

## Analysis of Decay Caused by Soluble Salts in Historical Monuments

M. PIRAK<sup>a\*</sup>, M. GORJI<sup>b</sup>, R. VAHIDZADE<sup>c</sup>, R. BAHADORI<sup>d</sup>

<sup>a</sup>*Preservation and restoration of cultural- historical objects (M.A) (Islamic Azad University Central Tehran Branch). Tehran, IRAN*

<sup>b</sup>*Head of conservation department of National Museum. Tehran, IRAN*

<sup>c</sup>*Head of conservation department, art & architecture faculty, Islamic Azad University Central Tehran Branch. Tehran, IRAN*

<sup>d</sup>*Staff member of Iranian Research Center for Cultural Heritage and Tourism. Tehran, IRAN*

### Abstract

This paper is based on a research on the problems of salt attack and rising damp in heritage masonry buildings. Amongst common building defects occurrences in heritage buildings, salt attack and rising damp are considered as the most challenging, particularly in building conservation. Rising damp and salt attack, a worldwide phenomenon, are major causes of decay to masonry materials. Moisture and salts in masonry walls can result in damage. The presence of water-soluble salts in porous building materials is one of the principal problems of conservation. Salt attack and rising damp together pose a serious threat to buildings especially with regard to load-bearing walls constructed of brick, stone and mortar. The problem of salt attack is closely associated with rising damp. On its own, rising damp can make buildings unsightly and unpleasant to occupy. The situation is made much worse if there are appreciable quantities of soluble salts present, because the rising damp will carry salts up into the masonry to where the damp evaporates. Moisture from the rising damp makes the salts existing in the building material soluble, or the ground water which contains salts finds its ways through the building wall. Salt damp is caused when moisture from the ground is carried up into the wall of a building. This process involves the movement of water from a high concentration, being the ground, to a low concentration, being the porous wall, which is called capillary action. Rising damp occurs as a result of capillary suction of moisture from the ground into porous masonry building materials such as stone, brick, earth and mortar. They may cause unsightly deterioration of building exteriors and interiors as well as possible building structure failures if left untreated. Their crystallization is in fact the cause of those phenomena of deterioration that so often appear on surfaces: lack of cohesion, scaling, flaking and bulging. When the water transporting the salts through porous materials evaporates, due, for example, to changing climatic conditions, the solution becomes more concentrated. As soon as it becomes supersaturated, the salts crystallize giving rise to both efflorescences on the surface and/or sub-efflorescences below the surface layer. The impact of salt damp is often worse on external wall surfaces, especially those exposed to direct sunlight, where evaporation is higher. This moisture then evaporates on or just below the wall surface leaving the salt residues behind. There the salts are left behind and can often be seen as a white efflorescence on the wall surface. When these salts grow as crystals within the pores of the masonry they can disrupt even the strongest material, leading to fretting and crumbling of the surface. These formations gradually contribute to building dilapidation and reduce the building aesthetic values. The telltale signs of salt attack in a wall are: fretting mortar or stone or brick, bubbling paint, crumbling plaster, and the presence of moisture on the surface of the wall. It is very important to know the salt content of deteriorated surfaces both to understand the causes of decay and plan conservation strategies. The nature of the salt provides us with information

\* - Corresponding author: pirak.p.r@gmail.com

about its origin and therefore, indicates the possible conservation treatment to adopt. Sources of salts can be the building materials themselves (sand, bricks, mortar), or external sources (soil, materials used for conservation treatment, pollutants in the atmosphere, sea spray, de-icing salts scattered on roads in winter, and products generated by the metabolism of micro- organisms). The results of this research showed that almost all masonry contains soluble salts, principally sulphates, nitrates, chlorides and carbonates of sodium, potassium, calcium, magnesium and ammonium and so, all liquid water present in walls is more or less a diluted salt solution. Sources of these salts may be natural or human induced. But, not all salts generate decay. This depends on their solubility, hygroscopicity, mobility and the hydration level of their crystalline form.

**Keywords:** Building defects, Effloresce, Rising damp, Salt attack, Pathology, Conservation.

## بررسی مکانیسم تخریب ناشی از نمک‌های محلول در بناهای تاریخی

مهدی پیرک<sup>۱\*</sup>، مهناز عبدالله خان گرجی<sup>۲</sup>، رضا وحیدزاده<sup>۳</sup>، رویا بهادری<sup>۴</sup>

۱. کارشناس ارشد حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی - فرهنگی، دانشکده هنر و معماری دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی.

۲. مسئول بخش مرمت موزه ملی ایران.

۳. مدیر گروه رشته مرمت دانشکده هنر و معماری دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی. تهران. ایران

۴. عضو هیئت علمی پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری. تهران. ایران

### چکیده

نمک و رطوبت در دیوارهای بناهای تاریخی می‌توانند مسبب آسیب‌های جدی گردند. حضور نمک‌های محلول، در خلل و فرج مصالح ساختمانی از مشکلات اصلی و عمده‌ی حفاظت است. حملات نمک و افزایش رطوبت تهدیدی برای مصالح ساختمانی و بناهای تاریخی، به‌خصوص دیوارهای باربر از جنس سنگ، خشت، آجر و ملات به حساب می‌آید که در وهله‌ی اول باعث بدمنظر شدن فضای داخلی و خارجی آنها می‌گردد و در صورتی که بدون درمان رها شود، ممکن است ساختار آنها را تخریب نماید. در حقیقت تبلور، یک عارضه‌ی مخرب است که اغلب بر روی سطوح یا زیر لایه‌های سطحی ظاهر شده و عدم چسبندگی، ورقه ورقه شدن، پوسته شدن و طبله کردن را به همراه دارد. البته مصالحی که در معرض حمله‌ی نمک قرار گرفته‌اند، به دلیل ساختار شیمیایی نمک‌های مختلف، تحت تأثیر افزایش رطوبت نیز هستند. معمولاً تمامی آب‌هایی که در درون مواد و مصالح بناها حضور دارند، مقدار متغیری از نمک‌های محلول را دارا هستند؛ اما همه‌ی نمک‌ها منجر به آسیب نمی‌شود و فرایند آسیب به‌میزان انحلال‌پذیری، جذب رطوبت هوا، حرکت و پویایی نمک و میزان آبیگری بلورهای آن بستگی دارد. نگهداری و مراقبت از آثار و بناهای تاریخی در برابر شوره‌زنی و گسترش نمک‌ها و تحقق حفاظت پیشگیرانه، مستلزم رفتارشناسی فیزیکی و شیمیایی نمک‌های مختلف است. بر همین اساس این پژوهش سعی دارد با مطالعه بر روی ساختار و منشأ نمک‌های شایع در بناهای تاریخی، متداول‌ترین تخریب‌های حاصل از حضور این عوامل آسیب‌رسان را بررسی نماید. ضرورت توجه جدی به موضوع فوق، تأثیر مستقیمی در انتخاب بهترین رویکرد در جهت مدیریت و کنترل پدیده‌ی شوره‌زنی و کاهش روند فرسایشی ناشی از نمک‌های محلول در آثار و بناهای تاریخی خواهد داشت.

**واژه‌های کلیدی:** بناهای تاریخی، شوره‌زنی، نهان شکستگی، عارضه‌ی نمک، آسیب‌شناسی، حفاظت و مرمت.

\* نویسنده مسئول: مکاتبات: اردبیل، شهرک کارشناسان، خیابان فرهنگ، کوچه شقایق ۲، پلاک ۱۸۶.

پست الکترونیک: pirak.p.r@gmail.com

حق نشر متعلق به نویسنده(گان) است و نویسنده تحت مجوز Creative Commons Attribution License به مجله اجازه می‌دهد مقاله چاپ شده

را با دیگران به اشتراک بگذارد منوط بر اینکه حقوق مؤلف اثر حفظ و به انتشار اولیه مقاله در این مجله اشاره شود.

## ۱- مقدمه

شوره، رسوب نمک‌های محلول در آب است که در اثر تبخیر آب و افزایش غلظت نمک‌ها، به شکل بلوره بر روی سطح دیوارها باقی می‌ماند و در اصطلاح شوره‌زدگی (Efflorescence) نامیده می‌شود. این پدیده معمولاً همزمان با ساخت بنا یا مدتی پس از اتمام ساخت، بر روی نمای ساختمان ظاهر می‌شود. به‌طور کلی شوره‌زدگی مضر نیست، بلکه رسوب نازک سطحی سفیدرنگی است که به نظر می‌رسد فقط یک تغییر سطحی ظاهری در بنا ایجاد کند درحالی‌که بررسی عمیق‌تر شوره‌زدگی نشان می‌دهد که این پدیده نه تنها یک پدیده فیزیکی است، بلکه تغییرات ناشی از نمک‌های محلول را نیز نشان می‌دهد و ممکن است به کنش‌های شیمیایی که بعداً در درون مواد و مصالح اتفاق می‌افتد منتهی گردد (سیاهپوش و فیروزیار، ۱۳۷۸، ص. ۴۲). شوره‌زدگی یکی از مسائل مربوط به مواد و مصالح متخلخل است و در این میان رطوبت نقش اصلی در حرکت و جابه‌جایی نمک‌ها دارد چنانچه در صورت عدم وجود آب، هیچ‌گونه جابه‌جایی، تبلور و تبلور مجدد در نمک‌های محلول صورت نخواهد گرفت.

نمای خارجی بناها به‌خصوص بناهای خشتی، آجری، سنگی نمونه‌های بارز و مشهودی هستند که در صورت قرار گرفتن در شرایط رطوبتی و عارضه‌ی نمک‌ها، علاوه بر اینکه از نظر ظاهر و زیبایی، منظر نامطلوبی به خود می‌گیرند، از لحاظ ایستایی نیز دچار مشکلات فراوانی می‌شوند؛ به‌طوری‌که اگر تبلور نمک‌ها در داخل خلل و فرج و در فاصله‌ی معینی در زیر لایه‌های سطحی اتفاق بیافتد، موجب بیش‌ترین آسیب‌رسانی و عدم یکپارچگی در ساختار مواد و مصالح می‌شود که در اصطلاح، این پدیده را نهان شکستگی (Sub-Efflorescence) می‌گویند. از عوامل تعیین‌کننده‌ی موقعیت مکانی تبلور، می‌توان به ماهیت نمک، بافت ماده و شرایط تبخیر اشاره کرد که بر این اساس نمک‌های متبلور شده، آسیب‌های متفاوتی را به مواد و مصالح وارد می‌سازند (پلندرلیت و ورنر، ۱۳۷۶، ص. ۳۷۲).

اغلب نمک‌ها غیر از آن‌هایی که از ابتدا وجود دارند،

به‌طور معمول، یا در اثر واکنش با سایر عناصر موجود در درون مواد و مصالح و یا ترکیبات موجود در جو ظاهر می‌شوند و یا اینکه جزء جدانشدنی برخی مصالح ساختمانی هستند؛ هم‌چنین می‌توانند از منابع خارجی ناشی شوند و در مواردی در ساختمان از یک قسمت به قسمت دیگر انتقال یابند. وجود شوره‌ی سفید در سطح مصالح، ممکن است نشانه‌ی فرآیند فرسودگی شیمیایی حاصل از تجزیه‌ی خود مواد مانند ترکیبات موجود در ملات به کار رفته برای ساخت بنا، آب و حضور آلاینده‌های آب، اتمسفر، روش‌های نامناسب تمیز کردن و نگهداری و مشارکت میکروارگانیسم‌ها باشد؛ محصولات فرسایش حاصل از این واکنش‌ها، نمک‌های محلول در آب یعنی: سولفات‌ها، کلریدها، نیتريت‌ها و نیترات‌ها و در بعضی شرایط، کربنات‌ها هستند (تیتونیکو، ۱۳۸۵، ص. ۶۱). با توجه به ماهیت نمک‌های محلول، توزیع و مقدار آن‌ها، تأثیرات پنج‌گانه‌ای را در مصالح ساختمانی دارد:

۱. نمک‌های محلول ممکن است باعث بدنام شدن موقتی سیمای ابنیه و آثار شوند. البته شوره‌های سفید که روی سطوح (نمای خارجی یا داخلی بنا) به وجود می‌آیند، به نحوه و جهت خشک شدن مصالح نیز بستگی دارد.
۲. نمک‌های محلول ممکن است به شکل کریستالی، از منافذ سطح مصالح بیرون بیاید. گاهی اوقات انبساطی که در هنگام تبلور بلورها اتفاق می‌افتد، باعث ایجاد ترک در مصالح می‌شود. این انبساط ممکن است ناشی از تغییرات شرایط رسوب ایجاد شده در زیر سطح مصالح یا همان نهان شکستگی باشد (Brooks, 2008, p. 1).
۳. شوره‌زدگی ناشی از نمک‌های محلول ممکن است به شکل لکه‌های رنگی کم و بیش پایدار ظاهر شوند.
۴. نمک‌ها ممکن است یک پوسته‌ی شیشه‌ای سخت روی سطح مصالح ایجاد کنند که معمولاً سبب تخریب سطح به‌واسطه‌ی تاول زدن یا پوسته‌پوسته شدن می‌شود.
۵. نمک‌های محلول ممکن است با ترکیبات مشخصی

از سیمان پرتلند یا آهک‌های آبی واکنش نشان دهند (ملات‌هایی که در یک دوره جهت مرمت استفاده شده‌اند) که باعث انبساط، نرم‌شدگی نهایی و امکان فروپاشی مصالح خواهند شد که این پدیده به‌عنوان حمله‌ی سولفاتی شناخته می‌شود (سیاهپوش و فیروزیار، ۱۳۷۸، ص. ۴۷).

تحت تأثیر تمامی عوامل فوق، مواد و مصالح سازنده‌ی یک بنای تاریخی، الگوهای تخریبی متفاوتی را همچون پوسته شدن، ورقه شدن، پولکی شدن، پودری و زبر و ناهموار شدن بروز می‌دهند؛ لذا شناسایی عوامل مخل و تعیین و تشخیص این آسیب‌ها، در پیشگیری و درمان مواد و مصالح و حفاظت از بناهای تاریخی حائز اهمیت خواهد بود (Ahmad & Abdul Rahman, 2010, P. 93).

ضرورت پرداختن به موضوع نمک، شناسایی و ساختارشناسی فیزیکی و شیمیایی نمک‌های مختلف، منشاء‌یابی و رفتارشناسی انواع مختلف نمک‌ها، نخستین گام به‌منظور تصمیم مناسب برای رویارویی با پدیده‌ی شوره‌زنی و تبلور نمک‌ها خواهد بود و توجه به این موضوع، مدیریت صحیح و برخورد مناسب با این عارضه را تحقق خواهد بخشید. ارائه و اجراء طرح حفاظت پیشگیرانه و مراقبت از بناهای تاریخی در برابر آسیب‌های ناشی از شوره‌زنی و نهان‌شکفتگی، مستلزم ساختارشناسی دقیق و کامل انواع نمک‌ها و از ضروریات اولیه است. در هر صورت، تمامی این موارد حائز اهمیت هستند و اتخاذ

تدابیر لازم، تجزیه و تحلیل هر موقعیت یا هر موردی که بتواند به‌عنوان منابع نمکی تلقی شود، اهمیت ویژه‌ای دارد و ضروری به نظر می‌رسد (Jürgen Schwarz & Steiger, 2008, p. 127).

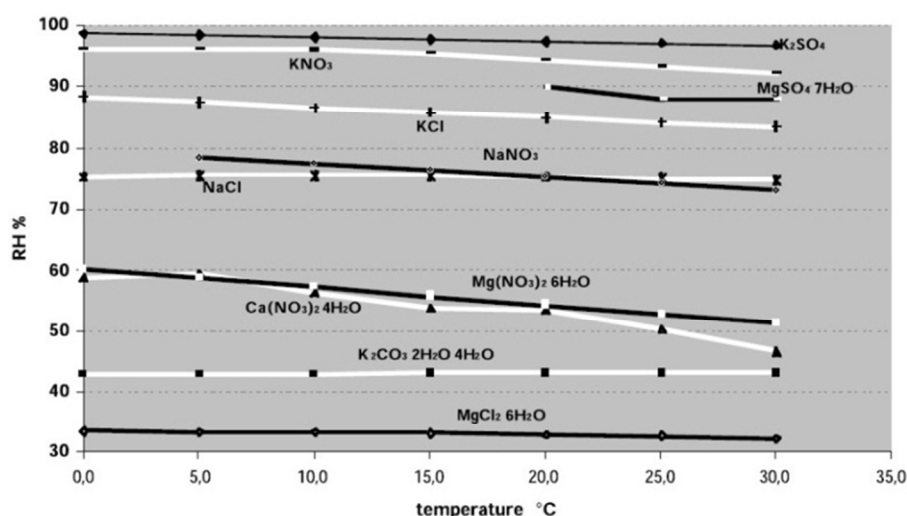
در این پژوهش سعی بر آن است تا با مروری بر ویژگی‌های عمومی برخی نمک‌های موجود در ساختار مواد و مصالح تاریخی علاوه بر معرفی مشخصات عمده‌ی آنها، اصلی‌ترین منابع تولید و شایع‌ترین تخریب‌های حاصل از فعالیت نمک‌ها شناسایی و بررسی گردد؛ بر همین اساس مطالب ارائه شده در هر بخش با توجه به شدت و ضعف حضور نمک‌های مختلف گردآوری و تنظیم شده است.

## ۲- مشخصات عمومی نمک‌ها

نمک از کاتیون‌های مثبت و آنیون‌های منفی تشکیل شده است به همین دلیل نمک نهایی خنثی بوده و هیچ‌گونه بار مثبت یا منفی ندارد. معمولاً در انواع واکنش‌های شیمیایی، نمک به‌عنوان یک فرآورده‌ی فرعی تولید می‌شود به‌طوری‌که از واکنش اسید با اکسید فلز و هم-چنین باز با اسید، نمک و آب حاصل می‌شود و از واکنش فلز با اسید، نمک و هیدروژن و از واکنش اسید با کربنات‌ها، نمک، آب و دی‌اکسید کربن تشکیل می‌گردد. بالاترین میزان از انحلال نمک‌ها معمولاً در آب اتفاق می‌افتد زیرا یون‌های مثبت و منفی آن‌ها در آب از هم جدا می‌شوند (جدول ۱). این انحلال‌پذیری —

جدول ۱: انحلال‌پذیری تعدادی از نمک‌ها در درجه حرارت مشخص و بر حسب گرم بر لیتر (Borrelli, 1999. p. 4).

نمک‌ها	فرمول شیمیایی	انحلال گرم/لیتر
کلسیت	CaCO <sub>3</sub>	(25°C) 0.015
مگنیزیت	MgCO <sub>3</sub>	(20°C) 0.106
ژپس	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	(20°C) 2.58
هالیت	NaCl	(20°C) 264.0
میرابلیت	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O	(20°C) 363.4
ناتریت	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O	(20°C) 486.5
هیدروفلیت	CaCl <sub>2</sub>	(0°C) 595.0
نیتروناتریت	NaNO <sub>3</sub>	(25°C) 921.0
نیتروکلسیت	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	(0°C) 2660.0



شکل ۱: رطوبت نسبی تعادل نمک‌های معمول در دیوارها (Borrelli, 1999. p. 5).

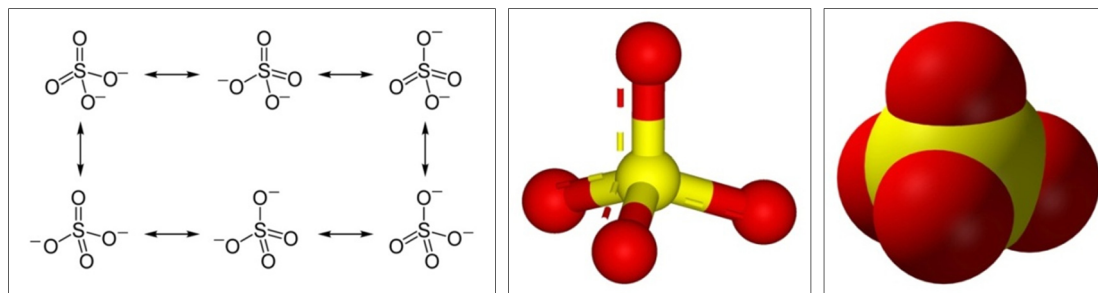
صورت می‌گیرد که شرایطی برای باقی ماندن حالت محلولی نمک وجود نداشته باشد (Borrelli, 1999. p. 4).

## ۲-۱- نمک‌های سولفات ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

سولفات‌ها (Sulfates) ترکیبی از سولفور و اکسیژن بوده و به عنوان بخشی از مواد معدنی طبیعی در ترکیب بعضی از خاک‌ها و سنگ‌ها یافت می‌شوند. این مواد معدنی به مرور زمان حل شده و در آب‌های زیرزمینی رها می‌گردند. در شیمی معدنی، سولفات، به گروهی از ترکیبات یونی از گوگرد گفته می‌شود که ریشه‌ی نام آن در انگلیسی نمک اسیدسولفوریک است. سولفات‌ها آنیون‌های دو ظرفیتی می‌باشند و بنیان ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) دارند، این بدین معنی است که هر بنیان، از چهار اتم اکسیژن و یک اتم گوگرد تشکیل شده و در مجموع، این بنیان شامل دو الکترون مازاد است (قریب، ۱۳۸۸، ص. ۱۳۶) (شکل ۲).

انحلال‌پذیر: ترکیباتی که در دمای  $25^\circ\text{C}$  تا حدود  $g/L$  ۱۰ در آب حل می‌شوند — در درجه حرارت معین ثابت است و به‌طور معمول با افزایش دما، میزان انحلال نیز بالا می‌رود (حامی، ۱۳۸۵، ص. ۵).

نمک‌ها به دلیل دارا بودن اجزاء یونی، ایجاد بلور می‌کنند؛ اگر در ساختار یک دیوار، نمک‌های مختلفی وجود داشته باشد — مطابق درصد رطوبت نسبی تعادل برای گونه‌های مختلف نمک — این نمک‌ها در رطوبت‌های نسبی گوناگونی متبلور خواهند شد (شکل ۱). اگر رطوبت نسبی محیط اطراف بیشتر از رطوبت نسبی تعادل برای محلول اشباع از نمک باشد، نمک‌ها در محلول باقی خواهند ماند و یا اگر به فرم بلوری باشند حل می‌شوند. ولی اگر رطوبت نسبی محیط به پایین‌تر از حد رطوبت نسبی تعادل محلول اشباع از نمک برسد، امکان تبلور نمک وجود خواهد داشت. بنابراین تبلور زمانی



شکل ۲: مدل سه‌بعدی و ساختار رزونانسی یون سولفات ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (قریب، ۱۳۸۸، ص. ۱۳۶)

## ۲-۱-۱- انحلال‌پذیری

بیشتر سولفات‌های فلزی که دارای آنیون  $SO_4^{2-}$  هستند، در آب محلول بوده ولی از میان آن‌ها سولفات کلسیم  $CaSO_4$  و سولفات جیوه  $Hg_2SO_4$  (I) دارای حلالیت کم و سولفات باریوم  $BaSO_4$ ، سولفات سرب  $PbSO_4$ ، سولفات استرانسیم  $SrSO_4$  و سولفات نقره  $Ag_2SO_4$  نامحلول هستند.

## ۲-۱-۲- شکل‌گیری شوره‌های سولفاته در

### بناهای تاریخی

سولفات‌ها نسبت به سایر نمک‌ها حلالیت و تحرک کمتری دارند و به همین خاطر تنها در فاز اولیه‌ی تشکیل یعنی موقعی که هنوز به شکل محلول هستند، در درون مصالح متخلخل حرکت می‌کنند. عموماً سولفات‌ها جزء نمک‌های متداول در اغلب مصالح ساختمانی می‌باشند. معمولاً سولفات‌های موجود در مصالح به‌جز سولفات کلسیم و ۴ نوع مذکور در آب بسیار محلول‌اند، رطوبت-دوست بوده و هنگام متبلور شدن حجم آن‌ها افزایش می‌یابد؛ اگرچه به‌طور کلی در مقایسه با ترکیبات نامحلول، حلالیت سولفات کلسیم در آب محسوس است (حلالیت به نسبت  $\frac{1}{500}$ )، ولی حلالیت آن به‌طور کامل در نظر گرفته نمی‌شود؛ نکته‌ی مهم این است که سولفات‌های دیگر انحلال بیشتری دارند (سیاهپوش و فیروزیار، ۱۳۷۸، ص. ۴۵).

سولفات‌ها به‌طور معمول در دیوارها به شکل سولفات

کلسیم دوآبه (Gypsum) با فرمول شیمیایی  $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ ، سولفات سدیم ده‌آبه (Mirablit) با فرمول شیمیایی  $(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$  و به ندرت به‌عنوان سولفات منیزیم هفت‌آبه (Epsomite) با فرمول شیمیایی  $(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$  یافت می‌شوند؛ این نمک‌ها معمول‌ترین سولفات‌های یافت شده در مصالح ساختمانی می‌باشند و از جمله نمک‌هایی هستند که در حالت‌های مختلف آبدار به بناهای تاریخی راه می‌یابند؛ از سویی سولفات پتاسیم (Arcanite) با فرمول شیمیایی  $(K_2SO_4)$  بسیار کمیاب بوده و ممکن است به مقدار جزئی همراه با سولفات سدیم یافت شود. سولفات منیزیم  $(MgSO_4)$  نیز در حالت‌های مختلف آبدار بسیار نادر است؛ اما در قسمت‌های محدودی، نمک عمده را تشکیل می‌دهد. این نمک‌ها عمدتاً از آلودگی‌های هوایی، آب‌های زمینی و یا از آب دریا حاصل می‌شوند، با این توضیح که در مناطق ساحلی همراه با مقادیر زیادی کلرور و مقدار کمی سولفات منیزیم هفت‌آبه  $(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$  نیز دیده می‌شوند (جدول ۲) (موسوی حرمی، ۱۳۷۷، ص. ۲۲۰).

ظاهر و نوع کریستال شوره‌های تشکیل شده، وابسته به ماهیت نمک‌های متبلور و میزان تبخیر دارد، به‌عنوان مثال،  $(Na_2SO_4)$  معمولاً شوره‌های سفید پرزدار و  $(CaSO_4)$  رسوبات خشکی را پدید می‌آورد که زدودن

جدول ۲: شایع‌ترین سولفات‌های رسوبی (موسوی حرمی، ۱۳۷۷، ص. ۲۲۰).

رده	حالت	گونه	فرمول
بدون آب	گلبریت	Glauberite	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
	انیدریت	Anhydrite	$CaSO_4$
	باریت	Barite	$BaSO_4$
	لانگ‌بینیت	Langbeinite	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$
سولفات‌ها	میرابیلیت	Mirabilite	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	کیزریت	Kieserite	$MgSO_4 \cdot H_2O$
	ژپس	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	پلی‌هالیت	Polyhalite	$K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$
	هگزاهیدریت	Hexahydrate	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
آبدار	اپسومیت	Epsomite	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
	کاینیت	Kainite	$MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$

جدول ۳: شکل‌گیری شوره‌های سولفات‌ها تحت تأثیر عوامل درون‌ساختاری (ماجدی اردکانی، ۱۳۷۵، ص. ۴۲).

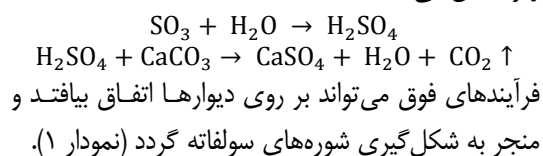
تولید آجر توسط خاک حاوی سولفات‌های قلیایی از جمله پتاسیم، سدیم و منیزیم	شوره‌های سولفات‌های حاصل از عوامل
وجود مقدار بالایی از ژیس (CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O) در مرحله‌ی پخت آجر و تشکیل	اولیه و درون‌ساختاری
سولفات‌های قلیایی K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> و Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
حضور سولفات‌ها با خاصیت جذب آب بالا به مقدار زیاد در خاک آجر	
حضور میکروارگانیسم‌ها و احیاء سولفور و اکسیدهای حاصل از آن به سولفات‌ها	

جدول ۴: شکل‌گیری شوره‌های سولفات‌ها تحت تأثیر عوامل برون‌ساختاری (ماجدی اردکانی، ۱۳۷۵، ص. ۴۲).

مواد اصلی یا موادی که در طی دوره‌های مختلف حفاظت و مرمت اضافه شده	منابع ثانویه و برون‌ساختاری مؤثر در
مانند: سیمان حاوی سولفات	تشکیل و ظهور شوره‌های سولفات
سولفات آمونیوم موجود در زمین‌های کشاورزی	
سولفات منیزیم حاصل از اسپری و پاشیدن آب دریا	
حضور میکروارگانیسم‌ها و احیاء سولفور و اکسیدهای حاصل از آن به سولفات‌ها	

است به حد وسیعی بین انواع مختلف آجر و حتی بین تک‌تک آجرهای نوع معینی نیز تغییر کند (تابش، ۱۳۶۰، ص. ۱۰).

علاوه بر موارد ذکرشده مهم‌ترین منبع سولفات، آلودگی جوی است. سوخت هیدروکربن‌ها، موجب تبدیل سولفور به دی‌اکسید سولفور (SO<sub>2</sub>) شده که به‌عنوان گاز در اتمسفر منتشر می‌شود. طی واکنش با اکسیژن (O<sub>2</sub>)، دی‌اکسید گوگرد به تری‌اکسید گوگرد (یا انیدرید سولفوریک SO<sub>3</sub>) تبدیل می‌شود. محصول نهایی با آب وارد واکنش شده و به اسیدسولفوریک (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) تبدیل می‌شود و این اسید در برخورد با کربنات کلسیم (CaCO<sub>3</sub>) آن را به سولفات کلسیم (CaSO<sub>4</sub>) طی واکنش زیر تبدیل می‌کند:



## ۲-۱-۳- بیش‌ترین و رایج‌ترین اشکال

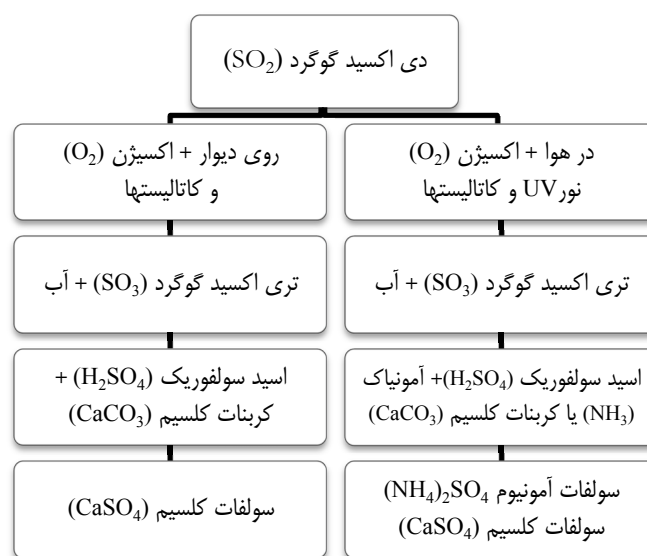
### تخریب نمک‌های سولفات

آسیب حاصل از سولفات‌ها به دلیل حلالیت آن‌ها در آب

آن‌ها بسیار سخت است. (آموروسو و فاسینا، ۱۳۷۰، ص. ۶۴). جدول ۳ و ۴ به‌طور خلاصه به شکل‌گیری شوره‌های سولفات‌ها از منابع درون‌ساختاری و برون‌ساختاری اختصاص داده شده است.

با توجه به این موارد، در خاک آجر مقدار سنگ گچ یا سولفات کلسیم نباید از ۲/۵٪ تجاوز کند. اگر مقدار سنگ گچ در خاک زیاد باشد در گرمای بیش‌تر از ۴۰°C به CaO و SO<sub>3</sub> تجزیه می‌شود که CaO مانند آهک عمل می‌کند و SO<sub>3</sub> اگر متصاعد نشود در مجاورت رطوبت به H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> تبدیل شده و به آجر آسیب می‌رساند. علاوه بر این، وجود سولفات‌های منیزیم و پتاسیم نیز به علت آبدار شدن، به آجر لطمه می‌زنند. لذا مقدار سولفات منیزیم نباید بیش از ۶٪ و مقدار سولفات سدیم و پتاسیم نباید بیش از ۴٪ باشد. لازم به ذکر است که سولفات‌ها گاهی در شرایط کوره نیز پدید می‌آیند لذا اغلب باید توجه ویژه‌ای به مرحله‌ی پخت مبذول گردد؛ زیرا دوره‌های کوتاه احیاء در دماهای بسیار بالا، به آزاد شدن SO<sub>2</sub> و SO<sub>3</sub> و در نتیجه تجزیه‌ی سولفات‌های مضر خواهد انجامید. سولفات‌های قابل حل تقریباً در تمام آجرهای رسی پخته وجود دارند اگرچه مقدار آن‌ها ممکن





نمودار ۱: واکنش دی اکسید گوگرد در هوا و روی دیوار (تیتونیکو، ۱۳۸۵، ص. ۶۳).

دارد (شکل ۳): آسیب از ناحیه‌ی سولفات‌ها فقط زمانی که آجرکاری برای مدتی طولانی خیس باشد رخ می‌دهد و به‌طور تدریجی گسترش می‌یابد (یزدان‌شناس، ۱۳۶۳، ص. ۳).

شرایطی را که می‌تواند زمینه‌ساز ظهور آسیب‌های ناشی از سولفات‌ها باشد می‌توان به شرح زیر بیان نمود: سولفات‌های قلیایی در آجر، ملات و دوغاب سیمان یا هر سه وجود دارند. سفیدک سولفاتی موقعی بروز می‌کند که ملات مصرفی در دیوار گچی باشد یا در ساخت ملات، آب سولفات‌دار مصرف شود؛ همچنین خاکی که برای تولید آجر استفاده می‌شود نیز می‌تواند

نیست، بلکه بدین خاطر است که این مواد در حالت‌های مختلف آبدار وجود دارند. این نمک‌ها به‌صورت هیدرات‌های مختلف سولفات سدیم ده‌آبه  $(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$  میرابیلیت، سولفات منیزیم هفت‌آبه  $(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$  اپوزومیت، سولفات کلسیم دوآبه  $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$  ژپس، از محلول‌های فوق اشباع‌شده‌ی خود، در خلل و فرج مواد و مصالح ته‌نشین می‌شوند و سپس با پیشرفت تبخیر آب، رسوب این هیدرات‌ها خشک می‌شود. تبدیل یک نمک از حالت بی‌آب به آبدار و یا بالعکس، بستگی به درجه حرارت و رطوبت نسبی هوا دارد. تر و خشک شدن مکرر در ظرف چندین سال ارتباط نزدیکی با حمله‌ی سولفات‌ها



شکل ۳: تشکیل بلورهای سخت سولفات کلسیم هیدراته بر روی مواد و مصالح دیواره‌ی جنوب و جنوب‌غربی آرامگاه هفت‌تپه؛ مجموعه‌ی میراث جهانی چغازنبیل و هفت‌تپه (پیرک، بهار ۱۳۹۰).

بلورهای بزرگ خواهد شد.

- یک نمک بی‌آب موقعی آب می‌گیرد که فشار بخار آب موضعی هوا از فشار بخار نمک بی‌آب بیشتر باشد. در شرایط مخالف نمک آبدار، آب خود را از دست می‌دهد. این پدیده به‌خوبی در مورد  $(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  که منتج به  $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$  می‌شود، قابل بررسی است. نمک آبدار در درجه حرارت‌های زیر  $32/4^\circ\text{C}$  به وجود می‌آید و در درجه حرارت‌های بالاتر به شکل بی‌آب  $(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  یافت می‌شود. افزایش رطوبت نسبی بار دیگر آن را به هیدرات تبدیل می‌کند. هر حالت آبدار با حجم ویژه‌ای مشخص می‌شود و بدین ترتیب هر بار که تغییری از یک حالت به حالت دیگر رخ می‌دهد، تغییر حجمی به وقوع می‌پیوندد. مقدار آسیب حاصل از انقباض و فشار هماهنگ بر دیواره‌هایی با مصالح متخلخل مانند آجر، تابع فشار آگیری است. زمانی که این فشار بیشتر از مقاومت دیواره‌ی خلل و فرج و منافذ باشد، دیواره خرد شده و در نتیجه فضای بیشتری برای ته‌نشین شدن نمک‌ها به وجود می‌آید (آمورسو و فاسینا، ۱۳۷۰، ص. ۶۵).

- پس از هر بارندگی، آب باران کم‌وبیش در سطح دیوار نشت می‌کند. چون آب باران خالص است، بیشتر مواد را در خود حل می‌کند. در مواردی از قبیل دیوار ساخته شده با ملات گچ، دیوار بندکشی شده با ملات گچ، ساخت ملات با آب سولفات‌دار، و زودگیر کردن ملات ماسه آهک با استفاده از گچ، آب باران — که طی واکنش با  $\text{CO}_2$  هوا، به  $\text{H}_2\text{CO}_3$  تبدیل شده است — در ملات

حاوی سولفات‌های گوناگون باشد. آب باران و آب‌های زیرزمینی که در این‌گونه کارهای آجری نفوذ می‌کنند ابتدا سولفات‌های قلیایی را در خود حل کرده و پس از عبور از منافذ موجود در دیوار به سطح آن می‌رسند، سپس در اثر تبخیر آب، سولفات‌های محلول به‌صورت سفیدک سولفاتی بر روی دیوار ظاهر می‌شوند. این عمل تا آنجایی ادامه پیدا می‌کند که سولفات موجود، تماماً به شکل شوره، ساختار مواد و مصالح را ترک نماید (سیاهپوش و فیروزیار، ۱۳۷۸، ص. ۴۵).

- موقعی که سولفات‌ها هنوز در حالت محلول هستند، با تبخیر آب، به‌صورت نمک‌های هیدراته بر روی دیوارهای منافذ رسوب کرده و بعد می‌توانند به نمک‌های بی‌آب تبدیل شوند. در این مرحله اگر رطوبت خیلی زیاد نباشد، نمک‌های بی‌آب حل نشده، بلکه آبدار شده و بر حجم آن‌ها اضافه می‌شود و بدین ترتیب بر دیواره‌های منافذ و خلل و فرج فشار وارد می‌آورند. لازم به ذکر است که افزایش درجه حرارت مصالح، نقش مهمی در آگیری سولفات‌ها دارد؛ در سطوح سرد در درجه حرارت‌های نزدیک به نقطه‌ی شبنم‌زنی تراکم صورت می‌گیرد و فرآیند آگیری در جهت افزایش حجم سولفات‌ها رخ نمی‌دهد؛ زیرا دمای سطح به‌قدر کافی گرم نیست تا آگیری نمک‌ها را ممکن سازد در نتیجه سطوح گرم (مثلاً دیوارهای ضخیم) امکان آگیری و بی‌آب شدن هماهنگ را فراهم نساخته، در نتیجه باعث فرآیند آگیری کندی می‌شود و بدین ترتیب سبب رشد

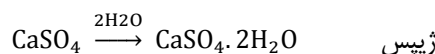
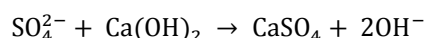
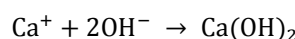
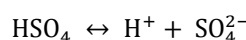
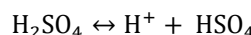


شکل ۴: سمت راست: نفوذ آب حاصل از بارندگی در ساختار دیوار و ظهور شوره‌های سولفات در سطح آجرکاری. ضلع شمال‌غربی معبد چغازنبیل. سمت چپ: تشکیل شوره‌های سولفات بر روی مواد و مصالح دیواره‌ی غربی آتشکده‌ی آذرگشنسب مجموعه‌ی جهانی تخت سلیمان (پیرک، پاییز ۱۳۹۱).

دیوار نفوذ کرده و با گچ ترکیب می‌شود و به سطح دیوار می‌آید. پس از بخار شدن آب، سولفات حل شده در آن به شکل شوره یا سفیدک روی دیوار به جا می‌ماند (شکل ۴). این کار تا وقتی ادامه می‌یابد که همه‌ی گچ مصرف شده در دیوار به شکل سفیدک روی دیوار ظاهر شود (حامی، ۱۳۸۱، ص. ۱۵۴).

– باران‌های اسیدی حاصل از دی‌اکسید گوگرد و رطوبت موجود در هوا، به کربنات کلسیم مصالح ساختمانی حمله کرده و آن را به سولفات کلسیم تبدیل می‌کند؛ اما بر طبق گفته‌ی برخی از نویسندگان سولفات‌ها می‌توانند در قالب ریز ذرات موجود در هوا نیز به شکل رسوب خشک روی سطوح ته‌نشین شوند.

– در رابطه با آلودگی‌های جو، مهم‌ترین فرآیندی که در تشکیل ژپس بر روی سطح آجرنما نقش دارد عبارت است از: اکسیداسیون ناهمگن گاز  $SO_2$  بر سطح سرد و مرطوب آجر. گاز  $SO_2$  پس از انحلال در فاز آبی، در حضور کاتالیزورهای سطح آجرنما مانند منگنز و آهن، به سولفات یا اسیدسولفوریک تبدیل می‌شود؛ اسیدسولفوریک حاصل، یونیزه شده و  $H^+$  تولید می‌کند.  $H^+$  حاصل از یونیزاسیون اسیدسولفوریک و  $H^+$  حاصل از خودیونشی شدن آب، به شبکه‌ی داخلی یا همان فاز شیشه‌ای آجرنما نفوذ کرده و با کاتیون‌هایی از جمله کلسیم جابه‌جایی انجام می‌دهد؛ بدین طریق از ترکیب یون سولفات با کاتیون کلسیم، سولفات کلسیم تولید می‌شود و سولفات کلسیم نیز پس از جذب آب به‌صورت کریستال‌های ژپس در سطح آجرنما ظاهر می‌گردد (ذبیحی، ۱۳۷۶، ص. ۵۸۷).



– شایع‌ترین فرم از فساد سولفات‌ها تشکیل پوسته‌های سیاه رنگ است. به‌طور کلی هدف از تأسیس بناها با مواد آهکی به منظور حفاظت در برابر باران است؛

اما ساختمان در معرض حمله‌ی آلودگی‌های جو قرار می‌گیرد. ترکیبات ایجاد شده اساساً گچ هستند و رنگ سیاه، ناشی از تجمع ذرات کربن موجود در آلودگی هوا است. صرف‌نظر از اینکه زیبایی ظاهری بنا خدشه‌دار می‌شود، این نمک‌ها می‌توانند به‌طور پنهانی آسیب‌هایی را در زیر لایه‌های سطحی گسترش دهند (Borrelli, 1999, p. 6).

## ۲-۲-۲- نمک‌های کلریدی ( $Cl^-$ )

کلریدها (Chlorides) از جمله رسوبات تبخیری هستند که به‌ویژه امروزه در سنگ‌های رسوبی به فراوانی یافت می‌شوند. همان‌گونه که از نام این رسوبات پیداست، در اثر تبخیر آب و بالا رفتن درجه‌ی شوری آن تشکیل می‌گردند که نوعی فرآیند شیمیایی غیر آلی است. این کانی‌ها وقتی به وجود می‌آیند که میزان تبخیر برابر و یا بیشتر از مجموع آب وارده به حوضه‌ی رسوب‌گذاری باشد. یون کلراید زمانی تشکیل می‌شود که عنصر کلر، یک الکترون (بار منفی) به دست آورد و به شکل آنیون  $Cl^-$  درآید. یون کلرید و نمک‌های آن مانند کلرید سدیم، در آب بسیار محلول و رطوبت‌گیر هستند و در جریان تراکم آب از هوای مجاور، اولین نمک‌هایی هستند که دوباره حل می‌شوند (قریب، ۱۳۸۸، ص. ۱۴۲).

## ۲-۲-۲-۱- انحلال‌پذیری

تمام ترکیباتی که دارای آنیون کلرید ( $Cl^-$ ) هستند، در آب انحلال‌پذیرند؛ به‌جز کلرید سرب  $PbCl_2$ ، کلرید جیوه (I)  $Hg_2Cl_2$  و کلرید نقره  $AgCl$  که در آب نامحلول می‌باشند (آموروسو و فاسینا، ۱۳۷۰).

## ۲-۲-۲-۲- شکل‌گیری شوره‌های کلریدی در

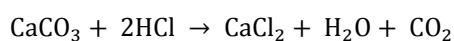
### بناهای تاریخی

وجود کلریدها در مناطق ساحلی امری عادی است زیرا این مواد اساساً منشأ دریایی دارند و به مقادیر زیادی از آب جذب می‌شوند. دو طریق عمده‌ی نفوذ این نمک‌ها، یکی از طریق زمین و به کمک رطوبت صعودی در دیوارها و دیگری از مواد ناخواسته‌ی دریایی است که توسط باد به

جدول ۵: شایع‌ترین کلریدهای رسوبی (موسوی حرمی، ۱۳۷۷، ص. ۲۲۰).

رده	حالت	گونه	فرمول
کلورها	بدون آب	هالیت	NaCl
		سیلویت	KCl
	آبدار	بیسچافیت	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
		کارنالیت	KMgCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O

کم‌مایه پباشند، در این صورت این اسید با سفیدک کربناتی دیوار واکنش داده و کلرید کلسیم طبق واکنش زیر حاصل می‌شود و پس از خشک شدن دیوار، کلرید کلسیم تشکیل شده به‌صورت شوره روی دیوار باقی می‌ماند.



- اگر در ساختن دیوار، سنگ یا آجر کلروردار استفاده شود، یا برای ساخت ملات آب کلردار به کار رود، هم- چنین اگر آب حاوی کلر در دیوار نشست کند، روی آجرکاری سفیدک کلروری تشکیل می‌شود (Young, 13 2008, p. 13).

## ۲-۲-۴- بیش‌ترین و رایج‌ترین اشکال تخریب با شوره‌های کلریدی

کلریدها فوق‌العاده خطرناک می‌باشند زیرا بسیار رطوبت‌گیر بوده و ضمن جذب رطوبت اولین نمک‌هایی هستند که دوباره حل می‌شوند؛ پس از ورود در محلول بسیار متحرک‌اند و در نتیجه به درون تخلخل‌ها نفوذ کرده و ساختارهای بلوری بسیاری را موجب می‌شوند. انحلال بالای این نمک‌ها آن‌ها را قادر می‌سازد که عمیقاً به داخل مواد پیشروی کرده و با این نفوذ تغییراتی را در ساختار ایجاد کنند؛ به‌طوری‌که پس از تبلور، می‌توانند رسوب‌های بسیار متخلخلی را تشکیل داده و از طریق اثر موبینگ، آب را جذب نمایند. به‌علاوه خاصیت رطوبت‌گیری این نمک‌ها باعث می‌شود تا رطوبت هوا را جذب کرده و آن را در درون مصالحی مثل آجر یا ملات نگه‌دارند.

وجود این نمک‌ها، درجه حرارت لازم جهت تغییر ماهیت نمک‌های آبدار را پایین می‌آورد و بدین ترتیب

صورت اسپری دریا حمل شده‌اند. گاهی اوقات اسید هیدروکلریک حاصل از فرآیندهای صنعتی نیز وارد هوا می‌شود. متداول‌ترین کلروهای موجود کلرید سدیم (Halite) با فرمول شیمیایی (NaCl)، کلرید پتاسیم (Sylvite) با فرمول شیمیایی (KCl) و کلرید کلسیم شش‌آبه (Antarctite) با فرمول شیمیایی (CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) هستند (آموروسو و فاسینا، ۱۳۷۰ (جدول ۵).

## ۲-۲-۳- منشأ کلریدها در بناهای تاریخی

- رایج‌ترین منبع کلریدها، به‌ویژه کلرید سدیم (NaCl) و کلرید کلسیم (CaCl<sub>2</sub>) اغلب در اثر اسپری و پاشیدن آب دریا رسوب می‌کنند (Ahmad & Abdul Rahman, 2010, p. 94).

- کلریدها ممکن است از ناخالصی‌های موجود در مصالح ساختمانی مورد استفاده نیز سرچشمه بگیرند به‌عنوان مثال: از شن و ماسه‌ای که برای تهیه‌ی ملات به کار می‌روند.

- حضور کلریدها همیشه در نزدیکی مکان‌های استقرار انسانی گستردگی بیشتری دارد، زیرا انسان‌ها و حیوانات ضمن تغذیه، کلرید سدیم را دفع می‌کنند.

- از دلایل دیگر حضور کلریدها، پخش نمک‌ها در جاده‌ها و راه‌ها به‌منظور یخ‌زدایی در فصل زمستان است. - بعضی از فعالیت‌های صنایع، مثل سوخت انواعی از زغال سنگ، می‌تواند اسید هیدروکلریک گازی (هیدروژن کلرید آبدار (HCl) در اتمسفر ایجاد نماید (Borrelli, 1999, p. 9).

- چنانچه برای پاک کردن سفیدک کربناتی نمای دیوارهای آجری، روی آن را هیدروکلریک اسید رقیق یا

دیواره‌ی منفذ خواهد شد؛ در مراحل بعدی اگر آب‌رسانی ادامه یابد، بلورهای کلرور دوباره حل شده و به دلیل تحرک زیادی که دارند به نواحی دیگری منتقل می‌شوند که برای تبلور مساعدترند؛ بدین ترتیب بلورها اثر تخریبی خود را سریع‌تر و در نقاط مختلف مواد متخلخل اعمال می‌نمایند (شکل ۵). باید توجه داشت که مکانیسم فوق برای بلورهای حاوی آب تبلور مثلاً، کلریدهای کلسیم و منیزیم معتبر است اما در مورد کلرید سدیم که رشد آن فقط در مرحله بی‌آب شدن یعنی در طی تبخیر رخ می‌دهد، عملکرد ندارد (آموروسو و فاسینا، ۱۳۷۰، ص. ۶۶).

- در صورتی که به منظور پاکسازی سطوح آجرکاری و زدودن رسوب حاصل از کربنات‌ها، از هیدروکلریک اسید (HCl) استفاده شود، بنا به دلایلی از قبیل غلیظ بودن اسید و یا عدم آب‌پاشی نمای دیوار پیش از پاشیدن آن، جوهر نمک لای درزها و بندهای دیوار می‌ماند و آجر آن را مکیده و با آهک شکفته‌ی ملات، کلرید کلسیم تشکیل می‌دهد. پس از خشک شدن دیوار، کلرید کلسیم به شکل سفیدک روی دیوار باقی می‌ماند. به دلیل اینکه کلرید کلسیم به شدت رطوبت‌گیر است، تا زمانی که آب باران آن را از روی دیوار نشوید، در هوای نمناک نم کشیده و موجب ظهور لکه‌های نم روی دیوار می‌شود. پس از خشک شدن دیوار، کلرید کلسیم بلوری شده به شکل سفیدک روی دیوار می‌ماند. اگر این تر و خشک شدن ادامه پیدا کند و نمک کلرید کلسیم پی‌درپی با انحلال و تبلور مواجه باشد، تخریب آجر یا ملات دیوار را به همراه خواهد داشت (حامی، ۱۳۸۱، ص. ۱۵۵).



باعث سهولت تغییر ماهیت از یک حالت آبدار به حالت دیگر، به‌ویژه در مورد نمک‌های سولفیت می‌شوند. لازم به ذکر است که حضور نمک کلرید سدیم، حلالیت گچ ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) را افزایش می‌دهد؛ زیرا کلرید سدیم باعث افزایش قدرت یونی شده که در نتیجه حلالیت مولی محلول افزایش پیدا می‌کند به‌طوری که اگر آب از کلرید سدیم اشباع شده باشد، میزان انحلال گچ یا سولفات کلسیم آبدار از ۲۵۰ ppm به ۸۱۷ ppm افزایش می‌یابد (افیونی و دیگران، ۱۳۷۶، ص. ۵۱). شرایطی را که می‌تواند زمینه‌ساز ظهور آسیب‌های ناشی از کلریدها باشد می‌توان به شرح زیر بیان نمود:

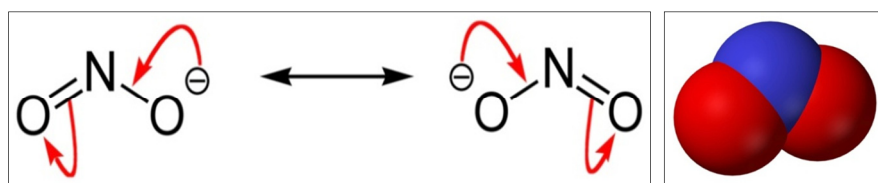
- کلریدها (مخصوصاً کلرید کلسیم  $\text{CaCl}$ ) می‌توانند در شرایطی که درصد رطوبت ماده بالای حد تعادل باشد، نسبت به جایی که در آن رطوبت وجود ندارد، تحریک شده و حضور داشته باشند. کلریدها ضمن جذب رطوبت هوا، اولین نمک‌هایی هستند که دوباره حل شده و با تشکیل مولکول‌های بزرگ به لوله‌های موئین موجود در بافت مواد متخلخل مثل آجر فشار وارد می‌کنند.

- طی فرآیند خشک شدن، بلورهای کلرور، تا نقطه‌ی معینی از منفذ شکل می‌گیرند؛ رطوبت‌گیری زیاد این بلورها باعث می‌شود تا آب و محلول کلرور موجود در خلل و فرج اطراف را جذب نمایند؛ هنگامی که فاز خشک شدن تکمیل می‌شود، بلورها بر دیواره‌ی منفذی که در آن رشد کرده‌اند فشار زیادی وارد می‌آورند. تغییر کمی، در رطوبت نسبی هوا یا رطوبت نسبی مقدار آب ماده‌ی متخلخل، باعث آب‌گیری و بی‌آب شدن هماهنگ نمک‌ها یا تجدید دوباره‌ی رشد بلور و در نتیجه، ایجاد فشار بر



شکل ۵: شوره‌های حاصل از تبلور کلریدها در سطح آجرکاری و تخریب ناشی از آن؛ آرامگاه هفت‌تپه (پیرک، پاییز ۱۳۹۱).



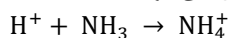


شکل ۶: مدل سه‌بعدی و دو ساختار متعارف از  $\text{NO}_2^-$  که در ایجاد پیوند رزونانسی یون نیتريت کمک می‌کنند (آموروسو و فاسینا، ۱۳۷۰).

بوده و ماده‌ی اصلی حاوی نیتروژن در ادرار پستانداران به شمار می‌آید. اوره با آب یا بخار آب موجود در هوا واکنش نشان داده و طی آن آمونیاک ( $\text{NH}_3$ ) تولید می‌شود.

$$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$$

منابع اصلی آمونیاک به‌صورت چهار مکانیزیم عبارت است از: تبخیر از فضولات حیوانی، تبخیر از کودهای تجاری، تبخیر از خاک‌های طبیعی و فرایندهای احتراق. از واکنش آمونیاک با یک اسید ضعیف که نقش اهداکننده‌ی پروتون را داشته باشد، پروتون‌گیری آمونیاک انجام گرفته و آمونیوم با فرمول شیمیایی  $\text{NH}_4^+$  طی واکنش زیر حاصل می‌شود.



یون آمونیوم  $\text{NH}_4^+$  نیز با کوددهی، وارد محیط خاک شده و به‌وسیله‌ی باکتری‌ها به نیتريت و نیترات، اکسید می‌گردد.

ترکیبات نیتريت و نیترات بسیار محلول در آب و کاملاً محرک در محیط‌زیست هستند به همین دلیل به‌راحتی می‌توانند وارد آب‌های جاری یا سفره‌های آب‌های زیرزمینی شده و باعث آلوده شدن آن‌ها شوند؛ نیترات‌ها و نیتريت‌ها همچنین تمایل دارند برای رسیدن به تعادل بار خنثی، با کاتیون‌ها یا یون بار مثبت، پیوند برقرار کنند (آموروسو و فاسینا، ۱۳۷۰، ص. ۹۹).

### ۲-۳-۲- نیترات‌ها ( $\text{NO}_3^-$ )

نیترات‌ها (Nitrates) با فرمول شیمیایی  $\text{NO}_3^-$  یکی از آنیون‌های معدنی و نمک اسید نیتريك بوده و شامل یک اتم نیتروژن (N) و سه اتم اکسیژن (O) هستند (شکل ۷). ازت یا نیتروژن در جو زمین به‌صورت گاز وجود دارد و با املاح اسید نیتريك موجود در قشر زمین واکنش داده و در نتیجه‌ی اکسیداسیون نیتروژن عنصری، نیترات‌ها حاصل می‌شوند.

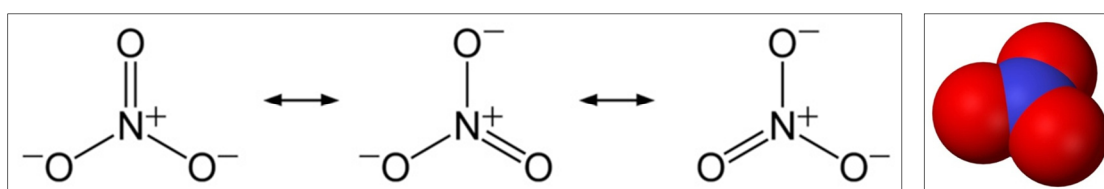
### ۳-۲- آنیون‌های مبتنی بر نیتروژن

#### ۲-۳-۱- نیتريت‌ها ( $\text{NO}_2^-$ )

نیتريت‌ها (Nitrites) نمک‌های اسید نیترو هستند. نیتريت یونی با بار منفی (آنیون) و یک ترکیب شیمیایی با فرمول  $\text{NO}_2^-$  است که در آن، یک اتم نیتروژن با دو اتم اکسیژن پیوند برقرار کرده است (شکل ۶).

نیتريت در مقادیر بسیار ناچیز در خاک، آب‌های طبیعی و در بافت گیاهان و حیوانات وجود دارد و در چرخه‌ی طبیعی به‌وسیله‌ی باکتری‌ها به نیترات تبدیل شده، سپس توسط گیاهان جذب و درون بافت‌های آن‌ها ذخیره می‌شود. موجوداتی که از گیاهان تغذیه می‌کنند از نیترات برای تولید پروتئین استفاده کرده و سپس از طریق مدفوع حیوانات و همچنین در اثر تخریب میکروبی گیاهان و جانوران پس از مرگ، نیترات آن‌ها به محیط‌زیست بازگردانده می‌شود. در طبیعت، میکروارگانیسم‌ها می‌توانند نیترات‌ها را به‌آسانی به نیتريت و بالعکس تبدیل کنند. این واکنش در محیط و همچنین در داخل دستگاه گوارش انسان و سایر موجودات زنده نیز رخ می‌دهد. در محیط پس از اینکه باکتری‌ها نیترات را به نیتريت تبدیل می‌کنند، چرخه‌ی نیتروژن به اتمام رسیده و پس از آن نیتريت مجدداً به نیتروژن تبدیل می‌شود. این چرخه‌ی طبیعی به‌طور معمول، اجازه نمی‌دهد که مقادیر بیش از حد نیترات یا نیتريت در محیط‌زیست تجمع یابند. با این حال، فعالیت‌های بشر باعث افزایش غلظت نیترات و نیتريت محیط‌زیست می‌شود به‌طوری‌که کشاورزی منبع اصلی آن است. نیتريت‌ها موادی هستند که از اوره تولید می‌شوند؛ اوره به‌صورت گسترده‌ای در کودهای شیمیایی به‌عنوان یک منبع غنی و مناسب نیتروژن استفاده می‌شود که ابتدا به نیترات و سپس به نیتريت تجزیه می‌گردد.

اوره با فرمول شیمیایی  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  نسبتاً غیر سمی



شکل ۷: مدل سه‌بعدی و ساختار رزونانسی یون نیترات ( $\text{NO}_3^-$ ) (آموروسو و فاسینا، ۱۳۷۰)

سطحی خاک قادر به حفظ و نگهداری این دو ترکیب نبوده و در نتیجه، نیتريت و نیترات به آب‌های زیرزمینی راه می‌یابند.

نیترات‌ها در شرایط هوای از اکسایش نیتروژن، آمونیاک و آمونیوم در آب تولید می‌شوند و در شرایطی که اکسیژن کافی در محیط وجود نداشته باشد، به‌وسیله میکروارگانیسم‌ها به نیتروژن گازی ( $\text{N}_2$ ) تبدیل شده و از محیط خارج می‌گردند (مورا، ۱۳۷۷، ص. ۲۴). چرخه نیترات‌سازی در شهرهایی که دفع نادرست فاضلاب از طریق چاه‌های جذبی انجام می‌شود، همچنان ادامه دارد و مشکل تولید پیوسته نیترات و انتشار آن به آب‌های زیرزمینی را سبب می‌گردد.

### ۲-۳-۳- انحلال‌پذیری

نیترات‌ها نیز مانند کلریدها بسیار محلول هستند به‌طوری‌که تمامی ترکیباتی که دارای آنیون نیترات  $\text{NO}_3^-$  باشند، در آب حل می‌شوند (آموروسو و فاسینا، ۱۳۷۰، ص. ۶۶).

### ۲-۳-۴- شکل‌گیری نیتريت‌ها و نیترات‌ها در

#### بناهای تاریخی

نیترات‌ها به میزان کم در بسیاری از شوره‌ها وجود دارند. آن‌ها فقط در محیطی یافت می‌شوند که حاوی مواد آلی تجزیه شده باشد؛ لذا عمدتاً در مواد و مصالح نزدیک به زمین‌های کشاورزی یا در قبور قدیمی وجود دارند. نیترات‌ها منشأ آلی داشته و بیشترین آن‌ها نیترات کلسیم است که در دمای  $25^\circ\text{C}$  و رطوبت نسبی ۵۰٪ متبلور می‌شود. آلودگی هوا نیز منبعی مهم برای حضور آن‌هاست.

نیتريت‌ها  $\text{NO}_2^-$  تمایل به اکسید شدن و تبدیل به

نیترات بدون رنگ، بدون بو و بدون طعم بوده و به‌طور طبیعی در خاک، آب و مواد غذایی وجود دارد. این ماده یکی از عناصر بسیار ضروری برای سنتز پروتئین در گیاهان است و نقش مهمی را در چرخه نیتروژن دارد. نیترات از طریق اکسیداسیون طبیعی تولید و بنابراین در تمام محیط‌زیست یافت می‌شود. به گفته کارشناسان از نظر علمی نیترات محصول نهایی تثبیت هوای ترکیبات نیتروژن‌دار و به‌عنوان پایدارترین ترکیب اکسیژن‌دار آن‌ها محسوب می‌شود که به مقدار زیاد در آب محلول است. از نظر شیمیایی این ترکیب واکنش‌پذیر نبوده و تنها باکتری‌ها قادر به احیاء آن به نیتريت هستند. در آب‌های سطحی مقادیر نیترات اغلب کم (صفر تا ۱۸ میلی گرم در لیتر) و به‌مراتب کمتر از آب‌های زیرزمینی است.

تخلیه حجم انبوهی از فاضلاب‌ها و زه آب‌های کشاورزی و یا جاری شدن شیرابه‌های زباله، مهم‌ترین منبع ورود نیترات به آب‌های سطحی محسوب می‌شود که گاهی غلظت نیترات را در آب‌های سطحی تا چندین برابر مقدار آن در آب‌های زیرزمینی، افزایش می‌دهد. در شهرهای بزرگ، فاضلاب‌های شهری، صنعتی، مواد دفعی حیوانی و گیاهی که دارای نیتروژن آلی هستند به خاک دفع می‌شوند؛ در اثر فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک، نیتروژن آلی به یون آمونیوم ( $\text{NH}_4^+$ ) تبدیل شده که به این پدیده آمونیاک‌سازی (Ammonification) گفته می‌شود. خاک توانایی نگهداری این ترکیب را در خود دارد اما به‌مرور، طی پدیده دیگری به نام نیتروژن‌گیری (Nitrification)، بخشی از یون آمونیوم ابتدا به نیتريت ( $\text{NO}_2^-$ ) و سپس به نیترات ( $\text{NO}_3^-$ ) تبدیل می‌شود. تراکم نیترات‌ها به ذرات خاک وابسته است، تخمین زده می‌شود که حدود نیمی از تراکم در آب میان‌بافتی (آب در فضاهای منافذ بین ذرات خاک) اتفاق می‌افتد. لایه‌ی

در هوای نمناک نیترات آن‌ها آب را جذب کرده و روی دیوار لکه‌های نم ظاهر می‌شود که پس از خشک شدن، به شکل لکه‌های سفیدک نیتراتی به‌جا می‌ماند.

- نیتريت‌ها اغلب در دیوارها پیدا نمی‌شوند، زیرا آن‌ها به سرعت به نیترات‌ها، اکسید می‌گردند. تجزیه‌ی مواد آلی نیتروژن‌دار تولید نیتريت می‌کنند یا به گفته‌ی دیگر، نیتريت‌ها از تجزیه‌ی ارگانیک (آلی) مواد حاوی نیتروژن تولید می‌شوند؛ بنابراین نیتريت‌ها ممکن است در جاهایی که آب فاضلاب نفوذ کرده، یا در مجاورت گورستان‌های قدیمی، به وجود آمده باشند. به‌هرحال به‌طور کلی نیترات‌ها حضور بیشتری دارند، آن‌ها می‌توانند همان منشأ نیتريت‌ها را داشته باشند (حامی، ۱۳۸۱، ص. ۱۵۶) (شکل ۸ و ۹).

- آلاینده‌های جوّی نیز می‌توانند نیترات‌ها را تولید کنند. سوخت هیدروکربن‌ها علاوه بر دی‌اکسید گوگرد ( $SO_2$ ) انواع مولکول‌های آلی و دی‌اکسید نیتروژن را هم تولید می‌کنند. اکسیدهای نیتروژن برای زندگی حیوانات و سبزی‌ها بیشترین خطر را دارند، زیرا آن‌ها در حضور نور ماوراءبنفش با اکسیژن و مولکول‌های آلی موجود در اتمسفر آلوده و تشکیل اوزن و رادیکال‌های آلی، واکنش می‌دهند. اوزن این رادیکال‌ها را به آلدهیدها و دی‌اکسید گوگرد ( $SO_2$ ) را به تری اکسید گوگرد ( $SO_3$ ) اکسید می‌کند. این مخلوط ویژه، مه خطرناکی تولید می‌کند که مه دود فوتوشیمیایی نامیده می‌شود و در مناطقی پیدا می‌شوند که آلودگی زیاد و دوره‌های طولانی تابش شدید نور خورشید را دارند. اکسیدهای نیتروژن در طی یک

نیترات‌ها  $NO_3^-$  را دارند به همین دلیل پیدا کردن آن‌ها در مصالح ساختمانی امری سخت و دشوار است. متداول‌ترین نیترات‌ها، نیترات پتاسیم  $KNO_3$  است که محلول بوده و معمولاً منشأ آن آب آلوده است؛ البته ممکن است مقادیر کمی نیترات سدیم  $NaNO_3$ ، نیترات آمونیوم  $NH_4NO_3$  و نیترات کلسیم  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  نیز وجود داشته باشد. با این توضیح که نیترات سدیم و نیترات کلسیم نمک‌هایی هستند که بیشتر آب‌دوست و جاذب الرطوبه هستند تا محلول (آموروس و فاسینا، ۱۳۷۰، ص. ۶۶).

### ۳-۵- منشأ نیتريت‌ها و نیترات‌ها در بناهای تاریخی

نیتريت‌ها و نیترات‌ها می‌توانند منشأ مشابهی داشته باشند و همچنین می‌توانند از زمین‌های کشاورزی تولید شوند (کودها) یا از نوعی دود و مه فتوشیمیایی (Photochemical Smog) باشند که حاصل تابش طولانی مدت آفتاب در مناطقی با آلودگی بالاست. به‌طور کلی حضور نیتريت‌ها و نیترات‌ها می‌تواند ناشی از چند منبع مختلف باشد:

- اگر آجر از خاک شوره‌دار ساخته شده یا اجزاء تشکیل‌دهنده‌ی ملات، شوره داشته باشند این شوره رطوبت دیوار را جذب می‌کند و به شکل لکه‌ی نم، بر دیوار ظاهر می‌شود که پس از خشک شدن دیوار، شوره‌ی نیتراتی بر روی دیوار پدیدار می‌گردد.

- هرگاه آجر پیش از مصرف به اجسام نیترات‌دار مانند ادرار، پهن و کودها یا رستنی‌های پوسیده آلوده باشد،



شکل ۸: نشت فاضلاب سرویس بهداشتی و تشکیل شوره‌های نیتراته بر روی سنگ‌های آهکی. باروی شماره‌ی ۲ مجموعه‌ی جهانی تخت سلیمان.



میکروبیولوژیکی است: نیتروژن و نیترو باکتری‌ها می‌توانند نیتروژن را طی فرآیند سوخت‌وساز به ترکیبات نیتريت‌ها و نیترات‌ها تبدیل کنند. باکتری‌های Nitrificant، آمونیاک را اکسید کرده و اسیدهای نیتروژنی را می‌سازند که این اسیدها توسط باکتری‌های Nitroso به صورت اسید نیتريك اکسید می‌شوند. اسید نیتريك سپس به نیترات‌ها بدل می‌شود که با کربنات‌های معدنی موجود در مواد و مصالح واکنش داده و نمک‌های نیتراته را تولید می‌کند. واضح است که اصول فرسایش بیوژنیک هنوز تخمینی است ولی مطمئناً یکی از منابع تولید نیترات‌ها، متابولیسم‌های بیولوژیکی است (تیتونیکو، ۱۳۸۵، ص. ۶۴).

### ۲-۳-۶- بیش‌ترین و رایج‌ترین اشکال تخریب نمک‌های نیتريت و نیترات

اثر تخریبی نیترات‌ها بر ساختارهای متخلخل زمانی نمود می‌یابد که مقدار آبی که به سطح می‌رسد ثابت بوده و تبخیر در مدت‌زمانی طولانی انجام شود. در این صورت بلورهای نیترات به صورت بلورهای سوزنی از سطح به سمت خارج رشد می‌کنند؛ اما اگر آبی که به سطح می‌رسد کم و برای مدتی کوتاه جریان داشته باشد اثر تخریبی بر خلل و فرج دیوار قابل چشم‌پوشی است، حتی اگر شوره در سطوح وجود داشته باشد. شرایطی را که می‌تواند زمینه‌ساز ظهور آسیب‌های ناشی از نیترات‌ها باشد می‌توان به شرح زیر بیان نمود:

- مجاورت دائمی ساختارهای آجری با مواد و آب‌های نیترات‌دار سبب پیدایش نیترات کلسیم می‌شود که کاهش و افزایش پیایی رطوبت، منجر به متلاشی شدن ملات‌ها و خرابی ساختارهای یکپارچه می‌گردد. - جدی‌ترین آسیب از ناحیه‌ی نیترات‌ها به دلیل رطوبت بالا در مصالح ساختمانی است که ناشی از رطوبت‌پذیری نیترات‌ها است. این پدیده به‌طور کلی منجر به فروپاشی مصالحی می‌شود که دائماً در معرض رطوبت بالا قرار دارند.

- نوع دیگر تغییر، تشکیل فرم اسید نیتريك تحت شرایط خاص جوی است: این اسید به عنوان یک عامل



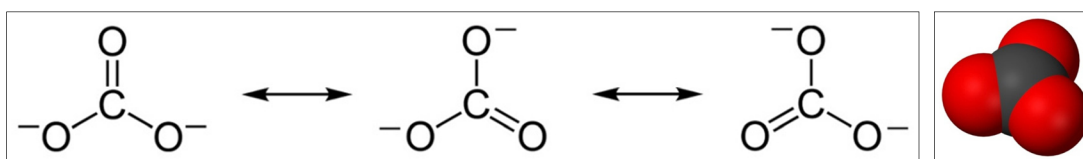
شکل ۹: محدوده‌ی افزایش رطوبت ناشی از نشت فاضلاب سرویس بهداشتی. باروی شماره‌ی ۲ مجموعه‌ی جهانی تخت سلیمان (پیرک، بهار ۱۳۸۹).

سری واکنش‌های پیچیده، تشکیل اسید نیتريك ( $\text{HNO}_3$ ) داده که با کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ ) واکنش می‌دهد و منجر به تشکیل نیترات کلسیم چهار آبه (Nitrocalcite)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  با فرمول شیمیایی می‌گردد (تیتونیکو، ۱۳۸۵، ص. ۶۴).

- حضور نیترات‌ها همیشه در نزدیکی مکان‌های استقرار انسانی گستردگی بیشتری دارد به‌طوری‌که محلول‌های موجود در خاک‌هایی که در مجاورت مناطق فعالیت‌های انسانی قرار دارند، در مقایسه با خاک‌های معمولی، از نیترات‌ها، غنی‌تر هستند. چراکه انسان‌ها و حیوانات ضمن تغذیه، مواد اضافی را دفع کرده و از سویی دیگر میکروارگانیسم‌ها از فضولات و دیگر مواد دفعی، نیترات تولید می‌کنند. امروزه منابع بیوژنیک نیترات پتاسیم به‌خوبی شناخته شده‌اند، زیرا این نمک بر روی دیواره‌ی اسطبل‌ها و خاک آن دیده شده است (Young, 2008, p. 13).

- باید به خاطر داشت که سیمان نیز می‌تواند متشکل از چندین نمک قلیایی محلول، شامل: سولفات‌ها، کربنات‌های سدیم، نیترات‌ها و نیتريت‌ها باشد که برای تولید محصول با ویژگی‌های مورد نظر به آن اضافه شده‌اند. بنابراین اگر ملات سیمان در بناهایی استفاده شود که در جاهای مرطوب ساخته شده‌اند، نمک‌های محلول موجود در سیمان می‌توانند به طرف اندودها یا ملات‌های اصلی مهاجرت کرده و به محض تبخیر، موجب تبلور شوره‌های مخرب شوند.

- یکی دیگر از منابع نیتريت‌ها و نیترات‌ها عوامل



شکل ۱۰: مدل سه‌بعدی و ساختار رزونانسی یون کربنات ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

از به هم پیوستن کاتیون‌ها با آنیون بی‌کربنات، نمک‌های کربناتی تشکیل می‌شوند که دارای پیوند یونی‌اند؛ بیشتر این نمک‌ها به‌خصوص بی‌کربنات سدیم و بی‌کربنات منیزیم در آب محلول هستند. از ترکیب شدن یون کربنات با یون‌های مثبت فلزی، حدود ۷۰ گونه کانی کربناتی به وجود می‌آید که مهم‌ترین آن‌ها شامل کلسیت، آراگونیت، منیزیت و دولومیت می‌باشد (افیونی و دیگران، ۱۳۷۶).

#### ۲-۴-۱- انحلال‌پذیری

تمام ترکیباتی که دارای آنیون کربنات  $\text{CO}_3^{2-}$  باشند، قابلیت انحلال‌پذیری بسیار کم و حتی غیرقابل حل در آب یا انحلال‌ناپذیر- انحلال‌پذیری کمتر از ۱ گرم/لیتر- هستند؛ به‌جز کربنات‌های عناصر فلزات قلیایی (گروه IA) از جمله نمک‌های سدیم کربنات  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ، پتاسیم کربنات  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و آمونیوم کربنات با فرمول شیمیایی  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

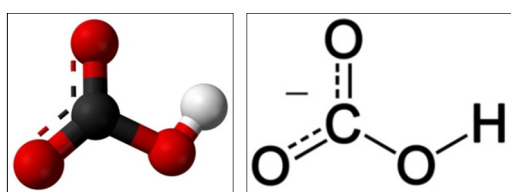
لازم به ذکر است که در محلول‌های متشکل از انواع مختلف نمک، میزان انحلال‌پذیری بیشتر نمک‌ها تغییر می‌کند به‌طوری‌که اگر در محیط یون محلول و مشترکی از چند ماده حاصل شود، وجود یون مشترک باعث کاهش انحلال‌پذیری نمک‌ها می‌شود. مثلاً وجود سولفات سدیم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و کلرید سدیم  $\text{NaCl}$  به‌طور مشترک که با ایجاد یون  $\text{Na}$  محلول همراه است، انحلال هر دو ماده را کاهش خواهد داد یا در محلولی که مقدار زیادی کلرید

خورنده به آجر و ملات حمله می‌کند و همچنین باعث تجزیه‌ی مصالح حاوی کربنات کلسیم می‌شود (Borrelli, 1999, p. 7).

#### ۲-۴-۲- نمک‌های کربناته ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

کربنات (Carbonate) یک آنیون چند اتمی با فرمول خام  $\text{CO}_3^{2-}$  و یک نمک یا استری از کربونیک‌اسید  $\text{H}_2\text{CO}_3$  است. کربنات‌ها با فرمول عمومی  $\text{RCO}_3$  هستند که به جای R ممکن است  $\text{Ca}$ ،  $\text{Mg}$ ،  $\text{Na}$ ،  $\text{K}$ ،  $\text{Fe}$ ،  $\text{Mn}$ ،  $\text{Zn}$  قرار بگیرد. همه‌ی کربنات‌ها در  $\text{HCl}$  جوشیده و تولید گاز  $\text{CO}_2$  می‌کنند؛ این پدیده در بعضی از آن‌ها در دمای معمولی و در برخی دیگر در دمای بالاتر مشاهده می‌شود و عموماً با چاقو خط برمی‌دارند (قریب، ۱۳۸۸، ص. ۱۲۵). یون کربنات یک آنیون چند اتمی است؛ ساختار آن به‌گونه‌ای است که یک اتم کربن مرکزی توسط ۳ اتم اکسیژن در یک سطح مثلثی احاطه می‌شود (شکل ۱۰).

از به هم پیوستن کاتیون‌ها با آنیون کربنات، نمک‌های کربناتی (Carbonate Salts) دارای پیوند یونی تشکیل می‌شوند. به دلیل حلالیت پایین کربنات‌ها از این مواد کمتر به‌عنوان نمک‌های محلول یاد می‌شود. این نمک‌ها در حضور غلظت‌های زیاد دی‌اکسید کربن می‌توانند به شکل بی‌کربنات درآمده و تا اندازه‌ای حل شوند. به‌طوری‌که از حل شدن دی‌اکسید کربن در آب باران، اسیدکربنیک به دست می‌آید و این اسید یون بی‌کربنات (Bicarbonate) را به وجود می‌آورد (افیونی و دیگران، ۱۳۷۶). بی‌کربنات یک آنیون چند اتمی با فرمول خام  $\text{HCO}_3^-$  و دارای خاصیت قلیایی است. ساختار آن مانند آنیون کربنات از یک اتم کربن مرکزی و ۳ اتم اکسیژن در اطراف اتم کربن شکل گرفته که یکی از اتم‌های اکسیژن، دارای هیدروژن نیز است (شکل ۱۱). بی‌کربنات باز مزدوجی از کربنیک اسید (Carbonic Acid) است.



شکل ۱۱: مدل خطی و ساختار سه‌بعدی یون بی‌کربنات ( $\text{HCO}_3^-$ ).

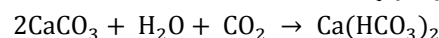
منیزیم  $MgCl_2$  وجود دارد، انحلال نمک کلرید سدیم  $NaCl$  کاهش می‌یابد (افیونی و دیگران، ۱۳۷۶، ص. ۸۸).

## ۲-۴-۲- شکل‌گیری کربنات‌ها در بناهای

### تاریخی

کربنات‌ها، نمک‌هایی هستند که تنها با حضور مقداری  $CO_2$  در آب حل می‌شوند مانند کربنات کلسیم  $CaCO_3$ . برخلاف سایر نمک‌های شوره، کربنات کلسیم عملاً در آب نامحلول است ولی زمانی که در آب به اندازه‌ی کافی دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ ) وجود داشته باشد، می‌تواند تغییر شکل داده و به بی‌کربنات  $Ca(HCO_3)_2$  که تا حد زیادی محلول است تبدیل شود.

دی‌اکسید کربن، گازی است که به‌طور معمول در اتمسفر وجود دارد، اگر دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ ) موجود در جو، بالاتر از حد معمول باشد (تحت شرایط خاص، غلظت آن می‌تواند افزایش یابد، برای مثال در نتیجه‌ی فعالیت‌های صنعتی و یا به دلیل حضور تعداد زیادی از مردم در یک فضای بسته)، دی‌اکسید کربن در آب موجود در رطوبت دیوار حل شده و اسیدکربنیک ( $H_2CO_3$ ) تشکیل می‌شود که می‌تواند با کربنات کلسیم واکنش نشان داده و آن را به فرم بی‌کربنات کلسیم  $Ca(HCO_3)_2$  محلول تبدیل نماید. واکنش میان این دو ترکیب به‌صورت زیر است:



بی‌کربنات محلول، به سطحی می‌آید که تبخیر در آن وجود دارد و موازنه به سمت چپ می‌رود و دوباره  $CaCO_3$  نامحلول شکل می‌گیرد که در سطح ته‌نشین شده و رسوب می‌کند.

بهتر است به این نکته نیز اشاره داشته باشیم که حلالیت کربنات کلسیم  $CaCO_3$  مقدار ۰/۰۱۴ گرم در یک لیتر آب است درحالی‌که حلالیت بی‌کربنات کلسیم  $Ca(HCO_3)_2$  برابر با ۱/۱ گرم در یک لیتر آب است (آمورسو و فاسینا، ۱۳۷۰، ص. ۶۶).

## ۲-۴-۳- منشأ کربنات‌ها در بناهای تاریخی

منبع کلسیم که بیرون‌زدگی آهکی را تشکیل می‌دهد می‌تواند ملات یا دیگر مواد سازنده‌ی دیوار باشد. کربنات

کلسیم ( $CaCO_3$  کلسیت) جزء اصلی معمول در سنگ‌های آهکی و ملات‌ها (جایی که با کربناتی شدن آهک تشکیل می‌شود) به شمار می‌آید. کلسیم در اکثر آب‌های طبیعی نیز یافت می‌شود و میزان آن بستگی به نوع سنگ بستری دارد که آب از آن عبور می‌کند. در این‌گونه آب‌ها، کلسیم اغلب به‌صورت کربنات، بی‌کربنات و سولفات دیده می‌شود.

منشأ دیگر کربنات‌ها می‌تواند از سیمان بنایی باشد که حاوی مقدار زیادی از محلول قلیایی  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  ناترون (Natron) با حلالیت بالا باشد. کربنات سدیم ( $Na_2CO_3$ ) نیز می‌تواند به دلیل مقدار زیاد ( $CO_2$ ) موجود در جو به بی‌کربنات سدیم ( $NaHCO_3$ ) محلول تبدیل شود. هر دو شکل  $NaHCO_3 \cdot 2H_2O$  و  $Na_2CO_3$  می‌توانند به شکل ترونا (Trona) با فرمول شیمیایی  $Na_3H(CO_3)_2 \cdot H_2O$  وجود داشته باشند (Borrelli, 1999, p. 7).

کربنات‌ها همچنین می‌توانند ناشی از خاک اطراف بنا باشند زیرا کربنات‌ها از اجزاء تشکیل‌دهنده‌ی خاک‌ها محسوب می‌شوند و می‌توانند همراه آب باران حاوی ( $CO_2$ ) حل شده و با کشش موئینگی وارد ساختار مواد و مصالح شوند؛ البته نباید این نکته را نیز فراموش کرد که کربنات‌ها همراه با خاک رس، جزء ساختار اصلی آجرها هستند و در صورتی که درصد آن‌ها بیش از اندازه بوده، دمای پخت کوره مناسب نباشد و نیز شرایط برای تشکیل سیلیکات‌های کلسیم فراهم نشود، کربنات کلسیم به آهک پخته ( $CaO$ ) تبدیل می‌شود. سپس در مجاورت با رطوبت ابتدا شکفته شده و با حل شدن مقداری از آن در آب، به حالت محلول درمی‌آید؛ پس از این مرحله هیدروکسید کلسیم  $Ca(OH)_2$  به طرف سطح آجرها یعنی جایی که تبخیر در آن انجام می‌گیرد، مهاجرت کرده و با از دست دادن آب، ته‌نشین می‌شود و در همین حال با جذب مجدد ( $CO_2$ ) از هوا دوباره به فرم کربنات کلسیم تبدیل می‌گردد (فروتی، ۱۳۸۳، ص. ۱۰۷).

## ۲-۴-۴- بیش‌ترین و رایج‌ترین اشکال

### تخریب نمک‌های کربناته

آسیب‌های ناشی از رفتار کربنات‌ها می‌تواند در اشکال



شکل ۱۲: سخت شدگی آهکی و تشکیل کربنات کلسیم بر روی سنگ، مجموعه‌ی میراث جهانی تخت سلیمان (پیرک، تابستان ۱۳۹۰) - تشکیل رسوب کربناته بر روی نقش برجسته‌ی کاخ اختصاصی (P) مجموعه‌ی میراث جهانی پاسارگاد (پیرک، زمستان ۱۳۸۳).

آجر نمی‌زند و تنها رنگ آن را سفید می‌کند؛ اما اگر دانه‌های درشت سنگ آهک داشته باشیم، در کوره پخته شده و تبدیل به آهک زنده ( $\text{CaO}$ ) می‌شود و پس از مصرف، هنگامی که آجر در معرض رطوبت قرار بگیرد یا آب ملات را بکشد، تبدیل به آهک شکفته  $\text{Ca(OH)}_2$  می‌شود که افزایش حجم پیدا کرده (بسته به خلوص سنگ آهک حتی ممکن است حجم آن  $1/25$  تا  $3/5$  برابر افزایش یابد) و به دلیل فشار مکانیکی که به آجر وارد می‌کند آن را می‌ترکاند؛ این آسیب را آلودگی زدن آجر می‌نامند که شامل ترک خوردگی شدید همراه با وجود توده‌های سفیدرنگ در محل ترک خوردگی هستند (کباری، ۱۳۸۴، ص. ۱۵۶).

- وقتی دی‌اکسید کربن ( $\text{CO}_2$ ) غلظت بالایی داشته باشد، تعادل بین مواد مختلف (کربنات‌ها،  $\text{CO}_2$  + آب، بی‌کربنات‌ها) وجود دارد که منجر به تولید بی‌کربنات‌های محلول می‌شود. زمانی که دیواری شروع به خشک شدن می‌کند، همان‌طور که عمل تبخیر انجام می‌گیرد، نمک‌های بی‌کربنات به صورت محلول به سطح می‌آیند و تعادل برقرار شده‌ی قبلی به طرف تشکیل کربنات کلسیم جابه‌جا می‌شود که در عمل نامحلول است و به سرعت روی سطح رسوب می‌کند (تیتونیکو، ۱۳۸۵، ص. ۶۴).

- اگر پس از بکارگیری آجر، آب‌آهک ملات آهکی یا سیمانی را بمکد،  $\text{Ca(OH)}_2$  موجود در آن با  $\text{CO}_2$  هوا ترکیب شده، آب و  $\text{CaCO}_3$  را تولید می‌کند؛ سپس آب بخار می‌شود و  $\text{CaCO}_3$  روی دیوار باقی می‌ماند و شوره می‌زند. (این پدیده بیشتر در مورد آجرکاری‌هایی که با استفاده از ملات سیمان مرمت یا بندکشی می‌شوند صادق خواهد بود).

مختلفی ظاهر شده و باعث بدمنظر شدن مواد و مصالح گردد و در مراحل پیشرفته، تخریب ساختارهای یکپارچه را به همراه داشته باشد. انباشتگی و تجمع مواد آهکی به صورت پوسته‌های سفت و سخت، اساساً در بخش‌هایی از بنا که برآمده هستند (جایی که در آن تبلور اتفاق می‌افتد) دیده می‌شود (شکل ۱۲).

شکل‌گیری نمک‌های کربناته، فرآیند طبیعی تخریب مصالح ساختمانی است. هوا دارای  $0.3\%$  درصد گاز دی‌اکسید کربن است. هنگامی که آب دی‌اکسید کربن را در خود حل می‌کند، به علت تشکیل اسید کربنیک ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) اسیدی می‌شود؛ اسید کربنیک با  $\text{Ca(OH)}_2$  مصالح ساختمانی - مانند ملات‌های حاوی آهک یا آجرهایی که در ساختار خود میزان بالایی اکسید کلسیم دارند که در حضور آب به هیدروکسید کلسیم تبدیل شده - اند - واکنش داده و  $\text{CaCO}_3$  ایجاد می‌کند. این واکنش باعث می‌شود تا pH مصالح به عدد ۸ نزدیک شود؛ طی این فرآیند تقریباً تمامی  $\text{Ca(OH)}_2$  با  $\text{CaCO}_3$  جایگزین می‌شود.

همچنین یک مخلوط از بی‌کربنات سدیم ( $\text{NaHCO}_3$ ) و کربنات سدیم ده‌آبه یا همان ناترون ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) دارای اثری بسیار مخرب بر روی مصالح ساختمانی است.

شرایطی را که می‌تواند در بناهای تاریخی بخصوص بناهای آجری زمینه‌ساز ظهور آسیب‌های ناشی از کربنات‌ها باشد می‌توان به شرح زیر بیان نمود:

- اگر خاکی که برای تولید آجر استفاده شده است دارای سنگ آهک ( $\text{CaCO}_3$ ) به میزان کم و به شکل گرد بوده و از پخت کافی نیز برخوردار باشد لطمه‌ای به

- زمانی که آجرکاری تازه ساخته شده و اشباع شده باشد و ملات مورد استفاده برای چیدن آجرها ملات آهکی باشد مثلاً ملات ماسه و آهک، ملات سیمان و یا ملات گچی که دارای مقداری آهک در ساختار هستند این ملات‌ها معمولاً آهک را از خود انتشار می‌دهند و زمانی که آهک خشک شد لایه‌ای از هیدروکسید کلسیم را روی سطح باقی می‌گذارد و این واکنش، با دی‌اکسید کربن هوا به صورت کربنات کلسیم نامحلول درمی‌آید.

- اگر آب مورد استفاده برای تهیه‌ی ملات، آب سخت بوده و دارای حد بالایی از آهک (به صورت بی‌کربنات) باشد، پس از گیرش ملات و بخار شدن آب اضافی، گرد کربنات کلسیم به شکل سفیدک روی دیوار باقی می‌ماند. دی‌اکسید کربن یکی از اجزاء تعادل کربنات در آب است. مقدار دی‌اکسید کربن آزاد در آب بستگی به اسیدیته و قلیائیت آب دارد و می‌تواند در مورد خاصیت خوردگی آب نیز نقش مهمی را ایفا کند. آب‌های سطحی معمولاً کمتر از ۱۰ mg/L دی‌اکسید کربن دارند و این در حالی است که در آب‌های زیرزمینی عمیق، مقدار دی‌اکسید کربن اغلب بیش از ۱۰۰ mg/L است و دلیل این موضوع نیز وجود فشار بالا در اعماق زمین است که ابتدا باعث افزایش انحلال دی‌اکسید کربن در این آب‌ها شده و در نهایت منجر به انحلال کربنات‌های بیشتری در آب می‌گردد؛ در چنین شرایطی بی‌کربنات محلول، در محیط زیاد می‌شود؛ البته درجه حرارت نیز در میزان انحلال مواد مؤثر است زیرا افزایش دمای آب باعث کاهش حل شدن دی‌اکسید کربن شده و میزان انحلال آن را در درجه حرارت‌های نزدیک نقطه‌ی انجماد تقریباً به دو برابر مقدار انحلال آن در آب با دمای ۲۵ °C می‌رساند. افزایش فشار موضعی CO<sub>2</sub> جو‌ی نیز مقدار انحلال آن را بیشتر می‌کند (آموروسو و فاسینا، ۱۳۷۰). بنابراین میزان انحلال کربنات‌ها در فصل‌های سرد سال به دلیل انحلال بالای CO<sub>2</sub> در آب، افزایش پیدا کرده و با شروع فصل گرما، دمای بالا، تبخیر و خروج CO<sub>2</sub>، باعث تبلور مجدد کربنات‌ها بر روی مواد و مصالح خواهد شد.

- در صورتی که باران که کمی CO<sub>2</sub> در خود حل کرده است در دیوار (به‌ویژه دیوار تازه ساخته شده) نشست کند، با کربنات کلسیم باقی‌مانده در دیوار ترکیب شده و

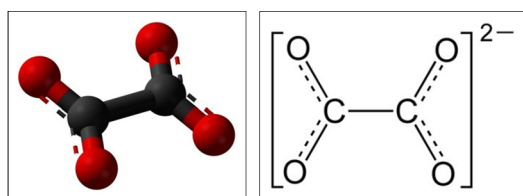
Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> را می‌سازد که پس از خروج CO<sub>2</sub> و آب، CaCO<sub>3</sub> به شکل شوره یا سفیدک بر روی دیوار باقی می‌ماند.

- این امکان وجود دارد که آب، کلسیم موجود در مواد و مصالح را به شکل محلول از شکاف‌های موجود در دیوار به سطح آورده و با دی‌اکسید کربن هوا واکنش داده و رسوب پوسته‌پوسته‌ی کربنات کلسیم را تشکیل دهد. این لکه‌ها معمولاً به رنگ سفید یا خاکستری ظاهر می‌شوند که پوسته‌هایی از این لکه‌ها منشأ گرفته و نمای دیوار را فرسوده می‌کنند. در بیشتر مواقع لکه‌ها در اطراف یک سوراخ کوچک یا شکاف باز روی سطح دیوار ایجاد می‌شوند. برای کاهش امکان ایجاد لکه‌های آهکی، آب اضافی باید حذف شود یا حتی الامکان مسیر آن به سطح دیوار قطع گردد.

- گاهی اوقات کربنات‌های سدیم نیز به دو شکل آبدار Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O و Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O در شوره‌ها یافت می‌شوند. کربنات سدیم در درجه حرارت‌های زیر ۳۲ °C به صورت ترکیب ده‌آبه Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O ته‌نشین می‌شود؛ اما در درجه حرارت‌های بالای ۳۲ °C به حالت یک‌آبه Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O ظاهر می‌گردد. واکنش‌های کربنات سدیم بسیار شبیه فعل و انفعالات سولفات سدیم است و بدین خاطر می‌توان انتظار اثرات مشابهی را بر آجر داشت (آموروسو و فاسینا، ۱۳۷۰).

## ۲-۵- نمک‌های اگزالاتی (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

اگزالات‌ها (Oxalates) با نام آیوپاک (Ethanedioate) دی‌آنیونی با فرمول شیمیایی C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> هستند که گاهی به صورت (COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup> نیز نوشته می‌شوند (شکل ۱۳). این نام برای هر یک از مشتقات اگزالات استفاده می‌شود مانند دی‌سدیم اگزالات (Disodium Oxalate) با فرمول شیمیایی (Na<sup>+</sup>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> و یا یک استر از اسید اگزالیک



شکل ۱۳: مدل خطی و ساختار سه‌بعدی یون اگزالات (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>).



می‌کند مانند وولیت (Whewellite) با فرمول شیمیایی  $(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$  و ودلیت (Weddellite) با فرمول شیمیایی  $(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  که هر دو به شدت نامحلول هستند.

- تازه‌ترین فرضیات مطرح شده در مورد شکل‌گیری اگزالات‌ها، به حضور منواکسید کربن (CO) موجود در هوا نسبت داده شده است که به عنوان یک آلایندگی جوئی می‌تواند در شکل‌گیری اگزالات‌ها نقش مؤثری داشته باشد (Borrelli, 1999).

## ۲-۵-۳- بیش‌ترین و رایج‌ترین اشکال تخریب نمک‌های اگزالاتی

وجود اگزالات‌ها به شکل تغییرات رنگی معمولاً مایل به زرد، مایل به قرمز یا مایل به قهوه‌ای ظاهر می‌شود؛ پاتین تشکیل شده به نوع ناخالصی‌های موجود بستگی دارد. نمک‌های اگزالاتی بیشتر تمایل دارند به سطح سنگ بچسبند. برخی از محققین و نویسندگان عقیده دارند که اگزالات‌ها حتی می‌توانند نقش حفاظتی برای سطح سنگ داشته باشند (Borrelli, 1999) (شکل ۱۴).

## ۲-۶- نمک‌های فسفات (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)

فسفات‌ها (Phosphates) ترکیبی غیر آلی و نمک اسید فسفریک هستند. در طبیعت هرگز فسفر به شکل خالص دیده نشده است اما تنها به شکل فسفات ظاهر می‌شود. یون فسفات از یک اتم فسفر مرکزی که توسط چهار اتم اکسیژن در یک آرایش چهارضلعی قرار دارد (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)

مانند دی‌متیل اگزالات (Dimethyl Oxalate) با فرمول شیمیایی  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، در بیشتر موارد هر جایی که OX آورده شود مخفف ترکیبات کوئوردیناسیون (Coordination Compounds) اگزالات است. بسیاری از یون‌های فلزی در حضور اگزالات تشکیل رسوب نامحلولی را می‌دهند که از آن جمله می‌توان به اگزالات کلسیم با فرمول شیمیایی  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  اشاره نمود (Dean, 2011, p. 417).

## ۲-۵-۱- انحلال‌پذیری

برخلاف نمک‌هایی که تاکنون به آن‌ها پرداخته شد، ترکیبات دارای آنیون اگزالات در آب به شدت نامحلول هستند.

## ۲-۵-۲- شکل‌گیری و منشأ اگزالات‌ها در بناهای تاریخی

در میان مکانیسم‌های گوناگون پیشنهادشده، برای تشکیل این نمک‌ها معمولاً دو مورد به شرح زیر ذکر می‌شود:

- تخریب زیستی پروتئین‌های مختلط (Complex Proteins)، توسط برخی از میکروارگانیسم‌ها (همچون کازئین و سفیده‌ی تخم‌مرغ) که در گذشته گاهی اوقات برای درمان‌های حفاظتی تزئینات و نقاشی‌های دیواری کاربرد داشته‌اند.

- حضور اسید اگزالیك  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ترشح شده توسط گل‌سنگ‌ها، در سطح کلسیت واکنش نشان داده و اگزالات کلسیم  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  با وضعیت جذب آب متفاوت، تولید



شکل ۱۴: تشکیل پاتین اگزالات با رنگ‌های مختلف بر روی سنگ‌های تراورتن. سمت راست: عمارت هشت‌ضلعی مجموعه‌ی میراث جهانی تخت سلیمان. سمت چپ: بنای موسوم به زندان سلیمان مجموعه‌ی میراث جهانی پاسارگاد (پیرک، پاییز ۱۳۸۹).

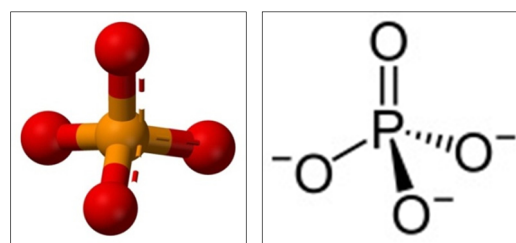
معدنی واکنش داده و ایجاد خوردگی می‌کند. رسوبات سیاه و لکه‌های سفیدرنگ ناشی از حضور فسفات‌ها، که غنی از مواد آلی هستند، با تأمین مواد غذایی برای رشد میکروبیولوژیکی، باعث افزایش فساد و پوسیدگی می‌شوند (Borrelli, 1999, p. 8).

همان‌گونه که گفته شد، نمک‌های فسفاته‌ی محلول در مواد و مصالح منشأ حیوانی داشته و موجب شوره‌زدگی در بناهای تاریخی می‌شوند؛ این نمک‌ها که قابلیت انحلال کمتری دارند، در داخل مواد و مصالح متخلخلی همچون آجر مانده و نهان شکستگی ایجاد می‌کنند. نمک‌های با قابلیت انحلال بالا به سطح آجر می‌آیند و سفیدک یا شوره، ترک‌خوردگی، پوسته‌پوسته شدن، ورقه‌ای شدن و سمباده‌ای شدن را به همراه دارند (شکل ۱۶).

### ۳- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

تحقیقاتی که تا به امروز در کشورهای مختلف صورت گرفته عمدتاً به شوره‌زدگی آجرکاری و سنگ‌کاری اختصاص داده شده است؛ با این حال ممکن است نمک‌های محلول، روی سطح و داخل مصالح دیگر، مانند کاشی‌ها و سفالینه‌های لعاب‌دار و بتن نیز تأثیر بگذارند، اما اثر این پدیده بر روی آجرکاری و بناهای آجری نمایان‌تر است. عمده نمک‌های محلول در اکثر بناها شامل: سولفات‌ها، نیتрат‌ها، کلریدها، کربنات‌ها و در مواردی فسفات‌ها هستند که می‌تواند منشأ اولیه داشته باشد یعنی از زمان تولید در داخل مواد و مصالح حضور داشته باشند یا اینکه به‌طور ثانویه و از منابع خارجی حاصل گردند. دانستن مقدار نمک مخرب سطح و نما، بررسی علل تخریب و شناسایی عوامل فرسایش، از مسائلی است که جزو ضروریات اولیه و پایه‌ای محسوب می‌گردد و در ارائه‌ی طرح حفاظتی بسیار مهم است؛ به‌طوری‌که شناخت دقیق از ساختار و ویژگی‌های بارز نمک‌ها و منشأیابی آن‌ها، امکان انتخاب نوع درمان و حفاظت مناسب را تحقق خواهد بخشید.

محل، شکل ظاهری و آسیب‌های وارده به‌وسیله‌ی نمک‌ها بستگی به پراکندگی اندازه‌ی منافذ، سرعت تبخیر، ترکیب و نوع نمک و وضعیت و مقاومت سطح



شکل ۱۵: ساختار مولکولی و مدل سه‌بعدی یون فسفات ( $PO_4^{3-}$ ).

تشکیل شده است (شکل ۱۵).

فسفات شکل طبیعی عنصر فسفر است که در بسیاری از مواد معدنی فسفاته وجود دارد. در سیستم بیولوژیکی، فسفات به عنوان مواد سازنده‌ی استخوان و دندان شناخته شده است. در زمین‌شناسی و کانی‌شناسی واژه‌ی فسفات به یک سنگ و یا معدن سنگ حاوی یون‌های فسفات اشاره دارد. مهم‌ترین فسفات‌ها شامل آپاتیت (فلوئور آپاتیت (Fluorapatite) با فرمول شیمیایی  $Ca_5[PO_4]_3F$  و کلور آپاتیت (Chlorapatite) با فرمول شیمیایی  $Ca_5[PO_4]_3Cl$  هستند (قریب، ۱۳۸۸).

### ۲-۶-۱- انحلال‌پذیری

تمام ترکیبات دارای آنیون فسفات، در آب انحلال ناپذیرند؛ به جز فسفات‌های عناصر فلزات قلیایی (گروه IA) و فسفات آمونیوم  $(NH_4)_3PO_4$  که در آب محلول هستند (قریب، ۱۳۸۸، ص. ۱۲۳).

### ۲-۶-۲- شکل‌گیری و منشأ فسفات‌ها در بناهای تاریخی

فضله‌ی پرنندگان شامل نمک‌های فسفات است. تجمع فضله، به فسفات‌ها که محلول هستند اجازه‌ی حرکت به سطح وسیع‌تری می‌دهد که تحت شرایط رطوبت قرار دارد. منبع دیگری از نمک‌های فسفاته کودهای شیمیایی هستند که معمولاً مصارف کشاورزی دارند مانند: فسفات آمونیوم (قریب، ۱۳۸۸).

### ۲-۶-۳- بیش‌ترین و رایج‌ترین اشکال

#### تخریب نمک‌های فسفاته

فضله‌ی پرنندگان مخصوصاً کبوترها شامل اسید اوریک، اسید فسفریک و اسید نیتریک و غیره هستند که با مواد



شکل ۱۶: تجمع فضله‌ی خفاش‌ها بر روی آجرهای طاق آرامگاه شماره‌ی ۵ مجموعه‌ی میراث جهانی چغازنبیل (پیرک، پاییز ۱۳۹۰) و لکه‌های حاصل از فضله‌ی پرندگان بر روی سنگ‌های ضلع جنوب شرقی آرامگاه کوروش، مجموعه‌ی میراث جهانی پاسارگاد (پیرک، زمستان ۱۳۸۳).

- تخلخل مصالح که به‌خصوص به تفاوت در رفتار بین مصالح درشت منفذ و ریز منفذ مربوط است. این پدیده، اغلب زمانی که مصالح همگن نباشند و یا موقعی که مصالح با خواص فیزیکی متفاوت با یکدیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند، اتفاق می‌افتد.

- توزیع نمک‌ها، از مقدار آن‌ها در مصالح ساختمانی مهم‌تر است. اهمیت این مورد در احتیاج نمک‌ها به آب، نمایان می‌شود زیرا نمک‌ها هم برای حل شدن و هم برای انتقال، به آب نیاز دارند؛ بنابراین، آب واسطه‌ی انتقال است. در نتیجه اگر آب نتواند به نمک‌های موجود در ساختار مواد و مصالح دسترسی پیدا کند، نمک‌های موجود نمی‌توانند باعث آسیب دیدگی بناهای تاریخی شوند.

فرسایش ناشی از نمک‌ها معمولاً مربوط به اموال فرهنگی و یا اشیائی است که اغلب در فضای آزاد قرار گرفته‌اند با این حال در بسیاری از موارد حتی اشیاء موجود در داخل موزه‌ها نیز تحت تأثیر نمک‌های مختلف- مانند آن دسته از نمک‌هایی که طی واکنش گازهای موجود در جوّ به وجود می‌آیند- دچار فرسایش می‌شوند. توجه به حفاظت پیشگیرانه و کنترل شرایط محیطی در داخل مجموعه‌های تاریخی به‌منظور پیشگیری از فعالیت نمک‌های مخرب، بخشی از برنامه‌های حفاظت و نگهداری از بناهای تاریخی و تزئینات وابسته به معماری، در جهت کنترل و درمان آسیب‌های ناشی از نمک‌ها است. بنابراین در برخورد با مسئله‌ی شوره‌زدی و تبلور نمک‌ها می‌بایست در نظر داشت که این فرآیند یک نظام چند جزئی بوده که برای کنترل و بررسی آن نیاز به

مصالح دارد. پدیده‌ی شوره‌زدگی همراه با رفتار و تأثیرات نمک‌های محلول در حلال، مشکلات زیادی را به همراه خواهد داشت به‌طوری‌که با افزایش مقدار نمک در منافذ، ساختار منفذها تغییر کرده و کم‌کم کوچک می‌شوند که با این تغییر پراکندگی اندازه‌ی حفره‌ها، فضای لازم برای تبلور مجدد کم شده و همین عامل سبب افزایش فشار وارده بر بدنه‌ی مصالح ساختمانی می‌شود. بنابراین تشکیل شوره به تعدادی از فرآیندهای فیزیکی مرتبط با نمک‌ها و آب جابجا کننده‌ی آن‌ها بستگی دارد که به ورود و خروج آب از مصالح متخلخل مربوط می‌شود. شرایط ویژه تعیین کننده‌ی حدی است که در آن هرکدام از چند فرآیند اتفاق می‌افتند. بنابراین، شوره‌زدگی می‌تواند یک پدیده‌ی گمراه کننده باشد. به‌هرحال درک فرآیندهای فیزیکی متفاوت مرتبط با موضوع، می‌تواند در غلبه بر بسیاری از ناهنجاری‌های ظاهری مؤثر باشد.

نوع نمک شاخصی برای منبع آن محسوب می‌شود. تجمع نمک‌ها در دیواره‌ها می‌تواند حاصل بیرون کشیده شدن یون‌ها از درون خاک، سنگ، خشت، آجر، ملات و دیگر مصالح ساختمانی بوده و یا اینکه به عنوان رسوب حاصل از آلودگی‌های هوایی باشد. علاوه بر این، مواد مصرفی برای حفاظت و مرمت و فعالیت متابولیکی موجودات زنده نیز می‌تواند منبعی برای حضور نمک‌های مختلف در ساختار مواد و مصالح باشد.

در بناهای تاریخی، مقدار کمی از نمک‌های محلول عاملی برای ایجاد شوره‌زدگی هستند؛ علاوه بر آن، عوامل دیگری نیز در نظر گرفته می‌شود از جمله دو عامل نزدیک به هم که به یکدیگر وابسته‌اند، عبارت‌اند از:



شناخت کامل این اجزاء می‌باشد؛ از طرف دیگر فعال بودن یا عدم فعالیت منشاء نمک، مرزی بسیار حساس دارد که کوچکترین تغییر می‌تواند به راحتی تعادل موجود را برهم زند. بر همین اساس برخورد مستقیم با مسئله‌ی شوره‌زنی، هنگامی کارآیی صددرصد می‌یابد که پایش و کنترل محیطی نیز به همراه آن صورت گیرد.

## منابع فارسی

آموروسو، ج.، و فاسینا، ج. (۱۳۷۰). فرسودگی سنگ و حفاظت از آن. ترجمه: رسول وطن‌دوست. تهران: سازمان میراث فرهنگی.

افیونی، مجید، مجتبی‌پور، رسول، و نوربخش، فرشید. (۱۳۷۶). خاک‌های شور سدیمی (و اصلاح آن‌ها). اصفهان: ارکان دانش.

تابش، حسن. (۱۳۶۰). حمله‌ی سولفات‌ها به آجرکاری. مؤسسه‌ی تحقیقات ساختمانی بریتانیا BRE. مقاله‌ی شماره‌ی ۸۹. مرکز تحقیقات ساختمان و مسکن.

تیتونیکو، جین ماری. (۱۳۸۵). کتاب راهنمای آزمایشگاهی برای حفاظت‌گران بنا. ترجمه: منیژه هادیان دهکردی. تهران: هادیان نشر خصوصی.

حامی، احمد. (۱۳۸۱). مصالح ساختمانی. چاپ سیزدهم. تهران: دانشگاه تهران.

ذبیحی، شهلا. (۱۳۷۶). تأثیر گاز  $SO_2$  بر روی آجرنمای مدرسه‌ی امام جعفر صادق (ع) در اصفهان. مجموعه مقالات نخستین همایش حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی، دانشگاه هنر و پژوهش‌شکده‌ی حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی، ۵۸۷-۶۰۱.

سیاهپوش، سهیلا، و فیروزیار، فهیمه. (۱۳۷۸). بررسی کیفیت آجرهای تولید شده در هفت استان کشور. تهران: وزارت مسکن و شهرسازی.

قریب، عبدالکریم. (۱۳۸۸). شناخت سنگ‌ها، با نگاهی ویژه به سنگ‌های ایران. جلد اول. چاپ ۳. تهران: علمی و فرهنگی.

ماجدی اردکانی، محمدحسین. (۱۳۷۵). نتایج تحقیقات به عمل آمده بر روی خاک معدن شرکت تکنو آجر برای پخت آجر. دومین دوره‌ی آموزشی تعیین کیفیت خاک

جهت پخت آجر. تهران: مرکز تحقیقات ساختمان و مسکن.

موسوی حرمی، رضا. (۱۳۷۷). رسوب‌شناسی. چاپ پنجم. تهران: آستان قدس رضوی مشهد.

هارولد، ج. پلندرلیت. ا. ی. ا. ورنر. (۱۳۷۶). حفاظت، نگهداری و مرمت آثار هنری و تاریخی. ترجمه: رسول وطن‌دوست. تهران: دانشگاه هنر.

یزدان‌شناس، زهرا. (۱۳۶۳). تعمیر آجرکاری. ترجمه‌ی مقالات علمی و فنی شماره‌ی ۲۰، مقاله‌ی شماره‌ی ۲۰۰. موسسه‌ی تحقیقات ساختمانی انگلستان - آوریل ۱۹۷۷، مرکز تحقیقات ساختمان و مسکن.

مورا، پائولو. (۱۳۷۷). عوامل پوسیدگی نقاشی دیواری. ترجمه: الیاس صفاریان و محمدحسن اثباتی. تهران: امید دانش.

فروتی، سام. (۱۳۸۳). مصالح ساختمانی. تهران: روزنه.

کباری، سیاوش. (۱۳۸۴). مصالح ساختمانی. چاپ سیزدهم. تهران: دانش و فن.

## منابع لاتین

Ahmad, A. G., & Abdul Rahman, H. F. (2010). Treatment of salt attack and rising damp in heritage buildings in Penang, Malaysia. *Journal of Construction in Developing Countries*, 15(1), 93-113.

Borrelli, Ernesto. (1999). *Salts. Laboratory Handbook*. Rom: ICCROM, Unesco.

Brooks, K., Greenshields, J., Loveys, K. (2008). *Salt Damp Treatment and Mortar Mixes*. Heritage technical note. Adelaide City Council.

Dean, P. A. (2011). The Oxalate Dianion,  $C_2O_4^{2-}$ : Planar or Nonplanar?. *Journal of Chemical Education*, 89(3), 417-418.

Jürgen Schwarz, Hans. Steiger, Michael. (2008). Salzschäden an Kulturgütern Stand des Wissens und Forschungsdefizite. *Ergebnisse des DBU Workshops in Osnabrück*. Diese Broschüre wurde hergestellt mit Unterstützung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt im Rahmen des Förderprojektes. Hannover.

Young, D., & Ellsmore, D. (2008). *Salt attack and rising damp: a guide to salt damp in historic and older buildings*. Heritage Council of NSW; Heritage Victoria; South Australian Dept. for Environment and Heritage; Adelaide City Council.