

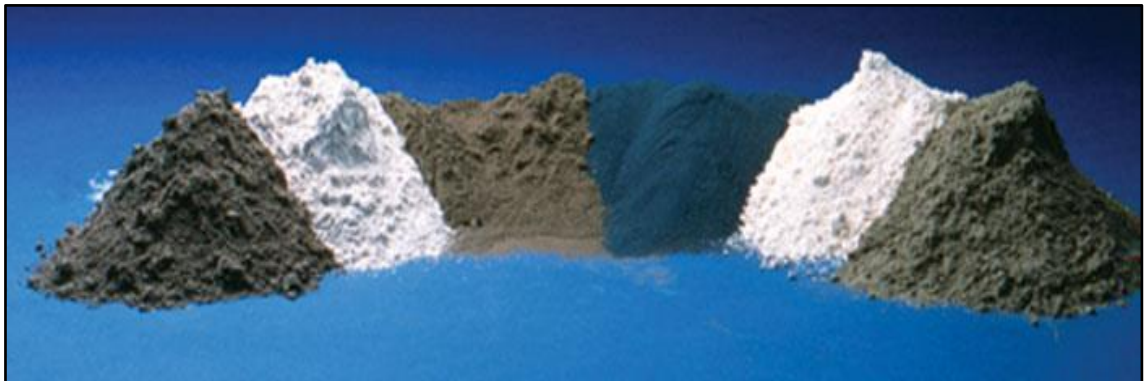


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

«Μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς μιγμάτων υδρασβέστου, με προσθήκη φυσικών ποζολανών από τις Νήσους Κίμωλο, Μήλο και Νίσυρο»

ΚΟΥΡΤΑΚΗ ΓΕΩΡΓΙΑ

Διπλωματική εργασία



Εξεταστική επιτροπή: Καθ. Γεώργιος Χρηστίδης(Επιβλέπων)
Καθ. Μιχαήλ Γαλετάκης
Δρ. Γεώργιος Τριανταφύλλου, Ε.ΔΙ.Π.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι φυσικές ποζολάνες αποτελούν υλικά, η χρήση των οποίων απαντάται σε ένα πλήθος εφαρμογών στον κλάδο των κατασκευών. Σαν πρόσθετα υλικά σε υδραυλικές κονίες όπως το τσιμέντο ή/ και αερικές κονίες όπως η άσβεστος στις διάφορες μορφές της, καλούνται να βελτιώσουν τις ιδιότητες κονιαμάτων και μιγμάτων ως προς χαρακτηριστικά που αφορούν τις μηχανικές, τις θερμομονωτικές και άλλες ιδιότητές τους και να ενισχύσουν τη φιλοσοφία μιας τεχνολογίας δόμησης που στοχεύει στην αειφόρο ανάπτυξη. Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως κύριο στόχο τη μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς μιγμάτων υδρασβέστου με τη προσθήκη φυσικών ποζολανών, χωρίς την προσθήκη αδρανών υλικών ή άλλων προσθέτων (π.χ. ρευστοποιητών). Οι ποζολάνες που χρησιμοποιήθηκαν απεστάλησαν από εταιρείες που δραστηριοποιούνται στην εκμετάλλευση βιομηχανικών ορυκτών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται και ως δομικά υλικά στην Κίμωλο, τη Μήλο και τη Νίσυρο, νησιά που αποτελούν τμήμα του Ηφαιστειακού τόξου του Νοτίου Αιγαίου.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση των ποζολανικών υλικών, ώστε να επιτευχθεί κοκκομετρία μικρότερη των 90μm και τα υλικά να αποκτήσουν μορφή πούδρας. Στη συνέχεια, διεξήχθη ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) και χημική ανάλυση με φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF). Η «δραστικότητα-ενεργότητα» των φυσικών ποζολανών εξετάστηκε με φυσικοχημικές μεθόδους ανάλυσης, που περιελάμβαναν αρχικά δοκιμή μεταβολής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κορεσμένων διαλυμάτων υδρασβέστου μετά την προσθήκη ποσότητας ποζολανικού υλικού, για χρονικό διάστημα 15 ημερών. Εν συνέχεια, το ποσοστό του Ca(OH)_2 που δεσμεύεται χημικά από κάθε ποζολανικό υλικό κατά τη διάρκεια εξέλιξης της ποζολανικής αντίδρασης, προσδιορίστηκε και με τη βοήθεια της δοκιμής Chapelle. Αφότου ολοκληρώθηκε το πρώτο μέρος με τις παραπάνω εργαστηριακές μεθόδους αξιολόγησης των πρώτων υλών, ακολούθησε το δεύτερο στάδιο το οποίο περιλάμβανε την παρασκευή μιγμάτων ποζολάνης- υδρασβέστου, για την αξιολόγηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων μετά την πάροδο διαφορετικών χρόνων ωρίμανσης (7, 14, 28 και 120 ημέρες). Έμφαση δόθηκε στην πληρέστερη ομογενοποίηση του μίγματος των υλικών και για το λόγο αυτό πριν την παρασκευή των μιγμάτων πραγματοποιήθηκε συνάλεση τους, σε αναλογία κατά βάρος 1:1. Αφού προσδιορίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα νερού που έπρεπε να προστεθεί σε κάθε διαφορετικό μίγμα, παρασκευάστηκαν κυβικά δοκίμια διαστάσεων 5x5x5, τα οποία μετά το πέρας των διαφορετικών ημερών ωρίμανσης

υποβλήθηκαν σε δοκιμές ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης για τον προσδιορισμό των μηχανικών τους αντοχών. Επιπρόσθετα, αξιολογήθηκε και η πορεία της ενανθράκωσης της περιεχόμενης ποσότητας υδροξειδίου του ασβεστίου στα διαφορετικά μίγματα, μέσω μελέτης περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) σε μέρος των δοκιμών μετά τη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν πως οι τρεις φυσικές ποζολάνες εμφανίζουν διαφορετική ορυκτολογική σύσταση και χημισμό. Τα ποσοστά σε περιεχόμενο άμορφο υλικό (διαφορετικό για κάθε δείγμα ποζολάνης και με τιμές που κυμαίνονται από 68,7 έως 93,4% κ.β.), σχετίζονται με τη δραστηριότητα που παρουσίασαν τα υλικά αυτά στις εργαστηριακές αναλύσεις ελέγχου της ποζολανικής τους δράσης, μέσω φυσικοχημικών μεθόδων ανάλυσης. Η εξέλιξη και η βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς των μιγμάτων στους διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης, δεν ήταν ίδια για τα τρία δείγματα. Μετά το πέρας των 28 ημερών ωρίμανσης, η προσθήκη ποζολανικού υλικού με προέλευση τη Νίσυρο και σε μεγαλύτερο ποσοστό εκείνο της Κιμώλου, αυξάνουν σημαντικά την μηχανική συμπεριφορά των μιγμάτων, με τις τιμές σε μονοαξονική θλίψη να φτάνουν στις 120 ημέρες ωρίμανσης τα 2,10 και 3,12 MPa, αντίστοιχα. Η αναντιστοιχία που παρατηρήθηκε στο δείγμα της ποζολάνης από τη Μήλο, σχετίζεται με τη σύσταση της συγκεκριμένης πρώτης ύλης και πιο συγκεκριμένα την ύπαρξη προσμίξεων στη σύστασή της (ανθρακικά και άλλα ορυκτολογικά συστατικά), αλλά και το μικρότερο συγκριτικά περιεχόμενο σε άμορφο υλικό, που την καθιστούν λιγότερο δραστική. Η πορεία και η τάση ανάπτυξης των προϊόντων της αντίδρασης ενανθράκωσης του περιεχόμενου ποσοστού υδροξειδίου του ασβεστίου στα μίγματα υδρασβέστου-ποζολάνης, είναι αντιστρόφως ανάλογη με εκείνη της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών. Τέλος, πιστοποιήθηκε η επίδραση της καλύτερης ομογενοποίησης των υλικών στη βελτίωση της μηχανικής συμπεριφορά των μιγμάτων υδρασβέστου-ποζολάνης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών μου στη σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα, λοιπόν, να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της.

Αρχικά, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Χρηστίδη Γεώργιο, για την ανάθεση του θέματος, τις πολύτιμες επισημάνσεις που έκανε για την βελτιστοποίηση της εργασίας, καθώς και την άριστη συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον καθηγητή Γαλετάκη Μιχαήλ, ο οποίος αποδέχτηκε την πρόσκληση συμμετοχής του στην εξεταστική επιτροπή και αφιέρωσε χρόνο για την αξιολόγηση της.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον κ. Γεώργιο Τριανταφύλλου για την συνεχή επικοινωνία που διατηρήσαμε, για την επίβλεψη του στην πειραματική διαδικασία, καθώς και για την παροχή πολύτιμου θεωρητικού υλικού που βοήθησε στην συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Στρατάκη Αντώνη και τον κ. Μαυριγιαννάκη Στέλιο για την ανεκτίμητη βοήθεια τους κατά την εργαστηριακή μου μελέτη στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την αμέριστη υποστήριξη και εμπιστοσύνη όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και τους φίλους μου για την συμπαράσταση τους σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο : Εισαγωγικές Έννοιες.....	8
1.1 Ορισμός ποζολάνης.....	8
1.1.1 Ιστορική αναδρομή.....	9
1.1.2 Κατηγορίες ποζολανών.....	10
1.2 Ποζολανική αντίδραση.....	12
1.3 Αξιολόγηση υλικών με ποζολανικές ιδιότητες.....	14
1.3.1 Δραστικό SiO ₂ / Ευρωπαϊκός κανονισμός (EN) 197-1.....	14
1.3.2 Δραστικό SiO ₂ / Ταχείες μέθοδοι προσδιορισμού.....	14
1.3.3 Αξιολόγηση ποζολανών κατά ASTM C 311-07.....	14
1.3.4 Αξιολόγηση ποζολανών κατά ASTM C-618.....	15
1.3.5 Ευρωπαϊκό Πρότυπο (European Standard) EN-450.....	15
1.3.6 Βρετανικό Πρότυπο (British Standard) EN, 196-5:1995.....	15
1.3.7 Τούρκικο Πρότυπο (Turkish Standard) 25 (TS 25).....	16
1.3.8 Προσδιορισμός δραστηρότητας κατά Chapelle.....	16
1.4 Εθνική και παγκόσμια παραγωγή ποζολάνης/ελαφρόπετρας και περλίτη.....	16
1.5 Ορισμός κονίας.....	20
1.5.1 Ιστορική αναδρομή.....	21
1.5.2 Κατηγορίες κονιών.....	22
1.5.3 Ασβεστιτικές κονίες.....	23
1.6 Ορισμός κονιάματος.....	26
1.6.1 Χρήσεις και ιστορική αναδρομή.....	27
1.6.2 Κατηγορίες κονιαμάτων.....	28
1.6.3 Καταλληλότητα κονιαμάτων.....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : Γεωλογία.....	30
2.1 Ποζολάνες στον Ελλαδικό χώρο.....	30
2.2 Ηφαιστειακό Τόξο Αιγαίου.....	31
2.3 Γεωλογία της Νήσου Μήλου.....	32
2.3.1 Ορυχείο ποζολάνης της εταιρείας ΛΑΒΑ Α.Ε στη Μήλο.....	34
2.4 Γεωλογία της Νήσου Νισύρου και της νησίδας Γυαλί.....	35
2.4.1 Ορυχείο ελαφρόπετρας στη Νήσο Νίσυρο.....	37

2.5 Γεωλογία της Νήσου Κιμώλου.....	38
2.5.1 Ορυχείο Κιμώλου.....	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο : Μέθοδοι Ανάλυσης.....	40
3.1 Υλικά.....	40
3.2 Περιγραφή Εργαστηριακών δοκιμών.....	43
3.2.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD).....	43
3.2.2 Μέθοδος φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων- X (XRF) και προσδιορισμός απώλειας πύρωσης (LOI).....	45
3.2.3 Πείραμα μεταβολής της αγωγιμότητας σε κορεσμένα διαλύματα Ca(OH) ₂	47
3.2.4 Δοκιμή Chapelle.....	49
3.3 Παρασκευή μιγμάτων υδρασβέστου- ποζολάνης.....	52
3.3.1 Μηχανικές ιδιότητες- Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων.....	52
3.3.2 Προετοιμασία μιγμάτων.....	53
3.4 Απαίτηση νερού στα μίγματα.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο : Επεξεργασία αποτελεσμάτων.....	59
4.1 Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών αξιολόγησης των ποζολανικών υλικών.....	59
4.1.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων.....	59
4.1.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF).....	68
4.1.3 Αποτελέσματα δοκιμής μέτρησης μεταβολής αγωγιμότητας κορεσμένων διαλυμάτων Ca(OH) ₂	70
4.1.4 Αποτελέσματα δοκιμής Chapelle.....	78
4.2 Αποτελέσματα της αξιολόγησης των μιγμάτων υδρασβέστου- ποζολάνης με διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης.....	79
4.2.1 Αποτελέσματα της ποιοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των μιγμάτων σε διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης.....	79
4.2.2 Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των μιγμάτων στους διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης.....	82
4.2.3 Αποτελέσματα δοκιμών μονοαξονικής θλίψης.....	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο : Συζήτηση και Συμπεράσματα.....	89
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	91

*Αφιερωμένο
στην οικογένεια μου*

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγικές Έννοιες

1.1 Ορισμός ποζολάνης

Σύμφωνα με το ΠΔ 244/1980, ως ποζολάνες ορίζονται τα φυσικά ή τεχνητά πυριτικά ή αργιλοπυριτικά υλικά, τα οποία σε λεπτότατο καταμερισμό και παρουσία υγρασίας ενώνονται χημικά με την υδράσβεστο Ca(OH)_2 σε συνήθη θερμοκρασία και σχηματίζουν υδραυλικές ενώσεις. Οι ποζολάνες είναι κονίες που κατατάσσονται στην κατηγορία των εν δυνάμει υδραυλικών κονιών. Ανάλογα με την προέλευσή τους διακρίνονται σε φυσικές και τεχνητές και είναι υλικά πλούσια σε άμορφες (μη κρυσταλλικές) αργιλοπυριτικές ενώσεις.

Η ικανότητα των ποζολανών να αντιδρούν χημικά με την υδράσβεστο, οφείλεται στην παρουσία των άμορφων αυτών φάσεων που αποτελούν και τις “ενεργές φάσεις” των υλικών αυτών, καθώς είναι θερμοδυναμικά ασταθείς (υαλώδη και άμορφα συστατικά) και αντιδρούν με την υδράσβεστο, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες κρυσταλλικές – “αδρανείς φάσεις” που μπορεί να περιέχονται σε μια ποζολάνη, τα οποία όμως δε συμβάλουν καθόλου στην ανάπτυξη της λεγόμενης «ποζολανικής αντίδρασης» (Massazza, 1993). Ο όρος «ποζολανικότητα» χαρακτηρίζει το πόσο ενεργή είναι μια ποζολάνη, βάσει δύο παραμέτρων: α) του μέγιστου ποσού ασβέστου που μπορεί να δεσμευτεί από την ποζολάνη, και β) του ρυθμού με τον οποίο αυτή η αντίδραση λαμβάνει χώρα. Είναι προφανές ότι η ποζολανικότητα ποικίλλει και εξαρτάται από την φύση της ποζολάνης και πιο συγκεκριμένα, από την ποιότητα και την ποσότητα των ενεργών φάσεών της (Τζιότζιου, 2013).

Η καταλληλότητα μιας φυσικής ποζολάνης για χρήση της στην παρασκευή παραδοσιακών κονιαμάτων, αξιολογείται με μια σειρά δοκιμών, όπως: 1. Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης της ποζολάνης με έμφαση στην περιεκτικότητα του άμορφου υλικού, 2. Οι κοκκομετρικές αναλύσεις, 3. Οι μετρήσεις του ειδικού βάρους, 4. Οι μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας, 5. Η περιεκτικότητα σε υδατοδιαλυτά αλκάλια και 6. Οι δοκιμές της ποζολανικότητας που αποτελούν θεμελιώδη παράμετρο για την αξιολόγηση της καταλληλότητας χρήσης ενός υλικού στην παρασκευή κονιαμάτων (Πενέλης 1997, Παπαγιάννη 1998, Μοροπούλου 2000).

1.1.1 Ιστορική αναδρομή

Η ανακάλυψη των ιδιοτήτων της ποζολάνης έγινε από τους Ρωμαίους. Το όνομα της προέρχεται από το χωριό Pozzuolίτης Ιταλίας στην περιοχή του Βεζουβίου από όπου εξορύχτηκαν σημαντικές ποσότητες από τους Ρωμαίους. Είτε από τύχη είτε από ευφυΐα, οι Ρωμαίοι μηχανικοί ανακάλυψαν ότι όταν ο ασβέστης και το νερό αναμειγνύονται με λεπτόκοκκο άμορφο πυρίτιο (γνωστό σε εκείνους ως pulvis puteolanus) σχηματίζεται ένυδρη ασβεστοπυριτική ένωση (CSH), το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο δομικό υλικό στον πλανήτη. Έτσι, η ποζολάνη αποτέλεσε συστατικό του Ρωμαϊκού σκυροδέματος- λατινικά opus caementicium- το οποίο θεωρήθηκε σημαντική καινοτομία των Ρωμαίων στις κατασκευές. Χρησιμοποιήθηκε σε μνημεία της αρχαίας Ελλάδας, στο Πάνθεον της Ρώμης, σε Βυζαντινά μνημεία αλλά και σε νεοκλασικά κτίρια του 19^{ου} αιώνα, τα οποία έδειξαν αξιοσημείωτη αντοχή στη φθορά από τον χρόνο και τους σεισμούς και διατηρούνται μέχρι σήμερα.

Σήμερα, στον Ελληνικό χώρο η φυσική ποζολάνη χρησιμοποιείται ως συμβατό υλικό συντήρησης και αναπαλαίωσης ιστορικών κατασκευών, όπως είναι ο Αρχαιολογικός χώρος της Νικόπολης, η Εθνική Βιβλιοθήκη Αθηνών, πολλές Μονές του Αγίου Όρους, το Μουσείο Μπενάκη, η Παλαιά Πόλη της Ρόδου, η Παλαιά Πόλη του Ρεθύμνου και οι Παλαιές Φυλακές της Αίγινας κ.α.



Εικόνα 1. Το Κολοσσαίο και ιδίως τα εσωτερικά τοιχώματα χτίστηκαν με σκυρόδεμα από ηφαιστειακή τέφρα και άσβεστο.

Η ποζολάνη συναντάται, επίσης, στην τσιμεντοβιομηχανία ως κύριο συστατικό για την παραγωγή τσιμέντου και για τον εξωτερικό και εσωτερικό διάκοσμο σύγχρονων κατασκευών. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως υλικό τοιχοποιίας, παρέχοντας στις κατασκευές ανθεκτικότητα και ένα αισθητικό αποτέλεσμα ιδιαίτερα αρμονικό με το φυσικό περιβάλλον. Τέλος, αξιοσημείωτη είναι η ολοένα αναπτυσσόμενη εφαρμογή της

ποζολάνης στον τομέα της γεωργίας, όπου λόγω της εντατικής καλλιέργειας των εδαφών παρατηρείται υποβάθμιση της περιεκτικότητας τους στα απαραίτητα ιχνοστοιχεία. Έτσι, αντικαθίστανται τα τεχνητά σκευάσματα (πλούσια σε ιχνοστοιχεία) που χρησιμοποιούνταν μέχρι πρότινος, και προστίθενται ποζολάνες αναμεμιγμένες με χώματα αγρών. Το αποτέλεσμα είναι η βίο-λίπανση των εδαφών με σημαντική απόδοση τον αερισμό τους και η εξουδετέρωση των αποτελεσμάτων ξηρασίας, παγετού και περίσσειας του αζώτου στα εδάφη, ώστε να μην ρυπαίνονται τα επιφανειακά και εδαφικά νερά (<https://www.orykta.gr>).

1.1.2 Κατηγορίες ποζολανών

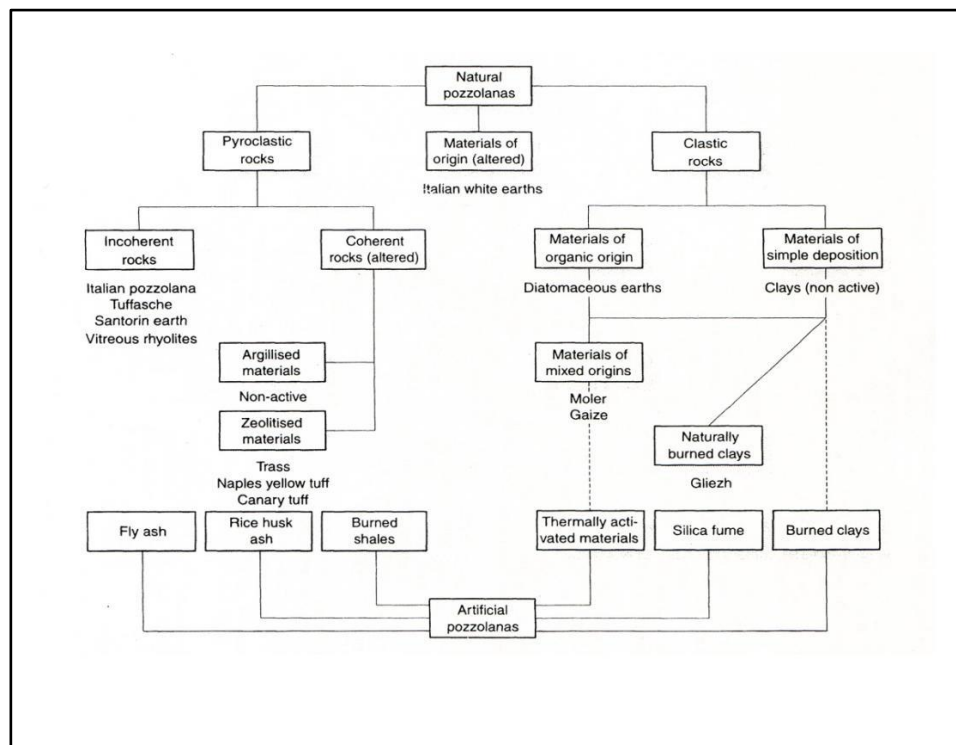
Η θέσπιση μιας ακριβούς ταξινόμησης ποζολάνης αποδεικνύεται δύσκολη, καθώς αυτή η κοινή ονομασία περιλαμβάνει υλικά που είναι διαφορετικά ως προς τη χημική σύνθεση, την ορυκτολογική φύση και τη γεωλογική προέλευση και που σχετίζονται μόνο με τη γενική ιδιότητα που έχουν να αντιδρούν και να σκληραίνουν όταν αναμειγνύονται με ασβέστη και νερό. Η πιο κοινή αποδεκτή ταξινόμηση αφορά την προέλευση των ποζολανών και επομένως μια πρώτη υποδιαίρεση είναι μεταξύ φυσικών και τεχνητών υλικών.

Τα φυσικά υλικά δεν απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία εκτός από λείανση. Οι τεχνητές ποζολάνες προκύπτουν από χημικές ή και δομικές τροποποιήσεις υλικών που αρχικά δεν είχαν καθόλου ή είχαν μόνο ασθενή ποζολανικές ιδιότητες. Τα τελευταία μπορεί να είναι υπολείμματα ορισμένων μεθόδων παραγωγής ή προϊόντα που παρασκευάζονται από επιλεγμένες πρώτες ύλες.

Πιο συγκεκριμένα, οι **φυσικές ποζολάνες** ή ηφαιστειακές γαίες είναι εκείνες που προήλθαν από την δράση των ηφαιστειακών εκρήξεων, πχ η Θηραϊκή γη. Είναι, δηλαδή, προϊόντα φυσικής όπτησης και απότομης ψύξης. Κατά την όπτηση αυτή, τα οξείδια μετατράπηκαν σε δραστικές κονίες. Αποτελούν υλικά που τοποθετούνται φυσικά κοντά σε ενεργά ή μη ενεργά κέντρα όπου αναπτύσσεται ηφαιστειακή δραστηριότητα. Χαρακτηριστικά, μπορούμε να τις συναντήσουμε σε πλούσια κοιτάσματα στον Βεζούβιο, στον Άνω Ρήνο (trass), στις Αζόρες και τις Κανάριες νήσους. Στην Ελλάδα υπάρχουν στην Σαντορίνη, τη Μήλο και στο νησί Γυαλί, κοντά στη Νίσυρο (Ηφαιστειακό τόξο του Αιγαίου). Στη Σαντορίνη (Θήρα), η θηραϊκή γη καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος του νησιού με στρώματα συνολικού πάχους 25 ως 30

μέτρα με εναλλασσόμενα στρώματα ελαφρόπετρας (κίσσηρης). Η θηραϊκή γη, αφού κοσκινιστεί, προς απομάκρυνση της ελαφρόπετρας και αφού ξηραθεί, υποβάλλεται σε άλεση, οπότε λαμβάνεται το άλευρο της θηραϊκής γης, που αποτελεί βασικό συστατικό των τεχνητών τσιμέντων Portland ελληνικού τύπου, στα οποία συμμετέχει κατά 10% (<http://artemis.library.tuc.gr>).

Τεχνητές ποζολάνες είναι εκείνες που προκύπτουν από τεχνητές θερμικές κατεργασίες υλικών, με σκοπό την ανάπτυξη ποζολανικών ιδιοτήτων σε αυτά. Για παράδειγμα, οι ασβεστοποιημένες άργιλοι που προέρχονται από το ψήσιμο των αργίλων (600-900°C), όπως πχ το κεραμάλευρο ή η ιπτάμενη τέφρα, η οποία προκύπτει από την καύση κονιοποιημένου γαιάνθρακα ή λιγνίτη. Ιπτάμενες τέφρες είναι τα στερεά υπολείμματα από τις καύσεις των κονιοποιημένων λιγνιτών ή λιθανθράκων στα θερμοηλεκτρικά εργοστάσια που συλλέγονται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα προτού τα καυσαέρια οδηγηθούν στον καπναγωγό. Ανάλογα με τη χημική και ορυκτολογική σύνθεσή τους, συμπεριφέρονται σαν κονίες ή παρουσιάζουν ποζολανικές ιδιότητες. Οι ιπτάμενες τέφρες λιγνιτών συνδυάζουν τις ιδιότητες των τριών τυπικών κονιών (τσιμέντου, γύψου, ασβέστου) όσον αφορά τον τρόπο σκλήρυνσης (<http://artemis.library.tuc.gr>).



Εικόνα 2. Ταξινόμηση των ποζολανών με βάση την προέλευσή τους (υποκατηγορίες φυσικών και τεχνητών ποζολανών). Πηγή: Τζιότζου, 2013.

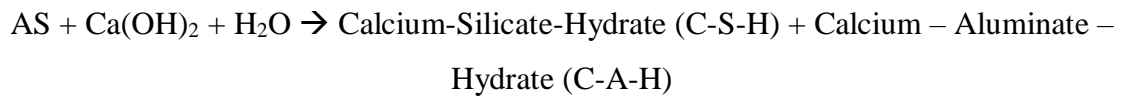
1.2 Ποζολανική αντίδραση

Ο όρος «ποζολανική αντίδραση» αναφέρεται σε όλες εκείνες τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ενεργών συστατικών της ποζολάνης, του υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και του νερού. Ο όρος αυτός παρόλο που αποτελεί μία προσέγγιση, τυγχάνει αποδοχής σε τεχνικό και πρακτικό επίπεδο. Παρά το γεγονός ότι παρουσιάζεται μεγάλη δυσκολία στην παρακολούθηση της εξέλιξης των ενεργών φάσεων της ποζολάνης κατά τη διαδικασία της ενυδάτωσης, η μείωση του ελεύθερου ασβεστίου στο σύστημα, καθώς και η αύξηση της διάλυσης των πυριτικών και των αργιλικών σε ασβεστοπυριτικών και ασβεστοαργιλικόπυριτικό οξύ, δίνουν μία καλή εκτίμηση της προόδου της ποζολανικής αντίδρασης.

Κατά το στάδιο πήξης – ωρίμανσης των κονιαμάτων τύπου ασβέστου – ποζολάνης, λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεταξύ της υδρασβέστου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και των άμορφων αργιλοπυριτικών συστατικών (AS) μιας ποζολάνης προς σχηματισμό ένυδρων ασβεστο-αργιλικών (C-A-H) και ασβεστο-πυριτικών (C-S-H) ενώσεων. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης, εξαρτάται από το είδος των αργιλοπυριτικών συστατικών μιας ποζολάνης. Δυο παράμετροι που είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την ποζολανική αντίδραση είναι το μέγιστο ποσοστό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που μπορεί να δεσμεύσει τα άμορφα αργιλοπυριτικά συστατικά, καθώς και ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η δέσμευση. Οι παράμετροι αυτές εξαρτώνται κυρίως από τη φύση της ποζολάνης και συγκεκριμένα από την ποσότητα και την ποιότητα ενεργών φάσεων που περιέχει. Η ετερογένεια αλλά και τα πολύπλοκα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την ενυδάτωση των ποζολανικών υλικών καθιστούν αδύνατη την ανάπτυξη ενός μοντέλου για την ποζολανική αντίδραση, περιορίζοντας την ανάλυση της σε ταυτοποίηση τάσεων.

Η πρωταρχική ποζολανική αντίδραση ξεκινάει με την προσβολή του SiO_2 ή του πλέγματος $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ από τα ιόντα OH^- . Μπορεί να θεωρηθεί ότι τα ιόντα OH^- προσκολλώνται στο πυρίτιο και στα άλλα άτομα του πλέγματος με αποτέλεσμα τη διάσπαση των δεσμών μεταξύ των τελευταίων και των ατόμων οξυγόνου. Εφόσον αυτό συμβεί αρκετές φορές τα πυριτικά ανιόντα αποκολλούνται από το πλέγμα. Στη συνέχεια, τα ιόντα των Si-OH αντιδρούν με το ασβέστιο με τελικό αποτέλεσμα τον σχηματισμό του ένυδρων ασβεστο πυριτικών (C-S-H) φάσεων, οι οποίες είναι κυρίως υπεύθυνες για την ανάπτυξη των αντοχών (Hilt, et al., 1961 & Taylor, 1997).

Χαρακτηριστικά η ποζολανική αντίδραση θα μπορούσε να περιγραφεί απλά ως εξής:



Οι παράγοντες που καθορίζουν την συνολική ποσότητα του συνδυασμένου ασβέστη που απαιτείται για να ενεργοποιήσει τις ποζολάνες είναι οι ακόλουθοι (Massazza, 1998):

- Η φύση των ενεργών φάσεων: οι ενεργές φάσεις είναι διαφορετικές σε κάθε ποζολάνη, με αποτέλεσμα να καθιστούν περισσότερο ή λιγότερο δραστική μια ποζολάνη συγκριτικά με μια άλλη.
- Το περιεχόμενο τους σε ποζολάνη: είναι προφανές ότι για συγκρίσιμες λοιπές φυσικές ιδιότητες, όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του αναμειγμένου ασβέστη, τόσο υψηλότερη είναι και η περιεκτικότητα της ποζολάνης σε ενεργές φάσεις και χαμηλότερη σε κρυσταλλικές φάσεις πχ χαλαζίας, σανίδινο, μουλλίτης, μαγνητίτης κα. Έχει διαπιστωθεί ασθενής συσχέτιση μεταξύ αυτών των ενεργών και κρυσταλλικών φάσεων στο βαθμό που η ποσότητα αναμειγμένου ασβέστη εξαρτάται από αυτές αντίστοιχα.
- Η περιεκτικότητα τους σε δραστικό SiO_2 : το περιεχόμενο SiO_2 των ενεργών φάσεων κυμαίνεται μεταξύ 45-85% και είναι ανάλογο της δραστικότητας της ποζολάνης.
- Η αναλογία ασβέστου – ποζολάνης στο μίγμα: η ποσότητα της ασβέστου που δεσμεύεται από τα ενεργά συστατικά μιας ποζολάνης, αυξάνεται αυξανόμενου του λόγου ασβέστου / ποζολάνης.
- Ο χρόνος ωρίμανσης.

Ο ρυθμός της ποζολανικής αντίδρασης εξαρτάται από (Massazza, 1993 & 1998):

- Την ειδική επιφάνεια της ποζολάνης.
- Τη θερμοκρασία: η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης.
- Την αναλογία νερού- στερεών φάσεων στο μίγμα: ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση του περιεχόμενου νερού στο μίγμα.

1.3 Αξιολόγηση υλικών με ποζολανικές ιδιότητες

Για την αξιολόγηση των ποζολανών έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι, που περιγράφονται στις σχετικές εθνικές νομοθεσίες. Έτσι στην Ελλάδα σαν μέλος της Ε.Ε, ισχύει ο EN 197-1 που αναφέρεται στο ποσοστό δραστικού πυριτίου.

1.3.1 Δραστικό SiO₂/ Ευρωπαϊκός κανονισμός (EN) 197-1

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό στο τσιμέντο πρέπει να εκπληρώνει ορισμένες προδιαγραφές, οι οποίες συνοψίζονται στον συγκεκριμένο κανονισμό. Σύμφωνα με αυτόν, σαν ποζολάνες ορίζονται ηφαιστειακά ή ιζηματογενή πετρώματα τα οποία περιέχουν δραστικό διοξείδιο του πυριτίου που να υπερβαίνει το 25%.

1.3.2 Δραστικό SiO₂/ Ταχείες μέθοδοι προσδιορισμού

Επειδή η παραπάνω μέθοδος (EN 197-1) είναι χρονοβόρος και η εκτέλεση της υπερβαίνει τις δύο ημέρες, έχουν γίνει διάφορες απόπειρες να περιορισθεί ο απαιτούμενος χρόνος. Έτσι, έχουν αναπτυχθεί δύο μέθοδοι, μία που απαιτεί 40min και μία άλλη που πλησιάζει τις 4h (Katyal, 2007, Paya, 2000). Αν και οι συγκεκριμένες μέθοδοι εφαρμόζονται σε τεχνητές ποζολάνες θα μπορούσαν να γίνουν οι ανάλογες δοκιμές σε φυσικές ποζολάνες. Από αυτές η μία δοκιμή στοχεύει στον προσδιορισμό δραστικού SiO₂ σε ιπτάμενες τέφρες και η άλλη σε τέφρα από φλοιούς ρυζιού. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω του σχετικά σύντομου χρόνου ανάλυσης.

1.3.3 Αξιολόγηση ποζολανών κατά ASTM C 311-07

Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolanas for Use in Portland-Cement Concrete. (Πρότυπος μέθοδος δοκιμής για δειγματοληψία και δοκιμή ιπτάμενης τέφρας ή φυσικών ποζολανών για χρήση σε σκυρόδεμα με τσιμέντο Portland).

Με αυτή την μέθοδο αξιολογούνται ιπτάμενες τέφρες ή φυσικές ποζολάνες βάσει της αντοχής 7 και 28 ημερών κυβικών δοκιμίων που κατασκευάζονται με μίγμα OPC-

τσιμέντου και 20% ποζολάνης. Τα δοκίμια του μίγματος πρέπει να υπερβαίνουν το 75% της αντοχής του τσιμέντου αναφοράς.

1.3.4 Αξιολόγηση ποζολανών κατά ASTM C-618

Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural and calcined Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete (Πρότυπη μέθοδος δοκιμής για δειγματοληψία και δοκιμή ιπτάμενης τέφρας ή φυσικών και ψημένων ποζολανών για χρήση σε σκυρόδεμα με τσιμέντο Portland).

Με αυτή την μέθοδο αξιολογούνται ιπτάμενες τέφρες ή φυσικές ποζολάνες βάσει φυσικοχημικών χαρακτηριστικών όπως η χημική σύσταση και η κοκκομετρία τους και ο δείκτης αντοχής (Strength Activity Index) προκειμένου τα υλικά αυτά να χρησιμοποιηθούν σε μίγμα με τσιμέντο για την παρασκευή σκυροδέματος.

Μέχρι σήμερα στην αγορά της Β. Αμερικής (Η.Π.Α) δεν καταναλώνονται ποζολανικά τσιμέντα αντίστοιχα των τύπων που αναφέρονται στον EN 197-1. Ιπτάμενες τέφρες, φυσικές ποζολάνες ή ποζολάνες που προέρχονται από την έψηση φυσικών ποζολανών ή σχιστόλιθων μπορούν να χρησιμοποιηθούν και χρησιμοποιούνται προστιθέμενες απευθείας στο σκυρόδεμα το οποίο παράγεται με τσιμέντο OCP και αδρανή. Αυτό όμως έχει το μειονέκτημα της κυμαινόμενης ποιότητας του τελικού προϊόντος που είναι το σκυρόδεμα λόγω της σύστασης του που μπορεί να διαφοροποιείται από παραγωγό σε παραγωγό.

1.3.5 Ευρωπαϊκό Πρότυπο (European Standard) EN-450

Στον κανονισμό αυτό γίνεται αξιολόγηση τεχνητής ποζολάνης (ιπτάμενης τέφρας) για χρήση στο σκυρόδεμα, λαμβάνοντας υπόψη κριτήρια που αφορούν το ποσοστό απώλειας πυρός και την κοκκομετρία της τέφρας, συγκεκριμένα στο συγκρατούμενο ποσοστό στο κόσκινο των 45μm.

1.3.6 Βρετανικό Πρότυπο (British Standard) BS EN, 196-5:1995

Στο Ίδρυμα Βρετανικών Προτύπων δεν υπάρχει κάποιο συγκεκριμένο τεστ που να προσδιορίζει την δραστηριότητα των ποζολανικών υλικών. Υπάρχει, όμως, η

συγκεκριμένη δοκιμή που προσδιορίζει την ποζολανικότητα των ποζολανικών τσιμέντων. Σε αυτή γίνεται χρήση της μεθόδου Rio-Fratini (BSEN 196-5:2005) όπου συγκρίνεται η ποσότητα του Ca(OH)_2 στο υδατικό διάλυμα σε επαφή με ενυδατωμένο τσιμέντο, με την ποσότητα Ca(OH)_2 που μπορεί να κορέσει ένα διάλυμα της ίδιας αλκαλικότητας. Ο προσδιορισμός της ποσότητας του υδροξειδίου γίνεται σε συγκεκριμένο χρόνο. Το αποτέλεσμα κρίνεται θετικό αν η συγκέντρωση του υδροξειδίου στο διάλυμα είναι χαμηλότερη από αυτή που απαιτείται από τον κορεσμό.

1.3.7 Τουρκικό Πρότυπο (Turkish Standard) 25 (TS 25)

Η ποζολανική δραστηριότητα προσδιορίζεται σε τρία τουλάχιστον δείγματα δοκιμίων που παράγονται με ανάμιξη υγρής Ca(OH)_2 , standard άμμου και ποζολάνης με συγκεκριμένη αναλογία βάρους. Μετά την συντήρηση τους στους $23 \pm 2^\circ\text{C}$ για 24 ώρες και στους $55 \pm 2^\circ\text{C}$ για 6 ημέρες τα δοκίμια υπόκεινται σε μέτρηση της αντοχής τους σε κάμψη και θλίψη. Η παρασκευή των δοκιμίων και ο έλεγχος των αντοχών τους γίνεται σύμφωνα με τα Τουρκικά Πρότυπα TSE-24 και TSE-25, παρόμοια με του Προεδρικού Διατάγματος (Π.Δ.) 1980.

1.3.8 Προσδιορισμός δραστικότητας κατά Chapelle

Η δοκιμή αυτή αναφέρεται στην ποσότητα Ca(OH)_2 που δεσμεύεται ανά γραμμάριο ποζολανικού υλικού σε ένα κεκορεσμένο διάλυμα υδρασβέστου η οποία συνδέεται έμμεσα με την δραστικότητά του. Συνεπώς, όσο υψηλότερη είναι η τιμή της υδρασβέστου που δεσμεύεται από το SiO_2 το οποίο πρέπει να έχει κάποια δραστικότητα προκειμένου να αντιδράσει με το Ca(OH)_2 , τόσο δραστικότερη είναι η ποζολάνη.

1.4 Εθνική και παγκόσμια παραγωγή ποζολάνης/ελαφρόπετρας και περλίτη

Η Ελλάδα είναι μια χώρα της Ε.Ε που διαθέτει σημαντικό ορυκτό πλούτο, τόσο σε ποιότητα όσο και σε ποσότητα, καθώς και σε ποικιλία ορυκτών πρώτων υλών. Γι' αυτό και η εξορυκτική δραστηριότητα και η περαιτέρω αξιοποίηση των ΟΠΥ περιλαμβάνεται στις βασικές αναπτυξιακές προτεραιότητες της χώρας, καθώς διαμορφώνουν καθοριστικά, τόσο τους δείκτες της βιομηχανικής παραγωγής και των

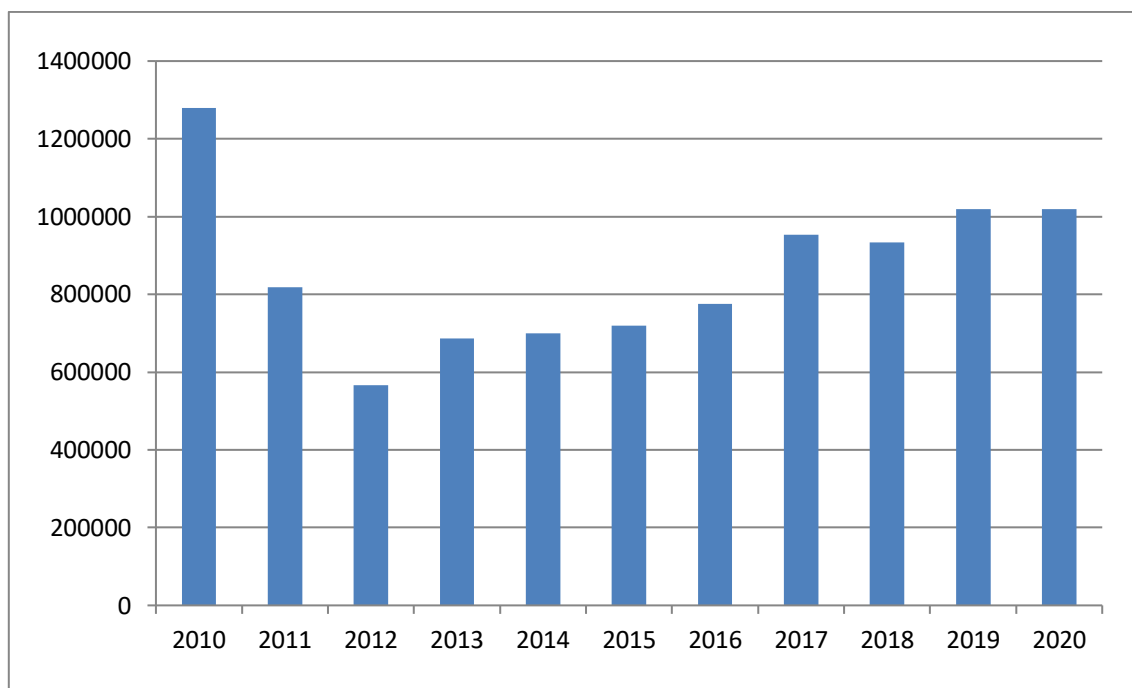
εξαγωγικών επιδόσεων της χώρας όσο και αυτούς της απασχόλησης, καθώς εντάσσονται όχι μόνο στον πρωτογενή, αλλά και στον δευτερογενή τομέα ανάπτυξης, ανάλογα με το βαθμό καθετοποίησης της κάθε επιμέρους εξορυκτικής δραστηριότητας, συνεισφέροντας και στη διατήρηση των τοπικών κοινωνιών στον τόπο καταγωγής τους.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στοιχεία για την παραγωγή σε εθνικό αλλά και παγκόσμιο επίπεδο και για το χρονικό διάστημα από το έτος 2010 έως και το 2020, για τα βιομηχανικά ορυκτά της ποζολάνης – ελαφρόπετρας (pumice stone - Πίνακας 1) και του περλίτη (Πίνακας 2). Επίσης, παραθέτονται σε διαγράμματα η μεταβολή της παραγωγή τους σε εθνική κλίμακα, για το ίδιο χρονικό διάστημα (Εικόνες 2 & 3, αντίστοιχα) (<https://www.usgs.gov>).

Πίνακας 1. Παραγωγή ελαφρόπετρας και ποζολάνης σε εθνική και παγκόσμια κλίμακα (μετρημένη σε τόνους) για το διάστημα από 2010 έως και 2020.

ΕΤΟΣ	ΕΛΛΑΔΑ	ΠΑΓΚΟΣΜΙΩΣ
2010	1.280.000	16.600.000
2011	818.960	18.400.000
2012	566.000	15.100.000
2013	686.000	16.900.000
2014	699.872	16.900.000
2015	720.000	16.900.000
2016	776.010	15.400.000
2017	954.000	17.500.000
2018	934.355	19.400.000

2019	1.020.000	19.700.000
2020	1.020.000	15.400.000



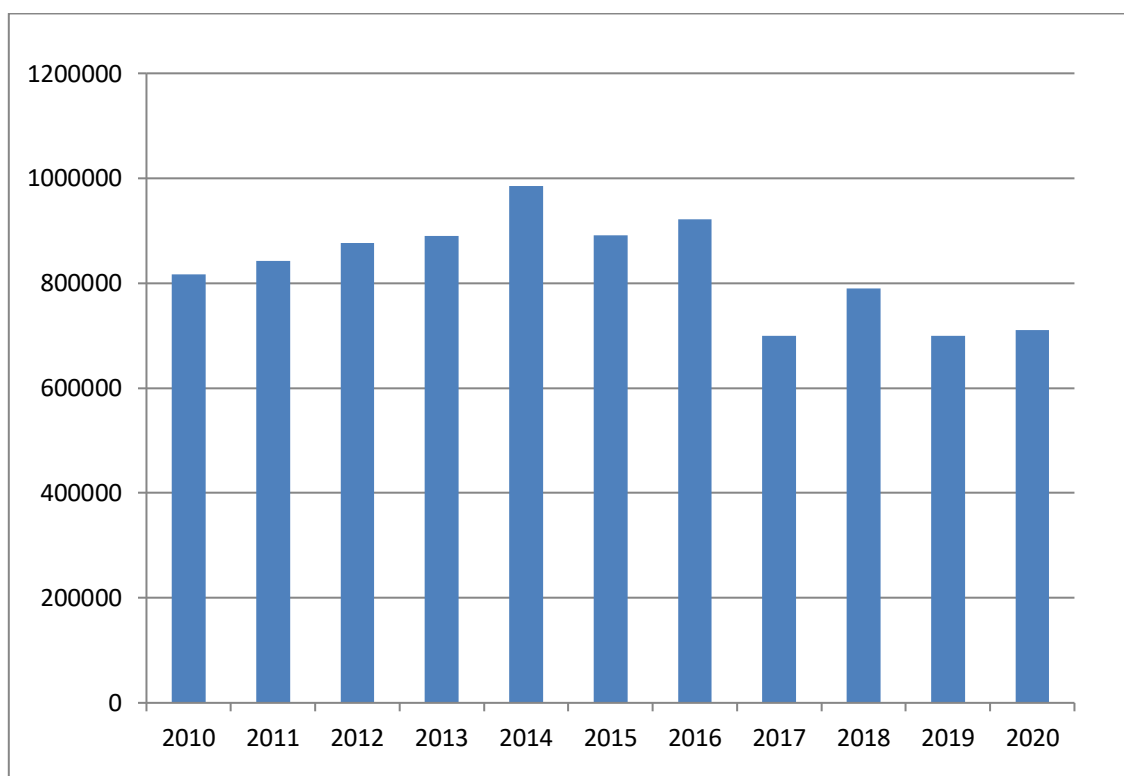
Εικόνα 3. Διάγραμμα διακύμανσης της εγχώριας παραγωγής ελαφρόπετρας και ποζολάνης, 2010 – 2020 (tn/έτος).

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα η παραγωγή ποζολάνης και ελαφρόπετρας στον ελλαδικό χώρο μειώθηκε το διάστημα 2011 έως 2016, με σημαντικότερή αυτή του 2012, όπου η παραγωγή «έπεσε» στους περίπου 566 χιλιάδες τόνους. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια φαίνεται ότι ανακάμπτει.

Πίνακας 2. Συγκεντρωτικός πίνακας παραγωγής περλίτη ανά έτος σε εθνική και παγκόσμια κλίμακα μετρημένη σε τόνους.

ΕΤΟΣ	ΕΛΛΑΔΑ	ΠΑΓΚΟΣΜΙΩΣ
2010	816.873	18.900.000
2011	842.870	45.900.000
2012	876.396	44.000.000

2013	890.000	43.400.000
2014	985.328	43.300.000
2015	890.670	43.800.000
2016	921.410	44.700.000
2017	700.000	37.500.000
2018	790.412	35.800.000
2019	700.000	40.600.000
2020	710.000	42.200.000



Εικόνα 4. Διάγραμμα διακύμανσης της εγχώριας παραγωγής περλίτη, 2010 – 2020 (tn/έτος).

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα, η δυνατότητα παραγωγής περλίτη στην Ελλάδα κινείται σε επίπεδα άνω των 600.000 τόνων ετησίως σε διάστημα μιας δεκαετίας. Θα μπορούσε κανείς να παρατηρήσει ότι η μεγαλύτερη παραγωγή

σημειώθηκε το 2014 με περίπου 980 χιλιάδες τόνους, ενώ η μικρότερη παραγωγή παρατηρείται το 2017 με 700 χιλιάδες τόνους περλίτη. Γενικά, στο πρώτο μισό της δεκαετίας η παραγωγή περλίτη σημείωσε μεγαλύτερα ποσοστά εν συγκρίσει με το δεύτερο μισό, όπου παρατηρείται μια μικρή πτώση.

1.5 Ορισμός κονιάς

Κονία ή συνδετική ύλη καλείται κάθε κονιοποιημένο υλικό που με κατάλληλη προεργασία μπορεί να γίνει πλαστικό, να παρουσιάσει συγκολλητικές ιδιότητες και να στερεοποιηθεί σταδιακά, ώστε να σχηματίσει μία συμπαγή μάζα(Βιάζης, 2003). Οι περισσότερες κονίες εμφανίζουν τις παραπάνω ιδιότητες όταν αναμιχθούν με νερό. Στερεοποιούνται είτε επειδή εξατμίζεται το νερό που περιέχουν, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην πηλοκονία ή επειδή προκαλούνται χημικές αντιδράσεις, όπως συμβαίνει με την άσβεστο και το τσιμέντο. Άλλες κονίες, όπως πχ οι ασφατικές γίνονται πλαστικές όταν θερμανθούν και σκληραίνουν όταν ψυχθούν.



Εικόνα 5. Διάφορες κονίες.

Η ιδιότητα των κονιών να στερεοποιούνται μέσα στο νερό καλείται *υδραυλικότητα* και οφείλεται στην ειδική χημική σύστασή τους, δηλαδή στον σχηματισμό με την επίδραση του νερού σταθερών ένυδρων ενώσεων που είναι ελάχιστα υδατοδιαλυτές και έχουν

μεγάλη συνάφεια μεταξύ τους αλλά και με τα αδρανή σε ένα κονίαμα ή σε ένα σκυρόδεμα. Οι ενώσεις αυτές με την πάροδο του χρόνου αυξάνουν την συνοχή των πολτών και των κονιαμάτων ή και σκυροδεμάτων που προέρχονται από αυτές, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη αντοχών. Οι υδραυλικές κονίες μπορούν να πήξουν και μέσω της επαφής τους με το διοξείδιο του άνθρακα του ατμοσφαιρικού αέρα μιας και περιέχουν ανάλογα με τον τύπο της κονίας και διαφορετικά ποσοστά αερικής φάσης.

Στον αντίποδα, η *ενεργότητα-δραστικότητα* μιας δομικής ασβέστου αποτελεί τον χημικό όρο που περιγράφει την ικανότητα της ασβέστου (αερική φάση) να συνδυάζεται γρήγορα με άλλες ενώσεις σε χημικές αντιδράσεις. Αυτή η ικανότητα αναγνωρίζεται εύκολα κατά την έντονη χημική αντίδρασή της με το νερό (ενυδάτωση), αλλά και κατά την ήπια αντίδραση με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας (ενανθράκωση).

Πήξη καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο ο πολτός που προκύπτει από την ανάμιξη κονίας με νερό, χάνει την πλαστικότητα του μέχρι την στιγμή που αποκτά κάποια συνεκτικότητα και στερεότητα.

Σκλήρυνση καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο η αντοχή μιας κονίας εξακολουθεί να αυξάνεται και μετά τον συμβατικό χρόνο της τελικής πήξης. Ο χρόνος σκλήρυνσης είναι από μερικές ώρες (γύψος) ως αρκετά χρόνια (άσβεστος).

Επομένως, χρονικά προηγείται η πήξη και ακολουθεί η σκλήρυνση τόσο στις κονίες όσο και στα κονιάματα και αυτό είναι αποτέλεσμα φυσικών, χημικών και φυσικοχημικών φαινομένων.

1.5.1 Ιστορική αναδρομή

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

1.5.2 Κατηγορίες κονιών

Οι κονίες διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με την προέλευση τους και ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης τους (Γερογιάννης, 2003).

Ανάλογα με την προέλευση τους:

- Φυσικές κονίες: βρίσκονται ελεύθερες στη φύση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αμέσως, χωρίς οποιαδήποτε κατεργασία, π.χ η πηλοκονία, η ποζολάνη κλπ.
- Τεχνητές κονίες: για την παρασκευή τους είναι απαραίτητη η κατεργασία συγκεκριμένων πρώτων υλών, όπου με κατάλληλες μεθόδους (που περιλαμβάνουν κυρίως την έψηση σε διάφορες θερμοκρασίες) δημιουργούνται προϊόντα που παρουσιάζουν συγκεκριμένες ιδιότητες. Κονίες αυτού του είδους είναι ο ασβέστης, το τσιμέντο, οι φυσικές υδραυλικές άσβεστοι, κλπ.

Ανάλογα με τον τρόπο στερεοποίησής τους:

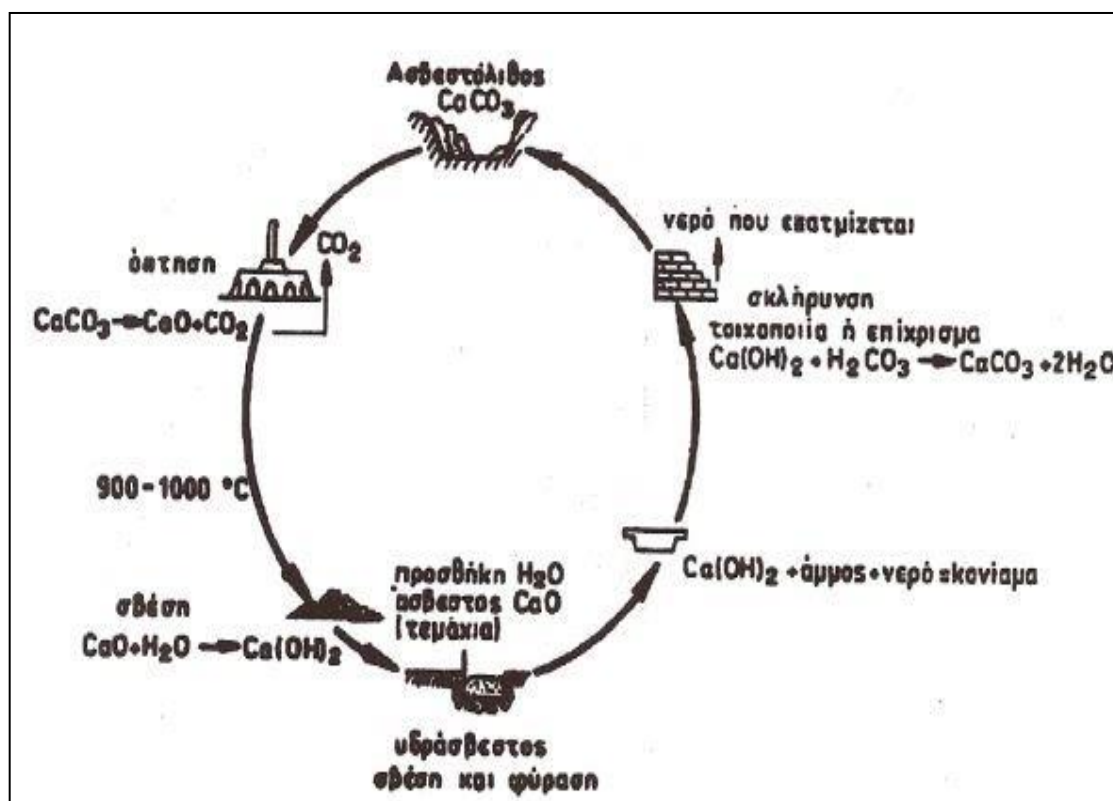
Αερικές κονίες: πήζουν, σκληραίνουν και αποκτούν αντοχή όταν έρχονται σε επαφή με τον αέρα, αποδίδοντας νερό και συντηρούνται μόνο στο περιβάλλον του αέρα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν η άσβεστος, η γύψος, οι πηλοί.

Υδραυλικές κονίες: πήζουν, σκληραίνουν και αποκτούν αντοχή όχι μόνο στον αέρα αλλά και μέσα στο νερό. Η ικανότητα των κονιών που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι αποτέλεσμα των ιδιοτήτων ορισμένων συστατικών τους, τα οποία αποτελούν τους υδραυλικούς παράγοντες. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν η υδραυλική άσβεστος, οι ποζολάνες, το κεραμάλευρο, το τσιμέντο, τα ποζολανικά τσιμέντα κλπ.

1.5.3 Ασβεστιτικές κονίες

Η άσβεστος είναι μια από τις σημαντικότερες κονίες. Αποτελεί μία από τις παλαιότερες συνδετικές ύλες που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την παρασκευή κονιαμάτων, καθώς χρησιμοποιείται από αρχαιοτάτους χρόνους. Ο όρος “άσβεστος” αποτελεί συμβατική ονομασία των προϊόντων της πύρωσης και της μετέπειτα κατεργασίας ανθρακικών πετρωμάτων όπως ασβεστόλιθοι, δολομίτες ή και μάρμαρα.

Χρησιμοποιείται για να περιγράψει το οξείδιο του ασβεστίου, ή άνυδρη άσβεστος (CaO) καθώς και το προϊόν της αντίδρασης με το νερό που ονομάζεται σβησμένος ασβέστης ή υδράσβεστος (Ca(OH)₂). Η άσβεστος είναι η σημαντικότερη αερική κονία, έχει συνήθως λευκό χρώμα και τεράστιο πλήθος εφαρμογών με άριστα αποτελέσματα. Οι κυριότερες εφαρμογές περιλαμβάνουν τη χρήση ασβέστου στη μεταλλουργία, στην παραγωγή χαρτιού, γυαλιού, χρωμάτων και ζάχαρης, στο κλάδο των κατασκευών και σε πλήθος περιβαλλοντικών εφαρμογών (Τριανταφύλλου & Μανούτσογλου, 2004).



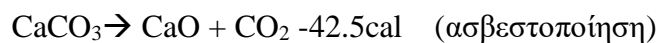
Εικόνα 6. Κύκλος της ασβέστου.

Οι απαιτήσεις για την ποιότητα της πρώτης ύλης που προορίζεται για την παραγωγή άνυδρης ασβέστου, εξαρτώνται από την προβλεπόμενη χρήση και συνδέονται με τη χημική σύσταση, την ενεργότητα και την κοκκομετρία της τελευταίας. Αυτοί οι παράγοντες συνδέονται με (Christidis et al. 2001, Καντηράνης, 2001, Τριανταφύλλου 2004):

- τη χημική και ορυκτολογική σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες της πρώτης ύλης
- το μέγεθος και τη μορφή των κόκκων της πρώτης ύλης
- το είδος του κλιβάνου που λαμβάνει χώρα η έψηση της πρώτης ύλης
- το είδος και την ποσότητα του καυσίμου.

Όταν οι κοινοί ασβεστόλιθοι πυρωθούν μεταξύ 900°C και 1000°C το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) που περιέχουν διασπάται στο αέριο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και στο στερεό διοξείδιο του ασβεστίου ή ενεργό ασβέστιο.

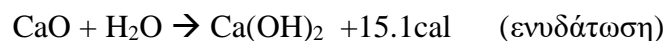
Η χημική εξίσωση της αντίδρασης είναι:



Από την παραπάνω αντίδραση προκύπτει ότι από 100kg ασβεστόλιθου παίρνουμε 56 kg άσβεστο. Η αντίδραση είναι ενδόθερμη.

Το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) καλείται κεκαυμένος ασβέστης ή κοινώς ασβέστης. Έχει τη μορφή και το μέγεθος των λίθων από τους οποίους προήλθε και το χρώμα του είναι λευκό.

Αν κατόπιν το οξείδιο του ασβεστίου αναμιχθεί με νερό, τότε πραγματοποιείται το λεγόμενο σβήσιμο του ασβέστη και προκύπτει το υδροξείδιο του ασβεστίου [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] σύμφωνα με την παρακάτω εξώθερμη αντίδραση:

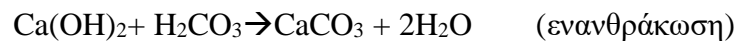


Το υλικό που προκύπτει από την ενυδάτωση της ασβέστου και χρησιμοποιείται είτε με τη μορφή πολτού είτε με τη μορφή σκόνης (το είδος του τελικού προϊόντος καθορίζεται από την ποσότητα του νερού που προστίθεται στο στάδιο της σβέσης της ασβέστου), είναι η κονία που καλείται σβησμένος ασβέστης ή υδράσβεστος (Τριανταφύλλου, 2003). Η αντίδραση είναι εξώθερμη.

Η πήξη και σκλήρυνση των ασβεστοκονιαμάτων και γενικά των μιγμάτων υδρασβέστου, οφείλεται στην ενανθράκωση του υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)_2 —ορυκτολογική φάση του πορτλανδίτη). Η ενανθράκωση λαμβάνει χώρα σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το ατμοσφαιρικό CO_2 , μετατρέπεται σε ανθρακικό οξύ (H_2CO_3), αντιδρώντας με την υγρασία της ατμόσφαιρας (Dheilly et al., 2002):



Στο δεύτερο στάδιο, η υδράσβεστος αφού αφηθεί να ωριμάσει για ένα χρονικό διάστημα, αντιδρά με το H_2CO_3 και μετατρέπεται σε στερεή κατάσταση σεανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), κυρίως υπό την κρυσταλλική μορφή του ασβεστίτη. Πολλές φορές ένα μέρος μπορεί να μετατραπεί στα άλλα δύο πολύμορφα του ανθρακικού ασβεστίου (αραγονίτης ή βατερίτης), ωστόσο ο ασβεστίτης είναι περισσότερα θερμοδυναμικά σταθερός σε συνθήκες περιβάλλοντος (Martinez – Ramirez et al., 2003).



Παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία της ενανθράκωσης των αερίκων κονιαμάτων είναι η σχετική υγρασία, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του CO_2 του περιβάλλοντος, όπου ωριμάζει το κονίαμα (Dheilly et al., 2002, Martinez-Ramirez et al., 2003). Λόγω του ότι ο συντελεστής διάχυσης του νερού έχει μικρότερη τιμή από τον συντελεστή διάχυσης του αέρα, η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος και το ποσοστό της υγρασίας που περιέχεται στο κονίαμα επηρεάζουν τον βαθμό διάχυσης του CO_2 . Ως εκ τούτου, η ταχύτητα ενανθράκωσης είναι αντιστρόφως ανάλογη του ποσοστού σχετικής υγρασίας. Η διαλυτότητα του CO_2 και του Ca(OH)_2 στο νερό μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρόλο που η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ταχύτητα των αντιδράσεων (Dheilly et al., 2002). Η βέλτιστη θερμοκρασία ενανθράκωσης είναι $\sim 20^\circ\text{C}$.

1.6 Ορισμός κονιάματος

Τα λεπτά κονιάματα ή απλά κονιάματα (λάσπη) είναι μίγματα αδρανούς υλικού (συνήθως άμμου), νερού και μιας συγκολλητικής ύλης (κονιάς). Τα υλικά αυτά αναμειγνύονται σε ορισμένες αναλογίες, που εξαρτώνται από το είδος της κονιάς και από τον σκοπό εφαρμογής του κονιάματος.

Μετά την πήξη και την σκλήρυνση της συνδετικής ύλης αποκτούν μηχανική αντοχή και άλλες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται τόσο από το είδος και την αναλογία των πρώτων υλών όσο και από τον τρόπο ανάμιξης, μορφοποίησης και τις συνθήκες που επικρατούν και εφαρμόζονται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης (Wenderhorst, 1975).

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

Τα κονιάματα, συνήθως, είναι προϊόντα ενός συστατικού (σπανιότερα δύο) που απαιτούν μόνο νερό για την παρασκευή τους ενώ μόνο όταν υπάρχουν ειδικές απαιτήσεις είναι απαραίτητη η προσθήκη ειδικών βελτιωτικών. Παρασκευάζονται εύκολα είτε με ειδικές μηχανές (πχ μηχανές του σοβά, μηχανές λάσπης) είτε σε μικρότερα δοχεία όταν πρόκειται για κόλλες πλακιδίων ή άλλα προϊόντα που χρησιμοποιούνται σε μικρότερες ποσότητες.

Οι ιδιότητες των κονιαμάτων εξαρτώνται από το είδος και τις αναλογίες των πρώτων υλών, από τον τρόπο ανάμιξης και μορφοποίησης και από τις συνθήκες που επικρατούν και εφαρμόζονται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης. Παρ' όλα αυτά ο βασικός φορέας της αντοχής του κονιάματος είναι τα αδρανή υλικά.

Η σύνθεση και η επεξεργασία των κονιαμάτων πραγματοποιείται ενώ τα κονιάματα βρίσκονται ακόμη υπό μορφή πολτού. Δηλαδή, το κονίαμα στο αρχικό στάδιο επεξεργασίας του βρίσκεται σε πλαστική κατάσταση, οπότε μπορεί να δεχτεί οποιαδήποτε επεξεργασία δίχως να χάσει τις ιδιότητες του. Με την πάροδο του χρόνου όμως, και αναλόγως με το είδος της κονιάς, το κονίαμα σταδιακά στερεοποιείται και

τελικά αποκτά εξ ολοκλήρου στερεή μορφή. Αυτό συμβαίνει, διότι, όπως προαναφέρθηκε η κονία όταν έρχεται σε επαφή είτε με τον ατμοσφαιρικό αέρα είτε με το νερό έχει ως αποτέλεσμα να πήζει και να σκληραίνει.

Η ποσότητα της κονίας που πρέπει να χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση του κονιάματος εξαρτάται από την κοκκομετρική διαβάθμιση της άμμου. Μεγαλύτερη ποσότητα κονίας από την απαιτούμενη οδηγεί στη μείωση της αντοχής του κονιάματος, ενώ μικρότερη ποσότητα κονίας οδηγεί πάλι σε μείωση της αντοχής του κονιάματος αλλά και σε αύξηση του πορώδους του.

1.6.1 Χρήσεις και ιστορική αναδρομή

Κονιάματα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή αρχαίων κτισμάτων αποτελούν μίγμα μιας συνδετικής κονίας ή συνδυασμό υλών και φυσικών ή τεχνητών αδρανών, κυρίως άμμο και χαλίκια. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται πρόσθετα για τη βελτίωση του κονιάματος. Για αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων τα κυριότερα πρόσθετα ήταν οργανικά φυτικής και ζωικής προέλευσης με κυριότερα παραδείγματα το άχυρο, ρίζες φυτών και τρίχες ζώων. Για την βελτίωση της πλαστικότητας και εργασιμότητας του μίγματος χρησιμοποιούνταν υλικά οργανικής προέλευσης, όπως αβγά και αίμα.

Μέχρι και τις αρχές του 20^{ου} αιώνα στις κατασκευές χρησιμοποιούνταν διάφορα είδη κονιαμάτων, ανάλογα με τον τόπο και το είδος του κτιρίου. Τα σπίτια κατασκευάζονταν κυρίως από κονίαμα με βάση άσβεστο ή πηλό ή συνδυασμό των δύο, ενώ σε σημαίνοντα κτίρια τα κονιάματα ήταν υψηλότερης ποιότητας με βάση την άσβεστο και περιείχαν ποζολάνη.

Στο τέλος του 20^{ου} στις κατασκευές επικρατεί το τσιμέντο Portland που αποτελεί ένα πολύ ισχυρό κονίαμα, γι' αυτό είναι μέχρι και σήμερα το πλέον διαδεδομένο κονίαμα της οικοδομικής βιομηχανίας. Κονιάματα που παράγονταν πριν την εμφάνιση του τσιμέντου Portland στον κατασκευαστικό τομέα, αναφέρονται ως ιστορικά κονιάματα.

1.6.2 Κατηγορίες κονιαμάτων

- Ανάλογα με το φαινόμενο βάρος τους τα κονιάματα διακρίνονται σε:
 - i. Ελαφριά κονιάματα ($<1500\text{kg/m}^3$)
 - ii. Βαριά κονιάματα ($>1500\text{kg/m}^3$)
- Ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης που εξαρτάται από το είδος της κονιάς σε:
 - i. Υδραυλικά κονιάματα
 - ii. Αερικά κονιάματα
- Ανάλογα με την μηχανική τους αντοχή σε:
 - i. Κονιάματα χαμηλής αντοχής (πηλοκονιάματα)
 - ii. Κονιάματα μέτριας αντοχής (ασβεστοποζολανικά)
 - iii. Κονιάματα υψηλής αντοχής (τσιμεντοκονιάματα)
- Ανάλογα με την ποσότητα της κονιάς σε:
 - i. Κανονικά κονιάματα, στα οποία η ποσότητα της κονιάς που έχει χρησιμοποιηθεί είναι ακριβώς τόση, όση χρειάζεται για να γεμίσουν τα κενά μεταξύ των κόκκων της άμμου.
 - ii. Παχιά κονιάματα, στα οποία η ποσότητα της κονιάς που έχει χρησιμοποιηθεί είναι περισσότερη από αυτή που απαιτείται για την παρασκευή ενός κανονικού κονιάματος.
 - iii. Ισχνά κονιάματα, στα οποία η ποσότητα της κονιάς που έχει χρησιμοποιηθεί είναι μικρότερη από αυτή που απαιτείται για την παρασκευή ενός κανονικού κονιάματος.
- Ανάλογα με την τεχνική τους εφαρμογή σε:
 - i. Κονιάματα για επιχρίσματα
 - ii. Κονιάματα για τοποθέτηση πατωμάτων, τοίχων ή άλλων αρχιτεκτονικών στοιχείων
 - iii. Κονιάματα για διακόσμηση σε στρώσεις και σε ανάγλυφες επιφάνειες
 - iv. Κονιάματα για τοιχοποιία
- Ανάλογα με το είδος της κονιάς που θα χρησιμοποιηθεί με τα κυριότερα είδη κονιαμάτων να είναι τα:
 - i. Ασβεστοκονιάματα, με συνδετική ύλη τον πολτό ασβέστου ή την κονιοποιημένη υδράσβεστο
 - ii. Τσιμεντοκονιάματα, με συνδετική ύλη το τσιμέντο.

- iii. Ασβεστοτσιμεντοκονιάματα ή μικτά κονιάματα, με συνδετική ύλη τσιμέντο και άσβεστο (πολτό ή κονιοποιημένη).
- iv. Ποζολανικά κονιάματα, με βάση τις ποζολάνες και συνδετική ύλη την άσβεστο. Στα ποζολανικά κονιάματα είναι δυνατόν ένα μέρος της ποζολάνης να αντικατασταθεί με άμμο και ένα μέρος της ασβέστου με τσιμέντο.
- v. Γυψοκονιάματα, με κύριο συνδετικό την γύψο, νερό και πρόσμιξη άμμου. Για δευτερεύοντες σκοπούς χρησιμοποιείται και σκέτη γυψοκονία, δηλαδή μίγμα νερού και γύψου.
- vi. Πηλοκονιάματα, που είναι φυσικά μίγματα που αποτελούνται από πηλοκονία, άμμο και νερό.
- vii. Στεγανά κονιάματα, που παρασκευάζονται με προσθήκη στο τσιμεντοκονίαμα μικρής ποσότητας αλεύρου διαφόρων πετρωμάτων ή σκωρίας υψικαμίνων ή με προσθήκη ειδικών ουσιών με μορφή υγρού ή σκόνης που προέρχονται κυρίως από ασφαλτικά υλικά.

1.6.3 Καταλληλότητα κονιαμάτων

Για να θεωρηθεί κατάλληλο ένα κονίαμα θα πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις (Λεγάκις, 1954):

- i. Να είναι πλαστικό και εργάσιμο. Ο όρος *εργασιμότητα* αναφέρεται στο σύνολο των ρεολογικών ιδιοτήτων που έχει το νωπό κονίαμα. Έτσι, δε διασπάται η μάζα του κατά τους διάφορους χειρισμούς. Η εργασιμότητα επηρεάζεται, κυρίως, από τη ρευστότητα, την πλαστικότητα, καθώς και από την ικανότητα του νωπού κονιάματος να διατηρεί την ομοιογένειά του όταν μεταφέρεται, κοπανίζεται, πέφτει από ψηλά.
- ii. Να έχει εσωτερική τριβή, έτσι ώστε να μην εκφεύγει των αρμών της τοιχοποιίας και όταν πρόκειται για επιχρίσματα να συγκρατείται στις κατακόρυφες επιφάνειες.
- iii. Να έχει σταθερότητα, να μην υπόκειται δηλαδή σε μεγάλες συστολές και διαστολές, έτσι ώστε να μην προκαλούνται ρωγμές.
- iv. Να παρουσιάζει υψηλή μηχανική αντοχή (θλίψη, εφελκυσμός) ικανή να φέρει το ίδιο βάρος της κατασκευής, αλλά και των φορτίων αυτής.
- v. Να μην προσβάλλεται από το νερό και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Κεφάλαιο 2^ο: Γεωλογία

2.1 Ποζολάνες στον Ελλαδικό χώρο

Στην Ελλάδα ενεργά ορυχεία ποζολάνης βρίσκονται στη Μήλο, την Κίμωλο, στο Γυαλί και στην ευρύτερη περιοχή των Δήμων Μεναιίδος και Αριδαίας της Περιφερειακής Ενότητας Πέλλας.



Εικόνα 7.Ορυχείο θηραϊκής γης στη νήσο Γυαλί.

Στον κλάδο αυτό δραστηριοποιούνται αρκετές εταιρείες, όπως η ΛΑΒΑ Μεταλλευτική & Λατομική Α.Ε, η INTERΜΠΙΕΤΟΝ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ Α.Ε, η IMERYSS Α., η εταιρεία ΜΠΕΤΟΜΑΙΝ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ ΚΙΜΩΛΟΥ, η ΚΥΒΟΣ Α.Ε, η εταιρεία ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΟΖΟΛΑΝΕΣ ΑΕ και οι ΠΕΡΛΙΤΕΣ ΑΙΓΑΙΟΥ.

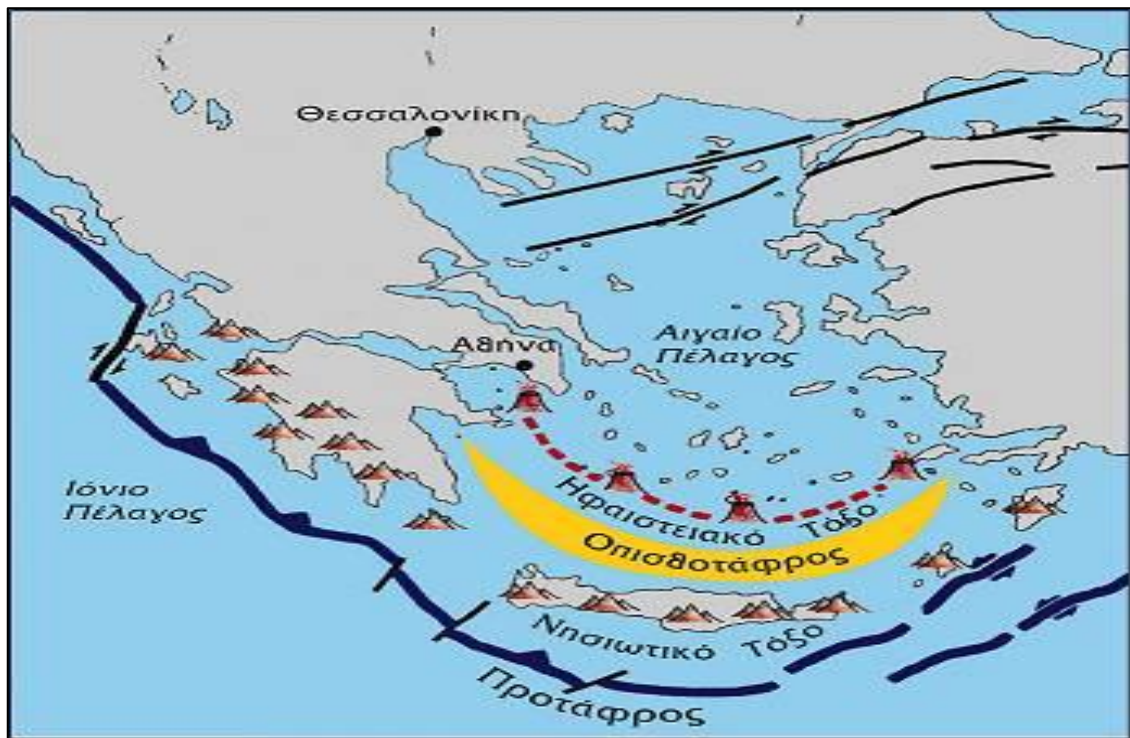
Η εθνική παραγωγή ποζολάνης, λόγω της πολύ μεγάλης κρίσης του οικοδομικού και κατασκευαστικού τομέα, τα τελευταία χρόνια ανέρχεται σε περίπου 1.700.000 τόνους (στοιχεία που αφορούν την παραγωγή ελαφρόπετρας – ποζολάνης και περλίτη).

2.2 Ηφαιστειακό Τόξο Αιγαίου

Στο χώρο του Αιγαίου και στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου παρατηρείται η καταβύθιση της Αφρικανικής λιθοσφαιρικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική με ταχύτητα 5cm/χρόνο, γωνία 30-40° και με διεύθυνση ΒΑ στο χώρο του Αιγαίου. Το εσωτερικό τμήμα του νησιώτικου αυτού τόξου περιλαμβάνει το Ηφαιστειακό Τόξο του Νοτίου Αιγαίου ενώ το εξωτερικό τμήμα που αποτελεί το όριο μεταξύ των δύο λιθοσφαιρικών πλακών, τοποθετείται στην Ελληνική Τάφρο νότια της Κρήτης. Το ηφαιστειακό τόξο του Νοτίου Αιγαίου έχει μήκος 500km και πλάτος 20-40km και εκτείνεται από την Ηπειρωτική Ελλάδα (Κρομμυωνία) έως την Τουρκία μέσω των νήσων Αίγινας, Μεθάνων, Πόρου, Μήλου, Σαντορίνης, Νισύρου, Γυαλιού και Κω (Σολδάτος, 2011, Friedrich, 2007).

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

- Ολιγόκαινο (23,6-33,11 Ma), ηφαιστειακά κέντρα Θράκης: Βόρεια της Ξάνθης, Δυτικά και Βόρεια της Αλεξανδρούπολης, Νότια του Σουφλίου.
- Κατώτερο- Μέσο Μειόκαινο (13,2-23,2Ma), ηφαιστειακά κέντρα Βορείου Αιγαίου: Λήμνος, Άγιος Ευστράτιος, Λέσβος, Χίος, Ψαρά- Αντίψαρα, Σκύρος, Εύβοια.
- Ανώτερο Μειόκαινο (6-10,4Ma), ηφαιστειακά κέντρα Ανατολικού Αιγαίου: Σάμος, Πάτμος, Κως, Καλόγεροι.
- Πλειόκαινο-Τεταρτογενές (0-5Ma), ηφαιστειακά κέντρα Αλμωπίας και Νοτίου Αιγαίου Τόξου: Σαντορίνη, Μήλος, Νίσυρος, Μέθανα, Κρομμυωνία, Γυαλί, Κως, Πάτμος, Αντίπαρος, Λιχάδες, Καμένα Βούρλα, Ψαθούρα.



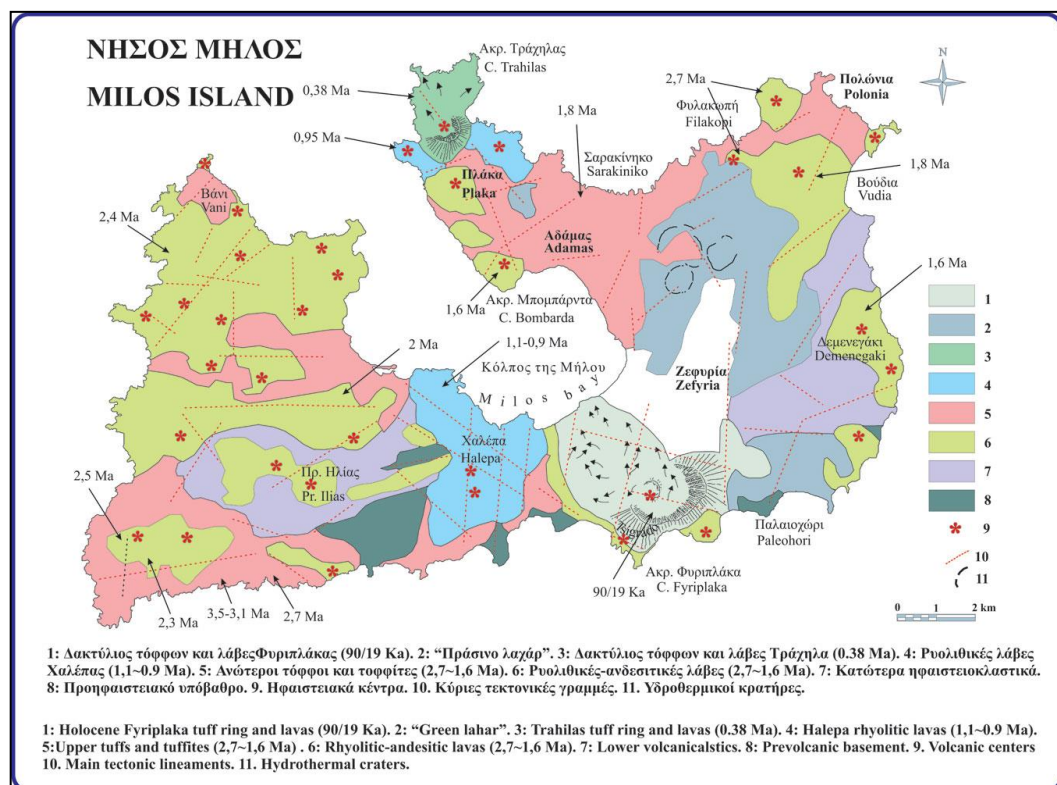
Εικόνα 8. Ηφαιστειακό Τόξο Νοτίου Αιγαίου. Πηγή: Οργανισμός Αντισεισμικού Σχεδιασμού και Προστασίας

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

2.3 Γεωλογία της Νήσου Μήλου

Η Μήλος είναι ηφαιστειογενές νησί του Νοτίου Αιγαίου, αποτελώντας το δυτικότερο τμήμα του νησιώτικου συμπλέγματος των Κυκλάδων και έχοντας έκταση περίπου 150km². Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί τμήμα του εξωτερικού μετώπου του ηφαιστειακού νησιώτικου τόξου του Νοτίου Αιγαίου, το οποίο δημιουργήθηκε κατά το Πλειόκαινο, ως αποτέλεσμα της βύθισης της Αφρικανικής πλάκας κάτω από την πλάκα του Αιγαίου και διέπεται από ασβεσταλκαλική ηφαιστειότητα (Fytikas, 1986).

Γεωλογικά, το νησί της Μήλου ανήκει στην Πελαγονική ζώνη και πιο συγκεκριμένα στο πιο ΝΑ τμήμα αυτής, το οποίο αποτελεί μέρος της Αττικοκυκλαδικής Μάζας (Fytikas, 1986, Μαρκόπουλος, 1986). Από το Μέσο-Ανώτερο Τριαδικό μέχρι και το Ανώτερο Ιουρασικό, στο υποθαλάσσιο ύψωμα της Πελαγονικής ζώνης λάμβανε χώρα ανθρακική ιζηματογένεση. Κατά το τέλος του Ανώτερου Ιουρασικού-Κατώτερου Κρητιδικού το ύψωμα αυτό τεκτονίστηκε έντονα από δυο ορογενετικές φάσεις και δέχθηκε μεγάλες οφιολιθικές μάζες που προήλθαν ανατολικά από τον ωκεανό της Αλμωπίας και δυτικά από τον Μαλιακό Ωκεανό. Ταυτόχρονα, το ύψωμα και οι οφιολιθικές λάβες δέχθηκαν ένα σύνολο επωθημένων σχηματισμών βαθιάς θάλασσας και στη συνέχεια, αναδύθηκαν και υπέστησαν έντονη διάβρωση. Κατά το Μέσο-Ανώτερο Κρητιδικό, ο παλαιογεωγραφικός χώρος της Πελαγονικής ζώνης επαναβυθίστηκε, με αποτέλεσμα την ασύμφωνη απόθεση ανθρακικών ιζημάτων μέχρι και το τέλος του Ανώτερου Κρητιδικού, οπότε τελικά, ο χώρος αυτός πληρώθηκε με κλαστικά ιζήματα φλύσχη (Κατσικάτσος, 1992, Πασσά, 2007). Στρωματογραφικά, το κρυσταλλικό υπόβαθρο της Μήλου αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα, τα οποία αποτελούν και τους παλαιότερους σχηματισμούς του νησιού.



Εικόνα 9. Γεωλογικός χάρτης Μήλου. Πηγή: orykta.gr

Η εμφάνιση του υποβάθρου είναι περιορισμένη, τόσο σε έκταση όσο και σε πάχος και απαντάται κυρίως στις νοτιοανατολικές ακτές του νησιού, ενώ τεμάχια του βρίσκονται και ως ξενόλιθοι μέσα σε ηφαιστειακά πετρώματα σε ολόκληρο το νησί. Η περιορισμένη επιφανειακή εξάπλωση του οφείλεται στη κάλυψη του από ηφαιστειογενείς σχηματισμούς ή και νεογενή ιζήματα (Πασσά, 2007). Πάνω από αυτό το υπόβαθρο, το οποίο έχει πτυχωθεί και διαβρωθεί έντονα, βρίσκονται επικλυσιογενώς τα θαλάσσια ιζήματα του Μειόκαινου-Πλειόκαινου. Στη βάση των θαλάσσιων ιζημάτων απαντάται ένα κροκαλοπαγές, που καλύπτεται από στρωματομένους απολιθωματοφόρους ασβεστόλιθους, τοπικά αμιγείς και τοπικά ψαμμιτικούς. Τα προϊόντα της ηφαιστειακής δραστηριότητας του νησιού, που άρχισε από το Ανώτατο Πλειόκαινο και τελείωσε στο τέλος του Τεταρτογενούς, καλύπτουν τους σχηματισμούς των θαλάσσιων ιζημάτων (Φυτίκας, 1977, Πασσά, 2007).

2.3.1 Ορυχείο ποζολάνης της εταιρείας ΛΑΒΑ Α.Ε. στη Μήλο

Το ορυχείο ποζολάνης βρίσκεται στην περιοχή Ξυλοκερατιά της ΝΔΜήλου. Από το 1990 η ΛΑΒΑ ΑΕ, αφού πραγματοποίησε επενδύσεις ύψους 750 εκ. δρχ, άρχισε την εκμετάλλευση του ορυχείου. Το ορυχείο είναι υπαίθριο και η εκμετάλλευση του γίνεται με τη μέθοδο των ορθών βαθμίδων.

Η εξόρυξη γίνεται με τη χρήση προωθητών και το υλικό φορτώνεται με ελαστικοφόρους φορτωτές σε συμβατικά φορτηγά ή dumpers για να μεταφερθεί ως τις εγκαταστάσεις θραύσης (1000m). Στη συνέχεια το υλικό θραύεται σε ανοικτό κύκλωμα θραύσης σε κρουστικό σπαστήρα και αποτίθεται σε υπαίθριο σωρό μέσω μεταφορικών ταινιών. Από το σωρό του αποθέματος μέσω τεχνητών τούνελ και ταινιών τροφοδοτούμενων με φορτωτή, το υλικό φορτώνεται σε πλοία στις ιδιωτικές λιμενικές εγκαταστάσεις.



Εικόνα 10. Ορυχείο περλίτη στη Νήσο Μήλο.

Η παραγωγική ικανότητα του ορυχείου είναι 800.000 τν/έτος. Η δυναμικότητα των εγκαταστάσεων φόρτωσης είναι για πλοία χωρητικότητας μέχρι 6.000 τ και ο ρυθμός φόρτωσης είναι 1.000 τ/Ω.

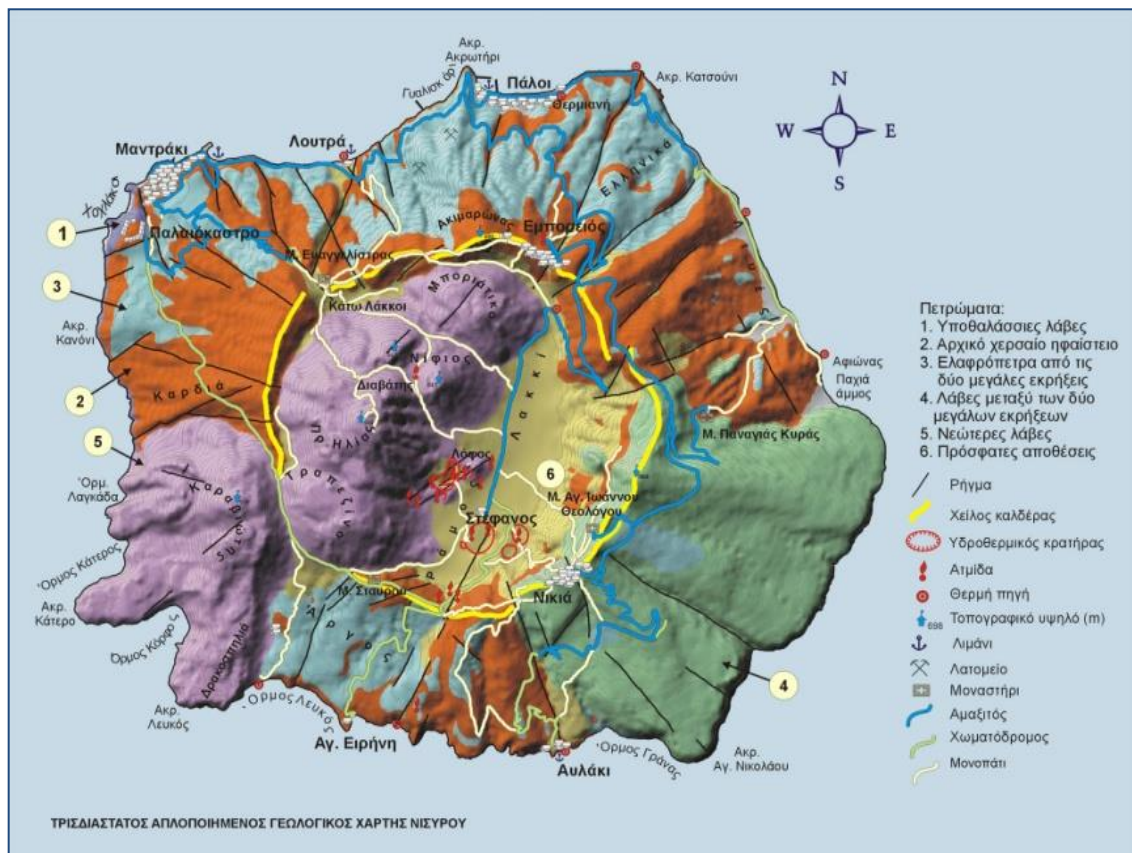
Η φόρτωση φορτηγών πλοίων με χύδην ποζολάνη συμμορφώνεται με τις απαιτήσεις του προτύπου ISO 9001:2008

2.4 Γεωλογία της Νήσου Νισύρου και της νησίδας Γυαλί

Η νήσος Νίσυρος είναι ένα ηφαιστειακό κέντρο του Τεταρτογενούς Ελληνικού ηφαιστειακού τόξου και βρίσκεται περίπου 15km νότια της νήσου Κω και περίπου 15km δυτικά από τα παράλια της Μικράς Ασίας. Καλύπτει μία έκταση περίπου 42km² και έχει σχήμα κώλουρου κώνου με διάμετρο βάσης περίπου 8km και κεντρικό καλδερικό βύθισμα 4 περίπου km σε διάμετρο 300 περίπου μέτρων βάθους.

Η Νίσυρος είναι το νεότερο μεγάλο ηφαίστειο του Αιγαίου και τα παλαιότερα χερσαία προϊόντα της έχουν ηλικία νεότερη από 150.000 χρόνια. Εδώ οικοδομείται σε ένα διάστημα περίπου 100.000 ετών ένα κλασικό στρωματοηφαίστειο, με διάμετρο της βάσης του κώνου 7 χιλιομέτρων και ύψος 600-700 μέτρα. Στη συνέχεια, δύο μεγάλες εκρήξεις κατακρημνίζουν το κεντρικό τμήμα του ηφαιστείου και δημιουργούν μια κυκλική καλδέρα διαμέτρου 4χλμ. Το μεγαλύτερο μέρος της καλδέρας πληρούται στη συνέχεια από ένα μεγάλο σύμπλεγμα θόλων. Αυτή η ηφαιστειακή δράση ολοκληρώνεται περίπου 25-20.000 χρόνια από σήμερα. Όμως, τα υπέρθερμα ρευστά που φιλοξενούνται στα πετρώματα της Νισύρου, πάνω από το μαγματικό θάλαμο, προκαλούν συχνά υδροθερμικές εκρήξεις (εκτίναξη των υπερκείμενων πετρωμάτων).

Έντεκα εντυπωσιακοί κρατήρες υδροθερμικών εκρήξεων στολίζουν το νοτιοανατολικό τμήμα του πυθμένα της καλδέρας. Η τελευταία από αυτές εκδηλώθηκε το 1887.



Εικόνα 11.Γεωλογικός χάρτης Νισύρου

Η νησίδα Γυαλί είναι επίσης ένα πολύ πρόσφατο ηφαιστειακό οικοδόμημα. Το νοτιοδυτικό τμήμα του δημιουργείται πριν 50.000 χρόνια, από μία μεγάλη υποθαλάσσια έκρηξη που αποθέτει δισεκατομμύρια τόνους ελαφρόπετρας. Στη συνέχεια χερσεύει και μια δεύτερη έκρηξη πριν 31.000 χρόνια το επαυξάνει. Η βορειοανατολική πλευρά του δημιουργείται πριν 25.000 χρόνια, από την ήπια έκχυση παχύρρευστου μάγματος που οικοδομεί θόλους από περλίτη και οψιδιανό.

2.4.1 Ορυχείο Ελαφρόπετρας στη Νήσο Νίσυρο

Το ορυχείο ελαφρόπετρας βρίσκεται στη νησίδα Γυαλί βόρεια της Νισύρου. Η ΛΑΒΑ εκμεταλλεύεται το ορυχείο, το οποίο ανήκει στο Δήμο Νισύρου από το 1952. Το ορυχείο είναι υπαίθριο και η εκμετάλλευση του γίνεται με τη μέθοδο των ορθών βαθμίδων.

Αρχικά γίνεται αποκάλυψη του κοιτάσματος από τους υπερκείμενους άγονους γεωλογικούς σχηματισμούς(8-25m). Στη συνέχεια, γίνεται η εξόρυξη με προωθητές και το εξορυγμένο υλικό μέσω μεταφορικών ταινιών οδηγείται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Η επεξεργασία συνίσταται στην κοκκομετρική διαβάθμιση του υλικού σε κύκλωμα στατικών και δονητικών κοσκίνων και τη θραύση μικρού μέρους σε σπαστήρες. Τα τελικά προϊόντα (ελαφρόπετρα διαφορετική κοκκομετρίας) αποτίθενται με μεταφορικές ταινίες σε υπαίθριους σωρούς από όπου, πάλι μέσω τεχνητών τούνελ και μεταφορικών ταινιών, παραλαμβάνονται και φορτώνονται στα πλοία με προορισμό τους πελάτες.



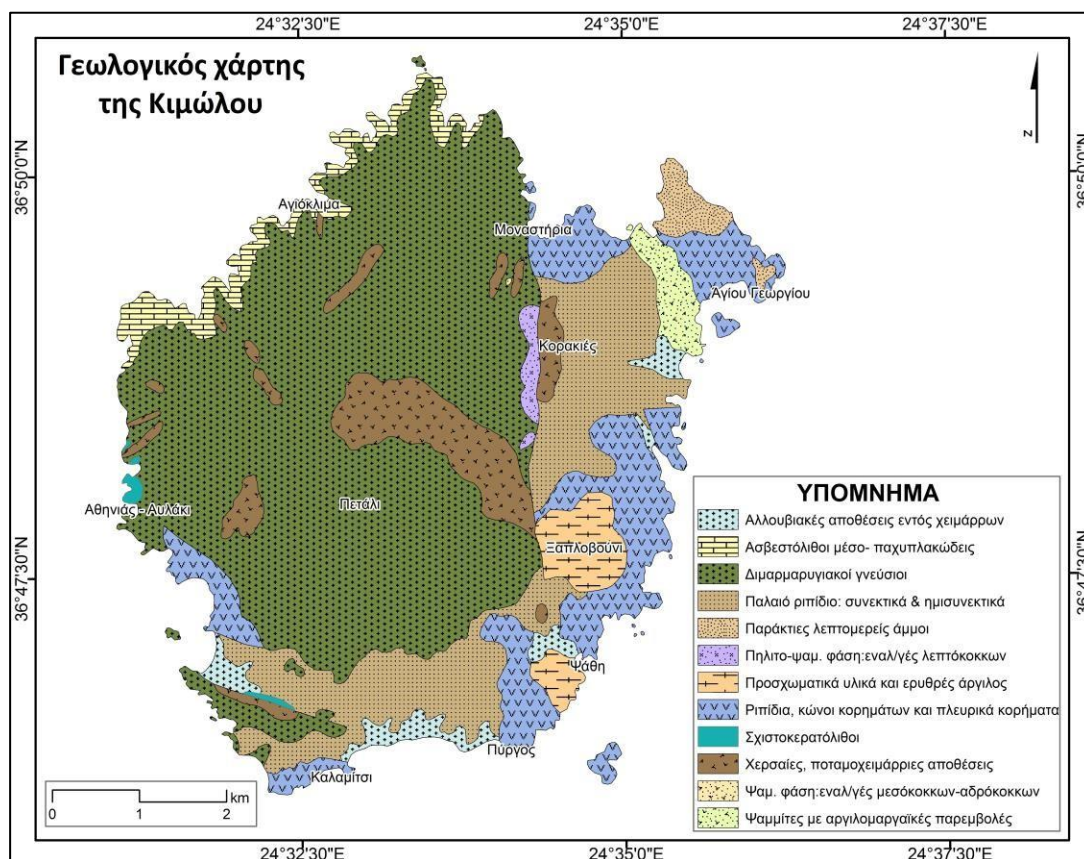
Εικόνα 12.Άποψη του Ορυχείου ελαφρόπετρας στη νησίδα Γυαλί. (Πηγή orykta.gr)

Η παραγωγική ικανότητα του ορυχείου αγγίζει τους 1.000.000 τόνους/έτος, ενώ διαθέτει ιδιόκτητες λιμενικές εγκαταστάσεις φόρτωσης, με δυνατότητα εξυπηρέτησης πλοίων χωρητικότητας έως 27.000 τόνους και ρυθμό φόρτωσης 1.000 τόνους/ώρα.

Η εξόρυξη της ελαφρόπετρας, η παραγωγή και η εμπορία κοκκομετρικών κλασμάτων αυτής και η φόρτωση φορτηγών πλοίων χύδην συμμορφώνεται με τις απαιτήσεις του προτύπου ISO 9001:2008.

2.5 Γεωλογία της Νήσου Κιμώλου

Η Κίμωλος ανήκει νοτιοδυτικό άκρο του νησιωτικού συμπλέγματος των Κυκλάδων του Αιγαίου Πελάγους. Βρίσκεται βορειοανατολικά της νήσου Μήλου, βορειοδυτικά της νήσου Πολυαίγου ή Υπολήβου και νοτιοδυτικά της Σίφνου.



Εικόνα 13. Γεωλογικός χάρτης Κιμώλου. Πηγή: Ορφανού Σμαράγδα 2020.

Η Κίμωλος αποτελείται ολοκληρωτικά από ηφαιστειακά πετρώματα. Τα ηφαιστειακά πετρώματα της Κιμώλου είναι υψηλά σε κάλιο ασβεσταλκαλικά, με διαφοροποιήσεις στη σύσταση από ανδεσίτες έως ρυόλιθους (Φυτίκας, 1993).

2.5.1 Ορυχείο Κιμώλου

Κύριο αντικείμενο της εταιρίας BENTOMINE είναι η εξόρυξη μπετονίτη, ζεόλιθου και ποζολάνης, υλικά τα οποία πωλούνται κυρίως σε αγορές του εξωτερικού. Στην ελληνική αγορά μέχρι πριν από λίγα χρόνια, η εταιρία ήταν ο κύριος προμηθευτής των ελληνικών βιομηχανιών τσιμέντου, αλλά λόγω της παγκόσμιας οικονομικής ύφεσης τα υλικά εξάγονται κυρίως στο εξωτερικό. Μετά την εκσκαφή τους, τα υλικά περνούν από ειδικό θραυστήρα επεξεργασίας για περαιτέρω κονιοποίηση και στη συνέχεια μεταφέρονται με φορτηγά ειδικά καλυμμένα, ώστε να μην διαφεύγει η σκόνη από το λατομείο στη σκάλα φόρτωσης των πλοίων, που βρίσκεται στον κόλπο των Πράσων. Τα πλοία μπορούν να φτάσουν μέχρι 3.500 τόνους. Το λατομείο έχει μια δυναμική παραγωγής ποζολάνης έως και 350.000 τόνους ετησίως.



Εικόνα 14. Ορυχείο Κιμώλου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Μέθοδοι Ανάλυσης

3.1 Υλικά

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν τρία δείγματα ποζολάνης, τα οποία αποτελούν εμπορικά προϊόντα των εταιριών LAVANίσυρος, LAVAMήλος και BENTOMINEΕπιχειρήσεις Κιμώλου ΑΕ, οι τεχνικές προδιαγραφές των οποίων (όπως ακριβώς παρουσιάζονται στις επίσημες ιστοσελίδες των εν λόγω εταιρειών) παρατίθενται στη συνέχεια,. Επιπρόσθετα, στα μίγματα που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά στα πλαίσια της μελέτης των μηχανικών ιδιοτήτων μιγμάτων υδρασβέστου με διαφορετικά είδη ποζολανικών υλικών, χρησιμοποιήθηκε ως κύρια συνδετική κονία μια αερική κονία και πιο συγκεκριμένα τυποποιημένη άσβεστος (CaO) σε σκόνη της εταιρίας KPINOS ΑΕ, τύπου CL-90 κατά EN 459 -1 & 2:2010.

Οι ποσότητες των υλικών αυτών απεστάλησαν από τις ίδιες τις εταιρείες στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας και πρόκειται για υλικά από πρόσφατες εμφανίσεις των εκμεταλλεύσεων του Ορυχείου Ποζολάνης στη Μήλο (LAVAMήλος), του Ορυχείου Ελαφρόπετρας στη Νησίδα Γυαλί (LAVANίσυρος) και του Ορυχείου Ποζολάνης στη Νήσο Κίμωλο (BETOMINE). Οι ποσότητες των υλικών ήταν σε κοκκομετρία άμμου (από 1 έως 4 mm, κατά περίπτωση).

- ❖ Τεχνικές προδιαγραφές της ποζολάνης της εταιρείας LAVA Μήλος LAVA Νίσυρος και BETOMINE

Σύσταση	LAVA Μήλος	LAVA Νίσυρος	BETOMINE
Οξείδιο του Πυριτίου SiO ₂	60-70%	71,91%	75,05%
Οξείδιο του Αργιλίου Al ₂ O ₃	12-15%	12,66%	12,22%
Τριοξείδιο του Σιδήρου Fe ₂ O ₃	2-6%	1,13%	0,6%
Οξείδιο του Ασβεστίου CaO	2-6%	1,46%	0,6%
Οξείδιο του	1-3%	0,32%	0,25%

Μαγνησίου MgO			
Οξείδιο του Καλίου K ₂ O	1-3%	4,30%	3,94%
Οξείδιο του Νατρίου Na ₂ O	2-3%	3,45%	4,75%
Οξείδιο του Τιτανίου TiO ₂	0,2-0,6%		0,14%
Οξείδιο του Θείου SO ₃	-	0,03%	-
Οξείδιο του Μαγγανίου MnO	-	-	0.02%
Απώλεια πύρωσης 950°C	6-10%	4,53%	8,55%
Απροσδιόριστα	-	0,21%	-

❖ Τεχνικές προδιαγραφές της κονιάς ασβέστου της εταιρείας ΚΡΙΝΟΣ Α.Ε.

Οξείδιο του Ασβεστίου CaO	74,28%
Οξείδιο του Μαγνησίου MgO	0,22%
Οξείδιο του Πυριτίου SiO ₂	0,17%
Οξείδιο του Αργιλίου Al ₂ O ₃	0,11%
Οξείδιο του Σιδήρου Fe ₂ O ₃	0,03%
Τριοξείδιο του Θείου SO ₃	0,18%
Απώλεια πύρωσης	24,90%
Χημικώς ενωμένο νερό H ₂ O	23,17%
Διοξείδιο του Άνθρακα CO ₂	1,73%

3.2 Περιγραφή εργαστηριακών δοκιμών

Στις παρακάτω ενότητες περιγράφονται αναλυτικά οι εργαστηριακές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για την ανάλυση των δειγμάτων-μιγμάτων, βάσει των ευρωπαϊκών προτύπων EN και οι οποίες περιελάμβαναν:

- Μέθοδο περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD)
- Μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού (XRF)
- Προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης των δειγμάτων
- Πείραμα μεταβολής της αγωγιμότητας σε κορεσμένα διαλύματα Ca(OH)_2
- Δοκιμή Chapelle

3.2.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)

Οι πρώτες ύλες αναλύθηκαν ορυκτολογικά με το περιθλασίμετρο ακτίνων-X. Η μετέπειτα διάγνωση έγινε σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με χρήση του προγράμματος EVA. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων-X μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της δομής των κρυσταλλικών ουσιών.

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-X είναι:

1. Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης
2. Λυχνία ακτίνων-X
3. Γωνιόμετρο
4. Απαριθμητής ακτίνων-X
5. Ηλεκτρική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων
6. Μονάδα μικροϋπολογιστή καθοδήγησης του συστήματος και αξιολόγησης δεδομένων

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός πλαστικού ή μεταλλικού δειγματοφορέα. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών cm^2 , έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξης του 1g, η οποία κατανέμεται με τέτοιο τρόπο στην κοιλότητα του δειγματοφορέα,

ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Οι προσπίπτουσες ακτίνες-X διαπερνούν έναν μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων, οπότε λαμβάνεται ένας αριθμός πολλών και παράλληλων ανακλώμενων ακτινών (Κωστάκης, 2005). Η απόσταση μεταξύ των ανακλώμενων αυτών ακτινών είναι ανάλογη της απόστασης d μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων του κρυστάλλου και της γωνίας ανάκλασης θ . Αν λ είναι το μήκος του κύματος των ακτινών-X, τότε για κάθε ορυκτό ισχύει η εξίσωση του Bragg:

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

Το περιθλασίμετρο XRD καταγράφει υπό μορφή ακτινογραφήματος την ένταση των ανακλώμενων ακτινών για κάθε συγκεκριμένη γωνία και για ορισμένο φάσμα γωνιών. Το ακτινογράφημα κάθε κρυσταλλικής ουσίας είναι χαρακτηριστικό για την ουσία και κατά συνέπεια αποτελεί ένα είδος «ταυτότητας» βάση της οποίας προσδιορίζεται η ουσία.

Προκειμένου να ανιχνευθεί ένα ορυκτό από το XRD πρέπει να περιέχεται στο δείγμα σε ποσοστό 2% ή και μεγαλύτερο. Σε περίπτωση που έχουμε αργιλοπυριτικά ορυκτά στο δείγμα, αυτά δεν ανιχνεύονται εύκολα με το περιθλασίμετρο, καθώς είναι άμορφα στο μεγαλύτερο ποσοστό και παρουσιάζονται στα ακτινογραφήματα σαν θόρυβος.

Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο τύπου AXSD8 ADVANCE της εταιρείας Bruker, που ανήκει στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων έγινε με τη χρήση του λογισμικού EVA Diffraction Plus (Bruker AXS) και την ανοιχτή βάση δεδομένων COD. Για την ακριβέστερη ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ειδικές συνθήκες ακτινοσκόπησης που περιελάμβαναν χρήση λυχνίας Cu, μονοχρωματιστή με φίλτρο Ni, τάση λυχνίας $U=35\text{kV}$ και ένταση ρεύματος $I=35\text{mA}$ στην περιοχή των γωνιών 2θ μεταξύ $4-70^\circ$, με βήμα 0.05° και χρόνο **198.8 s/ανά βήμα**. Η επιλογή των συγκεκριμένων συνθηκών, ελαττώνει τον λεγόμενο “θόρυβο υποβάθρου” (background noise). Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του περιεχομένου των δειγμάτων σε άμορφο υλικό, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του εσωτερικού στάνταρ (προσθήκη $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) και το λογισμικό AutoQuan (Rayflex) που λειτουργεί με τη μέθοδο της εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής Rietveld.

Η διαδικασία πλήρωσης δειγματοφορέων κόνεως XRD ήταν η ακόλουθη. Αρχικά, λειοτριβήθηκε κάποια ποσότητα από το κάθε δείγμα στον μηχανικό κυλινδρόμυλο

κονιοποίησης και λειοτριβήσης κονιαμάτων RMOMortarGrinder της εταιρίας RETSCH και έπειτα στον αχάτη μέχρι να γίνει πούδρα.

Στη συνέχεια, ζυγίστηκαν περίπου 2-3 κουταλιές λειοτριβημένου δείγματος με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων και η ποσότητα αυτή τοποθετήθηκε με τον κατάλληλο τρόπο σε μεταλλικό δειματοφορέα.

Κατά την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων των ποζολανικών υλικών, πραγματοποιήθηκε και ποσοτική ανάλυση για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου ποσοστού τους σε άμορφο υλικό. Η ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση έγινε με την προσθήκη κορουνδίου (Al_2O_3) ως εσωτερικού προτύπου στα δείγματα των ποζολανικών υλικών σε ποσοστό 16,6%. Συγκεκριμένα, λειοτριβήθηκαν στον αχάτη οι υπολογισμένες ποσότητες κορουνδίου (Al_2O_3) και ποζολάνης, έτσι ώστε να ομογενοποιηθούν όσο το δυνατό καλύτερα. Στη συνέχεια, προστέθηκε μερική ποσότητα ακετόνης λειοτριβήθηκε και τοποθετήθηκε στο φούρνο για περίπου 30 λεπτά, μέχρις ότου εξατμιστεί η ακετόνη. Έπειτα, το υλικό τοποθετήθηκε σε μεταλλικούς δειματοφορείς Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων της ακτινογράφησης έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού Autoquan 2.80 της εταιρείας Rayflex, που χρησιμοποιεί τον αλγόριθμο Rietveld για την ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων.

3.2.2 Μέθοδος φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF) και προσδιορισμός της απώλειας πύρωσης(LOI)

Η μέθοδος της φασματοσκοπίας ακτίνων- X φθορισμού χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων και βασίζεται στη μέτρηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-X κατά τον «βομβαρδισμό» του δείγματος με ακτίνες-X. Το σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού αποτελείται από τη λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας, τον ευθυγραμμιστή, τον ανιχνευτή, τον πολυδιάλυτο αναλυτή, καθώς και το ηλεκτρονικό σύστημα καταγραφής. Το φασματόμετρο XRF έχει ως αρχή λειτουργίας τις πρωτογενείς ακτίνες X που εκπέμπονται από την πηγή προκαλώντας εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων-X από το δείγμα (φθορισμός), των οποίων οι ενέργειες είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων X, εξαρτώνται όμως από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται ως εξής. Παρασκευάστηκαν υάλινα δισκία με σύντηξη δείγματος και τετραβορικού λιθίου. Για την υαλοποίηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε 1,5 γραμμάρια ξηρού και καλά λειοτριβημένου δείγματος, το οποίο αναμίχθηκε σε γουδί αχάτη με 7,5 γραμμάρια συντηκτικού τετραβορικού λιθίου. Στη συνέχεια το μίγμα τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο πλατίνας, στο οποίο προστέθηκαν τέσσερις σταγόνες βρωμιούχου λιθίου, για να αυξηθεί η ικανότητα του μίγματος να ρέει.

Έπειτα από την παρασκευή των υάλινων δισκίων των δειγμάτων με την παραγωγή M4 GasFusion πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού με φασματόμετρο S2 Ranger της Bruker AXS με χρήση λυχνίας Παλλαδίου (Pd). Ο προσδιορισμός έγινε με το σύστημα διαχωρισμού της ενέργειας (EDS). Το σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού αποτελείται από τη λυχνία παραγωγής πρωτογενούς.

Προηγήθηκε μέτρηση του ποσοστού της απώλειας πύρωσης των δειγμάτων πριν την δημιουργία των γυάλινων δισκίων. Κατά την απώλεια πύρωσης προσδιορίζεται το ποσοστό του CO₂ που εκλύεται κατά τη διάρκεια της πύρωσης των δειγμάτων από τη διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών αλλά και η απώλεια βάρους από τη απώλεια των κρυσταλλικών νερών και των υδροξυλίων που περιέχονται σε άλλα ορυκτά ή/και των οργανικών ουσιών που πιθανά περιέχονται στο δείγμα. Ζυγίζεται ποσότητα ξηραμένου δείγματος, τοποθετείται στο φούρνο και θερμαίνεται στη θερμοκρασία που επιλέγεται. Το δείγμα μετά το τέλος του πειράματος απομακρύνεται από το φούρνο, τοποθετείται σε ξηραντήρα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας και στη συνέχεια με τη πάροδο λίγων λεπτών επαναζυγίζεται αμέσως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η επί τοις εκατό απώλεια πύρωσης προκύπτει ως εξής:

$$\% \text{LOI} = \frac{B_{\delta} - B_{\mu}}{B_{\delta}} \times 100$$

Όπου, B_δ: αρχικό βάρος δείγματος σε γραμμάρια

B_μ: τελικό βάρος δείγματος μετά την πύρωση σε γραμμάρια

Η διαδικασία για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης των τριών δειγμάτων ποζολάνης πραγματοποιήθηκε στον ηλεκτρικό φούρνο NumberTherm του εργαστηρίου και η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής.

Ζυγίστηκαν 2g υλικού από το κάθε δείγμα, τα οποία προηγουμένως είχαν λειοτριβηθεί στη συσκευή RETSCH, επιτυγχάνοντας κοκκομετρικό μέγεθος μικρότερο από 45μm. Στη συνέχεια, οι ζυγισμένες ποσότητες τοποθετήθηκαν σε ειδικές πορσελάνινες κάψες, οι οποίες πυρώθηκαν μαζί με τα δείγματα στους 1025°C για διάστημα 2 ωρών. Οι μετρήσεις του βάρους έγιναν σε συνθήκες δωματίου, δηλαδή τα δείγματα μετά την πύρωση αφέθηκαν σε ξηραντήρα για να αποκτήσουν την απαιτούμενη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με κατάλληλη επεξεργασία των μετρήσεων της απώλειας βάρους των υλικών, υπολογίζονται τα ποσοστά που μας ενδιαφέρουν και παρατίθενται στο επόμενο κεφάλαιο.

3.2.3 Πείραμα μεταβολής της αγωγιμότητας σε κορεσμένα διαλύματα Ca(OH)_2

Η δραστηριότητα των ποζολανών αξιολογήθηκε με μετρήσεις μεταβολής της αγωγιμότητας κορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου και πιο συγκεκριμένα της ειδικής αγωγιμότητας σε σταθερή θερμοκρασία 25°C. Χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό αγωγιμόμετρο της εταιρίας HACH (τύπου CO150), με τη βοήθεια του οποίου σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, επί κορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου στα οποία είχαν προστεθεί ποσότητες από τα διαφορετικά δείγματα ποζολάνης, καταγραφόταν η μεταβολή των τιμών της αγωγιμότητας σε τιμές mSiemens/cm.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Τα μόρια των ενώσεων που διίστανται όταν διαλυθούν στο νερό είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος. Η ύπαρξη αδέσμευτων ιόντων ασβεστίου (Ca^{2++}) που προέρχονται από την διάσταση του Ca(OH)_2 στο διάλυμα, αυξάνει την αγωγιμότητα του διαλύματος.

Αντίθετα, με την εξέλιξη της ποζολανικής αντίδρασης, η μείωση των ελεύθερων ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα, λόγω δέσμευσής τους κατά το σχηματισμό των ένυδρων αργιλοπυριτικών φάσεων, προκαλεί την μείωση της αγωγιμότητας του διαλύματος. Ο ρυθμός της μείωσης της αγωγιμότητας είναι ανάλογος της δραστηριότητας των ποζολανών. Η δραστηριότητα των ποζολανών οφείλεται στην ύπαρξη αργιλοπυριτικών φάσεων στη σύστασή τους.

Το υδροξείδιο του ασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, ζυγίζοντας αρχικά 10g καθαρού CaCO_3 και θερμαίνοντας το για 3 ώρες στους 950°C . Στη συνέχεια, η κάψα με το CaO τοποθετήθηκε για λίγη ώρα σε ξηραντήρα και έπειτα ζυγίστηκε. Το βάρος τότε ήταν 5,6g. Η ποσότητα αυτή διατηρήθηκε εκτός, στον πάγκο του εργαστηρίου ελαφρώς καλυμμένη για αποφυγή μολύνσεων και μετά το πέρας 5 ημερών μετρήθηκε εκ νέου, δίνοντας τελικό βάρος 7,4g Ca(OH)_2 .

Για την επίτευξη της συνθήκης του κορεσμού των διαλυμάτων, σε κάθε δοχείο προστέθηκαν λειοτριβημένα 2g Ca(OH)_2 , 4g κάθε δείγματος ποζολάνης και 250ml απιονισμένο νερό. Μετρήσεις αγωγιμότητας έγιναν και στα 3 δείγματα ποζολάνης, καθώς και σε ένα κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου, το οποίο λειτούργησε σαν δείγμα αναφοράς (τυφλό διάλυμα).

Τα γυάλινα δοχεία τοποθετήθηκαν πάνω σε εστίες και η ταχύτητα ανάδευσης -με την βοήθεια μικρών μαγνητών- ορίστηκε ως μέτρια. Η θερμοκρασία δωματίου διατηρήθηκε στους 25°C . Οι μετρήσεις αγωγιμότητας έγιναν σε διάστημα 14 ημερών και ο ρυθμός επανάληψης τους ήταν ο εξής.

Οι 14 ημέρες μεταφράστηκαν σε 335 ώρες, οι οποίες χωρίστηκαν σε 3 φάσεις. Η πρώτη φάση διήρκεσε 3 ημέρες (διάστημα 72 ωρών), όπου τις 2 πρώτες ημέρες λαμβάνονταν μετρήσεις κάθε μία ώρα για διάστημα 10 ωρών, ενώ την 3^η ημέρα οι μετρήσεις μειώθηκαν σε 1 κάθε 2 ώρες στο ίδιο εύρος χρόνου. Ακολούθησε η δεύτερη φάση, η διάρκεια της οποίας κυμάνθηκε από 65-119 ώρες. Συγκεκριμένα, την 4^η και την 5^η ημέρα λήφθηκαν 4 μετρήσεις, 2 σε κάθε ημέρα σε διάστημα 3 ωρών, ενώ την 6^η ημέρα πάρθηκαν 3 τιμές σε διάστημα 8 ωρών. Η τελευταία φάση ήταν αυτή των τελευταίων 9 ημερών (143-335 ώρες), όπου οι μετρήσεις επαναλαμβάνονταν κάθε 24 ώρες.



Εικόνα 15. Εργαστηριακή διάταξη πραγματοποίησης της εργαστηριακής δοκιμής μεταβολής της αγωγιμότητας κορεσμένων διαλυμάτων υδρασβέστου.

Οι μεταβολές της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τον χρόνο καταγράφηκαν σε γραφήματα, για κάθε δείγμα ποζολάνης χωριστά. Τα γραφήματα αυτά απεικονίζουν τον βαθμό και ρυθμό αντιδραστικότητας της ποζολάνης με το υδροξείδιο του ασβεστίου. Εκτός, από τις τιμές της αγωγιμότητας καταγράφηκαν επίσης και οι τιμές της αλατότητας (SALINITY) και του ποσοστού των ολικών διαλυμένων στερεών (TotalDissolvedSolids). Ο συγκεντρωτικός πίνακας των αποτελεσμάτων των δοκιμών, παρατίθεται στο επόμενο κεφάλαιο.

3.2.4 Δοκιμή CHAPELLE

Για την εκτίμηση της δραστηριότητας των ποζολανικών υλικών χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, οι οποίες αξιοποιούν κυρίως την αντίδραση κατανάλωσης $\text{Ca}(\text{OH})_2$ παρουσία ποζολανικών υλικών. Έτσι, καταγράφεται η μείωση του περιεχομένου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα και υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Η δοκιμή Chapelle αποτελεί μια ταχεία μέθοδο μελέτης της πορείας της αντίδρασης του υλικού με την υδράσβεστο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που καταναλώνεται κατά την

ποζολανική αντίδραση. Επειδή η ποζολανική αντίδραση είναι αργή χρησιμοποιούνται έντονες συνθήκες (για παράδειγμα υψηλή θερμοκρασία).



Εικόνα 16. Διαλύματα ποζολάνης με προσθήκη CaO για την εκτέλεση της εργαστηριακής δοκιμής Chapelle.

Σύμφωνα με την δοκιμή Chapelle αναμείχθηκαν 1g από το κάθε ποζολανικό υλικό με 2g CaO και 250ml απιονισμένο νερό μέσα σε σφαιρική φιάλη και το διάλυμα αφέθηκε να αναδεύεται για 16 ώρες σε θερμαινόμενη κεραμική πλάκα στους 90°C. Οι φιάλες συνδέονται με κάθετους ψυκτήρες, ώστε να παραμένει η στάθμη του διαλύματος σταθερή και να μην υπάρχουν απώλειες. Μετά την πάροδο 16 ωρών διακόπτεται η θέρμανση, το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται 250ml σακχαρόζης και ακολουθεί ανάδευση για 20 λεπτά. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό και το διήθημα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 500ml και προστίθεται ποσότητα απιονισμένου νερού. Γίνεται τιτλοδότηση 50ml του διαλύματος με διάλυμα HCl 1N και δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Με χρήση της ακόλουθης μαθηματικής σχέσης προκύπτουν τα mg του Ca(OH)₂ που αντέδρασαν με την προστιθέμενη ποσότητα ποζολανικού υλικού.

$$\text{mg Ca(OH)}_2 / \text{g} = 2 * \left(\frac{V_1 - V_2}{V_{21}} \right) * \frac{74}{56} * 1000$$

όπου V_1 όγκος HCL που χρειάστηκε για να αποχρωματιστεί το τυφλό διάλυμα και V_2 όγκος HCL που χρειάστηκε για να αποχρωματιστεί το διάλυμα με ποζολάνη.



Εικόνα 17.Τιτλοδότηση διαλύματος με δείκτη φαινολοφθαλεΐνης.

3.3 Παρασκευή μιγμάτων υδρασβέστου – ποζολάνης

Στις παρακάτω ενότητες περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία παρασκευής μιγμάτων ποζολάνης – υδρασβέστου για τον προσδιορισμό της επίδρασης προσθήκης υλικών με ποζολανικές ιδιότητες στις μηχανικές αντοχές, αντίστοιχων παστών χωρίς την προσθήκη αδρανών υλικών. Σκοπός αυτής της διαδικασίας ήταν η παρατήρηση της μηχανικής συμπεριφοράς μιγμάτων υδρασβέστου με προσθήκη ποζολανών που παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά. Θα πρέπει να επισημανθεί πως για την παρασκευή των εν λόγω μιγμάτων δε χρησιμοποιήθηκαν πρόσθετα υλικά οργανικής ή άλλης προέλευσης (όπως για παράδειγμα ρευστοποιητές – πλαστικοποιητές) που αποτελούν πρόσμικτα που επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες σκυροδεμάτων, κονιαμάτων και εν γένει αντίστοιχων μιγμάτων.

3.3.1 Μηχανικές ιδιότητες-Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων

Η αντοχή των υλικών είναι κλάδος της εφαρμοσμένης μηχανικής που μελετά την αντοχή των στερεών υπό ένταση, την κατανομή των τάσεων στα στερεά, τις παραμορφώσεις καθώς και τις σχέσεις των τάσεων-παραμορφώσεων. Βασικές μηχανικές ιδιότητες των υλικών θεωρούνται η αντοχή σε εφελκυσμό, σε θλίψη, σε κάμψη και σε διάτμηση. Οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών μελετώνται κυρίως σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (Μούζας, 2017).

Η μηχανική ιδιότητα των σκληρυσμένων δοκιμίων που μετρήθηκε στην παρούσα διπλωματική, ήταν η αντοχή των δοκιμίων σε δοκιμή ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης που αποτελεί και τη πιο διαδεδομένη παράμετρο της μηχανικής συμπεριφοράς ανάλογων υλικών.

Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη ή ανεμπόδιστη θλίψη (UCS, Uniaxial Compressive Strength) ενός υλικού ορίζεται ως η απαιτούμενη τάση για την αστοχία ενός υλικού όταν αυτό φορτίζεται σε μία κατεύθυνση. Για τον εργαστηριακό προσδιορισμό της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη κατασκευάζονται κυλινδρικά, πρισματικά ή κυβικά δοκίμια. Η τάση εφαρμόζεται στις επίπεδες έδρες του δοκιμίου, ενώ πλευρικά είναι ελεύθερο (Ρόζος, 2007).

Η μονοαξονική θλιπτική αντοχή ενός υλικού, f_c , αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος που μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί πειραματικά. Για το λόγο αυτό, βασικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού (όπως το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή σε εφελκυσμό) που απαιτούνται για το σχεδιασμό των κατασκευών και των οποίων ο προσδιορισμός είναι λιγότερο ευχερής εκφράζονται, συνήθως, συναρτήσει του μεγέθους αυτού. Επιπλέον, η θλιπτική αντοχή αποτελεί γενικό δείκτη της ποιότητας του υλικού. Στην περίπτωση των κονιαμάτων όλες σχεδόν οι ιδιότητες των υλικών αυτών (υδατοστεγανότητα, αντοχή σε επιφανειακή φθορά, ανθεκτικότητα κλπ), βελτιώνονται με τη μείωση της διαπερατότητας, η οποία σχετίζεται με το πορώδες του υλικού, το οποίο είναι καθοριστικός παράγοντας της θλιπτικής αντοχής του.

Η εργαστηριακή δοκιμή της ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης αποτελεί την πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο μελέτης των μηχανικών ιδιοτήτων, καθώς είναι γρήγορη, εύκολη στην εκτέλεση της και χαμηλού κόστους.

3.3.2 Προετοιμασία μιγμάτων

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των μιγμάτων υδρασβέστου – ποζολάνης ήταν η ακόλουθη. Αρχικά, ζυγίστηκαν περίπου 2,5kg από κάθε δείγμα ποζολάνης που απεστάλησαν από τις εταιρείες, τα οποία στη συνέχεια ξηράνθηκαν στον φούρνο του εργαστηρίου στους 85°C για 24ώρες. Έπειτα, οι ποζολάνες θραύτηκαν σε σιαγονωτό σπαστήρα και λειοτριβήθηκαν σε ραβδόμυλο και σε σφαιρόμυλο για περίπου 1,5 ώρα ανάλογα με τις ανάγκες του κάθε υλικού για την υποβίβαση της κοκκομετρίας του. Στη διαδικασία παρασκευής μιγμάτων ή/και κονιαμάτων για την επίτευξη ενός καλού αποτελέσματος όσον αφορά τις ιδιότητες του τελικού μίγματος, εξαιρετικής σημασίας παράγοντες αποτελούν τόσο η παρουσία των πρώτων υλών σε λεπτομερή μορφή, όσο και η βέλτιστη ανάμιξη και ομογενοποίηση των διαφορετικών υλικών μεταξύ τους (Donateloetal., 2010).

Για το λόγο αυτό οι λειοτριβημένες ποσότητες των ποζολανικών υλικών κοσκινίστηκαν έτσι ώστε ολόκληρη η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε στα μίγματα με την υδράσβεστο, να διέρχεται από το κόσκινο των 90μm. Ομοίως, η υδράσβεστος που χρησιμοποιήθηκε στα μίγματα ξηράνθηκε και κοσκινίστηκε με τον ίδιο τρόπο. Ακολούθως, για την επίτευξη της καλύτερης ομογενοποίησης των διαφορετικών συνθέσεων πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη ανάμιξη των κονιών υδρασβέστου και

ποζολάνης, για κάθε διαφορετική σύνθεση, με τη χρήση της συσκευής Micro-Deval του Εργαστηρίου Πετρολογίας. Έτσι, τοποθετήθηκε σε κάθε τύμπανο της συσκευής ίση ποσότητα ποζολάνης και υδρασβέστου, καθώς και χαλύβδινες σφαίρες και πραγματοποιήθηκε ανάμιξη του μίγματος για διάστημα περίπου 3 ωρών. Τα προϊόντα της συνάλεσης των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των μιγμάτων υδρασβέστου – ποζολάνης με τη διαδικασία που περιγράφεται στη συνέχεια.



Εικόνα 18. Συσκευή Micro-Deval που πραγματοποιήθηκε η ανάμειξη των υλικών με την χρήση τυμπάνων.



Εικόνα 19. Εσωτερικό τυμπάνου μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας συνάλεσης των κονιών, με τη χρήση χαλύβδινων σφαιρών.

Τα συναλεσμένα και ομογενοποιημένα δείγματα υδρασβέστου – ποζολάνηςπροστέθηκανστη συνέχεια στον κάδοεργαστηριακούμηχανικού αναδευτήρα και αφού αναδεύτηκανσε χαμηλή ταχύτητα για λίγη ώρα, προστέθηκε απαιτούμενη ποσότητα απιονισμένου νερού που είχε υπολογιστεί για κάθε σύνθεση. Η ανάδευση συνεχίστηκεγια περίπου δυο λεπτά στην ίδια χαμηλή ταχύτητα. Στη συνέχεια, διακόπηκεη ανάδευση, «αποξυστηκαν» τα τοιχώματα του κάδου και ολοκληρώθηκεη ανάδευση στην υψηλή ταχύτητα του αναμικτήρα για ακόμα δύο λεπτά περίπου.



Εικόνα 20.Μηχανικός αναμικτήρας κονιαμάτων του Εργαστηρίου Πετρολογίας.

Μετά την ανάμειξη και εφόσον το μίγμα είχε την μορφή πάστας, τοποθετήθηκε με την βοήθεια σπάτουλας σε ξύλινες μήτρες, οι οποίες προηγουμένως είχαν αλειφθεί εσωτερικά με λάδι, ώστε να είναι εύκολη η εξαγωγή των δοκιμίων μετά την πήξη τους.

Κατασκευάσθηκαν 72κυβικά δοκίμια που ταξινομήθηκαν σε 15 σειρές ανάλογα με το χρόνο ωρίμανσης τους και την απαίτηση σε νερό. Οι χρόνοι ωρίμανσης των δοκιμίωνστους οποίους μετρήθηκαν οι μηχανικές τους αντοχές με τη δοκιμή της ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης ήταν 7,14,28 και 120 ημέρες.



Εικόνα 21. Ξύλινες μήτρες διαστάσεων 5x5x5.

Το υλικό παρέμεινε στα καλούπια περίπου για 3 ημέρες και εν συνέχεια τα εν λόγω δοκίμια απομακρύνθηκαν από τις ξύλινες μήτρες και τοποθετήθηκαν σε κατάλληλα διαμορφωμένο μεταλλικό δοχείο (θάλαμος ωρίμανσης), το οποίο περιείχε ποσότητα νερού τέτοια ώστε η σχετική υγρασία εντός του δοχείου να είναι τουλάχιστον 95%. Η θερμοκρασία εντός του θαλάμου ήταν μεταξύ 20 και 22 °C. Μετά το πέρας των διαφορετικών ημερών ωρίμανσης τα δοκίμια απομακρύνονταν από το θάλαμο, γινόνταν μέτρησέτων διαστάσεών τους και χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης, με σκοπό τον προσδιορισμό της μηχανικής τους αντοχής.



Εικόνα 22. Δοκίμια από την ανάμειξη του δείγματος της ποζολάνης της εταιρείας LAVA Νίσυρος με υδράσβεστο.

Οι δοκιμές της μονοαξονικής θλίψης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο της Μηχανικής Πετρωμάτων. Τα θραύσματα που προέκυψαν από τα σπασίματα των 14,28 και 120 ημερών λειοτριβήθηκαν σεαχάτινο ιγδίογια να προκύψει κατάλληλη κοκκομετρία και πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με χρήση XRD σε μεταλλικούς δειγματοφορείς την εκάστοτε ημέρα σπασίματος.



Εικόνα 23. Δοκιμή μονοαξονικής θλίψης

3.4 Απαίτηση νερούστα μίγματα

Το νερό με την εκάστοτε κονία αποτελούν δύο ενεργά συστατικά των κονιαμάτων και εν γένει των μιγμάτων, η ποιότητα και η ποσότητα των οποίων είναι καθοριστικήγια τη διαδικασία παραγωγής διαφόρων δομικών υλικών. Παίρνει μέρος σε μία σειρά χημικών αντιδράσεων που οδηγούν (με τη δημιουργία ένυδρων κρυστάλλων) στη πήξη και σκλήρυνση του μίγματος. Για τον λόγο αυτό, πρέπει να περιέχει όσο το δυνατόν λιγότερα επιβλαβή συστατικά (όπως για παράδειγμα διαλελυμένα άλατα),που μπορεί να επηρεάσουν τις χημικές αντιδράσεις.Ο ρόλος του νερού στα κονιάματα είναι διπλός. Ένα μέρος του χρησιμοποιείται για την παρασκευή του κονιάματος και καταναλώνεται στις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την πήξη και σκλήρυνση της κονίας (άσβεστος, τσιμέντο, κλπ).

Το υπόλοιπο μέρος χρησιμεύει στη διαβροχή των κόκκων των αδρανών (στην περίπτωση κονιαμάτων και σκυροδεμάτων) και στην αύξηση της πλαστικότητας και εργασιμότητας του μίγματος. Αυτό το μέρος επιδρά σημαντικά στις ιδιότητες των κονιαμάτων ή των μιγμάτων κονιών με άλλα υλικά, όπως στην προσθήκη ποζολανών σε μίγματα υδρασβέστου που μελετάται στην παρούσα εργασία.

Μη επαρκής ποσότητα νερού στο μίγμα δημιουργεί ένα κονίαμα στεγανό και δυσκολοκατέργαστο, και με κίνδυνο ένα μέρος των συστατικών να μην αντιδράσουν μεταξύ τους ενώ αντιθέτως, όταν το νερό βρίσκεται σε περίσσεια το κονίαμα είναι πλαστικό ως υδαρές και πιθανόν πιο εύκολο στην κατεργασία, αλλά συγχρόνως ελαττώνεται η αντοχή του και η στεγανότητα του και δημιουργούνται πόροι και κοιλότητες κατά την εξάτμισή του (Λογοθέτη, 2022). Επομένως, το νερό σε κατάλληλη ποσότητα είναι απαραίτητο για να δώσει στο κονίαμα την απαιτούμενη πλαστικότητα και εργασιμότητα.

Το κάθε ποζολανικό υλικό έχει τα δικά του χαρακτηριστικά (φυσικές και χημικές ιδιότητες), γεγονός που επηρεάζει και την απαιτούμενη ποσότητα νερού που απαιτείται να προστεθεί σε ένα μίγμα για την επίτευξη της βέλτιστης εργασιμότητας. Στη βιβλιογραφία απαντάται ένα εύρος τιμών λόγου νερού προς κονία σε μίγματα υδρασβέστου ποζολάνης, που κυμαίνεται από 0,50 έως και 0,80 w/c ratio (Walker & Pavia, 2010, Μανωλοπούλου, 2014, Bakolas & Aggelakopoulou, 2019).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία για τον υπολογισμό της ποσότητας νερού που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε διαφορετική σύνθεση, για να παρασκευασθεί πολτός υδρασβέστου – ποζολάνης κανονικής σύστασης κατά EN 196.03, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Vicat. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των προκαταρτικών δοκιμών (υπολογισμοί χρόνου πήξης), οι βέλτιστες τιμές αναλογίας νερού προς την κονία υδρασβέστου για κάθε διαφορετικό δείγμα ποζολάνης που χρησιμοποιήθηκε στην εργαστηριακή παρασκευή των μιγμάτων ήταν: **0.60** για τα μίγματα υδρασβέστου με την ποζολάνη της LAVAMHLOS, **0.55** για τα μίγματα υδρασβέστου με την ποζολάνη της εταιρείας BENTOMINE και **0.50** για τα μίγματα υδρασβέστου – ποζολάνης LAVANISYROS.

Κεφάλαιο 4^ο: Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Η ποιότητα των πρώτων υλών (κονιών και αδρανών) που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή κονιαμάτων, αποτελεί έναν εξαιρετικής σημασίας παράγοντα για τη συμπεριφορά και την απόδοση των μιγμάτων αυτών, τόσο ως προς τα φυσικά όσο και προς τα μηχανικά τους χαρακτηριστικά. Στην περίπτωση υλικών με ποζολανικά χαρακτηριστικά, η διερεύνηση της ορυκτολογικής και χημικής τους σύστασης, αλλά και άλλων χαρακτηριστικών όπως η δραστηρότητα – ενεργότητα, αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τη χρήση τους σε μίγματα για τη παρασκευή σκυροδεμάτων, κονιαμάτων, ενεμάτων κλπ.

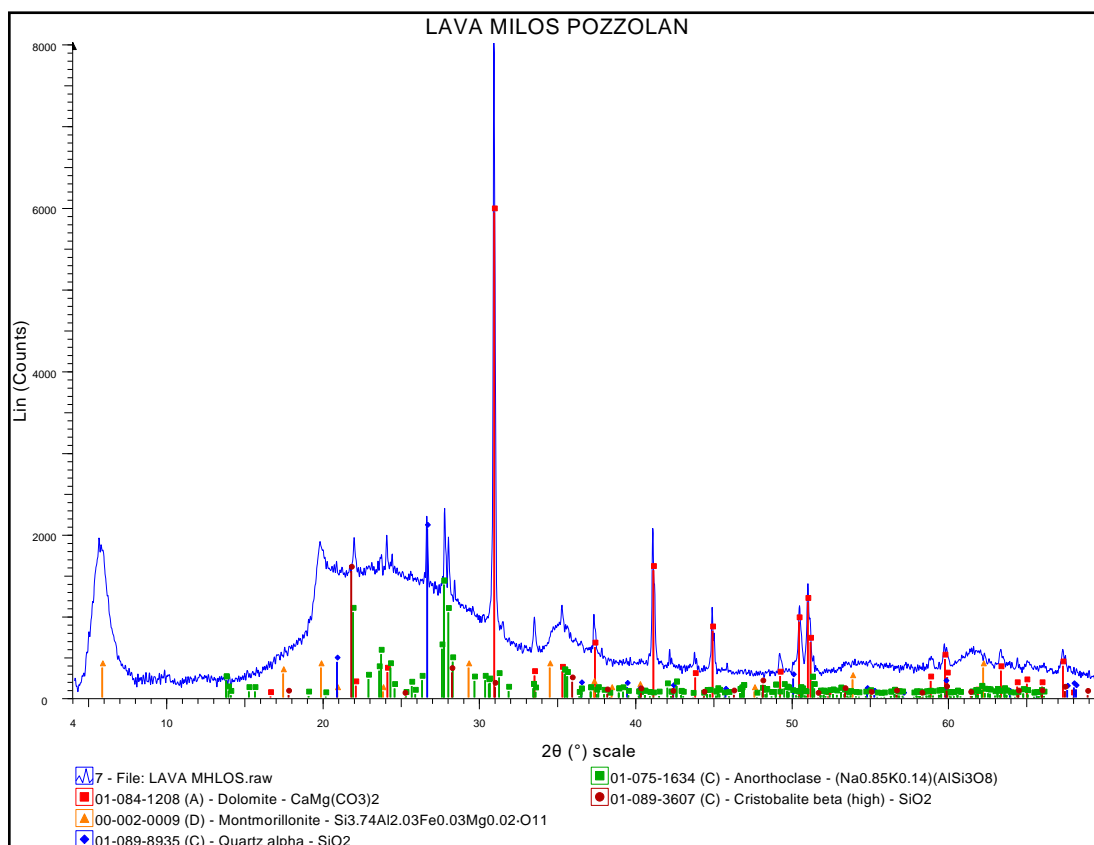
4.1 Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών αξιολόγησης των ποζολανικών υλικών

4.1.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από την ορυκτολογική ανάλυση των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Με τη βοήθεια της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD), μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σε σχέση με την ορυκτολογική σύσταση του κάθε υλικού, για τον ποιοτικό αλλά και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων που περιέχει (Scrivener, 2016). Στην περίπτωση εξέτασης δειγμάτων με ποζολανικές ιδιότητες, ιδιαίτερης σημασίας είναι ο προσδιορισμός του άμορφου υλικού που περιέχεται στα υλικά αυτά, καθώς είναι εκείνο που αποτελεί το «ενεργό» περιεχόμενο που αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου σε μίγματα όπως αυτά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, παίζοντας καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη της ποζολανικής αντίδρασης. Η παρουσία άμορφων φάσεων σε ένα δείγμα γίνεται φανερή με την οπτική εξέταση του ακτινογραφήματός του. Το άμορφο υλικό εμφανίζεται με μορφή ευρείας πλατύκυρτης ανάκλασης (χαρακτηριστικό «σαμάρι» / shoulder) σε γωνίες 2θ , μεταξύ $18-30^\circ$. Οι άμορφες φάσεις δεν είναι δυνατόν να ανιχνευτούν απευθείας με τη μέθοδο XRD, επειδή δεν δημιουργούν επιπλέον εμφανείς ανακλάσεις, διαφορετικές από αυτές των άλλων κρυσταλλικών φάσεων στο ακτινοδιάγραμμα, και απλά ενισχύουν την ένταση του υποβάθρου. Παρόλα αυτά, αν

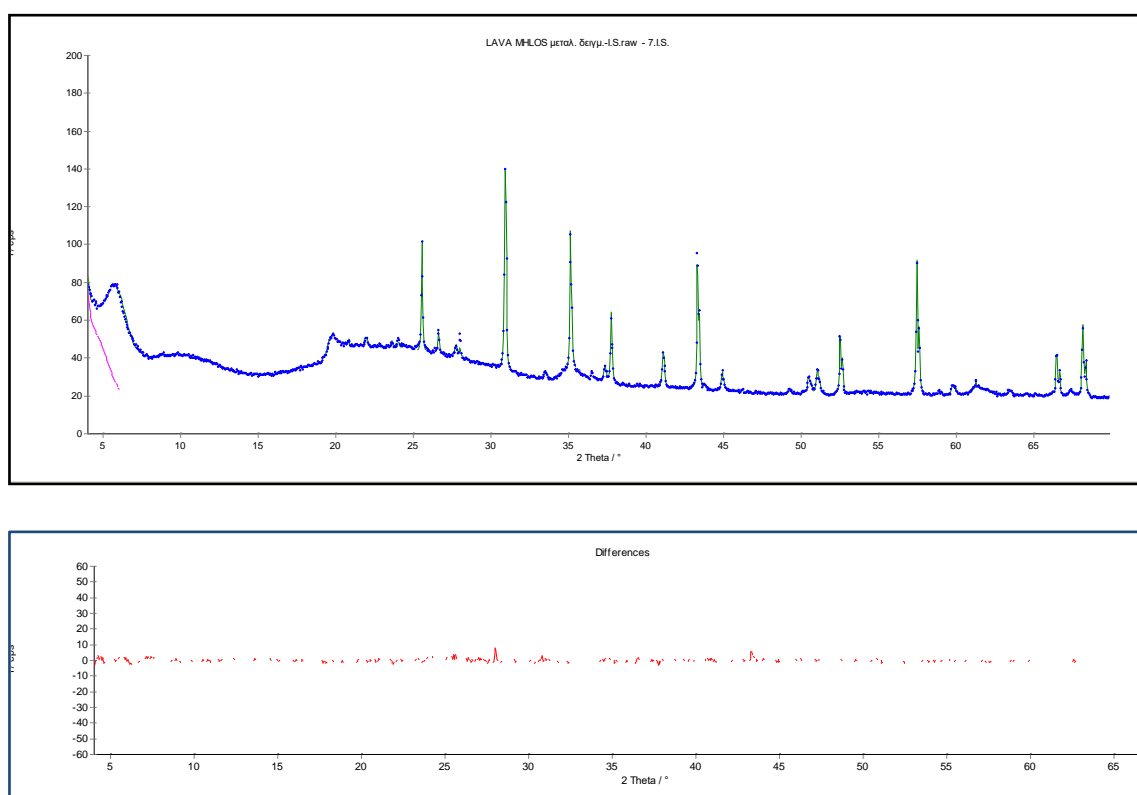
στο δείγμα προστεθεί ένα κρυσταλλικό εσωτερικό πρότυπο (όπως το κορούνδιο, το ZnO, το πυρίτιο, κλπ) είναι δυνατό να καθοριστεί η αναλογία του κρυσταλλικού υλικού μέσα στο δείγμα σε σύγκριση με το εσωτερικό πρότυπο και έτσι να γίνει ο ποσοτικός υπολογισμός του άμορφου υλικού (Δημητριάδη, 2021).

Ακολουθούν τα διαγράμματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα της ποιοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων με τη χρήση του λογισμικού EVA Diffraction Plus (Εικόνες 24, 27 & 30), όπως επίσης και οι γραφικές αναπαραστάσεις από τις επεξεργασίες των ακτινογραφημάτων με τη χρήση του λογισμικού AutoQuant που προέκυψαν μετά την προσθήκη εσωτερικού προτύπου (α - Al_2O_3) στα δείγματα (περιλαμβάνει τη γραμμή απόκλισης από την καμπύλη των ακτινογραφημάτων “fitting”, Εικόνες 25, 28 & 31), με σκοπό την ποσοτική ανάλυση και τον προσδιορισμό της ποσότητας άμορφου υλικού σε αυτά (Εικόνες 26, 29 & 32).

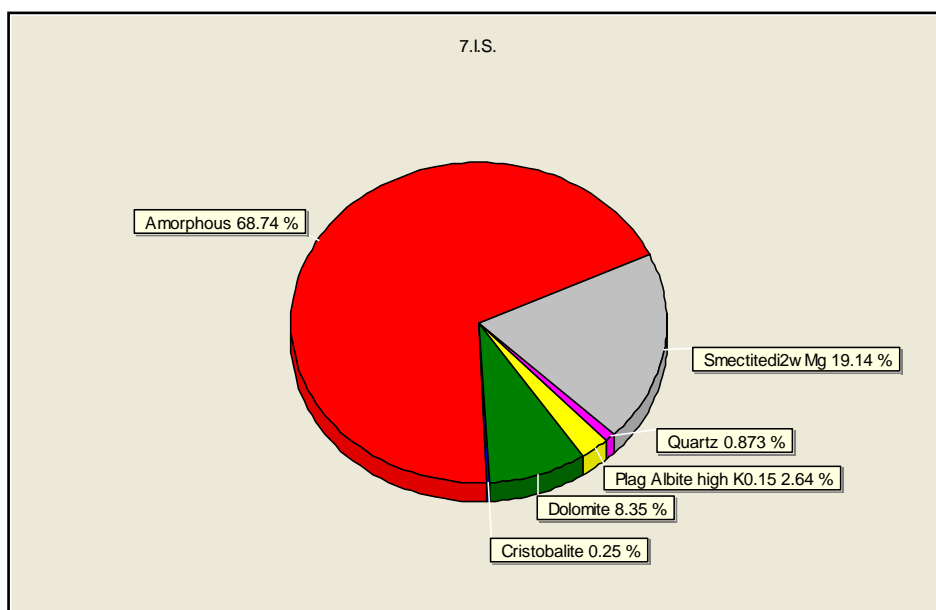


Εικόνα 24. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (XRD), της ποζολάνης από την εταιρεία LAVA Μήλος.

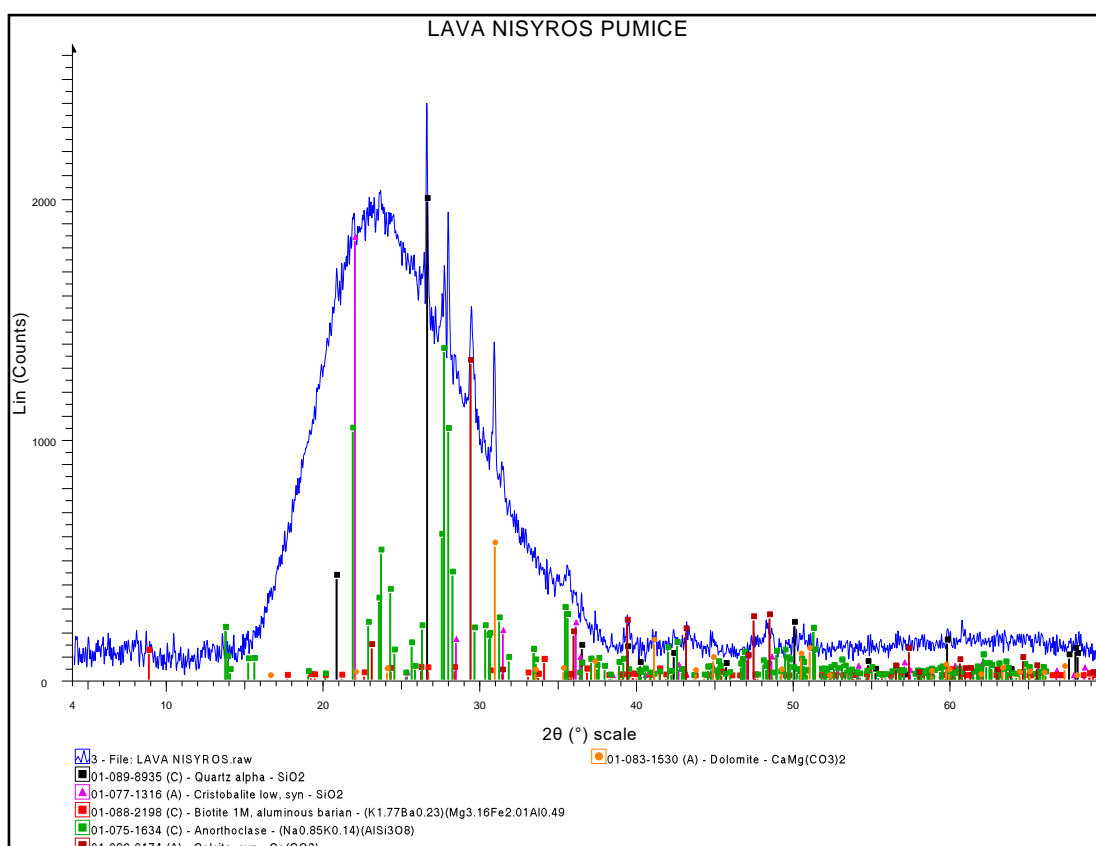
Η ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος της ποζολάνης από τη Μήλο, έδειξε πως οι κρυσταλλικές φάσεις που περιέχει είναι χαλαζίας, χριστοβαλίτης, αλκαλιούχος άστριος, σμεκτίτης (μοντμοριλονίτης) και δολομίτης. Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης φανερώνουν πως οι κρυσταλλικές φάσεις απαντούν σε ένα σημαντικό ποσοστό στο δείγμα (31,3% κ.β.), με κυριότερες την αργλική φάση του σμεκτίτη (19,1 % κ.β.) και εν συνεχεία το ανθρακικό ορυκτό του δολομίτη (8,4% κ.β.). Η συμμετοχή του άμορφου υλικού στο δείγμα της LAVAMHLOS υπολογίστηκε σε **68,7% κ.β.**



Εικόνα 25. Γραφήματα από την επεξεργασία του ακτινοδιαγράμματος περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ μετά την προσθήκη εσωτερικού προτύπου στο δείγμα της εταιρείας Lava Μήλος, με το λογισμικό AutoQuan.

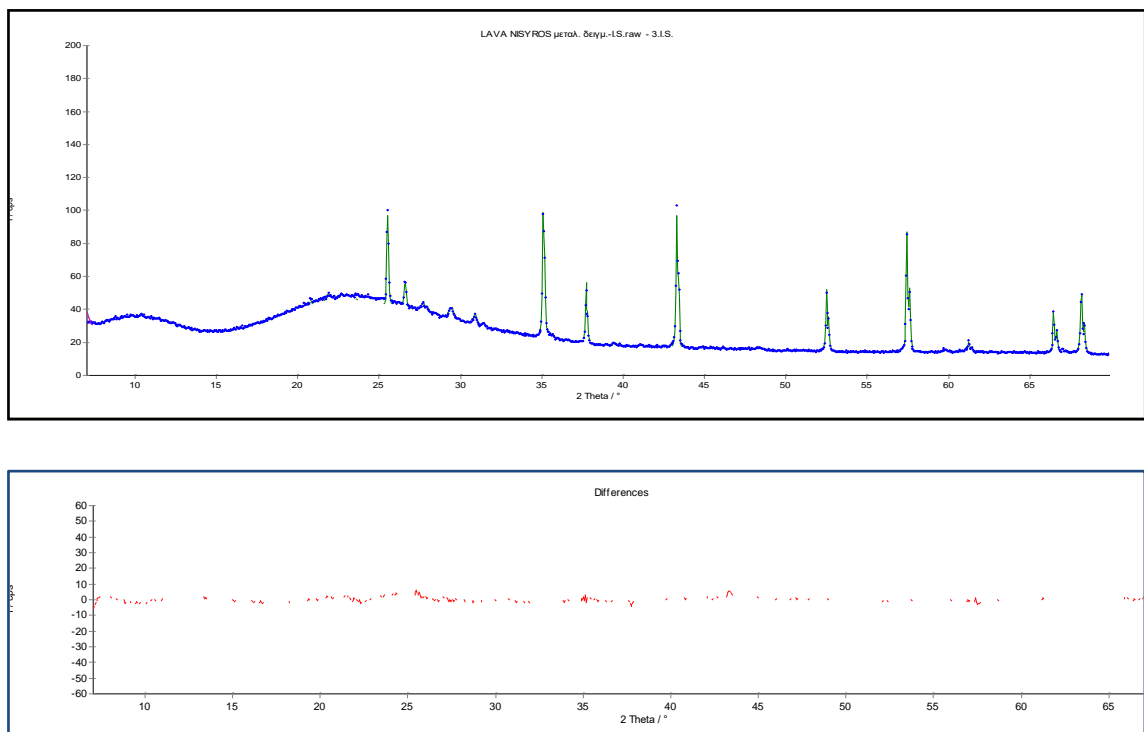


Εικόνα 26. Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β.) της ποζολάνης LAVAMILOS, μέσω του λογισμικού AutoQuan.

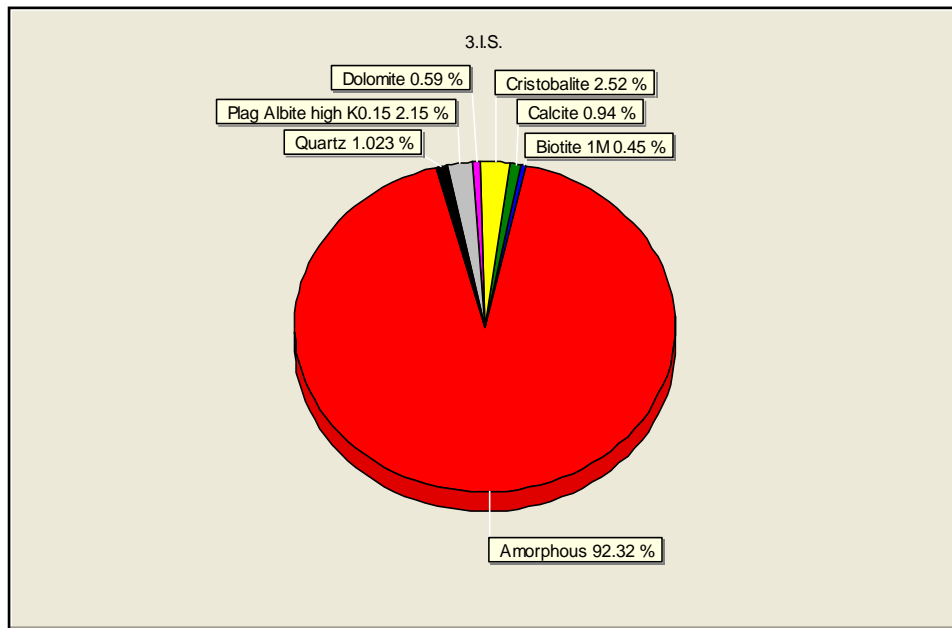


Εικόνα 27. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (XRD), του δείγματος ελαφρόπετρας από την εταιρεία Lava Νίσυρος.

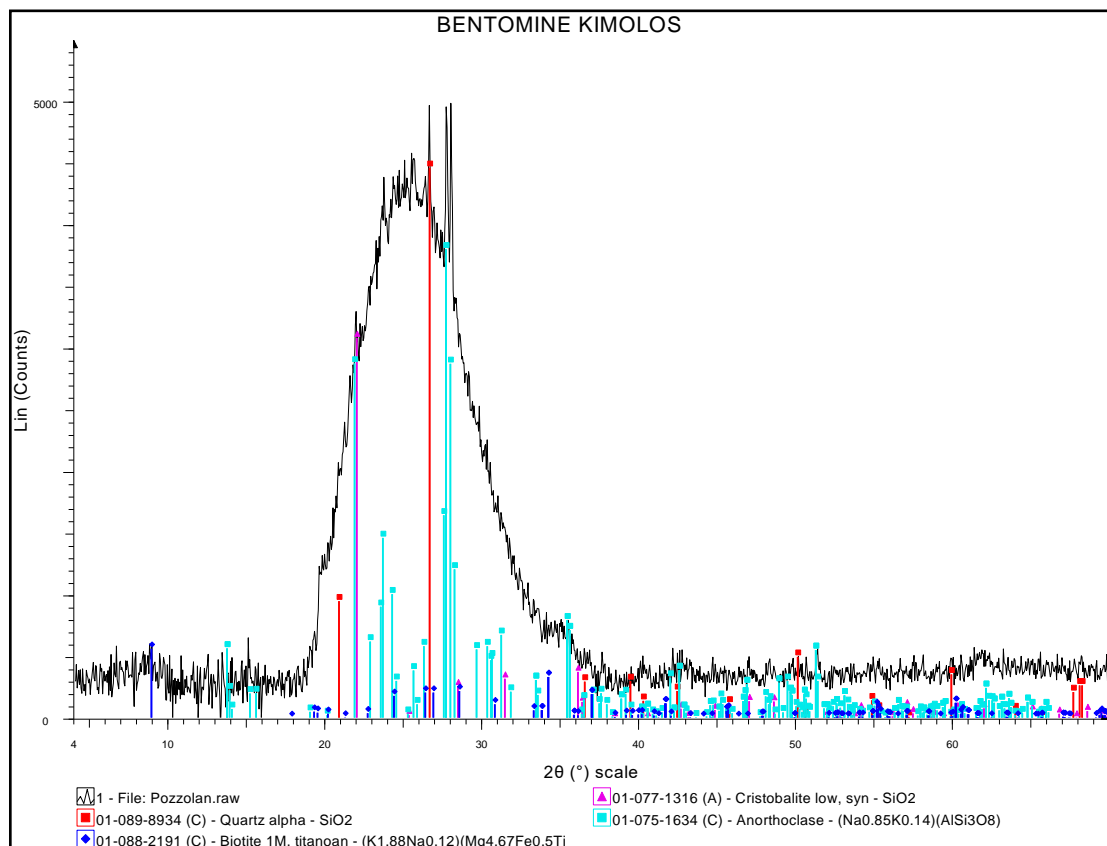
Στο δείγμα ελαφρόπετρας από τη Νίσυρο, παρατηρείται σημαντική αύξηση του περιεχόμενου ποσοστού άμορφου υλικού στο δείγμα, μιας και αυτό υπολογίστηκε σε **92,3 % κ.β.** Αυτό αποτυπώνεται και οπτικά στο ακτινογράφημα του δείγματος, μιας και είναι εμφανής η αύξηση του εμβαδού της περιοχής που καλύπτει η πλατύκυρτη ανάκλαση μεταξύ 16 και 35° 2θ. Οι κρυσταλλικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν στο δείγμα περιλαμβάνουν, χαλαζία, χριστοβαλίτη, πλαγιόκλαστο, βιοτίτη και τις ανθρακικές φάσεις του ασβεστίτη και του δολομίτη. Από αυτές εκείνες που απαντώνται σε μεγαλύτερη ποσοστιαία αναλογία είναι η φάση του πλαγιόκλαστου με ποσοστό 2,1% και του χριστοβαλίτη με 2,5 % κ.β.



Εικόνα 28. Γραφήματα από την επεξεργασία του ακτινοδιαγράμματος περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ μετά την προσθήκη εσωτερικού προτύπου στο δείγμα της εταιρείας Lava Νίσυρος, με το λογισμικό AutoQuan.

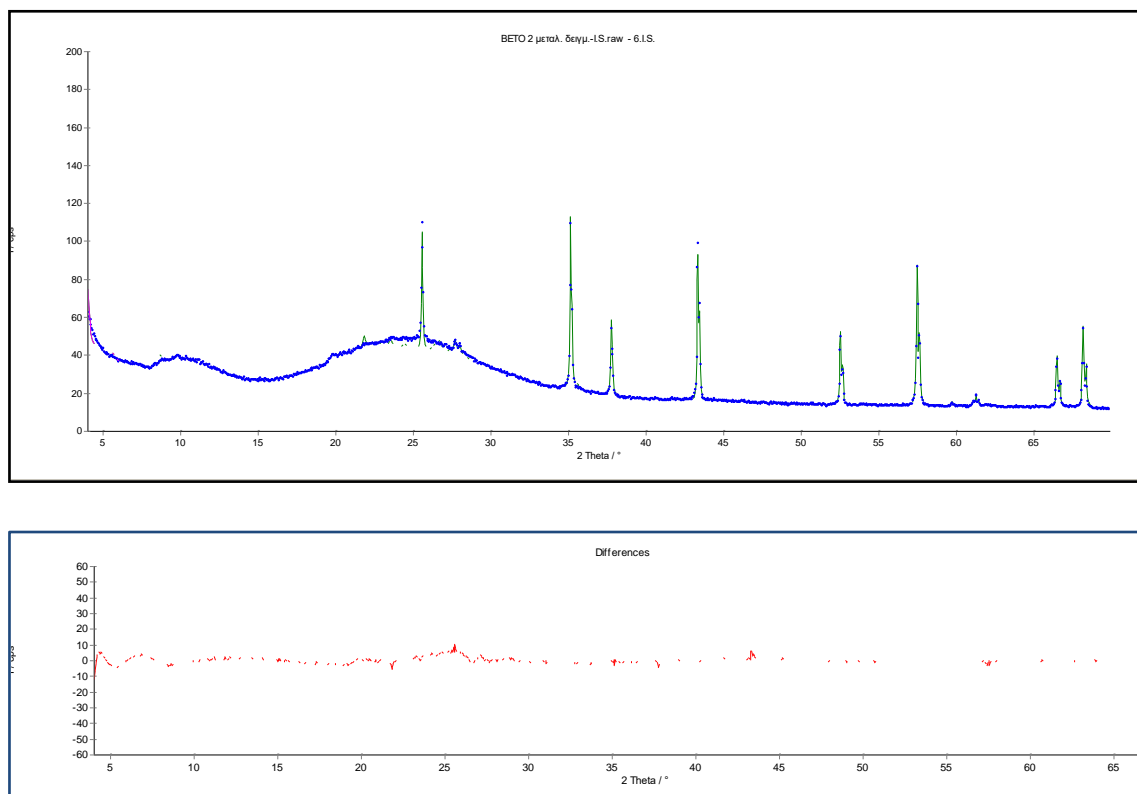


Εικόνα 29. Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β.) της ποζολάνης LAVANISYROS, μέσω του λογισμικού AutoQuan.

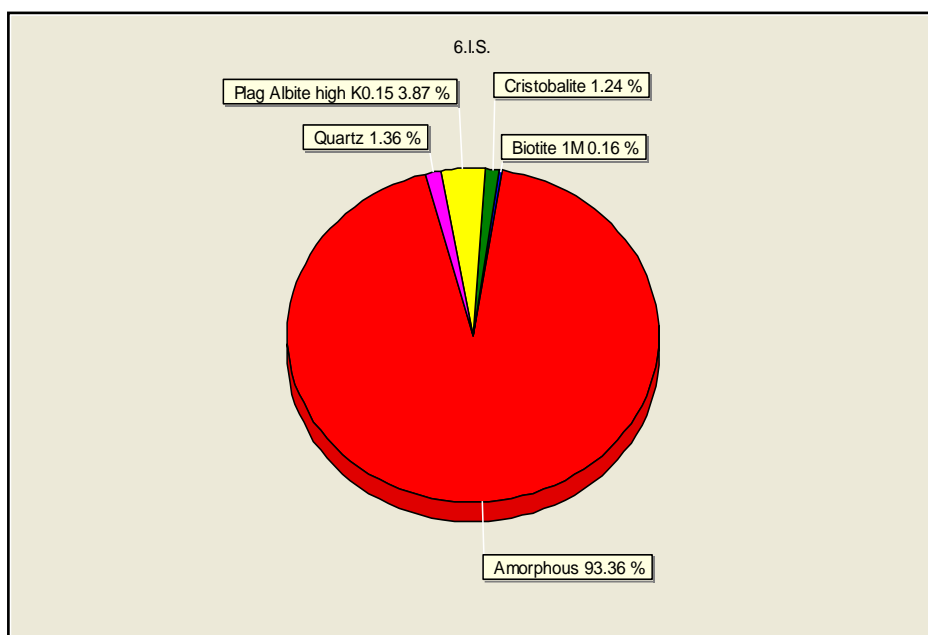


Εικόνα 30. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X XRD της ποζολάνης από την εταιρεία BETOMINE.

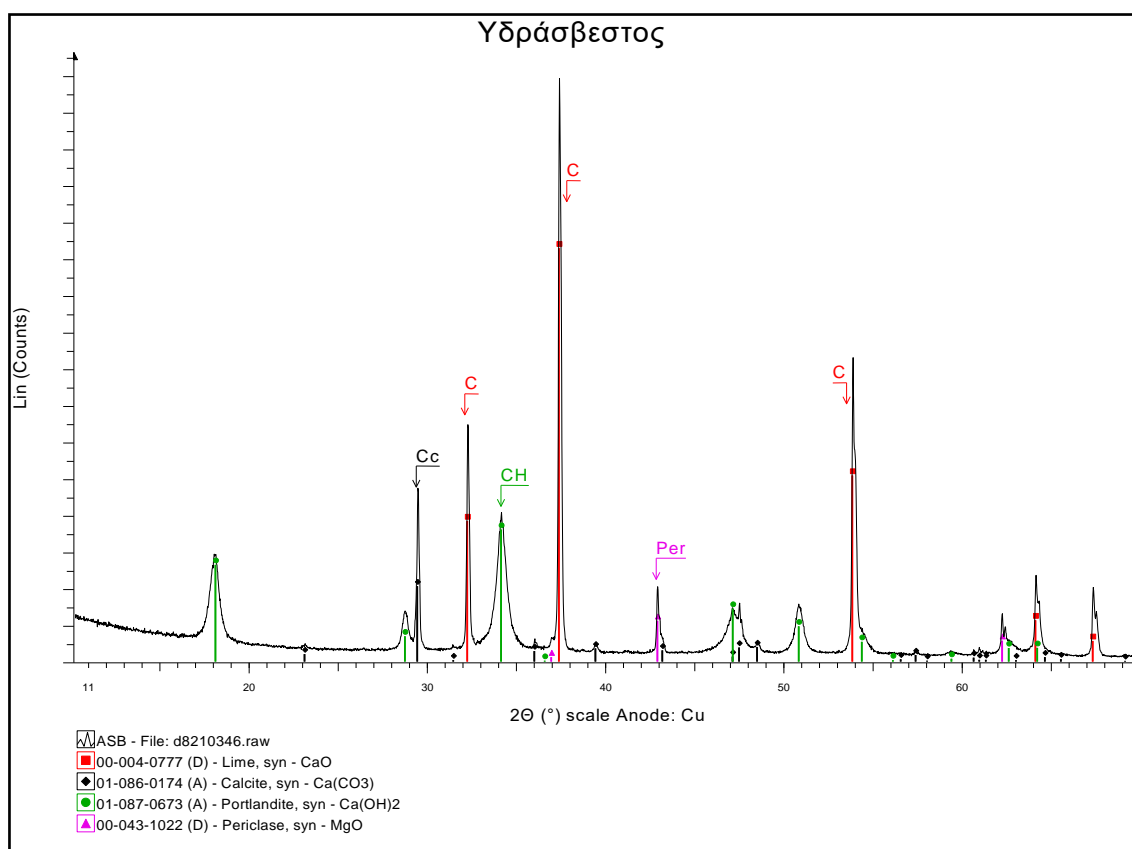
Το δείγμα ποζολάνης της εταιρείας BENTOMINE με προέλευση την Κίμωλο περιέχει σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης, το μεγαλύτερο συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα ποσοστό σε άμορφο υλικό, το οποίο και υπολογίστηκε σε **93,4 % κ.β.** Χαλαζίας, χριστοβαλίτης, βιοτίτης και πλαγιόκλαστο αποτελούν τις κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν σε διαφορετικά ποσοστά στο δείγμα που μελετήθηκε.



Εικόνα 31. Γραφήματα από την επεξεργασία του ακτινοδιαγράμματος περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ μετά την προσθήκη εσωτερικού προτύπου στο δείγμα της εταιρείας BETOMINE, με το λογισμικό AutoQuan.



Εικόνα 32. Αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (% κ.β.) της ποζολάνης από την Κίμωλο (BETOMINE), μέσω του λογισμικού AutoQuan.



Εικόνα 33. Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ XRD για την υδράσβεστο. Cc= ασβεσίτης, C= οξείδιο του ασβεστίου, CH= πορτλανδίτης, Per= περίκλαστο.

Τέλος, στην Εικόνα 33 παρατηρούμε το ακτινογράφημα που προέκυψε από την ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος αερικής ασβέστου που χρησιμοποιήθηκε για να παρασκευαστούν τα μίγματα με την προσθήκη των ποζολανών. Οι ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν είναι το οξείδιο του ασβεστίου - CaO (οι ανακλάσεις του οποίου κυριαρχούν στο ακτινογράφημα), ο πορτλανδίτης που αποτελεί την ορυκτολογική φάση του υδροξειδίου του ασβεστίου - Ca(OH)_2 , ασβεστίτης - CaCO_3 και περίκλαστο - MgO . Η μετατροπή ποσότητας του οξειδίου του ασβεστίου που περιείχε το αρχικό δείγμα του εμπορικού προϊόντος σε πορτλανδίτη κατά τη διάρκεια παρασκευής του δείγματος για την ακτινογράφιση (μέσω της απορρόφησης H_2O από την υγρασία της ατμόσφαιρας), υποδηλώνει πως η δραστηριότητα της ασβέστου που χρησιμοποιήθηκε υπήρξε αρκετά υψηλή. Τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε έδειξαν ότι το δείγμα περιέχει συνολικά 93 % σε CaO (72,7 % υπό τη μορφή του οξειδίου του ασβεστίου και 20,2 % υπό τη μορφή πορτλανδίτη), 4,6 % ασβεστίτη και ένα μικρό ποσοστό σε περίκλαστο (2,4 % MgO). Η σύσταση αυτή παραπέμπει σε εκείνη που ορίζουν τα σχετικά πρότυπα για αερικές ασβέστους τύπου CL-90 (EN 459-1 & 2).

4.1.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων, η οποία πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF), καθώς και οι μετρήσεις της απώλειας πύρωσής τους (Loss on ignition, Πίνακες 3 & 4, αντίστοιχα).

Πίνακας 3. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των δειγμάτων (% κ.β. κύρια στοιχεία)

Δείγμα	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Σύνολο
Lava Μήλος	2,65	4,96	2,43	4,23	0,21	0,09	2,28	11,71	57,49	0,08	14,16	100,29
BENTOMIN E	4,39	0,23	3,64	0,55	0,13	0,02	0,55	11,28	71,63	0,00	7,65	100,07
Lava Νίσυρος	3,78	1,19	4,03	2,21	0,16	0,05	1,31	11,50	69,50	0,02	6,06	99,81

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων βρίσκονται σε καλή συσχέτιση με τις αντίστοιχες τιμές των τεχνικών προδιαγραφών του εκάστοτε δείγματος ποζολάνης που δίδονται στα τεχνικά δελτία των εταιρειών (βλ. παράγραφος 3.1.), πλην της περίπτωσης του δείγματος LAVAMILOS όπου η περιεκτικότητα σε MgO είναι μεγαλύτερη από εκείνη που δηλώνεται στο αντίστοιχο τεχνικό δελτίο (4,96 αντί 1 έως 3% κ.β., αντίστοιχα). Η συγκριτικά αυξημένη αυτή περιεκτικότητα σε MgO, αποδίδεται στην παρουσία σημαντικών ποσοστών δολομίτη και σμεκτίτη που ανιχνεύτηκαν στο δείγμα (8.4% και 19.1% κ.β. αντίστοιχα, βλ. Εικόνα 26), μέσω της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης. Επιπροσθέτως, τα δείγματα που παρουσιάζουν την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του πυριτίου, ένωση που σχετίζεται άμεσα με τη δραστηριότητα των ποζολανικών υλικών εφόσον βρίσκεται σε μορφή τέτοια που να το καθιστά “δραστικό - ενεργό”, είναι το δείγμα Lava Νίσυρος και η ποζολάνη BENTOMINE, με 69,50 και 71,63 % κ.β., αντίστοιχα.

Όσον αφορά τις μετρήσεις απώλειας πύρωσης των δειγμάτων (Πίνακας 4), προέκυψε πως το μικρότερο ποσοστό εμφανίζεται στο δείγμα ποζολάνης Lava Νίσυρος με 6,06%, ακολουθεί η ποζολάνη της Κιμώλου με 7,65% και τέλος το μεγαλύτερο ποσοστό απώλειας πύρωσης έχει το δείγμα της Lava Μήλος με 14,16%.

Πίνακας 4. Πίνακας τιμών απώλειας πύρωσης για τα τρία δείγματα ποζολάνης.

ΑΠΩΛΕΙΑ ΠΥΡΩΣΗΣ (LOI)				
ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΚΑΨΑΣ (B _K)	ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (B _Δ)	B _M	LOI (%)
LAVA ΝΙΣΥΡΟΣ	20,78g	1,8204 g	1,7101 g	6,06
BETOMINE	17,85g	2,01g	1,8562g	7,65
LAVA ΜΗΛΟΣ	17,50g	2,0904 g	1,7943 g	14,16

Τα δείγματα από τη Νίσυρο και τη Κίμωλο που παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες ως προς το περιεχόμενό τους σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο, έχουν παραπλήσια χαρακτηριστικά και ως προς το χημισμό τους και τις τιμές απώλειας πύρωσης που υπολογίστηκαν. Διαφορές υπάρχουν στο δείγμα της Μήλου, όπου η σημαντική παρουσία σμεκτίτη και δολομίτη επηρεάζει και το χημισμό του δείγματος. Συγκεκριμένα το δείγμα αυτό έχει τα υψηλότερα ποσοστά σε CaO και MgO και η σημαντική διαφοροποίηση στην τιμή της απώλειας πύρωσής του οφείλεται στην διάσπαση του δολομίτη και την απώλεια των δεσμευμένων ποσοτήτων κρυσταλλικού νερού στη φάση του σμεκτίτη κατά την έψηση του δείγματος.

4.1.3 Αποτελέσματα δοκιμής μέτρησης μεταβολής αγωγιμότητας κορεσμένων διαλυμάτων $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται οι πίνακες με τα αναλυτικά αποτελέσματα από τις μετρήσεις μεταβολής της αγωγιμότητας και άλλων παραμέτρων όπως η αλατότητα (Salinity) και η συγκέντρωση των ολικών διαλελυμένων στερεών συστατικών (TotalDissolvedSolids-TDS), σε κορεσμένα διαλύματα υδροξειδίου του ασβεστίου ως έχει (τυφλό δείγμα) και με την προσθήκη ποσότητας από τα προς εξέταση ποζολανικά υλικά. Στους Πίνακες 5, 6, 7 & 8, παρουσιάζονται οι τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σε mS/cm), των ολικών διαλυμένων στερεών (σε mg/l) και της αλατότητας (%), όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους.

Η αξιολόγηση της δραστηριότητας υλικών με ποζολανικές ιδιότητες με τη συγκεκριμένη μέθοδο, προτάθηκε αρχικά από τους Luxanetal., (1989). Η δέσμευση της ποσότητας του διαλελυμένου υδροξειδίου του ασβεστίου από τα λεπτομερή τεμάχια των ποζολανικών υλικών, σχηματίζοντας προϊόντα ενυδάτωσης και ενανθράκωσης (Walker&Pavia, 2011), οδηγεί σε μείωσης της συγκέντρωσης της ποσότητας πορτλανδίτη στα κορεσμένα διαλύματα, που έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση των τιμών της αγωγιμότητας και άλλων φυσικοχημικών παραμέτρων (Uzaletal., 2010).

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα που προέκυψε από την προβολή των αποτελεσμάτων του πειράματος μέτρησης μεταβολής των τιμών της αγωγιμότητας στα κορεσμένα διαλύματα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Εικόνα 34), το δείγμα στο οποίο παρατηρείται η μεγαλύτερη πτώση τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με την πάροδο του χρόνου είναι εκείνο της ποζολάνης BENTOMINE, ακολουθεί το δείγμα της Νισύρου και τελευταίο σε απόδοση δείγμα είναι εκείνο της ποζολάνης από τη Μήλο.

Η μελέτη του σχετικού διαγράμματος, απεικονίζει τέσσερις φάσεις δραστηριότητας στην εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας, παρόμοια με εκείνα που ορίστηκαν από τους McCarter&Tran (1996) οι οποίοι μελέτησαν την ποζολανικότητα ανάλογων υλικών μέσω της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας.

Πιο συγκεκριμένα, το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τις πρώτες 24 ώρες όπου παρατηρείται απότομη ελάττωση των τιμών αγωγιμότητας, φαινόμενο που αποδίδεται κυρίως στην έναρξη της διαδικασίας ενανθράκωσης του περιεχόμενου ποσοστού υδροξειδίου του ασβεστίου στα κορεσμένα διαλύματα. Εν συνεχεία, ο ρυθμός της

ελάττωσης αυτής και για το διάστημα των επόμενων τεσσάρων ημερών (δεύτερο στάδιο), επιβραδύνεται σημαντικά. Στο τρίτο στάδιο που είναι αυτό με τη μεγαλύτερη διάρκεια (από την 5^η έως και την 12^η ημέρα), οι τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας όλων των διαλυμάτων ελαττώνονται με έναν ελαφρά μεγαλύτερο ρυθμό συγκριτικά με το δεύτερο στάδιο.

Στη φάση αυτή εκτιμάται πως ξεκινάνε σταδιακά τα πρώτα στάδια που σηματοδοτούν την ποζολανική αντίδραση μεταξύ των ποζολανικών υλικών και των ποσοτήτων υδροξειδίου του ασβεστίου, η οποία στο τελευταίο στάδιο (μεταξύ της 12^{ης} και 14^{ης} ημέρας) επιταχύνεται ραγδαία, οδηγώντας σαν αποτέλεσμα αυτής τις τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας των διαλυμάτων να ελαττώνονται απότομα.

Επιπλέον, προέκυψε και ένα διάγραμμα από την προβολή των αποτελεσμάτων του πειράματος μέτρησης των ολικών διαλελυμένων στερεών (TDS) στα κορεσμένα διαλύματα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Εικόνα 35.), όπου το δείγμα στο οποίο παρατηρείται η μεγαλύτερη πτώση των τιμών των ολικών διαλελυμένων στερεών είναι εκείνο της ποζολάνης BENTOMINE, ακολουθεί το δείγμα της Νισύρου και τελευταίο σε απόδοση δείγμα είναι εκείνο της ποζολάνης από τη Μήλο.

Πιο συγκεκριμένα, ο αυτούσιος ρυθμός εξέλιξης του διαγράμματος των ολικών διαλελυμένων στερεών με εκείνο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου θα μπορούσε να αποδοθεί στην μαθηματική σχέση που συνδέει προσεγγιστικά με τρόπο ανάλογο τους δύο αυτούς όρους και περιγράφεται ως εξής:

$$\text{TDS} = k_e \cdot \text{EC}$$

Όπου k_e ο συντελεστής συσχέτισης με τιμές που κυμαίνονται από 0,55-0,80 και EC η ηλεκτρική αγωγιμότητα

Επίσης, τα ολικά διαλελυμένα στερεά (TDS) μετρημένα σε μονάδες συγκέντρωσης (mg/l) παρουσιάζουν σε όλα τα κορεσμένα διαλύματα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με ποζολάνη και στο τυφλό διάλυμα πτώση, γεγονός που οφείλεται στο ότι καθώς λαμβάνει χώρα η ποζολανική αντίδραση και αντιδρούν τα συστατικά μεταξύ τους μειώνεται η συγκέντρωση τους μέσα στο διάλυμα.

Πίνακας 5. Τιμές αγωγιμότητας, ολικών διαλυμένων στερεών και αλατότητας στις αντίστοιχες θερμοκρασίες για το τυφλό διάλυμα.

ΤΥΦΛΟ ΔΙΑΛΥΜΑ				
ΩΡΕΣ	COND(mS/cm)	TDS (mg/l)	SAL(%)	TEMP (°C)
1	8,51	4630	4,70	24,3
2	8,33	4520	4,60	25,4
3	8,10	4390	4,50	26,6
4	7,99	4320	4,40	27,1
5	7,87	4260	4,40	27,4
6	7,78	4210	4,30	27,6
7	7,76	4190	4,30	27,8
8	7,71	4160	4,30	27,8
9	7,66	4130	4,20	27,7
10	7,64	4120	4,20	27,5
15	7,52	4050	4,10	26,5
16	7,44	4010	4,10	27,0
17	7,39	3970	4,10	27,4
18	7,33	3940	4,00	27,5
19	7,28	3910	4,00	27,8
20	7,26	3900	4,00	27,9
21	7,18	3840	3,90	28,0
22	7,18	3840	3,90	27,9
23	7,13	3820	3,90	28,1
24	7,01	3750	3,80	28,1
39	6,94	3710	3,80	27,2
41	6,82	3650	3,70	27,7
43	6,74	3590	3,70	28,0
45	6,74	3590	3,70	28,1
47	6,58	3500	3,60	28,8
65	6,50	3460	3,60	27,6
67	6,39	3400	3,50	28,2
91	6,32	3360	3,40	27,3
95	6,30	3350	3,40	27,1
111	6,30	3350	3,40	26,5
115	6,12	3240	3,30	27,4
119	6,05	3200	3,30	27,3
143	5,92	3130	3,20	27,1
167	5,58	2930	3,00	26,6
191	5,68	2990	3,10	26,8
215	5,53	2910	3,00	26,6
239	5,43	2850	2,90	26,3
265	5,29	2770	2,80	26,1
287	5,15	2690	2,80	26,3
311	3,92	1960	1,90	25,9
335	3,12	1580	1,60	26,4

Πίνακας 6. Τιμές αγωγιμότητας, ολικών διαλυμένων στερεών και αλατότητας στις αντίστοιχες θερμοκρασίες για την ποζολάνη LavaΜήλος.

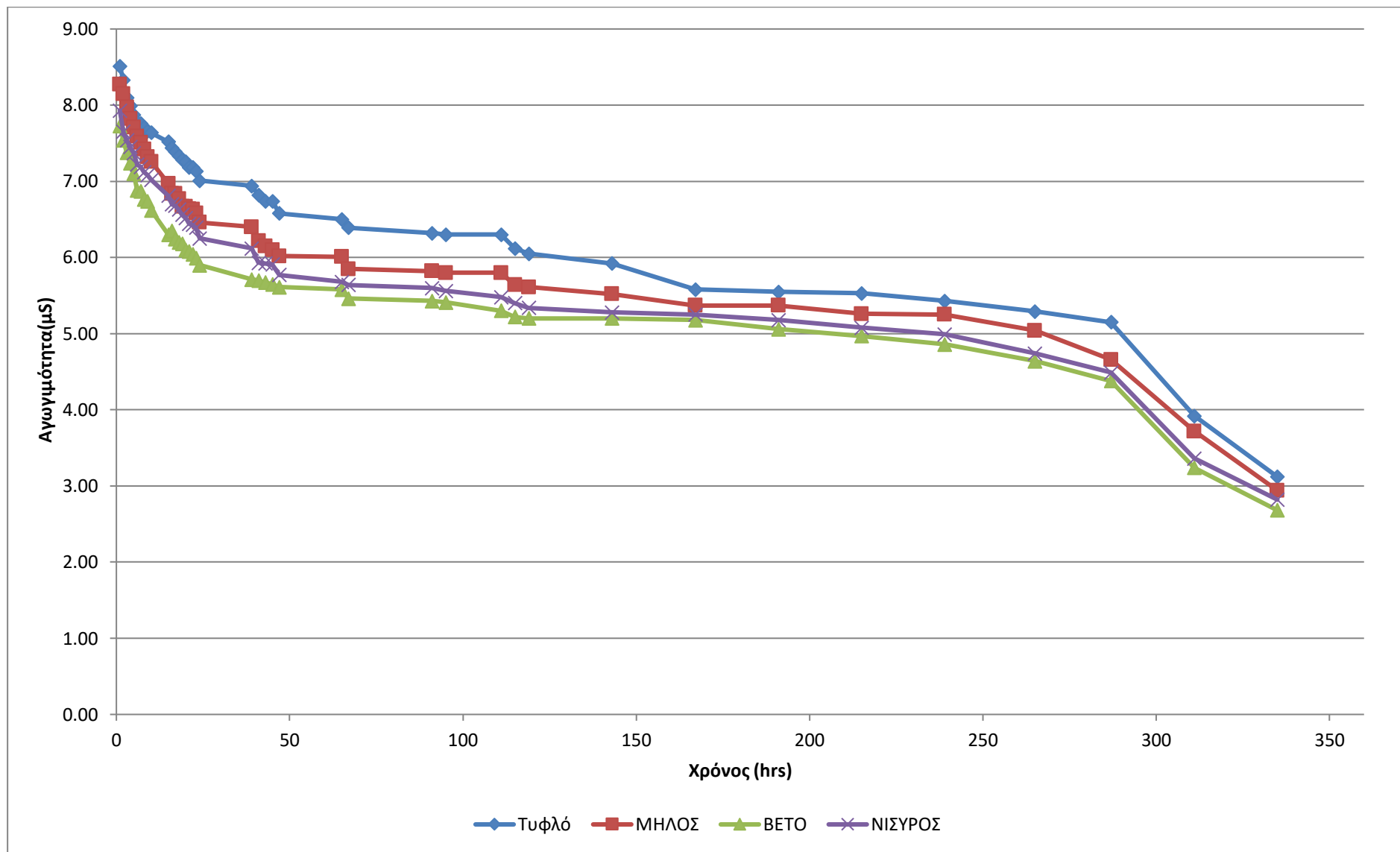
ΔΙΑΛΥΜΑ ΜΕ ΜΗΛΟΣ				
ΩΡΕΣ	COND(mS/cm)	TDS (mg/l)	SAL(%)	TEMP (°C)
1	8,27	4490	4,30	25,3
2	8,15	4420	4,50	25,5
3	7,97	4310	4,40	25,9
4	7,82	4220	4,30	26,2
5	7,71	4160	4,30	26,3
6	7,59	4090	4,20	26,5
7	7,51	4040	4,10	26,6
8	7,42	3990	4,10	26,6
9	7,32	3930	4,00	26,4
10	7,26	3880	4,00	26,3
15	6,97	3730	3,80	25,3
16	6,84	3650	3,70	25,8
17	6,84	3650	3,70	26,2
18	6,77	3610	3,70	26,4
19	6,67	3570	3,70	26,6
20	6,67	3560	3,60	26,7
21	6,64	3540	3,60	26,9
22	6,63	3530	3,60	26,7
23	6,58	3500	3,60	26,7
24	6,46	3440	3,50	26,7
39	6,40	3400	3,50	25,8
41	6,22	3300	3,40	26,6
43	6,15	3260	3,30	27,1
45	6,10	3270	3,40	27,0
47	6,02	3190	3,30	27,4
65	6,01	3180	3,30	26,6
67	5,85	3090	3,20	26,8
91	5,82	3070	3,20	26,3
95	5,80	3050	3,10	25,7
111	5,80	3050	3,10	25,6
115	5,64	2970	3,00	26,4
119	5,61	2950	3,00	26
143	5,52	2900	3,00	25,9
167	5,37	2820	2,90	25,2
191	5,37	2810	2,90	25,2
215	5,26	2750	2,80	25,1
239	5,25	2740	2,80	24,8
265	5,04	2630	2,70	24,7
287	4,66	2420	2,50	24,7
311	3,72	1840	1,80	25,0
335	2,94	1390	1,40	24,9

Πίνακας 7. Τιμές αγωγιμότητας, ολικών διαλυμένων στερεών και αλατότητας στις αντίστοιχες θερμοκρασίες για την ποζολάνη BENTO Κιμώλου.

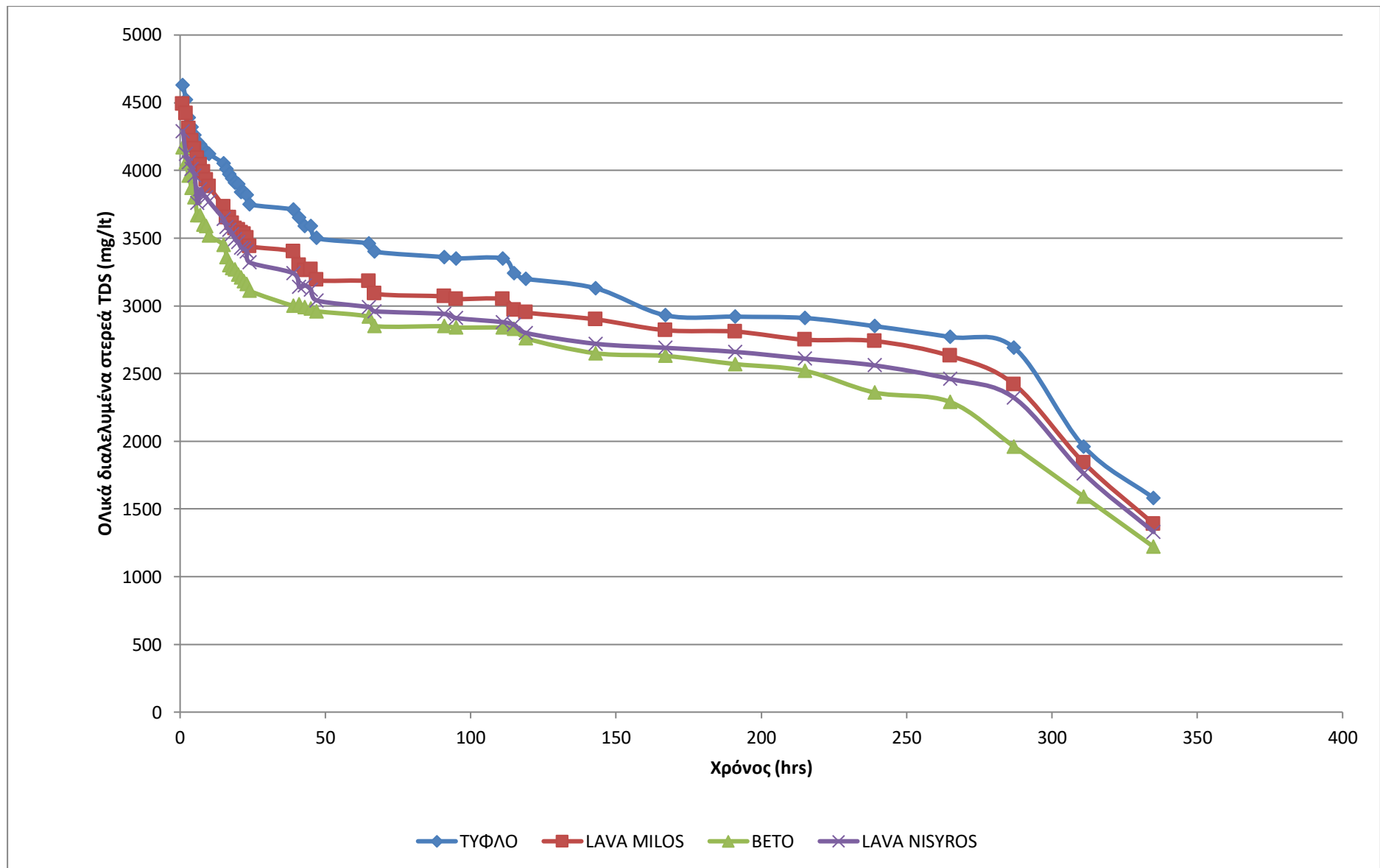
ΔΙΑΛΥΜΑ ΜΕ ΒΕΤΟ				
ΩΠΕΣ	COND(mS/cm)	TDS (mg/l)	SAL(%)	TEMP (°C)
1	7,73	4170	4,30	25,6
2	7,54	4060	4,20	25,4
3	7,38	3960	4,10	26,0
4	7,24	3870	4,00	26,3
5	7,10	3800	3,90	26,4
6	6,88	3670	3,80	26,4
7	6,87	3670	3,80	26,6
8	6,76	3600	3,70	26,5
9	6,74	3590	3,70	25,7
10	6,62	3520	3,60	25,6
15	5,79	3450	3,10	25,8
16	6,35	3360	3,50	26,3
17	6,24	3300	3,40	26,9
18	6,20	3280	3,40	25,8
19	6,18	3270	3,40	25,1
20	6,10	3230	3,30	25,2
21	6,08	3210	3,30	25,1
22	6,04	3180	3,20	25,2
23	5,99	3160	3,30	25,0
24	5,90	3110	3,20	25,2
39	5,71	3000	3,10	25,5
41	5,70	3010	3,10	25,9
43	5,67	2990	3,10	26,3
45	5,65	2980	3,10	25,4
47	5,61	2960	3,10	25,1
65	5,58	2920	3,00	26,1
67	5,46	2850	2,90	25,5
91	5,43	2950	3,00	25,7
95	5,41	2840	3,00	25,8
111	5,39	2840	3,00	25,8
115	5,38	2830	2,90	25,6
119	5,35	2760	2,80	25,6
143	5,31	2650	2,70	25,4
167	5,28	2630	2,60	25,7
191	5,25	2570	2,60	26,0
215	5,15	2520	2,50	26,2
239	5,01	2360	2,40	26,5
265	4,64	2290	2,30	26,4
287	4,38	1960	2,30	26,3
311	3,24	1590	2,20	25,9
335	2,68	1220	2,10	25,1

Πίνακας 8. Τιμές αγωγιμότητας, ολικών διαλυμένων στερεών και αλατότητας στις αντίστοιχες θερμοκρασίες για την ποζολάνη LavaΝίσυρος.

ΔΙΑΛΥΜΑ ΜΕ LAVA ΝΙΣΥΡΟΣ				
ΩΡΕΣ	COND(mS/cm)	TDS (mg/l)	SAL(%)	TEMP (°C)
1	7,93	4290	4,40	25,5
2	7,65	4120	4,20	25,9
3	7,54	4060	4,20	26,2
4	7,45	4010	4,10	26,3
5	7,37	3960	4,10	26,6
6	7,02	3760	3,90	26,6
7	7,19	3860	3,80	26,6
8	7,12	3820	3,90	26,5
9	7,08	3800	3,90	26,4
10	7,02	3770	3,90	26,2
15	6,81	3640	3,70	25,7
16	6,70	3580	3,70	26,2
17	6,68	3560	3,70	26,5
18	6,63	3530	3,60	26,7
19	6,56	3490	3,60	26,9
20	6,52	3470	3,60	26,9
21	6,44	3430	3,50	26,9
22	6,43	3420	3,50	26,9
23	6,39	3400	3,50	26,9
24	6,25	3320	3,40	26,9
39	6,12	3240	3,30	26,4
41	5,93	3140	3,20	26,7
43	5,95	3150	3,20	27,4
45	5,91	3120	3,20	27,3
47	5,77	3040	3,10	27,3
65	5,68	2990	3,10	27,1
67	5,64	2960	3,00	27,3
91	5,60	2940	3,00	26,8
95	5,56	2910	3,00	25,9
111	5,48	2880	3,00	26,2
115	5,11	2860	2,70	26,8
119	5,34	2800	2,90	26,0
143	5,20	2720	2,80	26,2
167	5,14	2690	2,80	25,6
191	5,09	2660	2,70	25,4
215	5,00	2610	2,70	25,3
239	4,91	2560	2,60	25,0
265	4,74	2460	2,50	24,8
287	4,49	2320	2,40	25,0
311	3,36	1760	1,90	25,0
335	2,82	1330	1,50	25,1



Εικόνα 34. Διάγραμμα μεταβολής της αγωγιμότητας συναρτήσει το χρόνου, για το τυφλό διάλυμα και τα τρία δείγματα ποζολάνης.



Εικόνα 35. Διάγραμμα μεταβολής Ολικών Διαλυμένων Στερεών συναρτήσει του χρόνου, για το τυφλό διάλυμα και τα τρία δείγματα ποζολάνης.

4.1.4 Αποτελέσματα δοκιμής Chapelle

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την δοκιμή προσδιορισμού της δραστικότητας των δειγμάτων κατά Chapelle και ο σχολιασμός τους. Η δοκιμή αυτή αναφέρεται στην ποσότητα σε mg του Ca(OH)_2 που δεσμεύεται ανά γραμμάριο ποζολανικού υλικού και έτσι συνδέεται έμμεσα με τη δραστικότητά του. Συνεπώς, όσο υψηλότερη είναι η τιμή της υδρασβέστου που δεσμεύεται από το «ενεργό» περιεχόμενο μιας ποζολάνης, τόσο δραστικότερη είναι.

Πίνακας 9. Αποτελέσματα δοκιμής Chapelle για τα τρία δείγματα ποζολάνης.

Δείγματα	HCl (ml)	74/56	Τυφλό 2gCaO σε 250ml	ΤιμήChapelle mgCa(OH) ₂ /grποζολάνης
Lava Νίσυρος	29,80	1,32	70,1	1519
BENTO	29,50	1,32	70,1	1531
Lava Μήλος	56,10	1,32	70,1	528

Όπως φαίνεται και από την δοκιμή ποζολανικότητας Chapelle, η οποία είναι μια αμιγώς χημική μέθοδος, τα αποτελέσματα είναι περισσότερο ξεκάθαρα όσον αφορά τη δραστικότητα των ποζολανικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν. Τα δείγματα με το μεγαλύτερο περιεχόμενο ποσοστό σε άμορφο υλικό, παρουσιάζουν και τις υψηλότερες τιμές στη δοκιμή (1531 και 1519 για τα δείγματα της BENTOMINE και της Lava Νίσυρος, αντίστοιχα). Αντίθετα, το δείγμα από τη Μήλο έχει αισθητά μικρότερη απόδοση όσο αφορά την ποσότητα υδροξειδίου του ασβεστίου που δεσμεύεται με τιμή μόλις 528 mgCa(OH)₂/grυλικού.

Τα αποτελέσματα της δοκιμής Chapelle, εμφανίζουν καλή συσχέτιση με εκείνα που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο και ακολουθούν την ίδια τάση όσον αφορά τη δραστικότητα των δειγμάτων. Οι δυο δοκιμές φανερώνουν πως το «ενεργό - δραστικό» περιεχόμενο στα υπό εξέταση δείγματα, αυτό δηλαδή που μπορεί να συσχετισθεί με το ποσοστό δραστικού διοξειδίου του πυριτίου που περιέχουν, είναι σαφώς μεγαλύτερο σε ποσοστό στα δείγματα της Κιμώλου και της Νισύρου εν συγκρίσει με το δείγμα ποζολάνης από την Μήλο.

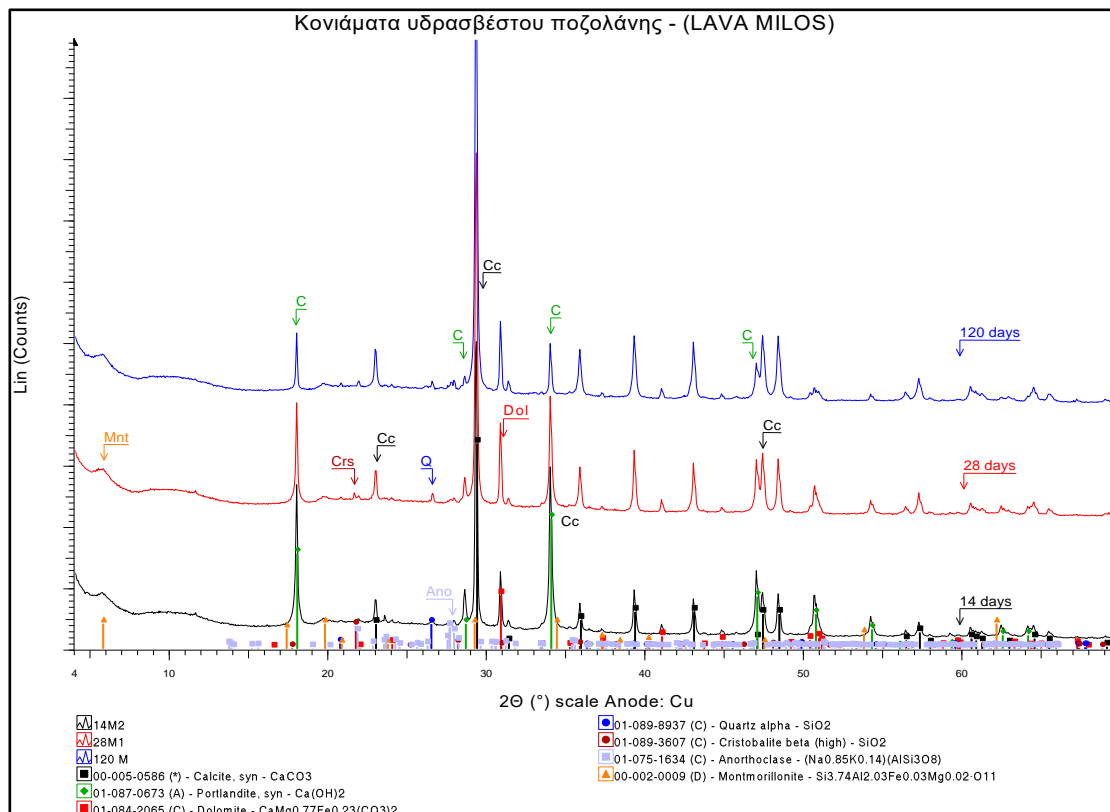
4.2 Αποτελέσματα της αξιολόγησης των μιγμάτων υδρασβέστου – ποζολάνης με διαφορετικές μεθόδους ανάλυσης

Στις παρακάτω ενότητες παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) από αντιπροσωπευτικά τεμάχια των μιγμάτων μετά τις δοκιμές προσδιορισμού των μηχανικών τους αντοχών σε διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης (14, 28 και 120 ημέρες), η ανάλυση των οποίων με το λογισμικό AutoQuan έδωσε τη δυνατότητα υπολογισμού της ποσοστιαίας αναλογίας των κρυσταλλικών φάσεων που αναγνωρίστηκαν σε αυτά. Τέλος, παρουσιάζονται τα αναλυτικά αποτελέσματα από τις δοκιμές ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης που πραγματοποιήθηκαν σε όλες τις συνθέσεις και η μεταβολή των αντοχών των μιγμάτων υδρασβέστου-ποζολάνης στους διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης.

4.2.1 Αποτελέσματα της ποιοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των μιγμάτων σε διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης

Στην Εικόνα 36, παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα του μίγματος υδρασβέστου με προσθήκη της φυσικής ποζολάνης Lava. Μέλος έως τις 120 ημέρες ωρίμανσης των δοκιμίων. Οι ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν στα προϊόντα ωρίμανσης των μιγμάτων, υπήρξαν κοινές για τους τρεις χρόνους ωρίμανσης και περιλαμβάνουν τον πορτλανδίτη, τις ανθρακικές φάσεις ασβεστίτη και δολομίτη, χαλαζία, χριστοβαλίτη, αλκαλιούχο άστριο και σμεκτίτη. Στις 14 ημέρες ωρίμανσης παρατηρείται πως οι εντάσεις των ανακλάσεων της φάσης του πορτλανδίτη είναι αρκετά έντονες με την ένταση να ελαττώνεται σημαντικά στις 28 και τις 120 ημέρες ωρίμανσης. Η ελάττωση αυτή των εντάσεων του πορτλανδίτη, συνοδεύεται με παράλληλη έντονη αύξηση των εντάσεων των ανακλάσεων της φάσης του ασβεστίτη, γεγονός που συνηγορεί στην αύξηση του ρυθμού της πορείας ενανθράκωσης στα μίγματα. Δε σημειώνεται κάποια αξιόλογη μεταβολή στις εντάσεις των ανακλάσεων των υπόλοιπων κρυσταλλικών φάσεων, όπως επίσης δεν παρατηρήθηκε στα ακτινογραφήματα η παρουσία κάποιας νεοσχηματισθείσας φάσης που να υποδηλώνει κάποια ένδειξη αντίδρασης του πορτλανδίτη με το περιεχόμενο ποσοστό άμορφου υλικού της ποζολάνης. Λαμβάνοντας υπόψη και τα αποτελέσματα των μηχανικών αντοχών στα δείγματα της παρούσας σύνθεσης (που παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο), φαίνεται πως η ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών που παρατηρείται οφείλεται κατά κύριο λόγο στην μετατροπή

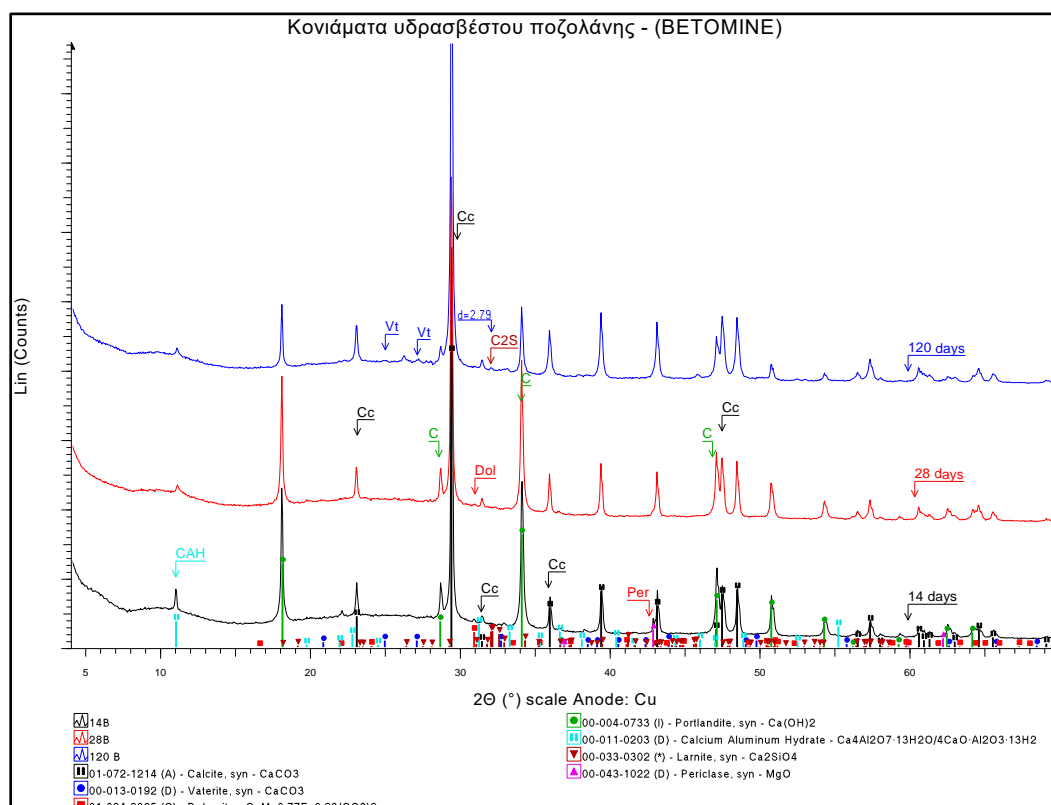
του υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό ασβέστιο κατά το στάδιο της ενανθράκωσης της αερικής κόνιας στα μίγματα.



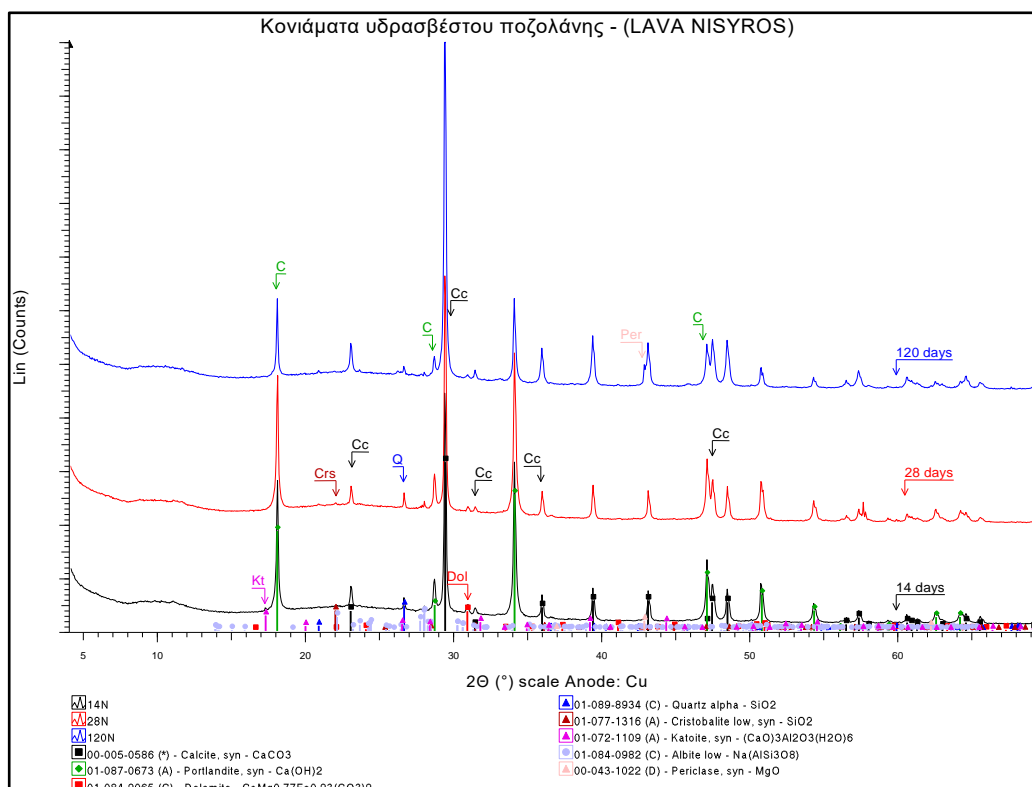
Εικόνα 36. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) για τα μίγματα ποζολάνης Lava Μήλως με υδράσβεστο σε διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης. Cc=ασβεστίτης, Dol=δολομίτης, C=πορτλανδίτης, Q=χαλαζία, Ano=ανορθόκλαστο, Crs=χριστοβαλίτης, Mnt=μοντμοριλονίτης.

Ακολουθούν τα ακτινογραφήματα που παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της ποιοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των δοκιμίων μιγμάτων υδρασβέστου-φυσικής ποζολάνης BENTOMINE από την Κίμωλο και Lava Nisyros για διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης (Εικόνες, 37 & 38). Στις περιπτώσεις των συνθέσεων αυτών και ειδικότερα στα μίγματα της ποζολάνης BENTOMINE ανιχνεύτηκαν, ακόμα και στα πρώιμα χρονικά διαστήματα ωρίμανσης των μιγμάτων, φάσεις που υποδηλώνουν την ενεργοποίηση της αντίδρασης του υδροξειδίου του ασβεστίου με το «ενεργό» ποζολανικό περιεχόμενο των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, σε όλες τους χρόνους ωρίμανσης των μιγμάτων της Κιμώλου ανιχνεύτηκε η παρουσία ένυδρης ασβεστο-αργλικής φάσης (CAH – enapdfpatterncard 11-0203), αλλά και η έναρξη της παρουσίας στα μίγματα της υδραυλικής φάσης του πυριτικού διασβεστίου (με τη μορφή του λαρνίτη και τη

χαρακτηριστική κύρια ανάκλαση οποίου σε $d=2,79\text{\AA}$). Στα μίγματα της Νισύρου ανιχνεύτηκε η παρουσία της ορυκτής φάσης του κατοΐτη $\{(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6\}$, που είναι προϊόν ενυδάτωσης ασβεστοκυρτωτικών ενώσεων που απαντώνται τόσο σε μίγματα υδρασβέστου-ποζολάνης, όσο και στα πρώτα στάδια ενυδάτωσης φυσικών υδραυλικών κονιών πλούσιων σε αργλικό τριασβέστιο (Τριανταφύλλου, 2011). Συνεπώς, στην περίπτωση των μιγμάτων αυτών έχουμε σαφείς ενδείξεις πως υπάρχει ενεργοποίηση της ποζολανικής αντίδρασης.



Εικόνα 37. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (XRD), για τα μίγματα ποζολάνης BETOMINE με υδράσβεστο σε διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης. Cc=ασβεστίτης, C=πορτλανδίτης, C₂S=λαρνίτης, CAH=ένυδρη ασβεσταργλική φάση, Vt=βατερίτης, Dol=δολομίτης, Per=περίκλαστο.



Εικόνα 38. Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), για τα μίγματα ποζολάνης Lava Νίσυρος με υδρασβεστό σε διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης. Cc=ασβεσίτης, C=πορτλανδίτης, Q=χαλαζία, Crs=χριστοβαλίτης, Per=περίκλαστο, Kt=κατοίτης, Dol=δολομίτης.

4.2.2 Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των μιγμάτων στους διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι Πίνακες που περιλαμβάνουν τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης (ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών συστατικών) που πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού AutoQuan, για τα προϊόντα ωρίμανσης των διαφορετικών συνθέσεων υδρασβεστού-φυσικής ποζολάνης που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν εργαστηριακά (Πίνακες 10, 11 & 12).

Σε όλα τα μίγματα παρατηρείται αύξηση του περιεχόμενου ποσοστού σε ασβεσίτη με την πάροδο του χρόνου ωρίμανσής τους, με διαφορετική τάση όμως για κάθε μια από τις συνθέσεις. Στο διάγραμμα της Εικόνας 39. παρουσιάζεται η μεταβολή του λόγου, του ανθρακικού ασβεστίου που δημιουργείται στο στάδιο της ενανθράκωσης προς περιεχόμενο ποσοστό υδροξειδίου του ασβεστίου στα μίγματα

(ασβεστίτης/πορτλανδίτης- $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$). Η απεικόνιση αυτή δείχνει τη συμπεριφορά αντίδρασης της αερικής κονίας μέσα στα μίγματα, καθώς όπως φαίνεται και στο διάγραμμα στο μίγμα της Lava Milos η πορεία της διαδικασίας ενανθράκωσης είναι σαφώς εντονότερη σε σχέση με τα μίγματα υδρασβέστου που περιέχουν προσθήκες από τα άλλα δυο ποζολανικά υλικά.

Πίνακας 10. Ορυκτολογική ανάλυση μιγμάτων υδρασβέστου- ποζολάνης Lava Μήλος, σε όλους τους χρόνους ωρίμανσης.

Ορυκτολογική ανάλυση (% κ.β)	Μίγματα υδρασβέστου ποζολάνης LAVAMILOS		
	14ημέρες ωρίμανση	28 ημέρες ωρίμανση	120 ημέρες ωρίμανση
Ασβεστίτης – CaCO_3	42,0	54,8	69,3
Δολομίτης – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	8,7	7,9	7,7
Πορτλανδίτης – $\text{Ca}(\text{OH})_2$	30,6	18,8	6,9
Χαλαζίας – SiO_2	0,6	0,7	0,6
Χριστοβαλίτης – SiO_2	0,1	0,4	0,1
Αλκαλιούχος άστριος($\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.14}$)(AlSi_3O_8)	3,4	4,0	4,0
Σμεκτίτης	14,7	12,4	11,5

Πίνακας 11. Ορυκτολογική ανάλυση μιγμάτων υδρασβέστου- ποζολάνης BENTOMINE, σε όλους τους χρόνους ωρίμανσης.

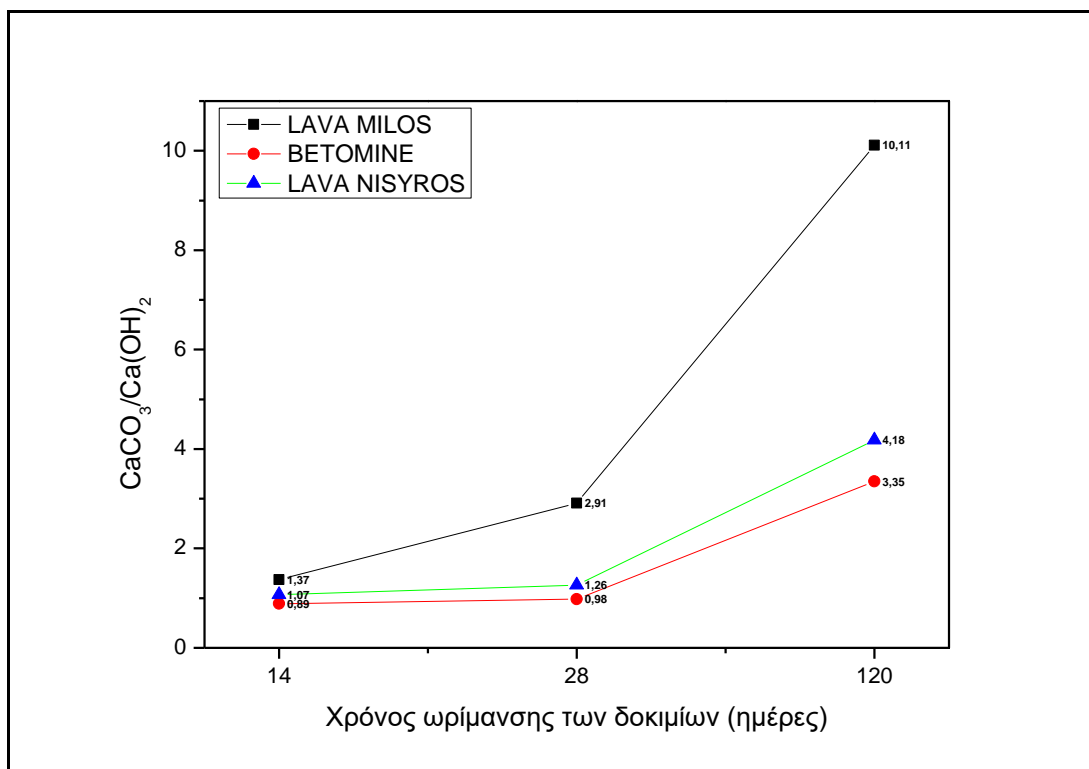
Ορυκτολογική ανάλυση (% κ.β)	Μίγματα υδρασβέστου ποζολάνης BENTOMINE		
	14ημέρες ωρίμανση	28 ημέρες ωρίμανση	120 ημέρες ωρίμανση
Ασβεστίτης – CaCO_3	40,6	43,1	66,4
Δολομίτης – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	0,8	0,2	-
Πορτλανδίτης – $\text{Ca}(\text{OH})_2$	50,0	48,0	21,5
Βατερίτης – CaCO_3	3,8	3,7	5,6
Calcium Aluminum Hydrate-CAH	4,8	5,0	4,7
Λαρνίτης – Ca_2SiO_4	-	-	1,9

Πίνακας 12. Ορυκτολογική ανάλυση μιγμάτων υδρασβέστου- ποζολάνης Lava Νίσυρος, σε όλους τους χρόνους ωρίμανσης.

Ορυκτολογική ανάλυση (% κ.β)	Μίγματα υδρασβέστου ποζολάνης Lava Νίσυρος		
	14ημέρες ωρίμανση	28 ημέρες ωρίμανση	120 ημέρες ωρίμανση
Ασβεστίτης – CaCO_3	48,5	52,6	78,3
Δολομίτης – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1,5	1,9	1,1
Πορτλανδίτης – $\text{Ca}(\text{OH})_2$	45,3	41,8	18,7
Χαλαζίας – SiO_2	1,4	1,3	1,0
Χριστοβαλίτης – SiO_2	0,4	0,6	-
Πλαγιόκλαστο - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1,9	1,9	0,8
Κατοίτη – $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$	1,1	-	-

Είναι γνωστό πως η ποζολανική αντίδραση είναι μια διεργασία που εξελίσσεται με αργούς ρυθμούς και σε μεγάλη διάρκεια χρόνου (Sargent, 2015, Taylor, 1997) και πως τα προϊόντα της αντίδρασης αυτής σχηματίζουν ασβεστοπυριτικές και ασβεστοαργλικές ενώσεις οι οποίες βρίσκονται πολλές φορές υπό τη μορφή γέλης-gel, με αποτέλεσμα να μη μπορούν να ανιχνευτούν με ευκολία σε ένα ακτινογράφημα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (Richardson&Groves, 1997).

Στα μίγματα υδρασβέστου-φυσικής ποζολάνης από τη Κίμωλο (BENTOMINE) και τη Νίσυρο (Lava Nisyros), η παρουσία τέτοιων φάσεων στα προϊόντα της ωρίμανσης (όπως ο λαρνίτης, ο κατοϊτης κλπ), σε συνδυασμό με το γεγονός πως ο ρυθμός της πορείας μετατροπής υδροξειδίου του ασβεστίου σε ασβεστίτη είναι σημαντικά μικρότερος από αυτόν που παρατηρείται στα μίγματα με τη ποζολάνη της Μήλου, υποδηλώνει πως η ποζολανική αντίδραση εξελίσσεται με εντονότερους ρυθμούς στην πορεία ωρίμανσης αυτών των συνθέσεων και πως το περιεχόμενο ποσοστό πορτλανδίτη στα μίγματα, αντιδρά περισσότερο με το άμορφο υλικό των συγκεκριμένων φυσικών ποζολανών, που όπως άλλωστε έδειξαν και τα αποτελέσματα της προηγούμενης ενότητας είναι πιο «δραστικό».



Εικόνα 39. Μεταβολή του λόγου $\text{CaCO}_3/\text{Ca(OH)}_2$, συναρτήσει του διαφορετικού χρόνου ωρίμανσης των μινμάτων υδρασβέστου – ποζολάνης.

4.2.3 Αποτελέσματα δοκιμών μονοαξονικής θλίψης

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι τιμές αντοχής για όλες τις συνθέσεις μινμάτων υδρασβέστου-ποζολάνης, όπως προέκυψαν από τις δοκιμές ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης στα κυβικά δοκίμια στους διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης (Πίνακες 13, 14 & 15). Από τους μέσους όρους των τιμών που προέκυψαν από τη δοκιμή σε θλίψη σε σειρά έξι δοκιμίων κάθε σύνθεσης για τον αντίστοιχο χρόνο ωρίμανσης, προέκυψε το διάγραμμα μεταβολής των μηχανικών αντοχών των μινμάτων συναρτήσει του χρόνου ωρίμανσής τους (Εικόνα 38).

Πίνακας 13. Τιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη, για τα μίγματα με την ποζολάνη LAVAMILOS.

ANTOXH SE MONOAΞONIKH ΘΛΙΨΗ(MPa)				
LAVA ΜΗΛΟΣ Δοκίμια	7 ΗΜΕΡΕΣ	14 ΗΜΕΡΕΣ	28 ΗΜΕΡΕΣ	120 ΗΜΕΡΕΣ
M1	0,41	0,70	0,92	1,29
M2	0,48	0,76	0,99	1,25
M3	0,46	0,73	0,99	1,27

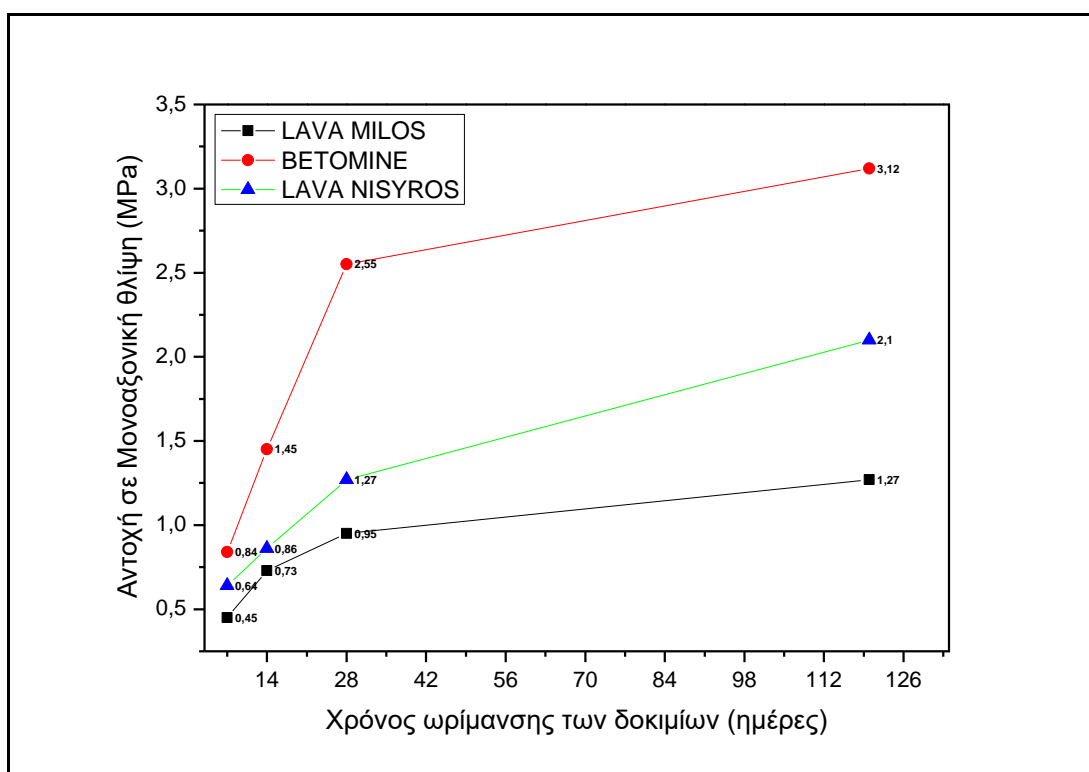
M4	0,42	0,71	0,93	1,28
M5	0,47	0,75	0,98	1,26
M6	0,44	0,72	0,95	1,29
M.O	0,45	0,73	0,95	1,27

Πίνακας 14. Τιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη, για τα μίγματα με την ποζολάνη BENTOMINE.

ANTOXH ΣΕ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗ ΘΛΙΨΗ(MPa)				
ΒΕΤΟΜΙΝΕ Δοκίμια	7 ΗΜΕΡΕΣ	14 ΗΜΕΡΕΣ	28 ΗΜΕΡΕΣ	120 ΗΜΕΡΕΣ
B1	0,82	1,47	2,57	3,15
B2	0,79	1,47	2,54	2,98
B3	0,82	1,49	2,56	3,37
B4	0,81	1,42	2,59	2,92
B5	0,91	1,41	2,52	3,28
B6	0,67	1,45	2,51	2,99
M.O	0,84	1,45	2,55	3,12

Πίνακας 15. Τιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη, για τα μίγματα με την ποζολάνη LAVANISYΡΟΣ.

ANTOXH ΣΕ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗ ΘΛΙΨΗ(MPa)				
ΛΑΒΑ ΝΙΣΥΡΟΣ Δοκίμια	7 ΗΜΕΡΕΣ	14 ΗΜΕΡΕΣ	28 ΗΜΕΡΕΣ	120 ΗΜΕΡΕΣ
N1	0,63	0,87	1,29	2,30
N2	0,61	0,89	1,28	1,97
N3	0,68	0,84	1,26	1,95
N4	0,66	0,86	1,27	2,02
N5	0,59	0,84	1,22	2,11
N6	0,67	0,83	1,28	2,24
M.O	0,64	0,86	1,27	2,10



Εικόνα 40. Διάγραμμα μεταβολής των αντοχών των μιγμάτων συναρτήσει του χρόνου ωρίμανσής τους.

Η σύνθεση που παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά ως προς την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών είναι αυτή με το δείγμα ποζολάνης από την Κίμωλο. Ακολουθεί το μίγμα υδρασβέστου-ποζολάνης LAVANISYROS, ενώ οι μικρότερες τιμές αντοχών προέκυψαν στα δοκίμια όπου έγινε προσθήκη του δείγματος από τη Μήλο. Οι τιμές των πρώιμων αντοχών κυμαίνονται από 0,45 έως 0,84 MPa (7 ημέρες ωρίμανσης), ενώ οι τελικές τιμές αντοχών μετά από την πάροδο 120 ημερών ωρίμανσης, έχουν ως ελάχιστη τιμή τα 1,27 MPa για τις συνθέσεις του δείγματος της Μήλου και μέγιστη τιμή τα 3,12 MPa για την ποζολάνη της εταιρείας BENTOMINE.

Σε όλες τις συνθέσεις παρατηρείται σταδιακή αύξηση των μετρούμενων τιμών αντοχής σε μονοαξονική θλίψη έως τις 120 ημέρες, με σημαντικότερη τάση ανόδου αυτών να καταγράφεται στα μίγματα υδρασβέστου με προσθήκη ποζολανικού υλικού από την Κίμωλο και τη Νίσυρο εν συνεχεία. Η τάση ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών για τις συγκεκριμένες συνθέσεις είναι σχεδόν γραμμική από τις 7 στις 28 ημέρες ωρίμανσης, ενώ στη συνέχεια και μέχρι τις 120 ημέρες όπου κατεγράφησαν οι υψηλότερες τιμές αντοχής των μιγμάτων (2,10 και 3,12 MPa, αντίστοιχα), παρατηρείται μια πιο ομαλή εξέλιξη στη μηχανική συμπεριφορά των μιγμάτων ως προς την ανάπτυξη των αντοχών.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, παρατηρείται πως η πορεία και η τάση ανάπτυξης των προϊόντων της αντίδρασης ενανθράκωσης του περιεχόμενου ποσοστού υδροξειδίου του ασβεστίου στα μίγματα υδρασβέστου-ποζολάνης, είναι αντιστρόφως ανάλογη με εκείνη της ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών.

Οι τιμές των αντοχών σε μονοαξονική θλίψη που μετρήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται βελτιωμένες εν συγκρίσει με πρόσφατη μελέτη που πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη υλικών με ποζολανικά χαρακτηριστικά σε μίγματα υδρασβέστου (περλίτης από τη νήσο Μήλο και μια φυσική ποζολάνη από τη Σαντορίνη), για τους αντίστοιχους χρόνους ωρίμανσης (Νικολόπουλος, 2019). Αν λάβουμε υπόψη πως η βασική μεθοδολογία προετοιμασίας των μιγμάτων υπήρξε η ίδια και στις δύο εργασίες, πιστεύεται πως η βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς των μιγμάτων υδρασβέστου-ποζολάνης που παρατηρείται στην παρούσα διπλωματική εργασία, οφείλεται στο γεγονός πως στα πλαίσια της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκε επιπρόσθετα και συνάλεση των υλικών με τη βοήθεια της συσκευής Micro-Deval πριν την παρασκευή των συγκεκριμένων συνθέσεων.

Κεφάλαιο 5^ο : Συζήτηση και Συμπεράσματα

Από την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- ❖ Από το λογισμικό AutoQuan παρατηρήθηκε το μεγαλύτερο ποσοστό σε άμορφο για την ποζολάνη BENTO (93,36%), ακολούθησε η ποζολάνη LavaΝίσυρος (92,32% ποσοστό σε άμορφο) και τελευταία η ποζολάνη LavaΜήλος (68,74%). Σε συνδυασμό με την γενική εικόνα των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα εργαστηριακά πειράματα και την δοκιμή μονοαξονικής θλίψης μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι το ποσοστό σε άμορφο που περιέχει κάποιο υλικό παίζει καθοριστικό ρόλο στην δραστικότητα των ποζολανών.
- ❖ Τα ακτινογραφήματα των προϊόντων της ποζολανικής αντίδρασης χαρακτηρίζονται από υψηλές εντάσεις των ανακλάσεων του ασβεστίτη. Ο ασβεστίτης προκύπτει από ενανθράκωση του πορτλανδίτη λόγω των συνθηκών ωρίμανσης των δοκιμίων πριν αυτός αντιδράσει με την υδράσβεστο.
- ❖ Από τους πίνακες αντοχών και το διάγραμμα μεταβολής των αντοχών συναρτήσει του χρόνου συμπεραίνεται ότι οι τιμές και αντίστοιχα η τάση ανόδου δεν είναι ίδια και για τα τρία δείγματα ποζολάνης. Οι αντοχές που επιτυγχάνονται στα δύο ‘καλά’ δείγματα (BENTOMINE και LavaΝίσυρος), αποδίδονται στην ανάπτυξη της ποζολανικής αντίδρασης σε διαφορετικό ποσοστό σε κάθε δείγμα, ενώ οι πρώιμες αντοχές είναι κύρια αποτελέσματα της ενανθράκωσης του πορτλανδίτη. Συγκεκριμένα, από την 7^η έως την 28^η ημέρα ωρίμανσης παρατηρείται απότομη αύξηση των αντοχών σε μονοαξονική θλίψη, ενώ από την 28^η έως την 120^η ημέρα ωρίμανσης συνεχίζεται σημαντική αύξηση. Στον αντίποδα, για το δείγμα ποζολάνης από την Μήλο η εξέλιξη των αντοχών είναι η ίδια αλλά με πιο αργό ρυθμό.
- ❖ Όλες οι μετρήσεις δείχνουν βελτίωση σε διαφορετικά ποσοστά στις αντοχές με τη προσθήκη ποζολανικού υλικού, γεγονός που οφείλεται σε σημαντικό βαθμό στο περιεχόμενο σε άμορφο στα υπό μελέτη δείγματα.
- ❖ Η ύπαρξη δολομίτη στο αρχικό δείγμα της ποζολάνης από την Μήλο αλλοίωσε την φέρουσα ικανότητα των δοκιμίων της ποζολάνης να αποδώσουν υψηλότερες αντοχές σε μονοαξονική θλίψη. Θεωρείται ότι η ποζολάνη μπορεί να δώσει υψηλότερες αντοχές αν απουσιάζει ο δολομίτης.

- ❖ Σε όλα τα διαλύματα ποζολάνης- υδρασβέστου παρατηρήθηκε μείωση των τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας- γεγονός αναμενόμενο- καθώς όσο λαμβάνει χώρα η ποζολανική αντίδραση τα ιόντα ασβεστίου δεσμεύονται κατά την δημιουργία πυριτικών και αργιλικών φάσεων, με αποτέλεσμα την μείωση της αγωγιμότητας.
- ❖ Η δοκιμή Chapelle σε συσχέτιση με το πείραμα αγωγιμότητας εκδήλωσε την ίδια τάση ποζολανικής δραστηριότητας για τα τρία δείγματα. Γενικά, από όλες τις εργαστηριακές δοκιμές παρατηρήθηκε ότι καλύτερη ποζολανική συμπεριφορά υπέδειξε η ποζολάνη BENTO, ενώ την χειρότερη η ποζολάνη LavaΜήλος.
- ❖ Από τα τρία δείγματα ποζολάνης δραστικότερη αποδεικνύεται η ποζολάνη της εταιρείας BENTOMINE από το νησί της Κιμώλου και αυτό αποδεικνύεται και από τις συγκριτικά υψηλότερες τιμές μονοαξονικής θλίψης αλλά και από την μεγαλύτερη πτώση στις τιμές αγωγιμότητας. Αντιθέτως, η λιγότερη δραστική ποζολάνη αποδεικνύεται αυτή από το νησί της Μήλου για τους αντίστοιχους λόγους.

Προτάσεις

- ❖ Στόχος της παρούσας διπλωματικής ήταν η μελέτη μιγμάτων υδρασβέστου μόνο με την προσθήκη ποζολανικών υλικών. Ωστόσο, πιθανότατα, η χρήση ρευστοποιητή ή η προσθήκη αδρανών υλικών στα κονιάματα να έδινε μεγαλύτερες αντοχές, καθώς είναι γενικά αποδεκτό ότι μίγματα με βελτιωμένες αντοχές προκύπτουν, χρησιμοποιώντας αδρανή υλικά.
- ❖ Η περαιτέρω λειοτρίβηση των δειγμάτων σε βιομηχανικό επίπεδο θα μείωνε κι άλλο την κοκκομετρία των υλικών και θα έδινε καλύτερα αποτελέσματα στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βιάζης Γ.Α., (2003): «Τεχνολογία Δομικών Υλικών», Αυτοέκδοση, Αθήνα.
- Γερογιάννης Γ., (2003): «Μελέτη και αξιολόγηση πρώτων υλών και κονιαμάτων ως προς την καταλληλότητα τους για επεμβάσεις συντήρησης και αναστήλωσης», Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Δημητριάδη, Μ., (2021). «Ποσοτική ανάλυση κλίνκερ τσιμέντου Portland και προσδιορισμός άμορφου υλικού με τη μέθοδο Rietveld», Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- [Η Γεωλογία \(igme.gr\)](http://igme.gr) Καλαγρή Ολυμπία., (2021): «Επίδραση της προσθήκης πυροκλαστικών υλικών στις ιδιότητες χρώματος υδραυλικών και αερικών κονιών», Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Καντηράνης Ν., (2001): «Μελέτη ασβεστοποίησης των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας». Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ.
- Καντηράκης Ν., Φιλιππίδης Α., Βογιατζής Δ., Δρακούλης Α., Καρατσίου Γ. «Καταλληλότητα της ποζολάνης της Νισύρου για χρήση σε παραδοσιακά κονιάματα», Θεσσαλονίκη, 2005.
- Κωστάκης Γ. (2005): «Σημειώσεις Γενικής Ορυκτολογίας», Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Χανιά.
- Λεγάκης Α., (1954): «Δομικά Υλικά», Ίδρυμα Ευγενίδου, Αθήνα.
- Μανωλοπούλου Κ., (2014). Πειραματική μελέτη που αφορά στην τυποποίηση επισκευαστικών κονιαμάτων με βάση την άσβεστο. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Α.Π.Θ.
- Νικολόπουλος, Ο., (2019): «Διερεύνηση της ποζολανικής ιδιότητας Ζεολίθου, Περλίτη και φυσικής Ποζολάνης με χρήση υδρασβέστου», Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Ντούμας Χ., Φυτίκας Μ., Κονταράτος Α., McCoy F., Friedrich W., Βουγιουκλακής Γ., Santorini Guidebook 2008, Υπεύθυνη έκδοσης: Μάχη Συνοδινού.

- Τζιότζιου Μ., (2013): «Μελέτη του μηχανισμού πήξης κονιαμάτων τύπου ασβέστη- φυσικής ποζολάνης», Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Χανιά».
- Τζιότζιου Μ., (2013). «Μελέτη του μηχανισμού πήξης κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης», Διδακτορική διατριβή, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Σαμιωτάκη Αρετή., (2020): «Έλεγχος της επίδρασης διαφόρων αδρανών υλικών και ποζολάνης στις μηχανικές ιδιότητες κονιαμάτων φυσικής υδραυλικής ασβέστου», Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Τριανταφύλλου Γ., (2003). «Επίδραση του μεγέθους των κρυστάλλων και του πορώδους ανθρακικών πετρωμάτων στις ιδιότητες της παραγόμενης ασβέστου», Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Τριανταφύλλου Γ. & Μανούτσογλου Ε., (2004). Η συμβολή της ασβέστου στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τόμος XXXVI, σελ. 246 – 253, Θεσσαλονίκη.
- Τριανταφύλλου Γ., (2011): «Αξιολόγηση νεογενών ασβεστολιθικών πετρωμάτων Κρήτης για τη διερεύνηση δυνατότητας παραγωγής φυσικών υδραυλικών κονιών», Διδακτορική διατριβή, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Χρηστίδης Γ., (2012): «Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικών Ορυκτών και Πετρωμάτων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Bakolas A. & Aggelakopoulou, E., (2019). Pozzolan activity of natural Pozzolan-Lime pastes and physicomachanical characteristics. Journal of Thermal analysis and Calorimetry, Vol. 135, pp. 2953-2961.
- British Geological Survey “Mineral Planning Factsheet, Natural hydraulic limes”, 2005.
- Christidis G., Triantafyllou G. & Markopoulos Th., (2001). Evaluation of an Upper Cretaceous limestone from the area of Arta for lime production. Bull. Geol. Soc. Greece, 34, pp. 1169 – 1175.

- Donatelo, S., Tyrer, M., Cheesman, C.R., (2010). Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement & Concrete Composites*, Vol. 32, pp. 121-127.
- Dheilly, R.M., Tudo, J., Sebaibi, Y. and Queneudec, M., (2002). Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)_2 . *Construction and building materials*, 16, pp. 155-161.
- EN 196.03: 2005. Methods of testing cement – Part 3: Determination of setting times and soundness.
- EN 459.01: 2001. Building lime – Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria.
- EN 459.02: 2001. Building lime – Part 1: Test methods.
- Luxan, M.P., Madruga, F., Saavedra, J., (1989). Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. *Cement and Concrete Research*, Vol. 19, pp. 63-68.
- Martinez – Ramirez, S., Sanchez – Cortes, S., Garcia – Ramos, J.V., Domingo, C., Fortes, C. and Blanco – Varela, M.T., (2003). Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar, *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 2063 – 2068.
- Massazza F., (1993): Pozzolanic Cements, *Cement and Concrete Composites*, 15, pp. 185-214.
- McCarter, W.J., & Tran, D., (1996). Monitoring pozzolanic activity by direct activation with calcium hydroxide. *Construction and building materials*, Vol (10), pp. 179-184.
- Massazz F., (1998): Pozzolana and Pozzolanic Cements in: Hewlett, P.C. (ed.) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, Oxford, pp. 471-635.
- Richardson, I.G. and Groves, G.W., (1997). The structure of the calcium silicate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends. *Journal of Materials Science*, Vol. 32, pp. 4793-4802.
- Reinhard Wenderhorst Δομικά υλικά, Εκδότης Μ. Γκιούρδας, 1997.
- Scrivener, K., Snellings, R. and Leotherbach, B., (2016). A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials. Taylor & Francis Group.

- Sargent, P., (2015). The development of alkali-activated mixtures for soil stabilization on Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes, Elsevier, pp. 555-604.
- Taylor, H.F.W., (1997). Cement Chemistry. 2nd edition, London: Thomas Telford.
- Uzal, B., Turanh, L., Yucel, H., Goncuoglu, M.C., and Culfaz, A., (2010). Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and non-zeolitic natural Pozzolan. Cement and Concrete Research, Vol. 40, pp. 398-404.
- Walker, R., & Pavia, S., (2010). Behavior and properties of Lime – Pozzolan Pastes. 8th International Masonry Conference, Dresden, pp. 353-364.
- Walker, R., & Pavia, S., (2011). Physical properties and reactivity of pozzolans and their influence on the properties of lime –Pozzolanpastes. Materials and Structures, Vol. 44, pp. 1139-1150.