

**ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ
ΣΥΝΔΕΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΕ ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΠΕΤΡΙΝΑ
ΓΕΦΥΡΙΑ ΤΗΣ ΗΠΕΙΡΟΥ**

Τιβέριος Χ. Βαϊμάκης, Χημικός, Αναπληρωτής Καθηγητής

και

Ευάγγελος Δ. Οικονόμου, Χημικός, Επίκουρος Καθηγητής

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων,

45110 ΙΩΑΝΝΙΝΑ

Ιωάννινα Δεκέμβριος 2006

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πέτρινα γεφύρια της Ηπείρου ανάγονται σχεδόν όλα στα χρόνια της οθωμανικής κυριαρχίας και ιδιαίτερα στην περίοδο του 18^{ου} και 19^{ου} αιώνα. Αυτά αποτελούσαν τμήματα του οδικού δικτύου για τη διακίνηση και ανάπτυξη του εμπορίου. Είναι δημιουργήματα της λαϊκής αρχιτεκτονικής και αποτελούν με την αισθητική τους αξία ένα κόσμημα για την περιοχή της Ηπείρου.

Στα μέσα της διαδρομής του ποταμού Άραχθου και στα σύνορα του Νομού Ιωαννίνων με το Νομό Άρτας βρίσκεται το γεφύρι της Πλάκας Τζουμέρκων. Είναι το μεγαλύτερο σε μήκος μονότοξο πέτρινο γεφύρι στην Ήπειρο και ίσως και του βαλκανικού χώρου. Το γεφύρι της Πλάκας έχει δυο πλευρικά ανοίγματα, το άνοιγμά του είναι 40 m, το ύψος του 20 m και το πλάτος του 3,2 m. Το γεφύρι αυτό αποπερατώθηκε το 1866 και είναι η τρίτη κατασκευή κατά σειρά, αφού οι δυο προηγούμενες κατασκευές έπεσαν τα έτη 1860 και 1863, αντίστοιχα, από τα ορμητικά νερά του Άραχθου [1, 2].

Το γεφύρι της Πλάκας κρίθηκε ότι ήταν ένα από τα πλέον αντιπροσωπευτικά γεφύρια της Ηπείρου και γι' αυτό το λόγο αποτέλεσε το αντικείμενο της μελέτης του συνδετικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή του.



Εικόνα 1. Αποψη του γεφυριού της Πλάκας

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ -ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Μετά την επιτόπια λεπτομερή εξέταση της κατασκευής του γεφυριού της Πλάκας, διαπιστώθηκε ότι το συνδετικό υλικό (ΣΥ) είχε υποστεί σε μεγάλο βαθμό αλλοιώσεις από το χρόνο και τα νερά τόσο της βροχής (κυρίως στο κάτω μέρος του τόξου Εικόνα 2), όσο και του ποταμού, στα σημεία που διαβρεχόταν από αυτόν κατά τη χειμερινή περίοδο (Εικόνα 3), δίνοντας στον παρατηρητή την εντύπωση επικάλυψης με σταλακτιτικό υλικό. Στα πλάγια του γεφυριού το υλικό είναι μάλλον μη αλλοιωμένο, εάν εξαιρέσουμε την επιφάνειά του. Έτσι έγιναν δύο δειγματοληψίες. Η πρώτη έγινε στα πλάγια της γέφυρας σε μια κόγχη (Εικόνα 4) όπου μπορούσε να αφαιρεθεί το επιφανειακό στρώμα και να πάρουμε εσωτερικό υλικό (Εικόνα 5), που το ονομάζομαι «μη αλλοιωμένο» (ΜΑ). Η δεύτερη έγινε σε σημείο που το γεφύρι διαβρέχεται το χειμώνα από τα νερά του ποταμού και υπάρχουν εμφανή σημάδια επιφανειακής τουλάχιστον αλλοίωσης (Εικόνα 6). Η δεύτερη δειγματοληψία χωρίστηκε σε εξωτερικό και εσωτερικό μέρος που ονομάστηκαν αντίστοιχα «αλλοιωμένο εξωτερικό» (Αεξ) και «αλλοιωμένο εσωτερικό» (Αεσ).



Εικόνα 2. Αλλοιώσεις από τα νερά της βροχής.

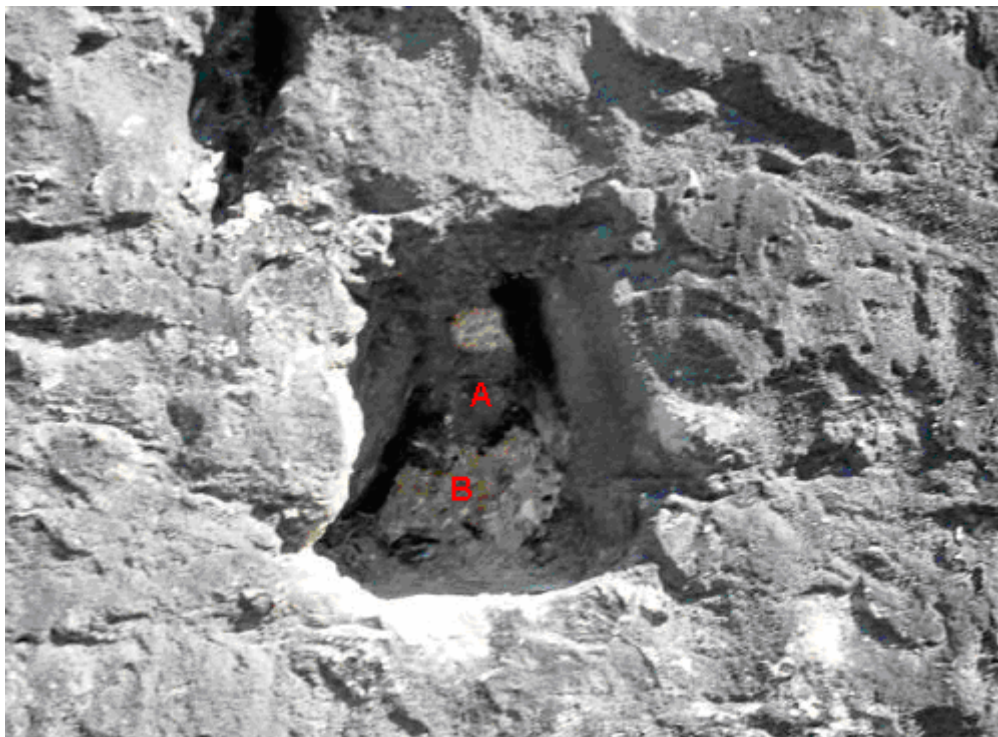


Εικόνα 3. Αλλοιώσεις από τα νερά του ποταμού.

Τα δείγματα μετά τη ξήρανσή τους τριφτήκανε ελαφρά σε γουδί πορσελάνης ώστε να αποχωρισθεί το ΣΥ από τα αδρανή και έγινε ταξινόμηση αυτών με πρότυπα κόσκινα διαμέτρων 63, 125, 250, 500, 1000, 2000 και 4000 μm . Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 1 και στα Σχήματα 1 και 2. Στα κλάσματα έγινε θερμική ανάλυση για να υπολογισθεί η απώλεια βάρους που αντιστοιχεί τόσο στη διάσπαση των ανθρακικών αλάτων (δηλαδή η περιεκτικότητα σε CO_2) όσο και στην ποσότητα του H_2O που απομακρύνεται κατά την πύρωση. Η θερμική ανάλυση έγινε σε συσκευή STA 449C της NETZSCH που έχει τη δυνατότητα να καταγράφει τις καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) και διαφορικής θερμιδομετρικής σάρωσης (DSC). Στα πειράματα τοποθετήθηκαν στη συσκευή περίπου 30 μg δείγματος και πυρώθηκαν από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 1000 $^\circ\text{C}$ με ρυθμό θέρμανσης 10 K/min σε ατμόσφαιρα N_2 . Τα αποτελέσματα της Θερμικής Ανάλυσης δίνονται στα Σχήματα 3, 4 και 5 καθώς και στους Πίνακες 2 και 3. Η στοιχειακή ανάλυση (για στοιχεία με ατομικό αριθμό $Z \geq 13$) των δειγμάτων έγινε με την τεχνική TXRF σε συσκευή C3K5 (Ital Structures) η δε περιεκτικότητα υπολογίστηκε με τη μορφή οξειδίων και δίνεται στον Πίνακα 3. Η ταυτοποίηση των φάσεων των δειγμάτων έγινε με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων X (XRD) σε συσκευή Model D5000 της Siemens, τα δε αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 6, καθώς και με τη



Εικόνα 4. Θέση παραλαβής του δείγματος MA (βέλος)



Εικόνα 5. Η κόγχη που έγινε η παραλαβή του δείγματος MA. Είναι εμφανής η διαφορά στο χρωματισμό του εξωτερικού στρώματος (σκούρο, περιοχή A) και του εσωτερικού στρώματος (ανοικτό, περιοχή B).

φασματοσκοπία FTIR σε συσκευή Spectrum RX I της Perkin Elmer, τα δε αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 7.



Εικόνα 6. Το σημείο που έγινε η παραλαβή των δειγμάτων Αεξ και Αεσ.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

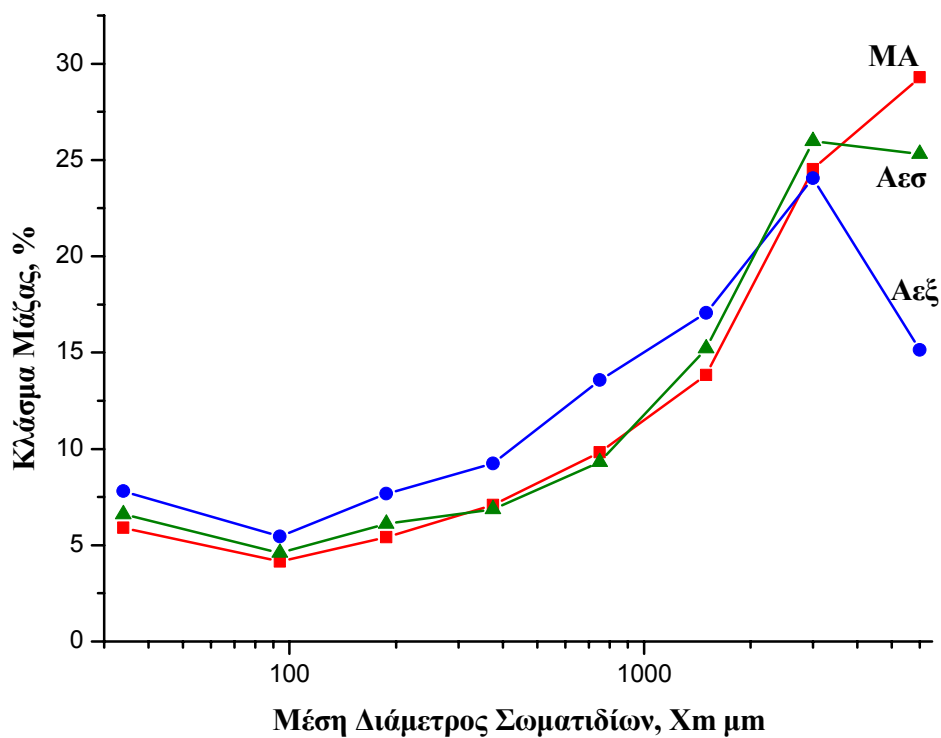
Τα αποτελέσματα της κοσκίνισης (Πίνακας 1, Σχήματα 1 και 2) έδειξαν ότι ανεξάρτητα από τη θέση παραλαβής του δείγματος και τις αλλοιώσεις που υπέστησαν με το χρόνο, η κατανομή μεγέθους του ΣΥ είναι περίπου η ίδια, με εξαίρεση το κλάσμα με διάμετρο σωματιδίων από 4000 μέχρι 8000 μm , το οποίο μπορεί να αποδοθεί σε σφάλματα κατά την απόσπαση του δείγματος από το σώμα του γεφυριού.

Πίνακας 1. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων των δειγμάτων.

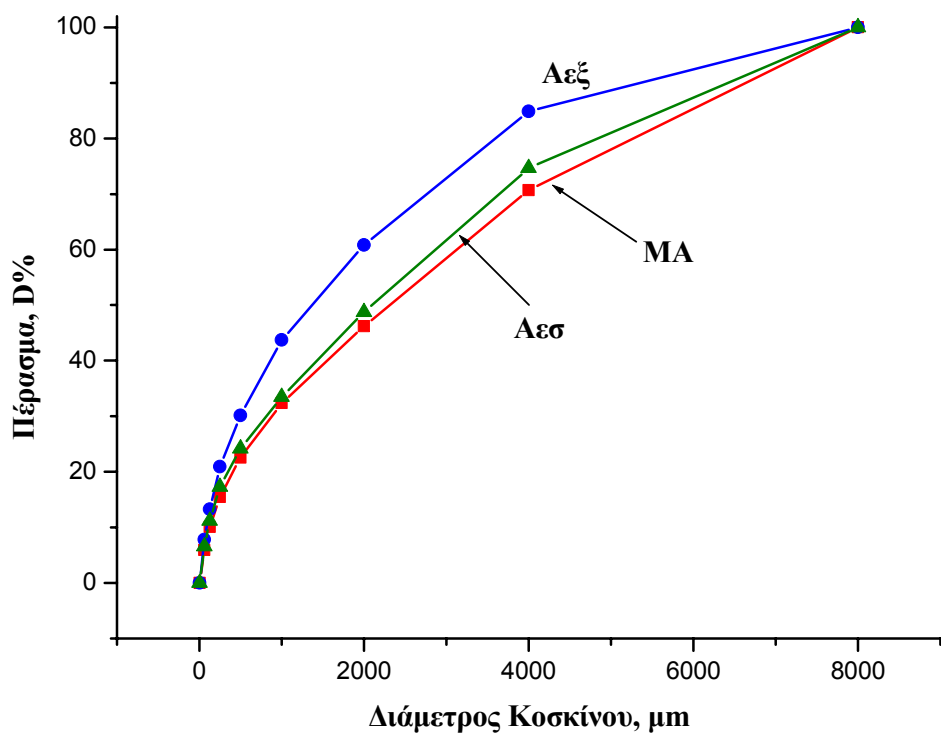
Μέγεθος σωματιδίων κλάσματος			Ποσότητα κλάσματος %		
X_1	X_2	X_m	ΜΑ	Αεξ	Αεσ
8000	4000	6000	29.29	15.14	25.32
4000	2000	3000	24.52	24.05	25.98
2000	1000	1500	13.84	17.06	15.21
1000	500	750	9.82	13.57	9.31
500	250	375	7.08	9.24	6.87
250	125	187.5	5.41	7.68	6.11
125	63	94	4.15	5.45	4.60
63	-	32	5.90	7.81	6.59
Σύνολο			100.00	100.00	100.00

Η μακροσκοπική οπτική ανάλυση μας έδειξε ότι τα κλάσμα τα μέχρι μέγεθος σωματιδίων 0.5 mm (500 μm) αποτελούνται ως επί το πλείστον από συσσωματώματα ΣΥ. το δε ποσοστό του βάρους αποτελεί το 22.54, 30.18 και 24.17% των δειγμάτων ΜΑ, Αεξ και Αεσ, αντίστοιχα.

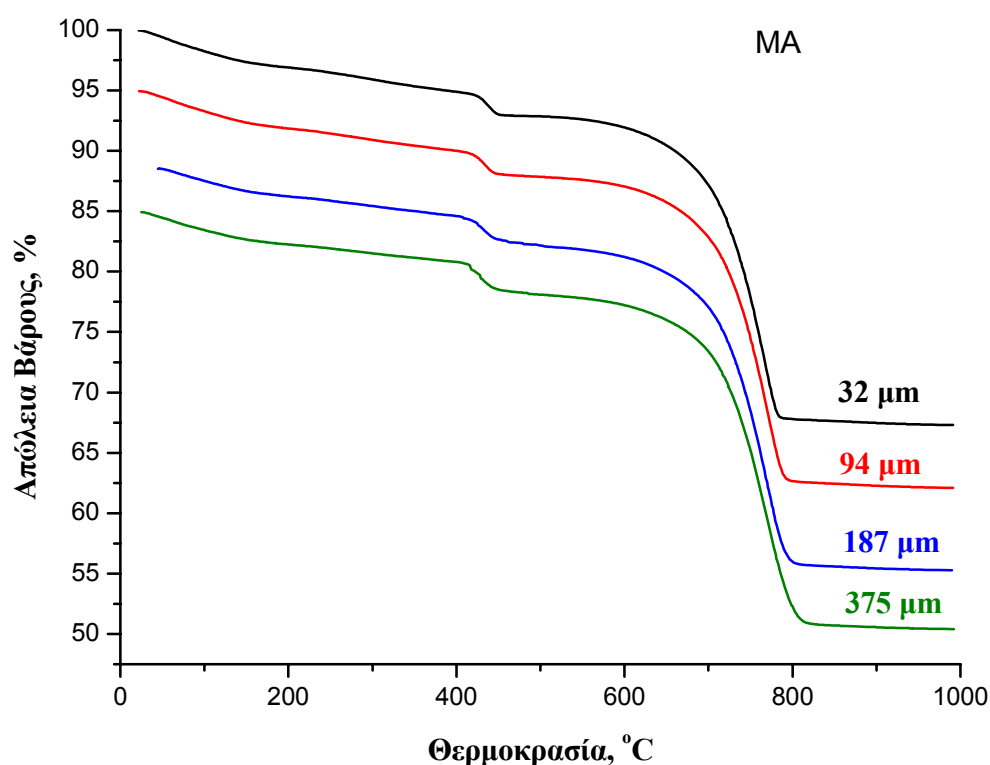
Για την πιστοποίηση της μακροσκοπικής αυτής παρατήρησης τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς την απώλεια βάρους κατά την πύρωση με την τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης (Thermogravimetry, Σχήματα 3, 4 και 5 και Πίνακας 2). Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης έδειξαν ότι η απώλεια βάρους λαμβάνει χώρα σε τρία διαδοχικά μη διακριτά στάδια [4-6]. Το πρώτο στάδιο αρχίζει σχεδόν μετά την έναρξη της θέρμανσης και τελειώνει περίπου στους 380 °C. Η απώλεια βάρους σε αυτό το στάδιο είναι σταδιακή με χαμηλό ρυθμό και αποδίδεται



Σχήμα 1. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων.



Σχήμα 2. Αθροιστική κατανομή σωματιδίων.



Σχήμα 3. Καμπύλες TG για το δείγμα MA.

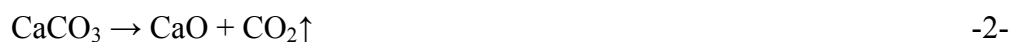
στην απομάκρυνση κατ αρχήν του προσροφημένου νερού και στη συνέχεια των κρυσταλλικών νερών ή των νερών που είναι δεσμευμένα σε αργιλοπυριτικά υλικά [3].

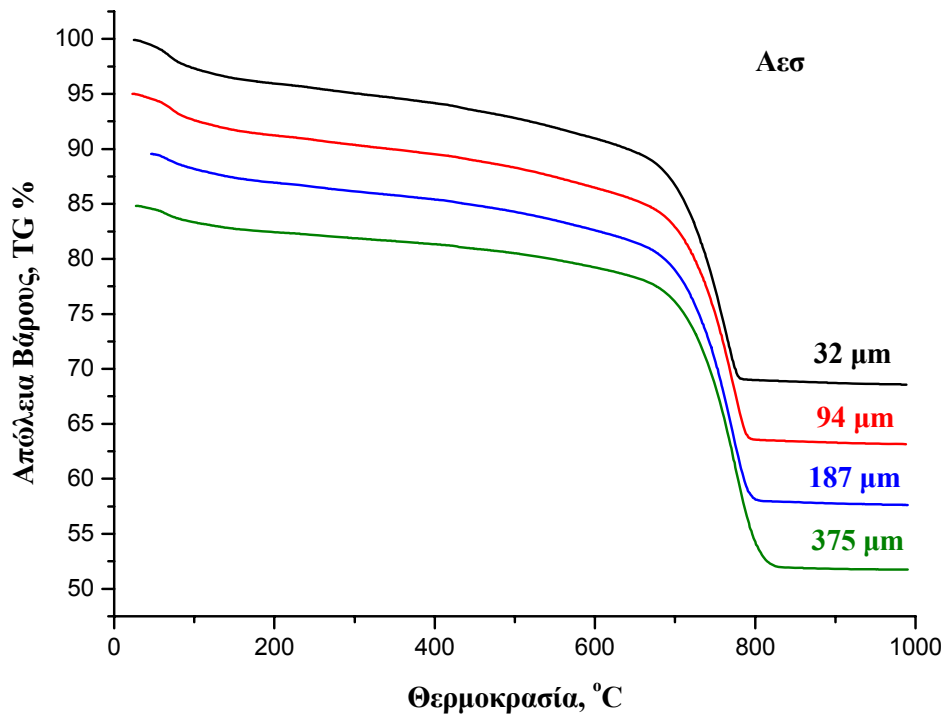
Το δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα από τους 380 έως περίπου τους 500 °C και αποδίδεται στην απομάκρυνση των υδροξυλίων από τη δομή του ΣΥ. Η μεταβολή αυτή εμφανίζεται με μια σχετικά μικρή αλλά απότομη μεταβολή βάρους για το δείγμα MA, ενδεικτικό της ύπαρξης μικρής ποσότητας υδροξειδίου του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), η οποία δεν μπόρεσε να μετατραπεί πλήρως σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) σύμφωνα με την αντίδραση:



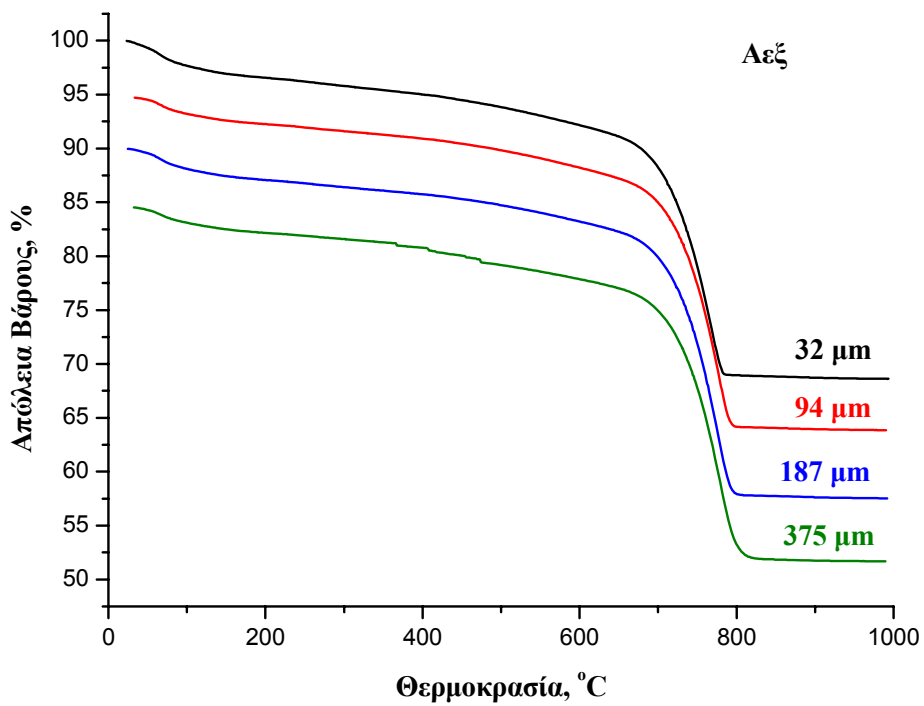
Τα αλλοιωμένα δείγματα Αεσ και Αεξ παρουσιάζουν μια σταδιακή, με χαμηλό ρυθμό, απώλεια βάρους 2.99 και 2.73 %, αντίστοιχα.

Το τρίτο στάδιο περατώνεται στους περίπου 820 °C και αποδίδεται στην διάσπαση των ανθρακικών αλάτων, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:





Σχήμα 4. Καμπύλες TG για το δείγμα Αεσ.



Σχήμα 5. Καμπύλες TG για το δείγμα Αεξ.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα της Θερμικής Ανάλυσης

Δείγμα	Περιοχή Θερμοκρασιών °C	Απώλεια Βάρους, %				
		32*	94*	187*	375*	M.O.
MA	-380	4.91	4.73	5.04	4.10	4.70
	380-500	2.20	2.32	2.28	2.72	2.38
	500-820	25.12	25.37	26.71	27.37	26.14
Aεσ	-380	5.64	5.38	3.72	2.93	4.42
	380-500	3.07	3.16	3.07	2.66	2.99
	500-820	22.23	22.95	24.78	27.27	24.31
Aεξ	-380	4.83	2.45	3.65	3.62	3.64
	380-500	2.84	2.37	2.98	2.74	2.73
	500-820	24.66	25.76	25.62	26.29	25.58

* Μέση διάμετρος σωματιδίων, μm



-3-

Με βάσει τις παραπάνω αντιδράσεις, η απώλεια βάρους του τρίτου σταδίου (Πίνακας 2) θεωρείται ως η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂).

Από τα αποτελέσματα της απώλειας βάρους κατά στάδιο (Πίνακας 2), γίνεται φανερό ότι τα τρία πρώτα κλάσματα (X_m= 32, 94 και 187) από τα δείγματα έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Τα τρία αυτά κλάσματα απετέλεσαν ένα κοινό δείγμα, δηλαδή δείγματα με διάμετρο σωματιδίων <250 μm, για την παραπέρα μελέτη τους με άλλες τεχνικές.

Η χημική σύσταση των δειγμάτων (Πίνακας 3) έδειξε ότι υπάρχει μια σημαντική ποσότητα CaO, καθώς επίσης και σχετικά μεγάλα ποσά από SiO₂ και Al₂O₃ η οποία είναι ενδεικτική της ύπαρξης αργιλο-πυριτικών υλικών. Υπάρχουν επίσης και σχετικά αρκετές ποσότητες MgO και Fe₂O₃ στα δείγματα, σε σχέση με τα υπόλοιπα οξείδια που ανιχνεύτηκαν. Το γεγονός ότι η ποσότητα του CaO στο δείγμα MA είναι κατά περίπου 5.5 % μεγαλύτερη των δειγμάτων (Aεσ και Aεξ) που καλύπτονται από τα νερά κατά την χειμερινή περίοδο, σε συνδυασμό με το υψηλότερο ποσοστό του SiO₂ στα τελευταία κατά περίπου 6 % από ότι στο δείγμα MA, αποδίδεται στην έκπλυση του CaO των αλλοιωμένων δειγμάτων από τα νερά του ποταμού με παράλληλο εμπλουτισμό αυτών σε αργιλιπυριτικά υλικά. Η μικρή

διαφορά στην περιεκτικότητα του CO₂ μεταξύ του δείγματος MA (26.14 %) και των αλλοιωμένων δειγμάτων Αεσ (24.31%) και Αεξ (25.58 %) σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του δεύτερου σταδίου της θερμικής ανάλυσης αποδίδεται στη μετατροπή σε μεγαλύτερο βαθμό του Ca(OH)₂ σε CaCO₃ (αντίδραση 1) κατά τη διαβροχή των δειγμάτων αυτών από τα νερά του ποταμού στα οποία υπάρχει διαλελυμένο CO₂.

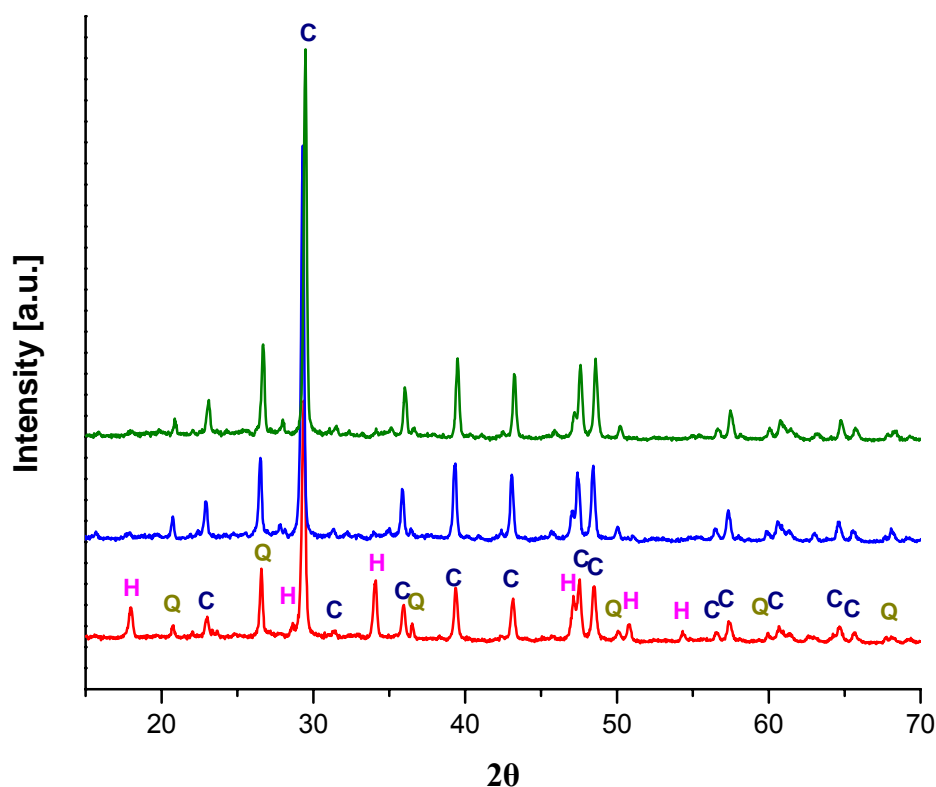
Πίνακας 3. Χημική σύσταση

Οξείδιο	Περιεκτικότητα % w/w		
	MA	Αεσ	Αεξ
Na ₂ O	0.66	0.68	0.67
MgO	1.41	1.44	1.44
Al ₂ O ₃	3.32	3.40	3.39
SiO ₂	10.32	16.81	16.13
SO ₃	0.51	1.16	1.05
K ₂ O	0.25	0.32	0.36
CaO	47.65	41.24	41.77
TiO ₂	0.24	0.35	0.31
Cr ₂ O ₃	0.03	0.12	0.03
MnO	0.10	0.12	0.13
Fe ₂ O ₃	2.04	2.80	2.84
SrO	0.05	0.04	0.05
ZrO ₂	0.01	0.02	0.02
Απώλεια πύρωσης ¹	33.22	31.72	31.95
CO ₂ ²	26.14	24.31	25.58
H ₂ O ³	7.08	7.41	6.37
CO ₂ / H ₂ O	3.69	3.28	4.02
Δείκτης Υδραυλικότητας ⁴	0.32	0.54	0.52

¹ Από τα αποτελέσματα της Θερμικής Ανάλυσης (το άθροισμα των τριών σταδίων)
² Το τρίτο στάδιο της απώλειας βάρους από τη Θερμική Ανάλυση
³ Το άθροισμα του πρώτου και δεύτερου σταδίου της απώλειας βάρους από τη Θερμική Ανάλυση
⁴ $i = (\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%SiO_2) / (\%CaO + \%MgO)$

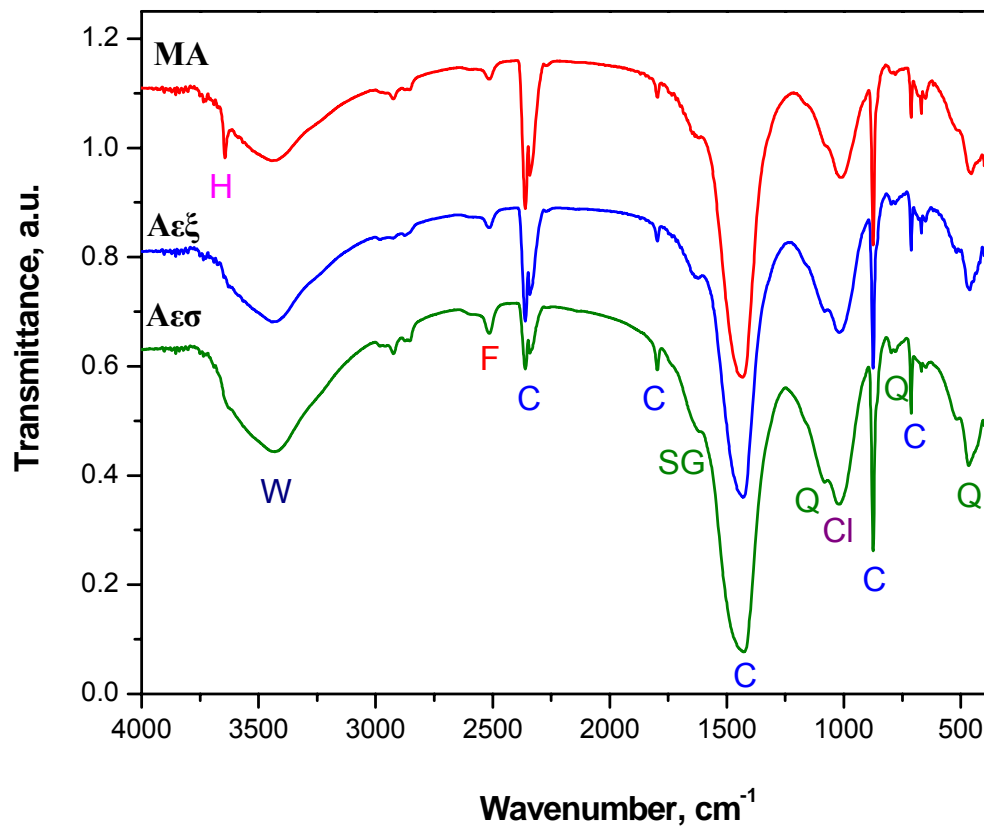
Ο λόγος $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Πίνακας 3), ο οποίος υπολογίζεται από τις απώλεια βάρους της καμπύλης TG, είναι μικρότερος του 10 και έτσι μπορούμε να ταξινομήσουμε τα δείγματά μας στα υδραυλικά κονιάματα [6]. Οι δείκτες υδραυλικότητας (Πίνακας 3) δείχνουν μια χαμηλή τιμή για το δείγμα χωρίς αλλοιώσεις (MA) και μέσες τιμές για τα αλλοιωμένα δείγματα Αεσ και Αεξ.

Η ανάλυση φάσεων με την τεχνική XRD (Σχήμα 6) έδειξε ότι στο δείγμα MA υπάρχουν τρεις φάσεις ο ασβεστίτης (C- CaCO_3), ο χαλαζίας (Q- SiO_2) και ο portlandite (H- $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Στα αλλοιωμένα δείγματα από το νερό του ποταμού δείγματα (Αεσ και Αεξ) η φάση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ απουσιάζει, σε συμφωνία με τις προηγούμενες παρατηρήσεις. Η απουσία ασβεστο-πυριτικών φάσεων, όπως Ca_2SiO_6 ή Ca_3SiO_7 , από τα δείγματα, οι οποίες σχηματίζονται κατά την πύρωση των ασβεστολίθων για την παραγωγή ασβέστου (CaO) όταν αυτά περιέχουν και πυριτικά υλικά, δείχνει ότι η σημαντική περιεκτικότητα σε SiO_2 προέρχεται πιθανότατα από τα αδρανή υλικά κατά την παρασκευή του κονιάματος.



Σχήμα 6. Τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων. C- ασβεστίτης (CaCO_3), Q- SiO_2 και H- portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Τα φάσματα FTIR (Σχήμα 7) επιβεβαιώνουν τα προηγούμενα αποτελέσματα. Οι κορυφές και για τα τρία δείγματα είναι περίπου οι ίδιες, με εξαίρεση αυτή στα 3644 cm^{-1} του δείγματος MA, που οφείλεται στην παρουσία του portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Στα άλλα δείγματα η εν λόγω κορυφή απουσιάζει, ενδεικτικό της απουσίας της φάσης του portlandite. Από τις άλλες φάσεις παρατηρούνται οι απορροφήσεις του ασβεστίτη (C- CaCO_3), του διοξειδίου του πυριτίου (Q- SiO_2), ένυδρων μορφών του διοξειδίου του πυριτίου (SG- sol-gel), του αιματίτη (F- Fe_2O_3), αργιλοπυριτικών ενώσεων (Cl- $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$) και προσροφημένου νερού (W- H_2O) [3].



Σχήμα 7. FTIR φάσματα των δειγμάτων. Οι κορυφές των φασμάτων αντιστοιχούν στις απορροφήσεις C- ασβεστίτης (CaCO_3), Q- SiO_2 , SG- sol-gel, F- Fe_2O_3 , Cl- $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$, W- H_2O H- portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης και συγκεκριμένα ο λόγος του παραγομένου διοξειδίου του άνθρακα προς τα απομακρυνόμενα νερά, καθώς και τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης μας επιτρέπουν να κατατάξουμε το χρησιμοποιηθέν συνδετικό υλικό στο γεφύρι της Πλάκας και πιθανά, γενικότερα των γεφυριών που κατασκευάστηκαν κατά τα μέσα του 19^{ου} αιώνα στην περιοχή της Ηπείρου, στα υδραυλικά ασβεστο-κονιάματα.

Η παρασκευή του ασβέστη έγινε από σχετικά καθαρά ασβεστολιθικά πετρώματα, γι' αυτό δεν παρατηρούνται ασβεστο πυριτικά υλικά στο συνδετικό υλικό, ενώ η μετατροπή του σβησμένου ασβέστη σε ανθρακικό ασβέστιο δεν ήταν πλήρης.

Η διαβροχή του κονιάματος από τα νερά του ποταμού είχε σαν αποτέλεσμα την έκπλυση μέρους του ασβεστίου και την μετατροπή της εναπομείνουσας ποσότητας του σβησμένου ασβέστη σε ανθρακικό ασβέστιο.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Christos V. Massalas, “The Stone arch bridges of Epirus, The present of the past”, University of Ioannina Press, Ioannina 2006.
2. Νίτσα Συνίκη-Παπακώστα, “Πέτρινα Γεφύρια”, Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Ιωαννίνων, Ιωάννινα 2002.
3. P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Bakolas, I karatasios, V. Kilikoglou, “Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete”, *Cement and Concrete Reas.*, 35 (2005), 1577-1586.
4. M Arandigoyen, J.L. perez Bernal, M.A. Bello Lopez, J.I. Alvarez, “Lime-pastes with different kneading water: Pore structure and capillary porosity”, *Appl. Surf. Scie.*, 252 (2005), 1449-1459.
5. R.M.H. Lawrence, T.J. Mays, P. Walker, D. D’Ayala, “Determination of carbonation profiles in non-hydraulic lime mortars using thermogravimetric analysis”, *Thermochimica Acta*, 444 (2006), 179-189.
6. H. Boke, S. Akkurt, B. Ipekoglu, E. Ugurlu, “Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters”, *Cement and Concrete Reas.*, 36 (2006), 1115-1122.
7. K. Callebaut, J. Elsen, K. Van Balen, W. Viaene, “Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael’s Church (leuven, Belgium) Natural hydraulic lime or cement?”, *Cement and Concrete Reas.*, 31 (2001), 397-403.