دراسة مرجعية في الطرق المتبعة في إزالة واستخلاص الأملاح ودور مثبطات الأملاح في حماية الحجر الجيري من التلف الملحي

محمد الزغبي[1] ، محسن محمد صالح[2]*، سوسن درويش[2]

أخصائي ترميم آثار بوزارة السياحة والأثار[1]
أستاذ ترميم وصيانة الآثار – كلية الأثار جامعة القاهرة[2]
mohsensaleh_22@yahoo.com *

الملخص :

تقدم الدراسة مقارنة للطرق التي استخدمت في إزالة الأملاح قديماً وكيف تم الوصول إلى إستخدام مثبطات التبلور الملحي في حفظ الحجر الجيري المصري من التلف الملحي، حيث يعتبر وجود الأملاح مشكلة كبيرة لمواد البناء الأثرية المسامية وعند وصول تلك الأملاح إلى المواد الأثرية وتشبعها بها تسبب تلفاً كبيراً لتلك المواد وعند تناول هذه المواد بالصيانة يستلزم ذلك إزالة الأملاح منها وهناك مجموعة من المعالجات التي أتبعت قديماً مثل أسلوب النقع Steeping والكمادات Poultices،هذه المعالجات القديمة التي كان يتم تطبيقها على الأحجار المسامية المتأثرة بالتلف الملحى تتصف بالنجاح الجزئى لأنه في معظم الحالات لا تقضى تلك الحلول على الأملاح ولكن فقط تخفى تأثيرها. التقدم في فهم التبللور الملحى أدى إلى تطوير معالجات صيانة جديدة وكفء قائمة على إستخدام إضافات التبللور إما معززات او مثبطات للتبللور وهى عبارة عن مركبات كيميائية عضوية وغير عضوية تصنف أسفل عائلات inhibitor families منها (مشتقات الكتلة الحيوية - الفوسفات والفوسفونات – أيونات الفيروسيانيد - منشطات السطح) تتفاعل هذه المثبطات إما بمنع أو تأخير بداية التنويه (وبالتالى تأخير التبلور) أو بتغيير ميكانيكية النمو البللورى بالإدمصاص على اسطح بللوريه محدده، تناولت الدراسة هذه المواد والتأثيرات الأيجابية والسلبية لتلك على مواد البناء المسامية وخاصةً الحجر الجيرى، واستنتج أن مثبطات الفوسفوسيترات phosphocitrate (C6H9O10P; PC) من أكثر المثبطات الواعدة ومتعددة الاستخدامات وذلك لكفائتها في التحكم في تبلور أنواع مختلفة وأثبتت الدراسة أن المثبطات تعمل بصفة تخصصية فالمثبط الذى يعطى نتائج جيدة في تثبيط ملح معين قد يكون غير مؤثر مع ملح اخر أو مع مادة أثرية أخرى حيث جاءت مثبطات البولى فوسفونات مؤثرة مع ملح كبريتات الصوديوم في حين لم تؤثر مع ملح كلوريد الصوديوم، كما أثبتت الدراسة أن إضافة الفيروسيانيد $Fe(CN)6]^{4-}$ بتركيزات ضئيلة تصل إلى ملى مول millimolal يُمكن المحلول الملحي من الخروج أو الانتقال خلال النظام المسامي المحمل بالأملاح دون أن يتبلور وعندما يصل المحلول الملحى إلى سطح الحجر فإن البخر يسبب ترسيب كبير للتزهرات الملحية الغير ضارة أو محدودة الضرر.

الكلمات الدالة: التبلور الملحي- مثبطات التبللور – الحجر الجيرى – معززات التبللور- الكمادات- التجوية .

Abstract:

This study present a comparison between old methods used for removal of salts and using of salt crystallization inhibitors in Egyptian limestone preservation from salt damage, the presence of salts consider a great problem to porous building materials when this salts reach and contaminate with archaeological materials it can cause great deterioration to

this materials, when we make conservation to this materials we should remove salts from it, there is a group of treatments were used in the past as steeping and poultice methods,

This old treatments that were applied to porous stone affected by salt damage characterized by partial success, because in most cases this solutions can't eliminate salts but only occult it's effect. Progress in understanding salt crystallization lead to development of new efficient conservation treatments based on using crystallization additives either promoter or inhibitors of salt crystallization. it's organic and inorganic compounds classified under families as (Biomass-Derived Species – Phosphates and Phosphonates – Ferrocyanides (FC) ions – Surfactants).This inhibitors acts by prevention or delaying start of nucleation (subsequently delay crystallization) or by changing mechanism of crystal growth by adsorption on some specific crystal surfaces, the study involved this materials and it's positive and negative effects on porous building materials especially limestone, and included that phosphocitrate inhibitors (C6H9O10P; PC) are one of the most promise and multifunctional inhibitors because of it's efficiency in controlling crystallization of different types, study confirmed that inhibitors work by specialized way the inhibitor that give good results in inhabitation of specific salt may be ineffective with another salt or archaeological material where polyphosphate inhibitors were effective with sodium sulphate salt while it were ineffective with sodium chloride salt, also the study confirmed that addition of ferrocyanide ions $Fe(CN)6]^4$ with little concentration reach to millimolal enable salt solution to transport and go out through the porous system that loaded with salts without crystallizing and when salt solution reach to stone surface the evaporation cause large deposition of salt efflorescence's that are undamaged or limited damage.

Keywords: salt crystallization – crystallization inhibitors – limestone – crystallization promoters – poultices – weathering.

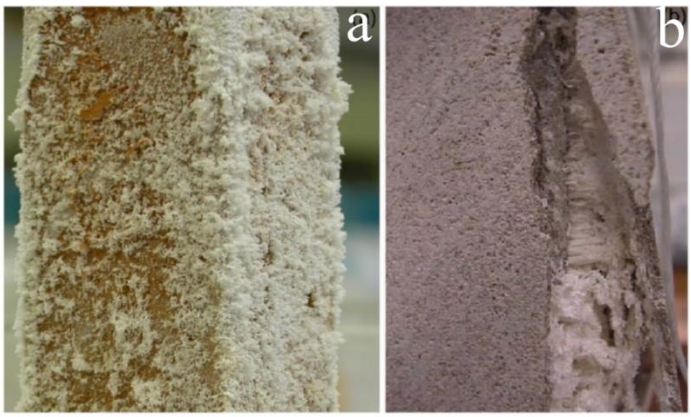
المقدمة

يعتبر الحجر الجيري مادة بناء رئيسية منذ العصور القديمة وحتى الآن فمنذ العصور القديمة تم استخدام الأحجار الجيرية المحلية لتشييد الأثار(Fitzner and Henrich 2002)، بعد استخدام تلك الأحجار في البناء تعرضت للأنواع المختلفة من التجوية وخاصة التجوية الملحية، والتي تعتبر المشكلة الرئيسية فى تلف الحجر الجيري، إن للتجوية الملحية ميكانيكية مؤثرة فى تلف الأحجار حتى في البيئات المختلفة (Evans, 1970;Goudie, 1985)، تبللور الأملاح يعد واحداً من أكثر العوامل المدمرة والشائعة في تلف مواد البناء المسامية ويسهم بدرجة كبيرة في فقد التراث الثقافي (Amoroso and Fassina, 1983) إن ميكانيكيات التلف الملحى التى تسبب تغير التركيب الداخلى للأحجار تتضمن عمليات متناوبه من إذابة الأملاح والتبللور والتميوء (Arnold and Zehnder 1989; Dohen

.(2001 يُعتقد أن التجوية الملحية تلعب دوراً فى نشأة العديد من الأشكال الجيومورفولوجية بالأحجار مثل قنوات وعشوش النحل honeycomb والفجوات الكبيرة tafoni وتجوية الصخور من القاعدة (شكل يشبه عيش الغراب). إن نمو البلورات الملحية داخل مواد البناء المسامية سبب رئيسي للتلف حيث يمكن أن يسبب فقد كبير بالأسطح أو حتى انهيار تركيب المواد، (Rodriguess-Navarro and Dohene, 1999)، هناك طرق مختلفة في علاج التأثير الناجم عن الأملاح، في الماضي استخلاص الأملاح من الجدران كان يتم باستخدام الكمادات والتي يمكن ان تتكون من عدة مواد (مثل الطفلة والرمال ولب الورق) (Auras, 2008) ولكن بعد فترة تم الحد من استخدام الكمادات في استخلاص الأملاح بسبب قلة عمق المنطقة المستخلصة، حيث يكون عمق استخلاص الأملاح حوالى 5 الى 10 سم، على الرغم من ذلك فإننا نعلم ان هناك جدران أكبر من 1م في السمك من الممكن ان تكون مشبعة بالأملاح، (Vergès-Belmin and Siedel 2005) . لذلك لابد من تكرار المعالجة، وهذا يزيد من تكاليف الصيانه . وأثبت أنها طريقة عديمة الفائدة اذا لم يتم قطع مصدر التلف، وهى في كثير من الاحيان مهمه مستحيله . ولذلك فإن تقنيات إستخلاص الأملاح التقليدية غير ملائمه للصيانة على المدى الطويل، علاوة على ذلك فإنها غير ملائمه للمبانى الكبيره والمناطق الأثرية . هناك تقنيات أخرى أكثر ضراوة أو تدميرا مثل القطع فى قاعدة الجدار، ذلك يزيد من منطقة البخر ويقلل من الانتقال الشعرى للمياه الغنية بالأملاح من الأرضية، بجانب أنها طريقه مدمرة فإن هذا الإجراء غير ملائم للمواقع الأثرية نظرا لحساسيتها، لوجود المواد عالية المسامية (Cassar, 2008) أحدى طرق منع تلف الحجر المستحدثة هو معالجة المادة المسامية بمادة تثبط التبلور تحت السطحي، إن الإضافات Additives العضوية وغير العضوية لبعض الأيونات والجزيئات تغير من خصائص سطح البلورة مما يؤدى إلى تغير في التنويه والنمو وبالتالي تغير فى شكل البلورات بالإضافة إلى طريقة تجمعها وسلوك انتشارها (Bracciale et al. 2015)، إن المنهج الشائع الأستخدام لمنع قشور الأملاح في العمليات الصناعية يتم بإضافة مركبات عضوية وغير عضوية خاصه فى حوض عمليات التصنيع، ولمنع أو تخفيف التلف الملحي تم معالجة المباني الحالية بتلك الإضافات المستنبطة من العمليات الصناعية، (Rodriguez-Navarro,C. Liane, G 2013) . من أمثله مثبطات التبلور الملحي ومعدلات الهيئة البللورية habite modifier الشائعة وذات استخدامات تكنولوجيه وصناعيه ممتدة هي عائلات البولي فوسفات والفوسفات، الكربوكسيلات، ومشتقات حمض البولى اكريلك، والبنزوترای زولات (Rodriguez-Navarro,C. et.al 2002). تتفاعل هذه المثبطات إما بمنع أو تأخير بداية تكون نواة البللورة (تأخير التبلور) أو بتغيير ميكانيكية النمو البللورى بالإدمصاص على أسطح بللوريه محدده . إن تطبيق مثبطات التبلور فى مجال الصيانه المعماريه غير واضح بشكل كامل ويحتاج للمزيد من الدراسات.

تأثير التلف الملحى على الأحجار الجيرية

تنشأ الأملاح من الأيونات التي نزحت من تجوية الصخور أو من التربة ومن أحجار المباني والمونات والطوب وبعض المواد الأخرى المستخدمة في الأثار، وهى أيضاً تترسب من مركبات الهواء النقي والملوث وتنتج ايضاً من العمليات الحيوية (Arnold and Zhender, 1989) organic metabolism . من المعروف أن تواجد الأملاح سواء القابلة للذوبان أو المتميئة (تلك التي يعاد تشكلها بتواجد الرطوبة hydrate –forming salts) تسبب تلفاً كبيراً للأحجار ومواد البناء المسامية وتتعدد أنواع الأملاح التي تؤدي إلي التجوية الملحية فهناك حوالي خمسون نوعاً من الأملاح ومن أشهرها أملاح الكبريتات والكلوريدات والنترات والأوكسالات وقد تكون الأملاح ثنائية وتكمن خطورتها في أنها شديدة الشراهة لامتصاص الماء (Grassegger, 1999) وجود تلك الأملاح بالمواد الأثرية وتشبعها بها يسبب تلفاً كبيراً لتلك المواد وعند تناول هذه المواد بالصيانة يستلزم ذلك إزالة الأملاح منها وهناك مجموعة من المعالجات التي أتبعت قديماً مثل أسلوب النقع steeping والكمادات poultices



صورة رقم (1) توضح نموذجان للتلف الملحى : (a) يمثل التزهرات الملحية والتلف الحادث بواسطة ملح كبريتات الصوديوم على طوب محروق (b) تمثل التبللور تحت السطحى لأحد كتل الحجر الجيرى بملح كبريتات الصوديوم. (Bracciale et.al, 2020

الطرق المتبعة في إزالة واستخلاص الأملاح

طريقة النقع Steeping

نُشرت طرق استخلاص الأملاح لمعالجة التراث الثقافي لأول مره عام 1905 بواسطة Rathgen's Friedrich في كتاب صيانة المقتنيات Preservation of Antiquities . الطريقة الأولى التي تم إستخدمها في استخلاص الأملاح هى النقع steeping، وتتم من خلال النقع في حمام مائى لإذابة وغسل الأملاح القابلة للذوبان على مدار عدة حمامات من المياه النظيفة، المعايرة كانت الطريقة المبدئية لتحليل نسبة الملح المتبقية في كل محلول من الحمامات المائية. (Rathgen and Borrman 1905)

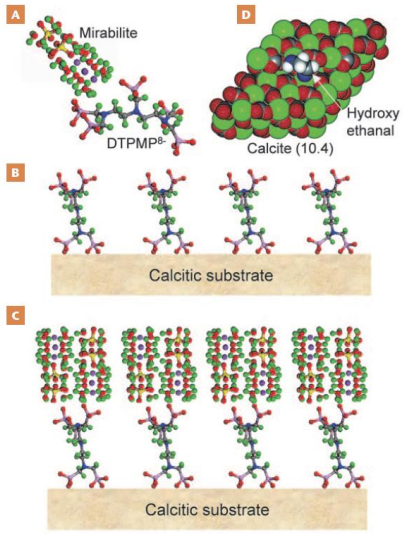
الكمادات Poultices

إستخلاص الأملاح من الجدران عادة ما يتم من خلال إستخدام الكمادات والتي يمكن أن تتكون من مواد متنوعة (مثل الطفلة، الرمل، لب الورق)، (Auras 2008) والتكميد أو تطبيق الكمادات يتطلب طين رطب يُطبق على المادة المشبعة بالأملاح المطلوب معالجتها، ويظل عليها لفترة ثم يجف ببطئ ويسحب الملح إلى الخارج من البدن المسامى الداخلى . نجحت كمادات الورق والرمل والطين في استخلاص الأملاح من الجدران، وخاصةً في الأعوام الأخيرة. مشروع EC(An EC project) الذى أُعد لتقييم استخلاص الأملاح من المونات والكمادات للمباني التاريخية Assessment of Desalination Mortars and Poultices for Historic Masonry (DESALINATION) 2006–9 قام بالتركيز على رسم ونشر خطوط عامة لزيادة كفاءة كمادات استخلاص الأملاح (Doehne and Price, 2010) تعزز أو تشجع تلك الأطر العامة على استخدام مياه أقل، وطبقة رقيقة من الكمادة، واستخدام مواد الكمادة التي لديها حجم دقيق أقل من حجم حبيبات مواد البناء، على الرغم من ذلك إلا أن هناك نتائج سلبية لاستخدام الكمادات تتمثل فى استخلاص كمية بسيطة من الأملاح نتيجة الارتباط الضعيف والانكماش والانفصال المبكر، والحركة غير المتوقعة unexpected mobilization للأملاح نتيجة استخدام كمية زائدة من المياه وإعادة الظهور السريع للأملاح بعد المعالجة، وخاصةً إذا كان مصدر الملح لم يتم إيقافه بطريقة صحيحة. علاوة على ذلك، فهناك العديد من الجدران التاريخية وخاصة بالمواقع الأثرية مشبعة بدرجة أبعد من النقطة

التي يمكن فيها إزالة كل الأملاح حيث يستحيل ذلك أو أن مصدر الأملاح لا يمكن إيقافه (Doehne and Price, 2010) . ويذكر (Cassar, 2008) أنه قديماً أو في السابق تم استخدام استخلاص الأملاح للتخلص من التلف الملحي في الأحجار المسامية وتم الاستخلاص أو الإزالة باستخدام الكمادات Poultices ولكن هذا الإجراء يزيل أو يستخلص الأملاح السطحية أو تحت السطحية فقط وهذا يتطلب إعادة المعالجة مما يزيد من تكاليف الصيانة، ويعتبر هذا الاجراء عديم الفائدة فى حالة عدم قطع مصدر الأملاح ولذلك فإن هذه الطريقة غير ملائمة في الصيانة بعيدة المدى وهى أيضاً غير ملائمة للمباني الكبيرة والمواقع الأثرية وهناك طريقة اخرى وهى القطع في قاعدة الجدار وتلك الطريقة تزيد من معدل البخر وتقلل من الأملاح التي تخرج من الأرض وتعتبر هذه الطريقة مدمرة وغير ملائمة وخاصة للمباني الأثرية وأحد المواقع الأثرية التي استخدمت هذه الطريقة وزاد معدل التلف بعد استخدامها في موقع Mohenjo Dharo فى باكستان (Cassar, 2008). إن معالجات الصيانة القديمة التي كان يتم تطبيقها على الأحجار المسامية المتأثرة بالتلف الملحى تتصف بالنجاح الجزئى لأنه في معظم الحالات لا تقضى تلك الحلول على الأملاح ولكن فقط تُخفى أو تتسر على تأثيرها. التقدم في فهم التبلور الملحي أدى إلى تطوير معالجات صيانة جديدة وكفء قائمة على استخدام إضافات التبلور إما معززات او مثبطات للتبلور Crystalization inhibitor or promoter (Ruiz-Agudo et al, 2013).

تعريف المثبطات

هى عبارة عن أضافات additives كيميائية عضوية وغير عضوية تغير خواص سطح البلورات والذى يؤدى إلى تغير فى التنويه nucleation والنمو وبالتالي يحدث تغير في شكل البلورات وطريقة تجمعها وسلوك انتشارها (Bracciale et al. 2015). وتعرف المثبطات بالشوائب impurities أو admixture أو Poisons (Rodriguez-Navarro et al. 2002) ومن التقسيمات المعروفة للمثبطات وذات استخدامات تكنولوجيه وصناعيه هي عائلات (الفوسفات والبولى فوسفونات – والكربوكسيلات – ومشتقات حمض الاكريلك – البنزوترايزولات) تستخدم هذه الإضافات كمثبطات أو موانع لتكون القشور scale inhibitors لمنع تأثير الأملاح شحيحة الذوبان مثل الكبريتات والكربونات والتي تترسب في خطوط أنابيب استخلاص البترول والغلايات الصناعية والأجهزة المنزلية وأنابيب المياه (Bracciale et al. 2015). العديد من الدراسات حتى القرن العشرين أثبتت أن النمو البللورى يتأثر بشكل ملحوظ للعين المجردة بإضافة المواد العضوية وغير العضوية فى صورة أيونات أو جزيئات فى المحاليل وبالتالى يمكنها أن تؤخر مسارات التبللور.



شكل رقم (1) نماذج مختلفة لتداخل المعادن مع الإضافات (a) تثبيط التنوى للميرابليت mirabilite (نصف وحدة الخلية هو الموضح) مترابط مع الفوسفونات ($DTPMP^{8-}$) (b) تكون قالب مرن نتيجة إدمصاص جزيئات DTPMP على مادة الكالسيت (C) تعزيز التبلور على قالب يتضح بواسطة التبلور غير المتجانس للميرابليت على قالب DTPMP . (D) تثبيط النمو ممثل بجزيئات الهيدروكسى إيثانول المدمصة على الكالسيت نقلا عن (Rodriguez-Navarro and Benning 2013)

بداية استخدامها:

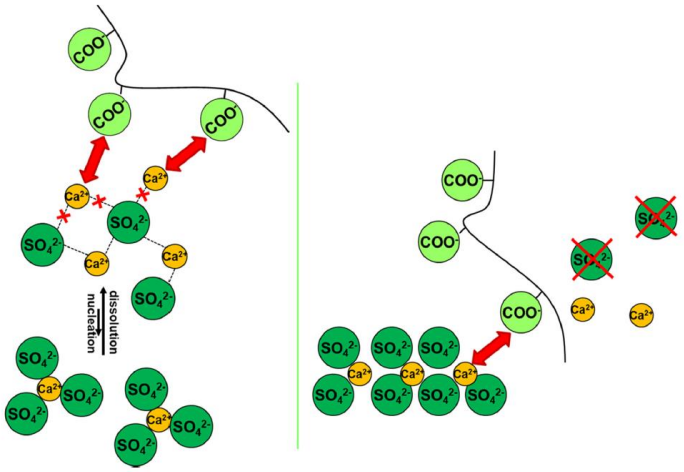
إن تأثير بعض الأيونات والجزيئات (الإضافات Additives) على نمو بللورة الملح معروف منذ قرون وأحد تلك الأمثلة القديمة هي اليوريا والتي تسبب تغير في شكل بلورة كلوريد الصوديوم من المكعب إلى الثماني octahedron (Rodriguez-Navarro et al. 2002)، إن كميات بسيطة من إضافات معينة يمكن أن تؤثر بشكل كبير على الخصائص الظاهرية للمعادن فعلى سبيل المثال الجبس والجير من مواد البناء التي استخدمت منذ عصور ما قبل التاريخ وأضيف إليها بعض الإضافات العضوية الشائعة مثل الدم، اليوريا، اللبن، الجبن (الكازين)، وبياض البيض، عصير النباتات(Rodriguez-Navarro and Benning 2013) على الرغم من انتشار إستخدام مثبطات التبلور الملحى فإن تأثيرها على نواة البللورات الناميه غير مفهوم بشكل كامل (Rodriguez-Navarro et al. 2002) .

ميكانيكية عمل المثبطات

- تمنع أو تؤخر تكوين أنويه بلورية ثابته Stable nuclei وعلى العكس من ذلك هناك بعض الأمثلة التي تحفز فيها المثبطات الأنويه البلورية، إن تأخير تكون أنوية البلورات يؤدى إلى تعزيز انتقال الملح باتجاه السطح مما يؤدى إلى تكون التزهر.

- تغير أو تعدل الطور أو الهيئة البلورية Crystal habit بالإمتصاص على أسطح معينه للبلورات النامية وهذا قد يزيد أو يقلل من معدل النمو البلوري (Rodriguez-Navarro et al. 2002) .

يمكن للإضافات أن تدمص على الجسيمات الأولية وتمنع تكون نواة أساسية وبالتالي تمنع الإضافات حدوث التنوية nuecleation، بمجرد انتهاء مرحلة التنوى، فإن الأنوية الثابتة ذات الأحجام الأكبر من الحجم الحرج سوف تنمو أثناء المرحلة الثانية من التبلور. أثناء تلك المرحلة (المرحلة الثانية) من النمو فإن إدمصاص أيونات وجزيئات الإضافات غالباً ما يحدث على مناطق النمو النشطة مثل مكامن الخلل التي توجد على أوجه معينة من جزيئات المعدن. إعتماداً على نظام المعدن- الإضافة، هذا الاتحاد المعقد يمكن أن ينشأ تأثيران أساسيان للإضافات : تثبيط أو تعزيز النمو أو تعديل و تغيير الطور (Rodriguez-Navarro and Benning 2013) .



شكل رقم (2) توضح إمكانية تفاعل المثبط بالحد من تكون أنوية ثابتة (الشكل الأيسر) وتعديل الشكل البللورى للملح (الشكل الأيمن) بتطبيق المثال على كبريتات الكالسيوم Ca_2SO_4. الخطوط المتقطعة في الشكل الأيسر تمثل التداخل الذى ينتج بين الأيونات في المحلول، ممايتنتج عنه التنوى أو الأنوية. الأسهم الحمراء في كلا الشكلين تشير إلى الإتحاد بين الأيونات ومجموعة CO_2^- الوظيفية للمثبط المتخذ كنموذج. (Bracciale et.al, 2020)

عائلات المثبطات Inhibitor families

الأنواع المشتقة من الكتلة الحيوية Biomass-Derived Species

النوع الشائع الاستخدام لتلك المجموعة هى جزيئات البولى كربوكسيلات المنبسطة platform polycarboxylate molecules ومن أمثلتها (i.e., maleate ($C_4H_4O_4$), citrate ($C_6H_8O_7$), tartrate ($C_4H_6O_6$) ومشتقاتها الفسفورية phosphorylated derivatives (Werpy & Petersen, 2004) وتعتمد كفاءة التثبيط على وجود المجموعة الحمضيه acidic group أو الأنواع سالبة الشحنة الأيونية negatively charged ionic species . وعلى هذا الأساس فإن المركبات التي تمتلك أكثر من خمس مجموعات فرعية محتملة ستكون هي موضع الأهتمام. لوحظ أن كل الأنظمة المثبطة التى تم فحصها بجانب أنها مشتقة من مصدر متجدد وغير سامة وتتسم بالذوبانية التامة في الماء أو الكحول، وبالتالي يتجنب إستخدام المذيبات العضوية الضارة في إنتاجها، علاوة على ذلك فهناك ميزة أخرى للمركبات المفحوصة أنها تخضع لمعايير الحفاظ على البيئة.

وتعتبر الفوسفوسيترات phosphocitrate ($C_6H_9O_{10}P$; PC) ويمز لها بالرمز PC من أكثر المثبطات الواعدة ومتعددة الاستخدامات وذلك لكفائتها في التحكم في تبلور أنواع مختلفة من الأملاح مثل (كبريتات الصوديوم Na_2SO_4، كلوريد الصوديوم NaCl، نترات الصوديوم $NaNO_3$، كربونات الكالسيوم $CaCO_3$) ومخاليط تلك الاملاح في العديد من المواد المسامية وفى ظل ظروف متفاوتة من الرطوبة النسبية والحرارة، ولوحظ أنه في معظم الحالات وجود PC يسهم في ظهور التزهرات الملحية على سطح المادة المسامية وليس داخل المسام وبذلك يتم تجنب التزهر تحت السطحى مما يقلل من التلف الحادث للمادة، وعلاوة على ذلك قد وجد أن PC تمكن العديد من الأملاح أو مخاليط الأملاح للتبلور كتزهرات دقيقة تشبه الخيوط وليس كقشرة سميكة، من المفترض أن المثبط يؤخر بداية التبلور والذى يحدث في المحاليل فائقة التشبع بصورة أكبر من عدم وجود المثبط والذى بدورة يؤثر على تشكل البلورة، في الحقيقة وكما هو معروف عندما يحدث التبلور في المحاليل فائقة التشبع فإن البلورة سوف تتخذ تشكل يختلف تماماً عن الشكل البلوري في الظروف المتوازنة (يقصد الظروف الطبيعية). (Bracciale et.al, 2020)

الفوسفونات Phosphonates

تم أستخدام الفوسفونات كمثبطات (للكبريتات والكربونات بصورة رئيسية) في العمليات الصناعية والتكنولوجية لأعوام عديدة، فقد كانت تستخدم بصورة شائعة في خطوط انابيب استخلاص الزيوت والغلايات الصناعية، والأجهزة المنزلية وعمليات التعدين والمعادن بالإضافة إلى تحلية المياة (Rodriguez et al. 2002)، هناك العديد من الفوسفونات العضوية التي يمكن أن تتفاعل كمثبطات فعالة لكبريتات الصوديوم في المحاليل ومعدلات للهيئة أو الطور habite modifier،.إن التأثير المثبط لمركبات الفوسفونات على النمو البلوري للميرابليت mirabilite وأيضاً تأثيرها المشابه على الأملاح شحيحة الذوبان يعزى إلى تركيبها الجزيئي . مركبات الفوسفونات غنية بالروابط المتعددة التي لديها القدرة على الإتحاد مع الأملاح الأيونية على أسطحها، وبالتالي يتم غلق المواقع النشطة المتاحة للتنوى والنمو البلوري . عدد من الباحثين قام بفحص تأثير تلك الإضافات متضمنه العديد من مركبات الفوسفونات كمثبطات لتبلور الميرابليت، ومن أمثلة ذلك وجود مثبط HEDP وتركيبة (1-hydro- xyethylidene)-1,1-) acid diphosphonic) أظهر تثبيط تكوين كل الأطوار الوسطية لكبريتات الصوديوم المائية متضمنة الميرابيليت في محاليلها فائقة التشبع، إن تطبيق مثبط DTMPA وتركيبة الكيمائي (penta triamine diethylene methylene phosphonic acid) على مباني الحجر الجيري أظهر تأثير إيجابي بسيط أو خفيف في منع أو تأخير التلف الناشئ من كبريتات الصوديوم (Vavouraki and Koutsoukos, 2016).

ومادة DTPMP وتركيبها الكيميائي diethylene triaminepentakis methyl phosphonic acid ($C_9H_{28}N_3O_{15}P_5$) تعزز من انتقال المحاليل الملحية في الحجر الرملي، مما يؤدى زيادة كبيرة في كمية الأملاح التي تنتقل إلى السطح وعلى الناحية الأخرى تؤخر انتقالها في الطوب المحروق مما يؤدى إلى ترسيب كميه كبيرة من الملح في العمق وليس لها تأثير على الحجر الجيري. ولقد تكهن المؤلفون ان البيئة القلوية للحجر الجيرى المفحوص قد تكون حدت أو قللت من كفاءة المثبط. بالإضافة إلى أن الفوسفونات لديها ميل قوى للإدمصاص على العديد من الأسطح المختلفة مثل الكالسيت $CaCO_3$ (المكون الرئيسي للحجر الجيري) والألمونيوم وأكاسيد الحديد (توجد بكميات كبيرة في الطوب المحروق). على هذا الأساس شرحوا التأثير المحدود لمادة DTPMP على الحجر الجيري والطوب المحروق، وفى النهاية أتضح أن مادة DTPMP ليس لديها القدرة على منع أو تأخير التلف في تلك المواد السابقة الذكر ماعدا التأثير الإيجابي البسيط على التلف الناشئ من كبريتات الصوديوم بالحجر الجيري الغرناطى Granada limestone . (Bracciale et.al, 2020)

الفيروسيانيد(FC) Ferrocyanides

الفيروسيانيد ويختصر إلى (FC) وهو معروف أيضاً بالبروسايت الأصفر، والذى تم استخدامه لخصائصه في تثبيط التبلور وتعديل الأطوار لأنه مادة مضادة للتكتل في صناعة الأغذية، إن إضافة الفيروسيانيد $Fe(CN)6]^{4-}$, بتركيزات تصل الى ملى مول millimolal يسبب زيادة كبيرة في فترة الحث والتشبع الفائق الحرج (يصل الى زيادة عشرة أضعاف) لتبلور الهاليت (Rodriguez et al. 2002) مما يمكن المحلول الملحى من الخروج أو الإنتقال خلال النظام المسامى المحمل بالأملاح دون أن يتبللور وعندما يصل المحلول الملحى إلى سطح الحجر فإن البخر يسبب ترسيب كبير للتزهرات الملحية الغير ضارة أو محدودة الضرر، إن أيونات الفيروسيانيد ترتبط بشكل عكسى مع أنوية الهاليت بأبعاد أقل أو مقاربة للحجم الحرج، مما يؤدى إلى تثبيط قوى لعملية التنوى وبذلك تتضح كفائتها عندما تستخدم لتعزيز إستخلاص الأملاح من الأحجار المشبعة به (Rodriguez-Navarro and Benning 2013)

منشطات السطح Surfactants

قام (Rodriguez-Navarro et.al, 2000) بدراسة تأثير المنشطات السطحية الأيونية مثل كبريتات دوديسيل الصوديوم anionic sodium dodecyl sulfate (SDS, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$) وكلوريد السيتيل بنزيل أمونيوم الكاتيونى (CDBAC, $CH_3(CH_2)_{15}NCl(CH_3)_2C_6H_5$;)، على ملح كبريتات الصوديوم في الأحجار الكلسية المسامية. وتم ملاحظة معدل بخر أكبر لمحلول كبريتات الصوديوم في وجود منشط SDS بالمقارنة بالعينات المرجية والعينات في وجود منشط CDBAC ونتج عن ذلك نقل أسرع للمحلول الملحى ناحية جبهة البخر the evaporation front والتي تقع على بعد مليمترات بسيطة من سطح الحجر الجيرى. وأثبت تحليل Mercury intrusion porosimetry (MIP) وجود الأملاح بكلاً من العينات المعالجة بالمنشط السطحى الأنيونى والكاتيونى داخل شبكة مسام الحجر ولكن إختزال المسام كان أكبر في حالة المنشط السطح الكاتيونى. وأثبتت الدراسة في النهاية أن إستخدام المنشط الأيونى لم يكن طريقة كفء في إستخلاص الأملاح في حالة ظهور الأملاح المتميأة وأيضاً هناك أعراض جانبية خطيرة في حالة إستخدام المنشط الكاتيونى.

في معظم تجارب المثبطات يتم إضافة المثبطات الى المحلول الملحى قبل تشبع العينة بالأملاح ويتم إمتصاص كلاهما في العينة في نفس الوقت من خلال فعل الخاصية الشعرية (Rodriguz-Navarro and Doehne 1999)

النتائج والمناقشة Result and disscusion

تبلور الأملاح يعد واحداً من أكثر العوامل المدمرة والشائعة في تلف مواد البناء المسامية ويسهم بدرجة كبيرة في فقد التراث الثقافي، أستلزم ذلك إزالة الأملاح منها وهناك مجموعة من المعالجات التي أتبعت قديماً مثل أسلوب النقع steeping والكمادات poultices، هناك نتائج سلبية لإستخدام الكمادات تتمثل فى إستخلاص كمية بسيطة من الأملاح نتيجة الأرتباط الضعيف والانكماش والانفصال المبكر، والحركة غير المتوقعة unexpected mobilization من الأملاح نتيجة إستخدام كمية زائدة من المياه وإعادة الظهور السريع للأملاح بعد المعالجة، وخاصةً إذا كان مصدر الملح لم يتم إيقافه بطريقة صحيحة (Doehne and Price, 2010) ، إن معالجات الصيانة القديمة التي كان يتم تطبيقها على الأحجار المسامية المتأثرة بالتلف الملحى تتصف بالنجاح الجزئى لأنه في معظم الحالات لا تقضى تلك الحلول على الأملاح ولكن فقط تُخفى أو تَتَسر على تأثيرها، ونظراً لتلك السلبيات تم دراسة إستخدام مثبطات التبللور الملحى للتخلص وتخفيف التلف الناتج من الأملاح، المواد المشتقة من الكتلة الحيوية تتميز

بأنها مشتقة من مصدر متجدد وغير سامة وتتسم بالذوبانية التامة في الماء أو الكحول، وبالتالي يتجنب إستخدام المذيبات العضوية الضارة في إنتاجها . الفوسفوسيترات phosphocitrate (C6H9O10P; PC) من أكثر المثبطات الواعدة ومتعددة الاستخدامات وذلك لكفائتها في التحكم في تبلور أنواع مختلفة من الأملاح مثل (كبريتات الصوديوم Na_2SO_4، كلوريد الصوديوم Nacl، نترات الصوديوم $NaNO_3$، كربونات الكالسيوم $CaCO_3$) ومخاليط تلك الاملاح في العديد من المواد المسامية فى ظل ظروف متفاوتة من الرطوبة النسبية والحرارة (Bracciale et.al, 2020). كما أثبتت الدراسة ان المثبطات تعمل بصفة تخصصية فالمثبط الذى يعطى نتائج جيدة في تثبيط ملح معين قد يكون غير مؤثر مع ملح اخر أو مع مادة أثرية أخرى (مثل :حجر – طوب – مونة) حيث جاءت مثبطات البولى فوسفونات مؤثرة مع ملح كبريتات الصوديوم في حين لم تؤثر مع ملح كلوريد الصوديوم وهذا ما أثبته عدة باحثين حيث وجدوا أن منشطات السطح أو مثبطات التبللور لها بعض التأثير ضد التلف الناتج من كبريتات الصوديوم ولكن لم يظهر أى تأثير في الاملاح الأخرى مثل كلوريد الصوديوم (Selwitz C., and Doehene E., 2002). إن إضافة الفيروسيانيد $Fe(CN)6]^{4-}$ بتركيزات ضئيلة تصل إلى ملى مول millimolal يُمكن المحلول الملحي من الخروج أو الانتقال خلال النظام المسامي المحمل بالأملاح دون أن يتبلور. وعندما يصل المحلول الملحى إلى سطح الحجر فإن البخر يسبب ترسيب كبير للتزهرات الملحية الغير ضارة أو محدودة الضرر (Rodriguez et al. 2002) ، وأثبتت الدراسة أن منشطات السطح مثل المنشط الأيونى SDS لم يكن كفء في إستخلاص الأملاح المتميأة وأيضاً هناك أعراض جانبية خطيرة في حالة إستخدام المنشط الكاتيونىCDBAC (Rodriguez-Navarro et.al, 2000)

الخلاصة conclusion

التأثير المتلف للأملاح وتواجدها في بنية المواد الأثرية أستدعى إيجاد حلول لإزالة هذه الأملاح من بدن تلك المواد ومن تلك الحلول التي استخدمت طريقتي النقع Steeping والكمادات Poultice وحينها أظهرت تلك الطرق كفاءة ولكن بعد فترة ظهرت عيوب وسلبيات لتلك المواد مما أستدعى التفكير في مواد وطرق أخرى تستخدم للحد من تأثير التلف الملحي وتخفيف أضراره فجاء استخدام مثبطات التبلور الملحي، وهى عبارة عن مواد كيميائية عضوية وغير عضوية تسمى بالإضافات وهى إما أن تعزز أو تثبط التبللور، وتتميز في العموم أنها غير سامه وسهلة الإذابة في الماء أو الكحول وصديقة للبيئة، وتقسم تلك المثبطات إلى عائلات وكل عائلة تشمل مجموعة من المواد المثبطة، وتعتبر الفوسفوسيترات phosphocitrate (C6H9O10P; PC) من أكثر المثبطات الواعدة ومتعددة الاستخدامات وذلك لكفائتها في التحكم في تبلور أنواع مختلفة من الأملاح، والمثبطات تعمل بصفة تخصصية فالمثبط الذى يعطى نتائج جيدة في تثبيط ملح معين قد يكون غير مؤثر مع ملح اخر، حيث جاءت مثبطات البولى فوسفونات مؤثرة مع ملح كبريتات الصوديوم في حين لم تؤثر مع ملح كلوريد الصوديوم، إضافة الفيروسيانيد ,$Fe(CN)6]^{4-}$ بتركيزات تصل الى ملى مول millimolal يُمكن المحلول الملحي من الخروج أو الانتقال خلال النظام المسامي المحمل بالأملاح دون أن يتبلور وعندما يصل المحلول الملحي إلى سطح الحجر فإن البخر يسبب ترسيب كبير للتزهرات الملحية الغير ضارة أو محدودة الضرر.

المراجع:

[1] Amoroso, G.G. and V. Fassina, 1983 Stone decay and conservation. Mater.

Sci. Monogr.,11.

[2] Arnold, A., and K. Zehnder. 1989. Salt weathering in monuments. In *Proc. of the 1st Int. symposium on conservation of monuments in the mediterranean basin,* ed. F. Zezza, 31–58. Bari.

[3] Auras, M. 2008. Poultices and mortars for salt contaminated masonry and stone objects. In *Salt Weathering on buildings and stone sculptures: 22-28 October 2008, The National Museum Copenhagen, Denmark: [Proceedings From the International Conference]*. ed. Judith Selk Albertsen, 197–217. Lyngby, Denmark: Technical University of Denmark.

[4] Bracciale, M. P., G. Bretti, A. Broggi, M. Ceseri, A. Marrocchi, R. Natalini, and C. Russo. 2015. Crystallization inhibitors: Explaining experimental data through mathematical Models. *arXiv:1501.05835v1 [cond-mat.mtrl-sci] 21 Jan 2015*.

[5] Bracciale M.P., Sammut S., Cassar J., Santarelli M.L., Marrocchi A., 2020 Molecular Crystallization Inhibitors for Salt Damage Control in Porous Materials: An Overview, Molecules, 25, 1873; doi:10.3390/molecules25081873

[6] Cassar, J., A. Marrocchi, M. L. Santarelli, and M. Muscat. 2008. Controlling crystallization damage by the use of salt inhibitors on Malta's limestone. *Materiales de Construcción*. 58:289-90,281-93. https://doi.org/10.3989/mc.2008.v58.i289-290.83.

[7] Doehne, E., C. X. Selwitz, D. Carson, and A. de Tagle. 2001. Damage to monuments from the crystallization of mirabilite, thenardite and halite: Mechanisms, environment and preventive possibilities. In: *11th annual V.M. Goldschmidt conference May 20-24, 2001*. Hot Springs, Virginia.

[8] Doehne E., Price C.A., 2010 Stone Conservation: An Overview of Current Research, Second Edition

[9] Evans, I. S. 1970. Salt crystallisation and rock weathering: Areview. *Revue de Geomorphologie Dynamique*. er année (4):153–77.

[10] Fitzner, B., K. Heinrichs, and D. Bouchardieee. 2002. Limestone weathering on historical monuments in Cairo, Egypt. In *Natural Stone,Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*, ed. S. Siegesmund, T. Weiss, and A. Vollbrecht, Vol 205 (1): 217-39. London: Geological Society Special Publications DOI:10.1144/GSL.SP.2002.205.01.17

[11] Goudie, A. S. 1985. Salt Weathering. *Research Paper, School of Geography*. University of Oxford, 33: 31 .

[12] Grassegger. G., 1999 " Decay mechanisms of natural building stones on monuments - A review of the latest theories "in: : S. Stumpp, M. Krüger & C. Große (Editors), Werkstoffe und Werkstoffprüfung im Bauwesen, Hamburgo, Libri BOD.

[13] Rodriguez-Navarro, C., and E. Doehne. 1999. Salt weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern, *Earth Surface Processes and Landforms* 24:191-209. 10.1002/(SICI)1096-9837(199903)24:33.0.CO;2-G

[14] Rathgen, F., and Borrman, R. 1905 The Preservation of Antiquities: A Handbook for Curators. G. Auden and H. Auden, trans. London: Cambridge University Press.

[15] Rodriguez-Navarro C., Doehne E., 2000 Influencing Crystallization Damage in Porous Materials through the Use of Surfactants: Experimental Results Using Sodium Dodecyl Sulfate and Cetyldimethylbenzylammonium Chloride, Langmuir**,** 16, 947-954

[16] Rodriguez-Navarro, .C., L. Lnares-Fernandez, E. Doehn and E. Sebastian. 2002. Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallization in porous stone. *Journal of Crystal Growth* 243: 503-16. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01499-9

[17] Rodriguez-Navarro, C., and L. G. Benning. 2013. Control of Crystal Nucleation and Growth by Additives. *ELEMENTS* 9:203–09. https://doi.org/10.2113/gselements.9.3.203

[18] Ruiz-Agudo, E., C. V. Putnis, L. Pel, and C. Rodriquez-Navarro. 2013. Template-assisted crystallization of sulfates onto calcite: Implications for the prevention of salt damage. *Crystal Growth and Design* 13(1):40-51.https://doi.org/10.1021/cg300744x

[19] Vavouraki A.I., Koutsoukos, P.G., 2016 The inhibition ofcrystal growth of mirabilite in aqueous solutions in the presence of phosphonates , Journal of Crystal Growth 436,92–98

[20] Vergès-Belmin, V., and H. Siedel. 2005. Desalination of masonries and monumental sculptures by poulticing: AReview / Entsalzen von Mauerwerk und Steinfiguren mit Hilfe von Kompressen: Ein Überblick , *Restoration of Buildings and Monuments* 11(6):391–408. https://doi.org/10.1515/rbm-2005-6000

[21] Werpy, T.; Petersen, G. 2004 Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), National Renewable

Energy Laboratory (NREL), and Office of Biomass Program. Available online: https://www.nrel.gov/ docs/fy04osti/35523.pdf (accessed on 17 April 2020).