

مطالعات اولیه‌ی خوردگی اشیای نقره‌ای غار کلماکره، غرب ایران

مسعود دارابی*

دانشجوی دکتری مرمت اشیای تاریخی و فرهنگی دانشگاه هنر اصفهان

منصوره نظارتی‌زاده

دانشجوی دکتری مرمت اشیای تاریخی و فرهنگی دانشگاه هنر تهران

کوروس سامانیان

دانشیار گروه مرمت اشیای تاریخی و فرهنگی دانشگاه هنر تهران

سید محمدامین امامی

دانشیار گروه مرمت اشیای تاریخی و فرهنگی دانشگاه هنر اصفهان

(از ص ۲۹ تا ۴۲)

تاریخ دریافت مقاله: ۹۵/۰۴/۲۶؛ تاریخ پذیرش قطعی: ۹۶/۰۸/۱۰

چکیده

اشیای فلزی باستانی به مرور زمان در محیط استقرارشان دچار خوردگی شده و سطح آن‌ها با محصولات خوردگی پوشیده می‌شود. نوع محصولات خوردگی و چگونگی لایه‌های خوردگی شکل گرفته در این اشیا، به شرایط محیط قرارگیری شیء و ترکیبات شیمیایی آلیاژ بستگی دارد. این پژوهش با هدف دسته‌بندی خوردگی‌های موجود روی اشیای نقره‌ای مجموعه غار کلماکره لرستان (هزاره اول ق.م) به بررسی لایه‌های خوردگی در تعدادی از این اشیا پرداخته است. در این مقاله مجموعه کلماکره متعلق به موزه قلعه فلک‌الافلاک حاوی ۹۱ شیء نقره‌ایی مورد مطالعه قرار گرفته است که در نهایت، ۶ اثر از مجموعه انتخاب و ۶ نمونه از محصولات خوردگی با روش آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکپ الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (SEM-EDS) آنالیز شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که سه نوع خوردگی از نظر تنوع قرارگیری محصولات در لایه‌های مختلف مرتبط با وقوع پدیده تارنیش (tarnish)^۱ نقره، خوردگی انتخابی مس و تشکیل ترکیبات ثانویه حاوی سولفات مس در این آثار مشخص شده است. ایجاد این خوردگی‌ها نیازمند دمای بالا، رطوبت، و شرایط قلیایی است. به نظر می‌رسد شرایط غار کلماکره، تأثیر مستقیمی بر نوع و مکانیسم خوردگی‌های اشیای این مجموعه داشته است. از بررسی نوع خوردگی این اشیا می‌توان چنین نتیجه گرفت که نقره در این اشیا تحت حفاظت کاتدی واقع شده است.

واژه‌های کلیدی: آرکئومتالورژی، خوردگی، نقره، غار کلماکره، تارنیش نقره، حفاظت کاتدی، لرستان

* رایانامه‌ی نویسنده‌ی مسئول: mm_darabi@yahoo.com

۱. مقدمه

کلماکره غاری است که در سازندهای آهکی «کرتاسه» شکل گرفته است و ایجاد آن حاصل انحلال لایه‌های عمدتاً آهکی است که توسط آب‌های نفوذی و بارندگی‌ها و تصعید گاز کربنیک لایه‌های زمین و در نهایت ایجاد خلأها و حفره‌ها در طول هزاران سال صورت امروزی خود را بازیافته است (مرادی، ۱۳۶۸: ۲). این غار که در ۱۵ کیلومتری غرب پلدختر لرستان واقع شده است، در پاییز ۱۳۶۸ به‌طور اتفاقی توسط یک شکارچی محلی کشف شد و به‌دنبال آن مجموعه‌ای ارزشمند از اشیای تاریخی - فرهنگی به‌دست آمد که بخشی از آن را سازمان میراث فرهنگی کشف و ضبط کرد (غضنفری، ۱۳۷۶: ۳) و بخش دیگری از این مجموعه به‌صورت غیرقانونی به خارج از کشور منتقل شد و تعدادی از آن‌ها در قالب یک نمایشگاه ویژه در نیویورک، لس‌آنجلس، وین و لندن در معرض دید عموم قرار گرفتند (Czichon 2000: 250). آثار این گنجینه‌ی بزرگ به‌صورت پراکنده در موزه‌های شهرهای بزرگ آمریکا، انگلستان، سوئیس و ژاپن به نمایش درآمده‌اند (Kays 1994; Vallat 1996; Donbaz 1996: 37; Bleiebtreu 1999; Albena 2001: 145).

پس از کشف این غار، در ۵ دی ۱۳۶۸، سید محمود موسوی مدیر وقت پژوهش‌های باستان‌شناسی میراث فرهنگی کشور به محل غار اعزام شد و گزارشی در ۱۵ اسفند ۶۸ به سازمان متبوع ارائه کرد (موسوی، ۱۳۶۸) در سال ۱۳۷۱ و ۱۳۷۲ نیز یک هیئت کاوش به سرپرستی نصرت‌الله معتمدی به منطقه اعزام شد (معتمدی، ۱۳۷۲). بر اساس مطالعات صورت‌گرفته در خصوص این غار، مشهود است که این مکان به‌عنوان یک اقامتگاه دائمی استفاده نمی‌شده است. بررسی‌های باستان‌شناسی سه گونه استفاده از این غار را پیشنهاد نموده‌اند که عبارت‌اند از دوره‌ی استقرار کوتاه، انبار یا محلی برای پنهان‌ساختن اشیای و محلی برای تدفین (پرویز و همکاران، ۱۳۸۵). در طی سال‌های ۱۳۶۸-۱۳۷۲ تعداد زیادی شیء نقره‌ای و چند ماسک طلائی در قالب پرونده‌های مختلف توسط سازمان میراث فرهنگی کشور کشف و ضبط شد که متهمین آن‌ها این اشیای نفیس را به غار کلماکره نسبت می‌دادند. اشیای نقره‌ای منسوب به غار کلماکره لرستان با لایه‌ای از خوردگی‌های سطحی پوشیده شده و چنین به‌نظر می‌رسد که شرایط محیطی این غار و ویژگی‌های ساختاری این اشیای موجب به‌وجود آمدن این نوع از خوردگی‌ها روی آن‌ها شده است بنابراین پرسشی که در این حوزه مطرح می‌شود این است که آیا خوردگی‌های موجود بر روی اشیای این مجموعه از نظر شکل ظاهری و ساختار قابل دسته‌بندی می‌باشند؟ در صورت وجود چنین دسته‌بندی‌ای در این خوردگی‌ها، می‌توان در یک مطالعه‌ی اولیه بر اساس شکل ظاهری و آنالیز محصولات خوردگی، مدل رفتار خوردگی در اشیای این مجموعه را مورد تجزیه و تحلیل قرار داد و در نهایت در راستای پروژه‌ی تعیین اصالت از آن‌ها بهره برد. این مطالعه با تمرکز بر اشیای منسوب به غار کلماکره، موجود در گنجینه‌ی قلعه فلک‌الافلاک شامل ۹۱ شیء نقره‌ای و یک ماسک طلائی که در دسته‌هایی چون ریتون، گلدان، کاسه، پیکره، زیورآلات و اشیای متفرقه قابل طبقه‌بندی می‌باشند، صورت گرفته است.

۲. معرفی و دسته‌بندی خوردگی‌های مجموعه آثار کلماکره

اشیای نقره‌ای مجموعه‌ی کلماکره لرستان با لایه‌ای از خوردگی‌های سطحی پوشیده شده‌اند که نتیجه‌ی واکنش بین شیء و محیط پیرامونشان در طی زمان طولانی است. به‌طور کلی خوردگی‌ها را می‌توان به روش‌های

مختلف طبقه‌بندی نمود، اما معمولاً طبقه‌بندی مورد استفاده از روی ظاهر و شکل خوردگی‌هاست. در مشاهدات اولیه‌ی اشیای این مجموعه بر اساس شکل ظاهری سه نوع خوردگی قابل تشخیص است:

۱.۲ خوردگی نوع اول: تارنیش یا تیرگی یکنواخت سطح شی

همه‌ی اشیای مجموعه‌ی کلماکره از آن جهت که از نظر فناوری ساخت و ارزش هنری در هنر ایران باستان جایگاه ویژه‌ای دارند، مهم و منحصربه‌فرد هستند. اما در میان این مجموعه تعدادی از اشیا نسبت به بقیه ویژگی‌های منحصربه‌فرد و قابل توجه‌تری دارند که اشیای این گروه جز آن دسته می‌باشند. به‌طور کلی در سطح اشیای این گروه تارنیش به‌وضوح قابل مشاهده است. این گروه خود از نظر ظاهر خوردگی‌ها به دو دسته قابل تقسیم است:

۱.۱.۲ دسته‌ی اول اشیایی که تیرگی سطحی عمومی در آن‌ها قابل مشاهده است. به‌نظر می‌رسد میزان بالای خلوص نقره در این گروه باعث به‌وجود آمدن تنها این نوع خوردگی در این اشیا شده است (جدول ۴).
 ۲.۱.۲ در دسته دوم تیرگی سطحی کمتر از دسته‌ی اول بوده و در کل شی علاوه بر تارنیش خفیف سطحی، تنها در یک یا دو نقطه خوردگی موضعی سبزرنگ دیده می‌شود که در مرحله‌ی پاک‌سازی در زیر این منطقه‌ی سبزرنگ، یک لایه‌ی محکم قرمز لاک‌ی قابل مشاهده است (جدول ۴).

جدول ۴: معرفی و دسته‌بندی خوردگی‌های مجموعه آثار کلماکره: خوردگی نوع اول

دسته‌ی دوم از خوردگی نوع اول	دسته‌ی اول از خوردگی نوع اول
 <p data-bbox="327 1512 737 1545">شی شماره ۶۳، گنجینه‌ی قلعه‌ی فلک‌الافلاک</p>	 <p data-bbox="896 1512 1307 1545">شی شماره ۷۳، گنجینه‌ی قلعه‌ی فلک‌الافلاک</p>

۲.۲ خوردگی نوع دوم: نقاط ریز سیاه‌رنگ همراه با خوردگی سبزرنگ به‌صورت موضعی

این گروه شامل اشیایی هستند که بخشی از آن‌ها با محصولات خوردگی سبزرنگ (از سبز روشن درخشان تا سبز تیره) پوشیده شده‌اند و بخش دیگر نقاط ریز سیاه‌رنگ و یا تیرگی یکنواخت سطحی دارند. اشیای این گروه خود به دو دسته قابل تقسیم هستند:

۱.۱.۲ دسته‌ی اول اشیایی هستند که از دو قسمت جداگانه تشکیل شده‌اند. در یک قسمت، هنرمند نقش و نگارهای ویژه‌ای را ایجاد نموده اما قسمت دیگر کاملاً ساده و بدون نقش ساخته شده و تنها جنبه‌ی کاربردی دارد (جدول ۵). به‌نظر می‌رسد هنرمند در ساخت این گروه از اشیا، به‌طور عمد از نقره با درجات

خلوص متفاوت استفاده نموده است. علت این اظهار نظر تفاوت آشکار نوع خوردگی در دو قسمت این گروه از اشیا است که می‌تواند ناشی از تفاوت میزان ناخالصی‌های نقره در دو بخش تشکیل‌دهنده‌ی این اشیا باشد. به احتمال قوی، هنرمند در بخشی از شی که قصد انجام فنون‌های ظریف هنری و خلق اثر نفیس داشته و خلوص نقره به چکش‌خواری و شکل‌پذیری آن کمک می‌کرده است از نقره با خلوص بیشتر و در بخش دیگر شی که تنها مزیت کاربردی بودن آن مدنظر بوده از نقره با خلوص کمتر استفاده کرده است.

۲،۲،۲. دسته‌ی دوم در این گروه اشیایی هستند که تفاوت خوردگی آشکاری در سطح آن‌ها دیده می‌شود. در این اشیا علاوه بر تارنیش عمومی سطح شی، به‌طور موضعی در بعضی بخش‌ها خوردگی به‌صورت نقاط ریز سیاه‌رنگ و لکه‌های بزرگ سبزرنگ مشاهده می‌شود. از بررسی ظاهر و خوردگی این اشیا شاید بتوان گفت این شکل از خوردگی ممکن است به‌واسطه‌ی نوع چیدمان و قرارگیری اشیا در محیط ایجاد شده باشد؛ به‌طوری‌که خوردگی در بخشی از شی که در تماس بیشتری با عوامل آسیب‌رسان محیطی بوده است بیشتر دیده شود (جدول ۵).

جدول ۵: معرفی و دسته‌بندی خوردگی‌های مجموعه آثار کلماکره: خوردگی نوع دوم

دسته‌ی دوم از خوردگی نوع دوم	دسته‌ی اول از خوردگی نوع دوم
 <p data-bbox="328 1431 719 1462">شیء شماره ۴۵، گنجینه‌ی قلعه فلک‌الافلاک</p>	 <p data-bbox="906 1431 1281 1462">شیء شماره ۹، گنجینه‌ی قلعه فلک‌الافلاک</p>

۳،۲. خوردگی نوع سوم: خوردگی سطحی عمدتاً به رنگ سبز در کل سطح شی

این گروه شامل اشیایی است که تمامی سطح آن‌ها پوشیده از محصولات خوردگی با تنوع رنگی سبز روشن تا سبز تیره است؛ به‌طوری‌که در زیر این لایه‌های سطحی سبزرنگ، خوردگی‌های پراکنده سطحی قرمز و نقطه‌های سیاه با چشم غیرمسلح قابل مشاهده است. اشیای این گروه از نظر زیبایی‌شناسی و ارزش‌های هنری نسبت به سایر اشیای این مجموعه در سطح نازل‌تری قرار دارند. گویا میزان خلوص نقره برخلاف بعضی از نمونه‌های منحصربه‌فرد این مجموعه مدنظر هنرمند نبوده است و شاید حجم بالای خوردگی، ارتباط مستقیمی با ناخالصی‌های موجود در آلیاژ و رطوبت بالای محیط و عناصر موجود در اتمسفر محل قرارگیری این اشیا دارد (جدول ۶).

جدول ۶: معرفی و دسته‌بندی خوردگی‌های مجموعه آثار کلماکره: خوردگی نوع سوم

دسته اول از خوردگی نوع سوم	دسته دوم از خوردگی نوع سوم
 <p>شیء شماره ۶۷، گنجینه‌ی قلعه فلک‌الافلاک</p>	 <p>شیء شماره ۴۱، گنجینه‌ی قلعه فلک‌الافلاک</p>

۳. مواد و روش تحقیق

ابتدا ۹۱ اثر مذکور مورد بررسی اولیه قرار گرفتند؛ سپس از میان آن‌ها از خوردگی‌های پنج شیء که در جدول ۷ معرفی شده‌اند، نمونه‌برداری صورت گرفت. این خوردگی‌ها از لحاظ تنوع عبارت بودند از: ۱- محصولات سبزرنگ روشن، ۲- محصولات خوردگی سبز تیره همراه با کریستال، ۳- محصولات خوردگی به نسبت سخت و سبز همراه با دانه‌های قهوه‌ای رنگ، ۴- محصولات خوردگی سبز روشن همراه با دانه‌های ریزه رنگ قهوه‌ای روشن و ۵- محصولات خوردگی سبز آبی و خاکستری. نمونه‌ها برای شناسایی فازهای کریستالین موجود در محصولات خوردگی مورد تحلیل کیفی پراش پرتو ایکس (XRD)^۲ قرار گرفتند. آنالیزها با استفاده از دستگاه XRD مدل D8 ADVANCE و در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان انجام شد. با توجه به این نکته که اکثر اشیای مجموعه‌ی کلماکره از سلامت فیزیکی مناسبی برخوردار هستند، تهیه‌ی نمونه برای انجام SEM بسیار مشکل است. از این رو، یکی از اشیای این مجموعه که از نظر اندازه و حجم امکان قرارگرفتن در محفظه‌ی دستگاه SEM مؤسسه‌ی رازی را داشت به منظور انجام این بخش از آزمایش‌ها به منظور شناسایی کمی عناصر موجود در محصولات خوردگی به صورت غیرتخریبی انتخاب شد (تصویر ۱).

جدول ۷: معرفی نمونه‌ها

KF-۴۵	KF-۴۰	KF-۵۵	KF-۷۲	KF-۵۹
محصولات سبز آبی و خاکستری	محصولات سبز روشن همراه با دانه‌های ریزه به رنگ قهوه‌ای روشن	محصولات نسبتاً سخت و سبز همراه دانه‌های قهوه‌ای رنگ	محصولات سبز تیره همراه با کریستال	محصولات خوردگی سبزرنگ
				

بررسی سطح نمونه‌ها و شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده‌ی لایه‌ها با استفاده از دستگاه SEM-EDS با روش آنالیز نقطه‌ای با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل VEGA II TESCAN ساخت جمهوری چک مجهز به طیف‌سنج پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDS) مدل Rontec Quantax/QX2 ساخت کشور آلمان در مرکز پژوهش متالورژی رازی انجام شد.



تصویر ۱: شیء شماره ۶۶ که در مؤسسه‌ی رازی SEM شده است.

۴. نتایج

برای شناسایی محصولات خوردگی اشیای کلماکره، خوردگی موجود بر روی پنج نمونه از اشیای این مجموعه نمونه‌برداری و به روش XRD تحت آنالیز قرار گرفتند. نتایج حاکی از آن است که محصولات خوردگی این اشیا عبارت‌اند از Posnjakite, Tenorite, Brochantite و Copper (II) carbonate که در جدول ۸ ارائه شده است.

جدول ۸: نتیجه آنالیز XRD محصولات خوردگی چند نمونه از اشیای کلماکره

کد نمونه	KF-۴۵	KF-۴۰	KF-۵۵	KF-۷۲	KF-۵۹	نوع خوردگی
			•		•	Posnjakite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		•				Tenorite CuO
		•				Brochantite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
	•			•		Copper(II) carbonate CuCO ₃

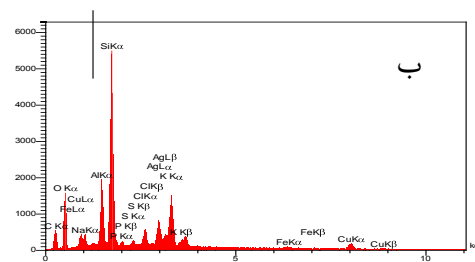
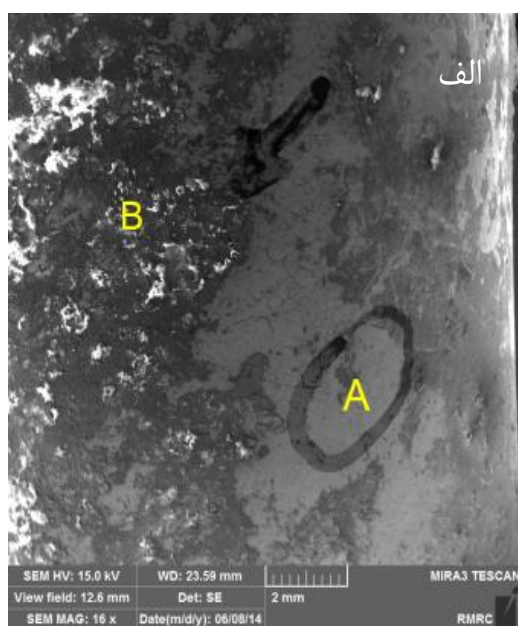
نتایج آنالیز SEM-EDS بر روی بخش‌های مختلف نمونه که در جدول ۹ آمده است، بیانگر تفاوت ترکیبات شیمیایی آن‌هاست. در این نمونه (تصویر ۱) دو محدوده مشخص شد؛ محدوده‌ی نخست که در آن سطح فلز با چشم غیرمسلح قابل مشاهده است به نام محدوده‌ی A و محدوده‌ی دوم که سطحی دارای محصولات خوردگی است به نام محدوده B نام‌گذاری شد (تصویر ۲). در محدوده‌ی B از نظر ظاهری خوردگی‌های متنوعی وجود دارد که این مناطق با نام‌های منطقه B1 و B2 و B3 مشخص شده است (تصویر ۴). در بزرگنمایی 600X منطقه B دو نوع ریخت‌شناسی متفاوت مشاهده شد که با نام B4 و B5 مشخص و مورد آنالیز قرار گرفت (تصویر ۵).

جدول ۹- نتایج آنالیز SEM-EDS لایه‌های مختلف خوردگی نمونه (% wt)

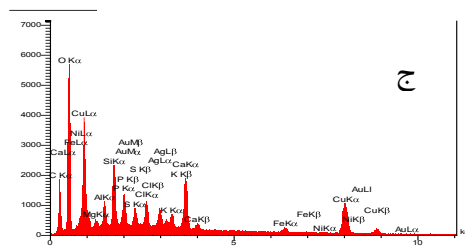
	Ag	Cu	C	O	Cl	S	Ca	Si	Al	Mg	Fe	P
111-zone B	۳.۴۴	۲۱.۲۲	۲۳.۵۷	۳۶.۷۶	۱.۵۸	۱.۰۸	۴.۳۶	۲.۶۷	۱.۰۱	۰.۲۹	۱.۰۵	۱.۶۸
111-zone B1	۷.۴۱	۹.۳۷	۲۷.۴۹	۲۴.۵۶	۳.۰۳	۱.۳۶	۱۱.۴۴	۴.۸۶	۱.۴۷	۰.۲۳	۲.۸۰	۲.۴۹
111-zone B2	-	۴۷.۶۷	-	۵۲.۳۳	-	-	-	-	-	-	-	-
111-zone B3	۸۴.۱۲	۹.۴۱	-	۶.۴۶	-	-	-	-	-	-	-	-
111-zone B4	۳.۷۸	۴۲.۱۷	۱۴.۱۸	۳۶.۳۵	۰.۷۹	-	۱.۲۸	۰.۳۷	-	-	-	۰.۵۹
111-zone B5	۸.۶۶	۹.۱۹	۳۰.۰۶	۳۳.۱۸	۲.۵۹	۱.۳۲	۹.۸۲	۳.۰۹	۱.۵۸	۰.۴۷	۱.۱۷	۵.۰۰

بر اساس نتایج ارائه شده، در مناطق B1 و B5، عناصر اصلی کربن و اکسیژن و مقادیر اندکی مس (نسبت به منطقه B) موجود می باشد. در منطقه B2 تنها عناصر گزارش شده مس و اکسیژن است که به احتمال قوی، حضور تنوریت (CuO) و یا کوپریت در این ناحیه مورد تأیید است. در منطقه B3 عنصر اصلی گزارش شده نقره است همراه با حدود ۱۶ درصد مس و اکسیژن و بنابراین با توجه به نزدیکی درصد عناصر به ترکیب ژئوشیمیایی آلیاژهای نقره تاریخی می توان چنین اظهارنظر کرد که خوردگی قابل توجهی در این نقطه رخ نداده است. به نظر می رسد میزان مس بالا در بعضی از نواحی مانند B4 و B2 نتیجه‌ی جدایش انتخابی و تمرکز مس در این نواحی از آلیاژ باشد. میزان سیلیسیوم بر اساس نتایج ثبت شده در جدول ۹ در مناطق مطالعه شده به نسبت بالاست؛ اما با توجه به وجود ترک‌های زیاد و ژرف در ساختار نمونه‌ها، احتمال نفوذ فازهای حاوی Si از محیط قرارگیری اشیاء به لایه‌های درونی آن‌ها محتمل به نظر می رسد. از سوی دیگر وجود گوگرد در ترکیب شاید بتواند نشانه شروع ظهور سولفات‌های مس باشد. سایر عناصر کم‌مقدار یا نایاب گزارش شده مربوط به آلیاژ فلز نقره و یا محیط قرارگیری این شیء است؛ به عنوان مثال، با توجه به آهکی بودن (کربنات کلسیم) سازند غار کلمارکه بالا بودن میزان کلسیم در این نتایج می تواند مرتبط با فضای آهکی غار و استلاگتیت و استلاگمیت‌های آن باشد.

تصویر ۲: الف) تصویر SEM از سطح شیء شماره ۶۶ و (ب) و (ج) طیف EDS آن را نشان می دهد. منطقه اول، محدوده A (سطح فلز) و منطقه دوم محدوده B (سطح دارای محصولات خوردگی) مشخص شده است.



طیف EDS محدوده A



طیف EDS محدوده B

خوردگی اتمسفری نقره شامل یک پروسه الکترو شیمیایی در سطح فلزی اشیای نقره‌ای است که به شکل یک فیلم خوردگی بسیار یکنواخت که تارنیش نامیده می‌شود، قابل رویت است. این نوع از خوردگی به صورت شیمیایی در سطح فلز به یون‌های فلزی حمله می‌کند و در نتیجه شاهد کاهش فلز به محصولات خوردگی هستیم. این پروسه که در سطح فلزی اشیاء انجام می‌شود به پیل‌های خوردگی معروف است. غار کلماکره در تمامی فصول سال محیطی با رطوبت نسبی بالا است. وجود تالاب‌های متعدد و فضای بسته به افزایش رطوبت نسبی این محیط کمک کرده است. رطوبت نسبی از طریق تشکیل لایه جاذب آب در سطح فلز بر خوردگی اتمسفری تأثیر می‌گذارد؛ هرچند خوردگی نقره در شرایط خشک هم امکان‌پذیر است (Schweitzer 2006).

ترکیبات گازی محلول (مسئول واقعی خوردگی نقره به‌عنوان یک عامل اکسیدکننده) روی خوردگی فلز مانند یک الکترولیت برای واکنش‌های الکتروشیمیایی عمل می‌کنند. به این ترتیب، آب نقش یک واسطه را در واکنش‌های خوردگی رخ داده بازی می‌کند. تراکم رطوبت در سطح ۵۰٪ به شکل یک الکترولیت است که می‌تواند به سرعت حل‌آلاینده‌های گازی و سرعت‌بخشیدن به تحرک یونی کمک کند. این عامل برای هدایت واکنش‌های ایجاد تارنیش مهم است.

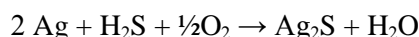
هنگام ارزیابی خطرات اتمسفر مهم است به یاد داشته باشیم که اکثر اشیای نقره‌ای در واقع آلیاژهای نقره هستند و شامل عناصری چون طلا، مس، نیکل، سرب و روی می‌باشند. اگرچه شاید بتوان گفت برخی از آلاینده‌ها مانند SO_2 برای نقره خطرناک نیستند (Brimblecombe 1990; Franey 1985) ولی آن‌ها می‌توانند برای آلیاژهای آن به‌ویژه آن‌هایی که دارای درصدی از مس هستند، مانند اشیای کلماکره، خطرناک باشند. در این مورد بخش کمتر نجیب (ناخالصی‌ها) آلیاژ ترجیحاً واکنش نشان می‌دهد و مقادیر قابل توجهی Cu_2S تولید می‌کند (Inaba 1996:10).

رطوبت نسبی بحرانی زمانی است که لایه‌های (فیلم) آب تقریباً از سه لایه بیشتر باشند و این زمانی است که رطوبت نسبی بیش از ۵۰ درصد باشد (Costa 2001: 22).

آن‌چنان‌که گزارش‌های باستان‌شناسی معتمدی از کاوش در غار کلماکره نشان می‌دهد میزان رطوبت در قسمت‌های اولیه‌ی آن کمتر و در آخرین قسمت‌های غار بسیار بالاست، به شکلی که در روزهای بسیار گرم تابستان هوای درون غار غیرقابل تحمل است. به‌عنوان نمونه ساعت دوازده و سی دقیقه روز ۱۳۷۱/۴/۲۰ گرمای هوا در محل استقرار هیئت باستان‌شناسی ۳۹ درجه سانتی‌گراد گزارش شده بود. درجه حرارت نیز در آخرین محوطه‌ی غار، ۳۳ درجه و رطوبت هوا ۷۵ درصد بوده است (معتمدی، ۱۳۷۲). مسلماً این میزان در ماه‌های سرد سال بیشتر خواهد بود. این بدان معنی است که رطوبت در قسمت‌هایی از این غار در حد رطوبت نسبی بحرانی است.

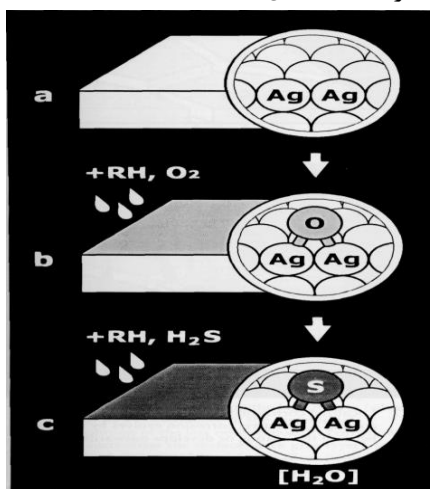
در شرایط عادی (دما و رطوبت معمولی)، خوردگی نقره تنها به‌صورت یک لایه اکسید نقره (Ag_2O) است (Stambolov 1985). ولی در حضور آلاینده‌های جوی تبدیل تارنیش نقره به پاتین رنگی، از قوس و قزحی تا کاملاً سیاه شروع می‌شود. خطرناک‌ترین عامل تارنیش نقره و مس سولفید هیدروژن (H_2S) است. این ترکیب می‌تواند در غلظت‌های خیلی کم مثلاً یک در تریلیون (ppt)، باعث تارنیش در نقره بشود. به‌طور طبیعی در فضای جو بیرون میزان H_2S می‌تواند به ۵۰-۱۰۰ ppt برسد و این برای تارنیش نقره کاملاً کافی است (Stambolov 1985; Selwyn 2004). مکانیزمی که باعث تشکیل تارنیش می‌شود به‌صورت شماتیک در شکل

۱ توضیح داده شده است. اگرچه نقره یک فلز نجیب است اما، سطوح نقره‌ای بسیار واکنش‌پذیر هستند. اتم نامتعادل در سطح به راحتی اکسیژن را از هوا ضبط می‌کند و تشکیل یک فیلم نازک و نامنظم اکسید را می‌دهد (شکل ۱).



شکل‌گیری محصولات خوردگی در زمان تارنیش شدن در آلیاژهای نقره - مس به‌طور معمول ترکیبی از سولفیدهای مس و نقره است. مس نسبت به نقره برای خوردگی مستعدتر است، بنابراین در آلیاژهای بر پایه‌ی نقره - مس با میزان مس بالا تارنیش تندتر از نقره خالص اتفاق می‌افتد، و درصد خوردگی با افزایش میزان مس افزایش می‌یابد (Selwyn 2004). به‌طور کلی روند رشد این فیلم در شروع سریع، ولی با گذشت زمان و تشکیل محصولات سطحی به‌نسبت با ثبات، سرعت تشکیل شدن آن کاهش می‌یابد. حضور اکسیژن در فضای غار کلماکره و رطوبت به‌عنوان یک الکترولیت و H_2S موجود در اتمسفر شرایط لازم برای تشکیل فیلم نازک تارنیش بر روی این اشیا را به‌وجود آورده است.

از سوی دیگر در این اشیا علاوه بر تارنیش، خوردگی انتخابی نیز اتفاق افتاده است این نوع از خوردگی در آلیاژهای ناهمگن رخ می‌دهد. از آنجایی‌که اکثر اشیای نقره‌ای از آلیاژهای نقره - مس ساخته می‌شوند این پدیده اغلب در این اشیا حتی به‌صورت یک خوردگی خفیف در منابع گزارش شده است. خوردگی انتخابی به‌عنوان یک لایه سطحی سبزرنگ مشاهده می‌شود که احتمالاً از کربنات مس (Zhu 1993; Dewanckel 1984) و یا به‌عنوان یک رسوب قرمز تیره (اکسید مس) است (Raub 1997:26).

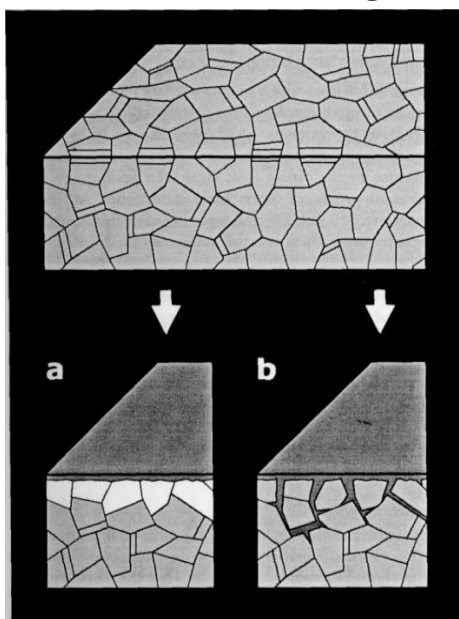


شکل ۱: مراحل پی‌درپی تشکیل یک لایه‌ی کدر:

سطح نقره تمیز (a) با اکسیژن موجود در هوا به شکل اکسید واکنش نشان می‌دهد (b)، که توسط تفکیک مولکول گوگرد در حضور رطوبت به یک گروه با ثبات تر، Ag_2S تبدیل شده است (Costa 2001) (c).

این بدان معناست که فاز کمترنجیب این آلیاژ (فاز غنی از مس) ترجیحاً با آلاینده‌های محیطی واکنش می‌دهد و در سطح فلز، محصولات خوردگی تشکیل می‌شود (Condamin 1965: 111; Raub 1997: 27). بر اساس نتایج XRD، محصولات خوردگی این اشیا عبارت‌اند از پوسن ژاکیت با فرمول شیمیایی $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، تنوریت با فرمول شیمیایی CuO ، بروکانتیت با فرمول شیمیایی $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

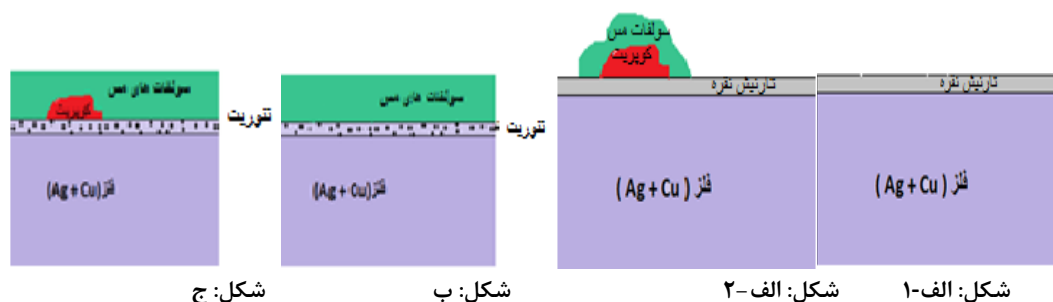
و کربنات مس (II) با فرمول شیمیایی CuCO_3 که البته در حین مراحل پاک‌سازی خوردگی قرمز لاکه کوپریت (Cu_2O) در لایه‌های سبزرنگ به‌طور موضعی مشاهده شد (Emami & Bigham 2013: 132).



شکل ۲: ساختار شماتیک از آلیاژ نقره مس: دانه‌های خاکستری نشان‌دهنده یک پراکندگی فاز جزئی (فاز آلفا - غنی از مس) داخل ماتریس بتا (غنی از نقره) می‌باشند. در نتیجه خوردگی انتخابی فاز کمترنجیب، محصولات خوردگی آن سطح را می‌پوشاند (لایه خاکستری تیره)، a: سطح زیرین غنی از نقره را به‌جای می‌گذارد (دانه سفید) / b: اگر فاز غنی از مس در مرز دانه‌ها انباشته شده باشد فرایند خوردگی موضعی در آنجا اتفاق می‌افتد که به شکندگی بین‌دانه‌ای منجر خواهد شد (Costa 2001).

ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی آلیاژ بستگی مستقیم به نوع فازهای موجود در آن، اندازه آن‌ها و شیوه‌ی توزیع آن‌ها دارد. هنگامی که یک آلیاژ در معرض یک محیط پرخطر قرار می‌گیرد تفاوت پتانسیل الکتروشیمیایی میان فازهای موجود و تشکیل حوزه‌های آندی و کاتدی مشخص‌کننده‌ی روند خوردگی است. در آلیاژهای نقره فاز کمترنجیب‌تر (غنی از مس) به‌عنوان آند رفتار کرده و ترجیحاً وارد واکنش خواهد شد. سطح زیرین ناهموار و از فازهای نجیب‌تر غنی خواهد شد (شکل ۲). با گذشت زمان این پدیده ابتدا فقط در سطح آلیاژ منتشر می‌شود ولی نتیجه‌ی نهایی انتشار آن از سطح به بدنه و در نهایت خوردگی در امتداد مرز دانه‌های آن آلیاژ می‌باشد (بخش b شکل ۲).

نتایج آنالیز SEM-EDS بر روی لایه‌های مختلف نمونه نشان می‌دهد که لایه‌ی B, B2, B4 غنی از مس بوده و نسبت Cu/Ag در آن در مقایسه با دیگر لایه‌ها بالاتر است. البته تنها در لایه‌ی B3 این نسبت به نسبت آلیاژ اصلی نزدیک است. با توجه به این مهم که نمونه‌های موردپژوهش از آلیاژ نقره - مس ساخته شده‌اند (نظارتی‌زاده، ۱۳۸۲)، مس در این آلیاژ قبل از نقره خورده شده و انواع محصولات خوردگی را روی سطح و میان دانه‌های نقره ایجاد کرده است. محصولات خوردگی مس به‌طور پیوسته حل می‌شوند و نقره‌ی باقیمانده احتمالاً سیاه می‌شود (Cronyn 1990: 230).



شکل ۳: طرح شماتیک لایه‌های خوردگی مشاهده شده بر روی اشیای نقره‌ای مجموعه‌ی کلماکره قلعه فلک‌الافلاک: الف-۱: خوردگی نوع اول -دسته اول، سطح فلزی و تنها یک لایه‌ی تارنیش نقره، الف-۲: خوردگی نوع اول دسته دوم، سطح فلزی و تارنیش نقره بسیار کم و روی آن هسته خوردگی متمرکز کوپریت و سولفات‌های مس بدون پراکندگی در سطح. ب: خوردگی نوع دوم، سطح فلزی و دانه‌های سیاه‌رنگ پراکنده تنوریت در زیر و یک لایه خوردگی سولفات‌های مس ج: خوردگی نوع سوم، سطح فلز و نقطه‌های پراکنده تنوریت، در نقاطی از شیء هسته لاک‌ی رنگ کوپریت در زیر لایه سولفات‌های مس تشکیل شده است. در این دسته این هسته‌های قرمز در زیر خوردگی‌های سبز پراکنده شده‌اند.

در اشیای مجموعه غار کلماکره با توجه به مشاهده ظاهری خوردگی و تطبیق با نتایج آنالیز فوق و از نظر لایه‌نگاری خوردگی‌های مشاهده شده، می‌توان خوردگی این اشیاء را به سه نوع دسته‌بندی نمود (شکل ۳): در نوع اول بر روی پایه‌ی فلزی نقره - مس فقط یک لایه‌ی تارنیش بسیار نازک ایجاد شده است که در بعضی نمونه‌ها به رنگ قوس‌وقرحی دیده می‌شود (جدول ۴ و شکل ۳ الف-۱) اما در بعضی از اشیای این گروه با تارنیش بسیار کم در سطح شیء و یک خوردگی منطقه‌ای متمرکز دیده می‌شود که در لایه‌ی زیرین آن خوردگی قرمز لاک‌ی و در لایه‌ی بیرونی خوردگی سبز کریستالی قابل تشخیص است (جدول ۴ و شکل ۳ الف-۲).

در نوع دوم همان پایه نقره - مس با نقطه‌های پراکنده سیاه بر روی آن و در لایه‌ی آخر یک قشر خوردگی یکدست سبز کریستالی مشاهده می‌شود (جدول ۵ و شکل ۳ ب). در نوع سوم بعد از پایه‌ی اصلی آلیاژ نقره - مس خوردگی پراکنده نقطه‌ای سیاه‌رنگ که در نقاطی از آن یک خوردگی متمرکز قرمز لاک‌ی دیده می‌شود و در لایه‌ی آخر یک لایه خوردگی سبز کریستالی به‌طور کامل سطح را پوشانده است (جدول ۶ و شکل ۳ ج). از آنجایی که همه‌ی این خوردگی‌ها از دسته سولفات‌های مس هستند و هیچ اثری از خوردگی نقره مشاهده نمی‌شود می‌توان چنین نتیجه گرفت که نقره در این اشیاء تحت حفاظت کاتدی واقع شده است.

پی‌نوشت

۱. Tarnish یا کدر شدن یک لایه‌ی نازک از خوردگی است که بر روی مس، برنج، نقره، آلومینیوم، منیزیم و دیگر فلزات مشابه شکل می‌گیرد، زیرا لایه‌های خارجی آن تحت تأثیر واکنش شیمیایی قرار می‌گیرند. کدرشدگی، همیشه تنها از اثرات اکسیژن در هوا منجر نمی‌شود؛ برای مثال، نقره به هیدروژن سولفید نیاز دارد، اگرچه ممکن است با اکسیژن نیز در طول زمان کدر شود. تارنیش اغلب به‌عنوان یک فیلم خفیف، خاکستری یا سیاه و یا یک پوشش در سطح فلز ظاهر می‌شود.

2. X-ray Powder Diffraction

منابع

- پرویز، احمد؛ منصوره نظارتی‌زاده؛ مسعود دارابی (۱۳۸۵)، «معرفی ظروف نقره‌ای طلاکوب مجموعه کلماکره لرستان»، گزارش‌های باستان‌شناسی (۸)، مجموعه مقالات همایش بین‌المللی باستان‌شناسی ایران حوزه غرب، کرمانشاه، صص ۱۱۱-۱۳۲.
- غضنفری، حسین (۱۳۷۱)، «غار کلماکره»، اثر، دوره ۱۳، شماره ۲۱، صص ۲-۲۹.

مرادی، جلال (۱۳۶۸)، «گزارش مقدماتی زمین‌شناسی غار کلماکره»، مرکز اسناد میراث فرهنگی لرستان، منتشر نشده.
معتمدی، نصرت‌اله (۱۳۷۲)، «گزارش حفاری باستان‌شناسی غار کلماکره»، مرکز اسناد میراث فرهنگی لرستان، منتشر نشده.
موسوی، سید محمود (۱۳۶۸)، «گزارش شناسائی و بررسی غار کلماکره پلدختر خرم‌آباد»، مرکز اسناد میراث فرهنگی لرستان، منتشر نشده.

نظارتی‌زاده، منصوره (۱۳۸۲)، «بررسی فنی و آسیب‌شناسی اشیای نقره‌ای منسوب به غار کلماکره لرستان»، پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد، استاد راهنما: دکتر رسول وطن‌دوست، دانشگاه هنر اصفهان.

Albenda, P., 2001. Reviews of books, *Journal of the American Oriental Society*, 121 (1):145-146

Bleibtreul, E., 1999. *Ein vergoldeter silberbecher der zeit Assurbanipals im Miho Museum. Historische Darstellungen des 7. Jahrhunderts v. chr.*, Institut für Orientalistik der, Wien.

Brimblecombe, P., 1990. The composition of museum atmosphere, *Atmospheric Environment* 24B: 1-8.

Carley, E.A., 1964. *Analysis of ancient metals: silver and silver alloys*, Pergamon Press, Oxford.

Costa, V., 2001. The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation, *Review in Conservation*, 2: 18-34.

Condamin, J., Picon, M., 1965. Notes on diffusion in ancient alloys, *Archeometry*, 8: 110-14.

Cronyn, J. M., Robinson, W.S. 1990, *The Elements of Archaeological*, Routledge, London.

Czichon, R.M., 2001. Review of E. Bleibtreu 1999, *Bibliotheca Orientalis* 58: 250-251.

Donbaz, V., 1996. A median (?) votive inscription on silver vessel, *Nouvelles Assyriologiques Breves et Utilitaires* (N.A.B.U) 2: 37-39.

Emami, M., Bigham, M., 2013. Mechanism of corrosion due to unalloyed copper inclusion in ancient bronzes, *Surface Engineering* 29 (2): 128-133.

Franey, J.P., Kammlott, G.W., Graedel, T.E., 1985. The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases, *Corrosion Science* 25: 133-43.

Inaba, M., 1996. Tarnishing of silver: a short review, *V&A Conservation Journal*, January, pp. 9-10.

Jing Li, F., Zi, C., 1998. Tarnishing protection for silver electrodeposits, *Plating and Surface Finishing* 85: 24-7.

Keyes, D., 1996. To ancient Treasure Chest. *The Independent*, 1Feb.

Raub, C.J., Blumer, R.D., 1997. Thermal oxidation of antique gold-copper and silver-copper alloys during manufacturing and its importance to restoration and conservation, in: MacLeod, Ian D., (ed.), *Metal 95, Proceedings of the international conference on metals conservation, Semur-en-Auxois*, September 1995, pp. 25-28.

Sandor, Zs., Tölgyesi, S., Gresits, I., Kasztovszky, Zs., 2002. Determination of the alloying elements in ancient silver coins by X-ray fluorescence, *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry*, 254 (2): 283-288.

Schweitzer, Philip A., 2006. *Fundamentals of metallic corrosion – atmospheric and media corrosion of metals, corrosion engineering, (handbook, second ed.)*, CRC Press Taylor & Francis Group, USA

Schweizer, F., and Meyers, P., 1978. Structural changes in ancient silver alloys: the discontinuous precipitation of copper, International Council of Museums (ICQM) Committee for Conservation, 5th Triennial Meeting, Zagreb, 23/5, pp. 1-16.

Scott, D., 1991. *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*, The Getty Conservation Institute, Marina del Rey, pp. 11-21.

Selwyn, L., 2004. *Metals and Corrosion: A handbook for the Conservation Professional*, Canadian Conservation Institute, Canada.

Stambolov, T., 1985. The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art, *Central Research Laboratory for Objects of Art and Science*, Amsterdam, pp. 153-67.

Vallat, F., 1996,. Le reyaumeélamite de SAMATI, *Nouvelles Assyriologique Brèves et Utilitaires (N.A.B.U.)* 1, Nr 31, S. 21 f.

Zabarnick, S., Zelesnik, P., Whitacre, S., 1996. Silver corrosion and sulfur detection using a quartz crystal microbalance with silver electrode surfaces, *Industrial Engineering Chemical Research* 35: 2576-80.