



بررسی کمی فراورده‌های فرایند پخت در محیط اکسایش براساس نتایج پراش پرتو X در سرامیک‌های رسی

سمیه نوغانی*، سید محمدامین امامی

گروه مرمت اشیاء فرهنگی- تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۵/۶/۱۷، نسخه نهایی: ۹۵/۱۰/۱۴)

چکیده: تاثیر شرایط پخت بر ترکیب کانی‌های تشکیل دهنده بافت در سرامیک‌های رسی در این مقاله بررسی شده است. پخت نمونه‌ها در جو اکسایش و در دماهای ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت و با توجه به مقدار CaO موجود در مواد اولیه (با میانگین ۱۸/۷۶٪)، این نمونه‌ها در دسته رس غنی از کلسیم رده‌بندی می‌شوند. به‌منظور بررسی ترکیب شیمیایی، تحلیل ساختاری و کانی‌شناسی بافت نمونه‌ها، تحلیل فلورسانس پرتو ایکس (XRF) بررسی مقاطع نازک با میکروسکوپ قطبشی، تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) همراه با روش محاسباتی ریتفلد، بررسی گرموزن سنجی (TGA) و تخلخل‌سنجی جیوه انجام شد. این پژوهش نشان داد که مقدار فاز کوارتز و همچنین درصد تخلخل نمونه‌ها با افزایش دمای پخت، کاهش یافته است. در دمای 850°C ، حضور فازهای گلنیت، دیوپسید، آئوزیت، ولاستونیت و فاسائیت (از دمای 950°C)، شکل‌گیری فراورده‌های فرایند پخت را نشان می‌دهد. نتایج این پژوهش حاکی از آن است که مطالعه آهنگ تغییرات مقادیر این فازها و بررسی همزمانی و یا عدم همزمانی حضور آنها در بافت با استفاده از روش‌های تحلیل کمی، و در نمونه‌های آزمایشگاهی، می‌تواند الگویی مناسب برای برآورد دمای پخت و فناوری تولید سفالینه‌های تاریخی فراهم آورد.

واژه‌های کلیدی: سرامیک‌های رسی؛ فرایند پخت؛ کانی‌های دمای بالا؛ روش محاسباتی ریتفلد.

مقدمه

بررسی تغییرات ناشی از دمای پخت بر ترکیب کانی‌های تشکیل دهنده بافت سرامیک‌های رسی، می‌تواند به‌منظور بررسی و مهندسی معکوس سرامیک‌های تاریخی مورد توجه قرارگیرد. در اثر گرمادهی طی فرایند پخت، واکنش‌های برگشت‌ناپذیری مانند خشک‌شدن، از دست دادن آب میان-شبه‌ای، تجزیه مواد اولیه و تخریب کربنات‌ها، شکل‌گیری فازهای جدید، و شیشه‌ای شدن در بافت سفال رخ می‌دهد [۱]. این فرایندها بیشتر متأثر از ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی مواد اولیه، چگونگی پراکندگی اندازه ذرات، بیشینه دمای پخت و زمان ماندگاری در این دما، مدت زمان پخت، آهنگ گرمایی و سردشدن، و شرایط جو کوره است [۲، ۳]. بنابراین بررسی

کانی‌شناسی و ترکیب شیمیایی مواد تشکیل‌دهنده سرامیک‌های رسی می‌تواند به‌منظور بررسی برخی موارد از جمله برآورد دمای پخت و مطالعه شرایط پایداری در اشیای تاریخی - فرهنگی مورد استفاده قرار گیرد [۴].

از دهه ۱۹۷۰ میلادی تحقیقات گسترده‌ای در رابطه با تغییرات کانی‌ها طی فرایند پخت سرامیک‌های رسی در نقاط مختلف دنیا صورت گرفته است و برخی از واکنش‌هایی که در این فرایندها رخ می‌دهد، به‌خوبی شناخته شده‌اند [۵-۱۳]. مهم‌ترین واکنش‌ها و تغییراتی که طی فرایند پخت در سفالینه‌ها رخ می‌دهد بر حسب میزان فاز کربناته و سیلیکاته رده‌بندی می‌شود. فازهای شاخص شناسایی شده در هر یک از

سرامیک‌های رسی، وجود ندارد. در جدول ۲ به برخی از مراجع قابل استناد در این زمینه اشاره شده است.

چنانکه ملاحظه می‌شود، نمونه‌ها با ابعاد معینی تهیه نشده‌اند و مواد اولیه ساخت نمونه‌ها نیز با توجه به هدف پژوهش انتخاب شده است. در پژوهش حاضر، فرآوری مواد اولیه در کارگاه سفال شیران و ساخت خشت نمونه‌ها در کارگاه صنعتی دهقانپور (اصفهان) انجام گرفت. طبق گزارش این کارگاه صنعتی، ترکیب مواد اولیه شامل رس آباده (استان فارس)، اکسید آهن (از منطقه بوبین زهرا) و شاموت بوده است^۱. نمونه‌ها در ابعاد $5 \times 5 \times 1$ سانتی‌متر ساخته شد و پیش از انجام عملیات پخت، به مدت ۱ هفته در دمای اتاق و سپس ۲۴ ساعت در کوره (OGAWA SEIKI Co. Ltd., model: EEZ-145, Japan) با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

به منظور انتخاب گستره دمای پخت نمونه‌ها، دو نکته مورد توجه قرار گرفت: ۱- گستره دمای پخت سفالینه‌های تاریخی (گروه فراورده‌های بدنه گلی یا سفالی (Earthenware) که به طور میانگین بین ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است [۱۹، ۲۰] و ۲- بررسی تطبیقی نتایج این پژوهش با نمونه‌های پیشین که بدین منظور براساس مراجع نام برده در جدول ۱، پژوهش راتوسی و همکاران [۱۵] به دلیل استفاده از روش کمی محاسباتی ریتفلد، انتخاب شد. بنابراین از گستره‌ی ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، با کمینه و بیشینه دمای پخت ۸۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد و شیب تغییرات ۵۰ درجه در افزایش دما، پنج گروه با دمای پخت ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌ها در نظر گرفته شد. جو کوره در مرحله پخت برای همه نمونه‌ها در محیط اکسایش بوده و پخت در کوره سرامیکی انجام گرفت. گفتنی است که در تحقیقات پیشین اختلاف دمای پخت هر گروه از نمونه‌ها، ۱۰۰ درجه بوده است [۲، ۷، ۱۴، ۱۵] و در این پژوهش، بررسی تغییرات احتمالی در افزایش دمای ۵۰ درجه مدنظر قرار گرفت. مدت زمان پخت ۳ ساعت، آهنگ افزایش و کاهش دمای کوره معادل ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه و زمان ماندگاری نمونه‌ها در کوره (مجموع پخت و سرد شدن)، ۲۴ ساعت بوده است.

۱- درصد ترکیب مواد اولیه و همچنین نمونه خاک در اختیار پژوهشگران قرار نگرفت.

گروه‌های نام برده، در جدول ۱ ارائه شده است. چنانکه در جدول ۱ دیده می‌شود، بیشترین تغییرات در حضور فازهای کربناته رخ می‌دهد. گفتنی است که امکان تشکیل هر یک از فازهای نام برده، به مساعد بودن شرایط در بافت رس (نزدیکی فازها و اندازه دانه‌ها)، دمای پخت و مدت زمان ماندگاری در بیشینه دمای پخت، همچنین جو کوره، بستگی دارد.

با وجود شناسایی کیفی فراورده‌های فرایند پخت در رس‌ها، تاثیر و برهم‌کنش میان فازهای مختلف، همزمانی حضور آنها و یا کاهش و افزایش این فازها، هنوز نیازمند تحقیق و بررسی است [۱۴].

علاوه بر بررسی‌های شیمیایی، فازشناسی و مشاهدات میکروسکوپیکی به‌منظور تحلیل ساختارهای شکل‌گرفته در دماهای متفاوت، یکی از روش‌های مطمئن برای بررسی مقادیر کمی کانی‌ها در سرامیک‌های رسی، روش محاسباتی ریتفلد است [۱۲، ۱۵-۱۸]. در این روش براساس ایجاد بیشترین انطباق بین قله اندازه‌گیری شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس و قله محاسبه شده با نرم‌افزار، پالایش مشخصه‌های بلوری کانی‌ها مانند پارامترهای یاخته یک (بردارها و زاویه‌ها)، میزان عدم تقارن قله و ...، همچنین درصد فازهای بلورین محاسبه می‌شود. براین اساس، علاوه بر تایید حضور فازهایی که به صورت کیفی و نیمه کمی در بررسی شناسایی شده‌اند، روند افزایش و کاهش فراورده‌های پخت نیز قابل بررسی خواهد بود. هدف از این پژوهش، بررسی روند افزایش و کاهش فازها و همزمانی حضور آنها طی فرایند پخت نمونه‌های آزمایشگاهی و در شرایط پخت اکسایش، با استفاده از روش محاسباتی ریتفلد بوده است. گفتنی است که کاربرد نتایج این‌گونه پژوهش‌ها می‌تواند در شناخت فن‌آوری تولید سرامیک‌های باستانی و خاستگاه مواد اولیه مورد استفاده در تولید آنها، طراحی سرامیک‌های جدید، طراحی و تولید مواد سازگار و مناسب برای حفاظت آثار معماری، سفالینه‌ها و ...، مورد استفاده قرارگیرد [۱۴].

مواد و روش‌ها

به منظور بررسی فراورده‌های پخت و تغییرات فازها در دماهای پخت متفاوت، در ابتدا نمونه‌سازی انجام گرفت. متأسفانه استاندارد در رابطه با نمونه‌سازی برای بررسی کانی‌شناسی

جدول ۱ رده‌بندی فازهای شاخص ناشی از فرایند پخت رس در حضور سیلیکات‌ها و کربنات‌ها ($C > 850^{\circ}$ دمای پخت).

فازهای شاخص فرایند پخت در حضور سیلیکات‌ها	فازهای شاخص فرایند پخت در حضور کلسیت ($CaCO_3$)	فازهای شاخص فرایند پخت در حضور دولومیت ($CaMg(CO_3)_2$)
سیلیکون - آلومینوم اسپینل (با فرمول مشابه مولایت)	گلنیت $Ca_2Al_2SiO_7$	دیوپسید $CaMgSi_2O_6$
مولایت $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$	لارنیت Ca_2SiO_4	آکرمایت $Ca_2Mg(Si_2O_7)$
آلومینا $\gamma-Al_2O_3$	ولاستونیت $CaSiO_3$	مونتیسلیت $CaMgSiO_4$
کریستوبالیت SiO_2	-	پریکلز MgO
-	-	اسپینل $MgAl_2O_4$
-	-	فورستريت Mg_2SiO_4
-	-	$T \geq 1100^{\circ}C$

جدول ۲ برخی از مراجع با بیشترین ارجاع دهی در زمینه بررسی فراورده‌های فرایند پخت در رس‌ها.

مرجع	موضوع بررسی انجام شده*	ابعاد نمونه	دمای پخت ($^{\circ}C$)	جو پخت	روش بررسی نتایج XRD
Riccardi et al., 1999 [7]	تغییرات کانی‌ها در مواد رسی غنی از کلسیت و فاقد آن طی فرایند پخت	اشاره نشده	۵۵۰ ۸۵۰ ۱۰۵۰ ۷۰۰	اکسایش	روش نیمه کمی
Cultrone et al., 2001 [14]	تغییرات کانی‌ها در مواد رسی غنی از کلسیت و فاقد آن طی فرایند پخت	$4 \times 11,5 \times 24,5$ cm	۸۰۰ ۹۰۰ ۱۰۰۰ ۱۱۰۰	اکسایش	روش نیمه کمی
Trindade et al., 2009 [2]	تغییرات کانی‌ها در مواد رسی و تفاوت‌های آنها در حضور کلسیت و دولومیت طی فرایند پخت	نمونه‌های استوانه‌ای شکل به قطر ۴ و طول ۰/۳ سانتی متر	از ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه (اختلاف تغییرات دما، ۱۰۰ درجه سانتی گراد بوده است).	اکسایش	روش نیمه کمی
Rathossi et al., 2010 [15]	بررسی تغییرات کانی‌ها در ترکیب کوارتز + فیلسیلیکات + نمونه‌های دایره‌ای شکل به قطر ۵ و ضخامت ۱/۵ سانتی متر مقایسه با نمونه سفال‌های تاریخی	نمونه‌های دایره‌ای شکل به قطر ۵ و ضخامت ۱/۵ سانتی متر	۸۵۰ ۹۵۰ ۱۰۵۰	اکسایش و کاهش	با استفاده از روش کمی ریتفلد

* لازم به ذکر است نتایج فازهای شناسایی شده در این تحقیقات، در جدول ۱ ارائه شده است.

HighScore Plus، فلورسانس پرتو ایکس (XRF) با دستگاه (Bruker, S4 PIONEER, Germany)، بررسی گرم‌وزن-سنجی (TGA) با STA 449C Jupiter-NETZSCH و تخلخل‌سنجی جیوه.

نتایج بررسی‌ها

فلورسانس پرتو ایکس XRF

فرایند پخت تأثیری بر غلظت عناصر اصلی موجود در نمونه‌ها ندارد [۱۴] بنابراین بررسی XRF نمونه‌ها پس از عملیات پخت انجام گرفت. نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌ها در جدول ۴ ارائه شده است. چنانکه در شکل ۱ دیده می‌شود، نمونه‌ها از نظر ترکیب شیمیایی مشابه بوده و در گستره سرامیک‌های با میزان کلسیم بالا براساس سیستم نمودار تعادلی $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ (نمودار رانکین) رده‌بندی می‌شوند [۲۱]. ترکیب شیمیایی

به منظور انجام بررسی‌های مورد نظر در شناسایی ترکیب شیمیایی، کانی‌شناسی و تخلخل‌سنجی قطعات از هر گروه پخت، با روش تصادفی ساده دو نمونه^۲ انتخاب گردید. در جدول ۳، نمونه‌های انتخاب شده معرفی شده است.

بررسی‌های انجام شده بر روی نمونه‌ها عبارتند از: سنگ-نگاری مقاطع نازک (با میکروسکوپ قطبشی مدل: صايران PM-240)، پراش پرتو ایکس با تابش $CuK\alpha$ در 40Kv و 40mA و زمان اندازه‌گیری ۱ ثانیه بر هر گام، همراه با روش محاسباتی ریتفلد با نرم افزار PANalytical X'Pert

۱- گفتنی است که این پژوهش برای بررسی عوامل موثر بر فرایند نمک-زدایی سفالینه‌های تاریخی بوده است و با توجه به محدود بودن تعداد نمونه‌ها از مجموع ۱۵۰ قطعه ساخته شده (به طور میانگین، ۲۰ تا ۳۰ قطعه برای هر گروه از دماهای پخت)، تعداد ۲ نمونه از هر گروه برای بررسی‌های آزمایشگاهی ساختارشناسی استفاده شد.

دماهای متفاوت باشد. علاوه براین، با توجه به موقعیت قرارگیری نمونه‌ها در نمودار تعادلی، احتمال حضور فازهایی چون ولاستونیت و دیوپسید در بافت نمونه‌ها، باید در بررسی XRD باید مورد توجه قرار گیرد.

مشابه نمونه‌ها از آن جهت حائز اهمیت است که می‌توان روند تجزیه و رشد فازهای جدید تشکیل شده را به دماهای مختلف منتسب دانست چرا که تغییر در مقدار یک فاز، علی‌رغم داشتن ترکیب شیمیایی و جو پخت یکسان، می‌تواند ناشی از اعمال

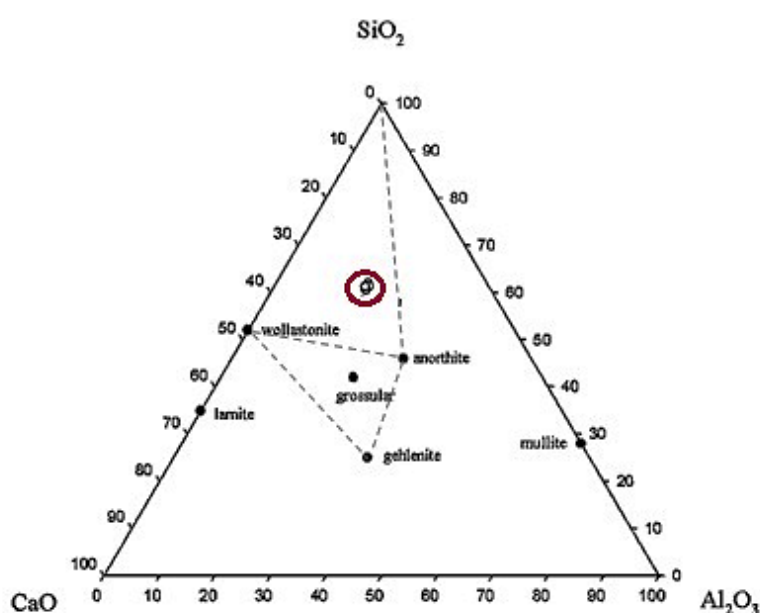
جدول ۳ دمای پخت نمونه‌ها و کد رنگ نمونه‌های انتخاب شده (به صورت تصادفی) جهت انجام آزمایش‌ها.

نامگذاری گروه نمونه‌ها	گروه A	گروه B	گروه C	گروه D	گروه E
دمای پخت (°C)	۸۵۰	۹۰۰	۹۵۰	۱۰۰۰	۱۰۵۰
نمونه‌های انتخاب شده جهت انجام آزمایش‌ها	A-2 A-7	B-1 B-14	C-10 C-33	D-12 D-17	E-11 E-8
کد رنگ [۲۲]	5YR 6/6 زرد مایل به قرمز	5YR 7/6 زرد مایل به قرمز	7.5YR 7/4 صورتی	7.5YR 7/3 سفید مایل به صورتی	2.5Y 7/4 زرد کم رنگ
متوسط چگالی* (g/cm ³)	۱٫۷۱	۱٫۶۹	۱٫۶۷	۱٫۶۹	۱٫۸۱

* اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها به روش غوطه‌وری در آب و براساس استاندارد ASTM C20-92 انجام گرفت.

جدول ۴ نتایج تحلیل XRF. مقادیر به صورت درصد اکسیدی و برای عناصر جزئی (MnO, P₂O₅, S) با واحد ppm بیان شده است.

شماره نمونه	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
A-2	۵۱٫۹۴	۱۴٫۰۶	۵٫۶۴	۱۷٫۹۶	۰٫۸۶	۱٫۸۶
B-1	۵۲٫۰۳	۱۴٫۳۶	۵٫۴۶	۱۸٫۹۱	۰٫۹۶	۲٫۴۱
C-10	۵۱٫۸۶	۱۴٫۵۹	۵٫۶۲	۱۸٫۲۱	۰٫۸۳	۲٫۲۱
D-12	۵۲٫۶۸	۱۴٫۷۳	۵٫۶۵	۱۹٫۵۳	۰٫۸۶	۲٫۲۷
E-11	۵۲٫۵۱	۱۴٫۱۶	۵٫۷۲	۱۹٫۰۲	۰٫۷۵	۲٫۴۳
	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	S	L.O.I
A-2	۲٫۵۱	۰٫۶۱۳	۷۴۰	۸۳۰	۷۰	۴٫۱۲
B-1	۲٫۴۸	۰٫۶۵۳	۷۷۰	۸۲۰	۲۰	۱٫۲۷
C-10	۳٫۰۲	۰٫۶۰۸	۷۴۰	۸۷۰	۵۰	۲٫۴۹
D-12	۳٫۱۲	۰٫۶۱۶	۷۳۰	۸۰۰	۶۰	۰٫۰۵
E-11	۳٫۵۶	۰٫۶۰۱	۷۴۰	۷۶۰	۳۰	۰٫۸۱



شکل ۱ نمودار تعادلی SiO₂-Al₂O₃-CaO و موقعیت قرارگیری نمونه‌های مورد بررسی در این نمودار (گستره CaO بالا).

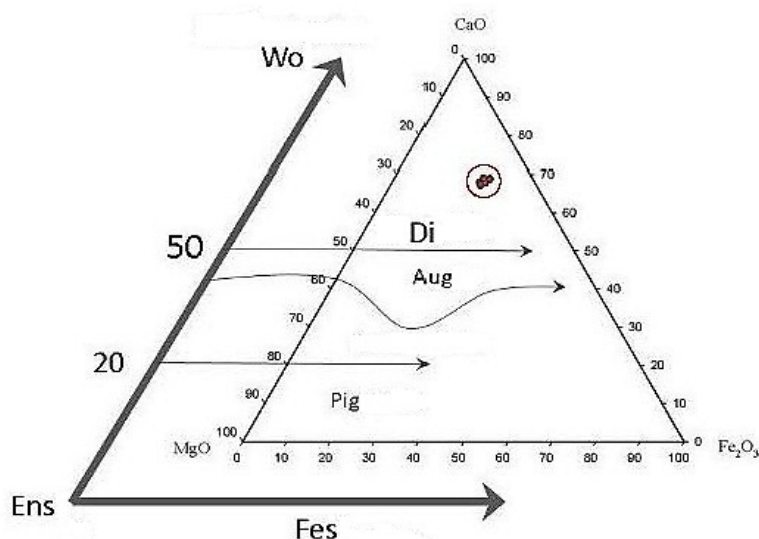
تجزیه بقایای فازهای کربناته در گستره دمایی بین ۶۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد قابل مشاهده است. برای نمونه‌های با دمای پخت بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، بیشینه میزان تغییرات وزنی، ۲٪ مشاهده می‌شود.

معمولاً دمای آغاز رشد فراورده‌های فرایند پخت (با توجه به کیفیت فرآوری مواد اولیه، اندازه دانه‌ها، ضخامت قطعه و آهنگ گرمادهی) حدود ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است. در دمای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمینه بی‌شکل (شیشه‌ای) افزایش می‌یابد [۱۴].

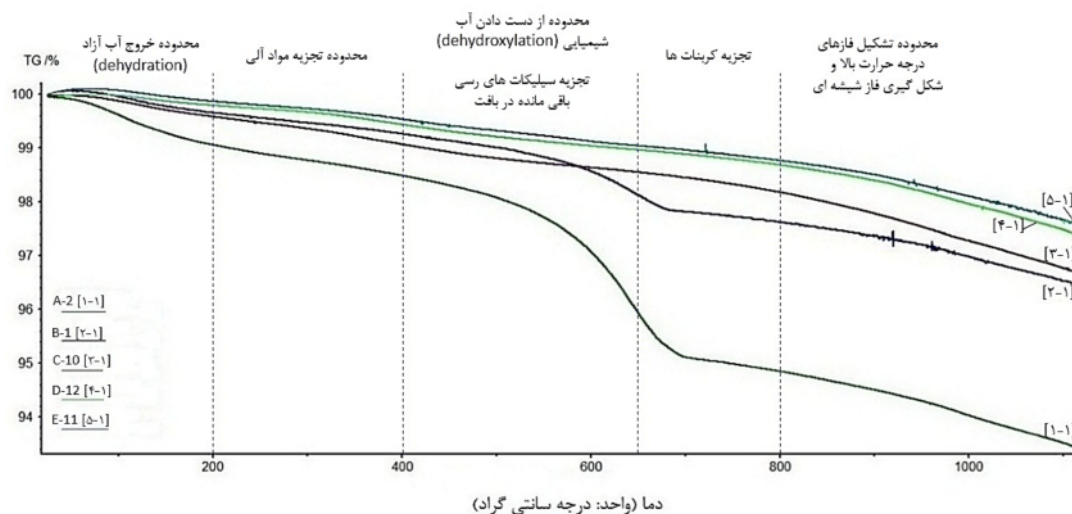
از سویی دیگر، حضور یون‌های آهن و منیزیم، در بررسی نمودار تعادلی $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ [۲۳] و موقعیت قرارگیری نمونه‌های مورد بررسی در این نمودار (شکل ۲)، امکان تشکیل فازهای دیوپسید، ولاستونیت و آئوژیت را بیش از سایر فازها فراهم می‌آورد.

بررسی گرمایی

در نمودار مربوط به بررسی TGA (شکل ۳) همان‌گونه که انتظار می‌رود نمونه‌های پخته شده در دماهای ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، در گستره دمای ۱۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش وزن ناشی از خروج رطوبت را نشان می‌دهند و



شکل ۲ نمودار سه‌تایی پیروکسن‌ها براساس $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3$ و موقعیت قرارگیری نمونه‌ها. Wo: ولاستونیت، Ens: انستاتیت، Fes: فروسیلیت، Di: دیوپسید، Aug: آئوژیت، Pig: پیگنونیت (نوعی کلینوپیروکسن).



شکل ۳ نمودار تحلیل TGA نمونه‌های مورد بررسی.

بررسی میکروسکوپیکی مقاطع نازک نمونه‌ها

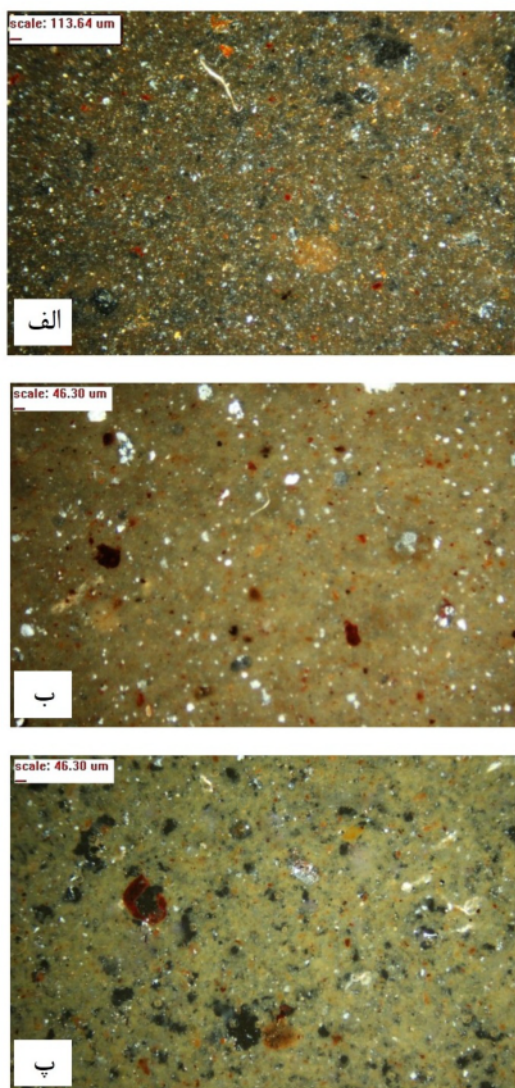
تشکیل فاز شیشه‌ای و کاهش فازهای بلورین از نظر مقدار و اندازه دانه‌ها در بررسی سنگ‌نگاری قابل مشاهده است (شکل ۴). کوارتز به عنوان ماده پرکننده در زمینه نمونه‌ها دیده می‌شود که با افزایش دمای پخت، از حضور آن در بافت کاسته شده است. در این نمونه‌ها، تغییر رنگ زمینه با افزایش دما از مایه قرمز به رنگ نخودی - سبز قابل مشاهده است که می‌تواند به دلیل تشکیل و رشد کلسیم-سیلیکات‌های چون دیوپسید و پیروکسن‌ها که همگی از فازهای دمای بالا محسوب می‌شوند، باشد [۱۵]. اکسیدهای آهن از نوع هماتیت (با توجه به محیط پخت اکسایش)، به صورت کلوخه‌های ریز و گروهی شکل در بافت پراکنده‌اند. وجود درصد بالای CaO در این

نمونه‌ها باعث عدم تشکیل مگنتیت در بافت سفال می‌شود [۲۴].

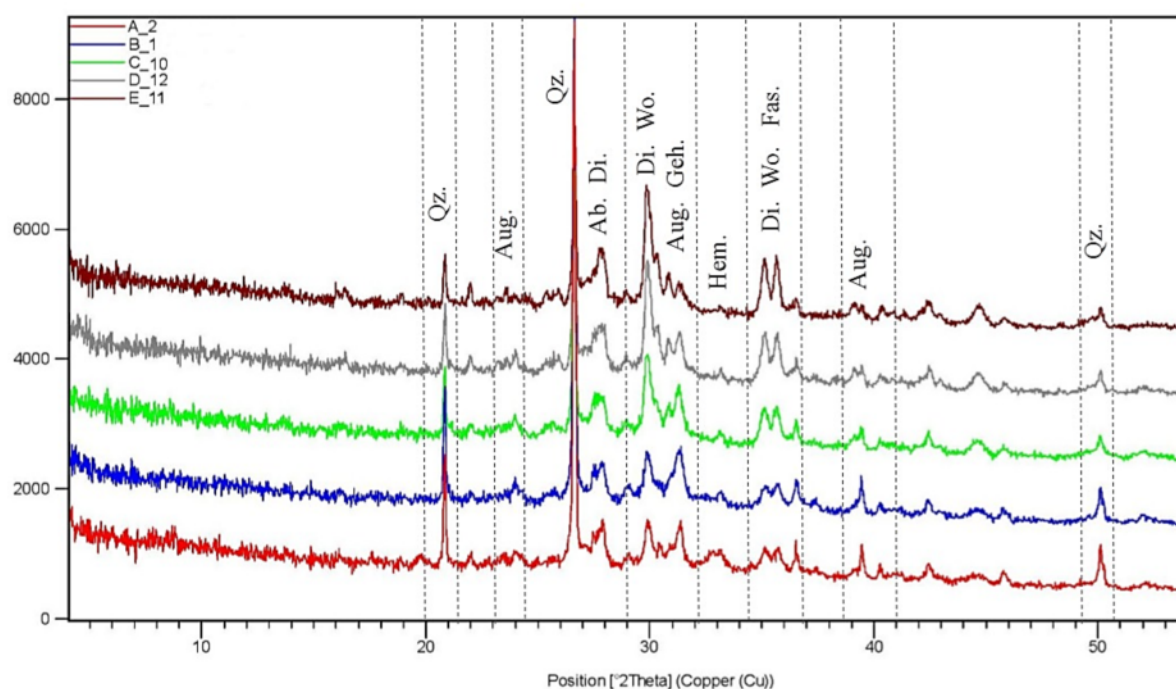
با توجه به ترکیب شیمیایی تقریباً یکسان نمونه‌ها، دیده می‌شود که با افزایش دمای پخت، میزان تشکیل فاز بی‌شکل (آمورف) در زمینه افزایش و مقدار سایر فازها مانند کوارتز، کاهش یافته است.

پراش پرتو ایکس XRD

طیف‌های XRD نمونه‌ها به همراه فازهای شاخص شناسایی شده، در شکل ۵ نشان داده شده و در جدول ۵ درصد فازهای بلورین شناسایی شده در نمونه‌ها با استفاده از روش محاسباتی ریتفلد، ارائه شده است.



شکل ۴ تصویر مقاطع نازک نمونه‌ها؛ الف) زمینه نمونه A-2 با دمای پخت ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، ب) زمینه نمونه C-10 با دمای پخت ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، پ) زمینه نمونه E-11 با دمای پخت ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد (نور: قطبشگر-تحلیلگر).



شکل ۵ نمودار مقایسه‌ای طیف‌های XRD نمونه‌ها؛ زاویه 2θ مربوط به قله‌های اصلی هر یک از فازهای شناسایی شده در این نمونه‌ها مشخص شده است (Qz: کوارتز، Ab: آلایت، Di: دیوپسید، Geh: گلنیت، Wo: ولاستونیت، Aug: آئوژیت، Fas: فاسائیت، Hem: هماتیت).

جدول ۵ نتایج تحلیل XRD نمونه‌ها به صورت درصد هر فاز، براساس روش محاسباتی ریفتلد. علامت‌های اختصاری: Qz: کوارتز، Ab: آلایت، By: بیتائونیت، Geh: گلنیت، Wo: ولاستونیت، Di: دیوپسید، Aug: آئوژیت، Fas: فاسائیت، Hem: هماتیت، *GOF: نیکویی برازش.

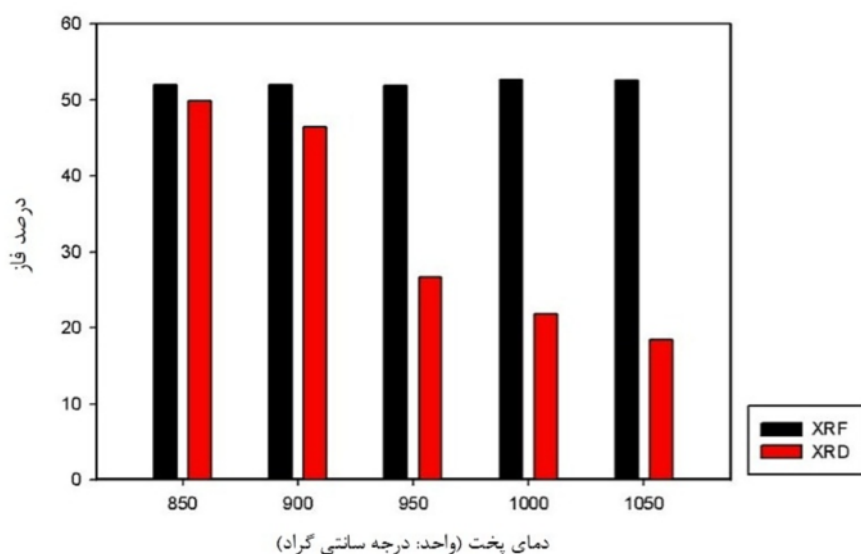
دمای پخت (°C)	Qz.	Ab.	By.	Di.	Geh.	Wo.	Aug.	Fas.	Hem.	GOF
۸۵۰	۴۹٫۸	۸٫۰	۱۰٫۳	۵٫۴	۸٫۳	۰٫۵	۱۵٫۵	۰٫۰	۲٫۳	۱٫۹۲۳
۹۰۰	۴۶٫۵	۱۷٫۷	-	۷٫۸	۷٫۷	۳٫۶	۱۳٫۲	۰٫۰	۳٫۴	۱٫۵۳۷
۹۵۰	۲۶٫۷	۱۷٫۰	-	۱۶٫۰	۸٫۸	۰٫۷	۲۴٫۲	۶٫۳	۰٫۳	۱٫۹۳۶
۱۰۰۰	۲۱٫۸	۱۷٫۴	-	۲۳٫۴	۶٫۸	۲٫۲	۲۲٫۷	۵٫۶	۰٫۰	۲٫۵۷۷
۱۰۵۰	۱۸٫۴	۱۹٫۷	-	۱۹٫۰	۰٫۳	۵٫۶	۲۸٫۱	۸٫۸	۰٫۱	۱٫۹۶۴

*Goodness of fit: این پارامتر، یک مدل آماری است که انطباق پذیری مقادیر تجربی (آزمایشگاهی) با الگوی پیش بینی شده را نشان می‌دهد.

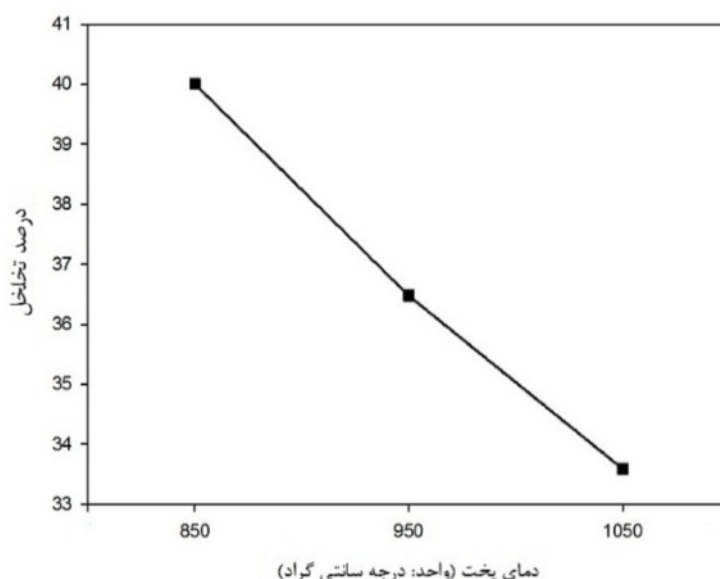
تحلیل کمتی داده‌های XRD

نخستین نکته حائز اهمیت کاهش مقدار کوارتز در اثر افزایش دما، با وجود نسبت تقریباً یکسان درصد SiO_2 از لحاظ ترکیب شیمیایی در همه نمونه‌ها است (شکل ۶). چنانکه در تصاویر سنگ‌نگاری نیز دیده می‌شود، دانه‌های کوارتز در زمینه، ریزدانه هستند و پراکندگی یکنواختی در کل بافت دارند. ریزدانه بودن این فاز به تجزیه آن بر اثر افزایش دما کمک کرده است و سبب شده است که مقدار شناسایی شده آن در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به دمای ۸۵۰ درجه، حدود ۲٫۵ برابر کاهش یابد. تجزیه کوارتز در کنار تجزیه سیلیکات‌های رسی، محیط

مناسبی برای رشد فاز بی‌شکل فراهم می‌آورد. چنانچه ملاحظه می‌شود، در مجموعه کانی‌های شناسایی شده، کانی رسی به چشم نمی‌خورد و این نکته حاکی از تجزیه این کانی‌ها طی مراحل اولیه فرایند پخت است. با تجزیه فیلولوسیلیکات‌ها، به تدریج فاز بی‌شکل افزایش می‌یابد و در پی آن تخلخل عمومی بافت کم می‌شود. مقایسه درصد تخلخل نمونه‌ها در دماهای ۸۵۰، ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد، همبستگی منفی میان این دو پارامتر را نشان می‌دهد و موید این مطلب است که با افزایش دمای پخت، تخلخل کاهش می‌یابد (شکل ۷).



شکل ۶ نمودار میله‌ای مقایسه مقدار کوارتز براساس نتایج بررسی‌های XRD و XRF.



شکل ۷ نمودار درصد تخلخل نمونه‌ها نسبت به دمای پخت با روش تخلخل‌سنجی جیوه؛ درصد تخلخل برمبنای میانگین درصد تخلخل دو نمونه از گروه‌های A (دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد)، C (دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد) و E (دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد) گزارش شده است.

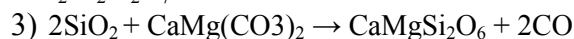
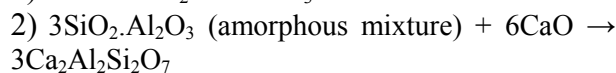
فرآورده‌های پخت بیشتر در گروه کلسیم-سیلیکات‌ها قرار می‌گیرند. کلسیم-سیلیکات‌های شناسایی شده در این نمونه‌ها عبارتند از: ولاستونیت (CaSiO_3) (معادله ۱)، گلنیت ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) (معادله ۲)، و پیروکسن‌های دیوپسید ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) (معادله ۳)، آنژیت ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) و فاسائیت ($(\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$) یا $\text{Ca}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})\text{AlSiO}_6$). آهن‌گ تغییرات هر یک از این فازها در دماهای مختلف و همزمانی

علاوه براین با تجزیه فازهای سیلیکاته و آلومینوسیلیکات‌ها، یون‌های Si^{4+} و Al^{3+} در محیط آزاد شده و شرایط برای تشکیل فرآورده‌های پخت در دمای مناسب فراهم می‌شود. تنوع در این ترکیبات جدید به حضور یا عدم حضور و همچنین مقدار کاتیون‌های کلسیم، منیزیم و آهن بستگی دارد [۲، ۱۴]. با توجه به رده‌بندی این نمونه‌ها در گروه سرامیک‌های غنی از کلسیم (براساس نتایج XRF، میزان کلسیم به صورت درصد اکسیدی بین ۱۷/۹۶ تا ۱۹/۵۳ درصد تعیین شده است)،

شیب تغییرات گلنیت افزایش می‌یابد و این فاز در ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد به کمینه مقدار خود می‌رسد (تقریباً نزدیک به صفر). در این شرایط بیشترین مقدار برای فاز ولاستونیت به ثبت رسیده است.

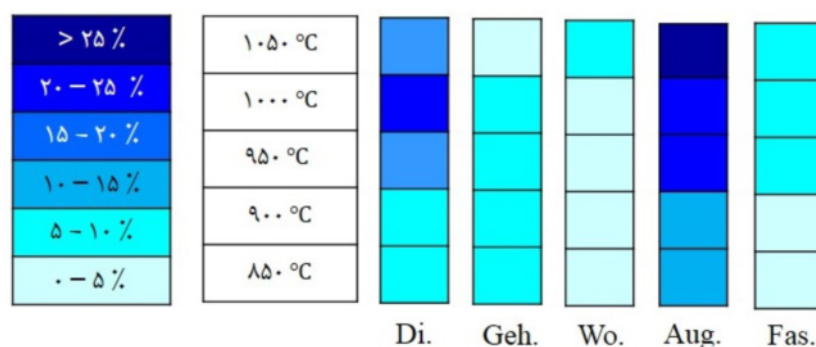
نتایج تحلیل وایزشی (با نرم افزار Minitab ver. 16) مقادیر دو فاز آئوژیت و فاسائیت در دماهای مختلف، همبستگی مثبت بین این دو فاز را نشان می‌دهد (ضریب همبستگی = ۰٫۹۹۹+ با ضریب معناداری (p-value) = ۰٫۰۰۰). با توجه به شباهت فرمول شیمیایی این دو فاز، می‌توان نتیجه گرفت که در فاز بی‌شکل و مرز دانه‌ها شرایط تشکیل آئوژیت مساعدتر بوده و با افزایش دما، فاسائیت نیز رشد کرده است. چنین به نظر می‌رسد که کاتیون‌های آهن ناشی از ناپایداری هماتیت با افزایش دما، در ساختار بلوری آئوژیت و فاسائیت مصرف شده‌اند (شکل ۱۰).

حضور آنها را می‌توان در شکل ۸ به صورت ترسیمی ملاحظه نمود.

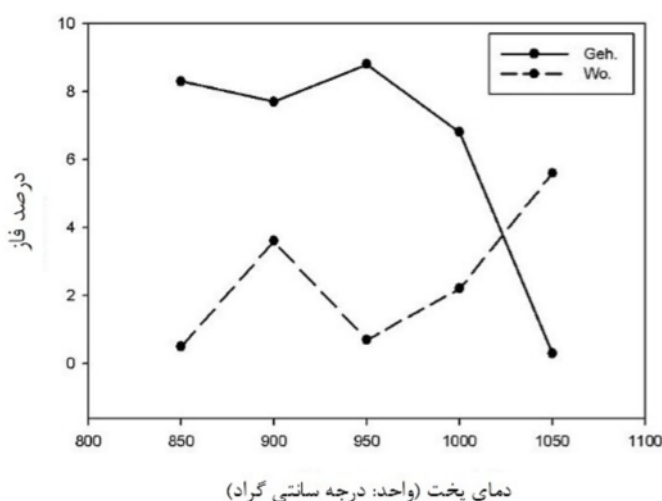


نکته قابل توجه در رابطه با کلسیم-سیلیکات‌های فراورده پخت در دمای بالا، پایداری آنهاست. فازهایی مانند گلنیت و آنورتیت می‌توانند در حدود دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل شده و در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه، باز تجزیه شوند و یون‌های آزاد شده آنها در تولید فازهای جدیدی مانند ولاستونیت مصرف گردند [۲۵].

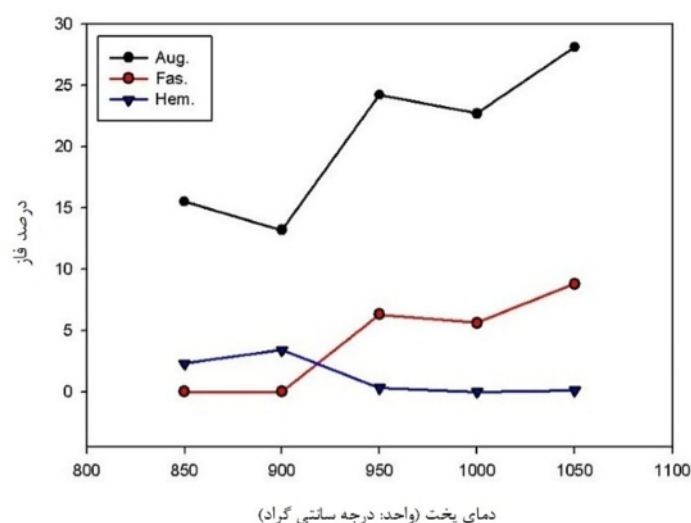
ارتباط بین دو فاز گلنیت - ولاستونیت در شکل ۹ نشان داده شده است. چنانکه دیده می‌شود، در مجموع، میزان گلنیت تشکیل شده بیش از ولاستونیت است و بیشینه مقدار آن در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد ثبت شده است. با افزایش دما،



شکل ۸ طرحواره‌ای از آهنگ رشد و کاهش فازهای دیوپسید، گلنیت، ولاستونیت، آئوژیت و فاسائیت با توجه به مقادیر محاسبه شده آنها در تحلیل XRD.



شکل ۹ نمودار تغییرات مقدار گلنیت (Geh)- ولاستونیت (Wo) بر حسب دمای پخت.



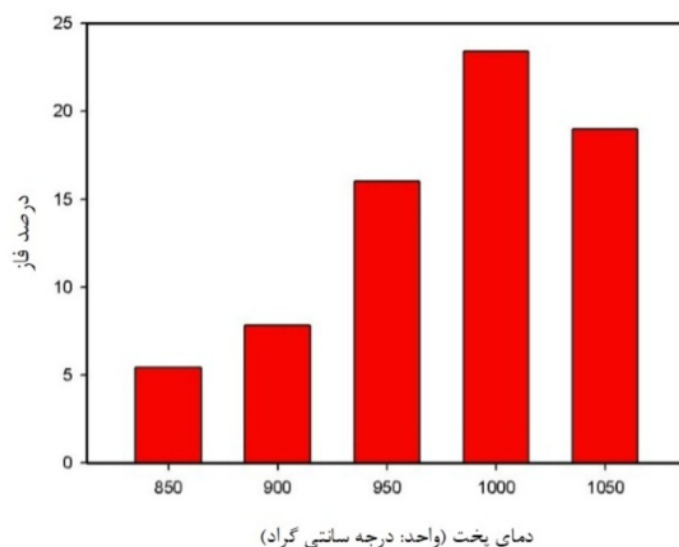
شکل ۱۰ نمودار تغییرات مقدار آئوزیت (Aug) - فاسائیت (Fas) برحسب دمای پخت.

بررسی تطبیقی نتایج

مقایسه تطبیقی مقادیر محاسبه شده فازهای بلورین در این پژوهش با نمونه‌های پژوهش راتوسی و همکاران [۱۵]، نتایج حاصل در این پژوهش را تصدیق می‌کند. مهم‌ترین فازهای شناسایی شده در طیف‌های XRD نمونه‌های راتوسی و همکاران (برای سه نوع ترکیب مواد اولیه)، در محیط اکسایش و دماهای ۸۵۰، ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد عبارتند از: کوارتز، آنورتیت، آلبيت، سانیدین، فاسائیت، گلنیت، هماتیت، مگنیت، ولاستونیت، میکای سفید (تنها در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد). در این میان، فازهای کوارتز، آلبيت، فاسائیت، گلنیت، هماتیت و ولاستونیت در هردو پژوهش گزارش شده‌اند.

دیوپسید به عنوان حامل کاتیون‌های منیزیم از حدود ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد شکل می‌گیرد و در ۱۰۰۰ درجه به بیشینه مقدار خود می‌رسد (شکل ۱۱). در ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد مقدار این فاز کاهش می‌یابد. یون‌های منیزیم آزاد شده از تجزیه این فاز می‌توانند در شکل‌گیری آئوزیت و فاسائیت مصرف شوند.

علت شناسایی اکسید پتاسیم در نمونه‌های مورد بررسی (در نتایج XRF) و عدم شناسایی کانی یا کانی‌های حامل این یون در دماهای بالا مانند اورتوکلاز و سانیدین، را می‌توان بسیار ریزدانه بودن این فازها در زمان پخت و یا همپوشی قله این کانی‌ها با قله فازهایی مانند کوارتز و آلبيت (در گستره $20^{\circ} - 29^{\circ} - 27^{\circ}$) دانست.

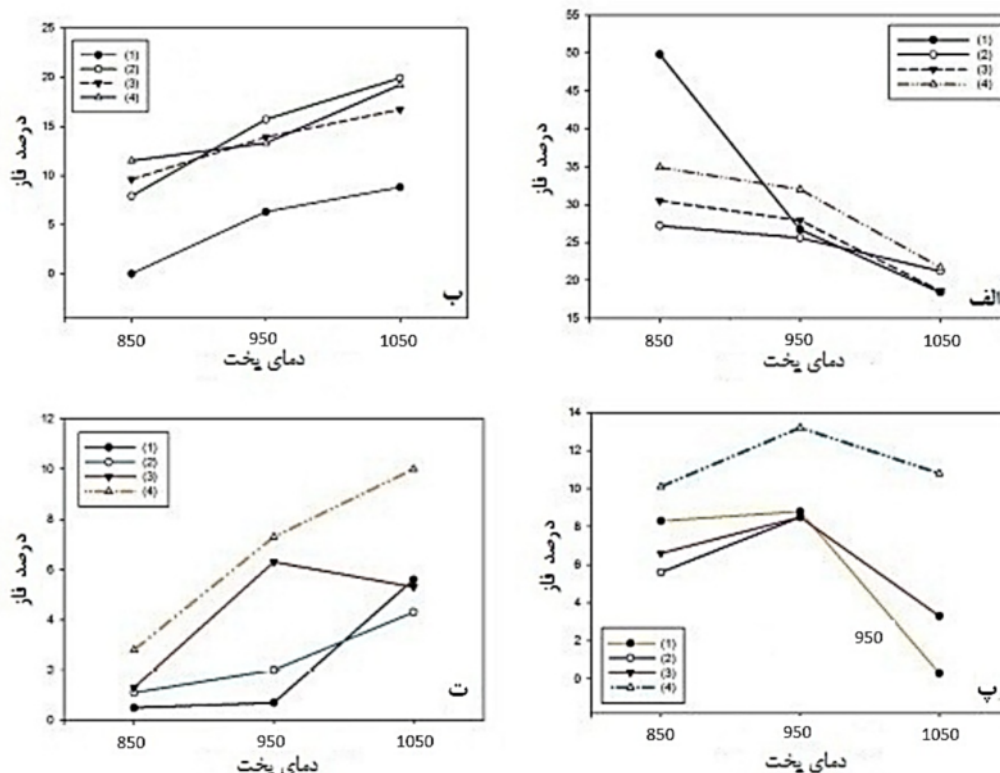


شکل ۱۱ نمودار میله‌ای بررسی مقدار دیوپسید در دماهای متفاوت.

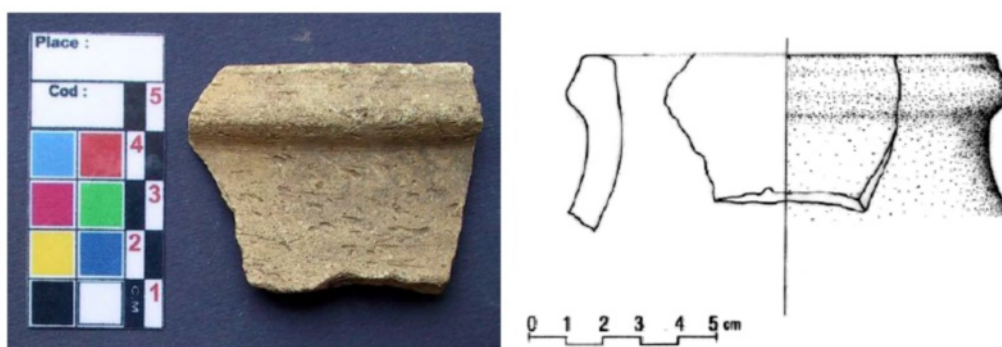
مقایسه نتایج این پژوهش با نمونه سفال‌های تاریخی

به منظور مقایسه نتایج حاصل از این پژوهش با نمونه سفال‌های تاریخی، نتایج XRD ۷ نمونه از مکان‌های باستانی هفت تپه و چغازنبیل (استان خوزستان) متعلق به دوران ایلام میانه (حدود ۱۵۰۰-۱۱۰۰ سال پیش از میلاد)، مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ای از این سفالینه‌ها در شکل ۱۳ نشان داده شده است. با توجه به حدود ۲۳٪ مقدار میانگین CaO (نتایج XRF)، این نمونه‌ها در گروه سفالینه‌هایی با مقادیر اکسید کلسیم بالا رده‌بندی می‌شوند. نکته حائز اهمیت، حضور کربنات‌ها به شکل دولومیت در این نمونه‌هاست که به عنوان حامل یون منیزیم، و البته درصد اکسید آهن بالاتر، به طور میانگین حدود ۰٫۶٪ (نتایج XRF)، امکان تشکیل پیروکسن‌هایی چون $[(Mg, Fe^{2+})(Si_2O_6)]$ را به جای فاسائیت فراهم آورده است. سایر فازهای بیانگر فرایند پخت در این نمونه‌ها با توجه به حضور کربنات‌ها عبارتند از: دیوپسید، آئوزیت و گلنیت.

بررسی و مقایسه نتایج این دو پژوهش نشان می‌دهد که شیب تغییرات فاز کوارتز نزولی بوده و با افزایش دمای پخت، مقدار آن کاهش می‌یابد (شکل ۱۲). بیشترین مقدار آل بیت در ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد شناسایی شده است. روند تغییرات فاز فاسائیت، افزایشی است. بیشینه مقدار گلنیت در حدود ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد شناسایی شده است و سپس مقدار آن کاهش می‌یابد. الگوی تغییرات فاز ولاستونیت بیشتر افزایشی است. شکل‌گیری فاز دیوپسید در محیط با CaO بالا ممکن‌پذیر خواهد بود، چنان‌که در پژوهش حاضر با میانگین ۱۸٫۷۶٪ اکسید کلسیم، از دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد این فاز خود را آشکار می‌سازد و در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به بیشترین مقدار خود می‌رسد. درحالی‌که در پژوهش راتوسی و همکاران، میانگین مقدار CaO در نمونه‌ها، ۱۱٫۲۶٪ بوده و فاز دیوپسید نیز شناسایی نشده است. همچنین با توجه به شناسایی ترکیب فیلسیلیکاتی مانند میکا در این نمونه‌ها، شرایط مساعدتری برای رشد آنورتیت فراهم بوده است؛ در حالی‌که در پژوهش حاضر این فاز شناسایی نشد.



شکل ۱۲ مقایسه نتایج حاصل از پژوهش راتوسی و همکاران [۱۵] و پژوهش حاضر در رابطه با الگوی تغییرات فازها در دماهای ۸۵۰، ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد. (الف) مقایسه تغییرات فاز کوارتز، (ب) مقایسه تغییرات فاز فاسائیت، (پ) مقایسه تغییرات فاز گلنیت، (ت) مقایسه تغییرات فاز ولاستونیت. خطوط با کد (۱) نتایج حاصل از این پژوهش و کدهای (۲)، (۳) و (۴)، نتایج نمونه‌های پژوهش راتوسی و همکاران را نشان می‌دهد.



شکل ۱۳ تصویر یکی از نمونه سفال‌های تاریخی مورد بررسی، از مکان باستانی چغازنبیل [۲۶].

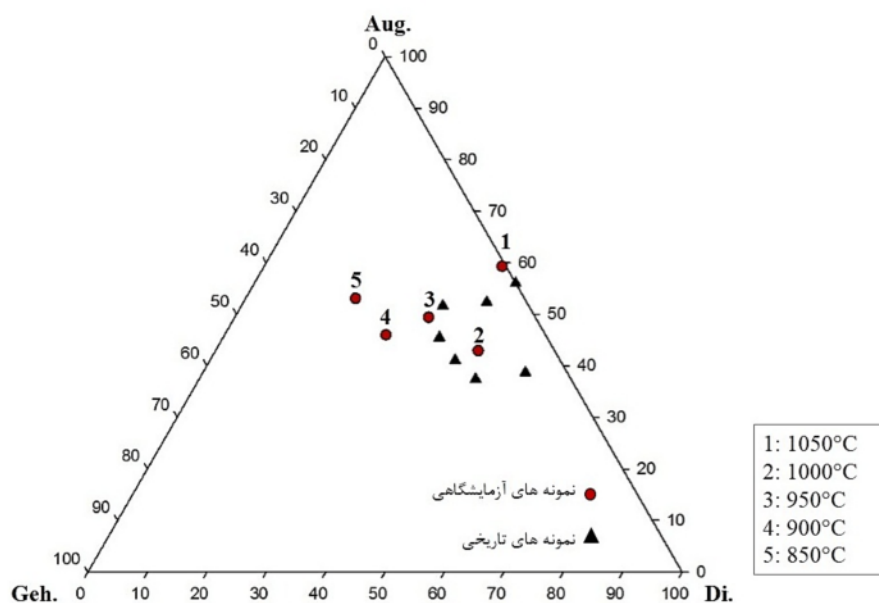
شکل و توزیع ذرات در بافت، بر فرایند شکل‌گیری و رشد فازها در زمان پخت موثر است و تفاوت در این پارامترها می‌تواند بر نوع و مقدار فازهای فراورده پخت اثرگذار باشد، اما مهم‌ترین عامل دمای پخت است. با توجه به اینکه امکان تولید نمونه‌های آزمایشگاهی با شباهت کامل نسبت به یکدیگر و نسبت به سرامیک‌های تاریخی، به دلیل تنوع بسیار و فراوانی این دسته از آثار، وجود ندارد، پژوهش‌هایی از این دست می‌تواند الگوهایی از نوع فازهای قابل شناسایی، گستره دمای پایداری و حضور آنها و مواد اولیه موثر در تشکیل این فازها را در اختیار پژوهشگران حوزه‌های باستان‌شناسی، باستان‌سنجی و حفاظت قرار دهد که پیامد آن، تحلیل علمی و مستدل فناوری تولید و دمای پخت سرامیک‌های رسی اعم از سفالینه‌ها، آجر و بدنه کاشی خواهد بود.

با مقایسه مقادیر کمی فازهای دیوپسید، آنژیت و گلنیت در این نمونه‌ها با نمونه‌های آزمایشگاهی، می‌توان گستره‌ی دمای پخت نمونه‌های تاریخی را پیش‌بینی نمود. در شکل ۱۴ موقعیت این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های آزمایشگاهی در نمودار سه‌تایی دیوپسید - آنژیت - گلنیت، نشان داده شده است چنانکه دیده می‌شود، پراکندگی این هفت نمونه در گستره دماهای ۱۰۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد و یک نمونه در نزدیکی دمای ۱۰۵۰ درجه است.

نتایج سایر روش‌های بررسی دستگاهی به کار رفته در مطالعه این نمونه‌ها اعم از بررسی مقاطع نازک، تجزیه‌های گرمایی و میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، گستره دمای پخت برآورد شده را تایید می‌کند [۲۶].

برداشت

اگرچه عواملی چون ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی مواد اولیه،



شکل ۱۴ موقعیت قرارگیری نمونه‌های تاریخی نسبت به نمونه‌های آزمایشگاهی در نمودار سه‌تایی دیوپسید - آنژیت - گلنیت.

microtextures and related phase compositions" Thermochimica Acta. 321 (1998) 185-190.

[7] Riccardi M.P., Messiga B., Duminuco P., "An approach to the dynamics of clay firing", Applied Clay Science 15(3-4) (1999) 393-409.

[8] Garrigos J.B.I., Kilikoglou V., Day P.M., "Chemical and mineralogical alteration of ceramics from a late Bronze Age at Kommos, Crete: The effect on the formation of a reference group", Archaeometry 43(3) (2001) 349-371.

[9] Da Costa M.L., Kern D.C., Eleotério Pinto A.H., da Trindade Souza J.R., "The ceramic artifacts in archaeological black earth (terra preta) from lower Amazon region, Brazil: Mineralogy", Acta Amazonica 34(2) (2004) 165 – 178.

[10] Tykot R.H., "Scientific methods and applications to archaeological provenance studies", in Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Amsterdam: IOS Press (2004).

[11] Belfiore C.M., Day P.M., Hein A., Kilikoglou V., La Rosa V., Mazzoleni P., Pezzino A., "Petrographic and chemical characterization of pottery production of the late Minoan kiln at Hagia Triada, Crete", Archaeometry 49(4) (2007) 621–653.

[12] Martineau R., Walter-Siminet A. V. Grobety B., Buatier M., "Clay resources and technical choices for Neolithic pottery (Chalain, Jura, France): Chemical, Mineralogical and Grain-size analysis", Archaeometry 49(1) (2007) 23–52.

[13] De Bonis A., Grifa C., Cultrone G., De Vita P., Langella A., Morra V., "Raw Materials for archaeological pottery from the Campania Region of Italy: A petrophysical characterization", Geoarchaeology: An International Journal 28 (2013) 478–503.

[14] Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Cazalla O., De La Torre M.J., "Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing", European Journal of Mineral 13 (2001) 621-634.

[15] Rathossi C., Pontikes Y., "Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour", Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 1841–1851.

[16] Moroni B., Conti C., "Technological features of Renaissance pottery from Deruta (Umbria,

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که علاوه بر ترکیبات

شناسایی شده در تحقیقات پیشین، فاسائیت و آئوژیت نیز می‌توانند به عنوان فازهای حائز اهمیت در بررسی فرایند پخت نمونه‌های تاریخی مورد توجه قرار گیرند. آهنگ تغییرات مقادیر فازهایی چون دیوپسید، ولاستونیت، گلنیت، آئوژیت و فاسائیت بر مبنای بررسی‌های کمتی مانند روش محاسباتی ریتفلد، می‌تواند شاخص‌های مناسبی برای برآورد دمای پخت نمونه‌های تاریخی فراهم آورد.

البته گفتنی که باید مجموع روش‌های تحلیلی از جمله بررسی مقاطع نازک، تجزیه‌های گرمایی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و ... در ساختارشناسی سفالینه‌های تاریخی مورد استفاده قرار گیرد.

نکته دیگر آنکه در ساخت نمونه‌های آزمایشگاهی، انتخاب شیب تغییرات دمای پخت به صورت ۵۰ درجه سانتی‌گراد، اطلاعات ارزشمندتر و دقیق‌تری از روند رشد و کاهش فازها در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد.

مراجع

[1] Emami M.A., Trettin R., "Phase generating processes in ancient ceramic matrices through microstructure investigation with high resolution microscopy methods", Journal of Advanced Microscopy Research 11(5) (2010) 181-189.

[2] Trindade M.J., Dias M.I., Coroado J., Rocha F., "Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal" Applied Clay Science 42 (2009) 345–355.

[3] Maggetti M., "Phase analysis and its significance for technology and origin, in Archaeological ceramics", J.S. Olin, Editor, Smithsonian Institution: Washington (1982) 121-133.

[4] Rathossi C., Pontikes Y., Tsolis-Katagas P., "Mineralogical differences between ancient sherds and experimental ceramics: Indices for firing conditions and post-burial alteration", in Bulletin of the Geological Society of Greece (2010).

[5] Maniatis Y., Tite M.S., "Technological examination of Neolithic-Bronze Age pottery from Central and Southeast Europe and from the Near East" Journal of Archaeological Science 8 (1981) 59-76.

[6] Duminuco P., Messiga B., Riccardi M.P., "Firing process of natural clays. Some

- [23] Maniatis Y., Tite M., "Technological examination of neolithic-bronzeage pottery from central and southeast Europe and from the Near East", *Journal of Archaeological Science* 8(1) (1981) 59–76.
- [24] Okrusch M., Matthes S., "Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde", Berlin: Springer Verlag (2005).
- [25] Heimann R.B., Maggetti M., "Experiments on simulated burial of calcareous Terra Sigillata (Mineralogical changes), preliminary results", *British Museum Occasional Paper* 19 (1981) 163–177.
- [26] Emami S. M., "Mineralogisch-Chemisch Untersuchungen zur Archaometrie Elamischer Keramiken aus Khuzestan, Iran. Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, Siegen, Germany: Universität Siegen (2008).
- Italy): *An experimental study*", *Applied Clay Science* 33 (2006) 230–246.
- [17] Emami S.M.A., Kowald T., Trettin R., "Mineralogical and chemical investigation on the recrystallization process during sintering in phase-interface areas in ancient ceramic matrices", *Materials and Manufacturing Processes* 24 (2009) 934–941.
- [18] Serra M.F., Conconi M.S., Suarez G., Agietti E.F., Rendtorff N. M., "Firing transformations of an argentinean calcareous commercial clay", *Cerâmica* 59 (2013) 254–261.
- [19] Artioli G., "Scientific methods and cultural heritage", New York: Oxford University Press (2010).
- [20] Reedy C. L., "Thin section petrography of stone and ceramic cultural materials", London: Archetype Publication (2008).
- [21] Noll W., "Alte Keramiken und ihre Pigmente", Stuttgart: Studien zu Material und Technologie (1991).
- [22] Munsell A.H., "Munsell Soil Color Chart", Munsell Color (2000).