



Technological Recognition and Damage Study in One of the Three Bronze Rods Excavated from Tehran-Qarchak Pardis Tepe Cemetery

Hamid Reza Bakhshandehfard^{1*}, Hosna Rabeie²

1. Department of Restoration of Historical and Cultural Objects, Faculty of Conservation and Restoration, Isfahan University of Arts, Isfahan, Iran

2. M.Sc., Department of Restoration of Historical and Cultural Objects, Faculty of Conservation and Restoration, Isfahan University of Arts, Isfahan, Iran

Vol. 3, No. 1, Spring 2020

Received: 2020/04/28

Accepted: 2020/06/30

DOI:

Corresponding Author:
Hamid Reza Bakhshandehfard, Department of Restoration of Historical and Cultural Objects, Faculty of Conservation and Restoration, Isfahan University of Arts, Isfahan, Iran

Email: hr.bakhshan@
au.ac.ir



Abstract

The cemetery of the Pardis Tepe, located in Qarchak of Tehran province, is a valuable historic landmark of the Iron Age which has been discovered in the excavations of these bronze wire objects. Despite the historical importance of the metal objects discovered in Tehran, no independent research has been carried out on the metal objects obtained from this site, in terms of technological and pathological aspects, using laboratory and methodological methods. The aim of this paper was to study a bronze rod found in Tepe Pardis, in terms of species and application, regarding technical questions about elemental combinations and the method of making and technological position of the study area. For this purpose, instrumental analysis methods such as AAS, SEM-EDS were used to identify the alloying technique, the chemical composition of the alloy, and metallography to identify the manufacturing method. Historical studies of the object attributed it to the Iron Age. Based on elemental data analysis, the composition used to make copper-tin alloy objects (bronze) and microstructure analysis by metallography, these objects were made by continuous thermal / mechanical operations. Depending on the results of the XRD test, cuprite, malachite and nantokite compounds were identified in corrosion products. Due to the significant presence of Nantokite, it can be said that the object has active corrosion.

Keywords: Bronze, Pardis Tepe Qarchak, Iron Age, Pathology, Technology



شناخت فناوری و بررسی آسیب در یکی از سه مفتول مفرغی به دست آمده از گورستان تپه پردیس قرچک تهران

حمیدرضا بخشنده فرد^{۱*}، حسنا ربیعی^۲

۱. گروه مرمت اشیای فرهنگی تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مرمت اشیای فرهنگی تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده

گورستان تپه پردیس واقع در قرچک استان تهران، محوطه ارزشمند تاریخی عصر آهن است که در کاوش‌های آن اشیای مفتولی مفرغی به دست آمده است. علیرغم به اهمیت تاریخی اشیای فلزی کشف شده در تهران، تاکنون مطالعه تخصصی ساختاری، فن‌شناسی و آسیب‌شناسی به صورت مستقل و با استفاده از روش‌های دستگاهی و آزمایشگاهی بر روی اشیای فلزی به دست آمده از این سایت صورت نگرفته است. هدف نگارندگان، مطالعه یکی از این مفتول‌های مفرغی به دست آمده از گورستان تپه پردیس از نظر فنی با پرسش‌هایی در زمینه ترکیبات عنصری و روش ساخت و همچنین بررسی آسیب‌هاست. بدین منظور از روش‌های دستگاهی AAS, SEM- EDS برای شناخت ترکیب شیمیایی آلیاژ و ریزساختارنگاری به منظور شناسایی روش ساخت استفاده شده است. براساس مطالعات، این اثر مربوط به عصر آهن است. با توجه به داده‌های آنالیز عنصری، ترکیب به کاررفته در ساخت این اثر آلیاژ مس-قلع (مفرغ) است. بررسی ریزساختار نشان داد که شیوه ساخت عملیات پیوسته گرمایی/ مکانیکی است. همچنین نتایج آزمایش XRD، ترکیبات کوپریت، مالاکیت و نانتوکیت در محصولات خوردگی شناسایی شد که با توجه به حضور میزان فراوان نانتوکیت می‌توان گفت شیء خوردگی فعالی دارد.

واژه‌های کلیدی: مفتول مفرغی، تپه پردیس قرچک، عصر آهن، آسیب‌شناسی، فن‌شناسی

سال سوم، شماره یک، بهار ۱۳۹۹

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۱۰

DOI:

نویسنده مسئول:

حمیدرضا بخشنده فرد، گروه مرمت

اشیای فرهنگی تاریخی، دانشکده

حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر

اصفهان، اصفهان، ایران

پست الکترونیک:

hr.bakhshan@aui.ac.ir



مقدمه

ایران کشوری است که منابع معدنی فراوانی دارد که ذخایر بسیاری از این منابع از دیرباز شناسایی و از آنها بهره‌برداری شده است. براساس شواهد باستان‌شناسی، بیشتر مناطق فلزکاری در حوالی معادن فلزات واقع است (بخشنده‌فرد، ۱۳۸۹). جزئیات تاریخ فلزکاری در ایران اوایل هزارهٔ دوم قبل از میلاد چندان مشخص نیست؛ برای مثال مشخص نیست که فلزکاران ایرانی از چه تاریخی استفاده از آلیاژ مس و قلع را آغاز کرده‌اند، اما احتمالاً در این زمینه به تدریج مهارت یافته‌اند (طلایی، ۱۳۸۶). براساس مدارک موجود، به نظر می‌رسد مس اولین فلزی بوده که در فلزکاری استفاده شده است. شاید بتوان گفت مرحلهٔ شناخت و استفاده از مس به دلیل اهمیتش در گذشته و حال، یکی از مهم‌ترین مراحل پیشرفت و تحول فناورانه است (بخشنده‌فرد، ۱۳۸۹). براساس یافته‌های باستان‌شناختی، استفاده از فلزات در ایران و دیگر مناطق هم‌جوار در هزارهٔ دوم قبل از میلاد گسترش یافته است. با پایان دورهٔ مفرغ و شروع عصر آهن از نظر فرهنگی مرحلهٔ جدیدی در ایران شروع شد که ساختار فرهنگ مادی و معنوی مردم ساکن ایران را دگرگون کرد که می‌توان از آن به‌عنوان مرحلهٔ آغاز تاریخی در بیشتر مناطق ایران (به‌استثنای جنوب ایران) و پیش‌درآمد فرهنگ‌های ماد و هخامنشی (دورهٔ تاریخی) یادکرد (طلایی، ۱۳۸۶). در طول عصر آهن ایران (۱۵۰۰-۵۵۰ ق.م) از فلزات مختلفی مانند آهن، مفرغ، نقره و طلا استفاده شد (طلایی، ۱۳۸۷).

براساس بررسی‌های ریزساختارنگاری قدیمی‌ترین نمونه‌های فلزی دشت قزوین که از مناطق مربوط به عصر آهن است، نمونه‌های مذکور اشیای مسی، چکش‌کاری، بازپخت و دوباره کوبیده شدند. از این یافته‌ها چنین برمی‌آید که مردمان منطقهٔ مورد نظر در هزارهٔ پنجم قبل از میلاد، روش ابتدایی چکش‌کاری سرد را پشت سر گذاشته و به مرحلهٔ پیشرفته‌تری رسیده بودند. در روند رو به گسترش فلزگری، شواهد و آثار ذوب مس و ریخته‌گری با استفاده از قالب‌های گلی روباز کشف شده است. تیغه‌های چاقو، تبر، سرنیزه، خنجر و ورقه‌های فلزی از جمله مصنوعات بودند که با روش قالب بازتولید می‌شدند (طلایی، ۱۳۸۷). اولین

نمونه‌های آلیاژ مس از محوطهٔ باستانی مانند تپه‌حصار دامغان و تپهٔ سگزآباد دشت قزوین کشف شد. قلع عموماً نسبت وزنی ۱ بر ۱۰ به فلز مس افزوده می‌شد و قابلیت گداز آن را افزایش می‌داد. درنهایت استحکام محصول قالب‌گیری شده بیشتر می‌شد، اما آلیاژهای مسی منطقه تنها ۲ درصد قلع دارند؛ درحالی‌که درصد قلع در اشیای مفرغی هم‌زمان منطقهٔ لرستان به ۱۰ درصد نیز می‌رسد.

در عصر آهن، ساخت ابزار مفرغی و آهنی این امکان را به مردمان ایران داد که با مهارت بیشتری روی چوب، سنگ و استخوان کار کنند. از سوی دیگر ابزارهای جدید فلزی به کامل‌شدن ابزارهای قدیمی کمک کرد و به تکمیل دائمی تجربه و مهارت آنها انجامید. استفاده از فلزات گوناگون در ابزارسازی، بزرگ‌ترین عامل پیشرفت روزافزون نیروهای تولیدی در جوامع پیش از تاریخ است. تا آنجا که بیش از دیگر فناوری‌ها، فلزکاری، از سوی باستان‌شناسان به‌عنوان حساس‌ترین و مهم‌ترین موضوع برای سنجش پیشرفت‌های فکری و اجتماعی جوامع پیش از تاریخ در نظر گرفته شده است. چارچوب کلی این نگرش، ریشه‌ای عمیق در فرضیهٔ تکاملی پیوند ذاتی میان پیشرفت فناوری و دستاوردهای اجتماعی دارد که به‌موجب آن، فناوری به‌عنوان اساس جامعهٔ انسانی و یکی از پیش‌شرط‌های پیشرفت جوامع به شمار می‌رود (Helwing, 2013).

مجموعه اشیای فلزی عصر آهن (Iron Age) بخش مهمی از ساخته‌های بشری را تشکیل می‌دهند. چنانچه دل‌بستگی مردمان پیش از تاریخ به این‌گونه آثار به حدی بوده که حتی پس از مرگ، مردگان را به همراه این آثار به خاک می‌سپردند (طلایی ۱۳۸۷، ص. ۱۰۴ و ۷۳). مهم‌ترین داده‌های منسجم باستان‌شناسی که بیشترین اطلاعات را دربارهٔ جنبه‌های معنوی فرهنگ‌های مردمان و نیاکان ما در گذشته در اختیار ما قرار می‌دهد، همین گورستان‌ها و بقایا و یافته‌های مرتبط با آیین تدفین است. این قبور و گورنهادها را می‌توان تصویر زنده‌ای از لحظه‌های خاص زندگی جوامع در نظر گرفت (طلایی ۱۳۸۷، ص. ۱۰۴ و ۷۳). از کاوش‌های گورستان منطقهٔ تپه پردیس (Pardis Tepe) در قرچک ۳ مفتول مفرغی از سوی باستان‌شناسان کاوش شده است که تاکنون هیچ‌گونه



بررسی و مطالعه تخصصی و فنی در مورد این منطقه و به ویژه این اشیا صورت نگرفته است. در این پژوهش، به شناسایی ساختاری، فن شناسی و آسیب شناسی یکی از این اشیا پرداخته شده است.

معرفی محوطه باستان شناسی تپه پردیس

قبرستان عصر آهن تپه پردیس در ۳۲ کیلومتری جنوب

شرق تهران و شمال شرقی ورامین در شرق شهر قرچک در ۵ کیلومتری جاده قرچک به قشلاق در سمت شمالی جاده قرار دارد. این گورستان نیز مانند تپه پردیس در محدوده فعالیت کوره های آجرپزی است که با توجه به پراکنش آثار در محدوده ای وسیع، به نظر می رسد بخش بزرگی از آن به طور کامل تخریب شده است.



شکل ۱. گورستان تپه پردیس و موقعیت آن به تپه پردیس
منبع: آقالاری و فاضلی نشلی، ۱۳۹۴

برای پژوهش های گسترده تری فراهم کند (آقالاری و فاضلی نشلی، ۱۳۹۴).

گورهای عصر آهن تپه پردیس

کاوشی که در تپه پردیس انجام شده، در ترانشه VI تا عمق یک متری سطح زمین اطراف است که در نتیجه آن ۳۶ گور شناسایی شدند. گورها در عمق ۱ متری از سطح ترانشه یافت شدند، اما از شواهد اطراف آن منطقه چنین برداشت شده است که تا چند سال پیش و قبل از خاک برداری های گسترده در منطقه کوره آجرپزی، بیش از ۲/۵ متر خاک روی گورها قرار داشته است (آقالاری و فاضلی نشلی، ۱۳۹۴).

اشیای تدفینی گورستان تپه پردیس

بیشترین اشیای تدفینی گورستان تپه پردیس را مانند بیشتر گورستان های مربوط به عصر آهن ظروف سفالین تشکیل می دهند. افزون بر سفال، از دیگر اشیای تدفینی که در گورستان به دست آمده است می توان به اشیای فلزی اشاره کرد. این اشیا از جنس مفرغ بوده است، اما اشیای آهنی به دست نیامده است. این گروه از اشیا در مقایسه با سفال بسیار محدود بودند و تنها از پنج گور به دست آمدند که شامل خنجر، سرپیکان، سرنیزه، فنجان، سنجاق، داس، شیء سنجاق مانند، حلقه و مفتول هستند. همچنین افزون

پژوهش در فرهنگ های هزاره های اول و دوم پیش از میلاد به دلیل مسائلی مانند پدیده مهاجرت از اهمیت شایانی برخوردار است. جنوب غرب فلات ایران در هزاره های مذکور با تغییرات بارزی در زمینه های اقتصادی، سیاسی و فرهنگی همراه بوده است. هم زمان با این دوران، بخش هایی از فلات ایران تحت سیطره جوامعی است که در ادبیات باستان شناسی با عنوان فرهنگ های عصر آهن، شناخته می شوند. مطالعه دوره های گذار در باستان شناسی، همواره با مسائل باستان شناختی ویژه خود همراه است. اهمیت مطالعه پیچیدگی های اجتماعی فرهنگ های عصر آهن، از آن جهت برجسته می شود که بخشی از دوران گذار را در برمی گیرد؛ زیرا در مرکز فلات ایران، اولین حکومت منسجم در ادامه این دوران نشان داده می شود. از سوی دیگر، شکل گیری این فرهنگ ها به منزله پایان فرهنگ های شناخته شده در فلات و سنت های رایج است که قدمتی چند هزار ساله داشتند. وجود جوامعی با میزان پیچیدگی اجتماعی بالا در مجاورت فرهنگ های عصر آهن، زمینه را برای درک مناسبات رفتاری میان این جوامع فراهم می کند. شناخت عوامل درون زایی که به بروز تغییرات اجتماعی در فرهنگ های عصر آهن می انجامد، می تواند زمینه را



آمد که براساس مطالعات انسان‌شناسی مربوط به یک زن است (آقالاری و فاضلی‌نشلی، ۱۳۹۴). از میان آثار به‌دست‌آمده سه مفتول فلزی از حفاری‌های تیم کاوش به سرپرستی دکتر فاضلی‌نشلی در این منطقه کشف شد که اکنون در مؤسسه باستان‌شناسی دانشگاه تهران نگهداری می‌شود. از آنجا که نمونه‌برداری موجب تخریب اشیا می‌شود، در این پژوهش یکی از سه نمونه مفتول مذکور که امکان نمونه‌برداری از آن میسر بود، انتخاب و بررسی‌های فنی دقیق روی آن انجام شد؛ بنابراین نمونه‌برداری تنها از یکی از اشیا انجام شد.

بر اشیاء یک جفت گوشواره از جنس طلا و یک سرگرز که احتمالاً از جنس سنگ آهن است، از گور ۶۰۳۷ به دست آمده است. از دیگر یافته‌ها می‌توان به مهره‌های تزئینی گردنبند و سربند اشاره کرد که بیشتر از جنس سنگ‌آهک و عقیق بودند. از جمله اشیای فلزی که از گورستان تپه‌پردیس به دست آمد، جنگ‌افزارهاست که در مقایسه با دیگر اشیای فلزی، تعدادشان چشمگیر است. برخلاف تصور که بیشتر این اشیا به مردان مربوط است، در این گورستان، بیشتر این اشیا که شامل خنجر، سرگرز، سرنیزه و سرپیکان است، از گور ۶۰۳۷ به دست

جدول ۱.

نام اثر	قدمت	جنس	تعداد قطعات	وزن شیء	محل نگهداری
مفتول مفرغی	عصر آهن	آلیاژ مس	۲	۰/۵۵ گرم، ۴/۳ گرم	مؤسسه باستان‌شناسی دانشگاه تهران
حلقه مفرغی	عصر آهن	آلیاژ مس	۱	۵/۸۷ گرم	مؤسسه باستان‌شناسی دانشگاه تهران
حلقه مفرغی	عصر آهن	آلیاژ مس	۱	۲/۹۸ گرم	مؤسسه باستان‌شناسی دانشگاه تهران



شکل ۲. شیء مفرغی عصر آهن که دو قطعه دارد و از حفاری تپه‌پردیس به دست آمده است که در مؤسسه باستان‌شناسی دانشگاه تهران نگهداری می‌شود. منبع: نگارنده



شکل ۳. اشیای مفرغی عصر آهن که از حفاری تپه‌پردیس به دست آمده و در مؤسسه باستان‌شناسی دانشگاه تهران نگهداری می‌شود. منبع: نگارنده



روش پژوهش طیف‌سنجی جذب اتمی

طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS Atomic Absorption Spectrophotometer) یکی از روش آنالیز شیمیایی نمونه‌های محلول طیف‌سنجی نوری است. اساس این روش بر تناسب بین جذب طول موج‌های خاص در طیف نوری و غلظت یک عنصر در بخار اتمی است که به کمک طول موج‌های تولید شده بررسی می‌شود. وجود عناصر در اشیای فلزی به آسانی توسط AAS تشخیص داده می‌شود. همچنین با استفاده از این روش و تجزیه و تحلیل داده‌ها می‌توان اطلاعاتی در مورد روش‌های تولید این اشیاء به دست آورد. به منظور آنالیز اشیای تاریخی فلزی گاهی نیاز است نمونه‌برداری از مغز فلزی انجام شود؛ برای مثال برای عناصر تشکیل‌دهنده فلز یا آلیاژ به وسیله AAS نیاز به مغز فلزی نمونه است؛ به صورتی که ناخالصی‌ها، محصولات خوردگی و رسوبات محیطی در آن وجود نداشته باشد. در این پژوهش نیز برای تشخیص عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ و تعیین مقدار نسبی آنها با استفاده از این روش، نمونه‌برداری‌ها در قسمتی که در دید کمتری قرار داشت، انجام شد. در نمونه‌برداری‌ها دقت شد که نمونه عاری از محصولات خوردگی باشد. نمونه‌ها به درستی توزین و در اسید کلریدریک حل شدند. سپس با آب مقطر به حجم مورد نظر رسیدند. نمونه‌های محلول در غلظتی که در بازه تشخیص دستگاه باشند، باید رقیق شوند؛ به همین منظور نمونه‌ای از محلول‌های آماده شده با توجه به غلظت‌های مربوط تهیه شد. استانداردهای مورد نظر براساس عناصری که برای مطالعه و آنالیز مدنظر بودند شامل مس، قلع و سرب بود. از نمک‌های تجاری $Cu(NO_3)_3 \cdot H_2O$, $Sn Cl_2 \cdot 2H_2O$, $Pb(NO_3)_2$ غلظت قابل قبول دستگاه ساخته شدند؛ به این ترتیب که مس ۵ استاندارد (۱۰ ppm)، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۲، برای قلع ۴ استاندارد (۲۵ ppm)، ۲۰، ۱۵، ۱۰ و برای سرب نیز ۴ استاندارد (۴۰ ppm)، ۳۰، ۲۰، ۱۰ تهیه شد. آنالیز در آزمایشگاه شیمی دانشکده حفاظت و مرمت دانشگاه هنر اصفهان با دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی مدل Perkin-Elmer 2380 انجام شد.

مطالعات ریزساختارنگاری

به منظور بررسی ریزساختار، مقاطع صیقلی نمونه‌ها

تحت مطالعات میکروسکوپی قبل و بعد از اچ (حکّاری) قرار گرفتند. ریزساختارنگاری یا متالوگرافی عبارت است از بررسی و مطالعه ساختمان سطح مقطع فلزات و آلیاژها که به دو روش ماکروسکوپی و میکروسکوپی صورت می‌گیرد. هدف از مطالعات متالوگرافی تعیین ساختمان داخلی و بررسی آن از نظر دانه‌بندی، مرز دانه‌ها، توزیع دانه‌ها و فازهای تشکیل‌دهنده فلز است. مطالعات متالوگرافی به کمک میکروسکوپ پلاریزان مدل BK-POL/BK-POLR (مجهز به دوربین کانن EOS KISS X4 CCD) در آزمایشگاه دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان صورت گرفت و عکس‌برداری و مقیاس‌گذاری با نرم‌افزار Ts view انجام شد. به منظور اچ کردن نمونه‌ها از محلول اچ کلروفوریک (Scott 1991) استفاده شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس‌برداری از سطوح را با بزرگ‌نمایی ۱۰ تا ۱۰۰ هزار برابر دارد. این میکروسکوپ گروهی از تجهیزات گوناگون را دربرمی‌گیرد که در یک واحد مجتمع شده‌اند؛ به طوری که خاصیت آنها تشکیل تصویر میکروسکوپی با بزرگ‌نمایی الکترونی و استفاده از یک پرتو الکترونی برای بررسی تصویر است. در میکروسکوپ الکترونی، سطح نمونه با الکترون‌هایی با تمرکز بالا بررسی و اسکن می‌شود (Stuart, 2007). در این پژوهش به منظور دستیابی به نحوه توزیع عناصر، عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ، فازهای موجود در آلیاژ و همچنین مطالعات ریزساختار مقاطع فلز به منظور بررسی فرایند تولید و آسیب‌شناسی، از این روش استفاده شد. نمونه‌ای که برای آنالیز SEM تهیه می‌شود، باید مانع شده و پولیش داده شود؛ بنابراین از نمونه‌هایی که برای متالوگرافی آماده شده بودند، پیش از اچ، برای آنالیز استفاده شد. آنالیز در بنیاد علوم کاربردی رازی با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ساخت شرکت TE-SCAN مدل MIRA3 که مجهز به شناساگر تصاویر الکترون برگشتی و سیستم آنالیز عنصری EDX بود انجام شد. SEM می‌تواند اطلاعات ارزشمندی درباره ریزساختار فلزات ارائه کند. SEM-EDX نیز قادر است بدون نیاز به اجرای فرایند زمان‌گیر انحلال، اطلاعات مفیدی درباره ماهیت فلزات آماده کند.

آزمون بررسی پایداری اثر

مطالعات آزمایشگاهی با هدف شناسایی روش ساخت، ترکیب شیمیایی، مراحل خوردگی و انواع آسیب‌ها به اثر با متالوگرافی برای بررسی روش ساخت و تکمیل مطالعات میکروسکوپ الکترونی انجام شد. همچنین آزمون رزبرگ برای شناسایی و تشخیص بیماری برنز و pH متری برای سنجش میزان اسیدیته و شناسایی فازی محصولات خوردگی به کمک روش پراش اشعه ایکس XRD صورت گرفت. آزمون رزبرگ در اصل روشی

درمانی نیز محسوب می‌شود که می‌تواند برای تشخیص بروز بیماری برنز و وجود کلرید فعال در اشیای مورد پژوهش استفاده شود. در این مرحله، برای تشخیص وضعیت اشیای مورد نظر از نظر پایداری استفاده شد. برای این منظور مخلوطی از ۶ گرم گلیسرین، ۶ گرم آگار آگار و ۸۰ گرم آب مقطر تهیه شد و سپس در نقطه‌ای که احتمال حضور کلرید در آن بیشتر است، قرار گرفت. سپس روی آن با فویل آلومینیومی پیچیده شد. ۳ تا ۴ ساعت، بعد از این زمان فویل برداشته شد.



شکل ۴. تصویر آلومینیوم سوراخ شده توسط کلرید آلومینیوم در آزمون رزبرگ-منبع نگارنده

پراش اشعه ایکس

شناسایی و آنالیز محصولات خوردگی با استفاده از دستگاه XRD انجام شد. این دستگاه یک سیستم تجزیه دستگاهی است که برای تعیین فازها در نمونه‌هایی مانند خاک، ملات، سفال، آلیاژها و محصولات خوردگی به کار می‌رود. هر نمونه الگوی پراش خاصی دارد که با استفاده از آن و به کمک یک مولد پرتوی ایکس تک‌موجی، اطلاعاتی از کانی‌های موجود در نمونه را ارائه می‌دهد. برای انجام آنالیز، به حداقل ۲ گرم نمونه نیاز بود. به همین منظور از قسمت‌های مختلف شیء محصولات خوردگی و رسوبات، نمونه برداری شد. نمونه مدنظر با دستگاه XRD

مدل D8ADVANCE کمپانی Bruker کشور آلمان در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان آنالیز شد.

بحث و یافته‌ها

طیف‌سنجی جذب اتمی

نتایج آنالیز عنصری مغز فلزی نمونه‌های مورد مطالعه برحسب درصد وزنی، به روش AAS در جدول ۲ آمده است.

براساس نتایج حاصل از طیف‌سنجی جذب اتمی AAS، عناصری مانند مس، قلع و سرب براساس استانداردهای موجود شناسایی شدند. اعداد به دست آمده نشان‌دهنده ترکیبات آلیاژ مس (مفرغ) در نمونه است.

جدول ۲. نتایج آنالیز کمی جذب اتمی AAS

عناصر دیگر	سرب	قلع	مس	عناصر موجود در نمونه
۴۰/۴	۳۲/۰	۶۰/۵	۶۸/۸۹	درصد عناصر

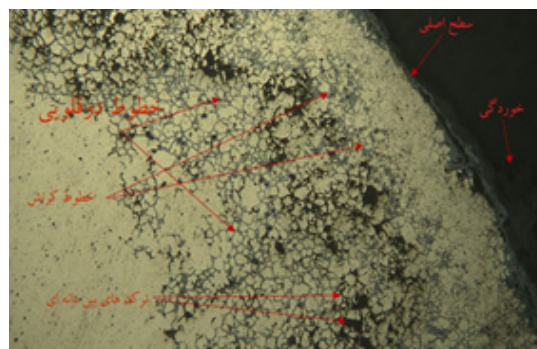
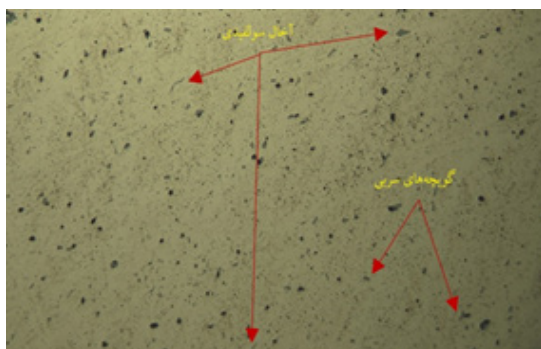
شد. حضور خطوط کرنش یا لغزش در ریزساختار آنها، نشان‌دهنده چکش کاری و تداوم کار سرد در این نمونه‌هاست اندازه دانه‌ها متفاوت است و همچنین آثاری

ریزساختارنگاری

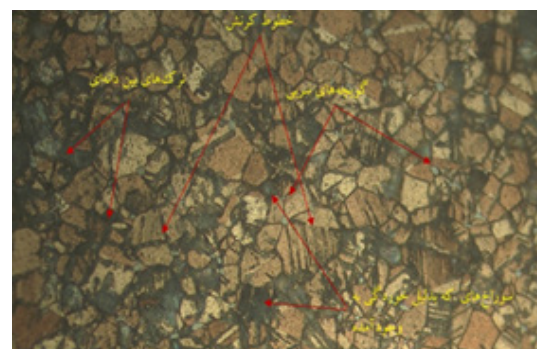
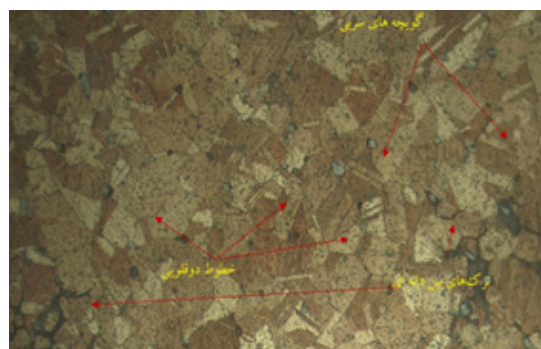
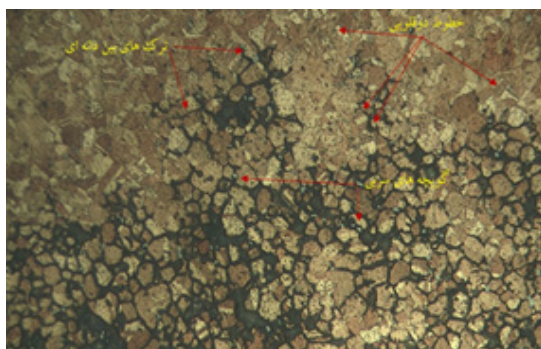
پس از حکاکی نمونه با محلول اچ، ساختار دانه‌ای تاب‌کاری شده و کار شده و خطوط دوقلویی مشاهده

باستانی در نتیجه کار گرم یا کار سرد و به دنبال آن بازپخت، بار دیگر متبلور نمی‌شوند. این آخال‌ها به تکه‌های کوچک‌تر تبدیل شده یا تحت عملیات چکش کاری سخت کشیده می‌شوند (Scott, 1991,7). همچنین گویچه‌های سرب مدور با رنگ خاکستری روشن دیده می‌شوند.

از خوردگی و ترک مرزدانه‌ای در آنها دیده می‌شود. آخال سولفیدی در میان دانه‌ها در سراسر این ریزساختارها پراکنده شده‌اند. ترکیب شیمیایی این آخال‌ها سولفید مس است که بدون تغییر در ماتریس فلزی باقی مانده‌اند. دلیل حضور آنها این است که بیشتر آخال‌ها در فلزات



شکل ۵. ریزساختارها قبل از اچ، شامل آخال‌های سولفیدی، گویچه‌های سربی و... بزرگنمایی دو تصویر ۱۰۰ برابر
منبع: نگارنده



شکل ۶. ریزساختار پس از اچ ۲ ثانیه‌ای، شامل دانه‌های کار شده به همراه خطوط دوقلوبی شامل کار گرم و تاب کاری و خطوط کرنش نشان‌دهنده کار سرد
دو تصویر بالا با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر و دو تصویر پایین با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر
منبع: نگارنده

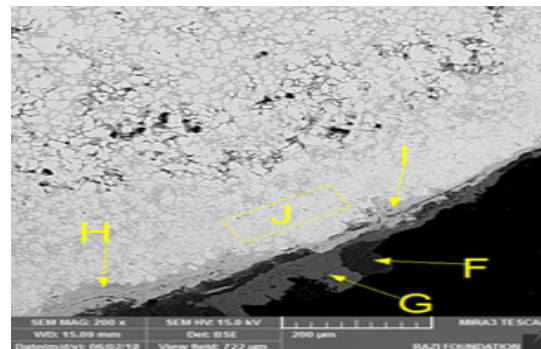
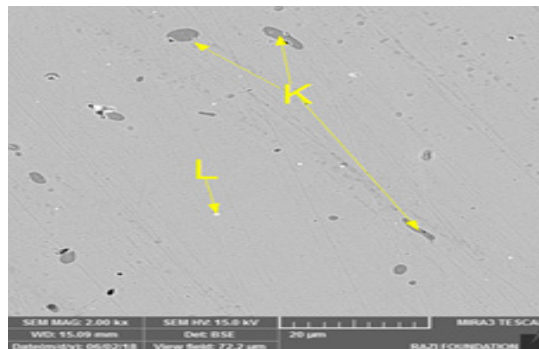
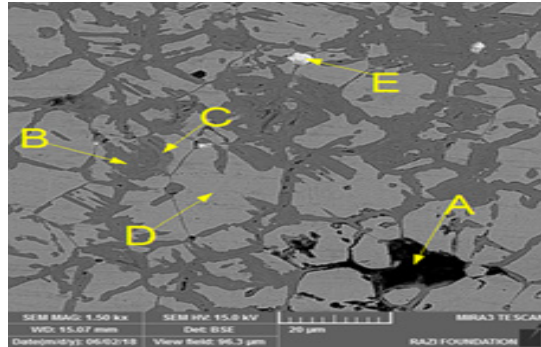
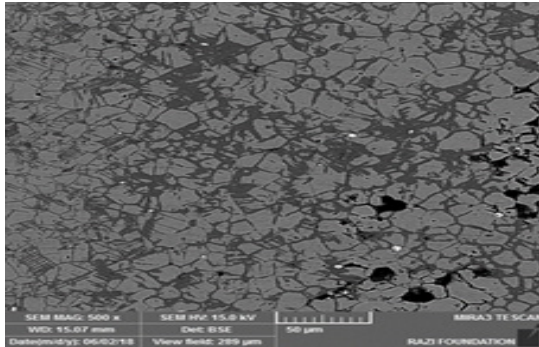
توجه به آنالیز BULK با ترکیب آلیاژهای مس با میزان کمی سرب، قلع، آنتیموان و آرسنیک است. نقطه A ناحیه به رنگ تیره قابل مشاهده است شامل ۵۳/۸۹ درصد کربن، ۱۸/۴۵ درصد مس، ۱۰/۸۹ درصد قلع و ۱۱/۲۶ اکسیژن

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
نتایج مربوط به میکروسکوپ الکترونی در مورد نحوه توزیع عناصر، عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ و همچنین مطالعات ریزساختار مقاطع فلزی در جدول ۳ آورده شده است. با



مس است که در این قسمت، نسبت میزان قلع زیاد است. احتمالاً این ناحیه حاوی ترکیبات اکسیدی است. نقطه D در این ناحیه مس و قلع بالاتری دارد. نقطه E ناحیه‌ای است که به رنگ روشن قابل مشاهده است. ۷۳/۲۴ درصد سرب، ۱۵/۸۸ درصد اکسیژن و ۳/۶۸ درصد مس است. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت این نواحی گویچه سرب دارند.

است. کاهش مس، قلع و اکسیژن و افزایش کربن نشان‌دهنده خوردگی در ماتریس فلزی است. نقطه B و نقطه C این دو ناحیه دارای درصد مس مشابه هستند که به ترتیب ۵۵/۱۳ و ۵۱/۳۶ است. قلع نیز به ترتیب ۲۱/۳۲ و ۲۳/۶۷ درصد، اکسیژن ۱۸/۳۷ و ۲۰/۳۹ درصد، ۲/۲۶ و ۲/۰۴ درصد سرب است. حضور نسبتاً بالای اکسیژن در این دو نقطه نشان‌دهنده خوردگی است.



شکل ۷. SEM-EDX مقطع فلزی شیء مورد مطالعه که در آن ساختار قسمت فلزی و نقاط آنالیز شده است
منبع: نگارنده

جدول ۳. اطلاعات از آنالیز نقاط برحسب Wt درصد

Pb	Sb	Sn	As	Cu	Fe	Cl	Si	S	C	O	
۱/۲۷	۱/۴۷	۱۰/۸۹	۱/۰۲	۱۸/۴۵	۰/۱۳	۰/۸۷	۰/۵۲	۰/۲۳	۵۳/۸۹	۱۱/۲۶	A
۲/۲۶	۰/۴۸	۲۱/۳۲	۱/۸۹	۵۵/۱۳	۰/۱۴	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۴۱	۰/۰۰	۱۸/۳۷	B
۲/۰۴	۰/۰۰	۲۳/۶۷	۱/۸۸	۵۱/۳۶	۰/۱۹	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۴۶	۰/۰۰	۲۰/۳۹	C
۲/۱۳	۰/۲۶	۱۴/۴۰	۲/۲۱	۷۷/۹۹	۰/۰۹	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۴۰	۰/۰۰	۲/۵۲	D
۷۳/۲۴	۰/۵۸	۰/۸۴	۰/۹۱	۳/۶۸	۰/۰۸	۰/۰۰	۰/۰۰	۴/۸۰	۰/۰۰	۱۵/۸۸	E
۲/۷۰	۰/۶۶	۱/۲۵	۲/۱۵	۳۰/۷۴	۰/۱۳	۰/۰۰	۱۷/۷۲	۰/۲۹	۰/۰۰	۴۴/۳۵	F
۲/۰۶	۰/۷۶	۱/۱۷	۱/۹۰	۴۹/۸۶	۰/۱۰	۰/۰۰	۱/۰۲	۰/۴۱	۰/۰۰	۴۲/۷۴	G
۲/۶۶	۰/۵۶	۲۴/۳۴	۲/۴۶	۴۸/۵۰	۰/۲۵	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۷۷	۰/۰۰	۲۰/۴۴	H
۲/۶۸	۰/۷۲	۰/۸۹	۲/۱۹	۷۶/۹۶	۰/۱۱	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۲۹	۰/۰۰	۱۶/۲۷	I
۱/۵۶	۰/۷۵	۱۴/۰۵	۲/۱۰	۷۶/۶۱	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۷۱	۰/۰۰	۴/۱۱	J

Pb	Sb	Sn	As	Cu	Fe	Cl	Si	S	C	O	
۳/۶۶	۱/۱۸	۱/۱۱	۱/۷۱	۶۲/۳۸	۵/۲۲	۰/۰۰	۰/۰۰	۲۱/۷۹	۰/۰۰	۲/۹۶	K
۶۳/۰۸	۰/۵۴	۵/۹۹	۱/۴۰	۲۶/۲۲	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۲/۷۶	L
۱/۴۷	۰/۵۷	۰/۸۳	۰/۳۳	۸۸/۸۷	۰/۳۳	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۷/۰۱	BULK

منبع: نگارنده

با یون کلر، تشکیل نانتوکیت و سرانجام تبدیل آن به یکی از تری‌هیدروکسی کلریدهای مس در مجاورت هوا و رطوبت، در آثار برنزی و دیگر آلیاژهای مس داشت (Scott, 2002). از جمله مهم‌ترین بحث‌ها دربارهٔ آسیب‌شناسی آثار فلزی خوردگی است که از کلمه لاتین Corroder به معنی تخریب تدریجی مشتق شده است. پیش از شروع عمل درمان و مرمت لازم است ماهیت و مکانیسم خوردگی فلزات شناخته شود. همچنین برنز بحثی است که در زمینهٔ آسیب‌شناختی نمونه‌های فلزی مطرح است. تفسیرها و تئوری‌های مختلفی دربارهٔ بیماری برنز وجود دارد، اما می‌توان گفت حضور یون کلرید در محیط قرارگیری شیء موجب تشکیل کلرید مس یک ظرفیتی شده که در عمق لایهٔ اکسید محافظ حرکت کرده و ایجاد خوردگی می‌کند (بخشنامه‌فرد، ۱۳۸۹). با توجه به مطالعات و آزمایش‌های انجام‌شده، پاتین سبز تیره از جنس مالاکیت شناسایی شد. همچنین pH شیء اسیدی بود. در آزمون رزنبرگ نیز نمک سطحی به مقدار زیاد مشاهده شد. خوردگی‌های کلریدی سبز روشن نشان‌دهندهٔ بیماری برنز و خوردگی فعال است و حضور قابل توجه کلر به کمک آنالیز XRD و آزمون رزنبرگ اثبات شد.

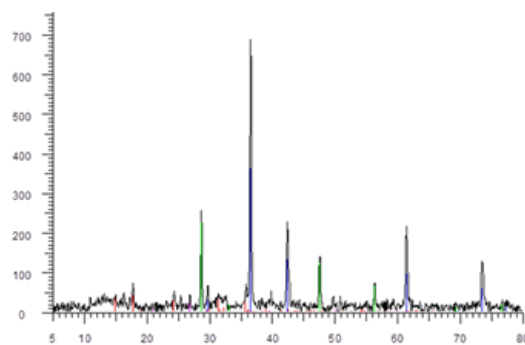
پراش اشعهٔ ایکس

براساس آنالیز انجام‌شده توسط XRD، محصول خوردگی شناسایی‌شده، مالاکیت، کوپریت، نانتوکیت است. نتایج XRD نشان‌دهندهٔ وجود خوردگی فعال یا بیماری برنز در اشیاست. اولین لایه‌ای که روی مس یا مفرغ در شرایط قلیایی تشکیل می‌شود، کوپریت است. در شرایط اسیدی به ترتیب لایهٔ کوپریت و مالاکیت تشکیل می‌شود؛ البته همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد، عامل اصلی بیماری برنز حضور نانتوکیت (CuCl) است. این عامل در صورت نبود آب یا رطوبت نسبی بالا نسبتاً پایدار است، اما در صورت وجود رطوبت یا حضور آب به سرعت فعال شده و سبب بروز بیماری برنز می‌شود.

نقاط F، G احتمالاً حاوی محصولات خوردگی است. میزان اکسیژن به ترتیب ۴۴/۳۵ و ۴۲/۷۴ درصد، ۳۰/۷۴ و ۴۹/۸۶ درصد مس است. با توجه به درصد مقدار اکسیژن این دو فاز می‌تواند اکسید مس باشد. نقطهٔ H، نقطهٔ I، نقطهٔ J در میان ناحیهٔ خوردگی و مغز فلزی قرار دارد. این ناحیه سطح اصلی است. درصد مس به ترتیب ۴۸/۵۰، ۷۶/۹۶، ۷۶/۶۱ است، قلع ۲۴/۳۴، ۰/۸۹، ۱۴/۰۵ درصد، اکسیژن ۲۰/۴۴، ۲/۲۷، ۱۶/۲۷، ۴/۱۱ درصد و آرسنیک ۲/۴۶، ۲/۱۹، ۲/۱۰ هستند. در نقطهٔ H نشان‌دهندهٔ زیادهبودن اکسیژن و کم‌شدن مس به دلیل خورده‌شدن و میزان افزایش قلع است که اکسید قلع و در نقطهٔ I دارای اکسیژن و مس بالاست و در نقطهٔ J قلع و مس بالاترین مقدار را دارند. در این نقاط، آرسنیک بیشتر از نقاط دیگر دیده می‌شود. نقطهٔ K در این ناحیه ۶۲/۳۸ درصد مس و ۲۱/۷۹ درصد سولفید است که می‌تواند به شرایط استحصال فلز مربوط باشد. نقطهٔ L این فاز که به رنگ روشن است. ۶۳/۰۸ درصد سرب، ۵/۹۹ درصد قلع و ۲۶/۲۲ درصد مس است. با توجه به درصد بالای سرب می‌توان گفت که مانند نقطهٔ E این فاز هم دارای گوچه سرب است.

آزمون بررسی پایداری اثر

پس از ۳ تا ۴ ساعت، فویل برداشته و مشاهده شد که لکه‌های سیاه و سوراخ‌های روی فویل ایجاد شده است. این سوراخ‌ها نشان‌دهندهٔ حضور کلر در سطح شیء است. با توجه به نتیجهٔ حاصل از این آزمون و همچنین نتایج pH سنجی و مشاهدات میکروسکوپی می‌توان گفت در این اثر علائم بیماری برنز دیده می‌شود. برنز یا خوردگی فعال فرایند اندرکنش مواد حاوی کلرید در پاتین برنز با رطوبت و هوا و با فرسایش پیش‌روندهٔ آلیاژهای مس باستانی به دلیل حضور کلرید مس I (نانتوکیت) در مجاورت سطح فلز باقی مانده است. برنز را می‌توان فرایند واکنش مس



شکل ۸. نمودار کیفی از آنالیز XRD
منبع: نگارنده

جدول ۴. محصولات حاصل از آنالیز XRD

رنگ خطوط	مالاکیت	کوپریت	نانتوکیت	کوارتز
نام ترکیب	فرمول			
	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	Cu_2O	$CuCl$	SiO_2

۶۱

است. تفاوت در اندازه دانه‌ها نیز حاکی از کار گرمایی/ مکانیکی است، همچنین خطوط دوقلویی و خطوط کرنش مؤید این امر است.

۳. نتایج مطالعات به کمک میکروسکوپ الکترونی SEM نشان دهنده فراوانی عناصر مس، قلع و میزان کم سرب و وجود گویچه سرب است. وجود آخال سولفیدی می‌تواند به شرایط استحصال فلز مربوط باشد؛ همچنین حضور اکسید مس و اکسید قلع با فرایند خوردگی در اثر ارتباط داد.

۴. رسوبات سطحی و خوردگی‌های کلریدی به رنگ سبز روشن و اکسید مس به رنگ قرمز و پاتین سبز رنگی نیز مشاهده شد. pH شیء اسیدی است و آزمون رزنبرگ حضور مقدار زیادی نمک سطحی را تأیید کرد.

۵. در آنالیز فازی XRD انجام شده، ترکیبات اکسید مس، کربنات بازی مس، کلرید مس و کوارتز شناسایی شد. در نتیجه با توجه به رنگ پاتین لایه سبز رنگی که بر سطح شیء وجود دارد، مالاکیت، لایه قرمز قهوه‌ای کوپریت و لایه سبز روشن که پودری شکل است نانتوکیت است. براساس نتایج آزمایش‌ها و حضور میزان قابل توجه نانتوکیت می‌توان گفت شیء دارای خوردگی فعال بوده و لازم است تمهیدات حفاظتی و مرمتی درباره آن در نظر گرفته شود.

کلریدها و کلریدهای بازی از دسته مواد معدنی موجود روی اشیای برنزی هستند که حضور آنها سبب ناپایداری فلز می‌شود. در آنالیز فازی که توسط پراش اشعه ایکس روی محصولات خوردگی انجام شد، ترکیبات کربنات بازی مس (مالاکیت)، کوارتز و اکسید مس (کوپریت) شناسایی شدند که رنگ‌های سبز تیره و سبز آبی پاتین، سبز روشن خوردگی‌ها و قرمز قهوه‌ای شیء، نشان دهنده وجود این ترکیبات هستند.

نتیجه‌گیری

همان‌طور که ذکر شد، گورستان تپه‌پردیس واقع در قرچک استان تهران محوطه ارزشمند تاریخی عصر آهن است. در جریان کاوش این محوطه، اشیایی از جمله سه شیء مفتولی مفرغی به دست آمده است. نتایج آزمایش‌ها و مطالعات فنی روی یکی از این سه شیء را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

۱. در مطالعات آزمایشگاهی انجام شده به منظور فن‌شناسی، عناصر مس، قلع و سرب در ساختار آلیاژ شناسایی شدند که مس و قلع از عناصر اصلی تشکیل دهنده آلیاژ مفرغ هستند و میزان کم سرب نشان دهنده ناخالصی در سنگ معدن اولیه است که استفاده از آن آگاهانه نبوده است.

۲. ساختار فلزی مشاهده شده در نمونه متالوگرافی نشان دهنده شواهدی دال بر انجام کار گرم و سرد





تقدیر و تشکر

نویسندگان از تمامی کسانی که آنها را در نوشتن این مقاله یاری رساندند، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

تعارض در منافع

بین نویسندگان هیچ‌گونه تعارضی در منافع گزارش نشده است.

فهرست منابع

- آقالاری، بایرام و فاضلی‌نشلی، حسن (۱۳۹۴). واکاوی عصر آهن دشت تهران براساس داده‌های باستان‌شناسی تپه پردیس. تهران: شرکت سهامی انتشار.
- بخشنده‌فرد، حمیدرضا (۱۳۸۹). بررسی آثار تاریخی فلزی در مرمت. اصفهان: دانشگاه هنر اصفهان.
- طلایی، حسن (۱۳۸۵). عصر مفرغ ایران. تهران: انتشارات سمت.
- طلایی، حسن (۱۳۸۵). عصر مفرغ ایران. تهران: انتشارات سازمان مطالعه و تدوین کتب علوم انسانی دانشگاه‌ها (سمت) چاپ اول.

طلایی، حسن (۱۳۸۶). باستان‌شناسی و هنر ایران در هزاره اول قبل از میلاد. تهران: انتشارات سمت.

طلایی، حسن (۱۳۸۷). عصر آهن ایران. تهران: انتشارات سازمان مطالعه و تدوین کتب علوم انسانی دانشگاه‌ها (سمت) چاپ اول.

- Helwing, B. (2013). Early Metallurgy in Iran—an Innovative Region as Seen from the Inside. *Metal Matters. Innovative Technologies and Social Change in Prehistory and Antiquity*, 105- 135.
- Scott, D. A. (1992). *Metallography and microstructure in ancient and historic metals*. Getty publications..
- Scott, D. A. (2002). *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. Getty publications.
- Stuart, B. H. (2007). *Analytical techniques in materials conservation*. John Wiley & Sons.