

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ FT-IR (FAST FOURIER INFRARED SPECTROSCOPY)

Παναγιώτης Α. Κακαβάς

Καθηγητής Εφαρμογών , ΤΕΙ Πάτρας, Τμήμα Ανακαίνισης & Αποκατάστασης Κτιρίων

Αναστασία Γεωργιάδη

Καθηγήτρια, Εφαρμογών , ΤΕΙ Πάτρας, Τμήμα Ανακαίνισης & Αποκατάστασης Κτιρίων

Νικόλαος Κ. Ανυφαντής

Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών και Αεροναυπηγών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Κονιάματα, FT-IR φασματοσκοπία , ανακαίνιση κτιρίων και/ή μνημείων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανακαίνιση κτιρίων και/ή Μνημειακών έργων απαιτεί την άρτια γνώση της υφής των κονιαμάτων κατασκευής του έργου. Η παρούσα μελέτη αποσκοπεί στην πειραματική διερεύνηση προσδιορισμού της ποιότητας και ποσοστιαίας ανάλυσης κονιαμάτων σε υπάρχουσες υπό ανακαίνιση κατασκευές. Η ποιοτική και ποσοστιαία ανάλυση πραγματοποιείται με την πειραματική φασματοσκοπική μέθοδο FT-IR (Fast Fourier Infrared Spectrophotometer). Η ανάλυση των φασμάτων από τα κονιάματα πραγματοποιείται με τη χρήση ειδικού λογισμικού. Κονιάματα από διαφορετικά υπό ανακαίνιση μνημειακά έργα αναλύθηκαν και από την ανάλυση των φασμάτων μπορεί κανείς να αποφανθεί για την σύνθεση και την ποσοστιαία αναλογία των συστατικών που συνθέτουν τα κονιάματα για την αρμολόγηση και την επίχριση της τοιχοποιίας. Μετά την χημική ανάλυση των κονιαμάτων μπορούμε να παρασκευάσουμε εργαστηριακά κονιάματα με την προσδιοριζόμενη σύνθεση και ποσοστιαία αναλογία και να επανεξεταστούν από το φασματόμετρο για επαλήθευση.

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Η πολιτιστική κληρονομιά έχει αναγνωριστεί σαν η πηγή της εθνικής οντότητας αλλά επίσης αντιπροσωπεύει αξία η οποία συνεισφέρει στην αύξηση της οικονομικής ευημερίας και κοινωνικής συνοχής. Η πολιτισμική αξία και η σημασία της κληρονομιάς είναι στενά συνδεδεμένη με το περιβάλλον στο οποίο έχουν ανεγερθεί τα μνημεία (Morselli, L., et al 2002). Στα ιστορικά κτίρια η αποκατάσταση των μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση δομικών υλικών και τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά στην κατασκευή του κτιριακού έργου. Υπάρχουν τρεις κύριες αιτίες για την επίτευξη του στόχου [Luxan et al 1995]: (1) υλικά αποκατάστασης που ταυτοποιούνται με τα αρχικά υλικά κατασκευής παρέχουν συνέχεια με το παρελθόν, διατηρώντας την παρέμβαση στο ελάχιστο, (2) προσαρμόζοντας τα υλικά και τις τεχνικές με τις αρχικές τα υλικά αποκατάστασης θα χρονολογούνται με όμοιο τρόπο όπως τα αρχικά και (3) νέας τεχνολογίας υλικά και τεχνικές που εισάγονται σε αποκαταστάσεις κτιρίων και/ή μνημείων έχει αποδειχθεί ότι είναι μη συμβατά με τα αρχικά και προκαλούν υποβάθμιση της κατασκευής. Μετατροπές συνήθως πραγματοποιούνται μόνο όπου τα υφιστάμενα υλικά έχει αποδειχθεί ότι είναι ακατάλληλα [Genestar et al 2003].

Τις τελευταίες δεκαετίες, ειδικοί που ασχολούνται με την συντήρηση και αποκατάσταση των ιστορικών κτιρίων τους απασχολεί η καταστροφή που μπορεί να προκληθεί από την χρήση ορισμένων τύπων κονιαμάτων σε ιστορικές τοιχοποιίες από κεραμικά υλικά και λιθοδομές και ιδιαίτερα από την εφαρμογή του τσιμέντου Portland [Gao et al 1999]. Αυτό πυροδοτεί τη μελέτη νέων κονιαμάτων τα οποία είναι περισσότερο συμβατά με εκείνα των παλαιών κτιρίων [Biscontin et al 2002]. Η ανάλυση τέτοιων υφιστάμενων κονιαμάτων είναι σήμερα κοινή πρακτική έστω και για την ταυτοποίηση αδρανών υλικών. Οποσδήποτε, απαιτείται καλύτερη κατανόηση των ιστορικών κονιαμάτων διότι έχουν παρατηρηθεί περιπτώσεις κονιαμάτων που έχουν αστοχήσει και σήμερα ενδιαφερόμαστε για την παρασκευή υδραυλικών κονιαμάτων που αυξάνουν την αντοχή των με την πάροδο του χρόνου [Bruni et al 1997].

Παράλληλα με την βιομηχανία παραγωγής παραδοσιακών κονιαμάτων, η ανάλυση των κονιαμάτων έχει κάνει σημαντική πρόοδο τα τελευταία έτη [Alfano et al 2005]. Πολλά εργαστήρια ιδιωτικά ή κρατικά προσφέρουν τη δυνατότητα ανάλυσης κονιαμάτων και πραγματοποιούνται πολλές

ερευνητικές μελέτες. Η ανάλυση πραγματοποιείται με διαφορετικούς σκοπούς, από μια απλή ανάλυση ταυτοποίησης χρωμάτων, για να διασφαλίσει ένα συμπαθητικό « μίγμα ανακαίνισης» μελετώντας την απόδοση και ερευνητικές μελέτες γίνονται για να προσδιορίσουν τις ακριβείς αιτίες για την σημαντική διάρκεια ζωής των αρχαίων κονιαμάτων [Kendix et al 2004].

Πολλές αναλυτικές τεχνικές έχουν εφαρμοστεί, κάθε μία με ιδιαίτερη δυνατότητες και περιορισμούς [Hirpe et al 1994]. Οι τεχνικές που έχουν καθιερωθεί είναι οι ακόλουθες: (1) Μη καταστροφικές τεχνικές-Φωτογράφιση; Οπτική εξέταση, απλή επαφή. Οι τεχνικές αυτές δεν απαιτούν δείγματα και επιτρέπουν εξέταση στο περιεχόμενο, ιδιαίτερα με αναφορά στην απόδοση και υποβάθμιση. Η φωτογράφιση είναι χρήσιμη για την αποτύπωση των συνθηκών (2) Μικροσκόπιο φωτός (3) Χημική Ανάλυση (4) Ανάλυση των συνιστωσών υλικών με συσκευές [Middendorf et al 2005].

- Εφαρμογή του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου με ακτίνες X, (SEM/EDX) επιτρέπει την στοιχειώδη ανάλυση των δειγμάτων και χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας και υφής και την σύνθεση των κονιαμάτων.
- Η ανάλυση με σκέδαση ακτίνων X, επιτρέπει την ανάλυση των κρυσταλλικών υλικών συμπεριλαμβανομένων και των φάσεων σύνδεσης. Δεδομένα από πειράματα πολύπλοκων υλικών είναι δύσκολο να εξηγηθούν και η πείρα του αναλυτή είναι κρίσιμη [Rampanzi et al 2006].
- Θερμική ανάλυση (DTA,TGA,DSC) [Vecchio et al 1993].
- FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) [Paama et al 1998], [Shimadzu].

Η θερμική ανάλυση πραγματοποιείται σε πολύ μικρά δείγματα και έχει τη δυνατότητα να προσδιορίζει τη σύνθεση ορισμένων υλικών π.χ. ασβεστίου, καρβονιδίων, υδροξείδιο του ασβεστίου, θεικού ασβεστίου, ένυδρου πυριτικού ασβεστίου και εξαρτάται από τις συνιστώσες που παραμένουν μετά την γήρανση. Το σημαντικό, το οποίο πολλές φορές δεν λαμβάνει την πρέπουσα σημασία, είναι να διασφαλίσουμε ότι κάθε δείγμα που εξάγεται προς ανάλυση είναι αντιπροσωπευτικό του κονιάματος. Συχνά η μέθοδος της δειγματοληψίας επιδρά στο αποτέλεσμα, όπου η λήψη μικρών ή ανεπαρκών δοκιμίων μπορεί να οδηγήσει σε κακή εκτίμηση ή διάγνωση. Η ελάχιστη απαίτηση είναι να εξάγουμε αναγνωρισμένα

πειράματα, με βάση τους κανονισμούς, για σουλφίδια (για να προσδιορίσουμε εάν η κονία περιέχει γύψο), άσβεστο, διαλυτά πυριτικά και αδιάλυτα στοιχεία. Τα διαλυτά πυριτικά πειράματα είναι κρίσιμα για την εκτίμηση των υδραυλικών αναλογιών καθώς αυτά προσδιορίζουν το συνδυασμένο ποσοστό των πυριτικών ασβεστίου, ένυδρων πυριτικών ασβεστίου και την παρουσία ένυδρων πυριτικών ζελέ. Το ποσοστό αυτού του υλικού προσδιορίζει τον βαθμό ενυδάτωσης της κονιάς, ανεξάρτητα εάν είναι τσιμέντο Portland, ρωμαϊκό τσιμέντο, ένυδρος ασβέστης ή ποζολάνη. Πράγματι, καθ' όσον αυτό το αποτέλεσμα είναι κρίσιμο, τα διαλυτά πυριτικά πειράματα πρέπει να πραγματοποιηθούν σε υψηλό βαθμό.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΑΡΧΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Η ανακατασκευή των ιστορικών μνημείων πρέπει να συμμορφώνεται με βάση των αρχών και τις πολιτικές που έχουν προταθεί από τον ICOMOS (International Council on Monuments and Sites), την UNESCO και τον καταστατικό χάρτη της Βενετίας (1964). Η αποκατάσταση της πολιτιστικής κληρονομιάς πρέπει να γίνεται με βάση τον καταστατικό χάρτη της Βενετίας και άλλων παρόμοιων κανονισμών. Ο σκοπός της μοντέρνας ανακαίνισης είναι να αποκαλύψει την αρχική κατάσταση του μνημειακού έργου μέσα στα όρια των παραμένουσων υλικών. Για την ανακαίνιση ενός τέτοιου έργου πρέπει να προσδιορίσουμε τις συναισθηματικές, πολιτιστικές και πρακτικές αξίες της πολιτιστικής κληρονομιάς και να αξιολογηθούν κατά προτεραιότητα. Η κατασκευή και τα υλικά αποτίμησης της αρχιτεκτονικής κληρονομιάς απαιτεί εξειδικευμένους στη διάγνωση και αποκατάσταση. Το πρωταρχικό πρόβλημα της αποκατάστασης ή συντήρησης ενός μνημειακού έργου είναι η γνώση της σύνθεσης των αρχαίων κονιαμάτων και τα πρόσθετα που εμπεριέχονται σ' αυτά [Moropoulou et al 2000].

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier είναι πειραματική τεχνική όπου φάσματα συλλέγονται μετρώντας την παροδική συνοχή μιας πηγής που ακτινοβολεί. Η μέθοδος αυτή έγκειται στην αλληλεπίδραση μεταξύ υπεριώδους ακτινοβολίας και των μορίων στο κονίαμα (Biscontin, G., et al 2002). Οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα έχουν διακριτή γεωμετρία και

φυσικές καταστάσεις ταλάντωσης και στρέψης. Η προσπίπτουσα υπεριώδη ακτινοβολία ενεργοποιεί αυτές τις καταστάσεις όταν ένα κρίσιμο μήκος κύματος αποκτάται το οποίο μπορεί να δώσει ενέργεια στο δεσμό. Σ' αυτό το σημείο ο ατομικός δεσμός ο οποίος διεγείρεται θα απορροφήσει το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Εάν το δείγμα τοποθετηθεί μεταξύ της πηγής εκπομπής υπέρυθρης ακτινοβολίας και του λήπτη η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας μπορεί να αποθηκευτεί και να συσχετιστεί με τους ατομικούς δεσμούς οι οποίοι είναι χαρακτηριστική σε κάθε δεσμό, π.χ. CO₃ ομάδα καρβονικών. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι κατάλληλη για την ταυτοποίηση των υλικών και να μελετήσει την χημική δομή και την φύση των ενδοατομικών δεσμών [Middendorf B et al 2005]. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου έχει εφαρμοστεί για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των κονιαμάτων. Η φασματοσκοπική μέθοδος FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) έχει εφαρμοστεί επιτυχώς για τον προσδιορισμό της παρουσίας ασβεστίτη (calcite) ο οποίος παρουσιάζει μέγιστα στο φάσμα σε (2520, 1795, 1440, 875, 850) cm⁻¹, τσιμέντο Portland (portlandite) (3642 cm⁻¹), brucite (3693,1638,1005,963 cm⁻¹), χαλαζία (1165,1090,800,780,694,520,400 cm⁻¹), άστριο (1100-1070,1035,690,670 cm⁻¹).

Κονιάματα εσωτερικής χρήσης χαρακτηρίζονται από παρόμοια σύνθεση: ο ασβεστίτης είναι η κύρια ουσία αναφορικά με την κονία και τα αδρανή, μολονότι υπάρχει σε μεγαλύτερη αναλογία στην κονία. Τα αδρανή συνίσταται από ασβεστολιθικά και πυριτικά υλικά, και σε μικρότερες ποσότητες από χαλαζιακά και ανθρακικό άστριο.

Δείγματα που περιέχουν γύψο με μέγιστα στους κυματάριθμους στα σημεία

(3547,3406,1685,1621,1145,1122,672 cm⁻¹), πυριτικό άλας (1080,790 cm⁻¹), νιτρικά νάτριο και κάλιο (1385 cm⁻¹) μπορούν να χαρακτηριστούν από μνημεία που έχουν υποστεί φθορά από την μόλυνση. Η φασματοσκοπική ανάλυση FT-IR έχει αποδειχθεί χρήσιμη για τον προσδιορισμό της παρουσίας ανθρακικού μαγνησίου (MgCO₃) ή ένυδρου ανθρακικού μαγνησίου (MgCO₃ Mg(OH)₂) στα δοκίμια.

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Τα δοκίμια εξάγονται από το κτίριο με ειδικό μηχάνημα εξόλκευσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1. Οι πυρήνες εξάγονται από τους αρμούς της

τοιχοποιίας, και τα δείγματα τεμαχίζονται σε μικρούς κυλίνδρους, έτσι ώστε η λήψη του δείγματος



Εικόνα 1. Μηχανή εξόλκευσης πυρήνων

να λαμβάνεται από κάποιο βάθος για να αποφευχθεί η επίδραση διαφόρων περιβαλλοντικών παραγόντων, όπως για παράδειγμα αλάτων, χλωριόντων κ.λ.π. Ο πυρήνας, ή κοινός «καρότο» έχει διαστάσεις πέντε εκατοστών, διάμετρος, και ύψος δέκα εκατοστών. Η μηχανή εξόλκευσης τροφοδοτείται συνεχώς με νερό για την αποφυγή υπερθέρμανσης και καταστροφής του κοπιδιού. Με βάση των κανονισμών πρέπει να εξαχθούν προς μελέτη, τουλάχιστον έξη δοκίμια. Η μελέτη αφορά κτίριο κατασκευασμένο στο κέντρο της Πάτρας, στην οδό Μαιζώνος, του οποίου η αρχική κατασκευή γίνεται την δεκαετία του 1930 και περιλαμβάνει σε πρώτη φάση την στάθμη του ισογείου και του πρώτου ορόφου. Η αρχική χρήση ήταν λιθογραφείο. Ο φέρων οργανισμός του είναι εξ' ολοκλήρου κατασκευασμένος από οπλισμένο σκυρόδεμα, (πλάκες, δοκοί, υποστυλώματα), ενώ οι περιμετρικοί τοίχοι είναι λιθόκτιστοι. Στο εσωτερικό, αρχικά, φαίνεται ότι υπήρχαν ελάχιστοι διαχωριστικοί τοίχοι από οπτόπλινθους, καθώς η χρήση εξυπηρετούνταν καλύτερα από ενιαίους χώρους. Σήμερα ο χώρος χρησιμοποιείται ως θέατρο από πειραματική θεατρική ομάδα, που έχει

πρόχειρα εγκατασταθεί σε αυτόν. Πάνω από το αρχικό διώροφο κτίσμα έγινε μεταπολεμικά προσθήκη ενός ακόμα ορόφου, ακολουθώντας το ίδιο δομικό σύστημα και την γεωμετρία του φορέα. Η προσθήκη χρησιμοποιήθηκε από την αρχική της κατασκευή έως σήμερα, ως δυο ανεξάρτητες κατοικίες εντελώς όμοια και συμμετρικά σχεδιασμένες. Το κτίριο είναι χτισμένο σε συνεχές σύστημα δόμησης και σήμερα γειτνιάζει με νεότερα κτίρια των Πατρών. Η κατάσταση διατήρησης του, μακροσκοπικά, κρίνεται μέτρια χωρίς σοβαρά δομικά προβλήματα στον φορέα. Παρουσιάζει, κυρίως, μικρής σημασίας οικοδομικά προβλήματα που οφείλονται στην έλλειψη συντήρησης, με κυριότερο την εισερχόμενη υγρασία και την υγρασία από προβληματικές σωληνώσεις του δικτύου ύδρευσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Τα μικρά κυλινδρικά δοκίμια που εξάγονται από τα κύρια «καρότα», κονιοποιούνται και ένα μικρό ποσοστό, της τάξης των mgrs, τοποθετείται προς ανάλυση σε ειδική υποδοχή του φασματόμετρου. Το φασματόμετρο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση φαίνεται στην Εικόνα 2. Φασματογράμματα συμβατικών δομικών υλικών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή κονιαμάτων φαίνονται στην Εικόνα 3.

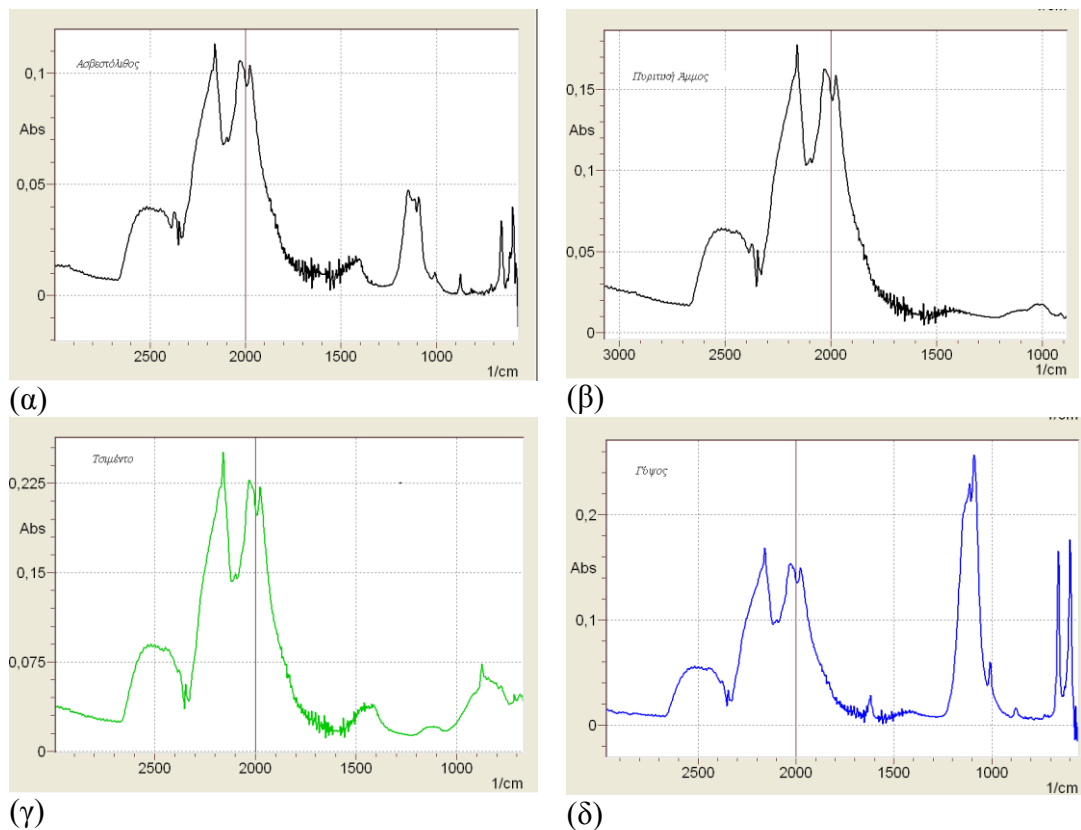


Εικόνα 2. Φασματόμετρο FT-IR , της εταιρείας Shimadzu.

Ο κάτωθι πίνακας παρέχει τις τιμές των κυρίων κορυφών τριών δομικών υλικών που παρουσιάζονται στα φασματογραφήματα της Εικόνας 3. Τα μέγιστα του κυματάρθμου ($1/\text{cm}$) σε κάθε υλικό χαρακτηρίζονται με έντονους αριθμούς.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Ο σκοπός της φασματοσκοπικής ανάλυσης είναι να προσδιοριστούν τα επί μέρους δομικά υλικά που συνθέτουν το υφιστάμενο κονίαμα καθώς και η ποσοστιαία αναλογία των. Η μελέτη του άγνωστου κονιάματος απαιτεί, βιβλιοθήκη των κύριων δομικών υλικών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των κονιαμάτων για την κατασκευή της τοιχοποιίας.



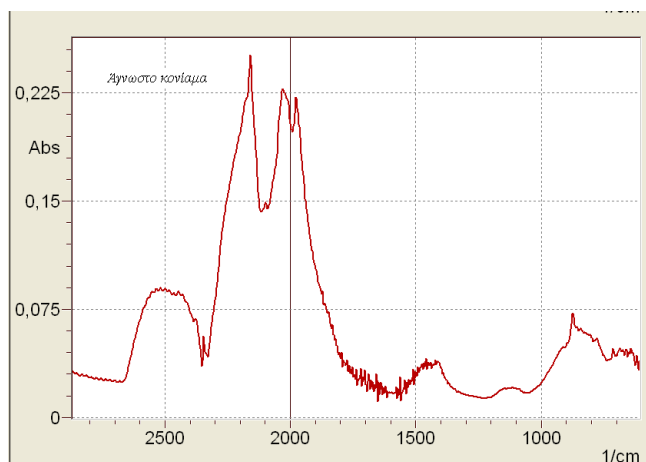
Εικόνα 3. Φασματογραφήματα συμβατικών δομικών υλικών που χρησιμοποιούνται (α) ασβεστόλιθος (β) πυριτική άμμος (γ) τσιμέντο (δ) Γύψος

Πίνακας 1. Τιμές του κυματάριθμου τριών βασικών δομικών υλικών

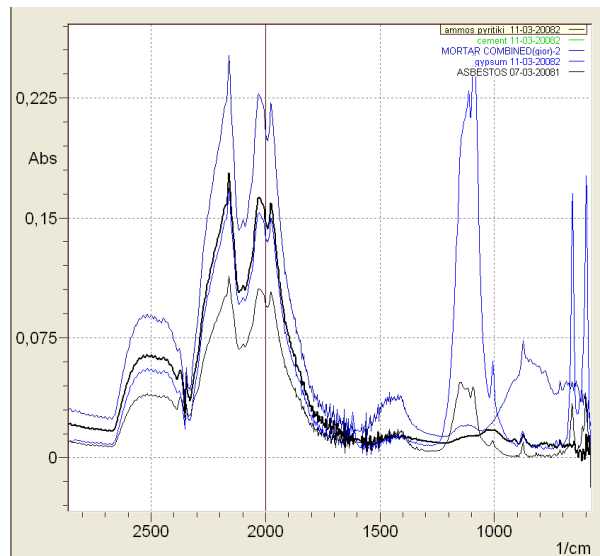
Υλικό	1/cm						
	Άμμος	-	-	-	1980	2020	2180
Ασβ/θος	600	680	1120	1980	2020	2180	2500
Τσιμέντο	-	-	880	1980	2020	2180	2500
Γύψος	600	680	1100	1980	2020	2180	2500

Καθ' όσον προς το παρόν δεν διαθέτουμε τη βιβλιοθήκη των φασμάτων για την ταυτοποίηση, έχουμε κατασκευάσει δική μας βιβλιοθήκη με τα συμβατικά δομικά υλικά, π.χ. ασβέστη, γύψο, ηφαιστειακή γη, αδρανή υλικά (ασβεστολιθικά και πυριτικά), τσιμέντο, ασβεστόλιθος και γύψος.

Στην Εικόνα 4, δείχνεται το φάσμα του άγνωστου κονιάματος. Η ανάλυση δείχνει ότι η κύριες κορυφές απορρόφησης αποδίδονται στα αδρανή υλικά, ασβεστόλιθο, τσιμέντο και γύψο. Από το φάσμα έχει αφαιρεθεί το υπόβαθρο που οφείλεται κυρίως στην υγρασία και στο διοξείδιο του άνθρακα. Ο συνδυασμός του άγνωστου κονιάματος με τα επί μέρους φάσματα των συνιστωσών φαίνεται στην Εικόνα 5.



Εικόνα 4. Φασματογράφημα άγνωστου κονιάματος



Εικόνα 5. Συνδυασμός φασμάτων αγνώστου κονιάματος με επί μέρους στοιχεία

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η φασματοσκοπική ανάλυση έδειξε ότι προσεγγιστικά το άγνωστο κονίαμα αποτελείται από ασβεστόλιθο, αδρανή (ασβεστολιθικά), και τσιμέντο. Πιθανόν και άλλα υλικά να συμμετέχουν στην σύνδεση του αγνώστου κονιάματος. Η εύρεση των επί πλέον υλικών απαιτεί την εγκατάσταση βιβλιοθήκης όλων των δομικών υλικών και την ταυτοποίηση με το άγνωστο κονίαμα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Alfano, D., Scarabino, C., Inverso, D., & Proto, A., ‘Chemical and Spectroscopic Investigation on the Plaster of a Byzantine Church’, *Annali di Chimica*, Vol. 95 (2005)

Biscontin, G., Birelli, M., & Zendri, E., ‘Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars’, *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 3 (2002) 31-37

Bruni, S., Cariati, F., & Fermo, P., ‘White Lumps in Fifth to Seventeenth Century AD Mortars from Northern Italy’, *Archaeometry* Vol. 39, No 1 (1997) 1-7

Hippe, Z., Salzer, R., Steger, E., Thiele, St., & Lunkwitz, R., 'Analysis of building stone decay by computer assisted IR spectroscopy', *Journal of Anal. Chem.* Vol. 349 (1994) 172

Gao, X., LO, Y., Tam, C., & Chung, C., 'Analysis of the Infrared Spectrum and Microstructure of Hardened Cement paste', *Cement and Concrete Research* Vol. 29 (1999) 805-812

Genestar, C., Pons, C., 'Ancient Covering Plaster Mortars from several Convents and Islamic and Gothic Palaces in Palma de Mallorca (Spain)-Analytical Characterization', *Journal of Cultural Heritage* Vol. 4 (2003) 291-298

Kendix, E., Nielsen, O., & Christensen, M., 'The Use of micro-Raman spectroscopy in architectural paint analysis', *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 35 (2004) 796-799

Luxan, M., Dorrego, F., & Laborde, A., 'Ancient Gypsum Mortars from St. Engracia (Zaragoza, Spain): 'Characterization - Identification of Additives and Treatments'', *Cement and Concrete Research* Vol. 25, No 8 (1995) 1755-1765

Middendorf, B., Hughes, J., Callebaut, K., Baronio, G., & Papayanni, I., 'Investigative Methods for the Characterization of Historic Mortars- part 1: Mineralogical Characterization', *Material and Structure* Vol. 38 (2005) 761-769

Moropoulou, A., Bakolas, A., Bisbikou, K., 'Investigation of the technology of historic mortars, *J. Cultural Heritage*, Vol 1, (2000) 45-58.

Morselli L, Bernardi E., & Passarini F., 'The city of tomorrow: Towards a definition of 'limit values' for the pollutants in relation to decay of cultural heritage. A proposal, Poster Session 8: Conservation of Ancient Monuments, in Proceedings of the 8th FECS Conference (2002)

Paama, L., Pitkanen, I., Ronkkomaki, H., & Paramaki P., Thermal and Infrared Spectroscopy Characterization of Historical Mortars, *Thermochimica Acta* Vol. 320 (1998) 127-133

Rampazzi, L., & Bugini R., 'St. Lorenzo Basilica in Milan: Integral Approach to Characterization of Historical Mortars', *e-Preservation Science* Vol. 3 (2006) 21-26

Shimadzu Corporation, Instrument Manual, Operation Guide, FTIR 8400S, Analytical and Measuring Instruments Division, Kyoto, Japan

Vecchio, S., Ginestra, A., Frezza, A., & Ferragina, C., 'The Use of Thermoanalytical Techniques in the Characterization of Ancient Mortars', *Thermochimica Acta* Vol. 227 (1993) 215-223

