

استخدام المترابك النانوي Ba(OH)₂ / SILRES® BS OH 100 لتحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للرخام الأثري

استخدام المترابك النانوي Ba(OH)₂ / SILRES® BS OH 100 لتحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للرخام الأثري

Using Ba(OH)₂ / SILRES® BS OH 100 nanocomposite to improve physical and mechanical properties of the archaeological marble

محمود عبد الحافظ^{1*}، شيماء السيد الشافعي²، سحر رمضان محمد³

- 1- أستاذ مساعد بقسم الترميم – كلية الآثار – جامعة القاهرة
- 2- أستاذ مساعد بقسم الكيمياء الفيزيائية بالمركز القومي للبحوث بالدقي – الجيزة
- 3- أخصائي ترميم الآثار بوزارة السياحة والآثار

mahmoud_adam@cu.edu.eg

المخلص:

استُخدمت الأحجار على مر العصور في مجالات العمارة والفنون؛ وذلك لصلابتها وقدرتها على التحمل. ويُعد الرخام من أهم الأحجار التي شاع استخدامها في التشييد والبناء؛ وبالرغم من صلابته وقدرته على التحمل، فإنه بمرور الوقت والتعرض لعوامل التلف المختلفة؛ خاصة في البيئات المفتوحة، فإن خواص الرخام الفيزيوكيميائية والميكانيكية تتأثر تأثراً شديداً بفعل هذه العوامل؛ الأمر الذي يتطلب معه التدخل لعلاج وصيانة الآثار الرخامية التي تعرضت للتلف، والتي تمثل قيمة حضارية وتراثية كبيرة. وتهدف هذه الورقة البحثية إلى دراسة إحدى مواد التقوية؛ وهي مادة هيدروكسيد الباريوم Ba(OH)₂ في حجمها النانوي، واستخدامها في شكل مترابك نانوي مع مادة SILRES® BS OH 100 في تقوية الآثار الحجرية الرخامية، ومقارنة نتائج المترابك النانوي بنتائج البوليمر المشار إليه في حالته الفردية؛ للوصول إلى أفضل النتائج من حيث كفاءة التقوية. استُخدم الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) في فحص ودراسة توزيع حبيبات المادة النانوية في البوليمر، والتأكد من كون المادة في الحجم النانوي. وبعد تمام التقوية، تم إجراء تقادم اصطناعي بمصادر الحرارة والمحاليل الملحية لعدة دورات متتالية، لدراسة ثبات مادة التقوية، وعدم تراجع الخواص الفيزيائية والميكانيكية للأحجار المعالجة. هذا، وقد تم تقييم نتائج الدراسة لكل من العينات المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي من خلال مجموعة من الفحوص والتحليل أهمها الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)، إلى جانب دراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية، وقياس درجة التغيير اللوني، وقياس زاوية اتصال الماء. وقد تبين من خلال الفحوص والاختبارات نجاح المادة النانوية في تحسين خواص البوليمر؛ حيث أظهر المترابك النانوي Ba(OH)₂ / SILRES® BS OH 100 تقوفاً واضحاً في تحسين خواص الحجر مقارنة بالبوليمر في صورته الفردية.

الكلمات الدالة: الآثار الرخامية، التقوية، التقادم الاصطناعي، المترابك النانوي، الخواص الفيزيائية والميكانيكية، الميكروسكوب الإلكتروني الماسح.

Abstract:

Stones have been used throughout the ages in the field of architecture and arts for their hardness and endurance. Marble is one of the most important stones commonly used in construction and building. Despite the hardness and endurance of marble, over time and exposure to various

damage factors, especially in open environments, the physicochemical and mechanical properties of marble are affected by these factors, which requires intervention to treat and maintain these monuments for their important cultural and heritage value. Therefore, this research paper aims to study one of the modern consolidation materials, which is barium hydroxide Ba(OH)₂ in nano-size, composite with SILRES BS[®] OH 100 and to compare the results of the nanocomposite with the results of the polymer referred to in its individual state ; To reach the best results in terms of consolidation efficiency. The results of the study were evaluated for each of the samples treated before and after aging by a set of examinations and tests, the most important of which are: Scanning electron microscope (SEM), transmission electronic microscope (TEM), study of physical and mechanical properties, measurement of color change, and measurement of water contact angle. Through tests and examinations, it was shown that the nanomaterial succeeded in improving the properties of the polymer, where the nanocomposite Ba(OH)₂/ SILRES BS[®] OH 100 showed superiority in improving the properties of the stone over the polymer in its individual form.

Keywords: Marble monuments, Consolidation, Artificial aging, Nanocomposite, Physical and Mechanical properties, Scanning electron microscope.

1- المقدمة :

عُرفت منطقة (المطرية وعين شمس) قديماً باسم مدينة أون؛ ويعني هذا الاسم (بيت الشمس)، وكانت مركزاً لعبادة المعبود رع إله الشمس الذي خُصص له معبد كبير لعبادته في المدينة ولم يبقَ منه الكثير. وقد ذكرت أون في التوراة بهذا الاسم، وعرفت المدينة قديماً كمركز لمذهب التاسوع، وكانت مقصدًا للحجاج، وتُقارَن بمنف والأشمونيين في الأهمية الدينية¹. ويُعد متحف المسلة المفتوح بالمطرية واحدًا من المتاحف التي تضم العديد من القطع الأثرية القيمة التي استُخرجت من أعمال الحفائر بالمدينة، وهو يضم القطعة الحجرية الرخامية الأثرية موضوع البحث، ولم لا؛ والأحجار من أهم المواد التي استُخدمت على مر العصور، وفي جميع المجتمعات؛ حيث تُعدّ الآثار الحجرية أهم جزء في التراث الثقافي العالمي².

والرخام من الأحجار المتحولة التي تتشكل من إعادة تبلور الحجر الجيري تحت درجات حرارة وضغط عالية، ويعدُّ الكالسيوم المكوّن الرئيسي للرخام³. هناك العديد من محاجر الرخام في جميع أنحاء مصر؛ حيث يوجد حوالي 300 محجرًا للرخام والحجر الجيري الرخامي في جنوب الجلالة، كما يوجد 50 محجرًا في شمال الجلالة، وهناك 50 محجرًا أخرى للرخام والجرانيت في سيناء⁴. نظرًا لأهمية الرخام في التراث الثقافي العالمي؛ فقد أُجريت

¹ خليفة (يوسف)، آثار أبونو (هليوبلس) منذ الأسرة الحادية والعشرين حتى الأسرة الثلاثين دراسة أثرية، رسالة دكتوراه، قسم الآثار المصرية، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2006، ص 12.

²Sariisik. A, Sariisik. G, “Environmental interaction properties of marble used in the restoration of historical monuments (Dalyan- Kaunos)”, EKOLOJI 20, 2011, p 12,13.

³Abd El Tawab. N, “Degradation and conservation of marble in the Greek Roman hadrianic baths in leptis magna, Libya”, International Journal of Conservation Science, Vol 3, Issue 3,2012, p164.

⁴ Gaber. M, Gouda. M, Ibrahim. G, “Study of physical and mechanical properties for some of eastern desert dimension marble and granite utilized in building decoration”, Ain Shams Engineering journal 10, 2019, p 907.

استخدام المترابك النانوي Ba(OH)₂ / SILRES® BS OH 100 لتحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للرخام الأثري

العديد من الأبحاث في العقود الأخيرة لدراسة أهم مظاهر تلف الرخام، ومن هذه المظاهر عدم تماسك نسيج الحجر والانحناء وتناقص الخواص الميكانيكية، وهذه المظاهر أكثر مظاهر التلف شيوعاً في الرخام القديم⁵. وتحدث هذه المظاهر بسبب العوامل البيئية؛ بما في ذلك درجة الحرارة، والماء بأشكاله المختلفة سواء الرطوبة أو الأمطار، بالإضافة إلى الأملاح القابلة للذوبان، وملوثات الهواء الجوي، والعوامل البيولوجية التي تعد من أهم العوامل التي تسبب تلف الرخام الأثري^{6,7,8}.

ومن المعروف أن هذه العوامل لا تعمل بشكل منفرد، ولكنها تعمل معاً لإحداث التلف للآثار الحجرية الرخامية؛ فمثلاً عندما تتفاعل الملوثات الجوية مع مياه الأمطار يتكون المطر الحمضي، الذي يلعب دوراً كبيراً في تلف وانحلال الأحجار الرخامية⁹، الأمر الذي يتطلب التدخل بأعمال التقوية واستعادة الخواص الفيزيائية والميكانيكية للرخام الأثري، ومن المواد التي تستخدم في هذا الغرض؛ البوليمرات، التي استخدمت كمواد تقوية للأحجار منذ عقود عديدة¹⁰. وفي مجال تقوية الأحجار الأثرية ظهرت العديد من الأبحاث لدراسة وتطبيق البوليمرات السليكونية على الأحجار¹¹. يتم تطبيق هذه المواد في أشكال أحادية، وتحدث عملية البلمرة داخل نسيج الحجر فتتكون السيليكا عن طريق التحلل المائي¹² ولكن لوحظت بعض العيوب التي تظهر بعد التقوية بهذه المواد؛ مثل التشقق، والهشاشة، وفقدان مرونة السطح^{13,14}. لذلك ظهرت في العقود الأخيرة العديد من الدراسات والتقنيات للتوصل إلى مواد حديثة لتقوية الأحجار الأثرية، وذلك بسبب عدم كفاءة المواد التقليدية التي استخدمت لعقود في الحفاظ على الآثار^{15,16}. وقد

⁵ Marini. P, Bellopede. R, “The influence of the climatic factors on the decay of marbles : an experimental study”, American Journal of Environmental Science 3,2007, p143.

⁶ Barnoos. V, Oudbash.i O, Shekofteh. A, “The deterioration process of limestone in the Anahita temple of Kangavar (west Iran)”, Heritage Science, 2020, p1

⁷ Kamenetskaya.O, Dmitrii. Y, Zelenskaya. M, Knauf. I, Timasheva. M, “Decaying of the marble and limestone monuments in the urban environment Case studies from Saint Petersburg ,Russia”,Article in Studia Universities Babeş – Bolyai Geologia, 2009, p17.

⁸ Siegesmund. S, Weiss. T, Vollbrecht. A, “Natural stone , weathering phenomena, conservation strategies and case studies : introduction”, ©The Geological Society of London, 2002, p2,3.

⁹ عبد الحافظ (محمود)، الصباغ (باسل)، أحمد (نوران)، تقييم فعالية المواد التقليدية والمترابكات النانوية في تقوية الأحجار الرخامية الأثرية في البيئات المفتوحة، مجلة كلية الآثار – العدد الخامس والعشرون، 2022، ص 465.

¹⁰ Favaro. M, Mendichi. R, “Evaluation of polymers for conservation treatment of outdoor exposed stone monuments Part 1: photo – oxidative weathering”, polymer degradation and stability,©Elsevier, 2006, p 3084.

¹¹ Ferri. L, Lottici. P, Lorenzi. A, Montener.o A, Mariani. E, “Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone – based monument protection”, Journal of Cultural Heritage12, 2011, p356.

¹² Briffa. S, Sinagra. E, Vella. D“TEOS basd consolidants for maltese globigerina limestone :effect of hydroxyl conversion treatment”,^{12th} International congress on the deterioration and conservation of stone ,Columbia university, New York, 2012,p2.

¹³ Bescher. E, Mackenzie J.D, “Sol- gel materials for art conservation”, p 5, (2018).

¹⁴ Mol. L, Gomez. M, Brassey. C, Green O,“The benefit of a tough skin :bullet holes, weathering and the preservation of heritage”, Article in Royal Society Open Science, 2017, p10.

¹⁵ Fitzner. B, Heinrichs. K, “Damage diagnosis on stone monuments – weathering forms, damage categories and damage indices”, Material engineering,p12, 2001.

حظيت تكنولوجيا النانو منذ ظهورها باهتمام كبير في مختلف المجالات، وفي مجال الآثار ظهرت العديد من الدراسات للإفادة من هذه التكنولوجيا الواعدة في الحفاظ على الآثار.¹⁷

إن زيادة مساحة السطح، وصغر الحجم، يميز الجسيمات النانوية ويمنحها القدرة على التغلغل¹⁸ بعمق في الحجر، مما يحسّن خواص الحجر، كما أن الثبات والخصائص الكيميائية وخواص طرد الماء وعدم السمية أيضًا من خواص المواد النانوية؛ لذلك فقد تم استخدام هذه المواد في تعديل خواص البوليمرات المستخدمة في تقوية الآثار¹⁹،²⁰ أيضًا قدرة هذه المواد على التوافق الفيزيوكيميائي مع مادة الحجر؛ هي أهم مميزات استعمال تلك المواد كمادة تقوية للحجر، ولهذا فقد تم استخدام المترابكات النانوية على نطاق واسع في مجال تقوية الآثار؛ حيث إن تشتت الجسيمات النانوية في البوليمر يعمل على تحسين خواصه، مما يساعد على تعزيز خصائص ومتانة الحجر.²¹

حديثًا، استُخدمت العديد من المواد النانوية غير العضوية كمادة تقوية للأحجار الكربوناتيّة مثل Calcium hydroxide Ca(OH)_2 , Magnesium Hydroxide Mg(OH)_2 , Strontium Hydroxide Sr(OH)_2 and Barium Hydroxide²²، وقد استخدم هيدروكسيد الباريوم منذ عقود طويلة في تقوية الأحجار الكربوناتيّة؛ حيث تعتمد عملية التقوية به على تكوين كربونات الباريوم بفعل عملية الكربنة، فتلتصق كربونات الباريوم بسطح بلورات كربونات الكالسيوم فتزيد من تماسك مادة الحجر، ولكن من أهم عيوب استخدام هيدروكسيد الباريوم هو انخفاض قدرة المادة على التغلغل في مادة الحجر، لذلك فإن استخدام هيدروكسيد الباريوم النانوي يزيد من قدرة الحبيبات النانوية على التغلغل داخل نسيج الحجر بسبب صغر حجم حبيبات المادة النانوية²³. وتهدف هذه الدراسة إلى تقييم فاعلية المواد النانوية في تحسين خواص البوليمر، وذلك من خلال مقارنة تطبيق المترابك النانوي Polymer nanocomposite Ba(OH)_2 والبوليمر في صورته المنفردة SILRES® BS OH 100 على عينات من أحجار الرخام.

2- مواد وطرق الدراسة:

1-2 مواد الدراسة

1-1-2 إعداد مواد التقوية

¹⁶ Aldoasri. M, Darwaish. S, Adam. M, Elmarzughi. N, Ahmed. S, “Enhancing the durability of calcareous stone monuments of ancient Egypt using CaCO_3 nanoparticles”, Article in sustainability,2017, p2.

¹⁷ Waked A.M, “Nano materials applications for conservation of cultural heritage”, WIT Transactions on the Built Environment, Voll 118, 2011, p577-588.

¹⁸ David. M, Ion. R, Grigorescu. R, Iancu. L, Andrei. E, “Nanomaterials used in conservation and restoration of cultural heritage :An up – to – date overview”, Article in Materials,2020, p1.

¹⁹ Abdel-Elhady M.M, Abdel – Hafez M.M and Abdelrahman M.F, “Nanotechnology in surface of archaeological stones”,Academia Journal of Agricultural Research,2017, p173,175.

²⁰Sabry. W, “ Application of Nanotechnology in the Polymer and Textile Fields”, University Stuttgart, Institute Fur polymerchemie,2009, P2.

²¹ Aldoasri. M, Darwaish. S, Adam. M, Elmarzughi. N, Ahmed. S, “Protecting of marble stone facades of historic building using multifunctional TiO_2 nanocoatings”, Article in Sustainability, 2017, p2.

²² Ion. R, Doncea. S, carutiu. D, “Nanotechnologies in cultural heritage –materials and instruments for diagnosis and treatment”, in Book :Novel Nanomaterials: Synthesis and Applications, Chapter 10, 2018, p180.

²³ Fernandez A, Gomez L.S, Rabanal. M.E, Fort. R., “New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials:A review” Materials De Construcción, 2017, p2,4,5 .

استخدام المترابك النانوي Ba(OH)₂ / SILRES® BS OH 100 لتحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للرخام الأثري

1-1-1-2 تحضير هيدروكسيد الباريوم النانوي Ba(OH)₂

تم تحضير جسيمات هيدروكسيد الباريوم النانوي بواسطة الترسيب الكيميائي المتزامن. وفي هذه الطريقة يتم استخدام نترات الباريوم، ويضاف هيدروكسيد الصوديوم كعامل مرسب مع التقليب المستمر باستخدام المحرك المغناطيسي، ثم يؤخذ الراسب المكوّن من هيدروكسيد الباريوم ويُراعى نقاؤه، ثم يوزن ويذاب في الماء المقطر. يتم الحصول على محلول متجانس من هيدروكسيد الباريوم النانوي بعد وصول الـ pH إلى 9، بعد ذلك يتم فصل الراسب من خليط التفاعل وغسله عدة مرات بالماء المقطر والإيثانول، ثم يجفف الراسب ويطحن طحناً جيداً للحصول على عينة في شكل مسحوق.²⁴

2-1-1-2 تحضير المترابك النانوي Ba(OH)₂/ Polymer nanocomposite

تم إذابة البولييمر SILRES® BS OH في الإيثانول بنسبة 1:5 ثم تم إضافة 0.25 جم من هيدروكسيد الباريوم النانوي بمقدار 3% من المادة الصلبة في البولييمر، ثم تم الخلط باستخدام ultrasonic sonifier under ultrasonic dose 400 watt²⁵ لإنتاج المترابك النانوي Ba(OH)₂/ Polymer nanocomposite

2-1-2 إعداد العينات الرخامية التجريبية

تم استخدام رخام كرارة ذي العروق الرمادية المجلوبة من محاجر شق الثعبان بمصر؛ وذلك لمشابهته لخصائص الرخام الأثري بموقع الدراسة بالمطرية، ثم قُطعت العينات على شكل مكعبات بأبعاد 4سم × 4سم × 4سم، وأجريت عملية تقادم اصطناعي أولي للعينات الرخامية التجريبية بهدف الوصول إلى درجة تلف مماثلة لدرجة تلف الآثار الرخامية في الموقع الأثري؛ حيث تم تعريض العينات لأربع دورات تقادم حراري، في درجة حرارة 400° لمدة ساعة في كل دورة²⁶، بعد ذلك تم تطبيق مواد التقوية على العينات التجريبية بأسلوب الإسقاء بالفرشاة لعدد ثلاث دورات، ثم تُركت العينات لمدة ثلاثة أسابيع في درجة حرارة الغرفة. تم تجفيف العينات التجريبية لمدة 24 ساعة في درجة حرارة 105° ثم تم تسجيل أوزانها، ثم تم تعريض بعض العينات المعالجة إلى دورات التقادم الاصطناعي؛ حيث تم تعريض العينات للغمر في الماء المقطر لمدة 18 ساعة، ثم تعريضها لدرجة حرارة 105° لمدة ست ساعات، ثم تُركت العينات لتبرد في درجة حرارة الغرفة لمدة 12 ساعة لعدد 10 دورات متتالية²⁷، وذلك طبقاً للمواصفة الأمريكية 2003، ASTM C179-85، ثم عرّضت العينات لعدة دورات من الغمر في محلول ملحي مشبع من ملح

²⁴ Devaman. R, Alagar. M, "Synthesis and Characterization of barium hydroxide nanoparticles, Aarjmd Asian Academic Research Journal of Multidisciplinary, Vol1, Issue 23, 2014, p 62 .

²⁵ Aldosari. M. A, Darwish. S, Abd el-Hafez. M, Elmarzugi. N, Al-Moualimi. N and Mansour. S, "Effects of adding nanosilica on performance of ethylsilicat (TEOS) as consolidation and protection materials for highly porous artistic stone", Materials science and Engineering, 2016, p.192.

²⁶ Sassoni. E, Franzoni. E, "Evaluation of hydroxyapatite effects in marble consolidation and behavior towards thermal weathering", Built Heritage ,Monitoring Conservation Management, 2013,p1289

²⁷ Khallaf. M.K, El-Midany. A, El-Mofty S.E., "Influence of acrylic coatings on the interfacial, physical and mechanical properties of stone – based monuments", Progress in Organic Coatings, 2009, p594.

كلوريد صوديوم لمدة 4 ساعات، ثم تركت العينات لتبرد في درجة حرارة الغرفة لمدة 28 ساعة، ثم عرضت العينات لدرجة حرارة 105° لمدة 16 ساعة.²⁸

2-2- طرق الدراسة:

1-2-2 الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM)

هناك حاجة إلى دراسة المواد النانوية والتحقيق في بنيتها؛ لاكتشاف خصائص المواد النانوية المكونة لها، ولتحقيق هذا الغرض، يُستخدم الميكروسكوب الإلكتروني النافذ TEM بعد أن أصبح جهازًا لا غنى عنه في مجال تقنية النانو؛ نظرًا لقدراته العالية على توفير المعلومات التركيبية والكيميائية للمواد النانوية من مقاييس الطول إلى الأبعاد الذرية، مما يوفر الفرصة لفهم خصائص المواد النانوية والتحكم بسلوكها.²⁹ وقد تم الفحص باستخدام الجهاز ذي المواصفات: (HR-TEM, JEM-1230, Japan) بالمركز القومي للبحوث.

2-2-2 الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)

تم استخدام (SEM) لفحص ودراسة التركيب البلوري للحجر، ومدى الضرر الذي لحق بها، وفحص شكل ومورفولوجيا طبقة مادة التقوية ومدى قدرتها على ربط حبيبات المادة الحجرية، ثم تقييم قدرة مواد التقوية على تماسك وحماية الحجر³⁰. وقد تم الفحص باستخدام (Scanning electron microscope/ FEI Quanta 3D (Scanning electron microscope/ FEI Quanta 3D 200i Edx/ thermofisher pathfinder) بالمتحف المصري الكبير بالجيزة.

3-2-2 قياس زاوية اتصال الماء Static Contact Angle Measurement

من المعروف أن الماء هو العامل الرئيس في معظم عملية التلف التي تلحق بالآثار الحجرية، لذا فإنه من الضروري أن تتمتع مواد التقوية بقدرة عالية على مقاومة الماء. وقد تم تقييم مقاومة العينات المعالجة قبل وبعد التقادم عن طريق قياس زاوية الاتصال بالماء، واختبارها باستخدام electron microscope equipped with special camera model T330, Generated with One Attention Version 2.7(r5433), Company name: Biolin Scientific, Finland, طبقاً للمواصفة UNI EN 15802-2010.

وُضعت العينات في المكان المخصص، ثم وُضعت قطرات ماء 3 ميكرو لتر على سطح العينات باستخدام ماصة دقيقة متدرجة. ثم تم التقاط صورة عالية الدقة بواسطة كاميرا Canon بعدسات عالية الجودة. وفي النهاية تم حساب

²⁸ Aldoasri. M, Darwaish. S, Adam. M, Elmarzugli. N, Ahmed. S "Evaluation of preventive performance of kaolin and calcium hydroxide nanocomposites in strengthening the outdoor carved limestone, Archaeological and Anthropological Science, 2018.

²⁹ Eskandari. M, Gostariani. R and asdabad M, "Transmission Electron microscopy of nanomaterials" , in book Electron Microscopy, 1st ed, 2020, p1.

³⁰ Helmi. F and Hifni .Y, "Using nanocomposites in the consolidation and protection of sand stone", International Journal of Conservation Science, 2016, p36 .

استخدام المترابك النانوي Ba(OH)₂ / SILRES® BS OH 100 لتحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للرخام الأثري

زوايا الاتصال بواسطة البرنامج الرقمي، وقد تكرر القياس خمس مرات على الأقل لكل عينة، ثم سُجِّل المتوسط لكل عينة³¹، وقد تم هذا الاختبار بكلية النانو تكنولوجي للدراسات العليا، جامعة القاهرة ، فرع الشيخ زايد.

4-2-2 قياس التغيير اللوني Colorimetric Measurement

إن الحفاظ على مظهر الأثر من أهم الأمور التي يجب مراعاتها عند اختيار ماد التقوية؛ لذلك فقد تم قياس التغييرات اللونية للعينات المعالجة قبل وبعد التقادم لقياس مدى تأثير مواد التقوية على لون الحجر. وطبقاً للإرشادات الإيطالية في مجال ترميم الآثار الحجرية يجب ألا تزيد ΔE عن 32.5³².

5-2-2 قياس الخواص الفيزيائية Physical Properties Measurement

نظرًا لأن الماء من أهم العوامل الفيزيوكيميائية التي تتسبب في تلف للآثار الحجرية؛ إذ لا يمكن أن تحدث تفاعلات كيميائية بين عوامل التلف في البيئة المحيطة دون وجوده؛ فقد تم قياس الخواص الفيزيائية للعينات الحجرية الرخامية طبقاً للمواصفة القياسية UNI 10859:2000³³ (وقد تمت الاختبارات في المركز القومي للبحوث بالجيزة).

6-2-2 قياس الخواص الميكانيكية Mechanical Properties Measurement

من أهم الخواص الميكانيكية التي يجب قياسها للعينات الحجرية الرخامية المعالجة قبل وبعد التقادم، هي مقاومة الضغط، وقد تم اختبارها طبقاً للمواصفة القياسية: ASTM C170-Standard Test Method for Compressive Strength of Dimension Stone³⁴ (وقد تمت هذه الاختبارات في مركز البحوث والبناء بالجيزة).

3- النتائج والمناقشات

1-3 الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM)

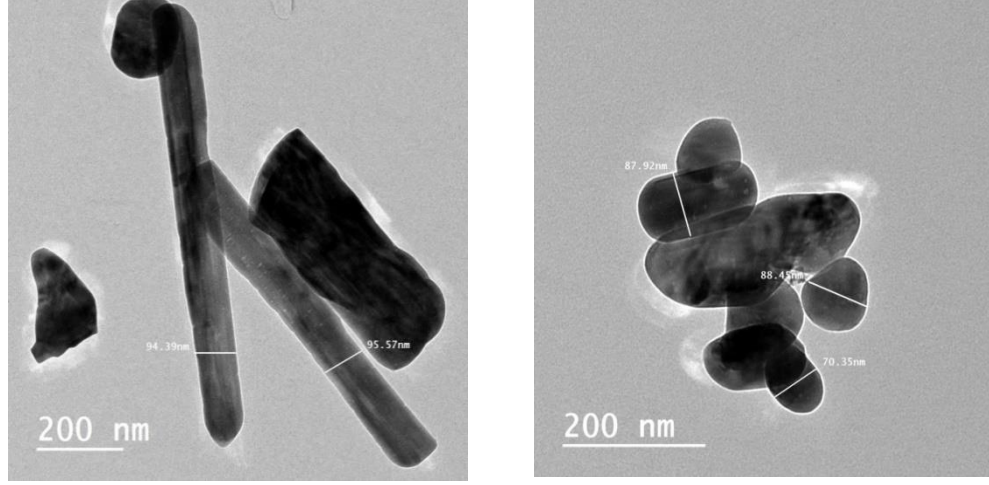
تم الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني النافذ لحبيبات هيدروكسيد الباريوم للتأكد من كونها في حجم النانو، وبالفعل تبين من خلال الفحص أن حجم الحبيبات أقل من 100 nm (شكل رقم 1).

³¹ Helmi. F and Hefni. Y, "A simple method for measuring the static water contact angle for evaluation the hydrophobicity of the consolidating and protective materials", Materials Science, 2014, p 3-5.

³² Misure N., "colormetric he strumentali di superfici opache", Available online 2017: http://www.architettiroma.it/fpdb/consultabc/File/ConsultaBC/Lessico_NorMal-Santopuoli.pdf, 27/11/2020.

³³ Macchia. A, Ruffolo. S, Rivaroli. L and La Russa .M, "The treatment of iron-stained marble: Toward a "Green" solution", 2016, p 326.

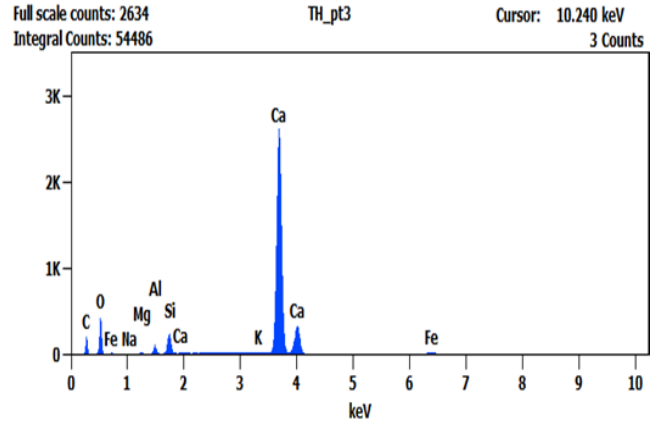
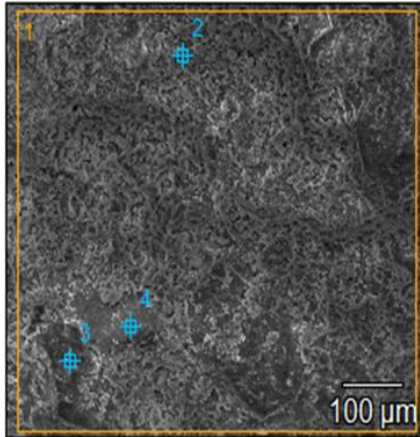
³⁴ American Society for Testing and Protection of Stone Monuments. Standard Test Methods for Compressive Strength of Natural Building Stone, ASTM C 170, UNESCO, Paris, France, 1976.



شكل رقم (1) فحص بالميكروسكوب الإلكتروني النافذ توضح حبيبات هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ في حجم النانو

2-3 الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)

تم الفحص والتحليل بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح المزود بوحدة EDX لكل من: عينة الرخام الأثري (شكل رقم 2) وجدول رقم (1)، وعينة الرخام التجريبي (شكل رقم 3) وجدول رقم (2).

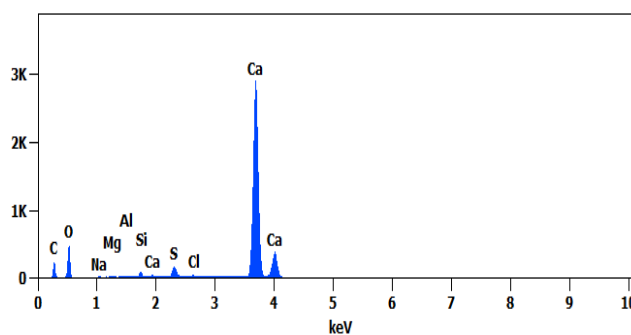
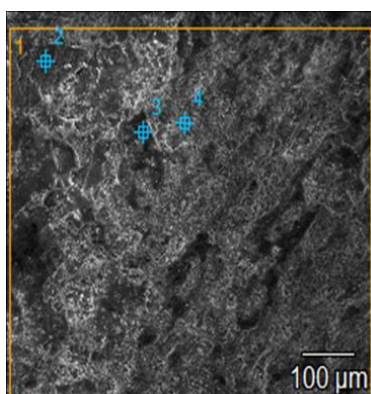


شكل رقم (2) يوضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح والتحليل بوحدة EDX لعينة الرخام الأثري

استخدام المترابك النانوي Ba(OH)₂ / SILRES® BS OH 100 لتحسين الخواص الفيزيائية
والميكانيكية للرخام الأثري

جدول رقم (1) يوضح نتائج التحليل بوحدة الـEDX لعينة الرخام الأثري

Elements	Intensity	Net Counts	Weight %	Atom%
C	3.39	1017	6.77	12.10
O	7.16	2147	45.64	61.25
Na	0.21	64	0.30	0.28
Mg	0.72	215	0.59	0.53
Al	2.63	789	1.47	1.17
Si	6.18	1855	2.76	2.11
K	0.72	215	0.23	0.13
Ca	108.12	32437	41.02	21.97
Fe	1.56	469	1.23	0.47
			100.00	100.00



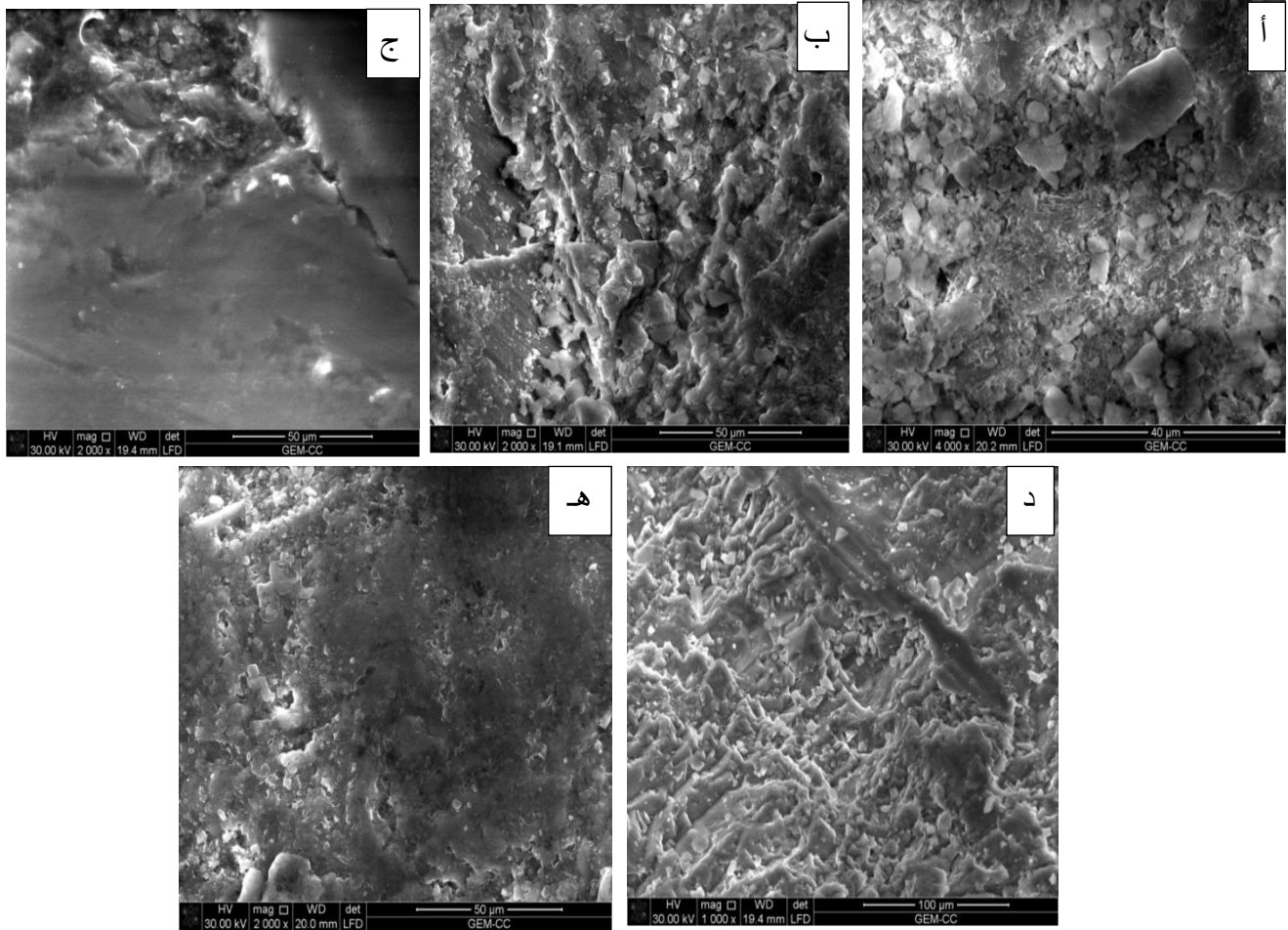
شكل رقم (3) يوضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح والتحليل بوحدة الـEDX لعينة الرخام التجريبي

جدول رقم (2) يوضح نتائج التحليل بوحدة الـEDX لعينة الرخام التجريبي

Elements	Intensity	Net Count	Weight	Atom%
C	3.86	1199	7.12	12.45
O	7.93	2464	48.33	63.45
Na	0.31	96	0.42	0.38
Mg	0.48	149	0.38	0.33
Al	0.54	169	0.29	0.23
Si	1.48	461	0.62	0.46
S	5.71	1775	1.66	1.09
Cl	1.12	348	0.36	0.21
Ca	112.70	35021	40.82	21.40
			100.00	100.00

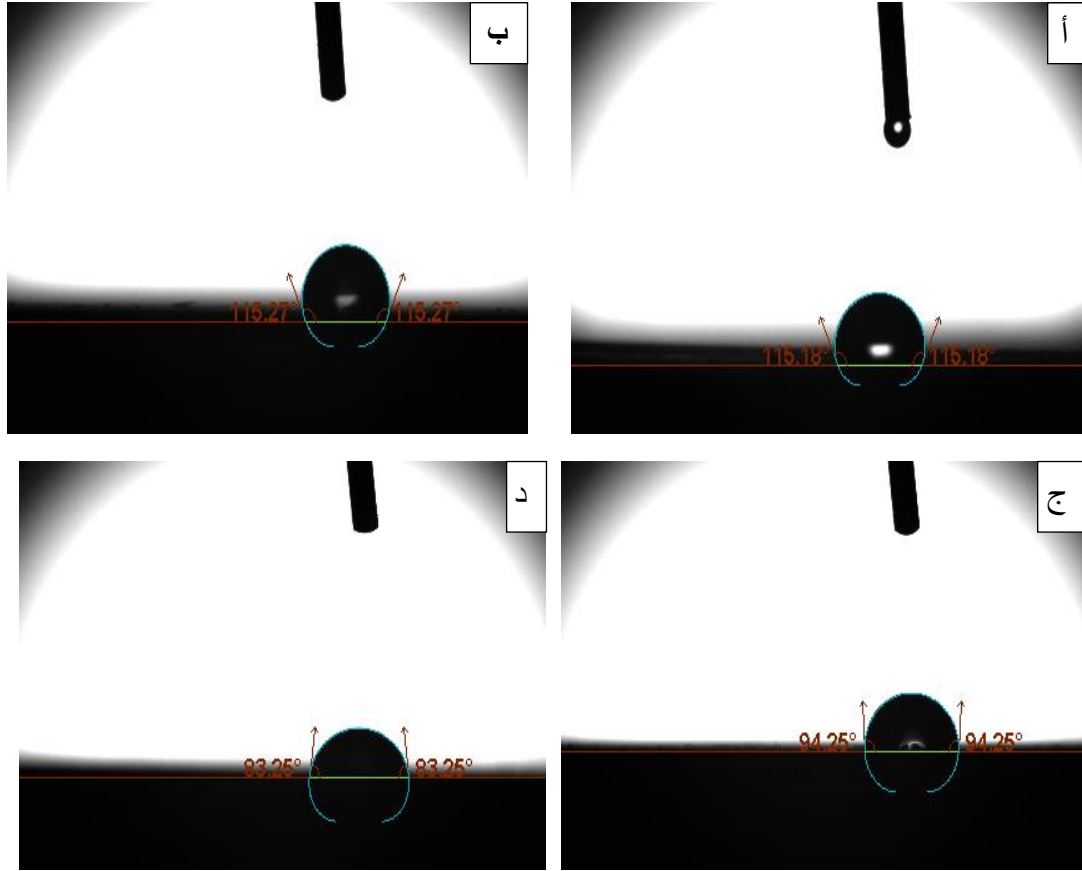
كما أثبت الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينات الرخام التجريبي (شكل رقم4) مدى الضعف والهشاشة والتفتت الذي تعاني منه العينة التجريبية قبل التقوية standard. أما بالنسبة للعينة المعالجة بـ SILRES BS[®] OH 100 فظهر بعض الترابط بين حبيبات الحجر، ولكن لم تحدث تغطية وربط كامل للحبيبات بعكس ما حدث في حالة المعالجة بـ Ba(OH)₂ /SILRES BS[®] OH 100؛ فقد أظهر الفحص تغطية جيدة لسطح الحجر، وأوضح قدرة المادة على الربط بين الحبيبات. أما الفحص لعينة الرخام المعالج بـ SILRES BS[®] OH 100 بعد التقادم؛ فقد أظهر ضعف العينة وتلاشي مادة التقوية في بعض الأجزاء. وأما العينة المعالجة بـ Ba(OH)₂ /SILRES BS[®] OH 100؛ فقد استمرت التغطية الجيدة لسطح العينة، ولم تؤثر عملية التقادم بشكل كبير على ترابط حبيبات الحجر.

استخدام المترابك النانوي Ba(OH)₂ / SILRES® BS OH 100 لتحسين الخواص الفيزيائية
والميكانيكية للرخام الأثري



شكل رقم (4): يوضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينات الرخام التجريبي؛ حيث: (أ) عينة الرخام التجريبي بدون معالجة Standard، (ب) عينة الرخام المعالجة بـ SILRES BS® OH 100 بصورة منفردة، (ج) عينة الرخام المعالجة بالمترابك النانوي Ba(OH)₂/SILRES BS® OH 100، (د) عينة الرخام المعالجة بـ SILRES BS® OH 100 بعد التقادم، (هـ) عينة الرخام المعالج بـ Ba(OH)₂/SILRES BS® OH 100 بعد التقادم.

ليسجلا 94.25 لعينة الرخام المعالجة بـ SILRES BS® OH 100، و 83.25 لعينة الرخام المعالجة بـ Ba(OH)₂/SILRES BS® OH 100، وهذا يدل على تأثير مادتي التقوية بدورات التقادم الاصطناعي.



شكل رقم (5): (أ) زاوية اتصال الماء لعينة الرخام المعالجة بـ SILRES BS[®] OH 100، (ب) توضح زاوية الاتصال لعينة الرخام المعالجة بـ Ba(OH)₂/SILRES BS[®] OH 100، (ج) توضح زاوية الاتصال لعينة الرخام المعالجة بـ SILRES BS[®] OH 100 بعد التقادم، (د) توضح زاوية الاتصال لعينة الرخام المعالجة بـ Ba(OH)₂/SILRES BS[®] OH 100 بعد التقادم.

جدول رقم (3) يوضح نتائج قياس زاوية الاتصال للعينات المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

زاوية الاتصال لعينات الرخام التجريبي بعد التقادم (3)±θ	زاوية الاتصال لعينات الرخام التجريبي قبل التقادم (3)±θ	مواد التقوية
94.25	115.18	SILRES [®] BS OH 100
83.25	115.27	Ba(OH) ₂ /polymer nanocomposite

5-3 قياس التغير اللوني Colorimetric Measurement

تم إجراء تقييم لتغيرات اللون للعينات التجريبية المعالجة قبل وبعد التقادم؛ لتقييم تأثير على تغيرات لون الحجر، وتم قياس معدل تغير اللون للعينات المعالجة بواسطة (CIE L * a * b)، وهو مقياس عالمي لقياس تغير اللون

استخدام المترابك النانوي Ba(OH)₂ / SILRES® BS OH 100 لتحسين الخواص الفيزيائية
والميكانيكية للرخام الأثري

للعينات المختلفة، ويقاس درجة الشفرة التي يرمز لها بالرمز (L*) وتميل إلى أن تكون بيضاء ناصعة عندما تكون قيمة اللون 100، وكلما انخفضت هذه القيمة إلى الصفر، زاد إجمالي السواد، وكلما زادت القيمة (a*) التي تقاس الأحمر والأخضر؛ يكون اللون أحمر عندما تكون قيمة اللون موجبة؛ وأما إذا كانت سالبة فهذا يدل على أن اللون أخضر. والقيمة (b*) تدل على الأصفر والأزرق؛ حيث يكون اللون أصفر عندما تكون قيمة اللون موجبة، أما إذا كانت سالبة فهذا يدل على أن اللون أخضر. والقيمة (B*) تدل على الأصفر والأزرق؛ حيث يكون اللون أصفر عندما تكون قيمة اللون موجبة، أما إذا كانت سالبة فهي تدل على أن اللون أزرق. ويتم تحديد فرق اللون بين عينتين باستخدام الرمز (L*Δ، Δa*، Δb) وإجمالي فرق اللون هو (EΔ) وفقاً للمعادلة الآتية:

$$^{35}. \Delta E = \sqrt{(\Delta L + \Delta a + \Delta b)^2}$$

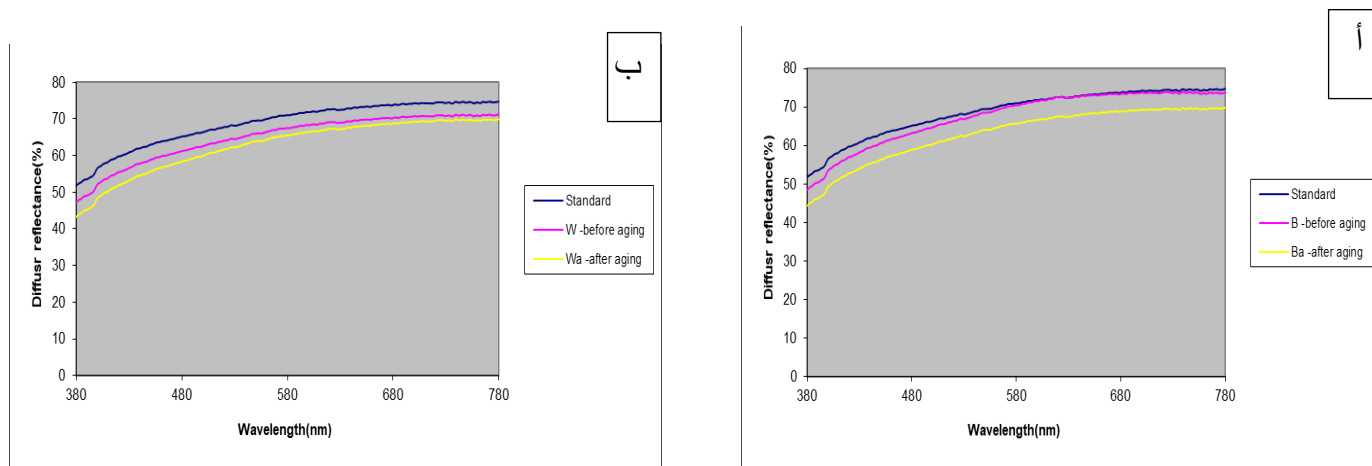
يتضح من جدول (4) و شكل رقم (6) أن العينات المعالجة بـ Ba(OH)₂/polymer nanocomposite أعطت نتائج أفضل للتغيير اللوني قبل وبعد التقادم، عن عينات الرخام المعالجة بـ SILRES® BS OH 100 فقط، ويعتبر التغيير اللوني لمادتي التقوية قبل وبعد التقادم داخل الحدود الآمنة $\Delta E < 5$.

جدول رقم (4) يوضح نتائج معدل التغيير اللوني للعينات المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

التغيير اللوني لعينات الرخام التجريبية المعالجة بعد التقادم				التغيير اللوني لعينات الرخام التجريبية المعالجة				مواد التقوية
ΔE	Δb*	Δa*	ΔL*	ΔE	Δb*	Δa*	ΔL*	
3.31	0.49	0.15	3.27-	1.79	0.64	0.15	1.67-	SILRES® BS OH 100
3.11	1.33	0.14	2.81-	1.40	1.28	0.29	0.48-	Ba(OH) ₂ /polymer nanocomposite

³⁵ Ohno. Y, "CIE fundamentals for color measurements", Paper for IS&T NIP16 Conference, Vancouver, Canada, 2000, p1-6.

جدول رقم (4) يوضح نتائج معدل التغيير اللوني للعينات المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي



شكل رقم (6) (أ) يوضح معدل التغيير اللوني للعينات المعالجة بـ SILRES® BS OH 100 قبل وبعد التقادم، (ب) توضح معدل التغيير اللوني للعينات المعالجة بـ Ba(OH)₂/polymer nanocomposite قبل وبعد التقادم

6-3 قياس الخواص الفيزيائية Physical Properties Measurement

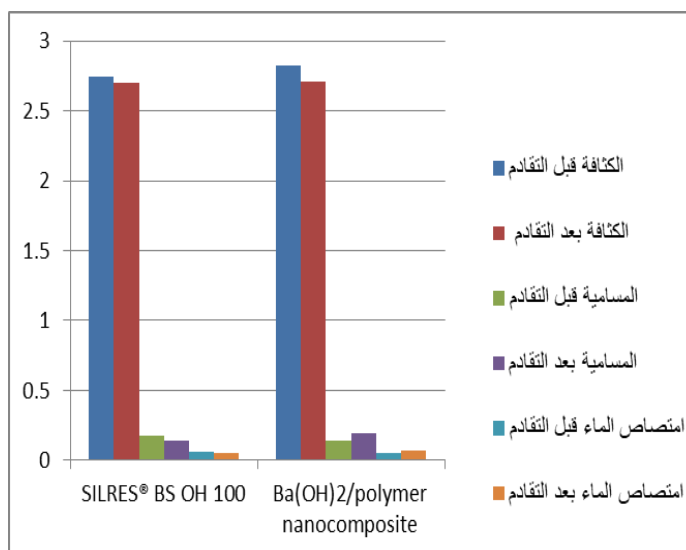
يُعدُّ الماء من أهم العوامل الفيزيوكيميائية المسببة لتلف الآثار الحجرية؛ فبدونه لا تحدث تفاعلات كيميائية؛ لذلك فإن لتعيين الخصائص الفيزيائية للعينات الحجرية الجيرية قبل وبعد المعالجة أهمية كبيرة في تقييم فاعلية مواد التقوية واختيار أنسبها وأفضلها وتطبيقها على الأثر الحجري المختار. ومن أهم الخصائص الفيزيائية التي يجب دراستها واختبارها: الكثافة Density ، والمسامية الظاهرية Apparent Porosity، وامتصاص الماء Water absorption. وقد تم قياسها جميعًا طبقًا لـ UNI10859:2000³⁶، وبالنظر إلى الجدول رقم (5) والشكل رقم (7) يتبين أن العينات المعالجة بمادة Ba(OH)₂/polymer nanocomposite سجلت أعلى قيمة في الكثافة 2.82 جم / سم² بالمقارنة بالعينة القياسية 2.7 جم / سم² بزيادة مقدارها 4.4%، بينما سجلت العينات المعالجة بالبوليمر في صورته المنفردة قيمة أقل 2.74 بزيادة مقدارها 1.5%، أما بعد دورات التقادم الاصطناعي فقد انخفضت كثافة العينات المعالجة بالبوليمر التقليدي حتى تساوت مع كثافة العينة القياسية، بينما احتفظت العينات المعالجة بالمتراكب النانوي بزيادة مقدارها 0.4%، أما بالنسبة للمسامية فقد استطاع المتراكب النانوي Ba(OH)₂/polymer nanocomposite تحقيق أقل قيمة للمسامية 0.14% مقارنة بالعينة القياسية 0.79% بانخفاض مقداره 82.2% بينما أعطى البوليمر في صورته التقليدية SILRES® BS OH 100 درجة مسامية 0.18% بانخفاض عن العينة القياسية بمقدار 77.2%، وبعد التقادم استمرت قدرة المتراكب النانوي على تحقيق القيمة الأعلى في الانخفاض بمقدار 75.9%، بينما حقق البوليمر التقليدي انخفاضًا بمعدل 59.4%، أيضًا حقق المتراكب النانوي انخفاضًا في نسبة امتصاص الماء 0.053% مقارنة بالعينة القياسية 0.28% بانخفاض مقداره 81% عن البوليمر التقليدي في صورته المنفردة 0.065 الذي حقق انخفاضًا مقداره 76%. واستمر نجاح المتراكب النانوي بعد دورات التقادم الاصطناعي بمقدار انخفاض 75%، بينما حقق البوليمر في صورته الفردية انخفاضًا في امتصاص الماء بعد التقادم بمقدار 42%.

³⁶ UNI 10859 (2000) Cultural Heritage, Natural and artificial stones, Determination of water absorption

استخدام المترابك النانوي $Ba(OH)_2 / SILRES^{\circ} BS OH 100$ لتحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للرخام الأثري

جدول رقم (5) يوضح نتائج تعيين الخصائص الفيزيائية لعينات الرخام المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

امتصاص الماء %		المسامية الظاهرية (%)		متوسط الكثافة جم /سم ²		مادة التقوية
0.28		0.79		2.7		Untreated Sample
بعد التقادم	قبل التقادم	بعد التقادم	قبل التقادم	بعد التقادم	قبل التقادم	SILRES [®] BS OH 100
0.16	0.065	0.32	0.18	2.7	2.74	
0.07	0.053	0.19	0.14	2.71	2.82	Ba(OH) ₂ /polymer nanocomposite

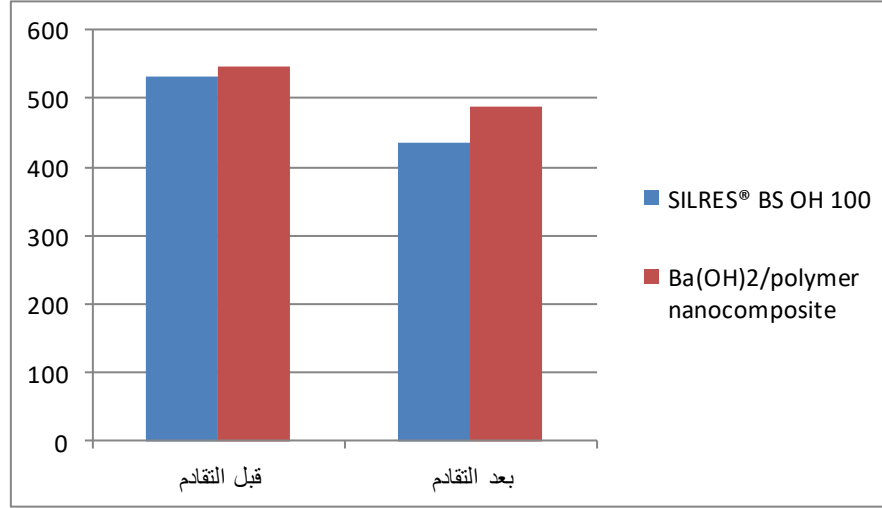


شكل رقم (7) يوضح نتائج الخواص الفيزيائية للعينات المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

7-3 قياس الخواص الميكانيكية Mechanical Properties Measurement

يتضح من جدول رقم (6) وشكل رقم (8) أن المترابك النانوي Ba(OH)₂/polymer nanocomposite حقق أعلى قيمة في مقاومة الضغط التي بلغت 545.7 كجم /سم² مقارنة بالعينة القياسية التي بلغت 446.2 كجم /سم² بزيادة مقدارها 22% ، بينما أعطت العينات المعالجة بالبوليمر في صورته المنفردة قيمة مقاومة الضغط 532.4 كجم /سم² بزيادة مقدارها 19% واستمرت قدرة المترابك النانوي على تحقيق القيمة الأعلى في مقاومة الضغط بعد دورات

التقادم الاصطناعي؛ حيث أعطى 487.5 كجم / سم²، بمقدار زيادة عن العينة القياسية 9%، بينما انخفضت مقاومة الضغط للبوليمر التقليدي في صورته المنفردة 435.6 كجم / سم² بانخفاض مقداره 2% عن العينة القياسية.



شكل رقم (8) يوضح نتائج مقاومة الضغط لعينات الرخام المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

جدول رقم (6) يوضح نتائج مقاومة الضغط لعينات الرخام المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

مقاومة الضغط كجم/سم ² بعد التقادم	مقاومة الضغط كجم/سم ² قبل التقادم	مادة التقوية
446.2		Untreated Sample
435.6	532.4	SILRES® BS OH 100
487.5	545.7	Ba(OH) ₂ /polymer nanocomposite

4- الاستنتاج Conclusion

تتعرض الآثار الرخامية؛ خاصة المعروضة في المواقع المكشوفة، إلى عوامل التلف في البيئة المحيطة بالأثر بصورة مستمرة، مما ينتج عنه ضعف في قوة ومتانة هذه الآثار. في هذه الدراسة، تم إضافة هيدروكسيد الباريوم النانوي Ba(OH)₂ إلى SILRES® BS OH 100 ومقارنته بالبوليمر في صورته المنفردة، والتعرف على تأثير الحبيبات النانوية في تحسين خصائص الرخام الفيزيائية والميكانيكية. وقد تم استخدام طرق مختلفة للفحص والدراسة للتعرف على كفاءة المواد المعالجة ومدى استمرار فاعليتها بعد التعرض لدورات التقادم الاصطناعي. وقد أظهر الفحص باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) أن حبيبات هيدروكسيد الباريوم في حجم النانو (أقل من 100 نانومتر، وقد تبين بالفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) قدرة المترابك النانوي على تغطية سطح الحجر بصورة متجانسة، وقام بربط حبيبات الحجر بصورة جيدة حتى بعد التعرض لدورات التقادم الاصطناعي عنه في حالة البوليمر في صورته المنفردة، كما أظهرت نتائج قياس التغير اللوني أن المترابك النانوي أعطى درجة تغيير لوني أقل قبل وبعد التقادم عن البوليمر في صورته المنفردة، كما أعطى المترابك النانوي الأفضلية في تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية لحجر الرخام المعالج حتى بعد تعريضه لدورات التقادم الاصطناعي. وبشكل عام، يتضح من نتائج الدراسة أن إضافة مادة هيدروكسيد الباريوم النانوي إلى البوليمر، قد زاد من قدرته في تحسين خواص الحجر، وكان للمترابك النانوي الأفضلية في ذلك.

المراجع

أولاً : المراجع العربية

- عبد الحافظ (عبد الحافظ)، باسل أحمد الصباغ، نوران عاطف أحمد، تقييم فعالية المواد التقليدية والمترابكات النانوية في تقوية الأحجار الرخامية الأثرية في البيئات المفتوحة، مجلة كلية الآثار – العدد الخامس والعشرون، 2022.
- خليفة (يوسف)، آثار أيونو (هليوبلس) منذ الأسرة الحادية والعشرين حتى الأسرة الثلاثين. دراسة أثرية، رسالة دكتوراه، قسم الآثار المصرية، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2006.

ثانياً : المراجع الأجنبية

- Abd El Tawab, N., “Degradation and conservation of marble in the Greek Roman hadrianic baths in leptis magna, Libya”, International Journal of Conservation Science, Vol 3, Issue 3,2012.
- Abdel-Elhady ,M., Abdel – Hafez ,M and Abdelrahman, M., “Nanotechnology in surface of archaeological stones”,Academia Journal of Agricultural Research,2017.
- Aldosari, M., Darwish, S., Abd el-Hafez, M., Elmarzugi, N., Al-Moualimi, N and Mansour, S., “Effects of adding nanosilica on performance of ethylsilicat (TEOS) as consolidation and protection materials for highly porous artistic stone”, Materials science and Engineering, 2016.

- Aldoasri, M., Darwaish, S., Adam, M., Elmarzugi, N., Ahmed, S., “Protecting of marble stone facades of historic building using multifunctional TiO₂ nanocoatings”, Article in Sustainability, 2017.
- Aldoasri, M., Darwaish, S., Adam, M., Elmarzugi, N and Ahmed, S., “Enhancing the durability of calcareous stone monuments of ancient Egypt using CaCO₃ nanoparticles”, Article in sustainability,2017.
- Aldoasri, M., Darwaish, S., Adam, M., Elmarzugi, N and Ahmed, S., “Evaluation of preventive performance of kaolin and calcium hydroxide nanocomposites in strengthening the outdoor carved limestone, Archaeological and Anthropological Science ,2018.
- American Society for Testing and Protection of Stone Monuments. Standard Test Methods for Compressive Strength of Natural Building Stone, ASTM C 170, UNESCO, Paris, France, 1976.
- Barnoos, V., Oudbashi, O and Shekofteh, A., “The deterioration process of limestone in the Anahita temple of Kangavar (west Iran)”, Heritage Science, 2020, p1
- 11 –Bescher, E & Mackenzie, J., “Sol- gel materials for art conservation”, 2018.
- Briffa, S., Sinagra, E and Vella, D., “TEOS basd consolidants for maltese globigerina limestone :effect of hydroxyl conversion treatment”, ^{12th} International congress on the deterioration and conservation of stone ,Columbia university, New York, 2012,.
- David, M., Ion, R., Grigorescu, R., Iancu, L and Andrei, E., “Nanomaterials used in conservation and restoration of cultural heritage :An up – to – date overview”, Article in Materials,2020.
- Devaman. R, Alagar. M, “Synthesis and Characterization of barium hydroxide nanoparticles, Aarjmd Asian Academic Research Journal of Multidisciplinary, Vol1, Issue 23, 2014 .
- Eskandari, M., Gostariani, R and asdabad, M., "Transmission Electron microscopy of nanomaterials" , in book Electron Microscopy, 1st ed, 2020.
- Favaro, M & Mendich, R., “Evaluation of polymers for conservation treatment of outdoor exposed stone monuments Part 1: photo – oxidative weathering”, polymer degradation and stability,©Elsevier, 2006.
- Fernandez, A., Gomez, L.S., Rabanal,M.E and Fort, R., “New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials:A review” Materials De Construcccion, 2017 .
- Ferri, L., Lottici, P., Lorenzi, A., Montener, A and Mariani, E., “Study of silica nanoparticles – pilsiloxane hydrophobic treatments for stone – based monument protection”, Journal of Cultural Heritage12, 2011.
- Fitzner, B & Heinrichs, K., “Damage diagnosis on stone monuments – weathering forms, damage categories and damage indices”, Material engineering, 2001.
- Gaber, M., Gouda, M and Ibrahim, G., “Study of physical and mechanical properties for some of eastern desert dimension marble and granite utilized in building decoration”, Ain Shams Engineering journal 10, 2019.

استخدام المترابك النانوي Ba(OH)₂ / SILRES® BS OH 100 لتحسين الخواص الفيزيائية
والميكانيكية للرخام الأثري

- Helmi, F & Hefni, Y., "A simple method for measuring the static water contact angle for evaluation the hydrophobicity of the consolidating and protective materials", Materials Science, 2014.
- Helmi, F & Hifni, Y., "Using nanocomposites in the consolidation and protection of sand stone", International Journal of Conservation Science, 2016 .
- Ion, R., Doncea, S and carutiu, D., "Nanotechnologies in cultural heritage –materials and instruments for diagnosis and treatment", in Book :Novel Nanomaterials: Synthesis and Applications, Chapter 10, 2018.
- Kamenetskaya, O., Dmitrii, Y., Zelenskaya, M., Knauf, I and Timasheva, M., "Decaying of the marble and limestone monuments in the urban environment Case studies from Saint Petersburg ,Russia", Article in Studia Universities Babes – Bolyai Geologia, 2009.
- Khallaf, M.K., El-Midany, A and El-Mofty, S.E., "Influence of acrylic coatings on the interfacial, physical and mechanical properties of stone – based monuments", Progress in Organic Coatings, 2009.
- Macchia, A., Ruffolo, S., Rivaroli, L and La Russa, M., "The treatment of iron-stained marble: Toward a "Green" solution", 2016.
- 27 – Marini, P & Bellopede, R., "The influence of the climatic factors on the decay of marbles : an experimental study", American Journal of Environmental Science 3, 2007.
- Misure, N., "colormetric he strumentali di superfici opache", Available online 2017: http://www.architettiroma.it/fpdb/consultabc/File/ConsultaBC/Lessico_NorMal-Santopuoli.pdf, 27/11/2020.
- Mol, L., Gomez, M., Brassey, C and Green, O., "The benefit of a tough skin :bullet holes, weathering and the preservation of heritage", Article in Royal Society Open Science, 2017.
- Ohno, Y., "CIE fundamentals for color measurments", Paper for IS&T NIP16 Conference, Vancouver, Canada, 2000.
- Sabry, W., " Application of Nanotechnology in the Polymer and Textile Fields", University Stuttgart, Institute Fur polymerchemie, 2009.
- Sariisik, A & Sariisik, G, "Environmental interaction properties of marble used in the restoration of historical monuments (Dalyan- Kaunos)", EKOLOJI 20, 2011.
- Sassoni, E and Franzoni, E, "Evaluation of hydroxyapatite effects in marble consolidation and behavior towards thermal weathering", Built Heritage ,Monitoring Conservation Management, 2013.
- Siegesmund, S., Weiss, T and Vollbrecht, A., "Natural stone , weathering phenomena, conservation strategies and case studies : introduction", ©The Geological Society of London, 2002.
- UNI 10859 (2000) Cultural Heritage, Natural and artificial stones, Determination of water absorption
- Waked, A.M., "Nano materials applications for conservation of cultural heritage", WIT Transactions on the Built Environment, Voll 118, 2011.