

مقاله پژوهشی

بررسی استفاده از ترسیب میکروبی کلسیم کربنات در ترمیم سنگ‌های ساختمانی

عارف فیاضی^۱، رامین دوست‌محمدی^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی معدن_مکانیک سنگ، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، aref.fayyazi@znu.ac.ir

۲. دانشیار گروه مهندسی معدن، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، ramini.doostmohammadi@znu.ac.ir

دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۰۷ - پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۲۳

چکیده

حفظ و ترمیم بناهای تاریخی و سنگ‌های ساختمانی همواره از چالش‌های قابل توجه مهندسی معدن بوده است. یکی از روش‌های مفید جهت ترمیم نقاط ضعف سنگ‌ها، استفاده از تکنیک نوین رسوب‌گذاری میکروبی کلسیم کربنات (دوغاب زیستی) در پر کردن فضاهای خالی سنگ‌ها می‌باشد. در این مقاله، تأثیر شرایط مختلف در استفاده بهینه از دوغاب زیستی با انجام آزمون‌های آزمایشگاهی مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای انجام آزمون‌ها از نمونه‌های سنگ تراورتن با شرایط کانی و سنگ‌شناسی یکسان استفاده گردید. الگوی آزمایش‌ها با دو متغیر میزان مواد اولیه تولید (غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره در محلول سیمان‌ساز) و دو متغیر محیطی (pH محلول شست و شو و دمای محیطی ترسیب) هر کدام در پنج سطح و پاسخ سنگ به عملیات بهسازی (نسبت تغییر سرعت موج) بر اساس روش سطح پاسخ طراحی شد که منجر به اجرای ۳۱ آزمایش گردید. نتیجه انجام پژوهش حاکی از آن است که به‌کارگیری غلظت‌های مساوی کلسیم کلرید و اوره (هر کدام به میزان حدوداً ۱ مولار) برای انجام عملیات ترسیب میکروبی مناسب‌تر است. تنظیم pH محلول شست و شو در حدود ۷ و دمای محیطی ۱۵ درجه سلسیوس، سبب دستیابی به مقادیر بهینه رسوب کربنات کلسیم شده و در نتیجه ترمیم بهتر سنگ را به همراه خواهد داشت. افزایش pH از ۷ به ۱۱ سبب کاهش ۳۵ درصدی نسبت سرعت موج و نیز کاهش pH از ۷ به ۳ سبب کاهش ۴۰ درصدی نسبت سرعت موج می‌شود. همچنین، افزایش دمای محیط از ۱۵ به ۳۰ درجه سلسیوس و نیز کاهش دمای محیط از ۱۵ به ۰ درجه سلسیوس سبب کاهش ۱۵ درصدی نسبت سرعت موج می‌شود. نتایج فوق نشان می‌دهند که محیط‌های خیلی اسیدی یا بازی و دماهای خیلی سرد یا گرم، برای انجام عملیات ترسیب میکروبی چندان مناسب نیستند و به طور کلی تأثیر باران‌های اسیدی در تخریب رسوب ترمیم‌کننده در مقایسه با باران‌های قلیایی بیشتر است.

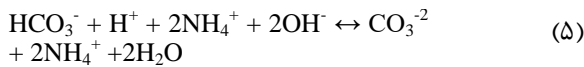
کلمات کلیدی

ترمیم سنگ، دوغاب زیستی، آزمون‌های آزمایشگاهی، روش سطح پاسخ.

* نویسنده مسئول مکاتبات.

۱- مقدمه

انتقال یون هیدروژن از یون بی کربنات به یون هیدروکسید صورت می پذیرد که حاصل این جابه جایی تشکیل یون کربنات (CO_3^{2-}) می باشد (رابطه ۵).



• (د) سرانجام، در حضور یون های کلسیم، یون های کربنات به صورت بلورهای کربنات کلسیم (CaCO_3) رسوب می کنند (رابطه ۶).



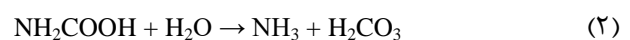
در دوغاب زیستی، UPBها تمایل به اتصال به سطح ذرات مورد نظر را دارند؛ در نتیجه، کلسیم کربنات حاصل از MICP، اغلب سطح ذرات مورد نظر را می پوشاند، حفرات و ترک ها را پر کرده و باعث ایجاد پل های کلسیتی و پیوند ذرات با هم می شود. از میان UPBها، باکتری اسپوروسارسینا پاستوری^۴، که قبلاً تحت عنوان باکتری باسیلوس پاستوری^۵ شناخته می شد، جهت تولید دوغاب زیستی استفاده گسترده تری دارد [۵]. شکل ۱، شمای کلی از تشکیل کلسیم کربنات را که بر دیواره ی سلول باکتری رسوب می کند، نشان می دهد. اوره در مواجهه با سلول باکتری تجزیه شده و با یون های کلسیم چسبیده به دیواره ی سلول باکتری واکنش می دهد و سبب تشکیل رسوب کلسیم کربنات بر دیواره ی سلول می گردد [۶].

پژوهش های مختلفی در رابطه با کاربرد دوغاب زیستی در حوزه ژئوتکنیک انجام شده است. ویفین^۶ و همکاران، MICP را به عنوان یک تکنیک نوین تقویت خاک ارزیابی کردند [۷]. استابنیکو^۷ و همکاران و چو و همکاران از تکنیک MICP در جهت کاهش نفوذپذیری خاک استفاده نمودند [۸] و لیو^۸ و همکاران، ترک های ایجاد شده در خاک های رسی را که به صورت چرخه ای خیس و خشک می شدند، با استفاده از تکنیک MICP ترمیم کرده و سبب تقویت خاک شدند [۱۰].

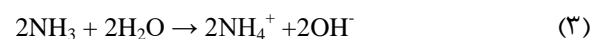
ژونگ^۹ و اسلام^{۱۰} قابلیت باکتری اسپوروسارسینا پاستوری را در پر کردن شکاف سطوح سنگی به اثبات رساندند [۱۱].

زندگی میکروبی از حدود ۳/۵ میلیارد سال پیش آغاز شد و پیدایش کلسیم کربنات در پوسته زمین را می توان تا حد زیادی به عملکرد برخی میکروب ها نسبت داد. در تکنیک نوین رسوب میکروبی کلسیم کربنات (MICP)^۱ نیز از این قدیمی ترین فرآیند زیستی یعنی فعالیت میکروبی استفاده شده است [۱]. تکنیک نوین MICP که با عنوان دوغاب زیستی^۲ نیز شناخته می شود، یکی از روش های مطرح جهت غلبه بر محدودیت های دوغاب های شیمیایی یا سیمان است که این ماده غیر شیمیایی با گرانی کم را می توان به عمق توده سنگ و در داخل ریزترک ها تزریق نمود [۲]. به طور کلی، دوغاب زیستی به باکتری ها، اوره، کلسیم کلرید و نوترینت ها نیاز دارد که به دلیل استفاده از آنزیم های باکتری ها، اوره آزی آنزیمی نیز به آن اطلاق شده است [۳]. در فرآیند MICP، باکتری اوره آزی (UPB)^۳ به طور کلی آنزیم اوره آزی تولید می کند. باکتری های اوره آزی می توانند در طیف وسیعی از تغییرات pH، دما و رطوبت و در داخل خاک شروع به تولید آنزیم کنند. فرآیند تشکیل دوغاب زیستی از طریق تجزیه ی میکروبی اوره به صورت زیر می باشد [۱ و ۴].

• الف) اوره ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) طی یک فعالیت اوره آزی در مجاورت آنزیم های باکتری محلول در آب به سرعت هیدرولیز شده و آمونیاک (NH_3) و کاربامیک اسید (NH_2COOH) تولید می شود. محصول این واکنش سبب هیدرولیز خود به خودی کاربامیک اسید به آمونیاک و کربنیک اسید (H_2CO_3) می گردد (روابط ۱ و ۲).



• ب) آمونیاک، سبب تشکیل یون های آمونیوم (NH_4^+) و هیدروکسید (OH^-) شده و کربنیک اسید سبب تشکیل یون های بی کربنات (HCO_3^-) و هیدروژن (H^+) می شود (روابط ۳ و ۴).



• ج) یون هیدروکسید pH را بالا برده و باعث تغییر در تعادل بی کربنات می شود. جهت برقراری مجدد تعادل در واکنش،

¹ Microbial Inducted Calcium Carbonate Precipitation

² Biogrouting

³ Urease Producing Bacteria

⁴ Sporosarcina pasturii

⁵ Bacillus pasteurii

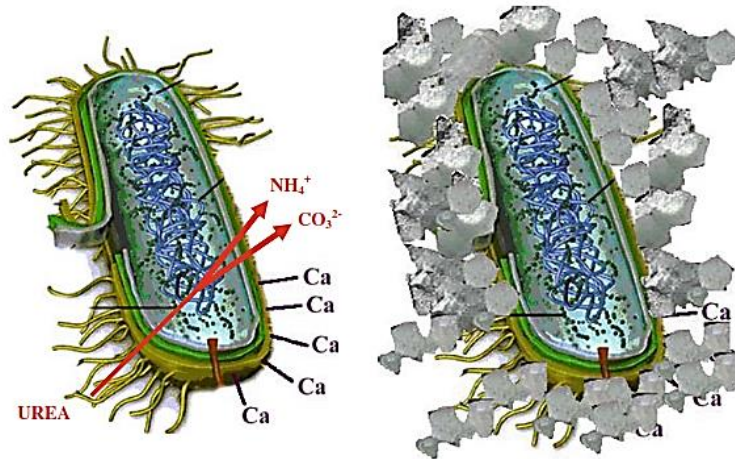
⁶ Whiffin

⁷ Stabnikov

⁸ Liu

⁹ Zhong

¹⁰ Islam



شکل ۱: ترسیب کلسیم کربنات توسط باکتری اوره‌آز [۶].

کربنات کلسیم را به روش ترسیب میکروبی در شکاف‌های مصنوعی بررسی کردند که براساس نتایج ۳ آزمایش در طول ۳ روز متوالی، کاهش پیوسته‌ای در نفوذپذیری مشاهده نمودند. در نتیجه، MICP یک فرایند امیدوار کننده جهت پر کردن فضاهای خالی سنگ است. با توجه به ویسکوزیته‌ی کم دوغاب زیستی و فشارهای کم مورد نیاز در این تزریق، می‌توان تکنیک MICP را به جای دوغاب‌های سیمانی‌سازی سنتی استفاده کرد. اگر pH و فشارهای تزریق مطلوب باشند، MICP می‌تواند جایگزین مناسبی برای تکنیک‌های فعلی سیمانی‌سازی سنگ باشد [۱۸]. کومار^۹ و همکاران، دریافتند که تکنیک MICP می‌تواند روش جدیدی برای تثبیت ماسه‌سنگ‌های ساحلی باشد [۱۹]. لی^{۱۰} و همکاران، اثبات کردند که دوغاب زیستی تولید شده توسط تکنیک MICP ذرات ماسه‌سنگ را بهم پیوند داده و سبب افزایش مقاومت برشی آن می‌شود [۲۰].

با تمرکز در تعیین غلظت اجزای دوغاب زیستی در مطالعات پیشین که خلاصه آنها در جدول ۱ آمده است، مشاهده می‌شود که غلظت‌های کلسیم کلرید از ۰/۱ تا ۱ مولار و غلظت‌های اوره از ۰ تا ۱ مولار تغییر کرده‌است.

علی‌رغم تحقیقات موجود در حوزه امکان‌سنجی تزریق دوغاب زیستی، مطالعات کافی در برخی زمینه‌های اجرای این تکنیک وجود ندارد [۲]. وابستگی رسوب میکروبی کلسیم کربنات به عوامل مختلف محیطی و مواد اولیه مورد نیاز و اندرکنش آن‌ها با یکدیگر، به پیچیدگی این روش می‌افزاید.

کاستانیئر^۱ و همکاران، امکان استفاده از میکروارگانیسم‌ها را در انواع مختلف سازه‌های سنگی جهت حفاظت از این سازه‌ها مورد مطالعه قرار دادند [۱۲]. تلاش‌هایی که تیانو^۲ به وسیله‌ی باکتری‌های اوره‌آز انجام داد؛ تنها جهت متوقف کردن یا کاهش خرابی مجسمه‌های سنگی، موفقیت آمیز بود. هدف از این تلاش‌ها افزایش مقاومت مجسمه‌های سنگی نبود. از این رو، بعد از ترسیب کلسیم کربنات روی مجسمه‌های سنگی، تفاوت چندانی در مقاومت آن‌ها حاصل نشد [۱۳]. سنگ‌های ساختمانی قدیمی که در سازه‌های کهن به کار رفته‌اند، به بهسازی‌های مفید نیاز دارند تا عمر این ساختارها افزایش یابد. از آن‌جا که تشکیل دوغاب زیستی با کمک باکتری صورت می‌پذیرد، عوامل بیولوژیکی و غیر بیولوژیکی مختلفی به طور پیوسته بر یکدیگر اثر متقابل دارند [۱۴]. دیک^۳ و همکاران، عوامل کلیدی مؤثر در عملیات ترمیم میکروبی را شناسایی نمودند. آن‌ها، تشکیل یک لایه بایوفیلم^۴ از جنس کلسیم کربنات را عامل ترمیم سطح سنگ معرفی کردند [۱۵]. لوبیانکو^۵ و مادونیا^۶، ماسه‌های زیر سنگ‌فروش را به وسیله‌ی فعالیت باکتریایی به هم چسباندند [۱۶]. تیم تحقیقاتی دانشگاه گنت^۷ پیشنهاد هیدرولیز میکروبی اوره را به عنوان یک استراتژی برای به دست آوردن یک لایه‌ی کلسیم کربنات ترمیم‌کننده و محافظ بر روی سنگ آهک ارائه داد [۱۷]. مینتو^۸ و همکاران به‌طور تجربی توزیع رسوبات

¹ Castanier

² Tiano

³ Dick

^۴ اجتماعی از سلول‌های میکروارگانیسمی که به یک سطح متصل شده‌اند.

⁵ Lo-Bianco

⁶ Madonia

⁷ Ghent

⁸ Minto

⁹ Kumar

¹⁰ Li

جدول ۱: پژوهش‌های پیشین در خصوص غلظت‌های مختلف کلسیم کلرید و اوره.

ردیف	شماره‌ی منبع	غلظت کلسیم کلرید (مولار)	غلظت اوره (مولار)
۱	۱۸	۰/۵	۰/۷
۲	۲۱	۱	۱
۳	۲۲	۰/۵	۰/۵
۴	۲۲	۰/۲۵	۰/۲۵
۵	۲۲	۰/۱	۰/۱
۶	۲۲	۰/۵	۰/۳۳
۷	۲۳	۰/۱۹	۰
۸	۲۳	۰/۱۱۳	۰/۰۸۶
۹	۲۳	۰/۰۷۷	۰/۱۹۱
۱۰	۲۴	۱	۱

شمال شرقی دیده می‌شود و بیانگر کمپلکس‌های مربوط به قوس‌های جزیره‌ای در اقیانوس‌ها می‌باشند. سن‌سنجی‌های انجام شده بر روی زیرکن‌های گرانیته‌های منطقه نشان می‌دهد که این گرانیته‌ها در زمان پان‌آفریکن (حدود ۵۶۰ میلیون سال پیش) تشکیل شده‌اند. در مرمهرای منطقه انگوران فسیل‌های مربوط به زمان کامبرین پیشین گزارش شده‌است.

خصوصیات فیزیکی و مکانیکی سنگ مورد مطالعه در جدول ۲ آمده‌است. سنگ تراورتن معدن انگوران با تخلخل نسبتاً زیاد و جرم متوسط جهت استفاده در سنگ نمای ساختمان‌ها نیازمند پر کردن فضاهای خالی می‌باشد. نمونه‌های سنگ تراورتن معدن انگوران که در این پژوهش مورد استفاده گردید، در ابعاد ۲۰ × ۱۰ سانتی‌متر مربع و به ضخامت ۲ سانتی‌متر می‌باشند. شکل ۲ نمایی از نمونه سنگ تراورتن معدن انگوران با تخلخل نسبتاً زیاد را نشان می‌دهد.

۲-۲- آماده‌سازی باکتری

همان‌طور که گفته شد، از بین باکتری‌های تولیدکننده آنزیم اوره‌آز، باکتری اسپوروسارسیناپاستوری با توانایی بالا در تولید اوره‌آز انتخاب شده‌است. این باکتری از کلکسیون منطقه‌ای قارچ‌ها و باکتری‌های صنعتی ایران با کد "PTCC-1645" تهیه شده‌است. مراحل آماده‌سازی باکتری اسپوروسارسیناپاستوری به ترتیب عبارتند از: کشت باکتری در میکروتیوب (استریل)، کشت باکتری در محیط جامد (استریل)، کشت باکتری در محیط مایع (استریل) و کشت غیر استریل باکتری در محیط مایع جهت استفاده از آن در غوطه‌وری سنگ در دوغاب زیستی. برای استفاده طولانی مدت از باکتری خریداری شده بایستی یک ذخیره مناسب برای آن تهیه شود. برای تهیه ذخیره، باکتری اولیه در محیط مایع و شرایط استریل کشت داده می‌شود و پس از رشد باکتری، از آن ذخیره تهیه می‌شود. برای کشت باکتری در محیط مایع در فواصل زمانی مختلف، نیاز به کشت باکتری در محیط جامد وجود دارد. برای کشت باکتری در محیط جامد از نوترینت آگار به همراه اوره با غلظت ۲٪ استفاده شده‌است. برای تولید دوغاب زیستی و انتقال باکتری به خاک، بایستی باکتری به گونه‌ای باشد که قابلیت پراکنده شدن در خاک برای آن به آسانی امکان پذیر باشد. به این منظور باکتری در محیط مایع تا رسیدن به OD₆₀₀ نزدیک به ۱ به مدت ۲۴ ساعت کشت داده می‌شود [۲۵]. محیط کشت نوترینت براث جزء محیط کشت‌های مایعی است که برای کشت این باکتری مناسب می‌باشد. شکل ۳ محیط جامد کشت باکتری را نشان می‌دهد. در قسمت "الف" محیط جامد قبل از کشت باکتری و در قسمت "ب" محیط جامد پس از کشت باکتری آورده شده‌است.

در این مقاله با تکیه بر نتایج تحقیقات پیشین در عملکرد مؤثر باکتری اسپوروسارسیناپاستوری با چگالی نوری (OD₆₀₀)^۱ نزدیک به ۱ در هیدرولیز اوره، تأثیر شرایط محیطی (دما و میزان pH محیط) و اجزای محلول سیمان ساز (اوره و کلسیم کلرید) در میزان ترسیب رسوب کربنات کلسیم در منافذ سنگ‌های تراورتن فرآوری‌نشده با طراحی و انجام آزمون‌های آزمایشگاهی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روش‌های طراحی آزمایش

مواد مصرفی در انجام آزمایش‌های پژوهش حاضر، نمونه‌های سنگ تراورتن فرآوری‌نشده، باکتری اسپوروسارسیناپاستوری با چگالی نوری نزدیک به ۱، اوره و کلسیم کلرید می‌باشد. همچنین، جهت طراحی الگوی آزمایش از روش سطح پاسخ در نرم‌افزار "Minitab 19" استفاده شده است.

۲-۱- سنگ مورد مطالعه (تراورتن معدن انگوران)

ذخیره تراورتن انگوران در شمال غرب ایران واقع شده‌است. این ذخیره در محدوده شهرک مسکونی معدن سرب و روی انگوران قرار گرفته‌است. در منطقه مورد مطالعه مجموعه سنگ‌های اولترامافیک_مافیک مشتمل بر سرپانتینیت، دونیت‌ها و پریدوتیت‌های سرپانتینیزه، متاپیروکسنیت‌ها، گابروها و متادولریت به صورت رخنمون‌های پراکنده در مجموعه‌ای از سنگ‌های دگرگونی متعلق به رخساره شیست سبز تا آمفیبولیت با روند شمال غربی_جنوب شرقی و شیب

^۱ Optical Density in 600 nano-meter wavelength

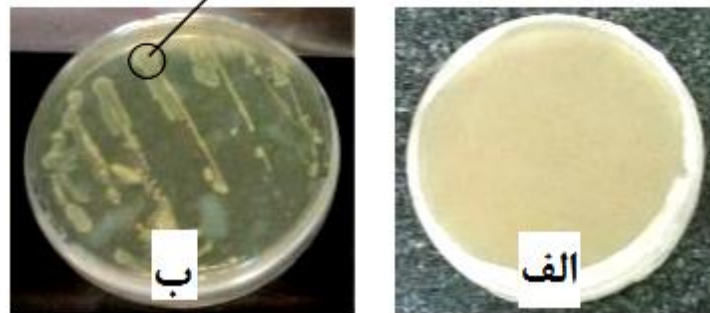
جدول ۲: مشخصات فیزیکی و مکانیکی سنگ تراورتن معدن انگوران.

مشخصات فیزیکی و مکانیکی	مقدار متوسط
جرم حجمی	۲/۲۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب
سرعت موج طولی	۲۱۵۰/۴۲ متر بر ثانیه
تخلخل	۶/۱۰ درصد
پوکی	۶/۵۰
آب‌محتوی	۰/۳۵ درصد



شکل ۲: نمونه سنگ تراورتن معدن انگوران با تخلخل نسبتاً زیاد.

باکتری کشت داده‌شده به شکل زیگزاگی

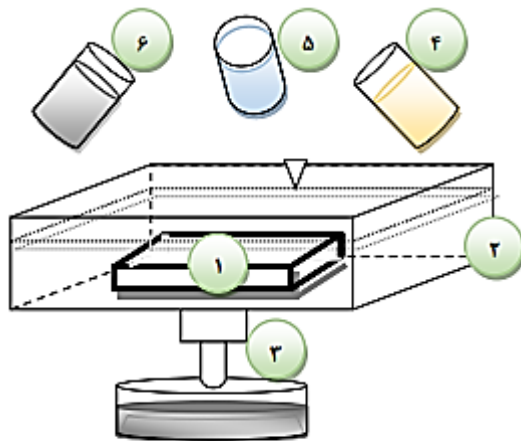


شکل ۳: محیط جامد کشت باکتری؛ الف) محیط جامد قبل از کشت باکتری و ب) محیط جامد پس از کشت باکتری (به شکل زیگزاگی).

باکتری اسپوروسارسیناپاستوری با OD_{600} نزدیک به ۱ غوطه‌ور شدند و سپس در محلول سیمان‌ساز (محلول کلسیم کلرید و اوره) غوطه‌ور می‌شوند [۲۵]. غلظت‌های کلسیم کلرید و غلظت‌های اوره در محلول سیمان‌ساز در بازه‌ی ۰/۱ تا ۱/۱ مولار انتخاب گردیدند. علت انتخاب این بازه برای غلظت‌ها با توجه به پژوهش‌های پیشین انجام گرفته در این زمینه بود که نتایج آنها در جدول ۱ آمده است. در پایان عملیات ترسیب نمونه‌های سنگی در محلول‌های شست و شو (محلول‌های

۲-۳- روش انجام ترسیب کربنات کلسیم در فضاهای خالی سنگ باکتری اسپوروسارسیناپاستوری جهت غلبه بر شرایط اسیدی و بازی محیط، باکتری مناسبی می‌باشد [۲۶]. حداکثر غلظت باکتری اسپوروسارسیناپاستوری، در OD_{600} نزدیک به ۱ به دست می‌آید [۲۷]. جهت تهیه سوسپانسیون باکتری در OD_{600} نزدیک به ۱، می‌توان از اوره با غلظت ۲٪ برای تنظیم تقریبی سوسپانسیون باکتری استفاده نمود. با توجه به مطالب فوق، نمونه‌های سنگی به مدت ۱۲۰ دقیقه در سوسپانسیون

شکل ابتدا نمونه سنگ (۱) در داخل سلول غوطه‌وری (۲) قرار گرفته و در زیر سلول محل تخلیه (۳) قرار داده می‌شود. سپس سوسپانسیون باکتری (۴) به داخل سلول غوطه‌وری ریخته می‌شود؛ به طوری که سطح سوسپانسیون از نمونه سنگ بالاتر رفته و سنگ کاملاً در داخل باکتری غوطه‌ور شود. پس از تخلیه باکتری از طریق محل تخلیه، به همین ترتیب نمونه سنگ در محلول سیمان‌ساز (۵) غوطه‌ور شده و در انتها نیز پس از تخلیه محلول سیمان‌ساز، نوبت به غوطه‌وری نمونه سنگ در محلول شست و شو (۶) می‌رسد.



ب

اسیدی حاوی آب و هیدروکلریک اسید، محلول‌های قلیایی حاوی آب و آمونیاک و محلول خنثی حاوی آب) غوطه‌ور می‌گردند. علت غوطه‌وری سنگ‌ها در محلول شست و شو، حذف رسوب ناپرجای کلسیم کربنات تشکیل شده در سنگ و همچنین شبیه‌سازی وضعیت رسوبات در مجاورت باران‌های اسیدی و بازی است. pH محلول‌های شست و شو در بازه‌ی ۳ تا ۱۱ تنظیم شدند. در قسمت "الف" شکل ۴ فلوچارت و در قسمت "ب" این شکل، مراحل غوطه‌وری سنگ در دوغاب زیستی و محلول شست و شو نشان داده شده‌است. در این



الف

۱: نمونه سنگ؛ ۲: سلول غوطه‌وری؛ ۳: محل تخلیه؛ ۴: سوسپانسیون باکتری؛ ۵: محلول سیمان‌ساز؛ ۶: محلول شست و شو.

شکل ۴: فلوچارت و تصویر غوطه‌وری سنگ در دوغاب زیستی و محلول شست و شو؛

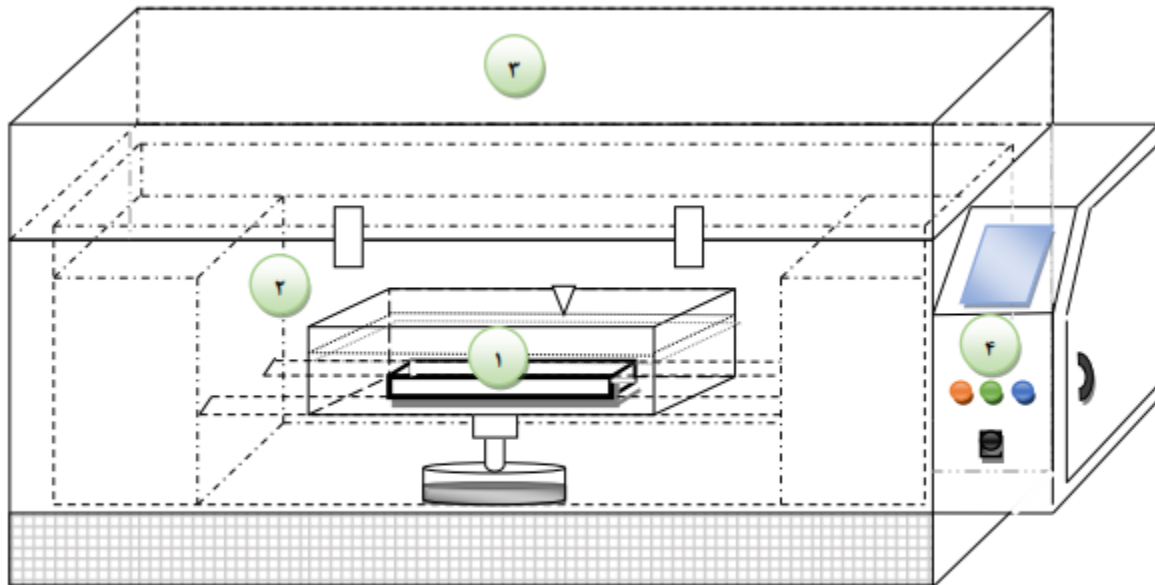
(الف) فلوچارت مراحل غوطه‌وری و؛ (ب) تصویر مواد مورد استفاده در مراحل مختلف غوطه‌وری.

۲-۴- آزمون بررسی عملکرد دوغاب زیستی در پرکردن فضاهای خالی سنگ‌ها

در صورتی که ترسیب میکروبی کلسیم کربنات در ترمیم و پرکردن فضاهای خالی سنگ‌ها مؤثر واقع شود، انتظار می‌رود تا نسبت سرعت موج ثانویه به اولیه در آن‌ها در مقایسه با حالات قبل از ترمیم افزایش یابد. به همین منظور انجام آزمایش‌های تعیین نسبت سرعت موج طولی به شرح زیر مدنظر قرار گرفته است:

در آزمون تعیین سرعت موج، از دستگاه سنجش موج P (موج طولی) تحت عنوان "CNS Farnell Pundit 7" استفاده شد. پس از کالیبراسیون دستگاه قبل از هر اندازه‌گیری، فرستنده و گیرنده‌ی موج بر روی سطح سنگ تحت آزمایش قرار گرفته و زمان انتقال موج از فرستنده‌ی به گیرنده‌ی موج محاسبه می‌شود.

مطابق شکل ۵، تمامی مراحل فوق در داخل دستگاه شبیه‌ساز شرایط دمایی انجام گرفت. با استفاده از این دستگاه دمای محیط در بازه‌ی ۱۰- تا ۳۰+ درجه‌ی سلسیوس تنظیم گردید (به منظور شبیه‌سازی تأثیر دما در بهسازی سنگ و انتخاب زمان مناسب فصلی در انجام عملیات ترسیب). مطابق این شکل، در قسمت "الف" شکل ۵ شماتیک نحوه قرارگیری نمونه در داخل دستگاه شبیه‌ساز شرایط دمایی و در قسمت "ب" نیز تصویر واقعی این دستگاه آورده شده‌است. با توجه به قسمت "الف"، سلول غوطه‌وری (۱) در داخل دستگاه شبیه‌ساز شرایط دمایی (۲) قرار گرفته و عملیات ترسیب در دمای تنظیم شده برای محیط ترسیب میکروبی انجام می‌گیرد. جهت جلوگیری از اتلاف انرژی درب دستگاه (۳) باید کاملاً بسته باشد. همچنین، جهت تنظیم دمای محیط غوطه‌وری نیز از ابزار تنظیم دما (۴) استفاده می‌شود.



الف

۱: سلول غوطه‌وری؛ ۲: دستگاه شبیه‌ساز شرایط دمایی؛ ۳: درب دستگاه؛ ۴: ابزار تنظیم دما.



ب

شکل ۵: نمایی از دستگاه شبیه‌ساز شرایط دمایی محیط غوطه‌وری؛
الف) شماتیک دستگاه و نمونه داخل آن؛ ب) دستگاه در حال انجام آزمون.

۷: سرعت موج طولی.
۱: فاصله‌ی میان صفحات فرستنده و گیرنده‌ی موج.
t: زمان انتقال موج میان صفحات فرستنده و گیرنده‌ی موج.

طبق مطالعات انجام گرفته در این زمینه، سرعت موج شاخص خوبی برای ارزیابی پر شدن ترک و شکاف و در نتیجه نشان دهنده ترمیم آن می‌باشد [۱]. بنابراین، بدیهی است که

با توجه به رابطه‌ی ۷، پس از تعیین زمان انتقال موج، با اندازه‌گیری فاصله‌ی مرکز به مرکز صفحات فرستنده و گیرنده، سرعت موج طولی از رابطه زیر تخمین زده می‌شود:

$$v = \frac{l}{t} \quad (7)$$

که در آن:

۲- دستگاه سنجش زمان عبور موج طولی و ۳- صفحات فرستنده و گیرنده موج می‌باشند. در قسمت‌های "ب" و "ج" به ترتیب شکل شماتیک و تصویر واقعی نمونه سنگ تراورتن در نمونه شماره ۳۱ که محل صفحات فرستنده و گیرنده روی آن مشخص شده است، آورده شده‌اند.

سرعت موج به دست آمده از این رابطه با کیفیت پرشدگی فضاهای خالی سنگ رابطه‌ی مستقیم دارد. شکل ۶، نحوه قرارگیری فرستنده و گیرنده روی نمونه‌های سنگی و سنجش سرعت موج طولی یک نمونه سنگ تراورتن را نشان می‌دهد. در قسمت "الف" یک نمونه سنگ ترمیم‌شده با دوغاب زیستی تحت آزمون سرعت موج قرار دارد که ۱- نمونه سنگ تراورتن،



الف



ج

ب

شکل ۶: سنجش سرعت موج طولی یک نمونه سنگ تراورتن؛ الف: یک نمونه سنگ ترمیم‌شده با دوغاب زیستی تحت آزمون تعیین سرعت موج، ب: شکل شماتیک نمونه سنگ تراورتن و ج: شکل واقعی نمونه سنگ تراورتن.

آزمایش‌های انجام شده ۳۱ عدد بوده که شامل ۱۶ نقطه مکعبی، ۷ نقطه مرکزی در مکعب و ۸ نقطه محوری است. شکل ۷، جدول ۳ و جدول ۴ به ترتیب فلوچارت مدل، محدوده طراحی آزمایش‌ها و نتایج آزمایش‌ها در RSM را نشان می‌دهند. متغیرهای ورودی و دلیل انتخاب بازه آنها در بخش‌های پیشین توضیح داده شده است.

جدول ۳: محدوده طراحی آزمایش در RSM.

سطح تغییرات					متغیرهای ورودی
۲	۱	۰	-۱	-۲	
۱/۱	۰/۸۵	۰/۶	۰/۳۵	۰/۱	غلظت کلسیم کلرید
۱/۱	۰/۸۵	۰/۶	۰/۳۵	۰/۱	غلظت اوره
۱۱	۹	۷	۵	۳	pH محلول شست و شو
۳۰	۲۰	۱۰	۰	-۱۰	دمای محیط

۳- نتایج و بحث

از مدل "Backward Elimination" با سطح اطمینان ۹۵٪ ($\alpha=0/05$) در نرم افزار "Minitab 19" جهت ساخت بهترین مدل استفاده گردید و سرانجام، یک مدل تقریب رگرسیونی بر اساس نتایج آزمونهای آزمایشگاهی انجام شده در تعیین نسبت سرعت موج اولتراسونیک توسط رابطه ۸ به دست آمد.

(۸)

$$v = -0.789 - 0.003 C + 0.224 U + 0.6531 \text{ pH} + 0.03727 T - 0.560 C \times C - 0.706 U \times U - 0.04610 \text{ pH} \times \text{pH} - 0.001278 T \times T + 1.213 C \times U$$

که در آن:

C: مولاریته‌ی کلسیم کلرید.

U: مولاریته‌ی اوره.

pH: پی‌اچ محلول شست و شو.

T: دمای محیط (درجه سلسیوس).

v: نسبت سرعت موج طولی بعد به قبل از انجام عملیات ترمیم.

به منظور سنجش قابل استناد بودن معادله پیشنهادی، تحلیل واریانس انجام گردید و نتایج به دست آمده از آنها در جدول ۵ آورده شد. در این جدول، درصد سهم هر پارامتر در خروجی به دست آمده نشان داده شده است. با توجه به مقادیر P-Value میزان تأثیر هر پارامتر روی متغیر هدف به دست آمد. از آنجا که سطح اطمینان ۹۵ درصد در نظر گرفته شده است، مقدار P-Value بحرانی برابر ۰/۰۵ می‌باشد.

از آنجایی که شرایط هر سنگ با سنگ دیگر متفاوت است؛ بنابراین، جهت ارزیابی تأثیر متغیرهای مختلف غوطه‌وری در دوغاب زیستی بر سرعت موج طولی در داخل سنگ، از پارامتر نسبت سرعت موج نمونه‌های سنگی بعد از غوطه‌وری به سرعت موج نمونه‌ها قبل از غوطه‌وری استفاده شده است. واضح است که این نسبت با کیفیت پرشوندگی سنگ رابطه‌ی مستقیم دارد.

۲-۵- روش طراحی آزمایش (سطح پاسخ)

روش سطح پاسخ (RSM^۱)، مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری و ریاضیات کاربردی برای ساخت مدل‌های تجربی است. هدف در این گونه طرح‌ها، بهینه‌سازی پاسخ (متغیر خروجی) است که متأثر از چندین متغیر مستقل (متغیرهای ورودی) می‌باشد [۲۸]. هدف مهم RSM، طراحی آزمایش است که عموماً به عنوان DOE^۲ شناخته می‌شود. انتخاب بهینه طرح آزمایش می‌تواند تأثیر زیادی بر روی صحت تخمین سطح پارامترها، کاهش تعداد آزمایش‌ها و در نتیجه کاهش هزینه‌های پروژه داشته باشد.

امروزه بسیاری از ابزارهای طراحی وجود دارد که آزمایش‌های سطح پاسخ را برای مدلسازی و بهینه‌سازی استفاده می‌کنند. بسیاری از بسته‌های نرم‌افزاری، طرح‌های استاندارد را از جمله برنامه‌های فاکتور حقیقی (RFP^۳) و فاکتور کسری (FFP^۴)، طراحی پلاکت برمن (PBD^۵)، کامپوزیت مرکزی (CCD^۶)، کامپوزیت کوچک (SCD^۷)، باکس‌بنکن (BBD^۸) و طرح‌های ترکیبی (هیبریدی) ایجاد می‌کنند [۲۸].

کامپوزیت مرکزی، روش متداول طراحی آزمایش است. تعداد آزمایش‌ها در روش CCD به طور معمول زیاد است. زیرا، در این روش هر فاکتور پنج سطح متفاوت (شامل سه نقطه در داخل حدود مشخص شده برای هر عامل و دو نقطه خارج از حدود مشخص شده برای هر عامل) دارد. این روش از نقاط مکعبی، مرکزی و محوری ساخته شده است. در پژوهش حاضر، از CCD که یک طرح گسترده از RSM است؛ جهت مدل‌سازی، بهینه‌سازی و بررسی استفاده از ترسیب میکروبی کربنات کلسیم در ترمیم سنگ‌های ساختمانی استفاده شد. تعداد کل

^۱ Response Surface Methodology

^۲ Design Of Experiments

^۳ Regular Factorial Plan

^۴ Fractional Factorial Plan

^۵ Plackett-Burman Design

^۶ Central Composite Design

^۷ Small Composite Design

^۸ Box-Behnken Design

^۹ احتمال خطا در آزمون فرض آماری.

بنابراین، مقادیر کم‌تر از P-Value بحرانی، رد فرض صفر (H_0)^۱ و پذیرش فرض یک (H_1)^۲ را تصدیق می‌کند. بنابراین، با توجه به مقدار P-Value نقص برازش^۳ ($0/371$) که بیش از $0/05$ می‌باشد؛ پذیرش فرض صفر و رد فرض یک باقی‌مانده‌ها تصدیق می‌شود که نشان از عدم برازش به باقی‌مانده‌ها دارد.

جدول ۴: نتایج آزمایش‌های انجام شده.

متغیرهای خروجی		متغیرهای ورودی				آزمایش
نسبت سرعت موج پیش‌بینی شده	نسبت سرعت موج واقعی	دمای محیط (°c)	pH محلول شست و شو	غلظت اوره (M)	غلظت کلسیم کلرید (M)	
۱,۱۳۷۰	۱,۱۱۲۲	-۱۰	۷	۰,۶۰	۰,۶۰	۱
۱,۴۷۳۵	۱,۴۳۳۵	۰	۵	۰,۸۵	۰,۸۵	۲
۱,۳۰۰۹	۱,۳۴۴۷	۰	۹	۰,۳۵	۰,۸۵	۳
۱,۲۶۹۸	۱,۲۶۸۴	۰	۵	۰,۳۵	۰,۸۵	۴
۱,۴۲۶۱	۱,۳۹۲۵	۰	۹	۰,۳۵	۰,۳۵	۵
۱,۳۹۵۰	۱,۴۱۶۶	۰	۵	۰,۳۵	۰,۳۵	۶
۱,۲۹۵۴	۱,۳۳۳۹	۰	۵	۰,۸۵	۰,۳۵	۷
۱,۳۲۶۴	۱,۳۴۷۹	۰	۹	۰,۸۵	۰,۳۵	۸
۱,۵۰۴۶	۱,۴۶۱۸	۰	۹	۰,۸۵	۰,۸۵	۹
۱,۱۱۳۹	۱,۱۲۱۱	۱۰	۳	۰,۶۰	۰,۶۰	۱۰
۱,۸۸۲۵	۱,۹۲۴۶	۱۰	۷	۰,۶۰	۰,۶۰	۱۱
۱,۸۸۲۵	۱,۹۲۹۱	۱۰	۷	۰,۶۰	۰,۶۰	۱۲
۱,۸۸۲۵	۱,۸۸۱۱	۱۰	۷	۰,۶۰	۰,۶۰	۱۳
۱,۷۶۸۹	۱,۸۲۳۸	۱۰	۷	۰,۶۰	۱,۱۰	۱۴
۱,۸۸۲۵	۱,۸۸۷۹	۱۰	۷	۰,۶۰	۰,۶۰	۱۵
۱,۷۱۶۰	۱,۷۰۳۰	۱۰	۷	۰,۶۰	۰,۱۰	۱۶
۱,۸۸۲۵	۱,۸۰۵۶	۱۰	۷	۰,۶۰	۰,۶۰	۱۷
۱,۶۵۳۸	۱,۶۳۷۲	۱۰	۷	۰,۱۰	۰,۶۰	۱۸
۱,۸۸۲۵	۱,۸۷۵۱	۱۰	۷	۰,۶۰	۰,۶۰	۱۹
۱,۸۸۲۵	۱,۸۷۴۰	۱۰	۷	۰,۶۰	۰,۶۰	۲۰
۱,۱۷۶۰	۱,۲۱۰۸	۱۰	۱۱	۰,۶۰	۰,۶۰	۲۱
۱,۷۵۷۹	۱,۸۱۶۵	۱۰	۷	۱,۱۰	۰,۶۰	۲۲
۱,۷۳۹۰	۱,۶۹۸۰	۲۰	۹	۰,۸۵	۰,۸۵	۲۳
۱,۵۳۵۳	۱,۴۹۹۷	۲۰	۹	۰,۳۵	۰,۸۵	۲۴
۱,۷۰۸۰	۱,۷۱۸۳	۲۰	۵	۰,۸۵	۰,۸۵	۲۵
۱,۶۲۹۵	۱,۶۳۷۲	۲۰	۵	۰,۳۵	۰,۳۵	۲۶
۱,۵۲۹۸	۱,۴۸۱۹	۲۰	۵	۰,۸۵	۰,۳۵	۲۷
۱,۵۶۰۹	۱,۵۰۳۳	۲۰	۹	۰,۸۵	۰,۳۵	۲۸
۱,۵۰۴۳	۱,۴۵۹۱	۲۰	۵	۰,۳۵	۰,۸۵	۲۹
۱,۶۶۰۵	۱,۶۹۴۲	۲۰	۹	۰,۳۵	۰,۳۵	۳۰
۱,۶۰۵۹	۱,۶۷۲۷	۳۰	۷	۰,۶۰	۰,۶۰	۳۱

^۱ فرضیه‌ای که در صورت برقراری، عدم داشتن رابطه معنادار را در جامعه آماری نشان می‌دهد (Null Hypothesis).

^۲ فرضیه‌ی جانشین که در صورت برقراری، داشتن رابطه معنادار را در جامعه آماری نشان می‌دهد (Alternative Hypothesis).

^۳ Lack of Fit



شکل ۷: فلوچارت مدل.

جدول ۵: نتایج تحلیل واریانس برای مدل درجه دوم پیشنهادی در تعیین نسبت سرعت موج.

منبع	سهم (%)	درجه آزادی	P-Value
مدل	۹۷٫۵۷	۹	۰٫۰۰۰
خطی	۱۹٫۶۸	۴	۰٫۰۰۰
C	۰٫۲۳	۱	۰٫۱۷۱
U	۰٫۹۰	۱	۰٫۰۱۱
pH	۰٫۳۲	۱	۰٫۱۱۲
T	۱۸٫۲۳	۱	۰٫۰۰۰
مربعی	۷۲٫۸۰	۴	۰٫۰۰۰
C×C	۰٫۰۲	۱	۰٫۰۰۱
U×U	۰٫۳۲	۱	۰٫۰۰۰
pH×pH	۴۶٫۶۵	۱	۰٫۰۰۰
T×T	۲۵٫۸۰	۱	۰٫۰۰۰
تعامل دوگانه	۵٫۰۹	۱	۰٫۰۰۰
C×U	۵٫۰۹	۱	۰٫۰۰۰
خطا	۲٫۴۳	۲۱	-
نقص برازش	۱٫۸۸	۱۵	۰٫۳۷۱
خطای محض	۰٫۵۵	۶	-
کل	۱۰۰٫۰۰	۳۰	-

با استفاده از تعیین ضریب همبستگی (R^2) نسبت سرعت موج که در جدول ۶ آمده است، کیفیت مدل بررسی شد. هرچه R^2 به ۱ نزدیک‌تر باشد، این مدل قوی‌تر بوده و پاسخ را بهتر پیش بینی می‌کند. مطابق جدول ۵، ضرایب همبستگی و همبستگی تعدیل شده بسیار بالایی برای مدل وجود دارند. بنابراین، این ضرایب دلیل قابل قبولی بر تناسب میان مدل رگرسیونی پیشنهادی با داده‌های تجربی هستند که رابطه‌ی معناداری را میان متغیرهای مستقل و پاسخ توجیه می‌کند.

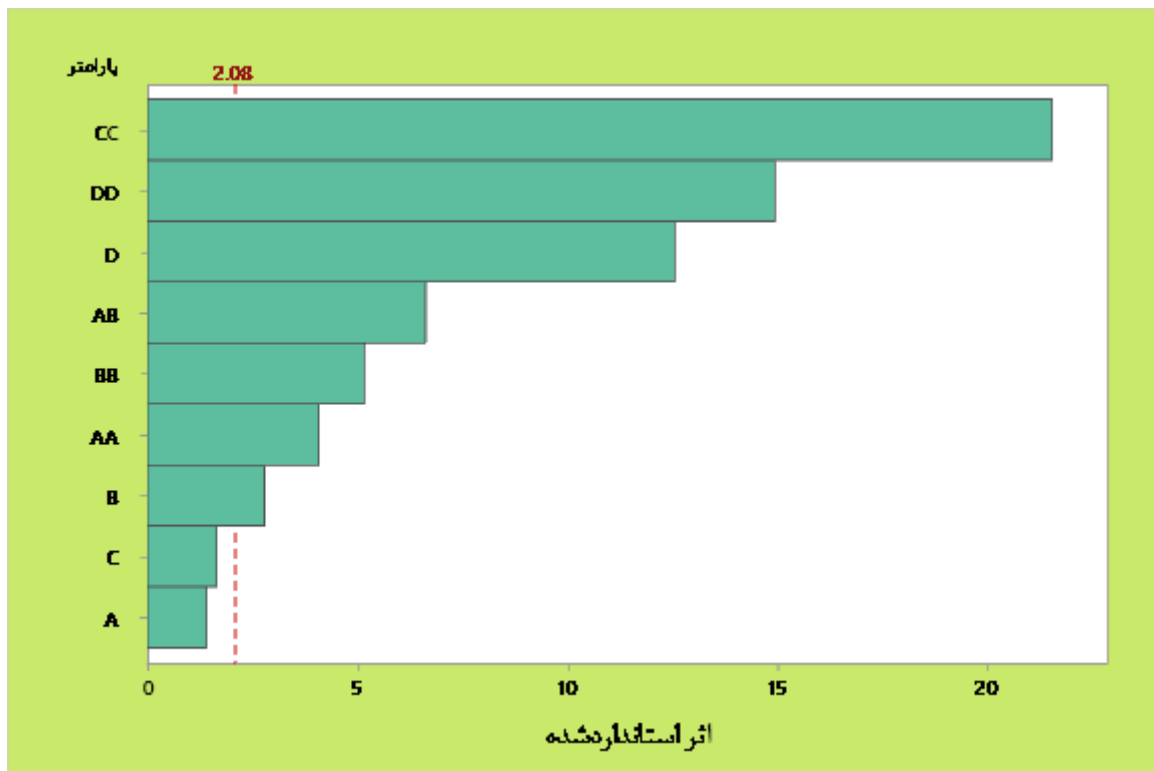
جهت بررسی کفایت مدل، چهار فرض در نظر گرفته می‌شود. فرض اول، نرمال بودن مقادیر باقی‌مانده می‌باشد. با توجه به نمودار احتمال نرمال بودن باقی‌مانده‌ها، در صورتی که اختلاف ناچیزی میان باقی‌مانده‌ها و خط برازش شده از میان آن‌ها وجود داشته باشد؛ فرض نرمال بودن داده‌ها برقرار است. فرض دوم، ثابت بودن واریانس‌ها می‌باشد. اگر تغییرات باقی‌مانده‌ها روند خاصی را دنبال نکند؛ در این صورت، فرض ثابت بودن واریانس‌های مقادیر باقی‌مانده برقرار است. فرض سوم، نرمال بودن جمعیت داده‌ها است که با توجه به حالت قوسی شکل نمودار ستونی باقی‌مانده‌ها این فرض برقرار می‌شود. فرض چهارم، فرض استقلال داده‌ها نسبت به زمان می‌باشد. این فرض در صورتی برقرار است که عامل مورد نظر مستقل از زمان بوده و وضعیت آن از منظر میانگین و واریانس نسبت به زمان به صورت جهت‌دار تغییر نکند. بنابراین مطابق شکل ۹، طرح‌های باقی‌مانده‌ها برای نسبت سرعت موج رسم گردیدند. با توجه به طرح "Normal Probability"، اختلاف ناچیزی میان باقی‌مانده‌ها و خط برازش شده از میان آن‌ها وجود دارد. بنابراین، فرض نرمال بودن باقی‌مانده‌ها برقرار است. با توجه به طرح "Versus Fits"، تغییرات باقی‌مانده‌ها از روند خاصی پیروی نمی‌کنند. از این رو، فرض ثابت بودن واریانس‌ها برقرار است. با توجه به طرح "Histogram"، حالت قوسی شکل نمودار ستونی باقی‌مانده‌ها مشاهده می‌شود. بنابراین، فرض نرمال بودن جمعیت داده‌ها برقرار است. با توجه به طرح "Versus Order"،

مطابق شکل ۸ که نمودار پارتو^۱ در تعیین تأثیر پارامترهای مختلف بر روی متغیر هدف (نسبت سرعت موج) را نشان می‌دهد؛ رابطه‌ی معناداری به ترتیب اولویت میان مجذور pH محلول شست و شو (pH×pH)، مجذور دمای محیط (T×T)، دمای محیط (T)، مضرب غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره (C×U)، مجذور غلظت اوره (U×U)، مجذور غلظت کلسیم کلرید (C×C) و غلظت اوره (U) با نسبت سرعت موج (V) وجود دارد.

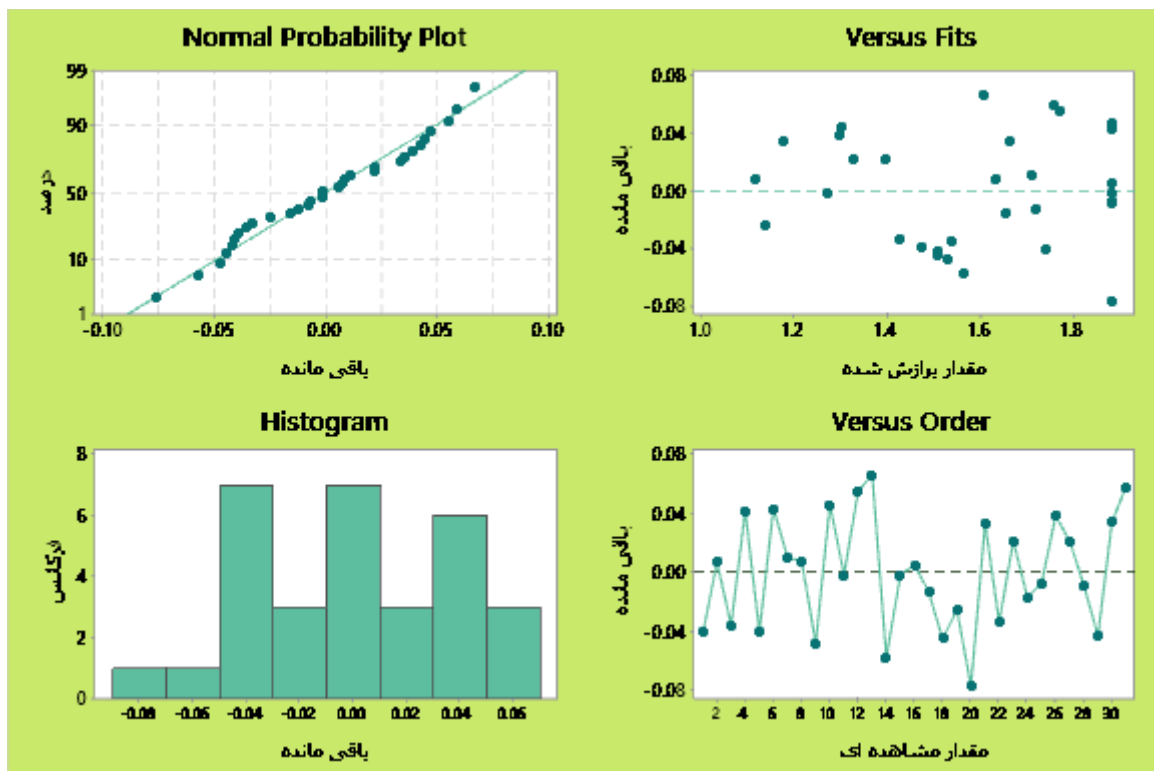
^۱ نمودار میله‌ای صعودی به نزولی.

توجه به برقراری هر ۴ فرض در طرح‌های باقی مانده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که مدل از کفایت قابل قبولی برخوردار است.

مشاهده می‌شود که داده‌ها نسبت به زمان مستقل هستند. پس، فرض استقلال داده‌ها نسبت به زمان نیز برقرار می‌باشد. بنابراین، با



شکل ۸: نمودار پارتو در تعیین تأثیر پارامترهای مختلف بر روی نسبت سرعت موج؛ (A: غلظت کلسیم کلرید، B: غلظت اوره، C: pH محلول شست و شو و D: دمای محیط).



شکل ۹: طرح‌های باقی‌مانده‌ها برای نسبت سرعت موج.

جدول ۶: خلاصه‌ی مدل.

آزمون	انحراف استاندارد	R ² (%)	R ² تعدیل شده (%)	PRESS	R ² پیش‌بینی شده (%)
نسبت سرعت موج	۰٫۰۴۵۷۹۰۵	۹۷٫۵۷	۹۶٫۵۲	۰٫۱۲۸۹۰۲	۹۲٫۸۷

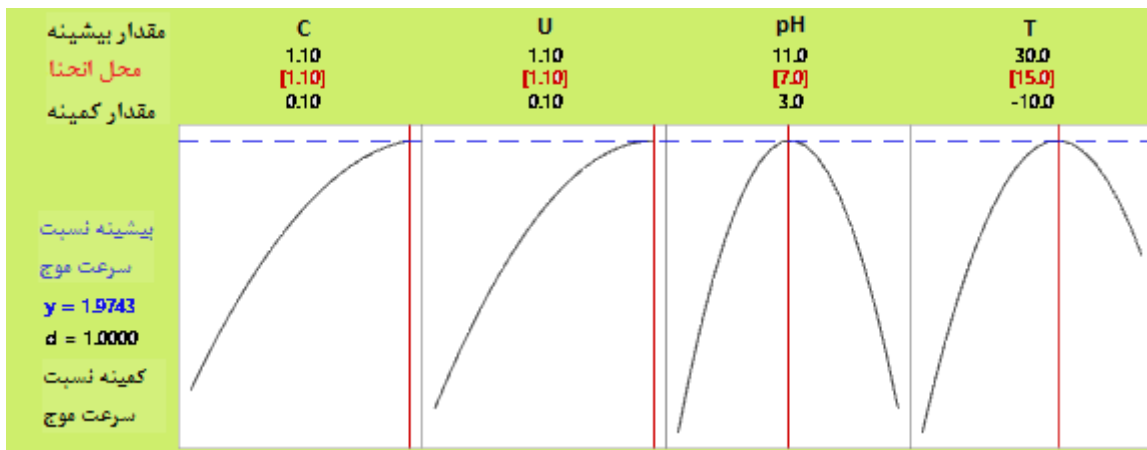
۳-۱- بهینه‌سازی

شناسایی سطح بهینه‌ی متغیرهای ورودی جهت دستیابی به سطح پاسخ‌های مورد نظر، از ملزومات تمامی پژوهش‌های آماری است. از این رو، جهت بهینه‌سازی مدل، سطح مطلوب متغیرهای ورودی (غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره در محلول سیمان‌ساز، pH محلول شست و شو و دمای محیط) توسط روش RSM در نرم‌افزار طراحی الگوی آزمایش (Minitab 19) انجام گرفت. شکل ۱۰ روند تغییر بهینه نسبت سرعت موج را در مقابل تک‌تک متغیرهای ورودی (الف: غلظت کلسیم کلرید، ب: غلظت اوره، ج: pH محلول شست و شو و د: دما) نشان

می‌دهد. اعداد سمت چپ نمودار، مقادیر بیشینه و کمینه نسبت سرعت موج هستند. محل تلاقی بیشینه نسبت سرعت موج (خط چین آبی) با نمودارهای این تغییرات (خطوط مشکی) منجر به تعیین مقادیر بهینه متغیرهای ورودی (خطوط قرمز) می‌شود که این مقادیر بهینه در جدول ۷ آمده‌اند. بنابراین، با توجه به این شکل و جدول، غلظت ۱/۱ مولار کلسیم کلرید و اوره (غلظت یکسان) در محلول سیمان‌سازی، تنظیم pH محلول شست و شو در حدود ۷ و دمای محیط حدوداً برابر ۱۵ درجه‌ی سلسیوس، سبب دستیابی به مقدار حداکثری نسبت سرعت موج ثانویه به اولیه (حدوداً ۲ برابر) می‌شود.

جدول ۷: نتایج بهینه‌سازی مدل.

پارامترهای ورودی	مولاریته کلسیم کلرید	مولاریته اوره	pH محلول شست و شو	دمای محیط
مقادیر بهینه	۱/۱	۱/۱	۷٫۱	۱۵
پارامتر خروجی	نسبت سرعت موج			
مقدار بهینه	۱٫۹۷۴۲۷			

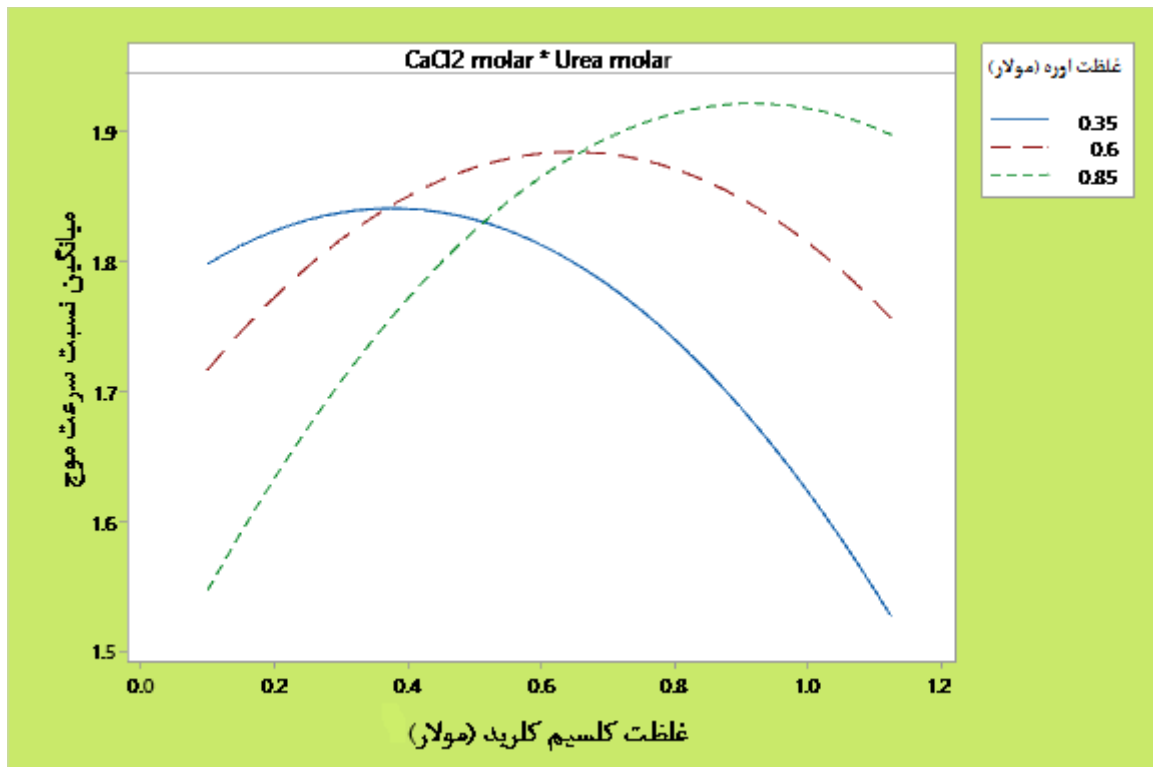


شکل ۱۰: گراف‌های بهینه‌سازی مدل.

۳-۲- اندرکنش متغیرها

شکل ۱۱، نمودارهای تأثیر اندرکنش پارامترهای غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره بر نسبت سرعت موج (پاسخ) را نشان می‌دهد. این شکل نشان‌دهنده تأثیر همزمان قابل توجه دو پارامتر تولید دوغاب زیستی (غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره در محلول سیمان‌ساز) در عملیات ترسیب میکروبی است. محور عمودی سطح پاسخ، محور افقی غلظت

کلسیم کلرید و هر یک از نمودارها نیز غلظت‌های مختلف اوره را نشان می‌دهند. مطابق شکل، اوج نمودارها در هر نقطه که غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره با هم برابر هستند وجود دارد و نقطه اوج نمودارها با افزایش غلظت‌ها بالاتر می‌رود. بنابراین، غلظت‌های مساوی کلسیم کلرید و اوره در محلول سیمان‌ساز سبب دستیابی به مقدار حداکثری نسبت سرعت موج می‌شود.



شکل ۱۱: نمودار تأثیر اندرکنش پارامترهای غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره بر نسبت سرعت موج.

در شرایطی که غلظت اوره برابر ۱/۱ مولار و pH محلول شست و شو برابر ۷ باشد، در محدوده‌ی غلظت کلسیم کلرید بین ۰/۷ و ۱/۱ مولار و دمای محیط بین ۵ و ۲۵ درجه‌ی سلسیوس، بیشترین میزان نسبت سرعت موج حاصل شده، به طوری که میزان آن به تغییرات دما اندکی حساس‌تر بوده و با خارج شدن از محدوده‌ی دما بین ۵ و ۲۵ درجه‌ی سلسیوس، نسبت سرعت موج با شیب بیشتری نسبت به تغییرات غلظت کلسیم کلرید کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۱۵، در شرایطی که غلظت کلسیم کلرید برابر ۱/۱ مولار و دمای محیط برابر ۱۵ درجه‌ی سلسیوس باشد، در محدوده‌ی غلظت اوره بین ۰/۶ و ۱/۱ مولار و pH محلول شست و شو بین ۵ و ۹، بیشترین میزان نسبت سرعت موج حاصل شده، به طوری که میزان آن به تغییرات pH حساس‌تر بوده و با خارج شدن از محدوده‌ی pH بین ۵ و ۹، نسبت سرعت موج با شیب بیشتری نسبت به تغییرات غلظت اوره کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۱۶، در شرایطی که غلظت کلسیم کلرید برابر ۱/۱ مولار و pH محلول شست و شو برابر ۷ باشد، در محدوده‌ی غلظت اوره بین ۰/۶ و ۱/۱ مولار و دمای محیط بین ۲ و ۲۸ درجه‌ی سلسیوس، بیشترین میزان نسبت سرعت موج حاصل شده به طوری که میزان آن به تغییرات دما حساس‌تر بوده و با خارج شدن از محدوده‌ی دما بین ۲ و ۲۸ درجه‌ی سلسیوس، نسبت سرعت

طرح‌های کانتوری دو بعدی و سطوح پاسخ سه بعدی جهت تخمین نسبت سرعت موج در اشکال ۱۳ تا ۱۸ ارائه شده‌اند. این اشکال نمایش گرافیکی از معادلاتی هستند که تعامل میان متغیرهای مستقل (غلظت کلسیم کلرید و غلظت اوره در محلول سیمانی‌سازی، pH محلول شست و شو و دمای محیط) در رسیدن به متغیر هدف (نسبت سرعت موج) را به صورت دو به دو نشان می‌دهند.

مطابق شکل ۱۲، در شرایطی که pH محلول شست و شو برابر ۷ و دمای محیط برابر ۱۵ درجه سلسیوس باشد، و نیز در شرایط یکسان بودن تقریبی نسبت غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره در محلول سیمان‌سازی، نسبت سرعت موج بیشتر شده، به خصوص وقتی که غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره هر دو بین بازه‌ی ۰/۵ و ۱/۱ مولار باشد، بیشترین میزان نسبت سرعت موج حاصل شده و هر چه به غلظت‌های پائین‌تر می‌رویم از مقدار آن کاسته می‌شود. مطابق شکل ۱۳، در شرایطی که غلظت اوره برابر ۱/۱ مولار و دمای محیط برابر ۱۵ درجه‌ی سلسیوس باشد، در محدوده‌ی غلظت کلسیم کلرید بین ۰/۷ و ۱/۱ مولار و pH محلول شست و شو بین ۵ و ۹، بیشترین میزان نسبت سرعت موج حاصل شده، به طوری که میزان آن به تغییرات pH حساس‌تر بوده و با خارج شدن از محدوده‌ی pH بین ۵ و ۹، نسبت سرعت موج با شیب بیشتری نسبت به تغییرات غلظت کلسیم کلرید کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۱۴،

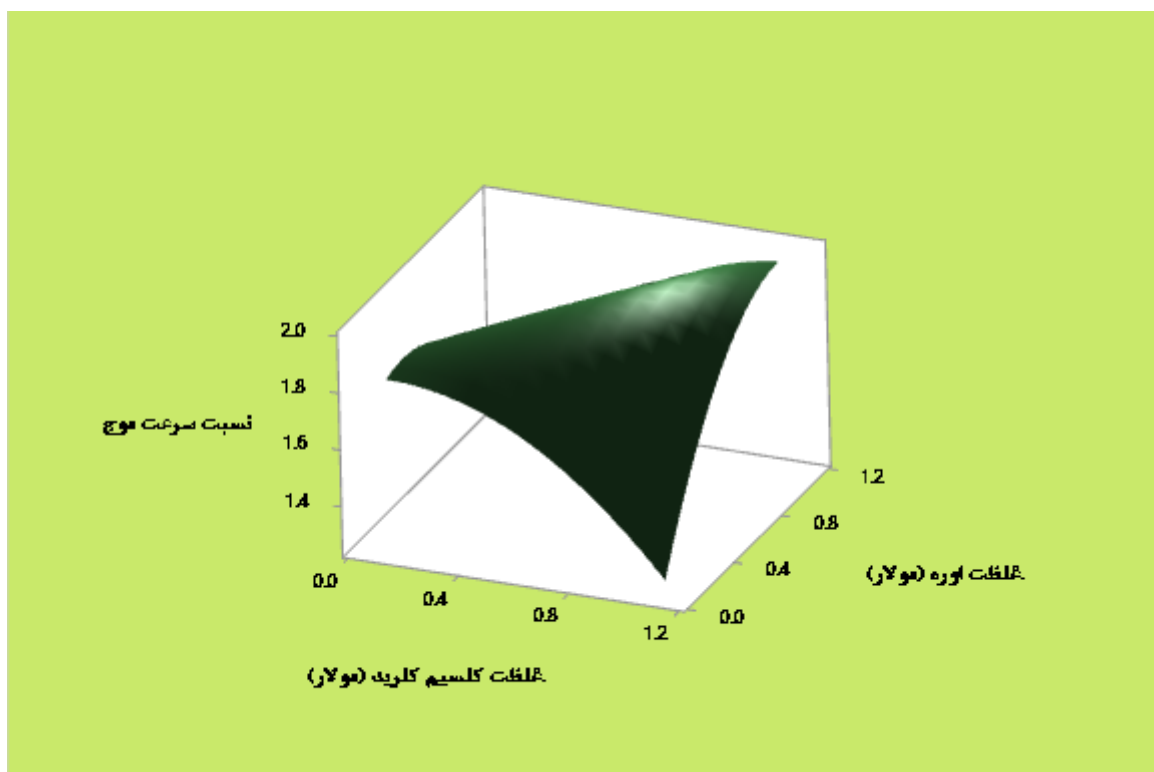
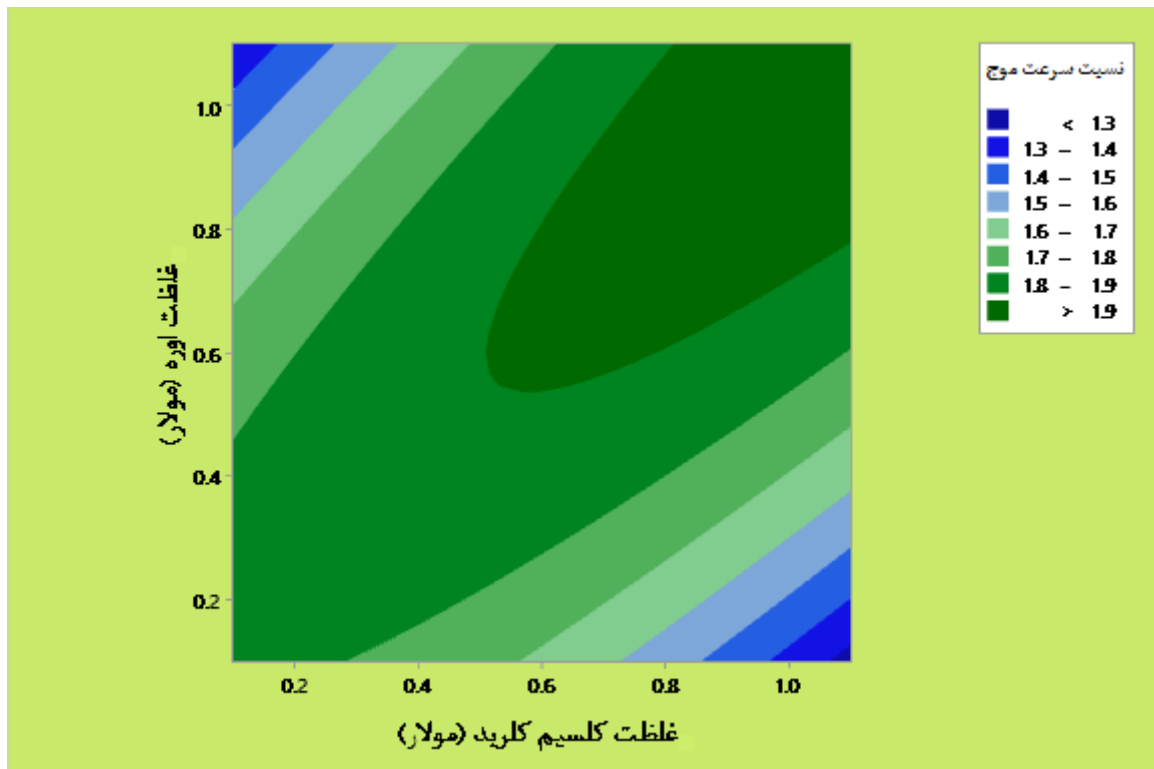
۴- نتیجه‌گیری

بناهای تاریخی، مجسمه‌های سنگی و سنگ‌نمای ساختمان‌ها در طول زمان دچار آسیب و شکستگی‌های اجتناب‌ناپذیر می‌شوند. حفظ و مرمت این بناها و سنگ‌نماها نیازمند تکنیک‌هایی است که ضمن حفظ اصالت سنگ، تا حد امکان سازگار با محیط زیست باشد. یکی از این تکنیک‌ها، تکنیک نوین MICP یا دوغاب زیستی می‌باشد. این تکنیک به جای دوغاب‌های شیمیایی یا مواد دیگر، تا حد قابل قبولی می‌تواند سبب ترمیم فضاهای خالی سنگ شود. مزیت مهم این روش امکان تزریق محلول به منافذ و ترک‌های ریز داخلی سنگ است که در استفاده از روش‌های ترمیم کلونیدی، این نفوذ امکان‌پذیر نیست.

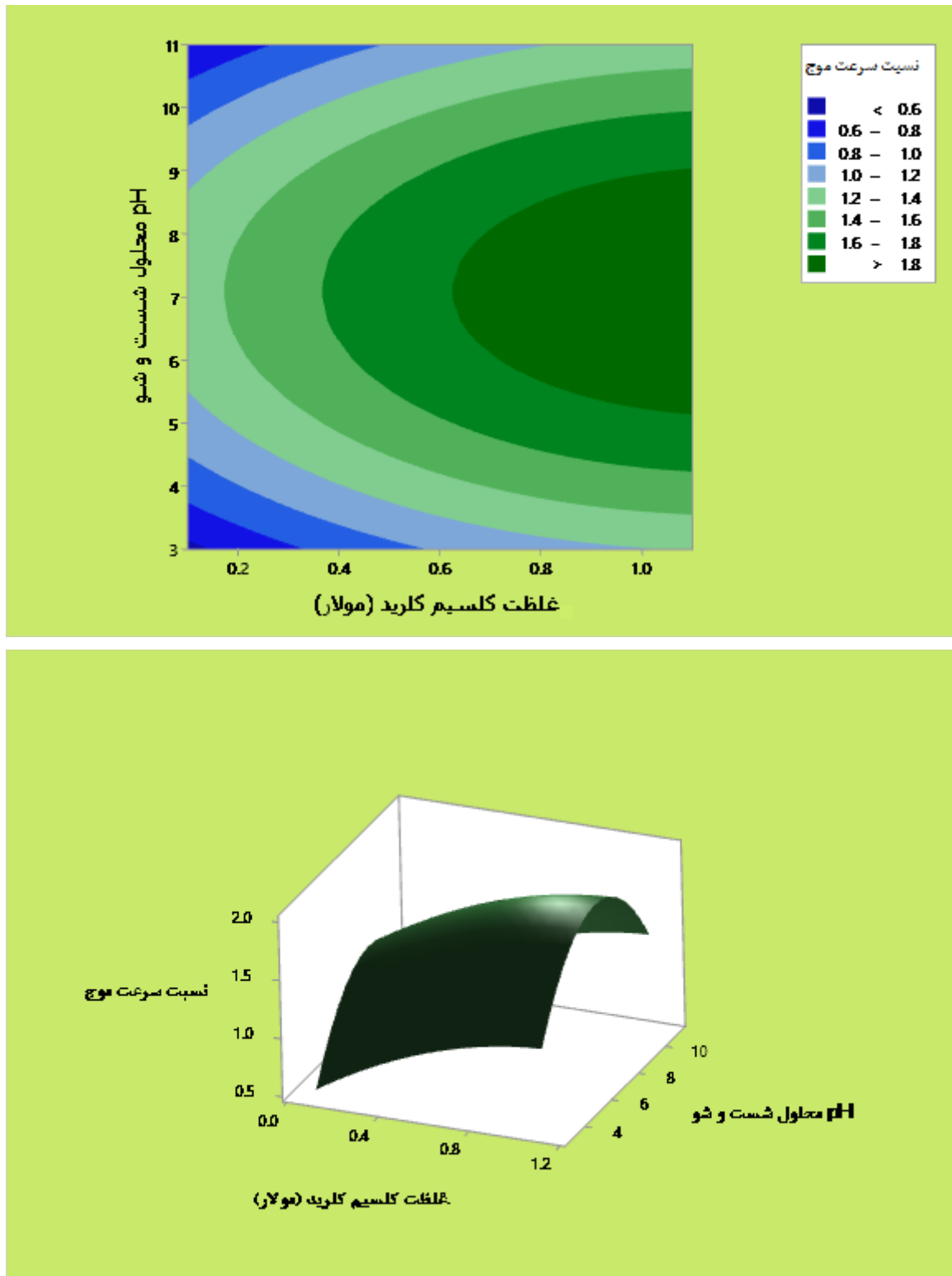
در این مقاله، با استفاده از اندازه‌گیری سرعت موج طولی در قبل و بعد از انجام عملیات ترمیم سنگ با باکتری اسپوروسارسیناپاستوری در دانسیته نوری نزدیک به یک، عملکرد مثبت روش پیشنهادی تایید گردید. با استفاده از روش سطح پاسخ، آزمایش‌هایی در راستای بررسی تاثیر مقادیر اجزای محلول سیمان‌ساز و شرایط محیطی، طراحی و انجام شدند. مطالعات انجام شده نشان دادند که غلظت کلسیم کلرید و اوره، دمای محیط انجام عملیات ترمیم و همچنین میزان اسیدی و بازی بودن محلول‌های شستشو در نتیجه نهایی عملیات ترسیب، مؤثر هستند و نتیجه این تاثیر با استخراج یک فرمول آماری با ضریب همبستگی بیش از ۹۶ درصد، ارائه گردید. در ادامه، بهینه‌سازی اندرکنش متغیرهای مؤثر در عملیات ترسیب انجام شده و منجر به این نتیجه گردید که با انجام عملیات ترسیب میکروبی در دمای ۱۵ درجه سانتیگراد و با به‌کارگیری محلول سیمان‌ساز با غلظت مساوی ۱/۱ مولار برای کلسیم کلرید و اوره می‌توان به بهترین نتیجه ترمیم دست یافت. این نتیجه حاکی از این است که انجام عملیات ترمیم سنگ در فصل بهار و پاییز که دمای هوا معتدل است، بهترین نتیجه را به همراه خواهد داشت. در نهایت تاثیر باران بر پایداری رسوب تشکیل شده در منافذ سنگ مورد سنجش قرار گرفت و مشخص گردید که در صورت اسیدی یا بازی بودن آب باران، بخشی از رسوب تشکیل شده در منافذ سنگ، شسته می‌شوند. با بررسی نتایج آزمون‌های آزمایشگاهی و معادله پیشنهادی در تعیین نسبت سرعت موج مشخص گردید که تاثیر باران‌های اسیدی در کاهش تاثیر ترمیم، بیش از باران‌های قلیایی می‌باشد. بنابراین عملکرد بهتر روش توضیح داده شده در مناطقی که در آنها احتمال بارش باران‌های اسیدی و قلیایی کمتر است (مناطق غیرصنعتی و با تراکم کارخانجات کمتر)، بیشتر خواهد بود.

موج با شیب بیشتری نسبت به تغییرات غلظت اوره کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۱۷، در شرایطی که غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره در محلول سیمان‌ساز هر دو برابر ۱/۱ مولار باشد، در محدوده‌ی pH بین ۵ و ۹ و دمای محیط بین ۲ و ۲۸ درجه‌ی سلسیوس، بیشترین میزان نسبت سرعت موج حاصل شده، به طوری که میزان آن به تغییرات pH اندکی حساس‌تر بوده و با خارج شدن از محدوده‌ی pH بین ۵ و ۹، نسبت سرعت موج با شیب بیشتری نسبت به تغییرات دما کاهش می‌یابد.

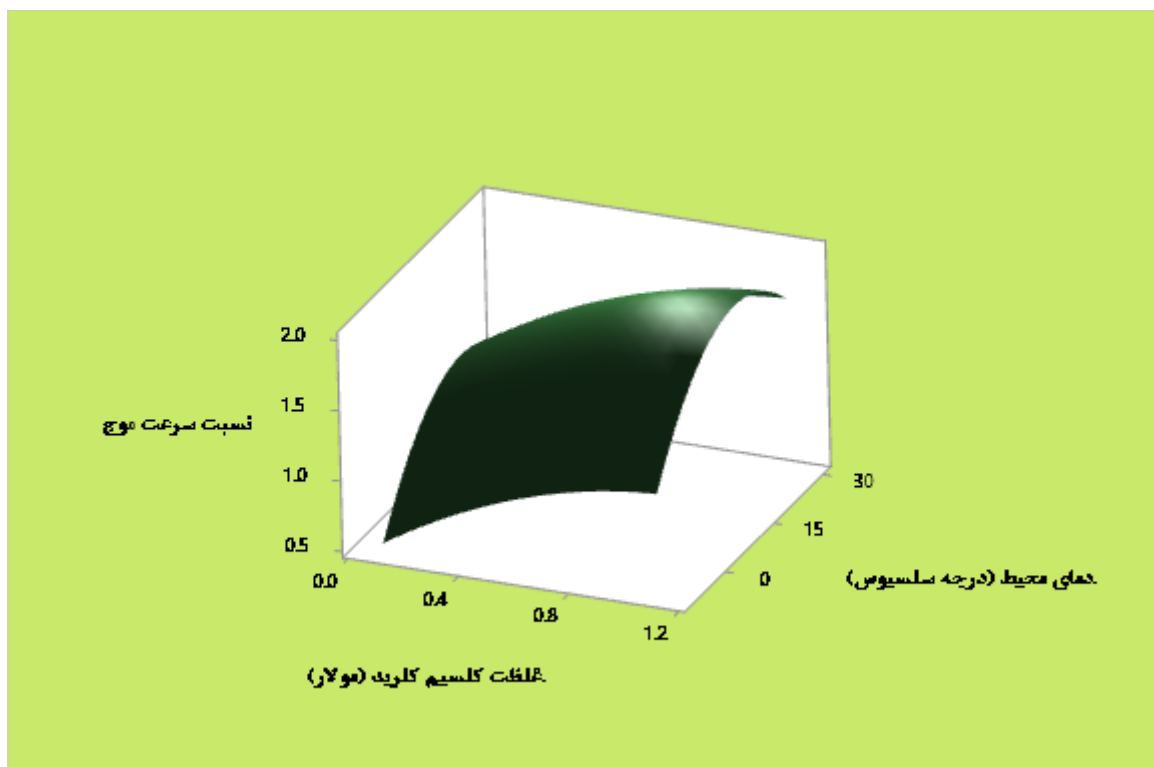
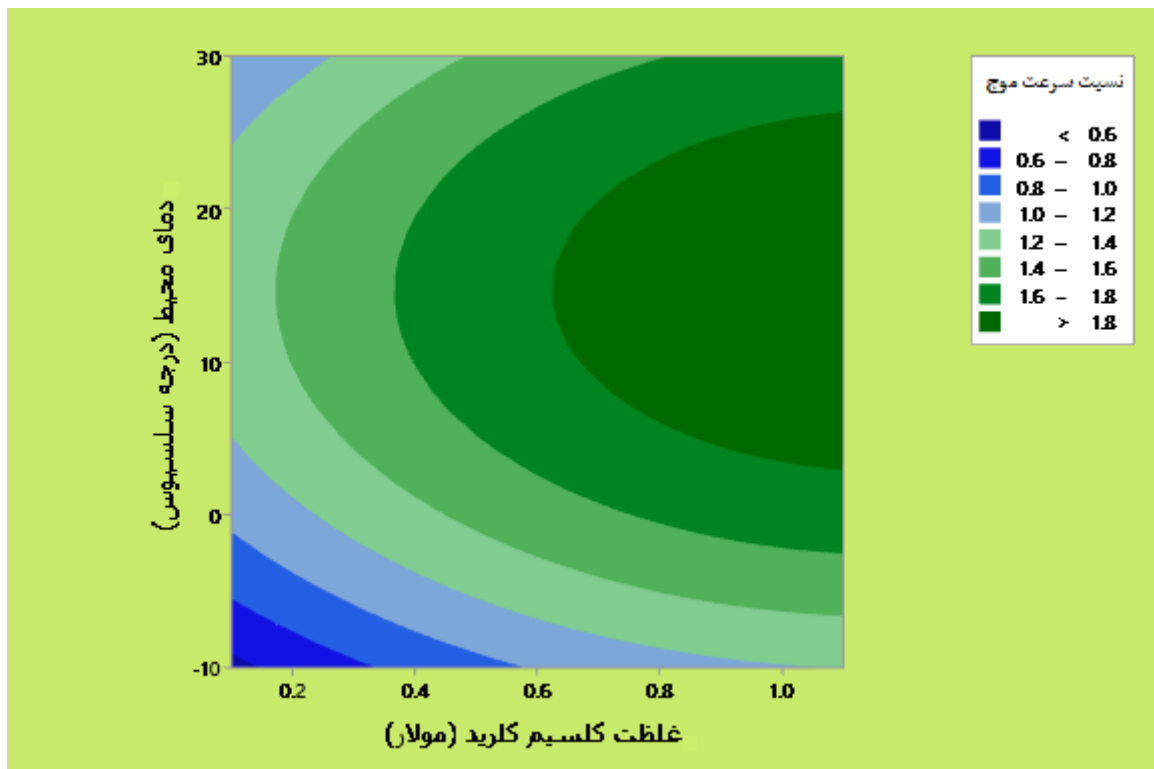
با توجه به رابطه ۸، در صورتی که تمام متغیرها بهینه در نظر گرفته‌شوند (غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره برابر ۱/۱ مولار، pH محلول شست و شو برابر ۷ و دمای محیط برابر ۱۵ درجه سلسیوس)، نسبت سرعت موج حدوداً برابر ۲ می‌شود. در صورتی که تمام متغیرها بهینه بوده و فقط pH محلول شست و شو از ۷ به ۱۱ تغییر یابد، نسبت سرعت موج حدوداً برابر ۱/۳ می‌شود. بنابراین در مقایسه این شرایط با شرایط بهینه، نسبت سرعت موج حدوداً ۳۵ درصد کاهش می‌یابد. در صورتی که تمام متغیرها بهینه بوده و فقط pH محلول شست و شو از ۷ به ۳ تغییر یابد، نسبت سرعت موج حدوداً برابر ۱/۲ می‌شود. بنابراین در مقایسه این شرایط با شرایط بهینه، نسبت سرعت موج حدوداً ۴۰ درصد کاهش می‌یابد. همچنین، در صورتی که تمام متغیرها بهینه بوده و فقط دمای محیط از ۱۵ به ۳۰ درجه سلسیوس تغییر یابد، نسبت سرعت موج حدوداً برابر ۱/۷ می‌شود. بنابراین در مقایسه این شرایط با شرایط بهینه، نسبت سرعت موج حدوداً ۱۵ درصد کاهش می‌یابد. در صورتی که تمام متغیرها بهینه بوده و فقط دمای محیط از ۱۵ به ۰ درجه سلسیوس تغییر یابد، نسبت سرعت موج حدوداً برابر ۱/۷ می‌شود. بنابراین در مقایسه این شرایط با شرایط بهینه، نسبت سرعت موج حدوداً ۱۵ درصد کاهش می‌یابد. اما، اگر تمام متغیرها بهینه بوده و فقط دمای محیط از ۱۵ به ۱۰- درجه سلسیوس تغییر یابد، نسبت سرعت موج حدوداً برابر ۱/۲ می‌شود. بنابراین در مقایسه این شرایط با شرایط بهینه، نسبت سرعت موج حدوداً ۴۰ درصد کاهش می‌یابد. شکل ۱۸، تصویر قبل (الف) و بعد (ب) از ترمیم یک نمونه سنگ تراورتن فراوری‌نشده در شرایط بهینه با دوغاب زیستی را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود استفاده از رسوب میکروبی کلسیم کربنات توانسته است تا فضاهای خالی موجود در سنگ تراورتن را به خوبی پر نموده و در نتیجه سرعت موج در نمونه بعد از ترمیم نسبت سرعت موج قبل از ترمیم، تا دو برابر افزایش یافته است.



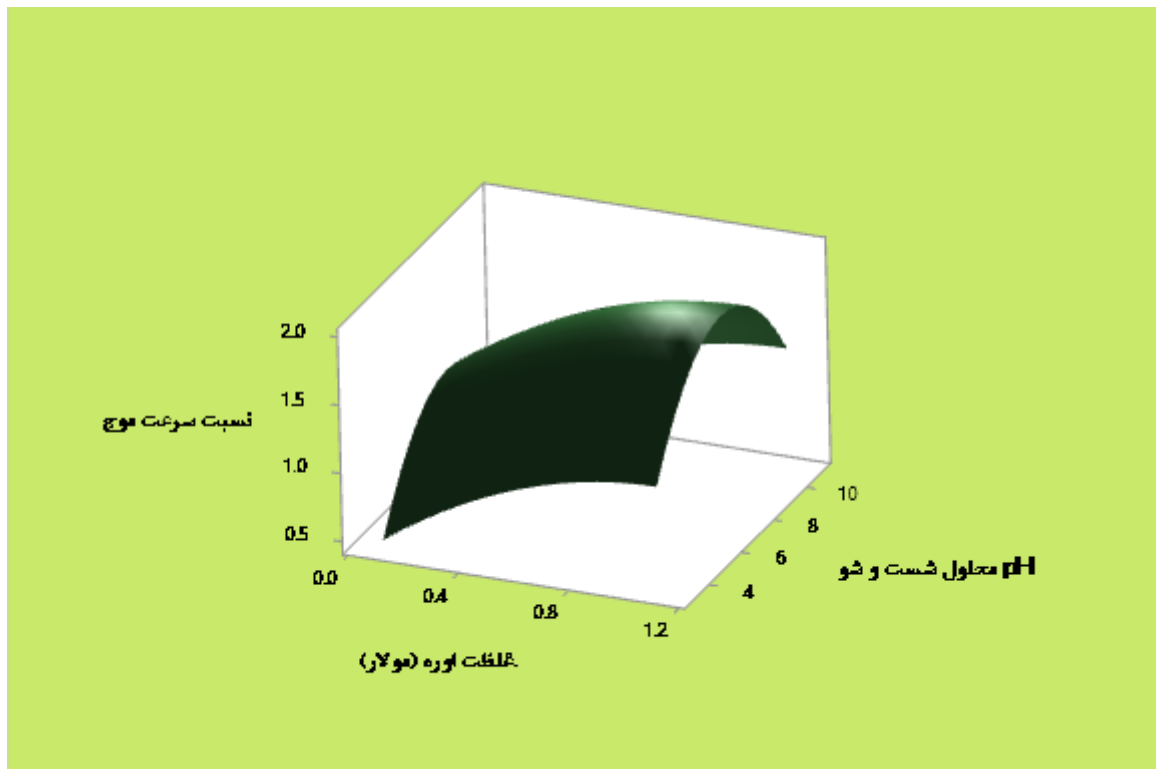
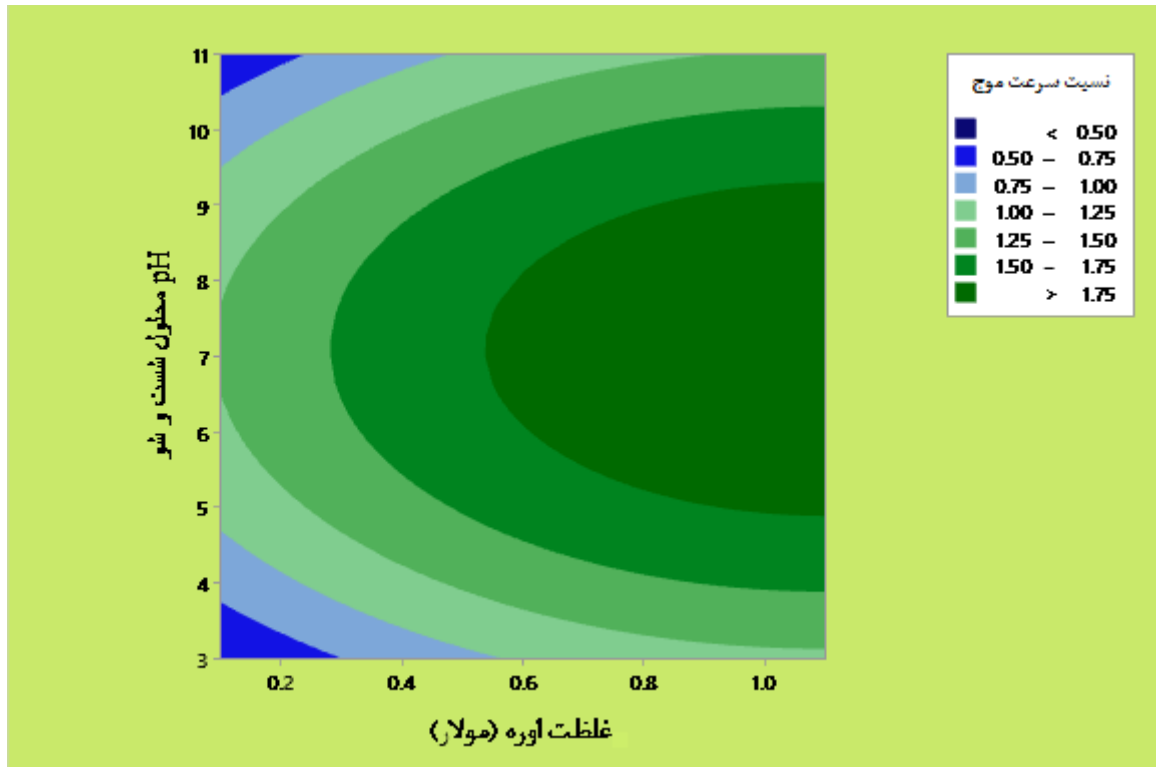
شکل ۱۲: تأثیر غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره بر نسبت سرعت موج در شرایطی که pH محلول شست و شو و دمای محیط به ترتیب برابر با ۷/۱ و ۱۵ درجه‌ی سلسیوس هستند؛ شکل بالا: دوبعدی و شکل پایین: سه بعدی.



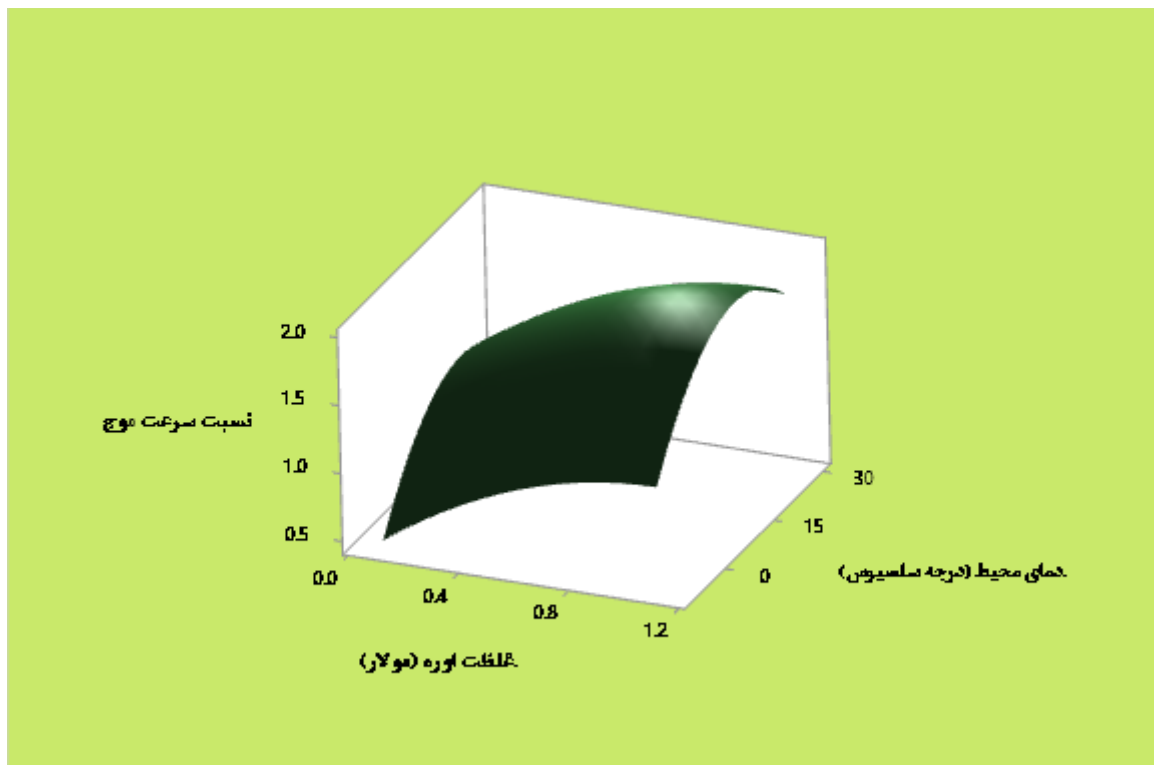
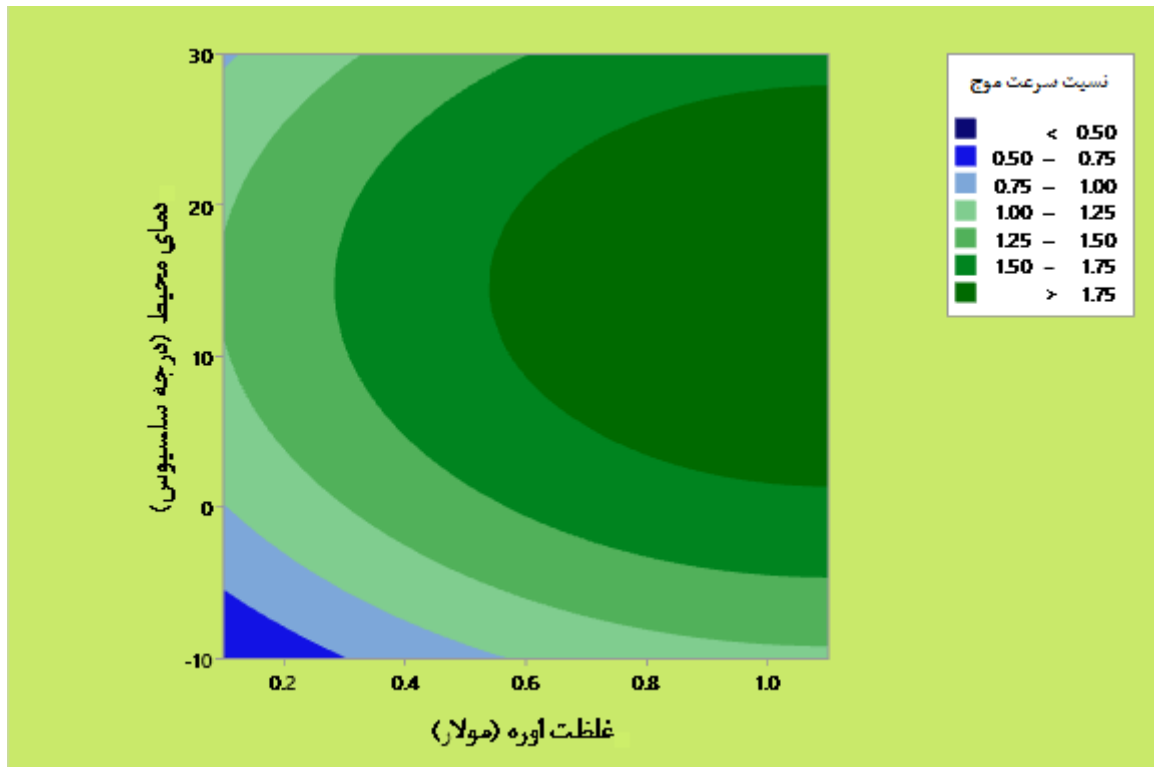
شکل ۱۳: تأثیر غلظت کلسیم کلرید و pH محلول شست و شو بر نسبت سرعت موج در شرایطی که غلظت اوره و دمای محیط به ترتیب برابر با ۱/۱ مولار و ۱۵ درجه‌ی سلسیوس هستند؛ شکل بالا) دوبعدی و شکل پائین) سه بعدی.



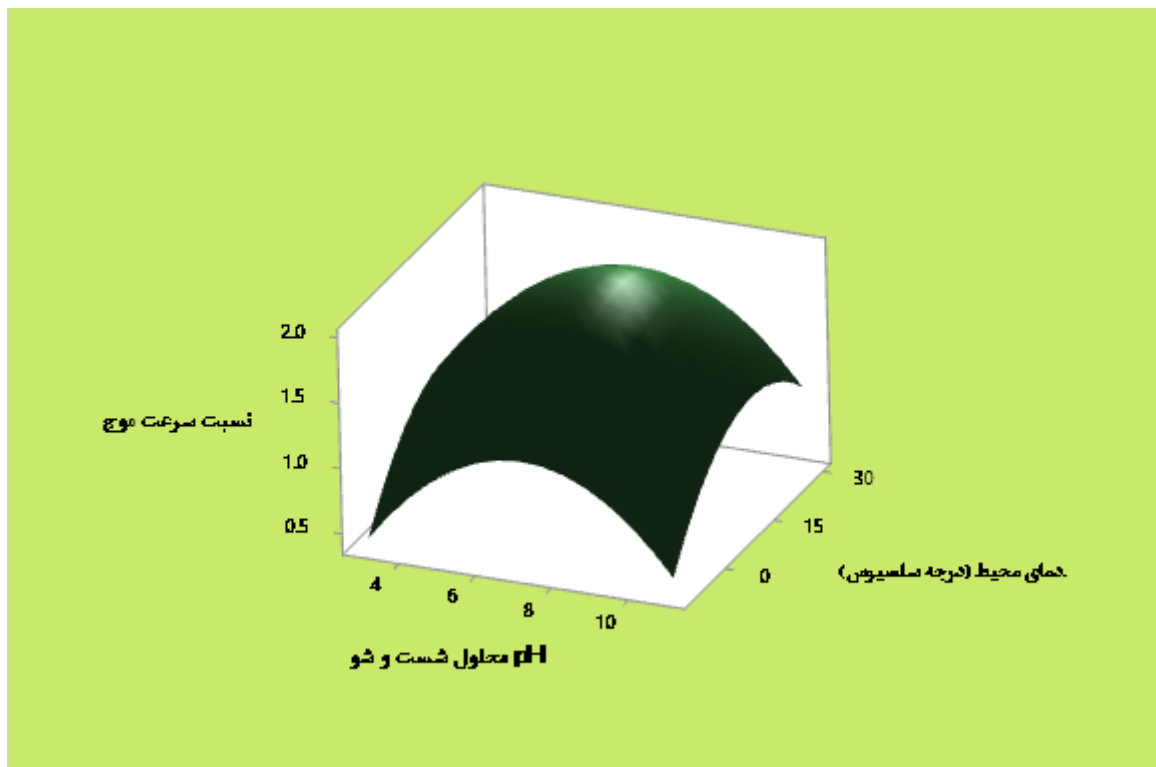
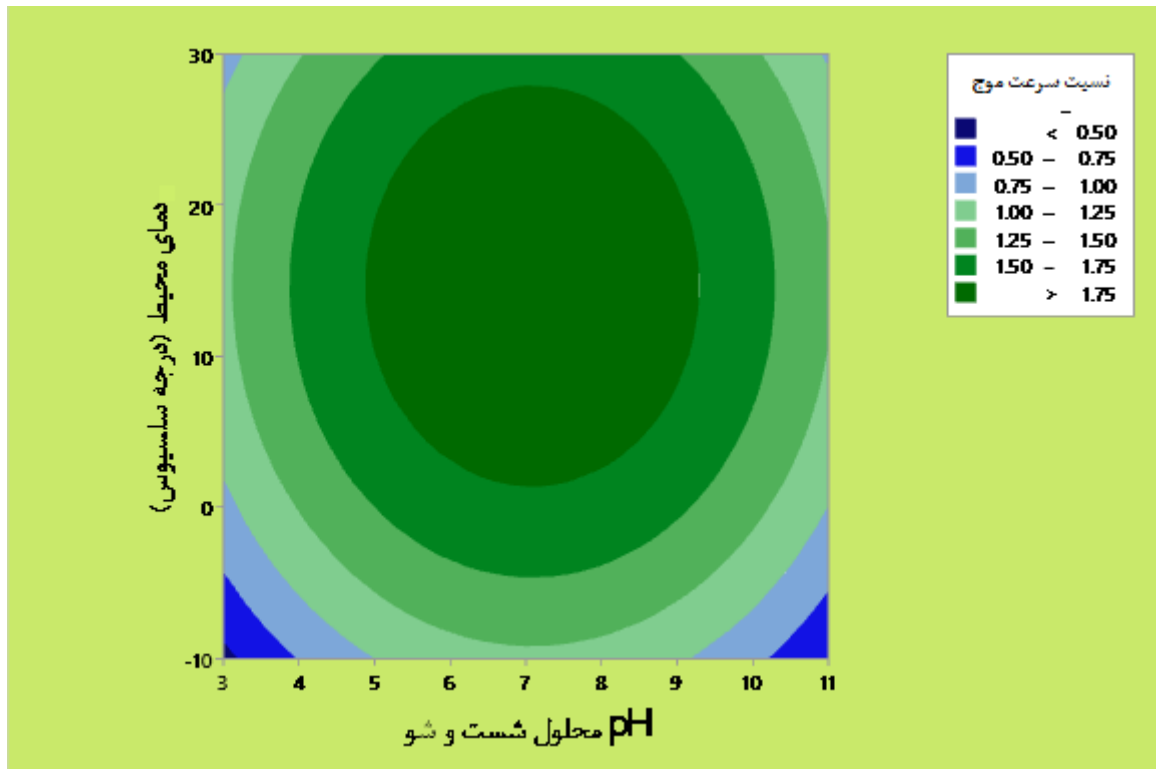
شکل ۱۴: تأثیر غلظت کلسیم کلرید و دمای محیط بر نسبت سرعت موج در شرایطی که غلظت اوره و pH محلول شست و شو به ترتیب برابر با ۱/۱ مولار و ۷/۱ هستند؛ شکل بالا) دوبعدی و شکل پائین) سه بعدی.



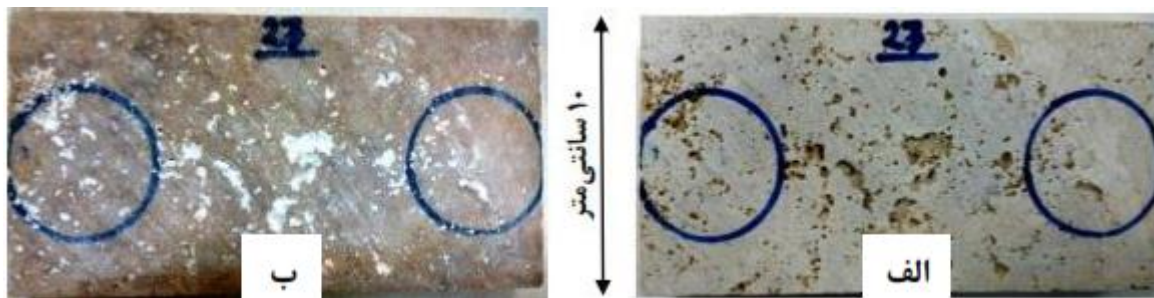
شکل ۱۵: تأثیر غلظت اوره و pH محلول شست و شو بر نسبت سرعت موج در شرایطی که غلظت کلسیم کلرید و دمای محیط به ترتیب برابر با ۱/۱ مولار و ۱۵ درجه‌ی سلسیوس هستند؛ شکل بالا: دوبعدی و شکل پایین: سه بعدی.



شکل ۱۶: تأثیر غلظت اوره و دمای محیط بر نسبت سرعت موج در شرایطی که غلظت کلسیم کلرید و pH محلول شست و شو به ترتیب برابر با ۱٫۱ مولار و ۷٫۱ هستند؛ شکل بالا: دوبعدی و شکل پائین: سه بعدی.



شکل ۱۷: تأثیر pH محلول شست و شو و دمای محیط بر نسبت سرعت موج در شرایطی که غلظت‌های کلسیم کلرید و اوره هر دو برابر با ۱/۱ هستند؛ شکل بالا: دوبعدی و شکل پایین: سه بعدی.



شکل ۱۸: تصویر قبل و بعد از ترمیم یک نمونه سنگ تراورتن فرآوری نشده در دوغاب زیستی؛ الف) تصویر قبل از ترمیم و ب) تصویر بعد از ترمیم.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.018>,
Applied Clay Science, pp. 1–24.

5. Wu, C., Chu, J., Wu, S., Hong, Y.; 2018; “3D characterization of microbially induced carbonate precipitation in rock fracture and the resulted permeability reduction”, <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2018.12.07>, Construction and Building Materials, pp. 857-876.
6. Silva, F., Boon, N., De-Belie, N., Verstraete, W.; 2015; “Industrial Application of Biological Self-healing Concrete: Challenges and Economical Feasibility”, <https://doi.org/10.5912/jcb662>, Journal of Commercial Biotechnology, pp. 31–38.
7. Whiffin, V.S., van-Paassen, L.A., Harkes, M.P.; 2007; “Microbial Carbonate Precipitation as a Soil Improvement Technique”, <http://dx.doi.org/10.1080/01490450701436505>, Geomicrobiology Journal, pp. 417–423.
8. Stabnikov, V., Naeimi, M., Ivanov, V., Chu, J.; 2011; “Formation of water-impermeable crust on sand surface using biocement”, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.017>, Cement and Concrete Research, pp. 1143–1149.
9. Chu, J., Stabnikov, V., Ivanov, V.; 2012; “Microbially Induced Calcium Carbonate Precipitation on Surface or in the Bulk of Soil”, <https://doi.org/10.1080/01490451.2011.592929>, Geomicrobiology Journal, pp. 544–549.
10. Liu, B., Zhu, C., Tang, C.S., Xie, Y.H., Yin, L.Y., Cheng, Q., Shi, B.; 2019; “Bio-remediation of desiccation cracking in clayey soils through microbially induced calcite precipitation (MICP)”, <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2019.105389>, Engineering Geology, pp. 1-55.
11. Zhong, L., Islam, M.R.; 1995; “A New

با افزایش غلظت محلول سیمان‌ساز از ۰٫۱ تا ۱٫۱ مولار، شیب تغییرات سرعت (ترمیم سنگ) در ابتدا زیاد بوده و سپس کاهش می‌یابد به طوریکه هنگام رسیدن به غلظت بیشینه مورد استفاده در این پژوهش، شیب تغییرات آن بسیار کم شده است که نشان از نزدیک شدن به یک مجانب تقریباً افقی و حالت ثبات است (شکل ۱۰). با این وجود پیشنهاد می‌شود که در تحقیقات آتی، محدوده وسیعتری برای مطالعه تاثیر غلظت محلول سیمان‌ساز در نظر گرفته شود.

تشکر و قدردانی

از شرکت مرمرین سنگ کسری بابت تهیه نمونه سنگ‌های تراورتن مورد نیاز این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع

1. Al-Salloum, Y., Hadi, S., Abbas, H., Almusallam, T., Moslem, M.A.; 2017; “Bio-induction and bioremediation of cementitious composites using microbial mineral precipitation – A review”, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.203>, Engineering Geology, pp. 23-30.
2. Wu, C., Chu, J., Wu, S., Guo, W.; 2018; “Quantifying the Permeability Reduction of BiogROUTED Rock Fracture”, <https://doi.org/10.1007/978-981-10-1445-1>, Springer Singapore, pp. 947–954.
3. Jongvivatsakul, P., Janprasit, K., Nuaklong, P., Pungrasmi, W.; 2019; “Investigation of the crack healing performance in mortar using microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP) method”, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.035>, Construction and Building Materials, pp. 737-744.
4. Morales, L., Garzón, E., Romero, E., Sánchez-Soto, P.J.; 2019; “Microbiological induced carbonate (CaCO₃) precipitation using clay”,

20. Li, Y., Gou, Z., Wang, L., Li, Y., Liu, Z.; 2020; "Shear resistance of MICP cementing material at the interface between calcareous sand and steel" ,<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128009> ,Materials Letters, pp. 1-4.
21. Mahawish, A., Bouazza, A., Gates, W.P.; 2016; "Biogrouting Coarse Materials Using Soil-Lift Treatment Strategy" ,<https://doi.org/10.1139/cgj-2016-0167>, Canadian Geotechnical Journal, pp. 53-65.
22. Qabany, A.A., Mortensen, B., Martinez, B., Soga, K. DeJong, J.; 2011; "Microbial Carbonate Precipitation: Correlation of S-Wave Velocity with Calcite Precipitation" ,[https://doi.org/10.1061/41165\(397\)408](https://doi.org/10.1061/41165(397)408), Geo-Frontiers Congress 2011, pp. 1-9.
23. Phillips, A., Cunningham, A.B., Gerlach, R., Hiebert, R., Hwang, C., Lomans, B.P., Westrich, J., Mantilla, C., Kirksey, J., Esposito, R., Spangler, L.; 2016; "Fracture Sealing with Microbially-Induced Calcium Carbonate Precipitation: A Field Study" ,<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05559>, Environ. Sci. Technol., pp. 1-8.
24. Mahawish, A., Bouazza, A., Gates, W.P.; 2018; "Strengthening crushed coarse aggregates using bio-grouting" ,<https://doi.org/10.1080/17486025.2018.1521999>, Geomechanics and Geoengineering, pp. 59-70.
25. Bernardi, D., DeJong, J.T., Montoya, B.M., Martinez, B.C.; 2014; "Bio-bricks: Biologically cemented sandstone bricks" ,<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.019>, Nature, pp. 462-469.
26. Kim, G., Kim, J., Youn, H.; 2018; "Effect of Temperature, pH, and Reaction Duration on Microbially Induced Calcite Precipitation" ,<https://doi.org/10.3390/app8081277>, Appl. Sci., pp. 1-10.
27. Tobler, D.J., Cuthbert, M.O., Phoenix, V.R.; 2014; "Transport of *Sporosarcina pasteurii* in sandstone and its significance for subsurface engineering technologies" ,<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.01.004>, Applied Geochemistry, pp. 38-44.
28. Myers, R. H., Montgomery, D. C., Geoffrey, V. G., Borrer C. M. & Kowalski S. M.; 2004; "Response Surface Methodology: A Retrospective and Literature Survey" ,<https://doi.org/10.1080/00224065.2004.11980252>, Journal of Quality Technology, pp. 53-77.
12. Castanier, S., Me'tayer-Levrel, G.L., Perthuisot, J.P.; 1999; "Ca-carbonates precipitation and limestone genesis — the microbiogeologist point of view" ,[https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(99\)00028-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(99)00028-7), Sedimentary Geology, pp. 9-23.
13. Tiano, P., Biagiotti, L., Mastromei, G.; 1999; "Bacterial bio-mediated calcite precipitation for monumental stones conservation: methods of evaluation" ,[https://doi.org/10.1016/S0167-7012\(99\)00019-6](https://doi.org/10.1016/S0167-7012(99)00019-6) , Journal of Microbiological Methods, pp. 139-145.
14. Richardson, A., Coventry, K., Mark-Forste, A., Jamison, C.; 2014; "Surface consolidation of natural stone materials using microbial induced calcite precipitation" ,<https://doi.org/10.1108/SS-07-2013-0028>, Structural Survey, pp. 265-278.
15. Dick, J., De-Windt, W., De-Graef, B., Saveyn, H., Van-der-Meer, P., De-Belie, N., Verstraete, W.; 2006; "Bio-deposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by *Bacillus* species" ,<https://doi.org/10.1007/s10532-005-9006-x>, Biodegradation, pp. 357-367.
16. Lo-Bianco, A., Madonia, G.; 2007; "B.U.L.M. technique for increase of the bearing capacity in the pavement layers subjected to biological treatment" ,<http://hdl.handle.net/10447/27960>, conference, pp. 1-16.
17. De-Belie, N.; 2010; "Microorganisms versus stony materials: a love-hate Relationship" ,<https://doi.org/10.1617/s11527-010-9654-0>, Springer Nature, pp. 1191-1202.
18. Minto, J.M., MacLachlan, E., El-Mountassir, G., Lunn, R. J.; 2016; "Rock fracture grouting with microbially induced carbonate precipitation" ,<https://doi.org/10.1002/2016WR018884> , Water Resour. Res., pp. 1-18.
19. Kumar, J., Babu, B., Nadhagopal, G., Ragumaran, S., Ramakritinan, C.M., Ravichandran, V.; 2019; "In vitro synthesis of bio-brick using locally isolated marine ureolytic bacteria, a comparison with natural calcareous rock" ,<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.07.017> ,Ecological Engineering, pp. 97-105.