# تقييم مثبطات التبلور الملحي في تثبيط ملح كلوريد الصوديوم بالحجر الجيري: دراسة تجريبية

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

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

**الملخص:**

تُقدم الدراسة الحالية تقييم لمثبطات التبلور الملحي المستخدمة في تثبيط ملح كلوريد الصوديوم والذى يعد واحداً من أشهر الأملاح وأكثرها انتشاراً في المباني الأثرية والحديثة، ولتقييم مدى فاعلية المثبطات في تثبيط ملح كلوريد الصوديوم تم استخدام نموذج التجربة المعروف مسبقاً حيث تم خلط المثبطات مع محلول ملحى مشبع من كلوريد الصوديوم في أطباق التبلور ووضعت الأعمدة الحجرية في منتصف أطباق التبلور وصب عليها شمع البرافين، تركت الأطباق في معمل ذو تهويه جيدة عند معدل 55% ± 5 رطوبة نسبية ودرجة حرارة 25 درجة مئويه ± 2، بعد ذلك بدأت عملية التقييم من خلال نتائج الفحص البصرى التصوير الفوتوغرافي والتقارير اليومية وحساب الفقد في الوزن للعينات والفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح وتبين أن أملاح كلوريد الصوديوم تركزت فى المنطقة السفلية من العمود الحجري وذلك بالنسبة لعينة Control وأصبح العمود الحجري أكثر سمكاً فى تلك المنطقة نتيجة تراكم طبقات الأملاح، معدل البخر للعينات المعالجة بالمحلول الملحي لكلوريد الصوديوم في وجود مثبط حمض الستريك بتركيزيه 0.01M و 0.05M أكبر من معدل بخر العينات المعالجة بالمثبطات الأخرى، أظهرت صور الميكروسكوب الإلكتروني الماسح لملح كلوريد الصوديوم فى وجود المثبطات أن مثبط البولي أكريلك بتركيز 0.05M له القدرة على تغيير الهيئة البلورية من الشكل المكعب ( المثالي) إلى الرباعي والثماني، ولكن باقي المثبطات ليس لديها القدرة على تغيير الهيئة البلورية حيث أحدثت تشوه بلورات ملح كلوريد الصوديوم فقط وبذلك تبين أن مثبطات البولي أكريلك من أفضل المثبطات في تثبيط ملح كلوريد الصوديوم.

**الكلمات الدالة :** مثبطات التبللور- كلوريد الصوديوم - معدل البخر- الميكرسكوب الإلكترونى – الحجر الجيرى.

## Abstract:

The present study introduce evaluation of salt crystallization inhibitors used for inhabitation of sodium chloride salt, that consider one of the most well-known and spread salts in archaeological and modern buildings, to evaluate the efficiency of inhibitors in inhabitation of sodium chloride salt a model of the experiment that were already known has been used where inhibitor were mixed with saturated salt solution of sodium chloride in crystallization dishes and stone columns were put in the middle of crystallization dishes and paraffin wax were poured on, dishes were left in laboratory with good ventilation at 55% ± 5 RH and 25 °C ± 2. after that the evaluation process started through the results obtained from visual examination, photography, daily reports, calculating Wight loss of samples, examination by scanning electron microscope, it showed that sodium chloride salts concentrated on lower area of stone column for control sample and it became more thick as a result of accumulation of salt layers, evaporation rate of treated sample with salt solution of sodium chloride in the presence of citric acid 0.01M,0.05M was higher than of evaporation rate of treated samples with other inhibitors, pictures of scanning electron

microscope for sodium chloride salt in the presence of inhibitors showed that poly acrylic 0.05M had ability to change crystal habit from cube (ideal) to octahedron and tetrahexhedron, but other inhibitors didn't had ability to change crystal habit, where it caused deformation of sodium chloride crystals only, so it showed that poly acrylic inhibitors is best inhibitors in inhabitation of sodium chloride salt.

**Keywords**: crystallization inhibitors – sodium chloride – evaporation rate – electron microscope – limestone.

**المقدمة**

إن الضغوط الناتجة عن تبلور الأملاح القابلة للذوبان داخل مواد البناء المسامية تؤدى إلى تلف كبير لتراثنا المعماري (Rodriguez- Navarro and Doehne 1999)، يعد كلوريد الصوديوم واحداً من أكثر الأملاح شيوعاً وانتشاراً حيث وجد بالصخور المجواه ومواد البناء ( مثل الأحجار والخرسانة) في العديد من البيئات الحارة والباردة والرطبة (Evans, 1970)، إن عملية التبلور الملحي يمكن أن تحدث إما على سطح المادة المسامية (efflorescence) أو داخل المادة المسامية (sub efflorescence) (Cassar 2008)، ويحدث تلف المادة المسامية بصوره رئيسية نتيجة نمو البللورات الملحية داخل النسيج المسامى، نمو تلك البللورات الملحية يولد الضغوط على جدران المسام والتي تفوق قوة شد المواد مسببةً التلف (Scherer, 1999)، 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 الأضافات Additives العضوية وغير العضوية لبعض الأيونات والجزيئات تغير من خصائص سطح البللورة مما يؤدى إلى تغير فى التنوية والنمو وبالتالى تغير فى شكل البللورات بالإضافه إلى طريقة تجمعها وسلوك انتشارها (Bracciale et al. 2015)، إن ترسيب الأملاح شحيحة الذوبان في العمليات الصناعية يسبب تكون القشور المعدنية، تلك القشور تسد أو تغلق الأنابيب في أنظمة استخلاص الزيوت والغاز، (e.g. Zhang et al. 2001) والمنهج الشائع الأستخدام لمنع تلك القشور في العمليات الصناعية يتم بإضافة مركبات عضوية وغير عضوية خاصه فى حوض عمليات التصنيع، ولمنع أو تخفيف التلف الملحي تم معالجة المبانى الحالية بتلك الإضافات المستنبطة من العمليات الصناعية (Rodriguez-Navarro,C. Liane, G 2013)، أمثله لمثبطات التبلور الملحي ومعدلات الهيئة habite modifier الشائعة وذات إستخدامات تكنولوجية وصناعية ممتده هى عائلات البولي فوسفات والفوسفات، الكربوكسيلات، ومشتقات حمض البولى اكريلك ، والبنزوترای زولات . (Rodriguez-Navarro,C. et.al 2002) ، إن استخدام أيونات الفيروسيانيد ferrocyanide ions كطريقه وقائيه للتلف من ملح كلوريد الصوديوم قد أُقترح في الماضى، تلك الماده تشجع على تكون التزهرات الملحية بدلاً من تكونها داخل مسام الحجر، تتفاعل هذه المثبطات إما بمنع أو تأخير بداية التنوية (تأخير التبلور) أو بتغيير ميكانيكية النمو البللورى بالإدمصاص على أسطح بللورية محددة، تقلل أو تخفف مثبطات التبلور من التلف لأنها تعزز انتقال الأملاح إلى السطح وبذلك لا تسبب الأملاح المتبلوره التلف (Gupta, 2014) إن تطبيق مثبطات التبلور فى مجال الصيانة المعماريه غير واضح بشكل كامل ويحتاج للمزيد من الدراسات، ويهدف البحث إلى تقييم دور مثبطات التبللور الملحى فى تثبيط ملح كلوريد الصوديوم أحد أشهر أنواع الأملاح التى تهدد الأثار المصرية.

## أولاً: الطرق والمواد

### 1- المواد

#### (أ) الأحجار

تم جمع كتل من الحجر الجيرى من المحاجر المصرية، وقطعت الى عينات فى صورة أعمدة بأبعاد 3×3×25 سم (Rodriguez-Navarro and Doehne (1999) لتستخدم فى إجراء التجربة الرئيسية وتم تجهيز عينات حجرية فى صورة مكعبات بأبعاد 5×5×5 سم لقياس الخواص الفيزيائية.

#### (ب) الأملاح

تم شراء ملح كلوريد الصوديوم من شركة الجمهورية للكيماويات، وتم تحضيره بالنسبة المشبعة.

#### (ج) مثبطات التبلور

وقع الاختيار على مثبطات التبلور التالية :
مثبط (amino trimethelyne phosphonic acid) واختصاره ATMP وهو أحد مواد مجموعة البولي فوسفونات poly phoshonate من شركة Sigma Aldrich
مثبط ( Poly acrylic acid sodium salt) واختصاره PA وهو أحد مواد مجموعة البولي أكريلك poly acrylates من شركة Sigma aldrich
مثبط ( Citric acid) واختصاره CA حمض الستريك وهو أحد مواد مجموعة الكربوكسيلات Caroboxylates من شركة الجمهورية، وتم استخدام هذه المثبطات بتركيزات 0.01M , 0.05M ، وكل بيانات هذه المواد موضحه بالجدول رقم (1)

جدول رقم (1) يوضح المواد المستخدمة في الدراسة التجريبية

| Salt / Inhibitor | Abb. | Group | Chemical Formula | Cas Number | M.W | Concentration |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sodium Chloride | S.C | Chlorides | NaCl | 7647-14-5 | 22.98 | saturated solution |
| Poly Acrylic | PA | poly acrylates | $(C_3H_4O_2)_n$ | 9003-04-7 | 2100 | 0.01 M – 0.05 M |
| Amino Trimethylene Phosphonic Acid | ATMP | poly phosphonates | $C_3H_{12}NO_9P_3$ | 6419-19-8 | 299 | 0.01 M – 0.05 M |
| Citric Acid | CA | Citrates | $C_6H_6O_6$ | 77-29-9 | 192.2 | 0.01 M – 0.05 M |

### 2الطـرق

#### (أ) التصوير الفوتوغرافي والتقارير اليومية

ويهدف التصوير اليومي إلى توثيق حالة العينة الحجرية أو النظام والتغيرات التي طرأت عليها مثل مستوى انتقال المحلول الملحي وظهور الأملاح على السطح والتلف الحادث للعينة مثل التقشر وفقد الأجزاء بجانب ذلك يتم كتابة تقرير يومي عن حالة كل عينة على حدة وتوثيق كل التغيرات كتابياً اعتماداً على الملاحظة البصرية والفحص البصرى.

**(ب)حساب الفقد في الوزن**

كما ذكر في منهجية التجريبي توزن العينة منذ اليوم الأول ويصبح اسم العينة (النظام) كما ذكر ويستمر وزن النظام حتى نهاية التجربة حيث كان النظام يوزن كل 2- 4 أيام ويوثق الوزن ومن خلال معادلة حسابية يتم حساب الفقد في الوزن لكل عينة وحساب الفقد في الوزن مؤشر جيد معدل البخر evaporation rate للنظام.

**(ج)الفحص بالميكروسكوب الماسح**

يهدف الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح إلى تحديد الهيئة البللورية Crystal habite لملح كلوريد الصوديوم قبل تطبيق المثبطات وبعد تطبيق المثبطات، وذلك لأن تغيير الهيئة البللورية هدف أساسي من أهداف مثبطات التبلور الملحي، المثبطات التي يكون لها القدرة على تغيير الهيئة البللورية أو الطور البلوري هي الأكفأ.

**منهجية التجريبي**

- تم استخدام أطباق سعتها حوالى 800 ملى لتر (بأبعاد حوالى 9سم ارتفاع × 14 سم قطر) وتسمى بأطباق تبلور Crystallization dishes ثم وضعت على ميزان وهى فارغة ووزنت وتم إضافة الماء ثم الملح بالنسبة المشبعة ثم تم إضافة مثبطات التبلور بتلك الأطباق ( فيما عدا عينات Control لم يتم إضافة مثبطات تبلور لها ) ثم تم وضع أعمدة الحجر الجيري في منتصف الطبق الزجاجي وبشكل عمودي وبعدها تم وضع شمع البرافين المصهور وتم الوزن بشكل متسلسل لتلك المكونات .
- تم إضافة كمية من الماء لتكون400 جرام من المحلول الملحي لكل طبق من أطباق التبلور.
- الأعمدة الحجرية ذات الابعاد 3×3×25 سم تم تثبيتها بشكل عمودي في منتصف الطبق الزجاجي الممتلئ بالمحلول الملحي المشبع، ثم تم صب شمع البرافين المصهور فوق المحلول بهدف تثبيت الأعمدة الحجرية خشية انزلاقها وغلق سطح المحلول الملحي وليكون فقد المياه من خلال الأعمدة الحجرية فقط، بعد صب الشمع مباشرةً تم أخذ الوزن المبدئي أو الوزن عند البداية Starting weight للتجربة لكل طبق.
- بعد أن اكتملت أجزاء كل تجربة (الطبق الزجاجي – المحلول الملحي – المثبط – العمود الحجري – شمع البرافين) وضعت على منضدة فى معمل ذو تهوية جيدة بحيث تكون الرطوبة النسبية حوالى 55% $\pm$ 5 ودرجة الحرارة 25 $\pm$ 2 درجه سيليزيه، يصعد المحلول من خلال أعمدة الحجر الجيري ويتبخر من خلال السطح وتسمى العينة الواحدة بعد اكتمال كل مكوناتها سابقة الذكر بالنظام System [1].
- تم وزن النظام على فترات متباعدة من 2 الى 4 يوم لتحديد معدل انتقال المحاليل الملحية خلال الأعمدة وتم رصد النقص في مستوى المحلول بصرياً وتقديره وتسجيله، اعتمادا على تصميم التجربة، وظروف الغرفة، ومدة التعريض تكونت أشكال مختلفة من الملح وحدث تلف بالحجر.
- تم تسجيل التجربة لمدة تصل إلى حوالى 8 أسابيع، تلك الأنظمة يتم تصويرها لتعطى معلومات عن تلف الحجر وظهور وانتشار الأملاح المتزهرة.
- فى نهاية التجربة تصبح أطباق التبلور جافة نتيجة تبخر المحلول الملحي من بدن الأعمدة الحجرية أو يتبقى كمية من المحلول الملحي مع المثبط بطبق التبلور لأن الأعمدة الحجرية أصبحت مسدودة ، تم إزالة الأعمدة وإزالة الأملاح المتكونة عليها، ويوضح جدول رقم (2) اختصارات الملح مع المثبطات.

[1] ) عندما تكتمل كل أجزاء التجربة وتحضر ( أطباق التبللور – المحلول الملحى – المثبط – العمود الحجرى - شمع البرافين) يطلق عليها اسم النظام System

**ملاحظات أثناء إجراء التجربة في اليوم الأول**

لوحظ أثناء صب شمع البرافين بأطبق التبللور، أن مثبطات التبلور أثرت على تجمد شمع البرافين وخاصة مادة البولى اكريلك Poly acrylic فعند تحضير المادة لوحظ أنها لا تذوب في الماء بسهولة وهى بيضاء اللون وعند وضعها فى المحلول الملحي لكلوريد الصوديوم قامت بعمل تجمعات بيضاء، وأثرت المادة على درجة تجمد شمع البرافين المصهور بعد صبه حيث استغرق فترة طويلة للشك والتصلب أكثر بكثير من تلك الفترة التي استغرقها الشمع بدون إضافات أو مع المثبطات الأخرى.

جدول رقم (2) يوضح اختصارات ملح كلوريد الصوديوم مع المثبطات

| الأختصار | معناه |
|---|---|
| S.C.co1 | عينة مرجعية تتكون من محلول ملحى مشبع من كلوريد الصوديوم بدون مثبطات |
| S.C.a1 | عينة تتكون من محلول ملحى مشبع من كلوريد الصوديوم مضاف إليه مثبط البولى أكريلك بتركيز 0.01M |
| S.C.a2 | عينة تتكون من محلول ملحى مشبع من كلوريد الصوديوم مضاف إليه مثبط البولى أكريلك بتركيز 0.05M |
| S.C.b1 | عينة تتكون من محلول ملحى مشبع من كلوريد الصوديوم مضاف إليه مثبط ATMP بتركيز 0.01M |
| S.C.b2 | عينة تتكون من محلول ملحى مشبع من كلوريد الصوديوم مضاف إليه مثبط ATMP بتركيز 0.05M |
| S.C.c1 | عينة تتكون من محلول ملحى مشبع من كلوريد الصوديوم مضاف إليه مثبط حمض الستريك بتركيز 0.01M |
| S.C.c2 | عينة تتكون من ملحلول ملحى مشبع من كلوريد الصوديوم مضاف إليه مثبط حمض الستريك بتركيز 0.05M |

## مناقشة النتائج

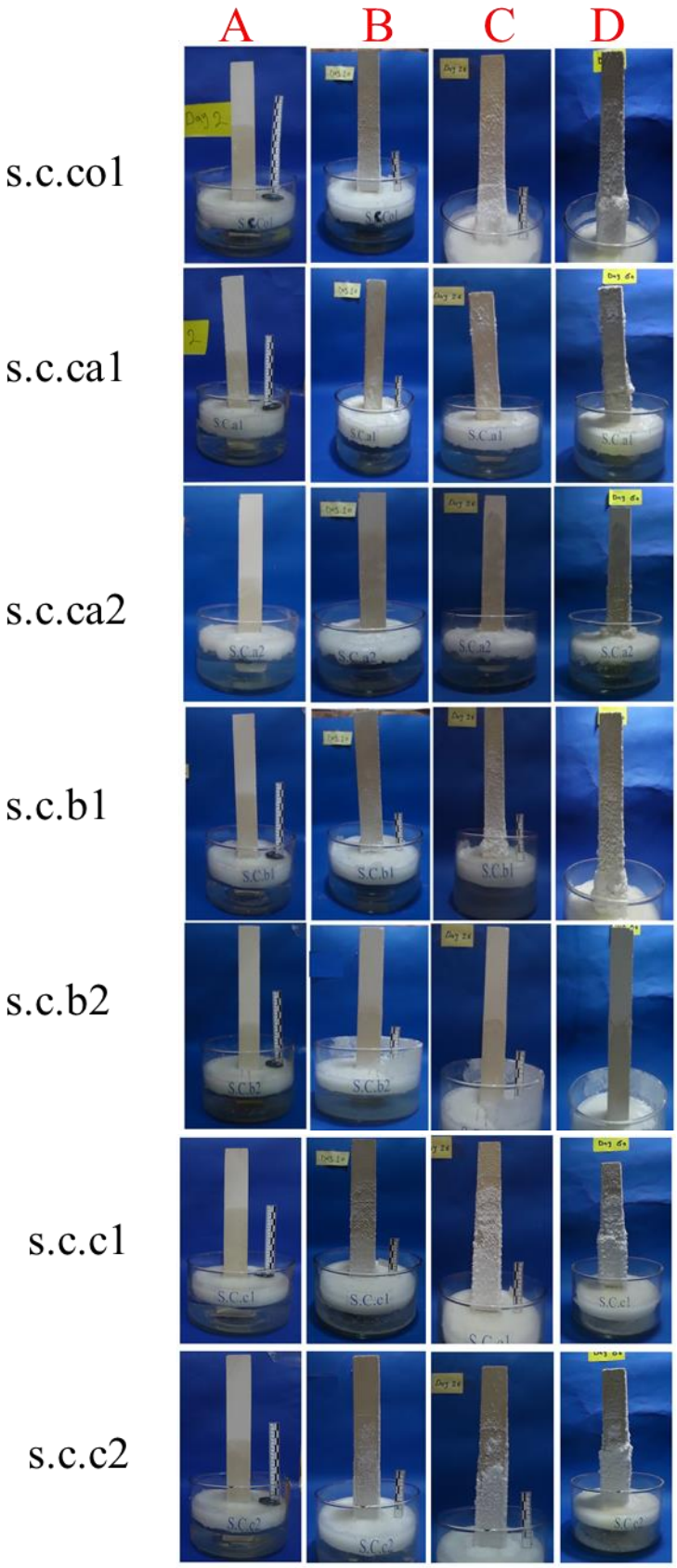
### التصوير الفوتوغرافي والتقارير اليومية

يهدف التصوير اليومي إلى توثيق حالة العينة الحجرية أو النظام والتغيرات التي طرأت عليها مثل مستوى انتقال المحلول الملحي وظهور الأملاح على السطح والتلف الحادث للعينة مثل التقشر وفقد الأجزاء بجانب ذلك يتم كتابة تقرير يومي عن حالة كل عينة على حدة وتوثيق كل التغيرات كتابياً اعتماداً على الملاحظة البصرية والفحص العيني.

### التقارير اليومية

تم إعداد تقارير يومية للعينات الحجرية المعالجة بملح كلوريد الصوديوم في وجود المثبطات المختلفة أو عدم وجودها بالنسبة للعينات المرجعية Control sample تبين وصول المحلول الملحي إلى أعلى مستوى حوالى 12 سم من بدن العمود الحجري وتم ملاحظة بللورات ملحية تتركز بشكل مكثف في المنطقة السفلية من العمود الحجري تصل حتى 3سم ارتفاعا وتتناقص تدريجياً في الاتجاه إلى أعلى، وعلى مدار ستين يوماً ازدادت الأملاح بصورة كبيرة في المنطقة السفلية من العمود الجيري وأصبح شكل العمود الجيري يشبه المخروط ( يتسع من أسفل بسبب تراكم الملح ويضيق من أعلى)، كما تم ملاحظة طبقة ملحية هشة للعينة المعالجة بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط PA 0.01M، ازدادت تلك الطبقة بمرور الأيام وتم ملاحظة أشكال مختلفة من الملح وفى النهاية أصبحت تلك الطبقة ثابته وربما يكون العمود الجيري قد انسد لملاحظة كمية متبقية من المحلول الملحي بالمثبط بالطبق الزجاجي، العينة

المعالجة بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط PA 0.05 M كونت بللورات ملحيه دقيقه على سطح الحجر منذ الأيام الأولى للتجربة ثم لوحظ بعد ذلك وجود تكتل ملحى يشبه المنحنى ازداد هو والبلورات الملحية الدقيقة بمرور الأيام وفى النهاية أصبحت تلك الأشكال والطبقات الملحية ثابتة ولوحظ تبقى كميه من المحلول الملحي بالمثبط بالطبق الزجاجي وعدم تبخرها لذلك يرجح أن العمود الجيري قد انسد، كما تم ملاحظة طبقه ملحية دقيقة في العمود الجيري المعالج بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط ATMP 0.01 M منذ الأيام الأولى للتجربة بعد ذلك ازدادت تلك الطبقة وانتفشت بمرور الأيام وفى النهاية لوحظ وجود كمية من المحلول الملحي بالمثبط بالطبق الزجاجي لذلك يرجح أن العمود الجيري قد انسد، أما عينة العمود الجيري المعالج بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط ATMP 0.05 M فلوحظ وجود طبقة ملحية تتكون من بللورات دقيقة تشبه البودرة البيضاء وظلت حالة العمود الجيري جيدة ومستقرة للعديد من الأيام تقريباً حتى اليوم 26 من التجربة وفجأة بدأت تظهر مجموعه من الشروخ الدقيقة في العمود الجيري ازداد حجمها بمرور الأيام وفى النهاية لوحظ تبقى كميه من المحلول الملحي بالمثبط بالطبق الزجاجي، وبخصوص العينة المعالجة بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط CA 0.01M لوحظ تكون طبقه ملحيه تكثفت في المنطقة السفلى من بدن العمود الجيري وازدادت تلك الطبقة بمرور أيام التجربة من أسفل إلى أعلى بشكل تدريجي يتكثف في الأسفل ويقل باتجاه أعلى العمود، وفى النهاية لوحظ كثافة تلك الطبقة الملحية وأصبح حجم العمود كبيراً في الجزء الأسفل ولوحظ جفاف المحلول الملحي بالمثبط في الطبق الزجاجي، أما العينة المعالجة بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط CA 0.05 M فلوحظ وجود طبقة ملحية ببدن العمود الجيري تتركز في المنطقة السفلى من بدن العمود الجيري ازدادت تلك الطبقة بمرور أيام التجربة واستمرت في التركز في المنطقة السفلية من العمود الجيري ويقل تركزيها بالتدريج لأعلى العمود الجيري وفى النهاية لوحظ جفاف المحلول الملحي بالمثبط في الطبق الزجاجي.

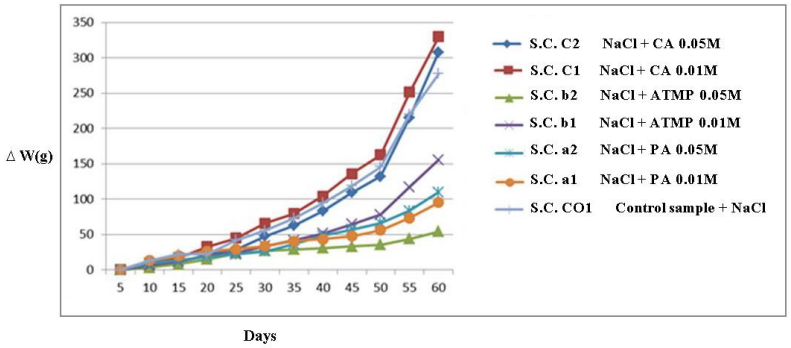



صورة (1) تمثل التغيرات بمرور الأيام، الصور بالعمود (A) تمثل النظام في اليوم 2 والصور بالعمود (b) للنظام في اليوم 10 والصور بالعمود (C) تمثل النظام في اليوم 26 والصور في العمود (D) تمثل النظام في اليوم 60

**دور مثبطات التبلور في التأثير على معدل بخر ملح كلوريد الصوديوم**

النظام وزن منذ اليوم الأول واستمر وزن النظام حتى نهاية التجربة حيث كان النظام يوزن كل 2- 4 يوم ويوثق الوزن ومن خلال معادلة حسابية يتم حساب الفقد في الوزن لكل نظام وحساب الفقد في الوزن مؤشر جيد على معدل البخر evaporation rate للنظام.

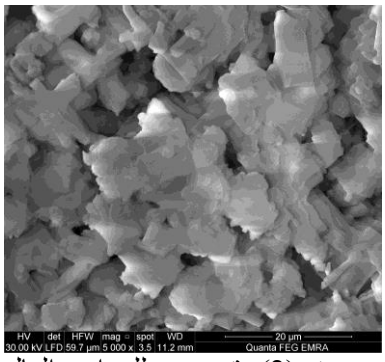
أظهرت البيانات التي تم الحصول عليها من خلال حساب الفقد في الوزن معدل البخر الجيد للعينات المعالجة بمثبط حمض الستريك CA بتركيزية 0.01 M، 0.05 M مقارنةً بعينات التحكم والعينات المعالجة بالمثبطات الأخرى بينما جاءت عينات مثبط ATMP بتركيز 0.05 M الأسوء في معدل البخر كما يتضح من الشكل رقم (1).



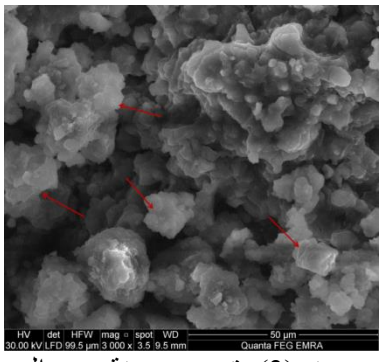

شكل رقم (1) يوضح الفقد في الوزن للعينات الحجرية غير المعالجة والمعالجة بالمثبطات خلال 60 يوماً

**الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح**

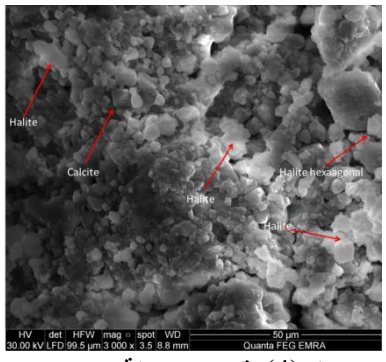
يهدف الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح إلى تحديد الهيئة البللورية Crystal habite لملح الهاليت قبل تطبيق المثبطات وبعد تطبيق المثبطات، وذلك لأن تغيير الهيئة البللورية هدف أساسي من أهداف مثبطات التبلور الملحي، المثبطات التي يكون لها القدرة على تغيير الهيئة البللورية أو الطور البلوري هي الأكفأ.



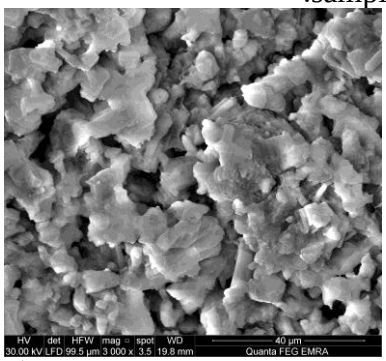
صورة (2) توضح بللورات الهاليت مشوهة في هيئة subhedral crystal ربما لأن العينة مأخوذة من اللب الداخلي للحجر ولا مجال للبلورات الملحية للنمو بحريه وتكوين euhedral crystal على العينة المرجعية control sample.



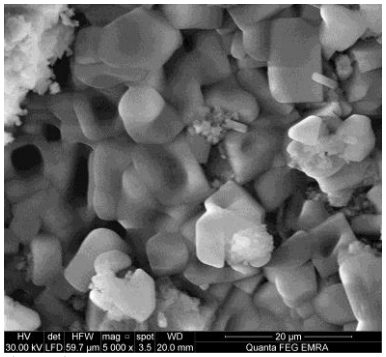
صورة (3) توضح عينة من الحجر الجيري معالج بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط بولي أكريلك بتركيز 0.01 M ويتضح تأثير الملح فى تكتل البلورات الملحية وتشويه الحواف وتكوين disorted cluster.



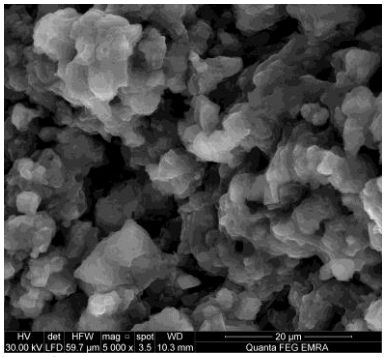

صورة (4) توضح عينة حجر جيري معالج بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط البولي أكريلك بتركيز 0.05 M ويتضح أن البلورات الملحية متفرقة بشكل أكبر مقارنة بمثبط البولي أكريلك بتركيز 0.01 M مع احتمالية ظهور الهاليت السداسي كما في أعلى يمين الصورة.



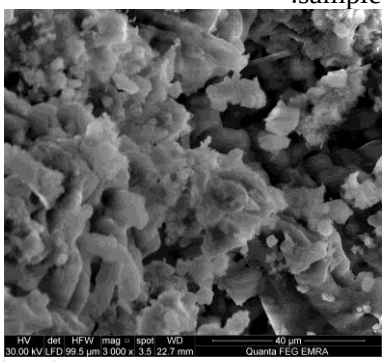
صورة (5) توضح عينة حجر جيري معالج بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط ATMP بتركيز 0.01 M ويتضح عدم تأثير المثبط على شكل البلورات أو هيئتها بالمقارنة بعينة الملح مع الحجر Control sample.



صورة (6) عينة حجر جيرى معالج بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط ATMP بتركيز 0.05 M ويتضح الشكل المكعب للهاليت وعدم تأثر الملح بمثبط ATMP رغم زيادة تركيزه.



صورة (7) عينة حجر جيرى معالج بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط حمض الستريك بتركيز 0.01 M ويتضح تشوه بللورات الهاليت مقارنةً بعينة الحجر الجيري مع ملح الهاليت بدون مثبط.



صورة (8) عينة حجر جيري معالج بملح كلوريد الصوديوم في وجود مثبط حمض الستريك بتركيز 0.05 M ويتضح التشوه الكبير لبللورات الكالسيت ربما يرجع ذلك للتأكل الحمضي بسبب زيادة تركيز الحمض.

**نتائج الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح**

طبقاً للصور السابقة لم يكن لأي من المثبطات القدرة على تغيير الهيئة البللورية باستثناء مثبط Pa 0.05 M ولكن المثبطات الأخرى قامت بتشويه البللورات الملحية لملح كلوريد الصوديوم دون تغيير الهيئة البللورية وكل مثبط قام بعملية التشويه بصورة مختلفة عن الأخر فمثبط CA 0.05M أحدث تشوهات كبيرة في الشكل الخارجي لمعدن الهاليت في حين أن مثبط ATMP 0.01 M أحدث تشوهات بسيطة بينما المثبط بتركيز ATMP 0.05M ساهم فى ظهور البلورة المثالية للهاليت كما توضح الصور من (2) إلى (8).

**الخلاصة**

أملاح كلوريد الصوديوم تركزت في المنطقة السفلية من العمود الجيري وذلك بالنسبة للعينة المرجعية Control (التى لم يتم معالجتها بمثبط) وأصبح العمود الجيري أكثر سمكاً في تلك المنطقة نتيجة تراكم طبقات الأملاح، معدل البخر للعينات المعالجة بالمحلول الملحي لكلوريد الصوديوم في وجود مثبط حمض الستريك بتركيزيه M 0.01 و M 0.05 أكبر من المثبطات الأخرى ومعدل بخر عينة Control أفضل من باقي المثبطات وجاءت مادة ATMP M 0.05 و مثبط البولي أكريلك M 0.01 وM 0.05 أسوء العينات في معدل البخر، كل الأعمدة الحجرية المعالجة بالمثبطات مع المحلول الملحي لكلوريد الصوديوم سُدّت أو أُغلقت لأنها لم تملك القدرة على نقل المحاليل الملحية بالحجر ماعدا مثبطات السيترات فإنها لديها قدره جيدة على انتقال المحاليل الملحية ونشر الأملاح على العمود الجيري، أظهرت صور الميكروسكوب الإلكتروني الماسح لملح كلوريد الصوديوم فى وجود المثبطات أن مثبط البولي أكريلك بتركيز M 0.05 له القدرة على تغيير الشكل البللوري من الشكل المكعب (المثالي) إلى الرباعي والثماني، ولكن باقي المثبطات ليس لديها القدرة على تغيير الشكل حيث أحدثت تشوه بللورات ملح كلوريد الصوديوم فقط دون تغيير الهيئة البللورية لذلك فإن مثبط البولي أكريلك هو أفضل المثبطات ولكن يراعى تقليل التركيز عن التركيز الحالي لتجنب انسداد الأعمدة وللحصول على معدل بخر أفضل للمثبط.

**المراجـــع**

[1] 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*.

[2] 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.

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

[4] Gupta, S., H. P. Huinink, L. Pel, and K. Kopinga. 2014. How ferrocyanide influences NaCl crystallization under different humidity conditions. Crystal Growth & Design 14:1591–99. doi:10.1021/cg4015459.

[5] 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

[6] 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

[7] 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

[8] Scherer, G. W. Crystallization in pores. (1999) *Cem. Concr. Res.* 29, 1347–58.

[9] Zhang Y, Shaw S, Farquhar R, Dawe R (2001) The kinetics of carbonate scaling application for the prediction of downhole carbonate scaling. Journal of Petroleum Science and Engineering 29: 85-95