

## Evaluation of Silica Nanoparticles in Consolidation of Sheikh Haidar Tomb Tower's Dadui in Meshkinshahr, Iran

Mehdi Razani<sup>\*1</sup>, Leyli Nemani Khiavi<sup>2</sup>, Mahin Mansori Isfahani<sup>3</sup>

1- Faculty of Cultural Materials Conservation, Tabriz Islamic Art University. P.O. Box: 5164736931, Tabriz, Iran

2- PhD student of Restoration of cultural objects, Faculty of Conservation and restoration, Isfahan Art University. P.O. Box: 8173887681, Isfahan, Iran.

3- Department of Mining Engineering, Isfahan University of Technology, P.O. Box: 8415683111, Isfahan, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 27-01-2022

Accepted: 06-06-2022

Available online: 06-03-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

**DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.5.3**

### Keywords:

Consolidation

Protection

Restoration

Nanoparticles

Stone

Sheikh Haidar tombtower

Limestone

Meshkinshahr

### ABSTRACT

*This research aims to evaluate consolidation using nanoparticles in historical and cultural stones. This, due to its different intrinsic properties, has become a serious and needed field in most areas. The tested stone samples belong to the dadui of Sheikh Haidar tomb tower in the meshkinshahr-Ardabil province. that is related to the Middle Ages of the Islamic period. During the research, petrography, XRD and XRF were performed to identify the bedrock, and the type of stone was identified in the calcareous carbonate category, and then to identify and evaluate the effectiveness of nanomaterials, physical resistance, aging and durability tests were performed. The final result showed that, contrary to the notion of nanoparticles, it did not enter the depth of the studied samples and only strengthened the surface of the stones, as a result of which, the stone surface was separated as integrated plates and the core was not consolidated. It went through aging cycles. However, in the persistence cycle, the treated sample had more resistance than the untreated one, which indicated an increase in its physical resistance.*

\*Corresponding author: [m.razani@tabriziau.ac.ir](mailto:m.razani@tabriziau.ac.ir)





## ارزیابی نانوذرات سیلیس در استحکام بخشی سنگ‌های ازاره برج مقبره شیخ حیدر، مشکین شهر، ایران

مهدی رازانی<sup>۱\*</sup>، لیلی نعمانی‌خیایوی<sup>۲</sup>، مهین منصوری اصفهانی<sup>۳</sup>

۱- دانشیار، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱

۲- دانشجوی دکتری، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۱۷۳۸۸۷۶۸۱

۳- دانشیار، گروه معدن، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

### چکیده

هدف از انجام پژوهش حاضر، ارزیابی استحکام بخشی با استفاده از نانوذرات در سنگ‌های تاریخی و فرهنگی است. این امر به دلیل ویژگی‌های ذاتی متفاوت، در اکثر زمینه‌ها به یک رشته جدی و مورد نیاز تبدیل شده است. نمونه سنگ‌های آزمایش شده متعلق به ازاره برج مقبره شیخ حیدر در مشکین شهر- استان اردبیل است. که مربوط به قرون میانه دوره اسلامی است. در طی تحقیقات، پتروگرافی، XRD و XRF برای شناسایی سنگ بستر انجام، نوع سنگ در رده کربنات آهکی شناسایی و سپس برای ارزیابی اثربخشی نانومواد، آزمون‌های مقاومت فیزیکی، پیرسازی و دوامداری انجام شد. نتیجه نهایی نشان داد که برخلاف تصور نانوذرات به عمق نمونه‌های مورد مطالعه وارد نشده و تنها باعث استحکام سطح سنگ‌ها شده است که در نتیجه سطح سنگ به صورت صفحات یکپارچه از هسته نمونه‌های سنگی جدا شده است. و در واقع استحکام بخشی موفق انجام نشده است. اما در چرخه دوامداری، نمونه تیمار شده مقاومت بیشتری نسبت به نمونه درمان نشده داشت که نشان دهنده افزایش مقاومت فیزیکی آن بود.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۳/۱۶

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۱۲/۱۵

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.5.3

### واژه‌های کلیدی:

استحکام بخشی

حفاظت

مرمت

نانوذرات

سنگ آهک

شیخ حیدر

برج مقبره

مشکین شهر

## ۱- مقدمه

پدیده تخریب و هوازگی سنگ غالباً در ساختمان‌های عمومی و یادمان‌هایی که در فضای بیرونی قرار دارند، مشاهده می‌شود. هوازگی با اینکه گاه جلوه سنگ را بیشتر می‌کند، اما باعث تضعیف آن شده و گاه با همراه آلودگی، باعث تغییر همیشگی ظاهر می‌شود [۱] که در برخی موارد ممکن است سالم و گمراه‌کننده بوده و با ضربه‌ای نه چندان قوی کل ساختار آن از هم بپاشد [۲]. ابنیه و سازه‌های سنگی دسته‌ای از آثار هستند که به دلیل قدمت و محیط قرارگیری، در معرض آسیب‌های متفاوتی از جمله آسیب‌های جوی و هوازگی قرار دارند و استحکام‌بخشی آن‌ها، چالش مهمی برای مرمتگران است. یکی از این بناها، برج شیخ حیدر مشکین شهر است که در گذشته سازه‌ای بوده روبه‌زوال و پاشیدگی. یک گنبد طلایی در سقف آن نصب بوده که در جنگ ایران و روسیه به تاراج رفته است. چند پنجره با شیشه‌های رنگی و یک در قدیمی فضای داخل را قابل‌رؤیت کرده‌اند. ارتفاع برج در حدود ۱۸ متر و قطر محیطی خارجی آن ۳۴٫۵ متر است. دیواره خارجی بنا با کاشی‌های فیروزه‌ای رنگ به شیوه مقبره الجایتو در سلطانیه مزین بوده و عبارت "الله الله" باقی‌مانده این کاشی‌کاری است [۳]. فضای داخلی بنا به شکل ۱۲ ضلعی منتظم و از خارج کاملاً مدور است. حراست از این بنا اقدامی را می‌طلبد که با کمترین زمان و هزینه، بهینه‌ترین پاسخ را داشته باشد لذا می‌توان نتیجه گرفت که استحکام‌بخشی تنها گزینه قابل توصیه است و انجام این عمل با موادی که توانایی نفوذ در ساختار یک اثر را داشته و ذرات آسیب‌دیده آن را به هم متصل کند و همچنین باعث افزایش مقاومت در برابر حملات بیرونی نیز باشد قابل انجام است [۴، ۵]. استحکام‌بخشی در لغت به معنای افزایش تحمل‌پذیری یک جسم برای جلوگیری از تغییر شکل و شکستگی است. استواری، تحکیم، تقویت، ثبات، حصانت و استقامت معانی دیگر این واژه هستند (دهخدا). استحکام‌بخشی نخستین مرحله حفاظت و آغازکننده آن است و زمانی انجام می‌گیرد که جسمی ثبات و استقامت خود را از دست داده باشد. در طول زمان، روش‌های متنوعی برای انجام این پیشامد به کار گرفته شده است. یکی از مهم‌ترین اقدامات در این رابطه، قطع مجاورت جسم تضعیف‌شده از شرایطی است که باعث تقلیل ثبات آن می‌شود [۶]. از مهم‌ترین راه‌کارهای حفاظت از سطوح سنگی استفاده از درمان‌های مبتنی بر استحکام‌بخش‌ها و تقویت سطح در حال فرسایش و همچنین ضد آب نمودن بدنه است. سازگاری با محیط و ماندگاری بالا از مواردی است که در انتخاب نوع ماده استحکام بخش باید موردتوجه قرار گیرد تا بتوان در مورد دوران پسا‌درمان اثر، پیش‌بینی مختصری به دست آورد [۷]. در حوزه حفاظت و مرمت آثار تاریخی بهره‌گیری از روش‌های جدید در جهت دستیابی به درمان حفاظتی بهتر، برای ازدیاد طول عمر آثار، ضروری بوده و استفاده از علوم مهندسی جهت کمک به بقای اشیاء فرهنگی گسترش یافته است که در این میان به دلیل فراوانی آثار






سنگی، تخریب بیشتری نیز مشاهده می‌شود و برای پوشش‌دهی نیاز بالا به استحکام بخش‌ها، مواد متنوعی نیز تولید گشته است که پاسخگوی تعداد و ضامن بقای آثار باشد چون سنگ‌ها عموماً در فضای آزاد و در معرض هوای بیرونی هستند بیشتر در معرض هوازگی و پوسیدگی قرار می‌گیرند [۸]. نانو ذرات دسته‌ای از مواد هستند که به فراوانی در حفاظت میراث فرهنگی و سایر زمینه‌ها استفاده شده و به دلیل نتایجی که ارائه می‌دهند بسیار قابل استقبال هستند. از این جمله می‌توان به نتایج تحقیقات غلامیان و جاوید (۱۳۹۹) اشاره کرد که از نانو ساختار به عنوان پوششی برای افزایش مقاومت مصنوعات چوبی در برابر حفاظت از آتش و به عبارتی کاهش اشتعال‌پذیری آن استفاده کرده‌اند [۹] اما این مواد در شرایطی اثربخشی قابل قبولی را نمایان می‌سازند که حداقل به مدت یک سال در شرایط جوی فضای خارج قرار گیرند [۱۰]. پژوهش‌هایی نیز در مورد نانو سیلیس انجام‌یافته‌اند که نتایج حاصل، از درمان به علت گرانش و ضریب شکست کم، قطبیت بالا و کشش سطحی زیاد و توانایی نفوذ به عمق ماده، موفق شناخته شده‌اند و به علاوه تاکنون هیچ اثر مخرب زیستی نیز از این ماده گزارش نشده است [۲، ۱۰، ۱۱، ۱۲]. در پژوهش دیگری که در مورد نانو ذرات سیلیس بر روی سنگ آهک انجام شده مشاهده می‌شود که این ماده در موارد خواص مانند سازگاری با رنگ بدنه اصلی سنگ تطابق داشته اما در مورد چرخه نمک عملکرد قابل قبولی در بحث مقاومت از خود نشان نداده است که طبق فرضیه پژوهش به نظر می‌رسد بتوان با بهینه سازی و افزودن اجزاء دیگر، این عملکرد را بهبود بخشید [۱۳]. به علاوه مشاهدات عملی در مورد استحکام‌بخشی در طی ۵۰ سال اخیر نشان داده است که مواد اعمال شده قابل قبول نبوده و در اثر پرتوهای فرابنفش، رطوبت محیط و سایر عوامل دچار تغییر شده است [۱۴] مطالعه دیگری نشان داده است که پلیمرهای سنتزی آلی از لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی با سنگ سازگاری چندانی ندارند و پس از بررسی مسئله ترک‌خوردگی توسط میلیون و همکارانش در سال ۲۰۰۷ میلادی، به این نتیجه رسیدند که با اضافه کردن نانو ذرات سیلیکا و سیلان‌های عامل‌دار شده به‌عنوان ژل خشک‌شده در منافذ سنگ، از ترک جلوگیری کرده و کاهش موئینگی را حین تبخیر حلال‌ها باعث می‌شوند [۱۵]. در مطالعه‌ای نیز که در سال ۲۰۰۱ انجام شد، گروهی از متخصصین به سرپرستی آمبروسی، نانو ذرات کلسیم هیدروکسید را در ۱-پروپانل در نمونه‌های ترک‌خورده آزمایشگاهی تزریق کردند و پس از مدتی روی سنگ تاریخی نیز همین مطالعه را انجام دادند و این نتیجه حاصل شد که افزایش فشردگی سطحی و نیز اتصال بین‌دانه‌ای از خواص این ماده است [۱۶]. در بسیاری از تحقیقات انجام شده، نانو آهک نیز جایگزین آهک معمولی شده است که علت آن را می‌توان کند بودن واکنش‌پذیری آهک در مجاورت CO<sub>2</sub> بیان کرد و برای حل این مشکل می‌توان کلسیت را با آهک ترکیب کرد که این کار باعث خروج سریع گازهای موجود در ترکیب دانه‌ها

بخشیده و در کنار آن تا حدودی باعث تغییر رنگ بستر می‌شود. در این روش درمان به روش قلم‌مو مناسب‌ترین راه گزارش شده و نتایج اعمال این ماده نیز موفقیت‌آمیز بوده است [۲۰]. شکفته و همکارانش در مطالعات خود بر روی سنگ‌های میراث جهانی پاسارگاد با سه ماده نانو سیلیس، نانو آهک و هیدروکسی آپاتیت به این نتیجه رسیدند که نتایج حاصل از پوشش‌دهی مثبت و موفقیت‌آمیز است و با روش دریل‌زنی و تخلخل‌سنجی میزان نفوذ این سه ماده را اندازه گرفتند. هرچند در برخی از نمونه‌ها ترک سطحی دیده شد یا میزان کاهش تخلخل در سه ماده با هم برابر نبود اما در صورت انتخاب نوع صحیح ماده، متناسب با نوع و شرایط سنگ پاسارگاد می‌توان نتیجه بهتری را ارزیابی کرد که نانو هیدروکسید کلسیم در این تحقیق نسبت به سایر مواد، برآیند بهتری داشته است [۲۱] لازم به ذکر است این تحقیق حول محور نظریه چگونگی برهم‌کنش فیزیکی ماده استحکام‌بخش با سنگ و بررسی تاثیر آن بر ارتقاء خواص فیزیکی و مکانیکی متمرکز است و مواردی مانند عمق نفوذ و محاسبه آن در اهداف این تحقیق نیست. با توجه به کمبود اقدامات عملی و اهمیت استحکام‌بخشی در روند حفاظت و مرمت و شناخت ویژگی سنگ ازاره برج شیخ حیدر مشکین‌شهر که سال‌های متوالی در معرض هوای آزاد قرار گرفته‌اند و با در نظر گرفتن خاصیت و پیشینه استفاده از نانو فناوری در حفاظت و مرمت و احتمال مؤثر واقع شدن آن در عمل حفاظت، از ضرورت‌های این تحقیق است. سنگ‌های ازاره برج مقبره شیخ حیدر مشکین‌شهر دارای آسیب‌های متنوعی هستند (جدول ۱) که از علل گوناگونی منشأ می‌گیرند. شکستگی، ساییدگی سطح، چرک و لک‌شدگی، گرد شدگی و غیره مجموعه‌ای از این آسیب‌ها هستند که در جدول ۲ به چند نمونه از آن‌ها اشاره شده است [۲۷].

شده و نرخ تبلور را افزایش می‌دهد [۱۷، ۱۸]. نانو آهک به‌عنوان استحکام‌بخش به‌وفور مورد استفاده قرار می‌گیرد و نتایجی که از آن گزارش می‌شود نه تنها در مورد ملامط‌های آهکی بلکه در مورد سنگ‌های بسیار متخلخل آهکی نیز موفق گزارش می‌شود. در پژوهش مشابهی در مورد تأثیر نانولایم بر یکی از بناهای میراث فرهنگی پرتغال انجام شد و قابلیت اشباع ماده و همچنین یکپارچه‌سازی سطح مورد مطالعه قرار گرفت و نمونه‌های آزمایشگاهی ساخته شده با روش جذب مویرگی تحت درمان قرار گرفتند. پس از قرارگیری نمونه در معرض استحکام‌بخش، مقداری ماده خشک باقی ماند که آنالیزها نشان داد ماده همان نانو ذرات باقی‌مانده است و آنچه نفوذ کرده حلال موجود در ساختار بوده و به عبارتی یک نفوذ انتخابی صورت گرفته و چون غلظت ماده بالا بوده، یک‌لایه کلسیت در سطح تشکیل داده و صرفاً سطح نمونه‌ها را استحکام‌بخشی کرده است [۱۹] مطالعه دیگری در استحکام‌بخشی سنگ‌آهک متخلخل با استفاده از نانو آهک بیان می‌دارد که از یک ماده با غلظت یکسان ابتدا به‌صورت حلال در اتانل خالص و سپس حلال در آب و اتانل (نسبت اتانل به آب ۹۵ به ۱۰۰ بود) استفاده شد و مشاهده شد که کارایی ماده‌ای که در دو حلال ترکیبی حل شده است نسبت به اتانل خالص بیشتر است و این را می‌توان به سرعت تبخیر کم آب و همچنین کشش سطحی آن مربوط کرد که در سنگ‌های با تخلخل بالا فرصت کافی برای نفوذ به عمق سنگ را داشته و درمان را مؤثر می‌نماید [۴]. اخیراً در یک پژوهش یک ماده جدید معدنی (محللول آبی دی آمونیم هیدروژن فسفات (DAP)) برای استحکام‌بخشی سنگ‌های کربناته پیشنهاد شده که در بافت سنگ کربناته نفوذ کرده و در واکنش با کلسیت هیدروکسی آپاتیت (HAP) تشکیل می‌دهد این ماده خواص فیزیکی سنگ را بهبود

جدول ۱: آسیب‌شناسی سنگ‌های ازاره برج مقبره شیخ حیدر [۲۸].

Table 1: Diagnosis of dado stones in Sheikh Haidar's tomb tower [۱].

	Moist area	ناحیه مرطوب	Biological	تجمع زیستی	
			Fracture	شکستگی	Erosion
					

## ۲- بخش تجربی

## ۱-۲- مواد

نانوذرات سیلیس با نام Nano-SiO<sub>2</sub>,20-30 و ترکیب شیمیایی SiO<sub>2</sub> به اندازه ذرات ۳۰ نانومتر رنگ سفید مات، ذرات بی‌شکل خلوص ۹۹ درصد و دمای جوش ۱۶۸-۱۶۹ درجه سانتی‌گراد با حامل اتانل تولید شرکت مشاوران به آور نانوی امید (مبنا) که به علت همخوانی سیلیس با ذرات تشکیل‌دهنده سنگ بستر انتخاب شده است. سولفات سدیم با فرمول شیمیایی Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> که به تنادیت نیز معروف است چگالی آن ۲,۶۶۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب، دمای جوش ۴۲۹ و دمای ذوب ۸۸۴ درجه سانتی‌گراد است.

## ۲-۲- تجهیزات

دستگاه آون برای خشک کردن نمونه‌های مرطوب در چرخه پیرسازی، دستگاه فریزر برای چرخه انجماد و گشایش یخ، دستگاه دوام‌داری برای سنجش میزان مقاومت فیزیکی نمونه‌ها، ترازوی هیدرو استاتیک و

میکروسکوپ پلاریزان جهت بررسی مقاطع نازک تهیه شده از سنگ.

## ۲-۳- روش کار

## ۲-۳-۱- آزمون‌های انجام گرفته

برای انجام مطالعات ارزیابی استحکام بخشی نانو ذرات بر روی سنگ‌های ازاره برج مقبره شیخ حیدر مشکین‌شهر، در مجموع ۱۳ آزمایش طبق استانداردهایی که در جدول ۲ آمده است، در سه گونه طراحی و اجرا شد که می‌توان به ترتیب در سه دسته ساختارشناسی و گونه‌شناسی سنگ، آزمون‌های پیرسازی و مقاومت‌سنجی دسته‌بندی کرد که دسته اول شامل مطالعات مقطع نازک، پراش پرتو ایکس و فلوروسانس پرتو ایکس، دسته دوم درصد جذب رطوبت، چگالی و تخلخل‌سنجی، جذب آب و اشباع و در نهایت دسته سوم شامل آزمون تر و خشک شدن، انجماد و گشایش یخ، حمله نمک، موینگی و دوام‌داری، انجام گرفته است که در ادامه هرکدام به تفصیل توضیح داده خواهند شد.

جدول ۲: نتایج آزمون‌های ریزساختار شناسی، اهداف و مراجع استانداردها.

Table 2: Microstructural analysis, objectives and standards references

Test	Standard /Equipment	Samples	Purpose	Test Type
Physical experiments	BSEN 1097-3, ASTM D1585, 2004	Preparation of medium-sized stones related to the studied sample and then carrying out weighing and measuring scale operations before starting the experiments	Determining the amount of water absorption in stone	The amount of moisture and water absorption (%)
	ISRM, 1979		Determination of density and porosity to understand rock weathering behavior	Density and porosity
	UNE-EN 1925: 1999	Preparation of stone in the dimensions of 7x7x5 cm and placing it in the water absorption and disposal cycle <sup>1</sup>	Determination of rock permeability	Capillarity test
Structural experiments	Olympus microscope BX51	Preparing 2 thin sections of 30 microns from the desired samples and examining them with a microscope	Study of rock type and secondary changes of rock minerals (mineralogy, texture and composition)[22]	Thin section petrography
	Manufactured by PHILIPS factory: Model PW1800 of Beam Gostar Taban company High score Plus 2016 software	Preparation of 6 grams of powder from two samples SHD1 and SHD2	Determining the crystalline phases in the sample [23]	X-ray powder diffraction (XRD)
	Manufactured by PHILIPS factory: PW1410 model analyzed by Beam Gostar Sigma-plot	About 6 grams of powder from two samples SHD1 and SHD2	Identifying the compositions of the main elements and oxides forming the rock [24]	X-ray fluorescence (XRF)
Resistivity tests	UNE-EN-12371:1999	Preparation of stone in the dimensions of 7x7x5 cm and placing it in a wet cycle and successive drying (in two groups, treated and untreated)	Determining the resistance of stone in wet and successive drying	Wet and drying test
	UNE-EN-12371:2001	Preparation of stone in the dimensions of 7x7x5 cm and placing it in the freezing cycle	Determining rock resistance against melting and freezing cycles	Freezing test
	UNE-EN-12371:1999	Preparation of stone in the dimensions of 7x7x5 cm and placing it in the salt attack cycle	Determining the resistance of rock against Thénardite salt attack	Salt attack test
	ASTM C535, 2004	Preparation of 10 pieces of stone weighing 400 to 600 grams and placing them in the durability cycle.	Determining the resistance of stone materials against abrasion combined with impact	durability

<sup>1</sup> کلیه نمونه‌ها در دو گروه درمان شده و درمان نشده هستند که در نمودار نتایج نمونه‌های درمان شده با نانو ذرات به روش غوطه‌وری با Tبه معنای Treatment مشخص شده است.



پلاژیوکلاز و گاهی کلسیت در ابعاد اسپاریت و نیز کوارتز پر شده است (اشکال ۱ و ۲). سنگ مذکور دارای شکستگی‌هایی است که توسط بلورهای اسپاریت پر شده است (شکل ۳). در متن سنگ نیز لیتوکلاست‌هایی از مجموعه بلورهای پلاژیوکلاز به صورت تیغه‌ای (Lath) و ترکیباتی از رس مشاهده می‌شود و به نظر می‌رسد که آنها در داخل حفرات موجود در سنگ قرار گرفته باشد و جداره برخی از این حفرات لایه‌ای از بلورهای کلسیت تشکیل شده است (شکل ۴). از این رو این سنگ را می‌توان با نام علمی سنگ آهک میکرواسپاریت تا میکریت حفره‌دار نام‌گذاری کرد.

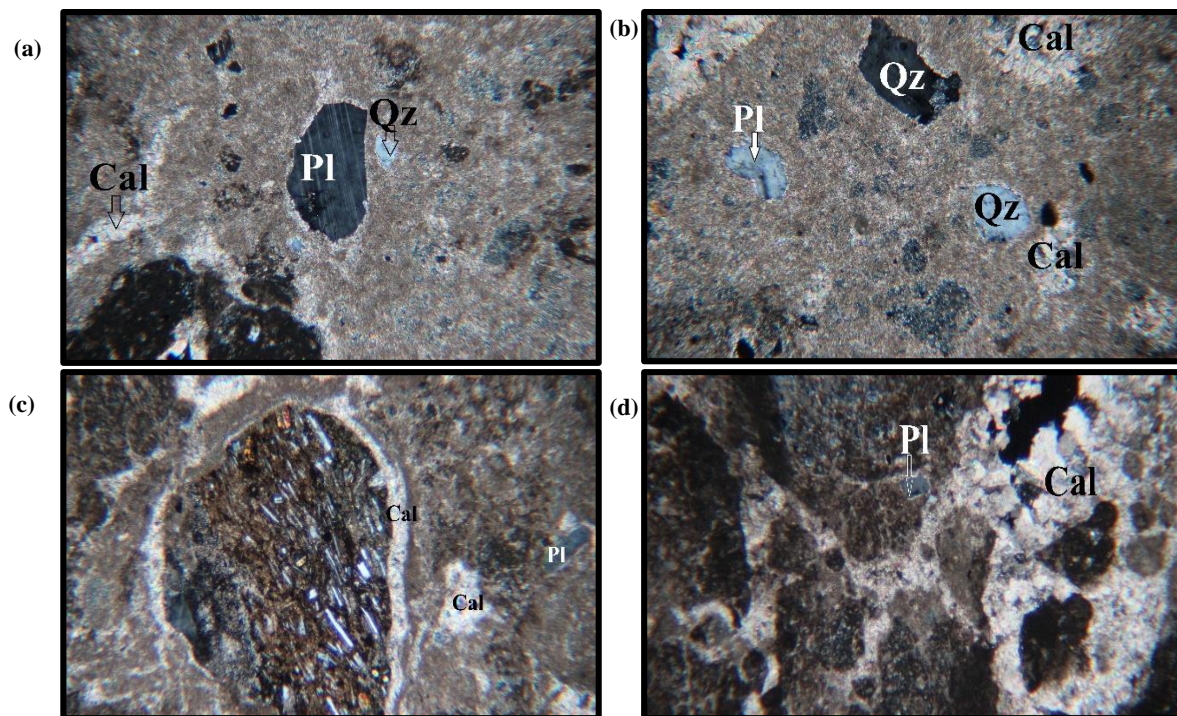
### ۳-۲- نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

آنالیز پراش پرتو ایکس به روش پودری جهت شناسایی و تشخیص فازهای بلورین در نمونه‌های منتخب از برج مقبره شیخ حیدر انجام شد و در هر دو نمونه مورد مطالعه نشان‌دهنده وجود فازهای اصلی کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ ) در قالب کانی، فازهای دی‌اکسید سیلیسیم ( $\text{SiO}_2$ ) در قالب فاز شاخص کوارتز و همچنین فازهای فرعی اکسید آهن ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )، هالیت ( $\text{NaCl}$ ) و اکسید آلومینیم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) است.

### ۳- نتایج و یافته‌های تحقیق

#### ۳-۱- ساختارشناسی و مطالعه مقاطع نازک میکروسکوپی

پetroگرافی اقدام آزمایشگاهی لازمی برای مطالعه ساختار سنگ‌ها است که برای بررسی ویژگی‌های ریزساختار شناسی و مشاهده دگرسانی‌های موجود از سطح تا عمق هوازده، شناخت و بررسی کانی‌ها، بافت بین‌دانه‌ای و شناخت نام علمی سنگ به‌کاررفته در بنای شیخ حیدر مشکین‌شهر انجام می‌شود. در این مطالعه تعداد دو مقطع نازک برای سنگ‌های ازاره استفاده و نمونه‌های مورد مطالعه از دو قطعه سنگ که دچار تخریب شده و از بدنه بنا جدا و در محوطه خارجی شیخ حیدر رها شده بودند تهیه شد. نمونه‌های انتخابی در فضای آزاد و از نظر رنگ و شکل دقیقاً مشابه سنگ‌های بدنه بودند که برای بررسی به دانشگاه هنر اسلامی تبریز و دانشگاه صنعتی اصفهان منتقل شدند. بررسی‌های انجام‌شده حاکی از آن است که سنگ به‌کاررفته در ازاره برج مقبره شیخ حیدر مشکین‌شهر سنگی کربناته رسی با ساختاری متخلخل است و از نظر کانی‌شناسی می‌توان گفت متن اصلی این سنگ ازاره دارای کانی‌های کلسیت ( $\text{CaCO}_3$ ) در ابعاد میکرواسپاریت تا میکریت (گل آهکی) است [۲۶] همچنین دارای حفراتی است که غالباً توسط



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپی از مقطع نازک سنگ‌های برج مقبره شیخ حیدر مشکین‌شهر.

(a) متن سنگ آهک میکریت با حفرات پر شده از پلاژیوکلاز و کوارتز، (b) پر شدگی حفرات توسط بلورهای پلاژیوکلاز، کوارتز و کلسیت، (c) پرشدگی شکستگی‌ها توسط آهک اسپاریت و (d) لیتوکلاست با بلورهای تیغه‌ای پلاژیوکلاز و رس (با درشتنمایی X40 در نور XPL).

**Figure 1:** Microscopic images of the stones thin section of the tomb tower of Sheikh Haidar Meshkinshahr

a) micrite limestone with cavities filled with plagioclase and quartz, b) cavities filled with plagioclase, quartz and calcite crystals, c) filling of fractures sparite limestone and d) lithoclast with plagioclase blade crystals and clay) with X40 magnification in XPL light

سیلیکاته از نوع مواد رسی است که به نحوی در ترکیب سنگ‌های کربناته اولیه وارد شده‌اند [۲۶] همچنان که در فازها مشخص است کانی شاخص دیگر هالیت و اکسید آهن دو ظرفیتی است که گونه دوم به صورت واضح نیز در تصاویر پتروگرافی خود را نشان می‌دهند و می‌تواند در قالب کانی‌هایی همچون بیوتیت خود را نشان دهد (جدول ۳ و شکل ۲-۴).

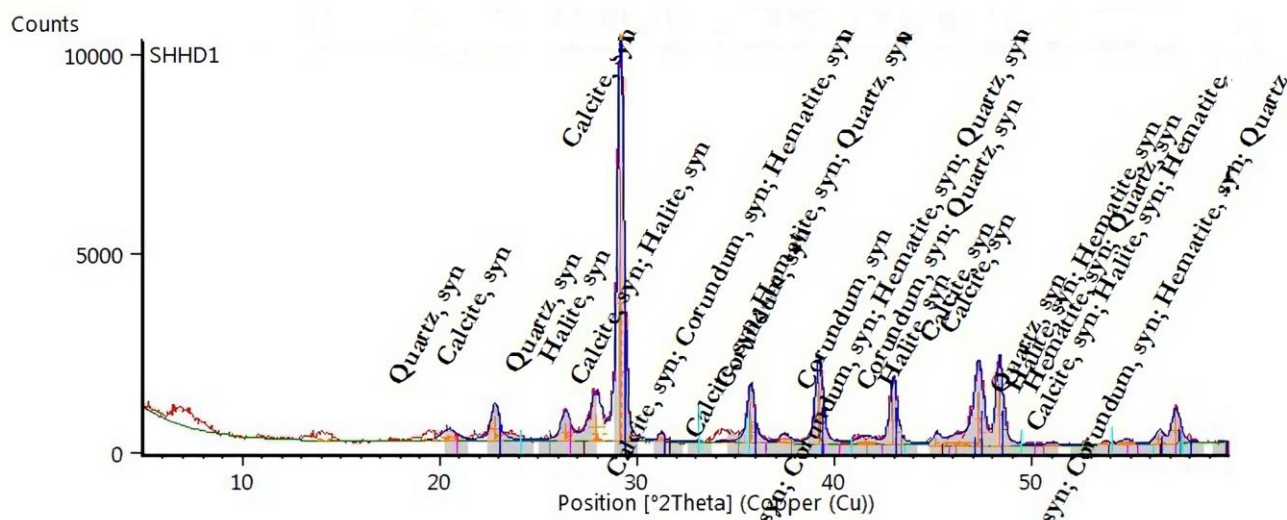
وجود اکسید آلومینیم در ساختار فازی اثر و همچنین رده کانی‌های پلاژیوکلاز در پتروگرافی در کنار دیگر عناصر نشان‌دهنده منشا رسوبات از منابع آذرین در سنگ فوق است.

همچنان که مبرهن است، کربنات کلسیم خود را در قالب دو کانی اصلی کلسیت و آراگونیت با فرمول شیمیایی همسان و ساختار بلورین متفاوت نشان می‌دهد و در این میان کلسیت پایدارترین کانی ساختارهای کربنات کلسیمی است. در ادامه کانی کوارتز با حجم بسیار زیاد در طبیعت به واسطه ساختار ترکیبی اکسیژن و سیلیسیم در عمده سنگ‌های آذرین و رسوبی به وفور یافت می‌شود و کانی مقاومی در برابر هوازدگی به شمار می‌رود و می‌تواند از اجزا اصلی رسوبات در نظر گرفته شود. در سنگ‌های کربناته وجود ترکیبات سیلیسی زیاد مؤید وجود مواد تخریبی قدیمی‌تر نظیر سیلت و رس، در زمان تشکیل سنگ است. همچنین درصد بالای املاح آلومینیم نیز مربوط به ترکیبات اولیه

جدول ۳: نتایج داده‌های فازشناسی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنگ برج مقبره شیخ حیدر مشکین‌شهر.

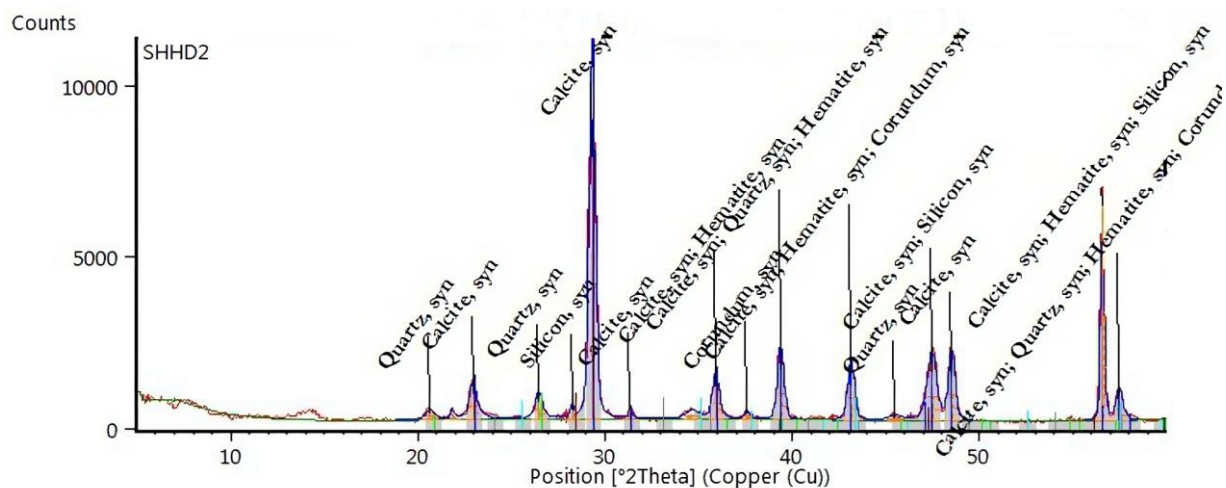
Table 3: Results of XRD phase data of stone samples of Sheikh Haidar Meshkinshahr tomb tower.

sample	Compound Name	Chemical Formula	Ref. Code
SHHD1	Calcium Carbonate	CaCO <sub>3</sub>	00-005-0586
	Silicon Oxide	SiO <sub>2</sub>	00-033-1161
	Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-033-0664
	Aluminum Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-010-0173
	Sodium Chloride	NaCl	00-005-0628
SHHD2	Calcium Carbonate	CaCO <sub>3</sub>	00-005-0586
	Silicon Oxide	SiO <sub>2</sub>	00-033-1161
	Iron Oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-033-0664
	Aluminum Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	00-010-0173



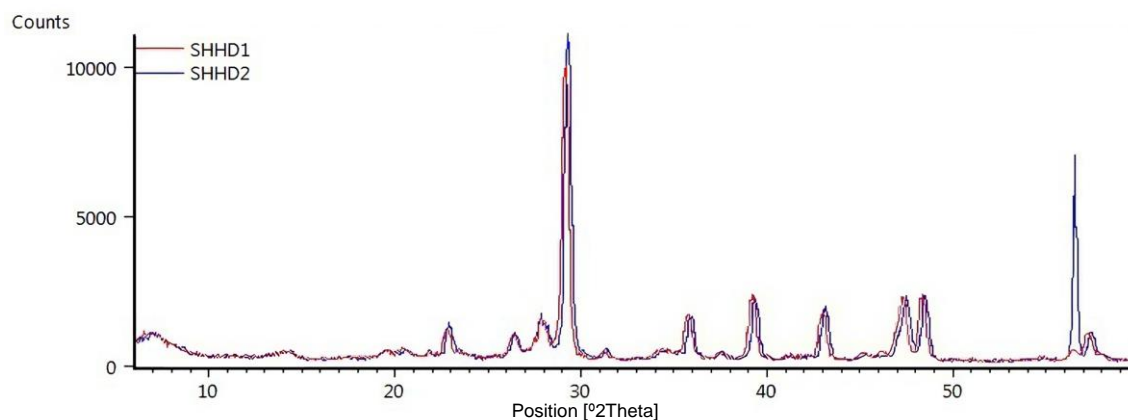
شکل ۲: نمودار آنالیزهای XRD نمونه سنگ شماره ۱ از ازاره برج مقبره شیخ حیدر مشکین‌شهر.

Figure 2: XRD analysis of sample stone No. 1 from the dado of Sheikh Haidar Meshkinshahr tomb.



شکل ۳: نمودار XRD نمونه سنگ شماره ۲ از ازاره برج مقبره شیخ حیدر مشکین‌شهر.

Figure 3: XRD analysis of sample stone No. 2 from the dado of Sheikh Haidar Meshkinshahr tomb.



شکل ۴: نمودار برهم‌اندازی XRD نمونه سنگ‌های ازاره برج مقبره شیخ حیدر مشکین‌شهر.

Figure 4: XRD analysis matching diagram of dado samples stones of Sheikh Haidar Meshkinshahr tomb tower.

### ۳-۴- نتایج آزمون‌های چگالی‌سنجی، تخلخل‌سنجی و محتوای آب

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، خواص فیزیکی شامل چگالی، درصد تخلخل و محتوای آب نمونه سنگ مربوط به ازاره برج مقبره شیخ حیدر مشکین‌شهر اندازه‌گیری شد و نتایج حاصل از محاسبات آن در جدول ۴ آمده است.

### ۳-۵- چرخه جذب و دفع آب به روش مویبینگی

این آزمون به منظور سنجش میزان تخلخل سنگ انجام می‌شود و عبارت است از نسبت حجم فضای خالی سنگ به کل حجم آن. در مورد سنگ‌های رسوبی تخلخل از صفر تا ۹۰ درصد و در مورد سنگ‌های آذرین معمولاً کمتر از ۱ الی ۲ درصد است مگر اینکه

### ۳-۳- نتایج آزمون طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس به‌عنوان آزمون تکمیلی فازشناسی در نمونه‌های سنگ برج مقبره شیخ حیدر مشکین‌شهر بود و نمودار ترسیم‌شده در شکل ۵، محتوای عناصر اصلی و کم‌مقدار نمونه‌های سنگی بررسی‌شده متعلق به ازاره برج مقبره شیخ حیدر مشکین‌شهر را نشان می‌دهند. نمونه‌ها ترکیبی همگن را نشان می‌دهد که وزن خشک CaO حدود ۴۱ درصد از وزن نمونه را تشکیل می‌دهد و ۱۹ درصد از وزن را عنصر سیلیس در برمی‌گیرد. میزان بالای L.O.I در نمونه‌ها نیز نشان‌دهنده عناصر سبک و غیرقابل شناسایی در این آنالیز در نمونه‌ها است. همچنین مقدار بالای آلومینیم، آهن، منیزیم و پتاسیم می‌تواند مهم باشد. (شکل ۵).

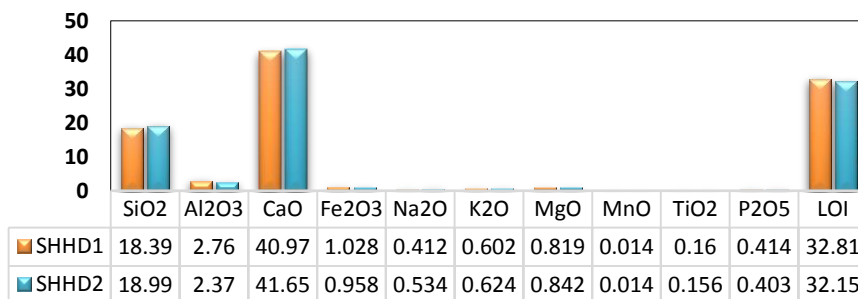


۳-۶- نتایج آزمون‌های مقاومت سنجی و پیرسازی تسریعی نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکی و دوام‌داری در ادامه آمده است. این نتایج امکان مطالعه مقاومت فیزیکی سنگ را فراهم می‌کند. روند تغییرات نمونه‌ها نیز در شکل ۱۵ مشخص است. ویژگی سنگ‌شناسی سنگ‌های به‌کاررفته در ازاره برج مقبره مشکین‌شهر و به‌علاوه وجود عوامل آسیب‌رسان خارجی نشان‌دهنده علت تخریب سریع سنگ‌ها هستند.

### ۳-۷- نتایج آزمون سنجش مقاومت سنگ با استفاده از چرخه تر و خشک شدن متوالی

رطوبت اثر کاملاً محسوسی بر رفتار سنگ دارد و از آنجایی که در تمام مکان‌هایی که سنگ در فضای بیرونی قرار دارد، وجود آب نیز حتمی است، باید مورد توجه قرار گیرد. مطالعات نشان می‌دهد با افزایش میزان آب موجود در سنگ مقاومت آن کاهش می‌یابد و البته رابطه مستقیمی با میزان تخلخل و نفوذپذیری دارد. افزایش میزان آب احتباس شده درون سنگ، باعث انبساط و کاهش آن سبب انقباض سنگ می‌شود بنابراین تکرار متوالی این چرخه باعث اضمحلال درونی سنگ شده (شکل ۷) و در روند تخریب آن تأثیر مستقیم دارد. بر سنگ‌های مورد آزمایش، تعداد ۵۰ چرخه تر و خشک شدن (S5wd-c) انجام شد که تغییرات وزن در آن‌ها بسیار جزئی و نامحسوس بود.

هوازدگی رخ داده باشد که در این صورت به ۲۰ درصد و حتی بالاتر افزایش می‌یابد. سنجش تخلخل و نفوذپذیری سنگ در آزمایشگاه، با اندازه‌گیری میزان آب جذب‌شده در سنگ در واحد زمان اندازه‌گیری می‌شود [۲۵]. نمودار هر کدام از گروه‌های سنگی در اشکال ۶ آورده شده است. نمودارها حاکی از آن است که در هر گروه از سنگ‌ها در بازه زمانی مشخص شده به‌صورت تقریباً یکسان، جذب آب صورت گرفته برای حصول نتیجه بهتر، هر گروه از سنگ‌ها از دو جهت مختلف آزمایش شدند و پس از اتمام چرخه و اشباع کامل با آب مقطر، بدون قرارگیری در خشک‌کن برای بررسی چرخه خشک شدن و دفع آب و در واقع انجام آزمایشی برخلاف چرخه موئینگی در محیط آزمایشگاه، قرار داده شدند تا روند خشک شدن سنگ رطوبت در فضای باز و در دمای اتاق بررسی شود. پس از اتمام این چرخه، مشاهده شد که سنگ تیمار شده با نانو ذرات به وزن خشک اولیه نرسید که نتیجه این مورد را می‌توان با آزمایش لیچکلی و همکارانش که در مورد حفاظت سنگ آهکی لسه با نانو ذرات استرانسیم هیدروکسید است، توجیه کرد که این نتیجه به‌دست آمده که هنگام درمان سنگ متخلخل با نانو، آب در ساختار سنگ نفوذ می‌کند و خاصیت عبور بخار آب را به کم‌تر از ۳۰ درصد کاهش می‌دهد و ذرات آب در ترکیب با نانو مواد درون ساختار سنگ باقی‌مانده و با پر کردن منافذ مقاومت سنگ را در برابر پیری افزایش می‌دهد [۲۹].



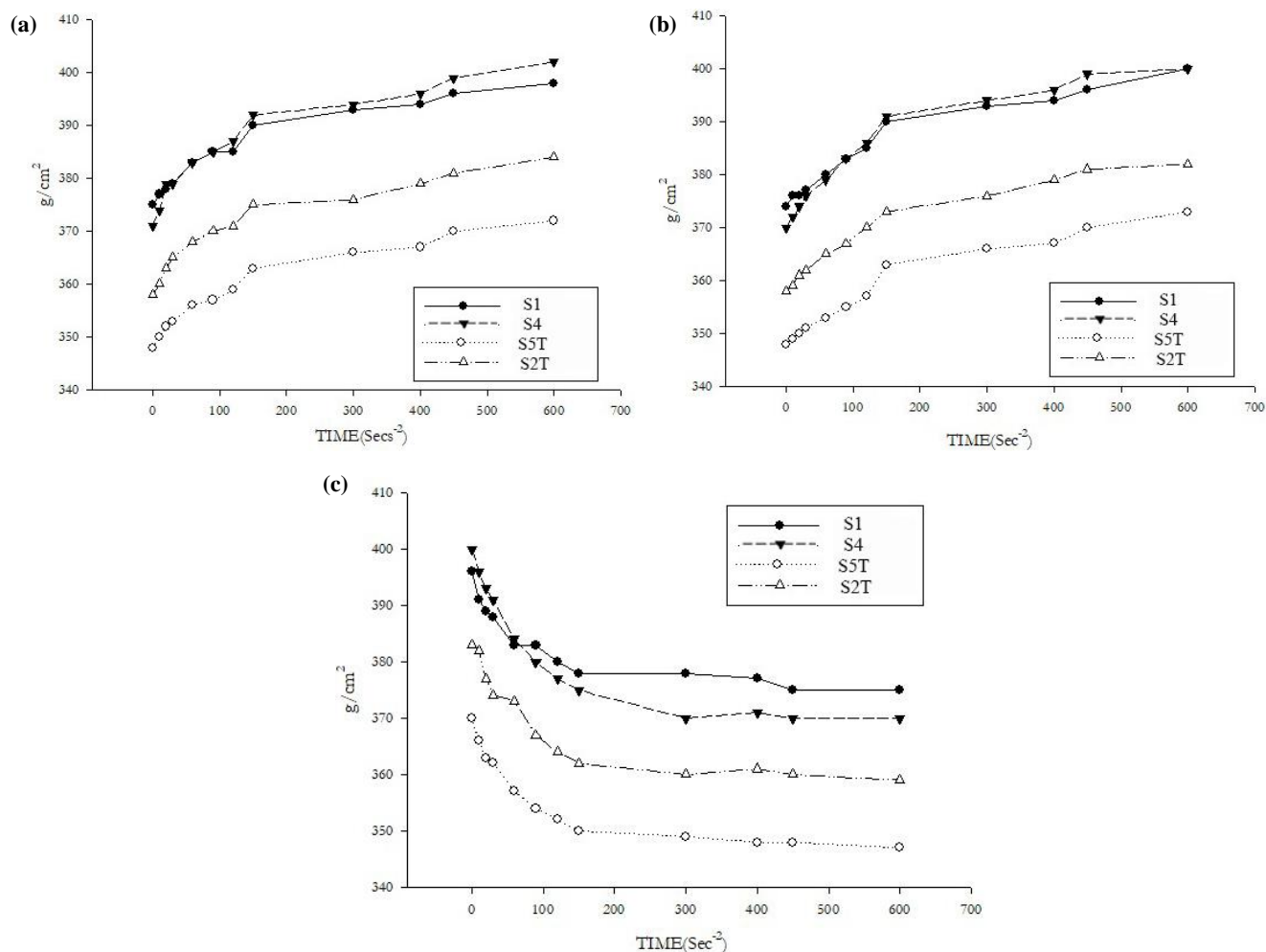
شکل ۵: نمودار در صد عناصر موجود در نمونه سنگ ازاره برج مقبره شیخ حیدر.

Figure 10: Graph of the percentage of elements in the Dado stone samples of Sheikh Haidar's tomb tower.

جدول ۴. نتایج آزمون‌های خواص فیزیکی.

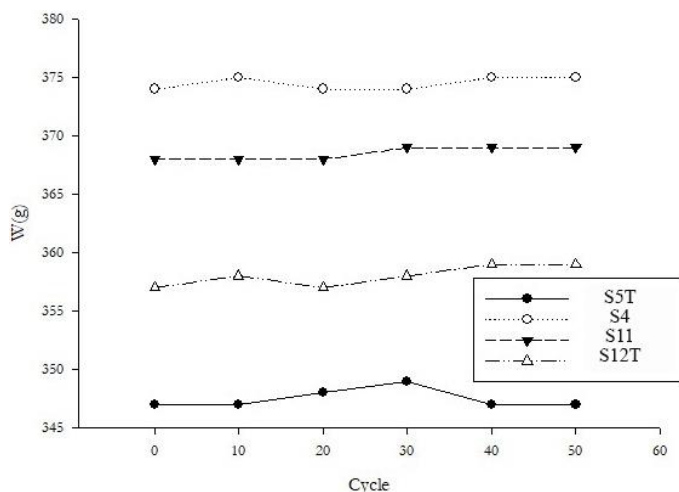
Table 7: Results of physical properties tests of the stone sampels.

Initial mass of the sample: 440 g	Sample volume: 300 ml	Dry mass of the sample: 350 g	Immersion mass of the sample: 220 g	Saturated mass of the sample: 477.5 g
parameter	result	symbol	unit	
density	g/cm <sup>3</sup> 1.3	$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	
Porosity percentage	19.76 %	n	%	
Water content of the sample	26.25 %	W	%	



شکل ۶: نمودار نتایج چرخه‌های آزمون مویینگی بر روی سنگ‌های برج مقبره شیخ حیدر. (a) چرخه جذب آب جهت عمودی، (b) چرخه جذب آب جهت افقی و (c) چرخه از دست دادن آب.

Figure 6: Chart of results of capillary test of stones in Sheikh Haidar's tomb tower, a) water absorption cycle in the vertical direction, b) water absorption cycle in the horizontal direction and c) the water loss cycle.



شکل ۷: نمودار نتایج چرخه تر و خشک شدن بر روی سنگ‌های برج مقبره شیخ حیدر.

Figure 7: The diagram results of wet and drying cycles on the stones of Sheikh Haidar's tomb tower.

نمک است. نمکی که برای این آزمایش انتخاب شده، این قابلیت را دارد که با جذب آب به میزان ۱۰ برابر حجم هر بلور از دید حجم پیدا کرده و به عبارتی باعث شکستگی درون ساختار سنگ شده و باعث ایجاد تخریب شود. بدیهی است که در شرایط طبیعی امکان بروز چنین رویداد بغرنجی بسیار ضعیف است اما برای شبیه‌سازی شرایط وخیم‌تر از محیط طبیعی، این ماده انتخاب شد و برای دریافت نتیجه بهتر از این چرخه، نمونه‌های مورد مطالعه با محلول ۳۵ درصد نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در آب ادامه یافت. در ابتدا، تغییر چندانی بین سنگ‌ها مشاهده نشد ولی با گذشت حدود ۶ الی ۷ چرخه از هر گروه سنگ‌ها، به‌طور کلی تخریب شده و از چرخه خارج شدند در این آزمایش نیز سنگ‌های درمان شده با نانو ذرات تغییر وزن محسوسی داشتند و ابتدا از هر ۶ جهت پوسته سنگ‌های مورد مطالعه به‌طور کامل جدا شدند و مغزه باقی‌مانده از نظر مقاومت مانند سنگ درمان‌نشده عمل کرد (شکل ۹).

### ۸-۳- نتایج آزمون سنجش مقاومت سنگ با استفاده از چرخه

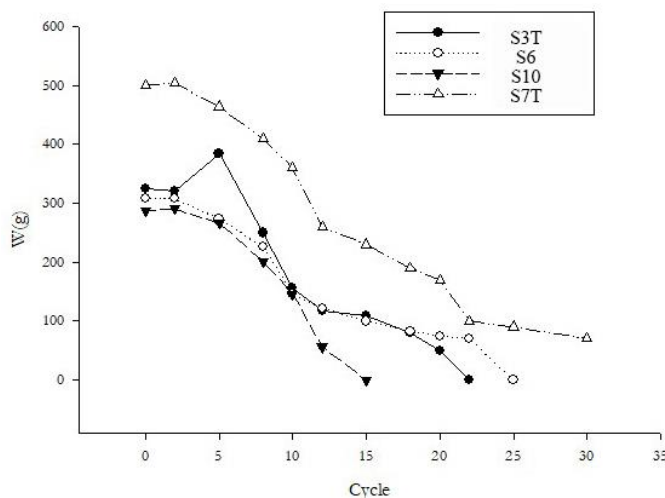
#### یخ‌زدگی-ذوب شدگی متوالی

به‌منظور بررسی و مقایسه مقاومت سنگ‌ها در برابر چرخه‌های متوالی انجماد و سپس اشباع انجام می‌شود. این آزمون هم مانند سایر آزمون‌ها بر روی دو گروه سنگ درمان‌نشده و اشباع‌شده با نانو سیلیس انجام گرفت و سپس با توجه به تغییرات ظاهری و وزن سنگ و همچنین نمودار آن‌ها، مشاهده شد که سنگ‌ها در مقابل چرخه یخ‌برشدگی مقاومت چندانی نداشته و در طول چرخه به‌مرور وزن آن‌ها کاسته شد (شکل ۸).

### ۹-۳- نتایج آزمون سنجش مقاومت سنگ با استفاده از چرخه

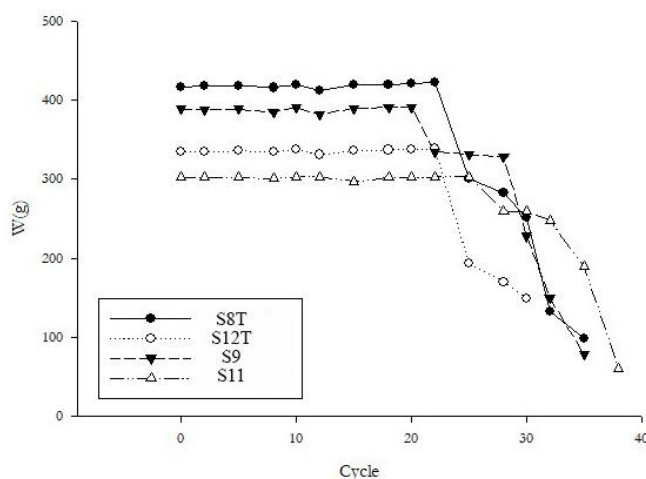
#### حمله نمک

آزمون دیگر سنجش میزان مقاومت نمونه، پیرسازی به‌وسیله حمله



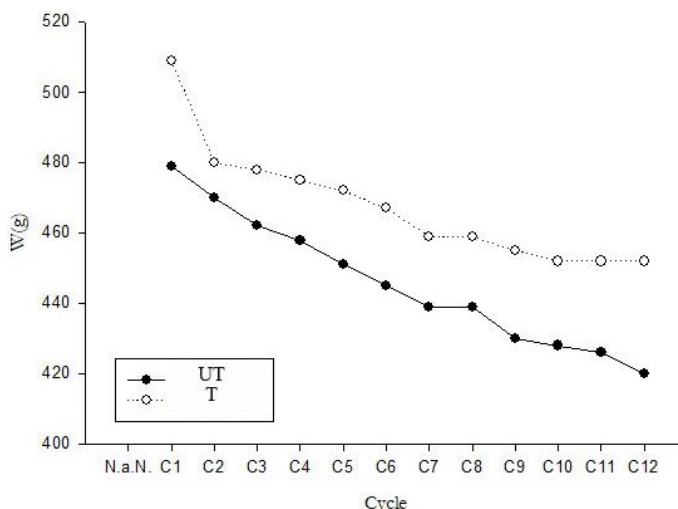
شکل ۸: نمودار نتایج حاصل از چرخه های یخ‌زدگی و یخ‌گشایی بر روی سنگ‌های برج مقبره شیخ حیدر.

Figure 8: The Diagram results of freeze-thaw cycle on the stones of Sheikh Haidar's tomb tower.



شکل ۹: نمودار نتایج حاصل از چرخه حمله نمک بر روی سنگ‌های برج مقبره شیخ حیدر.

Figure 9: Diagram of the results of the salt attack cycle on the stones of Sheikh Haidar's tomb tower.



شکل ۱۰: نمودار چرخه دوام‌داری سنگ درمان شده و درمان نشده.

Figure 10: Durability cycle diagram of treated and untreated stones.

بهترین واکنش میان نانوذرات سیلیس و کربنات کلسیم می‌تواند تشکیل سیلیکات کلسیم به‌عنوان جزء اصلی ترکیبات سخت و سیمانی باشد در این صورت نیاز است که کربنات کلسیم در حالت واکنشی باشد که این چنین واکنشی عمدتاً در رابطه با ملاط‌های آهکی در ترکیب با پزولان‌ها و ذرات سیلیس دار رخ می‌دهد [۶، ۳۰] که در حالت کنونی سنگ کربنات کلسیم غیر واکنشی است و انتظار چنین واکنشی به هیچ وجه وجود ندارد. از این رو ذرات می‌توانند تنها به مثابه پرکننده منافذ، در عمق سنگ نفوذ کنند.

دوم اینکه: در چنین حالتی انتظار می‌رود استحکام بخش با توجه به ابعاد در اندازه نانو بتواند در عمق سنگ نفوذ نموده و موجب پر کردن کامل تخلخل‌های سطحی باز و منافذ شود به نحوی که مسدود کردن منافذ سطحی و یا تشکیل یک‌لایه پوشاننده روی سطح می‌تواند موجب جلوگیری از نفوذ رطوبت و به تبع آن کاهش آسیب ناشی از عوامل بیرونی شود حال اگر در نظر داشت که عمق نفوذ و پر نمودن منافذ به عواملی نظیر ماده استحکام بخش، غلظت ماده، روش اعمال و تیمار (مدت‌زمان باقی‌ماندن نمونه داخل استحکام‌بخش) به علاوه جذب سطحی، تخلخل و خواص موئینگی بستر بستگی دارد می‌توان به این نتیجه رسید که براساس نتایج مشاهده شده در قسمت آزمون‌های دوام داری و جدا شدن لایه‌های سطحی می‌توان تخمین زد عمق نفوذ در شرایط اعمال شده در تحقیق نهایت در حدود ۵ میلی‌متر بوده است.

سوم: باتوجه به ژله‌ای بودن ماده استحکام بخش مورد استفاده و کمتر بودن عمق نفوذ آن هنگامی که در ساختار نانویی با غلظت بالا یک ماده ژله‌ای ایجاد می‌شود، چند مزیت و چند عیب دارد که تمام این موارد نتیجه آزمون را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد. به‌عنوان مثال هنگامی که غلظت ماده مورد استفاده بالا باشد، تبخیر حاصل دیرتر صورت گرفته و در نتیجه میزان جذب سطحی از طریق لوله‌های موئین

### ۳-۱- نتایج آزمون سنجش مقاومت سنگ با استفاده از چرخه دوام‌داری

نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکی و دوام‌داری در شکل ۱۰ آورده شده است. این نتایج امکان مطالعه مقاومت فیزیکی سنگ را فراهم می‌کند. ویژگی سنگ‌شناسی سنگ‌های به‌کاررفته در ازاره برج مقبره مشکین‌شهر و به‌علاوه وجود عوامل آسیب‌رسان خارجی نشان‌دهنده‌ی علت تخریب سریع سنگ‌ها هستند. در اکثر روزهای سال، نفوذ آب به‌صورت نزولی و صعودی باعث بروز الگوهای مختلف تخریب مانند فرسایش، فروپاشی، ریختگی سطح، شکستگی و ترک شده است. انجام آزمون‌های آزمایشگاهی در دو گروه سنگ‌های درمان شده و درمان نشده نشان‌دهنده موفقیت نانو ذرات به‌عنوان استحکام‌بخش بوده است. به این صورت که با در نظر گرفتن نتایج حاصل از چرخه‌های پیرسازی تسریعی، مقاومت سنگ‌های درمان شده با نانو در مقایسه با سنگ‌های درمان نشده بیشتر بود و در واقع در زمان طولانی‌تری سالم باقی مانده‌اند و با در نظر گرفتن شرایط چرخه‌های پیرسازی که به‌صورت تهاجمی‌تر از محیط و شرایط طبیعی طراحی شده‌اند، بنابراین مقاومت بیشتر سنگ‌ها در این آزمون‌ها نشان‌دهنده مقاومت چند برابری در شرایط محیطی طبیعی خواهد بود.

### ۳-۲ نتایج و بحث

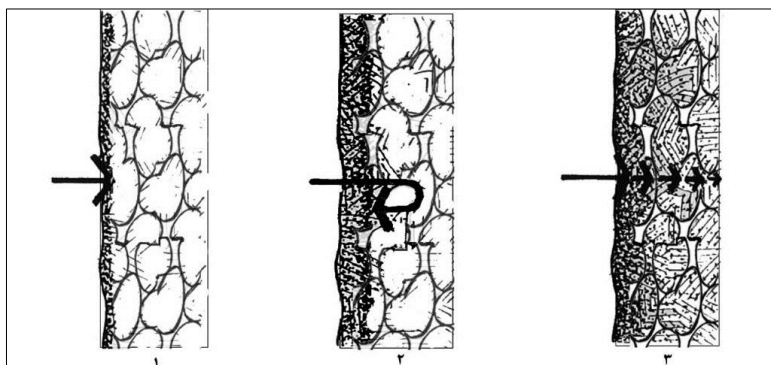
براساس آنچه در بخش قبل اشاره شد می‌توان به وضوح مشاهده نمود که استحکام بخشی با نانو سیلیس در غلظت فوق‌الذکر تأثیر چندانی بر استحکام نمونه‌های آزمایشگاهی نداشته است که این امر را می‌توان با توجه به عوامل زیر تفسیر و مورد تحلیل قرار داد:

نخست اینکه: واکنش شیمیایی مؤثر بین سنگ کربناتی و ماده استحکام‌بخش نتوانسته صورت بگیرد است زیرا اگر در نظر داشت که

رزینی در دو ماده نامتجانس وجود دارد و به‌علاوه خروج حلال از سیستم نیز، مقداری از نانو ذرات نفوذ کرده را با خود خارج می‌کند و میزان پوشش را به حداقل می‌رساند (شکل ۱۱).

بنابراین می‌توان رخداد به وقوع پیوسته را بر اساس خواص فیزیکی و مقاومتی نمونه‌های مطالعاتی (جدول ۵) چنین تحلیل کرد که استحکام بخشی سنگ‌های کربناته با نانوذرات سیلیس در غلظت حدود ۱۵ درصد موجب می‌شود تا نهایت عمق ۵ mm پرکردن تخلخل و منافذ سطحی انجام شود و می‌توان آن را به صورت عینی در تقویت پوسته سطحی مشاهده کرد که این پوسته سطحی می‌تواند تا حدی موجب ارتقا سختی و تحکیم سطح شود اما با تشدید چرخه‌های پیرسازی تسریعی جدا شده و اثر بخشی آن بعد از حدود ۱۵ چرخه تقریباً از بین خواهد رفت.

بالا می‌رود اما نکات منفی دیگری نیز که می‌توان به آن پرداخت، بحث عدم نفوذ به لایه‌های زیرین است. بدین ترتیب که میزان کشش موجود در ساختار خود ماده ژله‌ای تا حدودی قوی بوده و مانع جدایش ذرات و چسبندگی مؤثر به سطح سنگ می‌شود و به‌واسطه حضور در ساختار ژل مانند به نسبت دیرتر خشک می‌گردد و این خشکی موجب جدایش بخش اعظمی از ذرات نانو  $SiO_2$  در هنگام خشک شدن و جدایش از روی سنگ است در صورتی که اگر ماده دیگری نظیر اتیل سیلیکات جایگزین نانو سیلیس شود، تنها کاهش وزنی که در طی چرخه را دارد، کاهش وزن ناشی از تبخیر جزئی حلال بود و مابقی به درون ساختار سنگ نفوذ می‌نمود. در حالی که در سیستم نانو ذرات سیلیس، به دلیل استفاده از حلال اتانل که به‌شدت فرار است، با تبخیر سریع آن، هم عمق نفوذ کاسته شده و هم عدم اتصال وابسته به خواص چسباننده



شکل ۱۱: مراحل سه‌گانه رسوب‌گذاری استحکام بخش بر سنگ‌های متخلخل ناشی از ارتباط میان حامل (استحکام بخش + حلال + دمای محیط + روش استعمال ترکیب + سرعت گیرش و طبیعت سنگ) [۲]

**Figure 11:** Three steps of deposition of consolidating materials on porous stone due to the relationship between the carrier (consolidating material + solvent + ambient temperature + method of application + setting speed and nature of the stone) [۲].

جدول ۵: نتایج کلی آزمایشات فیزیکی و دوام‌داری سنگ‌های ازاره برج مقبره شیخ حیدر.

**Table 5:** General results of physical and durability tests of dado stone sampels of Sheikh Haidar's tomb tower

Quantity	Experiment standard	Result (%)							
		Treated sample				Untreated sample			
Moisture absorption	BSEN 1097-3, ASTM D1585, 2004	Sample 1		Sample 2		Sample 1		Sample 2	
		D1	D2	D1	D2	D1	D2	D1	*D2
		8.35	8.1		6.13	6.7	7.26	6.89	7.18
Loss of moisture	UNE-EN 1925: 1999	7.5		6		5.94		5	
Salt attack	UNE-EN-12371:1999	76.49		55.52		79.94		80.13	
Wet and drying	UNE-EN-12371:1999	0.3		0.3		0		0.02	
freezing	UNE-EN-12371:2001	84.56		77.27		50.55		86.02	
Slake Durability	ASTM C535, 2004	12.77		----		12.31		----	
*Direction : (D)									



#### ۴- نتیجه‌گیری

سنگ برقرار نشده است. اما مهم‌ترین نکته‌ای که می‌توان در مطالعات بعدی و همچنین عملیات اجرایی در نظر داشت، اقدام به پایش و حفاظت پیشگیرانه قبل از مداخلات فنی است زیرا اهتمام ورزیدن در این امر، هم سبب شناسایی زود هنگام آسیب‌ها و کنترل آن‌ها شده و هم از نظر اقتصادی مقرون به صرفه خواهد بود و اعمال هر ماده استحکام بخشی با نتایج مثبت یا منفی، مستلزم ارزیابی سالیانه و انجام آزمایشات مختلف است؛ لذا پیشنهاد می‌شود ارزیابی اثر بخشی استحکام بخش و سنجش مواد، با غلظت پایین‌تر و استفاده از حامل آب مقطر انجام گیرد و همچنین با کنترل سالیانه و مطالعات دقیق و بستر سازی‌های مناسب از تخریب این اثر ارزشمند جلوگیری به عمل آید.

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

#### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از اداره میراث فرهنگی استان اردبیل برای مجوز مطالعه و تحقیق بر روی سنگ‌های تاریخی در بنای شیخ حیدر مشکین شهر و از مسئولین و دست‌اندرکاران دانشکده حفاظت آثار فرهنگی دانشگاه هنر اسلامی تبریز که امکانات و شرایط را برای انجام این تحقیق فراهم آوردند، سپاسگزاری می‌شود.

تخریب سنگ‌های ازاره بنای مربوط به اوایل ایلخانی برج مقبره شیخ حیدر شهرستان مشکین‌شهر به دلیل ساختار ضعیف آن و به واسطه وجود ترکیبات و عناصر آهن، کوارتز، کلسیت، پلاژیوکلاز و هالیت صورت گرفته است که مشاهدات حاصل از مطالعات پتروگرافی مقطع نازک و نتایج آزمون‌های ساختارشناسی XRD, XRF نیز تأکیدی بر همین موضوع است. علاوه بر این موارد، شرایط اقلیمی سرد و همچنین عوامل انسانی باعث تسریع فرآیندهای تخریب و فرسودگی این سنگ‌ها شده است از این رو محتمل‌ترین روش برای توقف چرخه تخریب، استحکام بخشی و پوشش‌دهی سنگ‌های به کار رفته است. نتایج مطالعات ساختار شناسی، آزمایشات فیزیکی و مکانیکی انجام شده بر روی این سنگ‌ها نشان می‌دهد که ضعف در ساختار سنگ‌های آهنکی به کار رفته در ازاره وجود دارد که در کنار سایر عوامل سبب به وجود آمدن فرسودگی می‌شود. بنابراین طی این پژوهش ارزیابی در خصوص استحکام بخشی این سنگ‌ها در راستای درمان و بهبود مقاومت با نانو ذرات سیلیس انجام گرفته است که ارزیابی حاصل از آن عدم اثر بخشی نانو ذرات را نشان می‌دهد که می‌توان علت آن را در اتصال نامناسب بین نانو ذرات و بدنه سنگ جستجو کرد که طی کاهش وزن سریع در چرخه‌های پیرسازی خود را نشان داده است به طوری که نانو ذرات وابسته به عمق، پوسته‌ها را مقاوم نموده و به علت عمق نفوذ کم، اتصالی میان پوسته و مغزه

#### ۵- مراجع

- H. J. Plenderleith, A. E. Werner. The conservation of antiquities and works of art: treatment, repair and restoration. 1971. (Translated to Farsi by Rasol vatandost Haghghi: Tehran: Tehran Art university, 2010)
- C. A. Price, E. Doehne, Stone conservation: an overview of current research. Los Angeles: GCI. 2010 (Translated to Farsi by Mehdi razani, Hadi zand KArimi, Tehran: Faza, 2012)
- Saedi, Gholam hosain, Khiyav or Meshkinshar: Tehran: AmirKabir press. 1976
- G. Borsoi, B. Lubelli, R. Van Hees, R. Veiga, A. S. Silva, Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone. *J. Cult. Heritage*, 18 (2016), 242-249.
- D. Chelazzi, R. Camerini, R. Giorgi, P. Baglioni, Nanomaterials for the consolidation of stone artifacts. *Adv. Mater. Conserv. Stone*. (2018), 151-173.
- M. Razani, A. R. Baghbanan, S. M. A. Emami, J. Delgado Rodrigues, Optimization of traditional lime-based mortars for cement replacement toward consistent conservation of rocky architecture of the kandovan historical village. *JHRE*. 2018; 37 (161):125-138
- M. Razani, L. Nemani Khiyavi, A review of consolidation of stone with nanotechnology. *J. Stud. Color World*, 10(2020): 55-64. [In Persian]
- P. López-Arce, L. S. Gomez-Villalba, L. Pinho, M. E. Fernández-Valle, M. Á. de Buergo, R. Fort, Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques. *Mater Characterization*, 61(2010), 168-184.
- H. Gholamiyan, A. Javid, Investigating the effect of clay nanoparticles and various coatings on increasing thermal properties and fire resistance of wood. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 165-176. [In Persian]
- 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(2009), 1-12.
- R. Scotti, I. R. Bellobono, C. Canevali, C. Cannas, M. Catti, M. D'Arienzo, F. Morazzoni, Sol-gel pure and mixed-phase titanium dioxide for photocatalytic purposes: relations between phase composition, catalytic activity, and charge-trapped sites. *Chem. Mater.* 20(2008), 4051-4061.
- M. Rostami, M. Mohseni, Z. Ranjbar, Surface treatment of nano silica with epoxy silane coupling agent for improving its properties in polyurethane matrix. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 21-33. [In Persian]
- E. Vasaneli, A. Calia, M. Masieri, G. Baldi, Stone consolidation with SiO<sub>2</sub> nanoparticles: Effects on a high porosity limestone. *Constr. Build. Mater.* 219(2019), 154-163
- M. Drdácý, Z. Slížková, G. Ziegenbalg, A nano approach to consolidation of degraded historic lime mortars. *J. Nano*

- Res. Trans Tech Publications Ltd. 8(2009), 13-22.
15. 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 Heritage*. 8(2007), 1-6.
  16. M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni, Colloidal particles of Ca (OH)<sub>2</sub>: properties and applications to restoration of frescoes. *Langmuir*. 17(2001), 4251-4255.
  17. 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. Architect. Heritage*. 5(2011), 717-736.
  18. B. Lubelli, R. P. van Hees, T. G. Nijland, J. Bolhuis, A new method for making artificially weathered stone specimens for testing of conservation treatments. *J. Cult. Heritage*. 16(2015), 698-704.
  19. D. Costa, J. Delgado Rodrigues, Consolidation of a porous limestone with nanolime. In 12<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone (Columbia University, New York, 2012) (pp. 9-20).
  20. E. Franzoni, B. Pigino, A. Leemann, P. Lura, Use of TEOS for fired-clay bricks consolidation. *Mater. Struct*. 47(2014), 1175-1184.
  21. A. Shekofteh, H. Ahmadi, M. Yazdi, Study on effectiveness of three materials Nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Ca(OH)<sub>2</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> as a novel superficial consolidant on the limestone used in pasargadae world heritage site. *J. Color Sci. Tech*. 12(2018), 1-12. [In Persian]
  22. M. Razani, N. Dadashzadeh, Assessment of lime-based mortars to conservation of architectural remains from archaeological excavations. *J. Archaeol. Stud*. 12(2020), 65-91.
  23. F. Amini Birami, M. Razani, E. Asghari Kaljahi, S. M. Emami, A. Baghbanan, characterization of pyroclastic stones in the cut rock historical architecture of kandovan village. *J. Res. Archaeom*. 1(2015), 1-6.
  24. B. H. Stuart, Analytical techniques in materials conservation. John Wiley & Sons; 2007 Mar 19. (translated to Farsi by Masoud bagherzade Kasiri, Tabriz: TIAU, 2107)
  25. M. Razani, S. M. Emami, A. Baghbanan, Qualitative pathology studies in slow rocky architecture of Kandovan historical village, the 12<sup>th</sup> conference on restoration of historical and cultural monuments and decorations December 2016. Tehran: The research center for the conservation of cultural relics (RCCCR). 2016.
  26. F. Sahabi, A. Iranpanah, S. Zareyan. Petrology. Vol.1, Tehran, Tehran university press. 2016
  27. L. Nemani Khiyavi, Evaluation of silica nanoparticles in Consolidation of Sheikh Haidar Tomb Tower's Dadui in Meshkinshahr, MA.thesis, Tabriz Islamic Art University, faculty of cultural materials conservation, 2020
  28. Verges-Belmin, V. et al.. Illustrated glossary on stone deterioration patterns. Icomos, Paris. 2008.
  29. P. Maravelaki, A. Verganelaki, A hybrid consolidant of nano-hydroxyapatite and silica inspired from patinas for stone conservation. In Advanced Materials for the Conservation of Stone. Springer, Cham. (2018), 79-95.
  30. G. Torraca, Lectures on materials science for architectural conservation. Getty Conservation Institute. (2009).

**How to cite this article:**

M. Razani, L. Nemani Khiyavi, M. Mansori Isfahani, Evaluation of Silica Nanoparticles in Consolidation of Sheikh Haidar Tomb Tower's Dadui in Meshkinshahr, Iran. *J. Color Sci. Tech*. 16, 4(2023), 343-357.

**DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.5.3**