

## بررسی روند کربناتیزاسیون مجدد و شکل‌گیری کلسیت ثانویه در سفال‌های باستانی براساس مطالعات پتروگرافیک

سید محمدامین امامی\* سمیه نوغانی\*\*

### چکیده

فرایند کربناتیزاسیون مجدد کانی‌های کربناته در ماتریکس سفال‌های تاریخی باتوجه‌به بررسی شرایط محیط قرارگیری اثر و همچنین آسیب‌شناسی نمونه و پیش‌گیری از آسیب‌های بعدی، دارای اهمیت است. در صورتی‌که، فرایند تجزیه فازهای کربناته (مانند کلسیت  $\text{CaCO}_3$  و یا دولومیت  $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ ) طی مراحل پخت سفال، کامل‌نشده و یا کلسیم اکسید (CaO) شکل‌گرفته به سبب توقف فرایند پخت، به فازهای پایدار دمای بالا تبدیل‌نشود، این ترکیب می‌تواند در مجاورت رطوبت (آب و یا بخار آب)، به فرم کلسیم هیدروکسید (پرتلندیت  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) درآید. تنش حاصل از فشار کریستالیزاسیون و افزایش حجم ناشی از رشد این فاز جدید، می‌تواند سبب ایجاد ریزترک، ترک و جدایش در ساختار سفال گردد. همچنین، پرتلندیت قابلیت جذب کربن دی‌اکسید را دارد و پس از جذب  $(\text{CO}_2)$ ، به تشکیل کریستال‌های کلسیت ثانویه سرعت می‌بخشد. در اثر تجزیه فازهایی چون گلنیت و آنورتیت در محیط مرطوب با (pH) اسیدی نیز، کلسیت ثانویه می‌تواند تشکیل شود. فاز کربناته نسبت‌به محیط اسیدی بسیار حساس بوده و با جذب  $(\text{H}^+)$ ، به بی‌کربنات محلول در آب تبدیل می‌شود. پرتلندیت نیز قابلیت انحلال در آب را دارد. بنابراین، توجه به حضور دانه‌های کربناته در ماتریکس سفال هنگام فرایند مرمت، بسیار قابل توجه است.

هدف از نگاشتن این مقاله، ارزیابی فرایند کربناتیزاسیون در سفال‌های باستانی از طریق مطالعه مقاطع نازک با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان است. از این طریق، تخلخل ناشی از تجزیه فاز کربناته، روند هیدراسیون و کربناتیزاسیون مجدد کربنات، به صورت تشکیل پرتلندیت و کلسیت ثانویه، قابل بررسی است. مطالعات پتروگرافی نشانگر آن است که بررسی فرایند کربناتیزاسیون مجدد در بافت سفال تاریخی، باتوجه به عواملی چون نوع و منشاء فاز کربناته، محیط دفن و تأثیر آن بر میزان تخریب این فازها و تشکیل محصولات ثانویه کلسیم هیدروکسید و کلسیت ثانویه، امکان‌پذیر خواهد بود.

**کلید واژگان:** سفال باستانی، ساختارشناسی، پتروگرافی، فاز کربناته، کربناتیزاسیون مجدد.

## مقدمه

سفال‌ها، بخش قابل توجهی از یافته‌های باستان‌شناسی را تشکیل می‌دهند. این دسته از آثار، با رویکردهای گوناگونی همچون بررسی ویژگی‌های ماکروسکوپی (شکل، رنگ، نقوش تزئینی و ...) و مطالعه ویژگی‌های میکروسکوپی، کانی‌شناسی<sup>۱</sup>، ترکیب شیمیایی و ریزساختاری<sup>۲</sup>، تجزیه و تحلیل می‌شوند. اطلاعات به‌دست‌آمده از بررسی ترکیب مینرالی و شیمیایی سفال‌ها، سبب شناخت منشاء و تکنولوژی تولید آنها خواهد شد. علاوه بر این، حفظ و مرمت سفال، مستلزم به‌دست‌آوردن داده‌های صحیح و دقیق از ساختار اثر است تا براساس آن بتوان راهکارهای مناسبی جهت مرمت و درمان شیء با کمترین دخل و تصرف در آن، ارائه داد. نکته مهم دیگر در این بررسی‌ها، شناخت آسیب‌ها و عوامل بالقوه آسیب‌رسان به این آثار است. سفال باستانی، محصولی ناهمگن (هتروژن)<sup>۳</sup> از ترکیب مواد پلاستیک یا چسبنده (کانی‌های رسی)، مواد نیمه‌پلاستیک (فیلولوسیلیکات‌هایی چون بیوتیت<sup>۴</sup> و مسکوویت<sup>۵</sup>) و مواد غیرچسبنده (به‌عنوان مواد افزودنی و تمپر نظیر کوارتز، فلدسپارها، و کرنات‌ها) است. حرارت، سبب پیوستگی و اتصال اجزای تشکیل‌دهنده ساختار سفال می‌شود و محصول آن، جسمی سخت متناسب با نیاز مصرف‌کننده است. مهم‌ترین تغییرات در بافت سفال، طی دو مرحله رخ می‌دهد: ۱- زمان پخت و ۲- مرحله از کارافتادگی و دفن در خاک.

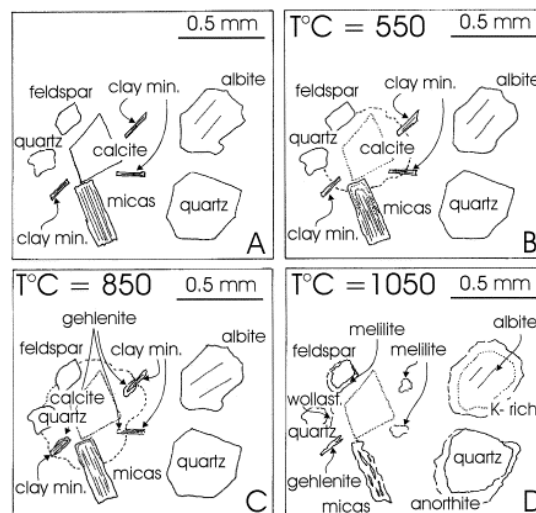
## تغییرات مرحله پخت

شاید بتوان گفت مهم‌ترین بخش از روند تولید سفال، فرایند پخت است که خاک را به محصولی مقاوم و مستحکم با عنوان کلی سرامیک تبدیل می‌کند. فرایند پخت، به ماهیت مواد اولیه، واکنش‌ها و انتقال مواد بین کانی‌ها - زمانی که تا دمای معینی حرارت می‌بینند- بستگی دارد. تغییرات فازی (مانند جدایش، تجزیه، جاننشینی و رشد کانی‌های جدید) در سطح مشترک<sup>۶</sup> کانی‌ها و ماتریکس یا دانه‌ها با یکدیگر انجام می‌شود (تصویر ۱). تغییرات دمای بالا- فشار پائین (برخلاف تبادلات دمای بالا- فشار بالا در فرایندهای زمین‌شناسی)، براساس عواملی همچون دانه‌بندی، ترکیب شیمیایی و مینرالی خاک مورد استفاده و دانه‌های تمپر، دمای پخت، مدت زمان ماندگاری در حداکثر دمای پخت، سرعت حرارت‌دهی و اتمسفر کوره اتفاق می‌افتد (Tscheegg et al, 2009).

در حالت بروز واکنش بین اجزاء، ترکیبات جدیدی تشکیل می‌شود که یا به‌صورت تشکیل و رشد مینرال‌های جدید بوده (واکنش‌های آشکار)<sup>۷</sup> و یا با تغییر در ترکیب یک فاز (واکنش پنهان)<sup>۸</sup>، همراه خواهد بود (Riccardi et al, 1999). با توجه به محصولات شکل گرفته هم‌زمان با اعمال حرارت، می‌توان دمای پخت سفال را تخمین زد. همچنین، میزان تخریب و تجزیه فازها از سویی و مقدار شکل‌گیری و رشد محصولات پخت از دیگری سو، در بحث آسیب‌شناسی سفال بسیار قابل توجه است. برای نمونه در صورتی که سرعت حرارت‌دهی هنگام پخت، زیاد بوده و زمان کافی برای شکل‌گیری فازهای جدید فراهم نشود، فازهای ناپایدار<sup>۹</sup> شکل خواهند گرفت (Trindade et al, 2009). این فازهای ناپایدار به‌مرور زمان، از عوامل بالقوه در آسیب‌پذیری سفال خواهند بود.

## تغییرات زمان دفن

سفال‌های تاریخی هنگام دفن، متحمل تغییراتی می‌شوند که نوع و سرعت پیشرفت این تغییرات کاملاً به محیط قرارگیری آنها، ویژگی‌های ساختاری سفال (تخلخل، بافت، شیمی سفال، و ترکیب مینرالی آن) و همچنین مواد آلی که احتمالاً هنگام کاربری در تماس با شیء بوده‌اند، بستگی دارد. چرخه‌های دمایی، یخ‌زدگی، فشار موضعی، ترکیب آب‌های زیرزمینی، اسیدیته خاک، شرایط اشباع و همچنین محیط احیا در خاک، از مهم‌ترین عوامل محیطی تأثیرگذار بر تغییرات زمان دفن سفال در خاک است. در این میان، ترکیب شیمیایی آب‌های زیرزمینی، نقش اصلی را در تغییرات مینرالوژیکی و شیمیایی سفال همچون انحلال فازها و یا



تصویر ۱. طرح شماتیک تبدیل و تغییرات فازها با افزایش دما. در تصویر A دانه‌های مختلف کوارتز، کلسیت، فلدسپار، کانی‌های رسی و ... در کنار یکدیگر دیده می‌شوند (مرحله ترکیب). تصویر B ناپایدار شدن کلسیت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. در تصویر C، افزایش دما و ناپایدار شدن سایر فازها به چشم می‌خورد. در تصویر D، شکل‌گیری فازهای جدید از تجزیه و تخریب شبکه‌های کریستالین قبلی، در مرز بین دانه‌ها، رخ داده است (Riccardi et al, 1999).

تغییر و تبادل در فازهای مینرالی بافت حین فرایند پخت، هنگامی رخ می‌دهد که فازهای کربناته (کلسیت و دولومیت) در بافت حاضر باشند (Cultrone et al, 2001). دانه‌های کربناتی در ماتریکس سفال‌های تاریخی در دمایی حدود ۶۵۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، ناپایدار شده و با توجه به اندازه دانه‌ها و درصد خلوص آنها، ترکیب ماتریکس و دانه‌های مجاور، شرایط اتمسفر کوره (اکسیداسیون و یا احیا)، فشار CO<sub>2</sub> و همچنین تأثیر عامل زمان، تجزیه و تخریب می‌شوند. برای نمونه، واکنش تجزیه کربنات تنها زمانی پیش خواهد رفت که فشار جزئی CO<sub>2</sub> در اتمسفر بالای سطح جامد، کمتر از فشار حاصل از تجزیه کلسیت (و یا دولومیت) باشد (Stanmore & Gilot, 2005).

تجزیه کلسیت در ماتریکس‌های رسی در دمایی بین ۶۵۰ تا ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شده و تقریباً در دمای ۹۰۰ درجه پایان می‌یابد. ضمن اینکه، تجزیه کلسیت در نتیجهٔ دهیدروکسیل شدن (از دست دادن آب شیمیایی) کانی‌های رسی، نیز صورت می‌پذیرد (Tschegg et al, 2009). کلسیت می‌تواند با مقادیر بسیار اندک حتی تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد هم در بافت باقی‌بماند در حالی که، دولومیت تقریباً تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌طور کامل تجزیه می‌شود (Trindade et al, 2009).

محصولات عمدهٔ ناشی از تجزیه کربنات‌ها در نزدیکی آلومینوسیلیکات‌ها و کوارتز با حضور کلسیت عبارتند از: گلنیت<sup>۱۷</sup>، ولاستونیت<sup>۱۸</sup>، آنورتیت<sup>۱۹</sup> ثانویه، لارنیت<sup>۲۰</sup> و با حضور دولومیت عبارتند از: دیوپسید<sup>۲۱</sup>، انستاتیت<sup>۲۲</sup>، مونتیسلیت<sup>۲۳</sup>، فورستریت<sup>۲۴</sup>، پریکلاز<sup>۲۵</sup> و اسپینل<sup>۲۶</sup> (Cultrone et al, 2001; Trindade et al, 2009; Riccardi et al, 1999). هریک از این محصولات، در محدودهٔ دمایی معینی پایدار بوده و می‌توانند به‌عنوان ترمومتر<sup>۲۷</sup> هنگام مراحل پخت، مورد توجه قرار گیرند.

به‌طور کلی، تأثیرات عمده حضور کربنات‌ها در سفال عبارتند از کاهش دمای ذوب در رس‌های کربناته به‌سبب نقش‌گذار آوری یون‌های کلسیم و منیزیم (Reedy, 2008: 110) افزایش تخلخل در ماتریکس با تجزیه فاز کربناته و آزاد شدن کربن دی‌اکسید (Riccardi et al, 1999) ایجاد رنگ‌های متمایل به زرد و نخودی در بافت سفال به‌دلیل تشکیل گلنیت و دیوپسید در حضور کربنات‌ها (Nodari et al, 2004) تغییر ضریب هدایت گرمایی سفال و افزایش کارپذیری در خمیر رسی (Marineau et al, 2007)، ایجاد خاصیت ضدآب در سفال با استفاده از ترکیبات صدفی (Reedy, 2008: 143) و البته، آسیب‌پذیری بیشتر شیء

شکل‌گیری رسوبات درون خلل و فرج سفال دارد (Secco et al, 2011). ضمن اینکه، تأثیر نوع و شدت عوامل جوی، میزان کربن دی‌اکسید و فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی در محوطه‌های تاریخی را هم نباید از نظر دور داشت.

پدیده‌آمدن تغییرات شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی مؤثر بر اشیای تاریخی پس از قرارگیری آنها در خاک، در حوزه باستان‌شناسی با واژه دیاژنز<sup>۱۰</sup> شناخته می‌شود. این تغییرات عبارتند از: پدیده‌های حل‌شدگی<sup>۱۱</sup>، رسوب‌گذاری<sup>۱۲</sup>، سخت و سمنته‌شدن<sup>۱۳</sup> و ...، که با توجه به نوع ماده، طول زمان و میزان خلل و فرج و شکستگی‌ها در آثار، متفاوت خواهند بود (Goffer, 2007: 212). در این مرحله نیز، حضور کربنات‌ها بسیار تأثیرگذار است.

مطالعه ساختار سفال و پاسخ به پرسش‌هایی همچون چگونگی تولید و تغییرات بافت با گذشت زمان، از طریق مطالعات روش‌مندی چون انواع روش‌های میکروسکوپی (میکروسکوپ پلاریزان<sup>۱۴</sup>، ... و SEM، AFM)، شناسایی ترکیب شیمیایی (شیمی‌تر، AAS، EDX، XRF و ...)، شناسایی ترکیب مینرالی و فازی (میکروسکوپ پلاریزان، XRF)، روش‌های آنالیز حرارتی (DTA، TGA، DSC) و سایر آنالیزهای دستگاهی کاربردی در این حوزه، صورت می‌گیرد. پرسش اساسی این پژوهش بر مطالعه روند تغییرات فاز کربناته در ساختار سفال‌های باستانی استوار است که عبارت است از:

پارامترهای بررسی فرایند تخریب و کریستالیزاسیون مجدد دانه‌های کربناته‌ای چون کلسیت<sup>۱۵</sup> و دولومیت<sup>۱۶</sup> از طریق پتروگرافی مقاطع نازک سفال کدام است.

### تأثیرات حضور فاز کربناته در بافت سفال‌های تاریخی

کربنات‌ها با توجه به درجه حرارت تجزیه و حساسیت نسبت به محیط‌های اسیدی و رطوبت، از فازهای دارای قابلیت واکنش‌پذیری بالا در ساختار سفال‌های تاریخی هستند. منشاء این ترکیبات می‌تواند ناشی از منبع خاک مورد استفاده برای تهیه سفال، سنگ آهک و مرمر و یا تنوع گسترده‌ای از میکروفسیل‌ها و ترکیباتی چون پوسته صدف باشد (Riederer, 2004). این اجزا می‌توانند به‌صورت آگاهانه (به‌عنوان ماده افزودنی) از سوی سفالگر به ترکیب مواد اولیه تولید سفال، افزوده شده و یا ناخواسته و ناآگاهانه، به‌دلیل حضور در خاک، وارد ترکیب مینرالی سفال شوند. چگونگی توزیع، پراکندگی، اندازه و شکل دانه‌های کربناته نیز می‌توانند معرف افزودن آگاهانه و یا ناخواسته این مواد به ترکیب سفال باشند.

بنابر مطالعات صورت‌گرفته در ماتریکس سفال، بیشترین

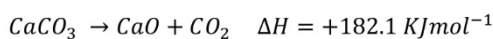
نسبت به شرایط محیطی.

افزون بر شکل گیری ترکیبات جدید مینرالی حین فرایند پخت و در حضور کربنات‌ها، نکته قابل توجه از جنبه آسیب‌شناسی سفال‌های تاریخی، تشکیل کلسیم اکسید (CaO) زمان پخت و کلسیت ثانویه در مرحله قرارگیری شیء در خاک است.

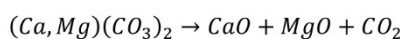
### آسیب‌شناسی حضور کربنات‌ها در بافت سفال

همان‌طور که گفته شد، در محدوده دمایی ۶۵۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، تخریب فاز کربنات‌ها آغاز می‌گردد. این مرحله، به صورت تجزیه کلسیت و یا دولومیت و شکل گیری آهک (CaO) خواهد بود (واکنش‌های ۱ و ۲).

تجزیه ناقص دانه کربنات‌ها و باقی ماندن کلسیم اکسید در بافت سفال، در کاهش پایداری و استحکام آن نقش قابل توجهی دارد. در صورتی که کلسیم اکسید تولید شده در این فرمول واکنش تجزیه کلسیت (واکنش ۱):



فرمول واکنش تجزیه دولومیت (واکنش ۲):



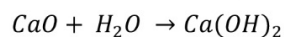
مرحله، به هر دلیلی وارد واکنش نشده و فازهای پایدار مرحله پخت در دمای بالا شکل‌نگیرند؛ این فاز از عوامل تأثیرگذار در ایجاد آسیب‌های آتی برای شیء خواهد بود. لازم به یادآوری است که آهک همراه خاک مورد استفاده در مواد اولیه، می‌تواند وارد ساختار سفال شده و در صورت پخت ناقص، بدون تغییر در بافت باقی مانده و در شرایط محیط دفن، دچار تغییر و تبدیل گردد.

کلسیم اکسید، به شدت آب‌دوست بوده و در دمای حدود ۲۲ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۵٪، با جذب رطوبت به فرم پرتلندیت (کلسیم هیدروکسید:  $Ca(OH)_2$ ) در خواهد آمد (واکنش ۳). فشار کریستالیزاسیون پرتلندیت و افزایش حجم ناشی از شکل‌گیری این ترکیب، می‌تواند سبب ایجاد ترک و تنش‌های مکانیکی در ساختار سفال شود (Cultrone et al, 2001).

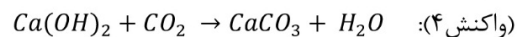
علاوه بر این، پرتلندیت در حضور کربن دی‌اکسید می‌تواند دوباره به کلسیت تبدیل شود (فرایند کربناتیزاسیون مجدد و شکل‌گیری کلسیت ثانویه) (واکنش ۴). همان‌طور که پیش از این اشاره شد، کلسیت ثانویه، به سبب ساختار کریستالین و اندازه دانه‌ها، از کلسیت اولیه متفاوت است.

همچنین CaO، طی فرایند سرد شدن قطعه پس از پخت می‌تواند به بخار آب موجود در محیط واکنش داده، به شکل پرتلندیت در بافت سفال ظاهر شده و سپس با جذب

فرمول جذب آب توسط کلسیم‌اکسید و تشکیل پرتلندیت (واکنش ۳):



فرمول تشکیل کلسیت ثانویه در حضور کربن دی‌اکسید (واکنش ۴):



کربن دی‌اکسید موجود در اتمسفر کوره، کلسیت ثانویه تشکیل دهد (Bertolino et al, 2008). کربناتیزاسیون یک واکنش گرمازا است (برخلاف تجزیه کربنات‌ها که گرماگیر است؛  $\Delta H = +182.1 \text{ KJmol}^{-1}$ ) که با افزایش دما، سرعت واکنش به سمت تشکیل کلسیت ثانویه از آهک و یا پرتلندیت، کاهش خواهد یافت.

در این مرحله (شکل‌گیری پرتلندیت و کلسیت ثانویه)، اندازه خلل و فرج و حفره‌های موجود در ساختار سفال، حائز اهمیت بوده به گونه‌ای که بر اثرات تخریبی فشار کریستالیزاسیون تأثیر می‌گذارد. تشکیل محصولات ثانویه با افزایش حجم و فشار کریستالیزاسیون و سرعت هیدراسیون سریع، در خلل و فرج کوچک‌تر، نتایج تخریبی بیشتری خواهد داشت (Dei et al, 1999).

شکل‌گیری کلسیت ثانویه از مسیرهای دیگر نیز ممکن است. این ترکیب از تجزیه محصولات پخت همچون گلنیت، آنورتیت ثانویه و حتی برخی زئولیت‌ها در محیط‌های دفن بسیار مرطوب و یا مرطوب-اسیدی، نیز تشکیل می‌گردد (Heimann & Maggetti, 1981).

لازم به یادآوری است که پریکلاز ( $MgO$ ) حاصل از تجزیه دولومیت، در دمایی حدود ۷۰۰ درجه شکل گرفته، در دمای ۹۰۰ درجه بیشترین میزان پایداری را داشته و دوباره حدود ۱۰۰۰ درجه ناپایداری می‌گردد و وارد واکنش می‌شود (Trindade et al, 2009). در صورت باقی ماندن پریکلاز در بافت سفال‌هایی با درجه حرارت پخت کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، واکنش این فاز نسبت به رطوبت محیط‌کنده می‌شود و ممکن است حتی پس از سال‌ها به منیزیم هیدروکسید ( $Mg(OH)_2$ ) و احتمالاً، در نهایت به هی‌درومگنیزیت  $(Mg_3(CO_3)_4(OH).4H_2O)^{28}$  تبدیل گردد (Cultrone et al, 2001).

این فاز درشت مولکول، در صورت ایجاد شدن می‌تواند با تولید تنش‌های مکانیکی در ساختار سفال سبب ایجاد ریز ترک و ترک شود. البته، پدیده جذب آب در فاز دولومیتی در زمینه ملات‌ها به صورت پدیده (ASR: Alkali Silica Reaction)، با توجه به اثرات تخریبی آن، بسیار حائز اهمیت خواهد بود. افزون بر اثرات ناشی از فشار کریستالیزاسیون در ایجاد و رشد ترکیباتی چون پرتلندیت و کلسیت ثانویه، پدیده انحلال فازهای کربنات‌ها نیز بخشی از فرایندهای تخریبی ساختار سفال‌های تاریخی را در بر می‌گیرد. عوامل مؤثر بر

## مطالعه فرایند کربناتیزاسیون مجدد در بافت سفال با استفاده از پتروگرافی مقاطع نازک

فرایند کربناتیزاسیون (کربونیزه شدن)، ذخیره شدن کربن دی اکسید به فرم پایدار در یک شبکه مینرالی (کربنات‌ها) بوده و واکنشی گرم‌زا است (Stanmore & Gilot, 2005). این فرایند می‌تواند با حضور کربن دی اکسید در مجاورت با ترکیباتی مانند  $\text{Ca(OH)}_2$  و  $\text{CaO}$  صورت پذیرد که محصول آن، کلسیت ثانویه خواهد بود.

برای بررسی تغییرات فازهای کربنات‌ها در بافت سفال تاریخی، با استفاده از روش پتروگرافی<sup>۹</sup> مقاطع نازک، نمونه‌های به دست آمده از چهار محوطه تاریخی شامل سایت تخت جمشید، سایت هفت تپه، سایت چغازنبیل و سایت گوهر تپه (نکا، مازندران) مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در جدول ۱، اطلاعات نمونه‌ها به صورت خلاصه ارائه شده است. حضور فاز کربنات‌ها در این نمونه‌ها، بر اساس نتایج آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و فلورسانس اشعه ایکس (XRF)، اثبات شده است. این تنوع مکانی، صرفاً از لحاظ تعداد نمونه‌های مورد مطالعه با توجه به هدف پژوهش بوده است. از این رو، مباحثی چون ساختارشناسی هر یک از این نمونه‌ها، طبقه‌بندی ساختاری آنها، تخمین دمای پخت، تأثیر شرایط محیطی بر بافت سفال و نتایج آنالیزهای دستگاهی درباره سایر فازهای موجود در ساختار، مطرح نیست (جدول ۱).

پتروگرافی یا بررسی مقاطع نازک نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان (نوری - عبوری)، ابزاری کاربردی و کم‌هزینه برای مطالعه ماتریکس سفال‌های تاریخی، دانه‌های تمپر، ارتباط ماتریکس و دانه‌ها، خلل و فرج، تجمع محصولات ثانویه، فرایندهای تخریب کانی‌های موجود در ساختار سفال و ... است. در واقع، افزون بر به دست آوردن اطلاعاتی درباره تکنولوژی تولید شیء، می‌توان تغییرات زمان پس از دفن<sup>۱۰</sup> را هم که بر ترکیب شیمیایی و پایداری قطعه تأثیر گذار است، بررسی و مطالعه کرد. در این مقاله، نمونه‌های مورد مطالعه تنها از نقطه نظر حضور کربنات‌ها و تغییرات آنها بر اساس مشاهدات پتروگرافیک بررسی شده‌اند.

همان‌طور که گفته شد، فاز کربنات‌ها به تدریج از دمای حدود ۶۵۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شود که نتیجه نفوذ کاتیون‌های کلسیم (یا منیزیم در حضور دولومیت) به ماتریکس و دانه‌های مجاور و در نهایت، تسریع در شکست پیوندهای درون شبکه‌ای فیلوسیلیکات‌ها و شکل‌گیری ترکیباتی تازه با توجه به درجه حرارت پخت خواهد بود. در واقع، کاتیون‌های  $\text{Ca}^{+2}$  و  $\text{Mg}^{+2}$  با نفوذ به شبکه‌های سیلیسی، نقش‌گذار آور دارند و با قرار گرفتن این کاتیون‌ها در شبکه‌های سیلیکاته و فراهم آمدن

انحلال پذیری فاز کربنات‌ها عبارتند از: ۱- اسیدیته (pH)، ۲- فشار  $\text{CO}_2$ ، ۳- دما (افزایش دما، سبب کاهش انحلال پذیری کلسیت می‌شود)، ۴- حضور گیاهان (با تولید کربندی اکسید و یا ترشح اسیدهای آلی مانند اسید اگزالیک از ریشه‌ها)، ۵- اندازه دانه‌ها (اندازه کوچک‌تر با انحلال پذیری بیشتر همراه خواهد بود) و ۶- تأثیر سایر یون‌های موجود در محیط و قابلیت تبادل یون (برای نمونه تبادل آنیون سولفات بین کلسیت و ژپس).

قرار گرفتن در محیط اسیدی و یا آب یونیزه شده ( $\text{H}^+$ ،  $\text{OH}^-$ )، سبب تبدیل فاز کربنات نامحلول به بی‌کربنات محلول در آب می‌شود. در نتیجه، این فاز همراه با آب آزاد می‌تواند از ساختار سفال خارج شده و سبب ایجاد ناپایداری در ساختار گردد. همچنین، امکان انحلال پرتلندیت در آب و خروج آن از شبکه سفال نیز وجود دارد (Maggetti, 2001).

### سفال‌های کربنات‌ها و فرایند مرمت

نکته قابل توجه در شناسایی فاز کربنات‌ها در ساختار سفال‌ها، مهم بودن انتخاب روش و مواد مناسب در مرحله انجام عملیات تمیز کاری (نمک‌زدایی و رسوب‌زدایی) این دسته از آثار است. از پدیده‌های قابل مشاهده در سرامیک‌های تاریخی، رشد نمک‌های درشت مولکول و آب‌دوست در آنها به سبب قرار گرفتن در شرایط نامطلوب پس از انجام عملیات مرمت و طولانی مدت است. برای نمونه، نمک غیرمرسوم آمونیوم کارنالیت:  $\text{NH}_4\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در نتیجه تمیز کاری دو مرحله‌ای آثار سرامیکی حاوی دولومیت و یا سایر کانی‌های منیزیم دار با هیدروکلریدریک اسید و آمونیا، تشکیل می‌شود (Wheeler & Wypyski, 1993). همچنین، شکل‌گیری «calclacite»  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  در اثر درمان سفال‌های کربنات‌ها با هیدروکلریدریک اسید و تشکیل شوره «thecotrichite»  $\text{Ca}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cl}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  در نمونه‌های حاوی کلسیم کربنات آلوده شده با یون‌های کلرید و نیترات (در محیط و یا زمان درمان) و سپس قرارگیری در معرض بخار استیک اسید، گزارش شده است (Gibson, 2005; Linnow et al, 2007).

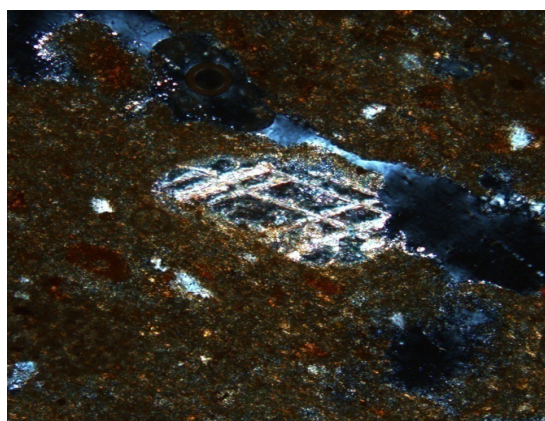
باتوجه به امکان انحلال فاز کربنات‌ها در pH اسیدی و همچنین انحلال در آب و خروج از بافت سفال برای فازهای بی‌کربنات و پرتلندیت، همواره باید حساسیت فاز کربنات‌ها نسبت به رطوبت مدنظر قرار گیرد. بنابراین، ساختارشناسی سفال‌های تاریخی پیش از پرداختن به امر مرمت، بنابر حساسیت برخی فازها در ماتریکس اثر، بسیار ضروری است.

جدول ۱. معرفی نمونه‌ها و نتایج آنالیزهای XRF, XRD آنها بر مبنای حضور فاز کربناته.

| شماره تصویر    | کد نمونه       | سایت      | درصد CaO در نمونه<br>بر اساس آنالیز XRF | شناسایی کلسیت در<br>آنالیز XRD |
|----------------|----------------|-----------|-----------------------------------------|--------------------------------|
| تصاویر ۲ و ۳   | CZ.80-14-35    | چغازنبیل  | ۱۶/۰۵                                   | ✓                              |
| تصویر ۵        | CZ.81-588c-502 | چغازنبیل  | ۱۶/۳                                    | ✓                              |
| تصویر ۶        | CZ.81-724-61   | چغازنبیل  | ۱۴/۷                                    | ✓                              |
| تصویر ۷        | CZ.81-588c-325 | چغازنبیل  | ۲۴/۹۲                                   | ✓                              |
| تصویر ۱۰       | CZ.80-725-274  | چغازنبیل  | ----                                    | ✓                              |
| تصویر ۱۶       | CZ.80-725-428  | چغازنبیل  | ----                                    | ✓                              |
| تصاویر ۱۲ و ۱۳ | CZ.80-625-80   | چغازنبیل  | ۳۵                                      | ✓                              |
| تصویر ۹        | HT.78-7,2      | هفت تپه   | ۲۶/۵                                    | ✓                              |
| تصویر ۱۱       | HT.80-131-8    | هفت تپه   | ۲۳/۳۳                                   | ✓                              |
| تصاویر ۴ و ۸   | (TJ 94 (8321   | تخت جمشید | ۵/۹۲                                    | ✓                              |
| تصویر ۱۴       | (TJ 91 (8323   | تخت جمشید | ----                                    | ✗                              |
| تصویر ۱۵       | GHm2.1         | گوهرتپه   | ----                                    | ----                           |

(نگارندگان)

پایداری پریکلز در دماهای بالا، سبب می‌شود این فاز یکی از مواد اصلی در ترکیبات نسوز باشد (تصویرهای ۶-۵).  
 آب‌گیری کربنات تجزیه شده و تشکیل پرتلندیت (کلسیم هیدروکسید:  $(Ca(OH)_2)$ )، یکی از مراحل مهم تبدیلات کانی‌های کربناته در سفال‌های باستانی است. بر اثر این فرایند، اطراف بافت کربناته به صورت آهک آبدار و یا پرتلندیت با رنگ آبی زیر نور پلاریزه شناخته می‌شوند. افزایش حجم و فشار کریستالیزاسیون این فاز جدید از سویی و احتمال انحلال آن در آب از سوی دیگر، خطر آسیب دیدگی سفال را بیشتر می‌کند (تصویرهای ۸-۷).  
 بررسی فازها و تبدلات آنها در بافت سفال‌ها را باید در



تصویر ۲. دانه کلسیت در بافت سفالی متعلق به چغازنبیل. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی:  $\times 10$  (نگارندگان).

فرصت مناسب برای تشکیل ترکیبات جدید، محصولاتی همچون: گلنیت، ولاستونیت و آنورتیت ثانویه شکل می‌یابند.  
 در (تصویر ۲)، فاز کلسیت تجزیه نشده قابل مشاهده است. باقی ماندن این فاز بدون تخریب در ساختار سفال، احتمالاً به دلیل دانه‌های درشت، کافی نبودن درجه حرارت پخت و یا زمان ماندگاری در بیشترین درجه حرارت پخت است. لیکن شروع واکنش‌ها را در ارتباط بین مرز دانه کلسیت با ماتریکس سفال می‌توان دید. (تصویر ۳)، ادامه فرایند کلسینه شدن، تخریب کربنات و خروج ( $CO_2$ ) را بر اثر حرارت نشان می‌دهد. در مرکز این فاز، کریستال‌های کلسیت اولیه باقی مانده که به تدریج و در حاشیه، فرایندهای تخریب این فاز و تشکیل کلسیم اکسید، مشاهده می‌شود. این تصویر با بزرگ‌نمایی دوبرابر نسبت به نمونه قبل آماده شده است. اگرچه، هر دو تصویر متعلق به مقطع نازک یک نمونه است اما، کوچک‌تر بودن دانه کلسیت در (تصویر ۳)، امکان تجزیه بیشتر آن را فراهم کرده است. باقی ماندن  $CaO$  در بافت به دلیل درشتی دانه را می‌توان در (تصویر ۴) نیز مشاهده کرد. فرایند تجزیه فاز کربناته می‌تواند تا تخریب کامل این فاز و باقی ماندن فضای خالی به جای آن، ادامه یابد. در این حالت، یون‌های تشکیل دهنده این کانی‌ها، به بافت مجاور مهاجرت کرده و احتمال تشکیل ترکیبات جدید در این ماتریکس بسیار بیشتر خواهد بود. اگرچه این ترکیبات تازه رشد یافته، به سبب ریزدانه بودن از طریق پتروگرافی دیده نمی‌شوند. درباره تجزیه دولومیت، نکته قابل توجه تشکیل فاز پایدار پریکلز ( $MgO$ ) به صورت حاشیه‌ای قرمز رنگ در اطراف دانه تجزیه شده است.

(تصویرهای ۱۱-۱۰). اندازه دانه‌های کلسیت ثانویه، به شرایط تشکیل این فاز و البته بازه زمانی سپری شده، بستگی دارد. تفاوت ساختاری کلسیت اولیه و ثانویه از لحاظ شبکه کریستالوگرافی را می‌توان براساس مطالعات گنوسکوپیک<sup>۳۱</sup> مشاهده نمود. در (تصویرهای ۱۳-۱۲)، این تفاوت دیده می‌شود. ایزوگیر (نوار سیاه‌رنگ) در (تصویر ۱۲)، نشانگر ساختار دومحوری کلسیت اولیه بوده که این مورد در (تصویر ۱۳)، کلسیت ثانویه به سبب ریزدانه بودن ساختار آهکی و زیاد بودن بیرفرنژانس<sup>۳۲</sup>، قابل دیدن نیست بلکه به صورت رنگین کمائی انتهایی جدول میشل لوی<sup>۳۳</sup>، دیده می‌شود.

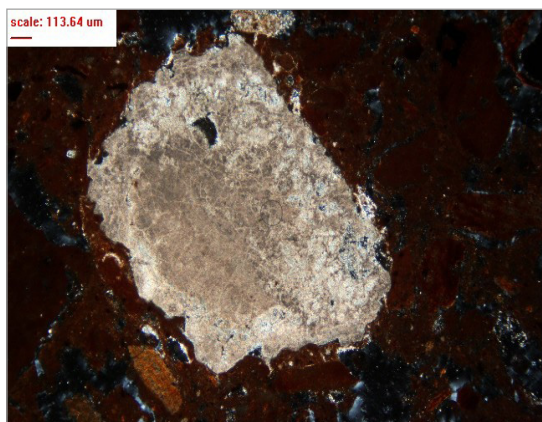
تبادلات فاز کربناته و تشکیل پرتلندیت در تصویر ۱۴ نیز قابل مشاهده است. در اینجا، فاز کربناته اولیه (احتمالاً با منشاء سنگ مرمر)، با افزایش درجه حرارت در زمان پخت، به تدریج دچار تخریب شده و کلسیم اکسید شکل گرفته است. روند تجزیه این فاز با توجه به درشت دانه بودن و یا توقف پخت، ادامه نیافته و به صورت کلسیت اولیه در بافت باقی مانده، اما  $CaO$  حاصل از تجزیه آن به مرور زمان با رطوبت واکنش داده و نوار پرتلندیت در اطراف کلسیت اولیه شکل گرفته است. فضای خالی ایجاد شده، ناشی از تجزیه کلسیت و انتقال بخشی از مواد به ماتریکس مجاور فاز است.

همان‌طور که گفته شد، اتمسفر کوره نیز در تجزیه کربنات‌ها نقش قابل توجهی دارد. برجای ماندن دانه‌های کربناته در بافت سفال خاکستری به سبب تبدیل اتمسفر اکسیداسیون

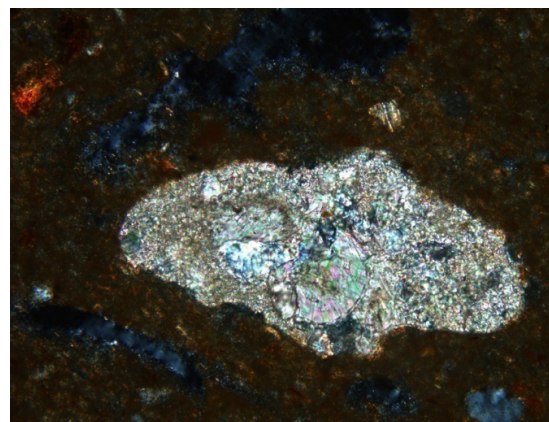
هر سه بعد در نظر گرفت. در (تصویر ۸)، با وجود این تصور که باید فرایندهای تخریب و تبادلات کانی‌ها از حاشیه و مرزهای بیرونی آغاز شوند، تخریب فاز کربناته از مرکز و درون آن شروع شده به گونه‌ای که مراحل آغازین انحلال فاز قابل مشاهده است. مقاطع نازک، تنها یک برش حدود ۲۵ میکرون از مقطع سفال بوده که براین اساس، احتمال تبادلات فاز را باید در یک هندسه سه‌بعدی در نظر گرفت. فرایند کلسینه شدن (تجزیه کربنات) و هیدراسیون دانه‌های کربناته حتی در دو دانه نزدیک به هم نیز، می‌تواند متفاوت باشد. ضمن اینکه، تفاوت جهت محورهای کریستالوگرافی کانی زیر میکروسکوپ پلاریزان هم می‌تواند سبب تفاوت رنگ‌ها در مقطع نازک یک کانی باشد.

تخریب فاز کربناته در (تصویر ۹)، قابل مشاهده است. بخشی از فاز تجزیه شده و نتیجه تخریب آن، ایجاد تخلخل در حاشیه فاز است. نکته قابل توجه آن‌که، هیدراسیون کامل یک دانه کربناته در نزدیکی دانه کلسیتی دیگر است که آغاز هیدراسیون را در حاشیه‌های آن می‌توان دید. نزدیکی دانه به سطح یا نزدیکی آن به مجاری حاوی رطوبت، می‌تواند عامل این تفاوت باشد.

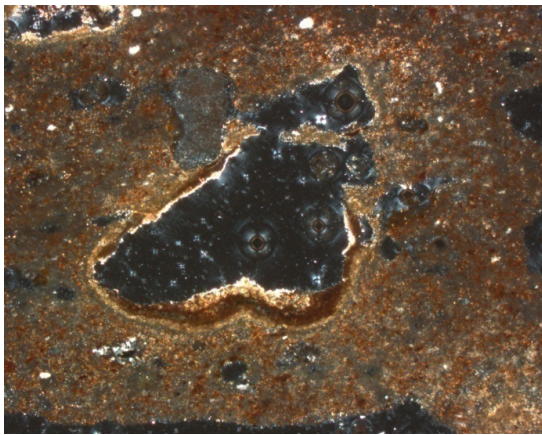
تشکیل کلسیت ثانویه در ادامه فرایند کربناتیزاسیون، با شرایط محیطی مناسب و حضور کربن دی‌اکسید اتفاق می‌افتد. تفاوت کلسیت ثانویه با فاز کربناته اولیه، اختلاف محورهای کریستالوگرافی و ریزدانه بودن آن است. فازهای ثانویه، تحت تأثیر شرایط محیطی، در حاشیه فازها و یا مکان مناسب جوانه‌زنی در زوایای خلل و فرج، شکل می‌گیرند. کلسیت ثانویه می‌تواند از پرتلندیت، تبدیل مستقیم کلسیم اکسید، و یا تجزیه فازهایی همچون گلنیت و آنورتیت تشکیل شود



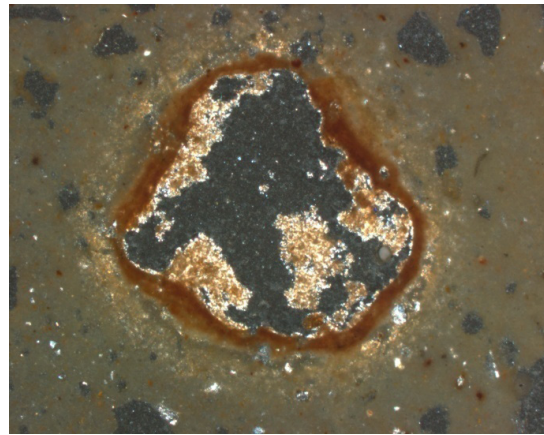
تصویر ۴. باقی ماندن کلسیم اکسید در بافت. نمونه متعلق به محوطه تخت جمشید. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی: ۴X (نگارندگان).



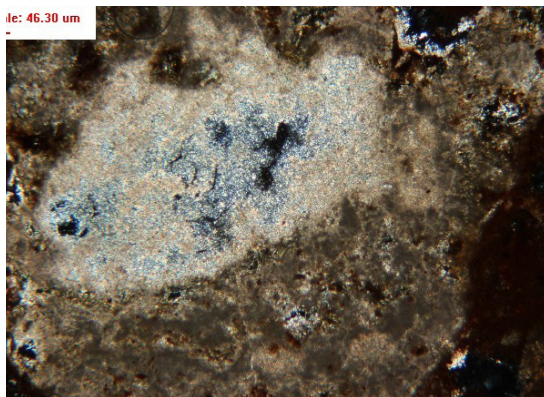
تصویر ۳. دانه کلسیت در حال تخریب بر اثر حرارت، نمونه متعلق به چغازنبیل. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی: ۲۰X (نگارندگان).



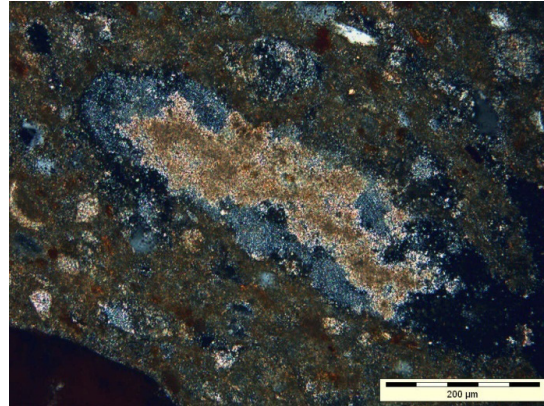
تصویر ۶. تخریب کامل فاز کربناته و ایجاد فضای خالی (تخلخل) در بافت، نمونه‌ای متعلق به چغازنبیل. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزان + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی: ۵X (نگارندگان).



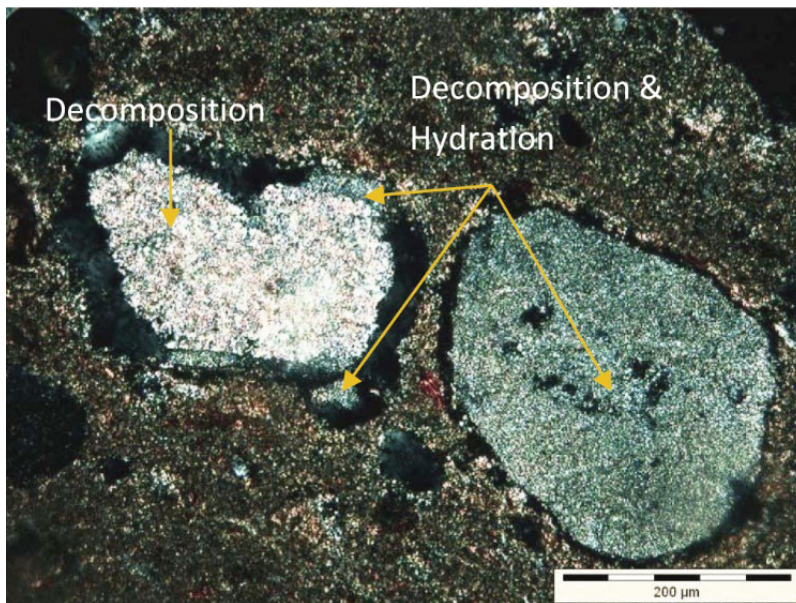
تصویر ۵. تخریب فاز دولومیتی بر اثر حرارت و باقی‌ماندن پریکلاز در حاشیه، نمونه‌ای متعلق به چغازنبیل. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزان + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی: ۵X (نگارندگان).



تصویر ۸. تخریب و هیدراسیون کلسیم اکسید، شکل‌گیری پرتلندیت در فاز آهکی. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزان + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی: ۱۰X (نگارندگان).

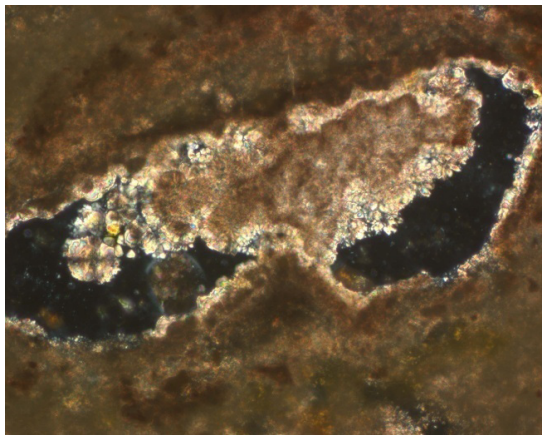


تصویر ۷. هیدراسیون کلسیم اکسید و تشکیل پرتلندیت، نمونه‌ای متعلق به چغازنبیل. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزان + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی: ۱۰X (نگارندگان).

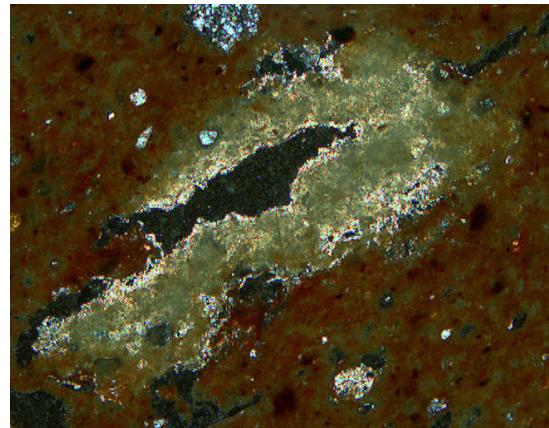


تصویر ۹. تجزیه و هیدراسیون کانی‌های کربناته، نمونه‌ای متعلق به هفت تپه. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزان + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی: ۲۰X (نگارندگان).

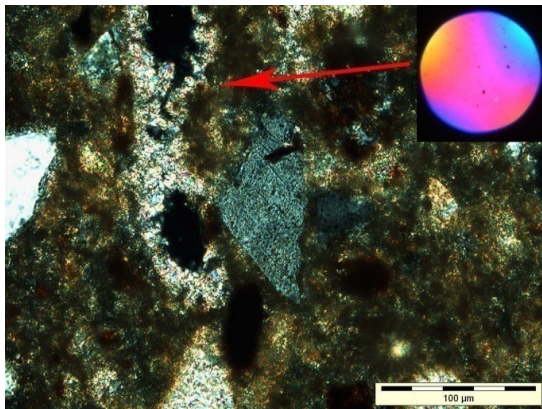




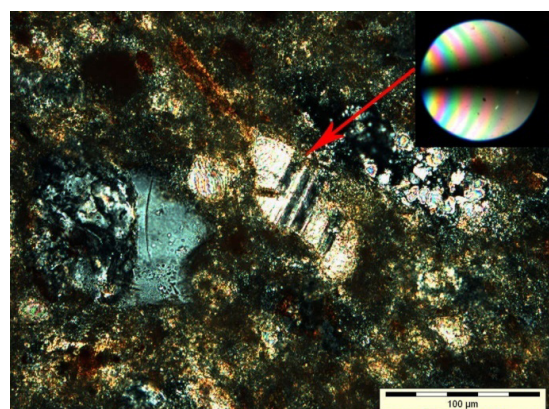
تصویر ۱۱. تشکیل کلسیت ثانویه در حاشیه فاز کربناته، نمونه‌ای متعلق به هفت‌تپه. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی: ۱۰X (نگارندگان).



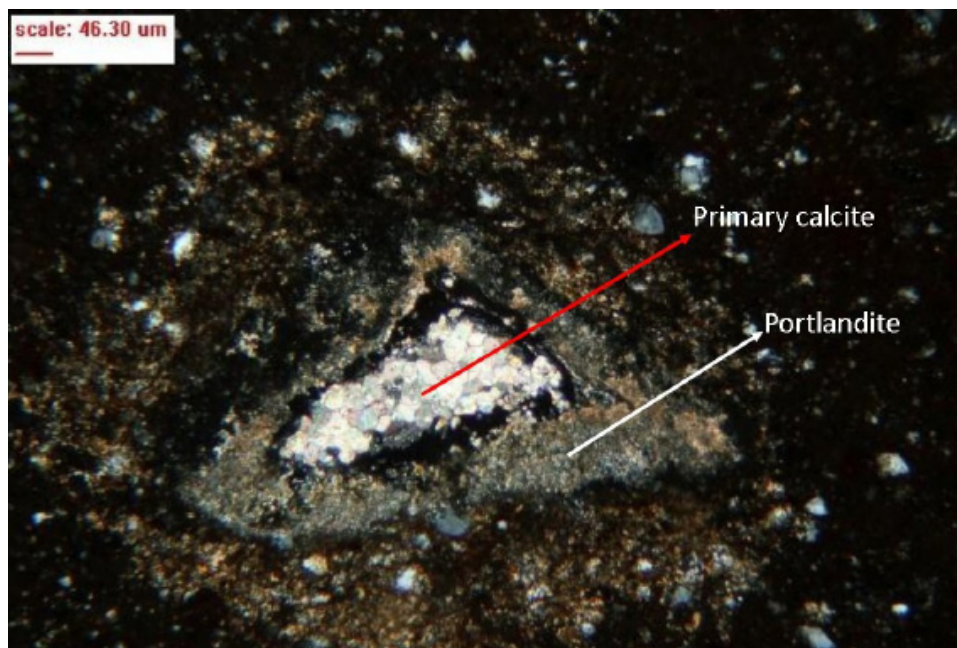
تصویر ۱۰. تشکیل کلسیت ثانویه در حاشیه فاز کربناته، نمونه‌ای متعلق به چغازنبیل. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی: ۱۰X (نگارندگان).



تصویر ۱۳. تصویر کنوسکوپی از محورهای کریستالوگرافی کلسیت ثانویه، نمونه‌ای متعلق به چغازنبیل با بزرگ‌نمایی ۴۰X (نگارندگان).



تصویر ۱۲. تصویر کنوسکوپی از محورهای کریستالوگرافی کلسیت اولیه در نمونه‌ای متعلق به چغازنبیل با بزرگ‌نمایی ۴۰X (نگارندگان).

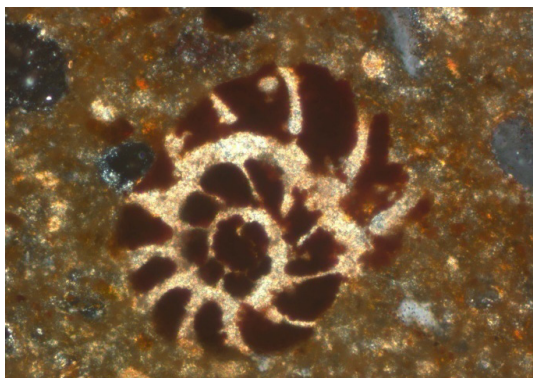


تصویر ۱۴. فرایند کربناتیزاسیون، کلسیت اولیه، ثانویه و پرتلندیت، نمونه‌ای متعلق به محوطه تخت جمشید. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی: ۱۰X (نگارندگان).

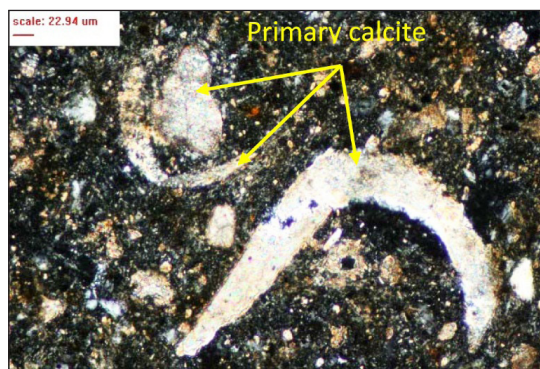
به احیا، طی فرایند پخت و در نتیجه، عدم تجزیه فاز کربناته به دلیل افزایش فشار جزئی ( $CO_2$ )، نکته مهمی است که در مقاطع نازک نیز دیده می‌شود (تصویر ۱۵). در این تصویر، اگرچه دانه‌های کربناته بر اثر درجه حرارت پخت، به تدریج آماده تخریب شده‌اند لیکن اتمسفر احیا، تجزیه آنها را بر اثر حرارت، به تأخیر انداخته است. نکته دیگر در این نمونه، منشاء فاز کربناته است. مورفولوژی این دانه‌ها، منشاء صدفی آنها را آشکار می‌سازد.

بقایای پوسته‌های صدفی، در منشأیابی سفال یا تحلیل

ویژگی‌های ژئومورفولوژیک در مقیاسی گسترده، می‌توانند نقش به‌سزایی داشته باشند (تصویر ۱۶). بررسی ژئومورفولوژی خاک مورد استفاده در تولید سفال و همچنین تکنولوژی تولید، از لحاظ عادات و یا رسوم سفالگری در یک منطقه، نوع ماده پرکننده و چگونگی آماده‌سازی آن (مانند در دسترس بودن، ایجاد برخی ویژگی‌های مطلوب سفالگر احتمالاً با روش آزمون و خطا و ...)، از آن جمله است. البته، احتمال رویارویی با این بقایا در مقاطع نازک سفال‌های تاریخی تا اندازه زیادی به فاکتور شانس بستگی دارد.



تصویر ۱۶. حضور بقایایی از صدف حلزونی در ماتریکس، نمونه‌ای متعلق به چغازنبیل. قسمت‌های تیره، تجمع آهن و قسمت‌های روشن، بافت کربناته است. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، بزرگ‌نمایی:  $20 \times$ . (نگارندگان).



تصویر ۱۵. باقی‌ماندن کلسیت (با منشاء صدفی) در بافت سفال خاکستری، نمونه‌ای متعلق به گوهرتپه. تصویربرداری با میکروسکوپ پلاریزان، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، با بزرگ‌نمایی:  $20 \times$  (نگارندگان).

## نتیجه‌گیری

حضور فازهای کربناته همچون کلسیت و دولومیت (با منشأهای مختلف)، تأثیرات قابل توجهی بر ساختار سفال دارد. طی فرایند پخت و در اثر تجزیه این فازها، ترکیبات ثانویه‌ای شکل می‌گیرد که برخی پایدار بوده و سبب ایجاد استحکام ساختار و تغییر رنگ ماتریکس می‌شوند و برخی هم به سبب کامل نشدن واکنش‌ها به صورت ناپایدار در بافت باقی می‌مانند.

در پژوهش حاضر، تلاش شد با بهره‌گیری از روش پتروگرافی مقاطع نازک با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان به عنوان روش مطالعاتی به نسبت ساده و کم‌هزینه در مقایسه با سایر روش‌های آنالیز، ماتریکس تعدادی نمونه سفال از چهار محوطه تاریخی، چغازنبیل، هفت‌تپه، تخت‌جمشید و گوهرتپه نکا مطالعه شده و فرایند کربناتیزاسیون مجدد آنها، بررسی شود. ضرورت این امر، ایجاد حساسیت نسبت به انتخاب روش و مواد مورد استفاده در مرمت سفال است.

این بررسی نشان می‌دهد پارامترهای مدنظر برای مطالعه فرایند کربناتیزاسیون مجدد در پتروگرافی مقاطع نازک سفال، عبارتند از: ۱- بررسی تخلخل‌های موجود در بافت سفال از لحاظ شکل و پُر یا خالی بودن با توجه به تجزیه و خروج فاز کربناته، شکل‌گیری کریستال‌های جدید، بررسی ارتباط تخلخل و ماتریکس پیرامون آن از جهت نفوذ یون‌های ناشی از تجزیه فاز و تشکیل فازهای جدید، ۲- بررسی نوع (منشاء سنگ، فسیل یا پوسته صدفی)، اندازه و پراکندگی دانه کربناته، ۳- بررسی میزان تخریب دانه کربناته و در نتیجه شرایط پخت (دما و اتمسفر کوره) و ۴- بررسی محیط قرارگیری نمونه از لحاظ حضور رطوبت و میزان اسیدیته، ۵- شناسایی ترکیبات ثانویه‌ای

همچون کلسیم اکسید (ناشی از تجزیه کربنات)، پرتلندیت و کلسیت ثانویه باتوجه به ویژگی‌های نورانی و ساختاری کانی‌ها در برابر نور پلاریزه و مقطع نازک.

تشکیل (CaO)، بر اثر تجزیه فاز کربناته و باقی ماندن آن در بافت به صورت آزاد، با شکل‌گیری پرتلندیت (کلسیم هیدروکسید) و در پی آن کلسیت ثانویه همراه خواهد بود (فرایند کربناتیزاسیون مجدد). فشارهای ناشی از کریستالیزاسیون این فازهای جدید و تنش‌های ایجاد شده از افزایش حجم می‌توانند سبب ایجاد ریز ترک و ترک در بافت سفال و به دنبال آن، آسیب‌پذیری قطعه گردند. اگرچه، کربنات‌ها تقریباً در آب نامحلول اند لیکن نسبت به محیط اسیدی حساس بوده و سریع به فرم بی‌کربنات تبدیل شده و قابلیت انحلال در آب را خواهند یافت. ضمن اینکه، امکان انحلال پرتلندیت هم در آب وجود دارد.

بنابراین، ساختارشناسی سفال پیش از آغاز عملیات مرمت و حتی شستشوی قطعات یافت شده در زمان حفاری، به دلیل ساختار هتروژن، متخلخل و دارای ترکیبات ناپایدار محصول فرایند پخت یا محیط قرارگیری، امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است.

### سپاس‌گزاری

نگارندگان این جستار بر خود لازم می‌دانند از آقای میلاد شالیکاریان، فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد رشته مرمت اشیای تاریخی - فرهنگی، به سبب در اختیار قراردادن تصویر مقاطع نازک نمونه گوه‌رتپه (تصویر ۱۵)، مراتب سپاس‌گزاری خود را اعلام دارند.

### پی‌نوشت

- 1- Mineralogy
- 2- Microstructure
- 3- Heterogeneous
- 4- Biotite
- 5- Muscovite
- 6- Interface
- 7- Modal reaction
- 8- Cryptic reaction
- 9- Unstable
- 10- Diagenesis
- 11- Dissolution
- 12- Conversions into sediments
- 13- Cementation
- 14- Polarization Microscope
- 15- Calcite
- 16- Dolomite
- 17- Gehlenite
- 18- Wollastonite
- 19- Anorthite
- 20- Larnite
- 21- Diopside
- 22- Enstatite

- 23- Monticellite
- 24- Forsterite
- 25- Periclase
- 26- Spinel
- 27- Thermometer
- 28- Hydromagnesite

۲۹- مدل میکروسکوپ‌های پلاریزان مورد استفاده در این پژوهش: Olympus XB ۵۱، with AnalySIS Software و

BK-POL/BK-POLR, Gnoec, with DSLR Remote Pro Software.

30- Post-burial alterations.

۳۱- Conoscopic، کنوسکوپی، مطالعه تعداد محورهای کریستالوگرافی کانی‌ها در مقاطع نازک و حوزه اپتیکی آنها با استفاده از لنز برتلاند-آمیچی میکروسکوپ پلاریزان نوری- عبوری است.

۳۲- Birefringence: اختلاف بین بزرگ‌ترین و کوچک‌ترین مقدار ضریب شکست کانیهای آنیزوتروپ را بیرفرنژانس (ضریب انعکاس مضاعف) می‌نامند که از ویژگی‌های شاخص هر کانی در شناسایی آن از طریق پتروگرافی است.

۳۳- جدول میشل- لوی؛ جدول شناسایی کانی‌ها در مقاطع نازک باتوجه به پارامترهای طول موج نور عبوری، بیرفرنژانس و ضخامت مقطع است.

#### منابع

- Cultrone , G. Rodriguez-Navarro, C. Sebastian, E. Cazalla, O. & De La Torre, M. J. (2001). Carbonate and Silicate Phase Reactions during Firing. *Journal of Mineral*, 13, 621-634.
- Dei, L. Mauro, M. and Baglioni, P. (1999), Growth of Crystal Phases in Porous Media”, *Langmuir* 15, 8915-8922.
- Gibson, L. Cooksey, B. G. Littlejohn, D. Linnow, K. Steiger, M. and Tennent, N. H. (2005). The Mode of Formation of Thecotrichite, A Widespread Calcium Acetate Chloride Nitrate Efflorescence, *Studies in Conservation* 50(4), 284-294.
- Goffer, Z. (2007). *Archaeological Chemistry* (second ed.). New Jersey: John Wiley & Sons., Inc.
- Heimann, R. B. & Maggetti, M. (1981). Experiments on Simulated Burial of Calcareous Terra Sigillata (Mineralogical changes). preliminary results, *British Museum Occasional Paper* 19, 163-177.
- Linnow, K. Halsberghe, L. & Steiger, M. (2007). Analysis of Calcium Acetate Efflorescences Formed on Ceramic Tiles in a Museum Environment. *Journal of Cultural Heritage*, 8, 44-52.
- Maggetti, M. (2001). Chemical Analyses of Ancient Ceramics: What for? Art and Chemical Sciences, *Chimia* 55 (11), 923-930.
- Marineau, R. Walter-Siminet, A. V. Grobety, B. & Buatier, M. (2007). Clay Resource and Technical Choices for Neolithic Pottery (Chalain, Jura, France): Chemical mineralogy and grain size analysis, *Archaeometry* 49 (1), 23-52.
- Nodari, L. Maritan, L. Mazzoli, C. & Russo, U. (2004). „Sandwich Structure in the Etruscan-Padan Type Pottery, *Applied Clay Science* 27, 119-128.
- Reedy, C. L. (2008). *Thin Section Petrography of Stone and Ceramic Cultural Materials*. London: Archetype Publication Ltd.
- Riccardi, M. P. Messiga, B. & Duminuco, P. (1999). An Approach to the Dynamics of Clay Firing, *Applied Clay Science* 15 (3-4), 393-409.



- Riederer, J. (2004). Thin Section Microscopy Applied to the Study of Archaeological Ceramics, **Hyperfine Interactions** 154, 143-158.
- Secco, Maritan, L. Mazzoli, C. Lampronti, G. I. Zorzi, F. Nodari, L. Russo, U. & Mattioli, S. P. (2011). Alteration Processes of Pottery in Lagoon-Like Environments, **Archaeometry** 53(4), 809-829.
- Stanmore, B. R. & Gilot, P. (2005). Review-Calcination and Carbonation of Limestone during Thermal Cycling for CO<sub>2</sub> Sequestration, **Fuel Processing Technology** 86, 1707-1743.
- Trindade, M. J. Dias, M. I. Coroado, J. & Rocha, F. (2009). Mineralogical Transformations of Calcareous Rich Clays with Firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal, **Applied Clay Science** 42, 345-355.
- Tschegg, C. Ntaflos, Th. & Hein, J. (2009). Thermally Triggered Two-Stage Reaction of Carbonate and Clay during Ceramic Firing: A case study on Bronze Age Cypriot ceramics, **Applied Clay Science** 43 (1), 69-78.
- Wheeler, G. S. and Wypyski, M. T. (1993). An Unusual Efflorescence on Greek Ceramics, **Studies in Conservation** 38(1), 55-62.

Received:2012/05/26

Accepted:2013/05/12



## **An Investigation of re-Carbonation Process and Formation of Secondary Calcite in the Texture of Ancient Potteries by Petrographical Method**

**Mohammad Amin Emami\* Somayeh Noghani\*\***

### **Abstract**

Re-carbonation process of calcareous phases in the texture of ancient potteries is important regarding the burial environment, pathology and prevention of future damages.

If the decay process of carbonatic phases (e.g. calcite  $\text{CaCO}_3$  and dolomite  $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ ) during firing is not completed or calcium oxide ( $\text{CaO}$ ) is not transformed to stable phases at high temperature (as a result of stop the firing), this can be combined with moisture (water or water vapor) and calcium hydroxide (portlandite:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) can be formed. Crystallization pressure followed by increasing the volume from new growth phase can cause crevices (the narrow cracks), cracks and separations of the structure of pottery. Furthermore, portlandite can absorb carbon dioxide to form secondary calcite crystals. Formation of secondary calcite occurs after decomposition of gehlenite and anorthite in moist and acidic environment.

Carbonate phase is very sensitive to the acidic environment and, by absorbing  $\text{H}^+$ , it is transformed to bicarbonate phase which is soluble in water. In addition, solubility of portlandite in water is well known and therefore the presence of carbonate grains in the matrix of pottery during conservation and restoration process is remarkable.

The purpose of this paper is to review re-carbonation process through investigating the thin sections of ancient potteries by means of polarize microscope. Pores generated from decomposition of carbonate grain, re-carbonation and formation of new crystalline phases (such as portlandite and secondary calcite) can be detected by this method.

Petrographical investigation of thin section of ancient potteries implies that the type and origin of carbonatic phase, burial environment and its effect on decomposition of carbonates, and formation of secondary products (portlandite & secondary calcite), are important parameters for investigating the re-carbonation process.

**Keywords:** ancient pottery, structure, carbonatic phases, petrography, re-carbonation

---

\* Assistant Professor, Faculty of Restoration, Art University of Isfahan, Iran

\*\* Ph.D. Candidate, Faculty of Restoration, Art University of Isfahan, Iran