σωμάτων δηλαδή του νερού και της ασβέστου, συμβάλει στην επιτάχυνση της διαδικασίας ενυδάτωσης.
- Η αύξηση της ποσότητας του νερού καθυστερεί τον ρυθμό ενυδάτωσης.
- Η ανάδευση της ασβέστου και του νερού αυξάνει τον ρυθμό και την διασπορά των τεμαχιδίων της ασβέστου.
- Η μερικώς σβησμένη άσβεστος ενυδατώνεται αργά.

Οι συνηθέστερες αερικές κονίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κονιάματα είναι οι εξής (http://portal.tee.gr):

- <u>Άργιλος</u>: Συνίσταται από ένα μίγμα διαφόρων ορυκτών με μορφή φυλλωδών κρυστάλλων με μέγιστη διάμετρο 2μm, όπως καολινίτης (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), ιλλίτης, σμεκτίτης, ασβεστίτης, οξείδια του σιδήρου (Fe) και άλλες προσμίξεις που καθορίζουν το χρώμα της. Αποτελεί το κύριο συστατικό όλων των πρώτων υλών για την παρασκευή προϊόντων όπτησης και άλλων πυρίμαχων επιχρισμάτων.
- <u>Πηλός</u>: Είναι ένα φυσικό μίγμα που αποτελείται από άργιλο και λεπτόκοκκα έως μεσόκοκκα αμμώδη συστατικά. Με την κατάλληλη

προσθήκη ποσότητας νερού σχηματίζει πολτό μεγάλης πλαστικότητας και όσο πιο μεγάλο ποσοστό αργίλου εμπεριέχει τόσο περισσότερο σκληρύνεται και συστέλλεται κατά την ξήρανση. Στην ξηρή του κατάσταση, ο πηλός έχει καλές ηχομονωτικές και θερμομονωτικές ιδιότητες αλλά είναι ευαίσθητος στο νερό και στον παγετό. Αποτελεί την πρώτη ύλη για την κατασκευή πλίνθων και προϊόντων κεραμικής.

- Δομικοί γύψοι: Προέρχονται από την μερική ή ολική αφυδάτωση της ορυκτής γύψου (CaSO₄.2H₂O) έπειτα από θέρμανση περίπου στους 200°C. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε κονιάματα επιχρισμάτων (ως συνδετικές κονίες) και πολλές φορές αναμιγνύονται με ειδικά πρόσθετα τα οποία βελτιώνουν ορισμένες ιδιότητές τους όπως είναι: η συνεκτικότητα, ο χρόνος πήξεως, η πρόσφυση κτλ. Η άνυδρη γύψος (ανυδρίτης, CaSO₄) πήζει πολύ γρήγορα. Η δομική γύψος είναι σκόνη συνήθως λευκή, υπόλευκη ή κιτρινωπή ανάλογα με το είδος των προσμίζεων. Χρησιμοποιείται κυρίως σε στόκους, σε κονιάματα επιχρισμάτων, σε επιχρίσματα μεταλλικών πλεγμάτων, για την κατασκευή δομικών πλακών και σωμάτων ακόμη και για την κατασκευή δαπέδων.
- Κονίες ανυδρίτη: Είναι μη υδραυλικές συνδετικές ύλες που παρασκευάζονται με συνάλεση ή ανάμιξη ανυδρίτη και ενεργοποιητή. Ως ανυδρίτης χρησιμοποιείται φυσικό ή συνθετικό CaSO₄ με περιεκτικότητα τουλάχιστον 85% CaSO₄. Σαν ενεργοποιητές χρησιμοποιούνται υλικά με βασικές ιδιότητες (άσβεστοι ή τσιμέντα Portland) ή διάφορα άλατα καθώς και μίγματα μεταξύ τους. Πρέπει να έχουν σταθερότητα όγκου και δεν επιτρέπεται η ανάμιξή τους με υδραυλικές κονίες για να αποφευχθεί η διόγκωσή τους κατά την πήξη. Χρησιμοποιούνται κυρίως για δάπεδα και διακοσμητικά επιχρίσματα.
- <u>Ποζολάνες</u>: Πρόκειται για φυσικά ή τεχνητά αργιλοπυριτικά υλικά τα οποία σε λεπτότατο καταμερισμό και παρουσία υγρασίας ενώνονται χημικά με την υδράσβεστο, στη συνήθη θερμοκρασία σχηματίζοντας υδραυλικές ενώσεις.
- <u>Ιπτάμενη τέφρα</u>: Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΝ 450 για τα κατασκευαστικά υλικά, η ιπτάμενη τέφρα ορίζεται ως «το λεπτόκοκκο υλικό αποτελούμενο από κυρίως σφαιρικά, υαλώδη σωματίδια,

προερχόμενα από την καύση κονιορτοποιημένου άνθρακα. Λαμβάνεται από τα ηλεκτροστατικά ή μηχανικά φίλτρα τα οποία την δεσμεύουν από τα απαέρια των λεβήτων καύσης κονιορτοποιημένου γαιάνθρακα. Μπορεί να είναι πυριτικής ή ασβεστολιθικής προέλευσης. Στην περίπτωση πυριτικής σύστασης εμφανίζει ποζολανικές ιδιότητες ενώ όταν είναι ασβεστολιθικής προέλευσης μπορεί να έχει ποζολανικές αλλά και υδραυλικές ιδιότητες.

<u>Μαγνησιακή κονία (ή κονία Sorel MgO)</u>: Προέρχεται από την άλεση της καυστικής μαγνησίας (MgO) η οποία λαμβάνεται από τη φρύξη του μαγνησίτη (700°C-800°C). Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή δομικών υλικών π.χ κονιάματα με προσθήκη πριονιδίων ξύλου, ρινισμάτων φελλού ή κίσσηρης ως αδρανή και κονία Sorel ως συνδετική ύλη (για επενδύσεις και επιστρώσεις). Πρόκειται για ένα προϊόν άκαυστο, με σημαντική αντοχή και σκληρότητα που επιδέχεται λείανση και στίλβωση. Ωστόσο, είναι ευαίσθητο στο νερό και χρησιμοποιείται μόνο σε εσωτερικούς χώρους.

Σημαντικές κατηγορίες αερικών κονιών ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στο νερό είναι επίσης: α) οι Άσβηστοι και β) οι Σβησμένοι άσβεστοι (http://portal.tee.gr).

- <u>Άσβηστοι άσβεστοι (quick limes)</u>: Αποτελούν κατηγορία αερικής ασβέστου που αποτελούνται από οξείδιο ή υδροξείδιο του ασβεστίου και που σκληρύνονται με αργό ρυθμό στον αέρα ή υπό την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Οι άσβηστοι άσβεστοι δεν σκληρύνονται στο νερό διότι δεν εμφανίζουν υδραυλικές ιδιότητες. Στη χημική τους σύσταση μπορεί να υπάρχουν ως προσμίξεις οξείδιο του μαγνησίου, διοξείδιο του πυριτίου, οξείδια του σιδήρου κλπ.
- Σβησμένες άσβεστοι (shaked/hydraded limes): Αποτελούν κατηγορία αερικής ασβέστου που αποτελούνται από υδροξείδιο του ασβεστίου το οποίο προκύπτει από σβήσιμο (με προσθήκη νερού) των άσβηστων ασβέστων. Οι σβησμένοι άσβεστοι δεν παρουσιάζουν εξώθερμη αντίδραση όταν έρθουν σε επαφή με το νερό. Παράγονται σε μορφή ξηράς σκόνης (σκόνη υδρασβέστου ή υδράσβεστος) και σε μορφή πολτού και χρησιμοποιούνται για την παρασκευή κονιαμάτων.

Η αντίδραση της ενυδάτωσης ονομάζεται σβέση. Η σβέση της ασβέστου μπορεί να είναι υγρή ή ξηρή οπότε και το αντίστοιχο προϊόν της υδρασβέστου μπορεί να έχει μορφή ξηράς σκόνης ή πολτού (Τσίμας & Αποστολίδου, 1984).

- <u>Υδράσβεστος σε σκόνη</u>: Για την παρασκευή προϊόντος υδρασβέστου σε σκόνη, η σβέση γίνεται με νερό σε αναλογία 60-65% και ξήρανση ώστε να προκύψει η σκόνη. Μετά την παραγωγή της, υποβάλλεται σε καθαρισμό με τον οποίο απομακρύνονται η μη σβησμένη άσβεστος, άψητοι και υπερψημένοι κόκκοι και στη συνέχεια κονιοποιείται σε λεπτό καταμερισμό ώστε να σακκευθεί. Η σκόνη έχει χρώμα υπόλευκο έως λευκό και προσβάλλεται ελάχιστα από την παρουσία του CO₂ της ατμόσφαιρας. Η ύπαρξη MgO συντελεί στην αύξηση της πλαστικότητας της υδρασβέστου σε σκόνη η οποία είναι μικρότερη από του ασβεστοπολτού λόγω του ότι το MgO συγκρατεί περισσότερο νερό. Επιπλέον, η σκόνη αποθηκεύεται και μεταφέρεται ευκολότερα και ασφαλέστερα συγκριτικά με τον πολτό και εμφανίζει μικρότερη συστολή κατά την πήξη κονιαμάτων (Τσίμας & Αποστολίδου, 1984).
- Ασβεστοπολτός (lime putty): Προκύπτει από το σβήσιμο των άσβηστων • ασβέστων με ελεγγόμενη περίσσεια νερού ή μετά την ανάμειξη υδρασβέστου με νερό. Ο ασβεστοπολτός αποτελεί μείγμα κολλοειδούς και κρυσταλλικής μορφής του υδροξειδίου του ασβεστίου (με ή χωρίς υδροξείδιο του μαγνησίου) και μπορεί να προστεθεί σε αυτόν μεγαλύτερη ποσότητα άμμου για τη δημιουργία κονιαμάτων ώστε αυτά να γίνουν πιο πλαστικά. Η ποιότητά του εξαρτάται από την ποιότητα της ασβέστου και από τις συνθήκες σβέσης. Επιτυχής σβέση θεωρείται όταν ο πολτός είναι σε κολλοειδή μορφή με μεγάλο όγκο και μεγάλη πλαστικότητα. Γενικά, επιδιώκεται η ταχύτερη δυνατή σβέση της ασβέστου γεγονός που επιτυγχάνεται με συνεχή ανάδευση, κατάλληλο νερό χωρίς παρουσία αλάτων και η φύλαξη πολτού για 15 ημέρες (φύρανση). Επίσης, κατά τη σβέση το νερό θα πρέπει να καλύπτει τελείως την υδράσβεστο για την παραγωγή πολτού και η ποσότητά του να είναι έως και πενταπλάσια της θεωρητικώς απαιτούμενης. Εάν η ποσότητα του νερού δεν είναι επαρκής τότε δύναται κάποια τεμάχια της ασβέστου να μείνουν ακάλυπτα και να υπερθερμανθούν, ενώ άλλα να παραμείνουν σβώλοι και τρίμματα αδρανούς υδρασβέστου (Τσίμας & Αποστολίδου, 1984).

Η υδράσβεστος ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε υδροξείδιο του ασβεστίου κολλοειδούς μορφής, διακρίνεται σε παχιά και ισχνή. Όταν ο πολτός προέρχεται από την σβέση καλής ποιότητας ασβέστου και έχουν τηρηθεί οι κανόνες σβέσης τότε προκύπτει η <u>παχιά υδράσβεστος</u> με λιπαρή υφή, μεγάλη πλαστικότητα και ικανότητα ανάμιξης αυτής με μεγάλη ποσότητα άμμου. Η <u>ισχνή</u> <u>υδράσβεστος</u> περιέχει μεγάλο ποσοστό προσμίξεων ή προκύπτει από αντικανονικό ψήσιμο και σβήσιμο ενώ έχει τις ιδιότητες της παχιάς υδρασβέστου σε αισθητά μικρότερο βαθμό. Ο πιο πλαστικός και κολλοειδής πολτός χρησιμοποιείται στην παρασκευή κονιαμάτων επικάλυψης ενώ ο πιο ισχνός στα κονιάματα δόμησης. Στην Ελλάδα παράγονται κυρίως με τη μορφή πολτού ενώ σε αυτές υπάγονται και οι δολομιτικές υδράσβεστοι. Ειδική περίπτωση αποτελεί το γαλάκτωμα ή γάλα ασβέστου (Τσίμας & Αποστολίδου, 1984).

Δολομιτικές υδράσβεστοι: Σβησμένες άσβεστοι που συνίστανται από υδροξείδιο του ασβεστίου και του μαγνησίου και οξείδιο του μαγνησίου.
Μπορεί να είναι: α) <u>ημιενυδατωμένες</u> που αποτελούνται από υδροξείδιο του ασβεστίου και οξείδιο του μαγνησίου και β) <u>πλήρως ενυδατωμένες</u> που αποτελούνται μόνο από υδροξείδια.

2. Γαλάκτωμα (ή γάλα ασβέστου): Πρόκειται για έναν άριστης ποιότητας πολτό ασβέστου που παρασκευάζεται όταν αραιωθεί με νερό και περιέχει συνήθως έως και 40% κ.β στερεά (Τριανταφύλλου, 2011). Χρησιμοποιείται κυρίως σε λευκούς χρωματισμούς σε συνδυασμό με άλλα υλικά που βελτιστοποιούν τις ιδιότητές του.

1.3.2 Υδραυλικές κονίες

Οι κονίες της υδραυλικής ασβέστου (HL, hydraulic lime) σε σχέση με τις αερικές κονίες, έχουν το πλεονέκτημα να ενυδατώνονται και να στερεοποιούνται παρουσία νερού λειτουργώντας σαν «φυσικά τσιμέντα».

Η φυσική υδραυλική άσβεστος (NHL, Natural Hydraulic Lime) παράγεται από έψηση ασβεστολιθικών πρώτων υλών σε θερμοκρασίες έως 1200°C που περιέχουν σημαντικά ποσοστά αργιλοπυριτικών προσμίξεων. Κατά τη διάρκεια του 19^{ου} αιώνα, η υδραυλική άσβεστος ήταν ευρέως χρησιμοποιούμενη στον κατασκευαστικό τομέα και αποτέλεσε τον πρόδρομο του τσιμέντου Portland (Lea, 1976).

1.3.2.1 Φυσική υδραυλική άσβεστος

Το ποσοστό του αργιλικού ή/και του πυριτικού υλικού που ενεργοποιείται κατά τη διάρκεια της έψησης και δεσμεύεται από το οξείδιο του ασβεστίου σχηματίζοντας ασβεστοπυριτικές ενώσεις, καθορίζει το βαθμό της υδραυλικότητας της κονίας. Η υδράσβεστος περιέχει αξιόλογο ποσοστό ελεύθερης ασβέστου (ή CaO + MgO), το οποίο και ενυδατώνεται παρουσία νερού. Το πέτρωμα από το οποίο είναι δυνατόν να προέλθει ένα τέτοιο υλικό περιέχει πολύ περισσότερο διοξείδιο του πυριτίου και συνήθως και οξείδια του αργιλίου και του σιδήρου, από έναν ασβεστόλιθο που προορίζεται για την παραγωγή άνυδρης ασβέστου αλλά και μικρότερο ποσοστό προσμίξεων για την παραγωγή τσιμέντου (Μαρκόπουλος κ.α, 2006).

Σύμφωνα με τα πρότυπα EN 459-1, EN 459-2 και EN 459-3 ορίζονται οι διαφορετικοί τύποι της δομικής ασβέστου (βλ. πίνακα 1.1). Οι πέντε πρώτοι τύποι αφορούν αερικές κονίες (CL=Calcium Lime, DL=Dolomitic Lime) και οι κωδικοί τους αναφέρονται στην ελάχιστη περιεκτικότητα για το άθροισμα οξειδίου του ασβεστίου και του οξειδίου του μαγνησίου σε τύπους ασβεστιτικής και δολομιτικής ασβέστου.

Ονομασία	Σημειογραφία
Ασβεστιτική άσβεστος 90	CL 90
Ασβεστιτική άσβεστος 80	CL 80
Ασβεστιτική άσβεστος 70	CL 70
Δολομιτική άσβεστος 85	DL 85
Δολομιτική άσβεστος 80	DL 80
Υδραυλική άσβεστος 2	HL 2
Υδραυλική άσβεστος 3,5	HL 3,5
Υδραυλική άσβεστος 5	HL 5
Φυσική Υδραυλική άσβεστος 2	NHL 2
Φυσική Υδραυλική άσβεστος 3,5	NHL 3,5
Φυσική Υδραυλική άσβεστος 5	NHL 5

Πίνακας 1.1: Τύποι δομικής ασβέστου σύμφωνα με το πρότυπο ΕΝ 459-1.

Το πρότυπο EN 459-1 ορίζει τις προδιαγραφές, τις ιδιότητες, την ονομασία και την κατάταξη των κονιών υδραυλικής ασβέστου (HL=Hydraulic Lime) και φυσικής υδραυλικής ασβέστου (NHL=Natural hydraulic Lime). Οι δείκτες 2, 3.5 και 5 δείχνουν τον διαφορετικό δείκτη υδραυλικότητας ο οποίος λαμβάνει υπόψη το χημισμό των δειγμάτων κάθε κονίας και μετά τον υπολογισμό του χαρακτηρίζεται ως χαμηλός, μέσος ή υψηλός. Μια φυσική υδραυλική άσβεστος θεωρείται ασθενώς υδραυλική όταν ο δείκτης υδραυλικότητας (CI) παίρνει τιμές από 0.3 έως 0.5, μετρίως υδραυλική όταν οι τιμές κυμαίνονται από 0.5 έως 0.7 και ισχυρά υδραυλική όταν ο δείκτης μεταξύ 0.7 και 1.1 (Eckel, 1922).

Η διάκριση των κονιών φυσικής υδραυλικής ασβέστου δεν γίνεται μόνο μέσω του χημισμού και του βαθμού υδραυλικότητας αλλά και ανάλογα με τον τρόπο που εκφράζεται η ιδιότητα αυτή μέσω της ανάπτυξης αντοχής σε ένα πρότυπο κονίαμα. Έτσι, το πρότυπο ΕΝ 459-1 ταξινομεί τις υδραυλικές ασβέστους σε τρεις ποιότητες NHL2, NHL3.5 και NHL5, όπου ο αριθμός σε κάθε ποιότητα συμβολίζει την ελάχιστη τιμή της αντοχής σε δοκιμή ανεμπόδιστης θλίψης του κονιάματος που έχει παρασκευαστεί με την αντίστοιχη κονία, μετά την πάροδο 28 ημερών.

1.3.2.2 Χρήσεις Φυσικής υδραυλικής ασβέστου

Οι κονίες φυσικής υδραυλικής ασβέστου βρίσκουν εφαρμογή σε ένα μεγάλο εύρος εργασιών που αφορούν την κατασκευή τοιχοποιίας (λάσπη χτίσματος), κονιάματα σοβάδων και αρμολόγησης, ενέσιμα κονιάματα έως διαφόρων ειδών επιχρίσματα και χρώματα. Η ελαστικότητα των κονιαμάτων αυτών αποτελεί σημαντικό παράγοντα (ειδικά για τις κατασκευές χωρίς αρμούς), διότι συμβάλει στην ελαχιστοποίηση της συρρίκνωσης και της ρωγμάτωσης και επιτρέπει τις μικρές μετακινήσεις. Τα κονιάματα με φυσικό υδραυλικό ασβέστη έχουν μεγαλύτερη ελαστικότητα από τα κονιάματα τσιμέντου. Ειδικά τους πρώτους 6 έως 12 μήνες, το κονίαμα προσαρμόζεται σε μικρές μετατοπίσεις. Τα κονιάματα του τσιμέντου είναι πολύ πιο πυκνά και γι' αυτό τον λόγο προκαλούν συσσώρευση υγρασίας σε υλικά δόμησης όπως οι φυσικοί δομικοί λίθοι, οι οπτόπλινθοι και το ξύλο.

Η χρήση των φυσικών υδραυλικών κονιών επιτρέπει τη διαπερατότητα σε υδρατμούς, παράγοντας έτσι τη φυσική διάχυση των υδρατμών του περιβάλλοντος μέσω της τοιχοποιίας και την καλή διαπνοή των κατασκευών. Οι κονίες φυσικής υδραυλικής ασβέστου παρουσιάζουν επίσης σημαντική ανθεκτικότητα στη δημιουργία και εμφάνιση ανεπιθύμητων ενώσεων αλάτων π.χ εντριγκίτης και θομασίτης, επειδή απουσιάζουν τα επιβλαβή συστατικά όπως η γύψος και το τσιμέντο, στο οποίο τα αλκάλια και το SiO₂ αντιδρούν μεταξύ τους και σε συνδυασμό με την προσβολή από τα θειικά ιόντα της γύψου προκαλούν ρωγματώσεις και απολέπιση.

Σε εργασίες συντήρησης-αναστήλωσης ιστορικών μνημείων δίνεται έμφαση στη χρήση συμβατών υλικών ως προς τα αρχικά υλικά των κατασκευών, δηλαδή τα συνδετικά υλικά θα πρέπει να πληρούν τα ίδια κριτήρια λειτουργικότητας και συμπεριφοράς με αυτά των αρχικών συνδετικών κονιών (Edison, 2006). Επιπλέον, το ενδιαφέρον για τις φυσικές υδραυλικές κονίες οφείλεται και στις προσδοκίες της επιστημονικής κοινότητας για εξοικονόμηση σημαντικών ποσοτήτων ενέργειας από την παραγωγή τους (Triantafyllou et al. 2004).

Η παρουσία ελευθέρας ασβέστου ενισχύει την εργασιμότητα και την αυτοοίαση του κονιάματος αφού επιτρέπει μικρές τριχοειδείς ρωγμές και σημάδια συρρίκνωσης να κλείνουν κατά τη διάρκεια του στεγνώματος (Τριανταφύλλου, 2011).

1.4 Κατηγορίες κονιαμάτων

Τα κονιάματα διακρίνονται ανάλογα με (Wendehorst, 1997):

 Τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης που εξαρτάται από το είδος της κονίας σε i) υδραυλικά και ii) αερικά κονιάματα.

2. Το φαινόμενο βάρος τους σε i) ελαφριά ($<1500 \text{ kg/m}^3$) και ii) βαριά ($>1500 \text{ kg/m}^3$).

3. Το είδος της κονίας και των αδρανών σε:

- Τσιμεντοκονιάματα με συνδετική ύλη το τσιμέντο
- Ασβεστοκονιάματα με συνδετική ύλη τον πολτό άσβεστου ή την κονιοποιημένη υδράσβεστο
- Τσιμεντοαστεστοκονιάματα ή μικτά κονιάματα με μίγμα τσιμέντου και άσβεστου ως συνδετική ύλη.
- Ποζολανικά κονιάματα με συνδετική ύλη άσβεστο (με μερική υποκατάσταση με τσιμέντο) και ποζολάνη (φυσική ή τεχνητή).

- Μαρμαροκονιάματα με κύριο αδρανές την μαρμαρόσκονη αντί της άμμου και συνδετική ύλη ασβέστη ή τσιμέντου (με ενδεχόμενη προσθήκη μικρής ποσότητας γύψου)
- Γυψοκονιάματα με κύριο συνδετικό υλικό την γύψο

4. Τη χρήση τους σε: κονιάματα δόμησης ή κονιάματα τοιχοποιίας, κονιάματα επιχρισμάτων, ισοπεδωτικά ή κονιάματα εξίσωσης δαπέδων, επισκευαστικά κονιάματα και συγκολλητικά όπου υπάγονται οι διάφορες κόλλες.



Εικόνα 1.5: Ασβεστιτικό Κονίαμα σε τοιχοποιίες της Μεσαιωνικής Πόλης της Ρόδου. (Μοροπούλου)

Τα κονιάματα πλεονεκτούν έναντι των αντίστοιχων παραδοσιακών προϊόντων που παράγονται επί τόπου στο έργο καθώς είναι ελεγμένα βιομηχανικά προϊόντα, η παραγωγή τους καθορίζεται από συγκεκριμένες προδιαγραφές και οι ποσότητες που παραδίδονται είναι ακριβείς. Επίσης, έχουν βελτιωμένες ιδιότητες δηλαδή συγκόλληση, υψηλή αντοχή, χρώμα, στεγάνωση, ελαστικότητα, ευκολία στην εφαρμογή, ρύθμιση του χρόνου ανάπτυξης των αντοχών (ταχύπηκτα, βραδύπηκτα), ασφάλεια στη χρήση και εύκολη διαχείριση (Wendehorst, 1997).



Εικόνα 1.6: Ισόδομη κατασκευή με λεπτούς αρμούς ασβεστοκονιάματος από το Φρούριο του Αγ. Νικολάου στη Ρόδο. (Αρχείο Εργ. Δομικών Υλικών)

Τα κονιάματα συνήθως είναι προϊόντα ενός συστατικού (σπανιότερα δύο) που απαιτούν μόνο νερό για την παρασκευή τους ενώ μόνο όταν υπάρχουν ειδικές απαιτήσεις είναι απαραίτητη η προσθήκη ειδικών βελτιωτικών. Παρασκευάζονται εύκολα είτε με ειδικές μηχανές (π.χ μηχανές του σοβά, μηχανές λάσπης) είτε παρασκευάζονται σε μικρότερα δοχεία όταν πρόκειται για κόλλες πλακιδίων ή άλλα προϊόντα που χρησιμοποιούνται σε μικρότερες ποσότητες. Τα πρότυπα σύμφωνα με τα οποία παράγονται τα κονιάματα είναι τα DIN, EN, ISO, BS κ.α (Wendehorst, 1997).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°: Γεωλογία της νήσου Σαντορίνης

2.1 Το νησιωτικό σύμπλεγμα της Σαντορίνης

Η Σαντορίνη ή Θήρα ανήκει στα νησιά των Κυκλάδων. Βρίσκεται νότια της Ιου, δυτικά της Ανάφης και 120 km βόρεια της Κρήτης. Αποτελείται από ένα νησιωτικό σύμπλεγμα που περιλαμβάνει τα νησιά Θήρα, Θηρασιά, Ασπρονήσι, Παλαιά Καμένη και Νέα Καμένη.

Οι νησίδες Σαντορίνη (Θήρα) και η Θηρασιά σχηματίζουν ένα πολυσύνθετο στρωματοηφαίστειο αποτελώντας ένα μοναδικό φαινόμενο παγκοσμίως, ηφαιστείου με καλδέρα η οποία σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια αρκετών μεγάλων και βίαιων εκρήξεων (Φυτίκας, 2008). Τα τοιχώματα της καλδέρας αποτελούνται από απότομα πρανή ενώ οι νεότερες αποθέσεις λάβας δημιούργησαν την Παλαιά και τη Νέα Καμένη που βρίσκονται στο κέντρο της καλδέρας. Στις πλευρές της καλδέρας, είναι εμφανείς αναρίθμητες ηφαιστειακές φλεβικές διεισδύσεις (dykes) που διαπερνούν προγενέστερες πολύχρωμες στρωματόμορφες λάβες και πυροκλαστικά υλικά.

Το ηφαιστειακό της σύμπλεγμα, αποτελείται από την Σαντορίνη, τα νησάκια Χριστιανά 20 km νοτιοδυτικά και το υποθαλάσσιο ηφαίστειο Κολούμπο 7 km βορειοανατολικά. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα στη Σαντορίνη ξεκίνησε πριν από περίπου 2 Ma (εκ. χρόνια), όταν ήταν ένα μικρό στρογγυλό νησί, παρόμοιο με τα υπόλοιπα νησιά των Κυκλάδων.

2.1.1 Η δημιουργία της Σαντορίνης

Η Σαντορίνη δημιουργήθηκε εξ ολοκλήρου από διαδοχικές ηφαιστειακές εκρήξεις ενώ το σχήμα της οφείλεται στην δραστηριότητα του ηφαιστείου κατά την προϊστορική περίοδο. Η καταστροφική Μινωική έκρηξη το 1613 π.Χ (17°⁵ αιώνας π.Χ – ύστερη εποχή του χαλκού) που σημειώθηκε στη νήσο Στρογγύλη, οδήγησε στον σχηματισμό της καλδέρας της Σαντορίνης. Η έκρηξη παρήγαγε περίπου 30-40 km³ ρυοδακιτικής τέφρας ενώ στη συνέχεια ακολούθησε η κατάρρευση του μαγματικού θαλάμου δημιουργώντας την καλδέρα καθώς και ένα τεράστιο τσουνάμι. Αποθέσεις ελαφρόπετρας πάχους δεκάδων μέτρων κατέστρεψαν έναν από τους πιο σημαντικούς οικισμούς εκείνης της εποχής. Η τέφρα και η ελαφρόπετρα που εκτινάχθηκαν από το ηφαίστειο σκέπασαν τα απομεινάρια της Στρογγύλης, δηλαδή την Σαντορίνη, την Θηρασία και το Ασπρονήσι και η απόθεση αυτή φτάνει σε ορισμένα σημεία των νησιών μέχρι και τα 80 m. Ωστόσο η ηφαιστειακή τέφρα σκεπάζει όλη τη Σαντορίνη, εκτός από το βουνό του Προφήτη Ηλία, του Μονόλιθου, του λόφου Γαβρήλου και ορισμένα σημεία ανάμεσα στα Φηρά και την Οία (Φυτίκας, 2008).

Θεωρείται, ότι η εποχή κατά την οποία σημειώθηκε η έκρηξη, ήταν στα τέλη της άνοιξης με πρώτες μέρες του καλοκαιριού, καθότι στο στρώμα των υλικών της έκρηξης εντοπίσθηκαν κόκκοι γύρης από ελιές και κωνοφόρα δέντρα, αμπέλια, δημητριακά και άλλα δέντρα και φυτά. Το γεγονός ότι στον οικισμό δεν βρέθηκαν ανθρώπινοι σκελετοί, μαρτυράει ότι υπήρξε έντονη σεισμικότητα εκείνη την περίοδο που ανάγκασε τους κατοίκους να εγκαταλείψουν την περιοχή εγκαίρως ενώ ο χρόνος μεταξύ του μεγάλου καταστροφικού σεισμού και της ηφαιστειακής έκρηξης υπολογίζεται να ήταν λίγες δεκάδες ημέρες.

Η τελευταία έκρηξη του ηφαιστείου σημειώθηκε το 1950, σχηματίζοντας δύο εκχύσεις λάβας στα μικρά νησιά εντός της καλδέρας, την Παλαιά Καμένη (ηλικίας 2000 χρόνων) και τη Νέα Καμένη. Ο σχηματισμός της Νέας Καμένης άρχισε μόλις πριν 440 χρόνια με τα τελευταία κομμάτια ηφαιστειακής λάβας να στερεοποιούνται τα τελευταία 50 χρόνια αποτελώντας τη νεότερη ξηρά της Μεσογείου (Φυτίκας, 2008).

2.1.2 Δημιουργία της καλδέρας

Όταν κατά την έκρηξη ενός ηφαιστείου, αδειάσει ο υποκείμενος μαγματικός θάλαμος ο οποίος βρίσκεται σε μικρό βάθος, τότε το ηφαιστειακό οικοδόμημα μπορεί να καταρρεύσει μέσα στο κενό που δημιουργήθηκε. Έτσι, σχηματίζεται ένα βύθισμα με απότομα τοιχώματα που ονομάζεται καλδέρα (ή καλντέρα) (caldera). Η διάμετρος της καλδέρας μπορεί να κυμαίνεται από 1-100 Km. Οι καλδέρες διαφέρουν από τους κρατήρες, οι οποίοι είναι μικρότεροι και δημιουργούνται από τη διάβρωση του κεντρικού ηφαιστειακού πόρου λόγω της έκρηξης. Οι καλδέρες που προκύπτουν από εκρήξεις όξινου ηφαιστειακού υλικού περιβάλλονται συνήθως από παχιά καλύμματα κίσσηρης, που είναι προϊόντα πυροκλαστικών ροών (http://geo.auth.gr).

Η εκτίναξη δεκάδων κυβικών χιλιομέτρων μάγματος που ακολούθησε μετά την Πλινιακή έκρηξη, δημιούργησαν το καλδερικό βύθισμα και τις διόδους μεταξύ Ασπρονησίου-Θηρασιάς και Σαντορίνης-Θηρασιάς. Η χρονική διάρκεια από τις πρώτες εκρήξεις μέχρι και τη δημιουργία της καλδέρας υπολογίζεται σε δύο με τρία εικοσιτετράωρα. Η διαπίστωση αυτή, οφείλεται στους κατεστραμμένους τοίχους από το σεισμό, που εντοπίσθηκαν στον προϊστορικό οικισμό του Ακρωτηρίου οι οποίοι δεν παρουσίασαν σημεία διάβρωσης. Η σημερινή καλδέρα σχηματίστηκε στη θέση μιας προϋπάρχουσας καλδέρας, έχει διαστάσεις 7x12 km και βάθος περίπου 350 m, ενώ τα τοιχώματά της υψώνονται από την επιφάνεια της θάλασσας άλλα 300 m περίπου. Μεταγενέστερες εκρήξεις, από το 197 π.Χ. έως το 1950, οι οποίες συνοδεύονταν από εκχύσεις δακιτικών λαβών, διαμόρφωσαν τα νησιά Παλαιά και Νέα Καμένη στο κέντρο της καλδέρας. Το ύψος της στήλης της τέφρας υπολογίζεται από τους ηφαιστειολόγους σε περίπου 35 χιλιόμετρα. Από την έκρηξη προκλήθηκε τσουνάμι που έπληξε τα γειτονικά νησιά, σε ακτίνα 50 με 60 χιλιομέτρων, και τις βόρειες ακτές της Κρήτης. Υπολογίζεται ότι έφτασε στις ακτές της Κρήτης 30 με 45 λεπτά μετά την δημιουργία του και είχε ύψος περίπου 15-30 m.

Αποθέσεις θηραϊκής γης (ελαφρόπετρα) από την έκρηξη έχουν βρεθεί στην Κρήτη, τη νοτιοδυτική Τουρκία, ακόμα και στο Δέλτα του Νείλου. Η μεταφορά της τέφρας προς την ανατολή δηλώνει ότι οι άνεμοι έπνεαν κατά τη διάρκεια της έκρηξης από τα δυτικά. Μετά την έκρηξη και τον ενταφιασμό του προϊστορικού οικισμού ακολούθησε καταρρακτώδης βροχή. Οι ποσότητες των ηφαιστειακών αερίων που συγκεντρώθηκαν στην ατμόσφαιρα προκάλεσαν πτώση στην μέση ετήσια θερμοκρασία του πλανήτη έως και 3°C για τουλάχιστον τρία χρόνια.

2.1.3 Το Ηφαιστειακό τόξο του Νοτίου Αιγαίου

Στον χώρο του Αιγαίου και στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου παρατηρείται η καταβύθιση της Αφρικανικής λιθοσφαιρικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική με ταχύτητα 5cm/έτος, γωνία 30-40° και με διεύθυνση BA στον χώρο του Αιγαίου. Το εσωτερικό τμήμα του νησιωτικού αυτού τόξου περιλαμβάνει το Ηφαιστειακό Τόξο του Νοτίου Αιγαίου ενώ το εξωτερικό τμήμα που αποτελεί το όριο μεταξύ των δύο λιθοσφαιρικών πλακών, τοποθετείται στην Ελληνική Τάφρο νότια της Κρήτης. Το Ηφαιστειακό τόξο του Νοτίου Αιγαίου έχει μήκος 500 km και πλάτος 20-40 km και εκτείνεται από την Ηπειρωτική Ελλάδα έως την Τουρκία μέσω των νησιών Αίγινα, Μέθανα, Πόρος, Μήλος, Σαντορίνη, Νίσυρος, Γιαλί και Κως. (Σολδάτος 2011, Friedrich 2007).



Εικόνα 2.1: Το Ηφαιστειακό τόξο του Νοτίου Αιγαίου. (Friedrich, 1994)

Το ηφαιστειακό σύμπλεγμα της Σαντορίνης είναι το πιο ενεργό του Ηφαιστειακού Τόξου του Νοτίου Αιγαίου. Όμως, το πιο ενεργό σημείο της σημερινής ηφαιστειακής κατάστασης θεωρείται ο υποθαλάσσιος ηφαιστειακός κώνος «Κολούμπο» που βρίσκεται σε μικρή απόσταση από τις ΒΑ ακτές της Σαντορίνης. Τα ηφαιστειακά κέντρα του Ηφαιστειακού τόξου του Αιγαίου και οι αντίστοιχες ηλικίες τους, προήλθαν από ραδιοχρονολογήσεις και είναι κατά φάσεις τα παρακάτω (Μουντράκης, 2010):

-<u>Ολιγόκαινο (23,6-33,1 Ma)</u>, Ηφαιστειακά κέντρα Θράκης: Βόρεια της Ξάνθης, Δυτικά και Βόρεια της Αλεξανδρούπολης, Νότια του Σουφλίου.

-<u>Κατώτερο – Μέσο Μειόκαινο (13,2-23,2 Ma)</u>, Ηφαιστειακά κέντρα Βορείου Αιγαίου: Λήμνος, Άγιος Ευστράτιος, Λέσβος, Χίος, Ψαρά – Αντίψαρα, Σκύρος, Εύβοια. -<u>Ανώτερο Μειόκαινο (6-10,4 Ma)</u>, Ηφαιστειακά κέντρα Ανατολικού Αιγαίου: Σάμος, Πάτμος, Κως, Καλόγεροι.

-<u>Πλειόκαινο – Τεταρτογενές (0-5 Ma)</u>, Ηφαιστειακά κέντρα Αλμωπίας και Νοτίου Αιγαιακού τόξου: Σαντορίνη, Μήλος, Νίσυρος, Μέθανα, Κρομμυωνία, Γιαλί, Κως, Πάτμος, Αντίπαρος, Λιχάδες, Καμένα Βούρλα, Ψαθούρα.



Εικόνα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της καταβύθισης της Αφρικανικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική πλάκα (υποπλάκα του Αιγαίου). (Papazachos & Panagiotopoulos, 1993)

Η έναρξη της ηφαιστειότητας του ηφαιστειακού τόξου του Νοτίου Αιγαίου τοποθετείται χρονικά κατά το Πλειόκαινο – Τεταρτογενές με κύρια ηφαιστειακή δραστηριότητα κατά το Πλειστόκαινο. Η ηφαιστειότητα κατά το Πλειόκαινο συνδέεται επίσης με την ενεργή βύθιση της ζώνης Benioff κάτω από το Αιγαίο καθώς και με την ηφαιστειότητα της Αλμωπίας. Ορισμένα από τα ηφαίστεια του Ηφαιστειακού τόξου του Νοτίου Αιγαίου που θεωρούνται γεωλογικά ενεργά, είναι το ηφαίστειο της Σαντορίνης, της Νισύρου, της Μήλου κ.α ενώ παράλληλα συντηρούν σημαντικά γεωθερμικά πεδία.

2.2 Τα πετρώματα της Σαντορίνης

Η Σαντορίνη δομείται κατά ένα μεγάλο μέρος της, από ηφαιστειακά πετρώματα και το μεγαλύτερο μέρος του νησιού καταλαμβάνουν τα πυροκλαστικά υλικά (μεγάλες αποθέσεις ελαφρόπετρας) που προήλθαν από την Μινωική έκρηξη. Στην περιοχή επίσης, συναντάται ένα μικρό μη ηφαιστειακό υπόβαθρο.



Εικόνα 2.3: Γεωλογικός χάρτης της Σαντορίνης (Βουγιουκαλάκης, 1997).

2.2.1 Τα ηφαιστειακά πετρώματα της Σαντορίνης

Η Σαντορίνη αποτελείται σχεδόν εξ ολοκλήρου από ηφαιστειακά πετρώματα τα οποία διακρίνονται ως μία πολύχρωμη ακολουθία στα απότομα τοιχώματα της καλδέρας. Το ηφαιστειακό υπόβαθρο του νησιού, οφείλεται στις πολλαπλές ηφαιστειακές εκρήξεις που έλαβαν χώρα στο νησί συμπεριλαμβανομένης και της μεγάλης Μινωικής έκρηξης, με αποτέλεσμα την επιφανειακή απόθεση τέφρας. Κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου λόγω των επαναλαμβανόμενων ηφαιστειακών εκρήξεων που συνέβαιναν στο νησί, η μορφολογία του συνεχώς άλλαζε κι έτσι ο σχηματισμός της καλδέρας και η πλήρωσή της από υλικά συνέβη τουλάχιστον τέσσερις φορές (Friedrich, 2007).

Τα παλαιότερα ηφαιστειακά πετρώματα της Σαντορίνης απαντώνται στο νότιο μέρος του νησιού στην περιοχή Ακρωτήρι και στα νησιά Χριστιανά εκεί όπου ξεκίνησε η ηφαιστειακή δραστηριότητα του νησιού. Οι περιοχές αυτές αποτελούνται από δακιτικές λάβες οι οποίες παρήχθησαν από το ηφαίστειο της Περιστερίας, ανυψώνοντας τη στάθμη της θάλασσας και παράγοντας ποικίλες ροές πυροκλαστικών αποθέσεων. Ωστόσο σήμερα τα πετρώματα αυτά έχουν υποστεί εξαλλοίωση λόγω της υδροθερμικής δραστηριότητας που υπάρχει στις περιοχές αυτές (Σολδάτος, 2011).

2.2.2 Το μη ηφαιστειακό υπόβαθρο της Σαντορίνης

Το προ-ηφαιστειακό υπόβαθρο του νησιού είναι περιορισμένο και ανήκει στην Αττικοκυκλαδική γεωτεκτονική ζώνη. Επιφανειακές αποθέσεις μη ηφαιστειακής προέλευσης συναντώνται στο νοτιοανατολικό μέρος του νησιού και πιο συγκεκριμένα στο βουνό του Προφήτη Ηλία, στις τοποθεσίες Μέσα Βουνό, Γαβρύλος, Μονόλιθος, Πύργος, στην περιοχή Αθηνιός και στα ακρωτήρια Πλάκα και Θερμιά. Τα πετρώματα που δομούν τις προαναφερθείσες περιοχές είναι Αλπικά μεταμορφωμένα και θαλάσσια ιζηματογενή, και πιο συγκεκριμένα ασβεστόλιθοι και σχιστόλιθοι (Σολδάτος 2011, Friedrich 2007).

2.3 Η εξορυκτική δραστηριότητα τη Σαντορίνης

Η Σαντορίνη γνώρισε μεγάλη εξορυκτική δραστηριότητα από το 1853 και έπειτα, όταν έγιναν γνωστές οι ιδιότητες της ηφαιστειακής τέφρας στην παρασκευή υδραυλικών κονιαμάτων. Οι ιδιαίτερες χημικές ιδιότητες της θηραϊκής γης την έκαναν περιζήτητη στην Ανατολική Μεσόγειο σε όλα τα υδραυλικά έργα π.χ στην κατασκευή χυτής λιθοδομής για προκυμαίες, μόλους και τεχνητούς λίθους ενώ χρησιμοποιήθηκε σε αρκετά σημαντικά λιμενικά έργα, όπως στη Διώρυγα του Σουέζ, στην Κωνστάντζα, στο λιμάνι της Αλεξάνδρειας, στη Χίο κ.α. Έτσι, η μεγάλη ζήτηση της θηραϊκής γης οδήγησε στη δημιουργία ορυχείων στην Οία, στα Φηρά, στο Ακρωτήρι και στη Θηρασιά. Οι αρχικές συνθήκες εξόρυξης ήταν με πρωτόγονα μέσα και αρκετά επικίνδυνες, αφού η θηραϊκή γη εξορυσσόταν σε μεγάλες ποσότητες από τα ορυχεία και για την φόρτωσή της γινόταν ανοιχτή κατρακύλιση του υλικού που δημιουργούσε επικίνδυνες συνθήκες διάβρωσης της περιοχής και διαβίωσης των πολιτών, καθότι η περιοχή γέμιζε με σύννεφα σκόνης. Ακόμη, η μεταφορά και η εμπορία της συνδέθηκαν τον 19° αιώνα με την εφοπλιστική δραστηριότητα στο νησί ενώ τον 20° αιώνα συντέλεσαν στην ανάπτυξη του εφοπλισμού γενικότερα. Ωστόσο, τα ορυχεία σταμάτησαν την εξορυκτική τους δραστηριότητα λόγω της οπτικής ρύπανσης που προκάλεσε η λειτουργία τους αλλά και διότι η τουριστική ανάπτυξη δεν μπορούσε να συνυπάρξει με την επιφανειακή εξόρυξη (Μπελαβίλας, 2009).

2.3.1 Τα ορυχεία των Φηρών

Στο νότιο μέρος των Φηρών βρίσκονται τα ορυχεία της θηραϊκής γης τα οποία καταλαμβάνουν μεγάλη έκταση. Στην περιοχή αυτή υπήρχαν τα ορυχεία ΑΓΕΤ, Χιωτοπούλου, Μπουντούρογλου, Καραγιώργη και Ηφαίστου. Κοντά στον οικισμό των Φηρών τα ορυχεία έχουν φτάσει σκάβοντας στο δρόμο Φηρών-Πύργου με κατακόρυφο μέτωπο βάθους μέχρι και τα 70 m.

Στην περιοχή των παλαιών ορυχείων της Ηφαίστου στα Φηρά, υπάρχει το εργοστάσιο επεξεργασίας της θηραϊκής γης το οποίο ιδρύθηκε το 1929. Στο εργοστάσιο αυτό γινόταν ξήρανση, άλεση θηραϊκής γης, μετατροπή σε λεπτή σκόνη καθώς και εμπορία της σε σάκους. Αρχικά το υλικό διαχωριζόταν σε τρεις κατηγορίες βάσει του μεγέθους των κόκκων του, σε ψιλό, χονδρό ή χονδρότερο. Έπειτα, το υλικό περνούσε στην περιστροφική κάμινο για ψήσιμο ώστε να αφαιρεθεί η περιεχόμενη υγρασία, στη συνέχεια πέρναγε στους μύλους για κονιορτοποίηση και τελικά αποθηκευόταν στα σιλό προκειμένου να συσκευαστεί. Για τη μεταφορά του υλικού στην παραλία, είχε δημιουργηθεί κεκλιμένο επίπεδο 300 m ενώ το εργοστάσιο βρισκόταν σε υψόμετρο 162 m (Μπελαβίλας, 2009).

2.3.2 Τα ορυχεία της Οίας

Τα ορυχεία που βρίσκονται στο βορειοανατολικό μέρος του οικισμού της Οίας, ιδρύθηκαν το 1928 και η σκάλα φόρτωσης ήταν στον όρμο του Αμμουδιού. Το 1932 φορτώνονταν χαρακτηριστικά 500-600 τόνοι θηραϊκής γης την ημέρα. Με αφορμή μια σειρά καταστροφών σε σπίτια που σημειώθηκαν στην περιοχή αλλά και καθιζήσεις ύψους 40 m που υπέστη το έδαφος, τα ορυχεία σταμάτησαν την λειτουργία τους το 1974 (Μπελαβίλας κ.α, 2009).

2.4 Πυριγενή πετρώματα

Τα πυριγενή (ή ηφαιστειακά) πετρώματα προέρχονται από την ψύξη και τη στερεοποίηση του μάγματος, ενός φυσικού πυριτικού τήγματος και αποτελούν το 64,7% του συνολικού όγκου των πετρωμάτων του φλοιού της Γης (Θεοδωρίκας, 1996). Κατά την ηφαιστειακή δραστηριότητα, η δράση των αερίων οδηγεί στον κατακερματισμό των πετρωμάτων και του μάγματος. Όσο πιο εκρηκτική είναι η δράση τόσο πιο έντονος είναι ο κατακερματισμός.

Τα πυροκλαστικά υλικά αποτελούν τα μεμονωμένα θραύσματα του κατακερματισμού των πετρωμάτων και ταξινομούνται βάσει των διαστάσεων του μεγέθους των κλασμάτων τους. Ως βολίδες χαρακτηρίζονται τα τεμάχια με διαστάσεις μεγαλύτερες από 32mm, σαν λιθάρια εκείνα με διαστάσεις από 32mm έως 4mm και σαν ηφαιστειακή σποδός εκείνα με διαστάσεις μικρότερες των 4mm. Τόφφοι χαρακτηρίζονται τα συμπαγή πυροκλαστικά πετρώματα που αποτελούνται από μεσόκοκκα έως λεπτόκοκκα υλικά (π.χ λιθάρια, σποδός), ενώ η τέφρα αποτελεί το λεπτόκοκκο προϊόν των εκρήξεων (που είναι κυρίως άμορφο) το οποίο εκτινάσσεται σε μεγάλο ύψος και μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις. Τέλος, το πυροκλαστικό πέτρωμα είναι το συμπαγές υλικό που σχηματίζεται από τη στερεοποίηση των πυροκλαστικών υλικών.

Ωστόσο εκτός από την παραπάνω ταξινόμηση βάσει μεγέθους, υπάρχουν και άλλες μορφές πυροκλαστικών υλικών που ταξινομούνται με βάση τα φυσικά χαρακτηριστικά τους όπως είναι α) η κίσσηρη (ελαφρόπετρα) που είναι ηφαιστειακή ύαλος ρυολιθικής-ρυοδακιτικής σύστασης και έχει πορώδη εμφάνιση λόγω της απότομης διαφυγής αερίων και της δημιουργίας κοιλοτήτων με ειδικό βάρος μικρότερο του ύδατος και β) η σκωρία που έχει επίσης πορώδη μορφή με μικρότερες κοιλότητες, παχύτερα τοιχώματα και που προκύπτει συνήθως από την ψύξη βασικών λαβών.





Εικόνα 2.4: Τυπική χημική σύσταση ελαφρόπετρας. (Πηγή: www.orykta.gr)

Η κίσσηρη ή ελαφρόπετρα είναι πέτρωμα ηφαιστειακής προέλευσης, πλούσιο σε SiO₂, χημικά αδρανές με σημαντικά χαρακτηριστικά του, το μεγάλο πορώδες (70% έως 75% περίπου) και η μικρή πυκνότητα. Η ύπαρξη φυσαλίδων αερίων στην κίσσηρη δρουν ως μονωτικό και έχει ουδέτερο pH (7-7,3). Η χρήση της μπορεί να γίνει με μικρή επεξεργασία ή και καθόλου.

2.4.1 Ταξινόμηση πυροκλαστικών αποθέσεων πτώσης

Οι πυροκλαστικές αποθέσεις πτώσης περιέχουν πυροκλαστικά υλικά που είναι πιο αδρόκοκκα (βολίδες έως λιθάρια) κοντά στον ηφαιστειακό πόρο και γίνονται βαθμιαία πιο λεπτόκοκκα (λιθάρια έως στάχτη) όσο απομακρυνόμαστε από αυτόν. Η σύσταση των υλικών αυτών είναι όξινη ή βασική και σχετίζεται συνήθως με συγκεκριμένο τύπο ηφαιστειακής δράσης. Έτσι, γίνεται η εξής διάκριση:

- Αποθέσεις πτώσης σκωριών
- Αποθέσεις πτώσης κίσσηρης
- Αποθέσεις πτώσης τέφρας

Ηφαιστειακός τόφφος καλείται το πυροκλαστικό πέτρωμα το οποίο προέρχεται από την απόθεση του εκτινασσόμενου υλικού κατά την παροξυσμική δραστηριότητα ενός ηφαιστείου. Οι ηφαιστειακοί τόφφοι διακρίνονται ανάλογα την φύση των ηφαιστειακών αναβλυσμάτων (βολίδες ή βόμβες, λίθοι, σποδός, άμμοι) και την ορυκτολογική τους σύσταση. Μακροσκοπικά και ορυκτολογικά όταν οι ηφαιστειακοί τόφφοι έχουν σύσταση πορφύρων, ονομάζονται πορφυριτικοί τόφφοι, όταν έχουν άφθονο υαλώδες μέρος ονομάζονται λιπαριτικοί, όταν έχουν σύσταση ανδεσίτη ανδεστιτικοί, σύσταση βασάλτη βασαλτικοί, σύσταση τραχίτη τραχιτικοί κλπ.

Οι τόφφοι εμφανίζουν γενικά στρώσεις που οφείλεται στον μηχανισμό απόθεσης των ηφαιστειακών αναβλυσμάτων είτε στη διεργασία διαγένεσης που ακολούθησε μετά την απόθεση αυτών. Οι τόφφος χρησιμοποιείται ως δομικό υλικό και ειδικότερα ο συμπαγής τύπος. Σε γενικές γραμμές είναι ελαφρύς, μαλακός και λόγω της εύκολης επεξεργασίας του κατά την αρχαιότητα χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό.

2.4.2 Ορυκτολογική και χημική ανάλυση πυριγενών πετρωμάτων

Τα πυριγενή πετρώματα ταξινομούνται κυρίως ανάλογα το ποσοστό του χαλαζία που περιέχουν, το ποσοστό και είδος των αστριοειδών καθώς και ως προς την ποσοτική αναλογία αλκαλιούχων αστρίων προς πλαγιόκλαστα. Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η ταξινόμηση των πυριγενών πετρωμάτων και η μερική χημική σύστασή τους.



Εικόνα 2.5: Διάγραμμα ταξινόμησης των πυριγενών πετρωμάτων. (Πηγή: www.geo.auth.gr)

Μια γενική χημική ταξινόμηση των πετρωμάτων βάσει του ποσοστού του SiO₂ για τα πυριγενή πετρώματα είναι η εξής:
Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση πυριγενών πετρωμάτων ανάλογα με το περιεχόμενο ποσοστό σε SiO2.

SiO ₂	> 63%	63% - 52%	52% - 45%	< 45%
Κατηγορία	όξινα	ενδιάμεσα	βασικά	υπερβασικά
πετρώματος				

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°: Χρωστικές ουσίες και Χρωματομετρία

3.1 Η ιστορία του Χρώματος

Το χρώμα φαίνεται πως είχε σημαντικό ρόλο στη ζωή του ανθρώπου από αρχαιοτάτων χρόνων, στο χώρο των τεχνών, της υφαντουργίας, της αρχιτεκτονικής, στη διακόσμηση εργαλείων και όπλων, για καλλωπισμό κλπ. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται από τα ευρήματα αρχαιολόγων που περιλαμβάνουν εξοπλισμούς άλεσης και χρωστικές που ανακαλύφθηκαν σε σπηλιά κοντά στην Λουσάκα της Ζάμπια και που χρονολογούνται μεταξύ των περιόδων 350.000 και 400.000 χρόνων π.Χ. Επίσης, σημαντικές ενδείξεις για την χρήση χρωστικών κατά την προϊστορική περίοδο προκύπτουν από την ανακάλυψη έγχρωμων τοιχογραφιών όπως αυτές στα σπήλαια του Λασκώ (στη Γαλλία) και της Αλταμίρα (στην Ισπανία) οι οποίες χρωματίστηκαν με οξείδιο του σιδήρου χωρίς συνδετικό μέσο και χρονολογούνται από το 1500 π.Χ.



Εικόνα 3.1: Έγχρωμη τοιχογραφία στο σπήλαιο Altamira της ΒΔ Ισπανίας (1500 π.Χ). (Ramessos, 2008)

Οι άνθρωποι των σπηλαίων χρησιμοποιούσαν κίτρινη και κόκκινη ώχρα, κιμωλία και μαύρο άνθρακα υπό μορφή αιθάλης (έπειτα από ψήσιμο των ζωικών υπολειμμάτων), για να αποδώσουν χρώμα στα έργα τους (http://xromata.com).

Οι Αιγύπτιοι γύρω στο 4000 π.Χ, χρησιμοποιούσαν ορυκτά ως χρωστικές ουσίες των οποίων τα χρώματα καθάριζαν από τις εδαφικές προσμίξεις πλένοντάς τα και δίνοντάς τους ένταση και καθαρότητα. Το 3000 π.Χ χρησιμοποιούνταν ευρέως το

χρώμα «Αιγυπτιακό μπλε» (Egyptian Blue) το οποίο παραγόταν κατά την θέρμανση χαλαζιακής άμμου μαζί με χαλκό και ανθρακικό ασβέστιο σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν μεταξύ 800 °C και 1000 °C.



Εικόνα 3.2: Αιγυπτιακό μπλε (Egyptian blue) ως φυσική χρωστική. (Προσωπικό αρχείο)

Άλλες φυσικές χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν την ίδια περίοδο προήλθαν από τα ορυκτά μαλαχίτης για το πράσινο χρώμα, αζουρίτης για το μπλε και το μωβ χρώμα και κιννάβαρι που είναι γνωστό ως το πρώτο έντονο κόκκινο ορυκτό. Επίσης, παρασκεύαζαν χρώματα από χώμα και γύρω στο 1500 π.Χ είχαν αρχίσει να εισάγουν ινδικό και αλιζάρι για την δημιουργία κυανών και ερυθρών αποχρώσεων. Έως το 1000 π.Χ είχαν αναπτύξει βερνίκι από το κόμμι της ακακίας (αραβικό κόμμι) που συνέβαλε στη διατήρηση της τέχνης τους (http://xromata.com).



Εικόνα 3.3: Αιματίτης (Hematite), Αζουρίτης (Azurite) και Μαλαχίτης (Malachite) ως φυσικές χρωστικές. (Προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 3.4: Κιννάβαρι (Cinnabar) ως φυσική χρωστική. (Προσωπικό αρχείο)

Οι Έλληνες πρόσθεσαν στην παλέτα τους, τον λευκό μόλυβδο που αποτέλεσε και το πρώτο αδιαφανές λευκό. Για να λάβουν το αδιαφανές λευκό χρώμα, στοίβαζαν ταινίες μολύβδου ανάμεσα σε ξύδι και κοπριά ζώων για διάστημα αρκετών μηνών. Επίσης, χρησιμοποιούσαν και τον κόκκινο μόλυβδο από το 1960 έως το 1990. Η παραγωγή της πορφύρας (Tyrian purple) για τη χρήση της ως βαφή υφασμάτων είχε αρχίσει ήδη από το 1200 π.Χ από του Φοίνικες και συνεχίστηκε από τους Έλληνες και τους Ρωμαίους έως την πτώση της Κωνσταντινούπολης (1453 μ.Χ). Η πορφύρα κατασκευαζόταν από τις βλέννες του ομώνυμου κοχυλιού πορφύρα και η παραγωγή της ήταν αρκετά δαπανηρή. Αποτέλεσε σύμβολο δύναμης και πλούτου καθότι μόνο οι άνθρωποι της ανώτερης κοινωνικής τάξης μπορούσαν να αγοράσουν τη συγκεκριμένη βαφή. Το λάπις λαζούλι (lapis lazuli) περιλάμβανε το ορυκτό

λαζουρίτης, το οποίο συναγωνιζόταν το κόστος του χρυσού, καθώς από το εν λόγω ορυκτό μπορούσε να ληφθεί το κυανό χρώμα ενώ κύρια πηγή εξαγωγής του ήταν μια συγκεκριμένη οροσειρά του Αφγανιστάν, αρκετά απομακρυσμένη περιοχή για την εποχή εκείνη. Το κυανό αυτό χρώμα κοσμούσε Αιγυπτιακά ταφικά πορτραίτα, τα Κοράνια του Ιράν κ.α. Η χρήση χρωστικών ουσιών ήταν χαρακτηριστική της τέχνης του αρχαίου Ελλαδικού χώρου και της αρχαίας ελληνικής τέχνης, είτε ως στοιχείο διακόσμησης επιφανειών στον τομέα της αρχιτεκτονικής είτε ως στοιχείο της αγγειοπλαστικής τέχνης. Από την Κρήτη του 2200-1600 π.Χ, διασώζονται μέχρι σήμερα καμαραϊκά αγγεία με πολύχρωμες διακοσμήσεις και η επίδραση της κρητικής έγχρωμης τοιχογραφίας φαίνεται να επηρέασε και άλλα νησιά του Αιγαίου με χαρακτηριστικό παράδειγμα τις τοιχογραφίες στο Ακρωτήρι της Θήβας (Πουλιόπουλος & Χατζημπαλάση, 2007).

Κατά την εποχή της Αναγέννησης (14^{ος} αιώνα μ.Χ), οι Ιταλοί εξέλιξαν και βελτίωσαν σε σημαντικό βαθμό τις χρωματικές παλέτες που κληρονόμησαν από τους Αιγυπτίους και τους Έλληνες. Στην αρχαία Αίγυπτο, το πράσινο ήταν το σύμβολο της αναγέννησης και προσπαθούσαν να χρησιμοποιήσουν τον μαλαχίτη (ορυκτό του χαλκού) για να ζωγραφίσουν τους τοίχους τάφων. Ωστόσο, ήταν ακριβό και εύκολα γινόταν μαύρο με την πάροδο του χρόνου. Έτσι, οι αρχαίοι Ρωμαίοι βρήκαν τη λύση για να διατηρήσουν το χρώμα. Μούλιαζαν χάλκινες πινακίδες στο κρασί για να δημιουργήσουν χαλκοσκουριά, μια πράσινη χρωστική ουσία που προκύπτει από την διάβρωση του μετάλλου. Χρησιμοποίησαν αυτό το χρωστικό για μωσαϊκά, τοιχογραφίες και βιτρό (http://xromata.com).

Τον 16° αιώνα άρχισε να χρησιμοποιείται στις βαφές υφασμάτων το καρμίνιο, μια κόκκινη χρωστική που αποτελούσε παράγωγο της αποξήρανσης και κονιορτοποίησης των παρασιτικών εντόμων κοξινέλ που εντοπίστηκαν σε περιοχές της κεντρικής και νότιας Αμερικής. Το καρμίνιο χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα σαν βαφή υφασμάτων, χρωστική τροφίμων, χρωστική καλλυντικών και σχεδόν σε κάθε είδος βαφής. Ωστόσο, οι Ιθαγενείς του Περού παρήγαγαν και χρησιμοποιούσαν το κόκκινο χρώμα των κοξινέλ τουλάχιστον από το 700 μ.Χ και πολύ πριν το ανακαλύψουν οι Ευρωπαίοι (http://xromata.com). Το 1775, ο Σουηδός χημικός Καρλ Βίλχεμ Σιλ, δημιούργησε μια ανόργανη πράσινη φωτεινή απόχρωση από μια τοξική χημική ουσία, τον αρσενίτη η οποία και αποδείχτηκε θανατηφόρα. Το Scheele's Green όπως ονομάστηκε το χρώμα αυτό, ήταν πολύ δημοφιλές έως τα τέλη του 19^{ου} αιώνα και χρησιμοποιήθηκε σε χαρτί, ταπετσαρίες, υφάσματα ακόμη και σε παιδικά παιχνίδια. Ωστόσο, κάποια περιοδικά του 19^{ου} αιώνα, αναφέρουν περιπτώσεις παιδιών που αρρώστησαν σε πράσινα δωμάτια και κυρίες με πράσινα φορέματα που επίσης αρρώστησαν από την εισπνοή τοξικών στοιχείων. Μία ενδιαφέρουσα εικασία ορισμένων ιστορικών, αφορά στον θάνατο του Ναπολέοντα Βοναπάρτη το 1821 του οποίου η κρεβατοκάμαρα είχε ταπετσαρία που ήταν φτιαγμένη από αυτή τη θανατηφόρα απόχρωση (http://xromata.com).

Η δημιουργία αρκετών συνθετικών χρωστικών έγινε από λάθος, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τη μωβεΐνη και τη φθαλοκυανίνη. Το 1856, στην προσπάθειά του να βρει τρόπο σύνθεσης της κινίνης (οξειδώνοντας την ανιλίνη), ένα φάρμακο κατά της ελονοσίας, ο Άγγλος χημικός William Henry Perkin ανακάλυψε τη συνθετική χρωστική μωβεΐνη, που έβαφε το μετάξι με όμορφη ιώδη χροιά. Ο Karl Neumman προχώρησε στη μετατροπή του ανυδρίτη στη χρωστική «ινδικό» καταργώντας τη βιομηχανία παραγωγής φυσικού ινδικού. Η ανακάλυψη των φθαλοκυανίνων αποδίδεται στον A.G Dandridge, όταν διεξήγαγε μελέτη της δομής του κυανού προϊόντος που εμφανίστηκε στο άκρο του χαρτιού που χρησιμοποίησε για να μεταφέρει τηγμένο φθαλικό ανυδρίτη (http://molwave.chem.auth.gr).

Την περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης (19^{ος} αιώνας), οι νέες χρωστικές βασίστηκαν κυρίως σε χημικές συνθέσεις π.χ cobalt blue, violate green, yellow ενώ δεν άργησαν να αντικαταστήσουν πλήρως τις φυσικές χρωστικές. Η πρώτη συνθετική ουλτραμαρίνα δημιουργήθηκε στα πλαίσια ενός γαλλικού διαγωνισμού, το 1828. Στη συνέχεια, η απομόνωση νέων χημικών στοιχείων συντέλεσε στη διεύρυνση της χρωματικής παλέτας ενώ πολλές χρωστικές που κατασκευάστηκαν εκείνη την περίοδο θεωρούνται ως «παραδοσιακές» και βρίσκουν εφαρμογή ακόμα και σήμερα (Ελευθεριάδης κ.α, 2015).

Τον 20° αιώνα ακολούθησε περαιτέρω εξέλιξη και βελτίωση των χρωστικών ουσιών ενώ δημιουργήθηκαν οι οργανικές χρωστικές με χαρακτηριστικό παράδειγμα το Lemon yellow και το λευκό του τιτανίου, ίσως το πιο σημαντικό λευκό χρώμα, λόγω της εξαιρετικής καλυπτικής του ικανότητας (Κατσιώτης, ΕΜΠ). Η υπεροχή των συνθετικών χρωστικών έναντι των φυσικών, έγκειται στην ομοιομορφία και στη σταθερότητα της βαφής, ενώ η παραγωγή τους δεν παρουσιάζει δυσκολίες σε μεγάλη κλίμακα.

3.1.1 Ορισμός χρωστικών ουσιών

Οι χρωστικές ουσίες είναι λεπτόκοκκες σκόνες φυσικές ή συνθετικές, οργανικές ή ανόργανες που είναι αδιάλυτες πούδρες σε διασπορά. Όταν προστεθούν σε υγρά δίνουν απόχρωση λευκή ή έγχρωμη και άλλες ιδιότητες του χρώματος όπως καλυπτικότητα, αντοχή, σκληρότητα και αντιδιαβρωτική προστασία. Οι χρωστικές χαρακτηρίζονται από την ιδιότητά τους να απορροφούν μέρος του ορατού φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (400-700nm) (Πουλιόπουλος & Χατζημπαλάση, 2007).

Στη φύση, σε σχετικά καθαρή κατάσταση βρίσκονται οι ώχρες και οι έγχρωμες γαίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς κάποια ιδιαίτερη επεξεργασία. Επιπλέον, υπάρχουν κάποιες ομάδες ορυκτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φυσικές χρωστικές αφού υποστούν λειοτρίβηση προκειμένου να επιτευχθεί η απαραίτητη κοκκομετρία του υλικού και η απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμίξεων (Ιωαννίδης, 2018).

3.1.2 Ιδιότητες χρωστικών ουσιών

Οι κύριες ιδιότητες των χρωστικών που πρέπει να μελετώνται και να λαμβάνονται υπόψη προκειμένου να γίνει η σωστή επιλογή μια χρωστικής ουσίας για μια εργασία π.χ ζωγραφική είναι οι ακόλουθες (Ιωαννίδης, 2018).

- <u>Χημική σταθερότητα και αδράνεια</u>: Η χρωστική ουσία πρέπει να είναι χημικά σταθερή και αδρανής ώστε να μην αντιδρά με το επίστρωμα επικάλυψης και να μη χάνεται η χρωματική της ιδιότητα (π.χ ξεθώριασμα). Επιπλέον, πρέπει να είναι ανθεκτική στις διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι χρωστικές που δεν έχουν αυτά τα χαρακτηριστικά χρησιμοποιούνται σε μίγματα με οργανικούς διαλύτες οι οποίοι δημιουργούν προστατευτικό περίβλημα γύρω από τους κόκκους της χρωστικής.
- Ικανότητα χρωματισμού και επικάλυψης: Η ικανότητα της χρωστικής να αποδίδει το χρώμα της σε άλλα υλικά ονομάζεται ικανότητα χρωματισμού. Η ικανότητα επικάλυψης μιας χρωστικής αφορά το ελάχιστο πάχος χρωματικού

στρώματος που απαιτείται για να επικαλυφθεί ολοκληρωτικά το υποκείμενο στρώμα.

- Καλυπτική ικανότητα: Η καλυπτική ικανότητα είναι η ιδιότητα των χρωστικών ουσιών να κρύβουν την επιφάνεια που εφαρμόζονται. Στις λευκές χρωστικές ουσίες, η μεγαλύτερη διασπορά του χρώματος έχει σαν αποτέλεσμα την καλύτερη λευκότητα και καλυπτική ικανότητα.
- Μέγεθος και σχήμα κόκκων: Οι χρωστικές, για να είναι αποτελεσματικές ως προς την επίστρωση πρέπει να μπορούν να παράγουν ένα χρώμα που να εφαρμοστεί ομοιόμορφα και να σχηματίζει ένα ομοιόμορφο στρώμα επικάλυψης. Το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων της χρωστικής, επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό αυτή την ιδιότητα καθώς δημιουργούνται διαφορετικές αποχρώσεις που μπορούν να σχηματίζουν λείες ή τραχείες επιφάνειες. Το ποσοστό της ανάκλασης του προσπίπτοντος φωτός της χρωστικής καθορίζεται από το μέγεθος των κόκκων της, με τους μικρούς κόκκους να κάνουν το επίστρωμα αδιαφανές και τους μεγάλους να προκαλούν προβλήματα τραχύτητας στην επιφάνεια. Επιπροσθέτως, η καθαρότητα και η φωτεινότητα του διάχυτου φωτός των χρωστικών ουσιών εξαρτώνται από τη χρωματική απορρόφηση, το μέγεθος, τη μορφή και την υφή των κόκκων τους. Ωστόσο, πολλές από τις γεώδεις χρωστικές ουσίες (π.χ πράσινη γη, ακατέργαστη σιέννα), ιζηματογενούς προέλευσης είναι λεπτόκοκκες αλλά δεν είναι ομοιογενείς. Για να χρησιμοποιηθεί το ακατέργαστο υλικό, πρέπει να ακολουθηθεί μια συγκεκριμένη διαδικασία. Αρχικά, αναδεύεται σε μεγάλες δεξαμενές με νερό και αφήνεται έτσι ώστε να πέσουν τα πιο αδρόκοκκα μόρια, έτσι απομακρύνονται τα λεπτόκοκκα που συγκρατούνται στο αιώρημα.
- Δείκτης διάθλασης: Ο δείκτης διάθλασης μιας χρωστικής ουσίας καθορίζει τον βαθμό αδιαφάνειας του χρωματικού στρώματος. Πρόκειται ουσιαστικά, για την ιδιότητα που ορίζει τον βαθμό διαπερατότητας της χρωστικής από το φως με όρους ανάκλασης και προσρόφησης. Ο δείκτης διάθλασης είναι σημαντικός επειδή η καλυπτική ικανότητα μιας διαφανούς χρωστικής ουσίας είναι ανάλογη προς το δείκτη διάθλασης των κόκκων της. Για παράδειγμα, το διοξείδιο του τιτανίου με δείκτη διάθλασης 2,55 έχει καλύτερη καλυπτική ικανότητα από κάθε άλλη λευκή χρωστική, μειώνοντας έτσι το ελάχιστο πάχος του απαιτούμενου χρωματικού υποστρώματος για την επιθυμητή

αδιαφάνεια. Το λευκό του μολύβδου και του ψευδαργύρου έχουν δείκτη διάθλασης περίπου 2,00 και συνεπώς μικρότερη καλυπτικότητα. Με τη μείωση της διαφοράς του δείκτη διάθλασης χρωστικής και του διαλύτη, μειώνεται η καλυπτικότητα ενώ η αδιαφάνεια χάνεται όταν ο δείκτης διάθλασης χρωστικής και διαλύτη έχουν την ίδια τιμή. Επίσης, το ποσό που ανακλάται από μια περιοχή της επιφάνειας ενός κόκκου χρωστικής αυξάνεται με τον δείκτη διάθλασης. Οι κόκκοι ανακλούν περισσότερο φως όταν περιβάλλονται από αέρα και λιγότερο όταν περιβάλλονται από κάποιο μέσο διάδοσης. Συνεπώς, όσο υψηλότερος είναι ο δείκτης διάθλασης της χρωστικής

- Ειδικό βάρος: Το ειδικό βάρος της χρωστικής αφορά τον λόγο του βάρους της μετρούμενο σε γραμμάρια (g) ως προς τον καθαρό όγκο των κόκκων της σε κυβικά εκατοστά (cm³) σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές ίσου όγκου νερού. Το ειδικό βάρος της χρωστικής επηρεάζει σε ένα βαθμό την ομοιογένειά της και γι' αυτό απαιτείται έλεγχος αυτού πριν τη χρήση της σε ένα υπόστρωμα.
- Ικανότητα προσρόφησης οργανικού μέσου: Ως απορρόφηση ελαίου ορίζεται η ποσότητα του οργανικού μέσου (λινέλαιο) που απαιτείται να προσροφηθεί από 100 g χρωστικής ουσίας, προκειμένου να μετατραπεί σε πολτό και εύπλαστη μάζα.

3.1.3 Κατηγορίες χρωστικών ουσιών

Με βάση την απόχρωση, οι χρωστικές ύλες διακρίνονται σε: i) λευκές και ii) έγχρωμες. Επίσης, ανάλογα με την προέλευσή τους ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, i) στις τεχνητές και ii) στις φυσικές (Ιωαννίδης, 2018).

Οι φυσικές χρωστικές υποδιαιρούνται σε επίσης δύο κατηγορίες, i) σε οργανικές και ii) σε ανόργανες. Οι οργανικές χρωστικές έχουν φυτική ή ζωική προέλευση, δεν έχουν μεγάλη αντοχή σε βάθος χρόνου και κατατάσσονται ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και τον τρόπο βαφής σε άλλες υποκατηγορίες. Οι ανόργανες χρωστικές, προέρχονται από φυσικούς λίθους (ορυκτά) και γαίες, χρησιμοποιούνται σε μορφή σκόνης έπειτα από λειοτρίβησή τους και παραμένουν αδιάλυτες στο νερό (Ιωαννίδης, 2018). Μια ακόμα διάκριση των χρωστικών είναι σε i) χρώματα βαφής (dyes) και ii) χρώματα επίστρωσης (pigments). Τα χρώματα επίστρωσης είναι πρακτικά αδιάλυτα στο μέσον από το οποίο συγκρατούνται και εφαρμόζονται στο υπόστρωμα με κάποιο συνδετικό μέσο π.χ ένα πολυμερές. Αντιθέτως, τα χρώματα βαφής εφαρμόζονται στο υπόστρωμα (π.χ ύφασμα, δέρμα, χαρτί κλπ.) από ένα υγρό, στο οποίο είναι πλήρως ή μερικώς διαλυτά. Επιπλέον, τα χρώματα βαφής είναι απαραίτητο να έχουν κάποια συνάφεια με το υπόστρωμα στο οποίο χρησιμοποιούνται (Πουλιόπουλος & Χατζημπαλάση, 2007).

3.1.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις συνθετικών χρωστικών

Στην καθημερινότητα, οι χρωστικές ενώσεις έρχονται σε άμεση επαφή με τους εργαζομένους στη βιομηχανία παραγωγής τους, με τους καταναλωτές αλλά και τα έμβια όντα που βρίσκονται στους υγρούς αποδέκτες των χρωστικών. Συνεπώς, η συνεχής αναπτυσσόμενη έρευνα στην βιομηχανία της παραγωγής χρωμάτων, δημιούργησε την ανάγκη μελέτης των βλαβερών επιπτώσεων των χρωμάτων και των πρόδρομων υλών παραγωγής τους στην υγεία και το περιβάλλον. Αρχικά, διαπιστώθηκε ότι τα προϊόντα μεταβολισμού ή διάσπασης των αζωχρωμάτων είναι καρκινογόνες άμινες και για τον λόγο αυτό απαγορεύτηκε η χρήση τους ενώ εντατικοποιήθηκαν οι έλεγχοι για την ανίχνευση φορμαλδεΰδης, βαρέων μετάλλων, φυτοφαρμάκων και χλωριωμένων ενώσεων που χρησιμοποιούνταν ως βοηθητικά βαφής ή φινιριστικά μέσα στην κλωστοϋφαντουργία. Το γεγονός αυτό, έστρεψε το ενδιαφέρον της βιομηχανίας χρωμάτων στον σχεδιασμό των λεγόμενων «οικολογικών προϊόντων» με νέες προδιαγραφές ασφαλείας και μη τοξικότητας ώστε να ανταποκρίνονται περισσότερο στην οικολογική πολιτική. Οι φυσικές χρωστικές δεν πρόκειται να αντικαταστήσουν ποτέ πλήρως τα συνθετικά χρώματα για τον λόγο ότι έχουν χαμηλότερες βαφικές ιδιότητες, είναι μικρότερης χρωστικής ισχύος και η παραγωγή τους είναι περιορισμένη. Ωστόσο, μπορούν να τις αντικαταστήσουν σε ένα σημαντικό βαθμό (Ελευθεριάδης κ.α, 2015).

3.2 Το χαρακτηριστικό γνώρισμα του «χρώματος»

Χρώμα ονομάζεται το οπτικό αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του ορατού φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας του φωτός με τα διάφορα υλικά, γίνεται αντιληπτό με το αισθητήριο της όρασης – τον οφθαλμό και σχετίζεται άμεσα με την ευαισθησία της όρασης του παρατηρητή. Συνεπώς, η αντίληψη του χρώματος είναι υποκειμενική και είναι επιτακτική ανάγκη ο αντικειμενικός καθορισμός του με τη βοήθεια της χρωματομετρίας. Η υποκειμενική αίσθηση ενός χρώματος εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας του ορατού φάσματος (π.χ κίτρινη) ή από την συμβολή των μηκών κυμάτων των διαφόρων ακτινοβολιών του φάσματος που δέχεται ο οφθαλμός (Ορφανάκος, 2004).

Σύμφωνα με την θεωρία της απορρόφησης, κάθε έγχρωμο αντικείμενο απορροφά μία ή περισσότερες από τις χρωματικές περιοχές του ηλιακού φωτός ακτινοβολίας ενώ η συνισταμένη των υπολοίπων ανακλώμενων χρωμάτων δίνει στον αμφιβληστροειδή χιτώνα του οφθαλμού την αίσθηση του συμπληρωματικού χρώματος που απορροφήθηκε. Ένα έγχρωμο αντικείμενο, που απορροφά για παράδειγμα την κίτρινη ακτινοβολία σε μήκος κύματος 580-595 nm, φαίνεται ως μπλε (435-480 nm) και αντιστρόφως. Το μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας (κίτρινο, κυανό κ.α) εξαρτάται από τη χημική δομή του έγχρωμου συστατικού (χρώμα) ενώ η ένταση απορρόφησης εξαρτάται και από την ποσότητά του. Εν συνεχεία, ο πλήρης χαρακτηρισμός ενός χρώματος προκύπτει ως συνιστώσα τριών ιδιοτήτων του (Ορφανάκος, 2004):

- τη χροιά (hue) που αναφέρεται σε ένα χρώμα (λ.χ κόκκινο)
- τη φωτεινότητα (lightness) που χαρακτηρίζει ένα χρώμα ως φωτεινό ή σκοτεινό και διακρίνει το λευκό από το γκρι και το μαύρο π.χ φωτεινό ή σκούρο κόκκινο και αναφέρεται στο ποσοστό της φωτεινής ακτινοβολίας που αντανακλάται από την επιφάνεια του υλικού και
- τον κορεσμό (chroma, saturation) που φανερώνει την προσέγγιση της έντασης (καθαρότητα δύναμης) του χρώματος προς το συσχετιζόμενο φασματικό χρώμα, π.χ ανοιχτό ή έντονο κόκκινο

Έτσι, όλα τα χρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε έναν τρισδιάστατο χώρο όπως αυτός που απεικονίζεται στην εικόνα 3.5, όπου η χροιά και ο κορεσμός βρίσκονται πάντα στο ίδιο επίπεδο και κάθετα σε αυτό είναι ο άξονας της φωτεινότητας L (μαύρο-λευκό). Ο τρισδιάστατος αυτός χώρος παρουσιάζει την αντίληψη του χρώματος από τον ανθρώπινο οφθαλμό ως βάση στην οποία στηρίζονται όλα τα συστήματα ταξινόμησης. Η εικόνα 3.5 παρουσιάζει σε ένα θεωρητικό χώρο τη σχέση φωτεινότητας και κορεσμού για μια συγκεκριμένη χροιά και την υποκειμενική αποτίμηση ενός χρώματος.



Εικόνα 3.5: Τρισδιάστατη παρουσίαση των χρωμάτων βάσει της χροιάς, της φωτεινότητας και του κορεσμού. (Αντωνιάδης κ.α, Πάτρα: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο. Η Τέχνη και η Επικοινωνία στις γραφικές Τέχνες, Τόμος Γ, Χρώμα)

3.3 Ο ρόλος του χρώματος στα υλικά

Το χρώμα ως ιδιότητα των υλικών είναι πολύ σημαντικό όταν χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό σε προϊόντα των οποίων το χρώμα είναι ουσιώδης ιδιότητα π.χ στις βιομηχανίες χρώματος, χαρτιού και άλλα. Γενικά, τα πληρωτικά με τη μεγαλύτερη λευκότητα είναι περισσότερο αποδεκτά στην αγορά. Όσο πιο καθαρό είναι το ανθρακικό ασβέστιο, τόσο πιο λευκό είναι το προϊόν ενώ οι χρωματικές αλλαγές οφείλονται σε ορυκτές προσμίζεις. Επιπλέον, διαφορές στις φυσικές ιδιότητες όπως για παράδειγμα το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων του υλικού καθώς και τα χημικά και ορυκτολογικά του συστατικά μπορούν να επηρεάσουν το χρώμα. Για την επίτευξη του επιθυμητού χρώματος αρχικά γίνεται λειοτρίβηση του υλικού, έπειτα ταξινόμηση του μεγέθους των κόκκων και ακολουθεί η επεξεργασία αυτού για την απομάκρυνση των συστατικών που μεταβάλλουν το χρώμα του (Ορφανάκος, 2004).

3.4 Η φύση του χρώματος

Τα αντικείμενα στη φύση εμφανίζονται χρωματιστά γιατί εκπέμπουν ακτινοβολία διαφόρων μηκών κύματος, απορροφούν ακτινοβολία η οποία αλλοιώνεται πριν φτάσει σε αυτόν που την παρατηρεί, ανακλούν (σκεδάζουν) μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ή και συνδυασμό όλων των παραπάνω. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η ανάμιξη διαφόρων συχνοτήτων και εντάσεων ανά συχνότητα και δίνει την αίσθηση του χρώματος (Ορφανάκος, 2004).

3.5 Συστήματα ταξινόμησης χρωμάτων

Η μεγάλη ποικιλία χρωμάτων που μπορεί να αντιληφθεί ο ανθρώπινος οφθαλμός οδήγησε στην ανάγκη κατάταξης αυτών σε συστήματα ταξινόμησης. Πρόκειται για μοντέλα που δίνουν τη δυνατότητα καθορισμού και αναπαραγωγής χρωμάτων στο χώρο των τεχνών, της τηλεόρασης, της φωτογραφίας, της κλωστοϋφαντουργίας, των πλαστικών κ.α. Σε κάθε χρώμα αντιστοιχούν κωδικοί αριθμοί οποιουδήποτε χρώματος οι οποίοι προκύπτουν από μετρήσεις με εξειδικευμένα όργανα όπως είναι οι σαρωτές, τα πυκνόμετρα σάρωσης, τα χρωματόμετρα, οι βιντεοκάμερες και τα φασματοφωτόμετρα (Ορφανάκος, 2004).

Στην παρούσα εργασία, έγινε χρήση του συστήματος CIE που ορίζει τρία μεγέθη (χροιά, φωτεινότητα, κορεσμός) για τον χαρακτηρισμό του χρώματος ενός αντικειμένου. Για τη μέτρηση του χρώματος καθοριστικοί παράγοντες είναι η φωτεινή πηγή με την οποία γίνεται η παρατήρηση του υλικού, η ανάκλαση του προσπίπτοντος φωτός από το έγχρωμο υλικό καθώς επίσης και η ευαισθησία του παρατηρητή ως προς τις διάφορες ακτινοβολίες. Από τους τρεις αυτούς παράγοντες, εκείνος που διαφοροποιείται πάντοτε είναι το έγχρωμο αντικείμενο.

Τα αντικείμενα διακρίνονται σε διαφανή, ημιδιαφανή και αδιαφανή καθώς το φως συμπεριφέρεται διαφορετικά σε κάθε περίπτωση. Τα διαφανή υλικά απορροφούν μέρος του φωτός και το υπόλοιπο τα διαπερνάει π.χ έγχρωμα γυαλιά, φίλτρα. Τα ημιδιαφανή υλικά απορροφούν ένα μέρος του φωτός και σκεδάζουν ένα μέρος από το διερχόμενο φως. Τέλος, τα αδιαφανή υλικά απορροφούν ένα μέρος του φωτός και ανακλούν το υπόλοιπο. Επίσης, υπάρχουν και δευτερεύοντες παράγοντες που διαφοροποιούν το παρατηρούμενο χρώμα, όπως είναι η κατεύθυνση του φωτισμού και της παρατήρησης, η γυαλάδα της επιφάνειας και το φόντο που περιβάλλει το χρώμα του (Ορφανάκος, 2004).

49

3.5.1 Η Διεθνής ένωση φωτισμού (CIE)

Η CIE (Commission International de l'Eclairage) κατέληξε στον αντικειμενικό καθορισμό της φωτεινής πηγής και του παρατηρητή προτείνοντας τη χρήση πρότυπων φωτεινών πηγών με μέτρο αναφοράς αυτών το μέλαν σώμα, ένα υλικό δηλαδή που όταν θερμανθεί ακτινοβολεί. Με την αύξηση της ακτινοβολίας το θερμαινόμενο φως μετατρέπεται από κόκκινο μέσω του κίτρινου χρώματος σε λευκό. Έτσι, γίνεται ένας συσχετισμός μεταξύ θερμοκρασίας (σε Kelvin, °K) και φωτός. Επομένως, η τεχνητή πηγή D65 που αντιπροσωπεύει το μέσο φως της ημέρας και η αντίστοιχη πρότυπη φωτεινή πηγή D65 αντιστοιχούν σε 6500 °K. Σύμφωνα με τη CIE, έχει ορισθεί η ευαισθησία του παρατηρητή η οποία εκφράζεται με πρότυπες τιμές που αντιστοιχούν στην ανταπόκριση του οφθαλμού στα βασικά χρώματα: κόκκινο (700 nm), πράσινο (556 nm) και μπλε (436 nm) του ορατού φάσματος, ώστε η ευαισθησία τελικά να βασίζεται στην τριχρωματική θεωρία αντίληψης του γρώματος. Οι πρότυπες αυτές τιμές είναι συναρτήσεις που εξασφαλίζουν την αντικειμενικότητα σε όλο το ορατό φάσμα και υπάρχουν δύο γωνίες (πεδία) παρατήρησης 2° και 10° και επομένως αντίστοιχες πρότυπες τιμές (συναρτήσεις) (Ορφανάκος, 2004). Στη παρούσα εργασία, επιλέχθηκε το πεδίο παρατήρησης των 10°.

3.5.2 Το σύστημα μέτρησης του χρώματος CIE Lab

Το χρώμα εκφράζεται με μαθηματικές τιμές από τη CIE (International Commission on illumination, 1976) που προκύπτουν από εξισώσεις. Η CIE χρησιμοποιεί το μοντέλο CIE Lab ή αλλιώς το μοντέλο L*, a*, b*, δηλαδή ένα τρισορθογώνιο σύστημα με άξονες τα μεγέθη L, a, b τα οποία υπολογίζονται βάσει των τιμών των τριχρωματικών συντελεστών X, Y, Z από μαθηματικές σχέσεις. Το εργαστηριακό μοντέλο CIE Lab περιλαμβάνει ολόκληρο το φάσμα χρωμάτων συμπεριλαμβανομένων εκείνων που δεν μπορεί να διακρίνει ο ανθρώπινος οφθαλμός. Το CIE Lab χρησιμοποιείται σε αρκετές βιομηχανίες. Οι χρήσεις του περιλαμβάνουν τον ακριβή προσδιορισμό χρωμάτων ζωγραφικής, για βαφές (υφασμάτων, πλαστικών κλπ), μελάνια εκτύπωσης και χαρτιού. Σήμερα, είναι πολύ διαδεδομένο στον προσδιορισμό πρότυπων εκτύπωσης (printing standards) όπως του ISO-12647 και χρησιμοποιείται έναντι της μεθόδου πυκνομετρίας.

Ο παράγοντας L εκφράζει την φωτεινότητα με τιμές 0-100 ενώ οι παράγοντες a και b δίνουν πληροφορίες που αφορούν το χρώμα. Για θετικές τιμές του a, το χρώμα θεωρείται κόκκινο ενώ για αρνητικές, πράσινο. Για θετικές τιμές του b, το χρώμα θεωρείται κίτρινο ενώ για αρνητικές, μπλε. Οι παράμετροι a, b τέμνονται στο ουδέτερο σημείο του κέντρου που αντιστοιχεί το χρώμα γκρι, το μαύρο ή το λευκό. Το CIE Lab βασίζεται στην αρχή, ότι ένα χρώμα δεν μπορεί να είναι ταυτόχρονα κόκκινο και πράσινο ή μπλε και κίτρινο, αντίστοιχα. Το κέντρο κάθε άξονα a, b είναι το σημείο 0. Για τιμή 0 ή πολύ χαμηλές τιμές των a και b το χρώμα προσεγγίζει το ουδέτερο σημείο.



Εικόνα 3.6: Τρισδιάστατη απεικόνιση χρώματος στο επίπεδο βάσει των παραμέτρων L*, a* και b*. (Jochum, 2020)

Η παράμετρος «Chroma» εκφράζει τον κορεσμό και προσδιορίζει τη συγκέντρωση, δηλαδή την ένταση του χρώματος, εκφράζοντας τη σχέση φωτεινότητας και εντονότητας της μελετώμενης απόχρωσης. Τέλος, η παράμετρος ΔΕ*ab περιγράφει τη διαφορά χρώματος του δείγματος από το τέλειο λευκό χρησιμοποιώντας τη μεταβολή των δεικτών L, a, b σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές του τέλειου λευκού οι οποίες είναι: L=100, a=0, b=0 (Ορφανάκος, 2004).



Εικόνα 3.7: Απεικόνιση της γωνίας απόχρωσης (hue angle, h_{ab}) και του χρώματος (Chroma, C*_{ab}) στο επίπεδο απεικόνισης a*b*. (Jochum, 2020)

L (φωτεινότητα)		Hue (απόχρωση)		
a>0	Κόκκινο	0	Κόκκινο	
a<0	Πράσινο	90	Κίτρινο	
b>0	Κίτρινο	180	Γαλαζοπράσινο	
b<0	Μπλε	270	Μπλε	

Πίνακας 3.1: Τιμές χρωματικών παραμέτρων φωτεινότητας (L) και απόχρωσης (Hue)

Η αντίστοιχη μαθηματική εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της διαφοράς από το τέλειο λευκό, είναι το Ευκλείδειο θεώρημα: $\Delta E^*ab=[(\Delta L)^2+(\Delta a)^2+(\Delta b)^2]$, όπου:

- ΔL: διαφορά φωτεινότητας του δείγματος από το τέλειο λευκό,
- Δα: διαφορά δείκτη α του δείγματος από το τέλειο λευκό,
- Δb: διαφορά δείκτη b του δείγματος από το τέλειο λευκό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°: Υλικά και μέθοδοι πειραματικής διαδικασίας

4.1 Προέλευση δειγμάτων

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οκτώ δείγματα πυροκλαστικών υλικών ως φυσικές χρωστικές κατόπιν συλλογής τους από τη νήσο Σαντορίνη τα οποία επιλέχθηκαν βάσει των έντονων χρωμάτων τους. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από το Λατομείο Κίσσηρης στα Φηρά και από διάφορα σημεία κατά μήκος της διαδρομής αυτής μέχρι το Μεγάλο Βουνό περιμετρικά της Καλδέρας.

Για την αντικατάσταση μέρους των κονιών από τα πυροκλαστικά υλικά, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τρεις τυποποιημένες κονίες του εμπορίου. Η Chaux Blanche της εταιρείας Lafarge και η κονία NHL 3,5 (μέτρια κονία) της εταιρείας CALCE RAFFINATA είναι δύο φυσικές υδραυλικές άσβεστοι ενώ η άσβεστος Ca(OH)₂ της εταιρείας 'Κύκνος Α.Ε' είναι μια αερική κονία. Οι υδραυλικές κονίες επιλέχθηκαν βάσει της λευκότητάς τους και η αερική κονία για το καφέ της χρώμα.

Στη συνέχεια, παρατίθενται φωτογραφίες τμημάτων των πυροκλαστικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας και γίνεται μια περιγραφή των μακροσκοπικών τους χαρακτηριστικών. Στα τμήματα των παρακάτω πυροκλαστικών υλικών δόθηκαν οι εξής κωδικοί: T1, T3, T4, T5, T6, T8, T9, T12.



Εικόνα 4.1: Τμήματα των πυροκλαστικών υλικών.

- Το πυροκλαστικό υλικό T1 είναι ανοιχτόχρωμο (ανοιχτό γκρι) με πολλούς μικρούς πόρους (διάκενα) που μαρτυρούν την απότομη διαφυγή αερίων που υπέστη κατά την απόθεσή του.
- Το πυροκλαστικό υλικό T3 είναι πιο σκούρο από το T1 με περισσότερο τεφρή χροιά. Επίσης, είναι αρκετά πορώδες με μικρό μέγεθος πόρων.
- Το πυροκλαστικό υλικό T4 είναι σκουρόχρωμο (γκρι τεφρό) με πλατείς ανοιχτούς πόρους συγκεκριμένου προσανατολισμού, αρκετά όμοιο με το πυροκλαστικό υλικό T3.
- Το πυροκλαστικό υλικό T5 είναι σχετικά σκουρόχρωμο (καστανή απόχρωση)
 με αρκετούς πόρους πολύ μικρής διαμέτρου.
- Το πυροκλαστικό υλικό T6 είναι σχετικά σκουρόχρωμο (καστανή απόχρωση)
 με πόρους μικρής και λίγο πιο μεγάλης διαμέτρου, αρκετά όμοιο χρωματικά
 με το πυροκλαστικό υλικό T5.
- Το πυροκλαστικό υλικό T8 είναι σχετικά ανοιχτόχρωμο (ανοιχτό καστανό) με αρκετούς μεγάλους πόρους σε διάμετρο.
- Το πυροκλαστικό υλικό T9 διαπιστώνεται ότι είναι σκουρόχρωμο (κόκκινο)
 με αρκετούς πόρους και με μεγαλύτερα και παχύτερα τοιχώματα απ' ότι αυτά
 των προηγούμενων πυροκλαστικών υλικών.
- Το πυροκλαστικό υλικό T12 είναι πολύ σκουρόχρωμο (μαύρο) με πόρους πολύ μικρής διαμέτρου και σχετικά πιο συμπαγές από τα προηγούμενα πυροκλαστικά υλικά.

4.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Αρχικά, τα πυροκλαστικά υλικά λειοτριβήθηκαν ξεχωριστά το καθένα σε ειδικό σφαιρόμυλο του εργαστηρίου Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Έτσι επιτεύχθηκε αρκετά μικρή κοκκομετρία των υλικών με διάμετρο κόκκων μικρότερη από 63μm και στη συνέχεια καθένα από τα λειοτριβημένα υλικά υπέστη κοσκίνιση σε εργαστηριακό κόσκινο με διάμετρο πόρων 63μm (EN 10204).

Κατόπιν, προκειμένου να μετρηθούν οι χρωματικές παράμετροι των πυροκλαστικών υλικών χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο CM-5 της εταιρείας Konica Minolta. Πρώτα, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του οργάνου με το εσωτερικό πρότυπο λευκού χρώματος (standard) του οργάνου και έπειτα τοποθετήθηκε κάθε δείγμα χωριστά για μέτρηση στον ειδικό δειγματοφορέα. Οι μετρήσεις έγιναν για θερμοκρασία σε εργαστηριακές συνθήκες (21°C) και αμέσως μετά την ξήρανσή τους για θερμοκρασία 60°C. Το μοντέλο του συστήματος μέτρησης CIE που χρησιμοποιήθηκε είναι το L,a*,b*.

Κατά την διαδικασία προσθήκης λειοτριβημένων πυροκλαστικών υλικών προκειμένου να αντικατασταθεί μέρος των κονιών, ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα. Αρχικά, έγινε αντικατάσταση μέρους κάθε κονίας με ποζολάνη (πυροκλαστικά υλικά) σε αναλογίες 2.5%, 5%, 10%, 15% και 20% επί των κονιών. Για παράδειγμα, για την δημιουργία πρόσμιξης υλικού 8g κατά την προσθήκη 2,5%, αναμίχθηκε ποσότητα 0,2g πυροκλαστικού υλικού με 7,8g κονίας σε ειδική εργαστηριακή κάψα και στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα ακετόνης προκειμένου να επιτευχθεί καλή ομογενοποίηση.

Βάσει των τελικών αποτελεσμάτων της χρωματομετρίας, ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δίνεται στην καλή ομογενοποίηση του μίγματος η οποία πραγματοποιείται έπειτα από ανάδευση 5 περίπου λεπτών με γουδί. Τέλος, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον εργαστηριακό φούρνο σε ειδικό κουτί με ατομικό κωδικό σε θερμοκρασία 60°C, για ένα 24ωρο ώστε να φύγει η περιεχόμενη υγρασία.

4.3 Μέθοδος περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD)

Η περίθλαση των ακτίνων-Χ αποτελεί μια μέθοδο σύμφωνα με την οποία λαμβάνονται πληροφορίες δομής των κρυστάλλων ενός ορυκτού ή των ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος. Για την εξέταση της δομής των ορυκτών με την μέθοδο XRD απαιτείται περίθλαση πάνω σε μονοκρύσταλλους ορυκτών ή σε σκόνη. Κατά την περίθλαση, μία σχεδόν μονοχρωματική δέσμη ακτίνων κατευθύνεται και διέρχεται από ένα περιοδικά διατεταγμένο σύστημα ατόμων στο πλέγμα του ορυκτού όπου υφίσταται πολλαπλές ανακλάσεις μεταξύ των ατόμων του πλέγματος.

Οι κρύσταλλοι των αντικειμένων δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-Χ λόγω του ότι τα μήκη των ακτίνων-Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά. Η δέσμη των ακτίνων-Χ που προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια σκεδάζεται κατά ένα μέρος από τα άτομα στο πρώτο στρώμα ενώ ένα άλλο μέρος της δέσμης σκεδάζεται από το δεύτερο στρώμα και ούτω καθεξής.



Εικόνα 4.2: Περίθλαση ακτίνων-Χ από τον κρύσταλλο.

Καθώς ο κρύσταλλος περιστρέφεται ως προς την δέσμη των ακτίνων-Χ, σε ορισμένες γωνίες οι ακτίνες ανακλώνται από την επιφάνεια του δείγματος, έτσι ώστε να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής τα οποία μαθηματικώς εκφράζονται με την εξίσωση του Bragg:

- AB+BC= $n \times \lambda$
- AB=BC=d×sin θ
- $n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta$

όπου: n=1,2,3,.. ακέραιος αριθμός, λ: το μήκος κύματος της δέσμης ακτίνων-Χ που είναι γνωστό και εξαρτάται από το στοιχείο της καθόδου, θ: η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης της ακτίνας-Χ σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα και ορίζεται από τον χειριστή του μηχανήματος ελέγχοντας τον ρυθμό περιστροφής του δείγματος, d: οι

αποστάσεις των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου (Pecsok et al. 1980).

4.3.1 Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ

Στην παρούσα εργασία, εφαρμόστηκε η τεχνική Bragg-Brentano κατά την περίθλαση ακτίνων-Χ με περιθλασίμετρο. Στη διάταξη αυτής της μεθόδου, η αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων-Χ αφού υποστεί περιορισμούς με διαφράγματα ή με πιο πολύπλοκες διατάξεις όπως π.χ divergent slit, soller slit scatter, προσπίπτει στο δείγμα, περιθλάται (ανακλάται), καθίσταται συγκλίνουσα και κατευθύνεται στον ανιχνευτή όπου περισυλλέγεται (Atkins, 2014). Το προς ανάλυση δείγμα είναι σε μορφή κόνεως εντός της κοιλότητας πλαστικού ή μεταλλικού πλακιδίου βάθους 1mm περίπου. Ο χώρος που προσφέρει για τη μάζα του δείγματος είναι της τάξης του 1g, η οποία κατανέμεται στην κοιλότητα του πλακιδίου ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια (Κωστάκης, 2005).

Με τη συγκεκριμένη μέθοδο διεξάγονται απευθείας μετρήσεις των γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω στο παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Ένα τυπικό περιθλασίμετρο αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη:

- Α) Ηλεκτρικό σύστημα υψηλής τάσης για την παραγωγή ακτίνων-Χ
- Β) Λυχνία ακτίνων-Χ λεπτής γραμμικής εστίασης
- Γ) Γωνιόμετρο δύο κύκλων θ,2θ με κοινό άξονα περιστροφής
- Δ) Κινητήρα κύκλων
- Ε) Μετρητική διάταξη
- Z) Σύστημα μετατροπής ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό (Interface)
- Η) Ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή



Εικόνα 4.3: Γεωμετρική διάταξη Bragg-Brentano. (Atkins, 2014)

Έτσι, το διάγραμμα περίθλασης εμφανίζεται σα μια σειρά από ομόκεντρα τόξα που οι ακτίνες τους προσδιορίζονται από τη γωνία περίθλασης θ και τη δικτυωτή απόσταση d. Στο διάγραμμα αυτό, ο οριζόντιος άξονας λαμβάνει τιμές της γωνίας θ (ή ορθότερα 2θ, ως άθροισμα προσπίπτουσας και ανακλώμενης ακτίνας) και ο κάθετος τις τιμές έντασης της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Αν τα μεγέθη λ και θ είναι γνωστά, οι τιμές του d υπολογίζονται από την εξίσωση του Bragg (Pecsok et al. 1980).

Επομένως, η ταυτοποίηση των κρυστάλλων βασίζεται στη σύγκριση των αποστάσεων d και των σχετικών εντάσεων με τις καρτέλες γνωστών ενώσεων. Σε αντίθεση με τις μεθόδους εκπομπής και απορρόφησης, η περίθλαση σχετίζεται με την ταυτοποίηση των ενώσεων.



Εικόνα 4.4: Εμπορικό σύστημα XRD.

Στα πλαίσια της ορυκτολογικής ανάλυσης με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων-X (XRD) παρασκευάστηκαν δισκία XRD με την ακόλουθη μέθοδο. Αρχικά, ζυγίστηκε κάποια ποσότητα λειοτριβημένου πυροκλαστικού υλικού με ακρίβεια ζυγαριάς 3 δεκαδικών ψηφίων και ζυγίστηκε ποσότητα κορουνδίου ίση με το 20% της ποσότητας αυτής του πυροκλαστικού υλικού. Στη συνέχεια, τα δύο υλικά μεταφέρθηκαν σε γουδί από αχάτη προκειμένου να επιτευχθεί ομογενοποίηση με προσθήκη ακετόνης αφού γίνει καλή ανάδευση. Κατόπιν, το υλικό μεταφέρθηκε στον φούρνο για ξήρανση σε θερμοκρασία 60 °C.

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ τύπου D8-Advance της εταιρείας Bruker AXS του εργαστηρίου Γενικής και Συστηματικής Ορυκτολογίας, της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείο Κρήτης. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας Cu, μήκους κύματος $\lambda \approx 1,5418$ Å, φίλτρο Ni, τάση λυχνίας U=35 kV και ένταση ρεύματος I=35 mA.

Τέλος, κατά την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων των πυροκλαστικών υλικών, πραγματοποιήθηκε και ποσοτική ανάλυση για τον προσδιορισμό του ποσοστού τους σε άμορφο υλικό. Η ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση έγινε με την προσθήκη ποσότητας κορουνδίου (Al₂O₃) στα δείγματα των πυροκλαστικών υλικών σε ποσοσστό 16,6% και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τον προσδιορισμό του άμορφου υλικού έγινε με χρήση του λογισμικού Autoquan, τα αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται στο επόμενο κεφάλαιο.

4.4 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ είναι μία μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για ποιοτική και ποσοτική χημική ανάλυση περιβαλλοντικών, βιομηχανικών, βιολογικών και άλλων δειγμάτων στερεών ή υγρών. Συγκριτικά με ανταγωνιστικές τεχνικές όπως είναι η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος, η μέθοδος XRF πλεονεκτεί καθώς είναι πολύστοιχειακή και ταχεία. Επίσης, δεν απαιτείται πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων, ενώ η ανάλυση φασμάτων είναι απλή. Παρέχει σταθερά όρια ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα και εφαρμόζεται για ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων από 100% έως μερικά ppm. Ωστόσο, ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο.

Η μέθοδος XRF στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος που προκύπτει από ακτινοβόληση του δείγματος με ακτίνες-Χ συγκεκριμένου μήκους κύματος και ανιχνεύει τις ακτινοβολίες-Χ που εκπέμπονται από τα άτομα του δείγματος κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Κατά την ποιοτική ανάλυση XRF, στο φάσμα ακτίνων-Χ που προκύπτει, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών και βάσει της ενεργειακής θέσης αυτών γίνεται η ταυτοποίηση των στοιχείων που εντοπίζονται στο δείγμα. Επίσης, από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος.



Εικόνα 4.5: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF. (Αρχείο Εργ. Πυρηνικής Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων)

Η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ αποτελείται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων-Χ) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το δείγμα.

4.4.1 Η αρχή της μεθόδου ανάλυσης XRF

Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στοιβάδας K ή L ιοντίζεται απορροφώντας πρωτογενή προσπίπτουσα ακτινοβολία-X κατάλληλης ενέργειας προερχόμενη από σωλήνα (λυχνία) παραγωγής ακτινών-X ή από μια ραδιοϊσοτοπική πηγή. Στη συνέχεια, ένα ηλεκτρόνιο από τη στοιβάδα L ή M καταλαμβάνει την κενή θέση της στοιβάδας K και η μετάβαση αυτή συνδέεται από την εκπομπή ακτίνας-X, που αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά των στοιβάδων και είναι χαρακτηριστική για το συγκεκριμένο στοιχείο, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται κενό στην L ή M στοιβάδα. Κατά τον συμβολισμό, το ελληνικό γράμμα που προστίθεται (α ή β) δηλώνει την προέλευση του ηλεκτρονίου που συμπλήρωσε το κενό π.χ το γράμμα α δηλώνει ότι προήλθε από την αμέσως στοιβάδα λχ ΤiKa, το β από την μεθεπόμενη κτλ. Όταν ένα κενό δημιουργείται στην L στοιβάδα είτε από πρωτογενή ακτίνα-X είτε λόγω της προηγούμενης διευθέτησης, ένα ηλεκτρόνιο από την M ή N στοιβάδα καταλαμβάνει την κενή θέση της στοιβάδας L και η μετάβαση συνοδεύεται από την εκπομπή ακτίνας-X, που αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά των στοιβάδων και είναι επίσης χαρακτηριστική για το συγκεκριμένο στοιχείο, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται κενό στην M ή N στοιβάδα. Έτσι, παράγονται οι χαρακτηριστικές ακτίνες X, Lα και Lβ (Κουή κ.α, 2015).

4.4.2 Το Φάσμα ακτινών-Χ

Στο φάσμα ακτινών-Χ ενός ατόμου που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση). Η ταυτοποίηση των κορυφών κατά την ποιοτική ανάλυση σε ένα φάσμα, πραγματοποιείται με αναφορά σε πίνακες γραμμών εκπομπής των στοιχείων. Κατά την ποσοτική ανάλυση, για μετρήσεις ακριβείας απαιτείται πρωτίστως να εξουδετερωθούν τα σφάλματα που οφείλονται σε φαινόμενα απορρόφησης ή φαινόμενα ενίσχυσης της προσπίπτουσας καθώς και της προκύπτουσας ακτινοβολίας από τα «μητρικά» συστατικά του δείγματος. Οι τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί γι' αυτό τον λόγο είναι: 1. Βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα, 2. Χρήση εσωτερικών προτύπων, 3. Αραίωση δειγμάτων και προτύπων (Κουή κ.α, 2015).



Εικόνα 4.6: Εμπορικό σύστημα XRF.

Κατά την διαδικασία της χημικής ανάλυσης με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF), παρασκευάστηκαν δισκία XRF με την εξής μέθοδο. Αρχικά, ζυγίστηκε ποσότητα λειοτριβημένου πυροκλαστικού υλικού 1,500g και ποσότητα από Τετραβορικό Λίθιο (συντηκτικό) LiTLiM 50:50 7,500g, με ακρίβεια ζυγαριάς 3 δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια, προστέθηκαν και τα δύο υλικά σε ειδικό σκεύος από αχάτη και αναδεύτηκαν με γουδί προκειμένου να επιτευχθεί ομογενοποίηση του υλικού.

Κατόπιν, το υλικό μεταφέρθηκε σε χωνευτήριο πλατίνας το οποίο είναι ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες και προστέθηκαν σε αυτό 4-5 σταγόνες από Βρωμιούχο Λίθιο. Τέλος, το χωνευτήριο αυτό πυρώθηκε σε θερμοκρασία 1050 °C με τη συσκευή M4 Gas Fusion. Τα γυάλινα δισκία που προέκυψαν από την παραπάνω διαδικασία μετρήθηκαν στο εργαστήριο Ορυκτολογίας και Πετρογραφίας της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών ερευνών (ΕΑΓΜΕ).

Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφέρουμε ότι προηγήθηκε μέτρηση του ποσοστού της απώλειας πύρωσης των δειγμάτων πριν την δημιουργία των γυάλινων δισκίων σύμφωνα με τον τύπο:

% LOI =
$$\frac{A.B-T.B}{A.B} \times 100$$

όπου: Α.Β: αρχικό βάρος ξηρού δείγματος (g), Τ.Β: τελικό βάρος δείγματος (g) μετά την πύρωση 4.5 Μελέτη χρωματικών παραμέτρων

Για την μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων των τελικών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο CM-5 της εταιρίας Konica Minolta με λογισμικό SpectraMagicCM-S100. Οι χρωματικές παράμετροι που υπολογίστηκαν σύμφωνα με το σύστημα μέτρησης CIE και το μοντέλο CIE-Lab ήταν οι εξής: L*, a, b, iso, Chroma, Hue. Στη συνέχεια βάσει της μαθηματικής εξίσωσης υπολογίστηκε και η διαφορά από το τέλειο λευκό ΔE*ab. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε αναλυτικούς πίνακες στο παράρτημα I.



Εικόνα 4.7: Φασματοφωτόμετρο CM-5, Konica Minolta.

4.5 Μέθοδος φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

Η μέθοδος φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) αποτελεί μια τεχνική στοιχειακής ανάλυσης. Πρόκειται για μια πολυστοιχειακή ανάλυση για όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα εκτός από τα αλογόνα και τα αέρια. Η μέθοδος αυτή, έχει ιδιαίτερα χαμηλά όρια ανίχνευσης (ppt έως ppm) και ποσοτικοποίησης (στα περισσότερα μέταλλα το όριο ανίχνευσης κυμαίνεται από 2 έως 50ng/l), είναι ιδιαίτερα γρήγορη και αξιόπιστη όμως έχει υψηλό κόστος. Χρησιμοποιείται κυρίως για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων, σε βιομηχανικές εφαρμογές, στην γεωχημική ανάλυση, στην μεταλλουργία, στην κλινική έρευνα και την φαρμακευτική (Gupta, 2012). Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση των ιχνοστοιχείων των πυροκλαστικών υλικών.

×

stby Sirv

Κατά τη μέθοδο ICP-MS, είναι απαραίτητη η διαλυτοποίηση του δείγματος η οποία γίνεται με σύντηξη με μεταβορικό λίθιο μέσα σε χωνευτήρι πλατίνας. Τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα παρακάτω.

Αρχικά ζυγίζονται 0,1g δείγματος (ηφαιστειακών τόφφων στην προκειμένη) τα οποία μεταφέρονται σε χωνευτήρι πλατίνας όπου προστίθενται 0,6g LiBO₂ και στη συνέχεια ομογενοποιούνται. Το μίγμα τοποθετείται στον φούρνο στους 1000 °C για 15-20 λεπτά. Εν συνεχεία, το χωνευτήρι εξέρχεται από τον φούρνο και βυθίζεται απότομα μέσα σε κρύο νερό με προσοχή ώστε να μην διεισδύσει νερό μέσα σε αυτό.

Κατόπιν, τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως των 100mL όπου προστίθενται σε δόσεις 2×(20mL ζεστό απιονισμένο νερό H₂O + 5mL HCl) ενώ ταυτόχρονα το δείγμα θερμαίνεται και αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι πλήρους διαλυτοποίησής του. Έπειτα, ακολουθεί διήθηση του διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη των 200mL, χρησιμοποιώντας φίλτρο αργής διήθησης. Αφού ψυχθεί το διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου, είναι έτοιμο για ανάλυση των στοιχείων του. Η επί τοις 100 (%) περιεκτικότητα του προς εξέταση στοιχείου υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

 $(\%) = (ppm A.A) \times (βαθμός αραίωσης) \times 0.02$



Εικόνα 4.8: Τα μέρη του φασματόμετρου μάζας με επαγωνικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).

4.6 Αποτύπωση χρωμάτων με χρήση του λογισμικού EasyRGB

Στο παράρτημα ΙΙ παρουσιάζονται τα χρωματολόγια που δημιουργήθηκαν στην παρούσα εργασία για την αποτύπωση των χρωμάτων των πυροκλαστικών υλικών, των κονιών όπως επίσης και της προσθήκης των πυροκλαστικών υλικών ως χρωστικές στις κονίες. Η δημιουργία των χρωματολόγιων έγινε με χρήση του διαδικτυακού λογισμικού EasyRGB (https://www.easyrgb.com) αξιοποιώντας τις χρωματικές παραμέτρους φωτεινότητας L*, a και b όπως προέκυψαν από το φασματοφωτόμετρο CM-5 της εταιρείας Konica Minolta, σύμφωνα με το σύστημα μέτρησης CIE-L*ab. Η αποτύπωση των χρωμάτων έγινε για τη φωτεινή πηγή D65 και τη γωνία (πεδίο) παρατήρησης 10° (1964). Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται μερικά παραδείγματα αποτύπωσης χωμάτων με τη χρήση του λογισμικού EasyRGB.



Εικόνα 4.9: Παράδειγμα αποτύπωσης χρώματος προσθήκης 10% T9 σε NHL 3.5.

Αποτύπωση χρώματος της προσθήκης 10% σκωριώδη τόφφου T9 επί της υδραυλικής κονίας NHL 3.5, για δεδομένα τύπου CIE-L*ab με τιμή φωτεινότητας L*=67.52, a=5.1, b=13.26, φωτεινή πηγή D65 και πεδίο παρατήρησης 10°.

Select data type	CIE-L*ab	~	
	D65 (daylight)	¥	
	10° (1964)	¥	
Insert color data	90.05 L*		
	-0.11 a*		
	4.39 b*		
Or pick from saved			
CONVERT	CIE-L*ab (D65/10*), 90.05 -0	0.11 4.39	
	More option	ns'	
	COLOR		
MATCH	CREATE	.	

Εικόνα 4.10: Παράδειγμα αποτύπωσης χρώματος προσθήκης 20% Τ1 σε Chaux Blanche.

Αποτύπωση χρώματος της προσθήκης 20% κισσηρώδη τόφφου T1 επί της αερικής κονίας Chaux Blanche, για δεδομένα τύπου CIE-L*ab με τιμή φωτεινότητας L*=90.05, a=-0.11, b=4.39, φωτεινή πηγή D65 και πεδίο παρατήρησης 10°.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°: Επεξεργασία αποτελεσμάτων

<u>Α' Μέρος</u>

Στο παρόν μέρος του κεφαλαίου γίνεται χαρακτηρισμός των πρώτων υλών σύμφωνα με το διάγραμμα φυσικών χρωμάτων κατά Munsell (Rock color Chart-Munsell) και με βάση τις χρωματικές παραμέτρους των πυροκλαστικών υλικών όπως προέκυψαν από το φασματοφωτόμετρο CM-5 της εταιρείας Konica Minolta. Τα αποτελέσματα των χρωματικών παραμέτρων των πυροκλαστικών υλικών παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1 που ακολουθεί ενώ οι πίνακες των χρωματικών παραμέτρων των κονιών που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στο Παράρτημα I.B, στο τέλος της εργασίας. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών και χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν με τις μεθόδους περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) και φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF), αντίστοιχα όπως επίσης και της μεθόδου φασματομετρίας ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων των πυροκλαστικών υλικών.

5.1 Αποτελέσματα των αναλύσεων των χρωματικών παραμέτρων των πρώτων υλών

Το σύστημα φυσικών χρωμάτων Munsell περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος χρωμάτων των εδαφών και πετρωμάτων και έχει σχεδιαστεί κυρίως για χρήση σε συνθήκες πεδίου. Το γράφημα αυτό, περιγράφει τα χρώματα των πετρωμάτων που αποτελούνται από αδρομερή έως λεπτόκοκκα υλικά αλλά χρησιμεύει και στον χαρακτηρισμό χονδρόκοκκων πετρωμάτων. Ο αριθμός και το εύρος των χρωμάτων του διαγράμματος «Rock color Chart-Munsell» βασίζονται σε μελέτη περισσότερων από 1300 δειγμάτων εδαφών και πετρωμάτων που συλλέχθηκαν από τις ΗΠΑ, τα χρώματα των οποίων αποτυπώνονται σε αυτό.

Το διάγραμμα αυτό, χρησιμεύει τόσο για ξηρά δείγματα πετρωμάτων όσο και για δείγματα που περιέχουν κάποιο ποσοστό υγρασίας. Συνήθως, κατά τη διαβροχή ενός πετρώματος μειώνεται η τιμή της φωτεινότητας, δηλαδή γίνεται πιο σκοτεινό, όμως το χρώμα του δεν αλλάζει.

Στην παρούσα εργασία, έγινε εκτίμηση των φυσικών χρωμάτων των λειοτριβημένων πυροκλαστικών υλικών βάσει του διαγράμματος «Rock color Chart-Munsell» και σε συνδυασμό με τις χρωματικές παραμέτρους αυτών (a, b, L*, ΔΕ*ab) όπως προέκυψαν από την ανάλυσή τους με φασματοφωτόμετρο (βλ. πίνακα 5.1). Σε κάθε πυροκλαστικό υλικό αντιστοιχήθηκε ένας κωδικός χρώματος του διαγράμματος Munsell, όπως παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T1	0,04	2,73	2,75	85,25	15,00	22,88	1,12
Т3	-0,06	3,30	3,32	78,64	21,61	22,41	1,45
T4	0,38	4,54	4,57	76,20	24,23	21,11	1,56
T5	2,15	7,65	7,93	71,57	29,52	17,58	1,29
T6	3,20	9,38	9,87	68,17	33,34	15,59	1,08
T8	4,79	10,33	11,30	71,00	31,16	14,10	0,06
Т9	11,81	8,56	14,22	58,06	44,40	13,00	6,97
T12	1,08	4,22	4,35	59,65	40,58	21,12	0,80

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα των χρωματικών παραμέτρων των πυροκλαστικών υλικών.



N8 Very Light Gray

Εικόνα 5.1: Πυροκλαστικό υλικό Τ1.

Το πυροκλαστικό υλικό T1 έχει θετική παράμετρο a που δίνει κόκκινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L* έχει τιμή 85,25. Το πυροκλαστικό υλικό T1 σε σχέση με τα υπόλοιπα πυροκλαστικά υλικά που εξετάσθηκαν έχει τη μικρότερη τιμή b*, τη μεγαλύτερη τιμή L*, είναι το πιο φωτεινό υλικό και παρουσιάζει τη μικρότερη διαφορά από το τέλειο λευκό ΔE*ab η οποία ισούται με 15,00. Το T1 σύμφωνα με το γράφημα φυσικών χρωμάτων κατά Munsell, έχει χρώμα που προσεγγίζει το πολύ ανοιχτό γκρι (Very Light Gray) με κωδικό N8.



Εικόνα 5.2: Πυροκλαστικό υλικό Τ3.

Το πυροκλαστικό υλικό T3 έχει αρνητική παράμετρο a που δίνει πράσινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L* έχει τιμή 78,64. Το ΔE*ab έχει τιμή 21,61. Το T3 σύμφωνα με το γράφημα φυσικών χρωμάτων κατά Munsell, έχει χρώμα που προσεγγίζει το ανοιχτό λαδί γκρι (Light Olive Gray) με κωδικό 5Y 5/2.



Εικόνα 5.3: Πυροκλαστικό υλικό Τ4.

Το πυροκλαστικό υλικό T4 έχει θετική παράμετρο a που δίνει κόκκινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η τιμή της φωτεινότητας L* είναι 76,20. Το ΔE*ab έχει τιμή 24,23. Τα πυροκλαστικά υλικά T3 και T4 είναι αρκετά όμοια χρωματικά, γεγονός που πιστοποιείται και από τις κοντινές τιμές που λαμβάνουν οι παράμετροί τους L*, ΔE*ab και b*. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι το T3 πρασινίζει, αφού a<0 ενώ το T4 κοκκινίζει (α>0). Όμως το T4 είναι το πιο σκοτεινό από τα δύο υλικά αφού έχει μικρότερη τιμή φωτεινότητας L*. Σύμφωνα με το γράφημα φυσικών χρωμάτων κατά Munsell, το χρώμα του T4 προσεγγίζει το σκούρο κιτρινωπό καφέ (Dusky Yellowish Brown) με κωδικό 10YR 2/2.



Εικόνα 5.4: Πυροκλαστικό υλικό Τ5.

Το πυροκλαστικό υλικό T5 έχει θετική παράμετρο a που δίνει κόκκινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L* έχει τιμή 71,57. Το ΔE*ab έχει τιμή 29,52. Το T5 κατά την μακροσκοπική παρατήρηση και σύμφωνα με το γράφημα φυσικών χρωμάτων κατά Munsell, έχει χρώμα που προσεγγίζει το σκούρο κιτρινωπό πορτοκαλί (Dark Yellowish Orange) με κωδικό 10YR 6/6.



Εικόνα 5.5: Πυροκλαστικό υλικό Τ6.

Το πυροκλαστικό υλικό Τ6 έχει θετική παράμετρο a που δίνει κόκκινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L* έχει τιμή 68,17. Το ΔE*ab έχει τιμή 33,34. Τα πυροκλαστικά υλικά T5 και T6 είναι αρκετά όμοια χρωματικά γεγονός που πιστοποιείται και από τις κοντινές τιμές που λαμβάνουν οι παράμετροί τους a* και b*. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι το T5 λαμβάνει μεγαλύτερη τιμή φωτεινότητας από το T6, όποτε το τελευταίο είναι πιο σκούρο. Το T6 κατά την μακροσκοπική παρατήρηση και σύμφωνα με το γράφημα φυσικών χρωμάτων κατά Munsell, έχει χρώμα που προσεγγίζει το σκούρο κιτρινωπό καφέ (Dark Yellowish Brown) με κωδικό 10YR 4/2.



Εικόνα 5.6: Πυροκλαστικό υλικό Τ8.

Το πυροκλαστικό υλικό T8 έχει θετική παράμετρο a που δίνει κόκκινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L* έχει τιμή 71. Το ΔE*ab έχει τιμή 31,16. Τα πυροκλαστικά υλικά T5, T6 και T8 έχουν καφέ απόχρωση ενώ και οι τιμές των παραμέτρων τους a*, b*, L* κυμαίνονται στο ίδιο επίπεδο: a* από 2 έως 5, b* από 7 έως 10 και L* από 68 έως 71. Το T8 κατά την μακροσκοπική παρατήρηση και σύμφωνα με το γράφημα φυσικών χρωμάτων κατά Munsell, έχει χρώμα που προσεγγίζει το σκούρο κιτρινωπό καφέ (Grayish Yellow) με κωδικό 5Y 8/4.



Εικόνα 5.7: Πυροκλαστικό υλικό Τ9.

Το πυροκλαστικό υλικό T9 έχει θετική παράμετρο a που δίνει κόκκινο χρώμα και θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα. Η φωτεινότητα L* έχει τιμή 58,06 και είναι η χαμηλότερη από όλα τα πυροκλαστικά υλικά που εξετάσθηκαν. Επίσης εμφανίζει τη μέγιστη τιμή a* και τη μέγιστη διαφορά από το τέλειο λευκό ΔΕ*ab από όλα τα υλικά (ίση με 44,4) όντας το πιο σκούρο. Το T9 κατά την μακροσκοπική παρατήρηση και σύμφωνα με το γράφημα φυσικών χρωμάτων κατά Munsell, έχει χρώμα που προσεγγίζει το ανοιχτό κοκκινωπό καφέ (Pale Reddish Brown) με κωδικό 10R 5/4.


Εικόνα 5.8: Πυροκλαστικό υλικό Τ12.

Το πυροκλαστικό υλικό T12 έχει θετική παράμετρο a που δίνει κόκκινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L* έχει τιμή 59,65 και είναι η 2η χαμηλότερη από όλα τα πυροκλαστικά υλικά που εξετάσθηκαν. Το ΔE*ab έχει τιμή 40,58. Οι χαμηλές τιμές των παραμέτρων a* και b* σε συνδυασμό με την χαμηλή φωτεινότητα L* δίνουν τελικά την πιο σκούρα απόχρωση από όλα τα πυροκλαστικά υλικά. Το T12 κατά την μακροσκοπική παρατήρηση και σύμφωνα με το γράφημα φυσικών χρωμάτων κατά Munsell, έχει χρώμα που προσεγγίζει το μαύρο (Black) με κωδικό N1.



Διάγραμμα 5.1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα παραμέτρων φωτεινότητας L* και διαφοράς τέλειου λευκού ΔΕ*ab συναρτήσει των πυροκλαστικών υλικών για κοκκομετρία -63μm στις θερμοκρασίες 21 °C και 60 °C.

Στο <u>διάγραμμα 5.1</u> συσχετίζονται οι τιμές της φωτεινότητας (L*) των πυροκλαστικών υλικών με τις τιμές διαφοράς τους από το τέλειο λευκό (ΔΕ*ab). Η σύγκριση των τιμών έγινε για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες των υλικών, στους 60°C (κόκκινο, μπλε γράφημα) και στους 21°C (μαύρο, πράσινο γράφημα), αντίστοιχα. Τα πυροκλαστικά υλικά χαμηλής φωτεινότητας (T5, T6, T8, T9, T12) παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές διαφοράς από το τέλειο λευκό συγκριτικά με τα πιο φωτεινά (T1, T3, T4). Η τάση της φωτεινότητας είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαφοράς από το τέλειο λευκό και τείνει να γίνει γραμμική. Ωστόσο, η διαφορά θερμοκρασίας των πυροκλαστικών υλικών επηρεάζει σε μικρό ποσοστό τις χρωματικές τους παραμέτρους (L*, ΔΕ*ab) και επομένως τη συμπεριφορά των γραφικών τους παραστάσεων.

5.2 Κύριες μέθοδοι ανάλυσης

5.2.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)

Τα τμήματα πετρωμάτων που εξετάσθηκαν στην παρούσα εργασία αποτελούν πυροκλαστικά υλικά ηφαιστειακής προέλευσης. Σε όλα τα ακτινοδιαγράμματα είναι εμφανής η παρουσία υβώματος στην περιοχή 18°-30°2θ η οποία σχετίζεται με την παρουσία άμορφου υλικού στα συγκεκριμένα δείγματα, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο λόγω της ηφαιστειακής τους προέλευσης. Επιπλέον, η ανύψωση του υποβάθρου (backround) που παρατηρείται στα ακτινοδιαγράμματα στις περιοχές 2° έως 20°, οφείλεται στην μη πλήρη ταύτιση του δειγματοφορέα με τις σκόνες των δειγμάτων (XRD).

Στην πλειοψηφία των πυροκλαστικών υλικών, ανιχνεύτηκαν πολύμορφα του διοξειδίου του πυριτίου με τη μορφή είτε Χριστοβαλίτη (δείγματα: T1, T3, T4) είτε Χαλαζία-Α (δείγματα: T6, T8, T12).

Στα πυροκλαστικά αυτά υλικά, κυριαρχεί η παρουσία ορυκτών της ομάδας των πλαγιοκλάστων τα οποία εντοπίσθηκαν σε όλα τα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα στα T1, T3, T4, T5, T6 είχαμε εμφάνιση Ανδεσίνη (Ca,Na)(Al,Si)₄O₈, στα T1, T3, T4 εμφάνιση Αλβίτη (NaAlSi₃O₈) και στα T8, T9, T12 εμφάνιση Λαβραδορίτη (Ca,Na)(Si,Al)₄O₈. Από την ομάδα των Αλκαλιούχων αστρίων εντοπίστηκε μόνο η μορφή Σανίδινου (KAlSi₃O₈) στα δείγματα T1, T3, T4, T5, T6. Τα ορυκτά του σιδήρου (Fe) που εντοπίστηκαν κατά την ορυκτολογική εξέταση, είναι ο Μαγγεμίτης (γ-FeO₃) και ο Αιματίτης (Fe₂O₃). Ο Μαγγεμίτης υπάρχει στα δείγματα T3, T4, T5, T6, T8, T9, T12, σε όλα δηλαδή εκτός από το T1 ενώ ο Αιματίτης υπάρχει μόνο στα T8 και T9. Το μοναδικό νησοπυριτικό ορυκτό (της σειράς του Ολιβίνη) που εντοπίστηκε, ο Φορστερίτης (Mg₂SiO₄) υπάρχει μόνο στο δείγμα T9.

Ο Κλινοενσταντίτης (MgSiO₃) και ο Αυγίτης αποτελούν ορυκτά της ομάδας των πυροξένων. Ο Αυγίτης παρουσιάστηκε στα πετρώματα T8, T9 ενώ ο Κλινοενσταντίτης μόνο στο T12.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα όπως προέκυψαν από την ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) για κάθε δείγμα ξεχωριστά. Επίσης, στον πίνακα 5.2 παρατίθενται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης για τον προσδιορισμό του άμορφου υλικού των πυροκλαστικών υλικών.



Διάγραμμα 5.2: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) κισσηρώδη τόφφου Τ1.



Διάγραμμα 5.3: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) κισσηρώδη τόφφου T3.



Διάγραμμα 5.4: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) κισσηρώδη τόφφου Τ4.



Διάγραμμα 5.5: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) κισσηρώδη τόφφου T5.



Διάγραμμα 5.6: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) κισσηρώδη τόφφου Τ6.



Διάγραμμα 5.7: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) κισσηρώδη τόφφου T8.



Διάγραμμα 5.8: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) σκωριώδη τόφφου T9.



Διάγραμμα 5.9: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) σκωριώδη τόφφου T12.

Πυροκλαστικό Υλικό	(%) Ποσοστό σε άμορφο υλικό
T1	85,0
Т3	71,1
T4	66,6
T5	92,1
T6	90,1
Т8	91,6
Т9	39,3
T12	62,1

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των πυροκλαστικών υλικών για τον προσδιορισμό του ποσοστού τους σε άμορφο υλικό.

Τα δείγματα T3 και T4 παρουσίασαν ακριβώς την ίδια ορυκτολογική σύσταση, κάτι που ήταν αναμενόμενο καθώς κατά την μακροσκοπική παρατήρηση αυτών οι διαφορές τους ήταν ελάχιστες. Επίσης τα δείγματα T5 και T6 έχουν παρόμοια ορυκτολογική σύσταση με μόνη διαφορά ότι το T5 εμφανίζει ένα πολύμορφο του SiO₂ (Χριστοβαλίτη) και το T6 Χαλαζία-Α, η οποία ωστόσο δεν προσδίδει κάποια εμφανή διαφορά κατά τη μακροσκοπική παρατήρηση ανάμεσα στα δύο υλικά, καθότι οπτικά είναι παρόμοια.

Σε όλα τα πυροκλαστικά υλικά ανιχνεύτηκαν ορυκτά του σιδήρου (Fe) είτε με μορφή Αιματίτη, είτε Μαγγεμίτη. Ωστόσο, το δείγμα T1 δεν είχε ορυκτό του σιδήρου και κατά την μακροσκοπική παρατήρηση το χρώμα του είναι πολύ ανοιχτό τεφρόγκρι ενώ κάποια από τα υπόλοιπα πετρώματα έχουν πιο σκούρα γκρι χροιά και άλλα μια πιο κοκκινωπή.

Αξίζει να αναφέρουμε ότι η παρουσία Χαλαζία-Α (Quarz-A) στα πυριγενή πετρώματα δηλώνει ότι η κρυστάλλωσή τους από το μάγμα έγινε σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τους 867 °C ενώ η παρουσία Χριστοβαλίτη δηλώνει κρυστάλλωση σε επιφανειακές θερμοκρασίες έως και μικρότερες από 70 °C.

Το Σανίδινο είναι ένα ορυκτό που συνδέεται άμεσα με πυριγενή πετρώματα όξινης και ενδιάμεσης σύστασης και είναι το υψηλότερης θερμοκρασίας ορυκτό των αστρίων που συναντάμε. Επιπλέον, κρυσταλλώνεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες απ' ότι τα ενδιάμεσης και βασικής σύστασης πλαγιόκλαστα. Επομένως, αναμένεται η σύσταση των πετρωμάτων που το εμπεριέχουν να είναι όξινη ή βασική, γεγονός που θα εξακριβωθεί στην επόμενη ενότητα με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της Χημικής Ανάλυσης.

Σύμφωνα με τον πίνακα 5.2, τα ποσοστά σε άμορφο υλικό που υπολογίστηκαν για τα πυροκλαστικά υλικά ήταν αυξημένα όπως και αναμενόταν λόγω της ηφαιστειακής τους προέλευσης. Τις μέγιστες περιεκτικότητες σε άμορφο υλικό εμφάνισαν τα πυροκλαστικά υλικά T5 με 92.1%, το T8 με 91.6% και το T6 με 90.1%. Αντίστοιχα, τις ελάχιστες περιεκτικότητες εμφάνισαν τα πυροκλαστικά υλικά T9 με 39.3% και το T12 με 62.1%.

5.2.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Στη συνέχεια, παραθέτονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των κύριων στοιχείων που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF) στο εργαστήριο Ορυκτολογίας και Πετρογραφίας της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών ερευνών (ΕΑΓΜΕ). Επίσης, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων των πυροκλαστικών υλικών που προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο ICP-MS, στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής μηχανικής και αποκατάστασης εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στις τιμές των κύριων στοιχείων λαμβάνεται υπόψη η απώλεια πύρωσης των υλικών ενώ οι τιμές των ιχνοστοιχείων είναι κανονικοποιημένες στο 100% κατά βάρος, χωρίς την παρουσία πτητικών συστατικών.

Η χημική ανάλυση των πυροκλαστικών υλικών παρουσιάζεται στον πίνακα 5.2. Οι τιμές του SiO₂ είναι αρκετά υψηλές και κυμαίνονται από 53,46% έως 65,21%. Επιπλέον, το Al₂O₃ λαμβάνει τιμές από είναι 14,77% έως 16,23% ενώ σημαντικές είναι και οι συγκεντρώσεις σε CaO, Na₂O και Fe₂O₃. Ωστόσο, οι τιμές των στοιχείων MnO, TiO₂, P₂O₅, K₂O και MgO είναι αρκετά χαμηλές με εξαίρεση τον τόφφο T9 που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε MgO ίση με 6,64% και τον τόφφο T1 με συγκέντρωση σε K₂O ίση με 2,31%. Παρατηρείται ότι για τους σκωριώδεις τόφφους T9 και T12 που έχουν αρκετά σκούρα χρωματική απόχρωση, το ποσοστό τους σε Fe₂O₃ είναι το μεγαλύτερο συγκριτικά με τα υπόλοιπα υλικά και ξεπερνάει το 8% ενώ έχουν και τα χαμηλότερα ποσοστά σε SiO₂ με 53,46% για το T9 και 59,52% για το T12. Τέλος οι κισσηρώδεις τόφφοι T3 και T4 έχουν παρόμοια χημική σύσταση μεταξύ τους όπως επίσης και οι κισσηρώδεις τόφφοι T5, T6, T8.

Για όλα τα πυροκλαστικά υλικά το στοιχείο με την επικρατέστερη συγκέντρωση είναι το διοξείδιο του πυριτίου SiO₂, όπως ήταν αναμενόμενο καθώς αποτελούν τμήματα των ηφαιστειακών πετρωμάτων. Επιπλέον, όλα εμφανίζουν υψηλές τιμές σε Na₂O εκτός από το T9 που έχει τη χαμηλότερη τιμή. Ακόμη, το T9 εμφανίζει σημαντικό ποσοστό του CaO 8,93%, σε σχέση με τα υπόλοιπα που έχουν ποσοστό μικρότερο από 6% και σημαντικό ποσοστό σε MgO 6,64% ενώ τα άλλα έχουν λιγότερο από 3%.

Τέλος, παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των πυροκλαστικών υλικών που εξετάσθηκαν στην παρούσα εργασία, κυμαίνονται στα αναμενόμενα πλαίσια μιας τυπικής χημικής σύστασης ενός πυροκλαστικού πετρώματος Σαντορίνης, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 5.9 (Huijsmans et al., 1987).

Sample: Center:	SA1 AKR	B8 AKR	SII54 MV	SH74 MV	SH70 MV	V14 MV	SH63 MV	SI130 MPI
SiO ₂	67.88	73.06	53.57	55.94	56.63	51.70	54.88	55.02
TiO ₂	0.41	0.20	0.77	1.02	0.89	0.89	1.11	0.91
Al_2O_3	14.92	13.52	17.61	17.01	16.60	19.06	17.39	20.45
FeOT	2.65	1.14	6.71	7.44	_	8.37	-	7.47
Fe ₂ O ₃	-	-	-	_	1.99	-	3.02	
FeO	-	-	-		4.81		6.91	
MnO	0.09	0.05	0.13	0.14	0.14	0.18	0.20	0.15
MgO	0.97	0.48	3.67	4.61	4.18	5.68	3.62	2.68
CaO	3.00	1.41	7.85	7.93	8.03	10.51	8.60	9.32
Na ₂ O	4.14	4.97	4.13	3.31	3.44	2.87	3.78	3.53
K ₂ 0	2.37	2.95	1.74	1.62	1.84	0.49	0.84	1.09
P_2O_5	0.07	0.00	0.19	0.19	0.17	0.13	0.16	0.15
L.O.I.	2.80	1.37	2.46	0.25	0.56	0.25	-0.23	-0.15
Total	99.30	99.15	98.83	99.46	99.28	100.13	100.28	100.62
Fe ₂ O ₃ /FeO	-	-	-	_	0.41		0.44	-

Εικόνα 5.9: Χημική Ανάλυση κύριων στοιχείων πυροκλαστικών πετρωμάτων Σαντορίνης. (Huijsmans et al., 1987)

Sample	T1	T3	T4	T5	T6	T8	Т9	T12
SiO2 (%)	65,21	65,00	64,97	62,87	62,23	61,94	53,46	59,52
Al2O3 (%)	14,77	15,73	15,57	15,46	15,44	15,35	16,23	16,08
CaO (%)	3,04	3,78	3,79	3,70	3,86	3,71	8,93	5,63
MgO (%)	1,23	1,24	1,34	1,36	1,46	1,41	6,64	2,40
MnO (%)	0,13	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,15	0,17
K2O (%)	2,31	1,75	1,80	2,19	2,12	2,16	1,18	1,65
Na2O (%)	4,39	5,02	5,00	4,70	4,53	4,49	3,15	3,89
Fe2O3 (%)	4,52	5,86	6,13	6,45	6,55	6,50	8,48	8,37
TiO2 (%)	0,55	0,82	0,85	0,91	0,91	0,90	0,83	1,08
P2O5 (%)	0,09	0,16	0,16	0,19	0,19	0,18	0,11	0,17
LOI	3,75	0,49	0,23	2,02	2,55	3,18	0,83	1,05
SUM	100	100	100	100	100	100	100	100

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των κύριων χημικών στοιχείων των πυροκλαστικών υλικών λαμβάνοντας υπόψη την απώλεια πύρωσης.

Ιχνοστοιχεία (ppm)								
Sample	T1	Т3	T4	T5	T6	T8	Т9	T12
V	33,98	41,43	42,93	18,91	19,08	19,64	65,70	74,50
Cr	23,55	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	23,66	b.d.
Rb	3,84	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d	b.d.	0,75
Sr	38,36	139,97	141,02	9,13	9,09	22,10	421,33	38,84
Y	20,18	21,58	21,72	16,81	16,86	17,88	26,05	35,38
Ba	433,59	245,82	247,22	78,13	79,96	167,46	155,02	159,70

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των ιχνοστοιχείων των πυροκλαστικών υλικών (κανονικοποιημένες τιμές).

Σύμφωνα με χημική ανάλυση που προέκυψε κατά την εξέταση των πυροκλαστικών υλικών της παρούσας εργασίας και με βάση τα ποσοστά της περιεκτικότητας αυτών σε SiO₂, ο τελικός χαρακτηρισμός των υλικών είναι αυτός που φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Δείγμα	SiO ₂ (%)	Σύσταση	Χαρακτηρισμός
T1	65,21	Όξινη	Κισσηρώδης τόφφος
T3	65,00	Όξινη	Κισσηρώδης τόφφος
T4	64,97	Όξινη	Κισσηρώδης τόφφος
T5	62,87	Ενδιάμεση προς όξινη	Κισσηρώδης τόφφος
T6	62,23	Ενδιάμεση προς όξινη	Κισσηρώδης τόφφος
T8	61,94	Ενδιάμεση	Κισσηρώδης τόφφος
T9	53,46	Ενδιάμεση προς βασική	Σκωριώδης τόφφος
T12	59,52	Ενδιάμεση	Σκωριώδης τόφφος

Πίνακας 5.5: Χαρακτηρισμός πυροκλαστικών υλικών με βάση το ποσοστό του SiO_2

• <u>Κύρια Στοιχεία</u>

Με βάση τη χημική και την ορυκτολογική ανάλυση που διεξήχθησαν για όλα τα πυροκλαστικά υλικά και συγκρίνοντας τις τιμές τους, προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις.

Τα πυροκλαστικά υλικά Τ1, Τ3, Τ4, Τ5, Τ6 και Τ8 είναι κισσηρώδεις τόφφοι με αρκετά σημαντικό ποσοστό σε άμορφο υλικό το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 66,6% και 92% και είναι πλούσια σε SiO₂ (61,9%-65,2%). Πιο συγκεκριμένα, τα T1, T3 και Τ4 είναι όξινης σύστασης τα Τ5, Τ6 ενδιάμεσα προς όξινης σύστασης και το Τ8 ενδιάμεσης σύστασης. Τα υλικά με το μεγαλύτερο ποσοστό σε άμορφο υλικό είναι οι τόφφοι Τ5, Τ6 και Τ8 (90%-92%). Τα πυροκλαστικά υλικά Τ9 και Τ12 είναι σκωριώδεις τόφφοι. Το T9 έχει ενδιάμεση προς βασική σύσταση ενώ το T12 ενδιάμεση. Είναι τα υλικά με τα χαμηλότερα ποσοστά σε SiO₂ (53,46% και 59,52%) αλλά και τα πιο φτωχά σε άμορφο υλικό με 39,3% και 62,1%, αντίστοιχα. Τα πυροκλαστικά υλικά που εξετάσθηκαν εμφανίζουν σημαντικό ποσοστό σε άμορφο υλικό και επομένως, ένα μεγάλο μέρος των οξειδίων τους εμπεριέχονται στις υαλώδεις φάσεις των δειγμάτων. Συνεπώς, στα δείγματα Τ1, Τ3, Τ4, Τ5, Τ6, Τ8 η χημική τους σύσταση βασίζεται κυρίως στο άμορφο υλικό, ενώ στα δείγματα Τ9 και Τ12, συμμετέχουν και οι ορυκτές φάσεις αυτών σε ένα βαθμό. Επίσης, ένα μέρος του ποσοστού του Fe₂O₃ ίσως να οφείλεται στην παρουσία ορυκτών του σιδήρου, Αιματίτη και Μαγγεμίτη και κυρίως στα δείγματα Τ9, Τ12 που είναι τα πιο πλούσια σε σίδηρο. Το T1 είναι το μοναδικό πυροκλαστικό υλικό που δεν εμφανίζει κάποια μορφή ορυκτού του σιδήρου (Fe) στη δομή του και έχει το μικρότερο ποσοστό σε Fe₂O₃. Επιπλέον, η παρουσία του κλινοενσταντίτη που είναι ένας πυρόξενος πλούσιος σε Mg δικαιολογεί ένα μέρος της παρουσίας MgO στα δείγματα ενώ η παρουσία του Σανίδινου είναι χαρακτηριστική σε όξινα και ενδιάμεσα πετρώματα.

Ιχνοστοιχεία

Όταν ένα μη κύριο στοιχείο έχει παρόμοια ιοντική ακτίνα αλλά υψηλότερο φορτίο από εκείνο ενός κύριου στοιχείου ή το ίδιο φορτίο αλλά παρόμοια ακτίνα, «συλλαμβάνεται» από το κρυσταλλικό πλέγμα το οποίο περιέχει το κύριο στοιχείο.

Έτσι, το βάριο (Ba 1,32 Å) αντικαθιστά το κάλιο (K 1,38 Å) όπως στην περίπτωση του δείγματος T1 λόγω της ύπαρξης Σανίδινου. Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα ιχνοστοιχεία που ανιχνεύθηκαν στο T1, η μεγαλύτερη ποσότητα που βρέθηκε να έχει είναι αυτή σε Ba και είναι ίση με 433,59 ppm.

Το στρόντιο, (Sr 1,18 Å) είναι ένα στοιχείο που μπορεί να αντικαταστήσει είτε το ασβέστιο (Ca) είτε το βάριο (Ba). Στα πυριγενή πετρώματα βρίσκεται συνήθως στα πλαγιόκλαστα και τους Καλιούχους Αστρίους ενώ ανιχνεύεται σε ασήμαντες ποσότητες στην δομή του Αυγίτη. Το T9 εμφάνισε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε Sr ίση με 421,33 ppm που πιθανώς να συνδέεται με τα πλαγιόκλαστα.

Το βανάδιο (V 0,64 Å) απαντά σε πυροξένους, αμφιβόλους και βιοτίτη. Τέλος, στο T12 παρατηρήθηκαν οι μεγαλύτερες ποσότητες στα ιχνοστοιχεία V 74,5 ppm και Y 35,38 ppm.



Διάγραμμα 5.10: Διακύμανση των τιμών φωτεινότητας (L*) και του ποσοστού (%) Fe₂O₃ συναρτήσει των πυροκλαστικών υλικών.

Στο διάγραμμα 5.10 παρατηρείται η συμπεριφορά της φωτεινότητας (L*) των πυροκλαστικών υλικών συναρτήσει της περιεκτικότητας αυτών σε οξείδια του σιδήρου (Fe₂O₃). Η σύγκριση των τιμών έγινε για 2 διαφορετικές θερμοκρασίες των υλικών, στους 60°C (ροζ γράφημα) και 21°C (μπλε γράφημα), αντίστοιχα. Τα πυροκλαστικά υλικά χαμηλής περιεκτικότητας σε Fe₂O₃ όπως οι κισσηρώδεις τόφφοι T1 και T3 εμφανίζουν υψηλότερες τιμές φωτεινότητας L* συγκριτικά με τους σκωριώδεις τόφφους T9 και T12 οι οποίοι έχουν τις μεγαλύτερες τιμές Fe₂O₃ και είναι σκούροι οπτικά με τιμές φωτεινότητας L* μικρότερες από 60. Η τάση της φωτεινότητας φαίνεται ότι είναι αντιστρόφως ανάλογη της περιεκτικότητας των πυροκλαστικών υλικών σε Fe₂O₃. Μία ακόμα παρατήρηση είναι ότι η διαφορά θερμοκρασίας των πυροκλαστικών υλικών δεν επηρεάζει καθόλου αυτή την τάση.



Διάγραμμα 5.11: Διάγραμμα διασποράς του ποσοστού (%) Fe₂O₃ συναρτήσει των τιμών φωτεινότητας (L*) σε θερμοκρασία 60 °C.



Διάγραμμα 5.12: Διάγραμμα διασποράς του ποσοστού (%) Fe₂O₃ συναρτήσει των τιμών διαφοράς από το τέλειο λευκό (ΔΕ*ab) σε θερμοκρασία 60 °C.

Στο διάγραμμα 5.11 παρατηρείται πολύ καλή διασπορά των σημείων για τις τιμές του ποσοστού του Fe₂O₃ ως προς τις τιμές φωτεινότητας L* σε θερμοκρασία μέτρησης 60°C. Επίσης, είναι εμφανής η τάση μείωσης της φωτεινότητας των πυροκλαστικών υλικών με την αύξηση της περιεκτικότητας αυτών σε Fe₂O₃. Στο διάγραμμα 5.12 η διασπορά των σημείων των τιμών του Fe₂O₃ είναι σχετικά καλή ως προς τις τιμές διαφοράς από το τέλειο λευκό (Δ E*ab) για θερμοκρασία 60 °C, με εξαίρεση τα ποσοστό του Fe₂O₃ 6,55% το οποίο αποκλίνει ελάχιστα από τη «γραμμικότητα» της διασποράς. Επιπλέον, η αύξηση της περιεκτικότητας σε Fe₂O₃ είναι ανάλογη της αύξησης της διαφοράς από το τέλειο λευκό με την μεταβολή του Fe₂O₃ είναι πολύ καλή.



Διάγραμμα 5.13: Διακύμανση των τιμών της διαφοράς τέλειου λευκού (ΔΕ*ab) και του ποσοστού (%) Fe₂O₃ συναρτήσει των πυροκλαστικών υλικών.

Στο διάγραμμα 5.13 παρατηρείται η συμπεριφορά της διαφοράς από το τέλειο λευκό (ΔΕ*ab) των πυροκλαστικών υλικών συναρτήσει της περιεκτικότητας αυτών σε οξείδια του σιδήρου (Fe₂O₃). Στο συγκεκριμένο διάγραμμα, η τάση αύξησης της περιεκτικότητας σε Fe₂O₃ είναι ανάλογη της αύξησης της διαφοράς από το τέλειο λευκό. Αξιοσημείωτο είναι δε, ότι αν η τιμή 6,55 της περιεκτικότητας Fe₂O₃ του κισσηρώδη τόφφου T6 ήταν λίγο υψηλότερη, η γραφική παράσταση θα χαρακτηριζόταν σχεδόν γραμμική. Η σύγκριση των τιμών έγινε για 2 διαφορετικές θερμοκρασίες των υλικών, στους 60°C (ροζ γράφημα) και 21°C (μπλε γράφημα) αντίστοιχα ενώ δεν επηρέασε καθόλου αυτή την τάση.



Διάγραμμα 5.14: Τριγωνικό διάγραμμα απεικόνισης των πυροκλαστικών υλικών ανάλογα με τα ποσοστά (%) τους σε SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃.

Στο τριγωνικό διάγραμμα 5.14 αναπαρίστανται τα πυροκλαστικά υλικά ως σημεία εντός της περιοχής του τριγώνου, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃. Από τη θέση των σημείων T3, T4 τα οποία σχεδόν ταυτίζονται, φαίνεται η ομοιότητα των υλικών αφού έχουν σχεδόν ίσες περιεκτικότητες στα κύρια αυτά συστατικά τους. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση των υλικών T5, T6, T8. Τα υλικά T1, T12 και T9 έχουν διαφορετική συμπεριφορά.



Διάγραμμα 5.15: Διάγραμμα απεικόνισης των αλκαλίων που εμπεριέχονται στα πυροκλαστικά υλικά συναρτήσει του ποσοστού του SiO₂ (λαμβάνοντας υπόψη την απώλεια πύρωσης).

Το <u>διάγραμμα 5.15</u> χαρακτηρίζει τα πυροκλαστικά υλικά με βάση το ποσοστό των αλκαλίων που εμπεριέχονται σε αυτά συναρτήσει του ποσοστού του διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂). Ο σκωριώδης τόφφος T9 τοποθετείται στην περιοχή βασαλτικής – ανδεσιτικής σύστασης (52%-57%) SiO₂ με συνολικό ποσοστό αλκαλίων που δεν ξεπερνά το 4,5%. Ο σκωριώδης τόφφος T12 είναι ανδεσιτικής σύστασης (63%-77%) SiO₂ με ποσοστό αλκαλίων γύρω στο 5,5%. Οι κισσηρώδεις τόφφοι T6, T8 που σχεδόν ταυτίζονται στην ίδια θέση πάνω στο διάγραμμα όπως και το T5 έχουν ανδεσιτική προς δακιτική σύσταση (63%-77%) SiO₂ και στην προκειμένη περίπτωση το συνολικό ποσοστό αλκαλίων είναι περίπου 7%. Επίσης οι σκωριώδεις τόφφοι T1, T3, T4 ταυτίζονται στην ίδια θέση του διαγράμματος, με το διοξείδιο του πυριτίου να κυμαίνεται στο 65% (δακιτικής σύστασης) και τα αλκάλια στο 6,8%. Τέλος, μία σημαντική παρατήρηση είναι ότι με την αύξηση του ποσοστού του διοξειδίου του πυριτίου, παρατηρείται και αύξηση του συνολικού ποσοστού των αλκαλίων που εμπεριέχονται στα πυροκλαστικά υλικά. Επίσης, γνωρίζουμε ότι υλικά με ποσοστό αλκαλίων <3% έχουν ποσοστό μαγνησίου που ξεπερνά το 12% συνήθως. Ωστόσο, στα συγκεκριμένα υλικά, το ποσοστό του οξειδίου του μαγνησίου ήταν μικρότερο από 7%, με υψηλότερο εκείνο του T9 (6,64%).



Διάγραμμα 5.16: Διάγραμμα απεικόνισης του ποσοστού (w.t %) του TiO₂ συναρτήσει του ποσοστού (w.t%) του SiO₂ που εμπεριέχονται στα πυροκλαστικά υλικά.

Στο διάγραμμα 5.16 υπάρχει μία εμφανής μείωση του ποσοστού (w.t%) του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) με την αύξηση της περιεκτικότητας των πυροκλαστικών υλικών σε διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂). Τη μέγιστη τιμή σε TiO₂ εμφανίζει ο σκωριώδης τόφφος T12 για SiO₂ γύρω στο 59,5%, ενώ την ελάχιστη τιμή σε TiO₂ εμφανίζει ο κισσηρώδης τόφφος T1 για SiO₂ γύρω στο 65%. Ωστόσο, το T9 εμφανίζει κοντινή τιμή σε TiO₂ με τους σκωριώδεις τόφφους T3, T4.



Διάγραμμα 5.17: Διάγραμμα απεικόνισης του ποσοστού (w.t %) του Fe₂O₃ συναρτήσει του ποσοστού (w.t%) του SiO₂ που εμπεριέχονται στα πυροκλαστικά υλικά.

Στο διάγραμμα 5.17 υπάρχει τάση μείωσης του ποσοστού (w.t%) του τριοξειδίου του σιδήρου (Fe₂O₃) με την αύξηση της περιεκτικότητας των πυροκλαστικών υλικών σε διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις Fe₂O₃ εμφανίζονται στους σκωριώδεις τόφφους T9 και T12 τα οποία είναι και τα πιο σκούρα υλικά και η ελάχιστη στον κισσηρώδη τόφφο T1 που είναι ο πιο ανοιχτόχρωμος.



Διάγραμμα 5.18: Διάγραμμα απεικόνισης του ποσοστού (w.t %) CaO, MgO συναρτήσει του ποσοστού (w.t%) του SiO₂ που εμπεριέχονται στα πυροκλαστικά υλικά.

Στο διάγραμμα 5.18 γίνεται μια προσπάθεια κατηγοριοποίησης των πυροκλαστικών υλικών ανάλογα με τις περιεκτικότητες αυτών (w.t%) σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και οξείδιο του μαγνησίου (MgO) σε σχέση με το SiO₂. Είναι εμφανής η τάση μείωσης των ποσοστών (w.t%) CaO και MgO με την αύξηση της περιεκτικότητας σε διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂). Το πιο πλούσιο πυροκλαστικό υλικό σε MgO και CaO είναι το T9 ενώ το πιο φτωχό αντίστοιχα είναι το T1. Καθώς τα T5, T6, T8 και T3, T4 έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις σε SiO₂ διακρίνεται μια τάση συγκέντρωσης των υλικών αυτών στην ίδια περιοχή με κοντινές περιεκτικότητες σε MgO και CaO, αντιστοίχως. Τέλος, συγκριτικά με τους υπόλοιπους τόφφους, το T12 διακρίνεται να έχει τη μεγαλύτερη απόκλιση ως προς τα ποσοστά του σε MgO και CaO συναρτήσει του SiO₂ και αυτό αποδεικνύεται αν τραβήξουμε μια νοητή κάθετη (ως προς τον άξονα SiO₂) γραμμή μεταξύ των σημείων



Διάγραμμα 5.19: Διάγραμμα απεικόνισης της περιεκτικότητας (ppm) του Βα συναρτήσει του ποσοστού (w.t %) του SiO₂ που εμπεριέχονται στα πυροκλαστικά υλικά.

Το <u>διάγραμμα 5.19</u> απεικονίζει την περιεκτικότητα (ppm) των πυροκλαστικών υλικών στο ιχνοστοιχείο βάριο (Ba) συναρτήσει του ποσοστού του διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂). Τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βάριο εμφανίζει ο κισσηρώδης τόφφος T1 ενώ σημαντικές ποσότητες έχουν και οι κισσηρώδεις τόφφοι T3, T4. Τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε βάριο εμφάνισαν οι κισσηρώδεις τόφφοι T5, T6. Η κατανομή δεν φαίνεται να έχει κάποια συγκεκριμένη συμπεριφορά.



Διάγραμμα 5.20: Διάγραμμα απεικόνισης της περιεκτικότητας (ppm) των ιχνοστοιχείων V, Y συναρτήσει του ποσοστού (w.t%) του SiO₂ που εμπεριέχονται στα πυροκλαστικά υλικά.

Το <u>διάγραμμα 5.20</u> απεικονίζει την περιεκτικότητα (ppm) των πυροκλαστικών υλικών στα ιχνοστοιχεία βανάδιο (V) και ίτριο (Y) συναρτήσει του ποσοστού του διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂). Τα χαμηλής περιεκτικότητας υλικά σε SiO₂ δηλαδή τα T9 και T12 έχουν τις μεγαλύτερες αποκλίσεις ως προς τα ποσοστά τους σε V και Y συναρτήσει του SiO₂ ενώ τα T5, T6 και T8 έχουν τις μικρότερες αντίστοιχες αποκλίσεις. Τέλος, τα T3, T4 συγκρινόμενα με το T1 παρουσιάζουν ίσες αποκλίσεις των στοιχείων αυτών ως προς το SiO₂.

<u>Β' Μέρος</u>

Στο Β' Μέρος του κεφαλαίου αυτού παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αντικατάστασης μέρους τυποποιημένων κονιών από πυροκλαστικά που χρησιμοποιήθηκαν ως φυσικές χρωστικές.

5.3 Αποτελέσματα αναμίξεων πυροκλαστικών υλικών με εμπορικές κονίες

Τα διαγράμματα 5.21-5.32 δείχνουν τη συμπεριφορά της φωτεινότητας (L*) και της διαφοράς από το τέλειο λευκό (ΔΕ*ab) ανάλογα με την ποσότητα του πυροκλαστικού υλικού (χρωστικής) που προστίθεται ως αντικατάσταση μέρους των κονιών. Οι αντικαταστάσεις έγιναν για 8 διαφορετικά πυροκλαστικά υλικά με κωδικούς: T1, T3, T4, T5, T6, T8 ,T9, T12 επί των τριών κονιών Lime, Chaux Blanche και NHL 3,5 με κωδικούς L: Lime, C: Chaux Blanche N: NHL 3,5 και για τα ακόλουθα ποσοστά: 2,5%, 5%, 10%, 15% και 20%.



Διάγραμμα 5.21: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού T1 για τις κονίες Ca(OH)₂ (L) και Chaux Blanche (C).



Διάγραμμα 5.22: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού T3 για τις κονίες Ca(OH)₂ (L) και Chaux Blanche (C).



Διάγραμμα 5.23: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού Τ4 για τις κονίες Ca(OH)₂ (L) και Chaux Blanche (C).



Διάγραμμα 5.24: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού T5 για τις κονίες Ca(OH)₂ (L) και Chaux Blanche (C).



Διάγραμμα 5.25: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού Τ6 για τις κονίες Ca(OH)₂ (L) και Chaux Blanche (C).



Διάγραμμα 5.26: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού Τ8 για τις κονίες Ca(OH)₂ (L) και Chaux Blanche (C).



Διάγραμμα 5.27: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού T9 για τις κονίες Ca(OH)₂ (L) και Chaux Blanche (C).



Διάγραμμα 5.28: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού T12 για τις κονίες Ca(OH)₂ (L) και Chaux Blanche (C).



Διάγραμμα 5.29: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού T1 για την κονία NHL 3.5 (N).



Διάγραμμα 5.30: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού T3 για την κονία NHL 3.5 (N).



Διάγραμμα 5.31: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού T9 για την κονία NHL 3.5 (N).



Διάγραμμα 5.32: Μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων ΔΕ*ab, L* συναρτήσει του ποσοστού αντικατάστασης του πυροκλαστικού υλικού T12 για την κονία NHL 3.5 (N).

Αρχικά, στα διαγράμματα 5.21-5.28, με την αύξηση της προσθήκης πυροκλαστικών υλικών (χρωστικών) σε ανάμιξή τους με τις κονίες Lime και Chaux Blanche, παρατηρείται αύξηση της διαφοράς από το τέλειο λευκό ΔΕ*ab και μείωση της φωτεινότητας L*, καθώς οι παραπάνω κονίες είναι πολύ πιο φωτεινές από τα πυροκλαστικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν. Στην περίπτωση του πυροκλαστικού υλικού T1 με απόχρωση ανοιχτό γκρι δηλαδή πιο κοντά χρωματικά στις κονίες, οι μεταβολές των παραμέτρων ΔΕ*ab, L* είναι μικρότερες συγκριτικά με τα πιο σκούρα σε απόχρωση πυροκλαστικά υλικά όπως για παράδειγμα τα T9, T12 με απόχρωση σκούρο κόκκινο και μαύρο αντίστοιχα. Στα διαγράμματα 5.29-5.30 με την αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης μέρους της κονίας NHL 3,5 από τα πυροκλαστικά υλικά T1 και T3, παρατηρείται αύξηση της φωτεινότητας L* και μείωση της διαφοράς από το τέλειο λευκό ΔΕ*ab. Αντιθέτως, για τα αντίστοιχα ποσοστά αντικατάστασης από τα πυροκλαστικά υλικά τ9 και T12 τα οποία είναι πιο σκουρόχρωμα από την κονία NHL 3,5 παρατηρείται αύξηση της διαφοράς από το τέλειο λευκό ΔΕ*ab και μείωση της φωτεινότητας L* (βλ. διαγράμματα 5.31-5.32).

Επίσης, στο διάγραμμα 5.21, στην περίπτωση της Chaux Blanche είναι εμφανές ότι οι ευθείες φωτεινότητας (L*) και διαφοράς από το τέλειο λευκό (ΔE*ab) για το πυροκλαστικό υλικό T1 δεν τέμνονται καθώς οι μεταβολές L*, ΔE*ab είναι αρκετά μικρές. Η ευθεία ΔΕ*ab (μπλε γράφημα) έχει ανοδική πορεία με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας πυροκλαστικού υλικού ενώ αντίστοιχα η ευθεία L* (μαύρο γράφημα) έχει πτωτική τάση, δηλαδή μείωση της φωτεινότητας. Στο διάγραμμα 5.22 οι δύο αυτές γραφικές τέμνονται σε κάποιο σημείο ανάμεσα στις περιεκτικότητες 2,5% και 5% για το πυροκλαστικό υλικό το οποίο είναι πιο σκουρόχρωμο από το T1 ενώ οι μεταβολές των L* και ΔE*ab είναι μεγαλύτερες. Ομοίως, στο διάγραμμα 5.24 οι δύο γραφικές ταυτίζονται στο σημείο περιεκτικότητας 10% του πυροκλαστικού υλικού Τ4 το οποίο είναι πιο σκούρο από τα Τ3, Τ1. Η ίδια τάση παρατηρείται στο διάγραμμα 5.24 για το Τ5 όπου το σημείο τομής των δύο γραφημάτων είναι στο σημείο 10% προσθήκης. Τέλος, στο διάγραμμα 5.25 η τομή των δύο γραφημάτων είναι ανάμεσα στις περιεκτικότητες 5% και 10% του πυροκλαστικού υλικού Τ6 όμως αυτή τη φορά οι γραφικές τείνουν να γίνουν τέλειες ευθείες και η σχέση τους να είναι σχεδόν γραμμική. Συνεπώς, όσο πιο μεγάλες είναι οι μεταβολές των παραμέτρων L*, ΔE*ab και όσο πιο σκούρο είναι το πυροκλαστικό υλικό που προστίθεται, τόσο πιο γραμμική τείνει να είναι η συμπεριφορά των γραφημάτων.

Στο διάγραμμα 5.24 για τις διάφορες προσθήκες του T5, οι κονίες Lime και Chaux Blanche εμφανίζουν παρόμοια αυξανόμενη τάση φωτεινότητας και μείωση διαφοράς από το τέλειο λευκό, αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα 5.25 παρατηρείται ότι για τα ποσοστά αντικατάστασης του T6 από 2,5% έως 20% μπορούν να επιτευχθούν σχεδόν ίδιες τιμές L* και ΔE*ab, είτε χρησιμοποιηθεί Lime είτε Chaux Blanche. Επομένως, για το πυροκλαστικό υλικό T6 η επίδραση του ποσοστού αντικατάστασης στις 2 κονίες είναι παραπλήσια. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τα πυροκλαστικά υλικά T8, T9.

Γενικά, απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά της ευθείας ΔΕ*ab εμφανίζεται στις κονίες Lime και Chaux Blanche στα χαμηλά ποσοστά προσθήκης 2,5% και 5% για τα πυροκλαστικά υλικά: T4, T5, T6, T8, T9 και T12 ενώ στην περίπτωση των T1, T3 ισχύει μόνο για το ποσοστό προσθήκης 2,5%. Καλή γραμμική συμπεριφορά-συσχέτιση εμφάνισε η κονία NHL 3.5 για τα ανοιχτόχρωμα

πυροκλαστικά υλικά T1, T3 ενώ μεγαλύτερες αποκλίσεις εμφάνισε στην περίπτωση των σκουρόχρωμων υλικών T9, T12. Απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά της ευθείας ΔΕ*ab για την κονία NHL 3,5 παρατηρείται στο ποσοστό προσθήκης 5% για τα πυροκλαστικά υλικά T9, T12.

Μία σημαντική παρατήρηση, αφορά την εξοικονόμηση πυροκλαστικού υλικού ως χρωστικής ουσίας αν για παράδειγμα αντί για 20% προσθήκη T1 στο Lime, προστεθεί 2,5% T1 σε Chaux Blanche, καθότι δίνουν κοντινή τιμή φωτεινότητας (L*~91,2) και διαφοράς από το τέλειο λευκό (ΔΕ*ab~10) ή εξοικονόμηση κονίας, αντιστρόφως.

Σαν συμπέρασμα παρατηρούμε ότι τα μεγέθη φωτεινότητας (L*) και διαφοράς από το τέλειο λευκό (ΔE*ab) είναι αντιστρόφως ανάλογα. Πιο συγκεκριμένα, για τις κονίες Lime και Chaux Blanche όσο πιο σκούρες από αυτές είναι οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται, τόσο βελτιώνεται η συσχέτιση των τιμών L* και ΔE*ab. Ωστόσο, για την κονία NHL 3,5 που είναι σκουρόχρωμη συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο, δηλαδή με ανοιχτόχρωμες χρωστικές η σχέση των L* και ΔE*ab βελτιώνεται και γίνεται πιο γραμμική.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για τα δείγματα πυροκλαστικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση προκειμένου να επιτευχθεί κοκκομετρία μικρότερη των 63 μm. Κατόπιν, έγινε ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ για τον εντοπισμό των ορυκτών φάσεων καθώς και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση για τον προσδιορισμό του άμορφου υλικού στα πυροκλαστικά υλικά. Επιπλέον, διεξήχθη χημική ανάλυση με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων των δειγμάτων καθώς και χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων των δειγμάτων καθώς και χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων με τη μέθοδο ICP-MS. Στο τελικό στάδιο, οι χρωματικές παράμετροι των πυροκλαστικών υλικών και των μιγμάτων πυροκλαστικών υλικών με κονίες εξετάσθηκαν με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF) ενώ η αποτύπωση των χρωμάτων έγινε με τη χρήση του διαδικτυακού λογισμικού Easy-RGB.

Κύριος στόχος της εργασίας, ήταν η εξέταση της χρωματικής συμπεριφοράς των κονιών Lime, Chaux Blanche και NHL 3,5 μετά την αντικατάσταση μέρους αυτών από τα παραπάνω πυροκλαστικά υλικά με ποζολανικές ιδιότητες, που χρησιμοποιήθηκαν ως φυσικές χρωστικές. Η μεταβολή των χρωματικών παραμέτρων των παραπάνω μιγμάτων υπολογίστηκε με το φασματοφωτόμετρο CM-5 της εταιρείας Konica Minolta, σύμφωνα με το σύστημα μέτρησης CIE με παραμέτρους L,a,b, ενώ υπολογίστηκε και η απόκλιση από το τέλειο λευκό (ΔΕ*ab). Με βάση τις προσθήκες των πυροκλαστικών υλικών στις κονίες δημιουργήθηκε ένα χρωματολόγιο που αποτελείται από 100 χρώματα τα οποία προέκυψαν από τα διαφορετικά ποσοστά προσθήκης χρωστικών.

Από τα αποτελέσματα της χρωμομετρικής ανάλυσης των πυροκλαστικών υλικών προέκυψαν οι ακόλουθες παρατηρήσεις.

- Το πυροκλαστικό υλικό T1 σε σχέση με τα υπόλοιπα που εξετάσθηκαν έχει τη μικρότερη τιμή b* και τη μεγαλύτερη τιμή L*, είναι το πιο φωτεινό υλικό και παρουσιάζει τη μικρότερη διαφορά από το τέλειο λευκό ΔE*ab.
- Τα πυροκλαστικά υλικά T3 και T4 είναι αρκετά όμοια χρωματικά γεγονός που πιστοποιείται και από τις κοντινές τιμές που λαμβάνουν οι παράμετροί τους

L*, ΔE*ab και b*. Όμως το T4 είναι το πιο σκοτεινό από τα δύο υλικά αφού έχει μικρότερη τιμή φωτεινότητας L*.

- Τα πυροκλαστικά υλικά T5 και T6 είναι αρκετά όμοια χρωματικά γεγονός που πιστοποιείται και από τις κοντινές τιμές που λαμβάνουν οι παράμετροί τους a* και b*. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι το T5 λαμβάνει μεγαλύτερη τιμή φωτεινότητας από το T6, όποτε το τελευταίο είναι πιο σκούρο. Τα T5, T6, T8 έχουν καφέ απόχρωση ενώ και οι τιμές των παραμέτρων τους a*, b*, L* κυμαίνονται στο ίδιο επίπεδο: a* από 2 έως 5, b* από 7 έως 10 και L* από 68 έως 71.
- Το πυροκλαστικό υλικό T9 έχει τη χαμηλότερη φωτεινότητα L* με τιμή 58,06
 από όλα τα υλικά που εξετάσθηκαν. Επίσης εμφανίζει τη μέγιστη τιμή a* και
 τη μέγιστη διαφορά από το τέλειο λευκό ΔΕ*ab από όλα τα υλικά αφού είναι
 από τα πιο σκούρα.
- Το πυροκλαστικό υλικό T12 έχει φωτεινότητα L* με τιμή 59,65 και είναι η 2^η χαμηλότερη από όλες τις υπόλοιπες τιμές. Οι χαμηλές τιμές των παραμέτρων a* και b* σε συνδυασμό με την χαμηλή φωτεινότητα L* δίνουν τελικά την πιο σκούρα απόχρωση από όλα τα πυροκλαστικά υλικά.
- Τα πυροκλαστικά υλικά χαμηλής φωτεινότητας (T5, T6, T8, T9, T12) παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές διαφοράς από το τέλειο λευκό συγκριτικά με τα πιο φωτεινά (T1, T3, T4). Η τάση της φωτεινότητας είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαφοράς από το τέλειο λευκό και τείνει να γίνει γραμμική. Ωστόσο, οι δύο διαφορετικές θερμοκρασίες μέτρησης των χρωματικών παραμέτρων των πυροκλαστικών υλικών (στους 21°C και στους 60°C) δεν επηρεάζει καθόλου αυτή την τάση.

Με βάση την ορυκτολογική, πετρολογική και χημική ανάλυση των πυροκλαστικών υλικών προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα.

- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, τα πυροκλαστικά υλικά T1, T3, T4, T5, T6 και T8 αποτελούν κισσηρώδεις τόφφους ενώ τα T9 και T12 σκωριώδεις τόφφους. Οι σύσταση των T1, T3, T4 είναι όξινη, των T5, T6 ενδιάμεση προς όξινη, των T8, T12 είναι ενδιάμεση ενώ του T9 ενδιάμεση προς βασική.
- Διαπιστώθηκε τάση μείωσης των περιεκτικοτήτων σε Fe₂O₃, CaO και MgO με την αύξηση της περιεκτικότητας των πυροκλαστικών υλικών σε SiO₂.
- Οι περιεκτικότητες στα στοιχεία: MnO, TiO₂, P₂O₅, K₂O και MgO είναι αρκετά χαμηλές με εξαίρεση τον τόφφο T9 που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σε MgO (6,64%) και τον τόφφο T1 σε K₂O (2,31%).
- Η παρουσία ορυκτών φάσεων του σιδήρου (Fe) στα πυροκλαστικά υλικά, επιδρά στις χρωματικές παραμέτρους αυτών όταν προστίθενται στις κονίες και κυρίως στη φωτεινότητα και τη διαφορά από το τέλειο λευκό, επηρεάζοντας το τελικό χρώμα των κονιαμάτων. Σε όλα τα πυροκλαστικά υλικά προσδιορίστηκαν Αιματίτης ή/και Μαγγεμίτης εκτός από το T1 του οποίου το χρώμα είναι και το πιο φωτεινό (ανοιχτό γκρι). Τα πυροκλαστικά υλικά χαμηλής περιεκτικότητας σε Fe₂O₃ όπως οι κισσηρώδεις τόφφοι T1 και T3 εμφανίζουν υψηλότερες τιμές φωτεινότητας L* συγκριτικά με τους σκωριώδεις τόφφους T9 και T12 οι οποίοι έχουν τις μεγαλύτερες τιμές Fe₂O₃ (> 8%) και είναι σκούροι οπτικά με τιμές φωτεινότητας L* μικρότερες από 60. Η φωτεινότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της περιεκτικότητας των πυροκλαστικών υλικών σε Fe₂O₃.
- Ορυκτά της ομάδας των πλαγιοκλάστων εντοπίσθηκαν σε όλα τα δείγματα.
 Στα Τ1, Τ3, Τ4, Τ5, Τ6 είχαμε Ανδεσίνη, στα Τ1, Τ3, Τ4 Αλβίτη και στα Τ8, Τ9, Τ12 Λαβραδορίτη.
- Τα δείγματα Τ3 και Τ4 παρουσίασαν όπως ήταν αναμενόμενο, ακριβώς την ίδια ορυκτολογική και παρόμοια χημική σύσταση. Παρόμοια ορυκτολογική

σύσταση έχουν τα T5, T6 ενώ παρόμοια χημική σύσταση έχουν και οι κισσηρώδεις τόφφοι T5, T6, T8.

- Τα ποσοστά σε άμορφο υλικό που υπολογίστηκαν για τα πυροκλαστικά υλικά ήταν αρκετά αυξημένα για τα περισσότερα από αυτά κάτι που αναμενόταν λόγω της ηφαιστειακής τους προέλευσης. Τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις άμορφου υλικού παρουσίασαν τα T5, T8 και T6 οι οποίες διακυμάνθηκαν από 90% έως 92% περίπου και τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις τα T9 (39,3%) και T12 (62,1%), αντίστοιχα.
- Στα δείγματα Τ1, Τ3, Τ4, Τ5, Τ6, Τ8 η χημική τους σύσταση βασίζεται κυρίως
 στο άμορφο υλικό, ενώ στα δείγματα Τ9 και Τ12, συμμετέχουν και οι ορυκτές
 φάσεις αυτών σε ένα βαθμό.
- Η παρουσία Χαλαζία-Α (Quarz-A) σε κάποια από τα πυροκλαστικά υλικά που εξετάσθηκαν δίνει την πληροφορία ότι η κρυστάλλωσή τους από το μάγμα έγινε σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τους 867 °C.
- Ο χαρακτηρισμός των πυροκλαστικών υλικών και η ορυκτολογική ανάλυση ταυτίζεται με το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής της Σαντορίνης απ' όπου συλλέχθηκαν τα δείγματα.

Από τα αποτελέσματα της χρωμομετρικής ανάλυσης της προσθήκης των πυροκλαστικών υλικών στις κονίες προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα και παρατηρήσεις.

Με την αύξηση της προσθήκης χρωστικών ως ποσοστά αντικατάστασης μέρους των κονιών Lime και Chaux Blanche, παρατηρείται αύξηση της διαφοράς από το τέλειο λευκό ΔΕ*ab και μείωση της φωτεινότητας L*, καθώς οι παραπάνω κονίες είναι πολύ πιο φωτεινές από τις χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν. Η ακριβώς αντίθετη τάση διαπιστώνεται κατά την προσθήκη των χρωστικών T1, T3 επί της κονίας NHL 3,5, δηλαδή μείωση της διαφοράς από το τέλειο λευκό ΔΕ*ab και αύξηση της φωτεινότητας
L*. Για τις χρωστικές T9, T12 οι οποίες είναι πιο σκούρες από την κονία NHL 3,5, συμβαίνει το ακριβώς αντίθετο, δηλαδή αύξηση της διαφοράς από το τέλειο λευκό ΔΕ*ab και μείωση της φωτεινότητας L*.

- Όσο πιο μεγάλες είναι οι μεταβολές των παραμέτρων L*, ΔΕ*ab και όσο πιο σκούρα είναι η χρωστική που προστίθεται, τόσο πιο γραμμική τείνει να είναι η συμπεριφορά των γραφημάτων ΔΕ*ab, L*.
- Στην περίπτωση της χρωστικής T5, για τα διάφορα ποσοστά αντικατάστασης, οι κονίες Lime και Chaux Blanche εμφανίζουν παρόμοια αυξανόμενη τάση φωτεινότητας L* και μείωση διαφοράς από το τέλειο λευκό ΔE*ab.
- Για τα ποσοστά αντικατάστασης της χρωστικής Τ6 από 2,5% έως 20% μπορούν να επιτευχθούν σχεδόν ίδιες τιμές L* και ΔE*ab, είτε χρησιμοποιηθεί Lime είτε Chaux Blanche. Παρόμοια συμπεριφορά έδειξαν και οι χρωστικές T8, T9 σε αυτές τις κονίες.
- Απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά της ευθείας ΔΕ*ab εμφανίζεται στις κονίες Lime και Chaux Blanche στα χαμηλά ποσοστά προσθήκης χρωστικών 2,5% και 5% για τους τόφφους: T4, T5, T6, T8, T9 και T12 ενώ στην περίπτωση των T1, T3 ισχύει μόνο για το ποσοστό προσθήκης 2,5%.
- Καλή γραμμική συμπεριφορά-συσχέτιση εμφάνισε η κονία NHL 3,5 για τους ανοιχτόχρωμους τόφφους T1, T3 ενώ μεγαλύτερες αποκλίσεις εμφάνισε στην περίπτωση των σκουρόχρωμων τόφφων T9, T12.
 Απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά της ευθείας ΔΕ*ab για την κονία NHL 3,5 παρατηρείται στο ποσοστό προσθήκης χρωστικών 5% για τους τόφφους T9, T12.
- Για τις κονίες Lime και Chaux Blanche βελτιώνεται η συσχέτιση των τιμών L* και ΔΕ*ab όσο πιο σκούρες από αυτές είναι οι χρωστικές που

χρησιμοποιούνται, ενώ για την κονία NHL 3,5 που είναι σκουρόχρωμη η σχέση των L* και ΔΕ*ab βελτιώνεται και γίνεται πιο γραμμική όταν προστίθενται ανοιχτόχρωμες χρωστικές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία

- 1. Elena Mercedes Perez-Monserrat, Rafael Fort, Paula Lopez-Arce, Monica Alvarez de Buergo, Maria Jose Varas-Muriel. Contribution of analytical techniques to determining the technologies used in the ceramic materials from the former workers hospital of maudes, Instituto de Geociencias IGEO, Madrid (Spain).
- M. Vespa, J. Keller, R. Gertisser. Interplinian explosive activity of Santorini volcano (Greece) during the past 150,000 years. Journal of Volcanology and Geothermal Research 153 (2006) 262 286.
- José Rodríguez-Gordillo, María Paz Sáez-Pérez, Jorge Alberto Durán-Suárez, Antonio García-Beltrán. Chromatic Behavior of Inorganic Pigments in Restoration Mortars (Nonhydraulic Lime, Hydraulic Lime, Gypsum, and Portland Cement). A Comparative study, Granada (Spain), 2006.
- L. Rolle, Silvia Guidoni. Color and anthocyanin evaluation of red winegrapes by CIE L*, a*, b* parameters. Torino (Italy), 2007.
- Christidis G.E, Sakellariou N., Repouskou E., Markopoulos Th. Influence of organic matter and iron oxides on the colour properties of a micritic limestone from Kefalonia. Chania (Greece), 2004.
- 6. J F Rollinson. Pigments for Paint
- 7. Gupta A. Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), (https:slideshare.net), 2012.
- 8. William D. Callister, Jr David G. Rethwisch Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών, 9η έκδοση, Εκδόσεις «Τζιόλα», Θεσσαλονίκη, 2016.

- 9. Reinhard Wendehorst Δομικά υλικά, Εκδότης Μ. Γκιούρδας, 1997.
- Pecsok/Shields/Cairns/McWilliam Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση, 2η έκδοση, Εκδόσεις «Γ.Α Πνευματικός», Αθήνα, 1980.
- 11. British Geological Survey "Mineral Planning Factsheet, Natural hydraulic limes". 2005.
- 12. Eckel E. C. Cements, Limes, and Plasters: Their Materials, Manufacture, and Properties. Donhead, USA, 2005.
- Friedrich W., Φωτιά στη θάλασσα. Ηφαιστειότητα και Φυσική Ιστορία της Σαντορίνης. Ο μύθος της Ατλαντίδας. Εκδόσεις «Π.Χ Πασχαλίδης, Αθήνα, 2007.
- Friedrich W., Kromer B., Friedrich M., Heinemeier J., Pfeiffer T., Talamo S. Santorini Eruption Radiocarbon Dated to 1627-1600 B.C. Magazine: Science, 2006.
- 15. Huijsmans J., Barton M., Salters V. Geochemistry and evolution of the calcalkaline volcanic complex of santorini, Aegean Sea, Greece. The Netherlands, 1987.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Ορφανάκος Κ. Βασίλειος Γενική Χημεία: Χρωματομετρία Βασικές Αρχές, Αθήνα, 2004.
- Τσιραμπίδης Α. Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδας, Εκδόσεις «Γιαχούδη», Θεσσαλονίκη, 2005.
- Στέργιος Σ. Θεοδωρίκας Ορυκτολογία-Πετρολογία, 3^η έκδοση, Εκδόσεις «Ερωδιός», Θεσσαλονίκη, 2010.
- Στεργιούδης Γ. Ακτίνες Χ (XRD), Πανεπιστημιακές σημειώσεις Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη, 2007-2008.

- Κορωναίος Α., Πουλάκος Γ. Τεχνικά Υλικά, Εκδόσεις «ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ», 2015.
- Μουντράκης Δ. Γεωλογία και γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας, Εκδόσεις «University Studio Press», Θεσσαλονίκη, 2010.
- Κωστάκης Γ. Γενική Ορυκτολογία. Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, 2005.
- Κουή Μ., Αβδελίδης Ν., Θεοδωρακέας Π., Χειλάκου Ε. Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών, Εκδόσεις «Κάλλιπος», Αθήνα, 2015.
- 9. Λεγάκης Α. Δομικά υλικά, Ίδρυμα Ευγενίδου, Αθήνα, 1954.
- 10. Βιαζής Γ.Α Τεχνολογία Δομικών Υλικών, Αυτοέκδοση, Αθήνα, 2003.
- 11. Σολδάτος Τ., Σαντορίνη, Ηφαιστειολογικός οδηγός, Άσκηση Υπαίθρου Δ' Έτους.
- Βουγιουκαλάκης Γ. (1997), Η Μινωική έκρηξη του ηφαιστείου της Σαντορίνης και ο κόσμος του Αιγαίου.
- 13. Βουγιουκαλάκης Γ. (2005), Στα γαλάζια ηφαίστεια, Σαντορίνη. Δημοτική επιχείρηση πολιτιστικής και τουριστικής ανάπτυξης Δήμου Θήρας. Ινστιτούτο Μελέτης και Παρακολούθησης Ηφαιστείου της Σαντορίνης.
- Ντούμας Χ., Φυτίκας Μ., Κονταράτος Α., ΜcCoy F., Friedrich W., Βουγιουκαλάκης Γ., Santorini Guidebook 2008. Υπεύθυνη έκδοσης: Μάχη Συνοδινού.
- 15. Καντηράκης Ν., Φιλιππίδης Α., Βογιατζής Δ., Δρακούλης Α., Καράτσιος Γ. Καταλληλότητα της ποζολάνης της Νίσυρου για χρήση σε παραδοσιακά κονιάματα, Θεσσαλονίκη, 2005.

- Ελευθεριάδης Ι., Τσατσαρώνη Ε. & Νικολαϊδης Ν. Χημεία και Τεχνολογία του Χρώματος. ΕΜΠ, Αθήνα, 2015.
- 17. Κατσιώτης Μ. Φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά, Θωρία και Εφαρμογές, ΕΜΠ.
- Μπελαβίλας Ν., Παπαστεφανάκη Λ., Φραγκίσκος Α.Ζ. Τα νησιά, Θήρα.
 «Ορυχεία στο Αιγαίο, Βιομηχανική αρχαιολογία στην Ελλάδα», Αθήνα, 2009.
- 19. Μπελαβίλας Ν. Το Αιγαίο των ορυχείων, Γεωγραφία των νησιωτικών μεταλλευτικών εγκαταστάσεων. «Ορυχεία στο Αιγαίο, Βιομηχανική αρχαιολογία στην Ελλάδα», Αθήνα, 2009.
- 20. Μπελαβίλας Ν. (Επιβλέπων), Σπουδαστική Ομάδα: Βερτεούρη Α., Χαζάπη
 Α., Βασιλάκη Π. Από τη Θήρα στη "Santorini", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, APMHX, 2011.
- Τσίμας Σ., Αποστολίδου Α. Μελέτη της ασβέστου που προορίζεται για δομικές χρήσεις. Τ.Ε.Ε, Αθήνα, 1984.
- 22. Τριανταφύλλου Γ., Μανούτσογλου Ε. Η συμβολή της ασβέστου στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Χανιά, 2004.
- 23. Πουλιόπουλος Π.-Χατζημπαλάση Θ. Η διττή φύση του τροποσφαιρικού όζοντος: Ένα πράσινο εργαλείο για την επεξεργασία χρωματισμένων βιομηχανικών αποβλήτων και ταυτόχρονα ένα ρυπογόνος παράγοντας καταστροφής φυσικών χρωστικών και ελαστικών υλικών. Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη, 2007.
- 24. Μαρκόπουλος Θ., Τριανταφύλλου Γ., Μαυριγιαννάκης Σ. Σύνθεση κονιαμάτων υδραυλικής ασβέστου που παρήχθησαν από ασβεστολιθικές πρώτες ύλες της Κρήτης και έλεγχος της μηχανικής τους συμπεριφοράς. 15° Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, Αλεξανδρούπολη, 2006.

- 25. Μοροπούλου Α., Κορωναίος Χ., Καρόγλου Μ., Αγγελακοπούλου Ε., Μπακόλας Α., Ντόμπρος Α. Ανάλυση Κύκλου Ζωής Κονιαμάτων. 1° Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 2008.
- 26. Τριανταφύλλου Γ. Κονιάματα υδραυλικής ασβέστου για επεμβάσεις συντήρησης-αποκατάστασης ιστορικών κτιρίων. Αξιολόγηση πρώτων υλών για Παρασκευή υδραυλικών κονιών. Ημερίδα ΤΕΕ, Ενίσχυση Κτιρίων με Σύγχρονα Υλικά, Αθήνα, 2007.
- 27. Ρεπούσκου Ε. Αξιολόγηση ανθρακικών πετρωμάτων Κρήτης για εφαρμογές ως πληρωτικά υλικά στη βιομηχανία. Διδακτορική διατριβή, Χανιά, 2001.
- Πάχτα Β. Μελέτη εξέλιξης τεχνολογίας κονιαμάτων. Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη, 2011.
- Ζαχαροπούλου Γ. Παραγωγή ασβέστου υψηλής δραστικότητας κατάλληλης για αποκαταστάσεις μνημείων και ιστορικών κτιρίων. Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη, 2004.
- 30. Μωχάμεντ Μ., Παρασκευή νέων κονιαμάτων με παραδοσιακά υλικά για εφαρμογές συντήρησης ενετικών μνημείων Μελέτη της συμβατότητας των δομικών λίθων, της αντοχής και της θαλάσσιας διάβρωσής τους. Μεταπτυχιακή εργασία, Χανιά, 1996.
- 31. Κογκολίδης Γ. Η έκρηξη του ηφαιστείου της Θήρας (Σαντορίνης) και οι κοινωνίες του Αιγαίου στην Ύστερη Εποχή του Χαλκού. Μεταπτυχιακή εργασία, Θεσσαλονίκη, 2016.
- 32. Αποστολάκη Χ. Μελέτη Ρωμαϊκών κονιαμάτων και χρωστικών τοιχογραφιών από την Αρχαία Κόρινθο. Μεταπτυχιακή εργασία, Χανιά, 2005.
- 33. Τσιμπίρη Σ. Χ. Γεωλογική και γεωμορφολογική μελέτη της Σαντορίνης με τη χρήση Τηλεπισκόπησης και GIS. Διπλωματική Διατριβή Ειδίκευσης, Θεσσαλονίκη, 2017.

- 34. Ιωαννίδης Μ. Χρωστικές ορυκτές πρώτες ύλες της Κύπρου: Ορυκτολογία, Χημικά και Χρωματικά χαρακτηριστικά. Μεταπτυχιακή εργασία, Θεσσαλονίκη, 2018.
- 35. Νικολόπουλος Ο. Διερεύνηση της ποζολανικής ιδιότητας Ζεολίθου, Περλίτη και φυσικής Ποζολάνας με χρήση υδρασβέστου. Διπλωματική εργασία, Χανιά, 2019.
- 36. Λεωνιδάκη Κ. Ανάλυση κονιαμάτων του Ι. Ν. Γενεσίου Θεοτόκου Κορωνησίας Ν. Άρτας με ορυκτολογικές και πετρογραφικές μεθόδους. Διπλωματική εργασία, Χανιά, 2012.
- 37. Γκιόκα Α. Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη ιζημάτων από Νεογενείς λεκάνες της Κρήτης. Διπλωματική εργασία, Χανιά, 2014.
- Νάνου Μ. Προσδιορισμός ιδιοτήτων χρώματος πληρωτικών υλικών και κονιαμάτων. Διπλωματική εργασία, Χανιά, 2016.
- 39. Γερογιάννης Γ. Μελέτη και αξιολόγηση πρώτων υλών και κονιαμάτων ως προς την καταλληλότητά τους για επεμβάσεις συντήρησης και αναστήλωσης. Διπλωματική εργασία, Χανιά, 2003.

Διαδικτυακοί ιστότοποι:

- https://www.santorini.net/ismosav/
- http://molwave.chem.auth.gr/chemhistory/random_discoveries/3_9.html
- https://xromata.com/?p=8491
- https://www.culturenow.gr/h-istoria-toy-prasinoy-xromatos-apo-miadilitiriodi-xrostiki-oysia-se-ena-symvolo-toy-perivallontismoy/
- https://www.easyrgb.com/en/
- https://www.eyploia.gr
- http://www.artiscreation.com/white.html#.YAgiJ-gzbIU
- http://geo.auth.gr
- https://www.hitachi-

hightech.com/global/products/science/tech/ana/icp/descriptions/icp-ms.html

ПАРАРТНМА І

Ι.Α) ΠΙΝΑΚΕΣ ΧΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΝΑΜΙΞΕΩΝ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΚΟΝΙΕΣ

A) <u>ΑΝΑΜΙΞΕΙΣ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΚΟΝΙΑ</u> <u>LIME Ca(OH)</u>₂

Πίνακας 1: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου Τ1 με υδραυλική κονία Ca(OH)2

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T1							
2.5%	-0,14	4,54	5,18	94,34	7,26	20,75	2,29
5%	-0,22	4,38	4,42	93,96	7,46	21,48	2,04
10%	-0,25	3,87	3,90	93,20	7,83	21,96	1,85
15%	-0,25	4,12	4,16	92,22	8,81	21,73	1,96
20%	-0,32	4,72	4,76	91,18	10,01	21,21	2,28

Πίνακας 2: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου T3 με υδραυλική κονία Ca(OH)2

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
Т3							
2.5%	-0,27	6,45	6,50	93,23	9,35	19,61	2,96
5%	-0,38	5,82	5,88	92,62	9,41	20,23	2,8
10%	-0,34	5,02	5,07	91,47	9,90	20,94	2,42
15%	-0,62	6,93	7,02	89,38	12,70	19,3	3,48
20%	-0,36	7,27	4,32	89,23	13,00	21,64	2,12

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T4							
2.5%	-0,05	9,92	9,98	92,04	12,72	16,35	4,22
5%	-0,18	9,30	9,36	91,23	12,78	16,97	4,08
10%	-0,41	9,45	9,52	89,97	13,79	16,93	4,35
15%	-0,31	9,52	9,59	88,62	14,84	16,82	4,29
20%	-0,34	9,98	10,05	87,49	16,01	16,41	4,5

Πίνακας 3: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου T4 με υδραυλική κονία Ca(OH)2

Πίνακας 4: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου T5 με υδραυλική κονία $Ca(OH)_2$

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T5							
2.5%	-0,03	10,16	11,22	91,54	13,22	15,21	4,72
5%	-0,24	9,95	10,02	90,80	13,55	16,39	4,41
10%	-0,17	9,29	9,35	88,85	14,51	16,98	4,07
15%	0,09	9,21	9,27	87,12	15,83	16,94	3,8
20%	0,29	8,59	8,64	85,67	16,71	17,44	3,36

Πίνακας 5: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου Τ6 με υδραυλική κονία Ca(OH)2

Δείγμα	а	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
Т6							
2.5%	-0,31	10,65	10,73	91,75	13,48	15,78	4,77
5%	-0,13	10,09	10,15	90,33	13,98	16,23	4,37
10%	0,23	10,03	10,09	88,11	15,56	16,14	4,02
15%	0,55	9,75	9,81	86,47	16,69	16,27	3,61
20%	0,85	9,33	9,40	84,80	17,86	16,55	3,17

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
Т8							
2.5%	0,21	6,53	8,57	92,53	9,92	17,53	3,41
5%	0,59	6,28	6,33	91,91	10,26	19,43	2,13
10%	1,02	6,83	6,92	89,88	12,25	18,76	1,97
15%	1,15	9,15	9,25	87,52	15,52	16,59	2,83
20%	1,48	9,53	9,66	85,73	17,22	16,12	2,69

Πίνακας 6: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου T8 με υδραυλική κονία Ca(OH)2

Πίνακας 7: Χρωματικές παράμετροι αναμίξεων σκωριώδη τόφφου Τ9 με υδραυλική κονία Ca(OH)2

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
Т9							
2.5%	1,22	6,85	10,28	89,72	12,41	15,63	3,19
5%	2,49	6,81	7,21	87,80	14,19	18,22	0,64
10%	3,87	4,93	6,15	84,86	16,39	19,4	1,38
15%	4,61	6,61	7,94	81,37	20,30	17,57	1,34
20%	5,50	5,61	7,69	79,58	21,88	18,15	2,56

Πίνακας 8: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων σκωριώδη τόφφου T12 με υδραυλική κονία Ca(OH)2

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T12							
2.5%	-0,49	8,49	8,56	90,37	12,85	17,83	4,01
5%	-0,61	7,30	7,38	88,47	13,66	18,97	3,62
10%	-0,38	6,89	6,95	84,89	16,61	19,25	3,24
15%	0,12	5,80	5,83	81,91	19,00	2,34	20,05
20%	0,26	5,27	5,30	79,79	20,89	1,98	20,48

B) <u>ΑΝΑΜΙΞΕΙΣ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΚΗ ΚΟΝΙΑ</u> <u>CHAUX BLANCHE</u>

Δείγμα	а	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T1							
2.5%	-0,13	4,99	5,02	91,26	10,07	20,89	2,22
5%	-0,15	5,19	5,23	90,96	10,42	20,72	2,32
10%	-0,09	4,77	4,65	90,52	10,61	21,21	2,03
15%	-0,10	4,37	4,39	90,08	10,84	21,45	1,93
20%	-0,11	4,39	4,41	90,05	10,88	21,43	1,94

Πίνακας 9: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου Τ1 με αερική κονία Chaux Blanche

Πίνακας 10: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου T3 με αερική κονία Chaux Blanche

Δείγμα	а	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
Т3							
2.5%	-0,23	6,00	6,04	90,51	11,23	20,01	2,73
5%	-0,31	6,10	6,15	89,71	11,97	19,95	2,84
10%	-0,25	5,42	5,46	88,80	12,45	20,54	2,51
15%	-0,25	5,49	5,53	87,60	13,56	20,49	2,54
20%	-0,13	5,26	4,19	87,18	13,86	21,65	1,87

Πίνακας 11: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου T4 με αερική κονία Chaux Blanche

Δείγμα	а	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T4							
2.5%	-0,38	6,65	7,31	90,14	11,90	18,93	3,4
5%	-0,18	6,33	6,37	89,76	12,04	19,69	2,83
10%	-0,16	6,23	6,27	88,62	12,97	19,77	2,77
15%	-0,19	6,20	6,24	87,50	13,95	19,81	2,78
20%	-0,05	5,77	5,80	86,52	14,66	20,15	2,47

Δείγμα	а	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T5							
2.5%	-0,21	6,99	7,03	89,56	12,57	19,10	3,13
5%	0,13	6,51	6,54	88,97	12,81	19,41	2,63
10%	0,36	6,15	6,18	87,41	14,02	19,64	2,27
15%	0,62	6,20	6,25	85,79	15,52	19,5	2,05
20%	0,75	6,23	6,29	84,66	16,57	19,42	1,95

Πίνακας 12: Χρωματικές παράμετροι αναμίξεων κισσηρώδη τόφφου T5 με αερική κονία Chaux Blanche

Πίνακας 13: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου Τ6 με αερική κονία Chaux Blanche

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
Т6							
2.5%	0,15	5,82	5,85	89,97	11,60	20,03	2,31
5%	0,26	7,03	7,07	88,28	13,67	18,88	2,73
10%	0,68	7,16	7,21	86,58	15,23	18,60	2,41
15%	0,99	6,54	6,62	85,01	16,38	19,,04	1,87
20%	1,23	6,87	6,98	83,50	17,92	18,65	1,79

Πίνακας 14: Χρωματικές παράμετροι αναμίξεων κισσηρώδη τόφφου Τ8 με αερική κονία Chaux Blanche

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
Т8							
2.5%	0,23	5,87	5,90	90,25	11,38	19,95	2,27
5%	0,58	6,01	6,06	89,26	12,32	19,68	2,02
10%	1,09	6,72	6,81	87,36	14,36	18,84	1,85
15%	1,43	7,40	7,54	85,77	16,10	18,08	1,84
20%	1,81	7,44	7,65	84,57	17,23	17,9	1,51

Δείγμα	a	b	C*	L*	∆E*ab	Chroma	Hue
Т9							
2.5%	1,42	4,85	5,04	88,60	12,47	20,42	0,77
5%	2,48	4,91	5,44	86,28	14,78	19,96	0,15
10%	3,85	5,47	6,59	82,37	18,86	18,91	1,14
15%	4,83	5,82	7,42	79,48	21,87	18,21	1,87
20%	5,59	5,44	7,63	77,72	23,61	18,27	2,71

Πίνακας 15: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων σκωριώδη τόφφου T9 με αερική κονία Chaux Blanche

Πίνακας 16: Χρωματικές παράμετροι αναμίξεων σκωριώδη τόφφου T12 με αερική κονία Chaux Blanche

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T12							
2.5%	-0,04	4,40	4,42	88,99	11,86	21,40	1,89
5%	0,07	3,93	3,95	87,06	13,52	21,78	1,59
10%	0,24	3,90	3,92	83,67	16,79	21,74	1,42
15%	0,45	4,37	4,41	79,08	21,38	21,23	1,43
20%	0,46	3,78	3,81	78,84	21,50	21,77	1,17

Γ) <u>ΑΝΑΜΙΞΕΙΣ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΥΔΡΑΥΛΙΚΗ ΚΟΝΙΑ</u> <u>NHL 3.5</u>

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T1							
2.5%	3,89	14,10	14,60	69,50	33,83	11	2,42
5%	3,70	13,74	14,21	70,33	32,91	11,4	2,44
10%	3,52	13,30	13,74	70,88	32,21	11,87	2,42
15%	3,62	13,18	13,94	71,58	31,54	11,67	2,4
20%	3,53	13,28	13,72	72,48	30,76	11,89	2,4

Πίνακας 17: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου T1 με υδραυλική κονία NHL 3.5

Πίνακας 18: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων κισσηρώδη τόφφου T3 με υδραυλική κονία NHL 3.5

Δείγμα	а	b	C*	L*	∆E*ab	Chroma	Hue
T3							
2.5%	3,83	14,07	14,56	69,17	34,10	11,05	2,46
5%	3,81	13,94	14,43	69,42	33,82	11,17	2,42
10%	3,65	13,58	14,04	69,80	33,31	11,56	2,42
15%	3,39	13,04	13,46	70,37	32,55	12,16	2,42
20%	3,17	12,50	12,88	71,06	31,68	12,74	2,4

Πίνακας 19: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων σκωριώδη τόφφου T9 με υδραυλική κονία NHL 3.5

Δείγμα	a	b	C*	L*	∆E*ab	Chroma	Hue
T9							
2.5%	4,24	13,99	14,58	68,75	34,50	10,96	2,06
5%	4,62	13,84	14,54	67,90	35,26	10,95	1,65
10%	5,10	13,26	14,13	67,52	35,45	11,30	0,99
15%	5,72	13,05	14,15	66,47	36,43	11,25	0,34
20%	6,26	12,69	14,03	65,55	37,24	11,37	0,3

Δείγμα	a	b	C*	L*	∆E*ab	Chroma	Hue
T12							
2.5%	3,85	13,58	14,47	68,41	34,60	11,13	2,4
5%	3,65	13,58	14,04	68,26	34,72	11,56	2,42
10%	3,41	12,76	13,18	67,41	35,16	12,41	2,29
15%	3,12	12,71	12,49	67,18	35,33	13,12	2,28
20%	3,00	11,67	12,03	66,36	35,73	13,57	2,2

Πίνακας 20: Χρωματικές παράμετροι αναμίζεων σκωριώδη τόφφου T12 με υδραυλική κονία NHL 3.5

Ι.Β) ΠΙΝΑΚΕΣ ΧΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΚΟΝΙΩΝ

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T1	0,04	2,73	2,75	85,25	15,00	22,88	1,12
T3	-0,06	3,30	3,32	78,64	21,61	22,41	1,45
T4	0,38	4,54	4,57	76,20	24,23	21,11	1,56
T5	2,15	7,65	7,93	71,57	29,52	17,58	1,29
T6	3,20	9,38	9,87	68,17	33,34	15,59	1,08
T8	4,79	10,33	11,30	71,00	31,16	14,10	0,06
Т9	11,81	8,56	14,22	58,06	44,40	13,00	6,97
T12	1,08	4,22	4,35	59,65	40,58	21,12	0,80

Πίνακας 21: ΧΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ -63μm και θερμοκρασία 21°C

Πίνακας 22: ΧΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ -63μm και θερμοκρασία 60°C

Δείγμα	a	b	C*	L*	ΔE*ab	Chroma	Hue
T1	0,03	2,67	2,68	85,14	15,10	22,95	1,10
Т3	-0,10	3,13	3,15	78,22	22,00	22,57	1,41
T4	0,39	4,45	4,48	76,10	24,31	21,18	1,53
T5	2,18	7,66	7,94	71,30	29,78	17,556	1,26
T6	3,16	9,08	9,57	68,04	33,37	15,88	0,99
T8	4,83	10,29	11,27	70,68	31,45	14,13	0,01
Т9	11,70	8,30	13,99	57,85	44,52	13,28	6,99
T12	1,06	4,06	4,19	59,08	41,13	21,28	0,75

Πίνακας 23: ΧΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΟΝΙΩΝ

KONIA	L*	a*	b*	ΔE*ab
Ca(OH) ₂	96,66	-0,29	1,79	3,80
Chaux Blanche	91,70	-0,03	4,64	9,51
NHL 3.5	68,86	3,80	13,90	34,31

ПАРАРТНМА ІІ

ΧΡΩΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, ΚΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΠΙ ΤΩΝ ΚΟΝΙΩΝ

ΧΡΩΜΑΤΟΛΟΓΙΟ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



ΧΡΩΜΑΤΟΛΟΓΙΟ ΚΟΝΙΩΝ



ΧΡΩΜΑΤΟΛΟΓΙΟ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΠΙ ΤΩΝ ΚΟΝΙΩΝ



2.5%		
50/		
5%0		
20%		









ANAAOFIA Lime $Ca(OH)_2$ Chaux Blanche





ANAAOFIA Lime Ca(OH)₂ Chaux Blanche 10%

15%











• • • /		
2.5%		
5%		
••••		
20%		







