Knowledge of Conservation and Restoration
www.journal.richt.ir
Original Article

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

Hamid Reza Bakhshandehfard[1*], Hosna Rabeie[2]

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:

Cresponding Authour: 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@aui.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

Copyright © 2020,Knowledge of Conservation and Restoration. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-noncommercial 4.0. International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited

فصلنامهٔ تخصصی دانش حفاظت و مرمت
سال سوم، شمارهٔ یک، بهار ۱۳۹۹
مقاله پژوهشی
www.journal.richt.ir

شناخت فناوری و بررسی آسیب در یکی از سه مفتول مفرغی به‌دست‌آمده از گورستان تپه‌پردیس قرچک تهران

حمیدرضا بخشنده‌فرد*[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

سال سوم، شمارهٔ یک، بهار ۱۳۹۹
تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۰۹
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۱۰
DOI:

نویسنده مسئول:
حمیدرضا بخشنده‌فرد، گروه مرمت اشیای فرهنگی تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران
پست الکترونیک:
hr.bakhshan@aui.ac.ir

چکیده

گورستان تپه‌پردیس واقع در قرچک استان تهران، محوطهٔ ارزشمند تاریخی عصر آهن است که در کاوش‌های آن اشیای مفتولی مفرغی به دست آمده است. علیرغم به اهمیت تاریخی اشیای فلزی کشف‌شده در تهران، تاکنون مطالعهٔ تخصصی ساختاری، فن‌شناسی و آسیب‌شناسی به‌صورت مستقل و با استفاده از روش‌های دستگاهی و آزمایشگاهی بر روی اشیای فلزی به‌دست‌آمده از این سایت صورت نگرفته است. هدف نگارندگان، مطالعهٔ یکی از این مفتول‌های مفرغی به‌دست‌آمده از گورستان تپه‌پردیس از نظر فنی با پرسش‌هایی در زمینهٔ ترکیبات عنصری و روش ساخت و همچنین بررسی آسیب‌هاست. بدین‌منظور از روش‌های دستگاهی AAS, SEM- EDS برای شناخت ترکیب شیمیایی آلیاژ و ریزساختارنگاری به‌منظور شناسایی روش ساخت استفاده شده است. براساس مطالعات، این اثر مربوط به عصر آهن است. با توجه به داده‌های آنالیز عنصری، ترکیب به‌کاررفته در ساخت این اثر آلیاژ مس-قلع (مفرغ) است. بررسی ریزساختار نشان داد که شیوهٔ 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، تپه‌پردیس قرچک، عصر آهن، آسیب‌شناسی، فن‌شناسی

دسترسی به این مقاله برای همگان آزاد است. هرگونه استفادهٔ غیرتجاری از آن در صورت ارجاع مناسب، مجاز شناخته می‌شود.

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 به‌تدریج 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 به‌دلیل 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 مصنوعاتی 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 قالب‌گیری‌شده 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 گورنهاده‌ها 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 مطالعهٔ تخصصی و فنی درمورد این منطقه و به‌ویژه این اشیا صورت نگرفته است. در این پژوهش، به شناسایی ساختاری، فن‌شناسی و آسیب‌شناسی یکی از این اشیاء پرداخته شده است.

معرفی محوطهٔ باستان‌شناسی تپه‌پردیس

قبرستان عصر آهن تپه‌پردیس در ۳۲ کیلومتری جنوب شرق تهران و شمال شرقی ورامین در شرق شهر قرچک در ۵ کیلومتری جادهٔ قرچک به قشلاق در سمت شمالی جاده قرار دارد. این گورستان نیز مانند تپه‌پردیس در محدودهٔ فعالیت کوره‌های آجرپزی است که با توجه به پراکنش آثار در محدوده‌ای وسیع، به نظر می‌رسد بخش بزرگی از آن به‌طور کامل تخریب شده است.

شکل ۱. گورستان تپهپردیس و موقعیت آن به تپهپردیس
منبع: آقالاری و فاضلی‌نشلی، ۱۳۹۴

پژوهش در فرهنگ‌های هزاره‌های اول و دوم پیش از میلاد به‌دلیل مسائلی مانند پدیدهٔ مهاجرت از اهمیت شایانی برخوردار است. جنوب غرب فلات ایران در هزاره‌های مذکور با تغییرات بارزی در زمینه‌های اقتصادی، سیاسی و فرهنگی همراه بوده است. هم‌زمان با این دوران، بخش‌هایی از فلات ایران تحت سیطرهٔ جوامعی است که در ادبیات باستان‌شناسی با عنوان فرهنگ‌های عصر آهن، شناخته می‌شوند. مطالعهٔ دوره‌های گذار در باستان‌شناسی، همواره با مسائل باستان‌شناختی ویژهٔ خود همراه است. اهمیت مطالعهٔ پیچیدگی‌های اجتماعی فرهنگ‌های عصر آهن، از آن جهت برجسته می‌شود که بخشی از دوران گذار را دربرمی‌گیرد؛ زیرا در مرکز فلات ایران، اولین حکومت منسجم در ادامهٔ این دوران نشان داده می‌شود. از سوی دیگر، شکل‌گیری این فرهنگ‌ها به‌منزلهٔ پایان فرهنگ‌های شناخته‌شده در فلات و سنت‌های رایج است که قدمتی چند هزار ساله داشتند. وجود جوامعی با میزان پیچیدگی اجتماعی بالا در مجاورت فرهنگ‌های عصر آهن، زمینه را برای درک مناسبات رفتاری میان این جوامع فراهم می‌کند. شناخت عوامل درون‌زایی که به بروز تغییرات اجتماعی در فرهنگ‌های عصر آهن می‌انجامد، می‌تواند زمینه را برای پژوهش‌های گسترده‌تری فراهم کند (آقالاری و فاضلی‌نشلی، ۱۳۹۴).

گورهای عصر آهن تپه‌پردیس

کاوشی که در تپه‌پردیس انجام شده، در ترانشهٔ VI تا عمق یک متری سطح زمین اطراف است که در نتیجهٔ 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 خاک‌برداری‌های گسترده در منطقهٔ کورهٔ آجرپزی، بیش از ۲/۵ متر خاک روی گورها قرار داشته است (آقالاری و فاضلی‌نشلی، ۱۳۹۴).

اشیای تدفینی گورستان تپه‌پردیس

بیشترین اشیای تدفینی گورستان تپه‌پردیس را مانند بیشتر گورستان‌های مربوط به عصر آهن ظروف سفالین تشکیل می‌دهند. افزون بر سفال، از دیگر اشیای تدفینی که در گورستان به دست آمده است می‌توان 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 سنجاق‌مانند، حلقه و مفتول هستند. همچنین افزون

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 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 فاضلی نشلی در این منطقه کشف شد که اکنون در مؤسسهٔ 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 اشیاء انجام شد.

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	مؤسسهٔ باستان‌شناسی دانشگاه تهران
حلقهٔ مفرغی	عصر آهن	آلیاژ مس	۱	۵/۸۷ گرم	مؤسسهٔ باستان‌شناسی دانشگاه تهران
حلقهٔ مفرغی	عصر آهن	آلیاژ مس	۱	۲/۹۸ گرم	مؤسسهٔ باستان‌شناسی دانشگاه تهران

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

شکل ۳. اشیای مفرغی عصر آهن که از حفاری تپهپردیس به دست آمده و در مؤسسهٔ 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 به‌کمک طول موج‌های تولیدشده بررسی می‌شود. وجود عناصر در اشیای فلزی به‌آسانی توسط AAS تشخیص داده می‌شود. همچنین با استفاده از این روش و تجزیه وتحلیل داده‌ها می‌توان اطلاعاتی درمورد روش‌های تولید این اشیا به دست آورد. به‌منظور آنالیز اشیای تاریخی فلزی گاهی نیاز است نمونه‌برداری از مغز فلزی انجام شود؛ برای مثال برای عناصر تشکیل‌دهندهٔ فلز یا آلیاژ به‌وسیلهٔ 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 تشکیل‌دهندهٔ 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 به‌درستی توزین و در اسیدکلریدریک حل شدند. سپس با آب مقطر به حجم مورد نظر رسیدند. نمونه‌های محلول در غلظتی که در بازهٔ تشخیص دستگاه باشند، باید رقیق شوند؛ به همین منظور نمونه‌ای از محلول‌های آماده‌شده با توجه به غلظت‌های مربوط تهیه شد. استانداردهای مورد نظر براساس عناصری که برای مطالعه وآنالیز مدنظر بودند شامل مس، قلع و سرب بود. از نمک‌های تجاری Cu(NO3)3.H2 O, Sn Cl2.2H2 O, Pb(NO3)2 در غلظت قابل‌قبول دستگاه ساخته شدند؛ به این ترتیب که مس ۵ استاندارد (۱۰ppm، ۸، ۶، ۴، ۲)، برای قلع ۴ استاندارد (۲۵ppm، ۲۰، ۱۵، ۱۰) و برای سرب نیز ۴ استاندارد (۴۰ppm، ۳۰، ۲۰، ۱۰) تهیه شد. آنالیز در آزمایشگاه شیمی دانشکدهٔ حفاظت و مرمت دانشگاه هنر اصفهان با دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی مدل Perkin-Elmero2380 انجام شد.

مطالعات ریزساختارنگاری

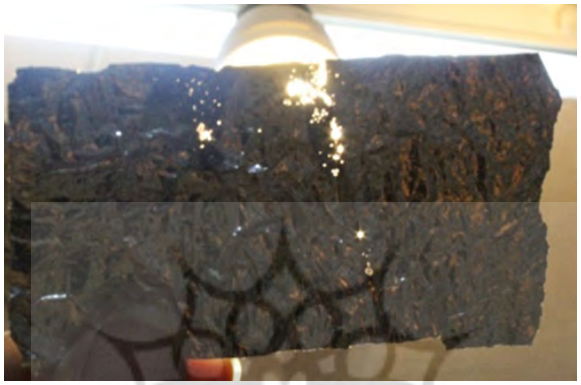
به‌منظور بررسی ریزساختار، مقاطع صیقلی نمونه‌ها تحت مطالعات میکروسکوپی قبل و بعد از اچ (حکّاری) قرار گرفتند. ریزساختارنگاری یا متالوگرافی عبارت است از بررسی و مطالعهٔ ساختمان سطح مقطع فلزات و آلیاژها که به دو روش ماکروسکوپی و میکروسکوپی صورت می‌گیرد. هدف از مطالعات متالوگرافی تعیین ساختمان داخلی و بررسی آن از نظر دانه‌بندی، مرز دانه‌ها، توزیع دانه‌ها و فازهای تشکیل‌دهندهٔ فلز است. مطالعات متالوگرافی به‌کمک میکروسکوپ پلاریزان مدل BK-POL/BK-POLR (مجهز به دوربین کانن EOS KISS X4 CCD) در آزمایشگاه دانشکدهٔ مرمت دانشگاه هنر اصفهان صورت گرفت و عکس‌برداری و مقیاس‌گذاری با نرم‌افزار Ts view انجام شد. به‌منظور اچ‌کردن نمونه‌ها از محلول اچ کلروفریک (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؛ به‌طوری‌که 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 به‌منظور دستیابی به نحوهٔ توزیع عناصر، عناصر تشکیل‌دهندهٔ آلیاژ، فازهای موجود در آلیاژ و همچنین مطالعات ریزساختار مقاطع فلز به‌منظور بررسی فرایند تولید و آسیب‌شناسی، از این روش استفاده شد. نمونه‌ای که برای آنالیز SEM تهیه می‌شود، باید مانت 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 دربارهٔ ریزساختار فلزات ارائه کند. SEM-EDX نیز قادر است بدون نیاز به اجرای فرایند زمان‌گیر انحلال، اطلاعات مفیدی دربارهٔ 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 رزنبرگ برای شناسایی و تشخیص بیماری برنز و pH متری برای سنجش میزان اسیدیته و شناسایی فازی محصولات خوردگی به‌کمک روش پراش اشعهٔ ایکس XRD صورت گرفت. آزمون رزنبرگ 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 آگارآگار 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. تصویرآلومینیوم سوراخشده توسط کلرید آلومینیوم در آزمون رزنبرگ-منبع نگارنده

پراش اشعهٔ ایکس

شناسایی و آنالیز محصولات خوردگی با استفاده از دستگاه XRD انجام شد. این دستگاه یک سیستم تجزیهٔ 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 به‌کمک 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، نمونه‌برداری 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 به‌دست‌آمده نشان‌دهندهٔ ترکیبات آلیاژ مس (مفرغ) در نمونه است.

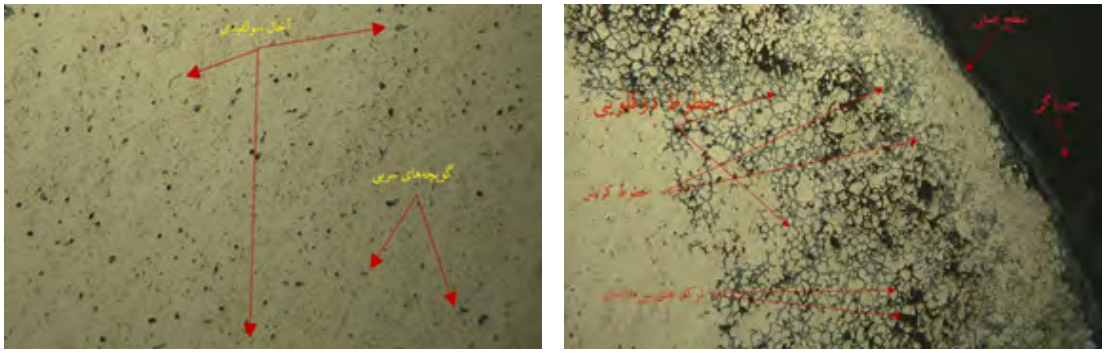
جدول ۲. نتایج آنالیز کمی جذب اتمی AAS

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

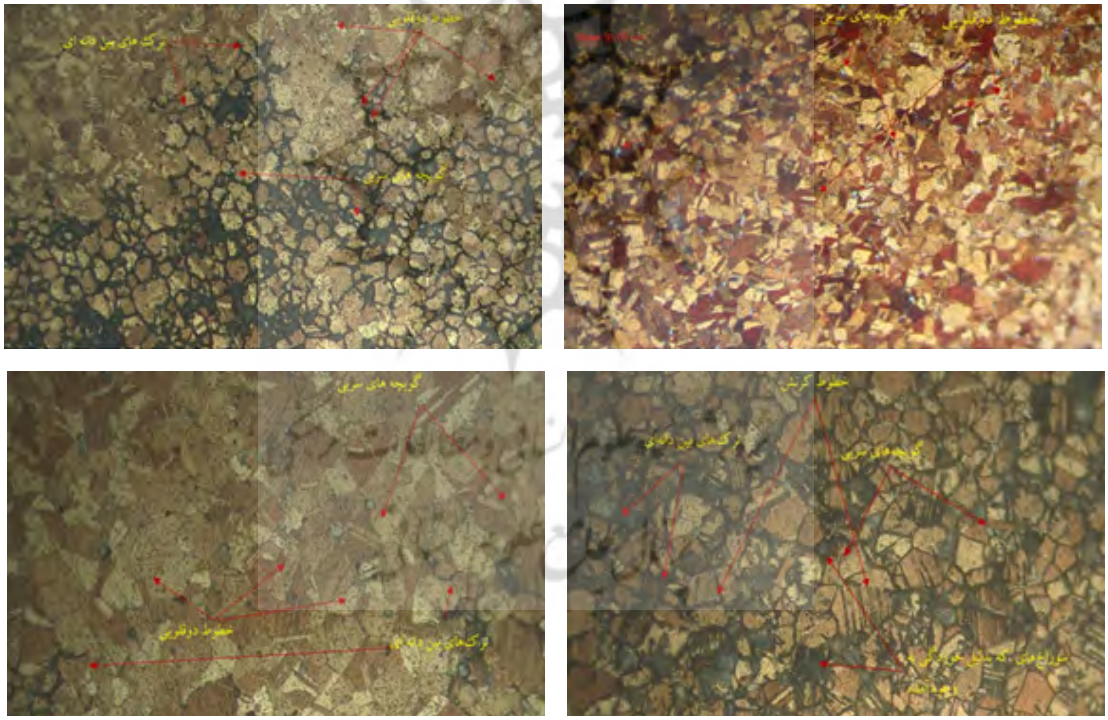
ریزساختارنگاری

پس از حکاکی نمونه با محلول اچ، ساختار دانه‌ای تاب‌کاری‌شده و کارشده و خطوط دوقلویی مشاهده شد. حضور خطوط کرنش یا لغزش در ریزساختار آنها، نشان‌دهندهٔ چکش‌کاری و تداوم کار سرد در این نمونه‌هاست اندازهٔ دانه‌ها متفاوت است و همچنین آثاری

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



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

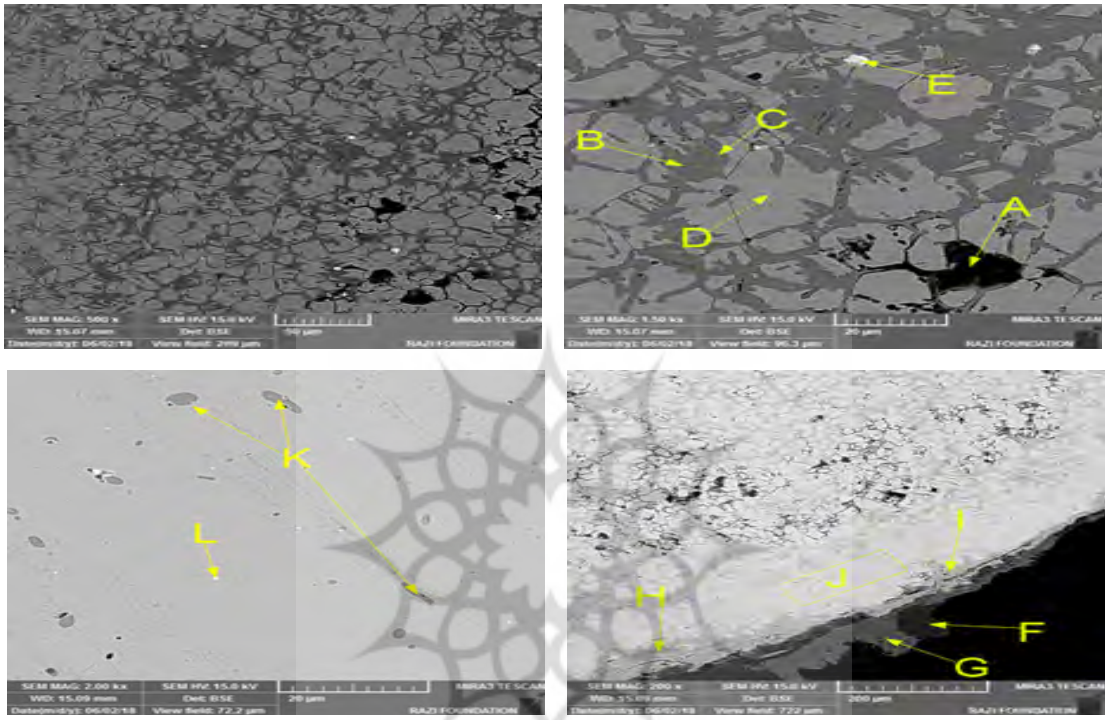


شکل ۶. ریزساختار پس از اچ ۲ ثانیه‌ای، شامل دانه‌های کارشده به همراه خطوط دوقلویی شامل کار گرم و تاب‌کاری و خطوط کرنش نشان‌دهندهٔ کار سرد
دو تصویر بالا با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر و دو تصویر پایین با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر
منبع: نگارنده

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

نتایج مربوط به میکروسکوپ الکترونی درمورد نحوهٔ توزیع عناصر، عناصر تشکیل‌دهندهٔ آلیاژ و همچنین مطالعات ریزساختار مقاطع فلزی در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به آنالیز BULK با ترکیب آلیاژهای مس با میزان کمی سرب، قلع، آنتیموان و آرسنیک است. نقطهٔ A ناحیه به رنگ تیره قابل‌مشاهده است شامل ۵۳/۸۹ درصد کربن، ۱۸/۴۵ درصد مس، ۱۰/۸۹ درصد قلع و ۱۱/۲۶ اکسیژن

است. کاهش مس، قلع و اکسیژن و افزایش کربن نشان‌دهندهٔ خوردگی در ماتریس فلزی است. نقطهٔ B و نقطهٔ C این دو ناحیه دارای درصد مس مشابه هستند که به‌ترتیب ۵۵/۱۳ و ۵۱/۳۶ است. قلع نیز به‌ترتیب 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 نشان‌دهندهٔ خورده‌شدن مس است که در این قسمت، نسبت میزان قلع زیاد است. احتمالاً این ناحیه حاوی ترکیبات اکسیدی است. نقطهٔ D در این ناحیه مس و قلع بالاتری دارد. نقطهٔ E ناحیه‌ای است که به رنگ روشن قابل‌مشاهده است. ۷۳/۲۴ درصد سرب، ۱۵/۸۸ درصد اکسیژن و ۳/۶۸ درصد مس است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان گفت این نواحی گویچهٔ سرب دارند.



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

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

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

منبع: نگارنده

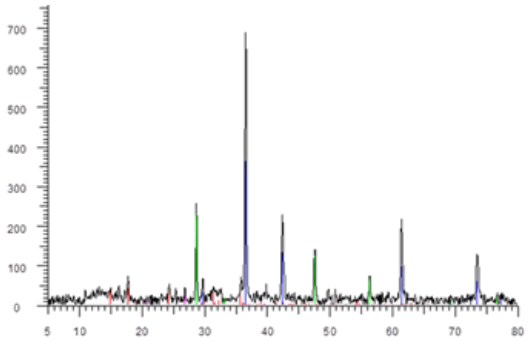
نقاط F، G احتمالاً حاوی محصولات خوردگی است. میزان اکسیژن به‌ترتیب ۴۴/۳۵ و ۴۲/۷۴ درصد، ۳۰/۷۴ و ۴۹/۸۶ درصد مس است. با توجه به درصد مقدار اکسیژن این دو فاز می‌تواند اکسید مس باشد. نقطهٔ H، نقطهٔ I، نقطهٔ J در میان ناحیهٔ خوردگی و مغز فلزی قرار دارد. این ناحیه سطح اصلی است. درصد مس به‌ترتیب ۴۸/۵۰، ۷۶/۹۶، ۷۶/۶۱ است، قلع ۲۴/۳۴، ۰/۸۹، ۱۴/۰۵ درصد، اکسیژن ۲۰/۴۴، ۱۶/۲۷، ۴/۱۱ درصد و آرسنیک ۲/۴۶، ۲/۱۹، ۲/۱۰ هستند. در نقطهٔ H نشان‌دهندهٔ زیادبودن اکسیژن و کم‌شدن مس به‌دلیل 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 گویچه 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 به‌دلیل حضور کلرید مس I (نانتوکیت) در مجاورت سطح فلز باقی مانده است. برنز را می‌توان فرایند واکنش مس با یون‌کلر، تشکیل نانتوکیت و سرانجام تبدیل آن به یکی از تری‌هیدروکسی‌کلریدهای 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 کلمهٔ 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 (بخشنده‌فرد، 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 قابل‌توجه کلر به‌کمک 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 به‌ترتیب 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 به‌سرعت فعال شده و سبب بروز بیماری برنز می‌شود.



شکل ۸. نمودار کیفی از آنالیز XRD
منبع: نگارنده

جدول ۴. محصولات حاصل از آنالیز XRD

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

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، نشان‌دهندهٔ وجود این ترکیبات هستند.

نتیجه‌گیری

همان‌طور که ذکر شد، گورستان تپه‌پردیس واقع در قرچک استان تهران محوطهٔ 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 به‌صورت زیر بیان کرد:

۱. در مطالعات آزمایشگاهی انجام‌شده به‌منظور فن‌شناسی، عناصر مس، قلع و سرب در ساختار آلیاژ شناسایی شدند که مس و قلع از عناصر اصلی تشکیل‌دهندهٔ آلیاژ مفرغ هستند و میزان کم سرب نشان‌دهندهٔ ناخالصی در سنگ معدن اولیه است که استفاده از آن آگاهانه نبوده است.

۲. ساختار فلزی مشاهده‌شده در نمونهٔ متالوگرافی نشان‌دهندهٔ شواهدی دال بر انجام کار گرم و سرد است. تفاوت در اندازهٔ دانه‌ها نیز حاکی از کار گرمایی/مکانیکی است، همچنین خطوط دوقلویی و خطوط کرنش مؤید این امر است.

۳. نتایج مطالعات به‌کمک میکروسکوپ الکترونی SEM نشان‌دهندهٔ فراوانی عناصر مس، قلع و میزان کم سرب و وجود گویچهٔ 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 انجام‌شده، ترکیبات اکسید مس، کربنات بازی مس، کلرید مس و کوارتز شناسایی شد. درنتیجه با توجه به رنگ پاتین لایهٔ سبز رنگی که بر سطح شیء وجود دارد، مالاکیت، لایهٔ قرمز قهوه‌ای کوپریت و لایهٔ سبز روشن که پودری شکل است نانتوکیت است. براساس نتایج آزمایش‌ها و حضور میزان قابل‌توجه نانتوکیت می‌توان گفت شیء دارای خوردگی فعال بوده و لازم است تمهیدات حفاظتی و مرمتی دربارهٔ آن در نظر گرفته شود.

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 هزارهٔ 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.*

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی