



ارزیابی عملکرد سه ماده نوین Nano-SiO₂، Nano-Ca(OH)₂ و (NH₄)₂HPO₄ به عنوان پوشش دهنده سطحی بر سنگ آهکی متعلق به مجموعه میراث جهانی پاسارگاد

عاطفه شکفته^۱، حسین احمدی^{۲*}، مهدی یزدی^۳

۱- دانشجوی دکترا، گروه مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۲- دانشیار، گروه مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۳- استاد، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران، کد پستی: ۸۱۷۴۶-۷۳۴۴۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۷/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۳/۱

چکیده

در دو دهه اخیر برخی از مواد صنعتی در جهت مصارف حفاظتی و مرمتی در حوزه آثار تاریخی، بهینه‌سازی شده‌اند و به عنوان پوشش‌دهنده برای افزایش دوام آثار در مقابل عوامل محیطی رواج یافته‌اند. هدف این پژوهش شناسایی یک ماده استحکام‌بخش سطحی، برای کاربرد در سنگ آهکی کرم رنگ در مجموعه تاریخی پاسارگاد است. بدین ترتیب، از بین جدیدترین مواد، سه ماده متفاوت که هم‌خوانی بیشتری از لحاظ ماهیت با سنگ‌های آهکی دارند، انتخاب شدند که عبارتند از: نانوذرات دی اکسید سیلیسیم (SiO₂)، نانوذرات هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)₂) و دی آمونیم هیدروژن فسفات ((NH₄)₂HPO₄). ارزیابی تاثیر این سه ماده بر افزایش مقاومت سطح سنگ توسط میکرو-دریل زنی و چگونگی پوشش‌دهندگی و اتصال آن با بستر توسط دستگاه FE-SEM سنجیده شد و تغییرات میزان تخلخل و توزیع منافذ سنگ، توسط دستگاه تخلخل‌سنج جیوه‌ای (MIP) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از این هستند که برخلاف تصور، هیدروکسید کلسیم کمترین تاثیر را نسبت به دو ماده دیگر بر افزایش مقاومت سطحی داشته است. در مقابل، از دیدگاه ریزساختاری لایه‌های پوششی آمونیم فسفات و SiO₂ حاوی ریز ترک‌های شاخه‌ای و شبکه‌ای هستند. اما هیدروکسید کلسیم نسبت به دیگر مواد، سطحی هموارتر و فاقد ریز ترک ایجاد کرده و همچنین بیشترین کاهش تخلخل را در بر داشته است. واژه‌های کلیدی: پاسارگاد، سنگ آهک، پوشش استحکام‌بخش، Nano-SiO₂، Nano-Ca(OH)₂، (NH₄)₂HPO₄.

Study on Effectiveness of Three Materials Nano-SiO₂, Nano-Ca(OH)₂ and (NH₄)₂HPO₄ as a Novel Superficial Consolidant on the limestone used in Pasargadae World Heritage Site

A. Shekofteh¹, H. Ahmadi¹, M. Yazdi²

1- Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, P. O. Box: 1744, Isfahan, Iran

2- Faculty of Science, University of Isfahan, P. O. Box: 8174673441, Isfahan, Iran

Received: 04-10-2017

Accepted: 14-01-2018

Available online: 22-05-2018

Abstract

The materials that are now being used in the conservation of historic and cultural heritage are originally available in the market of industry. Recently, some of the materials are improved in the fields of conservation of heritage and they are so common in the consolidation of artificial objects or monuments. The aim of the study is identification of the proper material for consolidation of beige stone against environmental factors. Thus, three materials were chosen from the recent products which are more compatible with composition of limestone. Stone specimens were consolidated with Nano Estel (Nanostructure silicon dioxide SiO₂ dispersion in water), Nano Lime (Ca(OH)₂) (Nano-lime dispersion in isopropyl alcohol), and Dibasic ammonium phosphate ((NH₄)₂HPO₄) well known as HAP method. Samples were characterized by FE-SEM and tested by Microdrilling resistance. The porosity also was analyzed by MIP. The results show Nano-lime has the lowest surface effectiveness which barely changed the physical properties of the stone in comparison with the others. In the case of covering, in both Estel and HAP, some microcracks (with branch and net pattern) were observed on the layer above substrate, in contrast, nano-lime made a homogeneous layer. Also, nano-lime treatment caused 6% reduction of the porosity which had the most effectiveness on stone porosity. J. Color Sci. Tech. 12(2018), 1-12©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Pasargadae, Limestone, Consolidation, Nano-Ca(OH)₂, Nano-SiO₂, (NH₄)₂HPO₄.

۱- مقدمه

در حوزه حفاظت و مرمت آثار تاریخی، همواره بهره‌گیری از روش‌های جدید در جهت دستیابی به درمان‌های حفاظتی بهتر، در جهت طولانی‌تر کردن طول عمر آثار تاریخی مورد نیاز بوده است. امروزه علوم مهندسی (با وجود نوپا بودن به کارگیری آن در این حوزه)، در جهت کمک به بقای آثار تاریخی گام‌های بزرگی برداشته است و منجر به تولید مواد متنوعی برای اهداف متفاوت حفاظتی و مرمتی آثار تاریخی شده است. در حوزه حفاظت سنگ‌های تاریخی به علت تعداد زیاد آثار سنگی، مواد نیز به تبع، کامل‌تر شده‌اند. سنگ‌های به کار رفته در آثار تاریخی به لحاظ اینکه عموماً در بناها به کار رفته‌اند و در محیط باز قرار دارند دچار هوازدگی می‌شوند. هوازدگی می‌تواند عوامل گوناگونی چون یخ‌بر شدن، اجماع گلسنگ‌ها و یا آلودگی صنعتی و غیره را در بر داشته باشد، خصوصاً در محیط‌های شهری این آلودگی صنعتی به شکل هوازدگی شیمیایی قوی‌تر عمل می‌کند [۱]. با این حال، در محوطه‌های تاریخی ایران پدیده هوازدگی صنعتی به لحاظ اینکه عموماً اینگونه آثار در خارج از فضای شهری قرار دارند، کمتر دیده شده است و مشکلات تخریبی آنها بیشتر ناشی از پدیده یخ‌بر شدن و آسیب‌ها انسانی و حیوانی است و علاوه بر آن یکی از عوامل شایع تجمع گلسنگ‌ها است [۲]. این عوامل مخرب به طور معمول در سطح اثر سنگی موجب تخریب می‌شوند که خود را به شکل‌هایی مانند پوسته شدگی، حفره‌دار شدن، جدایش دانه‌ای، لایه‌لایه شدن و غیره نشان می‌دهند. حفظ سطح آثار سنگی ایران به لحاظ نقوش حجاری شده‌ای که دارند از اهمیتی دوچندان برخوردار است. در واقع، عملیات استحکام بخشی سطحی توسط مواد صنعتی نیز برای افزایش بقای عمر آثار سنگی به کار می‌رود، اما باید به این نکته توجه داشت که همیشه موادی که مورد استفاده قرار گرفتند، هم‌خوانی لازم با بستر سنگی را نداشته و یا نتیجه قابل قبولی در افزایش قوای مکانیکی بستر سنگی نداشته‌اند [۳]. از آنجا که عملیات استحکام بخشی یک عمل غیرقابل برگشت است و حتی در برخی موارد استعمال یک ماده بر سطح موجب حذف قابلیت درمان مجدد^۱ می‌شود [۴]، می‌توان استنتاج کرد که استحکام بخشی برای آثار تاریخی بسیار بحرانی و حساس است. بدین علت، نیازمند به بررسی اولیه مواد استحکام بخش موجود و تشخیص ضرورت کاربرد هر کدام از آنها در شرایط محیطی متفاوت و هم‌خوانی آن با جنسیت‌های متفاوت سنگی است. در این راستا، عملکرد مثبت استحکام بخشی را می‌توان در تاثیر آن بر ارتقای خصوصیات فیزیکی و مکانیکی سنگ برشمرد [۵]. از آنجایی که مواد پوشش‌دهنده و استحکام‌بخش وارد شده از صنعت، فراوان هستند و از طرفی اهداف پوشش‌دهندگی در صنعت با آنچه در این حوزه مورد نیاز است، تفاوت دارد [۶]. بسیار ضروری است تا در خصوص مواد نوینی که قابل به کارگیری در حوزه آثار تاریخی سنگی هستند، پژوهشی درخور

انجام گیرد.

همچنین به لحاظ اهمیت محوطه میراث جهانی پاسارگاد در بین آثار سنگی ایران و حتی در بین آثار جهانی از لحاظ معماری، بعد تاریخی و فرهنگی بسیار حائز توجه است که پیش از هرگونه عملیات حفاظتی و مرمتی، مطالعات دقیقی بر روی نیازهای بستر سنگی صورت گیرد و بر اساس نیازهای آن ماده‌ای مناسب در جهت حفظ بقای آن انتخاب گردد. علاوه بر آن، بایستی پیش از اعمال ماده بر سطح اصلی اثر، بررسی‌های گوناگون از جنبه‌های مختلف بر چگونگی تأثیرگذاری ماده بر خصوصیات فیزیکی و مکانیکی سنگ‌های مطالعاتی و چگونگی عملکرد آن‌ها بر دوام سنگ‌ها انجام گیرد. سنگ کرم رنگ محوطه پاسارگاد، سنگی است که در ساخت تمامی بناهای باقی‌مانده از دوره هخامنشی در محوطه پاسارگاد از جمله مقبره داریوش، دژ تل تخت و نقش انسان بالدار استفاده شده است [۷]. این سنگ کرم رنگ نوعی سنگ آهک نسبتاً خالص است که در برخی از بلوک‌های آن ناخالصی دولومیت نیز گزارش شده است [۸]. معدن این سنگ، معروف به معدن الماس‌بری در منطقه سیوند قرار دارد [۹، ۱۰، ۱۱]. بدین ترتیب این سنگ به لحاظ وسعت کاربرد آن در محوطه و تخریب‌هایی مانند پوسته شدگی و حفره‌دار شدن و همچنین خصوصیات پترولوژیک خود [۱۲، ۲۰]، به عنوان نمونه مطالعاتی در نظر گرفته شد.

موادی که در این حوزه (پوشش‌دهندگی و استحکام بخشی) مورد استفاده قرار می‌گیرند در سه دسته مواد آلی، معدنی و کامپوزیت (آلی-معدنی) قرار می‌گیرند [۱۳]. در چند دهه اخیر از مواد آلی خصوصاً سیلان‌ها (به ویژه اتیل سیلیکات) جهت افزایش استحکام سطحی سنگ‌ها بسیار بهره گرفته شده است که در ایران نیز بدون پشتوانه پژوهشی و آزمایشگاهی همچنان مورد استفاده قرار می‌گیرد. قابل ذکر است که در گزارش‌ها و تحقیقات دهه‌های اخیر به ترک خوردن و جدا شدن پوشش پس از گذشت سه دهه از اعمال آن اشاره شده است و در این راستا محققان سعی کرده‌اند با کمک فناوری نانو و از طریق اصلاح نانو ذرات سیلیس، ترک خوردگی در هنگام خشک شدن را کاهش دهند [۱۴، ۱۵].

بدین جهت در این پژوهش از بین جدیدترین مواد، سه ماده پرکاربرد در استحکام بخشی سطحی سنگ‌های تاریخی (به عنوان پوشش استحکام‌دهنده) که بازخوردهای مفیدی در تحقیقات منتشر شده داشته‌اند، انتخاب شدند و با آنالیزهای دستگاهی رایج در جهت ارزیابی پوشش‌های سطحی در حوزه سنگ، مورد بررسی قرار گرفتند. تا بدین طریق، بتوان با شناخت و آگاهی کامل نسبت به میزان کارایی هر کدام از مواد در جهت پوشش‌دهندگی و افزایش استحکام سطحی (چه از طریق افزایش مقاومت سطحی چه از طریق کاهش تخلخل) دست یافت. امید است بدین شکل بتوان با استفاده از مواد نوین و با وام‌گیری از دانش آزمایشگاهی در جهت حفظ بقای این مجموعه تاریخی و فرهنگی گامی موثر برداشت.

1- Retreatment

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

از بین جدیدترین و پرکاربردترین مواد موجود در حوزه حفاظت سنگ سه ماده به لحاظ هم‌خوانی بیشتر با بستر سنگ آهک مورد نظر و همچنین به جهت نتایج مطلوب‌تری که در تحقیقات اخیر داشته‌اند، انتخاب شدند [۱۳]. نام‌های تجاری این مواد در صنعت نانوآستل (نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیم (SiO₂)^۱، نانو ریسستور (نانوذرات هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)₂)^۲ و دی‌آمونیم هیدروژن فسفات (NH₄)₂HPO₄)^۳ هستند.

استل زیر گروه سیلان‌ها است، سیلان‌ها تاکنون از جمله مواد پرکاربرد در حوزه پوشش آثار سنگی بوده‌اند و در طول چند دهه اخیر برای ارتقای آنها تلاش‌های زیادی شده است [۳] و نوع نانو این ماده برای سنگ‌ها با تخلخل کمتر و حفرات ریزتر با خاصیت آب‌گریزی بیشتر تهیه شده است، اما بیش از این در زیر گروه مواد آلی قرار نمی‌گیرد. محققان این زمینه ادعا می‌کنند که نانوذرات سیلیکاتی می‌توانند اثرات جمع‌شدگی ناشی از خشک شدن را کاهش دهند [۱۶]. محصول نانو سیلیکات ترکیبی از ذرات نانو و کلوییدی دی‌اکسید سیلیسیم به شکل پخش شونده در آب متعلق به شرکت CTS (ایتالیا) است که به جهت گرانی بسیار نزدیک آن به گرانی آب برای سطوح با تخلخل کم استفاده می‌شود [۱۷]. استفاده از آهک از دسته روش‌های قدیمی در استحکام بخشی سنگ است که در ابتدا از روش سنتی تهیه شیر آهک و اعمال آن بر سطح آثار سنگی استفاده می‌کردند [۱۸] که نرخ پایین انحلال آن در آب (حدوداً ۰٫۱۵٪) باعث عدم کارایی آن گشته است، اما اخیراً نانوذرات هیدروکسید کلسیم پخش شده در ایزوپروپیل توسط شرکت CTS در جهت افزایش غلظت آهک در محلول و دستیابی به عمق نفوذ بیشتر ارائه شده است [۱۹] (جدول ۱).

روش تبدیلی دی‌آمونیم هیدروژن فسفات که معروف به هیدروکسی آپاتیت^۴ است به لحاظ هم‌خوانی آن با بستر و پیوندی که با سطح سنگ ایجاد می‌کند از جدیدترین شیوه‌ها در جهت افزایش قوای سطحی سنگ‌های آهکی است که اخیراً توسط محققان بسیار مورد استقبال قرار گرفته است [۲۰، ۲۱]. بدین جهت، دی‌آمونیم هیدروژن فسفات (NH₄)₂HPO₄ از مواد شیمیایی شرکت Panreac Applichem به عنوان ماده سوم استفاده گردید. از این پس این درمان با نام شناخته شده هیدروکسی آپاتیت خطاب می‌شود. نکته بسیار مهم به لحاظ تخلخل پایین سنگ کرم رنگ به کار رفته در پاسارگاد و اهمیت زیباشناسی آن (عدم تغییر رنگ) انتخاب غلظت ماده، جهت اعمال بود. بدین جهت، با در نظر گرفتن تخلخل سنگ^۵ و برای دستیابی به عمق نفوذ بیشتر ماده در درون سنگ برای هرکدام از مواد دو غلظت متفاوت در نظر گرفته شد. غلظت پایه مواد بر اساس تحقیقاتی که پیش از این بر روی سنگ‌های مشابه انجام شده است، انتخاب شدند.

سنگ‌های مورد نیاز در مطالعات آزمایشگاهی از کوه الماس‌بری سیوند (معدن سنگ‌های کرم رنگ به کار رفته در مجموعه میراث جهانی پاسارگاد) برداشت شدند. سنگ‌ها طبق استاندارد در مکعب‌های ۴×۴×۴ cm برش داده شدند و برای هر ماده سه مکعب سنگ در نظر گرفته شد.

- 1- Nano Estel: Nanostructure silicon dioxide dispersion in water
- 2- Nanorestore: Nano-lime dispersion in isopropyl alcohol
- 3- Dibasic ammonium phosphate (NH₄)₂HPO₄
- 4- Hydroxyapatite (HAP)
- ۵- برای اطلاع از اندازه منافذ و توزیع آنها به جدول ۳ و ۴ مراجعه فرمایید.

جدول ۱: خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانو سیلیکات و نانو هیدروکسید کلسیم.

Nano Restore	Nano ESTEL	نام تجاری محصول
CTS/ Italy	CTS/ Italy	شرکت
Ca(OH) ₂ dispersion in isopropyl alcohol	SiO ₂ dispersion in water	ترکیب شیمیایی
مایع	مایع	حالت ماده
شیری رنگ	بی‌رنگ و شفاف	رنگ و ظاهر
اتانل	فاقد بو	بو
۰٫۸ gr/cm ³	۱٫۳-۱٫۱ g/cm ³ در ۲۰ °C	چگالی
۲۵ در ۲٫۷۵ cP	۶-۸ mPas در ۲۰ °C	گرانروی
دارد	ندارد	قابلیت اشتعال
مخلوط شدنی در ۲۰ °C	مخلوط شدنی در ۲۰ °C	قابلیت ترکیب با آب
۱۰ تا ۷٫۲	۱۰٫۴ تا ۹٫۵	اسیدیته

به مدت ۲۴ ساعت در محفظه بسته قرار داده شدند، چرا که عمق نفوذ هیدروکسی آپاتیت با میزان عمق نفوذ آب رابطه مستقیم دارد [۱۶]. در این روش استحکام بخشی، پس از خشک شدن نمونه‌ها (یعنی زمانی که میزان دو اندازه‌گیری متوالی در ۲۴ ساعت یکسان باشد)، جهت جلوگیری از تجمع بقایای آمونیم بر سطح، نمونه‌ها با آب مقطر دو مرتبه در طی ۴۸ ساعت شستشو داده شدند. تمامی نمونه‌های درمان شده در همان شرایط آزمایشگاهی به مدت ۷ روز نگهداری شدند تا گیرش نهایی مواد طبق آنچه در دستورالعمل ذکر شده است، رخ دهد. در دستورالعمل مواد، زمان واکنش کامل نانو لایم بین ۵ تا ۷ روز و نانو استل بین ۳ تا ۴ روز ذکر شده است. با این حال برخی پژوهش‌ها اشاره به این مسئله دارند که مدت زمان استراحت بیشتر، حدوداً از یک تا هفت ماه نتیجه بهتری را به همراه خواهد داشت [۲۶]. مدت زمان استراحت مناسب برای استحکام بخشی هیدروکسی آپاتیت در تحقیقات اخیر ۷-۸ روز توصیه شده است [۲۷].

۳-۲- تجهیزات آزمایشگاهی

پس از ۷ روز نمونه‌ها توسط دستگاه میکرو-دریل زنی^۱ با مته به قطر ۵ سانتی‌متری، سرعت چرخش ۶۰۰ rmp و نرخ نفوذ ۱۰۷ مورد آزمون قرار گرفتند. جهت حصول اطمینان از اینکه در مدت زمان یک ماهه از یک هفته تا یک ماه چه تغییر محسوسی در سختی سطحی رخ می‌دهد (جهت مقایسه با نتایج مطالعات دیگر محققان مینی بر اینکه مدت زمان استراحت بیشتر نتیجه مطلوب‌تری دارد)، آزمون مقاومت سطحی در سه مرحله توسط میکرو-دریل زنی انجام شد که ابتدا ۷ روز پس از درمان، سپس ۱۴ روز و نهایتاً ۳۰ روز پس از درمان در نظر گرفته شد. نام‌گذاری نمونه‌ها در آزمون میکرو-دریل زنی بر گرفته از حرف اول سنگ کرم (B) و نانولایم (NL)، نانو استل (NE) و هیدروکسی آپاتیت (HAP) است و هر کدام از غلظت مواد با a و b نام‌گذاری شدند (جدول ۲).

1- DRMS Cordless

۲-۲- روش، غلظت و شرایط اعمال مواد

از نانو استل دو محلول با دو نسبت متفاوت تهیه شد. محلول اول نسبت ۱ نانو استل به ۵ آب (۱۰٪) و محلول دوم نسبت ۱:۱۰ نانو استل به آب (۲۰٪). برای نانولایم دو محلول با نسبت ۵۰٪ ماده به علاوه ۵۰٪ ایزوپروپیل و محلول دوم از ترکیب ۷۵٪ ماده با ۲۵٪ ایزوپروپیل تهیه شد. در پژوهش‌های اخیر در روش هیدروکسی آپاتیت از محلول ۳ مولار، ۲ مولار و ۱ مولار برای سنگ‌هایی با تخلخل‌های متفاوت استفاده شده است [۲۲-۲۴]. بدین علت، با در نظر گرفتن تخلخل کم سنگ مورد نظر محلول ۱ مولار آمونیم فسفات انتخاب شد، با این تفاوت که برای نفوذ بیشتر ماده در یک روش، محلول ۱ مولار دو مرتبه بر روی سطح آن اعمال گشت و در روش دیگر، محلول آمونیم فسفات چهار مرتبه با فاصله ۳۰ دقیقه (یعنی زمانی که سطح سنگ نسبتاً خشک باشد)، نسبت به مرحله قبلی اعمال شد.

عملیات درمان سطحی در شرایط آزمایشگاهی در دمای (۲۵±۵) درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی (۴۵±۵) درصد انجام گرفت. با توجه به اینکه اعمال ماده در محوطه باز پاسارگاد امکان اجرا داشته باشد و از طرفی با در نظر گرفتن نتایج تحقیقات انجام شده در خصوص انواع روش‌های اعمال ماده [۲۵]، مواد با قلم مو بر سطوح سنگ‌ها اعمال شدند. هر دو ماده نانو استل و نانو لایم تا درجه اشباع شدگی سطح یعنی زمانی که سطح پس از گذشت ۳۰ دقیقه همچنان تر بماند، اعمال گشتند. پس از آخرین اعمال، نمونه‌های نانو لایم به مدت یک ساعت با ضماد سلولزی مرطوب پوشانده شدند، تا بدین ترتیب بتوان سرعت تبخیر حلال را پایین آورده و نفوذ بیشتری در عمق سنگ ایجاد کرد. علاوه بر آن، این نمونه‌ها به مدت یک هفته (هر ۲۴ ساعت)، یک مرتبه با قلمو و آب مقطر مرطوب شدند تا واکنش تبدیل آن به کربنات کلسیم در عمق مناسب به طور کامل انجام گیرد و بدین ترتیب، در اثر تبخیر سریع آب، نانو مواد به سطح سنگ باز نگردند. نمونه‌های درمان شده با نانو استل در جهت کند شدن سرعت تبخیر حلال و به تبع آن کاهش ترک‌های حاصل از انقباض، به مدت ۲۴ ساعت با پلاستیک پوشانده شدند. همچنین نمونه‌های درمان شده با هیدروکسی آپاتیت نیز برای جلوگیری از تبخیر سریع آب محلول

جدول ۲: نام‌گذاری نمونه‌ها در آزمون سختی سطحی.

نام اختصاری نمونه	غلظت‌ها و دفعات به کارگیری مواد	نام ماده استحکام بخش	نام سنگ
BNLa	a =٪ ۵۰	Nano Lime (NL)	
BNLb	b =٪ ۷۵		
BNEa	a =٪ ۱۰	Nano Estel (NE)	Beige
BNEb	b =٪ ۲۰		
BHAPa	دو مرتبه = a	Hydroxyapatite (HAP)	
BHAPb	چهار مرتبه = b		

پیرسازی (هوازگی مصنوعی) شدند تا بدین وسیله بتوان نمونه‌هایی با تخلخل بالاتر را مورد آزمون قرار داد و به نتایج قابل استنادتری در مورد توزیع منافذ و چگونگی پُرکنندگی مواد استحکام بخش دست یافت. برای پیرسازی تسریعی، دو آزمون «مقاومت در برابر بلوری شدن نمک» و «مقاومت در برابر یخ‌بر شدن» [۲۹] به لحاظ اینکه از بین تست‌های موجود، این دو اثرات تخریبی شدیدتری را در پی دارند [۳۰] و همچنین با در نظر گرفتن شرایط اقلیمی محوطه پاسارگاد^۱، انتخاب شدند. نتیجه تخلخل‌سنجی نمونه‌های مطالعاتی پس از ۷۰ چرخه پیرسازی، تخلخل نمونه‌های «یخ‌بر شدن» را حدوداً ۱۳٪ و «تبلور نمک» را حدوداً ۱۸٪ گزارش داد. از آنجا که هدف از پیرسازی، دستیابی به تخلخل بیشتر و در نتیجه تخریب عمیق‌تر جهت مقایسه بهتر عملکرد مواد استحکام بخش بر سطح متخلخل و تفسیر دقیق‌تر نتایج توزیع منافذ است. تنها نمونه‌های پیرسازی شده در برابر بلوری شدن نمک برای اعمال استحکام بخش و بررسی تغییرات تخلخل در نظر گرفته شدند.

پیرسازی تسریعی توسط آزمون مقاومت رشد بلور نمک، براساس استاندارد EN 12370 (2001) [۳۱] توسط محلول ۱۴٪ سدیم سولفات Na₂SO₄ در شرایط آزمایشگاهی (۲۰±۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۳۰±۵٪) پس از ۷۰ چرخه هوازگی تسریعی انجام گرفت و شستشوی کامل نمک موجود در حفرات نمونه‌ها پس از تکمیل چرخه‌های پیرسازی با آب مقطر در طی یک هفته انجام شد (شکل ۱).

1- Field emission scanning electron microscope

2- Energy dispersive X-ray spectroscopy

3- Mercury intrusion porosimetry

۴- پایین‌ترین دما در طی بیست سال اخیر ۸-°C و بالاترین آن ۴۳°C بوده است و بیشترین تعداد روزهای یخبندان ۸۰ روز گزارش شده است (ایستگاه هواشناسی مادر سلیمان).

نمونه‌های درمان شده جهت مشاهده ریخت در سطح و چگونگی پوشش‌دهندگی استحکام بخش‌ها، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ FE-SEM و EDX^۲ مدل Leo-Gemini شرکت BRUKER مورد بررسی قرار گرفتند. تمامی نمونه‌ها پیش از آنالیز با کربن پوشش داده شدند. در نمونه درمان شده با نانو لایم به جهت اینکه ساختار یکسانی با بستر سنگی دارد، تشخیص لایه ایجاد شده در سطح توسط مشاهدات ریزساختاری دشوار است، بدین جهت برای اطلاع از عمق نفوذ لایه درمان شده از تست فنل فتالئین (۱٪ فنل فتالئین در ۶۰٪ اتانل و ۴٪ آب) استفاده شد. محلول الکلی فنل فتالئین به عنوان شناساگر pH معروف است که تا pH < ۸٫۲ تغییر رنگ نمی‌دهد و وقتی که شرایط pH به بیش از ۹٫۸ برسد، تغییر رنگ ارغوانی را در پی دارد [۲۸] که در این مورد رنگ ارغوانی در بستر نشان‌دهنده حضور ماده نانو لایم (pH > ۱۱ Ca(OH)₂) است. تصاویر پس از نفوذ ماده نانو لایم به همراه اسپری فنل فتالئین توسط دستگاه میکروفوتوگراف دیجیتال Nikon D7000 تهیه شدند.

جهت تعیین میزان تخلخل باز سنگ‌ها و اندازه توزیع منافذ و چگونگی میزان تغییر آن پس از استحکام بخشی از روش تخلخل سنجی جیوه‌ای (MIP^۳) توسط دستگاه Micromeritics Autopore III 9410 بهره گرفته شد. برای خروج بخار آب موجود در حفرات، نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. این روش سنجش تخلخل از طریق نفوذ جیوه است و با توجه به اینکه نتایج حاصل از آزمایش برای سنگ‌ها با تخلخل کم قابل استناد نیستند، خصوصاً با در نظر گرفتن اینکه پس از استحکام بخشی بسیاری از حفرات باز سنگ توسط ماده استحکام بخش نیز بسته خواهد شد. از طرفی، مسلماً سنگ برداشت شده از معدن تخلخل بسیار کمتری در مقایسه با سنگ‌های هوازده در محوطه تاریخی دارد. بدین جهت، سه نمونه از سنگ مورد نظر



شکل ۱: مکعب‌های بالا: نمونه‌های معدن الماس‌بری قبل از پیرسازی تسریعی، مکعب‌های پایین: همان مکعب‌ها پس از ۷۰ چرخه پیرسازی تسریعی با سدیم سولفات.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون مقاومت سطحی

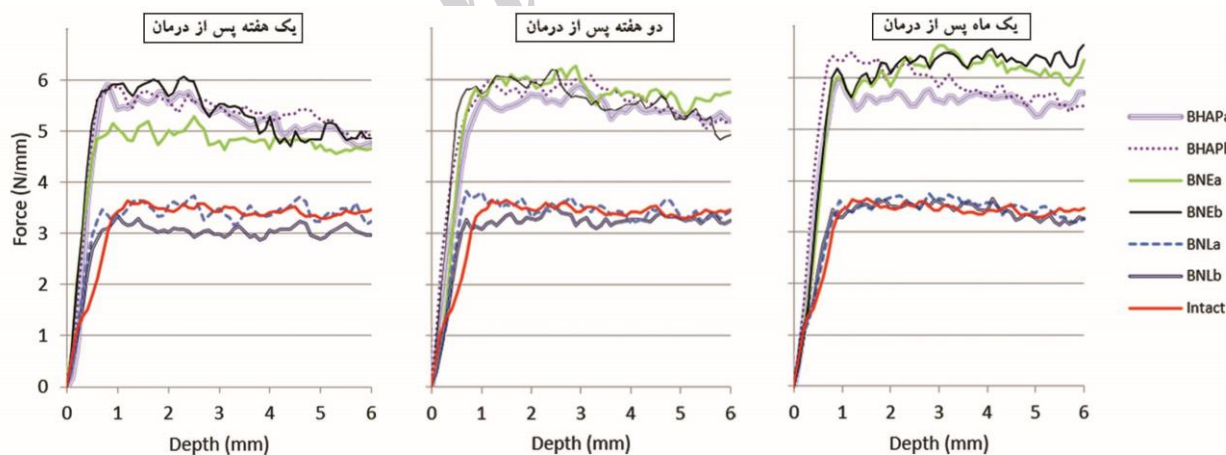
محصولات استحکام بخشی با بستر سنگی در اختیار نهادند. در این تصاویر سه ریخت کاملاً متفاوت مشاهده شد. در نمونه درمان شده با روش HAP لایه‌ای از هیدروکسی آپاتیت سطح منافذ را پوشانده است، به طوری که حتی در بزرگ‌نمایی بالا بلورهای آن قابل مشاهده هستند. با وجود اینکه سطح منافذ توسط این لایه پوشانده شده است اما در برخی نقاط ریز ترک‌های شاخه‌ای مشاهده می‌شود. لایه‌ای که دو مرتبه محلول آمونیم فسفات بر آن اعمال شده، سطحی یک‌دست‌تر نسبت به سطح حاصل از ۴ مرتبه برس زدن محلول (BHAPb) ایجاد کرده است. ریخت سطح نمونه BHAPb حاوی پستی بلندی‌های زیادی حاصل از تجمع بلورهای هیدروکسی آپاتیت است تجمع و رشد این بلورها موجب ایجاد منافذ و حفرات زیادی در سطح شده است (شکل ۳).

در نمونه درمان شده با نانو استل یک لایه بی‌شکل سطح سنگ را پوشانده است که مملو از ریز ترک‌های شبکه‌ای است. در نمونه با غلظت بیشتر عمق ترک‌ها نیز بیشتر شده است. در هر دو نمونه تجمع ماده در فرورفتگی‌های سطح بیشتر از نقاط برجسته سطح است که به نسبت تجمع ماده، تعداد ترک‌های بیشتر و عمیق‌تری نیز ایجاد شده است (شکل ۴). در آنالیز نقطه‌ای از نقاطی که لایه بی‌شکل دارند میزان عنصر Si در مقایسه با عنصر Ca بسیار بیشتر است که نشان دهنده تشکیل لایه مجزای سیلیکاتی است. علاوه بر مشاهدات میکروسکوپی، در مشاهدات ماکروسکوپی سطح درمان شده با نانو استل در نور، تالو (بازتاب) دارد که در نمونه BNEb این بازتاب نور، احتمالاً به جهت ضخامت بیشتر لایه تشکیل شده بر سطح توسط نانوسیلیکا، کاملاً مشهود است.

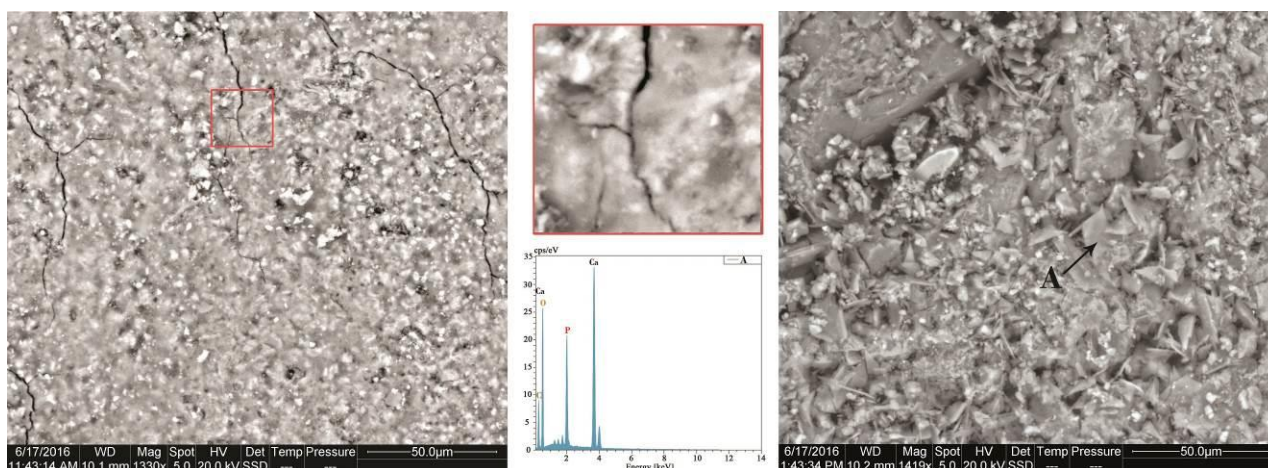
نتیجه مرحله اول آزمون اندازه‌گیری سختی سطحی حاکی از افزایش کلی مقاومت سطحی پس از یک هفته است، نتایج نشان داد که در طی هفت روز هر دو غلظت نانو استل، خصوصاً BNEb (نانو استل ۲۰٪) افزایش مقاومت چشمگیری را به همراه داشتند. هیدروکسی آپاتیت نیز مانند نانو استل، ۲۰٪ افزایش مقاومت داشته است اما با این تفاوت که افزایش مقاومت سطحی در نقطه شروع پیک آن نسبت به پیک باقی درمان‌ها بیشتر است. در مقابل در BNLa (نانو لایم ۵۰٪) افزایش مقاومت سطحی مشاهده نشد (شکل ۲). در هفته دوم (نانو استل ۱۰٪) افزایش مقاومت چشم‌گیری (حدود یک نیوتن بیشتر از هفت روز قبل) را به همراه داشت، هیدروکسی آپاتیت تغییر زیادی نداشته است و نانو لایم در هر دو غلظت افزایش جزئی به همراه داشته است (شکل ۲). پس از یک ماه BHAPb هیدروکسی آپاتیت ۴ مرتبه تغییر ۰.۵ نیوتن را به همراه داشت و نانو استل ۱۰ درصد افزایش بیشتری را نسبت به نانو استل ۲۰ درصد کسب کرد. قابل توجه است که نانو لایم ۷۵٪ نسبت به هفته اول خود نیم نیوتن افزایش مقاومت داشته است (شکل ۲)، که این یافته، نتایج دیگر تحقیقات مشابه، مبنی بر اثرگذاری بهتر درمان در مدت زمان استراحت بیشتر را تایید می‌کند.

۳-۲- مشاهدات ریزساختاری

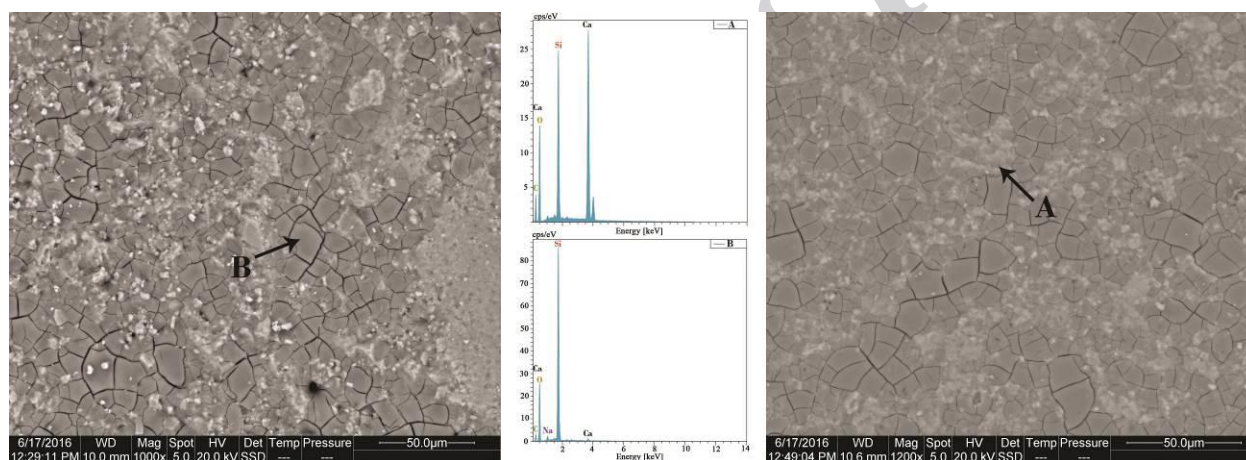
تصاویر میکروسکوپ الکترونی جهت مشاهدات ریخت در سطح اطلاعات مفیدی در خصوص چگونگی پوشش‌دهندگی و اتصالات



شکل ۲: نتایج حاصل از آزمون مقاومت سطحی توسط میکرودریلینگ در سه نوبت (یک، دو و چهار هفته) پس از درمان، خط قرمز مقاومت سطحی سنگ معدن قبل از استحکام بخشی را نشان می‌دهد. تصویر سمت چپ (BHAPa) پوشاندگی سطح در ۲ مرتبه اعمال محلول یک‌دست‌تر است و تجمع بلورها کمتر دیده می‌شود، اما در هر دو نمونه ریزترک‌ها در لایه محصول دیده می‌شود (بزرگ‌نمایی در کادر قرمز رنگ).



شکل ۳: تصویر سمت راست (BHPb) تجمع بلورهای هیدروکسی آپاتیت بر سطح درمان شده را نشان می‌دهد، همان‌طور که مشخص است در لابه‌لای بلورهای رشد کرده، حفرات بسیاری ایجاد شده است. آنالیز بلور مشخص شده (A) همان‌طور که انتظار می‌رود فسفات و کلسیم را شناسایی کرده است.



شکل ۴: تصویر سمت راست (BNEa) سطح شیشه‌ای محصول نانو استل ۱۰٪ که حاوی ترک‌های شبکه‌ای است، آنالیز نقطه (A) حضور دو عنصر کلسیم و سیلیسیم با نسبت تقریباً یکسان را تشخیص می‌دهد. تصویر سمت چپ (BNEb) نانو استل ۲۰٪ سطح سنگ را پوشانده است که در مقایسه با نانو استل ۱۰٪ عمق شکاف ترک‌ها بیشتر است و با وجود غلظت بیشتر ماده نمی‌توان گفت که محصول پوشاندگی بهتری داشته است زیرا همان‌طور که مشهود است سطح یکنواخت و یکدستی را ایجاد نکرده است. آنالیز عنصری نقطه (B) حاکی از درصد بالای عنصر سیلیسیم در سطح است.

میلی‌متری نانو لایم ۵۰ درصد است، در نمونه درمان شده با غلظت ۷۵٪ عمق نفوذ در بهترین حالت حدود ۱ میلی‌متر است.

۳-۳- اندازه‌گیری تخلخل

در آزمون سنجش تخلخل و توزیع منافذ سنگ‌ها قبل و بعد از استحکام بخشی، به لحاظ محدودیت در تعداد نمونه‌ها جهت آنالیز، از بین نمونه‌های درمان شده غلظت‌هایی که نتیجه بهتری در بهبود ساختار آسیب زده داشته و همچنین موجب افزایش قوای فیزیکی سنگ‌ها شده‌اند، انتخاب شدند. بدین ترتیب غلظت‌هایی که در نتایج

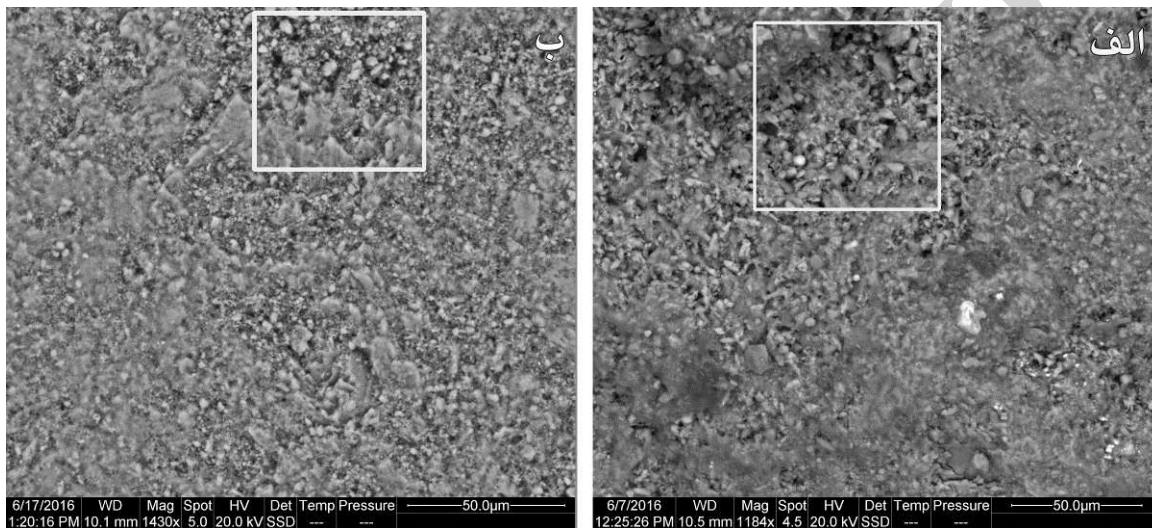
در نمونه درمان شده با نانو لایم، سطحی یکدست از محصول مشاهده شد که شاید علت آن جنسیت یکسان بستر و ماده استحکام‌بخش باشد. این سطح بافتی شبیه به بافت سنگ دارد که فاقد هرگونه ترک یا ریز ترک است و تمایز آن از سطح اصلی بسیار دشوار است (شکل ۵). با مقایسه دو تصویر قبل و پس از استحکام بخشی تفاوت زیادی در ریخت سطح دیده نمی‌شود. تنها حفرات موجود در سطح نمونه درمان شده ریزتر شده‌اند.

شکل ۶، تست فنل فتالین بر روی مقطع عرضی سنگ درمان شده (با دو غلظت ۵۰ و ۷۵٪ ماده)، حاکی از عمق نفوذ ۲

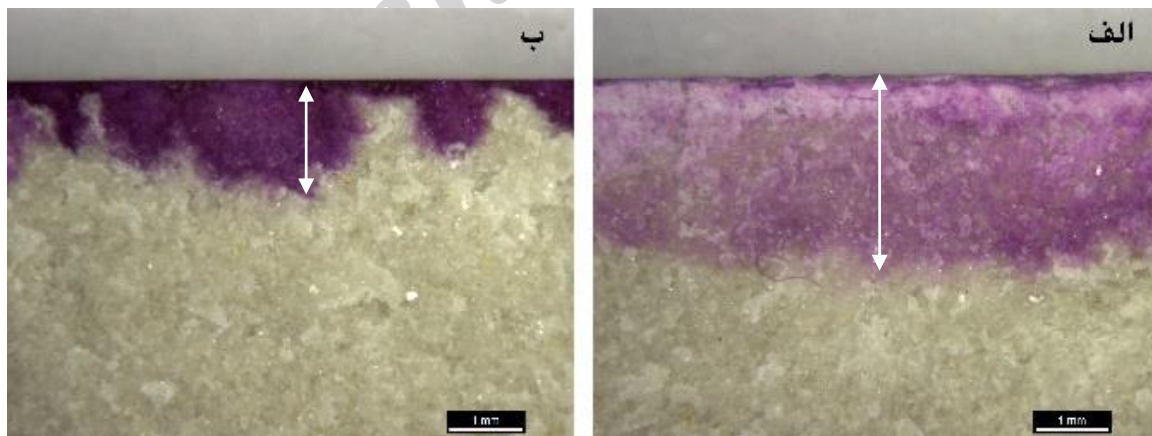
متوالی (چه حرارتی و چه رطوبتی) از سطح جدا خواهد شد. بدین علت، بنا بر نتایج حاصل از این دو آنالیز، غلظت ۱۰٪ ماده، برای استحکام بخشی سنگ مورد نظر مناسب‌تر به نظر می‌رسد که بدین ترتیب این غلظت برای سنجش میزان تغییراتی که در تخلخل و منافذ سنگ ایجاد کرده است، انتخاب شد.

در هفته اول آزمون مقاومت سطحی نمونه‌های درمان شده با روش هیدروکسی آپاتیت، هر دو به میزان یکسانی افزایش مقاومت سنگ را به همراه داشتند. در هفته‌های دوم و سوم، نمونه BHAPb (۴ مرتبه) افزایش مقاومتی حدود نیم نیوتن بیشتر از نمونه ۲ بار اعمال شده (a) را نشان داد.

افزایش مقاومت سطحی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عملکرد بهتری داشتند، جهت آنالیز سنجش تخلخل در نظر گرفته شدند. ماده نانو استل با غلظت ۱۰٪ (BNEa) در آزمون سنجش مقاومت سطحی در هفته اول افزایش چشمگیری در مقایسه با ماده با غلظت ۲۰٪ (BNEb) داشت، اما در اندازه‌گیری‌های هفته دوم و هفته چهارم نمونه (b) با نمونه (a) برابری کرد. بعلاوه، عملکرد این دو محصول در تصاویر میکروسکوپ الکترونی متفاوت بود، در این تصاویر محصول با غلظت بیشتر دارای ترک‌های عمیق‌تری است و تجمع ماده در نواحی پست و ناهمواری‌ها زیاد است که خود به صورت یک لایه شیشه‌ای مجزا مشاهده می‌شود و به نظر می‌رسد که نفوذ مناسبی در درون حفرات سنگ نداشته است. مطمئناً این لایه مجزا در اثر تنش‌های



شکل ۵: الف) سنگ معدن پیش از استحکام بخشی، بزرگ‌نمایی ۱۱۸۴ برابر، ب) نمونه BNLz، بزرگ‌نمایی ۱۴۳۰ برابر.



شکل ۶: الف) نمونه BNLz پس از استحکام بخشی، توسط تست فنل فتالین بر روی مقطع عرضی نمونه درمان شده با نانو لایم ۵۰٪ عمق نفوذ حدود ۲ میلی‌متر است و ب) نمونه BNLb تست فنل فتالین بر روی مقطع عرضی نمونه درمان شده با غلظت ۷۵٪ عمق نفوذ در این نمونه در مقایسه با نمونه ۵۰٪ تقریباً به نصف رسیده است.

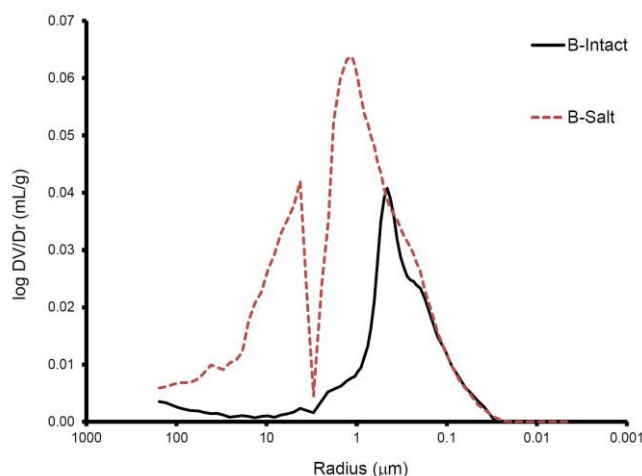
درمان، نمونه معدن به همراه نمونه پیرسازی شده با آزمون نمک (پس از شستشو با آب مقطر در هر ۲۴ ساعت طی یک هفته) در نظر گرفته شدند و از نمونه‌های درمان شده نیز نمونه‌های BHAPa، BNEa و BNLa برای آنالیز تخلخل‌سنجی با نفوذ مرکوری انتخاب شدند.

در نتایج تخلخل‌سنجی، تغییر منافذ باز در سنگ سالم معدن در مقایسه با نمونه پیرسازی شده بسیار محسوس بود؛ چه در ظاهر سنگ (شکل ۱) و چه در نتیجه آزمایش تخلخل‌سنجی آن، تخلخل سنگ معدن ۷٫۵٪ و تخلخل نمونه پیرسازی شده ۱۸٪ اندازه‌گیری شدند. در شکل ۷، پیک حفرات در نمونه سنگ معدن در محدوده ۱-۰٫۱ μm است ولی در نمونه پیرسازی شده به دو پیک در بازه ۱۰-۱ μm و ۰٫۱-۱ μm تغییر کرده است که نشان از بزرگ‌تر و بیشتر شدن منافذ دارد.

از نتایج آزمون مشخص شد که درصد تخلخل پس از استحکام بخشی، کاهش یافته و به ترتیب نانو لایم (۱۲٪)، نانو استل (۱۴٫۶٪) و هیدروکسی آپاتیت (۱۶٫۵٪) حفرات بیشتری را پر کرده‌اند (جدول ۳). نکته عجیب مجموع مساحت خلل و فرج در نمونه درمان شده با هیدروکسی آپاتیت است که حتی از مجموع مساحت نمونه پیرسازی بیشتر شده است. این افزایش مجموع مساحت خلل و فرج می‌تواند در اثر تبدیل شدن یک حفره بزرگ‌تر به چندین حفره کوچک‌تر توسط رشد بلور در مجراها و حفرات سنگ باشد. بدین جهت است که تخلخل در نمونه درمان شده با هیدروکسی آپاتیت نسبت به نمونه پیرسازی شده، تنها حدود ۲ درصد کاهش داشته است. توزیع منافذ در سنگ درمان شده با نانو لایم در محدوده ۱-۰٫۱ μm حدود ۲۰ درصد نسبت به نمونه پیرسازی شده کاهش پیدا کرده است و پیک منافذ در این درمان در محدوده ۰٫۱-۱ μm قرار دارد که حاکی از کوچک شدن منافذ بزرگ است.

در تصاویر میکروسکوپ الکترونی درمان هیدروکسی آپاتیت، در نمونه BHAPb تجمع بلورها در سطح و حفرات ناشی از رشد آنها کاملاً مشهود است و در مقابل نمونه BHAPa سطحی با تخلخل کمتر و فاقد تجمع بلوری دارد که به نظر می‌رسد با دو مرتبه اعمال، ماده از طریق خلل و فرج جذب شده است و تجمع محصول در سطح سنگ را به همراه نداشته است (که خود یک مزیت محسوب می‌گردد). به علاوه این تجمع بلوری در نمونه BHAPb بدون چشم مسلح در سطح سنگ نیز مشهود است که علیرغم افزایش بیشتر مقاومت سطحی نسبت به BHAPa، باعث رد مناسبت چهار مرتبه اعمال ماده به لحاظ تغییر در زیبایی ظاهری سنگ، می‌گردد. بنابراین در این روش درمانی، دو مرتبه اعمال محلول آمونیم فسفات ترجیح داده شد.

در درمان با نانو لایم در هفته اول و دوم احتمالاً به دلیل انباشتگی محصول در سطح سنگ، نمونه درمان شده با غلظت ۷۵٪ تا حدودی نسبت به نمونه BNLa (۵۰٪) افزایش مقاومت سطحی بهتری را به همراه داشت که در هفته چهارم افزایش مقاومت هر دوی آنها به یک اندازه رسید که نشان از کامل شدن گیرش محصول دارد. بدین ترتیب پس از گیرش نهایی تفاوتی بین مقاومت محصول با غلظت‌های متفاوت وجود ندارد. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی به لحاظ ترکیب شیمیایی یکسان محصول و بستر، (و مشکل بودن تشخیص تفاوت لایه محصول درمانی از خود بستر) اطلاعات کمی از جمله بسته شدن یا کوچکتر شدن برخی منافذ از طریق ذرات ریز حاصل از درمان، به دست آمد. اما در آزمون فنل فتالین عمق نفوذ هر دو غلظت مشخص شد که نشان‌دهنده عمق نفوذ بیشتر نانو لایم ۵۰٪ (a) در بستر سنگ است. از آنجایی که عمق نفوذ بیشتر موجب استحکام در عمق بیشتری از سنگ خواهد شد، درمان با نانو لایم ۵۰٪ برای آزمون تخلخل‌سنجی ترجیح داده شد. بنابراین برای سنجش تخلخل و توزیع منافذ سنگ پیش از



شکل ۷: مقایسه توزیع منافذ سنگ معدن و سنگ پیرسازی شده با نمک سولفات سدیم.

فیزیکی دارای خصوصیات متفاوت و عکس العمل‌های متفاوتی در برابر درمان استحکام بخشی است. بدین علت، سعی شد از طریق چندین آزمون و آنالیز، عملکرد این نوع درمان‌ها بر سنگ مورد نظر ارزیابی گردد. در درمان با آمونیم فسفات (محصول هیدروکسی آپاتیت) نتایج متفاوتی را با ۲ و ۴ مرتبه اعمال آن بر سطح، در بر داشت. نمونه چهار مرتبه تغییر رنگ خفیفی (زرد شدگی) را در مقایسه با نمونه ۲ مرتبه متحمل شد که حاصل از تجمع بلورهای هیدروکسی آپاتیت در سطح سنگ است.

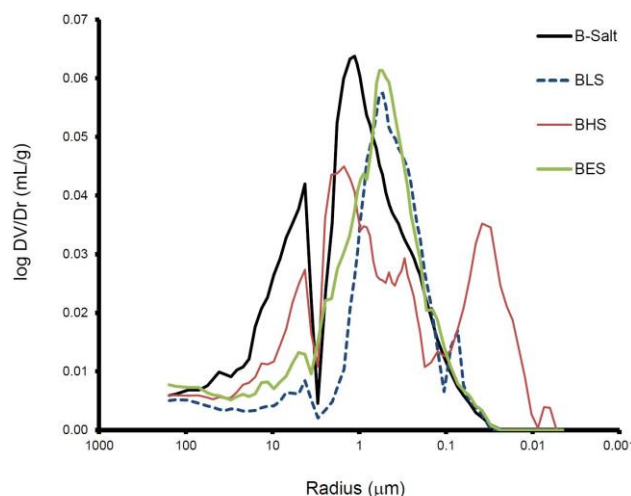
در نمونه درمان شده با نانو استل نیز این اتفاق افتاده است که در آن توزیع منافذ تقریباً نزدیک به توزیع منافذ سنگ معدن شده است (شکل ۸)، اما در نمونه درمان شده به روش هیدروکسی آپاتیت توزیع منافذ به نمونه پیرسازی شده نزدیک‌تر است، با این تفاوت که تعداد منافذ در محدوده $1-10 \mu\text{m}$ حدوداً ۵٪ و در محدوده $0.1-1 \mu\text{m}$ حدوداً ۱۰ درصد کاهش را به همراه داشته است (جدول ۴). با توجه به اینکه هر سنگ به لحاظ تفاوت در ماهیت شیمیایی و

جدول ۳: مقادیر تخلخل و چگالی نمونه‌ها به دست آمده توسط تخلخل سنج جیوه‌ای.

نام نمونه	مجموع مساحت خلل و فرج g/ml	چگالی بالک g/ml	چگالی ظاهری g/ml	تخلخل (%)
سنگ معدن	۰,۲۸۸	۲,۳۳۶	۲,۵۲۴	۷,۴۴۳
درمان نشده				
سنگ پیرسازی شده با نمک	۰,۳۵۶	۲,۰۸۹	۲,۵۵۰	۱۸,۰۴۶
نانو لایم	۰,۳۸۵	۲,۱۵۴	۲,۴۴۹	۱۲,۰۴۳
نانو استل	۰,۴۰۲	۲,۰۹۸	۲,۴۶۰	۱۴,۶۸۷
درمان شده				
هیدروکسی آپاتیت	۱,۹۶۶	۲,۰۲۵	۲,۴۲۶	۱۶,۵۲۱

جدول ۴: درصد توزیع منافذ نمونه‌های مطالعاتی توسط تخلخل سنجی جیوه‌ای

نام نمونه	$10 \mu\text{m} <$	$1-10 \mu\text{m}$	$0.1-1 \mu\text{m}$	$0.1-0.1 \mu\text{m}$	$>0.1 \mu\text{m}$
سنگ معدن	۳,۵۲	۸,۰۳	۸۳,۳۲	۵,۱۱	۰
درمان نشده					
سنگ پیرسازی شده	۹,۸۶	۳۵,۴۳	۵۲,۶۷	۲,۰۲	۰
نانو لایم	۴,۷۵	۱۱,۶۹	۷۹,۵۲	۴,۰۲	۰
نانو استل	۶,۷۲	۲۰,۴۴	۷۰,۱۳	۲,۶۹	۰
درمان شده					
هیدروکسی آپاتیت	۷,۴۹	۳۰,۹۳	۴۱,۷۶	۱۹,۲۲	۰,۵۷



شکل ۸: مقایسه توزیع منافذ سنگ پیرسازی شده با نمونه‌های درمان شده، B کرم، L لایم، H هیدروکسی، E استل، S پیرسازی نمک.

۴- نتیجه گیری

از آزمون‌های انجام شده می‌توان اینطور استنتاج کرد که برخلاف اینکه در دستورالعمل مواد مورد نظر، زمان کامل شدن واکنش و گیرش نهایی مواد حدوداً یک هفته گزارش شده است، اما در آزمون سنجش مقاومت سطحی، تغییر مقاومت‌ها در طی یک ماه اثبات شد که خود نشان‌دهنده عدم کامل شدن واکنش در طی یک ماه است و با در نظر گرفتن اینکه این تغییر مقاومت در طی یک ماه رو به افزایش است. بنابراین مناسب است برای دستیابی به نتیجه بهتر در درمان سطحی با این مواد زمان طولانی‌تری برای کامل شدن گیرش محصول در نظر گرفته شود. به طور کلی بر طبق نتایج حاصل از میکرو-دریل‌زنی، هیدروکسی آپاتیت و نانو استل در مقایسه با نانولایم افزایش مقاومت سطحی بیشتری (حدود سه نیوتن بر میلی‌متر) را به همراه داشتند، اما در تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشاندگی سطح این دو ماده فاقد مشکل نبوده و در سطح درمان نانو استل ترک‌های شبکه‌ای متراکم و در سطح هیدروکسی آپاتیت ترک‌های شاخه‌ای نسبتاً کم تراکم مشاهده شد که در مقابل نانو لایم سطحی هموار و یکپارچه و هم‌خوان با بستر سنگی ایجاد کرده بود. همچنین در نتایج حاصل از تخلخل‌سنجی، نانو لایم کاهش تخلخل بیشتری به همراه داشته است. بنابراین می‌توان اینطور نتیجه‌گیری کرد که در عملیات حفاظت سطح سنگ‌های کرم رنگ پاسارگاد، باید براساس نیاز و ضرورت بستر سنگی، ماده را انتخاب نمود. اگر مشکل سنگ، سستی زیاد سطح است، بهتر است که دو ماده آمونیم فسفات یا نانو استل را به عنوان استحکام بخش در نظر گرفت. ولی اگر بحران در تخلخل سنگ است و رطوبت به عنوان یک عامل مخرب اصلی در محیط قرار دارد بهتر است نانولایم انتخاب شود تا بدین ترتیب بتوان تخلخل سطحی سنگ را کاهش داده و اثرات ناشی از نفوذ آب را به حداقل رساند، البته باید قابلیت بالای انحلال کربنات کلسیم را نسبت به دو ماده دیگر همواره در نظر داشت. هنگام برخورد با محوطه‌های باز تاریخی در یک مهم‌نایستی اهمال شود و آن پایداری این نوع درمان‌ها در گذر زمان است. امید است در تحقیقات بعدی این پارامتر مهم مورد بررسی قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از اساتید و همکاران در دانشگاه هنر اصفهان و از اساتید در گروه زمین‌شناسی دانشگاه اصفهان و همچنین مدیر پایگاه میراث جهانی پاسارگاد و همکاران دفتر فنی آن پایگاه قدردانی می‌نمایند. علاوه بر آن از دوستان پروفیسور جوزپه کلترونه^۱، دکتر آنا اریتری^۲، دکتر ادواردو مولینا^۳ و دکتر لوسیا روندا کوئرو^۴ در گروه کانی‌شناسی و سنگ‌شناسی دانشگاه گرانادا، اسپانیا جهت همدلی و همکاری‌شان در راستای آزمایشات این پژوهش، کمال تشکر را دارند.

به طوری که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز این تجمع حاصل از رشد بلورها مشهود است. با وجود اینکه محلول BHAPb (چهار مرتبه اعمال) در مقایسه با نمونه BHAPa (دو مرتبه اعمال) افزایش مقاومت سطحی بیشتری را پس از چهار هفته به همراه داشته است، اما باید این را در نظر داشت که زیبایی ظاهری و عدم خدشه به بافت و رنگ در یک اثر تاریخی ارجحیت دارد. بعلاوه، کاهش تخلخل حاصل از این ماده تنها ۲ درصد است که با افزایش مجموع مساحت خلل و فرج همراه بوده است، یقیناً دلیل آن رشد بلورها چه به تنهایی و چه در درون حفرات سنگ است که باعث تبدیل حفرات بزرگ‌تر به حفرات ریزتر شده است. همانطور که در جدول توزیع منافذ این مسئله کاملاً روشن است؛ درصد منافذ نمونه درمان شده با روش هیدروکسی در محدوده $0.1-0.1 \mu\text{m}$ تقریباً ۱۵ درصد افزایش یافته است.

عملکرد نانو استل در غلظت متفاوت رفتارهای متفاوتی داشته است، از طریق آزمون میکرو-دریل‌زنی می‌توان اینطور استنتاج کرد که نانو استل ۲۰ درصد (BNEb) سخت‌شدگی سریع‌تری نسبت به BNEa (۱۰ درصد) دارد، زیرا در آزمون سنجش مقاومت سطحی در هفته اول، نانو استل (b) افزایش مقاومت بیشتری نسبت به (a) داشت که در هفته‌های دوم و چهارم این تغییر مقاومت سطحی در هر دو غلظت یکسان شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی این دو نمونه، پوشاندگی منسجم‌تر نمونه BNEa را نشان دادند. کاهش درصد تخلخل در این نمونه نسبت به نمونه پیرسازی شده حدود ۴ درصد است که در مقایسه با نمونه معدن که تخلخل حدوداً ۷ درصدی دارد، فاصله کاهش درصد تخلخل نسبتاً زیاد است.

نمونه‌های درمان شده با نانو لایم در هفته اول با آزمون میکرو-دریل‌زنی از لحاظ مقاومت سطحی تفاوتی با سنگ معدن نداشتند و تفاوت بسیار ناچیزی بین نمونه‌های درمان شده با غلظت‌های متفاوت نانو لایم مشاهده شد که در هفته چهارم به نسبت یکسان افزایش یافتند، اما این تفاوت نسبت به نمونه سنگ معدن خیلی ناچیز است. این دو غلظت حتی در تصاویر میکروسکوپ الکترونی از لحاظ ریزساختاری نیز متفاوت نبوده و سطحی یک‌دست را ایجاد کرده بودند. اما در طی آزمون فنل فالتین مشخص شد که نانولایم رقیق‌تر یک مزیت نسبت به ماده غلیظ آن دارد و آن عمق نفوذ بیشتر ماده در درون بستر سنگی است و علاوه بر آن در ماده رقیق‌تر سطح ویژه ذرات هیدروکسید کلسیم در برابر هوا بیشتر است که موجب فرآیند کربناسیون بهتری می‌شود [۳۲]. نتایج تخلخل‌سنجی استحکام بخشی با غلظت کمتر این مسئله را ثابت کرد که حجم منافذ سنگ کمتر شد. به طوری که نمونه درمان شده با نانو لایم در مقایسه با نمونه پیرسازی شده ۶ درصد کاهش تخلخل را ایجاد نمود که نسبت به دو ماده دیگر بیشترین کاهش تخلخل را به خود اختصاص داده است. قابل ذکر است که توزیع منافذ در این درمان بسیار شبیه به توزیع منافذ سنگ معدن است.

- 1- Giuseppe Cultrone
- 2- Anna Arizzi
- 3- Eduardo Molina
- 4- Lucía Rueda Quero

۵- مراجع

1. T. Weiss, S. Siegesmund, E. R. Fuller, Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies. Geological Society of London, 2002.
2. A. Shekofteh, E. Molina Piernas, A. Arizzi, G. Cultrone, H. Ahmadi, M. Yazdi, Deterioration Assessment Of Three Types Of Limestones From Pasargadae World Heritage Site In Iran”, In Youth In Conservation Of Cultural Heritage- Yococu 2016, Madrid, 2016, 235.
3. E. Doehne, C. A. Price, Stone Conservation: An overview of current research. The Getty Conservation Institute: Los Angeles, 2010.
4. K. E. Van Balen, S. Ercan, T.C. Patricio, Compatibility and retreatability versus reversibility: A case study at the late Hellenistic Nymphaeum of Sagalassos (Turkey), The Use of and Need for Preservation Standards in Architectural Conservation. ASTM International 1999.
5. G. Wheeler, Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone. Getty Publications, 2005
6. C. V. Horie, Materials for conservation: organic consolidants, adhesives and coatings. Routledge, 2010
7. عبداللهی، پ. فن شناسی، آسیب شناسی و ارائه طرح حفاظتی سنگ نگاره انسان بالدار، رسول وطن دوست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز، ۱۳۸۶.
8. A. Shekofteh, G. Cultrone, A. Arizzi, H. Ahmadi, M. Yazdi, E. Molina Piernas, Identification of stones composition used in Pasargadae World Heritage site, Achaemenid period, South of Iran. 41st international symposium on archaeometry (ISA2016), Kalamata, Greece, 2016, 141.
9. ز. سعیدی، گزارش عملکرد واحد زمین شناسی مرکز مطالعات، پژوهش و مرمت مجموعه جهانی پاسارگاد، آرشیو دفتر فنی پایگاه میراث جهانی پاسارگاد، منتشر نشده، ۱۳۸۳.
10. ا. زارع، گزارش زمین شناسی، بنیاد پژوهشی پارسه پاسارگاد، منتشر نشده، ۱۳۸۲.
11. ز. سعیدی، سنگ شناسی بناهای تاریخی پاسارگاد و معادن مربوطه، مرکز مطالعات، پژوهش و مرمت مجموعه میراث جهانی پاسارگاد، آرشیو دفتر فنی پایگاه میراث جهانی پاسارگاد، منتشر نشده، ۱۳۸۴.
12. A. Shekofteh, H. Ahmadi, M. Yazdi. Relationship between the durability and fabric of Pasargadae carbonate stones (archaeological site from Achaemenid period, south of Iran) Science And Art: A Future For Stone, 1(2016), 133-138.
13. ع. شکفته، ح. احمدی، م. یزدی، مروری بر مواد پوشش دهنده (استحکام بخش های سطحی) در حفاظت سنگ های تاریخی و فرهنگی، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، (۱۳۹۵)، ۲، ۶۴-۴۳.
14. M. Favaro, S. Simon, C. Menichelli, V. Fassina, Vigato PA. The four virtues of the Porta della Carta, Ducal Palace, Venice: Assessment of the state of preservation and re-evaluation of the 1979 restoration. Studies in Conservation. 2005 Jan 1, 109-27.
15. E. K. Kim, J. Won, J. J. Kim, Y. S. Kang, S. D. Kim, TEOS/GPTMS/silica nanoparticle solutions for conservation of Korean heritage stones. In Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 15–20 September 2008, Torun, Poland, 915-23.
16. L. de Ferri, P. P. Lottici, A. Lorenzi, A. Montenero and E. Salvioli-Mariani, “Study of silica nanoparticles–polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. *J. Cult. Heritage*. 12(2011), 356-363.
17. CTS, Safety data sheet regulation (EC) N. 1907/2006- reach. Catalog of product, 2010.
18. C. Woolfitt, Lime method evaluation: A survey of sites where lime-based conservation techniques have been employed to treat decaying limestone. *English Heritage Res. Trans.* 2(2002), 29-44.
19. M. Matteini, S. Rescic, F. Fratini, G. Botticelli, Ammonium phosphates as consolidating agents for carbonatic stone materials used in architecture and cultural heritage: preliminary research. *Int. J. Archit. Heritage*. 5(2011), 717-736.
20. E. Hansen, E. Doehne, J. Fidler, J. Larson, B. Martin, M. Matteini, C. Rodriguez-Navarro, E. S. Pardo, C. Price, A. de Tagle, J. M. Teutonico, A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials. *Stud. Conserv.* 48(2003), 13-25.
21. E. Sassoni, G. Graziani, E. Franzoni, An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 1: effectiveness and compatibility in comparison with ethyl silicate. *Constr. Build. Mater.* 102(2016), 918-930.
22. E. Sassoni, E. Franzoni, B. Pigino, G. W. Scherer, S. Naidu, Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: comparison with a TEOS-based consolidant. *J. Cult. Heritage*. 14(2013), 103-108.
23. E. Sassoni, E. Franzoni, Consolidation of Carrara marble by hydroxyapatite and behaviour after thermal ageing. Built Heritage: Monitoring Conservation Management, Part of the series Research for Development, Springer International Publishing, (2015), 379-389.
24. E. Molina Piernas, L. Rueda Quero, G. Cultrone, E. Ruiz Agudo, A new use of hydroxyapatite-based consolidant: cleaning and consolidation of stones in one step by reaction with gypsum crust. EGU General Assembly Conference Abstracts, (2015), 11792.
25. E. Franzoni, E. Sassoni, G. Graziani, Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone. *J. Cult. Heritage*. 16(2015), 173-184.
26. E. Franzoni, G. Graziani, E. Sassoni, TEOS-based treatments for stone consolidation: acceleration of hydrolysis–condensation reactions by poulticing. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 74(2015), 398-405.
27. E. Sassoni, S. Naidu, G. W. Scherer, The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. *J. Cult. Heritage*, 12(2011), 346-355.
28. G. Borsoi, B. Lubelli, R. van Hees, R. Veiga, A. S. Silva, “Optimization of nanolime solvent for the consolidation of coarse porous limestone. *Appl. Phys. A.*, 122(2016), 846.
29. Natural stone test methods. Determination of frost resistance. AENOR, Madrid. UNE-EN 12371, 2011.
30. E. Molina, D. Benavente, E. Sebastian, and G. Cultrone, "The influence of rock fabric in the durability of two sandstones used in the Andalusian Architectural Heritage (Montoro and Ronda, Spain), *Engineering Geology*, 197(2015), 67-81.
31. Metodi di prova per pietre naturali. Determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei sali. CNR-ICR, Rome, Italy. EN-12370, 2001.
32. V. Daniele, G. Taglieri, Nanolime suspensions applied on natural lithotypes: the influence of concentration and residual water content on carbonation process and on treatment effectiveness. *J. Cult. Heritage*. 11(2010), 102-106.