

کانی‌شناسی و بررسی شرایط پخت آجرهای تاریخی چغازنبیل

منیژه هادیان دهکردی

پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی - فرهنگ

m_hadian@yahoo.com

چکیده:

اطلاعات مقاله:

آجرهای بکار رفته در بنای تاریخی چغازنبیل شامل آجرهای ساده، کتیبه‌دار و لعاب‌دار و همگی متعلق به دوره عیلامی می‌باشند (قرن ۱۳ پیش از میلاد). این مجموعه تاریخی در استان خوزستان واقع شده است. طیف رنگی بنده آجرها زرد، قهوه‌ای، قرمز و سبز-آبی با ابعاد $۲۵ \times ۲۵ \times ۱۰$ و $۳۷/۵ \times ۳۷/۵ \times ۸$ سانتیمتر هستند. بعضی از آن‌ها نیز دارای چندلایه رنگی قرمز و قهوه‌ای با مغز سیاه هستند. برخی از این آجرها علیرغم گذشت زمان و فرسایش محیطی همچنان از استحکام و سختی نسبتاً خوبی برخوردار هستند. دما و شرایط پخت این آجرها یکی از سوالات مطرح در زمینه باستان‌سنجی بوده است. از طرف دیگر ساخت آجرهای جدید برای عملیات مرمتی این مجموعه به اطلاعات فنی مربوط به آجرهای تاریخی نیاز دارد. به همین دلیل پس از نمونه‌برداری از آجرهای مختلف تاریخی، مطالعات شیمیایی و کانی‌شناسی آن‌ها با استفاده از روش‌های FT-IR, XRD و تجزیه شیمیایی (شیمی تر) صورت گرفت. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که وجود مقادیر کافی کانی‌های کلسیت و دولومیت همراه با سیلیس آمورف ریزدانه در خاک اولیه باعث تشکیل فازهای پیروکسن همچون دیوپسید در دمای پایین حدود ۷۰۰ درجه سانتیگراد در برخی آجرها شده‌اند که استحکام و سختی بیشتر آن‌ها را موجب شده است. از طرف دیگر کوره‌های اولیه با سوخت چوب به دلیل عدم کنترل دما و شرایط اتمسفری آن‌ها موجب تنوع کیفیت و رنگ ناشی از محیط‌های اکسید و احیا در آن‌ها شده است. استفاده از کاه در خشت‌های خام علاوه بر جلوگیری از ترک خوردن بنده‌های خام به هنگام خشک شدن به مغز پخت شدن آن‌ها کمک کرده است. با این وجود سوخت ناقص آن‌ها و حبس شدن ترکیبات کربنی در بعضی از بنده‌ها باعث عیب "هسته سیاه" در آن‌ها شده است.

دریافت: ۲۶ مرداد ۱۳۹۴
پذیرش: ۲۰ شهریور ۱۳۹۴

کلید واژه:

چغازنبیل، آجر، دمای پخت آجر،
اکسید آهن، دولومیت، پیروکسن،
کانی‌شناسی

۱- مقدمه

دیوارهای خشتی حدود ۲ متر در بخش‌های اصلی بنا بوده است که در اثر عوامل مختلف و آسیب‌های وارد بر آن، قسمت‌های زیادی از این پوشش ریخته و در محوطه پراکنده شده است و بعضی از آن‌ها در جای خود، به صورت آوار یا دست‌نخورده باقی‌مانده‌اند. در دوره مرمت‌های

آجرهای بکار رفته در بنای تاریخی چغازنبیل (شکل ۱) نقش پوشش حفاظتی شالوده خشتی، ساخت ناودان‌ها و پوشش کف صحن‌ها را به عهده دارند. ضخامت پوشش آجری



[4]. لذا طی تحقیق انجام شده کیفیت این آجرها به لحاظ شرایط پخت آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. یکی از اهداف این تحقیق شناخت مواد و فناوری‌های کهن در ارتباط با مباحث تاریخی و باستان‌شناسی محوطه بوده است. از سوی دیگر و به منظور ساخت مصالح جدید و همخوان با مصالح قدیمی در راستای مقاصد مرمتی بنا، نیازمند آگاهی نسبت به مصالح به کار رفته در آن است که یکی دیگر از اهداف این پروژه محسوب می‌شود.

مطالعات خاک‌شناسی انجام شده بر روی نمونه‌های خشت خام در محوطه چغازنبیل وجود کانی‌های کوارتز، سیلیس آمورف (چرت)، کلسیت، دولومیت، ژیپس، فلدسپار و برخی کانی‌های رسی مثل کلریت، ایلیت (میکای آبدار) و مونت مورینیت را نشان می‌دهد [5]. آثار بقایای گیاهی مانند کاه نیز در این بدنه‌ها مشهود است.

۲- تغییرات ناشی از پخت بدنه‌های سرامیکی

به طور خلاصه تاثیر حرارت بر بدنه‌های سرامیکی موجب تغییرات فیزیکی و شیمیایی در آن‌ها می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از: خشک شدن، اکسیداسیون، تجزیه، تبدیلات پلی مورفیک، زینترینگ در حالت جامد، ذوب، تبلور و تشکیل شیشه، زینتریگ به همراه فاز مایع، زجاجی شدن و واکنش‌های شیمیایی [6]. واکنش‌های ذوب و تبلور و تشکیل شیشه اساساً مربوط به فرایند ساخت شیشه و لعاب است. این تغییرات تحت تاثیر عوامل مختلف همچون ترکیب و عمل‌آوری مواد اولیه و شرایط پخت شامل درجه حرارت و اتمسفر (اکسیداسیون و احیا) کوره هستند. در ادامه

گیرشمن و بعد از آن قسمتی از آجرهای فروریخته به محل خود بازگردانده و در جهت اهداف حفاظت و مرمت بنا به کار گرفته شده‌اند.

آجرهای به کار رفته در این بنای تاریخی شامل آجرهای ساده، کتیبه‌دار و لعاب‌دار و همگی متعلق به دوره عیلامی است. طیف رنگی بدنه این آجرها زرد، قهوه‌ای، قرمز و سبز- آبی با ابعاد $35 \times 35 \times 10$ و $37/5 \times 37/5 \times 8$ سانتیمتر هستند [1]. بعضی از آن‌ها نیز دارای چندلایه رنگی قرمز و قهوه‌ای با مغز سیاه است.



شکل ۱- نمای کلی بنای دیقورات چغازنبیل

تنوع رنگی و دوره تاریخی این آجرها مؤید استفاده از کوره‌های اولیه برای پخت آن‌ها بوده است. این کوره‌ها دارای درجه حرارت متفاوت در نقاط مختلف کوره هستند [2]. سوخت این کوره‌ها در ایران اساساً از نوع سوخت‌های گیاهی مثل چوب بوده است. اثرات آتش کوره بر اساس شدت آتش، ضخامت دیوارها و نوع آجر تغییر می‌کند [3]. اگرچه وضعیت و شکل ظاهری آجرها در نگاه اول ممکن است کیفیت خوبی را نشان ندهند، اما باید گفت بعضی از این آجرها علی‌رغم گذشت زمان و فرسایش محیطی همچنان از استحکام و سختی نسبتاً خوبی برخوردار هستند



به بعضی از این تغییرات اشاره می‌شود.

مواد آلی مثل گاه موجود در بدنه‌های خشتی در دمای ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سوخته و از بدنه خارج می‌شوند. نامناسب بودن دما و مدت زمان پخت و اکسیژن کافی در محیط پخت موجب حبس شدن کربن و گازهای ناشی از سوخت مواد آلی در بدنه شده و عیب خاصی به نام "هسته سیاه" در آن‌ها به وجود می‌آورد. همچنین شرایط احیا ناشی از سوخت مواد آلی باعث تغییر اکسیدهای آهن سه ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی می‌شود (واکنش ۱).



اکسید آهن دو ظرفیتی گدازآور قوی محسوب می‌شود [7]. به این ترتیب در بعضی مواقع بدنه‌های استون ور می‌توانند در درجه حرارت‌های پایین‌تر در محیط احیا پخته شوند. بدیهی است که این عمل در رنگ بدنه نیز مؤثر خواهد بود. محیط‌های اکسیدکننده رنگ‌های قرمز، قهوه ای و زرد ایجاد کرده و احیا رنگ‌های مایه خاکستری ایجاد می‌کنند (جدول ۱). با این وجود، رنگ به تنهایی نمی‌تواند تعیین کننده دمای پخت باشد، زیرا عوامل مهمی مثل اتمسفر در حین پخت، درجه حرارت دقیق و مقدار کلسیم موجود در خاک اولیه می‌تواند ناشناخته باقی مانده باشند [8]. یکی دیگر از واکنش تجزیه شدن در بدنه‌های سرامیکی مربوط به کربنات‌های کلسیم و منیزیم است که معمولاً به ترتیب در درجه حرارت‌های ۸۹۴ °C و ۴۰۸ °C اتفاق می‌افتد [9]. کانی‌های رسی نیز در معرض حرارت واکنش‌های مختلف از خود نشان می‌دهند. درحالی‌که کائولینیت در درجه حرارت ۴۲۰ °C آب مولکولی خود را از دست داده و تجزیه می‌شود، این اتفاق در مورد مونت‌موریونیت‌ها در دمای ۷۰۰ °C به

وقوع می‌پیوندد و میکا آب ترکیبی خود را در دمای ۸۰۰ °C از دست می‌دهد و تجزیه می‌شود. مطالعات انجام شده بر روی برخی آجرهای تاریخی نشان داده است که با افزایش دما شدت پیک‌های XRD مربوط به فلدسپار و کانی‌های رسی کاهش و هماتیت افزایش می‌یابد [10].

جدول ۱- اجزا سازنده رنگ در بدنه‌های سرامیکی [11]

رنگ	مواد سازنده
سفید	درصد بالای آهک و مقادیر جزئی اکسید آهن
خاکستری	درصد کم آهک و مقادیر جزئی اکسید آهن
کرم	درصد کم گل سفید (Chalk) و مقادیر جزئی اکسید آهن
نخودی	اکسید آهن (تا ۲ درصد)
قهوه‌ای	اکسید آهن در ۹۰۰ °C و محیط احیا
گل بهی (نارنجی - صورتی روشن)	اکسید آهن در ۹۰۰ °C و محیط اکسید
قرمز	اکسید آهن در ۱۱۰۰ °C و محیط احیا
آبی	اکسید آهن (۱۰-۷ درصد)
سیاه	اکسید آهن (۱۰-۷ درصد) و اکسیدهای منگنز

۳- روش تحقیق

۳-۱- کانی‌شناسی به روش XRD

روش پراش سنجی پرتو ایکس (X-ray diffraction: XRD) روش مستقیمی برای تعیین نوع فازها و ساختار بلورین مواد است. در این روش بر اثر برخورد پرتوهای اشعه ایکس با اتم‌ها یا مولکول‌های یک ماده طبق رابطه براگ (معادله ۱) این پرتوها پراکنده می‌شوند. شرط پراش یا



تکنیک نمونه مورد آزمایش (کسری از گرم) به صورت پودر و در ترکیب با نمک KBr یا برمید پتاسیم و تحت فشار چند تن به صورت قرص شفاف در آمده بطوریکه پرتوهای مادون قرمز از آن عبور نمایند و به آشکار ساز دستگاه برسند [13]. در این تحقیق از دستگاه FT-IR مدل NICOLET 510P جهت مطالعه ترکیب آجرها و تغییرات صورت گرفته در آن‌ها پس از بازپخت در دماهای فوق استفاده شد. آنالیز شیمیایی نمونه‌ها نیز با روش شیمی تر صورت گرفت. به منظور انجام آزمایش‌های مورد نظر نمونه برداری از آجرهای مجموعه چغازنبیل از بخش‌های مختلف ذیقورات، خرده آجرهای موجود در نمونه‌های ملات و آجرهای پراکنده در محوطه و بر اساس اختلاف رنگ و کیفیت آن‌ها صورت گرفت (جدول ۲).

۴- نتایج و بحث

۴-۱- کانی‌شناسی

نتایج این آزمایش در جدول ۳ خلاصه شده است. همانطور که در جدول مربوطه ملاحظه می‌شود فازهای اصلی و عمده نمونه‌ها شامل کلسیت و کوارتز هستند. کانی‌های فلدسپار، دولومیت و گاه پیروکسن نیز کم و بیش در آن‌ها دیده می‌شود. مقادیر ناچیزی از کانی‌های رسی نیز همچنان در بعضی از آن‌ها باقی مانده‌اند. با توجه به اینکه کلسیت در دمای حدود ۸۰۰ درجه سانتیگراد تجزیه می‌شود و از طرف دیگر معمولاً پیروکسن‌ها از فازهای دمای بالا هستند، لذا حضور هم زمان این فازها جای سؤال داشت. مقایسه طیف‌های XRD فازهای پیروکسن نمونه‌های مورد

پراکنده شدن پرتوها آن است که طول موجی کمتر از ۶ آنگستروم داشته باشند. در این صورت طبق رابطه براگ با در دست داشتن طول موج (λ) و زاویه تابش (θ) فاصله بین صفحات بلوری (d) بدست می‌آید [12]

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

معادله ۱

به منظور آنالیز مواد با این روش نمونه‌ها به وسیله آسیاب به صورت پودر با قطر ۷۵ میکرون آماده شدند. سپس آنالیز نمونه‌های پودر شده به وسیله دستگاه XRD مدل SEIFERT 3000T2T با تیوب مس (۳۰mA و ۴۰KV) صورت گرفت. تعدادی از نمونه‌ها نیز در دمای ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد بازپخت و مطالعات کانی‌شناسی مجدد بر روی آن‌ها انجام شد.

۳-۲- شناسایی ترکیبی به روش FT-IR

روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Fourier Transform-Infra Red: FT-IR) روشی برای شناسایی ترکیبی مواد آلی و معدنی است. اساس کار این روش بررسی میزان جذب یا عبور تابش پرتوهای مادون قرمز حاصل از برخورد آن‌ها با مواد است که به صورت طیف مادون قرمز رسم می‌شود. دستگاه‌های مجهز به سیستم تبدیل فوریه قابلیت تفکیک طول موج‌های مختلف امواج الکترومغناطیس را بر اساس معادله ریاضی تبدیل فوریه دارند که نسبت به دستگاه‌های دیگر دقت بالاتری دارند. از آنجا که هیچ دو ترکیبی طیف مادون قرمز یکسانی ندارند بنابراین به کمک این روش هرگونه تغییر در ساختار مواد قابل ردیابی است. یکی از تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه برای طیف‌سنجی با این روش ساخت قرص شفاف از نمونه است که در این



نمونه‌ها در جدول ۴ خلاصه شده است. فاز پیروکسن در نمونه‌های باز پخت شده نزدیک به فاز کلینوانستاتیت تشخیص داده شد. نتایج نشان می‌دهد که با بالا رفتن دما میزان این فاز نیز افزایش می‌یابد (شکل ۲-ب و ج). همانطور که در جدول نتایج مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌ها کلسیت حذف و ژپس تبدیل به انیدریت شده است.

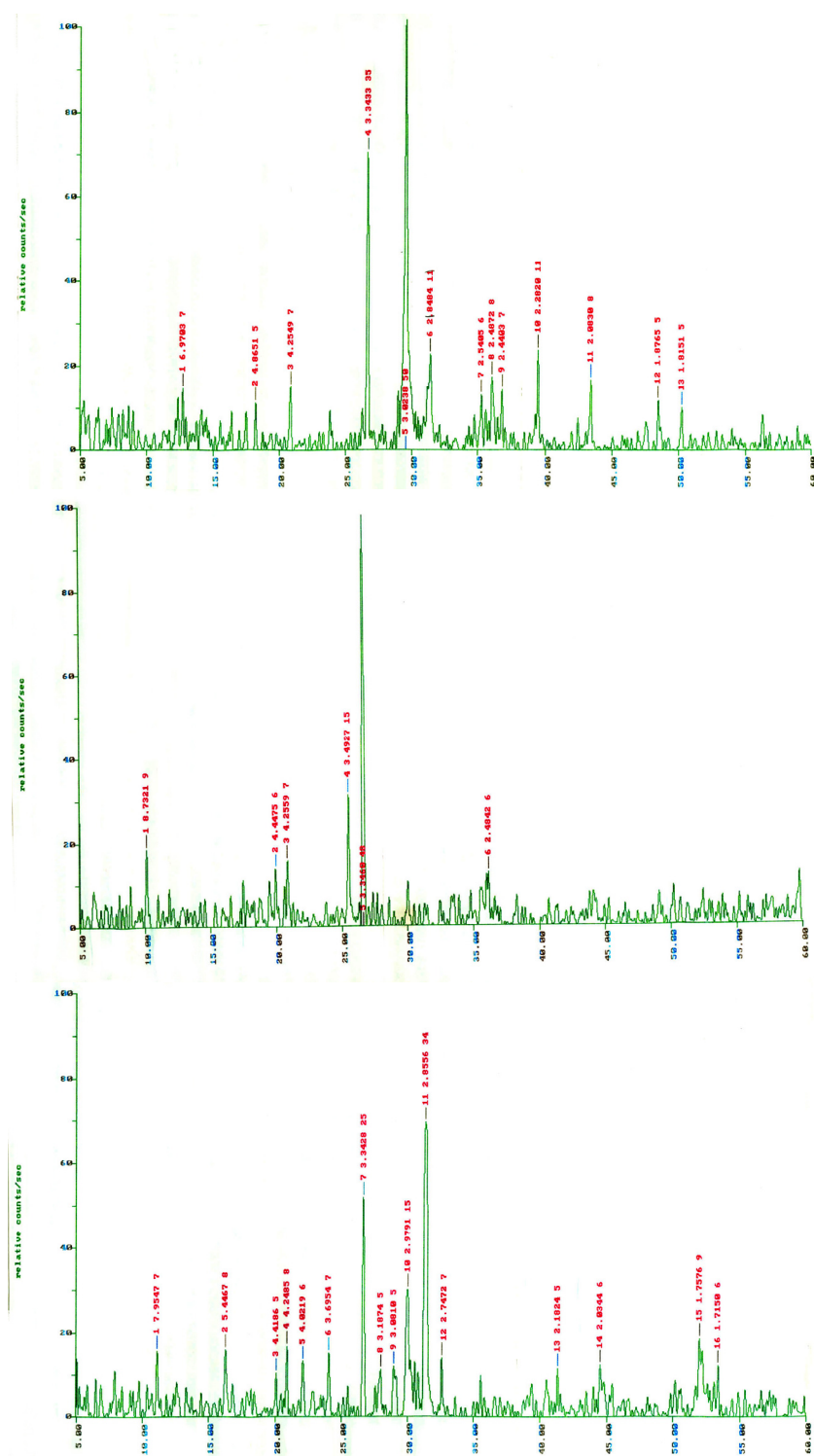
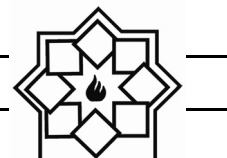
آزمایش از نوع دیوپسید و یا فازهای حد واسط تشخیص داده شدند (شکل ۱-الف). بررسی مشخصات فیزیکی نمونه‌های پخته شده در دو دمای ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۴ ساعت نشان داد که این نمونه‌ها علاوه بر کاهش وزن همگی پس از بازپخت به رنگ روشن (زرد رنگ) تبدیل شدند. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس این

جدول ۲- فهرست نمونه آجرهای مطالعاتی چغازنبیل

ردیف	کد نمونه	نوع نمونه	محل نمونه‌برداری	موقعیت
۱	۷۸-۱/۴۱-چ.ز	آجر ساده	بخش آسیب دیده دیوار انتهایی پلکان	جنوب شرقی
۲	۷۸-۱/۴۲-چ.ز	آجر کتبیبه	سمت راست دیوار پلکان دو طرفه	جنوب غربی
۳	۷۸-۱/۴۳-چ.ز	آجر ساده	سمت چپ پلکان، دیوار داخلی ناودان، صغه طبقه اول	شمال غربی
۴	۷۸-۱/۴۴-چ.ز	آجر ساده قرمز	دیوار سمت راست دروازه صغه طبقه اول	جنوب غربی
۵	۷۸-۱/۴۵-چ.ز	آجر زرد قرمز	دیوار سمت راست دروازه صغه طبقه اول	جنوب غربی
۶	۷۸-۱/۴۶-چ.ز	آجر ساده	دیوار سمت چپ پلکان	جنوب غربی
۷	۷۸-۱/۴۷-چ.ز	آجر ساده	دیوار سمت چپ پلکان	جنوب غربی
۸	۷۸-۱/۴۸-چ.ز	آجر لعاب‌دار	خارج از بنا بدست آمده است	
۹	۷۸-۱/۴۹-چ.ز	آجر ساده	خرده آجر در ملات	جنوب شرقی
۱۰	۷۸-۱/۴۱۰-چ.ز	آجر ساده	خرده آجر در ملات	جنوب غربی
۱۴	۷۹-۱/۴۱۴-چ.ز	آجر ساده قهوه‌ای		
۱۵	۷۹-۱/۴۱۵-چ.ز	آجر ساده سبز		
۱۶	۷۹-۱/۴۱۶-چ.ز	آجر دو رنگ		
۱۷	۷۹-۱/۴۱۷-چ.ز	آجر ساده قهوه‌ای		
۱۸	۷۹-۱/۴۱۸-چ.ز	آجر ساده قرمز		
۱۹	۷۹-۱/۴۱۹-چ.ز	آجر ساده قرمز		
۲۰	۷۹-۱/۴۲۰-چ.ز	آجر ساده قهوه‌ای		
۲۱	۷۹-۱/۴۲۱-چ.ز	آجر بامغز سیاه		
۲۲	۷۹-۱/۴۲۲-چ.ز	آجر جوش		
۲۳	۷۹-۱/۴۲۳-چ.ز	آجر زرد- قهوه‌ای		

اطراف ذیقورات چغازنبیل

آجرهای پراکنده محوطه حصار اول



شکل ۲- مقایسه طیف‌های XRD: الف- نمونه آجر قبل از پخت مجدد (بالا)، ب- باز پخت در دمای 750°C (وسط) و ج- بازپخت در دمای 900°C (پایین)

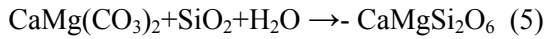
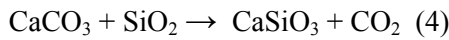


جدول ۳- نتایج کانی‌شناسی آجرهای چغازنبیل با روش XRD

ردیف	کد نمونه	کانی
۱	۷۸-۱/۴۱-چ.ز	کلسیت، کوارتز، فلدسپار
۲	۷۸-۱/۴۲-چ.ز	کلسیت، کوارتز، فلدسپار، (کانی‌های رسی)
۳	۷۸-۱/۴۳-چ.ز	پیروکسن، کلسیت، فلدسپار، هالیت، آنالکیم
۴	۷۸-۱/۴۴-چ.ز	کوارتز، کلسیت، کانی‌های رسی، (فلدسپار)
۵	۷۸-۱/۴۵-چ.ز	کوارتز، کلسیت، ژیپس، کانی‌های رسی، هماتیت
۶	۷۸-۱/۴۶-چ.ز	کوارتز، کلسیت، پیروکسن، هماتیت، آراگونیت
۷	۷۸-۱/۴۷-چ.ز	کلسیت، کوارتز، ژیپس، (کانی‌های رسی)
۸	۷۸-۱/۴۸-چ.ز	کلسیت، کوارتز، (کانی‌های رسی)
۹	۷۸-۱/۴۹-چ.ز	کوارتز، کلسیت، ژیپس، پیروکسن، (فلدسپار، هالیت)
۱۰	۷۸-۱/۴۱۰-چ.ز	کلسیت، کوارتز، هالیت، فلدسپار
۱۱	۷۹-۱/۴۱۴-چ.ز	کلسیت، کوارتز
۱۲	۷۹-۱/۴۱۵-چ.ز	کلسیت، دولومیت، پیروکسن، کوارتز
۱۳	۷۹-۱/۴۱۶-چ.ز	کلسیت، کوارتز، ژیپس، فلدسپار، دولومیت
۱۴	۷۹-۱/۴۱۷-چ.ز	کلسیت، کوارتز، ژیپس
۱۵	۷۹-۱/۴۱۸-چ.ز	کلسیت، کوارتز، دولومیت
۱۶	۷۹-۱/۴۱۹-چ.ز	کلسیت، کوارتز
۱۷	۷۹-۱/۴۲۰-چ.ز	کلسیت، کوارتز
۱۸	۷۹-۱/۴۲۱-چ.ز	کلسیت، کوارتز، ژیپس، دولومیت
۱۹	۷۹-۱/۴۲۱-چ.ز	کلسیت، کوارتز
۲۰	۷۹-۱/۴۲۱-چ.ز	کلسیت، کوارتز، فلدسپار، دولومیت
۲۱	۷۹-۱/۴۲۲-چ.ز	پیروکسن، کلسیت، دولومیت
۲۲	۷۹-۱/۴۲۳-چ.ز	کلسیت، کوارتز، فلدسپار

جدول ۴- نتایج آنالیز XRD نمونه‌های آجر باز پخت شده

ردیف	کد نمونه	دمای باز پخت	کانی
۱	۷۹-۱/۴۱۴-چ.ز	۷۵۰	کوارتز، فلدسپار، کلینو انستاتیت
۲	۷۹-۱/۴۱۴-چ.ز	۹۰۰	کلینو انستاتیت، کوارتز، فلدسپار
۳	۷۹-۱/۴۱۵-چ.ز	۷۵۰	کوارتز، انیدریت
۴	۷۹-۱/۴۱۵-چ.ز	۹۰۰	کوارتز، کلینو انستاتیت، دولومیت
۵	۷۹-۱/۴۱۶-چ.ز	۷۵۰	کوارتز، انیدریت
۶	۷۹-۱/۴۱۶-چ.ز	۹۰۰	کوارتز، انیدریت، دولومیت
۷	۷۹-۱/۴۱۸-چ.ز	۷۵۰	کوارتز، فلدسپار، کلینو انستاتیت
۸	۷۹-۱/۴۱۸-چ.ز	۹۰۰	کوارتز، فلدسپار، کلینو انستاتیت
۹	۷۹-۱/۴۲۳-چ.ز	۷۵۰	کوارتز، کلینو انستاتیت، کلسیم سیلیکات
۱۰	۷۹-۱/۴۲۳-چ.ز	۹۰۰	کلینو انستاتیت، کوارتز، فلدسپار

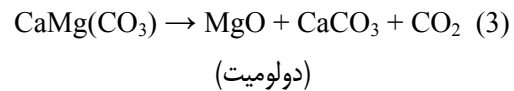
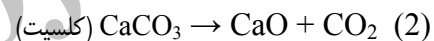


علاوه بر این در ارتباط با نوع و چگونگی تشکیل فازهای پیروکسن در طبیعت اولین فازی که شروع به تشکیل می‌کند فاز دیوپسید است و با کاهش یون کلسیم اوژیت شروع به تشکیل شدن می‌کند [16]. اگرچه دیوپسید کانی پیروکسن‌های حرارت بالا است ولی در محیط‌هایی که کرنات فراوان است (مخصوصاً کرنات کلسیم و منیزیم) در حرارت پایین‌تر نیز وجود می‌آید [17]. کانیو انستاتیت نیز از نظر ساختمانی کاملاً مشابه دیوپسید است ولی موقعیت‌های بلورشناسی که در دیوپسید به وسیله کلسیم و منیزیم اشغال شده در کانیو انستاتیت منحصرأً به وسیله منیزیم اشغال شده است [18]. پیروکسن‌هایی که منیزیم زیادتری دارند نقطه ذوبشان بالاتر است. بنابراین تشکیل کانی کانیو انستاتیت در شرایط باز پخت نمونه‌ها و تبدیل دیوپسید به این کانی قابل توجیه است.

۴-۲- شناسایی ترکیبی

بررسی ترکیبی نمونه‌های آجر با استفاده از روش طیف سنجی تبدیل فوریه- مادون قرمز نتایج ذیل (جدول ۵) را به همراه داشت. نتایج نشان می‌دهد که ترکیبات نیتراتی مانند سایر مصالح اصلی چغازنبیل (خشت و ملات) در نمونه‌های آجر بکار رفته در بنا نیز وجود دارد [19]. این ترکیبات محلول در آب در آجرهای پراکنده در محوطه دیده نمی‌شود. از طرف دیگر ترکیبات کرنات و سیلیکات به عنوان ترکیبات اصلی و سولفات به‌طور متغیر در آن‌ها دیده می‌شود.

کانیو انستاتیت یکی از ایزومورف‌های انستاتیت است که فرم پایدار در زیر دمای 600°C است. انستاتیت سه نوع ایزومورف ارتو، پروتو و کانیو انستاتیت دارد. پروتو انستاتیت فرم پایدار در دمای بالای 1000 تا 1557 درجه سانتیگراد است. در حالیکه زیر دمای 1000 و حداقل 600 درجه سانتیگراد ارتو فرم پایدار است که با سرد شدن سریع پروتو فرم کانیو حاصل خواهد شد [14]. در اینجا با توجه به واکنش‌های انجام شده در طبیعت ارتباط مواد اولیه و محصول پخت آن‌ها مورد بحث قرار می‌گیرد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که در طبیعت تجزیه حرارتی کلسیت و دولومیت به‌صورت واکنش‌های ذیل است [15]:
بدون حضور سیلیس:



این واکنش‌ها در حضور سیلیس به‌صورت دیگری انجام می‌شوند. به این ترتیب که کلسیت به همراه سیلیس تشکیل شبه پیروکسن از نوع ولاستونیت می‌دهد (واکنش شماره ۴). این واکنش در دمای $600-500$ درجه سانتیگراد صورت می‌گیرد. در حالی که دولومیت در حضور سیلیس واکنش ۵ را به همراه دارد که می‌تواند منجر به ایجاد فاز دیوپسید شود. واکنش‌های دولومیت در دمایی پایین‌تر از دمای مربوط به واکنش‌های کلسیت انجام می‌شوند. همچنین تا زمانی که در محیط دولومیت وجود داشته باشد ابتدا واکنش‌های مربوط به آن در مقابل کلسیت انجام می‌شود.
در حضور سیلیس:



پیک مربوط به ترکیبات سیلیکاتی (ناحیه $1100-1000 \text{ cm}^{-1}$) در بعضی از نمونه‌ها متفاوت و جابجایی در آن‌ها دیده می‌شود. بیشترین نمونه‌ها شامل: $1/41$ ، $1/42$ ، $1/45$ ، $1/46$ ، $1/47$ ، $1/48$ ، $1/416$ ، $1/418$ ، $1/421$ در ناحیه $1040-1030 \text{ cm}^{-1}$ دارای پیک هستند. نمونه‌هایی که در ناحیه بالای 1040 cm^{-1} پیک دارند عبارتند از: $1/43$ ، $1/45$ و نمونه‌هایی که در ناحیه پایین 1030 cm^{-1} دارای پیک هستند نیز عبارتند از: $1/414$ ، $1/410$ ، $1/49$ ، $1/415$.

جدول ۵- نتایج شناسایی ترکیبی آجرهای چغازنبیل

ردیف	کد نمونه	نتایج FT-IR
۱	۷۸-۱/۴۱ چ.ز	کربنات، نیترات، ترکیبات سیلیکاتی
۲	۷۸-۱/۴۲ چ.ز	کربنات، (نیترات)، ترکیبات سیلیکاتی
۳	۷۸-۱/۴۳ چ.ز	(کربنات، نیترات)، ترکیبات سیلیکاتی، ((سولفات))
۴	۷۸-۱/۴۴ چ.ز	کربنات، ترکیبات سیلیکاتی و سیلیسی
۵	۷۸-۱/۴۵ چ.ز	کربنات، ترکیبات سیلیکاتی، ((نیترات))
۶	۷۸-۱/۴۶ چ.ز	کربنات، ترکیبات سیلیکاتی
۷	۷۸-۱/۴۷ چ.ز	کربنات، نیترات، ترکیبات سیلیکاتی
۸	۷۸-۱/۴۸ چ.ز	کربنات، ترکیبات سیلیکاتی
۹	۷۸-۱/۴۹ چ.ز	ترکیبات سیلیکاتی، کربنات، نیترات
۱۰	۷۸-۱/۴۱۰ چ.ز	کربنات، نیترات، ترکیبات سیلیکاتی
۱۱	۷۹-۱/۴۱۴ چ.ز	کربنات، ترکیبات سیلیکاتی
۱۲	۷۹-۱/۴۱۵ چ.ز	کربنات، ترکیبات سیلیکاتی، سیلیسی
۱۳	۷۹-۱/۴۱۶ چ.ز	کربنات، سولفات، ترکیبات سیلیکاتی
۱۴	۷۹-۱/۴۱۸ چ.ز	کربنات، ترکیبات سیلیکاتی و سیلیسی
۱۵	۷۹-۱/۴۲۱ چ.ز	کربنات، ترکیبات سیلیکاتی و سیلیسی
۱۶	۷۹-۱/۴۲۱ چ.ز	کربنات، ترکیبات سیلیکاتی و سیلیسی
۱۷	۷۹-۱/۴۲۳ چ.ز	کربنات، ترکیبات سیلیکاتی و سیلیسی

حدود 700 درجه سانتیگراد پیک‌های ترکیبات جدید سیلیکاتی در ناحیه $1000-900 \text{ cm}^{-1}$ تشکیل می‌شوند. پیک‌های این ناحیه مربوط به پیوندهای Si-O-M می‌باشند. علاوه بر این پیک‌های مربوط به کربنات‌ها در دمای 750 درجه کاهش یافته و در دمای 900 درجه حذف شده‌اند (شکل ۳). با توجه به نتایج

طیف مادون قرمز نمونه‌های باز پخت شده در مقایسه با نمونه‌های اصلی تغییر و جابجایی قابل محسوسی در پیک‌های مربوط به کربنات‌ها و سیلیکات‌ها نشان می‌دهند. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما پیک مربوط به سیلیکات‌ها به طرف ناحیه پایین‌تر حدود 1016 cm^{-1} منتقل و در حوالی دمای



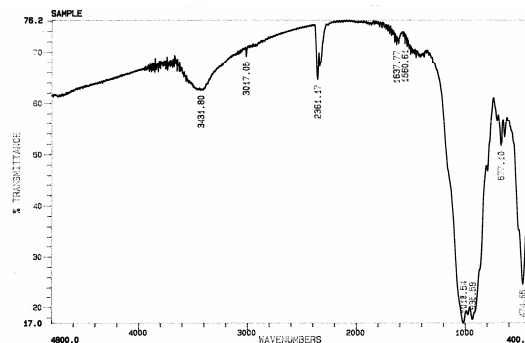
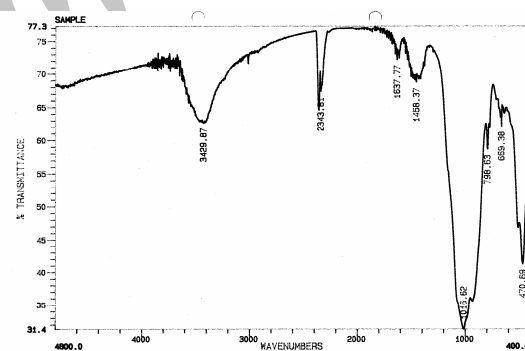
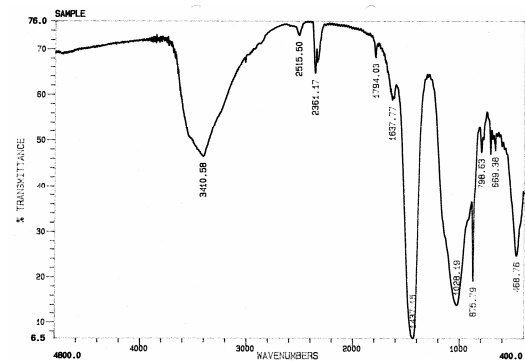
نمونه‌هایی که مقدار سولفات بیشتری به همراه دارند، مثل ۱/۴۱۶ جابجایی پیک‌ها و ایجاد پیوندهای جدید در آن‌ها کمتر دیده می‌شود. از آنجا که سولفات موجود در این نمونه‌ها به صورت ژپیس که همراه با دو مولکول آب تبلور است، لذا به نظر می‌رسد از دست رفتن آب تبلور در آن‌ها و تبدیل شدن به فاز انیدریت، موجب کاهش درجه حرارت محیط در ساختار مولکولی شده و مانع از تشکیل بعضی از ترکیبات مثل پیروکسن در نمونه شده باشد.

۴-۳- آنالیز عنصری

تعدادی از نمونه‌های آجر با روش شیمی تر مورد آنالیز کمی- عنصری قرار گرفت که نتایج آن مطابق جدول ۶ است. با توجه به نتایج بدست آمده میزان افت حرارتی این نمونه‌ها به نسبت آجرهای معمولی بالا است که بیشتر به وجود مقادیر زیاد کربنات‌های تجزیه نشده در آجر برمی‌گردد (مقایسه با استاندارد [21] ۱۱۲۶). افت حرارتی بالای این نمونه‌ها هم می‌تواند مربوط به پایین بودن درجه حرارت پخت آن‌ها باشد.

با توجه به نتایج طیف سنجی FT-IR، درصد سولفات موجود در آن‌ها هم مربوط به نمک‌های گچی است که به صورت شوره در آن‌ها دیده می‌شود. مقادیر کم اکسید آلومینیوم در بیشتر نمونه‌ها نشان دهنده مقادیر کم کانی‌های رسی در خاک اولیه بوده است. همانطور که نتایج کانی‌شناسی نیز نشان می‌دهد وجود اکسید منیزم نسبتاً زیاد (در مقایسه با استاندارد) نیز عمدتاً ناشی از وجود کانی دولومیت در خاک اولیه است که با ترکیبات سیلیسی (بلوری (کوارتز) ریز دانه یا غیر بلوری (چرت یا فلینت)) نقش مهمی در تشکیل فاز پیروکسن در نمونه‌های پخته

آنالیز پراش پرتو ایکس ترکیبات سیلیکاتی ایجاد شده می‌تواند مربوط به فاز کلینو انستاتیت باشند. با افزایش دما شدت پیک‌های مربوط به کوارتز (دوقلویی ناحیه 796 cm^{-1}) کاهش یافته و با نزدیک شدن به فاز آمورف پیک ترکیبات سیلیکاتی به ناحیه بالای 1050 cm^{-1} مربوط به پیوندهای Si-O-Si منتقل می‌شود [20].



شکل ۳- مقایسه طیف‌های FT-IR: الف- نمونه آجر قبل از پخت مجدد (بالا)، ب- باز پخت در دمای 750°C (وسط) و ج- بازپخت در دمای 900°C (پایین)



شده در درجه حرارت‌های بالاتر داشته است. حضور سیلیس غیر بلوری یا چرت در ساختار آجرها به وسیله مطالعات میکروسکوپی پتروگرافی نشان داده شده است [22].

جدول ۶- نتایج آنالیز کمی نمونه‌های آجر با روش شیمی تر

ردیف	کد نمونه	LOSS%	SO ₃ %	MgO%	CaO%	%Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %
۱	۷۹-۱/۴۱۴ چ.ز	۱۷/۴	۱/۷	۵/۸	۳۰/۵	۴/۲	۱/۸	۳۷/۲
۲	۷۹-۱/۴۱۵ چ.ز	۱۴/۲	۰/۹	۶/۸	۳۲/۸	۵	۳/۲	۳۷/۰
۳	۷۹-۱/۴۱۶ چ.ز	۲۰/۸	۱/۶	۳/۸	۳۴/۲	۳	۲/۷	۳۴/۵
۴	۷۹-۱/۴۱۷ چ.ز	۲۱/۸	۴/۰	۷/۴	۲۶/۶	۱/۸	۷/۳	۳۰/۹
۵	۷۹-۱/۴۱۸ چ.ز	۲۰/۵	۰/۷	۶/۸	۳۱/۴	۳/۵	۲/۷	۳۵/۵
۶	۷۹-۱/۴۱۹ چ.ز	۲۱/۳	۲/۳	۷	۲۵/۸	۱/۱	۹/۸	۳۳/۷
۷	۷۹-۱/۴۲۰ چ.ز	۲۲/۱	۱/۹	۸/۲	۲۶/۰	۲/۲	۱۰/۲	۳۰/۷
۸	۷۹-۱/۴۲۱ چ.ز	۲۴/۱	۱/۷	۸/۴	۲۵/۲	۴	۶/۵	۳۰/۴
۹	۷۹-۱/۴۲۳ چ.ز	۲۰/۲	۱/۴	۵/۲	۳۱/۹	۴/۳	۱/۷	۳۵/۵

مقایسه درصد اکسید آهن و نتایج کانی شناسی نمونه‌ها نشان می‌دهد که آجرهایی که مقادیر بیشتری پیروکسن را نشان می‌دهند درصد اکسید آهن بالاتری دارند که می‌تواند نشان دهنده دمای پخت بالاتر نسبت به نمونه‌هایی باشد که درصد اکسید آهن کمتری دارند [23]. همچنین با توجه به جدول ۱ رنگ قرمز و قهوه‌ای و سبز آجرهای چغازنبیل، تحت تاثیر میزان اکسیدهای آهن موجود در آن‌ها است. افت حرارتی بالا در این نمونه‌ها هم ناشی از رطوبت و وجود ترکیبات کربناتی (کلسیت و دولومیت) در آن‌ها است که وجود آن‌ها در نتایج کانی شناسی اثبات شده است.

۵- نتیجه‌گیری

نتایج آزمایشات انجام شده روی آجرهای چغازنبیل نشان می‌دهد که:

- بررسی‌های کانی‌شناسی و ترکیبی آجرها و حضور فاز کلسیت و کانی‌های رسی در زمینه آن‌ها می‌تواند نشان دهنده درجه حرارت پخت حدود 800°C (دمای تجزیه کلسیت) باشد. از طرف دیگر شناسایی فازهای پیروکسن مثل دیوپسید در آن‌ها که در دماهای $600-500^{\circ}\text{C}$ درجه سانتیگراد تشکیل می‌شوند دمای پخت آجرها را محدودتر بین $700-600^{\circ}\text{C}$ می‌سازد. باز پخت آجرها در دو دمای 750 و 900 درجه سانتیگراد و تغییرات ایجاد شده در ترکیب آن‌ها (حذف کلسیت، تشکیل ترکیب‌های جدید سیلیکاتی مانند فاز جدید کلینوانستاتیت) موید این نکته و درجه حرارت پیش بینی شده می‌باشد.
- تشکیل فازهای پیروکسن مانند دیوپسید و کانی‌های حد واسط آن به صورت مصنوعی در درجه حرارت‌های مذکور مشروط به حضور سیلیس فعال (غیر بلوری و



محبوس شدن این گازها در مغز آجر علاوه بر ایجاد شرایط احیاء و تبدیل اکسیدهای آهن ۳ به ۲، خود کربن نیز باعث سیاه شدن مغز آجر شده است. بخش دیگری از آجرها که در شرایط اکسیدی و دمای یکنواخت و مناسب قرار گرفته بوده‌اند دارای رنگ قرمز و قهوه ای و دارای پخت کامل‌تر بوده‌اند. بخش‌هایی که نزدیک به قسمت‌های گرم‌تر کوره بوده‌اند در اثر تجزیه کلسیت رنگ آن‌ها روشن‌تر (زرد رنگ) شده و طرف دیگر آجرها که دور تر از منبع حرارتی بوده‌اند رنگ قرمز خود را حفظ نموده‌اند. این گروه از آجرها باید حد واسط دو گروه آجرهای فوق (سبز و مغز سیاه) باشند

- در پایان باید گفت سیلیس غیر بلوری و فعال در پخت بدنه‌های متراکم و سخت با درجه حرارت پایین نقش بسیار مهمی دارد. این ترکیبات به‌طور طبیعی به همراه رسوبات رسی رودخانه‌ای یافت می‌شوند. در غیر این‌صورت با افزودن مواد شاموتی (مثل رس پخته) یا فلینت (سیلیس غیر بلوری) به خاک رس آن‌را اصلاح می‌کنند. همچنین افزودن مقدار مناسب کاه در تهیه آجر با ابعاد بزرگ می‌توانسته کمک به مغز پخت شدن آن‌ها و از ترک خوردن خشت‌ها هم جلوگیری کرده باشد.

مراجع

- [۱] ر. گریشمن، چغازنبیل (دور-اوتناش)، جلد اول زیگورات»، ترجمه اصغر کریمی، تهران: سازمان میراث فرهنگی، صفحه ۲۴-۲۶، ۱۳۷۳.
- [۲] رحیمی، م. متین، تکنولوژی سرامیک‌های ظریف جلد اول و دوم، تهران: شرکت سهامی انتشار، صفحه ۳۴۰-۳۳۹، ۱۳۸۲.

بلوری ریز دانه) و دولومیت می‌باشد که وجود آن‌ها در ترکیب خشت‌های خام و آجرها اثبات شده است. یکی از علل افزایش استحکام و سختی این آجرها می‌تواند به همین علت باشد.

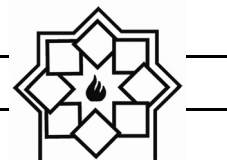
- عدم یکنواخت بودن دما و شرایط کوره باعث تنوع زیاد رنگی و درجه پخت آن‌ها شده است. به همین لحاظ بعضی از آجرها به‌صورت سبز- آبی و آجر جوش و بعضی دیگر دارای پخت ناقص هستند و همین امر باعث توقف انجام واکنش‌ها و تشکیل فازهای حدواسط می‌شود. پخت مجدد این آجرها بعضی از واکنش‌ها را تکمیل و قابل تشخیص می‌نماید.

- رنگ سبز-آبی در آجر جوش‌ها می‌تواند ناشی از دمای بالا و شرایط احیاء در کوره بوده باشد. این شرایط در نزدیکی شعله و جایی که دسترسی کمی به اکسیژن هوا است و یا در اثر نوع سوخت (مثل هیزم) و وجود مقادیر زیاد کاه در خشت‌های خام با ایجاد گازهای احیاء‌کننده مثل دود ایجاد می‌شود. شرایط احیاء با ایجاد اکسید آهن‌های دو ظرفیتی بعنوان گداز آور قوی کمک به ذوب سریع‌تر مواد در آجر جوش و رنگ سبز-آبی آن‌ها می‌شود.

- آجرهایی که قرمز اما دارای مغز سیاه هستند در بخش‌هایی از کوره واقع شده بوده‌اند که اولاً شرایط کوره اکسیدی (نزدیک به محیط کوره یا مجاورت هوا) بوده از طرف دیگر حرارت در حدی بوده که لایه‌های خارجی آجر را تحت تاثیر قرار داده و قبل از آنکه دود حاصل از سوخت مواد آلی (مثل کاه) موجود در خشت‌ها فرصت خارج شدن از آن‌را پیدا کنند سخت شده و با



- "روش‌های شناسایی و آنالیز مواد"، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۳
- [۱۳] م. هادیان دهکردی، "کاربری پژوهش‌های آزمایشگاهی در حفاظت و مرمت بناهای تاریخی (مواد و مصالح)"، تهران: انتشارات دانشگاه تهران و پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی، صفحه ۱۸۵-۱۸۸، ۱۳۸۶.
- [14] J. R. Smyth, "Experimental study on the polymorphism of Enstatite", *American Mineralogist*, Vol 59, pp. 345-352, 1974
- [۱۵] ع. فرقانی، "کانی‌شناسی جلد اول، نروسیلیکات‌ها تا اینوسیلیکات‌ها"، تهران: انتشارات دانشگاه تهران، صفحه ۵۸۱-۵۷۷، ۱۳۶۷.
- [۱۶] ع. فرقانی، "کانی‌شناسی جلد اول، نروسیلیکات‌ها تا اینوسیلیکات‌ها"، تهران: انتشارات دانشگاه تهران، صفحه ۳۷۷، ۱۳۶۷.
- [۱۷] ع. فرقانی، "کانی‌شناسی جلد اول، نروسیلیکات‌ها تا اینوسیلیکات‌ها"، تهران: انتشارات دانشگاه تهران، صفحه ۳۵۹، ۱۳۶۷.
- [۱۸] ع. فرقانی، "کانی‌شناسی جلد اول، نروسیلیکات‌ها تا اینوسیلیکات‌ها"، تهران: انتشارات دانشگاه تهران، صفحه ۳۲۳، ۱۳۶۷.
- [۱۹] م. هادیان دهکردی، ف. س. مدنی، "گزارش مطالعه و بررسی تکنیکی آجرهای مجموعه چغازنبیل"، پروژه بین‌المللی حفاظت و مرمت مجموعه چغازنبیل، ۱۳۷۹.
- [20] G. I. Cooper, G. A. Cox, and M. B. Simpson, "Environmental Application of FT-IR Analysis of Medieval Glass", *International laboratory*, vol 23, pp 33-36, 1993
- [۲۱] موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، "ویژگی و روش آزمون خاک برای ساخت آجر، استاندارد شماره ۱۱۶۲"، تهران: موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، ۱۳۷۰.
- [۲۲] ح. فدایی، "بررسی فرایندهای تولید آجر در [3] J. Ashurst, N. Ashurst, "Practical Building Conservation Series, Brick, Terracotta and Earth", London: Wiley, Vol 2, pp. 47-48, 2001.
- [۴] م. هادیان دهکردی، ف. س. مدنی، گزارش مطالعات انجام شده روی خاک‌های رس منطقه چغازنبیل جهت انتخاب خاک مناسب برای ساخت مصالح مرمتی، پروژه بین‌المللی حفاظت و مرمت مجموعه چغازنبیل، ۱۳۸۰.
- [۵] م. هادیان دهکردی، ف. س. مدنی، "گزارش مطالعه و بررسی تکنیکی آجرهای مجموعه چغازنبیل"، پروژه بین‌المللی حفاظت و مرمت مجموعه چغازنبیل، ۱۳۷۹.
- [۶] رحیمی، م. متین، تکنولوژی سرامیک‌های ظریف جلد اول و دوم، تهران: شرکت سهامی انتشار، صفحه ۳۰۷، ۱۳۸۲.
- [۷] رحیمی، م. متین، "تکنولوژی سرامیک‌های ظریف جلد اول و دوم"، تهران: شرکت سهامی انتشار، صفحه ۳۱۰، ۱۳۸۲.
- [8] L. Franke, I. Schumann, "Subsequent determination of the firing temperature of historic bricks", edited by Baer, N.S. and Livingston, R. A. *Conservation of Historic brick structures*, Dorset, UK: Onhead publishing Ltd, 1998.
- [۹] رحیمی، م. متین، "تکنولوژی سرامیک‌های ظریف جلد اول و دوم"، تهران: شرکت سهامی انتشار، صفحه ۳۱۱، ۱۳۸۲.
- [10] R. A. Livingston, "Geochemical Methods Applied to the Reproduction of Hand Molded" in 8th International Brick/Block Masonry Conference, Dublin, Ireland, September 19-21, preprints (monograph preprint), 1988.
- [11] J. Ashurst, N. Ashurst, "Practical Building Conservation Series, Brick, Terracotta and Earth", London Wiley, Vol 2, pp. 48-49, 2001.
- [۱۲] ف. گلستانی فرد، م. ع. بهره‌ور، ا. صلاحی،



محوطه‌ی تاریخی چغازنبیل"، نامه پژوهشگاه میراث
فرهنگی، دوره دوم، شماره ۸، ۱۳۸۳.

- [23] L. Franke, I. Schumann, "Subsequent determination of the firing temperature of historic bricks", edited by Baer, N.S. and Livingston, R. A. Conservation of Historic brick structures, Dorset, UK: Onhead publishing Ltd, 1998.

Archive of SID