
Identifying the chemical structure and degradation processes in the bituminous mortar of Achaemenid monument of Tall-e-Ajori in Persepolis

S. YOUSEFNEJAD*

Ph.D. Candidate, Art University of Tehran, IRAN

Abstract

In this paper the bituminous water proof mortar, which has been used between the bricks in the Achaemenes monument of Tall-e-Ajori in Persepolis, has been analyzed by different instrumental chemical analysis methods, such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X ray diffraction (XRD and X ray florescence spectroscopies (XRF). Moreover, due to identifying the chemical structure and explanation the degradation processes during thousand years of remaining in burial environment, the classical extraction by organic solvents and optical microscopy studies were also done. According to classical extraction test results, the physical state of the bituminous water proof mortar is a duple mixture that include organic and inorganic parts, where the characteristic of the material is actually a natural asphalt. The organic part of this bituminous mixture was analyzed by FT-IR method for identifying the main organic functional groups such as alkanes and aromatic molecules, XRD analysis determined the presence of inorganic phases such as Calcite, Anhydrite, Feldspar (Ca), Quartz and Dolomite, and the result of XRF analysis determined weight percent of CaO, SO₃, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and MgO. The degradation processes during thousands of years in the burial environment have developed the age-hardening reactions which decrease the saturated molecules concentration such as oils and resins in bituminous mixture, and caused the enhanced fragility and brittleness in the structure of the material. So, the results obtained clarifies the importance of conservation programming and climate controlling for optimum preserving of the bituminous mixture mortars in the Achaemenes monument remains of Tall-e-Ajori in persepolis.

Keywords: Bitumanius mortar, Achaemenid, Tall-e-Ajori, XRF, XRD, FTIR.

* – Corresponding author: syousefnezhad@yahoo.com.

شناسایی ساختار و فرایندهای فرسایش ملات قیر به کاررفته در آجرهای یادمان هخامنشی تل آجری در پارسه

سودابه یوسف‌نژاد*

دانشجوی دکتری مرمت آثار تاریخی - فرهنگی، دانشگاه هنر تهران.

چکیده

در این مقاله ملات قیر به کار رفته به عنوان ملات ضد آب در آجرهای یادمان تل آجری در شهر پارسه به منظور شناسایی و تحلیل ساختار شیمیایی ماده، اجزاء سازنده و بررسی فرایندهای فرسایش مورد مطالعه قرار گرفته است. روش‌های مختلف شیمی تجزیه‌ی دستگاهی از قبیل FT-IR, XRD, XRF همچنین روش‌های جداسازی کلاسیک و مشاهدات میکروسکوپی مقطع ملات قیر در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته است. بر اساس آزمایش‌های جداسازی کلاسیک، این ماده به لحاظ حالت فیزیکی مخلوطی دوجزئی است و از قسمت‌های آلی و معدنی تشکیل یافته است. جزء آلی این مخلوط طبیعی به روش FT-IR مورد تجزیه و شناسایی انواع گروه‌های عاملی و هیدروکربن‌های سازنده‌ی آن از قبیل آلکان‌ها و ترکیبات آروماتیک قرار گرفت؛ همچنین نتیجه‌ی تجزیه‌ی دستگاهی به کمک روش XRD وجود فازهای معدنی کلسیت، انیدریت، فلدسپار (کلسیم)، کوارتز و دولومیت را در این مخلوط قیری شناسایی کرده است و روش XRF درصد وزنی ترکیبات تشکیل‌دهنده‌ی ملات قیر را نشان می‌دهد. فرایندهای تخریب در طی سالیان دفن به سبب پیشرفت واکنش‌های پیر-سختی (Age hardening) قیر؛ با کاهش دادن بخش‌های اشباع روغنی و رزین‌ها در ساختار آن و در نتیجه افزایش شکنندگی و خشکی در ترکیب این ماده همراه است، که لزوم توجه به پایش و کنترل شرایط محیطی در حفظ و نگهداری بهینه‌ی آثار این ملات هخامنشی در تل آجری را ضروری می‌نماید.

واژگان کلیدی: ملات قیر، هخامنشی، تل آجری پارسه، FT-IR, XRD, XRF.

* نویسنده مسئول: مکاتبات: تهران، خ حافظ، خ سخایی، دانشگاه هنر تهران، گروه دکتری مرمت اشیاء و آثار تاریخی - فرهنگی.

پست الکترونیکی: syousefnezhad@yahoo.com

© حق نشر متعلق به نویسنده(گان) است و نویسنده تحت مجوز Creative Commons Attribution License به مجله اجازه می‌دهد مقاله چاپ شده

را با دیگران به اشتراک بگذارد منوط بر اینکه حقوق مؤلف اثر حفظ و به انتشار اولیه مقاله در این مجله اشاره شود.

۱- مقدمه

در دوران پیش از تاریخ و دوران تاریخی استفاده از قیر نفت طبیعی در خاور نزدیک بسیار رایج بوده است. این ماده دارای ترکیبی خاص است که برای ضد آب کردن دامن‌های وسیعی از اشیاء همانند لوله‌های آب، قایق‌ها، حمام‌ها، درزبندی و ابزار جنگی کاربرد داشته است؛ حتی در مصارف درمانی و حفاظت مواد آلی و خوراکی از آسیب‌های باکتری‌ها در محیط گرم و مرطوب به‌کار می‌رفته و از آن برای چسباندن تکه‌های شکسته‌ی سفال و همچنین به‌عنوان ملات در لابه‌لای آجرها استفاده می‌شده است (Connan et al., 2013). قدیمی‌ترین شاهد استفاده از قیر طبیعی برای اتصال ابزار برنده‌ی سنگی به بدنه‌ی چوبی است که در سوریه یافت شده است و به ۴۰۰۰ سال گذشته باز می‌گردد؛ این زمان، با کاوش‌های باستان‌شناسی انجام شده در سوریه به ۷۰۰۰ سال گذشته رسیده است. همچنین در ۱۰۰۰۰ سال گذشته در اطراف بحرالمیت از قیر طبیعی با اهداف مشابهی مانند ساخت ظروف ضد آب برای نگهداری مایعات و یا نگهداری غذاهای هدیه شده به خدایان در عبادتگاه‌ها استفاده می‌شده است (Connan et al., 2006). قیر به‌طور طبیعی با استخراج از لایه‌های زیرین زمین جمع‌آوری می‌شده است؛ در بین‌النهرین باستان به سبب کمبود چوب و در نتیجه محدودیت سوخت، استفاده از این ماده‌ی چسب‌مانند به سبب پایین بودن نقطه‌ی ذوب و صرفه‌جویی در مصرف سوخت در میان مردم رواج بسیار داشت. در واقع شیمی خاص قیر، قابلیت بازیافت و امکان ترکیب آن با مواد معدنی و کانی‌های مختلف زمین عامل اصلی کارپذیرتر شدن و در نتیجه کاربردهای متعدد آن به‌ویژه به‌عنوان ملات ضد آب در میان آجرهای بناها بوده است. قیر با استخراج در مقیاس صنعتی توسط مردم بین‌النهرین باستان مورد استفاده قرار می‌گرفته است؛ چنانچه در متون باستانی به حمل و نقل مقادیر زیاد این ماده برای کاربرد در ساختمان معابد در شهرهای مختلف بین‌النهرین باستان مانند لاگاش و اور اشاراتی شده است (Hollander et al., 2000). شواهد باستان‌شناسی نشان می‌دهد که در شهرهای کوهپایه‌ی زاگرس در ایران تولید و انتقال قیر به فناوری تولید آسفالت و فعالیت گسترده‌ی اقتصادی توسعه

یافت. چین‌خوردگی‌های زاگرس از سویی، مقادیر وسیعی از نفت را در برگرفته و از سوی دیگر جریان آرام قیر از گسل‌های آن‌ها خارج می‌گردد و باستان‌شناسان شواهدی مبنی بر فعال بودن آن مخازن از ۸۰۰۰ سال گذشته یافته‌اند (Wright et al., 1978). در شوش طی هزاره‌ی دوم قبل از میلاد قیر کاربرد بسیار داشته است؛ حتی از آن ماده‌ی سیاه‌رنگ سنگ‌مانند و سخت می‌ساختند که در ساخت مجسمه، ظروف و جواهرات به‌کار می‌رفته است (Connan et al., 1996). عیلامیان نیز پیش‌تر در طی هزاره‌ی دوم در ساخت زیگورات چغازنبیل از این ماده به‌عنوان ملات ضد آب در لابه‌لای آجرها استفاده کرده‌اند. همچنین در آثار یافت شده در تپه سلیک به‌عنوان چسباننده‌ی نگین در پایه انگشتر به‌کار رفته است (دانشی، ۱۳۸۵؛ زاهدی، ۱۳۸۳). مطالعاتی که قبلاً توسط باستان‌شناسان در جنوب غرب ایران با تاریخ رسوبات مربوط به هزاره‌ی چهارم و سوم ق.م انجام شده است نشان می‌دهد که در ساخت ملات قیر از مواد خام مخازن محلی استفاده می‌شده است و تاکنون شواهدی مبنی بر استفاده از قیر-های بین‌النهرین در ایران یافت نشده است. قیر از مخازن آن واقع در جنوب غرب ایران از دهلران در غرب خوزستان تا شوش در شرق آن تهیه می‌شده و پس از فرآوری به‌عنوان ملات ضد آب در میان آجرهای بنا به‌کار می‌رفته است. تحقیقاتی که قبلاً توسط باستان‌شناسان در این زمینه انجام شده است نشان از افزایش استفاده از این ماده‌ی طبیعی چسباننده و ضد آب در ایران باستان از حدود هزاره‌ی سوم ق.م دارد (Wright et al., 1978).

یادمان تل آجری در کاوش‌های باستان‌شناسی سال ۱۳۹۰ و در تداوم برنامه‌ی روشمند مطالعه‌ی شهر پارسه مصوب سال ۱۳۸۷، در ناحیه‌ی شمال‌غربی تخت جمشید در تپه‌های معروف به فیروزی مورد شناسایی قرار گرفته است (شکل ۱)، در نمای دیوارهای این بنای یادمانی، آجرهای لعاب‌دار منقوش به‌کار رفته است؛ به کمک مطالعات باستان‌سنجی با روش‌های مختلف تجزیه دستگاهی از قبیل ICP ثابت شد برخی از آجرهای لعاب‌دار رنگ‌باخته و فرسوده دارای نقوش رنگین فیروزه‌ای، زرد و سفید بوده‌اند (یوسف‌نژاد و دیگران، ۱۳۹۲)؛ در یادمان تل آجری از قیر به‌عنوان ملات ضد آب در



شکل ۱: بخشی از یادمان تل آجری (عسگری و دیگران، ۱۳۹۰)

نمونه‌های نواحی مختلف انجام شده است (Wright et al., 1978). در مورد شناسایی قیرهای یافت شده از نواحی باستانی خاور نزدیک نیز پژوهش‌هایی انجام شده است که در موردی پس از اشاره به اهمیت و کاربرد این ماده در زمان گذشته در مکان‌های مختلف به روش‌های آزمایشگاهی آن، پرداخته شده است. از جمله تهیه‌ی مقطع و مطالعات میکروسکوپی برای بررسی دقیق وضعیت ظاهری نمونه، کاربرد روش‌های جداسازی توسط حلال آلی و سپس مطالعات تکمیلی که در رابطه با هدف مورد نظر پژوهش‌گر به کمک انواع روش‌های تجزیه‌ی دستگاهی مانند کروماتوگرافی و تجزیه‌ی ایزوتوپی برای منشأیابی انجام می‌گیرد (Connan, 1997). بر این مبنا اخیراً چندین نمونه از قیرهای یافت شده در نواحی جنوب شرقی ترکیه اطراف رودخانه‌ی دجله به روش‌های مذکور مورد ساختار شناسی و منشأیابی قرار گرفته‌اند (Connan et al., 2013). با توجه به ماهیت آلی قیر روش FT-IR نیز در موارد متعددی برای شناسایی گروه‌های عاملی در ساختمان شیمیایی ماده و همچنین برای مقایسه‌ی محتوای آلی نمونه‌های قیر به کار رفته و گروه‌های مختلف ترکیبات هیدروکربنی مانند آلکان‌ها و ترکیبات آروماتیک در ساختار شیمیایی قیر توسط آن مورد شناسایی دستگاهی قرار گرفته است (Yoon et al., 2009; Reena et al., 2012). در مطالعات آزمایشگاهی قیر در

لابه‌لای آجرها استفاده شده است (عسگری و دیگران، ۱۳۹۰). هدف از انجام این پژوهش شناسایی و تحلیل ساختار فیزیکی و شیمیایی این ماده به کمک روش‌های آزمایشگاهی، جداسازی و تجزیه‌ی کلاسیک و دستگاهی، سپس بررسی و تشریح فرآیندهای فرسایش ملات قیر برای یافتن شیوه‌ی علمی در حفاظت و نگهداری آن‌ها است.

۲- پیشینه تحقیق

نقطه‌ی مشترک در مطالعاتی که پیش‌تر در زمینه‌ی شناسایی ساختار شیمیایی و فرآیندهای فرسایش قیر در حوزه‌ی باستان‌شناسی انجام گردیده است، طرح‌ریزی آزمایش‌هایی بر مبنای جداسازی ماده‌ی مخلوط و سپس شناسایی اجزاء آن به کمک انواع روش‌های تجزیه دستگاهی است که با توجه به امکانات دستگاهی موجود در هر دوره از روش‌های ساده‌تر آغاز شده و با محوریت اهداف مورد نظر پژوهش به روش‌های پیچیده‌تری رسیده است. از نخستین مطالعات انجام شده در این زمینه پژوهشی در مورد نمونه قیرهای نواحی جنوب غربی ایران به کمک روش جداسازی ساده توسط حلال آلی تولوئن و سپس مطالعه‌ی ساختار شیمیایی به کمک کروماتوگرافی است که با هدف تعیین درصد بخش‌های آلی و معدنی مخلوط و شناسایی شباهت‌ها و تفاوت‌های ساختاری در

قرار می‌گیرند (Wong et al., 2015). هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک پلی‌سیکلی موجود در ساختار شیمیایی قیر مورد تهاجم باکتریایی (*P. nigrificans* and *P. putrefaciens* bacteria) قرار گرفته و تخریب می‌شوند. مطالعات شناسایی ساختار در این پژوهش نیز به کمک روش FT-IR انجام شده است.

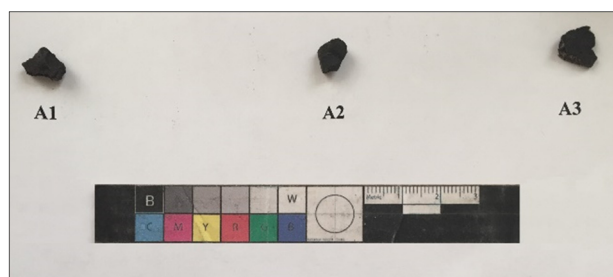
۲- نمونه‌برداری و روش آزمایش

نمونه‌برداری با همکاری بانک سفال تخت جمشید و از نمونه آجرهای به‌دست آمده از کاوش‌های باستان‌شناسی در محوطه‌ی هخامنشی تل آجری انجام شده است و نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش سه قطعه‌ی A1، A2 و A3 هستند که از روی آجر لعاب‌دار کد Taj50 برداشته شده‌اند (شکل ۲). مواد و دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش، حلال تولوئن (شرکت Merk آلمان)، میکروسکوپ نوری (Olympus CX21)، دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه FT-IR (BRUKER VERTEX70) استاندارد مرجع آزمون ASTM E1421، دستگاه پراش پرتو ایکس XRD (GNR-APD3000) استاندارد مرجع آزمون BSEN 13925-1: 2008 و طیف-سنج فلورسانس پرتو ایکس XRF (ARL: 8410) با استاندارد مرجع آزمون ASTM E1621-13 است.

برای بررسی وضعیت سطح با تهیه‌ی مقطع (هادیان دهکردی، ۱۳۸۸، ص. ۲۹۲-۲۸۴) در این پژوهش نمونه‌های ملات قیر، ابتدا توسط میکروسکوپ نوری مورد مطالعه قرار گرفتند و در ادامه آزمایش‌های تجزیه کلاسیک و جداسازی شامل جداسازی بخش آلی و معدنی توسط حلال برای اندازه‌گیری اجزای آلی و معدنی

موارد متعدد برای جداسازی بخش آلی و ذرات سنگ‌دانه‌ی پراکنده در آن از حلال تولوئن استفاده شده است (Wang et al., 2014; Lewan et al., 1982; Civici, 1995). با توجه به فرسوده بودن نمونه‌های ملات قیر، مطالعاتی در زمینه‌ی فرسایش و ایجاد پدیده‌ی پیر-سختی در قیر بررسی می‌شوند. عوامل پیر-سختی قیر عبارت‌اند از: اکسیداسیون، از بین رفتن مواد فرار، گذر زمان که سبب تغییر ساختار شیمیایی قیر می‌شود و پلیمریزاسیون بر اثر تابش پرتو فرابنفش خورشید (Traxler, 1967). اما قرار داشتن نمونه‌های ملات قیر مورد مطالعه در این پژوهش در محیط دفن در مجاورت خاک و رطوبت، نقش نور را در تخریب ساختار شیمیایی تضعیف کرده و در عوض عملکرد میکروارگانیسم‌های موجود در خاک در کنار سایر عوامل مانند جذب روغن-های موجود در قیر توسط مصالح در طی زمان، قابل تأمل است. بنابراین به نتایج مواردی از پژوهش‌های انجام گرفته در این زمینه نیز اشاره‌ای می‌شود.

فرسایش قیر وابسته به واکنش‌های شیمیایی اکسیداسیون است که به تدریج و شکنندگی آن می‌انجامد. در اثر فرآیندهای فرسایش ترکیبات سولفوکسید و کتون و در مراحل پیشرفته‌تر تخریب، کربوکسیلیک‌اسید تشکیل می‌شود که سبب تغییر در حالت نرمی و چسبندگی قیر و تبدیل آن به ماده‌ای خشک و شکننده می‌شود (Peterson et al., 1998). از عوامل ایجاد تخریب در ساختار قیر می‌توان به عوامل بیولوژیک اشاره کرد که با فعالیت بیوشیمیایی خود باعث تغییر در ساختار شیمیایی قیر می‌شوند به‌خصوص در مورد آثاری که در محیط دفن قرار داشته‌اند، مورد تخریب عواملی مانند باکتری‌ها و قارچ‌ها



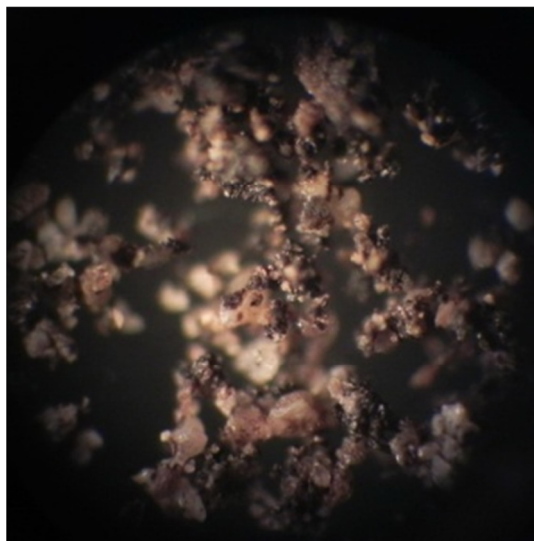
ب



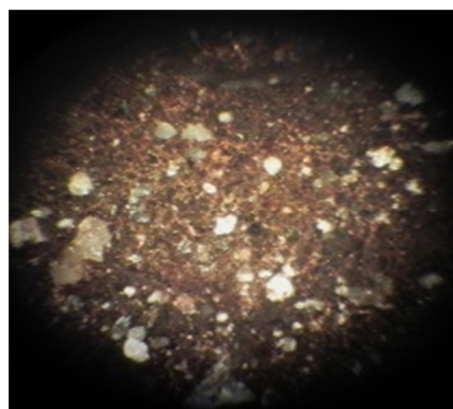
الف

شکل ۲: الف) نمونه آجر دارای ملات قیر که نمونه‌ها از روی آن برداشته شده‌اند
ب) نمونه‌های قیر برداشته شده از روی آجر (یوسف‌نژاد، ۱۳۹۱، ص. ۱۵۴)

در زمینه‌ی قیر پراکنده‌اند بنابراین برای جداسازی و در ادامه‌ی آن شناسایی قسمت قیری مخلوط از یک روش جداسازی ساده مخلوط توسط حلال آلی استفاده شد. بخش آلی مخلوط در تولوئن حل شد و رسوبات نامحلول شامل ذرات (سنگ‌ریزه و شن‌ریزه) که بخش معدنی مخلوط را تشکیل می‌دهند به صورت نامحلول باقی ماندند؛ سنگ‌دانه‌های جدا شده از این مخلوط توسط حلال (شکل ۴) مشاهده می‌شود. با جداسازی مخلوط توسط حلال تولوئن و حل شدن محتوای آلی مخلوط در آن، سنگ‌دانه‌های برجای مانده جمع‌آوری و توزین شد و در نهایت از اندازه‌گیری بخش‌های آلی و معدنی مخلوط با روش جداسازی و انحلال توسط حلال، درصد اجزاء مخلوط به دست آمد که در جدول ۱ خلاصه شده است. این نتایج با مطالعاتی که باستان‌شناسان پیش‌تر توسط روش کروماتوگرافی از جداسازی بخش آلی از قیرهای - طبیعی نواحی باستانی جنوب غرب ایران مانند تپه‌های فرخ‌آباد، جعفرآباد و شرف‌آباد در خوزستان ارائه داده‌اند، قابل مقایسه است. به نحوی که رایت (Wright et al., 1978) درصد بخش آلی در نمونه‌های مطالعه شده از این نواحی باستانی را بر اساس میزان فرسودگی آن‌ها در حدود ۲۰٪-۴۰٪ گزارش نموده است. بررسی نتایج اندازه‌گیری شده در این تحقیق نشان



شکل ۴: تصویر میکروسکوپی بزرگنمایی ۱۰۰ ذرات جدا شده از مخلوط توسط حلال تولوئن



شکل ۳: تصویر میکروسکوپی مقطع تهیه شده از نمونه‌ی ملات قیر ۱۰۰X

انجام شد. روش‌های شیمی تجزیه دستگاهی از قبیل طیف‌سنجی پراش پرتو X و فلورسانس پرتو X، برای شناسایی ترکیبات و عناصر موجود در ساختار ماده و روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FT-IR برای شناسایی گروه‌های عاملی سازنده‌ی آن به کار رفته است.

۳- مشاهدات میکروسکوپی

به منظور مشاهده‌ی دقیق وضعیت سطح و ساختار ظاهری ملات قیر، ابتدا از آن مقطع تهیه شده و با میکروسکوپ نوری مطالعه گردید و در بررسی فیزیکی وضعیت سطح نمونه زیر میکروسکوپ، ذراتی مانند سنگ‌ریزه و شن‌ریزه در زمینه‌ی سیاه قیر مشاهده شد. این سنگ‌دانه‌ها در ساختار ماده‌ی مخلوط قیری مورد مطالعه وجود دارند. بدین ترتیب بر مبنای مشاهدات میکروسکوپی، ماده‌ی مورد مطالعه ظاهراً ساختار یکنواختی ندارد و در واقع از لحاظ حالت فیزیکی مخلوط است (شکل ۳) و برای شناسایی و تحلیل ساختار و اندازه‌گیری اجزاء مخلوط باید مورد آزمایش‌های جداسازی قرار گیرد، بنابراین روش ساده‌ی جداسازی ماده‌ی آلی از سنگ‌دانه‌های مخلوط با حلال آلی برای این منظور به کار می‌رود.

۴- آزمایش‌های شیمی کلاسیک برای

جداسازی مخلوط

با توجه به مطالعات میکروسکوپی از مقطع تهیه شده مخلوط قیری مورد مطالعه دارای سنگ‌دانه‌هایی است که

آن‌ها وجود دارد (ابطحی و دیگران، ۱۳۸۸، ص. ۱۲-۵). آسفالتین ماده‌ای است جامد و بی‌شکل (آمورف) به رنگ سیاه یا قهوه‌ای شامل مواد آروماتیک پیچیده با وزن مولکولی بسیار بالا در گستره‌ی عریضی از ۶۰۰ تا ۳۰۰۰۰ که نقطه‌ی ذوب آن نامشخص است (سلیمانی-نظر و دیگران، ۱۳۸۷).

جدول ۱: درصد اجزاء معدنی و آلی اندازه‌گیری شده با روش جداسازی کلاسیک توسط حلال در نمونه‌های ملات قیر تل آجری

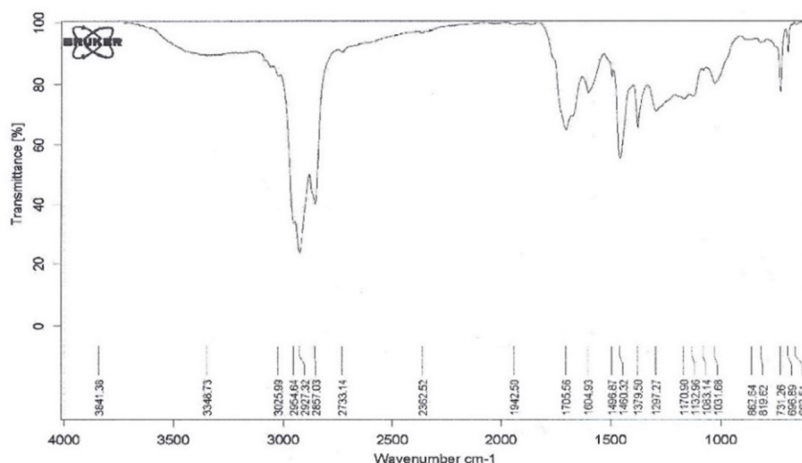
بخش معدنی Wt%	بخش آلی Wt%	وزن نمونه g	نمونه
۷۰/۶	۲۹/۴	۰/۱۷	A1
۵۸/۳۳	۴۱/۶۶	۰/۱۲	A2
۶۸/۷۵	۳۱/۲۵	۰/۱۶	A3

۵- آزمایش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل

فوریه FT-IR

تجزیه و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختمان شیمیایی آلی ملات قیر به کمک روش طیف‌سنجی FT-IR انجام شد (Borrego, 1996). از آنجا که هر یک از گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی مواد آلی در ناحیه‌ی خاصی از طیف مادون قرمز دارای جذب می‌باشند، بنابراین بررسی و تحلیل طیف FT-IR و مطالعه‌ی محل پیک‌های مشاهده شده در طیف، این امکان را فراهم می‌آورد که گروه‌های عاملی در ترکیبات آلی که به‌طور خاص هر کدام در طیف مادون قرمز در نقاط معلوم جذب دارند، شناسایی شوند؛ که این خود به شناسایی و تحلیل ساختار شیمیایی ماده‌ی مورد مطالعه کمک می‌کند. بدین ترتیب با توجه به طیف (شکل ۵)، ماده‌ی مورد بررسی با نشان دادن پیک ($3311/26 \text{ cm}^{-1}$) در طیف مورد مطالعه دارای ترکیبات آلکان با زنجیره‌ی بلند هیدروکربنی مانند روغن‌های معدنی است. همچنین دارای ترکیبات

می‌دهد که در این مخلوط بیش از نصف نمونه بخش معدنی و کمتر از نصف آن بخش آلی وجود دارد؛ در واقع ماده‌ی مورد مطالعه مخلوطی است از ذرات سنگ‌دانه و قیر که به‌طور طبیعی در مخازن نفت تشکیل می‌گردد. بخش آلی مخلوط‌های قیری متشکل از ترکیبات شیمیایی پیچیده، مولکول‌های هیدروکربن طبیعی با مقدار جزئی از ترکیبات هتروسیکلی و گروه‌های عاملی است که در این پژوهش توسط حلال تولوئن از مخلوط جدا شده و در ادامه به کمک روش‌های تجزیه‌ی دستگاهی مورد شناسایی قرار خواهد گرفت؛ قیرها دارای یک سری خصوصیات و خواص مشترک می‌باشند. بخش آلی ساختار آن‌ها از دو قسمت تشکیل شده است: فاز معلق و پراکنده‌ی سیستم کلئیدی قیر را آسفالتین و فاز پیوسته را مالتن تشکیل می‌دهد. فاز مالتن را می‌توان به تقسیمات کوچک‌تری به نام ترکیبات اشباع، آروماتیک‌ها و رزین‌ها طبقه‌بندی کرد. البته لازم به ذکر است که این گروه‌ها به‌طور مشخص، ثابت نیستند و همیشه کمی تداخل بین



شکل ۵: طیف FT-IR نمونه ملات قیر تل آجری

آروماتیک است، وجود جذب‌های کششی حلقه‌ی آروماتیک در طیف و از طرفی وجود پیک $\text{C-H} =$ کششی نیز وجود حلقه‌ی آروماتیک را در ماده‌ی مورد مطالعه ثابت می‌کند ($1460/32 \text{ cm}^{-1}$ و $2954/64 \text{ cm}^{-1}$)، همچنین با توجه به طیف، این ماده دارای ترکیبات کربن-هالوژن و نیز ترکیبات گوگرددار است (600 cm^{-1} - 800 cm^{-1}) و جذب قوی در حدود 1700 cm^{-1} نیز دلیلی بر وجود عامل کربونیل در ساختار شیمیایی ترکیب مورد مطالعه است (Stuart, 2004).

۶- آزمایش‌های پراش و فلورسانس پرتو ایکس

برای شناسایی بخش معدنی ملات قیر، روش‌های تجزیه پرتو X به کار می‌رود (Civici, 1995). در این مقاله نیز برای شناسایی بخش معدنی ملات قیر مورد بررسی، از روش‌های طیف‌سنجی پراش و فلورسانس پرتو X استفاده شده است. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش پراش پرتو X مطابق با جدول ۲ و شکل ۶ فازهای معدنی موجود در این ماده عبارت‌اند از: کلسیت، انیدریت، فلدسپار (کلسیم)، کوارتز و دولومیت و بر اساس نتایج حاصل از آزمایش XRF (جدول ۳)، ماده‌ی مورد مطالعه دارای $48/9\%$ اکسید کلسیم، 11% اکسید گوگرد (گوگرد در نتایج FT-IR نیز شناسایی شد)، $3/9\%$ اکسید سیلیسیم، $1/6\%$ اکسید آهن و $1/5\%$ اکسید منیزیم است و درصد مواد آلی از بین رفته $31/07\%$ L.O.I است - که با نتایج ارائه شده از محاسبه‌ی درصد بخش‌های آلی و معدنی در مخلوط در جدول ۱ هماهنگ است - قیر طبیعی در واقع از کانی‌های نفتی است که در ساختار شیمیایی معدنی آن در کنار بخش نفتی ترکیبات کوارتز، ذرات رسی و آب موجود است (Banerjee, 2012, p. 11-17).

آزمایش‌های طیف‌سنجی پراش و فلورسانس پرتو X با شناسایی ترکیبات و فازهای معدنی مانند کلسیت، فلدسپار (کلسیم)، کوارتز و دولومیت و وجود ترکیبات کلسیم، آهن، منیزیم و سیلیسیم حضور کوارتز و ذرات رسی را در بخش معدنی ملات قیر تأیید می‌نماید. وجود فاز انیدریت CaSO_4 در نتایج گزارش شده توسط پراش پرتو X، می‌تواند نشان‌گر تشکیل این فاز در محیط دفن بر اثر عوامل فرساینده از قبیل واکنش سولفات‌ها با کربنات کلسیم در حضور رطوبت باشد. همچنین عملکرد میکروارگانیسم‌های موجود در خاک از جمله باکتری‌های اکسیدکننده‌ی گوگرد (S.O.B (sulfur oxidizing bacteria)) نیز می‌توانند در ایجاد ترکیبات سولفات در ساختمان شیمیایی ماده مؤثر بوده باشند (May, 2006, p. 220-226).

۷- بررسی و تحلیل فرایندهای فرسایشی

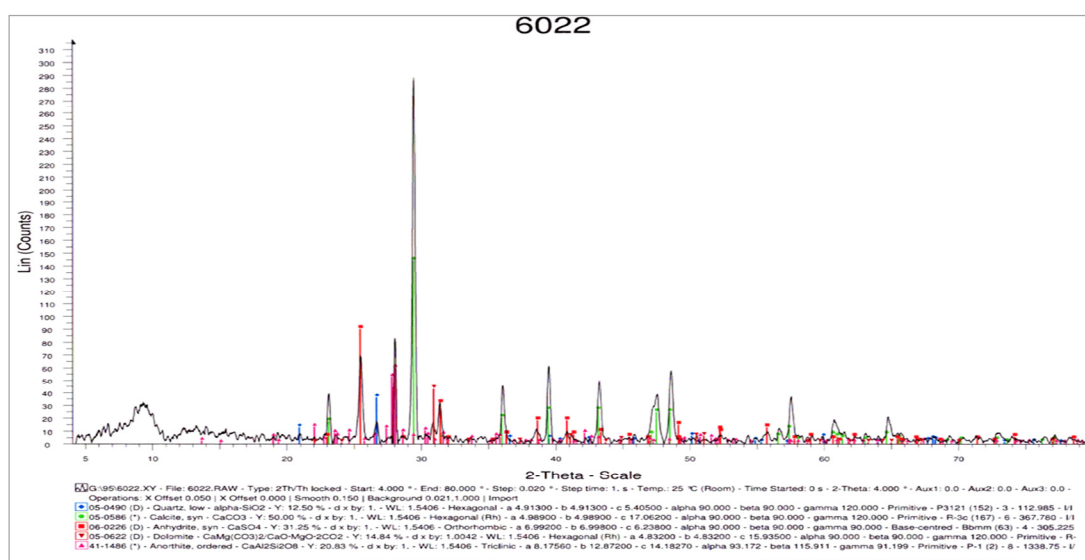
در میان مشتقات نفتی، قیر به جسمی گفته می‌شود که حالت مایع، خمیری و یا جامد داشته و رنگ آن سیاه یا قهوه‌ای تیره است. قیر خاصیت چسبندگی دارد و از هیدروکربن تشکیل شده است که علاوه بر مشتقات نفت به‌طور طبیعی نیز یافت می‌شود که از تبدیل تدریجی نفت خام و تبخیر مواد فرار آن تشکیل می‌شود (سرائی‌پور، ۱۳۷۷، ص. ۵۱-۱۷)؛ اما برخلاف طبیعت انعطاف‌پذیر و چسب‌مانند قیر، ماده‌ی ملات قیر مورد مطالعه در این پژوهش بر اثر سپری کردن سالیان متمادی در محیط

جدول ۲: نتایج آزمایش XRD ملات قیر تل آجری

Calcite	CaCO_3
Anhydrite	CaSO_4
Feldspar	(Ca)
Quartz	SiO_2
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)$

جدول ۳: نتایج آزمایش XRF ملات قیر تل آجری

درصد وزنی	ترکیب	درصد وزنی	ترکیب	درصد وزنی	ترکیب	درصد وزنی	ترکیب
11.0	SO_3	3.9	SiO_2	1.0	Al_2O_3	1.5	MgO
1.6	Fe_2O_3	48.9	CaO	0.32	K_2O	0.16	Cl
-	-	<1	La & Lu	31.07	L.O.I	0.5	SrO

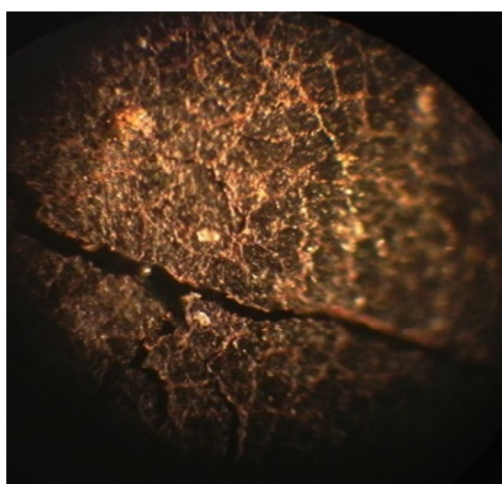


شکل ۶: طیف نمونه ملات قیر تل آجری XRD

مولکول‌های بخش اشباع و روغن‌ها و رزین‌های قیر آسیب وارد کرده و باعث خشکی و شکنندگی قیر می‌شود، از طرفی از بین رفتن ترکیبات اشباع سبب کاهش غلظت آن‌ها شده و بدین ترتیب غلظت آسفالتین که ماده‌ای جامد و کلوئیدی است در ترکیب قیر افزایش می‌یابد که این نیز خود در کنار کاهش روغن‌ها و رزین‌ها به خشک و شکننده شدن بیشتر قیر می‌انجامد؛ اما عواملی که سبب فرسودگی یا به عبارتی واکنش‌های پیر-سختی قیر می‌شوند، عبارت‌اند از: از بین رفتن مواد روغنی بر اثر جذب یا تبخیر، تغییر در ترکیب قیر بر اثر واکنش‌های

دفن، خشک و شکننده شده است و مشاهدات میکروسکوپی ترک‌های زیادی را در سطح آن نشان می‌دهد (شکل ۷).

خشکی و شکنندگی ناشی از گذر زمان طولانی و تغییرات در ساختار شیمیایی قیر است. تغییراتی که ماده‌ای انعطاف‌پذیر و چسبنده را که قابلیت کاربری به‌عنوان ملات را داشته به‌صورت خشک و شکننده‌ی فعلی در-آورده است که به‌راحتی از روی بدنه‌ی آجر جدا می‌شود. همان‌طور که در بخش جداسازی نیز شرح داده شد ملات قیر بدون در نظر گرفتن بخش معدنی آن که شامل ذرات سنگ‌دانه است؛ ماده‌ای آلی است متشکل از آسفالتین، هیدروکربن‌های اشباع، آروماتیک‌ها و رزین‌ها، که در واقع بخش آلی قیر را شامل می‌شوند. آسفالتین که ماده‌ای کلوئیدی، جامد و بی‌شکل است و اما بخش اشباع که شامل روغن‌های معدنی با زنجیره‌های بلند هیدروکربنی و رزین‌ها است -که گروه‌های عاملی سازنده‌ی آن پیش‌تر توسط روش FT-IR شناسایی شد- نقش اساسی را در انعطاف‌پذیری و چسبندگی قیر دارد به‌طوری‌که از بین رفتن و تقلیل ترکیبات اشباع در طی سالیان بر اثر پیشرفت فرآیندهای فرسایش آسیب عمده را به ساختار این ماده وارد می‌کند. فرآیندهای فرسایشی به‌صورت اکسیداسیون با تشکیل کتون‌ها و سولفوکسید و در مراحل پیشرفته‌تر تخریب، با ایجاد کریوکسیلیک اسیدها به



شکل ۷: تصویر میکروسکوپی (100 x) ملات قیر و ترک‌های روی آن

اکسیداسیون و تغییر در ساختار مولکولی آن (Peterson et al., 1998) و عوامل بیولوژیکی مانند انواع باکتری‌ها و قارچ‌ها که فعالیت زیستی آن‌ها به تغییرات شیمیایی و تخریب ساختار مولکولی قیر طبیعی می‌انجامد (Ojeyemi, 2014). از عوامل فرساینده‌ی ذکر شده چنین به نظر می‌رسد که با توجه به ماهیت نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش که به‌عنوان ملات لابه‌لای آجرها به کار رفته‌اند؛ گزینه‌های جذب روغن‌های موجود در قیر توسط مصالح ساختمانی، کاهش غلظت بخش زنجیره‌های هیدروکربنی روغن‌ها و رزین‌ها در طی سالیان بر اثر فرآیندهایی شیمیایی تخریب اعم از اکسیداسیون و تولید سولفوکسید و کتون‌ها و در مراحل پیشرفته‌تر تخریب، اکسیداسیون گروه‌های کربونیل به کربوکسیلیک اسیدها در ترکیبات موجود در قیر که سبب کاهش بخش اشباع قیر و در نتیجه بالا رفتن غلظت آسفالتین در ترکیب می‌شود؛ واکنش‌های شیمیایی بین ترکیبات قیر و اجزای معدنی مصالح و همچنین به علت مدفون بودن در محیط خاک، دگرگونی‌های میکروبیولوژیک بر اثر فعالیت بیوشیمیایی میکروارگانیسم‌ها با توجه به سپری شدن سالیان طولانی از زمان کاربرد قیر طبیعی در میان مصالح آجری تاکنون، بیش‌ترین تأثیر را در فرسایش و خشکی این ماده داشته است. لازم به ذکر است قرارگیری در مقابل نور به خصوص تابش فرابنفش نور خورشید علاوه بر ایجاد خشکی و تغییرات فیزیکی مانند خرد شدن، می‌تواند سبب شروع واکنش‌های فتوشیمیایی، اکسیداسیون و پلیمریزاسیون شده و باعث آسیب‌های بیش‌تری در ملات قیر شود.

۸- نتیجه‌گیری

قیر طبیعی از مخازن نفت واقع در جنوب غربی ایران تهیه شده و در کنار کاربردهای فراوان آن در دوران باستان، به‌عنوان ملات ضد آب لابه‌لای آجرها نیز برای حفاظت از بناها در مقابل رطوبت به کار رفته است. نتایج آزمایش‌های جداسازی کلاسیک و همچنین شیمی تجزیه دستگاهی در این پژوهش نشان می‌دهد که قیر طبیعی به کار رفته به‌عنوان ملات در لابه‌لای آجرهای

یادمان تل آجری مخلوطی است از مواد هیدروکربنی که بخش آلی مخلوط را تشکیل می‌دهند و بخش معدنی که متشکل از ذرات ریز سنگ‌دانه است. ساختار فیزیکی مخلوط قیری به کار رفته به‌عنوان ملات متشکل از حدود ۳۰٪ بخش آلی و ۷۰٪ بخش معدنی است و در واقع می‌توان گفت که ماده‌ی مورد مطالعه در این پژوهش ساختاری همانند آسفالت دارد. برای شناسایی شیمیایی ماده و بررسی علل و فرآیندهای فرسایش آن، ملات قیر به کمک روش‌های تجزیه‌ی دستگاهی مورد تجزیه قرار گرفت. روش‌های دستگاهی مختلف به کار رفته در این پژوهش عبارت‌اند از FT-IR، XRF و XRD. نتایج به‌دست آمده از این دو آزمایش حاکی از وجود ذرات رسی و کوارتز در ساختار معدنی قیر در کنار بخش آلی است. برای شناسایی بخش آلی ملات قیر روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FT-IR به کار رفت و گروه‌های عاملی ساختار شیمیایی ماده شامل ترکیبات آلکان‌ها با زنجیره‌های بلند هیدروکربنی، آروماتیک‌ها، گروه‌های کربونیل‌دار، گوگرددار و ترکیبات کربن-هالوژن شناسایی شدند. بر اساس نتایج حاصل از تجزیه‌ی شیمیایی ملات قیر، بررسی فرآیندهای فرسایش آن ممکن شد و این بررسی نشان داد که گذراندن زمان طولانی و پیشرفت واکنش‌های پیر-سختی قیر از قبیل کاهش بخش اشباع آن بر اثر جذب روغن‌ها و رزین‌های موجود در قیر توسط مصالح ساختمانی و از بین رفتن آن‌ها به مرور زمان و در نتیجه افزایش غلظت ماده‌ی جامد کلئیدی آسفالتین در ترکیب، همچنین واکنش‌های شیمیایی بین ترکیبات قیر و اجزای معدنی مصالح و دگرگونی‌های میکروبیولوژیک بر اثر فعالیت‌های زیستی میکروارگانیسم‌ها، سبب ایجاد تغییرات شیمیایی در ساختار ملات قیر، خشک و شکننده شدن و جدا شدن آن از روی آجرها می‌شود و برای حفاظت و نگهداری علمی و مؤثر آن لازم است برنامه‌ریزی حفاظتی برای پایش محیطی دقیق صورت گیرد و به‌ویژه برای حفاظت آثار به کمک سقف مناسب از تابش مستقیم نور خورشید به این آثار و چرخه‌ی خشک و تر شدن آن جلوگیری شود.

سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از قسمتی از پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد نگارنده با عنوان «مطالعه‌ی فنی و ارائه‌ی طرح حفاظت آجرهای لعاب‌دار به‌دست آمده از کاوش‌های باستان‌شناسی محوطه‌ی هخامنشی تل آجری در استان فارس» است و بدین‌وسیله از جناب آقای دکتر وحیدزاده و جناب آقای دکتر طالبیان، مدیریت محترم و کارشناسان بنیاد پژوهشی پارسه و پاسارگاد؛ مدیریت کاوش‌های باستان‌شناسی تل آجری جناب آقای دکتر عسگری چاوردی، و به‌ویژه کارشناسان محترم مرکز پژوهش متالورژی رازی و واحد تجزیه مواد و ژئوشیمی پژوهشگاه صنعت نفت ایران که این پژوهش با همکاری ایشان به انجام رسید تشکر و قدردانی می‌گردد.

آزمایشگاهی در حفاظت و مرمت بناهای تاریخی (مواد)

و مصالح). تهران: دانشگاه تهران.
یوسف‌نژاد، سودابه. (۱۳۹۱). مطالعه‌ی فنی و ارائه‌ی طرح حفاظت آجرهای لعاب‌دار به‌دست آمده از کاوش‌های باستان‌شناسی محوطه‌ی هخامنشی تل آجری در استان فارس. پایان‌نامه کارشناسی ارشد. گروه مرمت آثار تاریخی - فرهنگی. دانشکده هنر و معماری. دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز.
یوسف‌نژاد، سودابه، وحیدزاده، رضا، و طالبیان، محمد-حسن. (۱۳۹۲). مطالعه‌ی باستان‌سنجی آجرهای لعاب‌دار هخامنشی به‌دست آمده از کاوش‌های باستان-شناسی محوطه تل آجری در شهر پارسه. مجله مطالعات باستان‌شناسی، دوره ۵، شماره ۱: ۱۶۵-۱۸۰.

منابع لاتین

- Banerjee, D. K. (2012). *Oil Sands, Heavy Oil, & Bitumen: From Recovery to Refinery*. PennWell Corporation.
- Borrego, A. G. (1996). 1H NMR and FTIR spectroscopy studies of bitumen and shale oil from selected Spanish oil shales. In *Fuel and Energy Abstracts* (Vol. 5, No. 37, p. 344).
- Civici, N. (1995). Determination of vanadium and nickel in oil, asphaltene and bitumen using thin-film energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, 24(4), 163-166.
- Connan, J. (1997). *Le bitumen dans l'antique*. conférence du 25. Bulletin de l' A.M.I.S.
- Connan, J., Kozbe, G., Kavak, O., Zumbege, J., & Imbus, K. (2013). The bituminous mixtures of Kavušan Höyük (SE Turkey) from the end of the 3rd millennium (2000BC) to the Medieval period (AD 14th century): Composition and origin. *Organic geochemistry*, 54, 2-18.
- Connan, J., Nissenbaum, A., Imbus, K., Zumbege, J., & Macko, S. (2006). Asphalt in iron age excavations from the Philistine Tel Miqne-Ekron city (Israel): Origin and trade routes. *Organic geochemistry*, 37(12), 1768-1786.
- Largeau, C. (1996). *Le bitumen à Suse (Bitumen at Susa)*: By J. Connan and O. Deschesne. Editions de la Réunion des Musées Nationaux, Paris. 1996. 444 pp. ISBN 2-7118-3092-6, FF 300.00.
- Lewan, M. D., & Maynard, J. B. (1982). Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12), 2547-2560.
- Marschner, R. F., Duffy, L. J., & WRIGHT, H. T. (1978). Asphalts from ancient town sites in southwestern Iran. *Paleorient*, 97-112.

منابع فارسی

- ابطحی، سید مهدی، و گلی، احمد. (۱۳۸۸). *قیر/اصلاح و نگهداری*. اصفهان: مؤسسه علمی دانش پژوهان.
- دانشی، غلامحسین. (۱۳۸۵). *سوابق تاریخی آشنایی بشر با نفت بر اساس یافته‌های باستان‌شناسان و نوشته‌ها در ادبیات ایران و یونان*. فصلنامه آموزش مهندسی ایران، شماره ۳۰: ۷۵-۷۹.
- زاهدی، محمدرضا. (۱۳۸۳). *معادن و منابع قیر طبیعی و تجارت آن در خاور نزدیک باستان بر اساس متون و شواهد باستان‌شناسی*. دو فصلنامه باستان پژوهی، شماره ۱۲: ۴۷-۴۳.
- سراییی‌پور، محمد. (۱۳۷۷). *آسفالت*. تهران: دهخدا.
- سلیمانی‌نظر، علیرضا، و بایندری، لیلا. (۱۳۸۷). توصیف ساختار مولکولی آسفالتین سه نمونه از نفت‌های خام ایران با استفاده از پراش پرتو X. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۲۷، شماره ۲: ۱۹-۱۱.
- عسکری چاوردی، علیرضا، و کالیری، پیر فرانچسکو. (۱۳۹۰). *نگرش یکپارچه چند رشته‌ای به تخته‌گاه تخت جمشید و شهر پارسه*. پژوهشکده باستان‌شناسی، بنیاد پژوهشی پارسه - پاسارگاد، دانشگاه بولونیا، مؤسسه ایزمئو ایتالیا، (منتشر نشده).
- هادیان دهکردی، منیژه. (۱۳۸۸). *کاربری پژوهش‌های*

- May, E., & Jones, M. (2006). Conservation science: heritage materials. Royal Society of Chemistry.
- Ojeyemi, M. O., Adediran, G. O., Adekola, F. A., Adelowo, O. O., & Olajire, A. A. (2014). Biodegradation of hydrocarbon compounds in Aghabu natural bitumen. *African journal of Biotechnology*, 13(11), 1257-1264.
- Reena, C., & Kaur veinder, S. (2012). Characterization of bitumen and modified bitumen using FT-IR and SEM techniques. *Research journal of chemical science*, 2(8), 31-36.
- Petersen, J., & Harnsberger, P. (1998). Asphalt aging: dual oxidation mechanism and its interrelationships with asphalt composition and oxidative age hardening. Transportation Research Record: *Journal of the Transportation Research Board*, (1638), 47-55.
- Schwartz, M., & Hollander, D. (2000). Annealing, distilling, reheating and recycling: bitumen processing in the Ancient Near East. *Paléorient*, 83-91.
- Stuart, Barbara H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. ANTS.
- Traxler, R. N. (1967). Relation between asphalt composition and hardening volatilization and oxidation. *Association of asphalt paving technologists* 30, 359-377.
- Wang, T., Zhang, C., Zhao, R., Zhu, C., Yang, C., & Liu, C. (2014). Solvent Extraction of Bitumen from Oil Sands. *Energy & Fuels*, 28(4), 2297-2304.
- Wong, M. L., An, D., Caffrey, S. M., Soh, J., Dong, X., Sensen, C. W., ... & Voordouw, G. (2015). Roles of Thermophiles and Fungi in Bitumen Degradation in Mostly Cold Oil Sands Outcrops. *Applied and environmental microbiology*, 81(19), 6825-6838.
- Yoon, S., Son, J., Lee, W., Lee, H., & Lee, C. W. (2009). Prediction of bitumen content in oil sand based on FT-IR measurement. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(3), 370-374.