

## ارزیابی استفاده از آنالیز میکروپروپراش اشعه ایکس (XPMA) به عنوان روش غیرتخریبی در شناسایی ترکیب شیمیایی لعاب‌های تاریخی

سمیه نوغانی\*

دانش‌آموخته‌ی دکتری مرمت اشیای تاریخی - فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان

فهیمة شیرانی

دانش‌آموخته‌ی کارشناسی ارشد مرمت اشیای تاریخی - فرهنگی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد

محمد مهدی کریم‌نژاد

استادیار گروه مرمت دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد

(از ص ۱۹۳ تا ۲۱۰)

تاریخ دریافت مقاله: ۹۵/۰۱/۱۸؛ تاریخ پذیرش قطعی: ۹۶/۰۸/۱۰

### چکیده

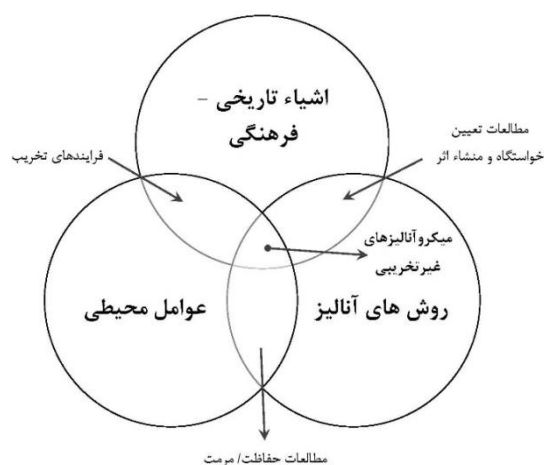
بررسی و ارزیابی ویژگی‌های آثار تاریخی و اجزای تشکیل‌دهنده‌ی آن‌ها با توجه به زمینه‌های ساختارشناسی، فن‌شناسی و آسیب‌شناسی به کمک آنالیزهای غیرمخرب (NDT)، از جمله حوزه‌های موردتوجه و حائز اهمیت در باستان‌سنجی به‌شمار می‌رود. در این پژوهش، نتایج بررسی ترکیب شیمیایی لعاب کاشی هفت‌رنگ به‌احتمال متعلق به دوره‌ی صفوی، با استفاده از روش آنالیز میکروپروپراش اشعه ایکس (XPMA) به‌صورت کیفی و کمی و بدون نمونه‌برداری از اثر، ارائه شده است. داده‌های حاصل از این روش آنالیزی، امکان شناسایی نوع عناصر اصلی، فرعی و کمیاب تشکیل‌دهنده‌ی لعاب و درصد آن‌ها، همچنین مقدار ترکیب اکسیدی اتم‌های موجود را بدون هیچ‌گونه عارضه‌ی تخریبی، با دقت، سهولت و سرعت بالا فراهم می‌آورد. با توجه به داده‌های حاصل از این آنالیز، می‌توان اظهار داشت که این لعاب‌ها از دسته‌ی لعاب‌های سربی بوده و اکسید کلسیم به‌عنوان کمک‌ذوب در ترکیب آن‌ها استفاده شده است. همچنین براساس اکسیدهای رنگ‌ساز شناسایی شده در رنگ‌هایی چون آبی فیروزه‌ای (با حضور اکسید مس)، زرد (با حضور اکسید آهن در مجاورت اکسید کلسیم) و سبز روشن (اکسید کروم) که در محیط اکسیداسیون رنگ‌های مذکور را ایجاد می‌کنند، محیط پخت لعاب نیز در اتمسفر اکسیداسیون بوده است. شناسایی مواد تشکیل‌دهنده‌ی ساختار نمونه‌ی مورد مطالعه از طریق آنالیزهای عنصری، فازی، حرارتی (STA, XRD, XRF) و پتروگرافی انجام گرفت که حاکی از محیط پخت اکسیداسیون و محدوده‌ی دمای پخت ۸۰۰ - ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد بدنه است.

واژه‌های کلیدی: باستان‌سنجی، آنالیزهای غیرمخرب، میکروپروپراش اشعه ایکس، ترکیب شیمیایی، لعاب

\*رایانامه‌ی نویسنده‌ی مسئول: somayeh.noghani@yahoo.com

## ۱. مقدمه

مطالعه و بررسی ساختار سرامیک‌های باستانی اعم از سفال، آجر، کاشی و... با استفاده از روش‌های آنالیز دستگاهی، امروزه به عنوان یکی از مهم‌ترین زمینه‌های دانش باستان‌سنجی مورد توجه پژوهشگران این حوزه بوده و جهت‌گیری آن به سمت کاربرد روش‌های میکروآنالیز و آنالیز غیرتخریبی برای تجزیه و تحلیل و شناسایی مواد تشکیل‌دهنده اثر است (شکل ۱).

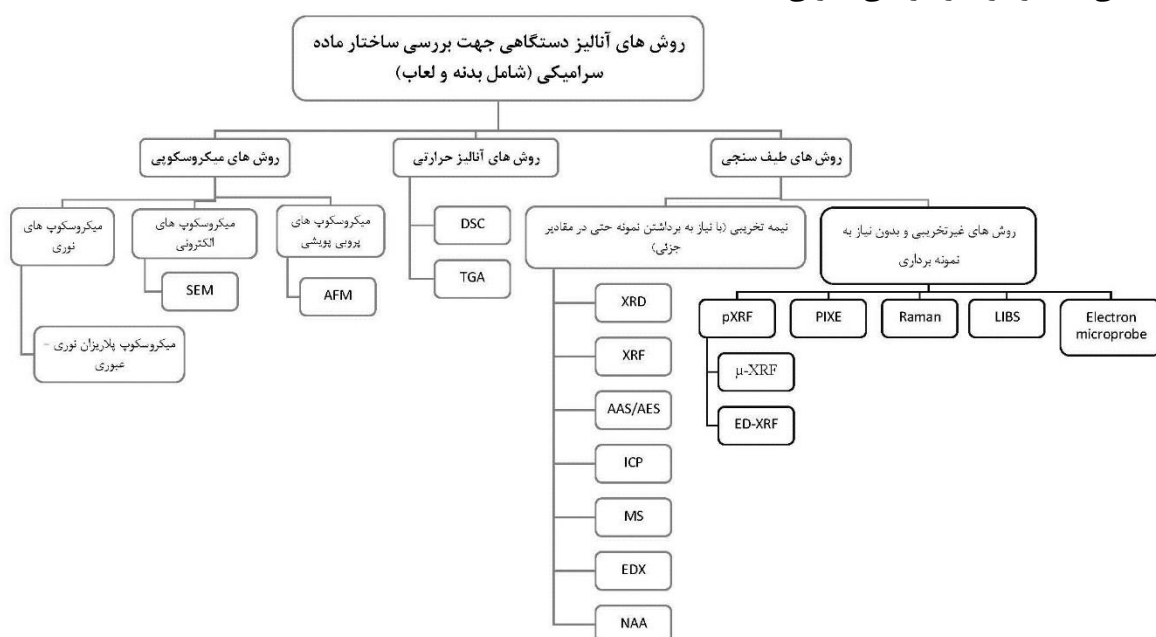


شکل ۱: ارتباط میان اشیای تاریخی - فرهنگی، استفاده از روش‌های آنالیزی و عوامل محیطی (Janssens and Grieken 2004)

بر اساس تعریف استاندارد ASTM<sup>۱</sup> در خصوص آزمایشات غیرتخریبی<sup>۲</sup> (NDT)، این حوزه شامل توسعه و به‌کارگیری روش‌های فناورانه به جهت آنالیز مواد یا ترکیبات است؛ به گونه‌ای که سبب از بین رفتن بخشی از اثر و عدم قابلیت استفاده مجدد از آن در شناسایی و اندازه‌گیری و ارزیابی اجزا و ترکیب ماده و ویژگی‌های آن و اندازه‌گیری مشخصات هندسی آن نشود (Kim and Liaw 1998).

ساختارشناسی سرامیک‌های رسی تاریخی به جهت پاسخ به پرسش‌هایی چون: چگونگی ساخت یک اثر و تغییرات ناشی از گذر زمان در آن و همچنین میزان و نوع آسیب‌ها و در نتیجه شیوه‌ی مداخله‌ی درمانی در شیء، حائز اهمیت است (امامی و نوغانی، ۱۳۹۲) (شکل ۲). مرسوم‌ترین روش‌های آنالیز عنصری به منظور بررسی ترکیب شیمیایی و شناسایی عناصر کمیاب در اشیای تاریخی - فرهنگی از جمله سرامیک‌های تاریخی با توجه به هدف آنالیز و محدودیت‌های موجود عبارتند از: آنالیزهای فلورسانس اشعه ایکس XRF<sup>۳</sup>، طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس EDX<sup>۴</sup>، طیف‌سنجی نشر اشعه‌ی ایکس القایی ذره‌ای (پروتونی) PIXE<sup>۵</sup>، پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی - طیف‌سنجی جرمی ICP-MS<sup>۶</sup>، آنالیز فعال‌سازی نوترونی NAA<sup>۷</sup> (Pillay 2001, Cheng et al. 2002, Adriaens 2005, Cardiano et al. 2004, Tsolakidou and Kilikoglou 2002). هر یک از روش‌های ذکر شده، مزایا و معایبی داشته و نکته‌ی قابل توجه آنکه، برای انجام این آنالیزها نیاز به نمونه‌برداری (هرچند در مقادیر اندک) و آماده‌سازی نمونه است. با توجه به اهمیت آنالیزهای غیرتخریبی و توسعه‌ی پژوهش‌ها در این زمینه، روش‌هایی چون طیف‌سنجی ED-XRF, micro-XRF<sup>۸</sup> و طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس با پرتو ثابت BSC-XRF<sup>۹</sup> از شاخه‌های جدید XRF، به عنوان روش‌هایی دقیق، غیرمخرب، با قابلیت آنالیز در نقاط تعیین شده از شیء، امکان آنالیز چندعنصری به صورت هم‌زمان، قابلیت جابه‌جایی و حساسیت بالا، برای

طیف گسترده‌ای از عناصر در حوزه سرامیک‌های تاریخی فراهم می‌آورند ( Papadopoulou et al. 2006, Janssens et al. 2000, Gajić-Kvašček et al. 2012, Naseerutheen et al. 2014, Cheng et al. 2007, Cheng et al. 2009). از ویژگی‌های این روش‌های آنالیز غیرتخریبی، شناسایی عناصر کمیاب در سفالینه‌های تاریخی و امکان تعیین خاستگاه اثر و طبقه‌بندی اشیای به‌دست‌آمده از حفاری‌های باستان‌شناسی با توجه به تحلیل آماری داده‌های این آنالیزهاست و نتایج حاصل از این آنالیزهای غیرتخریبی نزدیکی قابل‌قبولی با نتایج XRF و شیمی تر داشته است ( Romano et al. 2006, Naseerutheen et al. 2014, Gajić-Kvašček et al. 2012). برای مثال در مقایسه دو روش طیف‌سنجی micro-XRF و روش پلاسما جفت شده‌ی القایی متصل به طیف‌سنجی نشر اتمی (ICP-AES)<sup>۱۱</sup> به‌عنوان روش شناسایی چندعنصری به‌صورت هم‌زمان، به‌جهت ویژگی غیرتخریبی بودن و عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه، micro-XRF گزینه‌ی مناسبی جهت شناسایی کمی و کیفی عناصر در آثار تاریخی معرفی شده است (Papadopoulou et al. 2004, Ferguson et al. 2015).



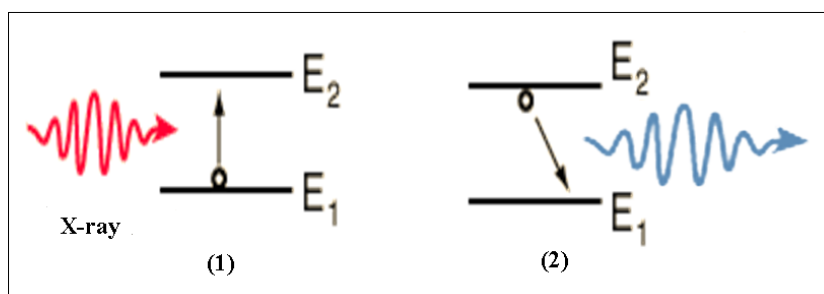
شکل ۲: طبقه‌بندی روش‌های مرسوم آنالیز در بررسی مواد سرامیکی تاریخی

از دیگر روش‌های آنالیز غیرتخریبی در شناسایی کیفی و کمی عناصر در آثار تاریخی از جمله حوزه‌ی سرامیک‌های باستانی، طیف‌سنجی فروشکست (پلاسما) القایی لیزری<sup>۱۱</sup> (LIBS) است ( Melessanaki et al. 2015, Colao et al. 2002, Madkour et al. 2002). که به‌عنوان آنالیز عنصری غیرمخرب با شناسایی خطوط اتمی و یونی، تعیین ساختار ماده را ممکن می‌سازد و قابلیت تحلیل نمونه‌های جامد، مایع و گاز را با کمترین یا بدون آماده‌سازی نمونه دارد. بخشی از مزایای این روش عبارتند از: مقدار کم نمونه موردنیاز بین ۰/۱ میکروگرم تا ۱ میلی‌گرم، عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه در بیشتر موارد و در نتیجه کاهش میزان آلودگی نمونه و زمان انجام آنالیز و... امکان آنالیز درجا، قابلیت تکرارپذیری آزمایش، تحلیل هم‌زمان چندعنصری (فرتاج، ۱۳۹۱) و قابلیت استفاده در ترکیب با سایر تکنیک‌ها مانند میکروسکوپی رامان و طیف‌سنجی فلورسانس القایی لیزری (LIF)<sup>۱۲</sup> است (Colao et al. 2002). برخی از معایب این روش نیز شامل اثرات تداخلی زیاد (مانند تداخل

بالقوه اندازه ذرات و ...)، حدود آشکارسازی متفاوت عناصر در LIBS با توجه به نوع دستگاه و نمونه و تأثیر میزان همگنی نمونه بر نتیجه‌ی آزمایش است (فرتاج، ۱۳۹۱). در واقع دشواری اصلی آنالیز کمی با این روش، با ناهمگنی نمونه‌ها مرتبط است (Colao et al. 2002) به ویژه در آثار سرامیکی تاریخی که ذاتاً ناهمگن (هتروژن) هستند.

علاوه بر روش‌های ذکر شده، استفاده از طیف‌سنجی رامان در مطالعه و بررسی سفال و لعاب (Simsek et al. 2004, Colomban 2015) و همچنین شناسایی نوع ایزوتوپ‌ها برای مثال عنصر استرانسیم (Sr) در تعیین تفاوت منشأ لعاب با استفاده از طیف‌سنجی جرمی یونیزاسیون حرارتی (TIMS) (Ma et al. 2014) نیز به عنوان روش‌های نوین و غیر تخریبی شناخته شده‌اند.

در این راستا یکی از به‌روزترین تکنیک‌های آنالیز عنصری و نسل جدیدی از آنالیز الکترون میکروپروب (EPMA)<sup>۱۴</sup>، میکروپروب پراش اشعه ایکس (XPMA)<sup>۱۵</sup> (یا میکروپروب اشعه ایکس) با قابلیت شناسایی ترکیب شیمیایی آثار تاریخی به روش غیرمخرب است (Ma et al. 2014). اساس کار XPMA بر مبنای تابش اشعه ایکس در ابعاد میکرومتری بر سطح نمونه و شناسایی نوع و مقدار عنصر در محدوده‌ی مورد آنالیز است. تکنیک الکترون میکروپروب (EPMA) به صورت اندازه‌گیری شدت پراش اشعه ایکس مشخصه<sup>۱۶</sup> از عناصر موجود در نمونه است که در اثر تابش پرتو الکترون به اتم ماده صورت می‌گیرد. یکی از نتایج تابش پرتو الکترون‌های پُر انرژی به ماده، انتقال این انرژی به اتم‌ها و در واقع الکترون‌های اتم و برانگیختگی آن‌هاست که سبب جابه‌جایی الکترون در ترازهای انرژی در اتم خواهد شد (از دیگر اثرات این تابش، گسیل الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های نفوذ کننده و... است که در روش‌هایی مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مورد استفاده قرار می‌گیرند) (Pollard et al. 2007: 124). در زمان گذار الکترون تحریک شده از تراز انرژی بالاتر به تراز پایه، این تفاوت انرژی به صورت گسیل اشعه ایکس مشخصه است. اشعه‌ی ساطع شده در این زمان به عنوان اثر انگشت برای شناسایی اتم مورد استفاده قرار می‌گیرد و شدت این اشعه با توجه به تعداد اتم‌های تحریک شده، در تعیین مقدار و غلظت اتم موجود کاربرد دارد (Llovet 2012). در XPMA به جای تابش پرتو الکترون بر سطح ماده از پرتو اشعه ایکس استفاده می‌شود و انرژی این اشعه سبب برانگیختگی اتم‌های ماده می‌شود (شکل ۳). تفاوت عمده XPMA با EPMA، قدرت و نفوذ بیشتر اشعه ایکس نسبت به الکترون‌ها و بنابراین دقت بیشتر آنالیز است. از مزایای XPMA نسبت به SEM، عدم نیاز به جداسازی و آماده‌سازی نمونه (مانند ایجاد پوشش طلا یا گرافیت در سطح نمونه) و یا ایجاد محیط خلأ است (Pollard et al. 2007: 124-128).



شکل ۳: در مرحله اول (۱-۳)، با برخورد اشعه ایکس، الکترون تحریک شده و به تراز بالاتر منتقل می‌شود. در حین بازگشت به حالت پایه (۲-۳)، اشعه‌ی ایکسی با طول موج متفاوت منتشر می‌کند (فلورسانس اشعه ایکس) که مشخصه‌ی هر اتم است.

در این پژوهش برای شناسایی ترکیب شیمیایی لعاب یک نمونه کاشی هفت‌رنگ (تصویر ۱) به‌دست آمده از کاخ چهلستون اصفهان و احتمالاً متعلق به دوره صفوی، از XPMA با توجه به کارایی بالای این روش، عدم نیاز به نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه و همچنین مقرون به‌صرفه بودن نسبت به روش‌های آنالیز EDX و PIXE استفاده شده است.



تصویر ۱: نمونه کاشی مورد مطالعه در این پژوهش

## ۲. روش بررسی

به منظور بررسی ساختار بدنه‌ی کاشی و تخمین شرایط پخت آن از روش‌های پتروگرافی مقاطع نازک (با استفاده از دستگاه میکروسکوپ پلاریزان صایران PM-240) در آزمایشگاه شیمی دانشگاه هنر اصفهان، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) (PHILIPS مدل PW1800 و لامپ  $K_{\alpha}$  Cu،  $kV=40$ ) و فلورسانس اشعه ایکس (XRF) (دستگاه PHILIPS مدل PW1480)، شرکت کانساران بینالود، همچنین آنالیزهای وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) (آنالیز گرمایی و جرمی به‌صورت هم‌زمان STA با دستگاه BHR THEMOARALYSE مدل 503) آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان، استفاده شده است. لازم به ذکر است نمونه‌برداری برای انجام آنالیزهای XRD، XRF و STA، به‌جهت ایجاد یکنواختی نمونه از لحاظ آماری و قابلیت تعمیم آن به کل شی، از چند نقطه بدنه صورت گرفته است.

بررسی ترکیب شیمیایی و عنصری لعاب نمونه مورد مطالعه به روش کاملاً غیرتخریبی با استفاده از آنالیز میکروپروب اشعه ایکس (XPMA) (دستگاه هوریا مدل XGT 7200، شرکت کانساران بینالود) بر روی هفت نمونه رنگ لعاب متفاوت نقوش این اثر، انجام شده است.

## ۳. نتایج و بحث

### ۳.۱. ساختارشناسی بدنه نمونه مورد مطالعه

باتوجه به نتیجه آنالیز XRF (جدول ۱)، ترکیب شیمیایی اصلی بدنه‌ی کاشی شامل سیلیس و آلومینا ناشی از آلومینوسیلیکات‌های رسی و فلدسپارها، اکسید کلسیم، و همچنین اکسید منیزیم، اکسید آهن، و عناصر جزئی سدیم و پتاسیم، همچنین تیتانیوم، منگنز، فسفر و گوگرد است. غلظت کلر در بدنه،  $7524 \text{ ppm}$

(۰/۷۵۲۴٪) گزارش شده است که احتمال وجود نمک‌های کلریدی را در بدنه کاهش می‌دهد. در شکل ۴، نمودار میله‌ای درصد عناصر شناسایی شده در این نمونه ارائه شده است.

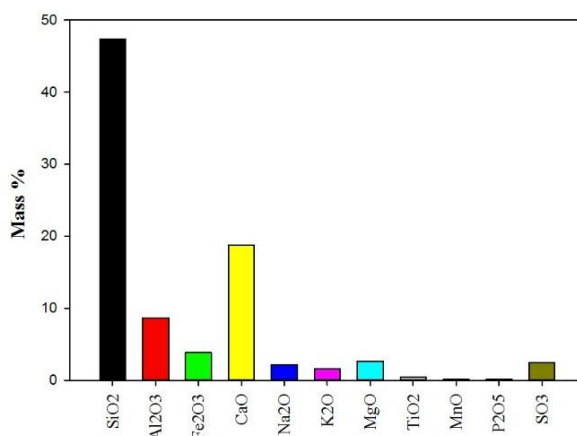
جدول ۱: مقادیر عناصر اصلی، فرعی و جزئی شناسایی شده در بدنه

<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	عناصر اصلی شناسایی شده در بدنه
۳/۸۶	۱۸/۷۵	۸/۶۹	۴۷/۳۵	درصد اکسیدی
<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	عناصر فرعی شناسایی شده در بدنه
۲/۴۲۵	۱/۵۸	۲/۶۹	۲/۲۱	درصد اکسیدی
-	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>MnO</b>	عناصر جزئی (کمیاب) شناسایی شده در بدنه
-	۰/۴۴	۰/۱۶۵	۰/۱۳۱	درصد اکسیدی

مقدار اکسید سیلیسیم شناسایی شده، شامل مجموع سیلیس موجود در بدنه با منشأ کانی‌های رسی، فلدسپارها و کوارتز است که با توجه به نسبت سیلیس و آلومینا، بیشتر بر کوارتز موجود در بدنه دلالت دارد و این امر با نتایج آنالیز XRD و پتروگرافی نیز قابل مشاهده است.

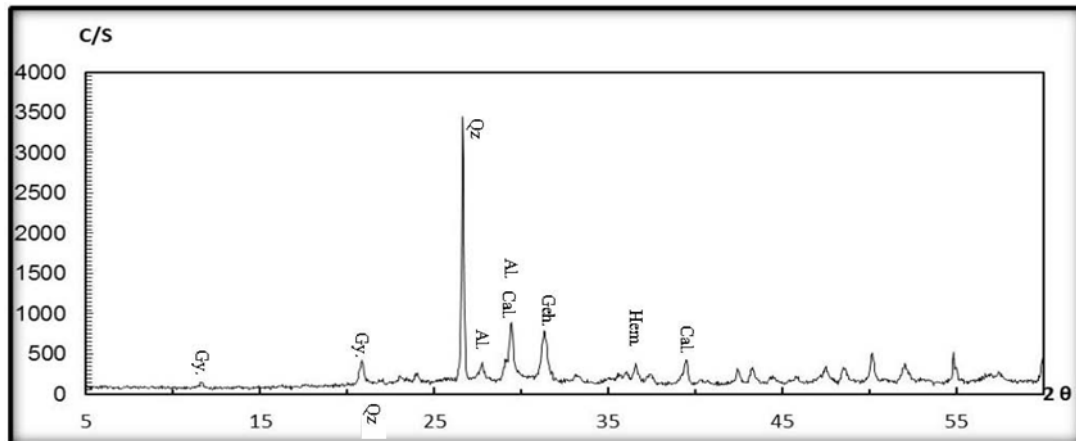
درصد بالای CaO و مقادیر جزئی اکسید آهن دوظرفیتی (هماتیت)، سبب غلبه رنگ روشن (کرمی) در بدنه بوده و نشان‌دهنده شرایط پخت معمولی یا محیط اکسیداسیون است. علاوه بر این، مقدار کم MgO مؤید این امر است که ترکیب کربناته موجود در مواد اولیه عمدتاً کلسیتی (CaCO<sub>3</sub>) بوده و در صورت وجود دولومیت (Ca,Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)، مقادیر آن ناچیز بوده است.

سدیم می‌تواند در ترکیباتی مانند فلدسپارها (نظیر آلپیت: NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) و یا هالیت (NaCl) شناسایی شود که با توجه به شناسایی کلر در نتایج XRF و همچنین آلپیت در آنالیز XRD، هر دو حالت محتمل است. منبع تأمین پتاسیم عمدتاً کانی رسی ایلپیت Al<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>)K(OH)<sub>2</sub> است. این کانی همراه با کائولینیت، کوارتز و... در خاک وجود دارد و ورود آن به ترکیب مواد اولیه تولید سرامیک‌ها، امری طبیعی است. آهن و منیزیم می‌توانند از کانی‌های رسی گروه کلریت‌ها در ماده اولیه تولید بدنه حضور یابند. کانی‌های رسی عمدتاً تا پیش از ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه شده و علاوه بر کمک به تشکیل فاز شیشه‌ای، یون‌های آزاد شده‌ای چون Fe<sup>2+</sup>، K<sup>+</sup>، Al<sup>3+</sup>، Si<sup>4+</sup> و... می‌توانند در شکل‌گیری محصولات درجه حرارت بالا شرکت کنند. ترکیب P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در حین فرایند پخت در آجرها تولید شده و می‌تواند سبب ایجاد حفرات زیاد در بافت آجر و همچنین افزایش فاز شیشه‌ای گردد (امامی و دیگران، ۱۳۹۳).

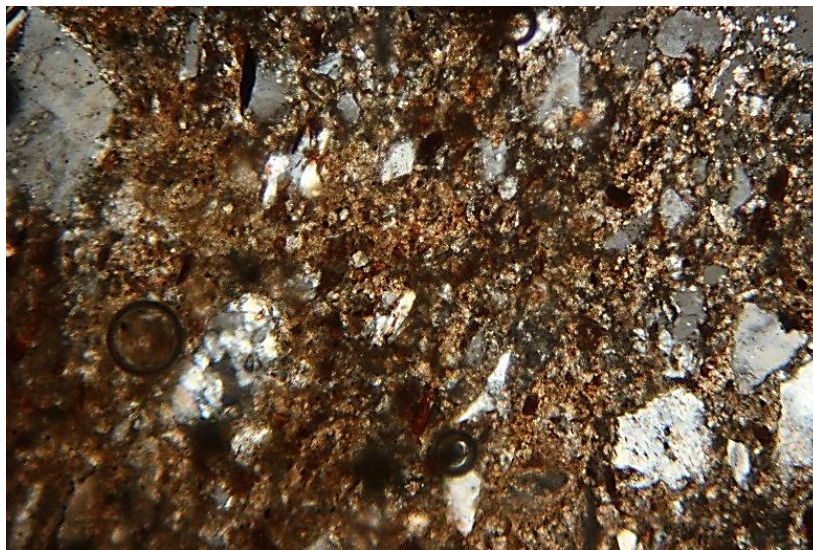


شکل ۴: دیاگرام درصد جرمی هر یک از عناصر شناسایی شده در نمونه (گزارش شده به فرم اکسیدی)

فازهای کریستالین شناسایی شده براساس آنالیز XRD (شکل ۵) در این نمونه، شامل فازهای اصلی کوارتز ( $\text{SiO}_2$ )، کلسیت ( $\text{CaCO}_3$ )، گلنیت ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) و آلپیت ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) بوده‌اند. فاز فرعی ژپیس ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) و فاز جزئی هماتیت ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) نیز در این نمونه شناسایی شده‌اند. در مطالعه‌ی مقطع نازک تهیه شده از بدنه با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان نیز می‌توان حضور فاز کوارتز و کلسیت، همچنین تجمعات اکسید آهن (هماتیت) را مشاهده نمود (تصویر ۲).

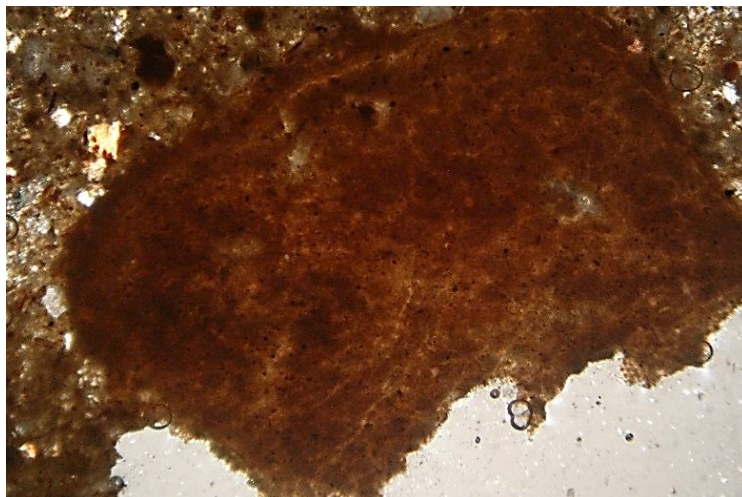


شکل ۵: دیاگرام آنالیز XRD بدنه، Qz: کوارتز ( $\text{SiO}_2$ )، Al: آلپیت ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )، Cal: کلسیت ( $\text{CaCO}_3$ )، Geh: گلنیت ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ )، Gy: ژپیس ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )، Hem: هماتیت ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )



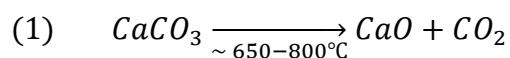
تصویر ۲: مقطع نازک ماتریکس بدنه حاوی فاز زمینه، دانه‌های کوارتز و تجمعات اکسید آهن در زمینه رسی، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، بزرگنمایی: 10X.

شاخص‌ترین فاز به‌جای‌مانده از مواد اولیه در تولید بدنه این کاشی، کوارتز است که با توجه به فراوانی در بافت بدنه و شکل زاویه‌دار دانه‌های این فاز در مطالعات پتروگرافی، به‌عنوان ماده اصلی‌ی پرکننده (تمپر) با خردکردن و آسیاب کردن سنگ، استفاده شده است. به‌همراه خرده سنگ حاوی کوارتز، از شاموت به‌عنوان پرکننده در ساخت بدنه استفاده شده است (تصویر ۳).

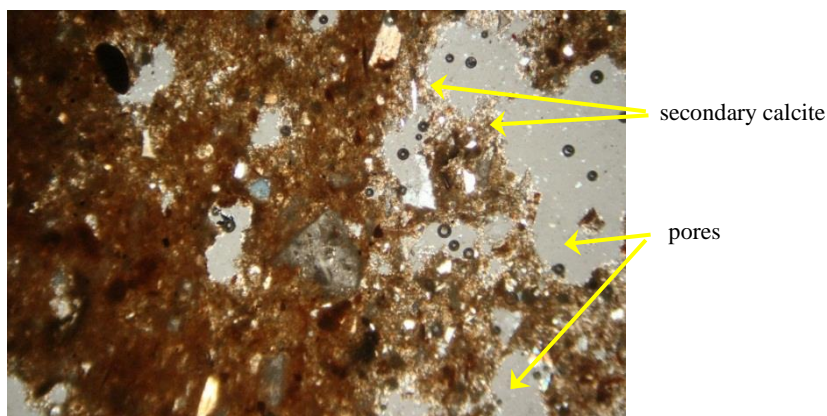


تصویر ۳: حضور شاموت در ماتریکس نمونه، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، بزرگنمایی: 4X

با توجه به شناسایی کلسیت به عنوان یکی از فازهای اصلی در بافت و عدم شناسایی فازهای درجه حرارت بالا مانند ولاستونیت و یا پیروکسن‌ها، احتمالاً بیشتر منشأ آن کربنات استفاده شده در زمان تولید بدنه است. کلسیت در حدود ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به تدریج تجزیه شده و با توجه به اندازه‌ی دانه‌ها و اتمسفر کوره تا حدود ۸۵۰/۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شود. تجزیه کلسیت، تخلخل در بدنه را به دنبال خواهد داشت. واکنش تجزیه کلسیت در معادله ۱ نشان داده شده است:



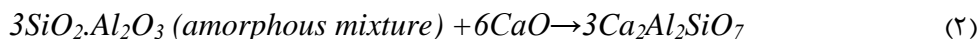
در صورتی که پخت متوقف شده و یا زمان کافی برای شکل‌گیری ترکیبات جدید از مجاورت اکسید کلسیم حاصل از واکنش با یون‌هایی چون سیلیس و... فراهم نباشد، اکسید کلسیم می‌تواند در مجاورت رطوبت به پرتلندیت (Ca(OH)<sub>2</sub>) و در شرایط مساعد با وجود CO<sub>2</sub> به کلسیت ثانویه تبدیل شود (امامی و نوغانی، ۱۳۹۲). در حاشیه‌ی خلل و فرج ناشی از تجزیه کلسیت، اثرات کلیست به شکل پرتلندیت و یا کلسیت ثانویه دیده می‌شود (تصویر ۴).



تصویر ۴: تجمع کلسیت ثانویه در دیواره‌های حفرات ناشی از تبدیل هیدروکسید کلسیم و یا آهک آزاد به کلسیت در حضور دی‌اکسید کربن و رطوبت، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، بزرگنمایی: 4X

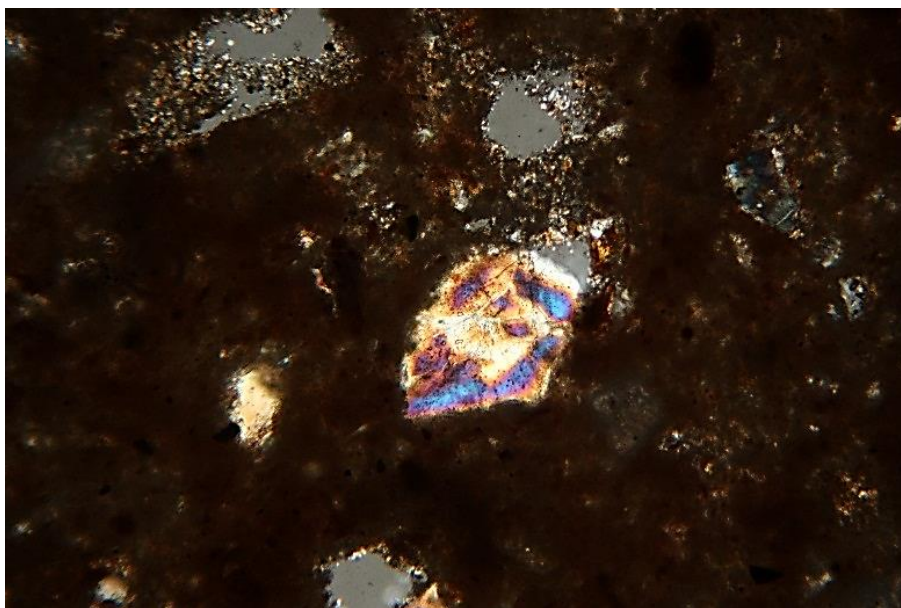


گلنیت می‌تواند هم به‌صورت اولیه و موجود در ترکیب خاک مورد استفاده برای تولید بدنه در ماتریکس حضور داشته باشد و هم به‌صورت ثانویه و به‌عنوان یکی از نخستین محصولات پخت از مجاورت آلومینوسیلیکات‌ها با کلسیم در دمای حدود ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد ظاهر شود (معادله ۲):



آلبیت با توجه به نقطه ذوب بالا (۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد)، به‌صورت فاز اولیه در ترکیب مواد بدنه حضور داشته است، اما از آنجا که دمای تجزیه‌ی ژئوپس از حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با ازدست‌دادن آب مولکولی آن آغاز شده و تا حدود ۶۵۰ درجه به  $CaO + SO_3$  تجزیه می‌شود، ژئوپس شناسایی شده در آنالیز XRD ثانویه است.

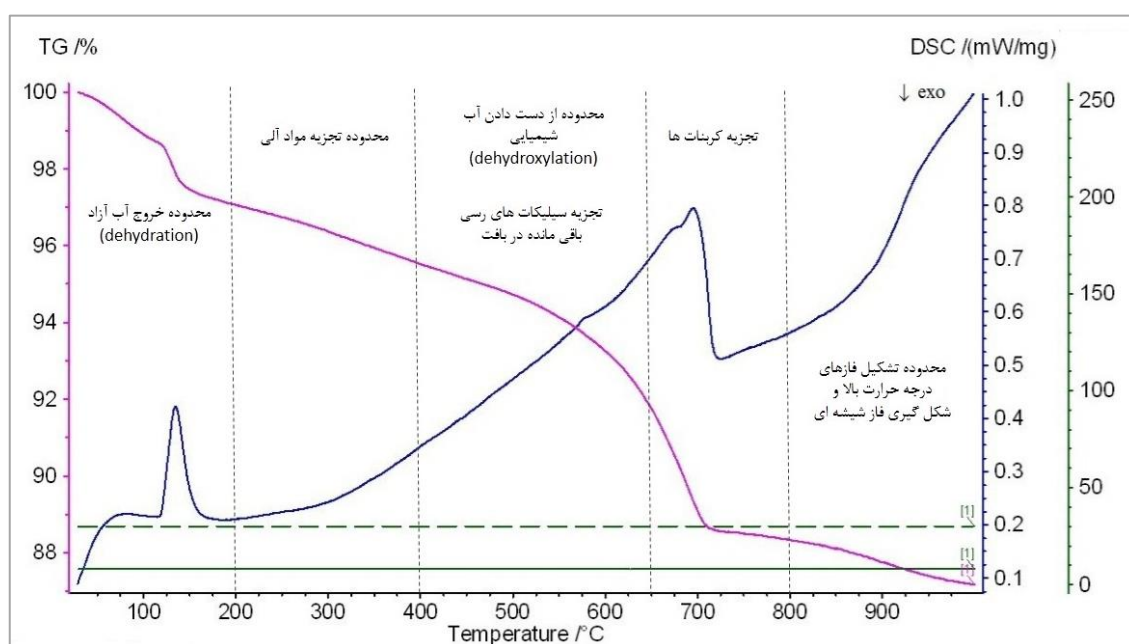
علاوه بر فازهای ذکر شده، پیروکسن‌ها به‌صورت ریزدانه و پراکنده نیز در بافت حضور دارند (تصویر ۵) که با توجه به عدم شناسایی فازهای درجه حرارت بالا مانند ولاستونیت و محدوده‌ی دمای شکل‌گیری این فاز از حدود ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، این کانی نیز در ترکیب خاک اولیه مورد استفاده برای تهیه‌ی بدنه حضور داشته است.



تصویر ۵: نمونه‌ای از پیروکسن موجود در ماتریکس نمونه مورد مطالعه، نور پلاریزاتور + آنالیزاتور، بزرگنمایی: 10X.

باتوجه به تحلیل داده‌های فوق، نکته‌ی حائزاهمیت عدم نیاز اثر به انجام عملیات نمک‌زدایی با توجه به عدم شناسایی فازهای نمکی محلول است. میزان انحلال‌پذیری ژئوپس در آب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نیز حدود ۲/۰ تا ۲/۵ گرم در لیتر است و بنابراین احتمال ایجاد چرخه‌های کریستالیزاسیون-هیدراسیون و ایجاد تنش‌های ناشی از این تغییر فازها برای این ترکیب کمتر است. اگرچه در مجاورت چندین نمک، در صورتی که نمک‌ها یون مشترک نداشته باشند مانند سدیم کلرید و کلسیم سولفات دی‌هیدرات (ژئوپس)، انحلال‌پذیری هردو نمک به‌دلیل کشش یونی بالاتر محلول، بیشتر می‌شود به‌ویژه برای نمکی که انحلال‌پذیری آن کمتر است (در اینجا ژئوپس) (Charola, 2000).

در نمودار وزن‌سنجی حرارتی (TGA)، دو تغییر عمده قابل مشاهده است؛ در محدوده‌ی ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، در اثر خروج رطوبت آزاد و همچنین آب‌زدایی ژلیس، تا حدود ۱/۵ درصد کاهش وزن دیده می‌شود که در نمودار DSC نیز قابل مشاهده است (شکل ۶). حدود ۱۱ درصد کاهش وزن در محدوده‌ی دمایی ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و از سویی وجود پیک شاخص در نمودار DSC در همین محدوده، نشان از تجزیه‌ی ترکیبات کربناته است که با توجه به مطالعات کانی‌شناسی این نمونه و تأیید وجود کلیست در بافت، این تغییرات وزنی و واکنش حرارتی، ناشی از حضور کلیست است. پس از آن منحنی دیاگرام به سمت شکل‌گیری ترکیبات جدید ناشی از فرایند پخت و حرارت‌دهی پیش می‌رود.



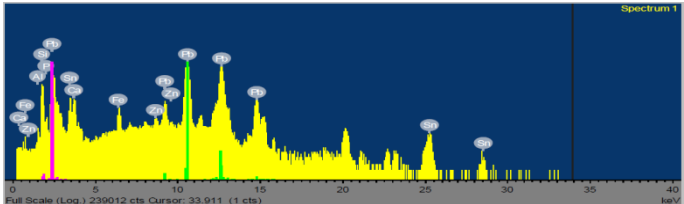
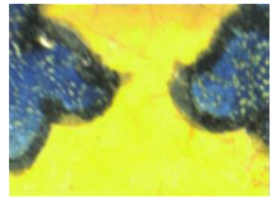
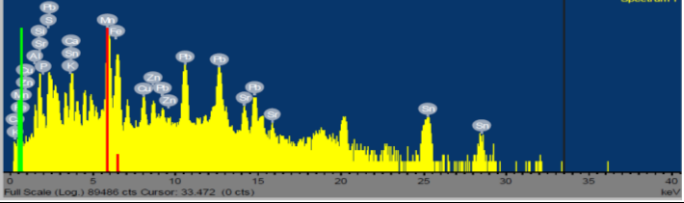
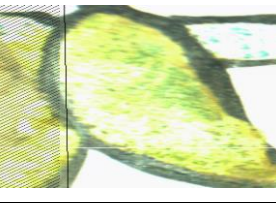
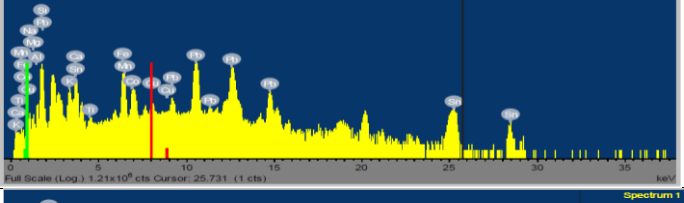
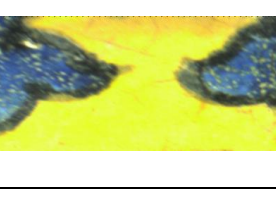
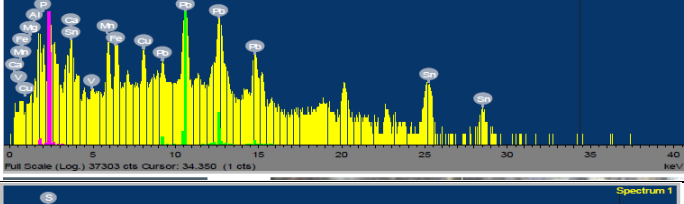
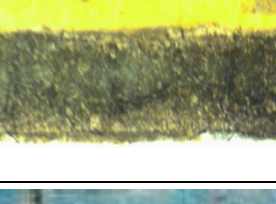
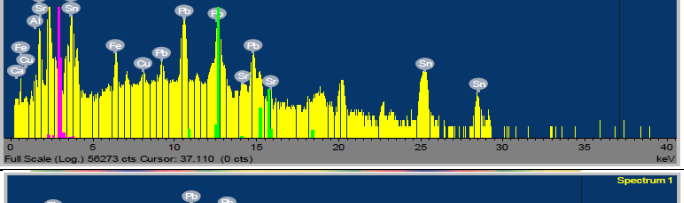

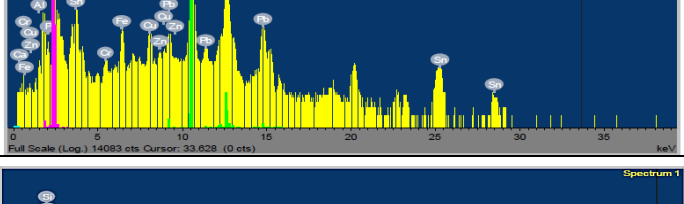

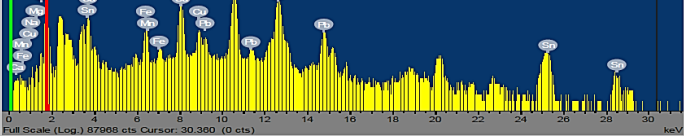

شکل ۶: دیاگرام TGA و DSC بدنه کاشی.

بنابراین با توجه به فضاهای خالی به‌جای‌مانده‌ی قابل‌مشاهده در مقطع نازک و همچنین حضور بقایای کلیست در بافت، شناسایی گلنیت در مطالعات XRD و از سویی دیگر حضور بیوتیت‌های ریزدانه‌ای که تأثیر درجه حرارت بر آن‌ها قابل مشاهده است، می‌توان دمای پخت بدنه را حدود ۸۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد تخمین زد. کوارتز و شاموت به‌عنوان ماده‌ی پرکننده استفاده شده‌اند. رنگ روشن بدنه و همچنین حضور مقادیر اندکی هماتیت، بر محیط پخت اکسیداسیون دلالت دارد.

### ۲.۳. شناسایی لعاب با استفاده از آنالیز میکروپروب اشعه ایکس

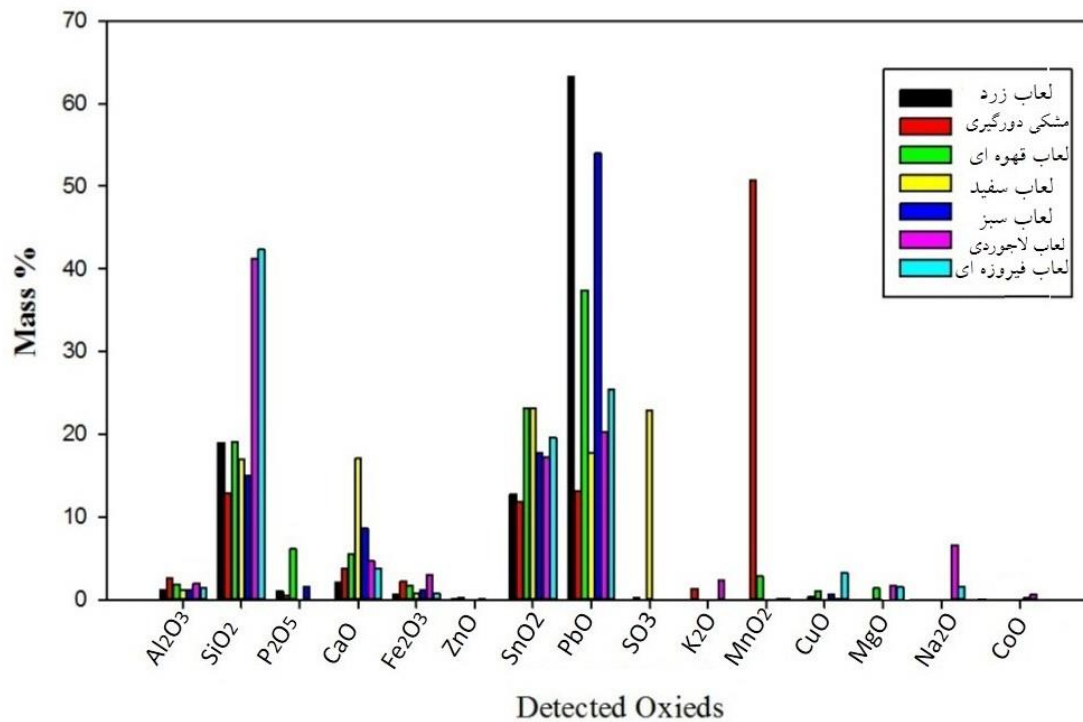
نتایج آنالیز هفت رنگ لعاب به‌کار برده شده در این اثر، با استفاده از XPMA و به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی هر رنگ لعاب و عامل رنگ‌ساز، مورد بررسی قرار گرفت. در این روش هم امکان شناسایی درصد عنصر و هم تعیین درصد فرم اکسیدی عنصر فراهم است. نتیجه ارائه شده حاصل آنالیز نقطه‌ای و سپس روبش در خطی با ابعاد ۱۰۰ μm است (جدول ۲). لازم به ذکر است پیش از انجام آنالیز، آلودگی‌ها و گرد و غبار از سطح اثر برطرف شده و به‌جهت آنالیز، نمونه داخل دستگاه قرار می‌گیرد.

جدول ۲: معرفی لعاب‌های به‌کار رفته در نمونه و نتایج آنالیز XPMA.

پیک XPMA	تصویر	رنگ لعاب
		زرد
		مشکی دورگیری
		آبی لاجوردی
		قهوای تیره
		سفید زمینه
		سبز روشن
		آبی فیروزه‌ای

در شکل ۷، نمودار میله‌ای درصد عناصر شناسایی شده در هر یک از رنگ لعاب‌های فوق ارائه شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رود پایه‌ی لعاب‌ها سیلیسی است و عناصر آلومینیوم، قلع، سرب، ترکیب فلزات قلیایی

و قلیایی خاکی، در ایجاد ویژگی‌های هریک از لعاب‌ها و رنگ آن‌ها مؤثر بوده‌اند. ترکیبات حائز اهمیت شناسایی شده در هر یک از لعاب‌ها و نتایج حضور آن‌ها، در جدول ۳ ذکر شده است.

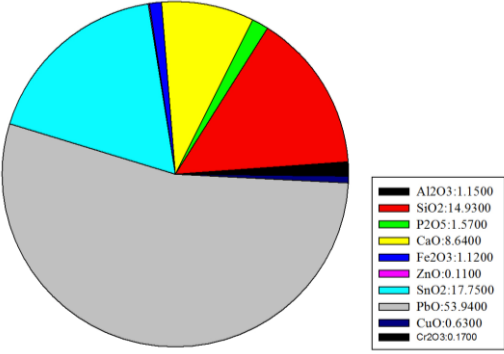
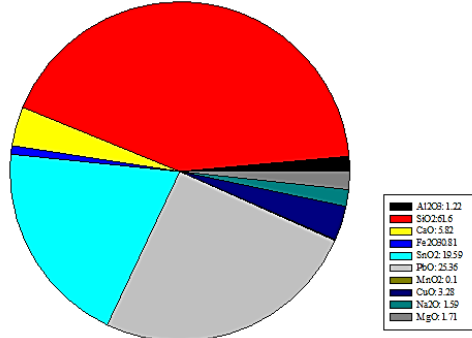


شکل ۷: نمودار میله‌ای درصد عناصر شناسایی شده با استفاده از XPMA در ترکیب لعاب‌های نمونه مورد مطالعه. عناصر استرانسیوم (Sr) که تنها در دو لعاب مشکی دورگیری و سفید شناسایی شده و وانادیوم (V) که تنها در لعاب قهوه‌ای شناسایی شده و مقادیر آن‌ها کمتر از ۰/۴٪ بوده، در این نمودار وارد نشده است.

جدول ۳: نوع و درصد عناصر شناسایی شده در ترکیب هر یک از لعاب‌های نمونه مورد مطالعه

توضیحات	عناصر شناسایی شده	رنگ لعاب
<p>باتوجه به شناسایی حدود ۶۳٪ اکسید سرب، این لعاب در گروه لعاب‌های سربی قرار می‌گیرد. حضور اکسید آهن در این ترکیب، عامل تشکیل رنگ زرد بوده است. حضور اکسید کلسیم می‌تواند از شدت رنگ اکسید آهن بکاهد.</p>		زرد

<p>بیشترین اکسید شناسایی شده در این لعاب، اکسید منگنز است. این اکسید ترکیب اصلی ساخت «معن» به‌عنوان ترکیب مورد استفاده لعاب‌کاران برای دورگیری نقوش و جلوگیری از نفوذ و تداخل رنگ‌های لعاب در یکدیگر است. البته اکسید آهن نیز جزو ترکیب رنگ‌های قهوه‌ای و سیاه در ترکیب لعاب به‌شمار می‌رود.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Chemical Compound</th> <th>Percentage</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Al2O3</td><td>2.5500</td></tr> <tr><td>SiO2</td><td>12.8500</td></tr> <tr><td>P2O5</td><td>0.4400</td></tr> <tr><td>CaO</td><td>3.7200</td></tr> <tr><td>Fe2O3</td><td>2.2400</td></tr> <tr><td>ZnO</td><td>0.2400</td></tr> <tr><td>SnO2</td><td>11.8300</td></tr> <tr><td>PbO</td><td>13.1600</td></tr> <tr><td>SO3</td><td>0.2200</td></tr> <tr><td>K2O</td><td>1.3300</td></tr> <tr><td>MnO2</td><td>50.6500</td></tr> <tr><td>CuO</td><td>0.4100</td></tr> </tbody> </table>	Chemical Compound	Percentage	Al2O3	2.5500	SiO2	12.8500	P2O5	0.4400	CaO	3.7200	Fe2O3	2.2400	ZnO	0.2400	SnO2	11.8300	PbO	13.1600	SO3	0.2200	K2O	1.3300	MnO2	50.6500	CuO	0.4100	<p>مشکی (دورگیری)</p>
Chemical Compound	Percentage																											
Al2O3	2.5500																											
SiO2	12.8500																											
P2O5	0.4400																											
CaO	3.7200																											
Fe2O3	2.2400																											
ZnO	0.2400																											
SnO2	11.8300																											
PbO	13.1600																											
SO3	0.2200																											
K2O	1.3300																											
MnO2	50.6500																											
CuO	0.4100																											
<p>اکسید کبالت به‌واسطه تشکیل آلومینوسیلیکات کبالت، رنگ آبی قوی ایجاد می‌کند. بیشترین مقدار سیلیس نیز در این رنگ لعاب شناسایی شده است.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Chemical Compound</th> <th>Percentage</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Al2O3</td><td>1.9300</td></tr> <tr><td>SiO2</td><td>41.2900</td></tr> <tr><td>CaO</td><td>4.6800</td></tr> <tr><td>Fe2O3</td><td>2.9900</td></tr> <tr><td>SnO2</td><td>17.2300</td></tr> <tr><td>PbO</td><td>20.2700</td></tr> <tr><td>K2O</td><td>2.2800</td></tr> <tr><td>MnO2</td><td>0.1000</td></tr> <tr><td>CuO</td><td>0.1300</td></tr> <tr><td>Na2O</td><td>6.5900</td></tr> <tr><td>MgO</td><td>1.8500</td></tr> <tr><td>CoO</td><td>0.5900</td></tr> </tbody> </table>	Chemical Compound	Percentage	Al2O3	1.9300	SiO2	41.2900	CaO	4.6800	Fe2O3	2.9900	SnO2	17.2300	PbO	20.2700	K2O	2.2800	MnO2	0.1000	CuO	0.1300	Na2O	6.5900	MgO	1.8500	CoO	0.5900	<p>آبی لاجوردی</p>
Chemical Compound	Percentage																											
Al2O3	1.9300																											
SiO2	41.2900																											
CaO	4.6800																											
Fe2O3	2.9900																											
SnO2	17.2300																											
PbO	20.2700																											
K2O	2.2800																											
MnO2	0.1000																											
CuO	0.1300																											
Na2O	6.5900																											
MgO	1.8500																											
CoO	0.5900																											
<p>اکسید منگنز و آهن، عناصر تشکیل‌دهنده‌ی رنگ قهوه‌ای تیره در این لعاب بوده‌اند. در این ترکیب، ۱۴٪ اکسید وانادیوم نیز شناسایی شده است.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Chemical Compound</th> <th>Percentage</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Al2O3</td><td>1.8600</td></tr> <tr><td>SiO2</td><td>19.1200</td></tr> <tr><td>P2O5</td><td>6.1200</td></tr> <tr><td>CaO</td><td>5.4400</td></tr> <tr><td>Fe2O3</td><td>1.6700</td></tr> <tr><td>SnO2</td><td>23.0800</td></tr> <tr><td>PbO</td><td>37.4400</td></tr> <tr><td>MnO2</td><td>2.7900</td></tr> <tr><td>CuO</td><td>0.9700</td></tr> <tr><td>MgO</td><td>1.3700</td></tr> </tbody> </table>	Chemical Compound	Percentage	Al2O3	1.8600	SiO2	19.1200	P2O5	6.1200	CaO	5.4400	Fe2O3	1.6700	SnO2	23.0800	PbO	37.4400	MnO2	2.7900	CuO	0.9700	MgO	1.3700	<p>قهوه‌ای تیره</p>				
Chemical Compound	Percentage																											
Al2O3	1.8600																											
SiO2	19.1200																											
P2O5	6.1200																											
CaO	5.4400																											
Fe2O3	1.6700																											
SnO2	23.0800																											
PbO	37.4400																											
MnO2	2.7900																											
CuO	0.9700																											
MgO	1.3700																											
<p>با توجه به رنگ سفید لعاب، حضور عناصر رنگ-ساز در این ترکیب بسیار کمتر بوده و اکسید قلع علاوه بر ایجاد رنگ سفید، سبب افزایش قدرت پوشانندگی لعاب نیز می‌شود.</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Chemical Compound</th> <th>Percentage</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Al2O3</td><td>1.2000</td></tr> <tr><td>SiO2</td><td>17.0300</td></tr> <tr><td>CaO</td><td>17.0400</td></tr> <tr><td>Fe2O3</td><td>0.7800</td></tr> <tr><td>SnO2</td><td>23.1700</td></tr> <tr><td>PbO</td><td>17.7300</td></tr> <tr><td>SO3</td><td>22.8800</td></tr> <tr><td>CuO</td><td>0.0900</td></tr> </tbody> </table>	Chemical Compound	Percentage	Al2O3	1.2000	SiO2	17.0300	CaO	17.0400	Fe2O3	0.7800	SnO2	23.1700	PbO	17.7300	SO3	22.8800	CuO	0.0900	<p>سفید زمینه</p>								
Chemical Compound	Percentage																											
Al2O3	1.2000																											
SiO2	17.0300																											
CaO	17.0400																											
Fe2O3	0.7800																											
SnO2	23.1700																											
PbO	17.7300																											
SO3	22.8800																											
CuO	0.0900																											

<p>اکسید کروم عامل رنگ‌ساز در این لعاب به- شمار می‌رود. همچنین اکسید مس نیز می‌تواند عامل ایجاد رنگ سبز در لعاب باشد.</p>		<p>سبز روشن</p>
<p>اکسید مس، عامل ایجاد رنگ آبی فیروزه‌ای در این ترکیب به‌شمار می‌رود.</p>		<p>آبی فیروزه‌ای</p>

درصد اکسید آلومینیوم شناسایی شده در تمامی نمونه‌ها نسبتاً یکسان بوده و بیشترین میزان آن از رنگ مشکی دورگیری‌ها گزارش شده است (۲/۵۵٪). اکسید آلومینیوم به‌عنوان یک اکسید خنثی از مهم‌ترین اجزای لعاب بوده و مانع از کریستالیزاسیون و در نتیجه کدر شدن آن می‌شود.

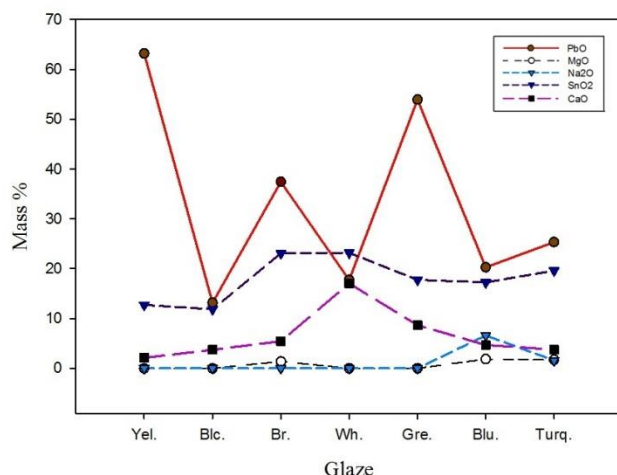
در تمامی نمونه‌ها اکسید سرب و قلع شناسایی شده است. سرب سبب درخشندگی و جلای بلوری در لعاب شده و زیررنگ‌ها را به‌خوبی نشان می‌دهد. با توجه به خاصیت پوشانندگی قلع، حضور این ترکیب در لعاب‌ها، قدرت پوشانندگی لعاب را افزایش می‌دهد و همان‌طور که انتظار می‌رود درصد این عنصر در لعاب سفید که به‌عنوان پوشش بدنه و زیرساخت سایر رنگ‌های لعاب استفاده شده، بیشتر است.

اکسید کلسیم در همه‌ی نمونه‌ها شناسایی شده و بیشترین میزان آن متعلق به لعاب سفید بوده است. این ترکیب علاوه بر ایجاد رنگ سفید، می‌تواند موجب افزایش مقاومت لعاب در برابر آب، اسید و خراشیدگی شده، سبب اتصال بهتر لعاب با بدنه بوده و احتمالاً به همین دلایل در لعاب سفید بدنه استفاده شده، همچنین نقش کمک‌ذوب را در فرایند پخت لعاب ایفا کند. چنانچه در شکل ۷ نیز مشاهده می‌شود، در مجموع نقش فلزات قلیایی مانند سدیم و پتاسیم به‌عنوان کمک‌ذوب در ترکیب این لعاب‌ها کم‌رنگ بوده است.

اکسید روی سبب ایجاد یکنواختی در لعاب‌های سربی شده و در صورت زیاد بودن مقادیر آن، احتمال تشکیل جوش‌های ته‌سوزنی (یکی از انواع آسیب‌های لعاب) را افزایش می‌دهد.

در شکل ۸ نمودار تغییرات درصد اکسیدی سدیم، منیزیم، کلسیم، سرب و قلع ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود میزان تغییرات دو عنصر قلیایی سدیم و منیزیم در تمامی لعاب‌های این شی تقریباً یکسان بوده و تنها سدیم در لعاب آبی لاجوردی اندکی افزایش داشته است. پیک اکسید کلسیم در

لعاب سفید دیده می‌شود. بیشترین تغییرات در درصد اکسید سرب مشاهده می‌شود و بیشینه‌ی مقدار آن متعلق به لعاب زرد و سپس لعاب سبز روشن است. تغییرات اکسید قلع نیز نسبتاً یکنواخت است مگر در دو لعاب زرد و مشکی دورگیری که مقدار آن کاهش یافته است.



شکل ۷: نمودار تغییرات درصد اکسیدهای سدیم، منیزیم، کلسیم، قلع و سرب در لعاب‌های مورد مطالعه براساس نتایج XPMA

- در مجموع عوامل اصلی رنگ‌ساز شناسایی شده در سایر رنگ لعاب‌ها در این شی عبارت‌اند از:
- لعاب زردرنگ: اکسید آهن در لعاب‌های قلیایی و محیط اکسیداسیون و در مجاورت اکسید کلسیم
  - لعاب آبی لاجوردی: اکسید کبالت
  - لعاب آبی فیروزه‌ای: اکسید مس در محیط اکسیداسیون
  - لعاب سبزرنگ: اکسید کروم در مجاورت اکسید روی و اکسید مس
  - لعاب قهوه‌ای: اکسید منگنز و اکسید آهن (با توجه به بیشتر بودن مقادیر اکسید کلسیم و اکسید قلع در این لعاب، شدت تیرگی رنگ آن نسبت به رنگ مشکی دورگیری کمتر است).
  - رنگ مشکی دورگیری: اکسید منگنز (مغن) و همچنین اکسید آهن

#### ۴. نتیجه

در این پژوهش، ساختار بدنه و لعاب یک نمونه کاشی هفت‌رنگ (احتمالاً متعلق به دوره‌ی صفوی) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیزهای فازشناسی و ترکیب شیمیایی نشان می‌دهد در بدنه‌ی این کاشی از کوارتز (به‌صورت خرده‌سنگ و ریزدانه) و شاموت به‌عنوان ماده پرکننده، و از کلسیم کربنات (کلسیت) به‌عنوان گدازآور استفاده شده است. حضور کلسیت، علاوه بر افزایش تخلخل در بدنه در طی فرایند پخت، عامل ایجاد رنگ روشن نیز خواهد بود. با توجه به شناسایی کلسیت و گلنیت در آنالیز XRD و عدم مشاهده سایر فازهای درجه حرارت بالا (مانند ولاستونیت که از حدود ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد شکل می‌گیرند)، دمای پخت بدنه را می‌توان بین ۸۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد تخمین زد. همچنین با توجه به رنگ روشن بدنه و حضور مقادیر اندک هماتیت، اتمسفر کوره در حین پخت، اکسیداسیون بوده است.

از آنالیز میکروپروب پراش اشعه ایکس (XPMA) برای شناسایی ترکیب شیمیایی لعاب این کاشی استفاده شد. این روش آنالیز، امکان شناسایی ترکیب شیمیایی لعاب به صورت عنصری و درصد اکسیدی را با دقت بالا فراهم می‌آورد. با توجه به داده‌های حاصل از این آنالیز، می‌توان اظهار داشت این لعاب‌ها از دسته‌ی لعاب‌های سربی بوده و اکسید کلسیم به عنوان کمک‌ذوب در ترکیب آن‌ها استفاده شده است. همچنین براساس اکسیدهای رنگ‌ساز شناسایی شده در رنگ‌هایی چون آبی فیروزه‌ای (با حضور اکسید مس)، زرد (با حضور اکسید آهن در مجاورت اکسید کلسیم) و سبز روشن (اکسید کروم) که در محیط اکسیداسیون رنگ‌های مذکور را ایجاد می‌کنند، محیط پخت لعاب نیز در اتمسفر اکسیداسیون بوده است.

در مجموع می‌توان اظهار داشت که آنالیز XPMA به عنوان روشی غیرمخرب و بدون نیاز به نمونه‌برداری، دقیق و سریع جهت بخشی از مطالعات ساختارشناسی آثار سرامیکی و لعاب‌ها، ابزار قابل‌قبولی را در اختیار پژوهشگران این حوزه قرار خواهد داد.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان مراتب سپاسگزاری خود را از خانم‌ها مریم رضازاده، مسئول کارگاه و رکسانا جیل‌عاملی مسئول آزمایشگاه حفاظت و مرمت میراث فرهنگی اصفهان اظهار می‌دارند.

## پی‌نوشت

1. International Association for Testing and Materials
2. nondestructive testing (NDT)
3. X-ray florescence
4. Energy dispersive X-ray spectroscopy
5. Particle-induced X-ray emission or proton-induced X-ray emission
6. Inductively coupled plasma-Mass spectroscopy
7. Instrumental neutron activation analysis
8. Energy Dispersive X-ray florescence analysis
9. Beam stability-controlled XRF
10. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
11. Laser Induced Breakdown Spectroscopy
12. Laser Induced Fluorescence Spectroscopy
13. Thermal Ionisation Mass spectroscopy
14. Electron microprobe (EMP), also known as an electron probe microanalyzer (EPMA) or electron micro probe analyzer (EMPA)
15. X-Ray Probe Micro Analyzer
16. Characteristic X-ray intensity

## منابع

امامی، سید محمدمین؛ سیمین آریانسب؛ حسین احمدی؛ عسگری علیرضا چاوردی؛ کالیری پیرفرانچسکو (۱۳۹۳)، «روش‌های باستان‌سنجی به منظور ساختارشناسی آجرهای کشف شده از تل آجری تخت جمشید»، *مطالعات باستان‌شناسی*، ۶ (۲)، صص ۱-۱۹.

امامی، سید محمدمین؛ سمیه نوغانی (۱۳۹۲)، «بررسی روند کربناتیزاسیون مجدد و شکل‌گیری کلسیت ثانویه در سفال‌های باستانی بر اساس مطالعات پتروگرافیک»، *مرمت و معماری ایران*، ۳ (۵)، صص ۵۵-۶۷.



- فرتاج، وجیهه (۱۳۹۱). «بررسی تأثیر اثر خودجذبی در پارامترهای پلاسمایی در پلاسمای القایی لیزری». پایان‌نامه کارشناسی ارشد در رشته فیزیک، استاد راهنما: سیده زهرا شورشینی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه الزهراء.
- Adriaens, A. 2005. Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research. *Spectrochimica Acta Part B* 60:1503 – 1516.
- Cardiano, P., Ioppolo, S., Stefano, C., Pettignano, A., Sergi, S. and Piraino, P., 2004. Study and characterization of the ancient bricks of monastery of “San Filippo di Fragalà” in Frazzanò (Sicily). *Analytica Chimica Acta* 519:103–111.
- Cheng, H. S., Zhang, Z. Q., Xia, H. N., Jiang, J. C., and Yang, F. J., 2002. Non-destructive analysis and appraisal of ancient Chinese porcelain by PIXE, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 190:488–491.
- Cheng, L., Ding, X., Liu, Z., Pan, Q., and Chu, X., 2007. Development of a micro-X-ray fluorescence system based on polycapillary X-ray optics for non-destructive analysis of archaeological objects, *Spectrochimica Acta Part B* 62:817–823.
- Cheng, L., Li, Ro., Pan, Q., Li, G., Zhao, W., and Liu, Z., 2009. Analysis of elemental maps from glaze to body of ancient Chinese Jun and Ru porcelain by micro-X-ray fluorescence, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267:117–120.
- Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., and Spizzichino, V., 2002. Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks—application on multi-layered ceramics and copper based alloys. *Spectrochimica Acta Part B* 57:1219–1234.
- Colomban, P., 2004. Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramica and glasses, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 79:167-170.
- Ferguson, J. R., Keuren, S., and Bender, S., 2015. Rapid qualitative compositional analysis of ceramic paints, *Journal of Archaeological Science Reports* 3:321-327.
- Gajić-Kvaščev, M. D., Marić-Stojanović, M., Jančić-Heinemann, R. M., Kvaščev, G. S., and Velibor D., 2012. Non-destructive characterisation and classification of ceramic artefacts using pEDXRF and statistical pattern recognition, *Chemistry Central Journal* 6 (102).
- Janssens, K., and Grieken, R. Van. 2004. Introduction and overview, in: K., Janssens and R., Van Grieken (eds.), *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier.
- Janssens, K., Vittiglio, G., Deraedt, I., Aerts, A., Vekemans, B., Vincze, L., Wei, F., Deryck, I., Schalm, O., Adams, F., Rindby, A., Knochel, A., Simionovici, A., and Snigirev, A., 2000. Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry, *X-Ray Spectrometry* 29:73–91.
- Kim, J., and Liaw, P. K. 1998. The nondestructive evaluation of advanced ceramics and ceramic-matrix composites, *JOM* 50 (11).
- Llovet, X., 2012. Electron probe microanalysis: principles and applications. <http://diposit.ub.edu>.
- Ma, H., Henderson, J., and Evans, J., 2014. The exploration of Sr isotopic analysis applied to Chinese glazes: part one, *Journal of Archaeological Science* 50:551-558.
- Madkour, F., Imam, H., Elsayed, K., and Meheina, G., 2015. Elemental analysis study of glazes and ceramic bodies from Mamluk and Ottoman periods in Egypt by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Periodico di Mineralogia* 84 (1): 107-121.
- Melessanaki, K., Mateo, M. P., Ferrence, S. C., Betancourt, P. P., and Anglos, D., 2002. The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramics and metal artifacts, *Applied Surface Science* 197-198:156-163.
- Naseerutheen, A., Chandrasekaran, A., Rajalakshmi, A., and Ravisankar, R., 2014. Elemental analysis of ancient potteries of Vellore Dist, Tamil Nadu, India by ED-XRF technique with statistical approach, *Beni-Suef University, Journal of Basic and Applied Sciences* 3 (1):45–51.
- Papadopoulou, D. N., Zachariadis, G. A., Anthemidis, A. N., Tsirliganis, N. C., and Stratis, J. A., 2004. Comparison of a portable micro-X-ray fluorescence spectrometry with inductively

coupled plasma atomic emission spectrometry for the ancient ceramics analysis, *Spectrochimica Acta Part B* 59:1877–1884.

Papadopoulou, D. N., Zachariadis, G. A., Anthemidis, A. N., Tsirliganis, N. C., and Stratis, J. A., 2006. Development and optimisation of a portable micro-XRF method for in situ multi-element analysis of ancient ceramics, *Talanta* 68 1692–1699.

Pillay, A. E., 2001. Analysis of archaeological artefacts: PIXE, XRF or ICP-MS? *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 247 (3):593- 595.

Pollard, M., Batt, C., Stern, B., and Young, S. M. M., 2007. *Analytical chemistry in archaeology*. UK, Cambridge University Press.

Romano, F. P., Pappalardo, G., Pappalardo, L., Garraffo, S., Gigli, R., and Pautasso, A., 2006. Quantitative non-destructive determination of trace elements in archaeological pottery using a portable beam stability-controlled XRF spectrometer, *X-Ray Spectrometry* 35: 1–7.

Simsek, G., Colomban, Ph., Casadio, F., Bellot-Gurlet, L., Zelleke, G., Faber, K.T., Milande, V., and Tilliard, L., 2015. On-site identification of early Böttger red stoneware using portable XRF/Raman instruments: 2, glaze & gilding analysis, *Journal of the American Ceramic Society* 98 (10).

Tsolakidou, A., and Kilikoglou, V., 2002. Comparative analysis of ancient ceramics by neutron activation analysis, inductively coupled plasma-optical-emission spectrometry, inductively coupled plasma-mass spectrometry, and X-ray fluorescence, *Anal. Bioanal. Chem.* 374 (3):566-572.