



مروری بر مواد پوشش دهنده (استحکام بخش های سطحی) در حفاظت سنگ های تاریخی و فرهنگی

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

۱- دانشجوی دکتری مرمت آثار تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۲- دانشیار، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

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

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۴ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۵/۳/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۵/۵/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۵/۵/۱۱

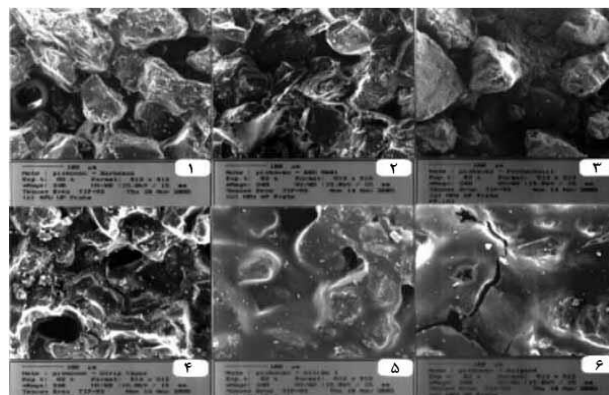
چکیده

آثار سنگی و محوطه های سنگی با قدمت چند هزارساله از جمله میراث جهانی تخت جمشید، پاسارگاد و کنگاور همواره در معرض تخریب هستند و در صورت عدم رسیدگی علمی و سنجیده در اسرع وقت امکان از هم پاشیدگی برخی از آنها محتمل است. یکی از شاخه های حفاظت آثار تاریخی که در راستای صیانت و حفظ آنها از طریق مداخله بسیار اهمیت دارد، استحکام بخشی است. استحکام بخشی توسط موادی که عموماً در صنعت به عنوان پوشش دهنده شناخته شده اند، سبب افزایش مقاومت های مکانیکی سطحی می شود. درمان های استحکام بخشی به دلیل عدم برگشت پذیری خود و احتمال ایجاد اثرات نامطلوب، از مخاطره آمیزترین اقدامات حفاظتی در حوزه آثار تاریخی هستند. بدین ترتیب، شناخت و انتخاب صحیح ماده در بقای عمر اثر بسیار اهمیت دارد، زیرا در صورت عدم شناخت ماده و اثرات جانبی آن، گاه ممکن است اثرات سوء آن بیش از مزایایش باشد. از این رو، با توجه به نقصان وجود اطلاعات کافی به زبان فارسی در زمینه انواع مواد مورد استفاده ی حوزه حفاظت سنگ برای مرمت کنندگان آثار تاریخی و همچنین عدم دانش کافی در مورد سازوکار عمل استحکام بخش ها و مزایا و معایب آنها، ضروری است تا موادی که در حال حاضر در زمینه استحکام بخشی سنگ های تاریخی مورد استفاده و مقبول هستند را از طرق مطالعات مروری، معرفی کرده و عملکرد و خصوصیات آنها شرح داده شوند تا بدین ترتیب این پژوهش در راهبرد اهداف حفاظتی در حوزه آثار تاریخی کمک رسان باشد. استحکام بخش ها از لحاظ ماهیت شیمیایی به سه دسته آلی، معدنی و آلی- معدنی تقسیم بندی می شوند. استحکام بخش های آلی عموماً برای تمامی سنگ ها با جنسیت های مختلف کاربرد دارند اما استحکام بخش های معدنی برای سنگ ها با خصوصیات مشخصی تجویز شده اند.

واژه های کلیدی

حفاظت سنگ، مواد پوشش دهنده، مواد استحکام بخش، استحکام بخش های آلی، معدنی و آلی- معدنی.

چکیده تصویری



تصاویر SEM از عملکرد مواد متفاوت پوشش دهنده بر سطح ماسه سنگ (بزرگنمایی ۲۴۰X) [۱۴۰] (۱) اکریلیک فلونوردار (۲) جوم (۳) سیلیکات فلونوردار (۴) ترکیبی از اکریلیک فلونوردار و جوم (۵) پلی استر (۶) آنتی گرافیتی والکرا



A Review of Materials Used for Surface Consolidation in the Historical and Cultural Stones

A. Shekofteh^{1*}, H. Ahmadi², M. Yazdi³

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

2- Assistant Professor, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Iran. P. O. Box: 1744

3- Professor, Faculty of Science, University of Isfahan, Iran. C. O. Box: 81746-73441

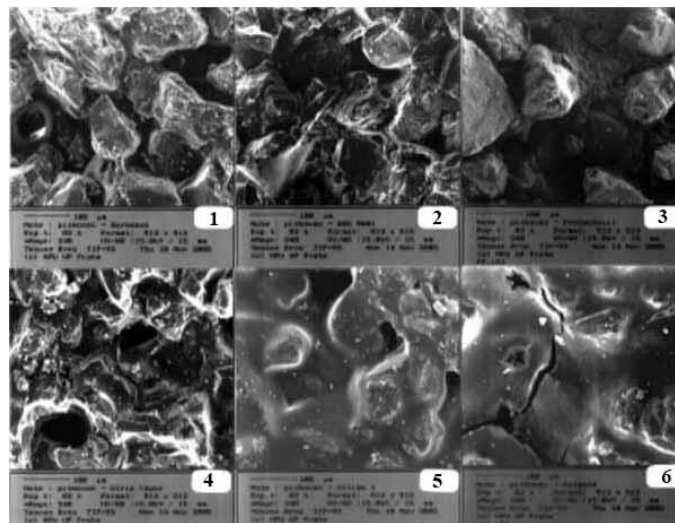
Abstract

In Iran, stone archaeology sites such Persepolis, Pasargadae, and Kangavar (Anahita temple) are exposure to decay and degradation in the absence of scientific investigation. One of the main functions in conservation of historical artifacts is consolidation. Consolidation treatments due to of their potential to cause undesirable effects and irrevocability are the most at risk in conservation measures. Identifying and selecting consolidate materials-generally known as coating materials in industry- affect seriously on the survival rate. If being no knowledge in the field of materials and their side effect, it is sometimes possible harmful effects outweigh the benefits. As for the lack of efficient Farsi (Persian) data in the context of stone conservation materials as well as absence of knowledge in consolidation mechanisms and their advantage and disadvantage, it is necessary to describe the consolidation materials that are used and recommended. Their performance and characteristics are described, in order to be helpful to the conservation objectives. The chemical natures of consolidations are categorized in: organic, inorganic, and organic-inorganic. Organic consolidations such as Ethyl Silicate are commonly used for all kind of stone but inorganic consolidations are prescribed for the stone with the specified characteristics.

Keywords

Stone conservation, Coating materials, Consolidation materials, Organic consolidation, Inorganic consolidation, Organic-inorganic consolidation.

Graphical abstract



SEM pictures of The sandstone surface coated with consolidation materials (magnification 240 X)[140]

- | | |
|------------------------------|---|
| 1-Fluorinated Acrylate | 4-Mixture of Fluorinated Acrylate and Wax |
| 2-Wax | 5-Polyester |
| 3-Fluorinated Organosilicate | 6-Walgard Graffiti Barrier |

۱- مقدمه

آثار تاریخی سنگی فراوانی در ایران وجود دارند که برخی از آنها در محوطه‌های باز مانند تخت جمشید، پاسارگاد، معبد کنگاور، بیشاپور، تنگ چوگان و غیره همواره در معرض تخریب هستند و با وجود رسیدگی‌هایی که در جهت حفاظت از آنها می‌شود، عدم انتخاب صحیح مواد مرمتی نه تنها الزاماً موجب حفظ نمی‌گردد بلکه ممکن است باعث تخریب آنها نیز شود. به همین علت، انتخاب درست مواد در زمینه حفاظت آثار تاریخی یکی از دغدغه‌های دانشمندان مرمت است. یکی از مواد مرمتی که همچنان به بحث و چالش کشیده می‌شود استحکام‌بخش‌های سنگ هستند که پژوهش‌های زیادی برای بهبود دهنده‌های مواد مورد نظر، شناخت عملکرد و دوام و پایداری آنها انجام گرفته است [۸-۳]. این استحکام‌بخش‌ها عموماً مواد پوشش‌دهنده شناخته شده در صنایع هستند که در حوزه حفاظت آثار تاریخی نیز بکار می‌روند، تفاوت کاربرد آنها در این حوزه؛ شیوه اعمال پوشش‌دهنده‌ها بر آثار تاریخی و برآیند مورد انتظار مرمت‌گران است.

استحکام‌بخشی^۱ به عنوان بخشی از عملیات حفاظت مداخله‌ای^۲ (فعال) محسوب می‌شود [۹، ۱۰]. استحکام‌بخش سنگ ماده‌ای است برای پایدارسازی اتصال بین دانه‌هایی که ممکن است از طریق هوازدگی یا دیگر سازوکارهای تخریب از بین رفته باشد. هدف استحکام‌بخش، کاهش نرخ تخریب سنگ است [۹] و بطور کلی تمام آثار سنگی که به دلایل مختلف از جمله انحلال و یا وجود نمک‌ها و یا عوامل تخریبی دیگر دچار پودری شدن یا پوسته‌شدن، جدایش دانه‌ای، لایه‌لایه‌شدن، تاول‌زدگی، خوردشدگی و غیره هستند احتیاج به تثبیت و استحکام بخشی دارند [۱۰]. در عملیات استحکام‌بخشی باید با در نظر داشتن این واقعیت که استحکام‌بخشی سنگ متخلخل یک فرآیند برگشت‌ناپذیر است، اقدامات لازم انجام شود. بنابراین باید ماده طوری انتخاب گردد تا در آینده اجازه درمان دوباره را فراهم نماید، بدین جهت استحکام‌بخشی بایستی شناخت و دانش کافی را به همراه داشته باشد، در غیراینصورت، اینگونه عملیات در امر حفاظت سنگ خطر بالقوه تلقی می‌گردد. بدین ترتیب، هدف این پژوهش شرح اصول استحکام‌بخشی در حوزه حفاظت آثار تاریخی و معرفی پرکاربردترین چسب‌ها و پوشش‌دهنده‌های (استحکام‌بخش‌ها چه آلی و چه معدنی) بکار رفته در حوزه آثار سنگی است و علاوه بر آن بیان نقاط قوت و ضعف هر کدام بر اساس تجارب انجام شده در این حوزه است. از این پس در این مقاله واژه استحکام‌بخشی که اشاره به هدف نهایی عملیات حفاظت و مرمت از بکاربردن این مواد دارد جایگزین واژه پوشش‌دهنده‌ها و چسب‌ها در صنایع می‌شود.

منابع موجود فارسی در زمینه استحکام‌بخش‌های حوزه حفاظت و عملیات اجرایی صورت گرفته بر روی آثار سنگی، جز چند مورد [۱۵-

۱۱]، تحقیقاً محدود به پایان نامه‌های رشته مرمت آثار تاریخی در دانشگاه هنر اصفهان هستند که در تمامی آنها استحکام‌بخشی یک بخش کوچک از عملیات حفاظت و مرمت را در بر گرفته است و اکثراً یک نوع ماده را که از چند منبع محدود جهت اعمال، انتخاب کرده‌اند و یا در انتهای عملیات خود تنها چند ماده را برای استحکام‌بخشی پیشنهاد داده‌اند که بیشتر مواد پیشنهاد داده شده از نوع رزین‌های پلیمری (اکریلیک و اپوکسی) هستند [۱۸-۱۶]. با توجه به کمبود منابع فارسی در این زمینه و پراکنده بودن منابع لاتین در خصوص انواع استحکام‌بخش‌ها، ضرورت جمع‌آوری اطلاعات استحکام‌بخش‌های پُر کاربرد و توصیه‌شده در حوزه حفاظت سنگ، دسته‌بندی گونه‌ها، بیان ویژگی‌ها، روش اعمال و سازوکار تأثیر آنها جهت روشنایی مسیر حفاظت‌گران آثار تاریخی در انتخاب ماده استحکام‌بخش دیده شد. بدین جهت از طریق مطالعات کتابخانه‌ای و میدانی به جمع‌آوری اطلاعات استحکام‌بخش‌های موجود و توصیه شده، تعاریف، دسته‌بندی و ذکر خصوصیات آنها پرداخته و مورد تحلیل قرار گرفته‌اند تا در پایان به سئوالات زیر پاسخ داده شود:

- پرکاربردترین پوشش‌دهنده‌ها از نوع استحکام‌بخش‌ها در حوزه آثار سنگی کدامند و استفاده از آنها چه زمان ضرورت پیدا می‌کند؟
- خصوصیات و ویژگی‌های ماده استحکام‌بخش مناسب چیست
- بخش‌های پرکاربرد بر اساس تجارب صورت گرفته چه مزایا و معایبی دارند؟
- کدام دسته از مواد جهت استحکام‌بخشی سنگ‌های تاریخی و فرهنگی قابل اعتماد بوده و توصیه شده‌اند؟ [۲۰، ۱۹].

۲- مفهوم استحکام‌بخشی در حوزه سنگ و هدف آن

تحکیم ساختار سست سنگ‌ها از مهم‌ترین وظایف مرمت‌گر است که از اواخر قرن هجدهم با هدف حفظ مواد اصلی، تحقیقات بسیاری جهت پیدا کردن مواد مناسب استحکام‌بخشی انجام شده است [۲۱]. استحکام‌بخشی به منظور بهبود انسجام سنگ هوازده هنگام مشاهده‌ی الگوهای تخریبی جدی به همراه از هم پاشیدگی در سنگ بکار می‌رود. بهترین حالت این است که سنگ به حالت اولیه خود پیش از آسیب بازگردد و از آسیب‌های بعدی در امان بماند اما در هر صورت بازگرداندن استحکام تا حدی که بقای اثر را به بالاترین مقدار برساند نیز مورد تأیید است. استحکام‌بخشی سنگ آسان به نظر می‌رسد و معمولاً به استفاده از یک ماده اطلاق می‌شود که در سنگ آسیب دیده نفوذ کرده و ذرات آن را دوباره بهم بچسباند که با دیدگاهی ایده‌آل، بخش‌های سالم سنگ را نیز در مقابل آسیب‌های بعدی بدون ایجاد عوارض جانبی محافظت می‌نماید [۲۲، ۹]. بطور کلی می‌توان گفت هدف اصلی استحکام‌بخشی بازگرداندن یکپارچگی مکانیکی سنگ هوازده است [۲۳]. در این راستا مواد شیمیایی و صنعتی گوناگون به نام استحکام‌بخش جهت تقویت و حفظ آثار سنگی هوازده در برابر فرسایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳]. بطور کلی استحکام‌بخشی عبارت از مجموعه عملیاتی است که سبب افزایش

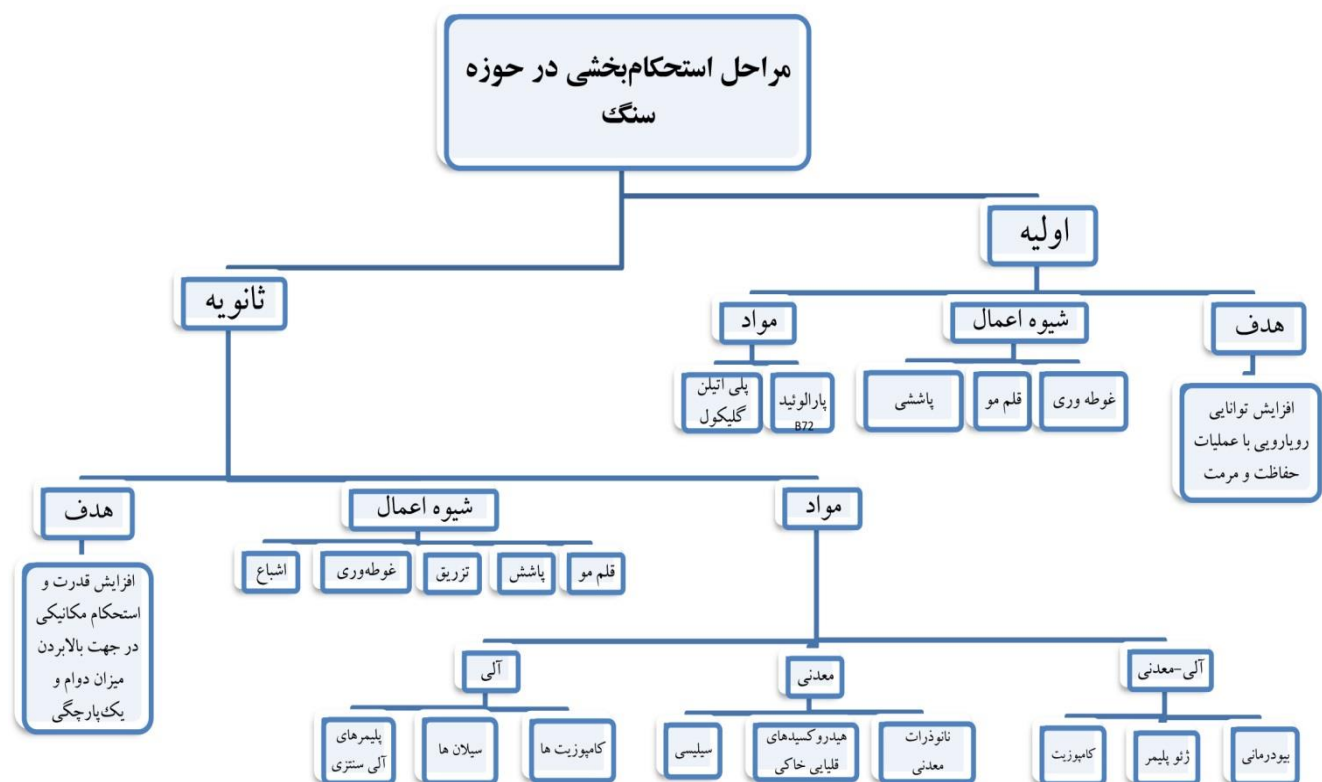
^۱ Consolidate

^۲ Interventive Conservation: حفاظت مداخله‌ای به معنای اعمال دخالت همراه با هر نوع تغییر در اثر است که مشخصاً به معنای داخل شدن در روند زندگی طبیعی اثر و انجام اقدامات و اعمال تغییرات بر آن است

قدرت و استحکام (از لحاظ مکانیکی و میزان دوام و یکپارچگی ساختاری) اثر شود [۲۴] به نحوی که توانایی رویارویی با عملیات حفاظت و مرمت را پیدا کند و یا در دراز مدت پایدار بماند. در حوزه حفاظت سنگ عملیات استحکام‌بخشی از طریق تقویت بخش‌های شکننده سنگ متخلخل تخریب شده با یک ماده چسباننده و یا محصول سخت شونده انجام می‌گیرد [۲۵]. استحکام‌بخشی در دو مرحله انجام می‌گیرد: مرحله اول زمانی است که شی امکان رویارویی با روش‌های مختلف حفاظت و مرمت را ندارد، بدان معنی که شی در شرایط متزلزلی از لحاظ فیزیکی قرار دارد و بایستی قبل از انجام هر عمل مرمتی، پیش استحکام‌بخشی (استحکام‌بخشی مقدماتی) به شکل‌های مختلف و با ماده‌ای که برگشت‌پذیر (قابل زدودن) باشد، انجام گیرد. در مرحله دوم، زمانی که درمان‌ها و مرمت‌های مختلف انجام شده و برای نگهداری طولانی مدت شی، عملیات تقویت ساختار درونی آن از طریق استحکام‌بخشی (با در نظر داشتن اثرات استحکام‌بخش در ظاهر نهایی شی و موارد زیباشناختی) با حفظ قابلیت برگشت‌پذیری (در حالت ایده‌آل) انجام می‌پذیرد (شکل ۱) [۱۰].

۳- ضرورت کاربرد استحکام‌بخش‌ها

در مرحله‌ی ابتدایی تخریب، فرآیندهای فرسایش، سطح خارجی سنگ را تحت تاثیر قرار داده و لایه‌ای با ضخامت متغیر ایجاد می‌نماید تا جایی که خواص سنگ به تدریج از مغز سنگ سالم به لایه سطحی کاملاً آسیب



شکل ۱- دسته‌بندی مراحل مختلف استحکام‌بخشی سنگ‌های تاریخی.

رطوبت از بین بافت سنگ عبور کند در مقابل سنگ را در برابر تاثیر رطوبت و عوامل شیمیایی حفظ کند [۳].

همانطور که پیش از این ذکر شد عملیات استحکامبخشی به دلیل برگشت‌ناپذیری و تاثیرات نامطلوبی که ممکن است بر آثار سنگی وارد کند و همچنین موارد پیچیده‌ی ذکر شده‌ای که باید مد نظر قرار گیرد، در تصمیم‌گیری و استفاده از مواد بسیار حساس است. به همین دلیل مطالعات متنوعی در مورد نوع استحکامبخش‌ها و شیوه استفاده از آنها در حفاظت و مرمت آثار سنگی از حدود نیم قرن پیش تا کنون انجام شده است. بطور اختصار استحکامبخش مناسب جهت حفاظت آثار سنگی با توجه به موارد اشاره شده در منابع موجود [۳۸-۳۰، ۲۷، ۸، ۶]، باید دارای شرایط و معیارهای زیر باشد:

- ماده چسباننده مقاوم در برابر هوازگی تولید نماید (ترجیحاً معدنی و همسان با بستر سنگی).
- به خوبی در عمق بافت سنگ نفوذ کند، یعنی حداقل در تمام بافت هوازده نفوذ کرده و تا لایه سالم زیر آن برسد.
- تبادل سنگ با محیط را قطع نکند، یعنی سنگ همچنان نسبت به آب نفوذپذیر باقی بماند تا باعث تجمع رطوبت و نمک‌های محلول در قسمت‌های درمان‌نشده نشود. بطور کلی نباید جابجایی بخار آب در سنگ را به تاخیر بیندازد.
- بدون ایجاد لایه قابل تشخیص، یک لایه استحکامبخش یکدست در مقطع عرضی بافت سنگ ایجاد نماید.
- موجب ایجاد محصولات ثانویه مانند نمک‌های محلول مخرب به بافت سنگ نشوند.
- هیچ تغییر رنگی در سطح سنگ ایجاد ننمایند.
- خواص حفاظتی آن نباید تنها بر واکنش بین بستر سنگ و ماده متکی باشد.
- در خصوص استحکامبخش‌های آلی، باید گرانروی پایین و زاویه تماس کم داشته باشد. استحکامبخش با گرانروی پایین نباید با تبخیر حلال به سطح سنگ باز گردد، به همین علت باید طوری باشد که در زمان کاربرد با انجام یک واکنش، فاز جامد ایجاد نماید.
- در شرایط دمایی متفاوت (در سرما و گرما) در سنگ رسوخ کند و در سطح باقی نماند.
- باید به هنگام استفاده غیرخورنده و بی‌خطر باشد.
- بطور کلی، اصل «سازگاری» ماده با بستر سنگی رعایت شود، بطوری که انبساط رطوبتی، انبساط حرارتی و مدول کشسانی سنگ درمان‌شده مشابه سنگ پیش از درمان باشد تا اثرات مخربی مانند فشارهای داخلی و یا پوسته شدن را به همراه نداشته باشد.
- تا حدی قابلیت جذب آب و دیگر مواد فرساینده را کاهش دهند.
- اگر ماده مورد نظر به صورت بلوری رشد می‌کند نباید در اثر رشد بلورها خطر از هم پاشیدگی سطح را ایجاد کند.
- درمان باید برای چند دهه در یک دوره (از یک چرخه نگهداری تا چرخه بعدی) موثر باقی مانده و دوام بیاورد.

بعلاوه، استفاده از استحکامبخش‌ها زمانی مورد توجه قرار می‌گیرد که با از بین رفتن لایه سطحی سنگ، ارزش‌ها و جنبه‌های تاریخی و هنری اثر از دست رود و یا فرسایش ماده موجب در معرض خطر قرار گرفتن پایداری ساختاری کلی اثر شود [۵]. البته این را باید مد نظر داشت که استفاده از استحکامبخش تنها زمانی که دانش ما نسبت به تمام وجوه مربوط به تخریب سنگ تکمیل شود امکان‌پذیر است که این دانش بطور مثال از طریق مطالعه‌ی جامع شرایط موجود، محیط و با یک تعریف از نیازهای سنگ که پس از تجزیه و تحلیل آزمایشگاهی سنگ و محصولات فرسایش آن بدست می‌آید، قابل دستیابی است [۹]. بدین ترتیب، در نهایت می‌توان تخریب و شدت آن را شناسایی و ماده مناسب را انتخاب کرد. بنابراین شناخت ماهیت تخریب برای ارزیابی و انتخاب روش مناسب درمان سنگ‌هایی که نیاز به استحکام بخشی دارند از اهمیت بالایی برخوردار است.

۴- خصوصیات استحکامبخش

از نظر برخی صاحب‌نظران، مناسب‌ترین ماده استحکامبخش ماده‌ای است که در سنگ نفوذ کرده و تنها در سطح باقی نماند (خصوصاً اگر سنگ در معرض رطوبت و تغییرات دمایی قرار داشته باشد)، اما قرار دادن لایه‌های نازک سطحی و ضدآب باعث تشدید فرسودگی سنگ می‌شود [۲۸]. از سوی دیگر، برخی از دانشمندان این حوزه معتقدند که در انتخاب استحکامبخش‌ها بایستی دقت شود که با مقررات VOC^۱ (ترکیبات آلی فرار) سازگار باشد [۲۷].

بطور کلی سنگ درمان شده به اندازه سنگ درمان‌نشده نیاز به انبساط رطوبتی، انبساط گرمایی و مدول کشسانی یکسان در جهت جلوگیری از تنش‌های داخلی و اطمینان از سازگاری با بستر دارد. بطور ایده‌آل، درمان باید در هر سنگ بدون در نظر گرفتن علت تخریب بطور یکسان درست عمل کند و البته فراموش نشود که باید بطور کامل غیرقابل مشاهده باشد. طبق گفته صاحب‌نظران، اولین ویژگی استحکامبخش از نوع آلی این است که قابلیت نفوذ در سنگ داشته باشد که این خصوصیت از طریق گرانروی پایین و زاویه‌ی تماس کم^۲ ایجاد می‌گردد [۲۹]. دیگر ویژگی اینکه، سبب سخت‌شدن سطح گردد یا در جایی نشانده شود که تقویت سنگ را به همراه داشته باشد که برای رسیدن به چنین رویکردی سه خصوصیت را باید برای یک ماده در نظر گرفت: ماده‌ای که در دمای بالا مایع باشد و با سرد شدن سخت شود مانند موم. دومین رویکرد دستیابی به ماده‌ای که محلول در یک حلال باشد. استحکامبخش باید به اندازه حلال نفوذ کند و اما همیشه این احتمال وجود دارد که ماده همراه با تبخیر حلال به سطح بازگردد. سوم استفاده از یک سامانه‌ی گرانروی کم که تحت یک واکنش شیمیایی در محل موجب شکل‌گیری محصولی جامد گردد [۲۷] و در عین حال فرآیند استحکامبخشی باید اجازه دهد تا

¹ Volatile Organic Compounds

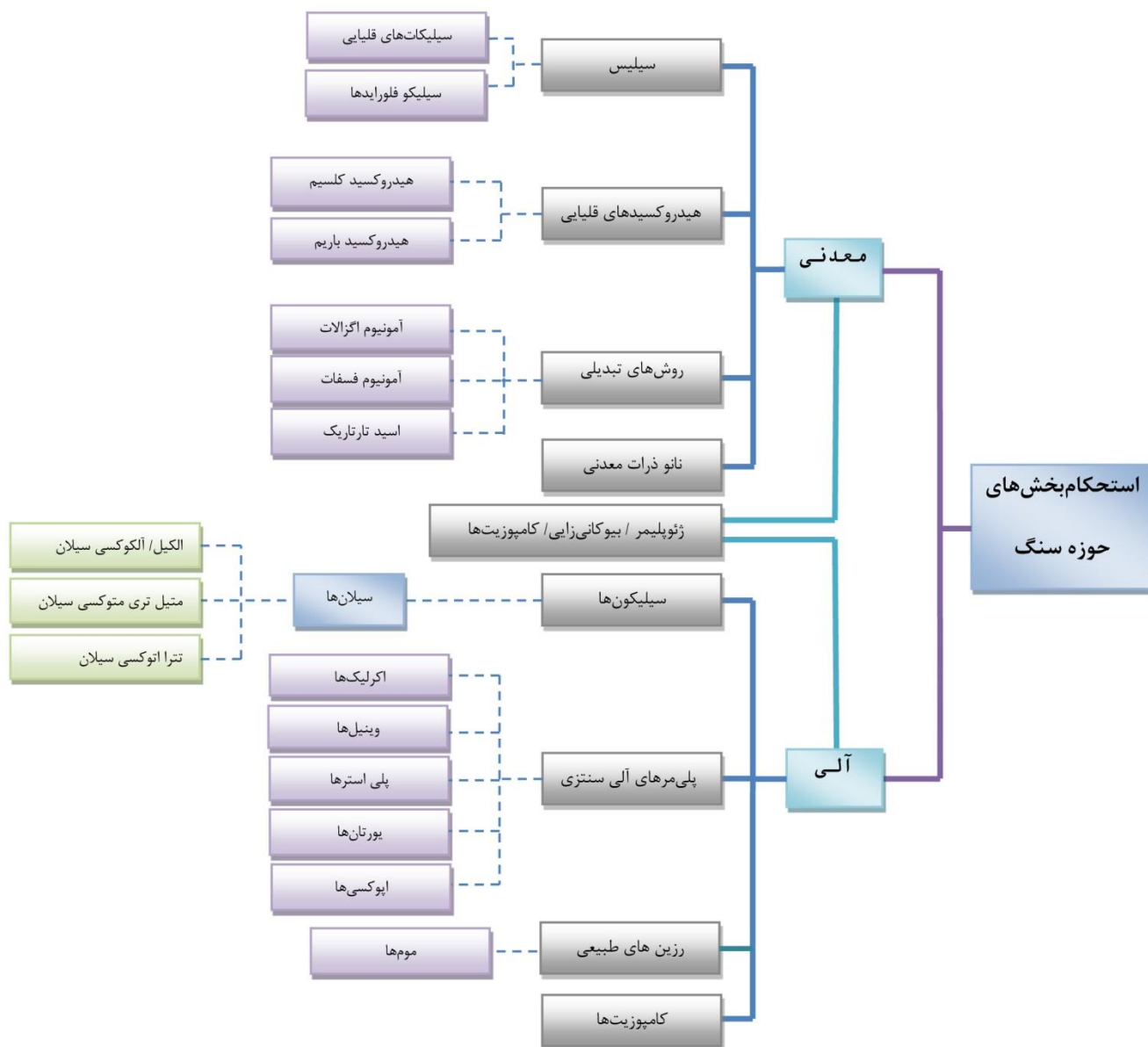
² Low contact angle

دیگری به نام استحکام‌بخش‌های آلی-معدنی نیز نام‌گذاری شده است. استحکام‌بخش‌های معدنی شامل چهار شاخه اصلی استحکام‌بخش‌های سیلیسی، هیدروکسیدهای قلیایی خاکی، تبدیلی‌ها و نانوذرات معدنی هستند. استحکام‌بخش‌های آلی شامل چهار شاخه اصلی سیلیکون‌ها، پلی‌مرهای آلی سنتزی، رزین‌های طبیعی و کامپوزیت‌ها هستند، استحکام‌بخش‌های آلی-معدنی را می‌توان به سه شاخه بیودرمانی، ژئوپلیمر و کامپوزیت‌ها تقسیم نمود (شکل ۲).

- باید از نظر اقتصادی استفاده از آن مقرون به صرفه باشد و بی‌خطر بوده و به سهولت مورد استفاده قرار گیرد.

۵- انواع استحکام‌بخش

بر اساس تقسیم‌بندی منابع مختلف می‌توان مواد استحکام‌بخش مورد استفاده در مرمت آثار سنگی را از نقطه نظر شیمیایی در دو دسته اصلی استحکام‌بخش‌های آلی و معدنی قرار داد [۳۹، ۲۵]. علاوه بر آن، دسته



شکل ۲- دسته بندی استحکام‌بخش‌های مورد استفاده در حوزه سنگ.

۵-۱- استحکام بخش های آلی

استحکام بخش های پلیمری آلی (از جمله اکریلیک ها، سیلیکون ها، وینیل ها، پلی استرها، یورتان ها و اپوکسی ها) هدفشان تقویت سنگ از طریق دو سازو کار است؛ یک از طریق شکل گیری ملکول هایی که هنگام تیخیر حلال سخت می شوند (پلیمرهای گرمانرم) و دو آنهایی که نیاز به پخت هنگام اتصال متقابل با رزین (پلیمرهای گرماسخت) دارند، که بدین ترتیب با ایجاد یک شبکه جامد موجب پیوند دانه ها با یکدیگر می گردند [۲]. در گذشته استحکام بخش های پلیمری بطور گسترده به دو منظور هم «استحکام بخش» و هم «دافع آب» استفاده می شدند. در بین استحکام بخش های پایه آلی، سیلان ها شامل الکیل الکوکی سیلان و الکوکی سیلان جز بیشترین محصولات مورد استفاده در طی بیست سال اخیر هستند و همچنین متیل تری متوکسی سیلان (MTMOS) و تترا اتوکسی سیلان (TEOS) کاربرد زیادی در حوزه حفاظت سنگ داشته اند [۴۰]. به علاوه، استحکام بخش های دیگری مانند اکریلیک ها و رزین های اپوکسی جهت استحکام بخشی سنگ های آهکی نیز بکار رفته اند [۴۳-۴۱].

۵-۱-۱- سیلیکون ها (پلیمرهای نیمه معدنی بر پایه سیلیس)

سیلیکون ها گونه ای از پلیمرها هستند که در شاخه اصلی آنها اتم های اکسیژن و سیلیسیم به صورت متناوب قرار گرفته و اتم های سیلیسیم به گروه های آلی متصل هستند. این پلیمرها از ملکول های مونومری سیلان (SiH_4) مشتق شده اند [۲]. گستره وسیعی از ترکیبات آلی-سیلیسی مانند الکوکی سیلان، تترا اتوکسی سیلان، متیل تری متوکسی سیلان و متیل تری اتوکسی سیلان را شامل می شوند [۴۴] که بخش زیادی از آنها در استحکام بخشی سنگ مورد استفاده قرار گرفته اند و نتایج متفاوتی را در بر داشته اند. برخی محققان اشاره کرده اند که پلیمرهای سیلیکونی محلول در آب برای پوشش ضد آب سنگ هایی مانند توف مناسب هستند [۴۵].

سیلان ها با آب کافت شدن توسط آب و انجام یک واکنش تراکمی پلیمریزه می شوند. آب در این واکنش از اتمسفر یا طریق آب موجود در خلل و فرج خود سنگ و یا به صورت تعمدی اضافه می شود [۲۷]. استحکام بخشی با متیل تری متوکسی سیلان (MTMOS) نسبت به سایر استحکام بخش های گروه آلی به دلیل گرانیوی پایین و نفوذ پذیری بیشتر، تشکیل پلیمر در حضور رطوبت، آب گریز بودن آن پس از گیرش و تغییر رنگ بسیار کم آن مناسب تر هستند [۴۶]. استحکام بخش های سیلانی دیگر مانند تترا اتوکسی سیلان (TEOS) جهت ایجاد ترکیباتی بر پایه سیلیسیم $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ در داخل حفرات بکار می روند [۳۸].

گروه های اتوکسی (OC_2H_5) در اتیل سیلیکات (تترا اتوکسی سیلان) در تماس با آب و یا رطوبت محیط، تحت یک واکنش آب کافتی به تدریج توسط گروه های هیدروکسیل (OH) جایگزین می شوند. هنگامی که گروه های هیدروکسیل ملکول های مختلف شروع به واکنش می کنند، تحت یک واکنش میعان، ژل شکل می گیرد. بدین ترتیب، در سنگ های

سیلیکاتی، ژل سیلیکا (SiO_2) رسوب می کند و می تواند با سطوح دانه پیوند کووالانس بسازد، زیرا دانه ها با گروه های سیلانول که می توانند با ژل سیلیکا واکنش دهند، پوشیده شده اند [۴۷، ۴۵]. طبق بررسی های انجام گرفته در خصوص درمان اتیل سیلیکات بر روی سنگ های غنی از رس، این درمان در ابتدا باعث افزایش استحکام شده ولی به علت پدیده تورم رس، این استحکام پس از ۳ تا ۱۰ چرخه تر و خشک شدن از دست می رود، به همین دلیل برای اینگونه سنگ ها باید برای کاهش تورم رس چاره ای اندیشید و نه فقط برای افزایش استحکام آن [۴۸]. اما اینگونه استحکام بخش ها در برخی سنگ آهک ها مانند سنگ مرمر باعث پر شدن منافذ بین دانه ای کلسیت و موجب چسبیدن قسمت هایی که دچار فروپاشی دانه ای شده اند، می شوند. بنابراین با وجود اینکه در ابتدا درصد افزایش مقاومت سنگ آهک به اندازه ی ماسه سنگ نیست اما تداوم داشته و سازوکار استحکام بخشی آن موثر است [۴۹، ۵۰].

نباید از یاد برد که در سنگ های کربناته پیوند بین ژل سیلیکا و دانه ها به علت فقدان گروه های هیدروکسیل در سطوح دانه صرفاً فیزیکی است به همین علت ترکیبات سیلیسی به دلیل همخوانی با بستر عموماً جهت استحکام بخشی سنگ های کوارتزی بکار می رود [۵۱]. در نتیجه پلیمرهای نیمه معدنی سیلیسی تأثیر کمتری بر سنگ های کربناته نسبت به سنگ های سیلیکاتی دارند. برای بهبود اثربخشی استحکام بخش هایی از این نوع بر سنگ های کربناته، مطالعات متعددی بر نحوه اتصالات در بین پیوندهای دانه های کلسیتی و گروه های هیدروکسیل انتهای پیوند ژل سیلیکا انجام شده است [۵۲، ۴۷، ۳۸]. بدین ترتیب، از طریق تغییر در اتصالات پیوندی، ماده انعطاف بیشتر و رفتار شکننده کمتری را به همراه دارد [۵۳]. یکی از یافته ها در جهت ارتقای این شیوه ی استحکام بخشی، روش HCT است که شامل پیش درمان سنگ کربنات از طریق ایجاد لایه هیدروکسید شده برای ایجاد پیوند راحت تر اتیل سیلیکات است تا بدین طریق موجب افزایش میزان استحکام بخشی و پایداری در طول زمان گردد [۵۴].

طی تحقیقاتی که بر روی عملکرد طولانی مدت پلیمرهای سیلیکونی انجام گرفته، عمق نفوذ آن ها حدود ۳ سانتی متر گزارش شده است. متأسفانه پس از گذشت سه دهه از استعمال این محصولات، سطح آن بطور کامل ترک خورده و از بستر جدا شده و خواص استحکام دهنده خود را از دست داده است و در برخی نقاط که در معرض عوامل جوی قرار داشته عملیات حفاظت بطور کامل از بین رفته است [۵۵]. امروزه برای شکنندگی این نوع ماده، سیلان هایی با خاصیت کشسانی مانند KSE 500E ابداع شده اند که شکنندگی و ترک خوردگی کمتری دارند [۵۶]. اما متأسفانه در آزمایشی که باراجاس و همکارانش بر روی سنگ مونولیت با KSE انجام دادند، مشخص شد که پس از تشکیل بلورهای کوارتز (SiO_2) سطحی زمخت و سخت بر سطح بستر ایجاد می گردد [۵۷]. از طرفی، برخی محققان سعی کرده اند با کمک فناوری نانو از طریق اصلاح نانو ذرات سیلیس در محلول تترا اتوکسی سیلان و تری

۵-۱-۴- سایر پلیمرها

پلیمرهای گوناگونی مانند وینیل‌ها، استرها، یورتان‌ها و موم‌ها در حوزه استحکام‌بخشی سنگ بکار گرفته شده‌اند اما چندان جواب‌گوی نیازها نبوده‌اند [۵۷، ۶۰]. در مقابل پلی وینیل استات از پلیمرهایی است که در برابر نور خورشید و پرتو فرابنفش مقاومت خوبی دارد و تمایلی به صابونی شدن (خصوصیت پیوندهای استری) ندارد. پلی وینیل استات به صورت محلول در حلال‌هایی از قبیل الکل و یا در صورت افزودن مواد فعال در سطح با امولسیون آبی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. به دلیل قطر کم ذرات (حدود ۰/۱ میکرومتر) قابلیت نفوذ در سطوحی با تخلخل بسیار کم را نیز دارد [۶۱، ۱۱]. البته توصیه می‌شود اینگونه پلیمرها برای استحکام‌بخشی اولیه (پیش استحکام‌بخشی) مورد استفاده قرار بگیرند زیرا عمر مفید آنها کم است و باید برای استعمال مواد پلیمری به این مسئله توجه داشت که برخی پلیمرها مانند متیل تری متوکسی سیلان به سهولت اکثر رزین‌های اکریلیک و پلی وینیل استات را حل کرده و نیاز به درمان مجدد دارد [۳۸]. بنابراین به دلیل موارد ذکر شده پلیمرهای نام‌برده اکثراً جهت پوشش، محافظ و چسباننده جهت برگرداندن پوسته‌ها و یا مانند موم‌ها در برخی موارد خاص مثل اشباع کردن بکارگرفته شده‌اند که در حوزه استحکام بخش‌های سنگ قابل دسته‌بندی نیستند.

۵-۱-۵- پلیمرهای ترکیبی

به علت برخی خصوصیات مانند عمق نفوذ کم یا شکنندگی و همچنین عدم همسانی اکثر مواد پلیمری با بسترهای سنگی، گاهی از ترکیب کردن پلیمرها جهت بالا بردن خواص فیزیکی آنها در راستای اهداف حفاظتی بهره می‌برند. در چند دهه اخیر تحقیقاتی در زمینه بهبود استحکام‌بخش‌های آلی از طریق ابداع امولسیون‌های ترکیبی مانند آنچه که پیش از این ذکر شد، انجام گرفته است که جدیدترین آنها کارآمد بودن امولسیون‌هایی حاوی اکریلیک، الکوکی سیلان و غیره را در درمان حفاظتی تأیید می‌کنند. یکی از معروف‌ترین این ترکیبات معجون بولونیا^۱ است که توسط نانفارمل و روسی-مانارسی در کلیسای جامع پترینو مقدس^۲ در بولونیا بکار گرفته است. این ترکیب دارای چسبندگی‌ای است که الکوکی سیلان به تنهایی فاقد آن است. در این معجون هنگامی که الکوکی سیلان به عمق نفوذ می‌کند پارالوئید B72 موجب چسباندن رنگدانه‌ها و پوسته‌های سست می‌شود [۲۷]. این امولسیون‌ها گرانیوی پایینی داشته و نفوذ مناسبی دارند که باعث می‌شود تنها بر سطح باقی نمانند. این مواد معمولاً به صورت محلول با اتانل، پروپانل یا کتون‌ها عمل می‌کنند. گزارش شده‌است که از این طریق استحکام‌بخشی سنگ تا ۷۵٪ افزایش یافته و همچنین در مقابل بلوری شدن نمک‌ها مقاومت پیدا کرده است [۶۳، ۶۲].

متوکسی سیلان باعث کاهش ترک خوردگی آن هنگام خشک شدن شوند [۵۶].

۵-۱-۲- اکریلیک‌ها

رزین‌های اکریلیک در حفاظت آثار تاریخی بسیار کاربرد دارند. در استحکام‌بخشی سنگ مونومرهای متیل متاکریلات و بوتیل متاکریلات پیش از این استفاده شده بودند. پلیمریزاسیون این مواد با چند طریق حرارت‌دهی به وسیله یک آغاز کننده، پرتوهای گاما و فرابنفش انجام می‌گیرد [۵۷]. از میان اکریلیک‌ها، پارالوئید B72 (کوپلیمر متیل متاکریلات و اتیل متاکریلات) به تنهایی یا در ترکیب با برخی سیلان‌ها مانند تری متوکسی سیلان به دلیل ایجاد چسبندگی خاص این ترکیب جهت استحکام‌بخشی بسیار استفاده شده‌است. اما پارالوئید در استحکام‌بخشی به عنوان یک چسب عمل می‌کند نه آن چیزی که از یک استحکام بخش انتظار می‌رود. در موقعیت‌هایی که با سنگ آهک شکاف برداشته و شکسته مواجه می‌شوند، عموماً پارالوئید گزینه مناسبی است، ولی در مقابل هنگامی که آن بطور ناقص یا ناکافی برای منافذ خصوصاً در سنگ‌های بسیار متخلخل استفاده شود، می‌تواند بسیار مخاطره آمیز باشد [۵۸]، زیرا پارالوئید ظرفیت اشباع پایینی دارد که منجر به ایجاد پوسته‌ای سخت می‌شود. بنابراین امروزه پارالوئید به علل ذکر شده و دمای انتقال شیشه‌ای بالا (T_g) به عنوان استحکام‌بخش در شرایط باز محیطی توصیه نمی‌شود [۲۷].

۵-۱-۳- اپوکسی‌ها

در امر حفاظت پیش از این از اپوکسی به علت خاصیت پرکنندگی و دوام آن استفاده می‌شد [۵۹]. اما امروزه مسائلی مانند شکننده بودن و زرد شدن آنها باعث کاهش کاربرد اینگونه مواد شده است. البته برخی تحقیقات نشان دادند که روش‌های اعمال متفاوت تغییرات رنگی این محصول را در طول زمان به حداقل می‌رساند و عوامل زیادی بر دستیابی به نتایج مطلوب‌تر مانند نوع حلال، روش اعمال و غیره بر کارایی این محصول تأثیر می‌گذارند [۶]. اخیراً مشخص شده است که رزین اپوکسی سیکلوالیفاتیک خصوصیات بهتری نسبت به دیگر رزین‌های اپوکسی دارد و دلیل عمده‌اش مقاومت آن در برابر پرتو فرابنفش (UV) است. از این گروه، رزین EP 2101 (از EUROSTAC) در استحکام‌بخشی عمیق چند ستون گرانیتی با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته است. این محصول قابلیت نفوذ خوبی در بسترهای شکاف برداشته مانند گرانیت و همچنین متخلخل مانند سنگ‌های کربناته داشته است. عمق نفوذ ماده در گونه گرانیت حدود ۷ سانتی‌متر و در سنگ آهک بیش از ۲ سانتی‌متر در شرایط آزمایشگاهی است. البته تحقیقات اخیر شبه‌هایی در کیفیت استحکام بخشی این محصول برای بستر خیلی متخلخل را ارائه داده‌اند [۵۸] که نیاز به بررسی‌های بیشتری دارد.

¹ Bologna Cocktail

² San Petronio

رطوبت نسبی محیط، نمک‌های محلول، ضریب انبساط و انقباض و غیره دارد و علاوه بر آن خشک کردن کامل سنگ یکی دیگر از ضرورت‌ها است که برای محوطه‌های سنگی فضای باز تقریباً غیرممکن است.

۵-۲- استحکام‌بخش‌های معدنی

در چند دهه اخیر از مواد آلی مانند اکریلیک‌های و وینیل پلیمرها جهت استحکام‌بخشی بطور فراوان استفاده شده است که طبق گزارش‌های موجود این دسته از مواد بر روی آثاری مانند نقاشی‌های فرسک^۶ و سنگ‌ها اثرات مطلوبی نداشته‌اند [۶۹]. در مقابل استحکام‌بخش‌های معدنی به دلیل سازگاری بالایی که با مواد تشکیل‌دهنده سنگ‌های کربناته دارند، عوارض جانبی کمتری را در پی داشته‌اند. بطور کلی استحکام‌بخش‌های معدنی به دلیل قرابت فیزیکی و شیمیایی که با خود سنگ دارند و دوام بیشتر بر دیگر مواد ترجیح داده می‌شوند [۷۰]. استحکام‌بخش‌های معدنی از طریق انحلال‌پذیری در آب به بافت سنگ نفوذ می‌کنند و با سازوکارهای شیمیایی (آب‌کافت، کربن‌دار کردن، انجام واکنش با سنگ) باعث بهبود بافت بلوری بستر و یا با تشکیل محصولات نامحلول جدید باعث استحکام اثر می‌شوند [۳۶]. تفاوت استحکام‌بخش‌های آلی و معدنی در عملیات زمانی آشکار می‌شود که عواملی مانند درصد تخلخل بالا، حضور نمک‌های محلول، قرارگیری در محیط باز و حضور آب (چه به صورت رطوبت نزولی و چه صعودی) به طور هم‌زمان تأثیر بگذارند. در چنین شرایطی است که عدم سازگاری محصولات آلی پلیمری بسیار مشهود می‌شود. این ناسازگاری با توجه به خواص آبرگری تمام مواد مصنوعی آلی مانع جابجایی محلول‌های نمک در آب شده و شوره‌های خطرناک ثانویه را موجب می‌شوند [۷۰].

در این دسته‌بندی علاوه بر استحکام‌بخش‌های سیلیسی و هیدروکسیدهای قلیایی و نانوذرات، به معرفی دیگر روش‌های استحکام‌بخشی تحت عنوان روش‌های تبدیلی پرداخته شده که منظور از روش تبدیلی، روشی است که در آن ماده‌ی معدنی با بستر سنگی واکنش انجام داده و تبدیل به یک ترکیب شیمیایی جدید می‌شود که می‌تواند استحکام مکانیکی سنگ را افزایش دهد [۷۱-۷۳].

۵-۲-۱- سیلیس

استحکام‌بخش‌های سیلیسی از طریق ایجاد سیلیس یا سیلیکات نامحلول برای استحکام‌بخشی ماسه سنگ‌ها و سنگ آهک‌ها بکار می‌روند [۷۱]. در این استحکام‌بخشی سیلیس از طریق اعمال دیسپرسیون سیلیس در محلول هیدروکسید سدیم بر سنگ و یا واکنش بین سیلیکات سدیم یا سیلیکات پتاسیم با اسیدهایی مانند هیدروکلریک، ارسنیک و کربنیک

از آنجا که تترا اتوکسی‌سیلان مشکلاتی مانند ترک‌خوردگی شبکه در مرحله خشک‌شدن دارد و همچنین باعث مسدودکردن بخش قابل توجهی از خلل و فرج سنگ می‌شود، بدین دلیل آن را با سیلیکا کلونید و حلال اتانل ترکیب کرده و ماده مرکب پلیمر کلونیدی (سل-ژل^۱) ایجاد می‌کنند [۶۴]. کامپوزیت‌هایی که به فناوری سل-ژل معروف هستند در زمینه‌های گوناگون صنعت کاربرد دارند و در استحکام‌بخشی سنگ نیز استفاده شده‌اند. همانطور که ذکر شد؛ یکی از معایب این روش ترک‌خوردن هنگام خشک‌شدن است که به تازگی مجموعه‌ای از فازهای قابل جدایش مانند مواد فعال سطحی^۲ از جمله لاتکس، کولپلیمرهای قطعه‌ای^۳ یا کربن برای جلوگیری از ترک اضافه می‌کنند، اما متأسفانه این روش‌ها در عمل مانند تئوری عمل نمی‌کنند [۵۱]. محققان از جمله ماسکوئرا و وندلر راهکارهای متفاوتی برای بهبود این فناوری از طریق غربال مولکولی یا اصلاح خواص انعطاف‌پذیری ژل از طریق افزودن (PDMS-OH)^۴ ارائه دادند [۶۵، ۶۶]. زارآگا با الهام از روش‌های قبلی از ترکیب تترا اتوکسی سیلان (TEOS) و (PDMS-OH) برای بهبود اثر بخشی فرمولاسیون پایه الوکسی سیلان‌های معمول اقدام کرده است. خوشبختانه ژل ترکیبی SiO₂-PDMS انعطاف‌پذیری خوبی در تنش‌های ایجاد شده توسط فشار حاصل از مویبندی از خود نشان داده است [۵۱]. علاوه بر آن محققان با استفاده از نانو کامپوزیت‌های هیبرید^۵ استحکام‌بخش‌هایی با شکنندگی کمتر ایجاد کرده‌اند [۶۵]. با این وجود عملکرد این نوع سل-ژل‌ها توسط نمک‌های محلول تغییر می‌کند به عنوان مثال سولفات سدیم سرعت آب‌کافت و تغلیظ را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد و در مقابل کلرید سدیم سرعت تغلیظ را افزایش می‌دهد. بنابراین پیش از اعمال باید سطح نمک‌زدایی شود [۲۷]، اما مطمئناً نمی‌توان نمک‌زدایی را بطور صددرصد انجام داد و در نهایت عملکرد استحکام‌بخش با حضور نمک‌های محلول ضعیف می‌شود. بنابر آنچه پیش از این آمده است، می‌توان نتیجه گرفت که تکنولوژی سل-ژل‌ها نسبتاً نوپا است و برای دستیابی به روش درست و سنجیده نیاز به آزمایشات و بررسی‌های بسیاری دارد.

هیبریدهای مخلوط مانند اپوکسی-سیلیکا گونه‌ای دیگر از کامپوزیت‌ها هستند که در قطعات الکترونیک و پوشش‌های سخت کاربرد دارند. امروزه به دلیل برخی از خواص‌شان آنها را در حفاظت آثار سنگی نیز بکار می‌برند. این ترکیب پوشش ضد آب بدون تغییر رنگ ایجاد می‌کند، نتایج حاصله نشان داده‌اند که این ترکیبات پایداری حرارتی نسبتاً خوبی دارند و در سنگ‌هایی که تخلخل بالایی دارند به خوبی نفوذ می‌کنند [۶۸]، [۶۷]. به نظر می‌رسد که تنها کاربرد آنها در مواقعی است که نیاز به ماده‌ای مقاوم در برابر آب بوده و یا هدف جلوگیری از نفوذ آب به داخل سنگ باشد. البته چنین تصمیمی نیاز به سنجش عوامل متعددی مانند

^۶ نقاشی فرسک از واژه‌ی ایتالیایی Fresco به معنی تره و تازه گرفته شده است، این روش یک نوع نقاشی دیواری است که از مخلوط ماسه و آهک به نسبت معینی در دولاچه زیرسازی تشکیل شده است که باید تا زمانی که دیوار خیس است (تا قبل از واکنش آهک زنده با دی اکسید موجود در هوا و تبدیل کامل آن به کربنات کلسیم) نقاشی انجام شده و تمام شود.

^۱ Sol-gel

^۲ Surfactant (Surface active agent)

^۳ Block Copolymers

^۴ Hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane

^۵ Hybrids

طبق تحقیقات انجام گرفته، رسوب کربنات کلسیم منجر به شکل‌گیری بلورهای کربنات کلسیم نمی‌شود و غیربلوری رسوب می‌کنند که این امر موجب کاهش تاثیر استحکام‌بخشی نسبت به آنچه انتظار می‌رود، می‌شود [۲۷]. همچنین متخصصان این امر معتقدند؛ به دلیل اینکه اغلب روش آب‌آهک منجر به تشکیل لایه سطحی و ضخامت میکرومتری و ایجاد دانه‌های شکننده در بلورهای کلسیتی کمتر از میکرون می‌شود، دارای تأثیر استحکام‌بخشی ناکافی است [۲۵، ۳۲]. البته یکی از مهم‌ترین مشکلات این‌گونه درمان‌ها با حلال آبی، حلالیت نمک‌ها است که موجب نگرانی می‌شود. در برخی موارد جایجایی نمک‌ها و توزیع مجدد برخی نمک‌ها در بافت سنگ گزارش شده که موجب افزایش تخریب شده است [۳۶].

مزیت این روش نسبت به دیگر روش‌ها، عمق نفوذ سطحی آن است که طبق آزمایشات انجام گرفته توسط پرایس^۱ و روس^۲ و همکاران، بر روی سنگ‌های هوازده با استفاده از ردیاب رادیواکتیو جهت پایش نفوذ آهک، بیش از نیمی از آهک استفاده شده در عمق بیش از ۲ میلی‌متری سنگ ته نشین شده بود [۳۲، ۷۸]. همچنین اشاره شده است که استحکام‌بخشی این محصول نسبتاً سطحی است و نمی‌توان استحکام درونی را به شیرآهک نسبت داد و استحکام درونی را بیشتر مرتبط با رسوب مجدد سولفات کلسیم داخل سنگ در اثر تأثیر آب مقطر می‌دانند [۳۲، ۷۹]. همچنین برخی معتقدند که آهک موجب از بین رفتن باکتری‌ها و دیگر موجودات زنده می‌شود و از این طریق باعث کاهش تخریب می‌شود [۸۰].

۵-۲-۲-ب- نانو ذرات هیدروکسید کلسیم

از جمله دلایل عدم دستیابی به نفوذ مناسب آب آهک در سنگ، قابلیت انحلال ناچیز هیدروکسید کلسیم در آب به علت ابعاد بزرگ دانه‌های پودری هیدروکسید کلسیم (محصول تجاری در دسترس) در حدود چندین میکرومتر و بزرگ‌تر بودن آنها نسبت به برخی خلل و فرج سنگ است که موجب می‌شوند به شکل یک لایه سفید رنگ بر روی سطح سنگ نمایان گردد [۸۱]. بدین جهت، در این روش به‌جای استفاده از آب و نانوذرات هیدروکسید کلسیم از الکل برای افزایش ثبات جنبشی دیسپرسیون‌ها، کشش سطحی کم و نفوذ مطلوب در داخل خلل و فرج استفاده می‌شود و بعلاوه به دلیل آنکه الکل در مقایسه با حلال‌های دیگر سمیت کمتری دارد و با محیط زیست سازگار است، جایگزین مناسبی به نظر می‌رسد [۸۲]. طبق بررسی‌های انجام گرفته، نانوذرات هیدروکسید کلسیم که در واسط الکی به صورت دیسپرسیون درآمده هم در شرایط آزمایشگاهی و هم در محل به عنوان استحکام‌بخش سنگ‌های آهکی آسیب دیده مثر مثر واقع شده است [۸۳، ۱۷]. ذرات هیدروکسید کلسیم در اندازه نانو امکان نفوذ بهتر در سنگ را دارند که محلول شدن آنها با الکل در مقایسه با آب باعث کاهش کربناته‌شدن این ذرات توسط

رسوب می‌کند. اگر هیدروکسید سدیم ناشی از واکنش از سطح شسته یا زدوده نشود با دی اکسید کربن یا تری اکسید سولفور واکنش داده و باعث شکل‌گیری نمک‌های محلولی مانند کربنات سدیم، سولفات سدیم و کلرید سدیم می‌شود که ممکن است موجب شوره‌زدگی و آسیب ناشی از بلوری‌شدن نمک‌ها در سنگ گردد [۳۹]. علاوه بر این مشکل بررسی‌ها حاکی از آن است که با این روش استحکام بخشی در محل، سیلیکات‌های زیادی بر سطح رسوب کرده و در مقابل استحکام بخشی قابل توجهی رخ نمی‌دهد [۷۲]. معایب این روش علاوه بر موارد گفته شده شامل عمق نفوذ کم و پوسته‌شدن سطح است. سیلیکوفلوراید‌ها گونه‌ای دیگر از این استحکام بخش‌های سیلیسی هستند که امروزه کاربرد نداشته زیرا برای سنگ آهک قابل استفاده نیستند و در ماسه سنگ‌ها نیز اندکی باعث سخت‌شدن سطح می‌شوند، همچنین ممکن است موجب رنگ‌پریدگی در سنگ آهک و ماسه سنگ‌ها گردند [۷۱].

۵-۲-۲-۵- هیدروکسید کلسیم

۵-۲-۲-۵- الف- آب آهک (شیرآهک)

آهک نسبت به سایر مواد مورد استفاده در مرمت با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن به عنوان یک ماده سازگار برای استحکام‌بخشی سنگ‌های کربناتی شناخته شده است. هنگامی که یک محلول اشباع شده از هیدروکسید کلسیم بر روی سنگ اعمال شود، هیدروکسید کلسیم با دی‌اکسید کربن موجود در هوا واکنش داده و در منافذ کربنات کلسیم تشکیل دهنده سنگ رسوب می‌کند. این واکنش بسیار شبیه به سخت‌شدن ملات‌های آهکی است که در نهایت منجر به استحکام‌بخشی سنگ می‌شود [۷۴]. اما قابلیت انحلال نسبتاً پایین آهک در آب یکی از بزرگترین مشکلات آن است زیرا میزان مواد محلول در آب جهت اشغال فضای خلل و فرج کم است. ارزیابی تأثیر این روش بر سطوح سنگی در فضای باز ناچیز بودن میزان افزایش مقاومت آن را نشان داده است. کارکرد موثر تأثیر عملکرد آن بر سطوح آهکی در فضای باز کم است و می‌توان از جمله به قابلیت کم انحلال آهک در آب، نفوذ نامناسب آب آهک به سنگ و مشکل تبخیر متناوب آب حامل استحکام‌بخش به سمت سطوح بیرونی سنگ [۷۵] و همچنین تمایل آن به سخت‌شدن به شکل توده‌ای بزرگ‌تر از حفرات بستر [۷۶] اشاره کرد. در حال حاضر برای افزایش غلظت محلول هیدروکسید کلسیم از روش‌هایی مانند افزودن بازدارنده تبلور به محلول آبی استفاده می‌کنند [۳۶] و یا پیشنهاد به استعمال مکرر آن به میزان تقریب ۴۰ مرتبه پاشش در یک روز کرده‌اند و همچنین برای جلوگیری از تشکیل لایه کربنات کلسیم بر سطح و نفوذ بهتر آن بر شفاف بودن کامل محلول تأکید شده است [۷۴]. برای حل مشکل توده‌ای شدن استحکام‌بخش پیشنهاد حل کردن آن با الکل یا استفاده از دستگاه ویژه برای پاشش شده است تا از این طریق توده‌های کوچک‌تری در چند میکرومتر حاصل شود [۷۷]. علی‌رغم به نظر رسیدن سازگاری کامل ماده با بستر هنوز موارد اختلافی وجود دارند که باید مد نظر گرفت شوند مانند اندازه ذرات، رفتار بلوری و بافت حاصل از تجمع ذرات، که تمام این عوامل بر پایداری درمان تاثیر گذارند [۳۶].

¹ Price

² Ross

است به اثراتی غیرقابل برگشت منجر شوند. در ارزیابی خطرات نانو ذرات باید نکاتی مانند شکل، اندازه، خواص، بار سطحی، جرم، غلظت و مقدار را در نظر گرفت. به عنوان مثال ذرات بزرگتر از ۱۰۰ nm به مغز استخوان و ذرات بزرگتر از ۳۰۰ nm به خون، وارد نمی‌شوند [۸۹، ۹۰]. بنابراین پیامدهای نانوذرات در حوزه حفاظت برای شخص مرمت‌گر و اثر چندان مشخص و معلوم نیست و هنوز برای رسیدن به یک دستورالعمل بی‌خطر و متمرکز نیاز به پژوهش‌های زیادی در این زمینه است.

۵-۲-۳- هیدروکسید باریم

هیدروکسید باریم از نظر فرآیند سخت‌شدن شبیه به هیدروکسید کلسیم است و ویژگی‌های مشترک زیادی دارد. از مزایای آن نسبت به استحکام بخش هیدروکسید کلسیم، قابلیت انحلال بیشتر هیدروکسید باریم در آب است که موجب بیشتر شدن مواد محلول در آب جهت رسوب کردن در فضای خالی می‌شود و دیگر سازگاری آن با کربنات کلسیم است که هر دو از نوع کربنات قلیایی خاکی با حلالیت نسبتاً کم هستند. مقاوم بودن کربنات باریم حاصله در برابر باران‌های اسیدی باعث کاهش آسیب ناشی از محلول شدن و تبلور مجدد سولفات کلسیم می‌شود. استفاده از این ماده در موقعیت‌های خاص ارجحیت داده می‌شود به دلیل اینکه ژئوپس هنگام درمان با کربنات آمونیم و پس از آن هیدروکسید باریم می‌تواند تبدیل به سولفات باریم شود. بطور کلی روش اعمال آن به علت عدم تأثیر از طریق خاصیت موئینگی، ساده نیست و روش‌های زیادی برای اعمال آن توسط محققان پیشنهاد شده است [۹۱-۹۳، ۳۳]. روش فوق (درمان با کربنات آمونیم و پس از آن هیدروکسید باریم) به روش فلورانس معروف است [۳۶]. اشنابل روش استحکام‌بخشی اوره هیدروکسید باریم را به علت عدم همسانی توزیع ته‌نشست کربنات باریم نامناسب خوانده [۳۳] و بیشترین کاربرد این درمان تاکنون در زمینه نقاشی‌های دیواری بوده است [۹۴]. از جمله دلایلی که ترکیبات باریم به عنوان استحکام بخش مناسب در نظر گرفته می‌شوند، عبارتند از: دوام زیاد، سازگاری با بستر، کمترین تأثیر بر ظاهر، نگهداری از خواص آبی بستر اصلی و تبدیل ژئوپس به سولفات باریم که عملیات حفاظت غیرمستقیم را فراهم می‌کند. این نکته مهم است که روش باریم نباید برای بسترهای غنی از کربنات منیزیم استفاده شود زیرا به دلیل واکنش حاصله و حلالیت بالای سولفات منیزیم، استحکام بخشی بی‌اثر خواهد بود [۳۶].

۵-۲-۴- آمونیم اگزالات

این روش تبدیلی، از طریق یک واکنش شیمیایی خفیف هنگامی که کلسیت در مقابل یک محلول آمونیم اگزالات در آب قرار گیرد، انجام می‌شود که منجر به شکل‌گیری منوهیدرات اگزالات کلسیم (ویولیت^۲، $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) بر سطح سنگ می‌شود. این درمان بر اساس مشاهده‌ی پاتین‌های طبیعی اگزالات بر روی سطح و پس از معلوم‌شدن

CO_2 موجود در هوا پیش از نفوذ ذرات در سنگ متخلخل شده که این امر باعث افزایش میزان رسوب آهک در بافت سنگ می‌شود [۲۷]. البته آزمایشات حاکی از اهمیت کنترل شرایط محیطی در هنگام اعمال برای دستیابی به نتیجه بهتر هستند [۸۴].

از آنجا که استحکام‌بخشی با آب‌آهک در سنگ‌های حاوی کوارتز و دولومیت (به دلیل حضور آب و هیدروکسید) احتمال رشد ذرات CSH^1 [۸۶] را بالا می‌برد، این ذرات در حضور آب زیاد به حالت کروی در می‌آیند که اگر بافت سنگ ریز باشد و تخلخل کمی داشته باشد تشکیل این ذرات عامل مخربی برای سنگ به شمار می‌رود. بنابراین رشد این ذرات در حفرات سنگ خود نیز باعث تخریب آن می‌گردد و به همین دلیل در برخی موارد روش الکل بر آب ترجیح داده می‌شود [۸۵، ۱۳]. البته در این عملیات رطوبت نقش کلیدی در شکل‌گیری کربنات کلسیم از هیدروکسید دارد [۲۸]. بر طبق مطالعات انجام شده، بر روی این روش استحکام بخشی و مقایسه آن با روش آب آهک در ایران، هر دو ماده باعث کاهش تخلخل و استحکام سنگ شدند اما نانو ذرات محلول در الکل تأثیر مطلوب‌تری بر کاهش درصد تخلخل داشتند. البته این روش بر روی درصد تخلخل سنگ‌های متفاوت تأثیر متفاوتی دارد به شکلی که روش آب‌آهک بر نمونه‌های معدن سیوند^۲ [۸۷] نتیجه مثبت داشته اما بر سنگ‌های معدن مجدآباد و کوه رحمت (معدنی که برخی سنگ‌های بکار رفته در محوطه‌های تاریخی تخت جمشید و پاسارگاد از آنجا استخراج شده‌اند) نتیجه‌ای معکوس داشته است [۱۳].

این روش معایبی دارد که از جمله آن تبخیر سریع‌تر الکل نسبت به آب است که باعث عمق نفوذ کمتر نسبت به استحکام‌بخشی با آب آهک می‌شود [۱۳] و در نتیجه برای استحکام‌بخشی‌های سطحی مناسب‌تر است. همچنین از آنجا که با تبدیل مواد به مقیاس نانو در خواص شیمیایی و زیستی و فعالیت‌های کاتالیزوری آنها تغییراتی ایجاد می‌شود و موادی که در حالت توده‌ای بی‌خطر هستند وقتی به حالت نانو تبدیل می‌شوند می‌توانند سمی و خطرناک باشند. از جمله خطرات آنها استنشاق ذرات و ورود آنها به ریه به دلیل معلق ماندن زیاد آن‌ها در هوا است. به همین علت کارشناسان استفاده از نانو ذرات را برای سلامت کارکنان، مصرف‌کنندگان و سلامت عمومی و محیط زیست مضر دانسته و استفاده از آن را نیازمند دقت فراوان می‌دانند [۸۸]. همچنین اندازه بسیار کوچک ذرات باعث توانایی ذرات بر جذب سریع آن از طریق پوست و سلول‌های مخاطی بدن و فائق آمدن بر سامانه‌های دفاعی بدن می‌شود که مسمومیت‌های جدی را در پی دارد. این مواد می‌توانند با دیگر آلاینده‌های معلق در هوا واکنش داده و در نتیجه راحت‌تر وارد بدن شوند. این اثرات در ابتدا کم و جزئی هستند اما چنانچه مداوم باشند ممکن

^۱ کلسیم سیلیکات هیدرات، محصول اصلی هیدراتاسیون سیمان پرتلند است، بطور کلی اختلال آهک شکفته با ترکیبات حاوی سیلیس باعث ایجاد این شکل کروی می‌شود.

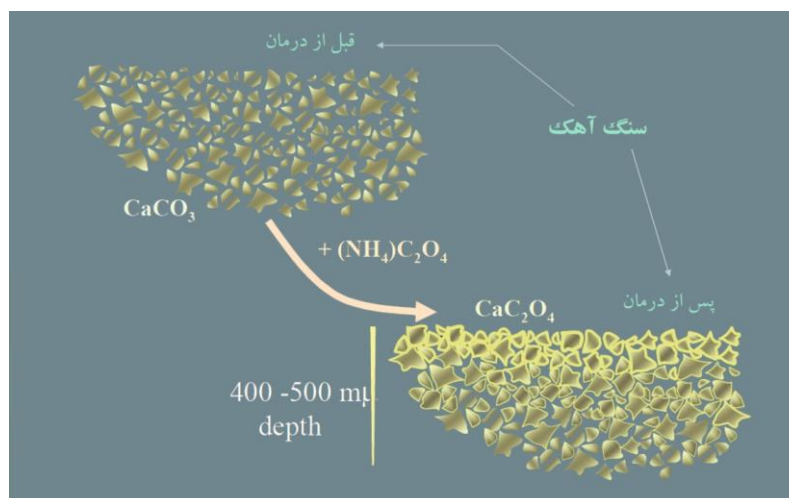
^۲ این معدن در کوه تنب کرم بعد از روستای سیوند در شمال تخت جمشید به سمت پاسارگاد قرار دارد. این معدن به نام الماس پری یکی از معدنی است که برای ساخت کاخ‌های هخامنشی استخراج شده است.

^۳ Whewellite

- بیشتر و برای سنگ‌هایی که در محیط اسیدی قرار دارند، بکار رود. بطور کلی مزایا و معایب آن عبارتند از [۳۶]:
- قابلیت انحلال بسیار پایین نسبت به کلسیت یا ژپس، نفوذپذیر ماندن نسبت به آب.
- مقاومت خوب در برابر محیط‌های اسیدی قوی.
- پایداری و سازگاری پاتین اگزالات طبیعی در طیف وسیعی از محیط‌ها و مواد مختلف.
- نیاز به آب کمتر نسبت به روش آهک و کاربرد ساده‌تر نسبت به روش باریم.
- کمتر از دیگر درمان‌ها مانند هیدروکسید باریم باعث عدم تغییر رنگ مشهود می‌شود.
- تاثیرپذیری کمتر از نمک‌های نیترات نسبت به هیدروکسید باریم دارد.
- اما
- تا کنون کاربرد گسترده‌ای نداشته و هنوز در حال پیشرفت است.
- امکان تغییر رنگ با جابجایی آهن در برخی سنگ‌ها دیده شده است.
- ممکن است یک لایه نازک ناسازگار با برخی مواد ایجاد کند.
- کلسیم اگزالات شکل گرفته خیلی دانه ریز است، امکان آزمایش و سنجش عمق نفوذ آن بسیار سخت است.
- نفوذ محدود دارد، به همین دلیل اثر استحکام‌بخشی نسبت به دیگر روش‌ها محدود است.
- آمونیم به علت قلیایی بودن خود ممکن است رنگ برخی رنگدانه‌ها مانند مس، مالاکیت و غیره را تغییر دهد.

اثر حفاظتی آن بر سنگ‌ها بکار گرفته شد. این پاتین طبیعی به صورت غیر منظم و یکنواخت بر سنگ توزیع می‌شود (شکل ۳) و علت اصلی محافظ بودن آن را در ابتدا، انحلال کمتر اگزالات کلسیم و فسفات کلسیم در مقایسه با کربنات کلسیم دانسته‌اند [۹۵، ۹۶]. برخی مطالعات انجام گرفته بر روی این روش نشان می‌دهد که این درمان برای به تاخیر انداختن هوازدگی مفید است اما تأثیر آن به اندازه‌ی تخمین زده شده نبوده است. علت آن را هم در مقایسه ساختار بلوری کلسیت و اگزالات می‌دانند که با یکدیگر سازگار نیستند [۹۷]، این ساختار نمی‌تواند یک لایه منسجم بر روی لایه دیگر بسازد زیرا که اتم‌ها با تقارن‌های متفاوت مرتب شده‌اند. این مسئله مهم است زیرا لایه‌ای که متخلخل و یا تکه تکه است می‌تواند توسط خوردگی ضعیف شده و یا برداشته شود [۲۳]. برخی محققان از طریق تفسیر تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی معتقدند که ویولیت باعث پل زدن بین دانه‌های جداگانه بستر شده و توده‌ای متشکل از دانه‌ها را ایجاد می‌کند و بدین طریق باعث فشردگی، چسبیدن و سخت‌تر شدن سطح می‌شود [۹۸].

بررسی‌ها حاکی از آن هستند که این روش درمانی تغییر رنگ مشهودی در مقایسه با نمونه‌های درمان نشده سنگ ایجاد نمی‌کند که ظاهراً این امر بستگی به وجود آهن سه‌ظرفیتی در ساختار بستر دارد، همچنین خاصیت آب‌دوستی سنگ را حفظ کرده و باعث افزایش مقاومت سنگ در مقابل اسیدها (استیک و هیدروکلریک) و هوازدگی نمکی (ارزیابی آن از طریق استاندارد بلوری شدن نمک سدیم سولفات) می‌شود [۹۹]. البته میزان مقاومت در مقابل اسید بستگی زیادی به میزان اگزالات تشکیل شده دارد [۱۰۰]. در عملیات حفاظتی پیشنهاد می‌شود از این روش به دلیل داشتن برخی خواص استحکام‌بخشی برای حفاظت سنگ از تخریب



شکل ۳- طرح‌واره فرآیند پوشش دادن سنگ آهک توسط روش درمانی اگزالات [۱۰۱].

۵-۲-۵- آمونیم فسفات

کلسیم فسفات‌ها محصولات واکنش بین کربنات تشکیل‌دهنده سنگ با محلول فسفات آمونیم هستند. در این روش از دی آمونیم هیدروژن فسفات (DAHP) و آمونیم دی هیدروژن فسفات (ADHP) به عنوان عامل فسفات استفاده می‌شود. طبق آزمایشات انجام شده، ترکیب تبدیلی حاصل از درمان در اکثر موارد هیدروکسی آپاتیت (HAP) است. فاز بلوری تازه شکل گرفته حفرات را پر نمی‌کند بلکه سطح منافذ را پر کرده و در نتیجه در اثر رشد بلوری باعث ایجاد تنش در حفرات نمی‌شود [۷۰].

ماده معدنی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ که بخش معدنی دندان و استخوان را تشکیل می‌دهد، بسیار با دوام بوده و با یک واکنش شیمیایی با کلسیت می‌تواند به هیدروکسی آپاتیت تبدیل شود. در واقع پوشش آپاتیت بر روی آثار باستانی پیش از این یافت شده است، که ظاهراً در نتیجه هوازدگی درمان‌های باستانی^۱ [۱۰۲] (مانند پوشش‌هایی بر پایه شیر) در طول زمان شکل گرفته است. این واقعیت که این لایه آپاتیت همچنان موجود است و در حال حاضر در اثر فرآیندهای فعال (مانند فعالیت‌های میکروبی) رسوب نکرده است گواه با دوام و منسجم بودن این لایه است. این ماده معمولاً جهت بازگرداندن یکپارچگی مکانیکی سنگ هوازده بکار می‌رود. همچنین ساختار بلوری این دو ماده معدنی (آپاتیت و کلسیت) کاملاً مشابه است و می‌تواند یک لایه منسجم از آپاتیت در سطح سنگ مرمر و سنگ آهک تشکیل دهد. انتظار می‌رود HAP استحکام‌بخش موثری برای سنگ‌های کربناتی باشد به دلیل این که [۲۲]:

- بطور چشمگیری قابلیت حل شدن کمتری از کلسیت دارد؛ نسبت قابلیت حل شدن HAP در حدود ۱۸ برابر کمتر است.
- نرخ انحلال آن ۴ مرتبه کمتر از کلسیت است.
- دارای ساختار بلوری مشابه کلسیت است (سلول واحد شش وجهی برای HAP و رومبوهدرال (شبکه بلوری لوزی وجهی) برای کلسیت که اغلب به عنوان شش وجهی شرح داده می‌شود.
- دارای مشخصه‌های شبکه‌ای نزدیک به کلسیت است. خوب جور شدن شبکه کلسیت و HAP مزیتی است برای هسته‌زایی لایه فسفات بر سطح سنگ مرمر یا سنگ آهک و باعث پیوند قوی بین لایه و بستر می‌شود.

برای آماده سازی HAP روش‌های متعددی که به روش‌های حالت جامد و خیس قابل تقسیم هستند، که در حوزه‌های مطالعاتی بیوسرامیک^۲ و بیوکانی‌زایی (زیست کانی‌زایی)^۳ بطور گسترده مطالعه شده‌اند [۱۰۴، ۱۰۳]. محلول ته‌نشین شده فسفات همچنین برای استحکام‌بخشی

دانه‌های جدا شده و حفظ نقاشی فرسک استفاده می‌شود [۱۰۵]. البته در این میان روش خیس (مانند رسوب‌گذاری، هیدروترمال و فرآیندهای آب‌کافت) بسیاری از آن‌ها غیرقابل اجرا برای مرمت بناهای تاریخی هستند زیرا این عملیات شامل درجه حرارت بالا، مواد شیمیایی خطرناک یا pH بالا هستند. مناسب‌ترین روش برای استفاده در محل برای تقویت سنگ شامل واکنش کلسیت با هیدروژن فسفات دی آمونیم (DAP)، و شکل‌دهی کربنات حاوی HAP در درجه حرارت نزدیک به دمای اتاق (۴۰ °C) است [۲۲]. این روش به این شکل است که محلول آبی هیدروژن فسفات دی آمونیم DAP در سنگ نفوذ کرده و با کلسیت زمینه واکنش داده و هیدروکسی آپاتیت HPA شکل می‌گیرد، این عملیات در دو مرحله انجام می‌گیرد [۱۰۶].

درمان فسفات برای سنگ‌های آهکی متخلخل و ماسه سنگ‌هایی که حاوی انواع کربنات‌ها هستند، قابل اجرا است. علاوه بر آن، این درمان در سنگ مرمر موجب روپین شدن آن در برابر باران‌های اسیدی می‌گردد [۱۰۷]. مناسب‌ترین مدت زمان تماس آن با بستر برای اینگونه درمان فسفات ۸ ساعت گزارش شده است [۷۰].

طبق آزمایشات انجام گرفته این روش در مقایسه با روش اگزالات دارای مزیت‌هایی است که عبارتند از [۷۰]:

- کلسیم فسفات‌ها قابلیت انحلال کمتری نسبت به کلسیم اگزالات‌ها دارند.
- تغییر رنگ بستر پس از درمان به اندازه‌ای کم است که با چشم غیرمسلح قابل رویت نیست.
- کاهش ظرفیت جذب آب را به همراه دارد.
- غیرسمی است.

۵-۲-۶- اسید تارتاریک

روش تبدیل تارتارات در سال ۲۰۰۰ مورد استفاده قرار گرفت. این روش در ابتدا برای بهبود اتصالات کلسیت با استحکام‌بخش‌های سیلیکات بکار گرفته شد. در شرایط pH پایین، آنیون‌های اسید تارتاریک^۴ با یون‌های کلسیم واکنش داده و تشکیل تتراهیدرات تارتارات کلسیم^۵ (CTT) می‌دهند. این ماده حلالیت نسبتاً کمی در آب دارد و می‌تواند به عنوان یک لایه سطحی بر سنگ‌های کربناتی رشد کند [۵۴]. در این روش بر اثر تماس محلول با سطح سنگ کربناتی CTT رشد می‌کند و در اثر اتصال لایه با دانه‌های کلسیت عملیات استحکام‌بخشی انجام می‌گیرد [۳۶]. مزایای این روش عبارتند از:

- انحلال کم آن و پایداری در برابر تجزیه حرارتی تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد.
- موفقیت در درمان سنگ آهک، مرمر و تراورتن و بالابردن مقاومت

زمان باستان در ونیز از محصولات طبیعی مانند محلول‌های Ancient treatment^۱ اگزالاتی بر پایه شیر، موم‌ها و دیگر ترکیباتی از سبزیجات و مشتقات حیواناتی برای جلوگیری از تخریب بیشتر سطوح ابنیه سنگی در اثر عوامل محیطی استفاده می‌کردند.

^۲ Bioceramic

^۳ Biominalisation

^۴ Tartaric acid (Dihydroxysuccinic acid)

^۵ Calcium Tartrate Tetrahydrate

آنها در برابر اسیدها.

- و اما از مهم‌ترین کمبودهای این روش تا کنون:
- طیف محدود pH (آنقدر کم در بهینه‌سازی غلظت CTT و آنقدر زیاد که برای کاربرد بر کربنات کلسیم، مناسب نباشد)
- گزارش امکان مات شدگی سطح در این روش درمانی و کاربرد بهتر آن بر روی سنگ‌های صیقلی نشده.
- داده‌های بسیار ناچیز در مورد آزمایشات انجام شده در این زمینه.

۵-۳- استحکام بخش آلی - معدنی

استحکام بخش‌های آلی - معدنی گونه‌ای هستند که از ترکیب مواد آلی و مواد معدنی (کامپوزیت) ایجاد شده و یا در طی یک فرآیند ماده‌ای معدنی شکلی از ماده آلی به خود می‌گیرد و یا ماده‌ای آلی ماده‌ای معدنی را تولید می‌کند، مانند فعالیت‌های میکروارگانیسم‌های کانی‌زا که محصول نهایی فعالیت آنها ماده‌ای معدنی را ایجاد می‌کند. بنابراین اینگونه استحکام بخش‌هایی که بطور قطع در دسته‌بندی مشخص و مجزای آلی و معدنی قرار نمی‌گیرد، در دسته‌ای جداگانه، به نام آلی - معدنی قرار داده شده‌اند.

۵-۳-۱- زیست‌درمانی^۱

این روش درمانی یک جایگزین برای تولید شیمیایی کربنات کلسیم از طریق بهره‌برداری از یک پدیده عمومی در زندگی موجودات، یعنی کانی‌زایی به صورت زیستی است. این روش به عنوان یک زمینه‌ی پژوهشی میان رشته‌ای در حال ظهور است. کانی‌زایی زیستی^۲ [۱۱۲] یک فرآیند عمده ژئوشیمیایی به صورت زیستی است که برای میکروارگانیسم‌ها (از باکتری تا بی‌مهرگان) که در محیط‌های مختلف زندگی می‌کنند بسیار معمول است. بطور کلی ظرفیت‌های معدنی پروکاریوت‌ها^۳ و یوکاریوت‌ها^۴ [۱۱۳] متفاوت در نظر گرفته می‌شود. فرآیند تشکیل رسوب کربنات کلسیم به دو شکل انجام می‌گیرد: معدنی‌شدن کنترل شده بصورت زیستی و معدنی‌شدن القا شده بصورت زیستی [۱۰۸, ۱۰۹]

در کانی‌زایی کنترل‌شده زیستی، ارگانیسم، فرآیند (شکل‌گیری هسته و

رشد ذرات معدنی) را تا سطح بالایی کنترل می‌کند. این نوع معدنی شدن غالباً با یوکاریوت چند سلولی تشکیل دهنده بافت انجام می‌شود و طی یک سازوکار پیچیده و کنترل شده‌ای منجر به تولید ساختارهای اختصاصی و پیچیده‌ای همچون پوست‌ها، دندان‌ها و استخوان‌ها می‌شود. در مقابل کانی‌زایی القا شده زیستی معمولاً در یک محیط باز انجام می‌شود و هیچ ساختار سلولی ویژه یا ساز و کار مولکولی خاصی را در بر نمی‌گیرد. ته‌نشینی کربنات کلسیم توسط باکتری عموماً به صورت القا شده در نظر گرفته می‌شود و نوع ماده معدنی تولید شده بستگی زیاد به شرایط محیطی دارد [۱۱۱, ۱۱۰]. پدیده کانی‌زایی، پدیده گسترده‌ای است که بخش بنیادی چرخه بیوشیمی کلسیم را نشان می‌دهد که در تشکیل رسوبات کربنات کلسیم سهمیم است. بطور کلی فعالیت‌های متابولیک قادرند pH محیطی را به سمت خاصیت قلیایی افزایش دهند که این می‌تواند در حضور یون‌های کلسیم، ته‌نشست کربنات کلسیم را بوجود آورد. بدین ترتیب رسوب‌های کربنات بر سطح خارجی سلول‌های باکتریایی با لایه‌بندی متوالی رشد می‌کنند و باکتری می‌تواند در بلورهای کربنات در حال رشد جاسازی شود [۱۱۴]. رسوب کربنات کلسیم ناشی از باکتری که به اصطلاح کربناتوژنسیس^۵ نامیده می‌شود در سال‌های اخیر به دلیل کاربردهای زیاد آن مورد توجه قرار گرفته است [۲۵].

مطالعات اخیر، تولید کربنات از طریق زیستی را به عنوان یک روش مناسب جهت حفاظت سنگ‌های کربناتی مطرح کرده‌اند. از آنجایی که کانی‌زایی باکتریایی مقاومت بیشتری در مقابل تنش مکانیکی و قابلیت انحلال کمتری نسبت به کلسیتی که با فرآیند غیرآلی ته‌نشین و رسوب کرده است، دارند این روش پیشنهاد می‌گردد [۱۱۵]. همچنین در این روش بر خلاف درمان با آب آهک، سیمان کربناتی آن بسیار منسجم‌تر است [۱۱۶]. به همین دلیل کانی‌زایی کربنات به وسیله باکتری القا شده به عنوان یک شیوه نو و هماهنگ با محیط زیست برای حفاظت سنگ‌های تاریخی تخریب شده مطرح شده است [۲۵]. در چند دهه اخیر، میکروارگانیسم‌های مختلفی (بطور مثال باسیلوس سرئوس^۶ و میکروکوکوس^۷) به عنوان زیست کانی‌زا برای استحکام‌بخشی سطحی سنگ مورد آزمایش قرار گرفته‌اند [۱۲۲-۱۱۷]. اما مشکل بالقوه استفاده از باسیلوس در حفاظت سنگ، امکان شکل‌گیری غشاء درونی تخم آنها تحت شرایط نامناسب مانند حرارت، رطوبت، موجودیت ماده مغذی و غیره است که در نهایت موجب رشد غیرقابل کنترل باکتری و شکل‌گیری پوشش زیستی می‌شود. تا کنون هیچ تحقیقی مدعی بر مفید و یا مضر بودن این روش ارائه نشده است، زیرا نیاز به بررسی بیشتر و توسعه این روش برای رسیدن به سیمان کربنات چسبنده‌تر جهت متصل کردن حفرات (نه بستن آنها) است [۲۵]. همچنین نیاز به روشی است که بتوان روند کانی‌زایی را برای جلوگیری از اثرات جانبی آن در هر زمان متوقف کرد که با رسیدن به این شرایط بتوان حفاظت مناسب، کنترل شده و

^۱ Biotreatment

^۲ Biomineralization: فرآیند تولید مواد معدنی توسط موجودات زنده را کانی‌زایی زیستی می‌نامند.

^۳ Prokaryotes: اصطلاح پروکاریوت مرکب از دو واژه پرو (Pro) به معنی پیش و کاریوت به معنی هسته است و این اصطلاح در مورد سلولی بکار می‌رود که فاقد هسته و اندامک‌های محدود به غشا است. اندازه یک سلول پروکاریوت ۱ تا ۱۰ میکرومتر است. باکتری‌ها شاخص‌ترین نوع پروکاریوتها هستند.

^۴ Eukaryotes: حجم یک سلول یوکاریوتی (سلول‌های جانداران و گیاهان عالی و سلولهای انسانی) هزاران بار بزرگتر از نوع پروکاریوتی است. ماده ژنتیکی یک سلول یوکاریوتی عمدتاً در هسته (Nucleus) متمرکز است در حالیکه ماده ژنتیکی سلول پروکاریوتی که از لحاظ کمیت ۷۰۰ مرتبه کمتر از ماده ژنتیکی نوع یوکاریوتی است، در ناحیه شبه هسته‌ای موسوم به نوکلئوئید (Nucleoid) متمرکز شده است.

^۵ Carbonatogenesis

^۶ Bacillus

^۷ Micrococcus

- طولانی مدتی را برای سنگ‌های متخلخل تخریب شده، تخمین زد.
- یکی از عمده مشکلات روش کربناتوزنسیس، اندازه باکتری‌ها است که باعث می‌شود کلسیت در حفرات بزرگ‌تر رشد کند و به همین دلیل عمق نفوذ ماده معمولاً کمتر از یک میلی‌متر است. اما نباید فراموش کرد که اینگونه درمان‌ها در محل به متغیرهای زیادی وابسته است که عبارتند از: باکتری مورد استفاده، شرایط محیطی (دما، رطوبت و یون‌های محلول)، نوع و فراوانی مواد مغذی و انرژی جنبشی واکنش. بطور کلی مزایا و معایب این روش عبارتند از [۳۶]:

خصوصیات و معایب این روش به دلیل نو بودن آن هنوز بصورت روشمند و علمی مورد آزمایش و معرفی قرار نگرفته‌اند.

۵-۳-۳- کامپوزیت

کامپوزیت‌ها به ترکیبات مواد آلی با مواد معدنی جهت بهبود نقاط ضعف استحکام بخش‌های پلیمری، گفته می‌شود. در این راستا ترکیباتی مانند اتیل سیلیکات با مواد معدنی مانند هیدروکسیدها از جمله هیدروکسید باریم مورد استفاده قرار گرفته که کارآمد بودن این ترکیبات و بهتر شدن نتیجه را نشان می‌دهند [۴۴]. علاوه بر آن در چند ساله اخیر ترکیب نانوذرات و پلیمرها در عملیات حفاظت و مرمت بسیار بکار رفته‌اند [۶۵، ۱۲۷]. در این بین اکسید نانو ذرات معدنی مانند سیلیس و تیتانیا (دی اکسید تیتانیم) برای بهبود عملکرد مواد در زمینه حفاظت و مرمت مورد استفاده قرار گرفته‌اند که عموماً نانوسیلیکا و نانوتیتانیا به دلیل خاصیت دفع آب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲۸]. نانوذرات در ترکیب با رزین سیلیکون و یا اکریلیک با تشکیل فیلم بر روی سطح باعث بهبود قابل توجهی در آبگریزی و انتقال خواص دفع آب می‌شوند و همچنین افزایش انسجام ساختاری و مقاومت مکانیکی را در پی دارند [۱۳۰، ۱۲۹]. البته در بسیاری از پژوهش‌ها خاصیت آبگریزی به عنوان یک عیب برای استحکام‌بخش اشاره شده است زیرا همانطور که پیش از این ذکر شد موادی که خاصیت آبگریزی دارند امکان تکرار عملیات حفاظتی در آینده را فراهم نمی‌کنند و همچنین از تبادل رطوبت سنگ با محیط جلوگیری می‌کنند، بنابراین این مواد در موارد خاص (به عنوان مثال سنگ‌هایی که دائماً در معرض آب قرار دارند و تخریب‌شان پیشرونده است) بنا به تشخیص متخصص مرمت باید مورد استفاده قرار گیرند.

۶- نگاه اجمالی به اعمال استحکام‌بخش، سازوکار توزیع و

نفوذ آن

استحکام‌بخش‌ها معمولاً توسط قلم‌مو، پاشش، پیپت، سامانه خلاء یا اشباع (برای آثار منقول) و یا غوطه‌وری، در سطح از طریق خاصیت مویینگی، جذب سنگ می‌شوند. در برخی موارد از روش‌های ابتکاری مانند لوله کارستن^۲ و یا سامانه پاکتی^۳ برای تماس طولانی مدت استحکام‌بخش با سطح استفاده شده است [۱۳۱] (شکل ۴)، در روش پاکتی از شیشه‌های پاکت مانند برای نگهداری و تامین ماده استحکام‌بخش در نقاط زیادی از سطح استفاده می‌کنند. در سن تروفیم

- سازگاری فیزیکی و محیطی با سنگ آهک
- بهره بردن از فرآیند زیستی به منظور افزایش رسوب شیمیایی در مقیاس نانو
- منسجم و سیمانی کردن سنگ از طریق ساختار جدید کربنات کلسیم شکل گرفته و چسبیده شده به بستر
- تعیین‌کردن نوع سیمان و همچنین بافت سیمان از طریق انتخاب صحیح باکتری و محیط کشت
- اما
- بهترین بازده را بر روی سنگ‌های تازه تمیز شده دارد.
- عمق نفوذ آن محدود است.
- برخی درمان‌ها یک لایه ثانویه بر سطح به جای نفوذ و اتصال کلیست‌های جدید، ایجاد می‌کنند.
- ممکن است انواع بیشتری از رشد زیستی را در سطح گسترش دهند.
- بایوفیلم تشکیل شده در سطح قابلیت نفوذپذیری آب را کاهش می‌دهد.

۵-۳-۲- ژئوپلیمر^۱

این محصول طی چهار دهه اخیر کشف شده و علاوه بر مصارف صنعتی در زمینه استحکام‌بخشی مصالح سنگی و یا بازسازی سنگ‌ها و ملات‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲۳]. ژئوپلیمر می‌تواند از خاکستر آتشفشانی، توف، پوزولان و مواد مصنوعی مانند متاکائولن، سرباره کوره و غیره تولید شود [۱۲۴]. در این فناوری از طریق حل‌کردن بلورهای آلومینوسیلیکاتی دارای شبکه سه‌بعدی در محلول‌های قلیایی مانند هیدروکسید سدیم و هیدروکسید پتاسیم، ژلی بی‌شکل به وجود می‌آوردند [۱۲۵] که جایگزین مناسبی برای سیمان در مرمت است [۱۲۶]. همچنین برخی محققان از طریق بهینه‌سازی این فناوری دست به تولید روش‌های مناسب‌تر جهت حفاظت و مرمت زده‌اند، به عنوان مثال از طریق فعال‌سازی مکانوشیمیایی (محلول‌های قلیایی به عنوان فعال‌ساز- همراه با ساییدن) دو ماده متشکله جدید کوارتز و کائولن را مورد استفاده قرار دادند [۱۲۴]. مزایای کاربرد این روش نسبت به سیمان پرتلند عبارتند از [۱۲۶]:

- منابع طبیعی سرشار از مواد اولیه،
- صرفه جویی در مصرف انرژی و حفاظت از محیط زیست،

² Karsten-pipe(Rilem tube)

³ Pocket system

¹ Geopolymer

در خصوص ساز و کار توزیع و چگونگی تأثیر استحکام بخش بر بستر سنگی، برخلاف تعداد زیاد تصاویر SEM^۲ که توسط محققان تهیه شده است، کمتر به این مسئله توجه شده است [۲۷]. برخی از محققان مانند ساسه^۳ و هونسینگر^۴ یک تعریف برای سازوکار تأثیر استحکام‌بخش پلیمری ارایه دادند و آن ایجاد یک پوشش نفوذناپذیر و محافظ دانسته‌اند که باعث افزایش استحکام مکانیکی می‌گردد [۱۳۳، ۱۳۴]. متاسفانه دانش کنونی از استحکام‌بخش‌ها بسیار ناقص است، بطوری که بیشترین تمرکز تا کنون بر آن بوده است که استحکام بخش‌ها "چه" هستند و استفاده از آنها چه پیامدهایی دارند، در مقابل کمتر به این مسئله که استحکام‌بخش‌ها چگونه عمل می‌کنند توجه شده است.

اطلاعات بسیار کمی در مورد اتصالات احتمالی بین استحکام‌بخش و بستر وجود دارد که اکثراً در حوزه مفاهیم شیمیایی جای می‌گیرند. به عنوان مثال مباحث زیادی در حوزه استحکام بخش‌های سیلیکونی در خصوص پیوند شیمیایی اولیه با گروه‌های Si-OH بر سطح ماسه سنگ‌ها وجود دارد [۱۳۵، ۱۳۶]. البته لازم به ذکر است عدم اتصال الزاماً به معنای عدم استحکام‌بخشی و بالابردن مقاومت مکانیکی نیست. بطور کلی استحکام‌بخش‌ها به سه طریق بر روی بستر تأثیر می‌گذارند (شکل ۵) که عبارتند از:

- پوشش سطوح بیرونی هر دانه و ذره مانند پارالوئید B72 [۱۳۸، ۱۳۷].
- پرکردن شکاف‌ها و درزها مانند اتیل سیلیکات [۱۳۹، ۴۲].
- پل زدن بین تک دانه‌ها و ذرات که در اثر هوازدگی ضعیف شده‌اند مانند بایوها [۱۴۰، ۲۹].

فرانسه از لوله‌های داخل وریدی^۱ برای عملیات رساندن قطره قطره ماده به سطح سنگ استفاده کردند که این روش بیشترین جذب مویینگی را به همراه داشت [۱۳۲، ۲۷].

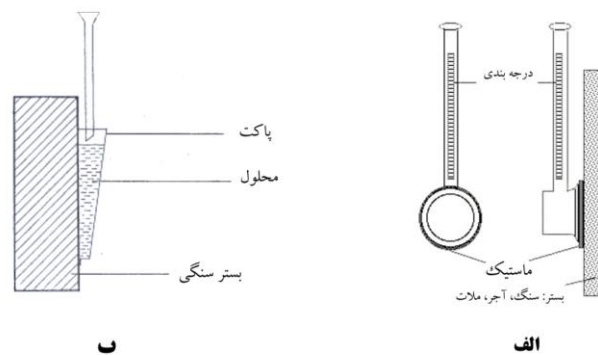
با این وجود برخی محققان شیوه اعمال استحکام‌بخش را برای نفوذ در سنگ چندان تأثیرگذار نمی‌دانند، به عنوان مثال در عملیات استحکام‌بخشی ماسه سنگ آهکی با نانو سیلیکات عواملی مانند غلظت محلول یا ساختار سنگ را مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر عمق نفوذ می‌دانند [۲۴]. اما نتایج حاصل از بسیاری تحقیقات نشان دادند که روش‌های مختلف استحکام‌بخشی نه تنها منجر به جذب مقادیر متفاوت محصولات شده، بلکه میزان استحکام آن‌ها از نظر شدت و توزیع فضایی نیز مختلف بوده است. تفاوت‌ها در عملیات استحکام‌بخشی در کل تأثیرات آن، مانند شدت پیک مقاومت سطحی (در صورت وجود) و در عمق لایه استحکام بخش نمایان می‌شود [۷]. بطور مثال جهت اعمال برخی استحکام بخش‌ها مانند اتیل سیلیکات در مقایسه دو روش قلم مو و پاشش، طی بررسی‌های انجام گرفته روش قلم مو پیشنهاد شده است زیرا در روش پاشش سطح تماس با بستر کم شده و ماده استحکام بخش همراه با اجزای فرار خود (حلال) در هوا پراکنده می‌شود، بنابراین نفوذ کمتری خواهد داشت [۴۲]. بنابراین روش اعمال استحکام‌بخش در میزان استحکام بسیار تأثیرگذار است و بسته به نوع ماده و محلول آن و بستری که بر روی آن اعمال می‌شود بسیار تغییر پذیر و قابل تأمل است و باید با توجه به متغیرها از جمله نوع بستر، نوع تخریب، ماده مورد استفاده، نوع محلول و محیطی که اثر در آن قرار دارد روش مناسب را متخصص مرمت تعیین کند.

² Scanning Electron Microscopy

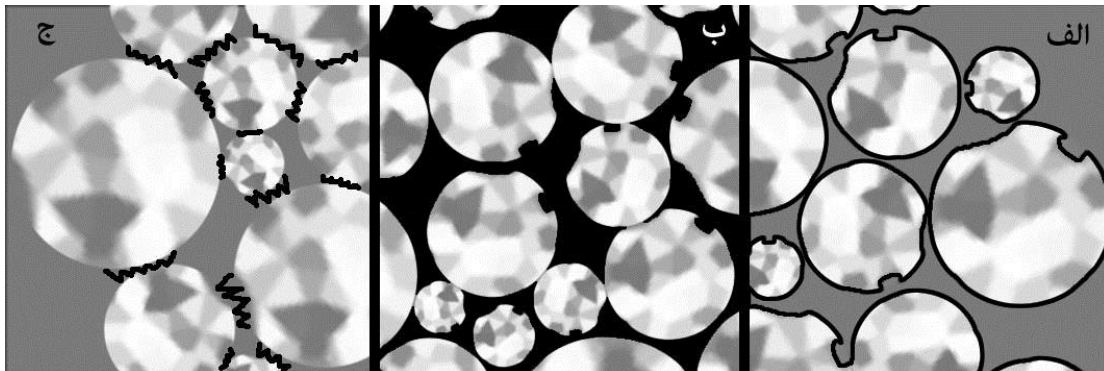
³ Sasse

⁴ Honsinger

¹ Intravenous tubes: از طریق لوله‌های داخل وریدی امکان تزریق قطره‌ای استحکام بخش به سنگ را فراهم می‌آورند.



شکل ۴- طرح‌واره‌ای از دو روش ابتکاری در اعمال ماده استحکام‌بخش: الف) لوله کارستن [۱۳۳]، ب) سامانه پاکتی [۱۳۱].



شکل ۵- طرح‌واره‌ای از هر سه ساز و کار تأثیر استحکام‌بخش‌ها بر سنگ که توسط خطوط سیاه رنگ در بین دانه‌ها مشخص شده است: الف) استحکام‌بخش‌هایی که از طریق پوشش بیرونی دانه‌ها موجب افزایش مقاومت‌های مکانیکی سطحی می‌شوند، ب) استحکام‌بخش‌هایی که بوسیله‌ی پرکردن شکاف‌ها و درزهایی که در سنگ وجود دارند موجب افزایش قوای مکانیکی می‌گردند، ج) استحکام‌بخش‌هایی که از طریق پل زدن بین دانه‌ها موجب انسجام و بالابردن قوای مکانیکی سنگ می‌شوند [۱۴۰].

۷- نتیجه گیری

تغذیه میکروارگانیزم‌ها تبدیل می‌شوند حائز اهمیت است زیرا این پدیده در نهایت منجر به ایجاد اسیدهای آلی و دیگر محصولات ناشی از فعالیت‌های زیستی می‌شود. البته برخی استحکام‌بخش‌های آلی مشکل دیگری در درمان مجدد دارند و آن تورم استحکام‌بخش اولیه تحت تأثیر حلال استحکام‌بخش ثانویه است که برخی تورم‌ها به سنگ آسیب می‌رساند و در صورت آسیب نرساندن مانع نفوذ استحکام‌بخش ثانویه می‌شوند.

استحکام‌بخش‌های معدنی برای استفاده بر روی بسترهای سنگی به دلیل سازگاری بهتر با بستر بیشتر توصیه شده‌اند. این نوع استحکام‌بخش‌ها به دلیل یکسان یا شبیه بودن ماهیت شیمیایی دارای تغییرات یکسانی از نظر نوع و شدت تخریب هستند، رفتار انبساطی و انقباضی آنها نزدیک به تغییرات بستر است. همچنین نسبت به رزین‌ها با محیط زیست سازگارتر هستند. مواد آلی-معدنی به دلیل تازه بودن این نوع استحکام‌بخشی و محدود بودن تجربیات و پژوهش‌ها در این زمینه نیاز به زمان بیشتری برای قضاوت دارند.

البته فراموش نشود که انتخاب ماده استحکام‌بخش بسیار بستگی به پارامترهایی از قبیل جنس اثر، شرایط محیطی و میزان تخریب آن و همچنین عملکرد مورد انتظار از استحکام‌بخش دارد. بر اساس داده‌های موجود، استفاده از ماده جهت حفاظت سنگ بستگی به ویژگی‌های اثر تاریخی دارد، این بدین معنی است که نوع درمان به بستری که بر آن اعمال می‌شود، بستگی دارد. عملیات ممکن است به الزامات خاصی با توجه به اینکه چه سنگی و در کجا نهاده شده است در جهت موثر بودن، بی‌ضرر بودن و دوام ماده مورد استفاده، نیاز داشته باشد. بنابراین برای

امروزه در ایران استحکام‌بخش‌ها بدون در نظر گرفتن شرایط اثر و ماده، مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال هنوز رزین‌ها از پرکاربردترین نوع از استحکام‌بخش‌ها هستند. در صورتی که طبق مقالات غیرفارسی منتشر شده در سال‌های اخیر برخی رزین‌ها برای بسترهای معدنی معایب بیشتری نسبت به مزایایشان دارند. زیرا استحکام‌بخش‌های پلیمری ممکن است به مشکلات متعددی منجر شود که عمدتاً به عمق نفوذ، زردشدگی توسط پرتو فرابنفش و تخریب زیستی به علت رشد باکتری و قارچ مربوط می‌شود. حتی در محیط‌های کنترل شده کاربرد پلیمرهای مصنوعی بعد از چند سال تأثیراتی همچون پوسته شدن سطوح و افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی مخرب بر آثار داشتند. هرچند پیشگویی ثابت فیزیکی و شیمیایی اغلب مواد استحکام‌بخش آلی که ناسازگار با بستر اصلی هستند بسیار مشکل است اما در اغلب موارد در طولانی مدت آسیب رسان بوده‌اند، بطور کلی مواد آلی حلال‌های مضر آزاد می‌کنند که اکثراً اینگونه درمان‌ها برای سنگ‌های تاریخی پوشش‌های سطحی نامناسب نیز ایجاد می‌نمایند. از مهم‌ترین معایب آنها می‌توان عدم سازگاری فیزیکی و شیمیایی با بستر را نام برد. این عدم سازگاری خصوصاً با سنگ‌های آهکی باعث عدم ایجاد اتصال شیمیایی می‌شود و همچنین به علت جذب کم این نوع استحکام‌بخش‌ها توسط سنگ‌های آهکی، خطر پوسته‌های سطحی ماده افزایش پیدا می‌کند. بنابراین کاربرد مواد آلی برای درمان حفاظتی مواد غیرآلی چندان مناسب نیستند. همچنین این نکته که برخی مواد درمانی پلیمری به منبعی برای

هستند که البته منابع زیادی نیز بر عدم سازگاری و مناسبت اینگونه مواد با سنگ‌ها تأکید دارند. دسته سومی وجود دارند که از ترکیب محصولات آلی و معدنی در جهت بهبود خواص استحکام‌بخش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند که به دلیل نو بودن هنوز اطلاعات کافی در مورد مزایا و معایب آنها به اندازه دو دسته دیگر وجود ندارد و نیاز به پژوهش‌های بیشتری در این زمینه است. بطور کلی آنچه بر آن تأکید شده است انجام عملیات با در نظر گرفتن جنس بستر و خواص فیزیکی و شیمیایی آن، نوع تخریب، شرایط محیطی و الزامات حفاظتی است. بنابراین بایستی در جهت انتخاب ماده استحکام‌بخش مفید و موثر، برخی عوامل و خصوصیات را که شامل: آنچه از استحکام‌بخش انتظار می‌رود، عمق نفوذ، اثرات ظاهری، سازگاری استحکام‌بخش با بستر، دوام درمان، تأثیر آب و نفوذپذیری بخار، پایداری زیستی، سهولت کاربرد و سلامت و ایمنی ماده هستند، مد نظر قرار گیرند.

انتخاب ماده استحکام‌بخش عوامل زیادی وجود دارند که باید مد نظر گرفته شوند و فقط با داشتن دانش در زمینه انواع استحکام‌بخش و مزایا و معایب آنها نمی‌توان نسخه‌ای از قبل پیچیده شده را راهی مطمئن در عملیات حفاظت و مرمت تلقی کرد بلکه بر اساس نیازها و اهداف حفاظت می‌توان در جهت انتخاب ماده اقدام نمود.

بطور کلی، محصولات معدنی مانند هیدروکسید کلسیم، هیدروکسید باریوم و اگزالات آمونیم عمدتاً برای عمل استحکام لایه‌های بسیار سطحی به دلیل عمق کم ظرفیت نفوذ خود پیشنهاد می‌شوند. با این حال، برخی کاربردهای خاص در استحکام‌بخشی سطح یا ایجاد عدم واکنش آن به عنوان مهم‌ترین کاربردهای بالقوه محصولات معدنی استحکام‌بخش معرفی شدند. دیگر استحکام‌بخش‌ها بطور مثال رزین‌های آلکوکسی سیلان‌ها، اکریلیک و سیلیکات‌ها بطور گسترده در حفاظت سنگ استفاده می‌شوند و منابع متعدد بر آنها در کتابشناسی‌های تخصصی قابل یافتن

۸- مراجع

- Z. B. Y. H. T. Jinghu, "The problems and new materials in conservation of historic stone structures" *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2, 2000.
- C. V. Horie, "Materials for conservation: organic consolidates, adhesives and coatings", 2nd ed, Oxford, Butterworth-Heinemann, 2010.
- C. Selwitz, "Epoxy resins in stone conservation", Los Angeles, Getty Publications, 1992.
- J. Ashurst, N. Ashurst, "Practical Building Conservation, Vol. 1, Stone Masonry", English Heritage Technical Handbook, New York, Halsted Press, 1988.
- J. Delgado Rodrigues, "Consolidation of decayed stones. A delicate problem with few practical solutions". *Historical Constructions*, 3-14, 2001.
- A. P. Ferreira Pinto, J. Delgado Rodrigues, "Stone consolidation: The role of treatment procedures". *J. Cult. Herit.* 9, 38-53, 2008.
- A. P. Ferreira Pinto, J. Delgado Rodrigues, "Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants". *J. Cult. Herit.* 13, 154-166, 2012.
- P. Theoulakis, I. Karatasios, N.A. Stefanis, "Performance Criteria and Evaluation Parameters for the Consolidation of Stone", *International Symposium Stone Consolidation in Cultural Heritage- Research and Practice*, 279-288, Lisbon, 2008.
- American Society for Testing Materials, "ASTM E 2167: 2008", *Historical standard: Standard Guide for Selection and Use of Stone Consolidants*, West Conshohocken: ASTM International, 2008.
- ر. وطن‌دوست، "کاربری نظریه‌های جهانی و تلفیق آنها با نیازهای ملی برای حفاظت و مرمت و نگهداری آثار تاریخی- فرهنگی". مجموعه مقالات دومین همایش حفاظت و مرمت اشیا تاریخی- فرهنگی و تزئینات وابسته به معماری، تهران: پژوهشکده حفاظت و مرمت اشیا تاریخی- فرهنگی، ۱۳۷۶.
- ج.ج. آموروسو، و. فاسینا، "فرسودگی سنگ و حفاظت از آن (آلودگی جوی، تمیز کردن، استحکام‌بخشی و حفاظت)". ترجمه رسول وطن‌دوست، تهران، انتشارات سازمان میراث فرهنگی کشور، ۱۳۷۰.
- م. باطنی، "مواد استحکام‌بخش در سنگ‌های آهکی". پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مرمت اشیا فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، ۱۳۸۲.
- م. زمانیان، "مقایسه کاربرد دیرسیون نانوذرات کلسیم هیدروکسید در الکل با روش شیرآهک در استحکام بخشی آثار سنگ آهکی". پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مرمت اشیا فرهنگی و تاریخی، دانشگاه مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، ۱۳۸۸.
- ل. کردوانی، "استحکام‌بخشی ساختاری سنگ‌های آهکی در بناهای تاریخی و بررسی عوامل فرساینده". پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مرمت اشیا فرهنگی و تاریخی، دانشگاه مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، ۱۳۸۲.
- ع. شکفته، ا. عودباشی، م. بکرانی، م. سیاپوش، ب. سیاپوش، "مطالعه و استحکام بخشی سنگ آهک در سنگ‌نوشته خرم‌آباد لرستان"، دو فصلنامه علمی-پژوهشی مرمت و معماری ایران، ۵، ۱۱۶-۹۹، ۱۳۹۲.
- م. شیروانی، "آسیب شناسی و حفاظت از سنگ‌های تاریخی"، تهران، تخت جمشید، ۱۳۸۷.
- ن. زمانی، "نگاهی نوین به حفاظت شیر سنگی در محوطه قبرستان‌های تاریخی استان چهارمحال و بختیاری"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مرمت اشیا فرهنگی و تاریخی، دانشگاه مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، ۱۳۸۸.
- م. عطاری، "بررسی استحکام‌بخشی و حفاظت از سنگ آهک سیاه در محوطه میراث جهانی پاسارگاد با استفاده از پلیمرها، امکان سنجی استفاده از نانو ذرات"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مرمت اشیا فرهنگی و تاریخی، پردیس باغ ملی، دانشگاه هنر تهران، ۱۳۸۸.
- S. Staniforth, "Slow conservation". *Stud. Conserv.* 55, 74-80, 2010.
- C. Caple, "Conservation Skills: Judgment, Method and Decision Making", 3rd Printing, New York, Routledge, 2004.
- ژ. ری درر، مترجمین: ح. فرهمند بروجنی، ا. سمنانی، "روش‌های جدید مرمت و نگهداری اموال فرهنگی"، تهران، دانشگاه هنر، ۱۳۷۶.
- American Society for Testing Materials. "ASTM E06: 2002", *Standard Guide for Selection and Use of Stone*

- Consolidation. Performance of Building and is the direct responsibility of Subcommittee E06.24 on Building Preservation and Rehabilitation Technology (ASTM E2167-01), West Conshohocken: ASTM International, **2002**.
23. E. Sassoni, S. Naidu, G. W. Scherer, "The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones". *J. Cult. Herit.* 12, 346-355, **2011**.
 24. A. Calia, M. Masieri, G. Baldi, C. Mazzotta, "The evaluation of nanosilica performance for consolidation treatment of an highly porous calcarenite", 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, **2012**.
 25. C. Rodriguez-Navarro, M. Rodriguez-Gallego, K. B. Chekroun, M. T. Gonzalez-Munoz, "Conservation of ornamental stone by *Myxococcus xanthus*-induced carbonate biomineralization". *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 2182-2193, **2003**.
 26. Clifton, J. R. "Laboratory evaluation of stone consolidants", Adhesives and consolidants, Preprints of the contributions to the IIC Congress, 151-155, Paris, **1984**.
 27. E. Doehne, C. A. Price, "*Stone conservation: an overview of current research*", Los Angeles, Getty Publications, **2010**.
 28. هد پلندرلیت، ای.ا. ورنر ج.، مترجم ر. وطن دوست، "حفاظت، نگهداری و مرمت آثار هنری و تاریخی؛ درمان، مرمت و بازسازی"، تهران، دانشگاه هنر، ۱۳۸۲.
 29. E. Ghaffari, T. Köberle, J. Weber, "Methods of polarizing microscopy and SEM to assess the performance of NANO-LIME consolidants in porous solids", 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, **2012**.
 30. P. Kotlik, P. Justa, J. Zelinger, "The application of epoxy resins for the consolidation of porous stone". *Stud. Conserv.* 28, 75-79, **1983**.
 31. T. Egleston, "The cause and prevention of the decay of building stone". *T. Am. Soc. Civ. Eng.* 15, 341, **1886**.
 32. C. Price, K. Ross, G. White, "A Further Appraisal of the 'Lime Technique' for Limestone Consolidation, Using a Radioactive Tracer". *Stud. Conserv.* 178-186, **1988**.
 33. L. Schnabel, "Evaluation of the barium hydroxide-urea consolidation method", 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 1063-1072, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisbon, **1992**.
 34. R. Kumar, W. S. Ginell, "A new technique for determining the depth of penetration of consolidants into limestone using iodine vapor". *JAIC.* 36, 143-150, **1997**.
 35. G. Lanterna, A. Mairani, M. Matteini, M. Rizzi, S. Scuto, F. Vincenzi, P. Zannini, "Mineral inorganic treatments for the conservation of calcareous artefacts", 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 387-394, Venice, **2000**.
 36. E. Hansen, E. Doehne, J. Fidler, J. Larson, B. Martin, M. Matteini, N. Weiss, "A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials". *Stud. Conserv.* 48 (Supplement 1), 13-25, **2003**.
 37. J. Fidler, "Stone consolidants: inorganic treatments". *English Heritage Conservation Bulletin.* 45, 33-35, **2004**.
 38. G. S. Wheeler, "*Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*", Los Angeles, Getty Publications, **2005**.
 39. J. R. Clifton, G. J. Frohnsdorff, "Stone-Consolidating Materials: A Status Report", Conservation of historic stone buildings and monuments", 287-311, National academy of sciences, Washington D.C., **1982**.
 40. G. Wheeler, "Alkoxysilanes and the consolidation of stone: where we are now", International Symposium Stone Consolidation in Cultural Heritage- Research and Practice, 41-52, Lisbon, **2008**.
 41. J. Delgado Rodrigues, A. F. Pinto, D. Rodrigues da Costa. "Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques". *J. Cult. Herit.* 3, 117-25, **2002**.
 42. M. S. Lee, M. J. Lee, S. M. Park, J. Kim, "Consolidation efficiency of in-situ application considering weathering degree for Korean sandstone cultural heritage", 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, **2012**.
 43. J. D. Rodrigues, A. F. Pinto, D. Rodrigues da Costa, "Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques". *J. Cult. Herit.* 3, 117-125, **2002**.
 44. S. Lugli, S. Minghelli, P. Zannini, "Barium silicate consolidation of historical sandstones", Built Heritage 2013, Monitoring Conservation Management, 1178-1183, **2013**.
 45. C. D. Vacchiano, L. Incarnato, P. Scarfato, D. Acierno, "Conservation of tuff-stone with polymeric resins". *Constr. Build. Mater.* 22, 855-865, **2008**.
 46. S. A. Saleh, F. M. Helmi, M. M. Kamal, A. F. E. El-Banna, "Study and consolidation of sandstone: Temple of Karnak, Luxor, Egypt". *Stud. Conserv.* 93-104, **1992**.
 47. G. W. Scherer, G. S. Wheeler, "Silicate consolidants for stone". *Key Eng. Mater.* 391, 1-25, **2009**.
 48. G. Scherer, I. Jimenez-Gonzalez. "Swelling clays and salt crystallization: The damage mechanisms and the role of consolidants". International Symposium Stone Consolidation in Cultural Heritage- Research and Practice, 29-40, Lisbon, **2008**.
 49. Z. Pápay, "Comparative Study of Ethyl-Silicate-Based Consolidants on Hungarian Porous Limestone", Conference of Junior Researchers in Civil Engineering, 172-176, Budapest, **2012**.
 50. J. Ruedrich, T. Weiss, S. Siegesmund, "Thermal behaviour of weathered and consolidated marbles". Geological Society, London, Special Publications. 205, 255-271, **2002**.
 51. R. Zárraga, J. Cervantes, C. Salazar-Hernandez, G. Wheeler, "Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants". *J. Cult. Herit.* 11, 138-144, **2010**.
 52. G. Wheeler, J. Mendez-Vivar, E. S. Goins, S. A. Fleming, C. J. Brinker, "Evaluation of alkoxysilane coupling agents in the consolidation of limestone", 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 19-24, Venice, **2000**.
 53. M. Boos, J. Grobe, G. Hilbert, J. Müller-Rochholz, "Modified elastic silicic-acid ester applied on natural stone and test of their efficiency", 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 1179-1185, Berlin, **1996**.
 54. N. Weiss, I. Slavid, G. Wheeler, "Development and assessment of a conversion treatment for calcareous stone", 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 19-24, Venice, **2000**.
 55. M. Favaro, S. Simon, C. Menichelli, V. Fassina, P. A. Vigato, "The four virtues of the Porta della Carta, Ducal Palace, Venice: Assessment of the state of

- preservation and re-evaluation of the 1979 restoration". Stud. Conserv. 50, 109-127, **2005**.
56. E. K. Kim, J. K. Jongok Won, Y. S. Kang, S. D. Kim. "TEOS/GPTMS/silica nanoparticle solutions for conservation of Korean heritage stones", 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 915-923. Nicolaus Copernicus University, Torun, **2008**.
 57. M. Barajas, E. Lima, V. H. Lara, J. V. Negrete, C. Barragain, C. Malvaez, P. Bosch. "Effect of organic and inorganic consolidation agents on Tlaltecuhltli monolith". J. Archaeol. Sci. 36, 2244-52, **2009**.
 58. J. Delgado Rodrigues, "Stone Consolidation: Research and Practice". International Symposium on Works of Art and Conservation Science Today, Thessaloniki, Greece, **2010**
 ۵۹. سی. وی. هوری، مترجم ا. سمنانی، ح. فرهنگ بروجنی، "مواد مورد استفاده در مرمت"، تهران، انتشارات دانشگاه هنر، ۱۳۷۸.
 60. F. Cappitelli, P. Principi, R. Pedrazzani, L. Toniolo, C. Sorlini, "Bacterial and fungal deterioration of the Milan Cathedral marble treated with protective synthetic resins". Sci. Total Environ. 385, 172-181, **2007**.
 61. S. Vicini, A. Mariani, E. Princi, S. Bidali, S. Pincin, S. Fiori, ... A. Brunetti, "Frontal polymerization of acrylic monomers for the consolidation of stone". Polym. Adv. Technol. 16, 293-298, **2005**.
 62. j. Brust, P. Kotlike, "Consolidation of stone by mixtures of Alkoxysilane and Acrylic polymer". Stud. Conserv. 40, 109-119, **1996**.
 63. V. Castelvetro, C. De Vita, G. Giannini, D. Scalalone, O. Chiantore, "Waterborne organic and hybrid nanostructured polymer particles as film forming materials for the consolidation and protection of porous substrates". Science and Technology for Cultural Heritage. 13, 37-46, **2004**.
 64. M. J. Mosquera, D. M. De Los Santos, A. Montes, "Producing new stone consolidants for the conservation of monumental stones". Materials Research Society Symposium, 81, Warrendale, **2005**.
 65. M. J. Mosquera, D. M. de los Santos, A. Montes, L. Valdez-Castro, "New nanomaterials for consolidating stone". Langmuir. 24, 2772-2778, **2008**.
 66. E. Wendler, D. D. Klemm, R. Sneathlage, "Consolidation and hydrophobic treatment of natural stone", 5th International Conference on Durability of Building Materials and Components, 203-212, London, **1990**.
 67. P. Cardiano, R. C. Ponterio, S. Sergi, S. Lo Schiavo, P. Piraino, "Epoxy-silica polymers as stone conservation materials". Polymer. 46, 1857-1864, **2005**.
 68. P. Cardiano, P. Mineo, S. Sergi, R. C. Ponterio, M. Triscari, P. Piraino, "Epoxy-silica polymers as restoration materials: Part II". Polymer. 44, 4435-4441, **2003**.
 69. M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, U. Russo, S. Simon, P. Tomasin, P. A. Vigato, "Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments". Part I: Photo-oxidative weathering. Polym. Degrad. Stab. 91, 3083-3096, **2006**.
 70. 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. Herit. 5, 717-736, **2011**.
 71. J. R. Clifton, "Stone Consolidating Materials: A Status Report. National Bureau of Standards Technical Notes", 1118. U.S. Government Printing Office, **1980**.
 72. C. Madden, "Consolidation, Protection and Surface Characterisation of Marble Antiquities". PhD Thesis, Loughborough University, United Kingdom, **2000**.
 ۷۳. ا. اسکندری، "فرسک و نقاشی دیواری"، قاموس، ۶، ۱۷۸-۱۷۴، ۱۳۶۴.
 74. A. P. Baedecker, B. Reddy, M. Michael "The erosion of carbonate stone by acid rain: Laboratory and field investigations". J. Chem. Educ. 70, 104, **1993**.
 75. C. Woolfitt, "Lime method evaluation: A survey of sites where lime-based conservation techniques have been employed to treat decaying limestone". English Heritage Research Transactions. 2, 29-44, **2002**.
 76. H. Ettl, E. Wendler, "Strukturelle Putzfestigung mit Kalkwasser? Grenzen und Alternativen". Beiträge zur Erhaltung von Kunst-und Kulturgut. 1, 129-133, **2005**.
 77. R. Giorgi, L. Dei, P. Baglioni, "A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol". Stud. Conserv. 45, 154-161, **2000**.
 78. I. Öztürk, "Alkoxysilanes Consolidation of Stone and Earthen Building Materials" PhD Dissertation, Graduate School of Arts and Sciences, University of Pennsylvania, **1992**.
 79. B. L. Clarke, J. Ashurst, "Stone preservation experiments", London, Directorate of Ancient Monuments and Special Services, **1972**.
 80. W. E. Krumbein, S. E. Diakumaku, K. Petersen, T. Warscheid, C. Urzi, "Interactions of microbes with consolidants and biocides used in the conservation of rocks and mural paintings", Conservation of Stone and Other Materials: Proceedings of the International RILEM/UNESCO Congress held at the UNESCO headquarters, 589-596, Paris, **1993**.
 81. P. Baglioni, D. Chelazzi, P. O'Brien, (Eds.), "Nanoscience for the Conservation of Works of Art", Cambridge, Royal Society of Chemistry, **2013**.
 82. P. Baglioni, R. Giorgi, "Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage". Soft Matter. 2, 293-303, **2006**.
 83. L. Dei, B. Salvadori, "Nanotechnology in cultural heritage conservation: Nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay". J. Cult. Herit. 7, 110-115, **2006**.
 84. H. Yavuz, "Effect of freeze-thaw and thermal shock weathering on the physical and mechanical properties of an andesite stone". Bull. Eng. Geol. Env. 70, 187-192, **2011**.
 85. L. Black, K. Garbev, I. Gee, "Surface carbonation of synthetic CSH samples: A comparison between fresh and aged CSH using X-ray photoelectron spectroscopy". Cem. Concr. Res. 38, 745-750, **2008**.
 86. K. Suzuki, T. Nishikawa, S. Ito, "Formation and Carbonation of CSH in Water". Cem. Concr. Res. 15, 213-224, **1985**.
 87. S. M. Emami, "Preliminary studies on mining methods used in Sivand quarries during the Achaemenian period in Fars province, Iran". Geologia Colombiana. 35, 175-185, **2010**.
 ۸۸. م. زبیدی، "نانو تکنولوژی زیست محیطی (مزایا و مضرات)"، اولین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، دانشکده محیط زیست، تهران، ۱۳۸۵.
 89. C. S. Kumar, (Ed.). "Nanomaterials: toxicity, health and environmental issues", Nanotechnologies for the life sciences (Vol. 5). Weinheim, Wiley-VCHT, **2006**.
 90. B. Nowack, T. D. Bucheli, "Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment". Environ. Pollut. 150, 5-22, **2007**.

91. L. Toniolo, C. Colombo, M. Realini, A. Peraio, M. Positano. "Evaluation of barium hydroxide treatment efficacy on a dolomitic marble". *Ann. Chim.* 91, 813-821, **2001**.
92. S. Z. Lewin, N. S. Baer. "Rationale of the barium hydroxide-urea treatment of decayed stone". *Stud. Conserv.* 19, 24-35, **1974**.
93. S. Z. Lewin, "The current state of the art in the use of synthetic materials for stone conservation". *The Deterioration and Conservation of Stone: Notes from the International Venetian Courses on Stone Restoration, Studies and Documents on the Cultural Heritage* 16, UNESCO, Paris. **1988**.
94. M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni. "Colloidal particles of Ca (OH)₂: Properties and applications to restoration of frescoes". *Langmuir.* 17, 4251-55, **2001**.
95. F. Cariati, L. Rampazzi, L. Toniolo, A. Pozzi, "Calcium oxalate films on stone surfaces: experimental assessment of the chemical formation". *Stud. Conserv.* 45, 180-188, **2000**.
96. L. Rampazzi, A. Andreotti, I. Bonaduce, M. P. Colombini, C. Colombo, L. Toniolo, "Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments". *Talanta.* 63, 967-977, **2004**.
97. B. Doherty, M. Pamplona, C. Miliani, M. Matteini, A. Sgamellotti, B. Brunetti, "Durability of the artificial calcium oxalate protective on two Florentine monuments". *J. Cult. Herit.* 8, 186-192, **2007**.
98. T. Dreyfuss, J. Cassar, "The performance of an induced calcium oxalate surface on *Globigerina* limestone", 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, **2012**.
99. M. Matteini, "Inorganic treatments for the consolidation and protection of stone artifacts". *Conservation Science in Cultural Heritage.* 8, 13-27, **2008**.
100. T. Mifsud, J. Cassar, "The treatment of weathered *Globigerina* Limestone: the surface conversion of calcium carbonate to calcium oxalate". *International Heritage, Weathering and Conservation.* Taylor & Francis Group, 727-734, London, **2006**.
101. M. Matteini, "Conservation of stone monuments and artifacts: new possibilities offered by the ammonium oxalate based treatment", International Meeting on Science and Technology for Cultural Heritage, La Havana, Cuba, **2007**.
102. M. Favaro, L. Bassotto, A. Chiarelli, C. Menichelli, V. Fassina, P. Tomasin, S. Bianchin, A. Gambirasi, A. Abbate, "Assessment of XIX-XX centuries conservation interventions in Venetian stone monuments with artificial products: state of the art and perspectives", 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, **2012**.
103. A. Śalósarczyk, E. Stobierska, Z. Paszkiewicz, M. Gawlicki, "Calcium phosphate materials prepared from precipitates with various calcium: phosphorus molar ratios", *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 2539-2544, **1996**.
104. C. Liu, Y. Huang, W. Shen, J. Cui, "Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11". *Biomaterials.* 22, 301-306, **2001**.
105. R. Snethlage, C. Gruber, V. Tucic, W. Wendler, "Transforming gypsum into calcium phosphate: A better way to preserve lime paint layers on natural stone", International Symposium Stone Consolidation in Cultural Heritage- Research and Practice, 1-14, Lisbon, **2008**.
106. 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, 918-930, **2016**.
107. 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. Herit.* 16, 173-184, **2015**.
108. M. I. Daskalakis, A. Magoulas, G. Kotoulas, I. Catsikis, A. Bakolas, A. P. Karageorgis, ... F. Rigas, "Pseudomonas, Pantoea and Cupriavidus isolates induce calcium carbonate precipitation for bioremediation of ornamental stone". *J. Appl. Microbiol.* 115, 409-423, **2013**.
109. F. Rigas, M. Daskalakis, I. Catsikis, "Bioremediation of pollution deteriorated stone monuments via bacterially induced carbonate mineralization", 3th European bioremediation conference, 91, Chania, Greece, **2005**.
110. P. Tiano, "Stone reinforcement by calcite crystal precipitation induced by organic matrix macromolecules". *Stud. Conserv.* 40, 171-176, **1995**.
111. S. Castanier, G. Le Métayer-Levrel, G. Oriol, J. F. Loubière, J. P. Perthuisot, "Bacterial carbonatogenesis and applications to preservation and restoration of historic property", *Of microbes and art: The Role of Microbial Communities in the Degradation and Protection of Cultural Heritage*, 203-218, Springer, **2000**.
112. J. D. Ettenauer, "Culture dependent and-independent identification of microorganisms on monuments" PhD Dissertation, University of Wien, **2010**.
۱۱۳. بی نام، "پروکاریوت و یوکاریوت"، <http://daneshnameh.roshd.ir/mavara/mavara-index.php> دانشنامه رشد، دیده شده در 13 May 2013
114. C. Barabesi, A. Galizzi, G. Mastromei, M. Rossi, E. Tamburini, B. Perito, "Bacillus subtilis gene cluster involved in calcium carbonate biomineralization". *J. Bacteriol.* 189, 228-235, **2007**.
115. F. Cappitelli, L. Toniolo, A. Sansonetti, D. Gulotta, G. Ranalli, E. Zanardini, C. Sorlini, "Advantages of using microbial technology over traditional chemical technology in removal of black crusts from stone surfaces of historical monuments". *Appl. Environ. Microbiol.* 73, 5671-5675, **2007**.
116. G. Le Métayer-Levrel, S. Castanier, G. Oriol, J. F. Loubiere, J. P. Perthuisot, "Applications of bacterial carbonatogenesis to the protection and regeneration of limestones in buildings and historic patrimony". *Sediment. Geol.* 126, 25-34, **1999**.
117. M. I. Daskalakis, F. Rigas, A. Magoulas, I. Katsikis, A. P. Karageorgis, A. Mavridou, "Bioconservation of deteriorated stone monuments via calcium carbonate precipitation by *Pseudomonas* spp". *WSEAS transactions on environment and development.* 5, 591-598, **2006**.
118. I. Daskalakis, F. Rigas, I. Katsikis, A. Karageorgis, A. Magoulas, "Development of an environmentally friendly technique for the conservation of monuments via biomineralization", 2006 IASME/WSEAS International Conference on Energy, Environment, Ecosystems & Sustainable Development, 629-634, Greece, **2006**.
119. P. Tiano, L. Biagiotti, G. Mastromei, "Bacterial bio-mediated calcite precipitation for monumental stones

- conservation: methods of evaluation". J. Microbiol. Methods. 36, 139-145, **1999**.
120. G. Oriol, S. Castanier, G. Le Metayer, J. F. Loubière, "The biomineralization: a new process to protect calcareous stone; applied to historic monuments", Biodeterioration of cultural property 2: proceedings of the 2nd international conference on biodeterioration of cultural property, 98-116, International Communications Specialists, Yokohama, **1993**.
121. S. S. Cameotra, T. C. Dakal, "Carbonatogenesis: microbial contribution to the conservation of monuments and artwork of stone". Conservation Science in Cultural Heritage. 12, 79-108, **2012**.
122. M. T. González-Muñoz, "Bacterial biomineralization applied to the protection-consolidation of ornamental stone: current development and perspectives". Coalition. 15, 12-18, **2008**.
123. J. Davidovits, M. Morris, "The pyramids: An enigma solved", New York, Hippocrene Books, **1988**.
124. S. Rescic, P. Plescia, P. Cossari, E. Tempesta, D. Capitani, N. Proietti, ... A. M. Mecchi, "Mechanochemical activation: an ecological safety process in the production of materials to stone conservation". Procedia Eng. 21, 1061-1071, **2011**.
125. P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, J. S. J. Van Deventer, "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers". Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 292, 8-20, **2007**.
۱۲۶. م. احمدی، م. ر. نیلفروشان، ب. پدram، "بررسی ماهیت مواد ژئوپلیمر و کاربرد آن در مرمت، استحکام بخشی و بازسازی آثار تاریخی"، هشتمین همایش حفاظت و مرمت اشیا تاریخی-فرهنگی و تزئینات وابسته به معماری ۱۳۸۶، پژوهشگاه سازمان میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری، ۴۶۱-۴۷۲، تهران، ۱۳۹۱.
127. M. J. Mosquera D. M., de los Santos, T. Rivas, P. Sanmartín, B. Silva, "New Nanomaterials for Protecting and Consolidating Stone". J. Nano Res. 8, 1-12, **2009**.
128. H. M. Shang, Y. Wang, S. J. Limmer, T. P. Chou, K. Takahashi, G. Z. Cao, "Optically transparent superhydrophobic silica-based films". Thin Solid Films. 472, 37-43, **2005**.
129. F. Persia, L. Caneve, F. Colao, R. D'Amato, C. Giancristofaro, G. Ricci, L. Pilloni, A. Rinaldi, "Performance of nanocomposites for conservation of artistic stones", 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University, New York, **2012**.
130. C. Miliani, M. L. Velo-Simpson, G. W. Scherer, "Particle-modified consolidants: a study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness". J. Cult. Herit. 8, 1-6, **2007**.
131. W. Domasłowski, "Consolidation of stone objects with epoxy resins". Monumentum. 4, 51-64, **1969**.
132. Á. Török, "The application of silica acid ester under vacuum conditions for in situ consolidation of porous limestone monument: A case study from Hungary", Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration, 1085-91, Torun, Poland, **2008**.
133. Anonymous, "Karsten- pipe", viewed, 4 October 2013.
134. H. R. Sasse, D. Honsinger, "A new chemical and engineering approach for development and optimization of stone protecting materials", Science, Technology, and European Cultural Heritage: proceedings of the European symposium, 649-652, Butterworth-Heinemann Publishers, Bologna, Italy, **1991**.
135. C. Gembinski, A. E. Charola, B. Price, A. R. McGhie, "Application of TGA/DTA/MS to the Historic Preservation of Stone". J. Therm Anal Calorim. 59, 601-609, **2000**.
136. O. Chiantore, M. Lazzari, "Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers". Polymer. 42, 17-27, **2001**.
137. M. K. Nogma, "Characterisation and consolidation of historical lime mortars in cultural heritage buildings and associated structures in East Africa", PhD Thesis, University of Dar-es-Salaam, the College of Engineering and Technology, **2009**.
138. F. Cappitelli, C. Sorlini, "Microorganisms attack synthetic polymers in items representing our cultural heritage". Appl. Environ. Microbiol. 74, 564-69, **2008**.
139. J. D. Gu, "Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances". Int. Biodeterior. Biodegradation. 52, 69-91, **2003**.
140. I. Maxová, R. Slesinger, O. Kubová, "Test of some antigraffiti systems for preservation of sandstone monuments", 7th European Conference "SAUVEUR", Safeguarded Cultural Heritage, Understanding & Viability for the Enlarged Europe, 831-833, Prague, Czech Republic, **2006**.