



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE

Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Διπλωματική εργασία

**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΑΡΓΑΪΚΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΝΕΟΓΕΝΕΙΣ
ΛΕΚΑΝΕΣ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ**

Αιμιλία Κωνσταντοπούλου

Εξεταστική επιτροπή

Δρ. Πλάτων Γκαμαλέτσος , Επίκουρος Καθηγητής, Σχολή ΜΗΧΟΠ (Επιβλέπων)

Δρ. Γεώργιος Χρηστίδης, Καθηγητής, Σχολή ΜΗΧΟΠ

Δρ. Γεώργιος Τριανταφύλλου, ΕΔΙΠ

Χανιά Σεπτέμβριος, 2022

Η προπτυχιακή φοιτήτρια που εκπόνησε την παρούσα διπλωματική εργασία φέρει ολόκληρη την ευθύνη προσδιορισμού της δίκαιης χρήσης του υλικού, η οποία ορίζεται στη βάση των εξής παραγόντων: του σκοπού και χαρακτήρα της χρήσης (μη-εμπορικός, μη-κερδοσκοπικός, αλλά εκπαιδευτικός και ερευνητικός), της φύσης του υλικού που χρησιμοποιεί (τμήμα κειμένου, πίνακες, σχήματα, εικόνες κλπ.), του ποσοστού και της σημαντικότητας του τμήματος που χρησιμοποιεί σε σχέση με το όλο κείμενο υπό copyright, και των πιθανών συνεπειών της χρήσης αυτής στην αγορά ή τη γενικότερη αξία του υπό copyright κειμένου.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (ΜΗΧΟΠ) του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στην εργασία αυτή έγινε αξιολόγηση -μέσω εργαστηριακών μεθόδων- δειγμάτων μαργαϊκών ιζημάτων τα οποία προήλθαν από Νεογενείς λεκάνες της Κρήτης, όσον αφορά στη δυνατότητα παραγωγής φυσικού τσιμέντου από αυτά. Την επίβλεψη της παρούσας διπλωματικής εργασίας είχε ο επίκ. καθηγητής Δρ. Πλάτων Ν. Γκαμαλέτσος και την επιτροπή αξιολόγησης αποτέλεσαν -μαζί με τον επιβλέποντα- τα μέλη της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων καθηγητής Δρ. Γεώργιος Χρηστίδης και Δρ. Γεώργιος Τριανταφύλλου (ΕΔΙΠ).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Κατ' αρχάς, θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Γεώργιο Τριανταφύλλου για την άριστη συνεργασία και σημαντική καθοδήγηση και συμβουλές κατά τη διάρκεια της έρευνάς μου, καθώς και τον καθηγητή Δρ. Γεώργιο Χρηστίδη για το χρόνο που διέθεσε για τη διόρθωση και αξιολόγηση της εργασίας, καθώς και για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή. Στη συνέχεια θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στον Δρ. Αντώνη Στρατάκη, στον επικ. καθηγητή Δρ. Ευάγγελο Πετράκη, στον κ. Στυλιανό Μαυριγιαννάκη (ΕΤΕΠ) και στην κ. Παυλίνα Ροτόντο (ΕΤΕΠ) για τη συνεισφορά τους. Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου προς τον επιβλέποντα επίκ. καθηγητή Δρ. Πλάτων Ν. Γκαμαλέτσο για την αμέριστη βοήθεια και υποστήριξή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και να αφιερώσω τη συγκεκριμένη εργασία στην οικογένεια και τους φίλους μου που με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κονίες «φυσικού τσιμέντου» χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα κατά τη διάρκεια του 19^{ου} και στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, κυρίως στο χώρο της αρχιτεκτονικής αλλά και σε μεγάλα έργα. Τα τελευταία χρόνια έχει επανέλθει στο προσκήνιο η έρευνα για την παραγωγή τους εξαιτίας της χρήσης τους σε εργασίες συντήρησης - αναστήλωσης ιστορικών μνημείων, αλλά και λόγω του τρόπου παρασκευής τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που απαιτούν τα τσιμέντα τύπου Portland και τη συμβολή του γεγονότος αυτού στην αειφορία και στην κατανάλωση μικρότερων ποσών ενέργειας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν μαργαϊκά ιζήματα από Νεογενείς λεκάνες της Κρήτης με σκοπό την αξιολόγησή τους ως πρώτες ύλες για την παραγωγή κονιών φυσικού τσιμέντου. Πιο συγκεκριμένα, ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν 4 αντιπροσωπευτικά δείγματα Νεογενών σχηματισμών που προέρχονται από τις Νεογενείς Λεκάνες Καστελίου, Μάλεμε και Αποκόρωνα, που βρίσκονται στην Περιφερειακή Ενότητα Χανίων (Π.Ε. Χανίων). Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην αξιολόγηση του αδιάλυτου υπολείμματος των εν λόγω δειγμάτων, τόσο όσον αφορά στην ορυκτολογική και στη χημική τους σύσταση όσο και στην κοκκομετρία τους που αποτελεί σημαντικό στοιχείο για το χαρακτηρισμό τους. Τα δείγματα της Λεκάνης Καστελίου χαρακτηρίστηκαν ως ασβεστολιθικές μάργες, ενώ τα δείγματα από τις Λεκάνες Μάλεμε και Αποκόρωνα μάργες.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα έψησης στα αρχικά δείγματα σε θερμοκρασιακό εύρος από τους 900 °C έως τους 1150 °C, έτσι ώστε -μέσω της αξιολόγησης της ορυκτολογικής σύστασης των παραγόμενων κονιών (ποιοτικής και ημιποσοτικής)- να γίνει μελέτη της επίδρασης των συνθηκών έψησης στο είδος και στα ποσοστά των παραγόμενων φάσεων, καθώς και η επιλογή της καταλληλότερης θερμοκρασίας έψησης των αρχικών δειγμάτων. Η κύρια ασβεστοπυριτική φάση που ανιχνεύτηκε στα προϊόντα της έψησης είναι αυτή του β-πολυμόρφου λαρνίτη (β -C₂S / πυριτικό διασβέστιο). Στα προϊόντα της έψησης παρατηρήθηκε ο σχηματισμός φάσεων που απαντώνται σε φυσικά τσιμέντα, αλλά και σε clinker τσιμέντου όπως το αργιλικό τριασβέστιο (C₃A) και ο μπραουνμυλλερίτης (C₄AF) σε όλες τις συνθήκες έψησης. Σημαντική είναι η παρουσία του γκελενίτη στα προϊόντα της έψησης, καθώς η φάση αυτή χαρακτηρίζει κονίες φυσικών τσιμέντων.

Από την αξιολόγηση των πειραμάτων έψησης ως καταλληλότερη θερμοκρασία έψησης επιλέχθηκε αυτή των 1100 °C. Από τις κονίες που προήλθαν από την έψηση των αρχικών δειγμάτων στους 1100 °C παρασκευάστηκαν κονιάματα με σκοπό τη μελέτη της μηχανικής αντοχής των παραγόμενων υλικών. Οι αντοχές που επιτεύχθηκαν στις 28 ημέρες είναι σε καλή συσχέτιση με τα ποσοστά της υδραυλικής φάσης του λαρνίτη που περιείχαν τα προϊόντα της έψησης. Υψηλότερες τιμές αντοχών εμφάνισε το δείγμα από τη Λεκάνη Καστελίου, αμέσως μικρότερες αυτό της Λεκάνης Αποκόρωνα και τις μικρότερες από όλα αυτό της Λεκάνης Μάλεμε. Τα αποτελέσματα των τιμών αντοχής που προέκυψαν στην παρούσα διπλωματική εργασία θεωρούνται ικανοποιητικά λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός πως με το διαθέσιμο εργαστηριακό εξοπλισμό δεν ήταν εφικτός ο υποβιβασμός της κοκκομετρίας των παραγόμενων κονιών σε μέγεθος μικρότερο των 45 μm που είναι το μέγεθος που έχουν αντίστοιχα εμπορικά προϊόντα.

Λέξεις Κλειδιά (Ελληνικά): Νεογενείς Λεκάνες, Μαργαϊκά Ιζήματα, Ορυκτολογία, Λαρνίτης, Φυσικά Τσιμέντα

Λέξεις Κλειδιά (Αγγλικά): Neogene basins, Marly sediments, Mineralogy, Larnite, Natural Cements

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1: Έννοιες	1
1.1.1 Κονίες	1
1.1.2 Κατηγοριοποίηση κονιών.....	1
1.1.3 Φυσική υδραυλική άσβεστος	2
1.1.4 Φυσικό τσιμέντο	5
1.2: Γεωλογικό Υπόβαθρο	8
1.2.1 Γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης	8
1.2.2 Νεογενείς αποθέσεις της Κρήτης.....	10
1.2.3 Νεογενείς σχηματισμοί της Π.Ε. Χανίων.....	16
1.3: Σκοπός και στόχοι της Διπλωματικής Εργασίας	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	23
2.1: Γενικά	23
2.2: Ασβεστιμετρία	25
2.3: Μέθοδος διαχωρισμού αδιάλυτου υπολείμματος.....	26
2.4: Μέθοδος περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων – Χ (PXRD).....	27
2.5: Μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων – Χ φθορισμού (XRF)	29
2.6: Κατανομή μεγέθους κόκκων αδιάλυτου υπολείμματος με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser	29
2.7: Πειράματα έψησης	31
2.8: Διαδικασία παραγωγής κονιαμάτων και δοκιμών	32
2.9: Δοκιμές αντοχής δοκιμών.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	35
3.1: Αποτελέσματα μεθόδου διαχωρισμού αδιάλυτου υπολείμματος	35
3.2: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων	38
3.3: Αποτελέσματα μεθόδου φασματομετρίας ακτίνων – Χ φθορισμού (XRF) αρχικών δειγμάτων και αδιάλυτου υπολείμματος	42
3.4: Αποτελέσματα κατανομής μεγέθους κόκκων αδιάλυτου υπολείμματος με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser	45
3.5: Αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των προϊόντων έψησης των δειγμάτων.....	50
3.6: Αποτελέσματα μηχανικής συμπεριφοράς των δοκιμών	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	72
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	75

Εικόνες

Εικόνα 1: Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος με τη θέση της Κρήτης ως μέρους του τόξου του Αιγαίου (Bornovas & Rontogianni – Tsiabaou 1983)	9
Εικόνα 2: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Κρήτης, όπου απεικονίζονται οι περιοχές των Νεογενών και Τεταρτογενών αποθέσεων (Rahl <i>et al.</i> 2004).	12
Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση της λιθοστρωματογραφίας των Ομάδων σχηματισμών Νεογενούς ηλικίας στη Νήσο Κρήτη (Hinsbergen & Meulenkamp 2006).....	14
Εικόνα 4: Απόσπασμα του Γεωλογικού Χάρτη της Κρήτης (περιοχή Χανίων), της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών & Μεταλλευτικών Ερευνών / Ε.Α.Γ.Μ.Ε. (τέως Ι.Γ.Μ.Ε.) σύμφωνα με τον Creutzburg <i>et al.</i> (1997).	15
Εικόνα 5: Γεωλογικός χάρτης της Βορειοδυτικής Κρήτης, που δείχνει τα Νεογενή ιζήματα των λεκανών Πλατάνου, Καστελίου και Μάλεμε (Kontopoulos <i>et al.</i> 1996).	17
Εικόνα 6: Επεξεργασμένος γεωλογικός χάρτης (μετά από Freudenthal 1969) των Νεογενών αποθέσεων (Δυτικό και Ανατολικό τμήμα), στην επαρχία Χανίων συμπεριλαμβανομένης της λεκάνης Αποκορώνου.	19
Εικόνα 7: Γεωλογικός χάρτης του Ε.Α.Γ.Μ.Ε (πρώην Ινστιτούτο Γεωλογίας και Έρευνας Υπεδάφους / Ι.Γ.Ε.Υ.), φύλλο Πλατανιάς, κλίμακα 1:50000 (Martini 1956).....	20
Εικόνα 8: Νεογενής λεκάνη Αποκόρωνα . Τμήμα από το γεωλογικό χάρτη του Ε.Α.Γ.Μ.Ε. (τέως Ι.Γ.Μ.Ε.). Φύλλο Χανιά (κλίμακα 1:50000) και θέση της περιοχής δειγματοληψίας (Ι.Γ.Μ.Ε. 1971).	21
Εικόνα 9: Φωτογραφίες από τη μακροσκοπική παρατήρηση αντιπροσωπευτικών τεμαχίων από τα αρχικά δείγματα (Επάνω αριστερά: Λεκάνη Αποκόρωνα, Επάνω δεξιά: Λεκάνη Μάλεμε, Κάτω δεξιά: Λεκάνη Καστελίου Ι, Κάτω αριστερά Λεκάνη Καστελίου ΙΙ).	24
Εικόνα 10: Ασβεστίμετρο τύπου Dietrich-Fruehling.....	25
Εικόνα 11: Διαδικασία διήθησης των δειγμάτων μετά την επίδραση διαλύματος οξικού οξέος	26
Εικόνα 12: Περιθλασίμετρο ακτίνων - Χ (XRD) του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.....	28
Εικόνα 13: Δοκίμια μέσα στις μεταλλικές μήτρες.	33
Εικόνα 14: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Μάλεμε. (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Cc: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, Ab: αλβίτης, Dol: δολομίτης, Ms: μοσχοβίτης, il: ιλλίτης, Pg: παραγονίτης, Chl: ομάδα του χλωρίτη, Kf: καλιούχος άστριος (πχ. ορθόκλαστο / Or), Kln: ομάδα του καολινίτη)	39
Εικόνα 15: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου Ι. . (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Cc: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, Ab: αλβίτης, Dol: δολομίτης, Ms: μοσχοβίτης, il: ιλλίτης, Pg: παραγονίτης, Chl: ομάδα του χλωρίτη, Kf: καλιούχος άστριος (πχ. ορθόκλαστο / Or), Kln: ομάδα του καολινίτη)	40
Εικόνα 16: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου ΙΙ. . (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Cc: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, Ab: αλβίτης, Dol: δολομίτης, Ms: μοσχοβίτης, il: ιλλίτης, Pg: παραγονίτης, Chl: ομάδα του χλωρίτη, Kf: καλιούχος άστριος (πχ. ορθόκλαστο / Or), Kln: ομάδα του καολινίτη)	40
Εικόνα 17: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Αποκόρωνα. . (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Cc: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, Ab: αλβίτης, Dol: δολομίτης, Ms: μοσχοβίτης, il: ιλλίτης, Pg: παραγονίτης, Chl: ομάδα του χλωρίτη, Kf: καλιούχος άστριος (πχ. ορθόκλαστο / Or), Kln: ομάδα του καολινίτη)	41
Εικόνα 18: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Μάλεμε, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 900, 950 και 1000 °C.	53
Εικόνα 19: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Μάλεμε, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 1050, 1100 και 1150 °C.	53
Εικόνα 20: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 900, 950 και 1000 °C.....	54
Εικόνα 21: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 1050, 1100 και 1150 °C.....	54
Εικόνα 22: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Αποκόρωνα, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 900, 950 και 1000 °C.	55
Εικόνα 23: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Αποκόρωνα, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 1050, 1100 και 1150 °C.	55

Εικόνα 24: Εξέλιξη της ποσοστιαίας μεταβολής των ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος Λεκάνης Μάλεμε συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης (β -C ₂ S: Λαρνίτης, C ₄ AF: Μπραουνμυλλερίτης, C ₂ AS: Γκελενίτης, CS: Βολλαστονίτης, C ₃ A: Αργλικό Τριασβέστιο, C: Οξείδιο του ασβεστίου, Q: Χαλαζίας, M:Περίκλαστο).	62
Εικόνα 25: Εξέλιξη της ποσοστιαίας μεταβολής των ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος Λεκάνης Καστελίου συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης (β -C ₂ S: Λαρνίτης, C ₄ AF: Μπραουνμυλλερίτης, C ₂ AS: Γκελενίτης, CS: Βολλαστονίτης, C ₃ A: Αργλικό Τριασβέστιο, C: Οξείδιο του ασβεστίου, Q: Χαλαζίας, M:Περίκλαστο).	63
Εικόνα 26: Εξέλιξη της ποσοστιαίας μεταβολής των ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος Λεκάνης Αποκόρωνα συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης (β -C ₂ S: Λαρνίτης, C ₄ AF: Μπραουνμυλλερίτης, C ₂ AS: Γκελενίτης, CS: Βολλαστονίτης, C ₃ A: Αργλικό Τριασβέστιο, C: Οξείδιο του ασβεστίου, Q: Χαλαζίας, M:Περίκλαστο).	64

Πίνακες

Πίνακας 1: Δείκτης υδραυλικότητας (Cementation Index / CI) και διαφορετικοί τύποι κονιών (Holmes & Wingate 1997).	4
Πίνακας 2: Συμβολισμοί φάσεων κλίνκερ στην χημεία τσιμέντου (πχ. Τσακαλάκης, 2010)	7
Πίνακας 3: Αποτελέσματα από μελέτη προσδιορισμού αδιάλυτου υπολείμματος και τη μελέτη ασβεστιμετρίας των δειγμάτων.	37
Πίνακας 4: Χημική σύσταση (% κ.β.) των αρχικών δειγμάτων και του αδιάλυτου υπολείμματός τους, από τις διαφορετικές περιοχές μελέτης (κύρια στοιχεία),	43
Πίνακας 5: Αποτελέσματα d ₁₀ , d ₃₀ , d ₅₀ , d ₆₀ , d ₉₀ , U, C _c , όπου: d σε μm.....	46
Πίνακας 6: Απώλειες πύρωσης δειγμάτων (%) στις διαφορετικές συνθήκες έψησης.	56
Πίνακας 7: Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση (% κ.β.), των κονιών που προέκυψαν από την έψηση του δείγματος της Λεκάνης του Μάλεμε, σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	59
Πίνακας 8: Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση (% κ.β.), των κονιών που προέκυψαν από την έψηση του δείγματος της Λεκάνης του Καστελίου, σε διαφορετικές θερμοκρασίες	60
Πίνακας 9: Αποτελέσματα δοκιμών μηχανικής συμπεριφοράς των κονιαμάτων με δείγμα από την Λεκάνη Μάλεμε.	69
Πίνακας 10: Αποτελέσματα δοκιμών μηχανικής συμπεριφοράς των κονιαμάτων με δείγμα από την Λεκάνη Καστελίου.	70
Πίνακας 11: Αποτελέσματα δοκιμών μηχανικής συμπεριφοράς των κονιαμάτων με δείγμα από την Λεκάνη Αποκόρωνα.	71

Διαγράμματα

Διάγραμμα 1: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος της Λεκάνης Μάλεμε.....	47
Διάγραμμα 2: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου I.....	48
Διάγραμμα 3: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου II.....	48
Διάγραμμα 4: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος της Λεκάνης Αποκόρωνα.....	49
Διάγραμμα 5: Διακύμανση του λόγου β -C ₂ S/CaO συναρτήσει των συνθηκών έψησης στις παραγόμενες κονίες του δείγματος από τη Λεκάνη Μάλεμε.....	65
Διάγραμμα 6: Διακύμανση λόγου β -C ₂ S/CaO συναρτήσει των συνθηκών έψησης στις παραγόμενες κονίες του δείγματος από τη Λεκάνη Καστελίου.....	66
Διάγραμμα 7: Διακύμανση του λόγου β -C ₂ S/CaO συναρτήσει των συνθηκών έψησης στις παραγόμενες κονίες του δείγματος από τη Λεκάνη Αποκόρωνα.....	66

Σχήματα

Σχήμα 1: Ταξινόμηση των μαργαϊκών ιζημάτων με βάση το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου και του αργιλικού περιεχομένου (Barth et al 1939, Pettijohn 1975).....	35
Σχήμα 2: Άνω σχήμα (α): ταξινόμηση ιστορικών ασβεστοτικών υδραυλικών κονιών (Mertens et al. 2008), και κάτω σχήμα (β): προβολή του χημισμού των δειγμάτων σε αντίστοιχο τριγωνικό διάγραμμα του συστήματος C-S-A	44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1: Έννοιες

1.1.1 Κονίες

Συνδετική ύλη ή κονία καλείται κάθε υλικό το οποίο βρίσκεται σε λεπτότατο καταμερισμό (είναι δηλαδή σε μορφή σκόνης) και με κατάλληλη προεργασία (δηλαδή όταν αναμιχθεί με νερό), μπορεί να αποκτήσει πλαστικότητα και να παρουσιάσει συγκολλητικές ιδιότητες. Μέσω φαινομένων πήξης και σκλήρυνσης, οι κονίες στερεοποιούνται βαθμιαία ώσπου να σχηματισθεί μια σκληρή και συμπαγής μάζα (πχ. Λεγάκις 1977).

Η πλαστικότητα αυτή που αποκτά το συνδετικό υλικό (κονία), έχει ως αποτέλεσμα όταν αναμιγνύεται με φυσικά ή τεχνητά αδρανή υλικά να σχηματίζει μία πλαστική μάζα μέσα στην οποία συγκρατούνται τεμάχια διαφορετικής κοκκομετρίας και η οποία μετά την πάροδο ορισμένου χρόνου (διαφορετικό για κάθε κονία), μετατρέπεται σε ένα συμπαγές σύνολο το οποίο ονομάζεται **κονίαμα**.

1.1.2 Κατηγοριοποίηση κονιών

Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο επιτυγχάνεται η σκλήρυνση των κονιών, αυτές διακρίνονται σε (πχ. Παπαγιάννη 2018):

- **Αερικές κονίες** (άργιλος, πηλός, γύψος, υδράσβεστος, δολομιτική άσβεστος), οι οποίες πήζουν και αποχτούν αντοχή μέσω της επαφής με τον ατμοσφαιρικό αέρα, όπου αντιδρούν με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και συντηρούνται μόνον στο περιβάλλον του αέρα.
- **Υδραυλικές κονίες** (τσιμέντα, φυσική υδραυλική άσβεστος, “ρωμαϊκό τσιμέντο”, ποζολανικές κονίες), οι οποίες αναπτύσσουν τις συγκολλητικές τους ιδιότητες μέσω της επαφής και της αντίδρασης ορισμένων συστατικών τους με το νερό, τα οποία αποτελούν τους υδραυλικούς παράγοντες. Η ιδιότητα αυτή ονομάζεται υδραυλικότητα και οφείλεται στην ειδική χημική τους σύστασή, δηλαδή στο 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 (πχ. Τριανταφύλλου 2011).

Ανάλογα με την προέλευσή τους οι κονίες διακρίνονται σε:

- **Φυσικές κονίες**, οι οποίες χρησιμοποιούνται αυτούσιες όπως συναντώνται στη φύση, χωρίς να είναι αναγκαία κάποια ειδική κατεργασία (πχ. πηλός, ποζολανικές κονίες).
- **Τεχνητές κονίες**, οι οποίες παρασκευάζονται βιομηχανικά μέσω φυσικών ή χημικών μεθόδων κατεργασίας (πχ. διάφοροι τύποι τσιμέντων, άσβεστος, ασφαλτοκονίες κ.α.).

1.1.3 Φυσική υδραυλική άσβεστος

Η χρήση υδραυλικών κονιαμάτων είναι γνωστή από την αρχαιότητα και ιδιαίτερα από τους Ελληνικούς και Ρωμαϊκούς χρόνους. Ωστόσο, μόλις στα τέλη του 18^{ου} αιώνα ξεκίνησε η έρευνα που είχε ως αντικείμενο την υδραυλικότητα των κονιών. Ο Smeaton ανακάλυψε το 1756 τις υδραυλικές ιδιότητες υλικών που προήλθαν από την έψηση ανθρακικών πετρωμάτων που περιείχαν αργλικές προσμίξεις σε διαφορετικά ποσοστά (British Geological Survey, 2005). Η φυσική υδραυλική άσβεστος (NHL: Natural Hydraulic Lime) χρησιμοποιούνταν κυρίως κατά τη διάρκεια του 19^{ου} αιώνα και θεωρείται ο πρόδρομος του κοινού τσιμέντου τύπου Portland (Ordinary Portland Cement – OPC / Lea, 1970).

Η φυσική υδραυλική άσβεστος (NHL) παράγεται από έψηση ασβεστολιθικών πρώτων υλών που περιέχουν σημαντικά ποσοστά αργιλοπυριτικών προσμίξεων -οι οποίες είναι αναγκαίες για την παραγωγή των ασβεστοπυριτικών υδραυλικών φάσεων μετά από έψηση (πχ. Τριανταφύλλου 2011 και βιβλιογραφίες εντός) και σύμφωνα με τον ορισμό του δείκτη υδραυλικότητας (CI) όσο μεγαλύτερο είναι το εν λόγω ποσοστό, τόσο αυξημένος είναι ο CI (βλέπε κείμενο παρακάτω)- σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από εκείνες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενός τσιμέντου Portland (συνήθως >1200 °C). Κατά τη διαδικασία ενυδάτωσης το προϊόν μετατρέπεται σε σκόνη (slaking process), με ή χωρίς επιπλέον λειοτρίβηση (EN 459-1, 2001). Οι κονίες της φυσικής υδραυλικής ασβέστου έχουν το πλεονέκτημα σε σύγκριση με την αερική άσβεστο να ενυδατώνονται και να στερεοποιούνται με παρουσία νερού, δημιουργώντας ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις,

όπως αυτές που συναντώνται κατά την ενυδάτωση του κοινού τσιμέντου Portland (πχ. Τριανταφύλλου 2011).

Από πλευράς χημισμού, η υδραυλική ασβέστος μπορεί να ταξινομηθεί σαν κάτι ενδιάμεσο μεταξύ της αερικής ασβέστου και του “φυσικού τσιμέντου” ή του τσιμέντου Portland. Το ποσοστό του αργιλικού ή/και του πυριτικού υλικού που ενεργοποιείται κατά τη διάρκεια της έψησης και δεσμεύεται από το παραγόμενο οξείδιο του ασβεστίου (CaO) σχηματίζοντας ασβεστοπυριτικές ενώσεις, καθορίζει και το βαθμό της υδραυλικότητας της κονιάς (Eckel, 1929, Μαρκόπουλος & Περδικάτσης, 2003). Έτσι, σε αντίθεση με ένα τσιμέντο τύπου Portland όπου η κύρια υδραυλική φάση είναι το πυριτικό τριασβέστιο (C_3S ή αλίτης), στις φυσικές υδραυλικές κονίες το πυριτικό διασβέστιο ή λαρνίτης/βελίτης (C_2S) είναι η υδραυλική φάση που κυριαρχεί. Ειδικότερα, στη σύσταση των κονιών φυσικής υδραυλικής ασβέστου υπάρχουν αξιόλογα ποσοστά αερικής φάσης, δηλαδή οξειδίου του ασβεστίου (CaO), το οποίο μετατρέπεται σε πορτλανδίτη Ca(OH)_2 κατά το στάδιο της ενυδάτωσης (Τριανταφύλλου, 2011).

Η αξιολόγηση του χημισμού μιας πρώτης ύλης ως κριτήριο καταλληλότητας για την παραγωγή υδραυλικών κονιών, μπορεί να εκτιμηθεί εμμέσως από το δείκτη υδραυλικότητας (Cementation Index / CI), που πρόκειται για μια μαθηματική έκφραση που ανέπτυξε ο Eckel και η οποία επιτρέπει τη διάκριση των φυσικών υδραυλικών κονιών σε διαφορετικές κατηγορίες όσον αφορά στην υδραυλικότητα τους (Boynton, 1980): (i) χαμηλού βαθμού υδραυλικότητας ($\text{C.I.} = 0,3$ έως $0,5$), (ii) μέσου βαθμού υδραυλικότητας ($\text{C.I.} = 0,5$ έως $0,7$) και (iii) υψηλού βαθμού υδραυλικότητας ($\text{C.I.} = 0,7$ έως $1,1$). Οι αντίστοιχες τιμές των “φυσικών τσιμέντων” κυμαίνονται από 1 έως 2. Η μαθηματική έκφραση του δείκτη υδραυλικότητας δίνεται από τη σχέση (Eckel, 1929):

$$\text{CI} = \frac{2.8\% \text{SiO}_2 + 1.1\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7\% \text{Fe}_2\text{O}_3}{\% \text{CaO} + 1.4\% \text{MgO}}$$

Ο δείκτης υδραυλικότητας (Cementation Index / CI) αναγνωρίζεται γενικά ως έκφραση της εκτιμώμενης υδραυλικής συμπεριφοράς του τελικού προϊόντος μετά την έψηση. Ωστόσο,

η χημική σύσταση από μόνη της δεν επαρκεί για το χαρακτηρισμό της υδραυλικότητας μιας κονιάς (Elsen *et al.* 2010). Η επιθυμία να προβλέψουμε τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος είναι προφανής, καθώς θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμο για την επιλογή των πρώτων υλών, αλλά υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που τις επηρεάζουν καθοριστικά. Εκτός από τις τεχνολογικές μεθόδους που σχετίζονται με τις διαδικασίες της έψησης, το τελικό προϊόν εξαρτάται σημαντικά από την ορυκτολογική σύσταση και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των πρώτων υλών (Valek *et al.* 2014).

Με βάση την παραπάνω σχέση και το “ενεργό” αργιλικό περιεχόμενο των πρώτων υλών (αυτό δηλαδή που αντιδρά με οξείδιο του ασβεστίου για να δημιουργηθούν υδραυλικές φάσεις κατά την έψηση), οι διαφορετικοί τύποι ασβέστου έχουν τις ακόλουθες τιμές CI (Πίνακας 1):

Πίνακας 1: Δείκτης υδραυλικότητας (Cementation Index / CI) και διαφορετικοί τύποι κονιών (Holmes & Wingate 1997).

Τύπος ασβέστου	Τιμές CI	Ενεργό αργιλικό περιεχόμενο
Αερική άσβεστος	Σχεδόν μηδενικές	Πολύ μικρό
Ασθενώς υδραυλική	0,3 έως 0,5	Περίπου 8%
Μετρίως υδραυλική	0,5 έως 0,7	Περίπου 15%
Ισχυρά υδραυλική	0,7 έως 1,1	Περίπου 25%
Φυσικά τσιμέντα	>1,1	Έως και 45%

Όσο πιο υψηλός είναι ο CI, τόσο πιο μικρό είναι το ποσοστό της διαθέσιμης ελεύθερης ασβέστου (CaO) και το αντίστροφο. Το ποσοστό του ελεύθερου CaO είναι ιδιαίτερα κρίσιμο για μια κονία φυσικής υδραυλικής ασβέστου υψηλού βαθμού υδραυλικότητας, αφού στις δυο άλλες μορφές μόνο ένα ποσοστό 20-60% του συνολικού CaO συνενώνεται χημικά, αφήνοντας έτσι αρκετές ποσότητες αερικής φάσης ελεύθερες για ενυδάτωση (Τριανταφύλλου 2011 και βιβλιογραφίες εντός).

Η διάκριση μεταξύ των διάφορων τύπων φυσικών υδραυλικών ασβέστων πραγματοποιείται όχι μόνο σύμφωνα με το **βαθμό της υδραυλικότητας** (χαμηλής-μέσης-

υψηλής), αλλά και σύμφωνα με το πώς η ιδιότητα αυτή εκφράζεται μέσω της **ανάπτυξης αντοχής** σε ένα πρότυπο κονίαμα. Τα κονιάματα που χρησιμοποιούνται για την κατάταξη έχουν επιλεγεί ώστε να αναπτύσσουν σημαντική αντοχή με μικρότερη δυνατή διακύμανση, εντός ενός περιορισμένου χρονικού ορίου (EN 459-1, 2010). Με τον τρόπο αυτό το πρότυπο κονίαμα, ταξινομεί τις υδραυλικές ασβέστους σε τρεις ποιότητες NHL 2, NHL 3.5 και NHL 5. Ο αριθμός που έπεται της ονομασίας αναφέρεται στην ελάχιστη τιμή αντοχής σε δοκιμή ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης του κονιάματος μετά από την πάροδο 28 ημερών (τα όρια αντοχών που ορίζει το πρότυπο είναι $2 \div 7$, $3.5 \div 10$ και $5 \div 15$ N/mm², αντίστοιχα).

1.1.4 Φυσικό τσιμέντο

Το “φυσικό τσιμέντο” (ή ρωμαϊκό τσιμέντο) κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1796 από τον James Parker και είχε ευρεία χρήση κυρίως στο χώρο της αρχιτεκτονικής αλλά και σε μεγάλα τεχνικά έργα (φράγματα, λιμάνια κ.α.) κατά τη διάρκεια του 19^{ου} έως και τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, όπου μετέπειτα αντικαταστάθηκε από τα τσιμέντα τύπου Portland. Σε αντίθεση με το τσιμέντο Portland, τα φυσικά τσιμέντα παραγόntonταν από την έψηση μιας πρώτης ύλης που ήταν ένα πέτρωμα και όχι ένα μίγμα πρώτων υλών, στο οποίο η μοναδική επεξεργασία που γινόταν πριν το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας σε σχετικά ήπιες συνθήκες έψησης, ήταν η μείωση της αρχικής του κοκκομετρίας σε μικρά θραύσματα (Hughes *et al.* 2009).

Αν και τα γενικά χαρακτηριστικά της παραγωγής είναι όμοια, εν τούτοις τα φυσικά τσιμέντα δε θεωρούνται φυσικές υδραυλικές άσβεστοι. Ένα φυσικό τσιμέντο περιέχει ελάχιστα ποσοστά ελευθέρως ασβέστου και κατά συνέπεια το τελικό προϊόν πρέπει να λειοτριβηθεί, σε αντίθεση με την περίπτωση των φυσικών υδραυλικών ασβέστων όπου ακολουθείται η διαδικασία της φυσικής ενυδάτωσης μετά την έψηση (slaking process), η οποία οδηγεί σαν μηχανισμός σε διόγκωση και εν συνεχεία θρυμματισμό των προϊόντων της έψησης (Sommain, 2006).

Τα αποτελέσματα μελετών με αντικείμενο τα δομικά στοιχεία πολλών ιστορικών και μνημειακών κατασκευών στην Ευρώπη, στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν κονίες φυσικών τσιμέντων για την παρασκευή κονιαμάτων και ενεμάτων, έδειξε πως τα υλικά αυτά μπορούν

να ταξινομηθούν ανάλογα με το χρόνο πήξης τους σε δυο κύριες κατηγορίες (Varas *et al.* 2005):

- Φυσικά τσιμέντα ταχείας πήξης (Rapid Setting Natural Cements / RNC): Τα συγκεκριμένα τσιμέντα παρασκευάζονταν με χρήση μαργών με χαμηλό περιεχόμενο σε αργιλικά συστατικά (25-30 %). Οι θερμοκρασίες έψησης κυμαίνονταν μεταξύ 1000 °C και 1200 °C, για 12h έως 20h. Τα τσιμέντα αυτά ήταν πλούσια σε άσβεστο και έπηζαν γρήγορα.
- Φυσικά τσιμέντα αργής πήξης (Slow Setting Natural Cements / SNC): Μάργες με υψηλό αργιλικό περιεχόμενο (40 %) χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες για την παραγωγή των κονιών αυτών. Η ασβεστοποίηση διαρκούσε 8-12 ώρες σε θερμοκρασίες από 800 °C έως 1000 °C. Τα συγκεκριμένα τσιμέντα ήταν πλούσια σε πυρίτιο και έπηζαν πιο αργά (0.5h έως 12h).

Το κοινό τσιμέντο Portland, είναι ένα γκρίζο λεπτομερές υλικό, που προκύπτει από τη λειοτρίβηση του τελικού προϊόντος της παραγωγικής διαδικασίας σε μία τσιμεντοβιομηχανία, που ονομάζεται κλίνκερ, σε συνάλεση με διαφορετικά ποσοστά γύψου.

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου, είναι ένα μείγμα που αποτελείται κυρίως από ασβεστόλιθο και άργιλο με αναλογία περίπου 75% ασβεστόλιθο (CaCO_3) και 25% άργιλο, που λέγεται φαρίνα. Η άργιλος αυτή περιέχει οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), οξείδιο του πυριτίου (SiO_2), οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και νερό H_2O . Το μείγμα αυτό μπορεί να περιέχει επίσης μικρές ποσότητες χαλαζιακών πετρωμάτων, σιδηρομεταλλευμάτων, βωξίτη κ.α. (Wendehorst, 1977).

Μετά από την ξήρανση και την άλεση, το λεπτόκοκκο και ομοιογενές μείγμα άμμου ψήνεται σε θερμοκρασία ~1450°C, μέχρι να σχηματιστεί ένα υλικό γκριζοπράσινου χρώματος σε μορφή σφαιριδίων με διάμετρο 10-25mm. Το υλικό αυτό, το οποίο παρουσιάζει υαλώδη επιφανειακή επίτηξη, είναι διεθνώς γνωστό ως κλίνκερ τσιμέντου (Τσακαλάκης, 2010).

Τα βασικά ορυκτολογικά συστατικά του “κλίνκερ” ενός τσιμέντου κατά την παραγωγική διαδικασία των τσιμέντων Portland συνίστανται κύρια από ασβεστοπυριτικές ενώσεις όπως το πυριτικό τριασβέστιο (αλίτης C_3S) και το πυριτικό διασβέστιο (βελίτης C_2S) και δευτερευόντως από το αργιλικό τριασβέστιο (C_3A) και το σιδηροαργιλικό τετρασβέστιο (C_4AF

– φάση φερρίτη). Στον αντίποδα, οι κονίες των φυσικών τσιμέντων παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην ορυκτολογική σύσταση των κονιών που προκύπτουν, μετά από την έψηση της πρώτης ύλης σε θερμοκρασίες σημαντικά μικρότερες από τους 1450 °C όπου λαμβάνει χώρα η παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου.

Πίνακας 2: Συμβολισμοί φάσεων κλίνκερ στην χημεία τσιμέντου (πχ. Τσακαλάκης, 2010)

Συμβολισμός στην χημεία τσιμέντου	Χημική Φόρμουλα	Ονομασία	Ορυκτή φάση
C_3S	$3CaO \cdot SiO_2$	πυριτικό τριασβέστιο	Αλίτης
C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$	πυριτικό διασβέστιο	Βελίτης
C_3A	$3CaO \cdot Al_2O_3$	αργιλικό τριασβέστιο	Σελίτης
C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	σιδηροαργιλικό τετρασβέστιο	Φερρίτης

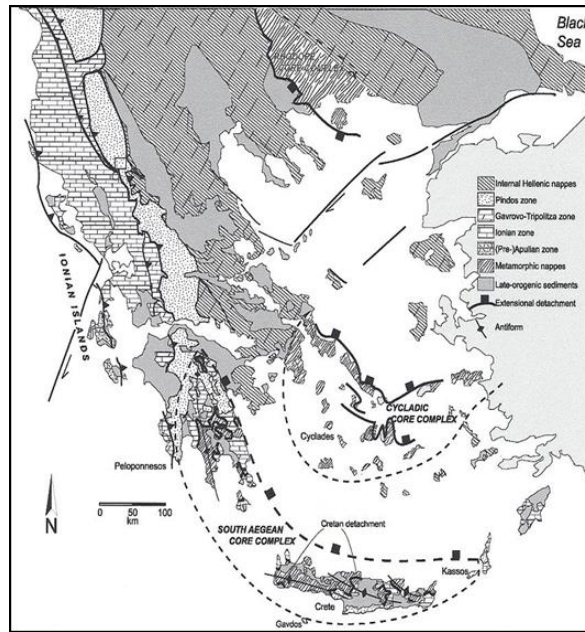
Πιο συγκεκριμένα πέρα από τις σημαντικά υψηλές τιμές περιεκτικότητας στην υδραυλική φάση του πυριτικού διασβεστίου (C_2S), περιέχουν και άλλες ασβεστοπυριτικές ορυκτολογικές φάσεις όπως βολλαστονίτης (CS) και ρανκινίτης (C_3S_2), ασβεστοαργιλοπυριτικές φάσεις όπως ο γκελενίτης (C_2AS), αλλά και φάσεις που απαντώνται και σε τσιμέντα τύπου Portland όπως το αργιλικό τριασβέστιο (C_3A) και ο φερρίτης (C_4AF – ορυκτολογική φάση του μπραουνμυλλερίτη). Ειδικά η παρουσία της ορυκτής φάσης του γκελενίτη σε κονίες φυσικών τσιμέντων, είναι ιδιαίτερα ενδεικτική της διαφοροποίησης των υλικών αυτών σε σχέση με τη σύσταση ενός κλίνκερ τσιμέντου, καθώς η φάση αυτή σχηματίζεται σε συνθήκες έψησης μικρότερες των 1200 °C, ενώ το εύρος σταθερότητάς της κυμαίνεται μεταξύ των 900 και 1150°C (Callebaut *et al.* 2001, Weber *et al.* 2007).

Τα τελευταία χρόνια έχει επανέλθει στο προσκήνιο η έρευνα πάνω στην παραγωγή και τη χρήση τέτοιων υλικών, στο χώρο των κατασκευών (Gosselin, 2009). Ειδικά σε εργασίες συντήρησης - αναστήλωσης ιστορικών μνημείων δίδεται εξαιρετική έμφαση στη χρησιμοποίηση συμβατών υλικών συντήρησης, ως προς τα αρχικά υλικά των κατασκευών. Μηχανικοί, αρχιτέκτονες αλλά και συντηρητές αναζητούν συνδεδετικά υλικά τα οποία να εκπληρώνουν τα ίδια κριτήρια λειτουργικότητας και συμπεριφοράς όπως οι αρχικές συνδεδετικές κονίες (Edison 2007). Επιπλέον, το ενδιαφέρον για τις φυσικές υδραυλικές κονίες και τα φυσικά τσιμέντα οφείλει την εμφάνισή του και στις προσδοκίες των επιστημόνων για εξοικονόμηση σημαντικών ποσοτήτων ενέργειας που προκύπτουν από την παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή τους (Triantafyllou & Komnitsas 2004).

1.2: Γεωλογικό Υπόβαθρο

1.2.1 Γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης

Η Γεωλογία της Νήσου Κρήτης συνδέεται άμεσα με τη συνολική δομή του Ελλαδικού χώρου, η οποία χωρίζεται σε διάφορες γεωτεκτονικές ζώνες με γενική διεύθυνση στο ηπειρωτικό χώρο ΒΔ-ΝΑ. Η Κρήτη βρίσκεται στη ράχη του Ελληνικού τόξου, το οποίο εκτείνεται από τη Δυτική Ελλάδα διαμέσου των Κυθήρων, της Κρήτης, της Κάσου και της Καρπάθου έως τη Ρόδο (Petereck and Schwarze 2004). Το λεγόμενο “Ελληνικό τόξο” ή “τόξο του Αιγαίου”, χαρακτηρίζεται από μια επιμήκη δομή τεκτονικής τάφρου και συνδέει τις τεκτονικές δομές των Ελληνίδων οροσειρών με αυτές των Ταυρίδων στη νότια Τουρκία (**Εικόνα 1**). Η γεωλογική δομή της Νήσου παρουσιάζει ιδιαίτερη πολυπλοκότητα και είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τα αλληπάλληλα γεγονότα αλπικής καλυμματικής τεκτονικής και νεοτεκτονικής δράσης, τα οποία λειτούργησαν στον ευρύτερο χώρο της κατά τη διάρκεια της γεωλογικής της ιστορίας και τα οποία συνδέονται με την εξελικτική διεργασία σύγκλισης των λιθοσφαιρικών πλακών Ευρασίας και Αφρικής στο χώρο της Ανατολικής Μεσογείου, από το Ιουρασικό μέχρι και σήμερα και την προοδευτική οπισθοχώρηση του ορίου της (πχ. Angelier 1976, Bonneau 1984, Mountrakis 2006, Kiliyas *et al.* 2010, Ring *et al.* 2010).



Εικόνα 1: Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος με τη θέση της Κρήτης ως μέρους του τόξου του Αιγαίου (Bornovas & Rontogianni – Tsiabaou 1983)

Τα χαρακτηριστικά αλληπάλληλα επωθημένα τεκτονικά καλύμματα της Νήσου τα οποία εμφανίζουν “λεπιοειδή” ανάπτυξη, αποτελούν διαφορετικές τεκτονικές ενότητες που δομούν την Κρήτη και αποτελούν λιθοστροματωγραφικές ομάδες που συγκροτούνται από διαφορετικούς λιθολογικούς σχηματισμούς, που διαφέρουν τόσο στην αρχική τους παλαιογραφική προέλευση και εξάπλωση, όσο και στη σύσταση και το βαθμό μεταμόρφωσής τους. Το σύνολο αυτό των καλυμμάτων, ανάλογα με την τεκτονομεταμορφική τους εξέλιξη, διακρίνεται σε δυο ομάδες (Παυλάκη 2006): (α) στην ομάδα των ανώτερων καλυμμάτων (ή στην ανώτερη πλάκα), που δεν έχουν υποστεί Καινοζωική μεταμόρφωση και (β) στην ομάδα των κατώτερων καλυμμάτων (ή στην κατώτερη πλάκα), που έχει υποστεί μεταμόρφωση υψηλών πιέσεων/χαμηλών θερμοκρασιών κατά το Κατώτερο Μειόκαινο (Seidel *et al.* 1982). Οι δύο ομάδες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ένα κύριο εφελκυστικό ρήγμα απόσπασης (Kilias *et al.* 1994, Fassoulas 1999). Μεταξύ των ενοτήτων αυτών υπάρχουν κανονικά ρήγματα, μέρος των οποίων καλύπτονται από **Νεογενή ιζήματα**. Οι εφελκυστικές τάσεις που έλαβαν χώρα στην περιοχή της Κρήτης, ως αποτέλεσμα της δράσης αυτών των μεγάλων ρηγμάτων, είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων βυθισμάτων που πληρώθηκαν με ιζήματα του Νεογενούς και αποτελούν τις Νεογενείς λεκάνες – αποθέσεις της Νήσου.

Στην πάροδο των ετών οι διάφορες ερευνητικές ομάδες αλλά και μεμονωμένοι ερευνητές, στην προσπάθεια τους να καταγράψουν και να περιγράψουν συστηματικά τις ιδιομορφίες των διαφόρων αυτών ενοτήτων που δομούν τη Νήσο, εισήγαγαν έναν πολύ μεγάλο αριθμό ονοματολογιών που μόνο οι απόλυτα ειδικοί μπορούν να διακρίνουν τις ιδιομορφίες και τις διακριτές διαφορές. Μόνο για την τεκτονικά κατώτερη ενότητα, που δομεί το μεγαλύτερο ποσοστό της Νήσου, έχουν χρησιμοποιηθεί όροι όπως, Talea Ori – Serie, Ida Zone, Talea Ori-Gruppe, Plattenkalk – Serie και ενότητα/ζώνη Κρήτης - Μάνης. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος προτάθηκε ο όρος **Ομάδα των Πλακωδών Ασβεστόλιθων** (Plattenkalk-Gruppe), μετά από τη συρραφή εργασιών όπου τεκμηριώθηκε η αναγκαιότητα της εισαγωγής μίας ενιαίας ονοματολογίας βασισμένης σε λιθοστρωματογραφικά κριτήρια (Manutsoglu *et al.* 1995).

1.2.2 Νεογενείς αποθέσεις της Κρήτης

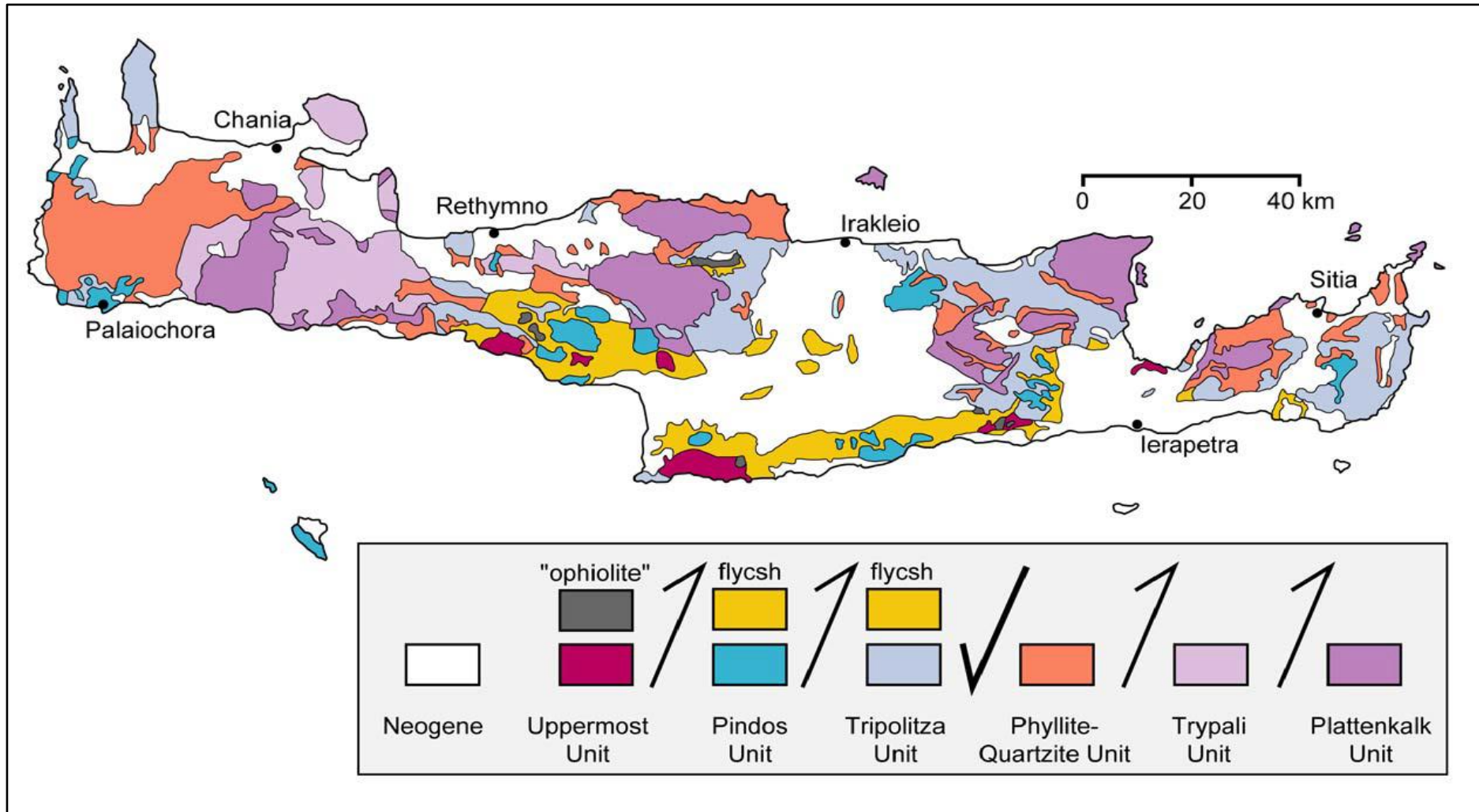
Το **Νεογενές** και το Τεταρτογενές καλύπτουν χρονικά τα τελευταία 25 εκατομμύρια χρόνια του Καινοζωικού αιώνα. Το Νεογενές χωρίζεται σε δυο εποχές, το **Μειόκαινο** και το **Πλειόκαινο**, με τη διάκριση στις εποχές αυτές να βασίζεται κυρίως σε παλαιοντολογικά δεδομένα. Κατά το κατώτερο Μειόκαινο μετά τις επωθήσεις των διαφόρων ενοτήτων πάνω στα πετρώματα της αυτόχθονης ενότητας, δημιουργήθηκαν πεδία τάσεων τα οποία είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων ρηγμάτων με κύριες διευθύνσεις Β-Ν και Α-Δ. Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκαν μεγάλα βυθίσματα στα οποία άρχισαν να αποτίθενται τα υλικά της διάβρωσης των αναδυθέντων πετρωμάτων. Οι κυριότερες λεκάνες που πληρώθηκαν με ιζήματα του Νεογενούς συναντώνται κατά μήκος της βόρειας ακτογραμμής (επαρχίες Χανίων και Ρεθύμνου), στο Ηράκλειο (Heraklion depression), στη Μεσαρά, μεταξύ Αγίου Νικολάου και Ιεράπετρας και στην περιοχή της Σητείας (Ανατολική Κρήτη). Διάσπαρτες προεξοχές βρίσκονται σε όλο το νησί (**Εικόνα 2**).

Τα ιζήματα Νεογενούς (Πλειοκαινικά – Μειοκαινικά) και Πλειστοκαινικής ηλικίας αναπτύσσονται σε μεγάλες εκτάσεις στο σύνολο της Κρήτης, καταλαμβάνοντας το ένα τρίτο περίπου της έκτασης του νησιού. Επικάθονται ασύμφωνα στους αλπικούς σχηματισμούς και αποτελούνται από ιζήματα χερσαίας, ποτάμιας, υφάλμυρης και θαλάσσιας φάσης. Παρουσιάζουν ανομοιομορφία τόσο ως προς την ηλικία τους όσο και ως προς τη λιθολογία

τους (Τριανταφύλλου 2011). Τα Τεταρτογενή ιζήματα είναι τοποθετημένα πάνω σε όλους τους υπόλοιπους σχηματισμούς και αποτελούνται από χερσαίες, θαλάσσιες έως λιμνοθαλάσσιες αποθέσεις άμμων, κροκάλων, αργίλων και χολικών ασύνδετων έως ελαφρά συγκολλημένων (Κριτσωτάκης 2009).

Πάνω από εξήντα λιθοστρωματογραφικές ενότητες του Νεογενούς έχουν αναγνωριστεί σε πλήθος εργασιών με σκοπό την κατανόηση της τεκτονική και γεωδυναμικής εξέλιξης της Κρήτης (Dermitzakis 1969, Freudenthal 1969, Meulenkamp 1969, De Bruijn *et al.* 1971, Sissingh 1972; Gradstein 1973, Zachariasse 1975, Fortuin 1977, Meulenkamp 1979).

Οι εργασίες αυτές μελέτησαν λεπτομερώς τη στρωματογραφία των Μειοκαινικών και Πλειοκαινικών αποθέσεων και αποτέλεσαν τη βάση με την οποία οι ενότητες αυτές ταξινομήθηκαν σε έξι ομάδες σχηματισμών, οι περισσότερες εκ των οποίων μπορούν να αναγνωριστούν σε ολόκληρο το νησί: την ομάδα της Πρίνα, του Τεφελίου, των Βρυσών, του Ελληνικού, του Φοινικιά και της Αγίας Γαλήνης (πχ. Meulenkamp 1979, **Εικόνα 3**).

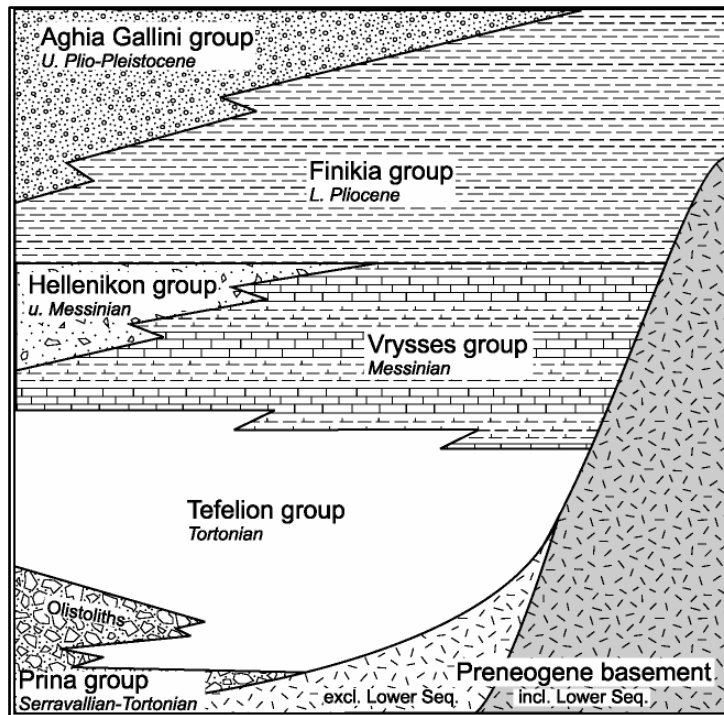


Εικόνα 2: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Κρήτης, όπου απεικονίζονται οι περιοχές των Νεογενών και Τεταρτογενών αποθέσεων (Rahl *et al.* 2004).

- **Ομάδα Πρίνα:** Εμφανίζεται στην ανατολική Κρήτη και πρόκειται για τα πρώτα μεταλλικά ιζήματα που δημιουργούνται κατά το Μέσο/Ανω Μειόκαινο.
- **Ομάδα Τεφελίου:** Η Ομάδα αποτελείται από μη συμπαγοποιημένους χερσαίους κλαστικούς σχηματισμούς οι οποίοι υπέρκεινται της ομάδας Πρίνα ή του Αλπικού υπόβαθρου και υπόκεινται των ανθρακικών στρωμάτων της Ομάδας Βρύσες. Η Ομάδα Τεφελίου καλύπτει στρωματογραφικά την περίοδο από το Σερραβάλλιο μέχρι το Ανώτερο Τορτόνιο και αποτελείται από τρεις επί μέρους σχηματισμούς:
 - i. Σχηματισμός Βιάννου
 - ii. Σχηματισμός Σκινιά
 - iii. Σχηματισμός Αμπελούζου
- **Ομάδα Βρύσες:** Βιοκλαστικοί, συχνά υφαλώδεις φυκώδεις-κοραλιογενείς ασβεστόλιθοι, οι οποίοι αποτελούν εν μέρει το πλευρικό ανάλογο τμήμα εναλλαγών στρωματοποιημένων και ομογενοποιημένων μαργών ρηχής θάλασσας. Σε μερικές θέσεις οι μάργες περιέχουν ενδιαστρώσεις γύψου. Η Ομάδα Βρύσες υπέρκειται της Ομάδας Τεφελίου, του προνεογενούς υποβάθρου και περιστασιακά της Ομάδας Πρίνα. Χαρακτηριστικός της Ομάδας Βρυσσών είναι ο σχηματισμός της Αγίας Βαρβάρας (Κεντρική Κρήτη, περιοχή νεογενούς λεκάνης του Ηρακλείου), ο οποίος αποτελείται γενικά από βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους, που αποτέθηκαν κατά την περίοδο του Ανώτερου Τορτονίου-Μεσσηνίου.
- **Ομάδα Ελληνικού:** Αποτελείται από ερυθρού χρώματος, χερσαία κροκαλοπαγή, ποταμό-λιμναίες, σχετικά λεπτόκοκκες ακολουθίες και κατά τόπους υφάλμυρες και λιμνοθαλάσσιες αποθέσεις με γύψο.
- **Ομάδα Φοινικιά:** Όλοι οι σχηματισμοί οι οποίοι αποτελούνται από ανοιχτής θάλασσας μάργες και αργίλους και οι οποίοι επικαλύπτουν την Ομάδα του Ελληνικού ή την Ομάδα των Βρυσσών. Πολύ συχνά οι μάργες περιέχουν λεπτοστρωματώδεις διατομίτες.
- **Ομάδα Αγίας Γαλήνης:** Αδρομερή, γενικά ερυθρού χρώματος, χερσαία χονδρόκοκκα κροκαλοπαγή και ψαμμίτες οι οποίοι επικαλύπτουν ή αποτελούν σε ορισμένα μέρη το πλευρικό ανάλογο των ιζημάτων της Ομάδας Φοινικιά. Η Ομάδα Αγίας Γαλήνης αντιπροσωπεύει την ανώτερη ενότητα Νεογενών πετρωμάτων της Κρήτης.

- **Πλειστόκαινο:** Δεν έχει γίνει καμία ουσιαστική υποδιαίρεση των θαλασσίων αναβαθμίδων και των ηπειρωτικών αποθέσεων του Πλειστοκαίνου.

Τα Πλειστοκαινικά ιζήματα υπέρκεινται ασύμφωνα των Νεογενών σχηματισμών.

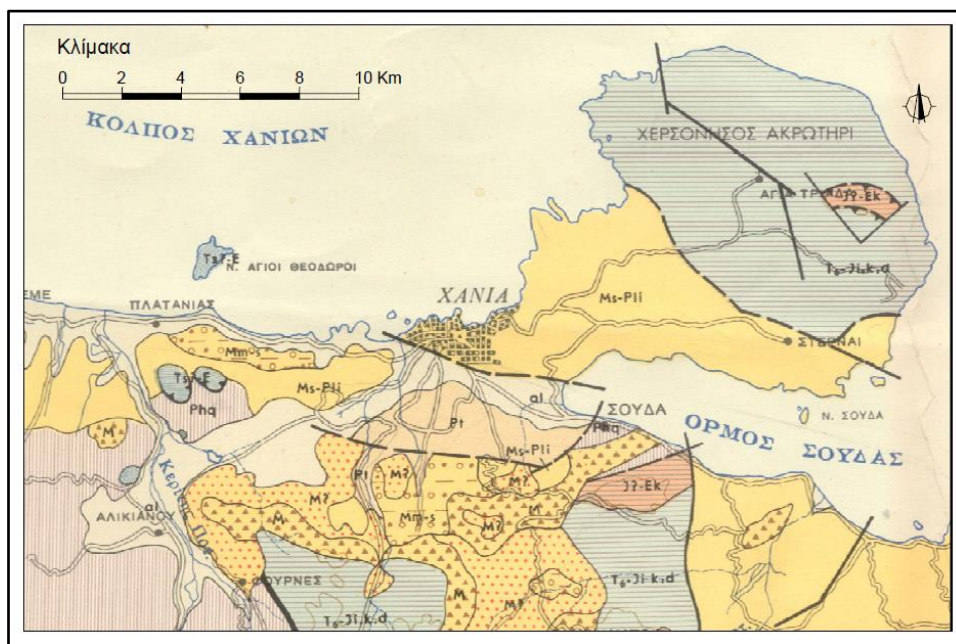


Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση της λιθοστρωματογραφίας των Ομάδων σχηματισμών Νεογενούς ηλικίας στη Νήσο Κρήτη (Hinsbergen & Meulenkaamp 2006).

Η κατάρρευση του οικοδομήματος των τεκτονικών καλυμμάτων και η ανάπτυξη των μεγάλων ρηγμάτων κατά τη Μειοκαινική περίοδο, οδήγησε στη διαμόρφωση συντεκτονικών λεκανών οι οποίες τροφοδοτήθηκαν με τα ιζήματα του Νεογενούς και προοδευτικά του Τεταρτογενούς, τα οποία και επικάθονται με στρωματογραφική ασυμφωνία πάνω στο προ-νεογενές υπόβαθρο (Freudenthal 1969, Meulenkaamp 1979, Κίλιας κ.α., 1983, Frydas & Keupp 1996).

Οι εργασίες των Freudenthal (1969), Meulenkaamp (1969), Dermitzakis (1969) και Gradstein (1973), κατέγραψαν με αρκετή λεπτομέρεια τη στρωματογραφία των σχηματισμών του Νεογενούς, ειδικότερα στις περιοχές των Χανίων, του Ρεθύμνου και του Αγίου Νικολάου. Για το σύνολο των σχηματισμών του Νεογενούς που απαντώνται στις διαφορετικές λεκάνες του νησιού, σημαντικές πληροφορίες έδωσαν οι εργασίες των Meulenkaamp *et al.* (1979) και

Meulenkamp (1969). Αποτέλεσμα της σύνθεσης των πληροφοριών από τις προαναφερθείσες μελέτες, αποτυπώνεται στην πρώτη σημαντική ενοποιημένη πληροφορία για τη γεωλογική δομή της Κρήτης (και συνεπακόλουθα και για τη τοποθέτηση των Νεογενών σχηματισμών στο νησί), που έγινε με τη δημιουργία του Γεωλογικού Χάρτη της Κρήτης (**Εικόνα 4**) από τους Creutzburg *et al.* (1977).



Εικόνα 4: Απόσπασμα του Γεωλογικού Χάρτη της Κρήτης (περιοχή Χανίων), της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών & Μεταλλευτικών Ερευνών / Ε.Α.Γ.Μ.Ε. (τέως Ι.Γ.Μ.Ε.) σύμφωνα με τον Creutzburg *et al.* (1977).

Στον χάρτη αυτόν οι Νεογενείς σχηματισμοί ομαδοποιούνται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες λιθοστρωματογραφικών εμφανίσεων, με κύριο κριτήριο την Γεωλογική περίοδο που αυτές τοποθετούνται στο Μετα-ορογενετικό περιβάλλον της Κρήτης και είναι οι ακόλουθες (βλέπε: **Εικόνα 4**):

- **Μέσο Μειόκαινο (M):** Αδρομερή λατυποπαγή (ασβεστολιθικές λατύπες ποικίλης προελεύσεως και ηλικίας) και λατυποπαγείς ασβεστόλιθοι.
- **Μέσο έως Ανώτερο Μειόκαινο (Mm-s/br):** Ηπειρωτικές αποθέσεις που περιλαμβάνουν ποτάμια και λιμναία ιζήματα: κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, άργιλοι, λιγνίτες. Ασβεστολιθικά λατυποπαγή και συγκολλημένοι χάλικες ποικίλης συνθέσεως, άμμοι, άργιλοι και μάργες υφάλμυρης και θαλάσσιας φάσεως (br).

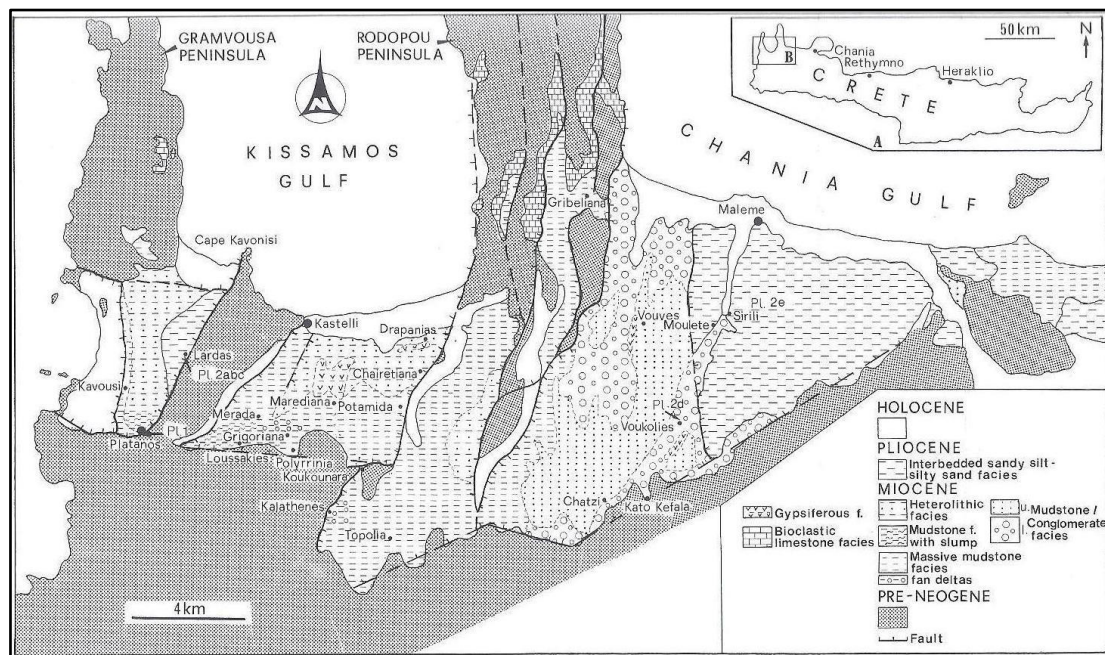
- **Ανώτερο Μειόκαινο – Κατώτερο Πλειόκαινο (Ms-Pli):** Βιοκλαστικοί και υφαλογενείς ασβεστόλιθοι εναλλασσόμενοι με λευκές και κιτρινωπές φυλλώδεις ή ομοιογενείς μάργες.
- **Πλειόκαινο (Pl):** Κυρίως λευκές έως κιτρινωπές, μερικώς λεπτοστρωματώδεις θαλάσσιες μάργες και βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι.

1.2.3 Νεογενείς σχηματισμοί της Π.Ε. Χανίων

Η Περιφερειακή Ενότητα (Π.Ε.) των Χανίων χωρίζεται σε 5 περιοχές: Κυδωνίας, Αποκορώνου, Κισάμου, Σελινού και Σφακίων. Οι Νεογενείς αποθέσεις των Χανίων συναντώνται σε σχετικά χαμηλά, λοφώδη παραλιακά πεδία κατά μήκος της βόρειας ακτογραμμής, σχεδόν εντελώς περιορισμένα στις περιοχές **Αποκορώνου**, **Κυδωνίας** και **Κισάμου**. Στα νότια της Π.Ε., οριοθετούνται από τα απότομα βουνά της οροσειράς των Λευκών Όρων, τα οποία αποτελούνται από τεκτονικά έντονα διαταραγμένα στρώματα ηλικίας από Τριαδικό έως Κρητιδικό. Αντιθέτως, τα Νεογενή στρώματα έχουν επηρεαστεί ελάχιστα από τις τεκτονικές κινήσεις.

Τα Νεογενή ιζήματα της Π.Ε. Χανίων συναντώνται σε τέσσερις λεκάνες: του **Πλατάνου**, του **Καστελίου**, του **Μάλεμε** (ευρύτερη περιοχή Βουκολιών) και της επαρχίας **Αποκορώνου** (**Εικόνες 5 & 6**). Ο Freudenthal (1969) χαρτογράφησε έξι κύριους Νεογενείς σχηματισμούς. Αρχικά, ο σχηματισμός **Ρόκα** που τοποθετείται στη βάση της ακολουθίας, υπερκαλύπτει το προ-Νεογενές υπόβαθρο. Στο νοτιοανατολικό μέρος της λεκάνης Καστελίου, ο σχηματισμός ηλικίας Τορτονίου του **Κουκουνάρα** επικαλύπτει και διαπερνά πλευρικά στο σχηματισμό Ρόκα (Meulenkamp *et al.* 1979, Frydas 1993), ενώ επικαλύπτεται πλευρικά στον σχηματισμό **Κισάμου** (Zachariasse 1975). Ο σχηματισμός **Χατζή** στην λεκάνη του Μάλεμε είναι σύγχρονος με το σχηματισμό Κισάμου και έχει φάσεις όπου απαντάται γύψος κοντά στη βάση του. Ο σχηματισμός Κισάμου αποτελείται από μπλε έως γκρι συμπαγείς αργίλους και μάργες, εναλλασσόμενους από μερικούς συμπαγείς (ή graded) ψαμμίτες, καλκαρενίτες και οργανικούς ασβεστόλιθους. Στο σχηματισμό **Χατζή** καφέ έως κοκκινωπά πολύμικτα κροκαλοπαγή εναλλάσσονται με λεπτά στρώματα από καφέ λαμινοειδείς αμμώδεις αργίλους και αμμώδεις μάργες (Kontopoulos *et al.* 1996).

Ο σχηματισμός των **Χαιρεθιανών** (Ομάδα Βρυσσών) αναπτύχθηκε πλευρικά και πάνω από τους προαναφερθέντες τέσσερις σχηματισμούς. Αποτελείται από εναλλασσόμενα στρώματα ομογενών (non-laminated) και λαμινοειδών μαργών (laminated marls) του Νεότερου Μεσσηνίου, αρκετές εναλλαγές από κιτρινωπούς έως έντονους ασβεστόλιθους και μερικά πολύ λεπτά στρώματα ψαμμίτη (Freudenthal 1969). Στη βάση του σχηματισμού αυτού παρατηρείται μια φάση που περιέχει αποθέσεις γύψου. Η παρουσία διατόμων και πυριτιόσπογγων (*silicoflagellates*) στις μάργες της λεκάνη Καστελίου, υποδεικνύουν ηλικία Μεσσηνίου *Dictyocha fibula* subzone) (Frydas 1987). Ο συγκεκριμένος σχηματισμός αναφέρεται από τον Meulenkamp (1969) ως σχηματισμός Μυλοποτάμου, στη μελέτη του για τη στρωματογραφία των Νεογενών ιζημάτων της επαρχίας του Ρεθύμνου. Η συγκεκριμένη περιοχή που ανήκει στη **λεκάνη Αποκορώνου** αποτελείται επίσης από μια αλληλουχία από λαμινοειδείς και μη λαμινοειδείς μάργες, με σταδιακή ανοδική μετάβαση από το παλαιότερο στο πιο σύγχρονο και έντονο όριο στη βάση λαμινοειδών ιζημάτων.



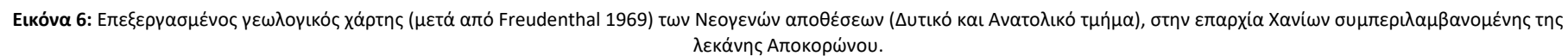
Εικόνα 5: Γεωλογικός χάρτης της Βορειοδυτικής Κρήτης, που δείχνει τα Νεογενή ιζήματα των Λεκανών Πλάτανου, Καστελίου και Μάλεμε (Kontopoulos *et al.* 1996).

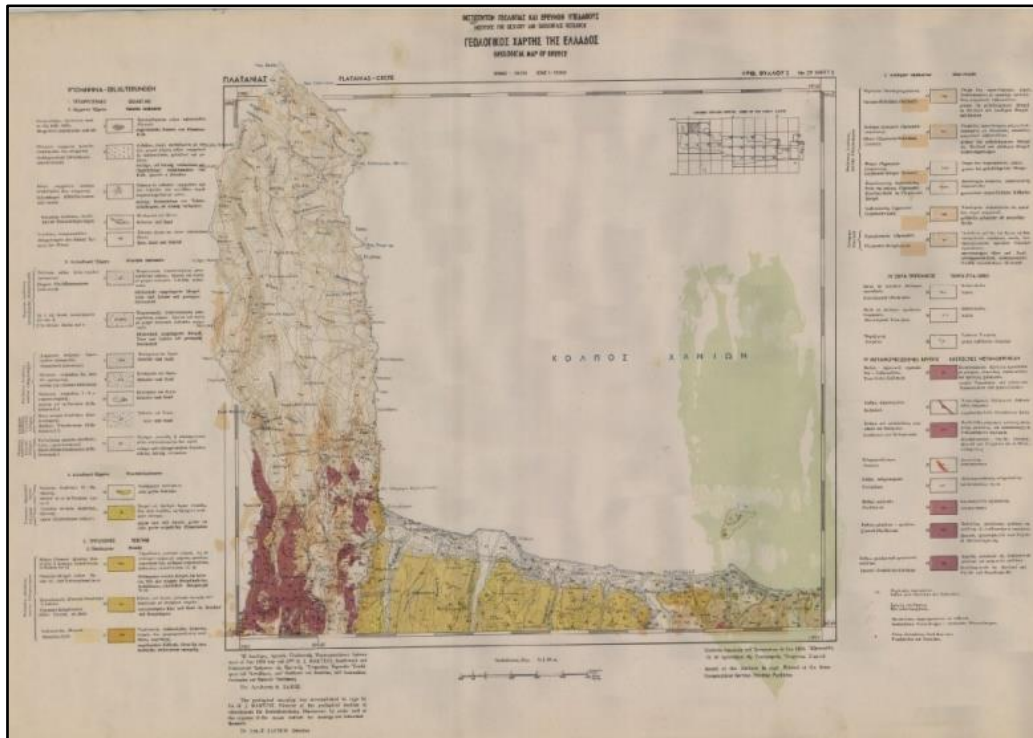
Το ανώτατο μέρος της Νεογενούς ακολουθίας, ο σχηματισμός Πλειοκαινικής ηλικίας του **Ταυρωνίτη** (από Frydas 1993), υπερκαλύπτει τους σχηματισμούς του Κισάμου και των Χαιρεθιανών και βρίσκεται στη λεκάνη Πλάτανος στο Προ-Νεογενές υπόβαθρο. Σύμφωνα με

τον Freudenthal (1969) το χαμηλότερο μέρος του σχηματισμού αυτού αποτελείται κυρίως από λευκές, συμπαγείς μάργες και αμμώδεις μάργες. Το μεσαίο τμήμα αποτελείται από λευκές άμορφες μάργες και αμμώδεις μάργες.

Σύμφωνα με τον Meulenkamp (1979), οι άμμοι και οι μάργες ανοιχτής θάλασσας του Κατώτερου Πλειόκαινου του επονομαζόμενου Σχηματισμού Ζουνάκι, τοποθετήθηκαν στην ίδια περιοχή με τον Σχηματισμό Ταυρωνίτη (Λεκάνη Μάλεμε) και όπως αναφέρεται από τον Frydas (1993) ανήκουν στην Ομάδα νεογενών σχηματισμών του Φοινικιά. Το υψηλότερο μέρος του σχηματισμού αποτελείται από λευκές μάργες με ταυτόχρονη παρουσία καλής διαβάθμισης αδρόκοκκων παρεμβολών από κλαστικά τεμάχια που υποδεικνύουν επανατοποθέτηση από βαρυτικά ρεύματα (Meulenkamp 1979).

Στον πρώτο γεωλογικό χάρτη που εκδόθηκε από το Ελληνική Αρχή Γεωλογικών & Μεταλλευτικών Ερευνών / Ε.Α.Γ.Μ.Ε (τέως Ι.Γ.Μ.Ε.) το έτος 1956 -και επρόκειτο για το Φύλλο «Πλατανιάς» (**Εικόνα 7**)- οι νεογενείς σχηματισμοί που βρίσκονται στη λεκάνη του Μάλεμε περιγράφονται ως **Μάργες Πλατανιά (trm)**, με ηλικία που τοποθετείται στο Πλακέντιο (Ανώτερο Πλειόκαινο).





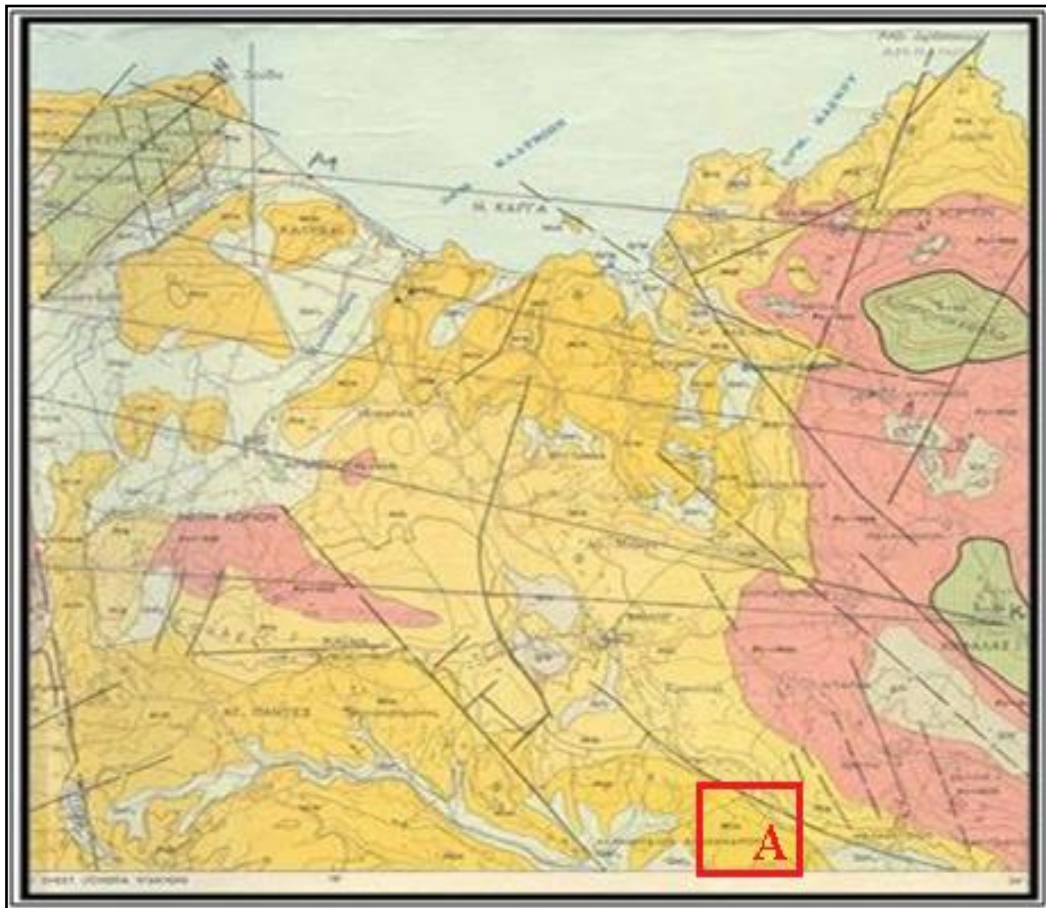
Εικόνα 7: Γεωλογικός χάρτης του Ε.Α.Γ.Μ.Ε (πρώην Ινστιτούτο Γεωλογίας και Έρευνας Υπεδάφους / Ι.Γ.Ε.Υ.), φύλλο Πλατανιάς, κλίμακα 1:50000 (Martini 1956).

Στην περιοχή που οριοθετεί τη λεκάνη του Καστελίου, οι σχηματισμοί σύμφωνα με τα όσα περιγράφονται στο Γεωλογικό χάρτη του Ε.Α.Γ.Μ.Ε. (τέως Ι.Γ.Μ.Ε.) Φύλλο «Καστέλι», τοποθετούνται στο Μέσο Μειόκαινο και αποτελούνται κατά κύριο λόγο από τις ακόλουθες στρωματογραφικές ενότητες:

- **Μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι (Mi/mk):** συμπαγείς, υπόφαιοι έως υποκίτρινοι της σειράς *Clypeaster*.
- **Μάργαι (Mi/m):** λευκές, υποκίτρινες και στα βαθύτερα στρώματα πρασινόφαιοι, κατ' εναλλαγή μετά μαργαϊκών ψαμμιτών και τραπεζών εκ μαργαϊκών ασβεστολίθων. Κατά θέσεις εμφανίσεις γύψου (G).

Τέλος, στη Νεογενή λεκάνη που βρίσκεται στο Ανατολικό μέρος του Νομού στην περιοχή του **Αποκόρωνα**, κυριαρχούν δυο σχηματισμοί. Αυτοί του Ακρωτηρίου και των Χαιρεθιανών με Μειοκαινική ηλικία, που διαφέρουν ως προς το είδος των ιζημάτων που περιλαμβάνουν (**Εικόνες 6 & 8**). Σύμφωνα με το Γεωλογικό χάρτη της Ελλάδας του Ε.Α.Γ.Μ.Ε. (τέως Ι.Γ.Μ.Ε.) κλίμακας 1:50.000, Φύλλο Χανιά (Καραγεωργίου & Τσαϊλά-Μονόπωλη 1971), ο σχηματισμός

του Ακρωτηρίου περιλαμβάνει κυρίως **Μαργαϊκούς ασβεστόλιθους (Mik)**; που αποτελούνται από συμπαγείς βιοκλαστικούς, λευκοκίτρινους έως λευκότεφρους, παχυστρωματώδεις έως άστρωτους, ψαμμιτομαργαϊκούς & μαργαϊκούς ασβεστόλιθους που εγκλείουν θαλάσσια απολιθώματα, καθώς επίσης και μικροπανίδα. Η εμφάνιση αυτή υπέρκειται των χαλαρών σχηματισμών της ψαμμιτομαργαϊκής σειράς (Mic) και κατά θέσεις αναπτύσσεται σε εναλλαγές με υπόλευκες ψαμμιτομάργες και **Μάργες (Mim)**; κιτρινόφαιες έως λευκοκίτρινες του σχηματισμού Μυλοποτάμου, πολλάκις σε εναλλασσόμενα στρώματα με μαργαϊκούς ψαμμίτες και πλακώδεις μαργαϊκούς ασβεστολίθους, που εγκλείουν απολιθώματα θαλάσσιων μαλακίων.



Εικόνα 8: Νεογενής λεκάνη **Αποκόρωνα**. Τμήμα από το γεωλογικό χάρτη του Ε.Α.Γ.Μ.Ε. (τέως Ι.Γ.Μ.Ε.). Φύλλο Χανιά (κλίμακα 1:50000) και θέση της περιοχής δειγματοληψίας (Ι.Γ.Μ.Ε. 1971).

1.3: Σκοπός και στόχοι της Διπλωματικής Εργασίας

Ο σκοπός και οι στόχοι της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση των χαρακτηριστικών τεσσάρων δειγμάτων ιζημάτων από τρεις Νεογενείς Λεκάνες της Κρήτης, με στόχο τη διερεύνηση της χρήσης τους ως πρώτες ύλες για την παραγωγή κονιών φυσικού τσιμέντου.

Πιο συγκεκριμένα, μέσω της αξιολόγησης του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων, τόσο όσον αφορά την ορυκτολογική του σύσταση όσο και τη χημική αλλά και την κοκκομετρία του, μπορούν να χαρακτηριστούν τα αρχικά δείγματα και να γίνει μια πρώιμη αξιολόγησή τους σχετικά με την καταλληλότητα τους. Τα πειράματα έψησης έχουν ως στόχο την αξιολόγηση της ορυκτολογικής σύστασης των παραγόμενων κονιών (ποιοτικής και ημιποσοτικής) και την μελέτη της επίδρασης των συνθηκών έψησης στο είδος και στα ποσοστά των παραγόμενων φάσεων. Τέλος, μέσω δοκιμών μηχανικής συμπεριφοράς μπορεί να γίνει αξιολόγηση των αντοχών που μπορούν να αναπτύξουν τα κονιάματα που προκύπτουν από την έψηση των πρώτων υλών και αν αυτές προσεγγίζουν τις τιμές των προϊόντων που υπάρχουν στο εμπόριο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.1: Γενικά

Στην παρούσα διπλωματική αξιολογήθηκαν τα χαρακτηριστικά τεσσάρων δειγμάτων ιζημάτων από τρεις Νεογενείς Λεκάνες της Κρήτης, με στόχο τη διερεύνηση της χρήσης τους ως πρώτες ύλες για την παραγωγή κονιών φυσικού τσιμέντου. Για την πραγματοποίηση των εργαστηριακών δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά από αναλυτικές τεχνικές, τα βασικά χαρακτηριστικά των οποίων αναφέρονται στο παρόν κεφάλαιο.

Αρχικά μελετήθηκε ο χημισμός και η ορυκτολογία τόσο των αρχικών δειγμάτων, όσο και του υπολείμματός τους μετά την επίδραση διαλύματος οξικού οξέος σε αυτά. Δόθηκε έμφαση στην αξιολόγηση του μη ανθρακικού περιεχομένου των Νεογενών σχηματισμών και για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε και μελέτη της κοκκομετρικής κατανομής του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων.

Σειρά πειραμάτων έψησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες από 900 °C έως και 1150 °C για χρονικό διάστημα 12 ωρών, οδήγησαν στην παραγωγή κονιών οι οποίες αξιολογήθηκαν ως προς τη σύστασή τους, με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (Powder X-ray Diffraction / PXRD) (ποιοτική και ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση). Εν συνεχεία, παρασκευάστηκαν εργαστηριακά δοκίμια κονιαμάτων σύμφωνα με τα αντίστοιχα πρότυπα, τα οποία ελέγχθηκαν ως προς τη μηχανική τους συμπεριφορά σε πρώιμο χρόνο ωρίμανσης (αντοχή σε κάμψη και μονοαξονική θλίψη στις 28 ημέρες).

Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα (4) αντιπροσωπευτικά δείγματα από τους Νεογενείς σχηματισμούς της Π.Ε. Χανίων που προέρχονται από τις Λεκάνες Καστελίου, Μάλεμε και Αποκόρωνα, αντίστοιχα. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε βάσει στοιχείων που αφορούν τη γεωλογία των περιοχών ενδιαφέροντος και ιδιαίτερα από δεδομένα προηγούμενων ερευνητικών εργασιών (Τριανταφύλλου 2011, Γκιόκα 2014). Χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων δειγμάτων (**Εικόνα 9**), είναι η συμπαγής μορφή τους και η ομοιομορφία του υλικού σχεδόν σε όλη τους την έκταση. Τα δείγματα από τις Λεκάνες Αποκόρωνα και Καστελίου έχουν μια λευκοκίτρινη απόχρωση, ενώ η απόχρωση του δείγματος από τη Λεκάνη του Μάλεμε είναι λευκή.

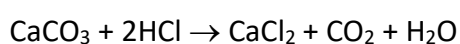


Εικόνα 9: Φωτογραφίες από τη μακροσκοπική παρατήρηση αντιπροσωπευτικών τεμαχίων από τα αρχικά δείγματα (Επάνω αριστερά: Λεκάνη Αποκόρωνα, Επάνω δεξιά: Λεκάνη Μάλεμε, Κάτω δεξιά: Λεκάνη Καστελίου Ι, Κάτω αριστερά Λεκάνη Καστελίου ΙΙ).

Όσον αφορά στη στρωματογραφία και στη γεωλογική τοποθέτηση των υπό εξέταση δειγμάτων, όσα προέρχονται από τις Λεκάνες του Καστελίου και του Αποκόρωνα ανήκουν στους σχηματισμούς Χαιρεθιανά και Μυλοποτάμου, αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι δυο αυτοί σχηματισμοί ταυτίζονται κατ' ουσία. Ανήκουν και οι δυο στην Ομάδα Βρυσών και απαρτίζονται κυρίως από εμφανίσεις λαμινοειδών και μη λαμινοειδών μαργών Μειοκαινικής ηλικίας. Στον αντίποδα, τα υλικά της δειγματοληψίας από τη Λεκάνη του Μάλεμε ανήκουν στο σχηματισμό του Ταυρωνίτη, ο οποίος στρωματογραφικά καλύπτει τα πετρώματα του σχηματισμού των Χαιρεθιανών, ανήκει στην Ομάδα Νεογενών σχηματισμών του Φοινικιά και τοποθετείται γεωλογικά σε μεταγενέστερη χρονικά περίοδο σε σχέση με τα υπόλοιπα ιζήματα, μιας και είναι ηλικίας Πλειοκαίνου.

2.2: Ασβεστιμετρία

Η μέθοδος της ασβεστιμετρίας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου ποσοστού ασβεστίτη (CaCO_3) σε ένα δείγμα. Για την εφαρμογή της μεθόδου στα δείγματα χρησιμοποιήθηκε ασβεστίμετρο τύπου Dietrich-Frueling (**Εικόνα 10**). Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη στηρίζεται στη μέτρηση του όγκου του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) που εκλύεται από την αντίδραση επίδρασης διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCl) στο δείγμα, σύμφωνα με την παρακάτω εξώθερμη αντίδραση:



Για την εκτέλεση του πειράματος χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HCl 1:3 και πρότυπο δείγμα ανθρακικού ασβεστίου υψηλής καθαρότητας.



Εικόνα 10: Ασβεστίμετρο τύπου Dietrich-Frueling

2.3: Μέθοδος διαχωρισμού αδιάλυτου υπολείμματος

Η μέθοδος διαχωρισμού αδιάλυτου υπολείμματος αποτελεί μια ήπια διαδικασία απομάκρυνσης των ανθρακικών συστατικών η οποία δεν προσβάλλει τα υπόλοιπα ορυκτά και ιδιαίτερα τα αργιλικά. Η διαδικασία αυτή κρίνεται απαραίτητη στην ανάλυση των λεπτομερών κλασμάτων νεογενών ασβεστολιθικών σχηματισμών (Πεχλιβάνογλου 1995), γιατί πραγματοποιείται αποσυσσώματωση των κόκκων των ορυκτών που βρίσκονται συγκολλημένοι με συνδετικό υλικό ασβεστιτικής ή/και οργανικής σύστασης. Επιπλέον, μειώνει όσο είναι δυνατόν την αλλοίωση της έντασης των ανακλάσεων των ορυκτών, εξαιτίας της σύμφυσης ή συγκάλυψης των κρυστάλλων από ασβεστιτικό υλικό και οξείδια μετάλλων. Τέλος, η μέθοδος χρησιμοποιείται για να μειωθούν όσο είναι δυνατόν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των κόκκων των ορυκτών, λόγω της παρουσίας οργανικού υλικού, που έχουν ως αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση των κόκκων.



Εικόνα 11: Διαδικασία διήθησης των δειγμάτων μετά την επίδραση διαλύματος οξικού οξέος

Αντιπροσωπευτική ποσότητα από τα αρχικά δείγματα των υλικών της παρούσας μελέτης θρυμματίστηκε με σφυρί και λήφθηκαν τεμάχια υλικού μικρότερα από 1 mm.

Για ήπια διαλυτοποίηση των δειγμάτων δημιουργήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα 0,5N οξικού οξέος ($C_2H_4O_2$) με προσθήκη 60,6-61ml οξικού οξέος σε φιάλη των 2000ml και συμπληρώνοντας το υπόλοιπο της φιάλης με απιονισμένο νερό (**Εικόνα 11**).

Αφού τα δείγματα ζυγίστηκαν σε ποτήρια ζέσεως των 2000ml, προστέθηκαν 400ml από το διάλυμα του οξικού οξέος και τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο. Στη συνέχεια, ανά διαστήματα προστέθηκε όπου ήταν αναγκαίο διάλυμα οξικού οξέος μέχρι τα δείγματα να πάρουν τη μορφή ιλύος. Μετά το πέρας της διαλυτοποίησης, διηθήθηκαν με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού και χωνιού. Αφού πρώτα ξεπλύθηκαν δύο φορές με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν τα άλατα που δημιουργήθηκαν από την αντίδραση του οξικού οξέος με το δείγμα, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για μια ημέρα και στη συνέχεια σε ξηραντήρα υπό κενό μέχρι να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να ζυγιστούν. Το ποσοστό του αδιάλυτου υπολείμματος προκύπτει από τη διαφορά του αρχικού βάρους και του βάρους του κατεργασμένου υλικού, εκφρασμένη επί τοις εκατό (%).

2.4: Μέθοδος περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων – X (PXRD)

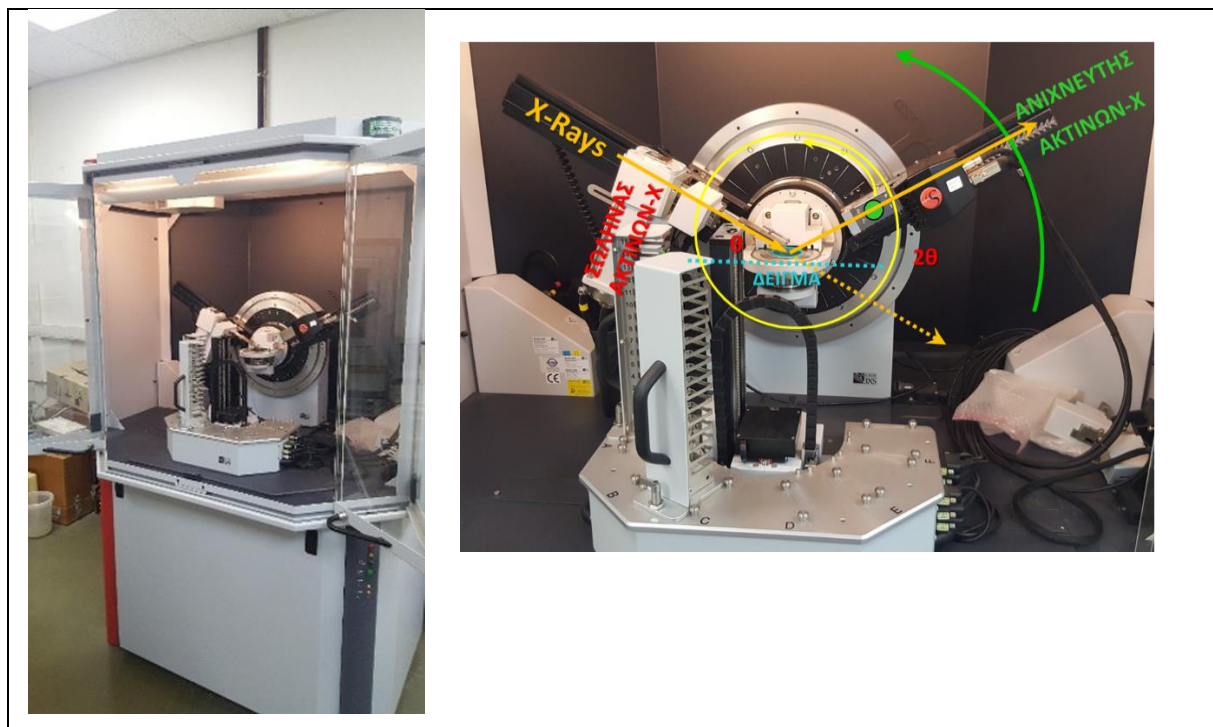
Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (PXRD) έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης και της κρυσταλλικής δομής των φάσεων που συνυπάρχουν στα υπό εξέταση δείγματα με χρήση αντιπροσωπευτικού κονιοποιημένου αρχικού δείγματος.

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός πλαστικού ή μεταλλικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1 mm και έκταση μερικών cm και προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξης του 1 g, η οποία κατανέμεται με τέτοιο τρόπο στην κοιλότητα του πλακιδίου ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια (Γκαμαλέτσος, 2022).

Με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου AXS D8 ADVANCE της εταιρείας Bruker, που ανήκει στο Εργαστήριο Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (**Εικόνα 12**). Για την ακριβέστερη ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ειδικές συνθήκες ακτινοσκόπησης που περιλάμβαναν: 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° , με βήμα $0,05^\circ$ και χρόνο $198,8\text{ s/ανά βήμα}$.

Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό AutoQuan (Rayflex) που λειτουργεί με τη μέθοδο εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής Rietveld.



Εικόνα 12: Περιθλασίμετρο ακτίνων - Χ (XRD) του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

2.5: Μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων – Χ φθορισμού (XRF)

Η μέθοδος της φασματομετρίας ακτίνων-Χ φθορισμού (X-ray Fluorescence / XRF) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων και βασίζεται στη μέτρηση της εκλυόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-Χ κατά το «βομβαρδισμό» του δείγματος με ακτίνες-Χ.

Παρασκευάστηκαν υάλινα δισκία με σύντηξη δείγματος και τετραβορικού λιθίου. Για την υαλοποίηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε 1,5 gr ξηρού και καλά λειοτριβημένου δείγματος, το οποίο αναμίχθηκε με τη βοήθεια αχάτη με 7,5 gr συντηκτικού τετραβορικού λιθίου ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Στη συνέχεια το μίγμα τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο πλατίνας, στο οποίο προστέθηκαν τρεις σταγόνες βρωμιούχου λιθίου (LiBr), για να αυξηθεί η ικανότητα του μίγματος να ρέει.

Έπειτα από την παρασκευή των υάλινων δισκίων (fusion beads) των δειγμάτων με τη συσκευή M4 Gas Fusion πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων-Χ φθορισμού με φασματόμετρο Energy Dispersive (ED) S2 Ranger της Bruker AXS, με χρήση λυχνίας Παλλαδίου (Pd), που ανήκει στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

2.6: Κατανομή μεγέθους κόκκων αδιάλυτου υπολείμματος με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser

Σκοπός της μεθόδου κατανομής μεγέθους κόκκων αδιάλυτου υπολείμματος με χρήση ακτίνων Laser, είναι η κοκκομετρική ανάλυση του αδιάλυτου υπολείμματος μετρώντας την ισοδύναμη διάμετρο σφαίρας με όγκο ίσο με αυτό του σωματιδίου (d_v). Οι προϋποθέσεις για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους ενός ιζήματος με τη μέθοδο της σκέδασης με ακτίνες Laser (Konert & Vandenberghe 1997) είναι οι εξής: α) πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν το συνολικό εύρος του μεγέθους των κόκκων με σκοπό την αποφυγή της παραμόρφωσης από

μεγαλύτερα και μικρότερα σωματίδια και β) το ίζημα να μην έχει υποστεί κροκίδωση και να έχουν απομακρυνθεί τα ανθρακικά συστατικά και η περιεχόμενη οργανική ύλη.

Η μέθοδος πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του οργάνου ανάλυσης Mastersizer S της Malvern του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ένα από τα κυριότερα τμήματα του οργάνου Mastersizer S της Malvern αποτελεί η πηγή Laser, η οποία είναι τύπου He-Ne ($\lambda=0.63 \mu\text{m}$) και προσφέρει ακρίβεια και μικρότερο σήμα θορύβου από ότι οι ακτίνες Laser μεγαλύτερου μήκους κύματος. Επίσης, ο ανιχνευτής αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα τμήματα του οργάνου, συνήθως περιέχει ένα κομμάτι από φωτοευαίσθητη σιλικόνη με έναν αριθμό μη συνεχόμενων ανιχνευτών. Επίσης υπάρχει και ένας βέλτιστος αριθμός ανιχνευτών, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι ο μεγάλος τους αριθμός παρέχει την καλύτερη ανάλυση.

Η παρουσία συσσωματωμάτων παρατηρείται συχνά σε ιζήματα πλούσια σε αργιλικά ορυκτά. Η αποσυσσωμάτωση των αιωρημάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση συσκευής υπερήχων, αλλά σε χαμηλές συχνότητες και για πολύ μικρό χρονικό διάστημα για την αποφυγή μεταβολής του μεγέθους των σωματιδίων των αργιλικών ορυκτών και κατά συνέπεια την αλλοίωση των αποτελεσμάτων της κοκκομετρικής ανάλυσης (Donghuai *et al.* 2002). Η κατανομή μεγέθους των κόκκων ενός δείγματος παρουσιάζεται σε ένα διάγραμμα αθροιστικής συχνότητας εμφάνισης ως προς το μέγεθος του κόκκου (σε λογαριθμική κλίμακα). Από διαγράμματα αυτού του τύπου μπορούν να προσδιορισθούν ποσοτικά μεγέθη, όπως το εύρος των διαμέτρων των κόκκων του υλικού και το ποσοστό (κατά βάρος) του υλικού που είναι μικρότερο από κάποια συγκεκριμένη διάμετρο. Επιπρόσθετα μπορούν να υπολογιστούν οι διάμετροι d_{10} , d_{30} , d_{50} , d_{60} και d_{90} του υπό μελέτη δείγματος.

Η ομοιομορφία ενός υλικού καθορίζεται από την κλίση της αθροιστικής καμπύλης συχνότητας μεταξύ των διαμέτρων d_{60} και d_{10} και εκφράζεται αριθμητικά ως ο συντελεστής ομοιομορφίας ή ανομοιομορφίας U (uniformity coefficient) που προκύπτει από την αναλογία d_{60}/d_{10} του Hazen, όπου d_{60} και d_{10} είναι οι διάμετροι των κόκκων σε ποσοστά διερχομένων αντίστοιχα 60% και 10% του βάρους πάνω στην αθροιστική καμπύλη συχνότητας. Εάν η τιμή του U είναι <8 το υλικό είναι ομοιόμορφο, ενώ εάν είναι >15 το υλικό είναι ανομοιόμορφο. Επίσης, από την αθροιστική καμπύλη συχνότητας μπορούμε να υπολογίσουμε το βαθμό ή συντελεστή διαβάθμισης C_c ενός υλικού με τον τύπο (ASTM D2487, 2000):

$$C_c = \frac{d_{30}^2}{d_{60} * d_{10}}$$

όπου d_{60} και d_{10} είναι οι διάμετροι των κόκκων σε ποσοστά διερχομένων αντίστοιχα 60% και 10% και d_{30} είναι η διάμετρος των κόκκων σε ποσοστό διερχομένων 30%. Ο συντελεστής C_c χαρακτηρίζει το βαθμό διαβάθμισης του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων, ανάμεσα στις διαμέτρους d_{10} και d_{60} σε σχέση με τη διάμετρο d_{30} .

2.7: Πειράματα έψησης

Στα υπό μελέτη δείγματα πραγματοποιήθηκαν πειράματα έψησης σε 6 διαφορετικές θερμοκρασίες T (900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C), με κύριο στόχο την διερεύνηση της επίδρασης των συνθηκών έψησης στη σύσταση των παραγόμενων κονιών. Πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση στα προϊόντα της έψησης για να προσδιοριστούν οι νεοσχηματισθείσες ορυκτολογικές φάσεις και να διαπιστωθεί εάν η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων οδήγησε στην παραγωγή κονιών με σύσταση ανάλογη με εκείνη που παρουσιάζουν τα “φυσικά τσιμέντα”.

Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμική διάσπαση των ασβεστολιθικών πρώτων υλών είναι η ποιότητα του πετρώματος, ο ρυθμός θέρμανσης, η θερμοκρασία διάσπασης, ο χρόνος ασβεστοποίησης - χρόνος παραμονής σε μια θερμοκρασία έψησης, η χημική δραστηριότητα του ασβεστόλιθου, το πορώδες και η κοκκομετρία (Deer *et al.* 1996).

Για την πειραματική/εργαστηριακή αξιολόγηση των δειγμάτων, ως προς τη δυνατότητα παραγωγής υδραυλικών και άλλων κονιών, και την αξιολόγηση της επίδρασης της χημικής τους σύστασης πάνω σε αυτή, πραγματοποιήθηκαν πειράματα έψησης στις αναφερόμενες παραπάνω θερμοκρασίες για χρονικό διάστημα 12 ωρών, σε ποσότητα των αρχικών δειγμάτων περίπου 50 gr, η κοκκομετρία των οποίων ήταν σε τεμαχίδια διαστάσεων 7-10 mm (Hughes *et al.* 2009). Η θέρμανση των δειγμάτων έγινε σε ηλεκτρικό κλίβανο της εταιρίας Nabertherm, Model D-2804 του εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του

Πολυτεχνείου Κρήτης. Στα προϊόντα της έψησης πραγματοποιήθηκε ποιοτική και ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με τη χρήση PXRD και του λογισμικού AutoQuan.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων έψησης προσδιορίστηκε και η απώλεια πύρωσης των δειγμάτων στις έξι διαφορετικές θερμοκρασίες. Η απώλεια πύρωσης προσδιορίζει το ποσοστό (α) του CO₂ που εκλύεται κατά τη διάρκεια της πύρωσης των ανθρακικών ορυκτών, (β) των πτητικών συστατικών, καθώς και (γ) πιθανών οργανικών συστατικών που συμμετέχουν.

Η επί τοις εκατό (%) απώλεια πύρωσης / ΑΠ (Loss On Ignition / L.O.I.) προκύπτει από τον τύπο:

$$\%ΑΠ = (A-T)/A * 100$$

όπου Α το αρχικό βάρος (gr) του ξηρού δείγματος και Τ το τελικό βάρος (gr) του δείγματος μετά την πύρωση.

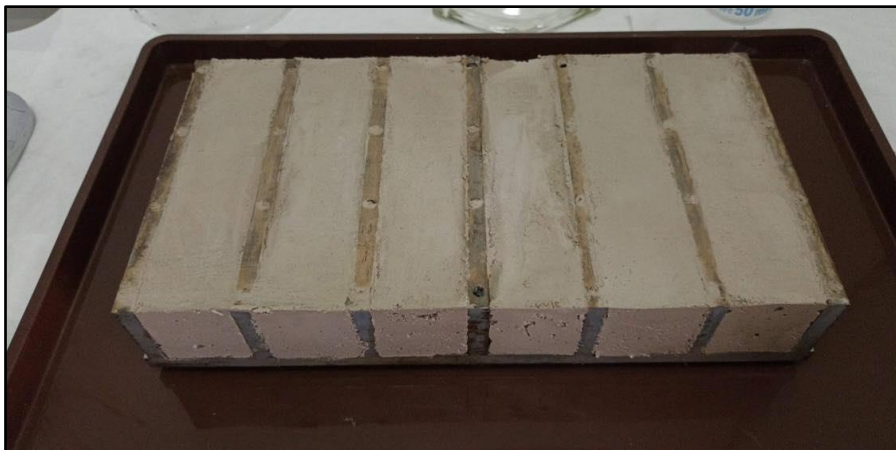
2.8: Διαδικασία παραγωγής κονιαμάτων και δοκιμών

Στα προϊόντα της έψησης έγινε ορυκτολογική ανάλυση με σκοπό την επιλογή θερμοκρασίας για την παρασκευή ικανής ποσότητας κονιών. Ως καταλληλότερη θερμοκρασία τελικά επιλέχθηκε αυτή των 1100 °C εξαιτίας της παραγωγής ικανής ποσότητας λαρνίτη (C₂S), σε συνδυασμό με τα μικρά ποσοστά σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και χαλαζία (SiO₂). Οι απαιτούμενες ποσότητες υλικών ψήθηκαν στους 1100 °C για 12 ώρες, όποτε και απομακρυνόντουσαν από το φούρνο απευθείας. Στη συνέχεια τα ψημένα υλικά λειοτριβήθηκαν στον κυλινδρόμυλο και το σφαιρόμυλο του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Με το συγκεκριμένο εξοπλισμό είναι δυνατό να επιτευχθεί κοκκομετρία υλικού μικρότερη των 90 μm, ενώ η αντίστοιχη κοκκομετρία σε εμπορικά προϊόντα φυσικών υδραυλικών κονιών είναι μικρότερη από 45 μm. Έπειτα από τη λειοτρίβηση, τα υλικά πέρασαν από διαδικασία κοσκίνισης με κόσκινο διαμέτρου 90 μm και συσκευάστηκαν σε αεροστεγείς σάκους έως ότου ξεκινήσουν οι αναμείξεις για την παρασκευή δοκιμών.

Για την παρασκευή των δοκιμίων τα κονιοποιημένα υλικά αναμείχθηκαν με πυριτική άμμο διαβαθμισμένης κοκκομετρίας (sable normal) και νερό.

Οι αναλογίες βαρών κονίας-νερού-αδρανών, καθώς και η διαδικασία που ακολουθήθηκε, ήταν σύμφωνες με όσα ορίζουν τα πρότυπα EN 196-1, EN 459-1 και EN 1015-3, με ορισμένες αυξομειώσεις στις ποσότητες του νερού ανάλογα με το υλικό με σκοπό την επίτευξη της κατάλληλης εργασιμότητας.

Τα μείγματα που προέκυψαν από τις αναμείξεις τοποθετήθηκαν σε μεταλλικές μήτρες διαστάσεων 160x40x40 mm (**Εικόνα 13**), όπου αφέθηκαν για 48 ώρες και στη συνέχεια φυλάχθηκαν σε κατάλληλες συνθήκες έως ότου συμπληρώθηκαν 28 ημέρες για να γίνουν οι δοκιμές αντοχής τους.



Εικόνα 13: Δοκίμια μέσα στις μεταλλικές μήτρες.

2.9: Δοκιμές αντοχής δοκιμίων

Η πιο συνηθισμένη δοκιμή για την περιγραφή της αντοχής ενός πετρώματος ή υλικών κατασκευών, όπως τα κονιάματα και το σκυρόδεμα, είναι η δοκιμή ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης. Στο είδος των δοκιμών αυτών τα δοκίμια έχουν είτε τη μορφή κυλίνδρων είτε την μορφή πρισμάτων ή κύβων. Στις περιπτώσεις προσδιορισμού της αντοχής κονιαμάτων και παρεμφερών υλικών τα δοκίμια έχουν τη μορφή πρισματικών δοκιμίων. Στην παρούσα εργασία τα δοκίμια που προετοιμάστηκαν ήταν πρισματικά, διαστάσεων

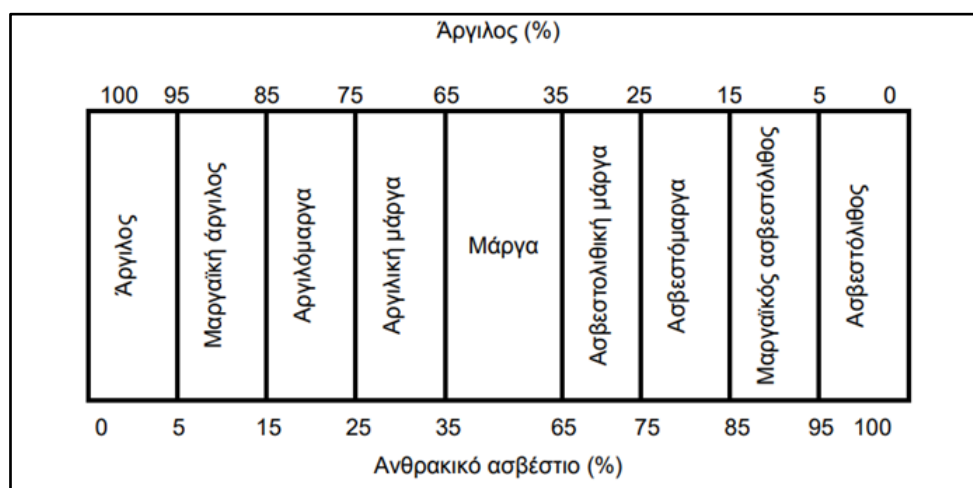
160x40x40 mm (**Εικόνα 13**) και προετοιμάστηκαν σύμφωνα με τις προδιαγραφές της International Society of Rock Mechanics, όσον αφορά στις διαστάσεις, στον αριθμό των δοκιμίων, στον τρόπο και στο ρυθμό φόρτισης (Jaeger *et al.* 2007). Τα δοκίμια των κονιαμάτων τοποθετήθηκαν σε ένα κατάλληλα διαμορφωμένο μεταλλικό δοχείο (θάλαμος ωρίμανσης), το οποίο διαθέτει ποσότητα νερού τέτοια ώστε η σχετική υγρασία εντός του δοχείου να είναι τουλάχιστον 95%. Η θερμοκρασία εντός του θαλάμου υπήρξε μεταξύ 20 και 22 °C, ενώ τα δοκίμια διαβρέχονταν για τις πρώτες 7 ημέρες.

Οι δοκιμές των ανεμπόδιστων μονοαξονικών θλίψεων πραγματοποιήθηκαν σε άκαμπτη μηχανή φόρτισης (μοντέλο MTS-815) με δυνατότητα άσκησης φορτίου ± 1600 kN και μετατόπισης ± 50 mm, καθώς και μικροκονσόλα (model MTS-453.20) με σύστημα καταγραφής των δυνάμεων και των μετατοπίσεων. Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν έγιναν με σταθερό ρυθμό φόρτισης της τάξεως των 0,5 – 1 MPa / s όπως προτείνεται από την διεθνή βιβλιογραφία (Brown 1981).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1: Αποτελέσματα μεθόδου διαχωρισμού αδιάλυτου υπολείμματος

Το ποσοστό του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων αποτελεί σημαντικό στοιχείο για το χαρακτηρισμό τους. Ο χαρακτηρισμός αυτός γίνεται βάση της ταξινόμησης κατά Barth *et al.* (1939) και Pettijohn (1975) όσον αφορά στα μαργαϊκά ιζήματα σε σχέση με το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου και του αργιλικού περιεχόμενου (**Σχήμα 1**).



Σχήμα 1: Ταξινόμηση των μαργαϊκών ιζημάτων με βάση το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου και του αργιλικού περιεχόμενου (Barth *et al.* 1939, Pettijohn 1975).

Για την εκτέλεση του συνόλου των εργαστηριακών δοκιμών αξιολόγησης του αδιάλυτου υπολείμματος (ορυκτολογική και χημική ανάλυση & κατανομή μεγέθους κόκκων) ο διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε 3 φορές, ώστε να προκύψει αρκετή ποσότητα υλικού. Στον **πίνακα 3** παρατίθεται ο μέσος όρος των τιμών που προέκυψαν. Τα υψηλότερα ποσοστά αδιάλυτου υπολείμματος περιέχονται στα δείγματα της Λεκάνης Μάλεμε και της Λεκάνης Αποκόρωνα με 36,14 και 34,67 %, αντίστοιχα, ενώ τα 2 δείγματα από τη Λεκάνη Καστελίου περιέχουν 28,64% το I και 24,55% το II. Επιπροσθέτως, παρουσιάζονται οι τιμές που προέκυψαν από τις μετρήσεις της μεθόδου της ασβεστιμετρίας, η οποία επαναλήφθηκε επίσης 3 φορές και παρουσιάζεται ο μέσος όρος των τιμών που προέκυψαν. Τα μεγαλύτερα

ποσοστά σε ανθρακικό ασβέστιο περιέχονται στα δείγματα της Λεκάνης Καστελίου I και II που περιέχουν 73,00% και 71,33% αντίστοιχα, ακολουθεί το δείγμα της Λεκάνης Αποκόρωνα με 65,10% και τέλος το δείγμα της Λεκάνης Αποκόρωνα 65,10%. Οι τιμές είναι αναλογικές με εκείνες των δειγμάτων σε αδιάλυτο υπόλειμμα.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα από μελέτη προσδιορισμού αδιάλυτου υπολείμματος και τη μελέτη ασβεστιμετρίας των δειγμάτων.

Δείγμα	Αρχικό Βάρος	Βάρος Διηθητικού	Δείγμα και Διηθητικό μετά	Τελικό Βάρος	% Αδιάλυτο Υπόλειμμα	Μ.Ο. % Αδιάλυτου Υπολείμματος	CaCO ₃ (%)*
Λεκάνη Μάλεμε	10,1927	2,6293	6,2789	3,6496	35,81	36,14	63,90
	10,3820	2,6848	6,4016	3,7168	35,80		
	14,4770	2,6315	7,8163	5,1848	35,83		
Λεκάνη Καστελίου Ι	14,0115	2,5987	6,6132	4,0145	28,65	28,64	71,33
	10,0215	2,6021	5,4702	2,8681	28,62		
	16,1880	2,6058	7,2447	4,6389	28,66		
Λεκάνη Καστελίου ΙΙ	10,0636	2,5913	5,0482	2,4569	24,41	24,55	73,00
	10,1658	2,5982	5,1151	2,5169	24,76		
	10,7051	2,6330	5,2518	2,6188	24,46		
Λεκάνη Αποκόρωνα	10,4177	2,6176	6,2295	3,6119	34,67	34,67	65,10
	10,5325	2,6283	6,2816	3,6533	34,69		
	14,2293	2,6090	7,5397	4,9307	34,65		

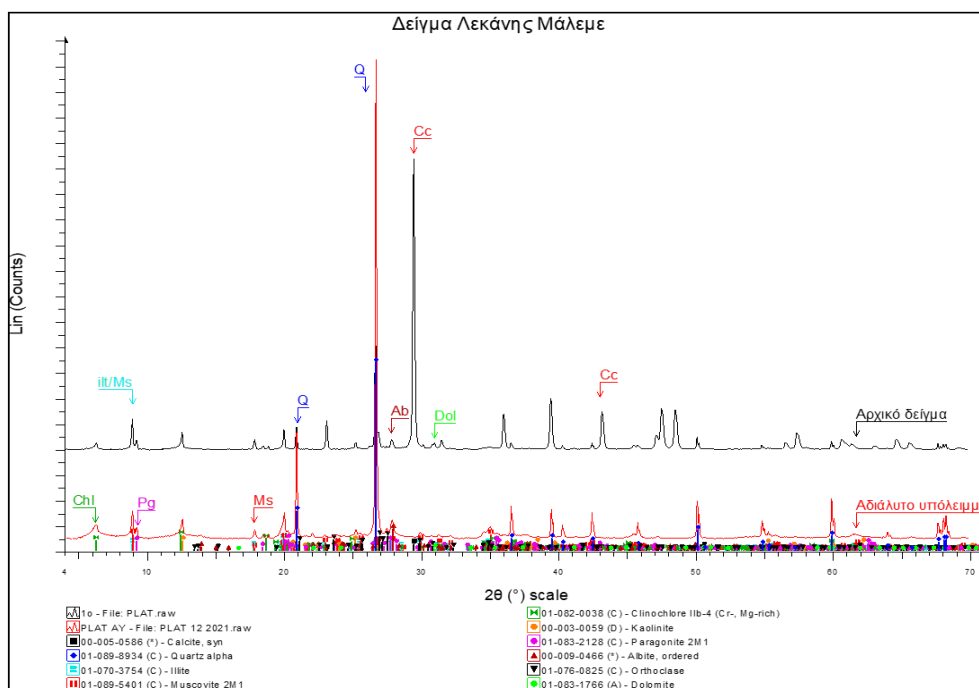
*Ο προσδιορισμός έγινε με τη μέθοδο της ασβεστιμετρίας. Οι τιμές που παρουσιάζονται στον πίνακα αποτελούν Μ.Ο. 3 μετρήσεων.

3.2: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων

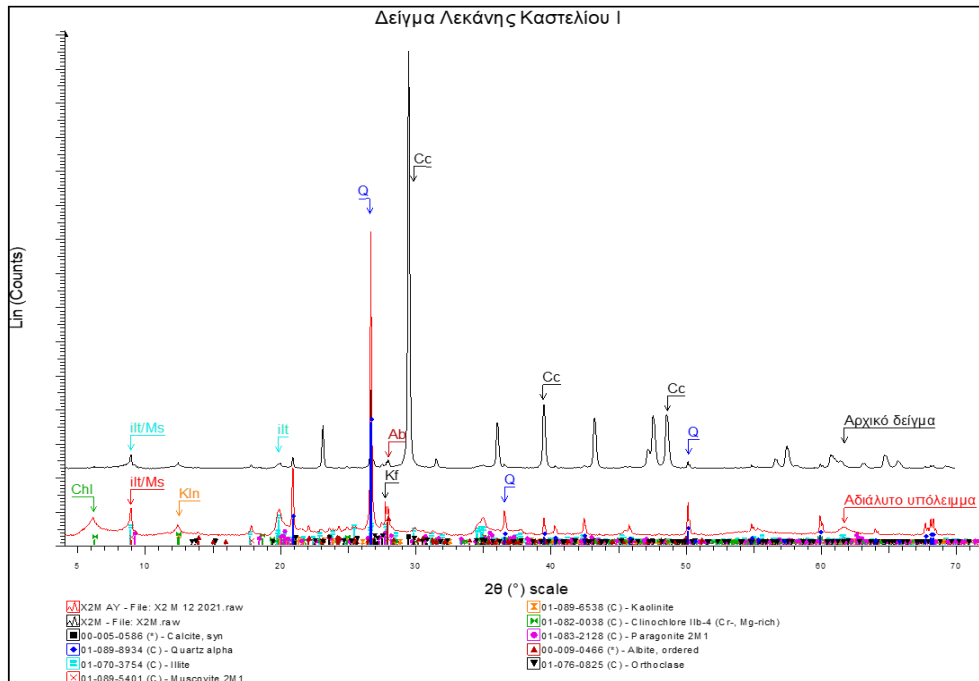
Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε στα αρχικά δείγματα και στο αδιάλυτο υπόλειμμα αυτών μετά τη διαλυτοποίηση τους, με τη μέθοδο PXRD. Παρακάτω παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των προς μελέτη υλικών, στα οποία απεικονίζονται οι ορυκτολογικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν με την ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Cc: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, Ab: αλβίτης, Dol: δολομίτης, Ms: μοσχοβίτης, il: ιλλίτης, Pg: παραγονίτης, Chl: ομάδα του χλωρίτη, Kf: καλιούχος άστριος (πχ. ορθόκλαστο / Or), kln: ομάδα του καολινίτη / βλέπε: **Εικόνες 14-17**). Από τη σύγκριση των ακτινοδιαγραμμάτων αρχικού δείγματος και εκείνου του αδιάλυτου υπολείμματός του, είναι εφικτό να διαπιστωθεί εάν η διαλυτοποίηση υπήρξε επιτυχής, δηλαδή εάν απομακρύνθηκε το σύνολο των ανθρακικών συστατικών από τα αρχικά δείγματα. Επίσης, μετά την επίδραση οξικού οξέος στα δείγματα είναι εμφανές ότι οι αιχμές των αργιλικών ορυκτών γίνονται περισσότερο διακριτές και επιπλέον, σε αρκετές περιπτώσεις ανιχνεύονται ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες δεν ήταν εμφανείς στα ακτινοδιαγράμματα των αρχικών δειγμάτων. Σε αυτό το σημείο, είναι χρήσιμο να επισημανθεί ότι -στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας- ποιοτικός χαρακτηρισμός των φυλλοπυριτικών φάσεων με τη μέθοδο του διαχωρισμού των αργιλικών φάσεων (clay fraction) κατά Moore & Reynolds (1997) δεν προγραμματίσθηκε. Πρόκειται να αποτελέσει μέρος της πειραματικής προσέγγισης στα πλαίσια μελλοντικής εργασίας.

Πιο αναλυτικά, στο αρχικό δείγμα της Λεκάνης Μάλεμε κυριαρχεί η φάση του ασβεστίτη (CaCO_3), ο οποίος αποτελεί και το κύριο ανθρακικό ορυκτό όλων των δειγμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Στο αρχικό δείγμα ανιχνεύτηκε και το ανθρακικό ορυκτό του δολομίτη, ενώ σε μικρότερα ποσοστά συμμετέχουν χαλαζίας, αλβίτης, καθώς επίσης ενδέχεται να υπάρχουν ορυκτά της ομάδας του χλωρίτη ή/και της ομάδας του καολινίτη. Για τον ακριβή προσδιορισμό της πιθανής παρουσίας τους απαιτείται διαχωρισμός των αργιλικών φάσεων (clay fraction) κατά

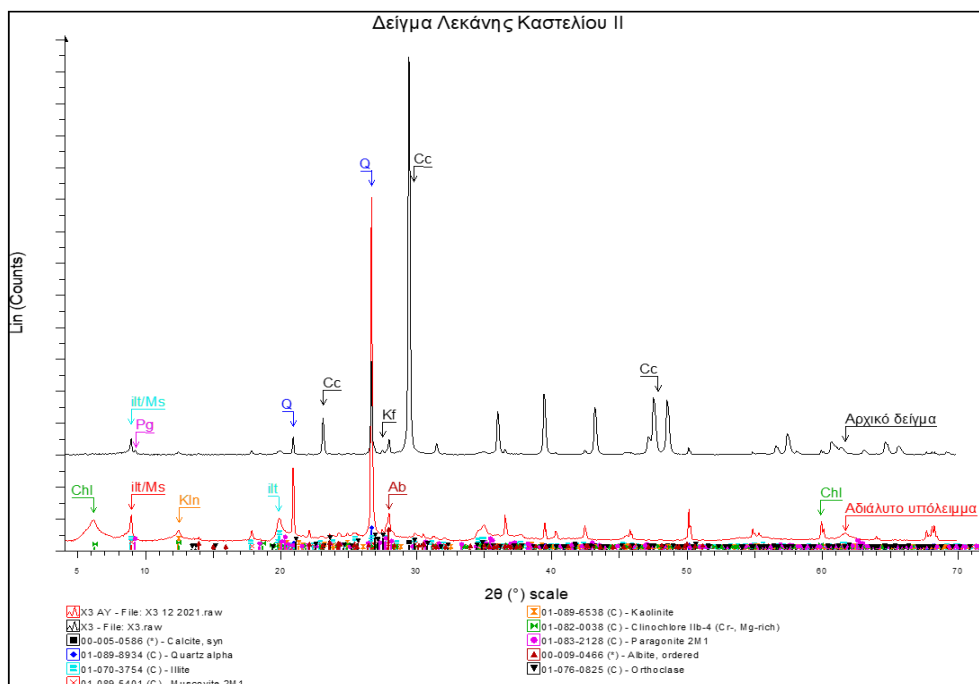
Moore & Reynolds (1997). Στο ακτινοδιάγραμμα του αδιάλυτου υπολείμματος του δείγματος είναι εμφανές ότι δεν υπάρχει ασβεστίτης, καθώς έχει διαλυτοποιηθεί πλήρως και κυριαρχούν οι εντάσεις των ανακλάσεων του χαλαζία. Επιπλέον, εντονότερες παρουσιάζονται και οι ανακλάσεις των αργιλικών ορυκτών που υπάρχουν στο δείγμα. Τα αρχικά δείγματα της Λεκάνης Καστελίου εκτός από ασβεστίτη, χαλαζία και μαρμαρυγίες (όπως ιλλίτη, μοσχοβίτη), επιπλέον περιέχουν και φάσεις αστρίων (αλβίτη και Κ-άστριο, όπως ορθόκλαστο). Στο αδιάλυτο υπόλειμμα των δειγμάτων ανιχνεύθηκε επιπρόσθετα η παρουσία των αργιλικών ορυκτών της ομάδας του χλωρίτη ή/και της ομάδας του καολινίτη και της ομάδας των μαρμαρυγιών (πχ. παραγονίτης). Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων από τη Λεκάνη του Αποκόρωνα (αρχικό δείγμα και αδιάλυτο υπόλειμμα) ταυτίζεται με εκείνη των δειγμάτων από τη Λεκάνη Καστελίου, παρατήρηση η οποία συνδέεται με το γεγονός ότι τα ιζήματα αυτά αν και τοποθετούνται σε διαφορετικές Νεογενείς Λεκάνες, ανήκουν και τα δύο στο σχηματισμό **Χαιρεθιανά**.



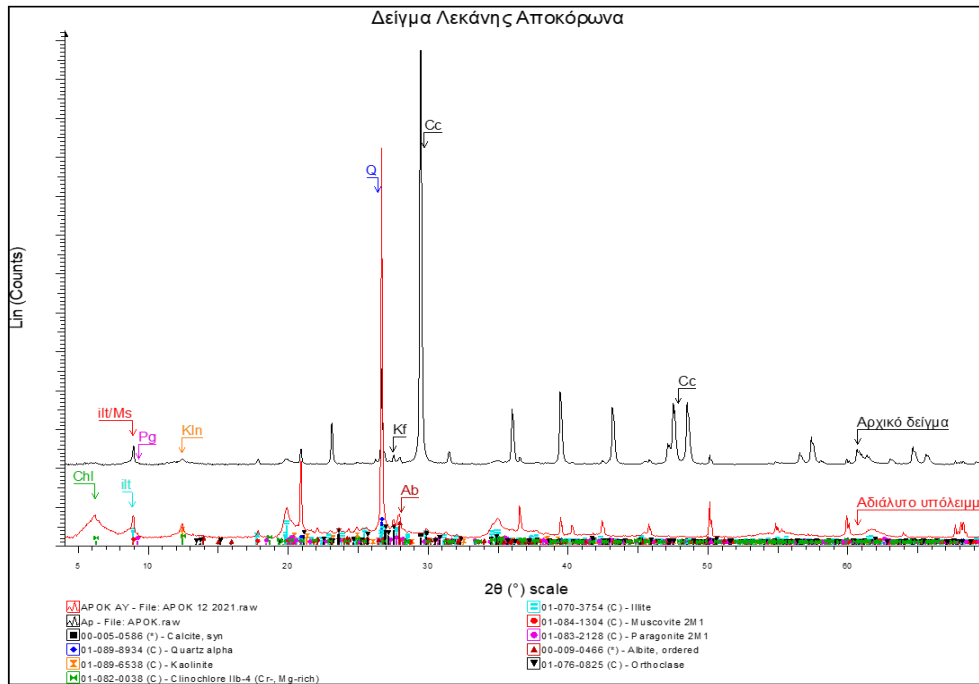
Εικόνα 14: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Μάλεμε. (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Cc: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, Ab: αλβίτης, Dol: δολομίτης, Ms: μοσχοβίτης, il: ιλλίτης, Pg: παραγονίτης, Chl: ομάδα του χλωρίτη, Kf: καλιούχος άστριος (πχ. ορθόκλαστο / Or), kln: ομάδα του καολινίτη)



Εικόνα 15: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου Ι. . (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Cc: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, Ab: αλβίτης, Dol: δολομίτης, Ms: μοσχοβίτης, il: ιλλίτης, Pg: παραγονίτης, Chl: ομάδα του χλωρίτη, Kf: καλιούχος άστριος (πχ. ορθόκλαστο / Or), kln: ομάδα του καολινίτη)



Εικόνα 16: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου II. . (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Cc: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, Ab: αλβίτης, Dol: δολομίτης, Ms: μοσχοβίτης, il: ιλλίτης, Pg: παραγονίτης, Chl: ομάδα του χλωρίτη, Kf: καλιούχος άστριος (πχ. ορθόκλαστο / Or), kln: ομάδα του καολινίτη)



Εικόνα 17: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Αποκόρωνας. (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Cc: ασβεστίτης, Q: χαλαζίας, Ab: αλβίτης, Dol: δολομίτης, Ms: μοσχοβίτης, il: ιλλίτης, Pg: παραγονίτης, Chl: ομάδα του χλωρίτη, Kf: καλιούχος άστριος (πχ. ορθόκλαστο / Or), kln: ομάδα του καολινίτη)

3.3: Αποτελέσματα μεθόδου φασματομετρίας ακτίνων – Χ φθορισμού (XRF) αρχικών δειγμάτων και αδιάλυτου υπολείμματος

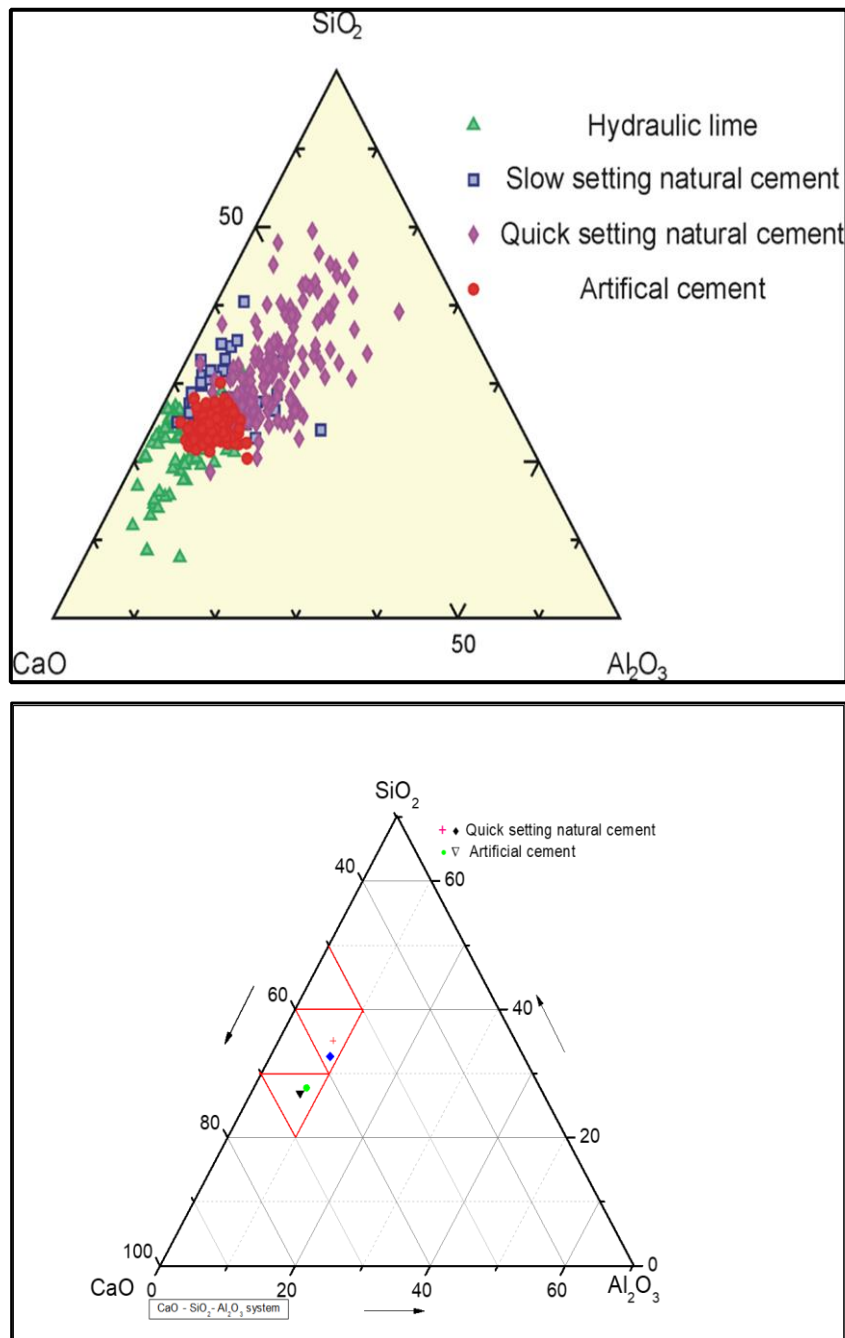
Στον παρακάτω πίνακα (βλέπε: **Πίνακα 4**) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων με χρήση XRF που πραγματοποιήθηκαν τόσο στα αρχικά δείγματα, όσο και στο αδιάλυτο υπόλειμμα αυτών. Οι περιεκτικότητες σε ασβέστιο (CaO) είναι 35,35% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Μάλεμε, 38,91% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου I, 39,89% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου II και 35,53% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Αποκόρωνα. Όσον αφορά τις περιεκτικότητες σε πυρίτιο (SiO_2), είναι 21,86% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Μάλεμε, 16,72% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου I, 16,34% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου II και 19,84% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Αποκόρωνα. Τα ποσοστά του αργιλίου και του σιδήρου, που μαζί με εκείνα που αναφέρθηκαν νωρίτερα συμμετέχουν κατά κύριο λόγο στη σύσταση των φάσεων που σχηματίζονται μετά την έψηση, κυμαίνονται μεταξύ 4,41-5,34% κ.β. για το πρώτο και 1,38-1,52% κ.β. για το τελευταίο χημικό στοιχείο.

Όσον αφορά στα δείγματα του αδιάλυτου υπολείμματος είναι εμφανές ότι είναι σχετικά εμπλουτισμένα σε πυρίτιο, κάτι που ήταν αναμενόμενο αφού όλη η περιεχόμενη ποσότητα είχε απομακρυνθεί από τα αρχικά δείγματα μέσω της διαλυτοποίησης. Οι περιεκτικότητες σε πυρίτιο (SiO_2) είναι 65,60% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Μάλεμε, 57,01% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου I, 56,43% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου II και 58,06% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Αποκόρωνα. Το μεγαλύτερο ποσοστό πυριτίου των δειγμάτων του αδιάλυτου υπολείμματος αποδίδεται στην έντονη παρουσία χαλαζία στα δείγματα (βλέπε αποτελέσματα PXRD).

Όσον αφορά στις περιεκτικότητες σε αργίλιο (Al_2O_3), είναι 12,54% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Μάλεμε, 15,00% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου I, 15,29% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου II και 14,03% κ.β. για το δείγμα της Λεκάνης Αποκόρωνα. Το περιεχόμενο σε σίδηρο (Fe_2O_3) κυμαίνονται από 5,19 έως 6,56% κ.β.. Τα στοιχεία αυτά φιλοξενούνται στα φυλλοπυριτικά ορυκτά (όπως της ομάδας του χλωρίτη ή/και της ομάδας του καολινίτη και της ομάδας των μαρμαρυγιών) που περιέχουν τα δείγματα.

Πίνακας 4: Χημική σύσταση (% κ.β.) των αρχικών δειγμάτων και του αδιάλυτου υπολείμματός τους, από τις διαφορετικές περιοχές μελέτης (κύρια στοιχεία), όπου: L.O.I.: απώλεια πύρωσης, C.I.: Cementation Index (δείκτης υδραυλικότητας)

Δείγμα		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	L.O.I.	Σύνολο	C.I.
Λεκάνη Μάλεμε	Αρχικό δείγμα	21,86	5,05	1,50	35,35	2,60	0,04	1,02	0,71	0,19	32,14	100,46	1,74
	Αδιάλυτο υπόλειμμα	65,60	12,54	5,19	1,06	2,20	0,02	1,68	1,90	0,84	8,77	100,02	-
Λεκάνη Καστελίου Ι	Αρχικό δείγμα	16,72	4,71	1,38	38,91	1,58	0,66	0,93	0,64	0,13	34,50	100,16	1,29
	Αδιάλυτο υπόλειμμα	57,01	15,00	6,53	1,21	2,64	0,06	1,44	2,71	0,85	12,37	99,38	-
Λεκάνη Καστελίου II	Αρχικό δείγμα	16,34	4,41	1,44	39,89	1,57	0,29	1,01	0,22	0,12	35,02	100,31	1,23
	Αδιάλυτο υπόλειμμα	56,43	15,29	6,56	1,14	2,73	0,39	1,58	2,46	0,85	12,34	99,92	-
Λεκάνη Αποκόρωνα	Αρχικό δείγμα	19,84	5,34	1,52	35,53	1,59	0,01	0,99	0,65	0,18	34,79	100,44	1,65
	Αδιάλυτο υπόλειμμα	58,06	14,03	5,78	1,26	2,89	0,03	0,96	2,51	0,99	14,00	100,63	-



Σχήμα 2: Άνω σχήμα (α): ταξινόμηση ιστορικών ασβεστιτικών υδραυλικών κονιών (Mertens *et al.* 2008), και κάτω σχήμα (β): προβολή του χημισμού των δειγμάτων σε αντίστοιχο τριγωνικό διάγραμμα του συστήματος C-S-A.

Στον πίνακα παρατίθενται επίσης οι τιμές του δείκτη υδραυλικότητας που υπολογίστηκαν για τα δείγματα, μέσω του τύπου που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 2. Ο δείκτης υδραυλικότητας των δειγμάτων παρουσιάζει τιμές μεγαλύτερες από 1,1, γεγονός που τα

κατατάσσει στην κατηγορία των δειγμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για την παραγωγή φυσικού τσιμέντου.

Με βάση τα ποσοστά των δειγμάτων σε CaO , SiO_2 και Al_2O_3 προβλήθηκε η θέση τους σε τριγωνικό διάγραμμα $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, το οποίο συγκρίθηκε με αντίστοιχο που λαμβάνει υπόψη την ταξινόμηση ιστορικών ασβεστοτικών υδραυλικών κονιών (Mertens *et al.* 2008). Σύμφωνα με τη θέση των δειγμάτων στο διάγραμμα αυτό, τα δείγματα από την Λεκάνη Μάλεμε και τη Λεκάνη Αποκόρωνα εμφανίζονται στην περιοχή που φιλοξενεί υδραυλικές κονίες που κατατάσσονται στην κατηγορία των φυσικών τσιμέντων ταχείας πήξης, ενώ τα δείγματα από τη Λεκάνη Καστελίου εμφανίζονται στην περιοχή που φιλοξενεί κονίες που χαρακτηρίζονται ως “*artificial cements*”.

Με βάση το σύνολο των αποτελεσμάτων που αναφέρθηκαν νωρίτερα και αφορούν την ορυκτολογική σύσταση των αρχικών δειγμάτων, το χημισμό τους και το ποσοστό του αδιάλυτου υπολείμματος, τα μαργαϊκά ιζήματα της Λεκάνης του Καστελίου κατατάσσονται στην κατηγορία των ασβεστολιθικών μαργών, ενώ τα δείγματα από τις Λεκάνες του Μάλεμε και του Αποκόρωνα ταξινομούνται ως μάργες.

3.4: Αποτελέσματα κατανομής μεγέθους κόκκων αδιάλυτου υπολείμματος με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser

Η μελέτη της κατανομής μεγέθους των κόκκων του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων laser, οδήγησε στη δημιουργία διαγραμμάτων αθροιστικής συχνότητας εμφάνισης και αθροιστικής κατανομής βάρους (%) συναρτήσει της διαμέτρων των κόκκων των υλικά (σε λογαριθμική κλίμακα), τα οποία παρατίθενται στη συνέχεια (βλέπε: **Διαγράμματα 1-4**).

Από τα διαγράμματα αυτά προσδιορίστηκε το εύρος της κατανομής των διαμέτρων των κόκκων και υπολογίστηκαν οι διάμετροι d_{10} , d_{30} , d_{50} , d_{60} και d_{90} , που αντιπροσωπεύουν τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστά διερχομένων 10, 30, 50, 60 και 90%, αντίστοιχα. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές ομοιομορφίας ή ανομοιομορφίας U του αδιάλυτου

υπολείμματος των δειγμάτων, οι οποίοι προκύπτουν από την αναλογία d_{60}/d_{10} (λόγος του Hazen). Τέλος, από την αθροιστική καμπύλη συχνότητας υπολογίστηκαν οι τιμές των συντελεστών διαβάθμισης C_c των δειγμάτων. Όπως προαναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, εάν η τιμή του U είναι <8 το υλικό είναι ομοιομόρφο, ενώ εάν είναι >15 το υλικό είναι ανομοιομόρφο. Τέλος, ο συντελεστής C_c χαρακτηρίζει το βαθμό διαβάθμισης του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων, ανάμεσα στις διαμέτρους d_{10} και d_{60} σε σχέση με τη διάμετρο d_{30} .

Όπως προκύπτει από τη μελέτη των διαγραμμάτων τα τέσσερα δείγματα που εξετάστηκαν αποτελούνται από έναν κύριο πληθυσμό κόκκων, ενώ η κοκκομετρική κατανομή του αδιάλυτου υπολείμματος είναι ομοιομόρφη. Μόνο στο διάγραμμα των καμπυλών συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας του δείγματος της Λεκάνης Μάλεμε (βλέπε: **Διάγραμμα 1**) παρατηρείται στα αδρόκοκκα κλάσματα μια μικρή ομάδα πληθυσμού κόκκων με μέγιστη διάμετρο 220 μm , η οποία πιθανότατα αποδίδεται σε χαλαζιακούς κόκκους. Η εν λόγω διαδικασία για το συγκεκριμένο δείγμα επαναλήφθηκε 3 φορές, ώστε να αποκλεισθεί η πιθανότητα παρουσίας συσσωματωμάτων στο αδιάλυτο υπόλειμμα. Και στις επαναλήψεις επιβεβαιώθηκε το ίδιο αποτέλεσμα.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα d_{10} , d_{30} , d_{50} , d_{60} , d_{90} , U , C_c , όπου: d σε μm

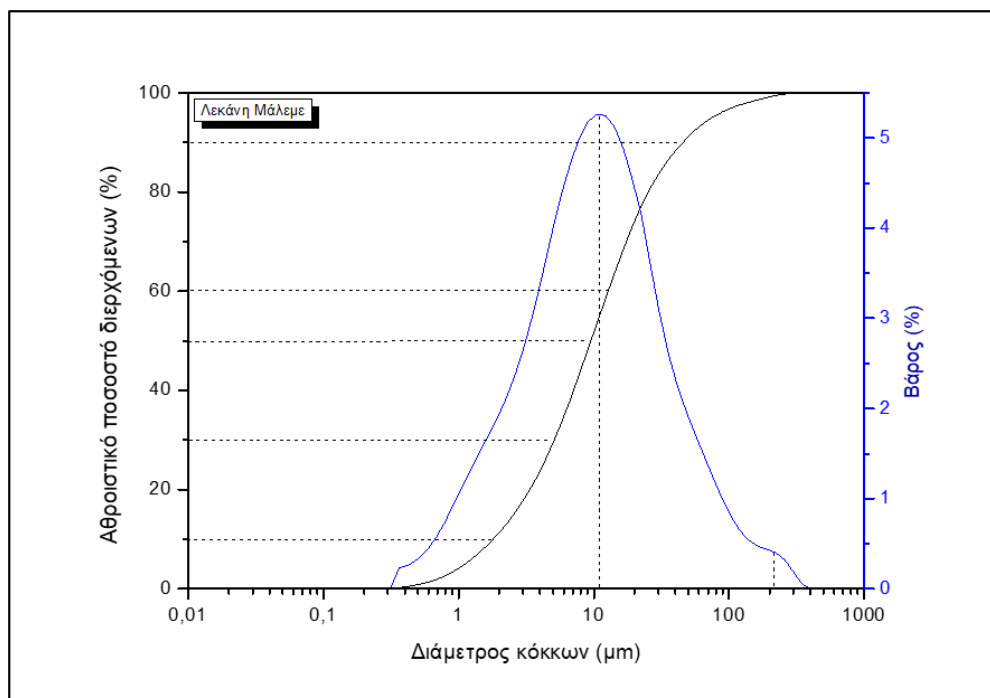
Δείγμα	d_{10}	d_{30}	d_{50}	d_{60}	d_{90}	U	C_c
Λεκάνη Αποκόρωνα	1,31	3,72	7,31	9,74	24,48	7,44	1,08
Λεκάνη Καστελίου Ι	1,16	3,18	6,38	8,80	26,73	7,59	0,99
Λεκάνη Καστελίου ΙΙ	1,21	3,57	7,51	10,43	31,49	8,62	0,97
Λεκάνη Μάλεμε	1,80	5,10	9,54	12,77	45,55	7,09	1,13

Η τιμή της αθροιστικής κατανομής των κόκκων για το μέγεθος d_{90} (βλέπε: **Πίνακα 5**), υπολογίστηκε για το δείγμα της Λεκάνης Αποκόρωνα σε 24,48 μm (βλέπε: **Διάγραμμα 4**), για το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου Ι 26,73 μm (βλέπε: **Διάγραμμα 2**), για το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου ΙΙ 31,49 μm (βλέπε: **Διάγραμμα 3**) και για το δείγμα της Λεκάνης Μάλεμε 45,55 μm (βλέπε: **Διάγραμμα 1**). Η συγκριτική συσχέτιση των εν λόγω διαγραμμάτων φανερώνει ότι το δείγμα αδιάλυτου υπολείμματος που είναι περισσότερο αδρόκοκκο είναι

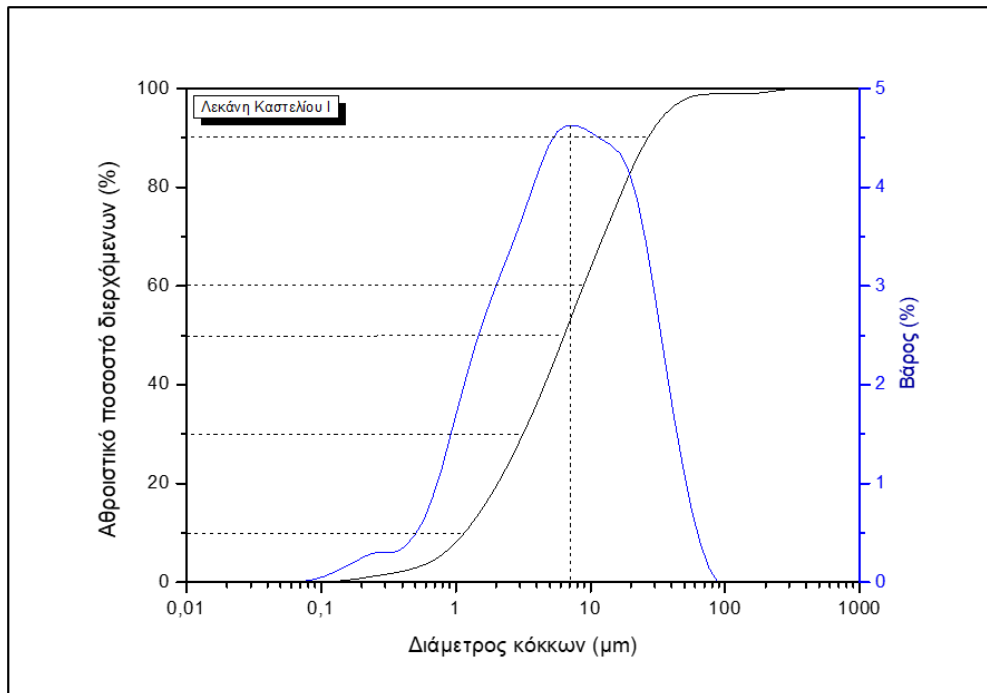
εκείνο του που προέρχεται από τη Λεκάνη Μάλεμε, το οποίο μάλιστα εμφανίζει και υψηλότερες τιμές διαμέτρους κόκκων και για όλα τα υπόλοιπα μεγέθη.

Όσον αφορά στο συντελεστή ομοιομορφίας (U) των δειγμάτων του αδιάλυτου υπολείμματος (βλέπε: **Πίνακα 5**), στο δείγμα της Λεκάνης Αποκόρωνα υπολογίστηκε 7,44, σε αυτό της Λεκάνης Καστελίου I 7,59, σε αυτό της Λεκάνης Καστελίου II 8,62 και σε αυτό της Λεκάνης Μάλεμε 7,09. Εκτός από το δείγμα Λεκάνη Καστελίου II του οποίου η τιμή U είναι λίγο μεγαλύτερη από 8, όλα τα υπόλοιπα δείγματα εμφανίζουν πολύ ικανοποιητικές τιμές στην ομοιομορφία του αδιάλυτου υπολείμματος τους.

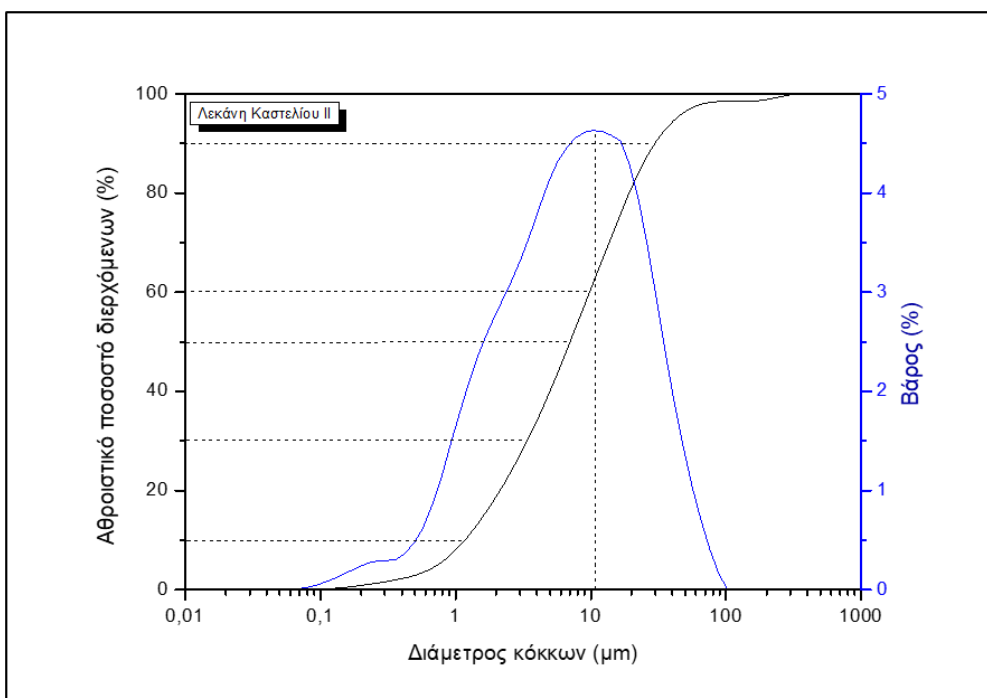
Τέλος, όσον αφορά στους συντελεστές διαβάθμισης (C_c), το δείγμα της Λεκάνης Μάλεμε με τιμή C_c ίση με 1,13, παρουσιάζεται ως το λιγότερα καλά διαβαθμισμένο εν συγκρίσει με τα υπόλοιπα δείγμα, αφού εκείνα είτε έχουν τιμές πολύ κοντά στη μονάδα (Λεκάνη Καστελίου I & II), είτε τιμή C_c μικρότερη από αυτό (Λεκάνη Αποκόρωνα $C_c = 1,08$).



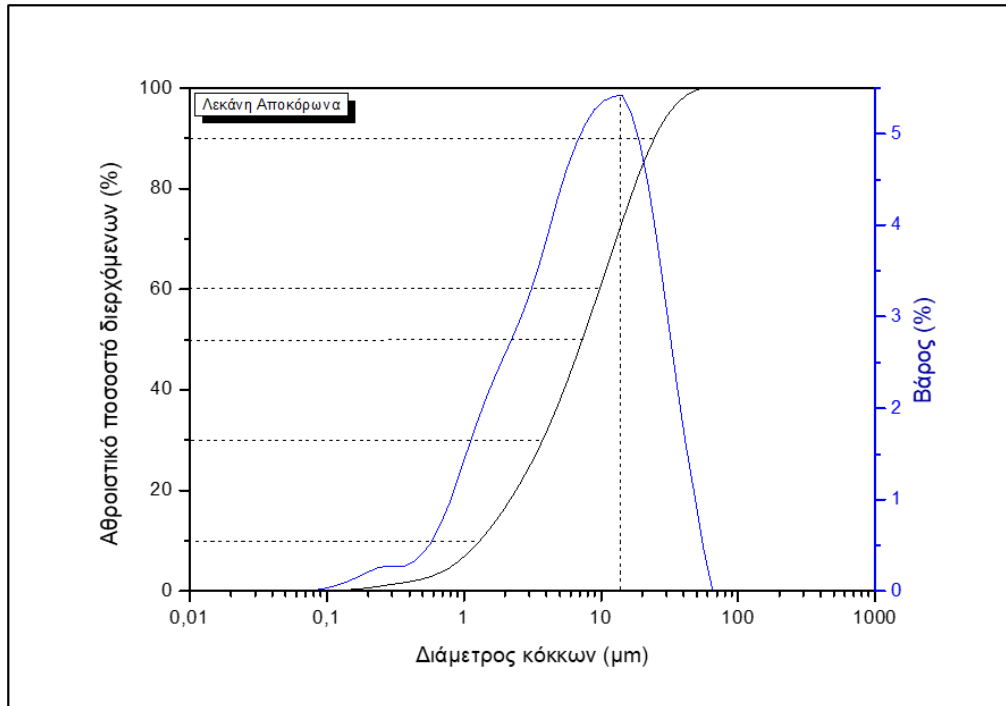
Διάγραμμα 1: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος της Λεκάνης Μάλεμε.



Διάγραμμα 2: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου Ι.



Διάγραμμα 3: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου ΙΙ.



Διάγραμμα 4: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος της Λεκάνης Αποκόρωνας.

3.5: Αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των προϊόντων έψησης των δειγμάτων

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ορυκτολογική ανάλυση των προϊόντων έψησης των δειγμάτων Μαργαϊκών ιζημάτων σε θερμοκρασίες από 900 °C έως και 1150 °C, για χρονικό διάστημα 12 ωρών παραμονής σε κάθε θερμοκρασία. Μέσω της αξιολόγησης της ορυκτολογικής σύστασης των παραγόμενων κονιών, κατέστη δυνατή η μελέτη της επίδρασης των συνθηκών έψησης στο είδος και τα ποσοστά των φάσεων που σχηματίζονται, καθώς και η επιλογή της καταλληλότερης θερμοκρασίας έψησης των αρχικών δειγμάτων για την παραγωγή ικανής ποσότητας κονιών, ώστε να παρασκευαστούν κονιάματα των οποίων εξετάστηκε η μηχανική τους συμπεριφορά σε πρώιμους χρόνους ωρίμανσης (28 ημέρες).

Στις παρακάτω εικόνες (βλέπε: **Εικόνες 18-23**), παρουσιάζονται συνολικά τα ακτινοδιαγράμματα κόνεως της περίθλασης των ακτίνων X / PXRD και η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση για τις νεοσχηματισθείσες φάσεις που αναγνωρίστηκαν στα προϊόντα της θερμικής επεξεργασίας των αρχικών δειγμάτων. Είναι εμφανές πως η έψηση των δειγμάτων οδήγησε στην πλήρη μεταβολή της αρχικής τους ορυκτολογικής σύστασης, όπως και αναμενόταν. Στην περίπτωση έψησης μιας μόνο πρώτης ύλης και όχι ενός μίγματος πρώτων υλών σε θερμοκρασίες σημαντικά χαμηλότερες από εκείνες όπου λαμβάνουν χώρα φαινόμενα πυροσυσσωμάτωσης (≤ 1450 °C), οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, μεταξύ των οξειδίων που ελευθερώνονται από τη διάσπαση των ανθρακικών και αργιλοπυριτικών συστατικών που περιέχονται στις ορυκτολογικές φάσεις των αρχικών δειγμάτων, οδηγούν - μετά την έψηση σε $T < 1200$ °C- στο σχηματισμό μέσω αντιδράσεων στερεής κατάστασης ("*solid state reactions*") ασβεστοπυριτικών, ασβεσταργλικών και άλλων φάσεων που ανιχνεύονται κυρίως σε υδραυλικές κονίες, όπως οι φυσικές υδραυλικές άσβεστοι και τα φυσικά τσιμέντα (Taylor 1997 & Weber *et al.* 2007).

Κατά την έψηση των κατάλληλων πρώτων υλών το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) αντιδρά με το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) που προϋπάρχει στην πρώτη ύλη. Από την αντίδραση αυτή δημιουργούνται πρώτα οι **ασβεσταργλικές** φάσεις (πχ. αργλικό τριασβέστιο / C₃A) και αργότερα οι **ασβεστοπυριτικές** φάσεις (πχ. λαρνίτης ή πυριτικό διασβέστιο / β-C₂S). Στο

τελικό προϊόν σχηματίζονται φάσεις οξειδίων **Ca-Al-Fe**, όπως ο μπραουνμυλλερίτης (ή φερρίτης ή σιδηροαργυλικό τετρασβέστιο / C_4AF) και το αργυλικό τριασβέστιο (C_3A), το οποίο ερμηνεύεται από τη θερμική διάσπαση αργιλοπυριτικών ορυκτών από το αρχικό δείγμα, με απελευθέρωση τριοξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) και διοξειδίου του πυριτίου / TiO_2 (Taylor 1997).

Οι συνθήκες έψησης των δειγμάτων είναι καθοριστικές για το είδος των φάσεων που προκύπτουν μετά από αυτή τη θερμική διεργασία. Οι Hughes *et al.* (2008), μελετώντας την έψηση μαργαϊκών σχηματισμών από την περιοχή Whitby της Βόρειας Αγγλίας, διαπίστωσαν την παραγωγή πολυμορφικών φάσεων του πυριτικού διασβεστίου (C_2S) στα προϊόντα της έψησης σε θερμοκρασίες έως 1100 °C (α_H - C_2S , α_L - C_2S και β - C_2S) όταν μετά το τέλος της διαδικασίας πύρωσης των αρχικών δειγμάτων, αυτά αφήνονταν να ψυχθούν εντός του κλιβάνου έψησης (διαδικασία αργής ψύξης).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, όπου τα δείγματα μετά το πέρας της έψησης στις διαφορετικές θερμοκρασίες απομακρυνόταν αμέσως από τον εργαστηριακό κλίβανο έψησης και αφήνονταν να ψυχθούν σε συνθήκες περιβάλλοντος (αργή ψύξη), παρατηρείται διαφοροποίηση της ορυκτολογικής τους σύστασης και ειδικότερα, η κύρια ασβεστοπυριτική φάση που ανιχνεύτηκε στα προϊόντα της έψησης είναι μόνο αυτή του β -πολυμόρφου λαρνίτη (β - C_2S / πυριτικό διασβέστιο), ανάλογη με τη φάση του βελίτη (C_2S) που παρουσιάζεται στη σύσταση του clinker ενός OPC. Η φάση του β - C_2S είναι αυτή που παρουσιάζει τις σημαντικότερες υδραυλικές ιδιότητες, ανάμεσα στα διάφορα πολύμορφα του πυριτικού διασβεστίου (Older 2000).

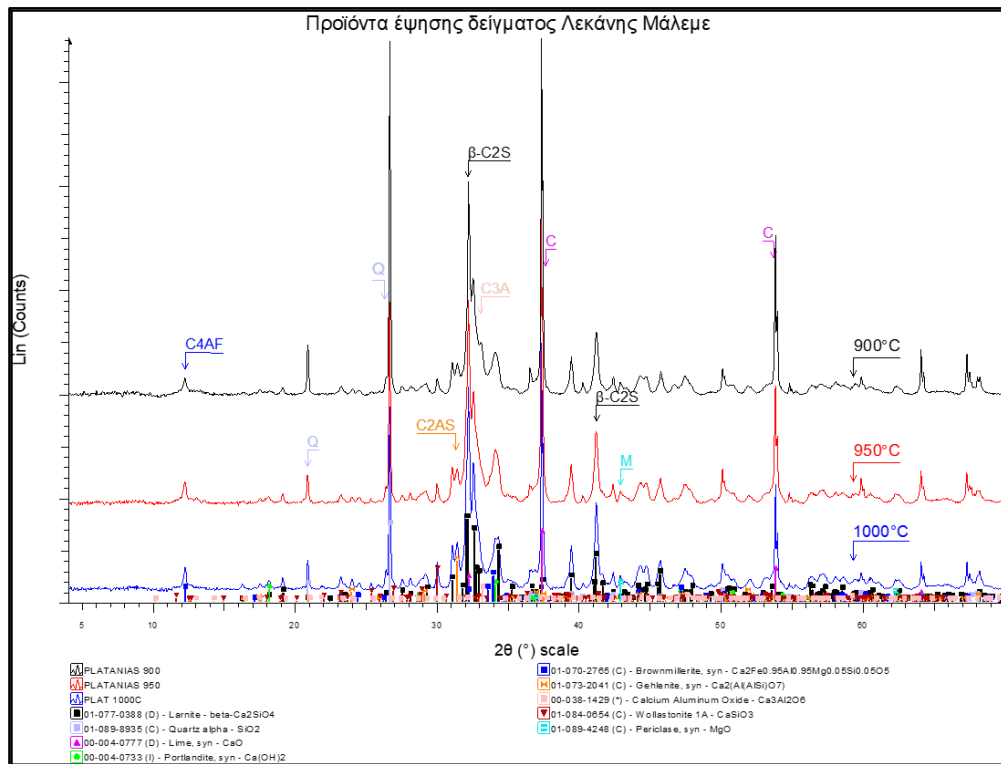
Παρατηρείται στα PXRD ακτινοδιαγράμματα ότι όσο αυξάνουν οι θερμοκρασίες έψησης οι εντάσεις των ανακλάσεων της φάσης του λαρνίτη (β - C_2S), αλλά και των υπόλοιπων φάσεων που ανιχνεύονται σε αυτά και των οποίων τα ποσοστά είναι σημαντικά, γίνονται εντονότερες (relative intensity) και το εύρος των ανακλάσεων (peak width) μικρότερο. Αυτό προσδιορίζει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής τους δομής, καθώς φανερώνει ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες (T °C) έψησης αυτές οι φάσεις παρουσιάζουν ισχυρότερη κρυσταλλικότητα και μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών (crystallite size), αντίστοιχα.

Στα προϊόντα της έψησης παρατηρούνται φάσεις που απαντώνται σε φυσικά τσιμέντα, αλλά και σε clinker τσιμέντου όπως το αργλικό τριασβέστιο (C_3A) και ο μπραουνμυλλερίτης (C_4AF) σε όλες τις συνθήκες έψησης.

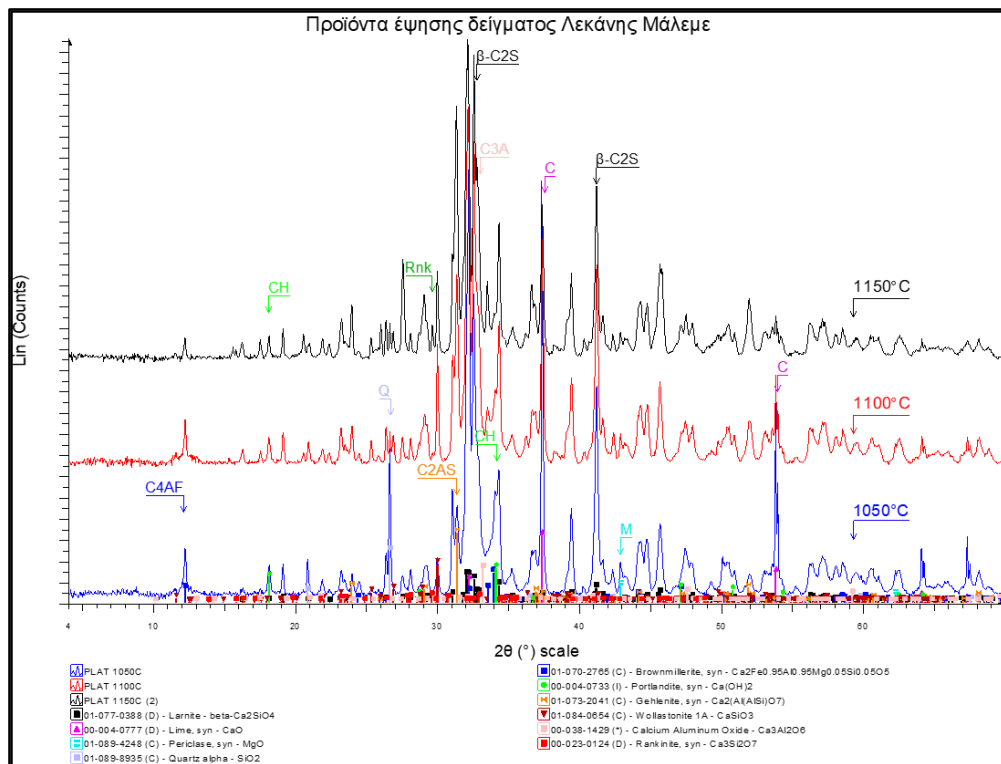
Σημαντική είναι η παρουσία του γκελενίτη / C_2AS ($2CaO \bullet Al_2O_3 \bullet SiO_2$) στα προϊόντα της έψησης, καθώς η φάση αυτή χαρακτηρίζει κονίες φυσικών τσιμέντων. Η φάση αυτή είναι απύσχα, όπως αναφέρθηκε και στο **Κεφάλαιο 1** από τα OPC, καθώς σχηματίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έψησης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Carlson 1964 και βιβλιογραφίες εντός), η κρυσταλλική μορφή του γκελενίτη θεωρείται ότι δε συμμετέχει στη δημιουργία ένυδρων ασβεστοαργυλοπυριτικών φάσεων κατά το στάδιο ενυδάτωσης υδραυλικών κονιών ή σκωριών, λόγω του ότι αντιδρά εξαιρετικά αργά με το νερό και δεν έχει υδραυλικές ιδιότητες. Εν τούτοις, υπάρχουν ενδείξεις ότι άμορφες φάσεις, με χημική σύσταση ανάλογη με εκείνη του γκελενίτη, ενδέχεται να παρουσιάζουν υδραυλικές ιδιότητες (Locher 1962).

Άλλες ασβεστοπυριτικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν στα προϊόντα της έψησης είναι ο βολλαστονίτης (CS), ο οποίος ανιχνεύθηκε στην πλειοψηφία των συνθηκών έψησης, ο ρανκινίτης (C_3S_2), ο οποίος εμφανίστηκε στις υψηλότερες θερμοκρασίες και ο μερβινίτης / $Ca_3Mg(SiO_4)$. Ο μερβινίτης (συντομογραφία κατά Whitney & Evans 2010: Mw) αποτελεί ουσιαστικά μια φάση πυριτικού διασβεστίου (C_2S) που μέρος του ασβεστίου έχει υποκατασταθεί από μαγνήσιο.

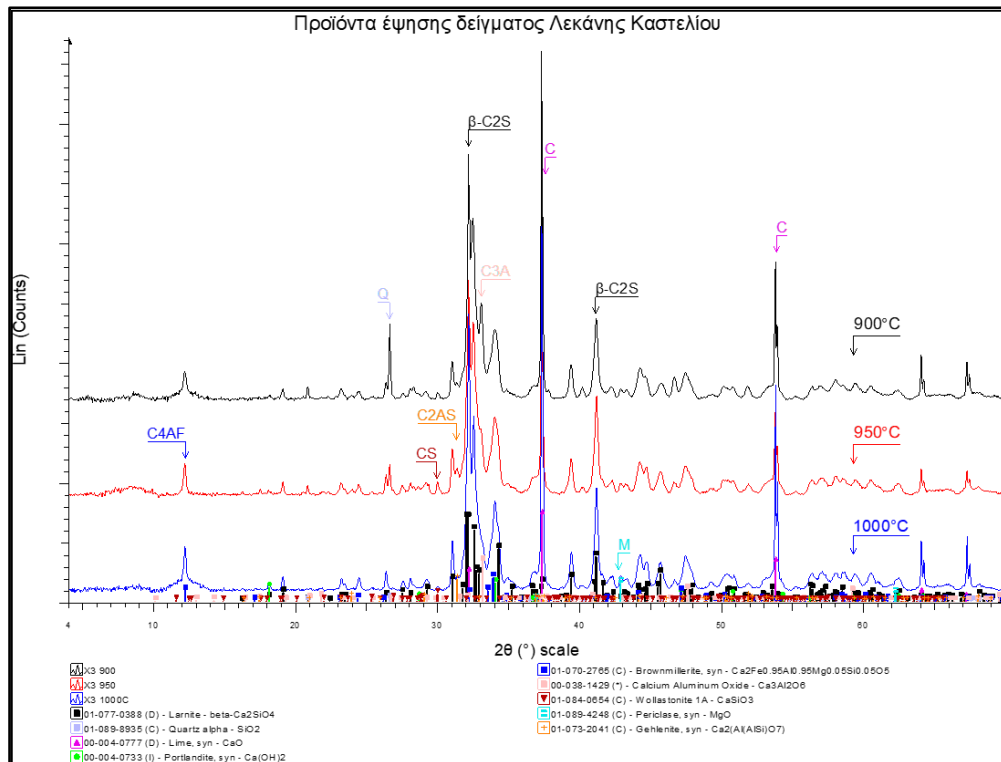
Διακρίνονται επίσης οξείδια ασβεστίου (CaO) και μαγνησίου (MgO), με πιο χαρακτηριστικό αυτό του ασβεστίου που αποτελεί την αερική φάση των κονιών και ο πορτλανδίτης ($Ca(OH)_2$) αποτελεί προϊόν της ενυδάτωσής του. Το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) προέρχεται από τη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου (ασβεστίτης / $CaCO_3$) που περιέχουν τα αρχικά δείγματα και όση ποσότητα δεν αντιδρά με τις αργιλοπυριτικές προσμίξεις για τη δημιουργία των φάσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) προέρχεται από το δολομίτη ($CaMg(CO_3)_2$), στα δείγματα που υπάρχει είτε από ποσότητες μαγνησίου που πιθανόν υπάρχουν στα αργλικά ορυκτά. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η ένταση των ανακλάσεων του χαλαζία (SiO_2) μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έψησης. Τέλος, μικρές ποσότητες περίκλαστου (MgO) εντοπίζονται στα δείγματα έψησης.



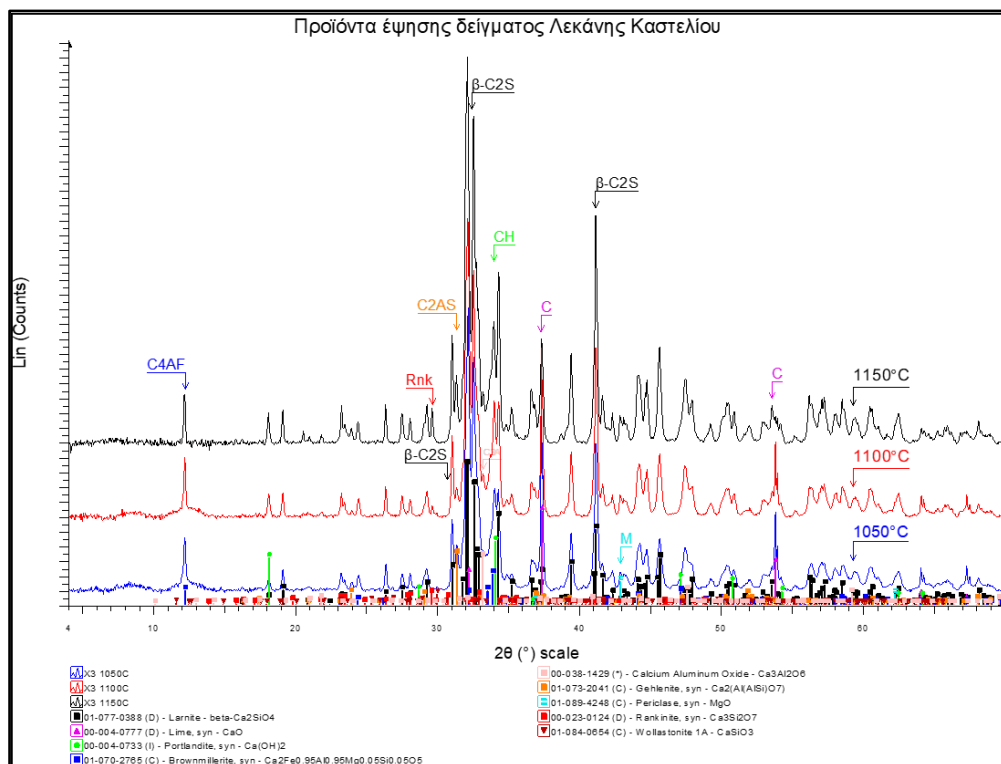
Εικόνα 18: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Μάλεμε, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 900, 950 και 1000 °C.



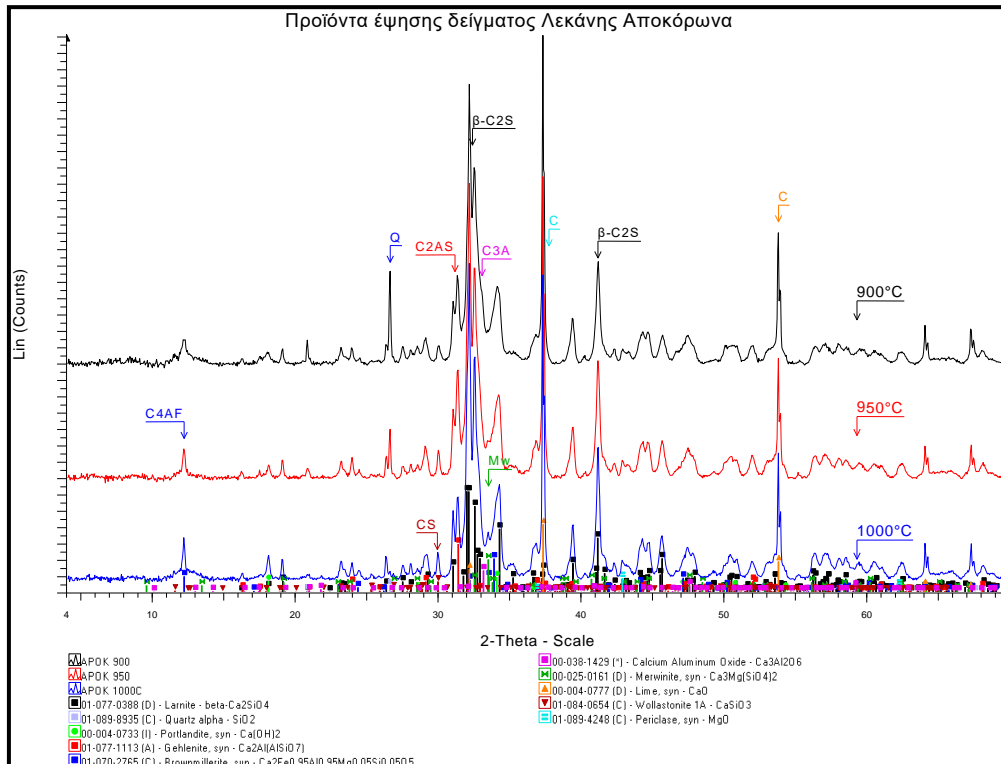
Εικόνα 19: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Μάλεμε, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 1050, 1100 και 1150 °C.



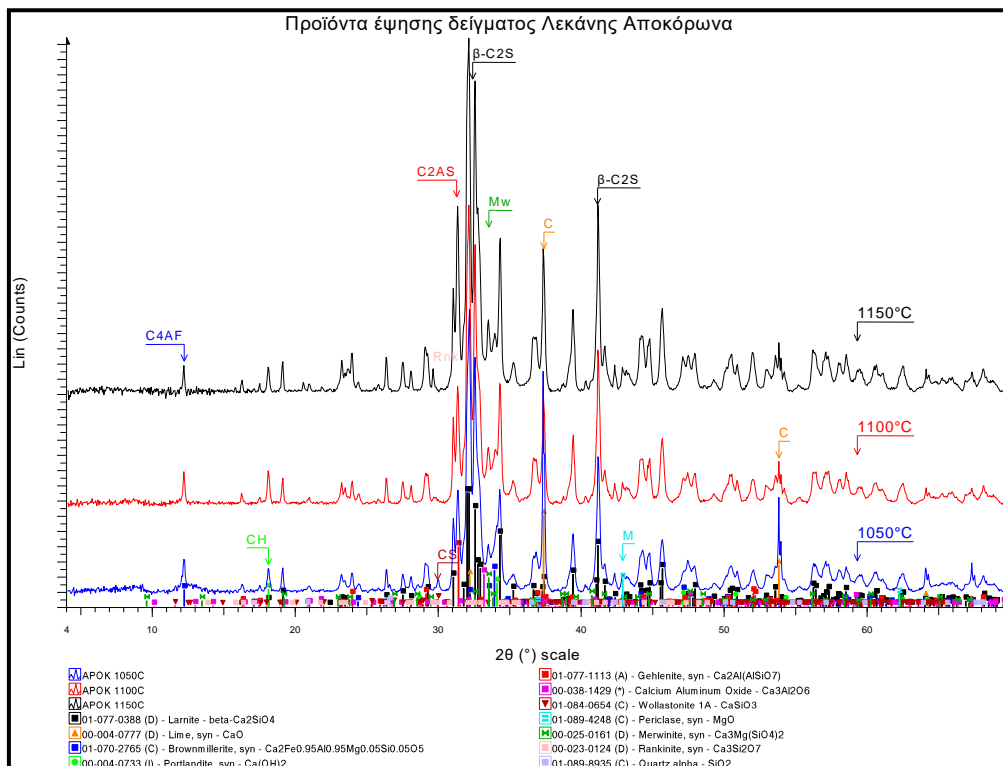
Εικόνα 20: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 900, 950 και 1000 °C.



Εικόνα 21: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Καστελίου, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 1050, 1100 και 1150 °C.



Εικόνα 22: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Αποκόρωνα, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 900, 950 και 1000 °C.



Εικόνα 23: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (PXRD) του δείγματος της Λεκάνης Αποκόρωνα, μετά την έψηση σε θερμοκρασίες 1050, 1100 και 1150 °C.

Για τις παραπάνω θερμοκρασίες έψησης υπολογίστηκαν οι απώλειες πύρωσης που εμφάνισαν τα δείγματα, οι οποίες παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (βλέπε: **Πίνακα 6**). Οι τιμές που προέκυψαν είναι σε καλή συσχέτιση με τα ποσοστά ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) που προσδιορίστηκαν στα αρχικά δείγματα. Πιο αναλυτικά, το δείγμα της Λεκάνης Μάλεμε εμφάνισε τιμές απώλειας πύρωσης που κυμάνθηκαν μεταξύ 31,97 και 32,21%, το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου από 34,50 έως 35,68% και το δείγμα της Λεκάνης Αποκόρωνα μεταξύ 34,54 και 35,14%.

Πίνακας 6: Απώλειες πύρωσης δειγμάτων (%) στις διαφορετικές συνθήκες έψησης.

Απώλειες πύρωσης δειγμάτων (%)						
	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C
Λεκάνη Μάλεμε	31,97	32,01	32,20	31,99	32,14	32,21
Λεκάνη Καστελίου	34,59	34,60	35,68	35,02	34,50	34,71
Λεκάνη Αποκόρωνα	34,54	34,79	35,14	35,13	34,79	34,71

Με τη βοήθεια του λογισμικού AutoQuan πραγματοποιήθηκε ημιοσοτική ανάλυση της ορυκτολογικής σύστασης των ψημένων δειγμάτων, τα αναλυτικά αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται στους πίνακες που ακολουθούν (**Πίνακες 7-9**). Επίσης, στις **Εικόνες 24-26**, απεικονίζεται η εξέλιξη της ποσοστιαίας μεταβολής των κύριων ορυκτολογικών φάσεων στα προϊόντα έψησης των τριών δειγμάτων, συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης.

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων είναι εμφανής η σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στα ποσοστά συμμετοχής των φάσεων που σχηματίζονται στα παραγόμενα προϊόντα κονιών. Η υδραυλική φάση του λαρνίτη ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) κυριαρχεί ποσοστιαία στα προϊόντα της έψησης των δειγμάτων, με τα μεγαλύτερα ποσοστά να ανιχνεύονται στις κονίες που προέκυψαν από τη θερμική επεξεργασία της Ασβεστολιθικής Μάργας από τη Λεκάνη του Καστελίου (μέγιστη τιμή 72,82% στους 1100 °C) και της Μάργας από τη Λεκάνη του Αποκόρωνα (μέγιστη τιμή 69,96% στους 1100 °C). Το δείγμα της Μάργας από τη Λεκάνη του Μάλεμε εμφανίζει μικρότερα ποσοστά λαρνίτη συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα, με το μέγιστο ποσοστό να ανιχνεύεται στις συνθήκες έψησης των 1050 °C (62,21%).

Η βαθμιαία αύξηση των ποσοστών λαρνίτη που παρατηρείται στις παραγόμενες κονίες και των τριών δειγμάτων καθώς εντείνονται οι συνθήκες έψησης, συνοδεύεται από σταδιακή ελάττωση των περιεχόμενων ποσοστών στην αερική φάση του οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και εκείνης του χαλαζία (SiO_2). Πιο συγκεκριμένα, τα συνολικά ποσοστά σε αερική φάση στα δείγματα ελαττώνονται σημαντικά μετά την θερμοκρασία έψησης των 1100°C , όπου το σύνολο σε οξείδιο του ασβεστίου και πορτλανδίτη υπολογίζεται σε ποσοστά της τάξης του 5% ή και μικρότερο, όπως στο δείγμα της έψησης του δείγματος από τη Λεκάνη του Αποκόρωνα (4,17%). Η παρουσία της φάσης του πορτλανδίτη $\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}$ στα προϊόντα της έψησης δικαιολογείται από την προσρόφηση υγρασίας από το υπολειπόμενο ποσοστό οξειδίου ασβεστίου των προϊόντων έψησης, κατά το στάδιο παρασκευής των παρασκευασμάτων πριν από την ορυκτολογική ανάλυση στο περιθλασίμετρο.

Όσον αφορά στο χαλαζία ανιχνεύεται (με μειούμενα ποσοστά) σε όλα τα προϊόντα έψησης των δειγμάτων της Λεκάνης του Μάλεμε, ενώ στα προϊόντα έψησης της ασβεστολιθικής μάργας από το Καστέλι και της Μάργας από τη Λεκάνη του Αποκόρωνα ουσιαστικά δεσμεύεται πλήρως στη στοιχειομετρία των ασβεστοπυριτικών και ασβεστοαργιλοπυριτικών φάσεων που σχηματίζονται από τη θερμοκρασία των 1050°C και μετά, μιας και δεν ανιχνεύτηκαν ανακλάσεις της φάσης αυτής στα ακτινοδιαγράμματα των συγκεκριμένων θερμοκρασιών. Η παρατήρηση αυτή, σχετίζεται άμεσα με την κοκκομετρική κατανομή του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων αυτών (εκεί δηλαδή που υπάρχουν οι ποσότητες χαλαζία και αργιλικών ορυκτών των ιζημάτων), που σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν νωρίτερα είναι περισσότερο ομοιόμορφη και λεπτομερής, συγκριτικά με εκείνη του δείγματος από τη Λεκάνη του Μάλεμε.

Τα ποσοστά της ασβεστοαργιλοπυριτικής φάσης του γκελενίτη (C_2AS), παρουσιάζονται ιδιαίτερα αυξημένα στα προϊόντα έψησης των δυο Μαργών και μάλιστα παρατηρείται αύξηση της ποσοστιαίας αναλογίας της φάσης στις παραγόμενες κονίες, όσο εντείνονται οι συνθήκες της έψησης. Στη θερμοκρασία έψησης των 1100°C , όπου όπως αναφέρθηκε νωρίτερα παρουσιάζεται σημαντική διαφοροποίηση στην αναλογία των ποσοστών των φάσεων λαρνίτη ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) και οξειδίου του ασβεστίου (CaO), το δείγμα της Λεκάνης του Αποκόρωνα περιέχει 11,01%, ενώ εκείνο της Λεκάνης του Μάλεμε 12,60% σε γκελενίτη (C_2AS), αντίστοιχα. Μικρότερη αναλογία ποσοστών παρατηρείται στα προϊόντα έψησης του δείγματος από τη Λεκάνη του Καστελίου, όπου το μέγιστο ποσοστό σε γκελενίτη εμφανίζεται

στους 1150°C με 4,77%. Αν και το δείγμα της Λεκάνης του Καστελίου περιέχει σύμφωνα με τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του αδιάλυτου υπολείμματος το μεγαλύτερο περιεχόμενο ποσοστό σε Al_2O_3 εν συγκρίσει με τα άλλα δείγματα (βλέπε: **Πίνακα 4**), παρατηρείται πως στην περίπτωση του συγκεκριμένου δείγματος οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση ευνοούν τη δέσμευσή του για το σχηματισμό της ασβεστοαργλικής φάσης του αργλικού τριασβεστίου (C_3A) και της φάσης φερρίτη του μπραουνμυλλερίτη (C_4AF) και σε λιγότερο ποσοστό για την παραγωγή γκελενίτη.

Το αργλικό τριασβεστόιο (C_3A) εμφανίζεται σε μεγαλύτερα ποσοστά στις ήπιες συνθήκες έψησης των δειγμάτων (6,57% δείγμα Λεκάνης Καστελίου, 4,87 δείγμα Λεκάνης Μάλεμε και 3,72 δείγμα Λεκάνης Αποκόρωνα στους 900 °C, αντίστοιχα) και εν συνεχεία τα ποσοστά συμμετοχής του στις παραγόμενες κονίες βαίνουν μειωμένες και σταθεροποιούνται σε μικρότερες τιμές στις υψηλότερες θερμοκρασίες έψησης. Το C_3A μαζί με τη φάση του C_4AF είναι από τα βασικά ορυκτολογικά συστατικά ενός κλίνκερ κατά το στάδιο παραγωγής τσιμέντων Portland και η φάση που ενυδατώνεται πρώτη, συνεισφέροντας στις πρώιμες αντοχές και στη γρήγορη πήξη των κονιών αυτών (Joseph *et al.* 2019).

Τα προϊόντα της έψησης των αρχικών δειγμάτων περιέχουν σημαντικά ποσοστά και ως προς τη φάση του μπραουνμυλλερίτη (C_4AF) Στην περίπτωση αυτή δεν παρατηρείται σημαντική αυξομείωση της ποσοστιαίας μεταβολής της φερριτικής αυτής φάσης συναρτήσει των θερμοκρασιών έψησης και τα μεγαλύτερα ποσοστά φιλοξενούνται στις κονίες που προκύπτουν από την έψηση της ασβεστολιθικής μάργας από τη Λεκάνη του Καστελίου ($\approx 14\%$), και ακολουθούν τα προϊόντα έψησης των μαργών από τις δύο άλλες Λεκάνες με ένα μέσο ποσοστό περιεκτικότητας σε C_4AF της τάξης του 10% περίπου. Στα προϊόντα έψησης της Λεκάνης του Μάλεμε αξιοσημείωτη είναι η παρουσία της ασβεστοπυριτικής φάσης του βολλαστονίτη (CaSiO_3), τα ποσοστά της οποίας αυξάνονται σημαντικά στις υψηλές θερμοκρασίες έψησης.

Πίνακας 7: Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση (% κ.β.), των κονιών που προέκυψαν από την έψηση του δείγματος της Λεκάνης του Μάλεμε, σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

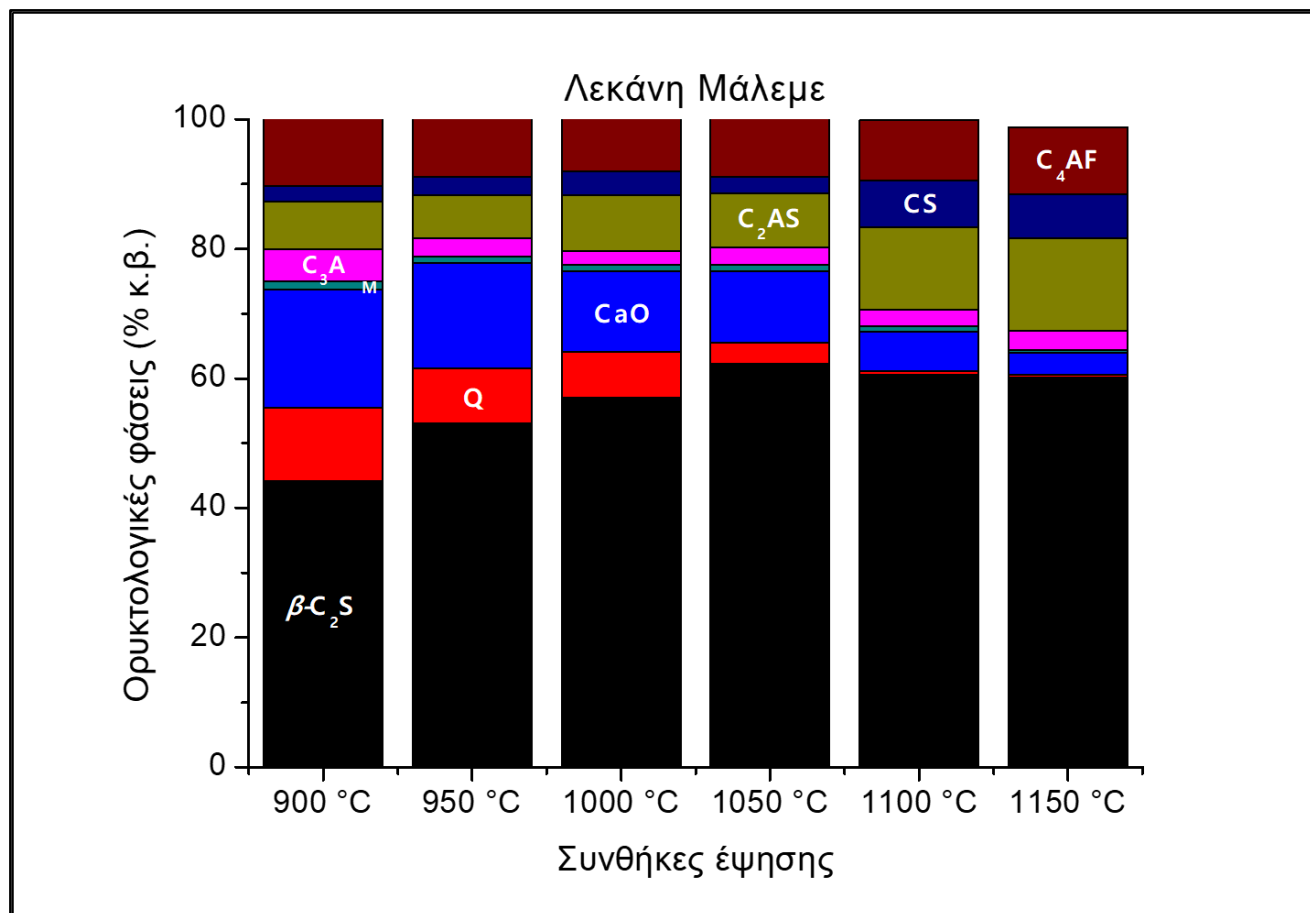
Συνθήκες Έψησης (T °C)	Χαλαζίας (SiO ₂)	Οξείδιο ασβεστίου (CaO)	Πορτλανδίτης {Ca(OH) ₂ }	Περίκλαστο (MgO)	Λαρνίτης (β-Ca ₂ SiO ₄)	Βολλαστονίτης (CaSiO ₃)	Γκελενίτης {Ca ₂ Al(AlSi)O ₇ }	Αργλικό τριασβέστιο (Ca ₃ Al ₂ O ₆)	Μπραουνμυλερίτης {Ca ₂ (Al,Fe ³⁺) ₂ O ₅ }	Ρανκνίτης (Ca ₃ Si ₂ O ₇)	Μερβινίτης {Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ }
900	11,33	15,70	2,50	1,30	44,19	2,44	7,44	4,87	10,22	-	-
950	8,40	12,83	3,43	1,15	53,08	2,88	6,65	2,67	8,92	-	-
1000	7,13	8,64	3,78	0,91	57,03	3,63	8,66	2,13	8,10	-	-
1050	3,34	6,98	3,98	1,02	62,21	2,57	8,41	2,63	8,85	-	-
1100	0,57	3,12	2,70	0,81	60,54	7,05	12,60	2,63	9,31	0,32	0,35
1150	0,44	1,61	1,67	0,44	60,20	6,74	14,29	2,94	10,44	0,55	0,68

Πίνακας 8: Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση (% κ.β.), των κονιών που προέκυψαν από την έψηση του δείγματος της Λεκάνης του Καστελίου, σε διαφορετικές θερμοκρασίες

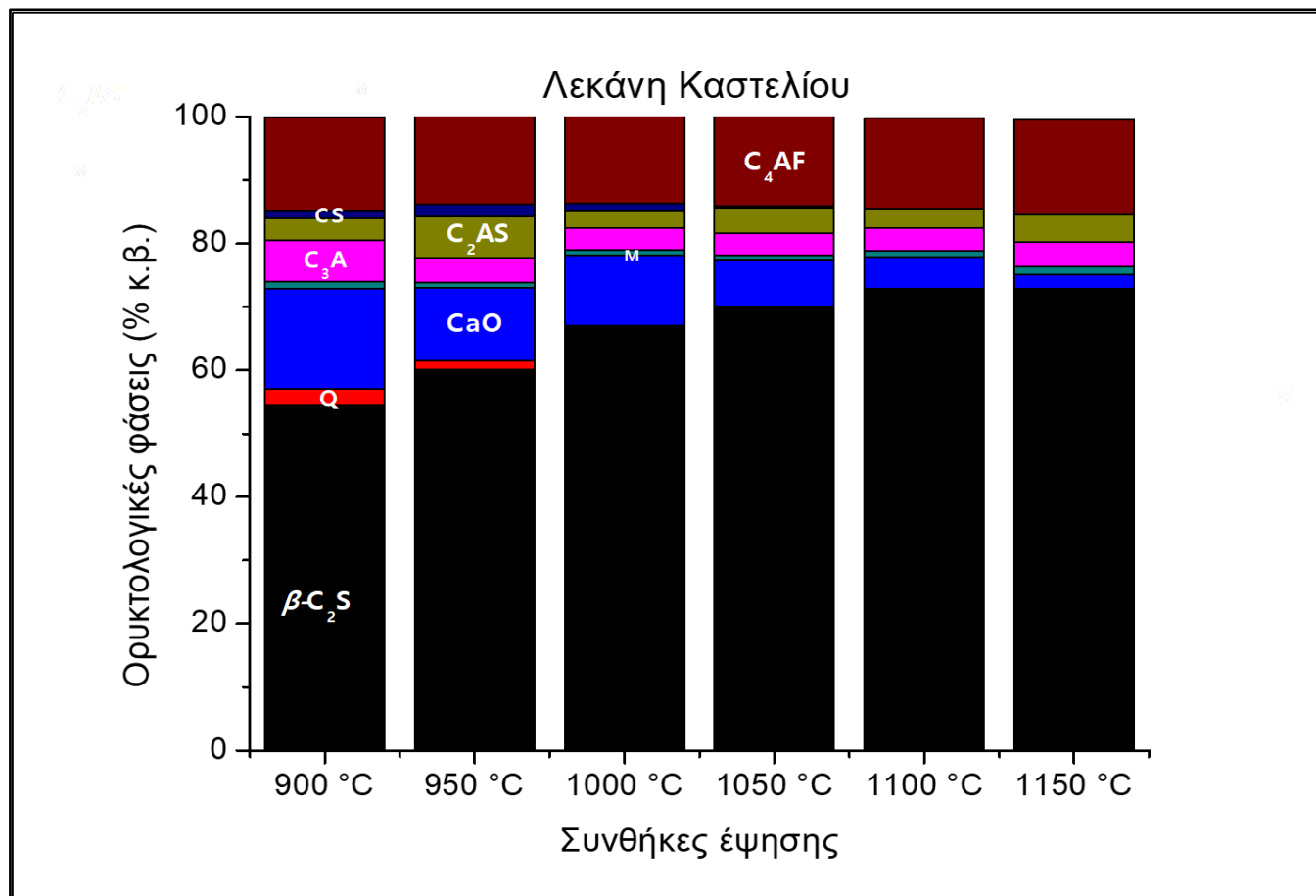
Συνθήκες Έψησης (T °C)	Χαλαζίας (SiO ₂)	Οξείδιο ασβεστίου (CaO)	Πορτλανδίτης {Ca(OH) ₂ }	Περίκλαστο (MgO)	Λαρνίτης (β-Ca ₂ SiO ₄)	Βολλαστονίτης (CaSiO ₃)	Γκελενίτης {Ca ₂ Al(AlSi)O ₇ }	Αργλικό τριασβέστιο (Ca ₃ Al ₂ O ₆)	Μπραουνμυλερίτης {Ca ₂ (Al, Fe ³⁺) ₂ O ₅ }	Ρανκινίτης (Ca ₃ Si ₂ O ₇)	Μερβινίτης {Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ }
900	2,71	12,43	3,35	1,08	54,40	1,24	3,40	6,57	14,76	-	2,71
950	1,35	7,13	4,39	0,78	60,13	1,95	6,45	4,00	13,81	-	1,35
1000	0,38	8,29	3,44	0,82	66,69	1,15	2,78	3,51	13,62	-	0,38
1050	-	3,65	3,52	0,97	70,06	0,27	3,96	3,44	14,13	-	-
1100	-	3,19	1,89	1,00	72,82	-	3,08	3,47	14,31	0,24	-
1150	-	0,56	1,78	1,19	72,81	-	4,27	3,90	15,05	0,44	-

Πίνακας 8: Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση (% κ.β.), των κονιών που προέκυψαν από την έψηση του δείγματος της Λεκάνης του Αποκόρωνα, σε διαφορετικές θερμοκρασίες

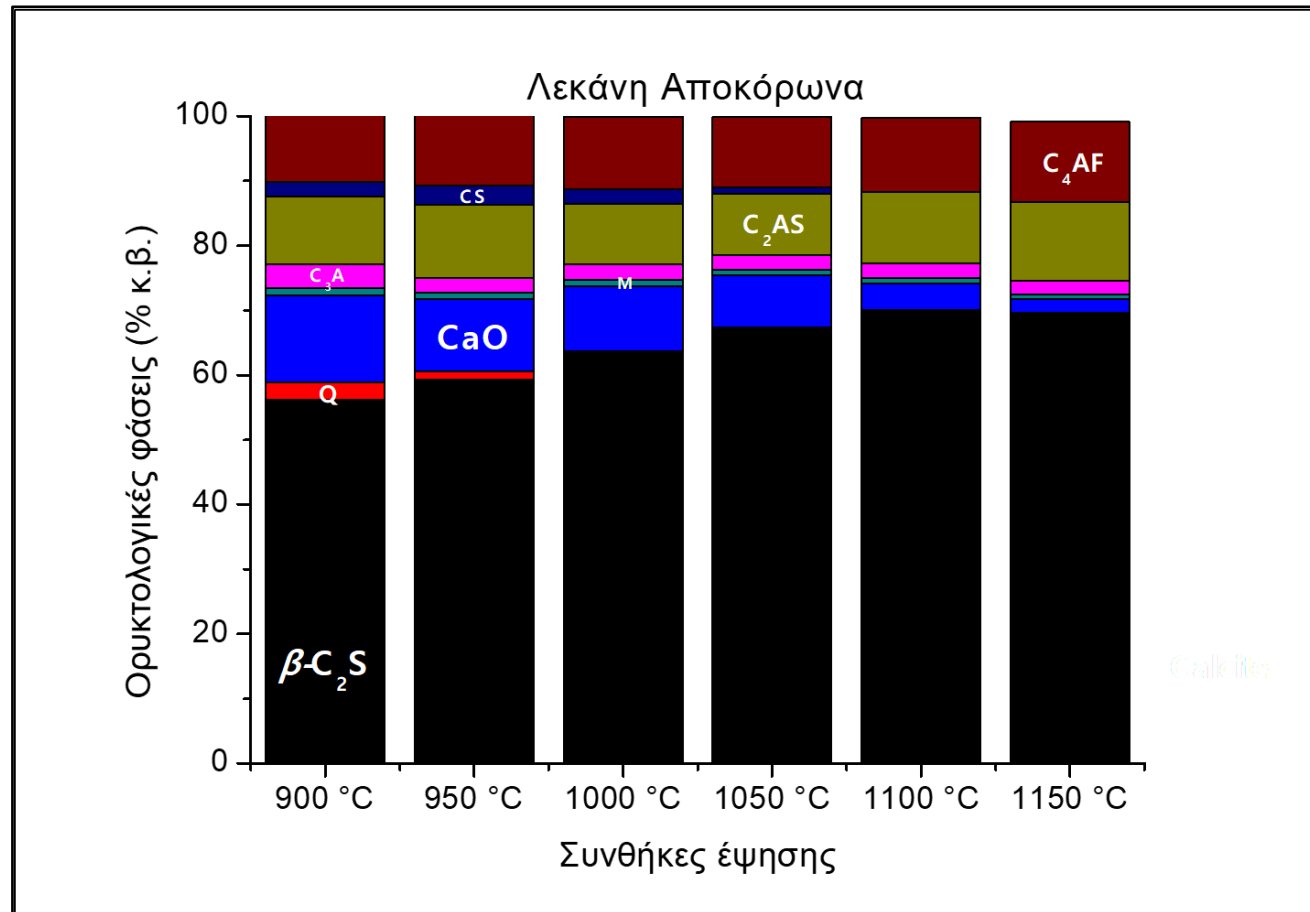
Συνθήκες Έψησης (T °C)	Χαλαζίας (SiO ₂)	Οξείδιο ασβεστίου (CaO)	Πορτλανδίτης {Ca(OH) ₂ }	Περίλαστο (MgO)	Λαρνίτης (β-Ca ₂ SiO ₄)	Βολλαστονίτης (CaSiO ₃)	Γκελενίτης {Ca ₂ Al(AlSi)O ₇ }	Αργλικό τριασβέστιο (Ca ₃ Al ₂ O ₆)	Μπραουνμυλερίτης {Ca ₂ (Al, Fe ³⁺) ₂ O ₅ }	Ρανκινίτης (Ca ₃ Si ₂ O ₇)	Μερβινίτης {Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ }
900	2,59	9,27	4,20	1,07	56,23	2,37	10,45	3,72	10,09	-	-
950	1,24	7,69	3,48	0,96	59,29	2,88	11,34	2,37	10,76	-	-
1000	0,21	6,48	3,52	1,07	63,47	2,30	9,37	2,34	11,16	0,10	-
1050	0,14	4,82	3,14	0,90	67,29	1,06	9,42	2,25	10,84	0,13	-
1100	-	1,58	2,59	0,80	69,96	-	11,01	2,28	11,50	0,29	-
1150	-	1,65	0,36	0,83	69,65	-	12,14	2,12	12,39	0,47	0,39



Εικόνα 24: Εξέλιξη της ποσοστιαίας μεταβολής των ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος Λεκάνης Μάλεμε συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης (β -C₂S: Λαρνίτης, C₄AF: Μπραουνμυλλερίτης, C₂AS: Γκελενίτης, CS: Βολλαστονίτης, C₃A: Αργιλικό Τριασβέστιο, C: Οξείδιο του ασβεστίου, Q: Χαλαζίας, M:Περίκλαστο).



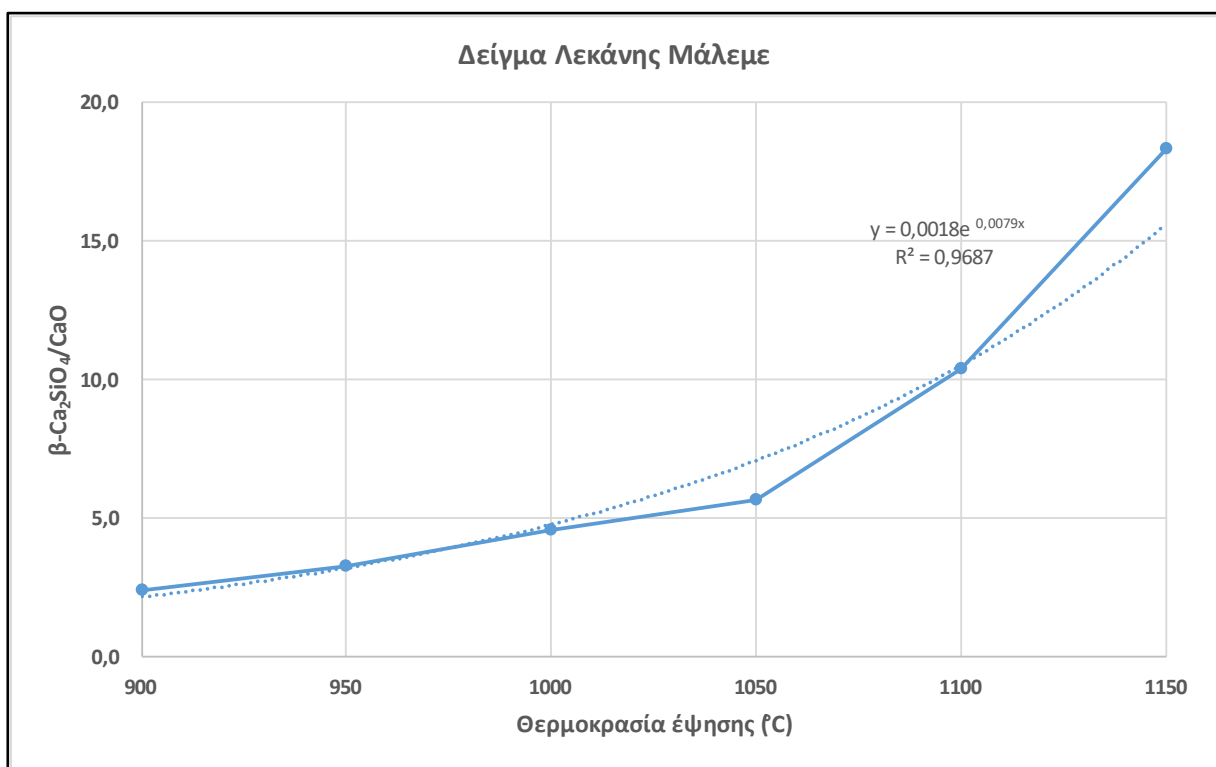
Εικόνα 25: Εξέλιξη της ποσοστιαίας μεταβολής των ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος Λεκάνης Καστελίου συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης (β -C₂S: Λαρνίτης, C₄AF: Μπραουνμυλλερίτης, C₂AS: Γκελενίτης, CS: Βολλαστονίτης, C₃A: Αργιλικό Τριασβέστιο, C: Οξείδιο του ασβεστίου, Q: Χαλαζίας, M:Περίκλαστο).



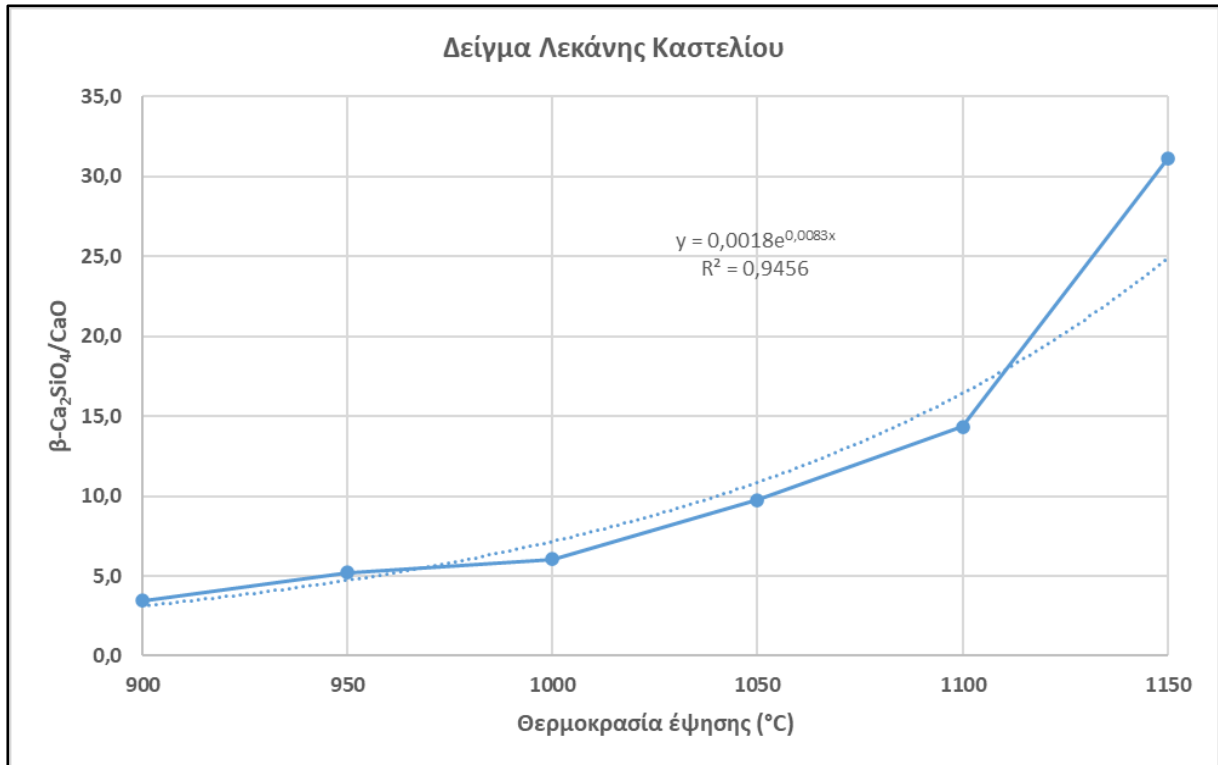
Εικόνα 26: Εξέλιξη της ποσοστιαίας μεταβολής των ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος Λεκάνης Αποκόρωνα συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης (β -C₂S: Λαρνίτης, C₄AF: Μπραουνμυλλερίτης, C₂AS: Γκελενίτης, CS: Βολλαστονίτης, C₃A: Αργιλικό Τριασβέστιο, C: Οξείδιο του ασβεστίου, Q: Χαλαζίας, M:Περίκλαστο).

Συνοψίζοντας, βάσει των αποτελεσμάτων της ημιποσοτικής ανάλυσης των κρυσταλλικών φάσεων που είναι παρούσες στα προϊόντα έψησης, των πρώτων υλών στις διάφορες θερμοκρασίες παρατηρείται πως τα προϊόντα έψησης των 1050 °C και άνω έχουν σύσταση ανάλογη με εκείνη κονιών που χαρακτηρίζονται ως “φυσικά τσιμέντα”. Στην παρούσα εργασία, λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των αποτελεσμάτων και το γεγονός πως οι κονίες αυτές περιέχουν μικρά ποσοστά σε αερική φάση (οξείδιο του ασβεστίου) στη θερμοκρασία των 1100 °C, αυτή κρίθηκε ως ιδανικότερη για την πραγματοποίηση του σταδίου παραγωγής ικανής ποσότητας υλικού για την κατασκευή κονιαμάτων φυσικού τσιμέντου.

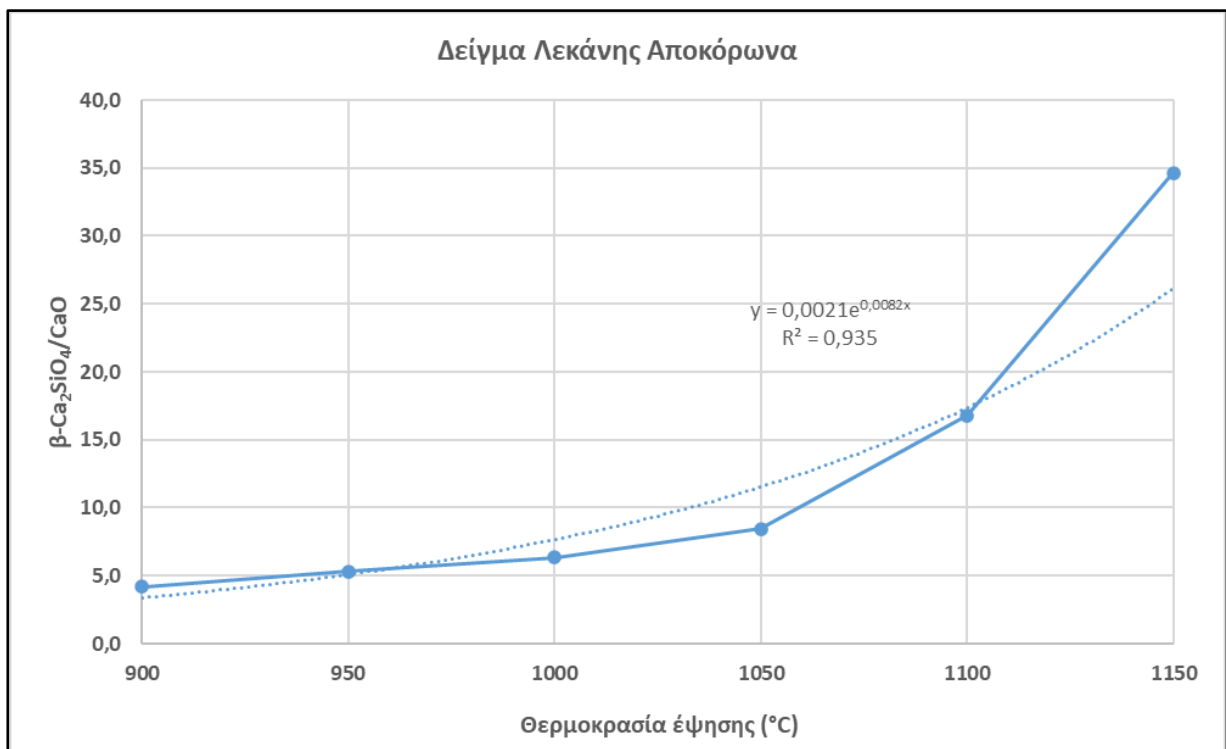
Με βάση τα αποτελέσματα των ημιποσοτικών ορυκτολογικών αναλύσεων κατασκευάστηκαν διαγράμματα του λόγου λαρνίτη (β - Ca_2SiO_4) προς οξειδίου του ασβεστίου (CaO) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έψησης των δειγμάτων (Βλέπε: **Διαγράμματα 5-7**).



Διάγραμμα 5: Διακύμανση του λόγου $\beta\text{-C}_2\text{S}/\text{CaO}$ συναρτήσει των συνθηκών έψησης στις παραγόμενες κονίες του δείγματος από τη Λεκάνη Μάλεμε.



Διάγραμμα 6: Διακύμανση λόγου β-C₂S/CaO συναρτήσει των συνθηκών έψησης στις παραγόμενες κόνιες του δείγματος από τη Λεκάνη Καστελίου.



Διάγραμμα 7: Διακύμανση του λόγου β-C₂S/CaO συναρτήσει των συνθηκών έψησης στις παραγόμενες κόνιες του δείγματος από τη Λεκάνη Αποκόρωνα.

Στην περίπτωση έψησης **μαργαϊκών ασβεστολίθων** για την παραγωγή κονιών “φυσικής υδραυλικής ασβέστου”, οι συνθήκες έψησης επηρεάζουν σημαντικά τα ποσοστά παρουσίας των δυο κύριων αυτών ορυκτολογικών φάσεων που χαρακτηρίζουν τις ιδιότητες των συγκεκριμένων κονιών (ταυτόχρονη παρουσία υδραυλικής και αερικής φάσης) και η μεταβολή του λόγου στις διαφορετικές συνθήκες έψησης έχει περισσότερο γραμμική τάση (Τριανταφύλλου 2011). Στην παρούσα μελέτη όπου αξιολογήθηκαν δείγματα **μάργας** και **ασβεστολιθικής μάργας**, παρατηρείται αρχικά μια γραμμική μεταβολή του λόγου έως τους 1050 °C και στη συνέχεια μια απότομη αύξηση της διακύμανσης των τιμών του λόγου λαρνίτη προς οξείδιο του ασβεστίου η οποία οδηγεί την καμπύλη να λαμβάνει μια εκθετική τάση. Συνεπώς, η μεταβολή του λόγου αυτού μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για την αξιολόγηση των προϊόντων της έψησης πρώτων υλών όπως οι μάργες και οι ασβεστολιθικές μάργες, ως κονίες φυσικού τσιμέντου.

3.6: Αποτελέσματα μηχανικής συμπεριφοράς των δοκιμίων

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς κονιαμάτων που παρασκευάστηκαν με κονίες που προήλθαν από την έψηση ποσότητας των αρχικών πρώτων υλών στους 1100 °C για 12 ώρες. Στους παρακάτω πίνακες (Βλέπε: **Πίνακες 9-11**) παρατίθενται αναλυτικά οι τιμές αντοχών σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης και κάμψης των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, για χρονικό διάστημα ωρίμανσης 28 ημερών.

Το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου εμφάνισε τις υψηλότερες τιμές αντοχών, τόσο στη δοκιμή μονοαξονικής θλίψης, όσο και σε εκείνη της κάμψης. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές αντοχών του σε μονοαξονική θλίψη κυμάνθηκαν από 4,32 έως 4,81 MPa και σε κάμψη από 1,29 έως 1,31 MPa. Σχετικά μικρότερες τιμές εμφάνισε το δείγμα της Λεκάνης Αποκόρωνα που στη δοκιμή της μονοαξονικής θλίψης εμφάνισε τιμές μεταξύ 3,81 και 4,73 MPa και στη δοκιμή της κάμψης μεταξύ 1,23 και 1,25 MPa. Το δείγμα της Λεκάνης Μάλεμε εμφάνισε τις μικρότερες τιμές αντοχών και στις δύο κατηγορίες δοκιμών. Στην δοκιμή της μονοαξονικής θλίψης οι τιμές αντοχών του κυμάνθηκαν μεταξύ 3,16 και 3,93 MPa και στη δοκιμή κάμψης μεταξύ 1,15 και 1,19 MPa.

Οι τιμές αντοχών σε μονοαξονική θλίψη και κάμψη που εμφάνισαν τα δείγματα, είναι σε καλή συσχέτιση με τα ποσοστά της ασβεστοπυριτικής φάσης του λαρνίτη που αυτά περιέχουν στη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα έψησης για την παρούσα μελέτη. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα της Λεκάνης Καστελίου που εμφάνισε τις μεγαλύτερες τιμές αντοχών από τα τρία δείγματα, περιείχε και τα μεγαλύτερα ποσοστά λαρνίτη, ακολουθεί το δείγμα της μάργας από τη Λεκάνη του Αποκόρωνα που εμφάνισε ελαφρά μικρότερες τιμές αντοχών και τέλος το δείγμα της Λεκάνης Μάλεμε που περιείχε σημαντικά μικρότερα ποσοστά λαρνίτη στα προϊόντα της έψησης, εμφάνισε και τις χαμηλότερες τιμές αντοχών από τα τρία δείγματα.

Καθοριστικής σημασίας παράγοντας για την επίτευξη των αναμενόμενων τιμών αντοχής κονιαμάτων που έχουν ως βάση υδραυλικές κονίες, όπως για παράδειγμα το κοινό τσιμέντο Portland ή οι τα “φυσικά τσιμέντα” είναι πέρα από τη σύστασή τους και η λεπτότητα άλεσης των παραγόμενων μετά το στάδιο της έψησης κονιών που θα χρησιμοποιηθούν εν συνεχεία για την παρασκευή κονιαμάτων, σκυροδεμάτων κλπ. (Lea 1970).

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας οι αντοχές που επετεύχθησαν θεωρούνται σχετικά ικανοποιητικές αν λάβει κανείς υπόψη το γεγονός πως με το διαθέσιμο εργαστηριακό εξοπλισμό δεν ήταν εφικτός ο υποβιβασμός της κοκκομετρίας των παραγόμενων κονιών σε τέτοιο μέγεθος (μικρότερο τουλάχιστον από τα 45 μm) (Kim, 2018), ώστε να εξάγουμε σαφή συμπεράσματα για την δραστικότητά τους. Υπάρχουν ερευνητές οι οποίοι υποστηρίζουν ότι κόκκοι τσιμέντου μεγαλύτεροι από 45 μm είναι δύσκολο να ενυδατωθούν και μεγαλύτεροι από 75 μm δεν ενυδατώνονται καθόλου (Ciobanu *et al.* 2020). Το γεγονός αυτό πιθανότατα αποτέλεσε και καθοριστικό παράγοντα για την απόκλιση των τιμών που προέκυψαν στην παρούσα διπλωματική εργασία σε σχέση με όσα αναφέρονται στη βιβλιογραφία σχετικά με τις τιμές αντοχών σε μονοαξονική θλίψη τις οποίες εμφανίζουν κονιάματα φυσικού τσιμέντου και κυμαίνονται ανάλογα με τον τύπο του τσιμέντου (αργής ή γρήγορης πήξης) από 8 έως 12 MPa στις 28 ημέρες (Elsen *et al.* 2010).

Πίνακας 9: Αποτελέσματα δοκιμών μηχανικής συμπεριφοράς των κονιαμάτων με δείγμα από την Λεκάνη Μάλεμε.

Αριθμός Δοκιμίου	Ύψος (mm)	Πλάτος (mm)	Μήκος (mm)	Επιφάνεια (mm ²)	Μέγιστο φορτίο F(N)	Αντοχή σε κάμψη (MPa)	Μέγιστο φορτίο F(N)	Αντοχή σε μον. θλίψη (MPa)
ΔΟΚ Ι _α	40,05	39,53	160	1583,17	1,82	1,15	5,01	3,16
ΔΟΚ Ι _β							6,22	3,93
ΔΟΚ ΙΙ _α	39,83	39,46	160	1571,69	1,83	1,17	5,58	3,55
ΔΟΚ ΙΙ _β							6,01	3,83
ΔΟΚ ΙΙΙ _α	39,84	39,55	160	1575,67	1,82	1,15	5,46	3,46
ΔΟΚ ΙΙΙ _β							5,85	3,71
ΔΟΚ ΙV _α	40,36	39,31	160	1586,55	1,88	1,19	5,91	3,73
ΔΟΚ ΙV _β							5,83	3,67
ΔΟΚ V _α	40,69	39,63	160	1613,76	1,91	1,19	5,88	3,64
ΔΟΚ V _β							5,94	3,69
ΔΟΚ VI _α	40,70	39,66	160	1614,16	1,92	1,19	6,22	3,85
ΔΟΚ VI _β							5,84	3,62

Πίνακας 10: Αποτελέσματα δοκιμών μηχανικής συμπεριφοράς των κονιαμάτων με δείγμα από την Λεκάνη Καστελίου.

Αριθμός Δοκιμίου	Ύψος (mm)	Πλάτος (mm)	Μήκος (mm)	Επιφάνεια (mm ²)	Μέγιστο φορτίο F(N)	Αντοχή σε κάμψη (MPa)	Μέγιστο φορτίο F(N)	Αντοχή σε μον. θλίψη (MPa)
ΔΟΚ Ι _α	39,95	39,22	160	1566,83	2,04	1,30	7,20	4,60
ΔΟΚ Ι _β							7,08	4,52
ΔΟΚ ΙΙ _α	39,27	39,73	160	1560,20	2,02	1,29	7,50	4,81
ΔΟΚ ΙΙ _β							6,74	4,32
ΔΟΚ ΙΙΙ _α	39,69	39,90	160	1582,56	2,06	1,30	7,29	4,60
ΔΟΚ ΙΙΙ _β							7,16	4,52
ΔΟΚ ΙV _α	41,04	41,02	160	1683,46	2,19	1,30	8,09	4,80
ΔΟΚ ΙV _β							7,31	4,34
ΔΟΚ V _α	41,69	42,08	160	1754,32	2,29	1,31	7,91	4,51
ΔΟΚ V _β							7,78	4,44
ΔΟΚ VI _α	39,85	40,47	160	1612,73	2,07	1,29	7,49	4,64
ΔΟΚ VI _β							6,99	4,34

Πίνακας 11: Αποτελέσματα δοκιμών μηχανικής συμπεριφοράς των κονιαμάτων με δείγμα από την Λεκάνη Αποκόρωνα.

Αριθμός Δοκιμίου	Ύψος (mm)	Πλάτος (mm)	Μήκος (mm)	Επιφάνεια (mm ²)	Μέγιστο φορτίο F(N)	Αντοχή σε κάμψη (MPa)	Μέγιστο φορτίο F(N)	Αντοχή σε μον. θλίψη (MPa)
ΔΟΚ Ι _α	40,58	40,29	160	1646,17	2,01	1,23	6,95	4,25
ΔΟΚ Ι _β							6,48	3,96
ΔΟΚ ΙΙ _α	40,50	40,14	160	1578,95	2,02	1,24	6,41	3,95
ΔΟΚ ΙΙ _β							6,41	3,94
ΔΟΚ ΙΙΙ _α	40,51	40,13	160	1639,98	2,01	1,24	6,96	4,28
ΔΟΚ ΙΙΙ _β							7,04	4,33
ΔΟΚ ΙV _α	40,70	40,19	160	1655,58	2,03	1,24	6,66	4,07
ΔΟΚ ΙV _β							7,03	4,29
ΔΟΚ V _α	40,60	39,80	160	1647,26	2,01	1,25	7,64	4,73
ΔΟΚ V _β							6,16	3,81
ΔΟΚ VI _α	40,73	39,77	160	1658,98	2,03	1,25	6,93	4,28
ΔΟΚ VI _β							6,85	4,23

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αξιολόγησης μαργαϊκών ιζημάτων από τρεις Νεογενείς Λεκάνες του νομού Χανίων (δυτική Κρήτη), ως προς τη χρήση τους ως πρώτες ύλες για την παραγωγή κονιών φυσικού τσιμέντου. Τα δείγματα αυτά αποτελούν μέρος της λιθοστρωματογραφίας δύο σχηματισμών που απαντώνται στις λεκάνες αυτές και πιο συγκεκριμένα του σχηματισμού Χαιρεθιανά (Λεκάνη Καστελίου και Λεκάνη Αποκόρωνα) και του σχηματισμού Ταυρωνίτη (Λεκάνη Μάλεμε). Τα αποτελέσματα της αξιολόγησης των αρχικών δειγμάτων μέσω της χρήσης διαφορετικών αναλυτικών τεχνικών, ταξινομούν τα δείγματα της Λεκάνης Καστελίου ως ασβεστολιθικές μάργες ενώ εκείνα από τη Λεκάνη του Μάλεμε και τη Λεκάνη του Αποκόρωνα ως μάργες. Για τον ακριβή χαρακτηρισμό των μαργαϊκών ιζημάτων, κρίνεται αναγκαία η λεπτομερής μελέτη του αδιάλυτου υπολείμματός τους.

Η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων σε διαφορετικές συνθήκες έψησης οδήγησε στην παραγωγή υδραυλικών κονιών με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Σε ήπιες συνθήκες έψησης (900-950 °C) τα παραγόμενα προϊόντα παρουσιάζουν ορυκτολογική σύσταση αντίστοιχη με εκείνη κονιών φυσικής υδραυλικής ασβέστου υψηλής δραστηριότητας. Συγκεκριμένα, περιέχουν υψηλά ποσοστά της υδραυλικής φάσης του πυριτικού διασβεστίου (άνω του 50%), αλλά και σημαντικά ποσοστά αερικής κονίας (οξειδίο του ασβεστίου περισσότερο από 10%). Σε εντονότερες συνθήκες έψησης (έως 1150 °C) έχουμε σημαντική μεταβολή των ποσοστών των παραγόμενων φάσεων και η σύσταση των κονιών ανταποκρίνεται σε εκείνη που παρουσιάζουν κονίες φυσικού τσιμέντου.

Συγκεκριμένα, παρατηρείται σημαντική μεταβολή του λόγου των δύο κύριων ορυκτολογικών φάσεων που ανιχνεύονται στα προϊόντα της έψησης, δηλαδή της ασβεστοπυριτικής φάσης του πυριτικού διασβεστίου (υδραυλική φάση – C_2S) και του οξειδίου του ασβεστίου (αερική φάση – CaO), συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας έψησης των πρώτων υλών. Οι τιμές του λόγου λαρνίτη προς οξειδίο του ασβεστίου στα προϊόντα έψησης πρώτων υλών όπως ασβεστολιθικές μάργες και μάργες είναι ενδεικτικές των θερμοκρασιών που λαμβάνει χώρα η παραγωγή κονιών φυσικού τσιμέντου.

Οι τιμές του δείκτη υδραυλικότητας δεν είναι ικανές από μόνες τους να παρέχουν αρκετές πληροφορίες για την καταλληλότητα των πρώτων υλών ως προς τη παραγωγή κονιών φυσικού τσιμέντου. Την όλη διαδικασία επηρεάζουν ένα πλήθος παραμέτρων όπως η ορυκτολογία, ο χημισμός και η φύση του αδιάλυτου υπολείμματος. Είναι χαρακτηριστικό ότι το δείγμα της Λεκάνης Μάλεμε που έχει τη μέγιστη τιμή δείκτη υδραυλικότητας ($CI = 1,74$), παρουσιάζει τα μικρότερα ποσοστά λαρνίτη στα προϊόντα της έψησης συγκριτικά με τα άλλα δείγματα. Στο συγκεκριμένο δείγμα λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους κόκκων του αδιάλυτου υπολείμματός του, το ποσοστό του πυριτικού υλικού που ενεργοποιείται και δεσμεύεται από το παραγόμενο οξείδιο του ασβεστίου κατά τη διάρκεια της έψησης είναι σημαντικά μικρότερο σε σχέση με εκείνο των άλλων δύο δειγμάτων.

Συνεπώς, είναι καθοριστικής σημασίας τόσο το ποσοστό, όσο και η φύση του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων και ειδικότερα η κοκκομετρική του κατανομή η οποία και επηρεάζει σημαντικά τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση. Τα δείγματα από τη Λεκάνη Αποκόρωνα και Καστελίου το αδιάλυτο υπόλειμμα των οποίων είναι πιο λεπτόκοκκο, εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά λαρνίτη και μικρότερα ποσοστά υπολειμματικού χαλαζία στα προϊόντα έψησης σε σχέση με το δείγμα από τη Λεκάνη Μάλεμε. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των προϊόντων της έψησης, επιλέγει η θερμοκρασία των 1100°C ως η καταλληλότερη για την παραγωγή κονιών φυσικού τσιμέντου, χρησιμοποιώντας ως πρώτες ύλες τα δείγματα μαργών και ασβεστολιθικής μάργας που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Οι αντοχές που επιτεύχθηκαν στις 28 ημέρες είναι σε καλή συσχέτιση με τα ποσοστά της υδραυλικής φάσης του λαρνίτη που περιείχαν τα προϊόντα της έψησης στους 1100°C . Η απόκλιση των τιμών από τις αναμενόμενες άλλων μελετών οφείλεται πιθανότατα στην κοκκομετρία των κόνεων η οποία δεν ήταν αρκετά χαμηλή ώστε να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα για τη δραστηριότητά τους.

Από τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας προκύπτει πως στις Νεογενείς Λεκάνες της δυτικής Κρήτης υπάρχουν νεογενείς σχηματισμοί που φιλοξενούν μαργαϊκά ιζήματα ικανά να αποτελέσουν πρώτες ύλες για την παραγωγή κονιών με χαρακτηριστικά φυσικών τσιμέντων.

Στο πλαίσιο συνέχισης της έρευνας πάνω στο αντικείμενο αυτό προτείνονται τα κάτωθι:

- Περαιτέρω διερεύνηση της ορυκτολογίας των προϊόντων της έψησης για την πιθανή ύπαρξη άμορφου υλικού στις παραγόμενες κονίες, με έμφαση την πιθανή παρουσία αμόρφου φάσεως με χημική σύσταση γκελενίτη.
- Λεπτομερής διερεύνηση της παρουσίας αργιλικών φάσεων με τη μέθοδο του διαχωρισμού των αργιλικών φάσεων, καθώς αυτές συμμετέχουν ενεργά στη δημιουργία νέων κρυσταλλικών φάσεων κατά τη διαδικασία της έψησης.
- Μελέτη των προϊόντων ενυδάτωσης των παραγόμενων κονιών προκειμένου να διερευνηθούν η δραστικότητα και η υδραυλικότητα των ασβεστοπυριτικών, ασβεσταργιλικών και φερριτικών φάσεων.
- Έμφαση στη διαδικασία λεπτομερούς λειοτρίβησης των παραγόμενων προϊόντων της έψησης, ώστε να προκύψουν κονίες με κοκκομετρία αντίστοιχη εκείνης των εμπορικών προϊόντων (<45 μm) και να υπάρξει καλύτερη εξακρίβωση της ικανότητάς τους να αναπτύξουν αντοχές παραπλήσιες με εκείνες που δίνουν τα φυσικά τσιμέντα (>5 MPa στις 28 ημέρες).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Γκαμαλέτσος Π.Ν. (2022). Σημειώσεις μαθήματος «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Ορυκτών και Πετρωμάτων», Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Γκιόκα Α. (2014): Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη ιζημάτων από νεογενείς λεκάνες της Κρήτης. Μη δημοσιευμένη Προπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Unpublished BSc Thesis), Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Κρήτη. 132 σελ. URI: <http://purl.tuc.gr/dl/dias/AE7ACCFE-FFDA-44DF-A2F9-0CADE1AEE51C>

Καραγεωργίου, Ε.Δ. & Τσαϊλά Μονόπωλη, Σ., (1971): Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας 1:50.000, Φύλλο Χανιά, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.

Κίλιας Α., Μουντράκης Α., Σταυριδάκης Σ., Σχοινάς Χ., Παυλάκη Αικ. (1983): Γεωλογική χαρτογράφηση 1:20.000 του Β.Δ. Τμήματος της μάζας των Λευκών Ορέων. ΟΑΔΥΚ, Τεχνική Έκθεση, Χανιά.

Κριτωτάκης Μ. (2009): Διαχείριση Υδατικών Πόρων Μεσσαράς Κρήτης. Μη δημοσιευμένη Διδακτορική Διατριβή (Unpublished PhD Thesis), Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος. Χανιά, Κρήτη. 736 σελ. DOI: 10.12681/eadd/20075

Λεγάκης Α. (1977): Δομικά υλικά. ISBN:9780003370997

Μαρκόπουλος Θ. & Περδικάτσης Β. (2003): Ειδικά κονιάματα – σκυροδέματα με «φυσικό τσιμέντο». 14ο Συνέδριο Σκυροδέματος. Βιβλίο Εισηγήσεων Τόμος β', 67-77.

Παυλάκη Αικ. (2006): Τεχνικές Γεωλογικές Συνθήκες στο Νομό Χανίων. Μη δημοσιευμένη Διδακτορική Διατριβή (Unpublished PhD Thesis), Πολυτεχνική Σχολή Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. 111 σελ. DOI: 10.26262/heal.auth.ir.108278

Πεχλιβάνογλου Κ. (1995): Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη των ιζημάτων του κόλπου της Αλεξανδρούπολης. Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., Τμήμα Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη.

Τριανταφύλλου Γ. (2011): Αξιολόγηση νεογενών ασβεστολιθικών πετρωμάτων Κρήτης για τη διερεύνηση δυνατότητας παραγωγής φυσικών υδραυλικών κονιών. Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Τσακαλάκης Κ. (2010): Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος. Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλεύματος, Ε.Μ.Π.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

Angelier J. (1976): Sur la neotectonique de l' arc egeen externe: les failles normales Est-Ouest et l' extension sudmeridienne cretoise. C.R. Acad. Sci. Paris, (D), 282, 413-416.

Barth T.F., Correns C.V., Eskola P. (1939): Die Entstehung der Gesteine. Berlin. Julius Springer. 422pp.

Bornovas, I. & Rontogianni-Tsiabaou, T. (1983): Geological Map of Greece. Institute of Geology and Mineral Exploration, Athens.

Bonneau M. (1984): Correlation of the Hellenic nappes in the southern Aegean and their tectonic reconstruction. In the Geological Evolution of Eastern Mediterranean, ed. J.E. Dixon, A.H.F. Robertson, Geol. Soc. London, Spec. Publ., 17, 517-527.

Boynton R.S. (1980): The chemistry and Technology of Lime and Limestone. 2nd ed., Wiley, New York. ISBN: 978-0-471-02771-3

British Geological Survey (2005): Mineral Planning Factsheet, Natural hydraulic limes.

Brown E.T. (1981): Rock Characterization Testing and Monitoring: ISRM Suggested Methods. Pergamon Press 211pp. ISBN-10: 0080273092

Callebaut K., Elsen J., Van Balen K., Viaene W. (2001): Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium): Natural hydraulic lime or cement? Cement and concrete research, 31 (3), 397-403.

Carlson E.T. (1964): Hydrothermal Preparation of a Gehlenite Hydrate. Journal of research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry, 68A (5)-292, 449-452.

Ciobanu C., Tudor P., Alexandru C.G. (2020): Determination of granulometrical composition of the clinker by grinding in a ball mill to determine the specific consumption of additional energy. 9th International Conference on Thermal Equipments, 9th International Conference on Thermal Equipments, Renewable Energy and Rural Development (TE-RE-RD 2020).

Creutzburg N., Drooger C.W., Meulenkamp J.E., Papastamatiou J., Siedel E., Tataris A. (1977): Geological map of Crete Island. Institute of Geology and Mining Research, Athens.

De Bruijn, H., Sondaar, P.Y., Zachariasse, W.J. (1971): Mammalia and foraminifera from the Neogene of Kastellios Hill (Crete), a correlation of continental and marine biozones. Proc. Ned. Akad. Wet., B 74(5), 1-22.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1996): An Introduction to the RockForming Minerals, 2nd ed. Longman, England, 694pp.

Dermitzakis M.D., (1969): Geological investigations on the Neogene in the Ierapetra district, Crete. Ann. Geol. Des Pays Hell., 21, 342-484.

Donghuai, Sun, Blomendal, J., Rea, D.K., Vandenberghe, J., Jiang, F., Zhisheng, An, Ruixia Su. (2002): Grain-size distribution functions of polymodal sediments in hydraulic and aeolian environments and numerical partitioning of the sedimentary components. Sedimentary Geology, 152, 263-277.

Eckel E.C. (1929): Cements, limes and plasters: their Materials, Manufacture and Properties. Nature, 124, 439. DOI: 10.1038/124439a0

Edison M. (2007): Natural Cement in the 21st Century. Journal of ASTM International, 4 (1), 47-56. DOI: 10.1520/STP45745S

Elsen J., Mertens G., Snellings R. (2010): Portland Cement and other Calcareous Hydraulic Binders: History, Production and Mineralogy. In "Advances in the characterization of industrial

minerals”, European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, Vol.9. DOI: 10.1180/EMU-notes.9.11

Fortuin, A.R. (1977): Stratigraphy and sedimentary history of the Neogene deposits in the Ierapetra region, Eastern Crete. GUA pap. Geol., 1, Amsterdam.

Freudenthal T. (1969): Stratigraphy of Neogene deposits in the Chania province Crete, with special reference to foraminifera of the family Planorbulinidae and the genus *Heterostegina*. Utrecht Micropal. Bull., 1, 208pp.

Frydas D. & Keupp H. (1996) ” Biostratigraphical results in Late Neogene deposits of NW Crete, Greece, based on calcareous nannofossils. Berliner geowiss. Abh., E18, 169-189.

Frydas D. (1993): Neogene stratigraphy of West Crete (Greece) by silicoflagellates and calcareous nannofossils. Rev. Micropaleont. 36, 121-142.

Frydas D. (1987) : Silicoflagellaten aus dem Messinium von Kreta, Griechenland – Z. dt. Geol. Ges., 138: 53-75, Hannover.

Gradstein, F.M. (1973): The Neogene and Quaternary deposits in the Sitia district of eastern Crete. Ann. Geol. Pays Hellen. 24, 527-572.

Gosselin C., Verges-Belmin V., Royer A., Martinet G. (2009): Natural cement and monumental restoration. Materials and Structures. 42, 749-763.

Hinsbergen D. & Meulenkamp J.E., (2006): Neogene supradetachment basin development on Crete (Greece) during exhumation of the South Aegean core complex. Basin Research, 18, 103-124.

Holmes S. & Wingate M. (1997): «Building with Lime, A practical introduction», Intermediate Technology Publications, UK. ISBN: 978-0-471-02771-3

Hughes D.C., Jaglin D., Kozlowski R., Mucha D. (2009): Roman cements – Belite cements calcined at low temperature. Cement and Concrete Research, 39 (2), 77-89.

Hughes D.C., Sugden D.B., Jaglin D., Mucha D. (2008): Calcination of Roman cement A pilot study using cement stones from Whitby, Construction and building materials, 22, 1446-1455.

Jaeger J.C., Cook N.G.W., Zimmerman R. (2007): Fundamentals of Rock Mechanics. Wiley-Blackwell, 4th edition, 488pp. ISBN: 978-0-632-05759-7.

Kilias A., Fassoulas C., Mountrakis D. (1994): Tertiary extension of continental crust and uplift of Psiloritis metamorphic core complex in the central part of the Hellenic Arc (Crete, Greece). Geol. Rundsch., 83, 417-430.

Kilias A, Frisch W., Avgerinas A., Dunkl I., Falalakis G., Ganlick H.J. (2010): Alpine architecture and kinematics of deformation of the Northern Pelagonian nappe pile in the Hellenides. Austrian J. of Earth Sciences, 103, 4-28.

Kim D. (2018): Effect of Adjusting for Particle-Size Distribution of Cement on Strength Development of Concrete. Advances in Materials Science and Engineering, 2018, 1-6.

Konert M. & Vandenberghe J. (1997): Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. Sedimentology 44, 523-535.

Kontopoulos N., Zelilidis A., Frydas D. (1996): Late Neogene sedimentary and tectono-stratigraphic evolution of northwestern Crete island, Greece. N. Jb. Geol. Palaont. Abh. 202, 3, 287-311.

Lea F.M. (1970): The Chemistry of Cement and Concrete. Edward Arnold, 3rd edition. ISBN-10: 0713122773

Locher F.W. (1962): Hydraulic properties and hydration of glasses of the system CaO-Al₂O₃-SiO₂. Proc. Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement NBS Monograph, 43, 267-276.

Martini H.J. (1956): Geological Map of Greece, Platanias – Crete, Scale 1:50.000 (Athens 1956).

Manutsoglou E., Mertmann D., Soujon A., Dornsiepen U.F., Jacobshagen V. (1995): Zur Nomenklatur der Metamorphite auf der Insel Kreta, Griechenland. Berliner geowiss. Abh., E 16, 559-567.

Mertens G., Elsen J. (2008): Calcareous hydraulic binders from a historical perspective. Katholieke Universiteit Leuven, Celestijnenlaan 200C, B-3001 Heverlee, Belgium.

Meulenkamp J.E. (1969): Stratigraphy of Neogene deposits in the Rethymnon Province, Crete, with special reference to the phylogeny of universal uvigerina from the Mediterranean region. Scotanus & Jens Inc. Utrecht – The Netherlands.

Meulenkamp, J.E. (1979): Field Guide to the Neogene of Crete. In: Symeonidis, N., Papanikolaou, D., Dermitzakis M. (Eds.), Field Guide to the Neogene of Crete. Publ. Dept. Geol. Paleont. Univ. Athens Series A, vol. 32, 1-32.

Meulenkamp J.E., Jonkers H.A., Spaak P. (1979): Late Miocene to Early Pliocene development of Crete. Proceed. VIth Coll. Geol. Aegean Reg., Athens, 137-149.

Moore D.M. & Reynolds R.C.Jr. (1997): X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University press. ISBN: 0195087135

Mountrakis D. (2006): Tertiary and Quaternary tectonics of Greece. Geol. Soc. Amer. Bull. sp. paper 409, 125-136.

Older I. (2000): Special Inorganic Cements E & FN Spon. CRC Press ISBN 9780367864972

Petereck A. & Schwarze J. (2004): Architecture and Late Pliocene to recent evolution of outer-arc basins of the Hellenic subduction zone (south-central Crete, Greece). Geodynamics, 38, 19-55.

Pettijohn F.J. (1975): Sedimentary rocks, 3rd ed. Harper & Row, New York, 526pp.

Rahl J.M., Fassoulas C., Brandon M.T. (2004): Exhumation of high-pressure metamorphic rocks within an active convergent margin, Crete, Greece: A field guide. Field trip guidebook for the 32nd International Geological Congress.

Ring U., Glodny J., Will T., Thomson S. (2010): The Hellenic subduction system: High-pressure, metamorphism, exhumation, normal faulting and large-scale extension. Ann. Rev. Earth Planet. Sc., 38, 45-76.

Seidel E., Kreuzer H., Harre W. (1982): A Late Oligocene/ Early Miocene high pressure belt in the external Hellenides. Geol. Jahrb., E 23, 165-206.

Joseph S., Skibsted J., Cizer, Ö. (2019): A quantitative study of the C3A hydration. Cement and Concrete Research, 115, 145-159.

Sissingh W. (1972): Late Cenozoic ostracoda of the South Aegean island arc. Utrecht Micropal. Bull., 6, 186-187.

Sommain D. (2006): Technical Specifications: Use of Prompt Cement with Natural Hydraulic Limes. The Louis Vicat Technical Centre Materials and Microstructures Laboratory, CTLV - Special Binders Section, 1-21.

Taylor H.F.W. (1997): Cement chemistry. 2nd edition. 459pp. ISBN-10: 0727725920

Triantafyllou G. & Komnitsas K. (2004): Sustainability of the cement industry. In: Conference proceedings of AMIREG '04. June, 299-304.

Válek J., Van Halem E., Viani A., Pérez-Estébanez M., Ševčík R., Šašek P. (2014): Determination of optimal burning temperature ranges for production of natural hydraulic limes. Construction and Building Materials, 66, 771-780.

Varas M.J., De Buergo M.A., Fort R. (2005): Natural cement as the precursor of Portland cement: Methodology for its identification. Cement and Concrete Research, 35 (11), 2055-2065.

Weber J., Gadermayr N., Kozłowski R., Mucha D., Hughes D., Jaglin D., Schwarz W. (2007): Microstructure and mineral composition of Roman cements produced at defined calcination conditions, Material Characterization, 58 (11-12), 1217-1228.

Wendehorst R., (1977): Δομικά Υλικά. Μετάφραση της 21^{ης} αναθεωρημένης Γερμανικής έκδοσης (Τίτλος πρωτοτύπου: Baustoffkunde), Εκδόσεις Μ. Γκιούρδας. 750pp. ISBN: 978-960-512-710-7

Whitney D.L. & Evans B.W. (2010): Abbreviations for names of rock-forming minerals. Am. Mineral., 95, 185-187.

Zachariasse W.J. (1975): Planktonic foraminiferal biostratigraphy of the Late Neogene of Crete (Greece). Utrecht Micropal. Bull., 11, 171-172.

ΠΡΟΤΥΠΑ

EN 459-1:2001 Building lime. Definitions, specifications and conformity criteria (AMD Corrigendum 14099)

EN 196-1:2016 Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength

EN 1015-3:1999 Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar

ASTM D2487-00 Standard Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System)