



Κυροπούλου Δάφνη

Συντηρήτρια Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης

Μεταπτυχιακό δίπλωμα Επιστήμης της Συντήρησης Αρχαιοτήτων,
Πανεπιστήμιο Κάρντιφ Ουαλία

Τεχνολογική εξέλιξη και παθογένειες ιστορικών κονιαμάτων

Διδακτορική διατριβή

που υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας

της Σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ.

Επιτροπή

1. Καθ. Βασίλειος Χρηστάρας, Τμ. Γεωλογίας, Α.Π.Θ., Πρόεδρος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής
2. Δρ.Ελισσάβετ Ντότσικα, Δ/ντρια Ερευνών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής
3. Επ. Καθ.Βασίλειος Μέλφος, Τμ. Γεωλογίας, Α.Π.Θ., Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής
4. Καθ. Παναγιώτης Σπάθης, Τμ.Χημείας, Α.Π.Θ., Μέλος επταμελούς επιτροπής
5. Αν.Καθ. Στουραΐτη Χριστίνα, Τμ. Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α., Μέλος επταμελούς επιτροπής
6. Αν.Καθ. Αθανάσιος Γκοντελίτσας, Τμ.Γεωλογίας, Ε.Κ.Π.Α., Μέλος επταμελούς επιτροπής
7. Επ.Καθ. Μαρία Στεφανίδου, Τμ. Πολ.Μηχανικών, Α.Π.Θ., Μέλος επταμελούς επιτροπής

Θεσσαλονίκη 2016

© Κυροπούλου Δάφνη

© Α.Π.Θ.

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβή από το Τμήμα Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμών του συγγραφέα.

(Ν. 5343/1932, άρθρο 202, παρ. 2)

*Στον σύζυγό μου Μανώλη
και στην κόρη μας
Ζένια*

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Βασίλειου Χρηστάρα, καθώς και στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Μονάδα Σταθερών Ισοτόπων, του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» υπό την εποπτεία της Δρ. Ντότσικα Ελισσάβετ.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή Βασίλειο Χρηστάρα για την δυνατότητα που μου έδωσε να διεκπεραιώσω την διδακτορική διατριβή και την αρμονική συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια. Έπειτα, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην Δρ. Ελισσάβετ Ντότσικα για την υποστήριξη και συνεργασία στην επίπονη προσπάθεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής. Η περάτωση της διδακτορικής διατριβής διήρκησε έξι περίπου χρόνια, διάστημα στο οποίο χρειάστηκε να ξεπεράσω σύνθετα και πολλά εμπόδια και δυσκολίες πρακτικές, υλικές αλλά και ψυχολογικές. Η Λιάνα ήταν πάντα υποστηρικτική και ουσιαστικά ενθαρρυντική σε όλα μου τα βήματα και χωρίς την συμβολή της η ολοκλήρωση της διατριβής δεν θα ήταν δυνατή. Γι' αυτό την ευχαριστώ ειλικρινά για όλα, σε προσωπικό και επαγγελματικό επίπεδο.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στο τρίτο μέλος της τριμελούς μου επιτροπής, τον Επίκουρο Καθηγητή Βασίλειο Μέλφο για την πολύτιμη βοήθεια του στις ορυκτολογικές αναλύσεις των ιστορικών κονιαμάτων. Η πετρογραφική ανάλυση λεπτών τομών πραγματοποιήθηκε εξολοκλήρου στον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας στο Τμήμα Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Ευχαριστώ πολύ για την εποικοδομητική συνεργασία σε ένα καινοτόμο επιστημονικά πεδίο, αυτό της πετρογραφίας των ιστορικών κονιαμάτων.

Ακόμη, ευχαριστώ ειλικρινά την Επίκουρη Καθηγήτρια του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών (Α.Π.Θ.) Μαρία Στεφανίδου, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για την ουσιαστική συμβολή της στην τελική ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Επίσης ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή του τμήματος Χημείας (Α.Π.Θ.), Παναγιώτη Σπάθη, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Γεωλογίας

(Ε.Κ.Π.Α.) Στουραϊτή Χριστίνα και τον Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας (Ε.Κ.Π.Α.), μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις.

Η εκπόνηση αυτής της διατριβής δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την πρόσβαση σε αρχαιολογικό υλικό το οποίο μου δόθηκε απλόχερα από τον κύριο Μάνθο Μπέσσιο, αρχαιολόγο της (ονομαζόμενης το 2010) ΚΖ' εφορείας Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων Πιερίας, αλλά και από την κυρία Σταυρούλα Δαδάκη προϊσταμένη της (ονομαζόμενης το 2011) 12^{ης} εφορείας Βυζαντινών Αρχαιοτήτων Καβάλας. Τους ευχαριστώ θερμά για την παραχώρηση του πολύτιμου αρχαιολογικού υλικού.

Το σύνολο των αναλύσεων, εκτός από την πετρογραφία, πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ». Έτσι, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους ερευνητές: κύριο Νίκο Μπούκο για την συνεργασία στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, τον κύριο Γεώργιο Βεκίνη για την παραχώρηση του εργαστηριακού εξοπλισμού για την λείανση των λεπτών τομών και τον κύριο Ιωάννη Καρατάσιο για τις συμβουλές του και τη συνεργασία στην ανάλυση των δειγμάτων στο SEM. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δημοσθένη Σταμόπουλο, συνεργαζόμενο ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε και την ομάδα του, τους διδακτορικούς φοιτητές Αριστομενοπούλου Ειρήνη και Ζεϊμπέκη Μάνο για την πολύτιμη συνεργασία στα διάφορα στάδια των αναλυτικών διαδικασιών. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Βασίλειο Ψυχάρη, ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε για την πολύτιμη βοήθειά του στην περιθλασιμετρία ακτινών-Χ.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω σε όλους του φοιτητές του εργαστηρίου της Μονάδας Σταθερών Ισοτόπων για την συνεργασία και την αρμονική μας συνύπαρξη σε αυτά τα πέντε χρόνια εργασίας στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Πιο συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους παλαιότερους αρχικά φοιτητές Δαυίδ Ψωμιάδη και Νικολέττα Ζήση, αλλά και τους νεότερους Πέτρο Κάραλη και Παρασκευή Χατζή. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την φίλη και συνεργάτιδά μου αρχαιολόγο Δήμητρα Ανδρίκου για την πολύτιμη βοήθειά της και τις πολλές συζητήσεις μας πάνω στην αρχαιολογία και τεχνολογική εξέλιξη των ιστορικών κονιαμάτων Ελληνιστικής έως και Βυζαντινής εποχής.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους γονείς μου και τις αδερφές μου Κατερίνα και Μυρτώ αλλά και τους επιστήθιους φίλους μου

Κωνσταντίνα και Χρήστο Μαντζίκια για όλη τη στήριξη στην επίπονη προσπάθεια διεκπεραίωσης της διδακτορικής διατριβής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον σύζυγό μου Μανώλη που με στήριξε έμπρακτα και με πολλή αγάπη στη διάρκεια της συγγραφής της διδακτορικής διατριβής. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κορούλα μου Ζένια, της οποίας η γέννηση μου έδωσε δύναμη και κουράγιο να αφοσιωθώ στην ολοκλήρωση της διατριβής.

1.	Εισαγωγή	1
2.	Ιστορικά κονιάματα και ιστοτοπική γεωχημεία	4
2.1	Τεχνικά χαρακτηριστικά κονιαμάτων	4
2.1.1	Η χημεία του ασβέστη.....	4
2.1.2	Υδραυλικά κονιάματα	6
2.2	Ιστορική αναδρομή στην χρήση των ιστορικών κονιαμάτων	8
2.2.1	Η χρήση των κονιαμάτων κατά την Προϊστορική εποχή.....	8
2.2.2	Η χρήση των κονιαμάτων στην Αρχαία Ελλάδα.....	9
2.2.3	Ρωμαϊκά κονιάματα	11
2.2.4	Βυζαντινά κονιάματα	13
2.3	Διάβρωση κονιαμάτων.....	15
2.3.1	Γενικά.....	15
2.3.2	Μηχανισμοί διάβρωσης ιστορικών κονιαμάτων	17
2.3.3	Χημικές αντιδράσεις διάβρωσης.....	18
2.4	Σταθερά ισότοπα.....	20
2.4.1	Γενικά.....	20
2.4.2	Η ανακάλυψη των σταθερών ισοτόπων	20
2.4.3	Ορισμός σταθερών ισοτόπων	22
2.4.4	Πρότυπα αναφοράς σταθερών ισοτόπων	23
2.4.5	Ιστοτοπική κλασμάτωση	24
2.4.6	Σταθερά ισότοπα άνθρακα σε στερεά δείγματα	26
2.4.7	Ισότοπα του οξυγόνου	30
2.4.8	Η Παγκόσμια γραμμή μετεωρικού νερού (GMWL).....	31
2.5	Ανάλυση σταθερών ισοτόπων σε ιστορικά κονιάματα	36
2.5.1	Γενικά.....	36
2.5.2	Τα σταθερά ισότοπα σαν εργαλείο μελέτης της τεχνολογίας και διάβρωσης των ιστορικών κονιαμάτων	36
2.5.3	Προσδιορισμός της διάβρωσης	39
3.	Μνημεία και θέσεις δειγματοληψίας	42
3.1	Ταφικά μνημεία από το Μακρύγιαλο Πιερίας ΚΖ' ΕΠΚΑ.....	42
3.1.1	Δειγματοληψία.....	44
3.1.2	1ος τάφος: Νεκροταφείο Χώρας Πύδνας, Κορινός.....	45
3.1.3	2ος τάφος:Νεκροταφείο Χώρας Πύδνας	46
3.1.4	3ος τάφος: Νεκροταφεία Χώρας Πύδνας Κίτρος, θέση “Λουλούδια”	47
3.2	Οχυρωματικός περίβολος, Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμος Ν. Καβάλας	50
3.2.1	Ιστορικά στοιχεία	50

3.3	Οχύρωση Δράμας	59
3.3.1	Ιστορικά στοιχεία	59
3.3.2	Δειγματοληψία	63
3.4	Πύργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	68
3.4.1	Ιστορικά στοιχεία	68
3.4.2	Δειγματοληψία	70
3.5	Χερσαίο τείχος Καβάλας	75
3.5.1	Ιστορικά στοιχεία	75
3.5.2	Δειγματοληψία	76
4.	Μέθοδοι ανάλυσης	82
4.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	83
4.1.1	Σκοπός της ανάλυσης	83
4.1.2	Αναλυτική τεχνική	83
4.1.3	Προετοιμασία δειγμάτων	85
4.1.4	Εφαρμογή στα κονιάματα	87
4.2	Ισοτοπική ανάλυση ιστορικών κονιαμάτων	88
4.2.1	Αναλυτική τεχνική	88
4.2.2	Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων ιστορικών κονιαμάτων	92
4.3	Πετρογραφία	93
4.4	Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ	95
5.	Αποτελέσματα	96
5.1	Μικρομορφολογική, στοιχειακή και ισοτοπική ανάλυση δειγμάτων Ελληνιστικής εποχής ⁹⁶	
5.1.1	Μικρομορφολογική και στοιχειακή ανάλυση	96
5.1.2	Ανάλυση σταθερών ισοτόπων Ελληνιστικών κονιαμάτων	110
5.2	Μικρομορφολογική, στοιχειακή και ισοτοπική ανάλυση κονιαμάτων Ρωμαϊκής εποχής ¹¹⁹	
5.2.1	Στοιχειακή, μικρομορφολογική και ορυκτολογική προσέγγιση	119
5.2.2	Ανάλυση σταθερών ισοτόπων κονιαμάτων Ρωμαϊκής εποχής	125
5.3	Μικρομορφολογική, στοιχειακή και ισοτοπική ανάλυση δειγμάτων Βυζαντινής εποχής ¹³⁴	
5.3.1	Στοιχειακή, μικρομορφολογική και ορυκτολογική προσέγγιση	134
5.3.2	Ανάλυση σταθερών ισοτόπων Βυζαντινών κονιαμάτων	142
5.4	Πετρογραφική ανάλυση λεπτών τομή	147
5.4.1	Πετρογραφική ανάλυση κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής	149
5.4.2	Πετρογραφική ανάλυση δειγμάτων Ρωμαϊκής εποχής	159

5.4.3	Πετρογραφική ανάλυση δειγμάτων Βυζαντινής εποχής	165
5.5	Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ	171
6.	Ερμηνεία και συζήτηση αποτελεσμάτων	176
6.1	Τεχνολογικός προσδιορισμός ιστορικών κονιαμάτων Ελληνιστικής-Ρωμαϊκής έως και Βυζαντινής εποχής	176
6.1.1	Τεχνολογικός χαρακτηρισμός Ελληνιστικών κονιαμάτων από τον Μακρύγιαλο Πιερίας	176
6.1.2	Τεχνολογικός προσδιορισμός με σταθερά ισότοπα	182
6.2	Τεχνολογία Βυζαντινών-Ρωμαϊκών κονιαμάτων	184
6.3	Τεχνολογική εξέλιξη και τεχνοτροπικές διαφοροποιήσεις	188
6.3.1	Τεχνολογική εξέλιξη της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης	188
6.3.2	Τεχνολογική εξέλιξη μέσω της ανάλυσης σταθερών ισωτόπων	192
6.4	Διάβρωση ιστορικών κονιαμάτων	195
6.4.1	Μικρομορφολογική και ορυκτολογική ανάλυση	196
6.5	Προσδιορισμός της διάβρωσης μέσω της ανάλυσης σταθερών ισωτόπων	203
6.5.1	Ιστορικά κονιάματα	203
6.5.2	Αξιολόγηση των περιβαλλοντικών μηχανισμών ρύθμισης	205
6.5.3	Συμπεράσματα	211
7.	Συμπεράσματα	212
7.1	Τεχνολογία ιστορικών κονιαμάτων	212
7.2	Διάβρωση ιστορικών κονιαμάτων	213
7.3	Καινοτόμα στοιχεία διατριβής	215
8.	Σύνοψη	216
8.1	Σύνοψη	216
8.2	Abstract	217
9.	Βιβλιογραφία	218
9.1	Ελληνική βιβλιογραφία	218
9.2	Διεθνής βιβλιογραφία	221
9.3	Δημοσιεύσεις που προέκυψαν κατά την διάρκεια της διδακτορικής διατριβής	241

1. Εισαγωγή

Τα κονιάματα αποτελούν ένα βασικό δομικό υλικό με πολλαπλές εφαρμογές στην συντήρηση πολιτιστικής κληρονομιάς. Η βασική λειτουργία των κονιαμάτων είναι να συνδέουν τα δομικά στοιχεία των κτηρίων με σκοπό την διασφάλιση μίας ισχυρής και ανθεκτικής αρχιτεκτονικής κατασκευής (Hughes and Valek 2002). Τα κονιάματα έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως υλικά δόμησης και πιο συγκεκριμένα ως αρμολογήματα, ως συνδετικά υλικά αρχιτεκτονικών μελών, ως επιχρίσματα σε τοιχοποιίες και ως συνδετικά υλικά οροφών. Ακόμη, τα κονιάματα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διακοσμητικά στοιχεία κτηριακών μνημείων όπως υποστηρίγματα σε τοιχογραφίες και ψηφιδωτά. Τέλος, τα κονιάματα χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στην συντήρηση αρχαιοτήτων ως υλικά συντήρησης κτηριακών δομών αλλά και των διακοσμητικών τους στοιχείων.

Αν και τα κονιάματα δεν έχουν μελετηθεί όσο άλλα πολιτιστικά υλικά όπως τα κεραμικά, η εκτεταμένη εφαρμογή τους σε όλους τους τομείς της πολιτιστικής κληρονομιάς τροφοδότησε την πολύπλευρη και ολοκληρωμένη μελέτη τους κυρίως τα τελευταία χρόνια (Charola and Henriques 1999; Callebaut *et al.* 2001). Οι πρώτες αναφορές για την χρήση των κονιαμάτων στην ελληνική αρχαιότητα ξεκινούν από την Ελληνική Προϊστορία όπου η χρήση της ψημένης ασβέστου ήταν συχνή κι εκτεταμένη (Karkanias 2002; Karkanias and Efstratiou 2003). Τα υδραυλικά κονιάματα χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα στην Ρωμαϊκή εποχή και μπορούν να θεωρηθούν ως μία από τις πιο σημαντικές ανακαλύψεις των Ρωμαίων καθώς είναι το βασικό συστατικό του Ρωμαϊκού σκυροδέματος (Brandon 2010; Dix 1982; Davey 1961). Κατά τη διάρκεια της Ρωμαϊκής εποχής, η χρήση τοπικών υλικών όπως η σκούρα ηφαιστειακή άμμος (pozzolana), επέτρεψε την ανάπτυξη ενός πολύ ισχυρού και υψηλής ποιότητας κονιάματος γνωστό ως *opus caementicium*. Το Ρωμαϊκό σκυρόδεμα, ήταν διαφορετικό από το υδραυλικό τσιμέντο, καθώς δεν προκύπτει από την ανάμειξη σβησμένου ασβέστη με κόκκους χαλαζία, αλλά παράγεται από ανάμειξη σβησμένου ασβέστη με υψηλής ποιότητας αντιδραστική ποζολανική άμμο (Letchman and Hobbs 1986). Στην Βυζαντινή εποχή, η τεχνοτροπία κατασκευής κονιαμάτων άλλαξε και τα Ρωμαϊκά κονιάματα αντικαταστάθηκαν από υδραυλικά κονιάματα που αποτελούνται κυρίως από ασβέστη, χαλαζιακή άμμο, τριμμένο κεραμίδι και η τεχνική που ακολουθούν ονομάζονται 'cocciopesto'. Τα Βυζαντινά

κονιάματα χαρακτηρίζονται ως υδραυλικά καθώς το συνδετικό υλικό αποτελείται από κεραμικά υλικά που αντιδρούν με το ένυδρο ασβέστιο, σχηματίζοντας ένυδρο αργιλοπυριτικό ασβέστιο, όμοια με τις ποζολανικές αντιδράσεις. Κατά την Βυζαντινή εποχή χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός από τούβλα και ένα πολύ ισχυρό κονίαμα, το οποίο είχε υποστεί ραγδαία σκλήρυνση και χαρακτηρίζονταν από πολύ μεγάλη σκληρότητα και συνοχή. Τα Βυζαντινά κονιάματα είχαν διαφοροποιηθεί ως προς την σύσταση, με σκοπό να εκπληρώσουν πληρέστερα τις απαιτήσεις των νέων κατασκευών που είχαν σαν κύριο χαρακτηριστικό την ελαστικότητα στον σχεδιασμό και τις διαφοροποιήσεις στην γεωμετρία των θόλων και των αψίδων (Taylor 2003).

Τα ιστορικά κονιάματα μετά από την επίδραση εξωγενών και ενδογενών παραγόντων, φθείρονται κατά τη διάρκεια του χρόνου (Theoulakis and Moropoulou 1997; Moropoulou 2000; Sabbioni 2001; Scherer 2004; Papayianni 2013). Οι παράγοντες φθοράς μπορεί να είναι είτε ενδογενείς, δηλαδή να προέρχονται από το ίδιο το υλικό, είτε εξωγενείς που να σχετίζονται δηλαδή με το περιβάλλον. Το είδος των περιβαλλοντικών παραγόντων και φορτίσεων σχετίζεται με τα γενικά χαρακτηριστικά του κλίματος, το μικροκλίμα, την ατμόσφαιρα (ρύποι, θάλασσα), το νερό (βροχή, ανερχόμενη υγρασία, συμπύκνωση, διαλύματα αλάτων), τους βιολογικούς παράγοντες (μικροπανίδα, φυτά, πτηνά), τις συνθήκες χρήσης (χωροταξικές, πολεοδομικές, κυκλοφοριακές ρυθμίσεις, δομικό περιβάλλον) και τις μηχανικές φορτίσεις (θερμοκρασιακές μεταβολές, διόγκωση μεταλλικών συνδέσμων, κρυστάλλωση αλάτων, παγετός, σεισμικές δονήσεις) [Pavia *et al.* 1997; Sabbioni *et al.* 1998; Riontino *et al.* 1998; Dornieden *et al.* 2000].

Ερευνητικός σκοπός

Το θέμα της διδακτορικής διατριβής είναι «Τεχνολογική εξέλιξη και παθογένειες ιστορικών κονιαμάτων» και διεκπεραιώθηκε στην Μονάδα Σταθερών Ισοτόπων του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με το Τμήμα Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Η διδακτορική διατριβή πρωταρχικά μελετάει ιστορικά κονιάματα που χρονολογούνται από την Ελληνιστική μέχρι την Βυζαντινή εποχή. Πρωταρχικός σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι να μελετηθεί η τεχνολογία και η προέλευση των ιστορικών κονιαμάτων. Ακόμη, διερευνάται διεξοδικά η παθογένεια των ιστορικών κονιαμάτων και οι αιτίες που την προκαλούν. Για το σκοπό αυτό έχουν συλλεχθεί δείγματα με διαφορετικά περιβαλλοντικά

χαρακτηριστικά, τα οποία σύμφωνα με μακροσκοπική παρατήρηση αντιπροσωπεύουν διαφορετικές τυπολογίες διάβρωσης. Τα δείγματα ιστορικών κονιαμάτων μελετώνται με παραδοσιακές αναλυτικές τεχνικές όπως περιθλασιμετρία ακτίνων-X, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σε συνδυασμό με στοιχειακή ανάλυση αλλά και πετρογραφία. Παράλληλα με τις χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις, στα δείγματα κονιαμάτων πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σταθερών ισοτόπων ($\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$), καθώς οι τεχνολογικές διαφοροποιήσεις αλλά και οι επιπτώσεις των μηχανισμών διάβρωσης είναι δυνατόν να αντικατοπτριστούν στις ισοτοπικές τιμές. Πρόκειται για καινοτόμο εφαρμογή της ανάλυσης σταθερών ισοτόπων σαν εργαλείο μελέτης της τεχνολογίας και της διάβρωσης των ιστορικών κονιαμάτων, με σκοπό την ανάπτυξη ενός μοντέλου μελέτης που θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο εξέτασης κι ερμηνείας των μηχανισμών διάβρωσης και των διαφορετικών τεχνολογιών. Συνοπτικά περιγράφονται οι ερευνητικοί στόχοι της διατριβής:

- Προσδιορισμός της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των ιστορικών κονιαμάτων
- Τεχνολογικός χαρακτηρισμός της μήτρας, των αδρανών και των πιθανών πρόσθετων υλικών που αποτελούν τα κονιάματα
- Προσδιορισμός του μεγέθους, του σχήματος και της υφής των μικροδομών του κονιάματος
- Προσδιορισμός της τεχνολογικής εξέλιξης των ιστορικών κονιαμάτων από την Ελληνιστική έως και την Βυζαντινή εποχή
- Προσδιορισμός προϊόντων διάβρωσης
- Ανάπτυξη προτύπων μελέτης της τεχνολογίας και διάβρωσης ιστορικών κονιαμάτων με την εφαρμογή σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου

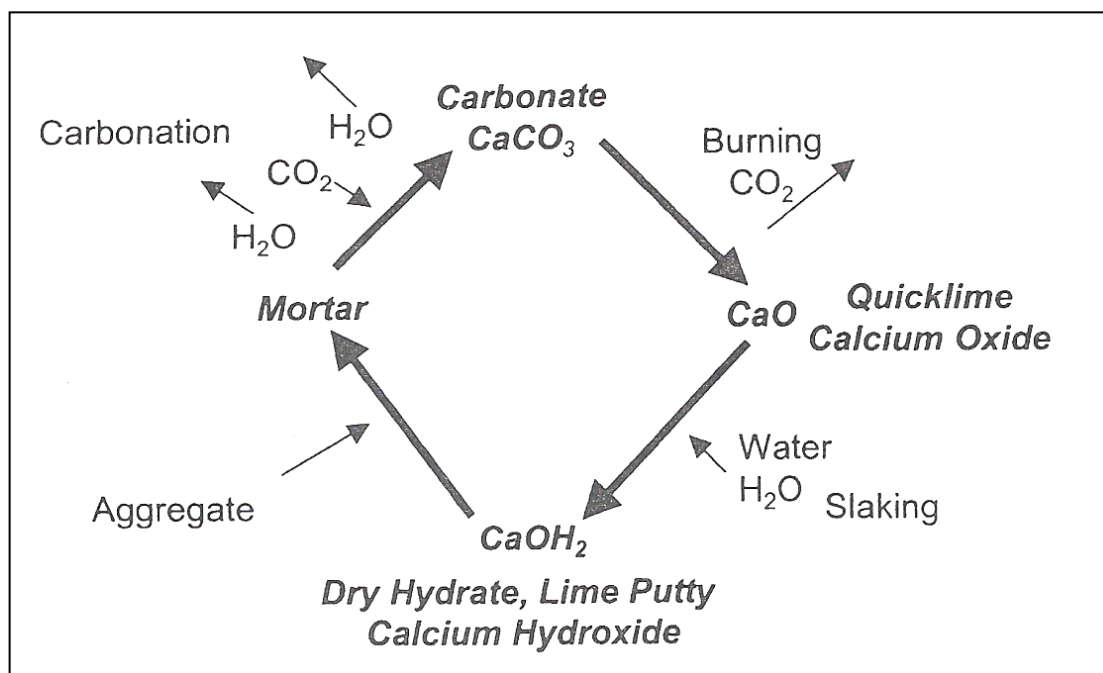
2. Ιστορικά κονιάματα και ισοτοπική γεωχημεία

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση περιλαμβάνει την εξέταση της πρόσφατης βιβλιογραφίας πάνω στην τεχνολογία των ασβεστιτικής προέλευσης και υδραυλικών κονιαμάτων καθώς και των αντιδράσεων διάβρωσης που παρουσιάζουν. Κονίαμα είναι ένα μίγμα από οργανικά και ανόργανα συνδετικά υλικά, αδρανή, νερό και προσμίξεις, καθώς και διάφορα οργανικά είτε ανόργανα πρόσθετα υλικά. Η ανάμιξη των υλικών έχει ως σκοπό να προσδώσει στο φρέσκο κονίαμα καλή εργασιμότητα, καλή μηχανική και φυσική συμπεριφορά και μεγάλη αντοχή (RILEM Technical Committee-167 COM). Ακόμη, κονίαμα ορίζεται ένα μίγμα συνδετικού υλικού, αδρανών και νερού που σκληραίνει (BS6100 6.6.1: 1992). Τα ιστορικά κονιάματα μπορούν να διαχωριστούν σε κατηγορίες ανάλογα με την χρήση τους, έτσι χωρίζονται σε επιχρίσματα, κονιάματα δόμησης, διακοσμητικά κονιάματα (π.χ εφαρμογή σε τοιχογραφίες και ψηφιδωτά), καθώς και κονιάματα δαπέδων αλλά και κονιάματα στήριξης και ενίσχυσης αρχιτεκτονικών μελών. Η παρούσα εργασία εστιάζει κυρίως στην μελέτη επιχρισμάτων και αρμολογημάτων. Ακόμη, στην ανασκόπηση αυτή παρουσιάζονται οι προηγούμενες εφαρμογές της ισοτοπικής ανάλυσης σαν εργαλείο ερμηνείας και μελέτης των κονιαμάτων αλλά κι άλλων υλικών με όμοια γεωχημεία σε σχέση με την προέλευση, τεχνολογία και διάβρωση.

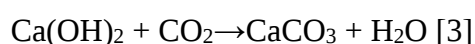
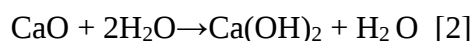
2.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά κονιαμάτων

2.1.1 Η χημεία του ασβέστη

Ο ασβέστης σχηματίζεται όταν καίγεται μία πηγή τριοξειδίου του ασβεστίου όπως ο ασβεστόλιθος, εκλύεται διοξείδιο του άνθρακα και σχηματίζεται οξείδιο του ασβεστίου (CaO , άσβεστη άσβεστος) [1]. Το οξείδιο του ασβεστίου σβήνεται με νερό κάτω από θέρμανση και παράγεται υδροξείδιο του ασβεστίου (σβησμένη άσβεστος, Ca(OH)_2) [2]. Το μείγμα έπειτα αναμειγνύεται με υλικά όπως η άμμος, και διάφορα πρόσθετα σχηματίζοντας ανθρακικό ασβέστη [3]. Το κονίαμα σκληραίνει με την απορρόφηση ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα αποκτώντας δύναμη (Σχημ. 2.1.1). Ο σχηματισμός των κονιαμάτων ανθρακικού ασβεστίου περιγράφεται στις ακόλουθες αντιδράσεις:



Σχήμα 2.1.1: Κύκλος παραγωγής ασβέστη, για μη υδραυλικά ασβεστοκονιάματα (Gibbons 1995; Hughes and Valek 2000)

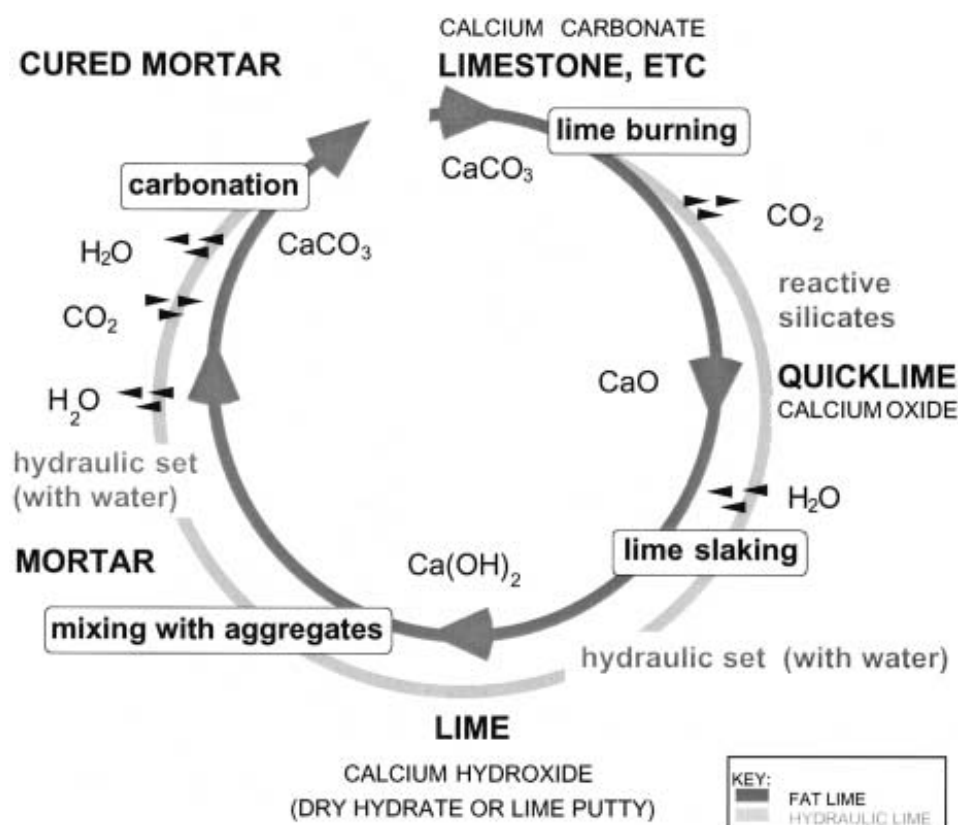


Το κονίαμα αποτελείται κατά ένα ποσοστό από αδρανή υλικά. Αδρανές ορίζεται κάθε κοκκώδες υλικό, όπως η άμμος, τα χαλίκια, τα μικρά κομμάτια πετρωμάτων ή ορυκτών από μεταλλουργικούς φούρνους, τα οποία χρησιμοποιούνται μαζί με το συνδετικό μέσο σχηματίζοντας το τελικό κονίαμα (Hughes and Valek 2000). Τα αδρανή δεν αντιδρούν με τα υπόλοιπα υλικά κατά τη διαδικασία παραγωγής των κονιαμάτων και αποσκοπούν στην βελτίωση της εργασιμότητας και της αντοχής των κονιαμάτων (Achurst 1998; Stefanidou and Papayianni 2005; Papayianni 2006). Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη αδρανών στα κονιάματα έχει αποδειχτεί ότι προσδίδει τεχνικά πλεονεκτήματα καθώς τα αδρανή συμβάλλουν στην βελτίωση της σταθερότητας του όγκου, στην αύξηση της αντοχής και στην συνολική αύξηση της δομικής απόδοσης των κονιαμάτων (Stefanidou and Papayianni 2005). Εκτός από τα αδρανή, στα κονιάματα έχουν παρατηρηθεί προσμίξεις με πολλές διαφορετικές ανόργανες και οργανικές ενώσεις (π.χ. ζωική κόλλα, λεύκωμα αυγού, κοπριά, αμυλόκολλα) αποσκοπώντας στην βελτίωση της αντοχής και της εργασιμότητας, την επιτάχυνση της σκλήρυνσης ή ακόμη τα πρόσθετα αυτά υλικά λειτουργούν ως

μηχανική ενίσχυση του κονιάματος (Oates 1998; Μπάκολας 2002; Elert *et al.* 2002; Elsen *et al.* 2004; Elsen *et al.* 2006).

2.1.2 Υδραυλικά κονιάματα

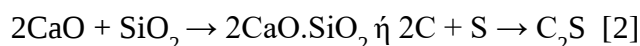
Τα υδραυλικά κονιάματα παράγονται από μία πηγή ανθρακικού ασβεστίου, όπως και τα ασβεστοκονιάματα. Ωστόσο η πηγή αυτή πρέπει να περιέχει κατά ένα σημαντικό βαθμό αργλικές προσμίξεις (Vicat 1997; Elsen 2010; Allen 2003). Τα υδραυλικά κονιάματα χαρακτηρίζονται από την ιδιότητά τους να πήζουν και να σκληραίνουν όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Παράγονται με όπτηση πλουσίων σε αργίλιο ασβεστόλιθων και στην συνέχεια σβήσιμο και άλεση ή με την ανάμειξη των κατάλληλων υλικών με υδροξείδιο του ασβεστίου (Vicat 1997; Allen 2003). Το διοξείδιο του άνθρακα συμβάλλει θετικά στην διαδικασία της σκλήρυνσης. Ο σχηματισμός των υδραυλικών κονιαμάτων απεικονίζεται στο σχήμα 2.1.2. Διακρίνονται στις υδραυλικές και στις φυσικές υδραυλικές ασβέστους. Δεν παράγονται βιομηχανικά στην Ελλάδα (Μπάκολας 2002).



SIMPLIFIED LIME CYCLE AND HYDRAULIC SET

Σχήμ. 2.1.2: Ο κύκλος παραγωγής ασβεστιτικών και υδραυλικών κονιαμάτων (Leslie and Hughes 2002: 257).

Η υδραυλική κονία προέρχεται από όπτηση ειδικών μαργαϊκών ασβεστόλιθων που περιέχουν 5-20% άργιλο (Vicat *et al.* 1997; Allen 2003). Η όπτηση γίνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτές του τσιμέντου και συγκεκριμένα από 900-1300°C. Η άσβεστος αυτή έχει υδραυλικές ιδιότητες που οφείλονται στις ενώσεις του ασβεστίου με το πυρίτιο το αργίλιο και τον σίδηρο που αποτελούν τους υδραυλικούς παράγοντες της κονιάς. Μειονεκτεί όμως σημαντικά λόγω του μεγάλου ποσοστού του ελεύθερου CaO που περισεύει (Vicat *et al.* 1997; Allen 2003; Lanas *et al.* 2004). Για τον λόγο αυτόν δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτούσια στα διάφορα κονιάματα, αλλά απαιτεί ποζολάνες ώστε να δεσμευτεί το ελεύθερο CaO με το ενεργό SiO₂ που αυτές ως γνωστόν έχουν. Κατά την καύση του ασβέστη που περιέχει αργιλοπυτιτικές προσμίξεις, μία αλληλουχία αντιδράσεων προκύπτουν. Υδραυλικές ενώσεις σχηματίζονται όπως πυριτικό ασβέστιο, αργίλιο και σίδηρο εκφράζονται με τις αντιδράσεις [1] και [2] (Callebaut *et al.* 2001; Lanas *et al.* 2004). Οι ονομασίες των υδραυλικών ενώσεων περιγράφονται στον πίνακα 2.1.2.. Η πιο βασική υδραυλική ένωση που προκύπτει κατά τον σχηματισμό της φυσικής υδραυλικής ασβέστου είναι C₂S (Charola and Henriques 1999; Oates 1998). Οι αντιδράσεις που προκύπτουν κατά το σχηματισμό υδραυλικών ενώσεων περιγράφονται παρακάτω:



Σύμβολο	Ένωση
C	CaO
S	SiO ₂
A	Al ₂ O ₃
S	SO ₃
H	H ₂ O

Πίνακας 2.2.1: Επεξήγηση συντομεύσεων συμβόλων που χρησιμοποιούνται στην χημεία σκυροδέματος.

Η φύση των υδραυλικών συστατικών εξαρτάται από την θερμοκρασία όπτησης και την διάρκεια της καύσης (Hughes and Valek 2000). Τα υδραυλικά κονιάματα έχουν βρει ευρεία εφαρμογή στον τομέα της συντήρησης, καθώς είναι συμβατά με τα ιστορικά υλικά σε αντίθεση με το τσιμέντο και διότι εμφανίζουν μεγάλη αντοχή ενάντια στα άλατα ιδίως σε σχέση με τα τσιμέντα (Callebaut *et al.* 2001).

2.2 Ιστορική αναδρομή στην χρήση των ιστορικών κονιαμάτων

2.2.1 Η χρήση των κονιαμάτων κατά την Προϊστορική εποχή

Μία από τις πρώτες μελέτες αναφορικά με την παραγωγή του ασβέστη αποτελεί η εργασία των Groudin and Kingery (1975). Στην μελέτη αυτή, εξετάζονται δείγματα ασβεστοκονιαμάτων με προέλευση από την ευρύτερη Ανατολή, την Συρία το Τουρκεστάν, την Ιερική και το Σινά τα οποία χρονολογούνται στο 7.000-6.000 π.Χ. Τα δείγματα προέρχονται από τοιχοποιίες και δάπεδα καθώς και διακοσμητικά στοιχεία. Το πιο σημαντικό συμπέρασμα της μελέτης αυτής είναι ότι η τεχνολογία παραγωγής των ασβεστοκονιαμάτων προϋπήρξε της τεχνολογίας κατασκευής των κεραμικών. Ωστόσο τα πήλοκονιάματα κυριάρχησαν στις προϊστορικές κατασκευές και χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα κυρίως λόγω της αφθονίας τους ως πρώτη ύλη και της εύκολης παρασκευής και εφαρμογής τους (Παπαγιάννη και Πάχτα 2007; Πάχτα 2011). Η παραγωγή του ασβέστη απαιτεί μία πιο ανεπτυγμένη τεχνολογική υποδομή σε σχέση με την παραγωγή της γύψου. Η θερμοκρασία παραγωγής του ασβέστη κυμαίνεται μεταξύ 850-900°C σε σύγκριση με την θερμοκρασία παραγωγής του γύψου, όπου για την παραγωγή της ημιένυδρης μορφής κονιαμάτων γύψου απαιτούνται 100-200°C. Υπολογίζοντας την ποσότητα του ασβέστη που απαιτούνταν για την κατασκευή μικρών οίκων στις περιοχές μελέτης, οι μελετητές συμπεραίνουν ότι η παραγωγή ασβέστη, δημιούργησε υποδομές για την μετέπειτα ανάπτυξη της κεραμοποιίας (Groudin και Kingery 1975).

Σε μία μετέπειτα προσέγγιση οι Kingery *et al.* (1988) αναπαρήγαγαν τα συμπεράσματα των Gourdin and Kingery (1975), παρουσιάζοντας αποδείξεις ότι η πρώτη παραγωγή του ασβέστη χρονολογείται στο 12.000 π.Χ. Ενδείξεις ύπαρξης καθαρού ασβεστίτη παρουσιάζονται στην μελέτη των Kingery *et al.* (1988) όπου η εφαρμογή της στοιχειακής μικροανάλυσης έδειξε την ύπαρξη σωματιδίων ασβεστίτη σε δείγμα συνδετικού υλικού που βρέθηκε στην σπηλιά Hayonim Cave που χρονολογείται στο 10.400-10.000 π.Χ. Οι μελετητές (Kingery *et al.* 1988) συμπεραίνουν ότι η μελέτη του δείγματος από την Hayonim Cave αποτελεί μία από τις πρώτες ενδείξεις χρήσης ασβέστη. Άλλες μελέτες (Blackman 1982; Klemm and Klemm 1990), εξετάζουν κονιάματα από χώρες της Ανατολής που χρονολογούνται από το 3500 π.Χ. έως 1600 π.Χ., παρουσιάζοντας ενδείξεις για την χρήση των κονιαμάτων κατά τη Νεολιθική εποχή. Κατά την Νεολιθική εποχή, τα κονιάματα

χρησιμοποιήθηκαν σαν συνδετικά υλικά σε πρώιμες λιθοδομές όπου οι λίθοι τοποθετούνταν ενισχυτικά στον πηλό (Whight 2005).

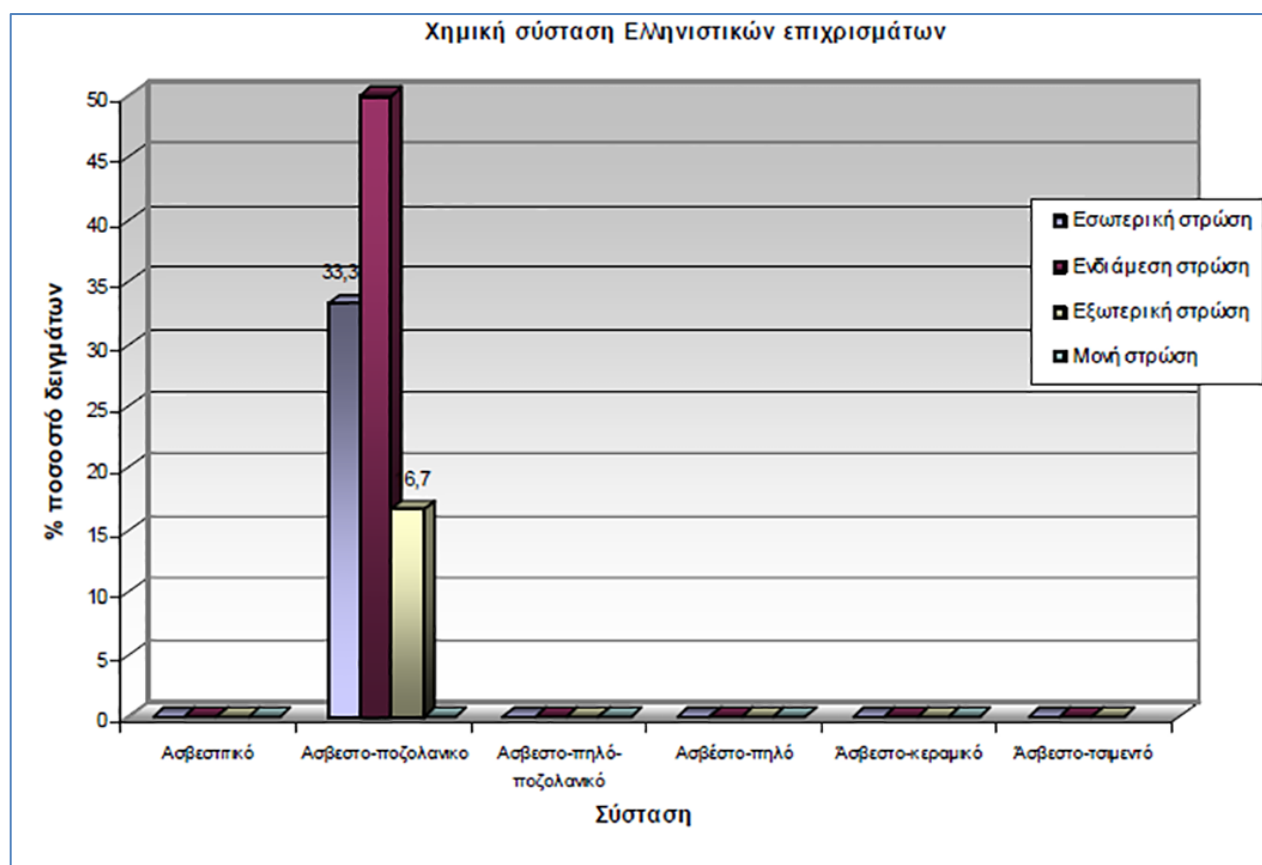
2.2.2 Η χρήση των κονιαμάτων στην Αρχαία Ελλάδα

Η χρήση της ψημένης ασβέστου στην Ελληνική Προϊστορία ήταν συχνή κι εκτεταμένη (Karkanias 2002; Karkanias and Efstratiou 2003). Η μελέτη του Karkanias (2002) και των Karkanias and Efstratiou (2003) δείχνει ότι υπάρχουν ενδείξεις εφαρμογής ασβεστοκονιαμάτων που έχουν κατασκευαστεί με την τεχνική της θερμαινόμενης ανάμειξης. Τα κονιάματα που κατασκευάστηκαν με χρήση αυτής της τεχνικής αποτελούν μίγματα ανθρωπογενούς σκόνης (αδρανή) και κομμάτια οξειδίου του ασβεστίου. Η θερμοκρασία όπτησης είναι 800°C. Η εργασία του Karkanias (2007) δείχνει ότι η ζεστή ανάμειξη ήταν μία απλή και γρήγορη τεχνική που εφαρμόστηκε στην Προϊστορική Ελλάδα με σκοπό την παραγωγή ανθρακικών υλικών. Παρά το γεγονός ότι η χρήση της ασβέστου ανιχνεύτηκε κατά την προϊστορική εποχή (Karkanias 2003; Wright 2005), η εφαρμογή της επεκτάθηκε αλλά και συστηματοποιήθηκε στην Μινωική Κρήτη. Η χρήση των κονιαμάτων έχει εντοπιστεί σε νωπογραφίες στις Θηραϊκές τοιχογραφίες (Perdikatsis *et al.* 2000) αλλά και σε επιχρίσματα αργολιθοδομών (Wright 2005). Η συστηματική μελέτη των χρωστικών έδειξε ότι κύριο δομικό συστατικό των κονιαμάτων είναι ο ασβεστίτης.

Μεταγενέστερες μελέτες (Papayianni and Stefanidou 2007; Papayianni *et al.* 2012), διερευνούν τα κονιάματα από τον αρχαιολογικό οικισμό Όλυνθος (400 π.Χ.) με σκοπό τον σχεδιασμό επεμβάσεων συντήρησης. Τα κονιάματα από τον Όλυνθο (επιχρίσματα) εμφανίζουν υδραυλικές ιδιότητες. Η εφαρμογή τους πραγματοποιήθηκε σε δύο διαδοχικές στρώσεις, η εσωτερική στρώση αποτελούνταν από ασβεστίτη με χαμηλή περιεκτικότητα σε ποζολάνη και αδρανή πυριτικής προέλευσης, ενώ η εξωτερική στρώση αποτελούνταν από μίγμα ασβέστη-ποζολάνης. Η στερεοσκοπική ανάλυση αποκάλυψε την χρήση ισχυρά αντιδραστικού εδαφικού κονιαματος με σκοπό την ενίσχυση της σταθερότητας απέναντι την υγρασία, με δράση όμοια με την ποζολάνη στα κονιάματα ασβέστη-ποζολάνης. Η εργασία αυτή δείχνει ότι τα κονιάματα που χρησιμοποιήθηκαν εμφανίζουν υδραυλικές ιδιότητες, αποδεικνύοντας ότι οι τεχνίτες κατά την Κλασική εποχή ήταν εξοικειωμένοι με την κατασκευή υδραυλικών κονιαμάτων. Περαιτέρω ανάλυση Ελληνιστικών κονιαμάτων από την πόλη της Ρόδου (Moropoulou *et al.* 2000), αποδεικνύει ότι τα κονιάματα από την εποχή εκείνη αποτελούνται από ασβεστίτη, χαλαζία, δολομίτη, πλαγιόκλαστο

και υδραυλικά κονιάματα. Επομένως, τα υδραυλικά στοιχεία έχουν είδη εισαχθεί κατά την Ελληνιστική περίοδο (Papayianni *et al.* 2012; Παπαγιάννη *et al.* 2012). Τα επιχρίσματα αποτελούνται από τρεις στρώσεις: η εσωτερική στρώση αποτελείται από χονδρόκοκκο κονίαμα ασβεστιτικής προέλευσης, ενώ οι εξωτερικές στρώσεις αποτελούνται από άσβεστο με προσθήκη λεπτόκοκκης άμμου αλλά και μικρής ποσότητας μαρμαρόσκονης (Πάχτα 2011). Η σύσταση των Ελληνιστικών κονιαμάτων με βάση την διαστρωματική τους θέση έχει μελετηθεί από την εργασία της Πάχτα (2011), όπου φαίνεται ότι η πλειοψηφία των δειγμάτων ήταν μίγματα ασβέστη-ποζολάνης (Σχημ. 2.2.1).

Η χρήση των κονιαμάτων στην Αρχαία Ελλάδα εξετάστηκε από τον Conophagos (1982). Ο Conophagos (1982) διερεύνησε δείγματα ασβεστοκονιαμάτων από δεξαμενές για την επεξεργασία μεταλλευμάτων στο Λαύριο. Τα πλυντήρια ορυκτών στο Λαύριο χρονολογούνται το 500π.Χ και αποτελούν σήμερα μνημείο προστατευόμενο από την UNESCO. Τα κονιάματα λειτουργούσαν ως αδιάβροχο υλικό των δεξαμενών (πλυντήρια ορυκτών) και ήταν τοποθετημένα σε δύο στρώσεις. Η πρώτη στρώση περιείχε χαμηλής ποιότητας μετάλλευμα καθώς και απορρίμματα από μεταλλουργικές εργασίες σαν αδρανή. Οι επόμενες στρώσεις περιείχαν υδραυλικό κονίαμα. Στα δείγματα πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με περιθλασιμετρία ακτινών -X, όπου και ανιχνεύθηκε υψηλή περιεκτικότητα σε μόλυβδο, μαγγάνιο και ψευδάργυρο καθώς και υαλώδη υλικά. Η πρώτη στρώση κονιάματος ήταν διαπερατή στο νερό, ωστόσο η δεύτερη στρώση είχε μηδαμινή διαπερατότητα γεγονός που αποδεικνύει ότι το κονίαμα πιθανώς αποτελούσε ανάμειξη τηγμένου ψευδαργύρου σε νερό, δημιουργώντας ένα υαλώδες υλικό, το οποίο μετά από κονιοποίηση και προσθήκη ασβέστη λειτουργούσε ως υλικό μόνωσης. Η διαδικασία παραγωγής του σύνθετου αυτού κονιάματος αποδεικνύει ότι κατά την αρχαιότητα (500 π.Χ) υπήρχε ανεπτυγμένη γνώση των υλικών, των ιδιοτήτων τους καθώς και της λειτουργίας τους. Το παράδειγμα των κονιαμάτων του Λαυρίου δείχνει ότι η χρήση των υδραυλικών κονιαμάτων είχε ξεκινήσει πολύ πριν την ραγδαία εξέλιξή τους κατά την Ρωμαϊκή εποχή.

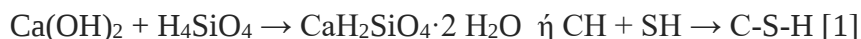


Σχημα 2.2.1: Σύσταση Ελληνιστικών κονιαμάτων (επιχρισμάτων) με βάση την διαστρωματική τους θέση (Πάχτα, 2011:156)

2.2.3 Ρωμαϊκά κονιάματα

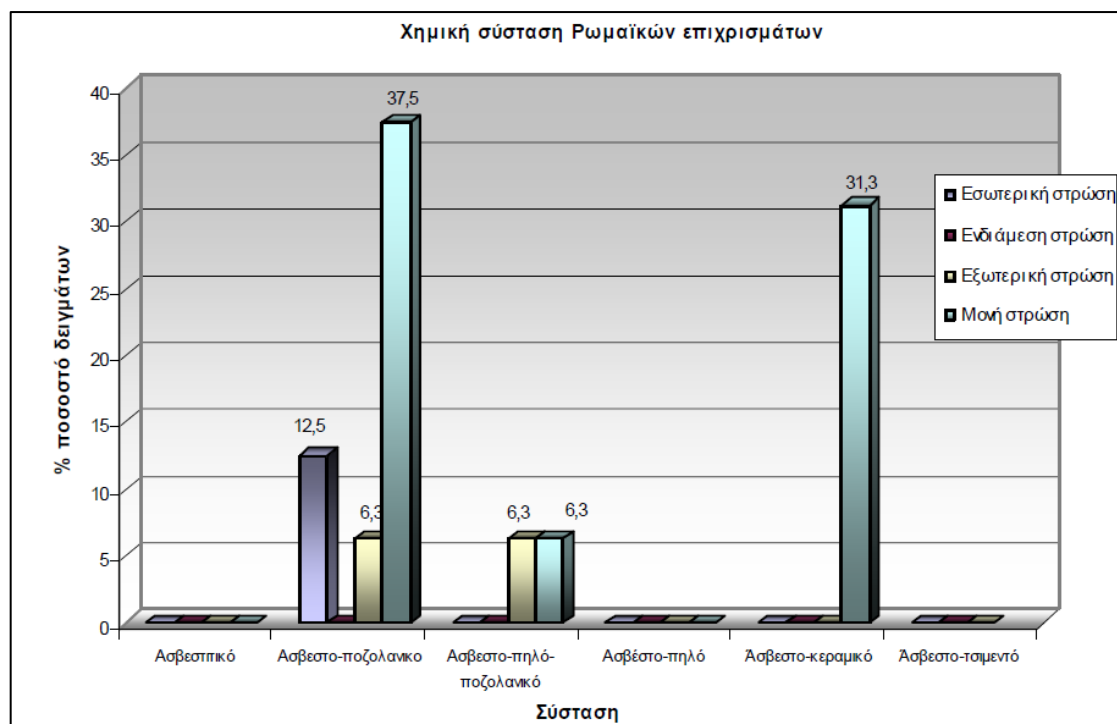
Τα υδραυλικά κονιάματα χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα κατά την Ρωμαϊκή εποχή και μπορούν να θεωρηθούν ως μία από τις πιο σημαντικές ανακαλύψεις των Ρωμαίων καθώς είναι το βασικό συστατικό του Ρωμαϊκού σκυροδέματος (Davey 1961; Dix 1982; Brandon 2010; Silva *et al.* 2005). Κατά τη διάρκεια της Ρωμαϊκής εποχής, η χρήση τοπικών υλικών όπως η ηφαιστειακή άμμος (pozzolana), επέτρεψε την ανάπτυξη ενός πολύ ισχυρού και υψηλής ποιότητας κονιάματος γνωστό ως *opus caementicium*. Το Ρωμαϊκό σκυρόδεμα, δεν προκύπτει από την ανάμειξη σβησμένου ασβέστη με κόκκους χαλαζία, αλλά παράγεται από ανάμειξη σβησμένου ασβέστη με υψηλής ποιότητας αντιδραστική ποζολανική άμμο (Letchman and Hobbs 1986). Οι άριστες υδραυλικές ιδιότητες του Ρωμαϊκού σκυροδέματος απορρέουν από την χρήση της ποζολάνης (ηφαιστειακή άμμος). Η ποζολάνη είναι κατά βάση ηφαιστειακή τέφρα που περιέχει αργιλοπυριτικές ενώσεις οι οποίες αντιδρούν με το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 παρουσία νερού [1] (Jackson *et al.* 2007; Massazza 2007). Οι αντιδράσεις αυτές παράγουν ένυδρα τσιμεντοειδή προϊόντα [ένυδρο πυριτικό

ασβέστιο ($\text{CaH}_2\text{SiO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) και ένυδρο αργιλοπυριτικό ασβέστιο (C_4AH_{13})], τα οποία καθιστούν εφικτή την πήξη και σκλήρυνση του κονιάματος κάτω από το νερό.



Το όνομα ποζολάνη (Pozzolana) προέρχεται από το όνομα της πόλης Pozzuoli που βρίσκεται στις Ιταλικές ακτές κοντά στην πόλη Νάπολη (Lechtman and Hobbs 1986). Η γεωλογική σύσταση της Ιταλικής αυτής περιοχής χαρακτηρίζεται από αδρά κοιτάσματα ηφαιστειακής τέφρας, στην οποία οφείλεται η εκπληκτική αντοχή και ισχύ του Ρωμαϊκού σκυροδέματος. Παράλληλα με την χρήση της ποζολάνης κατά την Ρωμαϊκή εποχή εμφανίστηκε για πρώτη φορά η χρήση θραυσμένου κεραμικού και κεραμάλευρου κυρίως στις υδατοστεγανές δομικές κατασκευές (Σχμ.2.2.2).

Οι ιδιότητες του νέου Ρωμαϊκού κονιάματος (opus caementicium), με το οποίο μπορούσαν να χτιστούν τοίχοι με εξαιρετική στατική ικανότητα, αποτέλεσαν μοχλό ανάπτυξης και εξαιρετικής άνθησης της οικοδομικής δραστηριότητας κατά τη Ρωμαϊκή εποχή (MacDonald 1965; Lamprecht 1984; Lechtman and Hobbs 1986; Malacrino 2010). Χρησιμοποιώντας το νέο επαναστατικό κονίαμα, καινούριες μέθοδοι δόμησης αναπτύχθηκαν. Οι δυνατότητες του νέου αυτού υλικού επέτρεψαν την κατασκευή πολύ ισχυρών τοίχων με μεγάλο πάχος και με ικανότητα να φέρουν μεγάλα δομικά φόρτια. Η ημίρρευστη μορφή του κονιάματος καθώς και η χρήση του κεντραρίσματος κατά τη διάρκεια της κατασκευής έδωσαν τη δυνατότητα να χτιστεί πλήθος θόλων με μηχανικές ιδιότητες ενός αδρανούς μονόλιθου (Wright 2000; Taylor 2003). Η αξία και οι ιδιότητες του νέου κονιαμάτων συνέβαλλαν σε μία πραγματική επανάσταση στον αρχιτεκτονικό σχεδιασμό κυρίως αναφορικά με την δημιουργία θολωτών κατασκευών, κυκλικών γραμμών και επιφανειών καθώς και με την γενικότερη επίδραση στην οργάνωση των εσωτερικών χώρων (Σχμ. 2.2.3). Το νέο Ρωμαϊκό κονίαμα ήταν πολύ οικονομικό και δεν απαιτούσε πολλές ώρες εργασίας ούτε ιδιαίτερες δεξιότητες όπως αντίστοιχα απαιτούν οι τεχνικές δόμησης με τετράγωνους λίθους. Έτσι, το νέο κονίαμα αποτελούσε το ιδανικό υλικό για να υποστηρίξει τον πολιτικό στόχο της «universality» κυρίαρχης ιδεολογίας της Ρωμαϊκής εποχής. Η νέα τεχνική και οι μορφές μπορούσε εύκολα να μεταδοθεί βοηθώντας την εξάπλωση του νέου αυτού αρχιτεκτονικού λεξιλογίου σε όλη την έκταση της αυτοκρατορίας (Robertson 1959; MacDonald 1965; Taylor 2003).



Σχήμα 2.2.3: Χημική σύσταση επιχρισμάτων Ρωμαϊκής εποχής (Πάχτα 2011:153)



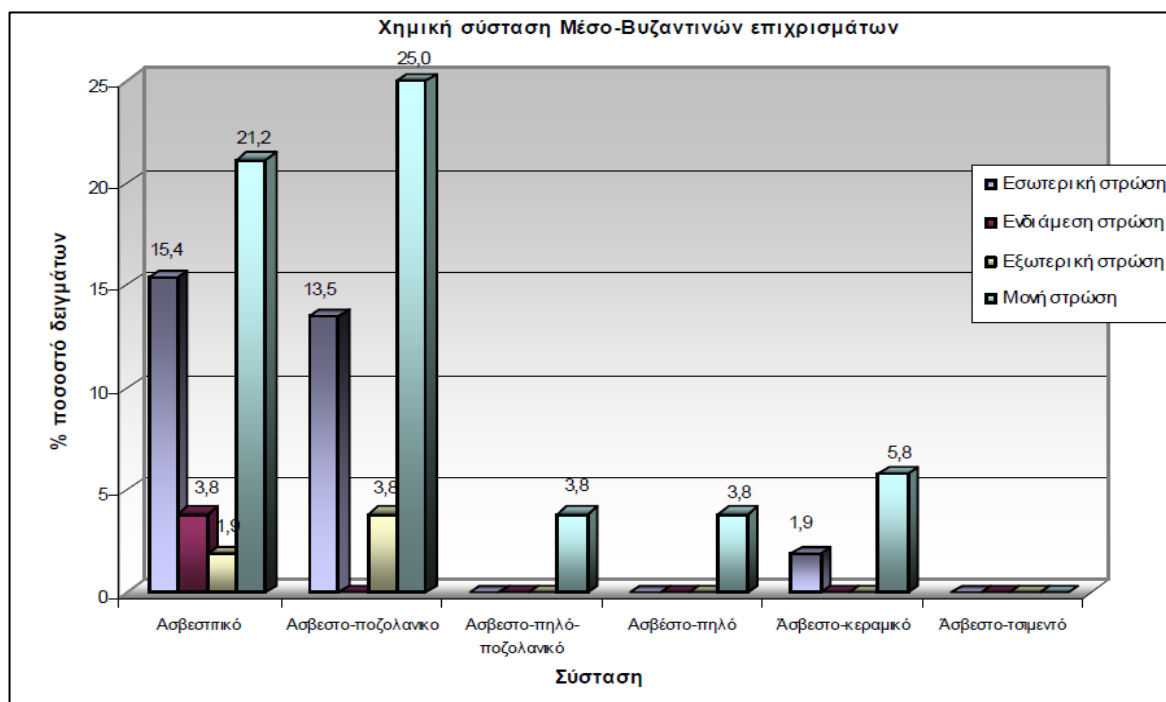
Σχήμα 2.2.3: Ρωμαϊκή θολωτή κατασκευή- σταυροθόλιο (Μπούρας, 1999)

2.2.4 Βυζαντινά κονιάματα

Στην Βυζαντινή εποχή, η τεχνοτροπία κατασκευής κονιαμάτων άλλαξε και τα Ρωμαϊκά κονιάματα αντικαταστάθηκαν από υδραυλικά κονιάματα που αποτελούνται κυρίως από ασβέστη, χαλαζιακή άμμο, τριμμένο κεραμίδι και η τεχνική που ακολουθούν ονομάζονται 'cocciopesto'. Ένα δείγμα της σύστασης των Βυζαντινών

κονιαμάτων περιγράφεται στο Σχημ.2.2.4. Τα Βυζαντινά κονιάματα χαρακτηρίζονται ως υδραυλικά καθώς το συνδετικό υλικό αποτελείται από κεραμικά υλικά που αντιδρούν με το ένυδρο ασβέστιο, σχηματίζοντας ένυδρο αργιλοπυριτικό ασβέστιο, όμοια με τις ποζολανικές αντιδράσεις (Baronio and Binda 1997; Baronio *et al.* 1997; Cultrone 2007).

Κατά την Βυζαντινή εποχή χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός από τούβλα και ένα πάρα πολύ ισχυρό κονίαμα, το οποίο είχε υποστεί ραγδαία σκλήρυνση και χαρακτηρίζονταν από πολύ μεγάλη σκληρότητα και συνοχή. Τα Βυζαντινά κονιάματα είχαν διαφοροποιηθεί ως προς την σύσταση, καθώς οι τεχνοτροπίες δόμησης είχαν επίσης αλλάξει, για παράδειγμα το κεντράρισμα κατά την κατασκευή θόλων και αψίδων δεν έβρισκε πλέον εφαρμογή. Έτσι, επικράτησε μία ελαστικότητα στον σχεδιασμό και πραγματοποιήθηκαν διαφοροποιήσεις στην γεωμετρία των θόλων και των αψίδων (Σχημ.2.2.5). Παρατηρήθηκε μία μεγάλη ποικιλία στην κατασκευή των θολωτών μορφών (MacDonald 1958; Ward-Perkins 1958; Mango 1976; Ousterhout 1999; Wright 2000). Ο συνδυασμός κονιαμάτων με πλίνθους δημιουργούσε πιο ελαφριές θολωτές κατασκευές, που ήταν αρκετά πιο ευέλικτες ώστε να καλύπτουν μεγάλα ανοίγματα (Bakolas 1995; Μπουρας 2001). Η επίδραση στην τυπολογία των αρχιτεκτονικών κατασκευών ήταν πολύ σημαντική. Δημιουργήθηκαν κατασκευές με πολύ μεγάλο άνοιγμα θόλων. Οι πλινθόκτιστοι θόλοι ήταν πολύ λεπτοί και ελαφριοί ασκώντας πολύ μικρότερες ωθήσεις. Οι Ρωμαϊκές τοιχοποιίες από σκυρόδεμα με πολύ μεγάλο πάχος δεν ήταν πλέον απαραίτητες. Είχαν αντικατασταθεί από διάφανες τοιχοποιίες και πιο τολμηρές κατασκευές με πολύ λιγότερα και πιο λεπτά στηρίγματα. Συνεπώς, κατά την Βυζαντινή εποχή αναπτύχτηκε ένα καινούριο αρχιτεκτονικό λεξιλόγιο με κύριες εκφράσεις του τις μεγάλες θολωτές και πολύ ελαφριές κατασκευές (MacDonald 1958; Krautheimer 1986).



Σχήμα 2.2.4: Η χημική σύσταση Μέσο-Βυζαντινών επιχρισμάτων (Πάχτα, 2011)



Σχήμα 2.2.5: Βυζαντινό σταυροθόλιο (Μπούρας, 1999)

2.3 Διάβρωση κονιαμάτων

2.3.1 Γενικά

Τα ιστορικά κονιάματα μετά την έκθεση σε εξωγενείς και ενδογενείς παράγοντες εμφανίζουν ίχνη διάβρωσης. Με τον όρο διάβρωση ορίζεται η σταδιακή απώλεια των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, καθώς και η αλλοίωση της ορυκτολογικής και χημικής του σύστασης. Οι παράγοντες διάβρωσης

είτε προέρχονται από το εξωτερικό περιβάλλον του υλικού δηλαδή είναι εξωγενείς, είτε είναι ενδογενής δηλαδή προέρχονται από το ίδιο το υλικό.

Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες που προκαλούν αντιδράσεις διάβρωσης στα ιστορικά κονιάματα σχετίζονται με τα γενικά χαρακτηριστικά του κλίματος στο οποίο εκτείνονται, το μικροκλίμα, την ατμόσφαιρα (ρύποι, θάλασσα), το νερό (βροχή, ανερχόμενη υγρασία, συμπύκνωση, διαλύματα αλάτων) και τους βιολογικούς παράγοντες δηλαδή την μικροπανίδα, τα φυτά και τα πτηνά (Sabbioni *et al.* 2001; Sabbioni *et al.* 1998). Εκτός από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες η αποδόμηση των κονιαμάτων είναι δυνατό να αποδοθεί και στις συνθήκες χρήσης (χωροταξικές, πολεοδομικές, κυκλοφοριακές ρυθμίσεις, δομικό περιβάλλον) και στις μηχανικές φορτίσεις (θερμοκρασιακές μεταβολές, διόγκωση μεταλλικών συνδέσμων, κρυστάλλωση αλάτων, παγετός, σεισμικές δονήσεις). Οι διεργασίες, τα φαινόμενα και οι δράσεις φθοράς συνοψίζονται στον πίνακα 2.3.1.

Σαν συνάρτηση φθοράς ορίζεται η σχέση (Theoulakis and Moropoulou 1997; Moropoulou *et al.* 2000):

$$m=f(i, e)$$

όπου m : ιδιοτιμή που χαρακτηρίζει κάθε υλικό σε κάθε κατάσταση φθοράς σε διάφορα περιβάλλοντα

i : ενδογενείς παράγοντες υλικού και

e : εξωγενείς παράμετροι υλικού

Διεργασία φθοράς	Δράσεις	Κύρια φαινόμενα φθοράς
Κύκλοι ύγρανσης-ξήρανσης Θερμικά σοκ Επίδραση ανέμου	Φυσικές	Απόσπαση κόκκων, διάβρωση εκτριβής, ρήξη συνέχειας, ρηγμάτωση
Κρυστάλλωση αλάτων Ενυδάτωση Θείωση κάτω από ορισμένες συνθήκες	Φυσικοχημικές	Εκλεκτική αποσάθρωση υλικών, διάρρηξη συνδετικών υλικών
Υδρόλυση Διάλυση Οξείδωση Χημική συμπλοκοποίηση Θείωση	Χημικές και βιοχημικές	Χημική αποσύνθεση και διάλυση και εξαλλοίωση συνδετικών υλικών, κρούστες, υποχώρηση μετώπων επιφάνειας

Πίνακας 2.3.1: Διεργασίες και δράσεις φθοράς (Μοροπούλου 2002)

2.3.2 Μηχανισμοί διάβρωσης ιστορικών κονιαμάτων

Η παθογένεια των μνημείων οφείλεται σε μηχανικές και χημικές μεταβολές:

Κρυστάλλωση αλάτων: η φθορά των μνημείων από την κρυστάλλωση των αλάτων μπορεί κατά την εξέλιξή της να προκαλέσει κατάρρευση της τοιχοποιίας. Τα άλατα μπορούν να εισέλθουν στα πορώδη υλικά μέσω της τριχοειδώς αναρριχόμενης υγρασίας, μέσω ακατάλληλων υλικών νεότερης αποκατάστασης όπως τσιμεντοειδή υλικά αλλά είναι δυνατό να προέρχονται κι από το ίδιο το υλικό (O'Brien *et al.* 1995; Scherer 2004; Espinosa-Marzal και Scherer 2010). Η τριχοειδώς ανερχόμενη υγρασία παρατηρείται καθώς το ισοζύγιο ενυδάτωσης-εξάτμισης οδηγεί σε μέγιστα συγκεντρώσεως των διαλυτών αλάτων περίπου στο 1/2 με 1/3 του ύψους της τοιχοποιίας ανάλογα με τις συνθήκες. Ανάλογη είναι η εξέλιξη του πορώδους και υποδηλώνει τη φθορά και κρυστάλλωση αλάτων. Ακόμη, τα ευδιάλυτα κυρίως άλατα μετακινούνται με την βοήθεια του νερού μέσα στη δομή του πορώδους υλικού κι όταν βρεθούν σε κατάλληλες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας κρυσταλλώνονται στην δομή του υλικού το οποίο μετέπειτα καταστρέφεται εξαιτίας των μηχανικών τάσεων που προκαλεί η διαστολή των αλάτων (Collepari 1990; Perry 1997; Stefanidou και Papayianni 2006; Stefanidou 2007; Gentilini *et al.* 2012; Papayianni *et al.* 2013).

Μηχανικοί παρόντες: οι μηχανικές διεργασίες διάβρωσης είναι δυνατό να προέρχονται από κατασκευαστικά σφάλματα ή λανθασμένη χρήση υλικών είτε από πυρκαγιές, θερμοκρασιακές μεταβολές και σεισμούς (Μπάκολας 2002).

Διαστολή και διάβρωση μεταλλικών συνδέσμων: τα προϊόντα οξείδωσης που δημιουργούνται στην επιφάνεια του συνδέσμου αυξάνουν σημαντικά τον όγκο του συστήματος που αποτελείται από τον ίδιο τον μεταλλικό σύνδεσμο και τα προϊόντα διάβρωσης (Collepari 1990). Η διόγκωση αυτή προκαλεί την ανάπτυξη ισχυρότατων μηχανικών τάσεων που οδηγούν στη ρήξη του υλικού όταν υπερβούν την αντοχή του.

Βιολογική διάβρωση: η επίδραση της βιολογικής διάβρωσης (βακτήρια, άλγη, μύκητες, λειχήνες, δέντρα, φυτά και πουλιά) προκαλεί φυσικοχημικές διεργασίες που είτε οδηγούν στην αποδόμηση του υλικού είτε δρουν καταλυτικά στους μηχανισμούς διάβρωσης. Τα προϊόντα μεταβολισμού των μικροοργανισμών εμφανίζουν όξινο χαρακτήρα με αποτέλεσμα να προκαλούν όξινη διάβρωση ή πιο συχνά να δρουν καταλυτικά στις αντιδράσεις διάβρωσης προκαλώντας αποδόμηση των κονιαμάτων

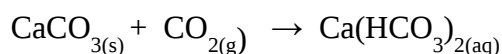
(Addleson and Rice 1991). Επιπλέον, η ανάπτυξη έντονης βλάστησης στην δομή των μνημείων και κυρίως των τοιχοποιιών προκαλεί μηχανικές τάσεις κατά την πλήρη ανάπτυξη των φυτών.

Όξινη ανθρακική κρούστα: αποτελεί προϊόν όξινης διάβρωσης και παρότι επιφανειακά σκληρή, συνοδεύεται από χαλάρωση των υποκείμενων στρωμάτων, που σε συνέργεια με τη βιολογική κρούστα, τη χαλάρωση των αρμών και την ανάπτυξη φυτών, μπορεί να προκαλέσει τοπικές καταρρεύσεις της τοιχοποιίας (Torraca 1988).

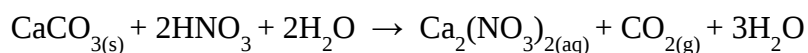
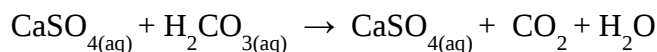
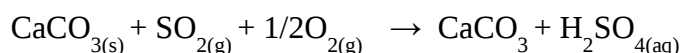
Αποσάθρωση κονιαμάτων από τον παγετό: είναι δυνατό να προκαλέσει απώλεια υλικού και κατάρρευση μέρους της τοιχοποιίας ειδικά όταν υπάρχει επίδραση πλάγιων ωθήσεων. Το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο στο 1/3 του ύψους της τοιχοποιίας όπου εμφανίζεται το μέγιστο ποσοστό υγρασίας και διαλυτών αλάτων (Μοροπούλου 2002).

2.3.3 Χημικές αντιδράσεις διάβρωσης

- Όξινη διάβρωση

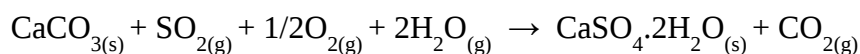


Το νερό της βροχής οξιμισμένο από το CO_2 της ατμόσφαιρας προκαλεί τη μετατροπή του ασβεστιτικού υλικού στο διαλυτό $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ το οποίο μετά την εξάτμιση του νερού μετασχηματίζεται σε ανακρυσταλλωμένο CaCO_3



Οι παραπάνω αντιδράσεις οδηγούν στην διάλυση του κονιάματος.

- Γυψοποίηση επιφανειών παρουσία υγρασίας

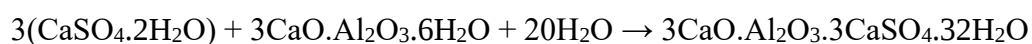


Ο σχηματισμός γύψου στην επιφάνεια του ασβεστίτη, που δημιουργείται μετά από επαφή με το νερό έχει σαν αποτέλεσμα την εξαφάνιση των λεπτομερειών στην επιφάνεια του μνημείου. Το αποτέλεσμα των αντιδράσεων διάβρωσης είναι η δημιουργία κρούστας στην επιφάνεια του μνημείου. Οι κρούστες μπορεί να είναι κιτρινόχρωμες και να προέρχονται από αντιδράσεις οξείδωσης. Συχνά παρατηρούνται μαύρες κρούστες που είναι μαύρες χαλαρές εναποθέσεις που δημιουργούνται από δευτερογενώς ανακρυσταλλωμένο ασβεστίτη (Bakolas *et al.* 1995; Moropoulou *et al.* 1995; Maravelaki-Kalaitzaki Bakolas and Moropoulou 2003; Moropoulou *et al.* 2005; Borges *et al.* 2010).

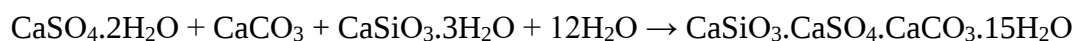
- Δημιουργία μεγαλομοριακών ενώσεων (υδραυλικά κονιάματα)

Η θεική ρίζα (SO_4) που συναντάται στα διαλυτά άλατα και προέρχεται από διάφορες πηγές όπως το νερό του εδάφους, είναι δυνατό να αντιδράσει με τις υδραυλικές ενώσεις των κονιαμάτων προκαλώντας τον σχηματισμό του γύψου. Στην συνέχεια, ο γύψος αντιδρά με τις υδραυλικές ενώσεις των κονιαμάτων και με την συνεργία της υγρασίας σχηματίζονται μεγαλομοριακές (ετριγκίτης και θαυμασίτης) ενώσεις που προκαλούν μηχανική διάβρωση στην δομή των κονιαμάτων (Collepari 1991; Van Balen *et al.* 2002). Ο σχηματισμός των μεγαλομοριακών ενώσεων περιγράφεται παρακάτω:

Ετριγκίτης



Θαυμασίτης



Συμπερασματικά, οι αντιδράσεις διάβρωσης προέρχονται από ένα συνδυασμό εξωγενών και ενδογενών παραγόντων και προκαλούν ποικίλες φυσικοχημικές αντιδράσεις αλλά και μηχανικές δράσεις που οδηγούν στην αποδόμηση των κονιαμάτων. Η επίδραση των παραγόντων διάβρωσης είναι μία φυσιολογική διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε όλα τα ιστορικά μνημεία και σύνολα καθώς διατηρούνται για εκατοντάδες χρόνια. Η φυσικοχημική μελέτη προσδιορίζει τους παράγοντες φθοράς, προτείνοντας τα κατάλληλα υλικά για την ορθή επιλογή υλικών συντήρησης που παρατείνουν την διατήρηση των μνημείων και συνόλων.

2.4 Σταθερά ισότοπα

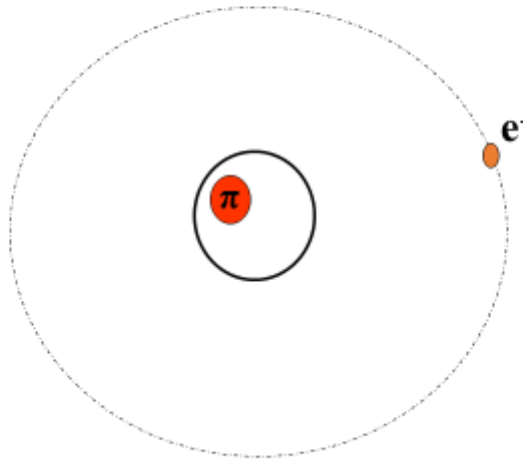
2.4.1 Γενικά

Παρά το γεγονός ότι ένα μεγάλο εύρος αναλυτικών τεχνικών έχουν εφαρμοστεί για την μελέτη της τεχνολογίας, της διάβρωσης και της απόδοσης των ιστορικών κονιαμάτων, οι μελέτες που ερευνούν την εφαρμογή των ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου στα κονιάματα είναι σπάνιες (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008; Dotsika *et al.* 2009). Η ανάλυση σταθερών ισοτόπων είναι μία αναλυτική τεχνική που παρουσιάζει σημαντικές δυνατότητες για την διερεύνηση της τεχνολογίας, της διάβρωσης αλλά και της προέλευσης των πρώτων υλών των ιστορικών κονιαμάτων. Ακόμη, τα σταθερά ισότοπα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν συμπληρωματική τεχνική για την εξέταση της καταλληλότητας των δειγμάτων για ανάλυση με ^{14}C (Ambers 1987; Kosednar-Lengestein *et al.* 2008). Η ανάλυση σταθερών ισοτόπων ($\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$) έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στον προσδιορισμό της προέλευσης των μαρμάρων, καθώς τα σταθερά ισότοπα είναι πολύ αποτελεσματικά στον προσδιορισμό επιπρόσθετων παραμέτρων που προκύπτουν κατά τον σχηματισμό των μαρμάρων κι επομένως μπορούν να προσδιορίσουν την προέλευσή τους (Graig και Graig 1972; Manfra *et al.* 1975; Herz και Dean 1986; Herz 1987; Herz 1988; Herz 1992; Jark *et al.* 2010).

2.4.2 Η ανακάλυψη των σταθερών ισοτόπων

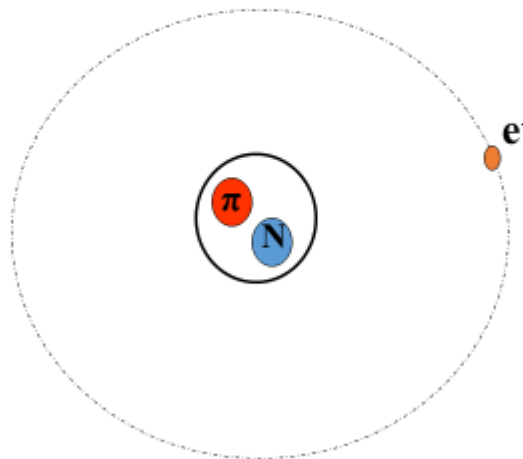
Η πρώτη αναφορά στα ισότοπα έγινε όταν ο Sobbby (1914) απέδειξε ότι διαφορετικά άτομα καταλαμβάνουν την ίδια θέση στον περιοδικό πίνακα. Η απόδειξη αυτή βασίστηκε σε παλαιότερα μελέτη του Thomson (1914), ότι το στοιχείο νέον έχει δύο διαφορετικά είδη ατόμων με ατομικά βάρη 20 και 22 αντίστοιχα. Τα άτομα αυτά ονομάστηκαν ισότοπα (Sobbby 1914). Μετέπειτα έρευνες οδήγησαν στην ανακάλυψη του δευτερίου, το οποίο είναι ένα συστατικό που παρουσιάζει μεγαλύτερη μάζα από αυτήν του υδρογόνου ενώ εμφανίζει τις ίδιες χημικές ιδιότητες (Urey *et al.* 1932). Η απάντηση του ερωτήματος πως τα άτομα του ίδιου στοιχείου έχουν διαφορετικό βάρος δόθηκε με την ανακάλυψη του νετρονίου (Chadwick 1932). Μετά την ανακάλυψη του νετρονίου δημιουργήθηκε η βάση για την ανάπτυξη της ισοτοπικής γεωχημείας (Σχημ.2.4.1 και 2.4.2).

Το Άτομο του Υδρογόνου (H)



Σχήμα 2.4.1: Το άτομο του Υδρογόνου

Το Άτομο του Δευτερίου (D)



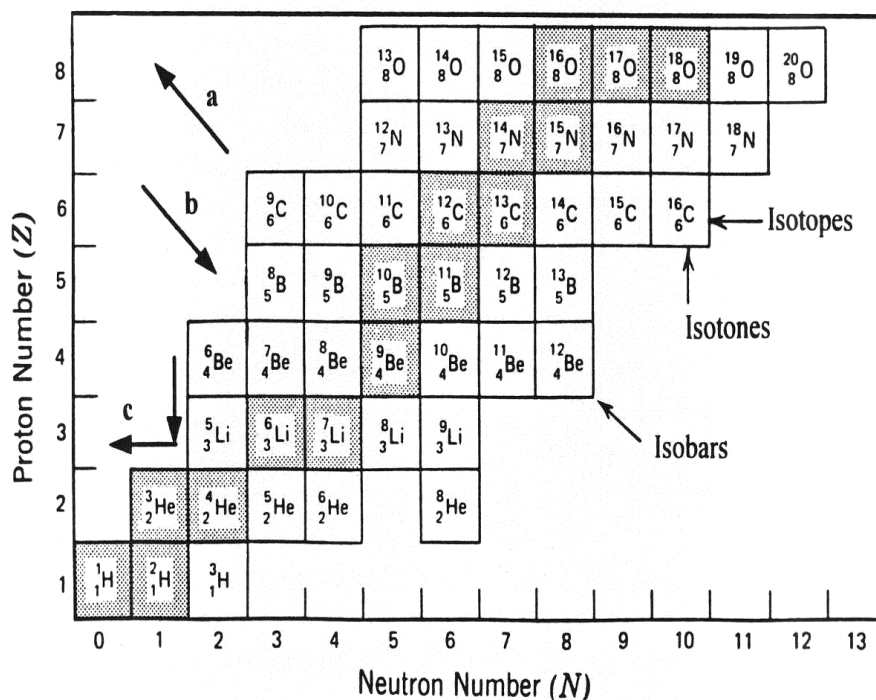
Σχήμα 2.4.2: Το άτομο του δευτερίου

Τα σταθερά ισότοπα εφαρμόστηκαν σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών κλάδων από την γεωλογία μέχρι την βιολογία και την περιβαλλοντική χημεία, ενώ το τελευταίο μισό του εικοστού αιώνα τα σταθερά ισότοπα εφαρμόστηκαν εκτεταμένα

στην μελέτη των ανθρακικών υλικών (Morse and Mackenzie 1990). Η ισοτοπική σύνθεση των ανθρακικών υλικών δίνει απαντήσεις σε ερωτήματα σχετικά με το παλαιοκλίμα, το παλαιοπεριβάλλον και την παλαιοδιατροφή. Τα τελευταία είκοσι χρόνια τα σταθερά ισότοπα έχουν εφαρμοστεί και στην μελέτη των υλικών πολιτιστικής κληρονομιάς. Μέχρι στιγμής η εφαρμογή των σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου έχει δώσει απαντήσεις σχετικά με την προέλευση των μαρμάρων, ενώ η περαιτέρω μελέτη τους πρόκειται να απαντήσει σε περισσότερα ερωτήματα που προκύπτουν από την μελέτη των πολιτιστικών υλικών όπως ο τεχνολογικός χαρακτηρισμός και ο προσδιορισμός της διάβρωσης που είναι και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής.

2.4.3 Ορισμός σταθερών ισοτόπων

Τα σταθερά ισότοπα ενός στοιχείου καταλαμβάνουν την ίδια θέση στον περιοδικό πίνακα, έχουν το ίδιο αριθμό πρωτονίων (Z) αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων (N). Επομένως, είναι χημικά στοιχεία με τον ίδιο ατομικό αριθμό αλλά διαφορετικό μαζικό αριθμό (μαζικός αριθμός $A = Z+N$). Τα σταθερά ισότοπα ενός στοιχείου είναι μη ραδιενεργά. Η αφθονία των σταθερών ισοτόπων περιγράφονται στο Σχήμα 2.4.3.



Σχήμα 2.4.3: Ισότοπα ελαφρών στοιχείων με γκρι απεικονίζονται τα ελαφριά ισότοπα

Η ισοτοπική σύσταση των στοιχείων με χαμηλή μάζα (ελαφριών) όπως το οξυγόνο, το υδρογόνο, ο άνθρακας και το θείο αποτυπώνονται σαν τιμές δ. Οι τιμές δ εκφράζονται σε μονάδες επί τοις χιλίοις (‰) σε σχέση με ένα στάνταρ γνωστής συγκέντρωσης. Οι τιμές δ υπολογίζονται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\delta \text{ (in ‰)} = (R_x / R_s - 1) \cdot 1000$$

Το R αντιπροσωπεύει την αναλογία βαρέων έναντι ελαφριών ισοτόπων (π.χ. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), ενώ το R_x και το R_s υποδηλώνουν τις ισοτοπικές αναλογίες του δείγματος και του προτύπου αντίστοιχα. Για το θείο, τον άνθρακα, το υδρογόνο και το οξυγόνο, η μέση σχετική αφθονία του βαρέος ως προς το ελαφρύ ισότοπο ποικίλει μεταξύ 1/22 για το θείο, 1/500 για το οξυγόνο, ενώ η αναλογία για το δευτέριο ($^2\text{H}:^1\text{H}$) είναι πολύ χαμηλότερη από 1:6410.

Ένα θετικό δ υποδηλώνει ότι η ισοτοπική αναλογία του δείγματος είναι υψηλότερη από το στάνταρ, ενώ ένα αρνητικό δ υποδηλώνει ότι η ισοτοπική αναλογία του δείγματος είναι χαμηλότερη από αυτή του στάνταρ. Για παράδειγμα μία ισοτοπική τιμή για το $\delta^{15}\text{N}$ που ισούται με +30‰ σημαίνει ότι ο ισοτοπικός λόγος του $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ είναι 30 τις χιλίοις ή 3% υψηλότερη από την αναλογία του $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ του δείγματος. Υπάρχουν πολλοί τρόποι σύγκρισης των ισοτοπικών λόγων δ μεταξύ δύο υλικών, οι πιο συχνοί είναι:

- Βαριά έναντι ελαφριάς τιμής
- Πιο θετικό έναντι πιο αρνητικό
- Υψηλότερη ή χαμηλότερη τιμή

2.4.4 Πρότυπα αναφοράς σταθερών ισοτόπων

Τα πρότυπα αναφοράς χρησιμοποιούνται στην ισοτοπική γεωχημεία με σκοπό να διασφαλίσουν την υψηλή ακρίβεια και την αξιοπιστία της μεθόδου. Το πρότυπο που χρησιμοποιείται πιο συχνά είναι το PDB (PeeDee Belemnite). Το πρότυπο PDB, αποτελεί ένα απολίθωμα *Belemnitella Americana* που προέρχεται από τον Κρητιδικό σχηματισμό Peedee της Νότιας Καρολίνας και το οποίο έχει προ καιρού εξαντληθεί (Coplen 1983; Coplen 1995; Coplen 1994). Το πρότυπο PDB αποτελούνταν κυρίως από ασβεστίτη, έτσι πολλά ασβεστιτικά υλικά έχουν ισοτοπικούς λόγους κοντά στον ισοτοπικό λόγο του.

Το πρότυπο V-PDB (Vienna-PeeDee Belemnite) χρησιμοποιείται και στον υπολογισμό των σταθερών ισοτόπων οξυγόνου παράλληλα με το V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water). Η κλίμακα του V-SMOW αναφέρεται στην ισοτοπική σύνθεση των νερών (κλίμακα νερού), ενώ το πρότυπο V-PDB αναφέρεται στη σύσταση των ανθρακικών. Το SMOW (Standard Mean Ocean Water, Πρότυπο Μέσο Ωκεάνιο Νερό) έχει λόγο $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ίσο με $2005.20 (\pm 0.45) \times 10^{-6}$ (Baertschi 1976).

Τα πρότυπα V-SMOW και V-PDB συνδέονται με την εξίσωση:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{x vs smow}} = 1.03091 \delta^{18}\text{O}_{\text{x vs PDB}} + 30.91$$

Isotope	Ratio measured	Reference Standard	Abundance ratio of standard
^2H	$^2\text{H}/^1\text{H}$	VSMOW	$1.5575 \cdot 10^{-4}$
^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	VPDB	$1.1237 \cdot 10^{-2}$
^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	atmospheric N_2	$3.677 \cdot 10^{-3}$
^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	VSMOW, or VPDB	$2.0052 \cdot 10^{-3}$

Πίνακας 2.4.1: Πρότυπα αναφοράς στα σταθερά ισότοπα

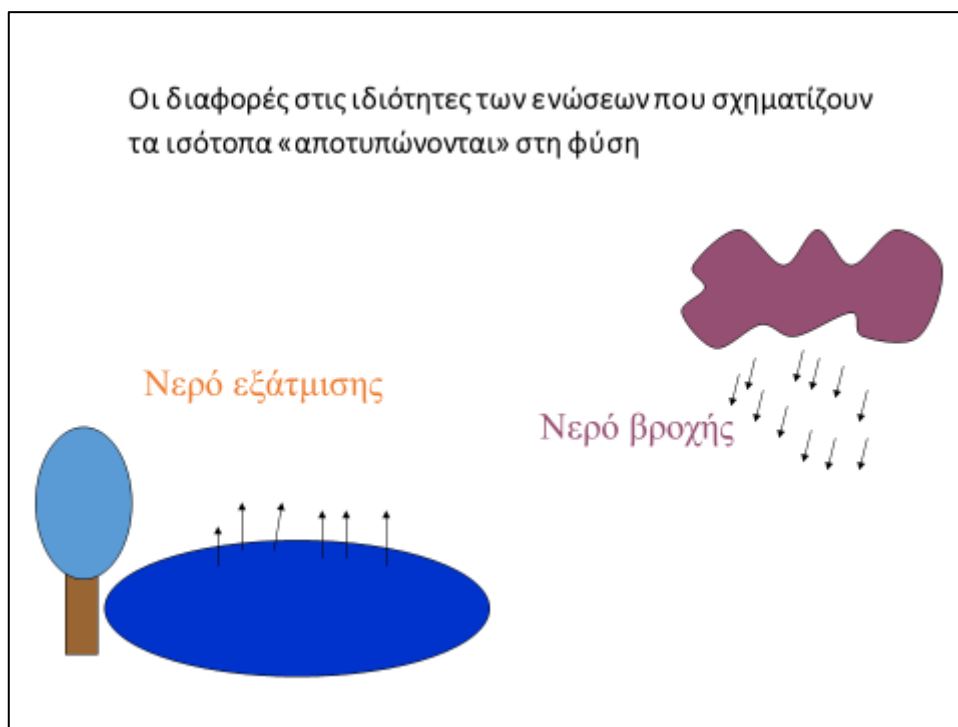
2.4.5 Ισοτοπική κλασμάτωση

Οι διαφορετικότητα στις μάζες των ισοτόπων, οδηγεί σε διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και συμπεριφορές (Σχημ.2.4.4). Οι διαφορές αυτές ονομάζονται ισοτοπικές επιδράσεις και είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών κβαντομηχανικών ιδιοτήτων (Hoefs 2009). Τα μόρια ενός στοιχείου με διαφορετικά ισότοπα σε ισοδύναμες θέσεις διαφέρουν ως προς τις ενέργειές τους εξαιτίας της διαφοροποίησης στα παλμικά στοιχεία που και σε αυτήν την περίπτωση εξαρτώνται από την μάζα (Fetter 1994). Τα μόρια που περιέχουν ελαφριά ισότοπα έχουν υψηλότερη παλμική ενέργεια σε σύγκριση με μόρια που περιέχουν βαριά ισότοπα. Συνεπώς, οι δεσμοί μεταξύ ελαφριών ισοτόπων είναι πιο αδύναμοι, υποδηλώνοντας ότι τα μόρια αυτά έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τα μόρια που περιέχουν βαριά ισότοπα. Ακόμη, τα ελαφριά ισότοπα έχουν την τάση να συγκεντρώνονται στις φάσεις ενός συστήματος με μεγαλύτερη συμπύκνωση, όπως π.χ. η αέρια φάση που περιέχει μικρότερη συμπύκνωση από την υγρή, ενώ η υγρή παρουσιάζει λιγότερη συμπύκνωση από την στερεή. Επομένως, η κάθε φυσική διεργασία (π.χ. εξάτμιση) είτε η κάθε χημική διεργασία (π.χ. κατακρήμνιση ασβεστίτη) οδηγούν σε μεταβολή των ισοτοπικών λόγων και η διαδικασία αυτή ονομάζεται κλασμάτωση (Hoefs 2009). Η ισοτοπική κλασμάτωση που σχετίζεται με αντιδράσεις ισορροπίας δύο συστατικών A και B (π.χ., η κλασμάτωση του A σε σχέση με το B) μπορεί να εκφραστεί με την χρήση του **παράγοντα ισοτοπική κλασμάτωσης α (alpha)**:

$$\alpha_{A-B} = R_A / R_B$$

όπου R = η αναλογία του βαριού προς το ελαφρύ ισότοπο (π.χ., D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, κ.τ.λ.) στις ενώσεις A και B.

Οι ισοτοπικές επιδράσεις χωρίζονται σε επιδράσεις ισορροπίας και ανισορροπίας. Οι επιδράσεις ανισορροπίας (*nonequilibrium effects*) αντιπροσωπεύουν ατελείς ή μονόδρομες διεργασίες όπως η εξάτμιση, οι κινητικές ισοτοπικές επιδράσεις στις χημικές αντιδράσεις, οι μεταβολικές επιδράσεις κτλ. Οι κινητικές ισοτοπικές επιδράσεις στις χημικές αντιδράσεις συναντώνται όταν διαφέρουν οι ρυθμοί της αντίδρασης που συμπεριλαμβάνει βαρύ και ελαφρύ ισότοπο (Hoefs 2009). Σε περίπτωση που οι χημικές αντιδράσεις διαδραματίζονται ποσοτικά, τότε είναι δυνατό να μην προκληθεί ισοτοπική κλασμάτωση. Δηλαδή, εάν το αντιδρών μετατραπεί εξ' ολοκλήρου σε προϊόν, τότε ο τελικός ισοτοπικός λόγος του προϊόντος θα είναι ίδιος με τον αρχικό ισοτοπικό λόγο του αντιδρώντος, ανεξάρτητα εάν ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ευαίσθητος στις μάζες των στοιχείων ή όχι. Επομένως, για να εκφραστεί μία κινητική ισοτοπική επίδραση, απαιτείται μια ατελής αντίδραση (Hayes 1982; Hoefs 2009).

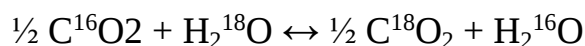


Σχήμα 2.4.4: Οι φυσικές διεργασίες που αποτυπώνονται στις ισοτοπικές τιμές

Στις περισσότερες περιπτώσεις οι αντιδράσεις που περιέχουν ελαφριά ισότοπα εμφανίζουν μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης από τις αντίστοιχες αντιδράσεις που περιέχουν βαριά ισότοπα, γεγονός που αποτελεί μία φυσιολογική κινητική ισοτοπική

επίδραση (*normal kinetic isotope effect*). Σε αντίθετη περίπτωση, το φαινόμενο ονομάζεται αντίστροφη ισοτοπική επίδραση (Fetter 1994). Η ισοτοπική κλασμάτωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τον ρυθμό αντίδρασης. Η μελέτη των ισοτοπικών λόγων του οξυγόνου και του άνθρακα στα ανθρακικά υλικά έχει αποδειχθεί ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο στην κατανόηση της προέλευσής τους και του παλαιοπεριβάλλοντος (Zeebe and Wolf-Gladrow 2001; Ψωμιάδης 2011).

Η ισοτοπική κλασμάτωση σε ισορροπία ή ισοτοπική ανταλλαγή σε ισορροπία είναι φαινόμενα που μπορούν να συγκριθούν με τις χημικές αντιδράσεις ισορροπίας και εμφανίζονται σε κατάσταση ισοτοπική ισορροπίας. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αντίδρασης ισοτοπικής ισορροπίας είναι η κρυστάλλωση ασβεστίτη σε ισορροπία στο νερό που περιγράφεται στην παρακάτω εξίσωση:



Ο συντελεστής ισοτοπικής κλασμάτωσης για τα ιστορικά κονιάματα ορίζεται από την ισορροπία μεταξύ του ασβεστίτη που καθιζάνει και του αέριου CO_2 και ορίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\alpha_{\text{calcite}-\text{CO}_2} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} + 10^3) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + 10^3)$$

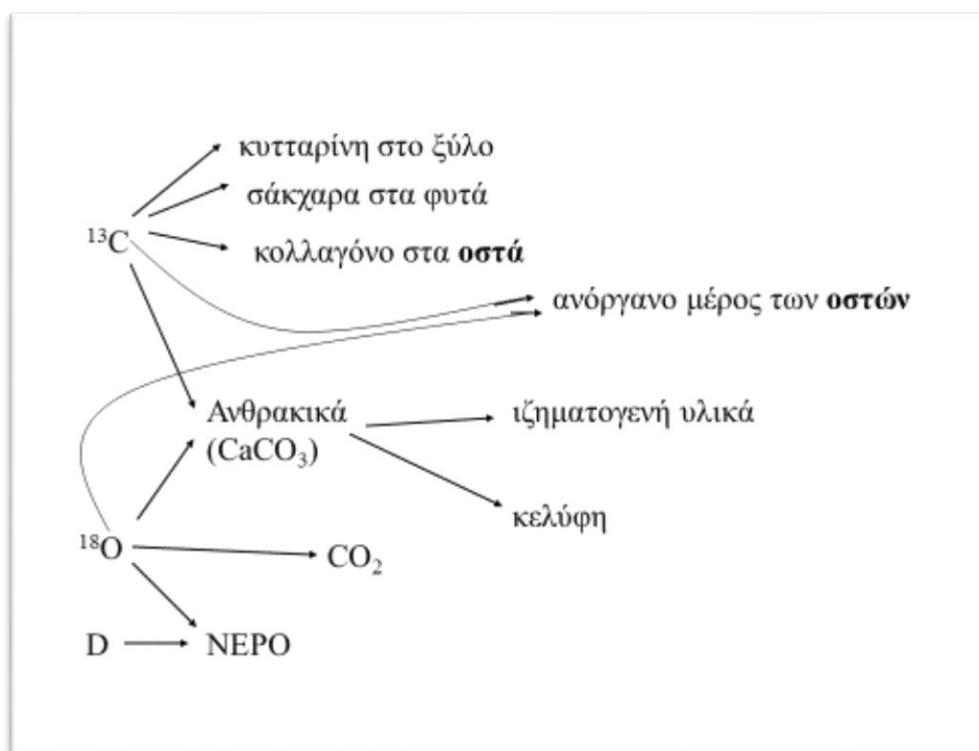
Ο παράγοντας ισοτοπικής κλασμάτωσης εξαρτάται από τον ρυθμό αντίδρασης των ισοτοπικών μορίων και αποδίδεται σε ατελείς και μονόδρομες αντιδράσεις όπως η εξάτμιση, η καθίζηση, η διάχυση και βιολογικές αντιδράσεις όπως η φωτοσύνθεση (Morse and Mackenzie 1990). Οι κινητικές διεργασίες επηρεάζουν όλες τις χημικές αντιδράσεις που δεν συναντώνται στην ισοτοπική ισορροπία.

2.4.6 Σταθερά ισότοπα άνθρακα σε στερεά δείγματα

Τα στερεά οργανικά και ανόργανα δείγματα (π.χ. ζώα, φυτά, ορυκτά και εδαφικά δείγματα) μπορούν να αναλυθούν ως προς την ισοτοπική τους σύσταση (Σχήμα 2.4.5). Οι προϋποθέσεις για την ανάλυση σταθερών ισότοπων στερεών δειγμάτων είναι ίδιες με τις προϋποθέσεις των δειγμάτων διαλύματος του ίδιου στοιχείου (π.χ 1-100 μM για κάθε στοιχείο ενδιαφέροντος). Το CO_2 της ατμόσφαιρας παρέχει μία σύνδεση μεταξύ βιολογικών, φυσικών και ανθρωπογενών διαδικασιών στα οικοσυστήματα. (Indermühle *et al.* 1999). Ο άνθρακας και το οξυγόνο ανταλλάσσονται μεταξύ της ατμόσφαιρας, των ωκεανών και της χερσαίας βιόσφαιρας και πιο αργά με τα ιζήματα αλλά και τα ιζηματογενή πετρώματα (Σχήμα 2.4.6). Ο ^{13}C έχει χρησιμοποιηθεί ως παλαιο- δείκτης στην ανίχνευση της οργανικής ύλης του θαλάσσιου φυτοπλαγκτόν (Sackett 1991; Hayes *et al.*, 1999). Ακόμη έχει μελετηθεί η

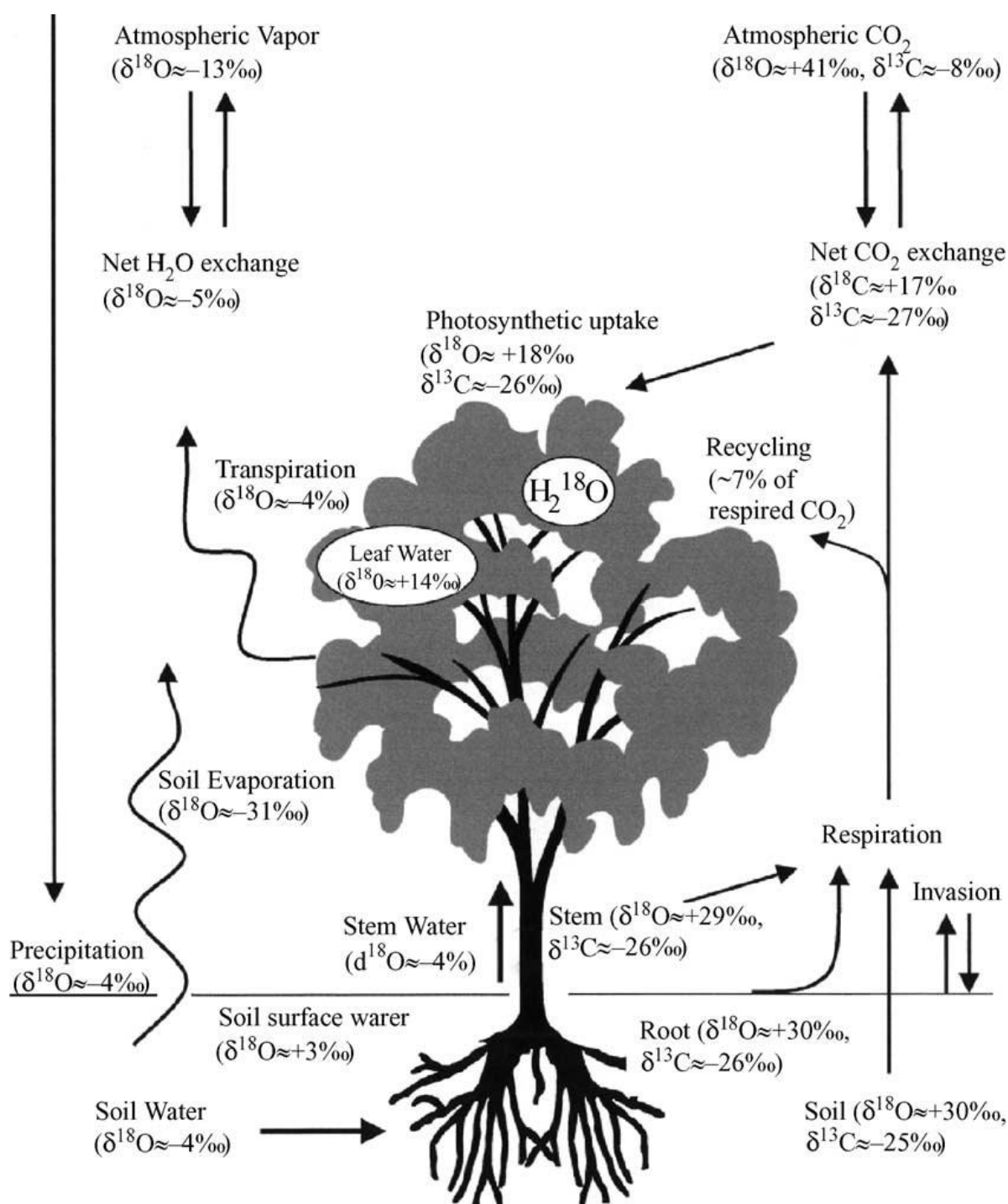
σύγχρονη μείωση του $\delta^{13}\text{C}$ του ατμοσφαιρικού CO_2 , αποτέλεσμα της εισροής ισοτοπικά ελαφρού ανθρωπογενούς CO_2 (Keeling *et al.* 1980; Quay *et al.* 1992; Tans *et al.* 1993; Bacastow *et al.* 1996). Η διακύμανση των ισοτόπων του άνθρακα καταγράφεται στο ανθρακικό ασβέστιο που περιέχεται στα κοχύλια και στα ανθρακικά ιζήματα όπως τα σπηλαιοθέματα οι ακτόλιθοι, κτλ. (Σχήμ.2.4.5). Η διακύμανση των ισοτοπικών τιμών αντικατοπτρίζει και δίνει πληροφορίες για τις παλαιοπεριβαλλοντικές και παλαιοκλιματικές συνθήκες κατακρήμνισης (π Broecker 1982; Shackleton 1985). Τα σταθερά ισότοπα του άνθρακα είναι τα ^{12}C και ^{13}C , με σχετικές αφθονίες: ^{12}C : 98,8922%, ^{13}C : 1,1078% (IUPAC, 1998).

Η ισοτοπική σύσταση επομένως και η τιμή του $\delta^{13}\text{C}$ διαφοροποιείται με το πέρασμα των χρόνων και οι φυσικές διεργασίες επηρεάζουν διαφορετικά το ισοτοπικό αποτύπωμα όταν εμφανίζονται σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες. Οι αλλαγές της βιολογικής φύσης συνεπάγονται μεταβολές της κλίμακας του 10^1 μέχρι 10^5 χρόνων (Berger and Vincent 1986). Ακόμη τέτοιας κλίμακας χρονικές μεταβολές είναι δυνατό να οφείλονται σε απότομες αλλαγές μεταξύ ξηράς και ωκεανών (Broecker 1982; Shackleton 1985) ή σε αλλαγές της κυκλοφορίας των ωκεανών εξαιτίας κλιματικών αλλαγών (Sarnthein *et al.*, 1994; Bickert and Mackensen 2003). Σε μεγαλύτερες χρονικές κλίμακες, δηλαδή από 10^5 χρόνων και πάνω, οι μεταβολές στην εισροή και στην απόθεση ιζημάτων ανόργανου και οργανικού άνθρακα καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την τιμή του $\delta^{13}\text{C}$ του ωκεανού και της ατμόσφαιρας (Holser 1997; Derry and France-Lanord 1996).

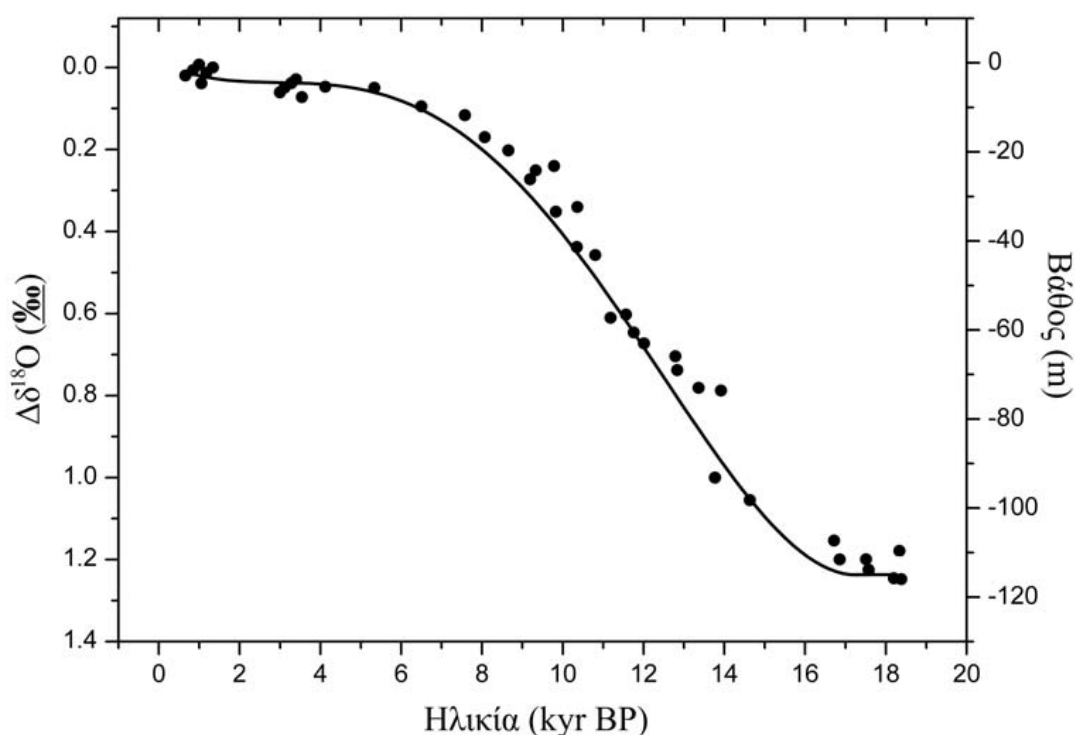


Σχήμα 2.4.5: ^{13}C και ^{18}O σε οργανικά και ανόργανα δείγματα

Εκτός από τις μεταβολές του ^{13}C , στη γεωλογική ιστορία, το $\delta^{18}\text{O}$ φαίνεται να διαφοροποιούνταν έντονα. Σύμφωνα με υπολογισμούς το $\delta^{18}\text{O}$ της θάλασσας ποικίλει κατά 0,4-1,1‰ μεταξύ παγετωδών και μεσοπαγετωδών περιόδων του Πλειστοκαίνου (Emiliani and Shackleton 1974). Η ισοτοπική τιμή του $\delta^{18}\text{O}$ μεταβάλλεται με την διάρκεια του χρόνου. Πριν από 18.000 χρόνια πριν και κατά την διάρκεια της τελευταίας περιόδου των παγετώνων, η στάθμη της θάλασσας θεωρείται πως ήταν περίπου 120 μέτρα χαμηλότερα από σήμερα (Σχημ. 2.4.7). Το $\delta^{18}\text{O}$ της θάλασσας την εποχή εκείνη ήταν κατά 1,25‰ περίπου υψηλότερο από σήμερα (Fairbanks 198; Rohling *et al.* 1998). Η μεταβολή αυτή στην ισοτοπική τιμή του οξυγόνου συμπίπτει με μια ισοτοπική μεταβολή περίπου κατά 0,1‰ ανά 10 μέτρα μεταβολής της θαλάσσιας στάθμης (Shackleton and Opdyke 1973; Adkins *et al.* 2002). Συμπερασματικά, σε έναν κόσμο χωρίς πάγους, όπως κατά την Κρητιδική περίοδο, η παγκόσμια μέση τιμή θα έπρεπε να ήταν ελαφρύτερη κατά -0,8‰ επιπλέον (Schrage *et al.* 1996).



Σχήμα 2.4.6: Η ισοτοπική σύνθεση του C, O and H στα χερσαία οικοσυστήματα. Οι τιμές είναι προσεγγιστικές και ποικίλουν ανάλογα με την γεωγραφική τοποθεσία και τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Ghosh and Brand 2003).



Σχήμα 2.4.7: Μεταβολή της στάθμης της θάλασσας και διαφορές του $\delta^{18}\text{O}$ του θαλάσσιου νερού τα τελευταία 18.000 χρόνια (Fairbanks 1989)

2.4.7 Ισότοπα του οξυγόνου

Το οξυγόνο έχει τρία σταθερά ισότοπα με σχετικές αφθονίες:

^{16}O : 99,7628%

^{17}O : 0.0372%

^{18}O : 0.20004% (IUPAC, 1998)

Εξαιτίας της μεγαλύτερης αφθονίας του ^{18}O σε σχέση με το ^{17}O , χρησιμοποιείται συνήθως ο λόγος του ^{18}O προς το ^{16}O .

$\delta^{18}\text{OX}$, vs SMOW = $1.03091 \delta^{18}\text{OX}$, vs PDB + 30.91

Η ισοτοπική σύσταση του νερού διαφέρει από την ισοτοπική σύσταση του ανθρακικού ιζήματος που σχηματίζεται σε ισορροπία με αυτό. Η διαφοροποίηση αυτή είναι εμφανής συγκρίνοντας και τις τιμές των δύο προτύπων (V-PDB και V-SMOW), για παράδειγμα ένα δείγμα που έχει τιμή $\delta^{18}\text{O}$ ίση με 0‰ ως προς το πρότυπο V-PDB, έχει τιμή $\delta^{18}\text{O}$ περίπου ίση με 31‰ ως προς το πρότυπο V-SMOW. Το V-SMOW είναι το φυσικό πρότυπο οξυγόνου που χρησιμοποιείται για τα δείγματα νερού, διότι η πρωταρχική πηγή του H_2O στον υδρολογικό κύκλο είναι το νερό των ωκεανών. Σε πειραματικό επίπεδο, η ισοτοπική σύσταση του νερού δεν προσδιορίζεται απευθείας από το οξυγόνο του H_2O , αλλά από το οξυγόνο του CO_2

(αέριο) μετά από ισορροπία με το νερό-δείγμα. Το πρότυπο V-PDB είναι το φυσικό πρότυπο για τα σταθερά ισότοπα του οξυγόνου, όταν αυτό περιέχεται σε ανθρακικές ενώσεις όπως το CaCO_3 . Επομένως όμοια με το νερό, η ισοτοπική σύνθεση οξυγόνου στο CaCO_3 προσδιορίζεται από το CO_2 (αέριο). Κατά την αναλυτική διαδικασία, το ανθρακικό άλας αντιδρά με ισχυρότατο οξύ (συνήθως 100% ορθοφωσφορικό οξύ – H_3PO_4) και αναλύεται το CO_2 που απελευθερώνεται.

Τα σταθερά ισότοπα του οξυγόνου που περιέχονται στα αέρια, το νερό, τα ορυκτά και την οργανική ύλη χρησιμοποιούνται σε μελέτες της ατμόσφαιρας, των ωκεανών, του κλίματος, αλλά τελευταία εφαρμόζονται και σε μελέτη υλικών πολιτιστικής κληρονομιάς (Zeebe and Wolf-Gladrow 2001). Τα σταθερά ισότοπα οξυγόνου έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα καθώς ο λόγος των σταθερών ισοτόπων $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ που συναντάται στα ανθρακικά υλικά έδινε πληροφορίες για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας της γης στο γεωλογικό παρελθόν. Η δυνατότητα αυτή των σταθερών ισοτόπων του οξυγόνου εξηγεί το γεγονός ότι είναι τα πλέον μελετημένα ισότοπα στα ανθρακικά συστήματα (Morse and Mackenzie 1990).

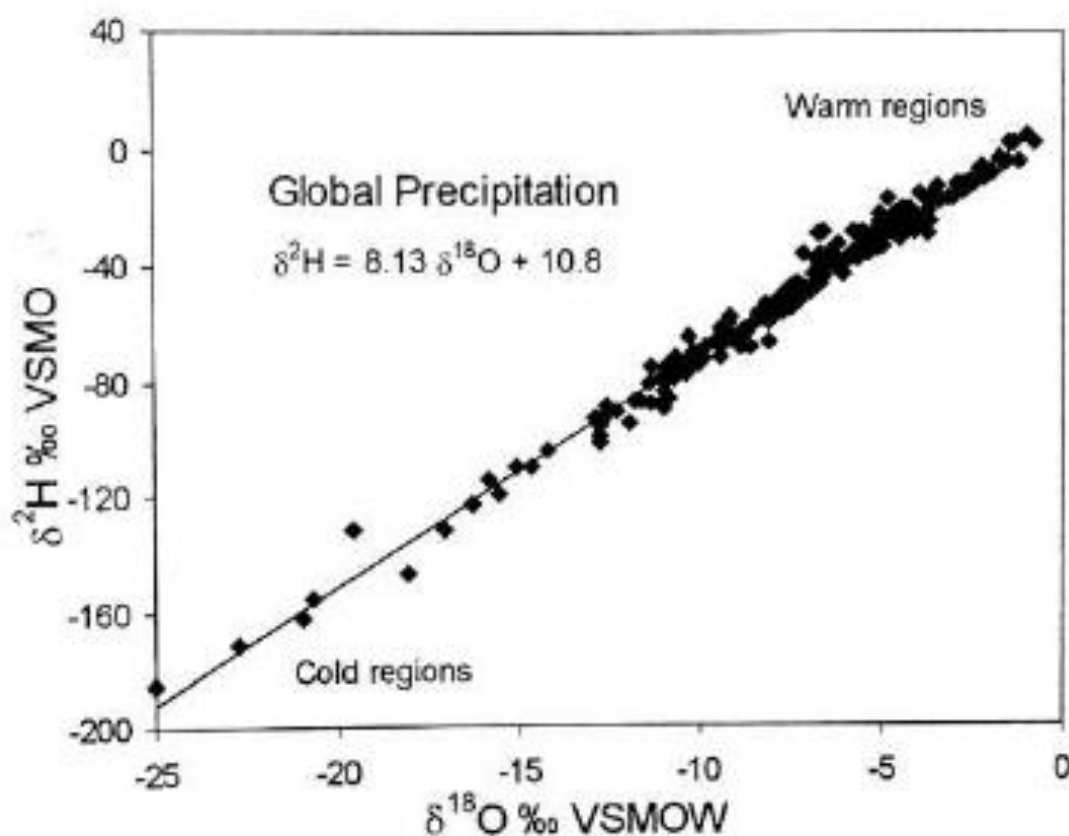
Η μελέτη της ισοτοπικής κλασμάτωσης στις ανθρακικές ενώσεις είναι σχετικά απλή, ενώ η αρχή της ισοτοπικής κλασμάτωσης στα ισότοπα του οξυγόνου και η κατανόηση της ισοτοπικής σύνθεσης των ανθρακικών ενώσεων σε σχέση με το νερό είναι μία εξαιρετικά σύνθετη διαδικασία. Ωστόσο η μελέτη κι εφαρμογή της ισοτοπικής κλασμάτωσης του οξυγόνου δίνει πολλές πληροφορίες για το παλαιοπεριβάλλον, το παλαιοκλίμα και την παλαιοθερμομετρία.

2.4.8 Η Παγκόσμια γραμμή μετεωρικού νερού (GMWL)

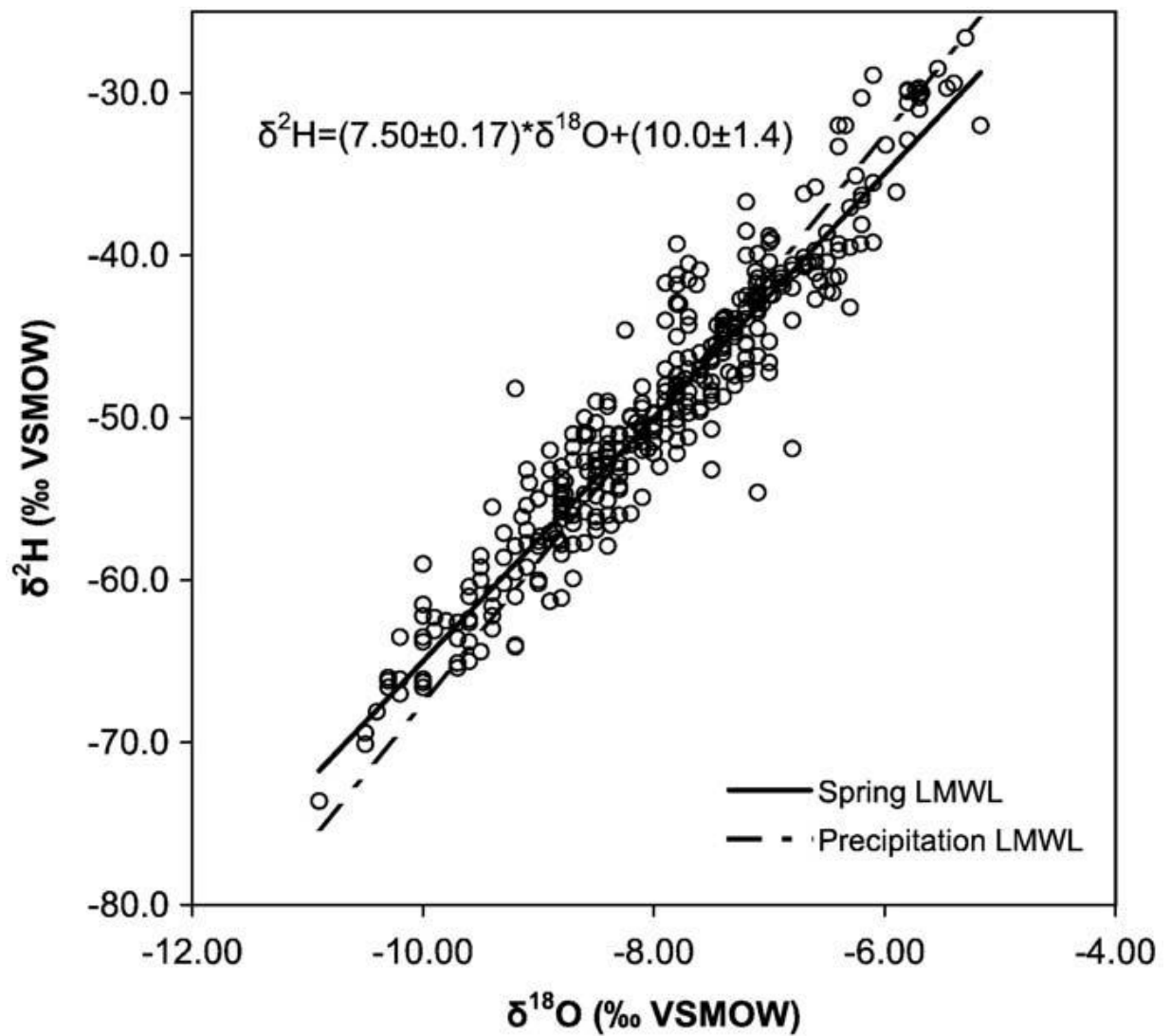
Ο Craig (1961) διερεύνησε την παγκόσμια κατανομή του ^{18}O και του ^2H στα γλυκά ύδατα και ανακάλυψε ότι υπάρχει σχέση μεταξύ του ^{18}O και του ^2H (Clarke and Fritz 1997). Η ισοτοπική κλασμάτωση εμφανίζεται συχνότερα στις πιο ψυχρές απ' ό,τι στις πιο θερμές θερμοκρασίες. Ο Craig (1961) εξέφρασε την θεωρία αυτή σε ένα γενικευμένο διάγραμμα που δείχνει την σχέση μεταξύ $\delta^2\text{H}$ και $\delta^{18}\text{O}$ (και τα δύο σε σχέση με το VSMOW).

Η γενική τάση είναι ότι τα νερά που προέρχονται από ψυχρές περιοχές τείνουν να είναι ισοτοπικά πιο ελαφριά σε σχέση με τα νερά που προέρχονται από θερμές περιοχές. Όταν απεικονίζεται το $\delta^2\text{H}$ σε συνάρτηση με το $\delta^{18}\text{O}$ εμφανίζεται μία ευθύγραμμη σχέση (σε παγκόσμια κλίμακα). Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως Παγκόσμια Γραμμή Μετεωρικού Νερού (Global Meteoric Water Line: GMWL) και

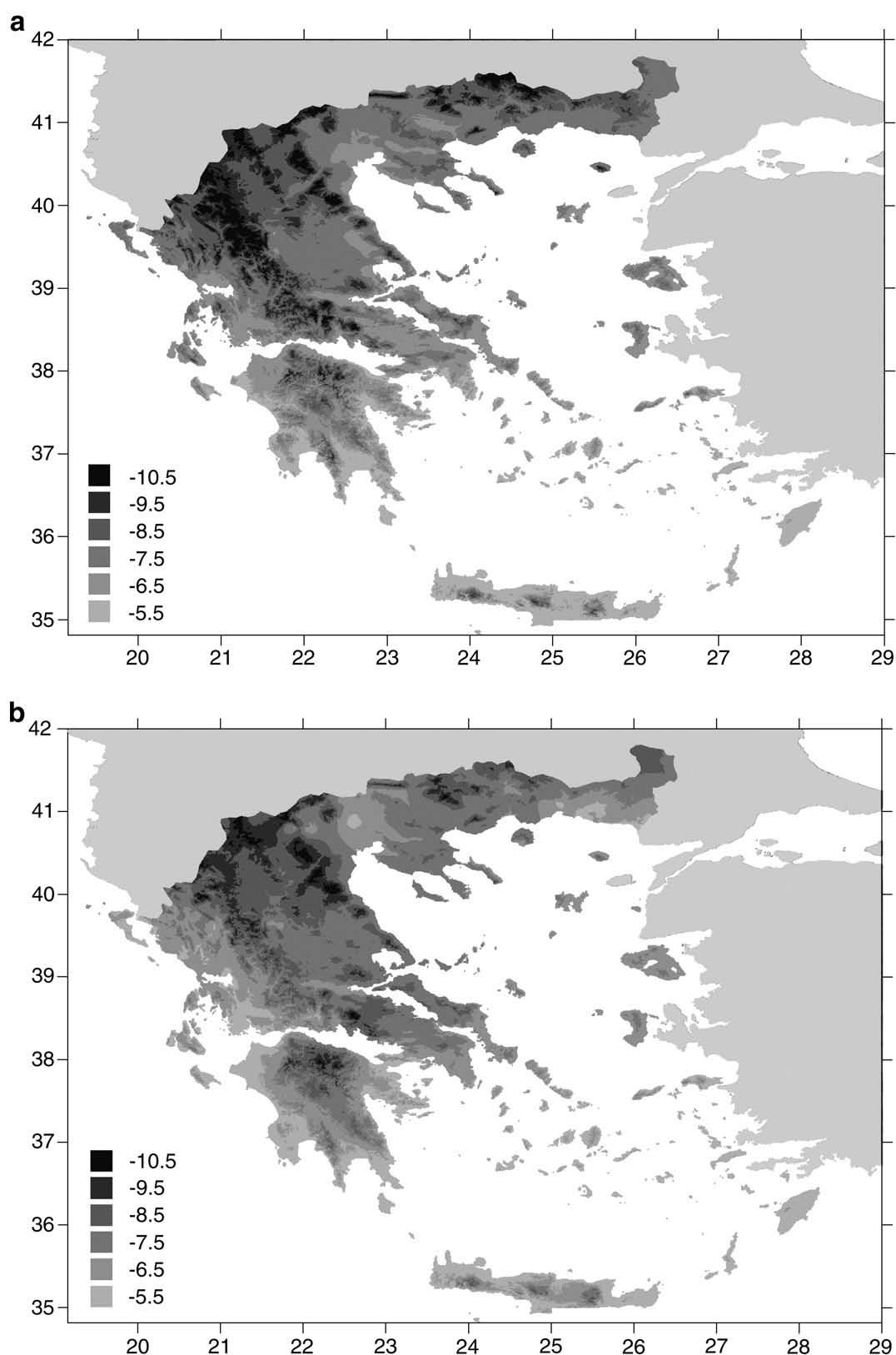
απεικονίζεται στο Σχημ. 2.4.8. Η GMWL περιέχει δεδομένα αναφοράς που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύγκριση με τις διάφορες διαφοροποιήσεις των κατά τόπους νερών κι επομένως να επιτρέψει την εξακρίβωση της προέλευσης των υπογείων υδάτων. Συνεπώς, η Παγκόσμια Γραμμή Μετεωρικού νερού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της προέλευσης των υδάτινων πηγών στα αρχαιολογικά δείγματα όπως και στα κονιάματα. Η Τοπική Γραμμή Μετεωρικού Νερού για την Ελλάδα έχει αναπτυχθεί από το εργαστήριο σταθερών ισοτόπων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος Dotsika *et al.* (2010) (Σχημ. 2.4.9). Με βάση την Τοπική Γραμμή Μετεωρικού Νερού έχει ακόμη δημιουργηθεί η χωρική κατανομή των υδάτινων πηγών για την Ελλάδα (Σχημ. 2.4.10).



Σχήμα 2.4.8: Η σχέση μεταξύ ^{18}O και ^2H δίνει την Παγκόσμια Γραμμή Μετεωρικού (Clark and Fritz 1997)



Σχημ.2.4.9: Τοπική γραμμή μετεωρικού νερού (LMWS) για την Ελλάδα (Dotsika et al. 2010).



Σχημα.2.4.10: Χωρική κατανομή του $\delta^{18}\text{O}$ (‰) σε κατακρήμνιση σε όλη την Ελλάδα (Dotsika *et al.* 2010)

Κλίμακα παλαιοθερμοκρασίας

Η κλίμακα παλαιοθερμοκρασίας αποτελεί βασικό εργαλείο μελέτης στην παλαιοκλιματολογία και παλαιοκεονογραφία, με προοπτική εφαρμογής και στον προσδιορισμό της προέλευσης των υλικών πολιτιστικής κληρονομιάς (Urey 1947; McCrea 1950; Epstein *et al.* 1953). Οι ισοτοπικοί λόγοι του οξυγόνου ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) χρησιμοποιούνται σαν δείκτης παλαιοθερμοκρασίας. Η ισοτοπική σύνθεση των ιζηματογενών ανθρακικών χρησιμοποιείται εκτενώς για την ανασύσταση της παλαιοθερμοκρασίας (Emiliani, 1955; Shackleton & Opdyke, 1973). Η κλασμάτωση των ισοτόπων του οξυγόνου μεταξύ ανθρακικού ασβεστίου και νερού ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία του νερού. Η κλίμακα της παλαιοθερμοκρασίας προσδιορίστηκε και πειραματικά, δείχνοντας ότι το $\delta^{18}\text{O}$ του CaCO_3 που καθίζανε κυμαινόταν συστηματικά σε εύρος 14‰ εντός της θερμοκρασιακής κλίμακας που χρησιμοποιήθηκε (-1,2 έως 79,8°C). Η εξίσωση της παλαιοθερμοκρασίας γράφεται περιληπτικά (Bemis *et al.*, 1998; McCrea 1950) ως εξής:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 16,0 - 5,17 (\delta_c - \delta_w) + 0,092 (\delta_c - \delta_w)^2$$

όπου δ_c αντιστοιχεί στο $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη και δ_w αντιστοιχεί στο $\delta^{18}\text{O}$ του νερού στους 25°C. Οι εξισώσεις παλαιοθερμοκρασίας εφαρμόστηκαν κι εφαρμόζονται πολύ συχνά (Kim and O'Neil 1997; Epstein *et al.* 1953; Luz 1983; Bemis *et al.* 1998; Hays and Grossman 1991). Οι περισσότερες εξισώσεις παλαιοθερμοκρασίας υπολογίζουν μία τιμή θερμοκρασίας στους 20°C και είναι σχεδόν ανεξάρτητη από την ορυκτολογία και τους οργανισμούς, αποδεικνύοντας έτσι την εγκυρότητα αυτού του εργαλείου σε αυτή τη θερμοκρασιακή κλίμακα (Ψωμιάδης 2011). Αν και παρατηρούνται διαφορές στα συστήματα $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ για τα οποία δίνονται οι κλίμακες παλαιοθερμοκρασίας, οι θερμοκρασίες που βασίζονται στο $\delta^{18}\text{O}$ ανόργανου CaCO_3 σε φρέσκο νερό (McCrea 1950; Kim and O'Neil 1997) και βιογενούς CaCO_3 στο θαλάσσιο νερό (Epstein *et al.* 1953; Erez and Luz 1983; Bemis *et al.* 1998) εμφανίζουν καλή συμφωνία γύρω στους 20°C. Ωστόσο μπορούν να προκύψουν και διαφοροποιήσεις εξαιτίας κυρίως των διαφορών στο ανθρακικό σύστημα του φρέσκου και του θαλάσσιου νερού, της οργανικής και ανόργανης κατακρήμνισης του CaCO_3 , των διαφορετικών οργανισμών και ειδών (μαλάκια, τρηματοφόρα), και διαφορές στην ορυκτολογία (Tarutani *et al.* 1969; Jiménez- López *et al.* 2004; Grossman and Ku 1986). Ένα παράδειγμα διαφοροποίησης της κλίμακας παλαιοθερμοκρασίας είναι ισοτοπική κλασμάτωση του οξυγόνου στους δολομίτες

που συναντώνται και συχνά στα αρχαία μάρμαρα το οποίο προβλέπεται να είναι περίπου 6‰ βαρύτερο από τον ασβεστίτη στους 25°C, σύμφωνα με συμπερασματική εξαγωγή από μετρήσεις υψηλών θερμοκρασιών (Northrop and Clayton 1966; O'Neil and Epstein 1966).

2.5 Ανάλυση σταθερών ισοτόπων σε ιστορικά κονιάματα

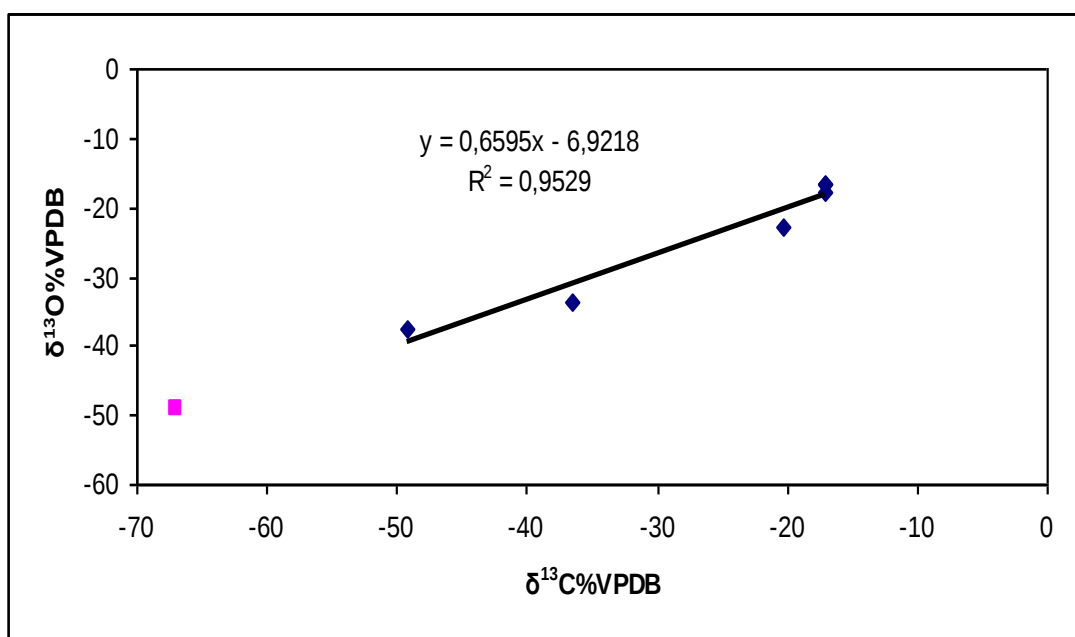
2.5.1 Γενικά

Εκτός από την εφαρμογή των σταθερών ισοτόπων στην υδρογεωλογία και τα οικοσυστήματα, τα ισότοπα οξυγόνου και άνθρακα έχουν την δυνατότητα να προσδιορίσουν τις συνθήκες σχηματισμού αλλά και την προέλευση των ανθρακικών αλάτων (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008). Ο σχηματισμός του ασβεστίτη περικλείει ποικίλα συστατικά που μετέπειτα επηρεάζουν την ισοτοπική σύσταση των ασβεστοκονιαμάτων. Η ισοτοπική τιμή των ανθρακικών αλάτων εξαρτάται κυρίως από την ισοτοπική σύσταση του CO₂ και του νερού (Eiler and Schauble 2004). Επιπροσθέτως, η ισοτοπική σύσταση των υλικών που περιέχουν κατά βάση ασβεστίτη επηρεάζεται από το βαθμό επίτευξης της ισοτοπικής ισορροπίας και από τον παράγοντα της κλασμάτωσης των συστατικών: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ και $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$.

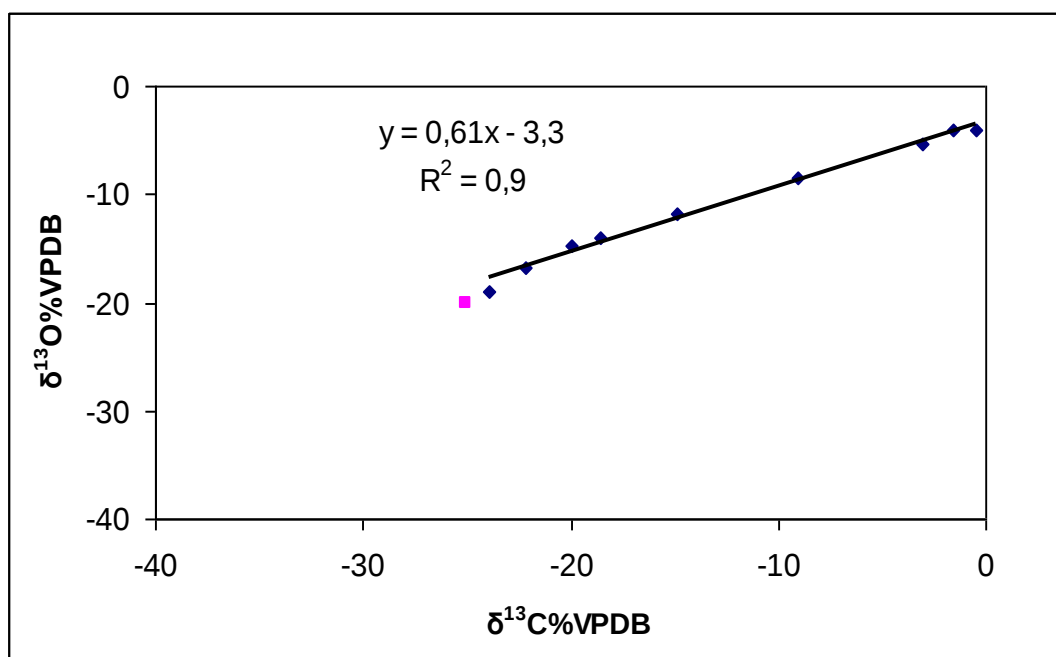
2.5.2 Τα σταθερά ισότοπα σαν εργαλείο μελέτης της τεχνολογίας και διάβρωσης των ιστορικών κονιαμάτων

Η κατανόηση των μηχανισμών της ισοτοπικής κλασμάτωσης, καθιστά δυνατή την εφαρμογή των ισοτοπικών τιμών για το συνδετικό υλικό που περιέχεται στον ασβεστίτη των ιστορικών κονιαμάτων ως εργαλείο για τον προσδιορισμό των περιβαλλοντικών συνθηκών κατά τον σχηματισμό του ασβεστίτη από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008). Η εφαρμογή των σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου σε ιστορικά κονιάματα παρουσιάζεται στην καινοτόμο μελέτη των Kosednar-Legenstein *et al.* (2008). Στην μελέτη αυτή, οι συγγραφείς ανέλυσαν Ρωμαϊκά, μεσαιωνικά και σύγχρονα δείγματα κονιαμάτων από την Αυστρία, με σκοπό την εξέταση των μηχανισμών της ισοτοπικής κλασμάτωσης κατά τον σχηματισμό του ασβεστίτη. Παράλληλα με την ανάλυση σταθερών ισοτόπων των ιστορικών κονιαμάτων, οι συγγραφείς πραγματοποίησαν ένα πείραμα πάνω στην απορρόφηση του CO₂, χρησιμοποιώντας διαδοχικά συνδεδεμένα δοχεία που περιείχαν διαλύματα Ca(OH)₂.

Συγκρίνοντας τα δεδομένα του πειραματικά σχηματισμένου ασβεστίτη με τις ισοτοπικές τιμές των ιστορικών κονιαμάτων, συμπεραίνουμε ότι οι τιμές των λόγων του $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ και $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ του ασβεστίτη μπορούν να προσδιορίσουν την συμπεριφορά του ανθρακικού συνδετικού υλικού που περιέχεται στα ασβεστοκονιάματα. Το ατμοσφαιρικό CO_2 συμμετέχει στο σχηματισμό του ασβεστίτη και μετέπειτα ακολουθείται από χωρίς ισορροπία μηχανισμούς ισοτοπικής κλασμάτωσης. Κατά τον σχηματισμό του ασβεστίτη, το υπολειπόμενο CO_2 ακολούθως εμπλουτίζεται σε ^{13}C και ^{18}O . Ο εμπλουτισμός αυτός οδηγεί σε ισοτοπικά βαρύτερο ασβεστίτη κατά την πειραματική κατακρήμνιση και κατά την διαδικασία δημιουργίας μίας στρώσης κονιάματος, ωστόσο ο σταδιακός εμπλουτισμός σε ^{13}C και ^{18}O περιορίζεται από την μείωση της μερικής πίεσης του CO_2 στην υπολειπόμενη αέρια φάση. Τα Σχημ. 2.5.1 και 2.5.2 απεικονίζουν δύο συναρτήσεις παλινδρόμησης με βάση τα δεδομένα των Kosednar-Lengenstein *et al.* (2008). Το Σχημ. 2.5.2 απεικονίζει τα σταθερά ισότοπα C και O που συλλέχθηκαν από την μήτρα του ασβεστίτη από το εξωτερικό προς το εσωτερικό στρώμα κατά μήκος δύο πυρήνων Ρωμαϊκών κονιαμάτων. Το Σχημ. 2.5.1 απεικονίζει τον ασβεστίτη που καθιζάνει κατά το πείραμα απορρόφησης CO_2 . Τα δύο ροζ σύμβολα στα Σχημ. 2.5.1 και 2.5.2 αντιπροσωπεύουν την εκτιμωμένη ισοτοπική τιμή για την κατακρήμνιση του ασβεστίτη κατά τη διάρκεια των χωρίς ισορροπία μηχανισμών ισοτοπικής κλασμάτωσης υποθέτοντας ότι το CO_2 προέρχεται από την ατμόσφαιρα της γης κι από το πειραματικό CO_2 αντίστοιχα. Αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά των σταθερών ισotόπων C και O μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μελετηθούν τα περιβάλλοντα σύνθεσης και οι δευτερογενής επιδράσεις, καθώς το ισοτοπικό αποτύπωμα των διαβρωμένων δειγμάτων παρουσιάζει διαφορετικές τιμές.



Σχημ. 2.5.1: Συνάρτηση παλινδρόμησης $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 0,66\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - 6,92$ (VPDB) που περιγράφει την κατακρήμνιση του ασβεστίτη από πρόσληψη αέριου CO_2 μέσα σε αλκαλικά διαλύματα (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008: 2432)



Σχημ. 2.5.2: Συνάρτηση παλινδρόμησης $\delta^{18}\text{O}_{\text{matrix}} = 0,61 \times \delta^{13}\text{C}_{\text{matrix}} - 3,3$ που περιγράφει την σχέση μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού στρώματος κονιαμάτων (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008: 2432)

Η μελέτη των Kosednar-Legenstein *et al.* (2008) έδειξε ότι η συστηματική αλλαγή του $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του σχηματισμένου ασβεστίτη αντικατοπτρίζει τις επιδράσεις της ισοτοπικής κλασμάτωσης κατά τον σχηματισμό των

ασβεστοκονιαμάτων. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης θεωρούνται πολύτιμα για την ερμηνεία των μηχανισμών της ισοτοπικής κλασμάτωσης και την επίδρασή τους στις ισοτοπικές τιμές, επομένως τα δεδομένα της εργασίας αυτής μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν δεδομένα αναφοράς για μελλοντικές μελέτες αλλά και στην παρούσα διατριβή.

Οι δυνατότητες της ισοτοπικής ανάλυσης στον προσδιορισμό επιπρόσθετων παραμέτρων που ορίζουν τις συνθήκες σχηματισμού του ασβεστίτη αλλά και την προέλευση του μελετήθηκαν από το Εργαστήριο Σταθερών Ισοτόπων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» Dotsika *et al.* (2009), με απώτερο στόχο την διερεύνηση της διάβρωσης των ανθρακικών αλάτων που περιέχονται στα υλικά πολιτιστικής κληρονομιάς. Η μελέτη εξετάζει τα ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου για να προσδιορίσει της αλλαγές των περιβαλλοντικών συνθηκών και των δευτερογενών συνθηκών και να ερευνήσει της πηγές διάβρωσης των κονιαμάτων. Για να επιτευχθούν οι στόχοι της εργασίας συλλέχθηκαν δείγματα από ναό που χρονολογείται τον 13αι.μ.Χ. και αποτελούν κονιάματα δομικών υλικών αλλά και κονιάματα από το στρώμα προετοιμασίας των τοιχογραφιών. Η συγκεκριμένη εργασία αποτέλεσε την αρχή της εφαρμογής των σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου στα ιστορικά κονιάματα θέτοντας την βάση για την υλοποίηση της παρούσας διατριβής. Έτσι, η παρούσα διατριβή εξετάζει ένα μεγάλο αριθμό δειγμάτων με σκοπό να απαντήσει σε ερωτήματα σχετικά με την εφαρμογή των σταθερών ισοτόπων στον προσδιορισμό της τεχνολογία και διάβρωσης των ιστορικών κονιαμάτων.

2.5.3 Προσδιορισμός της διάβρωσης

Τα σταθερά ισότοπα του άνθρακα και του οξυγόνου στα κονιάματα αναλύθηκαν με σκοπό να αποδείξουν την προέλευση των ανθρακικών υλικών και να προσδιορίσουν την ενδεχόμενη διαλυτοποίηση/ανακρυστάλλωση των συστατικών που αποτελούνται από ανθρακικό ασβέστιο το οποίο βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό στη σύσταση των ασβεστοκονιαμάτων. Η ισοτοπική τιμή των ανθρακικών υλικών εξαρτάται από την ισοτοπική σύσταση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα και του νερού, αλλά και από το βαθμό στο οποίο έχει επιτευχθεί ισοτοπική ισορροπία, δηλαδή στον παράγοντα ισοτοπικής κλασμάτωσης των συστατικών ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ και $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$).

Τα ισοτοπικά δεδομένα για τον ασβεστίτη που περιέχεται στα κονιάματα αντιπροσωπεύουν συνθήκες χωρίς ισοτοπική ισορροπία. Η συνεχής ενίσχυση του $\delta^{13}\text{C}$ έναντι του $\delta^{12}\text{C}$ στον ασβεστίτη (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008) οφείλεται στην κινητική ισοτοπική κλασμάτωση. Έτσι, η συστηματική αλλαγή του $\delta^{13}\text{C}$ και του $\delta^{18}\text{O}$ στον παραγόμενο ασβεστίτη αντικατοπτρίζει την επίδραση της ισοτοπικής κλασμάτωσης κατά τη δημιουργία του κονιάματος. Λαμβάνοντας υπόψη την ισοτοπική κλασμάτωση του C μεταξύ του αέριου διοξειδίου του άνθρακα και του ασβεστίτη που κατακρημνίζεται [$\Delta^{13}\text{C}_{\text{calcite-CO}_2} = \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -18\text{‰}$ (pH = 12.8)] (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008) ή -13‰ (pH = 9) (Uzdowski and Hirschfeld, 2000)] και λαμβάνοντας υπόψη ότι $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ είναι -7‰ (μεταξύ -6 και -9‰ ; (Eiler and Schauble, 2004)), η τιμή $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ υπολογίζεται μεταξύ -25 και -20‰ . Ακόμη λαμβάνοντας υπόψη τις ακραίες τιμές για το $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -6$ και -9‰ για την ατμόσφαιρα της γης από την αρχαιότητα μέχρι και σήμερα, η ισοτοπική σύσταση του ασβεστίτη είναι μεταξύ -24‰ και -27‰ , αντίστοιχα.

Ωστόσο, το $\delta^{13}\text{C}$ των κονιαμάτων εξαρτάται κι από την ανάμειξη άλλων συστατικών όπως άμμος, παλιός ασβεστόλιθος, ασβέστης και νερό διότι επιβραδύνουν την απορρόφηση του CO_2 από το οξείδιο του ασβεστίου. Έτσι όταν το οξείδιο του ασβεστίου είναι καθαρό CaO (100%) τότε το ανθρακικό υλικό που σχηματίζεται παρουσιάζει $\delta^{13}\text{C} = -21,7\text{‰}$. Αυτή η ισοτοπική τιμή αλλάζει καθώς το ποσοστό του φορτίου αυξάνει. Για ένα μείγμα ίσων ποσοτήτων CaO (50%) και άμμο-παλιού ασβεστόλιθου (50%), το $\delta^{13}\text{C}$ είναι $-9,5\text{‰}$ διότι το $\delta^{13}\text{C}$ του παλιού ασβεστίτη είναι 0‰ . Ανάλογα με τα σταθερά ισότοπα του C έτσι και τα σταθερά ισότοπα του O θα δείξουν έναν σταθερό εμπλουτισμό του ^{18}O σε σχέση με το ^{16}O και για το CO_2 και για τον ασβεστίτη που καθιζάνει. Η ισοτοπική κλασμάτωση του O μεταξύ του CO_2 και του ασβεστίτη που καθιζάνει είναι $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite-CO}_2} = \delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2} = -3$ έως -9‰ . Η θετική συσχέτιση $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ στο ασβεστίτη που καθιζάνει εκφράζεται από την θεωρητική εξίσωση $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 0.67 \times \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - 6.4$ (γραμμή 1, Σχήμα 6) (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008; Dotsika *et al.* 2009). Θα πρέπει βέβαια να ειπωθεί ότι το τελικό $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ εξαρτάται και από το οξυγόνο του νερού ($\delta^{18}\text{O}_{\text{νερού}}$). Συγκεκριμένα σε αλκαλικά περιβάλλοντα, τα δύο τρίτα του οξυγόνου των ανθρακικών κατακρησμημάτων (ασβεστίτης) προέρχεται κατά 2/3 από το $\delta^{18}\text{O}$ του CO_2 και κατά ένα τρίτο από το $\delta^{18}\text{O}$ του OH^- . Παίρνοντας υπόψη επομένως την κλασμάτωση $\text{H}_2\text{O-OH}$ (1.042 σε $T = 20^\circ\text{C}$) και το $\delta^{18}\text{O}$ του νερού της βροχής ($\delta^{18}\text{O}_{\text{νερού}} = -7\text{‰}$) στην Α. Μακεδονίας υπολογίστηκε ότι το $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ είναι

περίπου -80‰. Λαμβάνοντας επομένως υπόψη ότι η τιμή του $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ είναι 10‰, η τιμή του $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ είναι -80‰ η τιμή του $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ που θα καθιζάνει υπολογίστηκε -20‰. Έτσι, οι ισοτοπικές τιμές $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = -27‰$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = -20‰$; Σημείο CM, σχήμα 6) εκφράζουν κατακρίμνηση ασβεστίτη που σχηματίστηκε απευθείας από την απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 .

Οι παράγοντες φθοράς των ιστορικών κονιαμάτων εντοπίζονται στη δομή των υλικών και στο εξωτερικό περιβάλλον. Επομένως η ανάλυση σταθερών ισοτόπων (^{13}C και ^{18}O) στα κονιάματα μπορεί να προσδιορίσει τις χημικές αλλαγές της ανθρακικής ρίζας και του νερού (Dotsika *et al.* 2009). Σχετικά με την διάβρωση των ιστορικών κονιαμάτων οι παράγοντες φθοράς που σχετίζονται με το νερό θα επηρεάσουν το $\delta^{18}\text{O}$. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την ανθρακική ρίζα έχουν προέλευση επίσης το εξωγενές περιβάλλον και θα επηρεάσουν το $\delta^{13}\text{C}$. Συγκεκριμένα, οι κλιματικοί παράγοντες που είναι πιθανό να επηρεάσουν την ισοτοπική σύσταση των κονιαμάτων (^{13}C και ^{18}O) είναι η διάλυση και επανακαθίζηση του ασβεστίτη. Έτσι, οι τιμές του C και O στα διαβρωμένα κονιάματα θα διαφέρουν από τις θεωρητικές τιμές των υγιών κονιαμάτων προσδιορίζοντας έτσι το είδος και τις αιτίες διάβρωσης [θερμοκρασία, (κύκλοι θερμοκρασίας- ξήρανσης), το νερό (κατακρήμνιση, εξάτμιση), η ατμοσφαιρική μόλυνση [όξινη βροχή (CO_2 , SO_2 , NO_2 και σωματίδια)]].

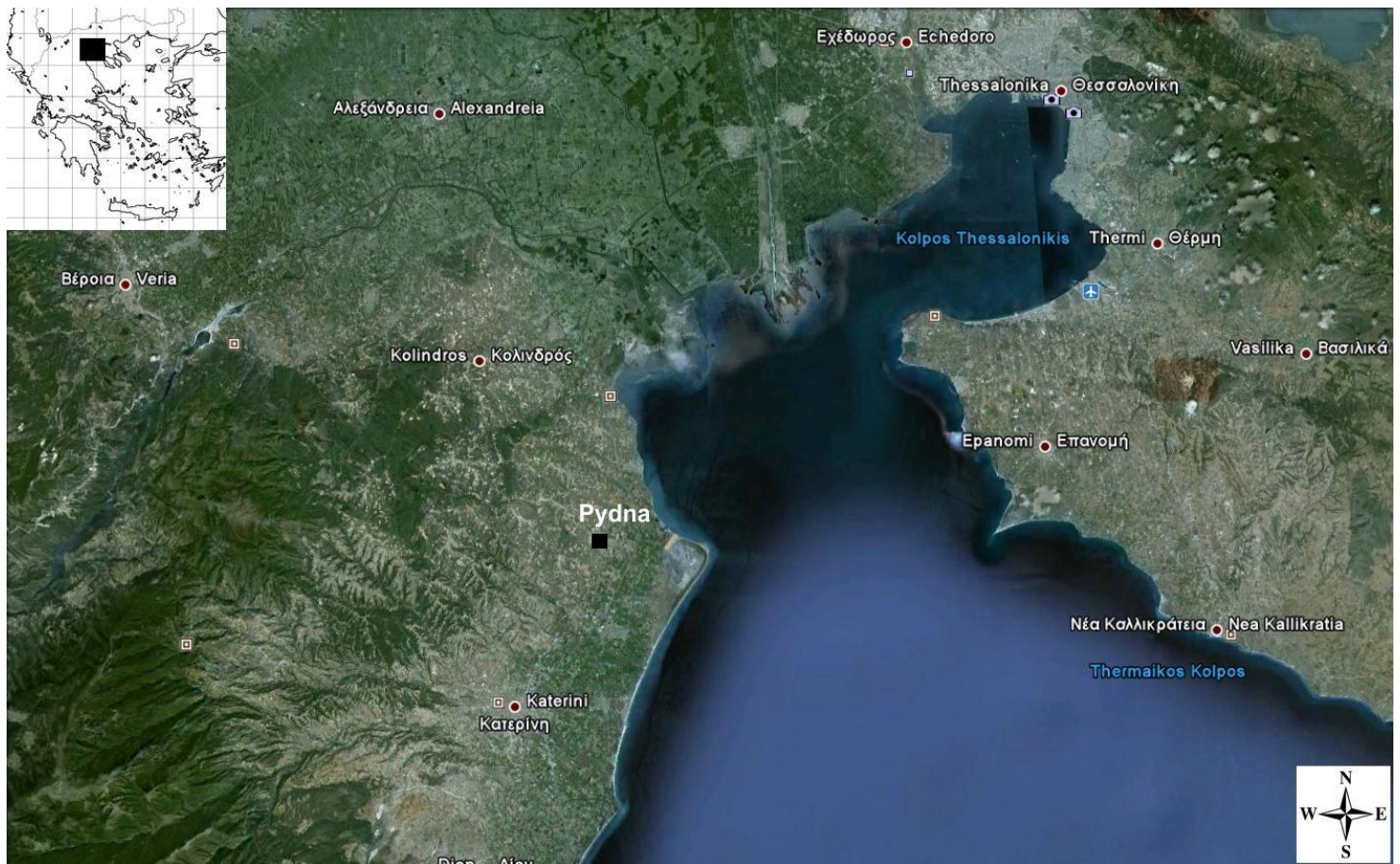
Συμπερασματικά, τα σταθερά ισότοπα έχουν εφαρμοστεί εκτεταμένα σε διάφορους τομείς των γεωεπιστημών και τα τελευταία χρόνια εφαρμόζονται και στην μελέτη των υλικών πολιτιστικής κληρονομιάς. Τα σταθερά ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου εφαρμόστηκαν πρωταρχικά στον προσδιορισμό της προέλευσης των μαρμάρων. Η μελέτη των κονιαμάτων με σταθερά ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου είναι ένα επιστημονικό πεδίο που δεν έχει μελετηθεί μέχρι την έναρξη της παρούσας διατριβής. Επομένως η εφαρμογή των σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου σαν εργαλείο μελέτης της τεχνολογίας των ιστορικών κονιαμάτων αλλά και των προϊόντων διάβρωσής τους, πρόκειται να αποδώσει καινοτόμα επιστημονικά δεδομένα που θα διευρύνουν το γνωστικό πεδίο της επιστήμης της πολιτιστικής κληρονομιάς.

3. Μνημεία και θέσεις δειγματοληψίας

3.1 Ταφικά μνημεία από το Μακρύγιαλο Πιερίας ΚΖ΄ ΕΠΚΑ

Η Πύδνα αποτελούσε το μεγαλύτερο αστικό κέντρο του μακεδονικού βασιλείου και το κυριότερο λιμάνι του (Σχημ. 3.1.1 και 3.1.2). Η Πύδνα ανήκει στον ευρύτερο νομό της Πιερίας, που διατηρεί το όνομά της από την αρχαιότητα (Chadwick 1973). Συχνές αναφορές στην Πιερία συναντώνται στην Ομήρου Ηλιάδα και Οδύσσεια, επειδή βρίσκεται στους πρόποδες του Ολύμπου τόπος κατοικίας των δώδεκα θεοτήτων της αρχαίας Ελλάδας. Κατά την Κλασσική εποχή η Πύδνα υπήρξε μεγάλο αστικό κέντρο και το πιο σημαντικό λιμάνι της Πιερίας (Hammond 1984; Bessios 2010). Λόγω της δύναμής της εμφάνιζε αποσχιστικές τάσεις. Μετά από αυτονόμηση και ένταξή της στην αθηναϊκή συμμαχία, ο Φίλιππος Β΄ την ανακατέλαβε στα μέσα του 4^{ου} αι. π.Χ.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν προέρχονται από τάφους του β΄ μισού του 4^{ου} αι. π.Χ. Εντάσσονται, δηλαδή, στην φάση της μετάβασης από την Υστεροκλασική στην Πρώιμη Ελληνιστική Περίοδο, στην περίοδο κατά την οποία το βασίλειο της Μακεδονίας, με προεξάρχουσες τις μορφές του βασιλέα Φιλίππου Β΄ και του γιού και διαδόχου του Μεγάλου Αλεξάνδρου, διανύει την λαμπρότερη και ηρωικότερη εποχή της ιστορίας του, αυξάνει τη δύναμη και τον πλούτο του και γίνεται κέντρο του ελληνικού κόσμου με επιρροή σε πολιτικό και καλλιτεχνικό επίπεδο (Τουρατσόγλου 1992; Ellis και Walbank 1992; Walbank 1992). Η εποχή αυτή αντικατοπτρίζεται στα κινητά και ακίνητα ευρήματα από τα εκτεταμένα νεκροταφεία της Πύδνας και της Χώρας της Πύδνας, που ήλθαν στο φως με τις σωστικές ανασκαφές της ΚΖ΄ Εφορείας Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων (Μπέσσιος 1989; Μπέσσιος 1992; Μπέσσιος και Παππά 1995). Εκτεταμένες σωστικές ανασκαφές πραγματοποιήθηκαν κατά την κατασκευή της νέας σιδηροδρομικής γραμμής που ενώνει την Θεσσαλονίκη με την Κατερίνη (Μπέσσιος 2010). Κατά την διάρκεια των κατασκευαστικών έργων πραγματοποιήθηκαν σωστικές ανασκαφές όπου και ανακαλύφθηκε η Ελληνιστική Πύδνα. Τριάντα πέντε δείγματα κονιαμάτων συλλέχθηκαν από τα παρακάτω ταφικά μνημεία.



Σχήμα. 3.1.1 : Χάρτης της Βόρειας Ελλάδας, υποδεικνύει την τοποθεσία της Πύδνας.



Σχήμα 3.1.2: Αρχαιολογικός χάρτης της Αρχαίας Πύδνας

3.1.1 Δειγματοληψία

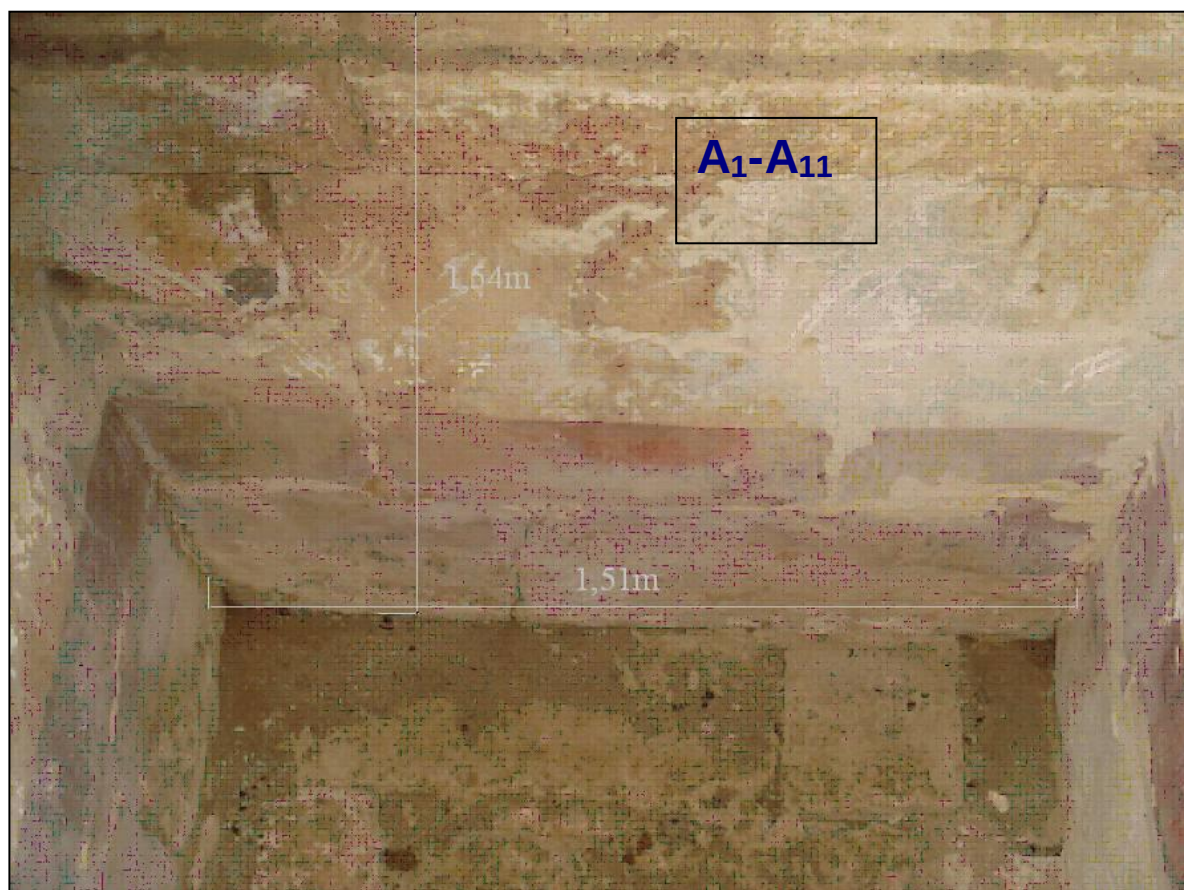
Τριάντα τρία δείγματα που χρονολογούνται στον 4^ο αι.π.Χ συλλέχθηκαν από τον αρχαιολογικό χώρο της Πύδνας στην Βόρεια Ελλάδα (Σχημ.3.1.3 και πίνακας 3.1.1). Τα δείγματα κονιαμάτων αποσπάστηκαν από ταφικά μνημεία με διαφορετικά αρχιτεκτονικά και περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά. Βασικό χαρακτηριστικό των δειγμάτων είναι να παρέχουν όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για την τεχνολογία και την κατάσταση διατήρησης των κονιαμάτων. Τα δείγματα A1-A11 συλλέχθηκαν από Μακεδονικούς κιβωτιόσχημους τάφους στην περιοχή Κορινός (Σχημ. 3.1.4) και αποτελούν δομικά στοιχεία τοιχοποιίας με ένα τελικό στρώμα χρωστικής. Τα δείγματα B1-B11 αποσπάστηκαν από το θολωτή τάφο του Εζέ που επίσης βρίσκεται στον Κορινό (Σχημ. 3.1.5) και αποτελούν επιχρίσματα τοιχοποιίας. Τα δείγματα C1-C11 συλλέχθηκαν από κιβωτιόσχημους τάφους που βρίσκονται στο κοιμητήριο Κίτρος στη θέση 'Λουλούδια' (Σχημ. 3.1.6) και αποτελούν υπόστρωμα χρωματικής επιφάνειας σε τοιχοποιία. Όλα τα δείγματα αποσπάστηκαν από την εξωτερική προς την εσωτερική επιφάνεια χρησιμοποιώντας σκαρπέλο είτε νυστέρι πιέζοντας την επιφάνεια σε βάθος 0,2 έως 0,5 χιλ. και αντιπροσωπεύουν την στρωματογραφία των κονιαμάτων *arriccio*, *intonaco* and *intonachino*. Επιπρόσθετα από τα τριάντα τρία δείγματα, τρία δείγματα συλλέχθηκαν επιπρόσθετα καθώς με οπτική παρατήρηση διαπιστώθηκε ότι βρίσκονται σε καλή κατάσταση διατήρησης και είναι χρήσιμα για συγκριτικούς σκοπούς. Ακόμη ξεχωριστά δείγματα (πέντε) συλλέχθηκαν με σκοπό την ανάλυση στο πετρογραφικό μικροσκόπιο. Το σύνολο των δειγμάτων συλλέχθηκε από επιφάνειες που δεν είχαν υποστεί επεμβάσεις συντήρησης και ήταν αρκετά σαθρές καθώς η δειγματοληψία δεν πρέπει να διαταράξει την ακεραιότητα του μνημείου (Hughes and Callebaut 1999).



Σχήμα 3.1.3: Κιβωτιόσχημοι Μακεδονικοί τάφοι

3.1.2 1ος τάφος: Νεκροταφείο Χώρας Πύδνας, Κορινός

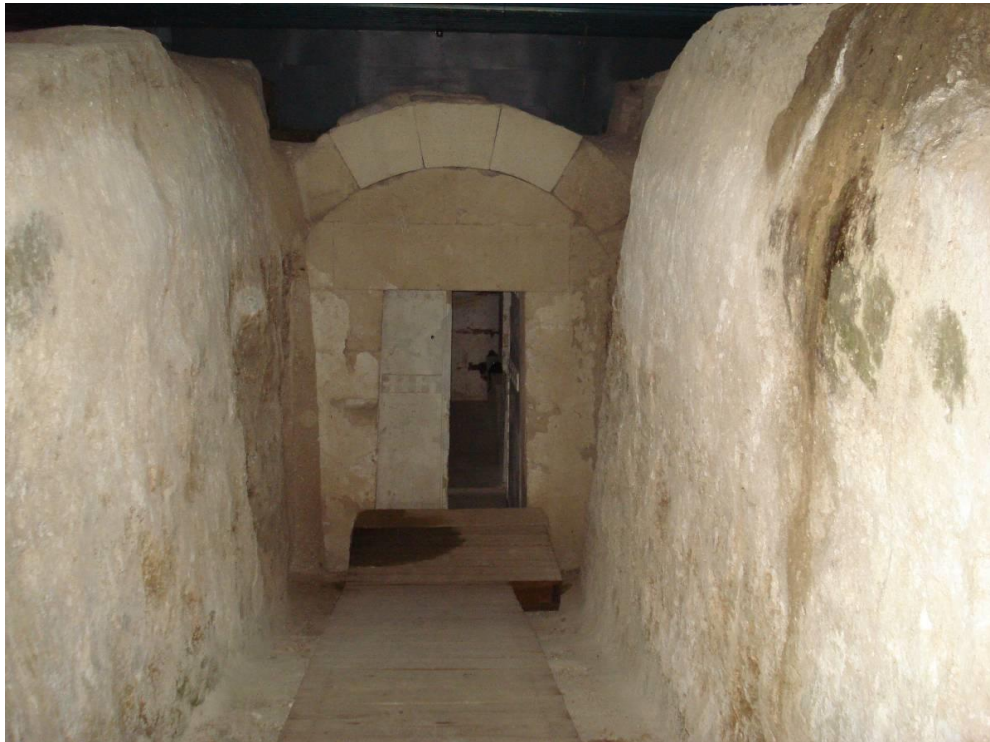
Ο βασικός οδικός άξονας της αρχαιότητας που οδηγούσε από την Πύδνα προς τη νότιο Πιερία πλαισιωνόταν από συστάδες μνημειακών τάφων. Δείγματα λήφθηκαν από κιβωτιόσχημο τάφο. Αυτή την εποχή οι κιβωτιόσχημοι τάφοι είναι μνημειακοί, κτιστοί από εντόπιο λίθο και στα κατακόρυφα τοιχώματά τους φέρουν κονιάματα λευκά ή χρωματιστά (Σχήμα 3.1.4).



Σχήμα 3.1.4: Κιβωτιόσχημος Μακεδονικός τάφος

3.1.3 2ος τάφος: Νεκροταφείο Χώρας Πύδνας

Κορινός, θέση “Τούμπες”, ταφικός τύμβος Α, δ’ τέταρτο 4^{ου} αι. π.Χ. (Σχήμα 3.1.5). Γνωστός και ως τάφος Heuzey, από το όνομα του αρχαιολόγου που τον ανέσκαψε μερικώς το 19^ο αι. με τη γαλλική αποστολή (Heuzey 1876). Ανήκει στον τύπο των Μακεδονικών Τάφων και αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μνημεία της μακεδονικής αρχιτεκτονικής. Οι μακεδονικοί τάφοι είναι σπουδαιότατα αρχαιολογικά ευρήματα όχι μόνον επειδή ανήκουν στην πιο σύνθετη και μνημειακή ταφική κατασκευή της εποχής τους αλλά κυρίως διότι παρέχουν πολύτιμα και σπάνια δεδομένα ιδιαιτέρως σε θέματα που αφορούν την μεγάλη ζωγραφική και την αρχιτεκτονική. Έχει συνολικό μήκος 22m, δύο καμαροσκεπείς χώρους που οδηγούν στον διθάλαμο κυρίως τάφο, μαρμάρινα θυρόφυλλα στην πύλη εισόδου και στον ταφικό θάλαμο εντοπίστηκε μια νεκρική κλίνη με μαρμάρινες όψεις. Είναι κτισμένος με μεγάλους ορθογωνισμένους δόμους και τα εσωτερικά τοιχώματα είναι επιχρισμένα. Πριν την είσοδο υπήρχε απλός κεραμοσκεπής προθάλαμος με τοιχοδομή από ωμές πλίνθους και λίθινο τοιχοβάτη.



Σχήμα 3.1.5: Θολωτός τάφος του Εζέ

3.1.4 3ος τάφος: Νεκροταφεία Χώρας Πύδνας Κίτρος, θέση “Λουλούδια”

Τάφος στον τύπο του Κιβωτιόσχημου, με μνημειακή μορφή (Σχήμα 3.1.6). Μνημειακοί κιβωτιόσχημοι τάφοι που φέρουν στα τοιχώματά τους κεχρωσμένα κονιάματα και τοιχογραφίες εμφανίζονται εδώ από το γ' τέταρτο του 4^{ου} αι. π.Χ



Σχήμα 3.1.6: Κιβωτιόσχημος τάφος

Τοποθεσία δείγματος	Εργαλείο Δειγματοληψίας.	Τεχνική συλλογής	Είδος ανάλυσης	Ποσότητα	Αριθμός δειγμάτων
Τάφος 1	Νυστέρι, σκαρπέλο	Ειδικά πλαστικά σακουλάκια ασφαλείας	SEM-EDXA XRD Ισότοπα Πετρογραφία	1-5γρ.	11
Τάφος 2	Νυστέρι, σκαρπέλο	Ειδικά πλαστικά σακουλάκια ασφαλείας Ειδικά σακουλάκια	SEM-EDXA XRD Ισότοπα Πετρογραφία	1-5γρ.	11
Τάφος 3	Νυστέρι, σκαρπέλο	Ειδικά πλαστικά σακουλάκια ασφαλείας Ειδικά σακουλάκια	SEM-EDXA XRD Ισότοπα Πετρογραφία	1-5γρ.	11

Πίνακας 3.1.1: Σύνοψη της δειγματοληψίας

Πίνακας 3.1.2: Πίνακας δειγμάτων από τους Ελληνιστικούς τάφους στο Μακρύγυαλο Πιερίας

Τάφος 1 Κορινός, Μακεδονικός Τάφος, Τύμβος Β	Κωδ.δείγματος	Γενική περιγραφή δείγματος	Ποσότητα (γρ)
	A1	Κονίαμα καστανού χρώματος με γκρι και σκούρα αδρανή	2,212
	A2	Κονίαμα ανοιχτού χρώματος με άμμο ως αδρανές	1,156
	A3	Ανδρόκκοκο κονίαμα καστανού χρώματος	3.623
	A4	Κονίαμα καστανού χρώματος με γκρι αδρανή και διάχυτες ασβεστιτικές μάζες	5,370
	A5	Κονίαμα καστανού χρώματος με γκρι και σκούρα αδρανή	2,025
	A6	Κονίαμα καστανού χρώματος με αδρόκκοκα αδρανή διαφορετικών χρωμάτων και τεχνολογίας	4,987
	A7	Κονίαμα καστανού χρώματος με ανδρόκκοκα αδρανή	2,354
	A8	Κονίαμα με πολύ ανοιχτόχρωμο συνδετικό υλικό και γκρι αδρόκκοκα αδρανή	2,354
	A9	Κονίαμα καστανού χρώματος με ανδρόκκοκα αδρανή	2,8

	A10	Κονίαμα καστανού χρώματος με γκρι και άλλα σκουρόχρωμα αδρανή	1,036
	A11	Κονίαμα καστανού χρώματος με ανδρόκοκα αδρανή και διαφορετικού χρώματος	2,653
Τάφος 2 Κορινός, Τάφος Εξε	B1	Κονίαμα πλούσιο σε ασβέστιο με γκρι αδρανή. Το συνδετικό υλικό είναι ομοιογενώς κατανεμημένο στην δομή του κονιάματος	1,136
	B2	Κονίαμα πλούσια σε ασβέστη γκρι χρώματος	1,902
	B3	Ανοιχτό καστανό κονίαμα με γκρι αδρανή	1,262
	B4	Κονίαμα καστανού χρώματος με γκρι αδρανή	1,508
	B5	Κονίαμα πλούσιο σε ασβέστη με γκρι αδρανή	1gr
	B6	Κονίαμα πλούσιο σε ασβέστη με γκρι αδρανή	3.038
	B7	Κονίαμα πλούσιο σε ασβέστη με γκρι αδρανή	3,090
	B8	Κονίαμα πλούσιο σε ασβέστη με γκρι αδρανή	2,803
	B9	Κονίαμα πλούσιο σε ασβέστη με γκρι αδρανή	3,899
	B10	Κονίαμα πλούσιο σε ασβέστη με γκρι αδρανή	1.343
	B11	Κονίαμα πλούσιο σε ασβέστη με γκρι αδρανή	4,899
Τάφος 3 Κίτρος Λουλούδια	C1	Ασβεστοκονίαμα με ομοιογενώς κατανεμημένα γκρι αδρανή	0,5
	C2	Ασβεστοκονίαμα	0,8
	C3	Ασβεστοκονίαμα	0,9
	C4	Κονίαμα καστανού χρώματος με ομοιογενώς κατανεμημένα αδρανή διαφορετικών χρωμάτων και μορφολογίας	3,216
	C5	Κονίαμα καστανού χρώματος με γκρι αδρανή	16,134
	C6	Κονίαμα καστανού χρώματος με ανδρόκοκα γκρι αδρανή	1,960
	C7	Κονίαμα καστανού χρώματος με γκρι αδρανή	2,356
	C8	Κονίαμα καστανού χρώματος με γκρι αδρανή	0,851

	C9	Ανοιχτό καστανό κονίαμα με γκρι αδρανή	1,880
	C10	Κονίαμα καστανού χρώματος με λεπτόκοκκα αδρανή	1,2
	C11	Κονίαμα καστανού χρώματος με γκρι αδρανή και μάζες ασβεστίτη	2,1

3.2 Οχυρωματικός περίβολος, Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμος Ν. Καβάλας

Στη δυτική άκρη του κόλπου της Καβάλας ανοίγεται ο ευρύτερος όρμος των Ελευθερών. Η βορινή του πλευρά ορίζεται από τη βραχώδη χερσόνησο της Ηρακλείτσας, ενώ η νότια από την ήμερη χερσόνησο του Βρασίδα, όπου διαμορφώνονται ευπρόσιτοι κολπίσκοι και χαμηλοί λόφοι. Ακριβώς πάνω στο λαιμό της χερσονήσου του Βρασίδα αναπτύχθηκε κατά τα μεσαιωνικά χρόνια η βυζαντινή Ανακτορούπολη, που καταλαμβάνει τη πλαγιά λόφου, ο οποίος έχει κατωφέρεια προς το βορρά.

3.2.1 Ιστορικά στοιχεία

Η ιδανική γεωμορφολογία, ο υπήνεμος όρμος και η πλούσια ενδοχώρα, προσέλκυσε ήδη από τον 7^ο αι. π.Χ. τους πρώτους αποίκους. Πάριοι κάτοικοι της Θάσου ίδρυσαν την πόλη Οισύμη στο γ' τέταρτο του 7^{ου} αι. πάνω στο βραχώδη, φυσικά οχυρό λόφο που υψώνεται στα νοτιοδυτικά του λόφου της Ανακτορούπολης κοντά στο στενό ισθμό που συνδέει τη χερσόνησο του Βρασίδα προς τη ξηρά. Η πόλη συνέχισε να ζει και μετά τη μακεδονική κατάκτηση, αφού μετονομάστηκε σε Ημαθία.

Σύμφωνα με τις πηγές η βυζαντινή πόλη αναφέρεται από το 10^ο αι. ως Αλεκτρυόπολις και τον 11^ο έως και τον 15^ο αι. ως Ελευθερόπολις και Ανακτορόπολις, ονομασίες που πιθανότατα αποδίδονται στην ίδια πόλη. Το 1350 ο Καντακουζηνός αναφέρει πως ένας πειρατής, ο Αλέξιος από τη Βιθυνία, χρησιμοποίησε το λιμάνι ως ορμητήριο. Το 1357, σύμφωνα με προνόμιο που παραχώρησε ο Ιωάννης ο Ε', η Ανακτορούπολη, η Χρυσόπολη και η Θάσος περνούν στη δικαιοδοσία των αδελφών Αλεξίου και Ιωάννη (μεγάλου στρατοπεδάρχη και μεγάλου πριμικηρίου αντίστοιχα). Ο Κακούρης (1976) τοποθετεί την ίδρυση του κάστρου στα έτη 1167-1170 βάσει τοιχοποιίας, νομισμάτων του Αλεξίου Γ' και της επιγραφής που ανέγνωσε στο δυτικότερο τμήμα του νότιου σκέλους του περιβόλου. Ο Τσουρής (1998) προτείνει τη

χρονολόγηση στον 14^ο αι. με βάση το είδος της τοιχοποιίας, ενώ αναγνωρίζει και πρωιμότερα τμήματα οχύρωσης που τα ανάγει στα υστερορωμαϊκά χρόνια.

Σύντομη περιγραφή του κάστρου

Ο περίβολος της οχύρωσης έχει σχήμα ακανόνιστου τραπεζίου με περίμετρο γύρω στα 540 μ. και περικλείει έκταση 15 περίπου στρεμμάτων (Σχήμα 3.2.1 - 3.2.5). Τα τείχη ενισχύονται με 13 πύργους, οι οποίοι έχουν ορθογώνια, κυλινδρική και πολυγωνική κάτοψη και προβάλλουν στην εξωτερική πλευρά του περιβόλου. Τα μεταπύργια διαστήματα είναι άνισα και διαμορφώνονται ανάλογα με τη μορφολογία του εδάφους και τις ανάγκες προστασίας της εκάστοτε πλευράς του περιβόλου. Το πάχος του περιβόλου είναι λίγο πάνω από 2 μ. και το ύψος του – ανάλογα με την κατάσταση διατήρησης – φθάνει σε πολλά σημεία στο νότιο, ανατολικό και δυτικό τμήμα του περιβόλου ως και τα 6,5 μ. και στο βόρειο τμήμα ως και τα 7,5 με 8,5 μ. Το σωζόμενο ύψος των πύργων φθάνει τα 7,50 μ. (Π5, Π6), τα 9 – 9,50 (Π9, Π10, Π11, Π12) ως και τα 11,5 μ. (Π1). Η κεντρική πύλη εντοπίζεται στη δυτική πλευρά του περιβόλου, προστατεύεται από τους ορθογώνιους πύργους 5 και 6 και έχει δυο οικοδομικές φάσεις. Η πύλη που οδηγούσε στο λιμάνι βρίσκεται στη βόρεια πλευρά του κάστρου, στα ανατολικά του Π9 και κλείστηκε μεταγενέστερα με λασπότοιχο, όπως και μια πυλίδα που εντοπίστηκε στα δυτικά του μεγάλου Π1, στη νότια πλευρά του περιβόλου (Τσουρής 1998, Τσουρής 1999, Τσουρής 2000).

Η οχύρωση ενισχύθηκε στην ανατολική της πλευρά από ένα μεταγενέστερο προτείχισμα πάχους 1,40 μ. που χρησιμοποιεί στην τοιχοδομία του αργούς λίθους και μικρά θραύσματα πλίνθων (βήσσαλα) συνδεδεμένα με ασβεστοκονίαμα. Στο εσωτερικό του κάστρου υπάρχει ένα διατείχισμα με κατεύθυνση ανατολή – δύση που δημιουργούσε μια αμυντική ζώνη και διαιρούσε το χώρο σε δυο τουλάχιστον άνισα τμήματα. Στη βορειοδυτική γωνία του φρουρίου απολήγει χαμηλό τείχος, πάχους 2,20 περίπου μ., που προχωρεί κατά μήκος της παραλίας και πιθανότατα πρόκειται για τμήμα του λιμενοβραχίονα. Στα βόρεια – βορειοανατολικά του κάστρου, μέσα στη θάλασσα και κοντά στην ακτή παρατηρούμε μια συγκέντρωση λίθων που δείχνει να ανήκει στους βραχίονες (βόρειο και ανατολικό) του μεσαιωνικού λιμανιού που μαρτυρείται από τις πηγές (Τσουρής, Δαδάκη και Λυχούνα 2006).

Η τοιχοποιία που συναντάται σε μεγαλύτερη έκταση στο κάστρο αποτελείται από αργούς ή ελαφρά επεξεργασμένους (τετραγωνισμούς) μετρίου μεγέθους λίθους, πλίνθους και άφθονο ασβεστοκονίαμα. Οι οριζόντιοι αρμοί τονίζονται ενίοτε από μια σειρά πλίνθων που συχνά δεν είναι συνεχής, ενώ σε άλλα σημεία (κυρίως στο βόρειο

και ανατολικό τμήμα του τείχους) παρατηρούνται οριζόντιες συνεχείς ζώνες από τρεις ως πέντε σειρές πλίνθων (ντουζένια), οι οποίες ποικίλουν μόνο το εξωτερικό τμήμα, την όψη των τειχών. Επίσης, χαρακτηριστική της τοιχοποιίας είναι η παρένθεση πλινθίων σε οριζόντια και επάλληλη τοποθέτηση ανάμεσα στους κάθετους αρμούς. Ο αριθμός των πλινθίων συνήθως είναι δυο ή τρία. Αυτός ο τρόπος τοιχοδομίας ανήκει στη φάση της ίδρυσης του βυζαντινού κάστρου (Τσουρής και Μπρικο 2006). Σε μερικά σημεία των τειχών και σε πλευρές πύργων που ανάγονται στην πρώτη φάση ανοίγονται τυφλά πλίνθινα τόξα, τα οποία διακοσμούνται με κεραμοπλαστικά κοσμήματα. Πλίνθινη επιγραφή εντοπίζεται σε αποσπασματική κατάσταση μεταξύ δυο οριζόντιων σειρών από πλίνθους στο δυτικότερο τμήμα του νότιου σκέλους του περιβόλου (Τσουρής 1998, Τσουρής 1999, Τσουρής 2000)..

Σε μικρότερη κλίμακα και συγκεκριμένα στο ανατολικότερο τμήμα του νότιου τείχους συναντάμε μια τοιχοποιία με εναλλασσόμενες ζώνες αργολιθοδομής και πλινθοδομής με τέσσερις ή πέντε σειρές πλίνθων και συνδετικό υλικό ασβεστοκονίαμα με τριμμένο κεραμίδι. Ίδιας τοιχοποιίας είναι και ο εσωτερικός περίβολος του κάστρου· αυτά τα τμήματα ανήκουν σε μια πρωιμότερη της ίδρυσης της οχύρωσης φάση που ανάγεται πιθανότατα στα υστερορωμαϊκά χρόνια. Εκτεταμένη επισκευή γνώρισε ο μεγάλος Π1, ο οποίος ενισχύθηκε στις τρεις πλευρές του με ισχυρή τοιχοποιία, πάχους 2 μ., που αποτελείται από αργούς ή αδρά επεξεργασμένους λίθους και μονές οριζόντιες σειρές πλίνθων που εμφανίζονται ανά μικρά και σχεδόν τακτά διαστήματα (ποικίλλουν από 0,60 – 0,82 μ.). Επίσης, παρεμβάλλονται άτακτα πάρα πολλά τμήματα πλίνθων στους οριζόντιους και στους κάθετους αρμούς, ενώ εντοπίζονται και μαρμάρινα υλικά σε δεύτερη χρήση (Τσουρής 1998, Τσουρής 1999, Τσουρής 2000). Τέλος, παρατηρούνται και κάποια λασπόκτιστα τμήματα των τειχών που αποτελούν κλεισίματα πυλών και συμπληρώσεις του ανώτερου τμήματος της οχύρωσης.

Σύγχρονες επεμβάσεις: Το καλοκαίρι του 1974 η Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων Καβάλας πραγματοποίησε στερεωτικές και αναστηλωτικές εργασίες στο κάστρο, οι οποίες επικεντρώθηκαν στη στερέωση και συμπλήρωση της τοιχοποιίας του Π1 στη νοτιοανατολική γωνία του περιβόλου .

Δειγματοληψία

Το πρόγραμμα εργασιών περιέλαβε:

- Δείγματα από κάθε υλικό και οικοδομική φάση κατασκευής
- Δείγματα αντιπροσωπευτικά της τεχνολογίας των κονιαμάτων
- Δείγματα αντιπροσωπευτικά της κατάστασης διατήρησης των κονιαμάτων, δηλαδή συλλέχθηκαν δείγματα με εμφανή σημάδια διάβρωσης όπως μαύρες και πράσινες κρούστες, αλλά και δείγματα που φαινόταν σε καλή κατάσταση για συγκριτικούς λόγους.

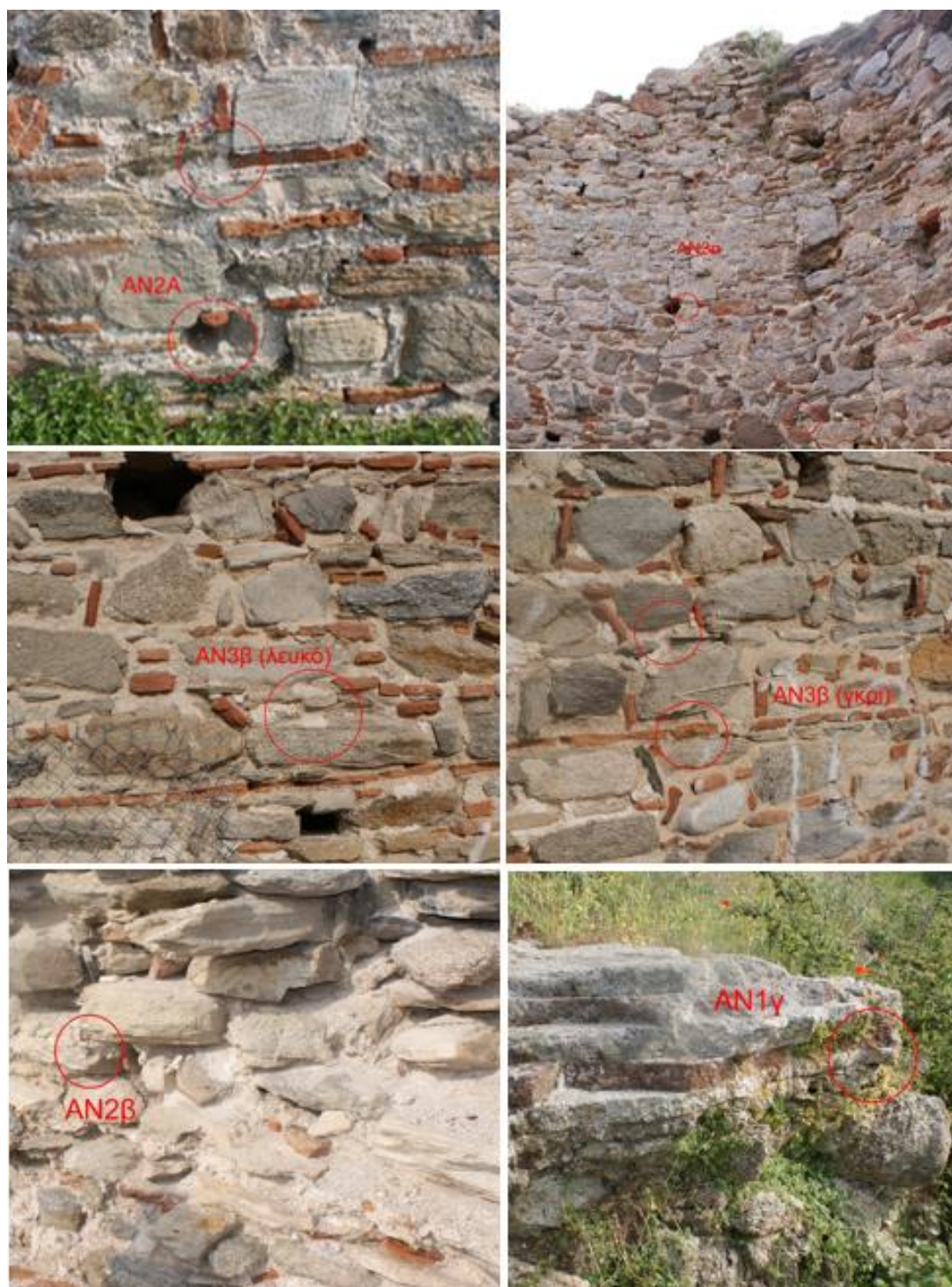
Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε τομή έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν την εισχώρηση της υγρασίας από έξω προς τα μέσα. Η δειγματοληψία έγινε με βάση την αρχή της απόσπασης της μικρότερης δυνατής ποσότητας με σκοπό την ελαχιστοποίηση της επέμβασης στα μνημεία

Πίνακας 3.2.1: Περιγραφή δειγμάτων από Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμος.

Χρονο- λόγηση	Κωδικός δείγματος	Προέλευση	Περιγραφή δείγματος
Υστερορωμαϊκή εποχή	AN1α	Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμος	Δείγμα κονιάματος που αποτελεί τμήμα αρμού,
	AN1β	Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμος	Δείγμα από αρμό
	AN1γ	Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμος	Δείγμα αρμού από τον εσωτερικό περίβολο
Βυζαντινή εποχή	AN2α	Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμος	Δείγμα που, αντιπροσωπεύει την κύρια φάση του κάστρου
	AN2β	Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμος	Δείγμα από αρμό που βρίσκεται στην κεντρική πύλη
	AN3α	Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμος	Δείγμα αρμού από τον 2 ^ο Πύργο
	AN3β	Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμος	Δείγμα από εξωτερικό του τείχους του Πύργου 1

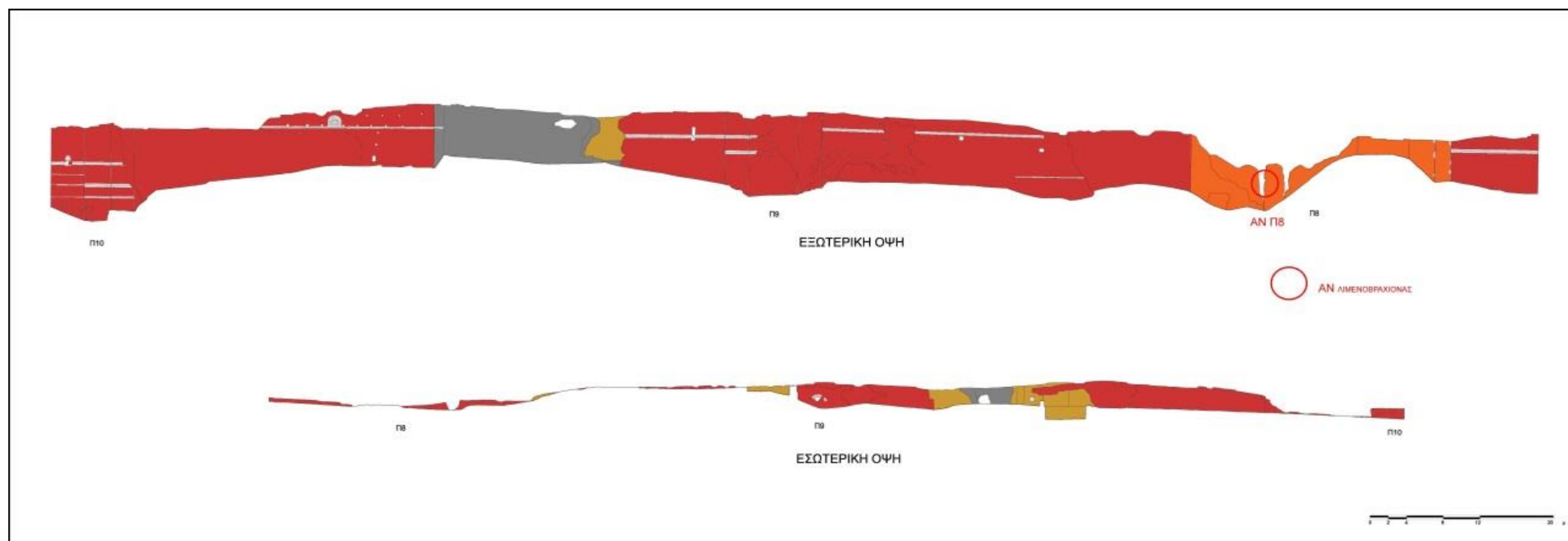


Σχημ. 3.2.1: Δείγματα από την Ύστερορωμαϊκή φάση της τοιχοποιίας στην Ανακτορούπολη Καβάλας



Σχημα. 3.2.2: Δείγματα από την Υστερορωμαϊκή φάση της τοιχοποιίας στην Ανακτορούπολη Καβάλας

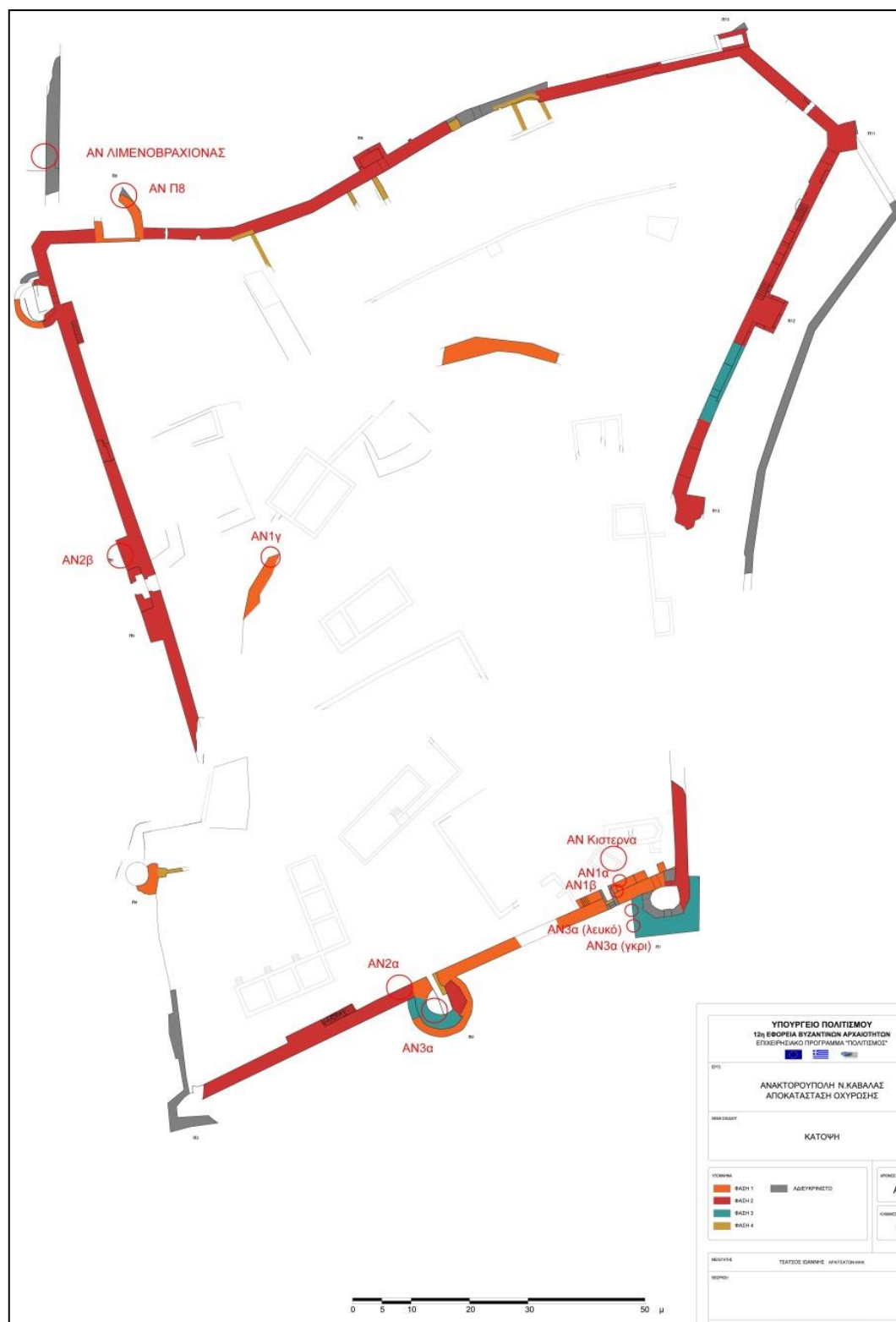
ΥΠΟΜΝΗΜΑ ΦΑΣΗ 1 ΦΑΣΗ 2 ΦΑΣΗ 4 ΑΔΙΕΥΚΡΙΝΙΣΤΟ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΧΕΔΙΟΥ Α.Φ.5 ΚΛΙΜΑΚΕΣ 1:200
--	--



3.2.3.: Αποτύπωση της εσωτερικής και εξωτερικής όψης της οχύρωσης στην Ανακτορούπολη Καβάλας



Σχήμα 3.2.4: Αποτύπωση εσωτερικής και εξωτερικής όψης της οχύρωσης στην Ανακτορούπολη Καβάλας, των διαφορετικών φάσεων δόμησης και των σημείων δειγματοληψίας



Σχήμα 3.2.5: Κάτοψη της οχύρωσης στην Ανακτορούπολη Καβάλας.

3.3 Οχύρωση Δράμας

Η Δράμα βρίσκεται στο βόρειο τμήμα της μεγάλης πεδιάδας που σχηματίζεται ανάμεσα στο Παγγαίο και το Φαλακρό όρος. Ειδικότερα, η πόλη είναι κτισμένη στους νοτίους προβούνους του Φαλακρού όρους με θέα σε όλη την έκταση του λεκανοπεδίου που αναπτύσσεται στα νοτιοδυτικά της. Το βυζαντινό κάστρο της Δράμας ιδρύθηκε στην κορυφή χαμηλού υψώματος. Ένας χείμαρρος περιρρέει το λόφο στη Β και Α πλευρά, ενώ στη νότια πλευρά τα αναβλύζοντα νερά των πηγών της Αγίας Βαρβάρας δημιουργούν υγρό περιβάλλον που παρείχε ανάλογη προστασία (Τσουρής, Δαδάκη και Λυχούνα 2001).

3.3.1 Ιστορικά στοιχεία

Οι γνώσεις μας για τις απαρχές της ιστορίας της πόλης της Δράμας είναι περιορισμένες και αρκετά συγκεχυμένες. Η έλλειψη γραπτών πηγών και τα λιγοστά μνημεία είναι δυο από τους βασικότερους λόγους. Μια επιπλέον σύγχυση προέρχεται από το γεγονός ότι η Δράμα συνδέεται με τα ονόματα δύο αρχαίων πόλεων που μας είναι γνωστά από τις πηγές. Το πρώτο, Δραβήσκος ή Δραβησκός εμφανίζεται για πρώτη φορά στον Θουκυδίδη και επανέρχεται σε μεταγενέστερες πηγές, ενώ το δεύτερο Daraveskos αναφέρεται σε ένα χαρτογραφικό κείμενο της ύστερης αρχαιότητας ως σταθμός στον δρόμο Φιλίππων-Ηράκλειας Σιντικής. Τα αρχαιότερα ίχνη κατοίκησης στην περιοχή της σημερινής πόλης εντοπίζονται στην περιοχή Αρκαδικός, όπου οι ανασκαφές αποκάλυψαν την ύπαρξη ενός νεολιθικού οικισμού της Μέσης Νεολιθικής εποχής (Τσουρής 1998, Τσουρής 1999, Τσουρής 2000). Σποραδικά ευρήματα στον ιστό της σημερινής πόλης, όπως ο μνημειακός τάφος μακεδονικού τύπου, η μαρμάρινη προτομή του Διονύσου του 5ου αι π.Χ. και άλλα, επιβεβαιώνουν την ύπαρξη ενός αρχαίου οικισμού από τους ιστορικούς ήδη χρόνους, ο χαρακτήρας και η έκταση του οποίου δεν έχει ακόμη προσδιοριστεί. Ελάχιστα στοιχεία διαθέτουμε και για την παλαιοχριστιανική περίοδο. Ο σημαντικός αριθμός αρχιτεκτονικών γλυπτών υποδηλώνουν την ύπαρξη κτισμάτων, κυρίως εκκλησιαστικών. Λείπουν ωστόσο οικοδομικά λείψανα της περιόδου αυτής που θα μας επέτρεπαν να αποκαταστήσουμε τη φυσιογνωμία του οικισμού. Η ύπαρξη οχύρωσης κατά την εποχή αυτή ενδεχομένως να υποδηλώνει ότι ο κύριος χαρακτήρας του οικισμού ήταν στρατιωτικός. Η Δράμα εξελίχθηκε σε οργανωμένο οικισμό κατά τη μεσοβυζαντινή περίοδο, όταν ο χάρτης των πόλεων της αυτοκρατορίας μεταβλήθηκε ριζικά και η πόλη των Φιλίππων έπαψε να έχει την προηγούμενη αίγλη.

Την περίοδο αυτή εμφανίζεται και το σημερινό όνομα. Οι βυζαντινές πηγές την αποκαλούν πολίχνιο και κάστρο. Κατά το 1206, μετά την κατάκτηση της Κωνσταντινούπολης από τους Φράγκους και τη δημιουργία του λατινικού κράτους της Ανατολής, η Δράμα περιγράφεται ως “κάστρο” που οχυρώθηκε από τον Βονιφάτιο τον Μομφερατικό, προκειμένου να ενισχύσει την κυριαρχία του στην πεδιάδα των Φιλίππων, έπειτα από τις καταστροφές που επέφερε ο βούλγαρος βασιλεύς Ιωάννης Ασάν στην Ανατολική Μακεδονία (Τσουρής, Δαδάκη και Λυχούνα 2006, Τσουρής και Μπρίκα 2006). Ο χρόνος απελευθέρωσης της Δράμας από τους Λατίνους δεν έχει επακριβώς προσδιορισθεί, θα μπορούσε όμως να τοποθετηθεί στο 1224, και πιο συγκεκριμένα μετά την αποτυχημένη προσπάθεια των Λατίνων για ενίσχυση της Θεσσαλονίκης τον Απρίλιο του έτους αυτού. Σύμφωνα με έγγραφο του Συνοδικού δικαστηρίου της Αρχιεπισκοπής Αχρίδας (1225-1230), η Δράμα εντάσσεται στο διοικητικό πλαίσιο της αυτοκρατορίας της Θεσσαλονίκης. Την εποχή αυτή αναφέρεται ως διοικητής της περιοχής ο Γεώργιος Κίνναμος, που έχει ορισθεί επίσκοπος Δράμας με βασιλικό ορισμό .

Από το 1242, όταν άρχισε η πρώτη εκστρατεία του αυτοκράτορα της Νίκαιας Ιωάννη Βατάτζη εναντίον του Δεσποτάτου Θεσσαλονίκης, ως και την κατάλυση του λατινικού κράτους της Ανατολής και την ανασύσταση της βυζαντινής αυτοκρατορίας το 1261, η Δράμα προσδιορίζεται στα όρια της αυτοκρατορίας της Νίκαιας μαζί με τους Φιλίππους και τη Ζίχνη. Στους παλαιολόγειους χρόνους εμφανίζεται για πρώτη φορά ως αρχιεπισκοπή εξαρτημένη από τη μητρόπολη των Φιλίππων. Στη Δράμα πέθανε και τάφηκε το 1320 η σύζυγος του Ανδρονίκου Β΄ Παλαιολόγου (1282-1313) Ειρήνη η Μομφερρατική. Ο ναός των Ταξιαρχών με τις παλαιολόγειες τοιχογραφίες πιθανολογείται ως ο κοιμητηριακός ναός που δέχθηκε τη σορό της αυτοκράτειρας. Η Δράμα κατελήφθη από τους Σέρβους το 1345 μαζί με τους Φιλίππους. Μετά το θάνατο του Σέρβου ηγεμόνα Στέφανου Ντουσάν το 1355, και τη διάσπαση του κράτους του σε μικρότερες ηγεμονίες, ο Βοϊτχνας αναφέρεται ως διοικητής όλης της περιοχής ανατολικά του Παγγαίου, με τον τίτλο μάλιστα του Καίσαρα (Τσουρής, Δαδάκη και Λυχούνα 2006).

Η σταδιακή κατάπτωση της δύναμης της βυζαντινής αυτοκρατορίας στα τέλη του 14^{ου} αι. σε συνδυασμό με τη ραγδαία ενίσχυση της τουρκικής δύναμης οδήγησαν σταδιακά στην κατάρρευση του βυζαντινού κράτους. Το 1371 άρχισε η κατάκτηση των εδαφών της Μακεδονίας από τους Οθωμανούς. Η ακριβής χρονολογία κατάληψης της Δράμας δεν είναι γνωστή. Κατά μία άποψη η Δράμα κυριεύθηκε το 1373 από

τουρκικά στρατεύματα με επικεφαλής τον Βεζίρη Χαϊρεδδίν Πασά και το βετεράνο πολεμιστή Εβρενός, ενώ κατά μία άλλη άποψη το 1384, μετά από την άλωση των Σερρών.

Ιστορικό ερευνών

Η πρώτη επιστημονική προσέγγιση της οχύρωσης πραγματοποιήθηκε από τους Βελένη και Τριανταφυλλίδη (1991). Οι δύο ερευνητές προχώρησαν σε σημαντικές παρατηρήσεις αναφορικά με την ιστορία και την μορφολογία των τειχών του βυζαντινού οικισμού με αφορμή την ανεύρεση ενεπίγραφου υπέρθυρου που αναφέρεται σε επισκευή τειχών και του οποίου την προέλευση απέδωσαν στην οχύρωση της Δράμας. Διακρίνουν τρεις διαφορετικές τοιχοποιίες τις οποίες και αποδίδουν σε τρεις χρονικές φάσεις. Οι δυο πρώτες τοιχοποιίες χαρακτηρίζονται από το ίδιο σύστημα δόμησης: ζώνες αργολιθοδομής εναλλασσόμενες με ζώνες πλινθοδομής (opus mixtum). Η ειδοποιός διαφορά έγκειται στον αριθμό και την ποιότητα των πλίνθων. Στη μια τοιχοποιία οι πλίνθοι έχουν ανοιχτόχρωμο πορτοκαλί χρώμα και πάχος που κυμαίνεται από 2,5εκ έως 3,5εκ., ενώ στη δεύτερη έχουν ζωηρό κόκκινο χρώμα κα πάχος 4-6εκ. Επιπλέον στη δεύτερη τοιχοποιία το κονίαμα είναι ροδόχρου και ενισχύεται με σπαστό κεραμίδι. Η τρίτη τοιχοποιία είναι αργολιθοδομή με χρήση πλίνθων στους αρμούς και χωρίς ζώνες. Αφού επισημαίνουν ότι η χρονολόγησή με βάση μόνο την τοιχοποιία είναι δύσκολη, καταλήγουν στην άποψη ότι η τοιχοδομία με τις ανοιχτόχρωμες πλίνθους που την εντοπίζουν στην βόρεια και ανατολική πλευρά αντιστοιχεί στην αρχαιότερη φάση, η τοιχοδομία με τις σκουρόχρωμες πλίνθους ανήκει στη δεύτερη φάση και η τοιχοδομία με τις πλίνθους στους αρμούς στην τελευταία. Συνδέουν τη δεύτερη φάση με την παραπάνω επιγραφή, την οποία χρονολογούν στον 11^ο αι. και συνεκδοχικά εφόσον η πρώτη φάση πρέπει να είναι παλαιότερη από τον 11^ο την τοποθετούν στον 10^ο αι. με βάση και τις ομοιότητες της τοιχοποιίας με αυτήν του ναού της Αγ. Σοφίας, μνημείου του 10^{ου} αι. Την τελευταία φάση την συσχετίζουν με τη μόνη γνωστή από τις πηγές επισκευή των τειχών της Δράμας από τον Βονιφάτσιο Μομφερατικό, στα πρώτα χρόνια της Φραγκοκρατίας. Σε νεότερο ωστόσο δημοσίευμα η επιγραφή αυτή αποσυνδέθηκε με πειστικό τρόπο από τα τείχη της Δράμας και συνδέθηκε με αυτά των Φιλίππων (Τσουρής 2009).

Παρόλο που η υπόθεση στην οποία βασίστηκε η χρονολόγηση δεν ισχύει πλέον, η διάκριση των τριών διαφορετικών τοιχοποιιών εξακολουθεί να ισχύει, όπως θα

δούμε και παρακάτω. Η τελευταία επιστημονική εργασία που αναφέρεται στην οχύρωση της Δράμας είναι του Τσουρή (Τσουρή, Δαδάκη και Λυχούνα 2006), στην οποία κύριο αντικείμενο είναι η χρονολόγηση των δύο αρχαιότερων φάσεων του κάστρου. Τα συμπεράσματα του Κ. Τσουρή διαφοροποιούνται σε σχέση με αυτά των Βελένη και Τριανταφυλλίδη, ο οποίος τοποθετεί τις δυο πρώτες φάσεις στην περίοδο ανάμεσα στα μέσα του 3^{ου} αι. μ. Χ. και στα τέλη του 6^{ου}, με πιθανότερη εκδοχή στον 4^ο ή τον 5^ο αι. Επιπλέον πιστεύει ότι πρόκειται κατά βάση για οικοδομικές φάσεις παρά για χρονολογικές. Όσον αφορά τη γ' φάση θεωρεί ότι θα μπορούσε να τοποθετηθεί στην αρχή της Φραγκοκρατίας, χωρίς όμως να αποκλείει και μία νεότερη χρονολόγηση στα μεσοβυζαντινά χρόνια.

Σύντομη περιγραφή οχύρωσης

Ο οχυρωματικός περίβολος που περικλείει τον ιστορικό πυρήνα της πόλης, αποτελεί αναμφισβήτητα ένα από τα σημαντικότερα μνημεία της. Ουσιαστικά σώζονται δύο μεγάλα τμήματα: το βόρειο σχεδόν σε όλο το μήκος του, χωρίς τη βορειοδυτική γωνία και το ανατολικό στο μεγαλύτερο μέρος του. Από τις υπόλοιπες πλευρές, όπου οι κλίσεις του εδάφους δεν είναι τόσο ισχυρές, δεν σώζονται παρά μόνο μικρά τμήματα κυρίως μέσα σε αυλές σπιτιών και όρια οικοπέδων, ενώ ελάχιστα τμήματα αποκαλύφθηκαν με ανασκαφική έρευνα (Τσουρή 2000).

Με βάση τα σωζόμενα τμήματα, η πορεία του περιβόλου μέσα στον σύγχρονο πολεοδομικό ιστό αποκαθίσταται με σχετική ακρίβεια. Έχει σχήμα ακανόνιστου τετράπλευρου και περικλείει έκταση 42 στρεμμάτων. Η περίμετρος του περιβόλου υπολογίζεται σε 870μ. Το συνολικό ύψος ως τις επάλξεις υπολογίζεται στα 14 μ. Στα σημεία όπου παρουσιάζονται καταστροφές και μπορούμε να παρατηρήσουμε το εσωτερικό του διαπιστώνουμε ότι είναι διπλό. Αποτελείται δηλαδή από δύο παράλληλα εφαπτόμενα τείχη, χωρίς ωστόσο να είμαστε σε θέση να επιβεβαιώσουμε αν συμβαίνει σε όλη την περίμετρο. Έτσι το πάχος ποικίλλει από 1,70μ. έως 3,30μ. ανάλογα αν είναι μονό ή διπλό. Κάθε 60 έως 80μ. υπολογίζεται ότι έφερε πύργους από τους οποίους σώζονται συνολικά έξι: τέσσερις στην ανατολική πλευρά, ένας στη βόρεια και ένας στη ΒΑ γωνία (Τσουρή 2000).

Στις γραπτές πηγές αναφέρονται δύο κύριες πύλεις: μία στην ανατολική πλευρά και η άλλη στη δυτική. Η ανατολική πύλη τοποθετείται στο σημείο που το τείχος τέμνεται από τη σημερινή οδό Βενιζέλου, ενώ η δυτική στο σημείο που η ίδια οδός τέμνει τη δυτική πλευρά. Ίχνη επάλξεων δεν διατηρούνται. Δυο κλιμακοστάσια, ένα

στη ΝΑ γωνία σε επαφή με το ναό των Ταξιαρχών και ένα στη ΒΑ γωνία πιθανολογούνται με βάση τα σωζόμενα στοιχεία.

3.3.2 Δειγματοληψία

Το πρόγραμμα εργασιών περιέλαβε:

- Δείγματα από κάθε υλικό και οικοδομική φάση κατασκευής.
- Δείγματα αντιπροσωπευτικά της τεχνολογίας των κονιαμάτων.
- Δείγματα αντιπροσωπευτικά της κατάστασης διατήρησης των κονιαμάτων, δηλαδή συλλέχθηκαν δείγματα με εμφανή σημάδια διάβρωσης όπως μαύρες και πράσινες κρούστες, αλλά και δείγματα που φαινόταν σε καλή κατάσταση για συγκριτικούς λόγους. Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε τομή έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν την εισχώρηση της υγρασίας από έξω προς τα μέσα.

Η δειγματοληψία έγινε με βάση την αρχή της απόσπασης της μικρότερης δυνατής ποσότητας με σκοπό την ελαχιστοποίηση της επέμβασης στα μνημεία. Όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν έχουν συλλεχθεί από τη Β φάση δόμησης του τείχους. Η περιγραφή των δειγμάτων γίνεται στον πίνακα 3.3.1.

Πίνακας 3.3. 1: Περιγραφή δειγμάτων από το τείχος Οχύρωση της Δράμας

Χρονο- λόγηση	Κωδικός δείγματος	Προέλευση	Περιγραφή δειγμάτων
Υστερορωμαϊκή εποχή	T1α	Οχύρωση Δράμας, Ανατολικό τείχος	Δείγμα από την Ανατολική πλευρά του τείχους, το δείγμα έχει συλλεχθεί από αρμό και παρουσιάζει εκτεταμένη αποσάθρωση και θρυματοποίηση
	T2α	Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	Εξωτερικό κονίαμα από αρμό τοίχου
	T3α	Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	Κονίαμα από αρμό
	T1β	Τείχος οχύρωσης, Δράμα	Εξωτερικό κονίαμα από αρμό τοίχου
	T2β	Τείχος οχύρωσης, Δράμα	Εξωτερικό κονίαμα από αρμό τοίχου
	T2γ	Τείχος οχύρωσης, Δράμα	Κονίαμα από αρμό με χονδρόκοκκο κεραμικό σαν αδρανές
Υστοροβυζαντινή	T4	Τείχος οχύρωσης, Δράμα	Αρμός
	T5α	Τείχος οχύρωσης, Δράμα	Αρμός
	T5β	Τείχος οχύρωσης, Δράμα	Αρμός



Σχήμα 3.3.1: Θέσεις δειγματοληψίας από το τείχος Οχύρωσης Δράμας

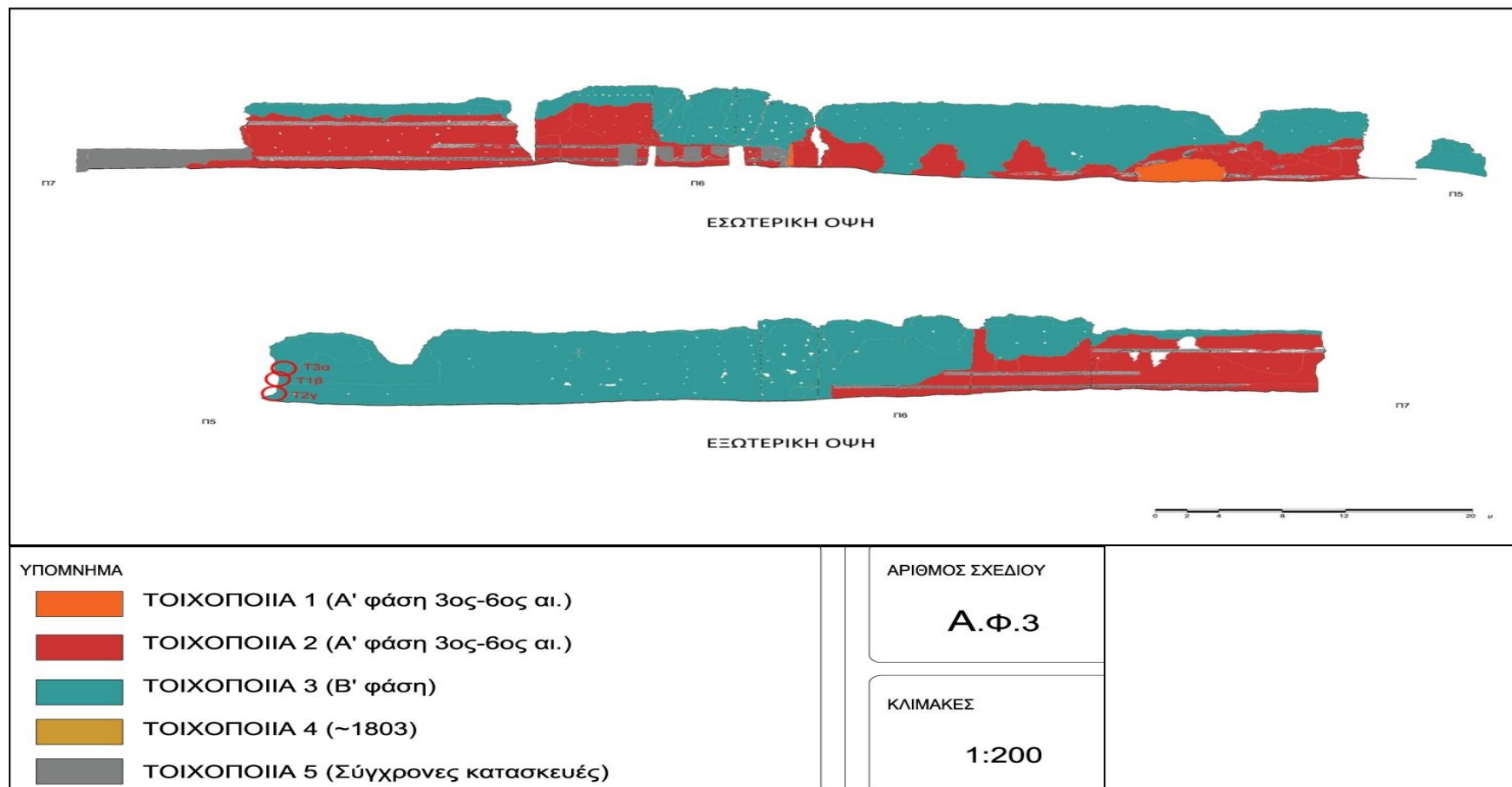


Σχήμα 3.3.2: Θέσεις δειγματοληψίας από το τείχος Οχύρωσης Δράμας



Σχήμα 3.3.3: Εσωτερική και εξωτερική όψη του τείχους οχύρωσης Δράμας.

ΥΠΟΜΝΗΜΑ		ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΧΕΔΙΟΥ	
	ΤΟΙΧΟΠΟΙΙΑ 1 (Α' φάση 3ος-6ος αι.)	A.Φ.2	
	ΤΟΙΧΟΠΟΙΙΑ 2 (Α' φάση 3ος-6ος αι.)		
	ΤΟΙΧΟΠΟΙΙΑ 3 (Β' φάση)	ΚΛΙΜΑΚΕΣ	
	ΤΟΙΧΟΠΟΙΙΑ 4 (~1803)		
	ΤΟΙΧΟΠΟΙΙΑ 5 (Σύγχρονες κατασκευές)		
		1:200	



Σχήμα 3.3.4: Αποτύπωση της εσωτερικής και εξωτερικής όψης του τείχους οχύρωσης Δράμας

3.4 Πύργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη

Στις βορειοδυτικές παρυφές του σύγχρονου οικισμού της Αμφίπολης, επάνω σε χαμηλό γήλοφο που απέχει περί τα 100μ. από την ανατολική όχθη του Στρυμόνα ποταμού και 50μ από το βόρειο σκέλος της αρχαίας οχύρωσης της Αμφίπολης, υψώνονται τα ερείπια βυζαντινού πύργου που έχει ταυτιστεί με τον γνωστό από τις πηγές πύργο της Μονής Παντοκράτορος «περί το χωρίον Μαρμάριον». Η θέση παρέχει θέα στην γύρω πεδινή έκταση, καθώς και στο ρου του Στρυμόνα κοντά στη αρχαία ξύλινη γέφυρα. Εκεί βρίσκεται ο Πύργος Μαρμαρίου (Σχημ. 3.4.1-3.4.6).

3.4.1 Ιστορικά στοιχεία

Σύμφωνα με την, χαμένη σήμερα, κτητορική του επιγραφή, ο πύργος ανιδρύθηκε το 1367 από τους αδελφούς Αλέξιο και Ιωάννη ως μετόχι της Μονής Παντοκράτορος. Η επιγραφή έγινε γνωστή από τον P. Perdrizet, ο οποίος επισκέφθηκε τον πύργο στα 1894. Σύμφωνα με την ανάγνωση του, η επιγραφή σημείωνε τα εξής: *Ανηγέρθη ο πύργος ουτος της νέας μονής του Παντοκράτορος: δια συνδρομής και εξόδου των πανευγενεστάτων κτητόρων: Αλεξίου και Ιωάννου/ των αυταδέλφων εν ετει στωοε: και Δικαίου Θεοδωρήτου μοναχού* (Τσουρής 2012).

Οι αδελφοί Αλέξιος και Ιωάννης εμφανίζονται στο προσκήνιο της ιστορίας κατά τη διάρκεια του δευτέρου εμφυλίου πολέμου του 14^{ου} αι., μεταξύ Καντακουζηνού και αντιβασιλείας. Κατά τον Οικονομίδη πρόκειται για τους καταγόμενους από τη Βελικώμη της Μικράς Ασίας τυχοδιώκτες μισθοφόρους, που αναφέρονται από τον Καντακουζηνό ότι γύρω στα 1350 κατείχαν το κάστρο της Ανακτορούπολης. Σύμφωνα με τον Καντακουζηνό, ο Αλέξιος και οι δυο αδελφοί του, επικεφαλής μιας ομάδας, εισήλθαν ως μισθοφόροι στην υπηρεσία του μεγάλου δούκα Απόκαυκου, επικεφαλής ενός πειρατικού πλοίου. Μετά τον θάνατο του τελευταίου άρχισαν να λεηλατούν τα παράλια της Ανατολικής Μακεδονίας. Γύρω στα 1350 ο Αλέξιος κατάφερε να γίνει κύριος της Ανακτορούπολης (Τσουρής 2000, Τσουρής 2012). Έχοντας ορμητήριο την Ανακτορούπολη επιχειρούσαν επιδρομές στη γειτονική Χριστούπολη και Θάσο, αλλά και στη Λήμνο. Στο τέλος κατάφεραν να εδραιώσουν την κυριαρχία τους στην παράλια ζώνη ανάμεσα στη Χρυσούπολη του Στρυμόνα και τη Χριστούπολη, αποσπώντας τις περιοχές αυτές από τον αυτοκρατορία. Το 1357, με χρυσόβουλο, ο αυτοκράτορας Ιωάννη Ε΄ Παλαιολόγος παραχώρησε, με δικαίωμα κληρονομιάς, στους Αλέξιο και Ιωάννη τα κάστρα της Χρυσούπολης, Ανακτορούπολης και τη νήσο Θάσο, που ωστόσο ήδη κατείχαν. Με τον γάμο του

Ιωάννη με την Άννα Ασανίνα Κοντοστεφανίνα απέκτησαν σχέσεις συγγένειας με τον αυτοκρατορικό οίκο των Παλαιολόγων. Συγχρόνως απέκτησαν και ανώτατα στρατιωτικά αξιώματα: ο Αλέξιος αναφέρεται ως μέγας πριμικήριος πριν το 1357 και στη συνέχεια μέγας στρατοπεδάρχης, ο Ιωάννης αρχικά πρωτοσεβαστός και στη συνέχεια μέγας πριμικήριος. Γύρω στα 1357 οι δυο αδελφοί ίδρυσαν τη Μονή Παντοκράτορος και αμέσως την προίκισαν με ακίνητα και δωρεές (Δαδάκη 2012).

Η εύφορη πεδιάδα του Στρυμόνα εύλογα προσείλκυσε την προσοχή των αγιορείτικων μονών στην προσπάθεια επέκτασης του παραγωγικού τους χώρου. Σχεδόν όλες οι μονές αναφέρονται να κατέχουν κτήματα στην περιοχή, ανάμεσά τους και η Μονή Παντοκράτορος. Ανάμεσα στα κτήματα της συγκαταλέγεται και *χωρίον το λεγόμενον Μαρμάριον στον ποταμό Στρυμόνα μαζί με τον πόρον, την αλιεία και τα μυλοτόπια*. Το 1083 αναφέρεται για πρώτη φορά ξενοδοχείο το Μαρμάριον, καθώς και η ύπαρξη γέφυρας κοντά σε αυτό. Ως χωρίον εμφανίζεται σε έγγραφο του 1344. Για τελευταία φορά αναφέρεται από τον περιηγητή Belon το 1546, οπότε αναφέρεται και πάλι η ύπαρξη γέφυρας. Τον 18^ο και 19^ο αι εξακολουθεί να αναφέρεται, ως τοπωνύμιο πλέον, ενώ εμφανίζεται ο οικισμός Γενι-κιοϊ. Στα τέλη του 19^{ου} το Γενι-κιοϊ, που από τους λόγιους περιηγητές συνδέεται με την αρχαία Αμφίπολη, αριθμούσε περί τις 60 οικογένειες (Dadaki 2010).

Η θέση του οικισμού Μαρμαρίου τοποθετείται στην Β-ΒΔ πλαγιά του υψώματος όπου αναπτύχθηκε η αρχαία και παλαιοχριστιανική Αμφίπολη. Η σημασία του έχει να κάνει με το γεγονός ότι βρισκόταν κοντά σε σημείο με σταθερή παράδοση διάβασης του ποταμού Στρυμόνα στον οποίο και δάνεισε την λαϊκή ονομασία ποταμός Μαρμάρι. Στις παρυφές του οικισμού αυτού ιδρύθηκε το 1367 ο πύργος του Μαρμαρίου από τους αδελφούς Αλέξιο και Ιωάννη για λογαριασμό της μονής Παντοκράτορος. Οι ιδιοκτησίες της Μονής Παντοκράτορος, όπως και άλλων μονών φαίνεται ότι χάθηκαν στα χρόνια της Τουρκοκρατίας. Στα τέλη του 19^{ου} αι αναφέρεται ότι διατηρούσαν στην κατοχή τους μικρά μόνο λείψανα των γαιών τους κοντά στην Παλαιοκώμη. Μοναδικό απομεινάρι αυτού του μετοχίου είναι σήμερα ο περιγραφόμενος πύργος.

Κριτική παρουσίαση προηγούμενων επεμβάσεων

Ο πύργος δεν έχει δεχθεί επεμβάσεις. Τον Απρίλιο του 1997 κατέρρευσε τμήμα τοιχοποιίας από την ανατολική πλευρά του δευτέρου ορόφου, μήκους 2μ. και ύψους 4μ. Το δομικό υλικό διασκορπίστηκε μέσα στον πύργο και κατά μήκος της ανατολικής πλευράς. Η κατάρρευση αυτή επέτεινε τα προβλήματα στατικότητας που ήδη

αντιμετώπιζε, καθώς δημιουργήθηκαν μεγάλα κενά τμήματα στις τοιχοποιίες. Τα μέτρα που ελήφθησαν ήταν προσωρινά και συνίστανται στη στήριξη της βόρειας πλευράς εσωτερικά κι εξωτερικά και της βορειοανατολικής γωνίας του πύργου με σκαλωσιές, στην πρόχειρη αρμολόγηση των απολήξεων των τοίχων, καθώς και τοποθέτηση πρόχειρης περίφραξης για λόγους ασφαλείας των περαστικών (Dadaki 2010).

Σύντομη περιγραφή

Ο πύργος υψώνεται στην κορυφή του χαμηλού λόφου και στο μέσον μιας περιτειχισμένης από τετράπλευρο περίβολο έκτασης. Είναι τετράπλευρος, με εξωτερικές διαστάσεις 9,95X10,70μ. Το σωζόμενο ύψος κυμαίνεται από 4,5μ. έως 8,00μ., με εξαίρεση την βορειοανατολική γωνία, η οποία σώζεται σε ύψος 19,50μ. Η είσοδός του ανοίγεται στο επίπεδο της δεύτερης στάθμης στη βόρεια πλευρά, σε ύψος 2.20μ από το έδαφος. Με βάση τα σωζόμενα ίχνη δαπέδων υπολογίζεται ότι είχε τέσσερις στάθμες. Η πρώτη στάθμη καλυπτόταν με σφαιρικό θόλο, ενώ οι υπόλοιπες χωρίζονταν μεταξύ τους με ξύλινα δοκάρια (Τσουρής 2009).

Είναι κτισμένος με αρχαίο υλικό σε δεύτερη χρήση, ποταμίσιες πέτρες, πλίνθους και καλής ποιότητας ασβεστοκονίαμα. Το αρχαίο υλικό συνίσταται σε μεγάλους λιθόπλινθους από ψαμμίτη, αρχιτεκτονικά μέλη, σφόνδυλοι κιόνων και ενεπίγραφες στήλες. Οι λιθόπλινθοι ενδεχομένως προέρχονται από τον περίβολο της αρχαίας Αμφίπολης. Τοποθετούνται ως επί το πλείστον στην εξωτερική όψη, επενδύοντας πυρήνα από χυτή αργολιθοδομή με ποταμίσιες πέτρες. Στην εσωτερική όψη χρησιμοποιούνται κυρίως μικροί λίθοι, αργοί και χονδροδουλεμένοι. Η χρήση πλίνθων ανάμεσα στους αρμούς είναι σποραδική. Σε κατακόρυφους αρμούς συνήθως τοποθετούνται σε επάλληλη διάταξη. Το κονίαμα, χρώματος υποκίτρινου, σφραγίζει τους αρμούς μεταξύ των λιθοπλίνθων. Στα ανώτερα τμήματα ωστόσο, τόσο εσωτερικά όσο και εξωτερικά, απλώνεται ως αρμοκάλυπτρο, εξαφανίζοντας τα περιγράμματα των λίθων. Για τη θολοδομία έχει χρησιμοποιηθεί αμιγής πλινθοδομή (Τσουρής 2009).

3.4.2 Δειγματοληψία

Το πρόγραμμα εργασιών περιέλαβε:

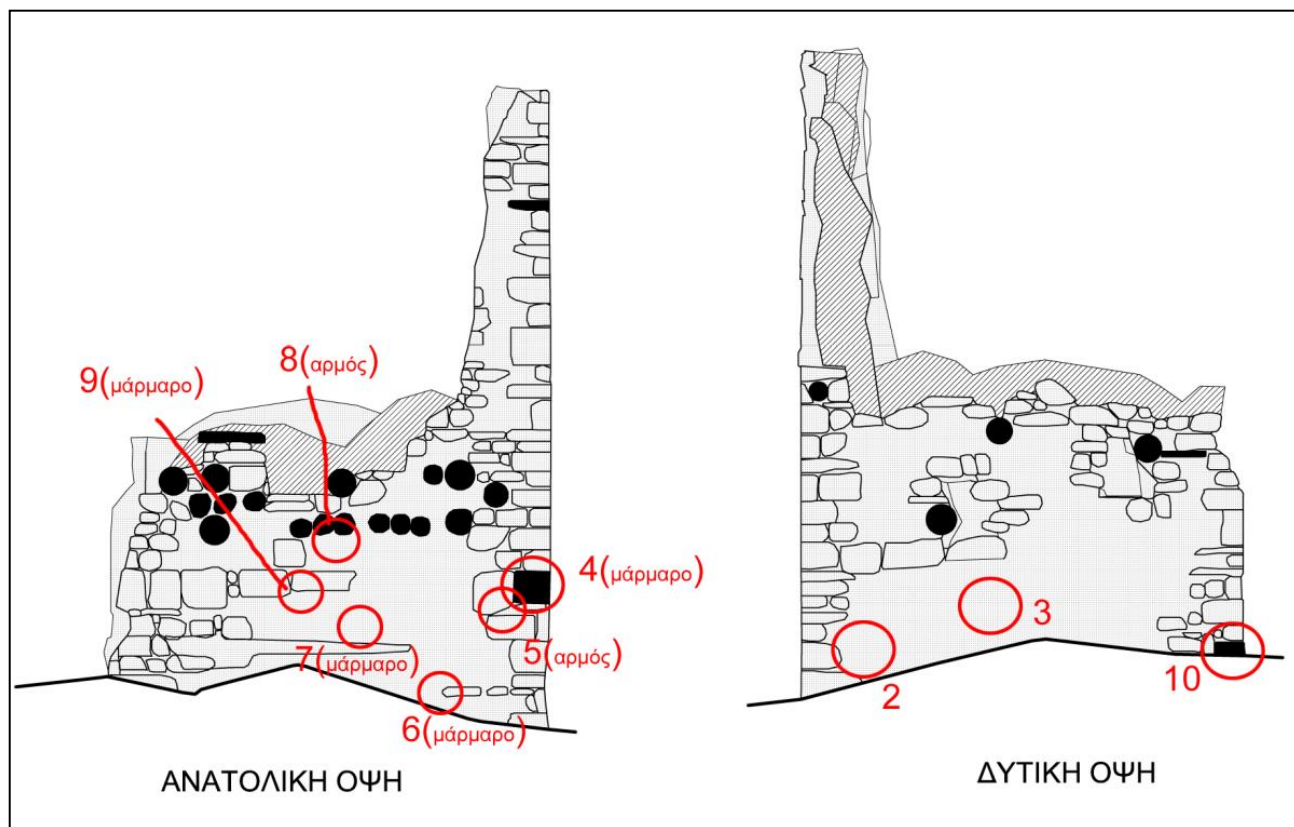
- Δείγματα από κάθε υλικό
- Δείγματα αντιπροσωπευτικά της τεχνολογίας των κονιαμάτων

- Δείγματα αντιπροσωπευτικά της κατάστασης διατήρησης των κονιαμάτων, δηλαδή συλλέχθηκαν δείγματα με εμφανή σημάδια διάβρωσης όπως μαύρες και πράσινες κρούστες, αλλά και δείγματα που φαινόταν σε καλή κατάσταση για συγκριτικούς λόγους.

Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε τομή έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν την εισχώρηση της υγρασίας από έξω προς τα μέσα. Η δειγματοληψία έγινε με βάση την αρχή της απόσπασης της μικρότερης δυνατής ποσότητας με σκοπό την ελαχιστοποίηση της επέμβασης στα μνημεία.

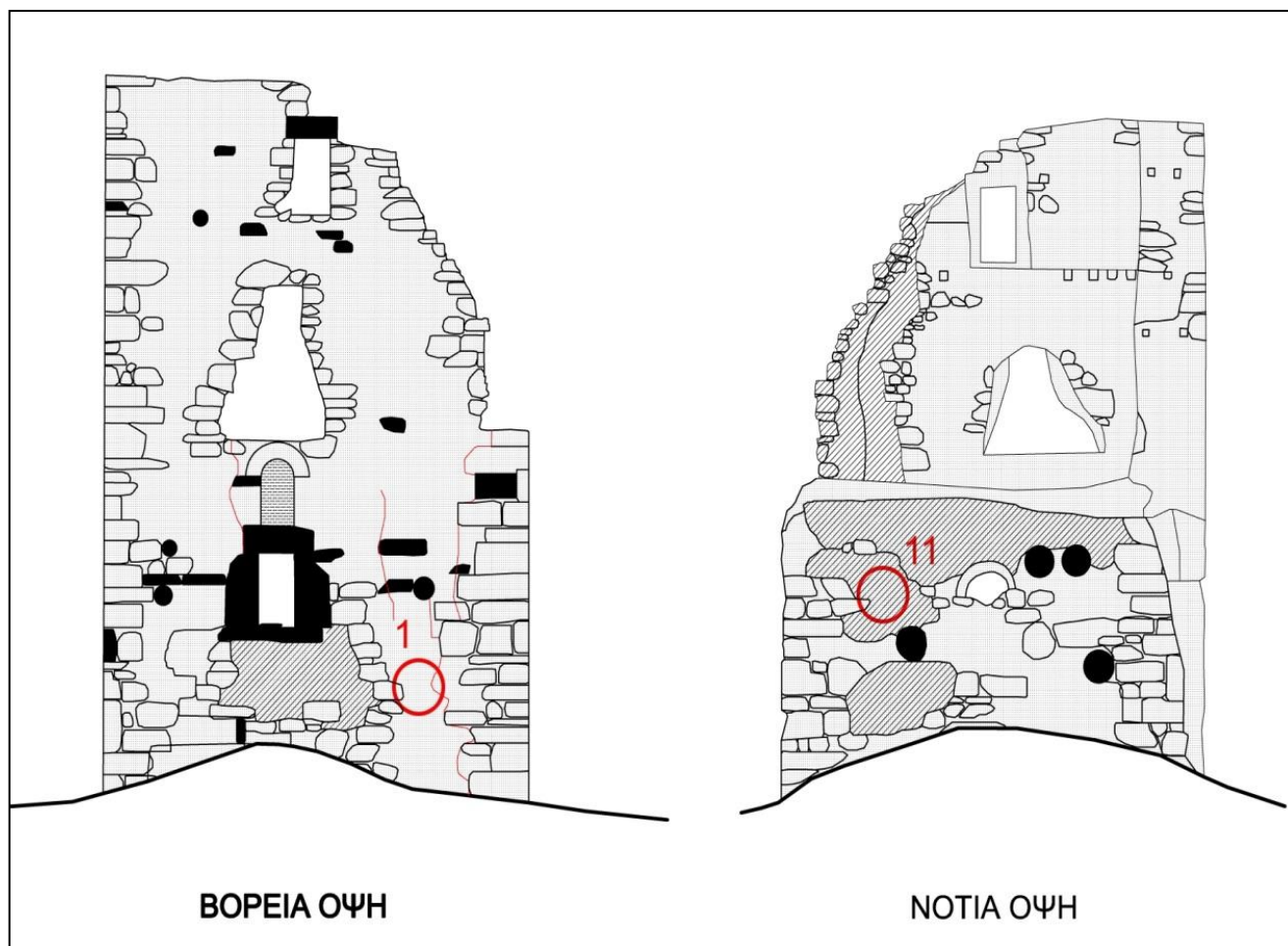
Πίνακας 3.4.1 : Περιγραφή δειγμάτων από τον Βυζαντινής εποχής Πύργο Μαρμαρίου

Χρονο- λόγηση	Κωδικός δείγματος	Προέλευση	Περιγραφή
Βυζαντινή εποχή	M1	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Δείγμα από εσωτερικό αρμό, ανάμεσα σε ογκόλιθους
	M2	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Κονίαμα από εξωτερικό αρμό της Δυτικής όψης
	M3	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Δείγμα κονιάματος από τη Δυτική όψη, αρμός εξωτερικός
	M4	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Δείγμα από κονίαμα γύρω από μάρμαρο
	M5	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Δείγμα από αρμό δίπλα στο μάρμαρο
	M6	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Δείγμα από κονίαμα γύρω από μάρμαρο
	M7	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Δείγμα αρμού μέσα από κίονες
	M8	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Δείγμα από κονίαμα γύρω από μάρμαρο
	M9	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Δείγμα από κονίαμα γύρω από μάρμαρο
	M10	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Δείγμα από κονίαμα γύρω από μάρμαρο
	M11	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Δείγμα αρμού εσωτερικά
	M12	Πύργος Μαρμαρίου Αμφίπολη	Δείγμα από κονίαμα γύρω από μάρμαρο που έχει αποσπασθεί



ΥΠΟΜΝΗΜΑ  λαξευμένοι πωρόλιθοι  χυτή τοιχοποιία  πλίνθοι  μάρμαρο  ρωγμές	ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΧΕΔΙΟΥ A.3 ΚΛΙΜΑΚΕΣ 1:100
---	---

Σχήμα 3.4.1: Ανατολική και Δυτική όψη του Πύργου Μαρμαρίου: Τα σημεία δειγματοληψίας απεικονίζονται με κόκκινο κύκλο



ΥΠΟΜΝΗΜΑ λαξευμένοι πωρόλιθοι χυτή τοιχοποιία πλίνθοι μάρμαρο ρωγμές	ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΧΕΔΙΟΥ A.4 ΚΛΙΜΑΚΕΣ 1:100
--	--

Σχήμα 3.4.2: Βόρεια και Νότια όψη του Πύργου Μαρμαρίου. Τα σημεία δειγματοληψίας απεικονίζονται με κόκκινο κύκλο.



Σχήμα 3.4.3: Ο Πύργος Μαρμαρίου



Σχήμα 3.4.4: Θέσεις δειγματοληψίας

3.5 Χερσαίο τείχος Καβάλας

3.5.1 Ιστορικά στοιχεία

Το κάστρο της Καβάλας υψώνεται στις παρυφές της βραχώδους χερσονήσου της Καβάλας (Σχημ. 3.5.1-3.5.4). Η χερσόνησος αποτελεί την τριγωνική απόληξη του Συμβόλου Όρους και εισχωρεί στη θάλασσα περίπου 500 μέτρα με έντονα γεωγραφικό ανάγλυφο και δύο αντίνωτα λιμάνια και ανάμεσά τους ένας ισθμός που την ενώνει με την ενδοχώρα. Τα πρώτα ίχνη κατοίκησης στη χερσόνησο ανάγονται στην Πρώιμη Εποχή του Σιδήρου (1050-700). Κατά τον 7^ο αιώνα π.Χ. αποικήθηκε από Πάριους και Θάσιους και ονομάστηκε *Νεάπολις*. Από το 346 π.Χ. εντάχθηκε στο Μακεδονικό βασίλειο και μετατράπηκε σε επίνειο της νεότευκτης τότε μακεδονικής πόλης των Φιλίππων (Τσουρής, Δαδάκη και Λυχούνα 2001).

Στα ρωμαϊκά χρόνια ενισχύθηκε η σημασία της λόγω της διέλευσης της Εγνατίας Οδού μέσα από την πόλη, και εξελίχθηκε σε σημαντικό στρατιωτικό και εμπορικό κέντρο της περιοχής. Κατά την υστερορωμαϊκή περίοδο (3^{ος}-6^{ος} μ.Χ.) επισκευάζονται τα τείχη της πόλης ίσως κατά τη διάρκεια βασιλείας του Ιουλιανού ή του Ιουστινιανού. Στα μεσοβυζαντινά χρόνια έγινε ένα σημαντικό στρατιωτικό και διοικητικό κέντρο, από τα μέσα του 8^{ου} αρχίζει να χρησιμοποιείται το νέε της όνομα *Χριστούπολη* (Τσουρής, Δαδάκη και Λυχούνα 2001). Μόνο μικρά τμήμα τα από την οχύρωση της περιόδου αυτής σώζονται. Από μια ακέραιη επιγραφή γνωρίζουμε ότι το 925 πραγματοποιήθηκαν εργασίες επισκευής των τειχών από τον στρατηγό του θέματος του Στρυμόνα Βασίλειο Κλάδωνα ενώ μια άλλη μας πληροφορεί ότι το 1185 οι Νορμανδοί πυρπόλησαν την πόλη. Από το 1391 εντάσσεται στην Οθωμανική Αυτοκρατορία και για περίπου ένα αιώνα χάνεται από το προσκήνιο της ιστορίας.

Το 1425 περνάει στην Ενετική κατοχή που θα διαρκέσει μόνο για ένα μήνα, αφού αμέσως την ανακαταλαμβάνουν οι Τούρκοι. Το 1520-1536 επί βασιλείας του Σουλεϊμάν του Μεγαλοπρεπούς η πόλη εποίκίζεται και ανοικοδομείται. Αποκαθίσταν επίσης και τα κατεστραμμένα τείχη και εμφανίζεται με το όνομα *Καβάλα*. Ο ζωτικός χώρος της πόλης διευρύνεται με παράλληλη επέκταση των τειχών προς τα δυτικά. Έργα εξωραϊσμού πραγματοποιούνται από τον Μεχμέτ Αλή της Αιγύπτου που επιθυμούσε να ευεργετήσει τη γενέτειρά του. Στις 13 Ιουνίου 1913 η πόλη απελευθερώνεται και ενσωματώνεται στο Ελληνικό Κράτος. Στο κάστρο της Καβάλας καθρεφτίζει τις διάφορες φάσεις της ιστορίας της. Με βάση της τυπολογική μελέτη των τειχών μπορούμε να αναγνωρίσουμε άλλοτε με βεβαιότητα και άλλοτε με

κάποια αμφιβολία τις οικοδομικές φάσεις του. Χερσαίο τείχος ονομάζεται το τείχος που ενώνει τα δύο σκέλη του παραλίου δηλαδή του τείχους που περιβάλλει τη χερσόνησο από την πλευρά της θάλασσας (Τσουρής 2000). Τέσσερις γενικές οικοδομικές φάσεις ανιχνεύονται προς το παρόν: 1) αρχαία οχύρωση (5^{ος} αιώνας π.Χ.) με επιμήκεις λιθόπλινθους πολύ μεγάλων διαστάσεων, 2) υστερορωμαϊκή (3^{ος}-6^{ος} αιώνας) οχύρωση με αρχαίους δόμοι με ασβεστοκονίαμα, χωρίς spolia (K2,K6), 3) μεσοβυζαντινή φάση (9^{ος}-10^{ος} αιώνας), χρήση μακρόστενων λίθων, κυρίως μεσαίων που χρησιμοποιούνται χονδροειδώς λαξευμένοι, ασβεστοκονίαμα με σκούρα ευδιάκριτο χαλίκι και μεμονωμένες πλίνθους οριζόντιες (K1A, K1B, K1Γ, K1Δ) και 4) οθωμανική οχύρωση. Διακρίνονται τρεις περίοδοι: α) οθωμανική Α' (1520-1536) (K3A, K3B) β) οθωμανική Β' (17^{ος}-18^{ος} αιώνας) (K5) και γ) οθωμανική Γ' (19^{ος} αιώνας).

3.5.2 Δειγματοληψία

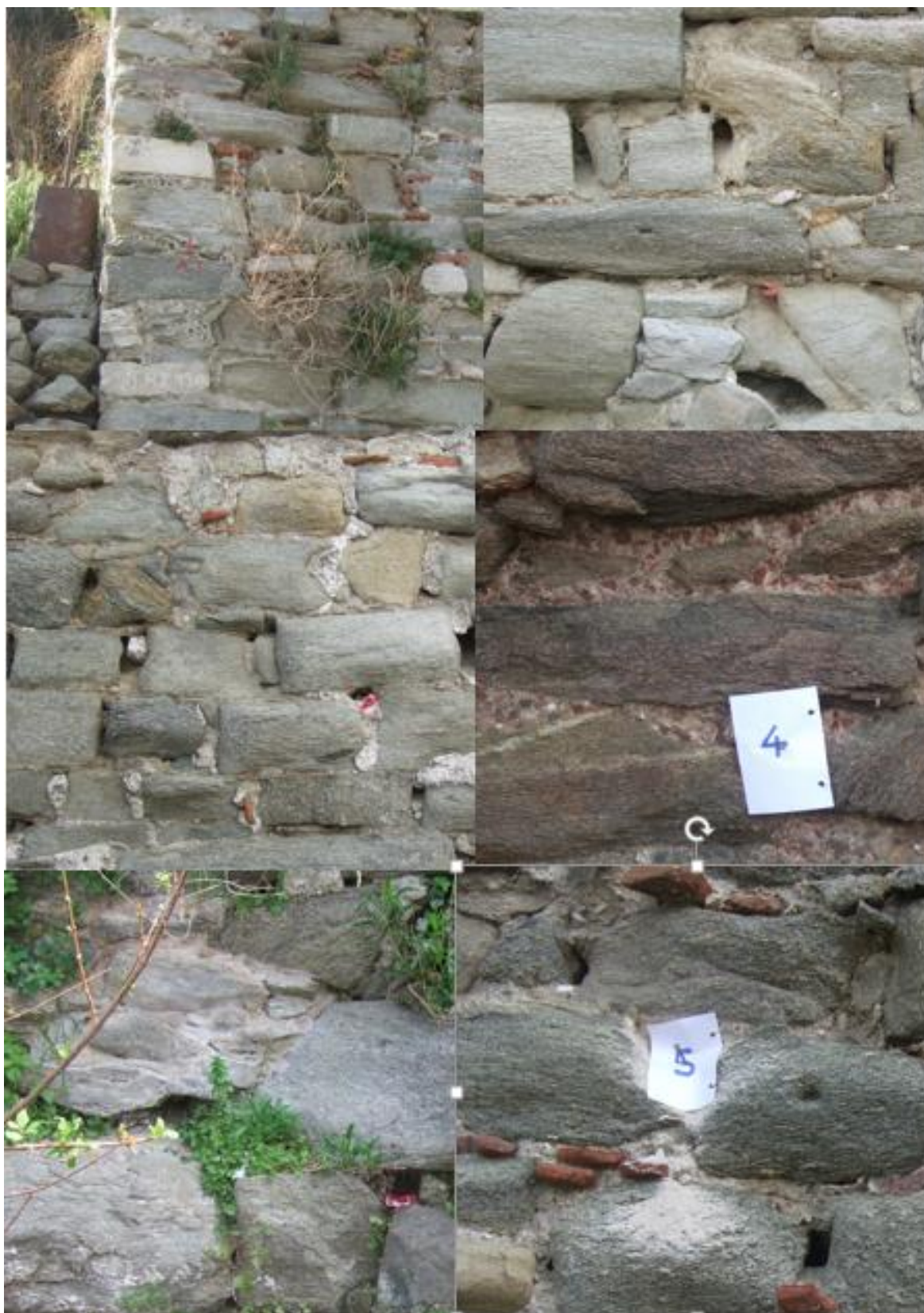
Το πρόγραμμα εργασιών περιέλαβε:

- Δείγματα από κάθε υλικό και οικοδομική φάση κατασκευής
- Δείγματα αντιπροσωπευτικά της τεχνολογίας των κονιαμάτων
- Δείγματα αντιπροσωπευτικά της κατάστασης διατήρησης των κονιαμάτων, δηλαδή συλλέχθηκαν δείγματα με εμφανή σημάδια διάβρωσης όπως μαύρες και πράσινες κρούστες, αλλά και δείγματα που φαινόταν σε καλή κατάσταση για συγκριτικούς λόγους.

Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε τομή έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν την εισχώρηση της υγρασίας από έξω προς τα μέσα. Η δειγματοληψία έγινε με βάση την αρχή της απόσπασης της μικρότερης δυνατής ποσότητας με σκοπό την ελαχιστοποίηση της επέμβασης στα μνημεία.

Πίνακας 3.5.1: Περιγραφή δειγμάτων Χερσαίου τείχους Καβάλας

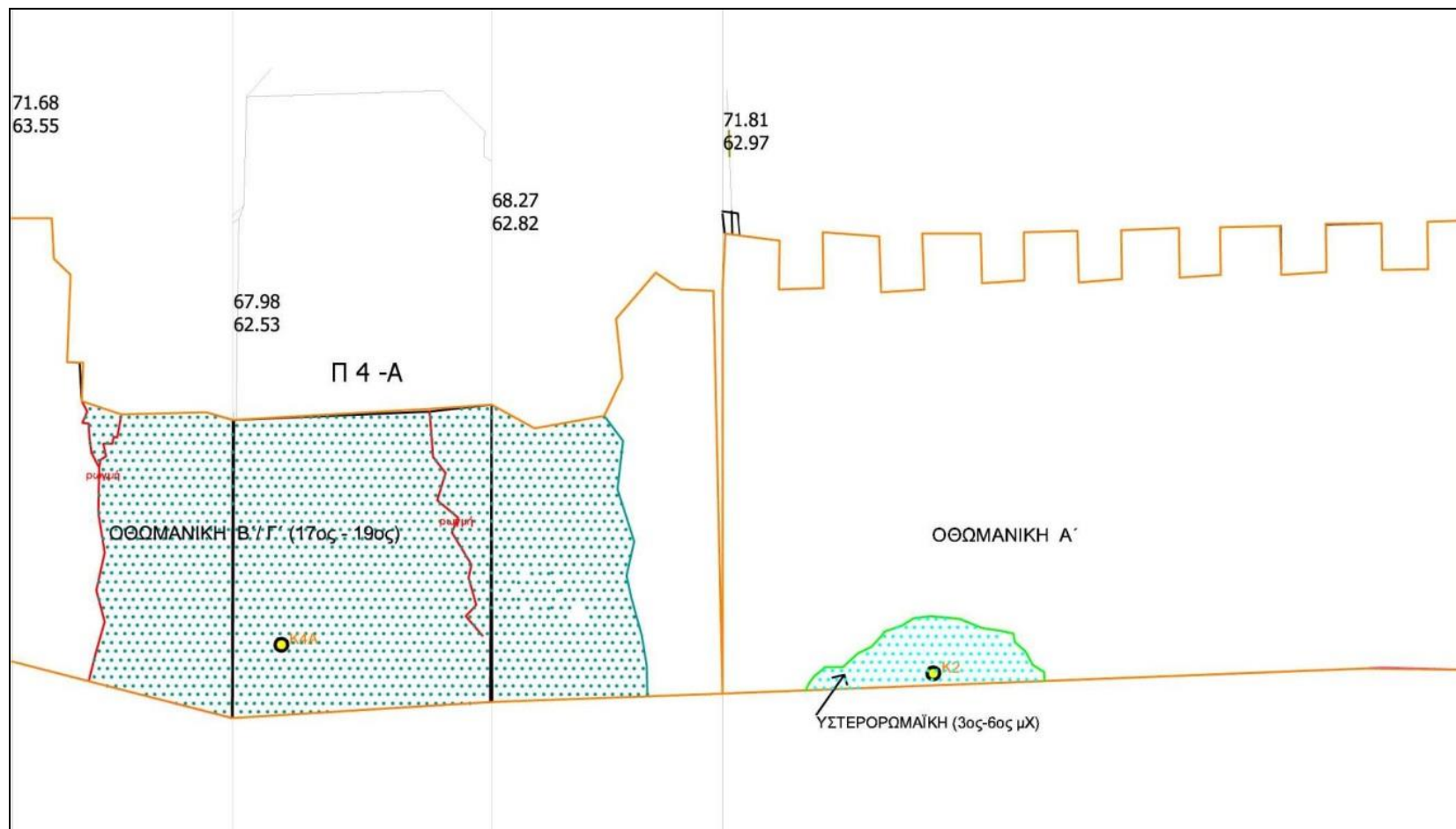
Χρονολό- γηση	Κωδικός δείγματος	Προέλευση	Περιγραφή δείγματος
Υστερορωμαϊκή εποχή	K2A	Χερσαίο τείχος Καβάλας	Δείγμα Υστερορωμαϊκής εποχής 3-6μ.Χ. αποτελεί αρμό, περιέχει κεραμικό σαν αδρανές
	K1Γ	Χερσαίο τείχος Καβάλας	Δείγμα σε καλή κατάσταση, αποτελεί αρμό ανάμεσα στις πέτρες
	K2	Χερσαίο τείχος Καβάλας	Δείγμα Υστερορωμαϊκής εποχής 3-6μ.Χ. αποτελεί αρμό, περιέχει κεραμικό σαν αδρανές
Μεσοβυζαντινή εποχή -Οθωμανική	K3A	Χερσαίο τείχος Καβάλας	Δείγμα οθωμανικής περιόδου 1520-1536μ.Χ, το κονίαμα είναι σε καλή κατάσταση, περιέχει κεραμικά αδρανή
	K3B	Χερσαίο τείχος Καβάλας	Δείγμα οθωμανικής εποχής
	(K5)	Χερσαίο τείχος Καβάλας	Δείγμα οθωμανικής εποχής
	K1A	Χερσαίο τείχος Καβάλας	Δείγμα Μεσοβυζαντινής φάσης 9-10μ.Χ με έντονη αποσάθρωση



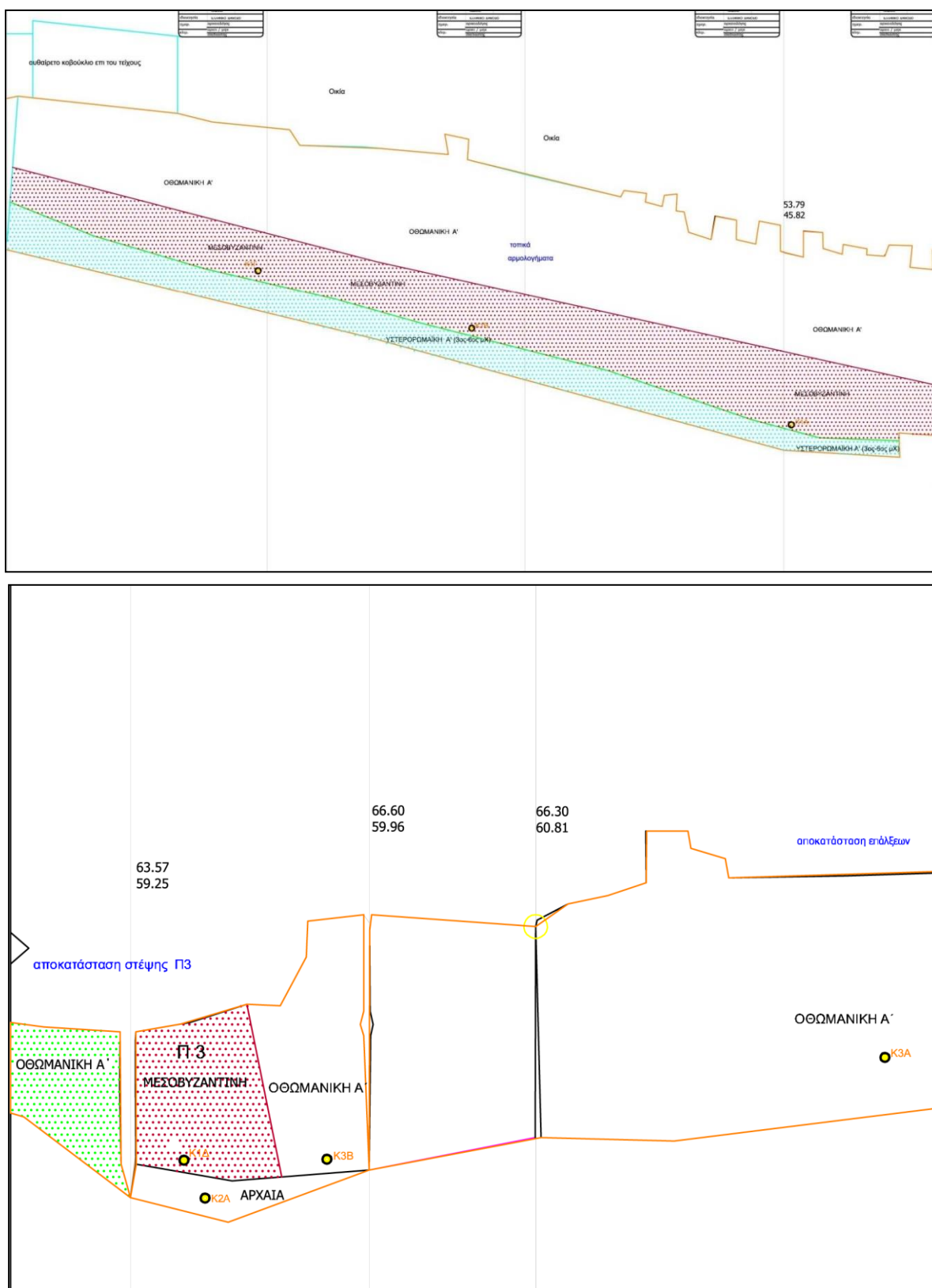
Σχήμα 3.5.1: Θέσεις δειγματοληψίας Χερσαίου τείχους Καβάλας



Σχήμα 3.5.2: Θέσεις δειγματοληψίας



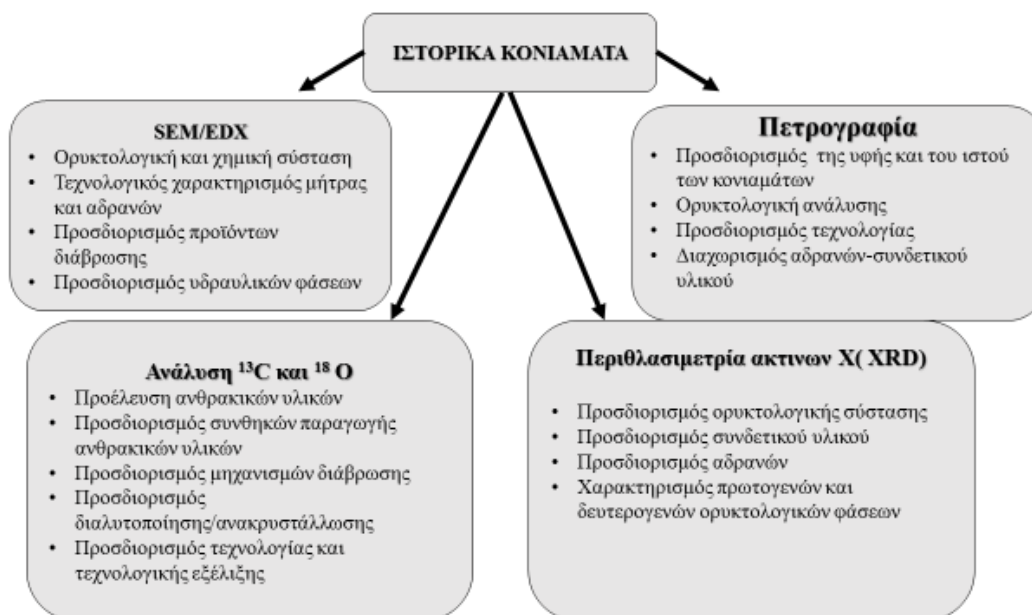
Σχήμα 3.5.3: Αποτύπωση σημείων δειγματοληψίας και φάσεων δόμησης του Χερσαίου τείχους Καβάλας.



Σχήμα 3.5.4: Αποτύπωση σημείων δειγματοληψίας και φάσεων δόμησης του Χερσαίου τείχους Καβάλας.

4. Μέθοδοι ανάλυσης

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι αναλυτικές τεχνικές και μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή (Σχημ. 4.1). Ο συνδυασμός των αναλυτικών τεχνικών που επιλέχθηκαν στοχεύει στην διερεύνηση της τεχνολογίας και διάβρωσης των ιστορικών κονιαμάτων. Η μεθοδολογία ανάλυσης των ιστορικών κονιαμάτων έχει μελετηθεί διεξοδικά (Middendorf *et al.* 2005), με έμφαση ωστόσο στην ανάλυση τους με σκοπό την προετοιμασία κονιαμάτων αποκατάστασης. Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής και στοιχειακής σύστασης των ιστορικών κονιαμάτων θα δώσει αναλυτικές πληροφορίες για την τεχνολογία κατασκευής και θα αποτελέσει την βάση για την ανάλυση σταθερών ισοτόπων. Με τα σταθερά ισότοπα μπορούν να προσδιοριστούν η τεχνολογία, η τεχνολογική εξέλιξη αλλά και η παθογένεια των ιστορικών κονιαμάτων, οι τεχνολογικές διαφοροποιήσεις, αλλά και οι διαφορετικοί τύποι διάβρωσης που αποτυπώνονται στα ισοτοπικά αποτυπώματα. Έτσι, οι μέθοδοι ανάλυσης που επιλέχθηκαν είναι πετρογραφική ανάλυση και σε μερικά δείγματα περιθλασιμετρία ακτίνων-X, μικρομορφολογική και στοιχειακή ανάλυση στο SEM/EDX αλλά και ανάλυση σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου.



Σχήμα 4.1: Μέθοδοι ανάλυσης

4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

4.1.1 Σκοπός της ανάλυσης

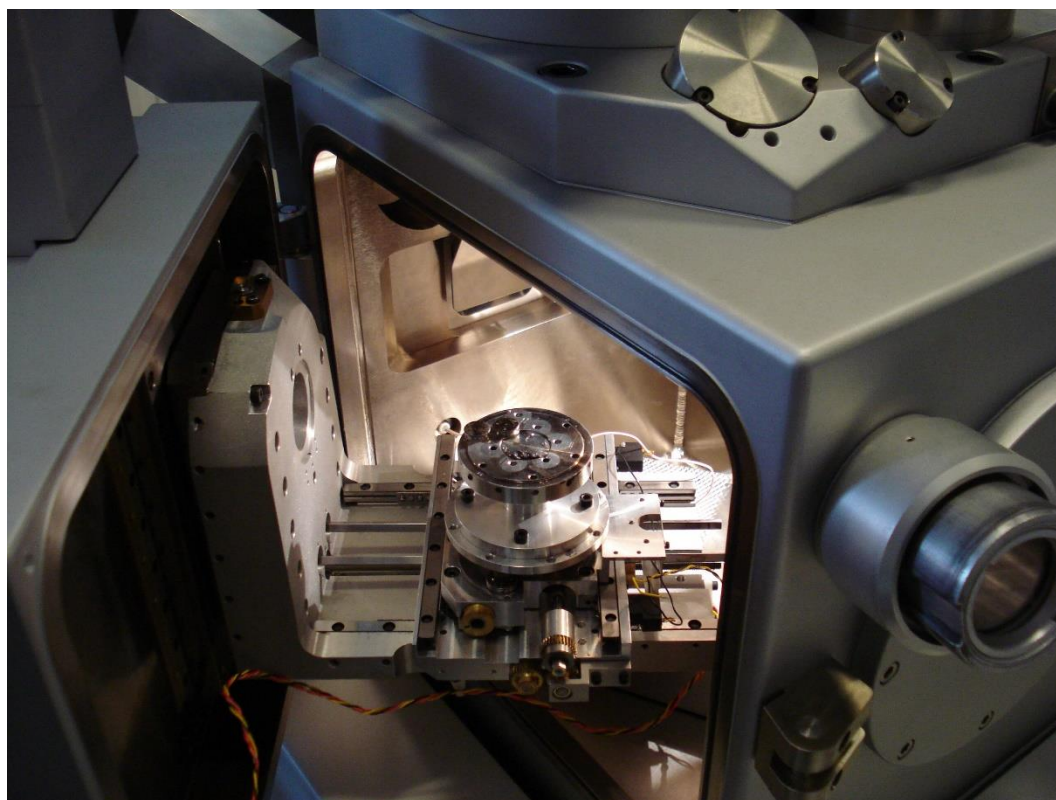
Η εφαρμογή της στοιχειακής και μικρομορφολογικής ανάλυσης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθιστά δυνατό το προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης, της μικροδομής, της ύφανσης και της μορφολογίας των δειγμάτων (Larbi 2004; Van Hees 2004; Caro *et al.* 2008; Wong *et al.* 2006; Gosselin *et al.* 2010; Jakubek *et al.* 2010; Letourneux *et al.* 2010). Ακόμη, η στοιχειακή και μικρομορφολογική ανάλυση μπορεί να δώσει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες και να χρησιμοποιηθεί διαγνωστικά στον προσδιορισμό του βαθμού διάβρωσης της μήτρας του ασβεστίτη. Η μικροσκοπική παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθιστά δυνατή τη διερεύνηση της δομής του κονιάματος. Πιο συγκεκριμένα η μικροσκοπική παρατήρηση αποκαλύπτει πληροφορίες για την κατανομή των πόρων και την σχέση των πόρων με τα άλλα τμήματα του δείγματος. Σκοποί της ανάλυσης είναι:

- Προσδιορισμός της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης
- Τεχνολογικός χαρακτηρισμός της μήτρας, των αδρανών και των πιθανών πρόσθετων υλικών
- Προσδιορισμός του μεγέθους, του σχήματος και της υφής των μικροδομών του κονιάματος
- Προσδιορισμός της διαλυτοποίησης του ασβεστίτη
- Προσδιορισμός υδραυλικών φάσεων
- Προσδιορισμός προϊόντων διάβρωσης.

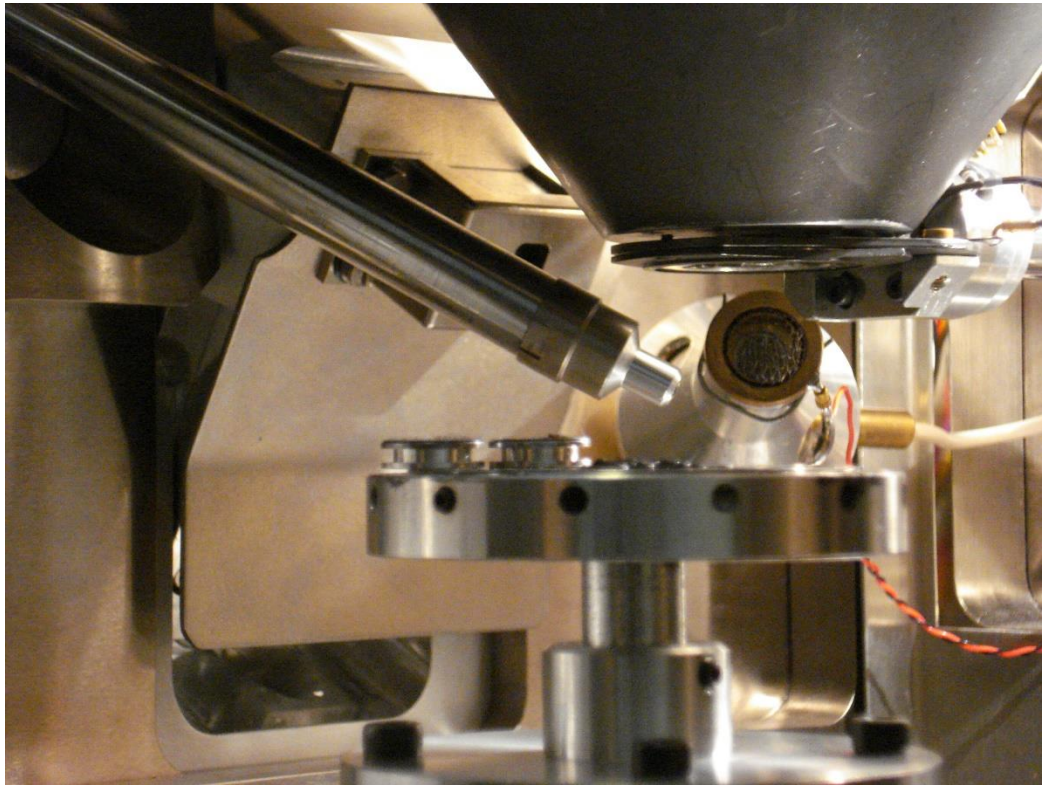
4.1.2 Αναλυτική τεχνική

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy, SEM.*) παρέχει τη δυνατότητα παρατήρησης υψηλής ανάλυσης, κλίμακας μερικών μικρών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο λειτουργεί σε συνθήκες υψηλού κενού και πολύ ξηρού περιβάλλοντος ούτως ώστε να παράγεται ακτίνα ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, που είναι απαραίτητη για την απεικόνιση (Σχημ.4.1.1 και 4.1.2). Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το σύστημα απεικόνισης βασίζεται στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του δείγματος. Ο σχηματισμός της εικόνας εξαρτάται από τη συλλογή των διαφορετικών σημάτων τα οποία ανακλώνται ως συνέπεια της αλληλεπίδρασης της ακτίνας υψηλής ενέργειας με το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα που αποτελούν το

δείγμα και παράγονται σήματα τα οποία περιέχουν πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος, τη σύστασή του και άλλες ιδιότητες όπως η ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Τα δύο κύρια σήματα τα οποία χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό της εικόνας είναι τα ηλεκτρόνια οπίσθιας σκέδασης (*backscattered electrons*) και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (*secondary electrons*). Ο συντελεστής των ηλεκτρονίων οπίσθιας σκέδασης αυξάνεται με αύξηση του ατομικού αριθμού των στοιχείων, ενώ ο συντελεστής των δευτερογενών ηλεκτρονίων παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητος. Έτσι, ελαφριά στοιχεία όπως ο άνθρακας απεικονίζονται με σκούρο έως πολύ σκούρο γκρι στις φωτομικρογραφίες, ενώ τα βαριά στοιχεία όπως ο μόλυβδος εμφανίζονται πολύ ανοιχτά γκρι. Οι διαβαθμίσεις του γκρι αποτελούν εργαλείο ερμηνείας για την μορφολογία διαφορετικών στοιχείων. Κατά την ανάλυση λεπτών τομών χρησιμοποιούνται μόνο οι φωτομικρογραφίες οπίσθιας σκέδασης, καθώς πρόκειται για επίπεδη επιφάνεια.



Σχήμα 4.1.1: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Camscam maxim



Σχήμα 4.1.2: Μικροαναλυτές πρόσθιας και οπίσθιας σκέδασης

4.1.3 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα εγκιβωτίστηκαν σε πλαστικές θήκες με ειδική συνθετική ρητίνη. Τα κονιάματα είναι εύθραυστα υλικά κι έτσι τοποθετήθηκαν σε θάλαμο κενού (Σχήμα 4.1.3) πριν την λείανση. Έπειτα τα δείγματα λειάνθηκαν (Σχήμα 4.1.4) και πριν την ανάλυση πλύθηκαν με ειδική συσκευή υπερηχητικών πλύσεων για την αποφυγή μόλυνσης κατά τη διάρκεια της λείανσης (4.1.5).



Σχήμα 4.1.3: Αντλία κενού συνδεδεμένη με ξηραντήρα κενού.



Σχήμα. 4.1.4: Τα δείγματα μετά τον εγκιβωτισμό και λείανση



Σχήμα 4.1.5: Ειδική συσκευή για πλύσιμο με υπερήχους

4.1.4 Εφαρμογή στα κονιάματα

Βασικά και δευτερεύοντα στοιχεία για οκτώ 8 (A4-A5-A6-B9-B10-B5-C5) εγκιβωτισμένα δείγματα αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας ένα CamScan MaXim SEM με ενσωματωμένο θάλαμο χαμηλής πίεσης καθώς και ένα Oxford Instruments INCA μικροαναλυτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X στο Πανεπιστήμιο Κάρντιφ της Ουαλίας στα πλαίσια διεπιστημονικής συνεργασίας. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι 20KV δυνατότητα επιτάχυνσης και 107μΑ πεδίο εκπομπής ηλεκτρονίων, δίνοντας ένα ποσοστό μέτρησης of 4000cps on metallic cobalt, η απόσταση εργασίας ήταν ρυθμισμένη κανονικά στα 35mm. Ο ανιχνευτής είχε βαθμονομηθεί με μία ποικιλία καθαρών στοιχείων, συνθετικών οξειδίων και καλά χαρακτηρισμένων ορυκτών.

Η ανάλυση των δειγμάτων Ρωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής πραγματοποιήθηκε στο Ηλεκτρονικό Σαρωτικό Μικροσκόπιο (SEM) τύπου Philips 515 με αναλυτή windowless energy dispersive X-ray (EDXA) και συσκευή electron beam induced current (EBIC) του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»), σε υψηλή τάση 25kV. Τα υποδείγματα των ιστορικών κονιαμάτων που προορίζονταν για παρατήρηση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, αποτελούν μη-αγώγιμα

υλικά. Επομένως, πριν την εισαγωγή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, έπρεπε να επικαλυφθούν με ένα αγωγίμο υλικό. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε σε ειδική συσκευή επικάλυψης (σε κενό) και σαν υλικό επικάλυψης χρησιμοποιήθηκε ο χρυσός (*gold coating*).

Για την ανάλυση του όγκου των κονιαμάτων, πραγματοποιήθηκε σφαιρική σάρωση των ηλεκτρονίων για κάθε δείγμα σε μεγέθυνση 100x πάνω από περιοχή δείγματος μεγέθους 4x3χιλ. Η ακρίβεια της ανάλυσης του όγκου των κονιαμάτων αναμένεται να είναι κάπως μειωμένη καθώς τα κονιάματα είναι ανομοιογενή υλικά. Για συγκριτικούς σκοπούς έγινε αναγωγή των αποτελεσμάτων στο 100% κι έτσι θεωρείται πως δίνουν μία καλή εκτίμηση των βασικών οξειδίων που αποτελούν τα κονιάματα. Συμπληρωματικά, σημειακές αναλύσεις (EDXA) πραγματοποιήθηκαν σε κάθε σωματίδιο. Μία φωτογραφία χρησιμοποιώντας ηλεκτρόνια οπισθογενούς σκέδασης αποκτήθηκε σε κάθε δείγμα κι έτσι πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση 10-20 ξεχωριστών σωματιδίων.

Οι μικροφωτογραφίες αποκτήθηκαν χρησιμοποιώντας ανιχνευτές ηλεκτρονίων οπισθογενούς (BEI) σκέδασης. Η μικρο-μορφολογική εξέταση έγινε με την λήψη μικροφωτογραφιών χρησιμοποιώντας ηλεκτρόνια οπισθογενούς σκέδασης, όπου οι διαβαθμίσεις του γκρι αντικατοπτρίζουν τον ατομικό αριθμό των στοιχείων. Συνεπώς, βαριά στοιχεία όπως ο σίδηρος και ο μόλυβδος απεικονίζονται με πολύ ανοιχτό γκρι σχεδόν άσπρο σε σχέση με πιο ελαφριά στοιχεία όπως ο άνθρακας .

4.2 Ισοτοπική ανάλυση ιστορικών κονιαμάτων

4.2.1 Αναλυτική τεχνική

Η ανάλυση σταθερών ισοτόπων είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό πρόσθετων παραμέτρων που σχετίζονται με της συνθήκες παραγωγής και προέλευσης ανθρακικών υλικών. Έτσι τα σταθερά ισότοπα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν διαγνωστική μέθοδος για τον προσδιορισμό των μηχανισμών διάβρωσης των ιστορικών κονιαμάτων. Τα σταθερά ισότοπα του άνθρακα και του οξυγόνου στα κονιάματα αναλύθηκαν με σκοπό να αποδείξουν την προέλευση των ανθρακικών υλικών και να προσδιορίσουν την ενδεχόμενη διαλυτοποίηση/ανακρυστάλλωση των συστατικών που αποτελούνται από ανθρακικό ασβέστιο το οποίο βρίσκεται σε μεγάλο ποσοστό στη σύσταση των ασβεστοκονιαμάτων.

Η ισοτοπική ανάλυση των ιστορικών κονιαμάτων περιελάμβανε τους ισοτοπικούς λόγους $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ και $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ή πιο απλά $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$. Η διαδικασία ισοτοπικής ανάλυσης ενός ανόργανου ανθρακικού υλικού έχει ως προϋπόθεση την μετατροπή του στερεού ανθρακικού κλάσματος σε αέριο. Έπειτα, υπό μορφή CO_2 εισέρχεται στο Φασματογράφο Μάζας Σταθερών Ισοτόπων (*Isotope Ratio Mass Spectrometer, I.R.M.S.*) με τη βοήθεια μεταφορικού αερίου (εξαιρετικά καθαρό Ήλιο 99,999%) [Σχήμα 4.2.6 και 4.2.7]. Το αέριο κατά την εισαγωγή του στην πηγή ιονισμού (*Ion Source*) έρχεται σε επαφή με νήμα ηλεκτρισμού το οποίο φέρει υψηλή τάση (3 kV). Τα άτομα του αερίου ιονίζονται, αποκτούν ταχύτητα και εισέρχονται σε περιοχή υψηλού μαγνητικού πεδίου, όπου με βάση τη μάζα τους διαγράφουν διαφορετικές καμπυλωτές τροχιές. Τέλος, τα ιόντα κρούουν σε ειδικούς υποδοχείς (*cups*), οι οποίοι είναι έτσι κατανομημένοι ώστε να υποδέχονται και να καταγράφουν ιόντα συγκεκριμένης μάζας. Το σήμα που καταγράφεται αντιστοιχεί σε κάποια mV ανά μάζα ιόντος. Οι λόγοι των σημάτων αυτών με μια σειρά αριθμητικών υπολογισμών μετατρέπονται σε ισοτοπικούς λόγους.

Για τον καθαρισμό της αέριας φάσης εντός του φιαλιδίου που βρίσκεται το δείγμα, εισάγεται καθαρό Ήλιο (He , 99,999%) και αποβάλλεται όλος ο όγκος του υπερκείμενου αέρα (*flush fill*). Η μετατροπή του CaCO_3 σε CO_2 γίνεται με αντίδραση 150-200 μg του δείγματος με ορθοφωσφορικό οξύ (99%, H_3PO_4) στους 72°C και η αντίδραση αφήνεται για 1 ώρα, ώστε το παραγόμενο CO_2 να είναι σε απόλυτη ισορροπία με την αρχική ισοτοπική σύσταση του στερεού CaCO_3 (*equilibration*). Στη συνέχεια πραγματοποιούνται 10 αναρροφήσεις από τον αέριο χώρο του φιαλιδίου και το αναρροφώμενο αέριο εισέρχεται στην πηγή ιονισμού. Η ισοτοπική μέτρηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των υλικών αναφοράς NBS19 και NBS18 (NBS = *National Bureau of Standards*) καθώς και ενός εσωτερικού υλικού αναφοράς (MAB, μάρμαρο Carrara) (vs. VPDB). Η αναλυτική διάταξη αποτελούνταν από ένα φασματογράφο μάζας Thermo Scientific Delta V Plus I.R.M.S., συνδεδεμένο με συσκευή εισαγωγής Gas Bench II (Thermo Scientific) του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ») και συνοδεύεται από διαπίστευση εργαστηρίου EN ISO 17025:2005 (αρ. πιστ. 479). Περισσότερα επί της αρχής λειτουργίας του Φασματογράφου Μάζας Σταθερών Ισοτόπων μπορούν να βρεθούν από τον de Groot (2004).



Σχήμα 4.2.6: DELTA V Plus, ThermoScientific, Isotope Ratio Mass Spectrometer

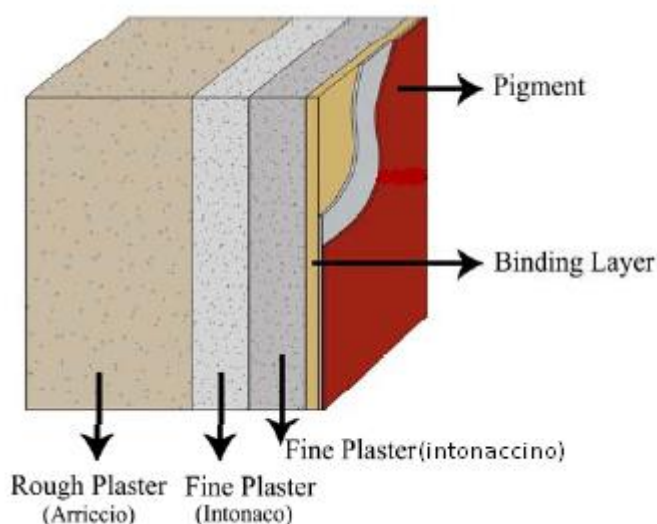


Σχήμα 4.2.7: Φασματογράφος μάζας σταθερών ισοτόπων

4.2.2 Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων ιστορικών κονιαμάτων

150 δείγματα κονιαμάτων διαχωρίστηκαν σε ξεχωριστά στρώματα ξεκινώντας από το εξωτερικό φτάνοντας στο εσωτερικό μέχρι βάθους 6χιλ. Τα δείγματα κονιοποιήθηκαν μέχρι την μορφή πούδρας για να είναι κατάλληλα για ανάλυση σταθερών ισοτόπων. Το σχήμα 4.2.8 δείχνει την στρωματική δομή του συνόλου των δειγμάτων κονιαμάτων. Τα κονιάματα αποτελούνται από ένα στρώμα ανδρόκκοκου κονιάματος (*arriccio*), ένα στρώμα λεπτόκκοκου κονιάματος (*intonaco*) και ένα στρώμα με ένα ακόμη πιο λεπτόκοκκο κονίαμα (*intonachino*) ενώ σε μερικά δείγματα έχει σωθεί και το τελευταίο στρώμα που αποτελείται από χρωστικές.

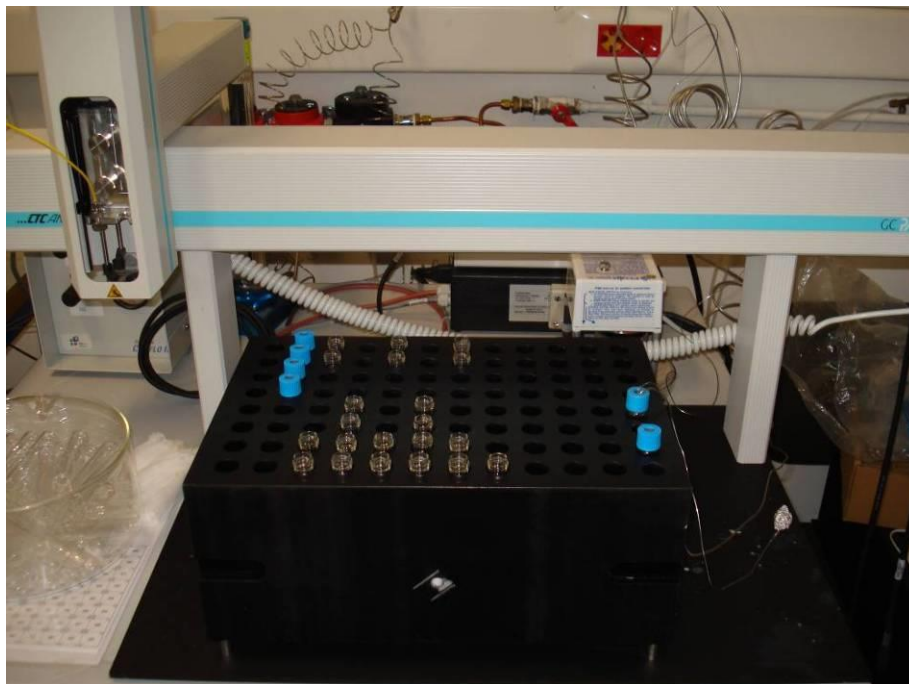
Πρωταρχικά τα δείγματα ζυγίζονται σε μία υψηλής ακρίβεια ζυγαριά (Σχήμα 4.2.9). Τα δείγματα αναφοράς επίσης ζυγίζονται. Η μέτρηση των σταθερών ισοτόπων γίνεται με χρήση ενός δείγματος αναφοράς NBS19 και NBS18 (NBS = *National Bureau of Standards*) και ένα εσωτερικό δείγμα αναφοράς (MAB, Carrara marble vs. VPDB). 6 δείγματα αναφοράς απαιτούνται για κάθε 12 δείγματα κονιαμάτων. Η απαραίτητη ποσότητα δείγματος ήταν 150-200μγρ για τα δείγματα αναφοράς και >300μγρ για τα δείγματα κονιαμάτων. Μετά τη ζύγιση τα δείγματα τοποθετούνται σε γυάλινα φιαλίδια για την ανάλυση σταθερών ισοτόπων (Σχήμα 4.2.10).



Σχήμα 4.2.8: Σχήμα που δείχνει τα διαφορετικά στρώματα των κονιαμάτων-επιχρισμάτων ξεκινώντας από το εξωτερικό προς το εσωτερικό στρώμα.



Σχήμα 4.2.9: Ηλεκτρονική ζυγαριά



Σχήμα 4.2.10: Γυάλινα δοχεία τοποθετημένα στο φασματογράφο μάζας, 6 δοχεία αναφοράς (standards) απαιτούνται για 12 δείγματα.

4.3 Πετρογραφία

Μία καλή εκτίμηση της ταυτότητας και του περιεχομένου των αδρανών και των αναλογιών των διαφορετικών ορυκτολογικών φάσεων μπορεί να επιτευχθεί με πετρογραφική ανάλυση (Adams 1991; Freestone 1995; Mertens *et al.* 2009; Fratini 2008; Pavia and Caro 2008). Η παρατήρηση του κονιάματος στο πετρογραφικό

πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός επιτρέπει τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας των αδρανών και καθιστά εφικτό τον προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων ακόμη και σε μεγάλες μεγεθύνσεις. Πολύ σημαντική είναι η δυνατότητα διάκρισης μεταξύ των αδρανών ασβεστιτικής προέλευσης και της ασβεστιτικής μήτρας. Η μελέτη των λεπτών τομών από τα δείγματα έγινε με τη χρήση μικροσκοπίου διερχόμενου φωτός τύπου Leitz Laborlux 11 POL S στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Η μέθοδος της πετρογραφίας στα υλικά πολιτιστικής κληρονομιάς εφαρμόστηκε αρχικά στα αρχαία κεραμικά και προέρχεται κυρίως από την πετρογραφία ιζημάτων και τη μικρομορφολογία των εδαφών (Mathieu and Stoops 1972; Rubenand Trichet 1980; Williams 1980; Goldberg 1983; Whitbread 1986). Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια η πετρογραφία έχει εφαρμοστεί εκτεταμένα και στην μελέτη των ιστορικών κονιαμάτων (Hughes and Cuthbert 2000; Diekamp *et al.* 2008; Balksten 2010; Bouchar 2010; Cavallo *et al.* 2010; Gregerova *et al.* 2010; Kraus *et al.* 2013; Bolton 2010; Siddal 2013). Η εφαρμογή της πετρογραφίας στην μελέτη των ιστορικών κονιαμάτων δίνει πληροφορίες για την σύσταση, το σχήμα και την μορφή των αδρανών, καθώς και την παρουσία επιπρόσθετων συστατικών όπως η ποζολάνη (Pavia 2015). Ακόμη παρέχει πληροφορίες για τις αντιδράσεις μεταξύ συνδετικού υλικού και αδρανών, το πορώδες αλλά υποδεικνύει και τις αντιδράσεις διάβρωσης όπως η διαλυτοποίηση της ασβεστιτικής μήτρας (Pavia 2008b). Είναι όμως απαραίτητο να ληφθεί υπόψιν ότι υπάρχουν διαφοροποιήσεις μεταξύ φυσικών ιζημάτων και κονιαμάτων, καθώς τα κονιάματα είναι κατασκευασμένα με τεχνολογικές διαδικασίες και όχι φυσικές διεργασίες. Αρχικά η πετρογραφική ανάλυση των κονιαμάτων βασίστηκε στις αρχές της γεωλογίας και επικεντρώθηκε κυρίως στην αναγνώριση των συστατικών της κονίας και των αδρανών, με σκοπό να προσδιοριστεί η προέλευση της πρώτης ύλης (Tsolakidou *et al.*, 2003). Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων βασίστηκε σε μεγάλο βαθμό και στην κεραμική πετρογραφία, καθώς τα κεραμικά έχουν μελετηθεί εκτενώς.

Προετοιμασία δειγμάτων

Η παρασκευή λεπτών/στιλπνών τομών έγινε στο εργαστήριο κοπής πετρωμάτων και κατασκευής λεπτών τομών του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοσμητολογίας του Τμήματος Γεωλογίας στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Πιο συγκεκριμένα, η κάθε λεπτή τομή κόβεται χρησιμοποιώντας αδαμαντοτροχό σε κομμάτι πάχους 3-4 mm και επιφάνειας περίπου 8 cm². Το τμήμα του δείγματος από το οποίο θα κοπεί αυτή η τομή έχει ιδιαίτερη σημασία, όταν μακροσκοπικά παρατηρούνται προσανατολισμός των ορυκτών συστατικών του, πιθανές εξαλλοιώσεις, εγκλείσματα κ.ά. Στη συνέχεια με ειδικό κόφτη χεριού δίνεται ορθογώνιο σχήμα στην τομή με διαστάσεις περίπου 4x2 cm. Μετά η μια επιφάνειά της λειαίνεται με σκόνη λείανσης No 180-220 και επικολλάται με ειδική συγκολλητική ουσία (π.χ. βάλσαμο του Καναδά με δείκτη διάθλασης 1,54) σε αντικειμενοφόρο πλάκα. Ακολουθεί η διαδικασία της λείανσης της ελεύθερης επιφάνειας, που συνήθως γίνεται στην αρχή μηχανικά και στο τέλος με το χέρι. Το ιδανικό πάχος του παρασκευάσματος για μικροσκοπική εξέταση είναι περίπου 0,02-0,03 mm. Αφού επιτευχθεί το απαιτούμενο πάχος, η επιφάνεια του παρασκευάσματος καλύπτεται με γυάλινη καλυπτρίδα που επικολλάται επίσης, με βάλσαμο του Καναδά.

4.4 Περιθλασιμετρία ακτινών-X

Η περιθλασιμετρία ακτινών X χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να προσδιορίσει την ορυκτολογική σύσταση των αδρανών και της μήτρας στα δείγματα κονιαμάτων (Leslie and Hughes 2002; Elsen 2004; Elsen 2006; Elsen 2010; Borsoi *et al.* 2010). Η περιθλασιμετρία ακτινών -X (XRD), πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας κονιοποιημένα δείγματα μεγέθους (<0.063 mm). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα Siemens D5005 (Bruker AXS Περιθλασίμετρο) CuKα-ακτινοβολία στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Η περιθλασιμετρία ακτινών-X αναμένεται να προσδιορίσει τα πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά, τις υδραυλικές φάσεις καθώς και ορισμένα άλατα που συναντώνται στα κονιάματα ως προϊόντα διάβρωσης.

5. Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της στοιχειακής, μορφολογικής, ορυκτολογικής και ισοτοπικής ανάλυσης. Τα αποτελέσματα διαχωρίζονται ανά εποχή μελέτης (ελληνιστικά, ρωμαϊκά, βυζαντινά) και σύμφωνα με το είδος της ανάλυσης. Αναλυτικότερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται στο επόμενο κεφάλαιο (6).

5.1 Μικρομορφολογική, στοιχειακή και ισοτοπική ανάλυση δειγμάτων Ελληνιστικής εποχής

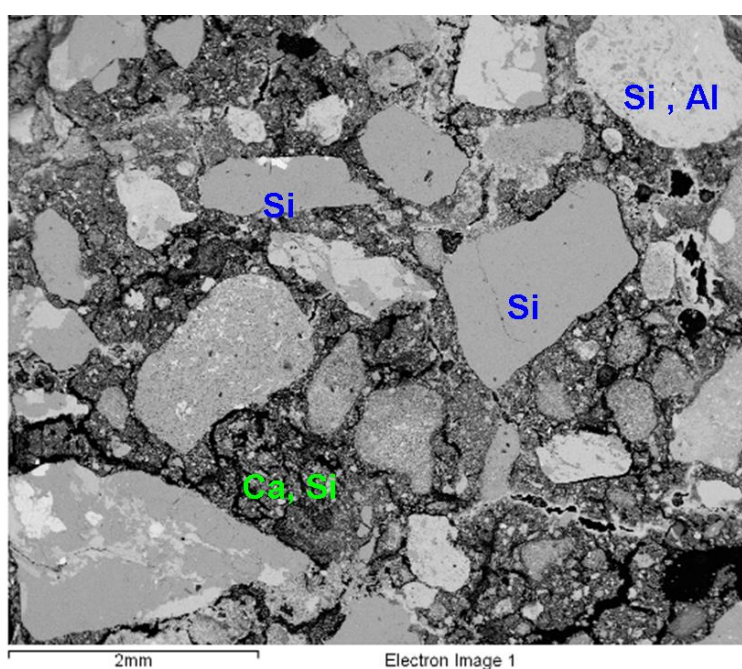
5.1.1 Μικρομορφολογική και στοιχειακή ανάλυση

- Δείγμα A4

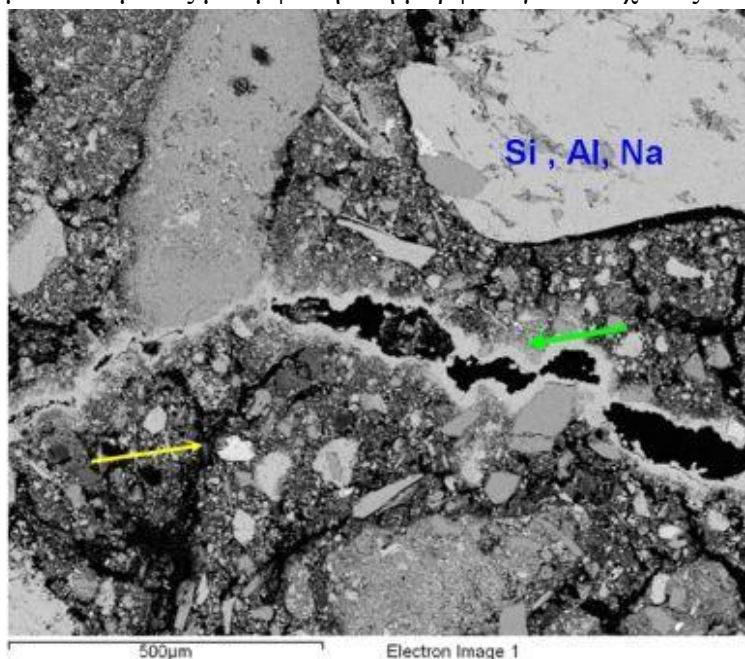
Μικροφωτομικρογραφίες BSE (οπίσθιας σκέδασης) που δείχνουν την μορφολογία ενός τυπικού κονιάματος της ομάδας A (Σχημ. 5.1.1, 5.1.2). Η φωτομικρογραφία δείχνει μεγάλους ακανόνιστου σχήματος κόκκους οι οποίοι αντιπροσωπεύουν τα αδρανή και αποτελούνται κυρίως από χαλαζία και άστριους σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης. Η μήτρα αποτελείται από λεπτούς κόκκους ασβεστίτη με μικρή συμμετοχή κόκκων χαλαζία. Οι μαύρες τρύπες αποτελούν πόρους στην δομή των κονιαμάτων. Σε αυτό το δείγμα βλέπουμε 2 είδη πόρων. Οι κυκλικοί πόροι προέρχονται από φυσαλίδες κατά τη διάρκεια της παρασκευής του ασβέστη ενώ οι μακρύτερες μαύρες τρύπες οφείλονται σε συρρίκνωση που εμφανίστηκε κατά την διαδικασία της προετοιμασίας του δείγματος.

Σε τμήματα όπου η όπτηση ήταν πιο ισχυρή, τα ασβεστιτικά προϊόντα ατελούς καύσης εναποτίθενται στις άκρες των πόρων [(σχημ.5.1.2), υποδεικνύεται με πράσινο βέλος]. Η εναπόθεση σωματιδίων ασβεστίτη στην άκρη κάθε ρηγματώσης σχετίζεται με την μετακίνηση διαλυμάτων κατά τη διάρκεια της ταφής. Η μαύρη τρύπα (Σχημ.5.1.2) περικυκλώνεται από μία λεπτή άσπρη λωρίδα η οποία μετά από ανάλυση σημείων διαπιστώθηκε ότι αποτελείται από σωματίδια ασβεστίτη. Η εμφάνιση μίας άσπρης λωρίδας περιμετρικά των πόρων προϋποθέτει την ύπαρξη μίας πηγής διαλυμένου ασβεστίτη. Ο διαλυμένος ασβεστίτης μπορεί να αποδοθεί στη διαλυτοποίηση της ασβεστιτικής μήτρας ή σε διάλυση σωματιδίων ασβεστίτη που είναι τμήμα των αδρανών. Ωστόσο, στο συγκεκριμένο δείγμα η στοιχειακή ανάλυση έδειξε πως η μήτρα αποτελείται στο μεγαλύτερο ποσοστό από ασβεστίτη, επομένως η

περιμετρική επικάλυψη κόκκων ασβεστίτη στους πόρους του δείγματος αποδίδεται σε διαλυτοποίηση και ανακρυστάλλωση των σωματιδίων ασβεστίτη που βρίσκονται στην ασβεστιτική μήτρα. Πολύ μικρά σωματίδια ασβεστίτη (υποδεικνύονται με κίτρινη βέλος) αποδίδονται σε ασβεστολιθικά προϊόντα ατελούς καύσης. Ο πίνακας 5.1.1 περιγράφει τα βασικά στοιχεία που ανιχνεύτηκαν στην μήτρα και τα αδρανή, καθώς και τα πιθανά ορυκτά που συνθέτουν.



Σχημ.5.1.1: SEM/BSE φωτομικρογραφία του δείγματος A4, απεικονίζοντας ένα τυπικό δείγμα κονιάματος με έμφαση στη μορφολογία των χαλαζιακών αδρανών.



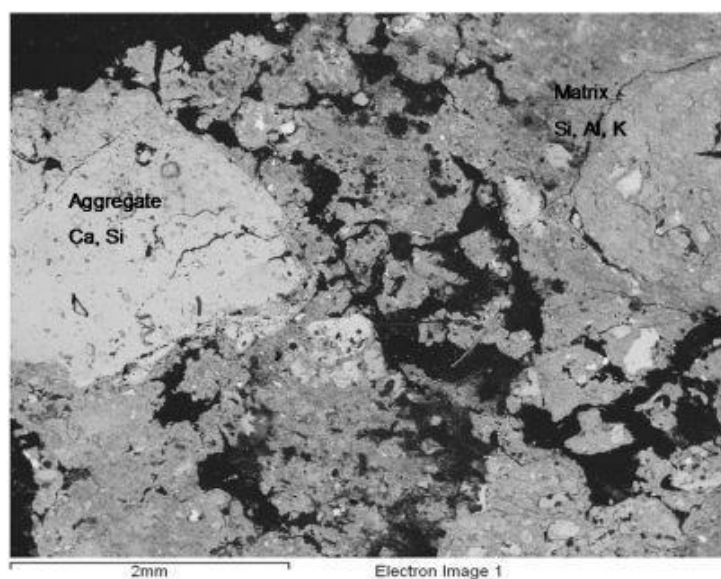
Σχήμα 5.1.2: SEM/BSE φωτομικρογραφία του δείγματος A4, απεικονίζοντας τη στεφάνη αντίδρασης στην μήτρα του κονιάματος

Δείγμα A4	Στοιχεία	Πιθανά ορυκτά
Αδραν	Si, O	Χαλαζίας
	K, Al, Si, O	Αστριοι/ μαρμαρυγίες
	K, Na, Si, O	Κεραμικά (καολινίτης)
Συνδετικό υλικό	Ca, O	Ασβεστίτης
	Si, O	Χαλαζίας

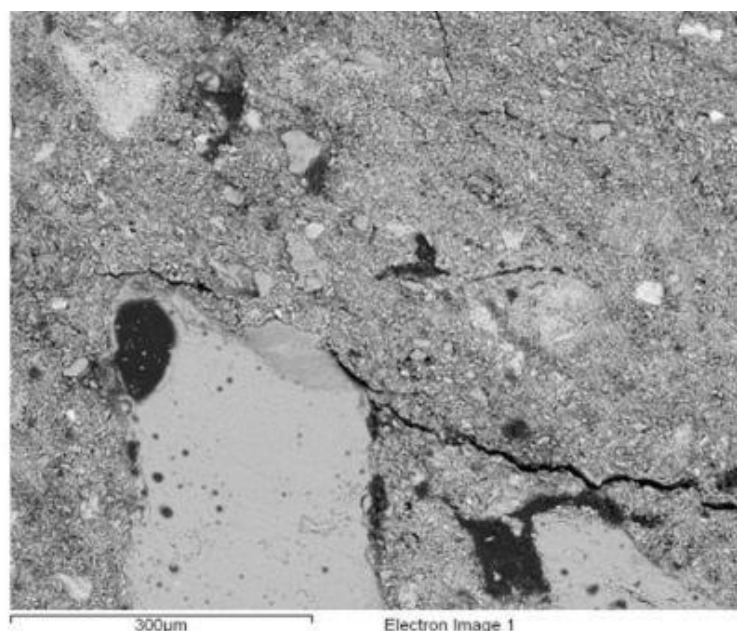
Πίνακας 5.1.1: Τα βασικά στοιχεία που ανιχνεύτηκαν κατά την στοιχειακή ανάλυση στο S.E.M.

• **Δείγμα A5**

Το δείγμα A5 εμφανίζει πολύ διαφορετική μορφολογία σε σχέση με το δείγμα A4, αν και τα δύο δείγματα έχουν συλλεχθεί από το ίδιο μνημείο (Σχημ. 5.1.3 και 5.1.4). Το συνδετικό υλικό αποτελείται από πυριτικά ορυκτά όμοια με τα αδρανή. Η μακροσκοπική παρατήρηση δείχνει ότι πρόκειται για κονίαμα από πηλό. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης σημείων στο SEM υποδεικνύουν ότι το συνδετικό υλικό αποτελείται από κόκκους χαλαζία, άστριους, ενώ τα αδρανή αποτελούνται από σωματίδια χαλαζία με μικρή προσθήκη ασβέστη. Το κονίαμα εμφανίζει ασθενή συνοχή που μπορεί να συνδεθεί με αποσάθρωση του υλικού.



Σχήμα 5.1.3: SEM/BSE φωτομικρογραφία του δείγματος A5 αντιπροσωπεύει την μορφολογία ενός κονιάματος από λάσπη.



Σχήμα 5.1.4: SEM/BSE φωτομικρογραφία δείγματος A5 που απεικονίζει την τυπική μορφολογία του συνδετικού υλικού

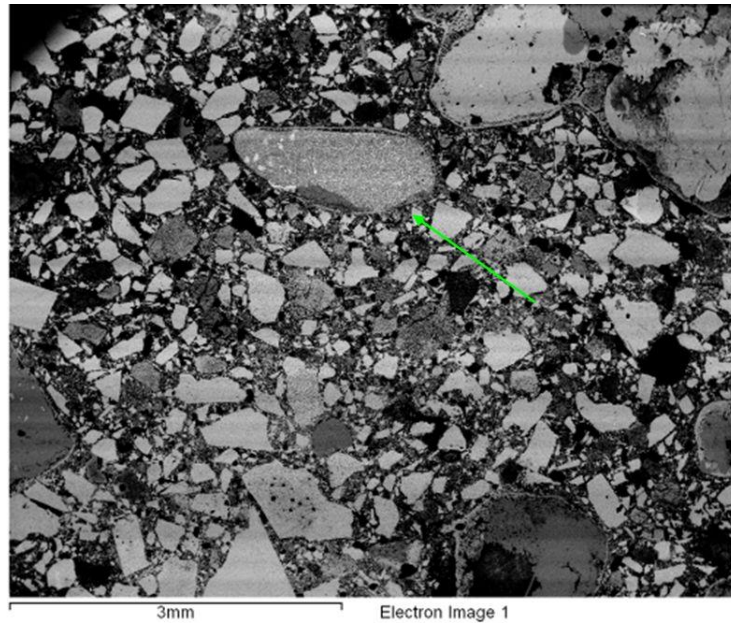
Δείγμα A5	Στοιχεία	Πιθανά ορυκτά
Αδρανή	Si, O K, Al, Si, O K, Na, Si, O	Χαλαζίας Αστριοι/μαρμαρυγίες Καολινίτης
Συνδετικό υλικό	Ca, O Si, O	Ασβεστίτης Χαλαζίας

Πίνακας 5.1.2: Τα βασικά στοιχεία που ανιχνεύτηκαν κατά την στοιχειακή ανάλυση στο S.E.M.

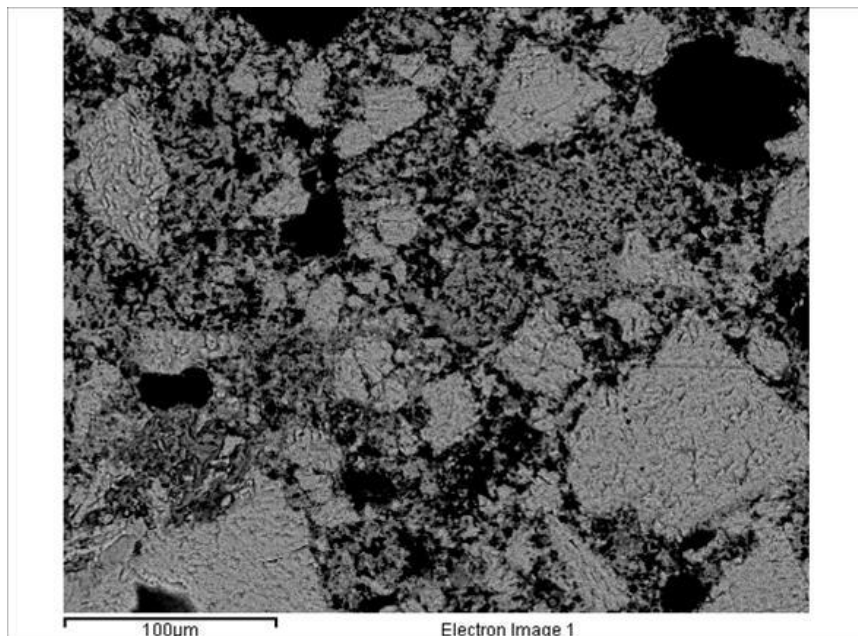
- **Δείγμα A6**

Το σχήμα 5.1.5 απεικονίζει μία φωτομικρογραφία με χρήση ηλεκτρονίων οπίσθιας σκέδασης του δείγματος A6. Το δείγμα αποτελείται από χαλαζία, άστριους και ασβεστιτική μήτρα (Πίνακας 5.1.3). Η μήτρα (συνδετικό υλικό) αποτελείται κυρίως από μικρά ακανόνιστου σχήματος σωματίδια ασβεστίτη. Οι κόκκοι των αδρανών εμφανίζουν όρια συρραφής, αποτέλεσμα της αντίδρασης της μήτρας και των αδρανών (υποδεικνύεται με πράσινο βέλος). Τα όρια συρραφής έχουν μεγάλη διαγνωστική αξία, καθώς δεν συναντώνται στο φυσικό ίζημα. Σύμφωνα με την ανάλυση σημείων (SEM/EDX) τα αδρανή περιέχουν και σημαντική ποσότητα από

σωματίδια χαλαζία. Παρατηρώντας την φωτομικρογραφία της μήτρας του κονιάματος (Σχημ. 5.1.6) οι δεσμοί συνοχής εμφανίζονται ασθενώς σαν αποτέλεσμα της αποσάθρωσης του υλικού.



Σχημ.5.1.5: SEM/BSE φωτομικρογραφία του δείγματος A6, αντιπροσωπεύοντας την μορφολογία του κονιάματος.



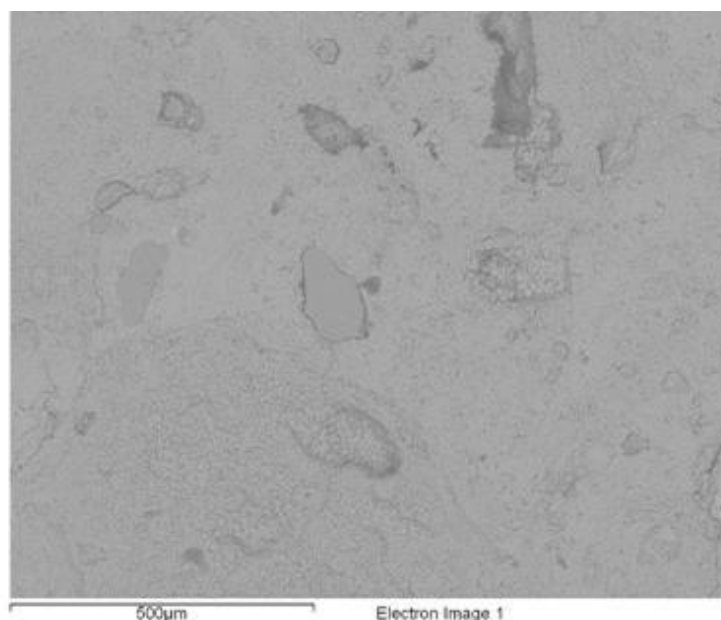
Σχημ.5.1.6: SEM/BSE φωτομικρογραφία του δείγματος A6 απεικονίζοντας την μήτρα του κονιάματος.

Δείγμα A6	Στοιχεία	Πιθανά ορυκτά
Αδρανή	Si, O K, Al, Si, O	Χαλαζίας Αστριοι/μαρμαρυγίες
Συνδετικό υλικό	Ca, O	Ασβεστίτης

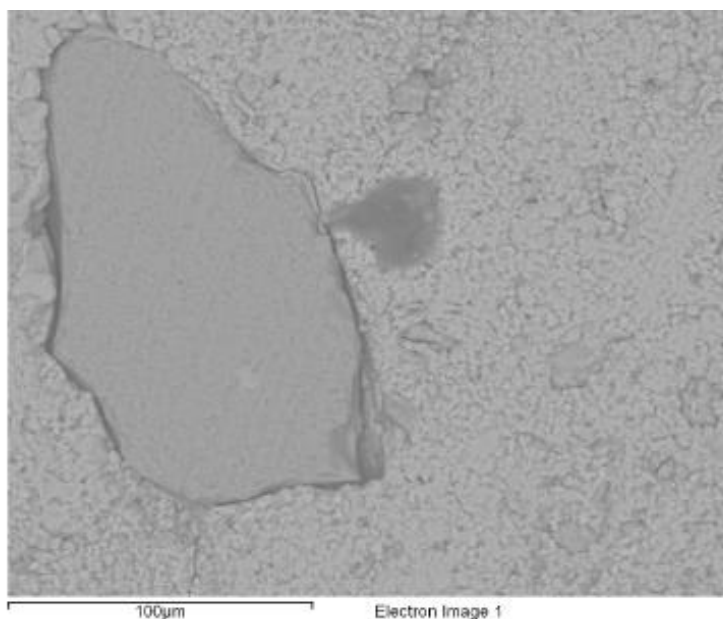
Πίνακας 5.1.3: Τα βασικά στοιχεία που ανιχνεύτηκαν με βάση την στοιχειακή ανάλυση στο SEM/EDXA.

- **Δείγμα B7**

Το δείγμα B7 (Σχήμα 5.1.7 και 5.1.8) αποτελεί κομμάτι καθαρού ασβεστόλιθου και δεν υπάρχουν σαφή όρια μεταξύ αδρανών και μήτρας. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων έδειξε ότι το δείγμα αποτελείται σε μεγαλύτερο ποσοστό από σωματίδια ασβεστίου, το οποίο αποτελεί το συχνότερα απαντώμενο στοιχείο. Πολύ σπάνια ανιχνεύτηκαν σωματίδια χαλαζία σε μικρές περιοχές. Πιθανώς να πρόκειται για ένα κομμάτι ασβεστίτη το οποίο δεν αναμείχθηκε σωστά με το υπόλοιπο κονίαμα.



Σχημ.5.1.7: SEM/BSE φωτομικρογραφία του δείγματος B7 που δείχνει ένα ομοιογενώς κατανομημένο ασβεστολιθικό κομμάτι κονιάματος.



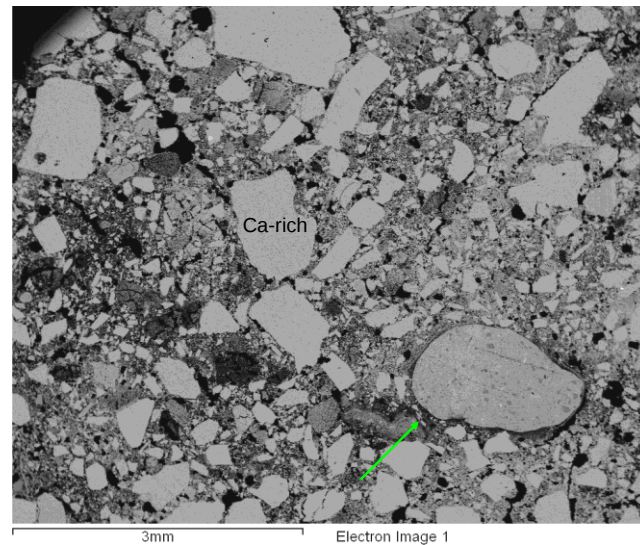
Σχημ. 5.1.8: SEM/BSE φωτομικρογραφία του δείγματος B7, απεικονίζοντας ένα ασβεστολιθικό κομμάτι κονιάματος.

Δείγμα B7	Στοιχεία	Πιθανά ορυκτά
Αδρανή	Δεν ανιχνεύτηκαν	
Συνδετικό υλικό	Ca, O	Ασβεστίτης

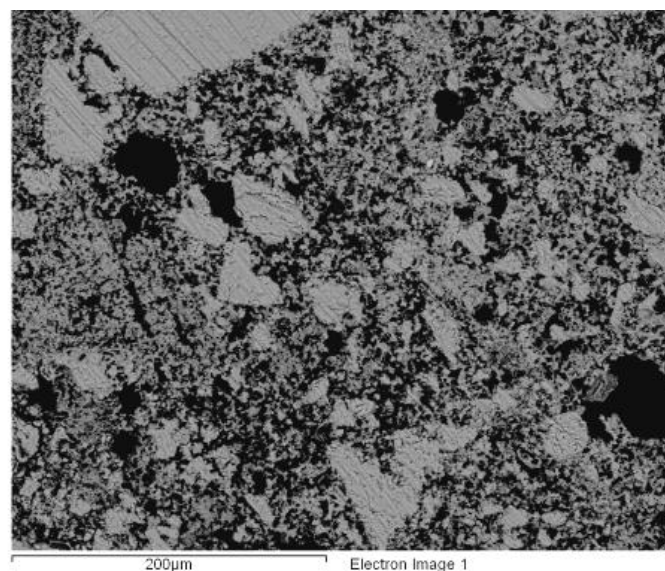
Πίνακας 5.1.4: Τα βασικά στοιχεία που ανιχνεύτηκαν κατά τη διάρκεια της στοιχειακής ανάλυσης χρησιμοποιώντας στο SEM.

- **Δείγμα B10**

Το δείγμα B10 (Σχημ. 5.1.9 και 5.1.10) αποτελείται κυρίως από σωματίδια ασβεστίτη. Το μέσο μέγεθος κάθε σωματιδίου είναι 0,5-1,5χιλ. Τόσο το συνδετικό υλικό όσο και τα αδρανή αποτελούνται από ασβεστίτη. Χαρακτηριστική είναι η στεφάνη αντίδρασης ανάμεσα στο συνδετικό υλικό και τα αδρανή (υποδεικνύεται με πράσινο βέλος) . Η μορφολογική δομή του κονιάματος δείχνει πολύ χαμηλή συνοχή μεταξύ των σωματιδίων, γεγονός που αποδίδεται στην αποδόμηση του υλικού (Σχημ.5.1.10).



Σχημ. 5.1.9: SEM/BSE φωτομικρογραφία του δείγματος B10 που δείχνει την μορφολογία του συνδετικού υλικού και των αδρανών του κονιάματος



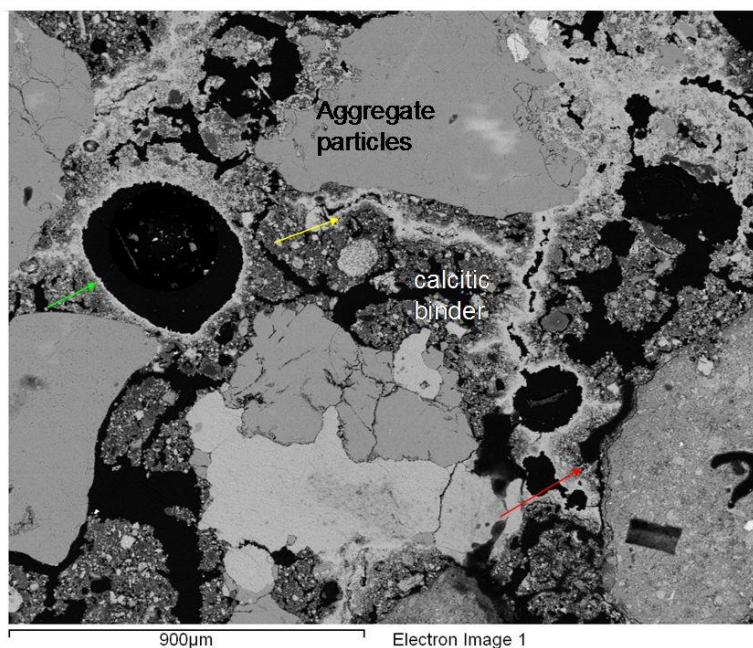
Σχημ.5.1.10: SEM/BSE φωτομικρογραφία του συνδετικού υλικού του δείγματος B10.

Δείγμα B10	Στοιχεία	Πιθανά ορυκτά
Αδρανή	Si, O K, Al, Si, O	Χαλαζίας Αστριοι/μαρμαρυγίες
Συνδετικό υλικό	Ca, O Si, O	Ασβεστίτης Χαλαζίας

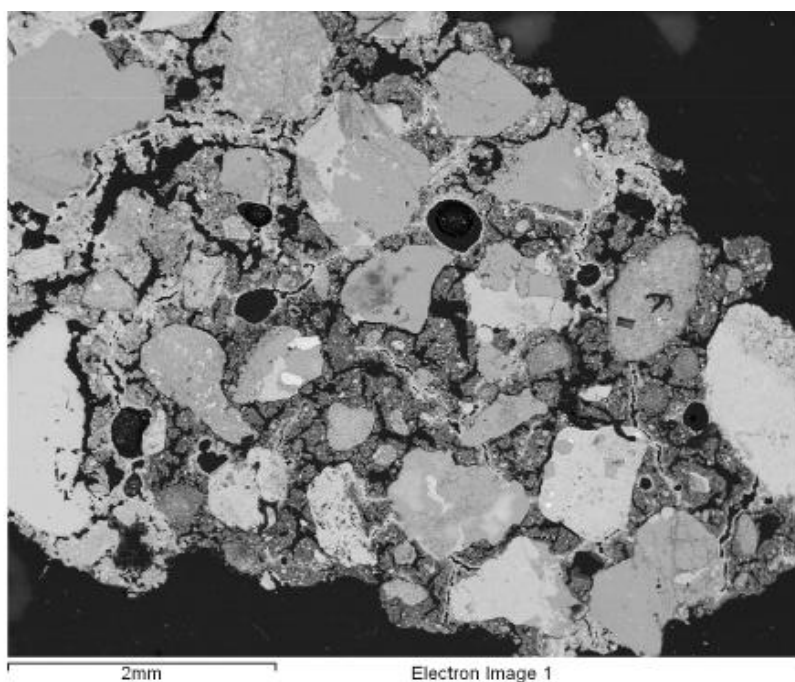
Πίνακας 5.1.5: Τα βασικά στοιχεία που ανιχνεύτηκαν χρησιμοποιώντας το SEM.

- **Δείγμα B9**

Οι φωτομικρογραφίες του δείγματος 5.1.11 είναι αντιπροσωπευτικές των αντιδράσεων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια παραγωγής του κονιάματος. Οι μαύρες τρύπες είναι ενδείξεις πορώδους επιφάνειας. Οι πόροι περικυκλώνονται από γκρι γραμμές οι οποίες αποδίδονται σε ανακρυσταλλωμένα σωματίδια ασβεστίτη (υποδεικνύονται με πράσινο βέλος). Τα όρια συρραφής (υποδεικνύονται με κόκκινο βέλος), αποτελούν απόδειξη της αντίδρασης μεταξύ συνδετικού υλικού και αδρανών. Η ανοιχτού γκρι χρώματος γραμμή στο συνδετικό υλικό (υποδεικνύεται με κίτρινο βέλος) πιθανώς συνδέεται με επανακατακρήμνιση ασβεστίτη, καθώς τα σωματίδια που την αποτελούν είναι ελαφρύτερα στοιχεία σε σχέση με την ασβεστιτική μήτρα. Η ανάλυση σημείων στο SEM (Πίνακας 5.1.6) αποδεικνύει ότι τα αδρανή αποτελούνται κυρίως από σωματίδια πλούσια σε Si καθώς και άστριους. Ωστόσο η μήτρα αποτελείται από σωματίδια πλούσια σε ασβέστιο και πυρίτιο (κάποια σωματίδια πυριτίου πιθανών προέρχονται από τα αδρανή κι έχουν ενσωματωθεί στη μήτρα). Το μέγεθος των αδρανών κυμαίνεται μεταξύ (Σχημ. 5.1.12) 0.5-1χιλ.



Σχημ. 5.1.1: SEM/BSE φωτομικρογραφία του δείγματος B9, απεικονίζονται το συνδετικό υλικό, τα αδρανή και τις περιμετρικές ζώνες αντίδρασης του ασβεστιτικού συνδετικού υλικού.



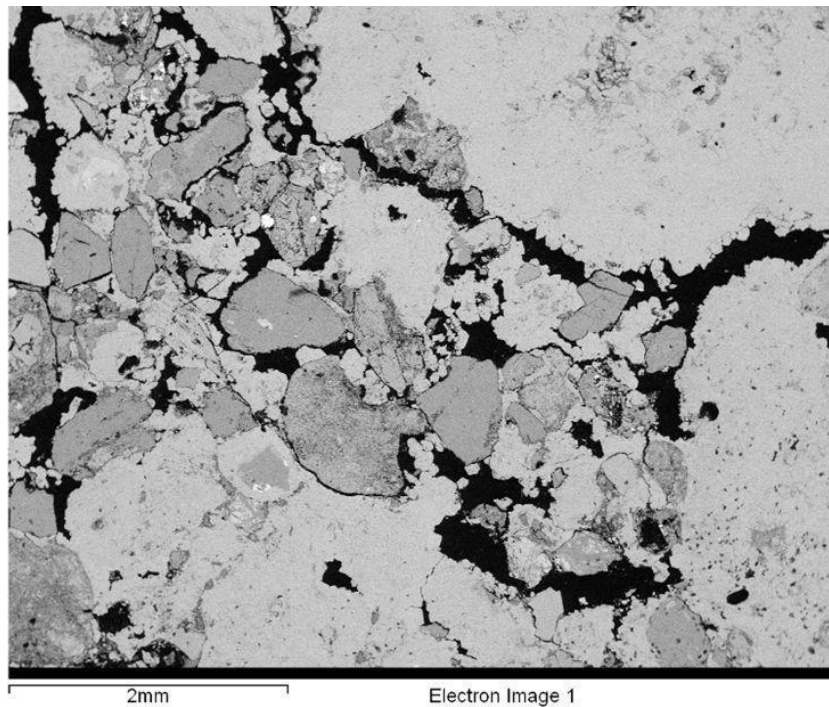
Σχημ.5.1.12: Φωτομικρογραφία του δείγματος B9 σε μικρότερη μεγέθυνση καλύπτοντας ολόκληρη την επιφάνεια του δείγματος.

Δείγμα B10	Στοιχεία	Πιθανά ορυκτά
Αδρανή	Si, O Si, Al, K, O Ca, O	Χαλαζίας άστριοι ασβεστίτης
Συνδετικό υλικό	Ca, O Si, O	Ασβεστίτης Χαλαζίας

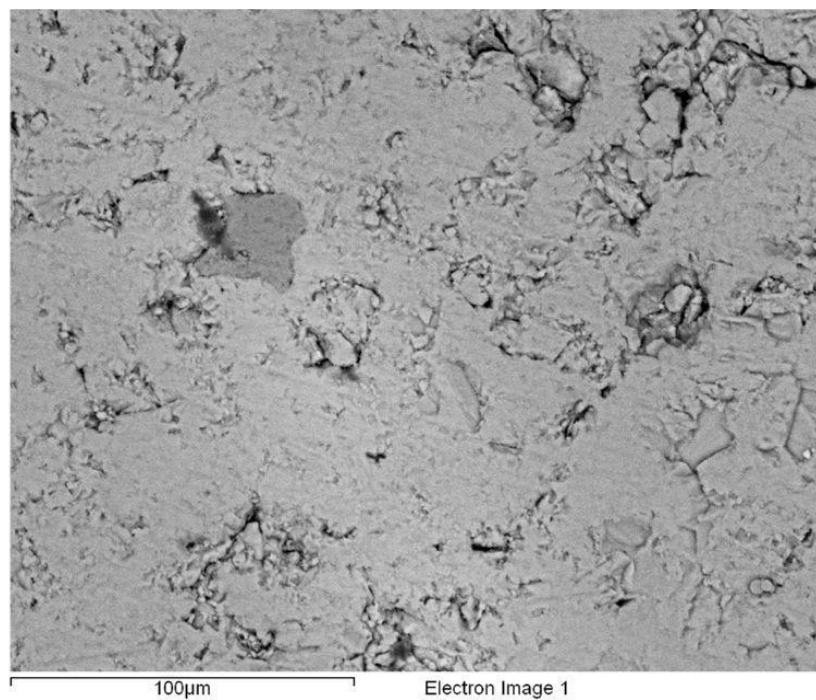
Πίνακας 5.1.6: Τα βασικά στοιχεία που ανιχνεύτηκαν κατά την στοιχειακή ανάλυση στο SEM.

- **Δείγμα C5**

Η φωτομικρογραφία του δείγματος C5 δείχνει ότι τα αδρανή και το συνδετικό υλικό δεν έχουν αναμειχθεί σωστά (Σχημ. 5.1.13 και 5.1.14). Το συνδετικό υλικό αποτελείται από ομοιογενώς αναμεμειγμένα σωματίδια ασβεστίτη και τα αδρανή αποτελούνται από ένα μίγμα σωματιδίων ασβεστίτη μαζί με πυριτικά ορυκτά και άστριους (Πίνακας 5.1.7). Το δείγμα C5 διαφέρει από τα υπόλοιπα δείγματα που συλλέχθηκαν από τους Μακεδονικούς τάφους καθώς δεν διακρίνονται όρια συρραφής μεταξύ αδρανών και συνδετικού υλικού.



Σχήμ 5.1.13: Φωτομικρογραφία του δείγματος C5 που απεικονίζει την μορφολογία της συνολικής επιφάνειας του κονιάματος



Σχημ. 5.1.14: Φωτομικρογραφία του δείγματος C5 που απεικονίζει την μορφολογία του συνδετικού υλικού.

Δείγμα C5	Στοιχεία	Πιθανά ορυκτά
Αδρανή	Si, O K, Al, Si, O	Χαλαζίας Αστριοι
Συνδετικό υλικό	Si, O, Ca	Χαλαζίας, Ασβεστίτης

Πίνακας 5.1.7: Τα βασικά ορυκτά που ανιχνεύτηκαν στο SEM για το δείγμα C5

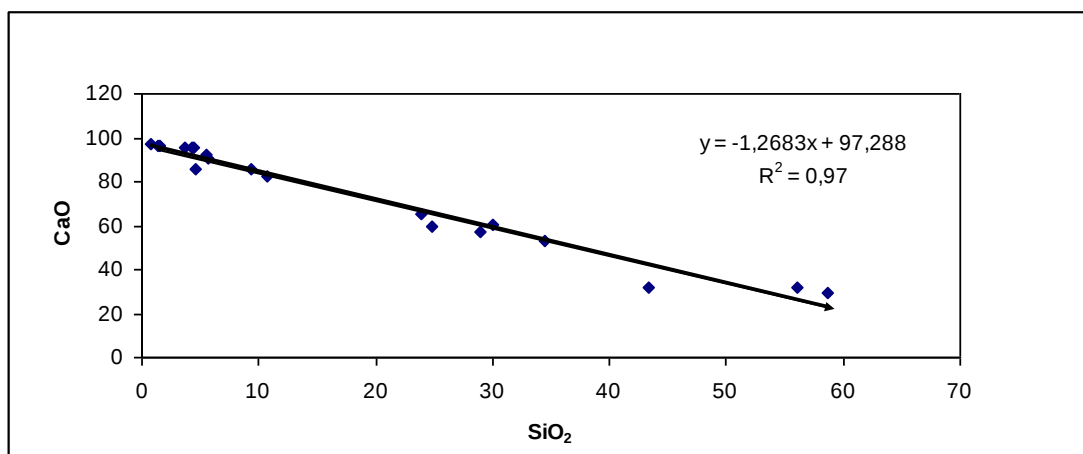
Ανάλυση οξειδίων

Η ανάλυση οξειδίων παρουσιάζεται στον πίνακα 5.1.8. Η ανάλυση της σύνθεσης για το σύνολο των δειγμάτων απεικονίζεται στα σχήματα 5.1.15-5.1.16. Τα διαγράμματα συγκρίνουν το περιεχόμενο του διοξειδίου του πυριτίου με το περιεχόμενο του οξειδίου του ασβεστίου στα δείγματα κονιαμάτων. Το διάγραμμα στο σχήμα 5.1.15 δείχνει μία ισχυρή γραμμική σχέση που εκφράζεται από την εξίσωση $\text{CaO} = -1,3\text{SiO}_2 + 97,3$ ($R^2 = 0,97$). Το ποσοστό περιεκτικότητας του ασβέστη στα δείγματα είναι αντιστρόφως ανάλογο με το ποσοστό περιεκτικότητας του διοξειδίου του πυριτίου. Σε γενικές γραμμές τα κονιάματα είναι μίγματα ασβέστη-χαλαζία γι' αυτό εμφανίζουν αντιστρόφως ανάλογη σχέση.

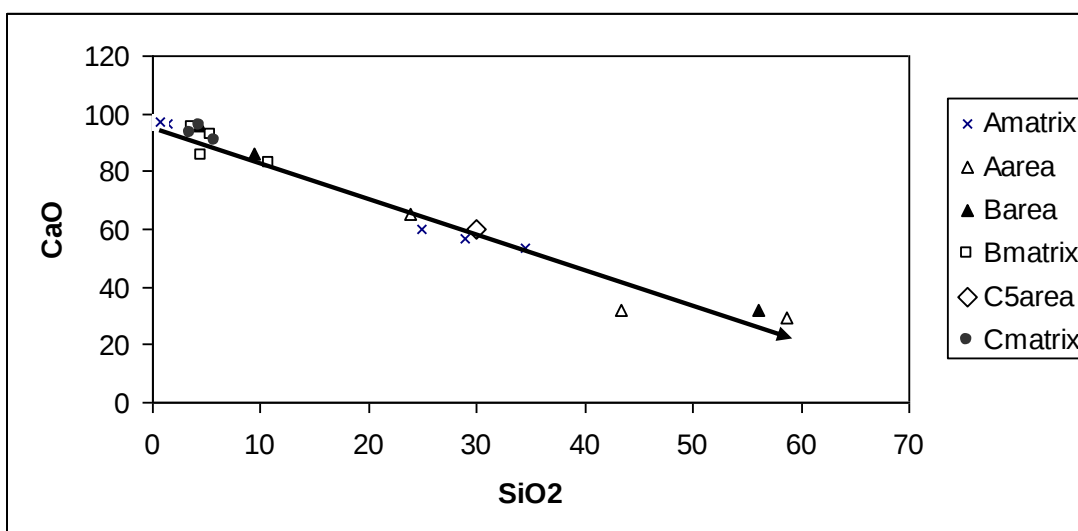
Το σχήμα 5.1.16 δείχνει τα σχετικά ποσοστά του οξειδίου του πυριτίου σε σχέση με το ποσοστό του οξειδίου του αλουμινίου σε τρεις ομάδες δειγμάτων A, B και C. Το ποσοστά του οξειδίου του ασβεστίου στα περισσότερα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 80-96%, συνεπώς τα δείγματα κονιαμάτων αποτελούν ασβεστοκονιάματα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης σημείων το δείγμα που παρουσιάζει μεγάλη διαφορετικότητα στη σύνθεση είναι το δείγμα A. Το διάγραμμα στο σχήμα 5.1.16 δείχνει ότι η ανάλυση ολόκληρης της επιφάνειας του δείγματος A κυμαίνεται μεταξύ 43 έως 60%, ενώ οι τιμές για το οξείδιο του πυριτίου κυμαίνονται μεταξύ 45-20% για την μήτρα του κονιάματος. Σε μία μέτρηση του συνδετικού υλικού του δείγματος A6 ανιχνεύτηκε ποσοστό ασβέστη που φτάνει το 96,61% και οφείλεται σε συγκεντρωμένα σωματίδια ασβέστη. Ομοίως και η ανάλυση των υπόλοιπων δειγμάτων (ομάδες B και C) δείχνει ότι αποτελούνται κυρίως από ασβέστη. Συμπερασματικά η στοιχειακή ανάλυση οξειδίων αποδεικνύει πως τα κονιάματα από τον Μακρύγιαλο Πιερίας αποτελούν είναι μίγματα ασβέστη-πυριτικών αδρανών.

<i>Sample ID</i>	<i>Na₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>SO₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>CaO</i>	<i>Fe₂O₃</i>
<i>A4area</i>	0,52	1,2	6,18	58,68	na	0,65	29,66	1,52
<i>A4matrix1</i>	na	2,32	5,38	34,47	na	0,15	53,22	2,27
<i>A4matrix2</i>	na	2,93	6,11	24,85	na	0,69	59,72	2,89
<i>A4matrix3</i>	na	2,32	6,84	28,93	na	0,8	56,88	3,21
<i>A5area</i>	1,22	2,26	13,19	43,35	na	2,19	32,07	4,53
<i>A6area</i>	1,01	1,19	4,81	23,88	0,28	2,29	64,95	1,07
<i>A6matrix1</i>	na	1,29	na	1,49	na	na	96,5	Na
<i>A6matrix2</i>	0,3	1,06	na	1,32	0,19	na	96,61	Na
<i>A6matrix3</i>	0,01	1,04	0,51	0,69	na	0,01	96,95	Na
<i>B7 area</i>	na	na	4,6	9,37	na	na	86,02	Na
<i>B7matrix1</i>	na	na	2,21	4,61	na	na	85,31	Na
<i>B7matrix2</i>	0,14	0,92	3,69	10,78	na	0,6	82,8	1,06
<i>B10area</i>	na	na	na	4,43	na	na	95,57	Na
<i>B9area</i>	2,31	0,72	6,24	56,04	na	1,45	31,66	1
<i>B9matrix1</i>	na	0,44	0,93	5,45	na	0,1	92,42	0,51
<i>B9matrix2</i>	na	0,22	0,55	3,65	na	na	95,15	0,19
<i>C5matrix1</i>	na	1,11	1,87	5,66	na	na	90,7	0,67
<i>C5matrix2</i>	na	na	na	4,27	na	na	95,73	Na
<i>C5area3</i>	0,47	1,08	5,32	30,02	na	1,08	60,18	1,58

Πίνακας 5.1.8: Ανάλυση οξειδίων χρησιμοποιώντας το SEM, με αναγωγή στο 100%.



Σχημ. 5.1.15: Διάγραμμα που αποδεικνύει την σχέση μεταξύ CaO vs SiO₂ δείχνοντας ότι συνδέονται με μία δυνατή γραμμική σχέση.



Σχημ. 5.1.16: CaO vs SiO₂ για δείγματα κονιαμάτων

Συμπερασματικά, η ανάλυση της σύνθεσης των κονιαμάτων χρησιμοποιώντας το SEM, παρείχε πολύτιμες πληροφορίες για τα σχετικά ποσοστά που αποτελούν την μήτρα και τα αδρανή στα κονιάματα, ωστόσο περεταίρω εφαρμογή ορυκτολογικής ανάλυσης απαιτείται για την ανίχνευση των βασικών ορυκτών που αποτελούν τα κονιάματα. Τα δείγματα των κονιαμάτων πρέπει να εξετασθούν με ορυκτολογικές μεθόδους καθώς η στοιχειακή ανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρουσιάζει μειωμένη ακρίβεια καθώς τα κονιάματα είναι ετερογενή υλικά. Συνολικά, η εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) σε

συνδυασμό με την στοιχειακή ανάλυση, έδωσε πολύτιμα στοιχεία για την μορφολογία του συνδετικού υλικού και των αδρανών. Ακόμη η εξέταση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε πως υπάρχουν ενδείξεις ανακρυστάλλωσης και διαλυτοποίησης του ασβεστίτη στην μήτρα των κονιαμάτων. Τα περισσότερα δείγματα εμφάνισαν ασθενής δεσμούς συνοχής που αποδίδονται σε αποσάθρωση του υλικού. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής και μικρο-μορφολογικής ανάλυσης θα ενισχύσουν την ορθή ερμηνεία των αποτελεσμάτων της ανάλυσης σταθερών ισοτόπων. Ακόμη, τα αναλυτικά αποτελέσματα της στοιχειακής και μορφολογικής ανάλυσης θα δείξουν την επιρροή της στοιχειακής και ορυκτολογικής σύνθεσης στην διαμόρφωση των αποτυπωμάτων σταθερών ισοτόπων.

5.1.2 Ανάλυση σταθερών ισοτόπων Ελληνιστικών κονιαμάτων

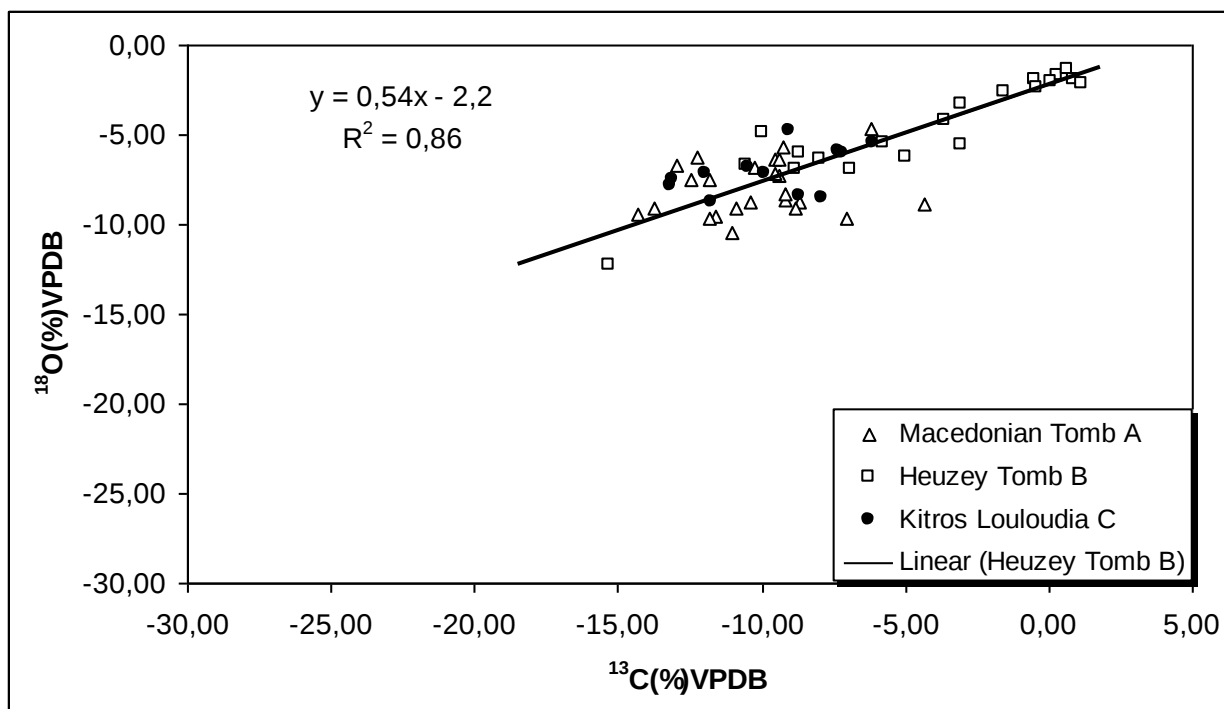
Η στοιχειακή και μικρο-μορφολογική ανάλυση έδειξε ότι τα περισσότερα δείγματα κονιαμάτων αποτελούνται από ασβεστιτική μήτρα και χαλαζιακά αδρανή. Η ανάλυση σταθερών ισοτόπων C και O παρέχει πληροφορίες για της περιβαλλοντικές συνθήκες κατά την δημιουργία του ασβεστίτη, την προέλευση των ανθρακικών αλάτων και μπορεί να προσδιορίσει ίχνη διάβρωση των κονιαμάτων. Οι ισοτοπικές τιμές για το σύνολο των δειγμάτων (ομάδες A, B και C) παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1.9. Οι τιμές για τον άνθρακα και το οξυγόνο $\delta^{13}\text{C}_{\text{matrix}}$ και $\delta^{18}\text{O}_{\text{matrix}}$ κυμαίνονται μεταξύ -14,31 έως 1,16‰ και -12,31 έως -2,07‰ (VPDB), αντίστοιχα. Οι ισοτοπικές τιμές αποτυπώνονται στο σχήμα 5.1.17. Επιπροσθέτως, συγκριτικά διαγράμματα με ισοτοπικές τιμές από βιβλιογραφικά δεδομένα παρατίθενται στα σχήματα 5.1.18, 5.1.19. Ακόμη οι διακυμάνσεις των ισοτοπικών τιμών από εξωτερική προς την εσωτερική στρωματογραφική τομή παρατίθενται στα σχήματα 5.1.21-5.1.23.

Ανάλυση σταθερών ισοτόπων

Κωδ.Δείγματος	Περιγραφή	^{13}C (‰) VPDB	^{18}O (‰) VPDB
A1-3	Εσωτερικό στρώμα	-11,06	-10,41
A2-2	Ενδιάμεσο στρώμα	-7,07	-9,65
A2-3	Εσωτερικό στρώμα	-11,61	-9,53
A3-1	Εξωτερικό στρώμα	-10,26	-6,80
A3-2	Ενδιάμεσο στρώμα	-9,22	-8,64
A3-3	Εσωτερικό στρώμα	-9,52	-6,34
A4-1	Εξωτερικό στρώμα	-9,15	-8,31
A4-2	Ενδιάμεσο στρώμα	-8,68	-8,78
A4-3	Εσωτερικό στρώμα	-11,84	-7,50
A5-1	Εξωτερικό στρώμα	-12,27	-6,29
A5-2	Ενδιάμεσο στρώμα	-13,75	-9,08
A5-3	Εσωτερικό στρώμα	-14,35	-9,49
A6-1	Εξωτερικό στρώμα	-12,44	-7,48
A6-2	Ενδιάμεσο στρώμα	-4,32	-8,91
A6_3	Εσωτερικό στρώμα	-8,83	-9,09
A7-1	Εξωτερικό στρώμα	-6,20	-4,61
A7-3	Εσωτερικό στρώμα	-9,42	-7,27
A8-1	Εξωτερικό στρώμα	-10,41	-8,73
A8-2	Ενδιάμεσο στρώμα	-11,81	-9,60
A9-1	Εξωτερικό στρώμα	-12,96	-6,65
A10-1	Εξωτερικό στρώμα	-9,38	-6,36
A10-2	Ενδιάμεσο στρώμα	-10,89	-9,13
A11-1	Εξωτερικό στρώμα	-9,29	-5,68
A11-2	Εσωτερικό στρώμα	-9,55	-7,18
B1-1	Εξωτερικό στρώμα	-1,55	-2,61
B1-2	Εσωτερικό στρώμα	0,86	-1,95
B2-1	Εξωτερικό στρώμα	0,29	-1,70
B3-1	Εξωτερικό στρώμα	-0,48	-1,88
B3-2	Ενδιάμεσο στρώμα	0,66	-1,32
B4-1	Εξωτερικό στρώμα	0,08	-2,07

B4-2	Ενδιάμεσο στρώμα	-9,93	-4,90
B5-1	Εξωτερικό στρώμα	-4,95	-6,19
B5-2	Ενδιάμεσο στρώμα	-8,67	-6,01
B6-1	Εξωτερικό στρώμα	1,16	-2,11
B6-2	Ενδιάμεσο στρώμα	-3,04	-3,33
B7-1	Εξωτερικό στρώμα	-8,80	-6,88
B8-1	Εξωτερικό στρώμα	-0,43	-2,39
B8-2	Εσωτερικό στρώμα	-10,57	-6,67
B9-1	Εξωτερικό στρώμα	-5,77	-5,48
B9-2	Εσωτερικό στρώμα	-15,32	-12,31
B10-1	Εξωτερικό στρώμα	-3,07	-5,55
B10-2	Εσωτερικό στρώμα	-6,91	-6,89
B11-1	Εξωτερικό στρώμα	-7,96	-6,37
B11-2	Εσωτερικό στρώμα	-3,61	-4,21
C1-1	Εξωτερικό στρώμα	-6,14	-5,48
C1-2	Εξωτερικό στρώμα	-9,91	-7,16
C2	Εξωτερικό στρώμα	-7,34	-5,86
C3	Εξωτερικό στρώμα	-9,01	-4,72
C4	Εξωτερικό στρώμα	-8,67	-8,36
C5	Εξωτερικό στρώμα	-7,87	-8,49
C6	Εξωτερικό στρώμα	-13,20	-7,79
C7	Εξωτερικό στρώμα	-11,78	-8,73
C8	Εξωτερικό στρώμα	-13,14	-7,48
C9	Εξωτερικό στρώμα	-11,96	-7,21
C10	Εξωτερικό στρώμα	-10,50	-6,80
C11	Εξωτερικό στρώμα	-7,22	-6,02

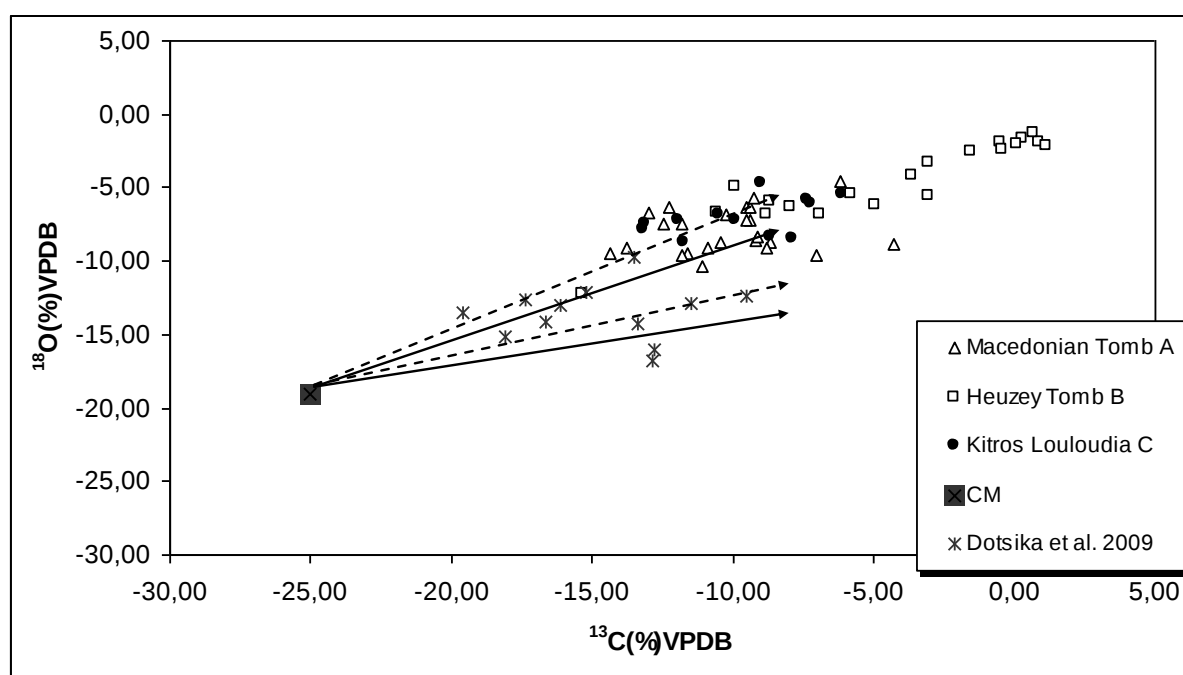
Πίνακας 5.1.9: Τιμές σταθερών ισοτόπων για άνθρακα και οξυγόνο



Σχμή 5.1.17: Διάγραμμα ισοτοπικών τιμών του συνόλου των δειγμάτων Α, Β και Γ

Οι ισοτοπικές τιμές τριών διαφορετικών αρχαιολογικών τοποθεσιών αποτυπώνονται στο σχήμα 5.1.17. Είναι ευκρινές ότι τα δείγματα με διαφορετική σύσταση παρουσιάζουν διαφορετικές ισοτοπικές τιμές. Τα δείγματα της ομάδας Β περιέχουν πολύ υψηλό ποσοστό ασβέστη (περισσότερο από 80%), εμφανίζουν μία τάση προς πιο βαριές $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ ισοτοπικές τιμές. Σε αυτήν την ομάδα δειγμάτων τα αδρανή είναι δυσδιάκριτα σε σχέση με το συνδετικό υλικό και κατά τόπους όπου εντοπίστηκαν κόκκοι αδρανών ήταν ασβεστιτικής προέλευσης. Οι ασβεστιτικοί κόκκοι περιέχουν ισοτοπικά βαρύτερα ασβεστιτικά αδρανή με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν βαρύτερες ισοτοπικές τιμές. Για τα δείγματα Α και C, το κομμάτι των αδρανών αποτελείται από χαλαζιακούς κόκκους και μικρές ποσότητες από άστριους. Τα πυριτικά αδρανή δεν αναμένεται να επηρεάσουν την ισοτοπική σύσταση των ασβεστοκονιαμάτων, καθώς δεν αντιδρούν με το H_3PO_4 κατά τη διάρκεια της ισοτοπικής ανάλυσης. Ωστόσο, η ισοτοπική τιμή των δειγμάτων με μεγάλη περιεκτικότητα σε πυριτικά αδρανή είναι δυνατό να επηρεαστεί καθώς η ποσότητα του ανθρακικού υλικού που αναλύεται είναι τελικά μικρότερη. Εκτός από την χημική και ορυκτολογική σύσταση πολλές παράμετροι πρέπει να εξετασθούν για να ερμηνευτούν τα αποτελέσματα της ισοτοπικής ανάλυσης.

Η ισοτοπική τιμή των ανθρακικών υλικών ορίζεται από την ισοτοπική σύσταση του ατμοσφαιρικού CO₂ και του νερού, αλλά και στον βαθμό που χρειάζεται να επιτευχθεί ισοτοπική ισορροπία (Dotsika *et al.* 2009). Η ισοτοπική ισορροπία εκφράζεται μέσω του παράγοντα κλασμάτωσης των ενώσεων ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$). Τα δείγματα της ομάδας B εμφανίζουν πιο θετικές τιμές, ενώ τα δείγματα της ομάδας A και Γ είναι πιο αρνητικές. Το σχήμα 5.1.18 αναπτύχθηκε με σκοπό την παρουσίαση των αποτελεσμάτων.



Σχημ. 5.1.18: Συγκριτικό διάγραμμα με βιβλιογραφικές τιμές

Το σχήμα 5.2.18 συγκρίνει τις τιμές που αποκτήθηκαν μετά από αναλύσεις σε πιο σύγχρονα κονιάματα Dotsika *et al.* (2009) με τα τρέχοντα δείγματα. Το σημείο CM $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ μεταξύ -27‰ και -20‰) και $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = -19\text{‰}$) αντιπροσωπεύει την σύσταση του ασβεστίτη που έχει σχηματισθεί με την απορρόφηση του CO₂ από την ατμόσφαιρα χρησιμοποιώντας την ισοτοπική τιμή του νερού της περιοχής (Dotsika *et al.* 2009). Πρόκειται για σημείο που έχει προσδιορισθεί χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα πάνω στην ισοτοπική κλασμάτωση του ασβεστίτη από την μελέτη των Kosednar-Legenstein (2008).

Οι ισοτοπικές τιμές για $^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ και $^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ υπολογίζονται ως ακολούθως: τις τελευταίες δεκαετίες η ισοτοπική τιμή του $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ κυμαίνεται από -6 έως -9 (Ghosh and Brand 2003). Η ισοτοπική κλασμάτωση του $^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ περιγράφεται από

την εξίσωση (1), σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα των Kosednar-Legenstein (2008):

$$^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - ^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -18 \quad (1)$$

$$^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - (-6) = -18$$

$$^{13}\text{C}_{\text{calcite}} + 6 = -18$$

$$^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = -24 \quad (\text{to } -27)$$

Το ^{18}O του ασβεστίτη εξαρτάται τις τιμές του O που περιέχεται στο $\text{CO}_2(\text{gas})$ και του OH^- σε ισχυρά αλκαλικά περιβάλλοντα. Η ισοτοπική σύσταση του $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ εκφράζεται μέσω της εξίσωσης (2), που αναπτύχθηκε από τους Usdowski και Hoefs (1993) αλλά και από τους O'Neil and Barnes (1971).

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 1/3^{18}\text{O}_{\text{OH}^-} + 2/3^{18}\text{O}_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

Το $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ για την Μακεδονία (20°C) κυμαίνεται μεταξύ -36.5 και -35.5 ‰ VPDB (Dotsika et al. 2010). Επιπροσθέτως, η τιμή του $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}^-}$, μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τις παρακάτω εξισώσεις, σύμφωνα με την ισοπική κλασμάτωση των H_2O και OH^- : $\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-} = 1.042 - 1(T=20^\circ\text{C})$

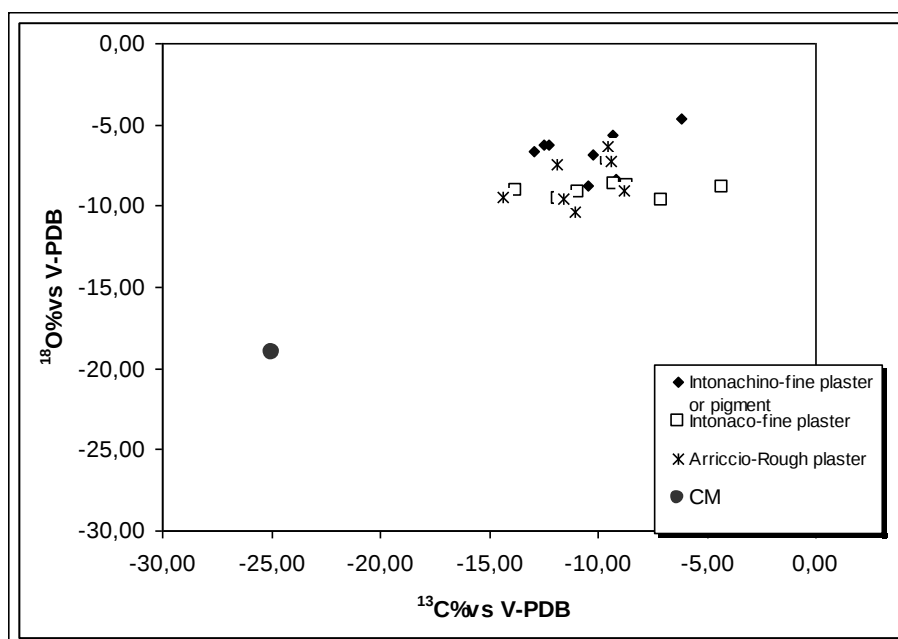
$[\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}^-} = \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - (\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-} - 1) \times 1,000]$ ισοδυναμεί με -78% . Η ισοτοπική σύσταση του $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ είναι 10% VPDB (Usdowski and Hirschfeld 2000). Συνεπώς για $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}^-} = -78$ και για $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2} = 10$ χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2)

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 1/3(-78) + 2/3(10) = -19,33$$

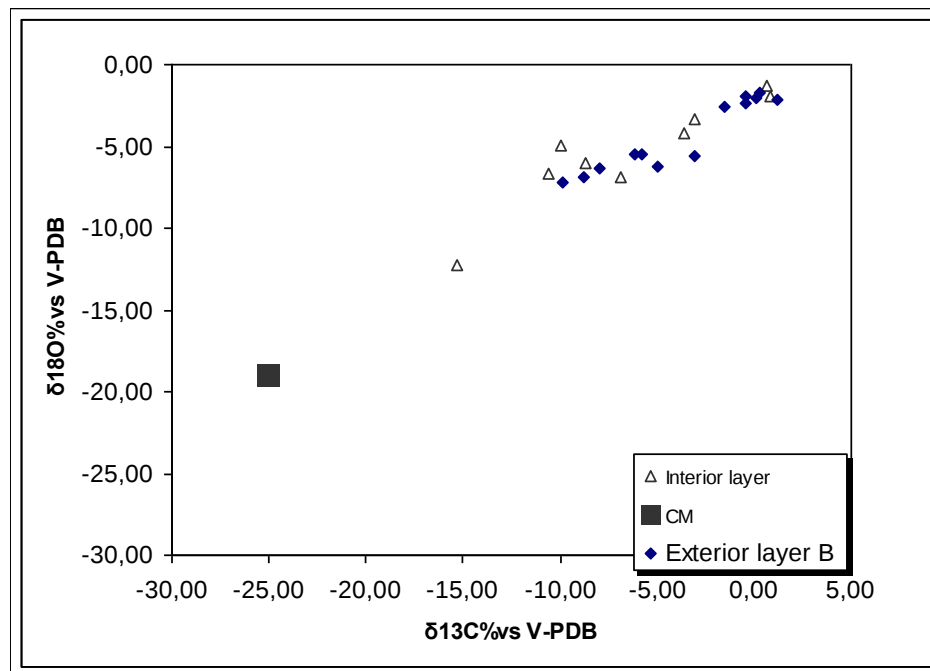
Συμπερασματικά, το σημείο CM στο (Σχημ. 5.2.17) ($\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} > -27\%$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} > -19\%$) έχει προσδιορισθεί πειραματικά και εκφράζει την κατακρίμνηση του ασβεστίτη με ταυτόχρονη απορρόφηση CO_2 και χρησιμοποιώντας το τοπικό νερό για την Μακεδονία. Επιπροσθέτως το σημείο CM αντιπροσωπεύει τις συνθήκες σχηματισμού του ασβεστίτη μετά την πρώτη ανταλλαγή CO_2 με την ατμόσφαιρα, έτσι αντιπροσωπεύει τις συνθήκες σχηματισμού των ασβεστιτικών κονιαμάτων. Οι τιμές που πλησιάζουν το σημείο CM αντιπροσωπεύουν την ισοτοπική σύσταση για την κατακρίμνηση του ασβεστίτη σε ένα ομοιογενές Ca^{2+} διάλυμα με pH 12.8 που έχει προκληθεί από την απορρόφηση CO_2 απευθείας από την $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = -25\%$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = -20\%$ (Dietzel et al., 1992).

Συγκρίνοντας τα δεδομένα της παρούσας εργασίας με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για κονιάματα 12 αι. μ.Χ, πρωταρχικά είναι εμφανές ότι τα παλαιότερα κονιάματα παρουσιάζουν πιο θετικές τιμές ($4^{\text{ος}}$ αι.π.Χ). Τα ασβεστιτικά κονιάματα συνεχίζουν την ανταλλαγή ατμοσφαιρικού CO_2 με το πέρασμα των χρόνων, με

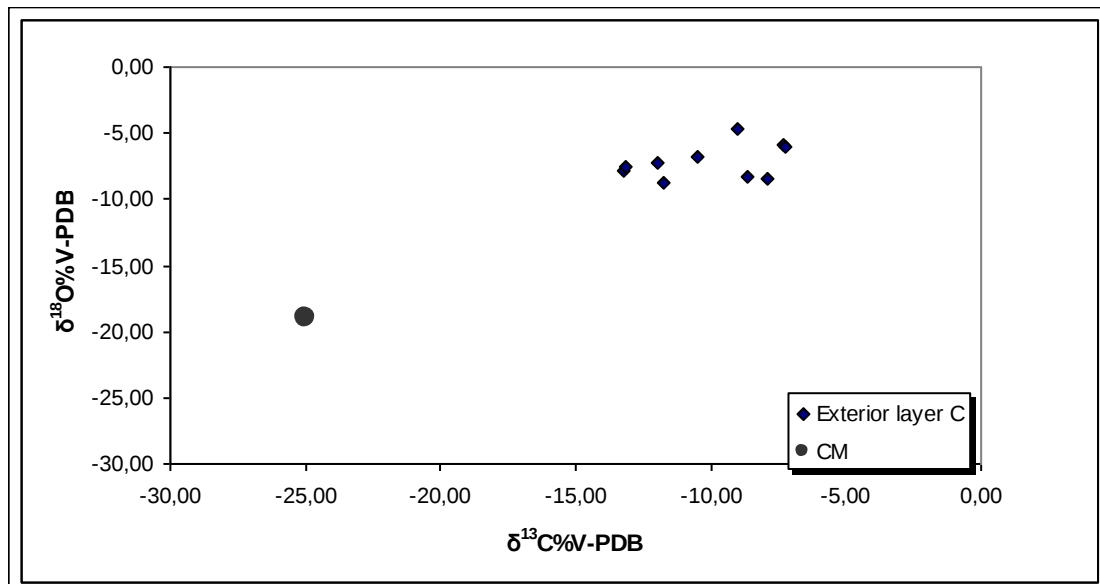
συνέπεια να είναι εμπλουτισμένα σε ^{13}C και ^{18}O . Έτσι, ο ασβεστίτης που περιέχεται στην μήτρα του κονιάματος είναι ισοτοπικά βαρύτερος. Το γεγονός αυτό εξηγεί γιατί τα παλαιότερα δείγματα εμφανίζουν βαρύτερες τιμές από τα νεότερα δείγματα. Για την ερμηνεία των αποκλίσεων από την ιδανική συμπεριφορά οι Kosednar-Legenstein et al. (2008) ανέπτυξαν την εξίσωση $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 0,67 \times \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - 6,4$. Τα Σχημ 5.1.21-5.1.23 εξετάζουν την διεύθυνση της υγρασίας από τα εξωτερικά προς την εσωτερικά στρώματα. Θεωρητικά, η ασβεστιτική μήτρα είναι ισοτοπικά πιο ελαφριά από το εξωτερικό προς το εσωτερικό στρώμα, ωστόσο από όλα τα δεδομένα είναι εμφανές ότι δεν υπάρχει ξεκάθαρη σχέση μεταξύ των διαφορετικών στρωμάτων των κονιαμάτων. Περαιτέρω διερεύνηση απαιτείται για την εξακρίβωση της σύνδεσης της διεύθυνσης της υγρασίας από το εξωτερικό προς το εσωτερικό στρώμα.



Σχημ. 5.1.21: Οι ισοτοπικές τιμές για τον τάφο Α, από το εξωτερικό προς το εσωτερικό στρώμα.



Σχημ. 5.1.22: Διάγραμμα που δείχνει τις ισοτοπικές τιμές για τον τάφο B, διαχωρισμένες από την εξωτερικό προς το εσωτερικό στρώμα.



Σχημ.5.1.23: Διάγραμμα που δείχνει τις ισοτοπικές τιμές για τάφο, διαχωρισμένες από το εξωτερικό στο εσωτερικό στρώμα.

Συμπεράσματα

Η επεξεργασία των αρχικών αποτελεσμάτων από αναλύσεις κονιαμάτων με διαφορετικά περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά, δείχνουν ότι οι ισοτοπικές τιμές παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις ανάλογα με την χημική και ορυκτολογική σύσταση, την τεχνολογική επεξεργασία αλλά και την προέλευση. Η εξακρίβωση της πηγής του H_2O αλλά και CO_2 μπορεί να απαντήσει ερωτήματα της προέλευσης και διάβρωση των ιστορικών κονιαμάτων. Τα ισοτοπικά αποτυπώματα των παλαιότερων δειγμάτων, έχουν σαν αποτέλεσμα πιο θετικές τιμές. Διαφορετικοί τεχνολογικοί μηχανισμοί και μηχανισμοί διάβρωσης προκαλούν διαφοροποιήσεις από την ιδανική συμπεριφορά, αποτελούν απόδειξη για πιθανή διαλυτοποίηση και ανακρυστάλλωση των ασβεστιτικών υλικών.

Συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα της εφαρμογής χρονολόγησης ^{14}C

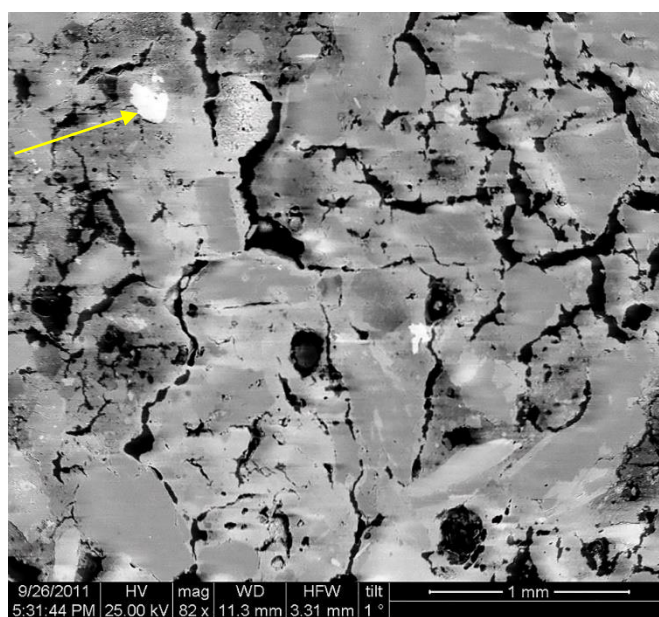
Λαμβάνοντας υπόψη την ανάλυση δεδομένων φαίνεται πως τα δείγματα παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις από την γραμμή που εκφράζει τις ιδανικές τιμές των κονιαμάτων. Η επιλογή αξιόπιστων τιμών για χρονολόγηση με ^{14}C , (Kosednar-Legenstein *et.al* 2008) προϋποθέτει την επιλογή καθαρής ασβεστιτικής μήτρας, δηλαδή να παρουσιάζουν τιμές για $\delta^{13}C$ και $\delta^{18}O$ -25 και -20‰, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές εκφράζουν ότι το CO_2 για την κατακρήμνιση του ασβεστίτη, αποκτήθηκε από την ατμόσφαιρα της Γης. Τα αποτελέσματα της ισοτοπικής ανάλυσης για τα κονιάματα της παρούσας εργασίας εμφανίζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις από τις ιδανικές τιμές, παρουσιάζοντας ενδείξεις για ανακρυστάλλωση και διαλυτοποίηση. Συνεπώς η χρονολόγηση των δειγμάτων αυτών με ^{14}C , θα οδηγήσει σε νεότερες χρονολογίες ^{14}C . Έτσι, η εφαρμογή της χρονολόγησης με ^{14}C στα συγκεκριμένα δείγματα δεν θα έχει μεγάλη ακρίβεια.

5.2 Μικρομορφολογική, στοιχειακή και ισοτοπική ανάλυση κονιαμάτων Ρωμαϊκής εποχής

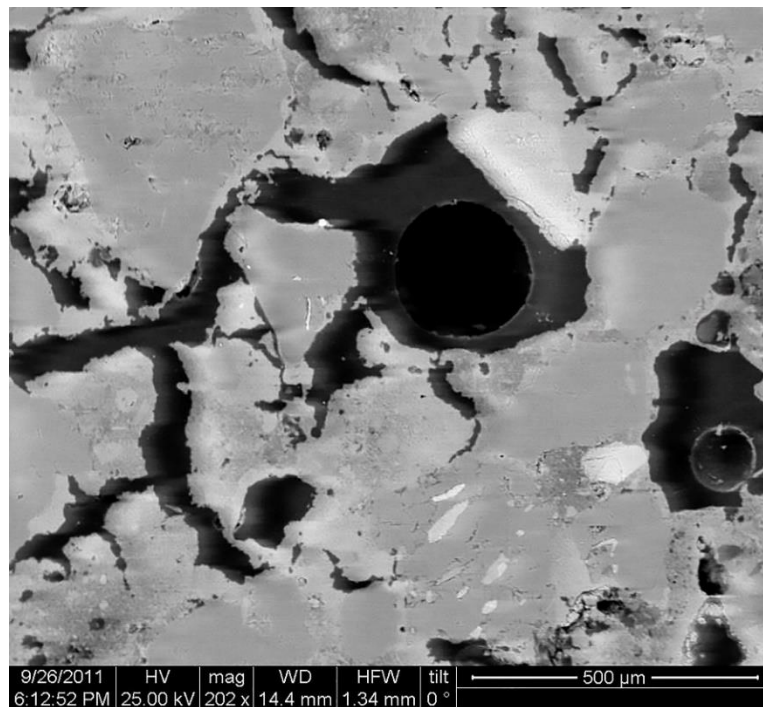
5.2.1 Στοιχειακή, μικρομορφολογική και ορυκτολογική προσέγγιση

- Δείγμα T3a

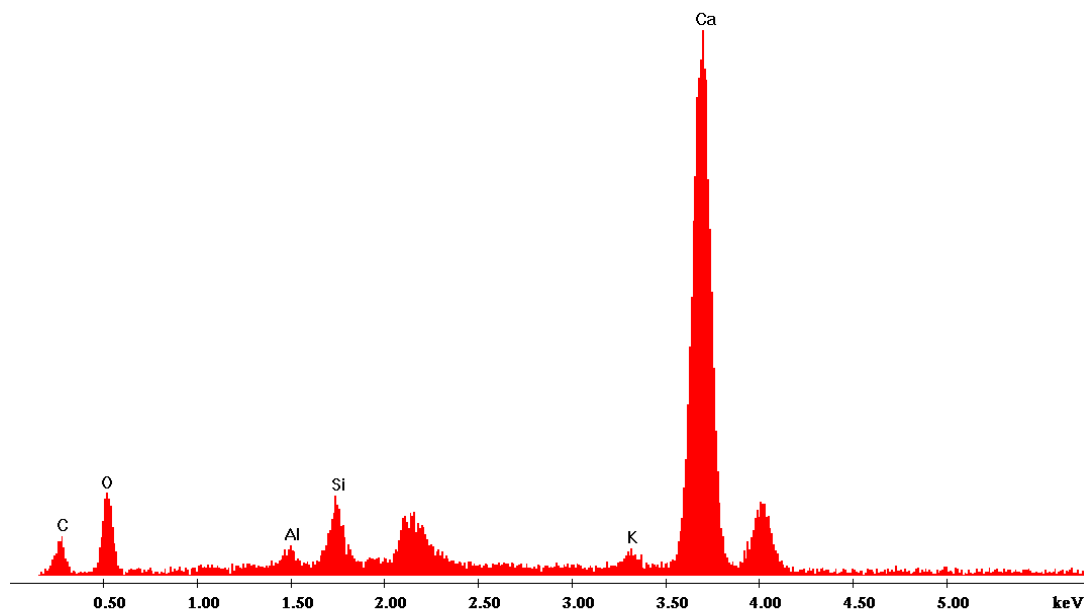
Η φωτομικρογραφία του δείγματος T3a (Σχημ. 5.2.1 και 5.2.2), απεικονίζει τη μικροδομή του κονιάματος. Η φωτομικρογραφία αυτή είναι αντιπροσωπευτική επίσης των άλλων δειγμάτων που μελετήθηκαν από το τείχος Οχύρωσης Δράμας. Το κονίαμα αποτελείται από μία ομοιογενή μάζα όπου το συνδετικό και τα αδρανή φαίνεται να έχουν πανομοιότυπη σύσταση. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων στο κονίαμα έδειξε ότι πρόκειται πιθανώς υδραυλική κονία (συνδετικό υλικό) και πιθανώς άμμο για αδρανές (Σχημ. 5.2.3 και 5.2.4). Στα σχήματα 5.2.1 και 5.2.2 φαίνεται ότι η σύσταση των αδρανών υλικών αποτελείται κύρια από πυρίτιο και ασβέστιο. Η εξέταση σημείων στη μήτρα του κονιάματος έδειξε ότι αποτελείται από ασβεστίτη και αργιλοπυριτικές ενώσεις, που αποτελούν ένδειξη ότι το κονίαμα είναι υδραυλικό. Στο Σχημ. 5.2.1 με κίτρινο βέλος υποδεικνύεται επιφάνεια του δείγματος με μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβέστιο. Πιθανώς πρόκειται για εναπόθεση ανακρυσταλλωμένου ασβεστίτη που προέρχεται από τη μήτρα του κονιάματος. Η δευτερογενής ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη είναι η βασική αιτία δημιουργίας μαύρης κρούστας, που είναι εμφανής στην επιφάνεια των δειγμάτων (Moropoulou *et al.* 2005; Borges *et al.* 2010). Ακόμη, στο συνδετικό υλικό εντοπίζονται ρωγμές και μμικροσπασίματα που αποδίδονται στην διάβρωση του συνδετικού υλικού.



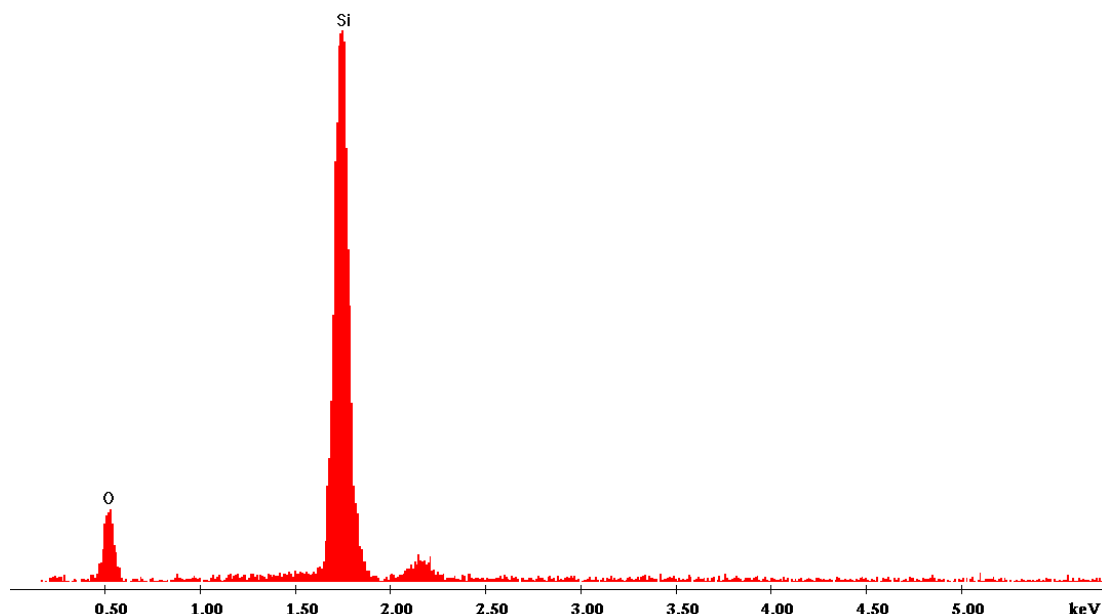
Σχήμα 5.2.1: Φωτομικρογραφία SEM/BSEx82, κονιάματος (T3a) από την οχύρωση Δράμας.



Σχήμα 5.2.2: Φωτομικρογραφία SEM/BSEx202 του δείγματος T3a σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, όπου διακρίνονται τα έντονα μικροσπασίματα στο συνδετικό υλικό.

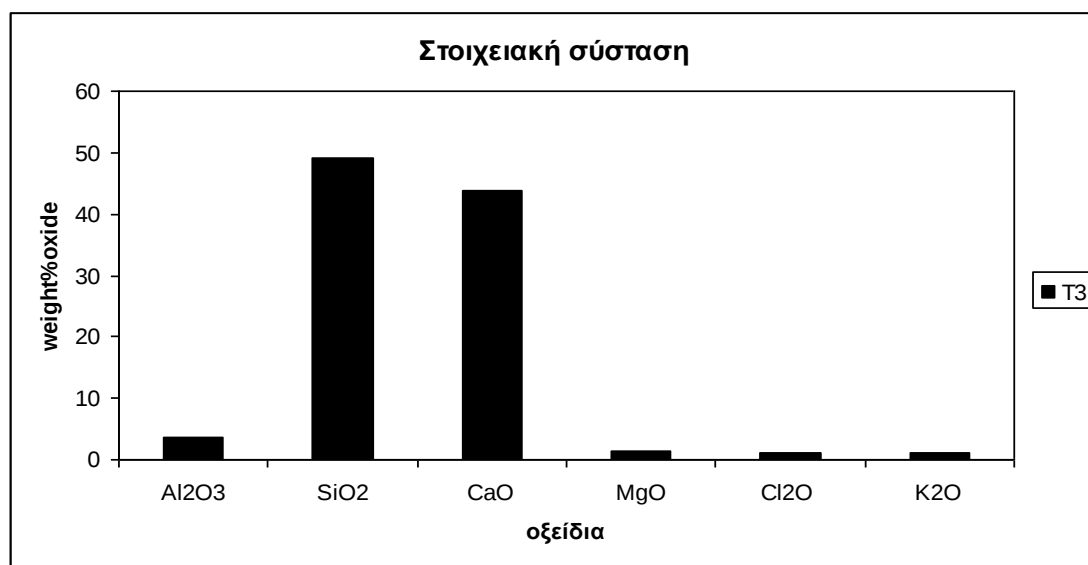


Σχήμα 5.2.3: EDX φάσμα αντιπροσωπευτικό του ασβεστίτη στο δείγμα T3a



Σχήμα 5.2.4: EDX φάσμα αντιπροσωπευτικό της ύπαρξης του χαλαζία στο δείγμα T3α.

Μετά την μικροσκοπική παρατήρηση και την στοιχειακή ανάλυση σημείων, τα ποσοστά των οξειδίων που αποτελούν το δείγμα προσδιορίστηκαν με ποσοτική ανάλυση (Σχήμα 5.2.5). Η στοιχειακή ανάλυση δείχνει ότι το δείγμα αποτελείται βασικά από οξείδια του πυριτίου και ασβεστίου σε ποσοστό 48,99% και 43,91% αντίστοιχα. Πρόκειται πιθανώς για υδραυλικό κονίαμα με χαλαζιακή άμμο σαν αδρανές.

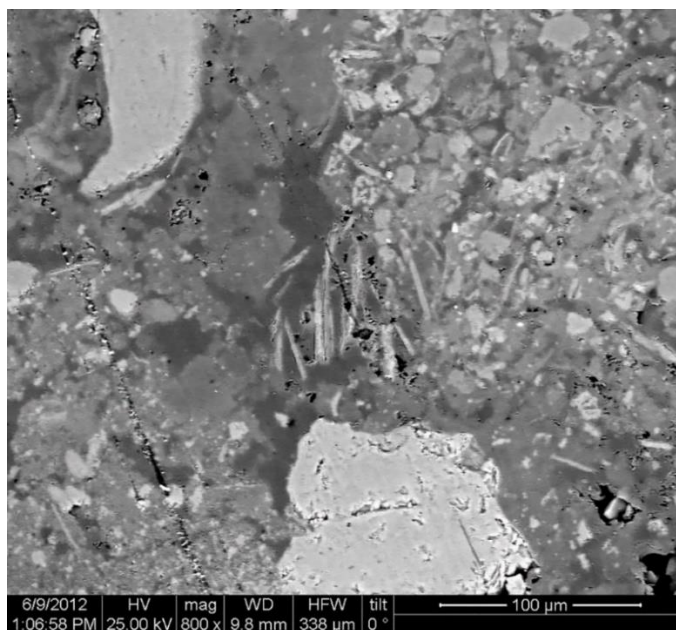


Σχήμα 5.2.5: Στοιχειακή ανάλυση ανόργανων οξειδίων του δείγματος T3α.

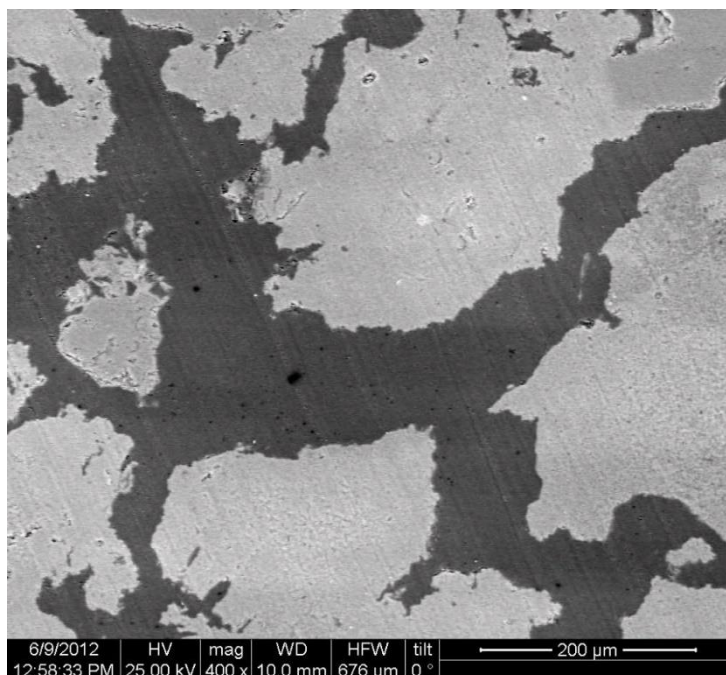
Συμπερασματικά, στο τείχος Οχύρωσης Δράμας παρατηρείται ανακρυστάλλωση ασβεστίτη που έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μαύρης κρούστας στην επιφάνεια του μνημείου. Ακόμη το πορώδες παρουσιάζεται αυξημένο με αποτέλεσμα να δημιουργείται αποσάθρωση από την διέλευση υγρασίας στη δομή του κονιάματος. Η εκτεταμένη παρουσία υγρασίας σε όλο το μνημείο επιταχύνει τις αντιδράσεις διάβρωσης.

- **Δείγμα Α1β**

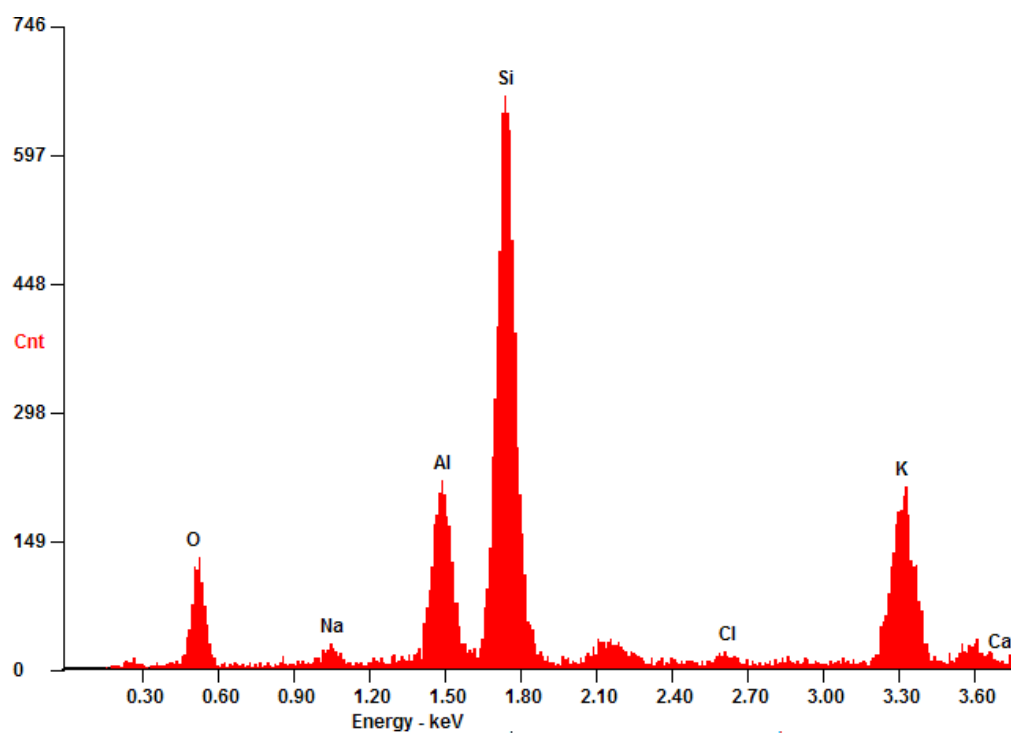
Η φωτομικρογραφία του δείγματος Α1β (Υστερορωμαϊκής εποχής) είναι αντιπροσωπευτική της μικρομορφολογίας και σύστασής του (Σχημ. 5.2.6 και 5.2.7). Ακόμη είναι αντιπροσωπευτική των άλλων δειγμάτων που μελετήθηκαν από την Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμο. Το σύνολο των δειγμάτων που μελετήθηκαν από την Ανακτορούπολη δίνουν την ίδια εικόνα αδρανών υλικών, κόκκοι με ακανόνιστο σχήμα. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων έδειξε ότι τα αδρανή αυτά υλικά (Σχήμα 5.2.8 και 5.2.9) αποτελούνται κυρίως από πυρίτιο και αργίλιο. Χλώριο και νάτριο ανιχνεύονται σε πολύ μικρές ποσότητες σε ίχνη, παρά το γεγονός ότι στην παρατήρηση *in situ* τα άλατα ήταν εμφανή. Η ύπαρξη Na και Cl μέσα στο δείγμα πιθανώς αντιστοιχεί στην ύπαρξη κρυσταλλικού χλωριούχου νατρίου που σε συνδυασμό με την υγρασία καθιστά δυνατή τη μεταφορά αλάτων από την επιφάνεια στους πόρους του δείγματος επιταχύνοντας τις αντιδράσεις διάβρωσης.



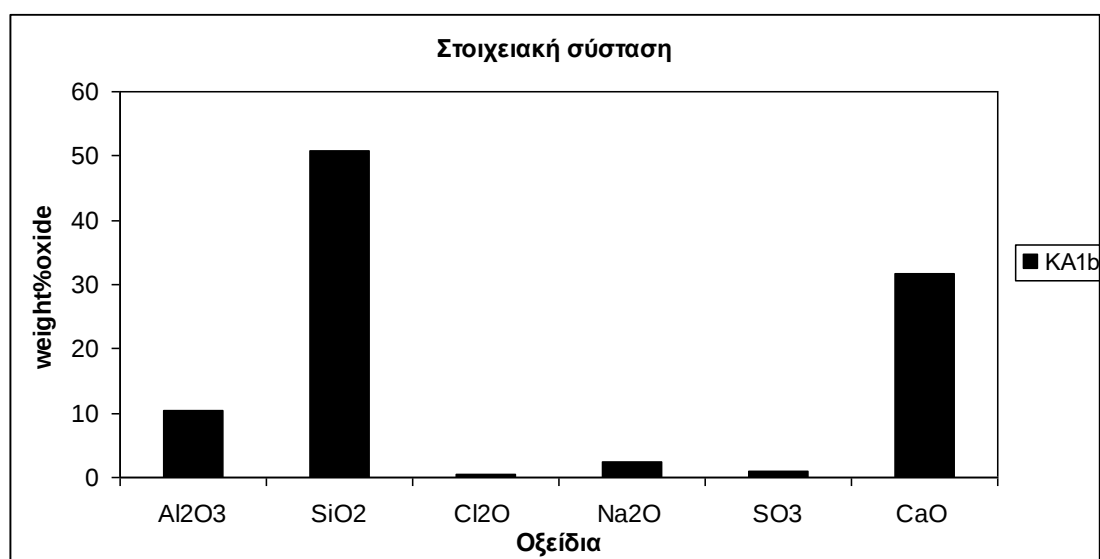
Σχημ. 5.2. 6: SEM/BSEx100 Φωτομικρογραφία του δείγματος Α1b, που απεικονίζει τα υδραυλικά στοιχεία στο συνδετικό υλικό.



Σχημ. 5.2.7: Φωτομικρογραφία του δείγματος Α1β, μικροσπασίματα στο συνδετικό υλικό



Σχήμα 5.2.8: EDX φάσμα του δείγματος Α1β



Σχήμα 5.2.9: Στοιχειακή ανάλυση δείγματος A1β εκφρασμένη σε οξείδια.

Η ύπαρξη αλάτων (NaCl) στην επιφάνεια του δείγματος αποδίδεται στην φυσική ατμοσφαιρική ρύπανση. Το μνημείο βρίσκεται πολύ κοντά στην θάλασσα με αποτέλεσμα την εκτεταμένη επίδραση των άλμεων. Τα άλατα καταστρέφουν σταδιακά το μνημείο όχι μόνο λόγω της ύπαρξης των συγκεκριμένων ιόντων αλλά και γιατί το NaCl επιδρά και με άλλους ρύπους δημιουργώντας και δευτερογενή ρύπανση επιταχύνοντας την καταστροφή του κονιάματος (Theoulakis and Moropoulou 1997). Είναι ενθαρρυντικό ότι στα δείγματα δεν εντοπίστηκε ποσοστό θείου που συνδέεται με το φαινόμενο της θείωσης του ασβεστίτη και αποτελεί σημαντικό προϊόν διάβρωσης ιδίως όταν υπάρχει και εναπόθεση κρυσταλλικού χλωριούχου νατρίου. Η εξέταση σημείων στη μήτρα του κονιάματος έδειξε ότι το δείγμα αποτελείται από ασβεστίτη με πυριτικές προσμίξεις σαν συνδετικό υλικό γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι το κονίαμα είναι υδραυλικό. Τα αδρανή που περιέχουν αργιλοπυριτικές ενώσεις, Η στοιχειακή ανάλυση (Σχήμα 5.2.9) σημείων πραγματοποιήθηκε επίσης με σκοπό να διαπιστωθούν τα ποσοστά των οξειδίων που αποτελούν το δείγμα. Το δείγμα περιέχει SiO₂ σε ποσοστό 52%, CaO σε ποσοστό 35% και Al₂O₃ σε ποσοστό 10%. Στο δείγμα παρατηρούνται σωματίδια ανακρυσταλλωμένου ασβεστίτη που συνδέονται με τη δημιουργία μαύρης κρούστας στην επιφάνεια του δείγματος. Όσον αφορά την μικροδομή του κονιάματος υπάρχουν εμφανείς πόροι στο κονίαμα. Η ύπαρξη πόρων στο δείγμα του κονιάματος διευκολύνει την διέλευση της υγρασίας επιταχύνοντας την αποσάθρωση των κονιαμάτων στο βάθος. Το γεγονός αυτό προκαλεί την απώλεια υλικού και οδηγεί

στην κατάρρευση μέρους της τοιχοποιίας. Το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο εκεί που εμφανίζεται το μέγιστο ποσοστό υγρασίας και διαλυτών αλάτων. Επίσης, η όξινη βροχή επηρεάζει τα κονιάματα, και τα δομικά υλικά (διάλυση ασβεστόλιθου, μαρμάρου, ψαμμίτη, γυψοποίηση). Συμπερασματικά, τα κονιάματα από την Ανακτορούπολη παρουσιάζουν εναπόθεση ανακρυσταλλωμένου ασβεστίτη που έχει ως πιθανή συνέπεια την δημιουργία μαύρης κρούστας. Σε όλο το μνημείο παρατηρείται εκτεταμένη αποσάθρωση που έχει οδηγήσει σε απώλειες υλικού και κατάρρευση τμημάτων της τοιχοποιίας. Η εκτεταμένη παρουσία υγρασίας, σε συνδυασμό με τα θαλάσσια αεροζόλ, στο μνημείο επιταχύνει τις αντιδράσεις διάβρωσης.

5.2.2 Ανάλυση σταθερών ισοτόπων κονιαμάτων Ρωμαϊκής εποχής

Α) Δείγματα από το Τείχος Οχύρωσης Δράμας

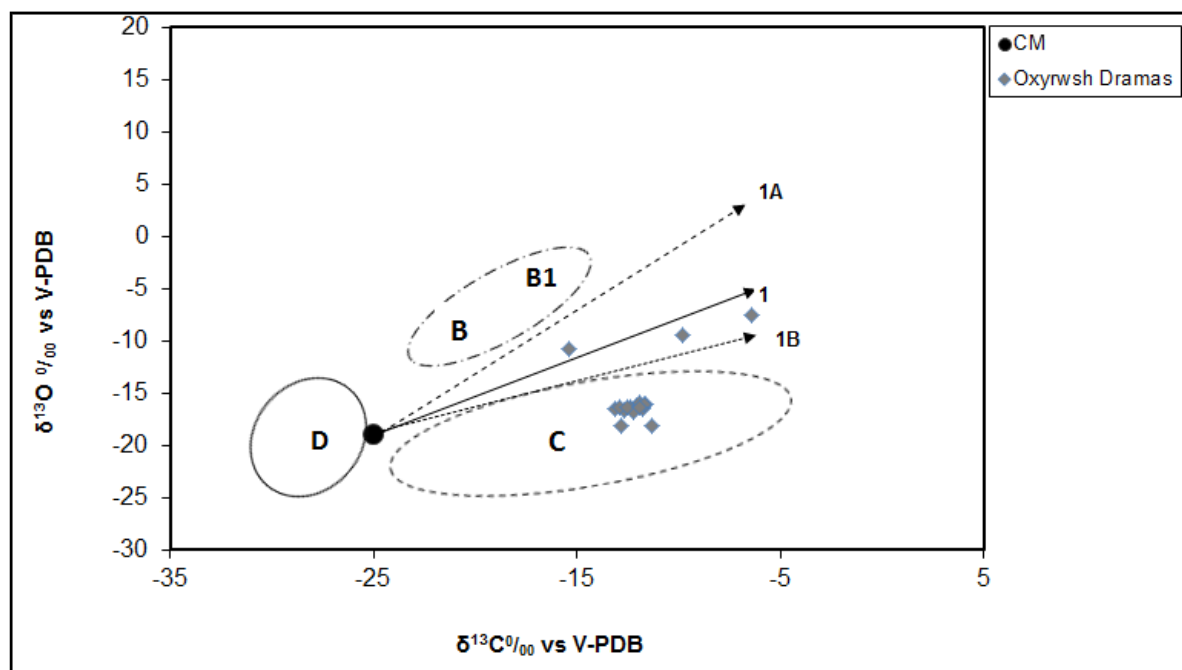
Μετρήσεις σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο των δειγμάτων, ενώ 2-3 μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο κάθε δείγμα. Οι τιμές κυμαίνονται από -6,4‰ έως -12,9‰ για το οξυγόνο και από -7,5‰ έως -18,5‰ για τον άνθρακα (Πίνακας 5.2.1).

Πίνακας 5.2.1: Ισοτοπικές τιμές άνθρακα και οξυγόνου

Δείγμα	Κωδικός δείγματος	Μέθοδος Δοκιμής	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T1α	ΟΔ-10	-6,4	-7,5
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T2α	ΟΔ -10	-9,8	-9,3
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T2β	ΟΔ-10	-15,3	-10,8

Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T4	ΟΔ -10	-12,7	-16,7
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T5α	ΟΔ -10	-11,3	-18,5
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T5β	ΟΔ -10	-12,1	-16,2
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T1β	ΟΔ -10	-12,8	-18,05
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T2γ	ΟΔ -10	-13,1	-16,5
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T3α	ΟΔ -10	-11,6	-16,1
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T1α -1	ΟΔ -10	11,7	15,8
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T2α-1	ΟΔ -10	-12,4	-16,3
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T2β-1	ΟΔ -10	-12,2	-16,8
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T4-1	ΟΔ -10	-12,9	-16,3
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T5α-1	ΟΔ -10	-11,8	-15,9

Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T5β-1	ΟΔ -10	-12,4	-16,3
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T1β-1	ΟΔ-10	-11,76	-16,3
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T2γ-1	ΟΔ-10	-11,8	-16,5
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T3α-1	ΟΔ-10	-11,7	-16,1
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T5α-2	ΟΔ-10	-11,9	-16,3
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T5β-2	ΟΔ-10	-11,9	-17,4
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T1β-2	ΟΔ-10	-11,3	-16,8
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T2γ-2	ΟΔ-10	-10,9	-17,1
Τείχος Οχύρωσης, Δράμα	T3α-2	ΟΔ-10	-11,7	-17,1



Σχήμα 5.2.10: Τιμές των $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστιτικού ιστού. 1: ισοτοπική διακύμανση εξαιτίας του εμπλουτισμού σε $\delta^{13}\text{C}$ της αέριας φάσης με συνεχή σχηματισμό ασβεστίτη στα στρώματα των ασβεστοκονιαμάτων. CM: $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη που σχηματίστηκε απευθείας από την απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 . Περιοχή Α (ορίζεται από τις γραμμές 1Α και 1Β): ασβεστιτικός ιστός που σχηματίστηκε από το ατμοσφαιρικό CO_2 και από ποικίλες αναλογίες καταλοίπων ασβεστόλιθου. Περιοχή Β: Πηγή αρχικού νερού στη πήξη του κονιάματος που πιθανόν προέρχεται από ισοτοπικά βαρύτερες πηγές, π.χ. εξάτμιση ή ισοτοπικά βαρύτερο μετεωρικό νερό που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή. Μια άλλη πιθανότητα είναι η διάβρωση του ασβεστίτη από μετεωρικό νερό. Β1: ισορροπία με πυριτικά ορυκτά. Περιοχή C: Βιογενές CO_2 σημαντικά ελαφρύ σε ^{18}O και ^{13}C ή ισοτοπικά ελαφρύ επανα-συμπυκνωμένο H_2O χρησιμοποιήθηκε κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, ή υπήρξε μερική δευτερογενής ισορροπία με το ατμοσφαιρικό CO_2 . Η περιοχή D δείχνει ότι, κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, μέρος του CO_2 , ήταν βιογενούς προέλευσης με λιγότερη όμως επίδραση διάχυσης κατά μήκος του στρώματος του κονιάματος.

Στο σχήμα 5.2.10 δίδονται οι ισοτοπικές τιμές των δειγμάτων όπως και οι γραμμές 1, 1Α και 1Β οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν εργαλεία ερμηνείας της τεχνολογίας και διάβρωσης των κονιαμάτων. Το σημείο CM εκφράζει

τις ισοτοπικές τιμές $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη που σχηματίστηκε απευθείας από την απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 . Η γραμμή 1 δείχνει απόκλιση από τις ιδανικές συνθήκες (σημείο CM), δείχνοντας συνεχή εμπλουτισμό του $\delta^{13}\text{Cco}_2$ και του $\delta^{18}\text{Oco}_2$. Οι γραμμές 1A και 1B αποτελούν αποκλίσεις από την γραμμή 1. Οι αποκλίσεις αυτές, περιοχή A, δείχνουν ασβεστιτικός ιστός που σχηματίστηκε από το ατμοσφαιρικό CO_2 με συμμετοχή ποικίλων αναλογιών καταλοίπων ασβεστόλιθου που χρησιμοποιήθηκαν για καύση (προϊόντα ατελούς καύσης). Η περιοχή B δείχνει την συμμετοχή αρχικού νερού, στη φάση τήξης του κονιάματος, που πιθανόν προέρχονταν από ισοτοπικά βαρύτερες πηγές, π.χ. εξάτμιση ή ισοτοπικά βαρύτερο μετεωρικό νερό που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή. Μια άλλη πιθανότητα είναι η διάβρωση του ασβεστίτη από το μετεωρικό νερό. Η περιοχή B1 στο σχήμα 5.2.10 δείχνει την πιθανή ισορροπία του ασβεστίτη με πυριτικά ορυκτά. Η περιοχή C δείχνει ασβεστιτικό ιστό που σχηματίστηκε με συμμετοχή βιογενούς CO_2 σημαντικά εμπλουτισμένου σε ^{16}O σε σχέση με ^{18}O και σε μικρότερο βαθμό εμπλουτισμένου σε ^{12}C σε σχέση με το ^{13}C . Η θέση αυτή μπορεί επίσης να εκφράζει ασβεστιτικό ιστό που σχηματίστηκε από ισοτοπικά ελαφρύ επανα-συμπυκνωμένο H_2O κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος ή από μερική δευτερογενή ισορροπία του νερού με το ατμοσφαιρικό CO_2 . Η περιοχή D δείχνει ότι, κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, μέρος του CO_2 , ήταν βιογενούς προέλευσης με λιγότερη όμως επίδραση διάχυσης κατά μήκος του στρώματος του κονιάματος (π.χ. μόνο στο εξωτερικό τμήμα). Επίσης η περιοχή D μπορεί να εκφράζει την διάβρωση του ασβεστίτη με βιογενές CO_2 .

Τα δείγματα που αναλύθηκαν στο σχήμα 5.2.6 τοποθετούνται σε δύο περιοχές A (η περιοχή που ορίζεται από τις γραμμές 1A και 1B) και C. Η θέση των σημείων στο διάγραμμα, περιοχή C (σχήμα 5.2.10), μπορεί να εξηγηθεί με την συμμετοχή βιογενούς CO_2 με δευτερογενή (ανακρυστάλλωση) ισορροπία του νερού με το ατμοσφαιρικό CO_2 , υποδεικνύοντας την εκτεταμένη φθορά από βιολογικούς παράγοντες και υγρασία. Αυτή η δευτερογενής ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη, που έχει επίσης σαν συνέπεια τη δημιουργία μαύρης κρούστας στα μνημεία, επιβεβαιώνει ότι η βιο-διάβρωση είναι η κύρια αιτία της μερικής καταστροφής του μνημείου. Συγκεντρωτικά η διερεύνηση των ισοτοπικών τιμών δείχνει ότι υπάρχει εκτεταμένη δευτερογενής ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη και εκτεταμένη φθορά από βιολογικούς παράγοντες.

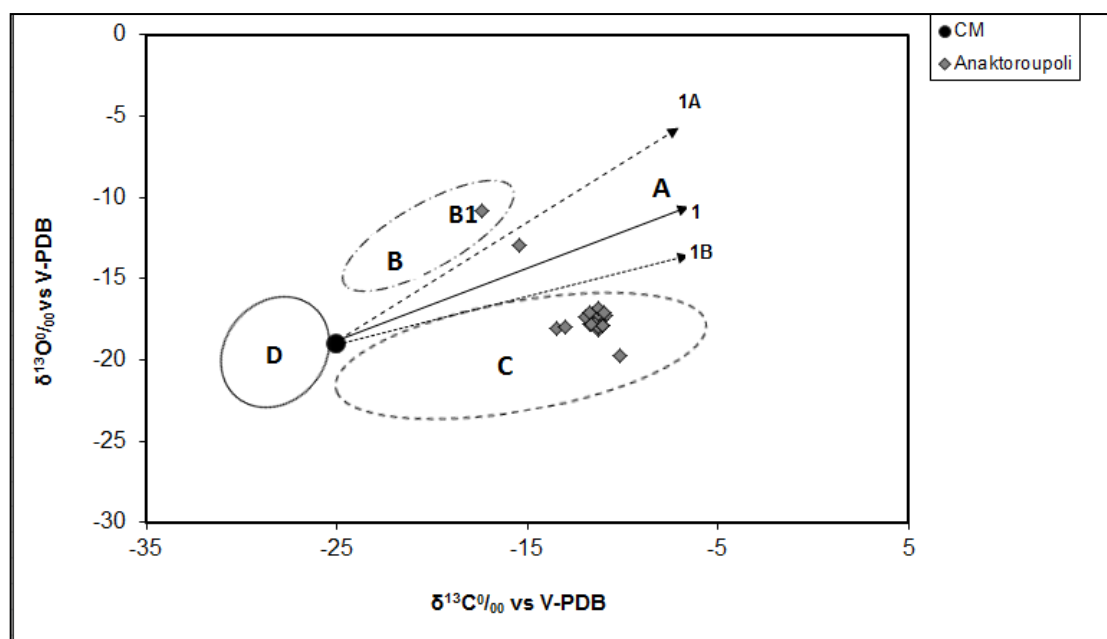
Β) Ανάλυση σταθερών ισοτόπων ιστορικών κονιαμάτων από την Ανακτορούπολη Καβάλας

Μετρήσεις σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο των δειγμάτων, ενώ 2-3 μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο κάθε δείγμα. Οι τιμές κυμαίνονται από -10,88‰ έως -11,93‰ για το οξυγόνο και από -17,95‰ έως -16,81‰ για τον άνθρακα (Πίνακας 5.2.2).

Πίνακας 5.2.2: Ισοτοπικές τιμές άνθρακα και οξυγόνου

Δείγμα	Κωδικός δείγματος	Μέθοδος Δοκιμής	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN2α-1	AN-10	-11,2	-18,1
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN9-1	AN -10	-10,1	-19,7
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN3α-1	AN-10	-13,4	-18,1
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	ANΠ-1	AN -10	-17,3	-10,8
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	ANΛΙΜ1	AN -10	-11,2	-17,9
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1β-1	AN -10	-15,4	-12,9
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1α-1	AN -10	-13	-17,9
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-1	AN -10	-11,1	-17,5
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-2	AN -10	-11,6	-17,2
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-3	AN -10	-11,4	-17,1
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-4	AN -10	-11,1	-17,2
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-5	AN -10	-10,8	-17,2

Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-6	AN -10	-11,2	-17,5
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-7	AN -10	-11,1	-17,8
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-8	AN -10	-11,3	-17,9
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-9	AN-10	-11,1	-17,2
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-10	AN-10	-11,7	-17,8
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-11	AN-10	-11,6	-17,7
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN1-12	AN-10	-11,2	-17,2
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN13-1	AN-10	-11,9	-17,4
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN14-1	AN-10	-11,3	-16,8
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN15-1	AN-10	-10,9	-17,1
Ανακτορούπολη Νέα Πέραμος	AN16-1	AN-10	-11,7	-17,1



Σχήμα 5.2.11: Τιμές των $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστιτικού ιστού. 1: ισοτοπική διακύμανση εξαιτίας του εμπλουτισμού σε $\delta^{13}\text{C}$ της αέριας φάσης με συνεχή σχηματισμό ασβεστίτη στα στρώματα των ασβεστοκονιαμάτων. CM: $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη που σχηματίστηκε απευθείας από την απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 . Περιοχή A: ασβεστιτικός ιστός που σχηματίστηκε από το ατμοσφαιρικό CO_2 και από ποικίλες αναλογίες καταλοίπων ασβεστόλιθου. Περιοχή B: Πηγή αρχικού νερού στη πήξη του κονιάματος που πιθανόν προέρχεται από ισοτοπικά βαρύτερες πηγές, π.χ. εξάτμιση ή ισοτοπικά βαρύτερο μετεωρικό νερό που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή. Μια άλλη πιθανότητα είναι η διάβρωση του ασβεστίτη από μετεωρικό νερό. B1: ισορροπία με πυριτικά ορυκτά. Περιοχή C: Βιογενές CO_2 σημαντικά ελαφρύ σε ^{18}O και ^{13}C ή ισοτοπικά ελαφρύ επανα-συμπυκνωμένο H_2O χρησιμοποιήθηκε κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, ή υπήρξε μερική δευτερογενής ισορροπία με το ατμοσφαιρικό CO_2 . Η περιοχή D δείχνει ότι, κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, μέρος του CO_2 , ήταν βιογενούς προέλευσης με λιγότερη όμως επίδραση διάχυσης κατά μήκος του στρώματος του κονιάματος.

Στο σχήμα 5.2.11 δίδονται οι ισοτοπικές τιμές των δειγμάτων όπως και οι γραμμές 1, 1A και 1B οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν εργαλεία ερμηνείας της τεχνολογίας και διάβρωσης των κονιαμάτων. Το σημείο CM εκφράζει τις ισοτοπικές τιμές $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη που σχηματίστηκε απευθείας από την απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 . Η γραμμή 1 δείχνει απόκλιση από τις ιδανικές

συνθήκες (σημείο CM), δείχνοντας συνεχή εμπλουτισμό του $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ και του $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$. Οι γραμμές 1A και 1B αποτελούν αποκλίσεις από την γραμμή 1. Οι αποκλίσεις αυτές, περιοχή A, δείχνουν ασβεστιτικός ιστός που σχηματίστηκε από το ατμοσφαιρικό CO_2 με συμμετοχή ποικίλων αναλογιών καταλοίπων ασβεστόλιθου που χρησιμοποιήθηκαν για καύση (προϊόντα ατελούς καύσης). Η περιοχή B δείχνει την συμμετοχή αρχικού νερού, στη φάση τήξης του κονιάματος, που πιθανόν προέρχονταν από ισοτοπικά βαρύτερες πηγές, π.χ. εξάτμιση ή ισοτοπικά βαρύτερο μετεωρικό νερό που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή. Μια άλλη πιθανότητα είναι η διάβρωση του ασβεστίτη από το μετεωρικό νερό. Η περιοχή B1 στην εικόνα 5.2.11 δείχνει την πιθανή ισορροπία του ασβεστίτη με πυριτικά ορυκτά. Η περιοχή C δείχνει ασβεστιτικό ιστό που σχηματίστηκε με συμμετοχή βιογενούς CO_2 σημαντικά εμπλουτισμένου σε ^{16}O σε σχέση με ^{18}O και σε μικρότερο βαθμό εμπλουτισμένου σε ^{12}C σε σχέση με το ^{13}C . Η θέση αυτή μπορεί επίσης να εκφράζει ασβεστιτικό ιστό που σχηματίστηκε από ισοτοπικά ελαφρύ επανα-συμπυκνωμένο H_2O κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος ή από μερική δευτερογενή ισορροπία του νερού με το ατμοσφαιρικό CO_2 . Η περιοχή D δείχνει ότι, κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, μέρος του CO_2 , ήταν βιογενούς προέλευσης με λιγότερη όμως επίδραση διάχυσης κατά μήκος του στρώματος του κονιάματος (π.χ. μόνο στο εξωτερικό τμήμα). Επίσης η περιοχή D μπορεί να εκφράζει την διάβρωση του ασβεστίτη με βιογενές CO_2 .

Τα δείγματα που αναλύθηκαν τοποθετούνται στις τρεις περιοχές A, B και C (Σχήμα 5.2.11). Η θέση των σημείων στο διάγραμμα, περιοχή C (σχήμα 5.2.11), μπορεί να εξηγηθεί με την συμμετοχή βιογενούς CO_2 με δευτερογενή (ανακρυστάλλωση) ισορροπία του νερού με το ατμοσφαιρικό CO_2 , υποδεικνύοντας την εκτεταμένη φθορά από βιολογικούς παράγοντες και υγρασία. Αυτή η δευτερογενής ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη, που έχει επίσης σαν συνέπεια τη δημιουργία μαύρης κρούστας στα μνημεία, επιβεβαιώνει ότι η βιο-διάβρωση είναι η κύρια αιτία της μερικής καταστροφής του μνημείου. Η θέση των σημείων στο διάγραμμα, περιοχή B (σχήμα 5.3.11) αποδίδεται στην διάβρωση του ασβεστίτη από το μετεωρικό νερό που πιθανόν προέρχονταν από ισοτοπικά βαρύτερες πηγές. Μερικά από τα δείγματα που μελετήθηκαν τοποθετούνται στην περιοχή A υποδεικνύοντας ότι ο ασβεστιτικός ιστός σχηματίστηκε με την συμμετοχή ατμοσφαιρικού CO_2 με συμμετοχή ασβεστόλιθου που χρησιμοποιήθηκε για καύση. Τα δείγματα αυτά αντιπροσωπεύουν το αρχικό κονίαμα. Συγκεντρωτικά η διερεύνηση

των ισοτοπικών τιμών δείχνει ότι υπάρχει εκτεταμένη δευτερογενής ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη και εκτεταμένη φθορά από βιολογικούς παράγοντες.

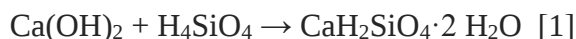
5.3 Μικρομορφολογική, στοιχειακή και ισοτοπική ανάλυση δειγμάτων Βυζαντινής εποχής

5.3.1 Στοιχειακή, μικρομορφολογική και ορυκτολογική προσέγγιση

- Δείγμα M2

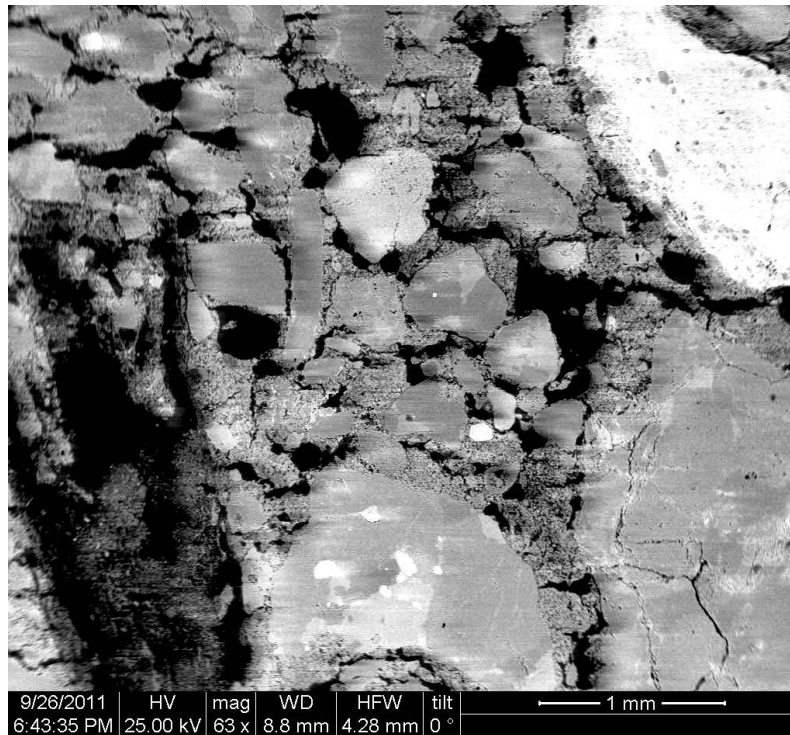
Η φωτομικρογραφία του δείγματος M2 είναι αντιπροσωπευτική της μικρομορφολογίας και σύστασής του (Σχήμ.5.3.1) και επίσης αντιπροσωπευτική των άλλων δειγμάτων που μελετήθηκαν από τον πύργο Μαρμαρίου. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων έδειξε ότι τα αδρανή υλικά αποτελούνται από πυρίτιο, χλώριο, νάτριο, ασβέστιο και κάλιο (Σχημ.5.3.2 και 5.3.3). Η ύπαρξη Na και Cl μέσα στο δείγμα πιθανώς αντιστοιχεί στην ύπαρξη κρυσταλλικού χλωριούχου νατρίου που σε συνδυασμό με την υγρασία καθιστά δυνατή τη μεταφορά αλάτων στους πόρους του δείγματος επιταχύνοντας τις αντιδράσεις διάβρωσης. Η ύπαρξη αλάτων (NaCl) στην επιφάνεια του δείγματος αποδίδεται στην φυσική ατμοσφαιρική ρύπανση. Οι ρύποι καταστρέφουν σταδιακά το μνημείο όχι μόνο λόγω της ύπαρξης των συγκεκριμένων ιόντων αλλά και γιατί το NaCl επιδρά και με άλλους ρύπους δημιουργώντας και δευτερογενή ρύπανση επιταχύνοντας την καταστροφή του κονιάματος.

Η εξέταση σημείων στη μήτρα του κονιάματος έδειξε ότι αποτελείται από ασβεστίτη και αργιλοπυριτικές ενώσεις, που αποτελούν ένδειξη ότι το κονίαμα είναι πιθανώς υδραυλικό, ενώ διακρίνονται και ποζολανικές αντιδράσεις. Οι ποζολανικές αντιδράσεις αποτελούν το υλικό που παρατηρείται μεταξύ συνδετικού υλικού και αδρανών (Σχήμα 5.3.1) [Hughes and Cuthbert 2000]. Η στοιχειακή ανάλυση στο υλικό που πιθανώς αποδίδεται στην ποζολάνη έδειξε αυξημένη συγκέντρωση Si, το οποίο είναι βασικό συστατικό της ποζολάνης σύμφωνα με την ποζολανική αντίδραση [1]

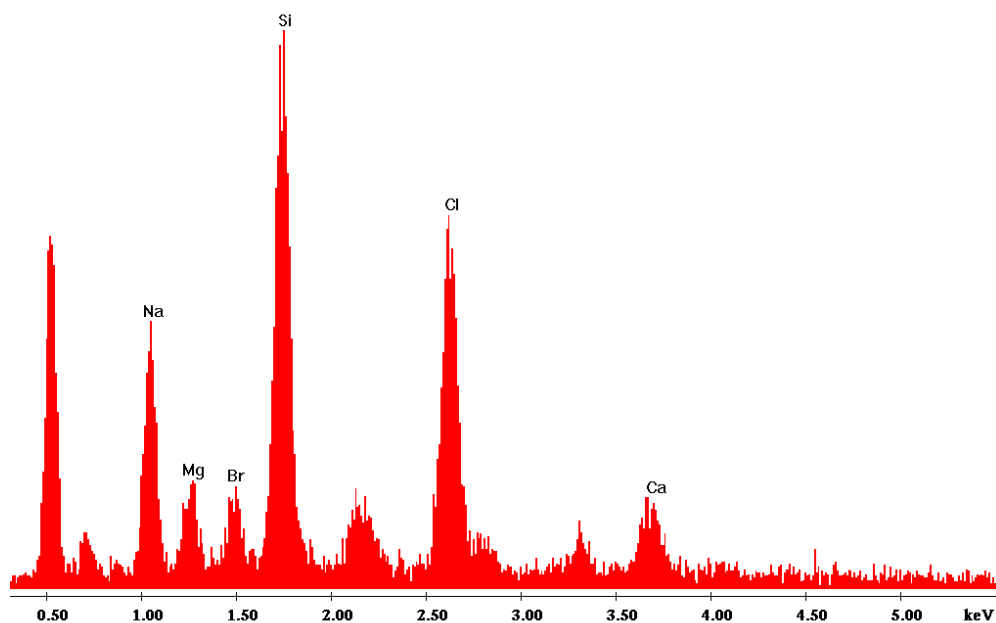


Ακόμη, το συνδετικό υλικό εμφανίζει μικροσπασίματα και πόρους (Σχήμα 5.3.1). Η ύπαρξη πόρων στο δείγμα του κονιάματος διευκολύνει την διέλευση της υγρασίας επιταχύνοντας την αποσάθρωση των κονιαμάτων στο βάθος. Το γεγονός αυτό προκαλεί την απώλεια υλικού και οδηγεί στην κατάρρευση μέρους της τοιχοποιίας.

Το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο εκεί που εμφανίζεται το μέγιστο ποσοστό υγρασίας και διαλυτών αλάτων.

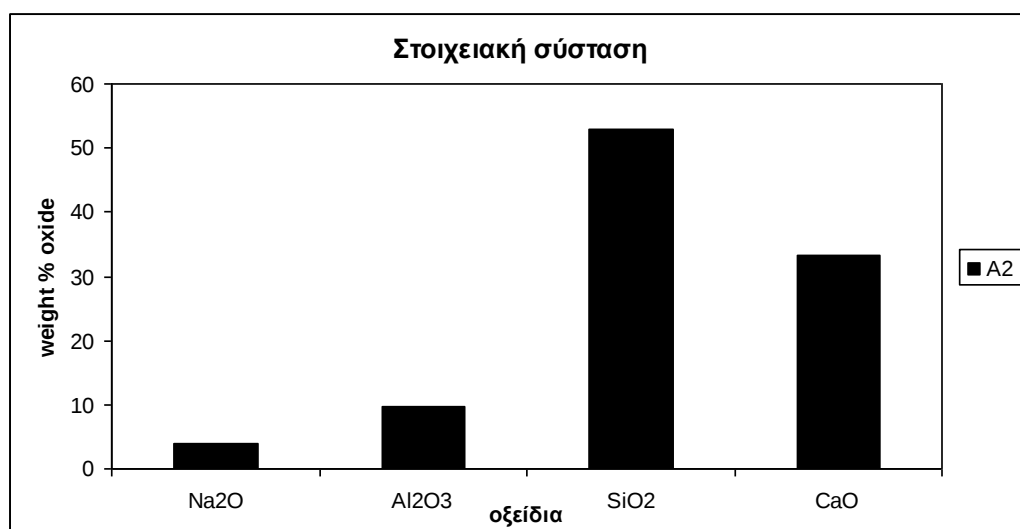


Σχήμα 5.3.1: Φωτομικρογραφία (SEM/BSE) κονιάματος (M2) από τον πύργο Μαρμαρίου απεικονίζοντας το συνδετικό υλικό, τις ποζολανικές αντιδράσεις και τα αδρανή



Σχήμα 5.3.2: EDX φάσμα αντιπροσωπευτικό των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα M2.

Μετά την μικροσκοπική παρατήρηση και την στοιχειακή εξέταση σημείων, ποσοτική ανάλυση επιτεύχθηκε με σειριακή σάρωση της επιφάνειας του δείγματος. Η στοιχειακή ανάλυση προσδιόρισε τα σχετικά ποσοστά των ανόργανων οξειδίων που αποτελούν το δείγμα M2. Η σύσταση του απεικονίζεται στο σχήμα 5.3.2. Το δείγμα περιέχει 3,94% Na₂O, 9,80 Al₂O₃, 52,86% SiO₂ και 33,40 % CaO. Τα ποσοστά αυτά δείχνουν ότι το δείγμα αποτελείται κυρίως από πυριτικές ενώσεις, άργιλο και πιθανώς ασβεστίτη. Συμπερασματικά το δείγμα M2 είναι υδραυλικό κονίαμα με αδρανή που αποτελούνται από θραύσματα κεραμικών.

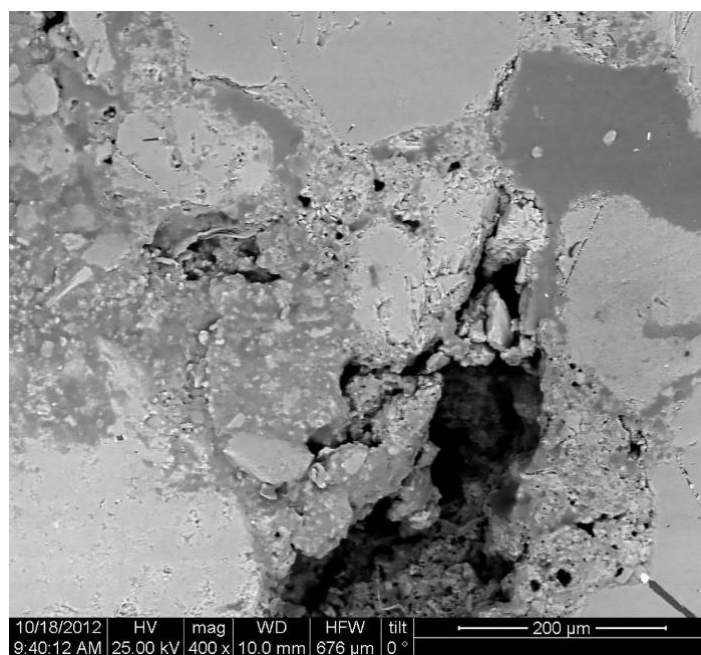


Σχήμα 5.3.3: Στοιχειακή ανάλυση ανόργανων οξειδίων που περιέχονται στο δείγμα M2.

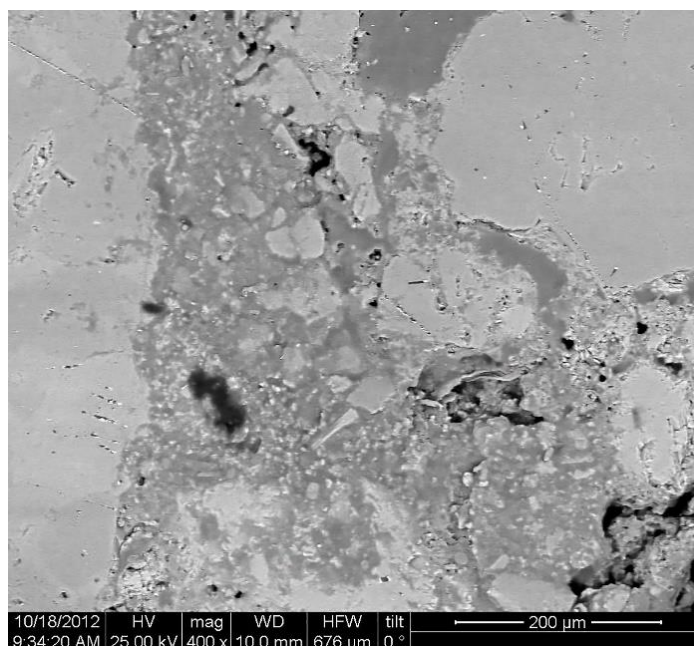
Συμπερασματικά η στοιχειακή, μικρομορφολογική και ορυκτολογική προσέγγιση έδειξε ότι τα κονιάματα έχουν χάσει τη συνοχή τους και παρουσιάζουν εκτεταμένη αποσάθρωση. Πιο συγκεκριμένα στον Πύργο Μαρμαρίου οι βασικές αιτίες διάβρωσης είναι η εκτεταμένη εναπόθεση αλάτων και η επίδραση της υγρασίας που επιταχύνει τις αντιδράσεις αποδόμησης. Το αυξημένο πορώδες διευκολύνει τη μεταφορά αλάτων στην δομή του κονιάματος προκαλώντας εκτεταμένη αποσάθρωση. Τμήμα του Πύργου έχει είδη καταρρεύσει και αναστηλωτικές καθώς και επεμβάσεις στερέωσης είναι αναγκαίες για να αποφευχθεί περαιτέρω κατάρρευση της τοιχοποιίας.

- **Δείγμα K5**

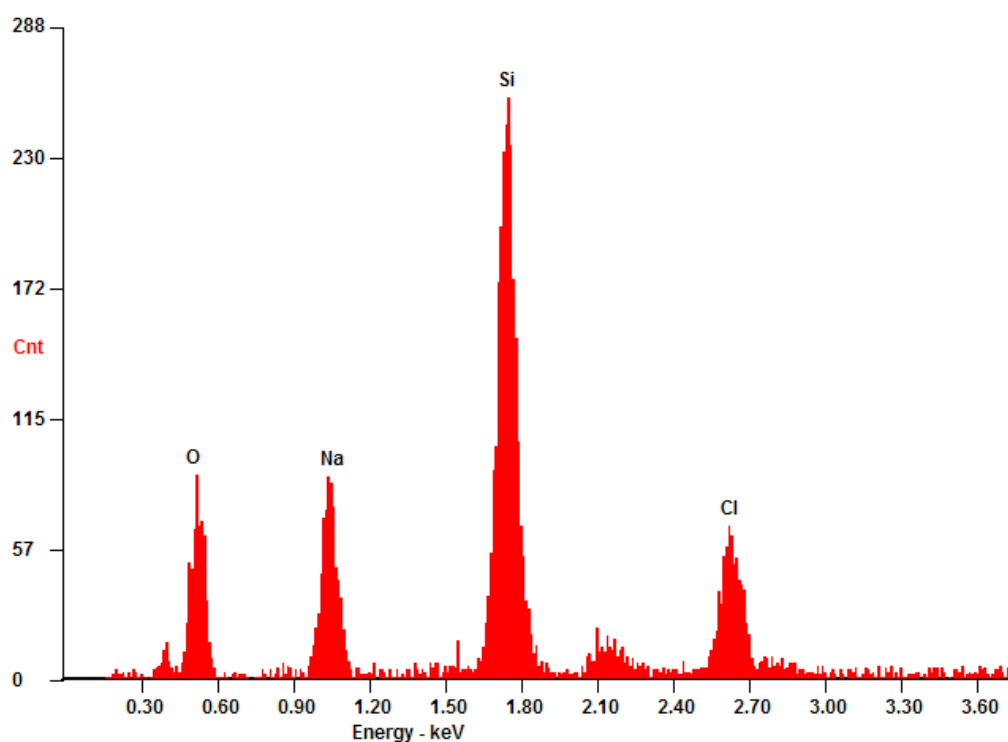
Η μικροδομή και μορφολογία του δείγματος K5 (Βυζαντινής εποχής) από το Χερσαίο τείχος Καβάλας απεικονίζεται στην φωτομικρογραφία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Σχήμ.5.3.4 και 5.3.5). Η μικροσκοπική παρατήρηση δείχνει ότι το κονίαμα είναι μία ομοιογενούς μάζα που αποτελείται από ακανόνιστου σχήματος αδρανή. Στοιχειακή ανάλυση σημείων (Σχήμα 5.3.6 και 5.3.7) στο δείγμα K5 έδειξε ότι το συνδετικό υλικό αποτελείται πιθανώς από υδραυλικό κονίαμα με αργιλοπυριτικές ενώσεις και θραύσματα κεραμικών σαν αδρανή. Στη δομή του κεραμικού βρέθηκε ένα μικρό ποσοστό κρυσταλλικού χλωριούχου νατρίου, δείχνοντας ότι στην επιφάνεια του μνημείου υπάρχει μεγάλη εναπόθεση κρυσταλλοποιημένων αλάτων. Ακόμη, στο δείγμα K5 εντοπίστηκε ποσοστό θείου που συνδέεται με το φαινόμενο της θείωσης του ασβεστίτη και αποτελεί προϊόν διάβρωσης.



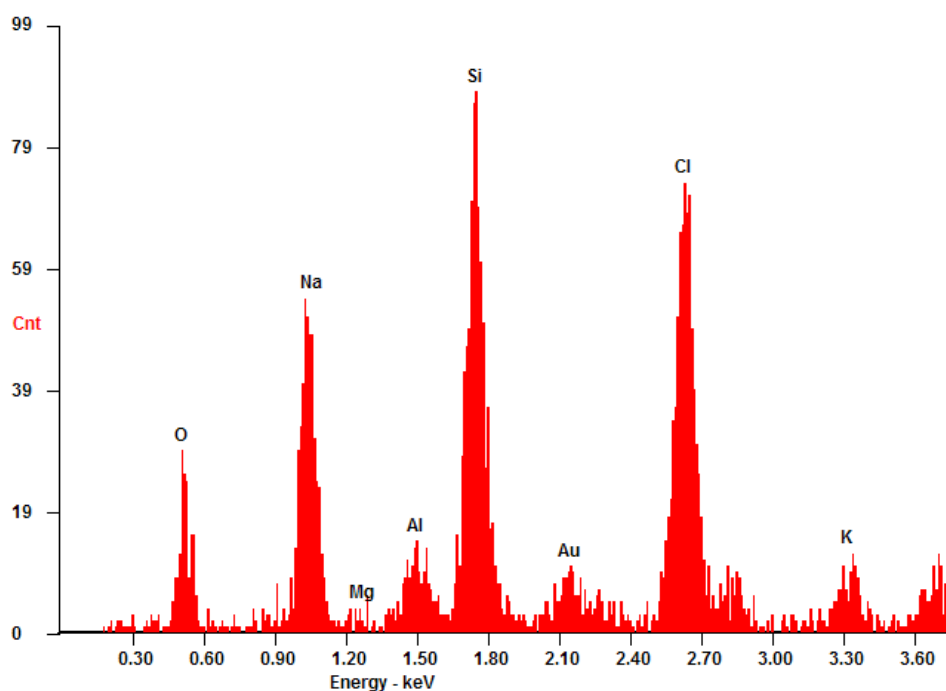
Σχήμα 5.3.4: Φωτομικρογραφία (BSEx59) του δείγματος K5



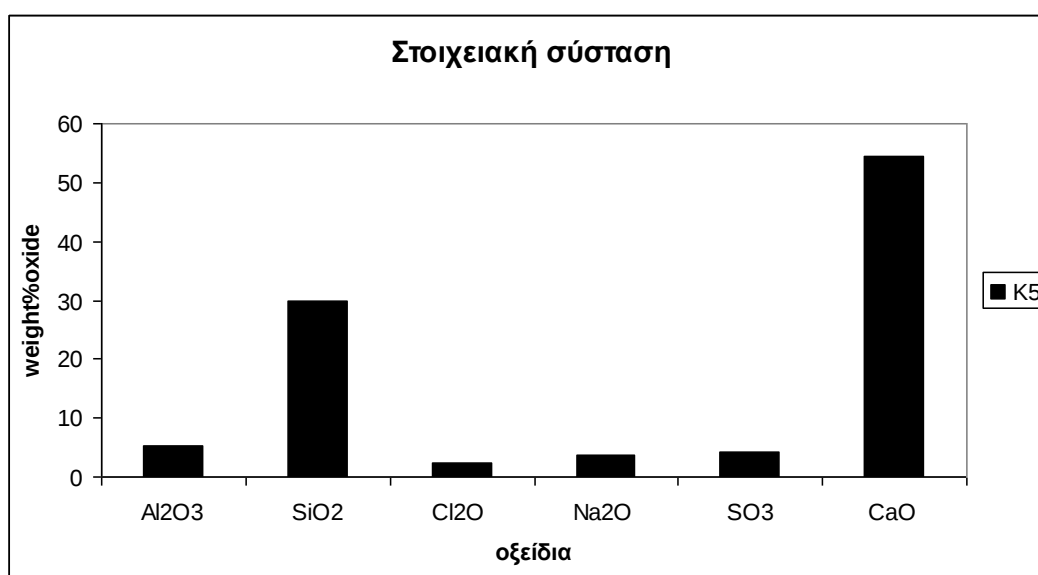
Σχήμα 5.3.5: Φωτομικρογραφία (BSEx59) του δείγματος K5.



5.3.6: EDX φάσμα αντιπροσωπευτικό των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα K5



Σχήμα 5.3.7: EDX φάσμα με αντιπροσωπευτικές κορυφές των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα K5.

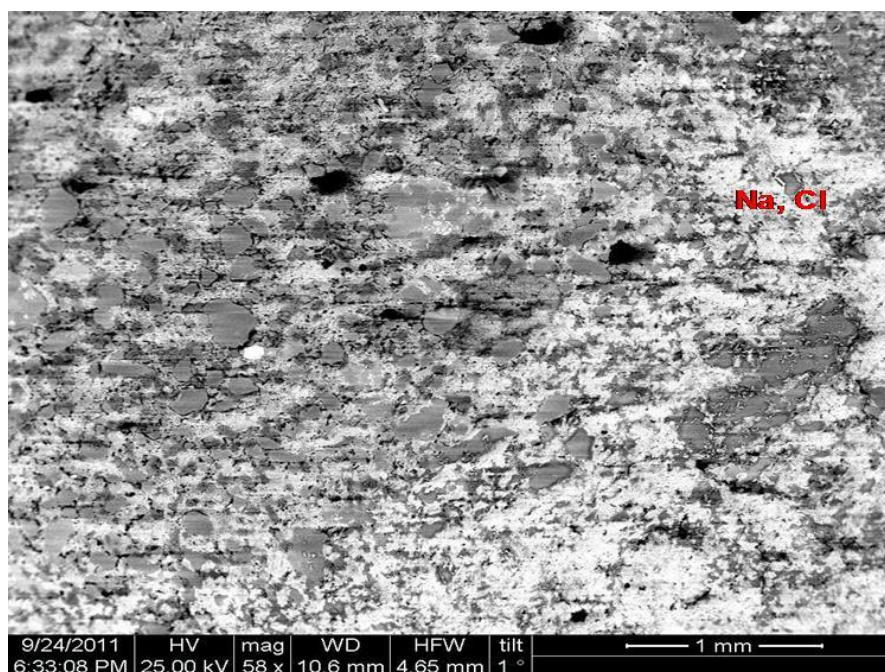


Σχήμα 5.3.8: Ποσοστά ανόργανων οξειδίων που αποτελούν το δείγμα K5.

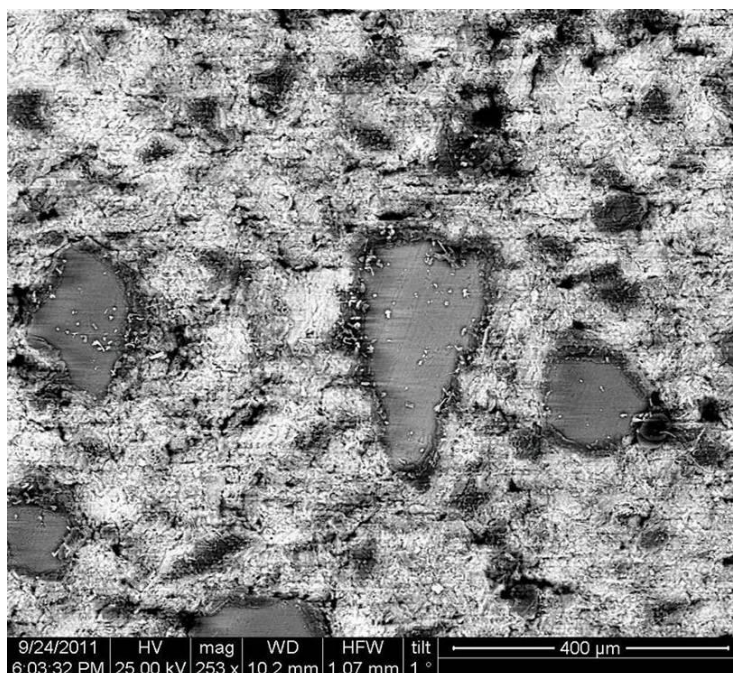
Η στοιχειακή ανάλυση (Σχήμα 5.3.8) εκφρασμένη σε οξείδια πραγματοποιήθηκε μετά από σειριακή σάρωση της επιφάνειας του δείγματος και αποδεικνύει ότι το δείγμα K5 αποτελείται από $\text{SiO}_2 = 29,76\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,29\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 3,76\%$, $\text{SO}_3 = 4,29\%$, $\text{Cl}_2\text{O} = 2,40\%$, $\text{CaO} = 54,50\%$. Η στοιχειακή ανάλυση δείχνει ότι στο δείγμα διακρίνεται ποσότητα θεικού ασβεστίου (CaSO_4) που αποτελεί προϊόν διάβρωσης του ασβεστίτη. Σημαντικό είναι και το ποσοστό του κρυσταλλικού χλωριούχου

νατρίου που αποδεικνύει την εναπόθεση αλάτων στο μνημείο. Η εναπόθεση αλάτων είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας φθοράς που προκαλεί αποσάθρωση της επιφάνειας του κονιάματος και μπορεί να προκαλέσει και κατάρρευση τμήματος της τοιχοποιίας.

Το δείγμα K5 συμπληρωματικά εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης αλάτων που παρατηρήθηκε. Η αυξημένη εναπόθεση αλάτων επικαλύπτει την επιφάνεια του δείγματος και καθιστά δυσδιάκριτη τη διερεύνηση των συστατικών που το αποτελούν. Στην φωτομικρογραφία (Σχήμα 5.3.9 και 5.3.10) βλέπουμε ότι η εναπόθεση αλάτων καλύπτει όλη την επιφάνεια του δείγματος καθιστώντας δύσκολη την διερεύνηση της τεχνολογίας του. Η αυξημένη εναπόθεση αλάτων αποτελεί ένα πολύ σημαντικό παράγοντα φθοράς που μπορεί να προκαλέσει σταδιακή απώλεια του υλικού και κατάρρευση της τοιχοποιίας. Συμπερασματικά, η στοιχειακή, μικρομορφολογική και ορυκτολογική προσέγγιση έδειξε ότι τα κονιάματα από το Χερσαίο τείχος Καβάλας έχουν χάσει τη συνοχή τους και παρουσιάζουν εκτεταμένη αποσάθρωση (Σχήμα 5.3.11). Πιο συγκεκριμένα οι βασικές αιτίες διάβρωσης είναι η εκτεταμένη εναπόθεση αλάτων και η επίδραση της υγρασίας που επιταχύνει τις αντιδράσεις αποδόμησης.

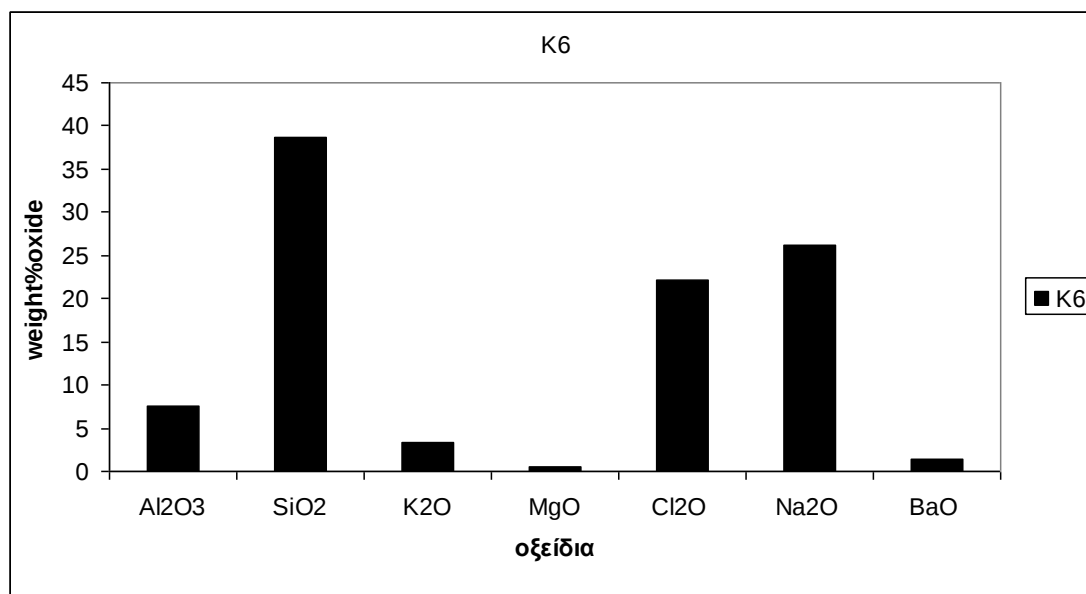


Σχήμα 5.3.9: Φωτομικρογραφία (BSEx58) του δείγματος K5, ενδεικτική της ύπαρξης κρυσταλλοποιημένων αλάτων.



Σχήμα 5.3.10: Φωτομικρογραφία (BSEx253) του δείγματος K5, που διακρίνονται τα συστατικά του δείγματος και έντονη επικάλυψη κρυσταλλωποιημένων αλάτων.

Για να προσδιοριστεί το ποσοστό του κρυσταλλικού χλωριούχου νατρίου, πραγματοποιήθηκε ποσοτική ανάλυση μετά από σειριακή σάρωση της επιφάνειας του δείγματος K5 (Σχήμα 5.3.11). Το ποσοστό του χλωριούχου νατρίου φτάνει στο 48,45% αποδεικνύοντας ότι υπάρχει εκτεταμένη κρυσταλλοποίηση αλάτων στην επιφάνεια του δείγματος. Το ποσοστό αυτό είναι εξαιρετικά υψηλό και αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για τη διατήρηση της τοιχοποιίας.



Σχήμα 5.3.11: Στοιχειακή ανάλυση δείγματος K5 εκφρασμένη σε ποσοστά οξειδίων.

5.3.2 Ανάλυση σταθερών ισοτόπων Βυζαντινών κονιαμάτων

Α) Δειγμάτων από τον Πύργο Μαρμαρίου

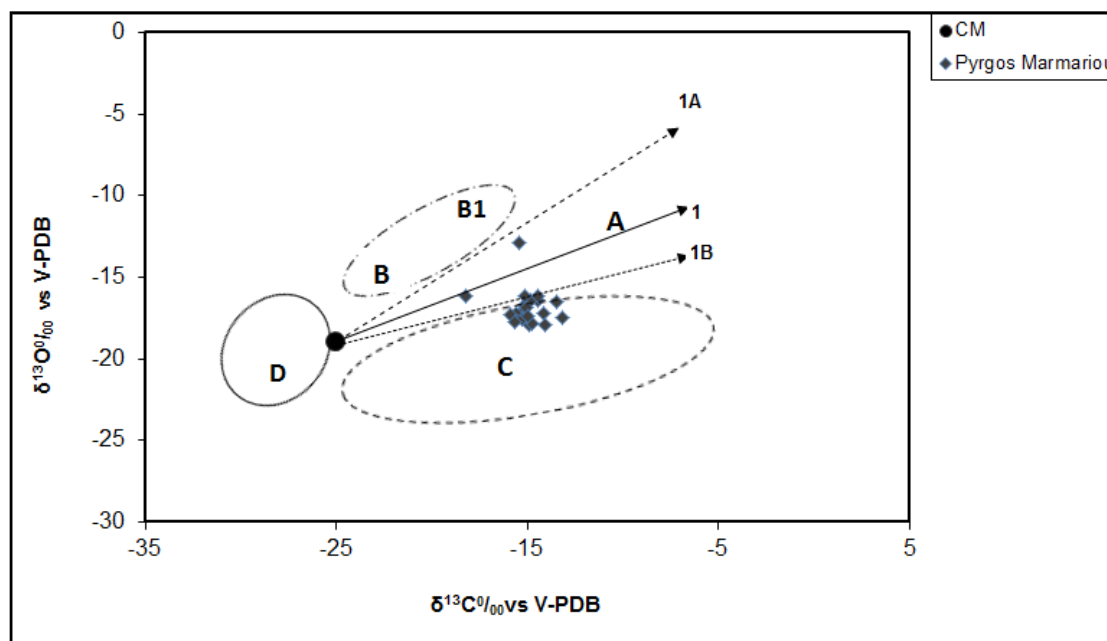
Μετρήσεις σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο των δειγμάτων, ενώ 2-3 μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο κάθε δείγμα. Οι τιμές κυμαίνονται από -13,1‰ έως -18,2‰ για το οξυγόνο και από -12,9‰ έως -17,9‰ για τον άνθρακα (Πίνακας 5.3.3).

Πίνακας 5.3.3: Τιμές σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου

Δείγμα	Κωδικός δείγματος	Μέθοδος Δοκιμής	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Πύργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A1	MA-10	-15,2	-17,1
Πύργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A2	MA -10	-15,1	-16,7
Πύργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A3	MA -10	-13,4	-16,4
Πύργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A4	MA -10	-14,4	-16,4
Πύργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A5	MA -10	-14,8	-16,4
Πύργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A6	MA -10	-15,4	-12,9
Πύργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A7	MA -10	-14,8	-17,9

Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A8	MA -10	-13,1	-17,5
Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A9	MA -10	-15,6	-17,2
Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A10	MA -10	-14,4	-16,1
Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A11	MA -10	-14,1	-17,2
Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A12	MA -10	-15,8	-17,2
Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A13	MA -10	-15,2	-17,5
Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A14	MA -10	-15	-16,8
Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A15	MA -10	-14	-17,9
Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A16	MA-10	-15,1	-16,1
Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A17	MA-10	-14,7	-17,8
Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A18	MA-10	-15,6	-17,7

Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A19	MA-10	-18,2	-16,1
Πυργος Μαρμαρίου, Αμφίπολη	A20	MA-10	-14,9	-17,3

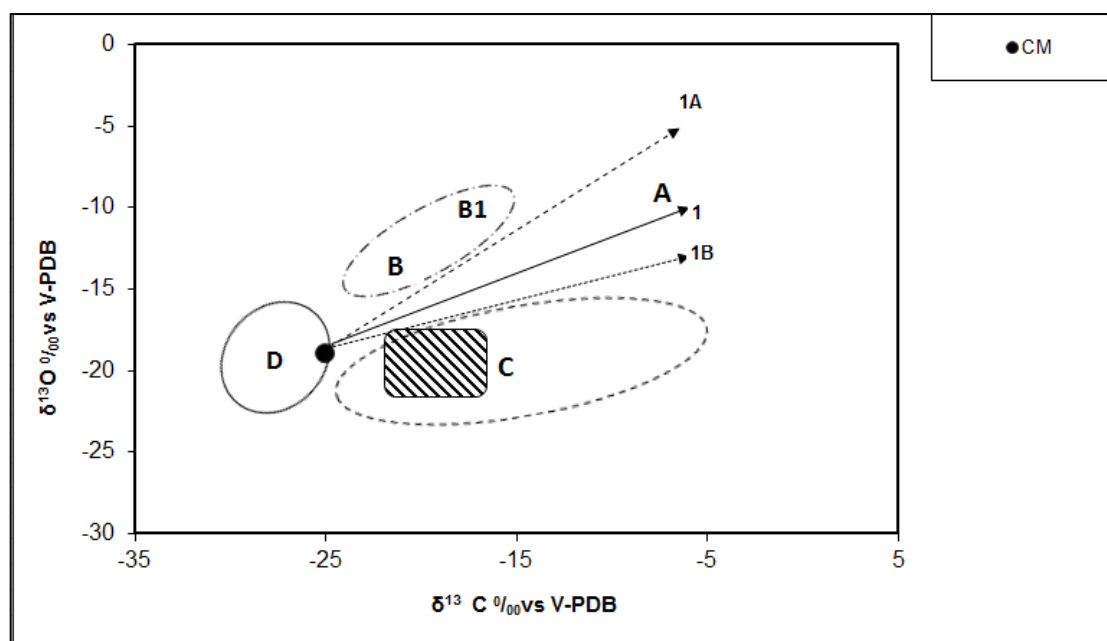


Σχήμα 5.3.12: Τιμές των $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστιτικού ιστού. 1: ισοτοπική διακύμανση εξαιτίας του εμπλουτισμού σε $\delta^{13}\text{C}$ της αέριας φάσης με συνεχή σχηματισμό ασβεστίτη στα στρώματα των ασβεστοκονιαμάτων. CM: $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη που σχηματίστηκε απευθείας από την απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 . Περιοχή A: ασβεστιτικός ιστός που σχηματίστηκε από το ατμοσφαιρικό CO_2 και από ποικίλες αναλογίες καταλοίπων ασβεστόλιθου. Περιοχή B: Πηγή αρχικού νερού στη πήξη του κονιάματος που πιθανόν προέρχεται από ισοτοπικά βαρύτερες πηγές, π.χ. εξάτμιση ή ισοτοπικά βαρύτερο μετεωρικό νερό που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή. Μια άλλη πιθανότητα είναι η διάβρωση του ασβεστίτη από μετεωρικό νερό. B1: ισορροπία με πυριτικά ορυκτά. Περιοχή C: Βιογενές CO_2 σημαντικά ελαφρύ σε ^{18}O και ^{13}C ή ισοτοπικά ελαφρύ επανα-συμπυκνωμένο H_2O χρησιμοποιήθηκε κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, ή υπήρξε μερική δευτερογενής ισορροπία με το ατμοσφαιρικό CO_2 . Η περιοχή D δείχνει ότι, κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, μέρος του CO_2 , ήταν βιογενούς προέλευσης με λιγότερη όμως επίδραση διάχυσης κατά μήκος του στρώματος του κονιάματος.

Στο σχήμα 5.3.12 δίδονται οι ισοτοπικές τιμές των δειγμάτων όπως και οι γραμμές 1, 1A και 1B οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν εργαλεία ερμηνείας της τεχνολογίας και διάβρωσης των κονιαμάτων. Το σημείο CM εκφράζει τις ισοτοπικές τιμές $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη που σχηματίστηκε απευθείας από την απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 . Η γραμμή 1 δείχνει απόκλιση από τις ιδανικές συνθήκες (σημείο CM), δείχνοντας συνεχή εμπλουτισμό του $\delta^{13}\text{C}\text{CO}_2$ και του $\delta^{18}\text{O}\text{CO}_2$. Οι γραμμές 1A και 1B αποτελούν αποκλίσεις από την γραμμή 1. Οι αποκλίσεις αυτές, περιοχή A, δείχνουν ασβεστιτικός ιστός που σχηματίστηκε από το ατμοσφαιρικό CO_2 με συμμετοχή ποικίλων αναλογιών καταλοίπων ασβεστόλιθου που χρησιμοποιήθηκαν για καύση (προϊόντα ατελούς καύσης). Η περιοχή B δείχνει την συμμετοχή αρχικού νερού, στη φάση πήξης του κονιάματος, που πιθανόν προέρχονταν από ισοτοπικά βαρύτερες πηγές, π.χ. εξάτμιση ή ισοτοπικά βαρύτερο μετεωρικό νερό που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή. Μια άλλη πιθανότητα είναι η διάβρωση του ασβεστίτη από το μετεωρικό νερό. Η περιοχή B1 στο σχημ.5.3.12 δείχνει την πιθανή ισορροπία του ασβεστίτη με πυριτικά ορυκτά. Η περιοχή C δείχνει ασβεστιτικό ιστό που σχηματίστηκε με συμμετοχή βιογενούς CO_2 σημαντικά εμπλουτισμένου σε ^{16}O σε σχέση με ^{18}O και σε μικρότερο βαθμό εμπλουτισμένου σε ^{12}C σε σχέση με το ^{13}C . Η θέση αυτή μπορεί επίσης να εκφράζει ασβεστιτικό ιστό που σχηματίστηκε από ισοτοπικά ελαφρύ επανα-συμπυκνωμένο H_2O κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος ή από μερική δευτερογενή ισορροπία του νερού με το ατμοσφαιρικό CO_2 . Η περιοχή D δείχνει ότι, κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, μέρος του CO_2 , ήταν βιογενούς προέλευσης με λιγότερη όμως επίδραση διάχυσης κατά μήκος του στρώματος του κονιάματος (π.χ. μόνο στο εξωτερικό τμήμα). Επίσης η περιοχή D μπορεί να εκφράζει την διάβρωση του ασβεστίτη με βιογενές CO_2 . Η θέση των σημείων στο διάγραμμα, περιοχή C (Σχήμα 5.3.12), μπορεί να εξηγηθεί με την συμμετοχή βιογενούς CO_2 με δευτερογενή (ανακρυστάλλωση) ισορροπία του νερού με το ατμοσφαιρικό CO_2 , υποδεικνύοντας την εκτεταμένη φθορά από βιολογικούς παράγοντες.

B) Ανάλυση σταθερών ισοτόπων δειγμάτων από το Χερσαίο Τείχος Καβάλας

Μετρήσεις σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο των δειγμάτων, ωστόσο τα αποτελέσματα έδειξαν μεγάλο ποσοστό σφάλματος.



Σχήμα 5.3.13: Τιμές των $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστιτικού ιστού. 1: ισοτοπική διακύμανση εξαιτίας του εμπλουτισμού σε $\delta^{13}\text{C}$ της αέριας φάσης με συνεχή σχηματισμό ασβεστίτη στα στρώματα των ασβεστοκονιαμάτων. CM: $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη που σχηματίστηκε απευθείας από την απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 . Περιοχή A: ασβεστιτικός ιστός που σχηματίστηκε από το ατμοσφαιρικό CO_2 και από ποικίλες αναλογίες καταλοίπων ασβεστόλιθου. Περιοχή B: Πηγή αρχικού νερού στη πήξη του κονιάματος που πιθανόν προέρχεται από ισοτοπικά βαρύτερες πηγές, π.χ. εξάτμιση ή ισοτοπικά βαρύτερο μετεωρικό νερό που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή. Μια άλλη πιθανότητα είναι η διάβρωση του ασβεστίτη από μετεωρικό νερό. B1: ισορροπία με πυριτικά ορυκτά. Περιοχή C: Βιογενές CO_2 σημαντικά ελαφρύ σε ^{18}O και ^{13}C ή ισοτοπικά ελαφρύ επανα-συμπυκνωμένο H_2O χρησιμοποιήθηκε κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, ή υπήρξε μερική δευτερογενής ισορροπία με το ατμοσφαιρικό CO_2 . Η περιοχή D δείχνει ότι, κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, μέρος του CO_2 , ήταν βιογενούς προέλευσης με λιγότερη όμως επίδραση διάχυσης κατά μήκος του στρώματος του κονιάματος.

Στο σχήμα 5.3.13 δίδονται οι ισοτοπικές τιμές των δειγμάτων όπως και οι γραμμές 1, 1A και 1B οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν εργαλεία ερμηνείας της τεχνολογίας και διάβρωσης των κονιαμάτων. Τα δείγματα έχουν τοποθετηθεί προσεγγιστικά στην περιοχή C, καθώς υπήρξε μεγάλη αλλοίωση των αποτελεσμάτων εξαιτίας της έντονης επικάθησης αλάτων. Το σημείο CM εκφράζει τις ισοτοπικές τιμές $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη που σχηματίστηκε απευθείας από

την απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO₂. Η γραμμή 1 δείχνει απόκλιση από τις ιδανικές συνθήκες (σημείο CM), δείχνοντας συνεχή εμπλουτισμό του δ¹³Cco₂ και του δ¹⁸Oco₂. Οι γραμμές 1A και 1B αποτελούν αποκλίσεις από την γραμμή 1. Οι αποκλίσεις αυτές, περιοχή A, δείχνουν ασβεστιτικός ιστός που σχηματίστηκε από το ατμοσφαιρικό CO₂ με συμμετοχή ποικίλων αναλογιών καταλοίπων ασβεστόλιθου που χρησιμοποιήθηκαν για καύση (προϊόντα ατελούς καύσης). Η περιοχή B δείχνει την συμμετοχή αρχικού νερού, στη φάση πήξης του κονιάματος, που πιθανόν προέρχονταν από ισοτοπικά βαρύτερες πηγές, π.χ. εξάτμιση ή ισοτοπικά βαρύτερο μετεωρικό νερό που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή. Μια άλλη πιθανότητα είναι η διάβρωση του ασβεστίτη από το μετεωρικό νερό. Η περιοχή B1 δείχνει την πιθανή ισορροπία του ασβεστίτη με πυριτικά ορυκτά. Η περιοχή C δείχνει ασβεστιτικό ιστό που σχηματίστηκε με συμμετοχή βιογενούς CO₂ σημαντικά εμπλουτισμένου σε ¹⁶O σε σχέση με ¹⁸O και σε μικρότερο βαθμό εμπλουτισμένου σε ¹²C σε σχέση με το ¹³C. Η θέση αυτή μπορεί επίσης να εκφράζει ασβεστιτικό ιστό που σχηματίστηκε από ισοτοπικά ελαφρύ επανα-συμπυκνωμένο H₂O κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος ή από μερική δευτερογενή ισορροπία του νερού με το ατμοσφαιρικό CO₂. Η περιοχή D δείχνει ότι, κατά την πήξη του ασβεστοκονιάματος, μέρος του CO₂, ήταν βιογενούς προέλευσης με λιγότερη όμως επίδραση διάχυσης κατά μήκος του στρώματος του κονιάματος (π.χ. μόνο στο εξωτερικό τμή). Επίσης η περιοχή D μπορεί να εκφράζει την διάβρωση του ασβεστίτη με βιογενές CO₂.

5.4 Πετρογραφική ανάλυση λεπτών τομή

Η πετρογραφική ανάλυση με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου διερχόμενου φωτός πραγματοποιήθηκε σε 14 λεπτές τομές αντιπροσωπευτικές από κάθε χρονολογική εποχή, Ελληνιστική, Ρωμαϊκή και Βυζαντινή. Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης περιγράφονται στον πίνακα 5.4.1.

	Κωδικός δείγματος	Ορυκτολογική σύσταση συνδετικού υλικού	Ορυκτολογική σύσταση αδρανών	Ίχνη ορυκτών
Κονιάματα Ελληνιστικής εποχής	Γ5	Λεπτόκοκκος ασβεστίτης	Ασβεστίτης, χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης	Σερικίτης, ζirkόνιο, τιτανίτης, κεροστίλβη
	B3	Μικροκοκκώδης ασβεστίτης		Χαλαζίας
	A4	Μικροκοκκώδης Ασβεστίτης με θραύσματα χαλαζία	Ασβεστίτης, χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης	Χλωρίτης, ζirkόνιο, τιτανίτης κεροστίλβη
	A5	Λεπτόκοκκος ασβεστίτης	Χαλαζίας,, ασβεστίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης	Ζirkόνιο
	B6	Μικροκοκκώδης ασβεστίτης	Χαλαζίας, ασβεστίτης, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης	Ζirkόνιο, τιτανίτης, σερικίτης
	Γ6	Ασβεστίτης λεπτόκοκκος	Ασβεστίτης, χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης	Σερικίτης, ζirkόνιο, τιτανίτης, κεροστίλβη, χλωρίτης
Κονιάματος Ρωμαϊκής εποχής	T1α	Ασβεστίτης, μικροκρυσταλλικός	Χαλαζίας, ασβεστίτης, μοσχοβίτης, βιοτίτης	Χλωρίτης, ακτινόλιθος
	T1β	Μικροκοκκώδης ασβεστίτης	Χαλαζίας, ασβεστίτης, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης	Ακτινόλιθος, ζirkόνιο
	T2β	Μικροκρυσταλλικός ασβεστίτης	Χαλαζίας, ασβεστίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, μοσχοβίτης	Σερικίτης, καολινίτης
	T3α	Ασβεστίτης μικροκοκκώδης	Χαλαζίας, ασβεστίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, βιοτίτης, μοσχοβίτης, κεραμικά	Γρανάτης, ακτινόλιθος, επίδοτο
Κονιάματα Βυζαντινής εποχής	A2α	Ασβεστίτης μικροκοκκώδης	Χαλαζίας, ασβεστίτης, καλιούχος άστριος, πλαγιόκλαστο, βιοτίτης, θρυμματισμένα κεραμικά-πλίνθοι	Σερικίτης, ζirkόνιο, χλωρίτης, καολινίτης, οξειδία Fe
	T5b	Ασβεστίτης μικροκρυσταλλικός	Χαλαζίας, ασβεστίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, βιοτίτης, θρυμματισμένα κεραμικά-πλίνθοι	Επίδοτο, ζirkόνιο, χλωρίτης
	K1B	Ασβεστίτης μικροκοκκώδης	Χαλαζίας, ασβεστίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης, θρυμματισμένα κεραμικά-πλίνθοι	
	M3	Ασβεστίτης μικροκοκκώδης	Χαλαζίας, ασβεστίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης, χλωρίτης θρυμματισμένα κεραμικά-πλίνθοι	

Πίνακας 5.4.1: Ορυκτολογική σύσταση συνδετικού υλικού και αδρανών

5.4.1 Πετρογραφική ανάλυση κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής

- Δείγμα C5

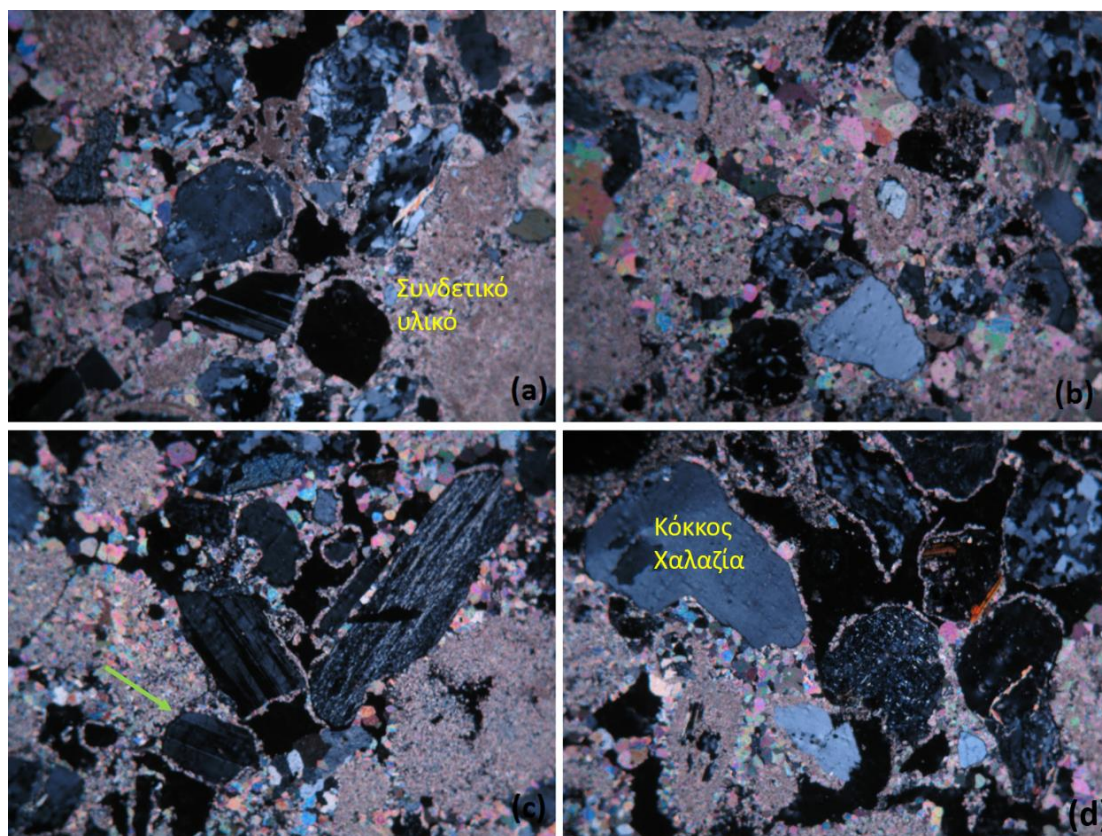
Πετρογραφική ανάλυση Ελληνιστικού κονιάματος από τον Μακρύγιο Πιερίας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχημ. 5.4.1(a-d). Πρόκειται για ένα αδρόκοκκο κονίαμα με ορυκτά συστατικά που το μήκος τους κυμαίνεται από 100 μm έως 4 mm και σπανιότερα φθάνει έως 7 mm. Το συνδετικό υλικό αποτελείται από ασβεστίτη, συνήθως λεπτόκοκκο και σπανιότερα αδρόκοκκο.

Η ορυκτολογική σύσταση των αδρανών είναι: ασβεστίτης, χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης και σε ίχνη σερίκίτης, ζirkόνιο, τιτανίτης, κεροστίλβη. Παρατηρούνται επίσης σπανίως αποστρογγυλωμένοι κόκκοι ηφαιστειακών πετρωμάτων. Ο ασβεστίτης αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος των ορυκτών συστατικών και το μήκος του φθάνει έως 7 mm. Έχει συνήθως αποστρογγυλωμένη μορφή και είναι συνήθως μικροκρυσταλλικός (μικρίτης) ενώ σπανιότερα είναι μεσόκοκκος έως αδρόκοκκος (Σχήμ.5.4.1a). Το πορώδες εμφανίζεται αυξημένο σε όλη την έκταση του δείγματος δείχνοντας την μειωμένη ισχύ του κονιάματος. Ακόμη παρατηρούνται σπασίματα και έλλειψη συνοχής. Στις περισσότερες περιπτώσεις δημιουργείται μία περιμετρική ζώνη αντίδρασης που αποτελείται από λεπτόκοκκο ασβεστίτη (Σχημ. 5.4.1 c).

Ο χαλαζίας είναι το δεύτερο ορυκτό σε αφθονία και το μήκος του είναι έως 2 mm (Σχήμ. 5.4.1d). Είναι συνήθως αδρόκοκκος και εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Η περιμετρική ζώνη αντίδρασης αποδίδεται και σε κόκκους ανακρυσταλλωμένου ασβεστίτη που προέρχονται από την διαλυτοποίηση του ασβεστιτικής προέλευσης συνδετικού υλικού (Σχημ. 5.4.1d). Μαζί με τον χαλαζία εντοπίζονται μερικές φορές πλαγιόκλαστο και σπανιότερα μοσχοβίτης. Και εδώ η περιμετρική ζώνη αντίδρασης γύρω από τους κόκκους χαλαζία αποτελεί συχνό φαινόμενο. Οι άστριοι (καλιούχος άστριος και μικροκλινής) συμμετέχουν σε μικρό βαθμό ενώ τα πλαγιόκλαστα βρίσκονται σε σχετικά μεγαλύτερο ποσοστό. Το μέγεθός τους φθάνει έως 1 mm. Τα πλαγιόκλαστα στις περισσότερες περιπτώσεις είναι αναλλοίωτα ενώ μερικές φορές εξαλλοιώνονται σε σερίκίτη.

Από τους μαρμαρυγίες ο βιοτίτης είναι πιο συνηθισμένος σε σχέση με τον μοσχοβίτη. Ο βιοτίτης εντοπίζεται σε φυλλάρια με μήκος έως 1 mm ενώ τα φυλλάρια του μοσχοβίτη είναι επιμήκη με μήκος έως 0,5 mm. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο

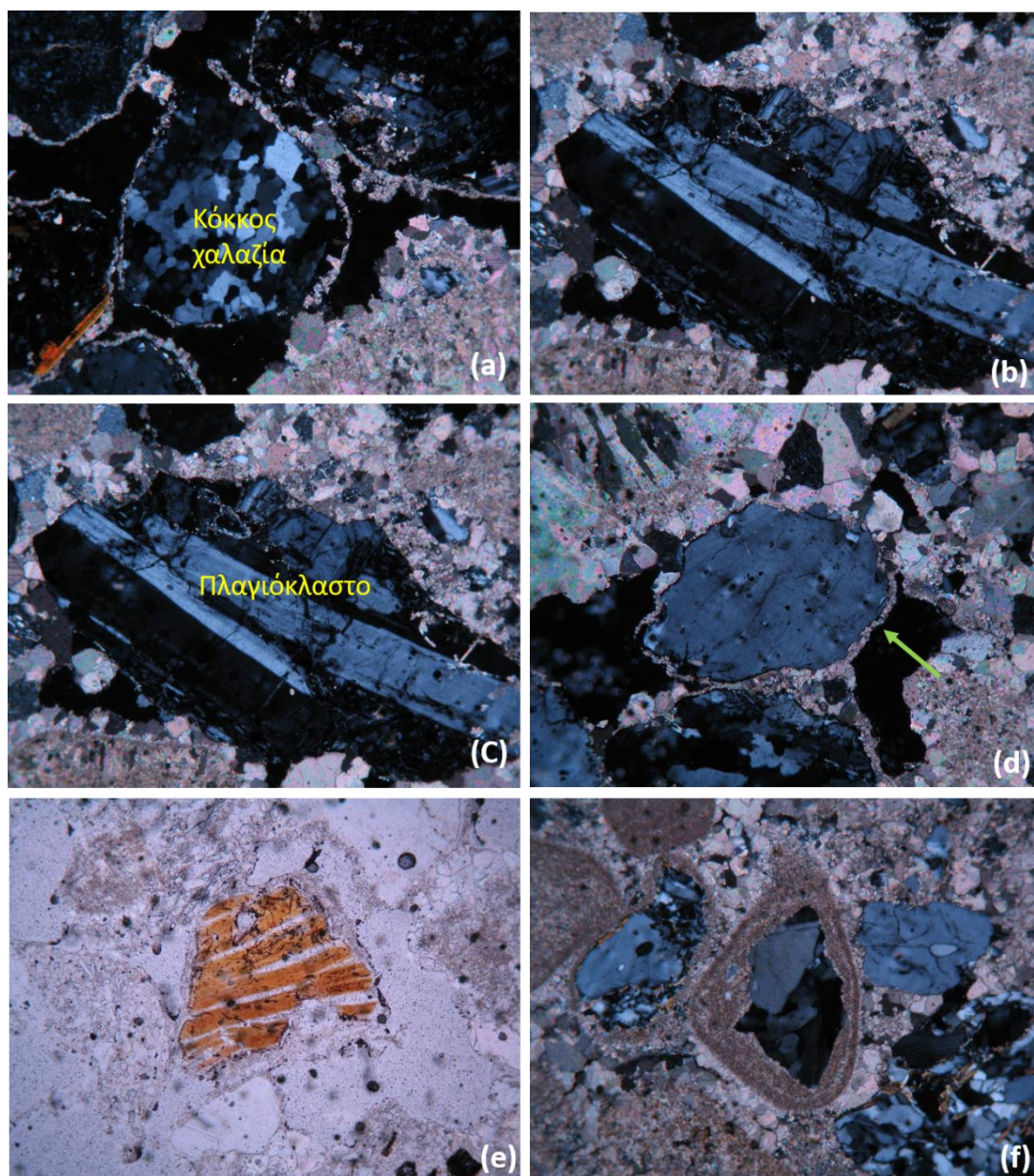
βιοτίτης εμφανίζει μικρορωγμές που πληρώνονται από λεπτόκκκο ασβεστίτη. Σε ίχνη εντοπίζονται κεροστίλβη, ζιρκόνιο και τιτανίτης. Μέσα στο κονίαμα υπάρχουν αποστρογγυλωμένα αδρανή συστατικά που αποτελούνται από ηφαιστειακά πετρώματα. Στην ορυκτολογική τους σύσταση συμμετέχουν ως φαινοκρύσταλλοι βιοτίτης που αλλοιώνεται σε σιδηροπυρίτη, πλαγιόκλαστο σερικιτιωμένο, σανίδινο, ζιρκόνιο, και μεταλλικά ορυκτά μέσα σε ηφαιστειακή ύαλο.



Σχήμα 5.4.1: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ελληνιστικής εποχής (C5). Μεγέθυνση 1x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. (a) Λεπτόκκκοκος ασβεστίτης με κόκκους αδρανών (b) Κόκκοι αδρανών (c) Περιμετρική ζώνη αντίδρασης ανακρυσταλλοποιημένου ασβεστίτη (d) Κόκκος χαλαζία με μήκος που φτάνει τα 2mm.

• Δείγμα B3

Πετρογραφική ανάλυση κονιάματος ελληνιστικής εποχής (B3) από τον Μακρύγιο Πιερίας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχήμα 5.4.2 (a-f). Το κονίαμα αποτελείται μόνο από ασβεστίτη με τη μορφή κλαστικών κόκκων που το μέγεθός τους φθάνει έως 2mm. Σε ίχνη εντοπίζεται χαλαζίας. Το συνδετικό υλικό, όπου διακρίνεται, είναι μικροκοκκώδης ασβεστίτης, ενώ τα αδρανή αποτελούνται επίσης από ασβεστίτη και ίχνη χαλαζία. Το πορώδες του συνδετικού υλικού εμφανίζεται αυξημένο.



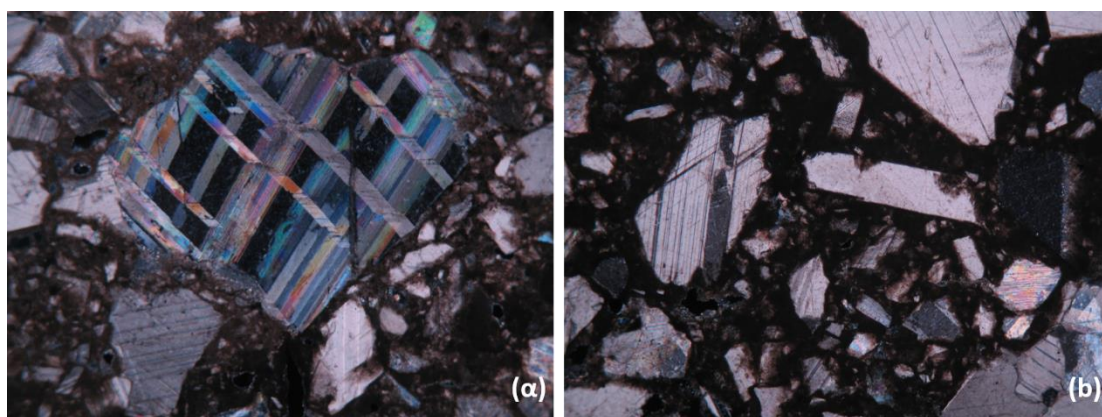
Σχήμα 5.4.2: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ελληνιστικής εποχής (M3). Μεγέθυνση 1x10, +N και -N(e) και μήκος φωτογραφίας 1mm. (a) Κόκκος χαλαζία (ίχνος) με περιμετρική ζώνη αντίδρασης ανακρυσταλλωμένου ασβεστίτη (b) Κόκκοι αδρανών (c) Χαλαζίας (d) Κόκκος χαλαζία (e) Μικροκοκκώδης ασβεστίτης (f) Ασβεστίτης

• Δείγμα Α4

Πετρογραφική ανάλυση Ελληνιστικού δείγματος κονιάματος Α4 από τον Μακρύγιο Πιερίας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχημ. 5.4.3 (a-b). Ορυκτολογικά, είναι ένα σχετικά αδρόκοκκο έως μεσόκοκκο κονίαμα με ορυκτά συστατικά που έχουν μήκος έως 4 mm. Εντούτοις το συνδετικό υλικό καταλαμβάνει μεγάλο τμήμα της λεπτής

τομής και αποτελείται από μικροκοκκώδη ασβεστίτη με μικρά γωνιώδη θραύσματα χαλαζία που έχουν μέγεθος έως 50 μm (Σχήμα 5.4.3.α). Το πορώδες εμφανίζεται μειωμένο. Ορυκτολογική σύσταση των αδρανών είναι: ασβεστίτης, χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης και σε ίχνη γλωρίτης, ζirkόνιο, τιτανίτης κεροσίλβη.

Παρατηρούνται επίσης σπανίως αποστρογγυλωμένοι κόκκοι ηφαιστειακών πετρωμάτων. Ο ασβεστίτης έχει κυρίως αποστρογγυλωμένη μορφή και είναι συνήθως μικροκρυσταλλικός (μικρίτης) ενώ σπανιότερα είναι μεσόκοκκος έως αδρόκοκκος (Σχήμα 5.4.3.b). Ο χαλαζίας είναι είτε λεπτόκοκκος είτε αδρόκοκκος και το μήκος του φθάνει έως 2 mm. Εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Μαζί με τον χαλαζία εντοπίζεται μοσχοβίτης. Ο καλιούχος άστριος είναι μερικές φορές εξαλλοιωμένος σε καολίνη. Σε πολλές περιπτώσεις εντοπίζονται αποστρογγυλωμένες οπές που περιβάλλονται από λεπτή περιμετρική ζώνη ασβεστίτη. Τα απολιθώματα σύμφωνα με τους Φιλοκύπρου και Ιωάννου (2008) δείχνουν πιθανώς πως είτε η καύση των πρώτων υλών δεν ήταν τέλεια είτε προστέθηκε ασβεστιτικό υλικό ως αδρανές μετά την καύση.



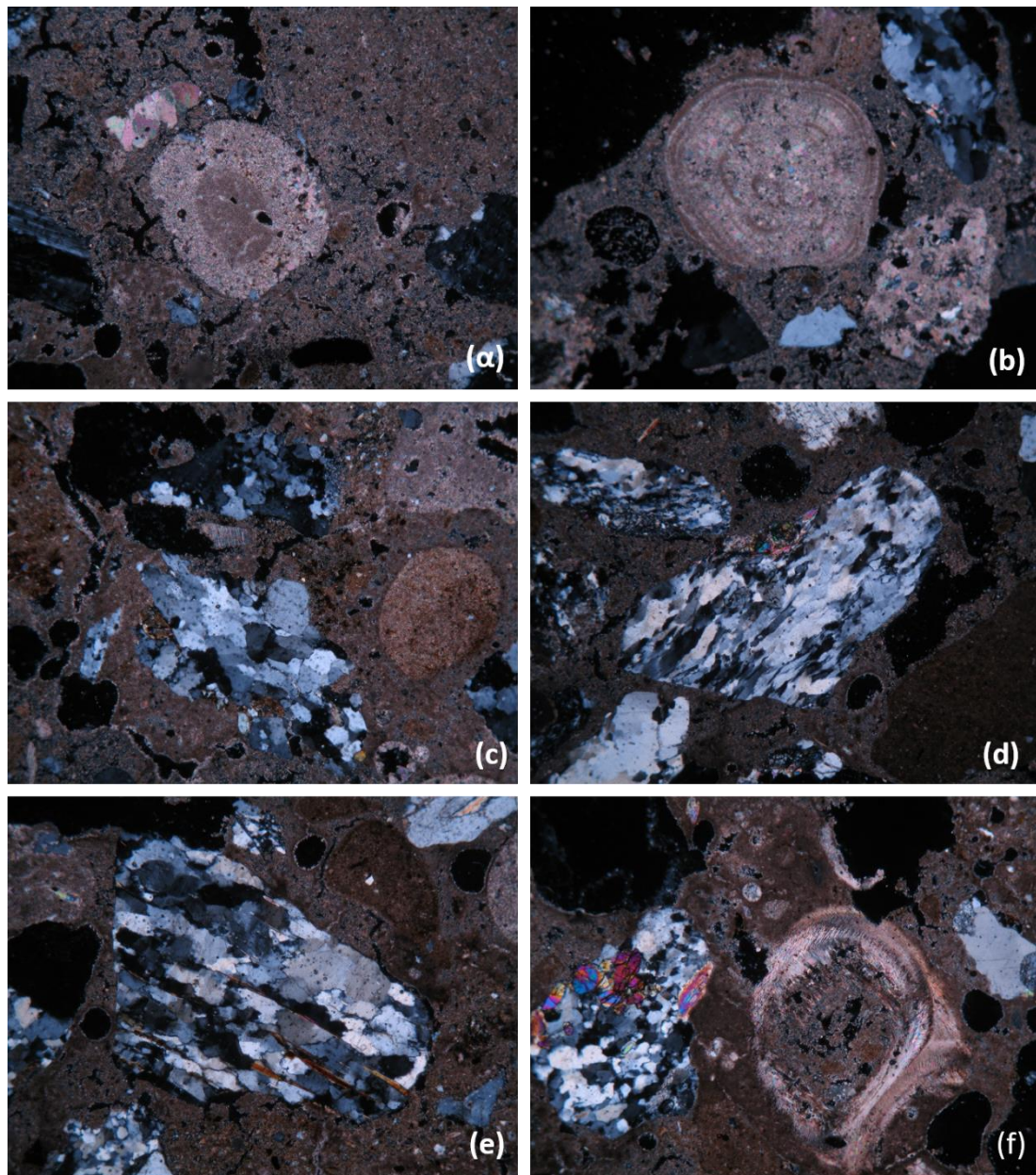
Σχήμα 5.4.3: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ελληνιστικής εποχής (A4). Μεγέθυνση 3x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. (a) Κόκκος χαλαζία (b) Ασβεστίτης μικροκοκκώδης με γωνιώδη θραύσματα χαλαζία

- **Δείγμα A5**

Πετρογραφική ανάλυση Ελληνιστικού δείγματος κονιάματος A5 από τον Μακρύγιαλο Περίας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχημ. 5.4.4. Το κονίαμα αποτελείται από μεγάλους, μεσαίους και μικρούς κόκκους συστατικών που το μήκος τους φθάνει έως 6 mm αλλά κυμαίνεται κυρίως από 100 μm έως 1 mm. Το συνδετικό υλικό αποτελείται από λεπτόκοκκο ασβεστίτη (5.4.4a).

Ορυκτολογικά το κονίαμα αποτελείται από χαλαζία και ασβεστίτη. Επίσης ανιχνεύτηκαν: πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης και σε ίχνη ζirkόνιο. Παρατηρούνται επίσης απολιθώματα. Ο χαλαζίας καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της ορυκτολογικής σύστασης και φθάνει σε μήκος έως 6 mm (Σχήμα 5.4.4c-e). Είναι συνήθως αδρόκοκκος και εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Μαζί με τον χαλαζία εντοπίζονται μερικές φορές πλαγιόκλαστο και σπανιότερα μοσχοβίτης. Συχνά εμφανίζεται μία περιμετρική ζώνη αντίδρασης από λεπτόκοκκο ασβεστίτη γύρω από τους κόκκους χαλαζία. Είναι χαρακτηριστική η κατακλαστική υφή με πολλές μικρορωγμές που οφείλονται στη θέρμανση για την παρασκευή του κονιάματος. Σε πολλές περιπτώσεις οι μικρορωγμές αυτές πληρώνονται με το συνδετικό υλικό του κονιάματος.

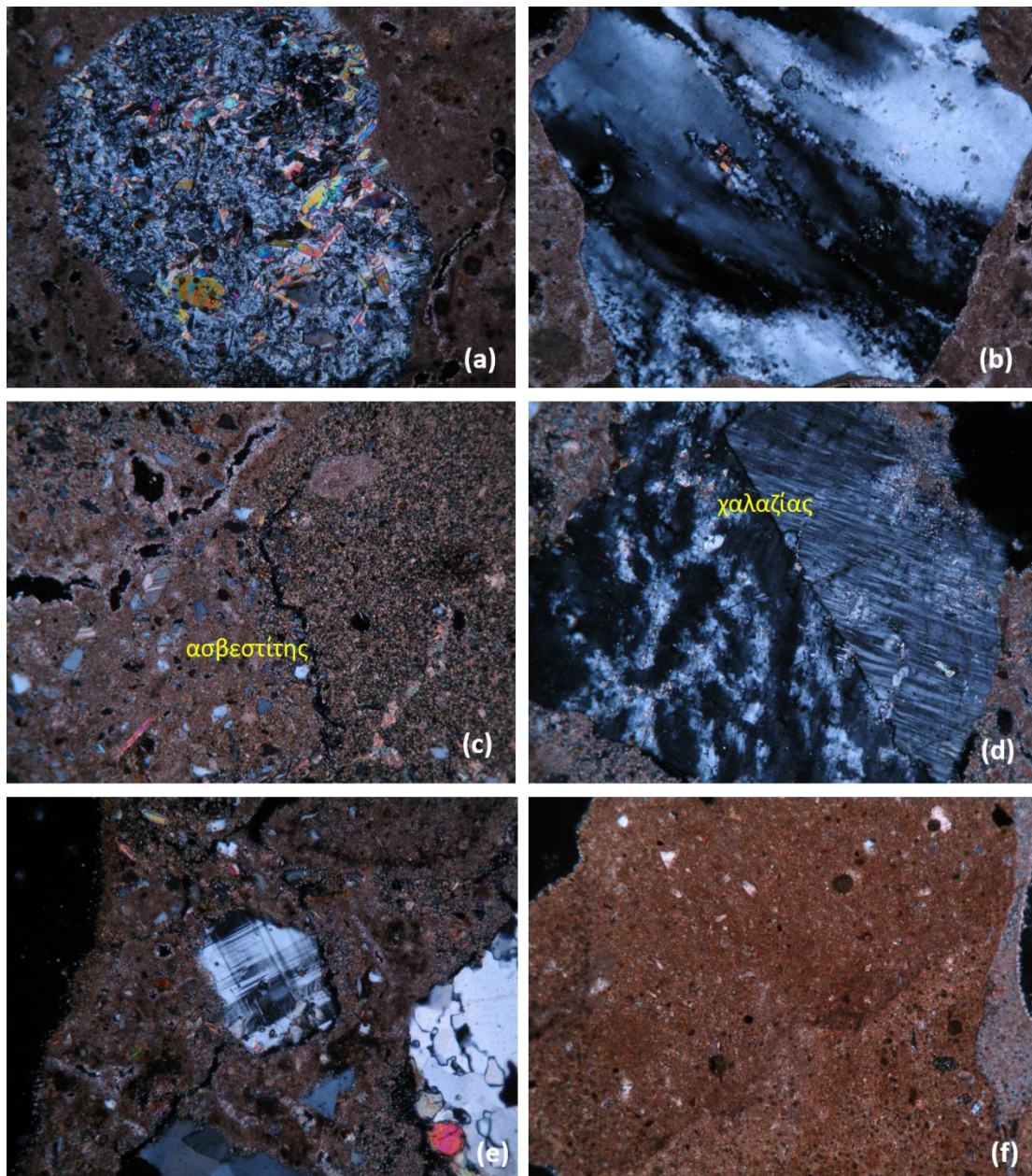
Ο ασβεστίτης αποτελεί το δεύτερο σε ποσότητα ορυκτό και είναι είτε μικροκοκκώδης είτε αδρόκοκκος. Επίσης εμφανίζει περιμετρικά ζώνες αντίδρασης από λεπτόκοκκο ασβεστίτη. Οι μεγάλοι κόκκοι ασβεστίτη εμφανίζουν και αυτοί έντονα σπασίματα. Σε ορισμένες περιπτώσεις εντοπίζονται αποστρογγυλωμένες οπές που περιβάλλονται από λεπτή περιμετρική ζώνη ασβεστίτη πάχους έως 250 μm



Σχήμα 5.4.4: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος ελληνιστικής εποχής (A5). Μεγέθυνση 4x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. (a) Ασβεστίτης λεπτόκοκκος (b) Κόκκοι αδρανών ασβεστίτη (c) Κόκκοι ασβεστίτη και χαλαζία (d) Κόκκος χαλαζία (e) Κόκκος χαλαζία (f) Κόκκοι ασβεστίτη και πλαγιόκλαστο

- **Δείγμα B6**

Πετρογραφική ανάλυση Ελληνιστικού δείγματος κονιάματος B6 από τον Μακρύγιαλο Πιερίας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχημ. 5.4.5. Πρόκειται για ένα σχετικά αδρόκοκκο κονίαμα με κόκκους συστατικών που το μήκος τους φθάνει έως 3 mm. Το συνδετικό υλικό αποτελείται από ασβεστίτη με εξαιρετικά μικρό μέγεθος κόκκων (μικροκοκκώδες). Η ορυκτολογική σύσταση των αδρανών αποτελείται κυρίως από χαλαζία και ασβεστίτη. Επίσης εντοπίστηκαν, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης και σε ίχνη σερικίτης, ζirkόνιο, τιτανίτης. Παρατηρούνται επίσης απολιθώματα. Ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας βρίσκονται σχεδόν στην ίδια ποσότητα ως ορυκτά συστατικά μέσα στο κονίαμα. Ο ασβεστίτης έχει συνήθως αποστρογγυλωμένη μορφή και είναι συνήθως μικροκρυσταλλικός (μικρίτης) ενώ σπανιότερα είναι μεσόκοκκος έως αδρόκοκκος. Ο χαλαζίας είναι συνήθως αδρόκοκκος και εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Σε λίγες περιπτώσεις περιέχει μεγάλη ποσότητα από ζirkόνια. Τα πλαγιόκλαστα είναι συχνά σερικιτιωμένα.



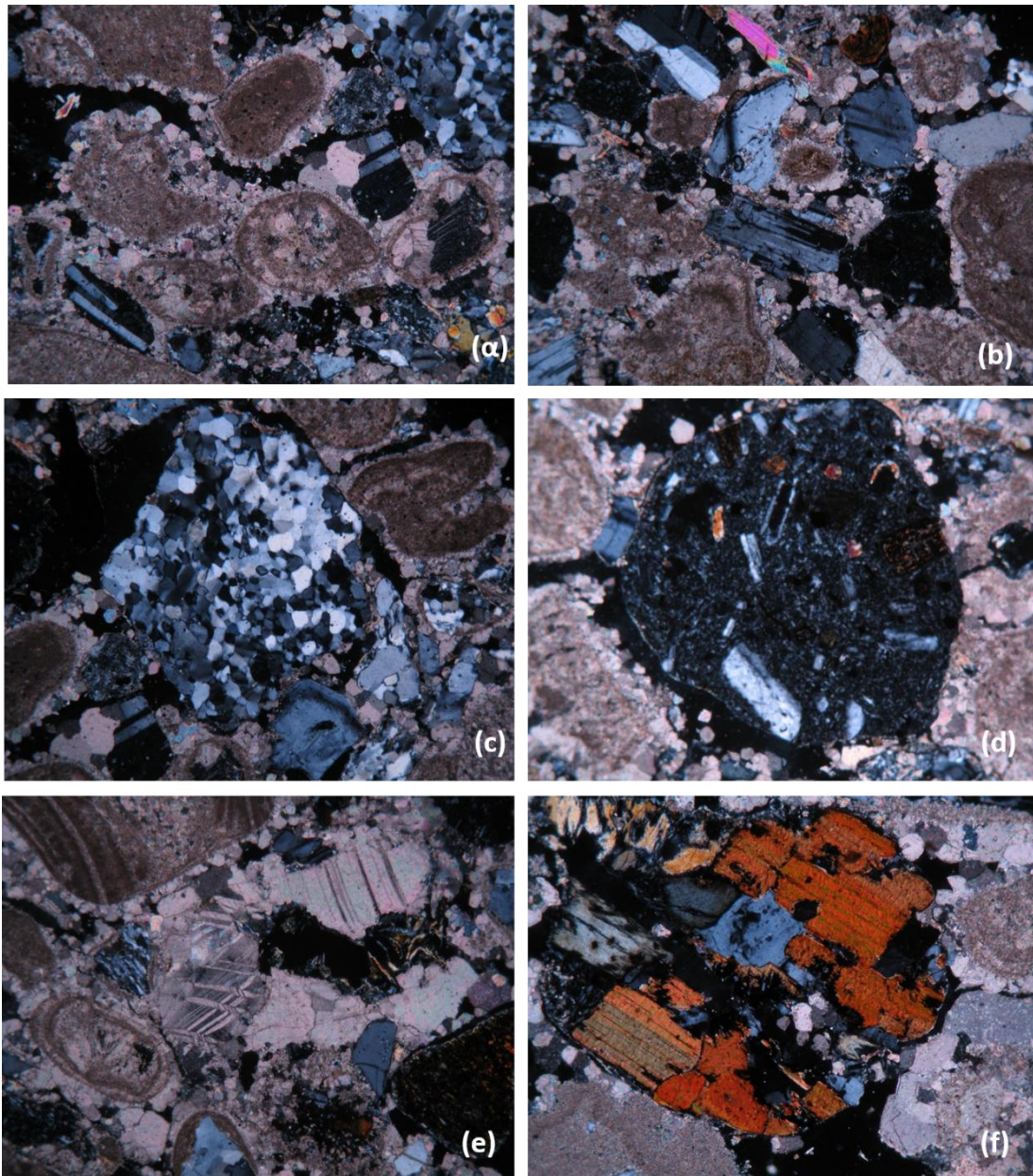
Σχήμα 5.4.5: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος ελληνιστικής εποχής (B6). Μεγέθυνση 4x10, +N και μήκος φωτογραφίας 1mm. (a) Καλιούχος άστριος (b) Κόκκοι αδρανών χαλαζία (c) Μικροκοκκώδης ασβεστίτης (d) Κόκκος χαλαζία (e) Πλαγιόκλαστο (f) Μοσχοβίτης

- **Δείγμα C6**

Πετρογραφική ανάλυση Ελληνιστικού δείγματος κονιάματος C6 από τον Μακρύγιαλο Πιερίας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο σχήμα 5.4.6 (a-f). Σχετικά αδρόκοκκο κονίαμα με ορυκτά συστατικά που το μήκος τους φθάνει έως 3 mm και σπανιότερα έως 6 mm. Το συνδετικό υλικό αποτελείται από ασβεστίτη λεπτόκοκκο. Η ορυκτολογική σύσταση των αδρανών είναι: ασβεστίτης, χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης και σε ίχνη σερικήτης, ζirkόνιο, τιτανίτης, κεροστίλβη, χλωρίτης, μαγνητίτης, σιδηροπυρίτης. Παρατηρούνται επίσης σπανίως αποστρογγυλωμένοι κόκκοι ηφαιστειακών πετρωμάτων. Ο ασβεστίτης αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος των ορυκτών συστατικών και το μήκος του φθάνει έως 6 mm (Σχήμα 5.4.6.a,b,e). Έχει αποστρογγυλωμένη μορφή και είναι συνήθως μικροκρυσταλλικός (μικρίτης) ενώ σε πολύ λίγες περιπτώσεις εντοπίζονται μεγαλύτεροι κόκκοι. Το πορώδες εμφανίζεται αυξημένο ενώ σε όλη την έκταση του συνδετικού υλικού παρατηρούνται μικροσπασίματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις δημιουργείται μία περιμετρική ζώνη αντίδρασης που αποτελείται από σχετικά αδρόκοκκο ασβεστίτη.

Ο χαλαζίας είναι το δεύτερο ορυκτό σε αφθονία και το μήκος του είναι έως 2 mm. Είναι συνήθως αδρόκοκκος και εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Σε ορισμένες περιπτώσεις τα συσσωματώματα του χαλαζία αποτελούνται και από κόκκους μικρότερου μεγέθους [Σχήμα 5.4.6 (c,d, f)]. Και εδώ εντοπίζονται, όχι όμως πάντα, περιμετρικές ζώνες αντίδρασης από ασβεστίτη που σπανίως έχουν μεγάλο πάχος, έως 700 μm. Το πλαγιόκλαστο είναι συνήθως αναλλοίωτο και μόνο σε λίγες περιπτώσεις εντοπίζονται πλαγιόκλαστα που μετατρέπονται σε σερικήτη (Σχήμα 5.4.6, f). Από τους μαρμαρυγίες ο βιοτίτης σχηματίζει πολύ καλά κρυσταλλωμένα φυλλάρια με μήκος έως 1 mm και στις περισσότερες περιπτώσεις εξαλλοιώνεται σε μαγνητίτη και σπανιότερα σε χλωρίτη. Ο μοσχοβίτης εντοπίζεται σε επιμήκη φυλλάρια με μήκος έως 1 mm, το ζirkόνιο και ο τιτανίτης ως μεμονωμένοι κόκκοι. Μέσα στο κονίαμα υπάρχουν αποστρογγυλωμένα αδρανή συστατικά που αποτελούνται από ηφαιστειακά πετρώματα. Στην ορυκτολογική τους σύσταση συμμετέχουν ως φαινοκρύσταλλοι βιοτίτης που αλλοιώνεται σε σιδηροπυρίτη,

πλαγιόκλαστο σερικιτιωμένο, σανίδινο, ζirkόνιο, και μεταλλικά ορυκτά μέσα σε ηφαιστειακή ύαλο.



Σχήμα 5.4.6: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος ελληνιστικής εποχής (C6). Μεγέθυνση (a-c) 1x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. (d-f) 1x10 και μήκος φωτογραφίας 1mm (a) Ασβεστίτης λεπτόκοκκος (b) Ασβεστίτης με κόκκους χαλαζία (c) Χαλαζίας (d) Κόκκος χαλαζία (e) Μικροκοκκώδης ασβεστίτης (f) Ίχνη αδρανών

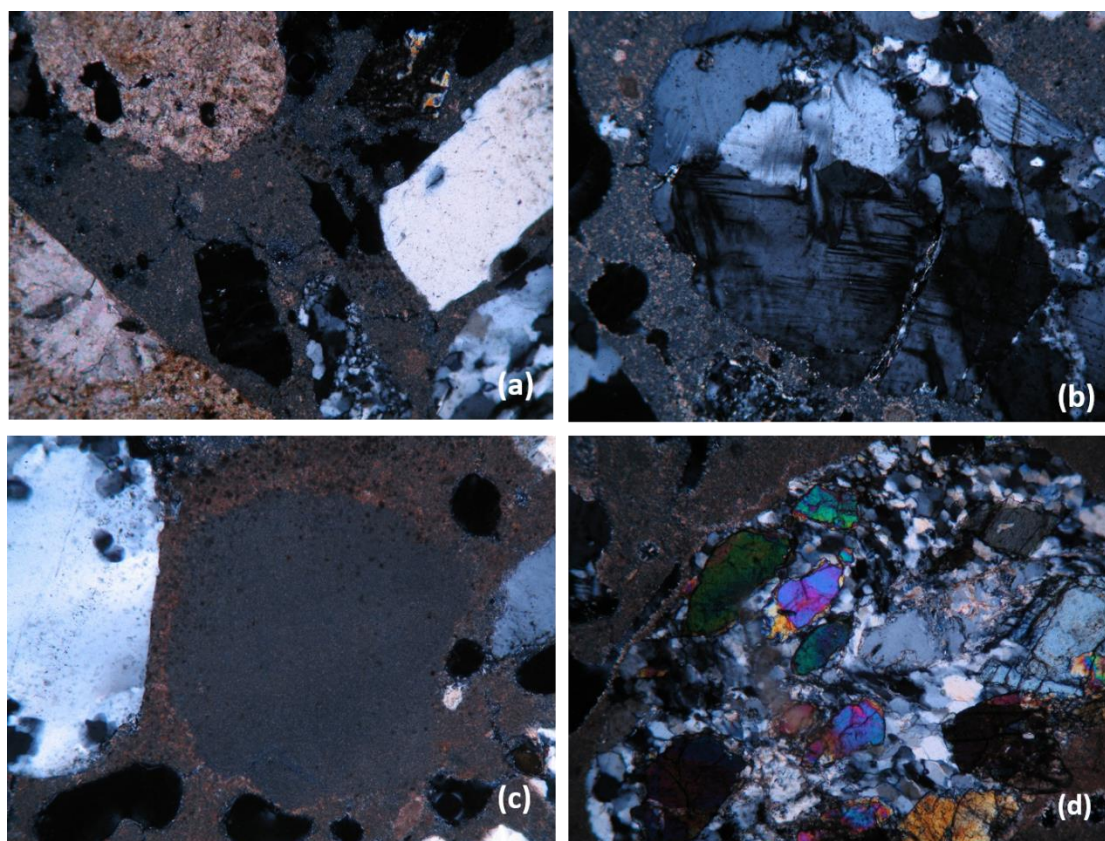
5.4.2 Πετρογραφική ανάλυση δειγμάτων Ρωμαϊκής εποχής

- Δείγμα T1b

Πετρογραφική ανάλυση Βυζαντινού δείγματος κονιάματος T1β από το τείχος οχύρωσης Δράμας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχημ. 5.4.7 (a-d). Είναι ένα σχετικά μικρόκοκκο κονίαμα με ορυκτά συστατικά που το μήκος τους φθάνει τα 500 μm ενώ υπάρχουν κόκκοι με μέγεθος έως 7 mm και σε μία περίπτωση 1,2 cm. Το συνδετικό υλικό αποτελείται από ασβεστίτη μικροκοκκώδη με πυρτικές προσμίξεις (Σχήμα 5.4.7a). Επίσης υπάρχουν και συστατικά του κονιάματος με ασβεστιτικό υλικό και φαίνεται ότι προέρχονται από ασβεστίτη που έχει επηρεαστεί από το ψήσιμο (έχει μετατραπεί σε lime – CaO ή σε πορτλανδίτη – Ca(OH)₂) (Σχήμα 5.4.7a-c),.

Πιθανώς να υπάρχουν δυσδιάκριτες υδραυλικές φάσεις C-S-H άμορφων κρυστάλλων. Το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο C-S-H είναι πολύ δύσκολο να διακριθεί οπτικά καθώς είναι συχνά σχεδόν άμορφο και ισοτροπικό χωρίς χαρακτηριστική μορφή κάτω από το μικροσκόπιο (Older 2007; Gartner *et al.* 2007). Ωστόσο, η πυκνή και συνεκτική μορφή του συνδετικού υλικού δείχνει ότι πρόκειται για υδραυλική κονία. Στο δείγμα T1β έχει παρατηρηθεί μικροκοκκώδης ασβεστίτης σαν βασικό συστατικό του συνδετικού υλικού έτσι συμπεραίνουμε ότι αυτή η αυξημένη περιεκτικότητα σε ασβεστίτη αποδεικνύει ότι πρόκειται για υδραυλικής φύσεως συνδετικό υλικό.

Δεν παρατηρείται αυξημένο πορώδες. Η ορυκτολογική σύσταση των αδρανών είναι: χαλαζίας, ασβεστίτης, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης και σε ίχνη ακτινόλιθος, ζirkόνιο. Παρατηρούνται επίσης απολιθώματα. Σε μεγαλύτερο ποσοστό συμμετέχουν τα πυριτικά ορυκτά (χαλαζίας, καλιούχος άστριος, μικροκλινής), ενώ ο ασβεστίτης είναι λιγότερος. Ο χαλαζίας είναι αδροκρυσταλλικός με μέγεθος που φθάνει τα 3 mm. Ο ασβεστίτης είναι κυρίως λεπτόκοκκος (μικρίτης). Σε λίγες περιπτώσεις εντοπίζονται λεπτές περιμετρικές ζώνες αντίδρασης που αποτελούνται από λεπτόκοκκο ασβεστίτη και οφείλονται στην διαλυτοποίηση και ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη και αποτελούν δευτερογενή ασβεστίτη (Stefanidou *et al.* 2014). Όμως εντοπίζεται και ασβεστίτης ιδιαίτερα αδρόκοκκος με αποστρογγυλωμένο σχήμα. Στις περιπτώσεις αυτές το μέγεθος των κρυστάλλων ασβεστίτη φθάνει έως 1 mm.



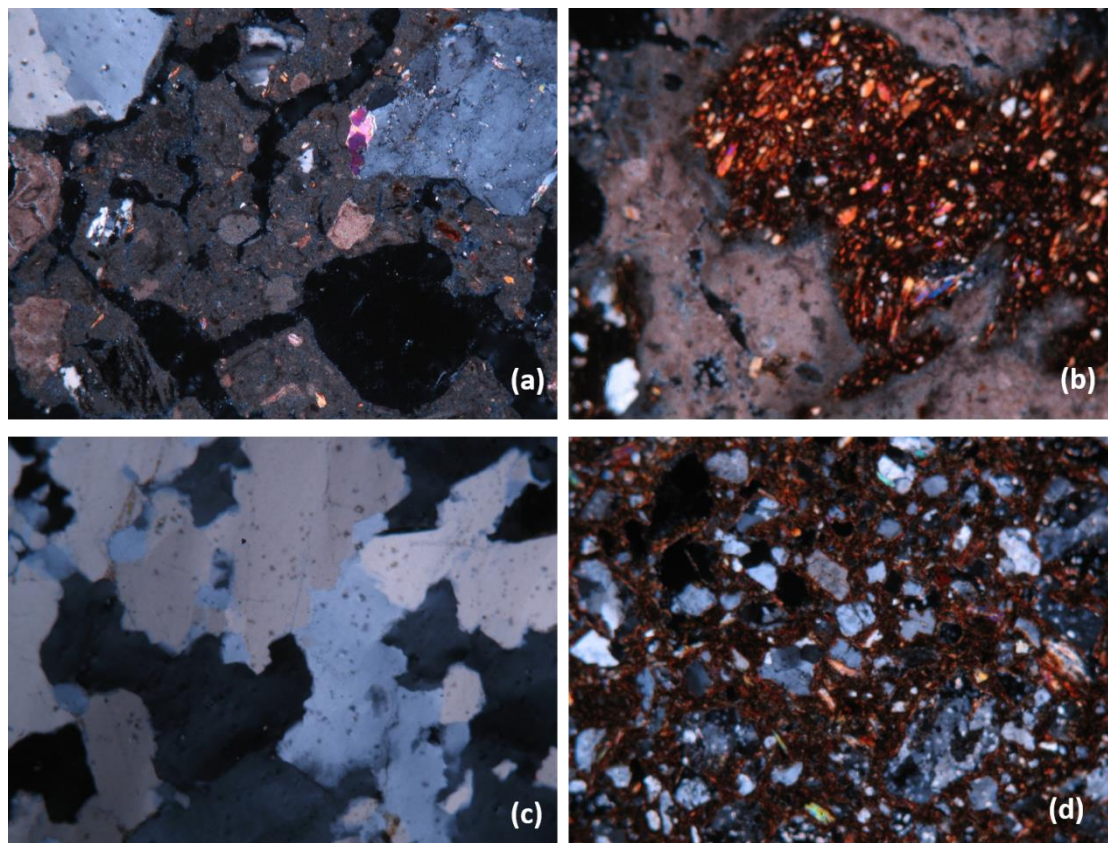
Σχήμα 5.4.7: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ρωμαϊκής εποχής (T1β). Μεγέθυνση 6x10, +N και μήκος φωτογραφίας 1mm. (a) Ασβεστίτης λεπτόκοκκος και πορτλανδίτης (b) Κόκκοι χαλαζία (c) Χαλαζίας- πορτλανδίτης (d) Αδρανή

• Δείγμα T3a

Πετρογραφική ανάλυση δείγματος κονιάματος T3a από το τείχος οχύρωσης Δράμας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχημ. 5.7.8 (a-d). Το κονίαμα περιέχει ως συστατικά ορυκτά και θρυμματισμένα κομμάτια από πλίνθους με μήκος έως 1 cm. Το συνδετικό υλικό αποτελείται από ασβεστίτη μικροκοκκώδη με πυριτικές προσμίξεις (Σχήμα 5.7.8 a,b). Ομοίως με το δείγμα T1β είναι πιθανώς να προκύπτουν υδραυλικές φάσεις C-S-H. Ορυκτολογικά, τα αδρανή αποτελούνται από χαλαζία, ασβεστίτη, πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο, βιοτίτη, μοσχοβίτη και σε ίχνη γρανάτης, ακτινόλιθο, επίδοτο.

Ο χαλαζίας είναι αδρόκοκκος και εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Μαζί με τον χαλαζία εντοπίζεται μοσχοβίτης. Ο μοσχοβίτης βρίσκεται επίσης και διάσπαρτος μέσα στο ασβεστιτικό συνδετικό υλικό σε μορφή

φυλλαρίων με μήκος έως 1 mm. Τα πλαγιόκλαστα είναι σπάνια. Ο γρανάτης εντοπίζεται σε μορφή εξαγώνων και έχει μέγεθος έως 200 μm . Τα κεραμικά αποτελούνται κυρίως από μοσχοβίτη, χαλαζία και ασβεστίτη (Σχήμα 5.4.8 c-d).

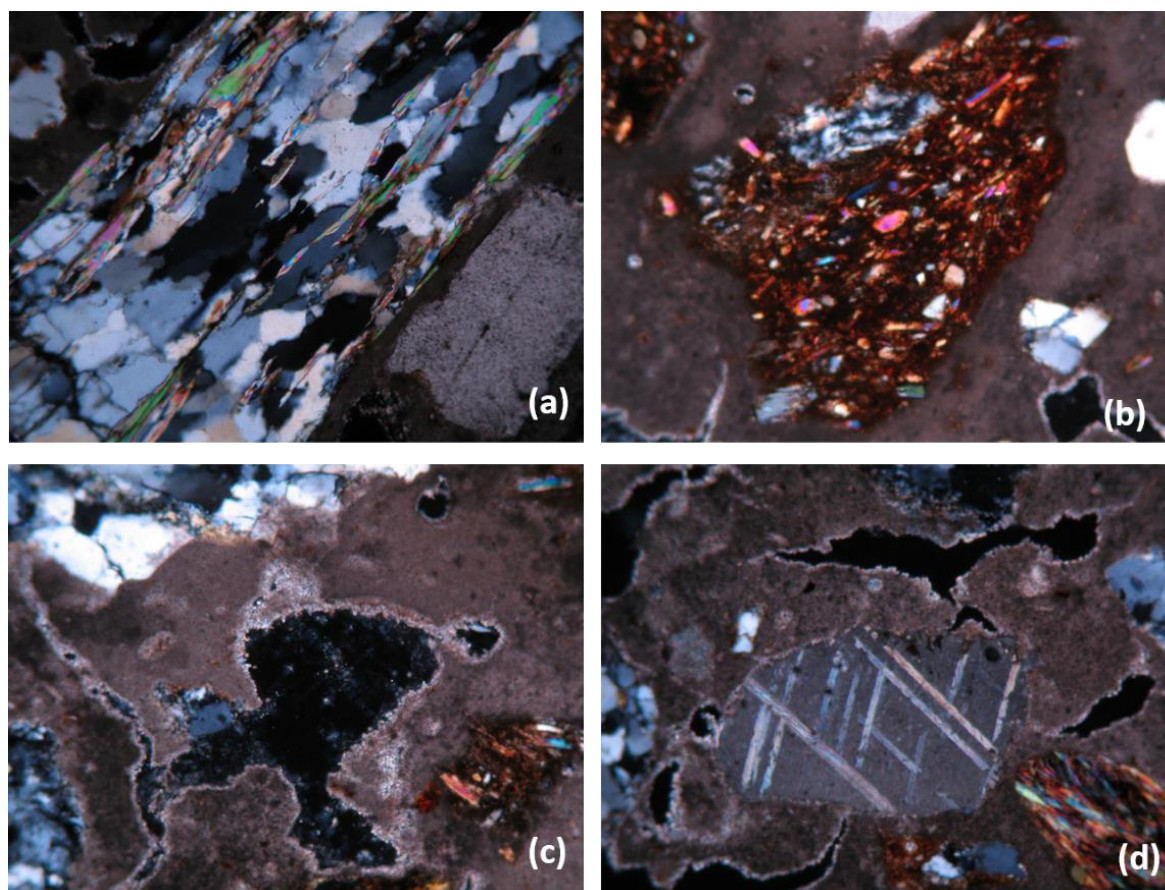


Σχήμα 5.4.8: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ρωμαϊκής εποχής (T3a). Μεγέθυνση 12x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. (a) Ασβεστίτης μικροκοκκώδης και κόκκοι χαλαζία (b) Ασβεστίτης με θρυμματισμένα κομμάτια πλίνθων (c) Τμήμα κεραμικού (d) Ασβεστίτης με κομμάτια κεραμικών και κόκκους χαλαζία

- **Δείγμα T2β**

Πετρογραφική ανάλυση Βυζαντινού δείγματος κονιάματος T2β από το τείχος οχύρωσης Δράμας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχήμα 5.4.9 (a-d). Πρόκειται για αδρόκοκκο κονίαμα με ορυκτά συστατικά που το μήκος τους φθάνει έως 6 mm. Το συνδετικό υλικό αποτελείται από ασβεστίτη μικροκρυσταλλικό που σε ορισμένα τμήματα της λεπτής τομής καταλαμβάνει σημαντικό ποσοστό και έχει πολλά μικροσπασίματα. Ο μικροκρυσταλλικός ασβεστίτης πιθανώς να συνδέεται να με τις υδραυλική φύση του συνδετικού υλικού καθώς η υδραυλική κονία εμφανίζει αυξημένη κρυσταλλικότητα. Μεγάλοι κόκκοι με μήκος έως 6 mm με λευκό χρώμα (μακροσκοπικά) που στο μικροσκόπιο έχουν σκούρο χρώμα χωρίς μικροσκοπικά χαρακτηριστικά, μάλλον είναι πορτλανδίτης και συνδέονται με την υδραυλική φύση του συνδετικού υλικού, καθώς σε μια υδραυλική άσβεστο υπάρχει περίσσεια οξειδίου του ασβεστίου (CaO) το οποίο μετατρέπεται σε πορτλανδίτη, Ca(OH)_2 κατά τη διαδικασία ενυδάτωσης (Older 2007). Ορυκτολογικά τα αδρανή αποτελούνται από χαλαζία, ασβεστίτη, πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο, μικροκλινή, μοσχοβίτη και σε ίχνη σερίκίτη, καολινίτη (5.4.9a,b).

Ο χαλαζίας είναι το πιο άφθονο ορυκτό και έχει μήκος έως 3 mm. Είναι συνήθως αδρόκοκκος και εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Ο ασβεστίτης είναι λιγότερος από το χαλαζία και αποτελείται κυρίως από μεγάλους κρυστάλλους (Σχήμα 5.4.9 c,d). Ο καλιούχος άστριος αλλοιώνεται σε καολινίτη και το πλαγιόκλαστο σε σερίκίτη. Σε πολλές περιπτώσεις εντοπίζονται αποστρογγυλωμένες οπές που περιβάλλονται από λεπτή περιμετρική ζώνη ασβεστίτη (5.4.9.d).



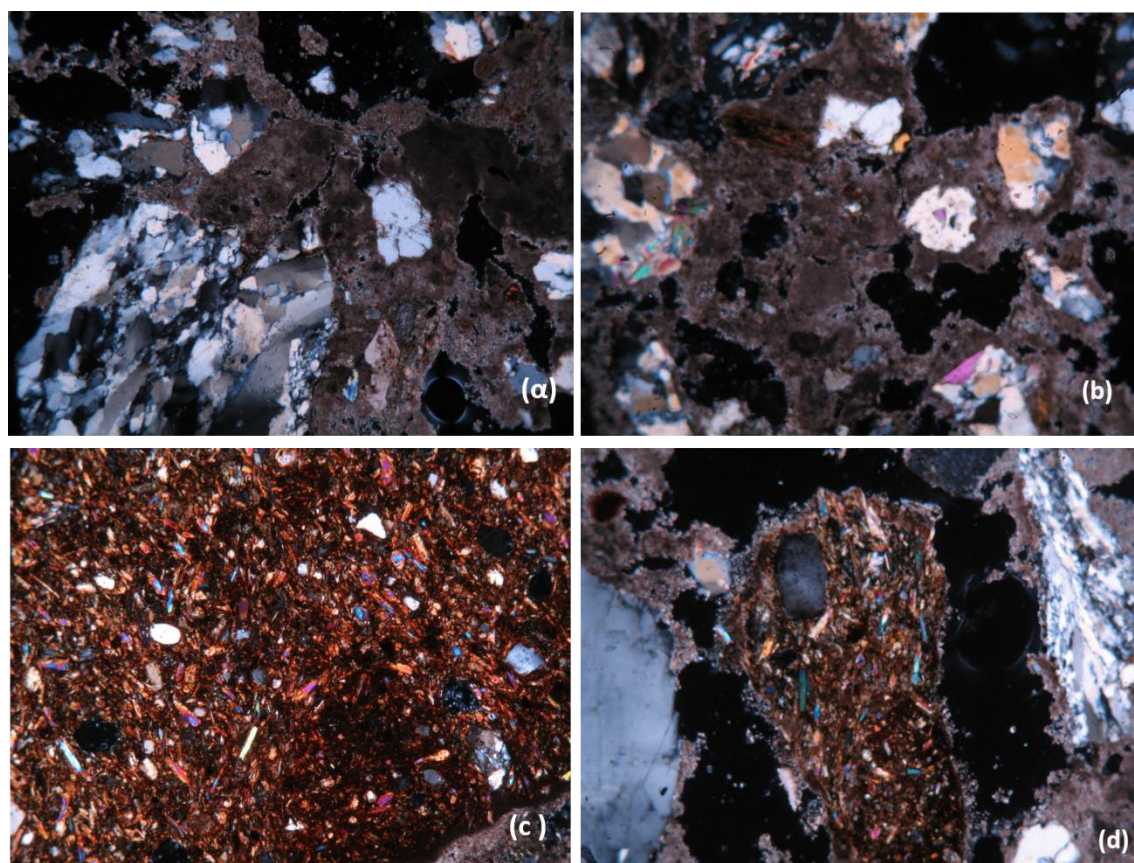
Σχήμα 5.4.9: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ρωμαϊκής εποχής (T2β). Μεγέθυνση 13x10, +N και μήκος φωτογραφίας 1mm. (a) Ασβεστίτης μικροκρυσταλλικός και κόκκοι χαλαζία (b) Ασβεστίτης με θρυμματισμένα κομμάτια πλίνθων (c) Υδραυλική κονία -πορτλανδίτης (d) Ασβεστίτης με κόκκους χαλαζία

• Δείγμα T1a

Πετρογραφική ανάλυση Βυζαντινού δείγματος κονιάματος T1a από το τείχος οχύρωσης Δράμας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχημ. 5.4.10 (a-d). Πρόκειται για αδρόκοκκο κονίαμα με ορυκτά συστατικά που το μήκος τους φθάνει έως 5 mm, και θρυμματισμένα κομμάτια από πλίνθους με μήκος έως 1,5 cm (διακρίνονται και μακροσκοπικά). Το συνδετικό υλικό αποτελείται από ασβεστίτη μικροκρυσταλλικό με πυριτικές προσμίξεις που σε ορισμένα τμήματα της λεπτής τομής καταλαμβάνει σημαντικό ποσοστό και έχει πολλά μικροσπασίματα (5.4.10b). Το C-S-H που σχηματίζεται κατά την διάρκεια της ενυδάτωσης στα κονιάματα από υδραυλική άσβεστο μπορεί να εμφανίζει μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα κι αυτό αποδίδεται στο αυξημένο ποσοστό ασβέστη που υπάρχει στις υδραυλικές κονίες όπου είναι αυξημένο το ασβέστιο που αντιδρά (Pavia 2008b). Επομένως, το συνδετικό υλικό

εμφανίζει υδραυλική φύση που αποδίδεται ωστόσο στην αντίδραση με ποζολανικής φύσεως συνδετικά υλικά. Στην μικροφωτογραφία (α) απεικονίζεται η ποζολανική ζώνη αντίδρασης..

Η ορυκτολογική σύσταση των αδρανών του κονιάματος περιλαμβάνει χαλαζία, ασβεστίτη, μοσχοβίτη βιοτίτη, θρυμματισμένα κεραμικά και σε ίχνη χλωρίτη και ακτινόλιθο. Ο χαλαζίας είναι το πιο άφθονο ορυκτό και έχει μήκος έως 5 mm. Είναι συνήθως αδρόκοκκος και εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Ο ασβεστίτης είναι λιγότερος από το χαλαζία και είναι είτε μικροκοκκώδης (μικρίτης) είτε αδρόκοκκος. Ο χλωρίτης προέρχεται από την αλλοίωση του βιοτίτη. Τα κεραμικά αποτελούνται κυρίως από μοσχοβίτη, ασβεστίτη, χαλαζία πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο και επίδοτο (Σχήμ. 5.4.10 c,d).

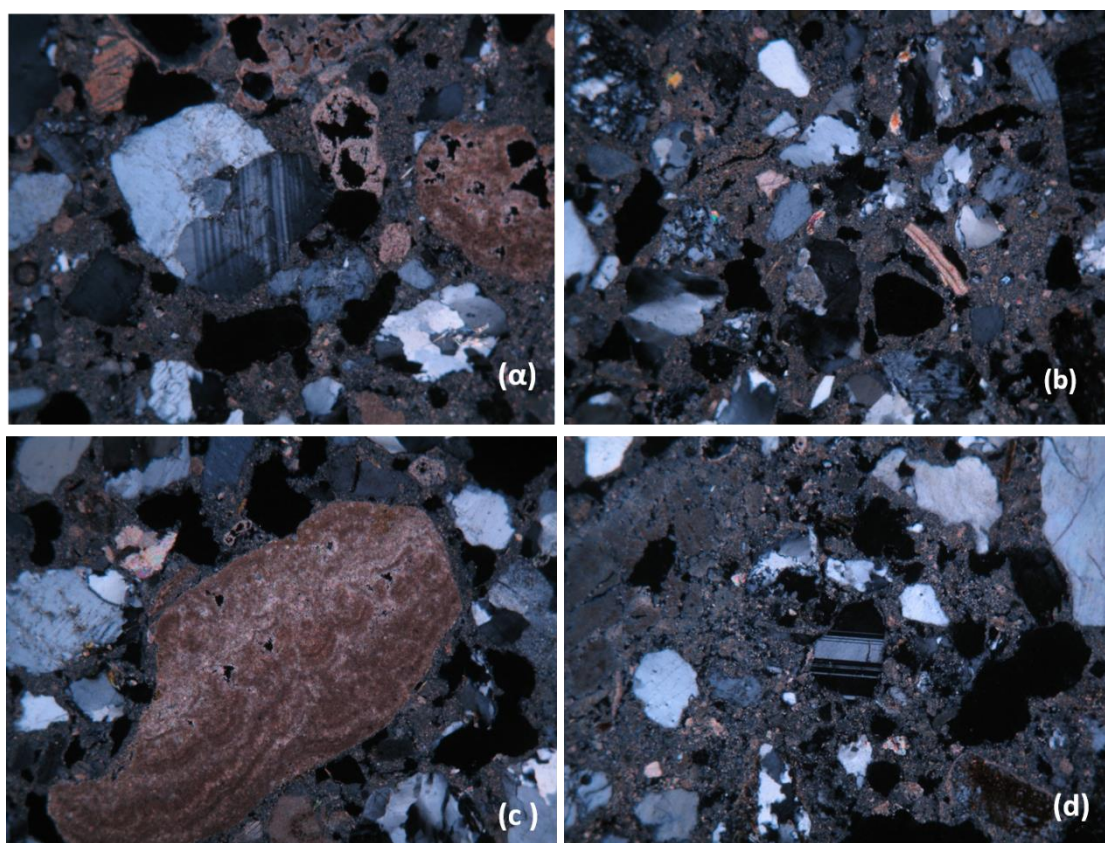


Σχήμα 5.4.10: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ρωμαϊκής εποχής (T2β). Μεγέθυνση 13x10, +N και μήκος φωτογραφίας 1mm. (α) Ασβεστίτης μικροκρυσταλλικός με πυριτικές προσμίξεις, κόκκοι χαλαζία και ποζολανικές αντιδράσεις (b) Ασβεστίτης με θρυμματισμένα κομμάτια πλίνθων (c) Κεραμικό αδρανές (d) Κεραμικό αδρανές

5.4.3 Πετρογραφική ανάλυση δειγμάτων Βυζαντινής εποχής

- K1β

Πετρογραφική ανάλυση Βυζαντινού κονιάματος K1b από το Χερσαίο τείχος Δράμας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχημ. 5.4.11 (a-c). Κονίαμα με μέγεθος κόκκων μέσο έως μικρό και με μήκος που δεν ξεπερνάει το 1,5 mm αν και μακροσκοπικά διακρίνονται κόκκοι έως 7 mm. Το συνδετικό υλικό είναι ασβεστίτης μικροκοκκώδης με πυριτικές προσμίξεις (Σχήμα 5.4.11a,b). Η ορυκτολογική σύσταση των αδρανών αποτελούν τα ορυκτά: χαλαζίας, ασβεστίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης. Σε μεγαλύτερο ποσοστό συμμετέχουν τα πυριτικά ορυκτά (χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής), ενώ ο ασβεστίτης είναι λιγότερος (Σχήμα 5.4.11c). Ο χαλαζίας σε αρκετούς κόκκους δείχνει ότι είναι έντονα παραμορφωμένος. Επίσης σε μικρή ποσότητα συμμετέχουν ο βιοτίτης και ο μοσχοβίτης. Σε λίγες περιπτώσεις στους μεγάλους κόκκους εντοπίζονται λεπτές περιμετρικές ζώνες από ασβεστίτη

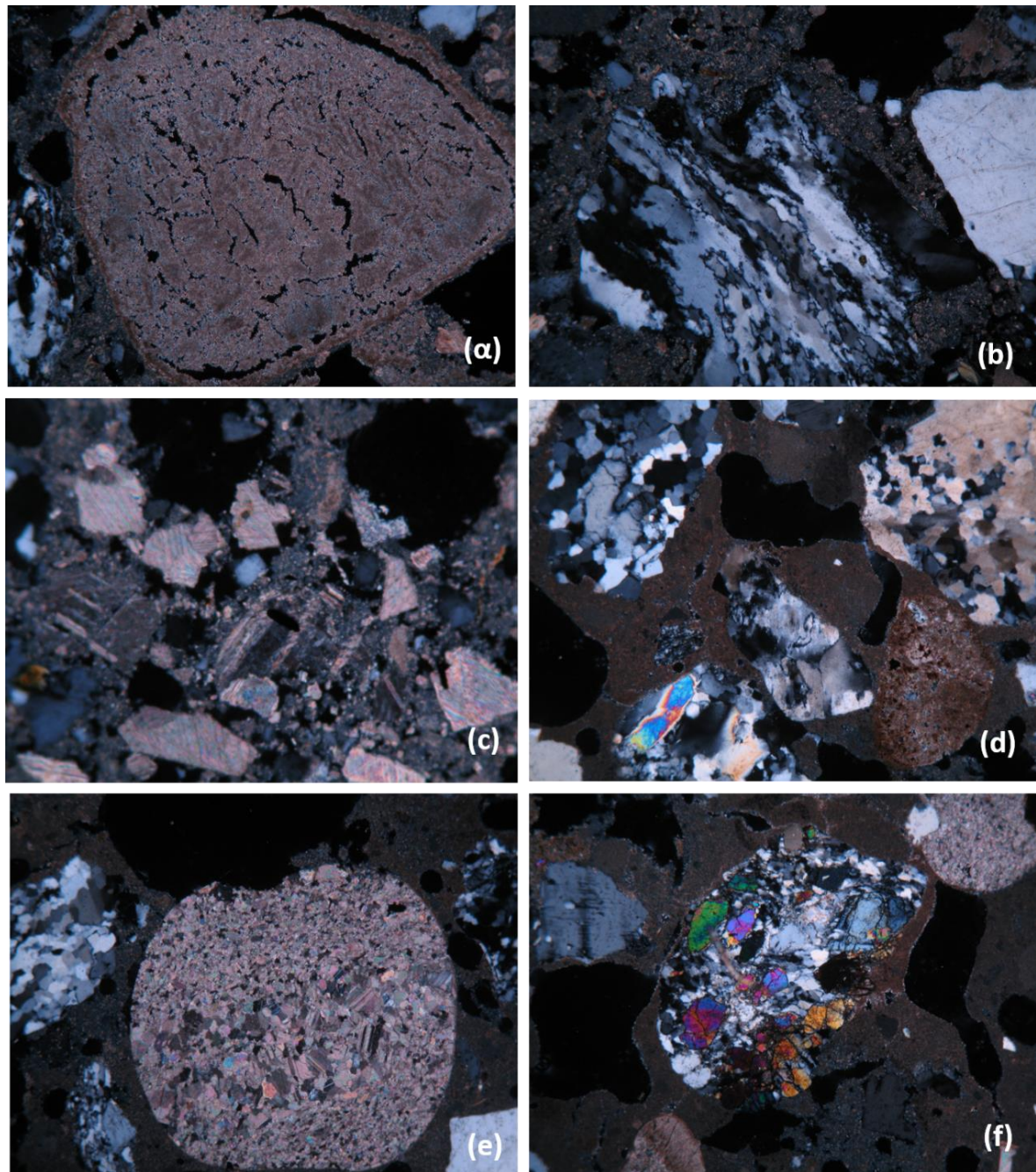


Σχήμα 5.4.11: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Βυζαντινής εποχής (T2β). Μεγέθυνση 5x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. (a) Ασβεστίτης μικροκρυσταλλικός και κόκκοι χαλαζία (b) Ασβεστίτης με θρυμματισμένα κομμάτια πλίνθων (c) Κόκκοι αδρανών (d) Ασβεστίτης με κόκκους χαλαζία

- **Δείγμα M3**

Πετρογραφική ανάλυση Βυζαντινού δείγματος κονιάματος M3 από τον Πύργο Μαρμαρίου. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχημ. 5.4.12 (a-f). Τα ορυκτά συστατικά κυμαίνονται από κικρόκοκκα (200-500 μm) έως μεσόκοκκα (0,5 έως 1 mm) ενώ υπάρχουν και μεγάλοι κόκκοι με μήκος έως 6 mm (μακροσκοπικά φαίνονται κόκκοι έως 1 cm). Το συνδετικό υλικό είναι ασβεστίτης μικροκοκκώδης με πυριτικές προσμίξεις και εμφανίζεται ισχυρό με πυκνή και ισχυρή υφή καθώς και μειωμένο πορώδες. Το συνδετικό υλικό αποτελείται από κονία με υδραυλικά χαρακτηριστικά που αποδίδονται στην αντίδραση του ένυδρου ασβεστίου με ποζολανικής φύσεως συνδετικά υλικά.

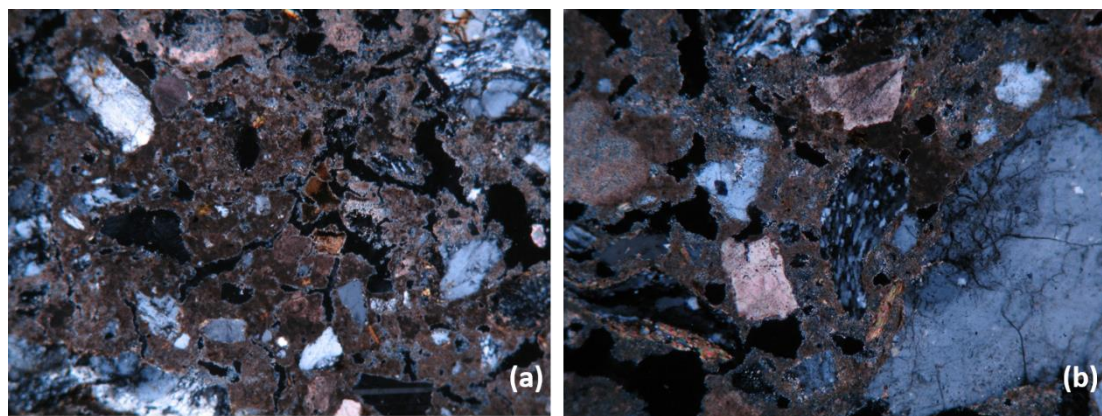
Ορυκτολογικά τα αδρανή αποτελούνται από: χαλαζία, ασβεστίτη, πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο, μικροκλινή, βιοτίτη, μοσχοβίτη και χλωρίτη (Σχημ. 5.4.12 b,c,d,f). Ο χαλαζίας έχει μήκος που φθάνει έως 2 mm. Είναι συνήθως αδρόκοκκος και εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Ο ασβεστίτης είναι κυρίως μεσόκοκκος έως αδροκρυσταλλικός αλλά υπάρχουν και συστατικά συνήθως αποστρογγυλωμένοι με πολύ μικρό μέγεθος κόκκων (Σχημα 5.7.12 a,c). Υπάρχουν ασβεστίτες με έντονα σπασίματα. Σε λίγες περιπτώσεις εντοπίζονται λεπτές περιμετρικές ζώνες αντίδρασης που αποτελούνται από λεπτόκοκκο ασβεστίτη. Ο βιοτίτης μετατρέπεται σε χλωρίτη.



Σχήμα 5.4.12: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Βυζαντινής εποχής (M3). Μεγέθυνση 6x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. (a) Μεσόκκοκος και αδροκρυσταλλικός ασβεστίτης (b) Κόκκος χαλαζία (c) Κόκκοι αδρανών (d) Κόκκοι αδρανών (e) Αποστρογγλωμένος κόκκος ασβεστίτη (f) Κόκκοι αδρανών

- **Δείγμα Α2α**

Πετρογραφική ανάλυση υστερορωμαϊκού δείγματος κονιάματος Α2α από την Ανακτορούπολη Καβάλας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχημ. 5.4.13 (a,b). Είναι ένα αδρόκοκκο κονίαμα με ορυκτά συστατικά που το μήκος τους φθάνει τα 3 mm. Το συνδετικό υλικό είναι ασβεστίτης μικροκοκκώδης. Πολλοί κόκκοι είναι πιθανώς lime (CaO) ή πορτλανδίτης (Ca(OH)_2). Τα λευκά σημεία που φαίνονται και μακροσκοπικά με μήκος έως 1 cm είναι μάλλον πορτλανδίτης, που σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση των υδραυλικών κονιαμάτων, καθώς υπάρχει περίσσεια οξειδίου του ασβεστίου CaO (Σχήμα 5.4.13 a,b). Ορυκτολογικά τα αδρανή αποτελούνται από χαλαζία, ασβεστίτη, καλιούχο άστριο, πλαγιόκλαστο, βιοτίτη, και σε ίχνη σερικήτη, ζirkόνιο, χλωρίτη, καολινίτη, οξείδια Fe (Σχήμα 5.4.13b). Σε μεγαλύτερο ποσοστό συμμετέχουν τα πυριτικά ορυκτά (χαλαζίας, καλιούχος άστριος, πλαγιόκλαστο). Ο χαλαζίας έχει μήκος έως 3 mm. Είναι συνήθως αδρόκοκκος και εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζίας που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Τα πλαγιόκλαστα είναι συχνά σερικτιωμένα και ο καλιούχος άστριος μετατρέπεται σε καολινίτη.

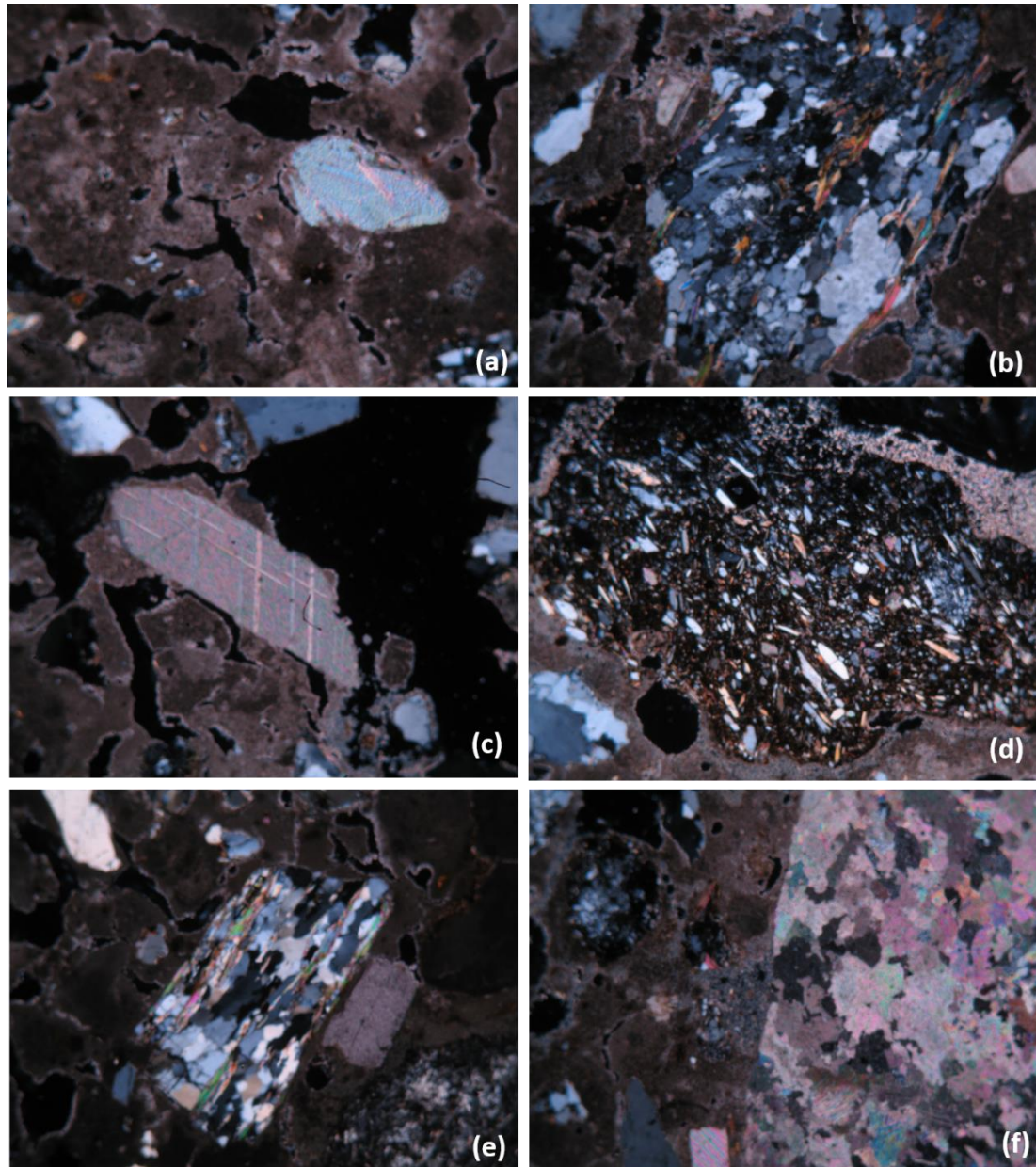


5.4.13: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Βυζαντινής εποχής (M3). Μεγέθυνση 7x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. (a) Μικροκοκκώδης ασβεστίτης και πορτλανδίτης (b) Κόκκοι αδρανών (d) Κόκκοι αδρανών

- **Δείγμα T5β**

Πετρογραφική ανάλυση Βυζαντινού δείγματος κονιάματος T5β από το τείχος οχύρωσης Δράμας. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου δειγμάτων αυτής της ομάδας δίνονται στο Σχημ. 5.4.14 (a-f). Πρόκειται για ένα σχετικά αδρόκοκκο κονίαμα με ορυκτά συστατικά που το μήκος τους φθάνει έως 3 mm, και θρυμματισμένα κομμάτια από πλίνθους με μήκος έως 1 cm. Το συνδετικό υλικό αποτελείται από ασβεστίτη μικροκρυσταλλικό με πυριτικές προσμίξεις που σε ορισμένα τμήματα της λεπτής τομής καταλαμβάνει σημαντικό ποσοστό και έχει πολλά μικροσπασίματα, που αποδίδονται στην φθορά του υλικού (Σχημ. 5.4.14a). Το συνδετικό υλικό εμφανίζει αυξημένο πορώδες, ενώ παρατηρούνται ζώνες αντίδρασης που αποδίδονται στην αντίδραση του ένυδρου ασβεστίου με τα ποζολανικής φύσεως συνδετικά υλικά. Το συνδετικό υλικό εμφανίζει αυξημένο πορώδες όπως συμβαίνει στα κονιάματα ασβέστη-ποζολάνης (Parayianni and Stefanidou 2006).

Η ορυκτολογική σύσταση του των αδρανών του δείγματος είναι: χαλαζίας, ασβεστίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, βιοτίτης, μοσχοβίτης και σε ίχνη επίδοτο, ζirkόνιο, χλωρίτης (Σχημ. 5.4.14 b, d, e). Ο χαλαζίας είναι το πιο άφθονο ορυκτό και έχει μήκος έως 3 mm. Είναι συνήθως αδρόκοκκος και εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Ο ασβεστίτης βρίσκεται σε μικρότερη ποσότητα και εντοπίζεται τόσο σε κόκκους με σχετικά μικρούς κρυστάλλους αλλά και σε μεμονωμένους κρυστάλλους μεγάλου μεγέθους (>1 mm) μέσα στο συνδετικό υλικό (Σχήμα 5.4.14 c,f). Ο χλωρίτης προέρχεται από την αλλοίωση του βιοτίτη. Λεπτές περιμετρικές ζώνες υπάρχουν σπανίως γύρω από τα ορυκτά συστατικά αλλά και γύρω από οπές. Τα κεραμικά αποτελούνται κυρίως από μοσχοβίτη, ασβεστίτη, χαλαζία πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο και επίδοτο (Σχήμα 5.4.14, d).



Σχήμα 5.4.14: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Βυζαντινής εποχής (T5β). Μεγέθυνση 13x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. (a) Μικροκρυσταλλικός ασβεστίτης με πυριτικές προσμίξεις (b) Κόκκοι αδρανών (c) Κόκκος ασβεστίτη (d) Θρυμματισμένοι πλίνθοι (e) Κόκκος χαλαζία με ιστό εντονης ανακρυστάλλωσης (f) Ζώνη αντίδρασης αδρανών-συνδετικού υλικού

5.5 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X

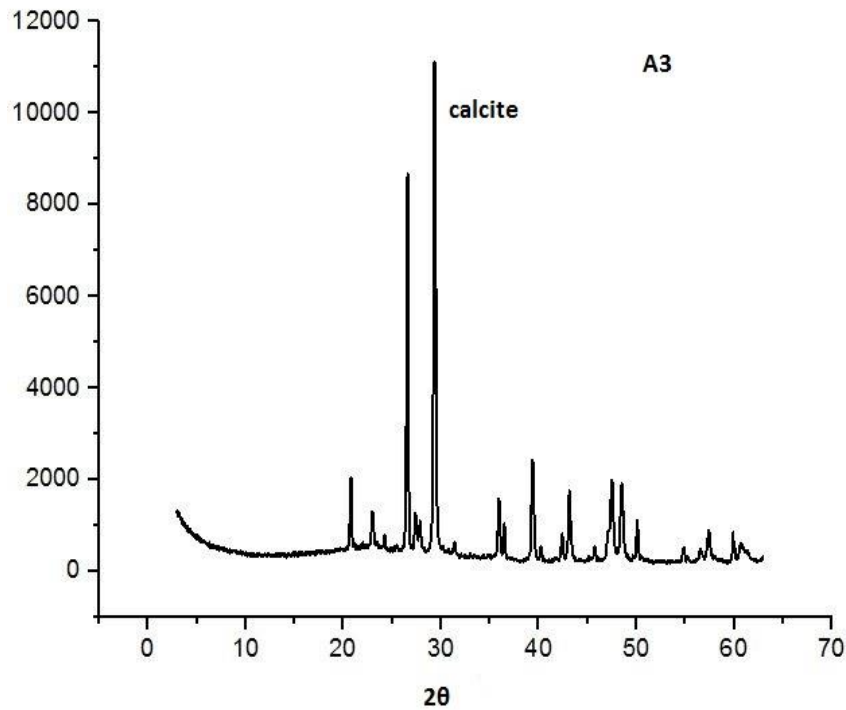
Με την περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), είναι εφικτός ο προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων και η ταυτοποίηση των ορυκτών τόσο των πρωτογενών (πρώτες ύλη) όσο και των δευτερογενών (προϊόντα διάβρωσης, υδραυλικές φάσεις). Η αναγνώριση των ορυκτών φάσεων είναι σημαντική, διότι η χημική τους σύσταση και οι συνθήκες σχηματισμού τους παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύσταση της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε, τις συνθήκες σχηματισμού και τα προϊόντα διάβρωσης (Leslie and Hughes 2002; Elsen 2004; Elsen 2006; Elsen 2010). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων από την ακτινογραφική μελέτη αποτυπώνεται στον πίνακα 5.5.1 και στα ακτινογραφήματα 5.5.1 έως 5.5.6.

Τα αποτυπώματα του XRD δείχνουν ότι ο ασβεστίτης είναι το βασικό συστατικό του συνδετικού υλικού, ενώ ανιχνεύτηκαν αργιλοπυριτικές ενώσεις όπως χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, άστριοι και αλβίτης σαν δευτερογενή ορυκτά. Η ανάλυση XRD των διαλυτών πυριτικών ενώσεων που περιέχονται στο συνδετικό υλικό, αποκαλύπτουν υδραυλικές ενώσεις όπως ένυδρο πυριτικό ασβέστιο και ένυδρο αργίλιο- ασβέστιο. Ορυκτά που συνδέονται με εδαφική ποζολάνη όπως νεφελίνης που αποτελεί ίχνος φυσικής ποζολάνης εντοπίζονται στο συνδετικό υλικό ως δευτερογενή ορυκτά. Ωστόσο, ο νεφελίνης δεν παράγεται στην Ελλάδα, έτσι η εμφάνιση του νεφελίνης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί διαγνωστικά. Η παρουσία υδραυλικών ενώσεων ανιχνεύτηκε στα δείγματα Βυζαντινών και Ρωμαϊκών κονιαμάτων (AN1a έως AN3β, T1a έως T5β και A1-A11) και αποδίδονται στην αντίδραση του SiO_2 με το ένυδρο ασβέστιο παρουσία νερού. Οι υδραυλικές φάσεις συναντώνται στην φυσική ποζολάνη και στα θραυσμένα κεραμικά. Προϊόντα διάβρωσης όπως τα άλατα ανιχνεύτηκαν σε όλα τα δείγματα Ρωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής και αποδίδονται σε κρυσταλοποιημένα άλατα.

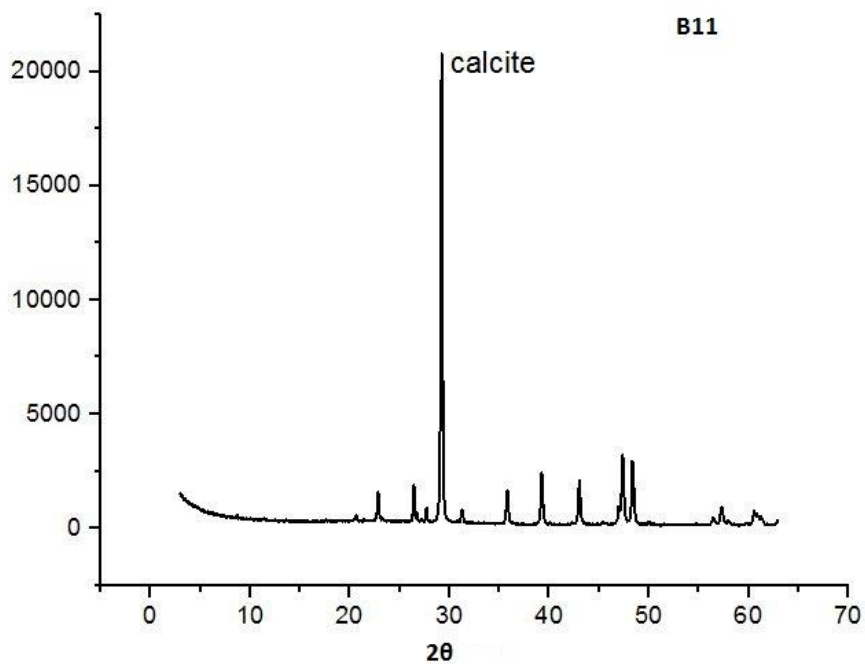
Στα δείγματα A1 έως C1 από τον Μακρύγαλο Πιερίας ανιχνεύτηκε πρωτογενής ασβεστίτης σαν το βασικό ορυκτό του συνδετικού υλικού καθώς και χαλαζίας και άστριοι που αποτελούν τα αδρανή.

Sample ID	Calcite	Aragonite	Nepheline	Halite	Aluminium silicates	Albite	Quartz	Feldspar
AN1a	**	*	*		*	*	**	**
AN2b	**	**	*	*	**		**	**
AN1c	**	**	*		**		**	**
AN2a	**	**	*		**			
AN3b	**	**	*	*	**			
T1a	**	**				*	*	
T2a	*	**						
T3a	*	**				*	*	*
T1b	**				***			
T2b	**			***	**			
T2c	**			**	**	**		
T4	**	**			**			
T5a	**	***			*			
T5b	***	**		**	**			
A1	***						**	
A2	***						**	
A3	***						*	
B1	***						**	**
B2	***						**	**
B3	***						**	**
C1	***						**	**
M1-11	**	*		**	***	**		

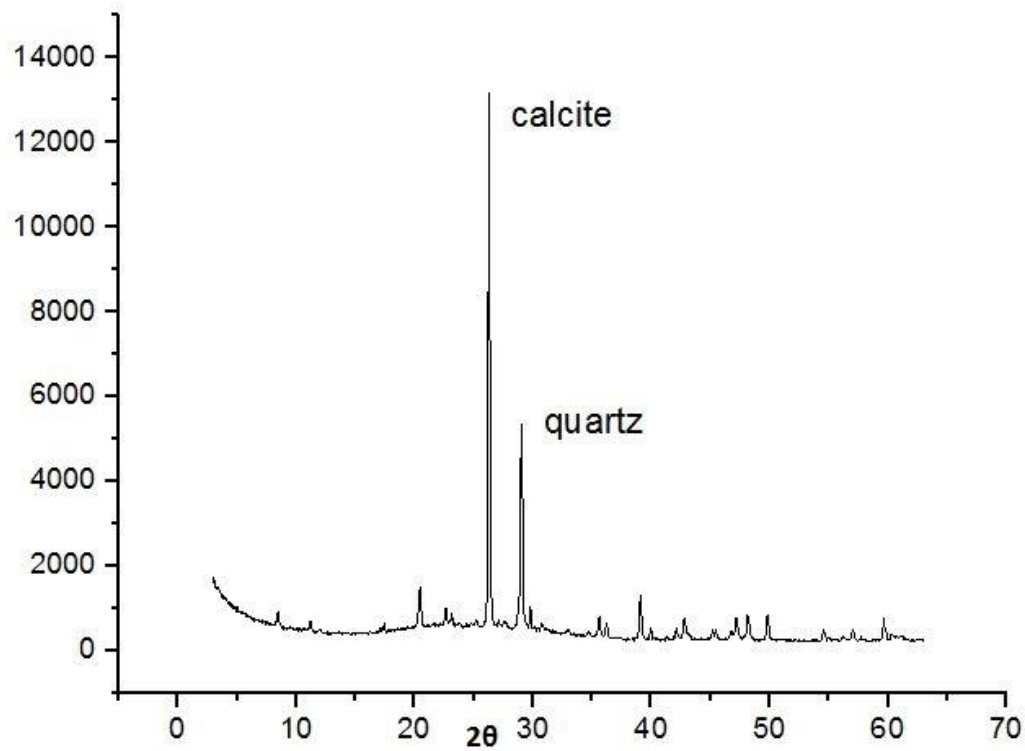
Πίνακας 5.5.1: Η συχνότητα παρουσίας των διαφορετικών ορυκτολογικών φάσεων στα κονιάματα



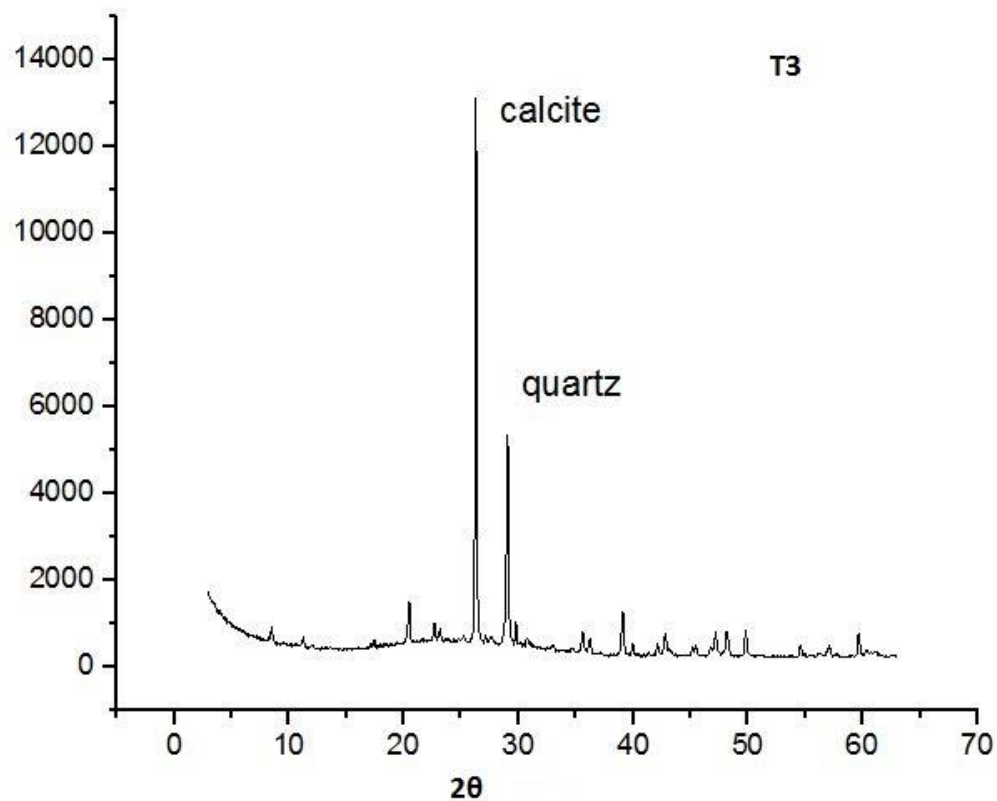
Σχήμα 5.5.1: Φάσμα δείγματος A3 από το Μακρύγαλο Πιερίας



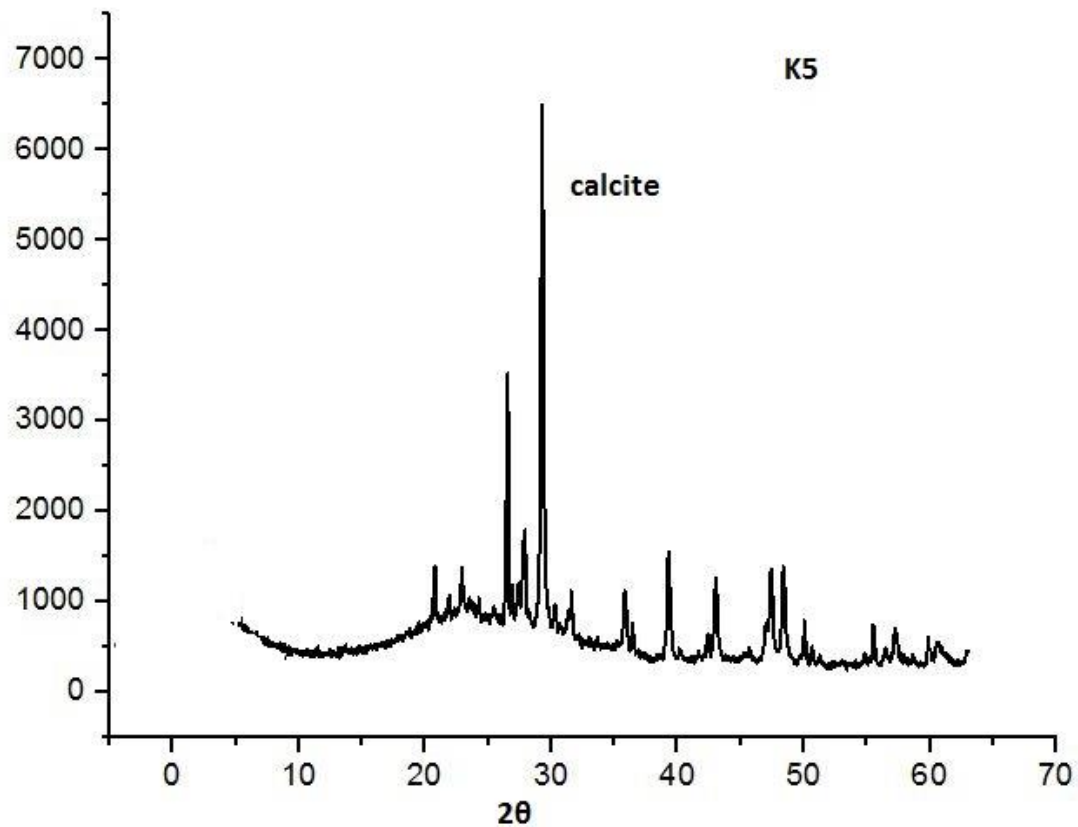
Σχήμα 5.5.2: Φάσμα δείγματος B11 από τον Μακρύγαλο Πιερίας



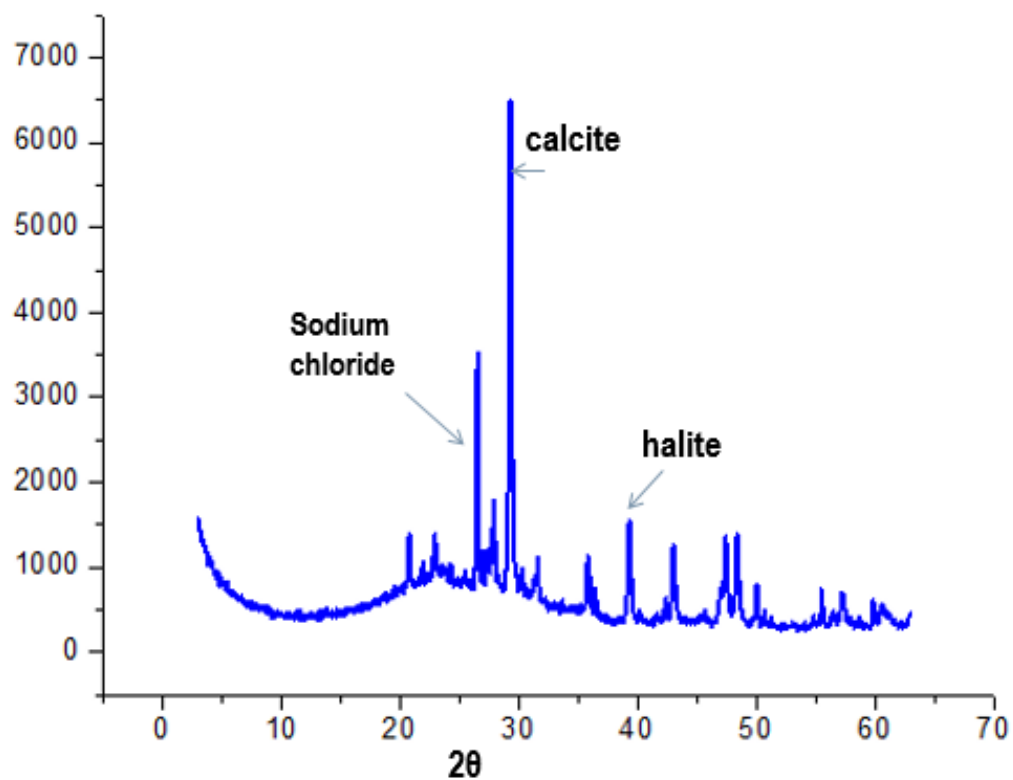
Σχήμα 5.5.3: Φάσμα δείγματος από τον Μακρύοργιο Πιερίας



Σχήμα 5.5.4: Φάσμα δείγματος T3α από το χερσαίο τείχος Καβάλα



Σχημ. 5.5.5: Φάσμα δείγματος K5 που δείχνει την παρουσία του ασβεστίτη



Σχημ. 5.5.6: Ακτινογράφημα δείγματος K5 όπου ανιχνεύονται άλατα

6. Ερμηνεία και συζήτηση αποτελεσμάτων

6.1 Τεχνολογικός προσδιορισμός ιστορικών κονιαμάτων Ελληνιστικής-Ρωμαϊκής έως και Βυζαντινής εποχής

6.1.1 Τεχνολογικός χαρακτηρισμός Ελληνιστικών κονιαμάτων από τον Μακρύγιαλο Πιερίας

Η τεχνολογία των δειγμάτων από τα ταφικά μνημεία στον Μακρύγιαλο Πιερίας εξακριβώθηκε με την χρήση στοιχειακής, ορυκτολογικής και πετρογραφικής ανάλυσης (Σχημ. 6.1.1 - 6.1.8). Η κονία στο σύνολο των δειγμάτων αποτελείται κυρίως από λεπτόκκοκο ασβεστίτη, ενώ τα αδρανή αποτελούνται κυρίως από πυριτικά ορυκτά. Η ορυκτολογική και στοιχειακή ανάλυση έδειξαν ότι το συνδετικό υλικό αποτελείται από ασβεστίτη σε ποσοστό που φτάνει το 96%. Τα τριαδικά διαγράμματα δείχνουν μεγάλη συγκέντρωση δειγμάτων που περιέχουν CaO στην βάση, επιβεβαιώνοντας ότι το συνδετικό υλικό αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη χωρίς πυριτικές προσμίξεις. Παρά το γεγονός ότι τα υδραυλικά στοιχεία είχαν εισαχθεί στα δομικά κονιάματα από την Κλασική ακόμη εποχή (Papayianni and Stefanidou 2007; Papayianni and Pachta 2008; Papayianni *et al.* 2012), το συνδετικό υλικό στα Ελληνιστικά κονιάματα από τον Μακρύγιαλο σύμφωνα με τα τριαδικά διαγράμματα 6.1.5-6.1.8 δεν περιέχει υδραυλικά στοιχεία. Η χρήση της ποζολάνης κατά την Ελληνιστική εποχή σύμφωνα με αναλύσεις οξειδίων σε ελληνιστικά κονιάματα (Papayianni and Stefanidou 2007), βασίζεται στην υψηλή περιεκτικότητα οξειδίων $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ το οποίο φτάνει το 63.9%. Κατά την στοιχειακή ανάλυση ωστόσο των ιστορικών κονιαμάτων από τον Μακρύγιαλο Πιερίας διαπιστώνεται ότι το ποσοστό του SiO_2 είναι υψηλό μόνο στα αδρανή υλικά, ενώ το συνδετικό υλικό αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη (Σχημ. 6.1.4). Τα πυριτικά στοιχεία που έχουν προσδιορισθεί σε ορισμένα δείγματα (δείγμα Α6) προέρχονται από τα αδρανή και δεν αποτελούν στοιχεία του συνδετικού υλικού. Η απουσία υδραυλικών ενώσεων από την δομή των κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής από τον Μακρύγιαλο Πιερίας αποδίδεται κυρίως στην λειτουργία τους ως επιχρίσματα.

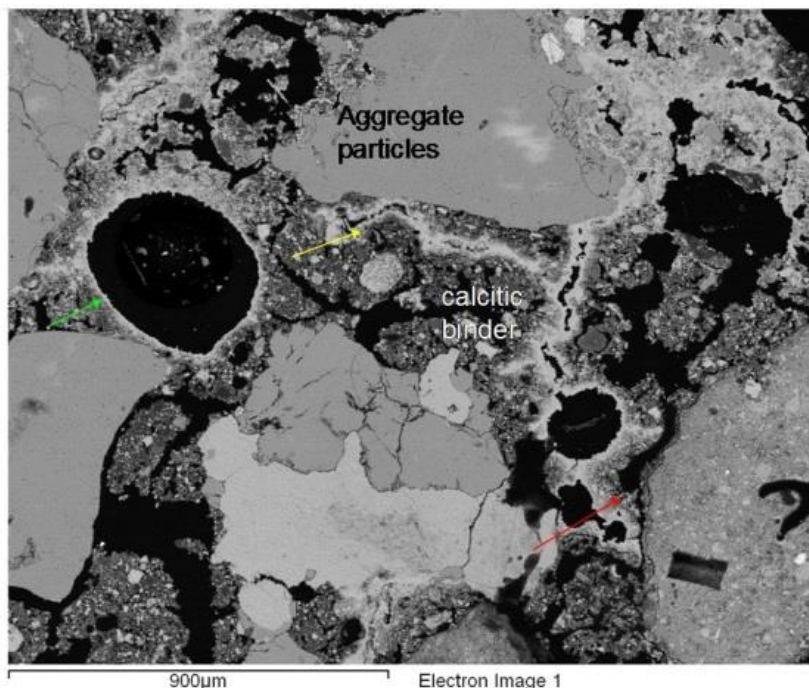
Πιο συγκεκριμένα τα ορυκτά που προκύπτουν από την ανάλυση λεπτών τομών σε όλα τα δείγματα που προέρχονται από τον Μακρύγιαλο Πιερίας είναι: ασβεστίτης, χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης και σε ίχνη σερικήτης, ζirkόνιο, τιτανίτης, κεροσίλβη (Σχημ. 6.1.2, 6.1.3, 6.1.4). Ακόμη

η ανάλυση λεπτών τομών έδειξε ότι το συνδετικό υλικό είναι μικροκοκκώδης πρωτογενής ασβεστίτης, το οποίο επιβεβαιώνεται κι από το ακτινογράφημα ακτίνων-X, ενώ σε ένα μικρό ποσοστό ανιχνεύτηκε και αραγωνίτης (Σχήμ. 6.1.4). Η ανάλυση XRD δεν αποκάλυψε ένυδρες ενώσεις πυριτικού ασβεστίου όπως διένυδρο πυριτικό ασβέστιο (C_2S), επιβεβαιώνοντας την μη υδραυλική φύση του συνδετικού υλικού. Το υψηλό ποσοστό ασβεστίτη αιτιολογεί τις εκτεταμένες μικρορωγμές και το υψηλό πορώδες που παρατηρείται σε όλα τα δείγματα και είναι εμφανή στις μικροφωτογραφίες του SEM αλλά κι από τις φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου (Σχημ. 6.1.1 και 6.1.2). Η απουσία υδραυλικών ενώσεων, έχει σαν αποτέλεσμα το ασβεστιτικής προέλευσης συνδετικό υλικό να εμφανίζει χαμηλή πυκνότητα και συνοχή, καθιστώντας το πιο ασθενές με συνέπεια να παρατηρούνται εκτεταμένες μικρορωγμές (Borsoi *et al.* 2010a; Borsoi *et al.* 2013b). Ακόμη, οι φωτομικρογραφίες SEM και πολωτικού μικροσκοπίου, δείχνουν ότι μέσα στο υψηλό ποσοστό ασβεστικής προέλευσης συνδετικού υλικού, παρατηρούνται προϊόντα ατελούς καύσης ασβεστίτη τα οποία εναποτίθενται στις άκρες των πόρων, είτε παρατηρούνται σαν πολύ μικρά κομματάκια ασβεστόλιθου.

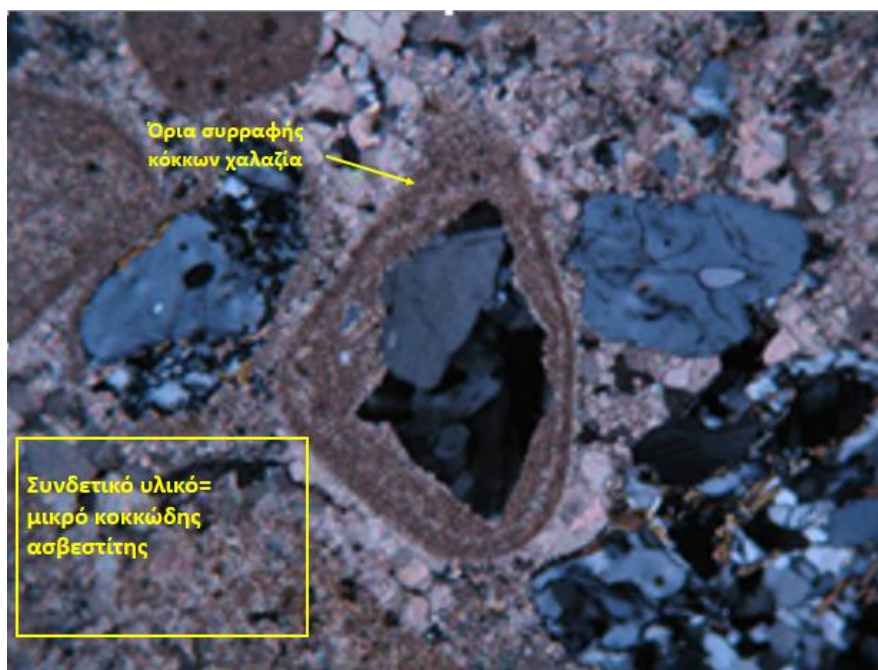
Τα αδρανή αποτελούνται κυρίως από χαλαζία σε ποσοστό που φτάνει το 90%, ενώ οι υπόλοιπες ορυκτές φάσεις που διακρίνονται είναι: πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης και σε ίχνη σερικήτης, ζιρκόνιο, τιτανίτης, κεροστίλβη. Ο χαλαζίας είναι συνήθως αδρόκοκκος και εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (Σχημ. 6.1.2 και 6.1.3). Η περιμετρική ζώνη αντίδρασης εντοπίζεται και στην φωτομικρογραφία οπίσθιας σκέδασης (Σχημ. 6.1.1) όπου τα όρια συρραφής (υποδεικνύονται με κόκκινο βέλος), αποτελούν απόδειξη της αντίδρασης μεταξύ συνδετικού υλικού και αδρανών. Τα υπόλοιπα αδρανή του εντοπίζεται είναι κόκκοι που συναντώνται ως προσμίξεις στην χαλαζιακή άμμο.

Το υψηλό ποσοστό πυριτίου στα δείγματα αντιπροσωπεύει την ύπαρξη χαλαζία (Σχημ. 6.1.5) και σχετίζεται με την χρήση ποταμίσιας άμμου. Συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των δειγμάτων της παρούσας διατριβής με τα αποτελέσματα από εδαφικές αναλύσεις της περιοχής ανιχνεύτηκαν παρομοιότυπη σύσταση και περιεκτικότητα σε ποσοστό οξειδίου του πυριτίου (Dotsika *et al.* 2009). Έτσι συμπεραίνουμε ότι σαν πηγή αδρανών χρησιμοποιήθηκε ποταμίσια άμμος από την ευρύτερη περιοχή της Πιερίας. Ακόμη τα ορυκτά που ανιχνεύτηκαν όπως

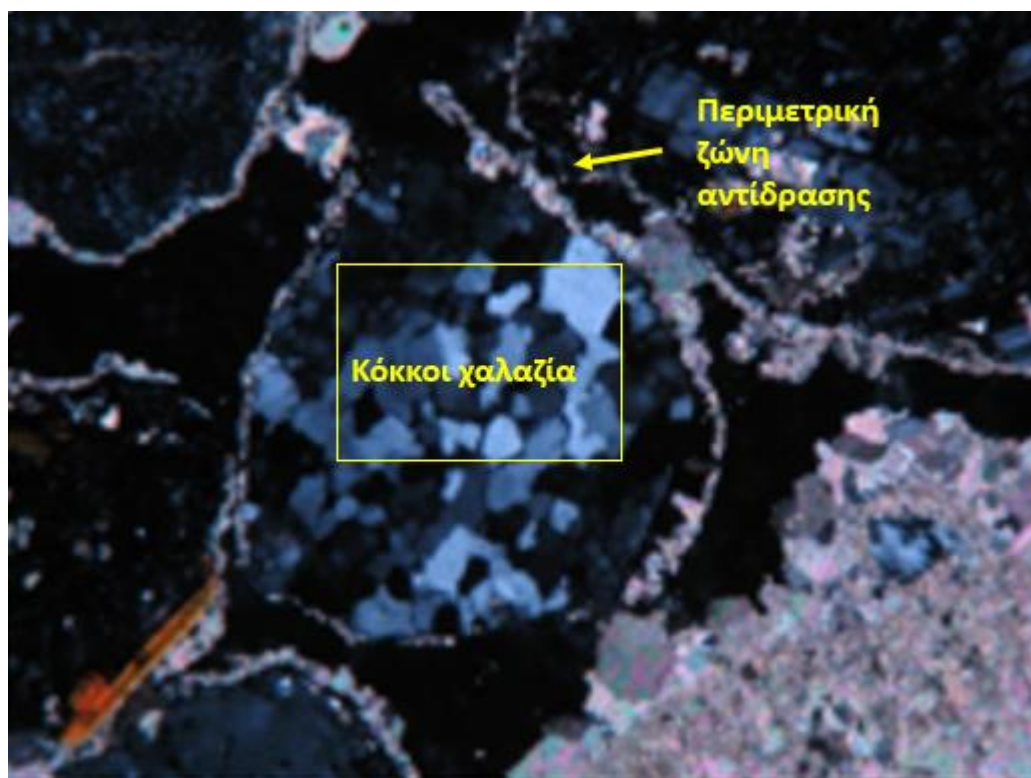
πλαγιόκλαστος, καλιούχος άστριος, μικροκλίκνης και μοσχοβίτης, συναντώνται και στην σύσταση των ιζημάτων.



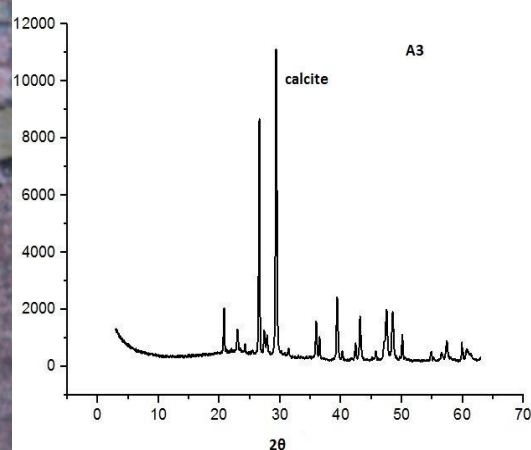
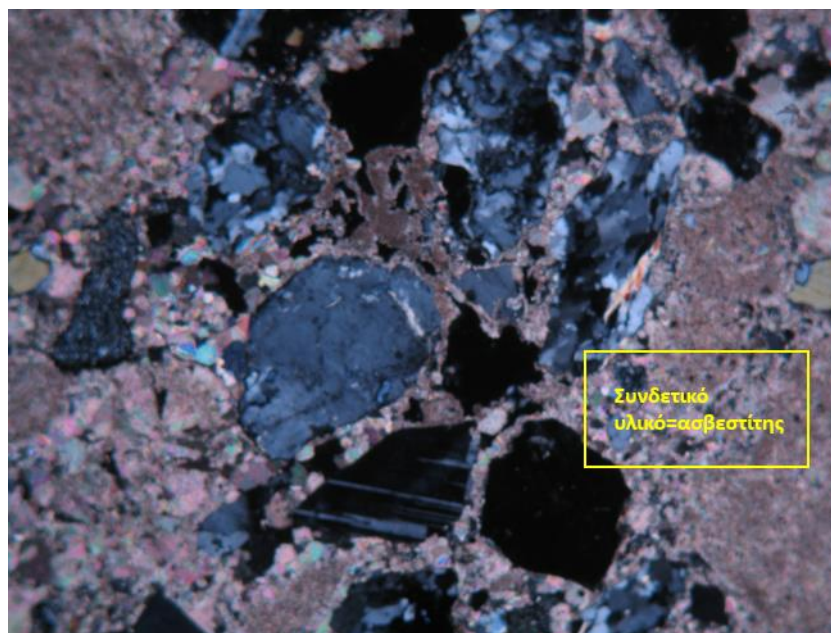
Σχήμα 6.1.1: SEM/BSE φωτομικρογραφία δείγματος (B9) Ελληνιστικής εποχής, αντιπροσωπευτικό της μικροδομής των δειγμάτων από τον Μακρύγαλο Πιερίας. Διακρίνεται η περιμετρική ζώνη ανακρυστάλλωσης που αποτελείται από ασβεστίτη.



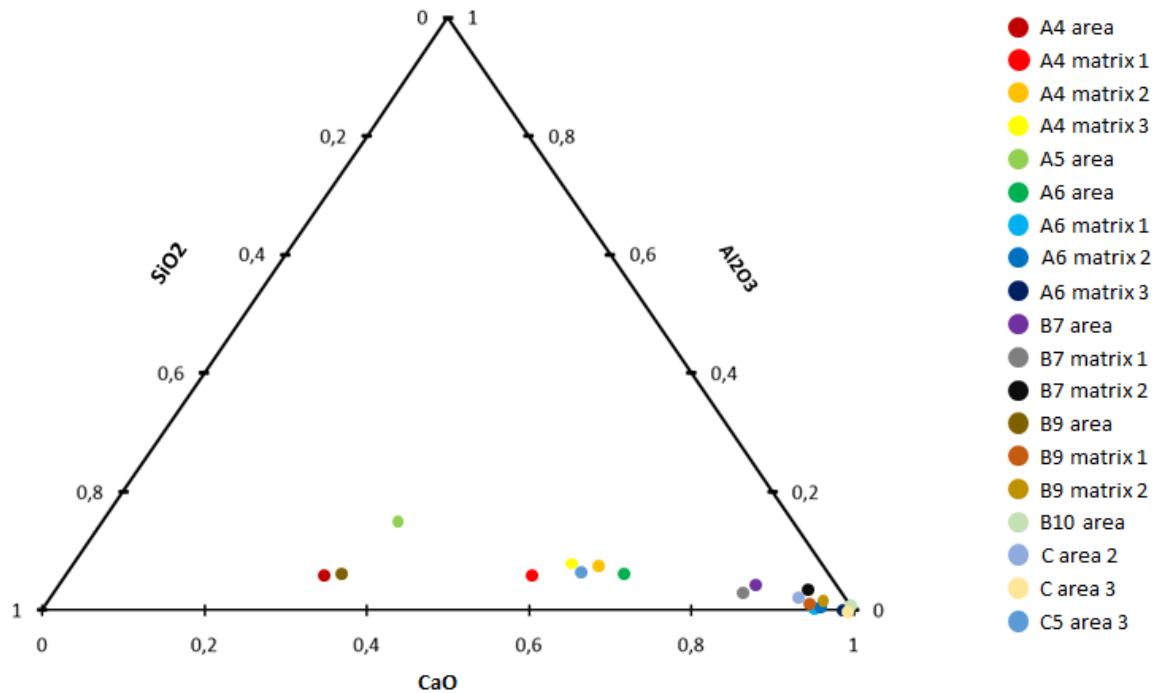
Σχήμα 6.1.2: Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ελληνιστικής εποχής (B3). Μεγέθυνση 1x10, +N και μήκος φωτογραφίας 1mm. Διακρίνεται το συνδετικό υλικό που αποτελείται από μικροκοκκώδη ασβεστίτη και τα όρια συρραφής κόκκων χαλαζία.



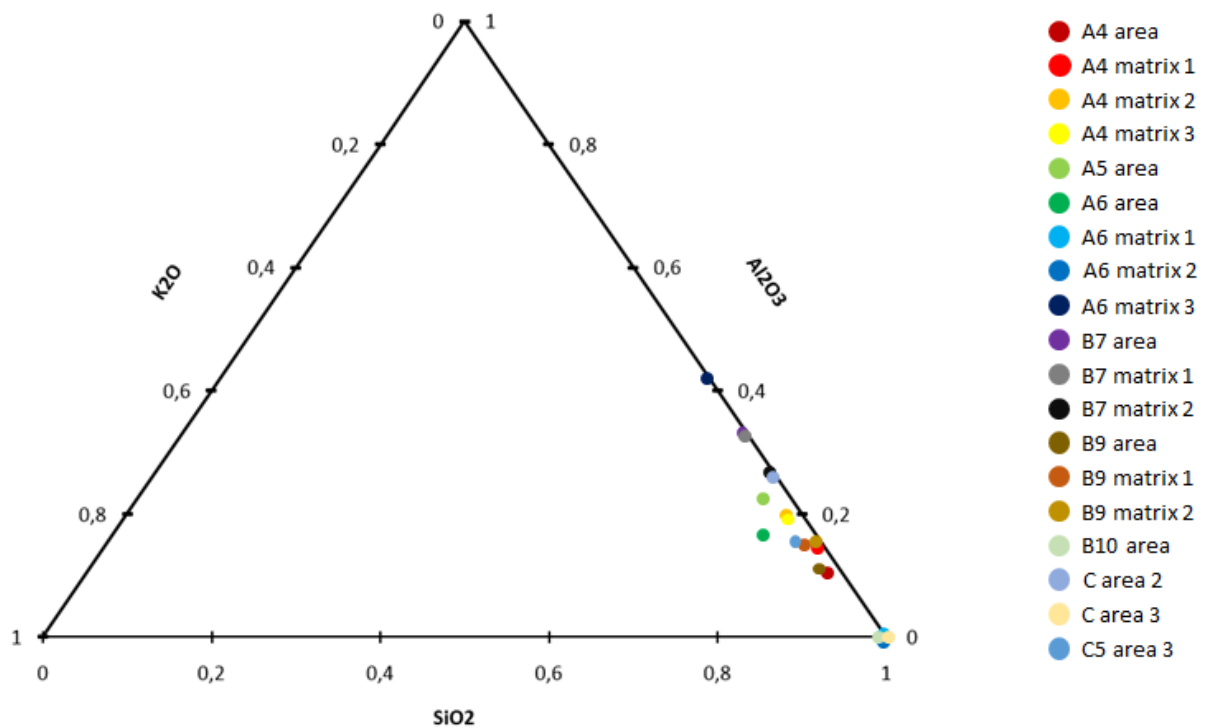
Σχήμα 6.1.3: Σχήμα 6.1.2: Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ελληνιστικής εποχής (B3). Μεγέθυνση 1x10, +N και μήκος φωτογραφίας 1mm. Κόκκοι αδρανών χαλαζία σε ίχνη.



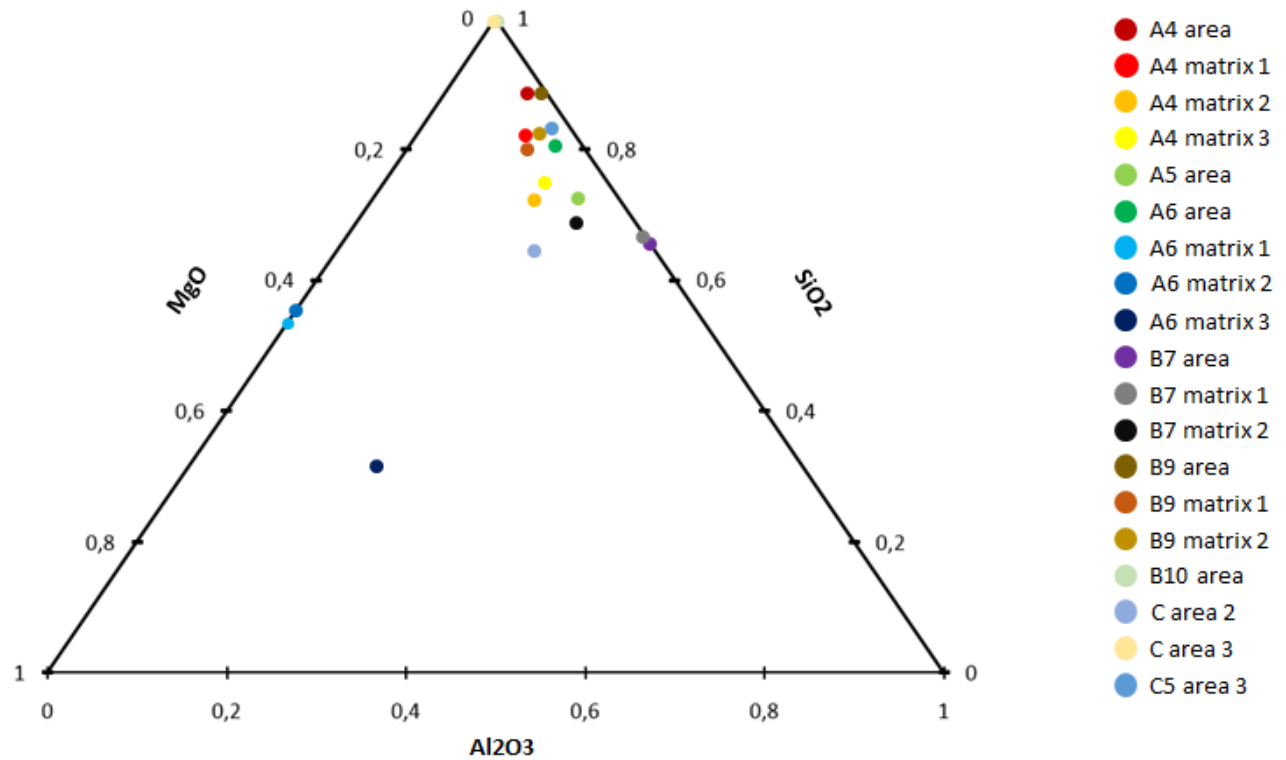
Σχήμα 6.1.4: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος ελληνιστικής εποχής (Γ5). Μεγέθυνση 1x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. Διακρίνεται η υφή του συνδετικού υλικού που αποτελείται από ασβεστίτη και δεξιά απεικονίζεται ακτινογράφημα που επιβεβαιώνει την παρουσία του.



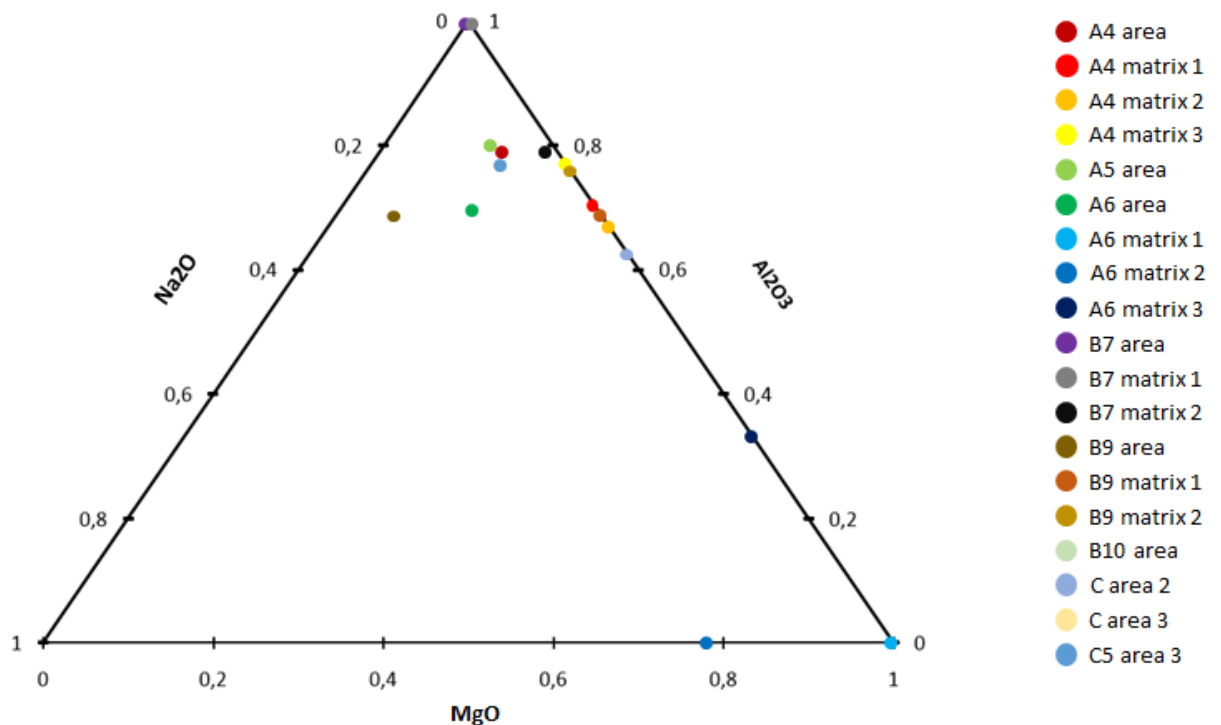
Σχήμ. 6.1.5: Τριαδικό διάγραμμα $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, μετά από ολική ανάλυση οξειδίων κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής.



Σχήμα 6.1.6: Τριαδικό διάγραμμα $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, μετά από ολική ανάλυση οξειδίων κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής.

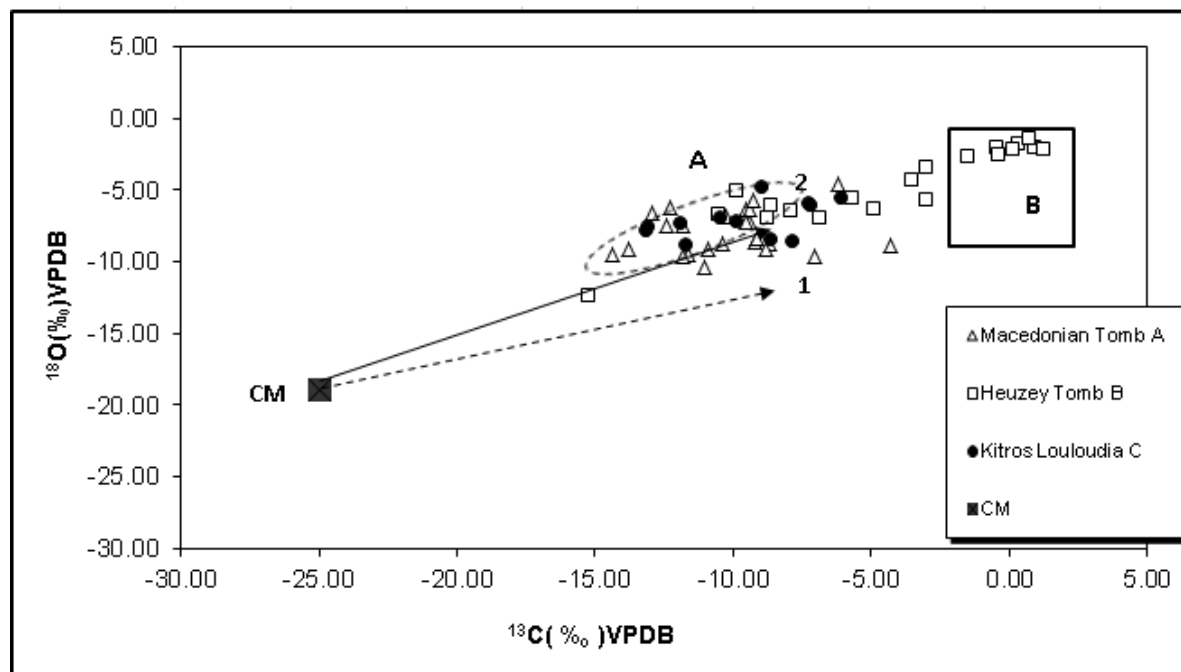


Σχήμα 6.1.7: Τριαδικό διάγραμμα $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, μετά από ολική ανάλυση οξειδίων κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής.



Σχήμα 6.1.8: Τριαδικό διάγραμμα $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3$, μετά από ολική ανάλυση οξειδίων κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής.

6.1.2 Τεχνολογικός προσδιορισμός με σταθερά ισότοπα



Σχημ.6.1.9.: Διάγραμμα τιμών του ^{13}C έναντι του ^{18}O για τα ασβεστιτικά κονιάματα Ελληνιστικής εποχής που δείχνει την προέλευση του CO_2 και H_2O (γραμμές) αλλά και τους διαφορετικούς μηχανισμούς (περιοχές).

Το σχήμα 6.1.9 δείχνει τις διαφορετικές πηγές CO_2 και H_2O (γραμμές) αλλά και τους διαφορετικούς μηχανισμούς (περιοχές). Το σημείο CM υποδεικνύει ότι ο ασβεστίτης που καθιζάνει σχηματίστηκε απευθείας με την απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 σε ισχυρά αλκαλικό υδάτινο περιβάλλον. Η ισοτοπική σύσταση του ασβεστίτη αλλάζει και γίνεται περισσότερο εμπλουτισμένη εξαιτίας της διαρκούς ενίσχυσης του $\delta^{13}\text{C}$ που περιέχεται στο CO_2 κατά την κατακρήμνιση του ασβεστίτη. Η γραμμή 1 είναι γραμμή παλινδρόμησης της συνάρτησης $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 0.67 \times \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - 6.4$. Η γραμμή 2 είναι γραμμή παλινδρόμησης της συνάρτησης $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 0.61 \times \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - 3.3$ που βασίζεται σε δεδομένα κονιαμάτων Ρωμαϊκής εποχής (Kosednar-Legenstein *et al.*, 2008). Περιοχή A: Ισορροπία με πυριτικά αδρανή. Περιοχή B: Ισοτοπικά αποτυπώματα τοπικών ασβεστολιθικών πηγών (Κυθαγόρας και Πεντέλη).

Η στοιχειακή και μικρομορφολογική ανάλυση έδειξε ότι τα περισσότερα από τα δείγματα κονιαμάτων είναι μη υδραυλικά και αποτελούνται από ασβεστιτική μήτρα και πυριτικά αδρανή. Η ισοτοπική σύσταση του C και O που περιέχονται στα ιστορικά κονιάματα αναλύθηκαν με σκοπό να προσδιοριστούν τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά των κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής. Οι ισοτοπικές τιμές για $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ κυμαίνονται μεταξύ -14,31 και 1,16‰ και -12,31 έως -2,07‰ (VPDB), αντίστοιχα. Οι ισοτοπικές τιμές για τα τρία διαφορετικά μνημεία αποτυπώνονται στο σχήμα 6.1.6. Η ισοτοπική τιμή των ανθρακικών αλάτων καθορίζεται κυρίως από την ισοτοπική σύσταση του ατμοσφαιρικού CO_2 και του νερού και από τον βαθμό επίτευξης της ισοτοπικής ισορροπίας (Dotsika *et al.* 2009). Η ισοτοπική ισορροπία εκφράζεται μέσω του παράγοντα ισοτοπική κλασμάτωσης των ενώσεων ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ και $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$). Το σημείο CM αντιπροσωπεύει τις τιμές του $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ μεταξύ -27‰ and -20‰) και $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ = -19‰) κι εκφράζει την σύσταση του ασβεστίτη που σχηματίζεται απευθείας με την απορρόφηση του CO_2 από την ατμόσφαιρα χρησιμοποιώντας την ισοτοπική σύσταση του νερού από την Μακεδονία (Dotsika *et al.* 2009; Dotsika *et al.* 2010).

Οι τιμές στο διάγραμμα δείχνουν ότι τα δείγματα με ήπιες τεχνολογικές διαφοροποιήσεις εμφανίζουν διαφορετικές τιμές σταθερών ισοτόπων. Τα δείγματα που προέρχονται από τον τάφο του Εζέ περιέχουν πολύ υψηλό ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου (μεγαλύτερο από 80%) κι εμφανίζουν μία τάση προς βαρύτερες ισοτοπικές τιμές $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$. Στα δείγματα που έχουν συλλεχθεί από τον τάφο του Εζέ τα αδρανή μπορούν να διαχωριστούν με δυσκολία, ενώ στα δείγματα όπου ήταν δυνατή η ανίχνευση αδρανών προέρχονται κυρίως από ασβεστιτικές πηγές. Οι κόκκοι περιέχουν ισοτοπικά βαρύτερα ασβεστιτικά αδρανή με αποτέλεσμα να εμφανίζουν ισοτοπικά βαρύτερες τιμές. Επομένως, τα δείγματα από το ταφικό μνημείο του Εζέ, που περιέχουν κυρίως ασβεστιτικά αδρανή συγκεντρώνονται κοντά στην περιοχή B προσεγγίζοντας την ισοτοπική τιμή του τοπικού ασβεστόλιθου.

Για τα δείγματα από τον Μακεδονικό τάφο Α και από τον τάφο Γ (Κίτρος-Λουλούδια), το κομμάτι των αδρανών αποτελείται από κόκκους χαλαζία και μικρή ποσότητα από άστριους. Τα πυριτικά αδρανή δεν αντιδρούν με το H_3PO_4 κατά τη διάρκεια της ανάλυσης σταθερών ισοτόπων, ωστόσο επηρεάζουν την ποσότητα του ασβεστιτικού υλικού που αναλύεται επομένως αναμένονται διαφορές στις ισοτοπικές τιμές μεταξύ δειγμάτων με διαφορετική περιεκτικότητα σε αδρανή. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από το ταφικό μνημείο του Εζέ (δείγματα ομάδας Β) εμφανίζουν πιο

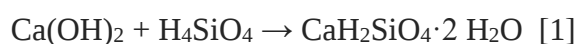
θετικές τιμές ενώ τα δείγματα της ομάδας δειγμάτων Α εμφανίζουν πιο αρνητικές Όλα τα δείγματα τοποθετούνται μεταξύ των γραμμών 1 και 2. Τα δείγματα που τοποθετούνται στην περιοχή μεταξύ των γραμμών 1 και 2 δείχνουν ότι η ασβεστιτική μήτρα αποτελείται από ατμοσφαιρικό CO₂ με την συμβολή υπολειμμάτων καύσης ασβεστόλιθου. Ακόμη, τα δείγματα που τοποθετούνται στην περιοχή Α δείχνουν ότι η επίδραση των πυριτικών αδρανών οδηγεί σε πιο αρνητικές ισοτοπικές τιμές. Τα δείγματα που τοποθετούνται στην περιοχή Β τα οποία προέρχονται από τάφο του Εζέ βρίσκονται κοντά στις τιμές του τοπικού θαλάσσιου ασβεστόλιθου, αποδεικνύοντας ότι τα κονιάματα αποτελούνται από καθαρό ασβέστη. Συμπερασματικά, η ορυκτολογική και χημική σύσταση των ιστορικών κονιαμάτων επηρεάζει την ισοτοπική τους τιμή, η αυξανόμενη περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου οδηγεί σε πιο θετικές τιμές όμοιες με εκείνες των ασβεστολιθικών πετρωμάτων από τα βουνά της περιοχής.

6.2 Τεχνολογία Βυζαντινών-Ρωμαϊκών κονιαμάτων

Η ορυκτολογική και στοιχειακή ανάλυση των Ρωμαϊκών και Βυζαντινών κονιαμάτων προσδιόρισε την σύστασή τους. Το συνδετικό υλικό αποτελείται κυρίως από μικροκρυσταλλικό ασβεστίτη με πυριτικές προσμίξεις (C-S-H), ενώ σε πολλά κονιάματα έχει αναγνωριστεί πορτλανδίτης (Κεφάλαιο 5. Σχήμα 5.74.9). Η μικρομορφολογική εξέταση χρησιμοποιώντας SEM εντόπισε κρυσταλλούς σερικήτη με βελονοειδή μορφολογία το οποίο είναι χαρακτηριστικό στοιχείο που συναντάται στα υδραυλικά κονιάματα (Maravelaki- Kalantzaki *et al.* 2003, Σχήμα 6.2.1). Η ποσοστιαία ανάλυση στο συνδετικό υλικό έδειξε ότι το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου κυμαίνεται μεταξύ 30% έως και 90% (Σχήμα 6.2.2). Το υψηλό ποσοστό αργιλοπυριτικών ενώσεων αποδίδεται στο συνδετικό υλικό που περιέχει πυριτικές ενώσεις ως αποτέλεσμα της αντίδρασης του ένυδρου ασβεστίου με την ποζολάνη.

Επίσης υπάρχουν και συστατικά του κονιάματος με ασβεστιτικό υλικό και φαίνεται ότι προέρχονται από ασβεστίτη που έχει επηρεαστεί από το ψήσιμο (έχει μετατραπεί σε πορτλανδίτη – Ca(OH)₂), καθώς σε μια υδραυλική άσβεστο υπάρχει περίσσεια οξειδίου του ασβεστίου (CaO) το οποίο μετατρέπεται σε πορτλανδίτη, Ca(OH)₂ κατά τη διαδικασία ενυδάτωσης (Σχήμα 6.2.3) [Older 2007]. Σε όλη την έκταση του συνδετικού υλικού παρατηρούνται δισδιάκριτες υδραυλικές φάσεις C-S-H άμορφων κρυστάλλων. Σύμφωνα με τους Older (2007) και Gartner *et al.* (2002) είναι πολύ δύσκολο να διακριθεί οπτικά το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο C-S-H καθώς είναι συχνά

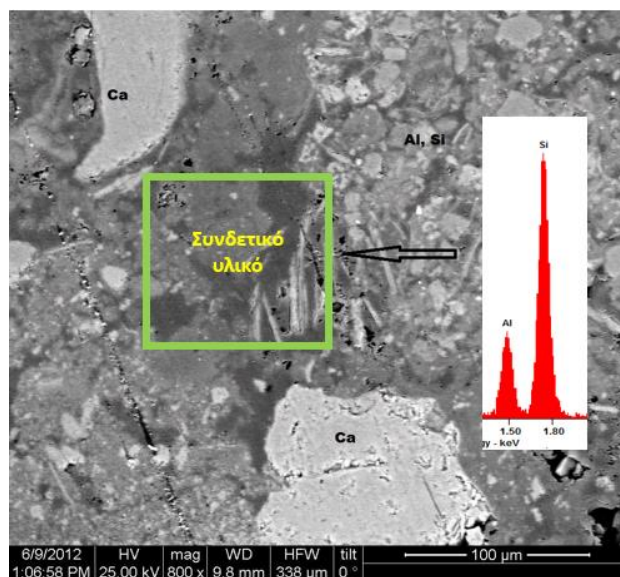
σχεδόν άμορφο και ισοτροπικό χωρίς χαρακτηριστική μορφή κάτω από το μικροσκόπιο. Ακόμη το C-S-H εμφανίζει μεγάλη ποικιλία στην σύστασή του και μόνο συγκεκριμένα C-S-Hs σχηματίζουν οπτικά διακριτούς κρυστάλλους, με συχνότερο το α-ένυδρο διασβέστιο που περιέχει μεγάλη ποσότητα ασβεστίου (St. John *et al* 1998; Older 2007; Pavia 2008b). Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι το C-S-H που σχηματίζεται κατά την διάρκεια της ενυδάτωσης στα υδραυλικά κονιάματα αλλά και στα κονιάματα ασβέστη-ποζολάνης μπορεί να εμφανίζει μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα κι αυτό αποδίδεται στο αυξημένο ποσοστό ασβέστη που υπάρχει και στα υδραυλικά κονιάματα αλλά και στα κονιάματα ασβέστη-ποζολάνης όπου είναι αυξημένο το ασβέστιο που αντιδρά σύμφωνα με την ποζολανική αντίδραση [1] (Pavia 2008b).



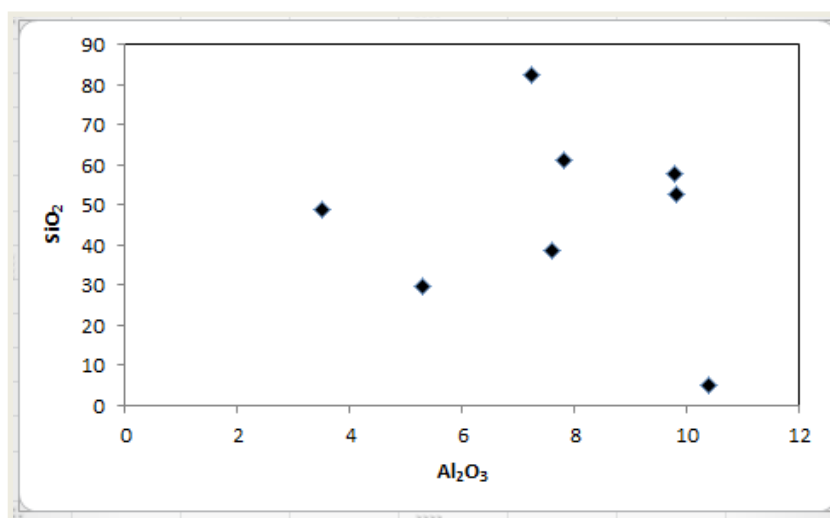
Στα δείγματα κονιαμάτων που εξετάζονται (Ρωμαϊκά-Βυζαντινά) έχει παρατηρηθεί μικροκρυσταλλικός ασβεστίτης σαν βασικό συστατικό του συνδετικού υλικού έτσι συμπεραίνουμε ότι αυτή η αυξημένη περιεκτικότητα σε ασβεστίτη συνδέεται με την παρουσία κονιάματος ασβέστη-ποζολάνης. Τα κονιάματα ασβέστη-ποζολάνης εμφανίζουν υδραυλικές ιδιότητες και αποτελούν τον συχνότερο τύπο κονιάματος στην Ελλάδα κατά την Ρωμαϊκή και Βυζαντινή εποχή (Stefanidou *et al.* 2014). Παρατηρώντας την φωτομικρογραφία πολωτικού μικροσκοπίου (Σχήμα 6.2.3), που απεικονίζει το συνδετικό υλικό Βυζαντινού κονιάματος, φαίνεται πως πρόκειται για ισχυρό κονίαμα, χωρίς μικρορωγμές με μικρό πορώδες και αυξημένη πυκνότητα και συνοχή. Το χρώμα του κυμαίνεται από ανοιχτό καφέ μέχρι σκούρο καφέ όπως συμβαίνει συνήθως κατά την απεικόνιση υδραυλικού συνδετικού υλικού σε λεπτές τομές (Hughes και Cuthbert 2000). Η συνοχή και η πυκνότητα του συνδετικού υλικού δείχνει ότι οι τεχνίτες χρησιμοποίησαν μικρή ποσότητα νερού κατά την ανάμειξη. Η παρατήρηση των λεπτών τομών που απεικονίζουν κονιάματα που περιέχουν κεραμικά (Σχημ. 6.2.4 και 6.2.5), αποκαλύπτει μία περιμετρική ζώνη αντίδρασης μεταξύ του συνδετικού υλικού ασβεστιτικής προέλευσης και του κεραμικού (6.2.4). Οι αντιδράσεις αυτές, ονομάζονται ποζολανικές αντιδράσεις και προσδιορίζουν την υδραυλική φύση των δειγμάτων (Papayianni and Stefanidou 2006; Walker and Pavia 2011).

Η χρήση του θραυσμένου κεραμικού σαν αδρανές, έχει εισαχθεί την Ρωμαϊκή εποχή και καθιερώθηκε την Βυζαντινή εποχή, ενώ η τεχνική κατασκευής ονομάστηκε ‘cocciopesto’ (Bakolas *et al.* 1999; Baronio *et al.* 1999). Ακόμη, τα ορυκτά που ανιχνεύτηκαν σαν αδρανή είναι χαλαζίας, ασβεστίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος

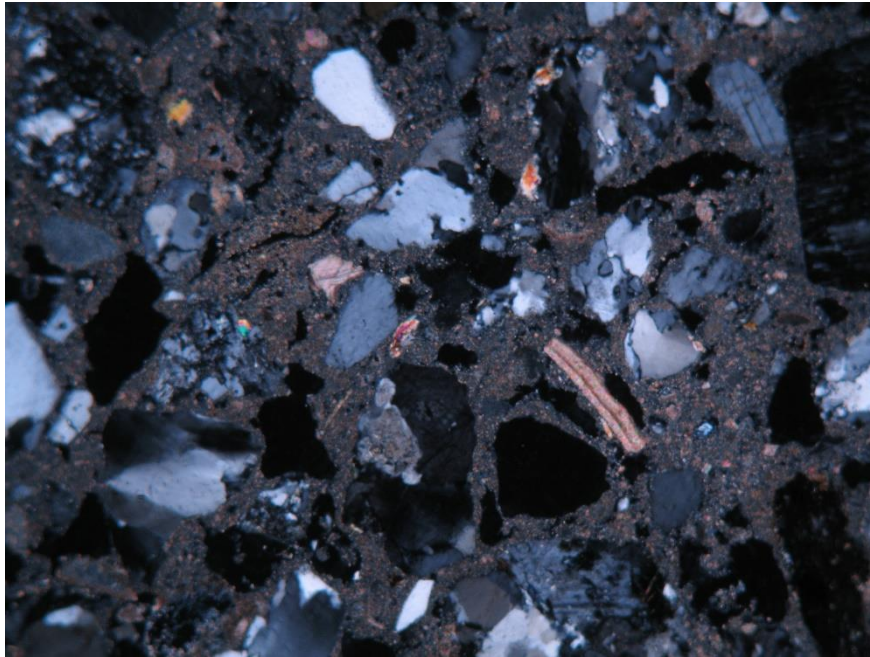
άστριος, πλαγιόκλαστο, βιοτίτης και σε ίχνη σερικήτης, ζirkόνιο, χλωρίτης, καολινίτης, οξείδια Fe. Η ποικιλία στα αδρανή υποδηλώνει την ανάμειξη ένα με δύο διαφορετικών ειδών άμμου. Ο σχηματισμός των κονιαμάτων πραγματοποιήθηκε με ανάμειξη ασβέστη, ποζολάνης, ένα με δύο είδη διαφορετικής άμμου και σε ορισμένες περιπτώσεις και προσθήκη θραυσμένου κεραμικού. Τα Βυζαντινά κονιάματα ακολουθούν την τεχνική ‘cocciopesto’ καθώς περιέχουν σχεδόν στο σύνολό τους θραυσμένο κεραμίδι.



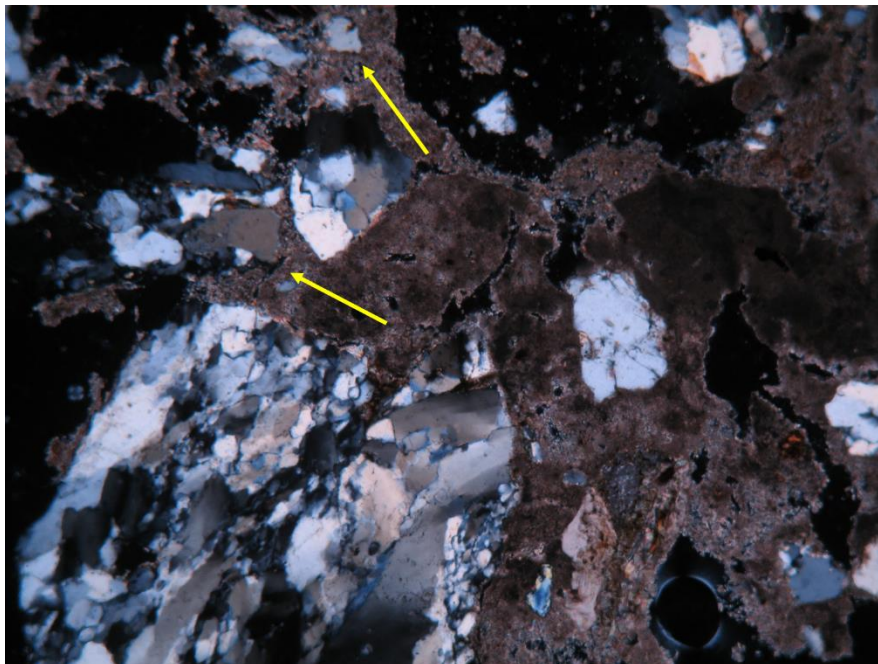
Σχημ. 6.2.1: SEM/BSE ιστορικού κονιάματος (Α1β) Ύστερορωμαϊκής εποχής με εμφανή τα υδραυλικά στοιχεία στο συνδετικό υλικό.



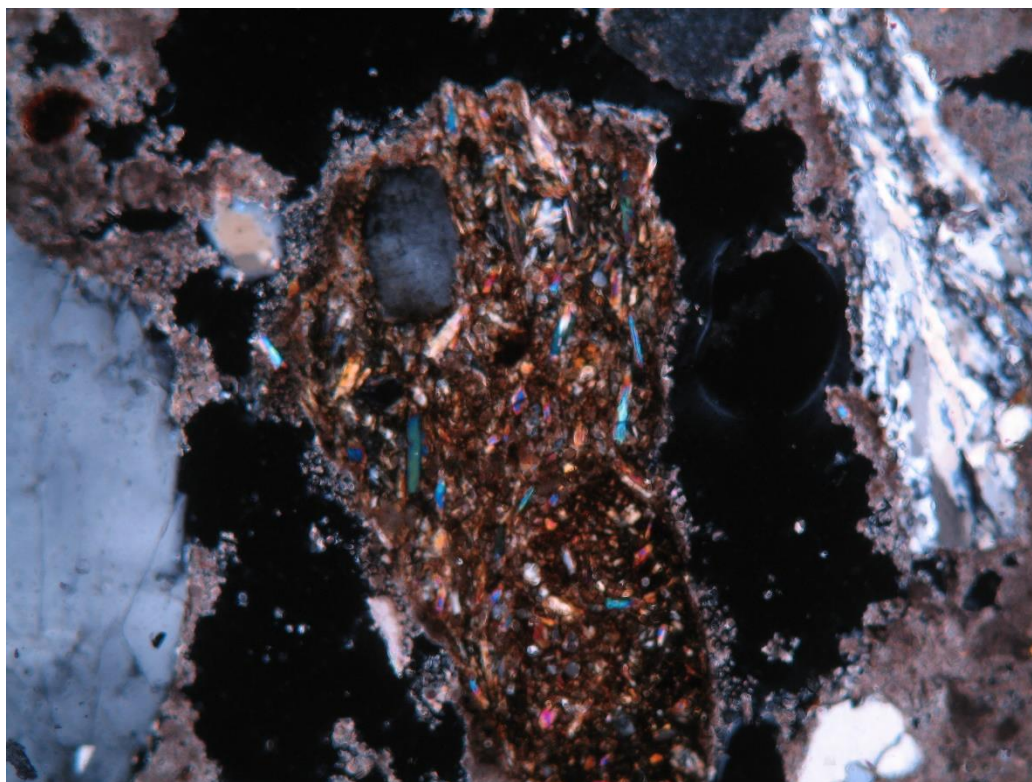
Σχήμα 6.2.2: Ανάλυση οξειδίων Al_2O_3 - SiO_2 σε κονιάματα Βυζαντινής-Ρωμαϊκής εποχής με αναγωγή στο 100%



Σχήμα 6.2.3: Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Βυζαντινής εποχής (T2β). Μεγέθυνση 5x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. Υδραυλική κονία



Σχήμα 6.2.4: Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ρωμαϊκής εποχής (T3a). Μεγέθυνση 12x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. Με κίτρινο βέλος υποδεικνύονται οι ποζολανικές αντιδράσεις.



Σχήμα 6.2.5: Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ρωμαϊκής εποχής (T3a). Μεγέθυνση 12x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. Κεραμικό αδρανές.

6.3 Τεχνολογική εξέλιξη και τεχνοτροπικές διαφοροποιήσεις

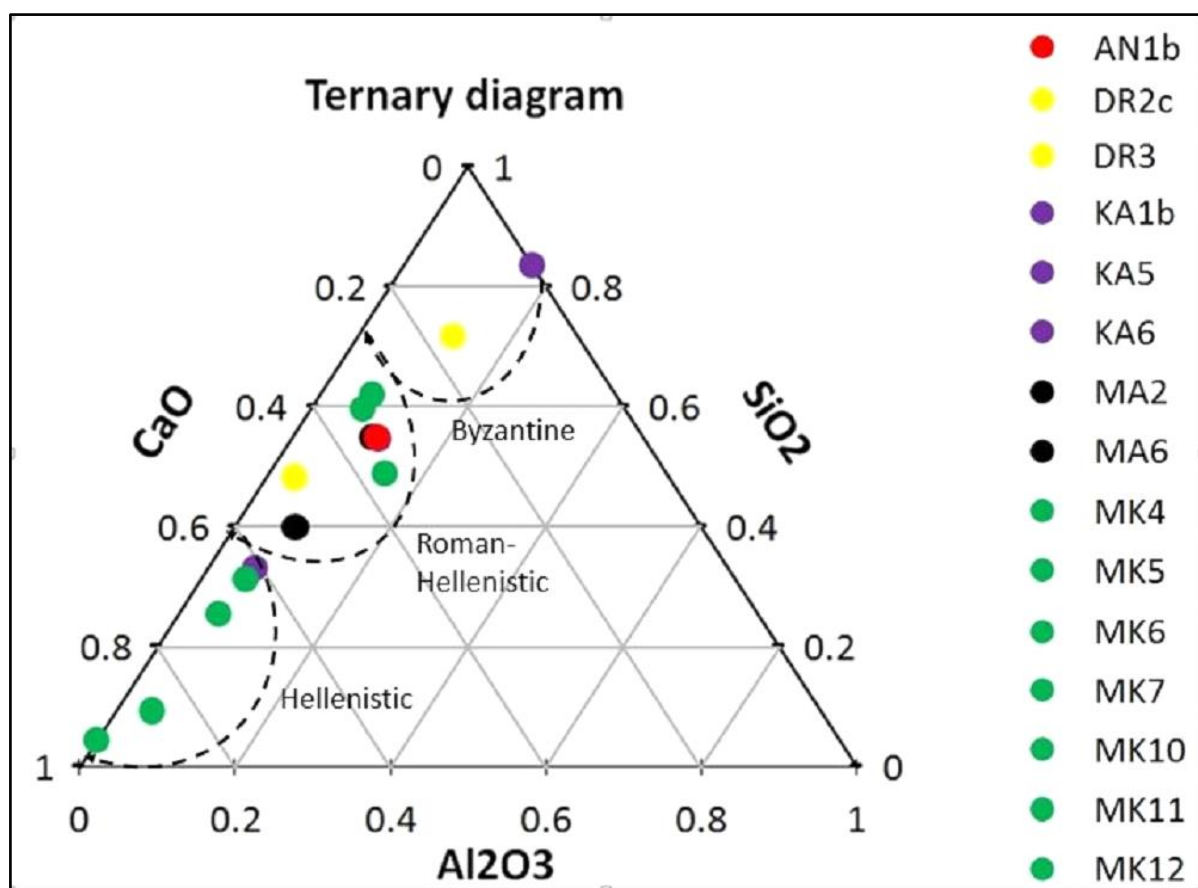
6.3.1 Τεχνολογική εξέλιξη της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης

Η τεχνολογία των ιστορικών κονιαμάτων που μελετήθηκαν από την Ελληνιστική έως και την Βυζαντινή εποχή αντικατοπτρίζεται στο τριαδικό διάγραμμα (Σχήμα 6.3.1), όπου αποτυπώνονται οι τεχνολογικές διαφοροποιήσεις μέσω της περιεκτικότητας σε οξείδια του ασβεστίου (CaO) και οξείδια του πυριτίου (SiO_2) όπως ανιχνεύτηκαν στην ολική ανάλυση οξειδίων, μετά από σάρωση ολόκληρης της επιφάνειας κάθε δείγματος, στο SEM. Τα δείγματα κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής από τον Μακρύγιαλο Πιερίας αποτελούνται κυρίως από λεπτόκκοκο ασβεστίτη σε ποσοστό που φτάνει έως 96%, ενώ τα αδρανή αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, πλαγιόκλαστο και καλιούχο άστριο. Τα Βυζαντινά και Ρωμαϊκά κονιάματα αποτελούνται αποτελούνται από ασβέστη και ποζολάνη ενώ η ποσοστιαία ανάλυση στο συνδετικό υλικό έδειξε ότι το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου κυμαίνεται μεταξύ 30% έως και 90% (Σχήμα 6.3.2). Τα αδρανή επίσης που περιέχονται στα κονιάματα διαφοροποιούνται σε σχέση με τα Ελληνιστικά κονιάματα, κι

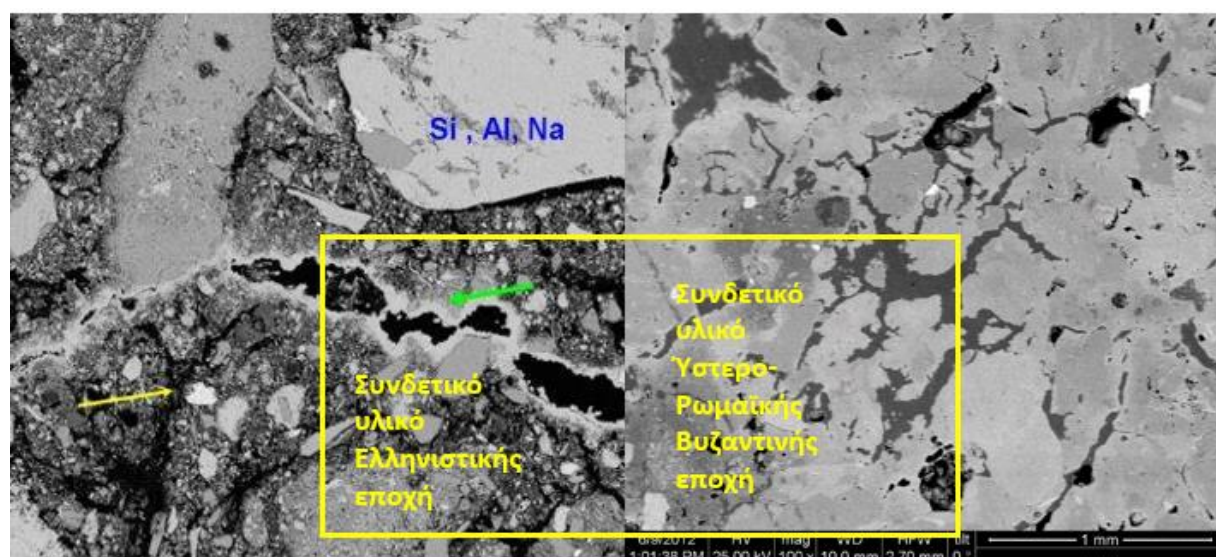
αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο, μικροκλινή, ενώ σε ορισμένα δείγματα έχει βρεθεί θραυσμένο κεραμικό και θρυμματοποιημένοι πλίνθοι. Το τριαδικό διάγραμμα δείχνει ότι τα δείγματα από τον Μακρύγιαλο συγκεντρώνονται κυρίως στην γωνία που εκφράζει την μέγιστη συγκέντρωση σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO), ενώ τα δείγματα Ρωμαϊκής και έπειτα Βυζαντινής εποχής περιέχουν έως και 80% οξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Οι διαφοροποιήσεις στην περιεκτικότητα σε οξείδια μεταξύ δειγμάτων Ελληνιστικής και Ρωμαϊκής-Βυζαντινής εποχής αποδίδονται και στην διαφορετική λειτουργικότητά τους ως υλικά. Τα Ελληνιστικά κονιάματα είναι επιχρίσματα που συλλέχθηκαν από ταφικά μνημεία αποτελούν δηλαδή κονιάματα με κυρίως διακοσμητική λειτουργία χωρίς στατικές απαιτήσεις. Απεναντίας, τα κονιάματα Ρωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής είναι δομικά κονιάματα με σκοπό να συνδέουν και να υποστηρίζουν την στατικότητα της τοιχοποιίας, επομένως η ανάγκη για ενίσχυση της αντοχής και της ισχύς είναι πολύ μεγάλη.

Επομένως, η ενίσχυση της ισχύς και της αντοχής των δομικών κονιαμάτων επιτυγχάνεται με την προσθήκη της ποζολάνης που ανιχνεύεται στα κονιάματα Ρωμαϊκής εποχής, καθώς και στην χρήση του θραυσμένου κεραμικού που ανιχνεύεται στα Βυζαντινά κονιάματα. Το συνδετικό υλικό γίνεται πιο ισχυρό, λιγότερο πορώδες (Σχήμα 6.3.3 και 6.3.4). Οι ποζολάνες προστίθενται στο συνδετικό υλικό με σκοπό να επιταχύνουν την σκλήρυνση και να ενισχύσουν την ισχύ του κονιάματος (Papayianni and Stefanidou 2006; Walker and Pavia 2010; Walker and Pavia 2011). Η υδραυλικότητα συνεπάγεται ταχύτερη σκλήρυνση, μεγαλύτερη ισχύ και αντοχή (Pavia 2008a; Pavia 2008b; Stefanidou *et al.* 2014). Οι πυριτικές προσμίξεις στο συνδετικό υλικό προσδίδουν αντοχή και ισχύ στα Ρωμαϊκά και Βυζαντινά κονιάματα μετατρέποντας τα σε κατάλληλα υλικά για να φέρουν μεγάλα δομικά φορτία.

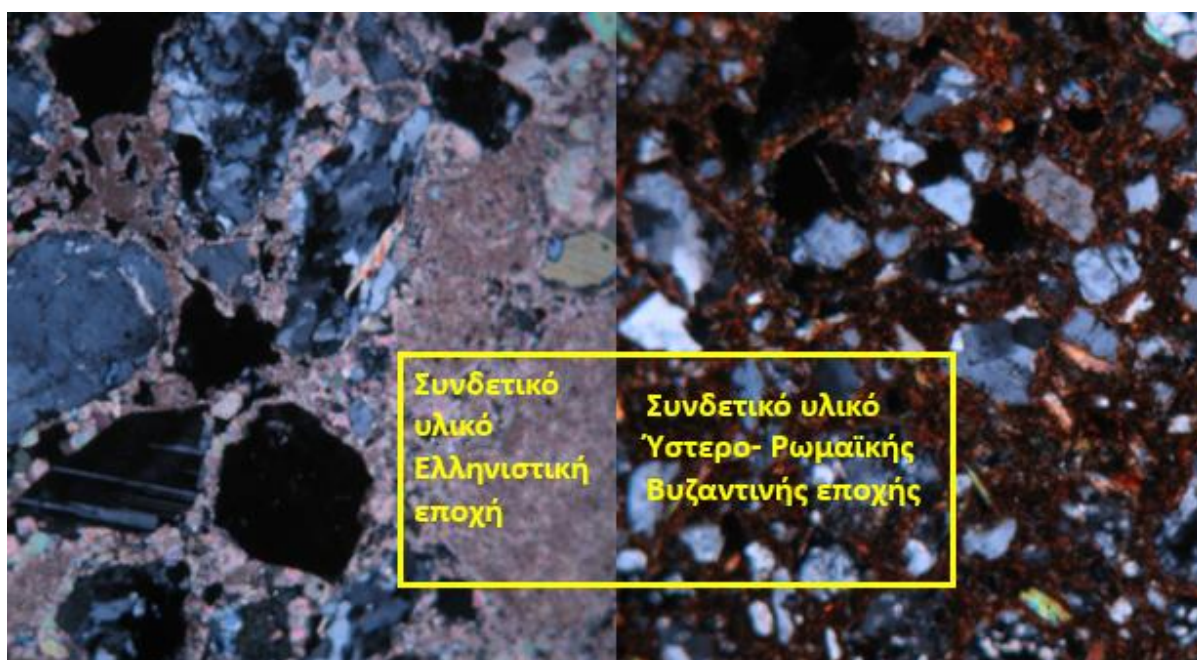
Τα κονιάματα Βυζαντινής εποχής διαφοροποιούνται από τα κονιάματα Ρωμαϊκής εποχής κυρίως ως προς την χρήση των αδρανών. Στα δείγματα κονιαμάτων Βυζαντινής εποχής παρατηρείται συστηματική χρήση του θραυσμένου κεραμικού ως αδρανές, που είναι δυνατό να ενισχύσει τις υδραυλικές ιδιότητες του κονιάματος.



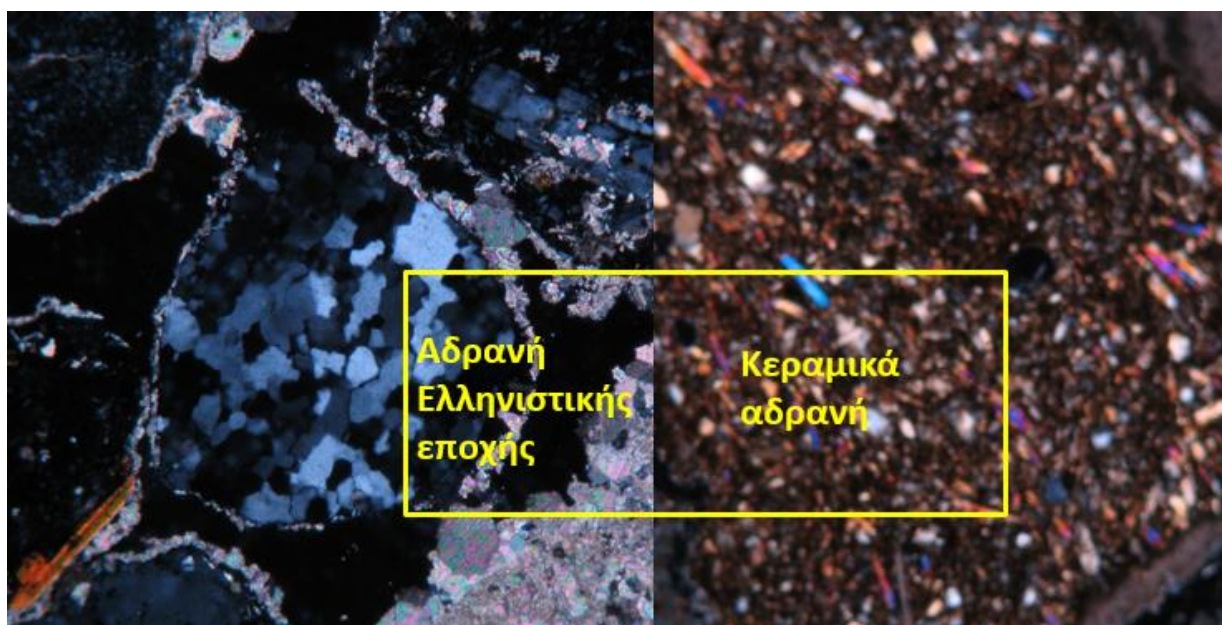
Σχήμα 6.3.1: Τριαδικό διάγραμμα CaO-Al₂O₃-SiO₂ με κονιάματα Ελληνιστικής εποχής (MK12), Ρωμαϊκής εποχής (A1b, DR2c, DR3), Βυζαντινής εποχής (KA1β, K5, K3A)



Σχήμα 6.3.2: Φωτογραφίες SEM/BSE που απεικονίζουν τις διαφορές στην δομή του συνδετικού υλικού στα επιχρίσματα Ελληνιστικής εποχής και στα δομικά κονιάματα Υστερορωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής (δεξιά).



Σχήμα 6.3.3: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου που απεικονίζουν την διαφοροποίηση του συνδετικού υλικού. Αριστερά διακρίνεται επίχρισμα κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής και δεξιά δομικό κονίαμα αντιπροσωπευτικό της Ύστερορωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής.



Σχήμα 6.3.4: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου που απεικονίζουν την διαφοροποίηση των αδρανών. Αριστερά διακρίνεται επίχρισμα κονιαμάτων Ελληνιστικής εποχής και δεξιά δομικό κονίαμα αντιπροσωπευτικό της Ύστερορωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής.

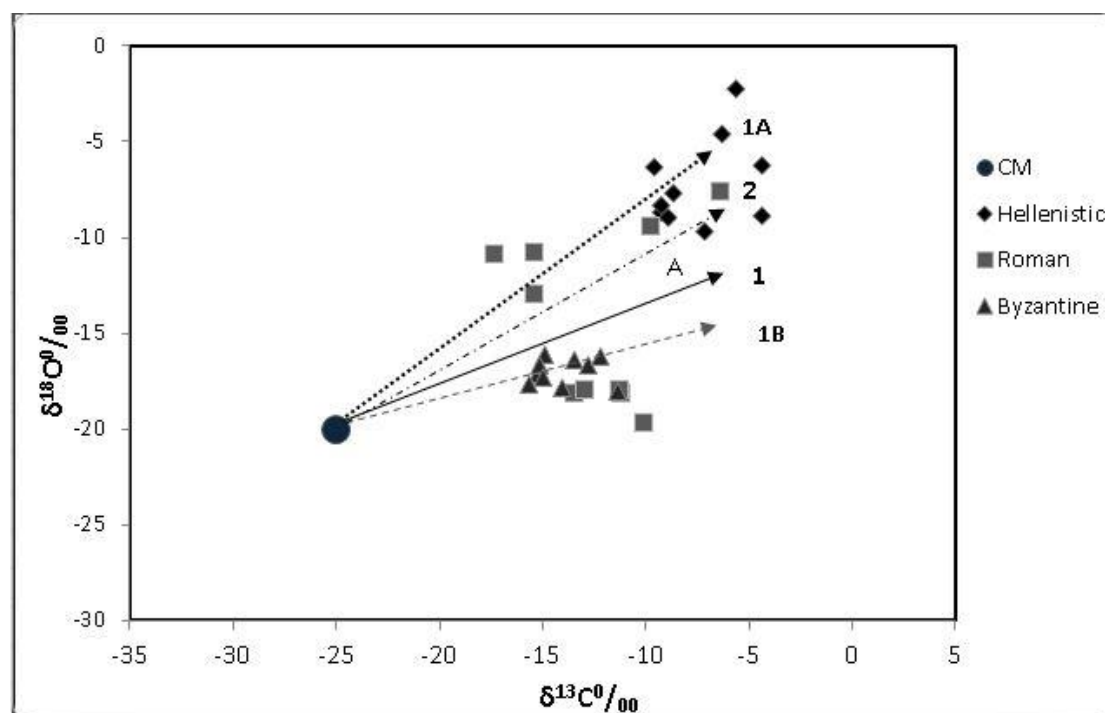
6.3.2 Τεχνολογική εξέλιξη μέσω της ανάλυσης σταθερών ισοτόπων

Η ανάλυση σταθερών ισοτόπων (^{13}C και ^{18}O) είναι εξαιρετικά χρήσιμη τεχνική διότι παρέχει επιπρόσθετες παραμέτρους που συνδέονται με τις συνθήκες σχηματισμού και προέλευσης των ανθρακικών αλάτων και επομένως είναι δυνατό να διαχωρίσει τις διαφορετικές τεχνολογικές περιόδους. Η ορυκτολογική και χημική ανάλυση από τα δείγματα που μελετήθηκαν έδειξε ότι τα Ελληνιστικά κονιάματα διαφέρουν τεχνολογικά από τα Ρωμαϊκά και τα Βυζαντινά. Τα Ελληνιστικά κονιάματα αποτελούνται από ασβέστη και πυριτικά αδρανή (κυρίως χαλαζία) ενώ τα Ρωμαϊκά και τα Βυζαντινά αποτελούνται από υδραυλική κονία, ποζολάνη, και ποικιλία πυριτικών αδρανών και θρυμματοποιημένων κεραμικών και λίθων. Οι τεχνολογικές διαφοροποιήσεις και η επίδραση των υλικών κατασκευής αναμένεται να επηρεάσουν την ισοτοπική σύσταση των ιστορικών κονιαμάτων. Η ισοτοπική σύσταση των ανθρακικών αλάτων εξαρτάται κυρίως από την σύσταση του ατμοσφαιρικού CO_2 και του νερού, του βαθμού επίτευξης της ισοτοπικής ισορροπίας, αλλά και τον βαθμό στον οποίο η ισοτοπική ισορροπία έχει επιτευχθεί κι επομένως από τον παράγοντα ισοτοπικής κλασμάτωσης των συστατικών ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ και $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$). Τα ισοτοπικά δεδομένα για τον ασβεστίτη αντιπροσωπεύουν συνθήκες χωρίς ισοτοπική ισορροπία. Η μελέτη των Kosednar-Legenstein *et al.* (2008), αποδεικνύει ότι ο συνεχής εμπλουτισμός σε $\delta^{13}\text{C}$ σε σχέση με $\delta^{12}\text{C}$ που περιέχεται στον ασβεστίτη που καθιζάνει στο πείραμα απορρόφησης CO_2 αποδίδεται στον συνεχή εμπλουτισμό του $\delta^{13}\text{C}$ σε σχέση με τον $\delta^{12}\text{C}$ του αερίου CO_2 εξαιτίας της κινητικής ισοτοπικής κλασμάτωσης κατά τον σχηματισμό του ασβεστίτη.

Οι ισοτοπικές τιμές για τον C και το O κατά την κατακρήμνιση του ασβεστίτη μετά από απορρόφηση του CO_2 χρησιμοποιώντας την ισοτοπική σύσταση του τοπικού νερού έχει αναλυθεί στην εργασία των Dotsika *et al.* (2009). Οι ισοτοπικές τιμές για $^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ και $^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ υπολογίζονται ως εξής: τις τελευταίες δεκαετίες η ισοτοπική σύσταση του $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ κυμαίνεται μεταξύ -6 και -9 ‰ (Ghosh and Brand, 2003). Ακόμη, υπολογίζοντας την κλασμάτωση του C και του O μεταξύ του $\text{CO}_2(\text{gas})$ και του σχηματιζόμενου ασβεστίτη, ο $\delta^{13}\text{C}$ του ασβεστίτη υπολογίζεται ως εξής: $\delta\text{C}_{\text{calcite-co}_2} = \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - 6$ $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -18\text{‰}$ μέχρι -13‰ (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008). Υπολογίζοντας ότι το $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -7\text{‰}$, τότε ο $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ είναι μεταξύ -25‰ και -20‰ . Σχετικά με την τιμή του $\delta^{18}\text{O}$ το νερό και το οξυγόνο του CO_2 συμβάλλουν στην κατακρήμνιση του ανθρακικού άλατος. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι

το νερό της βροχής για την Μακεδονία κυμαίνεται μεταξύ -39‰ και -36,5‰ (Dotsika *et al.* 2010), η κλασμάτωση μεταξύ H_2O και OH^- και του $\delta^{18}\text{O}$ του CO_2 είναι -10‰, τότε το $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = -20\text{‰}$ έως και -18‰. Επομένως ισοτοπικές τιμές για τον άνθρακα $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} \geq -25\text{‰}$ και το οξυγόνο $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} \geq -20\text{‰}$ είναι τυπικές για την κατακρήμνιση του ασβεστίτη με απορρόφηση ατμοσφαιρικού CO_2 χρησιμοποιώντας την τοπική σύσταση του νερού από την Μακεδονία και του ατμοσφαιρικού CO_2 .

Οι ισοτοπικές τιμές για τα δείγματα κονιαμάτων που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος τιμών $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ που κυμαίνονται από -4,2 έως -9,6 ‰ και από -2,1 έως -9,7 ‰, για τα Ελληνιστικά κονιάματα από -6,4 έως -15,4 ‰ και από -7,6 έως και -19,7 ‰ για τα Ρωμαϊκά κονιάματα και τελικά από -11,3 έως και -15,6‰ και από -16,1 έως -18 ‰ αντίστοιχα για τα Βυζαντινά κονιάματα. Όλα τα δείγματα κονιαμάτων τοποθετούνται στο σχήμα. 6.3.5. Το σχήμα 6.3.5 δείχνει ακόμη την γενική τάση για τις πιθανές αλλαγές στις αρχικές συνθήκες σχηματισμού των ασβεστιτικών κονιαμάτων. Η γραμμή 1 είναι γραμμή παλινδρόμησης του $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 0.67 \times \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - 6.4$ (Kosednar-Legenstein *et al.*, 2008). Το σημείο CM αντιπροσωπεύει την ισοτοπική σύσταση του $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη που σχηματίζεται απευθείας με την απορρόφηση του CO_2 από την ατμόσφαιρα χρησιμοποιώντας την τοπική ισοτοπική σύσταση του νερού από την Μακεδονία και του ατμοσφαιρικού CO_2 . Η συνάρτηση παλινδρόμησης που απορρέει από τα δείγματα Ρωμαϊκής εποχής $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 0.61 \times \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - 3.3$ (Kosednar-Legenstein *et al.*, 2008), αποτελεί την γραμμή 2 στο σχήμα 6.3.5. Υπολείμματα ατελούς καύσης προκαλούν αποκλίσεις από την γραμμή 1 και απεικονίζονται με τις γραμμές (γραμμές 1A και 1B). Η γραμμή 2, εξαρτάται από το δ του τοπικού ασβεστόλιθου και από την ισοτοπική συμπεριφορά του ασβεστίτη κατά την διαδικασία σχηματισμού των ασβεστιτικών κονιαμάτων (Craig 1961; Usdowski 1993; Dietzel 1992). Τα δεδομένα που τοποθετούνται κοντά στην γραμμή 2 υποδεικνύουν διαφορετικές διεργασίες σχηματισμού και αποδίδονται στην εισαγωγή των υδραυλικών στοιχείων κατά την Ρωμαϊκή εποχή. Τα Ελληνιστικά δείγματα έχουν ως συνέπεια την μετατόπιση σε πιο αρνητικές τιμές συγκλίνοντας με τις τιμές του τοπικού ασβεστόλιθου (Σχήμα 6.3.5).



Σχήμα 6.3.5: Ισοτοπικές τιμές ^{13}C έναντι του ^{18}O για τα δείγματα κονιαμάτων Ελληνιστικής, Ρωμαϊκής και Βυζαντινής εποχής.

Η τεχνολογική διαφοροποίηση των ιστορικών κονιαμάτων διαφορετικών εποχών αποτυπώνεται στην ορυκτολογική και χημική σύνθεση των δομικών υλικών και αδρανών. Η περιεκτικότητα σε πυριτικά ορυκτά είναι αυξημένη στα Ρωμαϊκά και Βυζαντινά κονιάματα στην Ελλάδα ενισχύοντας την συνοχή και αντοχή τους. Η διαφορετική σύνθεση του ανθρακικού συνδετικού υλικού αποτυπώνεται στις τιμές του ^{13}C οδηγώντας σε ισοτοπικά πιο ελαφριές τιμές.

Η διερεύνηση της χρήσης των κονιαμάτων από την Ελληνιστική στην Βυζαντινή εποχή δείχνει ότι σε πολλές περιπτώσεις, παράλληλα με αισθητικούς λόγους, συμβολισμούς και την γενική έννοια των επικρατέστερων τάσεων, οι αρχιτεκτονικές φόρμες που υιοθετήθηκαν ήταν αποτέλεσμα των κατασκευαστικών και τεχνικών αναγκών. Επομένως, οι διάφορες χρήσεις των υλικών, πρακτικών δόμησης, στοιχείων κατασκευής και τεχνικών που υιοθετήθηκαν, αποτελούν σημαντικό παράγοντα που μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στις διαφοροποιήσεις του αρχιτεκτονικού λεξιλογίου κάθε εποχής σε σχέση την τυπολογία και την μορφολογία..

6.4 Διάβρωση ιστορικών κονιαμάτων

Η διερεύνηση της διάβρωσης στα δείγματα που μελετήθηκαν πραγματοποιήθηκε με την εξέταση των αποτελεσμάτων της στοιχειακής, μικρομορφολογικής και ισοτοπικής ανάλυσης. Στα δείγματα όπου διαπιστώθηκαν σημάδια διάβρωσης, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω συγκριτική μελέτη και στατιστική ανάλυση. Η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων με ίχνη διάβρωσης συνοψίζεται στον πίνακα 6.4.1

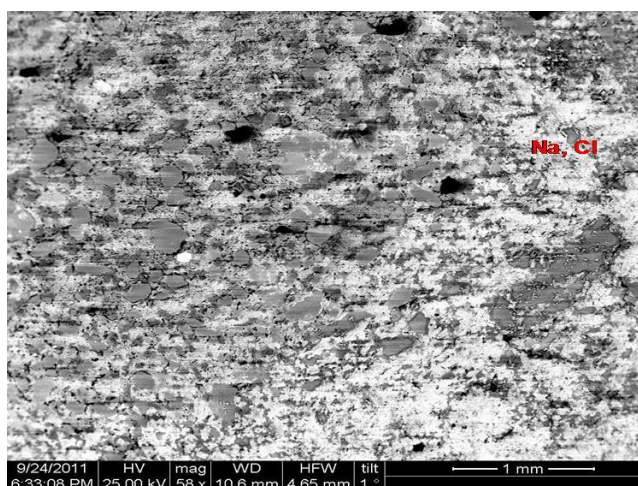
Πίνακας 6.4.1: Δείγματα με ίχνη διάβρωσης

Τοποθεσία δείγματος	Συνδετικό υλικό	Αδρανή(Βασικά ορυκτά)	Αδρανή (Ιχνη ορυκτών)
A: Ανακτορούπολη-Land walls Καβάλα	Ασβεσίτης	Χαλαζίας,ασβεσίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής	Σερικίτης, καολινίτης, Χλωρίτης
B: Οχυρωματικό τοίχος Δράμας	Ασβεσίτης	Χαλαζίας, ασβεσίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, βιοτίτης, μοσχοβίτης	Γρανάτης, ακτινόλιθος, επίδοτο
Γ: Πύργος Μαργαρίου	Ασβεσίτης	Χαλαζίας, ασβεσίτης, πλαγιόκλαστο, καλιούχος άστριος, μικροκλινής, βιοτίτης, μοσχοβίτης	Χλωρίτης
Δ: Μακρύγιαλος	Ασβεσίτης, μικροκοκκώδης	Μικροκρυσταλλικός ασβεσίτης,χαλαζίας πλαγιόκλαστο, μικροκλινής, μοσχοβίτης	Χλωρίτης, Ζιρκόνιο

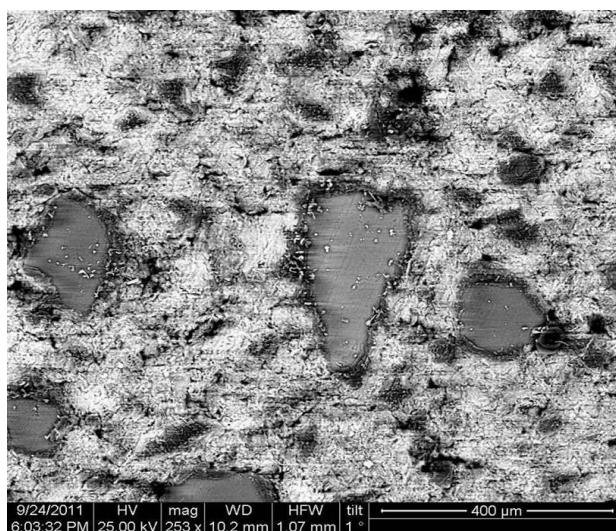
6.4.1 Μικρομορφολογική και ορυκτολογική ανάλυση

Μνημείο Α: Χερσαίο τείχος Καβάλας

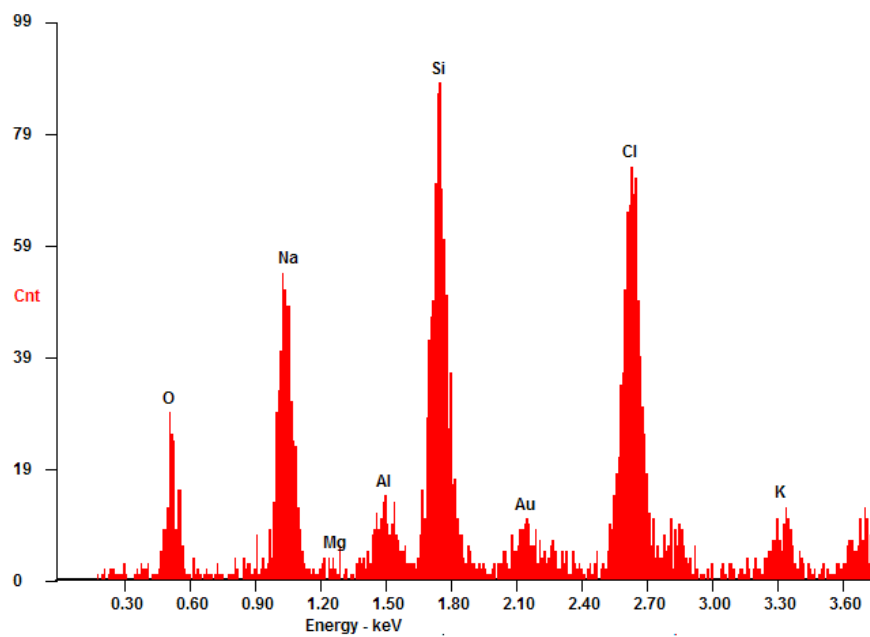
Η φωτομικρογραφία του δείγματος K5, αντιπροσωπευτικού δείγματος της ομάδας δειγμάτων από την Ανακτορούπολη, Νέα Πέραμος, και Χερσαίου τείχους Καβάλας. Η φωτομικρογραφία (Σχημ. 6.4.1) δείχνει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας έχει καλυφθεί με άλατα. Το δείγμα αποτελείται σε ποσοστό 48% από άλατα σύμφωνα με την ποσοτική ανάλυση οξειδίων στο SEM, (πίνακας 6.4.2). Ακόμη η σημειακή ανάλυση στοιχείων, απέδειξε την παρουσία των Na και Cl στην επιφάνεια του δείγματος (Σχημ.6.4.2). Η έντονη παρουσία αλάτων έχει οδηγήσει σε αποσάρθρωση το συνδετικό υλικό και κατάρρευση τμήματος της τοιχοποιίας (Μπάκολας 2002; Parayianni *et al.* 2013).



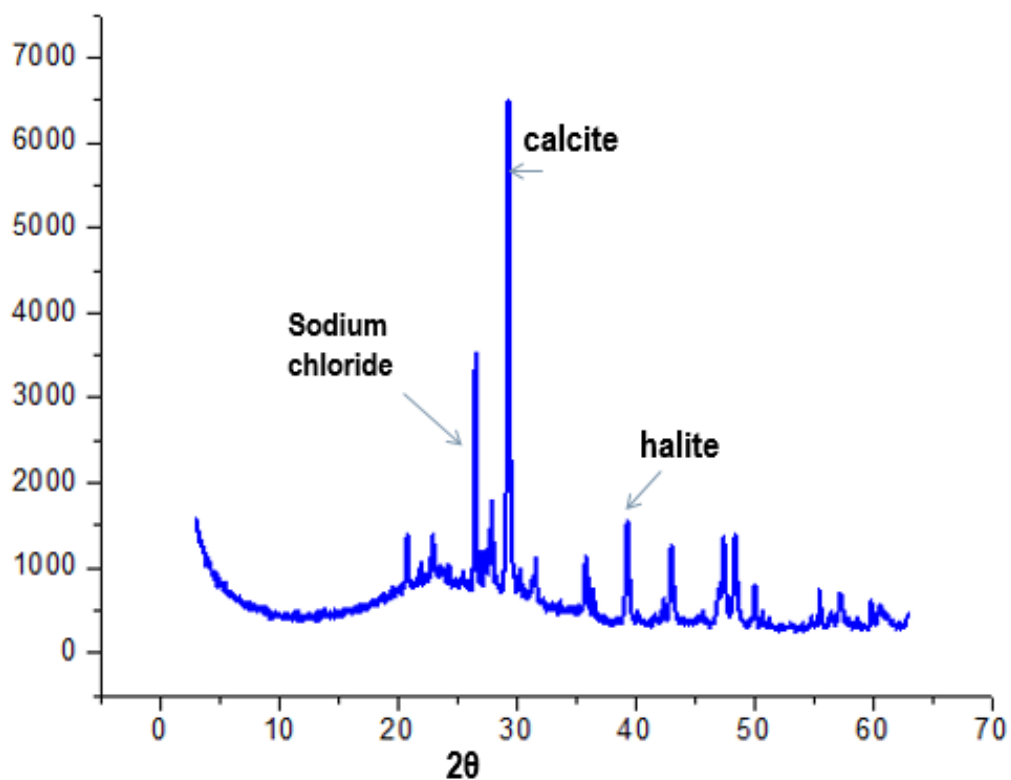
Σχήμα 6.4.1: Φωτομικρογραφία (BSEx58) του δείγματος K5, ενδεικτική της ύπαρξης κρυσταλλοποιημένων αλάτων



Σχημ. 6.4.2: SEM/BSE (x253) φωτομικρογραφία του δείγματος K5 από το χερσαίο τείχος της Καβάλας.



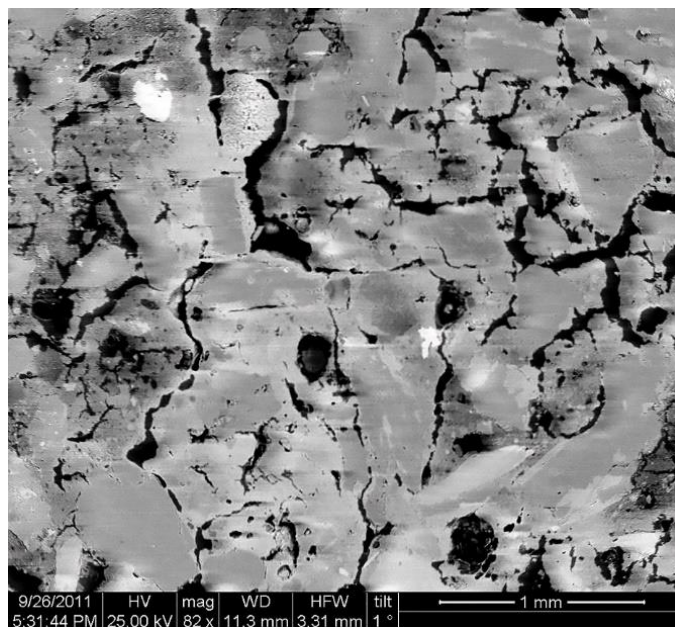
Σχήμα 6.4.3: EDX φάσμα με αντιπροσωπευτικές κορυφές των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα K5



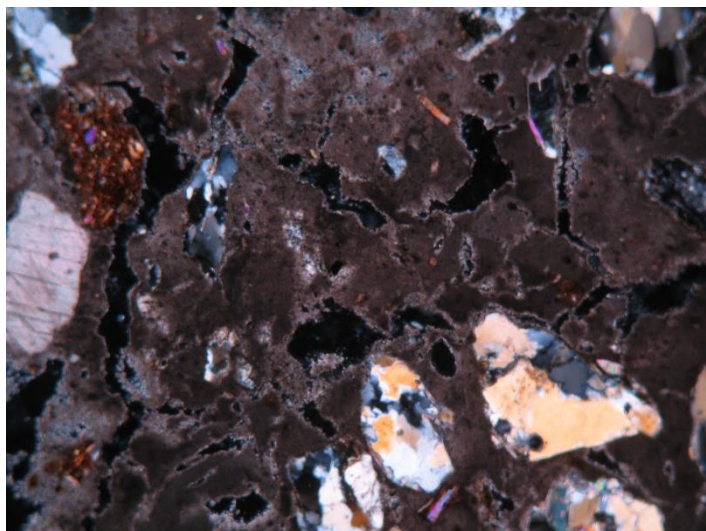
Εικ. 6.4.4: Ακτινογράφημα δείγματος K5 όπου ανιχνεύονται άλατα

Μνημειό Β: Τείχος οχύρωσης Δράμας

Η εξέταση στο SEM-EDX σε συνδυασμό με την ανάλυση λεπτών τομών αποκάλυψαν την μορφολογία του δείγματος T3a (Σχημ.6.4.5) αντιπροσωπευτικό δείγμα από το τείχος οχύρωσης Δράμας. Η ανάλυση οξειδίων (πίνακας 6.4.2) στο SEM δείχνει ότι τα δείγματα κονιαμάτων από την Δράμα αποτελούνται από 12,96% CaO και 57,64% από SiO₂. Η ανάλυση σημείων επίσης δείχνει ότι το πυρίτιο (Si) είναι το στοιχείο που βρέθηκε σε μεγαλύτερη αφθονία σε όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιώντας το sem-edxa (Σχημ.6.4.5). Στοιχεία σε μικρότερη αφθονία είναι τα Al, Mg, Cl, Na και Fe. Παράλληλα με την στοιχειακή ανάλυση στο sem, η εξέταση των λεπτών τομών έδειξε ότι το συνδετικό υλικό που αποτελείται από υδραυλική άσβεστο, εμφανίζει μικροσπασίματα και πόρους. Τα μικροσπασίματα συνδέονται με την φθορά του υλικού ενώ οι πόροι στην δομή του κονιάματος ευνοούν την κυκλοφορία της υγρασίας και των αλάτων προκαλώντας αποσάθρωση και ολική κατάρρευση της κατασκευής (Σχήμ.6.4.6). Γύρω από τους πόρους παρατηρείται εναπόθεση διαλυτοποιημένου ασβεστίτη που μαρτυρά διαλυτοποίηση του συνδετικού υλικού (Colleparidi 1990; Perry 1997; Sabbioni *et al.* 1998).



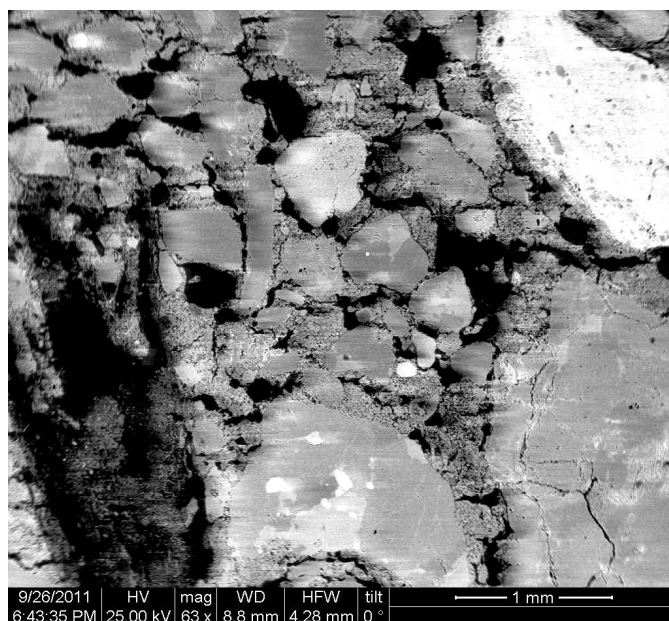
Σχημ. 6.4.5: SEM/BSE (x253) φωτομικρογραφία του δείγματος T3a από το τείχος οχύρωσης Δράμας.



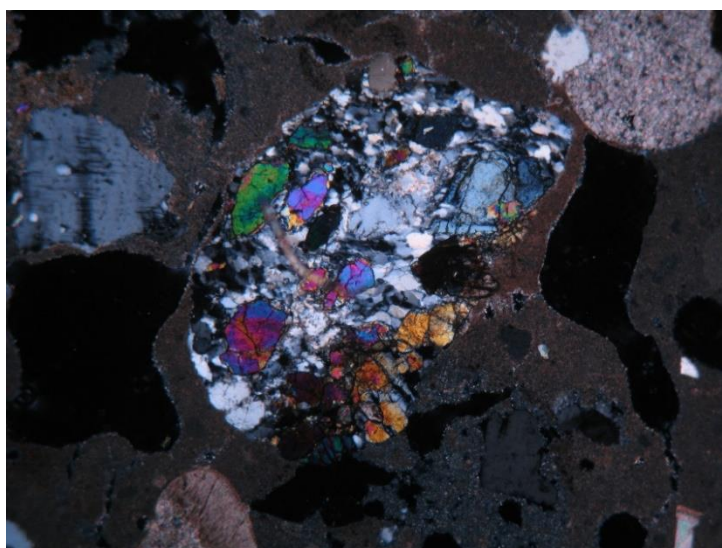
Σχημ. 6.4.6: Φωτογραφία πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Ρωμαϊκής εποχής (T3a). Μεγέθυνση 12x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm XPL, οπτικό πεδίο 1x5, Βυζαντινού κονιάματος T1a από το χερσαίο τοίχος Καβάλας. Διακρίνονται πόροι και μικροσπασίματα στο συνδετικό υλικό.

Μνημείο Γ: Πύργος Μαρμαρίου

SEM/BSE και XPL φωτομικρογραφίες παρουσιάζουν την μικροδομή του δείγματος M3 αντιπροσωπευτικού δείγματος από την πύργο Μαρμαρίου στην Καβάλα (Σχημ.6.4.7-6.4.8). Η ανάλυση οξειδίων δείχνει ότι το δείγμα περιέχει 47.73% CaO και 36.54% SiO₂ (Σχημ. 6.4.7). Η ανάλυση σημείων για κάθε ξεχωριστό στοιχείο έδειξε ότι τα αδρανή αποτελούνται από σωματίδια πλούσια σε Si, ενώ η μήτρα αποτελείται από σωματίδια πλούσια σε Ca. Η ορυκτολογική σύσταση του συνδετικού υλικού ανιχνεύτηκε χρησιμοποιώντας την ανάλυση λεπτών τομών. Το συνδετικό υλικό αποτελείται από ασβέστη και ποζολάνη. Τα αδρανή αποτελούνται από χαλαζία, ασβεστίτη, πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο, μικροκλινή, βιοτίτη, μοσχοβίτη ενώ ίχνη χλωρίτη ανιχνεύτηκαν στον δείγμα. Η παρατήρηση κάτω από το πετρογραφικό μικροσκόπιο σε XPL δείχνει ότι το μήκος του χαλαζία φτάνει τα 2χιλ. και είναι συνήθως ανδρόκοκκος. Ο χαλαζίας εμφανίζει ιστό έντονης ανακρυστάλλωσης όπως προκύπτει από το σχήμα των ορίων των κόκκων χαλαζία που είναι όρια «συρραφής» (sutured). Ο ασβεστίτης παρουσιάζει έντονες ρωγματώσεις και θρυματοποίηση, ενώ ίχνη ανακρυστάλλωσης εμφανίζονται σε μερικά δείγματα. Η στοιχειακή ανάλυση ανίχνευσε ίχνη από σωματίδια πλούσια σε Cl σε όλα τα δείγματα, αποδεικνύοντας την εναπόθεση αλάτων. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν πορώδη μορφολογία, η οποία ενισχύει την μεταφορά αλάτων με την δομή του κονιάματος με την υγρασία (Theoulakis and Moropoulou 1997).



Σχημ. 6.4.7: SEM/BSE (x300) φωτομικρογραφία του δείγματος M3 από τον πύργο Μαρμαρίου.



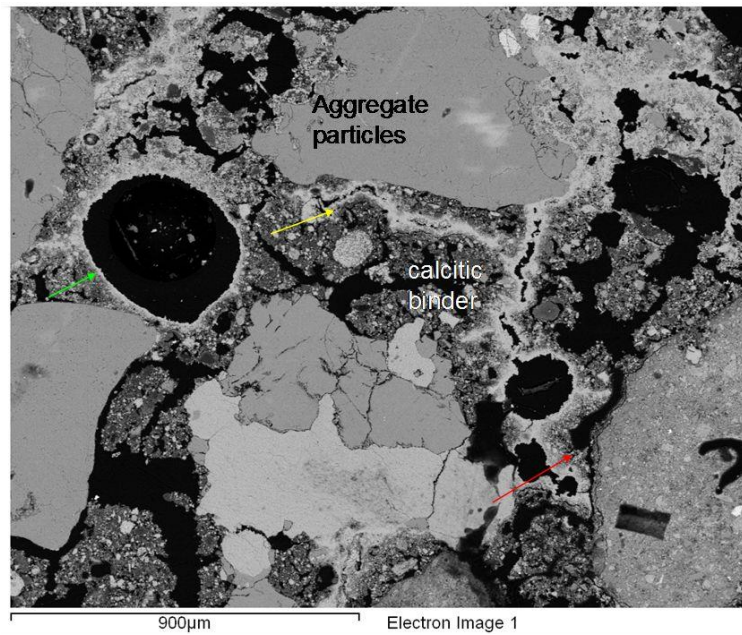
Σχημ. 6.4.8: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος Βυζαντινής εποχής (M3). Μεγέθυνση 6x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. XPL, οπτικό πεδίο 1x5χιλ.του δείγματος MA3 από τον πύργο Μαρμαρίου. Διακρίνονται πόροι στο συνδετικό υλικό και μικροσπασίματα.

Μνημείο Δ: Μακρύγιαλος

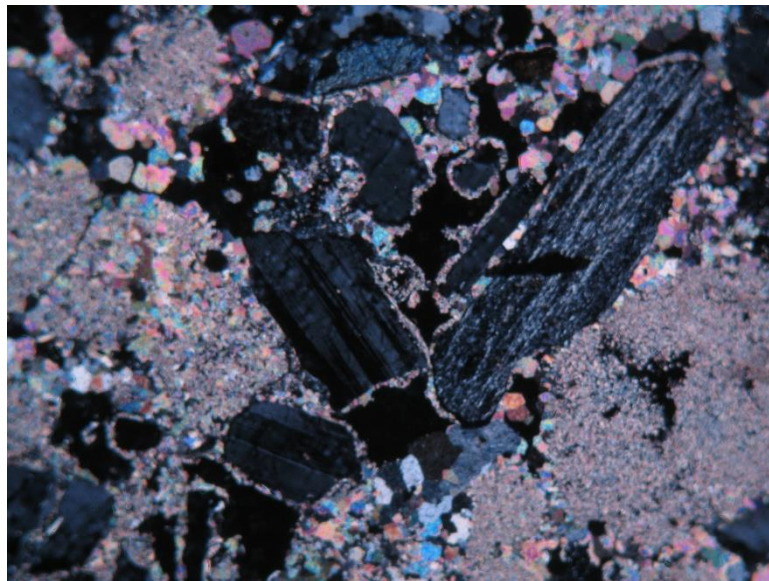
Οι μικροφωτογραφίες (SEM και XPL) του δείγματος B9 αποτυπώνουν την μορφολογία ενός τυπικού κονιάματος από τον Μακρύγιαλο Πιερίας (Σχήμ.6.4.9 και 6.4.10). Η φωτομικρογραφία (Σχημ.6.4.9) δείχνει μεγάλου μεγέθους ακανόνιστου σχήματος κόκκους που αποτελούν τα αδρανή τα οποία περιέχουν χαλαζία (σε ποσοστό 58.68%) και άστριους σύμφωνα με την ανάλυση οξειδίων στο sem (πίνακας

6.4.2). Η παρατήρηση στο πετρογραφικό μικροσκόπιο απέδειξε ότι πρόκειται για κονίαμα με μεγάλους, μεσαίους και μικρούς κόκκους συστατικών που το μήκος τους φθάνει έως 6 mm αλλά κυμαίνεται κυρίως από 100 χιλ. έως 1 χιλ. Η μήτρα αποτελείται από ασβεστιτικά σωματίδια με μικρή συμμετοχή κόκκων χαλαζία, η ανάλυση οξειδίων προσδιόρισε το ποσοστό του CaO σε 95, 57% (πίνακας 6.4.2). Η μήτρα αποτελείται από σχετικά ομοιογενή λεπτόκοκο ασβεστίτη, ο οποίος διακόπτεται από γωνιώδη αδρανή και πόρους.

Ο χαλαζίας είναι είτε λεπτόκοκος είτε ανδρόκοκος. Το μέγεθος των κόκκων χαλαζία φτάνει μέχρι τα 2 χιλ. Οι μαύρες τρύπες στις εικόνες (σχημ. 6.4.9) είναι πόροι στη δομή του κονιάματος. Σε αυτό το δείγμα εμφανίζονται δύο είδη πόρων. Οι επιμήκης ρωγμές αποδίδονται σε συρρίκνωση και οι κυκλικοί πόροι αποδίδονται σε φυσαλίδες κατά τη διάρκεια του σχηματισμού. Κατά τμήματα, όπου η θέρμανση είναι πιο ισχυρή, τα κομμάτια ασβεστίτη που έχουν καεί κατά το ήμισυ σχηματίζουν μία άσπρη γραμμή στις άκρες των πόρων [Σχήμα 6.4.9, υποδεικνύεται με βέλος], η οποία αντιπροσωπεύει εναπόθεση ασβεστίτη εξαιτίας της μετακίνησης διαλυμάτων κατά την διάρκεια της ταφής. Η ανάλυση λεπτών τομών επιβεβαιώνει την παρουσία ασβεστίτη που δεν έχει αντιδράσει, καθώς και την ύπαρξη σωματιδίων ασβεστίτη που δεν έχει καεί ή έχει υποστεί μερική καύση. Η μαύρη τρύπα στο Σχημ. 6.4.9 περιέχει στις άκρες της μία ανοιχτή γκρι γραμμή που αποτελείται από σωματίδια ασβεστίτη. Η συγκέντρωση σωματιδίων ασβεστίτη προϋποθέτει την ύπαρξη μίας πηγής διαλυμένου ανθρακικού άλατος. Το διαλυμένο ανθρακικό άλας μπορεί να προέρχεται από την διαλυτοποίηση της ασβεστιτικής μήτρας ή από την διαλυτοποίηση σωματιδίων ασβεστίτη που περιέχονται στα αδρανή. Στο δείγμα B9 η μήτρα αποτελείται στο μεγαλύτερο ποσοστό από ασβεστίτη, επομένως η συγκέντρωση ασβεστίτη στις άκρες των πόρων αποδίδεται στην διαλυτοποίηση της ασβεστιτικής μήτρας. Η διαλυτοποίηση της ασβεστιτικής μήτρας αποτελεί βασικό παράγοντα διάβρωσης που παρατηρείται στα δείγματα από τον Μακρύγιαλο Πιερίας και είναι η αιτία που δημιουργούνται μαύρες κρούστες στα μνημεία (Theloulakis and Moropoulou 1997).



Σχημα 6.4.9: SEM/BSE (x100) φωτομικρογραφία που δείχντι την μορφολογία του δείγματος B9 που έχει συλλεχθεί από τον Μακρύγαλο Περίας.



Σχήμα 6.4.10: Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου κονιάματος ελληνιστικής εποχής (Γ5). Μεγέθυνση 1x5, +N και μήκος φωτογραφίας 2mm. Διακρίνεται η υφή του συνδετικού υλικού που αποτελείται από ασβεστίτη

Sample ID	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Cl	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	Fe ₂ O ₃
AN1b	10.38	50.7	31.71	na	0.57	3.24	2.39	na	na
T2c	9.79	57.64	12.96	13.15	1.36	na	na	na	5.09
T3	3.52	48.99	48.99	1.31	1.12	1.14	na	na	na
KA1b	10.38	50.7	31.71	na	0.57	na	2.39	na	na
KA5	5.29	29.76	54.5	na	2.4	na	3.76	na	na
KA6	7.6	38.71	na	0.45	22.2	3.34	26.25	1.45	na
M2	9.8	52.86	33.4	na	na	na	na	na	na
M6	7.09	36.54	47.73	1.71	1.51	na	na	na	5.42
A4	6.18	58.68	29.66	1.2	na	0.65	0.52	na	1.52
A5	13.19	43.35	32.07	2.26	na	2.19	na	na	4.53
A6	4.81	23.88	64.95	1.19	na	2.29	na	na	1.07
A7	4.6	9.37	86.02	na	na	na	na	na	na
A10	na	4.43	95.57	na	na	na	na	na	na
A11	6.24	56.04	31.66	0.72	na	1.45	na	na	1
A12	5.32	30.02	60.18	1.08	na	1.08	na	na	1.58

Πίνακας 6.4.2 Δεδομένα ανάλυσης οξειδίων με αναγωγή στο 100%

6.5 Προσδιορισμός της διάβρωσης μέσω της ανάλυσης σταθερών ισοτόπων

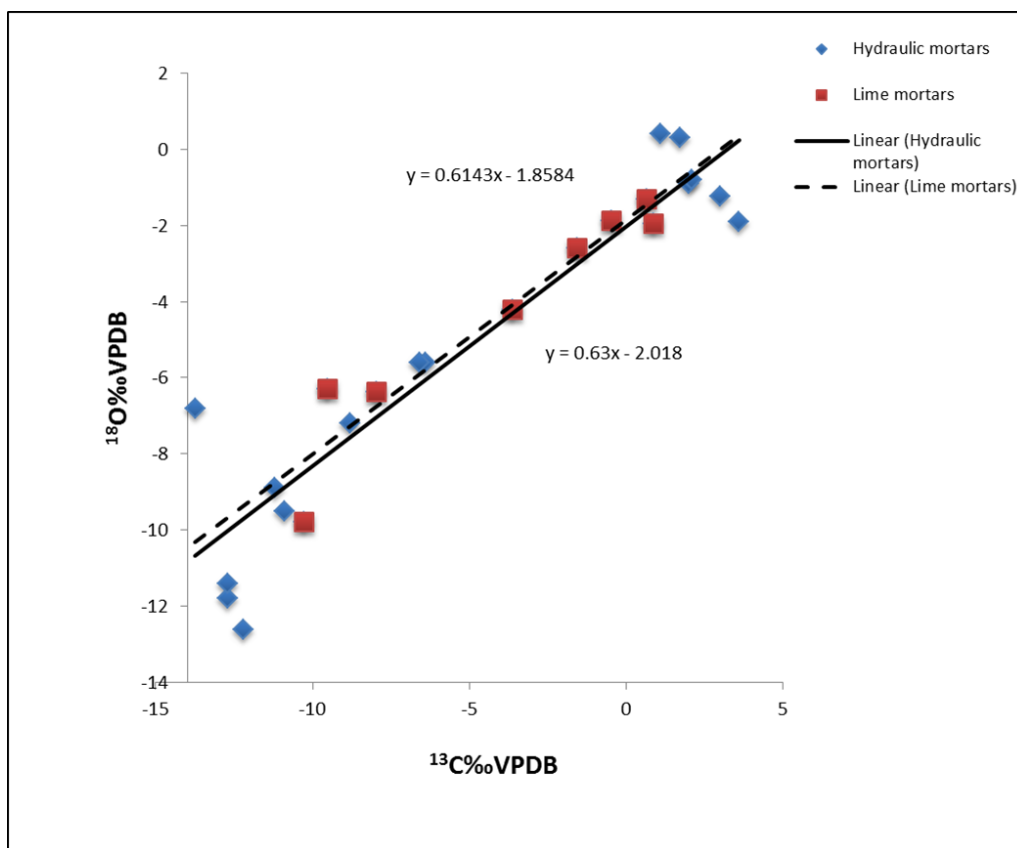
6.5.1 Ιστορικά κονιάματα

Οι τιμές των $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του συνδετικού υλικού για τα Βυζαντινά, Ύστερο-ρωμαϊκά και Ελληνιστικά κονιάματα, βρίσκονται σε ένα ευρύ φάσμα ισοτοπικών τιμών που κυμαίνονται μεταξύ του -17,6 ‰ έως 3,6‰ και από -25,9‰ έως 0,4‰ αντίστοιχα. Ακόμη, τοπικοί παραθαλάσσιοι ασβεστόλιθοι (ασβεστόλιθοι κρητιδικής ηλικίας) που βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή γύρω από τα σημεία δειγματοληψίας και αποτελούν την τοποθεσία προέλευσης των υλικών κατασκευής των κονιαμάτων, αναλύθηκαν ως προς την ισοτοπική τους σύσταση. Οι ισοτοπικές τιμές για τον τοπικό θαλάσσιο ασβεστόλιθο για $\delta^{13}\text{C}$ κυμαίνονται μεταξύ 0 και 3‰ και για το $\delta^{18}\text{O}$ μεταξύ -5 και -2‰ (Dotsika *et al.* 2009) υποδεικνύοντας ότι οι ισοτοπικές τιμές για την ασβεστιτική μήτρα των ιστορικών κονιαμάτων είναι πιο ελαφριές σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για τον τοπικό ασβεστόλιθο. Οι ελαφριές αυτές ισοτοπικές τιμές αποδίδονται στην διαδικασία σχηματισμού των ασβεστοκονιαμάτων.

Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε τομές χρησιμοποιώντας μία ειδική συσκευή διατρητικής διάνοιξης (δραπανοπυρήνα) σε βάθος δεκ. έναντι της επιφάνειας. Το πρώτο δείγμα συλλέχθηκε από το εξωτερικό στρώμα σε απόσταση δεκ. από την επιφάνεια και άλλες τρεις τομές συλλέχθηκαν με διαφορά 1εκ.προς το εσωτερικό. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από το εξωτερικό προς το εσωτερικό στρώμα

αντιπροσωπεύοντας την διαβάθμιση της διάβρωσης από την εξωτερική επιφάνεια που έχει εκτεθεί στην περιβαλλοντική διάβρωση προς την εσωτερική που δεν έχει διαβρωθεί στον ίδιο βαθμό. 22 τομές δειγμάτων εξετάστηκαν με σκοπό τον σχηματισμό ιδανικών γραμμών για κονιάματα Ελληνιστικής και Βυζαντινής εποχής που μετέπειτα θα χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των διαβαθμίσεων διάβρωσης κατά την εφαρμογή της ισοτοπικής ανάλυσης. Οι ισοτοπικές τιμές για τα υδραυλικά και μη κονιάματα σε τομή απεικονίζονται στο σχημ. 6.5.1. Οι ισοτοπικές τιμών των δειγμάτων αποτελούν ένα εύρος τιμών που κυμαίνεται από -12,7 ‰ έως και -0,4‰ και από -17,4 ‰ έως -1,88‰ για $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ αντίστοιχα. Τα περισσότερα δείγματα, εκτός από το δείγμα A2-1 υποδεικνύουν ότι η μήτρα του ασβεστίτη είναι ισοτοπικά πιο βαριά στο εξωτερικό στρώμα του κονιάματος καθώς συνδέεται με την αντίδραση του ατμοσφαιρικού CO_2 με το ασβεστοκονίαμα. Ακόμη, παρατηρείται μία θετική συσχέτιση του ^{13}C έναντι ^{18}O για τον ασβεστίτη που εκφράζεται με τις γραμμές παλινδρόμησης $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite matrix}} = 0.61 \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite matrix}} - 1.8$ και $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite matrix}} = 0.63 \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite matrix}} - 2$ για Ελληνιστικά και Βυζαντινά κονιάματα αντίστοιχα. Η κλίση που παρατηρείται στις παραπάνω συναρτήσεις σχετίζεται με την πειραματική συνάρτηση που παρουσιάζεται στην εργασία των Kosednar- Legeinstein *et al.* (2008). Οι γραμμές αυτές αποτελούν το ιδανικό στρώμα του κονιάματος, δηλαδή αντιπροσωπεύουν τον συνεχή σχηματισμό του ασβεστίτη με συνεχή εμπλουτισμό σε ^{18}O έναντι ^{16}O και ^{13}C έναντι ^{12}C στην αέρια φάση του CO_2 και στον ασβεστίτη που καθιζάνει. Φαίνεται, ότι το ποσοτικό ποσοστό και η ποιότητα του φορτίου δεν επηρεάζουν σημαντικά το ^{13}C του ανθρακικού άλατος που σχηματίζεται. Τα υπόλοιπα δείγματα κονιαμάτων βρίσκονται κοντά ή κατω από τις ιδανικές γραμμές υποδεικνύοντας διαφορετικά περιβάλλοντα σύνθεσης αλλά και δευτερογενής επιδράσεις. Ακόμη, στα περισσότερα κονιάματα Ελληνιστικής εποχής σημειώνεται ότι τα επίπεδα του ασβεστίτη που βρίσκεται στο εσωτερικό είναι απεμπλουτισμένα σε ^{13}C , σε σχέση με τον ασβεστίτη του εσωτερικού στρώματος. Ο εμπλουτισμός σε ^{13}C σχετίζεται με την ετερογένεια που παρουσιάζουν ως προς στα υλικά τα κονιάματα (Van Strydonck *et al.*, 1989). Ακόμη, εμπλουτισμός σε $\delta^{18}\text{O}$ παρουσιάζεται κοντά στο επιφανειακό στρώμα. Ο εμπλουτισμός σε ^{18}O στα στρώματα κοντά στην επιφάνεια προέρχεται από την επίδραση του νερού ακόμη κι αν μόνο το 1/3 του οξυγόνου που περιέχεται στο στερεό ανθρακικό άλας προέρχεται από το νερό. Συνεπώς ακόμη κι αν η επίδραση του νερού είναι μικρή προκύπτει ένας εμπλουτισμός

σε οξυγόνο εξαιτίας της σημαντικής εξάτμισης του νερού στην επιφάνεια του κονιάματος.



Σχημ. 6.5.1: Γραμμές παλινδρόμησης για υδραυλικά και ασβεστιτικά κονιάματα

6.5.2 Αξιολόγηση των περιβαλλοντικών μηχανισμών ρύθμισης

Η ανάλυση σταθερών ισοτόπων (^{13}C και ^{18}O) σχετίζεται με τις συνθήκες σχηματισμού και την προέλευση των ανθρακικών αλάτων, επομένως αποτελεί χρήσιμο εργαλείο στην διερεύνηση επιπρόσθετων παραμέτρων που σχετίζονται με τους μηχανισμούς και τις αιτίες διάβρωσης. Τα σταθερά ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου στα κονιάματα αναλύθηκαν με σκοπό να αποδείξουν την προέλευση του ανθρακικού άλατος και για να αναγνωρίσουν τις πιθανές πηγές διάβρωσης των κονιαμάτων όπως ή προσβολή από άλατα, η θείωση και οι μηχανισμοί διαλυτοποίησης/ανακρυστάλλωσης. Όλοι οι μηχανισμοί και οι διαδικασίες που σχετίζονται με την διάβρωση των κονιαμάτων απεικονίζονται στο Σχημ.6.5.2.

Η ισοτοπική τιμή του ανθρακικού άλατος που περιέχεται στον ασβεστίτη των κονιαμάτων αντιπροσωπεύει μη-ισοτοπική ισορροπία (O'Neil and Barnes 1971; Pachiadi *et al.* 1986; Rafai *et al.* 1992; Dietzel *et al.* 1992; Clark *et al.* 1992; Kosednar-Legenstein *et al.* 2008, Dotsika *et al.* 2009) και εξαρτάται κυρίως από την

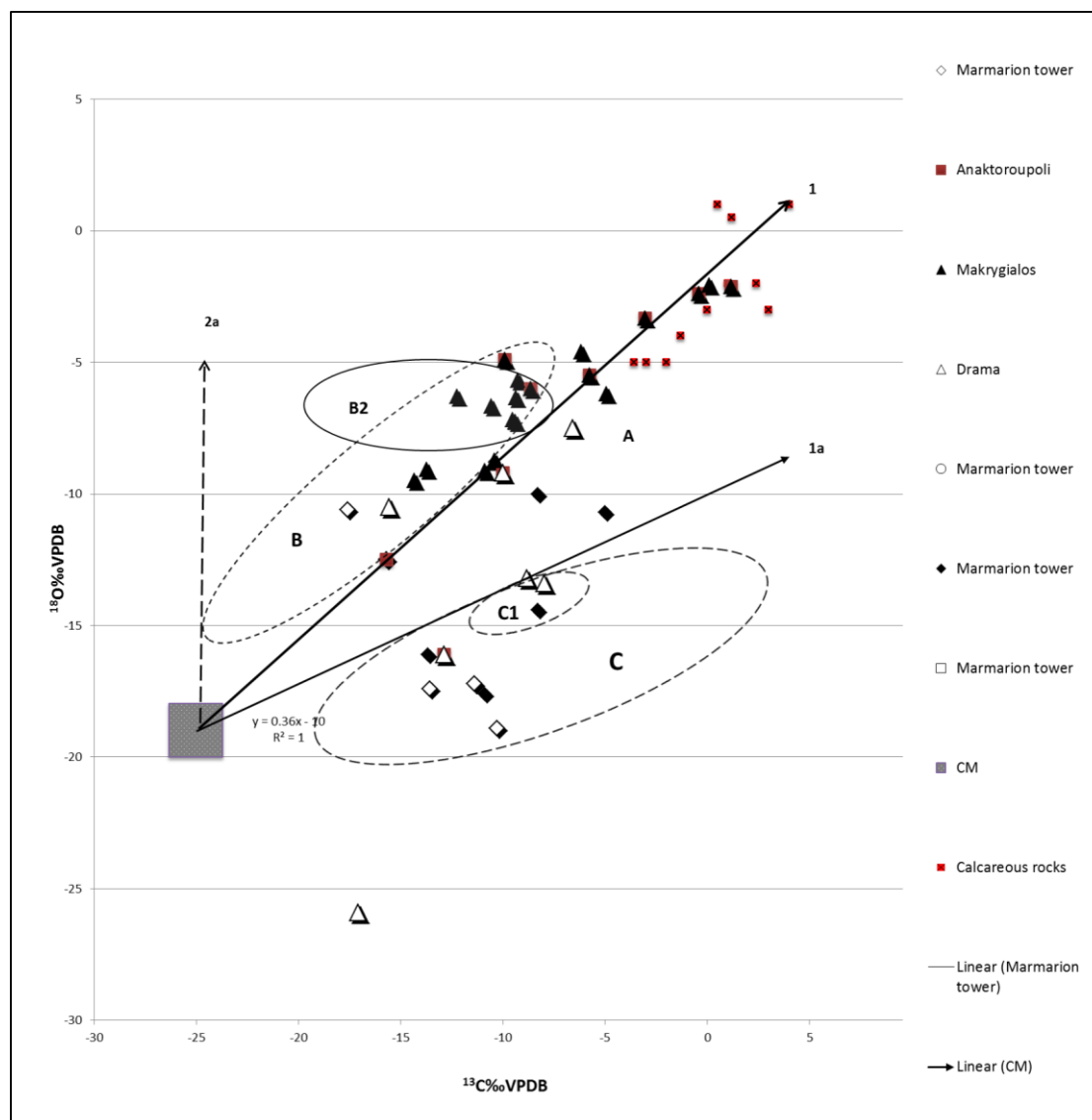
ισοτοπική σύνθεση του ατμοσφαιρικού CO₂ και του νερού και από τον βαθμό στον οποίο έχει επιτευχθεί ισοτοπική ισορροπία κι επομένως στον παράγοντα κλασμάτωσης των $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ - $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ και $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$. Οι ισοτοπικές τιμές του τοπικού νερού για κάθε περιοχή δειγματοληψίας αναλύθηκαν με σκοπό να προσδιορισθούν οι ισοτοπικές τιμές για τον καθαρό ασβεστίτη που έχει καθιζάνει σε αλκαλικό περιβάλλον με τοπικό μετεωρικό νερό και ατμοσφαιρικό CO₂. Οι ισοτοπικές τιμές του νερού της βροχής και του μετεωρικού νερού που βρίσκεται στις περιοχές δειγματοληψίας είναι: -7,2‰ ¹⁸O και -45‰ ²H για τα δείγματα από τον Μακρύγιαλο, -6,5‰ ¹⁸O και -38‰ ²H για τα δείγματα από την Καβάλα και από -8‰ ¹⁸O έως -65‰ ²H για τα δείγματα από την Δράμα (Dotsika *et al.* 2010). Ωστόσο η εξάτμιση του νερού κατά τη διαδικασία σχηματισμού του κονιάματος δίνει ισοτοπικά βαρύτερο υπολειμματικό νερό, ενώ η επίδραση της συμπύκνωσης δίνει ισοτοπικά ελαφρύτερο υπολειμματικό νερό. Η προέλευση του ατμοσφαιρικού CO₂ για το σχηματισμό του ασβεστίτη είναι ένας ακόμη παράγοντας. Τα σταθερά ισότοπα για C και O του CO₂ (ατμοσφαιρικής προέλευσης) παραμένουν σταθερά για τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Ωστόσο η ατμοσφαιρική μόλυνση δεν είναι νέο πρόβλημα. Στην αρχαία Ρώμη οι υαλοτεχνικές μετακόμισαν έξω από την πόλη εξαιτίας της περιβαλλοντικής ρύπανσης (Taylor 2003). Έτσι, το CO₂ βιογενούς προέλευσης (καυσαέριο ή ρύποι CO₂) παρουσιάζει πολύ χαμηλό ¹³C (Dotsika *et al.* 2009).

Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη την ισοτοπική κλασμάτωση του C μεταξύ του CO₂ (gas) και του ασβεστίτη που καθιζάνει σε αλκαλικό περιβάλλον, το $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite-CO}_2} = \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -18\text{‰}$ (Kosednar-Legenstein *et al.* 2008) και λαμβάνοντας υπόψιν τις τιμές του $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ που κυμαίνονται μεταξύ -7 και -9‰, είναι δυνατό να υπολογίσουμε το $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ το οποίο είναι μεταξύ -25‰ και -27‰. Αναφορικά με το ¹⁸O, και το νερό και το οξυγόνο που περιέχεται στο CO₂ συμβάλλουν στην καθίζηση του ανθρακικού άλατος. Οι Usdowski και Hoefs (1993) και οι O'Neil και Barnes (1971) έχουν αποδείξει ότι σε αλκαλικά περιβάλλοντα, τα 2/3 του οξυγόνου στο ανθρακικό άλας που καθιζάνει προέρχεται απευθείας από το CO₂ και κατά το 1/3 από το ¹⁸O προέρχεται από το OH⁻. Λαμβάνοντας υπόψη την μέση θερμοκρασία στον Μακρύγιαλο και την Δυτική Μακεδονία και λαμβάνοντας υπόψη την ισοτοπική κλασμάτωση μεταξύ H₂O και OH⁻ ($\alpha_{\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-} = 1.042-1$) (T=20°C), η τιμή του $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}^-}$ [$\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}^-} = \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - (\alpha_{\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-} - 1) \cdot 1000$] υπολογίζεται μεταξύ -78‰ και -80‰. Το ¹⁸O που περιέχεται στο CO₂ είναι 10‰, VPDB και το $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$

υπολογίζεται ($\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 1/3\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}} + 2/3\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$) μεταξύ -19‰ και -20‰. Επομένως, τέτοιες ισοτοπικές τιμές για τον C και το O ($\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} = -25\text{‰}$ to -27‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = -19\text{‰}$ έως -20‰ , αποτελούν την περιοχή CM στο Σχημ.6.5.2 και αποτελούν τυπικές τιμές για την κατακρήμνιση του ασβεστίτη με ατμοσφαιρικό CO_2 χρησιμοποιώντας το τοπικό νερό από την Δράμα, την Καβάλα και το Μακρύγialo και το ατμοσφαιρικό CO_2 .

Απεναντίας, οι ισοτοπικές τιμές για τον άνθρακα και το οξυγόνο θα μπορούν να αλλάξουν από τον συνεχή εμπλουτισμό σε $\delta^{13}\text{C}$ σε σχέση με $\delta^{12}\text{C}$ και σε $\delta^{18}\text{O}$ σε σχέση με το $\delta^{16}\text{O}$ για το CO_2 σε αέρια φάση και τον ασβεστίτη που καθιζάνει εξαιτίας της κινητικής ισοτοπικής κλασμάτωσης κατά τη διάρκεια το σχηματισμού του ασβεστίτη. Η θετική συσχέτιση του $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ που περιέχεται στον ασβεστίτη που σχηματίζεται στα ιστορικά κονιάματα που μελετάμε έδωσε την δυνατότητα να προσδιοριστεί το ιδανικό στρώμα για τα Ελληνιστικά κονιάματα και είναι η εξίσωση $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 0.63 \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}} - 2$ (γραμμή 1 στο Σχημ.6.5.2). Επιπρόσθετα, ο $\delta^{13}\text{C}$ του κονιάματος επηρεάζεται από την σύνθεση του μίγματος που αποτελεί το κονίαμα (ασβέστη, νερό, άμμος, ασβεστόλιθος και αδρανή). Αν ο ασβέστης αποτελείται από καθαρό CaO (100%), τότε το ανθρακικό άλας που σχηματίζεται δεν έχει αποκτήσει ακόμη μία σταθερή ισοτοπική σύσταση κι έτσι οι ισοτοπικές τιμές που παρουσιάζει για $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ είναι -22‰ και -20‰ αντίστοιχα.

Αυτή η ισοτοπική τιμή αλλάζει καθώς το ποσό του φορτίου αυξάνεται (διότι ο $\delta^{13}\text{C}$ για τον παλιό ασβεστίτη είναι περίπου 0‰) και ο $\delta^{13}\text{C}$ του ανθρακικού άλατος που σχηματίζεται εξαρτάται από την ποσοστιαία περιεκτικότητα σε CaO και σε άμμο-παλιό ασβεστίτη. Η ποσοστιαία περιεκτικότητα σε CaO στα δείγματα Ελληνιστικής εποχής κυμαίνεται μεταξύ 50 και 95%. Έτσι, για ένα μίγμα ίσων ποσοτήτων Si, CaO (50%) και άμμου-παλιού ασβεστίτη (50%), το $\delta^{13}\text{C}$ είναι -9.5‰ ενώ, όταν το ποσοστό του CaO είναι μεγαλύτερο εξαιτίας της προσθήκης μικρών ποσοτήτων άμμου και παλιού ασβεστίτη, τότε το $\delta^{13}\text{C}$ του ανθρακικού άλατος που σχηματίζεται είναι πιο αρνητικό. Επιπροσθέτως, ο τοπικός θαλάσσιος ασβεστόλιθος (Κρητιδικής εποχής ανθρακικό άλας) στην περιοχή των ιστορικών μνημείων που μελετώνται, ο οποίος ήταν η βασική πηγή των ακατέργαστων υλικών καύσης έχει $\delta^{13}\text{C}$ μεταξύ 0 και 3‰ και $\delta^{18}\text{O}$ μεταξύ -5 και -2‰ (Σχήμ.6.5.2).



Σχήμα.6.5.2: Διάγραμμα διασποράς που συνοψίζει της διαφορετικής πηγές CO_2 και H_2O (πηγές) αλλά και μηχανισμούς (περιοχές).

Επομένως, αναμένεται ότι τα ιστορικά κονιάματα, τα οποία είναι ένα μείγμα ασβέστη, νερού, άμμου, και ασβεστιτικών ή πυριτικών αδρανών θα έχουν $\delta^{13}\text{C} > -25\text{‰}$ ή βαρύτερο ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής του παλιού ασβεστίτη. Λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό του CaO στα Ελληνιστικά δείγματα κονιαμάτων το $\delta^{13}\text{C}$ του ανθρακικού άλατος που σχηματίζεται θα είναι μεταξύ -25‰ και -9.5‰ ανάλογα με την συμμετοχή των καταλοίπων παλιού ασβεστίτη στα αδρανή. Τα Ελληνιστικά δείγματα κονιαμάτων δείχνουν μία θετική συσχέτιση μεταξύ του $\delta^{13}\text{C}$ και του φορτίου υποδεικνύοντας ότι η κλίση σε πιο θετικές τιμές οφείλεται στα υπολείμματα ασβεστόλιθου. Συνεπώς, το ποσοστό του ασβεστόλιθου που έχει χρησιμοποιηθεί για την καύση ή την απορρόφηση CO_2 είναι ανταγωνιστικό σε σχέση με την τελική τιμή του ^{13}C (γραμμή 1 και 1a, Σχήμα 6.5.2).

Η ορυκτολογική, μορφολογική και χημική ανάλυση υποδεικνύει ότι τα υδραυλικά κονιάματα έχουν προσβληθεί από άλατα ενώ τα ασβεστοκονιάματα εμφανίζουν σημάδια αποσύνθεσης εξαιτίας της επίδρασης των μηχανισμών διαλυτοποίησης και ανακρυστάλλωσης. Οι μηχανισμοί διάβρωσης απεικονίζονται στο σχήμ 6.5.2, καθώς τα δείγματα από τον Μακρύγιαλο συγκεντρώνονται στην περιοχή B2. Οι τιμές του ^{18}O σε αυτά τα δείγματα δείχνουν συνεχή εμπλουτισμό και τάση ανακρυστάλλωσης του O, η οποία σχετίζεται με αλλαγές στην ισοτοπική σύσταση εξαιτίας των μηχανισμών διαλυτοποίησης/ανακρυστάλλωσης. Επιπροσθέτως, τα περισσότερα δεδομένα βρίσκονται κοντά ή μεταξύ των γραμμών αυτών, υποδεικνύοντας ότι οι ισοτοπικές τιμές αντικατοπτρίζουν τον εμπλουτισμό του $\delta^{13}\text{C}$ του CO_2 σε σχέση με το $\delta^{12}\text{C}$ του CO_2 στην αέρια φάση με παράλληλο σχηματισμό ασβεστίτη και με επιμόλυνση από υπολείμματα καύσης ασβεστόλιθου.

Ωστόσο, ένας συγκεκριμένος αριθμός δεδομένων (δείγματα από τον Πύργο Μαρμαρίου M1-3, M5-1 την Δράμα T2γ-1, T2a-1, δείγματα από τον Μακρύγιαλος και ασβεστολιθικά πέτρωματα) βρίσκονται πάνω ή κάτω από την περιοχή αυτή (περιοχή A ορίζεται από της γραμμές 1 και 1a) υποδεικνύοντας διαφορετικά περιβάλλοντα σχηματισμού και δευτερογενής επιδράσεις. Μία μέτρια ισοτοπική μετατόπιση του οξυγόνου, παρατηρείται για τα δείγματα από τον Μακρύγιαλο, υποδεικνύοντας ότι η ποικιλία στο νερό κατά την αρχαιότητα, επηρέασε την ισοτοπική σύσταση του ασβεστίτη και οι τιμές του οξυγόνου για τον ασβεστίτη που καθιζάνει μετατοπίζονται προς βαρύτερες τιμές εξαιτίας της εξάτμισης του νερού κατά τη διάρκεια σχηματισμού του κονιάματος (γραμμή 2a, περιοχή B). Επιπλέον, η ορυκτολογική, μορφολογική και χημική ανάλυση έδειξε ότι τα δείγματα από την Ανακτορούπολη (Anp-1), Δράμα (T5b-1) και κάποια από τον Μακρύγιαλο (A10-2, A5-2, A5-3) εμφανίζουν έντονη θρυματοποίηση, σπασίματα και εκτενή εναπόθεση υποδεικνύοντας ότι η μεταγενέστερη αλλοίωση του ασβεστίτη με την επίδραση του μετεωρικού νερού οδηγεί σε βαρύτερες ισοτοπικές τιμές. Ακόμη παρατηρείται, ένας μέτριος εμπλουτισμός σε $\delta^{18}\text{O}$ στην επιφάνεια του δείγματος υποδεικνύοντας επιρροή από εξατμισμένο νερό της βροχής κι από νερό που προήλθε από τριχοειδή αναρρίχηση. Σε αυτήν την περίπτωση η τριχοειδής μεταφορά του νερού ακολουθήθηκε από εξάτμιση κατά την επίτευξη ισοροπίας μεταξύ της τριχοειδούς προσθήκης του νερού, της εξάτμισης και της εναπόθεσης αλάτων.

Συμπερασματικά ο βασικός μηχανισμός διάβρωσης είναι η διαλυτοποίηση του ασβεστίτη και πιθανώς η κατακρήμνιση άλλων ορυκτών (περιοχή B2), όπου βρίσκονται τα περισσότερα δείγματα από τον Μακρύγιαλο. Η ανάλυση στο SEM για τα συγκεκριμένα δείγματα έδειξε ανακρυστάλλωση και διαλυτοποίηση υλικού. Τα υπόλοιπα δείγματα (κυρίως από τον Μακρύγιαλο) εμφανίζουν μία θετική μετατόπιση των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου και μία σημαντική αλλαγή της ισοτοπικής τιμής του αρχικού άνθρακα. Αυτές οι ισοτοπικές τιμές μπορεί να έχουν προκληθεί από την ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη με νερό που έχει διέλθει πόρους και CO₂ από διάφορες τιμές. Ακόμη, το νερό της βροχής αποτελεί δευτερογενές διάλυμα που συμμετέχει στους μηχανισμούς ανακρυστάλλωσης, οπότε σε αυτήν την περίπτωση το δ¹⁸O του ασβεστίτη που περιέχεται στο συνδετικό υλικό μετατοπίζεται σε βαρύτερες τιμές που στην περίπτωσή μας πλησιάζουν το 0‰ όμοια με τις ισοτοπικές τιμές του ασβεστόλιθου. Στην περίπτωση του ισοτόπου του άνθρακα οι θετικές τιμές που παρατηρούνται στην ασβεστιτική μήτρα (Περιοχή C1) υποδεικνύουν ανακρυστάλλωση ασβεστίτη από ένα μίγμα ατμοσφαιρικού και βιογενούς CO₂, λαμβάνοντας υπόψη και τον παράγοντα της ισοτοπικής κλασμάτωσης. Τιμές κοντά στο 0‰ για το οξυγόνο και τον άνθρακα αποδίδονται σε λεπτά σωματίδια ασβεστίτη τα οποία αποτελούν υπολείμματα ατελούς καύσης (σύμφωνα με την ορυκτολογική, μορφολογική και χημική ανάλυση). Μία ομάδα δειγμάτων βρίσκονται κάτω από την περιοχή A υποδεικνύοντας ότι ο ασβεστίτης που καθιζάνει έχει σχηματισθεί από ατμοσφαιρικό CO₂ και ισοτοπικά ελαφρύ μετεωρικό νερό ή ισοτοπικά ελαφρύ επανασυμπυκνωμένο πρωτογενή νερό (περιοχή C): ακόμη η γραμμή 2a απεικονίζει την εξάντληση και των δύο ισοτόπων αποδεικνύοντας ανακρυστάλλωση ασβεστίτη με ελαφρύ νερό και CO₂ μικτής προέλευσης (ατμοσφαιρικής και εδαφικής προέλευσης).

6.5.3 Συμπεράσματα

Είναι πολύ σημαντικό να ανταποκριθούμε στις σημαντικές προκλήσεις σχετικά με την συντήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς, προβλέποντας χαρακτηριστικά διάβρωσης και εκτιμώντας την φύση των φθορών στα μνημεία. Η διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς δείχνει αναγνώριση της αξίας του παρελθόντος ενώ παράλληλα σε διαφορετικό επίπεδο διασφαλίζει ένα μέσο για την διατήρηση της ιστορίας της ανθρωπότητας. Η φύση των υλικών κατασκευής των μνημείων, τα καθιστά τόσο σημαντικά, έτσι η συντήρηση των υλικών είναι μία διαρκής επιτακτική ανάγκη. Η παρούσα εργασία υπέδειξε ότι η χρήση των σταθερών ισοτόπων σε συνδυασμό με δοκιμασμένες μεθόδους ανάλυσης κονιαμάτων (στοιχειακή, μικρομορφολογική και χημική ανάλυση), συμβάλει στην επιλογή κατάλληλων μεθόδων συντήρησης. Η διαγνωστική συμβολή της μελέτης σταθερών ισοτόπων ανιχνεύει τις πιθανές πηγές και τις πιθανές δευτερογενείς εργασίες που προκαλούν την διάβρωση των μνημείων. Η ανάλυση σταθερών ισοτόπων εφαρμόστηκε σε συνδυασμό με την ορυκτολογική, μικροσκοπική και στοιχειακή ανάλυση παρείχε πληροφορίες για τους διαφορετικούς τύπους διάβρωσης κονιαμάτων. Η διάβρωση των κονιαμάτων αποδόθηκε σε ένα συνδυασμό περιβαλλοντικών απειλών όπως τα άλατα και η διαλυτοποίηση της ασβεστιτικής μήτρας. Τα σταθερά ισότοπα $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ έδειξαν ότι γενικά παρατηρήθηκαν εκτεταμένα μηχανισμοί διαλυτοποίησης και ανακρυστάλλωσης ξεκινώντας από τις εξωτερικές στιβάδες και καταλήγοντας στην εσωτερική δομή των ταφικών μνημείων.

7. Συμπεράσματα

7.1 Τεχνολογία ιστορικών κονιαμάτων

Η μικρομορφολογική, ορυκτολογική και ισοτοπική ανάλυση ιστορικών κονιαμάτων, αποκάλυψαν πολύτιμα στοιχεία για την τεχνολογία κατασκευής των ιστορικών κονιαμάτων Ελληνιστικής έως και Βυζαντινής εποχής. Η εφαρμογή της πετρογραφικής ανάλυσης σε συνδυασμό με την μικρομορφολογική και στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιώντας το SEM/EDXA αποδείχτηκε αποτελεσματική στον προσδιορισμό της τεχνολογίας του συνδετικού υλικού και των αδρανών που συναντώνται στα ιστορικά κονιάματα. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν σημειακές αναλύσεις στοιχείων στο SEM/EDXA σε συνδυασμό με ανάλυση της μικροδομής και ολική ανάλυση οξειδίων. Τα αποτελέσματα προσδιόρισαν τα διαφορετικά στοιχεία που αποτελούν τα κονιάματα καθώς και τις τεχνολογικές διεργασίες σχηματισμού τους. Στη συνέχεια η πετρογραφική ανάλυση προσδιόρισε τις ορυκτές φάσεις που αποτελούν τα κονιάματα. Τα δείγματα Ελληνιστικής εποχής από ταφικά μνημεία στον Μακρύγιαλο Πιερίας αποτελούνται κυρίως από λεπτόκοκκο ασβεστίτη σε ποσοστό που φτάνει το 96%, ενώ τα αδρανή αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο, μικροκλινή, βιοτίτη, μοσχοβίτη και ίχνη σερίκητη, ζirkόνιο, τιτανίτη, κερυστίλβη.

Η ανάλυση σταθερών ισοτόπων έδειξε πως οι διαφορετικές τεχνολογικές διεργασίες αντικατοπτρίζονται στο ισοτοπικό αποτύπωμα των δειγμάτων ιστορικών κονιαμάτων. Τα δείγματα που προέρχονται από τον θολωτό τάφο του Εζέ στον Μακρύγιαλο Πιερίας περιέχουν πολύ υψηλό ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου (μεγαλύτερο από 80%) και εμφανίζουν μία τάση προς βαρύτερες ισοτοπικές τιμές $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{13}\text{O}$. Ακόμη, στα δείγματα που έχουν συλλεχθεί από τον τάφο του Εζέ τα αδρανή μπορούν να διαχωριστούν με δυσκολία, ενώ στα δείγματα όπου ήταν δυνατή η ανίχνευση αδρανών προέρχονται κυρίως από ασβεστιτικές πηγές. Οι κόκκοι περιέχουν ισοτοπικά βαρύτερα ασβεστιτικά αδρανή με αποτέλεσμα να εμφανίζουν ισοτοπικά βαρύτερες τιμές. Επομένως, τα δείγματα από το ταφικό μνημείο του Εζέ, που περιέχουν κυρίως ασβεστιτικά αδρανή προσεγγίζουν την ισοτοπική τιμή του τοπικού ασβεστόλιθου. Για τα δείγματα από τους κιβωτιόσχημους τάφους, Μακεδονικό τάφο Α και από τον τάφο Γ (Κίτρος-Λουλούδια), το κομμάτι των αδρανών αποτελείται από κόκκους χαλαζία και μικρή ποσότητα από άστριους. Η

επίδραση των πυριτικών αδρανών οδηγεί σε πιο αρνητικές ισοτοπικές τιμές. Ακόμη, η ανάλυση σταθερών ισοτόπων δειγμάτων Ελληνιστικής εποχής δείχνει ότι η ασβεστιτική μήτρα αποτελείται από ατμοσφαιρικό CO₂ με την συμβολή υπολειμμάτων καύσης ασβεστόλιθου.

Τα Βυζαντινά και Ρωμαϊκά κονιάματα αποτελούνται από υδραυλική κονία, η ποσοστιαία ανάλυση στο συνδετικό υλικό έδειξε ότι το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου κυμαίνεται μεταξύ 30% έως και 90%. Τα αδρανή επίσης διαφοροποιούνται σε σχέση με τα Ελληνιστικά κονιάματα, κι αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, πλαγιόκλαστο, καλιούχο άστριο, μικροκλινή, ενώ σε ορισμένα δείγματα έχει βρεθεί θραυσμένο κεραμικό και θρυμματοποιημένοι πλίνθοι. Τα ισοτοπικά δεδομένα για τα Βυζαντινά και Ρωμαϊκά υποδεικνύουν διαφορετικές διεργασίες σχηματισμού και αποδίδονται στην εισαγωγή των υδραυλικών στοιχείων κατά την Ρωμαϊκή εποχή. Η διαφοροποίηση στην ορυκτολογική σύσταση αποτυπώνεται και στις τιμές των σταθερών ισοτόπων με αποτέλεσμα πιο αρνητικές τιμές για τα υδραυλικά κονιάματα. Η τεχνολογική εξέλιξη αποδίδεται στην χρήση της ποζολάνης που ανιχνεύεται στα κονιάματα Ρωμαϊκής εποχής αλλά και στην χρήση του θραυσμένου κεραμικού ως αδρανές που ανιχνεύεται στα Βυζαντινά κονιάματα. Το συνδετικό υλικό των κονιαμάτων γίνεται πιο ισχυρό ενώ έχει μικρότερο πορώδες, με αποτέλεσμα τα κονιάματα να είναι κατάλληλα υλικά για να φέρουν μεγάλα δομικά φορτία που ήταν απαραίτητα για την κατασκευή μνημειωδών κτισμάτων της Ρωμαϊκής εποχής. Τα Βυζαντινά κονιάματα ακολουθούν την τεχνική ‘cocciopesto’ και κυρίως κατασκευάζονται από ασβέστη, χαλαζιακή άμμο και τριμμένο κεραμίδι. Το θραυσμένο κεραμίδι ενισχύει την αντοχή και σταθερότητα των κονιαμάτων, που πρέπει να υποστηρίζουν τεράστιους θόλους, χαρακτηριστικό δομικό στοιχείο της Βυζαντινής εποχής.

7.2 Διάβρωση ιστορικών κονιαμάτων

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των κονιαμάτων έδειξαν ότι οι βασικοί μηχανισμοί διάβρωσης που εντοπίστηκαν ήταν η επικάθηση αλάτων, η διαλυτοποίηση των ασβεστιτικών υλικών. Η διαλυτοποίηση του ασβεστιτικού συνδετικού υλικού οδηγεί σε απώλεια συνοχής και δημιουργία μαύρης κρούστας στην εξωτερική επιφάνεια των μνημείων. Η ορυκτολογική μελέτη και η ανάλυση σταθερών ισοτόπων έδειξε εκτεταμένη ανακρυστάλλωση στο ασβεστιτικής προέλευσης συνδετικό υλικό κυρίως στα κονιάματα Ελληνιστικής εποχής καθώς

αυτά αποτελούνται κυρίως από ασβεστίτη. Τα υπόλοιπα δείγματα (κυρίως από τον Μακρύγιαλο) εμφανίζουν μία θετική μετατόπιση των ισοτοπικών τιμών του οξυγόνου και μία σημαντική αλλαγή της ισοτοπικής τιμής του αρχικού άνθρακα. Αυτές οι ισοτοπικές τιμές μπορεί να έχουν προκληθεί από την ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη με νερό που έχει διέλθει πόρους και CO₂ από διάφορες τιμές. Οι τιμές του ¹⁸O σε αυτά τα δείγματα δείχνουν συνεχή εμπλουτισμό και τάση ανακρυστάλλωσης του O, η οποία σχετίζεται με αλλαγές στην ισοτοπική σύσταση εξαιτίας των μηχανισμών διαλυτοποίησης/ανακρυστάλλωσης. Ένας μέτριος εμπλουτισμός σε δ¹⁸O στην επιφάνεια του δείγματος υποδεικνύοντας επιρροή από εξατμισμένο νερό της βροχής κι από νερό που προήλθε από τριχοειδή αναρρίχηση. Σε αυτήν την περίπτωση η τριχοειδής μεταφορά του νερού ακολουθήθηκε από εξάτμιση κατά την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ της τριχοειδούς προσθήκης του νερού, της εξάτμισης και της εναπόθεσης αλάτων. Ακόμη, το νερό της βροχής αποτελεί δευτερογενές διάλυμα που συμμετέχει στους μηχανισμούς ανακρυστάλλωσης, οπότε σε αυτήν την περίπτωση το δ¹⁸O του ασβεστίτη που περιέχεται στο συνδετικό υλικό μετατοπίζεται σε βαρύτερες τιμές που στην περίπτωσή μας πλησιάζουν το 0‰ όμοια με τις ισοτοπικές τιμές του ασβεστόλιθου. Η ανακρυστάλλωση και διαλυτοποίηση του ασβεστίτη οδηγεί σε αποσάθρωση του συνδετικού υλικού και απώλεια συνοχής όπως είναι εμφανές κι από την εξέταση των μικροφωτογραφιών οπίσθιας σκέδασης στο SEM. Επιπλέον τα σταθερά ισότοπα έδειξαν και σημάδια βιολογικής διάβρωσης, καθώς εντοπίστηκε διοξείδιο του άνθρακα βιογενούς προέλευσης. Σε αντίθεση με τα Ελληνιστικά κονιάματα, τα Υστερο- Ρωμαϊκά και Βυζαντινά κονιάματα εμφανίζονται πιο ισχυρά με μεγαλύτερη αντοχή. Ωστόσο, τα νεότερα κονιάματα έχουν προσβληθεί από κρούστες αλάτων και βιολογική διάβρωση που έχει οδηγήσει σε θρυματοποίηση και αποσάθρωση των τοιχοποιιών και επιμέρους καταρρεύσεις υλικών. Συμπερασματικά, η ανάλυση σταθερών ισοτόπων έδειξε μεγάλη ακρίβεια στον προσδιορισμό των μηχανισμών διάβρωσης, αποτελώντας ένα αξιόπιστο εργαλείο μελέτης της επίδρασης των εξωγενών και ενδογενών παραγόντων διάβρωσης στα ιστορικά κονιάματα.

7.3 Καινοτόμα στοιχεία διατριβής

Η διατριβή διαπραγματεύτηκε ένα καινοτόμο θέμα που αφορά την εφαρμογή των σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου σαν εργαλείο μελέτης της τεχνολογίας και διάβρωσης των ιστορικών κονιαμάτων. Η εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, η περιθλασιμετρία ακτινών-X καθώς και η πετρογραφία είναι τεχνικές που τα τελευταία χρόνια έχουν εφαρμοστεί στην μελέτη των κονιαμάτων όχι σε μεγάλη έκταση οπότε και σε αυτό το επιστημονικό πεδίο τα αποτελέσματα παρουσιάζουν ένα μεγάλο βαθμό καινοτομίας. Σε κάθε περίπτωση η μελέτη των ιστορικών κονιαμάτων έχει αναπτυχθεί κυρίως τα τελευταία χρόνια και είναι τα λιγότερο μελετημένα πολιτιστικά υλικά σε σχέση για παράδειγμα με τα κεραμικά. Επομένως, η μελέτη των ιστορικών κονιαμάτων αποτελεί μία καινούρια ερευνητική εργασία που προσθέτει χρήσιμες πληροφορίες στην κατανόηση της τεχνολογίας των κονιαμάτων και των μηχανισμών διάβρωσής τους.

Επιπροσθέτως, η παρούσα διατριβή, περιλαμβάνει στατιστικά εργαλεία και διαγράμματα αναφοράς, κατηγοριοποιώντας τους διαφορετικούς παράγοντες φθοράς σε συνάρτηση με το ισοτοπικό τους αποτύπωμα. Ακόμη η εκτεταμένη μελέτη της μικροδομής των κονιαμάτων αποτελεί ένα σημαντικό βιβλιογραφικό εργαλείο για την χρονολόγηση και αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησης των κονιαμάτων. Επομένως, η παρούσα διατριβή προτείνει αρχικά μία νέα μέθοδο αξιολόγησης της κατάστασης διατήρησης των ιστορικών κονιαμάτων, την ανάλυση σταθερών ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου. Η αξιολόγηση της κατάστασης διατήρησης των ιστορικών κονιαμάτων, μπορεί να βοηθήσει την επιλογή κατάλληλων μεθόδων συντήρησης που θα διασφαλίζουν την καλύτερη διατήρηση των ιστορικών μνημείων και συνόλων στην διάρκεια του χρόνου. Έτσι, η ανάλυση σταθερών ισοτόπων μπορεί να συντελέσει στην επιτυχημένη διατήρηση των μνημείων πολιτισμικής κληρονομιάς και συνεπώς να συντελέσει στην πολιτιστική, τουριστική και οικονομική ανάπτυξη.

8. Σύνοψη

8.1 Σύνοψη

123 δείγματα ιστορικών κονιαμάτων μελετήθηκαν στα πλαίσια διδακτορικής διατριβής. Ο σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι να εξετάσει την τεχνολογία και διάβρωση των ιστορικών κονιαμάτων. Τα δείγματα αποσπάστηκαν από ταφικά μνημεία, οχυρωματικά έργα και ιστορικά κτήρια που χρονολογούνται από την Ελληνιστική έως την Βυζαντινή εποχή. Το πρώτο δείγμα συλλέχθηκε από την εξωτερική επιφάνεια, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα συλλέχθηκαν 1cm προς το εσωτερικό με σκοπό να κατασκευαστεί μία ιδανική γραμμή αναφοράς με ισοτοπικές τιμές για να προσδιορίσει τις παραμέτρους διάβρωσης. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς την ισοτοπική, χημική και ορυκτολογική σύσταση. Τα σταθερά ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου (^{13}C και ^{18}O) έδωσαν πληροφορίες για την προέλευση του CO_2 κατά τον σχηματισμό του ασβεστίτη, με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό των διαφορετικών τεχνολογιών κατασκευής των κονιαμάτων και των μηχανισμών διάβρωσης. Η στοιχειακή και μορφολογική ανάλυση επιτεύχθηκε με την εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σε συνδυασμό με την ανάλυση ενεργειακής διασποράς X-ray (SEM/EDXA), ενώ οι ορυκτές φάσεις προσδιορίστηκαν με την χρήση πολωτικού πετρογραφικού μικροσκοπίου. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων προσδιόρισαν την τεχνολογική εξέλιξη και διάβρωση των ιστορικών κονιαμάτων. Τα Ελληνιστικά κονιάματα αποτελούνται από ασβέστη και άργιλο-πυριτικά αδρανή και κύριο αδρανές τον χαλαζία. Τα Ρωμαϊκά και Βυζαντινά κονιάματα αποτελούνται από ασβέστη, ποζολάνη, και ποικίλα αδρανή όπως χαλαζίας, πλαγιόκλαστο αλλά και θραύσματα κεραμικών και πλίνθων. Οι βασικοί μηχανισμοί διάβρωσης που εντοπίστηκαν είναι η διαλυτοποίηση και ανακρυστάλλωση του ασβεστιτικής προέλευσης συνδετικού υλικού, η απώλεια συνοχής του συνδετικού υλικού και η κρυστάλλωση αλάτων. Οι τιμές των σταθερών ισοτόπων που μελετήθηκαν αποτελούν ένα εύρος τιμών από $-17,6\text{‰}$ έως $3,6\text{‰}$ και από $-25,9\text{‰}$ έως $0,4\text{‰}$ για $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ αντίστοιχα. Οι ιδανικές γραμμές για τα Ελληνιστικά και τα Ρωμαϊκά-Βυζαντινά κονιάματα εκφράζονται από τις συναρτήσεις παλινδρόμησης $\delta^{18}\text{O calcite matrix} = 0.61 \delta^{13}\text{C calcite matrix} - 1.9$ and $\delta^{18}\text{O calcite matrix} = 0.63 \delta^{13}\text{C calcite matrix} - 2$. Η ανάλυση των σταθερών ισοτόπων προσδιόρισε με ακρίβεια την προέλευση του ανθρακικού άλατος κι έτσι διακρίθηκαν οι διαφορετικές τεχνολογίες, οι περιβαλλοντικές συνθήκες σκλήρυνσης των κονιαμάτων, η προέλευση του CO_2 και του νερού κατά την διάρκεια σχηματισμού του ασβεστίτη, το μέγεθος της διάβρωσης και τους πιθανούς μηχανισμούς διάβρωσης.

8.2 Abstract

123 bulk samples of mortars were examined as part of this PhD research. The main aim of this work is to investigate the technology and degradation of mortar samples. The samples were collected from funerary monuments dated from Hellenistic to Byzantine time, affected by environmental degradation. The samples were collected in sections 6cm towards the surface using a drill-core material. The first sample was collected from the external layers, while the internal samples were collected 1cm below, in order to create an ideal Hellenistic and Byzantine mortar layer and to provide weathering gradients using isotopic analysis. The samples were characterized in terms of their isotopic, chemical and mineralogical composition. Stable isotope analysis (^{13}C and ^{18}O) provided information relative to the origin of CO_2 and water during calcite formation making possible to distinguish different mortar technologies and degradation gradients. Compositional and morphological analyses were achieved using energy dispersive X-ray analysis in the scanning electron microscope while the mineralogical phases were detected using petrographic (polarised optical microscopy) analysis. The results of micro-morphological and petrographic examination elucidate the technological continuity and degradation of historic mortars. Hellenistic mortars are composed of lime enhanced with quartz aggregates. Roman and Byzantine mortars are composed of lime, pozzolan and a various aggregates such as quartz, feldspar, ceramic and rock fragments. The main degradation mechanisms are calcite recrystallization, loose of adhesion bonds in the binding material and salts crystallization. The isotopic values comprise a range of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values from -17,6‰ to 3,6‰ and -25,9‰ to 0,4‰ very different from that of local limestones used for mortar production. The ideal layers from Hellenistic and Byzantine era are expressed, by the regression lines $\delta^{18}\text{O}$ calcite matrix =0.61 $\delta^{13}\text{C}$ calcite matrix -1.9 and $\delta^{18}\text{O}$ calcite matrix =0.63 $\delta^{13}\text{C}$ calcite matrix -2. This study indicated that stable isotope analysis is an excellent tool to fingerprint the origin of carbonate and therefore indicate the variations in mortar's technology, the environmental setting conditions of mortar, origin of CO_2 and water during calcite formation and to determine the weathering depth and the potential secondary degradation mechanisms.

9. Βιβλιογραφία

9.1 Ελληνική βιβλιογραφία

Βελένης, Γ., Τριανταφυλλίδης, Κ. (1991). Τα βυζαντινά τείχη της Δράμας. Επιγραφικές μαρτυρίες, Βυζαντιακά 11, 99-116.

Ellis J.R. και Walbank F.W. (1992). Ακμή και Τέλος του Μακεδονικού Βασιλείου. Πολιτική Ιστορία, εν Σακελλαρίου Μ.Β. επιμ., Μακεδονία 4000 Χρόνια Ελληνικής Ιστορίας και Πολιτισμού, Αθήνα.

Hammond N.G.L. (1984). Η μάχη της Πύδνας, The Journal of Hellenic Studies, 31.

Hammond N.G.L.(1992). Ίδρυση και Εδραίωση του Μακεδονικού Βασιλείου, εν Σακελλαρίου Μ.Β. επιμ., Μακεδονία 4000 Χρόνια Ελληνικής Ιστορίας και Πολιτισμού, Αθήνα.

Κακούρης Ι., (1976). Βυζαντινά κιονόκρανα από την Ανακτορούπολη Καβάλας, Μακεδονικά, ΙΣΤ, 215-234.

Μοροπούλου Α. (2002). Εισαγωγή στην παθολογία και αποκατάσταση μνημείων και συνόλων, Εργαστηριακές σημειώσεις για το μάθημα Δομικά Υλικά, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.

Μπάκολας – Καραγιάννης Α. (2002). Κριτήρια και μέθοδοι σχηματισμού ιστορικών κονιαμάτων, διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.

Μπέσσιος Μ.,. (2010). Πιερίδων Στέφανος: Πύδνα, Μεθώνη και οι αρχαιότητες της βόρειας Πιερίας.

Μπέσσιος Μ. και Παππά Μ. (1995). Πύδνα, Πιερική Αναπτυξιακή, Θεσσαλονίκη, 1995.

Μπέσσιος, Μ. (1989). Ανασκαφές στο βόρειο νεκροταφείο της Πύδνας. Το αρχαιολογικό έργο στην Μακεδονία και την Θράκη 3: 155-160.

Μπέσσιος, Μ. (1992). Ανασκαφές στην Βόρεια Πιερία. Το Αρχαιολογικό Έργο στην Μακεδονία και την Θράκη 6: 245-248.

Μπέσσιος Μ., και Τριανταφύλλου Σ. (2002). Ομαδικός τάφος από το βόρειο νεκροταφείο της αρχαίας Πύδνας. Το Αρχαιολογικό Έργο στην Μακεδονία και την Θράκη 14: 385-394.

Μπούρας Χ.Θ., (1999). Ιστορία της αρχιτεκτονικής. Αρχιτεκτονική στο Βυζάντιο, Ισλάμ και Δ.Ευρώπη κατά τον Μεσαίωνα, Εκδοτικός οίκος Μέλισσα, Αθήνα.

Μπούρας Χ. (2001).Βυζαντινή και Μεταβυζαντινή Αρχιτεκτονική στην Ελλάδα,Μέλισσα, Αθήνα.

Όμηρος, Ιλιάδα

Όμηρος, Οδύσσεια

Παπαγιάννη Ι., Πάχτα Β., Στεφανίδου Μ. (2012). Ανάλυση κονιαμάτων από ψηφιδωτό δάπεδο στο Παλάτι των Αιγών και προτάσεις για υλικά συντήρησης, 3^ο Πανελλαδικό Συνέδριο Συντήρησης, ΕΤΕΠΑΜ, 1-2 Νοεμβρίου 2012, Αθήνα (πρακτικά σε CD).

Πάχτα Β. (2011). Μελέτη εξέλιξης τεχνολογίας κονιαμάτων, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Ραθώση Χριστίνα, (2005). Αρχαιολογικά κεραμικά ΒΔ Πελοποννήσου και προέλευση πρώτων υλών τους: Πετρογραφική, ορυκτολογική, γεωχημική και αρχαιομετρική προσεγγιση. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Τουρατσόγλου Ι. (1992). Ακμή και Τέλος του Μακεδονικού Βασιλείου, Η Τέχνη κατά τους Ελληνιστικούς Χρόνους, εν Σακελλαρίου Μ.Β. επιμ., Μακεδονία 4000 Χρόνια Ελληνικής Ιστορίας και Πολιτισμού, Αθήνα.

Τσουρής Ε., (1998). 12η Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων, Το έργο του ΥΠΠΟ στον τομέα της Πολιτιστικής Κληρονομιάς 1 (1997), τεχνική έκθεση, Αθήνα, 181-182.

Τσουρής Ε., (1999). 12η Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων, Το έργο του ΥΠΠΟ στον τομέα της Κληρονομιάς 2 (1998), τεχνική έκθεση, Αθήνα, 209-210.

Τσουρής Ε., (2000). 12η Εφορεία Βυζαντινών Αρχαιοτήτων, Το έργο του ΥΠΠΟ στον τομέα της Πολιτιστικής Κληρονομιάς 3 (1999), τεχνική έκθεση, Αθήνα, 232-233.

Τσουρής Ε., (2009). Οι τοιχοποιίες των βυζαντινών μνημείων της Θράκης 4ος-15ος αιώνας, Ν. Μπάρκας (επιμ.), Πρακτικά 1ου Εθνικού Συνεδρίου «Ιστορία των δομικών κατασκευών», Ξάνθη, 29 Νοεμβρίου – 1 Δεκεμβρίου 2007, Τμήμα Αρχιτεκτόνων Μηχανικών ΔΠΘ, Ψηφιακή έκδοση.

Τσουρής Ε., (2012). Η αμυντική οργάνωση των Θρακικών και Μακεδονικών ακτών από τον 9ο μέχρι τον 15ο αιώνα, στο: Π. Δαμούλος (επιμ.), Συνέδριο «Η Οχυρωματική Αρχιτεκτονική στο Αιγαίο και ο Μεσαιωνικός Οικισμός Αναβάτου Χίου», Χίος, 26-28 Σεπτεμβρίου 2008, Πρακτικά, Χίος 2012, 561-588.

Τσουρής Ε., Δαδάκη Στ., Δουκατά Ν., Ζήκο Μ., Λυχουνά Α., Μπακιρτζή Α., Μπρίκα Α., (2001). Υστερορρωμαϊκά και βυζαντινά οχυρωματικά έργα στην ανατολική Μακεδονία και τη δυτική Θράκη, Ώρες Βυζαντίου. Έργα και ημέρες στο Βυζάντιο, Αρχαιολογική συνάντηση «Τα κάστρα της Ελλάδος», Θεσσαλονίκη 14-16 Δεκεμβρίου 2001, ομιλία χωρίς δημοσιευμένα πρακτικά.

Τσουρής Ε. Δαδάκη Στ. Λυχούνα Μ., (2006). Οχυρώσεις στις παρυφές της ευρύτερης πεδιάδας των Φιλίππων, Δ' Επιστημονική συνάντηση «Η Δράμα και η περιοχή της. Ιστορία και πολιτισμός», Δράμα, 16-19 Μαΐου 2002, 117-136.

Τσουρής Ε., Μπρίκα Α., (2006). Βυζαντινές οχυρώσεις στον Έβρο. Ι. Μεσημβρία – Ποταμός – Άβας – Τραϊανούπολις – Φέρες, Βυζαντινά 26, 153-209.

Φιλοκύπρου Μ. και Ιωαννου Γ. (2008), Χαρακτηρισμός αρχαίων ασβεστοκονιαμάτων της Κύπρου, 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 1-13.

Ψωμιάδης Δαβίδ, (2011). Παλαιοπεριβαλλοντικές και ιζηματολογικές συνθήκες σχηματισμού των ακτολίθων (ψηφιδοπαγών αιγιαλών) του Βορειο-Αιγαιακού χώρου, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Walbank F.W. (1992). Ακμή και Τέλος του Μακεδονικού Βασιλείου. Πνευματικός Βίος, εν Σακελλαρίου Μ.Β. επιμ., Μακεδονία 4000 Χρόνια Ελληνικής Ιστορίας και Πολιτισμού, Αθήνα.

9.2 Διεθνής βιβλιογραφία

Adams, A. E., MacKenzie, W. S. and Guildford, C., (1991). Atlas of sedimentary rocks under the microscope. Longman Scientific and Technical, 104

Addleson L, Rice C., (1991). Performance of materials in Buildings Study for the Principles and Agencies of chang. Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford.

Adkins J.F., McIntyre K., Schrag D.P., (2002). The salinity, temperature, and $\delta^{18}\text{O}$ of the glacial deep ocean. Science 298, 1769-1773.

Allen G., (2003). Hydraulic lime mortar for stone, brick and block masonry: a best practice guide. Shaftesbury: Donhead, UK.

Ambers, J., (1987). Stable carbon isotope ratios and their relevance to the determination of accurate radiocarbon dates for lime mortars. Journal of Archaeological Science, 14, 569–576.

Aschurst J., (1998). Mortars, plasters and renders in conservation. Ecclesiastical architects' and surveyors' association, London.

Bacastow R.B., Keeling C.D., Lueker T.J., Wahlen M., Mook W.G., (1996). The ^{13}C Suess effect in the world surface oceans and its implications for oceanic uptake of CO_2 : Analysis of observations at Bermuda. Global Biogeochemical Cycles 10 (2), 335-346.

Baertschi P., (1976). Absolute ^{18}O content of standard mean ocean water. Earth and Planetary Science Letters 31, 341-344.

Bakolas, A., Biscontin, G., Moropoulou, A. and Zendri, E. (1995). Characterization of the lumps in the mortars of historic masonry, Thermochimica acta, 269,809-816.

Bakolas A., Biscontin G., Moropoulou A., Zendri E. (1998). Characterization of structural Byzantine mortars by thermogravimetric analysis. Thermochimica Acta 321, 151– 160.

Balksten K. (2010). Understanding Historic Mortars – a Condition for Performing Restorations with Traditional Materials. Proceedings 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds), Prague, 11-18

Baronio G, Binda L.(1997). Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Construction and Building Materials* 11. 41-46

Baronio, G., Binda, L. and Tedeschi, C. (1999). Microscopical study of Byzantine Mortars: observation of reaction layers between lime and brick dust' in 'Proceedings of the 7th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials', June 29-July 2, 1999, Pietersen Hans S., Larbi Joe A. and Janssen H. A. (eds) Delft, 407-416.

Baronio G, Binda L and Lombardini N. (1997). The role of brick pebbles and dust in conglomerates based on hydrated lime and crushed bricks. *Construction and Building Materials* 11, 33-40

Bemis B.E., Spero H.J., Bijma J., Lea D.W., (1998). Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: Experimental results and revised paleotemperature equations. *Paleoceanography* 13, 150-160.

Berger W.H., Vincent E., (1986). Deep-sea carbonates: Reading the carbon isotope. *Geologische Rundschau* 75, 249-269.

Bickert T., Mackensen A., (2003). Last Glacial to Holocene changes in South Atlantic deep water circulation. In: Wefer G., Mulitza S., Rathmeyer V., (eds.), *The South Atlantic during the Late Quaternary*. Springer, Berlin. 671-695.

Bigeleisen J., Wolfsberg M., (1958). Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics. *Advanced Chemistry and Physics* 1, 15-76.

Bolton J. (2010). Irish medieval mortars: implications for the formulation of new replacement mortars. *Proceedings 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop*, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds), Prague, 19-27.

Borges C., Silva A. C., Veiga M.R. (2010). Ancient Mortars Under Action of Marine Environment: a Physico-Chemical Characterization, in *2nd Historic Mortars Conference and RILEM TC 203-RHM Final Workshop HMC2010 Prague, Czech Republic 22-24 September 2010* Edited by J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes RILEM Publications S.A.R.L., 29-41.

Borsoi G., Silva A.S., Menezes P, Antonio, Candeias A. and Mirão J.(2010)a. Chemical, Mineralogical and Microstructural Characterization of Historical Mortars from the Roman *villa* of Pisões, Beja, Portugal. Proceedings 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, Prague, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds), Prague, 43-54.

Borsoi, G. Silva S., Menezes P., Candeias A., Mirão J.. (2010)b. Petrographical study of Meroitic mortars from an Amun temple (el-Hassa) Proceedings 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds.), Prague, 41-43.

Bouchar A. (2010). Famous men busts decorating a Parisian facade: Characterization and decay process of a cast artificial stone from the XIXth century. Proceedings 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds.), Prague, 55-63.

Bourgès, S. Cord, V. Vergès-Belmin, (2010). Ancient mortars under action of marine environment: a physicochemical characterization, Proceedings 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds.), Prague, 29-41.

Brandon J. Christopher (2010), How Did the Romans form Concrete Underwater? in 2nd Historic Mortars Conference and RILEM TC 203-RHM Final Workshop HMC2010 Prague, Czech Republic 22-24 September 2010 Edited by J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes, RILEM Publications S.A.R.L., 73-81.

Broecker W.S., (1974). Chemical Oceanography. Harcourt Brace Jovanovich, Inc., New York, 214.

Broecker W.S., (1982). Ocean chemistry during glacial times. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1689-1705.

BS 6100: Part 6.6.1: (1992). Glossary of building and civil engineering terms, British Standard Institution.

Callebaut K., J. Elsenb, Van Balenc K., Viaenea W. (2001). Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium) Natural hydraulic lime or cement? Cement and Concrete Research 31, 397-403.

Caple Chris (2006). Objects: reluctant witnesses to the past. London; New York: Routledge.

Caro F., Piccardi M. P., and Savini Mazzilli M.T. (2008). Characterization of plasters and mortars as a tool in archaeological studies: the case of Ladrirago Castle in Pavia, Northern Italy. Archaeometry 50, 85-100.

Cavallo, G., Journet, A., Mosca, C. and Corredig, G. (2010). Mortars from Historic Buildings of Switherland: Petrographic Examination. Proceedings 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds) Prague, 83-90.

Chadwick J., (1932). The existence of a neutron. Proc. Roy. Soc. London, Series. A, 136, 692-708.

Chadwick J. (1973). Documents in Mycenaean Greek, Cambridge.

Charola, A.E., Henriques F.M.A. (1999). Hydraulicity in lime mortars revisited, in: P.J.M. Bartos, C.J.W.P. Groot, J.J. Hughes (eds.), Proceedings of the RILEM International «Historic mortars: characteristics and tests», Paisley, 97-106.

Clark, ID. Fontes, J-C., Fritz P., (1992). Stable isotope disequilibria in travertine from high pH waters: laboratory investigations and field observations from Oman. Geochima Cosmochima Acta 56, 2041–2050.

Clark, I and Fritz, P. (1997). Environmental isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers. New York.

Colleparidi M., (1999). Degradation and Restoration of Masonry Walls of Historical Buildings. Materials and Structures, 23, 81-102.

Colleparidi M., (1999). Thaumasite formation and deterioration in historic buildings. Cement and Concrete Composites 21, 147-154.

Coplen T.B, Kendall C., Hopple J. (1983). Comparison of stable isotope reference samples. *Nature* 302, 236- 238.

Coplen T.B. (1994). Reporting of stable hydrogen, carbon and oxygen isotopic abundances. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 66, 273-276.

Coplen T.B. (1995). Discontinuance of Smow and PDB. *Nature* 375, 285.

Conophagos Costantine (1982). Concrete and special plaster waterproofing in Ancient Laurion, Early Pyrotechnology-The evolution of the first fire-using industries. Wertime T. and Wertime S. (eds), *Smithsonian Institution Press*, Washington D.C. 117-124.

Craig H. (1957). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica Acta* **12**, 133-149.

Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.

Craig H. and Craig V. (1972). Greek marbles: determination of provenance by isotopic analysis. *Science* 176, 401-403.

Cultrone G. (2007). Durability of masonry systems: A laboratory study. *Construction and building materials* 21, 40-51.

Dadaki S., (2010). Historical overview of the antiquities of 12th EBA, 12th Ephoreia of Byzantine antiquities, Archaeological report (Unpublished).

Davey N. (1961). A history of building materials. *Phoenix House Publication*, London.

Deer, W. A., Howie, R. A and Zussman, J., (1992). An introduction to the rock forming minerals. 2nd edition, *Longman Scientific and Technical*, 696.

Derry L.A., France-Lanord C., (1996). Neogene growth of the sedimentary organic carbon. *Paleoceanography* 11, 267-276.

Diekamp, A., Konzett, J. and Mirwald, P.W. (2008). Mineralogical characterization of historic mortars from Tyrol, Austria and South-Tyrol, Italy. Proceedings 1st Historic Mortars Conference HMC2008 J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds), Lisbon.

Dietzel M, Usdowski E, Hoefs J (1992). Chemical and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -isotope evolution of alkaline drainage waters and the precipitation of calcite. Applied Geochemistry 7, 177–184.

Dix B., (1982). The manufacture of lime and its uses in the Western Roman provinces. Oxford Journal of Archaeology 33, 1-345.

Dornieden T.H., Gorbushina A.A., Krumbein W.E. (2000), Biodecay of cultural heritage as a space/time-related ecological situation-an evaluation of a series of studies. International Journal of Biodeteriorataion and Biodegradation, 46, 261-270.

Dotsika *et al*, (2009). Isotopic analysis for degradation diagnosis of calcite matrix in mortar and plaster. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 395, 2227–2234.

Dotsika E., Poutoukis D., Tzavidopoulos I., Maniatis Y. Ignadiatou D., Raco B., (2009). A natron source of Pikrolimni Lake in Greece? Geochemical evidence. Journal of Geochemical Exploration, 103, 133-143.

Dotsika E., Lykoudis S., Poutoukis D., (2010). Spatial distribution of the isotopic composition of precipitation and spring water in Greece. Global and Planetary Change 71, 141–149.

Eiler, J.M., Schauble, E., (2004). $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ in Earth's atmosphere. Geochimica Cosmochima Acta , 68, 4767–4777.

Elert K., Rodriguez-Navarro C., Pardo E-S., Hansen E., Cazalla O., (2002). Lime mortars for the conservation of historic building. Studies in Conservation 47, 62-75.

Elsen, J., A. Brutsaert, M. Deckers, R. Brulet, (2004), Microscopical study of ancient mortars from Tournai (Belgium. Materials Characterization 53, 289–295.

Elsen J., (2006), Microscopy of historic mortars- a review. Cement and Concrete Research 36, 1416-1424.

Elsen J., Koenraad Van Balen and Gilles Mertens, (2010). Hydraulicity in Historic Lime Mortars: a Review. Proceedings 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds) Prague, 129-145.

El-Turki, A., Ball, R.J., Allen, G.C., (2007). The influence of relative humidity on structural and chemical changes during carbonation of hydraulic lime. Cement and Concrete Research, 37, 1233–1240.

Emiliani C., Shackleton N.J., (1974). The Brunhes epoch: Isotopic paleotemperatures and geochronology. Science 183, 511-514.

Epstein *et al.* (1953). Revised carbonate-water isotopic temperature scale. GSA Bulletin 64, 1315-1326.

Epstein S., Mayeda T., (1953). Variation of O¹⁸ content of waters from natural sources. Geochimica et Cosmochimica Acta 4, 213-224.

Epstein S., Buchsbaum H.A., Lowenstam H.A., Urey H.C. (1953). Revised carbonate-water isotopic temperature scale. Bulletin of the Geological Society of America 64, 1315-1326.

Erez J., Luz B., (1983). Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera. Geochimica et Cosmochimica Acta 47, 1025-1031.

Espinosa-Marzal RM, Scherer GW., (2010). Advances in understanding damage by salt crystallization. Accounts of Chemical Research, 43(6), 897–905.

Fairbanks R.G., (1989). A 17,000-year glacio-eustatic sea level record: Influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. Nature 342, 637-642.

Fetter, C. W. (1994). Applied Hydrogeology. Prentice-Hall. New Jersey.

Fratini F, Pecchioni E, Cantisani E (2008). The petrographic study in the ancient mortars characterization. 1st historical mortars conference, 24th to 27th September, Lisbon, Portugal: 1- 10.

Freestone, I. C., (1995). Ceramic Petrography. American Journal of Archaeology 99, 111-115.

- Gartner, E.M., Young, J.F., Damidot, D.A., Jawed, I. (2002). Hydration of Portland cement. in: Bensted J. & Barnes P. (eds). *Structure and Performance of Cements*, Spon, UK, 57-114.
- Gentilini C., Franzoni E., Bandini S., Nobile L., (2012). Effect of salt crystallisation on the shear behaviour of masonry walls: An experimental study. *Construction and Building Materials*, 37, 181–189.
- Ghosh P., and Brand W.A, (2003). Stable isotope ratio mass spectrometry in global climate change research. *International Journal of Mass Spectrometry* 228, 1–33.
- Gibbons P, (1995). Preparation and use of lime mortars: an introduction to the principles of using lime mortars: Scottish lime centre, Historic Scotland.
- Goldberg P. (1983). Applications of Micromorphology in Archaeology. In: (eds) Bullock P. and Murphy C.P., *Soil Micromorphology*. A.B. Berkhamsted 139-150.
- Gosselin C., Scrivener L.K., Feldman S.B. Schwartz W. (2010). The hydration of Modern Roman Cements used for current architectural conservation Proceedings 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds), Prague, 993-992.
- Gourdin, W. H., and W. D. Kingery, (1975). The Beginnings of Pyrotechnology: Neolithic and Egyptian Lime Plaster. *Journal of Field Archaeology* 2, 133-150.
- Grossi C.M. and Brimblecombe P., (2007). Effect on long-term changes in air pollution and climate on the decay and blackening of European stone building, *Building stone decay: From diagnosis to conservation*. Prikkryl R. and Simith B. J, (eds) , Geological Society, Special Publication 271, London, 117-130.
- Grossman E.L., Ku T.-L., (1986). Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects. *Chemical Geology* 59, 59-74.
- Hale, J., Heinemeier, J., Lancaster, L., Lindroos, A., Ringbom, A., (2003). Dating ancient mortar. *American Scientist* 91, 130–137.
- Hayes J.M., (1982). An introduction to isotopic measurements and terminology. *Spectra* 8, 3-8.

Hayes J.M., Strauss H., Kaufman A.J., (1999). The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chemical Geology* 161, 103-125.

Hays P.D., Grossman F.I., (1991). Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental palaeoclimate. *Geology* 19, 441– 444.

Herz, N, and Dean, N. (1986). Stable isotopes and archaeological geology: the Carrara marble, northern Italy. *Applied Geochemistry* 1, 139– 151.

Herz, N. (1987). Carbon and oxygen isotopic ratios: a database for classical Greek and Roman marble. *Archaeometry* 29, 35–43.

Herz Norman, (1988). The oxygen and carbon isotopic data base for classical marble, *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade: Nato Asi Series E: Applied Sciences*, Vol. 153, Herz and Waelkens (eds), Kluwer Academic Publishers, 305-314.

Herz, N. (1992). Provenance determination of Neolithic to classical Mediterranean marbles by stable isotopes. *Archaeometry* 34, 185–194.

Heuzey L., (1876). *Mission archeologique de Macedoine*, Paris.

Hoefs Jochen, (2004). *Stable isotope geochemistry*, 5th revised edition, Springer, New York.

Holmes S., and Wingate, (1997). *Building with lime*, Intermediate technology publications, London.

Holser W.T., (1997). Geochemical events documented in inorganic carbon isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 132, 173-182.

Hughes, J. J. and Callebaut, K., (1999). Practical sampling of historic mortars', in 'Historic Mortars: Characteristics and Tests. Proceedings of a RILEM International Workshop, Paisley 1999, Bartos P. J. M., Groot C. J. W. and Hughes J. j. (eds), RILEM 1999, 17-26.

Hughes J., and Cuthbert S., (2000). The petrography and microstructure of medieval lime mortars from the west of Scotland: Implications for the formulation of repair and replacement mortars. *Materials and Structures*, 33, 594-600.

Hughes J.J and Valek J., (2000). Mortars in historic buildings. A review of the conservation, technical and scientific literature, Historic Scotland, Technical Conservation, Research and Education Division.

Hutcheon I. and Abercrombie H. (1990). Carbon and dioxide in clastic rocks and silicate hydrolysis. *Geology* 18, 541-544.

Indermühle A., Stocker T.F., Joos F., Fischer H., Smith H.J., Wahlen M., Deck B., Mastroianni D., Tschumi J., Blunier T., Meyer R., Stauffer B., (1999). Holocene carbon-cycle dynamics based on CO₂ trapped in ice at Taylor Dome. Antarctica. *Nature* 398 (6723), 121-126.

IUPAC, (1998). Isotopic compositions of the elements 1997. *Pure Applied Chemistry* 70, 217-235.

Jackson M, Marra F, Deocampo D, Vella A, Kosso C, Hay R (2007). Geological observations of excavated sand (*harenae fossiciae*) used as fine aggregate in Roman pozzolanic mortars. *Journal of Roman Archaeology* 20, 25-53.

Jakubek M., Schlütter F., Wioleta Oberta and Jadwiga W. Łukaszewicz. (2010). Medieval Gypsum Mortars Used for Architectural Details in the Castle of the Teutonic Order in Toruń, Poland Proceedings 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds), Prague –227-237.

Jarc S., Maniatis Y., Dotsika E., Tambakopoulos D., and Zupanciti N., (2010). Scientific characterization of the Pohorje marbles, Slovenia. *Archaeometry* 52, 177-190.

Jiménez-López C., Romanek C.S., Huertas F.J., Ohmoto H., Caballero E., (2004). Oxygen isotope fractionation in synthetic magnesian calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 3367-3377.

Karkanias, P. (2002). Micromorphological studies in Greek prehistoric sites: new insights in the interpretation of the archaeological record. *Geoarchaeology: An International Journal*, 17, 237–259.

Karkanis, P., & Eustratiou, N. (2003). In search of the everyday time in Neolithic Makri. Microstructure and microstratigraphy of floors, occupational surfaces, and open areas of the settlement. IE Scientific Conference: The archeological work in Macedonia and Thrace. Thessaloniki: Greece, 1-8.

Karkanis (2007). Identification of Lime Plaster in Prehistory Using Petrographic Methods: A Review and Reconsideration of the Data on the Basis of Experimental and Case Studies. *Geoarchaeology: An International Journal*, 22, 775–796.

Keeling C.D., Bacastow R.B., Tans P.P., (1980). Predicted shift in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric carbon dioxide. *Geophysical Research Letters* 7, 505-508.

Kim S.-T., O'Neil J.R., (1997). Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3461-3475.

Kingery W.D and Gourdin, (1975). The beginnings of pyrotechnology: Neolithic and Egyptian lime plaster. *Journal of field archaeology* 2, 133-150.

Kingery W.D., Vandiver P., Prickett Martha (1988). The beginnings of pyrotechnology, Part II: Production and use of lime and gypsum plaster in the pre-pottery Neolithic Near East. *Journal of field archaeology* 15, 219-244.

Kosednar-Legenstein *et al.* (2008). Stable isotope investigation in historic lime mortar and plaster-Results from field and experimental study. *Applied Geochemistry* 23, 2425-2437.

Krautheimer R., (1986). *Early Christian and Byzantine Architecture*. Yale University Press, 152- 168.

Kraus K., Middendorf B., and Hughes J.J (2010). Historic mortars in thin sections - Concept for a petrographic atlas with CD. *Proceedings 3rd Historic Mortars Conference HMC2013*, 11-13 September J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds), Scotland, in press.

- Lamprecht H. O., (1984). *Opus Caementicium*, Beton – Verlag, 21-40.
- Lanas J., Perez Bernal J.L., Bello M.A. Alvarez Galindo J.I, (2004). Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars. *Cement and Concrete Research* 34, 2191–2201.
- Larbi J.A, (2004). Microscopy applied to the diagnosis of the deterioration of brick masonry. *Construction and Building Materials* 18, 299.
- Lechtman H.N. and Hobbs L.W. (1986). Roman concrete and the Roman architectural revolution, *Ceramics and civilization VII: High technology ceramics, past, present and future, the nature of innovation and change in ceramic technology*, Kingery W.D. (ed) American ceramic society Inc, USA, 81-128.
- Leslie A. and Hughes J. (2002). Binder Microstructure in lime mortars: implications for the interpretation of analysis results. *Quarterly journal of engineering geology and hydrogeology*, 35, 257-263.
- Letourneux J.-P. and Feneuille S. (2010). Mineralogical and Microstructural Analysis of Mortars from Kushite Archaeological Sites *Proceedings 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop*, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes, (eds) Prague, 247- 255.
- MacDonald W., (1958). Some Implications of Later Roman Construction. *Journal of the Society of Architectural Historians*, 17 (4), 2-8.
- MacDonald W. L., (1965). *The architecture of the Roman Empire*. Yale University Press, 152-168.
- Malacrino C. G., (2010). *Constructing the ancient world. Architectural techniques of the Greeks and Romans*, Getty Publications, 72-137.
- Manfra, L. Masi, U. Turi, . B., (1975). Carbon and oxygen isotope ratios of marbles from some ancient quarries of western Anatolia and their archaeological significance. *Archaeometry* 17, 215–221.
- Mango K., (1976). *Byzantine Architecture*. Harry N. Abrams Inc, 14-20.
- Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., and Moropoulou A., (2003). Physico-chemical study of Cretan ancient mortars. *Cement and Concrete Research*, 33, 651-661.

Martinez Ramirez S, Puertas F, Blanco-Varela MT, Thompson GE. (1997). Studies on degradation of lime mortars in atmospheric simulation chambers. *Cement and Concrete Research*, 27, 777–84.

Massazza F. (2007). Pozzolana and pozzolanic cements. In: Hewlett PC (ed) *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4th ed. Elsevier, UK, 471–602.

McCrea J.M., (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of chemical physics* 18 (6), 849-857.

Mertens G, Van Balen K, Elsen J (2009). Microscopy as a tool for the provenance determination of raw materials and production technology used in ancient mortars from Tournai (Belgium), 12th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, University of Dortmund, German.

Middendorf, B., Hughes, J.J., Callebaut, K., Barino, G. and Papayianni, I. (2005). Investigative methods for the characterisation of historic mortars – Part 1: Mineralogical characterization. *Materials and Structures*, 38, 761-769.

Miller, S.G.,(1971). *Hellenistic Macedonian Architecture: Its style and painted ornamentation*, Pryn Manr College.

Miroslava Gregerová, Dalibor Všianský, Rudolf Procházka and Ludmila, Kurdíková. (2010). Petrographic Examination of Gothic Mortars of the House of Lords of Kunštát in Brno, Czech Republic J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes, 175-185.

Moropoulou A., Bakolas A., and Bisbikou K., (1995). Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques. *Thermochemical Acta* 269/270, 779-795.

Moropoulou A., Bakolas A., Bisbikou K., (2000). Investigation of the technology of historic mortars. *Journal of Cultural Heritage* 1, 45-58.

Moropoulou A., Bakolas A., Moundoulas P., Aggelakopoulou E., Anagnostopoulou S., (2005). Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries. *Cement & Concrete Composites* 27, 289–294.

Morse J.W., Mackenzie F.T., (1990). *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. *Developments in Sedimentology* 48. Elsevier, Amsterdam. 707

Northrop D.A., Clayton R.N., (1966). Oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite. *Journal of Geology* 74, 174.

Oates, J.A.H. (1998). *Lime and Limestone, Chemistry and Technology. Production and uses*, Wiley-VCH, Germany.

O' Brien P. F., Bell E., Pavia Santamaria S., Boyland P, Cooper T.P., (1995). Role of mortars in the decay of granite. *Science of the Total Environment* 167, 103- 110.

Odler, I. (2007). Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: Hewlett P.C. Ed. *Lea's chemistry of cement and concrete*. Elsevier, UK, 241-289.

O'Neil J.R., Epstein S., (1966). Oxygen isotope fractionation in the system dolomitecalcite- carbon dioxide. *Science* 152, 198-201.

O'Neil, J.R., and Barnes, I., (1971). ^{13}C and ^{18}O compositions in some fresh-water carbonates associated with ultramafic rocks and serpentinites: western United States. *Geochimica and Cosmochim. Acta* 35, 687–697.

Ousterhout R., (1999), *Master Builders of Byzantium*. Princeton University Press, New Jersey, 133-222.

Pachiaudi, C., Marechal, J., van Strydonck, M., Dupas, M., Dauchot- Dehon, M., (1986). Isotopic fractionation of carbon during CO_2 absorption by mortar. *Radiocarbon* 28, 691–697.

Papayianni I. (2006), The longevity of old mortars. *Applied Physics A* 83, 685–688.

Papayianni I., Pacht V. (2008). Technology of mortars used for the substratum of mosaics. *Proceedings of the 4th Symposium of the Hellenic Society for Archaeometry National Hellenic Research Foundation, Athens*, edited by Yorgos Facorellis, Nikos Zacharias, Kiki Polikreti. *BAR International Series* 1746, 437-440.

Papayianni I., and Stefanidou M. (2007), Durability aspects of ancient mortars of the archaeological site of Olynthos. *Journal of Cultural Heritage* 8, 193-196.

Papayianni I., Stefanidou M. (2006), Strength-porosity relationships in Lime-Pozzolan mortars. *Construction and Building Materials*, 20, 700-705.

Papayianni I., Stefanidou M., Pachta V., Konopisi S., (2013), Content and topography of salts in historic mortars. 3rd Historic Mortars Conference 11-14 September 2013, Glasgow, Scotland.

Παύια S. (2015), Analysis of mortar: visual and petrographic analysis of aggregate, binder and additions. Editor(s) Lynch & Manning, *Archaeological Monograph Series 10: High Island (Ardoileán), Co. Galway: Excavation of an Early Medieval Monastery*. Dublin, Dept of Arts, Heritage and The Gaeltacht, 319 – 331.

Παύια S., (2008)a. A petrographic study of the technology of hydraulic mortars at masonry bridges, harbours and mill ponds. *Concrete Research and Bridge Infrastructure Symp.*, Galway, December 2008, edited by Cannon E., West, R. and Fanning P., Galileo Editions, 253 – 264.

Παύια S. (2008)b. A petrographic study of mortar hydraulicity, in *proc. of Historic Mortars Conference. Characterization, Diagnosis, Conservation, Repair & Compatibility*, Lisbon.

Παύια S, Caro S (2008). An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material. *Construction and Building Materials* 22, 1807-1811.

Παύια S. Santamaría Y., Bolto J.R, (1997). The susceptibility of Historic Brick Masonry to Decay. *The Journal of Architectural Conservation*, 3, 58 – 67.

Perdikatsis V., Kilikoglou V., Sotiropoulou S., Chryssikopoulou E. (2000). Physicochemical characterisation of pigments from Thera wall paintings, In *The Wall Paintings of Thera. Proceedings of the First International Symposium*, Vol 1. Petros M. Nomikos Conference Centre, Thera, Greece, 103-118.

Perry S.H., Duffy A. P., (1997). The short term effects of mortar joints on salt movement in stone. *Atmospheric Environment*, 31, 1997, 1297-1305.

Quay P.D., Tilbrook B., Wong C.S., (1992). Oceanic uptake of fossil fuel CO₂: Carbon-13 evidence. *Science* 256, 74-79.

Rafai, N., Letolle, R., Blanc, P., Gegout, P., Revertegat, E., (1992). Carbonation–decarbonation of concretes studied by the way of carbon and oxygen stable isotopes. *Cement and Concrete Research* 22, 882–890.

Rilem Technical Committee-167 COM: Characterisation of old mortars, with respect to their repair.

Riontino C., Sabbioni C., Ghedini N., Zappia G., Gobbi G., Favoni O., (1998). Evaluation of atmospheric deposition on historic buildings by combined thermal analysis and combustion techniques. *Thermochimica Acta*, 321, 215-222.

Robertson D.S. (1959). *A Handbook of Greek and Roman Architecture*. Cambridge University Press, 147-266.

Rohling E.J., Fenton M., Jorissen F.J., Bertrand P., Ganssen G., Caulet J.P., (1998). Magnitudes of sea-level lowstands of the past 500,000 years. *Nature* 394, 162-165.

Rossi-Manaresi, R., Tucci, A. (1991). Pore structure and the disruptive or cementing effect of salt crystallization in various types of stone. *Studies in Conservation* 36, 56-58.

Rosvall, J. (1988). *Air Pollution and Conservation*. Amsterdam: Elsevier.

Sabbioni C., Zappia G., Ghedini N., Gobbi G., Favoni O., (1998). Black crusts on ancient mortars. *Atmospheric Environment*, 32 (1998) 215-223.

Sabbioni C., Zappia G., Riontino C., Blanco-Varela MT, Aguilera J, Puertas F, et al. (2001). Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars. *Atmospheric Environment* 35, 539–48.

Sabbioni C., Zappia G., Riontino C., Blanco-Varela M.T., Aguilera J., Puertas F., Van Baalen K., Toumbakari E.E., (2001). Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars. *Atmospheric Environment* 35, 539-548.

Sackett W.M., (1991). A history of the $\delta^{13}\text{C}$ composition of oceanic plankton. *Marine Chemistry* 34, 153-156.

Sarnthein M., Winn K., Jung S.J.A., Duplessy J.C., Labeyrie L., Erlenkeuser H., Ganssen G., (1994). Changes in east Atlantic deepwater circulation over the last 30,000 years: Eight time slice reconstructions. *Paleoceanography* 9, 209-268.

Scherer, G.W., (2004). Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research* 34, 1613-1624.

Schrag D.P., Hampt G., Murray D.W., (1996). Pore fluid constraints on the temperature and oxygen isotopic composition of the glacial ocean. *Science* 272, 1930-1932.

Shackleton N.J., Opdyke N.D., (1973). Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures and ice volume on a 105 and 106 year scale. *Quaternary Research* 3, 39-55.

Shackleton N.J., (1985). Oceanic carbon isotope constraints on oxygen and carbon dioxide in the Cenozoic atmosphere. In: Sundquist E.T. and Broecker W.S. (eds), *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*, AGU, Washington D.C., Geophys. Monogr. Serier 32, 412-417.

Sharp Z., (2007). *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 344.

Siddall R. (2013). Medieval Mortars and the Gothic Revival: The Cosmati Pavement at Westminster Abbey, *Proceedings 3rd Historic Mortars Conference HMC2013*, J. Válek, C. Groot and J. J. Hughes (eds), Schotland, in press.

Silva DA, Wenk HR and Monteiro PJM (2005). Comparative investigation of mortars from Roman Colosseum and cistern. *Thermochimica Acta* 438, 35-40.

Soddy F., (1914). Intra-atomic charge. *Nature* 92, 399-400.

Stefanidou, M., (2007). A contribution to salt crystallization into the structure of traditional repair mortars through capillarity, 11th euroseminar on microscopy applied to building materials 5-9 June, Porto, Portugal.

Stefanidou M., Pachta V., Konopisi S., Karkadelidou F., Papayianni I. (2014). Analysis and characterization of hydraulic mortars from ancient cisterns and baths in Greece. *Materials and Structure*, 47, 571-580.

Stefanidou M., and Papayianni I. (2005). The role of aggregates on the structure and properties of lime mortars. *Cement and Concrete Composites* 27, 914-919.

Stefanidou, M., and Papayianni, I., (2006). Salt accumulation in historic and repair mortars. *Heritage, Weathering and Conservation*, Fort RM. Alvarez de Buergo, Gomez-Heras & Vazquez-Calco., Taylor & Francis, 269-272.

Stefanidou M., Papayianni I., Pacht V. (2012). Evaluation of inclusions in mortars of different historical periods from Greek monuments. *Archaeometry* 54, 737-751.

St John, D. A., Poole, A. W., Sims, I. (1998). *Concrete petrography*. Arnold, London.

Tans P.P., Berry J.A., Keeling R.F., (1993). Oceanic $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ observations: A new window on oceanic CO_2 uptake. *Global Biogeochemical Cycles* 7, 353-368.

Tarutani T., Clayton R.N., Mayeda T.K., (1969). The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 987-996.

Theoulakis, P., Moropoulou, A., (1997). Microstructural and mechanical parameters determining the susceptibility of porous building stones to salt decay. *Construction and Building Materials* 11, 65-71.

Thompson P.T., Schwarcz H.P., Ford D.C., (1976). Stable isotope geochemistry, geothermometry and geochronology of speleothems from West Virginia. *Geological Society of America Bulletin* 87, 1730-1738.

Torraca G., (1988). *Porous Building Materials, Materials Science for Architectural Conservation*, ICCROM, 3rd edition.

Tsokas G.N, Sarris A., Pappa M., Bessios M., Papazachos C.B, Tsourlos P., Giannopoulos A., (1997). A Large-scale Magnetic Survey in Makrygialos (Pieria), Greece, *Archaeological Prospection*, 4, 123-137.

Tsolakidou A., Kiriati E., Day P.M. and Kilikogloy B. (2003). Chemical differentiation of ceramics and control groups: combined application of chemical and petrographic analyses on Early-Minoan ceramics. In: Mpasiakos I., Aloupi E. & Facorellis G.(eds). *Archaeometry Issues in Greece Prehistory and Antiquity*, Hellenic Society of Archaeometry/Society of Messenian Archaeological Studies, 249-257.

Tucker, M. E., (1991). Sedimentary petrology - 2nd edition. Blackwell Scientific Publications.

Urey H.C., Brickwedde F.G., Murphy G.M., (1932). A hydrogen isotope of mass 2 and its concentration. Physics Reviews, 40, 1-15.

Urey H.C., (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. Journal of the Chemical Society 562-581.

Usdowski E, Hoefs J (1993). Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water: a re-examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water. Geochimica and Cosmochimica Acta 57, 3815–3818.

Van Balen K, Toumbakari EE, Blanco-Varela MT, Aguilera J, Puertas F, Palomo A, et al., (2002). Environmental deterioration of ancient and modern hydraulic mortar. Research Report No 15, EUR 19863. European Commission, Luxemburg: Office for Official Publications of the European Communities.

Van Strydonck, M., Dupas M., Keppens E., (1989). Isotopic fractionation of oxygen and carbon in lime mortar under natural environmental-conditions. Radiocarbon 31, 610–618.

Vicat L-J., Hawkswesworth J., Smith J. T., (1997). Mortars and cements, Shaftesbury, Donhead, UK.

Von Landsberg, D, (1992). The History of Lime Production and Use from Early Times to the Industrial Revolution. Zement-Kalk-Gips., 8, 199–203.

Walker R., Pavía S., (2011). Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime-pozzolan pastes. Materials and Structures, 44, 1139-1150.

Walker R. and Pavía S., (2010). Behaviour and Properties of Lime-Pozzolan Pastes. 8th International Masonry Conference, Dresden, July 2010, edited by W. Jäger, B. Haseltine, A. Fried , conference proceedings Dresden, 353 – 362.

Ward-Perkins J.B., (1958). Notes on the Structure and Building Methods of Early Byzantine Architecture, in *The Great Palace of the Byzantine Emperors* 2, Rice T. D. ed., Edinburgh University Press, 52-104.

Whight G.R.H. (2005). *Ancient building Technology*, Parts 1: Text, Brill, Leiden, Boston.

Whitbread, I. K., (1986). The characterisation of argillaceous inclusions in ceramic thin sections. *Archaeometry* 28, 79-88.

Wong H.S., *et al*, (2006). Estimating transport properties of mortars using image analysis on backscattered electron images. *Cement and Concrete Research* 36, 1556-1566

Wright G. R. H., (2000). *Ancient building technology*. Historical Background, Brill, 115-116

Yates T. (2003). Mechanisms of air pollution damage to brick concrete and mortar. In: Brimblecombe P, (eds). *Air pollution reviews: the effects of air pollution on the built environment*. London: Imperial College Press, 107–32.

Yurtsever Y., and Gat J.R., (1981). Stable isotopes in precipitation: Data from the IAEA network, *Stable isotope hydrology, Deuterium and Oxygen-18 in the water cycle*, Gat J.R., and Gonfiantini R., (eds), Technical report series No.210, 103-139.

Zappia G, Sabbioni C, Pauri MG, Gobbi G. (1994). Mortar damage to airborne sulfur compounds in a simulation chamber. *Material Structures*, 27, 469–73.

Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D.A., (2001). *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier Oceanography Series 65, 346, Amsterdam.

9.3 Δημοσιεύσεις που προέκυψαν κατά την διάρκεια της διδακτορικής διατριβής

Διεθνή επιστημονικά περιοδικά (με κριτές)

Dotsika E., **Kyropoulou D.**, Christaras V., ^{13}C and ^{18}O applied to detect degradation and various exogenic processes in historic mortars, Geochemical Journal, submitted

Dafni N. Kyropoulou, (2013). Dust ingress on library books, the Journal of the Institute of Conservation 36, 173-185.

Kyropoulou D., Dotsika E., (2013). Stable isotope analysis (^{13}C and ^{18}O) , as a tool to investigate particulate matter in historic libraries, e-Preservation Science, 10, 109-113

Πρακτικά συνεδρίων (με κριτές)

Kyropoulou D., Dotsika E., Andrikou D., (2013). The transition from Hellenistic to Roman and Byzantine mortars in Greece, Proceedings of 3rd historic mortars conference HMC03, Scotland, UK, in press

Παρουσιάσεις σε διεθνή συνέδρια (με κριτές)

Kyropoulou D., Dotsika E., Andrikou D., (2013). The transition from Hellenistic to Roman and Byzantine mortars in Greece, 3rd historic mortars conference HMC2013, Scotland, UK

E. Dotsika, **D. Kyropoulou**, E. Iliadis, B. Raco, S. Dadaki, S. Doukata-Demertzi and I. Iliadis (2012), Carbon and oxygen isotopes for environmental degradation of historic mortars, Environmental and analytical chemistry conference, Antwerp

Dotsika E., **Kyropoulou D.**, Iliadis E., Dadaki S., Doukata-Demertzi S., Iliadis I., (2012) Carbon and oxygen isotopes: a tool to diagnose degradation of historic mortars, Indoor air quality for museum and cultural institution conference, (IAQ), 2012, London

Kyropoulou Dafni, (2008). Dust at Trinity College Library, Conservation in Wales: ethics and Practice 3d December 2008, Cynon Valley Museum and Gallery, Aberdare

Παρουσιάσεις σε εθνικά συνέδρια (με κριτές)

Χαντζή Π., **Κυροπούλου Δ.**, Ντότσικα Ε., Αθανασιάδου Κ., Ηλιάδης Ε., (2015), Ισοτοπικές τεχνικές εφαρμοσμένες σε ιστορικά κονιάματα, Εταιρεία έρευνας και προώθησης της επιστημονικής αναστήλωσης των μνημείων (ΕΤΕΠΑΜ), 4ο Πανελλήνιο Συνέδριο Αναστήλωσης, 26-28 Νοεμβρίου 2015, Θεσσαλονίκη

Kyropoulou D., Dotsika E., Andrikou D., (2013). The technology of Hellenistic mortars from Pydna, Greece, Greek Archaeometric Society

Kyropoulou Dafni (2011). An investigation of deposited dust particles in archival collection, National Conservators Association

Ομιλίες σε επιστημονικές συναντήσεις χωρίς πρακτικά

Kyropoulou D. Dotsika E., (2013). The emerging role of stable isotopes in reading the past, Ancient Mediterranean Landscape Reconstruction NCSR Demokritos, 29-31 October 2013

Kyropoulou Dafni (2011). Isotopic geochemistry a modern tool to investigate the museum environment, Demokritos Summer School

Kyropoulou Dafni (2011). Isotopic geochemistry a modern tool to study museum objects and their environment, Demokritos Summer School

Πόστερ

Kyropoulou D., Andrikou D., Christaras V., Melfos V., Dotsika E., (2016), ^{13}C and ^{18}O applied to detect the technology and degradation of historic mortars, 41st International symposium on archaeometry (ISA), Kalamata, Greece

Kyropoulou D., Dotsika E., Chantzi P., Heliadis E, Karalis P. (2014), Conserving the past, building for the future: Chemical and isotope analysis of historic mortar, The Mediterranean city

Kyropoulou D., Dotsika E., (2013), SEM/EDXA an analytical tool to examine technology and deterioration of historic mortars, Proceedings of 3rd historic mortars conference HMC03, Scotland, UK Historic mortars conference

Kyropoulou Dafni (2012), Stable isotope (^{13}C and ^{18}O) analysis for investigation of dust cementation in historic libraries, Indoor air quality in Museums and Cultural Institutions, UCL, London

Επιστημονικές εκθέσεις

Kyropoulou Dafni (2010), A technical investigation on the cementation processes of calcite based particles in loose dust samples – Preliminary results. Cost D42 Action Reference code: COST-STSM-D42-05902