

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΩΝ ΑΙΤΙΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΘΙΝΩΝ
ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΤΟΥ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ ΤΗΣ
ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ ΚΑΙ
ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥΣ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΚΡΗΤΙΚΟΥ
Χημικός Μηχανικός

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΓΕΩΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ
«ΟΡΥΚΤΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ - ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»
ΠΑΤΡΑ, 2012

Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή

Επιβλέπων Καθηγητής:

Βασίλειος Τσικούρας, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών

Μέλη:

Κωνσταντίνος Χατζηπαναγιώτου, Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών

Βασίλειος Λαμπρόπουλος, Καθηγητής, Τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, Τ.Ε.Ι. Αθηνών

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ειδίκευσης εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών "Γεωεπιστήμες και Περιβάλλον" στη κατεύθυνση "Ορυκτές Πρώτες Υλες - Περιβάλλον", στο Τμήμα Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών. Η εργασία πραγματοποιήθηκε με μεγάλη χαρά και επιμονή γιατί ήρθε να συμπληρώσει κενά που υπάρχουν στην εκπαίδευση ενός χημικού μηχανικού που ενδιαφέρεται να καταπιαστεί με θέματα συντήρησης του λίθου. Έτσι, συνδυάζει το αντικείμενο του συντηρητή αρχαιοτήτων με εκείνο του γεωλόγου μέσα από τα ιδιαίτερα πεδία της ορυκτολογίας και πετρολογίας. Και όλα αυτά με τη ματιά και την κρίση του χημικού μηχανικού. Απ' αυτήν την άποψη, λοιπόν, έχει επιτευχθεί η διεπιστημονικότητα (ή μάλλον η «πολυ-επιστημονικότητα») του θέματος που αποτελεί μία πρόκληση για έναν ερευνητή. Δεν πρέπει όμως να παραλειφθούν οι δυσκολίες που προέκυψαν από ένα τέτοιο εγχείρημα και αφορούσαν σε γνωστικά κενά που έπρεπε να καλυφθούν στον περιορισμένο χρόνο εκπόνησης της εργασίας και επιπλέον στην ανάγκη να δημιουργηθούν οι κατάλληλες οδοί που να προωθούν την ομαλή επικοινωνία μεταξύ των διαφορετικών επιστημονικών πεδίων ώστε τελικά να συντεθεί μία, όσο το δυνατόν, πιο ολοκληρωμένη εργασία.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή και Διευθυντή του Τομέα Ορυκτών Πρώτων Υλών του Τμήματος Γεωλογίας κ. Χρήστο Καταγά που, αν και με προειδοποίησε για τις δυσκολίες αυτού του εγχειρήματος, δε δίστασε να ανάψει το πράσινο φως ώστε να αιτηθώ τη συμμετοχή μου σε αυτό το πρόγραμμα σπουδών. Στη συνέχεια, εκφράζω θερμές ευχαριστίες στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Βασίλειο Τσικούρα για την άριστη συνεργασία, τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και την ηθική συμπαράσταση που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια αυτής της μελέτης. Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή κ. Β. Λαμπρόπουλο που πρότεινε το θέμα της εργασίας, υπέδειξε την ορθή οδό για την απόκτηση άδειας δειγματοληψίας από την αρμόδια Εφορεία αρχαιοτήτων και πρότεινε μεθόδους για την αποκατάσταση των φθορών που συναντώνται στο χώρο της μελέτης. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χατζηπαναγιώτου για τη διαθεσιμότητά του στη διάρκεια υλοποίησης της παρούσας εργασίας και τις πολύτιμες συμβουλές του κατά την προετοιμασία της παρουσίασής της.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου και στο Λέκτορα κ. Ιωάννη Ηλιόπουλο για την πολύτιμη βοήθειά του κατά την επεξεργασία των γραφημάτων της περιθλασμετρίας ακτίνων X. Επίσης, ευχαριστώ το Δρ. Σπύρο Νταή για την επιμελή του εργασία κατά την

παρατήρηση των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και την εξαγωγή των μικροαναλύσεων, τη Δρ. Παρασκευή Λαμπροπούλου για την πραγματοποίηση των μετρήσεων της περιθλασμετρίας ακτίνων X και την προπτυχιακή φοιτήτρια Ιωάννα Ρούσσου για τη βοήθειά της στην πετρογραφική μελέτη.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω το προσωπικό της ΣΤ' Εφορείας Αρχαιοτήτων και ιδιαίτερα την κα Κ. Παπαγγελή χωρίς τη συνεργασία της οποίας δεν θα ήταν δυνατή η πραγματοποίηση της δειγματοληψίας και επομένως αυτής της μελέτης.

Ακόμη, ευχαριστώ τους συμφοιτητές μου που πάντα φρόντιζαν να γεμίζουν ευχάριστα τα μικρά διαλείμματα μεταξύ των ωρών εργασίας μου και να με υποστηρίζουν ηθικά όταν το είχα ανάγκη.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υποστήριξη που μου προσέφερε στη διάρκεια εκπόνησης αυτής της μελέτης.

Πάτρα, Ιανουάριος 2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην περιοχή της Ελευσίνας, στη Δυτική Αττική, υπάρχει το Ιερό της Δήμητρας στο οποίο τελούνταν για αιώνες τα Ελευσίνια Μυστήρια. Η ιστορία του Ιερού χρονολογείται ότι ξεκινά ήδη από τους προϊστορικούς χρόνους, τουλάχιστον από τις αρχές της 2^{ης} π.Χ. χιλιετηρίδας και τελειώνει τον 4^ο αιώνα μ.Χ. Τα ερείπια του Ναού είδαν το φως σταδιακά μετά τις πρώτες ανασκαφές (1812). Από το 1875 και έπειτα, λόγω της θέσης της, η πόλη μετατράπηκε σε βιομηχανικό κέντρο με πολύ υψηλές τιμές ρύπανσης στο θαλάσσιο και το ατμοσφαιρικό περιβάλλον της περιοχής. Συγκεκριμένα, η ατμοσφαιρική ρύπανση αντανακλάται στα λίθινα στοιχεία του αρχαιολογικού χώρου. Σκοπός της εργασίας είναι να αναγνωρίσει και να καταγράψει τις μορφές διάβρωσης που επικρατούν στο χώρο και να τις συνδέσει με πιθανά αίτια που τις προκάλεσαν.

Αρχικά, γίνεται πλήρης περιγραφή των 5 κύριων λιθοτύπων (3 ασβεστόλιθοι και 2 μάρμαρα) που χρησιμοποιήθηκαν στις διάφορες φάσεις ανέγερσης του Ιερού και των χώρων που το περιβάλλουν, μακροσκοπικά και με τη βοήθεια της οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Έτσι, προκύπτει ότι οι κυριότεροι ενδογενείς παράγοντες φθοράς των δομικών λίθων του Ιερού της Δήμητρος είναι το υψηλό πορώδες, η ορυκτολογική σύσταση και κυρίως η παρουσία αργιλικών ορυκτών.

Στη συνέχεια, καταγράφονται μακροσκοπικά οι φθορές που έχουν υποστεί οι δομικοί λίθοι του μνημείου με κυριότερη τη δημιουργία τσιμεντιτικών κρουστών σε επίπεδες επιφάνειες. Σημαντικές είναι και οι διάφορες πάτινες βιολογικής και άλλης προέλευσης που αλλοιώνουν χρωματικά τα λίθινα στοιχεία καθώς και οι επιφάνειες με έντονα φαινόμενα κυψέλωσης και γυψοποίησης. Δε λείπουν περιπτώσεις εκλεκτικής διάβρωσης λόγω ορυκτολογικής ετερογένειας.

Η μελέτη των διαβρωσιγενών μορφών που οφείλονται σε περιβαλλοντικούς παράγοντες συνεχίζεται μικροσκοπικά όπου παρατηρούνται αλλοιώσεις των επιφανειών βάσει της σύστασης, της μορφολογίας και της μικροδομής. Έτσι, εντοπίζονται αποθέσεις οργανικού υλικού, θραυσμάτων SiC και άλλων βιομηχανικών ρύπων με υψηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, αποικίες βακτηρίων και άλλων μικροοργανισμών, πάτινες αργιλοπυριτικής σύστασης, σκληρές τσιμεντιτικές κρούστες, γύψος, οξειδωμένες σιδηρούχες φάσεις, μικροκαρστικά φαινόμενα και τέλος, φερτά αντικείμενα θαλάσσιας και ατμοσφαιρικής προέλευσης. Η ακτινογραφική μελέτη επιβεβαιώνει το φαινόμενο της γυψοποίησης σε σημεία των λίθων που δεν υπάρχει ελεύθερη ροή νερού και διαφοροποιεί τα δείγματα λάσπης

ή σκόνης που προέρχονται από κοιλότητες πετρωμάτων που εγκλωβίζουν νερό και αυτά που ελήφθησαν από ωμές πλίνθους ως προς το κυρίαρχο ορυκτό που στην πρώτη περίπτωση είναι ο ασβεστίτης και ακολουθεί ο χαλαζίας, ενώ στη δεύτερη περίπτωση συμβαίνει το αντίστροφο.

Η γνώση των λιθοτύπων και των διαβρωσιγενών μορφών αποτελούν κλειδιά για την επιλογή μεθόδων αποκατάστασης των φθορών που συναντώνται στο χώρο της μελέτης. Έτσι, προτείνονται μηχανικές μέθοδοι για σκληρές κρούστες, πάστες και κομπρέσες για αδιάλυτα και διαλυτά άλατα και βιοκτόνα για βιολογικές επικαθίσεις. Για ρωγμές με διάμετρο μικρότερη των 0,2mm απαιτούνται εργασίες στερέωσης και αδιαβροχοποίησης με οργανικά ή ανόργανα υλικά που εφαρμόζονται ανάλογα με το είδος του λίθου. Για μεγαλύτερα ανοίγματα τα κενά συμπληρώνονται με κονίαμα, ενώ τέλος η αισθητική αποκατάσταση περιλαμβάνει τη συγκόλληση τεμαχίων ή απωλεσθέντων κομματιών, ενίοτε με τη χρήση συνδέσμων.

SUMMARY

In Eleusis, a town in western Attica, lies the site of the Demeter Sanctuary, the sacred temple where the Mysteries of Eleusis took place in the antiquity. The history of the Sanctuary starts in the beginning of the 2nd millennium B.C. and ends during the 4th century A.C. The first time that some of the ruins came into light was in 1812, the year when the excavations started. Since 1875 the town got industrialized because of its geographical position with very high levels of marine and atmospheric pollution. In particular, atmospheric pollution reflects on the weathered stones of the ruins. This work aims to recognize and record the weathering forms that exist in the Demeter Sanctuary and to connect them with possible causes that engendered them.

Primarily, 5 lithotypes (3 limestones and 2 marbles) got described macroscopically and microscopically (optical and electronic microscopy). From that, one can conclude that high porosity, mineralogical composition and mostly clay minerals are the main intrinsic factors that play an important role in stone weathering.

Thereinafter, the weathering forms that are observed macroscopically on the stones of the monument are written down. The most important of those forms is the case of the cementitious crusts in horizontal surfaces. Also important are the different patinas of biological or other origin as well as surfaces with intense phenomena of alveolization and gypsum formation. Preferential deterioration attributed to mineralogical heterogeneity can't be omitted. The research on the weathering forms is continued microscopically where one can observe alterations due to composition and due to morphology or microstructure. Thus, we note depositions of organic matter, SiC and other industrial pollutants such as heavy metals, biological activity attributed to bacterial and other microorganisms colonies, patinas rich in Al and Si, hard cementitious crusts, gypsum, oxidized ferrous phases, microcarstic phenomena and specific objects imported from the nearby marine environment or the atmosphere (shells or rounded particulate matter). The study of the X-ray diffraction results confirms the gypsum formation in places protected against rainfall, and also demarcates the samples that were collected from water enclaving stone cavities and those that were picked from raw plinths, as far as their mineralogical composition is concerned in the first case calcite is the main mineral and quartz follows, while in the second case, quartz is in abundance and calcite happens in a smaller percentage.

Recognizing the lithotypes and the weathering forms and combining them, constitutes the key to choose the conservation methods for the treatment of the decay patterns that are encountered in the ruins of the Demeter Sanctuary. Thus, mechanical and chemical methods can be proposed for the hard crusts, different pastes and compresses for soluble and insoluble salts and biocides for biological deposits. Ultimately, consolidation with organic or inorganic material and water repellents applying is proposed for application in cracks with diameter less than 0,2mm, always taking the lithotype into consideration. For larger gaps, the voids are supplemented with mortars.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
A1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
A2. ΤΟΠΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	3
A2.1 Τοπογραφία	3
A2.2 Ο αρχαιολογικός χώρος	4
A3. ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	6
A3.1 Πρωτοελλαδική - Μεσοελλαδική - Υστεροελλαδική Εποχή (3000 - 1100 π.Χ.)	6
A3.2 Πρωτογεωμετρική - Γεωμετρική περίοδος (1100 - 7ος π.Χ. αιώνας)	7
A3.3 Αρχαϊκή Εποχή (700 - 500 π.Χ.)	7
A3.4 Εποχή του Κίμωνα και του Περικλή (480 - 404 π.Χ.)	8
A3.5 Ο τέταρτος αιώνας και η Ελληνιστική εποχή (400-146 π.Χ.)	9
A3.6 Ρωμαϊκή εποχή (146 π.Χ - 395 μ.Χ.)	9
A4. ΤΟ ΧΡΟΝΙΚΟ ΤΩΝ ΑΝΑΣΚΑΦΩΝ	11
A4.1 Πρωτογεωμετρική - Γεωμετρική περίοδος (1100 - 7ος π.Χ. αιώνας)	11
A4.2 Αρχαϊκή Εποχή (700 - 500 π.Χ.)	12
A4.3 Ρωμαϊκή εποχή (146 π.Χ - 395 μ.Χ.)	13
A5. ΛΑΤΡΕΙΑ ΔΗΜΗΤΡΟΣ ΚΑΙ ΚΟΡΗΣ - ΤΑ ΜΥΣΤΗΡΙΑ	14
A6. ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	16
A6.1 Ορυκτολογία-Πετρολογία	16
A6.2 Πετρογραφία	16
A6.3 Ιζηματογενή Πετρώματα	16
A6.4 Μεταμορφωμένα πετρώματα	21
A7. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΛΙΘΩΝ ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ	24
A7.1 Ο ρόλος του νερού	24
A7.2 Ατμοσφαιρική ρύπανση και διάβρωση του λίθου	31
A7.3 Διάβρωση λόγω θερμοκρασιακών μεταβολών	39
A7.4 Διάβρωση από βιολογικούς παράγοντες	40
A7.5 Διάβρωση λόγω δομής και σύστασης	41
A7.6 Προσβολή από αλκαλικούς παράγοντες	41
A7.7 Προσβολή από Cl-	41
A8. ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΦΘΟΡΩΝ	42
A8.1 Αποφλοίωση	42
A8.2 Απολέπιση	42
A8.3 Επιφανειακή ρηγμάτωση	43
A8.4 Ρήγμα	43
A8.5 Αποσάθρωση	43
A8.6 Θραύση-Ετοιμορροπία-Διάρρηξη	44
A8.7 Εσωτερικό κενό	44
A8.8 Γυψοποιημένη επιφάνεια	44
A8.9 Ζαχαροποίηση	45
A8.10 Κυψέλωση ή κυψελοειδής φθορά	45
A8.11 Εξαλλοίωση φλέβας	45
A8.12 Απομείωση	45
A8.13 Απόπλυση	45
A8.14 Απομείωση από φωτιά	45
A8.15 Οριστική απώλεια	46
A8.16 Βιοδιάβρωση	46
A8.17 Ανακρυστάλλωση	46
A8.18 Ασβεστοποίηση	46

A8.19 Επικάθιση	46
A9. ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΙΤΕΡΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	48
A9.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM	48
A9.2 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων X – XRD	50
Β. ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Ι	55
B1. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ	56
B1.1 Κλιματικά στοιχεία	56
B1.2 Εξέλιξη ανθρωπογενούς και βιομηχανικής δραστηριότητας στην Ελευσίνα	57
B1.3 Τρέχουσα ρυπαίνουσα δραστηριότητα	58
B1.4 Παραγωγική διαδικασία τσιμεντοβιομηχανίας και παραγόμενοι ρύποι	64
B2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.	70
B3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ-ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ-ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ	71
B3.1 Μεθοδολογία της εργαστηριακής έρευνας	71
B3.2 Οργανολογία	71
B3.3 Προετοιμασία δειγμάτων	72
ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΙΙ	74
G. ΠΙΤΕΡΟΓΡΑΦΙΑ	75
Γ1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΛΙΘΩΝ	75
Γ1.1 Ακτίτης λίθος	75
Γ1.2 Ωολιθικός ασβεστόλιθος	76
Γ1.3 Ελευσινιακός ασβεστόλιθος	78
Γ1.4 Μάρμαρο Πεντέλης	80
Γ1.5 Μάρμαρο Υμηττού	81
Γ1.6 Δολομιτικό μάρμαρο	81
Γ1.7 Ασβεστόλιθο	82
Γ2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΛΙΘΩΝ	83
Γ2.1 Ακτίτης λίθος	83
Γ2.2 Ωολιθικός ασβεστόλιθος	85
Γ2.3 Ελευσινιακός ασβεστόλιθος	87
Γ2.4 Μάρμαρο Πεντέλης	88
Γ2.5 Μάρμαρο Υμηττού	89
Γ2.6 Δολομιτικό μάρμαρο	90
Γ2.7 Ασβεστόλιθος	91
ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ	92
Δ. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΥΔΑΤΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ	93
ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ IV	97
E. ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	98
E.1 Μαρμαρυγίες	98
E.2 Χλωρίτες.	101
E.3 Αστριοι	102
E.4 Πυρόξενοι	104
E.5 Επίδοτο	106
E.6 Ανθρακικά ορυκτά	107
ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ V	112
ΣΤ. ΦΘΟΡΕΣ.	113
ΣΤ1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΦΘΟΡΩΝ	113
ΣΤ2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΦΘΟΡΩΝ	124
ΣΤ2.α. Χρωματικές αλλοιώσεις	124

ΣΤ2.β. Άλλοιώσεις μορφολογίας και μικροδομής	136
ΣΤ2.γ. Αντικείμενα	138
ΣΤ2.δ. Ρήγμα	139
ΣΤ3. ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	142
ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ VI	145
Z. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	146
Z1. Μηχανικές μέθοδοι.	146
Z2. Χημικές μέθοδοι	148
Z3. Απομάκρυνση βιολογικών επικαθίσεων	150
Z4. Στερεώσεις	151
Z5. Συμπληρώσεις	153
Z6. Συγκολλήσεις	154
H. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	155
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	161
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	172

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Έχουν υπάρξει άφθονες ιστορίες σχετικές με λάθη στο χαρακτηρισμό λίθινων ευρημάτων αρχαιολογικής σημασίας. Τέτοιες περιπτώσεις όχι μόνο φέρνουν τον αρχαιολόγο σε αμηχανία αλλά και δυσχεραίνουν την εργασία εξαγωγής χρήσιμων συγκρίσεων διαφορετικών πολιτισμών με τη βοήθεια δημοσιευμένων περιγραφών. Επιπλέον, οι στρατηγικές συντήρησης ιστορικών και αρχαιολογικών μνημείων δεν είναι δυνατό ν' αναπτυχθούν χωρίς να έχει προηγηθεί η κατανόηση της φύσης του υλικού που έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή. Κάποια παραδείγματα άγνοιας των πετρωμάτων και των ορυκτών που τα απαρτίζουν σε σχετικές εργασίες αναφέρονται παρακάτω [1]:

- Σε σχετικές δημοσιεύσεις έχει αναφερθεί ότι αιγυπτιακά αγάλματα αποτελούνταν από ασβεστόλιθο ενώ το υλικό κατασκευής τους ήταν ο βασάλτης.
- Στην προσπάθεια εξήγησης για τον εμπορικό σύνδεσμο μεταξύ δυο περιοχών, αναζητήθηκαν πηγές αλάβαστρου οπουδήποτε άλλου όταν ο γεωλογικός χάρτης έδειχνε ότι η περιοχή βρισκόταν δίπλα σε ένα βουνό γύψου, που είναι το ορυκτό συστατικό του αλάβαστρου.
- Συντηρητές αναζητούσαν μεθόδους για τη συντήρηση ενός ιστορικού μνημείου που υποτίθεται πως ο γρανίτης ήταν το δομικό του υλικό. Η χημική ανάλυση αποκάλυψε μόνο άφθονες ποσότητες Ca, Mg και ανθρακικών ιόντων. Επίσης υπήρχαν απολιθώματα στο «γρανίτη», ο οποίος εύκολα διαλύθηκε σε υδροχλωρικό οξύ (γιατί απλά ο «γρανίτης» ήταν ασβεστόλιθος).

Η αποκατάσταση φθορών που έχουν υποστεί διάφορα λίθινα μνημεία συνδέεται απόλυτα με [2]:

- την αναγνώριση της φθοράς και κατά συνέπεια τη σωστή ονομασία της,
- τη διάγνωση των αιτιών φθοράς (των φθοροποιών παραγόντων δηλαδή που δρουν στο συγκεκριμένο περιβάλλον),
- το είδος του λίθου,
- την επεξεργασία του,
- την ιστορία και τη διαδρομή του μνημείου.

Για παράδειγμα δεν μπορούμε να μιλάμε για ζαχαροποίηση, που είναι αποτέλεσμα όξινης προσβολής, σε ένα μη αστικό περιβάλλον ή δεν μπορούμε να μιλάμε για επικάθιση αιθάλης σε ένα μνημείο στην ύπαιθρο. Ακόμη δεν μπορούμε να μιλάμε για ασβεστοποίηση χωρίς να έχουν υπάρξει συνθήκες πυρκαγιάς κατά την ιστορική διαδρομή του μνημείου κτλ.

Α2. ΤΟΠΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

A2.1 Τοπογραφία [3]

Η θέση στο λόφο της Ελευσίνας όπου σήμερα υπάρχουν τα ερείπια του Ιερού της Δήμητρος (Εικόνα Α1) ήταν κατοικημένη, όπως αποδεικνύουν οι ανασκαφές, ήδη από τους προϊστορικούς χρόνους, τουλάχιστον από τις αρχές της 2^{ης} π.Χ. χιλιετηρίδας. Στην ίδια θέση εξακολούθησε να είναι κατά τους Μυκηναϊκούς και Γεωμετρικούς χρόνους και σε όλη σχεδόν την αρχαιότητα. Τυχαία ευρήματα ερειπίων οικιών των Ρωμαϊκών χρόνων αποδεικνύουν ότι η πόλη αναπτύχθηκε προς όλες τις διευθύνσεις και επί της παρά τον λόφο επίπεδης εκτάσεως. Στο ίδιο σχέδιο πρέπει να διατηρήθηκε η πόλη, όπως άλλωστε και οι περισσότερες αρχαίες πόλεις και κατά τους παλαιότερους βυζαντινούς χρόνους. Όπως όμως ήταν φυσικό, μετά την επικράτηση του Χριστιανισμού και την κατάργηση των μυστηρίων, η δόξα και η ευδαιμονία της Ελευσίνας χάθηκε και με την παρέλευση του χρόνου η πόλη περιορίσθηκε στο λόφο, την αρχική κοιτίδα της. Κατά τους πολυτάραχους χρόνους των επιδρομών διαφόρων λαών κατά της Ελλάδας, για την άμυνα των λιγοστών κατοίκων, έγιναν ανεγέρσεις κακοχτισμένων τειχών κοντά στα αρχαιότατα Πεισιστράτεια και Μυκηναϊκά τείχη με υλικά προερχόμενα από τα αρχαία κτίρια.



Εικόνα A1: Τοποθεσία του αρχαιολογικού χώρου της Ελευσίνας.

Στη διάρκεια της Τουρκοκρατίας, φαίνεται ότι η Ελευσίνα ήταν σχεδόν έρημη για πολλά χρόνια αλλά μετά την απελευθέρωση της Ελλάδας από τους Τούρκους άρχισε να πυκνώνει ξανά ο αραιός συνοικισμός πάνω στον αρχαίο λόφο με την προσέλευση εποίκων από τα γειτονικά Αλβανόφωνα χωριά, τη Σαλαμίνα και άλλα μέρη, ώστε στα μέσα του 19^{ου} αιώνα τέθηκε το θέμα ανασκαφής του Ιερού.

Μετά τις ανασκαφές η Ελευσίνα μετατέθηκε οριστικά από το λόφο στην πεδιάδα και η εκβιομηχάνιση και η γρήγορη ανάπτυξή της την κατέστησαν μια από τις σημαντικότερες πόλεις της Ελλάδας.

A2.2 Ο αρχαιολογικός χώρος

Ο αρχαιολογικός χώρος περιλαμβάνει το λόφο της ακρόπολης, όπου αναπτύχθηκαν οι οικισμοί της αρχαίας Ελευσίνας από τους προϊστορικούς χρόνους μέχρι την ύστερη αρχαιότητα και κυρίως το περίφημο Ιερό της Δήμητρος όπου τελούνταν τα Ελευσίνια Μυστήρια, στην ανατολική πλαγιά του λόφου (Εικόνα A2). Η ακρόπολη και το Ιερό περιβάλλονταν από ψηλά τείχη ενισχυμένα με πύργους. Ο επισκέπτης, κατά τη διαδρομή του στο χώρο, διασχίζει αρχικά τη ρωμαϊκή αυλή όπου βρίσκονται ο ναός της Προπυλαίας Αρτέμιδος, η Εσχάρα, τα λείψανα μιας κρήνης και δύο θριαμβικών αγίδων. Ακολούθως εισέρχεται στον Περίβολο του Ιερού από τα επιβλητικά Μεγάλα Προπύλαια, δίπλα στα οποία σώζεται το Καλλίχορο Φρέαρ. Στη συνέχεια της πορείας του περνά από τα Μικρά Προπύλαια, έχοντας στα δεξιά του το σπήλαιο του Πλουτωνείου και ανηφορίζοντας την Πομπική Οδό φθάνει στον κυρίως ναό της Δήμητρος, το Τελεστήριο (Εικόνα A3).



Εικόνα Α2: Άποψη του Ιερού της Δήμητρος από τη βορειοανατολική πλευρά του χώρου.



Εικόνα Α3: Χάρτης του αρχαιολογικού χώρου του Ιερού της Δήμητρος.

A3. ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

A3.1 Πρωτοελλαδική - Μεσοελλαδική - Υστεροελλαδική Εποχή (3000 - 1100 π.Χ.)

Τα λίγα πρωτοελλαδικά όστρακα καθώς και η κωνική φιάλη του Μουσείου, ανάγονται σε χρόνους προγενέστερους του 2000 π.Χ. και αποδεικνύουν ότι ο λόφος της Ελευσίνας κατοικείται από τότε.

Ο αρχαιότερος μεσοελλαδικός συνοικισμός της μεσημβρινής πλαγιάς της Ελευσίνας ιδρύθηκε το 2000 π.Χ., ενώ ο νεώτερος καταστράφηκε ή εγκαταλείφθηκε εν μέρει γύρω στα 1100 π.Χ. Ο χώρος είχε κατασκαφεί και τα προϊστορικά κτίσματα που υπήρχαν στην περιοχή εκείνη καταστράφηκαν σχεδόν τελείως. Εντυχώς η αρχαιολογική έρευνα αποκάλυψε επιχώσεις που επέτρεψαν την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων: ο αρχαιότερος των συνοικισμών ήταν ιδρυμένος στο βράχο και διακρίνονται με σαφήνεια δύο περίοδοι, με ίδιο όμως πολιτισμό.

Μετά από φωτιά που κατέστρεψε τον τελευταίο συνοικισμό της Μεσοελλαδικής περιόδου, ιδρύθηκε ο πρώτος υστεροελλαδικός συνοικισμός στη νότια πλαγιά και στην κορυφή του λόφου πάνω στα ερείπια του παλιού. Στο τέλος της Υστεροελλαδικής ή Μυκηναϊκής εποχής ο συνοικισμός εξαπλώνεται σε όλη την έκταση της βορειοανατολικής πλευράς του λόφου. Έχουν βρεθεί όστρακα, αγγεία και τμήματα οικημάτων σ' όλη την έκταση του Ελευσινιακού iερού.

Κατά την παράδοση η λατρεία της Δήμητρος έχει καθιερωθεί κατά την εποχή αυτή στην Ελευσίνα. Κατά τη βασιλεία του μυθικού Κελεού χτίστηκε ο πρώτος ναός της Δήμητρος και άρχισε η κατασκευή του Ελευσινιακού iερού (δεύτερο μισό του 15^{ου} π.Χ. αιώνα). Σύμφωνα με τον Κ. Κουρουνιώτη, αυτό φαίνεται να είναι το κτίριο που βρέθηκε στη βορειοανατολική γωνία του σημερινού Τελεστηρίου (μυκηναϊκό μέγαρο Β).

Το βασίλειο του Κελεού, που δέσποζε του Θριασίου Πεδίου, επεκτεινόταν από τον κόλπο της Ελευσίνας μέχρι τον Κιθαιρώνα, την Πάρνηθα και το Αιγάλεω. Η στρατηγική θέση της Ελευσίνας, στο δρόμο που συνέδεε την Αθήνα με την Πελοπόννησο, τη Βοιωτία και τη Βόρεια Ελλάδα, είχε ως αποτέλεσμα τη σύγκρουσή της με τα γειτονικά βασίλεια και κυρίως με την Αθήνα. Η σημαντικότερη σύγκρουση έγινε όταν στην Αθήνα βασίλευε ο μυθικός Ερεχθέας. Στη μάχη νικήθηκαν οι Ελευσίνιοι, παρ' όλα αυτά όμως διατήρησαν το προνόμιο να διαλέγουν από το γένος τους τον iεροφάντη, μέγιστο αρχιερέα των μυστηρίων της Δήμητρος. Μετά από μια ταραγμένη περίοδο για την Αθήνα και την Ελευσίνα, ακολουθεί

η επιδρομή στην Ελλάδα των Δωρικών φυλών, στο τέλος του 12^{ου} π.Χ αιώνα, που όμως δε φαίνεται να έβλαψε την Ελευσίνα.

A3.2 Πρωτογεωμετρική - Γεωμετρική περίοδος (1100 - 7ος π.Χ. αιώνας)

Κατά την Πρωτογεωμετρική περίοδο (11^ο – 9^ο αιώνα π.Χ.), παρά την καταστροφή του οικισμού, δεν ερημώνεται τελείως. Η λατρεία της Δήμητρος διατηρείται ανέπαφη.

Κατά τη Γεωμετρική περίοδο(8^{ος} – 7^{ος} αιώνας π.Χ.) η Ελευσίνα κατοικείται κανονικά και η λατρεία της θεάς εξακολουθεί να τελείται στο ιερό της. Ο 8^{ος} αιώνας π.Χ. έχει ιδιαίτερη σημασία, γιατί καθιερώνεται επίσημα η λατρεία της Δήμητρος και ο πανελλήνιος χαρακτήρας των Ελευσίνιων Μυστηρίων. Το μυκηναϊκό μέγαρο αφιερώνεται εξ' ολοκλήρου στη θεά, ενώ η οικογένεια των Ευμολπίδων (ιερέων της θεάς) εγκαθίσταται σε κτίσματα 100 μέτρα νότια από το χώρο της "Ιεράς Οικίας". Την ίδια εποχή στο ιερό χτίζεται ένας μεγάλος περίβολος, μέσα στον οποίο, εκτός από το Τελεστήριο, συμπεριλαμβάνεται και το Πλουτώνειο.

A3.3 Αρχαϊκή Εποχή (700 - 500 π.Χ.)

Η πολιτική ιστορία της Ελευσίνας κατά τον 7^ο π.Χ αι. παραμένει άγνωστη. Στους χρόνους του Σόλωνα η Ελευσίνα έχει ήδη καταληφθεί από τους Αθηναίους και ακολουθεί πλέον την τύχη της πόλης των Αθηνών. Όταν ο Κύλων (632 π.Χ) προσπάθησε να γίνει κύριος της Αθήνας, η Ελευσίνα ανέκτησε και πάλι την ελευθερία της, αλλά όχι για πολύ, αφού την εποχή του νομοθέτη Σόλωνα (600 π.Χ) ξανάγινε αθηναϊκή. Με εδικό νόμο, τα Ελευσίνια κατατάσσονται στις ιερές Αθηναϊκές τελετές. Στο ιερό κτίζεται τώρα μνημειώδης ναός, το Σολώνειο Τελεστήριο, ενώ ένας ακόμη ευρύτερος περίβολος που χτίστηκε προφύλασσε το ιερό και τα μυστήρια από τους αμύητους. Λείψανα του ναού και του ανδήρου πάνω στο οποίο είχε κτιστεί ταυτίζονται από τη χαρακτηριστική «λεσβία» οικοδομική τους. Είναι βέβαιο πως μέσα στον αρχαϊκό ναό υπήρχε άδυτο, όπου φυλάσσονταν τα ιερά σύμβολα της λατρείας της Δήμητρος, μακριά από τα βλέμματα των αμύητων, ώσπου να συμπληρωθεί ο χρόνος προετοιμασίας των πιστών για ν' αντικρύσουν την ουσία της λατρείας.

Κατά την περίοδο του Πεισίστρατου (546/5-528/7 π.Χ.) οι Αθηναίοι παγίωσαν την κυριαρχία τους στην Ελευσίνα, όμως το ιερό απέκτησε λαμπρότητα και πανελλήνια φήμη. Το Σολώνειο Τελεστήριο δε μπορεί πια να εξυπηρετήσει το πλήθος των μυουμένων. Έτσι, αντικαθίσταται από ένα μεγαλύτερο, το Πεισιστράτειο, που ήταν κτισμένο με καλοδουλεμένους «πωρόλιθους». Ο νότιος τοίχος σώζεται σε όλο το μήκος του, η ανατολική πλευρά είχε προστώο, η βόρεια πλευρά βρίσκεται κάτω από το Τελεστήριο του 5^{ου} π.Χ. αι. ενώ δε σώζεται τίποτα από τη δυτική. Το δάπεδο στο προστώο είχε διαμορφωθεί με

ανισομεγέθεις «πωρόλιθους», σε εκπληκτική αρμογή. Βρέθηκαν οι θεμελιώσεις των κιόνων, που υψώνονταν στο δάπεδο και στήριζαν τη στέγη, και τεμάχια από τη στέγη του. Το ιερό και η πόλη τειχίζονται με ένα νέο ισχυρό περίβολο τείχος και η Ελευσίνα χρησιμεύει και ως προχωρημένο οχυρό των Αθηνών. Η κεντρική είσοδος του ιερού και τα ιερά σημεία της Ελευσίνιας τοπογραφίας (Καλλίχορο, Πλουτώνειο, Αγέλαστη Πέτρα) τοποθετούνται στα βόρεια προς την πόλη της Αθήνας, στην οποία ανήκει τώρα ως Δήμος η Ελευσίνα.

A3.4 Εποχή του Κίμωνα και του Περικλή (480 - 404 π.Χ.)

Ο θρίαμβος της ναυμαχίας της Σαλαμίνας, βρήκε την Ελευσίνα σε ερείπια. Οι Πέρσες έκαψαν, γκρέμισαν, κατέστρεψαν τα ιερά των θεών και τα σπίτια των κατοίκων. Η φωτιά είχε καταστρέψει και το τέμενος της Δήμητρος, στο πέρασμα της στρατιάς του Μαρδόνιου προς τα Μέγαρα. Ο Κίμων ήταν πιθανότατα το πρόσωπο που διέθεσε χρήματα για την ανοικοδόμηση του ιερού, μεταξύ του 479 π.Χ. και του 461 π.Χ. που εξοστρακίστηκε, με την ανάθεση της ανοικοδόμησης ενός νέου, μεγαλύτερου και ανανεωμένου στο βασικό του σχέδιο Τελεστηρίου στον αρχιτέκτονα Κόροιβο. Ωστόσο, μόνο ένα τμήμα του οικοδομείται και θα απομείνει κληρονομιά στον Περικλή και τον Ικτίνο να το συνεχίσουν.

Οι αρχιτέκτονες του Κίμωνα χρησιμοποίησαν ό,τι απέμεινε από το παλιό κτίριο γι' αυτό και οι σημερινές γνώσεις προέρχονται μόνον από αρχιτεκτονικά λείψανα.

Στο δεύτερο μισό του 5^{ου} αι. η συμβολή του Περικλή στο μεγαλείο της Ελευσίνας ήταν ανάλογη με την οικοδομική δραστηριότητα στην Ακρόπολη των Αθηνών. Ο Ικτίνος, ο αρχιτέκτονας του Παρθενώνα, ανέλαβε τα σχέδια του ιερού της Δήμητρος. Η κατασκευή των κιόνων του Ικτίνειου/Περίκλειου Τελεστηρίου είναι εξαιρετική και το διαφοροποιεί από το Κιμώνειο η χρήση «πωρόλιθου» στη θέση του ελευσινιακού λίθου.

Η αυλή του Τελεστηρίου κατά την Περίκλεια εποχή επεκτάθηκε με αποτέλεσμα να κτιστεί ένας νέος περίβολος. Το κατώτερο τμήμα του τείχους είναι κτισμένο με ορθογώνιους ελευσινιακούς λίθους, τοποθετημένους κατά το ισοδομικό σύστημα. Επάνω σ' αυτήν την κατασκευή η ανωδομή υψώνεται με «πωρόλιθους» εξαιρετικής εργασίας, κτισμένους με το ίδιο σύστημα. Η νοτιοανατολική πλευρά του περιβόλου σώζεται σε όλο το μήκος της και χρησιμεύει και σαν ανάλημμα της ανατολικής αυλής του Τελεστηρίου.

Στην ανατολική πλευρά του περίκλειου τείχους κατασκευάστηκε ένα κτίριο από το οποίο σώζονται τετράγωνοι πεσσοί σε τρεις σειρές.

Κατά τον Πελοποννησιακό πόλεμο (431-404 π.Χ.), οι εχθροί της Αθήνας σεβάστηκαν το ιερό.

A3.5 Ο τέταρτος αιώνας και η Ελληνιστική εποχή (400-146 π.Χ.)

Οι πρώτες δεκαετίες του 4^{ου} π.Χ. αιχακτηρίζονται από τα επακόλουθα των δεινών του Πελοποννησιακού πολέμου. Μόνο μετά το τέλος του πολέμου (404 π.Χ.), η Ελευσίνα έγινε άξιο λόγου κέντρο στρατιωτικών επιχειρήσεων, όταν οι Τριάκοντα Τύραννοι, μετά την ήττα τους από το Θρασύβουλο, αποσύρθηκαν στην Ελευσίνα για να αντισταθούν στα τείχη της. Μετά τα γεγονότα αυτά η Ελευσίνα ταύτισε την τύχη της με την πολιτική, την πνευματική και την καλλιτεχνική τύχη των Αθηνών. Τα αρχαιολογικά ευρήματα και οι επιγραφές μαρτυρούν το κτίσιμο νέου περίβολου (Λυκούργειος) στη δεκαετία 360-350 π.Χ., ο οποίος διατηρείται σε πολύ καλή κατάσταση. Η βάση του είναι κατασκευασμένη από ελευσινιακό λίθο, επάνω στον οποίο τοποθετήθηκε κιτρινωπός «πωρόλιθος», με τυπικό ισοδομικό σύστημα.

Ο θάνατος του Μ. Αλεξάνδρου και οι πόλεμοι των Διαδόχων χαρακτηρίζουν το τέλος του 4ου π.Χ. αιώνα και την αρχή της λεγόμενης Ελληνιστικής Περιόδου. Μακεδονικές φρουρές έχουν εγκατασταθεί στο Ιερό. Μια τέτοια περίοδος δεν ευνοεί μεγάλα έργα.

Στις αρχές του 3ου αιώνα χτίστηκε οχυρωματικό τείχος από ελευσινιακούς λίθους, ένα μέρος του οποίου σώζεται στο βόρειο άκρο του λόφου. Στα ίδια χρόνια ανήκει και το φρούριο στην κορυφή του δυτικού λόφου. Πάνω στα θεμέλια του υψώθηκε ο φράγκικος πύργος, χαρακτηριστικό σημάδι της Ελευσίνας, ως τα τελευταία χρόνια.

Κατά τις ανασκαφές των ετών 1895-1896 ο Σκιάς ανακάλυψε ορθογώνια κατασκευή, που χωρίζεται με ενδιάμεσους τοίχους σε τρία δωμάτια και το ταύτισε με το Βουλευτήριο, χώρο στον οποίο πιθανόν να συνερχόταν η ιερά Γερουσία.

A3.6 Ρωμαϊκή εποχή (146 π.Χ - 395 μ.Χ.)

Το παλαιότερο από τα κτίρια που κόσμησαν το ιερό κατά τη Ρωμαϊκή εποχή είναι η μνημειώδης βόρεια πύλη του ιερού, γνωστή σαν τα μικρά Προπύλαια. Αφιερώθηκε στη Δήμητρα από τον Άππιο Κλαύδιο Πούλχερ κατά τη διάρκεια της υπατείας του το 54 π.Χ., και ολοκληρώθηκε μετά το θάνατό του.

Η τελευταία ακμή του ελευσινιακού ιερού σημειώνεται στα ρωμαϊκά αυτοκρατορικά χρόνια. Το κυριότερο γεγονός κατά την εποχή αυτή είναι η μερική καταστροφή του ιερού, το 170 μ.Χ. από τις ορδές των βαρβάρων Κοστοβώκων, που κατοικούσαν στα βόρεια της Δακίας. Το Τελεστήριο που καταστράφηκε σε μεγάλο βαθμό από τους Κοστοβώκους, αποκαταστάθηκε κατά τους αυτοκρατορικούς ρωμαϊκούς χρόνους από το Μάρκο Αυρήλιο με τρόπο σήμερα εμφανή αφού στους κίονες έχουν προστεθεί πολλών ειδών λίθοι. Οι αυτοκράτορες Αδριανός (112-138), Αντωνίνος (138-161) και ο Μάρκος Αυρήλιος

(161-180) ολοκλήρωσαν τη μνημειώδη μορφή του Ιερού με οικοδομήματα όπως οι θριαμβικές αψίδες και τα μεγάλα και μικρά Προπύλαια. Το ιερό της Δήμητρος και της Κόρης περιβλήθηκε με την αίγλη αγιασμένου τόπου, μοναδικού στον κόσμο. Το προνόμιο της μύησης στα μυστήρια επεκτάθηκε σε όλους τους υπηκόους της ρωμαϊκής αυτοκρατορίας. Η περιοχή του ιερού και το Τελεστήριο επισκευάσθηκαν κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να διατηρηθεί η μορφή που είχαν αποκτήσει κατά τον 5^ο και τον 4^ο π.Χ. αι. Το μνημείο ήταν κατασκευασμένο από πεντελικό μάρμαρο. Η κεντρική πόρτα ήταν δίφυλλη. Σήμερα παρατηρούμε δύο παράλληλα αυλάκια στο δάπεδο του προθαλάμου που θεωρείται πιθανό να χαράχθηκαν από τις άμαξες που έμπαιναν στο ιερό. Στην εσωτερική πρόσοψη υψώνονταν δύο κολοσσιαίες Καρυάτιδες. Οι βάσεις των αγαλμάτων αυτών σώζονται ακόμη στη θέση τους. Το επάνω μέρος των μορφών σώζεται και η μία, η καλύτερα διατηρημένη, εκτίθεται στο Μουσείο της Ελευσίνας. Οι κόρες είναι φτιαγμένες από πεντελικό μάρμαρο και φέρουν στο κεφάλι τους το ιερό καλάθι με το μυστικό περιεχόμενο που φέρει ανάγλυφη διακόσμηση. Τα Μεγάλα Προπύλαια ήταν επίσης κτισμένα από πεντελικό μάρμαρο, επάνω από τον πυλώνα που είχε οικοδομήσει ο Κίμων το δεύτερο τέταρτο του 5ου αι. π.Χ. Η βαθμιδωτή κρηπίδα υψώνεται 1,70 μ. επάνω από το έδαφος. Το μοναδικό κόσμημα του τυμπάνου του αετώματος είναι το έμβλημα του αυτοκράτορα, με τη μορφή να είναι αρκετά κατεστραμμένη.

Το Ιερό ακολούθησε τις τύχες της Αθήνας μέχρι την καταστροφή που έφεραν οι ορδές του Αλάριχου το 395 μ.Χ.

A4. ΤΟ ΧΡΟΝΙΚΟ ΤΩΝ ΑΝΑΣΚΑΦΩΝ [4]

Η εταιρεία των Dilettanti, αγγλική εταιρεία που ενδιαφερόταν για τις αρχαιότητες, κατόρθωσε το 1811, όταν η Ελλάδα βρισκόταν ακόμη υπό τον Τουρκικό ζυγό, ύστερα από πολλές και επίπονες προσπάθειες, να πάρει άδεια για μια πρώτη έρευνα του ιερού. Η Ελευσίνα παραδίδεται στην αρχαιολογική σκαπάνη. Επικεφαλής της αποστολής ήταν ο Sir William Gell και ακόμη οι αρχιτέκτονες John Peter Grandy και Francis Redford. Έφθασαν στην Ελευσίνα το 1812 και, παρά τις αντιξοότητες που αντιμετώπισαν, κατόρθωσαν να καθαρίσουν τα Μεγάλα Προπύλαια και το ναό της Προπυλαίας Αρτέμιδος. Κατόρθωσαν επίσης να επισημάνουν το ναό της θεάς, αν και δεν αποδείχθηκαν ακριβείς οι παρατηρήσεις τους για το σχήμα του ναού.

Στα 1860 νέες έρευνες στην περιοχή των Προπυλαίων διεξήχθηκαν από το Γάλλο αρχαιολόγο Fr. Lenormant, που όμως σταμάτησαν γρήγορα από έλλειψη χρημάτων. Από το 1882 άρχισε η συστηματική ανασκαφή του ιερού της Ελευσίνας υπό την αιγίδα της εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας. Με την συνδρομή του Ελληνικού Κράτους αγοράσθηκαν και κατεδαφίσθηκαν τα σπίτια των χωρικών επάνω στο λόφο. Ο Δημήτριος Φίλιος άρχισε την έρευνα και κατόρθωσε να καθαρίσει σχεδόν τελείως το μεγάλο ναό της Δήμητρος. Τον Φίλιο διαδέχθηκε ο Καθηγητής Ανδρέας Σκιάς, που ερεύνησε μεταξύ 1894 και 1907 κυρίως την αυλή του ιερού, το Γεωμετρικό νεκροταφείο, καθώς και τα προϊστορικά λείψανα στην νότια πλαγιά του λόφου. Το 1917 ανέλαβε την ανασκαφή ο Κωνσταντίνος Κουρουνιώτης, που αποκάλυψε πολλά και σημαντικά στημεία του Ιερού. Ο Κουρουνιώτης χρηματοδοτήθηκε το 1930 από το Rockefeller Foundation και από την Αμερικανική Αρχαιολογική Σχολή. Η χρηματική ενίσχυση επέτρεψε στον Κουρουνιώτη να ενεργήσει ανασκαφές σε ευρεία κλίμακα και να συμπληρώσει την εξερεύνηση του ιερού. Μετά τον θάνατο του Κουρουνιώτη η Αρχαιολογική Εταιρεία συνέχισε τις ανασκαφές με τον Καθηγητή Αναστάσιο Ορλάνδο, τον Αρχιτέκτονα Ιωάννη Τραυλό και τον Καθηγητή Γεώργιο Μυλωνά.

A4.1 Πρωτογεωμετρική - Γεωμετρική περίοδος (1100 - 7ος π.Χ. αιώνας)

Οι ανασκαφές του Δ. Φίλιου δείχνουν ότι προς το τέλος της περιόδου προστέθηκε ένας αριθμός οικημάτων θρησκευτικής χρήσης. Το κυριότερο εύρημα είναι αναλημματικοί τοίχοι. Το 1884 ο Φίλιος έφερε επίσης στο φως ίχνη φωτιάς, όπου επισημάνθηκε μεγάλος αριθμός πήλινων εδωλίων και σπασμένη κεραμική, αναμεμιγμένη με στάχτες. Τα υπολείμματα της φωτιάς και τα σημάδια του καπνού που είναι ακόμη ορατά, αποδεικνύουν ότι η περιοχή αυτή

χρησίμευε για την τέλεση θυσιών προς τιμήν της Δήμητρος και της Κόρης. Η περίοδος προσδιορίζεται χρονολογικά από την κεραμική και ο αναλημματικός τοίχος τοποθετείται στα μέσα του 8^{ου} π.Χ. αιώνα.

Ο Φίλιος αποκάλυψε τμήμα ενός τοίχου (μήκους 5,50μ.) που ο Κουρουνιώτης μελέτησε διεξοδικότερα. Το κτίσμα στο οποίο ανήκε δεν διατηρήθηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα και αντικαταστάθηκε κατά την Αρχαϊκή περίοδο.

Από τον Κουρουνιώτη ανακαλύφθηκε επίσης ένα κτίριο που ανήκει στην Υστέρα Γεωμετρική Περίοδο (760-700 π.Χ) το οποίο ονομάστηκε «Ιερά Οικία». Βρέθηκε έξω από το ιερό της Δήμητρος, νότια του περιβόλου του 5^{ου} αιώνα π.Χ. Ολόκληρος ο χώρος της «Ιεράς Οικίας» χαρακτηρίστηκε ιερός και η σημασία του αποδεικνύεται όχι μόνο από τα μεγάλα αγγεία γεμάτα με στάχτες από θυσίες που βρέθηκαν αλλά και από τους βωμούς και τους ναούς που ιδρύθηκαν στη θέση αυτή.

A4.2 Αρχαϊκή Εποχή (700 - 500 π.Χ.)

Η "Ιερά Οικία" καταστράφηκε κατά τον 7^ο π.Χ αι, αλλά η λατρεία της θεάς συνεχίζεται. Στις αρχές του 6^{ου} αι. φαίνεται να κτίσθηκε μπροστά από τον τοίχο της αυλής του ένα δωμάτιο που θεωρείται από τον Κουρουνιώτη αρχαϊκός ναός. Μέσα και γύρω από το δωμάτιο βρέθηκαν σωροί μελανόμορφης κεραμικής και ειδωλίων που αποδεικνύουν τη συνέχιση των τελετουργιών και κατά την Αρχαϊκή Περίοδο.

Στην Αρχαϊκή περίοδο φαίνεται πως ανήκει ένας βωμός νότια της ανατολικής προέκτασης του αρχαϊκού αναλημματικού τοίχου, καθώς και μια βαθμιδωτή κατασκευή που ανέσκαψε ο Κουρουνιώτης (1931) και ίσως χρησίμευε για να παρακολουθούν οι πιστοί ένα θέαμα ή τελετουργίες της Ελευσινιακής λατρείας.

Το 1954 ο Γ. Μυλωνάς έφερε στο φως μνημειακό αμφορέα, με ύψος 1,42μ. και μελανόμορφη διακόσμηση που έγινε μεταξύ του 675 και του 650 π.Χ από το «ζωγράφο του Πολυφήμου». Πρόκειται για αθηναϊκό έργο και επισημαίνει την άνθηση της τέχνης της Αττικής κατά την εποχή αυτή.

Ο Φίλιος αποκάλυψε λείψανα ενός ισχυρού περιβόλου που περιέκλειε το ιερό της Δήμητρος κατά την Πεισιστράτεια Περίοδο. Ο Κουρουνιώτης έφερε στο φως ό,τι απέμεινε από τον περίβολο αυτό, που σώζεται κατά το μέγιστο μέρος του. Συγχρόνως, πάνω στα ερείπια της Ιεράς Οικίας, είχε κτιστεί μικρός ναός, από τη στέγη του οποίου προέρχονται μαρμάρινα κεραμίδια και η αρχαϊκή κόρη, γνωστή σα φεύγουσα Κόρη, που βρέθηκε στα νότια του περιβόλου.

Το Καλλίχορον φρέαρ ανακαλύφθηκε το 1892 από το Φίλιο στη ΒΑ. γωνία των Μεγάλων Προπυλαίων. Το βάθος του φθάνει τα 6μ. και η βάση του αποτελείται από οκτώ λίθους. Ένας καλοδουλεμένος τοίχος από πωρόλιθους το προφύλασσε τον 4^ο π.Χ. αι. Το φρέαρ χρονολογείται στο πρώτο μισό του 5^{ου} π.Χ. αι. Η συνεχής χρήση έχει εξαφανίσει τις αρχαιολογικές μαρτυρίες, αφήνοντας μόνο την ελευσινιακή πέτρα και τους συνδέσμους σε σχήμα Τ.

Α4.3 Ρωμαϊκή εποχή (146 π.Χ - 395 μ.Χ.)

Το παλαιότερο από τα κτίρια που κόσμησαν το ιερό κατά τη Ρωμαϊκή εποχή είναι η μνημειώδης βόρεια πύλη του ιερού, γνωστή σαν τα μικρά Προπύλαια. Αφιερώθηκε στη Δήμητρα από τον Άππιο Κλαύδιο Πούλχερ κατά τη διάρκεια της υπατείας του το 54 π.Χ., και ολοκληρώθηκε μετά το θάνατό του. Τα λείψανα της πύλης δημοσιεύθηκαν πρώτα από την Εταιρεία των Dilettanti και έπειτα από τον Lenormant και τον Φίλιο.

Α5. ΛΑΤΡΕΙΑ ΔΗΜΗΤΡΟΣ ΚΑΙ ΚΟΡΗΣ - ΤΑ ΜΥΣΤΗΡΙΑ

Η παγκόσμια φήμη της Ελευσίνας δεν οφείλεται όμως στην πολιτική της ιστορία αλλά στη λατρεία της Δήμητρος και της Κόρης. Η λατρεία και τα μυστήρια προσέλκυαν για πάνω από χίλια χρόνια ευλαβείς προσκυνητές απ' όλη την Ελλάδα και επί της Ρωμαιοκρατίας απ' όλο τον κόσμο. Οι λαμπρές γιορτές και η τηρούμενη μυστικότητα γύρω από τις ιδιαίτερες τελετές προκαλούσαν σε όλους σεβασμό και την επιθυμία να παραστούν και εκείνοι στα μυστήρια.

Δυστυχώς, σήμερα δε γνωρίζουμε σχεδόν τίποτε για την ουσία των μυστηρίων, τις ιδέες που αποτελούσαν τη βάση τους και τις πράξεις που λάμβαναν χώρα. Η άκρα μυστικότητα περιφρουρούνταν και από αυστηρές διατάξεις υπό τους νόμους της πολιτείας - θάνατος η ποινή για εκείνον που τολμούσε να φανερώσει κάποιο στοιχείο σχετικά με την τελετή σε αμύητο πρόσωπο - ώστε σήμερα να γνωρίζουμε πενιχρές και ασαφείς πληροφορίες οι οποίες μάλιστα προέρχονται από συγγραφείς των πρώτων χριστιανικών χρόνων οι οποίοι είτε δεν μνήθηκαν ποτέ οπότε αποτελούν αναξιόπιστη πηγή είτε απέβλεπαν στον εξευτελισμό της παλιάς θρησκείας και των Ελευσίνιων Μυστηρίων ως φανατικοί υπερασπιστές της νέας θρησκείας.

Δυστυχώς και οι ανασκαφές δεν έφεραν στο φως βιοηθήματα για την κατανόηση των μυστηρίων, συντέλεσαν όμως στο να αντικρουνστούν διάφοροι ισχυρισμοί π.χ. ότι το Ιερό είχε υπόγειους χώρους στους οποίους γίνονταν τελετές ή ότι γινόταν χρήση πολύπλοκων μηχανημάτων κατά τις τελετές αυτές.

Από Έλληνες συγγραφείς που ύμνησαν τα μυστήρια εξαίρεται η πίστη ότι οι λατρευόμενοι θεοί παρείχαν στους μυούμενους γαλήνια διαμονή στον Άδη και πιθανότατα η δύναμη των μυστηρίων οφείλεται σε αυτήν ακριβώς την πίστη.

Υπάρχουν διάφορες παραδόσεις σχετικά με την εισαγωγή των μυστηρίων στην Ελευσίνα και την ίδρυση του πρώτου Ιερού της Δήμητρος με πιο διαδεδομένη και επισήμως αναγνωρισμένη την παρακάτω που δημιουργήθηκε τον 7^ο αιώνα π.Χ.:

Ο άρχοντας του Άδη, Πλούτωνας, με τη συναίνεση του Δία, απήγαγε την Περσεφόνη και τη μετέφερε στο βασίλειό του, κάτω από τη γη. Η Δήμητρα περιπλανήθηκε κρατώντας δάδα και αναζητώντας την κόρη της για εννιά μέρες. Μαθαίνοντας την αλήθεια από τον Ήλιο εγκατέλειψε τον Όλυμπο οργισμένη και μεταμορφωμένη σε ηλικιωμένη γυναίκα έψαχνε νηστική σε όλη τη Γη. Στην Ελευσίνα φιλοξενήθηκε από το βασιλιά Κελεό και για ανταμοιβή της φιλοξενίας αυτής δέχθηκε να αναλάβει την ανατροφή του γιου του βασιλιά. Η θεά είχε

την πρόθεση να καταστήσει το παιδί αθάνατο και έτσι μια νύκτα το έθεσε στην πυρά. Η μητέρα του όμως, που παραμόνευε, κραύγασε από το φόβο της και αυτό προκάλεσε την οργή της Δήμητρος. Η θεά τότε αποφάσισε να εγκαταλείψει τη βασιλική οικία και, αποκαλύπτοντας την ιδιότητά της, διέταξε τους Ελευσίνιους να κτίσουν γι' αυτήν ναό στη θέση που παρέμεινε πάντα το Τελεστήριο. Συγχρόνως τους δίδαξε πώς να την λατρεύουν για να έχουν την ευμένειά της. Κλεισμένη μέσα στο ναό εμπόδιζε με την οργή και τη λύπη της τη γη να παράγει καρπούς και επειδή οι άνθρωποι πέθαιναν, οι Δίας αποφάσισε να στείλει τον Ερμή στον Άδη για να επαναφέρει την Περσεφόνη στη μητέρα της. Ικανοποιημένη εν μέρει η Δήμητρα έπαυσε την οργή της και επέτρεψε στη γη να παράγει και πάλι καρπούς. Τότε κάλεσε τους άρχοντες των Ελευσίνιων και δίδαξε σε αυτούς τα μυστήρια, τα σεμνά όργια, για τα οποία ο υμνογράφος αποφεύγει να αναφέρει οτιδήποτε άλλο εκτός ότι οι μυημένοι σε αυτά είναι ευτυχείς γιατί μόνο αυτοί θα έχουν γαλήνη μετά το θάνατο.

Έτσι ιδρύθηκαν τα Ελευσίνια μυστήρια, λατρεία αρχικά μόνο ελευσινιακή, έγινε, με την ένωση της Ελευσίνας με την Αθήνα, αθηναϊκή και κατέληξε πανελλήνια λατρεία μέσω της δύναμης της Αθήνας.

A6. ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

A6.1 Ορυκτολογία-Πετρολογία

Η πετρολογία είναι ο κλάδος της γεωλογίας που ασχολείται με την εμφάνιση, την προέλευση (δηλ. την ιστορία) των πετρωμάτων αλλά και την ταξινόμησή τους. Ορυκτολογία είναι ο κλάδος εκείνος που έχει ως αντικείμενο τη μελέτη των στερεών συστατικών του στερεού φλοιού της Γης που ονομάζουμε ορυκτά. Η πετρογραφία ενδιαφέρεται να περιγράψει ένα πέτρωμα σχετικά με τα ορυκτολογικά του χαρακτηριστικά (τα ορυκτά από τα οποία απαρτίζεται το πέτρωμα, την υφή και τον ιστό του). Πριν όμως από οποιαδήποτε περαιτέρω ανάλυση θα πρέπει να δοθούν οι ορισμοί του ορυκτού και του πετρώματος:

- Ορυκτό είναι ένας φυσικός ανόργανος σχηματισμός (στοιχείο ή ένωση) με συγκεκριμένη χημική σύσταση και χαρακτηριστική κρυσταλλική δομή.
- Πέτρωμα είναι ένα φυσικά σχηματισμένο στερεό υλικό που αποτελείται από ένα ή περισσότερα ορυκτά και έχει ένα βαθμό χημικής και ορυκτολογικής σταθερότητας αλλά και σταθερότητας στον τρόπο διάταξης των ορυκτών που το απαρτίζουν.

A6.2 Πετρογραφία

Τα πετρώματα χωρίζονται σε τρεις βασικές ομάδες:

- Τα ηφαιστειακά: σχηματίζονται από υγρό μάγμα σε υψηλές θερμοκρασίες και περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, το γρανίτη, το βασάλτη και το ρυόλιθο.
- Τα ιζηματογενή: σχηματίζονται με τη βοήθεια της δράσης του νερού και του αέρα και περιλαμβάνουν τον ασβεστόλιθο, τον πηλόλιθο, τον ψαμμίτη κ.ά.
- Τα μεταμορφωμένα: προέρχονται από τα ηφαιστειακά, τα ιζηματογενή ή τα ήδη μεταμορφωμένα πετρώματα που ανακρυσταλλώνονται με τη δράση της πίεσης και της θερμοκρασίας, συνήθως σε τεκτονικό περιβάλλον, και περιλαμβάνουν το μάρμαρο (μεταμόρφωση του ασβεστόλιθου), το χαλαζίτη (μεταμόρφωση του ψαμμίτη), το σχιστόλιθο (μεταμόρφωση του πηλολίθου) κ.ά.

A6.3 Ιζηματογενή Πετρώματα

Τα ιζηματογενή πετρώματα σχηματίστηκαν σε βαθιές ωκεάνιες λεκάνες ως προϊόντα της φυσικής και χημικής αποσάθρωσης παλαιότερων γεωλογικά πετρωμάτων και ποικίλων οργανικών διεργασιών. Μεταφέρονται και αποτίθενται είτε με μορφή αιώρησης (κλαστικά ιζήματα), είτε με μορφή διάλυσης (χημικά ιζήματα). Οι διεργασίες μεταφοράς και απόθεσης

πραγματοποιούνται με τη δράση του νερού ή/και του ανέμου, οπότε πρόκειται για θραύσματα πετρωμάτων ή οργανικά υπολείμματα, διαφορετικά καθιζάνουν με χημική ή βιοχημική διεργασία ή ως συσσωματώματα κολλοειδών διαλυμάτων. Τα περισσότερα ιζήματα λιθοποιούνται με διαγενετικές διεργασίες για το σχηματισμό των ιζηματογενών πετρωμάτων [1].

Χαρακτηριστικό των ιζηματογενών πετρωμάτων είναι ότι αναπτύσσονται στο χώρο οριζόντια, σε στρώσεις, και οι διάφορες τεκτονικές δράσεις τα αναδύουν με τη μορφή κεκλιμένων στρωμάτων [5]. Αν δε διακρίνεται στρώση, τότε ονομάζονται μαζώδη ιζήματα, πχ. ο δολομίτης, ο ασβεστόλιθος, ο ψαμμίτης με αδρούς κόκκους κ.ά. [5]. Ένα άλλο τους χαρακτηριστικό είναι η ύπαρξη απολιθωμάτων (παλιές μορφές ζωής που έχουν διατηρηθεί στο πέτρωμα).

Τα ιζήματα που σχηματίστηκαν με κύρια την επίδραση του ανέμου (αιολική δράση) είναι οι ψαμμίτες και οι ίλυολιθοί [1]. Τα ιζήματα με κύρια την επίδραση του ύδατος προέρχονται από θαλάσσιες αποθέσεις αλλά περιλαμβάνουν και λιμναίες, ποτάμιες ή παγετώδεις αποθέσεις περιλαμβάνουν τον ασβεστόλιθο, τον ψαμμίτη, τον ίλυολιθο, το σχιστοπηλό, τον πηλόλιθο και το κροκαλοπαγές. Ο ασβεστόλιθος και ο ψαμμίτης είναι οι σημαντικότερες ομάδες που συναντώνται σε αρχαιολογικής σημασίας οικοδομήματα και αντικείμενα [1].

Ο ιστός των ιζηματογενών πετρωμάτων [5]

Ιστό ονομάζουμε το μέγεθος, το είδος και τον τρόπο της σύνδεσης των συστατικών του πετρώματος. Στα κλαστικά ιζήματα τα συστατικά είναι θραύσματα ορυκτών και πετρωμάτων, υλικό πλήρωσης και συγκολλητικό υλικό. Το υλικό πλήρωσης αποτελείται από μικρούς κόκκους που συμπληρώνουν τα διάκενα των θραυσμάτων και των μεγάλων κόκκων ενός χαλαρού ιζήματος. Το συγκολλητικό υλικό είναι ορυκτή ύλη χημικής προέλευσης που μετατρέπει τους κόκκους ενός χαλαρού ιζήματος σε συμπαγείς. Η σύσταση του συγκολλητικού υλικού είναι η εξής:

- Η πυριτική κόλλα που έχει μορφή μικροκρυσταλλικών υπιδιόμορφων κόκκων ή αδρόκοκκων και άμορφου υλικού.
 - Η ασβεστική κόλλα είναι άφθονη στο ιζηματογενές περιβάλλον με τη μορφή του αραγωνίτη (σπάνιο συγκολλητικό υλικό των πυριτικών άμμων) και του ασβεστίτη με ισομεγέθεις αλλοτριόμορφους κρυστάλλους διαμέτρου >20μμ, που αφθονεί σε ψαμμίτες παλαιότερης ηλικίας.
 - Επίσης, η κόλλα μπορεί να είναι σιδηριτικής ή αιματιτικής σύστασης.
- Τα αργιλικά ορυκτά δε συγκαταλλέγονται στα συγκολλητικά υλικά.

Τα ιζηματογενή πετρώματα αποσαθρώνονται λιγότερο εύκολα από τα ηφαιστειακά, όμως ενδέχεται να εμφανίσουν:

- Φαινόμενα διάλυσης του συνδετικού υλικού μεταξύ των κόκκων του πετρώματος (κλαστικά πετρώματα).
- Φαινόμενα διόγκωσης λόγω προσρόφησης νερού (π.χ. ανυδρίτης που μετατρέπεται σε γύψο).
- Φαινόμενα γενικότερης χαλάρωσης λόγω χαλάρωσης των δεσμών μεταξύ των κόκκων, χωρίς τη διάλυσή τους.

Τα ιζηματογενή πετρώματα γενικά είναι αδιαπέρατα, εκτός από το επιφανειακό τους τμήμα που παρουσιάζεται αποσαθρωμένο. Εξαίρεση αποτελούν τα ανθρακικά πετρώματα που παρουσιάζουν μεγάλη περατότητα λόγω διάλυσής τους από το νερό (ασβεστόλιθοι, δολομίτες) καθώς και τα κροκαλοπαγή που παρουσιάζουν συγκόλληση μεταξύ των κροκάλων με ασβεστικό υλικό.

Κλαστικά ιζήματα [5]

Τα κλαστικά ιζήματα σχηματίστηκαν από την απόθεση των αποσαθρωτικών υλικών με τη βοήθεια του ύδατος ή του ανέμου ή του πάγου [5].

Τα κλαστικά πετρώματα είναι ανάλογα του μεγέθους του συνθετικού τους κόκκου:

- κροκαλοπαγή – λατυποπαγή ($>2\text{cm}$)
- ψηφιδοπαγή ($2\text{cm}-2\text{mm}$)
- ψαμμίτες ($2\text{mm}-63\mu\text{m}$)
- πηλόλιθοι ($63\mu\text{m}-4\mu\text{m}$)
- άργιλοι ($<4\mu\text{m}$).

Τα σημαντικότερα ορυκτά των κλαστικών ιζημάτων είναι τα ακόλουθα:

- χαλαζίας
- άστριοι
- ζεόλιθοι
- φυλλοπυριτικά ορυκτά

Επίσης, δεν αποκλείεται να υπάρχει οργανική ύλη εντός των ιζημάτων.

Οι ψαμμίτες συνίστανται σε μεγάλο ποσοστό από κόκκους χαλαζία αλλά εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία στο χρωματισμό, το μέγεθος των κόκκων, τον ιστό και την περιεκτικότητα σε άλλα ορυκτά. Οι τύποι που σχηματίζονται με τη δράση του ανέμου αναπτύσσουν ερυθρές στρώσεις, διασταυρούμενες, συχνά με υψηλές περιεκτικότητες αστρίων. Οι θαλάσσιοι ψαμμίτες σχηματίζονται σε γενικά αβαθή νερά, έχουν λευκό έως γκρίζο χρώμα και η υφή και

η ορυκτολογική τους σύσταση διαφέρει ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους. Οι γραουβάκες, με υψηλά ποσοστά προσμίξεων, όπως οι άργιλοι, οι άστριοι και η μίκα, χρησίμευσαν πολύ ως ακονόπετρες [1].

Ψαμμίτες και συγκολλητικό υλικό

Οι ψαμμίτες προέρχονται από τη σύνδεση των κόκκων τους (άμμος) με αργιλικό, ασβεστιτικό ή πυριτικό συνδετικό υλικό. Το υλικό πλήρωσης και το συγκολλητικό υλικό αποτελούν σημαντικά συστατικά αυτών των πετρωμάτων και για το λόγο ότι αποτελούν στοιχεία-κλειδιά για την ταξινόμησή τους. Όταν το συνδετικό υλικό είναι άργιλος, παρουσιάζουν κενά διαφόρων μεγεθών που συντελούν στην αποσάθρωση, ενώ όταν το συνδετικό υλικό είναι ασβεστιτικό έχουν λίγα κενά και υψηλότερες αντοχές. Στη δεύτερη περίπτωση όμως είναι πιθανή η διάβρωση του ασβεστιτικού υλικού από το νερό.

Οι μάργες

Οι μάργες αποτελούν πετρογραφικό τύπο των αργίλων, οι οποίες είναι κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε αργιλικά ορυκτά. Πρόκειται για μίγμα αργίλου και ασβεστόλιθου, των οποίων οι περιεκτικότητες καθορίζουν και το όνομα. Επίσης, σύμφωνα με το συστατικό που επικρατεί, παρουσιάζουν και την ανάλογη συμπεριφορά. Έτσι, 5-15% άργιλος προσδίδει το όνομα μαργαϊκός ασβεστόλιθος, που έχει μικρότερη αντοχή από τον καθαρό ασβεστόλιθο, αλλά το καρστικό δίκτυο που αναπτύσσεται σε αυτόν είναι συνήθως πολύ περιορισμένο. Επίσης, 85-95% άργιλος προσδίδει το όνομα μαργαϊκή άργιλος και είναι αδιαπέρατος σχηματισμός.

Χημικά ιζηματογενή

Τα χημικά ιζηματογενή πετρώματα είναι κυρίως οι ασβεστόλιθοι (κύριο ορυκτό CaCO_3), οι δολομίτες (κύριο ορυκτό $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), οι κερατόλιθοι και οι εβαπορίτες (ορυκτό αλάτι, γύψος, ανυδρίτης). Επιπλέον, βιογενή πετρώματα που δημιουργήθηκαν από συσσώρευση οργανικής ύλης (τύρφη, λιγνίτης, βιογενής ασβεστόλιθος) ανήκουν στα ιζηματογενή πετρώματα.

Ανθρακικά ιζήματα [5]

Το ανθρακικό ίζημα μπορεί να προκύψει από χημικές ή βιολογικές διεργασίες. Αναβράζουν με αραιά ή πυκνά διαλύματα οξέων και έχουν τα εξής χαρακτηριστικότερα γνωρίσματα:

α) Κόκκους που αποτελούνται από δύο μεγέθη:

i) Μέγεθος άμμου (63μμ έως 2mm : ψαμμίτες) ή μεσόκοκκης ιλύος (4μμ έως 63μμ : πηλόλιθοι).

ii) Μέγεθος λεπτόκοκκης ιλύος έως αργίλου (<4μμ : άργιλοι).

β) Τα σκελετικά συστατικά των οργανισμών στο σχηματισμό τους.

γ) Ο σχηματισμός τους σε αβαθή ύδατα (μέχρι βάθους 15m).

δ) Ο ρυθμός ιζηματογένεσης που σχηματίζει λεπτά ή παχιά στρώματα.

Στα παλαιότερα ιζήματα που περιέχουν την ανθρακική ρίζα απαντούν ο ασβεστίτης και ο δολομίτης, ενώ η απουσία του αραγωνίτη οφείλεται στη διάλυση και την αντικατάστασή του από άλλα ορυκτά. Στους εβαπορίτες υπάρχουν τα ορυκτά μαγνησίτης ($MgCO_3$), το νάτρο ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) και το τρόνα ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$), ενώ ο σιδηρίτης ($FeCO_3$) σε τυφικά και πλούσια σε σίδηρο πετρώματα.

O ιστός των ανθρακικών [5]

Τα συστατικά των ανθρακικών πετρωμάτων, από την άποψη της προέλευσης και του ιστού, διακρίνονται στην ανθρακική άμμο, τους σπαρίτες, τους μικροσπαρίτες και τους μικρίτες.

- Ανθρακικό πηλό ή μικρίτες καλούμε τα μικροκρυσταλλικά ανθρακικά ορυκτά των πετρωμάτων, στα οποία οι κρύσταλλοι του ασβεστίτη είναι μικρότεροι από 5μμ.
- Οι μικροσπαρίτες είναι ασβεστιτικό συγκολλητικό υλικό με μέγεθος κόκκων 20μμ έως 5μμ.
- Οι σπαρίτες είναι αδροκρυσταλλικός ασβεστίτης μεταξύ των κενών ή των πόρων του πετρώματος και διακρίνεται στους μικρόκοκκους μεγέθους ιλύος, 63μμ έως 4μμ, και σε αυτούς με μέγεθος κόκκων άμμου (>63μμ).
- Η ανθρακική άμμος αποτελείται από τα σφαιρίδια, τους ωολίθους, τους πισολίθους, τους βιοκλάστες, τους λιθοκλάστες, τους ενδοκλάστες και τους ανθρακικούς σκελετούς.

Oι ασβεστόλιθοι

Οι ασβεστόλιθοι προέρχονται από την καθίζηση και τη διαγένεση του $CaCO_3$ και σχηματίζονται μέσα σε θαλάσσιο περιβάλλον. Διαγένεση καλείται η διεργασία που μετατρέπει τα ασύνδετα υλικά της αποσάθρωσης σε συμπαγή πετρώματα μέσα σε ορισμένη περιοχή πίεσης και θερμοκρασίας με τη συνδρομή συγκολλητικής ύλης [5]. Η σύσταση του ασβεστόλιθου ποικίλει από σχεδόν καθαρά ασβεστιτική σε δολομιτική και, αυξανομένων των προσμίξεων, σε πυριτική ή αργιλική (μάργα). Η υφή επίσης διαφοροποιείται ευρέως, από

λεπτόκοκκη ομογενή κρητίδα (chalk) σε στρωματοποιημένο “hash” πλούσιο σε απολιθώματα [1].

Η τεχνική τους συμπεριφορά εξαρτάται από τον προσανατολισμό, την πυκνότητα και το εύρος των διακλάσεων τους. Είναι πετρώματα με υψηλές αντοχές όμως η συμπεριφορά τους αλλάζει όταν έχουν προσβληθεί από καρστική διάβρωση. Έτσι λέγεται η διάλυση του CaCO_3 από το νερό, που εμφανίζεται στην επιφάνεια του εδάφους με στρογγυλεμένο ανάγλυφο και μικρά κλειστά βυθίσματα, ενώ στη μάζα του πετρώματος εμφανίζονται κενά ποικίλου εύρους (από mm έως πολλά m), που ενίστε είναι πληρωμένα με αργιλικό υλικό και είναι πιθανό να επικοινωνούν μεταξύ τους. Συνέπεια των παραπάνω είναι το πέτρωμα να παρουσιάζει μεγάλη περατότητα, ιδιότητα που δημιουργεί προβλήματα στη θεμελίωση τεχνικών έργων.

Oι δολομίτες

Οι δολομίτες είναι πετρώματα με κύριο ορυκτό το $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά με τους ασβεστόλιθους, όμως η καρστικοποίησή τους είναι λιγότερο έντονη καθώς ο δολομίτης είναι πιο δυσδιάλυτος στο νερό και παραμένει ως άμμος μέσα στις ρωγμές και τους καρστικούς αγωγούς του πετρώματος.

A6.4 Μεταμορφωμένα πετρώματα

Τα μεταμορφωμένα πετρώματα προέρχονται από τη μεταμόρφωση πετρωμάτων που προϋπήρχαν. Τα αρχικά μητρικά πετρώματα μπορεί να είναι ιζηματογενή, μεταμορφωμένα ή ηφαιστειακά. Η μεταμόρφωση συμβαίνει σε πέτρωμα που βρίσκεται σε στερεή κατάσταση και οι συνθήκες πίεσης (P) και θερμοκρασίας (T) που επικρατούν έχουν υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες (P,T) της διαγένεσης αλλά χαμηλότερες τιμές από αυτές (P,T) της τήξης [1]. Οι πιο εκτενείς διαδικασίες μεταμόρφωσης συμβαίνουν:

- σε περιοχές σύγκλισης των τεκτονικών πλακών όπου λαμβάνουν μέρος τεράστιοι όγκοι πετρωμάτων μέσα στο φλοιό της Γης (περιοχική μεταμόρφωση, βαθύτερες τεκτονικές ζώνες), και
- σε περιβάλλον μαγματικών διεισδύσεων όπου η μεταμόρφωση προκαλείται από την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας στα πετρώματα των τοιχωμάτων του μαγματικού θαλάμου (μεταμόρφωση εξ επαφής, κοντά στην επιφάνεια) [5].

Οι αλλαγές που συμβαίνουν στη μεταμόρφωση είναι αλλαγές ορυκτολογικές και στην υφή του πετρώματος [1] και λαμβάνουν χώρα κάτω από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, πίεσεις και παραμορφωτικές τάσεις [5]. Έτσι τα ορυκτά ανακρυσταλλώνονται και αναδιατάσσονται. Το πέτρωμα γίνεται πιο αδρόκοκκο και τα νέα ορυκτά είναι σταθερά υπό

τις νέες συνθήκες. Η μόνη κοινή χημική μεταβολή είναι η απώλεια πτητικών ουσιών, H_2O και CO_2 .

Το κύριο χαρακτηριστικό των μεταμορφωμένων πετρωμάτων είναι η παράλληλη διάταξη των ορυκτών τους με συνέπεια να σχηματίζονται επίπεδα με μειωμένης αντοχής ορυκτά (μαρμαρυγίες, χλωρίτες) που οδηγεί σε διαχωρισμό των πετρωμάτων αυτών, κυρίως στους σχιστόλιθους, σε φύλλα ή λεπτές πλάκες (καλή φολίδωση). Επιπλέον χαρακτηριστικό των πετρωμάτων αυτών είναι και η έντονη ανισοτροπία. Τα πετρώματα που δεν παρουσιάζουν φολίδωση ονομάζονται μαζώδη.

To μάρμαρο

Το μάρμαρο είναι ανακρυσταλλωμένος ασβεστόλιθος ή δολομίτης, με κύρια ορυκτά τον ασβεστίτη και το δολομίτη, λεπτοκρυσταλλικό έως αδροκρυσταλλικό. Είναι μαζώδες πέτρωμα (χωρίς σχιστότητα/φολίδωση) περιοχικής μεταμόρφωσης (που συμβαίνει μέσα στο φλοιό της Γης και επιδρά σε τεράστιους όγκους πετρωμάτων). Ξεχωρίζει από τα πετρώματα απ' τα οποία προέρχεται λόγω του ολοκρυσταλλικού ιστού του, ο οποίος χαρακτηρίζεται λοβοειδής ή πολυγωνικός γρανοβλαστικός και σπάνια εμφανίζει φολίδωση ή σχιστότητα. Σε μικρές αναλογίες απαντά με προσμίζεις πυριτικές ή αργιλικές [5].

Επίσης, δεν παρουσιάζει αποσάθρωση και μόνο τα ανώτερα τμήματά του, κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, παρουσιάζουν ρωγμές που όμως κλείνουν με το βάθος. Γενικά εμφανίζει πολύ υψηλές αντοχές, αλλά όταν βρίσκεται σε περιβάλλον που υπάρχουν SO_x (π.χ. προσόψεις κτιρίων ως διακοσμητικό στοιχείο) αλλοιώνεται προς γύψο και αποφλοιώνεται. Οι κρύσταλλοι του λαμπτηρίζουν έντονα υπό διαφορετικές γωνίες στο φως και από το χαρακτηριστικό αυτό λαμπυρισμό (μαρμαρυγή) πήρε το πέτρωμα αυτό το όνομα μάρμαρο, από την αρχαιότητα. Η μαρμαρυγή σε συνδυασμό με την λευκότητά του, που αποτελεί ιδανικό φόντο για βαφή, προσέλκυσαν το ενδιαφέρον και διέγειραν την πνευματική ανησυχία του ανθρώπου [6].

Η κρυσταλλική δομή του μαρμάρου αποτελείται είτε από ασβεστίτη ($CaCO_3$) είτε από δολομίτη ($CaMgCO_3$) ή από μίγμα των δύο. Όταν το μάρμαρο αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη ονομάζεται ασβεστικό μάρμαρο, και όταν αποτελείται κυρίως από δολομίτη ονομάζεται δολομιτικό μάρμαρο. Τα πιο κοινά άσπρα μάρμαρα που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχαιότητα είναι ασβεστικά, εντούτοις μερικές φορές, περιέχουν μικρότερες ή μεγαλύτερες ποσότητες δολομίτη. Εκτός από τα βασικά συστατικά, τον ασβεστίτη και το δολομίτη, το μάρμαρο μπορεί να περιέχει επίσης μικρές ποσότητες άλλων ορυκτών όπως χαλαζία ή αργιλοπυριτικά ορυκτά (μοσχοβίτης, φλογοπίτης, χλωρίτης, κ.λπ.) και σε μερικές

περιπτώσεις οξείδια σιδήρου ή γραφίτη που δίνουν φλέβες σε χρώμα πορτοκαλί ή γκρι/μπλε αντίστοιχα. Ο χαλαζίας είναι ένα πολύ σκληρό πυριτικό ορυκτό και η παρουσία του στο μάρμαρο δυσκολεύει το κόψιμο και την γλυπτική και στομώνει τα εργαλεία.

Ένα άλλο, επίσης σημαντικό χαρακτηριστικό του μαρμάρου, είναι το μέγεθος των κόκκου που μπορεί να κυμαίνεται από 0.5 mm, μέχρι και 5 mm. Όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το μάρμαρο τόσο πιο λεπτές γλυπτικές λεπτομέρειες μπορούν να αποδοθούν. Μάρμαρο πάνω από 2-3 mm σπάνια χρησιμοποιείται για γλυπτά αλλά μόνο για δομικά στοιχεία.

Στην ίδια κατηγορία αλλά στα πετρώματα με καλή φολίδωση και σχιστότητα ανήκουν ο φυλλίτης, ο αργιλικός σχιστόλιθος, ο μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος, ο αμφιβολίτης και ο γνεύσιος [1].

A7. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΛΙΘΩΝ ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ

Οι περισσότερες μορφές φυσικής διάβρωσης του λίθου ήταν γνωστές στην αρχαία εποχή, γι' αυτό και διακρίνουμε στα μνημεία περιπτώσεις λίθου που χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά για θεμέλια, λίθου που χρειαζόταν οπωσδήποτε σοβάτισμα για ν' αντέξει στην ατμόσφαιρα, ακόμη και λίθου εξαιρετικά ανθεκτικού στις ατμοσφαιρικές συνθήκες [7].

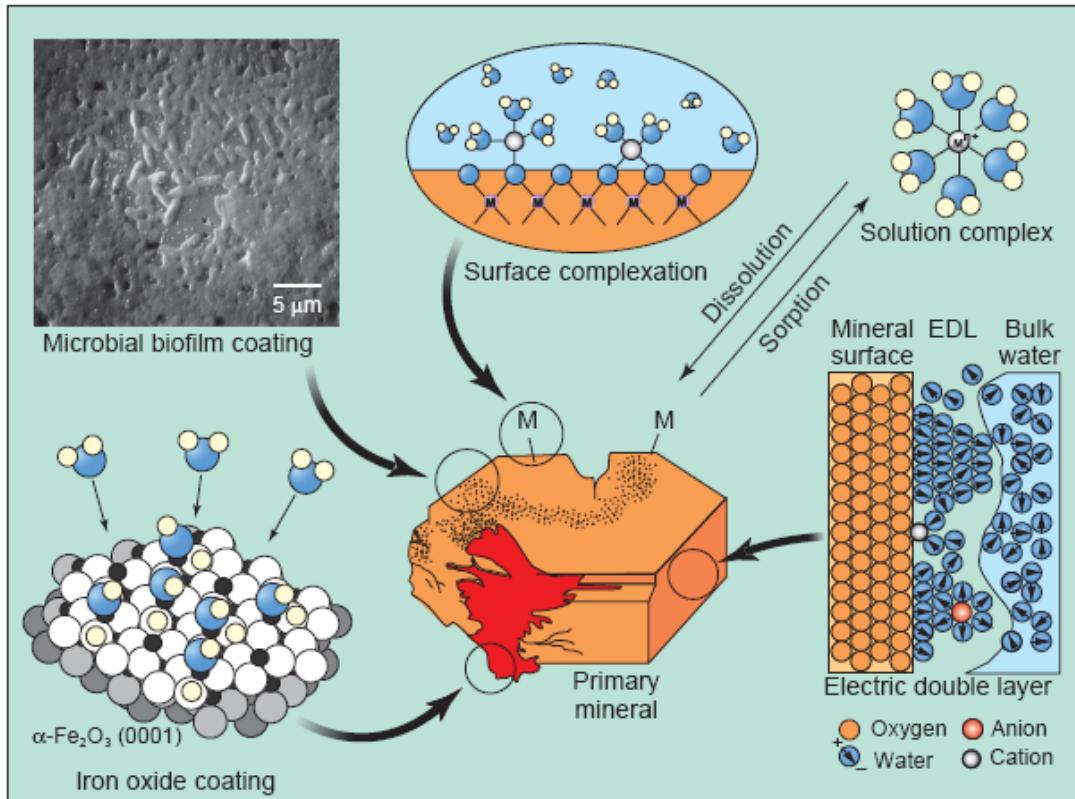
Υπάρχουν όμως και μορφές διάβρωσης των πετρωμάτων που δεν είναι «φυσικές» αλλά τελείως συνδεδεμένες με την ανθρώπινη δραστηριότητα και μάλιστα με την εκβιομηχάνιση και την ανάπτυξη των μέσων μεταφοράς. Αυτές άρχισαν να εμφανίζονται στην Ελλάδα στις πρώτες μεταπολεμικές δεκαετίες και σταδιακά έφτασαν, για ορισμένα πολύ σημαντικά μνημεία, να επικρατούν σαν κύριες αιτίες καταστροφής τους.

A7.1 Ο ρόλος του νερού

Η παρουσία του νερού αποτελεί την κυριότερη αιτία των περισσοτέρων φυσικών και χημικών μεταβολών στη δομή του πετρώματος. Το νερό μπορεί να εισχωρήσει μέσα στο πέτρωμα με τη συμπύκνωση των υδρατμών του αέρα και τη διείσδυση του νερού της βροχής (μέσω του πορώδους) και με τη διαδικασία της τριχοειδούς αναρρίχησης όπου κινείται από το έδαφος προς τα πάνω [8]. Τα διαβρωτικά αποτελέσματα στο πέτρωμα είναι άμεσα όπως η έκπλυση των διαλυτών συστατικών, η διάβρωση των αργιλοπυριτικών και η δράση του παγετού και έμμεσα όπως η μεταφορά και κρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων. Στην Εικόνα A4 φαίνεται μία σύνθετη διεπιφάνεια ορυκτού – υδατικού διαλύματος στην οποία έχουν αναπτυχθεί μικροβιακά βιοφίλμ και επιστρώσεις οξειδίων του σιδήρου. Επιπλέον, περιγράφονται κάποιες από τις διεργασίες που συμβαίνουν σε μοριακό επίπεδο όπως η αλληλεπίδραση με νερό (ηλεκτροχημικές διεργασίες) και η διάλυση [9].

Διόγκωση αργιλοπυριτικών ορυκτών ή φλεβών

Τα αργιλοπυριτικά είναι συστατικά των πετρωμάτων που υπάρχουν ως φλέβες στα μάρμαρα ή ως προσμίξεις στους ασβεστόλιθους. Αρχικά τα αργιλικά ορυκτά καταστρέφονται λόγω της ιδιότητάς τους να διογκώνονται όταν απορροφούν νερό (αντιστρεπτές πηκτές [10]). Σε περιβάλλον χαμηλής υγρασίας το νερό εξατμίζεται με αποτέλεσμα το θρυμματισμό του



Εικόνα Α4: Σύνθετη διεπιφάνεια ορυκτού – υδατικού διαλύματος.

αρχικού υλικού, ενώ, όταν αυξηθεί ξανά η υγρασία, επαναδιογκώνονται [10]. Η διόγκωση δημιουργεί μεγάλες μηχανικές τάσεις που έχουν ως αποτέλεσμα την αποδιοργάνωση του λίθινου υλικού. Παράλληλα με την επίδραση του νερού συμβαίνουν διάφορες αντιδράσεις υδρόλυσης που οδηγούν στην εξαλλοίωση των ορυκτών του πετρώματος, φαινόμενο που παρουσιάζεται αρχικά σαν απώλεια συνοχής και στη συνέχεια ως απώλεια μάζας που καταλήγει στη μείωση των μηχανικών αντοχών του λίθου [8].

Πηξη νερού – παγετός [10]

Φθορές συμβαίνουν και όταν το νερό που έχει περιέλθει στο δίκτυο των πόρων παγώσει οπότε προκαλούνται φαινόμενα μεταβολής όγκου κατά το πέρασμα από τη στερεή στην υγρή φάση που καταπονούν το πέτρωμα. Το είδος της φθοράς ποικίλει και μπορεί να είναι ρηγμάτωση, αποφλοίωση ή αποκόλληση [11].

Το νερό εισέρχεται στο δίκτυο των πόρων με τους παρακάτω τρόπους:

- άμεσα από τη βροχή
- αναρριχάται από το έδαφος με τριχοειδείς δυνάμεις
- με υγροποίηση ατμών που έφθασαν στο σημείο δρόσου

- λόγω υγροσκοπικότητας (σχετική υγρασία > 75%)

Όταν το νερό μετατραπεί σε πάγο, διογκώνεται κατά 9,3-10% και ασκεί πίεση στα τοιχώματα των πόρων, των υπαρχουσών ρωγμών και των ορίων των κόκκων του πετρώματος. Παρά το μέγεθος της πίεσης που ασκείται απ' αυτή τη δράση, μπορούμε να πούμε ότι η κύρια αιτία της κόπωσης και ρηγμάτωσης των πορωδών δομικών και συνδετικών υλικών είναι οι διαδοχικοί κύκλοι πήξης-τήξης. Επίσης, παρατηρείται απολέπιση της επιφάνειας όλων των υλικών – και των ελάχιστα πορωδών – και αποκόλληση τεμαχίων. Η ένταση των φαινομένων αυτών εξαρτάται απ' την ποσότητα του νερού που έχει απορροφηθεί από τους πόρους και από γεωμετρικά στοιχεία των πόρων. Η μεγαλύτερη ποσότητα νερού απορροφάται από τους ψαμμίτες (4,5-8% κατά βάρος), των οποίων το πορώδες κυμαίνεται από 0,5 έως 25%, και η μικρότερη ποσότητα (0,1-5% κατά βάρος) από τα μάρμαρα που έχουν πορώδες από 0,3 έως 10%. Όταν γεμίσει το 90% των πόρων, τότε οι δυνάμεις που ασκούνται αυξάνονται κατά πολύ με καταστροφικό αποτέλεσμα [11].

Η απορρόφηση διαφέρει απ' την τριχοειδή αναρρίχηση στο ότι η πρώτη φυσική διεργασία σχετίζεται με την πλήρωση όλων των πόρων. Η τριχοειδής αναρρίχηση σχετίζεται μόνο με ορισμένης διαμέτρου διαμπερείς πόρους (μικροπόρους και μικρούς μεσοπόρους) και την πλήρωσή τους με κίνηση του νερού (ή διαλύματος) ενάντια στη βαρύτητα.

Έτσι, το πεντελικό μάρμαρο που έχει πορώδες από 0,3 έως 0,6%, ενώ απορροφά νερό, δε συμβαίνει σε αυτό τριχοειδής αναρρίχηση γιατί οι πόροι του δεν έχουν την κατάλληλη διάμετρο και επιπλέον δεν είναι διαμπερείς.

H διάβρωση από διαλυτά άλατα

Η κρυστάλλωση διαλυτών αλάτων σε πορώδη υλικά είναι μια από τις μεγαλύτερες αιτίες διάβρωσης των πετρωμάτων στη φύση [12] και φθοράς των λίθινων κτιρίων και άλλων κατασκευών [13]. Η διάβρωση από διαλυτά άλατα φαίνεται πως είναι ένα καθολικό φαινόμενο που επηρεάζει πολλούς λιθότυπους και κατεργασμένα υλικά (π.χ. τούβλα, κονιάματα, τσιμέντο) σε όλο τον κόσμο: από τις παγωμένες ερήμους της Ανταρκτικής μέχρι τις καυτές ερήμους της Αφρικής, παραθαλάσσιες περιοχές, μέχρι και αστικά περιβάλλοντα [12]. Αναγνωρίζεται ευρέως ως ένας πολύ βασικός παράγοντας φθοράς ιστορικών αρχιτεκτονημάτων, κατασκευών σε χώρους αρχαιολογικής σημασίας και αρχαιολογικών αντικειμένων [14].

Οι κυριότερες πηγές προέλευσης των διαλυτών αλάτων, εκτός από τα υπεδαφικά νερά, είναι το θαλάσσιο περιβάλλον, τα δομικά υλικά και η ατμοσφαιρική ρύπανση [8].

Όταν το νερό εισχωρεί στο δίκτυο πόρων του πετρώματος, μπορεί να μεταφέρει διάφορα άλατα εν διαλύσει. Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί που μπορεί να οδηγήσουν σε φθορά των λίθων και άλλων δομικών υλικών και που σχετίζονται με τα διαλυτά άλατα. Για παράδειγμα οι τάσεις που ασκούνται κατά την κρυστάλλωση των αλάτων στους πόρους [13], η διαφορική θερμική διαστολή, η ωσμωτική διόγκωση των αργίλων, η πίεση ενυδάτωσης και οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι υδατώσεως/αφυδατώσεως [16].

Υπάρχουν όμως πολλά άλυτα θέματα που αφορούν το είδος αυτό της διάβρωσης, ξεκινώντας από λεπτομέρειες που αφορούν στους μηχανισμούς που προκαλούν τη φθορά [17] μέχρι και αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υποστρώματος, του περιβάλλοντος και του είδους του άλατος [18] καθώς και το πώς εκφράζεται αυτή η διεργασία στο δομικό λίθο [19].

Τα άλατα που περιέχονται στους λίθους ή σε άλλα δομικά υλικά βρίσκονται είτε διασκορπισμένα μέσα στους πόρους του υλικού είτε τοπικά συγκεντρωμένα. Υπάρχουν ως [20]:

- επιφανειακά επανθίσματα δημιουργώντας διαφορετικά συσσωματώματα κρυστάλλων με ποικίλα σχήματα και μοτίβα στην επιφάνεια,
- υπεπιφανειακά επανθίσματα και
- διαλυτές ουσίες σε υδατικά διαλύματα επάνω και μέσα στο υλικό.

Τα πιο συνηθισμένα άλατα που συναντώνται σε τοιχοποιίες είναι τα ανθρακικά, θειικά, χλωριούχα, νιτρικά και οξαλικά άλατα του νατρίου, καλίου, μαγνησίου και αμμωνίου (Πίνακας Α1).

Τα διαφορετικά είδη αλάτων που καθιζάνουν από πολυσύνθετα συστήματα ποικίλουν σύμφωνα και με τα υλικά με τα οποία συνυπάρχουν. Έτσι, ο ετρινγκίτης ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) και ο τομασίτης ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) είναι άλατα γνωστά από το σκυρόδεμα, όμως συμβάλλουν στη φθορά ιστορικών μνημείων που έχουν ενισχυθεί με σκυρόδεμα ή τσιμέντο Portland.

Τα οξαλικά whewellite ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$) και weddellite ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ενώ παλαιότερα θεωρούνταν ότι προέρχονταν αποκλειστικά από εργασίες συντήρησης, πρόσφατα έχουν βρεθεί σε παλαιά μάρμαρα μνημείων καθώς και σε φυσικές εμφανίσεις ανθρακικών πετρωμάτων [21].

Πίνακας Α1: Ανόργανα άλατα που συναντώνται σε τοιχοποιίες.

Carbonates	
Calcite	CaCO_3
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Magnesite	MgCO_3
Nesquehonite	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Lansfordite	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Hydromagnesite	$\text{Mg}_5[\text{OH}(\text{CO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Natron	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Thermonatrite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nahcolite	Na_2HCO_3
Trona	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Kalicinite	KHCO_3
Sulfates	
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bassanite	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hexahydrite	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kieserite	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Darapskite	$\text{Na}_3(\text{SO}_4)(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Thenardite	Na_2SO_4
Arcanite	K_2SO_4
Bloedite	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Picromerite	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Boussingaultite	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Syngenite	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Gorgeyite	$\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Aphthitalite	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Thaumasite	$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Chlorides	
Bischofite	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Antarcticite	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Tachyhydrite	$\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Halite	NaCl
Sylvite	KCl
Nitrates	
Nitrocalcite	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Nitromagnesite	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitratite	NaNO_3
Niter	KNO_3
Ammonium Nitrate	NH_4NO_3
Oxalates	
Whewellite	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Weddellite	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Η προέλευση των ιόντων

Η συγκέντρωση των αλάτων στα υπό μελέτη πετρώματα προέρχεται από το ξέπλυμα ιόντων από τα ίδια ή από άλλα πετρώματα, το έδαφος, άλλα δομικά υλικά (π.χ. κονιάματα), υλικά προερχόμενα από εργασίες συντήρησης αλλά και από ενώσεις της ρυπασμένης και μη ατμόσφαιρας, από τις μεταβολικές διεργασίες των οργανισμών και τέλος από άγνωστες πηγές.

Υπόγεια νερά

Το εδαφικό νερό περιέχει ανθρακικά, θειικά, χλωριούχα, νιτρικά ιόντα και ιόντα του μαγνησίου, του ασβεστίου, του νατρίου, του καλίου και του αμμωνίου. Ως εκ τούτου, το εδαφικό νερό αποτελεί ένα αραιό διάλυμα αλάτων. Εν συγκρίσει με το «καθαρό» έδαφος, τα διαλύματα που περιέχονται σε έδαφος που βρίσκεται σε περιοχές με έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα είναι εμπλουτισμένα με νιτρικά και χλωριούχα ιόντα. Τα νιτρικά αποτελούν υπολείμματα μικροοργανισμών και τα χλωριούχα προέρχονται από την κατανάλωση NaCl.

Αλκαλικά δομικά υλικά

Πρόκειται για υλικά όπως το τσιμέντο Portland, κονιάματα τσιμέντου ή τσιμέντου-υδρασβέστου και άλλες αλκαλοπυριτικές ενώσεις που αποτελούν από μόνες τους πηγές διαλυτών αλάτων. Η πιο σημαντική φθορά έχει παρατηρηθεί από άλατα που προέρχονται από το τσιμέντο Portland [22]. Το σκληρυμένο Portland μπορεί να περιέχει μέχρι και 1% διαλυτά αλκάλια [23]. Τα ιόντα που εκπλύνονται από αυτά σχηματίζουν επανθίσματα ανθρακικών αλάτων των αλκαλίων. Ως παράδειγμα αναφέρεται ότι 10 kg τσιμέντου Portland με περιεκτικότητα 0,1% σε διαλυτό Na₂O μπορούν να παράγουν 46 gr νατρίτη (Na₂CO₃.10H₂O) ή, αν αντιδράσουν με το H₂SO₄ της ρυπασμένης ατμόσφαιρας, 520 gr μιραβιλίτη (Na₂SO₄.10H₂O). Τέτοιες ποσότητες αλάτων, ειδικά όταν συγκεντρώνονται τοπικά, οδηγούν σε σημαντικές και αναντίστρεπτες φθορές σε λίθους και κονιάματα. Αυτές οι ανθρακικές ενώσεις του Na (νατρίτης, θερμονατρίτης Na₂CO₃.H₂O, nahcolite -NaCO₃, τρόνα - Na₃H(CO₃)₂.2H₂O) αντιδρούν με τα ιόντα που βρίσκονται στα διαλύματα των πόρων των πετρωμάτων με αποτέλεσμα τη δημιουργία ανθρακικών αλάτων του Mg (υδρομαγνησίτης, νεσκεονίτης) και του Ca. Επίσης, σχηματίζονται τεναρδίτης, αλίτης και νιτρατίτης (NaNO₃). Επιπλέον, σε όξινη ατμόσφαιρα, το Na₂CO₃ αντιδρά σύμφωνα με:



Η συνθήκη κρυστάλλωσης για κάθε αλάτι είναι $RH \leq RH_{eq}$, όπου RH είναι η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος αέρα σε ισορροπία με το πραγματικό διάλυμα, ενώ RH_{eq} είναι η σχετική υγρασία του αέρα σε ισορροπία με κορεσμένο διάλυμα του άλατος. Δεδομένων αυτών των θερμοδυναμικών παραμέτρων, θα μπορούσαν ίσως να προβλεφθούν τα άλατα που κρυσταλλώνονται για συγκεκριμένες εποχές του χρόνου ή περιόδους της ημέρας με αυξομειούμενη υγρασία.

Για παράδειγμα, για την περιοχή της Ελευσίνας, έχουν καταγραφεί διάφορες τιμές της σχετικής υγρασίας για όλους τους μήνες του χρόνου, ξεκινώντας από τη χαμηλότερη τιμή 42,8% τον Ιούλιο και φθάνοντας το 73,3% το Δεκέμβριο. Βέβαια, οι τιμές αυτές παρατηρούνται για διαφορετικές θερμοκρασίες, οπότε αλλάζουν αντίστοιχα και οι RH_{eq} . Έτσι, μια ιδιαίτερα πρόχειρη εκτίμηση για το ποια άλατα τελικά καθιζάνουν θα ήταν η παρακάτω: τον Ιούλιο με μέση RH ίση με 42,8% και μέση θερμοκρασία στους 28,6 °C, θα κρυσταλλώνονταν, έστω και για ελάχιστο χρόνο ή έστω και σε ελάχιστες ποσότητες, τα άλατα τα οποία βρίσκονται κάτωθεν του $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ στον Πίνακα A2.

Πίνακας A2: Σχετική υγρασία διαφόρων αλάτων σε διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες.

Άλας θ (°C)	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
RH_{eq}							
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	41	37.7	33.7		30.8	28.6	22.4
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	33.7	33.6	33.5	33.3	33.1	32.8	32.4
$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	43.1	43.1	43.1	43.2	43.2	43.2	43.2
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	59	59.6	56.5	54	53.6	50.5	46.8
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	60.4	58.9	57.4	55.9	54.4	52.9	51.4
NH_4NO_3						61.8	
$NaNO_3$		78.6	77.5	76.5	75.4	74.3	73.1
$NaCl$	75.5	75.7	75.7	75.6	75.5	75.3	75.1
Na_2SO_4					82	82.8	84.3
KCl	88.6	88.7	86.8	85.9	85.1	84.3	83.6
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$			86.9		90.1	88.3	88
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$				96.5	97.9	88.2	83.2
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$				95.2	93.6	91.4	87.9
KNO_3	96.3	96.3	96	95.4	94.6	93.6	92.3
K_2SO_4	98.8	98.5	98.2	97.9	97.6	97.3	97

Επίσης, το Δεκέμβριο, με $RH = 73,3\%$ και μέση θερμοκρασία ίση με $10,9^{\circ}\text{C}$, αναμένεται να κρυσταλλωθούν τα áλατα με RH_{eq} μεγαλύτερες από $73,3\%$, δηλαδή όσα βρίσκονται κάτω από το NaNO_3 . Όμως, σύμφωνα με τους Arnold, Kueng και Zehnder (1986) [24], RH χαμηλότερες από 53% στις επιφάνειες των υλικών παρατηρούνται μόνο σε πολύ ειδικές περιπτώσεις, όπως π.χ. σε έντονα θερμαινόμενα δωμάτια. Έτσι, δεν αναμένεται να παρατηρηθούν τα πέντε πρώτα áλατα που εμφανίζονται στη λίστα.

Όταν βέβαια κάποιο áλας φθάσει και ξεπεράσει το σημείο κορεσμού του μέσα στους πόρους, εναποτίθεται ανεξάρτητα από την υγρασία, και το φαινόμενο της κρυστάλλωσης συνοδεύεται απ' αυτό της ενυδάτωσης, το οποίο συνεπάγεται μεταβολές στον όγκο. Όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα, πολλά áλατα υπάρχουν σε διάφορες καταστάσεις ενυδάτωσης και κάθε φάση έχει ένα πεδίο σταθερότητας που καθορίζεται από ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και υγρασίας, πέρα από τις οποίες η φάση καθίσταται μεταβατική [8]. Για να μετασχηματιστεί μια μεταβατική φάση πρέπει να συμβούν μεταβολές στο εξωτερικό περιβάλλον. Για παράδειγμα, στους 25°C ο τεναρδίτης μπορεί να μετασχηματιστεί σε μιραβιλίτη αν η RH υπερβεί την τιμή 75% . Επίσης, ο θερμονατρίτης ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) στους 20°C μπορεί να μετασχηματιστεί σε $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, αν η RH γίνει μεγαλύτερη από 65% , και σε $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ αν η RH ξεπεράσει το 75% [8]. Σε κάθε φάση ενυδάτωσης αναφέρεται ένας ειδικός όγκος διαφορετικός σε σχέση με τον αρχικό ειδικό όγκο και επομένως όταν ο μετασχηματισμός από τη μία φάση στην άλλη γίνεται στο εσωτερικό των πόρων του πετρώματος, έχουμε φαινόμενα αύξησης του όγκου, με αποτέλεσμα οι μηχανικές τάσεις που ασκούνται στα τοιχώματα των πόρων να ξεπερνούν την αντοχή τους, οπότε προκαλείται αποδιοργάνωση του υλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η μετατροπή του τεναρδίτη (ρομβοεδρικό) σε μιραβιλίτη (μονοκλινές) που συνοδεύεται από διόγκωση της τάξης του 308% [25].

A7.2 Ατμοσφαιρική ρύπανση και διάβρωση του λίθου

Τα κύρια αποτελέσματα της επίδρασης ρυπασμένης ατμόσφαιρας σε λίθους είναι η όξινη διάλυση και η διάβρωση από διαλυτά áλατα. Φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές εκπέμπουν ουσίες που μεταφέρονται σε μεγάλες ή μικρές αποστάσεις και αποτίθενται ως υγρά ή ξηρά σωματίδια και ως αέρια σε υγρές ή ξηρές επιφάνειες με ποικίλες δράσεις. Αυτές οι ουσίες είναι αέρια (CO_2 , SO_2 , N_2O , NO_2 , NH_3 , CH_4), υγρά αεροζόλ (οξέα, διαλύματα αλάτων) και στερεά αεροζόλ (ορυκτά, οξείδια μετάλλων, σουλφίδια, αιθάλη, μικροοργανισμοί κλπ.) [20]. Οι πηγές της ατμοσφαιρικής ρύπανσης επιγραμματικά είναι η αποτέφρωση αποβλήτων, η μεταλλουργία (οξείδια και áλατα μετάλλων), οι μεταφορές (αιωρούμενα σωματίδια, Pb), η

καύση C (τέφρα και σωματίδια C), οι τσιμεντοβιομηχανίες, τα λατομεία, τα διϋλιστήρια, οι κεντρικές θερμάνσεις αλλά και φυσικές πηγές όπως το έδαφος και η θάλασσα.

Κανονική ατμόσφαιρα

Υπό κανονικές συνθήκες, το νερό της βροχής σε υπαίθριους χώρους δρα ως διαλυτικό μέσο στα ορυκτά και στα πετρώματα. Προκαλεί οξείδωση και ενυδάτωση των ενώσεων του σιδήρου και προσβάλλει τα ανθρακικά ιόντα του ασβεστίτη και το αργιλικό υλικό των δομικών υλικών. Η δράση του νερού ως διαλύτη ενισχύεται από την παρουσία ενός μικρού ποσού CO_2 που το καθιστά όξινο με αποτέλεσμα να βοηθά στην απομάκρυνση των αλκαλίων από τους αστρίους και στην περαιτέρω διάλυση του CaCO_3 σε σχέση με την ποσότητα που θα διέλυε αν ήταν καθαρό. Στον παρακάτω πίνακα, που προέκυψε από πειράματα του Hirschwald σε λεπτά κομμάτια υλικού εκτιθέμενου στην εν λόγω δράση για μια συγκεκριμένη περίοδο, φαίνεται η ταχύτητα αυτής της δράσης. Τα αποτελέσματά του, ανηγμένα ώστε να αναπαριστούν την απώλεια επιφανειακού υλικού εξαιτίας βροχής που πέφτει κατά τη διάρκεια ενός έτους, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Ασβεστίτης:	0.007mm
Ασβεστόλιθος Solnhofen	0.0085mm
Μαγνησίτης	0.0085mm
Δολομίτης:	0.0085mm
Γύψος:	0.2410mm

Με αυτά τα δεδομένα, η επιφανειακή απώλεια υλικού του ασβεστόλιθου Solnhofen δεν θα ήταν μεγαλύτερη από περίπου 0.9 χιλιοστά σε έναν αιώνα [26].

Αν ωστόσο λάβουμε υπ' όψιν τον αέρα στις πόλεις, θα δούμε ότι μέσα από τη χρήση καυσίμων στα οχήματα και στις εγκαταστάσεις θέρμανσης και τη συνεχή απελευθέρωση αερίων και άλλων ρύπων από τις βιομηχανικές μονάδες, υπάρχουν και άλλες πολύ επιβλαβείς ουσίες που καταλήγουν στην ατμόσφαιρα και που σε συνδυασμό με την υγρασία επιταχύνουν σε μεγάλο βαθμό τη φθορά των πετρωμάτων. Οι ασβεστόλιθοι, τα μάρμαρα και γενικά τα πετρώματα με μεγάλες ποσότητες ασβεστίτη ή δολομίτη υποφέρουν περισσότερο από αυτή τη δράση σε σχέση με άλλα πετρώματα [26]. Έτσι, σήμερα η όξινη προσβολή αποτελεί τη μεγαλύτερη απειλή για τα μνημεία. Παρατίθεται ο Πίνακας Α3 στον οποίο παρουσιάζεται ο χρόνος ζωής για την πλήρη διάλυση σφαιρικού κόκκου διαμέτρου 1 mm διαφόρων ορυκτών, σε νερό $\text{pH}=5$ και θερμοκρασία 25°C , προκειμένου να γίνει σύγκριση της επίδρασης του όξινου περιβάλλοντος σε υλικά διαφορετικής προέλευσης [10,27]:

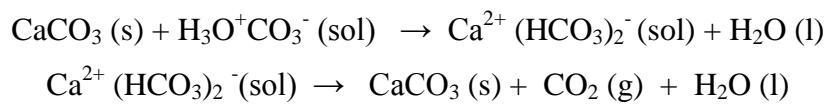
Πίνακας Α3: Αντοχή ορυκτών σε όξινο περιβάλλον (pH=5).

Μητρικό υλικό	Χρόνος ζωής (έτη)
Χαλαζίας	$3,4 \cdot 10^7$
Μοσχοβίτης	$6,9 \cdot 10^5$
Βιοτίτης	$6,0 \cdot 10^5$
Ορθόκλαστο	$4,4 \cdot 10^5$
Αλβίτης	$2,1 \cdot 10^5$
Ανορθίτης	$1,9 \cdot 10^5$
Διοψίδιος	$6,7 \cdot 10^3$
Φορστερίτης	$3,1 \cdot 10^3$
Δολομίτης	1,7
Ασβεστίτης	0,6

Παρατηρούμε λοιπόν παραπάνω την κατά πολλές τάξεις μεγέθους διαφορά στην ταχύτητα διάλυσης των ανθρακικών και των πυριτικών ορυκτών. Έτσι γίνεται επιπλέον αντιληπτό πώς μπορεί να εξελιχθεί εκλεκτικά η φθορά σε ένα πέτρωμα το οποίο αποτελείται από ποικιλία ορυκτών που παρουσιάζουν τέτοιες διαφορές στην ταχύτητα προσβολής από όξινα περιβάλλοντα.

H δράση του CO₂

Πιο συγκεκριμένα σχετικά με τη δράση του CO₂ που υπάρχει διαλυμένο στο νερό της βροχής, αυτό διαλυτοποιεί αργά τον ασβεστίτη δημιουργώντας το αρκετά διαλυτό Ca(HCO₃)₂ και όταν το διάλυμα στεγνώσει, ξανασχηματίζεται το CaCO₃ σύμφωνα με τις αντιδράσεις [8,10]:

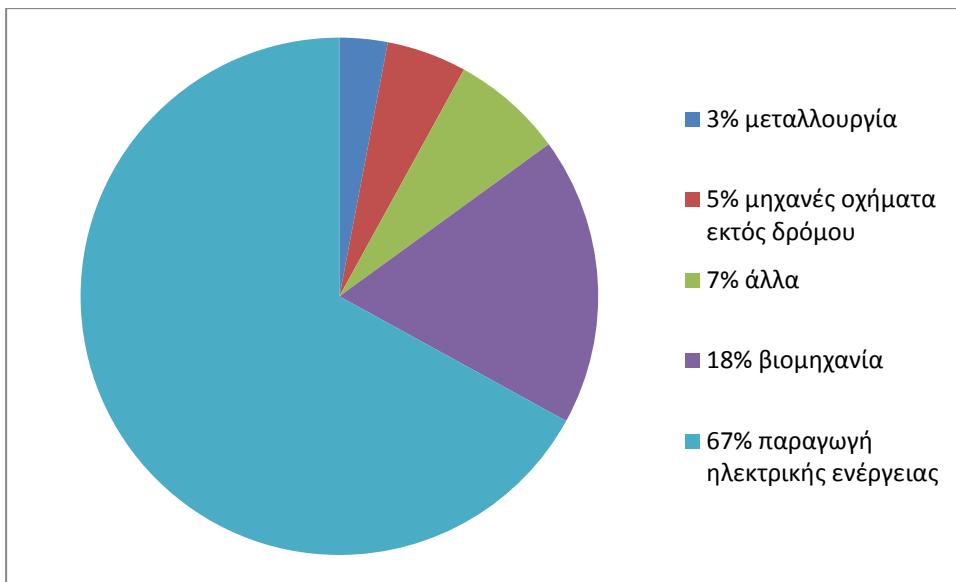


Η διαλυτότητα του ασβεστίτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι περίπου 0,02 gr/lt σε απεσταγμένο νερό, ενώ σε νερό που περιέχει CO₂ είναι 1 gr/lt. Η μέση περιεκτικότητα του CO₂ στα νερά της βροχής, στο περιβάλλον της πόλης, είναι περίπου 45 mg/lt και η μέγιστη είναι περίπου 280 mg/lt. Στις βιομηχανικές περιοχές υπάρχουν αυξημένες συγκεντρώσεις CO₂ (μέχρι και 3 φορές μεγαλύτερη από την κανονική συγκέντρωση) [11]. Όταν εξατμιστεί το νερό που περιέχει το ευδιάλυτο Ca(HCO₃)₂, στην επιφάνεια του πετρώματος γίνεται

ανακρυστάλλωση του CaCO_3 με τελική μορφή ασβεστίτη ή αραγωνίτη, ανάλογα με τα θερμοδυναμικά δεδομένα. Η γρήγορη ξήρανση δημιουργεί και πάλι ασβεστίτη ενώ η αργή ξήρανση, σε συνδυασμό με ορισμένες προσμίξεις και με θερμοκρασία κάτω από τους $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, δημιουργεί αραγωνίτη. Το φαινόμενο αυτό ανήκει στα καρστικά και εκδηλώνεται σα «ζάχαρη» στην επιφάνεια του μαρμάρου (ζαχαροποίηση του μαρμάρου). Γενικά, όσο αυξάνει η θερμοκρασία, ευνοείται ο σχηματισμός ασβεστίτη, ενώ τα ξένα ιόντα που καθιζάνουν μαζί με το CaCO_3 ευνοούν το σχηματισμό της μορφής εκείνης όπου οι προσμίξεις είναι πιο ευδιάλυτες. Για παράδειγμα η παρουσία SO_4^{2-} ευνοεί το σχηματισμό αραγωνίτη. Επίσης, το ίδιο ισχύει και για το ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον, π.χ. χαμηλές συγκεντρώσεις Na_2CO_3 και οργανικά οξέα, ακόμη και σε θερμοκρασίες πάνω από τους $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ο αραγωνίτης, πολύμορφο του ασβεστίτη, εμφανίζει μεγαλύτερη σκληρότητα, μεγαλύτερη πυκνότητα και μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό.

H δράση των SOx

Τα οξείδια του S είναι άλλοι οξινοί ρυπαντές που συναντώνται στην ατμόσφαιρα με την μορφή SO_2 (κατά 80%) και SO_3 (κατά 20%) [28]. Το S είναι συστατικό όλων των ακατέργαστων ορυκτών και του αργού πετρελαίου και το SO_2 προέρχεται κυρίως από την καύση των ορυκτών καυσίμων και τη βιομηχανία. Συγκεκριμένα εντοπίζεται κατά την καύση καυσίμων που περιέχουν S, όπως ο άνθρακας και το πετρέλαιο, κατά τη διαδικασία εξαγωγής άνθρακα από τα ορυκτά, κατά την εξαγωγή βενζίνης από το πετρέλαιο καθώς και κατά την καύση καυσίμων σε διάφορα μηχανοκίνητα. Στο διάγραμμα της Εικόνας A5 φαίνονται οι κύριες πηγές παραγωγής του SO_2 [29].

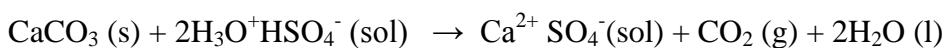


Εικόνα Α5: Κύριες πηγές παραγωγής του SO₂ [29].

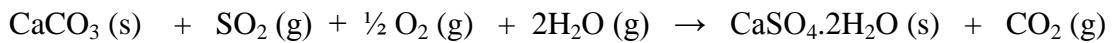
Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρουσία υγρασίας, ρυπαντών και ηλιακής ακτινοβολίας, υφίσταται καταλυτική οξείδωση, σύμφωνα με τις αντιδράσεις [8]:

- α) SO₂ (g) + H₂O (l) → H₂SO₃ (sol) και
H₂SO₃ (sol) + ½ O₂ (g) → H₂SO₄ (sol)
- β) SO₂ (g) + ½ O₂ (g) → SO₃ (g) και
SO₃ (g) + H₂O (l) → H₂SO₄ (sol)

Η ταχύτητα της καταλυτικής οξείδωσης εξαρτάται από τη φύση και τη συγκέντρωση του καταλύτη, τη συγκέντρωση του SO₂, τη θερμοκρασία, την υγρασία και το pH. Η κατάλυση γίνεται από ενώσεις του Mn, οξείδια του Fe και του Pb, Cr₂O₃ και V₂O₅. Στη συνέχεια, το H₂SO₄ αντιδρά γρήγορα με το CaCO₃ του πετρώματος και το διαλύει:



Όταν οι επιφάνειες δεν έρχονται σε επαφή με το νερό της βροχής, μετατρέπονται σε γύψο σύμφωνα με την αντίδραση [10]:



Ενώ στις επιφάνειες η νέα κρυσταλλική ένωση σχηματίζει στρώσεις, τα σημεία που είναι εκτεθειμένα στο νερό της βροχής εμφανίζονται αποπλυμένα και διαβρωμένα καθώς η γύψος, που είναι περισσότερο ευδιάλυτη από τον ασβεστίτη, ξεπλένεται. Η διαλυτότητα της γύψου είναι 2,4 gr/lt στους 20 °C, ενώ αυτή του ασβεστίτη είναι 0,02 gr/lt σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [8].

Ο μηχανισμός της γυψοποίησης δεν ήταν γνωστός μέχρι και το 1975, οπότε και προτάθηκε το μοντέλο γυψοποίησης προσομοίωσης γαλβανικού στοιχείου σύμφωνα με την

θεωρία του Wagner [30]. Οι γυψοποιημένες επιφάνειες είναι αδροκρυσταλλικές και έχουν ισχυρές προσροφητικές ικανότητες, με αποτέλεσμα να ευνοούν την κροκίδωση και κατακάθιση κολλοειδών αιωρούμενων σωματιδίων, άνθρακα, οξειδίων Al, Fe και άλλων μετάλλων, υπολειμμάτων άκαυστων υδρογονανθράκων, υπολειμμάτων άμμου, χώματος και τσιμέντου. Όλα τα παραπάνω συνήθως προσδίδουν στις γυψοποιημένες επιφάνειες γκρι, κίτρινο, καφέ, πορτοκαλοκάστανο και μαύρο χρώμα σχηματίζοντας χαρακτηριστικές δενδριτικές μαύρες κρούστες [28]. Συγκεκριμένα σε μη επίπεδες, κατακόρυφες ή σε οριζόντιες επιφάνειες όπου το νερό της βροχής γλιστράει, παγιδεύεται, λιμνάζει και εξατμίζεται, εμφανίζεται η μαύρη κρούστα που οφείλεται στην ανακρυστάλλωση του ανθρακικού ασβεστίου, μερική γυψοποίηση του και κατακάθιση αιωρούμενων σωματιδίων άνθρακα και άλλων ουσιών. Συνήθως αποτελείται από επάλληλα και σε μερική ανάμιξη στρώματα ανθρακικού ασβεστίου από ανακρυστάλλωση γύψου και αιωρούμενων σωματιδίων [31].

Το γεγονός ότι οι γυψοποιημένες επιφάνειες είναι αδροκρυσταλλικές και έχουν προσροφητικές ικανότητες, επιτρέπει την γυψοποίηση του μαρμάρου σε βάθος, ενώ οι κόκκοι στην επιφάνεια καθίστανται πιο αδροί και συνήθως λόγω της μειωμένης αντοχής της γύψου φθείρονται, με αποτέλεσμα να έχουμε απώλειες των γλυπτών επιφανειών, δηλαδή εξαφάνιση των λεπτομερειών τους. Πιο συγκεκριμένα το επιφανειακό στρώμα της γύψου ρηγματώνεται και θραύεται όταν ξεπεράσει σε πάχος το 1cm ή όταν λαμβάνουν χώρα απότομες αλλαγές στην θερμοκρασία και την υγρασία [32].

Για την αποτροπή της καταστροφής των επιφανειακών στρωμάτων του μαρμάρου και τη συνακόλουθη απώλεια των λεπτομερειών του γλυπτού διακόσμου, εφαρμόζονται μέθοδοι σταθεροποίησης της γύψου και όχι απομάκρυνσής της, διότι ακριβώς το ζητούμενο είναι η διατήρηση των λεπτομερειών, καθώς η απομάκρυνση της γύψου επιφέρει ακριβώς το αντίθετο αποτέλεσμα [33].

Ο καθαρισμός των κρουστών αυτών με συνήθεις μεθόδους (π.χ. απόξεση) προκαλεί τραυματισμό του υποκείμενου υλικού λόγω της συνάφειας με το υπόστρωμα. Στην περίπτωση σκαλιστών έργων, μια τέτοια επέμβαση θα εξαφάνιζε τις λεπτομέρειες των γλυπτών σα να βρίσκονταν εκτεθειμένα στη βροχή. Οι μέθοδοι καθαρισμού που προτείνονται για τα σημαντικά μαρμάρινα αρχιτεκτονικά μέλη ενός μνημείου τα οποία έχουν γυψοποιηθεί, όπως πχ η ζωφόρος του Παρθενώνα, γλυπτά και γενικά επιφάνειες με διάκοσμο, είναι εκείνες που δεν καταστρέφουν το επιφανειακό στρώμα της γύψου. Ως τέτοιες λογίζονται η χρήση λέιζερ με ενδιάμεσο μήκος κύματος υψηλότερο από αυτό του EXCIMER UV laser και χαμηλότερο από το μήκος κύματος του Nd-Yag laser, οι ροφητικές πάστες και η μέθοδος του

Εργαστηρίου Σκουλικίδη, με την οποία επιτυγχάνεται αναστροφή της γυψοποίησης, δηλαδή μετατροπή της γύψου σε ανθρακικό ασβέστιο.

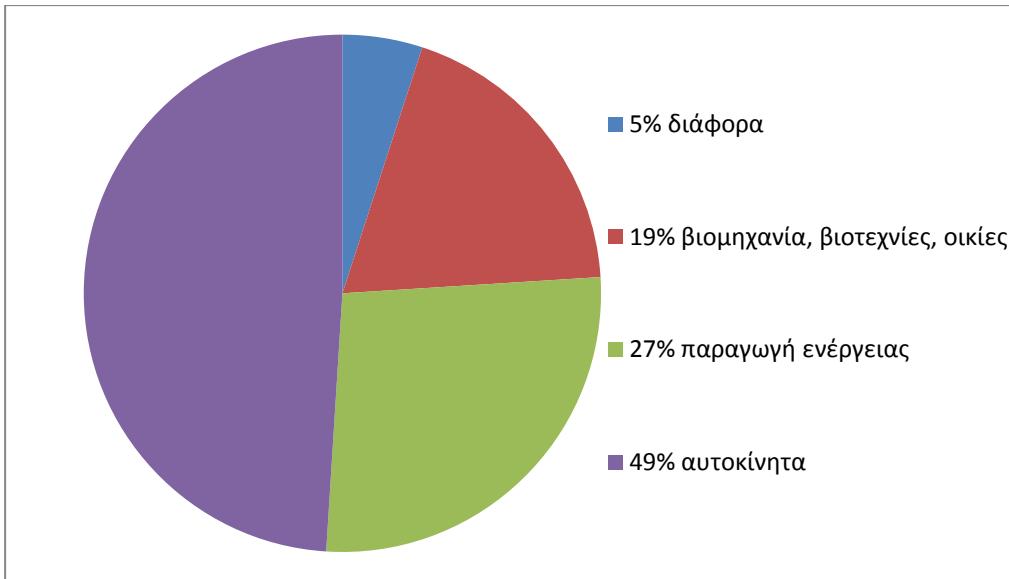
Βέβαια, το SO_2 , με τις κατάλληλες χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, μπορεί να είναι αέριο πρόδρομος όχι μόνο για το CaSO_4 αλλά και για άλλα θεικά άλατα (π.χ. NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) [34].

H δράση των NO_x

Όλα τα οξείδια του αζώτου είναι πολύ δραστικά αέρια και κάνουν εύκολα αντιδράσεις μέσα στην ατμόσφαιρα επηρεάζοντας τη χημεία της και κατά συνέπεια τη σύστασή της με τη δευτερογενή δημιουργία νέων ρύπων. Συνεισφέρουν έτσι στη δημιουργία του όζοντος, διαφόρων τοξικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα, στη δημιουργία τοξικής βροχής, στην αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας.

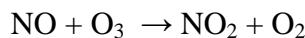
Για τη διάβρωση από τα οξείδια του αζώτου δεν είναι πολλά πράγματα γνωστά, παρ' όλο που παίζει σημαντικό ρόλο, ιδιαίτερα σε μέρη με έντονο κυκλοφοριακό φόρτο. Ίσως η δυσκολία μέτρησης των προϊόντων (κυρίως $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) που δεν παραμένουν ποτέ όπως η γύψος επάνω στην επιφάνεια της πέτρας, κάνουν τη μορφή αυτή διάβρωσης να μην είναι ιδιαίτερα δημοφιλής στους ερευνητές.

Τα κυριότερα και συνηθέστερα οξείδια του N είναι το NO και το NO_2 . Στην ατμόσφαιρα, σε κανονικές συνθήκες, το NO υπάρχει σε μεγαλύτερες ποσότητες από το NO_2 και σχηματίζεται από τις δράσεις μικροοργανισμών και τη χρήση λιπασμάτων στις διάφορες καλλιέργειες [8]. Στη ρυπασμένη ατμόσφαιρα των μεγαλουπόλεων, τα παραπάνω αέρια παράγονται κατά την ανάφλεξη καυσίμων και φωτοχημικά (Εικόνα A6). Το NO_2 , σε συνδυασμό με τα αιωρούμενα σωματίδια σκόνης της ατμόσφαιρας, διακρίνεται ως ένα κόκκινο-καφέ στρώμα πάνω από πολλές αστικές περιοχές.

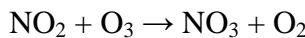


Εικόνα Α6: Κύριες πηγές παραγωγής των NOx [29].

Στον αέρα το NO οξειδώνεται ταχύτερα από το ατμοσφαιρικό O₃ με τη φωτοχημική αντίδραση:



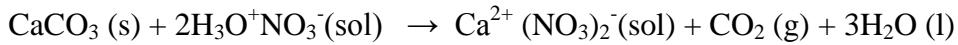
Το NO₂ με O₃ και φωτεινή ακτινοβολία δίνει NO₃ σύμφωνα με:



Στη συνέχεια τα NO₂ και NO₃ αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν το N₂O₅ σύμφωνα με:

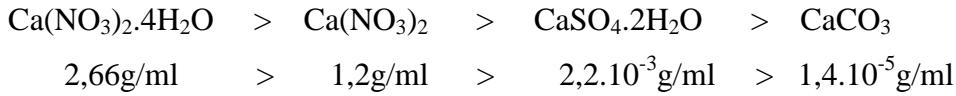


Τέλος, το διαλυμένο HNO₃ αντιδρά με το ασβεστολιθικό υλικό και παράγεται το πολύ διαλυτό Ca(NO₃)₂ σύμφωνα με την αντίδραση [10]:

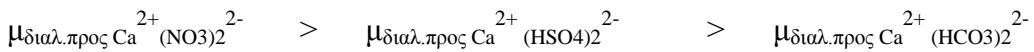


Η καθεμία από τις παραπάνω δράσεις πραγματοποιείται με συγκεκριμένη σειρά που καθορίζεται από τη Θερμοδυναμική και ακολουθεί το νόμο |Δμ| > |Δμ'|, όπου μ είναι το χημικό δυναμικό της κάθε ουσίας.

Η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η κάθε δράση και το ποσοστό των προϊόντων εξαρτώνται από την ισχύ των οξέων, τη συγκέντρωσή τους και από τη διαλυτότητα των προϊόντων, η οποία είναι:



Αν συνδυαστούν οι τρεις ανισότητες και συνυπολογιστεί το χημικό δυναμικό των τριών δράσεων προκύπτει ότι:



Επομένως, το κινητό στρώμα της βροχής περιέχει πολλά ιόντα ασβεστίου που αντιστοιχούν στα NO_3^- , λιγότερα ιόντα ασβεστίου που αντιστοιχούν στα HSO_4^- και ακόμη λιγότερα που αντιστοιχούν στα HCO_3^- . Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση της δρόσου.

Μόλις σταματήσει η βροχή, ξεκινά η εξάτμιση του ακίνητου στρώματος νερού που έχει παραμείνει στην επιφάνεια του λίθου· κατά την κρυστάλλωση των αλάτων ισχύει η αντίστροφη ανισότητα της διαλυτότητας, δηλαδή ανακρυσταλλώνεται πρώτο και σε μεγαλύτερο βαθμό το ανθρακικό ασβέστιο, με τη μορφή αραγωνίτη αν η ταχύτητα εξάτμισης είναι μικρή, ενώ ταυτόχρονα ή χωριστά αποβάλλονται γύψος, νιτρικό ασβέστιο και νιτράσβεστος.

Το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης γίνεται εντονότερο όταν το νερό της βροχής λιμνάζει, π.χ. σε εσοχές ή σε οριζόντιες επιφάνειες.

Στους κρυστάλλους από ανακρυστάλλωση, πριν την επόμενη βροχή, κατακάθονται και αναμιγνύονται αιωρούμενα σωματίδια που δημιουργούν μαύρη κρούστα στην επιφάνεια. Η επόμενη βροχή διαλύει τα νιτρικά και θειικά άλατα, όχι όμως και όλον τον ασβεστίτη ή αραγωνίτη που κρυσταλλώθηκε. Στην περίπτωση δρόσου δεν παρατηρείται τέτοια διάλυση και απομάκρυνση.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι όπου υπάρχει μαύρη κρούστα ή επικάθιση δε σημαίνει απαραίτητα ότι πρόκειται για γύψο. Παρόμοια όψη εμφανίζουν και οι οξαλικές και πυριτικές κρούστες καθώς και βιολογικές αποικίες. Πάντως, σύμφωνα με τους Arnold και Zehnder, [20], οι κύριες αποθέσεις ενώσεων του S προέρχονται από τοπικές πηγές.

A7.3 Διάβρωση λόγω θερμοκρασιακών μεταβολών [8,10]

Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας προκαλούν φαινόμενα διαστολής και συστολής στα περισσότερα υλικά σύμφωνα με τη σύσταση και τη μικροδομή τους. Αυτό οφείλεται, μεταξύ άλλων, στους διαφορετικούς συντελεστές θερμικής μεταβολής που παρουσιάζουν τα διάφορα ορυκτά που απαρτίζουν τα πετρώματα και τα διαφορετικά υλικά που έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, όπως για παράδειγμα μεταλλικοί σύνδεσμοι σε επαφή με φυσικούς λίθους [10].

Σε μη προσανατολισμένα πετρώματα το φαινόμενο είναι ομοιόμορφο και δημιουργεί αμελητέα κόπωση του υλικού [25]. Σε περίπτωση προσανατολισμού των κόκκων, τα πετρώματα διαστέλλονται σημαντικά σε μία διεύθυνση. Επίσης η φθορά είναι μεγαλύτερη όσο πιο χονδρόκοκκο είναι το πέτρωμα [8].

Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας συμβαίνουν κυρίως κατά τη συνεχή έκθεση του λίθου στον ήλιο την ημέρα και την ψύξη του τη νύχτα. Η θερμότητα που μπορεί να συσσωρευθεί εξαιτίας της ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να ανεβάσει την επιφανειακή θερμοκρασία του λίθου στους 50-60 °C αν δεν υπάρχουν άνεμοι, ενώ παράλληλα το βράδυ η ψύξη να τη μειώσει ακόμη και κάτω απ' το μηδέν. Το εξωτερικό των λίθων θερμαίνεται πολύ περισσότερο από το εσωτερικό δημιουργώντας έτσι δυνάμεις εσωτερικής θραύσης, οι οποίες καθώς επαναλαμβάνονται δημιουργούν επιπλέον κόπωσή τους. Η διαφορά μεταξύ μέγιστης και ελάχιστης τιμής της θερμοκρασίας δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο όσο η συχνότητα και η ταχύτητα των θερμοκρασιακών μεταβολών [8]. Οι ημερήσιοι θερμοκρασιακοί κύκλοι προκαλούν χαλάρωση στο εξωτερικό στρώμα του λίθου, το πάχος του οποίου κυμαίνεται ανάλογα με τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά και τις κλιματολογικές συνθήκες [11].

Στην περίπτωση των ασβεστολιθικών πετρωμάτων ο ασβεστίτης διαστέλλεται κατά τον κατακόρυφο άξονα c του κρυστάλλου. Δύο γειτονικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη συμπλέκονται και προσανατολίζονται κατά τον ίδιο τρόπο κατά τον άξονα αυτόν. Με τις αυξήσεις της θερμοκρασίας διαστέλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργείται τάση στο υλικό λόγω των συγκρουόμενων δυνάμεων που ασκούνται στο σύστημα των δύο κρυστάλλων. Στη διεύθυνση αυτή δημιουργείται τάση για απόσταση ανάμεσα στους κρυστάλλους. Συνεπώς, ένα μάρμαρο που υποβάλλεται σε επαναλαμβανόμενους θερμοκρασιακούς κύκλους, υφίσταται μεγαλύτερη κόπωση, η οποία εξαρτάται και από το πόσο καλά είναι προσανατολισμένο το ορυκτό. Το φαινόμενο γίνεται δυσμενέστερο όταν λαμβάνει χώρα σε μεγάλα κομμάτια πετρώματος.

Το χρώμα των ορυκτών επίσης παίζει σημαντικό ρόλο στην ποσότητα της απορροφούμενης ακτινοβολίας, άρα και στο εύρος των θερμοκρασιακών μεταβολών κάθε κατηγορίας κρυστάλλων, οδηγώντας σε διαφορετικά μεγέθη διαστολής [11].

A7.4 Διάβρωση από βιολογικούς παράγοντες [20]

Στη συντήρηση του λίθου, τα οξέα και τα άλατα που παράγονται από μικροοργανισμούς είναι σημαντικές παράμετροι έρευνας. Τα άλατα των Cl⁻ και NO₃⁻ υπάρχουν σε αυξημένες συγκεντρώσεις γύρω από κατοικημένες περιοχές διότι οι άνθρωποι και τα ζώα καταναλώνουν και εκκρίνουν NaCl, ενώ οι μικροοργανισμοί παράγουν νιτρικά άλατα στις εκκρίσεις τους. Ακόμη, κάποια βακτήρια προσλαμβάνουν ενέργεια οξειδώνοντας ενώσεις του S και του N σε θειικό και νιτρικό οξύ αντίστοιχα. Για παράδειγμα ο *Thiobacillus* δημιουργεί αποικίες σε διαβρωμένες επιφάνειες μαρμάρων σε χώρους που επηρεάζονται από τη ρύπανση [35]. Αυτά τα βακτήρια, παράγοντας θειικό οξύ, προκαλούν φθορές σε υλικά επιρρεπή στα οξέα,

συμπεριλαμβανομένων των ασβεστόλιθων [36]. Δεν είναι γνωστή η συνεισφορά των μικροοργανισμών στο σχηματισμό γύψου. Τα νιτροοξειδωτικά βακτήρια αντλούν ενέργεια οξειδώνοντας ανόργανα υποστρώματα που περιέχουν N [37], ώστε τελικά να σχηματιστεί νιτρικό οξύ. Το HNO_3 στη συνέχεια, διαλύει τα ανθρακικά ορυκτά του λίθου προκαλώντας βελονισμούς [10] και σχηματίζοντας νιτρικά άλατα [20]. Το αποτέλεσμα της επίθεσης του βιογενούς HNO_3 σε λίθους μελετήθηκε και συγκρίθηκε με τα αντίστοιχα αποτελέσματα ομιχλώδους (λόγω ρύπανσης) ατμόσφαιρας [37]. Οι Mansch και Bock (1996) [37] έδειξαν ότι η διάβρωση που προκαλείται από HNO_3 μικροβιακής προέλευσης είναι 8 φορές πιο επιβλαβής από αυτήν που προκαλείται από την αιθαλομίχλη.

Στις περισσότερες περιοχές η σχετική σημαντικότητα χημικών και βιολογικών διεργασιών είναι άγνωστη. Το πιθανότερο είναι ότι υπάρχει ένας συνεργισμός μεταξύ των δύο διεργασιών. Υπάρχουν πολλές ενδείξεις ότι σε αστικά περιβάλλοντα, ένας μεγάλος αριθμός υδρογονανθράκων απορροφάται σε ιστορικά κτίρια. Η ανάπτυξη σε αυτά τα κτίρια βακτηριακών αποικιών που χρησιμοποιούν υδρογονάνθρακες μπορεί να αυξήσει το ρυθμό διάβρωσης του πετρώματος [35].

Εκτός από τις εκκρίσεις τους (νιτρικά άλατα, οργανικά οξέα), οι μικροοργανισμοί χρωματίζουν τις επιφάνειες μαύρες (ξηρές), καστανέρυθρες ή πράσινες (υγρασία). Τέλος, οδηγούν στην αποσάθρωση του υλικού καθώς αναπτύσσονται ρωγμές και δημιουργούνται αποφλοιώσεις και φλύκταινες [10].

A7.5 Διάβρωση λόγω δομής και σύστασης

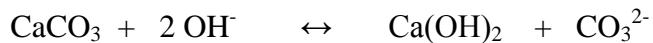
Αυτό το είδος διάβρωσης οφείλεται στη φύση του πετρώματος. Έτσι, πετρώματα με στρώση ή σχιστότητα είναι πιο επιδεκτικά στη διάβρωση. Η παρουσία ανομοιομορφίας μεταξύ των κόκκων είναι επίσης επιβαρυντικός παράγοντας. Η παρουσία λεπτόκοκκων (π.χ. αργιλικά) ή ευδιάλυτων ορυκτών δημιουργεί ανομοιογενείς επιφάνειες διάβρωσης [25].

A7.6 Προσβολή από αλκαλικούς παράγοντες

Με αύξηση της τιμής του pH μέχρι 5, ελαττώνεται η ταχύτητα διάλυσης. Για pH μεταξύ 5 και 8, η ταχύτητα διάλυσης παραμένει σχεδόν σταθερή. Η απότομη κάμψη της ταχύτητας διάλυσης των ανθρακικών υλικών για τιμή pH περίπου ίση με 5 οφείλεται στη μερική πραγματοποίηση της δράσης:



Πέρα από το pH 8, η ταχύτητα διάλυσης αυξάνεται πολύ. Η αύξηση αυτή οφείλεται στη μετατροπή

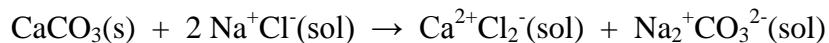


Το Ca(OH)_2 είναι πιο ευδιάλυτο από το CaCO_3 και συνεπώς θα έπρεπε να ευνοείται η προς τα αριστερά αντίδραση, όμως το χαμηλό pH την αντιστρέφει εν μέρει.

Στην Ελευσίνα, εξαιτίας των αλκαλικών αιωρουμένων σωματιδίων από λατομική δραστηριότητα και τσιμέντου από τσιμεντοβιομηχανίες η βροχή είναι αλκαλική. Συνεπώς, μια τέτοια δράση είναι αναμενόμενη. Θα πρέπει όμως να τονιστεί εδώ ότι το pH της βροχής παίζει μικρό ρόλο σε σύγκριση με τις ξηρές και υγρές αποθέσεις οι οποίες γενικά περιέχουν υψηλές ποσότητες ρύπων και καταλυτών, όπως π.χ. σωματίδια προϊόντων καύσης [11, 38-40].

A7.7 Προσβολή από Cl^-

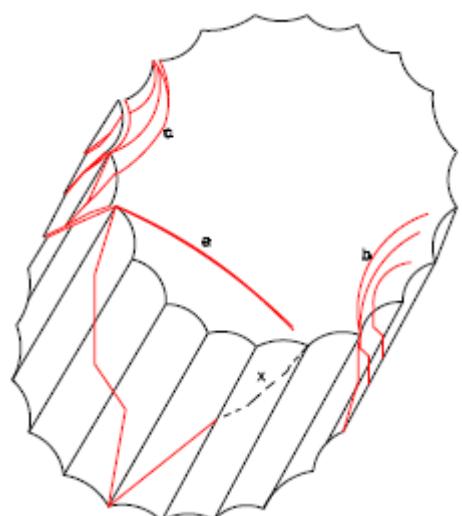
Σε περιοχές που δεν απέχουν από τη θάλασσα, στον αέρα κυκλοφορούν σταγονίδια διαλύματος NaCl ή και σκόνη στερεού NaCl , που διαλύονται στο νερό της βροχής και δρουν σύμφωνα με την αντίδραση:



A8. ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΦΘΟΡΩΝ

Η διεθνής βιβλιογραφία παρουσιάζει έλλειμμα στον τομέα της ορολογίας των φθορών που συναντώνται σε μνημεία πολιτιστικής κληρονομιάς που ενδεχομένως χρειάζονται επεμβάσεις συντήρησης. Δεδομένου αυτού του ελλείμματος, νιοθετείται εδώ η ορολογία που προτείνει η συντηρήτρια Κ. Παπασταματίου σε σχετική εργασία της, [2], ενώ στο Κεφάλαιο ΣΤ γίνεται προσπάθεια να περιγραφούν τα είδη φθοράς που αναγνωρίστηκαν στον αρχαιολογικό χώρο του Ιερού της Δήμητρος στην Ελευσίνα:

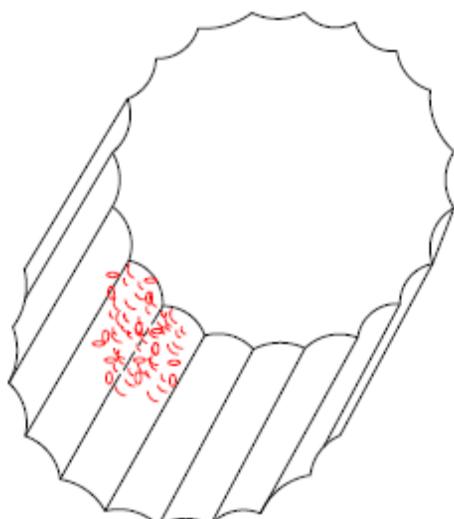
A8.1 Αποφλοίωση



Ο όρος σχετίζεται με τμήμα της επιφάνειας του λίθου που αποχωρίζεται από τον υπόλοιπο όγκο εξαιτίας ρωγμής ή ρωγμών (Εικόνα A7). Η ρωγμή ή οι ρωγμές αυτές, στο εσωτερικό σχηματίζονται με κατεύθυνση παράλληλη προς την επιφάνεια. Το αποφλοιωμένο τμήμα παρουσιάζει ετοιμορροπία και εσωτερικό κενό σε ηχοβολιστικό έλεγχο.

Εικόνα A7: Σχέδιο τμήματος κίονα που παρουσιάζει αποφλοίωση [2].

A8.2 Απολέπιση



Πρόκειται για σχηματισμό απολεπισμάτων – λεπτών φλοιδών στην επιφάνεια του λίθου (Εικόνα A8). Οι φλοιόδες αυτές έχουν μειωμένη συνοχή με την υπόλοιπη επιφάνεια (εμφανίζονται ανασηκωμένες) και μικρή μηχανική αντοχή, έτσι θρύπτονται εύκολα και καταρρέουν.

Εικόνα A8: Σχέδιο τμήματος κίονα που παρουσιάζει απολέπιση [2].

A8.3 Επιφανειακή ρηγμάτωση

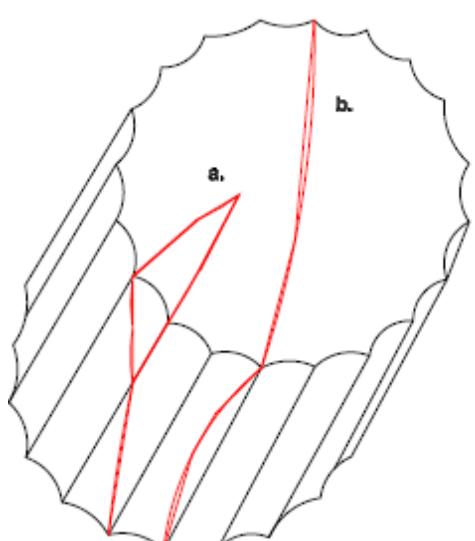
Πρόκειται για διακοπή της συνέχειας του ιστού του λίθου κάθετα ή οριζόντια (Εικόνα A9). Στο εσωτερικό έχει κατεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια του λίθου και συνήθως δεν εισχωρεί σε μεγάλο βάθος. Εμφανίζεται ως:

- a. μεμονωμένη ρωγμή
- b. πλέγμα ρωγμών

Εξελισσόμενη, μια επιφανειακή ρωγμή μπορεί να οδηγήσει σε ρήγμα ή σε δημιουργία θραυσμάτων που θα αποχωριστούν και θα καταρρεύσουν.

A8.4 Ρήγμα

Πρόκειται για οριζόντια ή κάθετη διακοπή της συνέχειας του ιστού του λίθου (Εικόνα A10). Το ρήγμα έχει μεγάλο εύρος (άνοιγμα), εισχωρεί σε μεγάλο βάθος και εσωτερικά έχει κατεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια. Δημιουργεί συνήθως σοβαρά στατικά προβλήματα αλλά και περαιτέρω μεγάλα ή μικρότερα θραύσματα. Όταν δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός και η συγκόλληση των τμημάτων που δημιουργούνται από ένα ρήγμα, η μόνη αντιμετώπιση είναι η πλήρωση του με ένεμα. Εμφανίζεται ως:



Εικόνα A9: Σχέδιο τμήματος κίονα που παρουσιάζει επιφανειακή ρηγμάτωση [2].

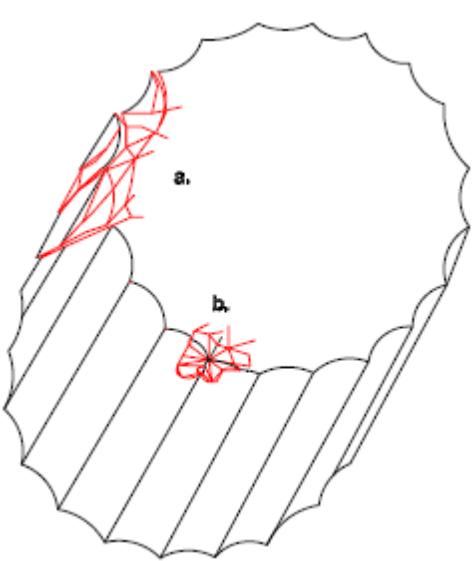
- a. ρήγμα μεγάλου βάθους και
- b. ρήγμα διαμπερές

Εικόνα A10: Σχέδιο τμήματος κίονα που παρουσιάζει ρήγμα [2].

A8.5 Αποσάθρωση

Ονομάζεται η απώλεια συνοχής του μαρμάρου σε βάθος. Ο όρος αποσάθρωση συνδυάζει την περικρυσταλλική αποσάθρωση (ο ιστός του μαρμάρου έχει μετατραπεί σε σκόνη που προχωρά σε βάθος), το πλέγμα μικρορωγμών και τις απολεπίσεις.

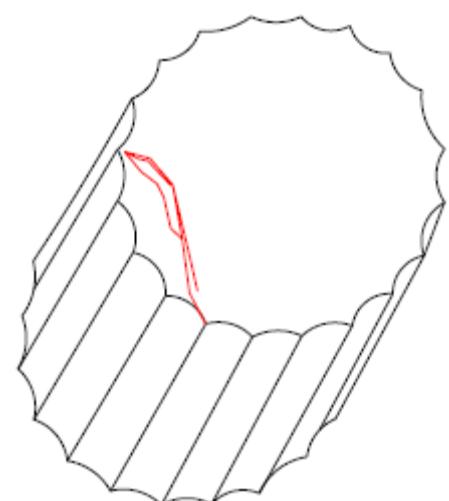
A8.6 Θραύση-Ετοιμορροπία-Διάρρηξη



Ονομάζουμε την διακοπή του ιστού και το διαχωρισμό - κατάτμηση σε θραύσματα μεγάλα ή μικρότερα ή /και σε ρήγματα (Εικόνα A11). Πολλές φορές η κατάτμηση προχωρά σε βάθος και δημιουργεί και εσωτερικά θραύσματα (περίπτωση a). Ο όρος διάρρηξη (περίπτωση b) χρησιμοποιείται όταν η κατάτμηση σε θραύσματα ή η δημιουργία ρωγμής ή ρήγματος προέρχεται από σιδερό σύνδεσμο. Τα θραύσματα παρουσιάζουν ετοιμορροπία, είναι συνήθως μετακινημένα, δημιουργούν παραμόρφωση και καταλήγουν σε πλήρη αποχωρισμό και πτώση.

Εικόνα A11: Σχέδιο τμήματος κίονα που παρουσιάζει θραύση και διάρρηξη [2].

A8.7 Εσωτερικό κενό



Πρόκειται για την έναρξη μιας αποφλοίωσης που δεν παρουσιάζει από την αρχή εμφανή - εξωτερικά σημάδια και γι αυτό διαπιστώνεται μόνο με ηχοβολιστικό έλεγχο (Εικόνα A12).

Εικόνα A12: Σχέδιο τμήματος κίονα που παρουσιάζει εσωτερικό κενό [2].

A8.8 Γυψοποιημένη επιφάνεια

Πρόκειται για την φυσικοχημική μετατροπή του μαρμάρου σε γύψο και συμβαίνει σε ρυπασμένο περιβάλλον. Η περιγραφή της φυσικοχημικής μετατροπής έχει γίνει εκτενώς στο Κεφάλαιο A7. Διαπιστώνεται με μακροσκοπική παρατήρηση (διαφορετικό χρώμα και υφή από το υπόλοιπο μάρμαρο) και κυρίως με στοιχειακή ανάλυση. Η γυψοποιημένη επιφάνεια σχεδόν πάντα έχει την εικόνα μαύρης κρούστας. Η μαύρη κρούστα μπορεί να έχει πολλές μορφές και διαφορετική υφή (να είναι λεία ή δενδριτικής μορφής - όταν υπάρχει και

ανακρυστάλλωση ανθρακικού ασβεστίου - λεπτή, μεσαίου ή μικρού πάχους, σκληρή ή μαλακή σαν πούδρα).

A8.9 Ζαχαροποίηση

Ονομάζουμε την απώλεια συνοχής των επιφανειακών κρυστάλλων του μαρμάρου με συνέπεια την συνεχή πτώση τους υπό μορφή ζάχαρης.

A8.10 Κυψέλωση ή κυψελοειδής φθορά

Ονομάζουμε την εμφάνιση μικρών οπών σποραδικά ή σε συστάδες και είναι αποτέλεσμα συνήθως βιολογικής δράσης που δεν είναι πλέον ενεργή. Ως κυψέλωση έχουμε συνηθίσει να ονομάζουμε επίσης την ιδιόμορφη διάβρωση - απομείωση που παρουσιάζει ο λίθος όταν επηρεάζεται από δυνατούς ανέμους και αιωρούμενα σωματίδια, συνήθως άλατα. Στην περίπτωση αυτή δημιουργούνται στην επιφάνεια του λίθου ασύμμετρες οπές και κοιλότητες που πολλές φορές οδηγούν σε σπηλαιώδεις καταστάσεις. Η μορφή αυτή διάβρωσης θα μπορούσε να ονομαστεί σπηλαίωση ή κυψέλωση αλλά θα πρέπει να γίνεται σαφής διαχωρισμός από την κυψέλωση λόγω βιοδιάβρωσης.

A8.11 Εξαλλοίωση φλέβας

Ονομάζουμε την απομάκρυνση (συνήθως απόπλυση από το νερό) των συστατικών που συστήνουν τις φλέβες σε έναν λίθο, ο οποίος παρουσιάζει ετερογένεια (ορυκτολογική διαφορετικότητα κατά περιοχές). Στις περιοχές της εξαλλοίωσης δημιουργούνται ασυνέχειες με την μορφή είτε κοιλοτήτων, είτε ρωγμών, είτε αποσάθρωσης.

A8.12 Απομείωση

Ονομάζουμε την άμβλυνση των γλυπτών λεπτομερειών που προκαλείται συνήθως από όξινη προσβολή.

A8.13 Απόπλυση

Απόπλυση υφίστανται περιοχές που είναι εκτεθειμένες σε τρεχούμενο νερό όξινης βροχής. Οι περιοχές αυτές παρουσιάζουν απομείωση και λόγω της απομείωσης και διαφορετικότητα στο χρώμα, παρουσιάζονται δηλαδή ανοιχτόχρωμες, σε σχέση με τον υπόλοιπο όγκο του λίθου. Στις περισσότερες περιπτώσεις έχουμε κι εδώ το φαινόμενο της ζαχαροποίησης.

A8.14 Απομείωση από φωτιά

Πρόκειται για ιδιαίτερη μορφή φθοράς που προκαλείται από φωτιά κι έχει ως συνέπεια την απώλεια των λεπτομερειών σε έναν γλυπτό όγκο και την δημιουργία άμορφης μάζας. Πιθανόν η απομείωση αυτή να συνοδεύεται και από ασβεστοποίηση του μαρμάρου.

A8.15 Οριστική απώλεια

Ονομάζουμε την απώλεια τμημάτων που δεν δύναται να ανεβρεθούν και να συγκολληθούν.

A8.16 Βιοδιάβρωση

Πρόκειται για την κάθε μορφή φθοράς (κυψέλωση, αποσάθρωση κτλ.) που μπορεί να παρουσιαστεί κάτω από μία επικάθιση – κρούστα βιολογικής προέλευσης και έχει προκληθεί από την δράση των μικροοργανισμών, συνήθως από την φυσικοχημική τους δράση ή τη μηχανική καταπόνηση που επιφέρουν στο λίθο.

A8.17 Ανακρυστάλλωση

Πρόκειται για φυσικοχημική μετατροπή, δηλαδή τη διαλυτοποίηση και ανακρυστάλλωση του μαρμάρου σε άλλη κρυσταλλική μορφή (συνήθως σε αραγωνίτη). Στις περιοχές ανακρυστάλλωσης παρουσιάζεται συνήθως μια σκληρή κρούστα δενδριτικής μορφής που δεν αφαιρείται. Όταν πρόκειται για ανακρυστάλλωση αλάτων στην επιφάνεια του λίθου πρέπει να διευκρινίζεται τότε μιλάμε για εξανθίσεις αλάτων ή κρούστα αλάτων.

A8.18 Ασβεστοποίηση

Πρόκειται για φυσικοχημική μετατροπή του μαρμάρου. Συμβαίνει σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και με διάρκεια επί του μαρμάρου. Το μάρμαρο αλλάζει μορφή και υφή, «ασβεστοποιείται», χάνει δηλαδή την διαύγεια και την κρυσταλλικότητα του.

A8.19 Επικάθιση

Ονομάζεται κάθε στρώμα που επικάθεται και δύναται να αφαιρεθεί χωρίς να επιφέρει βλάβη στο λίθινο υπόστρωμα. Η επικάθιση είναι «επίστρωση» δηλαδή κάποιο επιπλέον στρώμα και σε καμία περίπτωση δεν συνδέεται με μετατροπή του λίθινου υποστρώματος (π.χ. γυψοποίηση, ανακρυστάλλωση). Μπορούμε να μιλάμε για επικάθιση βιολογική, ιζήματος, αιθάλης, αιωρούμενων σωματιδίων, χώματος, φερτών υλικών κλπ.

A9. ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

A9.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - SEM

Τα μικροσκόπια είναι όργανα που χρησιμοποιούν πολλαπλούς φακούς για να αποδώσουν την εικόνα ενός αντικειμένου μεγεθυμένη. Η οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία επεξεργάζονται ηλεκτρομαγνητικά κύματα και υλοκύματα αντιστοίχως, των οποίων η αλληλεπίδραση με την ύλη συνιστά σημαντική πηγή πληροφοριών. Τα χαρακτηριστικά στοιχεία ενός οπτικού συστήματος είναι η μεγέθυνση, η διακριτική ικανότητα και το βάθος πεδίου, ενώ τα βασικά μέρη του είναι [41]:

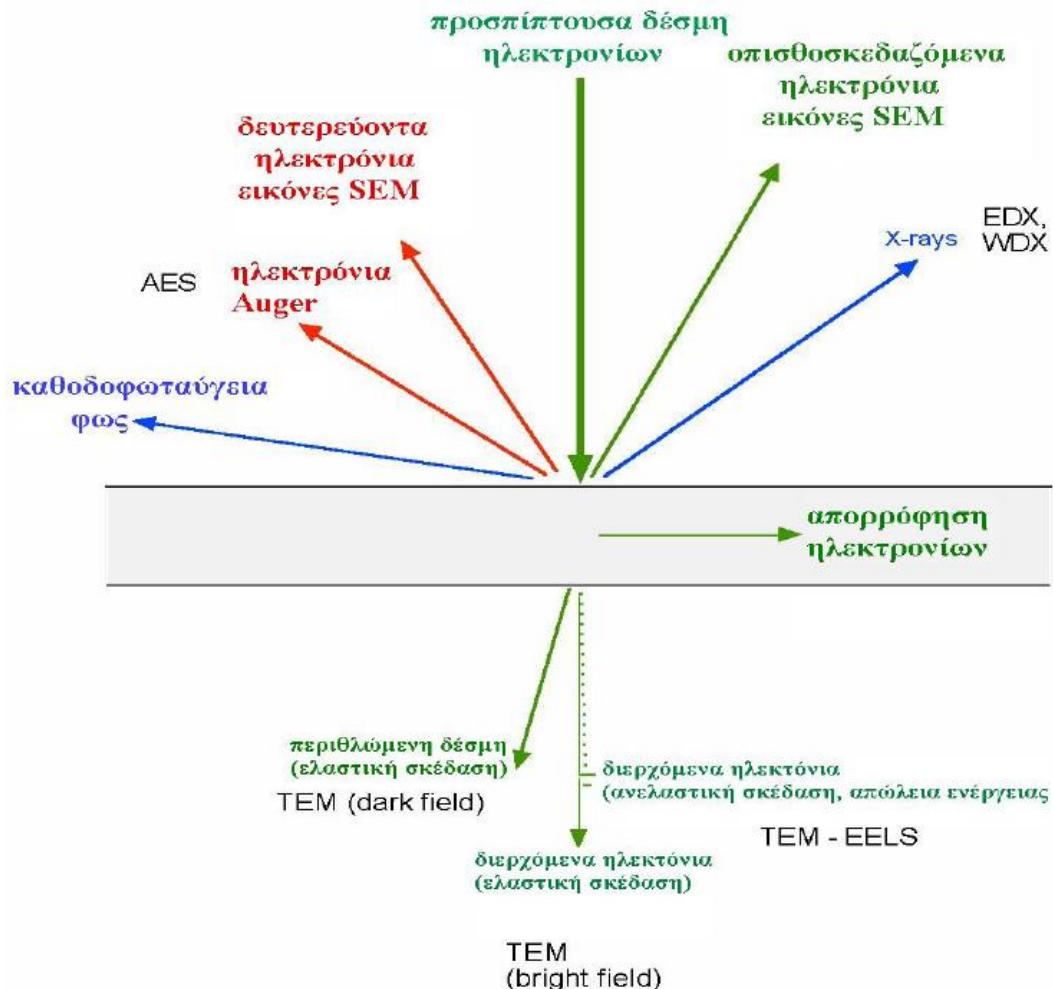
- * η πηγή φωτός και το σύστημα φωτισμού του δείγματος
- * το σύστημα μεγέθυνσης
- * το σύστημα προβολής της μεγεθυμένης εικόνας του αντικειμένου
- * το σύστημα καταγραφής της εικόνας

Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί δέσμη ακτινοβολίας με μήκη κύματος στη στενή φασματική περιοχή του ορατού φωτός, 400 έως 700 nm, ενώ το σύστημα μεγέθυνσής του αποτελείται από τους κλασσικούς γνάλινους φακούς. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο οι οπτικές ακτίνες αντικαθίστανται με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και το σύστημα μεγέθυνσης συνίσταται από μαγνητικούς φακούς. Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες ηλεκτρονικών μικροσκοπίων με κοινό στοιχείο τη χρήση μαγνητικών φακών που εστιάζουν μια δέσμη ηλεκτρονίων στο δείγμα [41]:

- i. το διάδοσης, *transmission electron microscope (TEM)* και
- ii. το σάρωσης, *scanning electron microscope (SEM)*.

Αλληλεπίδραση ηλεκτρονικής δέσμης-δείγματος

Η πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων σε ένα υλικό συνοδεύεται από μια πλειάδα πρωτογενών ή δευτερογενών αλληλεπιδράσεων (Εικόνα A13). Δημιουργούνται διάφορα φαινόμενα διέγερσης με χαρακτηριστικές ακτινοβολίες, οι οποίες αν συλλεχθούν αποτελούν σημαντική πηγή πληροφοριών, καθώς είναι άμεσα συνυφασμένες με την ταυτότητα και τα χαρακτηριστικά του υλικού. Βέβαια το είδος της αλληλεπίδρασης σχετίζεται άμεσα με το πάχος του δείγματος, την ενέργεια των ηλεκτρονίων της ηλεκτρονικής δέσμης και το υλικό.



Εικόνα A13: Γραφική απεικόνιση των κυριότερων φαινομένων και σημάτων που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με μια λεπτή φέτα κρυσταλλικού υλικού [41].

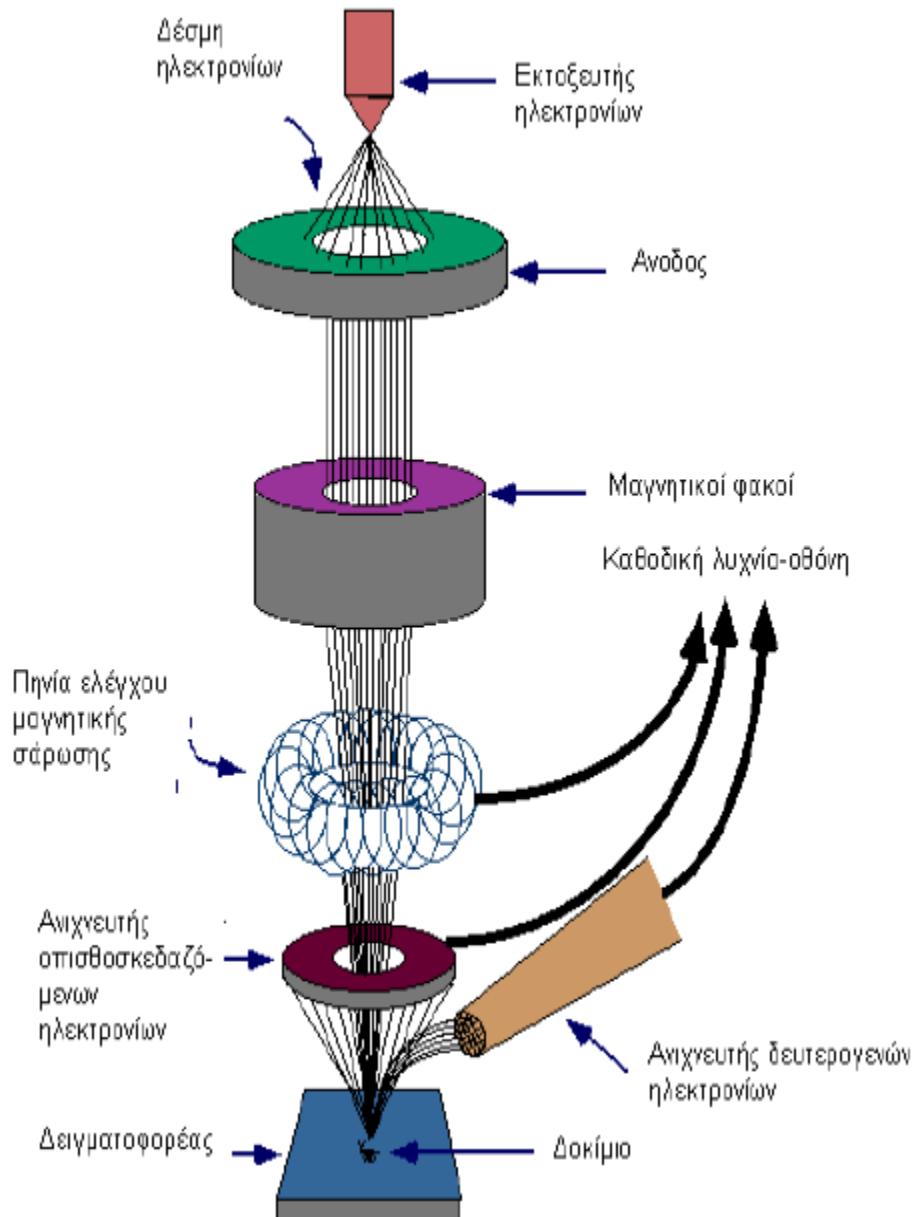
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη σαρωτική μικροσκοπία εμφανίζουν τα οπισθοσκεδαζόμενα (BSE) και δευτερογενή (SE) παραγόμενα ηλεκτρόνια. Τα οπισθοσκεδαζόμενα είναι ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης που σκεδάζονται με μεγάλες γωνιές και μικρή ή μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας [41]. Τα δευτερογενή είναι ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά την διέγερση των ατόμων του υλικού από τα σωματίδια της δέσμης που υφίστανται ανελαστική σκέδαση. Χαρακτηρίζονται από μικρές ενέργειες και είναι δυνατόν να ανιχνευθούν μόνο αν η εκπομπή τους συμβεί κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, μέχρι βάθος 50 nm. Τα οπισθοσκεδαζόμενα υπάρχουν σε πολύ μικρότερο ποσοστό από τα δευτερογενώς [41].

Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης προσφέρει τη δυνατότητα για την τοπογραφική και μορφολογική μελέτη καθώς και τον προσδιορισμό της σύστασης της ύλης. Η αρχή

λειτουργίας της βασίζεται στη χρήση ενός διερευνητή – αισθητήρα (probe), ο οποίος διεγείρει την κατάλληλη πληροφορία από κάθε στοιχείο της επιφάνειας και ακολούθως ο ανιχνευτής – καταγραφέας τη συλλέγει [41]. Ο διερευνητής – αισθητήρας είναι μια δέσμη ηλεκτρονίων και ο ανιχνευτής συλλέγει τα προϊόντα της αλληλεπίδρασης της δέσμης με την επιφάνεια. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Το διάγραμμα λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης παρουσιάζεται στην Εικόνα A14. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται θερμοϊονικά από την κάθοδο, ένα νήμα βολφραμίου, W, ή LaB₆. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα, και καθώς αυξάνεται, παράγονται ηλεκτρόνια που κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται δυναμικό 1-30 KV. Η άνοδος επιταχύνει και κατευθύνει τα ηλεκτρόνια μέσω ισχυρών ελκτικών δυνάμεων. Ανάμεσα στην κάθοδο και την άνοδο, παρεμβάλλεται ένας ηλεκτρομαγνητικός συγκλίνοντας φακός, που μετατρέπει τα ηλεκτρόνια σε δέσμη και η ισχύς του καθορίζει την διάμετρο της δέσμης, που κυμαίνεται μεταξύ 5 nm και 2 μm. Όταν η εισερχόμενη δέσμη αλληλεπιδρά με το υλικό, τα ηλεκτρόνια ανταλλάσουν και χάνουν ενέργεια από τις επαναλαμβανόμενες σκεδάσεις και απορροφήσεις, με αποτέλεσμα να εκπέμπονται δέσμες ηλεκτρονίων και χαρακτηριστικές ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες. Ένας κατάλληλος ανιχνευτής τοποθετημένος κοντά στο δείγμα, συλλέγει ένα μεγάλο ποσοστό των δευτερευόντων ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος και ένα μικρότερο αριθμό οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων [41]. Στον ανιχνευτή EDS (Energy Dispersive Spectrometer), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων X, τα συστατικά του φάσματος διαχωρίζονται στη βάση της ενέργειας των φωτονίων. Η πληροφορία που μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο ενισχύεται, διαβιβάζεται στην είσοδο ενός καθοδικού σωλήνα και τέλος εμφανίζεται στην οθόνη του οργάνου ως εικόνα.



Εικόνα Α14: Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου [41].

A9.2 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων X – XRD

Εισαγωγή

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X προσφέρει τη δυνατότητα να γίνει χαρακτηρισμός των κρυσταλλικών υλικών, όπως μετάλλων, κεραμικών, ορυκτών, πολυμερών, πλαστικών, ανόργανων ή οργανικών ενώσεων [41]. Με την τεχνική XRD λαμβάνονται συμπληρωματικές πληροφορίες για τις μορφές με τις οποίες εμφανίζονται οι ενώσεις σε ένα δείγμα, δεδομένο που δε μπορεί να ληφθεί με τις τεχνικές της ατομικής φασματοσκοπίας. Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής βασίζεται στο γεγονός ότι οι

γωνίες των ανακλάσεων εξαρτώνται από τον τύπο της δομής και οι εντάσεις τους από το είδος των ατόμων που βρίσκονται σε κάθε θέση. Έτσι, οι κορυφές ενός φάσματος XRD χαρακτηρίζονται από καθορισμένη θέση σε αυτό, χαρακτηριστική ένταση ανάλογα με το υλικό και διαφορετικό σχήμα. Οι εντάσεις των κορυφών σχετίζονται με τον τύπο των ατόμων, τη διευθέτησή τους στον κρύσταλλο και μπορούν επίσης να ποσοτικοποιηθούν και να δώσουν ακριβείς πληροφορίες για το υλικό. Κάθε κρυσταλλική φάση δίνει τις δικές της ανακλάσεις στο διάγραμμα. Η σχετική ένταση των ανακλάσεων δύο ή περισσοτέρων φάσεων στο ίδιο διάγραμμα εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους το υλικό, οπότε είναι δυνατό να υπολογιστεί το ποσοστό κάθε φάσης. Τέλος, το σχήμα των κορυφών στο φάσμα είναι μια ένδειξη της τελειότητας ενός κρυστάλλου [41].

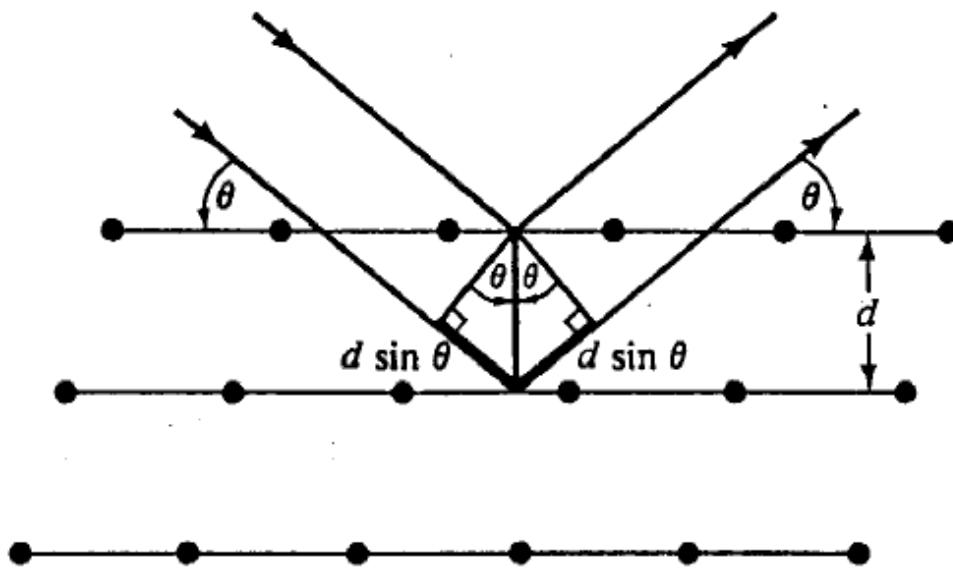
Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση περιγράφεται στη φυσική ως το φαινόμενο της διάχυσης των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν αυτά προσπίπτουν σε ένα φράγμα ή οπή με διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος. Το φράγμα αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και θα πρέπει να ισχύει ο περιορισμός $d \leq \lambda$. Ο Max von Laue έθεσε τα θεμέλια της τεχνικής του XRD προτείνοντας ότι θα ήταν δυνατό ένας φυσικός κρύσταλλος να αποτελέσει ένα είδος τρισδιάστατου φράγματος περίθλασης των ακτίνων X αφού η διάταξη των ατόμων στον κρύσταλλο μπορεί να θεωρηθεί ως μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία ισαπέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1 Å. Ως συνέπεια αυτού, μια δέσμη ακτίνων X θα μπορούσε να υποστεί σκέδαση, να απορροφηθεί και να εκπεμφθεί εκ νέου, από μεμονωμένα άτομα του κρυστάλλου [41]. Τα αρχικά πειράματα περίθλασης επιβεβαίωσαν πως οι ακτίνες X είναι κύματα και τα άτομα σε έναν κρύσταλλο είναι διευθετημένα σε μια κανονική διάταξη. Έκτοτε, η τεχνική χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής.

Η μελέτη της δομής, απαιτεί την εφαρμογή του νόμου της σκέδασης ή συνθήκη του Bragg, στην περιοχή της περίθλασης ακτίνων X, που συνδέει το μήκος κύματος, λ , της ακτινοβολίας, τη γωνία περίθλασης, θ , και την πλεγματική απόσταση, d μεταξύ των ατόμων σε ένα κρύσταλλο (Εικόνα A15).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta \quad (n=0,1,2,3\dots)$$

όπου n ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0, 1, 2, 3, 4 και αναφέρεται στα διαδοχικά παράλληλα νοητά κρυσταλλικά επίπεδα, που όλα παράγουν ενισχυτική συμβολή.



Εικόνα Α15: Περίθλαση από κρύσταλλο.

Οι προϋποθέσεις για να φθάσει στον παρατηρητή η ακτινοβολία είναι:

α: Η γωνία πρόσπτωσης (θ) πρέπει να είναι ίση προς τη γωνία σκέδασης.

β: Η απόσταση των δυο γειτονικών σειρών να είναι ίση προς $n\lambda$.

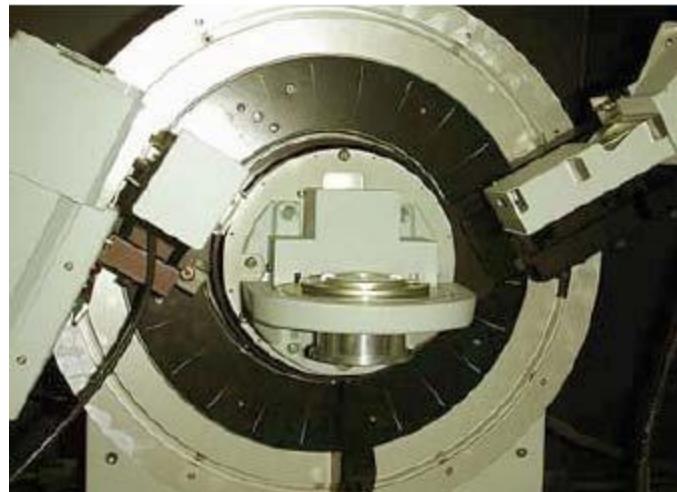
Με αυτό τον τρόπο προκύπτει η συνθήκη του Bragg. Επιπλέον, το d ισούται με την απόσταση μεταξύ των γειτονικών επιπέδων. Έτσι, γνωρίζοντας το d , είναι δυνατός ο υπολογισμός του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, λ . Ισχύει όμως και το αντίστροφο, δηλαδή γνωρίζοντας το λ της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας είναι δυνατός ο προσδιορισμός του d ενός άγνωστης δομής κρυστάλλου, με βάση το φάσμα περίθλασής του. Στην περίπτωση πολυκρυσταλλικών δειγμάτων, αυτά θα πρέπει να περιστρέφονται προκειμένου να ανιχνευθούν όλοι οι υπάρχοντες προσανατολισμοί. Όμως, σε αυτές τις μεθόδους, ο τυχαίος προσανατολισμός των κρυσταλλικών κόκκων υποκαθιστά την περιστροφή του δείγματος, καθώς κάποιοι βρίσκονται σε κατάλληλη γωνία. Χρησιμοποιούνται κάμερες τύπου Debye-Scherrer, οι οποίες αποτυπώνουν ταυτόχρονα το φάσμα σε γωνία σχεδόν $0-180^\circ$ (2θ) ή αυτόματο περιθλασμέτρο σκόνης το οποίο σαρώνει διαδοχικά γωνία $2-155^\circ$ (2θ).

Οργανολογία περιθλασμετρίας ακτίνων X

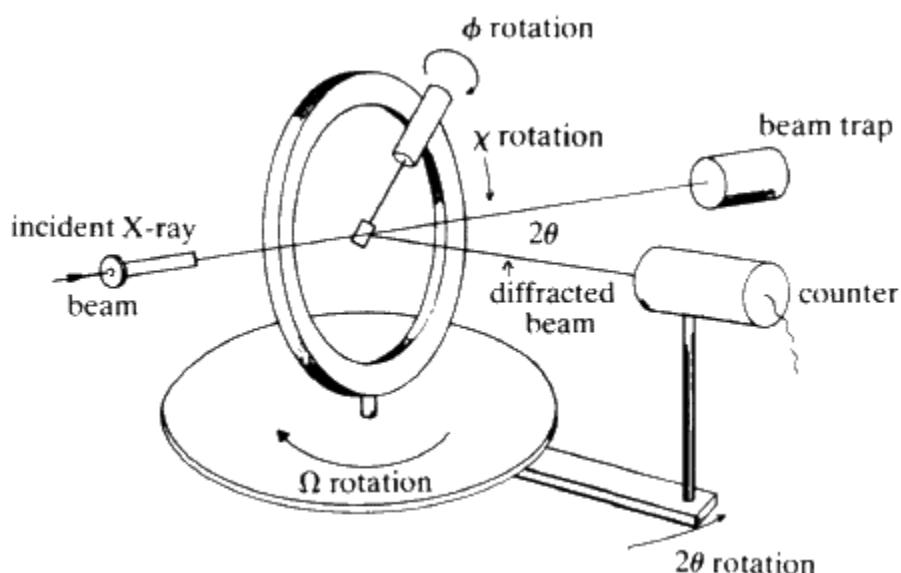
Ένα περιθλασμέτρο ακτίνων X αποτελείται κυρίως από (Εικόνες Α16, Α17):

- Το σύστημα πηγής διέγερσης και παραγωγής ακτίνων X.
- Δυο φράγματα των ακτίνων X με μεταβαλλόμενη γεωμετρία.

- Το σύστημα εισαγωγής ή τοποθέτησης του δείγματος.
- Το μονοχρωμάτορα, το σύστημα διασποράς και το γωνιομετρικό μηχανισμό.
- Το σύστημα ανίχνευσης και συλλογής των δεδομένων.



Εικόνα A16: Όργανο φασματοσκοπίας περιθλασης ακτίνων Χ.



Εικόνα A17: Σχηματική παράσταση διάταξης περιθλασίμετρου 4 κύκλων.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Ι

B1. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ

B1.1 Κλιματικά στοιχεία

Από την Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία και την κλιματολογική βάση δεδομένων του μετεωρολογικού σταθμού του αεροδρομίου της Ελευσίνας προκύπτουν τα παρακάτω στοιχεία για την περίοδο 1958-1997 [42]:

- Η μέση ετήσια θερμοκρασία κυμαίνεται από 9,2 °C που σημειώνεται τον Ιανουάριο έως 28,.6 °C που σημειώνεται τον Ιούλιο. Η απολύτως μέγιστη θερμοκρασία είναι 48.0 °C ενώ η απολύτως ελάχιστη είναι -5,0 °C.
- Η μέση σχετική υγρασία κυμαίνεται από 42,8% τον Ιούλιο έως 73,3% το Δεκέμβριο, και η μέση τιμή για ένα χρόνο είναι 59,7%.
- Οι επικρατούντες άνεμοι είναι βόρειοι με μέση ένταση τους 6,1 κόμβους και μέγιστη 7,5 κόμβους που παρατηρείται τον Ιούλιο.
- Ο μέσος αριθμός ημερών στις οποίες σημειώθηκε βροχή ορίζεται στις 83,5 ημέρες το χρόνο.
- Ο μέσος αριθμός ημερών στις οποίες σημειώθηκε χιονόπτωση είναι 3,4.
- Συνολικά για τη διάρκεια ενός έτους σημειώθηκαν 4,5 ημέρες κατά τις οποίες η ελάχιστη θερμοκρασία ήταν μικρότερη ή ίση με 0,0 °C και 0,1 ημέρες κατά τις οποίες η μέγιστη θερμοκρασία ήταν μικρότερη ή ίση με 0,0 °C.
- Επιπλέον, για τη διάρκεια ενός έτους, σημειώθηκαν 24,1 ημέρες όπου η ταχύτητα του ανέμου ήταν μεγαλύτερη ή ίση με 6 Μποφώρ.

Η Μπισμπίκου (1997) [11] πραγματοποίησε εκτεταμένη έρευνα των κλιματολογικών συνθηκών γύρω από το μνημείο καθώς και παρακολούθηση των ολικών αποθέσεων, των αερολυμάτων και των ξηρών αποθέσεων σκόνης για τα έτη 1992-1995. Όσον αφορά στο κλίμα, βρέθηκε ότι η μέση ημερήσια θερμοκρασία είναι 25,5 °C κατά τους μήνες Μάιο-Σεπτέμβριο και 12,2 °C κατά τους μήνες Οκτώβριο-Φεβρουάριο. Ο μέσος όρος σχετικής υγρασίας κατά τη διάρκεια των χειμερινών και θερινών μηνών είναι 66% και 40% αντίστοιχα. Αυτές οι κλιματικές συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής σχετικής υγρασίας ευνοούν το φαινόμενο της κρυστάλλωσης αλάτων NaCl και CaSO₄.2H₂O. Οι επικρατούντες άνεμοι είναι κυρίως βόρειοι-βορειοδυτικοί, ενώ η άπνοια καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό κατά τη διάρκεια του χρόνου.

B1.2 Εξέλιξη ανθρωπογενούς και βιομηχανικής δραστηριότητας στην Ελευσίνα [11]

Η Ελευσίνα βρίσκεται 20km δυτικά της Αθήνας, διαθέτει θαλάσσιο κόλπο και διασχίζεται από εθνική οδό και σιδηροδρομική γραμμή. Οι λόγοι αυτοί ήταν ικανοί να την καταστήσουν ιδανικό σημείο συσσώρευσης βιομηχανιών και βιοτεχνιών, των οποίων το 55% του εργατικού δυναμικού μεταφέρεται από την πρωτεύουσα. Η πρώτη βιοτεχνική μονάδα ιδρύθηκε το 1875 και το πρώτο τρένο πέρασε το 1884. Πριν τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο λειτουργούσαν τα τσιμέντα Τιτάν, τα οινοπνευματοποιεία Κρόνος και Βότρυς, ελαιουργείο και μονάδες ρητίνης. Η τσιμεντοβιομηχανία Τιτάν κατασκευάστηκε το 1902 μέσα στον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας και λειτουργεί ακόμη και σήμερα. Το 1930 καταγράφηκε η πρώτη διαμαρτυρία για την τσιμεντόσκονη από το Τιτάν.

Στο διάστημα 1950-1967 ιδρύονται τα διϋλιστήρια Ασπροπύργου και η Πετρογκάζ και επεκτείνονται τα Τιτάν και Βότρυς μέσα στον αρχαιολογικό χώρο (Εικόνα B1). Η Χαλυβουργική γιγαντώνεται με το συγκρότημα υψηλάμινοι-κωκερία-χαλυβουργείο-ελασματουργείο και ιδρύονται η Ελληνική Χαλυβουργία, η Τσιμεντοβιομηχανία Χάλυψ, τα Ναυπηγεία Ελευσίνας και Σκαραμαγκά και άλλες μικρότερες μονάδες γύρω από την περιοχή.

Την περίοδο 1967-1974 ιδρύεται η Πετρόλα και επεκτείνονται τα Ναυπηγεία Ελευσίνας και Σκαραμαγκά, ενώ συνεχίζεται η ανάπτυξη νέων μονάδων. Μέχρι στιγμής, δεν έχουν τεθεί περιβαλλοντικά όρια στη λειτουργία όλων αυτών των μονάδων.

Την πενταετία 1975-1980 οι παραλιακές μονάδες επεκτείνονται με επιχωματώσεις. Την περίοδο 1985-1987 τα ΕΛΔΑ και η Πετρόλα αποκτούν άδεια επέκτασης.

Οι κυριότερες βιομηχανίες που έχουν δημιουργηθεί στην περιοχή της Ελευσίνας είναι χημικές, προϊόντων πετρελαίου και μη μεταλλικών ορυκτών, μεταλλουργικές, μεταλλικών προϊόντων, μηχανών, συσκευών και μεταφορικών μέσων.



Εικόνα B1: Σωζόμενη ιωνική βάση στα Μεγάλα Προπύλαια (Ιερό Δήμητρος, Ελευσίνα). Παλαιότερη φωτογραφία. Στο βάθος διακρίνονται καμινάδες εργοστασίου σε πλήρη λειτουργία [43].

B1.3 Τρέχουσα ρυπαίνουσα δραστηριότητα

Σήμερα, στο Θριάσιο Πεδίο λειτουργούν μερικές από τις μεγαλύτερες βιομηχανίες της χώρας. Σύμφωνα με μελέτη του Αναπτυξιακού Συνδέσμου Θριασίου Πεδίου (στοιχεία 2001) στην περιοχή λειτουργούν περίπου 2200 επαγγελματικές εγκαταστάσεις συμπεριλαμβανομένων των βιομηχανιών και βιοτεχνιών. Μερικές από αυτές είναι [44]:

2 διυλιστήρια πετρελαίου

2 χαλυβουργεία

2 τσιμεντοβιομηχανίες

1 βιομηχανία πυρομαχικών

Επίσης, υπάρχουν εγκαταστάσεις αποθήκευσης και διακίνησης προϊόντων πετρελαίου, μονάδες αναγέννησης ορυκτελαίων, χαρτοβιομηχανία, πολλές χημικές βιομηχανίες, βιομηχανίες και βιοτεχνίες πλαστικών-ελαστικών, λατομεία και πολλές μικρότερες μονάδες.

Ατμοσφαιρική ρύπανση [44]

Πριν από οποιαδήποτε αναφορά σχετικά με τη ρύπανση που επικρατεί στην ευρύτερη περιοχή του Θριασίου Πεδίου, δίνεται ο ορισμός του αιωρουμένου σωματιδίου. Ο όρος αιωρούμενο σωματίδιο (particulate matter - PM) περιγράφει τα διάφορα σωματίδια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα και περιλαμβάνει σωματίδια α) διαφορετικού διαμετρήματος ή χρώματος ώστε άλλα είναι ορατά με γυμνό μάτι ενώ άλλα ανιχνεύονται από ηλεκτρονικά μικροσκόπια, β) σωματίδια διαφορετικής σύστασης όπως σκόνη, βρωμιά, καπνό, σταγονίδια κλπ. Εκλύονται στην ατμόσφαιρα είτε άμεσα είτε ως αποτέλεσμα χημικών διεργασιών μέσα σε αυτή. Άμεσα παράγονται από τις μεταφορές, τα εργοστάσια, τα κτίρια υπό κατασκευή, τους μη ασφαλτοστρωμένους δρόμους, την καύση του ξύλου. Έμμεσα παράγονται μέσα στην ατμόσφαιρα υπό τις κατάλληλες συνθήκες από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, των εργοστασίων κλπ. Οι εκπομπές των εξατμίσεων αντιδρούν παρουσία της υγρασίας της ατμόσφαιρας, της ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς και χημικών ενώσεων που παίζουν το ρόλο διαλύτη, παράγοντας σωματίδια που αιωρούνται και παραμένουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

$$\text{προϊόντα εξατμίσεων} + \text{υγρασία} + \text{αμμωνία} + \text{διαλύτες} + h\nu = PM$$

Έτσι κάνουν οξικά ποτάμια και λίμνες, διαταράσσουν την ισορροπία σε παράκτια ύδατα και γενικά σε κάθε ευαίσθητο οικοσύστημα. Η καπνιά (αιθάλη) που θεωρείται ένα από τα PM ευθύνεται για την καταστροφή μνημείων και αρχαιοτήτων αφού καταστρέφει και λεκιάζει υλικά όπως οι λίθοι από τα οποίους είναι φτιαγμένα τα μνημεία.

Η ατμόσφαιρα της Ελευσίνας δεν θα μπορούσε φυσικά να μην αντανακλά αυτή την έντονα βιομηχανική και ανθρωπογενή ρυπαίνουσα δραστηριότητα που επικρατεί στην περιοχή. Σύμφωνα με στοιχεία του ΥΠΕΧΩΔΕ/ΠΕΡΠΑ (1989) το Θριάσιο Πεδίο παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές (α) βιομηχανικής συγκέντρωσης , (β) κατανάλωσης καυσίμου , και (γ) ρύπανσης που οφείλεται στην παραγωγική διαδικασία. Στην ίδια έκθεση αναφέρεται ότι : (α) από τις 80 βιομηχανίες της Αττικής με κατανάλωση καυσίμου πάνω από 1000 τόνους μαζούτ το χρόνο, οι 20 βρίσκονται στο Θριάσιο Πεδίο και η κατανάλωση αποτελεί το 52,3 % του συνόλου στην Αττική (συγκεκριμένα στο Θριάσιο η κατανάλωση μαζούτ είναι 376.350 τόνοι ετησίως και σε όλη την Αττική 719.080 τόνοι) και (β) στο

Θριάσιο Πεδίο λειτουργούν 46 βιομηχανίες, που ρυπαίνουν με την παραγωγική τους διαδικασία (από το σύνολο των 670 μονάδων).

Η συνεισφορά των βιομηχανικών ρύπων στο σύνολο των εκπομπών είναι πολύ μεγάλη σε σχέση με τις εκπομπές που προέρχονται από τις αυτοκινούμενες μεταφορές όσον αφορά στα αιωρούμενα σωματίδια, τα οξείδια του αζώτου, το διοξείδιο του θείου και τους υδρογονάνθρακες. Τα αιωρούμενα σωματίδια και το διοξείδιο του θείου φαίνεται ότι προέρχονται σχεδόν αποκλειστικά από βιομηχανικές διεργασίες (Πίνακας Β1).

Πίνακας Β1: Συνολικές Εκπομπές Ρύπων στο Θριάσιο Πεδίο (ton/yr).

	Αιωρούμενα Σωματίδια	NOx	SO₂	H / C
Βιομηχανία	17835,0	3354,0	8523,0	4911,0
Αυτοκίνητο	31,3	726,4	58,1	1586,6
Σύνολο	17866,3	4080,4	8581,1	6498,6
Βιομηχανία / Σύνολο (%)	99,8	82,2	99,3	75,6

Οι τιμές των ατμοσφαιρικών παραμέτρων στην περιοχή μετρώνται από το Γραφείο Ελέγχου Ρύπανσης & Ποιότητας Περιβάλλοντος του Αναπτυξιακού Συνδέσμου Θριασίου Πεδίου. Από τις χημικές αναλύσεις που έχουν γίνει σε όλη την περιοχή του Θριασίου Πεδίου για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης και της χημικής σύστασης των αιωρουμένων σωματιδίων, με δύο από τους σταθμούς μέτρησης σε πολύ κοντινές αποστάσεις από τον αρχαιολογικό χώρο του Ιερού της Δήμητρος, έχουν προκύψει τα παρακάτω αποτελέσματα [11]:

i) Ο μέσος όρος των αιωρούμενων σωματιδίων για όλο το Θριάσιο Πεδίο για κάθε έτος από το 1986 διαμορφώνεται σύμφωνα με τον Πίνακα B2. Σύμφωνα με τη Μπισμπίκου [11], αυτός ο μέσος όρος διαμορφωνόταν στα 111mg/m^3 μέχρι το 1993. Παρατηρούμε λοιπόν μία σημαντική μείωση των αιωρουμένων σωματιδίων, που συμφωνεί και με την αναφορά του Αναπτυξιακού Συνδέσμου για μείωση των σωματιδίων βιομηχανικής προέλευσης κατά τη δεκαετία 1980-1990 - την ίδια περίοδο αυξήθηκαν οι φωτοχημικοί ρύποι (αύξηση των εκπομπών NO_x και υδρογονανθράκων από τις επεκτάσεις των διυλιστηρίων και των άλλων συναφών μονάδων). Η μεταβολή οφείλεται [44]:

- στην αλλαγή της παραγωγικής διαδικασίας σε σημαντικές βιομηχανίες (π.χ. παραγωγή σιδήρου από σκραπ και όχι από μετάλλευμα),

- στην εφαρμογή μέτρων μείωσης των εκπομπών των αιωρουμένων σωματιδίων.

Πίνακας Β2: Ολικά αιωρούμενα σωματίδια στο Θριάσιο Πεδίο για τα έτη 1986-2002.

Έτος	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	M.O.
TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	165	84	90	87	105	92	86	70	91	73	95	95	94	70	74	77	74	90

ii) Από το σύνολο των σταθμών μετρήσεως, οι σταθμοί που βρίσκονται κοντά στον αρχαιολογικό χώρο καταγράφουν τα τοπικά μέγιστα για τα αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία είναι $362\mu\text{g}/\text{m}^3$ στο σταθμό ΔΕΗ Ελευσίνας και $246\mu\text{g}/\text{m}^3$ στην παραλία Ελευσίνας, τις πρωινές ώρες και κατά κανόνα τους καλοκαιρινούς μήνες που η υγρασία και η βροχόπτωση κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα. Από το 1993 και έπειτα, δεν υπάρχουν στοιχεία που να προκύπτουν από συστηματικές μετρήσεις στους παραπάνω σταθμούς, παρά μόνο ενδεικτικά. Από το 2001 και ύστερα γίνονται μετρήσεις των αιωρουμένων σωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των $10\mu\text{m}$ (PM_{10}) σε σταθμούς που βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή της Ελευσίνας (εργατικές κατοικίες Μάνδρας και Παραλία Ασπροπύργου). Ο Πίνακας Β3 συγκεντρώνει τον αριθμό υπερβάσεων του ορίου που θέτει η νομοθεσία για τα PM_{10} από τον οποίο προκύπτει το σοβαρό πρόβλημα που υπάρχει σχετικά με αυτόν τον παράγοντα ρύπανσης.

Πίνακας Β3: Αριθμός υπερβάσεων ορίου $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τις τιμές PM_{10} κατά τα έτη 2001-2008 (επιτρέπονται μέχρι 35 υπερβάσεις το χρόνο) [45].

Έτος	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Εργατικές κατοικίες Μάνδρας	270	252	191	203	182	188	181	191
Παραλία Ασπροπύργου	283	300	250	277	239	235	257	202

iii) Η συγκέντρωση των αιωρουμένων σωματιδίων σε άπνοια είναι στατιστικά μεγαλύτερη από τη συγκέντρωσή τους όταν επικρατούν βόρειοι άνεμοι, γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι η προέλευσή τους είναι κυρίως βιομηχανική και λιγότερο εδαφική.

- iv) Τα θεικά και νιτρικά ιόντα παρουσιάζουν τη μέγιστη τιμή τους στη θέση Δ.Ε.Η. Ελευσίνας με $15,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $5,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα.
- v) Οι συγκεντρώσεις SO_4^{2-} δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις μεταξύ χειμώνα και καλοκαιριού υποδηλώνοντας ότι η φωτοχημική μετατροπή $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ κατά τους καλοκαιρινούς μήνες δεν αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό σε σχέση με αυτήν κατά τους χειμερινούς μήνες. Μια άλλη ερμηνεία που μπορεί να δοθεί είναι ότι τα πρωτογενή παραγόμενα SO_4^{2-} είναι πολύ περισσότερα από τα δευτερογενή. Στον Πίνακα B4 συγκεντρώνεται ο αριθμός υπερβάσεων του ορίου των $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τις τιμές του SO_2 . Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει ουσιαστικό πρόβλημα ρύπανσης από το SO_2 κατά τα έτη 1998-2008.
- vi) Για τα βαρέα μέταλλα οι μεγαλύτερες τιμές εμφανίζονται για τα Fe, Cr και Ni ($4.420 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.025 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $0.034 \mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα) στη θέση της Δ.Ε.Η. Ελευσίνας.

Πίνακας B4: Αριθμός υπερβάσεων του ορίου των $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τις τιμές SO_2 κατά τα έτη 1998-2008 (επιτρέπονται μέχρι 24 υπερβάσεις το χρόνο) [45].

Έτος	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Ελευσίνα	3	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0
Παραλία Ασπροπύργου	41	-	-	0	0	0	0	0	2	9	0

Ρύπανση του Κόλπου [44]

Κατά την 20ετία 1960-1980 ο κόλπος της Ελευσίνας παρουσίασε μεγάλη αύξηση του ρυπαντικού του φορτίου με τη διοχέτευση στη θάλασσα ακατέργαστων τοξικών αποβλήτων της Χαλυβουργικής (αμμωνιακό υγρό κωκερίας με φαινόλες και κυάνιο), οργανικού φορτίου (βυνάσσας), δύο οινοπνευματοποιείων (Κρόνος, Βότρυς) και λαδιών των δύο διϋλιστηρίων.

Από το 1980 και μετά μειώθηκε ο όγκος των βιομηχανικών αποβλήτων κατά 70% με ανάλογη μείωση του ρυπαντικού φορτίου (έκλεισαν ιδιαίτερα ρυπογόνες βιομηχανίες, όπως Βότρυς και Κρόνος και η Χαλυβουργική άλλαξε μέθοδο παραγωγής σιδήρου). Αρκετές βιομηχανίες εγκατέστησαν συστήματα καθαρισμού των αποβλήτων τους (π.χ. ΕΛ.ΠΕ., Πετρόλα, Χαλυβουργική). Και τέλος, μειώθηκε σημαντικά ο αριθμός των παροπλισμένων πλοίων (Πίνακας B5) [44].

Πίνακας Β5: Αριθμός παροπλισμένων πλοίων στον Κόλπο της Ελευσίνας μέχρι το 2001.

Έτος	1980	1982	1993	1994	1995	1996	1998	1999	2000	2001
Παροπλισμένα	45	435	33	37	60	67	144	123	94	63
Πλοία										

Σήμερα η θάλασσα ρυπαίνεται από τις βιομηχανίες του Θριασίου Πεδίου που διαθέτουν τα απόβλητά τους εκεί, το Ρέμα Αγίου Γεωργίου (Βυρσοδεψεία, Βιοχαρτική, Βιασφάλτ), τα ναυπηγεία, διαλυτήρια πλοίων, παροπλισμένα πλοία, κινούμενα πλοία (τα τελευταία χρόνια έχουν αυξηθεί κατακόρυφα τα διακινούμενα φορτία στο λιμάνι της Ελευσίνας), αιωρούμενα σωματίδια και τα στραγγίσματα από το XYTA Άνω Λιοσίων. Επιπλέον έχει αλλάξει η μορφολογία της ακτής, αφού επιχωματώθηκαν με μεταλλουργικές σκουριές και αδρανή υλικά 1000 στρέμματα θάλασσας [46]. Ετσι, ο Κόλπος της Ελευσίνας παραμένει σοβαρά ρυπασμένος και ευτροφικός. Τα ιζήματα του βυθού παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις σε οργανικό άνθρακα (C_{org}), φωσφόρο, άζωτο, βαρέα μέταλλα και λάδια. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων εμφανίζονται μπροστά στα δυο Ναυπηγεία (Ελευσίνας και Σκαραμαγκά), του Cr ειδικότερα στις εκβολές του Ρέματος Αγίου Γεωργίου (βυρσοδεψεία) και των λαδιών μπροστά στα δυο Διυλιστήρια. Γενικότερα στις ακτές παρατηρούνται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων στα αιωρούμενα σωματίδια αλλά και διαλυμένων μετάλλων καθώς και μετάλλων στα ιζήματα [44]. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας που βρίσκεται πολύ κοντά στο λιμάνι της πόλης και που επηρεάζεται από τις τοπικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Στον Πίνακα Β6 αναφέρονται οι πηγές υγρών αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα λόγω των παραγωγικών διαδικασιών, για εγκαταστάσεις που περιβάλλουν τον Κόλπο της Ελευσίνας [46].

Πίνακας Β6: Εκπομπές βαρέων μετάλλων λόγω παραγωγικών διεργασιών στον ευρύτερο χώρο του Κόλπου της Ελευσίνας.

Βιομηχανίες γεωργικών φαρμάκων	Pb, Zn
Τσιμεντοβιομηχανίες	Cr, Pb
Βιομηχανίες Σιδήρου και Χάλυβα	Cr, Pb, Zn, Mn, Fe
Υαλουργίες	Pb
Βιομηχανίες χρωμάτων	Cr, Pb
Υφαντουργίες – βαφεία	Cr
Βυρσοδεψεία	Cr
Χαρτοβιομηχανίες	Cr, Pb, Zn
Διωλιστήρια πετρελαίου	Cr, Pb, Zn, Ni, Cu
Χημικές βιομηχανίες	Cr, Pb, Zn
Ναυπηγεία, Διαλυτήρια πλοίων κ.τ.λ.	Cr, Pb, Zn, Mn, Fe

B1.4 Παραγωγική διαδικασία τσιμεντοβιομηχανίας και παραγόμενοι ρύποι

Λόγω της γειτνίασης του αρχαιολογικού χώρου του Ιερού της Δήμητρος με την τσιμεντοβιομηχανία Τιτάν, κρίθηκε σκόπιμο να αναφερθούν σε αυτό το κεφάλαιο πληροφορίες που αφορούν τις διεργασίες παραγωγής τσιμέντου γενικά, ώστε να υπάρχει μία εικόνα σχετικά με τις εκπομπές ρύπων ή σωματιδίων που προκύπτουν από τέτοιες δραστηριότητες. Αυτό μπορεί να φανεί χρήσιμο και κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας, εφόσον προκύψουν συσχετισμοί μορφών διάβρωσης που συναντώνται στο χώρο και ύλης προερχόμενης από αυτές τις εγκαταστάσεις.

Σύσταση των τσιμέντων

Με τον όρο τσιμέντα εννοούμε διάφορα μίγματα πυριτικο-ασβεστούχων ενώσεων που, αναμιγνυόμενα υπό μορφή σκόνης με νερό, σκληραίνουν βαθμιαία. Γενικά διακρίνουμε διάφορους τύπους τσιμέντων όπως: τα τσιμέντα τύπου Portland, τα τσιμέντα με υψηλή περιεκτικότητα σε αλουμίνια, τα τσιμέντα ταχείας πήξεως. Κύρια συστατικά των τσιμέντων είναι τα οξείδια CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 .

Ο σπουδαιότερος τύπος τσιμέντου είναι αυτός του Portland. Πρόκειται για μίγμα των εξής ανόργανων ενώσεων [47]:

-του πυριτικού δι-ασβεστίου, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, (C_2S)

- του πυριτικού τρι-ασβεστίου $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, (C_3S)
- του αργιλικού τρι-ασβεστίου $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, (C_3A)
- του αργιλοσιδηρικού τετρα-ασβεστίου, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, (C_4AF)
- του αδέσμευτου CaO
- του αδέσμευτου MgO

Παρασκευή του τσιμέντου

Η παραγωγή του Portland ακολουθεί δύο κύρια στάδια [47]:

- την ανάμιξη των πρώτων υλών και την παρασκευή του κλίνκερ.
- τη λειοτρίβιση του κλίνκερ, την ενίσχυση με πρόσθετα και την αποθήκευση.

Κατά το πρώτο στάδιο της διεργασίας οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται και θραύονται ώστε να επιτευχθεί ένα μίγμα με την κατάλληλη χημική σύσταση (κύρια συστατικά τα CaO , SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3). Στη συνέχεια, το μίγμα διοχετεύεται σ' ένα κεκλιμένο περιστρεφόμενο τύμπανο (kiln), στο οποίο το καύσιμο και ο αέρας διοχετεύονται κατ' αντίρροή σε σχέση με τις πρώτες ύλες, έτσι ώστε η θερμοκρασία στην έξοδο του προϊόντος είναι 1400-1500 °C. Οι αντιδράσεις μεταξύ των παραπάνω οξειδίων παράγουν το κλίνκερ. Ο Πίνακας B7 δίνει τη χημική ανάλυση μιας τυπικής τροφοδοσίας kiln και ο Πίνακας B8 υλικά που περιέχουν CaO και χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στην παρασκευή του κλίνκερ.

Πίνακας B7: Τυπική χημική ανάλυση τροφοδοσίας τυμπάνου έψησης κλίνκερ [48].

Συστατικό	Περιεκτικότητα %wt
CaO	44.4
SiO_2	14.3
Al_2O_3	3.0
Fe_2O_3	1.1
Απώλειες κατά την καύση	35.9

Οι διεργασίες που συμβαίνουν στο kiln περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων την απομάκρυνση του χημικά δεσμευμένου στα αργιλικά ορυκτά ύδατος, την κρυστάλλωση της άμορφης αργίλου, τη διάσπαση του CaCO_3 με παραγωγή CO_2 και την αντίδραση μεταξύ βασικού CaO και όξινων οξειδίων SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 . Οι τελευταίες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία περίπου 1400 °C.

Πίνακας Β8: Πρώτες ύλες για την παρασκευή του κλίνκερ [48].

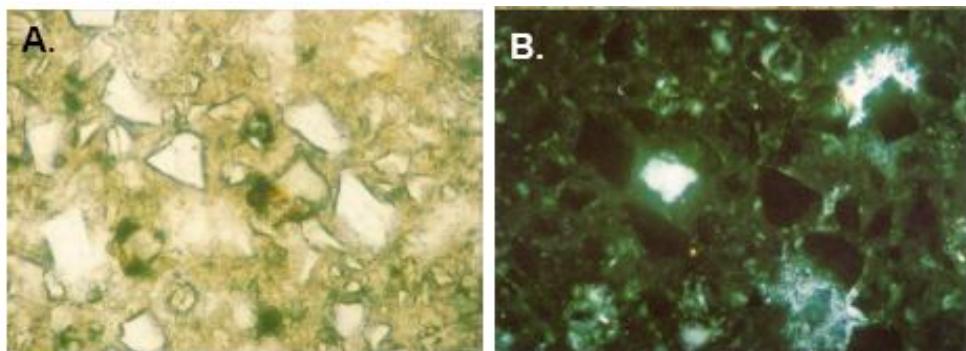
Υλικό	Κύριο Συστατικό
Τσιμεντόλιθοι	CaO.SiO ₂ .Al ₂ O ₃
Ασβεστόλιθος	CaO
Μάρμαρο	CaO
Κιμωλία	CaO
Μάργα	CaO
Δευτερογενείς ασβεστολιθικές αποθέσεις	CaO
Αλκαλικά απόβλητα	CaO
Ανυδρίτης	CaO
Σκωρία Υψικαμίνων	CaO.SiO ₂ .Al ₂ O ₃
Άλλες σκωρίες	CaO.SiO ₂ .Al ₂ O ₃

Το τσιμέντο παράγεται με άλεση του κλίνκερ στο απαιτούμενο μέγεθος κόκκων και προσθήκη γύψου, αδρανών υλικών και άλλων πρόσθετων βελτιωτικών (Πίνακας Β9). Επίσης, περιέχεται αδέσμευτο MgO σε μικρά όμως ποσοστά (έως 3%). Τέλος, ανάλογα με τον τύπο του τσιμέντου, μπορεί να περιέχεται ποζουλάνη (θηραϊκή γη ή τέφρα από την καύση των λιγνιτών στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος) σε ποσοστά από 20% έως και 40%. Ακολουθεί η αποθήκευση σε σιλό και η διοχέτευσή του στην κατανάλωση.

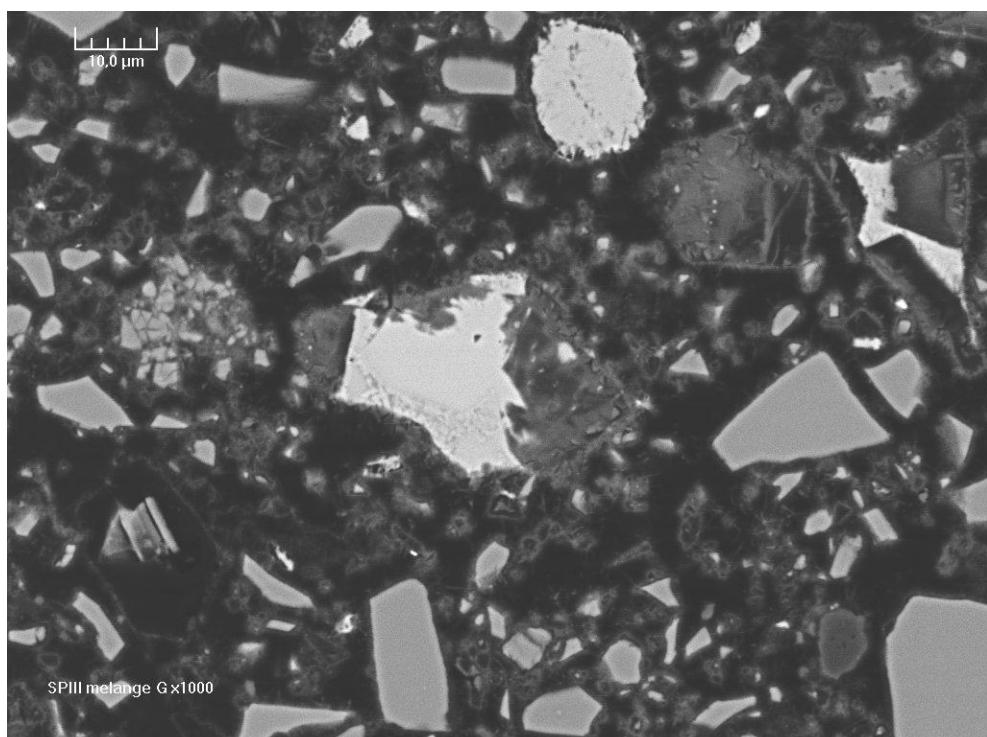
Πίνακας Β9: Τυπική ανάλυση τσιμέντου Portland στις ανόργανες ενώσεις που το αποτελούν [48].

Χημική Ένωση	Σύσταση	% wt.
Πυριτικό τρι-ασβέστιο	3CaO.SiO ₂	45
Πυριτικό δι-ασβέστιο	2CaO.SiO ₂	27
Αργιλικό τρι-ασβέστιο	3CaO.Al ₂ O ₃	11
Αργιλοσιδηρικό τετρα-ασβέστιο	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	8
Θειϊκό ασβέστιο	CaSO ₄	2.5

Οι ρύποι που διαφεύγουν από τις εγκαταστάσεις παραγωγής του τσιμέντου σχετίζονται φυσικά και με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, τα ενδιάμεσα και τα τελικά προϊόντα. Έτσι, διεργασίες όπως η μεταφορά, η προσωρινή αποθήκευση πρώτων υλών, αδρανών και προσθέτων, η ανάμιξη και λειοτρίβηση, η έψηση, η τελική αποθήκευση και διοχέτευση στην κατανάλωση συνοδεύονται από εκπομπές, μερικές από τις οποίες παρουσιάζονται στις Εικόνες Β2 και Β3 και στον Πίνακα Β10.



Εικόνα B2: Σκωρία υψικαμίνων μέσα στο τσιμέντο (μέγεθος εικόνας: 0.25mm). A: Φυσικό φως, B: Πολωμένο φως (οι κόκκοι εμφανίζονται σκουρόχρωμοι λόγω της φύσης του υλικού που το κάνει ισότροπο). Πηγή: [49].



Εικόνα B3: Μορφή ρύπων από βιομηχανία τσιμέντου. Πηγή: [50].

Πίνακας B10: Αντιπροσωπευτικές εκπομπές ρύπων από τους κλιβάνους τσιμέντου στην Ευρώπη [50].

Σκόνη	5-200mg/Nm ³
NO_x	<200-3000mg/Nm ³
SO₂	10-2500mg/Nm ³
CO	500-2000mg/Nm ³
CO₂	400-520g/Nm ³
TOC	<5 -100mg/Nm ³
Φθοριούχες Ενώσεις(HF)	<0.4-5mg/Nm ³
Χλωριούχες Ενώσεις(HCl)	<1-25mg/Nm ³
PCDD/F	0.001-0.5mg/Nm ³
Βαρέα Μέταλλα	
Ομάδα I (Hg, Cd, Tl)	0.01-0.3mg/Nm ³
Ομάδα II (As, Co, Ni, Se, Te)	0.001-0.1mg/Nm ³
Ομάδα III (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Zn)	0.005-0.3mg/Nm ³

Ενυδάτωση του τσιμέντου

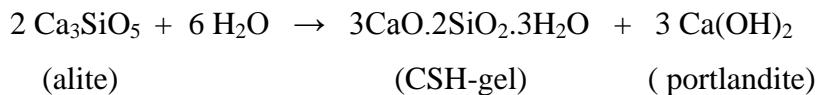
Οι ενώσεις που σχηματίζονται στο kiln, όταν αναμιχθούν με νερό, ενυδατώνονται και σχηματίζουν πολύπλοκα πυριτικά και αργιλικά άλατα όπως τα:

$(CaO)_3.(SiO_2)_2.3H_2O$ και $(CaO)_3.Al_2O_3.12H_2O$ [47]. Ο μηχανισμός πήξεως και σκληρύνσεως ακολουθεί τα εξής στάδια:

- διαλυτοποίηση των ανύδρων αλάτων του τσιμέντου
 - ενυδάτωση των αλάτων και σχηματισμό υπέρκορων διαλυμάτων
 - καταβύθιση των ανύδρων αλάτων υπό μορφή κολλοειδών με ταυτόχρονο αποκορεσμό του διαλύματος
 - νέα διάλυση αλάτων και επανάληψη του κύκλου
 - σχηματισμό μεγακρυστάλλων από τα κολλοειδή του καταβυθίσματος.

Ακολουθεί περιγραφή των κυριοτέρων αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την ανάμιξη του τσιμέντου με νερό:

Πυριτικό τρι-ασβέστιο (alite) + νερό:



Πυριτικό δι-ασβέστιο (belite) + νερό:



Αργιλικό τρι-ασβέστιο (aluminate) + νερό + γύψος:



Αργιλοσιδηρικό τετρα-ασβέστιο (ferrite) + νερό + γύψος:



Οι ονομαζόμενες CSH φάσεις είναι μη κρυσταλλικές ενώσεις που σχηματίζονται σε θερμοκρασία δωματίου και περιλαμβάνουν τη φάση-gel C-S-H κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με τα κρυσταλλικά ορυκτά tobermorite και jennite.

B2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η δειγματοληψία έγινε υπό την επίβλεψη υπεύθυνου προσωπικού όπως είχε καθοριστεί από την αρμόδια Εφορεία Αρχαιοτήτων. Συνολικά συλλέχθηκαν 26 δείγματα λίθων. Τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν κατά τη δειγματοληψία αφορούσαν κυρίως στα σημεία που επιτρεπόταν να γίνει οποιαδήποτε επέμβαση αλλά και στις ποσότητες των δειγμάτων. Έτσι, τα δείγματα που ελήφθησαν ήταν κυρίως ήδη αποκολλημένα θραύσματα πετρωμάτων και ανήκαν σε σημεία χαμηλότερης αισθητικής αξίας, όπως τα τείχη, ο φυσικός βράχος, το έδαφος, και όχι σε λαξευμένα στοιχεία του οικοδομήματος και αρχιτεκτονικά μέλη όπως κίονες, γλυπτοί διάκοσμοι κ.ά. Τα περισσότερα δείγματα λίθων βρέθηκαν στο έδαφος, σε λαξευμένες κοιλότητες ή σε αρμούς τοιχοποιίας, κάτι το οποίο καθιστά επισφαλή την εκ των προτέρων δεδομένη προέλευσή τους και αναγκαία την προσθήκη ενός ακόμη παράγοντα αβεβαιότητας όσον αφορά στη, μακροσκοπική τουλάχιστον, περιγραφή και ταξινόμηση των λίθων. Επιπλέον, η επιλογή των σημείων δεν αποτελεί ένα σύνολο ισοδύναμων αρχιτεκτονικά θέσεων. Αυτό, όπως είναι κατανοητό, περιορίζει την έρευνα σε τυχαία δείγματα και επιβάλλει μια σφαιρική θεώρηση της μελέτης του θέματος.

Στην περίπτωση των επιφανειακών επικαθίσεων ή κρουστών, η λήψη δειγμάτων έγινε με απόξεση υλικού από την επιφάνεια του πετρώματος ή, όταν το δείγμα ήταν πολύ καλά προσκολλημένο στο υπόστρωμα, με τη χρήση νυστεριού. Το σύνολο αυτών των δειγμάτων είναι 4. Επίσης, συγκεντρώθηκε χαλαρό υλικό από κοιλότητες των λαξευμένων πετρωμάτων και από τα υπολείμματα αποσαθρωμένου υλικού αρχικά μορφοποιημένων ωμών πλίνθων με στόχο να προσδιοριστεί η ορυκτολογική τους σύσταση με τη μέθοδο της περιθλασμετρίας ακτίνων X αλλά και να γίνει παρατήρηση της μορφολογίας τους και ποιοτική ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Συνολικά, συλλέχθηκαν 6 τέτοια δείγματα, τα 4 εκ των οποίων βρέθηκαν σε λαξευμένες κοιλότητες και αποτελούν ολικές αποθέσεις.

B3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ- ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ-ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ

B3.1 Μεθοδολογία της εργαστηριακής έρευνας

Η παρατήρηση δειγμάτων σε λεπτή τομή, είτε με το πολωτικό μικροσκόπιο είτε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) με φασματόμετρο διασκεδασμού ενέργειας ακτίνων X, είναι σημαντική τεχνική γιατί δίνει πληροφορίες σχετικά με τη χωρική κατανομή των διαφόρων συστατικών του λίθου ή της κρούστας [51] όταν μελετώνται αρχαιολογικά δείγματα, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει ποσοτική ανάλυση των διαφόρων ορυκτών που περιέχονται σε αυτά. Χρησιμεύει για τη μελέτη της δομής των πετρωμάτων σε λίθινα στοιχεία κατασκευών, το πάχος και τη δομή επιφανειακών στρώσεων (π.χ. μια μαύρη κρούστα που αποτελείται από γύψο ή ένα στρώμα οξαλικού ασβεστίου), το σχήμα και το μέγεθος του πληρωτικού υλικού σε ένα κομμάτι κεραμικό, το σχήμα και τις διαστάσεις του αδρανούς που έχει προστεθεί στην ασβεστική μάζα ενός κονιάματος κ.ά.

Τα δείγματα μελετήθηκαν με λεπτομερείς πετρογραφικές μεθόδους ανάλυσης που περιγράφονται παρακάτω:

- α) λεπτομερής οπτική εξέταση και περιγραφή των δειγμάτων, όπως συλλέχθηκαν,
- β) παρατήρηση και φωτογράφιση λεπτών τομών των δειγμάτων με οπτικό – πετρογραφικό μικροσκόπιο και ψηφιακή κάμερα που προσαρτήθηκε σε αυτό,
- γ) εξέταση της μικροδομής υγιούς και επιφανειακά διαβρωμένου πετρώματος με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων),
- δ) ορυκτοχημική ανάλυση των πετρωμάτων με μικροαναλυτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDS),
- ε) παρατήρηση δειγμάτων ολικών αποθέσεων και κρουστών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης,
- στ) ανάλυση περιθλασμετρίας ακτίνων X σε κονιοποιημένα δείγματα επιφανειακών αποθέσεων και κρουστών,
- ζ) στοιχειακή χαρτογράφηση επιφανειών.

B3.2 Οργανολογία

Ο πετρογραφικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας έγινε στο Εργαστήριο Έρευνας Ορυκτών και

Πετρωμάτων, του Τομέα Ορυκτών Πρώτων Υλών, του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών. Για τη μελέτη των λίθων και των επιφανειών από τις οποίες καλύπτονται χρησιμοποιήθηκε πετρογραφικό ή πολωτικό μικροσκόπιο Leitz ORTHOLUX II POL-BK και οι μικροσκοπικές φωτογραφίες του κειμένου σε παράλληλα και κάθετα Nicols ελήφθησαν από κάμερα JENOPIK ProgRes C3 που προσαρμόστηκε στο μικροσκόπιο. Η δυνατότητα μεγεθύνσεων κυμαίνεται στο φάσμα 2,5x έως 40x.

Οι παρατηρήσεις των τομών έγιναν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της JEOL, μοντέλο JSM-6300 εξοπλισμένο με φασματόμετρο διασκεδασμού ενέργειας ακτίνων X (EDS), μοντέλο Link Pentafet της Oxford, με δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης, και χρησιμοποιήθηκε τάση 20kV και ρεύμα 1nA. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης έδωσε ποιοτικά αποτελέσματα και για τα δείγματα κρουστών.

Η ακτινογραφική μελέτη ολικών αποθέσεων και κρουστών πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ακτινογραφικής και Φασματομετρικής Ανάλυσης του τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών. Αναλύθηκαν κονιοποιημένες ποσότητες των δειγμάτων με περιθλασίμετρο Bruker D8 Advance με αντικάθοδο Cu και ηθμό Ni, εξοπλισμένο με ανιχνευτή LynxEye®detector. Έγινε σάρωση για τιμές 2θ από 2° έως 70°, με μέγεθος βήματος σάρωσης 0.015° και χρονικό βήμα 0.1sec. Η τάση ορίστηκε στην τιμή 40kV και η ένταση του ρεύματος στα 40mA.

B3.3 Προετοιμασία δειγμάτων

Η παρασκευή των λεπτών τομών των λίθων που μελετήθηκαν έγινε στο τμήμα Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών, στο Παρασκευαστήριο λεπτών και στιλπνών τομών. Τα στάδια που ακολουθήθηκαν περιγράφονται παρακάτω: το δείγμα λειαίνεται και θερμαίνεται ώστε να αποβάλλει την υγρασία που έχει απορροφήσει. Στη συνέχεια κόβεται και κολλάται σε αντικειμενοφόρο πλάκα με χρήση κόλλας. Λειαίνεται μέχρι το πάχος του να φθάσει τα 30μμ περίπου, στιλβώνεται και καθαρίζεται με διάλυμα OP-A Suspension. Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι: αδαμαντοροχοί Diamant Board DV 20 και LM 2, μικροτόμος Logitech CS 10 και λειαντικό μηχάνημα Logitech IAL511-1. Για τη στίλβωση χρησιμοποιήθηκε το όργανο PdM-FORCE της Struers και η διαδικασία ολοκληρώθηκε σε τρία στάδια με χρήση αδαμαντόπαστας 6μμ, 3μμ και 1μμ διαδοχικά.

Για την παρατήρηση και μικροανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, οι λεπτές-στιλπνές τομές καλύφθηκαν με C.

Τα δείγματα επιφανειακού υλικού και ολικών αποθέσεων θερμάνθηκαν στους 60 °C και στη συνέχεια κονιοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη. Το αιώρημά τους τέθηκε σε επίπεδο γυάλινο φορέα ο οποίος μπήκε σε ξηραντήριο μέχρι να ξεκινήσει η ακτινογραφική ανάλυση.

Τα δείγματα που επελέγησαν για παρατήρηση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τέθηκαν σε κυλινδρικό χαλύβδινο δειγματοφορέα και η προετοιμασία τους ολοκληρώθηκε με την επικάλυψή τους με Au προκειμένου να καταστούν αγώγιμα.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΙΙ

Γ. ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Για την πετρογραφική εξέταση των δειγμάτων υπό μελέτη, έγινε μακροσκοπική παρατήρηση φυσικών δειγμάτων και μικροσκοπική μελέτη σε τομές. Με αυτόν τον τρόπο, περιγράφηκαν οι κύριοι δομικοί λίθοι του αρχαιολογικού χώρου και αναγνωρίστηκαν τα περισσότερα κύρια πετρογενετικά ορυκτά τους αλλά και ορυκτά που συμμετέχουν επουσιωδώς στην παραγένεσή τους.

Γ1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΛΙΘΩΝ

Ακολουθεί η περιγραφή των λιθοτύπων που ανήκουν τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τον αρχαιολογικό χώρο του Ιερού της Δήμητρος, σύμφωνα με τα γενικά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά τους καθώς και με βιβλιογραφικές αναφορές που αφορούν στην προέλευση, τον πετρογραφικό χαρακτηρισμό και τις χρήσεις των λίθων αυτών στην αρχαιότητα.

Γ1.1 Ακτίτης λίθος

Το πρώτο είδος λίθου που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στο χώρο ονομάζεται «ακτίτης λίθος» [52]. Το όνομά του συνδέεται με την προέλευσή του, καθώς έχουν βρεθεί αρχαία λατομεία στην ακτή του Πειραιά, τη βόρεια Αίγινα και την Καισαριανή. Σύμφωνα με το Σταματάκη [52], πρόκειται για Πλειστοκαϊνικό απολιθωματοφόρο μαργαϊκό ασβεστόλιθο που χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό στο αρχαίο τείχος του Πειραιά και σε μνημεία στην Αττική και στον Πειραιά καθώς και σε άλλα οικήματα. Στον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας συναντάται σε τοίχους αντιστήριξης, στη βάση του ναού της Αρτέμιδος, σε τοίχους οικημάτων και αλλού (Εικόνα Γ1).

Ο ακτίτης λίθος εμφανίζεται ωχροκίτρινος σε γενικές γραμμές, ενώ κάποια δείγματα εμφανίζουν και άλλους χρωματισμούς στη μάζα τους, που πιθανά οφείλονται σε εγκλείσματα - προσμίξεις. Έτσι, το δείγμα EL12 εμφανίζει κάποιες πορτοκαλί περιοχές, το EL28 υπόλευκες, ενώ τα EL11, EL12, EL23 εμφανίζουν ελάχιστα τεφρά εγκλείσματα. Το δείγμα EL33 διαφέρει από τη γενική εικόνα του ακτίτη καθώς εμφανίζεται πιο σκουρόχρωμο (πορτοκαλί).

Όλα τα δείγματα είναι εύθρυπτα (χαράσσονται με ατσάλινο μαχαίρι) και λεπτόκοκκα εκτός από το EL33 που είναι σκληρότερο από τα υπόλοιπα.



Εικόνα Γ1: α: Δείγμα ακτίτη λίθου. β,γ: Ακτίτης λίθος ως λιθόπλινθος στον αρχαιολογικό χώρο που έγινε η μελέτη (βέλη).

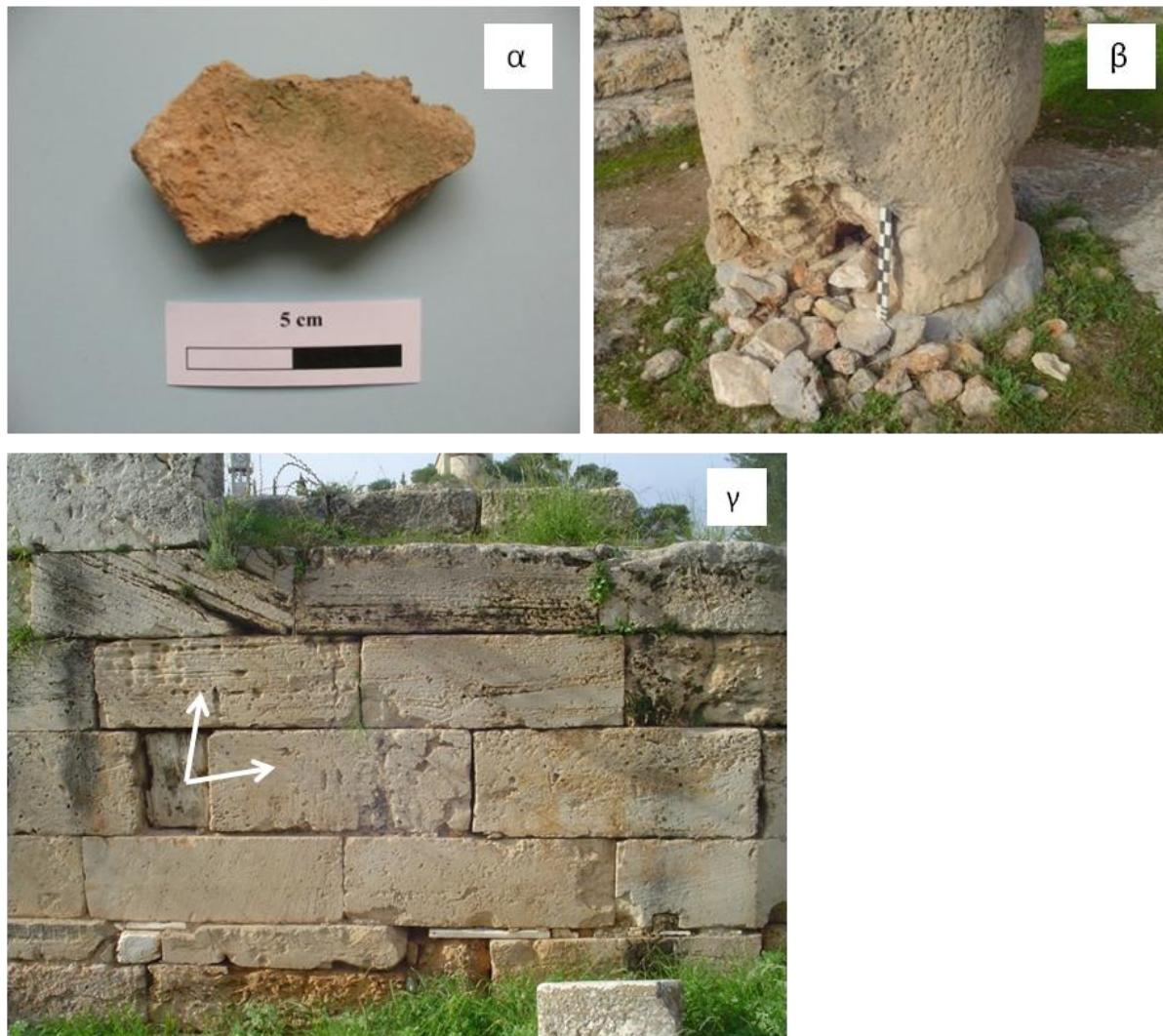
Όσο αφορά στο πορώδες, γενικά παρατηρείται σχετικά μικρό πορώδες για όλα τα δείγματα, ενώ το δείγμα EL33 εμφανίζει χαρακτηριστικά περισσότερους πόρους ποικίλων μεγεθών. Σημειώνεται ότι στο EL23 διακρίνονται μικρότεροι και μεγαλύτεροι πόροι, με χαρακτηριστικό ότι οι μεγάλοι πόροι βρίσκονται σε περιοχές όπου το υλικό είναι πολύ λεπτόκοκκο.

Επιφανειακά παρατηρούμε διάφορους χρωματισμούς που οφείλονται σε αποθέσεις και φθορές. Το δείγμα EL33 εμφανίζει μια σκληρή γκρίζα κρούστα που συνυπάρχει με κάποιες περιοχές μαύρες και πράσινες. Στο EL28 διακρίνεται μαλακή κρούστα μαύρου και καστανού χρώματος. Παρόμοιες αποθέσεις παρατηρούνται στο EL36. Το EL23 έχει καλυφθεί με μαύρες επικαθίσεις.

Γ1.2 Ωολιθικός ασβεστόλιθος

Ο ωολιθικός ασβεστόλιθος ταυτοποιήθηκε και ονομάστηκε στην παρούσα εργασία, καθώς, όπως αναφέρεται εκτενώς στο κεφάλαιο Γ2, αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από

ωολιθικούς και μαργαριτικούς σχηματισμούς. Από τα σημεία της δειγματοληψίας, και επειδή δε βρέθηκε κάποια άλλη αναφορά σε αυτό το είδος του λίθου, πρέπει να ταυτίζεται με το λιθότυπο που αναφέρεται ως ψαμμίτης [52] (Σταματάκης) με λατομεία στην περιοχή της Πάχης Μεγάρων. Έχει χρησιμοποιηθεί ως δομικό υλικό στην ευρύτερη περιοχή της Αττικής από την αρχαιότητα έως σήμερα κυρίως σε θεμελιώσεις και τοίχους αντιστήριξης. Στην Ελευσίνα τον συναντάμε σε τείχη (Ρωμαϊκός Περίβολος), στο Τελεστήριο και στο Γυμνάσιο (Εικόνα Γ2).



Εικόνα Γ2: α: Δείγμα ωολιθικού ασβεστόλιθου. β: Ωολιθικός ασβεστόλιθος ως τμήμα κίονα.
γ: Ωολιθικός ασβεστόλιθος μετασχηματισμένος σε δόμο τείχους (βέλη).

Ο ωολιθικός ασβεστόλιθος γενικά παρουσιάζει κίτρινο χρώμα με ερυθρωπή απόχρωση. Ειδικά το δείγμα EL21 εμφανίζεται πιο ερυθρό, ενώ το δείγμα EL22 διαφέρει γιατί έχει γκρίζα απόχρωση, όπως επίσης το δείγμα EL24 που είναι ωχρό-κίτρινο με ελάχιστες τεφρές κηλίδες και φαινομενικά μοιάζει περισσότερο με τον ακτίτη λίθο. Στο δείγμα EL13 παρατηρούμε μια ζώνη γκρίζου χρώματος και κάποιες λευκές περιοχές. Τέτοιες περιοχές

εντοπίστηκαν και στο δείγμα EL18 μέσα στη μάζα του πετρώματος και είναι ιδιαίτερα λεπτής κοκκομετρίας με μικρό πορώδες (σύμφωνα πάντα με τη μακροσκοπική εξέταση).

Όλα τα δείγματα είναι λιγότερο εύθρυπτα από τον ακτίτη λίθο, ενώ το EL24 είναι πιο μαλακό από τα υπόλοιπα. Επίσης, εμφανίζουν τραχιά – κοκκώδη υφή με εξαίρεση και πάλι το δείγμα EL24.

Το πορώδες είναι σημαντικό και τα δείγματα μπορούν να χωριστούν σε τρεις περαιτέρω ομάδες. Στην πρώτη ομάδα ανήκουν τα δείγματα EL21 και EL35A με μεγάλους και μικρούς πόρους σε όλη τη μάζα του πετρώματος. Στη δεύτερη ομάδα ανήκουν τα EL13, EL15, EL18 και EL22 με μικρότερους πόρους από την προηγούμενη ομάδα αλλά ομοιόμορφα κατανεμημένους. Τέλος, το EL24 διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα γιατί διαθέτει μακροπόρους αρκετά μεγάλους σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα και παράλληλα το μικροπορώδες του είναι λιγότερο σημαντικό από των άλλων δειγμάτων.

Οι επιφάνειες των δειγμάτων έχουν διαμορφωθεί σύμφωνα με τις εκάστοτε επικαθίσεις ή αποθέσεις και περιγράφονται ακολούθως: τα δείγματα EL21, EL35A και EL18 έχουν επικαλυφθεί με γκρίζες αποθέσεις. Ειδικά στο EL18 συνυπάρχουν βιολογικές αποικίες (πράσινες περιοχές) και κάποια ριζίδια. Στο EL13 παρατηρούνται κάποιες λευκές περιοχές. Στα δείγματα EL22 και EL15 έχει αναπτυχθεί μία σκληρή κρούστα μαύρη και γκρίζα αντίστοιχα. Τέλος, το EL24 εμφανίζει τεφρόλευκες περιοχές στην εξωτερική του επιφάνεια.

Γ1.3 Ελευσινιακός ασβεστόλιθος

Ο Ελευσινιακός ασβεστόλιθος ονομάζεται έτσι διότι απαντά στην περιοχή γύρω από τον αρχαιολογικό χώρο. Στην αρχαιότητα λειτουργούσε λατομείο 200m βόρεια του αρχαιολογικού χώρου [52]. Πρόκειται για κυανότεφρο Κρητιδικό ασβεστόλιθο με ρουδιστές [52]. Χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό για βάσεις αγαλμάτων, κατασκευή κλιμάκων, δαπέδων και τοίχων στην Αττική και αλλού. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε στα Προπύλαια της Ακρόπολης και στο Ερέχθειο ως διακοσμητικό υλικό σε χρωματική αντίθεση με το λευκό μάρμαρο Πεντέλης. Στον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας συναντάται σε σωζόμενα τμήματα πολυγωνικών τειχών, σε βάσεις αγαλμάτων, στο Τελεστήριο, καθώς αποτελεί το φυσικό βράχο στον οποίο ήταν κτισμένο το Ιερό, στο Καλλίχορο Φρέαρ κ.α. (Εικόνα Γ3).

Ο Ελευσινιακός ασβεστόλιθος είναι γκρίζος-τεφρός ενώ, ανάλογα με το δείγμα, παρατηρούνται περιοχές που περιγράφονται παρακάτω: στη μάζα του δείγματος EL19 διακρίνονται καστανέρυθρες και υποκίτρινες στρώσεις και στη μάζα του EL51 βλέπουμε ανοιχτόχρωμες περιοχές. Σε λεία τομή του EL20, φαίνονται διάσπαρτες κάποιες πιο σκούρες



Εικόνα Γ3: Ελευσινιακός ασβεστόλιθος (α) λαξευμένος σε διακοσμητικό αντικείμενο, (β) στο Καλλίχορο φρέαρ και (γ) ως τμήμα πολυγωνικού τείχους (βέλος) [52].

κηλίδες και ρηγματώσεις που περιβάλλονται από καστανέρυθρη φλέβα όπου υλικό λεπτής κοκκομετρίας συνυπάρχει με κρυστάλλους λευκούς-διαφανείς (πιθανά άλατα) συγκεντρωμένους ή διάσπαρτους. Διαφανείς εμφανείς κρύσταλλοι παρατηρούνται και στο δείγμα EL19. Το δείγμα EL34 είναι λίθος που προέρχεται από το βράχο πάνω στον οποίο λαξεύτηκαν οι κερκίδες του Ιερού. Πρόκειται για συσσωμάτωμα λίθου σε επαφή με οξείδια και υδροξείδια του Fe που γεμίζουν κανονικό ρήγμα που εμφανίζεται στην περιοχή. Στην κόκκινη μάζα των οξειδίων παρατηρούνται λευκές περιοχές αλάτων και το φαινόμενο είναι πιο έντονο στα τοιχώματα μεγάλων πόρων.

Όλα τα δείγματα είναι συμπαγή και με πολύ μικρό πορώδες, εκτός από αραιές ρηγματώσεις κατά μήκος φλεβών στο δείγμα EL20. Όπως αναφέρθηκε, το μέρος του EL34 που αποτελείται από οξείδια έχει μεγάλους πόρους και είναι αρκετά εύθρυπτο. Το ίδιο ισχύει και για το EL19.

Αναφορικά με τις επιφάνειες των δειγμάτων, παρατηρούνται μαύρες και πράσινες επικαθίσεις καθώς και πορτοκαλί περιοχές. Το EL20 επιφανειακά περιβάλλεται από λευκό

λεπτόκοκκο στρώμα που σε κάποια σημεία φθάνει τα 2mm σε πάχος με φαιές και πράσινες επικαθίσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις το πάχος των διαφόρων αποθέσεων είναι μικρό.

Γ1.4 Μάρμαρο Πεντέλης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά τις διάφορες οικοδομικές φάσεις ανέγερσης του Ιερού, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη μαρμάρου, το μάρμαρο Πεντέλης και το μάρμαρο Υμηττού. Με μάρμαρο Πεντέλης έχει οικοδομηθεί το μεγαλύτερο μέρος του αρχαιολογικού χώρου και δευτερευόντως με μάρμαρο Υμηττού. Μέρος της Ιεράς Οδού μέσα στον αρχαιολογικό χώρο είναι κτισμένο με εναλλαγή μαρμάρων Πεντέλης και Υμηττού. Το μάρμαρο Πεντέλης κατά την αρχαιότητα χρησιμοποιήθηκε ως διακοσμητικό υλικό και στην Ακρόπολη (Προπύλαια-Ερέχθειο), ενώ στην Ελευσίνα, εκτός από δομικό υλικό σε δάπεδα και τοιχοποιίες, χρησιμοποιήθηκε ακόμη στα Μεγάλα και Μικρά Προπύλαια, στο Ναό της Αρτέμιδος, τη Φιλώνειο στοά, σε βάσεις αγαλμάτων και σε γλυπτά αντικείμενα). Το λίθινο δάπεδο της αυλής είναι εξ' ολοκλήρου στρωμένο με Πεντελικό μάρμαρο (Εικόνα Γ4).



Εικόνα Γ4: Μάρμαρο Πεντέλης σε αγάλματα και άλλα γλυπτά αντικείμενα (α) και σε αρχιτεκτονικά μέλη (β) στον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας.

Το μάρμαρο Πεντέλης, γνωστό για την ομορφιά του από την αρχαιότητα, είναι λευκό και μακροσκοπικά δε φαίνονται εγκλείσματα. Σε αυτόν το λιθότυπο ταξινομήθηκαν τα δείγματα EL4, EL50, EL53, EL54. Σε κάποια αρχιτεκτονικά μέλη παρατηρήθηκαν φλέβες μαρμαρυγιών (κυρίως μοσχοβίτη), κατά μήκος των οποίων έχει συμβεί εκλεκτική διάβρωση. Αναφορικά με τις επιφάνειες των δειγμάτων παρατηρήθηκαν τα εξής: το EL50 φέρει σκληρή γκρίζα τσιμεντιτική επικάθιση με μέγιστο πάχος τα 0,5cm, το EL54 καστανή μαλακή πάτινα, ενώ το EL53 εμφανίζει στρωμάτωση στην επιφάνειά του, με πράσινη βάση που σε κάποια σημεία έχει καλυφθεί με καστανόφατη κρούστα και σε κάποια άλλα με καστανόμαυρη μαλακή πάτινα.

Γ1.5 Μάρμαρο Υμηττού

Το μάρμαρο Υμηττού χρησιμοποιήθηκε ως διακοσμητικό υλικό στην Ελευσίνα κυρίως στη Ρωμαϊκή εποχή, στη Ρωμαϊκή αγορά της Αθήνας και σε άλλα κτίσματα της Αττικής [52]. Η βασική χαρακτηριστική μακροσκοπική του διαφορά από το πεντελικό είναι ότι το μάρμαρο Υμηττού είναι τεφρόλευκο (Εικόνα Γ5). Εσωτερικά στη μάζα των δειγμάτων παρατηρήθηκαν κάποιες καστανόχρωμες περιοχές, ενώ εξωτερικά περιβάλλονται από καφέ πάτινα.



Εικόνα Γ5: (α),(β): Μάρμαρο Υμηττού σε κίονες [52] και σε βάσεις κιόνων στον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας. (γ): Δείγμα μαρμάρου Υμηττού.

Γ1.6 Δολομιτικό μάρμαρο

Το δείγμα EL16, μακροσκοπικά, δεν κατατάσσεται σε κάποια από τις παραπάνω κατηγορίες, γιατί διαφέρει στο χρώμα (υπόλευκο, ωχρό) (Εικόνα Γ6). Επιπλέον, εμφανίζει αρκετές πορτοκαλί-καστανές κηλίδες και λευκές περιοχές στη μάζα του. Επιφανειακά παρατηρείται χονδρόκοκκη πηλιτική υφή. Αυτό το είδος μαρμάρου εμφανίζεται μεμονωμένα και δεν εντοπίστηκε ως πρώτη ύλη οικοδομικής σε δόμους τειχών ή σε άλλα αρχιτεκτονικά μέλη. Η κατάταξή του σε αυτόν το λιθότυπο προκύπτει από προσεκτική μακροσκοπική αλλά και μικροσκοπική παρατήρηση του δείγματος.



Εικόνα Γ6: Δείγμα δολομιτικού μαρμάρου.

Γ1.7 Ασβεστόλιθος

Ένα ακόμη μοναδικό στην κατηγορία του δείγμα ασβεστόλιθου (EL3B) που δεν ταξινομείται σε κάποια από τις παραπάνω κατηγορίες περιβάλλεται από κονίαμα και προέρχεται από τη βάση του ναού της Αρτέμιδος. Πρόκειται για λευκό λίθο με καστανές και φαιές διασταυρούμενες φλέβες. Το είδος αυτού του ασβεστόλιθου δεν αναγνωρίζεται σε κανένα άλλο από τα δείγματα, κάτι που σημαίνει ότι δεν αποτέλεσε ένα ευρείας χρήσεως δομικό υλικό, αλλά χρησιμοποιήθηκε πιθανότατα ως πρόσθετο σε υλικά οικοδομικής σε περιορισμένες ποσότητες· δε μπορεί να αποκλειστεί και η πιθανότητα ο συγκεκριμένος λίθος να βρέθηκε στο χώρο τυχαία μετά τις ανασκαφές.

Γ2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΛΙΘΩΝ

Η πετρογραφική μελέτη ολοκληρώθηκε με παρατήρηση λεπτών τομών των δειγμάτων, με οπτικό πετρογραφικό ή πολωτικό μικροσκόπιο καθώς και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Τα αποτελέσματα τεκμηριώνονται από αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου και εικόνες οπίσθιας σκέδασης ηλεκτρονίων.

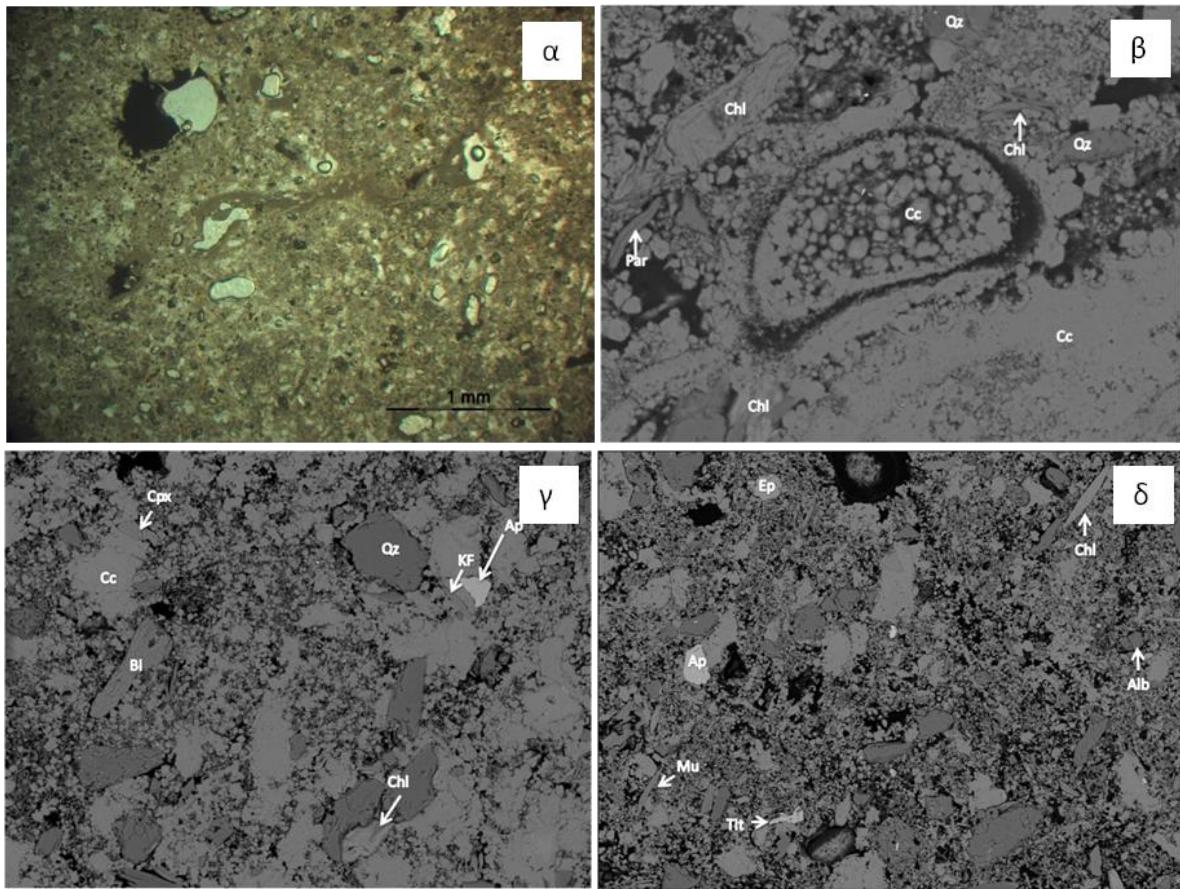
Η κατηγοριοποίηση και ταξινόμηση των λιθοτύπων έγινε με βάση τα κοινά χαρακτηριστικά που παρουσίαζαν τα διάφορα δείγματα κατά την παρατήρηση στο πετρογραφικό μικροσκόπιο. Τα συστατικά, η μικροδομή και οι κύριες μορφολογικές ιδιαιτερότητες οδήγησαν στη δημιουργία 5 γενικών κατηγοριών πετρωμάτων και 3 υποκατηγοριών (Πίνακας Γ1). Ακολουθεί η περιγραφή των διαφόρων λιθοτύπων σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας.

Πίνακας Γ1: Κατηγοριοποίηση των δειγμάτων στους λιθότυπους που ανήκουν.

ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	
Ακτίτης λίθος	EL36, EL12, EL23, EL33, EL28, EL11, EL23B	
Ωολιθικός ασβεστόλιθος	EL21, EL22, EL24, EL15, EL35A, EL13, EL18	
Ελευσινιακός ασβεστόλιθος	EL19, EL51, EL34, EL20	
Μάρμαρο	Πεντέλης	EL4, EL50, EL53, EL54
	Υμηττού	EL17, EL52
	Δολομιτικό	EL16
Ασβεστόλιθος	EL3B	

Γ2.1 Ακτίτης λίθος

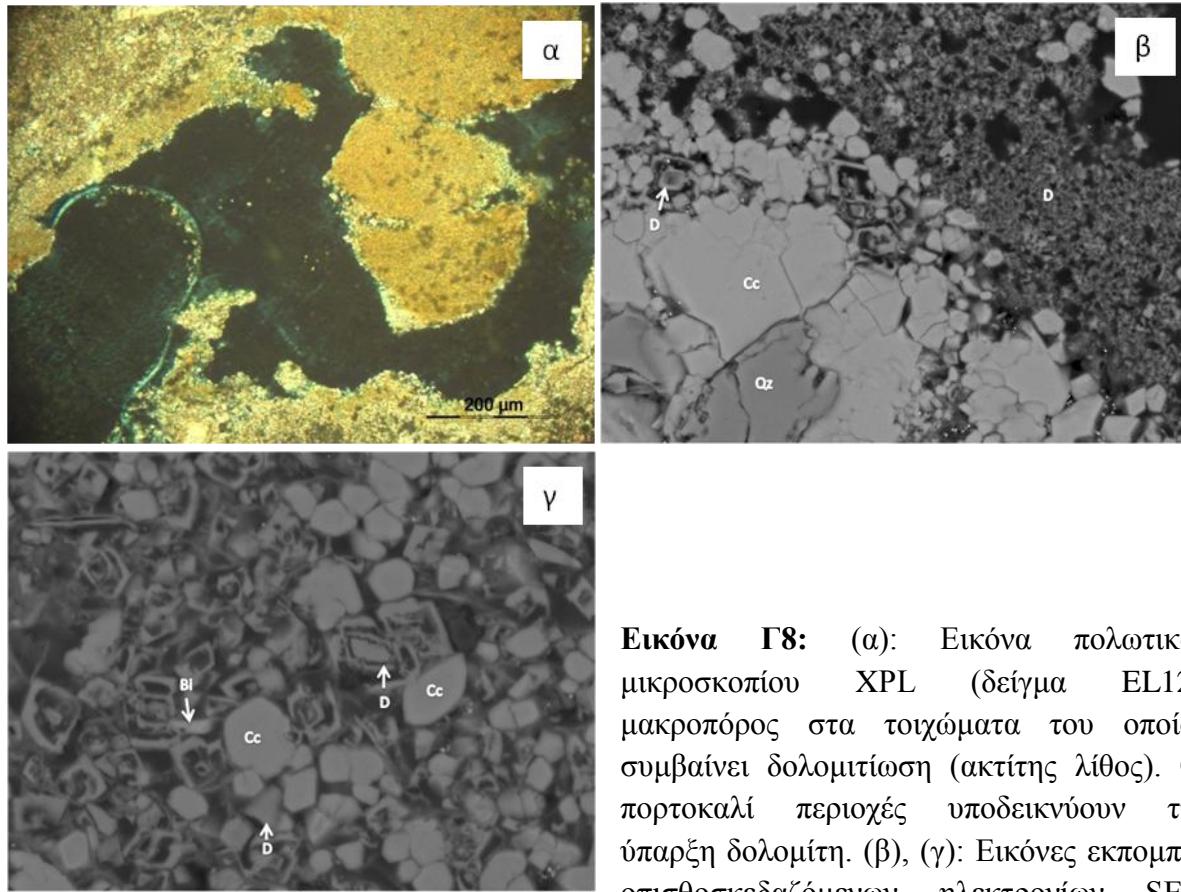
Ο ακτίτης λίθος είναι μαργαϊκός ασβεστόλιθος με περιεκτικότητα σε αργιλικό υλικό που κυμαίνεται μεταξύ 10% και 30% (Εικόνα Γ7α). Όλα τα δείγματα εμφανίζουν μικρό ποσοστό απολιθωμάτων και αδιαφανών ορυκτών (Εικόνα Γ7β). Το πορώδες του λίθου κυμαίνεται από 15 έως και 25%. Τα ανθρακικά ορυκτά υπάρχουν σε ποσοστό 65-80%, από το οποίο το 85-95% αποτελεί τη μικριτική μάζα. Το υπόλοιπο αποτελεί τη σπαριτική μάζα. Οι λιθοκλάστες



Εικόνα Γ7: (α): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου PPL (δείγμα EL23): ακτίτης λίθος με 20% πορώδες και περιεκτικότητα σε αργιλικό υλικό. Σημειώνονται τοπικά συγκεντρωμένα αδιαφανή ορυκτά. (β), (γ), (δ): Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (δείγματα EL36, EL12, EL23 αντίστοιχα): (β): απολίθωμα και κρύσταλλοι χλωρίτη (Chl), χαλαζία (Qz) και παραγωνίτη (Par) μέσα στην ασβεστική μάζα (γ), (δ): λιθοκλάστες χλωρίτη, βιοτίτη (Bi), μοσχοβίτη (Mu), χαλαζία, πυρόξενο (Cpx), K-ούχου αστρίου (KF), απατίτη (Ap), επιδότου (Ep), αλβίτη (Alb) και τιτανίτη (Tit) μέσα σε μίγμα ασβεστίτη και αργιλικών ορυκτών.

υπάρχουν σε ποσοστά από 1 % ως 8% και περιλαμβάνουν χαλαζία ή κόκκους πολυκρυσταλλικού χαλαζία, μοσχοβίτη, βιοτίτη, πυρόξενο, αλκαλικούς αστρίους. Επίσης σε κάποια δείγματα βρέθηκε χλωρίτης και απατίτης (EL36, EL23, EL12) (Εικόνα Γ7γ,δ). Παρατηρήθηκαν εμποτισμοί από οξείδια τοπικά ή σε όλο τον όγκο δείγματος. Στο δείγμα EL12 εντοπίστηκαν θραύσματα ψαμμίτη, ενώ στο δείγμα EL36 βρέθηκε ρουτίλιο. Και τα δύο προαναφερθέντα δείγματα εμφανίζουν ζιρκόνιο σε επουσιώδη ποσοστά. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία ανέδειξε επίσης σημαντικά υψηλές ποσότητες δολομίτη. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο στα τοιχώματα πόρων (Εικόνα Γ8), κάτι που σημαίνει πως η δολομιτώση συμβαίνει κατά τη διέλευση διαλυμάτων μέσα από το πορώδες του λίθου, με αποτέλεσμα την αντικατάσταση των Ca^{2+} από Mg^{2+} . Κατά τη στοιχειακή χαρτογράφηση της επιφάνειας του δείγματος EL33 βρέθηκαν υψηλές ποσότητες Mg μέσα στη μάζα του υγιούς πετρώματος που

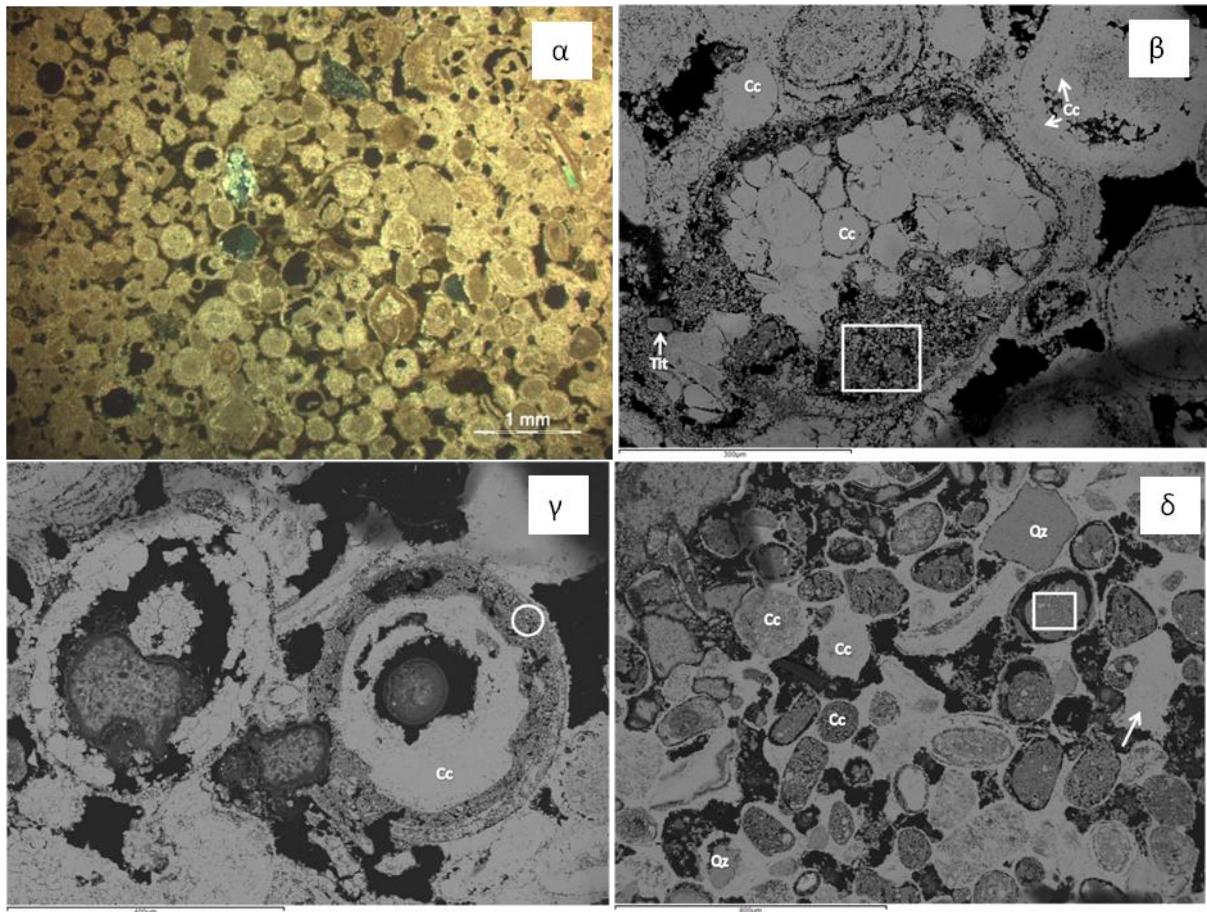
φαίνεται να του προσδίδουν κάποιες ιδιαίτερες φυσικές ιδιότητες όπως η μεγαλύτερη σκληρότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της κατηγορίας, χαρακτηριστικό το οποίο παρατηρήθηκε μακροσκοπικά (βλ. Κεφάλαιο Γ1).



Εικόνα Γ8: (α): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου XPL (δείγμα EL12): μακροπόρος στα τοιχώματα του οποίου συμβαίνει δολομιτώση (ακτίτης λίθος). Οι πορτοκαλί περιοχές υποδεικνύουν την ύπαρξη δολομίτη. (β), (γ): Εικόνες εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (δείγμα EL12): (β): διεπιφάνεια δολομίτη (D) και ασβεστίτη (Cc) στην οποία συμβαίνει η δολομιτώση· σημειώνονται χαρακτηριστικά ρομβόεδρα δολομίτη. (γ): ευκρινέστερη εικόνα των ρομβοεδρών δολομίτη ανάμεσα σε κρυστάλλους ασβεστίτη.

Γ2.2 Ωολιθικός ασβεστόλιθος

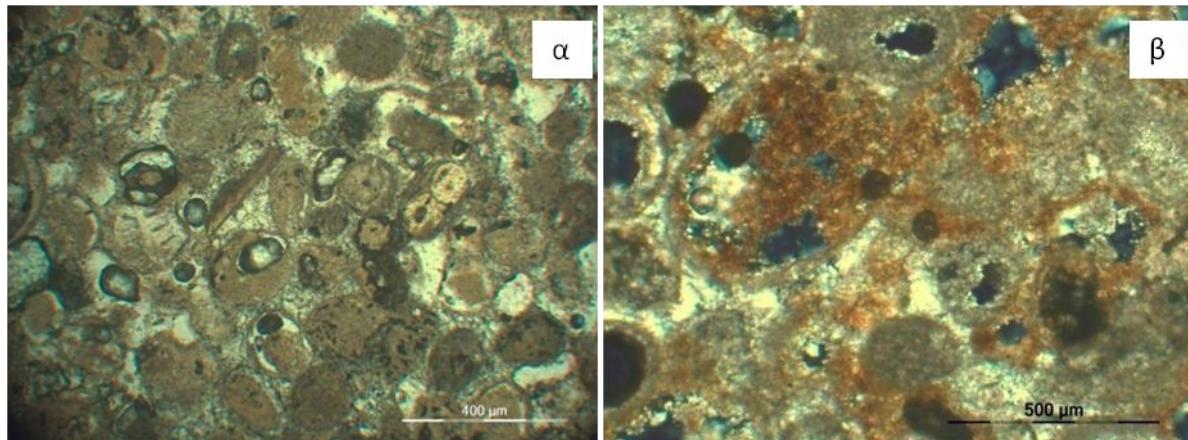
Συλλέχθηκαν 7 δείγματα που, λόγω των κοινών βασικών τους μικροδομικών χαρακτηριστικών, ταξινομήθηκαν στην κατηγορία του ωολιθικού ασβεστόλιθου. Η ονομασία του προκύπτει από το γεγονός ότι αυτός ο λιθότυπος αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από ωολίθους (συγκεντρικές δομές με πυρήνα που αποτελείται από ασβεστιτικό ή οποιασδήποτε άλλης σύστασης κλαστικό υλικό γύρω από τον οποίο σχηματίζονται συγκεντρικοί δακτύλιοι από ασβεστίτη) (Εικόνα Γ9 α,β). Σημαντική είναι και η συνύπαρξη πελοειδών (pelloids) (Εικόνα Γ9 δ). Το πορώδες των ωολιθικών ασβεστολίθων κυμαίνεται από 25% έως 40%. Οι



Εικόνα Γ9: Ωολιθικός ασβεστόλιθος. (α): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου XPL (δείγμα EL21): παρατηρούνται ωόλιθοι με πυρήνα και κάποιοι που έχουν χάσει τον πυρήνα τους, λίγα απολιθώματα και κόκκος πολυκρυσταλλικού χαλαζία. (β), (γ), (δ): Εικόνες εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (δείγματα EL21, EL21, EL22): (β): κόκκοι ασβεστίτη (Cc) που περιβάλλονται από λεπτόκοκκο μίγμα αργιλικών ορυκτών και ασβεστίτη (παραλληλόγραμμο) επίσης, ωόλιθοι με ασβεστιτικό πυρήνα και κέλυφος (πάνω δεξιά στην εικόνα) διακρίνονται οι συγκεντρικές δομές των ωολίθων (επάνω στο μέσο και δεξιά στο μέσο). (γ): ωόλιθοι που χάνουν τον ασβεστιτικό τους πυρήνα λόγω διάλυσης και ωόλιθος με αργιλικό και ασβεστιτικό υλικό περιμετρικά (λευκός δακτύλιος). (δ): χαλαζίας (Qz), πελοειδή, ωόλιθοι και απολιθώματα που συνδέονται με σπαρίτη (βέλος) το παραλληλόγραμμο εσωκλείει μίγμα ασβεστίτη και αργιλικών ορυκτών που σχηματίζουν το πελοειδές.

πυρήνες των ωολίθων αποτελούνται κυρίως από σπαριτικό ασβεστίτη, πολυκρυσταλλικό χαλαζία, θραύσματα κερατόλιθου (αποτελούμενα από χαλκηδόνιο) και σπάνια από θραύσματα αργιλικών πετρωμάτων. Στις συγκεντρικές ζώνες των ωολίθων παρατηρείται σπαριτικός ασβεστίτης ή μίγμα λεπτοκρυσταλλικού ασβεστίτη και αργιλικού υλικού. Το κύριο συγκολλητικό υλικόν των ωολιθικών και μαργαριτικών σχηματισμών είναι σπαριτικός ασβεστίτης. Παρατηρήθηκαν λίγα απολιθώματα (Εικόνα Γ10α) καθώς και αργιλικό και

οργανικό υλικό. Στο σύνολο των δειγμάτων παρατηρήθηκαν διάφοροι λιθοκλάστες ορυκτών και πετρωμάτων όπως: κόκκοι πολυκρυσταλλικού και μονοκρυσταλλικού χαλαζία, μοσχοβίτης, βιοτίτης, χλωρίτης, κερατόλιθος. Το δείγμα EL21 έφερε θραύσματα από γνεύσιο, πυρόξενο καθώς και τιτανίτη, το EL22 θραύσματα ψαμμίτη και σχιστόλιθου, πλαγιόκλαστα και επίδοτο. Στο δείγμα EL35A αναγνωρίστηκε κεροστίλβη, αλκαλικός άστριος, και πολύ τοπικά μέσα σε απολιθώματα παρατηρήθηκαν βελονοειδείς κρύσταλλοι ανθρακικών ορυκτών που εκτιμήθηκαν ως αραγωνίτης αφού εμφανίζουν ψευδοχρωικό κροσσό. Τέλος, όλα τα δείγματα περιέχουν τοπικές εμφανίσεις οξειδίων και υδροξειδίων του Fe ((Εικόνα Γ10 β). Συγκεντρωτικά, το ασβεστιτικό υλικό των δειγμάτων ωολιθικού ασβεστόλιθου μπορεί να διαιρεθεί σε 10-40% σπαριτική μάζα και σε 90-60% μικριτική μάζα.

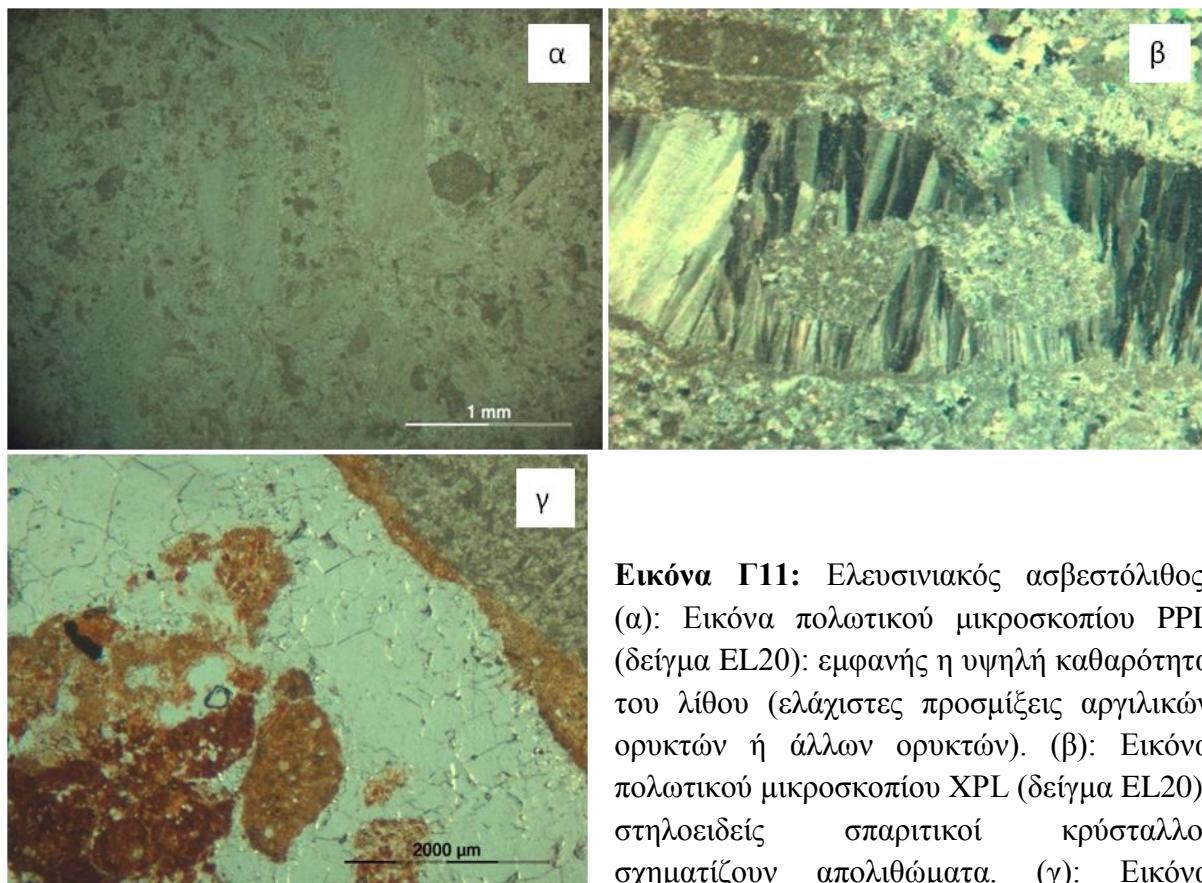


Εικόνα Γ10: (α,β): Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου PPL και XPL (δείγμα EL22 και EL15 αντίστοιχα): (α): διακρίνονται απολιθώματα, ωόλιθοι και πελοειδή. (β): τοπικές εμφανίσεις οξειδίων και υδροξειδίων του Fe.

Γ2.3 Ελευσινιακός ασβεστόλιθος

Συλλέχθηκαν 4 δείγματα από το πέτρωμα που ονομάζεται έτσι διότι εμφανίζεται στην περιοχή γύρω από τον αρχαιολογικό χώρο. Η ταξινόμηση έγινε με βάση τα χαρακτηριστικά που εμφανίζουν τα δείγματα στο πετρογραφικό μικροσκόπιο. Πρόκειται για ασβεστόλιθο με πορώδες που δεν ξεπερνά το 3% περίπου. Η ασβεστιτική μάζα του στο σύνολό της, μπορεί να διαιρεθεί σε σπαριτική με ποσοστό περίπου 45-60% και σε μικριτική 40-55%. Το EL20 εμφανίζει ασβεστιτικό υλικό πολύ υψηλής καθαρότητας με ελάχιστες προσμίξεις αργιλικού υλικού (Εικόνα Γ11 α). Αντίθετα, το δείγμα EL51 έχει σε ανάμιξη μεγάλο ποσοστό αργιλικού υλικού και για τα υπόλοιπα δείγματα τα ποσοστά κυμαίνονται σε ενδιάμεσες τιμές. Όλα τα δείγματα περιέχουν απολιθώματα. Ειδικά τα δείγματα EL51 και EL20 περιέχουν μεγάλο

ποσοστό απολιθωμάτων σε αντίθεση με τα EL34 και EL19 που περιέχουν λίγα απολιθώματα. Τα απολιθώματα του EL19 συνίστανται από ευμεγέθεις σπαριτικούς κρυστάλλους, ενώ αυτά του δείγματος EL20 εμφανίζουν στηλοειδείς σπαριτικούς κρυστάλλους (Εικόνα Γ11 β). Παρατηρήθηκαν εμποτισμοί από οξείδια και υδροξείδια Fe που, είτε τα συναντάμε μέσα σε πόρους ή φλέβες του λίθου, είτε διάσπαρτα στη μάζα του ασβεστίτη, ή τέλος ως πληρωτικό υλικό ρήγματος (Εικόνα Γ11 γ). Αναφορικά με τους λιθοκλάστες, συναντώνται θραύσματα αργιλικών πετρωμάτων και πλαγιόκλαστα (EL19) καθώς και αδιαφανή ορυκτά (μεταλλικά) και ζιρκόνιο (EL51).

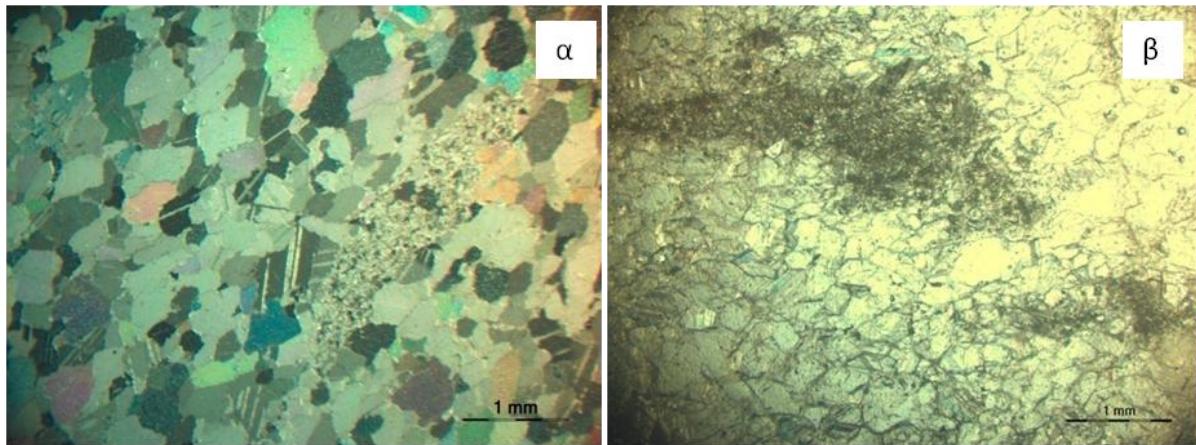


Εικόνα Γ11: Ελευσινιακός ασβεστόλιθος.
(α): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου PPL (δείγμα EL20): εμφανής η υψηλή καθαρότητα του λίθου (ελάχιστες προσμίξεις αργιλικών ορυκτών ή άλλων ορυκτών). (β): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου XPL (δείγμα EL20): στηλοειδείς σπαριτικοί κρύσταλλοι σχηματίζουν απολιθώματα. (γ): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου PPL (δείγμα EL34): φλέβα σπαριτικού ασβεστίτη γειτνιάζει (τοίχωμα φλέβας) μέσω μετώπου οξειδίων Fe με το μικριτικό ασβεστίτη του πετρώματος. Τα οξείδια εμποτίζουν το σπαριτικό ασβεστίτη από τα αριστερά της φωτογραφίας.

Γ2.4 Μάρμαρο Πεντέλης

Το μάρμαρο Πεντέλης μακροσκοπικά έχει ομοιόμορφο λευκό χρωματισμό, εκτός και αν περιέχει φλέβες ή εγκλείσματα. Αποτελείται κυρίως από υπιδιόμορφους και αλλοτριόμορφους κρυστάλλους ανθρακικών ορυκτών. Το δείγμα EL4 παρουσιάζει και κάποιους κρυστάλλους με φακοειδές σχήμα και προσανατολισμό. Σε όλα τα δείγματα

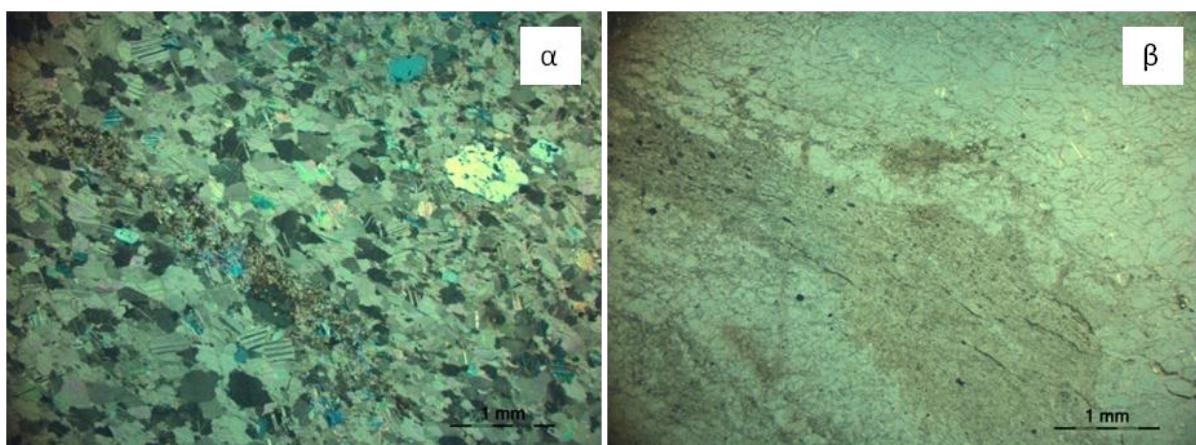
υπάρχουν αδιαφανή ορυκτά όπως ρουτίλιο, οξείδια Fe καθώς και άλλα μεταλλικά ορυκτά, σε επουσιώδη όμως ποσοστά. Το EL53 εμφανίζει συγκεντρώσεις αργιλικού ή/και οργανικού υλικού (Εικόνα Γ12).



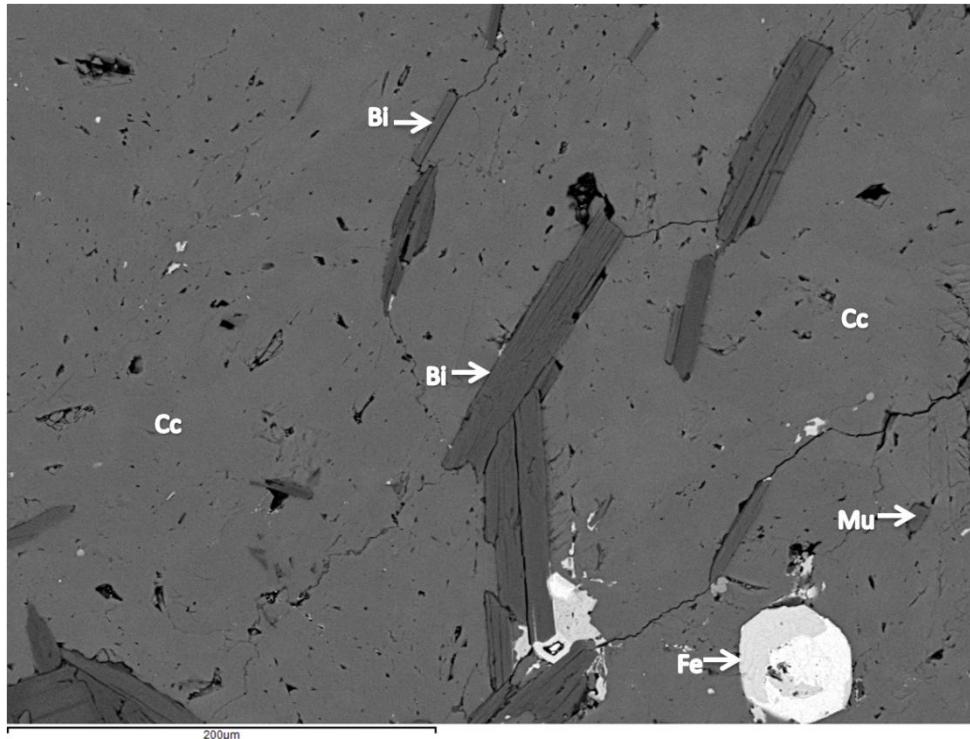
Εικόνα Γ12: Μάρμαρο Πεντέλης. (α): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου XPL (δείγμα EL4): υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι ασβεστίτη και προσμίξεις. (β): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου PPL (δείγμα EL53): προσμίξεις αδιαφανών ορυκτών σε μάρμαρο.

Γ2.5 Μάρμαρο Υμηττού

Το μάρμαρο Υμηττού μακροσκοπικά εμφανίζει γκρίζες και λευκές στρώσεις. Αρκετοί κρύσταλλοι ασβεστίτη είναι παραμορφωμένοι και δείχνουν κάμψη των λαμελλών τους (Εικόνα Γ13α). Εκτός από τον ασβεστίτη, συναντώνται τα ορυκτά απατίτης, ζιρκόνιο, βιοτίτης, μοσχοβίτης, οξείδια και υδροξείδια Fe (Εικόνα Γ14).



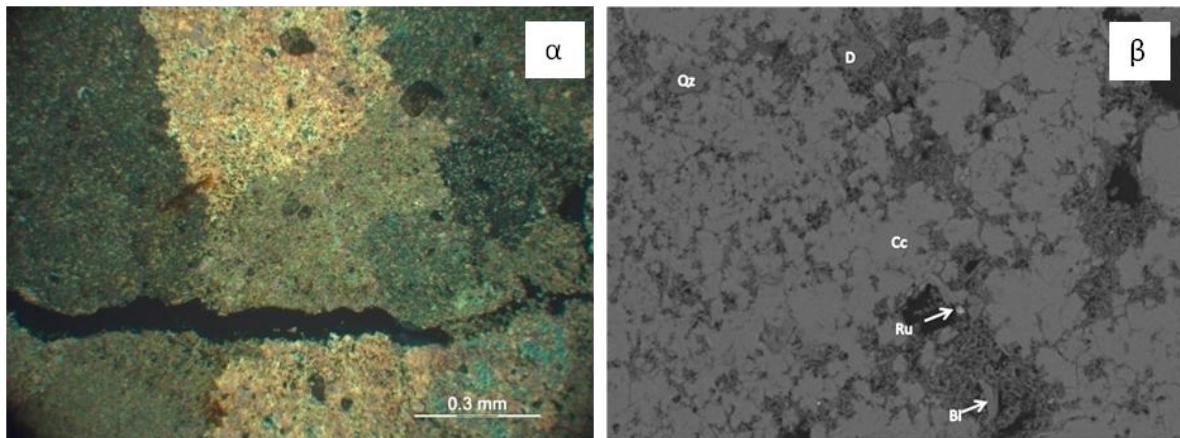
Εικόνα Γ13: Μάρμαρο Υμηττού. (α), (β): Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου XPL και PPL αντίστοιχα (δείγμα EL17): (α): κρύσταλλοι ασβεστίτη, κάποιοι παραμορφωμένοι και με κάμψη των λαμελλών τους, προσμίξεις (φλέβα) και κρύσταλλοι αλβίτη. (β): στρώμα αργιλικών ορυκτών.



Εικόνα Γ14: Εικόνα εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (δείγμα EL17): μεταλλικά ορυκτά, κρύσταλλοι βιοτίτη (Bi) και μοσχοβιτή (Mu) που συνδέονται με ένα σύστημα μικρορηγματώσεων, ανάμεσα σε σπαρίτη.

Γ2.6 Δολομιτικό μάρμαρο

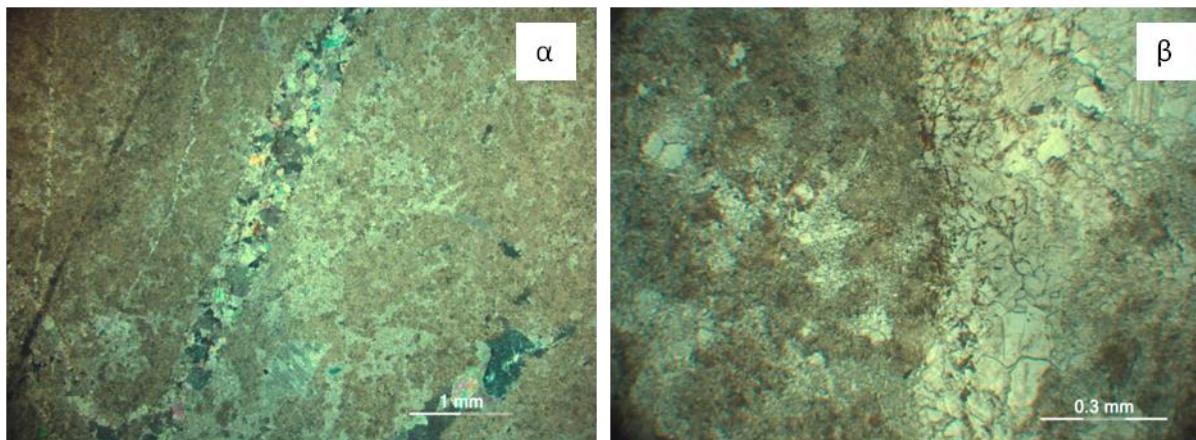
Το μοναδικό δείγμα αυτού του λιθότυπου εμφανίζει κρυστάλλους δολομίτη και αργιλικά ορυκτά μεταξύ των κόκκων του ασβεστίτη, ο οποίος μοιάζει να μετατρέπεται σε μικρίτη ενώ διατηρεί τα όρια των σπαριτικών του κόκκων (Εικόνα Γ15). Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στην εικόνα Γ15α, ο ιστός του πετρώματος διατηρεί τη χαρακτηριστική μορφή συνεκτικά συνδεδεμένων σπαριτικών κόκκων ασβεστίτη με εμφανή τα όριά τους. Παρ’ όλα αυτά, η υφή των κόκκων διαφοροποιείται και το εσωτερικό τους θυμίζει μικριτική μάζα. Στην πραγματικότητα, συμβαίνει δολομιτώση του ασβεστίτη, δηλαδή αντικατάσταση Ca^{2+} από Mg^{2+} κατά την οποία, εξαιτίας των διαφορετικών ειδικών όγκων δολομίτη και ασβεστίτη (μικρότερη τιμή για το δολομίτη), αυτό εκφράζεται ως «μικριτοποίηση» και αύξηση του πορώδους (Εικόνα Γ15β).



Εικόνα Γ15: Δολομιτικό μάρμαρο. (α): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου XPL (δείγμα EL16): υψηλό πορώδες, εμφανίσεις οξειδίων και αργιλικών ορυκτών. (β): Εικόνα εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (δείγμα EL16): κόκκοι βιοτίτη (Bi), χαλαζία (Qz), ρουτιλίου (Ru) και δολομίτη (D) ανάμεσα σε σπαρίτη που μετατρέπεται σε μικρίτη η δολομιτίωση του μαρμάρου συνοδεύεται από τη δημιουργία πορώδους, λόγω της διαφοράς στους ειδικούς όγκους του ασβεστίτη και του δολομίτη.

Γ2.7 Ασβεστόλιθος

Το δείγμα EL3B δεν ταξινομήθηκε σε κάποια από τις παραπάνω κατηγορίες, καθώς η μικροσκοπική παρατήρηση έδειξε ότι, αν και θα μπορούσε να καταταγεί στον ελευσινιακό ασβεστόλιθο λόγω καθαρότητας, η έλλειψη απολιθωμάτων το καθιστά διαφορετική κατηγορία πετρώματος. Ο λιθότυπος αυτός αποτελείται από σπαριτικό και μικροκρυσταλλικό ασβεστίτη και δολομίτη που πιθανότατα προέρχεται από δολομιτίωση του ασβεστίτη. Επίσης περιέχει λίγους λιθοκλάστες από χαλκηδόνιο καθώς και αργιλικά ορυκτά. Παρατηρούνται αδιαφανή ορυκτά καθώς και εμποτισμοί από οξειδία και υδροξείδια του Fe μέσα σε φλέβες σπαριτικού ασβεστίτη τη (Εικόνα Γ16).



Εικόνα Γ16: Ασβεστόλιθος. (α), (β): Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου XPL και PPL αντίστοιχα (δείγμα EL3B): φλέβες σπαρίτη μέσα στο μικρίτη καθώς και εμποτισμοί οξειδίων Fe μέσα στις φλέβες.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ

Δ. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΥΔΑΤΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Η Υδαταπορροφητικότητα ή Συντελεστής Εμποτισμού (Absorption Coefficient) αποτελεί μία φυσική ιδιότητα των πετρωμάτων που σχετίζεται με την ικανότητα απορρόφησης νερού. Υπολογίζεται από τη σχέση:

$$I_c = \frac{B_v - B}{B} * 100$$

όπου B_v είναι το βάρος δείγματος κορεσμένου σε νερό και B είναι το βάρος ξηρού δείγματος [25]. Η υδαταπορροφητικότητα χρησιμεύει για την εκτίμηση του ρόλου που παίζει το νερό στη διάβρωση του λίθου. Υψηλές τιμές υδαταπορροφητικότητας συνδέονται με μορφές διάβρωσης που σχετίζονται με τη συγκράτηση νερού στους πόρους των πετρωμάτων, όπως είναι τα φαινόμενα θιξοτροπίας λόγω της διόγκωσης αργιλοπυριτικών ορυκτών, οι μηχανικές τάσεις που οφείλονται σε αύξηση του βάρους λόγω συγκράτησης νερού, αλλά και στην πήξη του νερού ή των υδατικών διαλυμάτων (κύκλοι πήξης – τήξης, δράση παγετού) κ.ά.

Για τον υπολογισμό της υδαταπορροφητικότητας κάθε πετρώματος, έγιναν μετρήσεις βάρους για στεγνό και κορεσμένο σε νερό δείγμα. Η ενυδάτωση διήρκησε 2 ώρες με πλήρη εμβάπτιση του δείγματος από την αρχή. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα Δ1. Σημειώνεται ότι το δείγμα EL3B παρουσιάζει ετερογένεια γιατί καλύπτεται από κονίαμα, επομένως η τιμή της υδαταπορροφητικότητας δεν είναι αντιπροσωπευτική, ενώ για το EL11 δεν υπάρχει τιμή καθώς κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης το δείγμα αποσαθρώθηκε πλήρως. Το δείγμα EL16 έχει αναγνωριστεί ως δολομιτικό μάρμαρο που διαφοροποιείται από τις άλλες δύο κατηγορίες μαρμάρων ως προς το ότι, εκτός από δολομίτη, εμφανίζει υψηλά ποσοστά αργιλικών ορυκτών και υψηλό πορώδες. Αυτή η παρατήρηση αποτελεί και την εξήγηση για την αξιοσημείωτα υψηλή τιμή υδαταπορροφητικότητας που επιδεικνύει το συγκεκριμένο δείγμα σε σχέση με τα υπόλοιπα μάρμαρα. Άλλη μία εξήγηση μπορεί να δοθεί από τη μακροσκοπική περιγραφή του δείγματος όπου παρατηρήθηκε ότι επιφανειακά το δείγμα καλύπτεται από συμπαγοποιημένο λεπτόκοκκο υλικό πηλιτικής υφής, στοιχείο που μπορεί να συντελεί στη διαφοροποίηση αυτή. Παρόμοια ερμηνεία μπορεί να δοθεί για το δείγμα ελευσινιακού λίθου (EL34) με σημαντική απόκλιση τιμής συντελεστή εμποτισμού σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της κατηγορίας του: στην περίπτωση αυτή το δείγμα, επειδή προέρχεται από το ρήγμα του Τελεστηρίου, εμφανίζει λιθολογική ετερογένεια και μεγάλο του μέρος αποτελείται από οξείδια και υδροξείδια μετάλλων σε ανάμιξη με αργιλικό και άλλου είδους φερτό υλικό το οποίο έχει υψηλό πορώδες (Πίνακας Δ2, βλ. διάγραμμα - Εικόνα Δ1).

Πίνακας Δ1: Υδαταπορροφητικότητες των δειγμάτων λίθων από τον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας.

Δείγμα	Κατηγορία λίθου	Υδαταπορροφητικότητα %
EL3B	Ασβεστόλιθος	3,31
EL4	Μάρμαρο Πεντέλης	0,73
EL11	Ακτίτης λίθος	-
EL12	Ακτίτης λίθος	9,59
EL13	Οολιθικός ασβεστόλιθος	10,52
EL15	Οολιθικός ασβεστόλιθος	13,65
EL16	Δολομιτικό μάρμαρο	6,82
EL17	Μάρμαρο Υμηττού	0,38
EL18	Οολιθικός ασβεστόλιθος	14,46
EL19	Ελευσινιακός ασβεστόλιθος	2,89
EL20	Ελευσινιακός ασβεστόλιθος	0,89
EL21	Οολιθικός ασβεστόλιθος	9,13
EL22	Οολιθικός ασβεστόλιθος	29,70
EL23	Ακτίτης λίθος	10,63
EL24	Οολιθικός ασβεστόλιθος	24,74
EL28	Ακτίτης λίθος	19,26
EL33	Ακτίτης λίθος	10,93
EL34	Ελευσινιακός ασβεστόλιθος	7,72
EL35A	Οολιθικός ασβεστόλιθος	9,42
EL36	Ακτίτης λίθος	20,04
EL52	Μάρμαρο Υμηττού	0,55
EL54	Μάρμαρο Πεντέλης	1,10

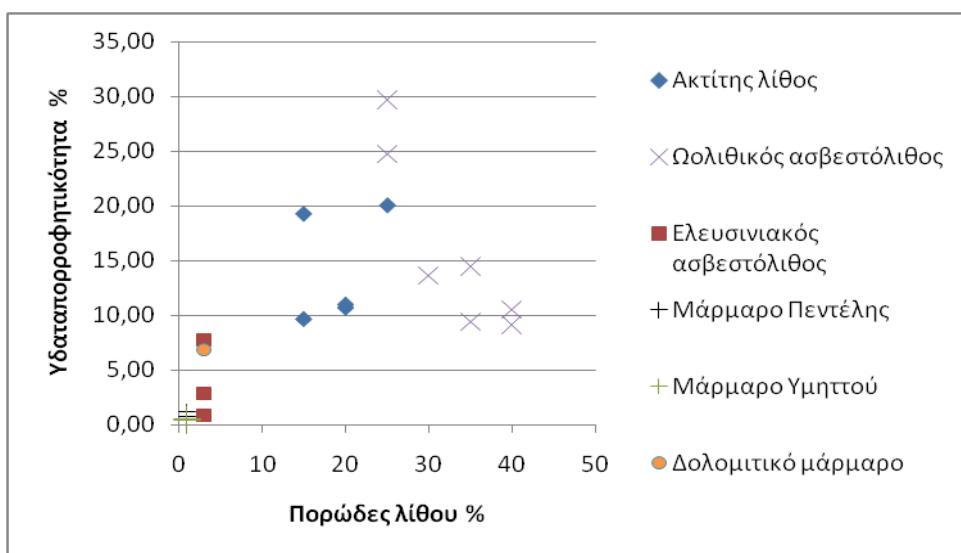
Συνολικά για τον ωολιθικό ασβεστόλιθο, από το ίδιο διάγραμμα προκύπτει ότι υπάρχει μείωση της υδαταπορροφητικότητας με αύξηση του πορώδους (αρνητική κλίση της καμπύλης των σημείων που αντιστοιχούν στον ωολιθικό). Για τον ακτίτη λίθο, το ίδιο διάγραμμα δίνει μία καμπύλη από την οποία δεν προκύπτει μία σαφής τάση για τη συμπεριφορά της υδαταπορροφητικότητας σε συνάρτηση με το πορώδες. Παρ'όλα αυτά, αν εξαιρεθεί ένα σημείο της καμπύλης, διαφαίνεται ότι η υδαταπορροφητικότητα αυξάνεται με το πορώδες. Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι οι τιμές του πορώδους έχουν υπολογιστεί κατά τη μικροσκοπική παρατήρηση των λεπτών – στιλπνών τομών των δειγμάτων, συνεπώς εμπεριέχουν υψηλό βαθμό αβεβαιότητας που οφείλεται στον ανθρώπινο παράγοντα. Τέλος, γράφημα των μέσων τιμών υδαταπορροφητικότητας και πορώδους, δείχνει μία ομαλή αυξητική τάση (Πίνακας Δ3, Εικόνα Δ2).

Πίνακας Δ2: Τιμές πορώδους και υδαταπορροφητικότητας για κάθε λιθότυπο.

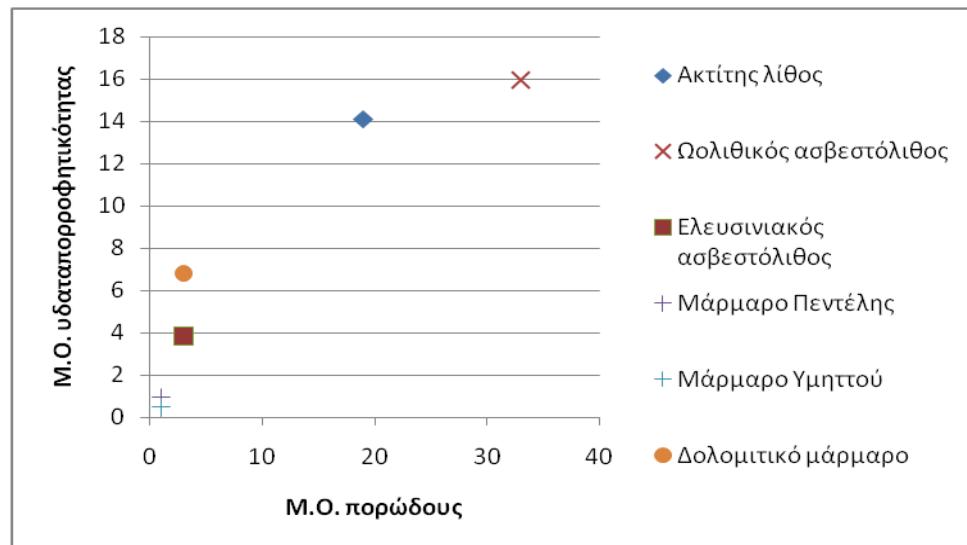
Λιθότυπος	Πορώδες %	Υδαταπορροφητικότητα %
Ωολιθικός ασβεστόλιθος	25-40	9,13-29,70
Ελευσινιακός ασβεστόλιθος	0-3	0,89-2,89
Ακτίτης λίθος	15-25	9,59-20,04
Μάρμαρα (εκτός EL16)	περίπου 0	0,38-1,10

Πίνακας Δ3: Μέσοι όροι τιμών πορώδους και υδαταπορροφητικότητας για κάθε λιθότυπο.

Λιθότυπος	Μ.Ο πορώδους	Μ.Ο. υδαταπορροφητικότητας
Ακτίτης	19	14,09
Ωολιθικός	33	15,95
Ελευσινιακός	3	3,83
Μάρμαρο Πεντέλης	1	0,92
Μάρμαρο Υμηττού	1	0,46
Δολομιτικό μάρμαρο	3	6,82



Εικόνα Δ1: Διάγραμμα υδαταπορροφητικότητα .vs. πορώδες για κάθε λιθότυπο του αρχαιολογικού χώρου της Ελευσίνας.



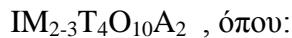
Εικόνα Δ2: Διάγραμμα Μ.Ο. υδαταπορροφητικότητας .vs. Μ.Ο. πορώδους για κάθε λιθότυπο του αρχαιολογικού χώρου της Ελευσίνας.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ IV

E. ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

E.1 Μαρμαρυγίες

Ο γενικός τύπος των μαρμαρυγιών μπορεί να εκφραστεί ως:



η θέση I καλύπτεται από K, Na, Ca, Cs, Rb, Ba,

η θέση M καλύπτεται κυρίως από Li, Fe²⁺ ή Fe³⁺, Mg, Mn²⁺ ή Mn³⁺, Zn, Al, Cr, V, Ti

η θέση T καλύπτεται από Si, Al, Fe, Be, B

και η θέση A από OH, F, Cl, O, S.

Οι μαρμαρυγίες διακρίνονται ως δι-οκταεδρικοί ή τρι-οκταεδρικοί ανάλογα με το πόσα οκταεδρικά κατιόντα συμμετέχουν στο σχηματισμό της κυψελίδας τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα δι-οκταεδρικού μαρμαρυγία αποτελεί ο μοσχοβίτης και τρι-οκταεδρικού ο βιοτίτης. Ο μοσχοβίτης έχει τύπο $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, ενώ ο βιοτίτης $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSiO}_{10}(\text{OH})_2$.

Στον Πίνακα E1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αντιπροσωπευτικών αναλύσεων μαρμαρυγιών καθώς και η κατανομή των ιόντων στο πλέγμα. Ο υπολογισμός της στοιχειομετρίας τους έγινε με βάση 22 άτομα O, ενώ ο ολικός σίδηρος θεωρήθηκε τρισθενής. Αναλύθηκαν 23 κρύσταλλοι μαρμαρυγιών, 18 από ακτίτη λίθο (EL12, EL23, EL36), 2 από μάρμαρο Υμηττού (EL17), και από 1 κρύσταλλο από ελευσινιακό ασβεστόλιθο (EL34), ωολιθικό ασβεστόλιθο (EL22) και δολομιτικό μάρμαρο (EL16). Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα μαρμαρυγιών έχουν την παράμετρο Y να προσεγγίζει την τιμή 4, επομένως μπορούμε να πούμε ότι πρόκειται για μοσχοβίτες. Επίσης είναι χαρακτηριστικό ότι οι κρύσταλλοι που αναλύθηκαν δείχνουν τιμές του λόγου $\text{Si}/\text{Al}^{IV} > 3$ γεγονός που υποδεικνύει ότι παρουσιάζουν φεγγιτική τάση. Η παρουσία φεγγιτών επιβεβαιώνεται χαρακτηριστικά και από τις τιμές του Si που κυμαίνονται μεταξύ του εύρους 6,4 και 7,2 που προτείνουν οι Massone & Schreyer (1986) [53]. Επίσης, υπολογίστηκαν τα ακραία μέλη παραγονίτης (pg), σελαδονίτης (ce) και μοσχοβίτης (mu) σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$\text{pg}=100*\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$$

$$\text{ce}=(\text{Si}-2)/6$$

$$\text{mu}=100-\text{ce}-\text{pg}$$

Έτσι, επιβεβαιώνεται η εκτίμηση ότι πρόκειται για μοσχοβίτες, αφού τα ποσοστά στο ακραίο μέλος του μοσχοβίτη κυμαίνονται από 77,637-98,646% ενώ τα ποσοστά σε παραγονίτη και σελαδονίτη κυμαίνονται ως εξής: 0,565-13,653% και 0,829-0,730%.

Πίνακας Ε1: Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις μοσχοβίτη από τα δείγματα λίθων του χώρου μελέτης.

Δείγμα	EL12	EL16	EL17	EL17	EL34						
Ορυκτό	MU										
SiO ₂	52,64	50,01	51,81	51,78	51,40	50,68	49,95	51,65	51,68	49,90	49,53
TiO ₂	0,05	0,50	0,73	0,43	0,34	0,14	0,08	0,36	0,25	0,29	0,58
Al ₂ O ₃	28,35	28,16	28,65	30,41	27,15	30,68	32,83	25,95	26,68	30,45	29,64
Fe ₂ O ₃	3,30	3,25	2,69	2,54	2,37	0,97	0,82	4,85	1,11	0,33	4,56
MnO	0,03	0,02	0,02	0,06	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,26	1,65	3,06	1,47	2,86	1,96	0,66	2,21	2,31	2,40	1,20
CaO	0,36	0,14	0,38	0,42	0,99	0,36	0,18	0,89	0,40	0,53	0,50
Na ₂ O	0,37	0,04	0,18	0,81	0,23	0,62	0,47	0,49	0,48	0,63	0,36
K ₂ O	10,65	10,24	10,30	10,31	10,46	10,56	10,64	10,32	10,32	10,45	9,95
Σύνολο	96,01	94,01	97,82	98,23	95,8	95,97	95,63	96,72	93,23	94,98	96,32
Αριθμός ιόντων με βάση 22 άτομα Ο											
Si	6,928	6,732	6,700	6,666	6,804	6,655	6,564	6,825	6,972	6,619	6,545
Al IV	1,072	1,268	1,300	1,334	1,196	1,345	1,436	1,175	1,028	1,381	1,455
Z	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al VI	3,326	3,200	3,066	3,280	3,039	3,402	3,649	2,866	3,214	3,379	3,160
Ti	0,005	0,051	0,071	0,042	0,034	0,014	0,008	0,036	0,025	0,029	0,058
Fe(3)	0,327	0,329	0,262	0,246	0,236	0,096	0,081	0,482	0,113	0,033	0,453
Mn	0,003	0,002	0,002	0,007	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0,051	0,331	0,590	0,282	0,564	0,384	0,129	0,435	0,465	0,475	0,236
Y	3,712	3,914	3,991	3,857	3,874	3,896	3,868	3,819	3,817	3,915	3,908
Ca	0,051	0,020	0,053	0,058	0,140	0,051	0,025	0,126	0,058	0,075	0,071
Na	0,094	0,010	0,045	0,202	0,059	0,158	0,120	0,126	0,126	0,162	0,092
K	1,788	1,759	1,699	1,693	1,766	1,769	1,784	1,740	1,776	1,768	1,677
X	1,933	1,789	1,797	1,953	1,966	1,977	1,929	1,991	1,959	2,006	1,840
Mg/(Mg+Fe)	0,135	0,501	0,693	0,534	0,705	0,800	0,615	0,474	0,805	0,935	0,343
Pg	4,995	0,565	2,580	10,660	3,233	8,199	6,303	6,752	6,625	8,394	5,201
Ce	0,821	0,789	0,783	0,778	0,801	0,776	0,761	0,804	0,829	0,770	0,758
Mu	94,184	98,646	96,636	88,563	95,966	91,025	92,937	92,443	92,547	90,836	94,042

- : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

Πίνακας Ε1: συνέχεια....

Δείγμα	EL36	EL36	EL36	EL23	EL22							
Ορυκτό	MU											
SiO₂	51,03	51,25	50,29	51,16	51,45	50,76	52,56	49,85	49,51	50,84	49,67	49,85
TiO₂	0,42	0,29	0,16	0,05	0,50	0,45	0,18	0,27	0,35	0,27	0,59	0,12
Al₂O₃	31,98	31,72	29,15	31,02	30,64	32,18	28,92	31,39	34,16	33,89	31,85	33,70
Fe₂O₃	2,11	2,50	1,93	1,46	2,28	1,84	1,56	2,90	1,60	1,47	1,74	1,28
MnO	0,15	-	-	-	0,09	-	-	0,14	-	0,26	0,12	-
MgO	1,46	1,44	2,04	2,65	2,54	1,28	3,13	1,79	1,00	0,77	1,01	1,41
CaO	0,36	1,07	0,43	1,85	0,16	0,87	1,26	0,15	0,07	0,07	1,26	0,49
Na₂O	0,76	0,68	0,94	1,41	0,95	0,53	0,17	0,82	1,05	0,79	0,84	0,50
K₂O	10,07	9,61	9,96	7,77	10,30	9,99	10,09	9,80	10,08	10,63	9,86	10,70
Σύνολο	98,34	98,56	94,90	97,37	98,91	97,90	97,87	97,11	97,82	98,99	96,94	98,05
Αριθμός ιόντων με βάση 22 άτομα Ο												
Si	6,548	6,558	6,693	6,577	6,584	6,535	6,766	6,494	6,379	6,478	6,483	6,419
Al IV	1,452	1,442	1,307	1,423	1,416	1,465	1,234	1,506	1,621	1,522	1,517	1,581
Z	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al VI	3,384	3,342	3,266	3,276	3,205	3,417	3,154	3,314	3,566	3,568	3,382	3,534
Ti	0,041	0,028	0,016	0,005	0,048	0,044	0,017	0,026	0,034	0,026	0,058	0,012
Fe(3)	0,204	0,241	0,193	0,141	0,220	0,178	0,151	0,284	0,155	0,141	0,171	0,124
Mn	0,016	-	-	-	0,010	-	-	0,015	-	0,028	0,013	-
Mg	0,279	0,275	0,405	0,508	0,485	0,246	0,601	0,348	0,192	0,146	0,197	0,271
Y	3,924	3,886	3,880	3,930	3,967	3,885	3,923	3,988	3,947	3,909	3,821	3,941
Ca	0,049	0,147	0,061	0,255	0,022	0,120	0,174	0,021	0,010	0,010	0,176	0,068
Na	0,189	0,169	0,243	0,351	0,236	0,132	0,042	0,207	0,262	0,195	0,213	0,125
K	1,648	1,569	1,691	1,274	1,682	1,641	1,657	1,629	1,657	1,728	1,642	1,758
X	1,887	1,884	1,995	1,880	1,939	1,893	1,873	1,857	1,929	1,933	2,031	1,950
Mg/(Mg+Fe)	0,578	0,533	0,677	0,782	0,688	0,580	0,799	0,550	0,553	0,509	0,535	0,686
Pg	10,289	9,724	12,565	21,600	12,304	7,445	2,472	11,275	13,653	10,140	11,482	6,638
Ce	0,758	0,760	0,782	0,763	0,764	0,756	0,794	0,749	0,730	0,746	0,747	0,737
Mu	88,953	89,517	86,653	77,637	86,932	91,799	96,734	87,976	85,617	89,113	87,770	92,625

- : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

E.2 Χλωρίτες

Οι χλωρίτες είναι ένυδρα φυλλοπυριτικά ορυκτά του Al και του Mg ή του Fe^{2+} . Η στοιχειομετρική κατανομή υπολογίστηκε με βάση 28 άτομα O και σύμφωνα με το γενικό χημικό τύπο:



η θέση X καλύπτεται από Al, Fe, Li, Mg, Mn, Ni

η θέση Z καλύπτεται από Si, Al, Fe.

Ο Fe θεωρήθηκε όλος ως δισθενής. Έγιναν 14 μικροαναλύσεις της ομάδας των χλωριτών σε δείγματα ακτίτη λίθου, οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα E2.

Οι αναλύσεις προβλήθηκαν στο διάγραμμα ταξινόμησης και ονοματολογίας του Hey [54] (Εικόνα E1). Όπως φαίνεται, ο μεγαλύτερος αριθμός των χλωριτών προβάλλεται στο πεδίο του πυκνοχλωρίτη, ενώ κάποιοι χλωρίτες υπάρχουν στο πεδίο του διαβανίτη. Από μία ανάλυση προβάλλεται στα πεδία του ριπιδόλιθου και του πεννίνη.

Πίνακας E2: Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις χλωρίτη από τα δείγματα ακτίτη λίθου του χώρου μελέτης.

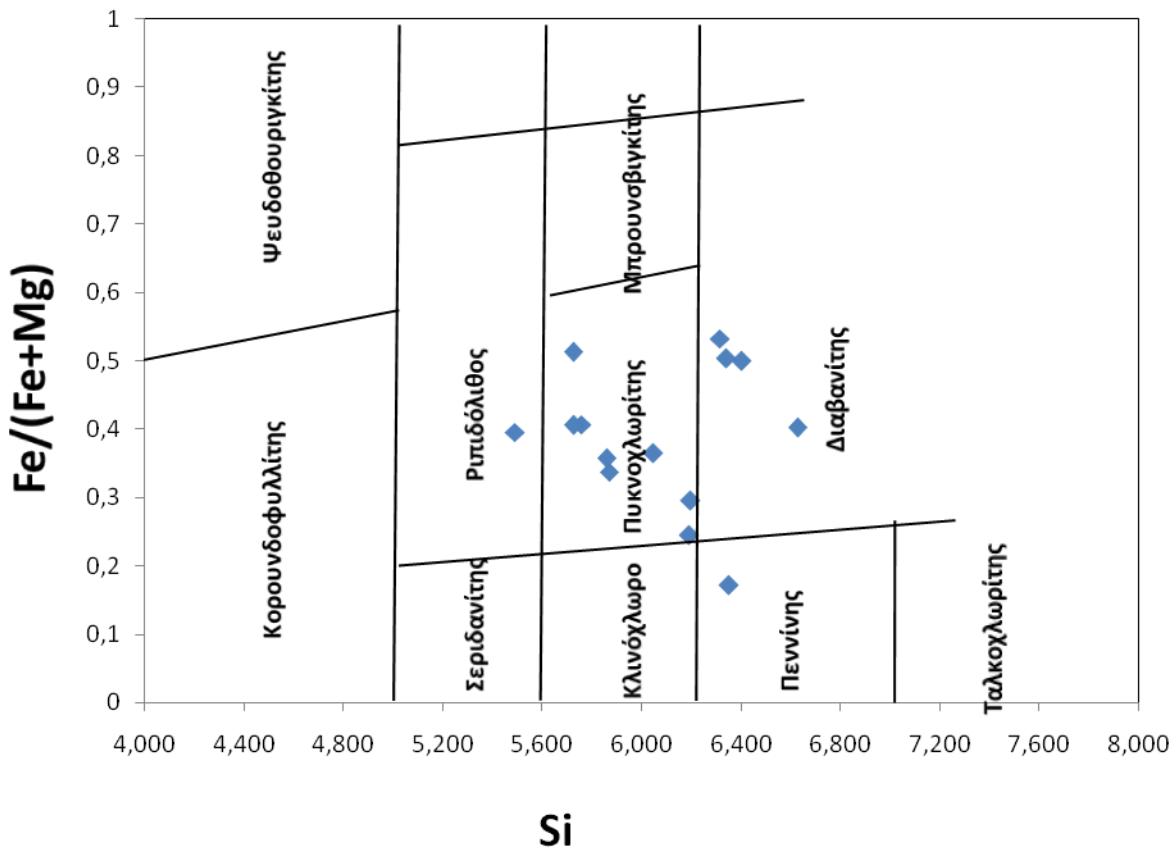
Δείγμα	EL12	EL36	EL36	EL36	EL23	EL23							
Ορυκτό	CHL												
SiO ₂	28,18	26,12	28,87	27,15	29,34	33,02	28,85	31,99	28,26	29,97	29,78	28,24	28,41
TiO ₂	0,03	-	0,15	-	-	0,19	0,19	0,15	-	0,27	0,10	-	0,15
Al ₂ O ₃	22,79	26,26	20,80	19,76	18,64	19,71	17,51	16,91	18,70	19,21	19,82	16,76	20,53
FeO	19,12	15,79	17,16	16,95	14,09	8,84	18,27	17,80	17,20	11,89	22,86	22,34	21,94
MnO	0,26	0,30	0,15	0,31	0,09	0,15	0,07	0,99	-	0,20	-	0,02	0,17
MgO	15,65	13,56	18,89	17,09	18,87	24,06	10,28	14,87	16,80	20,55	11,26	12,39	18,06
CaO	0,48	0,45	0,21	0,27	0,43	0,61	4,33	0,85	0,33	0,28	0,59	0,63	0,06
Na ₂ O	0,26	0,37	0,07	0,27	0,28	0,19	0,26	0,20	0,22	0,07	0,49	0,33	0,12
K ₂ O	0,03	-	0,06	0,05	0,31	0,19	2,53	3,19	0,23	0,13	0,38	0,65	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0,93	-	-	-	-
Total	86,80	82,85	86,36	81,85	82,05	86,96	82,29	86,95	82,67	82,57	85,28	81,36	89,44
													89,50

Αριθμός ιόντων με βάση 28 άτομα O

Si	5,759	5,492	5,870	5,860	6,198	6,354	6,406	6,629	6,048	6,193	6,317	6,341	5,726	5,727
Al	2,241	2,508	2,130	2,140	1,802	1,646	1,594	1,371	1,952	1,807	1,683	1,659	2,274	2,273
Z	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000

Al	3,248	3,998	2,854	2,886	2,838	2,823	2,988	2,758	2,765	2,871	3,272	2,777	2,602	2,590
Ti	0,005	-	0,023	-	-	0,027	0,032	0,023	-	0,042	0,016	-	0,023	0,107
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	0,157	-	-	-	-	-
Mg	4,768	4,250	5,726	5,499	5,942	6,902	3,403	4,593	5,360	6,330	3,561	4,148	5,426	4,350
Fe	3,267	2,776	2,919	3,060	2,489	1,423	3,392	3,084	3,079	2,054	4,055	4,196	3,698	4,582
Mn	0,045	0,053	0,026	0,057	0,016	0,024	0,013	0,174	-	0,035	-	0,004	0,029	0,042
Ca	0,105	0,101	0,046	0,062	0,097	0,126	1,030	0,189	0,076	0,062	0,134	0,152	0,013	0,029
Na	0,103	0,151	0,028	0,113	0,115	0,071	0,112	0,080	0,091	0,028	0,202	0,144	0,047	0,044
K	0,008	-	0,016	0,014	0,084	0,047	0,717	0,843	0,063	0,034	0,103	0,186	-	0,024
X	11,548	11,330	11,636	11,691	11,581	11,443	11,686	11,745	11,592	11,457	11,342	11,606	11,837	11,768

- : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.



Εικόνα Ε1: Προβολή των συστάσεων των χλωριτών ακτίτη λίθου στο διάγραμμα ταξινόμησης και ονοματολογίας του Hey [55].

E.3 Αστριοι

Η ομάδα των αστρίων ανήκει στην κατηγορία των λευκοκρατικών ορυκτών και διακρίνεται σε δύο μεγάλες υποομάδες: τους K-ούχους αστρίους και τα πλαγιόκλαστα. Η στοιχειομετρική κατανομή υπολογίστηκε με βάση 8 άτομα Ο και σύμφωνα με το γενικό χημικό τύπο:



η θέση X καλύπτεται από K, Na, Ca, Ba, Fe, Mg και

η θέση Z καλύπτεται από Si, Al.

Ο Fe θεωρήθηκε όλος ως τρισθενής. Έγιναν 9 μικροαναλύσεις της ομάδας των αστρίων, οι 7 σε τρία δείγματα ακτίτη λίθου (EL12, EL23, EL36) και οι 2 σε ένα δείγμα ωολιθικού ασβεστόλιθου (EL22), και οι οποίες παρατίθενται στον Πίνακα E3.

Πίνακας Ε3: Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις Κ-ούχων αστρίων και αλβίτη από τα δείγματα λίθων του χώρου μελέτης.

Δείγμα	EL12	EL12	EL36	EL23	EL23	EL23	EL23	EL22	EL22
Ορυκτό	KF	KF	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg
SiO ₂	56,68	61,68	68,95	68,41	68,59	69,68	67,69	69,26	67,96
TiO ₂	0,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	25,84	18,45	20,26	20,59	19,86	19,68	19,89	19,59	19,26
Fe ₂ O ₃	2,39	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,55	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	1,89	0,28	0,54	0,28	0,29	0,17	0,26	0,21	0,32
Na ₂ O	0,28	0,31	11,55	11,51	11,68	11,9	11,52	11,85	11,52
K ₂ O	11,87	14,86	0,15	0,15		0,05	-	-	0,10
BaO	-	3,59	-	-	-	-	-	-	-
Σύνολο	99,73	99,32	101,45	100,94	100,42	101,48	99,36	100,91	99,16

Αριθμός ιόντων με βάση 8 άτομα Ο

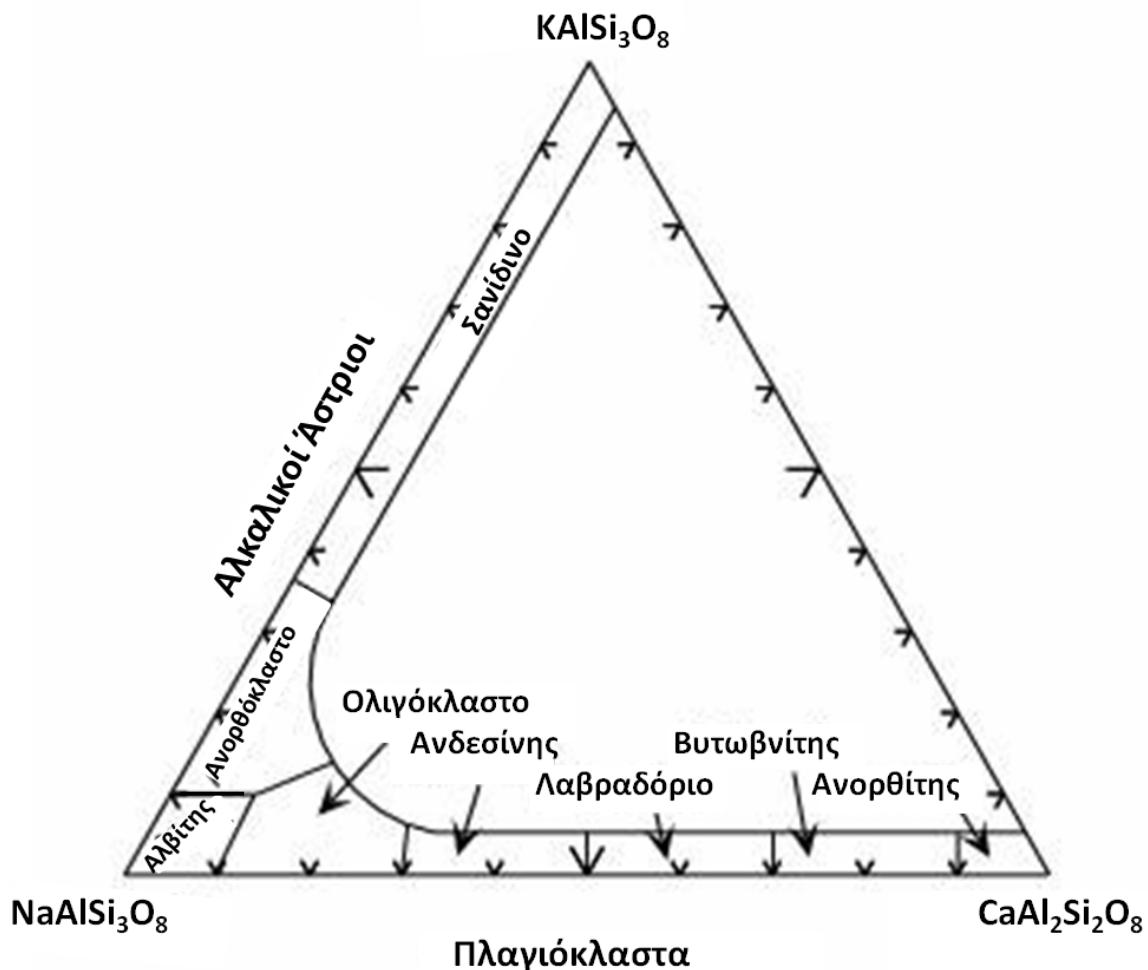
Si	2,625	2,943	2,972	2,962	2,983	2,999	2,976	2,997	2,995
Al	0,375	0,057	0,028	0,038	0,017	0,001	0,024	0,003	0,005
Z	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000

Al	1,036	0,980	1,001	1,013	1,002	0,997	1,006	0,996	0,995
Fe(3)	0,083	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	0,005	0,005	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0,003	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0,038	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	0,094	0,014	0,025	0,013	0,014	0,008	0,012	0,010	0,015
Na	0,025	0,029	0,965	0,966	0,985	0,993	0,982	0,994	0,984
K	0,701	0,904	0,008	0,008	-	0,003	-	-	0,006
Ba	-	0,067	-	-	-	-	-	-	-
X	1,986	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

Or (K)	85,5	89,1	0,8	0,8	0,0	0,3	0,0	0,0	0,6
Ab (Na)	3,1	2,8	96,7	97,8	98,6	98,9	98,8	99,0	97,9
An (Ca)	11,4	1,4	2,5	1,3	1,4	0,8	1,2	1,0	1,5
Cn (Ba)	0,0	6,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

- : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

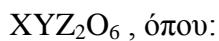
Σε ένα από τα τρία δείγματα ακτίτη λίθου (EL12), οι μαρμαρυγίες χαρακτηρίστηκαν ως Κ-ούχοι άστριοι με περιεκτικότητες 85,5 % σε ορθόκλαστο, 11,4% σε ανορθίτη και 3,1% σε αλβίτη για τη μία ανάλυση και 89,1% σε ορθόκλαστο, 2,8% σε αλβίτη, 1,4% σε ανορθίτη και 6,6% σε κελσιανό (Cn). Στα υπόλοιπα τρία δείγματα ακτίτη και ωολιθικού ασβεστόλιθου οι άστριοι χαρακτηρίστηκαν ως αλβίτες με περιεκτικότητες 96,7% έως 99,0% στο ακραίο μέλος αλβίτη (Εικόνα E2).



Εικόνα Ε2: Διάγραμμα ταξινόμησης και ονοματολογίας των αστρίων.

E.4 Πυρόξενοι

Ο γενικός τύπος των πυροξένων μπορεί να εκφραστεί ως:



η θέση X καλύπτεται από Ca, Mg, Mn, Fe,

η θέση Y καλύπτεται από Mg, Fe, Mn, Al, Cr, Ti και

η θέση Z καλύπτεται από Si και Al.

Η ταξινόμηση των πυροξένων γίνεται με τη βοήθεια τριγωνικού διαγράμματος με ακραία μέλη το βολλαστονίτη, τον ενστατίτη και το φερροσιλίτη. Αναλύθηκε ένας κρύσταλλος πυροξένου σε ένα δείγμα ακτίτη λίθου. Στον Πίνακα E4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης καθώς και η κατανομή των ιόντων στο πλέγμα. Ο υπολογισμός της στοιχειομετρίας έγινε με βάση 6 άτομα O, ενώ ο ολικός σίδηρος θεωρήθηκε δισθενής. Τα ποσοστά συμμετοχής των ακραίων μελών ενστατίτη, βολλαστονίτη και φερροσιλίτη

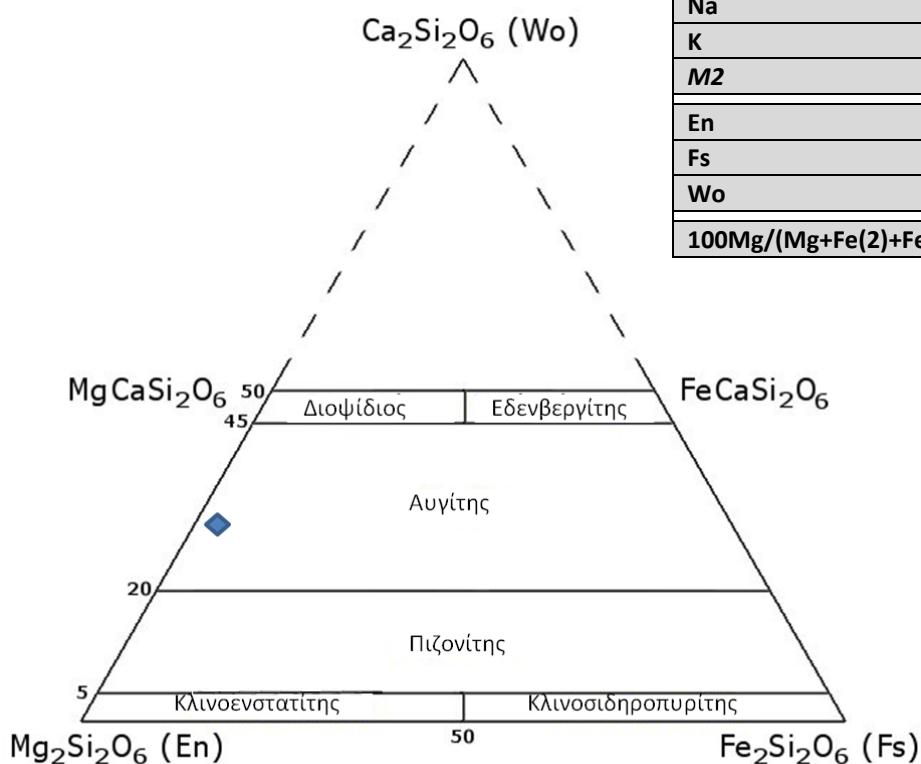
διαμορφώνονται ως 64,7%, 30,8% και 4,4% αντίστοιχα. Η προβολή της σύστασης του στερεού διαλύματος στο διάγραμμα ταξινόμησης των πυροξένων φαίνεται στην Εικόνα E3, από όπου προκύπτει και ότι πρόκειται για αυγίτη.

Πίνακες E4: Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις πυροξένων από τα δείγματα λίθων του χώρου μελέτης.

Δείγμα	EL12
Ορυκτό	CPX
SiO ₂	55,79
TiO ₂	0,12
Al ₂ O ₃	0,21
FeO	2,90
MnO	0,01
MgO	23,92
CaO	15,86
Na ₂ O	0,06
K ₂ O	0,13
Σύνολο	99,00

- : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

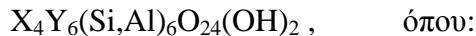
Αριθμός κατιόντων με βάση 6 άτομα Ο	
Si	2,000
Al	-
Fe(3)	-
T	2,000
Al	0,009
Fe(3)	-
Ti	0,003
Cr	-
Ni	-
Mg	0,988
Fe2	-
Mn	-
M1	1,000
Mg	0,291
Fe(2)	0,087
Mn	-
Ca	0,609
Na	0,004
K	0,006
M2	0,997
En	64,7
Fs	4,4
Wo	30,8
100Mg/(Mg+Fe(2)+Fe(3)+Mn)	93,6



Εικόνα E3: Προβολή της σύστασης του πυρόξενου στο διάγραμμα ταξινόμησης και ονοματολογίας των πυροξένων [56].

E.5 Επίδοτο

Ο γενικός τύπος του επιδότου μπορεί να εκφραστεί ως:



η θέση X καλύπτεται από Ca, Mg

και η θέση Y καλύπτεται από Fe³⁺, Al, Cr, Ti.

Τα δύο ακραία μέλη είναι το επίδοτο και ο κλινοζωισίτης. Στο πλέγμα του κλινοζωισίτη υπάρχει μόνο ο Fe, ενώ το επίδοτο περιέχει και Al. Αναλύθηκαν 5 κρύσταλλοι επιδότου, οι 3 σε τρία δείγματα ακτίη λίθου (EL12, EL23, EL36), ένας σε δείγμα ελευσινιακού ασβεστόλιθου (EL34) και ένας σε δείγμα ωολιθικού ασβεστόλιθου (EL22). Υπολογίστηκε η περιεκτικότητα στο πιστακιτικό μόριο για καθέναν από τους κρυστάλλους σύμφωνα με τον τύπο: $Ps (\text{πιστακιτικό μόριο}) = 100 * Fe / (Fe + Al)$

και προέκυψε η τιμή 36,254% για τον ελευσινιακό ασβεστόλιθο, 25,693% για τον ωολιθικό ασβεστόλιθο, ενώ για τα δείγματα ακτίη λίθου τα ποσοστά διαμορφώθηκαν ως εξής: 16,617%, 28,645% και 36,254%.

Πίνακας E5: Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις επιδότου από τα δείγματα λίθων του χώρου μελέτης.

Δείγμα	EL34	EL12	EL36	EL23	EL22
Ορυκτό	EP	EP	EP	EP	EP
SiO ₂	36,26	37,98	37,44	38,18	37,86
TiO ₂	0,04	0,08	0,11	0,16	0,17
Al ₂ O ₃	20,23	22,68	21,68	26,72	23,95
Fe ₂ O ₃	18,02	14,26	15,24	8,34	12,97
MnO	0,02	-	-	0,12	-
MgO		0,05	0,13	0,03	0,27
CaO	22,31	23,09	22,95	23,50	23,52
Na ₂ O	0,08	0,16	0,11	0,25	-
K ₂ O	0,10	-	0,18	0,03	-
Σύνολο	97,06	98,30	97,84	97,33	98,74
Αριθμός ιόντων με βάση 8 άτομα Ο					
Si	5,935	6,039	6,016	6,009	5,969
Ti	0,005	0,010	0,013	0,019	0,020
Al	3,902	4,250	4,106	4,957	4,451
Fe	2,219	1,706	1,843	0,988	1,539
Mn	0,003	-	-	0,016	-
Mg	-	0,012	0,031	0,007	0,063
Ca	3,912	3,933	3,951	3,963	3,973
Na	0,025	0,049	0,034	0,076	-
K	0,021	-	0,037	0,006	-

- : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

E.6 Ανθρακικά ορυκτά

Τα ορυκτά με κύριο χαρακτηριστικό την ανθρακική ρίζα (CO_3^{2-}), αποτελούν την κύρια φάση του συνόλου των λίθων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Αναλύθηκαν συνολικά 65 κρύσταλλοι ασβεστίτη (Πίνακας E6 α-ε), οι 27 σε δείγματα ωολιθικού ασβεστόλιθου (EL21, EL22), 15 σε δείγματα ελευσινιακού ασβεστόλιθου (EL19, EL20, EL34), 8 από ακτίτη λίθο (EL12, EL23, EL36), 1 από δολομιτικό μάρμαρο (EL16) και από 2 από τα μάρμαρα Υμηττού (EL17) και Πεντέλης (EL50). Για τον ελευσινιακό ασβεστόλιθο, οι χημικές αναλύσεις δίνουν περιεκτικότητες σε MgO από 0-0,62% ενώ σε Fe_2O_3 από 0-0,20%.

Πίνακας Ε6α: Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις ανθρακικών ορυκτών από τα δείγματα λίθων του χώρου μελέτης.

Δείγμα	EL19	EL 20	EL 34	EL 34										
Ορυκτό	CC													
SiO_2	0,01	0,05	0,11	0,03	0,05	0,88	0,28	0,46	0,08	-	-	0,15	0,05	0,06
TiO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,06	-	-	-	-
Al_2O_3	-	0,20	0,06	-	-	0,60	-	0,28	0,01	0,04	-	-	0,06	0,02
Fe_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	0,13	0,05	-	0,20	-
MnO	-	-	-	-	-	-	-	0,13	0,04	-	0,07	-	0,01	0,02
MgO	0,15	0,62	0,04	0,36	0,15	0,17	0,21	0,01	-	0,26	0,19	0,06	-	0,10
CaO	54,61	53,49	55,02	53,83	53,30	52,33	54,84	51,95	52,67	52,34	51,97	52,35	53,39	54,02
Na_2O	0,16	-	0,06	0,05	0,06	-	0,09	-	0,17	0,08	0,03	-	0,13	-
K_2O	-	0,01	-	-	-	0,07	0,04	-	-	0,03	-	-	-	0,01
Σύνολο	54,93	54,37	55,29	54,27	53,56	54,05	55,46	53,00	53,01	52,94	52,31	52,56	53,84	54,23

Αριθμός ιόντων με βάση 3 άτομα Ο

Si	0,001	0,003	0,006	0,002	0,003	0,045	0,014	0,024	0,004	-	-	0,008	0,003	0,003
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	0,002	0,002	-	-	-	-
Al	0,000	0,012	0,004	0,000	0,000	0,036	0,000	0,017	0,001	0,002	0,000	0,000	0,004	0,001
Fe(3)	-	-	-	-	-	-	-	0,007	-	0,005	0,002	-	0,008	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	0,006	0,002	-	0,003	-	-	0,001
Mg	0,011	0,047	0,003	0,028	0,012	0,013	0,016	0,001	-	0,020	0,015	0,005	-	0,008
Ca	2,980	2,929	2,978	2,967	2,980	2,842	2,950	2,909	2,977	2,958	2,977	2,979	2,971	2,983
Na	0,016	-	0,006	0,005	0,006	-	0,009	-	0,017	0,008	0,003	-	0,013	-
K	-	0,001	-	-	-	0,005	0,003	-	-	0,002	-	-	-	0,001
Σύνολο	3,007	2,992	2,996	3,001	3,000	2,940	2,992	2,964	3,003	2,999	3,001	2,992	2,998	2,997

- : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

Για τον ακτίτη λίθο οι περιεκτικότητες σε MgO και Fe₂O₃ κυμαίνονται από 0-0,85% και από 0-0,89% αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα ποσοστά για τα μάρμαρα Υμηττού και Πεντέλης διαμορφώνονται ως εξής: 0,04-0,21% και 0 για τα δείγματα μαρμάρου Υμηττού και 0,88-0,89% και 0,14-0,15% για τα δείγματα Πεντελικού μαρμάρου. Σημειώνεται η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα του μαρμάρου Πεντέλης και του ακτίτη λίθου σε Mg.

Πίνακας Ε6β: συνέχεια....

Δείγμα	EL 34	EL12	EL12	EL12	EL12	EL 23	EL 23	EL36	EL36	EL16	EL 17	EL 17	EL 50	EL 50
Ορυκτό	Cc													
SiO ₂	0,11	0,02	0,15	0,03	0,01	0,67	0,21	-	0,04	-	0,02	0,12	0,01	-
TiO ₂	-	0,10	-	0,10	0,05	-	0,06	-	-	0,45	-	0,21	-	-
Al ₂ O ₃	0,04	-	-	0,03	0,30	-	0,02	0,01	-	0,03	0,09	0,25	0,15	0,07
Fe ₂ O ₃	0,01	-	0,04	0,05	0,89	-	-	-	-	-	-	-	0,14	0,15
MnO	-	-	-	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	0,24	-
MgO	0,18	0,45	0,66	0,29	0,46	-	0,85	0,12	0,67	0,11	0,04	0,21	0,89	0,88
CaO	52,23	51,71	52,45	51,16	51,26	53,41	55,63	53,23	52,87	54,12	51,86	52,37	52,68	54,12
Na ₂ O	0,26	0,07	-	-	-	-	0,03	0,05	-	-	0,01	-	-	-
K ₂ O	0,07	-	0,08	0,02	0,68	-	0,08	-	-	0,10	-	0,11	0,07	0,03
Σύνολο	52,90	52,35	53,38	52,01	53,65	54,08	56,88	53,41	53,58	54,81	52,02	53,27	54,18	55,25

Αριθμός ιόντων με βάση 3 άτομα Ο

Si	0,006	0,001	0,008	0,002	0,001	0,034	0,010	-	0,002	-	0,001	0,006	0,001	-
Ti	-	0,004	-	0,004	0,002	-	0,002	-	-	0,017	-	0,008	-	-
Al	0,002	-	-	0,002	0,018	-	0,001	0,001	-	0,002	0,006	0,015	0,009	0,004
Fe(3)	-	-	0,002	0,002	0,035	-	-	-	-	-	-	-	0,005	0,006
Mn	-	-	-	0,015	-	-	-	-	-	-	-	-	0,010	0,000
Mg	0,014	0,036	0,051	0,023	0,036	0,000	0,062	0,009	0,052	0,008	0,003	0,016	0,068	0,066
Ca	2,954	2,951	2,928	2,944	2,857	2,931	2,908	2,987	2,944	2,951	2,986	2,928	2,896	2,918
Na	0,027	0,007	-	-	-	-	0,003	0,005	-	-	0,001	-	-	-
K	0,005	-	0,005	0,001	0,045	-	0,005	-	-	0,006	-	0,007	0,005	0,002
Σύνολο	3,008	2,999	2,994	2,993	2,993	2,966	2,991	3,002	2,998	2,985	2,997	2,981	2,995	2,996

- : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

Συνεχίζοντας, ο ωολιθικός ασβεστόλιθος βρέθηκε με περιεκτικότητες 0,07-0,81% σε MgO και 0-0,38% σε Fe₂O₃.

Πίνακας Ε6γ: συνέχεια....

Δείγμα	EL 21													
Ορυκτό	Cc													
SiO ₂	0,05	0,02	0,08	1,66	-	0,06	0,15	-	0,18	0,38	0,33	0,61	0,48	-
TiO ₂	0,16	0,02	-	0,10	-	-	0,14	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0,04	0,13	-	0,73	-	0,07	0,00	-	-	0,23	0,38	0,32	0,11	-
Fe ₂ O ₃	0,07	0,06	0,23	0,38	0,21	-	-	0,01	-	-	-	0,20	0,20	-
MnO	-	0,06	-	-	0,07	-	-	0,12	0,02	-	0,02	0,09	-	0,16
MgO	0,26	0,24	0,12	0,34	0,15	0,07	0,18	0,24	0,21	0,11	0,38	0,33	0,33	0,38
CaO	52,63	52,16	53,26	51,12	52,34	52,96	53,64	52,42	54,21	52,01	52,90	54,53	55,46	56,09
Na ₂ O	-	-	0,28	0,09	0,01	0,08	0,13	0,15	0,22	0,06	0,34	0,12	0,20	-
K ₂ O	-	-	0,01	0,07	0,07	0,08	0,03	-	0,15	0,09	0,07	0,15	0,08	0,07
Total	53,21	52,69	53,98	54,49	52,85	53,32	54,27	52,94	54,99	52,88	54,42	56,35	56,86	56,70

Αριθμός ιόντων με βάση 3 άτομα Ο

Si	0,003	0,001	0,004	0,082	-	0,003	0,008	-	0,009	0,020	0,017	0,030	0,023	-
Ti	0,006	0,001	-	0,004	-	-	0,005	-	-	-	-	-	-	-
Al	0,002	0,008	-	0,043	0,000	0,004	-	-	-	0,014	0,023	0,018	0,006	-
Fe(3)	0,003	0,002	0,009	0,014	0,008	-	-	-	-	-	-	0,007	0,007	-
Mn	-	0,003	-	-	0,003	-	-	0,005	0,001	-	0,001	0,004	-	0,007
Mg	0,020	0,019	0,009	0,025	0,012	0,005	0,014	0,019	0,016	0,009	0,029	0,024	0,024	0,028
Ca	2,954	2,959	2,955	2,711	2,970	2,975	2,953	2,967	2,949	2,924	2,884	2,863	2,897	2,963
Na	-	-	0,028	0,009	0,001	0,008	0,013	0,015	0,022	0,006	0,034	0,011	0,019	-
K	-	-	0,001	0,004	0,005	0,005	0,002	-	0,010	0,006	0,005	0,009	0,005	0,004
Σύνολο	2,988	2,993	3,006	2,892	2,999	3,001	2,994	3,007	3,007	2,979	2,991	2,968	2,982	3,002

- : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

Τέλος, αναλύθηκαν 15 κρύσταλλοι δολομίτη, εκ των οποίων οι 13 ανήκουν σε δείγματα ακτίτη λίθου (EL12, EL36), 1 σε ωολιθικό ασβεστόλιθο (EL22) και 1 σε δολομιτικό μάρμαρο (EL16). Για τον ακτίτη λίθο τα ποσοστά σε MgO κυμαίνονται από 17,80-22,02% ενώ σε CaO από 26,83-31,06%. Αντιστοίχως, ο κρύσταλλος δολομίτη σε δείγμα ωολιθικού ασβεστόλιθου περιέχει 23,31% MgO και 30,87% CaO, ενώ το δολομιτικό μάρμαρο εμφανίζει περιεκτικότητες 21,09% σε MgO και 30,49% σε CaO.

Πίνακας Ε6δ: συνέχεια....

Δείγμα	EL 21	EL22	EL22	EL22	EL22	EL22	EL 22	EL22	EL 21	EL 12				
Ορυκτό	Cc	D												
SiO₂	0,18	-	-	0,12	-	-	0,09	0,09	0,25	0,09	0,09	0,06	0,48	0,12
TiO₂	0,01	-	-	-	-	0,32	0,04	0,06	-	0,05	-	-	-	-
Al₂O₃	0,12	0,06	0,23	-	-	0,22	0,06	0,11	0,23	0,67	0,13	0,15	0,11	0,76
Fe₂O₃	0,01	0,10	0,10	0,15	0,02	0,06	-	0,09	-	0,19	-	-	0,20	0,72
MnO	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,26	0,25	0,57	0,63	0,58	0,63	0,18	0,33	0,81	0,62	0,36	0,37	0,33	19,95
CaO	51,84	53,70	52,11	52,39	52,44	51,78	53,42	54,06	54,13	53,93	53,95	54,24	55,46	28,65
Na₂O	0,24	0,20	-	-	0,23	0,14	-	0,09	0,04	-	0,28	0,14	0,20	0,26
K₂O	0,04	0,03	-	-	0,04	-	0,02	0,05	0,01	-	0,07	0,02	0,08	0,06
Σύνολο	52,77	54,34	53,01	53,29	53,31	53,15	53,81	54,88	55,47	55,55	54,88	54,98	56,86	50,52

Αριθμός ιόντων με βάση 3 άτομα Ο

Si	0,009	-	-	0,006	-	-	0,005	0,005	0,012	0,004	0,005	0,003	0,023	0,006
Ti	-	-	-	-	-	0,013	0,002	0,002	-	0,002	-	-	-	-
Al	0,007	0,004	0,014	-	-	0,014	0,004	0,007	0,014	0,039	0,008	0,009	0,006	0,043
Fe(3)	-	0,004	0,004	0,006	0,001	0,002	-	0,003	-	0,007	-	-	0,007	0,026
Mn	0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0,020	0,019	0,045	0,049	0,045	0,049	0,014	0,025	0,060	0,046	0,027	0,028	0,024	1,413
Ca	2,923	2,959	2,928	2,930	2,941	2,895	2,967	2,940	2,892	2,872	2,936	2,945	2,897	1,459
Na	0,024	0,020	-	-	0,023	0,014	-	0,009	0,004	-	0,028	0,014	0,019	0,024
K	0,003	0,002	-	-	0,003	-	0,001	0,003	0,001	-	0,005	0,001	0,005	0,004
Ni	0,008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σύνολο	3,000	3,007	2,991	2,991	3,013	2,987	2,993	2,994	2,983	2,970	3,008	3,000	2,982	2,974

- : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

Πίνακας Ε6ε: συνέχεια....

Δείγμα	EL 12	EL 36	EL16	EL22										
Ορυκτό	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
SiO ₂	0,06	0,85	-	0,31	0,69	0,01	0,87	0,19	0,26	0,87	0,39	0,21	0,44	0,28
TiO ₂	0,03	-	0,16	0,03	0,15	0,05	0,04	-	0,09	-	0,15	0,10	-	0,05
Al ₂ O ₃	1,29	1,14	0,13	-	0,51	0,30	0,64	0,10	1,91	0,44	0,70	0,23	-	0,11
Fe ₂ O ₃	0,94	2,98	0,15	0,19	1,30	0,72	0,90	-	2,37	0,03	0,61	-	0,49	-
MnO	-	-	0,17	0,11	-	0,11	0,03	-	-	0,08	0,22	0,09	-	-
MgO	20,24	20,70	19,90	20,15	19,88	17,80	19,68	22,02	18,36	19,08	18,52	19,77	21,09	23,31
CaO	28,36	26,83	29,72	29,54	27,68	31,06	29,35	28,89	28,65	30,91	29,63	30,67	30,49	30,87
Na ₂ O	0,17	0,57	-	0,14	0,12	0,14	0,25	0,32	0,14	0,42	0,39	0,29	0,26	-
K ₂ O	0,18	0,19	-	0,08	0,27	-	0,10	-	0,37	0,12	0,13	-	0,07	0,10
Σύνολο	51,27	53,26	50,23	50,55	50,60	50,19	51,86	51,52	52,15	51,95	50,74	51,36	52,84	54,72

Αριθμός ιόντων με βάση 3 άτομα Ο

Si	0,003	0,038	-	0,015	0,033	-	0,040	0,009	0,012	0,040	0,019	0,010	0,020	0,012
Ti	0,001	-	0,006	0,001	0,005	0,002	0,001	-	0,003	-	0,005	0,004	-	0,002
Al	0,071	0,060	0,007	-	0,028	0,017	0,035	0,005	0,104	0,024	0,039	0,013	-	0,006
Fe(3)	0,033	0,100	0,005	0,007	0,046	0,026	0,031	-	0,082	0,001	0,022	-	0,017	-
Mn	-	-	0,007	0,004	-	0,005	0,001	-	-	0,003	0,009	0,004	-	-
Mg	1,407	1,374	1,429	1,434	1,399	1,295	1,353	1,523	1,260	1,320	1,316	1,389	1,433	1,517
Ca	1,417	1,280	1,534	1,511	1,400	1,624	1,450	1,436	1,414	1,536	1,513	1,548	1,489	1,444
Na	0,015	0,049	-	0,013	0,011	0,013	0,022	0,029	0,013	0,038	0,036	0,026	0,023	-
K	0,011	0,011	-	0,005	0,016	-	0,006	-	0,022	0,007	0,008	-	0,004	0,006
Σύνολο	2,957	2,912	2,988	2,990	2,938	2,982	2,940	3,003	2,909	2,970	2,967	2,993	2,985	2,986

- : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ V

ΣΤ. ΦΘΟΡΕΣ

ΣΤ1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΦΘΟΡΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται τα είδη των φθορών που χαρακτηρίζουν τα αρχιτεκτονικά μέλη του Ιερού της Δήμητρος, με βάση τη μακροσκοπική παρατήρηση. Συνήθως οι φθορές δεν προέρχονται μόνο από μία πηγή αλλά υπάρχει συνέργεια αιτιών.

Η πρώτη μορφή διάβρωσης που παρατηρεί κανείς με την είσοδό του στο χώρο είναι οι μαυρισμένες κοιλότητες που υπάρχουν στο μαρμάρινο δάπεδο της αυλής και αποτελούν σκληρές κρούστες με μεγάλη συνοχή με το υπόστρωμα. Παρατηρούνται και σε άλλες κοιλότητες των δαπέδων καθώς και σε λαξευμένα μάρμαρα και ασβεστόλιθους. Σύμφωνα με τη Μπισμπίκου [11], πρόκειται για τσιμεντιτικές επικαλύψεις που διαβρώνουν το πέτρωμα με τη δημιουργία κοιλοτήτων λόγω μηχανικής πίεσης, κατά τη σκλήρυνσή τους (Εικόνα ΣΤ1).

Ένα άλλο γενικευμένο φαινόμενο που παρατηρείται είναι η χρωματική αλλοίωση των ελεύθερων επιφανειών των λίθων (που έρχονται σε επαφή με τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα) από διάφορες αιτιολογίες που περιλαμβάνουν τους βιοαποικισμούς και τη δημιουργία αντιασθητικών κηλίδων, την επικάθιση αιθάλης και αιωρούμενων σωματιδίων, φερτών υλικών, χώματος, το σχηματισμό κρουστών κ.λ.π. Υπάρχει μία ποικιλία χρωματισμών των επιφανειών ανάλογα με την επικάθιση και με το υπόστρωμα.

Η βιοδιάβρωση, σύμφωνα και με τον ορισμό που έχει υιοθετηθεί σε αυτό το κείμενο, αποτελεί συνδυασμό της φυσικοχημικής ή μηχανικής δράσης μικροοργανισμών και άλλων μορφών φθοράς που συμβαίνουν ταυτόχρονα και στο ίδιο σημείο του πετρώματος. Οι βιολογικές αποικίες αποτελούνται συνήθως από ένα μίγμα διαφορετικών τύπων μικροοργανισμών όπως βακτήρια, κυανοβακτήρια, φύκη, μύκητες και λειχήνες, ενώ μπορεί επίσης να συνυπάρχουν βρύα και ανώτερα φυτά. Στον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας, σε πρώτη φάση, παρατηρούνται βιολογικές αποικίες σε απολύτως επιφανειακά μέρη του λίθου, κάποιες φορές σε τέτοια έκταση που καλύπτεται όλη η επιφάνεια και δεν υπάρχει η δυνατότητα διάκρισης του λιθότυπου που τις φιλοξενεί (Εικόνα ΣΤ2). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το χρωματισμό των πετρωμάτων συνήθως με πράσινες, φαιές, λευκές και καφέ και πορτοκαλί κηλίδες που σχετίζονται με βιολογικό υλικό. Σε δεύτερο επίπεδο, μικροοργανισμοί εισχωρούν σε ρωγμές ή σημεία ασυνέχειας του πετρώματος, όπου υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες υγρασίας και ηλιακής ακτινοβολίας για να αναπτυχθούν. Η έκκριση οξεών ή άλλων ενώσεων που πρυκύπτουν από τη μεταβολική δραστηριότητα των

μικροοργανισμών μπορεί να ενισχύσουν τη ρηγμάτωση με χημικό ή/και μηχανικό τρόπο. Εκτός από ρωγμές, μπορεί να δημιουργηθούν οπές (κυψέλωση), αποφλοιώσεις, απολεπίσεις, ζαχαροποίηση (βλ. Κεφάλαιο Α8), μορφές φθοράς που παρατηρούνται αρκετά συχνά και σε διάφορα σημεία του χώρου μελέτης.



Εικόνα ΣΤ1: 1. Επικαθίσεις σε λαξευμένες κοιλότητες γλυπτών ή σε φυσικές κοιλότητες που το ύψος τους φθάνει το μέγιστο ύψος του νερού που εγκλωβίζεται. Δημιουργία σκληρής τσιμεντίτικής κρούστας. 2: Ανάπτυξη μικροοργανισμών και δημιουργία μικροοπών. 3: Λευκές αποπλυμένες επιφάνειες στον ελευσινιακό ασβεστόλιθο. 4: Ανάπτυξη φυτών στους αρμούς μεταξύ των μαρμάρινων πλακών της αυλής.



Εικόνα ΣΤ2: Βιοδιάβρωση με συνύπαρξη πιθανά βρυόφυλλων, φυκών και λειχηνών (μάρμαρο Πεντέλης).

Σημειώθηκαν χαρακτηριστικές περιπτώσεις επιφανειακής βιοδιάβρωσης σε μάρμαρο Πεντέλης, σύμφωνης με τον προσανατολισμό των πλευρών του· έτσι, οι πλευρές που επηρέαζε η ηλιακή ακτινοβολία για περισσότερες ώρες την ημέρα, παρουσίαζαν μειωμένη έως μηδενική ανάπτυξη βιολογικής δραστηριότητας σε σχέση με τις υπόλοιπες πλευρές (Εικόνα ΣΤ3). Αυτή η παρατήρηση αποτελεί ένδειξη της εξάρτησης της βιοδραστηριότητας σε ένα λίθο από τις συνθήκες υγρασίας και ακτινοβολίας που επικρατούν.



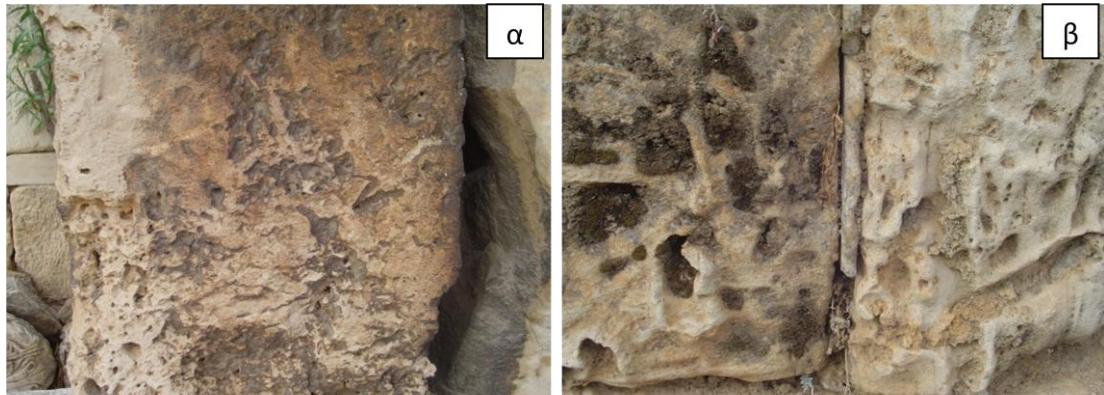
Εικόνα ΣΤ3: Απολέπιση, ζαχαροειδής φθορά και βιοδιάβρωση κίονα (μάρμαρο Πεντέλης). Το φαινόμενο παρατηρήθηκε μόνο στην πλευρά του κίονα που επικρατούν χαμηλά επίπεδα ηλιακής ακτινοβολίας.

Στη βιοδιάβρωση περιλαμβάνεται τέλος η ανάπτυξη ανώτερων φυτών μεταξύ αρμών ή μέσα στους λίθους (Εικόνα ΣΤ4) που, όπως και στην περίπτωση των μικροοργανισμών, επηρεάζει το πέτρωμα με χημικό και μηχανικό τρόπο (έκριση μεταβολιτών, ανάπτυξη ρωγμών).

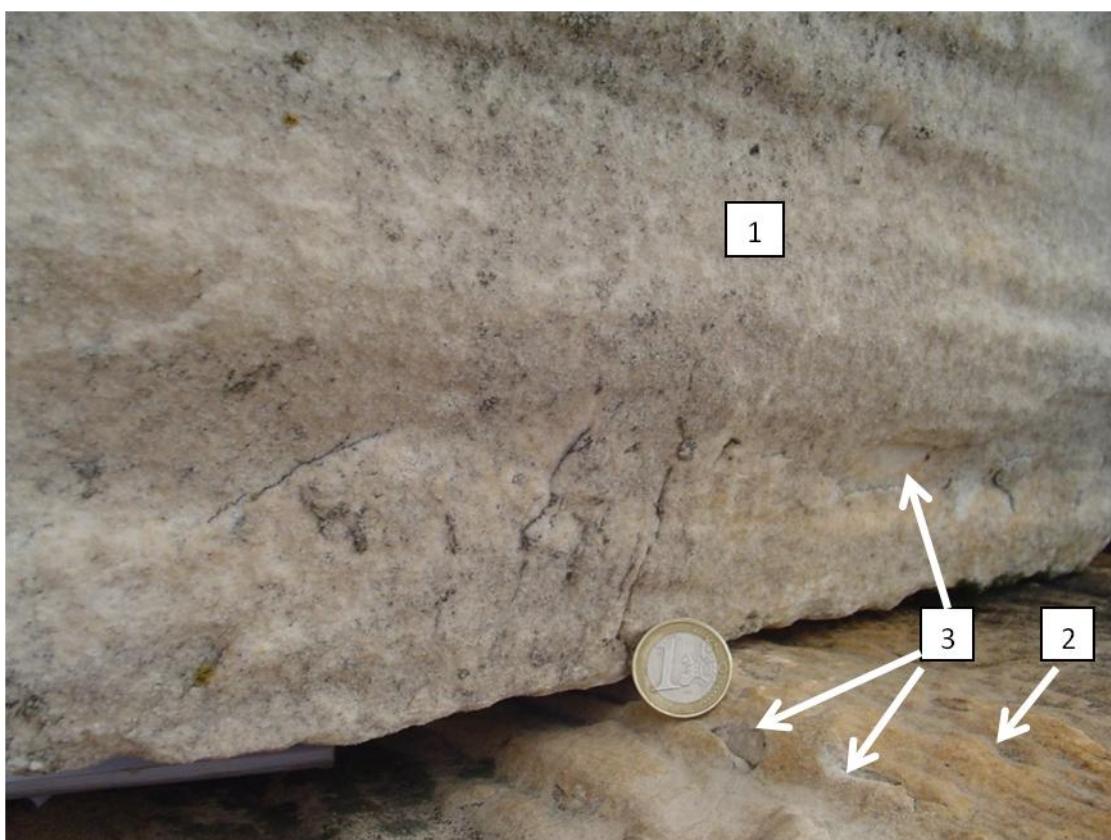


Εικόνα ΣΤ4: Κυψέλωση, δημιουργία κρατήρων και ανάπτυξη φυτών σε σημεία των αρμών του τείχους· διαφοροποίηση στο βαθμό απομείωσης ανάλογα με το είδος του λίθου· χρωματική αλλαγή (μαύρισμα επιφανειών).

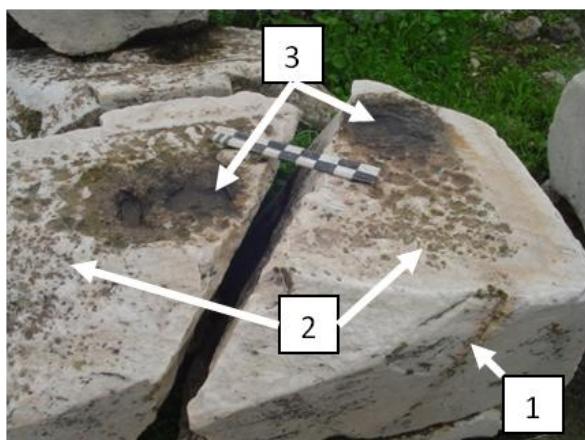
Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι η κυψέλωση, η ζαχαροποίηση, η αποφλοίωση και η απολέπιση υπάρχουν ως μορφές φθοράς στο χώρο και ανεξάρτητα από βιολογικούς παράγοντες. Ειδικά η κυψέλωση παρατηρήθηκε σε έντονο βαθμό σε τείχος στην ανατολική πλευρά του χώρου με τη δημιουργία κρατήρων και τη σαφή απομείωση του αρχικού υλικού (Εικόνα ΣΤ4) αλλά και σε μαρμάρινα αρχιτεκτονικά μέλη (Εικόνα ΣΤ5). Η ζαχαροποίηση, ένα είδος διαφορικής φθοράς, συναντάται χαρακτηριστικά σε μάρμαρα επιφανειακά ως μοναδικό φαινόμενο ή υπο-επιφανειακά σε συνδυασμό με απολεπίσεις ή αποφλοιώσεις (Εικόνα ΣΤ6). Άλλο είδος διαφορικής φθοράς που συναντάμε είναι η διάβρωση με βελονισμούς, που οδηγεί σε απομείωση του αρχικού υλικού (Εικόνα ΣΤ7).



Εικόνα ΣΤ5: Πεντελικό μάρμαρο. α: Κυψέλωση, απομείωση, μαύρη κρούστα και χρωματική αλλοίωση. β: Βιοδιάβρωση, ανάπτυξη φυτών και κυψέλωση.



Εικόνα ΣΤ6: Συνέργεια βιολογικής φθοράς (σε ρωγμές) και άλλων μορφών διάβρωσης σε Πεντελικό μάρμαρο. 1: Ζαχαροειδής φθορά (διάβρωση με βελονισμούς) και μαύρη επικάθιση (πιθανά αιθάλης): τοπική δημιουργία προϊόντων διάβρωσης. 2: Εξωτερικά αλλοίωση χρώματος – πορτοκαλοκίτρινη πάτινα. 3: Αποφλοίωση του μαρμάρου.



Εικόνα ΣΤ7: Πεντελικό μάρμαρο. 1: Βιοδιάβρωση (ανάπτυξη πράσινων αποικιών μικροοργανισμών) και αποφλοίωση. 2: Βιοδιάβρωση, διάβρωση με βελονισμούς. 3: Τσιμεντιτικές κρούστες.

Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε μία πληθώρα φαινομένων που δε συνδέονται με μικροοργανισμούς αλλά με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον και ενίστε με την ατμοσφαιρική ρύπανση και που χαρακτηρίζονται ως επικαθίσεις, αποθέσεις και κρούστες. Ο όρος «αποθέσεις» χρησιμοποιείται σχεδόν ταυτόσημα με τον όρο «επικαθίσεις» σε αυτό το κείμενο, ενώ οι κρούστες αφορούν σχηματισμούς οι οποίοι είτε έχουν μεγάλη σκληρότητα και συνεκτικότητα και είναι καλά προσκολλημένοι στο υπόστρωμα, είτε αποτελούν λεπτές φλούδες κάποιου υλικού με εμφανή διαφοροποίηση από το λίθο πάνω στον οποίο έχουν σχηματιστεί. Πάντως, ο όρος «κρούστες» περιέχει και την έννοια της χημικής ή ορυκτοχημικής διαφοροποίησης της επιφάνειας από το υπόστρωμα, κάτι που μακροσκοπικά φαίνεται ως μεταβολή στην υφή που οδηγεί σε αποφλοιώσεις, απολεπίσεις ή θραύση. Εντέλει, οι κρούστες προέρχονται είτε από χημικές δράσεις που συμβαίνουν μεταξύ ατμόσφαιρας και λίθου είτε από την ιζηματοποίηση υλικών που επικάθονται σε διάφορες επιφάνειες. Αντίθετα, οι αποθέσεις αποτελούν πάντα εξωγενές υλικό που βρίσκεται σε αρχικά στάδια ιζηματοποίησης και έτσι δεν έχει μετατραπεί ακόμη σε κρούστα. Είναι χώμα, φερτά υλικά, ρύποι (οργανικοί και ανόργανοι), που μπορούν να αφαιρεθούν χωρίς να επιφέρουν βλάβη στο λίθινο υπόστρωμα. Οι αποθέσεις δεν αποκλείεται να είναι και βιολογικές.

Πιο σημαντική και ευρέως γνωστή περίπτωση κρούστας αποτελούν οι γυψοποιημένες επιφάνειες οι οποίες σχηματίζονται σε έντονα ρυπασμένο ατμοσφαιρικό περιβάλλον (βλ. Κεφάλαιο Α7.2 για μηχανισμό). Πρόκειται για περιοχές στις οποίες δεν υπάρχει ελεύθερη ροή του νερού της βροχής παρά μόνο αρκετή υγρασία ώστε να μετατραπεί ο ασβεστίτης σε γύψο κατά την αντίδρασή του με το θειϊκό οξύ. Αποκτούν ανώμαλη υφή, είναι σκληρές και έχουν σκούρο χρώμα λόγω των σωματιδίων που εγκλωβίζουν (ρύποι). Αποτελούν αντιαισθητικά σημεία των μαρμάρινων αρχιτεκτονικών στοιχείων και καλλιτεχνημάτων που

δύσκολα αντιμετωπίζονται όταν το υπόστρωμα έχει γλυπτές λεπτομέρειες. Στον αρχαιολογικό χώρο που μελετάται, αυτές οι κρούστες παρατηρήθηκαν μακροσκοπικά σε Πεντελικό μάρμαρο και στον *in situ* ελευσινιακό ασβεστόλιθο. Μαρμάρινα δομικά στοιχεία (Εικόνα ΣΤ8α) και διακοσμητικά γλυπτά αντικείμενα (Εικόνα ΣΤ8β) λεκιάζονται σε μεγάλο βαθμό από μία παχιά κρούστα που σχηματίζεται σε «κρυφά» σημεία του λίθου. Το ίδιο φαινόμενο έχει λάβει μεγαλύτερη έκταση στην περιοχή του Πλουτωνείου, μία σπηλιά στο φυσικό βράχο, όπου η κοίλη επιφάνεια του πετρώματος προστατεύεται μεν από την απ' ευθείας ροή των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων, όμως εγκλωβίζει υγρασία καθώς κάποιες ποσότητες νερού εισέρχονται στο επάνω εσωτερικό μέρος της και δημιουργούν τις κατάλληλες συνθήκες ώστε να επιτευχθεί η γυψοποίηση (Εικόνα ΣΤ8γ).



Εικόνα ΣΤ8: Μαύρη κρούστα – γυψοποιημένη επιφάνεια σε μαρμάρινες (Πεντέλης: α,β) και ασβεστολιθικές (ελευσινιακός: γ) επιφάνειες (βέλη). όλα τα σημεία ανάπτυξης της κρούστας προστατεύονται από την απόπλυση με βρόχινο νερό.

Άλλες περιπτώσεις αφορούν σε διάφορες άλλες κρούστες ή αλλοιωμένες χρωματικά επιφάνειες (π.χ. λευκές, καστανές) (Εικόνα ΣΤ9), χαλαρές αποθέσεις, δηλαδή συγκεντρωμένο υλικό σε επιφανειακά σημεία πριν αυτό ιζηματοποιηθεί, αποπλυμένες (Εικόνα ΣΤ1.1) και τέλος ιζηματοποιημένες επιφάνειες (Εικόνα ΣΤ1.3).

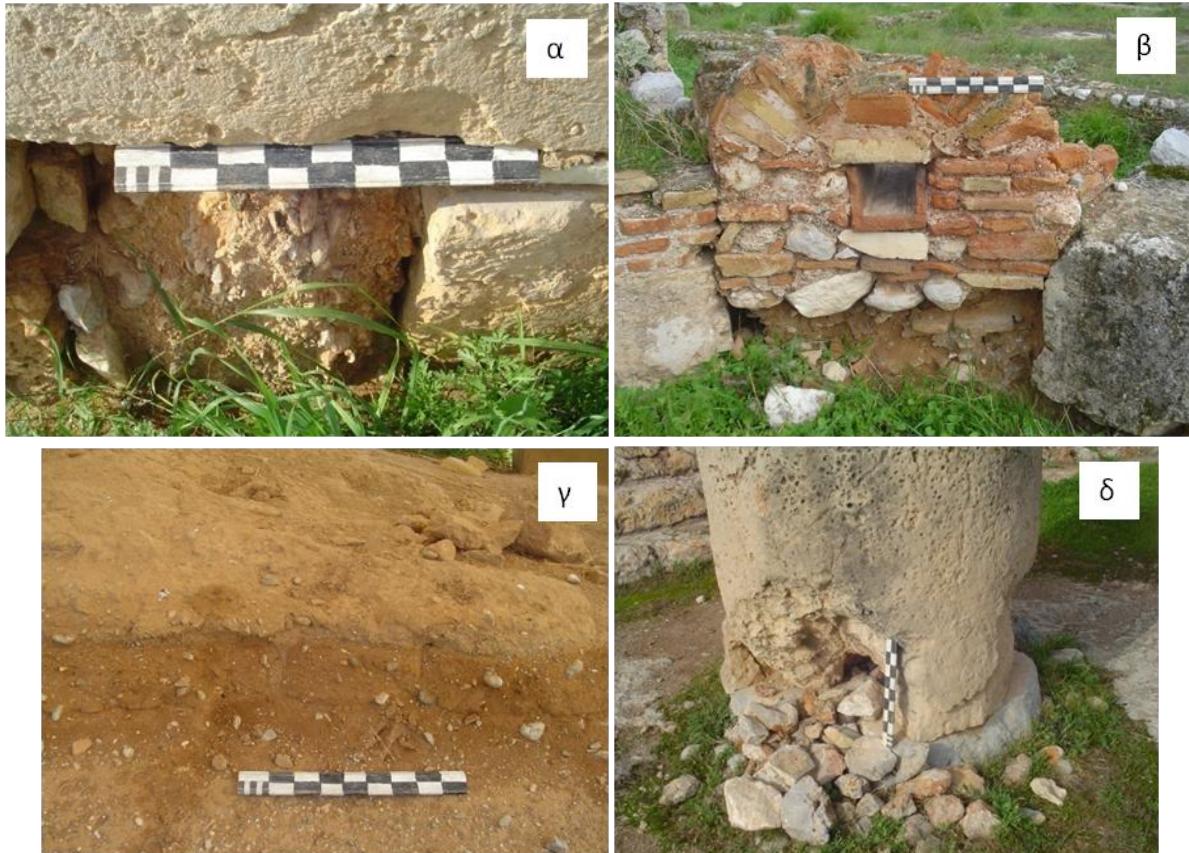


Εικόνα ΣΤ9: Λευκή κρούστα και ζαχαροειδής φθορά.

Δεν θα πρέπει να παραλειφθούν οι φθορές που σχετίζονται με ρηγματώσεις, θραυσμένα κομμάτια και οριστική απώλεια υλικού στην περίπτωση που το υλικό είναι ιδιαίτερα ευπαθές στις εναλλαγές της υγρασίας ή/και της θερμοκρασίας. Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει συνδυασμός των φθοροποιών παραγόντων «θερμοκρασιακές μεταβολές» και «ετερογένεια στη δομή και τη σύσταση» που με την καταλυτική δράση του νερού ή της υγρασίας έχει ως αποτέλεσμα φθορές που ήδη αναφέρθηκαν. Στον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας, αυτές οι μορφές συναντώνται σε υλικά όπως κονιάματα, ωμές πλίνθοι, κροκαλοπαγή με χαλαρό συνδετικό υλικό (Εικόνα ΣΤ10 α,β,γ).

Οριστική απώλεια παρατηρήθηκε και σε βάσεις κιόνων του Τελεστηρίου (Εικόνα ΣΤ10 δ). Η περίπτωση αυτή δεν πρέπει να συνδέεται με την απώλεια υλικού λόγω δομής και σύστασης καθώς η απώλεια είναι τοπικό φαινόμενο και από τη μακροσκοπική εξέταση δεν προκύπτει ότι γενικεύεται στη μάζα του λίθου. Επιπλέον, φαίνεται ότι η μορφολογία της επιφάνειας που έχει αποκαλυφθεί μετά την απώλεια του αρχικού υλικού δε χαρακτηρίζεται από μία ομαλή άμβλυνση της συνέχειας της - χαρακτηριστικό που θα επέφερε η ορυκτολογική ετερογένεια (Εικόνα ΣΤ10 α,β,γ) - αλλά από διαμορφώσεις που θυμίζουν «σπασίματα» που προέρχονται από γρήγορες αλλαγές δυνάμεων που έχουν ασκηθεί στο λίθο. Τα αίτια, συνεπώς, που ενδεχόμενα μπορεί να αποδοθεί αυτό το είδος φθοράς, αφορούν κυρίως σε εξωτερικούς παράγοντες και όχι στον ίδιο το λίθο, όπως είναι για παράδειγμα μηχανικές τάσεις που έχουν ασκηθεί σε συγκεκριμένα σημεία κατά την περίοδο ενταφιασμού

του μνημείου, κακές πρακτικές μεταχείρισης ή ακόμη και βανδαλισμοί κατά τις περιόδους των καταστροφών του Ιερού.



Εικόνα ΣΤ10: α: Τελευταίος δόμος τείχους· διάβρωση σύμφωνα με τη δομή του λίθου· αποσάθρωση κροκαλοπαγούς με απόπλυση των αργιλικών ορυκτών. β: διάβρωση λιθολογήματος αποτελούμενου από κεραμικά και τυχαία επιλογή λίθων, που συνδέονται με κονίαμα και χώμα στο κάτω μέρος (ετερογένεια υλικών δόμησης). γ: ωμές πλίνθοι που μετατράπηκαν σε άμιορφη μάζα κατά τους κύκλους διαβροχής και ξήρανσής τους. δ: Θραύση μέρους της βάσης και οριστική απώλεια υλικού (ωολιθικός ασβεστόλιθος - στο επάνω μέρος του κίονα εμφανείς η κυψελοειδής φθορά και μαύρες επικαθίσεις).

Συνεχίζονται με μορφές διάβρωσης που σχετίζονται με τα ιδιαίτερα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του λίθου, αναφέρονται ενθύς αμέσως δύο περιπτώσεις όπου γίνεται σαφής η επίδραση αυτής της παραμέτρου ως φθοροποιού παράγοντα για κάποιους από τους λίθους του Ιερού της Δήμητρος. Πιο συγκεκριμένα, οι διαβρωσιγείς μορφές οφείλονται:

- α. στην ορυκτολογική ετερογένεια που παρατηρείται στον όγκο τους (π.χ. απόπλυση φλέβας μοσχοβίτη σε μάρμαρο) (Εικόνα ΣΤ11). Οι διαφορετικές φάσεις (μοσχοβίτης - ασβεστίτης) εμφανίζουν διαφορετικούς ρυθμούς αντίδρασης με το νερό διάλυσης με αποτέλεσμα την ανομοιομορφία της επιφάνειας με τη δημιουργία κοιλοτήτων καθώς ο

μοσχοβίτης είναι πιο ευδιάλυτος. Το φαινόμενο συμβαίνει τοπικά και αυτό το είδος φθοράς ονομάζεται εκλεκτική διάβρωση.

β. στην ίδια την ιδιαίτερη σύσταση του λίθου, όπως χαρακτηριστικά συμβαίνει στον ακτίτη λίθο που, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αργιλικών ορυκτών (μαργαϊκός ασβεστόλιθος), ο συγκεκριμένος λιθότυπος υποφέρει από φαινόμενα διόγκωσης κατά την απορρόφηση νερού και θρυμματισμού κατά την εξάτμισή του (βλ. Κεφάλαιο Α7.1) (Εικόνα ΣΤ12α) αλλά και από διάβρωση σύμφωνα με τη στρώση του πετρώματος (Εικόνα ΣΤ12β).



Εικόνα ΣΤ11: Πεντελικό μάρμαρο. α: Κοιλότητα λόγω απόπλυσης φλέβας. β: αποδιοργάνωση του μαρμάρου λόγω εκλεκτικής διάβρωσης φλέβας μαρμαρυγία με ταυτόχρονη αποφλοίωση · ταυτόχρονα συνυπάρχει βιοδιάβρωση.



Εικόνα ΣΤ12: Ακτίτης λίθος. α: Διάβρωση σύμφωνα με τη σύσταση του λίθου· απώλεια συνοχής και μάζας του αρχικού υλικού . β: Ρωμαϊκός Περίβολος: εκλεκτική διάβρωση σε οριζόντιες στρώσεις του μαργαϊκού στρώματος (βέλος)· ο ερυθρωπός λίθος ανήκει στον ωολιθικό ασβεστόλιθο και έχει υποστεί κυψέλωση.

Τέλος, αναφέρεται η περίπτωση του ρήγματος που υπάρχει στο Τελεστήριο, το οποίο αποτελεί μια περίπτωση φυσικής διάβρωσης και αποσάθρωσης, όπου ο κενός χώρος που

δημιουργείται από τεκτονικές διεργασίες, έχει πληρωθεί με φερτά αργιλοπυριτικά και άλλα συστατικά, τα οποία επίσης διαβρώνονται με ταχύτερο ρυθμό από το πέτρωμα που τα φιλοξενεί (Εικόνα ΣΤ13).



Εικόνα ΣΤ13: Ρήγμα που έχει γεμίσει με αργιλικό υλικό, οξείδια και υδροξείδια Fe.

ΣΤ2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΦΘΟΡΩΝ

Μελετήθηκαν με οπτική μικροσκοπία και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης τα είδη φθοράς που παρατηρήθηκαν στο σύνολο των δειγμάτων λίθων από τον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας. Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας αποτελούνται από εικόνες οπίσθιας σκέδασης ηλεκτρονίων με μικροαναλύσεις κόκκων επιλεκτικά σε κάποια δείγματα καθώς και στοιχειακή χαρτογράφηση επιφανειών σε μέρος των δειγμάτων. Τα είδη της φθοράς μπορούν να χωριστούν σε ομάδες βάσει χαρακτηριστικών όπως οι χρωματικές αλλοιώσεις και τα είδη των διαφόρων στρωμάτων τους, το πορώδες, η μορφολογία και η μικροδομή τους, η αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα. Κατά τη διάρκεια της μελέτης αυτής έγινε διάκριση των επιφανειακών αλλοιώσεων σε δύο κατηγορίες:

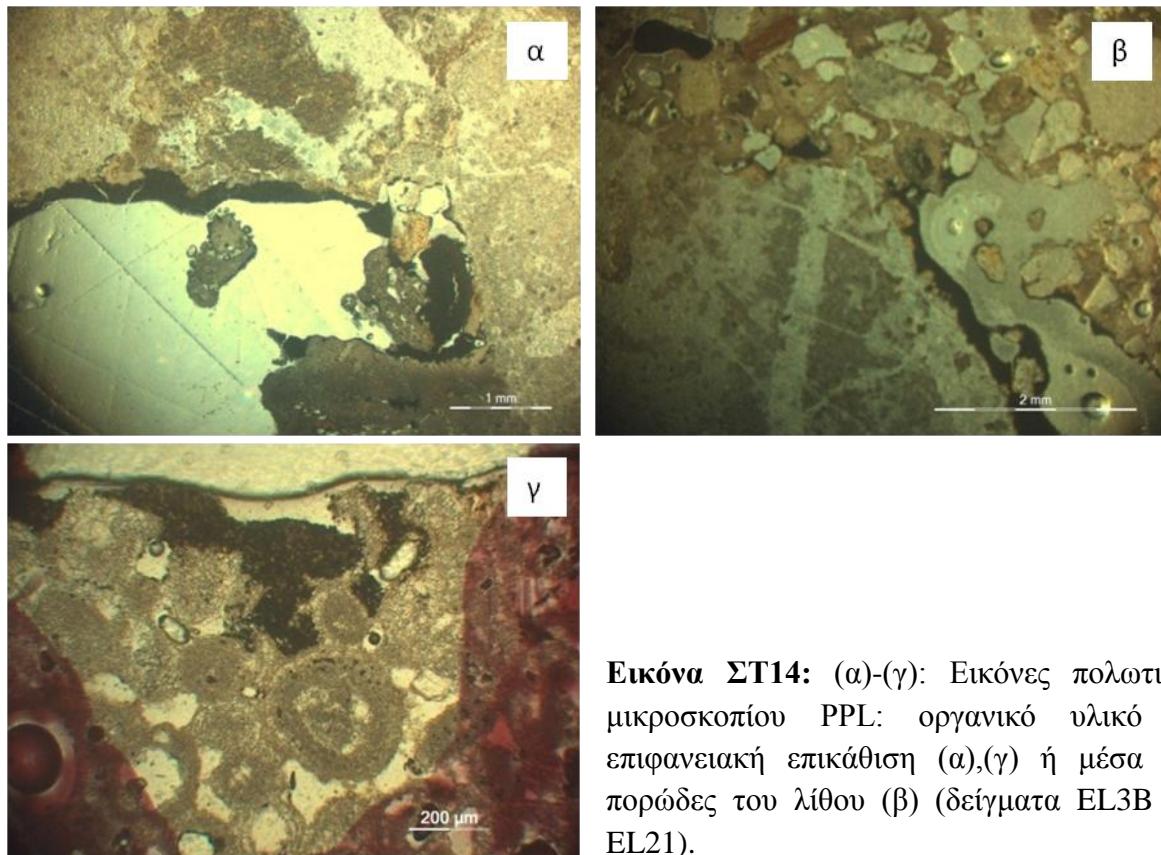
- α) Χρωματικές αλλοιώσεις βάσει της σύστασης με ή χωρίς αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα (π.χ. εισχώρηση σε πόρους, διάχυση και εμποτισμός) και
- β) Άλλοιώσεις βάσει της μορφολογίας και της μικροδομής.

Ακολούθως περιγράφονται εκτενώς οι διάφορες περιπτώσεις αλλοιώσεων που συγκαταλέγονται στις δύο παραπάνω κατηγορίες. Τέλος, προστίθεται μία ακόμη κατηγορία:

- γ) Διακριτά αντικείμενα ή σωματίδια που βρέθηκαν σε κρούστες και μπορεί να εξηγηθεί η προέλευσή τους.

ΣΤ2.α. Χρωματικές αλλοιώσεις

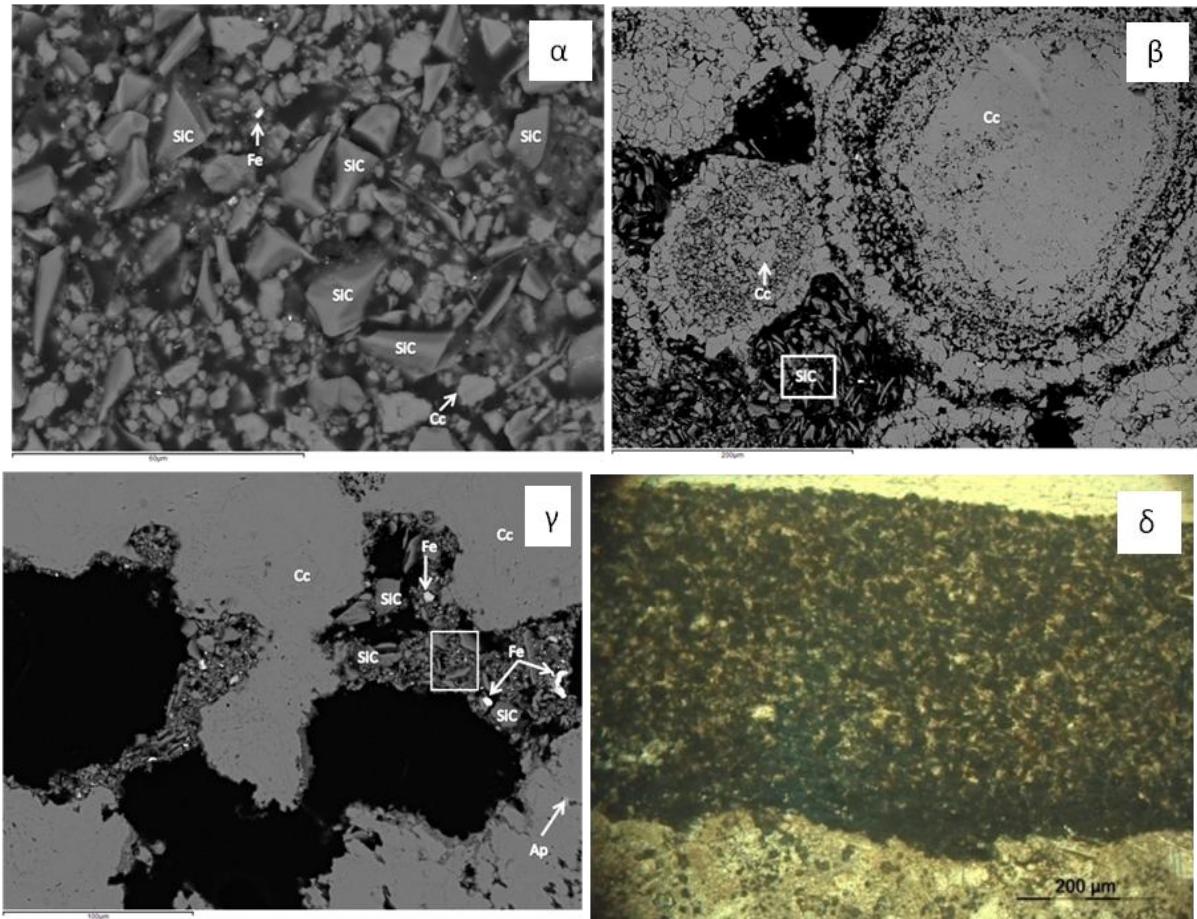
ΣΤ2.α1. Μαύρες επικαθίσεις που παραμένουν επιφανειακά ή εισχωρούν στο πορώδες δίκτυο του λίθου, όμως δεν επηρεάζουν τη μικροδομή του (EL3B, EL35A) (Εικόνα ΣΤ14). Το υλικό της επικάθισης ενίστε εγκλωβίζει θραύσματα ορυκτών (EL20, EL21, EL23). Η ηλεκτρονική μικροσκοπία δεν έδειξε την ύπαρξη ορυκτής ύλης στα σημεία που βρίσκονται αυτές οι επικαθίσεις, κάτι που δρα ενισχυτικά στην άποψη ότι πρόκειται για οργανικές ενώσεις (H/C). Οι Ausset *et al.* αποδίδουν το μαύρο χρώμα κρουστών που βρέθηκαν σε ωολιθικό ασβεστόλιθο στην ύπαρξη οργανικού C, μέρος του οποίου συνδέεται με την αιθάλη που εκπέμπεται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης των οχημάτων [57]. Το είδος αυτό φθοράς παρατηρήθηκε σε όλους τους λιθότυπους.



Εικόνα ΣΤ14: (α)-(γ): Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου PPL: οργανικό υλικό ως επιφανειακή επικάθιση (α),(γ) ή μέσα στο πορώδες του λίθου (β) (δείγματα EL3B και EL21).

ΣΤ2.α2. Αποθέσεις θραυσμάτων SiC και μετάλλων (EL20,EL21,EL23) (Εικόνα ΣΤ15). Το συμπέρασμα ότι πρόκειται για SiC προέκυψε από το γεγονός ότι οι μικροαναλύσεις σημείων επάνω σε θραύσματα του εν λόγω υλικού έδιναν μόνο μία φασματική κορυφή, αυτή που αντιστοιχεί στο στοιχείο Si. Δεδομένου ότι το Si συναντάται στη φύση σε ενώσεις, θεωρήθηκε ότι το συγκεκριμένο υλικό βρίσκεται σε ένωση με κάποιο από τα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα που δεν περιλαμβάνονται στο φάσμα ανίχνευσης του ανιχνευτή. Περαιτέρω έρευνα κατέληξε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για την ένωση SiC που συντίθεται στις υψηλαμβάνουσες κατά τις διεργασίες παραγωγής σιδήρου [58]. Το SiC συναντάται και στη φύση (ορυκτό μοϊσσανίτης: moissanite) αλλά πολύ σπάνια. Η άποψη ότι πρόκειται για SiC ενισχύεται και από το γεγονός ότι οι σκωρίες υψηλαμβάνουσες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του τσιμέντου, βιομηχανική δραστηριότητα που εξελίσσεται στην περιοχή γενικότερα και δίπλα στον αρχαιολογικό χώρο ειδικότερα. Επίσης, το κρυσταλλικό σχήμα των θραυσμάτων παραπέμπει σε υψηλές θερμοκρασίες και μικρούς χρόνους σχηματισμού. Δεν θα πρέπει βέβαια να αποκλειστεί η ισχυρή πιθανότητα το υλικό αυτό να προέρχεται και από τις επιχωματώσεις 1000 στρεμμάτων ακτής με μεταλλουργικές

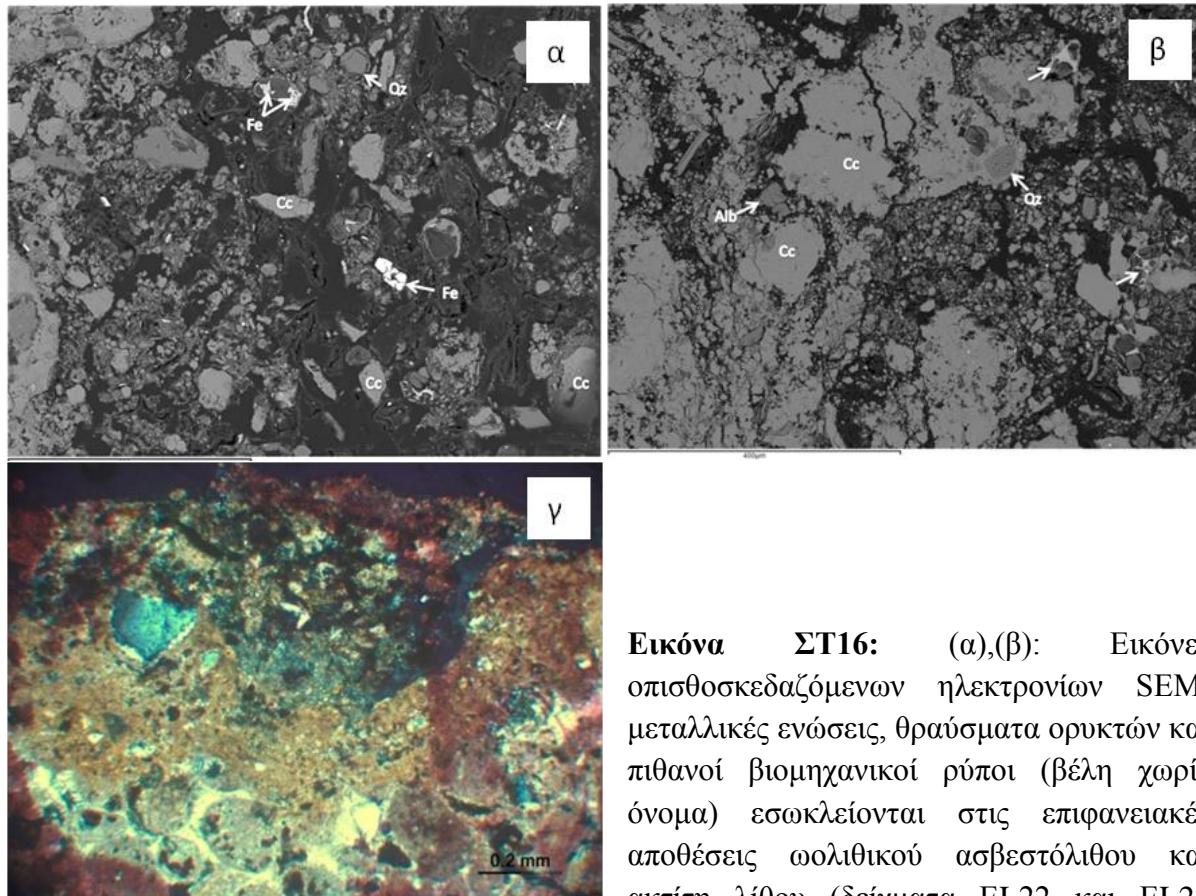
σκωρίες και αδρανή υλικά [46]. Αυτό το είδος φθοράς παρατηρήθηκε στον ακτίτη λίθο, τον ωολιθικό και τον ελευσινιακό ασβεστόλιθο.



Εικόνα ΣΤ15: (α)-(γ): Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (δείγματα EL23, EL21, EL20): θραύσματα SiC και μεταλλικών ενώσεων πιθανά μέσα σε οργανικό υλικό στην επιφάνεια (α,β) και στο εσωτερικό (γ) ωολιθικού και ελευσινιακού ασβεστόλιθου. (δ): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου PPL (δείγμα EL23): επικάθιση μεταλλικών ενώσεων και SiC σε επιφάνεια ακτίτη λίθου.

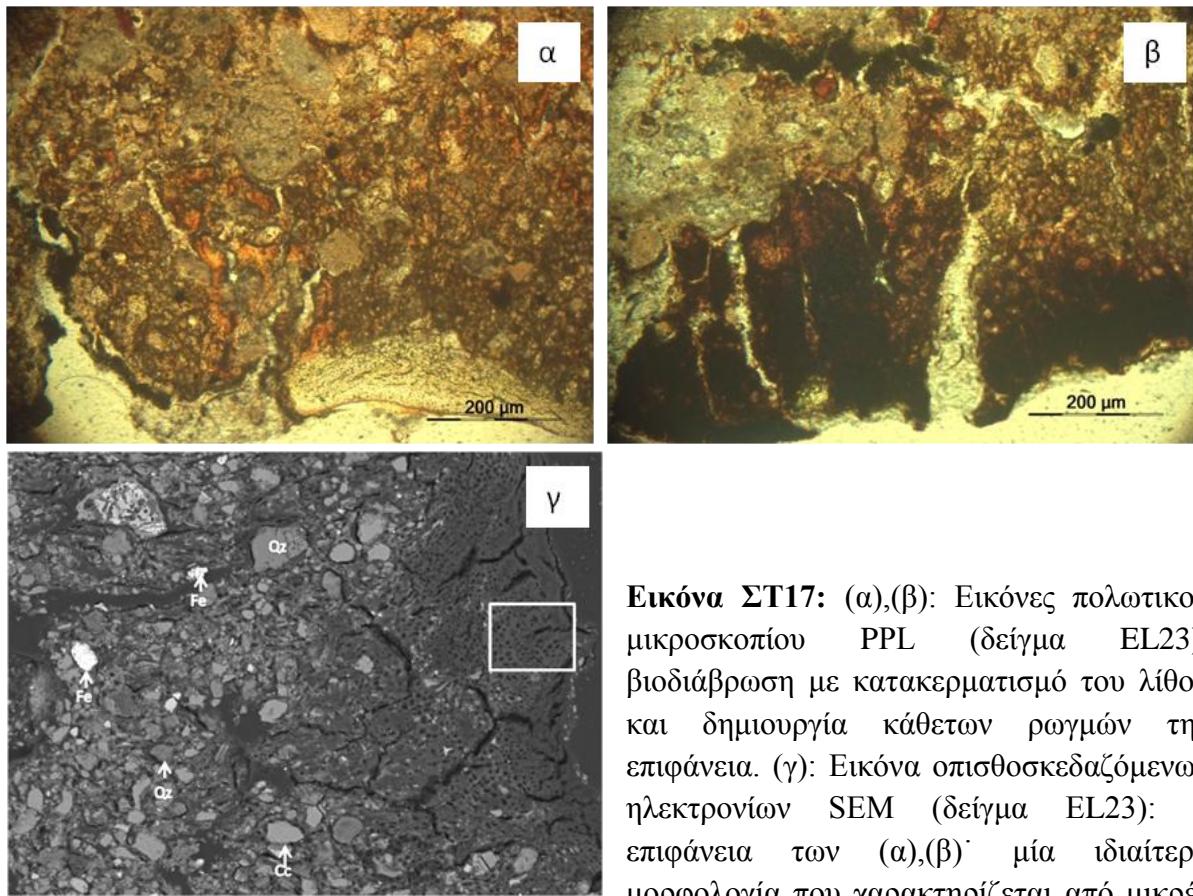
ΣΤ2.α3. Μίγμα θραυσμάτων ορυκτών και οργανικού υλικού (Εικόνα ΣΤ16). Πρόκειται για επιφάνειες με υψηλό πορώδες που οφείλεται στην παρουσία υψηλών ποσοστών οργανικής ύλης. Εφόσον μιλάμε για επικαθίσεις, τα ορυκτά που περιέχονται στο μίγμα έχουν κυρίως εξωγενή προέλευση. Έτσι, εντοπίστηκε πληθώρα θραυσμάτων μεταλλικών ορυκτών και άλλων βιομηχανικών ρύπων με σύσταση πλούσια σε Al, Ca, Si και λιγότερο σε Fe, Mn, Ti (Εικόνα ΣΤ16). Στην περίπτωση όμως που συνυπάρχει βιολογική δραστηριότητα, θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν η πιθανότητα ανάπτυξης αποικιών ενδολιθικών μικροοργανισμών με μηχανική διατρητική ή χημική δράση που αλληλεπιδρούν με το ανθρακικό υπόστρωμα και

αυξάνουν το πορώδες, ενώ ταυτόχρονα εμπλουτίζουν τη διαβρωμένη επιφάνεια με ορυκτή ύλη προερχόμενη από το πέτρωμα [59]. Αυτό το είδος φθοράς παρατηρήθηκε στον ακτίτη λίθο και τον ωολιθικό ασβεστόλιθο.



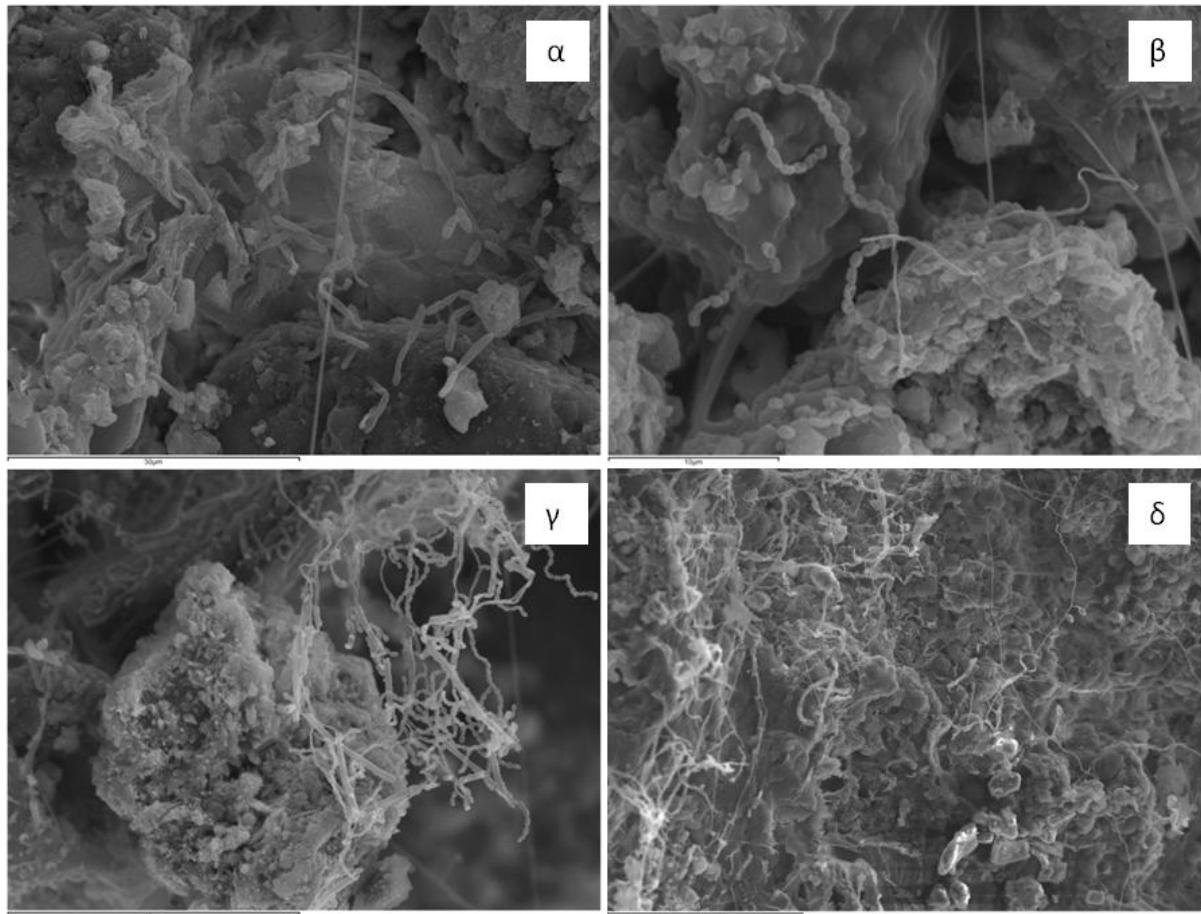
Εικόνα ΣΤ16: (α),(β): Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM: μεταλλικές ενώσεις, θραύσματα ορυκτών και πιθανοί βιομηχανικοί ρύποι (βέλη χωρίς όνομα) εσωκλείονται στις επιφανειακές αποθέσεις ωολιθικού ασβεστόλιθου και ακτίτη λίθου (δείγματα EL22 και EL23 αντίστοιχα). (γ): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου XPL (δείγμα EL22): μίγμα θραυσμάτων ορυκτών και οργανικής ύλης (μαύρες κηλίδες) στην επιφάνεια ωολιθικού ασβεστόλιθου.

ΣΤ2.α4. Βιολογική δραστηριότητα. Η βιολογική δραστηριότητα που παρατηρήθηκε συνδέεται στη μία περίπτωση με επιφανειακές περιοχές με αυξημένο πορώδες που εξωτερικά χαρακτηρίζονται από πλήθος μικροοπών (ανάπτυξη βιοαποικιών), ενώ προς το εσωτερικό του λίθου σχηματίζεται δίκτυο ρηγματώσεων ως αποτέλεσμα του κατακερματισμού του μητρικού υλικού. Χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη πορτοκαλί χρωστικών (Εικόνα ΣΤ17). Το είδος αυτό της φθοράς μπορεί να συνυπάρχει με μορφολογικές διαφοροποιήσεις όπως οι «θραύσεις» κάθετα στην επιφάνεια που ερμηνεύονται ως αποτέλεσμα τάσεων που ασκούνται από την ξήρανση οργανικού υλικού κατά τις ξηρές περιόδους [60].



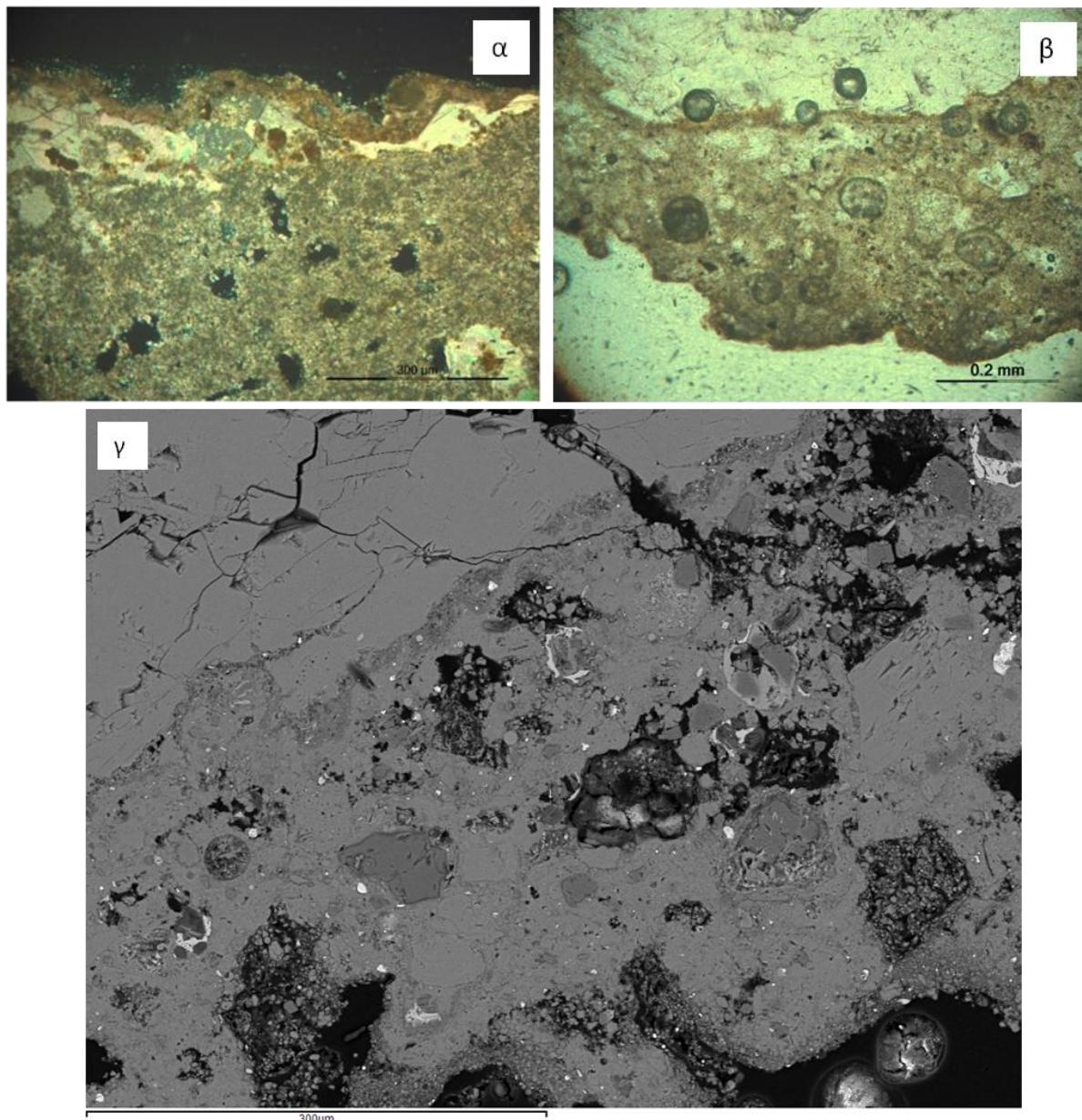
Εικόνα ΣΤ17: (α),(β): Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου PPL (δείγμα EL23): βιοδιάβρωση με κατακερματισμό του λίθου και δημιουργία κάθετων ρωγμών την επιφάνεια. (γ): Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (δείγμα EL23): η επιφάνεια των (α),(β) μία ιδιαίτερη μορφολογία που χαρακτηρίζεται από μικρές λακκούβες (ορθογώνιο). Σημειώνεται η έντονη διάβρωση που υφίσταται το πέτρωμα με τον κατακερματισμό του ασβεστίτη και το αυξημένο πορώδες στη μάζα βρίσκονται θραύσματα χαλαζία, ασβεστίτη καθώς και μεταλλικά στοιχεία ή ενώσεις τους (κυρίως Fe και μικροποσότητες Mn, Ti και Cr).

Μία δεύτερη περίπτωση βιολογικής δραστηριότητας είναι αυτή όπου οι βιολογικές αποικίες φιλοξενούνται σε πλήρως σκοτεινά σημεία στη διεπιφάνεια σκληρής τσιμεντιτικής κρούστας και πετρώματος (ελευσινιακός ασβεστόλιθος). Οι εικόνες δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων αποκαλύπτουν την ύπαρξη βακτηρίων και άλλων μικροοργανισμών που δημιουργούν νημάτια (φύκη), ίνες και αλυσίδες (Εικόνα ΣΤ18). Ινώδεις σχηματισμοί παρατηρήθηκαν και σε επιφανειακό δείγμα που συλλέχθηκε σε λίθο που δεν κατέστη δυνατό να αναγνωριστεί το είδος του λόγω του ότι ήταν επιφανειακά καλυμμένος με διάφορες αποθέσεις, προφανώς και βιολογικές (Εικόνα ΣΤ18 δ).

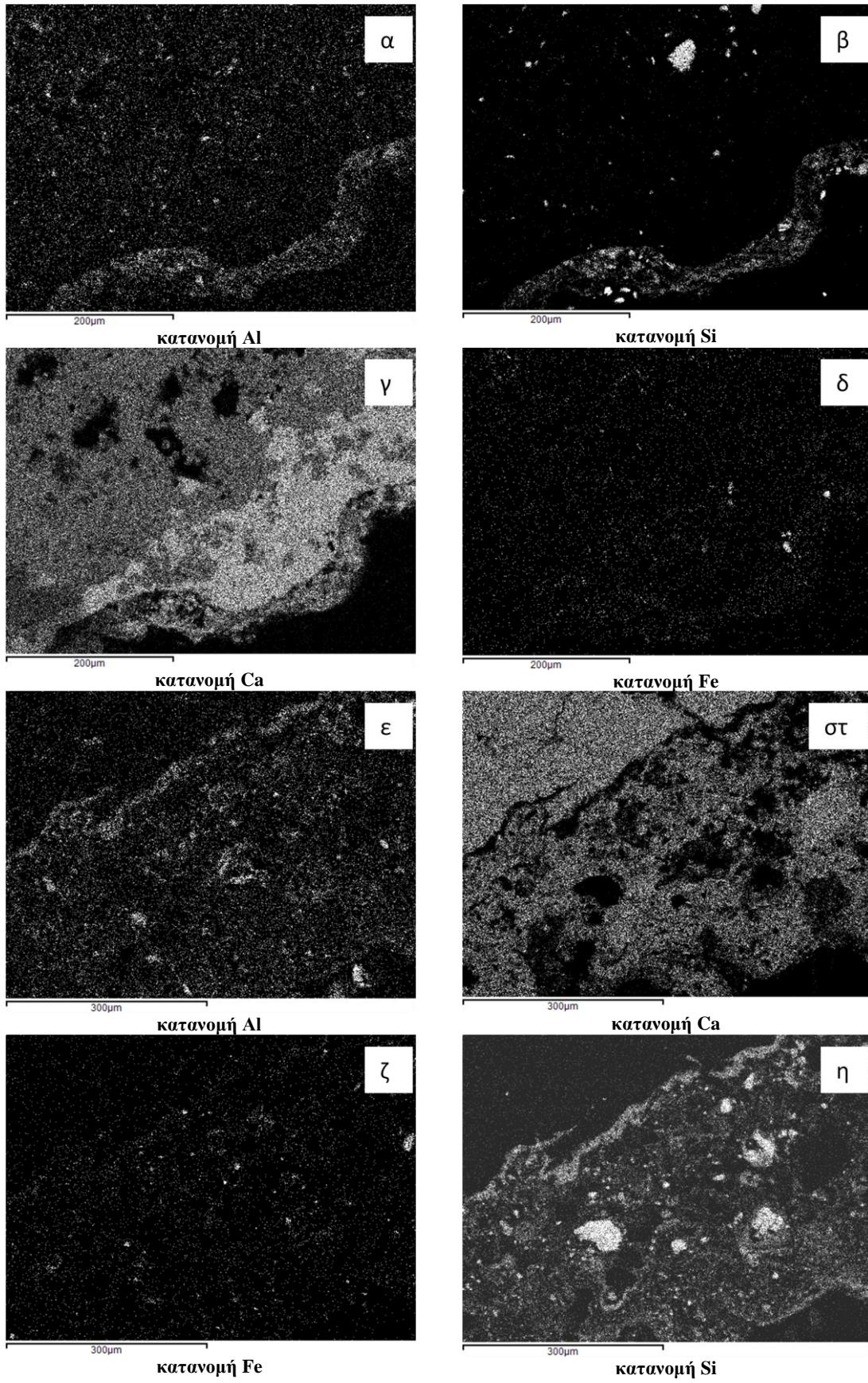


Εικόνα ΣΤ18: (α)-(δ): Εικόνες δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων SEM (δείγματα EL29 και EL14): βακτήρια (αλυσίδες) και νημάτια φυκών σε ελευσινιακό ασβεστόλιθο και ένα μη ταυτοποιημένο δείγμα λίθου.

ΣΤ2.α5. Καστανόχρωμη πάτινα διαφόρων ορυκτών διεσπαρμένων σε βάση αργιλοπυριτικών ορυκτών. Πρόκειται για αποθέσεις που αποτελούνται από ενώσεις Fe και ποικιλία ορυκτών (χαλαζίας, ασβεστίτης, αργιλικά ορυκτά κ.ά.) χωρίς να παρατηρούνται σημαντικά φαινόμενα στρωμάτωσης, δηλαδή οι διαφορετικές φάσεις είναι διεσπαρμένες μέσα στην επικάθιση (Εικόνα ΣΤ19α, ΣΤ20 α-δ). Το δείγμα μαρμάρου που μελετήθηκε φέρει υψηλότερες ποσότητες ασβεστίτη, μεταλλικών ενώσεων και άλλων ρύπων μέσα στην επικάθιση η οποία παρουσιάζει μία στρωμάτωση. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης και της στοιχειακής χαρτογράφησης της επιφάνειας, αυτή αποτελείται από δύο στρώσεις, η εξωτερική πλούσια σε Ca, χαλαζία, μεταλλικές ενώσεις και Al, ενώ η λεπτή στρώση που έρχεται σε επαφή με το υγιές πέτρωμα αποτελείται κυρίως από αργιλοπυριτικά ορυκτά (Εικόνες ΣΤ19 β,γ, ΣΤ20 ε-η).

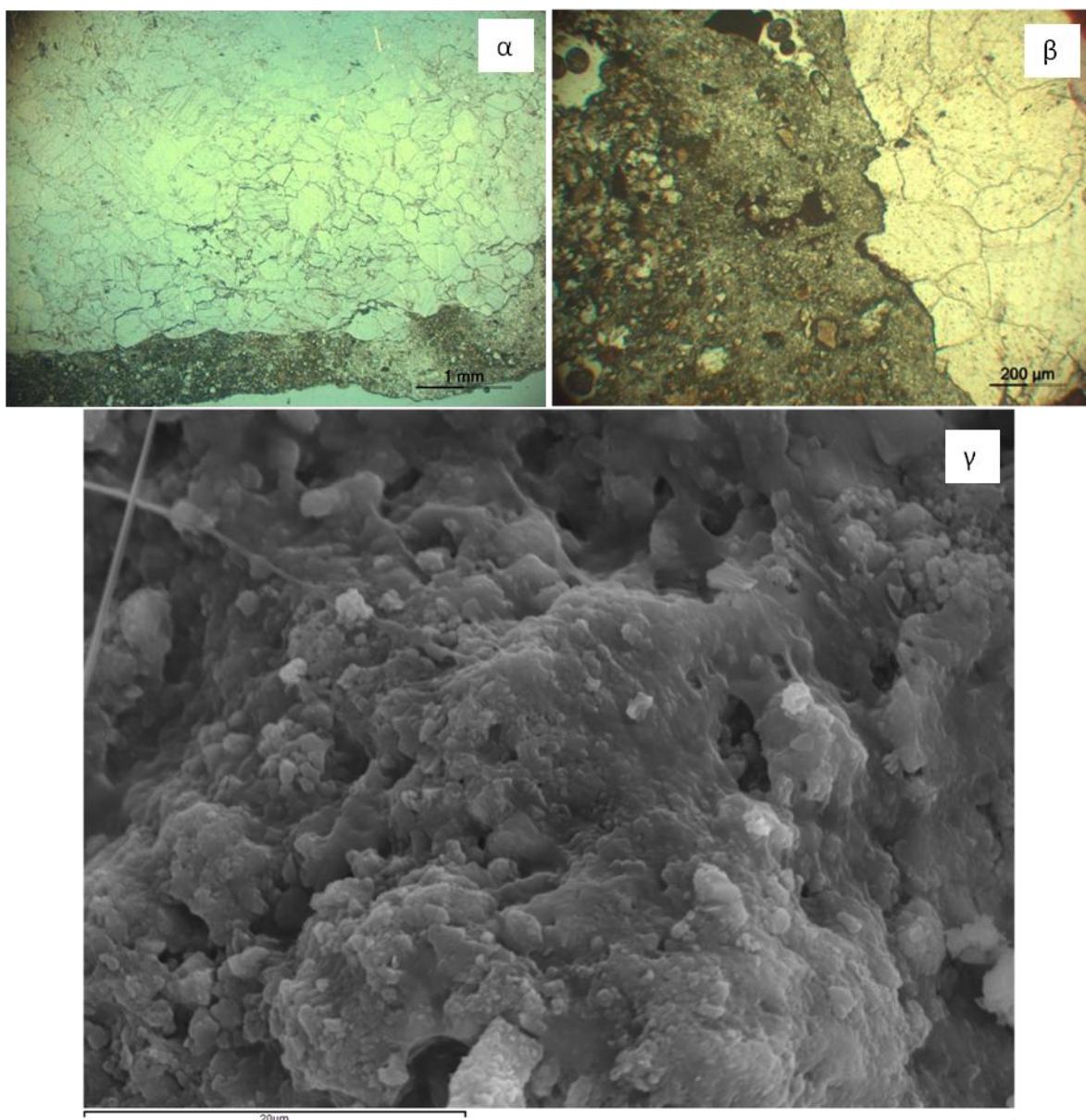


Εικόνα ΣΤ19: (α),(β): Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου XPL και PPL: (δείγματα EL33 και EL52 αντίστοιχα). (γ): Εικόνες οπίσθιας σκέδασης ηλεκτρονίων SEM: πάτινα αργιλοπυριτικών και άλλων ορυκτών με υψηλά ποσοστά ασβεστίτη και αδιαφανών ορυκτών(δείγμα EL52).

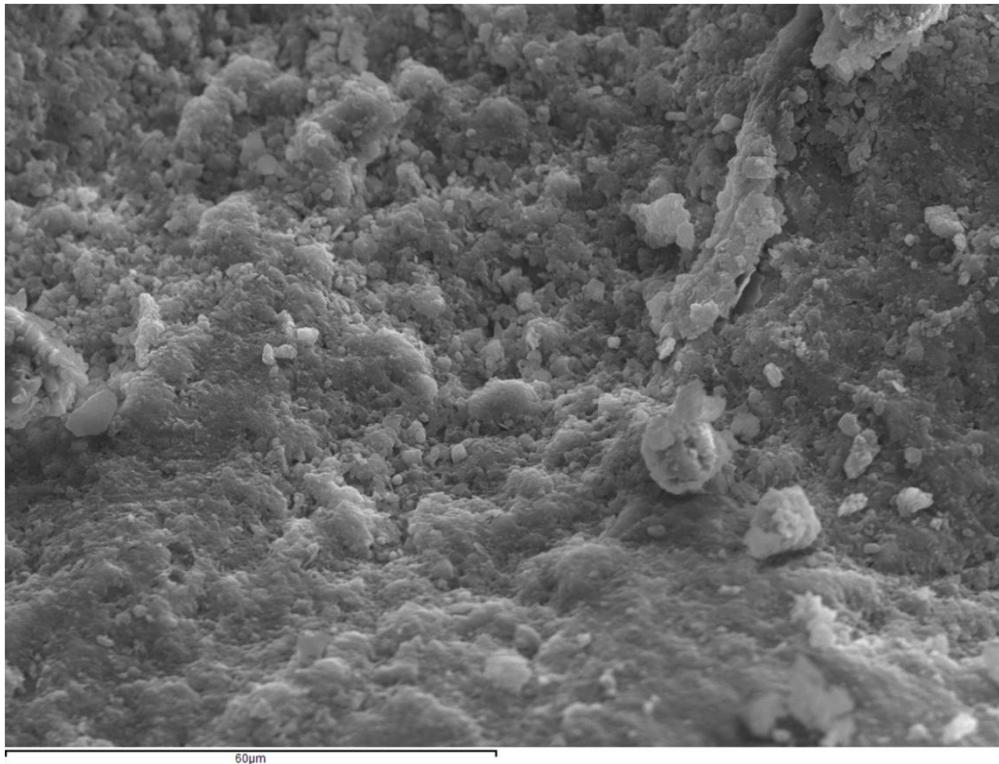


Εικόνα ΣΤ20: (α)-(δ): Ψηφιακή χαρτογράφηση στοιχείων στην επιφάνεια δείγματος ακτίτη λίθου (EL33). (ε)-(η): Ψηφιακή χαρτογράφηση στοιχείων στην επιφάνεια δείγματος μαρμάρου (EL52).

ΣΤ2.α6. Καστανόφαιη τσιμεντιτική κρούστα. Η κρούστα αυτή είναι λιθοποιημένη επικάθιση ρύπων που διαφεύγουν από τις εγκαταστάσεις παραγωγής τσιμέντου και παρατηρείται εκτενώς στον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας. Στο δείγμα μαρμάρου που μελετήθηκε (Εικόνα ΣΤ21 α,β), το πάχος της φθάνει τοπικά τα 5mm. Στη μάζα της εγκλωβίζονται και θραύσματα ορυκτών και πετρωμάτων. Η μορφολογία παρόμοιας κρούστας σχηματισμένης σε ελευσινιακό ασβεστόλιθο παρατηρήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικόνες ΣΤ21 γ, ΣΤ22), ενώ οι μικροαναλύσεις έδειξαν υψηλά ποσοστά Si και χαμηλότερα Ca, σε αντίθεση με το λίθινο υπόστρωμα.

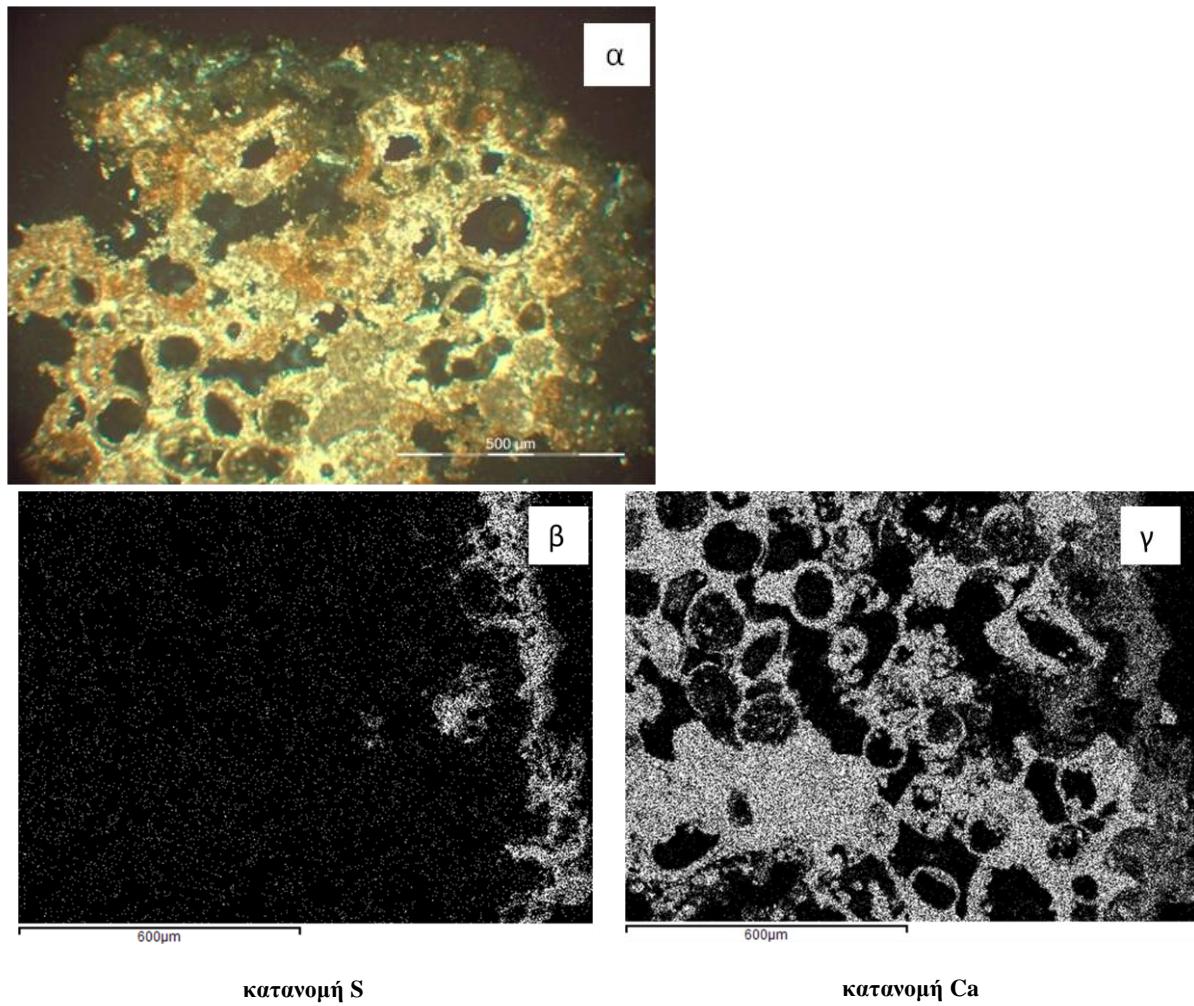


Εικόνα ΣΤ21: (α),(β): Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου PPL: τσιμεντιτική κρούστα σε μάρμαρο Πεντέλης (δείγμα EL50). (γ): Εικόνα δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων SEM (δείγμα EL29): τσιμεντιτική κρούστα σε ελευσινιακό ασβεστόλιθο· σημειώνεται μορφολογία που θυμίζει διάλυση κάτι το οποίο εξηγείται από τη θέση του συγκεκριμένου δείγματος (σε έγκοιλο του δαπέδου).

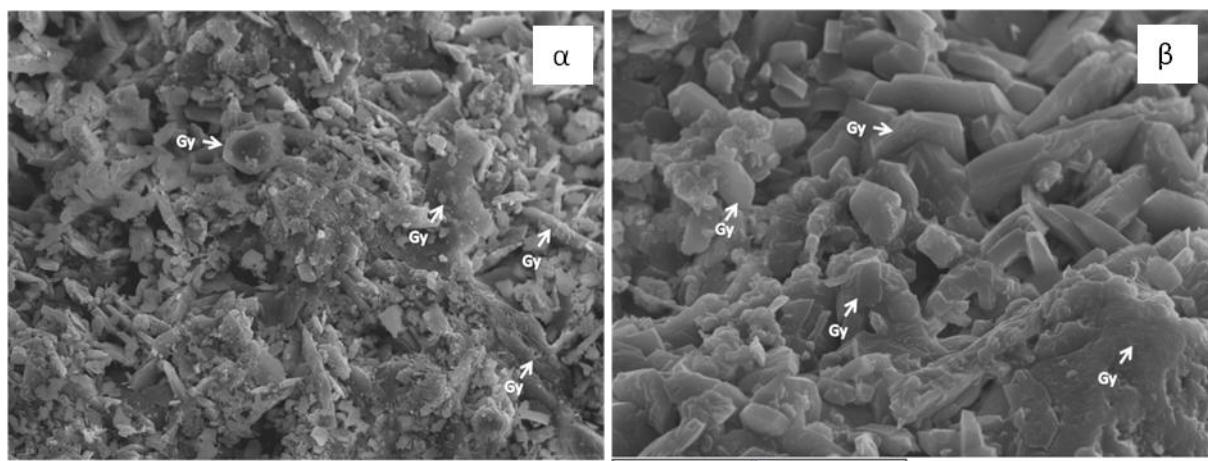


Εικόνα ΣΤ22: Εικόνα δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων SEM (δείγμα EL29): τσιμεντιτικής κρούστας σε ελευσινιακό ασβεστόλιθο· παρατηρούμε το συμπαγές υλικό που αποτελεί την κρούστα και θραύσματα ορυκτών από το υποκείμενο πέτρωμα και παρακείμενες πηγές.

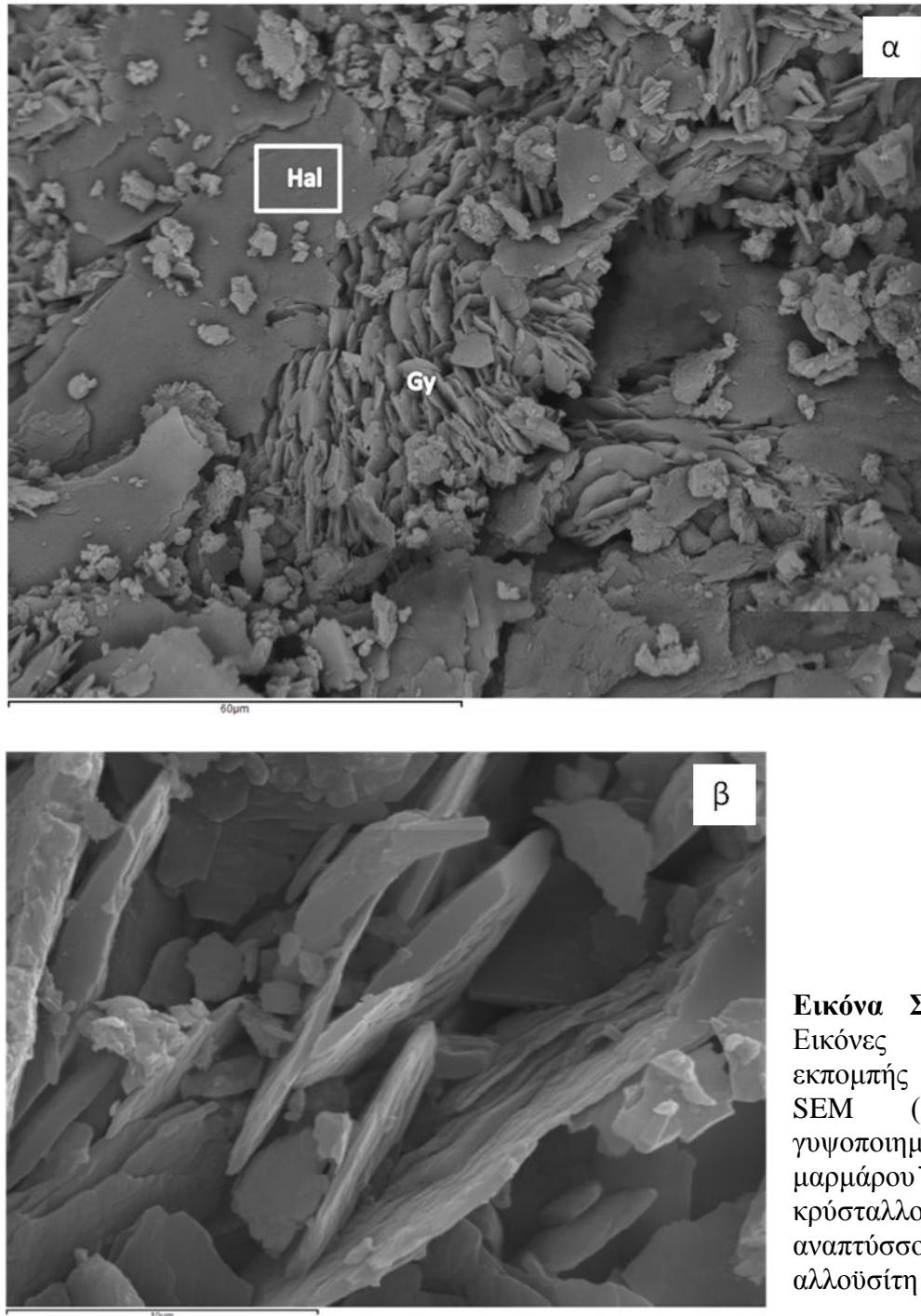
ΣΤ2.α7. Γυψοποιημένες επιφάνειες. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η παρουσία γύψου οφείλεται στην υγρή και ξηρή απόθεση του ατμοσφαιρικού S και στον επακόλουθο μετασχηματισμό του ασβεστίτη σε γύψο, ενώ το παρακείμενο θεικό ασβέστιο προέρχεται από εναπομείναντα θραύσματα του πετρώματος ή προκύπτει από την ανακρυστάλλωση θεικού ασβεστίου που έχει διαλυθεί [61]. Η στοιχειακή χαρτογράφηση με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ανέδειξε μία τέτοια περίπτωση γυψοποίησης σε ωολιθικό ασβεστόλιθο (δείγμα EL15, Εικόνα ΣΤ23). Επιπλέον, εικόνες δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων σε δείγματα επιφανειακού υλικού σε μάρμαρο Πεντέλης (Εικόνες ΣΤ24, ΣΤ25), φανερώνουν ιδιόμορφους, υπιδιόμορφους και αλλοτριόμορφους κρυστάλλους γύψου καθώς και δομές διάλυσης. Χαρακτηριστική είναι η ύπαρξη πεπλατυσμένων κρυστάλλων που έχουν αναπτυχθεί σε φύλλα αλλοϋσίτη δημιουργώντας σχηματισμούς που θυμίζουν τη μορφολογία του «ρόδου της ερήμου». Όμως, η παρουσία γύψου στους δομικούς λίθους του μνημείου επιβεβαιώνεται και με τα αποτελέσματα της περιθλασμετρίας ακτίνων X σε δείγματα κρουστών από μάρμαρο Πεντέλης και ελευσινιακό ασβεστόλιθο (βλ. Παράρτημα, Εικόνες Π1 και Π9), όπου η γύψος φαίνεται να αποτελεί την κύρια ορυκτή φάση. Σε μικρότερο ποσοστό βρέθηκε γύψος και σε δείγμα χώματος από τον Πεισιστράτειο Περίβολο (βλ. Παράρτημα, Εικόνα Π10).



Εικόνα ΣΤ23: (α): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου XPL: γυψοποιημένη επιφάνεια σε δείγμα ωολιθικού ασβεστόλιθου (δείγμα EL15). (β),(γ): Ψηφιακή χαρτογράφηση στοιχείων γυψοποιημένης επιφάνειας, όπου είναι εμφανής η συνύπαρξη S και Ca (δείγμα EL15).



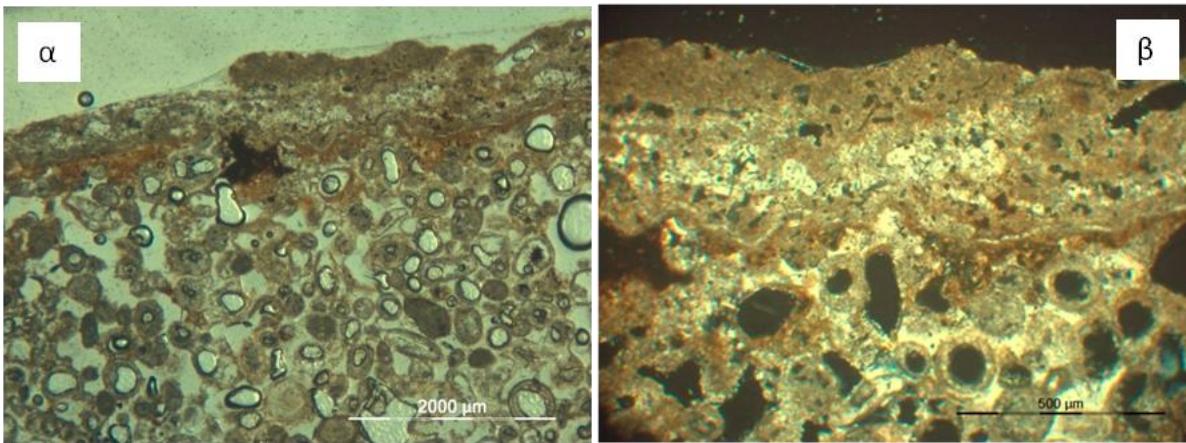
Εικόνα ΣΤ24: (α), (β): Εικόνες δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων SEM (δείγμα EL6): γυψοποιημένη επιφάνεια μαρμάρου παρατηρούνται διαφορετικές μορφολογίες: άτακτη ανάπτυξη κρυστάλλων (α), καλοσχηματισμένοι ή μη κρύσταλλοι και δομές διάλυσης (β).



Εικόνα ΣΤ25: (α), (β): Εικόνες δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων SEM (δείγμα EL6): γυψοποιημένη επιφάνεια μαρμάρου πεπλατυσμένοι κρύσταλλοι που αναπτύσσονται σε φύλλα αλλοϋσίτη (γ, δ).

ΣΤ2.α8. Οξειδωμένες σιδηρούχες φάσεις τοπικά ή σε στρώσεις (EL15, EL18, EL21, EL22, EL34). Αν και κάποια δείγματα ωολιθικού ασβεστόλιθου (EL15, EL18) περιέχουν αυξημένες ποσότητες οξειδίων σε όλη τους τη μάζα, εντούτοις, οι επιφανειακές περιοχές στις οποίες παρατηρούνται οι συγκεντρώσεις οξειδίων Fe που περιγράφονται σε αυτήν την κατηγορία διαφέρουν ως προς τις ποσότητες που αυτά εμφανίζονται στο εσωτερικό του λίθου με αποτέλεσμα να σχηματίζονται εμφανή μέτωπα εμποτισμού ή στρώσεις (Εικόνα ΣΤ26). Αυτή

η επιφανειακή διαφοροποίηση παρατηρήθηκε στον ωολιθικό ασβεστόλιθο και σε δείγμα ελευσινιακού ασβεστόλιθου. Στην τελευταία περίπτωση, τα οξείδια προέρχονται από το ρήγμα που συναντάμε στο δυτικό τοίχο του Τελεστηρίου.



Εικόνα ΣΤ26: (α): Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου PPL και XPL: οξείδια Fe συγκεντρωμένα τοπικά ή σε στρώσεις στην επιφάνεια δείγματος ωολιθικού ασβεστόλιθου (δείγμα EL18).

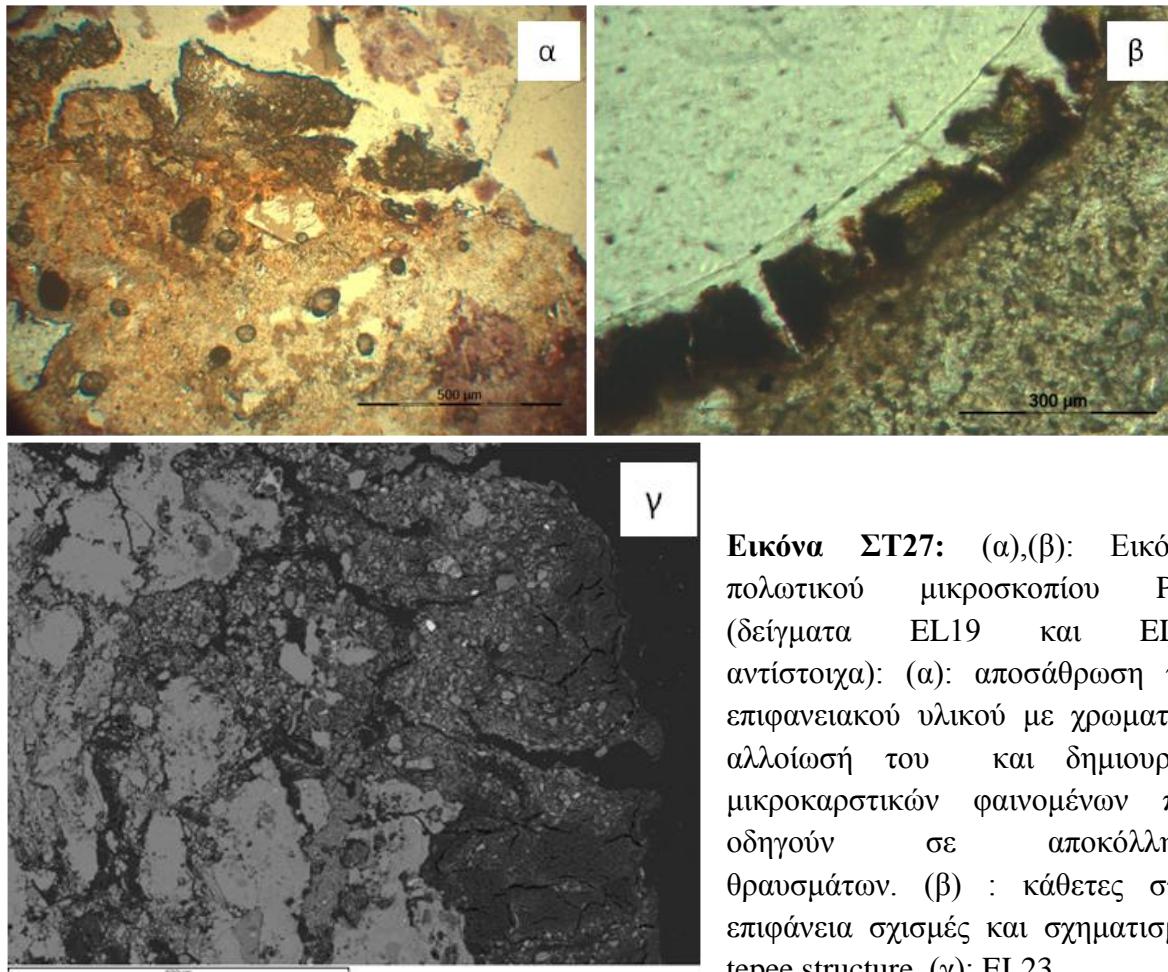
ΣΤ2.β. Αλλοιώσεις μορφολογίας και μικροδομής

Όσον αφορά στη μορφολογία και τη μικροδομή τους, οι διάφορες επιφάνειες που παρατηρήθηκαν μπορούν να διακριθούν σε:

ΣΤ2.β1. Επιφάνειες που διαμορφώνονται σε στρώσεις διαφορετικών συστάσεων (EL33, Εικόνα ΣΤ19 α και EL18, Εικόνα ΣΤ26). Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούνται στρώσεις σπαριτικού ασβεστίτη και αργιλοπυριτικών ορυκτών, ενώ το δείγμα EL18 παρουσιάζει και στρώση οξειδίων του Fe.

ΣΤ2.β2. Επιφάνειες που παρουσιάζουν μικροκαρστικά φαινόμενα, ρηγματώσεις ακανόνιστου σχήματος ή κάθετες στην επιφάνεια ρηγματώσεις και τελικά αποκόλληση θραυσμάτων (EL19, EL28). Παρόμοιος σχηματισμός έχει παρατηρηθεί σε ασβεστιτική πορτοκαλί-καφέ πάτινα από τους Garcia-Vallès et al. [60]. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, παρατηρούνται δομές που παρομοιάζονται με “tepee structure” και «σπασίματα» πολυγωνικής μορφολογίας. Ερμηνεύονται ως το αποτέλεσμα εφαρμοζόμενων τάσεων που προκαλούνται από την ξήρανση της εγκλωβισμένης οργανικής ύλης, λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας ή κατά τη διάρκεια ξηρών περιόδων του έτους. Σε κάποιες περιπτώσεις, αυτές οι ρωγμές λόγω συστολής γεμίζουν με γύψο και παρουσιάζουν βιολογική δραστηριότητα (κυρίως νημάτια

που εισχωρούν σε βάθος) (Εικόνες ΣΤ27 και ΣΤ17). Παρατηρήθηκε σε δείγματα ακτίη λίθου και ωολιθικού ασβεστόλιθου (EL22,EL35A).



Εικόνα ΣΤ27: (α),(β): Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου PPL (δείγματα EL19 και EL28 αντίστοιχα): (α): αποσάθρωση του επιφανειακού υλικού με χρωματική αλλοίωσή του και δημιουργία μικροκαρστικών φαινομένων που οδηγούν σε αποκόλληση θραυσμάτων. (β) : κάθετες στην επιφάνεια σχισμές και σχηματισμός tepee structure. (γ): EL23

ΣΤ2.β3. Ρηγμάτωση λόγω συνδυασμού μηχανικών δράσεων. Η περίπτωση αφορά σε ρωγμές που φαίνεται να έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια του λίθου από συνδυασμό μηχανικών δράσεων που σχετίζονται με τους διαφορετικούς συντελεστές θερμικής μεταβολής που εμφανίζουν διαφορετικά υλικά - στην περίπτωση αυτή κονίαμα και λίθινο υπόστρωμα - και με τις πιέσεις που ασκούν τα διάφορα διαλύματα αλάτων που διέρχονται απ' αυτές τις ρωγμές (δείγμα EL3B, Εικόνα ΣΤ28).



Εικόνα ΣΤ28: (α): Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου PPL (δείγμα EL3B): ρωγμές μέσα στις οποίες διέρχονται διαλυτά άλατα που ασκούν πιέσεις στο πέτρωμα· είναι χαρακτηριστικό το τρίγωνο που σχηματίζουν οι δύο ρωγμές οι οποίες ξεκινούν από τα σημεία που η μάζα του κονιάματος λεπταίνει.

ΣΤ2.β4. Σχηματισμός ρωγμών παράλληλων προς την επιφάνεια του λίθου (EL21). Παρατηρήθηκε μόνο σε ένα δείγμα (ωολιθικού ασβεστόλιθου), χωρίς να συνυπάρχει επικάθιση ή ορυκτοχημική διαφοροποίηση από το πέτρωμα (Εικόν ΣΤ29). Η μορφολογική αυτή ιδιαιτερότητα της επιφάνειας δεν αποκλείεται να οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα του λιθότυπου σε αργιλικά υλικά και να δημιουργήθηκε κατά την προετοιμασία των λεπτών – στιλπνών τομών.

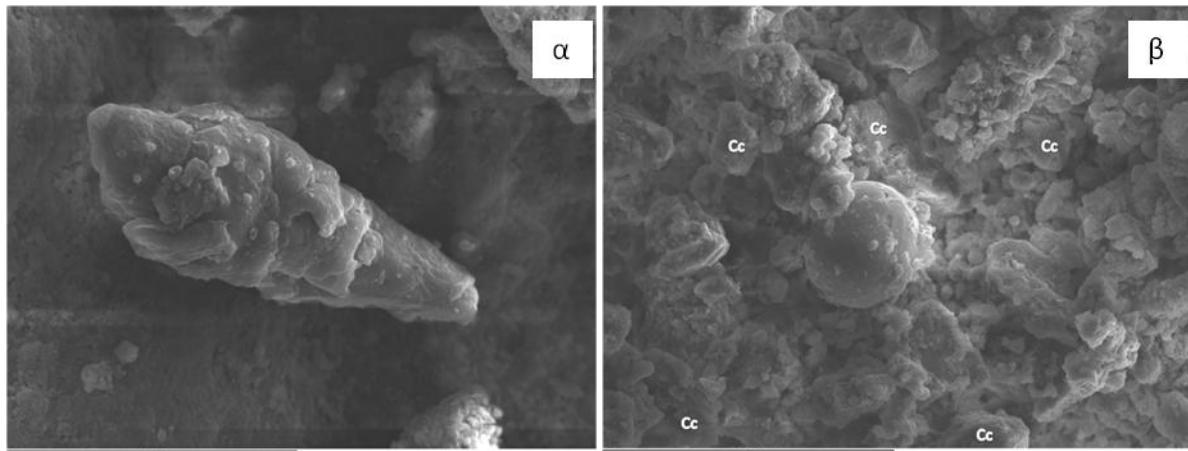


Εικόνα ΣΤ29: Εικόνα πολωτικού μικροσκοπίου PPL (δείγμα EL21): παράλληλες ρηγματώσεις στην επιφάνεια ωολιθικού ασβεστόλιθου.

ΣΤ2.γ. Αντικείμενα

Εκτός από ορυκτά, ενώσεις και μικροοργανισμούς, η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποκάλυψε την ύπαρξη αντικειμένων που προέρχονται από το θαλάσσιο περιβάλλον και από την ατμόσφαιρα. Έτσι, μέσα σε τσιμεντιτική κρούστα σε έγκοιλο ελευσινιακού ασβεστόλιθου βρέθηκε το κέλυφος ενός οστράκου, που περιβάλλεται από κρυστάλλους αλίτη και συλβίνη

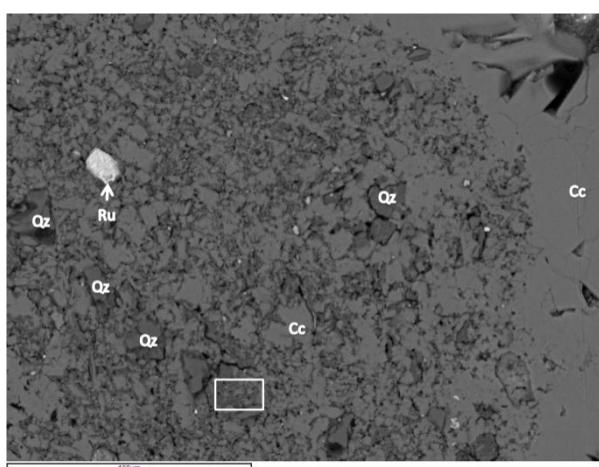
(Εικόνα ΣΤ30α), ενώ στην ίδια κρούστα βρέθηκε σφαιρικός κόκκος, συμπαγής και με λεία επιφάνεια (Εικόνα ΣΤ30β). Η σύστασή του είναι πυριτική και μπορεί να χαρακτηριστεί ως ατμοσφαιρικό σωματίδιο. Παρόμοιας μορφολογίας και σύστασης (Al, Si, S) σωματίδια έχουν βρεθεί σε ρύπους που προέρχονται από την καύση άνθρακα [61].



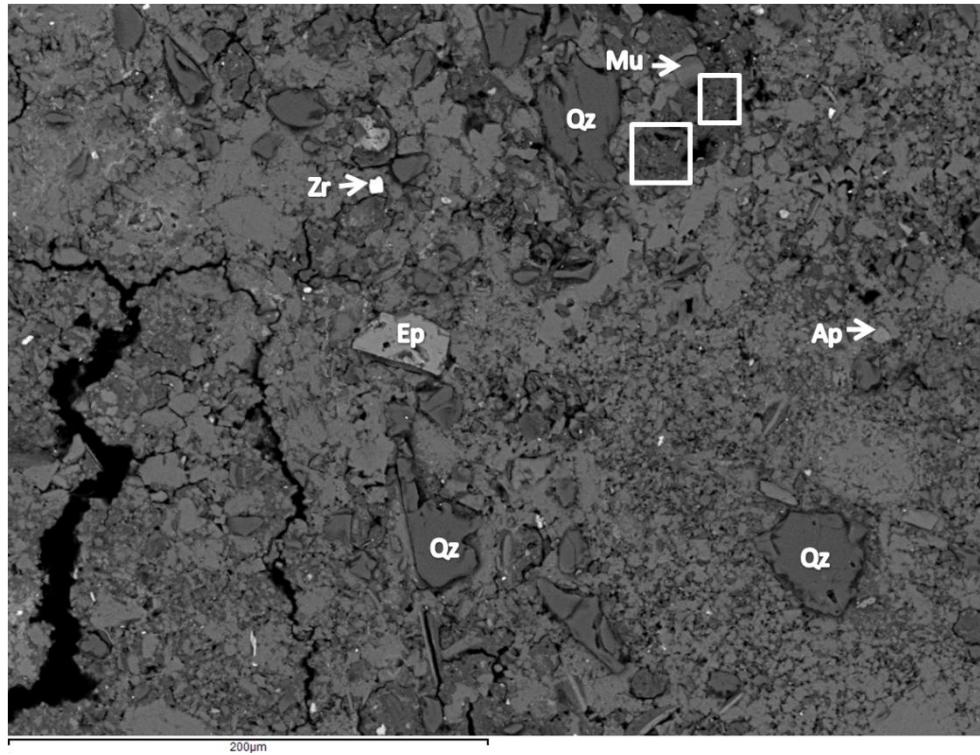
Εικόνα ΣΤ30: (α): Εικόνα δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων (SEM) (δείγμα EL29): κέλυφος οστράκου μέσα σε τσιμεντιτική κρούστα σε ελευσινιακό ασβεστόλιθο. (β): σφαιρικό σωματίδιο προερχόμενο από την καύση C μέσα στην ίδια κρούστα.

ΣΤ2.δ. Ρήγμα

Οπως αναφέρθηκε και στη μακροσκοπική περιγραφή των διαφόρων φθορών, μία από αυτές αποτελεί και το κανονικό ρήγμα που υπάρχει στη δυτική πλευρά του Τελεστηρίου, επάνω στο βράχο που έχει λαξευθεί στις διάφορες φάσεις οικοδόμησης του Ιερού. Το κενό που σχηματίζει το ρήγμα έχει γεμίσει με διάφορα φερτά υλικά, κυρίως αργιλοπυριτικά ορυκτά και μεταλλικά οξείδια. Στις Εικόνες ΣΤ31 και ΣΤ32 φαίνεται το λεπτομερές υλικό και οι κόκκοι των διαφόρων ορυκτών που γεμίζουν το ρήγμα και έρχονται σε επαφή με τον ασβεστόλιθο του λόφου της ακρόπολης.



Εικόνα ΣΤ31: Εικόνα εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (δείγμα EL34): μέτωπο εμποτισμού του ασβεστίτη με ρουτίλιο και άλλα μεταλλικά ορυκτά, χαλαζία και ασβεστίτη σε ανάμιξη με αργιλικό υλικό (ορθογώνιο). Το δείγμα προέρχεται από το ρήγμα που υπάρχει στον *in situ* ασβεστόλιθο του αρχαιολογικού χώρου και έχει πληρωθεί με φερτά υλικά.



Εικόνα ΣΤ32: Εικόνα εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM (δείγμα EL34): μεταλλικά και άλλα ορυκτά γεμίζουν το ρήγμα που υπάρχει στον *in situ* ασβεστόλιθο του αρχαιολογικού χώρου.

Από τα αποτελέσματα της μικροσκοπικής μελέτης των επιφανειών, δημιουργήθηκε ο Πίνακας ΣΤ1 που συγκεντρώνει τις φθορές που εντοπίζονται στους διαφορετικούς λιθότυπους. Παρατηρούμε ότι ο αριθμός των φθορών για κάθε λιθότυπο αυξάνεται καθώς αυξάνεται και ο αριθμός των δειγμάτων. Το είδος φθοράς που κυριαρχεί στις επιφάνειες όλων των λιθοτύπων είναι οι αποθέσεις οργανικής ύλης. Στο αμέσως χαμηλότερο επίπεδο συχνότητας παρατηρήθηκαν γύψος, μικροκαρστικά φαινόμενα, μίγμα διαφόρων ρύπων και ορυκτών αποτιθεμένων σε αργιλοπυριτική βάση στις επιφάνειες των λίθων καθώς και επικαθίσεις βαρέων μετάλλων και SiC από βιομηχανικές πηγές. Ακολουθούν οι βιολογικές φθορές, οι ενώσεις τσιμέντου και τέλος οι οξειδωμένες σιδηρούχες φάσεις.

Πίνακας ΣΤ1: Συνοπτικός πίνακας των είδών φθοράς που συναντώνται σε κάθε λιθότυπο σύμφωνα με τη μικροσκοπική μελέτη.

		Λιθότυπος					
Είδος φθοράς	Ακτίης λίθος (7 δείγματα)	Ωολιθικός ασβεστόλιθος (7 δείγματα)	Ελευσινιακός ασβεστόλιθος (4 δείγματα)	Μάρμαρο Πεντέλης (4 δείγματα)	Μάρμαρο Υμηττού (2 δείγματα)	Ασβεστόλιθος (1 δείγμα)	
	Οργανική ύλη	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	SiC και μέταλλα	✓	✓	✓			
	Μίγμα ορυκτών – οργανικής ύλης	✓	✓				
	Βιολογικά	✓		✓			
	Καστανή πάτινα	✓	✓		✓		
	Ενώσεις τσιμέντου			✓	✓		
	Γύψος		✓	✓	✓		
	Οξειδωμένες Φεούχες φάσεις		✓				
	Στρωμάτωση αποθέσεων	✓	✓				
	Μικροκαρστικά φαινόμενα	✓	✓	✓			
	Ρωγμές παράλληλες στην επιφάνεια	✓					

ΣΤ3. ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Η τεχνική της περιθλασμετρίας ακτίνων X εφαρμόστηκε για 10 από τα δείγματα της μελέτης. Στόχος ήταν να εξακριβωθούν οι φάσεις που περιέχονται σε επιφανειακά σημεία των πετρωμάτων (4 δείγματα) αλλά και κάποιες χαλαρές αποθέσεις που εντοπίστηκαν σε λαξευμένες κοιλότητες λίθων και έχουν προέλθει από ξηρή απόθεση ή από τη συγκράτηση των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων (4 δείγματα). Τέλος, η μέθοδος εφαρμόστηκε και για 2 δείγματα χαλαρού υλικού που προέρχονται από ωμές πλίνθους που έχουν χάσει την αρχική συνοχή τους. Οι πλίνθοι αποτελούνται από χαλίκια, αργιλώδεις και σιδηρούχες ορυκτές πρώτες ύλες από τοπικές αποθέσεις [62].

Στον Πίνακα ΣΤ2 δίνονται τα ορυκτά που εντοπίστηκαν μέσω της ακτινογράφησης των δειγμάτων, ενώ στο παράρτημα αυτής της διατριβής ειδίκευσης παρατίθενται τα περιθλασιογραφήματα. Από τα αποτελέσματα της περιθλασμετρίας βρέθηκε γύψος σε 3 δείγματα: τα δύο από αυτά ανήκουν σε επιφάνειες μαρμάρου και ασβεστόλιθου προστατευμένες από την ελεύθερη ροή νερού και η γύψος αποτελεί κυρίαρχο ορυκτό, ενώ το τρίτο ανήκει σε ένα από τα δείγματα χαλαρού υλικού. Είναι γνωστό το φαινόμενο εμφάνισης γύψου σε σημεία που δεν επηρεάζονται απ' ευθείας από τη βροχή και επιβεβαιώνεται με αυτά τα αποτελέσματα, ωστόσο η γύψος που βρέθηκε στις χαλαρές αποθέσεις μπορεί να δικαιολογηθεί λόγω της μικρής της συμμετοχής στο σύνολο των διαφόρων φάσεων.

Όλα τα δείγματα (επιφανειακό υλικό, ολικές αποθέσεις και χαλαρές αποθέσεις) περιείχαν ασβεστίτη και χαλαζία, ορυκτά που προέρχονται είτε απ' ευθείας από το υπόστρωμα είτε έχουν μεταφερθεί στο σημείο της δειγματοληψίας. Σε επιφανειακή απόθεση μαρμάρου και σε δύο δείγματα ολικών αποθέσεων από λαξευμένες κοιλότητες μαρμάρου και ασβεστόλιθου βρέθηκε δολομίτης. Επίσης ανιχνεύθηκε μοσχοβίτης σε δύο δείγματα ολικών αποθέσεων, ένα δείγμα μαύρης κρούστας από μάρμαρο και σε ένα δείγμα χαλαρής απόθεσης. Επιπλέον, βρέθηκαν μικροποσότητες ιλλίτη και χλωρίτη σε δείγμα από τους Σιρούς του Περικλή (χαλαρές αποθέσεις) και σε λάσπη από λαξευμένο μάρμαρο (ολικές αποθέσεις). Τέλος, ανιχνεύθηκαν μπιρνεσίτης, καολινίτης, αλίτης και απατίτης σε διαφορετικά δείγματα χωρίς επαναληψιμότητα και σε πολύ μικρά ποσοστά. Ο μπιρνεσίτης είναι ένα ορυκτό που έχει βρεθεί σε δείγματα εδάφους της Πάτρας μετά από βροχή και εφόσον η ατμόσφαιρα έχει εμπλουτιστεί με σκόνη από τη Σαχάρα (επικοινωνία με Ι. Ηλιόπουλο).

Συνολικά, προκύπτει ότι τα δείγματα σκληρής μαύρης κρούστας που ελήφθησαν από επιφάνειες ασβεστίτικών πετρωμάτων προστατευμένες από την ελεύθερη ροή του νερού της

Πίνακας ΣΤ2: Εμφάνιση ορυκτών στα ακτινοδιαγράμματα.

Κατηγορίες δειγμάτων	ΔΕΙΓΜΑ Ορυκτό	Γύψος	Ασβεστίτης	Χαλαζίας	Δολομίτης	Μοσχοβίτης	Ιλλίτης	Χλωρίτης	Μπιρνεσίτης	Καολινίτης	Αλίτης	Απατίτης
Επιφάνεια ασβεστιτικού πετρώματος	EL6	++++	+++	++		++						
Επιφάνεια ασβεστιτικού πετρώματος	EL14		++++	+++	++						+	
Ολικές αποθέσεις	EL26		++++	+++	+							+
Ωμές πλίνθοι	EL27		+++	++++			+	+				
Τσιμεντιτική κρούστα	EL29		++++	++								
Ολικές αποθέσεις	EL30		++++	++			+	+				
Ολικές αποθέσεις	EL31		++++	+++	++	++			+			
Ολικές αποθέσεις	EL35B		++++	+++		+				++		
Επιφάνεια ασβεστιτικού πετρώματος	EL37	++++	+++	++								
χώμα	EL38	+	++++	++++		++		++				

βροχής, αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από γύψο, ενώ περιέχουν επίσης ασβεστίτη και χαλαζία με τη σειρά που αναφέρονται όσον αφορά στις ποσότητές τους. Το ένα από τα δύο αυτά δείγματα περιείχε και μοσχοβίτη, ορυκτό που συμμετέχει στην παραγένεση του λίθου (μάρμαρο Πεντέλης). Άλλο επιφανειακό δείγμα πετρώματος πλήρως εκτεθειμένο στο νερό της βροχής (EL14) βρέθηκε να αποτελείται από ασβεστίτη, χαλαζία, δολομίτη και αλίτη, με ποσότητες που μειώνονται σύμφωνα με τη σειρά που αναφέρονται. Ο δολομίτης είναι ορυκτό του λίθου και ο αλίτης πιθανά προέρχεται από αλατονέφωση λόγω γειτνίασης του χώρου με τη θάλασσα. Μία άλλη κατηγορία ομοειδών δειγμάτων είναι αυτά που βρίσκονται σε κοιλότητες των πετρωμάτων που συγκρατούν το νερό και που αναφέρονται παραπάνω ως ολικές αποθέσεις. Οι κύριες ορυκτές φάσεις που βρέθηκαν σε αυτά είναι ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας με τη σειρά που αναφέρονται όσον αφορά στις ποσότητές τους, ενώ βρέθηκαν επίσης απατίτης, δολομίτης, χλωρίτης, ιλλίτης, μοσχοβίτης, καολινίτης και μπιρνεσίτης στο σύνολο τριών δειγμάτων. Αναφέρονται επίσης τα δείγματα χώματος και ωμών πλίνθων που

υπάρχουν στο χώρο με την εξής σειρά εμφάνισης κύριων ορυκτών: χαλαζίας, ασβεστίτης, ενώ για το σύνολο των δύο δειγμάτων βρέθηκαν επίσης χλωρίτης, ιλλίτης, μοσχοβίτης και γύψος. Τέλος, η τσιμεντιτική κρούστα βρέθηκε να έχει πολύ «καθαρό» φάσμα, κυρίως με ασβεστίτη και λιγότερο με χαλαζία.

Συνεπώς, η περιθλασμιέτρια ακτίνων X επιφανειακών δειγμάτων επιβεβαιώνει τη γυψοποίηση που συμβαίνει τοπικά (όχι όμως περιορισμένα όσον αφορά στο μέγεθος της φθοράς στο χώρο συνολικά) σε περιοχές ασβεστιτικών πετρωμάτων προστατευμένες από την ελεύθερη ροή του νερού, και επίσης αναδεικνύει τη διαφοροποίηση που υπάρχει σε δύο κατηγορίες δειγμάτων: τα δείγματα χώματος και ωμών πλίνθων και τα δείγματα ολικών αποθέσεων. Και οι δύο κατηγορίες αποτελούνται κυρίως από ασβεστίτη και χαλαζία, όμως στις ολικές αποθέσεις επικρατεί ο ασβεστίτης, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στην άλλη κατηγορία. Μία πιθανή εξήγηση για αυτή τη διαφοροποίηση είναι ότι οι ολικές αποθέσεις περιέχουν αυξημένες ποσότητες ασβεστίτη από το ίδιο το πέτρωμα που τις φιλοξενεί, αφού βρίσκονται μέσα σε κοιλότητες και επιτρέπουν τη διάλυσή του εφόσον εγκλωβίζουν νερό.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ VI

Z. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Οι επεμβάσεις συντήρησης και αποκατάστασης των φθορών που έχουν υποστεί τα μνημεία γενικά μπορούν να διακριθούν σε καθαρισμούς επιφανειών, στερεώσεις σαθρών επιφανειών, συγκολλήσεις θραυσμάτων, συμπληρώσεις και τέλος αισθητική αποκατάσταση. Ο Πίνακας Z1 συγκεντρώνει τις εργασίες που αντιστοιχούν σε κάθε περίπτωση φθοράς που έχει αναγνωριστεί στο αρχαιολογικό χώρο του Ιερού της Δήμητρος στην Ελευσίνα [2].

Πίνακας Z1: Είδη φθοράς και οι αντίστοιχες επεμβάσεις για τη συντήρηση ενός μνημείου.

ΕΙΔΟΣ ΦΘΟΡΑΣ	ΕΠΕΜΒΑΣΗ
Επικάθιση	Απομάκρυνση με μηχανικό ή/και χημικό τρόπο
Κυψέλωση	Σφράγιση των πολύ μεγάλων κοιλοτήτων με κονίαμα
Εξαλλοίωση φλέβας	Σφράγιση ή/και πλήρωση
Βιοδιάβρωση	Ανά περίπτωση
Ζαχαροποίηση	Επιφανειακή στερέωση με ψεκασμούς
Γυψοποιημένη επιφάνεια	Στερέωση της εσωτερικής σαθρής επιφάνειας με εμποτισμούς
Αποφλοίωση	Συλλογή ετοιμόρροπων θραυσμάτων και πλήρωση
Απολέπιση	Συλλογή ετοιμόρροπων θραυσμάτων και πλήρωση
Επιφανειακή ρηγμάτωση	Συλλογή ετοιμόρροπων θραυσμάτων και πλήρωση

Ακολούθως προτείνονται συγκεκριμένες μέθοδοι και υλικά αποκατάστασης των διαφόρων ειδών διάβρωσης.

Για τον καθαρισμό των αλλοιωμένων επιφανειών των δομικών λίθων εφαρμόζονται μηχανικές και χημικές μέθοδοι.

Z1. Μηχανικές μέθοδοι.

Οι μηχανικές μέθοδοι διακρίνονται σε:

α. Χρήση σφυριού και καλεμιού για σημεία που τα πάχη των επικαθίσεων είναι μεγάλα. Αυτή η μέθοδος μπορεί να έχει εφαρμογή στις σκληρές τσιμεντιτικές κρούστες που έχουν δημιουργηθεί σε έγκοιλα των δαπέδων (Τελεστήριο, Ιερά αυλή), όπου η φθορά είναι εκτενής και η καλλιτεχνική αξία των αντικειμένων δεν είναι μεγάλη.

β. Αμμοβολή για την περίπτωση σκληρών και ανθεκτικών κρουστών. Η αμμοβολή μπορεί να είναι ξηρή ή υγρή, ενώ υπάρχει και η μικροβολή που αποτελεί ιδιαίτερη τεχνική ξηρής αμμοβολής. Όλες αυτές οι τεχνικές χρησιμοποιούν άμμο ή κάποιο άλλο φυσικό ή συνθετικό λειαντικό με σκληρότητα κόκκων λίγο μεγαλύτερη απ' αυτή που εμφανίζει το προς απομάκρυνση υλικό. Έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί πυριτική άμμος, πυριτόλιθος, αλουμίνια, ολιβίνης κ.ά. Στη μικροβολή χρησιμοποιείται λειαντική σκόνη αλουμίνιας ή χάντρες γυαλιού με μεγέθη μικρότερα απ' της άμμου. Γενικά στην αμμοβολή προτιμώνται μικροί και σφαιρικοί κόκκοι. Η διαφορά της υγρής από την ξηρή αμμοβολή είναι ότι στην πρώτη δεν εκτοξεύεται μίγμα άμμου και αέρα αλλά μίγμα άμμου και νερού.

Εκτός από το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων που θα χρησιμοποιηθούν, σημαντικές παράμετροι για την εφαρμογή της αμμοβολής είναι η πίεση που ασκείται και ο χρόνος που διαρκεί. Έτσι, μαύρη κρούστα με πάχος 1-2mm χρειάζεται πίεση από 0.5 έως 3 kP/cm². Συνήθως, ο χρόνος είναι αντίστροφα ανάλογος της πίεσης που θα ασκηθεί.

Τα πλεονεκτήματα της υγρής αμμοβολής είναι ότι το νερό, εκτός του ότι μετριάζει τη δράση του λειαντικού παράγοντα, ενισχύει χημικά τη δράση της μεθόδου. Επίσης, δεν παράγεται σκόνη επικίνδυνη για τον άνθρωπο. Όμως, σα μέθοδος υστερεί στο ότι το νερό δρα ως διαβρωτικός παράγοντας, και γι' αυτό απαιτείται καλό πλύσιμο στο τέλος των εργασιών. Προτείνεται η εφαρμογή της για βαριές κρούστες σε λείες επιφάνειες και για σημεία με χαμηλό καλλιτεχνικό ενδιαφέρον. Αυτά είναι μαρμάρινες ή ασβεστολιθικές (ελευσινιακός ασβεστόλιθος) επιφάνειες που είναι μεν λαξευμένες ώστε να είναι λείες, όμως δεν αποτελούν σημεία υψηλής αισθητικής αξίας (π.χ. βάσεις κιόνων, πλάκες δαπέδων).

Τα πλεονεκτήματα της ξηρής αμμοβολής είναι ότι μπορεί να γίνει κάθε εποχή του χρόνου, ενώ αποφεύγονται οι κηλίδες που κάνει η υγρή αμμοβολή. Τα αρνητικά αποτελέσματα είναι ότι δημιουργεί πολλή σκόνη και δύσκολα ελέγχεται αφού συχνά απομακρύνονται και κομμάτια από το υποκείμενο πέτρωμα. Γι' αυτό το λόγο η μέθοδος αυτή δεν ενδείκνυται για ανάγλυφες επιφάνειες.

Τέλος, στη μικροβολή, η ροή του εκτοξευόμενου μίγματος ρυθμίζεται σύμφωνα με το βαθμό διάβρωσης του λίθου και με το πάχος και τη σκληρότητα της κρούστας. Έτσι, αποτελεί μία τεχνική που ελέγχεται καλύτερα και έχει ηπιότερα λειαντικά αποτελέσματα.

Συνίσταται στον καθαρισμό πολύ κατεστραμμένων επιφανειών και, αφού υπάρχει η δυνατότητα ρύθμισης της πίεσης που ασκείται κατά την εκτόξευση, δεν αποκλείεται η χρήση της σε κάθε λιθότυπο.

γ. Laser. Η εφαρμογή των laser για την απομάκρυνση μαύρων κρουυστών βασίζεται στην ιδιότητα των τελευταίων να αναπτύσσουν πολύ υψηλές θερμοκρασίες όταν ακτινοβολούνται, λόγω της αιθάλης που περιέχουν. Σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες η αιθάλη, τα οξείδια και τα άλατα εξαχνώνονται, ενώ το λίθινο υπόστρωμα απορροφά μικρή ποσότητα ακτινοβολίας. Πριν την εφαρμογή, η επιφάνεια θα πρέπει να υγραίνεται προκειμένου να μην παράγεται σκόνη. Τα laser είναι αποτελεσματικά για τις μαύρες κρούυστες και τα αδιάλυτα άλατα, όχι όμως τόσο για τις τραχιές επιφάνειες. Προτιμάται η χρήση τους σε σκουρόχρωμα μάρμαρα. Το υψηλό κόστος καθιστά τη μέθοδο λιγότερο προτιμητέα. Έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις γυψοποιημένες επιφάνειες του χώρου που βρίσκονται σε όσο το δυνατόν πιο επίπεδα σημεία και με υψηλή καλλιτεχνική αξία, που ως επί το πλείστον ανήκουν σε μαρμάρινα μέλη.

Z2. Χημικές μέθοδοι.

Οι χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση των αδιάλυτων αλάτων όπως το ανθρακικό ασβέστιο, το πυριτικό ασβέστιο, το φωσφορικό ασβέστιο, άλατα του τσιμέντου κ.ά. και των διαλυτών αλάτων όπως η γύψος, το χλωριούχο νάτριο κ.ά.

α. Τα αδιάλυτα άλατα στις λίθινες επιφάνειες αντιμετωπίζονται με την εφαρμογή διαφόρων παραλλαγών μίας πάστας που έχει ως βάση (αδρανές) κάποια προσροφητική άργιλο, συνήθως το σεπιόλιθο. Τρεις διαφορετικές εκδοχές της πάστας περιγράφονται ευθύς αμέσως:

- πάστα Mora: 100ml H₂O, 6gr NH₄HCO₃ και NaHCO₃, 2.5gr E.D.T.A., 1gr Desogen αναμιγνύονται με σεπιόλιθο,
- πάστα E.D.T.A.: 100ml H₂O, 3gr E.D.T.A, 4gr NaHCO₃, 5gr NH₄HCO₃ αναμιγνύονται με σεπιόλιθο,
- πάστα AB57: 100ml H₂O, 3gr NH₄HCO₃, 5gr NaHCO₃, 2.5gr E.D.T.A, 1ml Desogen αναμιγνύονται με σεπιόλιθο.

Η ιδιότητα της αργίλου που είναι χρήσιμη σε αυτή τη μέθοδο είναι η μεγάλη ειδική της επιφάνεια και η δομή της ώστε να προσροφά μεγάλες ποσότητες νερού. Το νερό διαλύει τα δυσδιάλυτα άλατα που περιέχονται στις επιφάνειες, ενώ η άργιλος παρέχει την απαιτούμενη υγρασία για μεγάλο χρονικό διάστημα και απορροφά τα άλατα και άλλα προϊόντα διάβρωσης που απομακρύνονται. Οι άργιλοι χρησιμοποιούνται επίσης για τον καθαρισμό λιπιδίων που

προέρχονται από βακτήρια, άλγη και μύκητες. Επίσης, μπορούν να αφαιρέσουν μαύρη κρούστα πάχους μικρότερου από 1mm. Η μέθοδος απαιτεί ανανέωση της πάστας κάθε 24-48 ώρες με 2-3cm υλικού. Για χρήση σε αποσαθρωμένες επιφάνειες ή σε σημεία που δεν είναι εύκολη η απομάκρυνση του πολτού, πριν την τοποθέτησή του εφαρμόζεται στην επιφάνεια φύλλο ιαπωνικού χαρτιού. Τέλος, γίνεται έκπλυση των υπολειμμάτων με νερό.

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι είναι χρονοβόρα και ανεπαρκής για παχιές κρούστες, ενώ η απομάκρυνση της πάστας από το λίθο απαιτεί ισχυρή μηχανική δράση όταν αυτός έχει υψηλό πορώδες. Παρ' όλα αυτά, αποτελεί μία μέθοδο με μηδαμινές φθορές στο πέτρωμα που εφαρμόζεται, με εξαίρεση την περίπτωση γυψοποίησης σε επιφάνειες με γλυπτό διάκοσμο, όπου είναι πιθανό να διαλυθεί η γύψος και να χαθούν οι λεπτομέρειες. Τέλος, καλό πλύσιμο της αργίλου, επιτρέπει την επανάχρησή της.

β. Τα διαλυτά άλατα στις επιφάνειες και στους πόρους των πετρωμάτων αποτελούν σημαντικό παράγοντα φθοράς που σχετίζεται με το νερό όπως αναπτύχθηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο «ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΛΙΘΩΝ ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ».

Για μικρά λίθινα αντικείμενα με γερές επιφάνειες και χωρίς μεγάλες ποσότητες αλάτων, γίνεται πλήρης εμβάπτιση του αντικειμένου σε απιονισμένο νερό με επαναλήψεις. Κάθε φορά που γίνεται ανανέωση του νερού μετράται η αγωγιμότητά του και η διαδικασία σταματά όταν η τιμή της σταθεροποιηθεί σε χαμηλά επίπεδα. Τότε, η περιεκτικότητα σε άλατα του νερού στο οποίο εμβαπτίστηκε το αντικείμενο είναι αρκετά μικρή ώστε να θεωρείται ότι έχει γίνει ο καθαρισμός.

Για μεγάλα αντικείμενα, όπως οι δομικοί λίθοι της παρούσας μελέτης, όταν οι επιφάνειες είναι ανθεκτικές, πλένονται διαδοχικά με απιονισμένο νερό και ακολουθεί τρίψιμο με μαλακή βούρτσα. Για την απομάκρυνση των διαλυτών αλάτων από τους πόρους ακολουθούνται δύο εναλλακτικές τεχνικές:

- διαδοχική εφαρμογή κομπρεσών μίγματος απορροφητικής αργίλου και νερού
- εφαρμογή κομπρεσών χαρτοπολτού χωρίς άλατα με απιονισμένο νερό ή φίλτρων κυτταρίνης με απιονισμένο νερό.

Όταν είναι αναγκαία μεγαλύτερη διάρκεια στην εφαρμογή, τότε η κομπρέσα καλύπτεται με φύλλο πολυαιθυλενίου. Η δράση των κομπρεσών είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω για τα αδιάλυτα άλατα. Το νερό εισχωρεί στο πορώδες δίκτυο του λίθου, διαλύει τα άλατα και τα μεταφέρει στην επιφάνεια κατά τη φάση της εξάτμισης και ξήρανσης, από όπου απομακρύνονται. Όταν οι επιφάνειες είναι σαθρές, τότε θα πρέπει να τοποθετηθεί ουδέτερο χαρτί πριν την εφαρμογή της κομπρέσας. Και πάλι ο έλεγχος για την απομάκρυνση

των αλάτων και την αποτελεσματικότητα της μεθόδου γίνεται με τη μέτρηση της αγωγιμότητας του νερού στο οποίο βυθίζεται η κομπρέσα όταν απομακρυνθεί από το σημείο εφαρμογής. Το τέλος των διαδοχικών εφαρμογών έρχεται με τη σταθεροποίηση της τιμής αγωγιμότητας σε χαμηλά επίπεδα.

Z3. Απομάκρυνση βιολογικών επικαθίσεων

Πριν από την εφαρμογή μεθόδων για τον καθαρισμό λίθων που έχουν διαβρωθεί από βιολογικά αίτια, είναι απαραίτητη η ταυτοποίηση των μικροοργανισμών που έχουν αναπτύξει αποικίες, ώστε να βρεθούν τα κατάλληλα βιοκτόνα που θα χρησιμοποιηθούν. Αυτό γίνεται σε συνεργασία με εξειδικευμένο επιστημονικό προσωπικό. Σε γενικές γραμμές τα βιοκτόνα πρέπει να είναι άχρωμα, μη τοξικά για τον άνθρωπο και μη διαβρωτικά για το λίθινο υπόστρωμα. Συνήθως, χρησιμοποιείται ένα υδατικό διάλυμα βιοκτόνου του οποίου η συγκέντρωση αλλάζει ανάλογα με την ένταση της φθοράς και η εφαρμογή επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειαστεί. Ένα τέτοιο είναι το διάλυμα H_2O_2 10-30% που διαλύει την οργανική ύλη και ταυτόχρονα αποτελεί λευκαντικό παράγοντα για τις χρωστικές που προέρχονται από λειχήνες. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί πάστα με άργιλο, χαρτί ή μεθυλοκυτταρίνη. Σε κάθε περίπτωση, οι τελικές εργασίες περιλαμβάνουν καλό ξέπλυμα με απιονισμένο νερό.

Για τα άλγη, τα κυανοφύκη και τα χλωροφύκη χρησιμοποιούνται ενώσεις του τεταρτοταγούς αμμωνίου με κάποια προσροφητική άργιλο, που έχουν το πλεονέκτημα της σταθερότητας και της αρκετά μακρόχρονης δράσης, όπως και ενώσεις και σύμπλοκα του Cu. Επίσης, υπάρχουν προϊόντα οργανοκασσιτερικών ενώσεων, σύμπλοκα του Pb, αλογονοπαράγωγα, φθοριοπυριτικά και βορικά άλατα. Για τα άλγη, τα κυανοφύκη και τα κυανοβακτήρια έχει επίσης εφαρμοστεί εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας (λ περίπου 250nm) για διάρκεια μίας εβδομάδας. Πρόκειται για μέθοδο που απαιτεί προφυλάξεις λόγω της επικινδυνότητας της ακτινοβολίας για τον άνθρωπο, όμως έτσι αποφεύγεται η χρήση επιβλαβών χημικών.

Για τα βρύα, τα οποία εμφανίζονται κυρίως σε αργιλοπυριτικά υποστρώματα, το πρώτο βήμα που πρέπει να γίνει είναι η μηχανική απομάκρυνση μέρους των επικαθίσεων, εφόσον είναι ασθενώς προσκολλημένες στο πέτρωμα, και στη συνέχεια να εφαρμοστεί ένα διάλυμα LiClO 1-2% κ.ό. ή βακτηριοκτόνο με ουδέτερο pH.

Οι λειχήνες αντιμετωπίζονται με μεθόδους που χρησιμοποιούνται και για τα βρύα και τα άλγη (π.χ. βορικά άλατα, οργανοκασσιτερικές ενώσεις, αμίνες, ουδέτερα βιοκτόνα, LiClO). Θα πρέπει να δίνεται προσοχή ώστε να εξετάζεται η πιθανότητα σχηματισμού οξαλικού οξέος

από λειχήνες, ουσίας με σταθεροποιητική δράση στο πέτρωμα είτε επιφανειακά είτε με την εισχώρησή του στους πόρους. Σε αυτήν την περίπτωση δεν ενδείκνυται ο καθαρισμός.

Τέλος, οι ακτινομύκητες και οι μύκητες αντιμετωπίζονται με τα κατάλληλα αντιβιοτικά, αφού έχει προηγηθεί αντιβιογράφημα.

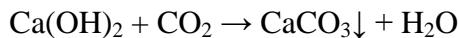
Z4. Στερεώσεις

Οι εργασίες της στερέωσης γίνονται ώστε να αυξηθεί η συνοχή λίθινων αντικειμένων που έχουν διαβρωθεί. Η σε βάθος στερέωση συνίσταται σε εμποτισμούς με κατάλληλα υλικά όχι μόνο των τμημάτων που έχουν υποστεί φθορά αλλά και των συμπαγών σημείων ώστε να αυξηθούν η συνεκτικότητα και τα μηχανικά χαρακτηριστικά του συνολικού όγκου του λίθου. Το βάθος εισχώρησης του στερεωτικού διαλύματος εξαρτάται από το πορώδες του λίθου, το μοριακό βάρος και το ιξώδες του στερεωτικού, τις χημικές δράσεις που αυτό προκαλεί και τον τρόπο εκτέλεσης της εργασίας.

Η μέθοδος επιπλέον τροποποιεί την εσωτερική δομή του λίθου ώστε να εμποδίζεται η είσοδος του νερού και διαβρωτικών διαλυμάτων αλάτων ή οξέων. Σε περίπτωση δε που η στερεωτική ουσία είναι αδιαβροχοποιητής, προστατεύει το πέτρωμα αφού περιορίζει την είσοδο υγρασίας στο εσωτερικό των πόρων και ελαττώνει έτσι την τάση του λίθου να διαβρωθεί φυσικά ή χημικά. Επειδή η στερέωση αποσκοπεί σε πλήρωση των πόρων (μερικά ή καθολικά), προτιμώνται στερεωτικά που περιορίζουν το πορώδες αλλά ταυτόχρονα επιτρέπουν το πέρασμα υδρατμών και όχι νερού σε υγρή κατάσταση. Έτσι, αποφεύγεται ο κίνδυνος εγκλωβισμού νερού στους πόρους, κάτι που θα είχε τις γνωστές συνέπειες της δράσης του νερού στα πετρώματα. Επιπλέον, επιλέγονται υλικά που είναι αντιστρεπτά, δηλαδή υπάρχει η δυνατότητα απομάκρυνσή τους όταν αυτό χρειαστεί.

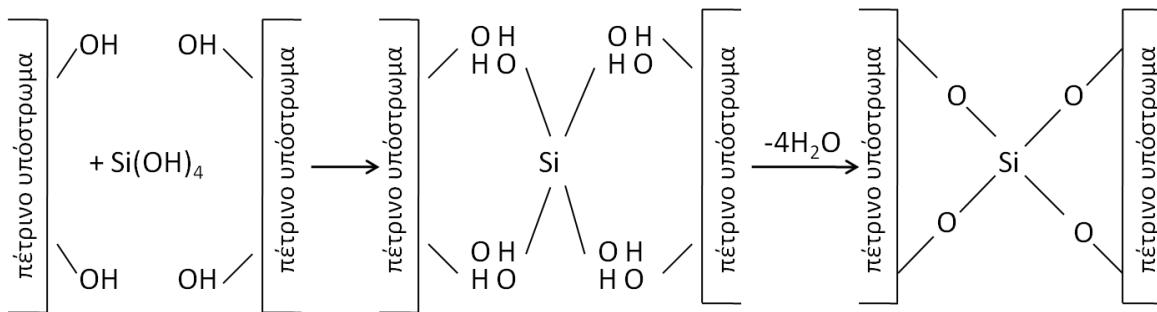
Για μεγάλα αντικείμενα, όπως οι δομικοί λίθοι της παρούσας μελέτης, η μέθοδος που εφαρμόζεται είναι η επί τόπου στερέωση, κατά την οποία αρχικά γίνεται ψεκασμός της επιφάνειας με το διαλύτη του στερεωτικού υλικού, ο οποίος είναι πτητικός και με μικρό ιξώδες. Αυτό σημαίνει ότι εισχωρεί σε βάθος και παραμένει τόσο ώστε να μη δημιουργεί προβλήματα στην απομάκρυνσή του. Στη συνέχεια εφαρμόζεται το διάλυμα του στερεωτικού. Έχοντας ήδη ψεκάσει με το διαλύτη, η στερεωτική ουσία αποκτά κινητικότητα και διεισδύει πιο εύκολα στους πόρους, λόγω διαφοράς στη συγκέντρωση με την επιφάνεια. Αν, δε, ο γύρω χώρος καλυφθεί με φύλλα πολυαιθυλενίου ανθεκτικού στο διαλύτη, τότε η διάρκεια ψεκασμού μπορεί να αυξηθεί, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Εναλλακτικά, εφαρμόζεται στην επιφάνεια υδρόφιλο βαμβάκι ή ένα πλατύ πινέλο στο οποίο τροφοδοτείται το διάλυμα με μικρή ροή.

Τα στερεωτικά που χρησιμοποιούνται είναι ανόργανα ή οργανικά υλικά. Τα ανόργανα στερεωτικά έχουν μεγαλύτερη αντοχή στο χρόνο από τα οργανικά λόγω της χημικής τους συγγένειας με το υλικό που θα τα φιλοξενήσει, γι' αυτό και εδώ προτείνονται το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και το $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Αυτά δρουν σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Το ίζημα που σχηματίζεται έχει χημική συγγένεια με τον ασβεστίτη των ασβεστολιθικών πετρωμάτων, όμως διαφέρει ως προς την κοκκομετρία: το μικρότερο μέγεθος κόκκων του και οι θερμοδυναμικές του παράμετροι είναι οι αιτίες που διαβρώνεται με υψηλότερους ρυθμούς από τα αυθεντικά συστατικά του πετρώματος. Έτσι, λειτουργεί ως «θυσιαζόμενη επιφάνεια», παρέχοντας έναν ικανοποιητικό βαθμό προστασίας.

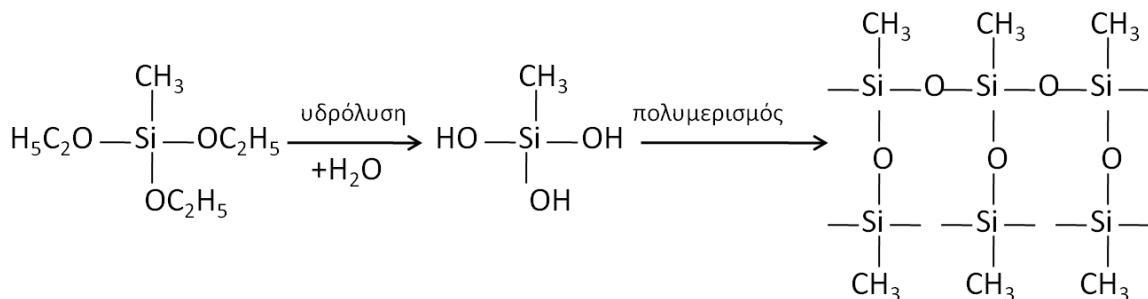
Άλλη σημαντική κατηγορία στερεωτικών ουσιών είναι οι ενώσεις του Si, που μπορεί να είναι ανόργανες, οργανικές ή να βρίσκονται σε ενδιάμεση κατάσταση. Η δράση των ανόργανων ενώσεων του Si έγκειται στο ότι υδρολυόμενες μετασχηματίζονται σε ορθοπυριτικό οξύ (H_4SiO_4), το οποίο αρχικά καθιζάνει ως άμορφο υλικό στους πόρους του πετρώματος, ενώ στη συνέχεια, χάνοντας νερό, μετατρέπεται σε SiO_2 και δημιουργεί ηλεκτροστατικούς δεσμούς με τις πολωμένες επιφάνειες του λίθου:



Ένα άλλο στερεωτικό του Si είναι ο αιθυλοπυριτικός εστέρας ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ο οποίος υδρολυόμενος σχηματίζει το ορθοπυριτικό οξύ και αιθυλική αλκοόλη, ένωση πτητική και επομένως γρήγορα απομακρυνόμενη από το σημείο της εφαρμογής. Το αποτέλεσμα της στερέωσης φαίνεται μετά από 3 εβδομάδες ή και περισσότερο. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να δημιουργηθούν άσπροι λεκέδες στην επιφάνεια του λίθου σε περίπτωση που η υδρόλυση γίνει πολύ γρήγορα. Η χρήση αυτού του στερεωτικού γίνεται κυρίως σε ψαμμίτες και γενικά σε υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά. Θετική έχει χαρακτηριστεί και η εφαρμογή του σε ασβεστολιθικά πετρώματα.

Τα ανόργανα και οργανικά πυριτικά άλατα ασκούν μόνο στερεωτική δράση στη σαθρή επιφάνεια, γι' αυτό και κρίνεται απαραίτητη η αδιαβροχοποίησή της μετά ή ταυτόχρονα με τη

στερέωση. Στην περίπτωση του αιθυλοπυριτικού εστέρα προτείνεται η χρήση ενός αλκυλο-αλκοξυ-σιλανίου (δεσμός –C-Si-O-C-), το οποίο υδρολύεται προς σχηματισμό ενός μονομερούς το οποίο πολυμερίζεται:



Παρατηρούμε ότι, ενώ ο δεσμός –Si-O-C- υδρολύεται, ο δεσμός –Si-C- παραμένει ανέπαφος, και είναι αυτές οι ομάδες αλκυλίων που προσδίδουν αδιάβροχες ιδιότητες στο τελικό προϊόν ως μη πολικές. Τα μειονεκτήματα αυτών των στερεωτικών είναι ότι η υδρόλυση και ο πολυμερισμός εξαρτώνται από την ατμοσφαιρική υγρασία, έχουν όμως επινοηθεί κατάλληλοι καταλύτες που μειώνουν την εξάρτηση αυτή.

Τέλος, στη γκάμα των ουσιών του Si που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως στερεωτικά είναι τα σιλάνια, οργανικά πολυμερή που συνδέουν το πολυμερές στερεωτικό με το λίθινο υλικό. Ο γενικός τύπος των σιλανίων είναι R-Si-(O-R')₃-, όπου R- είναι μία αλκυλομάδα που αντιδρά με πολυμερή (το στερεωτικό) και –Si-O-R' μία αλκυλοπυριτική ομάδα που συνδέεται με ομάδες –OH του λίθου. Έτσι, το σιλάνιο λειτουργεί ως συνδετικό μεταξύ στερεωτικής ουσίας και λίθου. Τα σιλάνια είναι σταθερά στα χημικά αντιδραστήρια όπως τα οξέα και το όζον, ανθεκτικά σε θερμοκρασιακές μεταβολές και διαθέτουν μεγάλη ελαστικότητα, κάτι που τους προσδίδει υψηλή υδροφοβίωση.

Z5. Συμπληρώσεις

Η εργασία της στερέωσης που περιγράφηκε παραπάνω είναι αποτελεσματική για ρωγμές με διάμετρο μικρότερη από 0.1-0.2 mm. Για μεγαλύτερα ανοίγματα χρειάζεται να γίνει συμπλήρωση των κενών με κάποιο κονίαμα το οποίο θα πρέπει να έχει συντελεστή θερμικής διαστολής παραπλήσιο με αυτό του λίθου και το πορώδες του να είναι υψηλότερο, ιδιότητα που θα διευκολύνει την εξάτμιση των διαλυτών αλάτων μέσω της μάζας του κονιάματος. Γενικά τα υλικά της συμπλήρωσης πρέπει να είναι όσο το δυνατό πλησιέστερα στο αρχικό χαμένο υλικό όσον αφορά στο χρώμα και τη μηχανική αντοχή. Ως αδρανή συνήθως χρησιμοποιούνται σκόνη υάλου ή χαλαζία ή ακόμη και κονιοποιημένη ποσότητα από το ίδιο το πέτρωμα μαζί με ανόργανες χρωστικές, αν χρειάζεται, οι οποίες πρέπει να διαθέτουν χημική σταθερότητα. Για τη συμπλήρωση μεγάλων κομματιών σε σημεία που υπάρχει

γλυπτός διάκοσμος, είναι αναγκαία η δημιουργία αντιγράφου του μέρους που λείπει, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σύνδεσμος για μεγαλύτερη σταθερότητα.

Z6. Συγκολλήσεις

Οι τελευταίες φάσεις των εργασιών συντήρησης και αποκατάστασης λίθινων μνημείων αφορούν στην αισθητική αποκατάστασή του και περιλαμβάνουν τις συγκολλήσεις τεμαχίων και τις συμπληρώσεις οπών και ρωγμών ή απωλεσθέντων κομματιών. Η σύνδεση σπασμένων κομματιών γίνεται είτε με συγκόλληση είτε με συγκόλληση και ταυτόχρονη τοποθέτηση συνδέσμου. Οι πλέον κατάλληλοι σύνδεσμοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι κατασκευασμένοι από Τι ή ανοξείδωτο χάλυβα, υλικά που δεν οξειδώνονται εύκολα. Για μεγαλύτερη σταθερότητα και αδιαβροχοποίηση του συνδέσμου, αυτός μπορεί να περιβληθεί με κάποιο δομικό συγκολλητικό υλικό, κονίαμα ή κάποια εποξειδική ρητίνη.

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη συγκόλληση περιλαμβάνει τη διάνοιξη οπών στα δύο μέρη του λίθινου αντικειμένου, την πλήρωση της μίας οπής με συγκολλητικό ή κονίαμα στο οποίο προστίθεται κονιοποιημένη ποσότητα από το λίθο και την εισαγωγή του συνδέσμου στην οπή. Στη συνέχεια, και αφού ξηρανθεί το συγκολλητικό υλικό της πρώτης οπής, δύο κομμάτια συγκολλούνται, έχοντας πριν γεμίσει με το ίδιο υλικό τη δεύτερη οπή.

Οι συγκολλήσεις μπορούν να γίνουν και χωρίς συνδέσμους, ειδικά όταν το υλικό που θα συγκολληθεί δεν είναι αρκετά ανθεκτικό μηχανικά ώστε να θεωρηθεί ασφαλής η χρήση του συνδέσμου. Σε αυτές τις περιπτώσεις προηγείται στερέωση με το ίδιο συγκολλητικό υλικό ώστε να ενισχυθούν οι προς συγκόλληση επιφάνειες.

H. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήθηκαν οι πιθανές αιτίες που έχουν προκαλέσει ή εξακολουθούν να προκαλούν φθορές στα λίθινα στοιχεία του αρχαιολογικού χώρου του Ιερού της Δήμητρος στην Ελευσίνα. Προκειμένου να γίνει αυτό, διερευνήθηκαν τα κλιματικά και περιβαλλοντικά στοιχεία της περιοχής και στη συνέχεια εξετάστηκαν διεξοδικά μακροσκοπικά και με μικροσκοπία και περιθλασμετρία ακτίνων X τα δείγματα λίθων και επιφανειακού υλικού που ελήφθησαν από το χώρο της μελέτης. Επιπλέον, έγινε μακροσκοπική περιγραφή των φθορών που εντοπίζονται στο χώρο, κατατέθηκαν τα αποτελέσματα της ορυκτοχημικής μελέτης στους λίθους και τέλος, προτάθηκαν μέθοδοι για αποκατάσταση των φθορών που περιγράφηκαν.

Από τις πληροφορίες της Ε.Μ.Υ για τις κλιματικές συνθήκες της περιοχής και από επί τόπου μετρήσεις άλλων ερευνητών, προκύπτει ότι επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλή σχετική υγρασία, ενώ η άπνοια καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό κατά τη διάρκεια του χρόνου. Αυτές οι κλιματικές συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής σχετικής υγρασίας ευνοούν το φαινόμενο της κρυστάλλωσης αλάτων NaCl και CaSO₄.2H₂O.

Όσον αφορά στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος από την ανθρώπινη παρουσία τα τελευταία 130 και πλέον χρόνια, οπότε επήλθε ραγδαία βιομηχανοποίηση της περιοχής με μονάδες υψηλής παραγωγής που λειτουργούσαν για πολλά χρόνια χωρίς σαφή περιβαλλοντικά όρια, διαπιστώθηκε ότι η ατμόσφαιρα της Ελευσίνας αντανακλά τη ρυπαίνουσα βιομηχανική και ανθρώπινη δραστηριότητα στις τιμές των αιωρουμένων σωματιδίων οι οποίες εμφανίζονται ιδιαίτερα υψηλές και μάλιστα τα τοπικά μέγιστα παρατηρούνται σε σταθμούς μέτρησης που βρίσκονται πολύ κοντά στον αρχαιολογικό χώρο της μελέτης. Αν και κατά τη δεκαετία του 1980-1990 παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των αιωρουμένων σωματιδίων, την ίδια περίοδο ανέζηθηκαν οι εκπομπές NO_x και υδρογονανθράκων από τις επεκτάσεις των διυλιστηρίων και των άλλων συναφών μονάδων. Επιπλέον, πληροφορίες για την επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τις διάφορες δραστηριότητες της περιοχής αντλήθηκαν και από μελέτες που έχουν γίνει στον Κόλπο της Ελευσίνας και που αποδεικνύουν ότι παραμένει σοβαρά ρυπασμένος και ευτροφικός. Τα ιζήματα του βυθού παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις σε οργανικό άνθρακα (C_{org}), φωσφόρο, άζωτο, βαρέα μέταλλα και λάδια, ενώ είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι 1000 στρέμματα θάλασσας έχουν επιχωματωθεί με μεταλλουργικές σκουριές και αδρανή υλικά.

Προτού ερευνηθεί πώς αυτές οι περιβαλλοντικές συνθήκες έχουν συντελέσει στη φθορά των λίθων του Ιερού της Δήμητρος, αναγνωρίστηκαν 5 κύρια είδη λίθων¹ ο ελευσινιακός ασβεστόλιθος που απαντά στην περιοχή, ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος (ακτίτης λίθος), ο ωολιθικός ασβεστόλιθος και τα μάρμαρα Υμηττού και Πεντέλης. Τα πέντε παραπάνω είδη πετρωμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί συνολικά στις διάφορες φάσεις οικοδόμησης του ιερού χώρου και αποτελούν τους κύριους λίθους του μνημείου. Σε μια τρίτη κατηγορία μαρμάρου, το δολομιτικό, ανήκει μόνο ένα δείγμα, συνεπώς δε μπορούμε να πούμε ότι ο λίθος αυτός χρησιμοποιήθηκε επανειλημμένα κατά την οικοδόμηση. Το ίδιο ισχύει και για ένα ακόμη είδος ασβεστόλιθου. Τα δύο τελευταία αυτά δείγματα θα μπορούσαν να έχουν βρεθεί στο χώρο τυχαία ή μεταγενέστερα, όμως απαιτείται περαιτέρω έρευνα προκειμένου να αποκλειστεί το ενδεχόμενο αυτά τα πετρώματα να έχουν χρησιμοποιηθεί περιορισμένα κατά τις φάσεις ανέγερσης των διαφόρων κτιρίων του χώρου.

Τα αποτελέσματα της μικροσκοπίας έδωσαν πληροφορίες για τα υψηλά ποσοστά αργιλικού υλικού στον ακτίτη λίθο και για το μέγεθος των πόρων του, αφού, ενώ από τη μακροσκοπική εξέταση το πορώδες του ακτίτη χαρακτηρίζεται σχετικά μικρό, από την οπτική μικροσκοπία φαίνεται ότι τα ποσοστά κυμαίνονται μεταξύ 15% και 25%. Από αυτές τις σχετικά υψηλές τιμές πορώδους συμπεραίνεται ότι πρόκειται κυρίως για μικροπορώδες. Αυτό φυσικά επηρεάζει και την υδαταπορροφητικότητα του λίθου, κάτι το οποίο αποδεικνύουν οι σχετικές μετρήσεις, καθώς οι τιμές του συντελεστή εμποτισμού εμφανίζονται αρκετά υψηλές σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των λίθων της παρούσας μελέτης που έχουν μικρότερες τιμές πορώδους. Επιπλέον, από την ηλεκτρονική μικροσκοπία προέκυψε ότι αυτός ο λίθος εμφανίζει αξιοσημείωτες ποσότητες δολομίτη. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο τοπικά σε τοιχώματα πόρων, όμως υπάρχει περίπτωση κατά την οποία ο δολομίτης εξαπλώνεται σε όλη τη μάζα του δείγματος (EL33). Αυτό του προσδίδει κάποιες ιδιαιτερότητες που διαπιστώθηκαν κατά τη μακροσκοπική εξέταση και αφορούν στην χρωματική διαφοροποίησή του από τα υπόλοιπα δείγματα της κατηγορίας του και στην υψηλότερη σκληρότητά του. Στον αρχαιολογικό χώρο της Ελευσίνας παρατηρήθηκε ότι ο μαργαϊκός αυτός ασβεστόλιθος υποφέρει από φαινόμενα θιξοτροπίας που σχετίζονται με τα υψηλά ποσοστά αργιλικού υλικού. Έτσι, σε πολλές περιπτώσεις ο λίθος εμφανίζεται να έχει χάσει μεγάλο μέρος της μάζας του αλλά και της συνοχής του. Σε προχωρημένη κατάσταση εμφανίζεται ως μία άμορφη μάζα.

Συνεχίζοντας με τον ωολιθικό ασβεστόλιθο, πρόκειται για ένα λίθο με τραχιά υφή ο οποίος διαθέτει το υψηλότερο πορώδες από όλους τους λίθους της μελέτης, που κυμαίνεται μεταξύ 25% και 40%. Πρόκειται για υλικό υψηλότερης σκληρότητας από αυτήν του ακτίτη

λίθου και αυτό διαπιστώνεται και μακροσκοπικά καθώς παρατηρούνται πόροι μεγαλύτερου μεγέθους. Ο μέσος όρος των τιμών του συντελεστή εμποτισμού, όπως είναι αναμενόμενο, είναι ο υψηλότερες από όλους τους λίθους που μελετήθηκαν, δε διαφέρει όμως κατά πολύ από αυτόν του ακτίτη λίθου. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μικρή συνεκτικότητα κόκκων του ακτίτη λίθου τον καθιστά εύθρυπτο, συνεπώς, οι τιμές της υδαταπορροφητικότητάς του εμπεριέχουν μεγαλύτερο σφάλμα από αυτές άλλων λίθων λόγω απώλειας αρχικής μάζας, στοιχείο το οποίο θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν κατά τη σύγκρισή τους. Αντιθέτως, η μεγάλη συνεκτικότητα στους κόκκους του ωολιθικού ασβεστόλιθου - που οφείλεται και στο σπαριτικό συνδετικό υλικό – τού προσδίδει ιδιότητες που τον καθιστούν λιγότερο ευάλωτο σε διαβρωσιγενείς παράγοντες. Γενικά, ο λίθος υποφέρει κυρίως από μορφές διαφορικής διάβρωσης όπως είναι η κυψέλωση που δημιουργεί οπές στην επιφάνειά του και λιγότερο από φθορές που οδηγούν στην απομείωση της επιφάνειάς του.

Ο γκρίζος ελευσινιακός ασβεστόλιθος απαντά στην περιοχή που βρίσκεται το Ιερό της Δήμητρος. Σύμφωνα με την εξέταση στο πετρογραφικό μικροσκόπιο, πρόκειται για λίθο αρκετά υψηλής καθαρότητας και με πορώδες που δεν ξεπερνά το 3%, κάτι το οποίο εκφράζεται και με τις χαμηλές τιμές υδαταπορροφητικότητας. Πρόκειται για σκληρό (σε σχέση με τους προαναφερθέντες) και συνεκτικό λίθο στον οποίο παρατηρήθηκαν κυρίως φαινόμενα γυψοποίησης, τσιμεντιτικές κρούστες και λευκές οριζόντιες επιφάνειες που οφείλονται πιθανά σε απόπλυση από το νερό.

Ακολούθως, τα μάρμαρα Πεντέλης και Υμηττού, με πολύ χαμηλές τιμές πορώδους και υδαταπορροφητικότητας, ξεχωρίζουν από το μοναδικό δείγμα δολομιτικού μαρμάρου ως προς αυτές τις τιμές αλλά επιπλέον δεν εμφανίζουν περιοχές δολομιτίωσης. Έγινε σαφές ότι οι δύο παραπάνω παράμετροι συνδέονται, καθώς η αντικατάσταση των Ca^+ από τα Mg^+ οδηγεί σε αυξημένο πορώδες λόγω των διαφορετικών ειδικών όγκων ασβεστίτη και δολομίτη. Εφόσον περαιτέρω έρευνα οδηγήσει στη διαπίστωση ότι το δολομιτικό μάρμαρο αποτελεί λίθο που έχει χρησιμοποιηθεί κατά την οικοδόμηση του χώρου, η πληροφορία περί δολομιτίωσης είναι σημαντική διότι παρέχει ενδείξεις για φθορές που συνδέονται με τη δράση του νερού στο εσωτερικό του λίθου. Προς το παρόν, και σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, τα 2 κύρια μάρμαρα υποφέρουν από επικαθίσεις ρύπων τσιμεντοβιομηχανίας, γυψοποίηση, κυψέλωση, βιοδιάβρωση και χρωματική αλλοίωση (κιτρινισμός του μαρμάρου Πεντέλης). Τέλος, αναφέρεται η περίπτωση εκλεκτικής διάβρωσης σε Πεντελικό μάρμαρο λόγω απόπλυσης φλέβας μοσχοβίτη που δημιουργεί κοιλότητες στις επιφάνειες του λίθου.

Εκτός όμως από τη μακροσκοπική έρευνα για τις μορφές και τα αίτια των φθορών που έχουν υποστεί οι λίθοι, έγινε και εκτενής μικροσκοπική έρευνα και περιθλασμετρία ακτίνων X που ανέδειξε τις επιφανειακές αλλοιώσεις των λίθων οι οποίες διακρίνονται για τη διαφοροποιημένη χημική τους σύσταση και τη μορφολογία και μικροδομή τους σε σχέση με το υπόστρωμα. Έτσι, παρατηρήθηκαν αποθέσεις οργανικού υλικού σε όλα τα είδη των λίθων, που λερώνουν και χρωματίζουν τις επιφάνειες μαύρες και που η προέλευσή τους μπορεί να αποδοθεί σε σωματίδια αιθάλης που εκπέμπονται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης και γενικά σε H/C εκπεμπόμενους από τις βιομηχανικές δραστηριότητες της περιοχής, μιας και η βιομηχανία συμβάλλει κατά 75,6% στην επιφόρτιση της ατμόσφαιρας με τέτοιους ρύπους.

Χαρακτηριστική περίπτωση τέτοιων αποθέσεων είναι και αυτές που επιπλέον εγκλωβίζουν θραύσματα μετάλλων και SiC, χημικής ένωσης που συντίθεται στις υψηλαμένους και περιέχεται στη σκωρία της μεταλλουργίας. Δεδομένων των επιχωματώσεων των ακτών του κόλπου της Ελευσίνας με μεταλλουργικές σκωρίες, της χρήσης της σκωρίας στην παρασκευή του τσιμέντου και της γειτνίασης του αρχαιολογικού χώρου με εγκαταστάσεις που φιλοξενούν τέτοιες δραστηριότητες, και τέλος, της λειτουργίας μονάδων παραγωγής προϊόντων σιδήρου στην περιοχή από τα παρελθόντα έτη, καθίσταται σχεδόν ασφαλής η απόδοση της προέλευσης αυτού του υλικού σε κάποια ή στο σύνολο των παραπάνω πηγών.

Συνεχίζοντας με άλλα ευρήματα που αφορούν τις επιφάνειες των πετρωμάτων, αναφέρεται η πλέον γνωστή μορφή φθοράς που συναντάται σε βιομηχανοποιημένες περιοχές και πλήττει τα ασβεστολιθικά υλικά, η γυψοποίηση. Το φαινόμενο εμφανίζεται, όπως αναμένεται, τοπικά λόγω των ιδιαιτέρων συνθηκών που απαιτούνται για τη δημιουργία και παραμονή της γύψου στην επιφάνεια του λίθου, όμως δεν είναι περιορισμένης έντασης και αντό συμπεραίνεται από την παρουσία της γύψου σε όλη σχεδόν την επιφάνεια της σπηλιάς του Πλούτωνείου.

Δεν είναι όμως μόνο οι γυψοποιημένες επιφάνειες που αλλοιώνουν την αισθητική αξία του χώρου αλλά και η παρουσία ενώσεων του τσιμέντου σε μεγάλο μέρος των οριζόντιων επιφανειών όπου τα αιωρούμενα σωματίδια που έχουν προέλθει από τις εγκαταστάσεις παραγωγής τσιμέντου επικάθονται και παραμένουν σε έγκοιλα των λίθων. Στη συνέχεια, με τη δράση του νερού, σκληραίνουν και ιζηματοποιούνται δημιουργώντας τσιμεντιτικές κρούστες αρκετά μεγάλου πάχους.

Πολλές φορές, κάποιες από τις παραπάνω μορφές διάβρωσης συνυπάρχουν με βιολογικές αποικίες ενδολιθικών ή μη οργανισμών, όπως είναι τα βακτήρια, οι μύκητες και οι λειχήνες που δημιουργούν χαρακτηριστικές διαμορφώσεις στις επιφάνειες των λίθων τις οποίες αποδιοργανώνουν κατακερματίζοντας το υπόστρωμα είτε τρυπώντας το προκειμένου να

εισχωρήσουν σε βαθύτερα στρώματα που τους προσφέρουν τις κατάλληλες συνθήκες για να αναπτυχθούν. Ο μηχανισμός διείσδυσης των νηματίων που παρατηρήθηκαν και στην παρούσα μελέτη δεν είναι μόνο φυσικός, π.χ. με την πίεση που ασκεί η οποία έχει βρεθεί να ξεπερνά τις αντοχές του πετρώματος, αλλά και χημικός, όπως δείχνουν οι χαραγές από διάλυση σε χαλαζία που έχει αποικηθεί από μύκητες [63]. Η φύση των ορυκτών και των άμορφων αποθέσεων που συνθέτουν τις βιολογικές πάτινες και η χημική τους σύνθεση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ορυκτολογική φύση του υποστρώματος στο οποίο προσκολλώνται, καθόσον οι μικροοργανισμοί αναζητούν στοιχεία, όπως: Ca, Fe, Si, Al, P ως τροφή. Τα υψηλά επίπεδα ρύπανσης της ατμόσφαιρας σε συνδυασμό με την ύπαρξη βιολογικών αποικισμών σε αρκετά έντονο βαθμό δεν είναι κάτι απροσδόκητα αφού από τη μία τα κυανοβακτήρια και κάποια είδη λειχηνών είναι γνωστά για την ανθεκτικότητά τους σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις αερίων ρυπαντών και από την άλλη η δραστηριότητα των βακτηρίων μπορεί να μεταβολίσει ενώσεις N και S με οξειδοαναγωγικές δράσεις και ακόμη να χρησιμοποιήσει πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH) ως τη μοναδική πηγή C [63]. Η χημική επίθεση των λειχηνών στο πέτρωμα μπορεί να εξηγηθεί με τη δράση μίας ομάδας ασθενών οργανικών οξέων, όπως το οξαλικό, που σχηματίζουν συμπλέγματα με μεταλλικά κατιόντα από το πέτρωμα που τους χρησιμεύουν ως θρεπτικά συστατικά [64]. Είναι γνωστή επίσης η ικανότητα βακτηρίων, μυκήτων και λειχηνών να συγκεντρώνουν και να οδηγούν σε καθίζηση ενώσεις του Fe και του P [65], στοιχεία τα οποία ανιχνεύθηκαν στην παρούσα εργασία είτε διάσπαρτα σε μικρές συγκεντρώσεις στις επιφάνειες των λίθων είτε διαμορφώνοντας στρώσεις (οξείδια Fe).

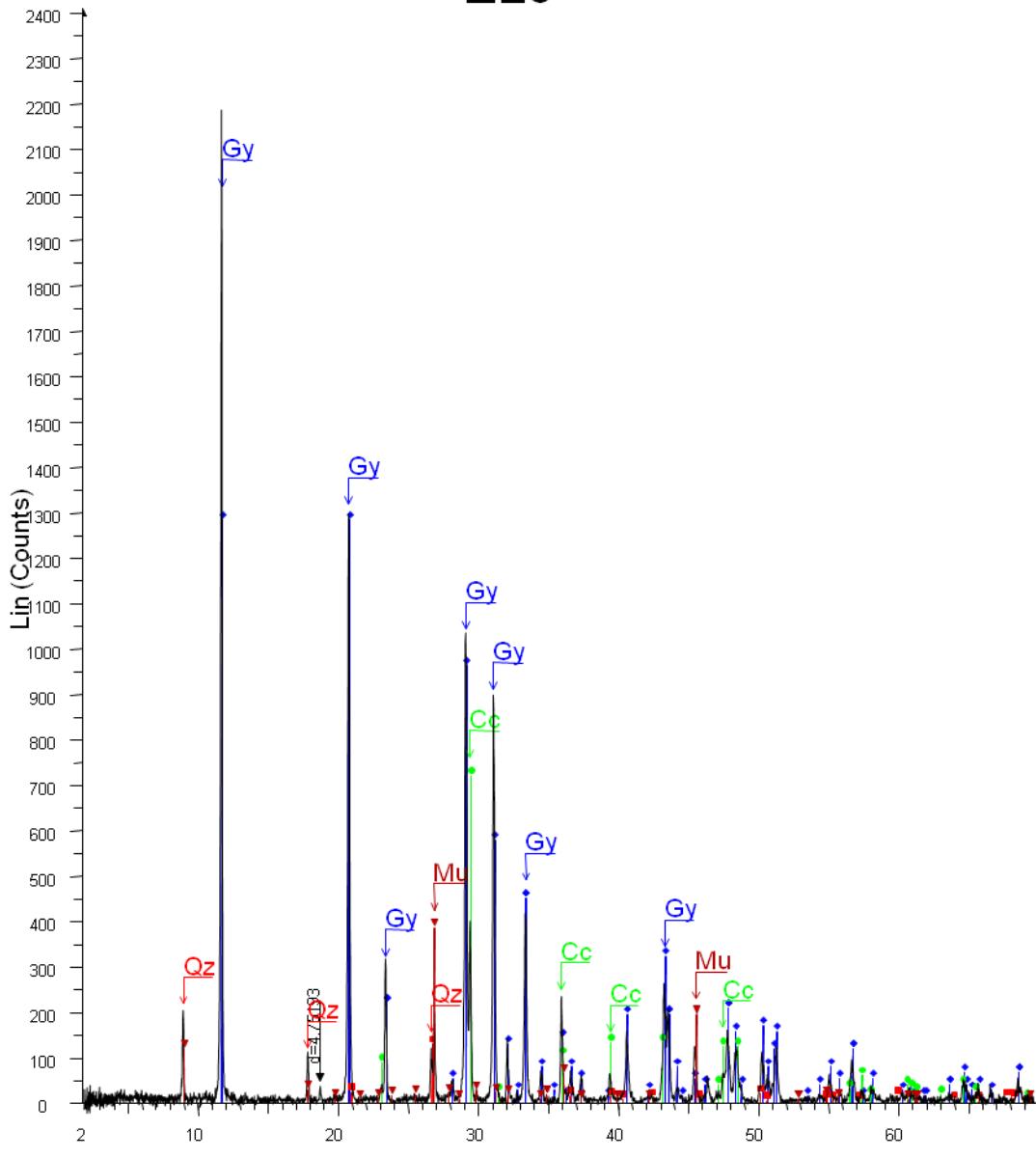
Κάποιοι ερευνητές προτείνουν ότι οι βιοπάτινες, και ειδικά οι λειχήνες, έχουν προστατευτικό ρόλο για το υπόστρωμα (Nimis 1990, Arino 1995). Ο Schiavon [64] αντιθέτως, θεωρεί ότι απαιτείται άμεση απομάκρυνσή τους και ακολούθως προστασία με εφαρμογή βιοκτόνων ώστε να σταματήσει και να αποφευχθεί περαιτέρω απώλεια επιφανειακού υλικού από τους λίθους. Εδώ προτείνονται άχρωμα, μη τοξικά για τον άνθρωπο και μη διαβρωτικά για το λίθο βιοκτόνα εφόσον πριν έχουν ταυτοποιηθεί οι μικροοργανισμοί. Επιπλέον, προτείνονται μηχανικές μέθοδοι απομάκρυνσης σκληρών κρουστών όπως οι τσιμεντιτικές αλλά και λιγότερο σκληρών που συναντώνται σε όλα τα πετρώματα. Η επιλογή της ιδιαίτερης μεθόδου εξαρτάται πάντα από το πόσο ήπια είναι για το υπόστρωμα. Για το τσιμέντο και τη γύψο προτείνονται επίσης χημικές μέθοδοι αντιμετώπισης των αδιάλυτων αλάτων. Τέλος, φθορές όπως η ζαχαροποίηση του μαρμάρου, η εξαλλοίωση φλέβας, οι ρηγματώσεις αλλά και γενικότερα φαινόμενα εμφανούς αποδιοργάνωσης του λίθου όπως

πολύ συχνά παρατηρείται στον ακτίτη λίθο του χώρου αντιμετωπίζονται με στερεώσεις, συγκολλήσεις και συμπληρώσεις με κατάλληλα υλικά.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Περιθλασιογράμματα ακτίνων X

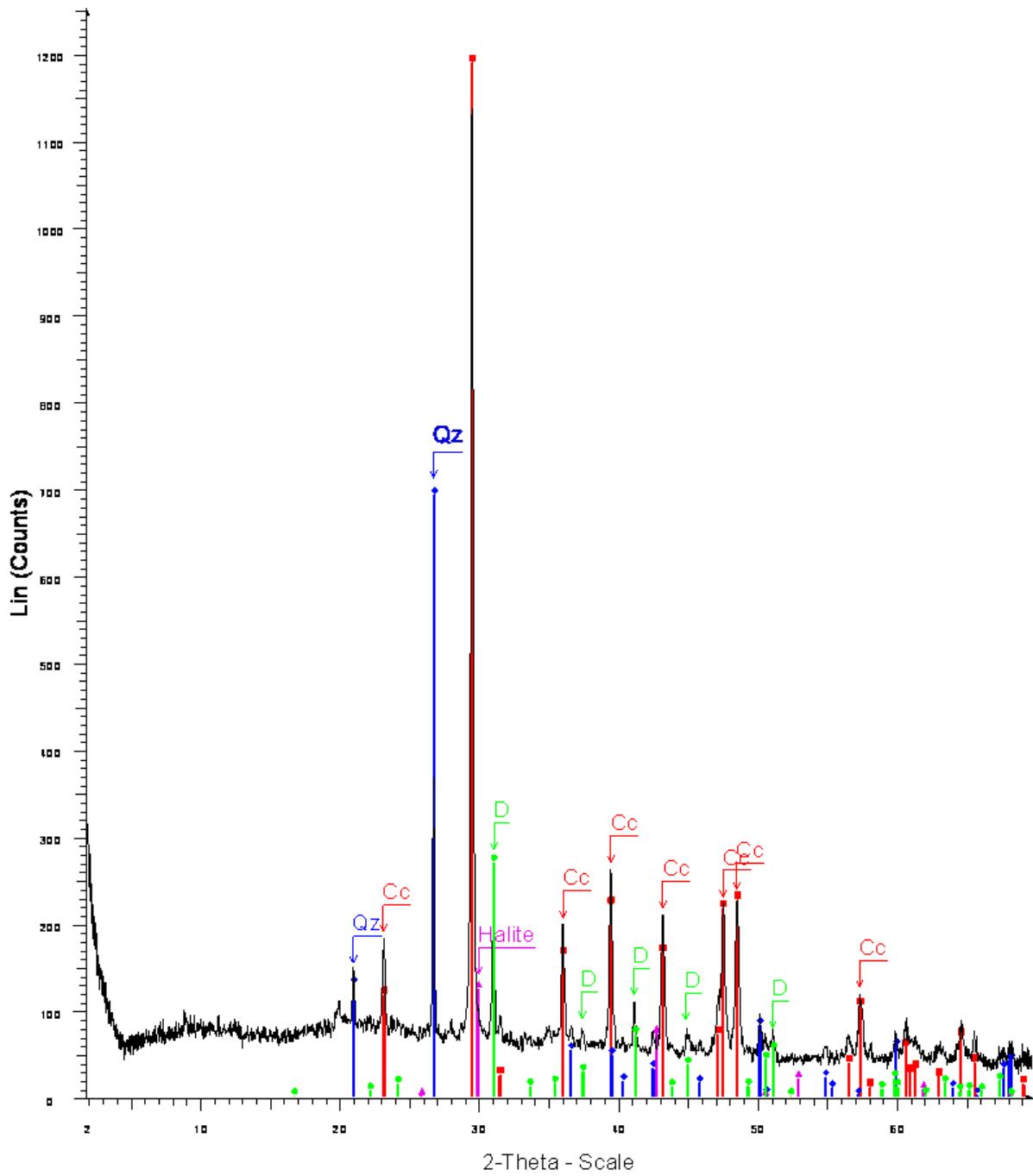
EL6



EL4 - File: EL4.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.747 ° - End: 69.778 ° - Step: 0.015 ° - Step time: 18.7 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 18 s - 2 - Operations: Displacement 0.551 | Displacement 0.475 | Background 1.000,1.000 | Import
█ 00-033-0311 (*) - Gypsum, syn - CaSO₄·2H₂O - Y: 58.73 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 6.28450 - b 15.20790 - c 5.67760 - alpha 90.000 - beta 90.000 - g 90.000
█ 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 32.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - RhomboH.axes - a 4.98900 - b 4.98900 - c 17.06200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - g 90.000
█ 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 5.75 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - g 90.000
▀ 00-046-1409 (l) - Muscovite-2M1, vanadian bariari - (K,Ba,Na)0.75(Al,Mg,Cr,V)2(Si,Al,V)4O10(OH,O)2 - Y: 17.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic -

Εικόνα Π1: Περιθλασιόγραμμα δείγματος EL6.

EL14



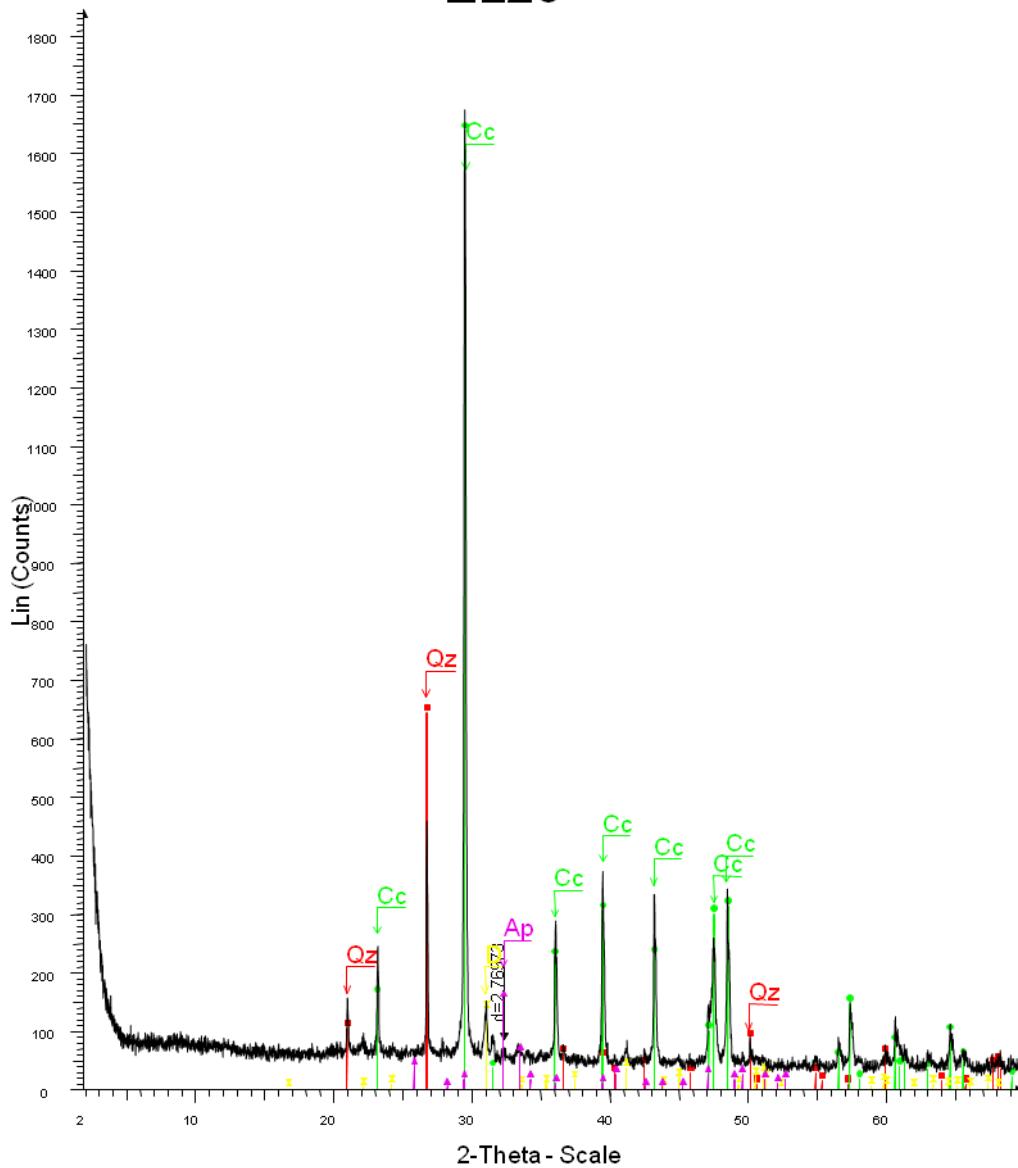
```

EL14 - File: EL14.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.736 ° - End: 69.769 ° - Step: 0.015 ° - Step time: 18.7 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s -
Operations: Displacement 0.576 | Displacement 0.576 | Displacement 0.600 | Displacement 0.576 | Displacement 0.644 | Displacement 0.250 | D
[Red Box] 01-071-3899 (*) - Calcite, syn - Ca(CO3) - Y: 104.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.Haxes - a 4.99100 - b 4.99100 - c 17.06200 - alpha 90.000 - be
[Blue Box] 01-070-7344 (*) - Quartz - SiO2 - Y: 60.87 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91458 - b 4.91458 - c 5.40649 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gam
[Purple Box] 01-075-0301 (J) - Halite potassium, syn - Na.5037K.4963Cl - Y: 10.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 5.98830 - b 5.98830 - c 5.98830 - alpha 90.00
[Green Box] 01-073-2324 (*) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 23.88 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.Haxes - a 4.80690 - b 4.80690 - c 16.00200 - alpha 90.000 - b

```

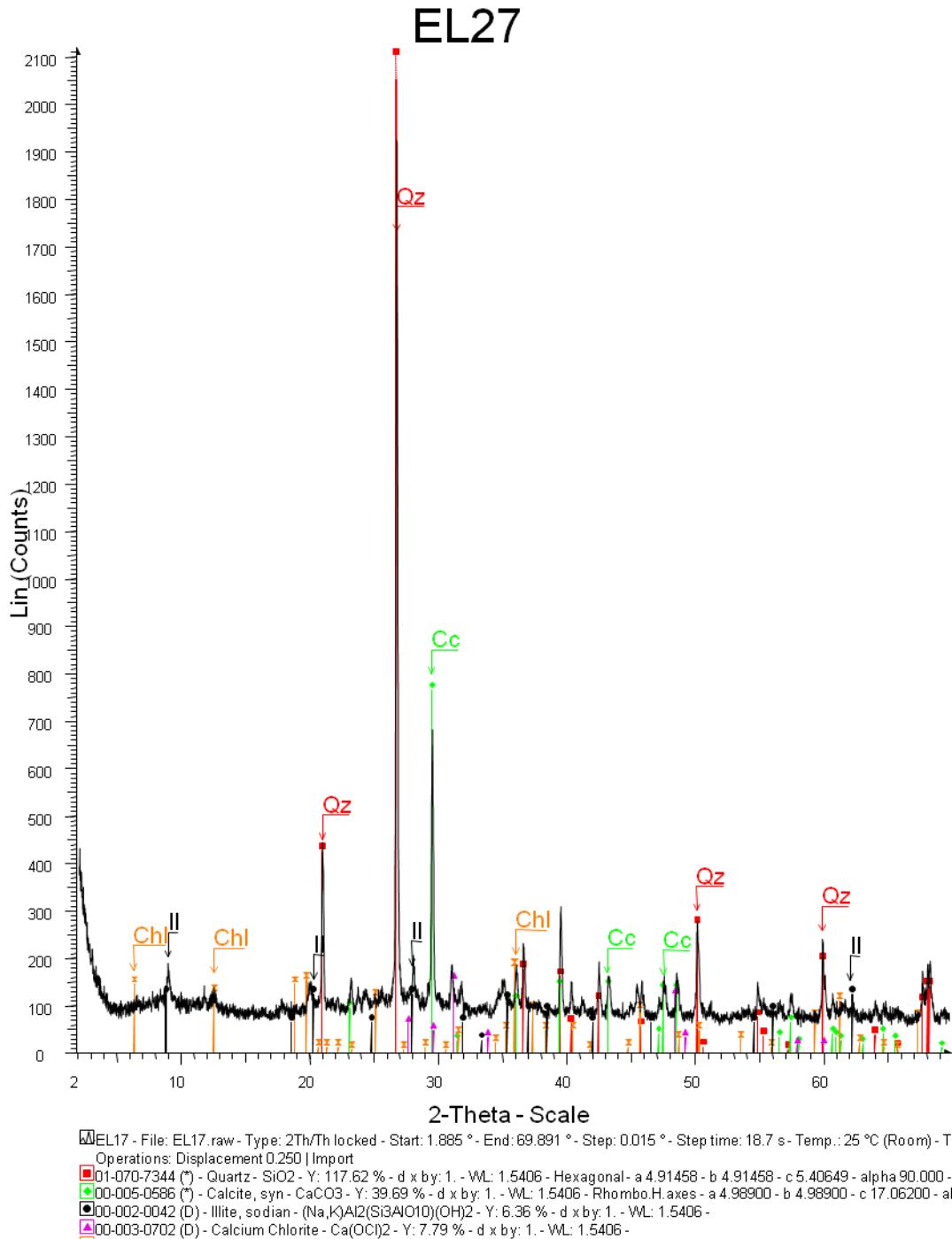
Εικόνα Π2: Περιθλασιόγραμμα δείγματος EL14.

EL26



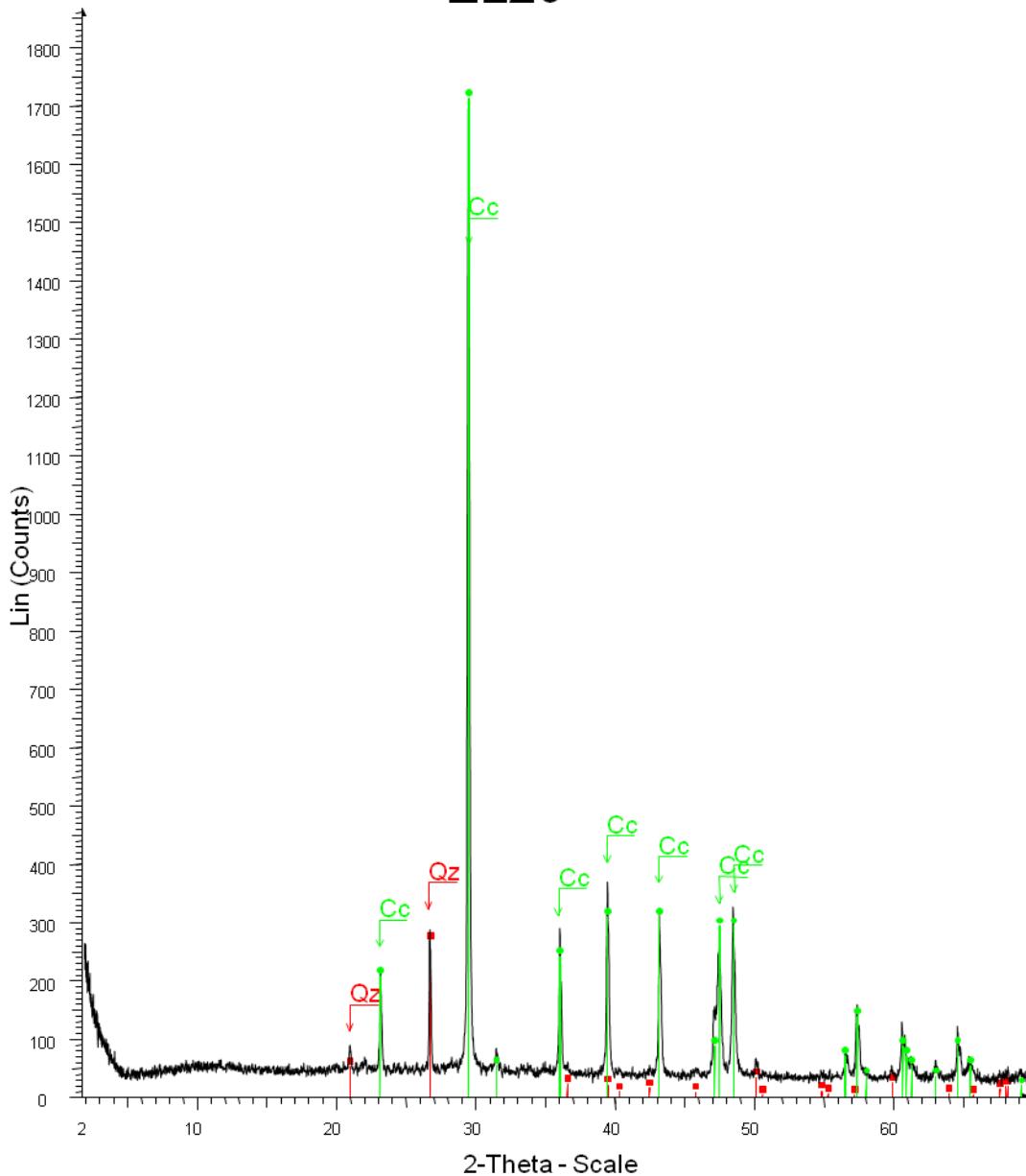
EL26 - File: EL26.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.870 ° - End: 69.879 ° - Step: 0.0015 ° - Step time: 18.7 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s - Operations: Displacement 0.284 | Displacement 0.250 | Displacement 0.250 | Import
█00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 38.41 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 -
█01-071-3699 (*) - Calcite, syn - Ca(CO₃) - Y: 97.99 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.99100 - b 4.99100 - c 17.06200 - alpha 90.000 - bet
█01-071-3697 (*) - Dolomite - CaMg(CO₃)₂ - Y: 8.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.80800 - b 4.80800 - c 16.02200 - alpha 90.000 - bet
█00-019-0272 (N) - Carbonatehydroxylapatite, syn - Ca₁₀(PO₄)₃(CO₃)₃(OH)₂ - Y: 9.14 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 9.30900 - b 9.30900 - c

Εικόνα Π3: Περιθλασιόγραμμα δείγματος EL26.



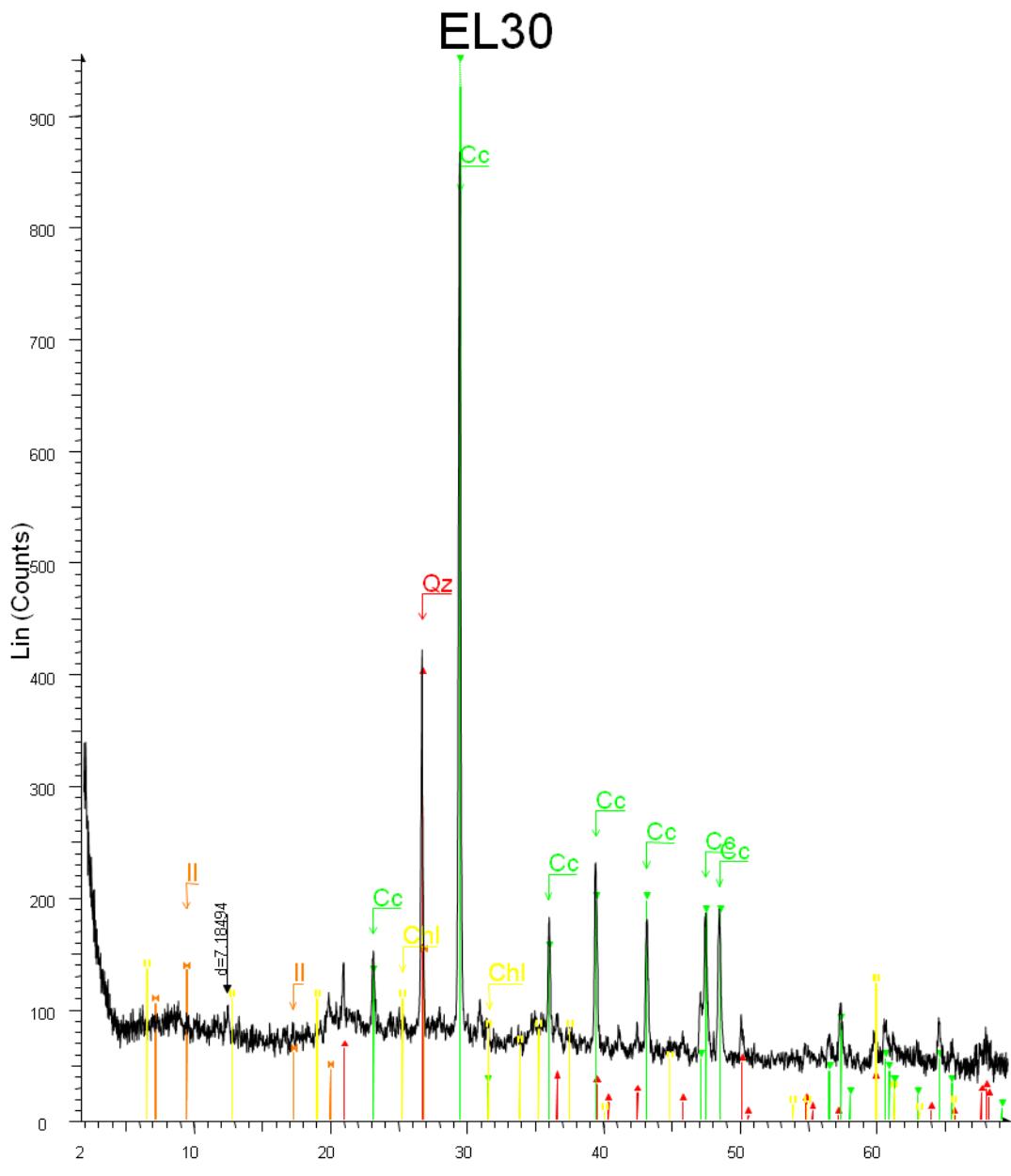
Εικόνα Π4: Περιθλασιόγραμμα δείγματος EL27.

EL29

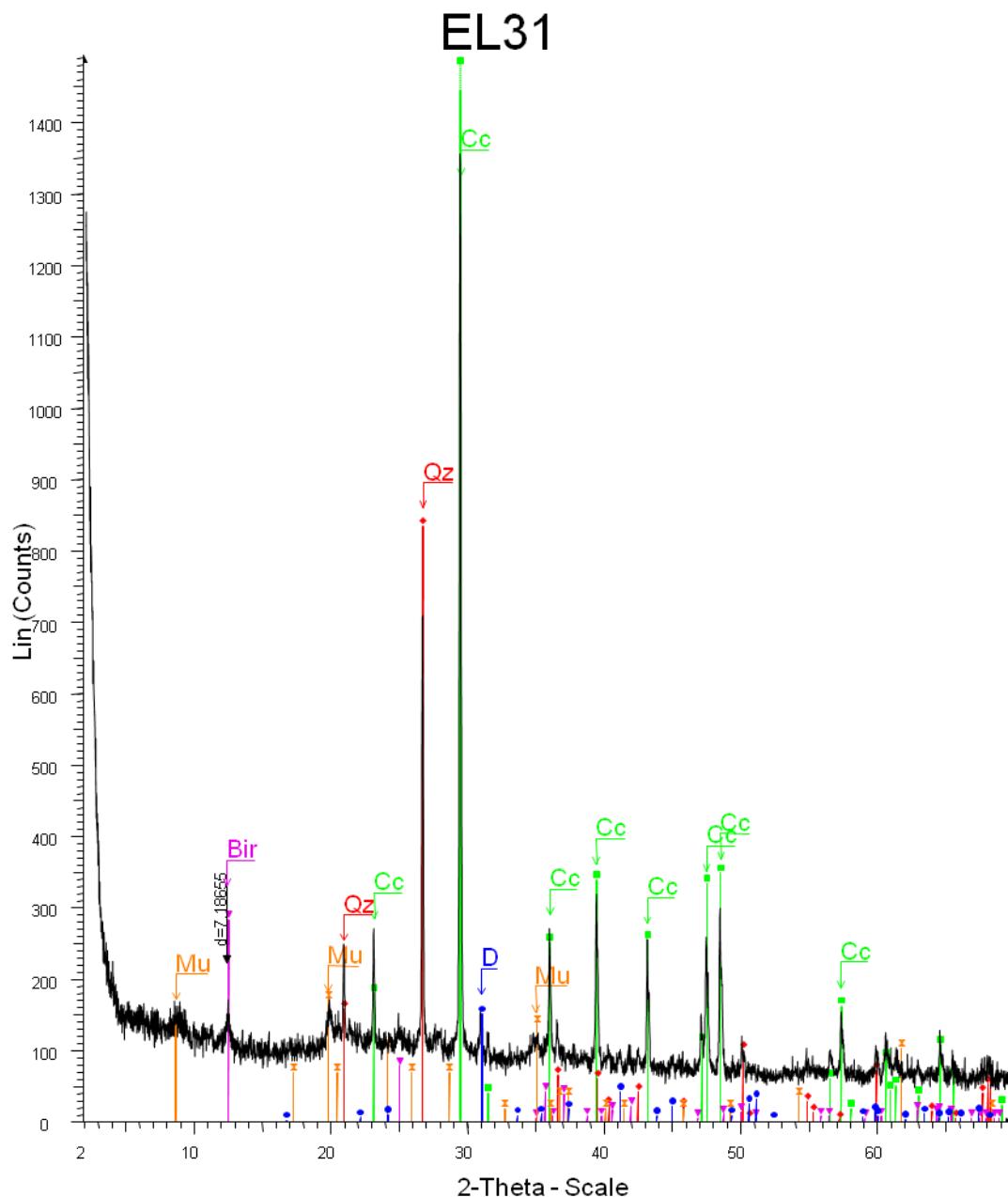


EL29 - File: EL29.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.736 ° - End: 69.769 ° - Step: 0.015 ° - Step time: 18.7 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - Operations: Displacement 0.576 | Displacement 0.000 | Displacement -0.114 | Import
■ 01-070-7344 (*) - Quartz - SiO₂ - Y: 15.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal- a 4.91458 - b 4.91458 - c 5.40649 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
● 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 101.05 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.98900 - b 4.98900 - c 17.06200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000

Εικόνα Π5: Περιθλασιόγραμμα δείγματος EL29.

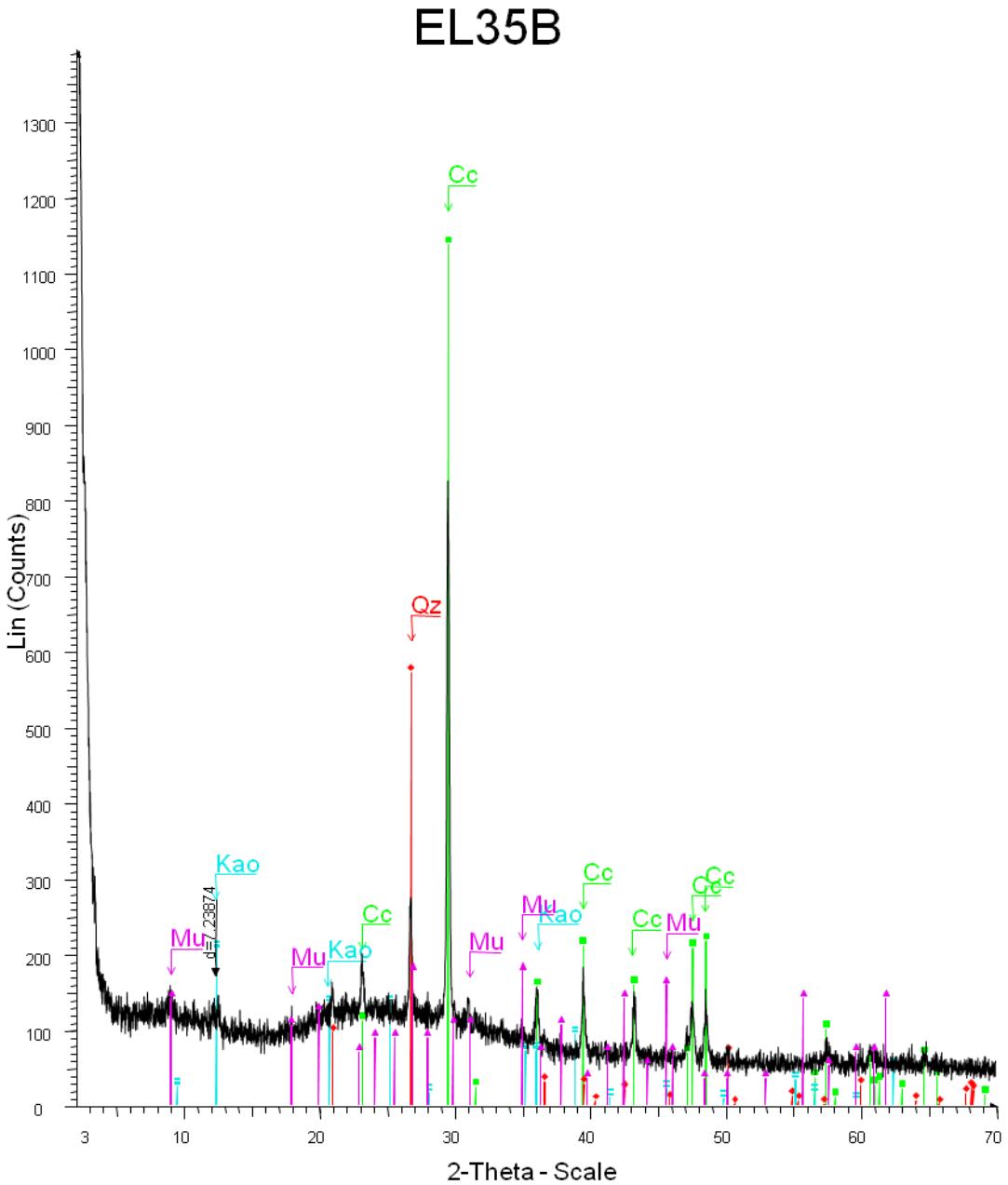


Εικόνα Π6: Περιθλασιόγραμμα δείγματος EL30.



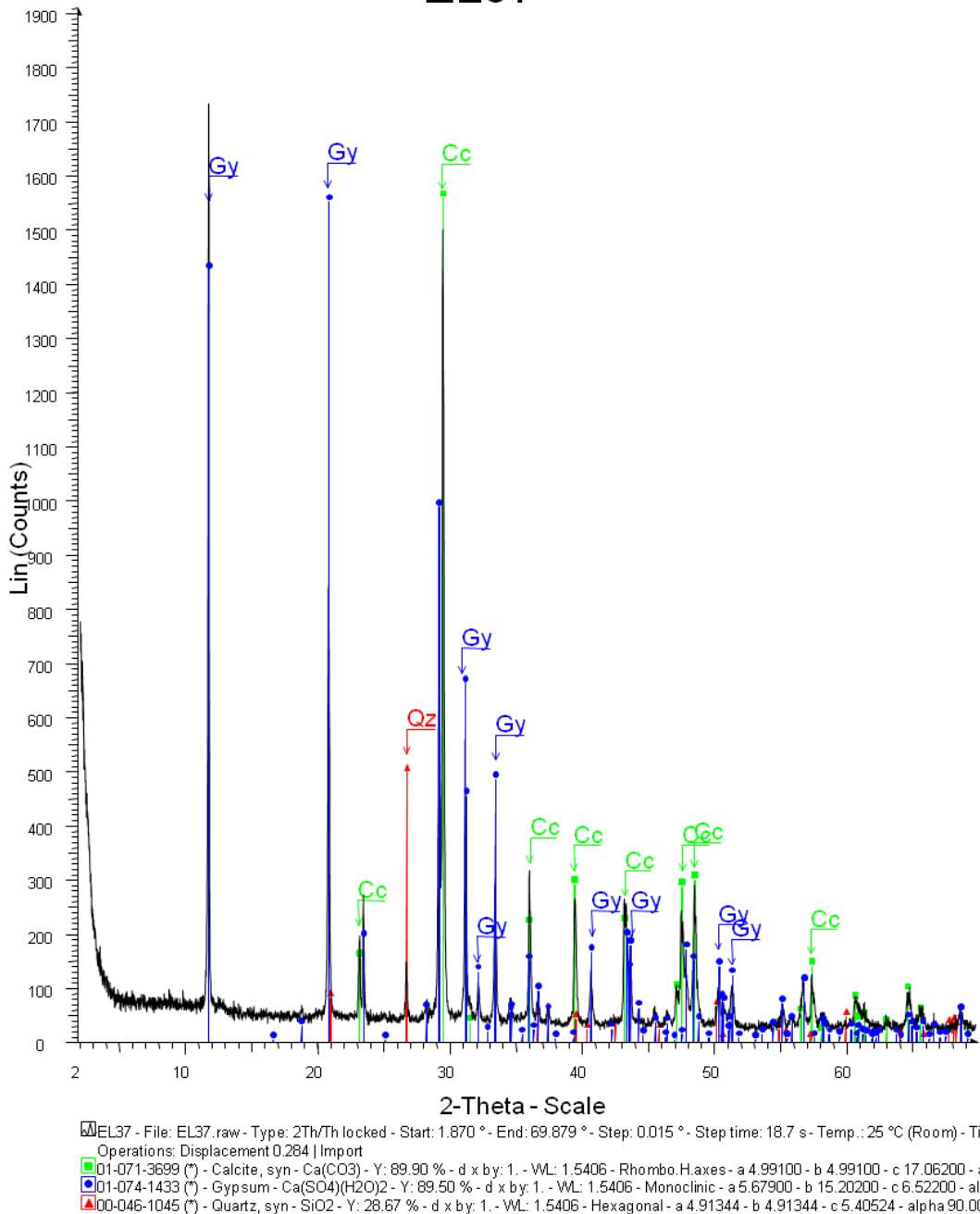
EL31 - File: EL31.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.909 ° - End: 69.910 ° - Step: 0.015 ° - Step time: 18.7 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s
Operations: Displacement 0.199 | Import
■ 01-071-3699 (*) - Calcite, syn - Ca(CO₃) - Y: 134.42 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.99100 - b 4.99100 - c 17.06200 - alpha 90.000 - b
● 01-070-7344 (*) - Quartz - SiO₂ - Y: 61.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91458 - b 4.91458 - c 5.40649 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
■ 01-073-2324 (*) - Dolomite - CaMg(CO₃)₂ - Y: 11.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.80690 - b 4.80690 - c 16.00200 - alpha 90.000 - k
■ 00-043-1456 (*) - Birnessite, syn - Na_{0.55}Mn_{204.15}H₂O - Y: 20.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.17500 - b 2.84900 - c 7.33800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000
■ 00-013-0573 (D) - Muscovite - 0.33(NH₄)₂₀-Al₂O₃-2SiO₂-0.66H₂O - Y: 12.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.22000 - b 9.02000 - c 20.0200

Εικόνα Π7: Περιθλασιόγραμμα δείγματος EL31.

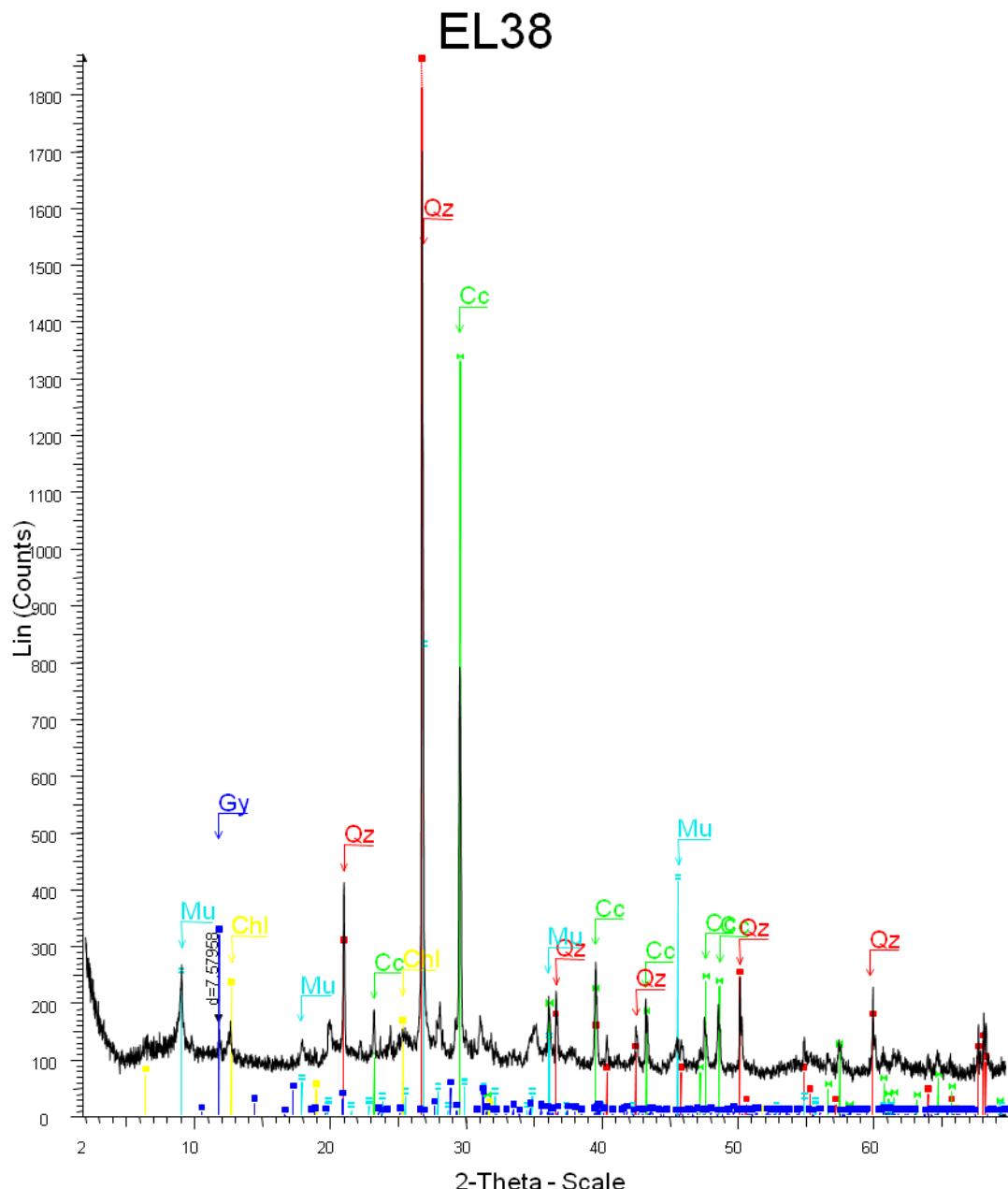


Εικόνα Π8: Περιθλασιόγραμμα δείγματος EL35B.

EL37



Εικόνα Π9: Περιθλασιόγραμμα δείγματος EL37.



EL38 - File: EL38.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.772 ° - End: 69.799 ° - Step: 0.015 ° - Step time: 18.7 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s
Operations: Displacement 0.497 | Displacement 0.250 | Import
█ 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 110.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000
█ 00-072-4582 (N) - Calcite - Ca(CO₃) - Y: 78.31 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H axes - a 4.98030 - b 4.98030 - c 17.01870 - alpha 90.000 - beta 90.000
█ 00-046-1409 (I) - Muscovite-2M1, vanadian barian - (K,Ba,Na)0.75(A1,Mg,Cr,V)2(Si,A1,V)4O10(OH,O)2 - Y: 48.42 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic
█ 00-052-1044 (I) - Chlorite-serpentine - (Mg,A1)6(Si,A1)4O10(OH)8 - Y: 13.30 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 5.34000 - b 5.34000 - c 14.10900
█ 00-076-1746 (N) - Gypsum - CaSO₄(H₂O)₂ - Y: 18.77 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 10.47000 - b 15.15000 - c 6.28000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000

Εικόνα Π10: Περιθλασιόγραμμα δείγματος EL38.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Herz N, Garrison E. "Geological methods for archaeology". 1998.
2. Παπασταματίου Κ. «Συντήρηση λίθου / ορολογία φθορών – αντιστοίχιση επέμβασης-μέθοδοι επαρκούς τεκμηρίωσης». Εργασία στα πλαίσια εκπαιδευτικής άδειας 2006- 2007.
3. Κουρουνιώτης Κ. «Οδηγός της Ελευσίνος». ΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΟΝ "ΕΣΤΙΑ", 1924
4. <http://www.cyceon.gr/el/museum/content/412>
5. Θεοδωρίκας Σ. «Ορυκτολογία-Πετρολογία». Εκδόσεις Ζήτη. Θεσσαλονίκη 1996.
6. Μανιάτης Γ. «Το μάρμαρο σαν υλικό για τη λατρεία, την τέχνη και την αρχιτεκτονική: από την προϊστορική Ελλάδα ως τη σύγχρονη Δύση». Πρακτικά Συνεδρίου "Η Επίδραση του Ολυμπιακού Πνεύματος στην ανθρώπινη πρόοδο", Ινστιτούτο Διεθνούς Συνεργασίας Ελλήνων Επιστημόνων, 5-7 Δεκεμβρίου 2003, Θεσσαλονίκη, 232-249, 2004.
7. Μπελογιάννης Ν. «Η διάβρωση της πέτρας και πώς (δεν) θα την αποφύγετε – «Παλιές» και «καινούργιες» μορφές διάβρωσης της πέτρας».
8. Λαμπρόπουλος Β. «Διάβρωση και συντήρηση της πέτρας». Εκδόσεις Παπασωτηρίου. Αθήνα
9. Brown G, Jr. "How Minerals React with Water". Science 294, 67 (2001)
10. Σκουλικίδης Θ. «Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων». Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης. Ηράκλειο, 2000.
11. Μπισμπίκου Α. «Μελέτη - αίτια και μηχανισμοί - της φθοράς των δομικών υλικών του αρχαιολογικού χώρου της Ελευσίνας σε σχέση με την ατμοσφαιρική ρύπανση». Διδακτορική διατριβή. Αθήνα, 1997.
12. Evans IS. 1970. "Salt crystallization and rock weathering: A review". Revue Geomorphologie Dynamique 19:153–177.
13. Goudie AS, Viles HA (1997) "Salt weathering hazard". Wiley, London
14. Lewin SZ. 1982. "The mechanism of masonry decay through crystallization". In: Conservation of historic Stone Buildings and Monuments National Academy of Sciences. Washington. DC 20-144.
15. Doehe E. "Salt weathering: a selective review". Geological Society, London, Special Publications 2002, v. 205, p. 51-64

16. Smith B. J. 1994. "Weathering processes and forms". In: Abrahams, A. D. & Parsons, A. J. (eds) *Geomorphology of Desert Environments*. Routledge Chapman & Hall, London, 39-63
17. Flatt R. J. 2002. "Salt damage in porous materials: How high supersaturations are generated". *Journal of Crystal Growth*, 242, 435-454)
18. Charola A, E. 2000. "Salts in the deterioration of porous materials: An overview". *Journal of the American Institute for Conservation*, 39, 327-343
19. Kuchitsu N et al. 2000. "Salt weathering of the brick monuments in Ayutthaya, Thailand". *Engineering Geology*, 55, 91-99
20. Arnold, A., Zehder, K. "Monitoring Wall Paintings Affected by Soluble Salts. The Conservation of Wall Paintings". Proceedings of a symposium organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute, London, July 13-16, 1987
21. Del Monte M, Sabbioni C. 1987 "A Study of the Patina Called 'Scialbatura' on Imperial Roman Marbles". *Studies in Conservation* 32:114-121
22. Arnold A. 1985. "Moderne alkalische Baustoffe und die Probleme bei der Konservierung von Denkmälern". Natursteinkonservierung. Internationales Kolloquium, München, 21./22. Mai. Munich. 152-162.
23. McCoy W. L., Eshenour O. L. 1968 "Significance of Total and Water-soluble Alkali Contents of Portland Cement". *J. Materials* 3:684-694.
24. Arnold A, Kueng A, Zehnder K. 1986. "Deterioration and Preservation of Carolingian and Medieval Mural Paintings in the Müstair Convent (Switzerland)." In *Case Studies in the Conservation of Stone and Wall Paintings (Preprints of the contributions to the Bologna Congress, 21-26 September 1986)*. London: IIC. 190-194.
25. Τσικούρας Β. «Επιπτώσεις του Περιβάλλοντος στους Δομικούς Λίθους των Σύγχρονων Κατασκευών και των Αρχαίων Μνημείων». Πανεπιστήμιο Πάτρας. Τμήμα Γεωλογίας. Μάρτιος 2010.
26. Howe J. "Geology of building stones". Dohead. 1910.

27. Snethlage R. "Dissolution of carbonatic grain cement of sandstones by sulfuric acid attack", II Intern. Symp. On the conservation if stones, Ed. R. Rossi-Manaresi, Bologna, 1981, Πρακτ., τόμος A.
28. Υψηλάντη Ε. «Γυψοποίηση - Ένας σημαντικός εχθρός του μαρμάρου». ΗΙΩΝ - 2007. Τεύχος 4.
29. <http://www.stat-athens.aueb.gr/~jpan/diatrives/Tsigopoulou/chapter2.pdf>
30. Skoulikidis, Th., Papakonstantinou-Ziotis P., (1981): "Mechanism of sulphation by Atmospheric SO of the limestones and marbles of the ancient monuments and statues, III. Further proofs of the validity of the galvanic cell model", Br. Corros J., vol. 16, no.2.
31. Moropoulou A, Bisbikou K, Torfs K, Van Grieken R, Zezza F, Marci F. "Origin and growth of weathering crusts on ancient marbles in industrial atmosphere". Atmospheric Environment, 32, p.967-982, 1998a.
32. Skoulikidis Th. 1991: "The effects of Pollution on stones. The Acropolis experience". Proc. 1 course of the Mediterranean University School for monuments conservation. Weathering and Air Pollution. Italy. pp. 243-272
33. Skoulikidis Th. 1997: "Evaluation of the cleaning methods". National Technical University of Athens. School of Chemical Engineering. Department of Materials Science and Engineering. p. 1-17.
34. Κολιός Α. «Ατμοσφαιρικά αιωρήματα και έμμεσες επιδράσεις». ΑΠΘ. Σχολή Θετικών Επιστημών.Τμήμα Φυσικής.
35. Mitchell R, Gu J. D. 2000. "International Biodeterioration and Biodegradation". 46: 299-303.
36. Gu J.D., Ford T. E., Mitchell R. 2000. In "Uhlig's Corrosion Handbook", 2nd ed., ed. R. W. Revie, pp. 477-491. New York: John Wiley.
37. Mansch R, Bock E. 1996. In "Microbially Influenced Corrosion of Materials", eds. E. Heitz, H.-C. Flemming, and W. Sand, pp. 167-186. Berlin: Springer.
38. Camuffo D. (1984a). "The influence of run-off in weathering of monuments". Atmospheric Envir. 18, 2273-2275
39. Camuffo D. (1984b). "Condensation-evaporation cycles in capillary systems according to the Kelvin model". Air and Soil Pollution, 21, 151-159

-
40. Camuffo D. (1986). "Deterioration processes of historical monuments. in: T. Schneider ed., Acidification and its policy implication". Elsevier, Amsterdam, 189-221.
41. Χρυσάνθου Α. «Εφαρμογή των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD) και του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της Ύστερο - Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο, Κύπρος». Θεσσαλονίκη 2010. Μεταπτυχιακή εργασία.
42. «Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία - Κλιματικά Στοιχεία των σταθμών της EMY - Περίοδος 1955-1997», Τεύχος Ά. Αθήνα 1999.
43. Κοκκου-Βυρίδη Κ. «Ελευσίς – Πρώιμες Πυρές Θυσιών στο Τελεστήριο της Ελευσίνος» , Βιβλιοθήκη της εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας. αρ. 185. 1999
44. http://www.thriasiopedio.gr/environ_problems.htm
45. Χρηστίδης Α. Τραπέζι εργασίας για την «Ατμοσφαιρική ρύπανση στην περιοχή του κόλπου της Ελευσίνας - δεδομένα, επιπτώσεις και δυνατότητες βελτίωσης». Ελευσίνα, 23 Ιουνίου 2009.
46. Βαββάς Δ, Παπαδάτος Π, Θεοχαράτος Γ, Μαυράκης Α, Χρηστίδης Α. «Συγκεντρώσεις των διαλυμένων βαρέων μετάλλων στον κόλπο της Ελευσίνας». 9th Symposium on Oceanography & Fisheries, 2009 - Proceedings, Volume I.
47. Σδούκου Α, Πομώνη Φ. «Ανόργανη Χημική Τεχνολογία». Ιωάννινα 1999.
48. Oates J. A. H. "Lime and Limestone – Chemistry and Technology", Production and Uses. WILEY-VCH.
49. "Microstructural characterization I. Microscopy & Image analysis". Dr. Jan Bisschop. Lecture 01March2011.
50. Νουσιοπούλου Θ. «Βέλτιστες Τεχνικές Αντιρρύπανσης (IPPC) στις τσιμεντοβιομηχανίες και εφαρμογή σε τσιμεντοβιομηχανία». Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία. 2010
51. Chiari G. "Mineralogy and cultural heritage". EMU Notes in Mineralogy, Vol. 2 (2000), Chapter 10, 351-381
52. «Άσκηση Υπαίθρου στον Αρχαιολογικό χώρο Ελευσίνας στα πλαίσια του μαθήματος Βιομηχανικά Ορυκτά». 2/4/2011. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος.

53. Massone H.J., Schreyer, W. 1986. "High pressure syntheses and X-ray properties of white micas in the system K₂O-MgO-Al₂O₅-H₂O." *N. Jb. Miner. Abh.*, 153/2, 177-215.
54. Ζιαφέτης Α. «Συσχέτιση της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των σχιστολίθων του Αλιβερίου Ευβοίας με το βαθμό όπτησης του μίγματος (φαρίνας) στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου». Θεσσαλονίκη 2009.
55. Hey, M.H., 1954. "A new review on the chlorites." *Min. Mag.*, 224, 277-298.
56. N.Morimoto, J. Fabries, A.K.Ferguson, I.V.Ginzburg, M.Ross, F.A.Seifeit and J.Zussman. 1989. "Nomenclature of pyroxenes" Canadian Mineralogist Vol.27 pp143-156
57. Ausset P, Del Monte M, Lefèvre R. A. 1999. "Embryonic sulphated black crusts on carbonate rocks in atmospheric simulation chamber and in the field: role of carbonaceous fly-ash. *Atmospheric Environment*, 33, 1525-1534.
58. <http://www.mindat.org/min-40333.html>
59. Pohl, W. and Schneider, J. "Impact of endolithic biofilms on carbonate rock surfaces". Geological Society, London, Special Publications 2002, v. 205, p. 177-194
60. Garcia-Vallès, M., Vendrell-Saz, M., Molera, J., Blazquez, F. 1998. "Interaction of rock and atmosphere: patinas on Mediterranean monuments". *Environmental Geology* 36 (1-2)
61. Sabbioni C. "Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers". *The Science of the Total Environment* 167 (1995) p 49-55
62. «Υλικά Δομής. Ασκηση Υπαίθρου στον Αρχαιολογικό χώρο Ελευσίνας στα πλαίσια του μαθήματος Βιομηχανικά ορυκτά». 13-3-2010. Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
63. Saiz-Jimenez C. 1993. "Deposition of airborne organic pollutants on historic buildings". *Atmospheric Environment*, 27B, 77-85.
64. Schiavon N. "Biodeterioration of calcareous and granitic building stones in urban environments." Geological Society, London, Special Publications 2002, v. 205, p. 195-205.
65. Nagy B, Nagy L A, Rigali M J, Krinsley D H, Sinclair N A. 1991. "Rock varnish in the Sonoran desert: microbiologically mediated accumulation of manganeseiferous sediments". *Sedimentology*. 38. 1153-1171.

ΛΕΞΙΚΑ

Χριστοδούλου Γ. Ε. «Τετράγλωσσο λεξικό γεωλογικών όρων». Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών. Αθήνα, 1991.