بررسی خوردگی یک سر تبر از مجموعه مفرغ های لرستان

کامران احمدی[1*]، امیرعلی یوزباشی[1]، عبدالکریم شادمهر[2]، لیلی سوداگر[3]

[1]پژوهشگاه مواد و انرژی
[2]مرکز تحقیقات سازمان سنجش آموزش کشور
[3]موزه رضا عباسی

تاریخ ثبت اولیه: ۹۲/۲/۱۵، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده:** ۹۲/۷/۱۰، **تاریخ پذیرش قطعی:** ۹۲/۹/۱۸

چکیده یک قطعه فلزی از مجموعه مفرغ های لرستان متعلق به موزه رضا عباسی برای تعیین ترکیب عنصری و متالوگرافی و بررسی خوردگی آن مورد مطالعه قرار گرفت. این قطعه فلزی یک سر تبر دارای نقشی تزئینی می باشد. این نقش می‌تواندر حیوانی درنده مانند شیر باشد. برای مطالعات فوق مقداری از محصولات خوردگی از سطح این نمونه جمع آوری گردید و بوسیله دستگاه های آنالیز میکروسکوپ الکترونی جاروبی (SEM) پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی نشر اتمی در محیط پلاسمای القایی (ICP-AES) مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت. در این مقاله نتایج بدست آمده از مطالعات فوق ترکیب و ساختار مواد موجود در محصولات خوردگی و خاک موجود در آن را شناسایی نمود و بر اساس آنها بحث و بررسی لازم انجام پذیرفت.

کلمات کلیدی : مفرغ های لرستان، خوردگی، آنالیز دستگاهی.

Study of Corrosion in archeological bronze pieces from Luristan province

K.Ahmadi*, A.A. Yuzbashi, A. Shadmehr and L. Sodagar

Abstract A study on a metal artifact from Luristan bronzes collection of Reza Abbassi Museum was carried out in order to determine the elemental composition, metallographic data and corrosion products.
The sample under study is the head of an axe with a lion shape which looks to be a decoration Piece. The analytical technique used include scanning electron microscopy (SEM) for studing the microstructure, Inductively- coupled plasma (ICP-AES) for major as well as trace elemental analysis, and X-ray diffraction (XRD) for phase analysis. In this paper the results of corrosion study of this Luristan artifact are discussed and the conclusions were drawn accordingly.
Keywords: bronzes, archeological, corrosion.

[*] **عهده‌دار مکاتبات**
نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی
تلفن: -، **دورنگار:** -، **پیام‌نگار:** -

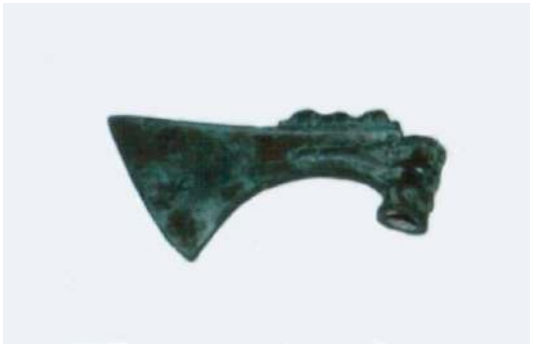
۱– مقدمه

در منطقه لرستان در حدود قرون ۱۱ تا ۸ پیش از میلاد به قومی برخورد می نماییم که صنعت گران ماهری در امر فلز کاری، بخصوص مفرغ به شمار می رفتند و آثاری که از ایشان بجا مانده است معروف به "مفرغ لرستان" می‌باشد، در زمره شاهکارهای هنر ایران شمرده می شوند [۱] .

به گفته رمان گریشمن، هنر لرستان یکی از قدیمی ترین مکتب های سور رئالیستی جهان را ارائه می دهد، با اینحال در زمان خلق همین آثار، هنرمندان لرستان طبیعت را نادیده نگرفته‌اند و در برخی از شاهکار های خود آنچنان خودآگاهانه پیکره های جانوران را دقیق و طبیعی مجسم کرده اند که اختلاف آن با سبک های رایج آن منطقه خیره کننده هستند. تبرهای بجا مانده از آن زمان طوری ساخته شده بودند که ممکن نبود مورد استفاده قرار گیرند ، بلکه اشیا نذری ای بودند که در عبادتگاه ها قرار داده می شدند [۲]. در حقیقت در بسیاری از این آثار هیچ اثری از فرسودگی دیده نمی شود [۱] .

اهمیت این برنزها علاوه بر مسائل مهندسی مواد و باستانشناسی، به خاطر رابطه نزدیکی است که طرح های منقوش بر این ابزار ها با تاریخ تمدن دارند. بسیاری از ایران شناسان، درشکل های نمادین منقوش بر روی این آثار، شخصیت های مربوط به اساطیر ایران را تشخیص داده‌اند [۲] .

در اقدامی بمنظور شناسایی قطعات فرهنگی-تاریخی مربوط به این دوره، یک قطعه فلزی از جنس آلیاژ مس متعلق به موزه رضا عباسی تحت مطالعه بوسیله تکنیکهای جدید آنالیز از قبیل میکروسکوپ الکترونی جاروبی (SEM) ، پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی نشر اتمی در محیط پلاسمای القایی (ICP-AES)، اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه ایکس (XRF) قرار گرفت. در این مطالعه علاوه بر آنالیز عنصری و تعیین ترکیبات موجود در فلز و در محصولات ناشی از خوردگی این سر تبر، فازهای موجود در خاک همراه آن نیز مورد بررسی و آزمایش قرار گرفتند.



شکل ۱. سر تبر از مفرغ های لرستان موزه رضا عباسی

۲– خوردگی در مس

مقالات زیادی به ساختارهای خوردگی و مکانیزم‌های وابسته به آن پرداخته‌اند و ساختارهای خوردگی را بر اساس شکل و یا شاخص های مهم آنها دسته بندی نموده‌اند [۳] ، [۴] ،[۵] .

اولین محصول خوردگی مس، کوپریت می باشد که در اثر تماس مستقیم با اکسیژن هوا و یا ملکول های آب بوجود می آید. کوپریت به رنگ های قرمز ، قرمز جگری می‌باشد که می تواند سیاه نیز به نظر برسد. امکان بعدی خوردگی مالاکیت می‌باشد با فرمول $Cu_2CO_3(OH)_2$ ، مالاکیت به رنگ سبز و سبز تیره می باشد، مالاکیت از نوع کربنات ها بوده و بنابراین وجود کربنات در محیط برای تشکیل آن لازم می آید. امکان خوردگی بعدی در صورتی که کلر و کربنات در محیط وجود نداشته باشند، تنوریت CuO می‌باشد که رنگ آن سیاه و یا خاکستری می‌باشد. بدین ترتیب خوردگی آلیاژهای مس را می توان به دو گروه: خوردگی با حضور یون‌های کلر و خوردگی بدون حضور یون‌های کلر تقسیم نمود.

در صورت وجود کلر در محیط نوعی خوردگی بصورت CuCl با نام کانی شناسی نانتوکیت می‌تواند دیده شود. این خوردگی به صورت یک لایه در بین فلز و لایه‌های دیگر خوردگی قرار می گیرد، مانند. در این حالت کلرور مس می-تواند تبدیل به نمک‌های دیگری مانند: پاراتاکامیت و یا آتاکامیت شود.

در آثار باستانی از این نوع نمک‌های کلر می‌توانند در کنار کوپریت Cu_2O قرار گیرند و اغلب مالاکیت و آزوریت نیز در کنار آن دیده می‌شود [۶] ،[۷] ،[۸] .

۳- نمونه مورد مطالعه

نمونه مورد مطالعه در این مقاله به دوره "مفرغ لرستان" تعلق دارد و عبارت است از یک سر تبر فلزی که دارای نقش تزئینی (احتمالاً شیر) می‌باشد (شکل ۱). در عین حال در درون سر تبر در محل قرار گرفتن دسته آن، مقداری خاک بجا مانده بود که احتمال داده می شد به همان زمان ساخت و مدفون شدن تبر مربوط باشد.

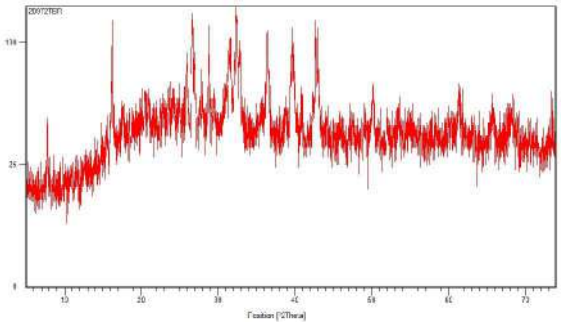
۴- نمونه گیری و آزمایشات انجام شده

جهت بررسی نوع خوردگی در شی باستانی مورد بحث، از فلز نمونه، محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح آن و همچنین خاک همراه آن نمونه برداری به‌عمل آمد. بدلیل اهمیت این شی باستانی، نمونه گیری با دقت بسیار زیادی از محل هایی انجام شد که کوچکترین آسیبی به شی و ظاهر آن وارد نسازد.

نمونه‌های به دست آمده با استفاده از تکنیک‌های آنالیز (SEM, ICP, XRD XRF,...) مورد مطالعه قرار گرفتند که نتایج آنها به شرح زیر می باشند :

۵- نتایج XRD

طیف های XRD توسط دستگاه فیلیپس مدل PW1370 در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام گرفته و توسط نرم افزار X'Pert و APD مورد بررسی قرار گرفت.

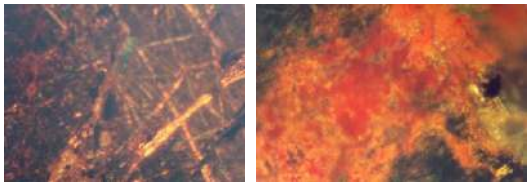


شکل ۲. طیف XRD از سر تبر.

چنانچه از آزمایش (XRD) نمونه بر می آید (شکل ۲)، محصولات خوردگی این نمونه عمدتاً از آتاکامیت Atacamite با فرمول Cu7Cl4(OH)10, H2O و کوپریت couprite با فرمول Cu_2O و مقدار کمی هم کلکوپیریت $CuFeS_2$ تشکیل یافته است. حضور آتاکامیت در محصولات خوردگی این نمونه که کمتر متداول می باشد نکته جالبی است که می باید بیشتر بدان پرداخت. نتیجه آزمایش XRD نمونه علاوه بر محصولات خوردگی ذکر شده از حضور مقدار کمی خاک که به سطح نمونه چسبیده است و همینطور مقداری باریت حکایت می نماید.

۶- نتایج میکروسوپ اپتیکی

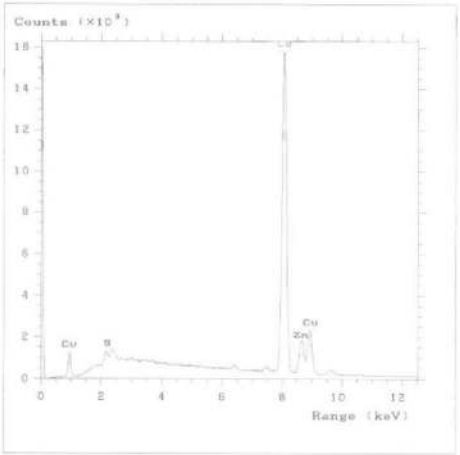
تصاویر میکروسوپ OM وجود محصولات خوردگی مختلفی را در سطح نمونه نشان می‌دهند. شکل (۱) که بصورت رنگ های مختلف در شکل (۳) دیده می شود .



شکل ۳. تصاویر میکروسوپ OM از سر تبر.

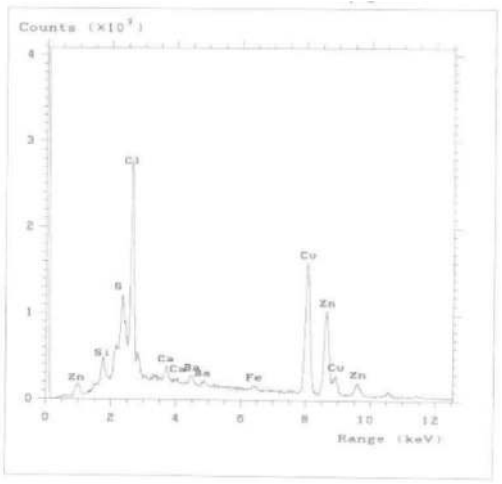
۷- نتایج SEM/EDX

تصاویر میکروسکوپ روبشی توسط دستگاه SEM کمبریج در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام گرفته و آنالیز نقطه ای (EDX) نیز توسط همین دستگاه انجام پذیرفت.



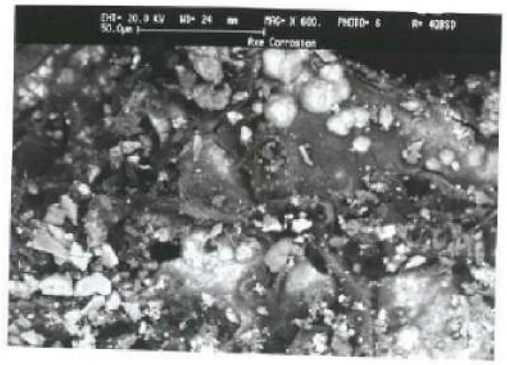
شکل ۴.آنالیز EDX از فلز بدنه سر تبر.

سطح شی باستانی از یک لایه سبز رنگ پوشانده شده بود که در اثر خوردگی بوجود آمده است، در پایین تر از این قسمت، آنالیز نقطه ای (EDX) انجام شده نمایانگر حضور مس و روی بعنوان عناصر اصلی این نمونه را نشان می دهد. بعلت هموژن نبودن مخلوط، نسبت مقادیر مس و روی در این آنالیز ها یکنواخت نمی باشند (شکل ۴).



شکل ۵. آنالیز EDX از نمونه محصولات خوردگی تبر.

در عین حال، این آزمایش ها حکایت از حضور مقادیری کم از عناصر باریم Ba، سیلیسیم Si، آلومینیم Al، آهن Fe، گوگرد S و کلر Cl دارد. آلومینیوم و مقداری از سیلیسیم موجود، می تواند مربوط به خاک محیط اطراف نمونه باشد که بر سطح نمونه چسبیده است (شکل ۵). آهن و گوگرد دیده شده بهمراه مس در ذرات پراکنده شده در نمونه وجود فاز کلکوپیریت $CuFeS_2$ را که از محصولات خوردگی مس است را محتمل می‌سازد. همچنین وجود مس و کلر می‌تواند مربوط به حضور فاز آتاکامیت Atacamite ناشی از خوردگی نمونه باشد.



شکل ۶. آنالیز SEM از نمونه خوردگی تبر

نتایج ICP-AES

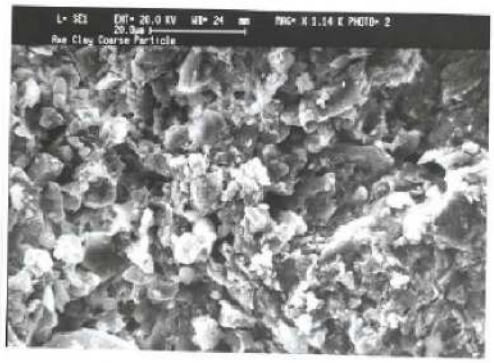
نتایج آنالیز (ICP-AES) برای خوردگی تبر نتایج مشابه ولی با دقت بسیار بالایی را در مقایسه با نتایج (EDX) بدست می‌دهند (شکل ۶).

خاک باستانی همراه سر تبر

همانطور که گفته شد در درون سر تبر در محل قرار گرفتن دسته آن، مقداری خاک بجا مانده بود که احتمال داده می شد که این خاک به همان زمان ساخت و مدفون شدن تبر مربوط باشد (شکل ۷).

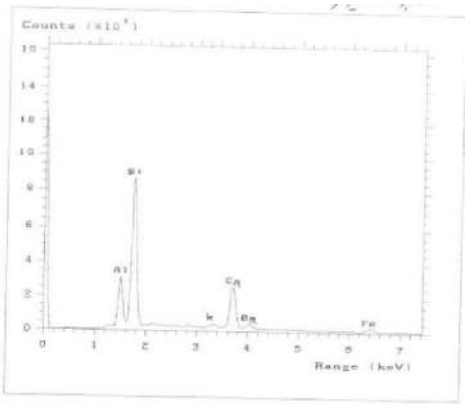
Al	As	Sb	Zn	Pb	Ag	Ni	Fe	Cu	S	Sn	Co	Mn	Cd
1.58	0.008	0.031	4.41	0.93	0.019	/0.049	1.20	18.19	/0.179	0.45	ND	0.015	0.005

شکل ۶. آنالیز (ICP-AES) برای خوردگی تبر



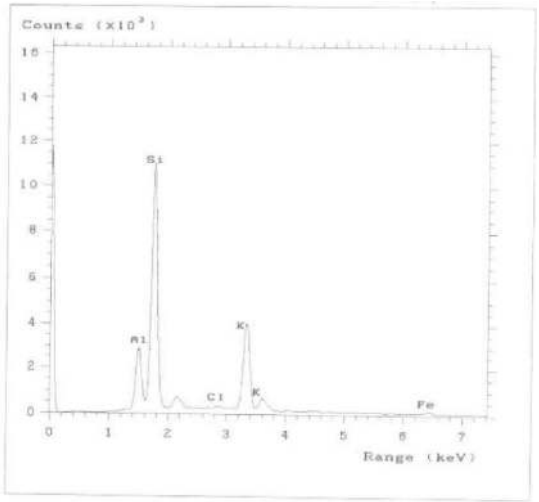
شکل ۷. شکل SEM از نمونه خاک درون تبر.

این خاک با جدا سازی به دو قسمت تقسیم گردید و هر یک از این دو قسمت مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت (شکل-های ۸ و ۹). هر دو قسمت دارای عناصر سیلیسیوم و آلومینیوم و کمی آهن می باشند، ذرات ریز خاک حاوی کلسیم بوده و ذرات درشتتر حاوی پتاسیم هستند. در مورد اخیر مقدار بسیار کمی نیز کلر دیده می شود (شکل‌های ۸ و ۹).



شکل ۸ آنالیز EDX از خاک تبر – ذرات خاک ریز.

این مسئله نشان می‌دهد که خاک باستانی، بدست آمده از درون سر تبر فاقد عناصر تخریب کننده مانند گوگرد و کلر بوده است و این عناصر بعدها در محیط اطراف این تبر باستانی پدید آمده است.



شکل ۹. آنالیز EDX از خاک تبر – ذرات خاک درشت.

۳– بحث و نتیجه گیری

در این مقاله یک قطعه فلزی به شکل سر تبر از جنس آلیاژ مس متعلق به موزه رضا عباسی تحت بررسی توسط تکنیک های جدید آنالیز قرار گرفت و نوع محصولات خوردگی و جنس فلز آن بوسیله دستگاه‌های آنالیز (SEM, ICP, XRD, EDX) مورد بررسی قرار گرفته و تعیین گردید.

کوپریت، مالاکیت و کلکوپیریت در حالی که از کانیهای مهم مس محسوب می‌شوند و در سنگ معدن آن نیز به موجود می باشند، در عین حال در زمره محصولات خوردگی آن نیز شمرده شده و در قطعه مورد مطالعه حضور داشته اند. حضور آتاکامیت در بین این محصولات خوردگی نکته ای است که نیاز به مطالعه بیشتری را دارا می باشد.

همچنین بجاماندن مقداری از خاک قدیمی منطقه در درون این سر تبر که متعلق به دوره مدفون شدن این اثر است، فرصت مغتنمی در اختیار قرار داد که کیفیت آن مورد بررسی قرار گیرد. نتیجه حاصل نشان داد که این خاک فاقد عناصر لازم برای تشکیل محصولات خوردگی نظیر

کوپریت، مالاکیت و کلکوپیریت می‌باشد که در آزمایشات محصولات خوردگی به آنها برخورد گردید، بنا براین می توان نتیجه گرفت که شرایط محیطی و اقلیمی لازم جهت تشکیل شدن محصولات خوردگی دیده شده در آنالیز های دستگاهی، بعدها در محیط اطراف این اثر بوجود آمده است.

مراجع

۱. دکتر خسرو فانیان، هنر لرستان، تماشا، ۱۳۵۲.
۲. رمان گریشمن، هنر ایران II، ترجمه عیس بهنام.
3. Scott A.D., 1992, Metallography and Microstructure in Ancient and Historic Metals, Oxford University Press.
4. Fink, C. G., and E. P.Polushkin.1936. Microscopic study of ancient bronze and copper. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgy*122:90–120.
5. Graedel, T. E.1987. Copper patinas formed in the atmosphere. Part 2. A qualitative assessment of mechanisms. *Corrosion Science*7:685–94.
6. Cushing, D.1965. Principles of corrosion applicable to ancient metals and methods of identifying corrosion products. In *Application of science in examination of works of art*. Boston: Museum of Fine Arts. 53–65.
7. Fink, C. G., and E. P.Polushkin.1936. Microscopic study of ancient bronze and copper. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgy122:90–120.
8. Graedel, T. E.1987. Copper patinas formed in the atmosphere. Part 2. A qualitative assessment of mechanisms. *Corrosion Science*7:685–94.