



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —



Κοιτασματολογική αξιολόγηση ηφαιστειακών πετρωμάτων του ελληνικού ηφαιστειακού τόξου ως ποζολανικά πρόσθετα τσιμέντου.

Επιτροπή,

Επιβλέπων:

Βασιλάτος Χαράλαμπος,
Επ. Καθηγητής
Τμήμα Γεωλογίας &
Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.

Μέλος Επιτροπής: Κακάλη
Γλυκερία, Καθηγήτρια
Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών
Μηχανικών

Μέλος επιτροπής:

Πομώνης Παναγιώτης,
Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α., Τμήμα
Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος

Σαΐνης Α. Θεόδωρος
Α.Μ. 22003

Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιο Αθηνών
Π.Μ.Σ. Ουκτοί Πόροι-Πετρολογία & Διαχείριση Περιβάλλοντος
Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος

Η παρούσα εργασία είναι αποτέλεσμα διερεύνησης της φύσης φυσικών ποζολανών ηφαιστειογενούς προέλευσης, για τη χρήση τους ως πρόσθετο τσιμέντου. Στόχος της εργασίας είναι η αξιολόγηση φυσικών ποζολανών ικανών να υποκαταστήσουν το κοινό τσιμέντο για τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από την παραγωγή του κλίνκερ και παράλληλα η βελτιστοποίηση του τελικού προϊόντος.

Η αρχική ιδέα εκφράστηκε από τον κ. Σταματάκη Μιχαήλ, καθηγητή Γεωλογίας ΕΚΠΑ, ως συνέχεια των ερωτημάτων που τέθηκαν στη Διδακτορική Διατριβή του κ. Φραγκούλη Δημήτρη, στα πλαίσια της τακτικής συνέντευξης του εν λόγω ΠΜΣ (Νοέμβριος 2016). Ως εργαζόμενος στη διασφάλιση της ποιότητας παραγωγής σκυροδέματος στον ιδιωτικό τομέα σε σημαντικά έργα υποδομής στην Ελλάδα και το εξωτερικό, αποδέχθηκα την παραπάνω πρόσκληση σε επίπεδο Διδακτορικής Διατριβής. Το πειραματικό σκέλος έλαβε χώρα στα εργαστήρια του Τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ, στο εργαστήριο ανόργανης χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και παράλληλα στάλθηκαν δείγματα στις εταιρείες TITAN & LAFARGE για τον προσδιορισμό ορισμένων παραμέτρων.

Εδώ, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειραματικού σκέλους, κατόπιν βιβλιογραφικής ανασκόπησης όσον αφορά τον εντοπισμό των φυσικών ποζολανών, τη φύση αυτών, τις ηλικίες τους, τις μεθοδολογίες που ακολουθήθηκαν για τον προσδιορισμό σημαντικών παραμέτρων, τον συσχετισμό και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές/ες που συνέβαλαν στην πορεία και ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, κ.κ. Δρ. Χαράλαμπος Βασιλάτος, Ιωάννη Μήτση, Δρ. Γλυκερία Κακάλη, Δρ. Παναγιώτη Πομώνη, Δρ. Αριάδνη Αργυράκη, Δρ. Ζαχαρένια Κυπριτίδου καθώς και τις αναφερόμενες εταιρείες.

Μέρος των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας, παρουσιάστηκε στο δεύτερο διεθνές συνέδριο ωμών -βιομηχανικών- ορυκτών και κυκλικής οικονομίας: 2nd International Conference on Raw Materials and Circular Economy - Raw Materials: Setting the foundation for the Green Transition (Sainis et al., 2023a). Εκτεταμένη εργασία δημοσιεύθηκε στο περιοδικό Materials Proceedings (Switzerland) (Sainis et al., 2023b).

*...ευχαριστώ την οικογένεια μου,
Αθανάσιο, Αντωνία, Κωνσταντίνο και Παναγιώτα Σαΐνη.*

Περιεχόμενα

Abstract	3
Περίληψη	5
Εισαγωγή	7
Ιστορική Αναδρομή	12
Επίδραση φυσικών ποζολανών στο σκυρόδεμα και τα κονιάματα	13
Περιβαλλοντικό αποτύπωμα της παραγωγής τσιμέντου και ο ρόλος των φυσικών ποζολανών	15
Μέθοδοι μέτρησης ποζολανικότητας	18
Είδη φυσικών ποζολανών	20
Ηφαιστειακή τέφρα –κίσηρης– ηφαιστειακοί τόφφοι	20
Περλίτης	20
Ζεόλιθος	21
Καολίνης	22
Διατομίτες	22
Παραπροϊόντα επεξεργασίας βωξίτη	22
Υδροθερμικά πυριτιωμένες αποθέσεις	24
Μπεντονίτης	24
Βιομηχανικά ορυκτά και φυσικές ποζολάνες στην ευρύτερη περιοχή του Αιγαίου	24
Ερευνητική υπόθεση - Σκοπός	27
Υλικά και Μέθοδοι	28
Νήσος Γυαλί	29
Νήσος Κως	29
Νήσος Σάμος	30
Νήσος Χίος	30
Αποτελέσματα	39
Ορυκτολογία	39
Χημισμός	41
Πετρογραφία	42
Λεπτότητα – ειδική επιφάνεια	52
Δοκιμή ποζολανικότητας – Chapelle test	53

Συζήτηση	54
Συμπεράσματα	60
Προτάσεις	62
Βιβλιογραφία	63
Παράρτημα I. Προδιαγραφές	72
Παράρτημα II. Γραφήματα συσχετισμού R^2	77
Παράρτημα III. Ακτινοδιαγράμματα (PXRD)	79

Abstract

Natural materials as pozzolanic cement additive have been investigated for several decades. The need for drastic reduction of CO₂ pollutants resulted by the clinker production cycle has been intensified and defined by international entities in the frame of the climate crisis. Studies conducted by major cement companies aim at zeroing the environmental footprint of cement production by 2050 according to the targets of the European Cement Organization. That goal seems optimistic due to the alternative solutions have to be established to whole cement production chain. The use of natural pozzolans as cement substantial is considered as an alternative way to reduce drastically CO₂ emissions due to non-calcination process which is required for the typical raw materials as limestone and clays. With the progress made so far and supported by the substitution of cement by secondary cementitious materials through which CO₂ pollutants are estimated to be reduced by 1.3 gt globally per year. As it is known, many rocks derived from Aegean volcanic activity exhibit pozzolanic properties thus in the research for alternative cementitious materials, the current Aegean volcanic arc and similar rocks from the east-north Aegean region were marked as the study areas. Here, samples belonging to a wide range of geological formations approached as pozzolanic cement additives and relative studies obtained, thus this work discuss the measurement of pozzolanicity of geological formations that have not been sufficiently studied as cement additives but have been relatively evaluated for other industrial uses. Specifically, pumice samples were studied originated from Gyali island, Pleistocene and Pliocene rhyolite of Kefalos in Kos Island, volcanic tuffs of Kefalos and the plateau of Kos Island as well, zeolitic rhyolite of Samos Island and ivy tuffs of Chios Island. The samples presented here, were selected from a series of samples from various formations taken in the field after preliminary evaluation. The methods of the preliminary analyses for the initial and further evaluation of the samples were XRD, XRF, SEM-EDS and Blaine, while the direct method of measuring pozzolanicity concerns the consumption of portlandite from the material tested through modified Chapelle test hydro chemical method. The Chapelle method was selected as a short time alternative method for measuring the pozzolanicity of raw materials and was compared with other methods regarding its correlation to estimate the final compressive strength of a potential pozzolanic cement. The materials can be classified as natural pozzolana as the estimated active silica exceeds 25% as defined in EN 197 1-2 specification, on the contrary the inductive correlation between pozzolanicity and compressive strength was not found to be satisfactory ($R^2 \sim 0.53$). The Chappelle method lags behind the calorimetry method regarding the reliability of correlation between portlandite consumption and final compressive strength prediction. As stated in the literature, it adheres to fewer of the following basic criteria i) the method must be practical and simple in terms of execution and cost ii) provide rapid results iii) be repeatable and reproducible iv) be generally applicable to all cement additives v) allow easy comparisons between results and quality criteria. In the above conclusions, for a deposit context, the use of natural pozzolana of volcanic origin as a substitute of common cement is quite complicated due to their mineralogical and chemical heterogeneity thus the confirmation of deposits quality through the above techniques may overlaying the regular standard methods with specimens for the mechanical strength definition. For their safe use in construction industry, it is necessary to clarify the main issues such as the nature of each natural pozzolan type with respect to its hydration rate followed by the C-S-H structure and furthermore to their

mineralogical and chemical homogeneity. In the literature, natural pozzolans of high activity and satisfactory performance are considered to be kaolin either by mechanical or thermal treatment. This work, concludes that perlite formations in Kos Island (Pleistocene and Pliocene rhyolites) are promising materials and could be considered as potential pozzolanic source for the partial Portland clinker subsidiary due to their large-scale homogeneity and specifications compliance according to current study, be introduced either upstream or downstream of the cement production process. Furthermore, the volcanic tuffs of Chios Island and the zeolitic formation of Samos due to their high loss on ignition could be successfully used downstream of the production process to produce a pozzolanic concrete.

Keywords: raw materials, cement industry, clinker, pozzolanas, igneous rocks, Chappelle method

Περίληψη

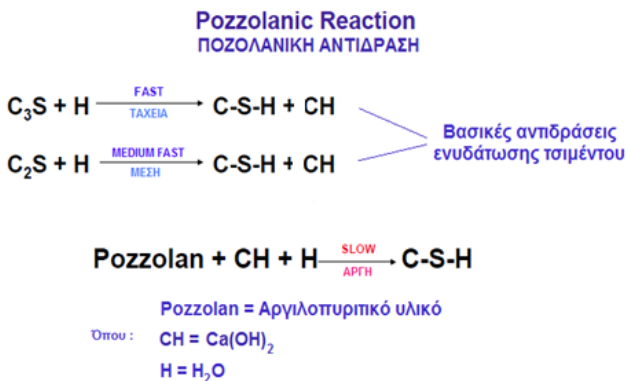
Η μελέτη φυσικών ποζολανικών υλικών ως πρόσθετο τσιμέντου μελετάται αρκετές δεκαετίες αλλά η ανάγκη δραστικής μείωσης των ρύπων CO₂ από τον κύκλο εργασιών παραγωγής του κλίνκερ παραμένει, ενώ ταυτόχρονα καθορίστηκε από διεθνείς φορείς η εκμηδένιση των ρύπων από την αλυσίδα παραγωγής τσιμέντου λόγω της κλιματικής κρίσης. Μελέτες που διεξάγουν μεγάλες τσιμεντοβιομηχανίες στοχεύουν στο μηδενισμό του περιβαλλοντικού αποτυπώματος από την αλυσίδα παραγωγής τσιμέντου έως το 2050 σύμφωνα με τους στόχους του ευρωπαϊκού οργανισμού τσιμέντου, στόχος που φαίνεται εφικτός με την έως τώρα πρόοδο και υποστηρίζεται από την υποκατάσταση του τσιμέντου από δευτερογενή τσιμεντοειδή υλικά μέσω των οποίων οι ρύποι CO₂ εκτιμώνται να μειωθούν κατά 1,3 gt παγκοσμίως σε ετήσια βάση. Ως γνωστόν, αρκετοί τύποι πετρωμάτων που δημιουργήθηκαν από την δραστηριότητα του σύγχρονου κυρίως, αλλά και του αμέσως παλαιότερου, ηφαιστειακού τόξου του Αιγαίου αποτελούν υλικά που επιδεικνύουν ποζολανικές ιδιότητες. Στην αναζήτηση τέτοιων φυσικών υλικών σημάνθηκε ως περιοχή μελέτης το νεότερο ηφαιστειακό τόξο του Αιγαίου και παρεμφερή πετρώματα από το ΑΒΑ Αιγαίο. Στο πλαίσιο της παρούσης μελέτης λήφθηκαν δείγματα τα οποία ανήκουν σε ένα ευρύ φάσμα γεωλογικών σχηματισμών και μελετήθηκαν για πιθανή χρήση ως ορυκτό ποζολανικό πρόσθετο τσιμέντου υποκαθιστώντας τμηματικά το κοινό τσιμέντο. Παράλληλα η παρούσα εργασία διαπραγματεύεται τη μέτρηση της ποζολανικότητας γεωλογικών σχηματισμών οι οποίοι δεν είχαν μελετηθεί επαρκώς ως πρόσθετα τσιμέντου, ενώ κατά περιπτώσεις, εκτιμήθηκαν ως υποσχόμενες πηγές τσιμέντου. Συγκεκριμένα αξιολογήθηκαν δείγματα κίσηρης από τη νήσο Γυαλί, Πλειστοκαινικού και Πλειοκαινικού ρυόλιθου από την χερσόνησο Κεφάλου της νήσου Κω, ηφαιστειακών τόφφων Κεφάλου και οροπεδίου της νήσου Κω, ζεολιθοποιημένος ρυόλιθος της νήσου Σάμου και κισσηρώδης τόφφος από τη νήσο Χίο. Τα συγκεκριμένα δείγματα αξιολογήθηκαν ως κατάλληλα από μια σειρά δειγμάτων διαφορετικών γεωλογικών σχηματισμών και λιθολογιών που λήφθηκαν στο ύπαιθρο. Οι μέθοδοι των προκατακτικών αναλύσεων για την αρχική και εν συνεχεία τη συμπληρωματική μελέτη και αξιολόγηση των δειγμάτων περιλαμβάνουν τη χρήση ΧRD, ΧRF, SEM-EDS και Blaine. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε η άμεση μέθοδος μέτρησης ποζολανικότητας που αφορά την κατανάλωση του πορτλανδίτη από τη φυσική ποζολάνη με την τροποποιημένη υγροχημική μέθοδο Chapelle. Η μέθοδος Chapelle επιλέχθηκε ως σύντομη εναλλακτική μέθοδος μέτρησης της ποζολανικότητας ωμών υλικών και συγκρίθηκε με άλλες μεθόδους βάσει βιβλιογραφικών αναφορών σχετικά με την συσχέτιση πρόβλεψης και εκτίμησης της θλιπτικής αντοχής ενός ποζολανικού τσιμέντου. Τα υλικά που μελετήθηκαν δύναται να χαρακτηριστούν ως φυσικές ποζολάνες καθώς το εκτιμώμενο δραστικό πυρίτιο ξεπερνά το 25% όπως ορίζεται στις προδιαγραφές EN 197 1-2. Αντίθετα ο συσχετισμός ποζολανικότητας και θλιπτικής αντοχής δε βρέθηκε ικανοποιητικός ($R^2 \sim 0,53$). Η μέθοδος Chappelle υστερεί σε σχέση με την προτεινόμενη μέθοδο θερμιδομετρίας. Όπως σημειώνεται στη βιβλιογραφία, τηρεί λιγότερα από τα παρακάτω βασικά κριτήρια: i) να είναι πρακτική κι απλή με όρους εκτέλεσης και κόστους ii) να δίδει γρήγορα αποτελέσματα iii) να είναι επαναλαμβανόμενη και αναπαραγωγική iv) να έχει γενική εφαρμογή σε όλα τα πρόσθετα τσιμέντου v) να επιτρέπει εύκολες συγκρίσεις ανάμεσα στα αποτελέσματα και στα κριτήρια ποιότητας. Στα παραπάνω συμπεράσματα, σε κοιτασματολογικά πλαίσια, η χρήση φυσικών ποζολανών ηφαιστειακής προέλευσης ως υποκατάστατο κοινού τσιμέντου είναι αρκετά περίπλοκη λόγω αφενός της ορυκτολογικής κυρίως και αφετέρου της χημικής ανομοιογένειας τους. Η επιβεβαίωση κοιτασμάτων μέσω των παραπάνω τεχνικών,

υποκαθιστώντας τις τακτικές πρότυπες μεθόδους με την παραγωγή δοκιμίων για τον προσδιορισμό της μηχανικής αντοχής είναι εφικτή κατόπιν διερεύνησης και εφαρμογής αξιόπιστων συσχετισμών. Για την ασφαλή χρήση τους, χρειάζεται να αποσαφηνιστούν τα κύρια ζητήματα που είναι η φύση του πετρώματος σχετικά με την ταχύτητα ενυδάτωσης του και τη δομή των C-S-H που σχηματίζονται και επιπροσθέτως της ορυκτολογικής και χημικής τους ομοιογένειας. Βιβλιογραφικά, φυσικές ποζολάνες υψηλής δραστηριότητας και ικανοποιητικής απόδοσης θεωρούνται οι καολίνες είτε με μηχανική είτε με θερμική επεξεργασία. Στην παρούσα εργασία, υποστηρίζεται πως οι περλίτες της Κώ (Πλειστοκαινικός και Πλειοκαινικός ρυόλιθος), δύνανται να θεωρηθούν ως αξιόπιστη ποζολανική πηγή λόγω της ομοιογενούς σύστασης τους, της έκτασης τους και της συμμόρφωσής τους με τις σχετικές Ευρωπαϊκές και Αμερικάνικες προδιαγραφές και θα μπορούσαν να εισαχθούν είτε ανάντη είτε κατάντη στην παραγωγική διαδικασία ενός ποζολανικού τσιμέντου . Επιπλέον, οι ηφαιστειακοί τόφφοι της Κεφάλου της Κω και ο ζεολιθικός ορίζοντας της Σάμου λόγω υψηλής απώλειας πύρωσης θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν μόνο κατάντη της διαδικασίας παραγωγής ενός ποζολανικού τσιμέντου.

Λέξεις κλειδιά: πρώτες ύλες, τσιμεντοβιομηχανία, κλίνκερ, ποζολάνες, πυριγενή πετρώματα, μέθοδος Chapelle

Εισαγωγή

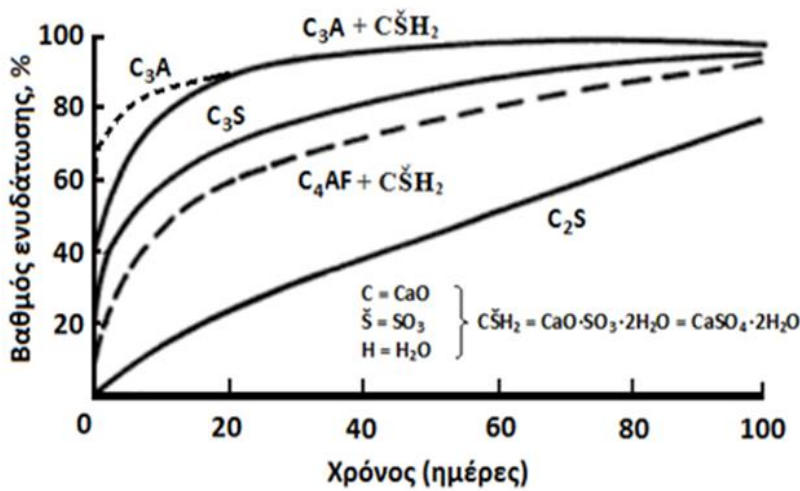
Ως φυσικές ποζολάνες ορίζονται τα ηφαιστειακά ή ιζηματογενή πετρώματα τα οποία περιέχουν δραστικό πυρίτιο που υπερβαίνει το 25% κ.β. σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1, ορίζοντας πως “δραστικό” είναι το κλάσμα του διοξειδίου του πυριτίου το οποίο είναι διαλυτό μετά από επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ (HCl) και υδροξείδιο του καλίου (KOH). Η σημαντικότερη χρήση μιας φυσικής ποζολάνης είναι είτε ως πρόσθετό στον ασβεστόλιθο κατά τη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου (ανάντη της διαδικασίας) μέσω έψησης, είτε ως πρόσθετο έπειτα από αυτούσια μηχανική επεξεργασία (κονιοποίηση) προστιθέμενη κατόντη της διαδικασίας παραγωγής ποζολανικού τσιμέντου. Έτσι, η ποζολάνη λόγω των υδραυλικών ιδιοτήτων της, αντικαθιστά μέρος των πρώτων υλών είτε στο στάδιο παραγωγής του κλίνκερ (το προστάδιο της παραγωγής τελικού τσιμέντου), είτε από την εν μέρει υποκατάσταση του κλίνκερ κατόντη της διαδικασίας παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος περιορίζοντας σημαντικά τις εκπομπές CO₂, που προέρχονται από την έψηση του ασβεστόλιθου (CaCO₃) στις περιστροφικές καμίνους. Επομένως, ως φυσική ποζολάνη ορίζεται κάθε άργιλο-πυριτικό υλικό με υδραυλικές ιδιότητες, το οποίο από μόνο του χαρακτηρίζεται από ελάχιστη ή και μηδενική συνεκτικότητα, ενώ κονιοποιημένο παρουσία νερού και υδρασβέστου αντιδρά χημικά σε κανονικές συνθήκες και σχηματίζει προϊόντα ενυδάτωσης παρόμοιων ιδιοτήτων με αυτών της ενυδάτωσης του κοινού τσιμέντου (Alizadeh et al., 2007). Αυτές οι ενώσεις συμβολίζονται ως C-S-H φάσεις παραπέμποντας σε ένυδρες ατάκτως κρυσταλλωμένες δομές CaO-SiO₂.



Αντιδράσεις ενυδάτωσης τσιμέντου με πρόσθετο Pozzolan

Εικόνα 1: Σχηματική ποζολανική αντίδραση.

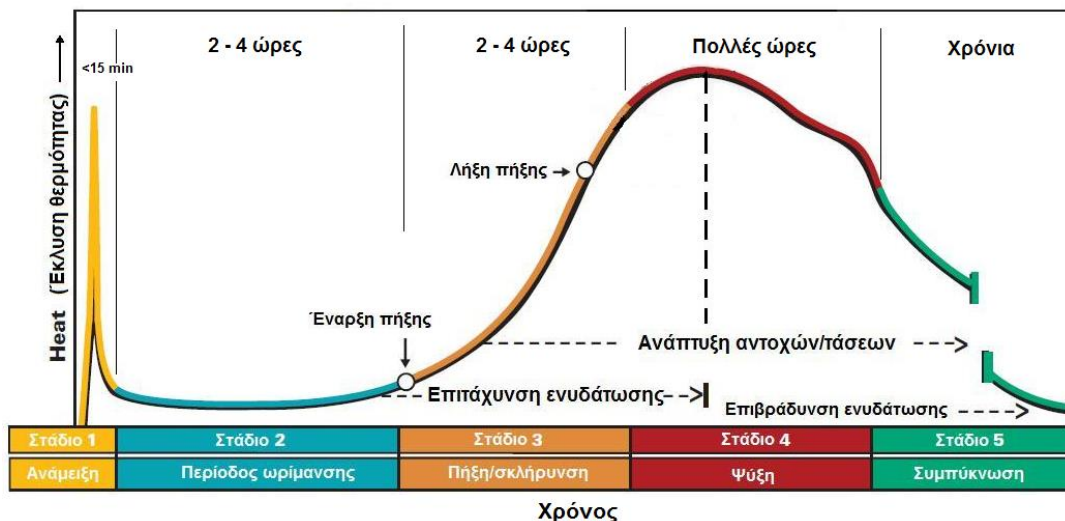
παραγωγής τσιμέντου και στην κατανάλωση της υδρασβέστου που παράγεται δευτερογενώς ως προϊόν ενυδάτωσης των συστατικών του κλίνκερ (εικόνα 1, πίνακας 1).



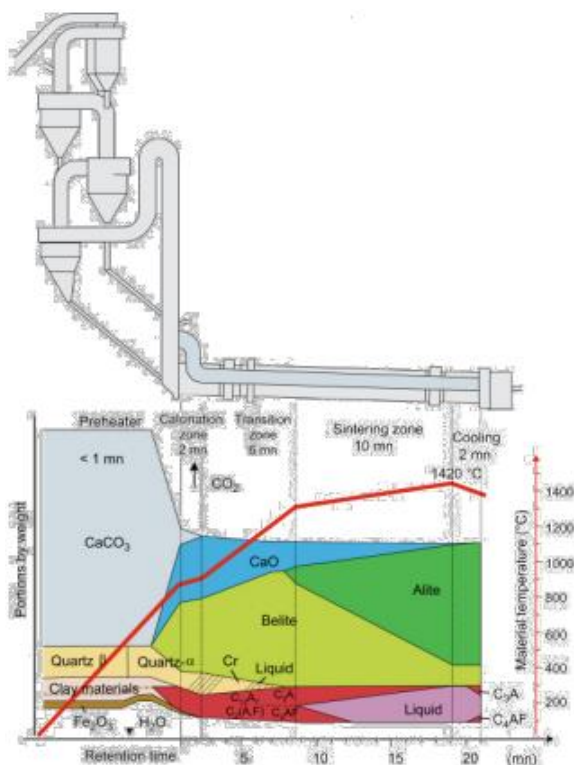
Εικόνα 2: Ταχύτητα ενυδάτωσης φάσεων κλίνκερ.

Η ποζολανική δράση των φυσικών υλικών προέρχεται κυρίως από τα δραστικό πυρίτιο και το δραστικό αργίλιο ενώ η αναλογία του δραστικού ασβεστίου που προσδίδει σκλήρυνση στο κονίαμα είναι αμελητέα. Αμελητέας δραστικότητας θεωρείται το SiO₂ που αποτελεί τμήμα του πλέγματος των αστρίων ενώ των αργίλων θεωρείται δραστικότερο λόγω μερικής διαλυτοποίησης τους από τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του δραστικού SiO₂ (Φραγκούλης, 2016).

Η ταχύτητα αντίδρασης ανά φάση του κλίνκερ και τα στάδια ενυδάτωσης του τσιμέντου συναρτήσει της έκλυσης θερμότητας φαίνονται στις εικόνες 2 και 3. Η ποζολανική αντίδραση ξεκινάει με την προσβολή του SiO₂ ή του πλέγματος SiO₂-Al₂O₃ από ιόντα OH⁻. Μπορεί να θεωρηθεί ότι τα ιόντα OH⁻ προσκολλώνται στο πυρίτιο και στα άλλα άτομα του πλέγματος με αποτέλεσμα την διάσπαση των δεσμών μεταξύ των τελευταίων και των ατόμων οξυγόνου. Εφόσον αυτό συμβεί αρκετές φορές, τα πυριτικά ανιόντα αποκολλώνται από το πλέγμα. Στη συνέχεια τα ιόντα των Si-OH αντιδρούν με το ασβέστιο με τελικό αποτέλεσμα τον σχηματισμό C-S-H φάσεων (Hilt & Davidson, 1961; Taylor, 1997).



Εικόνα 3: Στάδια ενυδάτωσης τσιμέντου και έκλυσης θερμότητας



Εικόνα 4: Σχηματική εξέλιξη χημικής σύστασης κατά την παραγωγή κλίνκερ. *Bhatty&Tennis, 2008.*

Οι φυσικές ποζολάνες, μη βιογενούς προέλευσης, εντοπίζονται επί το πλείστον σε περιοχές με έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα και αποτελούν υλικά ηφαιστειακής προέλευσης ρυολιθικής σύστασης (). Τέτοια υλικά, εφόσον αξιολογηθούν για δεδομένες παραμέτρους ως ωμά υλικά σύμφωνα με τα σχετικά πρότυπα (παράρτημα Ι), δύνανται να συνεισφέρουν δραστικά στη μείωση των εκπομπών CO₂ που σχετίζονται με την παραγωγή του τσιμέντου παρακάμπτοντας το στάδιο της έψησης (εικόνα 4) ως ωμό υλικό, εισάγοντας το κατόπιν στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου ή και σκυροδέματος κατόπιν, μόνο, μηχανικής επεξεργασίας (κονιοποίησης) σε κατάλληλη κοκκομετρία. Επιπλέον, σε βέλτιστο ποσοστό βελτιώνουν τις περισσότερες ιδιότητες του νωπού και σκληρυμένου σκυροδέματος (πίνακας 2, *Deloulidis et al., 2018*).

Ορυκτολογικά, οι υψηλής ποιότητας φυσικές ποζολάνες περιέχουν χαμηλές ποσότητες ανενεργών ορυκτών όπως είναι τα αργιλικά ορυκτά (πλην της ομάδας του σμεκτίτη), οι αλκαλικοί άστριοι και ο

χαλαζίας και υψηλές ποσότητες ενεργών ορυκτών όπως είναι τα σμεκτιτικά ορυκτά, τα ζεολιθικά ορυκτά και η ηφαιστειακή ύελος η οποία περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό άμορφου SiO₂ (*Φραγκούλης, 2016*). Χημικά, οι φυσικές ποζολάνες αποτελούνται κυρίως από οξειδία του πυριτίου και του αργιλίου και η διαλυτοποίηση των πυριτικών ορυκτών στην αλκαλική τσιμεντοκονία βοηθά τα ορυκτά να αντιδράσουν εύκολα κατά την ενυδάτωση τους. Εν συνεχεία, όπως αναφέρθηκε, όταν δεδομένο μίγμα έχει ωριμάσει και εντεύθεν, παράγεται δευτερογενής υδράσβεστος η οποία καταναλώνεται, στη βέλτιστη περίπτωση ποσοστού αντικατάστασης του κλίνκερ, από ελεύθερη φυσική ποζολάνη για τον σχηματισμό νέων C-S-H φάσεων μεγιστοποιώντας τον συνολικό κύκλο ζωής του σκυροδέματος (LCA) καθώς η περίσσεια υδρασβέστου στο διάλυμα επι μακρόν (μερικούς μήνες) είναι δυσμενής για τον αντοχή και την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος παράγοντας το ορυκτό thaumasite (CaSiO₃*CaCO₃*CaSO₄*15H₂O) που οδηγεί στην ρωγμάτωση και την αποσάθρωση του σκυροδέματος. Ο thaumasite ευνοείται σε μειούμενο pH σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών, μεγάλης υγρασίας και όταν στο περιβάλλον υπάρχουν θειικά ιόντα τα οποία έρχονται σε επαφή με τα ασβεστολιθικά ιόντα του τσιμέντου (*Skaropoulou et al., 2013*). Οι φυσικές ποζολάνες ως βιομηχανικά ορυκτά απασχολούν κυρίως τις επιστημονικές κοινότητες των γεωλόγων, των χημικών μηχανικών, των πολιτικών μηχανικών και των μεταλλειολόγων μηχανικών. Σημειώνεται ότι στην Ελλάδα η παραγωγή τσιμέντου εμπίπτει στο πεδίο της χημικής βιομηχανίας. Σήμερα, δεν έχουν τεκμηριωθεί πλήρως οι λόγοι που πετρώματα ίδιας ή διαφορετικής ορυκτολογικής και χημικής σύστασης προσδίδουν διαφορετικές ποζολανικές ιδιότητες. Έχουν καταγραφεί πειραματικά αποτελέσματα όπου πετρώματα με υψηλό ποσοστό ηφαιστειακής ύελου και δραστικού SiO₂ επέδειξαν μειωμένη αντιδραστικότητα σε σχέση με πετρώματα που περιείχαν λιγότερη ποσότητα ηφαιστειακής ύελου και δραστικού SiO₂ στην μάζα τους και τα οποία επέδειξαν

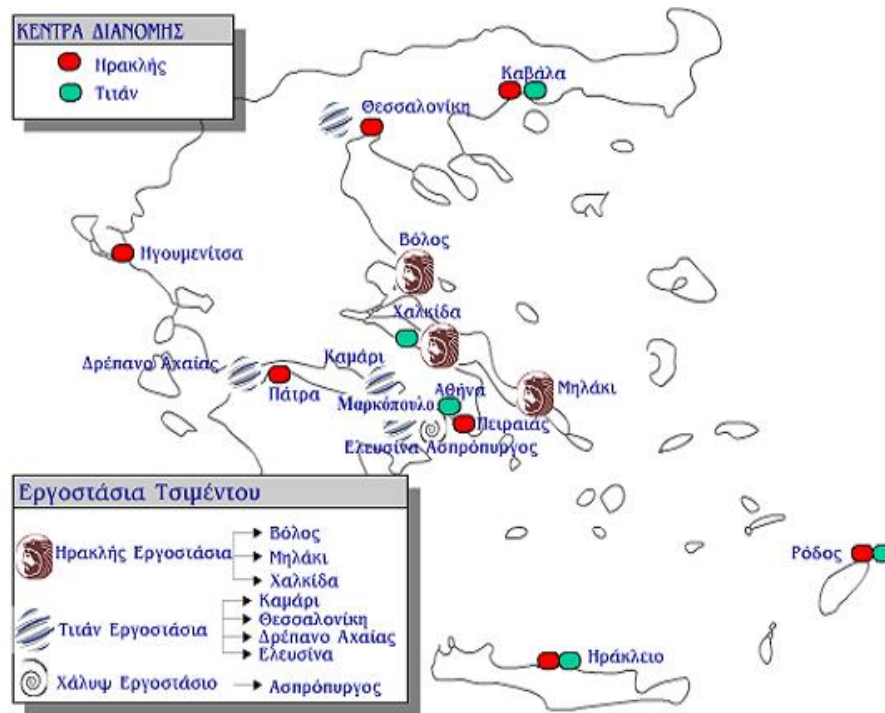
αυξημένη δραστικότητα, βάσει τους μηχανικής αντοχής που ανέπτυξαν. Τα αποτελέσματα αποδόθηκαν στην ταχύτητα σχηματισμού και τη δομή των προϊόντων ενυδάτωσης C-S-H φάσεων που δημιουργήθηκαν (Stamatakis et al., 2001) προτρέποντας σε περαιτέρω διερεύνηση αυτών των παραμέτρων για κάθε διακριτό φυσικό ποζολανικό υλικό. Για την αξιολόγηση των ποζολανικών υλικών σε βιομηχανικό επίπεδο και επίπεδο παραγωγικής διαδικασίας χρησιμοποιούνται οι κανονισμοί και πρότυπα που αναφέρονται στο παράρτημα Ι. Μελέτη της σύστασης του κλίνκερ επιχειρήθηκε από τους Taylor, 1997 και Stutzman, 2004 μέσω των ενόργανων μεθόδων X-Ray Diffraction και Scanning Electron Microscopy (πίνακας 1).

Πίνακας 1: Σύσταση κλίνκερ βάσει τεχνικών XRD και SEM.

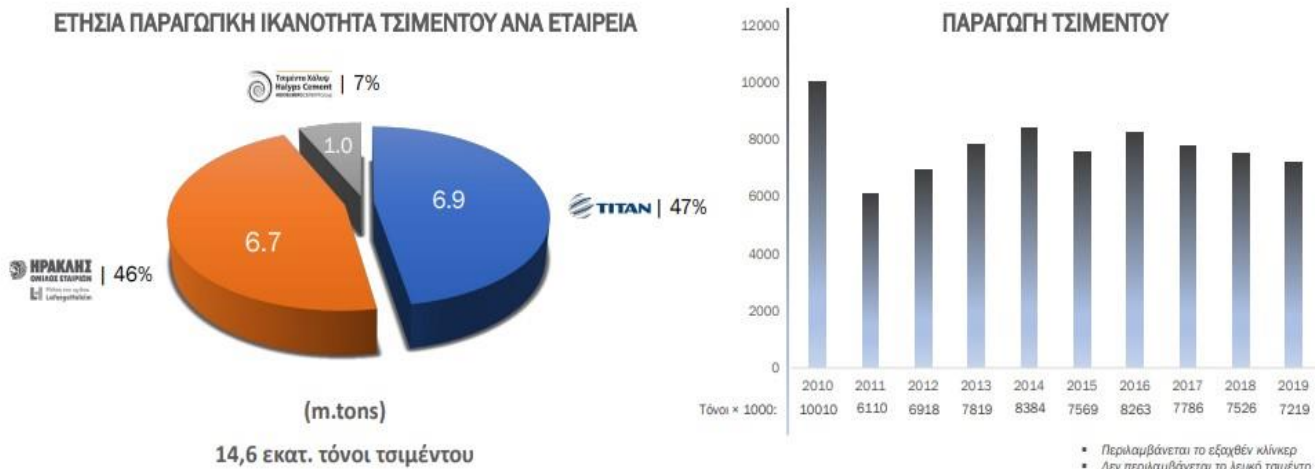
Mineral Phase	Chemical Type	Notation	H.F.W. Taylor, 1997	Paul Stutzman, 2004	H.F.W. Taylor, 1997					Paul Stutzman, 2004			
			by Mass		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Υποκατεστημένα Ιόντα	Minor Oxides	Size (μm)	Crystallinity	
			%										
Alite	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	50-70	40-70	73.7	26.3	-	-	3-4	3-4	150	Hexagonal	Euhedral to Anhedral
Beidelite	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S	15-30	15-45	65.1	34.9	-	-	4-6	~, >5%	5-40	Rounded	-
Aluminate	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A	62.3	1-15	62.3	-	37.7	-	13-20	>7%	1-60	Cubic Orthorhombic	-
Ferrous	Ca ₂ (Al, Fe) O ₅	C ₄ AF	46.1	0-18	46.1	-	21.0	32.9	10	~, >10%	-	Dendritic Prismatic Massive	-

Συνήθη ιόντα υποκατάστασης α) Αλίτης: Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ β) Μπεϊδελίτης: Al³⁺, Fe³⁺, γ) Σιδηρούχα: Mg²⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺, δ) Αργιλικά: K⁺, Na²⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺, Ti⁴⁺ (Taylor, 1997). Οι φάσεις που συνήθως εντοπίζονται σε μικρότερες ποσότητες και επιδρούν αρνητικά στην επίδοση του υλικού, είναι το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και το ελεύθερο ασβέστιο (CaO) τα οποία προσφέρονται αρχικά από τον ασβεστόλιθο που χρησιμοποιείται ως βασική πρώτη ύλη κι μετέπειτα το CaO ως προϊόν ενυδάτωσης των φάσεων του κλίνκερ (Taylor, 1997). Το MgO εμφανίζεται είτε με δενδριτική μορφή είτε υιοθετώντας το σχήμα εφαιπτόμενων συστατικών, με μέγεθος έως 30μm ενώ το ασβέστιο εμφανίζεται ως μεμονωμένοι ωοειδής κρύσταλλοι ή ως μάζα με ποικίλα μεγέθη κρυστάλλων (Stutzman, 2004). Οι παραπάνω ενώσεις βρίσκονται ενωμένες στα ακόλουθα τέσσερα κύρια συστατικά που αποτελούν τις τέσσερις κύριες φάσεις του τσιμέντου: Το πυριτικό τριασβέστιο (3CaO*SiO₂) που συμβολίζεται με C3S, το πυριτικό διασβέστιο (2CaO*SiO₂) που συμβολίζεται με C2S, το αργλικό τριασβέστιο (3CaO*Al₂O₃) που συμβολίζεται με C3A και το αργιλο-σιδηρούχο τετρασβέστιο (4CaO*Al₂O₃*Fe₂O₃) που συμβολίζεται με C4AF (Taylor, 1997).

Όσον αφορά τις κύριες πρώτες ύλες για την παραγωγή του κλίνκερ (ασβεστολιθικά πετρώματα και μαργαϊκά-αργιλικά εδάφη, υπάρχει αφθονία υλικών στον Ελληνική επικράτεια που ευνοεί σε εξόρυξη και μεταφορά την παραγωγή τσιμέντου στην ενδοχώρα (εικόνες 5, 6). Το κοινό τσιμέντο Portland παράγεται από την ανάμιξη λειοτριβημένων ασβεστολιθικών και μαργαϊκών-αργιλικών πετρωμάτων σε αναλογία (~65 και 35% αντίστοιχα). Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 (παράρτημα Ι), οι φυσικές ποζολάνες δύνανται να αντικαταστήσουν έως και το 55% του κοινού τσιμέντου Portland.



Εικόνα 5: Εργοστάσια παραγωγής και κέντρα διανομής τσιμέντου στην Ελλάδα.



Εικόνα 6: Παραγωγή τσιμέντου στην Ελλάδα 2010 – 2019.

Ιστορική Αναδρομή

Οι φυσικές ποζολάνες ήταν τα πρώτα συγκολλητικά υλικά κατασκευής που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή κονιαμάτων και σκυροδεμάτων πριν 3000 χρόνια. Οι Ρωμαίοι χρησιμοποίησαν ηφαιστειακούς τόφφους σε συνδυασμό με άσβεστο ως υδραυλική συγκολλητική ύλη για την κατασκευή γεφυρών και έργων υποδομής, αλλά και μνημείων. Κατά τη διάρκεια του 3^{ου} αιώνα π.Χ. οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν ποζολάνη αντί για άμμο, αναμιγνύοντας κι άλλα αδρανή στο σκυρόδεμα όπως ηφαιστειακούς τόφφους, σπασμένα τούβλα ή και κομμάτια από μάρμαρο, προσδίδοντας πολύ υψηλή αντοχή στα μνημεία και τις κατασκευές τους όπως το Πάνθεον και τα Λουτρά της Caracalla της Ρώμης. Η σύνθεση των υλικών που προέκυψε από τα παραπάνω μνημεία περιλαμβάνει 2 μέρη ποζολάνης και 1 μέρος άσβεστου ως συγκολλητικό υλικό για την παραγωγή κονιάματος, καθώς και ποζολάνη σε μέγεθος άμμου ως αδρανές υλικό (*Encyclopædia Britannica, n.d.*). Ακόμα παλαιότερο σκυρόδεμα ήρθε στο φως κατά τη διάρκεια αρχαιολογικών εκσκαφών στην αρχαία ελληνική πόλη Κάμειρος της νήσου Ρόδου. Οι πολίτες της Κάμειρος κατασκεύασαν τον 8^ο αιώνα π.Χ. δεξαμενή νερού χωρητικότητας 600μ³ όπου χρησιμοποίησαν μια στρώση σκυροδέματος ως υλικό στεγανοποίησης του νερού (*Efstathiadis, 1978*). Το στεγανωτικό υλικό είναι σκυρόδεμα αποτελούμενο από ασβεστολιθικά και πυριτικά αδρανή υλικά μεγέθους 20 χιλιοστών ενώ η συγκολλητική ουσία αποτελείτο από ηφαιστειακούς τόφφους που προήλθαν από την έκρηξη του ηφαιστείου της Σαντορίνης το 1500 π.Χ. και άσβεστο με λόγο 3:1 (*Efstathiadis, 2004*). Ο *Efstathiadis (2004)* επίσης ανέφερε ότι αυτό το σκυρόδεμα απέδωσε θλιπτική αντοχή 13 Μρα ενώ επιβεβαιώθηκε και η ικανότητα στεγανότητας του έναντι στο νερό, επιπλέον βρέθηκε ότι η καμπύλη των κοκκωδών αδρανών υλικών από ασβεστόλιθο και πυριτικά υλικά βρέθηκε να είναι παρόμοια με την κατανομή κόκκων της κοκκομετρικής καμπύλης Fuller. Παρόμοια υλικά βρέθηκαν σε ερείπια αρχαίων κατασκευών όπως στη γέφυρα του Ιλισσού ποταμού στην Αθήνα και στην δεξαμενή νερού στην αρχαία πόλη της Παλαίρου στη Δυτική Ελλάδα (*Efstathiadis, 2004*). Ο Ρωμαίος συγγραφέας, αρχιτέκτονας και μηχανικός Μάρκος Βιτρούβιος Πολλίωνας (70-15 π.Χ.), έκανε λόγο για 4 τύπους φυσικών ποζολανών: μάυρη, άσπρη, γκρί και κόκκινη οι οποίες εντοπίζονται σε ηφαιστειακές περιοχές της Ιταλίας, όπως η Νάπολη όπου συνιστούσε διεξοδική ανάμιξη ποζολανών με ασβέστη πριν την εισαγωγή νερού στο μίγμα (*McCann, 1994*). Το Ρωμαϊκό λιμάνι Cosa (273 π.Χ.), κατασκευάστηκε με ποζολανικό ασβεστολιθικό σκυρόδεμα το οποίο σκυροδετήθηκε υποθαλάσσια, χρησιμοποιώντας έναν επιμήκη κύλινδρο για την εναπόθεση του. Τρεις από τις προβλήτες του λιμανιού έχουν διατηρηθεί καθώς είναι ορατά και σε εξαιρετική κατάσταση τα μέρη του κάθε υλικού που απαρτίζει το ποζολανικό σκυρόδεμα στο υποθαλάσσιο περιβάλλον, έπειτα από 2300 χρόνια (*McCann, 1994*). Οι *Jackson et al., 2013*, μελέτησαν σκυρόδεμα που παράχθηκε από Ρωμαίους αναμιγνύοντας ασβέστη, κίσηρη και θαλασσινό νερό ως συνδετική ύλη και ζεολιθικούς τόφφους ως αδρανή υλικά. Η ενυδατωμένη συνδετική ύλη βρέθηκε άθικτη έπειτα από 2 χιλιετίες εμβαπτισμένη σε θαλάσσιο περιβάλλον. Η ασυνήθιστη υψηλού επιπέδου ανθεκτικότητα αποδίδεται στον σχηματισμό ένυδρων ορυκτών φάσεων Al-tobermorite $[Ca_4Si_6O_{17}(H_2O)_2 \cdot (Ca \cdot 3H_2O)]$ και hydrocalumite $[Ca_2Al(OH)_6[Cl_{1-x}(OH)_x] \cdot 3(H_2O)]$ που λειτούργησαν ως συνδετική ύλη. Οι Βυζαντινοί χρησιμοποιούσαν ηφαιστειακή Θηραϊκή γη ως κύριο υλικό για την παραγωγή υδραυλικών συγκολλητικών κονιαμάτων για την κατασκευή έργων υποδομής, παλατιών, εκκλησιών και μοναστηριών (*Manita, 1999; Manita & Triantafyllou 2011; Moropoulou & Bakolas, 1998; Moropoulou et al., 2002*). Τους τελευταίους αιώνες η Θηραϊκή γη χρησιμοποιήθηκε ως κύριο συστατικό για την παραγωγή σύγχρονων σκυροδεμάτων που

προορίζονταν για υποθαλάσσιες κατασκευές στο Αιγαίο πέλαγος και την λεκάνη της ανατολικής Μεσογείου όπως η διώρυγα της Κορίνθου και του Σουέζ στην Αίγυπτο (Ramachandran, 1995). Η Θηραϊκή γη της επίσης χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του “Ελληνικού τσιμέντου τύπου Ια” ένα ανάμεικτο τσιμέντο όπου η Θηραϊκή γη αντικατέστησε το κλίνκερ του κοινού τσιμέντου Portland κατά 10%. Η παραγωγή αυτού του τσιμέντου σταμάτησε το 1980.

Επίδραση φυσικών ποζολανών στο σκυρόδεμα και τα κονιάματα

Τα βέλτιστα ποσοστά αντικατάστασης του κοινού τσιμέντου που μελετώνται από φυσική ποζολάνη ποικίλουν και εξαρτώνται από τη φύση του υλικού. Οι περισσότεροι ερευνητές εφάρμοσαν ποσοστά αντικατάστασης της τάξεως 2,5-10%, άλλοι μελέτησαν ποσοστά της τάξεως 20-30% και λιγότεροι υψηλότερα ποσοστά της τάξης ~50% (Uzal & Turanli, 2003). Ταυτόχρονα, η προδιαγραφή EN 197-1 προβλέπει ως ανώτερο όριο ποσοστού αντικατάστασης του κλίνκερ από φυσική ποζολάνη το 55% κατά μάζα (CEMIV/B). Οι ιδιότητες των παραμέτρων ενός νωπού ποζολανικού τσιμέντου - μίγματος, σε βέλτιστο ποσοστό, και οι τελικές ιδιότητες των παραμέτρων του σε σκληρυμένη φάση είναι οι δυο παράγοντες ποιοτικής αξιολόγησης του ποζολανικού υλικού. Στην εκτεταμένη ανασκόπηση των Dedeloudis et al., 2018, καταγράφηκε και εμπλουτίστηκε στην παρούσα εργασία, η επίδραση των φυσικών ποζολανών σε νωπή και σκληρυμένη φάση μιγμάτων σε ποικίλα ποσοστά υποκατάστασης του κλίνκερ από φυσική ποζολάνη (πίνακας 2).

Σε νωπή φάση καταγράφηκαν οι εξής παράμετροι:

- Συνοχή μίγματος και απαίτηση σε νερό
- Χρόνοι ωρίμανσης
- Εξίδρωση και διαχωρισμός
- Ρεολογία και χημικά πρόσθετα
- Θερμότητα ενυδάτωσης

Στη σκληρυμένη φάση καταγράφηκαν οι εξής παράμετροι:

- Θλιπτική αντοχή
- Χημική αντοχή
 - ανθεκτικότητα
 - ενανθράκωση
 - Αντίσταση σε ιόντα χλωρίου
 - Αντίσταση σε θειικά άλατα
 - Αλκαλοπυριτική αντίδραση
 - Προστασία οπλισμού από διάβρωση
- Συρρίκνωση και ρωγματώσεις
- Πορώδες/μικροδομή
- Διαπερατότητα
- Επίδοση σε υψηλές θερμοκρασίες

Πίνακας 2: Επίδραση των φυσικών ποζολανών στο σκυρόδεμα και τα κονιάματα (τροπ. Dedeloudis. et al., 2018).

Παράμετρος/φυσική ποζολάνη	Ζεόλιθος	Ηφ. τόφφος	Ηφ. Τέφρα	Περλίτης	Διατομί-της	Μετακα-ολίνης
Απαίτηση σε νερό	↑	↗	↑↓	↗	↑	↑
Χρόνοι ωρίμανσης	↙↗	↗	↗	↗	●↗	-
Εξίδρωση, ρεολογία	↓	-	-	-	↑↓	-
Θερμότητα ενυδάτωσης	↓	↓	↓	↓	-	↓
Θλιπτική αντοχή σε πρώιμες ηλικίες	↓	↓	↓	↓	↑	↗
Θλιπτική αντοχή σε ώριμες ηλικίες	↑	↑	↙	↙	↑	↑
Πορώδες, μικροδομή	↓↙					
Ανθεκτικότητα σε χλωριόντα	↑	-	↑	-	-	↑
Ανθεκτικότητα σε θειικά άλατα	↑	↑↓	↑↓	-	-	↑↑
Βάθος ενανθράκωσης	↙				-	↙
Προστασία οπλισμού από διάβρωση	↗				-	↗
Αλκαλοπυριτική αντίδραση	↓	↙			-	↙
Συρρίκνωση και ρωγματώσεις	↙				-	↙
Διείσδυση, διαπερότητα	↙				-	↙
Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες	↗				-	↗

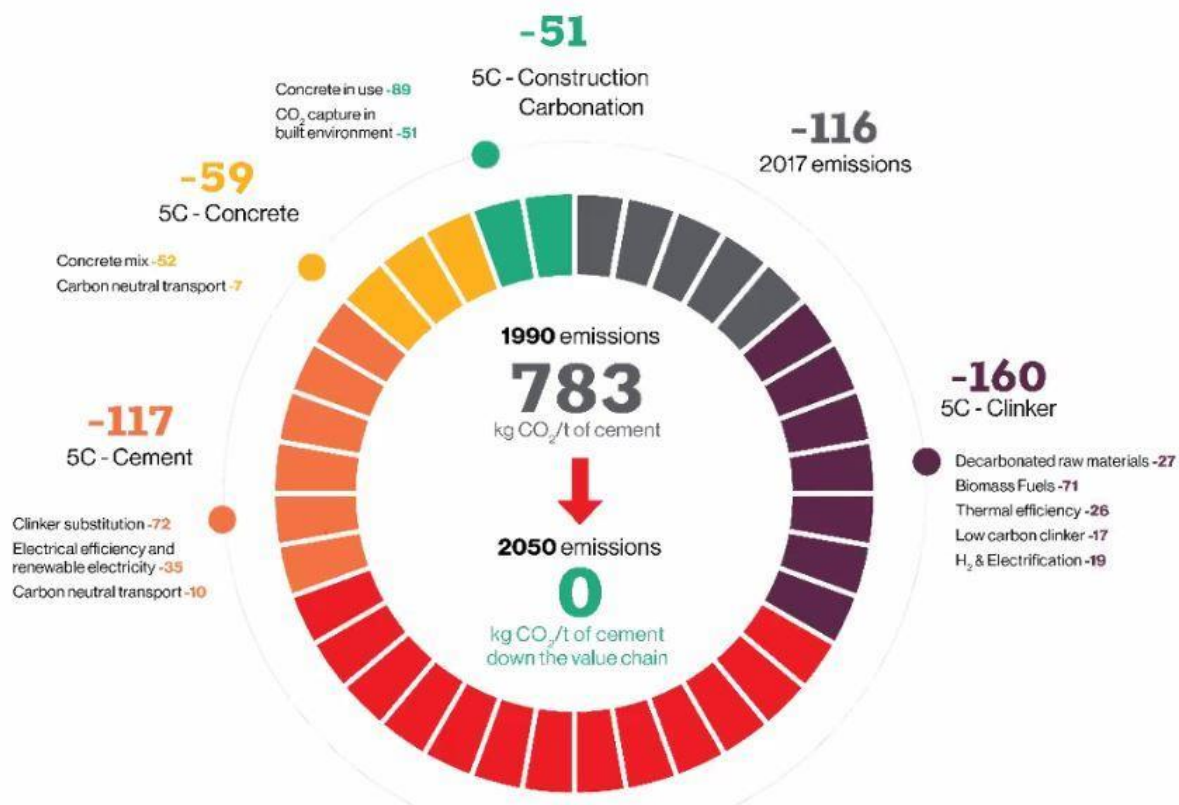
↑Αύξηση ↗Ελαφρά αύξηση ↓Μείωση↙Ελαφρά μείωση ● Παρόμοια με δείγμα ελέγχου
 -Θετική έως ελαφρώς θετική επίδραση-Αρνητική έως ελαφρώς αρνητική επίδραση

Περιβαλλοντικό αποτύπωμα της παραγωγής τσιμέντου και ο ρόλος των φυσικών ποζολανών

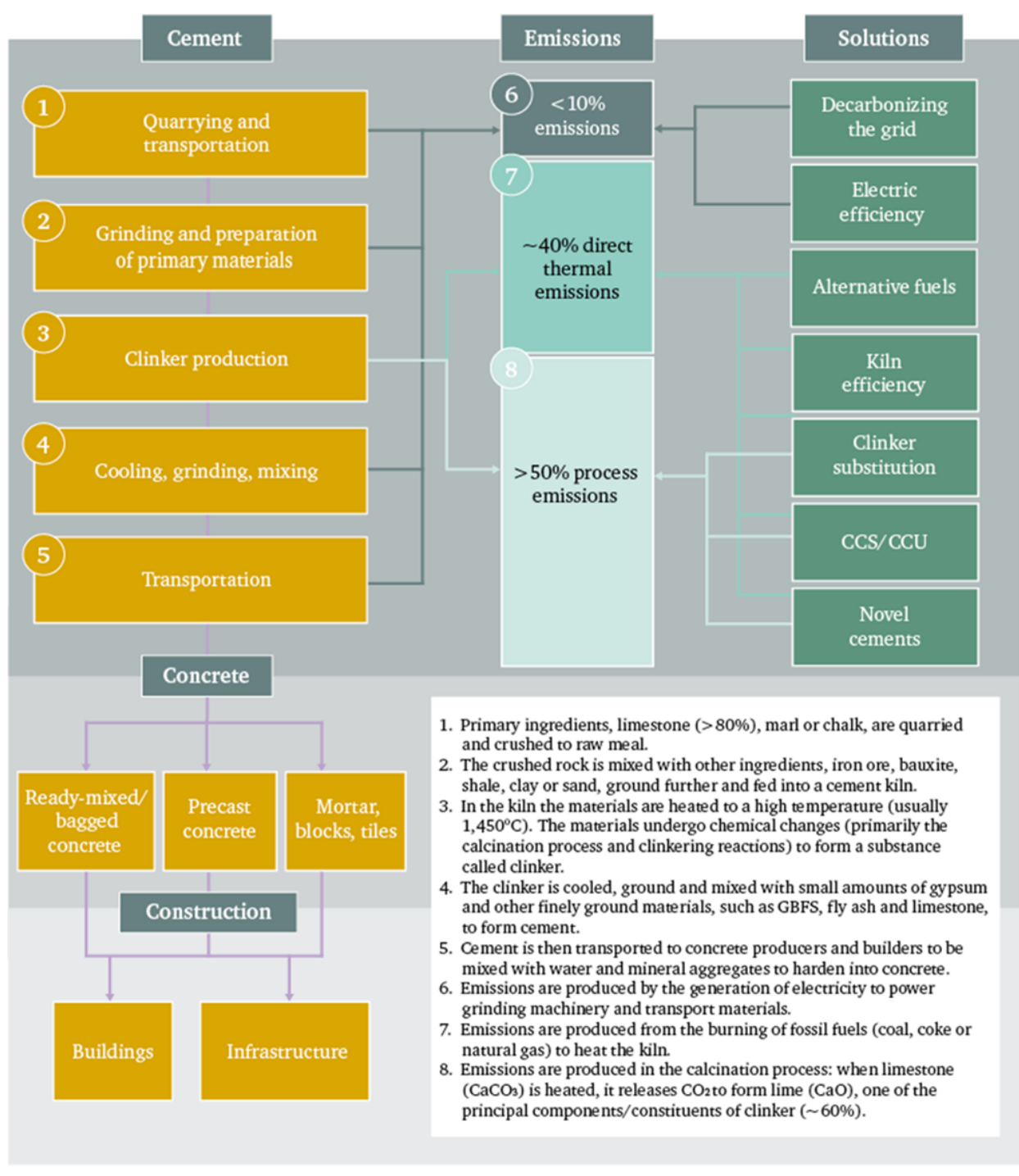
Το σημαντικότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα στην παραγωγή του τσιμέντου είναι η εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων ρύπων CO₂, από τις τσιμεντοβιομηχανίες που ενισχύουν έντονα το φαινόμενο του θερμοκηπίου ενισχύοντας την κλιματική κρίση, με αποτέλεσμα να αναζητούνται εναλλακτικές μέθοδοι στην αλυσίδα παραγωγής του, όσον αφορά την επιλογή των πρώτων υλών, τις μεθόδους εξόρυξης και μεταφοράς τους, την μηχανική επεξεργασία τους, την αποφυγή έψησης της πρώτης ύλης λόγω προσθήκης της ανάντη της διαδικασίας παραγωγής και την προσθήκης της κατάντη της διαδικασίας παραγωγής ποζολανικού σκυροδέματος, και τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων για την απαιτούμενη θερμοκρασία έψησης των κύριων πρώτων υλών. Η συνεπαγόμενη εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα υπολογίζεται στο ~6-9% (Imbabi et al., 2012; Alujas et al., 2015; Miller et al., 2016) της παγκόσμιας ανθρωπογενούς παραγωγής CO₂. Σημειώνεται ότι για την παραγωγή 1 τόνου κοινού τσιμέντου (OPC), με κοινό κλίνκερ άνω του 90% παράγονται 0,93 τόνοι CO₂ ενώ η παραγωγή 1 τόνου ανάμικτου τσιμέντου με την υποκατάσταση του κλίνκερ από φυσικά ή τεχνητά ποζολανικά υλικά μπορεί να μειώσει την εκπομπή CO₂ στους 0,25 τόνους (Hammond & Jones, 2011). Επιπλέον, η κατάλληλη, βέλτιστη, αύξηση των ποσοστών υποκατάστασης πρόσθετων υλικών έναντι του κλίνκερ μπορούν να επιφέρουν μείωση των εκπομπών CO₂ έως 24% σε ετήσια βάση, ήτοι 650 εκατομμύρια τόνους (Miller et al., 2016). Πρόσφατα ανακοινώθηκε ο στόχος του ευρωπαϊκού οργανισμού τσιμέντου ο οποίος τέθηκε στο μηδενισμό του ισοζυγίου των εκπομπών CO₂ έως το 2050 (εικόνα 7). Οι εναλλακτικές και δευτερεύουσες πρώτες ύλες, δύναται να υποκαταστήσουν το κοινό τσιμέντο σε ποσοστό που η εκπομπή του CO₂ δύναται να μειωθεί έως 1,3Gt σύμφωνα με τους Shah et al., (2022) ωφελούμενοι και από την χρήση παραπροϊόντων (τεχνητές ποζολάνες) και τη μη έψηση των πρώτων υλών (φυσικές ποζολάνες), υλικά από τα οποία προκύπτει το 50% της εκπομπής CO₂ από της αλυσίδα παραγωγής τσιμέντου (εικόνα 8). Οι φυσικές ποζολάνες μπορούν να εισαχθούν είτε ανάντη στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου και να παραχθούν κατόπιν κοινής λειοτρίβισης και έψησης με τα κύρια ωμά υλικά ως ανάμικτο ή σύνθετο τσιμέντο, όπου περιβαλλοντικά δεν συνεισφέρει δραστικά στην μείωση εκπομπών CO₂ παρά μόνο από σχετική μείωση εκπομπής CO₂ λόγω μικρότερου ποσοστού ασβεστόλιθου στη φαρίνα, είτε κατάντη της διαδικασίας ως ωμά υλικά κονιοποιώντας τα μεμονομένα, χωρίς θερμική επεξεργασία-έψηση, αποθηκεύοντας το σε ξεχωριστό σιλό, μειώνοντας την εκπομπή CO₂ από την αποφυγή διαδικασίας έψησης του υλικού και την ανάμιξη του με μικρότερες ποσότητες κοινού τσιμέντου. Ο ποσοστιαίος βέλτιστος συνδυασμός των πρόσθετων υλικών ανάντη και κατάντη της διαδικασίας ταυτόχρονα θεωρείται εφικτός και μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή τσιμέντου περισσότερων συστατικών (π.χ. προσθήκη τεχνητής και φυσικής ποζολάνης ή δύο είδη φυσικών ποζολανών) που παράλληλα θα συντελούν στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος (Belaidi et al., 2012; Li & Herbert, 2012; Shannag, 2000).

CEMBUREAU 2050 roadmap

CO₂ reduction along the cement value chain (5Cs: clinker, cement, concrete, construction, re-carbonation)



Εικόνα 7: Οδικός χάρτης για τη μείωση των εκπομπών CO₂ στην αλυσίδα παραγωγής τσιμέντου έως το 2050.



Εικόνα 8: Διάγραμμα πηγών εκπομπών και μείωσης CO₂ στην αλυσίδα παραγωγής τσιμέντου (Imbabi et al., 2012; Shah et al., 2022).

Μέθοδοι μέτρησης ποζολανικότητας

Ο Vicat (1856), ήταν από τους πρώτους που περιέγραψε τον τρόπο κατανάλωσης πορτλανδίτη από ποζολάνη με κορεσμένα αιωρήματα που αντιδρούσαν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας τυπική μέθοδο αλκαλικής κατ' όγκο τιτλοδότησης. Ο Fratini (1950) πρωτοστάτησε στην ανάπτυξη της εργαστηριακής μεθοδολογίας για την αξιολόγηση της ποζολανικής δράσης, με βάση την αξιολόγηση των συγκεντρώσεων OH^- και Ca^{2+} που παρουσιάζονται σε ένα μείγμα κοινού τσιμέντου Πόρτλαντ και ποζολάνης. Η «δοκιμή Fratini» είναι η βάση της πρότυπης δοκιμής ποζολανικότητας κατά EN 196-5. Σε αντίθεση στη μεθοδολογία Fratini, ο Chappelle (1958) ανέπτυξε μια ψευδοδυναμική ανάλυση για την αξιολόγηση της δραστηριότητας ενός ποζολανικού υλικού, με βάση την κατανάλωση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε κορεσμένο νερό. Ο Benoit το 1967, βελτίωσε τη μεθοδολογία Chappelle, αυξάνοντας τη θερμοκρασία (90 °C για 16 ώρες) στο στάδιο ανάδευσης του διαλύματος, χρησιμοποιώντας 1 g ποζολάνης, 1 g οξειδίου του ασβεστίου και 100ml αποσταγμένου νερού προσδίδοντας την ονομασία "Chappelle test". Ο Largent (1978) εισάγει την συνεχή ανάδευση κατά τη διάρκεια της δοκιμής και μετονόμασε τη μεθοδολογία σε "modified Chappelle test". Σήμερα, οι περαιτέρω τροποποιήσεις της δοκιμής Chappelle είναι οι πλέον διαδεδομένες υγροχημικές μέθοδοι προσδιορισμού κατανάλωσης πορτλανδίτη σε μελετητικό επίπεδο σε ποζολανικά πρόσθετα τσιμέντου, με γενικές αρχές τον πολύωρο βρασμό του εναιωρήματος και την αλκαλική τιτλοδότηση του διαλύματος. Σημειώνεται ότι η κατανάλωση πορτλανδίτη προσδιορίζεται σε αραιά εναιωρήματα καθώς η υψηλή αναλογία νερού προς στερεό διευκολύνει την αντίδραση του πορτλανδίτη με το πρόσθετο τσιμέντου παρέχοντας, μέσω της περίσσειας νερού, χώρο για τον σχηματισμό ένυδρων αλάτων, όπως είναι τα παραγόμενα ποζολανικά προϊόντα ενυδάτωσης που μελετώνται. Συσχετισμός του δείκτη ποζολανικότητας με τα αποτελέσματα κατανάλωσης πορτλανδίτη έχει επιχειρηθεί από διάφορους ερευνητές (Donatello et al., 2010).

Επιπλέον, πλέον της αλκαλικής τιτλοδότησης σε δεδομένους χρόνους, αρκετοί ερευνητές εφάρμοσαν συνεχή μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των αιωρημάτων ως ένδειξη της κατανάλωσης του πορτλανδίτη και της αντιδραστικότητας των πρόσθετων τσιμέντου (Paya et al., 2001). Σημειώνεται ότι η βασική παράμετρος στην αντιδραστικότητα μεταξύ των στερεών είναι το pH του αιωρήματος, το οποίο μεταβάλλεται από την απελευθέρωση αλκαλίων της ποζολάνης κατά τον βρασμό, ως σημαντική αδυναμία της μεθόδου αυτής η οποία επηρεάζει τις μετρήσεις της αγωγιμότητας και της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων. Άλλοι ερευνητές πραγματοποίησαν μετρήσεις σε συνεχή χρόνο χωρίς να χρειάζεται η διακοπή της ενυδάτωσης βάσει θερμοδομετρίας κατά την εξώθερμη χημική αντίδραση μεταξύ της υδρασβέστου και των ενεργών πυριτικών και αργλικών φάσεων μιας φυσικής ποζολάνης. Βρέθηκε ότι η θερμότητα ενυδάτωσης, εμφανίζεται κυρίως μετά την αντίδραση του αλίτη (C_3S) και του αργλικού τρια-ασβεστίου (C_3A) με το νερό (Kocaba et al., 2012). Για τον προσδιορισμό της θερμότητας που προσφέρεται από την φυσική ποζολάνη, συγκρίνονται οι διαφορές καμπύλες ενυδάτωσης με το αναφερόμενο κοινό τσιμέντο και την πλήρωση του μίγματος με αδρανές υλικό (νερό & πρόσθετο & κοινό τσιμέντο & αδρανές υλικό Vs νερό & κοινό τσιμέντο & αδρανές υλικό). Ένας εναλλακτικός τρόπος για την αποφυγή χρήσης του αδρανούς είναι ο έλεγχος σε πάστες κοινού τσιμέντου-ποζολάνης, επιλέγοντας την ανάμιξη θεικών κι αλκαλίων (Mostafa et al., 2001). Το πλεονέκτημα ανάμιξης θεικών κι αλκαλίων είναι η ξεχωριστή ανάλυση της θερμότητας ενυδάτωσης, η οποία συνδυαστικά με την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης (επιταχυνόμενο μοντέλο) συμβάλλει σημαντικά στην χρονική μείωση των μετρήσεων.

Η τρέχουσα τυποποιημένη ευρωπαϊκή μέθοδος για την δοκιμή ποζολανικότητας (EN 196-5) συγκρίνει τη συγκέντρωση Ca σε διάλυμα κοινού τσιμέντου Portland και της υπό εξέταση ποζολάνης με την συγκέντρωση Ca σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ της ίδιας αλκαλικότητας. Η συγκέντρωση Ca και η αλκαλικότητα, συγκρίνονται με την καμπύλη κορεσμού του πορτλανδίτη, η δοκιμή θεωρείται θετική εάν το διάλυμα είναι ακόρεστο σε πορτλανδίτη με την πάροδο 7 ή 14 ημερών, ενώ τα αποτελέσματα ορίζονται ως διακριτά και ποιοτικά. Έχει διαπιστωθεί ότι οι παραδοσιακές τεχνικές προσδιορισμού της ποζολανικότητας, υποφέρουν από τις προεπιλογές ελέγχου των υλικών, δεν είναι πρακτικές κι αποκλείουν ένα ευρύ φάσμα υλικών για τη χρήση τους ως πρόσθετα τσιμέντου βάσει μεμονωμένων χαρακτηριστικών τους (εύρος χημικής σύστασης, απώλεια πύρωσης κ.α.). Ιδανικά, μια κατάλληλη μέθοδος για την εύρεση της ποζολανικότητας σε όλα τα φυσικά ορυκτά πρόσθετα τσιμέντου θα τηρεί τις εξής προϋποθέσεις:

- i) Να είναι πρακτική κι απλή με όρους εκτέλεσης και κόστους
- ii) Να δίδει γρήγορα αποτελέσματα
- iii) Να είναι επαναλαμβανόμενη και αναπαραγωγική
- iv) Να έχει γενική εφαρμογή σε όλα τα πρόσθετα τσιμέντου
- v) Να επιτρέπει εύκολες συγκρίσεις ανάμεσα στα αποτελέσματα και στα κριτήρια των προδιαγραφών

Για τους παραπάνω λόγους οι [Snellings & Scrivener \(2016\)](#) επιχείρησαν να συσχετίσουν τα αποτελέσματα των παρακάτω μεθόδων μέτρησης ποζολανικότητας που περιελάμβανε ένα ευρύ φάσμα ποζολανικών υλικών και θα ικανοποιεί κατά το δυνατό τις παραπάνω προϋποθέσεις για την συσχέτιση των μετρήσεων ανά μέθοδο με την θλιπτική αντοχή αυτών των υλικών. Χρησιμοποίησαν κοινά πρόσθετα τσιμέντου όπως σκωρία υψικαμίνων από την παραγωγή χάλυβα, ιπτάμενη τέφρα από καύση άνθρακα, φυσική ποζολάνη (με 84% άμορφη ύελο) και μετακαολίνη (εψημένος καολινίτης), προσθέτοντας χαλαζία ως αδρανές πληρωτικό υλικό αναφοράς. Αρχικά προσδιόρισαν την χημική και ορυκτολογική σύσταση των ποζολανών, καθώς και την λεπτότητα τους (5-20 μm). Επιπλέον, ως αντιδραστήρια χρησιμοποίησαν κοινό τσιμέντο Portland-CEMI και υδράσβεστο $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. Τα βασικά βήματα του πειραματικού μοντέλου συσχέτισης ήταν τα εξής:

→ Προσδιορισμός θλιπτικής αντοχής βάσει του προτύπου EN 196-1, σε κονιάματα με 30% αντικατάσταση του κοινού τσιμέντου από ποζολάνη και πληρωτικού μέσου (χαλαζία) για το μίγμα αναφοράς. Το ξεκαλούπωμα των δοκιμίων έγινε μετά από 24 ώρες και τα δοκίμια συντηρήθηκαν έως την θραύση σε δωμάτιο με υψηλή υγρασία.

→ Σύγκριση της θλιπτικής αντοχής με τα αποτελέσματα των παρακάτω 6 μεθόδων μέτρησης ποζολανικότητας για να προσδιοριστεί η μέθοδος με την μεγαλύτερη αξιοπιστία.

- ✚ Κατανάλωση πορτλανδίτη: Chapelle test.
- ✚ Κατανάλωση πορτλανδίτη: Frattini test.
- ✚ Εκχύλιση όξινης βάσης/Δραστικό πυρίτιο: Κατά ASTM C379-56-T (1N NaOH).
- ✚ Εκχύλιση βάσης/Δραστικό αργίλιο: Κατά AFNOR P-15-301 (1:3 HCL).
- ✚ Ρυθμός διαλυτοποίησης: Σε pH 13 με NaOH στους 20 °C και 0,25 g ποζ./1L.
- ✚ Ροή θερμότητας ενυδάτωσης-Θερμιδομετρία.

Οι Snellings & Scrivener (2016) κατέληξαν ότι η μέθοδος μέτρησης ροής θερμότητας έδωσε τα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα πρόβλεψης της θλιπτικής αντοχής ενώ ακολούθησε ο ρυθμός διαλυτοποίησης και η τροποποιημένη μέθοδος Chapelle η οποία εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία.

Είδη φυσικών ποζολανών

Οι ποζολάνες διακρίνονται σε φυσικές ποζολάνες όταν έχουν σχηματιστεί από φυσικές διεργασίες και είναι ηφαιστειογενή, εξαλλοιωμένα ηφαιστειογενή και βιογενή πετρώματα και τεχνητές ποζολάνες που προκύπτουν ως παραπροϊόντα βιομηχανικών διεργασιών όπως είναι η υπτάμενη τέφρα η σκωρία υψικαμίνων και το υπόλειμμα βωξίτη. Οι ιδιότητες που προσδίδουν ως υποκατάστατα του κλίνκερ σε παραχθέν τσιμεντοκονία ή/και σκυρόδεμα σε νωπή και σκληρυμένη φάση επηρεάζονται αμφότερες από το μέγεθος και την κατανομή των κόκκων τους (Binici et al., 2007). Σε γενικές γραμμές τα βασικά πλεονεκτήματα των ποζολανικών υλικών ως υποκατάστατο του κοινού τσιμέντου όταν προστεθούν σε βέλτιστο ποσοστό είναι η μείωση του πορώδους, που αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα και προσδίδει αυξημένη ανθεκτικότητά έναντι των χημικών προσβολών από χλωριόντα, θειικά και διοξείδιο του άνθρακα και η αυξανόμενη θλιπτική αντοχή, μέσω της συνεχούς ενυδάτωσης και της διαρκούς κατανάλωσης του δευτερογενούς $\text{Ca}(\text{OH})_2$, που ξεπερνά τις τελικές αντοχές του κοινού τσιμέντου σε βάθος χρόνου καθώς και η εξαιρετική συμπεριφορά τους στην μείωση της αλκαλικό – πυριτικής αντίδρασης και της θερμότητας ενυδάτωσης (Metha, 1981; Uzal & Turanli, 2003). Τα φυσικά υλικά που έχουν μελετηθεί και εφαρμόστηκαν κατά περιπτώσεις στη βιομηχανία του τσιμέντου τα τελευταία χρόνια είναι τα παρακάτω.

Ηφαιστειακή τέφρα -κίσηρης- ηφαιστειακοί τόφφοι

Η ηφαιστειακή τέφρα και η κίσηρης αποτελούνται από μίγμα ορυκτών και υαλώδους φάσης προερχόμενα από ηφαίστεια με ρυολιθικό μάγμα. Η ηφαιστειακή τέφρα είναι το λεπτόκοκκο τμήμα, ενώ η κίσηρης είναι το αδρομερές τμήμα του υλικού. Συχνά βρίσκονται αναμεμιγμένα ή και ως στρωματογραφική συνέχεια επειδή κατά τη διάρκεια μιας ηφαιστειακής δραστηριότητας πρώτα αποτίθεται το αδρομερές υλικό κι έπειτα το λεπτοκοκκώδες. Η ποζολανική δράση αυτών των υλικών είναι συνυφασμένη με τις πυριτικές τους φάσεις. Εκτεταμένες έρευνες έχουν λάβει χώρα τις τελευταίες δεκαετίες στη χρήση αυτών των υλικών για την παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος εστιάζοντας στην ανθεκτικότητα και την μηχανική αντοχή ποζολανικών τσιμέντων με ηφαιστειακή τέφρα και κίσηρη (Hossain, 2003; Hossain, 2005a; Hossain, 2005b; Hossain, 2006; Hossainetal., 2011). Οι ηφαιστειακοί τόφφοι είναι λιθοποιημένος σχηματισμός από ηφαιστειακή τέφρα και κίσηρη ενώ περιέχουν αρκετές αργιλικές φάσεις, ζεολιθικές και είναι αναμεμιγμένοι με ανθρακικά ορυκτά.

Περλίτης

Ο περλίτης είναι η φαιστειακή ύελος ρυολιθικής σύστασης, που περιέχει 2-5% συνδυασμένο νερό και χαρακτηρίζεται από ένα συγκεντρωτικό, σφαιροειδές σύστημα ρωγμών καλούμενο ως περλιτική δομή (Koukouzas, 1994). Στο εμπόριο ο όρος περλίτης χρησιμοποιείται να περιγράψει τις υαλώδη ηφαιστειακές φάσεις οι οποίες έχουν την ικανότητα να διογκωθούν 15-20 φορές του αρχικού τους όγκου όταν θερμαίνονται ταχέως στους 650-900 °C έχοντας υπερβεί το σημείο

μάλθωσης (softening point) της υέλου σε συνδυασμό με τη διαφυγή του περιεχόμενου νερού του σχηματίζοντας ένα λευκό ελαφρύ σαν αφρός υλικό (Koukouzas, 1994). Λόγω της χαμηλής φαινόμενης πυκνότητας του διογκωμένου περλίτη, έχουν αναπτυχθεί διάφορες εμπορικές εφαρμογές του (θερμομόνωση, υδροπονικές καλλιέργειες, ως αδρανές υλικό για την παραγωγή ελαφροβαρών κονιαμάτων, χυτήρια κ.α.). Όσον αφορά τη χρήση του ως ποζολανικό πρόσθετο τσιμέντου μελέτες ανέδειξαν τη χρήση του περλίτη σε σύνθετα τσιμέντα όπου επέδειξε καλή ποζολανική δράση (Erdem et al., 2007), χωρίς ωστόσο να καλύπτει πάντα τις απαιτήσεις της θλιπτικής αντοχής σε σχέση με την σύνθεση ελέγχου (Erdogan & Saglik, 2013; Cobirzan et al., 2015) ενώ άλλες αναφορές όπου χρησιμοποιήθηκε ως ποζολανικό πρόσθετο τσιμέντου έπειτα απο επεξεργασία έψησης όπου βρέθηκε να έχει θετική επίδραση στην ανθεκτικότητα του σκυροδέματος (Ramezaniapour et al., 2014). Τέλος, έχει μελετηθεί και η χρήση περλιτικών απορρίψεων σε σύμμεικτα τσιμέντα και κονιάματα από διαδικασίες διόγκωσης περλιτών στη νήσο Μήλο και βρέθηκαν να έχουν θετική επίδραση στις μηχανικές αντοχές, στην απαίτηση σε νερό και στο ειδικό βάρος του τελικού προϊόντος (Φραγκούλης et al., 2005).

Ζεόλιθος

Τα ζεολιθικά ορυκτά μπορούν να βρεθούν σε πετρώματα που τμηματικά ή στο σύνολό τους έχουν ηφαιστειακή προέλευση και προκύπτουν από τη μετατροπή ηφαιστειο κλαστικών πετρωμάτων που οφείλεται κυρίως στην περιεχόμενη ηφαιστειακή ύελο και σχηματίζονται σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα (Marantos et al., 2012). Τα προτεινόμενα γενετικά μοντέλα αποθέσεων ζεολιθικών ορυκτών περιλαμβάνουν αποσάθρωση, διαγένεση σε ανοιχτά ή και κλειστά υδρογεωλογικά συστήματα χαμηλών θερμοκρασιών με αλκαλικό pH και μαγματικά περιβάλλοντα. Τα πιο κοινά είδη ζεολιθικών ορυκτών που συναντώνται σε τέτοιες αποθέσεις είναι τα ορυκτά clinoptilolite, heulandite, mordenite, chabazite, analcime και phillipsite (Marantos et al., 2012). Τα ζεολιθικά ορυκτά clinoptilolite και mordenite σχηματίζονται από τη μετατροπή – εξαλλοίωση ηφαιστειακής υέλου όξινης σύστασης, ενώ ζεόλιθικά ορυκτά όπως ο phillipsite, chabazite, analcime, heulandites (πλούσια σε αργλικές φάσεις και πολύμορφα του κλινοπτιλόλιθου) σχηματίζονται από την εξαλλοίωση ηφαιστειακής υέλου βασικής σύστασης. Τα ορυκτά Heulandite και clinoptilolite είναι οι πιο συχνές ορυκτές φάσεις (> 60%) που ταυτοποιούνται σε φυσικά ζεολιθικά πετρώματα (Snellings et al., 2012). Ηφαιστειακοί τόφφοι πλούσιοι σε κλινοπτιλόλιθο αναμίχθηκαν με υδράβεστο $[Ca(OH)_2]$ και νερό (σε αναλογία 1:1:2 κατά βάρος) και η πρόοδος της ποζολανικής αντίδρασης προσδιορίστηκε ποσοτικά από θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις από 3 έως 180 ημέρες (Mertens et al., 2009). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μακροχρόνια αντιδραστικότητα τους σχετίζεται κυρίως με την αναλογία Si/Al (σύνθετος εύρος 3:5) καθώς ζεολιθικά δείγματα πλούσια σε Si αντιδρούν πιο γρήγορα από τα αντίστοιχα δείγματα πλούσια σε Al παράγοντας ένυδρες ασβεστοπυριτικές και ένυδρες αργιλοπυριτικές φάσεις (Mertens et al., 2009). Επίσης, ζεόλιθοι διαφορετικής προέλευσης, ποικίλης ορυκτολογικής και χημικής σύστασης που μελετήθηκαν σε διάφορα ποσοστά ως ποζολανικά πρόσθετα, βρέθηκαν ότι παρά την κρυσταλλική φύση του ωμού υλικού, κατόπιν λειοτρίβισης, εμφανίζει υψηλή ειδική επιφάνεια και η φύση του υλικού είναι κατάλληλη για την χρήση τους ως φυσική ποζολάνη στην παραγωγή τσιμέντου (Najimi et al., 2012). Επιπλέον, οι ζεολιθικοί τόφφοι είναι κατάλληλοι για την χρήση τους ως φυσικές ποζολάνες σε διάφορους συνδυασμούς με πυριτικά ορυκτά όπως ο χαλαζίας, οι άστριοι, η μίκα, η κεροσίλβη, ο πυρόξενος, ο χριστοβαλίτης, αργλικά ορυκτά και ηφαιστειακή ύελο (Cavdar & Yetgin, 2007). Στην Ελλάδα, μελετητές αξιολόγησαν ως ποζολανικό πρόσθετο τσιμέντου με τη

μέθοδο Chapelle ζεόλιθο από τον Πεντάλοφο Θράκης στον οποίο ταυτοποιήθηκε το ορυκτό heulandite (typell) και εξήγαγαν το συμπέρασμα της καλής ποζολανικής του δράσης με κατανάλωση Chapelle 0,555gr/Ca(OH)₂ και της γενικότερης συνεισφοράς στην παραγωγή των προϊόντων ενυδάτωσης που συνεισφέρει η δράση αυτού του ορυκτού (Perraki et al., 2003).

Καολίνης

Οι πιο κοινές φυσικές ποζολάνες που χρησιμοποιούνται τη σύγχρονη εποχή είναι υλικά τα οποία υποβάλλονται σε έψηση σε θερμοκρασίες 650 – 850 °C κι έπειτα κονιοποιούνται σε επίπεδο πούδρας, όπως ο μετακαολίνης (εψημένη καολινιτική άργιλος) και ο εψημένος σχιστόλιθος (Kakali et al., 2001). Ωστόσο, πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι ο ωμός (χωρίς έψηση) και μόνον μηχανικά κατεργασμένος κονιοποιημένος καολίνης της ΒΔ Μήλου επιδεικνύει αξιοσημείωτη ποζολανική δράση, ενδεχομένως την υψηλότερη μεταξύ φυσικών ποζολανών, βάσει της δοκιμής Chapelle (0.35 έως 0.8g/1g Ca(OH)₂), ανταγωνιστική των αντίστοιχων εψημένων υλικών λόγω της αρχικής κρυσταλλικότητας του καολινίτη η οποία επιδρά στη δραστηριότητα του μετακαολίνη και τη νανοδομή του καολινίτη (Kakali et al., 2001; Fitos, et al., 2015; Mitrovic & Zdujic, 2013; Ferraz et al., 2015). Έρευνα της SINTERF Building & infrastructure (Ostnor, 2007) κατέδειξε τον μετακαολίνη ως εξαιρετικό φυσικό ποζολανικό υλικό κατόπιν έψησης στους 700-800°C, λαμβάνοντας υπόψη ότι συμβάλει στην ανθεκτικότητα του σκυροδέματος εξίσου σημαντικά με τις αντοχές, τονίζοντας επιπλέον τη διαθεσιμότητα και πρόσβαση του υλικού στην φύση. Επιπλέον, η προσθήκη του βελτιώνει τη θερμική ανθεκτικότητα μιας κατασκευής καθώς ποζολανικό τσιμέντο με μετακαολίνη παρουσίασε πολύ καλή συμπεριφορά σε αντίστοιχα δοκίμια σκυροδέματος βελτιώνοντας τις αντοχές των δοκιμών έως τους 600°C (Μπενέκης, 2013). Επισημαίνεται ότι η ανθεκτικότητα του κονιάματος αυξάνεται πέρα του βέλτιστου ποσοστού (10%) που συνδυάστηκε με την θλιπτική αντοχή (Marinos et al., 2015). Επομένως, σε κατασκευαστικές εφαρμογές που η ανθεκτικότητα κρίνεται πιο σημαντική έναντι της θλιπτικής αντοχής του σκυροδέματος, ο μετακαολίνης συντελεί στη βελτίωση της σε δεδομένες βέλτιστες ποσότητες. Στον αντίποδα, οι Yanguatin et al., (2019) επισημαίνουν το μεγάλο εύρος των αποτελεσμάτων που έχει καταγραφεί από συγγραφείς δυσχεραίνοντας σημαντικά τη μοντελοποίηση της αξιολόγησης ενός καολινίτη ως ποζολανικό πρόσθετο τσιμέντου, συνιστώντας να λαμβάνονται υπόψη και να συσχετίζονται οι παράμετροι όπως τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των ορυκτών με τη βέλτιστη μηχανική και θερμική επεξεργασία και την ορυκτολογική και χημική σύσταση του υλικού.

Διατομίτες

Οι διατομίτες είναι φυσικά ποζολανικά υλικά βιογενούς προέλευσης που περιέχουν ατάκτως κρυσταλλωμένο (άμορφο) πυρίτιο - οπάλιο Α και μικρές ποσότητες άλλων ορυκτών. Η διατομιτική γη, αποτελείται από απολιθώματα διατόμων που μοιάζει με ξεφλουδισμένη άλγη και μεν προσδίδουν υψηλή ειδική επιφάνεια αλλά ταυτόχρονα έχουν υψηλή απαίτηση σε νερό (Stamatakis et al., 2003).

Παραπροϊόντα επεξεργασίας βωξίτη

Η αναφορά στα απορρίμματα βωξίτη (bauxite residue-BR) εμπίπτει στο γεγονός της επεξεργασίας του βωξίτη ως φυσική πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμίνας. Είναι το υπολειμματικό υλικό που δημιουργείται κατά την επεξεργασία του μεταλλεύματος για την παραγωγή αλουμίνας κι έχει πλέον συσσωρευτεί σε πολύ μεγάλες ποσότητες σε όλες τις μονάδες παραγωγής αλουμίνας σε παγκόσμια κλίμακα (Evans, 2016; Gautam & Agrawal 2017). Το υλικό μοιάζει με πολτό, είναι

έντονα αλκαλικό, είναι ηλεκτρικά αγώγιμο κι έχει ιοντική ισχύ. Το βωξιτικό κατάλοιπο είναι επίσης γνωστό κι ως κόκκινη λάσπη εξαιτίας του κοκκινωπού χρώματος που προσδίδουν τα άργιλο-σιδηρούχα κατάλοιπα. Οι [Pontikes & Angelopoulos \(2013\)](#), ανασκόπησαν τις πιθανές χρήσεις του στην βιομηχανία του τσιμέντου ως ωμό υλικό και κατόπιν έψησης του, σε βιομηχανική και εργαστηριακή κλίμακα. Η μέση χημική σύσταση του BR είναι Fe_2O_3 : 41%, Al_2O_3 : 16%, SiO_2 :9.5%, TiO_2 : 9%, CaO : 8.5%, Na_2O : 4.5%, LOI : 10% με κύρια ορυκτά τα hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetite (Fe_3O_4), boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$), gibbsite ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), diaspore ($\gamma\text{-AlOOH}$), quartz (SiO_2), rutile (TiO_2), anatase (TiO_2), perovskite (CaTiVO_3), Ilmenite (TiIVFeIIIO_3), calcite (CaCO_3), sodalite ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot [2\text{NaOH}, \text{Na}_2\text{SO}_4]$) κι άλλα δευτερεύοντα ορυκτά με μέσο pH: 11,3 ([Grafe et al., 2009](#)). Σημειώνεται ότι παρατηρήθηκε αυξημένη ορυκτολογική και χημική ανομοιογένεια η οποία αποδίδεται στη σύσταση του μητρικού πετρώματος και στις αποκλίσεις των βιομηχανικών μεθόδων επεξεργασίας και παραγωγής αλουμίνας. Το κατά βάρος βέλτιστο ποσοστό αντικατάστασης του κοινού τσιμέντου από κατάλοιπο βωξίτη είναι σχετικά χαμηλό και κυμαίνεται στα 3~5%. Ωστόσο, σε εργαστηριακή κλίμακα μελετάται η χρήση του εψημένου BR έως και 50% κατά βάρος, με έμφαση σε άλλες ιδιότητες πέραν της θλιπτικής αντοχής, υπόθεση εργασίας που διερευνάται περισσότερο στην Κίνα ως μεγάλη παραγωγός χώρα αλουμίνας ([Evans, 2016](#); [Wang et al., 2019](#)) με ενθαρρυντικά αποτελέσματα για την υποκατάσταση του κλίνκερ κατόπιν μετασχηματισμού των περιεχόμενων ορυκτών ([Wang et al., 2019](#)). Η μέγιστη ποσότητα του υλικού ως ποζολανικό πρόσθετο προσδιορίζεται ακριβέστερα κατόπιν αφυδάτωσης του μέσω των επιπέδων του Na, Ti και Cr σε συνδυασμό με την Fe/Al σχέση. Παρόλα αυτά, η χημική κι ορυκτολογική ανομοιογένεια του υλικού σε συνδυασμό με την έλλειψη εφαρμοσμένης τεχνολογίας δεν έχει επιτρέψει ακόμη την μετάβαση του υλικού στην παραγωγική διαδικασία ([Pontikes & Angelopoulos, 2013](#)). Οι [Ghalehnovi et al., \(2019\)](#), πειραματίστηκαν χρησιμοποιώντας κατάλοιπο βωξίτη σε ποσοστά υποκατάστασης του κλίνκερ 2.5%, 5%, 7.5% και 10% κατά βάρος ενώ επιπροσθέτως χρησιμοποίησαν βιομηχανικά απόβλητα κονιοποιημένου γρανίτη (GP), μαρμάρου (MP) αλλά και ασβεστολιθική σκόνη (LP) ως πληρωτικό αδρανές (Filler) για την παραγωγή εργαστηριακού αυτοσυμπυκνούμενων συνθέσεων σκυροδέματος. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν σχετικά με τις ιδιότητες του νωπού μίγματος ήταν οι ανεπιθύμητες επιδόσεις εργασιμότητας αυξάνοντας το ποσοστό υποκατάστασης του κλίνκερ. Όσον αφορά το σκληρυμένο μίγμα, για μια σειρά ιδιοτήτων όπως η θλιπτική κι εφελκυστική αντοχή, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η απορρόφηση νερού, η υγεία του και η ανθεκτικότητα στο θεικό οξύ βρέθηκε ότι δεν επηρεάζονται δυσμενώς σε χαμηλά ποσοστά υποκατάστασης του κλίνκερ (~5%). Οι [Lu et al., \(2019\)](#) εφάρμοσαν διαφορετική από την συνήθη μεθοδολογία (Bayer process) παραγωγής αλουμίνας σε βωξιτικά δείγματα που βρέθηκαν φτωχότερα σε αργίλιο, καθώς το βωξιτικό υλικό παραγωγής αλουμίνας περιέχει μέταλλευμα αλουμινίου σε ποσοστά 30-50% με τη μορφή του ενυδατωμένου οξειδίου του αργιλίου. Η μέθοδος περιλαμβάνει την επεξεργασία των δειγμάτων μέσω έψησης από την οποία προκύπτει ένας νέος τύπος κατάλοιπου βωξίτη (C-Cresidue) με το οποίο παράχθηκε κλίνκερ τσιμέντου (Raw meal) ως κύριο συστατικό σε ποσοστό υποκατάστασης 50%. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέθοδος είναι αποδοτική αυξάνοντας αφενός το ποσοστό παραγωγής αλουμίνας κατά ~14% ενώ όσον αφορά την ποιότητα του κλίνκερ, οι παρατηρήσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και ο χημισμός με το σχετικά υψηλό ποσοστό $\text{Ca} \sim 43\%$ του ωμού μίγματος έρχονται σε συμφωνία με το κλίνκερ του κοινού τσιμέντου, αποδεικνύοντας ότι είναι εφικτή η χρήση των υπολειμμάτων ασβεστοποιημένου-ανθρακοποιημένου βωξίτη στην παραγωγή κλίνκερ ([Lu et al., 2019](#)).

Υδροθερμικά πυριτωμένες αποθέσεις

Ο σχηματισμός άμορφου πυριτίου από υδροθερμικές διεργασίες είναι περιορισμένος ενώ στην Ελλάδα δεν έχει εντοπιστεί σχετική εμφάνιση. Το μόνο ορυχείο που αξιολογήθηκε κι ως εμπορικά εκμεταλλεύσιμο ήταν στη Νέα Ζηλανδία στην επαρχία Tikeret (Cristie et al., 2000). Η εν λόγω ατάκτως κρυσταλλωμένη (άμορφη) πυριτία χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή κοινών τσιμέντων και τσιμέντων υψηλών προδιαγραφών. Το υλικό της συγκεκριμένης απόθεσης μπορεί να χαρακτηριστεί ως "silica fume", σύμφωνα με τα σχετικά διεθνή πρότυπα (MicrosilicaNZ, n.d.). Μια νέα απόθεση παρόμοιου υλικού έχει εντοπιστεί στην επαρχία Kecioborlu της Τουρκίας κι έχει αξιολογηθεί θετικά σχετικά με τις ποζολανικές του ιδιότητες (Davraz & Gunduz, 2005).

Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης, ο οποίος διακρίνεται σε ασβεστούχο και νατριούχο, είναι αργιλικό φυλλοπυριτικό πέτρωμα υψηλής απορροφητικότητας και διόγκωσης, καθώς προσροφά μεγάλες ποσότητες νερού και επιδιδκνύει υψηλή ιοντοαταλλακτική ικανότητα (Karnland, 1997). Οι Memon et al., 2012 αξιολόγησαν ξηρό και λειοτριβημένο ασβεστούχο μπεντονίτη στην περιοχή του Πακιστάν, χωρίς θερμική επεξεργασία, ως πρόσθετο τσιμέντου (>21% κ.β.). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όλες οι συνθέσεις ικανοποιούσαν τις απαιτήσεις των αντοχών σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C618. Η εργασιμότητα, η πυκνότητα του νωπού σκυροδέματος και η απορροφητικότητα σε νερό σε σκληρημένη φάση έφθινε καθώς η υποκατάσταση του κοινού τσιμέντου Portland από μπεντονίτη αυξανόταν, επιπλέον ή θλιπτική αντοχή (56 ημερών) ήταν αυξημένη σε σχέση με την σύνθεση ελέγχου. Επιπλέον, οι συνθέσεις που περιείχαν μπεντονίτη επέδειξαν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα έναντι όξινων περιβαλλόντων σε σχέση με την σύνθεση ελέγχου, με έμφαση στην ανθεκτικότητα έναντι του θεικού οξέως παρά του υδροχλωρικού οξέως (Memon et al., 2012).

Βιομηχανικά ορυκτά και φυσικές ποζολάνες στην ευρύτερη περιοχή του Αιγαίου

Η συστηματική ηφαιστειακή δραστηριότητα στο χώρο του Αιγαίου έχει δημιουργήσει πολύπλοκο γεωτεκτονικό περιβάλλον ευνοώντας ή δυσχεραίνοντας τον σχηματισμό φυσικών ποζολανών κατά περιπτώσεις. Τα υδροθερμικά ρευστά τείνουν να εξαλλοιώνουν τα πετρώματα. Η τεκτονική της περιοχής ευνοεί την άνοδο της λάβας και την κίνηση υδροθερμικών ρευστών (Fytikas et al., 1984; Helvacı et al., 2009) που επιταχύνουν τη διαγενετική μετατροπή των ορυκτών σε κοντινές αποστάσεις (Stamatakis et al., 1991). Οι διεργασίες αυτές λαμβάνουν χώρα παράλληλα, εξαλλοιώνοντας είτε ρυολιθικούς τόφφους με ζεολιθικά ορυκτά όπως ο κλινοπιλόλιθος, ο μορντενίτης είτε με την καολινίωση των αστρίων σε άλλα αργιλικά ορυκτά, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ποζολονικότητα αυτών των σχηματισμών.

Οι βιβλιογραφικές αναφορές για τον εντοπισμό βιομηχανικών πετρωμάτων και ορυκτών στα νησιά του Αιγαίου ξεκινούν από το 1960, καθώς στη νήσο Σάμο, έγινε προσπάθεια αξιολόγησης της συγκέντρωσης νιτρικών αλάτων (KNO_3) με τη μορφή λευκών κρυσταλλικών επανθημάτων μέσα σε ασβεστόλιθους σχηματίζοντας νιτρικό άλας ασβεστίου $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Η έρευνα επεκτάθηκε και σε σαπουνόχωμα της περιοχής (κατά το Θεόφραστο "Σάμια Γη") το οποίο θεωρήθηκε μοντμοριλλονική άργιλος, συνεπώς μπεντονίτης, σχηματιζόμενος από μεταηφαιστειακή υδροθερμική ροή (Μαρίνος, 1960). Ο Κανάρης (1992), αξιολόγησε τα βιομηχανικά πετρώματα της

νήσου Σάμου, σε μια συγκεντρωτική εργασία, δίνοντας έμφαση στο οικονομικό ενδιαφέρον που θα μπορούσαν να παρουσιάσουν οι διατομίτες της λεκάνης των Μυτηλινίων και οι μπεντονιτικοί ορίζοντες. Συγκεκριμένα μελέτησε διατομίτες, σαπυνοχώματα-μπεντονιτικούς ορίζοντες, βορικά άλατα (Σταματάκης, 1986), άργιλους κεραμοποιίας και βασάλτες στα νεογενή ιζήματα των λεκανών Μυτηλινίων και Καρλοβασίου. Οι Pe-Piper & Katagas (1991), εντόπισαν ζεολιθικά ορυκτά μορντενίτη και κλινοπιλόλιθο στη λεκάνη Καρλοβασίου της Σάμου, Μειοκαινικής ηλικίας, όπου συνυπάρχουν με επικρατούν το μορντενίτη λόγω του υψηλού θερμοκρασιακού εύρους υδροθερμικών ρευστών (75-400°C) με μείωση της συγκέντρωσης Na⁺ και του pH. Η Παπασπύρου (1970), μελέτησε περλίτες από τη νήσο Λέσβο σχετικά με τον τρόπο γένεσης τους και τη διογκωσιμότητα τους για βιομηχανική χρήση, συμπεραίνοντας ότι τα ποσοστά των φαινοκρυστάλλων στη μάζα του περλίτη ήταν ικανά να μειώσουν την ιδιότητα διογκώσεως τους. Ο Κανάρης (1978), πραγματοποίησε μελέτες στις περλιτικές εμφανίσεις της Κεφάλου στη νήσο Κω. Τα ηφαιστειακά της Κεφάλου θεωρούνται πως προέρχονται από την ίδια ηφαιστειακή εστία εκχυθέντα από διαφορετικούς αγωγούς. Υποστήριξε το γεγονός ότι «φρέσκοι» περλίτες (όχι παλαιότεροι της Τριτογενούς περιόδου) είναι ποιοτικότεροι των παλαιότερων, καθώς στους παλαιότερους σχηματισμούς επέρχεται προοδευτική αφυέλωση. Επιπλέον, σημείωσε ότι όταν το ποσοστό των φαινοκρυστάλλων στη μάζα των περλιτών ξεπερνά το 30%, χάνουν σημαντικό μέρος της ικανότητας διογκώσεως τους. Δεδομένου ότι τέτοιο ποσοστό δεν παρατηρήθηκε στην έρευνα του Κανάρης (1978) επισημάνθηκε το κοιτασματολογικό ενδιαφέρον του δόμου Ζηνί για βιομηχανικές χρήσεις του περλιτικού υλικού ως πρόσθετο σε κονίες με τσιμέντο ή γύψο κ.α. Περεταίρω, ο Κανάρης (1978) θεώρησε ότι πρόκειται για αξιόλογα αποθέματα περλίτη, της τάξεως των εκατομμυρίων τόνων. Ο μέσος όρος του περιεχόμενου νερού των περλιτικών εμφανίσεων προσδιορίστηκε σε ~ 2 % κ.β., το οποίο είναι νερό μετεωρικής προέλευσης που κατείδωσε στα ηφαιστειακά πετρώματα με σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, λίγο πριν την πλήρη ψύξη τους (Δάβη & Γκαρίτζος, 1990). Η έκθεση του Κανάρη (1978), επί των βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων της νήσου Χίου, αναφέρει μπεντονίτες με ποσοστό Ca-ούχου μονμοτοριλλονίτη 80-85% και κισσηρώδεις τόφφους Μειοκαινικής ηλικίας οι οποίοι συνίστανται από ηφαιστειακό γυαλί, χαλαζία και μικρές ποσότητες αργιλικών ορυκτών, προτείνοντας την περαιτέρω μελέτη τους για βιομηχανικές χρήσεις. Σχετικά με πιθανά κοιτάσματα καολίνη και λοιπών αργίλων για βιομηχανική χρήση στη νήσο Λέσβο (Κανάρης, 1977) πραγματοποιήθηκε γεωλογική, ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη των καολίνων ΒΒΔ της νήσου Λέσβου (Καταγά, 1979), όπου διερευνήθηκε η γένεση τους (υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακών λαβών Μειοκαινικής ηλικίας) η ορυκτολογική και η χημική σύσταση τους και αξιολογήθηκαν για τη χρήση τους στη βιομηχανία της χαρτοποιίας και ειδών πορσελάνης, χωρίς να γίνεται αναφορά σε ποζολανικές ιδιότητες. Η έρευνα συνεχίστηκε στην περιοχή του Μεσοποτάμου Λέσβου (Καταγά, 1981) όπου η ποιότητα του καολίνη κρίθηκε αξιόλογη παρουσία των παραγενέσεων καολινίτη και άμορφου SiO₂, αλουνίτη και άμορφου SiO₂ και καολινίτη, καολινίτη και χαλαζία. Η γεωλογία, η ορυκτολογία και η γεωχημεία των ελληνικών περλιτικών εμφανίσεων και της περιεχόμενης σε αυτές ύελου στις νήσους Μήλο, Κίμωλο, Κώ για βιομηχανικές εφαρμογές μελετήθηκαν εκτενώς από τον Koukouzas, 1994. Ο ίδιος ερευνητής συμπεραίνει πως οι περλίτες σχηματίστηκαν από την έκχυση παχύρρευστης όξινης λάβας που ψύχθηκε ταχέως σε ηπειρωτικά περιθώρια σχηματίζοντας ηφαιστειακή ύελο. Το περιεχόμενο νερό αυτών των περλιτών είναι μετεωρικό. Η σχέση μεταξύ αυτών των νερών είναι σημαντική καθώς διαφέρει σε περλίτες με διαφορετική προέλευση. Στην Κώ, οι φαινοκρύσταλλοι χαλαζία και αστρίων είναι ευμεγέθους (1-3mm) παρουσία βιοτίτη (0,5 - 1,5mm) και ορυκτών όπως ο απατίτης,

ο μαγνησίτης και ο ιλμενίτης. Η έρευνα εστίασε στην ικανότητα δίογκωσης των περλιτών (~κατά 20 φορές του αρχικού τους όγκου) και κατέληξε σε δύο μοντέλα γένεσης τους και στο ρόλο του περιεχόμενου H_2O και των φαινοκρυστάλλων στην ικανότητα δίογκωσης. Παράλληλα, υπήρξε η παραδοχή ότι ακόμη και με μικρότερες ποσότητες υέλου αν διατηρείται ικανή ποσότητα νερού επέρχεται ικανοποιητική δίογκωση. Η διαγενετική μετατροπή του άμορφου SiO_2 σε μικροκρυσταλλικό χαλαζία εξαρτάται από το βάθος του σχηματισμού, το χρόνο και τη θερμική ροή στην ευρύτερη περιοχή. Σε περιοχές με ηφαιστειακή δραστηριότητα έχει παρατηρηθεί απευθείας μετατροπή του SiO_2 σε χαλαζία, με μετασταθείς φάσεις (opal-C/CT) να εντοπίζονται σε ιζήματα κοντά στην πηγή θερμότητας ως σημαντική επίδραση που μπορούν να έχουν οι θερμικές ροές σε κοντινή περιοχή στην διαγένεση των πυριτικών ορυκτών και της υέλου (Stamatakis et al., 1991).

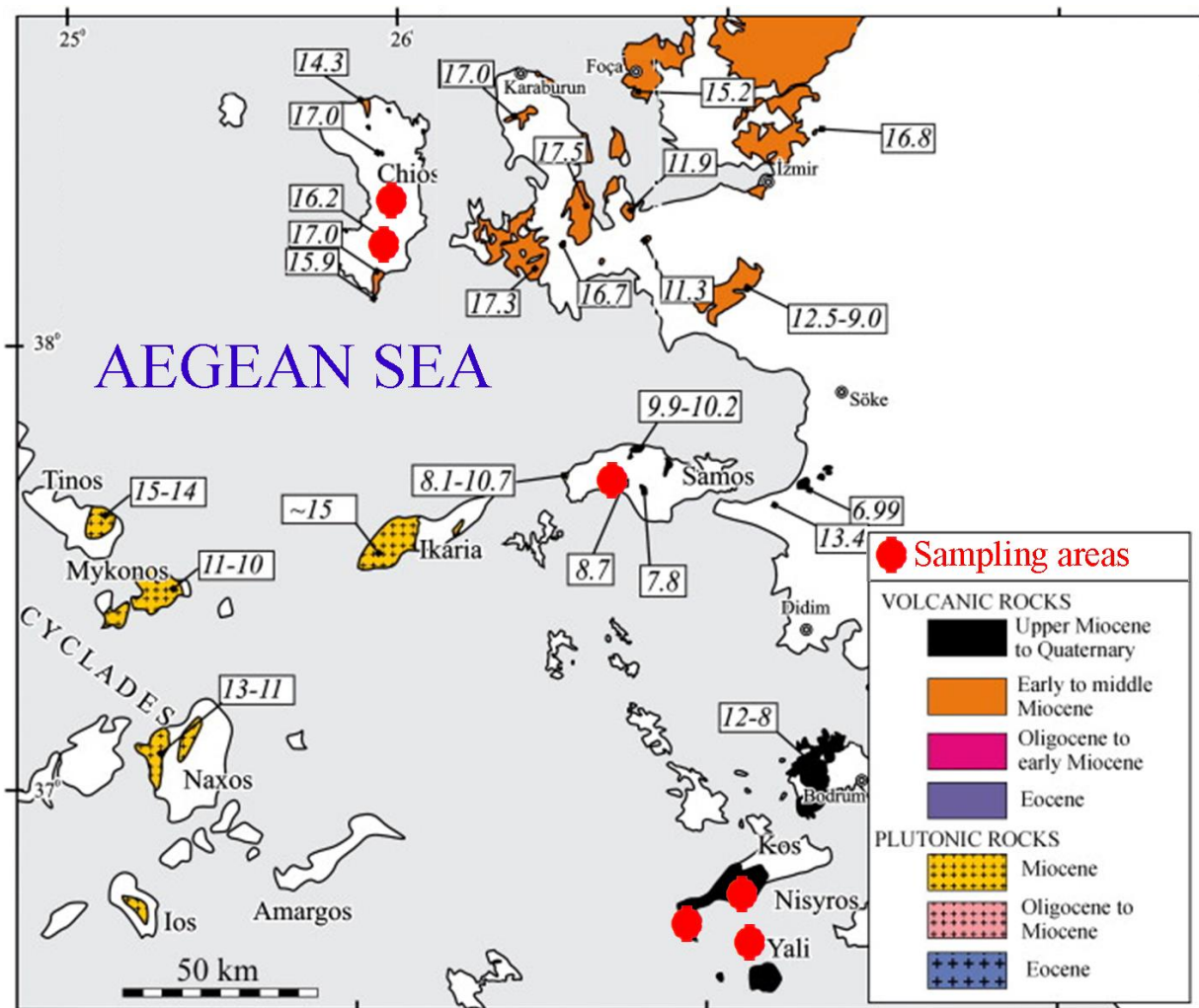
Η καταστροφική Μινωική Έκρηξη του ηφαιστείου της Σαντορίνης με δείκτη εκρηκτικότητας (Volcanic Explosive Index–VEI) 6-7 παρήγαγε όγκο υλικών που υπολογίστηκαν (Dense Rock Equivalent–DRE) σε 60 Km^3 (McLeish, 2006) χρονολογήθηκε περί το ~1500 π.Χ (Druitt et al, 1989) και υπήρξε από τις μεγαλύτερες καταγεγραμμένες εκρήξεις παγκοσμίως (Sideris & Konsta-Gdutos, 1996). Η ευρεία χρήση των ηφαιστειακών τόφφων που δημιουργήθηκαν από αυτή την έκρηξη του ηφαιστείου για την παραγωγή τσιμεντοκονιαμάτων και σκυροδεμάτων στην περιοχή του Αιγαίου και τη λεκάνη της ανατολικής Μεσόγειου υπολογίζεται ότι λάμβανε χώρα για περισσότερους από 25 αιώνες. Η επονομαζόμενη ως “ Θηραϊκή γη” χρησιμοποιούταν ως το 1980 για την παραγωγή ανάμικτου τσιμέντου ελληνικού τύπου με 10% Θηραϊκή γη ως υποκατάστατο του κλίνκερ. Το 1981, η ελληνική κυβέρνηση απαγόρευσε την εξόρυξη της Θηραϊκής γης με σκοπό την προστασία του νησιού. Στην Ελλάδα οι φυσικές ποζολάνες που χρησιμοποιήθηκαν περιοδικά για την παραγωγή ανάμικτων ποζολανικών τσιμέντων είναι η Μηλαϊκή και η Σκυδραϊκή γή (Stamatakis et al., 2001). Πρόσφατα, οι εταιρείες ΠΕΡΛΙΤΕΣ ΑΙΓΑΙΟΥ Α.Ε. & ΤΙΤΑΝ Α.Ε. ήρθαν σε συμφωνία για την προμήθεια φυσικής ποζολάνης ως υποκατάστατο του κλίνκερ καθώς οι Περγλίτες Αιγαίου διαθέτουν ένα κοίτασμα το οποίο αξιολογείται κατάλληλο για χρήση τους ως πρόσθετο τσιμέντου. Το ποζολανικό υλικό αποτελείται από άμορφες άργιλο-πυριτικές φάσεις περιέχοντας περίπου 50% δραστικό SiO_2 σύμφωνα με τη μέθοδο της προδιαγραφής EN 197-1 και συμμορφώνεται με τις περισσότερες προδιαγραφές κατά ASTM C618 (Aegean-perlites). Επιπλέον, έχει ταξινομηθεί ως ακατέργαστη φυσική ποζολάνη κατηγορίας N και χρησιμοποιείται ήδη για την παραγωγή μεικτών τσιμέντων όντας κατάλληλο για την παραγωγή σκυροδέματος υψηλής αντοχής, μόνο του ή σε συνδυασμό με άλλα συμπληρωματικά υλικά σε τριμερή ανάμειξη τσιμέντων. Σε σύγκριση με άλλες φυσικές ποζολάνες η περιεκτικότητα του σε φάσεις κρυσταλλικού πυριτίου είναι πολύ χαμηλότερη, η περιεκτικότητα σε δυνητικά τοξικά μέταλλα είναι χαμηλή και θεωρείται ιδανικό όπου εφαρμόζονται προδιαγραφές που σχετίζονται με την υγεία την ασφάλεια και την αειφορεία (Aegean-perlites). Η Μηλαϊκή γη αποτελείται από ηφαιστειακούς τόφφους έχει παρόμοια χημική σύσταση με τη Θηραϊκή γη, αλλά περιέχει χαμηλότερα ποσοστά ηφαιστειακής υέλου και είναι περισσότερο εξαλλοιωμένη σε αργιλικά ορυκτά. Επιπλέον είναι λιγότερο δραστική από τη Θηραϊκή γη. Η Σκυδραϊκή γη περιλαμβάνει ηφαιστειακούς ζεολιθικούς τόφφους τοποθετημένους στα βόρεια του νησιού Σκύδρα (Stamatakis et al., 2001).

Ερευνητική υπόθεση - Σκοπός

Είναι γενικά αποδεκτό ότι στην ευρύτερη περιοχή του Αιγαίου λόγω της ηφαιστειακής δραστηριότητας έχουν ευνοηθεί οι συνθήκες σχηματισμού φυσικών ποζολανών, δηλαδή πετρωμάτων με ποζολανικές ιδιότητες. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι ο εντοπισμός και η προκαταρκτική αξιολόγηση πρώτων υλών ηφαιστειογενούς προέλευσης με ποζολανικές ιδιότητες από το σύγχρονο και το παλαιότερο ηφαιστειακό τόξο του Αιγαίου, για τη χρήση τους ως πρόσθετο - υποκατάστατο του κοινού τσιμέντου Portland, στα πλαίσια εξεύρεσης εναλλακτικών πρώτων υλών παραγωγής τσιμέντου με ταυτόχρονη μείωση των εκπομπών CO₂ (που παράγεται από την πύρωση του ασβεστόλιθου για την παραγωγή του κλίνκερ). Επιπλέον, γίνεται προσπάθεια συσχέτισης παραμέτρων ολικού και δραστικού SiO₂ και κατανάλωσης υδρασβέστου (ποζολανικότα) κατά Chapelle.

Υλικά και Μέθοδοι

Ο εντοπισμός των γεωλογικών σχηματισμών βασίστηκε στους γεωλογικούς χάρτες του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.) και στη διεθνή βιβλιογραφία με βάση την προέλευση των γεωλογικών σχηματισμών, την πιθανή ορυκτολογική και χημική τους σύσταση, την ηλικία τους, τον βαθμό εξαλλοίωσής τους, την τοποθεσία τους και τις βιομηχανικές χρήσεις τους. Ως εκ τούτου επιλέχθηκε η ευρύτερη περιοχή ανατολικά και βόρεια του ηφαιστειακού τόξου του Αιγαίου (εικόνα 9) λόγω της έντονης ηφαιστειακής δραστηριότητας που παρήγαγε ηφαιστειακά πετρώματα με ενδιάμεση και όξινη σύσταση, τα οποία περιέχουν σημαντικό ποσοστό υέλου. Δείγματα λήφθηκαν (πίνακας 3) από τις Νήσους Κω, Χίο και Σάμο, ενώ μελετήθηκε και δείγμα κίσηρης (κοκκομετρίας έως 8mm) από τη ν. Γυαλί λόγω των γνωστών ποζολανικών ιδιοτήτων της. Στα δείγματα που συλλέχθηκαν πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η δοκιμή κατανάλωσης πορτλανδίτη $[Ca(OH)_2]$ επονομαζόμενη ως τροποποιημένη μέθοδος Charrelle, συναρτήσεως της κοκκομετρικής κατανομής τους και άλλων παραμέτρων βάσει διεθνών προδιαγραφών (παράρτημα Ι) όπως αναφέρονται παρακάτω.



Εικόνα 9: Οι θέσεις δειγματοληψίας (κόκκινες περιοχές) παρουσιάζουν τα πυριγενή πετρώματα του άνω Καινοζωικού στο Αιγαίο και τις ηλικίες τους (τροπ. Helvacı et al., 2009).

Νήσος Γυαλί

Η Νήσος Γυαλί (εικόνες 9, 10) ανήκει στο ηφαιστειακό τόξο του νότιου Αιγαίου. Το ΝΑ τμήμα της νησίδας αποτελείται από κίσηρη (Keller, 1980), το ΒΑ τμήμα από οψιδιανό και ροές ρυολιθικής λάβας (Di Paola, 1974). Η χρονολόγηση των πετρωμάτων έδωσε ηλικίες 24 ka (Wagner, Storzes & Keller, 1976) και 30 ka (Bigazzi & Radi, 1981).

Νήσος Κως

Σύμφωνα με τους γεωλογικούς χάρτες (Triantaphyllis et al., 1994; Triantaphyllis et al., 1998), η κεντρική περιοχή του νησιού δομείται από σχιστόλιθους και μάρμαρα ενώ Τριαδικοί – Ιουρασικοί ασβεστόλιθοι και φλύσχη εμφανίζονται πάνω από τα μεταμορφωμένα πετρώματα κεντρικά και ΒΔ της νήσου όπου καλύπτονται από σειρές νεογενών ιζημάτων στις βορινές πλαγιές του όρους Δικαίου (847μ.) και υπόκειντο από ηφαιστειακά πετρώματα στο οροπέδιο δυτικά του όρους. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα ξεκίνησε πριν δέκα εκατομμύρια χρόνια κατά το Μειόκαινο (Bellon & JJ, 1979) συσχετιζόμενη με την υποβύθιση ωκεάνιου φλοιού με το μάγμα να εξέρχεται στην επιφάνεια μέσω των νεογενών ρηγμάτων, τα οποία διαδραμάτισαν σημαντικό ρόλο στην περιοχή του Αιγαίου. Τα πρώιμα προϊόντα της ηφαιστειότητας ήταν ένας λεπτός φλοιός πυρομβρίτη (συνεκτικός τόφφος) που εξαπλώθηκε σποραδικά σχεδόν σε ολόκληρο το νησί με επίκεντρο το οροπέδιο του, ενώ πόσότητα μάγματος κρυσταλλώθηκε υπόγεια, πριν φτάσει στην επιφάνεια, ως μονζονίτης (γρανιτοειδές πέτρωμα) ο οποίος εντοπίζεται νότια του χωριού Πυλί (Altherr et al., 1988). Η πιο πρόσφατη και πιο σημαντική ηφαιστειακή φάση ξεκίνησε πριν τρία εκατομμύρια χρόνια με την δημιουργία δύο μεγάλων ρυολιθικών δόμων, το δόμο Ζηνί, το ακρωτήριο Κρίκελον (εικόνες 11, 12) και το δόμο Λάθρα στην χερσόνησο Κέφαλος ΝΔ του νησιού, οι οποίοι παραμένουν σχετικά αδιάβρωτοι έως και σήμερα (Pasteels et al., 1986). Η ηφαιστειακή δραστηριότητα συνεχίστηκε με την υποθαλάσσια έκρηξη και εκτόξευση ηφαιστειακού υλικού μέσω ηφαιστειακού αγωγού στον όρμο Καμάρας πριν 550,000 χρόνια (Dalabakis & Vougioukalakis, 1993) με την εξάπλωση των ηφαιστειακών τόφφων της Κεφάλου (εικόνα 13). Η έκρηξη ολοκληρώθηκε όταν ο αγωγός του μάγματος άδειασε από μάγμα και κατέρρευσε εντός της κοιλότητας του σημερινού όρμου της περιοχής Καμάρας Κεφάλου σχηματίζοντας μια υποθαλάσσια κυκλική καλδέρα ανάμεσα στις νήσους Κω και Γυαλί. Η πλέον πρόσφατη έκρηξη υπολογίζεται πριν από 145,000 χρόνια και θεωρείται ως μια από πιο ισχυρές της ανατολικής Μεσογείου, όπου 35-55 km³ ηφαιστειακής τέφρας εξαπλώθηκαν και κάλυψαν επιφάνεια 5,000 km² (Dalabakis, 1986). Αυτή η ηφαιστειακή δραστηριότητα διαμόρφωσε την σημερινή μορφολογία του νησιού, καθώς τα προϊόντα της έκρηξης (τόφφοι Οροπεδίου, εικόνα 14) σκέπασαν σχεδόν όλο το δυτικό μέρος του νησιού, ενώ προϊόντα της έκρηξης έχουν καλύψει μεγάλα τμήματα και από τις νήσους Κάλυμνος, Τήλος και της δυτικής Τουρκίας (Χάλκη). Η θέση του ηφαιστειακού αγωγού εικάζεται ότι βρίσκεται και αυτή εντός του όρμου της Καμάρας στην θαλάσσια περιοχή μεταξύ των νήσων Κω και Γυαλί. Ανακεφαλαιώνοντας, οι ηφαιστειακές εκρήξεις έλαβαν χώρα σε διαφορετικές φάσεις, η αρχική παρήγαγε μια στρώση λεπτόκοκκης κίσηρης πάχους ~30 εκατοστών, την οποία ακολούθησε έκρηξη που παρήγαγε σειρές καλά διαστρωμένης κίσηρης πάχους ~3 μέτρων και τέλος αποτέθηκε ηφαιστειακή τέφρα πάχους ~30 εκατοστών. Η ισχυρή έκρηξη κορυφώθηκε με τον σχηματισμό καλδέρας στην θαλάσσια περιοχή ανάμεσα στον Κέφαλο της νήσου Κω και τη νήσο Γυαλί (Higgins, 1996).

Νήσος Σάμος

Η νήσος Σάμος, σύμφωνα με τους γεωλογικούς χάρτες (Theodoropoulos et al., 1979a,b), περιλαμβάνει τρεις ορεινές περιοχές με Αλπικά πετρώματα οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ τους από δυο μετά Αλπικές ιζηματογενείς λεκάνες. Το υπόβαθρο του νησιού αποτελείται από τέσσερις τεκτονικές ενότητες μεταμορφωμένων πετρωμάτων και από ένα απωθημένο κάλυμμα μη μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Η κατώτερη τεκτονική ενότητα είναι του Κερκετέα. Οι επόμενες τρεις ενότητες που ακολουθούν αποτελούν το Νεοελληνικό κάλυμμα της περιοχής (Papanikolaou, 1979). Οι δυο κύριες ιζηματογενείς λεκάνες Καρλοβασίου και Μυτηλινιών, Μειοκαινικής ηλικίας, αναπτύσσονται πάνω στο Μεσοζωικό υπόβαθρο. Το χαρακτηριστικό των μεταλλικών σχηματισμών είναι ότι πρόκειται για αποκλειστικά για ηπειρωτικές αποθέσεις. Και οι δυο ιζηματογενείς λεκάνες περιλαμβάνουν λιμναία και χερσοποτάμια ιζήματα ποικίλου παλαιοπεριβάλλοντος. Κατά την ανάπτυξη αυτών των ιζηματογενών λεκανών υπήρξαν συγκεκριμένες χρονικές περιόδους που χαρακτηρίζονται από ηφαιστειακή δραστηριότητα καθώς βασικά και όξινα σώματα διείσδυσαν κατά μήκος του περιθωρίου του όρους Άμπελος (Stamatakis et al., 2013). Αυτά τα ηφαιστειακά πετρώματα ευθύνονται για την τοπική πυριτίωση και καολινίωση περιβαλλόντων πετρωμάτων. Οι οριζόντες των ηφαιστειακών τόφφων της λεκάνης Καρλοβασίου έχουν υποστεί εκτενή διαγενετική εξαλλοίωση σε ένα περιβάλλον υψηλής αλατότητας-αλκαλικότητας λιμναίο περιβάλλον, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πετρωμάτων πλούσιων σε ζεόλιθους και βοριούχο Κ-άστριο (Stamatakis, 1989). Η θέση δειγματοληψίας του ζεολιθοποιημένου οριζοντα προσδιορίζεται ~2 χλμ ΝΔ από τον Πλάτανο και ~1 χλμ ΔΝΔ από τα Κοντέικα (εικόνες 9, 15). Οι συγκεκριμένοι σχηματισμοί έχουν μελετηθεί για την ιοντοανταλλακτική τους ικανότητα (Miltigaki et al., 2015).

Νήσος Χίος

Η Χίος τοποθετείται στο κεντρο-ανατολικό τμήμα του Αιγαίου πελάγους. Γεωλογικά ανήκει στην υποπελαγονική ζώνη (Mountrakis, 2010). Διαχωρίζεται από τις ανατολικές ακτές του Αιγαίου μέσω καναλιού πλάτους ~8 χιλιομέτρων και βάθους ~75 μέτρων. Σύμφωνα με τους γεωλογικούς χάρτες (Besenecker et al., 1971a,b), τα παλαιότερα πετρώματα είναι ο παλαιζωικός φλύσχος όπου κυριαρχούν αμμώδεις σχηματισμοί και ηφαιστειακά πετρώματα. Ακολουθούν μεσοζωϊκός ασβεστόλιθος Τριασικού-Ιουρασικού, νεογενή μάργες και ρυολιθικά ηφαιστειακά πετρώματα του Μειοκαινίου στη θέση Εμπορειό. Επίσης, αναφέρονται και μικρές διάσπαρτες εμφανίσεις ηφαιστειακών ηλικίας 17-14 εκ. χρόνων (Pe-Piper et al., 1994) και κισσηρώδη τόφφοι (εικόνα 16) που έχουν εναποτεθεί σε νεογενή ιζήματα νότια της πόλης.

➤ Μέσα-Έξω Διδύμα

Σύμφωνα με τον Κανάρη (1978), οι κισσηρώδη τόφφοι της νήσου Χίου αποτελούνται από ηφαιστειακό γυαλί και χαλαζία. Ωστόσο, στην εν λόγω εργασία συμπεραίνεται ότι οικονομικό ενδιαφέρον επέδειξαν νεογενή ιζήματα Ca-ούχουμπεντονίτη (θέση Τρουλί) και ιλλιτικής αργίλου/μπεντονίτη (θέση Πυρολίγια) όπου χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη στην κεραμευτική.

Θέση Πυρολίγια: Η Πυρολίγια βρίσκεται 900μ. ΝΔ του χωριού Έξω Διδύμα, στο σημείο όπου τερματίζει το ρέμα Κατράρης μέσα σε μορφολογικό ταπεινώμα βάθους 140-150 μέτρων από το

πλησίον οδικό δίκτυο. Λόγω της διάβρωσης αποκαλύπτονται οριζόντες ερυθρής ιλύος όπου υπέρκεινται τεφροί κισσηρώδοι τόφφοι μικρού πάχους ανώ Μειοκαινικής ηλικίας. Στη θέση αυτή παρατηρήθηκε μια δυναμική γεωλογική διεργασία κατά την οποία οι κισσηρώδοι τόφφοι εξαλλοιώνονται σε αργιλώδη σχηματισμό, πιθανόν σμεκτιτικού - μοντμοριλλονιτικού τύπου λόγω της κολλοειδής τους κατάστασης και της υψηλής υγρασίας.

Θέση Άσπρα Χώματα: Η θέση αυτή βρίσκεται ~1.5 χλμ. ΒΒΑ από τη θέση Πυρολίγια. Ο υπερκείμενος γεωλογικός σχηματισμός είναι λευκότεφρος και σύμφωνα με τους μόνιμους κατοίκους της περιοχής, παλαιότερα τον χρησιμοποιούσαν ως υλικό οικοδομών αναμιγνύοντας το με το τσιμέντο. Επίσης, κατά την εργασία υπάιθρου αναφέρθηκε από τους κατοίκους ότι χρησιμοποιήθηκε κι ως γόνιμο υλικό για την καλλιέργεια των περίφημων μαστιχόδεντρων μεταφέροντας το νοτιότερα όπου ευδοκούν τα εν λόγω αιθαλή δέντρα. Το υλικό βρέθηκε κατά σημεία από συνεκτικό έως εύθρυπτο και αντίστοιχα με το επίπεδο σκληρότητας κάθε σημείου διαχωρίστηκαν τα δείγματα.

Θέση Στροφή: Βρίσκεται ~650μ ανατολικά της θέσης Πυρολίγιας. Ο λευκότεφρος γεωλογικός σχηματισμός εμφανίζεται σε τομή του δρόμου ως πιθανή συνέχεια του οριζοντα κισσηρωδώντόφφων σύμφωνα με τον γεωλογικό χάρτη.

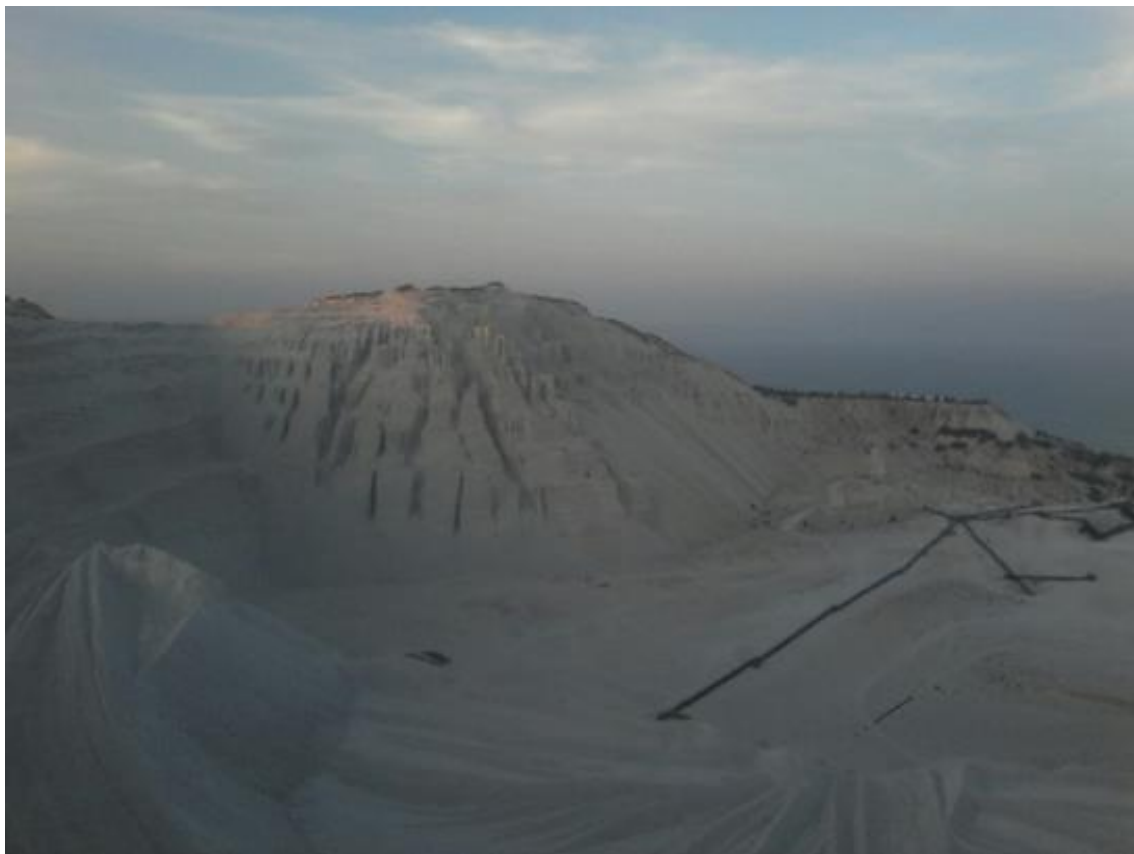
➤ Καλαμωτή

Θέση Καλαμωτή: Βρίσκεται ~4 χλμ νοτιότερα των θέσεων Πυρολίγια και Στροφή, ανοιχτόχρωμος και σχετικά εύθρυπτος γεωλογικός οριζοντας πάχους περίπου 2-3 μέτρων (εικόνα 15). Ο σχηματισμός βρέθηκε κατακερματισμένος λευκό-τεφρος σε γκρίζος με μεγαλύτερες κροκάλες ενδότερα.

Πίνακας 3: Περιγραφή δειγμάτων και σημεία δειγματοληψίας δειγμάτων

Κωδικός Δείγματος	Περιοχή	Πέτρωμα	Θέση	Συντεταγμένες (Google maps)			Ποσότητα δείγματος (Kgr)	Ηλικία	Παραπομπές
				Βορράς	Ανατολή	Υψόμετρο			
Pum	Ν. Γυαλί	Κίσσηρης	Δείγμα εμπορίου 0-8mm	-	-	-	50	24,000 χ.	Helvacı et al., 2009 Fytikas et al., 1984
Pt.tf-K	Ν. Κως	Ηφαιστειακός Τόφφος Κεφάλου	Κέφαλος	36°45'04.95"	26°58'44.67"	9	15	145,000 χ.	
Pt.tf-P	Ν. Κως	Ηφαιστειακός Τόφφος Οροπέδιου	Οροπέδιο Κω	36°49'33.60"	27°08'01.76"	138	15	145,000 χ.	
Pt.p	Ν. Κως	Πλειστοκαινικός Ρυόλιθος	Δόμος Ζηνί Κεφάλου	36°43'23.78"	26°58'22.96"	332	30	1,6 εκ.χ.	
Pl.p	Ν. Κως	Πλειοκαινικός Ρυόλιθος	Ακρωτήρι Κρίκελον	36°40'35.83"	26°57'55.93"	213	25	1,6 – 5,3 εκ.χ.	
Sz	Ν. Σάμος	Ηφαιστειακός Ζεολιθικός Οριζοντίας	Κουμαίικα, Κοντακείικα Πλάτανος	37°43'34.59"	26°44'21.03"	335	20	A. Μειόκαινο – Ολιγόκαινο > 8 εκ.χ.	Κανάρης, 1978 Fytikas et al., 1984
Ch.tf P	Ν. Χίος	Κισσηρώδης Τόφφος	Μέσα Έξω Διδύμα (Πυρολίγια)	38°15'52.23"	26° 4'6.95"	140-145	25	Άνω Μειόκαινο – Πλειόκαινο > 5 εκ.χ.	
Ch.tf AX			Άσπρα χρώματα	38°16'42.50"	26° 3'51.40"	180-185	20		
Ch.tf SP			Στροφή Πυρολίγιας	38°15'53.62"B	26° 3'39.87"A	150-155	20		
Ch.tf K			Καλαμωτή	38°13'43.69"B	26° 2'58.69"A	55-60	20		

Η εργασία υπαίθρου στο πλαίσιο της δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Το 1^ο στάδιο τον Απρίλη και το Μάη του 2017 στις νήσους Κω, Σάμο, Χίο και το δεύτερο στάδιο το Μάρτη του 2019 στη νήσο Χίο καθώς τα πετρώματα που είχαν ληφθεί στο πρώτο στάδιο από τη ν. Χίο κρίθηκαν ακατάλληλα (ολοκρυσταλλικοί ρυόλιθοι από την περιοχή Εμπορειός) στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής. Στον πίνακα 3 αναφέρονται τα δείγματα που προκρίθηκαν να μελετηθούν στην παρούσα εργασία έως το τελευταίο στάδιο μέτρησης κατανάλωσης πορτλανδίτη. Σημειώνεται ότι είχαν ληφθεί ποικίλα δείγματα στα οποία δεν παρατηρήθηκε υποσχόμενη ποζολανικότητα και αποκλείστηκαν από την συνέχεια της μελέτης, οι περιοχές δειγματοληψίας αυτών των δειγμάτων μπορούν να αναφερθούν σε επόμενη εργασία.



Εικόνα 10: Άποψη από την επεξεργασία κίσηρης Νότιος δόμος, ν. Γυαλί.



Εικόνα 11: Πλειστοκαινικός ρυολιθικός δόμος Ζηνί, Κέφαλος ν. Κω.



Εικόνα 12: Πλειοκαινικός ρυολιθικός δόμος, Ακ. Κρίκελον, Κέφαλος, ν. Κω.



Εικόνα 13: Οριζοντες ηφαιστειακών τόφφων, Κέφαλος ν. Κω.



Εικόνα 14: Ορίζοντας ηφαιστειακών τόφφων οροπεδίου ν. Κω.



Εικόνα 15:
Ζεολιθοποιημένος ηφαιστειακός ορίζοντας, ν. Σάμος



Εικόνα 16:
Ορίζοντας Κισσηρώδουςτόφφου ν. Χίου (θέση Καλαμωτή).

Τα στάδια των εργασιών και των μεθόδων που ακολουθήθηκαν είναι τα εξής:

- Σύνθετη (bulk) δειγματοληψία υπαίθρου βάρους 15-30 κιλών από κάθε σχηματισμό.
- Θραύση σύνθετων δειγμάτων σε μέγεθος κόκκων έως ~2 εκατοστά με τη χρήση σιαγωνωτού σπαστήρα.
- Επιλογή αδρομερούς δείγματος ~1 κιλού μέτετραμερισμό.
- Οπτικός διαχωρισμός αδρομερών δειγμάτων τετραμερισμού βάσει χρώματος, σκληρότητας και υφής για ορυκτολογική σύγκριση.
- Παρασκευή λεπτών στιλπνών τομών, η οποία έλαβε χώρα στα εργαστήρια της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (πρώην Ι.Γ.Μ.Ε.) στον τομέα ορυκτολογίας στους Θρακομακεδόνες Αττικής, σύμφωνα με την κοινή εσωτερική μέθοδο παρασκευής τους. Οι παρατηρήσεις οπτικού μικροσκοπίου έγιναν στον τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Ε.Κ.Π.Α (δεν καταγράφηκαν).
- Παρατηρήσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM-EDS (σε στιλπνές τομές και ελεύθερες επιφάνειες). Οι ημιποσοτικές χημικές μικροανάλυσεις (SEM-EDS) πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Ε.Κ.Π.Α. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα αναλυτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου τύπου JEOL JSM-5600 και σύστημα για στοιχειακή ηλεκτρονική μικροανάλυση με φασματόμετρο ακτίνων Χ διασποράς ενέργειας (EDS) τύπου OXFORD LINK ISIS 300. Διορθώσεις ZAF έγιναν με ειδικό πρόγραμμα της JEOL. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν: Τάση δέσμης ηλεκτρονίων 20kV, ένταση 0.5nA και 50s χρόνο ανάλυσης (deadtime).
- Κονιοποίηση δειγμάτων ~300 γραμμαρίων (~2,5 λεπτών) για τις απαιτήσεις των σχετικών αναλύσεων, οι κονιοποιήσεις πραγματοποιήθηκαν στο τμήμα Γεωλογίας του Ε.Κ.Π.Α. και στο τμήμα Μεταλλειολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π.
- Κοκκομετρική ανάλυση (Laser). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβειου Πολυτεχνείου. Το όργανο που έγιναν οι μετρήσεις είναι το Mastersizer Micro. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η 40ADμε βάση το δείκτη διάθλασης του γυαλιού. Το δείγμα εισήχθη ως ξηρά σκόνη στην συσκευή όπου το μέσο διασποράς ήταν νερό και η ταχύτητα ανάδευσης ήταν 2200rpm. Αυτή η ενόργανη ανάλυση χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του μεγέθους και της κατανομής των κόκκων των προς μέτρησης της ποζολανικότητας δειγμάτων κατά Chapelle.
- Ορυκτολογική ανάλυση (PXRD). Οι ορυκτολογικές αναλύσεις έγιναν με τη μέθοδο της περιθλασιομετρίας ακτίνων – Χ σε κωνία δείγματος (Powder X-Ray Diffraction) και πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Ε.Κ.Π.Α. Χρησιμοποιήθηκε το περιθλασιόμετρο Siemens Model D5005 σε συνδυασμό με το λογισμικό DIFFRAC plus. Οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασιόμετρου ήταν οι ακόλουθες: ακτινοβολία CuKα στα

40 kV και 40 mA, με παραμέτρους σάρωσης: 0.020° stepsize και 1.0/5.0 secstptime. Τα ακτινοδιαγράμματα (rawfiles, PXRDpatterns) αποτιμήθηκαν με τη χρήση του προγράμματος EVA 10.0 του λογισμικού πακέτου Bruker DIFFRAC plus.

- Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (μέθοδος Blaine). Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας έλαβε χώρα στα εργαστήρια της εταιρείας ΑΓΕΤ Ηρακλής, μέλος του ομίλου Lafarge holcim, στο εργοστάσιο Μηλάκι Ευβοίας. Η μέθοδος προδιορίζει τη λεπτότητα του υλικού με την συσκευή αεροδιαπερατότητας Blaine. Η λεπτότητα του υλικού εκφράζεται σαν ειδική επιφάνεια, η οποία είναι το συνολικό εμβαδόν σε cm^2 της επιφάνειας των κόκκων βάρους ενός γραμμαρίου κόκκων τσιμέντου. Στην συγκεκριμένη περίπτωση των φυσικών ποζολάνων προηγήθηκε προσδιορισμός του πορώδους του κάθε δείγματος για να μπορεί να εφαρμοσθεί ο τύπος της αεροδιαπερατότητας. Όργανο: Χειροκίνητη συσκευή Blaine - ToniTechnik. Η ειδική επιφάνεια κάθε υλικού, πέραν της φύσης του, επηρεάζεται ανάλογα από την κοκκομετρία του ενώ είναι σημαντική στην ποιότητα μιας ποζολάνης.
- Χημική ανάλυση XRF (X-Ray Fluorescence). Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων του 1^{ου} σταδίου δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο της εταιρείας ΑΓΕΤ Ηρακλής, μέλος του ομίλου Lafarge Holcim στο Μηλάκι Ευβοίας. Όργανο μέτρησης XRF: ARL 9800. Η μέθοδος έγκειται στην παρασκευή τηγμένων δισκίων (fused beads/ πέρλα) και τη μέτρηση αυτών με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων Χ, για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας τους στα κύρια οξείδια. Για την πραγματοποίηση αναλύσεων προαπαιτείται βαθμονόμηση του οργάνου με την κατασκευή καμπύλης για κάθε οξείδιο, που συσχετίζει τη μετρούμενη ένταση της ακτινοβολίας φθορισμού με τη συγκέντρωση του οξειδίου στο δείγμα. Με παρόμοια μέθοδο πραγματοποιήθηκαν και οι χημικές αναλύσεις του 2^{ου} σταδίου δειγματοληψίας στο εργαστήριο της εταιρείας TITAN A.E. στο Καμάρι Βοιωτίας. Τα όρια ανιχνευσιμότητας των οργάνων για κάθε κύριο στοιχείο φαίνονται κάτω από τον πίνακα 6.
- Απώλεια πύρωσης (Loss On Ignition), η απώλεια πύρωσης προσδιορίζεται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (ΕΛΟΤ EN 196-2), κατά τη χημική ανάλυση του τσιμέντου, στους $975 \pm 25^\circ\text{C}$ όπου απομακρύνονται το νερό και το CO_2 και οξειδώνονται τα παρόντα στοιχεία. Στην περίπτωση των σύνθετων τσιμέντων όπου οι ποζολάνες προστίθενται ανάντη της διαδικασίας κονιοποιούνται μαζί με τις πρώτες ύλες του τσιμέντου κι έπειτα ψήνονται σε περιστροφική κάμινο (1450°C) για την παραγωγή του σύνθετου κλίνκερ, η απώλεια πύρωσης των συστατικών προδιαγράφεται $< 5,0\%$ βάσει της προδιαγραφής EN 197-1 και $5-10\%$ βάσει της προδιαγραφής ASTM C618. Σε περίπτωσης προσθήκης της φυσικής ποζολάνης κατάντη της διαδικασίας η απώλεια πύρωσης, θεωρητικά και σε κανονικές συνθήκες, έχει αμελητέα επίδραση στην ποιότητα και την ποσότητα του τελικού μίγματος.
- Δοκιμή ποζολανικότητας (Chapellestest). Η μέτρηση της ποζολανικότητας των δειγμάτων έλαβε χώρα στο εργαστήριο ανόργανης χημείας του τμήματος χημικών μηχανικών του Εθνικού Μετσόβειου πολυτεχνείου, καθώς διέθεταν τον κατάλληλο εξοπλισμό για την συναρμολόγηση της διάταξης. Σύμφωνα με τη δοκιμή Chapelle αναμειγνύονται 1g από το

ποζολανικού υλικού με 1g Ca(OH)_2 και 200 mL απιονισμένου νερού μέσα σε σφαιρική φιάλη και το διάλυμα αφήνεται να βράσει για 16h σε θερμαινόμενη φωλιά. Οι φιάλες συνδέονται με κάθετους ψυκτήρες, ώστε να παραμένει η στάθμη του διαλύματος σταθερή και να μην υπάρχουν απώλειες. Μετά την πάροδο των 16h διακόπτεται η θέρμανση, ψύχεται το διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται 10g σακχαρόζης και ακολουθεί ανάδευση για 10min . Ακολούθως πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό και το διήθημα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 500mL και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό. 50mL του διαλύματος τιτλοδοτούνται με διάλυμα HCl 1N και δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Με επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκύπτουν τα g της CH που αντέδρασαν με το ποζολανικό υλικό.

- Ορυκτολογική ανάλυση (Powder X-Ray Diffraction), με τις αναφερόμενες συνθήκες, στο ίζημα που συγκρατείται στον ηθμό κατά τη διήθηση του διαλύματος Chapelle. Το οποίο προκύπτει έπειτα από 16 ώρες βρασμού μεταξύ ίσων μερών φυσικής ποζολάνης και υδρασβέστου σε 200mL απιονισμένου νερού. Ο σκοπός αυτής της μέτρησης είναι να προσδιοριστούν οι ανενεργές φάσεις και ο σχηματισμός νέων στο ίζημα που δε διηθήκε στο διάλυμα κατανάλωσης προτλανδίτη.

Αποτελέσματα

Ορυκτολογία

Η ορυκτολογική ανάλυση (πίνακας 4, παράρτημα III) έδειξε υαλώδη και κρυσταλλικές φάσεις και πολύμορφα του πυριτίου SiO₂ σε όλα τα δείγματα. Ταυτοποιήθηκαν ορυκτές φάσεις του οπάλιου C-CT, χαλαζία και αστρίων ενώ στο ζεολιθοποιημένο ορίζοντα κυριαρχούν οι πυριτικές φάσεις του οπάλιου-C και των χριστοβαλίτη-τριδυμίτη, του μορντενίτη και του κλινοπτινόλιθου όπου οφείλεται και το μεγαλύτερο μέρος της δραστηριότητας του δείγματος, επίσης ταυτοποιήθηκαν άστριοι και αργλικές φάσεις. Επιπλέον, ορυκτολογική ανάλυση έλαβε χώρα στο υπολειμματικό ίζημα που συγκρατήθηκε στον ηθμό στο στάδιο της διήθησης σε κενό, κατά την εκτέλεση της τροποποιημένης δοκιμής Charpelle, για την ταυτοποίηση των ορυκτών φάσεων που έδειξαν δραστηριότητα ή δεν αντέδρασαν κατά τη διάρκεια του βρασμού σε διάλυμα με υδράσβεστο καθώς και τον σχηματισμό ή μη C-S-H φάσεων (πίνακας 5).

Πίνακας 4: Ορυκτές κρυσταλλικές φάσεις ωμών δειγμάτων (PXRD-Counts).

	Pum	Pt.tf P	Pt.tf K	Pt.p	Pl.p	Sz	Ch.tf
Opal A/C-CT	+++	++	+++	+++	+++	++++	++
Quartz	+++	++++	+++	+++	++++	-	++++
Feldspars	+++	+++++	++++	+++	++++	+++++	+++
Micas	-	+	-	+	+	+	-
Zeolites	-	-	-	-	-	++++	+
Clay minerals	-	-	-	-	-	+++	+

Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση μελετώμενων δειγμάτων.

- Δεν ανιχνεύθηκε ορυκτή φάση

++++ Αφθονία της ορυκτής φάσης

Η αποτίμηση των άμορφων φάσεων και των πολύμορφων του πυριτίου έγινε σύμφωνα με τις ερευνητικές εργασίες των Elzea, J. M. Et al., 1994; Graetsch, H. & Flörke, O. W., 1991.

Τα περισσότερα ακτινοδιαγράμματα (πίνακας 5, παράρτημα III) απεικόνισαν εξασθενημένο εμβαδό αναθόλωσης μεταξύ $\sim 15^\circ$ και $\sim 35^\circ$ 2θ. Το εμβαδό αυτό παραπέμπει άμορφες φάσεις και πολύμορφων του SiO₂ (Opal- A, C-CT) στα οποία περιέχεται το δραστικό SiO₂.

Πίνακας 5: Ορυκτές φάσεις ιζήματος διήθησης κατά Chapelle (PXRD-Counts).

	Pum	Pt.tf P	Pt.tf K	Pt.p	Pl.p	Sz
Opal A/C-CT	+	-	+	+	+	++
Quartz	-	+++	-	-	++	+
Feldspars	-	+++	++	-	++	++
Micas	-	-	-	-	-	+
Zeolites	-	-	-	-	-	+
Clay minerals	-	-	-	-	-	+
Calcite	+	+	+	+	+	+
C-S-H	++	+	++	+++	++	++

Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση μελετώμενων δειγμάτων.

-Δεν ανιχνεύθηκε ορυκτή φάση

++++ Αφθονία της ορυκτής φάσης

Η αποτίμηση των C-S-H φάσεων έγινε σύμφωνα με την ερευνητική εργασία των [Kakali, G. et al., \(2000\)](#).

Από την σύγκριση των πινάκων 4 και 5 όπως προκύπτουν από τα ακτινοδιαγράμματα του παραρτήματος III, επισημαίνονται τα εξής:

1. Σε όλα τα δείγματα του πίνακα 5, κατά τη διαδικασία βρασμού των αιωρημάτων, η άμορφη φάση της πρώτης ύλης (περιοχή αναθόλωσης μεταξύ 15-40 2θ) κρίνεται ως ποζολανική φάση καθώς αντέδρασε με την υδράσβεστο [Ca(OH)₂] παράγοντας ένυδρα C-S-AI προϊόντα ενυδάτωσης τα οποία σχημάτισαν νέα αναθόλωση στη περιοχή μεταξύ των 25-35 2θ.
2. Οι άστριοι-πλαγιόκλαστα, επέδειξαν δραστικότητα καθώς συμμετείχε το μεγαλύτερο τμήμα τους στον σχηματισμό των προϊόντων ενυδάτωσης που οφείλεται στο δραστικό τους αργίλιο.
3. Η απουσία του ασβεστίτη στην πρώτη ύλη (πίνακας 4, παράρτημα III) και η παρουσία του στο ίζημα κατά Chapelle (πίνακας 5, παράρτημα III) αποδίδεται στην ενανθράκωση της υδρασβέστου που χρησιμοποιήθηκε μέσω της αντίδρασης $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Η παρουσία της δεν επηρεάζει την σειρά και σύγκριση των αποτελεσμάτων καθώς επρόκειτο για συστηματικό σφάλμα. Η παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου υποεκτιμά την ένταση της

ποζολανικότητας καθώς μέρος της κατέλαβε μέρος της υδρασβέστου, επομένως τα δείγματα θεωρούνται περισσότερο ποζολανικά απ' όσο προσδιορίζονται στην παρούσα εργασία και η νέα αναθόλωση μεταξύ 25-35 2θ, θεωρητικά, θα καταλάμβανε μεγαλύτερο εμβαδό όντας εντονότερη.

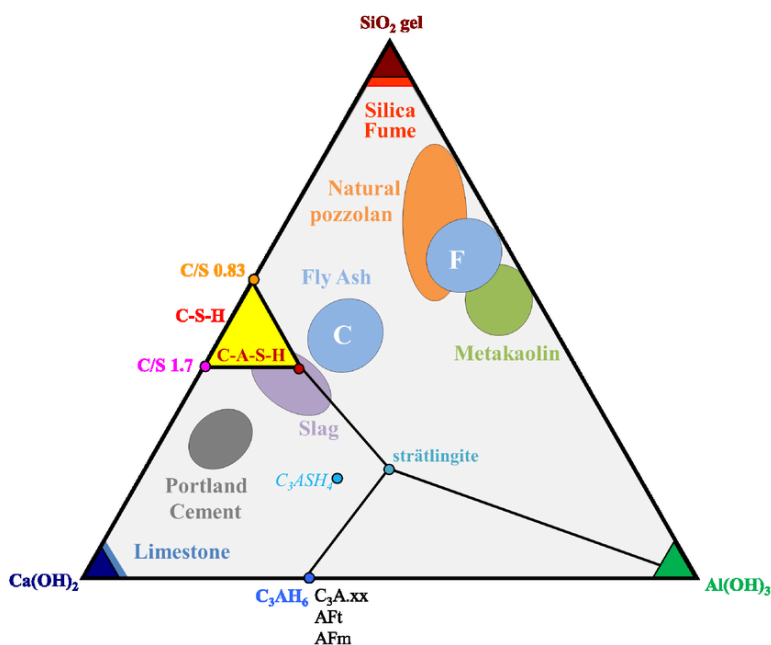
Χημισμός

Οι χημικές αναλύσεις επιβεβαίωσαν τον όξινο και αλκαλικό χαρακτήρα των μελετώμενων ηφαιστειακών πετρωμάτων καθώς το SiO₂ κυμάνθηκε σε ποσοστό 65-75% κ.β., το Al₂O₃ μεταξύ 11-16% κ.β., ενώ τα αλκάλια (K, Na) αθροιστικά κυμάνθηκαν σε ποσοστό 4-8% κ.β.. Χαμηλή περιεκτικότητα σε Na (0,7% κ.β.) παρατηρήθηκε στο ζεολιθοποιημένο δείγμα. Σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκαν χαμηλές τιμές συγκέντρωσης MgO (Πίνακας 6).

Πίνακας 6: Χημική σύσταση δειγμάτων (% κ.β.).

	Pum	Pt.tf P	Pt.tf K	Pt. p	Pl. p	Sz	Ch.tf
SiO ₂	72.0	73.2	65.5	74.9	73.1	73.3	71.9
Al ₂ O ₃	11.1	13.2	11.9	12.6	12.8	11.3	13.4
Fe ₂ O ₃	1.1	1.7	1.3	0.8	1.0	1.3	0.7
CaO	1.9	1.4	5.4	0.5	0.7	1.3	1.0
MgO	0.4	0.4	0.4	0.1	0.2	0.2	0.1
K ₂ O	4.2	3.9	3.9	4.3	4.2	4.0	3.6
Na ₂ O	3.5	3.7	3.2	3.8	3.9	0.7	3.1
SO ₃	< 0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1
MnO	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1
TiO ₂	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0
L.O.I	5.2	2.2	8.0	2.8	2.1	7.5	5.1
Sum	99.6	100.0	99.9	100.0	98.2	99.7	99.1

Τα όρια ανιχνευσιμότητας και αντίστοιχα μέγιστα όρια μέτρησης των οργάνων για κάθε μετρούμενο χημικό στοιχείο έχουν ως εξής: SiO₂ 0.01 % - 100 %, Al₂O₃ 0.01 % - 100 %, Fe₂O₃ 0.01 % - 100 %, CaO 0.01 % - 100 %, MgO 0.01 % - 100 %, Na₂O 0.01 % - 15 %, K₂O 0.01 % - 15 %, MnO 0.01 % - 50 %, TiO₂ 0.01 % - 20 %, P₂O₅ 0.01 % - 40 %, Cr₂O₃ 0.01 % - 10 %, SO₃ < 0.002 % - 10 %.



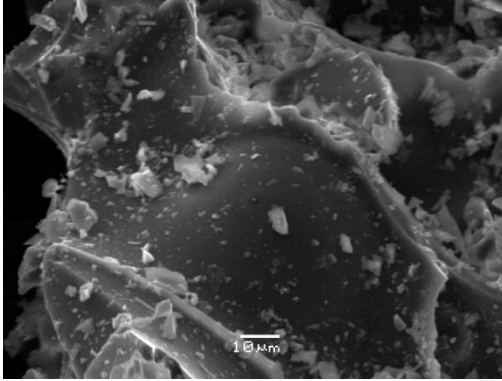
Εικόνα 17: Διάγραμμα Ca-Si-Al. Μέσες χημικές συνθέσεις συστατικών κοινού τσιμέντου, ασβεστόλιθου και πρόσθετων τσιμέντου. Lothenbach et al., 2011.

Το διάγραμμα Ca-Si-Al (εικόνα 17) δείχνει τις διαφορετικές μέσες συστάσεις του κοινού τσιμέντου Portland, ασβεστόλιθου και πρόσθετων ορυκτών υλών αντικατάστασης (Rossen, J.E., 2014; Lothenbach, B., 2011). Τα μελετώμενα δείγματα εμπίπτουν στο αντίστοιχο (πορτοκαλί) πεδίο χημικής σύστασης φυσικών ποζολανών καθώς το SiO_2 κυμάνθηκε μεταξύ 65,5-74,9% κ.β., το Al_2O_3 μεταξύ 10,6-15,3% κ.β. και το CaO μεταξύ 0,5-2,3% κ.β.. Γεωχημικά, βάσει της χημικής σύστασης των δειγμάτων και σύμφωνα με την ταξινόμηση ηφαιστειακών πετρωμάτων κατά Total Alkali Silica (TAS) οι γεωλογικοί σχηματισμοί ταξινομούνται ως ρυόλιθοι - αλκαλικοί ρυόλιθοι και δακίτης (εικόνα 18). Σημειώνεται βέβαια ότι η ταξινόμηση TAS δεν πρέπει να

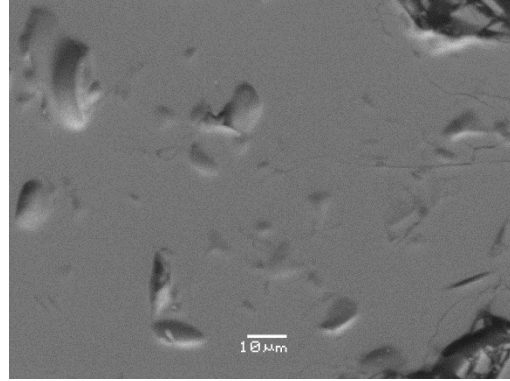
εφαρμόζεται σε περιπτώσεις πυριγενών πετρωμάτων που έχουν υποστεί εξαλλοιώσεις με προσθήκη ή μετακίνηση αλκαλίων (π.χ. ζεολιθοποίηση, καολινίωση κ.λ.π.)

Πετρογραφία

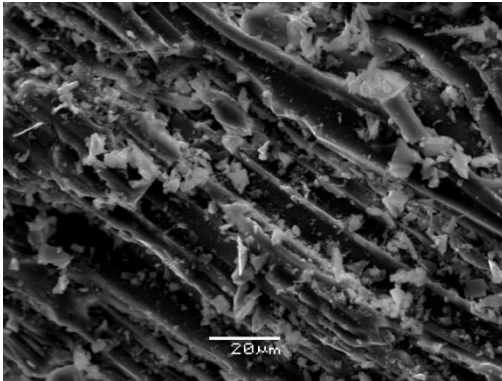
Η μελέτη των δειγμάτων σε ελεύθερες επιφάνειες και σε λεπτές στυλινές τομές (εικόνας 19-25), έδειξε ότι η κίσηρη είναι ο πλέον ορυκτολογικά άμορφος τύπος πετρώματος στον οποίο δεν εντοπίστηκαν κρύσταλλοι ή είναι σπάνιοι. Η μάζα της κίσηρης της ν. Γυαλί είναι υαλώδης πυριτική κρυσταλλική αποτελούμενη από επιμήκης κοιλότητες και πόρους (~100μm) που σχηματίστηκαν από την διαφυγή αερίων κατά την σύντομη ψύξη των ροών λάβας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προσδίδοντας ρευστική υφή λόγω των προσανατολισμένων πόρων της (εικόνα 19). Ο πλειστοκαινικός ρυόλιθος Κεφάλου της ν. Κω χαρακτηρίζεται από ρυολιθική έως ρυοδακτινική ύελο περλιτικής υφής. Διακρίθηκαν λίγες σιδηρομαγνησιούχες φάσεις βιοτίτη (εικόνα 20, πίνακας 7). Ο πλειοκαινικός ρυόλιθος Κεφάλου της ν. Κω είναι περισσότερο συμπαγής και εμφανίζει περλιτική δομή με λίγους πόρους (εικόνα 21, πίνακας 7). Η μάζα του χαρακτηρίζεται υελώδης κρυσταλλική, με λίγους κρυστάλλους τιτανίτη, ζirkονίου και μοναζίτη. Η κύρια μάζα των ηφαιστειακών τόφφων Κεφάλου (εικόνα 22, πίνακας 8) και Οροπεδίου (εικόνα 23, πίνακας 9) της ν. Κω ομοιάζουν με τον ιστό και την υφή της κίσηρης. Επιπλέον, περιέχουν κρυστάλλους βιοτίτη, ζirkονίου, μαγνητίτη, μοναζίτη και χαλκοπυρίτη. Ο ζεολιθοποιημένος ορίζοντας της ν. Σάμου περιέχει μορντενίτη και κλινοπτιλόλιθο με χαρακτηριστικούς επιμήκεις και πλακώδεις κρυστάλλους αντίστοιχα, αργιλικά ορυκτά καθώς και λίγους κρυστάλλους ζirkονίου (εικόνα 24, πίνακας 10). Ο κίσηρώδης τόφφος της ν. Χίου είναι μεροκρυσταλλικός με ζεολιθικές και αργιλικές κρυσταλλικές φάσεις (εικόνα 25).



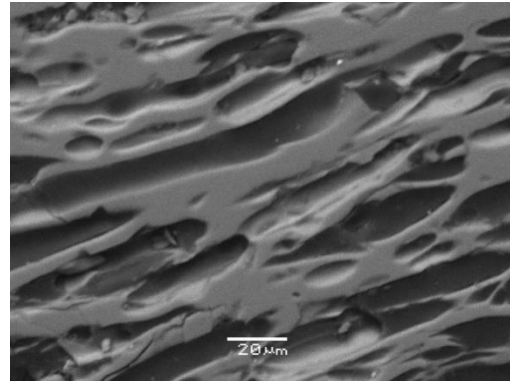
Εικόνα 19α



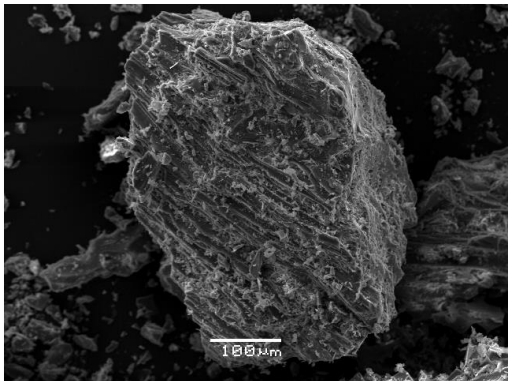
Εικόνα 19β



Εικόνα 19γ



Εικόνα 19δ

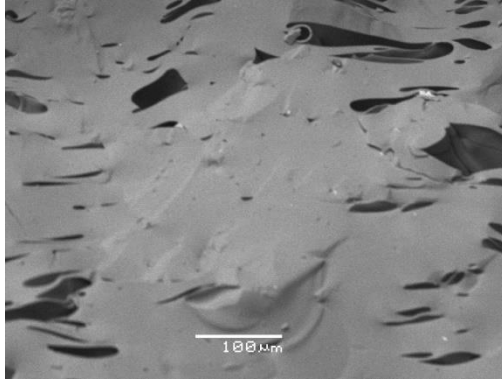


Εικόνα 19ε

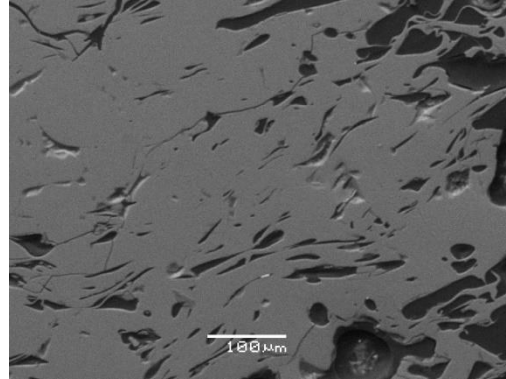


Εικόνα 19στ

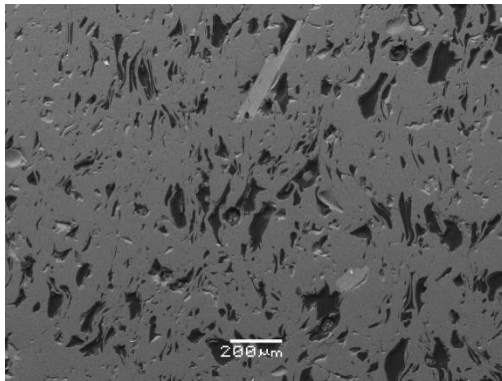
Εικόνα 19: Κίσηρης, νότιος δόμος ν. Γυαλί. Μικροφωτογραφίες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια (19α, 19γ, 19ε) και λεπτές σιλιπνές τομές (19β, 19δ, 19στ).



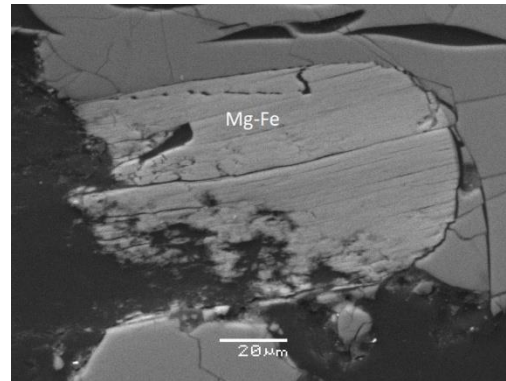
Εικόνα 20α



Εικόνα 20β



Εικόνα 20γ



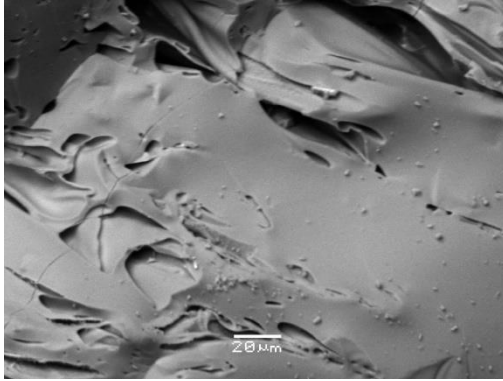
Εικόνα 20δ

Εικόνα 20: Πλειστοκαινικός ρυόλιθος, δόμος Ζηνή, Κεφάλος, Κως. Μικροφωτογραφίες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια (20α) και λεπτές στιλπνές τομές (20β, 20γ, 20δ/βιοτιτής).

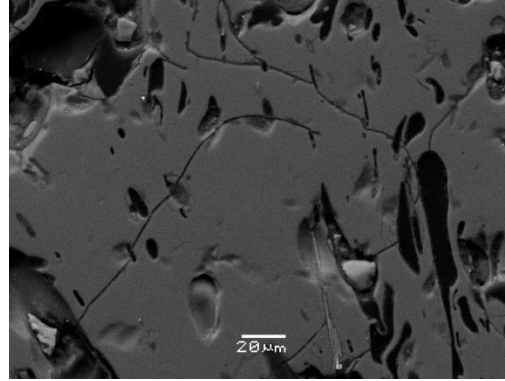
Πίνακας 7. Ημι-ποσοτικές σημειακές μικροαναλύσεις κόκκων, SEM-EDS εικόνων 20 & 21.

%	20δ	21δ	21ε	21στ
SiO ₂	35,8	-	30,1	1,5
Al ₂ O ₃	16,8	-	-	-
Na ₂ O	2,1	1,0	0,7	-
K ₂ O	8,8	-	-	-
CaO	-	-	-	0,5
MgO	14,1	1,9	-	-
Fe ₂ O ₃	17,8	53,0	-	-
TiO ₂	4,5	44,1	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	29,1
ZrO ₂	-	-	68,9	-
La ₂ O ₃	-	-	-	22,6
CeO ₂	-	-	-	31,0
Nd ₂ O ₃	-	-	-	7,2
ThO ₂	-	-	-	5,2

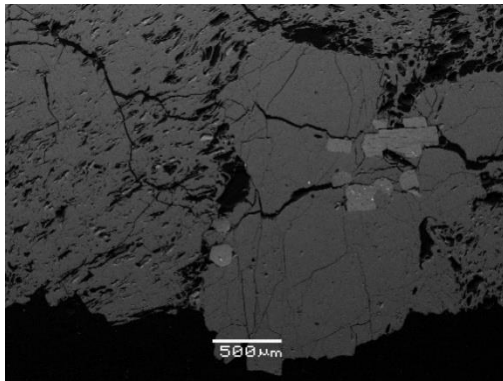
- Κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας



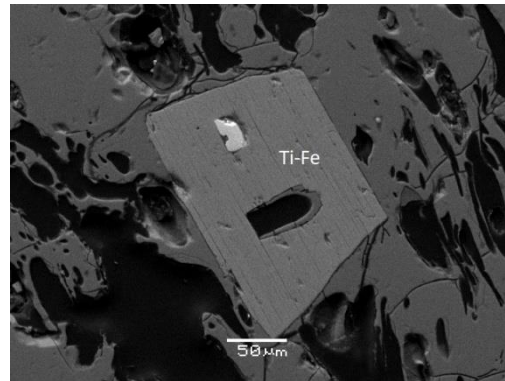
Εικόνα 21α



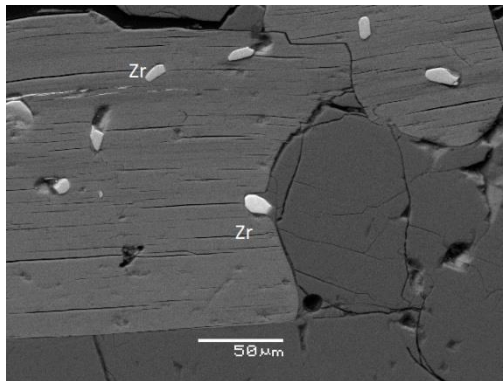
Εικόνα 21β



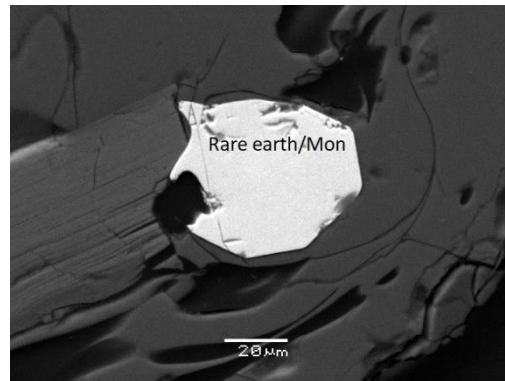
Εικόνα 21γ



Εικόνα 21δ

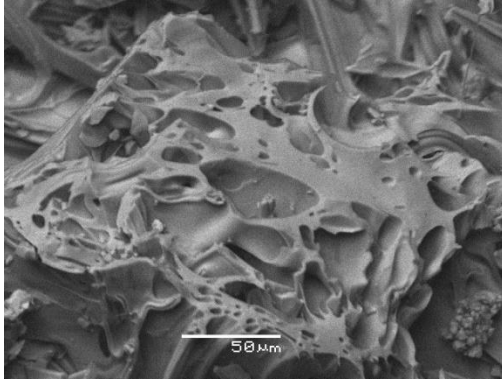


Εικόνα 21ε

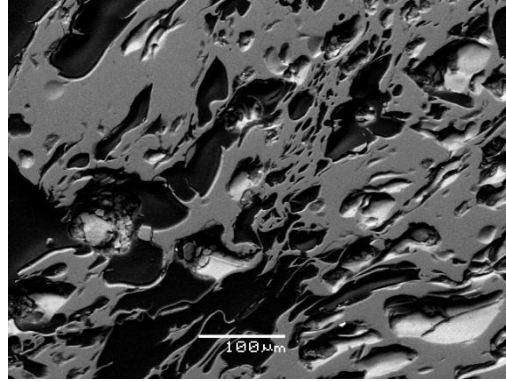


Εικόνα 21στ

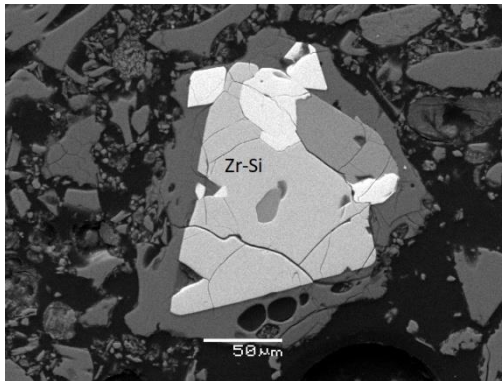
Εικόνα 21: Πλειοκαινικός ρυόλιθος, δόμος Αγ. Μάμμα, ακ. Κρίκελον, Κεφάλος Κως. Μικροφωτογραφίες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια (21α) και λεπτές στιλπνές τομές (21β, 21γ, 21δ/τιτανίτης, 21ε/ζιρκόνιο, 21στ/μοναζίτης).



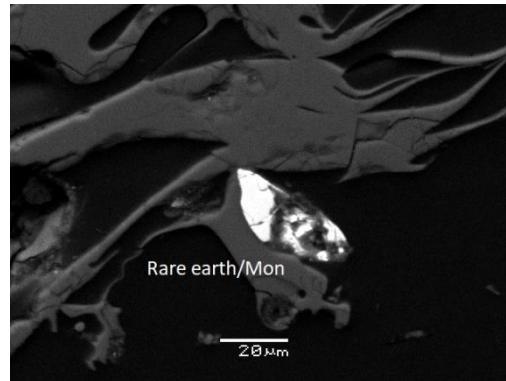
Εικόνα 22α



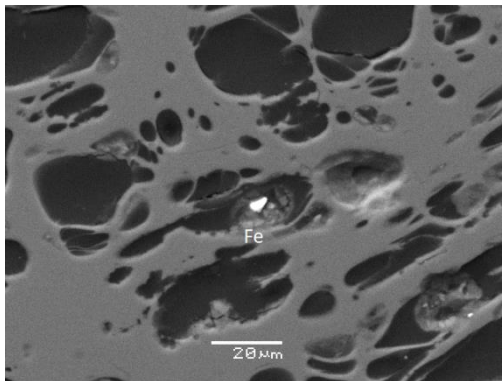
Εικόνα 22β



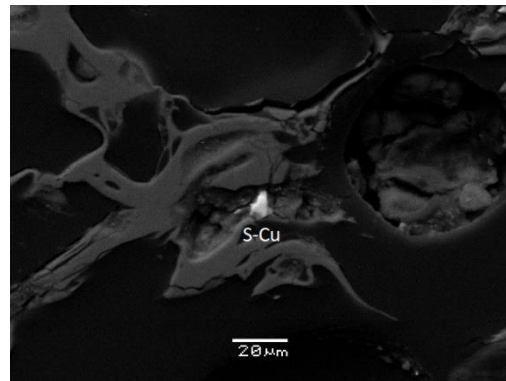
Εικόνα 22γ



Εικόνα 22δ



Εικόνα 22ε



Εικόνα 22στ

Εικόνα 22: Ηφαιστειακός τόφος Κεφάλου Κω. Μικροφωτογραφίες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια (22α) και λεπτές σιλιπνές τομές (22β, 22γ/ζιρκόνιο, 22δ/μοναζίτης, 22ε/μαγνητίτης, 22στ/χαλκοπυρίτης).

Πίνακας 8. Ημι-ποσοτικές σημειακές μικροαναλύσεις κόκκων SEM-EDS εικόνας 22.

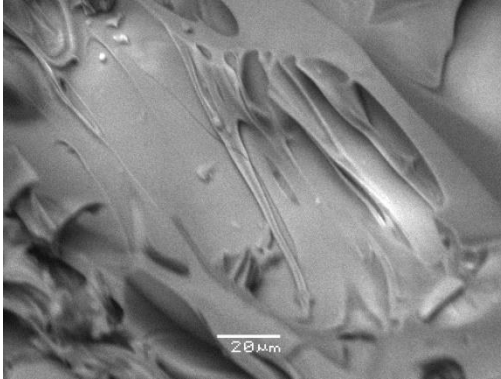
%	22γ	22δ	22ε	22στ
SiO ₂	30,4	1,0	0,8	-
Al ₂ O ₃	-	-	5,4	0,5
Na ₂ O	0,7	0,8	5,0	-
K ₂ O	-	-	-	-
CaO	-	0,4	-	-
MgO	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	87,2	20,8
TiO ₂	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	28,0	-	-
ZrO ₂	69,2	1,8	-	-
La ₂ O ₃	-	22,5	-	-
CeO ₂	-	32,1	-	-
Nd ₂ O ₃	-	5,7	-	-
ThO ₂	-	5,2	-	-
SO ₄	-	1,5	-	58,9
MnO	-	-	-	-
Cu ₂ O	-	-	-	18,4

- Κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

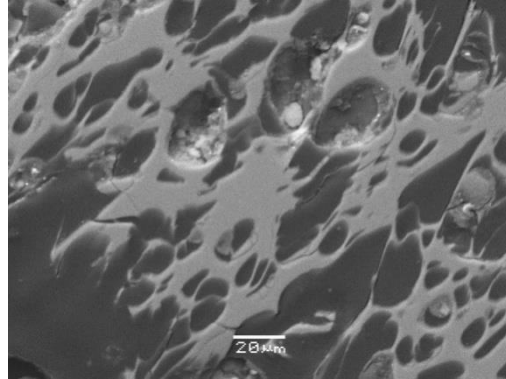
Πίνακας 9. Ημι-ποσοτικές σημειακές μικροαναλύσεις κόκκων SEM-EDS εικόνας 23.

%	23γ	23δ	23ε	23στ
SiO ₂	39,7	0,9	36,5	31,1
Al ₂ O ₃	14,4	-	13,7	-
Na ₂ O	2,0	-	2,1	0,7
K ₂ O	7,1	-	9,3	-
CaO	-	0,7	-	-
MgO	12,8	-	13,7	-
Fe ₂ O ₃	19,2	-	20,3	-
TiO ₂	4,6	-	4,3	-
P ₂ O ₅	-	32,5	-	-
ZrO ₂	-	-	-	71,1
La ₂ O ₃	-	21,8	-	-
CeO ₂	-	32,2	-	-
Nd ₂ O ₃	-	6,6	-	-
ThO ₂	-	5,4	-	-
SO ₄	-	-	-	-
MnO	-	-	-	-
Cu ₂ O	-	-	-	-

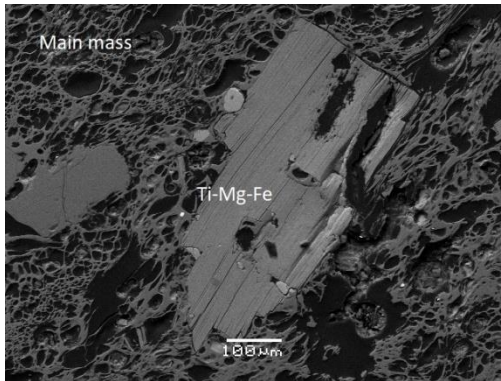
- Κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας



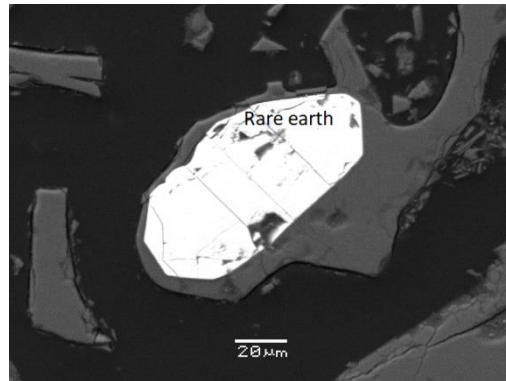
Εικόνα 23α



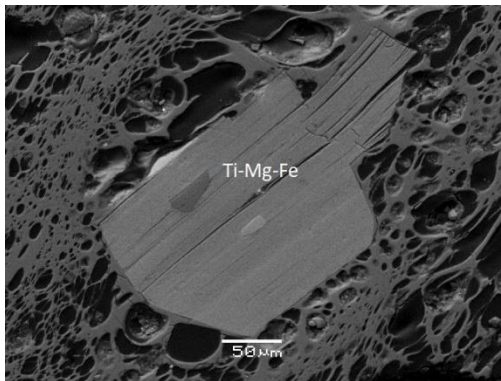
Εικόνα 23β



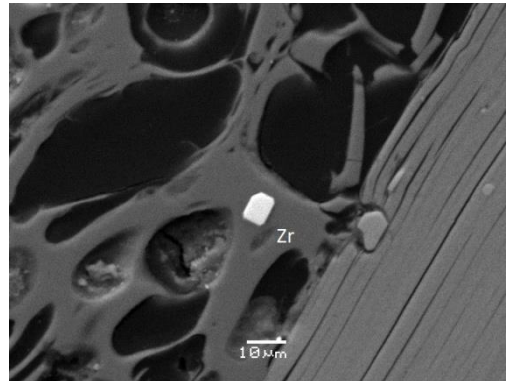
Εικόνα 23γ



Εικόνα 23δ

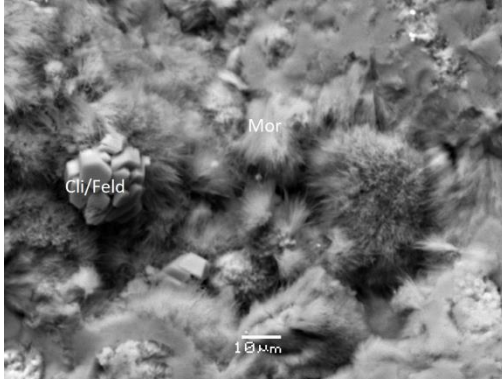


Εικόνα 23ε

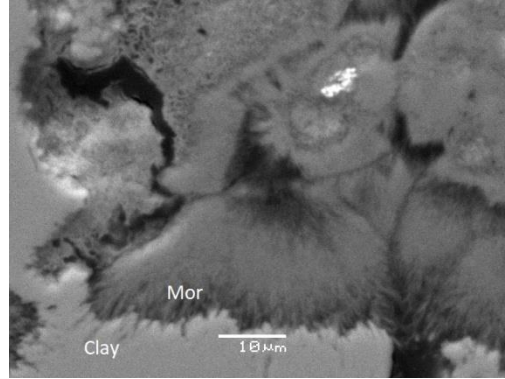


Εικόνα 23στ

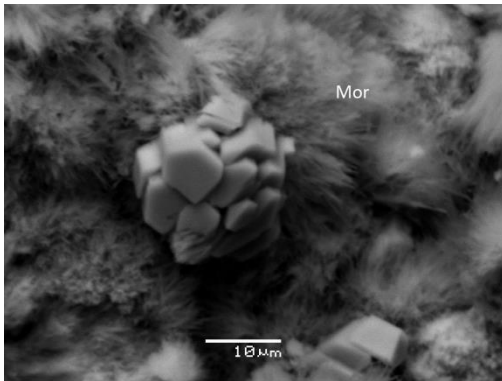
Εικόνα 23: Ηφαιστειακός τόφος Οροπεδίου Κω. Μικροφωτογραφίες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια (23α) και λεπτές στυλπνές τομές (23β, 23γ/βιοτίτης, 23δ/μοναζίτης, 23ε/βιοτίτης, 23στ/ζιρκόνιο).



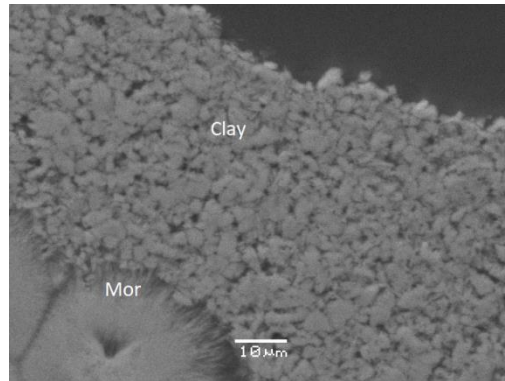
Εικόνα 24α



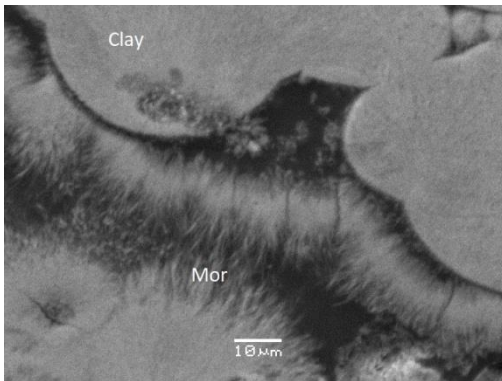
Εικόνα 24β



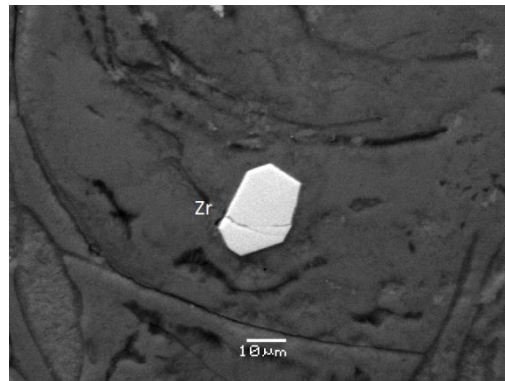
Εικόνα 24γ



Εικόνα 24δ



Εικόνα 24ε



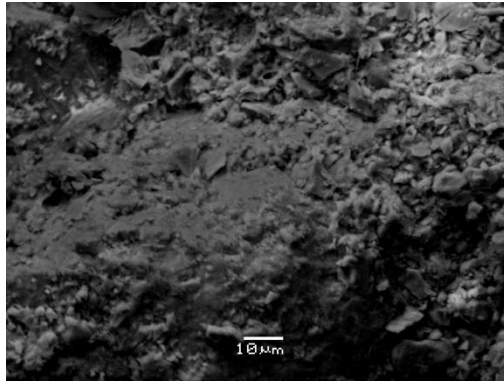
Εικόνα 24στ

Εικόνα 24: Ζεολιθοποιημένος ρυολιθικός ορίζοντας, Κοντακαϊίκα Σάμου. Μικροφωτογραφίες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια (24α/κλινοπιλόλιθος, 24γ/μορντενίτης) και λεπτές στυλπνές τομές (24β/μορντενίτης, 24δ/μορντενίτης & αργιλικά ορυκτά, 24ε/μορντενίτης & αργιλικά ορυκτά, 24στ/ζιρκόνιο).

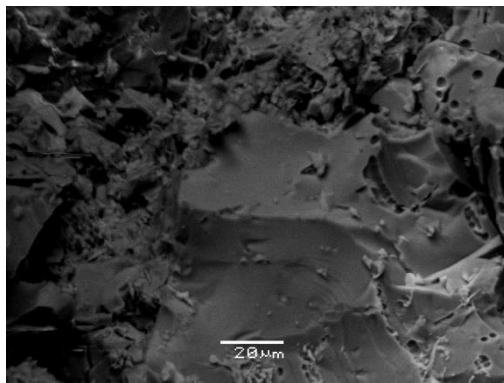
Πίνακας 10. Ημι-ποσοτικές σημειακές μικροαναλύσεις κόκκων SEM-EDS εικόνας 24

%	24δ	24ε	24στ
SiO ₂	53,0	79,3	32,6
Al ₂ O ₃	42,3	12,1	1,0
Na ₂ O	2,5	3,2	0,9
K ₂ O	-	1,7	0,4
CaO	-	3,3	-
MgO	1,2	0,5	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-
TiO ₂	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-
ZrO ₂	-	-	64,2

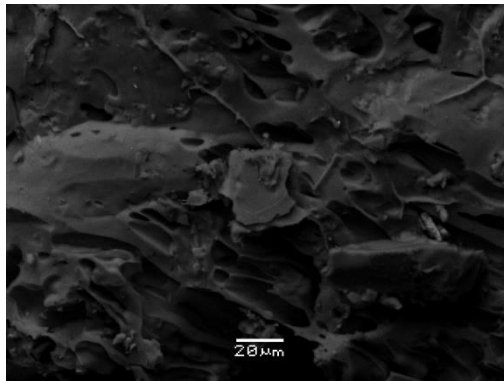
- Κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας



Εικόνα 25α



Εικόνα 25β



Εικόνα 25γ

Εικόνα 25: Κισσηρώδης τόφοςος Χίου, θέση Πυρολίγια. Μικροφωτογραφίες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια (25α-25γ).

Λεπτότητα – ειδική επιφάνεια

Το μέγεθος και η κατανομή των κόκκων μιας κονιοποιημένης φυσικής ποζολάνης επιδρά στην αντιδραστικότητα της αυξάνοντας το ποσοστό της μάζας της που θα αντιδράσει με την υδράσβεστο για τον σχηματισμό ένυδρων ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργλικών ενώσεων, ενώ διαμορφώνει και το πορώδες ενός σκληρυμένου μίγματος (K Al-Chaar et al., 2013). Ταυτόχρονα, η ειδική επιφάνεια ενός υλικού επιδρά στην απαίτηση του σε νερό για παραγωγή μίγματος δεδομένης συνοχής και εργασιμότητας. Για τα υλικά που επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα τσιμέντου είθισται η ειδική επιφάνεια να μετράται με την συσκευή/μέθοδο Blaine όπως είθισται και για τα κοινά τσιμέντα.

Η πυκνότητα και η ειδική επιφάνεια ενός υλικού είναι δύο σημαντικές φυσικές ιδιότητες που μπορούν μερικώς να συσχετισθούν καθώς η πυκνότητα ορίζεται ως η μάζα ανά μονάδα όγκου μιας ουσίας, ενώ η ειδική επιφάνεια είναι η επιφάνεια ανά μονάδα μάζας της ουσίας. Συχνά υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της πυκνότητας και της ειδικής επιφάνειας ενός υλικού, καθώς υλικά με υψηλότερη πυκνότητα τείνουν να έχουν χαμηλότερη ειδική επιφάνεια και αντίστροφα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όσο αυξάνεται η πυκνότητα ενός υλικού, τα άτομα ή τα μόριά του είναι πιο σφιχτά στοιβαγμένα μεταξύ τους, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει μικρότερη επιφάνεια που εκτίθεται ανά μονάδα μάζας. Από την άλλη πλευρά, καθώς μειώνεται η πυκνότητα ενός υλικού, τα άτομα ή τα μόριά του απέχουν περισσότερο μεταξύ τους, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει μεγαλύτερη επιφάνεια που εκτίθεται ανά μονάδα μάζας. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αυτή η συσχέτιση δεν ισχύει πάντα, καθώς υπάρχουν πολλοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ειδική επιφάνεια ενός υλικού εκτός από την πυκνότητά του. Για παράδειγμα, το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων που συνθέτουν ένα υλικό μπορεί επίσης να έχει σημαντικό αντίκτυπο στην ειδική επιφάνεια, όπως και η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του υλικού. Επομένως, ενώ μπορεί να υπάρχει μια γενική συσχέτιση μεταξύ της πυκνότητας και της ειδικής επιφάνειας ενός υλικού, είναι σημαντικό να αξιολογείται κάθε υλικό κατά περίπτωση για την πλήρη κατανόηση των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς του.

Πίνακας 11: Λεπτότητα & ειδική επιφάνεια

Τύπος πετρώματος	Pum.	Pt. p	Pl. p	Pt.tf K	Pt.tf P	Sz	Ch.tf
Διερχόμενο 90μm %	97.3	91.7	94.4	96.4	90.6	96.9	99
Διερχόμενο 35μm %	90.4	61.7	69.1	77.8	67.2	75.5	87
Διάμεσος d50μm %	13	25	20	15	20	17	10
Ειδική επιφάνεια Cm ² /gr	8170	5840	6930	9010	8870	2043	7600

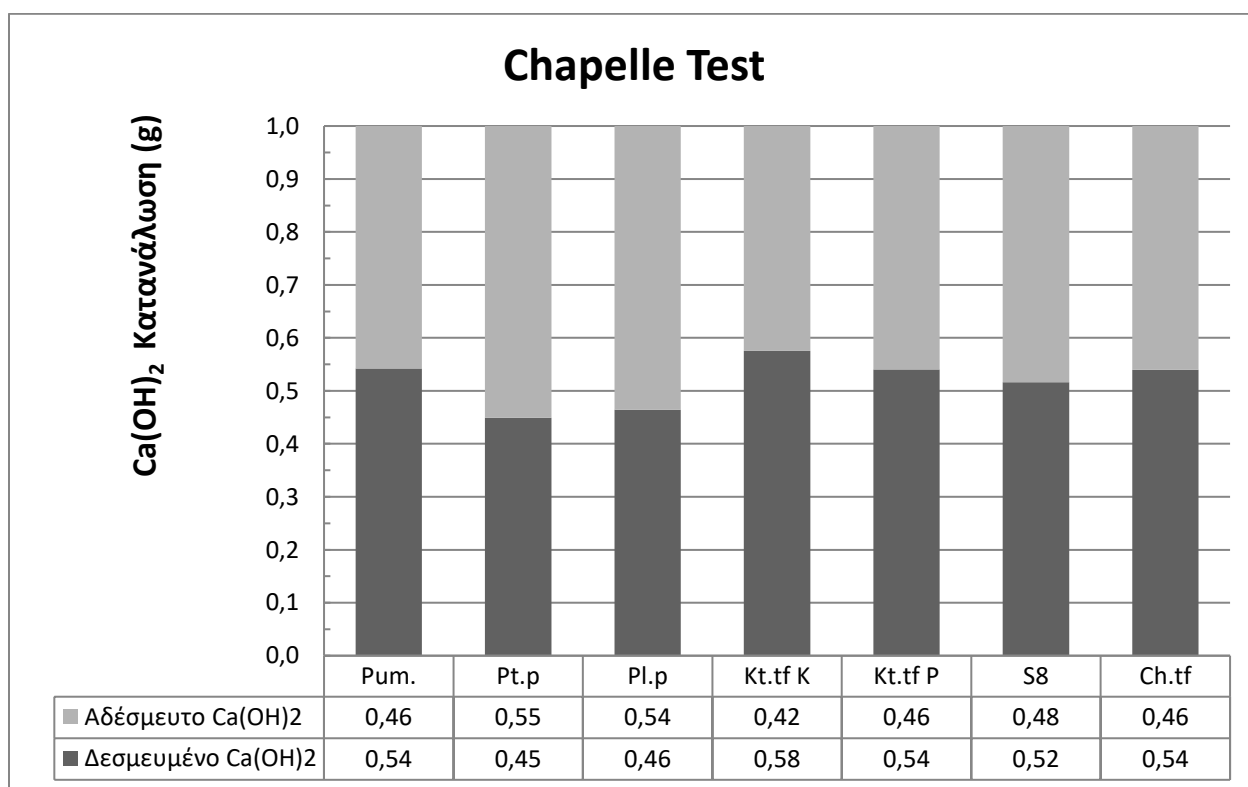
Ο χρόνος κονιοποίησης σημειώθηκε στα 2-3 λεπτά ανά παρτίδα αδρομερούς δείγματος μεγέθους έως 2 εκατοστών έως ότου το υλικό διέλθει το κόσκινο των 120 μm με χειροκίνητη και αυτόματη κοσκίνιση. Στην συνέχεια τα κονιοποιημένα δείγματα μετρήθηκαν με συσκευή laser για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους των κόκκων τους (πίνακας 11). Σημειώνεται ότι οι συνηθισμένες τιμές της ειδικής επιφάνειας του κοινού τσιμέντου Portland κυμαίνονται μεταξύ 2800 – 6000 cm²/g.

Δοκιμή ποζολανικότητας – Chapelle test

Η μέτρηση της ποζολανικότητας κατά Chapelle, βασίζεται στην κατά βάρος κατανάλωση πορτλανδίτη $[Ca(OH)_2]$ από το μελετώμενο ποζολανικό υλικό. Σε δεύτερο στάδιο επιχειρήθηκε η ταυτοποίηση των ορυκτών φάσεων (πίνακας 5, παράρτημα III) του ιζήματος που προέκυψε κατά το στάδιο διήθησης. Η χημική αντίδραση κατά την τιτλοδότηση του διαλύματος με HCL 0,1N είναι:

- $CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$
- $Ca(OH)_2 + 2 HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$

Μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο Chapelle κατά Ferraz et al., 2015, προέκυψε το παρακάτω γράφημα 1 κατανάλωσης - δέσμησης $Ca(OH)_2$ από τη φυσική ποζολάνη. Συγκριτική ταξινόμηση των αποτελεσμάτων φαίνεται στον πίνακα 15.



Γράφημα 1: Κατανάλωση – δέσμηση πορτλανδίτη $[Ca(OH)_2]$.

Συζήτηση

Ο χαρακτηρισμός ενός κοιτάσματος περιλαμβάνει την ποιοτική του αξιολόγηση και τον προσδιορισμό των αποθεμάτων. Η αξιολόγηση των κοιτασμάτων των φυσικών ποζολανών ηφαιστειακής προέλευσης ως πρόσθετα τσιμέντου είναι μια αρκετά απαιτητική διαδικασία λόγω της ορυκτολογικής και χημικής ανομοιογένειας τους. Θα ήταν επιθυμητό να βρεθούν αξιόπιστοι συσχετισμοί μεταξύ της ορυκτολογίας και του χημισμού της πρώτης ύλης σε σχέση με την κατανάλωση της υδρασβέστου κατά Chapelle. Οι αρχικές αναφορές για τα βιομηχανικά ορυκτά στα νησιά του Αιγαίου δεν έδωσαν μεγάλη έμφαση στη χρήση αυτών ως ποζολανικά πρόσθετα τσιμέντου λόγω της άφθονης πρώτης ύλης παραγωγής τσιμέντου στην ηπειρωτική χώρα σε περιοχές με πιο εύκολη πρόσβαση. Σήμερα, το φαινόμενο του θερμοκηπίου και της κλιματικής κρίσης είναι εντονότερο και απαιτείται η εξεύρεση εναλλακτικών πρώτων υλών τσιμέντου με ηπιότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα με στόχο την εκμηδένιση των εκπομπών CO₂ σε ολόκληρη την αλυσίδα παραγωγής τσιμέντου.

Η συζήτηση των αποτελεσμάτων προσεγγίζει διαφορετικές θεματικές ενότητες που επιδρούν στην αξιολόγηση του τελικού παραγόμενου προϊόντος. Σε αυτό το πλαίσιο επιχειρείται εκτίμηση των αποτελεσμάτων, σύγκριση και συσχετισμός του βαθμού ποζολανικότητας τους με δημοσιευμένα αποτελέσματα (Φραγκούλης 2016, πίνακες 12, 13, 14) και αξιολογείται η τροποποιημένη μέθοδος μέτρησης ποζολανικότητας Chapelle βάσει βιβλιογραφικών αναφορών. Η γεωλογική, ορυκτολογική και γεωχημική αποτίμηση αποτελούν τη βάση για περαιτέρω έρευνες για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του κάθε υλικού και τη χρήση του για να παραχθεί το φυσικό ποζολανικό τσιμέντο. Πετρολογικά, οι παρατηρήσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου του Πλειστοκαινικού και Πλειοκαινικού ρυολίθου συμφωνούν με τις εργασίες των Koukouzas 1994; 1998; Bachmann, 2010. Επιπλέον, οι αντίστοιχες παρατηρήσεις που αφορούν τους ηφαιστειακούς τόφφους Κεφάλου και Οροπεδίου της ν. Κώ συμφωνούν με την εργασία του Bachmann, 2010. Επισημαίνεται ότι ο μοναζιτης ανήκει στις σπάνιες γαίες.

Ειδικότερα, η αξιολόγηση της ποζολανικότητας του ωμού φυσικού υλικού πρέπει να λάβει υπόψη και να συμψηφίσει την ορυκτολογική αποτίμηση του ωμού υλικού με την ορυκτολογική αποτίμηση του ιζήματος κατά το στάδιο διήθησης της τροποποιημένης δοκιμής Chapelle, σε συνάρτηση με την κατανάλωση πορτλανδίτη κατά Chapelle. Στην ορυκτολογική αποτίμηση του ιζήματος (πίνακας 5) διακρίνονται ορυκτές φάσεις που δεν αντέδρασαν κατά το βρασμό στο διάλυμα με την υδράσβεστο όπως, μεταξύ άλλων αδρανών ορυκτών φάσεων, ένα μικρό ποσοστό άμορφης υέλου και τις ορυκτές φάσεις που σχηματίστηκαν ως προϊόντα ενυδάτωσης τα οποία δεν διαλυτοποιήθηκαν κατά το βρασμό του διαλύματος (ακτινοδιαγράμματα παραρτήματος III). Επομένως, οι ορυκτολογικές αποτιμήσεις στα ωμά υλικά και στο αντίστοιχο ίζημα Chapelle κάθε υλικού θα πρέπει να εφαρμόζονται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των δραστικών και μη δραστικών φάσεων για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων της ποζολανικής τους δράσης. Η διαδικασία αυτή θα μπορούσε να αποτελεί τα βήματα της μεθόδου αξιολόγησης της ποζολανικότητας μιας φυσικής ποζολάνης συσχετιζόμενα με τη μηχανική αντοχή τους σε ερευνητικό επίπεδο και σε εν συνεχεία σε παραγωγικό επίπεδο περιορίζοντας τη διαδικασία προσδιορισμού της μηχανική αντοχής τους με τις κλασσικές μεθόδους. Η εκτίμηση του δραστικού πυριτίου υπολογίσθηκε γραμμικά (από το πηλίκο του αθροίσματος των λόγων δραστικού/ολικού SiO₂ (0,735) των υπό σύγκριση δειγμάτων, αφαιρώντας τις ακραίες τιμές, πολλαπλασιαζόμενο με το SiO₂ των προς εξέταση δειγμάτων), με αποτέλεσμα να αποκτήσουμε μια θεωρητική τάξη

μεγέθους του περιεχόμενου δραστικού SiO₂ εφόσον έχει επιβεβαιωθεί θετική συσχέτιση μεταξύ ορυκτοχημικής σύστασης και δραστικότητας (Φραγκούλης, 2016) και βρέθηκε > 25%.

Πίνακας 12: Συγκριτικά αποτελέσματα κατανάλωσης πορτλανδίτη, δραστικού & εκτιμώμενου δραστικού SiO₂.

Περιγραφή δείγματος	Κωδικόςδ είγματος	Δρ. SiO ₂ %	SiO ₂ %	Chapelle Ca(OH) ₂ g / g ΠΟΖ.	Al ₂ O ₃ %	Alkalis% (Na+K)	Λόγος Δρ./Ολ. SiO ₂	Ε. ΔρSiO ₂
ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ								
Ηφαιστειακός τόφος Κεφάλου, ν. Κώς	Pt.tf-K	-	65,5	0,58	11,9	7,1	-	48,1
Ηφαιστειακός τόφος οροπεδίου, ν. Κώς	Pt.tf-P	-	73,2	0,54	13,2	7,6	-	53,8
Κισσηρώδης τόφος ν. Χίου	Ch.tf	-	72,4	0,54	16	7	-	53,2
Κίσσηρης ν. Γυαλί	Pum.	-	72	0,54	11,1	7,7	-	52,9
Ζεολιθοποιημένος ρυόλιθος, ν. Σάμος	Sz	-	73,3	0,52	11,3	4,7	-	53,9
Πλειστοκαινικός ρυόλιθος Κεφάλου, ν. Κώ	Pt. p	-	74,9	0,45	12,6	8,1	-	55,0
Πλειοκαινικός ρυόλιθος Κεφάλου, ν. Κω	Pl. p	-	73,1	0,46	12,8	8,1	-	53,7
ΦΡΑΓΚΟΥΛΗΣ 2016								
Περλίτης ν. Γυαλί	GYALI 1	59,2	69,2	0,68	11,1	6,8	0,86	-
Κίσσηρης ν. Σαντορίνη (Κολούμπο)	SANT	56,7	67,5	0,68	13,3	7,9	0,84	-
Γαλώδης τόφος παρουσία διατόμων, Ξυλοκερατιάς, ν. Μήλος	INXIL	36,2	57,8	0,68	12,5	3,1	0,63	-
Περλίτης ν. Μήλου	MIL 4	51,5	62,6	0,66	11,8	3,2	0,82	-
Περλίτης ν. Γυαλί	GYALI 2	54,4	65,6	0,64	11,1	6,4	0,83	-
Ζεολιθικός τόφος ν. Κιμώλου	ZKIM 1	39,4	59,5	0,45	13,2	4,7	0,66	-
Περλίτης ν. Γυαλί	GYALI 3	47,6	75,3	0,41	11,8	7,3	0,63	-

Οι συντελεστές συσχέτισης R² των παρακάτω μεγεθών (πίνακας 13, παράρτημα II) έχουν σημαντική απόκλιση μεταξύ τους. Σχετικά με τα προς εξέταση δείγματα, δεν προέκυψε σημαντικά θετική συσχέτιση (R² ~0,52-0,53 για n=7) μεταξύ ολικού, εκτιμώμενου δραστικού SiO₂ και κατανάλωσης Ca(OH)₂. Ο αντίστοιχος συντελεστής συσχέτισης των προς σύγκριση δειγμάτων με προέλευση από το ηφαιστειακό τόξο του Αιγαίου, είναι ακόμη χαμηλότερος, τείνοντας σε ασυσχέτιστα μεγέθη μεταξύ ολικού, δραστικού SiO₂ και κατανάλωσης Ca(OH)₂ (R² ~0,09-0,16 για n=7). Για το σύνολο των δειγμάτων του Φραγκούλη, 2016 στα οποία μετρήθηκε το δραστικό πυρίτιο και η κατανάλωση πορτλανδίτη, συμπεριλαμβάνοντας δείγματα από περιοχές εκτός ηφαιστειακού τόξου, από τη Μακεδονία και το εξωτερικό (Αυστραλία, Τουρκία), ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ δραστικού SiO₂ και Ca(OH)₂

βρέθηκε ικανοποιητικός ($R^2 \sim 0,71$ για $n=11$) σε αντίθεση με την αντίστοιχη συσχέτιση μεταξύ ολικού SiO_2 και κατανάλωσης $Ca(OH)_2$ ($R^2 \sim 0,22$ για $n=11$). Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζει ο συντελεστής συσχέτισης του λόγου δραστικού/ολικού SiO_2 με την κατανάλωση πορτλανδίτη σε όλα τα δείγματα του Φραγκούλη ($R^2 \sim 0,45$ για $n=11$), ο οποίος δεν επιβεβαιώνει τη γραμμική συσχέτιση μεταξύ ολικού και εκτιμώμενου δραστικού SiO_2 .

Πίνακας 13: Συσχέτιση SiO_2 και τροπο. μεθόδου Chapelle.

I. Test E. Δρ. SiO_2 – Chapelle (Θ.Σ.) $y = -34.516x + 70.842$ $R^2 = 0.52$	II. Test Ολικό SiO_2 – Chapelle (Θ.Σ.) $y = -47.151x + 96.508$ $R^2 = 0.53$
III. Test Δρ. SiO_2 – Chapelle (Δ.Φ.) $y = 29.88x + 31.358$ $R^2 = 0.16$	IV. Test Ολικό Δρ. SiO_2 – Chapelle (Δ.Φ.) $y = -15.566x + 74.697$ $R^2 = 0.09$
V. PhD Δρ. SiO_2 – Chapelle (Δ.Φ.) $y = 73.058x + 4.0726$ $R^2 = 0.71$	VI. PhD Ολικό SiO_2 – Chapelle (Δ.Φ.) $y = 34.479x + 43.949$ $R^2 = 0.22$
VII. PhD Λόγος Δρ. SiO_2 /Ολικό SiO_2 – Chapelle (Δ.Φ.) $y = 0.7241x + 0.3087$ $R^2 = 0.45$	
I. Εκτιμώμενο δραστικό SiO_2 – Chapelle (παρούσα εργασία) II. Ολικό SiO_2 – Chapelle (παρούσα εργασία) III. Δραστικό SiO_2 – Chapelle, συναφών δειγμάτων (Φραγκούλης, 2016) IV. Ολικό SiO_2 – Chapelle, συναφών δειγμάτων (Φραγκούλης, 2016) V. Δραστικό SiO_2 – Chapelle, σύνολο δειγμάτων (Φραγκούλης, 2016) VI. Ολικό SiO_2 – Chapelle, σύνολο δειγμάτων (Φραγκούλης, 2016) VII. Λόγος δραστικού – Chapelle, σύνολο δειγμάτων (Φραγκούλης, 2016)	

Επισημαίνεται, ότι οι μετρήσεις ποζολανικότητας (κατανάλωσης υδρασβέστου κατά Chapelle) των δειγμάτων θεωρούνται υποεκτιμημένες λόγω της ενανθράκωσης της υδρασβέστου που δημιουργήσε δυσμενή συνθήκες μέτρησης, όπως επισημάνθηκε στην ορυκτολογική αποτίμηση. Επομένως τα δείγματα φέρονται να έχουν πιο έντονη ποζολανική δράση από αυτή που μετρήθηκε και το εν λόγω συστηματικό σφάλμα πρέπει να ληφθεί υπόψη για την τελική τους αξιολόγηση. Στον παρακάτω πίνακα 13α, συνοψίζονται τα κρίσιμα στοιχεία που προέκυψαν από την χημική ανάλυση σχετικά και τις επιδόσεις ενός κοινού τσιμέντου και η κατανάλωση υδρασβέστου ή εκτιμώμενο δραστικό πυρίτιο (EAS) κάθε γεωλογικού σχηματισμού.

Πίνακας 13α: Σύγκριση SiO_2 , Alkalis, Al_2O_3 & EAS.

%	Pum	Pt.tf P	Pt.tf P	Pt.p	Pl.p	Sz	Ch.tf
SiO_2	72.0	73.2	65.5	74.9	73.1	73.3	71.9
Alkalis	7.7	7.6	7.1	8.1	8.1	4.7	6.7
Al_2O_3	11.1	13.2	11.9	12.6	12.8	11.3	13.4
EAS	54.0	54.0	58.0	45.0	46.0	52.0	54.0

Όσον αφορά την εκτιμώμενη θλιπτική αντοχή (πίνακας 14), έγινε ομαδοποίηση των δειγμάτων σύμφωνα με την συνάφεια της γεωλογικής προέλευσης βάσει της περιγραφής τους, και με απλοποιημένες αναγωγές ερμηνεύσαμε τα αποτελέσματα. Η αναγωγή για κάθε πέτρωμα έγινε πολλαπλασιάζοντας το εκτιμώμενο δραστικό SiO₂ με το μέσο όρο της θλιπτικής αντοχής συναφών δειγμάτων δια του περιεχόμενου δραστικού SiO₂ ($E.SiO_{2(test)} * CS_{av\Delta\Phi} / SiO_{2(\Delta\Phi)}$). Ο προσδιορισμός της θλιπτικής αντοχής κατά τα πρότυπα απαιτεί την παρασκευή δοκιμών στα οποία θα εφαρμοστεί δύναμη έως θραύσης. Ένας από τους στόχους της εργασίας είναι η πρόβλεψη της θλιπτικής αντοχής δίχως την παραπάνω αρκετά ενεργοβόρα και χρονοβόρα διαδικασία, μέσω της τροποποιημένης υγροχημικής μεθόδου Charpelle. Οι περλίτες έδειξαν τα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα σε σχέση με τα υπό σύγκριση δείγματα και το εκτιμώμενο δραστικό πυρίτιο όπως προέκυψε από την τροποποιημένη δοκιμή Charpelle μας προϋποθέτει για αξιολογικές μηχανικές αντοχές.

Πίνακας 14: Ειδική επιφάνεια και θλιπτική αντοχή (ομαδοποιημένα κατά γεωλογική περιγραφή).

Περιγραφή δείγματος	Κωδ.	Ε.Δρ. SiO ₂ %	Δρ. SiO ₂ %	Blaine Cm ² /gr	1 ημ Mpa	2 ημ Mpa	7 ημ Mpa	28 ημ Mpa
Ηφαιστειακός τόφφος Κεφάλου, ν Κώς	Pt.tf-K	48.1	-	9010	15.9	28.7	47.4	64.7
Ηφαιστειακός τόφφος οροπεδίου, ν. Κώς	Pt.tf-P	53.8	-	8870	17.8	32.1	53.1	72.4
Κίσσηρης ν. Γυαλί	Pum.	52.9	-	8170	17.5	31.6	52.2	71.2
20% (w/w) Γαλώδης τόφφος Ξυλοκερατιάς (παρουσία διατόμων) ν. Μήλου	INXIL	-	36.2	3950	12.0	21.6	35.7	48.7
Πλειστοκαινικός ρυόλιθος Κεφάλου, ν. Κώ	Pt. p	55	-	5840	10.5	20.6	34.5	49.3
Πλειοκαινικός ρυόλιθος Κεφάλου, ν. Κω	Pl. p	53.7	-	6930	10.3	20.1	33.7	48.1
20% (w/w) Περλίτης ν. Γυαλί	GYALI 1	-	55	3770	10.5	20.6	34.5	49.3
20% (w/w) Περλίτης ν. Γυαλί	GYALI 2			3900				
20% (w/w) Περλίτης ν. Μήλου	MIL 4			5960				
Ζεολιθοποιημένος ρυόλιθος, ν. Σάμος	Sz	53.9	-	2043	16.0	28.3	47.2	66.2
20% (w/w) Ζεολιθικός τόφφος ν. Κιμώλου	ZKIM 1	-	39.4	9310	11.7	20.7	34.5	48.4
Κισσηρώδης τόφφος ν. Χίου	Ch.tf	53.2	-	7600	13.0	20.8	32.8	42.2
20% (w/w) Κίσσηρης ν. Σαντορίνη (Κολούμπο)	SANT	-	56.7	4250	13.9	22.2	35.0	45.0

Πίνακας 15. Συγκριτική ταξινόμηση κατανάλωσης πορτλανδίτη Chapelle.

Μελέτες/κατανάλωση Ca(OH) ₂ /gr	0,45 – 0,46	0,52 – 0,58	0,64 – 0,68
Παρούσα εργασία	Pt. p, Pl. p	Pt.tf-K, Pt.tf-P, Ch.tf, Pum, Sz	-
Φραγκούλης, 2016	ZKIM1	-	GYALI 1, SANT, INXIL, MIL4, GYALI 2

Καθώς η κατανάλωση πορτλανδίτη του δείγματος ZKIM1 βρέθηκε στα 0,45g/gCa(OH)₂ με θλιπτική αντοχή στα 48,4 Μρα στις 28 ημέρες και του δείγματος GYALI 2 στα 0.64g/ gCa(OH)₂ με θλιπτική αντοχή στα 49,3 Μρα αντίστοιχα, οι τελικές τιμές θλιπτικής αντοχής των μελετώμενων δειγμάτων θεωρητικά κυμαίνονται σε αυτά τα επίπεδα όπως εξάγεται από τους πίνακες 13, 14, & 15. Σημειώνεται ότι τα ποσοστά υποκατάστασης του κλίνερ από φυσική ποζολάνη στην υπό σύγκριση εργασία κυμάνθηκαν στα 15-20%.

Σχετικά με την καταλληλότητα των μελετώμενων δειγμάτων σε σχέση με τις ευρέως χρησιμοποιούμενες προδιαγραφές (πίνακας 16, παράρτημα Ι) προκύπτουν τα εξής:

- ✚ Καταλληλότητα βάσει κατανάλωσης πορτλανδίτη [Ca(OH)₂]: Ηφαιστειακός τόφος Κεφάλου > Κίσηρης, Ηφαιστειακός τόφος Οροπεδίου, Κισσηρώδης τόφος > Ζεολιθοποιημένος ορίζοντας > Πλειοκαινικός ρυόλιθος > Πλειστοκαινικός ρυόλιθος.
- ✚ Καταλληλότητα βάσει εκτιμώμενου δραστικού πυριτίου, προδιαγραφή EN 197-1, πρότυπη δοκιμή EN 196-5 > 25%: Πλειστοκαινικός ρυόλιθος > Ζεολιθοποιημένος ορίζοντας > Ηφαιστειακός τόφος Οροπεδίου > Πλειοκαινικός ρυόλιθος > Κισσηρώδης τόφος > Κίσηρη > Ηφαιστειακός τόφος κεφάλου.
- ✚ Καταλληλότητα βάσει αθροίσματος SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ κατά ASTM C618 ≥ 70%: Κισσηρώδης τόφος > Πλειστοκαινικός ρυόλιθος > Ηφαιστειακός τόφος Οροπεδίου > Πλειοκαινικός ρυόλιθος > Ζεολιθοποιημένος ορίζοντας > Κίσηρη > Ηφαιστειακός τόφος Κεφάλου.
- ✚ Καταλληλότητα βάσει απώλειας πύρωσης κατά ASTM C618 ≤ 10% & EN 197-1 ≤ 5%: Πλειοκαινικός ρυόλιθος > Ηφαιστειακός τόφος Οροπεδίου > Πλειστοκαινικός ρυόλιθος > Κισσηρώδης τόφος (ΑΧ) > Κισσηρώδης τόφος (Ρ) > Κίσηρης > Κισσηρώδης τόφος (Κ) > Ζεολιθοποιημένος ορίζοντας > Κισσηρώδης τόφος (SP) > Ηφαιστειακός τόφος Κεφάλου.
- ✚ Καταλληλότητα βάσει αθροίσματος αλκαλίων κατά ASTM C618 ≤ 1,5% διαθέσιμα αλκάλια: Ζεολιθοποιημένος ορίζοντας > Κισσηρώδης τόφος > Ηφαιστειακός τόφος Κεφάλου > Ηφαιστειακός τόφος Οροπεδίου > Κίσηρης > Πλειστοκαινικός ρυόλιθος, Πλειοκαινικός ρυόλιθος. Επισημαίνεται ότι το άθροισμα των αλκαλίων της χημικής ανάλυσης δεν παραπέμπει απευθείας στα διαθέσιμα αλκάλια που συμμετέχουν στην αλκαλοπυριτική αντίδραση και η παραπάνω ποσοτικοποιημένη κατάταξη μέσω της χημικής ανάλυσης είναι ενδεικτική, καθώς τα αλκάλια των φυσικών ποζολανών είναι λιγότερο διαλυτά εφόσον βρίσκονται σε υελώδη φάση εν αντιθέσει με τα αλκάλια που βρίσκονται σε κρυσταλλικές φάσεις και διατίθενται

στην αλκαλο-πυριτική αντίδραση μεταξύ τσιμέντου και αδρανών υλικών σύμφωνα με τα πρότυπα EN 196-21 και ASTM C277.

Πίνακας 16: Απαιτήσεις φυσικοχημικών και μηχανικών χαρακτηριστικών φυσικών ποζολανών κατά ASTM C618 & EN 197-1.

Παράμετροι/Πρόδιαγραφές	ASTM C618	EN 197-1
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ %	≥ 70	Not specified (-)
SO ₃ , %	≤ 4.0	≤ 3.5-4.0
Chloride content, %	-	≤ 0.1
Moisture content %	≤ 3.0	-
Loss on ignition, %	≤ 10.0	≤ 5.0
Insoluble residue, %	-	≤ 5.0
A mt. retained when wet-sieved on 45 μm (No 325) sieve %	≤ 34	-
Early strength, 2-days	-	≥ 10.0 (Mpa)
Strength activity index, 7-day, % of control	≥ 75	≥ 16 (Mpa/32.5N)
Strength activity index, 28-day, % of control	≥ 75	32.5-52.5, 42.5-62.5, ≥ 52.5 (Mpa)
Pozzolanicity	Strength activity Index	Satisfies the test EN 196-5(CEM IV/When the concentration of calcium hydroxide in the solution is lower than the saturation concentration)
Reactive silicon, % by mass	-	≤ 25.0
Water requirement, % of control	≤ 115	-
Soundness: autoclave expansion or contraction %	≤ 0.8	≤ 10 (mm)
Density, variation from average, %	≤ 5.0	-
Percent retained on 45 μm sieve, variation (percentage points from average)	≤ 5.0	-
Available alkalis, %	≤ 1.5	-
Initial setting time	-	≥ 75, 60, 45 (min)

Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα εξής:

- Το εμβαδό αναθόλωσης (PXRD) στα ιζήματα κατά Chapelle και οι τιμές κατανάλωσης υδρασβέστου κατά Chapelle (τιτλοδότηση), καταδικνεύουν την ικανοποιητική ποζολανική δράση των δειγμάτων.
- Αν και η στατιστική ερμηνεία των συσχετίσεων ποικίλει, όλα τα υπό εξέταση πετρώματα φέρονται να ικανοποιούν τη βασική αρχή της προδιαγραφής EN 197 1-2 και την ερευνητική υπόθεση της παρούσας εργασίας για περιεχόμενο ποσοστό δραστικού $\text{SiO}_2 > 25\%$, διότι υπό σύγκριση δείγμα (ZKIM 1) με το χαμηλότερο δραστικό SiO_2 (37,6%) βρέθηκε να καταναλώνει 0,45g πορτλανδίτη ενώ ταυτόχρονα δεν προέκυψαν σημαντικές ορυκτοχημικές διαφορές με τα προς εξέταση δείγματα ανά κατηγορία πετρώματος. Αντιθέτως, το υπό σύγκριση δείγμα (GYALI 3) με τη χαμηλότερη κατανάλωση πορτλανδίτη 0,41g βρέθηκε να έχει 47,6% δραστικό SiO_2 . Τα υπό μελέτη δείγματα ταξινομούνται σε ενδιάμεση περιοχή δραστικότητας/κατανάλωσης πορτλανδίτη σε σχέση με τα υπό σύγκριση δείγματα τα οποία επέδειξαν ικανοποιητική μηχανική - θλιπτική αντοχή (πίνακας 15). Επιπλέον, ο σχηματισμός προϊόντων ενυδάτωσης στο ίζημα κατά τη διαδικασία Chapelle και η ικανοποιητική δέσμευση του πορτλανδίτη στο τελικό στάδιο της μέτρησης ενισχύουν το παραπάνω συμπέρασμα.
- Οι περλίτες (πλειστοκαινικός και πλειοκαινικός ρυόλιθος) της Κεφάλου της Κω, δείχνουν ορυκτοχημική ομοιογένεια τηρώντας τα κριτήρια των προδιαγραφών που μετρήθηκαν, ως συνέπεια σε πιθανή χρήση τους, να διευκολύνεται η πρόβλεψη των χαρακτηριστικών ενός παραγόμενου ποζολανικού τσιμέντου έναντι των άλλων μελετώμενων υλικών. Επιπλέον, λόγω της χαμηλής απώλειας πύρωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ανάντη είτε κατάντη της διαδικασίας παραγωγής ποζολανικού τσιμέντου και σκυροδέματος. Η ορυκτολογική τους και χημική τους ομοιογένεια με φαινομενικά σταθερούς λόγους φάσεων SiO_2 , δραστικού SiO_2 , αργλικών, αστρίων και Κ-αστρίων αναμένεται να προσδίδει ικανό διάστημα εμπιστοσύνης στην πρόβλεψη της θλιπτικής τους αντοχής. Επιπλέον, έχουν αρκετά μεγάλη γεωγραφική εξάπλωση ενώ η πρόσβαση στο δόμο Ζηνί, όπου παλαιότερα λειτουργούσε ως ανοιχτό ορυχείο εξόρυξης περλίτη, παραμένει χαραγμένη.
- Η απώλεια πύρωσης των ηφαιστειακών τόφφων Οροπεδίου, Κω βρέθηκε ικανοποιητική εν αντιθέσει με την απώλεια πύρωσης των ηφαιστειακών τόφφων Κεφάλου (8,1%) και των κισσηρωδών τόφφων της Χίου κατά θέσεις βρέθηκε αρκετά υψηλή (6,8-8%), γεγονός που δείχνει την ορυκτολογική ανομοιογένεια αυτών σχηματισμών.
- Οι υπό μελέτη ηφαιστειακοί τόφφοι σε σχέση με τον υπό σύγκριση υαλώδη τόφφο Ξυλοκερατιάς ν. Μήλου ο οποίος περιέχει και ενδιαστρώσεις διατομιτών που ενισχύουν τη δραστικότητα, θεωρητικά υπερτερούν στην εκτίμηση της θλιπτικής αντοχής. Στην πράξη, το υψηλό blaine που τους χαρακτηρίζει θα αυξήσει την απαίτηση σε νερό, επομένως σε ενδεχόμενη παραγωγή ποζολανικής τσιμεντοκονίας ο υψηλός λόγος νερού/κοινού τσιμέντου

για δεδομένη εργασιμότητα αναμένεται να μειώσει την μηχανική αντοχή του μίγματος, ειδικότερα σε πρώιμες ηλικίες. Διαφορετικά, πρέπει να αλεστούν σε μεγαλύτερα μεγέθη κόκκων ώστε να εξισορροπεί η ειδική τους επιφάνεια και η συνεπακόλουθη απαίτηση σε νερό.

- Ο ζεολιθοποιημένος (μορντενίτης & κλινοπτινόλιθος) ρυόλιθος της Σάμου, είναι ανταγωνιστικός έναντι του ζεολιθικού τόφφου της Κιμώλου καθώς πειραματικά κατανάλωσε περισσότερο πορτλανδίτη (+0,7γρ) έχοντας συγκριτικά πολύ μικρή τιμή ειδικής επιφάνειας (blaine) ενώ θεωρητικά υπερτερεί στο εκτιμώμενο δραστικό SiO₂ και την θλιπτική αντοχή.
- Ο κισσηρώδης τόφφος Χίου, κατανάλωσε σημαντικά μικρότερη ποσότητα πορτλανδίτη (-0,14γρ) σε σχέση με την κίσσηρη από το Κολούμπο, ενώ δεν μπορεί να συγκριθεί άμεσα με κάποιο εκ των υπό σύγκριση δείγματα βάσει γεωλογικής περιγραφής και συνάφειας. Τα πειραματικά δεδομένα και οι θεωρητικές εκτιμώμενες τιμές τον κατατάσσουν στην ποζολανική οικογένεια μεταξύ των περλιτών και των ηφαιστειακών τόφφων.
- Η κίσσηρη από τη νήσο Γυαλί επέδειξε μέση προς υψηλή δραστικότητα κατά Chapelle (0,54γρ), η θλιπτική αντοχή της εκτιμήθηκε υψηλή και με απώλεια πύρωσης (5,2%) αξιολογείται ως ποζολανικό πρόσθετο υποκατάστατο του κλίνκερ.
- Τα δείγματα με οριακό (~ 5%) ή και υψηλότερο ποσοστό απώλειας πύρωσης βάσει EN 197-1, δεν απορρίπτονται, τουναντίον μπορούν να μελετηθούν για τη χρήση τους ως πρόσθετο κοινού τσιμέντου μόνο κατάντη της διαδικασίας παραγωγής τσιμέντου με κατάλληλη μηχανική επεξεργασία, χωρίς έψηση/πύρωση, κι επομένως μπορούν αν συμβάλουν στην παραγωγή ποζολανικού σκυροδέματος συμβάλλοντας στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Επιπλέον, η απώλεια πύρωσης του πλειοστοκαινικού και πλειοκαινικού ρυόλιθου και του ηφαιστειακού τόφφου οροπεδίου βρέθηκε ικανοποιητική ενώ οριακά υψηλότερη βρέθηκε για την ελαφρόπετρα (5,2%). Σε αντίθεση η απώλεια πύρωσης του ηφαιστειακού τόφφου Κεφάλου βρέθηκε αρκετά υψηλή (8,1%) γεγονός που δείχνει την ανομοιογένεια των ηφαιστειακών τόφφων.
- Πλην του ζεολιθικού ορίζοντα με άθροισμα αλκαλίων 4,7% και μικρότερη από την συνήθη ειδική επιφάνεια του κοινού τσιμέντου, το άθροισμα των αλκαλίων των υπόλοιπων ποζολανικών υλικών κυμαίνεται από 7-8,1%. Το υψηλό ποσοστό των αλκαλίων ενδέχεται να έχει δυσμενή επίδραση στις ρεολογικές συνθήκες όπου σε συνδυασμό με την υψηλή ειδική τους επιφάνεια >> κοινού τσιμέντου αναμένεται να δημιουργήσουν αυξημένη ζήτηση νερού για δεδομένη εργασιμότητα. Επιπλέον, μέρος του ποσοστού αυτού αναμένεται να ενισχύσει την ανεπιθύμητη αλκαλο-πυριτική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μεταξύ τσιμεντόπαστας και αδρανών υλικών.
- Οι συσχετισμοί που επιχειρήθηκαν δεν έδειξαν σαφή γραμμικότητα. Αυτό δείχνει την πολυπλοκότητα της φύσης μιας φυσικής ποζολάνης ηφαιστειακής προέλευσης και την ανάγκη διεξοδικότερης μελέτης των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους, εστιάζοντας στην ταχύτητα παραγωγής και τη δομή των προϊόντων ενυδάτωσης τους.

Προτάσεις

Οι προτάσεις για την συνέχεια της έρευνας που προέκυψαν από την παρούσα εργασία είναι:

- Παρασκευή δοκιμών μέτρησης μηχανικής αντοχής για τα μελετώμενα δείγματα με σκοπό την αυτούσια αξιολόγηση τους και την επιβεβαίωση των συσχετισμών.
- Μελέτη της ταχύτητας ενυδάτωσης και της δομής των C-S-H φάσεων που σχηματίζονται σε πραγματικό χρόνο με τις κατάλληλες τεχνικές με σκοπό την αποσαφήνιση δυσανάλογων αποτελεσμάτων που έχουν καταγραφεί από πολλούς ερευνητές.
- Μέτρηση του συστηματικού σφάλματος από την παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου μέσω τεχνικής PXRD.
- Μοντελοποίηση ποζολανικού δείκτη συναρτήσει των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών των πρώτων υλών, του ιζήματος Charpelle με τη μέθοδο PXRD, και της κατανάλωσης προτλανδίτη.
- Ταξινόμηση των ωμών υλικών σε ποζολανικές οικογένειες βάσει εναλλακτικών τεχνικών μέτρησης ποζολανικότητας σύμφωνα με την παραγωγή των προϊόντων ενυδάτωσης τους.
- Συνδυαστική χρήση φυσικών ποζολανών σε ένα σύστημα φυσικής ποζολάνης 1 – φυσικής ποζολάνης 2 – κλίνκερ κοινού τσιμέντου – νερό – γύψος, για την περαιτέρω μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Σε αυτά τα συστήματα κάλλιστα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και 1 μέρος τεχνητής ποζολάνης.
- Η ευρεία χρήση φυσικών ποζολανών για την παραγωγή ποζολανικού τσιμέντου συνίσταται από τον συγγραφέα για την παραγωγή προκατασκευασμένων στοιχείων, διότι ο έλεγχος της παραγωγής και της εργασιμότητας ενός ποζολανικού σκυροδέματος για σκυροδετούμενα στοιχεία κοντά στη μονάδα παραγωγής σκυροδέματος είναι ελεγχόμενος όσον αφορά την απόσταση και το χρόνο σκυροδέτησης, την επίδραση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος και την συνεπακόλουθη συντήρηση του σκυροδετούμενου στοιχείου. Προκατασκευασμένα στοιχεία αυξημένης ανθεκτικότητας που θα μπορούσαν να παραχθούν με τη χρήση φυσικών ποζολανών ως πρόσθετο τσιμέντου είναι φρεάτια, αποστάτες που τοποθετούνται σε αφανή εργασίες.
- Σε επίπεδο σκυροδέτησης επί τόπου του έργου, ποζολανικό σκυρόδεμα με φυσικές ποζολάνες θα μπορούσαν εύλογα να επιλεγθούν για τον εγκιβωτισμό καλωδίων ισχύος στις ηλεκτρικές διασυνδέσεις καθώς επιδεικνύουν υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα για την εκτόνωση της θερμότητας που απαιτείται από τη διέλευση του ρεύματος σύμφωνα με τις ισχύουσες τεχνικές προδιαγραφές και σε έργα υποδομής ως mass concrete λόγω της χαμηλής θερμότητας ενυδάτωσης καθώς και σε τούνελ λόγω της υψηλότερης θερμικής αντίστασης σε σχέση με το κοινό τσιμέντο.
- Στα πλαίσια της αιφόρου ανάπτυξης προτείνεται η ταυτόχρονη φυσικών και τεχνητών ποζολανών όπου δεν απαιτείται πύρωσης τους για την παραγωγή ποζολανικών τσιμέντων υψηλής ανθεκτικότητας.

Βιβλιογραφία

1. Alizadeh, R.; Beaudoin, J.; Raki, L. C–S–H (I)—a nanostructural model for the removal of water from hydrated cement paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (2), 670-672.
2. Altherr, R.; Henjes-Kunst, F.; Matthews, A.; Friedrichsen, H.; Hansen, T. O-Sr isotopic variations in Miocene granitoids from the Aegean: evidence for an origin by combined assimilation and fractional crystallization. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1988, 100, 528-541.
3. Alujas, A.; Fernández, R.; Quintana, R.; Scrivener, L.; Martirena, F. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, 2015, 108, 94-101.
4. Bachmann, O.; Schoene, B.; Schnyder, C.; Spikings, R. The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and U/Pb dating of young rhyolites in the Kos-Nisyros volcanic complex, Eastern Aegean Arc, Greece: Age discordance due to excess ^{40}Ar in biotite. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(8).
5. Belaidi, E.; Azzouz, L.; Kadri, E.; Kenai, S. Effect of natural pozzolana and marble powder on the properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 2012, 31, 251-257.
6. Bellon, H.; Jarrige, J. L'activité magmatique néogène et quaternaire dans l'île de Kos (Grèce). *Données radiochronologiques*, 1979.
7. Besenecker, H.; Durr, S.; Herget, G.; Kauffmann, G.; Ludtke, G.; Roth, W.; Tietze, K.; Yannetakis, C.; Papachryssanthou, A., (1971). Geological map of Greece. Chios sheet (Northern part), Scale 1:50.000. Institute of Geological and Mining Research, Greece.
8. Besenecker, H.; Durr, S.; Herget, G.; Kauffmann, G.; Ludtke, G.; Roth, W.; Tietze, K.; Yannetakis, C.; Papachryssanthou, A., (1971). Geological map of Greece. Chios sheet (Southern part), Scale 1:50.000. Institute of Geological and Mining Research, Greece.
9. Bigazzi, G.; Radi, G.. Datazione con le tracce di fissione per l'identificazione della provenienza dei manufatti di ossidiana. *Rivista di Scienze Preistoriche Firenze*, 1981, 36(1-2), 223-250.
10. Binici, H.; Temiz, H.; Köse, M.M. The effect of fineness on the properties of the blended cements incorporating ground granulated blast furnace slag and ground basaltic pumice. *Construction and Building Materials*, 2007, 21(5), 1122-1128.
11. Cavdar, A.; Yetgin, Ş. Availability of tuffs from northeast of Turkey as natural pozzolan on cement, some chemical and mechanical relationships. *Construction and Building Materials*, 2007, 21(12), 2066-2071.

12. Chapelle, J. Sulpho-calcic attack of slags and pozzolans. Edition C ; Revue des Matériaux de Construction et de Travaux Publics., Chaux, ciment, plâtre, agglomérés, (in French), 1958, 511 : 87-100, 512 : 136-151, 513 : 159-170, 514-515 : 193-201, 516 : 231–242.
13. Cobîrzan, N.; Balog, A.; Moşonyi, E. Investigation of the natural pozzolans for usage in cement industry. *Procedia Technology*, 2015,19, 506-511.
14. Kocaba, V.; Gallucci, E.; Scrivener, L. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(3), 511-525.
15. Δάβη, Ε.; Γκαρίτζος, Ε. Ισοτοπική σύσταση και προέλευση του νερού των περλιτών της νήσου Κω. Ι.Γ.Μ.Ε. Ορυκτός Πλούτος, 1990.
16. Dalabakis, P. Une des plus puissantes éruptions phréatomagmatiques dans la Méditerranée orientale : l'ignimbrite de Kos (Grèce). *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 1986, 303(6), 505-508.
17. Dalabakis, P.; Vougioukalakis, G. The Kefalos Tuff Ring (W. Kos): depositional mechanisms, vent position and model of the evolution of the eruptive activity. *Bull. Geol. Soc., Greece*, 1993, 28(2), 259-273.
18. Davraz, N.; Gunduz, L. Engineering properties of amorphous silica as a new natural pozzolan for use in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2005,35(7), 1251-1261.
19. Dedeloudis, C.; Zervaki, M.; Sideris, K.; Juenger, M.; Alderete, N.; Kamali-Bernard, S.; Snellings, R. Natural pozzolans. Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 238-SCM, Working Group 4, 2018,181-231.
20. Di Paola, M. Volcanology and petrology of Nisyros island. *Bulletin Volcanologique, Dodecanese, Greece*, 1974, 38, 944-987.
21. Druitt, H.; Mellors, A.; Pyle, M.; Sparks, J. Explosive volcanism on Santorini, Greece. *Geological magazine*, 1989, 126(2), 95-126.
22. Donatello, S.; Tyrer, M.; Cheeseman, R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(2), 121-127.
23. Efstathiadis, E. Ancient Greek concrete aged 3000 years, Technical Report. Institute for Research of Public Works, Greek Ministry of Public Works and Infrastructure, Greece, 1978.
24. Efstathiadis, E. Ancient Greek technology of building materials and its use in infrastructure. *Technical Chronicles, Bulletin of the Greek Technical Chamber - Department of Scientific Editions, Athens, Greece*, May – June 2004, vol 3.
25. Elzea, M.; Odom, E.; Miles, J. Distinguishing well-ordered opal-CT and Opal-C from high temperature cristobalite by X-ray diffraction. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 286(1), 107-116.

26. Encyclopædia Britannica. Available online: <http://www.britannica.com/technology/pozzolana>. (accessed on 28 October 2023).
27. Erdem, K.; Meral, A.; Tokyay, M.; Erdoğan, Y. Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements. *Cement and Concrete Composites*, 2007, 29(1), 13-21.
28. Erdoğan, T.; Sağlık, Ü. Early-age activation of cement pastes and mortars containing ground perlite as a pozzolan. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 38, 29-39.
29. Evans, K. The history, challenges, and new developments in the management and use of bauxite residue. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2016, 2(4), 316-331.
30. Ferraz, E.; Andrejkovicova, S.; Hajjaji, W.; Velosa, L.; Silva, S.; Rocha, F. Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: a direct methodology. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 2015, 12(3), 289-298.
31. Fitos, M.; Badogiannis, G.; Tsvilis, G.; Perraki, M. Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin. *Applied Clay Science*, 2015, 116, 182-192.
32. Φραγκούλης, Δ.; Τέας, Χ.; Παπαγεωργίου, Δ.; Χανιωτάκης, Ε. Πρακτικά 1ου Πανελληνίου Συνεδρίου για την Αξιοποίηση των Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, ΕΒΙΠΑΡ, Θεσσαλονίκη, 24-26 Νοεμβρίου 2005.
33. Φραγκούλης, Δ. Μελέτη ποζολανικών υλικών βιογενούς και ηφαιστειακής προελεύσεως. Παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη αντοχών στο τσιμέντο. Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΕΚΠΑ), 2016.
34. Fratini, N. Research of hydrolysis lime in cement pastes. Note II. Proposal test for the chemical evaluate of pozzolanic cement. *Annali di Chimica*, 1950, 40, 461– 469.
35. Gautam, M.; Agrawal, M. Phytoremediation of metals using vetiver (*Chrysopogon zizanioides* (L.) Roberty) grown under different levels of red mud in sludge amended soil. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 182, 218-227.
36. Ghalehnovi, M.; Roshan, N.; Hakak, E.; Shamsabadi, A.; De Brito, J. Effect of red mud (bauxite residue) as cement replacement on the properties of self-compacting concrete incorporating various fillers. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 240, 118213.
37. Graetsch, H.; Flörke, W. X-ray powder diffraction patterns and phase relationship of tridymite modifications. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 1991, 195(1-4), 31-48.
38. Hammond, P.; Jones, I. Sustainability criteria for energy resources and technologies. *Handbook of Sustainable Energy*, 2011, 21-46.

39. Helvacı, C.; Ersoy, Y.; Sözbilir, H.; Erkül, F.; Sümer, Ö.; Uzel, B. Geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of Miocene volcanic rocks from the Karaburun Peninsula: Implications for amphibole-bearing lithospheric mantle source, Western Anatolia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2009, 185(3), 181-202.
40. Hilt, H., Davidson, T. Isolation and Investigation of a Lime Montmorillonite. *Bulletin*, 1961, 262, 20-32.
41. Hossain, A. Blended cement using volcanic ash and pumice. *Cement and Concrete research*, 2003, 33(10), 1601-1605.
42. Hossain, A. Chloride induced corrosion of reinforcement in volcanic ash and pumice based blended concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2005a, 27(3), 381-390.
43. Hossain, A. Volcanic ash and pumice as cement additives: pozzolanic, alkali-silica reaction and autoclave expansion characteristics. *Cement and Concrete Research*, 2005b, 35(6), 1141-1144.
44. Hossain, A. High strength blended cement concrete incorporating volcanic ash: Performance at high temperatures. *Cement and Concrete Composites*, 2006, 28(6), 535-545.
45. Hossain, A.; Ahmed, S.; Lachemi, M. Lightweight concrete incorporating pumice based blended cement and aggregate: Mechanical and durability characteristics. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(3), 1186-1195.
46. Aegean Perlites SA. Available online: Aegean-perlites.com/el/20natural-pozzolan-scm-for-cement-and-rmx-concrete. (accessed on 10 June 2023).
47. Imbabi, S.; Carrigan, C.; McKenna, S. Trends and developments in green cement and concrete technology. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 2012, 1(2), 194-216.
48. Jackson, D.; Chae, R.; Mulcahy, R.; Meral, C.; Taylor, R.; Li, P.; Monteiro, J. Unlocking the secrets of Al-tobermorite in Roman seawater concrete. *American Mineralogist*, 2013, 98(10), 1669-1687.
49. K Al-Chaar, G.; Alkadi, M.; Asteris, G. Natural pozzolan as a partial substitute for cement in concrete. *The Open Construction & Building Technology Journal*, 2013, 7(1).
50. Kakali, G.; Tsivilis, S.; Aggeli, E.; Bati, M. Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO_3 . *Cement and concrete Research*, 2000, 30(7), 1073-1077.
51. Kakali, G.; Perraki, T.; Tsivilis, S.; Badogiannis, E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic. *Applied Clay Science*, 2001, Vol. 20, 73-80.
52. Κανάρης, Ι. Τα κοιτάσματα καολίνου και λοιπών αργίλων της νήσου Λέσβου. Αδημοσίευτη έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., 1977.
53. Κανάρης, Ι. Έκθεση μελέτης περλιτών χερσονήσου Κεφάλου, νήσου Κω. Αδημοσίευτη έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., 1978.

54. Κανάρης, Ι. Επί των βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων της νήσου Χίου. Αδημοσίευτη έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., 1978.
55. Κανάρης, Ι. Τα βιομηχανικά ορυκτά της νήσου Σάμου. Αδημοσίευτη έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., 1992.
56. Καταγά, Π. Γεωλογική και γεωχημική μελέτη των καολινών της νήσου Λέσβου. Αδημοσίευτη έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., 1979.
57. Karnland, O. Cement/bentonite interaction. Results from 16-month laboratory tests (No. SKB-TR--97-32). Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 1997.
58. Καταγά, Π. Συμβολή στη μελέτη των καολινών της Λέσβου. Ι. Καολίνης τους Μεσοτόπου. Ορυκτός Πλούτος, 12/1981.
59. Keller, J. Prehistoric pumice tephra on Aegean Island. In Thera and the Aegean World, C. Doumas, Ed., 1980, Vol. 2, 49–56.
60. Koukoulas, K. N. Geology, mineralogy, and geochemistry of Greek perlites: Industrial applications. University of Leicester, United Kingdom, 1994.
61. Κούκουζας, Κ. Ν. Volcanic glass (perlite) of Kimolos Island, Greece: Mineral chemistry and structure. Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 1998, 32(3), 313-322.
62. Largent, R. Estimation the pozzolanic activity: a research test. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Routiers, Ponts et Chaussées, 1978, 93, 61–65.
63. Le Maitre, R.W. A proposal by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks for a chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali silica (TAS) diagram: (on behalf of the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks). Australian Journal of Earth Sciences, 1984, 31(2), 243-255.
64. Li, V.C.; Herbert, E. Robust self-healing concrete for sustainable infrastructure. Journal of Advanced Concrete Technology, 2012, 10(6), 207-218.
65. Lothenbach, B.; Scrivener, K.; Hooton, R.D. Supplementary cementitious materials. Cement and concrete research, 2011, 41(12), 1244-1256.
66. Lu, G.; Zhang, T.; Guo, F.; Zhang, X.; Wang, Y.; Zhang, W.; Wang, L.; Zhang, Z. Clean and efficient utilization of low-grade high iron sedimentary bauxite via calcification carbonation method. Hydrometallurgy, 2019, 187, 195-202.
67. Manita, P. Repair of historic mortars—a research in the experimental reported data. Doctoral dissertation, Master dissertation, Department of Civil Engineering, Democritus University of Thrace, Xanthi, Greece, 1999.
68. Manita, P.; Triantafillou, T.C. Influence of the design materials on the mechanical and physical properties of repair mortars of historic buildings. Materials and structures, 2011, 44, 1671-1685.

69. Marantos, I.; Christidis, G.E.; Ulmanu, M. Zeolite formation and deposits. Handbook of natural zeolites, 2012, 28-51.
70. Μαρίνος, Γ. Προσωρινή έκθεση περί βιομηχανικών τινών ορυκτών της νήσου Σάμου. Αδημοσίευτη έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., 1960.
71. Marinos, A.S.; Katsiotis, M.S.; Alhassan, S.M.; Gallias, J.L.; Beazi-Katsioti, M. An investigation of the durability of air cured concretes containing metakaolin. *Life*, 2015, 11, 16.
72. McCann, A.M. The Roman Port of Cosa 273 BC. *Scientific American, Ancient Cities*, 1994, 92-99.
73. McLeish, T. Santorini eruption much larger than originally believed. University of Rhode Island, 2006.
74. Memon, S.A.; Arsalan, R.; Khan, S.; Lo, T.Y. Utilization of Pakistani bentonite as partial replacement of cement in concrete. *Construction and building materials*, 2012, 30, 237-242.
75. Mertens, G.; Snellings, R.; Van Balen, K.; Bicer-Simsir, B.; Verlooy, P.; Elsen, J. Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. *Cement and concrete research*, 2009, 39(3), 233-240.
76. Miller, S.A.; Horvath, A.; Monteiro, P.J. Readily implementable techniques can cut annual CO₂ emissions from the production of concrete by over 20%. *Environmental Research Letters*, 2016, 11(7), 074029.
77. Mitiglaki, C.; Kantiranis, N.; Filippidis, A.; Stamatakis, M. Uptake ability of zeolitic tuffs with Clinoptilolite, Analcime, Phillipsite and Mordenite from Samos Island. *Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki*, 2015, 103, 51-54.
78. Mitrović, A.; Zdujić, M. Mechanochemical treatment of Serbian kaolin clay to obtain high reactive pozzolana. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2013, 78(4), 579-590.
79. Moropoulou, A.; Bakolas, A. Range of acceptability limits of physical, chemical and mechanical characteristics deriving from the evaluation of historic mortars. In *PACT, Conseil de l'Europe*, 1998, No. 56, pp. 165-178.
80. Moropoulou, A.; Cakmak, A.S.; Biscontin, G.; Bakolas, A.; Zendri, E. Advanced Byzantine cement based composites resisting earthquake stresses: the crushed brick/lime mortars of Justinian's Hagia Sophia. *Construction and building materials*, 2002, 16(8), 543-552.
81. Mountrakis, D. Geology and geotectonic evolution of Greece. University Studio Press, Thessaloniki (in Greek), 2010. Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of Egyptian industrial by-products: I: Silica fume and dealuminated kaolin. *Cement and Concrete Research*, 31(3), 467-474.
82. Mostafa, N.Y.; El-Hemaly, S.A.S.; Al-Wakeel, E.I.; El-Korashy, S.A.; Brown, P.W. Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of Egyptian industrial by-products: I: Silica fume and dealuminated kaolin. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(3), 467-474.

83. Μπενέκης, Β.Κ. Επίδραση των κύριων συστατικών σύνθετων τοιμέντων στη συμπεριφορά τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2013.
84. Najimi, M.; Sobhani, J.; Ahmadi, B.; Shekarchi, M. An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. *Construction and building materials*, 2012, 35, 1023-1033.
85. Papanikolaou, D. Unités tectoniques et phases de déformation dans l'île de Samos, Mer Egée, Grèce. *Bulletin de la Société géologique de France*, 1979, 7(6), 745-752.
86. Παπασπύρου, Α. Εξέτασεις περλίτου περιοχής Νέων Κυδωνίων (Βάλτσικιον) Λέσβου. Αδημοσίευτη εργασία Ι.Γ.Μ.Ε., 1970.
87. Pasteels, P.; Kolios, N.; Boven, A.; Saliba, E. Applicability of the K/1bAr method to whole-rock samples of acid lava and pumice: Case of the Upper Pleistocene domes and pyroclasts on Kos Island, Aegean Sea, Greece. *Chemical geology*, 1986, 57(1-2), 145-154.
88. Paya, J.; Borrachero, M.V.; Monzo, J.; Peris-Mora, E.; Amahjour, F. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. *Cement and Concrete research*, 2001, 31(1), 41-49.
89. Pe-Piper, G.; Piper, D.J.W.; Kotopouli, C.N.; Panagos, A.G. Neogene volcanoes of Chios, Greece. The relative importance of subduction and back-arc extension. *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 1995, 81, pp. 213–232.
90. Pe-Piper, G.; Tsolis-Katagas, P. K-rich mordenite from Late Miocene rhyolitic tuffs, Island of Samos, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 1991, 39, 239-247.
91. Perraki, T.; Kakali, G.; Kontoleon, F. The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microporous and mesoporous materials*, 2003, 61(1-3), 205-212.
92. Pontikes, Y.; Angelopoulos, G.N. Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward. *Resources, Conservation and Recycling*, 2013, 73, 53-63.
93. Ramachandran, V.S. *Concrete Admixtures Handbook*. 2nd Edition. Properties. Science and Technol., Park Ridge, USA, 1995.
94. Ramezaniapour, A.A.; Karein, S.M.M.; Vosoughi, P.; Pilvar, A.; Isapour, S.; Moodi, F. Effects of calcined perlite powder as a SCM on the strength and permeability of concrete. *Construction and Building Materials*, 2014, 66, 222-228.
95. Rossen, J.E. Composition and morphology of CASH in pastes of alite and cement blended with supplementary cementitious materials. No. THESIS, EPFL, 2014.

96. Sainis, T.; Kakali, G.; Pomonis, P.; Vasilatos, C. A comparative study on the properties of volcanic rocks from Aegean islands, Greece, for utilization as pozzolanic additives in cement. 2nd International Conference on Raw Materials and Circular Economy – Raw Materials: Setting the foundations for Green Transition, Athens, Greece, 28 August 2023.
97. Sainis, T., Kakali, G., Pomonis, P., & Vasilatos, C., (2023). A Comparative Study on the Properties of Volcanic Rocks from the Aegean Islands, Greece, for Utilization as Pozzolanic Additives in Cement. *Materials Proceedings*, 15(1), 21.
98. Shannag, M.J. High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume. *Cement and concrete composites*, 2000, 22(6), 399-406.
99. Shah, I.H.; Miller, S.A.; Jiang, D.; Myers, R.J. Cement substitution with secondary materials can reduce annual global CO₂ emissions by up to 1.3 gigatons. *Nature Communications*, 2022, 13(1), 5758.
100. Sideris, K.K.; Konsta-Gdoutos, M. Influence of the water to cement ratio W/C on the compressive strength of concrete—An application of the cement hydration equation to concrete. *Applied Composite Materials*, 1996, 3, 335-343.
101. Skaropoulou, A.; Sotiriadis, K.; Kakali, G.; Tsvilis, S. Use of mineral admixtures to improve the resistance of limestone cement concrete against thaumasite form of sulfate attack. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 37, 267-275.
102. Snellings, R.; Mertens, G.; Elsen, J. Supplementary cementitious materials. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2012, 74(1), 211-278.
103. Snellings, R.; Scrivener, K.L. Rapid screening tests for supplementary cementitious materials: past and future. *Materials and Structures*, 2016, 49, 3265-3279.
104. Σταματάκης, Μ. Η κατανομή του βορίου σε ατμίδες-θερμομεταλλικές πηγές-θαλάσσιους εβαπορίτες και σε ηφαιστειακούς-ιζηματογενείς Καινοζωικούς σχηματισμούς, 1986.
105. Stamatakis, M.G. Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi Basin, Samos, Greece. *Economic Geology*, 1989, 84(4), 788-798.
106. Stamatakis, M.G.; Kanaris-Sotiriou, R.; Spears, D.A. Authigenic silica polymorphs and the geochemistry of Pliocene siliceous swamp sediments of the Aridea volcanic province, Greece. *The Canadian Mineralogist*, 1991, 29(3), 587-598.
107. Stamatakis, M.G.; Papageorgiou, A.; Fragoulis, D.; Chaniotakis, E. The Nature of Volcanic Glass and Its Effect in The Pozzolanic Activity of Tuffaceous Rocks Originated from Macedonia, Northern Greece. *Proceedings of the 8th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, 4-7 September 2001, Vol. 1, pages 271-280.
108. Stamatakis, M.G.; Fragoulis, D.; Csirik, G.; Bedeleian, I.; Pedersen, S. The influence of biogenic micro-silica-rich rocks on the properties of blended cements. *Cement and Concrete Composites*, 2003, 25(2),

177-184.

109. Stamatakis, M.; Papanikolaou, D.; Evelpidou, N.; Calvo, J.P.; Schack Pedersen, S.A.; Karkani, A. Geological Setting. Mineral Resources and ancient works of Samos and adjacent islands of the Aegean Sea, Fieldtrip Guide, 2013, 26-30.
110. Stutzman, P. Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement and Concrete Composites*, 2004, 26(8), 957-966.
111. Taylor, H.F. *Cement chemistry*. London: Thomas Telford, 1997, Vol. 2, p. 459.
112. Theodoropoulos, D.; Bornovas, J.; Apostolides, N., (1979). Geological Map of Greece: Neon Karlovassi – limin Vatheos sheet (Western Samos), Scale 1:50000. Institute of Geological and Mining Research, Greece.
113. Theodoropoulos, D.; Bornovas, J.; Apostolides, N., (1979). Geological Map of Greece: Neon Karlovassi – limin Vatheos sheet (Eastern Samos), Scale 1:50000. Institute of Geological and Mining Research, Greece.
114. Triantaphyllis, M.; Dalampakis, P.; Tsaila-Monopoli, S.; Mavridou-Kanaki, F.; Mavridis, A.; Katagas, C., (1994). Geological Map of Greece: Western Kos sheet (Kefalos), Scale 1:50000. Institute of Geological and Mining Research, Greece.
115. Triantaphyllis, M.; Mavrides, A.M.; Tsaila-Monopoli, S.; Skourtsi-Koroneou, V.; Ioakim, C.; Mavridou-Kanaki, F.; Karantassi, S.; Petridou-Nazou, V.; Mettos, A.; Koussis, A., (1998). Geological Map of Greece: Eastern Kos sheet, Scale 1:50000. Institute of Geological and Mining Research, Greece.
116. Uzal, B.U.R.A.K.; Turanlı, L.U.T.F.U.L.L.A.H. Studies on blended cements containing a high volume of natural pozzolans. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(11), 1777-1781.
117. Vicat, L.J. *Traite pratique et theorique de la composition des mortiers, ciments et gangues a pouzzolanes*. par LJ Vicat, Imprimerie Maisonville, 1856.
118. Wagner, G.A.; Storzer, D.T.; Keller, J. Spaltspurendatierung quartärer Gesteinsgläser aus dem Mittelmeerraum. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 1976.
119. Wang, Y.; Zhang, T.A.; Zhang, Y.; Lyu, G.; Zhang, W. Mineral transformation in treating low-grade bauxite using the calcification–carbonization process and preparing cement clinker with the obtained residue. *Minerals Engineering*, 2019, 138, 139-147.
120. Yanguatin, H.; Ramírez, H.J.; Tironi, A.; Tobón, J. Effect of thermal treatment on pozzolanic activity of excavated waste clays. *Construction and Building Materials*, 2019, 211, 814-823.

Παράρτημα Ι. Προδιαγραφές

Πίνακας 1: Τύποι κοινών τσιμεντών σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 197-1.

Main types	Notation of the 27 products (types of common cement)		Composition (percentage by mass ^a)											
			Main constituents										Minor additional constituents	
			Clinker K	Blast-furnace slag S	Silica fume D ^b	Pozzolana		Fly ash		Burnt shale T	Limestone			
natural P	natural calcined Q	siliceous V				calcareous W	L	LL						
CEM I	Portland cement	CEM I	95-100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
CEM II	Portland-slag cement	CEM III/A-S	80-94	6-20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/B-S	65-79	21-35	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
	Portland-silica fume cement	CEM III/A-D	90-94	–	6-10	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
	Portland-pozzolana cement	CEM III/A-P	80-94	–	–	6-20	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/B-P	65-79	–	–	21-35	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/A-Q	80-94	–	–	–	6-20	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/B-Q	65-79	–	–	–	21-35	–	–	–	–	–	–	0-5
	Portland-fly ash cement	CEM III/A-V	80-94	–	–	–	–	6-20	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/B-V	65-79	–	–	–	–	21-35	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/A-W	80-94	–	–	–	–	–	6-20	–	–	–	–	0-5
		CEM III/B-W	65-79	–	–	–	–	–	21-35	–	–	–	–	0-5
	Portland-burnt shale cement	CEM III/A-T	80-94	–	–	–	–	–	–	6-20	–	–	–	0-5
		CEM III/B-T	65-79	–	–	–	–	–	–	21-35	–	–	–	0-5
	Portland-limestone cement	CEM III/A-L	80-94	–	–	–	–	–	–	–	6-20	–	–	0-5
		CEM III/B-L	65-79	–	–	–	–	–	–	–	21-35	–	–	0-5
		CEM III/A-LL	80-94	–	–	–	–	–	–	–	–	6-20	–	0-5
CEM III/B-LL		65-79	–	–	–	–	–	–	–	–	21-35	–	0-5	
Portland-composite cement ^c	CEM III/A-M	80-94	◁----- 6-20 -----▷									0-5		
	CEM III/B-M	65-79	◁----- 21-35 -----▷									0-5		
CEM III	Blastfurnace cement	CEM III/A	35-64	36-65	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0-5
CEM IV	Pozzolanic cement ^c	CEM IV/A	65-89	–	◁----- 11-35 -----▷					–	–	–	0-5	
		CEM IV/B	45-64	–	◁----- 36-55 -----▷					–	–	–	0-5	
CEM V	Composite cement ^c	CEM V/A	40-64	18-30	–	◁----- 18-30 -----▷			–	–	–	–	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	–	◁----- 31-50 -----▷			–	–	–	–	0-5	

^a The values in the table refer to the sum of the main and minor additional constituents.
^b The proportion of silica fume is limited to 10 %.
^c In Portland-composite cements CEM III/A-M and CEM III/B-M, in pozzolanic cements CEM IV/A and CEM IV/B and in composite cements CEM V/A and CEM V/B the main constituents other than clinker shall be declared by designation of the cement (for example see clause 8).

Πίνακας 2: Ευρωπαϊκά πρότυπα εργαστηριακών ελέγχων.

Ευρωπαϊκός κωδικός προτύπου	Τίτλος προτύπου
EN 196-1	Determination of strength.
EN 196-2	Chemical analysis of cement
EN 196-3	Determination of setting time and soundnes.
EN 196-4	Quantitative determination of constituents.
EN 196-5	Pozzolanicity test for pozzolanic cements.
EN 196-6	Determination of fineness.
EN 196-7	Methods of taking and preparing samples of cement.
EN 196-21	Determination of chloride, carbon dioxide and alkali content of cement.
EN197-1	Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
EN 197-2	Cement, conformity evaluation.
EN 451-1	Method of testing fly ash, determination of free calcium oxide content.
EN 933-9	Tests for geometrical properties of aggregates, assessment of fines – methylene blue test.
EN 934-2	Admixtures for concrete, mortar and grout, concrete admixtures – definitions and requirements.
EN 13639	Determination of total organic carbon content in limestone.
ISO 9277	Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using BET method.

Πίνακας 3: Αμερικάνικα πρότυπα εργαστηριακών ελέγχου.

Αμερικάνικος κωδικός προτύπου	Τίτλος προτύπου
ASTM C33	Specification for concrete aggregates.
ASTM C109/C109M	Test method for compressive strength of hydraulic cement mortars.
ASTM C114	Test method for chemical analysis of hydraulic cement.
ASTM C125	Terminology relating to concrete and concrete aggregates.
ASTM C150	Specifications for Portland cement.
ASTM C157	Test method for length change of hardened hydraulic cement mortar and concrete.
ASTM C158	Test method for air content of hydraulic cement mortar.
ASTM C188	Test method for density of hydraulic cement.
ASTM C204	Test method for fineness of Portland cement by air permeability apparatus.
ASTM C226	Specification for air-entraining additions for use in the manufacture of air-entraining Portland cement.
ASTM C227	Test method for potential alkali reactivity of cement-aggregate combinations (mortar-bar method).
ASTM C305	Practice for mechanical mixing of hydraulic cement pastes and mortars of plastic
ASTM C311	Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use as a mineral admixture in Portland-cement concrete.
ASTM C430	Test method for fineness of hydraulic cement by the 45- μ m sieve.
ASTM C441	Test method for effectiveness of mineral admixtures of ground blast-furnace slag in preventing excessive expansion of concrete due to the alkali-silica reaction.
ASTM C618	Specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete.
ASTM C670	Practice for preparing precision and bias statements for test methods for construction materials.
ASTM C778	Specification for standard sand.
ASTM C989	Standard specification for slag cement for use in concrete mortars.
ASTM C1012	Test method for length change of hydraulic-cement mortars exposed to a sulfate solution.
ASTM C1240	Standard specification for silica fume used in cementitious mixtures.
ASTM D4326	Test method for major and minor elements in coal and coke ash by x-ray fluorescence.

Πίνακας 4: Ινδικές προδιαγραφές και πρότυπα εργαστηριακού ελέγχου.

Ινδικός κωδικός προτύπου	Τίτλος προτύπου
IS 455	Portland slag cement-specification
IS 516	Methods of Tests for Strength of Concrete
IS 1489 I	Specification for Portland pozzolana cement Part I Fly ash based
IS 1727	Methods of test for pozzolanic materials
IS 13311 I	Non-Destructive testing of concrete – methods of test, part I Ultra pulse velocity
IS 13311 II	Non-Destructive testing of concrete – methods of test, part II Rebound hammer

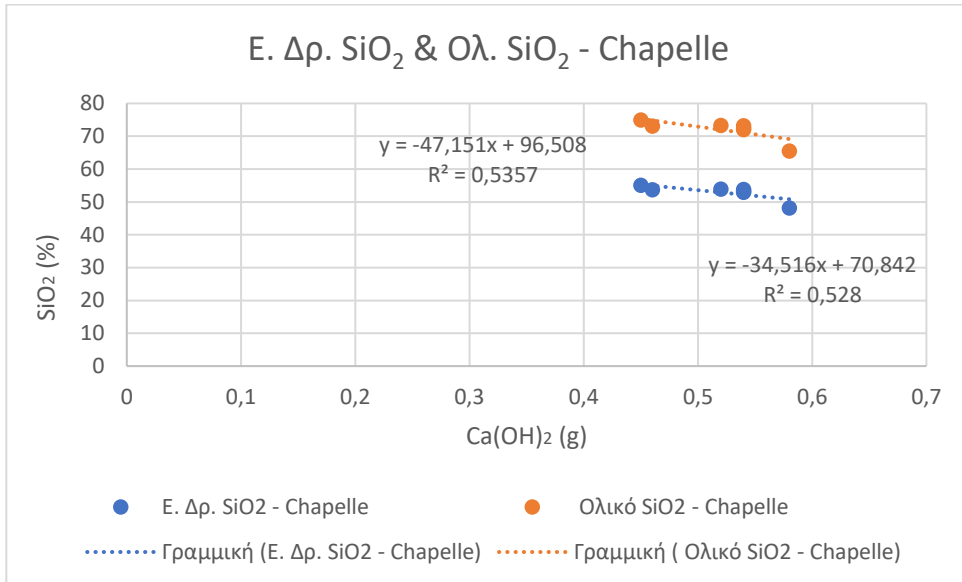
Πίνακας 5: Ινδικά, Αμερικανικά και Ευρωπαϊκά πρότυπα νερού. α) Πόσιμο νερό: Νερό που είναι κατάλληλο για κατανάλωση από τον άνθρωπο β) Ανακυκλωμένο νερό: Νερό που υποβάλλεται σε επεξεργασία μέχρι το αποδεκτό όριο που είναι κατάλληλο για την προβλεπόμενη χρήση του γ) Μαύρο νερό: Λύματα που παράγονται από τουαλέτες, ουρητήρια που είναι άμεσα μολυσμένα με ανθρώπινα περιττώματα δ) Γκρίζο νερό: Τα λύματα από νιπτήρες, ντους, πλυντήρια και κουζίνα (Kucsheetal., 2015).

Κωδικός προτύπουΝερού	Τίτλος προτύπου
IS 3025-1984	Methods of sampling and test for water and waste water
IS 456-2000	Plain and reinforced concrete - code of practice.
AS 1379-1997	Specification and supply of concrete.
ASTM C94-1996	Specification for ready mixed concrete.
ACI 318M-08	Building code requirements for structural concrete and commentary
ASTM 1602M-06	Standard test method for mixing water used in the production of hydraulic cement concrete.
EN 1008-2002	Mixing water for concrete – Specification for sampling, testing and assessing the suitability of water, including water recovered from processes in the concrete industry, as mixing water for concrete.

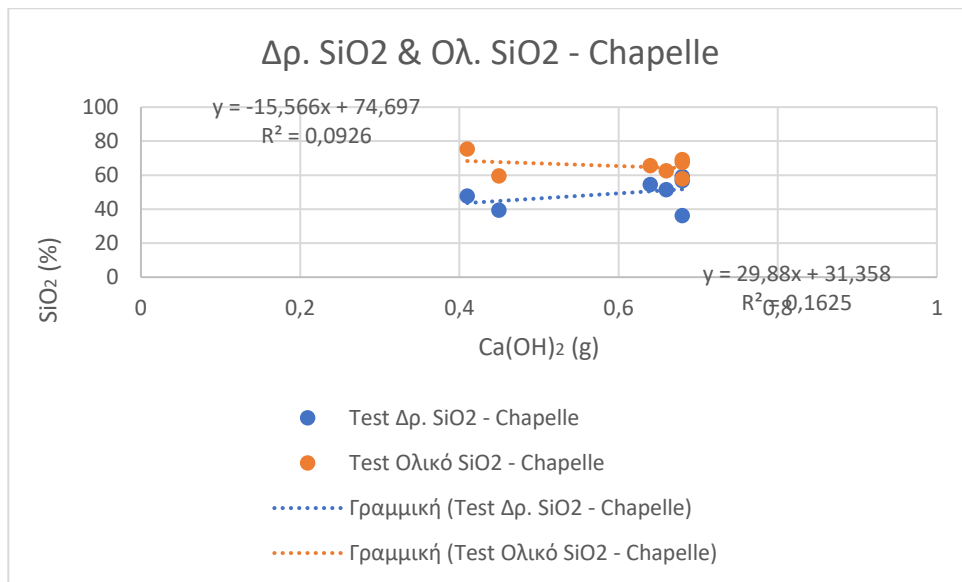
Πίνακας 6: Ελληνικός Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Εγχειρίδια στατιστικής ανάλυσης και αξιολόγησης σκυροδέματος.

Κωδικόςεγγράφου αξιολόγησης ποιότητας	Τίτλοςεγγράφου
Κ.Τ.Σ. 1997, 2016	Ελληνικός ΚανονισμόςΤεχνολογίας Σκυροδέματος.
ASTM	Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis, Committee E11 on Quality and Statistics.
ACI 214R-11	Guide to Evaluation of Strength Test Results of Concrete, Reported by ACI Committee 214.

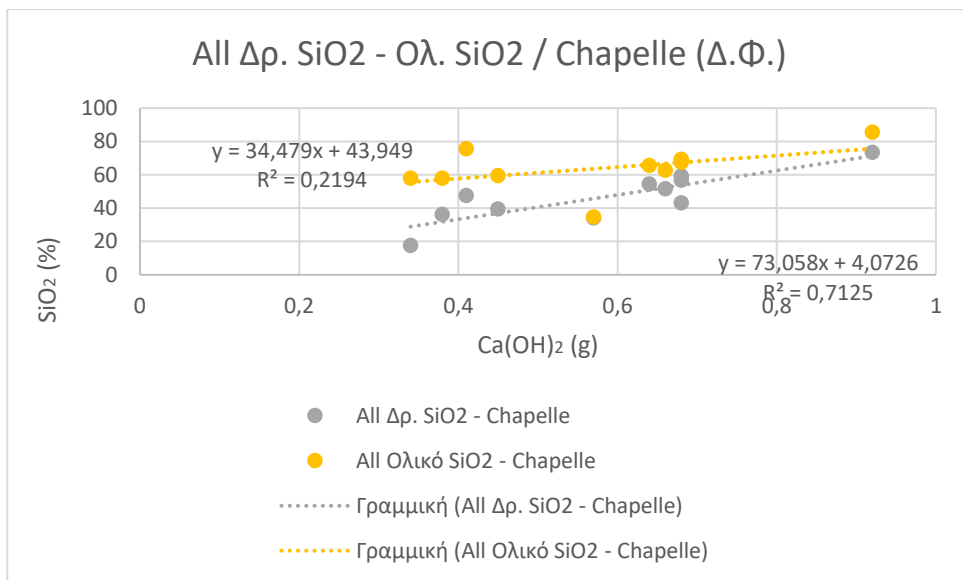
Παράρτημα II. Γραφήματα συσχετισμού R²



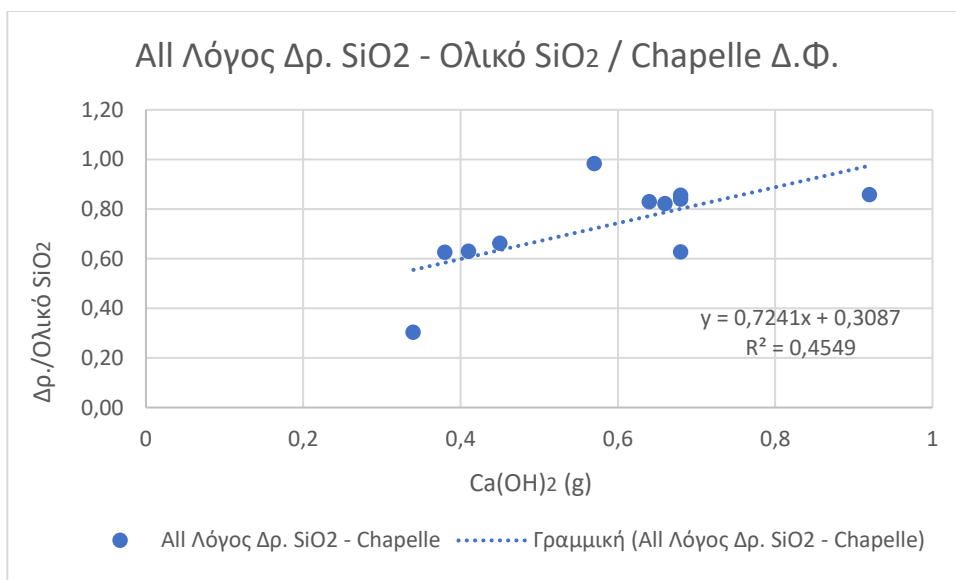
Γράφημα 1: Γράφημα συσχετισμού (R²) Εκτιμώμενου δραστικού SiO₂ και ολικού SiO₂ με την κατανάλωση πορτλανδίτη κατά Chapelle των υπο μελέτη δειγμάτων της παρούσας εργασίας.



Γράφημα 2: Γράφημα συσχετισμού (R²) δραστικού SiO₂ και ολικού SiO₂ με την κατανάλωση πορτλανδίτη κατά Chapelle των υπό σύγκριση δειγμάτων από την έρευνα του Φραγκούλη (2016).

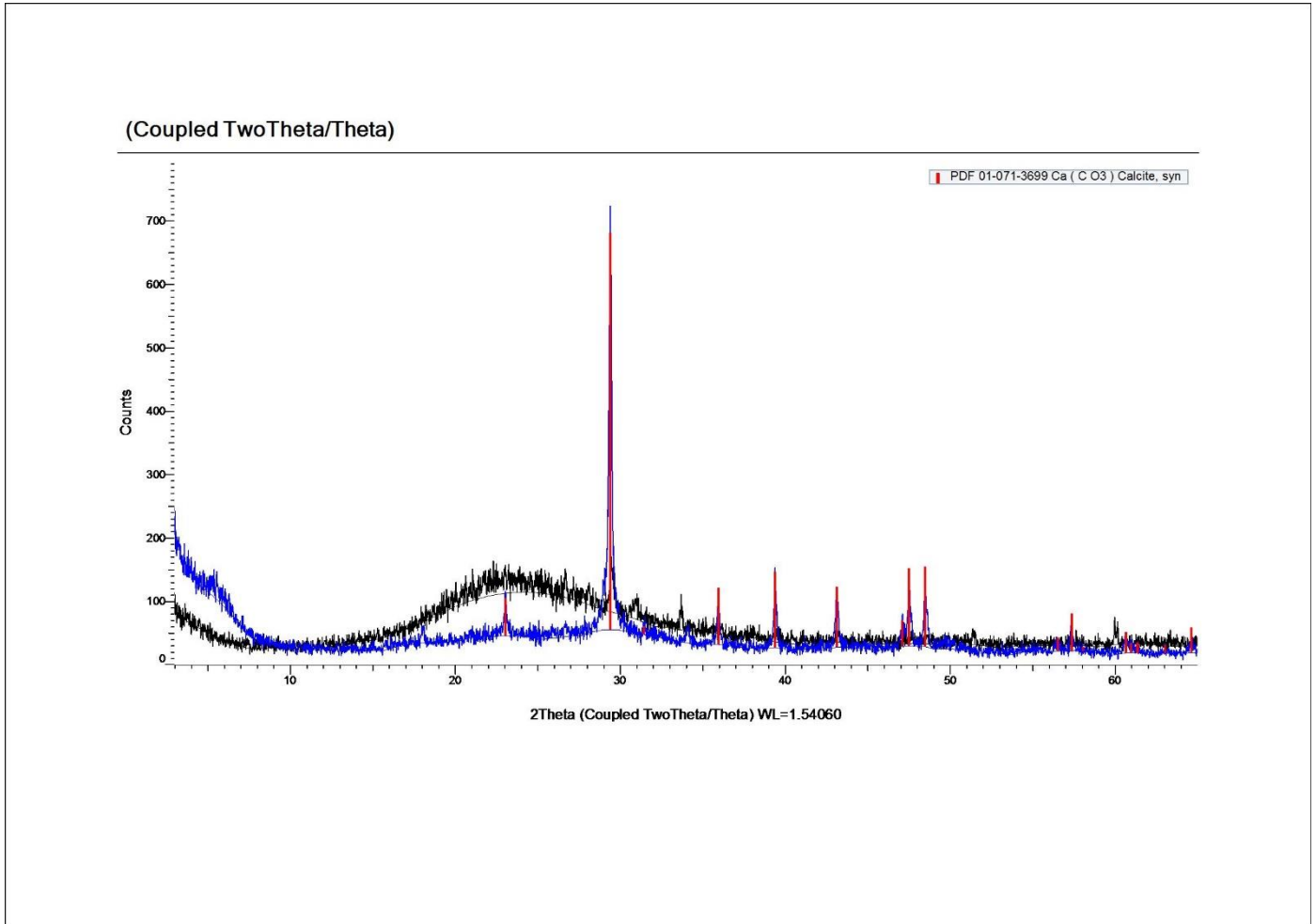


Γράφημα 3: Γράφημα συσχετισμού (R^2) δραστικού SiO₂ και ολικού SiO₂ με την κατανάλωση πορτλανδίτη κατά Chapelle του συνόλου των δειγμάτων από την έρευνα του Φραγκούλη (2016).



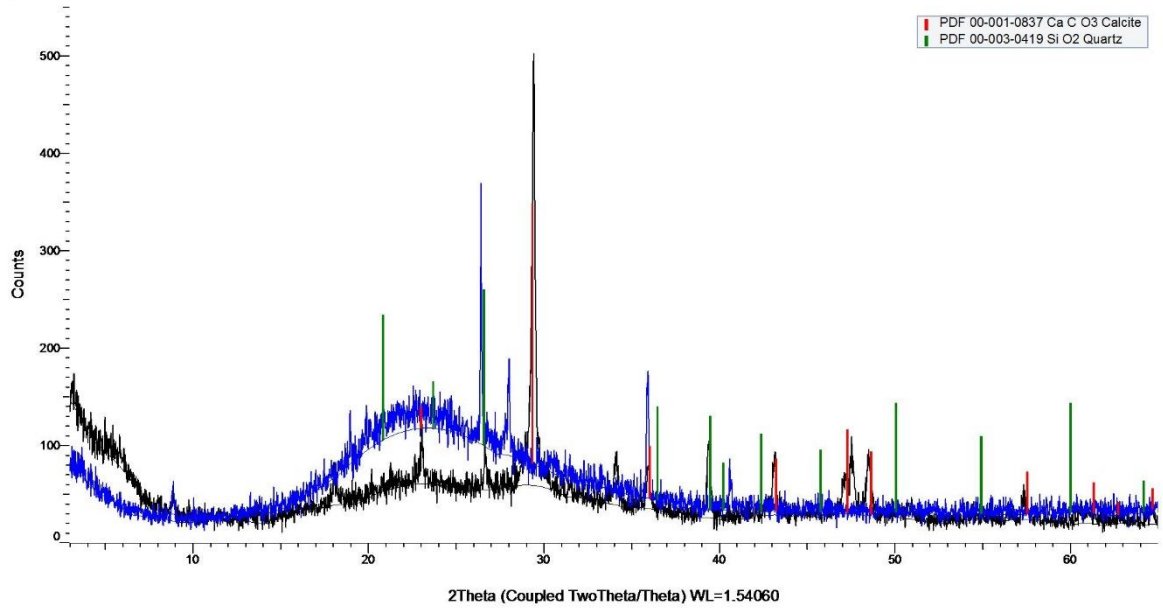
Γράφημα 4: Γράφημα συσχετισμού (R^2) λόγου δραστικού SiO₂ και ολικού SiO₂ με την κατανάλωση πορτλανδίτη κατά Chapelle του συνόλου των δειγμάτων από την έρευνα του Φραγκούλη (2016).

Παράρτημα III. Ακτινοδιαγράμματα (PXRD)



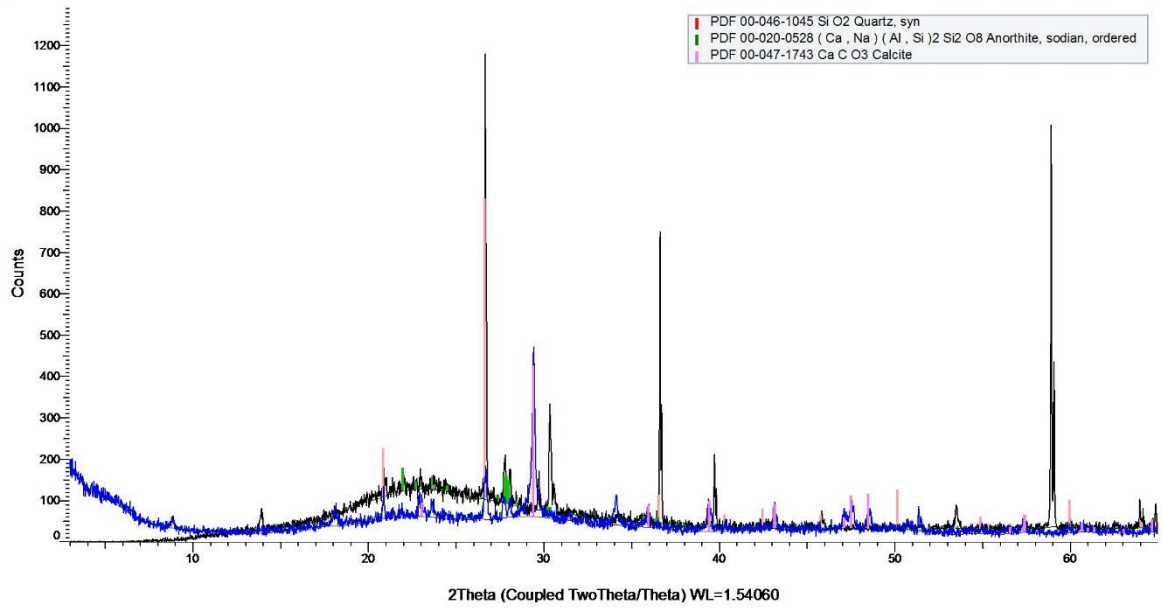
Ρμτ: Ακτινοδιάγραμμα Κίσηρης και ιζήματος Charelle.

(Coupled TwoTheta/Theta)



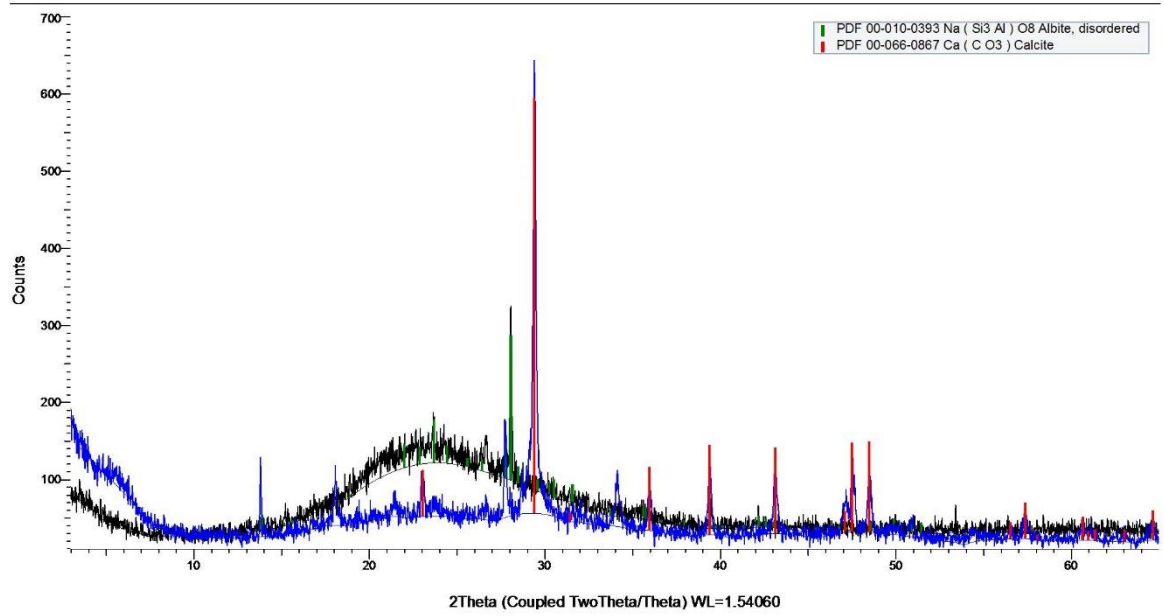
Pt. p: Ακτινοδιάγραμμα Πλειστοκαινικού ρυόλιθου και ιζήματος Charpelle.

(Coupled TwoTheta/Theta)



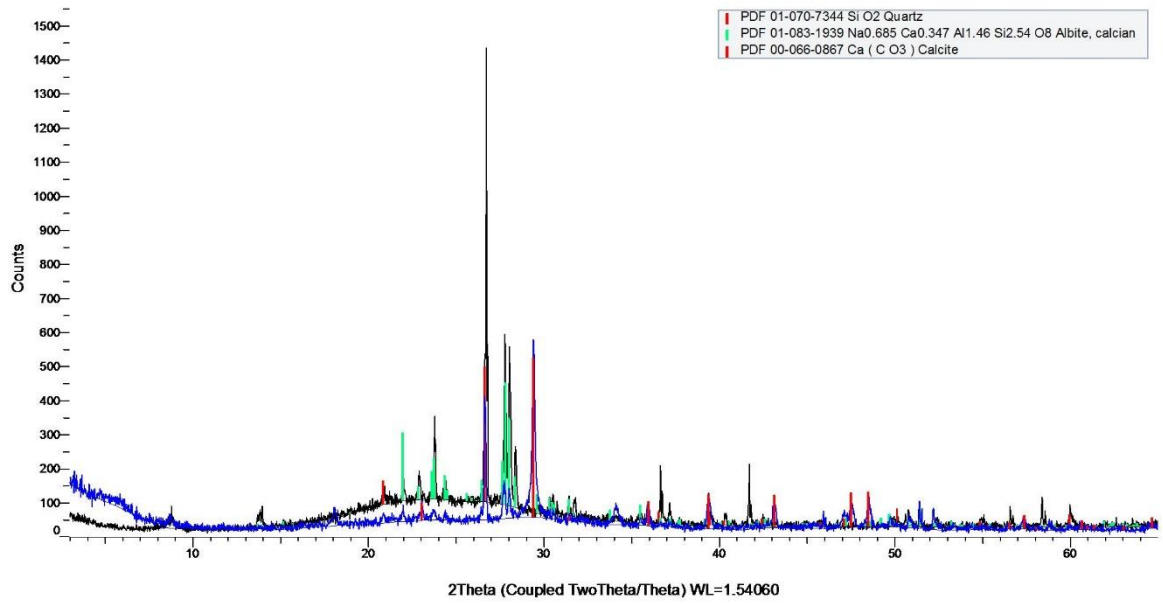
Pl. p: Ακτινοδιάγραμμα Πλειοκαινικού ρυόλιθου και ιζήματος Charpelle.

(Coupled TwoTheta/Theta)



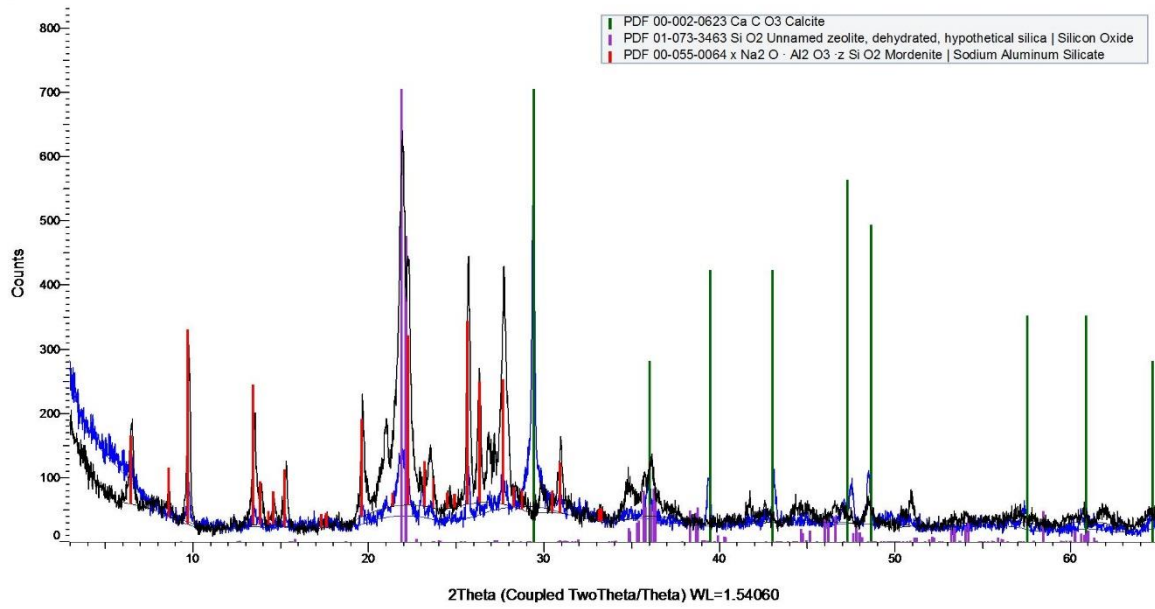
Pt.tf-K: Ακτινοδιάγραμμα Ηφαιστειακού τόφρου Κεφάλου και ιζήματος Charelle.

(Coupled TwoTheta/Theta)

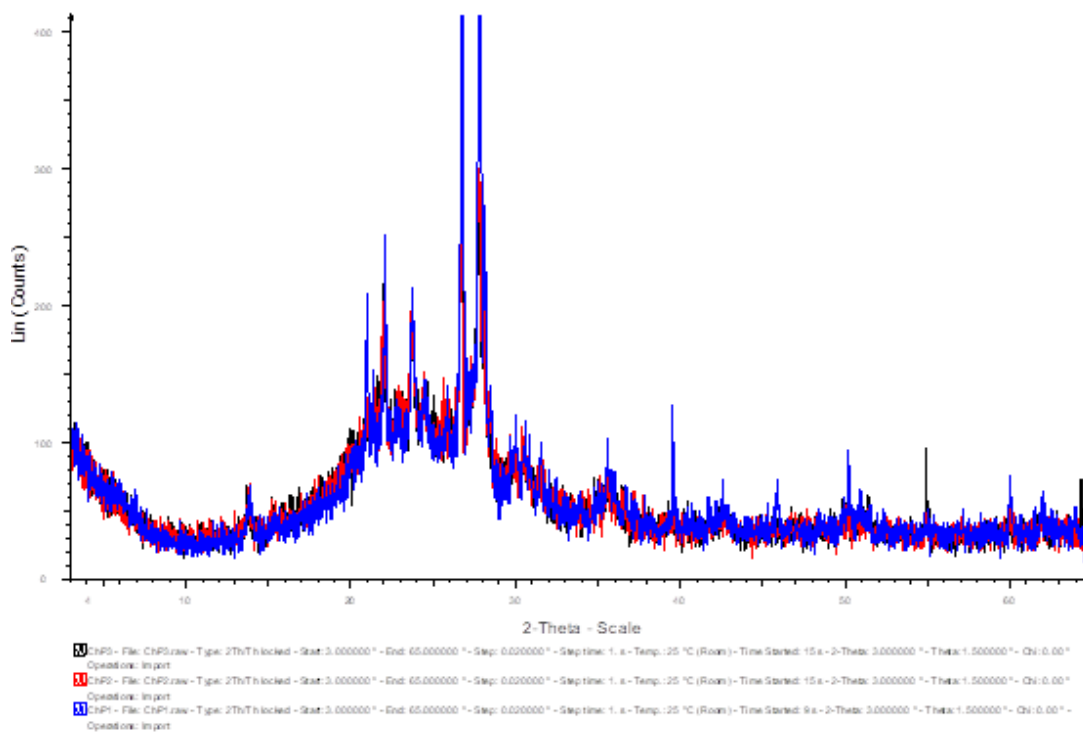


Pt.tf-P: Ακτινοδιάγραμμα Ηφαιστειακού τόφφου οροπεδίου και ιζήματος Charpelle.

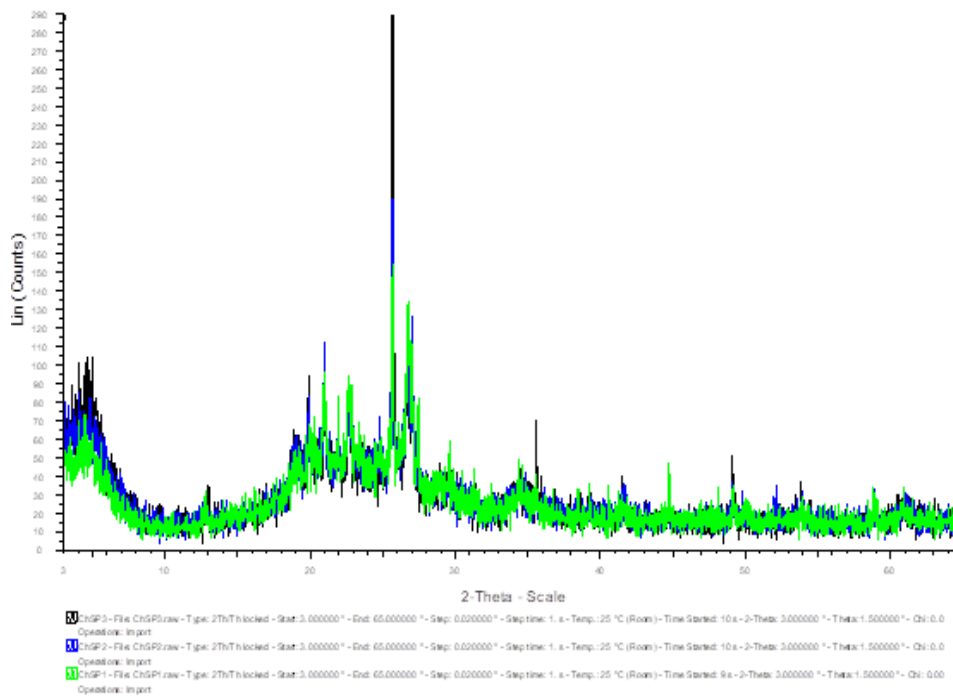
(Coupled TwoTheta/Theta)



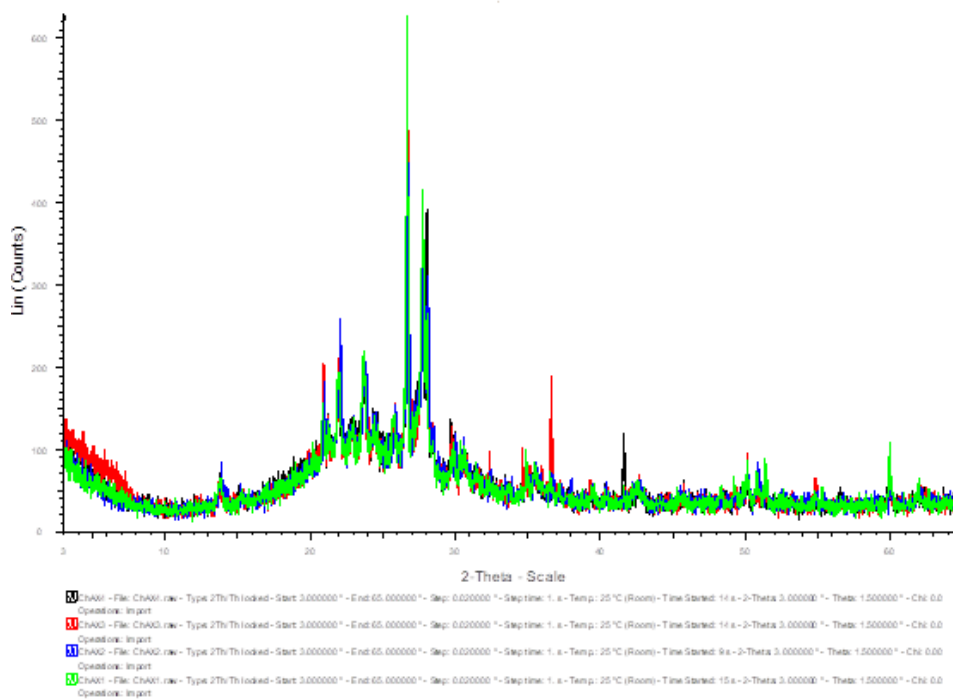
Sz: Ακτινοδιάγραμμα Ζεολιθοποιημένου ρυολιθικού οριζοντα και ιζήματος Chapelle.



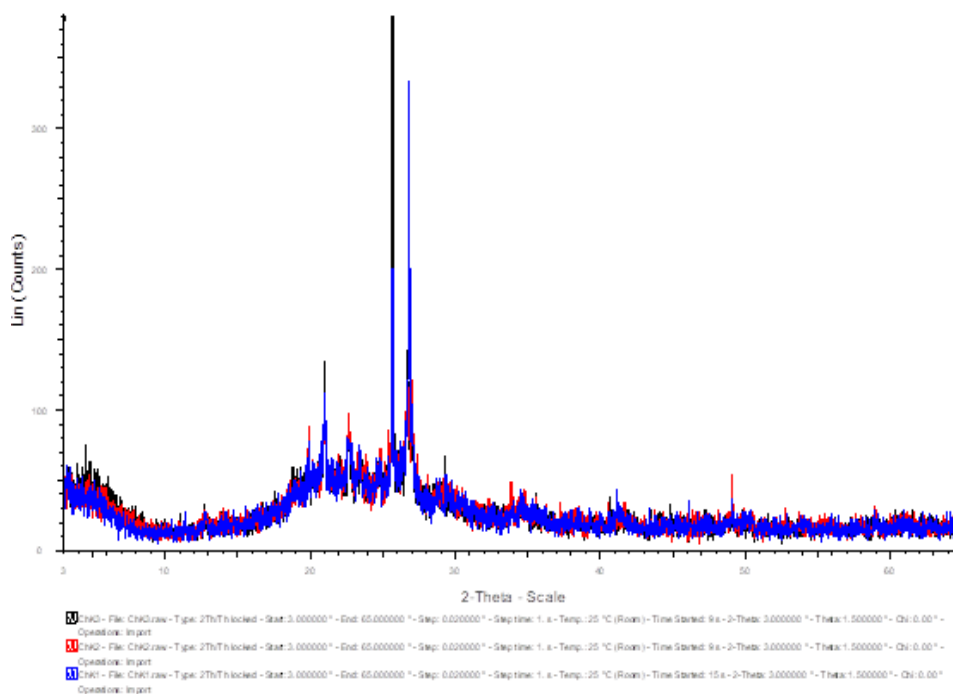
Ακτινοδιάγραμμα Κοσηρώδηου τόφου Χίου (Ch.tf). 3 δείγματα από τη θέση Πυρλογία (Μέσα Έξω Διδύμα).



Ακτινοδιάγραμμα Κισσηρώδου τόφου Χίου (Ch.tf), 3 δείγματα από τη θέση στροφή Πυρολιγίας (Μέσα – Έξω Διδύμα).



Ακτινοδιάγραμμα Κισσηρώδη τόφρου Χίου (Ch.t.f). 4 δείγματα από τη θέση Ασπρα χώματα.



Ακτινοδιάγραμμα Κισσηρώδους τόφρου Χίου (Ch. T.f). 3 δείγματα από τη θέση Καλαμωτή.