

مطالعه و بررسی نمونه‌های فرسایش یافته سنگ مرمر بنای تاریخی مدرسه چهار باغ اصفهان

محمد حسن صرافی^۱، امیرعلی یوزباشی^۲ و اسماعیل صلاحی^۱

^۱ پژوهشکده سرامیک - پژوهشگاه مواد و انرژی

^۲ پژوهشکده نیمه هادی‌ها - پژوهشگاه مواد و انرژی

m-sarafi@merc.ac.ir

چکیده: با توجه به نقش بناهای تاریخی که یادگار با ارزش فرهنگ سنتی و تاریخی هر جامعه‌ای می‌باشند، مراقبت و نگهداری از آن‌ها بسیار ضروری است. مشاهده بناهای تاریخی، فرسایش سریع آن‌ها را نشان می‌دهد و چنانچه به‌طور جدی برای این مشکل، راه حلی پیدا نشود، در آینده‌ای نزدیک، خسارات مادی و معنوی جبران ناپذیری به‌بار خواهد آمد. در کشور ایران، از جمله بناهای تاریخی که سنگ‌های مرمر به‌کار رفته در ساخت آن در سالیان دراز، دستخوش فرسایش شده‌اند، مدرسه چهار باغ اصفهان می‌باشد. به همین منظور، فرسایش سنگ‌های مرمر در این بنای تاریخی با استفاده از روش‌های آنالیز دستگاهی، مثل میکروسکوپ نوری (OM)، میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) به‌همراه آنالیز EDX، طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، پراش پرتو ایکس (XRD) و پلاسمای جفت شده القایی (ICP) مطالعه شد. نتایج نشان داد که دو عامل در فرسایش سنگ‌های مرمر اثر گذارند. یکی نفوذ رطوبت به‌درون بافت سنگ و پدید آمدن فرایند انحلال و تبلور دوباره که در اثر تغییر دما پدید می‌آید و باعث پوکی و عدم پیوستگی بافت سنگ می‌شود و عامل دیگر، وجود محلول‌های اسیدی ناشی از آلودگی گازهای اسیدی که به باران‌های اسیدی موسومند که در اثر تماس آن‌ها با سطح سنگ، سبب انحلال سطحی و تغییر ساختار و فرسایش می‌شوند. آنالیز عنصری نمونه‌ها به همراه آنالیز فازی آن‌ها نشان داد که علاوه بر ترکیب اصلی سنگ یعنی کربنات کلسیم، ترکیبات جانبی دیگری چون سولفات کلسیم، هیدروکسید آهن و در مواردی کلرید سدیم نیز در ریزساختار وجود دارند.

واژه‌های کلیدی: فرسایش شیمیایی، سنگ مرمر، بنای تاریخی، مدرسه چهار باغ اصفهان

۱- مقدمه

یکی از اصول مهم در حفظ و نگهداری آثار هنری و تاریخی، شناخت عوامل مختلفی است که باعث فرسایش و تخریب آن‌ها می‌شوند. با تحقیقاتی که تاکنون به‌عمل آمده، فرسایش مواد به‌کار رفته در آثار هنری، اعم از فلزی و یا غیر فلزی، به‌دلیل وجود عوامل محیطی و جوی است. در میان مواد غیر فلزی که از دیرباز برای خلق آثار تاریخی به‌کار رفته‌اند، می‌توان به انواع سنگ‌ها که از آن جمله سنگ‌های مرمر می‌باشند اشاره کرد. این نوع سنگ به‌خاطر زیبایی رنگ و نقش طبیعی، مورد توجه بسیاری از ملت‌های جهان قرار داشته و در کشور ما نیز در بسیاری از بناهای معروف تاریخی در طرح‌های متنوع به‌کار رفته است. با تحقیقاتی که تاکنون توسط محققان کشورهای مختلف صورت گرفته، عامل اصلی فرسایش سنگ‌های مرمر، به‌طور عمده گازهای مختلف، مانند دی اکسید سولفور، سولفور هیدروژن، دی اکسید کربن، کلر و غیره و نیز ذرات معلق ناشی از فعالیت صنعتی و سایر آلاینده‌های محیطی می‌باشد. واکنش این گازها و ذرات، با مولکول‌های آب موجود در محیط، سبب تشکیل ترکیبات اسیدی می‌شود. با ریزش این محلول‌ها به‌صورت باران‌های اسیدی و تماس با سنگ‌های مرمر، واکنش‌های سطحی، موجب فرسایش و خوردگی سنگ خواهد شد [۱ و ۲]. در مورد تاثیر باران‌های اسیدی، یکی از محققان ایتالیایی به‌نام F.Guidobaldi [۳] در



یک کار پژوهشی شبیه‌سازی دستگاهی^۱، شرایطی را برای بررسی ارتباط بین درجه اسیدی باران مصنوعی و شدت خوردگی در سنگ مرمر انجام داده است. در این آزمایش‌ها مشخص شد که بین درجه خوردگی سنگ مرمر و عواملی مانند pH، ترکیب شیمیایی باران، ترکیب شیمیایی سنگ و همچنین صافی و زبری سطح سنگ مرمر، رابطه مستقیم وجود دارد. علاوه بر تاثیر باران‌های اسیدی، درجه رطوبت موجود و نوسانات دمای حاکم بر محیط، وضعیت ساختاری سنگ از نظر چگالی بالک^۲، میزان تخلخل^۳، ضریب اشباع‌پذیری^۴ و برخی از عوامل دیگر می‌توانند در تخریب سنگ مرمر نقش موثری بازی کنند [۴]. در کشور ایران، از جمله بناهای تاریخی که سنگ مرمر به کار رفته در آن در سالیان دراز، دستخوش فرسایش شده‌اند، مدرسه چهار باغ اصفهان می‌باشد. به همین منظور، فرسایش سنگ مرمر به کار رفته در این بنای تاریخی به کمک روش‌های آنالیز دستگاهی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای مطالعه و بررسی فرسایش سنگ‌های مرمر مدرسه چهار باغ اصفهان، مراحل عملی و آزمایشگاهی به شرح زیر اجرا شدند:

الف) نمونه برداری از سنگ‌های مرمر از مکان‌های فرسایش یافته و آماده‌سازی آن‌ها متناسب با نوع روش آنالیز

ب) مطالعه نمونه‌ها با میکروسکوپ نوری (OM) مدل Nachet-France-Stero

پ) اندازه‌گیری سختی به روش ویکرز و با استفاده از دستگاه سختی سنج مدل Akashi-MUK-H21
ت) مطالعه ترکیبی و ریزساختاری نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به سیستم آنالیز EDX^۵ مدل Cambridge Stereo Scan 360

ث) بررسی فازی و ترکیبی توسط دستگاه پراش پرتو ایکس XRD مدل Philips 3710 و طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس XRF^۶ مدل ARL Sequential 8410 و پلاسمای جفت شده القایی ICP^۷ مدل ARL Minitorch 3410.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- وضعیت ظاهری سنگ‌های مرمر

رنگ ظاهری سنگ‌های مرمر مطالعه شده، صورتی تا قهوه‌ای روشن و مایل به زرد است که در آن‌ها نقش‌های مشجر و یا لایه‌های به هم پیوسته، بدون شکل هندسی خاصی به چشم می‌خورد. تصاویر این سنگ‌ها که در شکل‌های ۱ و ۲ دیده می‌شود چگونگی عمل فرسایش آن‌ها را به دو صورت زیر محتمل می‌کند:

الف) هوازگی سطحی و عمقی به دلیل نفوذ رطوبت محیطی در بافت سنگ اولیه (شکل ۱)

ب) خوردگی سطحی سنگ‌ها، به دلیل تاثیر محلول‌های واکنش‌زای حاصل از باران‌های اسیدی (شکل ۲)

با توجه بیشتر به مکان‌های فرسایش یافته، مشخص می‌شود که در قسمتی از سنگ که بافت اولیه آن دارای

1. Simulation apparatus

2. Bulk density

3. Porosity

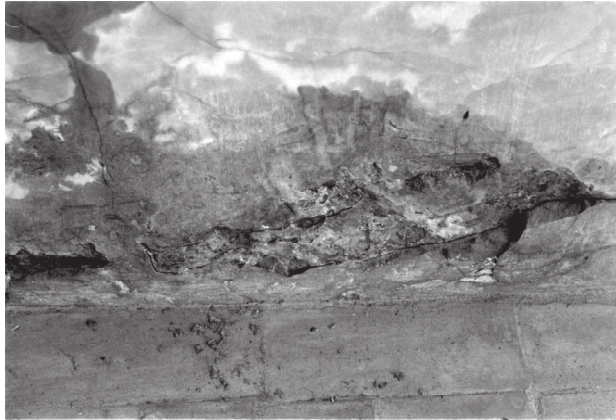
4. Saturation index

5. Energy Dispersive X-Ray

6. X-Ray Fluorescence

7. Inductively Coupled Plasma

نقوش و رگه‌های نامتجانس تر می‌باشد، عملکرد فرسایش با شدت بیشتری پدید آمده است.



شکل ۱- نمایش هوازگی سطحی و عمقی سنگ مرمر به دلیل نفوذ رطوبت محیطی



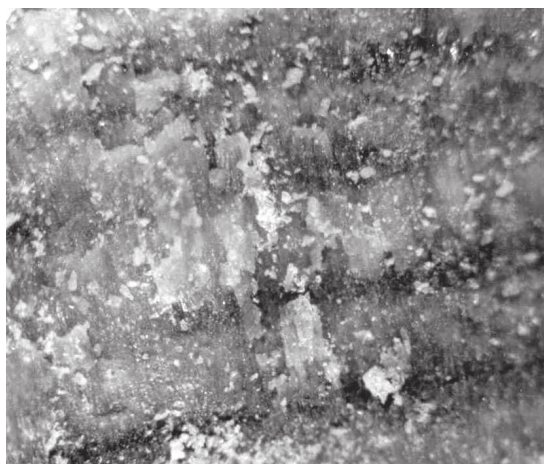
شکل ۲- نمایش خوردگی سطحی سنگ مرمر در اثر تاثیر محلول‌های واکنش‌زای موجود در رطوبت محیط

۳-۲- مشاهدات میکروسکوپ نوری

با استفاده از میکروسکوپ نوری، سطح مقطع نمونه‌های بالک سنگ مرمر بررسی شدند. شکل‌های میکروسکوپی ۳ و ۴ نشان می‌دهند که:

الف) بافت اولیه سنگ‌ها دارای ساختار لایه‌ای و یا دانه شکرکی مخصوص به خود هستند. لایه‌ها، نشان دهنده نظم و توالی یکنواختی می‌باشند و در اثر جذب رطوبت محیطی و انحلال آهن موجود در بافت سنگ، به رنگ قهوه‌ای تیره تا روشن درآمده‌اند. نفوذ این محلول‌ها از سطح سنگ آغاز شده و به عمق آن‌ها گسترش یافته و موجب پیرشدگی و پوکی آن شده است.

ب) در اثر نفوذ محلول‌های خورنده اسیدی به بلورهای اولیه کلسیت که بافت دانه شکرکی و فشرده اولیه سنگ را تشکیل می‌دهند، فرایند Leaching باعث شده تا پیرامون دانه‌ها خالی شود. در بین دانه‌ها، تجمعی از بلورهای ریز و سفید رنگ مشاهده می‌شود که محصول پدیده انحلال و تبلور دوباره می‌باشد (شکل ۵). عملکرد فرسایش شیمیایی در برخی از نمونه‌ها تا آنجا پیشرفت کرده که سطح سنگ و بافت اولیه به‌طور کلی دستخوش تغییر شده و توده‌های ریز بلور به رنگ‌های سفید و قهوه‌ای تا زرد روشن، جانشین بلورهای اولیه کلسیت شده‌اند.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ نوری بازتابی از ساختار لایه‌ای سنگ مرمر (بزرگنمایی ۶۴ برابر)



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ نوری بازتابی از بافت دانه شکرى سنگ مرمر (بزرگنمایی ۶۴ برابر)

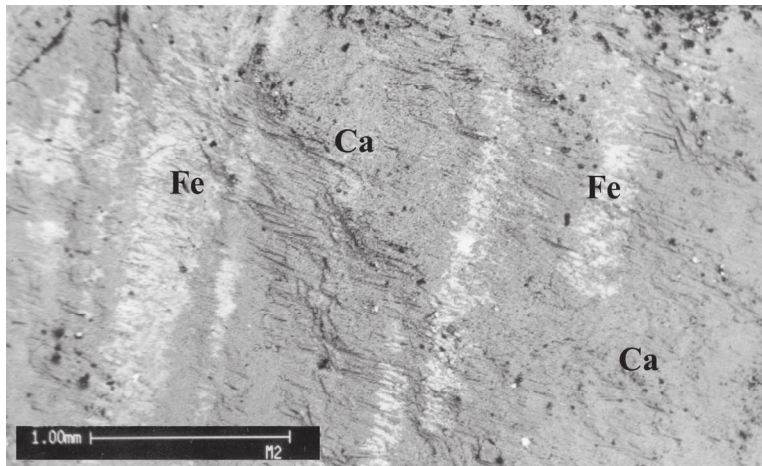


شکل ۵- تصویر میکروسکوپ نوری بازتابی از پدیده انحلال و تجمع بلورهای ریز و سفید رنگ پیرامون بلورهای اولیه کلسیت (بزرگنمایی ۶۴ برابر)

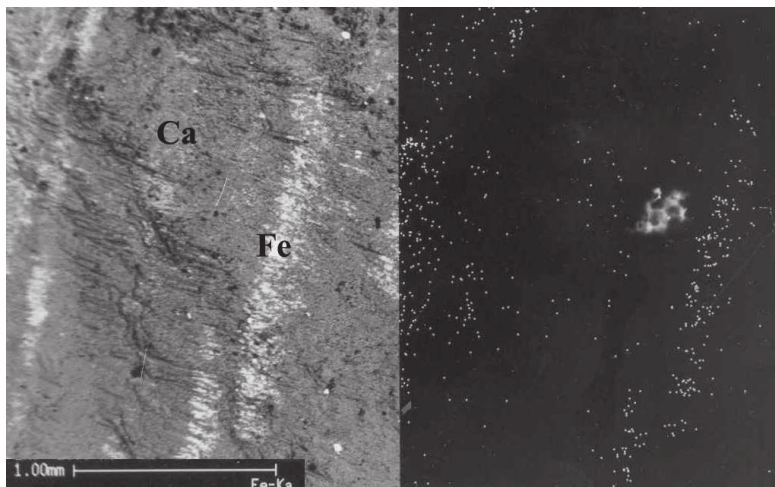
۳-۳- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

از فرایند فرسایش سنگ‌ها، نتایج زیر به کمک SEM و آنالیز سطحی نمونه‌ها به دست آمد:

الف) نخستین تاثیر فرسایش، به دلیل نفوذ رطوبت محیط به درون بافت سنگ می‌باشد. در واقع با مشاهده تصاویر SEM که در شکل‌های ۶ و ۷ دیده می‌شوند می‌توان نتیجه گرفت که در پی انحلال و انتقال عناصر تشکیل دهنده که Ca و Fe جزو اصلی‌ترین آن‌ها می‌باشند، از طریق درزها و روزنه‌های پدید آمده در سنگ و گسترش آن از سطح به عمق و نیز توالی تبلور و انحلال دوباره، بافت سنگ دچار پوکی و سستی گشته است. از میان ترکیباتی که واضح‌ترین تبلور دوباره را نشان می‌دهند، بلورهای نمک طعام هستند که در سطح مقطع سنگ به خوبی دیده می‌شوند (شکل ۸).



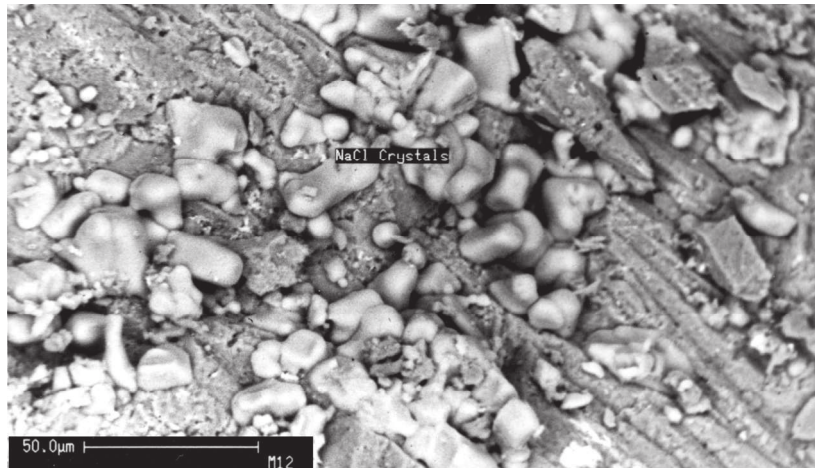
شکل ۶- تصویر SEM از نفوذ و انتقال ترکیبات آهن از سطح سنگ مرمر به عمق آن



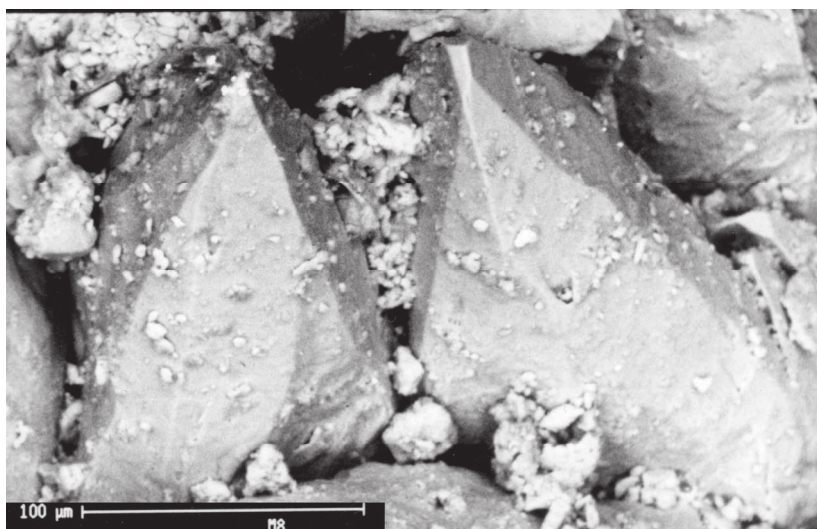
شکل ۷- تصویر SEM از آنالیز نقطه‌ای (Dot Map) شکل ۶

ب) نوع دیگر عملکرد فرسایشی همانطور که در بررسی‌های میکروسکوپ نوری مشخص شد، به‌طور عمده به دلیل واکنش محلول‌های اسیدی دارای اسید سولفوریک با کربنات کلسیم است. حاصل این واکنش‌ها به صورت تجزیه سنگ و به‌جا ماندن توده‌های ریز بلور در میان بلورهای درشت کلسیت مشاهده می‌شود که به‌طور عمده دارای عناصر Fe, Ca و S می‌باشند (شکل ۹).

پ) در بسیاری از نمونه‌ها، در میان ذرات بلورهای ریز به‌جا مانده از واکنش‌های فرسایشی، دانه‌های ریز و کروی شکل دیده می‌شوند. با مشاهده سطح کروی شکل این اجسام، تعداد زیادی حفره در آن‌ها به چشم می‌خورد که به نظر می‌رسد به دلیل خروج گاز از آن‌ها پدید آمده باشند. قطر متوسط این ذرات حدود ۱۰۰ میکرومتر است و از این نظر در رده آبروسل‌ها قرار می‌گیرند [۵].



شکل ۸- تصویر SEM نشان دهنده پراکندگی بلورهای نمک طعام در سطح سنگ مرمر



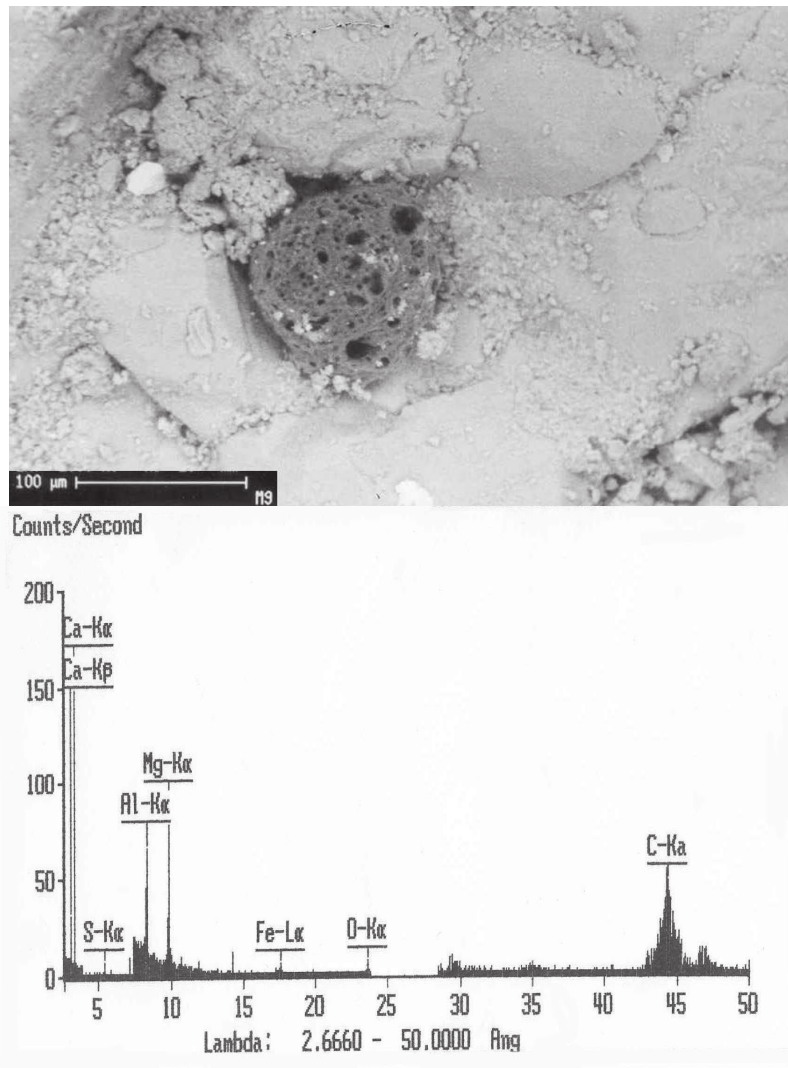
شکل ۹- تصویر SEM نشان دهنده تجزیه سنگ اولیه و به جای ماندن توده‌های ریز بلور در میان بلورهای درشت کلسیت اولیه

آنالیز سطحی این ذرات توسط دستگاه SEM نشان داد که ترکیب اصلی شامل عناصر C و S و در مقادیر ناچیزی Ca, K, Mg, Si, Al می‌باشد (شکل ۱۰). حضور فراوان این ذرات در اغلب نمونه‌ها، این نظریه را تقویت می‌کند که بخشی از علل فرسایش سنگ می‌تواند ناشی از واکنش‌هایی باشد که ترکیب این ذرات در آن دخالت داشته است.

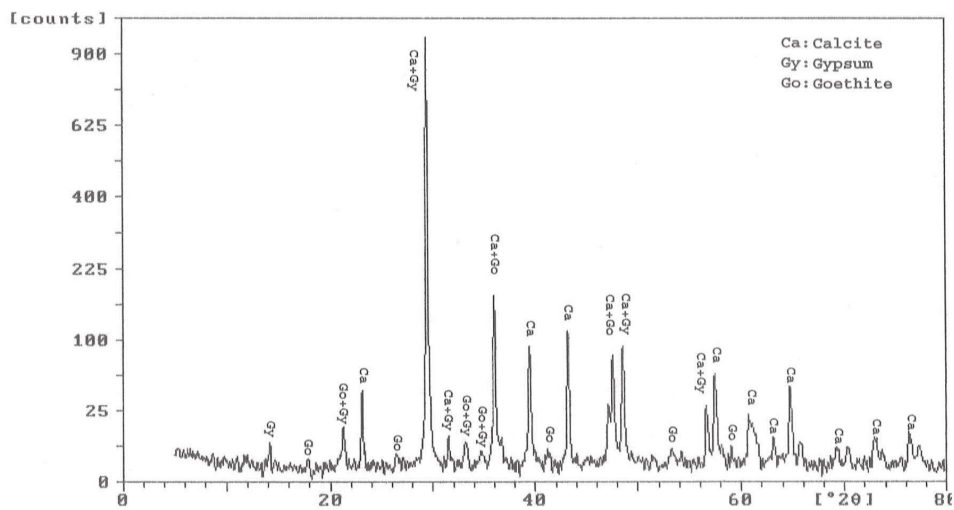
۳-۴- نتایج آنالیزهای کیفی و کمی سنگ مرمر

در این قسمت، ابتدا نمونه‌های سنگ مرمر جهت شناسایی فازی کانی‌های موجود، توسط روش پراش پرتو ایکس (XRD) مطالعه شدند. سپس با انجام آنالیز عنصری به صورت نیمه کمی و با استفاده از دستگاه طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) و همچنین دستگاه آنالیز EDX، مقادیر تقریبی عناصر موجود در نمونه‌ها تعیین شد. در پایان، به کمک دستگاه طیف سنج پلاسما جفت شده القایی (ICP) مقادیر دقیق عناصر موجود در نمونه‌های سنگ مرمر مشخص شد. بررسی نمونه‌ها توسط پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که فازهای تشکیل یافته پس از فرسایش، به طور عمده سولفات کلسیم (Gypsum) و هیدروکسید آهن (Goethite) می‌باشند. در مقادیر ناچیزتری نمک طعام (NaCl) نیز در برخی از الگوهای پراش پرتو ایکس

(XRD) مشاهده می‌شود (شکل‌های ۱۱ و ۱۲).

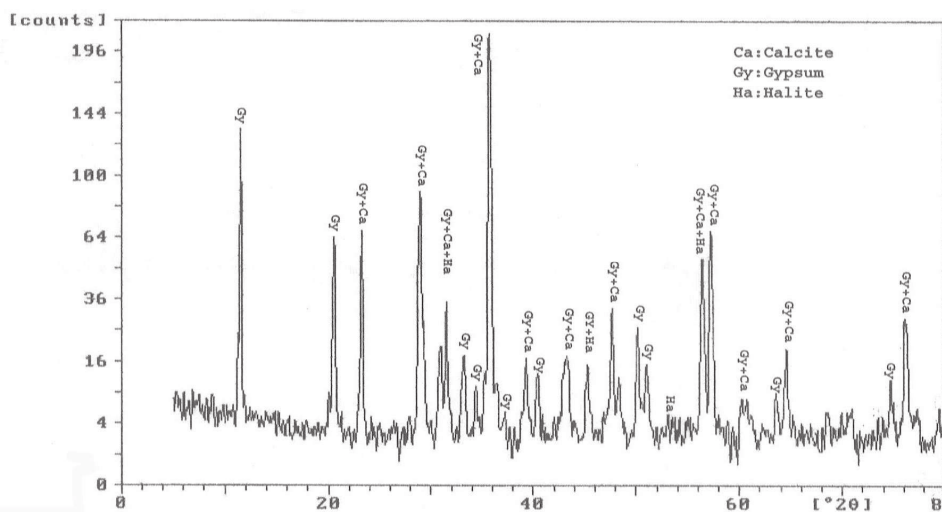


شکل ۱۰- تصویر SEM (بالا) و آنالیز EDX (پایین) از دانه آبروسل موجود در میان بلورهای کلسیت



شکل ۱۱- پراش پرتو ایکس سنگ‌های فرسایش یافته شامل فازهای کلسیت، سولفات کلسیم (ژیپس) و گوتیت با بررسی‌های آنالیزی XRF و EDX مشخص شد که ترکیب عنصری نمونه‌ها، به ترتیب فراوانی، عناصر

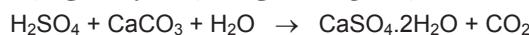
Al، K، Na، Mn، Si، Mg، S، Fe و Ca می‌باشد. شکل ۱۳ نتایج آنالیز کمی را به روش EDX نشان می‌دهد و نتایج به دست آمده از ICP تایید کننده آنالیز عنصری انجام شده بود.



شکل ۱۳- پراش پرتو ایکس سنگ‌های فرسایش یافته دارای فازهای کلسیت، سولفات کلسیم (ژیپس) و هالیت

۳-۵- بررسی فرسایش شیمیایی سنگ مرمر ناشی از انحلال اسیدی

بارش باران اسیدی بر روی این سنگ‌ها موجب انحلال سطحی آن‌ها به دلیل انجام واکنش زیر و تشکیل سولفات کلسیم می‌شود که در نتیجه، فرسایش با سادگی بیشتری صورت می‌گیرد:



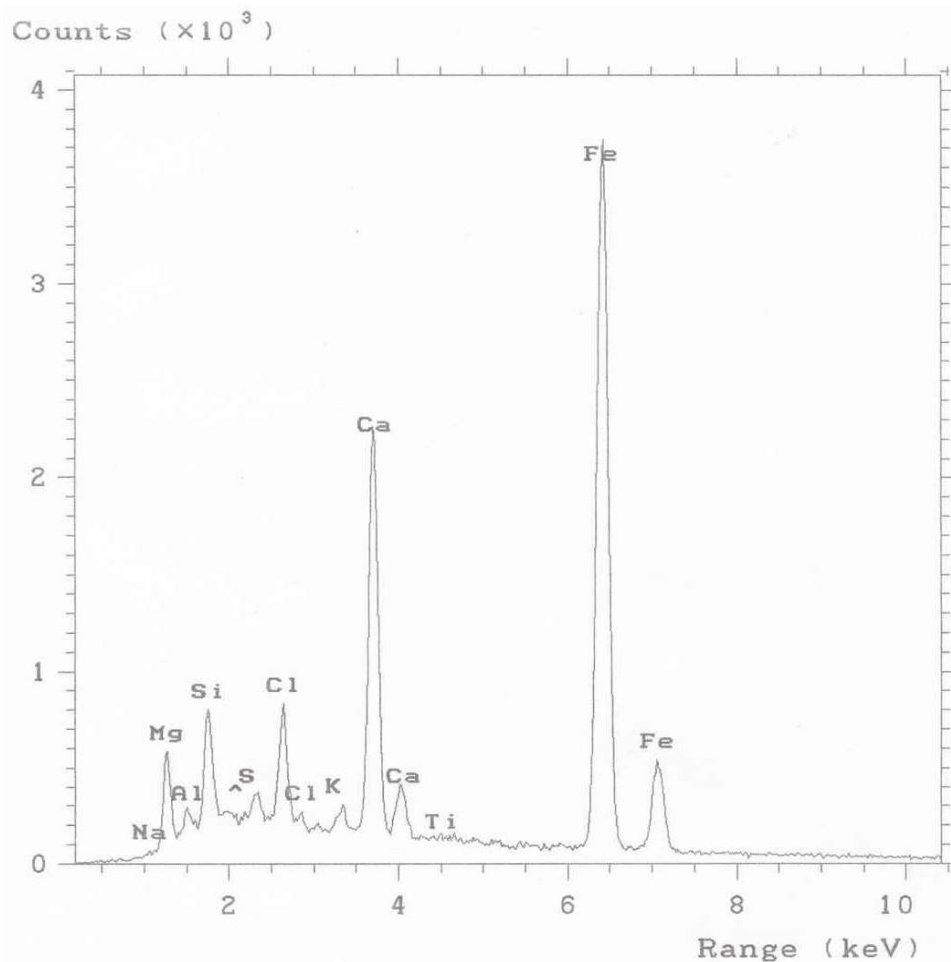
بنابراین برای بررسی میزان فرسایش ناشی از باران‌های اسیدی، حدود ۱۰۰ میلی‌گرم از نمونه‌های سنگ مرمر در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر، در یک بشر قرار داده شد تا میزان انحلال عناصری چون S، Ca و همچنین Fe (با توجه به احتمال تبدیل تدریجی Fe_2O_3 به نمک‌های سولفات آهن) در آب تعیین شود. نمونه‌های سنگ مرمر به مدت ۱ ساعت در دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و پس از عبور از صافی، جهت تعیین مقدار این عناصر (Ca، S، Fe) توسط دستگاه ICP، آنالیز شدند. نتایج آنالیز در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- نتایج درصد انحلال نمونه‌های سنگ مرمر در آب مقطر

	Fe	S	Ca	S	Ca
M ₂	<۰/۰۰۱	۰/۰۶۰	۰/۳۴۰	۳۱/۴۱	۰/۹۶۰
M ₃	<۰/۰۰۱	۰/۰۳۲	۰/۲۱۳	۱۴/۸۸	۰/۶۱۸
M ₄	<۰/۰۰۱	۰/۲۵۳	۰/۴۲۰	۷۲/۹۱	۱/۱۶
M ₅	<۰/۰۰۱	۰/۲۰۹	۰/۳۴۷	۶۱/۸۳	۱/۰۰
M ₆	<۰/۰۰۱	۰/۱۹۳	۰/۳۶۰	۶۴/۱۲	۱/۰۴
M ₇	<۰/۰۰۱	۰/۱۴۷	۰/۲۸۵	۴۶/۸۱	۰/۷۵
M ₈	<۰/۰۰۱	۰/۱۲۳	۰/۲۵۳	۴۱/۱۴	۰/۶۸
M ₉	<۰/۰۰۱	۰/۲۲۷	۰/۴۲۱	۵۶/۸۹	۱/۱۱
M ₁₀	<۰/۰۰۱	۰/۱۰۲	۰/۲۵۸	۳۸/۹۳	۰/۶۷
M ₁₁	<۰/۰۰۱	۰/۵۱۴	۰/۹۲۶	۷۲/۹۱	۲/۵۶
M ₁₂	<۰/۰۰۱	۰/۱۰۸	۰/۳۵۵	۴۳/۷۲	۱/۰۰

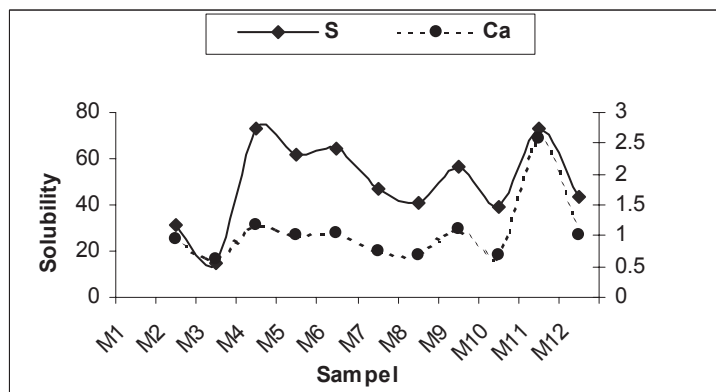
همانطور که مشاهده می‌شود، بجز Fe که انحلال آن بسیار ناچیز است، مقادیر قابل توجهی از عناصر Ca و S در آب حل شده‌اند. این موضوع با محاسبه درصد انحلال این عناصر نسبت به مقدار واقعی آن‌ها در

نمونه‌های سنگ مرمر بیشتر مشخص می‌شود. با رسم نمودار مربوط به مقادیر انحلال یافته Ca و S در نمونه‌های مختلف سنگ مرمر (شکل ۱۴) میزان نسبی انحلال این دو عنصر به‌طور متناسب با هم تغییر می‌نماید که این امر ناشی از انحلال سولفات کلسیم تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌های سنگ مرمر در اثر باران اسیدی می‌باشد. البته باید اشاره کرد که مقدار Ca انحلال یافته نسبت به مقدار S، با توجه به مقادیر استوکیومتری آن‌ها در فرمول CaSO_4 ، بسیار بیشتر به نظر می‌آید که این نکته هم ناشی از انحلال جزئی فاز CaCO_3 در آب و هم به خاطر وجود نمک‌های دیگر Ca در مقادیر ناچیز است که در بافت سنگ مرمر می‌تواند وجود داشته باشد. ولی نکته مهم، انحلال فاز سولفات کلسیم در همه نمونه‌هاست که بسته به میزان فرسایش و مقدار سولفات کلسیم تشکیل شده، مقدار آن تغییر می‌کند. نکته قابل توجه دیگر، اختلاف مقادیر Ca و S انحلال یافته در هر نمونه می‌باشد که در بیشتر موارد به مقدار ثابتی می‌رسد، بجز دو نمونه که افزایش قابل توجهی در اختلاف مقادیر S و Ca آن‌ها مشاهده می‌شود. بنابراین اگر میزان فرسایش سنگ‌های مرمر با مقادیر انحلال یافته S و Ca مرتبط باشد، در مورد نمونه‌های M_{11} و M_2 طبق نتایج به‌دست آمده در جدول ۱، علاوه بر وجود فرسایش ناشی از باران اسیدی که منجر به تشکیل فاز سولفات کلسیم در سنگ‌های مرمر می‌شود، عوامل جوی دیگری نیز که منجر به تغییر شیمیایی کربنات کلسیم به نمک‌های قابل انحلال کلسیم می‌شوند نیز در فرسایش این سنگ‌ها موثر بوده‌اند.



شکل ۱۳ - آنالیز EDX از سطح سنگ‌مرمر فرسایش یافته





شکل ۱۴- تغییرات انحلال پذیری عناصر کلسیم (محور عمودی سمت راست) و گوگرد (محور عمودی سمت چپ) موجود در سنگ‌های مرمر فرسایش یافته پس از انحلال در آب مقطر (مقادیر انحلال پذیری بر حسب درصد است)

۴- نتیجه‌گیری

مطالعات میکروسکوپی نوری و الکترونی نشان داد که به‌طور کلی دو عامل اصلی در روند فرسایش سنگ‌های مرمر اثر گذارند. یکی نفوذ رطوبت به‌درون بافت سنگ و ایجاد فرایند انحلال و تبلور دوباره در اثر تغییر دما که باعث پوکی و پدید آمدن ناپیوستگی در بافت سنگ می‌شود. عامل دیگر، محلول‌های اسیدی ناشی از آلودگی گازهای اسیدی موجود موسوم به باران‌های اسیدی در محیط که در اثر تماس آن با سطح سنگ، انحلال آن از سطح و تغییر ساختار و فرسایش سنگ دیده می‌شود. آنالیز عنصری نمونه‌های سنگ مرمر توسط روش‌های XRF و ICP و EDX به همراه آنالیز فازی نمونه‌ها توسط XRD نشان داد که علاوه بر ترکیب اصلی سنگ یعنی کربنات کلسیم، ترکیبات جانبی دیگری چون سولفات کلسیم، هیدروکسید آهن و در مواردی کلرید سدیم نیز وجود دارند. در واقع این ترکیبات حاصل واکنش‌های انجام شده در سنگ مرمر توسط عوامل محیطی اشاره شده می‌باشد که با گذشت زمان سبب فرسایش تدریجی آن‌ها می‌شود.

مراجع

۱. وطن‌دوست ر.؛ فرسودگی سنگ و حفاظت از آن؛ ناشر: سازمان میراث فرهنگی ۱۳۷۰.
۲. وطن‌دوست ر.؛ حفاظت، نگاهداری و مرمت آثار هنری و تاریخی؛ ناشر: سازمان میراث فرهنگی ۱۳۷۶.
3. Guidobaldi F. "Acid Rain and Corrosion of Marble, The Conservation of Stone II," Bologna (1981).
4. Matteoli U. et.al., " Humidity and Temperature Determination in Various Litho types, The Conservation of Stone II," Bologna (1981).
5. Friedlander S. K., " Smoke, Dust, and Haze, Fundamental of Aerosol," John Wiley and Sons (1977).