

Effect of artificial aging processes on the physical and mechanical properties of calcareous stones treated with strontium hydroxide nanoparticles

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

الملخص:

استُخدمت الصخور الكلسية على نطاق واسع في العمارة على مر العصور، وفي جميع أنحاء العالم. وتعاني الآثار الحجرية الكلسية من العديد من مظاهر التلف بسبب التعرض المستمر لعوامل التجوية في البيئة المحيطة بها؛ خاصة تلك الآثار المعروضة في بيئة مفتوحة، ومن الأمثلة الواضحة لهذه الآثار؛ تلك المعروضة في متحف المسلة المفتوح بالمطرية وغيرها من مواقع الآثار في مصر، التي تتعرض لعوامل التلف المختلفة، وهي تشكل خطراً كبيراً على الآثار؛ خاصة التلوث الجوي، الأمر الذي يتطلب معه تكاتف الجهود للحفاظ عليها. تهدف هذه الدراسة إلى تقييم فاعلية هيدروكسيد السترونشيوم $Sr(OH)_2$ النانوي كمادة تقوية للآثار الحجرية الكلسية (الجيرية والرخامية) عند إضافته إلى $SILRES^{\circledR} BS OH 100$ أحد منتجات السليكونات Silicones products لتكوين مترابك نانوي. وقد عُرِضت العينات لدورات التقادم الاصطناعي الحراري والملحي، وتم تقييم نتائج الدراسة للعينات المعالجة قبل وبعد التقادم بواسطة عدد من الفحوص والاختبارات؛ من أهمها الدراسة بالميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) لتقييم الحبيبات النانوية، والفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)، وقياس زاوية الاتصال، ودراسة التغير اللوني، بالإضافة إلى دراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية للعينات المعالجة. وقد تبين من خلال الفحوص والتحليل نجاح المترابك النانوي في تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للأحجار الكلسية المعالجة، لكنه قد حدث تراجع؛ خاصة في الخصائص الفيزيائية للأحجار المعالجة بعد دورات التقادم الاصطناعي.

الكلمات الدالة: الأحجار الكلسية، التقوية، الجسيمات النانوية، متحف المسلة المفتوح، هيدروكسيد السترونشيوم، التقادم الاصطناعي

Abstract

Calcareous stones were widely used as artwork and buildings materials in many areas around the world. The Egyptian Calcareous stone monuments are threatened by various deterioration factors especially those displayed in an open environment, A clear example of these antiquities are those displayed in the obelisk open air museum. Those antiquities that are exposed to various factors of damage. The most important of which is air pollution, which requires concerted efforts to preserve them. This study aims to evaluate the effectiveness of strontium hydroxide $Sr(OH)_2$

nanoparticles as a reinforcing material for calcareous stone monuments (limestone and marble) when added to SILRES BS® OH 100 (Silicon resins originated in Wacker laboratories) to form a nanocomposite. Some samples were presented for thermal and salt industrial aging cycles, and the results of the study of the treated samples before and after aging were evaluated by a number of tests and examinations, the most important of which are the study with the transmission electronic microscope (TEM) to evaluate nanoparticles, the examination with the scanning electron microscope (SEM), measuring the contact angle, studying the color change, in addition to studying the physical and mechanical properties of the treated samples. Tests and analyses have shown the success of the nanocomposite in improving the physical and mechanical properties of the treated limestones, but it has declined somewhat after industrial aging cycles.

Keywords: Calcareous stones, Consolidation, Nanoparticles, Obelisk open air museum, Strontium hydroxide, Artificial aging.

1- مقدمة :

من المعروف أن الأحجار من أهم المواد المستخدمة على مر العصور؛ حيث إنها تمثل الجزء الأكبر من التراث البشري¹. وتُعرف الأحجار بأنواعها المختلفة على أنها مادة قابلة للتكيف والاستدامة، ولذا من أهم مزايا الأحجار قدرتها على مقاومة عوامل التجوية، ومع ذلك، نتيجة للتعرض المستمر لعوامل التجوية، تتدهور الآثار الحجرية بشدة²؛ إذ تتسبب العديد من عمليات التجوية في تلف الآثار الحجرية مثل العمليات الكيميائية والفيزيائية والميكانيكية والبيولوجية³.⁴ تزيد هذه العمليات من مسامية الحجر؛ وذلك بسبب انحلال المعادن وتكون معادن جديدة⁵. واحدة من عوامل التجوية التي يمكن أن تسبب أضرارًا بالغة للآثار الحجرية الكلسية هي الرطوبة. بالإضافة إلى ذلك؛ تعدُّ الأمطار الحمضية من عوامل التلف شديدة الضرر على الآثار الحجرية الكلسية⁶؛ حيث إنها تسبب تدهورًا كيميائيًا خطيرًا لمعادن الأحجار، كما أن تبلور الأملاح داخل نسيج الحجر نتيجة لدورات الرطوبة والجفاف

¹Sariisik, A& Sariisik, G., “Environmental interaction properties of marble used in the restoration of historical monuments (Dalyan – kaunos)”, Ekoloji, 2011, P.12,13.

²Charola, E., ”Stone deterioration characterization for its conservation”, Genomos 2016, ,P.16.

³Calia, A, Masieri, M., Baldi, Giovanni and Mozzotta, C, ”The evaluation of nanosilica performance for consolidation treatment of an highly porous calcarenite”, 12th international congress on the deterioration and conservation of stone,2012, P.1.

⁴ Gupta, S., Climate change and its impact on monumental and historical building with reference to monuments of Chhattisgarh, ECB (Euro pen Chemical Bulletin),2013, P.577.

⁵ Graue, B., Siegesmu, S., Oyhantcabal, P., Nauman, R., Licha, T and Simon, K, “The effect of air pollution on stone decay: The decay of the Drachenfels trachyte in industrial urban and rural environments – A case study of the Cologne”, Altenberg and 1600anten cathedrals, Environmental Earth Sciences, Springer, 2013, P.1105.

⁶ Abd El Aal, A., “Climate change and its impact on monumental and historical buildings towards conservation and documentation Ammon temple, Siwa Oasis, Egypt”, Journal of Earth Science Climate Change, 2016, P.4.

تأثير عمليات التقادم الاصطناعي على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للأحجار الكلسية المعالجة بجزيئات هيدروكسيد السترونشيوم النانوي

يؤدي إلى خفض القوة الميكانيكية للأحجار.^{7، 8} وتُعد غازات التلوث الجوي أيضًا عاملاً رئيسياً في تلف الآثار الحجرية؛ لما تسببه من تآكل الأحجار الكلسية، وتغير لونها، وانحلال معادنها.⁹ وينتج عن عوامل التلف المختلفة وصول الأثر الحجري الكلسي إلى درجة من الضعف والهشاشة وعدم التماسك في حبيباته المعدنية، الأمر الذي يتطلب تقوية هذه الأحجار، وعملية التقوية عملية أساسية للحفاظ على التراث الحضاري.¹⁰ وقد تم استخدام البوليمرات كمواد تقوية وطاردة للماء للحفاظ على الأحجار الأثرية.¹¹ وتعد مواد التقوية القائمة على السيليكا هي المواد الشائعة التي تستخدم لتقوية الأحجار الأثرية¹²، ومن المشكلات الرئيسية في هذه المواد؛ محدودية سمك طبقة التقوية، وأيضاً انكماشها أثناء مرحلة الجفاف، الذي يؤدي إلى فقدان سطح الحجر لمرونته.^{13، 14} لذلك ظهرت في العقود الأخيرة العديد من الدراسات والتقنيات للتوصل إلى مواد حديثة لتقوية الأحجار الأثرية؛ وذلك بسبب ظهور بعض العيوب وعدم كفاءة تلك المواد التي استخدمت لعقود في الحفاظ على الآثار^{15، 16}. وقد حظيت تقنية النانو منذ ظهورها باهتمام كبير في مختلف المجالات؛ وفي مجال الآثار ظهرت العديد من الدراسات للاستفادة من هذه

⁷ Reyes, J, Corvo, F., Morales, Y., Dzul, B., Perez, T., Valdes, C., Agilar, D and Quintana, P., "Influence of air pollution on degradation of historic buildings at the urban tropical atmosphere of Francisco de Campeche city, Mexico", (in book: Monitoring Control and Effects of Air Pollution), 2011, P.203.

⁸ Sariisik, A., Sariisik, G and Senturk, A., "Characterization of physical and mechanical properties of natural stones affected by ground water under different ambient condition", Ekoloji, 2010, P.89.

⁹ Yocom, J., "Air pollution damage to buildings on the Acropolis", Journal of the Air Pollution Control Association, 1979, P.3.

¹⁰ Charola, E., "Stone deterioration characterization for its conservation", Genomos 2016, P.16.

¹¹ Favaro, M., Mendichi, R., Ossola, F, Russo, U, Simon, S., Tomasin, P and Vigato, P.A, "Evaluation of polymers for conservation treatment of outdoor exposed stone monuments. Part 1: photo – oxidative weathering, Materials Science", Polymer Degradation and Stability, 2006, p 3048.

¹² Ershad, A., Fadaei, H and Ahmadi, K, "Application of polymer coatings and nanoparticles in consolidation and hydrophobic treatment of stone monuments", Iranian Polymer Journal, 2018, p3.

¹³ Bescher, E & Mackenzie, J.D., "Sol- gel materials for art conservation", In Book Handbook of Sol- gel Science and Technology, 2nd ed, Kelen, L, Aparico, M and Jitianu, A, 2018, p5.

¹⁴ Mol, L., Gomez- Heras, M., Brassey, C. A., Green, O and Blenkinsop, T., "The benefit of a tough skin: bullet holes, weathering and the preservation of heritage", 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, 2001.

¹⁶ 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, p2.

التكنولوجيا الواعدة في الحفاظ على الآثار.¹⁷ تتمتع جزيئات النانو بفعالية فريدة مما يجعلها مواد واعدة في الحفاظ على الأحجار الأثرية؛ حيث إن مساحة السطح الكبيرة وصغر حجم الحبيبات تزيد من فاعلية السطح وتعزز الخصائص الفيزيائية للجسيمات النانوية مقارنة بالمواد التقليدية.^{18، 19} بسبب هذه الخصائص فإن المواد النانوية تتميز بالعديد من المزايا؛ مثل الاستقرار، والثبات الكيميائي والبيولوجي، وعدم السُمِّيَّة، إلى جانب كونها تتميز بخاصية طرد الماء. وتستخدم المواد النانوية أحياناً كمواد مضافة لتحسين البوليمرات الاصطناعية²⁰. هذا، وقد أولت العديد من الدراسات اهتماماً كبيراً لتجنب عيوب هذه البوليمرات، عن طريق إضافة أكاسيد غير عضوية نانوية مختلفة في المقاييس النانوية إلى بوليمرات السيليكون؛ حيث أثبتت الأبحاث الحديثة أن المواد والمترابكات النانوية لها خصائص فيزيائية وكيميائية وميكانيكية أفضل من تلك التقليدية التي استخدمت على نطاق واسع في تقوية الأحجار الأثرية لعدة عقود²¹. وقد تناولت العديد من الأبحاث الحديثة تقييم فاعلية المواد النانوية في تقوية الأحجار الكلسية، ومن هذه المواد بعض المواد غير العضوية التي تم إعدادها في المقياس النانوي لاستخدامها في مجال علاج وصيانة الآثار؛ وهي: هيدروكسيد الكالسيوم، وهيدروكسيد المغنسيوم، وهيدروكسيد الباريوم، وهيدروكسيد الاسترونشيوم وغيرها.²² وفيما يخص هيدروكسيد الاسترونشيوم النانوي فهو يُستخدم في مجال تقوية الأحجار واللوحات الجدارية؛ حيث أعطى فاعلية عالية في هذا المجال²³، وذلك عن طريق تكوين كربونات الاسترونشيوم التي من شأنها إعادة التماسك لنسيج الحجر. كما أنه في حالة تكون الجبس على الأحجار الكلسية نتيجة للتلوث الجوي بغاز ثاني أكسيد الكبريت فإن هيدروكسيد الاسترونشيوم يتفاعل مع الجبس ليكون كبريتات الاسترونشيوم؛ وهو من الكبريتات غير القابلة للذوبان، ليحل محل الجبس الأكثر ذوبانية.²⁴ لذا يستخدم هيدروكسيد الاسترونشيوم كمادة تقوية للحفاظ على التراث الحضاري.

وتهدف هذه الدراسة إلى تقييم فاعلية المترابك النانوي Sr(OH)₂/ SILRES BS® OH 100 في تقوية الأحجار الكلسية (الجيرية والرخامية).

¹⁷ Waked, A.M., "Nano materials applications for conservation of cultural heritage", WIT Transactions on the Built Environment, Voll 118, 2011, p 577-588.

¹⁸ Rodica, M., Docea, S and Carutiu, D., " Nano technologies in cultural heritage – materials and instruments for diagnosis and treatment", (in book: Novel Materials – Synthesis and Applications) chapter 10, 2018.

¹⁹ Conradi, M., "Nanosilica-reinforced polymer composites", Material in Technologije, 2013, P.285.

²⁰ Fernandez, A. S., Gomez- Villalba, L.S., Rabanal, M.E and Fort, R., "New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review", Materials De Construcción, 2017, p.2, 6.

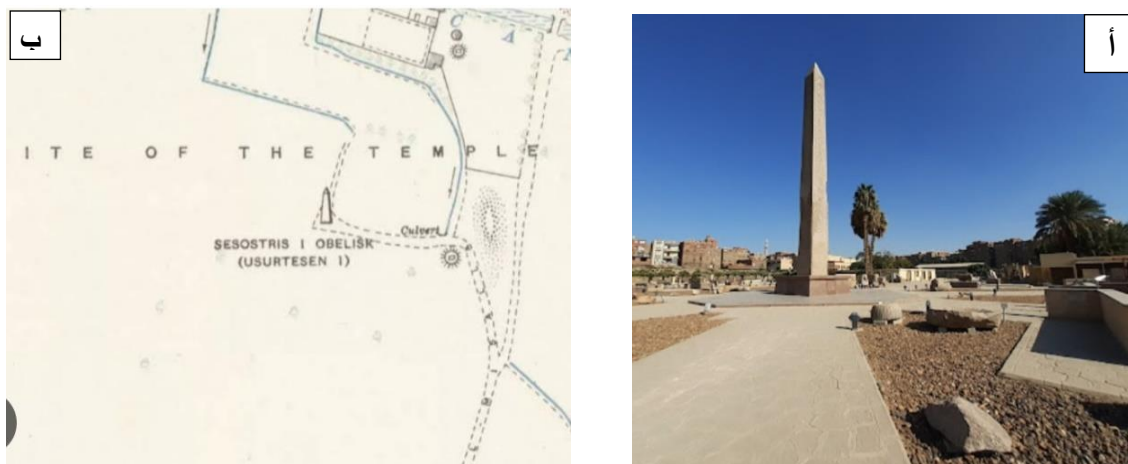
²¹ Ferri, L.d., Lottici, P.P., Lorenzi, A., Montenero, A and Salviol-Mariani, E., "Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone – based monument protection", Journal of Cultural Heritage 1, 2011, p. 356.

²² Ion, R. M., Carutiu, D. T and Doncea, S.M., "Nanotechnologies in cultural heritage – materials and instruments for diagnosis and treatment", in book: Novel Nanomaterials – Synthesis and Applications, chapter 10, kyzas. G and Mitropoulos. A. C, 2018, p180.

²³ Licchelli, M., Malagodi, M., Weththimuni, M and Zanchi, C., "Nanoparticles for conservation of bio – calcarenite stone", Applied Physics A Materials Science & Processing, 2014, p 674.

²⁴ Fernandez, A. S., Gomez- Villalba, L.S., Rabanal, M.E and Fort, R., "New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review", Materials De Construcción, 2017, p.2, 6.

تأثير عمليات التقادم الاصطناعي على الخواص الفيزيائية والميكانيكية لأحجار الكلسية المعالجة بجزئيات هيدروكسيد السترونشيوم النانوي



شكل رقم (1) (أ) صورة لمتحف المسلة المفتوح بالمطرية، (ب) خريطة توضح جانب من المعبد القديم وتظهر فيه مسلة سنوسرت الأول

2- مواد وطرق الدراسة:

1-2 مواد الدراسة

1-1-2 إعداد مواد التقوية

1-1-1-2 تحضير هيدروكسيد السترونشيوم النانوي $Sr(OH)_2$

تمت إضافة 0.7 مول من $Sr(NO_3)_2$ إلى 0.3 مول من NaOH ، ثم تمت إذابته بشكل منفصل في الماء وبتركيز عالٍ $Sr(NO_3)_2$ ؛ حيث إنه ضروري للوصول إلى درجة عالية من التشبع، وهو مطلب مهم لإنتاج الجسيمات النانوية. تم تسخين محلول $Sr(NO_3)_2$ إلى درجة حرارة (60 درجة مئوية) باستخدام حمام مائي ثرموستاتي، ثم يحدث التفاعل عن طريق تقطير محلول القاعدة في محلول ملح السترونشيوم، تحت التحريك القوي مع حفظ درجة الحرارة عند قيمة ثابتة 60 درجة مئوية. تم اختبار تركيزات المحلول ودرجة الحرارة من أجل الوصول إلى درجة أعلى من التشبع الفائق من $Sr(OH)_2$. بعد اكتمال عملية الترسيب وتكوين الجسيمات النانوية. تم التقليل بقوة لمدة 60 دقيقة أخرى (وقت التقادم) بالترتيب لفك تكتل الراسب الأبيض في أسرع وقت ممكن، ثم تم تبريد المعلق المائي $Sr(OH)_2$ إلى درجة حرارة الغرفة، ثم غُسل ثلاث مرات بالماء البارد منزوع الأيونات لنزع المزيد من نترات الصوديوم القابلة للذوبان، ثم جُفّف الراسب عند 80 درجة مئوية.²⁵

²⁵ Ciliberto, E., Delfa, S., Condorelli, G and Viscuso, E., “Nanoparticles of $Sr(OH)_2$: Synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts, Applied Physics. A 92, 2008, P. 137-141.

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

تم إذابة البوليمر SILRES® BS OH في الإيثانول بنسبة 1:5 ثم تم إضافة 0.25 جم من هيدروكسيد السترونشيوم النانوي بمقدار 3% من المادة الصلبة في البوليمر ثم تم الخلط باستخدام ultrasonic sonifier²⁶ under ultrasonic dose 400 watt لإنتاج المترابك النانوي Sr(OH)₂/ Polymer nanocomposite .

2-1-2 إعداد العينات الحجرية التجريبية (الجيرية والرخامية)

تم إعداد عينات من الحجر الجيري، وذلك بعد جمع كسر الأحجار الجيرية، المتناثرة في أحد المواقع الأثرية بالمطرية التي لم يعد لها قيمة، وتستخدم للدراسة، فقد تم جمعها وتقطيعها إلى مكعبات بأبعاد 4سم×4سم×4سم وتهذيبها وصقل أوجهها، أما بالنسبة لأحجار الرخام فقد تم جلبها من محاجر شق الثعبان، وهي من نوع رخام كرارة ذي العروق الرمادية، ثم قُطِعَ إلى مكعبات بأبعاد 4سم×4سم×4سم، وقد تم إجراء عملية تقادم حراري أولي لعينات الرخام بهدف الوصول بها إلى درجة تلف مماثلة لتلف الآثار الرخامية موضوع الدراسة؛ حيث تم تعريض العينات لدرجة حرارة 400° لمدة ساعة في اليوم ثم تركها في درجة حرارة الغرفة بعدد أربع دورات متتالية²⁷. تم تجفيف العينات الحجرية التجريبية (الجيرية والرخامية) في درجة حرارة 105° لمدة 24 ساعة، ثم تركت لتبرد لمدة 24 ساعة²⁸. تم تطبيق مادة التقوية على العينات التجريبية (الجيرية والرخامية) بطريقة الإسقاء بالفرشاة لعدد ثلاث دورات ثم تركت العينات لمدة ثلاث أسابيع في درجة حرارة الغرفة لإتمام عملية البلورة. تم تجفيف العينات لمدة 24 ساعة في درجة 105° ثم سجلت أوزان العينات. تم تعريض بعض العينات لدورات التقادم الاصطناعي الحراري والملحي؛ حيث تم غمر العينات في الماء المقطر لمدة 18 ساعة، ثم وضعت في الفرن وعرضت لدرجة حرارة 105° لمدة 6 ساعات ثم تركت لتبرد لمدة 12 ساعة في درجة حرارة الغرفة، وتم التقادم الحراري بعدد 10 دورات متتالية، وذلك طبقاً للمواصفة الأمريكية ASTM C179-85, 2003. عرضت العينات بعد ذلك لدورات التقادم الملحي، حيث غُمرت في محلول ملحي مشبع من ملح كلوريد الصوديوم لمدة 4 ساعات، ثم تم تبريد العينات لمدة 28 ساعة في درجة حرارة الغرفة، ثم عرضت لدرجة حرارة 105° في الفرن لمد 16 ساعة²⁹.

²⁶ Aldossari, 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.192,193.

²⁷ Sassoni, E & Franzoni, E., “Evaluation of hydroxyapatite effects in marble consolidation and behavior towards thermal weathering”, Built Heritage ,Monitoring Conservation Management, 2013, p.1289

²⁸ Licciulli, A., Diso, D and Calia, A., "Photocatalytic TiO₂ Coatings on limestone", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011, p.439.

²⁹ Aldoasri, M., Darwaish, S., Adam, M., Elmarzugi, N and Ahmed. S, (2018), “Evaluation of preventive performance of kaolin and calcium hydroxide nanocomposites in strengthening the outdoor carved limestone, Archaeological and Anthropological Science, 2018.

2-2- طرق الدراسة:

1-2-2 الميكروسكوب المستقطب Polarizing Microscope (PLM)

يُستخدم للتعرف على بعض مظاهر تلف عينات الحجر مثل التشققات والنقرات الدقيقة جداً، وأيضاً التعرف على تحولات المعادن الحجرية، بالإضافة إلى رؤية الرواسب المعدنية التي تشوّه الحجر مثل الحديد. (وقد تم الفحص باستخدام polarized light microscopy (PLM), model Olympus BX50 في الهيئة العامة للثروة المعدنية بوزارة البترول).

2-2-2 الميكروسكوب الإلكتروني النافذ Transmission electron microscope(TEM)

استخدم الميكروسكوب الإلكتروني النافذ لدراسة المواد النانوية، وأيضاً للتأكد من نجاح عملية الترابط والتجانس بين البوليمر التقليدي والحبيبات النانوية، بالإضافة إلى التأكد من حجم حبيبات المادة النانوية.³⁰ وقد تم الفحص باستخدام (HR-TEM, JEM-1230, Japan) في المركز القومي للبحوث.

3-2-2 الميكروسكوب الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope (SEM)

تأتي أهمية فحص SEM من كونها تقنية مهمة جداً لتوضيح فعالية مواد التقوية ومدى قدرتها على ربط حبيبات الحجر، كما أن هذا الفحص ضروري لدراسة تركيب الحجر ومظاهر التلف، من ضعف وهشاشة في النسيج الحجري.³¹ ، وقد تم الفحص باستخدام (Scanning electron microscope/ FEI Quanta 3D 200i Edx/ thermofisher pathfinder) في المتحف المصري الكبير بالجيزة.

4-2-2 قياس التغير اللوني Colorimetric Measurement

تم قياس معدل التغير اللوني للعينات المعالجة بنظام CIE L*a*b*، وهو مقياس عالمي لقياس التغير اللوني لعينات مختلفة، ويكون الاختلاف اللوني بين عينتين محددًا باستخدام الرمز (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) والاختلاف اللوني الكلي يكون (ΔE) طبقاً للمعادلة الآتية:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L + \Delta a + \Delta b)^2}$$
 وفي مجال ترميم الآثار يجب ألا تتعدى قيم (ΔE) خمس درجات، فإذا زادت عن ذلك أصبح التغير اللوني ظاهرًا للعين.³²

5-2-2 قياس زاوية اتصال الماء Static Contact Angle Measurement

³⁰ Eskandari, M., Gostariani, R and asdabad, M., "Transmission Electron microscopy of nanomaterials", in book Electron Microscopy, 1st ed, 2020, p.1.

³¹ Helmi, F & Hifni, Y., "Using nanocomposites in the consolidation and protection of sand stone", International Journal of Conservation Science, 2016, p 30,36.

³² صادق (أحمد)، "دراسة ترميم وصيانة التماثيل المنحوتة داخل المقابر الصخرية بجبانتي الجيزة وسقارة، مع التطبيق العملي على بعض المقابر المختارة"، رسالة ماجستير، قسم ترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2018، ص218.

من المعروف أن الماء من أشد عوامل التلف على الأثر الحجري؛ لذا فإنه من الضروري أن تكون لمادة التقوية قدرة عالية على مقاومة الماء. وقد تم تقييم مقاومة العينات المعالجة قبل وبعد التقادم عن طريق قياس زاوية الاتصال بالماء، وقد تم الاختبار 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. عادة ما تشير زاوية التلامس التي تقل عن 90 درجة إلى أن السطح غير طارد للماء، وأن السائل سينتشر على مساحة كبيرة من السطح، بينما تعني زاوية التلامس التي تزيد عن 90 أن السطح طارد للماء، وبالتالي يقل انتشار السائل على السطح، ويشكل قطرة مضغوطة، أما زاوية التلامس الأكبر من 150 درجة فتعني أن المادة شديدة الكراهة للماء³³.

6-2-2 قياس الخواص الفيزيائية Physical Properties Measurement

إن قياس الخصائص الفيزيائية للأحجار المعالجة من الاختبارات الهامة؛ وذلك لتقييم فاعلية مواد التقوية في تحسين الخواص الفيزيائية للأحجار المعالجة³⁴، وقد تم قياس الخواص الفيزيائية للعينات الحجرية الرخامية طبقاً لـ UNI 10859:2000.

7-2-2 قياس الخواص الميكانيكية Mechanical Properties Measurement

تُعَدُّ مقاومة الضغط من أهم الخواص الميكانيكية التي يجب قياسها للعينات الحجرية المعالجة قبل وبعد التقادم، وقد تم الاختبار طبقاً لـ ASTM C170-Standard Test Method for Compressive Strength of Dimension Stone³⁵ (وقد تمت الاختبارات في مركز البحوث والبناء بالجيزة).

3- النتائج والمناقشات

1-3 الميكروسكوب المستقطب (PLM) Polarizing Microscope

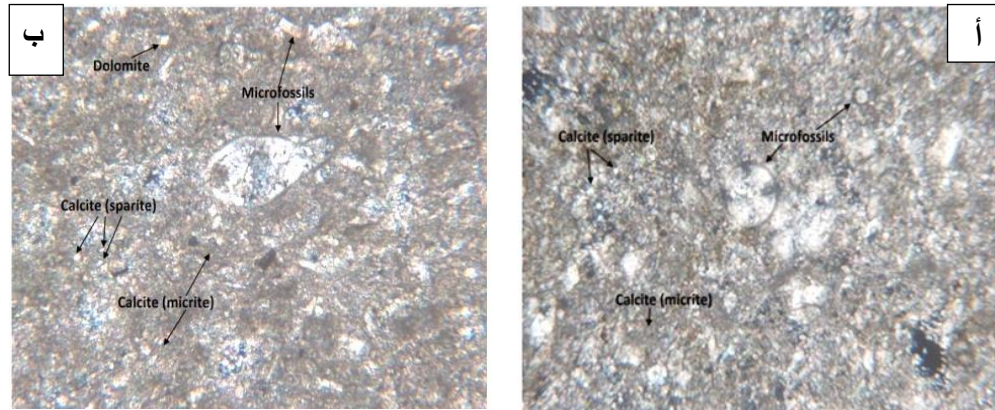
تم فحص Thin section لعينة الحجر الجيري الأثري والتجريبي بواسطة الميكروسكوب المستقطب (شكل رقم 4)، وقد تبين التشابه في التركيب المعدني للحجر الأثري والتجريبي، كما تم فحص Thin section لعينة الرخام الأثري والتجريبي (شكل رقم 5)، وتبين تشابه المكونات المعدنية لعينة الحجر الجيري الأثري والتجريبي.

³³ Boinovich, L. B,& Emelyanenko. A, “ Hydrophobic materials and coatings: principles of design properties and applications”, Russian Chemical Reviews, 2008, p.583.

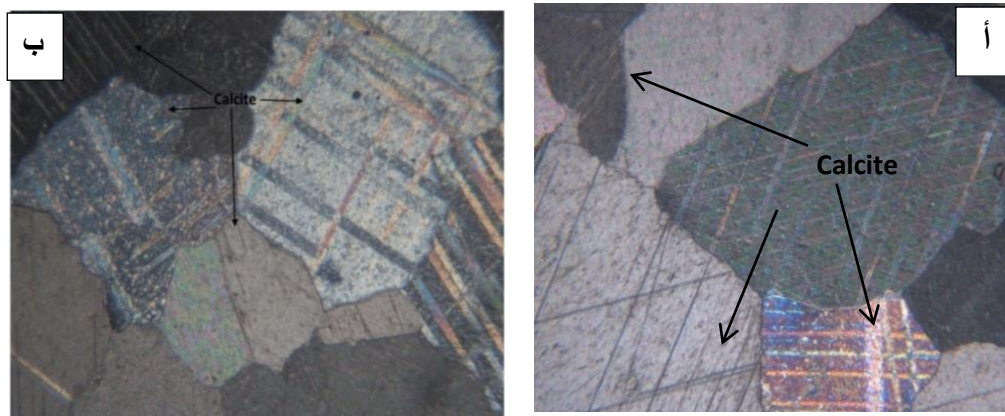
³⁴ عبد الحافظ (محمود)، الصباغ (باسل)، أحمد (نوران)، "تقييم فعالية المواد التقليدية والمترابكات النانوية في تقوية الأحجار الرخامية الأثرية في البيئات المفتوحة"، مجلة كلية الآثار – العدد الخامس والعشرون، 2022، ص 465.

³⁵ 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.

تأثير عمليات التقادم الاصطناعي على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للأحجار الكلسية المعالجة بجزئيات هيدروكسيد السترونشيوم النانوي



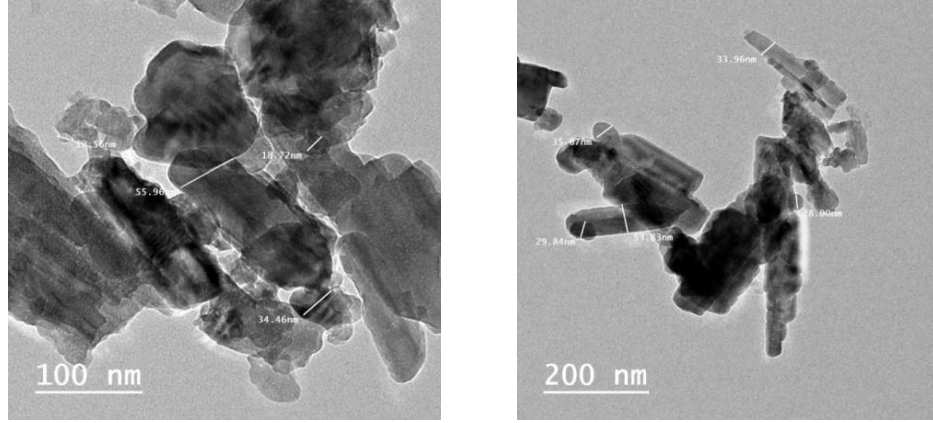
شكل رقم (4) لفحص بالميكروسكوب المستقطب. 63X,C.N. حيث (أ) توضح عينة الحجر الجيري الأثري، (ب) توضح عينة الحجر الجيري التجريبي



شكل رقم (5) لفحص بالميكروسكوب المستقطب. 25X,C.N. حيث (أ) توضح عينة الحجر الرخام الأثري، (ب) توضح عينة الرخام التجريبي

3-3 الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM)

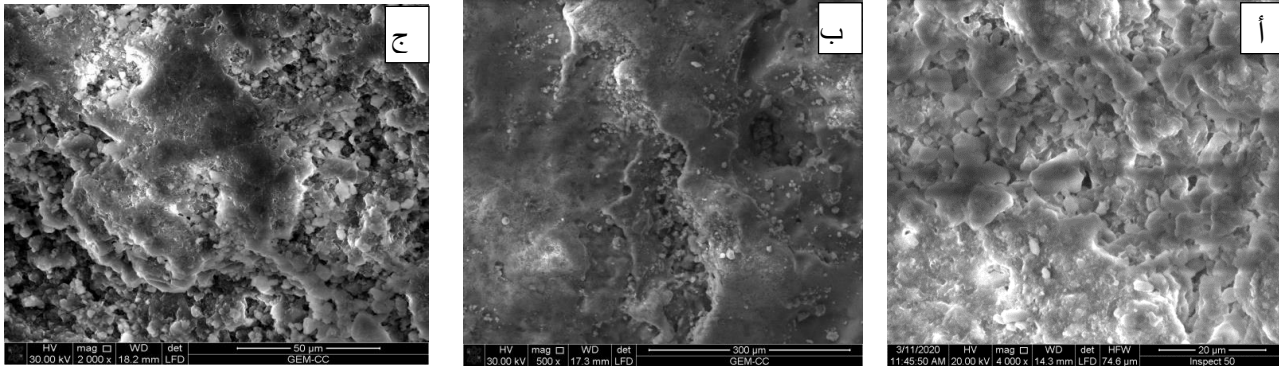
تم الفحص لحبيبات هيدروكسيد السترونشيوم بواسطة الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (شكل رقم 6) وتبين أنها في حجم النانو.



شكل رقم (6) يوضِّح حبيبات هيدروكسيد السترونشيوم في حجم النانو

4-3 الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM)

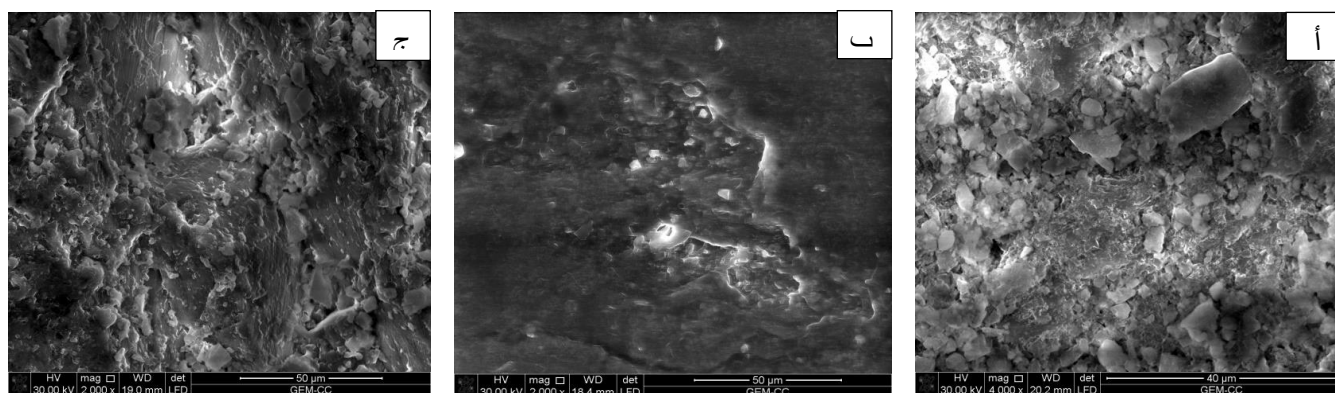
من خلال الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينة الحجر الجيري التجريبي (شكل رقم 7) تبين ضعف العينة القياسية (أ) وتفكك حبيباتها، بينما أظهر الفحص العينة المعالجة (ب) الانتشار والتغطية المتجانسة؛ حيث قام المترابك النانوي بالربط بين حبيبات مادة الحجر الجيري، ولكنه تراجع بعد دورات التقادم الاصطناعي، وتلاشت مادة التقوية في أجزاء كبيرة من سطح الحجر الجيري (ج).



شكل رقم (7) (أ) توضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينة الحجر الجيري التجريبي القياسية، (ب) عينة الحجر الجيري المعالجة بـ $Sr(OH)_2$ /Polymer nano composite قبل التقادم، (ج) عينة الحجر الجيري المعالجة بـ $Sr(OH)_2$ /Polymer nano composite بعد التقادم.

ومن خلال الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح؛ شكل رقم (8) لعينات الرخام التجريبي القياسية والمعالجة، تُبين هشاشة وضعف وتفكك حبيبات عينة الخام القياسية (أ)، بينما ظهرت العينة المعالجة بالمترابك النانوي (ب)، وقد استطاعت مادة التقوية تغطية سطح الحجر بشكل جيد ومتجانس، وأعدت الترابط بين حبيبات مادة الحجر، بينما تأثرت مادة التقوية بدورات التقادم الاصطناعي (ج) فقدت مادة الحجر تماسكها بعض الشيء، وقُلت تغطية مادة التقوية وكذلك تجانسها

تأثير عمليات التقادم الاصطناعي على الخواص الفيزيائية والميكانيكية لأحجار الكلسية المعالجة بجزئيات هيدروكسيد السترونشيوم النانوي



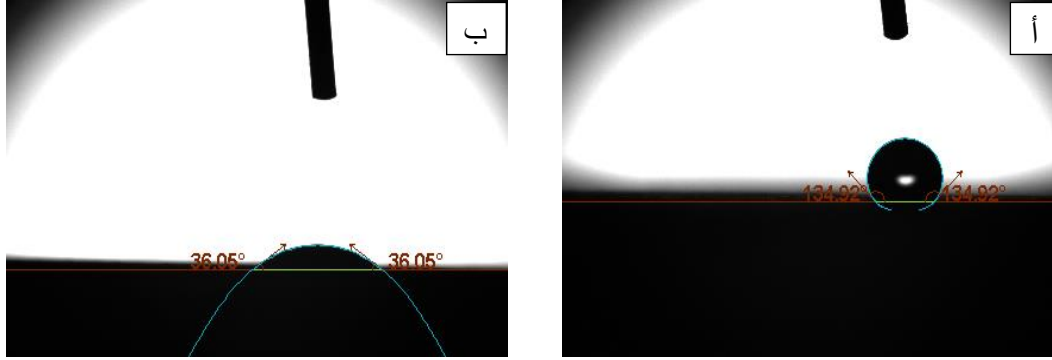
شكل رقم (8) (أ) توضح الفحص بالميكروسكوب الإلكتروني الماسح لعينة الرخام التجريبي القياسية، (ب) عينة الرخام المعالجة بـ Sr(OH)₂/Polymer nano composite قبل التقادم، (ج) عينة الرخام المعالجة بـ Sr(OH)₂/Polymer nano composite بعد التقادم.

5-3 قياس زاوية اتصال الماء Static Contact Angle Measurement

من خلال قياس زاوية الاتصال بالماء لعينات الحجر الجيري المعالجة قبل وبعد التقادم (شكل رقم 9) وجدول رقم (1)؛ يتبين أن زاوية الاتصال لعينة الحجر الجيري المعالجة بالمتراكب النانوي Sr(OH)₂/Polymer nano composite (أ) سجلت 134.22°، وهذا يعني أن السطح طارد للماء، ولكن بعد دورات التقادم الاصطناعي تراجعت مادة التقوية بشكل كبير، فقد سجلت العينة درجة 36.05°، وهذا يعني أن السطح أصبح شرفاً لامتصاص الماء.

جدول رقم (1) يوضح نتائج قياس زاوية الاتصال لعينات الحجر الجيري المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

زاوية الاتصال لعينات الحجر الجيري التجريبي بعد التقادم (3)±θ	زاوية الاتصال لعينات الحجر الجيري التجريبي قبل التقادم (3)±θ	مواد التقوية
36.05	134.92	Sr (OH) ₂ /polymer nanocomposite

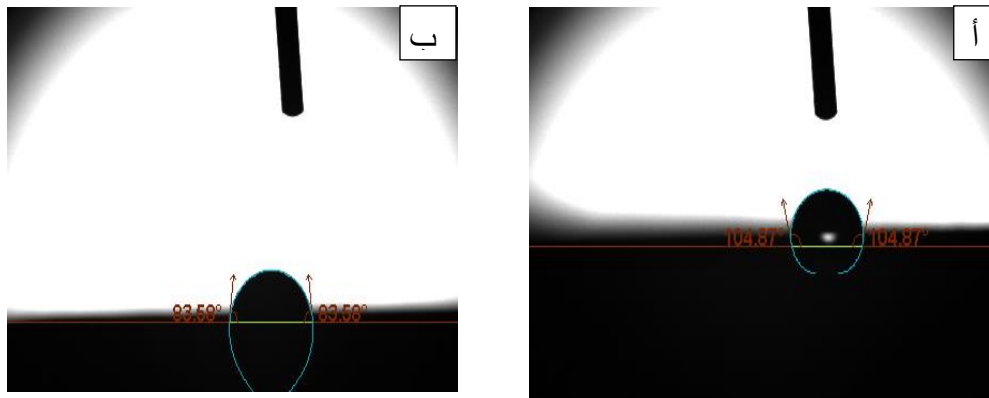


شكل رقم (9) (أ) توضح زاوية اتصال الماء لعينة الحجر الجيري المعالجة بـ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ /Polymer nano composite قبل التقادم، بينما (ب) توضح زاوية اتصال الماء للعينات المعالجة بـ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ /Polymer nano composite بعد التقادم

- ومن خلال قياس زاوية الاتصال لعينات الرخام المعالجة (شكل رقم 10) وجدول رقم (2) يتبين أن قياس زاوية الاتصال لعينات الرخام المعالجة بـ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ /Polymer nano composite سجلت 104.8° وهذا يعني أن مادة التقوية نجحت في أن تجعل سطح الحجر طارداً للماء، ولكنها انخفضت بعد التقادم لتسجل 83.5° .

جدول رقم (2) يوضح نتائج قياس زاوية الاتصال لعينات الرخام المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

زاوية الاتصال لعينات الرخام التجريبي بعد التقادم $(3 \pm \theta)$	زاوية الاتصال لعينات الرخام التجريبي قبل التقادم $(3 \pm \theta)$	مواد التقوية
83.5	104.8°	$\text{Sr}(\text{OH})_2$ /polymer nanocomposite



شكل رقم (10) (أ) زاوية اتصال الماء لعينة الرخام المعالجة بـ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ /Polymer nano composite قبل التقادم، بينما (ب) توضح زاوية اتصال الماء لعينة الرخام المعالجة بـ $\text{Sr}(\text{OH})_2$ /Polymer nano composite بعد التقادم

تأثير عمليات التقادم الاصطناعي على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للأحجار الكلسية المعالجة بجزئيات هيدروكسيد السترونشيوم النانوي

3-6 قياس التغير اللوني Colorimetric Measurement

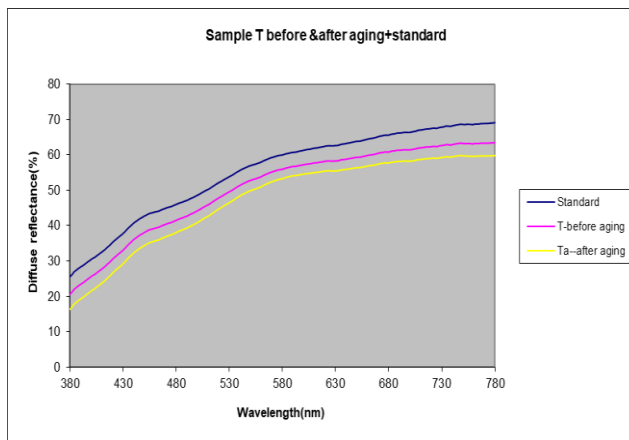
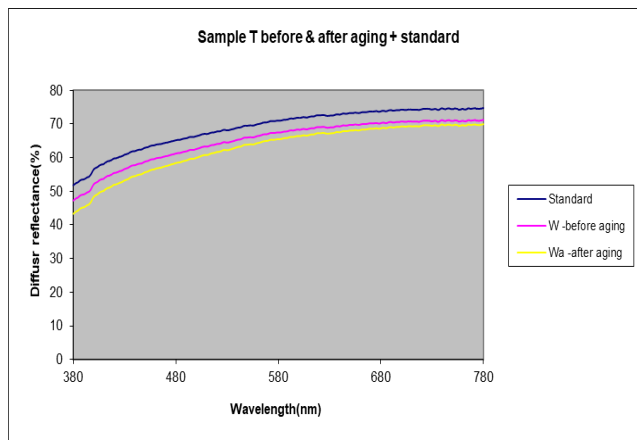
- بالنظر إلى جدول رقم (3) ، شكل رقم (11) ؛ يتضح أن عينات الحجر الجيري المعالجة أعطت نتيجة جيدة وهي 2.58 ، فلم تؤثر مادة التقوية على لون الحجر، وكانت داخل الحدود الآمنة $\Delta E < 5$ ، ولكن ارتفعت درجة التغير اللوني بعد التقادم، وسجلت 5.19 وهي بذلك تعدت الحدود المسموح بها للتغير اللوني للأثر الحجري.
- أما عينات الرخام المعالجة؛ فبالنظر إلى جدول رقم (4)، وشكل رقم (12)، فقد سجلت العينة المعالجة 1.94، بينما سجلت العينة المعالجة بعد التقادم 3.66، وبذلك كان تأثير المترابك النانوي على لون العينة طفيفاً قبل التقادم أو بعده، وكان داخل الحدود المسموح بها.

جدول رقم (3) يوضح نتائج معدل التغير اللوني لعينات الحجر الجيري المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

التغير اللوني لعينات الحجر الجيري التجريبية المعالجة بعد التقادم				التغير اللوني لعينات الحجر الجيري التجريبية المعالجة				مواد التقوية
ΔE	Δb^*	Δa^*	ΔL^*	ΔE	Δb^*	Δa^*	ΔL^*	
5.19	3.05	0.13	4.20-	2.58	1.52	0.25	2.07-	Sr (OH) ₂ /polymer nanocomposite

جدول رقم (4) يوضح نتائج معدل التغير اللوني لعينات الرخام المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

التغير اللوني لعينات الرخام التجريبية المعالجة بعد التقادم				التغير اللوني لعينات الرخام التجريبية المعالجة				مواد التقوية
ΔE	Δb^*	Δa^*	ΔL^*	ΔE	Δb^*	Δa^*	ΔL^*	
3.66	2.14	0.03	2.97-	1.94	0.67	0.02-	1.82-	Sr (OH) ₂ /polymer nanocomposite



شكل رقم (12) يوضح معدل التغير اللوني لعينة الرخام المعالجة قبل وبعد التقادم بالمقارنة بالعينة القياسية

شكل رقم (11) يوضح معدل التغير اللوني لعينة الحجر الجيري المعالجة قبل وبعد التقادم بالمقارنة بالعينة القياسية

7-3 قياس الخواص الفيزيائية Physical Properties Measurement

- بالنظر إلى جدول رقم (5) يتبين أن عينات الحجر الجيري المعالجة بالمتراكب النانوي Sr(OH)₂/polymer nanocomposite سجل كثافة 2.2 جم /سم² بزيادة عن كثافة العينة القياسية بمقدار 4.7% ، ولكن انخفضت الكثافة بعد دورات التقادم الاصطناعي لتتساوى مع كثافة العينة القياسية، أما عن المسامية فقد حققت مادة التقوية نجاحًا كبيرًا؛ فقد سجلت المسامية للعينات المعالجة 3.5% بانخفاض مقداره 84% مقارنة بالعينة القياسية، ولكن المسامية ارتفعت بشكل ملحوظ بعد دورات التقادم الاصطناعي لتسجل 11.9% بانخفاض مقداره 45% بالمقارنة بالعينة القياسية، أما عن امتصاص الماء فقد سجلت العينات المعالجة 1.5% بانخفاض مقداره 85% ، ولكنها سرعان ما انخفضت بعد دورات التقادم الاصطناعي لتسجل 5.1%.

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

امتصاص الماء %		المسامية الظاهرية (%)		متوسط الكثافة جم /سم ²		مادة التقوية
10.3		22		2.1		Untreated Sample
بعد التقادم	قبل التقادم	بعد التقادم	قبل التقادم	بعد التقادم	قبل التقادم	Sr(OH) ₂ /polymer nanocomposite
5.1	1.5	11.9	3.5	2.1	2.2	

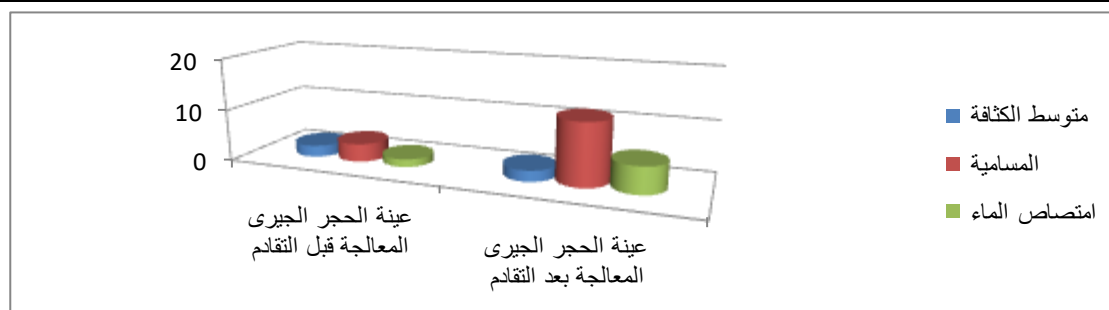
أما عينات الرخام المعالجة بالنظر إلى جدول رقم (6) فقد سجلت 2.8 جم /سم² متوسط الكثافة بزيادة مقدارها 3.7% بالمقارنة بالعينة المعالجة، ولكنها انخفضت بعد دورات التقادم الاصطناعي لتتساوى بكثافة العينة القياسية، أما المسامية فقد انخفضت مسامية العينات المعالجة بشكل ملحوظ لتسجل 0.15% بانخفاض مقداره 81% بالمقارنة بالعينة القياسية، ولكن بعد دورات التقادم الاصطناعي زادت المسامية وسجلت 0.42% ، وانخفضت بمقدار 46% بالمقارنة

تأثير عمليات التقادم الاصطناعي على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للأحجار الكلسية المعالجة بجزئيات هيدروكسيد السترونشيوم النانوي

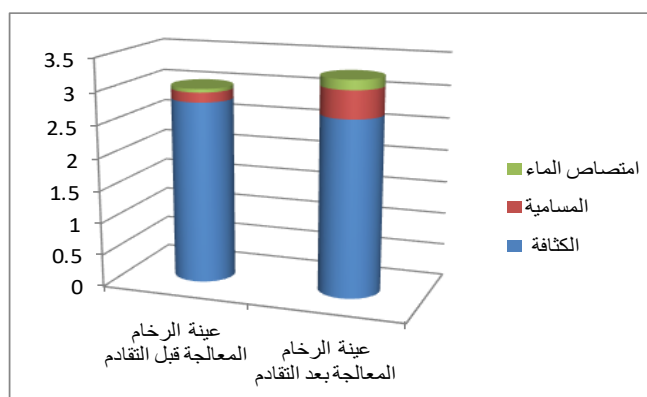
بالعينة القياسية، وقد انخفض معدل امتصاص الماء لعينات الرخام المعالجة لتسجل 0.054% بانخفاض قدره 80% ، ولكنها زادت بعد دورات التقادم الاصطناعي لتسجل 0.15%.

جدول رقم (6) يوضح نتائج تعيين الخصائص الفيزيائية لعينات الرخام المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

مادة التقوية		متوسط الكثافة جم /سم ²		المسامية الظاهرية (%)		امتصاص الماء %	
Untreated Sample		2.7		0.79		0.28	
قبل التقادم	بعد التقادم	قبل التقادم	بعد التقادم	قبل التقادم	بعد التقادم	قبل التقادم	بعد التقادم
2.8	2.7	0.15	0.42	0.054	0.15		
Sr(OH) ₂ /polymer nanocomposite							



شكل رقم (13) يوضح نتائج تعيين الخواص الفيزيائية لعينات الحجر الجيري المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي



شكل رقم (14) يوضح نتائج تعيين الخواص الفيزيائية لعينات الرخام المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

بالنظر إلى جدول رقم (7) يتبين أن عينات الحجر الجيري المعالجة حققت متوسط مقاومة الضغط 288.8 كجم / سم² بزيادة مقدارها 57% بالمقارنة بالعينة القياسية، ولكن انخفضت مقاومة الضغط للعينات المعالجة بالمتراكب النانوي بعد دورات التقادم الاصطناعي لتسجل 198.3 كجم/سم² بزيادة مقدارها 8.4%.

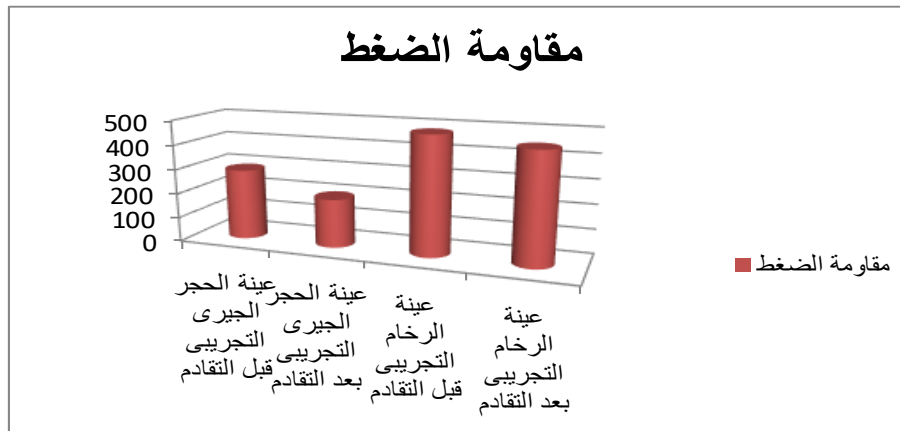
أما عن عينات الرخام المعالجة؛ فبالنظر إلى جدول رقم (8) يتبين أن العينات المعالجة بالمتراكب النانوي سجلت متوسط مقاومة للضغط بلغ 480.6 كجم/سم² بزيادة مقدارها 7.6% فقط بالمقارنة بالعينة القياسية، وانخفض متوسط مقاومة الضغط بشدة للعينات المعالجة بعد التقادم لتقترب من مقاومة الضغط للعينات القياسية لتسجل 447.5 كجم/سم² بزيادة مقدارها 0.2%.

جدول رقم (7) يوضح نتائج تعيين الخصائص الميكانيكية لعينات الحجر الجيري المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

مقاومة الضغط لعينات الحجر الجيري المعالجة بعد التقادم كجم/سم ²	مقاومة الضغط لعينات الحجر الجيري المعالجة قبل التقادم كجم/سم ²	مادة التقوية
	182.8	Untreated Sample
198.3	288.8	Sr(OH) ₂ /Polymer nanocomposite

جدول رقم (8) يوضح نتائج تعيين الخصائص الميكانيكية لعينات الرخام المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

مقاومة الضغط لعينات الحجر الجيري المعالجة بعد التقادم كجم/سم ²	مقاومة الضغط لعينات الحجر الجيري المعالجة قبل التقادم كجم/سم ²	مادة التقوية
	446.2	Untreated Sample
447.5	480.6	Sr(OH) ₂ /Polymer nanocomposite



شكل رقم (15) يوضح نتائج تعيين الخواص الميكانيكية لعينات الحجر الجيري و الرخام المعالجة قبل وبعد التقادم الاصطناعي

4- الاستنتاجات

إن التعرض المستمر لعوامل التلف المختلفة في المواقع الأثرية المفتوحة؛ مثل متحف المسلة المفتوح، يشكل خطرًا جسيمًا على الآثار الحجرية، لذلك فقد تم اختيار المترابك النانوي $\text{Sr(OH)}_2/\text{SILRES}^{\text{®}}$ BS OH 100 لتقييم فاعليته في تقوية الأحجار الكلسية (الجيرية والرخامية)، وقد تم استخدام طرق مختلفة للفحص والدراسة قبل وبعد دورات التقادم الاصطناعي الحراري والملحي، وقد أثبتت الفحوص والاختبارات نجاح المترابك النانوي في تحسين خواص الأحجار الجيرية والرخامية الفيزيائية والميكانيكية، ولكن تعيّر الحال بعد دورات التقادم الاصطناعي لتتخفف فاعلية المترابك النانوي في تحسين الخواص الفيزيائية والميكانيكية للحجر حتى وصلت في بعض الأحيان لتتساوى مع العينات القياسية؛ لذا نوصي باختبار وتقييم فاعلية المترابك النانوي $\text{Sr(OH)}_2/\text{SILRES}^{\text{®}}$ BS OH 100 بتركيزات أعلى، كما نوصي بتطبيقه على الآثار الحجرية الكلسية الموجودة في المتاحف لتجنب تأثيرات عوامل التقادم الطبيعية.

المراجع

- صادق (أحمد)، "دراسة ترميم وصيانة التماثيل المنحوتة داخل المقابر الصخرية بجبانتي الجيزة وسقارة مع التطبيق العملي على بعض المقابر المختارة"، رسالة ماجستير، قسم ترميم الآثار كلية آثار، جامعة القاهرة، 2018.
- 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.
- Abd El Aal, A., "Climate change and its impact on monumental and historical buildings towards conservation and documentation Ammon temple, Siwa Oasis, Egypt", Journal of Earth Science Climate Change, 2016.
- Aldossari, 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 and Ahmed. S., (2018), "Evaluation of preventive performance of kaolin and calcium hydroxide nanocomposites in strengthening the outdoor carved limestone, Archaeological and Anthropological Science, 2018.
- Aldoasri, M., Darwaish, S., Adam, M., Elmarzugi, N and Ahmed. S., "Enhancing the durability of calcareous stone monuments of ancient Egypt using CaCO_3 nanoparticles", Article in sustainability, 2017.
- 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.

- Bescher, E & Mackenzie, J.D., “Sol- gel materials for art conservation”, In Book Handbook of Sol- gel Science and Technology, 2nd ed, Kelen. L, Aparico. M and Jitianu. A, 2018.
- 9 - Boinovich, L. B., Emelyanenko, A., “ Hydrophobic materials and coatings: principles of design properties and applications”, Russian Chemical Reviews, 2008.
- Calia, A., Masieri, M., Baldi, Giovanni and Mozzotta, C., ”The evaluation of nanosilica performance for consolidation treatment of an highly porous calcarenite”, 12th international congress on the deterioration and conservation of stone, 2012.
- Charola, E., “Stone deterioration characterization for its conservation” ,Genomos 2016.
- Ciliberto, E., Delfa, S., Condorelli, G and Viscuso, E., “Nanoparticles of Sr(OH)₂ : Synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts, Applied Physics. A 92, 2008.
- Conradi, M., “Nanosilica-reinforced polymer composites”, Material in Technologije, 2013.
- Ershad, A., Fadaei, H and Ahmadi, K., “ Application of polymer coatings and nanoparticles in consolidation and hydrophobic treatment of stone monuments”, Iranian Polymer Journal, 2018.
- Eskandari, M., Gostariani, R and asdabad, M”Transmission Electron microscopy of nanomaterials” , in book Electron Microscopy, 1st ed, 2020.
- Favaro, M., Mendichi, R., Ossola, F., Russo, U., Simon, S., Tomasin, P and Vigato, P.A., “Evaluation of polymers for conservation treatment of outdoor exposed stone monuments. Part 1: photo – oxidative weathering, Materials Science” , Polymer Degradation and Stability, 2006.
- Fernandez, A. S., Gomez- Villalba, L.S., Rabanal, M.E and Fort, R., “New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review”, Materials De Construcción, 2017.
- Ferri, L.d., Lottici, P.P., Lorenzi, A., Montenero, A and Salviol-Mariani, E., “Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone – based monument protection”, Journal of Cultural Heritage, 2011.
- Fitzner, B and Heinrichs, K., “Damage diagnosis on stone monuments – weathering forms, damage categories and damage indices”, Material engineering, 2001.
- Graue, B., Siegesmu, S., Oyhantcabal, P., Nauman, R., Licha, T and Simon, K., “The effect of air pollution on stone decay: The decay of the Drachenfels trachyte in industrial urban and rural environments – A case study of the Cologne”, Altenberg and 1616 anten cathedrals, Environmental Earth Sciences, Springer, 2013.

- Gupta, S., Climate change and its impact on monumental and historical building with reference to monuments of Chhatisrgh, ECB (Euro pen Chemical Bulletin), 2013.
- Helmi, F & Hifni ,Y., Using nanocomposites in the consolidation and protection of sand stone" , International Journal of Conservation Science,2016.
- Ion, R. M., Carutiu, D. T and Doncea, S.M., “Nanotechnologies in cultural heritage – materials and instruments for diagnosis and treatment” , in book: Novel Nanomaterials – Synthesis and Applications, chapter 10, kyzas. G and Mitropoulos.A. C, 2018.
- 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.
- Licchelli, M., Malagodi, M., Weththimuni, M and Zanchi. C., “Nanoparticles for conservation of bio – calcarenite stone”, Applied PhysicsA Materials Science& Processing,2014.
- Licciulli, A., Diso, D and Calia, A., "Photocatalytic TiO₂ Coatings on limestone", Journal of Sol-Gel Science and Technology,2011.
- Mol, L., Gomez- Heras, M., Brassey, C. A., Green, O and Blenkinsop, T., “The benefit of a tough skin: bullet holes, weathering and the preservation of heritage”, Royal Society Open Science, 2017.
- Reyes, J., Corvo, F., Morales,Y., Dzul, B., Perez,T., Valdes,C., Agilar, D and Quintana,P., “ Influence of air pollution on degradation of historic buildings at the urban tropical atmosphere of Francisco de Campeche city, Mexico”, (in book: Monitoring Control and Effects of Air Pollution), 2011.
- Rodica, M., Docea, S and Carutiu, D., “ Nano technologies in cultural heritage – materials and instruments for diagnosis and treatment”,(in book: Novel Materials – Synthesis and Applications) chapter 10, 2018.
- Sariisik, A & Sariisik, G., “Environmental interaction properties of marble used in the restoration of historical monuments (Dalyan – kaunos)”, Ekoloji , 2011.
- Sariisik, A., Sariisik, G., Senturk, A., “Characterization of physical and mechanical properties of natural stones affected by ground water under different ambient condition”, Ekoloji, 2010

- Sassoni, E & Franzoni, E., “Evaluation of hydroxyapatite effects in marble consolidation and behavior towards thermal weathering”, Built Heritage ,Monitoring Conservation Management, 2013.
- Waked, A.M., “Nano materials applications for conservation of cultural heritage”, WIT Transactions on the Built Environment, Voll 118, 2011.
- Yocom, J., Air pollution damage to buildings on the Acropolis, Journal of the Air Pollution Control Association,1979.