

**Προβλήματα συμβατότητας τσιμεντιτικών επίχρισμάτων  
με ιστορικά κονιάματα υποστρωμάτων νωπογραφιών του  
14ου αιώνα της Μονής Ζίτσας Σερβίας**  
**Problems of Compatibility of Cement Plasters with Historic  
Mortar Layers of 14<sup>th</sup> Century Fresco Decoration of Zica  
Monastery, Serbia**

**Χρίστος ΚΥΡΙΑΚΟΥ<sup>1</sup>, Nenad VESIĆ<sup>2</sup>, Μιχάλης ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣ<sup>3</sup>, Αστέριος  
ΜΠΑΚΟΛΑΣ<sup>4</sup>, Μαργαρίτα ΜΠΕΑΖΗ-ΚΑΤΣΙΩΤΗ<sup>5</sup>, Αντωνία  
ΜΟΡΟΠΟΥΛΟΥ<sup>6</sup>**

*Λέξεις κλειδιά: Ιστορικά Κονιάματα, Χαρακτηρισμός, Έλεγχος Συμβατότητας,  
Σερβία*

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ :** Στην παρούσα εργασία, αναλύθηκαν δεκαέξι αντιπροσωπευτικά δείγματα ιστορικών κονιαμάτων – υποστρωμάτων νωπογραφιών του 14<sup>ου</sup> αιώνα της εκκλησίας του Σωτήρος της Μονής Ζίτσας Σερβίας. Σκοπός της εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός των ιστορικών κονιαμάτων, η κατανόηση της τεχνολογίας παραγωγής τους και ο έλεγχος της συμβατότητας τους με τσιμεντιτικά επίχρισματα περιμετρικής συγκράτησης, προκειμένου να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα τα οποία μπορούν να καθοδηγήσουν μελλοντικά υλικά και επεμβάσεις συντήρησης. Διαβεβαιώνεται η προχωρημένη φθορά των κονιαμάτων η οποία και απαιτεί την περιμετρική συγκράτηση με συνεκτικότερο επίχρισμα. Τα δείγματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες στην πρώτη κατηγορία η άσβεστος από την οποία προέρχονται είναι μαγνησιακή, ενώ στην δεύτερη αμιγώς ασβεστιτικής φύσεως. Σε κάθε περίπτωση το επίχρισμα περιμετρικής συγκράτησης δε μπορεί να είναι τσιμεντιτικό λόγω της ασυμβατότητας της μικροδομής με τα αυθεντικά επίχρισματα νωπογραφιών, διότι διοχετεύονται εκλεκτικά προς αυτά τα διαλύματα διαλυτών αλάτων επιταχύνοντας τη φθορά τους.

<sup>1</sup> Χημικός Μηχανικός, email: [christos.kyriakou@hotmail.com](mailto:christos.kyriakou@hotmail.com)

<sup>2</sup> Υποψήφιος Διδάκτορας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, email: [vesic@central.ntua.gr](mailto:vesic@central.ntua.gr)

<sup>3</sup> Υποψήφιος Διδάκτορας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, email: [msparaskevas@gmail.com](mailto:msparaskevas@gmail.com)

<sup>4</sup> Ερευνητικός Συνεργάτης, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, email: [abakolas@central.ntua.gr](mailto:abakolas@central.ntua.gr)

<sup>5</sup> Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, email: [katsioti@central.ntua.gr](mailto:katsioti@central.ntua.gr)

<sup>6</sup> Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, email: [amoropul@central.ntua.gr](mailto:amoropul@central.ntua.gr)

**ABSTRACT:** Sixteen representative samples of historical mortars - veneered of *frescoes* have been collected from the church of Saviour at Zica, Serbia. The objective of this work is the characterization of these historical mortars, as well as, the understanding their production technology in order to determine the appropriate methods for conservation of the monument. All the investigated mortars belong to the category of lime mortars. The samples could be divided in two categories on which in the first one can be assumed that the lime binder contain magnesite as well. The binder of the second category has pure calcite nature. Both categories have equally calcite, silicate and aluminosilicate aggregates with organic additives (straw). All samples have marks of advanced decay. In any case the restoration mortars should not be based on cement, due to the high content of soluble salts and the limited compability between them and the original components of the masonry.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα κονιάματα αποτελούνται από: α) κονία η οποία ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης μπορεί να είναι αερική ή υδραυλική, β) αδρανή, γ) πρόσθετα (οργανικά ή ανόργανα) και δ) νερό.

Σημαντικότερη αιτία φθοράς τοιχογραφιών και τοιχοποιιών γενικώς, είναι η υγρασία διότι είναι πολύ συχνή η εμφάνισή της και αποτελεί τη βάση για άλλες μορφές φθοράς. Λόγω της παρουσίας της προκαλείται μετακίνηση και ανακρυστάλλωση των διαλυτών αλάτων και αλλοιώσεις λόγω βιολογικών παραγόντων που εξαρτώνται από την υγρασία, χημικές δράσεις λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και δημιουργία παγετού. Αλλογενείς φυσικές αιτίες φθοράς είναι το φως και τα αιωρούμενα σωματίδια και φθορές που προκαλούνται λόγω πυρκαγιάς, δονήσεων και θέρμανσης του μνημείου.

Επιπλέον η φθορά πολλές φορές μπορεί να προκληθεί λόγω των μη κατάλληλων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν από τον καλλιτέχνη ή από αστοχία στην αρχική εκτέλεση, καθώς και λόγω ελαττωματικών μεταγενέστερων επεξεργασιών. Το τσιμέντο ως επίχρισμα περιμετρικής συγκράτησης των αυθεντικών επιχρισμάτων νωπογραφιών αποτελεί ασύμβατο υλικό λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε διαλυτά άλατα και της πολύ συμπαγούς μικροδομής του. Αυτά δημιουργούν περιορισμούς στην άκριτη εφαρμογή του στην αποκατάσταση των ιστορικών μνημείων.

Κατά τη διαγνωστική μελέτη αρχικά έγινε ιστορική τεκμηρίωση (ιστορικό του μνημείου, προγενέστερες επεμβάσεις κ.α.), πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία και μακροσκοπικές παρατηρήσεις, και μετέπειτα η μελέτη στο εργαστήριο των χαρακτηριστικών διαβρωμένων δομικών υλικών του μνημείου. Ακολούθως εξάχθηκαν συμπεράσματα και κατά την αντίστροφη μηχανική προσέγγιση έγινε χαρακτηρισμός ιστορικών κονιαμάτων.

Ο Ναός της Ζίτσας Σερβίας ανεγέρθηκε στις αρχές του 13<sup>ου</sup> αιώνα από το βασιλιά Στέφανο το Πρωτόστεπτο σαν Αρχιεπισκοπική έδρα της Σερβίας και τόπος στέψης των βασιλέων. Ο ναός είναι μονόκλιτη βασιλική του ρυθμού της Ράσκας, χαρακτηριστική της εποχής των πρώιμων Νεμάνιδων. Κατά τα οχτακόσια χρόνια ιστορίας της η μονή κάηκε, λεηλατήθηκε, βομβαρδίστηκε και εγκαταλείφθηκε πολλές φορές. Το αρχικό οικοδόμημα του 13<sup>ου</sup> αιώνα υπέστη μεγάλη καταστροφή και αποκαταστάθηκε κατά το 14<sup>ο</sup> αιώνα σε μεγάλο βαθμό με καινούργια νωπογραφική διακόσμηση, από την οποία αποκλειστικά προέρχονται τα εξεταζόμενα δείγματα. Οι πρώτες επεμβάσεις συντήρησης και αποκατάστασης του μνημείου άρχισαν το 1928. Ο κύριος ναός της Εκκλησίας δομικά αποκαταστάθηκε μεταξύ 1989-1992 ενώ το έργο συντήρησης και αποκατάστασης συνεχίζεται μέχρι σήμερα.

## **ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥΣ**

### **Δειγματοληψία και μακροσκοπικές παρατηρήσεις**

Εξετάζονται δεκαέξι αντιπροσωπευτικά δείγματα νωπογραφιών του 14<sup>ου</sup> αιώνα, τα οποία έχουν παρθεί από ολόκληρο το ναό και ύψος μέχρι 1,80m. Τα δείγματα προέρχονται από το χώρο του ιερού (2, 3), από το κεντρικό κλίτος (5, 6, 7, 8, 9), από τα δύο παρεκκλήσια (10, 11, 12, 13, 14, 15) και από τη κεντρική είσοδο του ναού (16, 17, 18).

Από τις μακροσκοπικές παρατηρήσεις του μνημείου, παρόλο που εξωτερικά η εκκλησία είναι συντηρημένη, υπάρχουν αρχικά σημάδια φθοράς λόγω υγρασίας από τις βροχοπτώσεις και τη μη κατάλληλη στέγαση (Εικόνα 1). Εσωτερικά, στις τοιχογραφίες, είναι εμφανής η φθορά λόγω αποθεμάτων διαλυτών αλάτων και υπάρχει έντονη εξάνθηση αλάτων και αποσάθρωση των τοιχογραφιών κυρίως σε υψηλότερες ζώνες (Εικόνα 2). Επίσης σε μερικές τοιχογραφίες παρατηρείται φθορά λόγω φωτιάς – επικάθηση αιθάλης (Εικόνα 3). Ακόμα σημειώνεται φθορά και αποσάθρωση της χρωματικής επιφάνειας σε αρκετές νωπογραφίες λόγω των αερίων της έκρηξης βόμβας κατά το 2<sup>ο</sup> Παγκόσμιο Πόλεμο (Čanak-Medić, 2007) (Εικόνα 4). Γενικά, το συνολικό ύψος των υλικών, καθώς και ολόκληρου του μνημείου εξηγείται λόγω της μεγάλης ηλικίας του μνημείου και αποδίδεται στους διάφορους παράγοντες φθοράς, κυρίως στην υγρασία, στην οποία οφείλεται η ευθραυστότητα των δειγμάτων. Η υγρασία εμφανίζεται λόγω διείδυσης της ατμοσφαιρικής υγρασίας (βροχοπτώσεις) καθώς και από τη ανερχόμενη τριχοειδή αναρρίχηση (υγρασία από το έδαφος) – γεγονός το οποίο σημειώνεται και στις μεσαιωνικές πηγές.

Ο χαρακτηρισμός των ιστορικών κονιαμάτων γίνεται όσον αφορά την πετρογραφική μελέτη ορυκτών φάσεων με οπτικό μικροσκόπιο, το είδος της συνδετικής ύλης αλλά και των αδρανών με θερμικές μεθόδους ανάλυσης και περίθλαση ακτίνων X καθώς και ποιοτικός προσδιορισμός οργανικών και ανόργανων χημικών ενώσεων με FT-IR φασματομετρία.



**Εικόνα 1:** αρχικά  
σημάδια φθοράς



**Εικόνα 2:** εξάνθιση αλάτων



**Εικόνα 3:** φθορά λόγω φωτιάς



**Εικόνα 4:** αποσάθρωση  
χρωματικής επιφάνειας

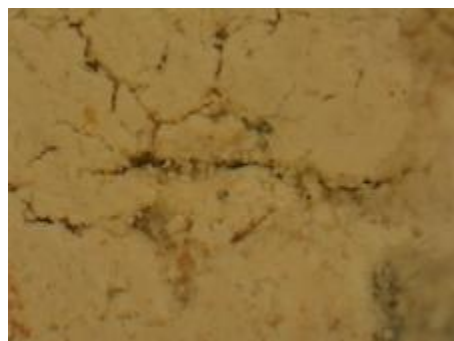
### Μικροσκοπία οπτικών ινών (FOM)

Τα δείγματα προέρχονται από μια στρώση της τοιχοποιίας και αποτελούν όλα υπόστρωμα νωπογραφιών. Αποτελούνται από λεπτόκοκκα κυρίως υπόλευκα κονιάματα, εύθραυστα και περιέχουν ως οπλισμό οργανικά πρόσθετα-άχυρο (Εικόνα 5). Παρατηρούνται επίσης και κενά - αποτυπώματα άχυρου στο κονίαμα σε δείγματα τα οποία έχουν υποστεί μεγαλύτερη φθορά (Εικόνα 8). Όλα τα δείγματα αποτελούνται από πορώδες υλικό και παρατηρούνται έντονες

μικρορηγματώσεις (Εικόνα 6). Στην εξωτερική επιφάνεια όλων των δειγμάτων παρατηρείται η παρουσία ανόργανων χρωστικών κυρίως πράσινης και κόκκινης χρώσης. Σε μερικά δείγματα σημειώνεται κρούστα κρυσταλλοποιημένων αλάτων (Εικόνα 7).



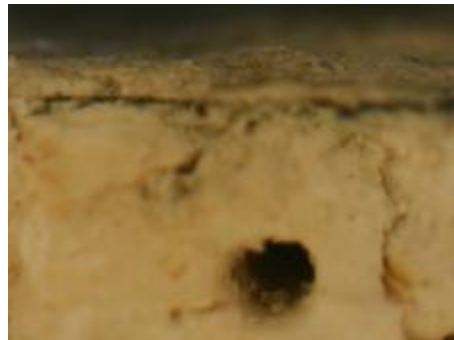
**Εικόνα 5:** παρουσία αχύρου –  
μεγέθυνση X120



**Εικόνα 6:** μικρορωγμές -  
μεγέθυνση X120



**Εικόνα 7:** κρυσταλλοποίηση  
αλάτων - μεγέθυνση X120



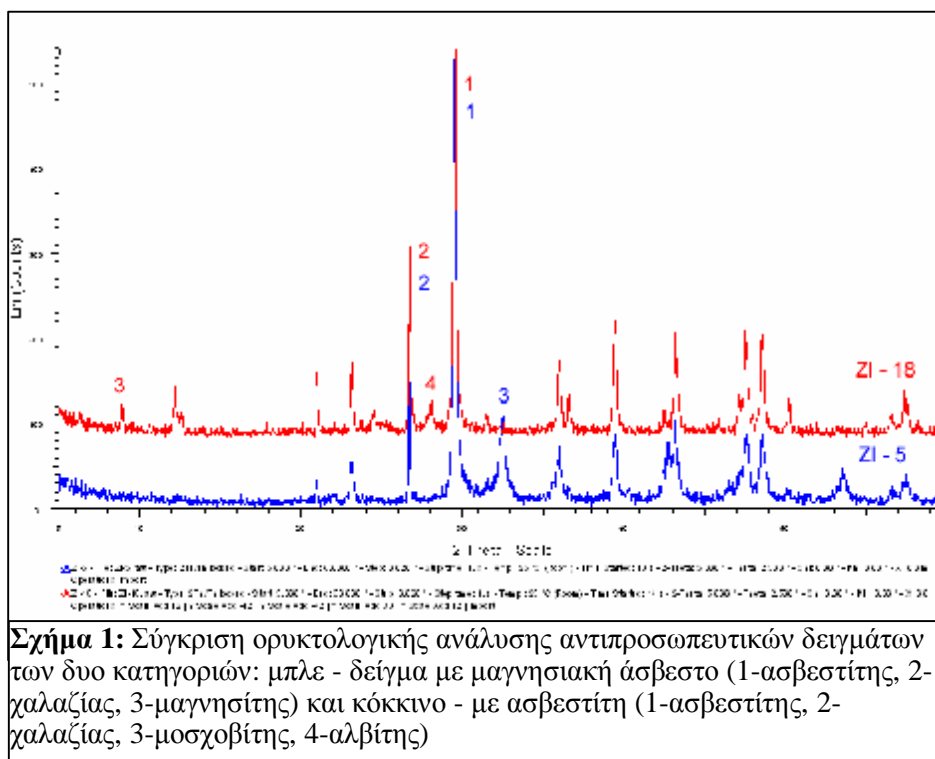
**Εικόνα 8:** κρυσταλλοποίηση  
αλάτων και κενά - αποτυπώματα  
άχρου - μεγέθυνση X120

### **Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X - XRD**

Από τα αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι τα δείγματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες στην μεν πρώτη κατηγορία η άσβεστος από την οποία προέρχονται είναι μαγνησιακή, ενώ στην δεύτερη αμιγώς ασβεστιτικής φύσεως.

Στη πρώτη κατηγορία ανήκουν έντεκα (2, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17) από τα δεκαέξι δείγματα. Σε μερικά από αυτά εντοπίζεται υδρομαγνησίτης ( $Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3 \cdot 5H_2O$ ) ο οποίος οφείλεται στη παρουσία της μαγνησιακής ασβέστου όπου η ενανθράκωση του  $Mg(OH)_2$  γίνεται με πολύ βραδύ ρυθμό με

αποτέλεσμα αναλόγως και των περιβαλλοντικών συνθηκών να παραμένει υπόλειμμα υδρομαγνησίτη.



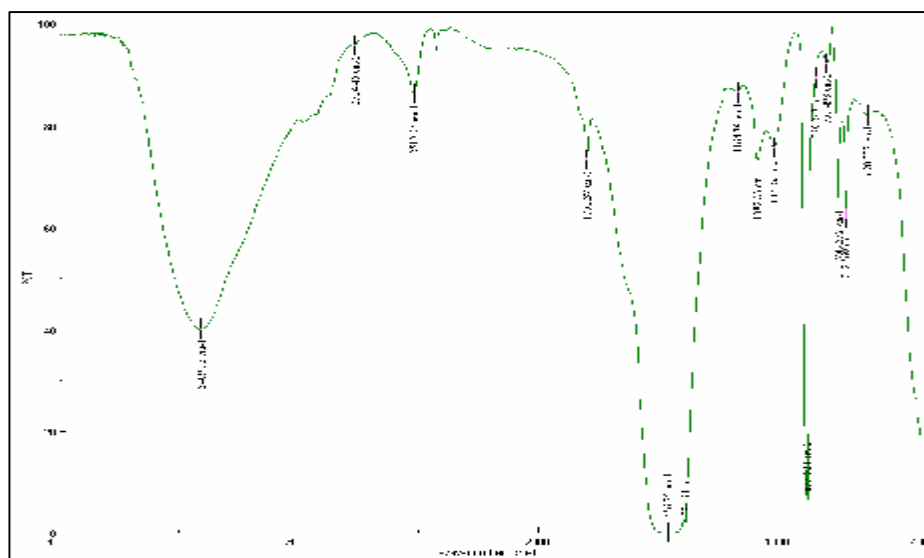
Στη δεύτερη κατηγορία κονιαμάτων (κονιάματα με κονία καθαρά ασβεστιτικής φύσεως) ανήκουν πέντε δείγματα (3, 6, 7, 13, 18).

Και στις δύο κατηγορίες, στη πλειοψηφία των δειγμάτων διαπιστώνεται η παρουσία χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) ο οποίος προέρχεται από τα αδρανή. Τα περισσότερα δείγματα περιέχουν και κάποιες άλλες δευτερεύουσες ορυκτές φάσεις: τον αλβίτη ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) και το μοσχοβίτη ( $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ ).

#### Φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό fourier (FT- IR)

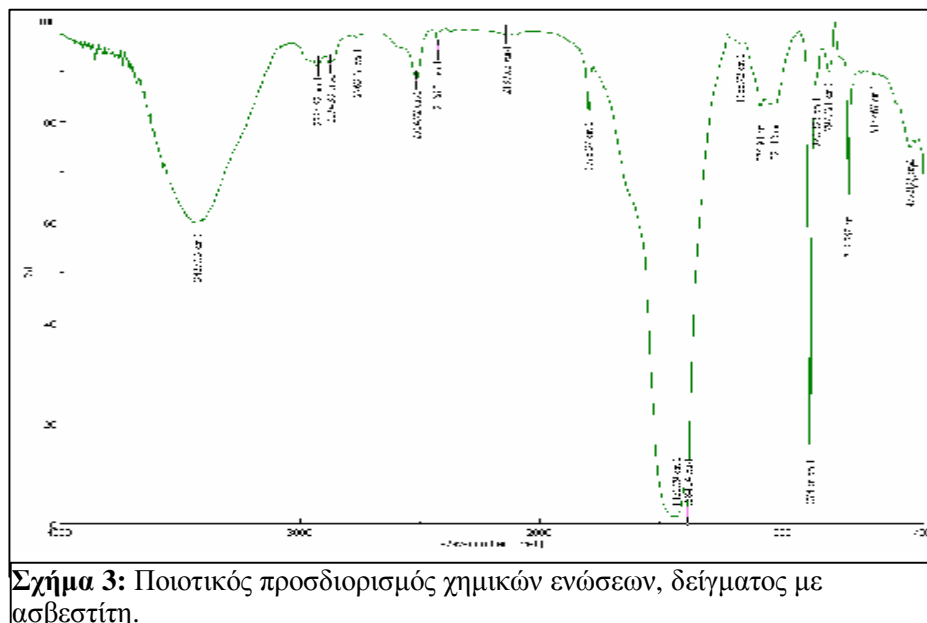
Μελετώντας τα φάσματα FT- IR, παρατηρείται ότι σε όλα τα δείγματα κυριαρχεί το ασβεστιτικό υλικό και μάλιστα σε μεγάλες ποσότητες. Σε όλα εκτός των δειγμάτων 17, 18 (από τη είσοδο του ναού) ταυτοποιούνται νιτρικά άλατα, τα οποία αποδίδονται στην παρουσία τάφων. Σε όλα τα δείγματα εντοπίζεται χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ) καθώς και άλλες αργιλοπυριτικές ενώσεις οι οποίες όπως αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα του XRD πρόκειται για μοσχοβίτη ( $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ ) και αλβίτη ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) και αποδίδονται στα αδρανή.

Πολλά δείγματα εμφανίζουν κορυφές που αντιστοιχούν σε οργανικές ενώσεις, οι οποίες αποδίδονται στα οργανικά πρόσθετα, που όπως φαίνεται και από την οπτική μικροσκοπία πρόκειται για άχυρο. Στα περισσότερα δείγματα (όλα εκτός των 3, 6, 7, 13, 18) ανιχνεύεται μαγνησίτης, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μαγνησιακής ασβέστου. Η πλειοψηφία αυτών των δειγμάτων εμφανίζει κορυφές, που αντιστοιχούν σε υδροξείδια, τα οποία αποδίδονται στον υδρομαγνησίτη ( $Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3 \cdot 5H_2O$ ).



**Σχήμα 2:** Ποιοτικός προσδιορισμός χημικών ενώσεων, δείγματος με μαγνησιακή ασβέστο.

Από το Σχήμα 2 διαπιστώνεται ότι η κορυφή στους  $1456\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ανθρακικού ανιόντος ( $CO_3^{2-}$ ) του ανθρακικού ασβεστίου (ασβεστίτη), οι κορυφές στους  $875$  και  $712\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ανιόντος του ανθρακικού ασβεστίου (ασβεστίτη). Η κορυφή στους  $745\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους μαζί με τη μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ανθρακικού ανιόντος ( $CO_3^{2-}$ ) προς μεγαλύτερους κυματάρθμους δηλώνουν τη παρουσία μαγνησίτη. Οι άλλες δύο κορυφές του μαγνησίτη που βρίσκονται περίπου στους  $1450$  και  $890\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους επικαλύπτονται από τις αντίστοιχες κορυφές του ασβεστίτη, που βρίσκεται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα, στους  $1456$  και στους  $875\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους. Η κορυφή στους  $3409\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των χημικά δεσμευμένων νερών. Οι κορυφές στους  $1164$  στους  $1084$  στους  $1015$  στους  $795\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης και κάμψης του δεσμού Si-O. Η κορυφή στους  $1384\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του νιτρικού ανιόντος ( $NO_3^-$ ).



**Σχήμα 3:** Ποιοτικός προσδιορισμός χημικών ενώσεων, δείγματος με ασβεστίτη.

Από το Σχήμα 3 διαπιστώνεται ότι η κορυφή στους  $1431\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του ανθρακικού ανιόντος ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) του ανθρακικού ασβεστίου (ασβεστίτη), οι κορυφές στους  $874$  και  $712\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης του ανθρακικού ανιόντος του ασβεστίτη. Η κορυφή στους  $3427\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H των χημικά δεσμευμένων νερών. Οι κορυφές στους  $1166$  στους  $1079$  στους  $1021$  στους  $797\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης και κάμψης του δεσμού Si-O. Η κορυφή στους κυματάρθμους  $848\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού Al-O. Η κορυφή στους  $1384\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του νιτρικού ανιόντος ( $\text{NO}_3^-$ ). Οι κορυφές στους  $2874$  και  $2924\text{ cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης του δεσμού C-H των οργανικών ενώσεων.

### Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης (DT/TGA)

Στο Πίνακα 1 συγκριτικά παρουσιάζεται η απώλεια μάζας σε όλα τα θερμοκρασιακά διαστήματα των μετρήσεων. Στο διάστημα  $<120^\circ\text{C}$  παρουσιάζεται η απώλεια μάζας η οποία οφείλεται σε φυσικά δεσμευμένο νερό. Στο διάστημα  $120-600^\circ\text{C}$  στις περιπτώσεις που το δείγμα δε περιέχει μαγνησίτη ή υδρομαγνησίτη η μόνη απώλεια μάζας που παρατηρείται είναι των χημικά δεσμευμένων νερών. Στις περιπτώσεις που έχουμε παρουσία μαγνησίτη και υδρομαγνησίτη τότε στο διάστημα από  $120^\circ\text{C}$  μέχρι  $350^\circ\text{C}$  υφίσταται απώλεια λόγω των χημικά δεσμευμένων νερών, και από  $350^\circ\text{C}$  μέχρι  $450^\circ\text{C}$  απώλεια μάζας λόγω διάσπασης του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Στο θερμοκρασιακό διάστημα  $450^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$  παρατηρείται επίσης η μείωση μάζας λόγω διάσπασης του  $\text{MgCO}_3$ . Σε



θερμοκρασίες >600°C η μάζα χάνεται εξαιτίας διάσπασης του CaCO<sub>3</sub> και έκλυσης του CO<sub>2</sub>. Στο διάστημα αυτό επίσης εντοπίζονται και άλλες πολύ μικρότερες μεταβολές που οφείλονται σε παρουσία οργανικών ουσιών. Στα δείγματα επίσης σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος εντοπίζεται χαλαζίας και η μετατροπή του από χαλαζία α σε β.

**Πίνακας 1:** Αποτελέσματα θερμικών μεθόδων ανάλυσης.

ΔΕΙΓΜΑ	Απώλεια μάζας (%) ανά θερμοκρασιακό διάστημα				
	< 120 °C	120-200 °C	200-600 °C		> 600 °C
			19,32		
2	2,09	1,50	200-400 °C 4,83	400-600 °C 14,49	19,42
3	1,56	0,94	5,52		35,46
			22,84		
5	1,68	1,00	200-400 °C 4,53	400-600 °C 18,31	22,14
6	0,75	0,44	3,95		39,51
7	1,37	0,61	5,21		37,79
			24,71		
8	1,92	2,00	200-350 °C 4,98	350-425 °C 5,00 425-600 °C 14,73	20,54
			23,33		
9	3,16	1,50	200-325 °C 5,08	325-400 °C 5,81 400-600 °C 12,44	21,09
			18,81		
10	1,87	1,00	200-350 °C 2,93	350-600 °C 15,88	18,09
			20,4		
11	2,19	1,50	200-350 °C 3,25	350-600 °C 17,15	17,87
			19,8		
12	2,22	1,00	200-400 °C 4,91	400-600 °C 14,89	19,41
13	1,35	0,60	4,34		37,28
			18,83		
14	1,70	2,00	200-350 °C 3,70	350-450 °C 4,45 450-600 °C 10,78	24,19
			14,91		
15	1,12	1,00	200-350 °C 3,75	350-450 °C 3,51 450-600 °C 7,65	28,19
			21,04		
16	1,47	1,50	200-400 °C 7,07	400-600 °C 13,97	24,04

17	0,97	1,00	200-450 °C 5,26	16,52 450-600 °C 11,26	27,01
18	0,44	0,23		2,17	28,44

Στο Πίνακα 2 υπολογίζεται το διοξείδιο του άνθρακα που εκλύεται λόγω του ασβεστίτη(>600°C) και του μαγνησίτη (περίπου 400-600°C) καθώς και η περιεκτικότητα σε ασβεστίτη και μαγνησίτη με αναγωγή του ποσοστού του διοξειδίου του άνθρακα με τα αντίστοιχα μοριακά βάρη.

**Πίνακας 2:** Επεξεργασία αποτελεσμάτων DT/TGA.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	% CO <sub>2</sub> >600 °C	% CO <sub>2</sub> 400-600 °C	% CaCO <sub>3</sub>	% MgCO <sub>3</sub>
2	19,42	14,49	44,17	27,76
3	35,46	-	80,55	-
5	22,14	18,31	50,35	35,08
6	39,51	-	89,75	-
7	37,79	-	85,84	-
8	20,54	14,73	46,71	28,22
9	21,09	12,44	47,96	23,83
10	18,09	15,88	41,14	30,42
11	17,87	17,15	40,64	32,86
12	19,41	14,89	44,14	28,53
13	37,28	-	84,69	-
14	24,19	10,78	55,02	20,65
15	28,19	7,65	64,11	14,65
16	24,04	13,97	54,67	26,77
17	27,01	11,26	64,68	21,57
18	28,44	-	64,61	-

Στα δείγματα 2, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16 και 17 διακρίνεται ότι η κονία αποτελείται από μίγμα μαγνησιακής και αερικής ασβέστου. Το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου κυμαίνεται μεταξύ 40-65% ενώ του ανθρακικού μαγνησίου από 15-35%. Ενδεχομένως, ένα κομμάτι του ποσοστού του ανθρακικού ασβεστίου οφείλεται στην παρουσία αδρανών ασβεστοπυριτικής προέλευσης. Με βεβαιότητα διακρίνεται ότι η κονία είναι σχεδόν κατά το ήμισυ μαγνησιακή. Σε όλα τα προαναφερόμενα δείγματα συμπεραίνεται η παρουσία οργανικών πρόσθετων αλλού πιο έντονα και αλλού λιγότερο έντονα, όσο επιτρέπουν οι κορυφές του ανθρακικού μαγνησίου και ασβεστίου. Η ύπαρξη οργανικών πιστοποιείται και από την υπέρυθη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier.

Η δεύτερη κατηγορία δειγμάτων που παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά μεταξύ τους είναι τα δείγματα 3, 6, 7, 13 και 18. Τα δείγματα αυτά δεν παρουσιάζουν μαγνησίτη και συνεπώς η μόνη συνδετική κονία που παρατηρείται είναι αυτή της αερικής ασβέστου με αποκλειστικό προϊόν της ενανθράκωσης το ανθρακικό ασβέστιο. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα ποσοστά του ανθρακικού ασβεστίου σε ένα ποσοστό οφείλονται στα αδρανή τα οποία επίσης είναι ασβεστοπυριτικά και κυμαίνονται σε ποσοστά πάνω από 80% και σε μερικές περιπτώσεις φθάνουν σχεδόν στο 90% (Πίνακας 2). Επίσης τα σημάδια της ύπαρξης οργανικών προσθέτων είναι εμφανή όσο επιτρέπει η κορυφή του ανθρακικού ασβεστίου.

## ΈΛΕΓΧΟΣ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ ΤΣΙΜΕΝΤΙΤΙΚΩΝ ΕΠΙΧΡΙΣΜΑΤΩΝ

### Ποροσιμετρία Υδραργύρου

Με τη ποροσιμετρία υδραργύρου γίνεται εκτίμηση των παραμέτρων μικροδομής. Στο Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης μικροδομής ιστορικών κονιαμάτων της Μονής Ζίτσας. Στο Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης μικροδομής τσιμεντιτικών επιχρισμάτων της Δύλου που χρησιμοποιήθηκαν ως επιχρίσματα περιμετρικής συγκράτησης αυθεντικών επιχρισμάτων νωπογραφιών.

**Πίνακας 3:** Παράμετροι μικροδομής ιστορικών κονιαμάτων.

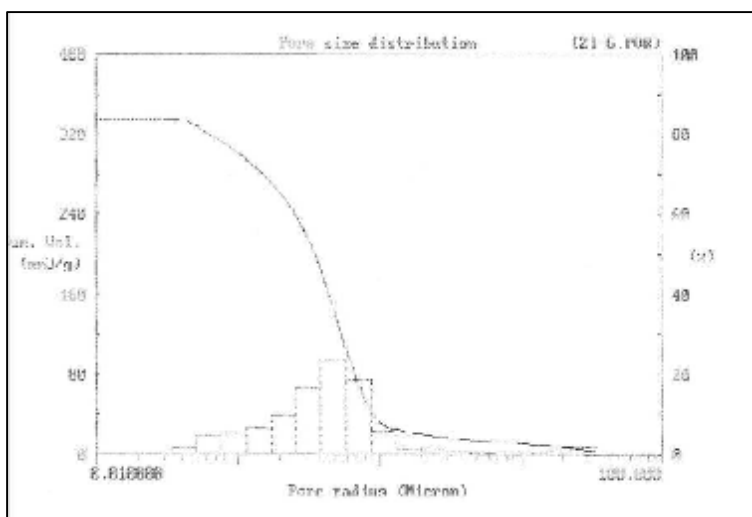
Δείγμα	Ολικός ειδικός όγκος (mm <sup>3</sup> /g)	Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Μέση ακτίνα πόρων (μm)	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Ολικό πορώδες (%)
3	311,59	1,51	0,21	3,83	47,04
6	334,63	1,33	0,43	2,72	44,5
9	238,13	1,64	0,46	3,32	39,05

**Πίνακας 4:** Παράμετροι μικροδομής τσιμεντιτικών επιχρισμάτων.

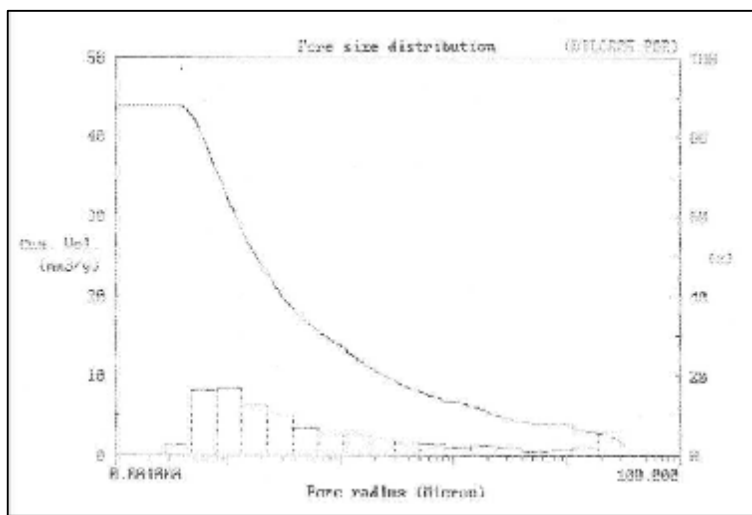
Ολικός ειδικός όγκος (mm <sup>3</sup> /g)	Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Μέση ακτίνα πόρων (μm)	Ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Ολικό πορώδες (%)
63,70	2,11	1,76	5,07	13,44
43,84	2,25	0,01	5,48	9,86

Τα ιστορικά επιχρίσματα έχουν μικρή φαινόμενη πυκνότητα και μεγάλο όγκο κενών ανά μονάδα μάζας. Παρουσιάζουν ολικό πορώδες 39-47 % και ειδική επιφάνεια 2,7-3,8 m<sup>2</sup>/g. Τα τσιμεντιτικά επιχρίσματα περιμετρικής συγκράτησης παρουσιάζουν μικρότερο ολικό ειδικό όγκο και ολικό πορώδες (10-13 %), με μεγαλύτερη φαινόμενη πυκνότητα και ειδική επιφάνεια (5-5,5 m<sup>2</sup>/g) από το ιστορικό κονίαμα. Η μικροδομή του τσιμέντου είναι πολύ πιο συμπαγής γεγονός που το καθιστά ασύμβατο προς τα πορώδη ιστορικά δομικά υλικά. Στο Σχήμα 4 διακρίνεται η κατανομή των πόρων του ιστορικού κονιάματος ενώ στο Σχήμα 5 οι

κατανομές τσιμεντιτικού επιχρίσματος περιμετρικής συγκράτησης. Η κατανομή στα ιστορικά κονιάματα είναι προς μεγαλύτερες ακτίνες πόρων ενώ στα τσιμεντιτικά επιχρίσματα περιμετρικής συγκράτησης προς μικρότερες ακτίνες.



**Σχήμα 4:** Κατανομή όγκου κενών προς την ακτίνα πόρων ιστορικού κονιάματος.



**Σχήμα 5:** Κατανομή όγκου κενών προς την ακτίνα πόρων τσιμεντιτικού επιχρίσματος.

Οι διαφορετικές μικροδομές εμφανίζουν διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (διήθηση, εξάτμιση και διασπορά του νερού), με αποτέλεσμα να

προκαλείται αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυτών αλάτων στα πορώδη μέσα, τα οποία επιταχύνουν τη φθορά. Τα δυο υλικά είναι ασύμβατα ως προς τους συντελεστές θερμικής διαστολής καθώς και ως προς τα μηχανικά χαρακτηριστικά τους. Επιπρόσθετα η χρήση τσιμέντου ως επίχρισμα περιμετρικής συγκράτησης αυθεντικών επιχρισμάτων νωπογραφιών έχει ως αποτέλεσμα το μνημείο να μη παρουσιάζει ισότροπη συμπεριφορά σε δονήσεις (Μοροπούλου, 1999).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα ιστορικά δείγματα της Μονής Ζίτσας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Και στις δύο περιπτώσεις τα κονιάματα χαρακτηρίζονται ως ασβεστιτικά, με τη διαφορά ότι στην μια κατηγορία η άσβεστος από την οποία προέρχονται είναι μαγνησιακή, ενώ στην δεύτερη αμιγώς ασβεστιτικής φύσεως.
- Από τη ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X –XRD στη πλειοψηφία των δειγμάτων, διαπιστώνεται η παρουσία χαλαζία ο οποίος προέρχεται από τα αδρανή καθώς και η παρουσία άλλων δευτερευόντων ορυκτών του αλβίτη και του μοσχοβίτη.
- Από τη μέθοδο FT- IR διαπιστώνεται ότι πολλά δείγματα περιέχουν οργανικές ουσίες, που όπως φαίνεται και από την οπτική μικροσκοπία (FOM) πρόκειται για οργανικά πρόσθετα (άχυρο).
- Από τη μέθοδο FT- IR σε όλα τα δείγματα εκτός των δειγμάτων 17, 18 (από τη κύρια είσοδο της μονής) ταυτοποιείται η παρουσία νιτρικών αλάτων, τα οποία αποδίδονται στην παρουσία τάφων. Αυτό οδηγεί σε φαινόμενα φθοράς που εμφανίζονται γενικά στη τοιχοποιία με μόνιμη περιεκτικότητα σε υψηλή υγρασία.
- Από την ποροσιμετρία υδραργύρου κατά τον έλεγχο συμβατότητας των τσιμεντιτικών επιχρισμάτων για τη χρήση τους ως επίχρισμα περιμετρικής συγκράτησης αυθεντικών επιχρισμάτων νωπογραφιών διαπιστώνεται η ασυμβατότητα της μικροδομής των δυο υλικών. Τα δυο υλικά έχουν διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (διήθηση, εξάτμιση και διασπορά του νερού) που οδηγεί στην επιτάχυνση της φθοράς του ιστορικού κονιάματος λόγω εκλεκτικής διοχέτευσης διαλυμάτων αλάτων στο κονίαμα. Επιπλέον είναι ασύμβατα ως προς τα μηχανικά χαρακτηριστικά και θερμική συμπεριφορά τους.
- Για τη διαμόρφωση της κατάλληλης μεθοδολογίας για τη παρασκευή συμβατών κονιαμάτων αποκατάστασης επιβάλλεται ο προσανατολισμός της έρευνας στην προσομοίωση και βελτίωση των μιγμάτων των ιστορικών κονιαμάτων.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Čanak-Medić, M., Todić, B., «Manastir Žiča», Beograd (2007)
2. Farmer, V. C., «The Infrared Spectra of Minerals», Mineralogical Society, London (1974)

3. «Ιερά Μονή Αναλήψεως Του Σωτήρος Ζίτσα Σερβίας», εκδ. I. M. Ζίτσα, Kraljevo (2000)
4. Κυριάκου Χ., «Χαρακτηρισμός ιστορικών κονιαμάτων του 14<sup>ου</sup> αιώνα του καθολικού της Μονής Ζίτσας της Σερβίας», Διπλωματική Εργασία (υπό την επίβλεψη της Καθ. Α. Μοροπούλου), Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα (2009)
5. Mora, P., Mora, L., Philippot, P., «Conservation of wall painting», Rome (1983)
6. Moropoulou, A., Biskontin, G., Theoulakis, P., Zendri, E., Bakolas, A., Bisbikou, K., Theodoraki, A., “Study of mortars in the Medieval City of Rhodes”, in Proc. Int. Congress on the Conservation of Stone and Other Materials, Unesco-Rilem, Paris (1993) 394-401
7. Moropoulou, A., Bakolas, A., Bisbikou, K., “Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal analysis and X-ray diffraction techniques”. *Thermochimica Acta* 269/270 (1995) 779-795
8. Μοροπούλου, Α., Μπακόλας, Α., Μούνδουλας, Π., “Συμβατά κονιάματα αποκατάστασης ιστορικών μνημείων. Οι δυνατότητες και οι περιορισμοί του σκυροδέματος”, 13ο Συνέδριο Σκυροδέματος, (Ρέθυμνο, 25-17 Οκτωβρίου 1999)
9. Moropoulou, A., Bakolas, A., Bisbikou, K., “Investigation of the technology of historic mortars”. *J. Cultural Heritage*, 1 (2000) 45-58
10. Moropoulou, A., Athanasiadou, A., Bakolas, A., Moundoulas, P., “Design and in situ applications of repair mortars for the works of: Restoration and strengthening of the Marko’s water mill in Veria”, in *PACT* 59 (2000) 163-176
11. Moropoulou, A., Bakolas, A., Moundoulas, P., Michailidis, P., “Evaluation of compatibility between repair mortars and building materials in historic structures by the control of the microstructure of cement-based systems”. *Concrete Science and Engineering Vol. 2*, (December 2000) 191-195
12. Moropoulou, A., Polikreti, K., Bakolas, A., Michailidis, “Correlation of physico-chemical and mechanical properties of historical mortars and classification by multivariate statistics”. *Cement and Concrete Research*, 33 [6] (2003) 891-898
13. Subotić G., «Žiža Monastery», Belgrade (1988)
14. «The Eight Centuries of the Zica Monastery», Zica Monastery, Kraljevo (2008)
15. Vesic N., “General Characterization of the Historical Mortars (Veneered) used on Fresco Paintings by Michael and Eutychios Astrapas and their Artistic Circle”, Μεταπτυχιακή Εργασία (υπό την επίβλεψη της Καθ. Α. Μοροπούλου), ΔΠΜΣ «Προστασία Μνημείων», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα (2001)