

بررسی لعاب و ساختار پوششی تعدادی از سفالینه‌های ارگ تاریخی بزم با استفاده از روش طیف‌سنجی میکرورامان و فروشکست القایی لیزری (LIBS)

نازلی دارخال^I، جاسم فروزنده^{II}، شبیبا خدیبر^{III}، افشین ابراهیمی^{IV}، سید حسن توسلی^V

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22084/NB.2020.21472.2123

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۰۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۹/۳۰

نوع مقاله: پژوهشی؛ صص: ۱۷۲-۱۵۱

چکیده

در کنار مطالعه کتب و متون تاریخی، بررسی آثار هنری طبیعی و مصنوعی به جا مانده از ادوار گذشته نیز می‌تواند دید جامع و مناسبی از سبک و سیاق زندگی انسان‌ها فراهم آورد. در میان این آثار هنری، سفالینه‌های تاریخی به دلیل ماهیت و همچنین ساختار ترکیبی، می‌توانند در طی سالیان متمادی اصالت خود را حفظ کنند و خود را به عنوان گزینه‌ای مناسب برای اهداف مطالعات معرفی نمایند. با وجود استفاده وسیع از دو روش طیف‌سنجی رامان و فروشکست القایی لیزری (LIBS) در علوم باستان‌شناسی دنیا، این روش‌های مطالعاتی هنوز در داخل کشور ناشناخته باقی‌مانده‌اند و نتوانسته متناسب با جایگاه جهانی خود، در مطالعه آثار هنری به کار گرفته شوند. مطالعه دقیق سفالینه‌های ارگ تاریخی بزم، به صورت علمی و عملی و با بهره‌گیری از این دو روش برای نخستین بار در داخل کشور انجام می‌گیرد تا بتواند گوشه‌ای از زوایای تاریخی و هنری این آثار را آشکار کند. در این پژوهش، پس از مروری جامع بر روی ماهیت لعاب‌های به کار گرفته شده در صنعت سفال و بررسی قدمت تاریخی آن‌ها، به معرفی این روش‌های مطالعاتی پرداخته می‌شود. سپس نتایج به دست آمده از مطالعه طیف‌سنجی رامان و فروشکست القایی لیزری (LIBS) به جهت غیر مخرب بودن آزمایش‌های مذکور، بر روی هفت نمونه از سفالینه‌های ارگ تاریخی بزم تشریح شده تا منشأ اکسید کبالت برای لعاب‌های آبی رنگ، کروم و مس برای لعاب‌های سبز و فیروزه‌ای و همچنین قلع برای لعاب‌های سفید رنگ نشان داده شود.

کلیدواژگان: ارگ بزم، سفال، لعاب، طیف‌سنجی، میکرورامان، فروشکست القایی لیزری.

- I. کارشناس ارشد، پژوهشکده حفاظت و مرمت، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران (نویسنده مسئول).
n.darkhal@gmail.com
- II. کارشناس ارشد، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.
- III. کارشناس ارشد، پژوهشکده حفاظت و مرمت، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران.
- IV. عضو هیأت علمی، پژوهشگاه وزارت میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری، تهران، ایران.
- V. استاد تمام گروه فوتونیک، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

مقدمه

یکی از مهم‌ترین و اصلی‌ترین روش‌ها برای آگاهی از سبک و سیاق زندگی انسان‌ها در طول تاریخ، مطالعه اجسام دست‌ساخته توسط آن‌ها، به‌ویژه اثرهای هنری است. با توجه به این‌که اجسام سفالی قابلیت آن‌را دارند که در طول سال‌های متمادی اصالت خود را حفظ کنند و در برابر خطرهای مختلف، سالم و دست‌نخورده باقی بمانند؛ در مطالعات مختلف همیشه مورد توجه باستان‌شناسان و پژوهشگران قرار داشته‌اند. ازسوی دیگر، می‌توان با ترکیب علم باستان‌شناسی با علوم دیگر هم‌چون فیزیک، شیمی و... به تجزیه و تحلیل‌های دقیق‌تر و قابل اعتمادتری دست یافت و در نتیجه تصویر واضح‌تری از سبک زندگی گذشته انسان‌ها به دست آورد.

پرسش و فرضیه پژوهش: روش طیف‌سنجی رامان در بازه نسبتاً زیادی از مواد کاربرد دارد. در این پژوهش سعی شده است با استفاده از روش طیف‌سنجی رامان^۱ و فروشکست القایی لیزری یا LIBS^۲، مطالعاتی بر روی منشأ و ساختار لعاب‌های موجود بر روی تعدادی از سفال‌های ارگ تاریخی بم صورت بگیرد. استفاده از این روش مطالعاتی بر روی سفال‌های لعاب‌دار علاوه بر این‌که نیازمند صرف زمان کوتاهی است، می‌تواند اطلاعات کاملی را از ساختار، درون‌مایه و تاریخچه این نمونه‌ها در اختیار ما قرار دهد. در این پژوهش نشان داده می‌شود، که چگونه این دوروش طیف‌سنجی می‌توانند به عنوان روش شناسایی ساختار مواد تشکیل‌دهنده به کار گرفته شود؟

روش پژوهش: در پژوهش پیش‌رو ابتدا به معرفی واژه لعاب و ضرورت استفاده از آن در صنعت سفالگری پرداخته می‌شود. در گام بعدی تاریخچه سفال‌های کشف شده از ارگ بم و هم‌چنین استفاده از لعاب در این نمونه‌ها را بررسی کرده و سپس با معرفی مواد و روش‌های بررسی، به معرفی مواد مرسوم استفاده شده برای تولید انواع لعاب در رنگ‌های مختلف پرداخته شد. در پایان نیز با بررسی و مطالعه به روش‌های آزمایشگاهی طیف‌سنجی میکرو رامان و فروشکست القایی لیزری هفت نمونه از سفال‌های ارگ تاریخی بم درمورد ویژگی لعاب‌های به‌کار رفته در پوشش این نمونه‌ها و هم‌چنین نتایج به دست آمده از این پژوهش صحبت خواهد شد.

پیشینه سفال‌های لعاب‌دار در ارگ تاریخی بم

مطالعات اخیر صورت‌گرفته بر روی چهارصد هزار قطعه سفال استخراج شده از ارگ بم نشان می‌دهد که این سفال‌ها عموماً در دوران پیش‌ازتاریخ (مس و سنگ، مفرغ)، دوران تاریخی (هخامنشی، اشکانی و ساسانی) و دوران اسلامی (سده‌های اولیه، میانه تا دوره متأخر اسلامی) تهیه شده‌اند (احمدی و سجادی‌هزاوه، ۱۳۹۲). می‌توان گفت که اولین نسل از سفال‌های لعاب‌دار یافته‌شده در بم مربوط به دوره ساسانی در اواخر دوره تاریخی است که باستان‌شناسان سفال‌های گونه لعاب‌دار خشن آبی را مربوط به این برهه زمانی می‌دانند. پژوهشگران معتقدند که منطقه بم در دوران اسلامی از نظر سفال و تنوع گونه‌های آن بسیار غنی‌تر از دو دوران

پیش از تاریخ و تاریخی بوده است؛ چراکه بخش اعظمی از سفال‌های کشف شده در این منطقه مربوط به دوران اسلامی است که آن‌ها را می‌توان در ۲۹ گونه مختلف دسته‌بندی کرد.

با توجه به مطالعات صورت‌گرفته می‌توان گفت که در سده‌های اولیه اسلامی که مربوط به چهار قرن اول دوران اسلامی می‌شود، تهیه سفال‌های لعاب‌دار نظیر سفال‌های پوشش گلی با نقوش سفید و قهوه‌ای و رنگی، سفال‌های پوشش گلی با لعاب سربی با نقوش سفید و قهوه‌ای و رنگی، سفال‌های اسگرافیاتو تک‌رنگ و چندرنگی، سفال‌های لعاب‌پاشیده با نقوش رنگی و بالاخره سفال‌های زرین‌فام رنگارنگ و شبه زرین‌فام مرسوم بوده است.

این مطالعات هم‌چنین نشان می‌دهند که در سده‌های میانه اسلامی و دوران حکومت‌های سلجوقی، خوارزمشاهی، ایلخانی و تیموری، برای زیباسازی و افزایش طول عمر سفال‌ها از هفت نوع لعاب آبی فیروزه‌ای مات، لعاب شیری مات، لعاب آبی فیروزه‌ای شفاف، لعاب شیری مایل به خاکستری، لعاب تک‌رنگ بدون نقش، لعاب با نقش برجسته و هم‌چنین لعاب زرین‌فام استفاده می‌شده است.

علاوه بر این موارد، به نظر می‌رسد استفاده از لعاب برای تولید سفال در سده‌های متأخر اسلامی نیز مرسوم بوده است. پژوهشگران سفال‌های دارای لعاب آبی و سفید، لعاب‌های بدون نقش در رنگ‌های سبز، قهوه‌ای و فیروزه‌ای و هم‌چنین سفال‌های سلاذن را مربوط به این دوره از تاریخ ارگ بم می‌دانند (احمدی و سجادی‌هزاهه، ۱۳۹۲).

- سفال و سفالگری اسلامی، کتاب کوچکی است نوشته «جیمز ویلسن آلن» که در آن ظروف سفالی و سرامیکی تمدن‌های اسلامی در موزه ارمیتاژ تا قرن هجدهم میلادی معرفی شده و از لحاظ شیوه‌های فنی ساخت و تزئین مورد مطالعه قرار گرفته است. در این میان نمونه‌هایی از سفالینه‌های صفوی نیز تحلیل و بررسی شده است. در این کتاب اشاره شده که رنگ آبی از اکسید کبالت و رنگ سیاه از مواد معدنی حاوی آهن، منگنز و کروم که معادنشان در اطراف کاشان در غرب ایران موجود بود به دست آمد (شایسته‌فر، ۱۳۸۳).

- مقایسه نتایج حاصل از شناسایی ترکیب لعاب کاشی‌های صفوی مصلای تاریخی مشهد توسط باتر با نتایج به دست آمده توسط سایر پژوهشگران، حاکی از تشابه عوامل ایجاد رنگ لعاب کاشی‌های به کار رفته در تزئین بناهای تاریخی در طول قرن ۱۱ م. (قرن ۱۱ ه.ق.)، در عصر صفوی در بیشتر مناطق ایران است.

- مطالعه «میش‌مست» و «هولاکویی» بر روی لعاب‌های کاشی‌های صفوی امام‌زاده اسماعیل قزوین و تجزیه عنصری ترکیب لعاب کاشی‌ها، به روش الکترون میکروپروب (EPMA) نشان داد که برای ایجاد رنگ آبی لاجوردی در لعاب کاشی‌های این بنا، از کبالت و برای ایجاد رنگ سفید از لعاب سرب قلیایی با درصد بالایی از قلع و سرب، استفاده شد است (Mishmaštnehi, 2015).

مواد و روش‌ها (انواع لعاب‌ها)

پیش از بررسی اطلاعات به دست آمده از لعاب موجود بر روی تک‌تک نمونه‌ها، به معرفی مهم‌ترین رنگدانه‌های طبیعی و شیمیایی استفاده شده در هنگام تولید لعاب‌های فیروزه‌ای، سبز، آبی، لاجوردی و سفید پرداخته می‌شود.

۱. شیشه (سیلیس)

سیلیس یا سلیکا که با فرمول شیمیایی (SiO₂) شناخته می‌شود، اصلی‌ترین ماده تشکیل‌دهنده لعاب است. با حرارت یافتن سفال و پوشش آن در کوره، این ماده ساختاری آمورف^۲ و شیشه‌ای پیدا می‌کند و ضمن تثبیت و پایداری لعاب بر روی سفال، موجب درخشندگی و براقی آن نیز می‌شود (توحیدی، ۱۳۹۴). به این ترتیب انتظار داریم در بررسی ساختار تمامی سفال‌های لعاب‌دار، اثراتی از حضور شیشه را شاهد باشیم. حضور خطوط تابشی اکسیژن و سیلیسیم در همه طیف‌های به دست آمده در این پژوهش، نشانگر همین موضوع است. بررسی لعاب‌ها با استفاده از روش طیف‌سنجی رامان نیز نشان می‌دهد که ساختار شیشه‌ای این مواد سبب می‌شود طیف نهایی به دست آمده دارای دو باند پهن در نواحی 500cm⁻¹ و 1000cm⁻¹ باشد. این موضوع سبب می‌شود که در بررسی گونه‌های خاصی از لعاب‌ها با استفاده از روش رامان با محدودیت روبه‌رو باشیم؛ چراکه این دو باند می‌توانند طیف به دست آمده از دیگر اجزای لعاب را در خود هضم کرده و مانع از نمایش آن‌ها شوند (Colomban, 2004). به دلیل این‌که اجزای تشکیل‌دهنده لعاب‌های با رنگ آبی، سبز و سفید، به صورت عمده در این دو ناحیه دارای طیف رامان هستند، این محدودیت در هنگام مطالعه این نوع از لعاب‌ها خود را بیشتر نشان می‌دهد. با این وجود بازم با استفاده از این دو ناحیه پهن می‌توان علاوه بر تشخیص ماهیت اصلی این گونه از لعاب‌ها، میزان دمای اعمال شده به نمونه‌های سفالی در هنگام پخت را هم تخمین زد (Colomban, 2004). تحقیقات نشان می‌دهد که ظهور طیف پهن موجود در ناحیه طول موجی 500cm⁻¹ به دلیل جابه‌جایی و تغییر مکان اتم اکسیژن در پیوندهای (Si-O-Si) است. اما باند موجود در ناحیه 1000cm⁻¹ به دلیل نوسانات کششی اتم‌های اکسیژن در پیوندهای (Si-O) ظاهر می‌شود (Kock, 2009).

۲. لعاب‌های آبی و لاجوردی‌رنگ

اکسید کبالت: یکی از با ثبات‌ترین اکسیدهای رنگی است و به همین دلیل سفالگران برای تولید لعاب‌های مورد نظر خود به صورت گسترده‌ای از آن استفاده می‌کنند. استفاده از این ماده در تهیه لعاب، در همه شرایط منجر به تولید رنگ‌های آبی یا یکی از مشتقات آن می‌شود؛ به عنوان مثال، می‌توان با اضافه کردن درصد‌های مختلفی از این ماده، در لعاب رنگ‌های آبی کم‌رنگ، آبی سیر، لاجوردی یا حتی سیاه را ایجاد کرد. رنگ‌های ایجاد شده با استفاده از این اکسید رنگی، پایدار و یکنواخت هستند. گاهی اوقات به جای اکسید کبالت از کربنات کبالت نیز در ساختار لعاب‌ها استفاده می‌شود؛ اما در نتیجه به دست آمده تفاوت چندانی وجود ندارد.

طیف رامان به دست آمده از این نوع از لعاب‌ها، شباهت بسیار زیادی به طیف حاصل از شیشه دارد.

اکسید مس: این اکسید رنگی معمولاً با هدف ایجاد رنگ سبز در لعاب‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما اگر این ماده را همراه با میزان زیادی از عناصر قلیایی (عناصر گروه اول و دوم جدول تناوبی) به لعاب اضافه کنیم، می‌توانیم یک پوشش آبی رنگ برای سفال‌ها فراهم کنیم.

اکسید منگنز: عموماً از این ماده برای تهیه لعاب‌های قهوه‌ای استفاده می‌شود. اما اگر این ماده را به لعاب‌های قلیایی و یا لعاب‌های سربی اضافه کنیم، می‌توانیم از آن انتظار تولید رنگ‌های لاجوردی یا بنفش را داشته باشیم.

اکسید منیزیم: استفاده هم‌زمان از این ماده و اکسید کبالت در ساختار لعاب می‌تواند منجر به تولید رنگ بنفش یا لاجوردی برای آن شود.

اکسید کروم: یکی از بی‌ثبات‌ترین اکسیدهای رنگی است که می‌تواند موجب تولید رنگ‌های متنوعی در لعاب شود. عموماً استفاده از این ماده در تولید لعاب، سبب قهوه‌ای یا سبز رنگ شدن این پوشش می‌شود، اما اگر هم‌زمان با اکسید کروم، از اکسید کبالت و اکسید منگنز نیز در ساختار لعاب استفاده شود آنگاه می‌توان رنگ آبی مایل به سبز را برای این ماده انتظار داشت (توحیدی، ۱۳۹۴).

مطالعه طیف رامان به دست آمده از نمونه‌های مختلف در سطح جهان، نشان می‌دهد که کبالت آبی (Cobalt Blue) رایج‌ترین رنگ دانه استفاده شده برای تولید رنگ آبی در لعاب‌ها است. با این وجود می‌توان اثر مواد غیرآلی دیگری هم چون Lapis lazuli یا lazurite را نیز در سرامیک‌های آبی رنگ تولید شده در قرن ۱۳ م. و به‌ویژه سفال‌های تولید شده در ایران مشاهده کرد. رنگ دانه آبی رنگ Lapis lazuli، از سنگی با همین نام که در ایران آن را با نام لاجورد نیز می‌خوانند به دست می‌آید. علاوه بر این موارد می‌توان رنگ دانه‌های دیگری هم چون Egyptian Blue با فرمول شیمیایی $(CaCuSi_4O_{10})$ و Han Blue با فرمول $(BaCuSi_4O_{10})$ را هم در لعاب‌های آبی رنگ یافت (FitzHugh & Floor, 2011; Colombari, 2003). (420-423).

۳. لعاب‌های سبز و فیروزه‌ای رنگ

اکسید مس: یکی از پرکاربردترین اکسیدهای رنگی است که از زمان‌های قدیم برای تولید لعاب‌های سبز رنگ توسط سفالگران و هنرمندان مورد استفاده قرار می‌گرفته است. این ماده به آسانی در لعاب حل می‌شود و استفاده از درصدهای کم و مختلفی از آن سبب ایجاد رنگ‌های سبز ملایم تا سبز تیره در درون لعاب می‌شود. برای تهیه رنگ فیروزه‌ای نیز می‌توان این ماده را به لعاب‌های قلیایی اضافه کرد. در گذشته استفاده از اکسید سدیم همراه با اکسید مس برای دست‌یابی به رنگ فیروزه‌ای در لعاب‌ها بسیار مرسوم بوده است؛ هم‌چون کبالت، استفاده از مقدار ناچیزی از اکسید مس در لعاب، سبب می‌شود که امکان شناسایی این پوشش با استفاده از روش طیف‌سنجی رامان ممکن نباشد؛ چراکه دو باند تابشی پهن شیشه

در محدوده 500cm^{-1} تا 1000cm^{-1} مانع از مشاهده طیف‌های مربوط به اکسید مس می‌شود (Colomban, 2004). اما طیف‌سنجی رامان بازهم می‌تواند با وجود این محدودیت‌ها منشأ اصلی لعاب موجود بر روی این نمونه‌ها را شناسایی کند.

اکسید روی: با استفاده هم‌زمان از این ماده و اکسید مس می‌توان رنگ فیروزه‌ای را در لعاب‌های مختلف ایجاد کرد.

اکسید کروم: استفاده از این ماده همراه با یکی از فلزهای قلیایی در ساختار لعاب، رنگ آن را به سبز متمایل می‌کند. رنگ سبز ایجاد شده به این روش از پایداری بسیار خوبی برخوردار است. یکی از مهم‌ترین سنگ‌هایی که می‌تواند حضور کروم در درون لعاب را مشخص نماید، نوعی یاقوت کبود با نام Corundum است. حضور یون‌های کروم در این ماده، سبب می‌شود که در ناحیه طول موجی 4300cm^{-1} تا 4500cm^{-1} شاهد حضور دو پیک رامان واضح و به اصطلاح Sharp باشیم. با استفاده از این دو پیک می‌توان به راحتی حضور کروم درون یک ماده را تشخیص داد.

۴. لعاب‌های سفید رنگ

اکسید قلع: این ماده عموماً با هدف مات و کدر کردن لعاب‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما اگر در تولید لعاب، تنها از اکسید قلع و سرب استفاده کنیم آنگاه پس از گرم کردن آن، یک لعاب سفید و شیری رنگ حاصل می‌شود. مواد دارای اکسید قلع دارای سه قله رامان مشخصه در نواحی 472cm^{-1} و 632cm^{-1} و 776cm^{-1} هستند و شدت طیف موجود در ناحیه 472cm^{-1} بر شدت دو قله دیگر غلبه دارد (Colomban & Milande, 2004)؛ به طور کلی می‌توان نتایج حاصل از بررسی لعاب‌های مختلف توسط روش طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزری و رامان را در جدول ۱ خلاصه کرد (Madkour et al., 2015; Anglos, 2001: 186–205).

طیف‌سنجی رامان

روش طیف‌سنجی رامان، از جمله روش‌های طیف‌سنجی نوسانی است که در گروه روش‌های مطالعاتی غیرمخرب دسته‌بندی می‌شود و هم‌چون دیگر روش‌ها در کنار مزایای متعدد دارای نواقص و مشکلاتی نیز هست. طیف‌سنجی میکرورامان، یکی از گونه‌های مختلف طیف‌سنجی رامان است که در آن، یک میکروسکوپ نوری با دستگاه رامان ترکیب شده تا نسبت به روش اصلی خود قابلیت‌ها و مزایایی بیشتری را در اختیار قرار دهد. به این ترتیب با همراهی روش طیف‌سنجی رامان و یک میکروسکوپ نوری می‌توان ضمن مشاهده جزئیات بیشتر از نقاط مختلف نمونه تاریخی، رنگ‌دانه‌های طبیعی یا مصنوعی موجود در نقطه کوچکی از آن را نیز شناسایی کرد.

برای انجام آزمایشات صورت گرفته در این تحقیق از یک دستگاه میکروسکوپ رامان مدل تکرام NI-541^۴ شرکت تکسان (واقع در تهران) استفاده شد. این میکروسکوپ مجهز به یک لیزر سبز رنگ با طول موج 532 نانومتر است و برای کانونی کردن پرتو بر روی نقاط مختلف نمونه از لنزهای شیئی^۵ ($40\times$ ، $10\times$ ، $4\times$) و

جدول ۱. نام، فرمول شیمیایی، عناصر شاخص و منشأ رنگ دانه‌های مختلف موجود در لعاب ساختارهای سفالی به تفکیک رنگ آن‌ها (Anglos, 2001: 186-205).

رنگ لعاب	نام رنگ‌دانه	فرمول شیمیایی	عناصر قابل شناسایی	نوع و منشأ
سبز و فیروزه‌ای	Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	Cu, Si	طبیعی - معدنی
	Viridian	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cr	مصنوعی - ۱۸۳۸
	Emerald	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{3}\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	Cu, As	مصنوعی - ۱۸۱۴
	Verdigris	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Cu	مصنوعی
	Egyptian blue	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	Cu, Si, Ca	مصنوعی
آبی و لاجوری	Lapis lazuli	$\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$	Al, Si, Na	معدنی، مصنوعی - ۱۸۲۸
	Egyptian blue	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	Cu, Si, Ca	مصنوعی
	Cobalt blue	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Co, Al, Na	مصنوعی - ۱۸۰۲
	Cerulean blue	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	Co, Sn	مصنوعی - ۱۸۶۰
	Prussian blue	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Fe, Ca	مصنوعی - ۱۷۰۴
	Azurite	$\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	Cu, Si	طبیعی - معدنی
سفید	Lead white	$\text{Pb(OH)}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{PbCO}_3$	Pb	مصنوعی
	Titatium white	TiO_2	Ti	مصنوعی - ۱۹۲۰
	Zinc white	ZnO	Zn	مصنوعی - ۱۸۳۴
	Lithopone	$\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$	Ba, Zn, Ca	مصنوعی - ۱۸۷۴
	Chalk	CaCO_3	Ca	طبیعی
	Barytes, barium sulfate	BaSO_4	Ba	مصنوعی - اوایل قرن ۱۹ م.
	Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ca	طبیعی

($60 \times X$) استفاده شد. در همهٔ مراحل آزمایش لنز $60 \times X$ برای جمع آوری پرتوهای بازتاب ه از سطح نمونهٔ مورد استفاده قرار گرفت و دیگر عدسی‌ها صرفاً برای مشاهدهٔ ظاهر لعاب‌ها به‌کار گرفته شدند. این میکروسکوپ رامان به یک دستگاه طیف‌سنج مجهز است که دارای وضوح و تفکیک یری طیفی 6cm^{-1} است. این میکروسکوپ هم‌چنین دارای یک سطح نگه‌دارندهٔ است که امکان چرخش و جابه‌جایی نمونه‌ها را در سه محور X، Y و Z فراهم می‌کند.

شدت و میزان پرتوهای رامان پراکنده شده از سطح هر نمونهٔ تابعی است از مکان و آرایش سه‌بعدی اتم‌های تشکیل‌دهندهٔ آن در فضا نسبت به دیگر اجزای سازنده؛ با این توصیف، می‌توان سیگنال رامان دریافتی از سطح نمونه را به‌عنوان

یک شناسه اثرانگشت معرفی کرد که می‌تواند در شناسایی مواد نقش مهمی را ایفا کند و هم‌چنین قابلیت مقایسه با دیگر سیگنال‌های مشابه را نیز داشته باشد. در حال حاضر، پایگاه‌های داده وسیع و گوناگونی از طیف رامان به دست آمده از رنگ‌دانه‌های مختلف در دست است که می‌توان با استفاده از آن‌ها با اطمینان بالایی ماهیت طیف رامان به دست آمده از سطح ماده را شناسایی کرد (Kock, 2009; Demtröder, 2008).

با توجه به توصیفات ارائه شده پیشین، می‌توان گفت که روش طیف‌سنجی میکرو رامان می‌تواند به دلایل زیر برای مطالعه بر روی نمونه‌های تاریخی، به‌ویژه تحقیق و پژوهش بر روی لعاب و پوشش سفال‌ها مناسب و ایده‌آل باشد.

- غیرمخرب (به‌ویژه برای مطالعه بر روی نمونه‌های ارزشمند از اهمیت بیشتری برخوردار است).

- حساسیت بالا (قابلیت انجام مطالعه بر روی نقطه کوچکی از ماده در حد میکرومتر).

- قابلیت استفاده آنی و بدون نیاز به زمان برای آماده‌سازی نمونه.

- قابلیت تکرارپذیری و اعتمادپذیری بالا در تمامی مراحل مطالعه.

- قابلیت مطالعه بر روی بخش اعظمی از مواد و اجسام گوناگون

- دقت اندازه‌گیری بالا (دارای وضوح و تفکیک پذیری بالای فضایی و مکانی).

طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزری (LIBS)

روش طیف‌سنجی LIBS که در زبان فارسی با عنوان «فروشکست القایی لیزری» معرفی می‌شود؛ شاخه‌ای از روش‌های طیف‌سنجی گسیل اتمی (AES) است که در ابتدای قرن بیستم میلادی به منظور تعیین هم‌زمان ترکیبات عنصری یک نمونه معرفی شد. با گذشت زمان، مطالعات آزمایشگاهی بسیاری با استفاده از این روش صورت پذیرفت و با پیشرفت قابل ملاحظه آن در دو دهه اخیر، هم‌اکنون به عنوان یک روش طیف‌سنجی مهم و قابل توجه شناخته می‌شود. طیف‌سنجی LIBS تاکنون با موفقیت برای مطالعه بر روی گونه‌های مختلفی از مواد، از جمله: فلزات، سنگ‌ها و کانی‌ها، سفال‌ها، رنگ‌دانه‌های طبیعی و مصنوعی، شیشه و... مورد استفاده قرار گرفته است (Tognoni et al., 2010: 1-14).

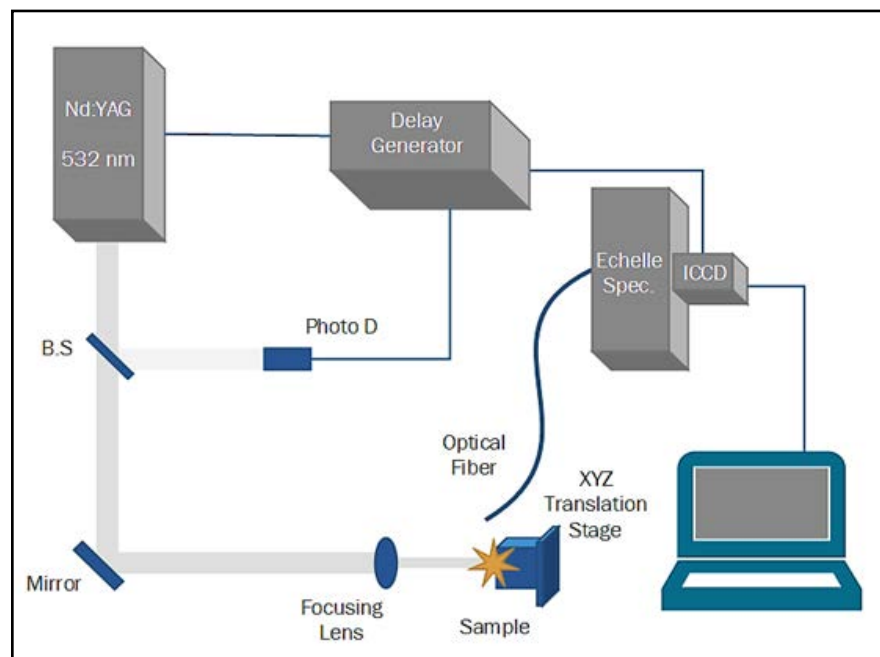
در این روش طیف‌سنجی با استفاده از لیزر، به عنوان منبع نور، بخش کوچکی از ماده به پلاسما تبدیل می‌شود. به این منظور پالس پرتوان و کوتاهی از لیزر با استفاده از یک لنز بر روی ماده هدف کانونی می‌شود. با تابش و کانونی شدن هر پالس بر روی نمونه، بخشی از آن به پلاسما تبدیل می‌شود و پس از انجام تابش‌های طیفی و پیوسته به بخار تبدیل شده و از محیط خارج می‌شود. به این ترتیب، روش طیف‌سنجی LIBS سبب می‌شود که در نمونه، یک حفره کوچک ایجاد شده و چند میکروگرم از ماده ناپدید شود. با توجه به این‌که در استفاده از این روش تنها بخش بسیار کوچکی از ماده دچار آسیب می‌شود، عموماً LIBS را در دسته روش‌های طیف‌سنجی نیمه تخریبی دسته‌بندی می‌کنند. ایجاد این حفره کوچک در سطح

ماده از جهاتی می‌تواند به عنوان مزیت نیز محسوب شود؛ چراکه امکان دسترسی به لایه‌های درونی ماده را هم ممکن می‌کند و سبب می‌شود که بتوان از عمق ماده نیز طیف‌گیری کرد و از مواد تشکیل‌دهنده لایه‌های زیرین نیز آگاهی یافت. قابلیت طیف‌سنجی عمقی سبب شده است که روش LIBS برای مطالعه و بررسی بسیاری از مواد، از جمله نمونه‌های سفالی و لعاب موجود بر روی آن‌ها که از لایه‌های متعددی تشکیل شده بسیار مناسب باشد.

شکل ۱، چیدمان شماتیک و آزمایشگاهی مربوط به روش طیف‌سنجی LIBS را نشان می‌دهد که در این پژوهش نیز از آن‌ها استفاده شده است. در این تحقیق از یک لیزر Q-Switch شده Nd:YAG با طول موج ۵۳۲ نانومتر، پهنای پالس ۱۰ نانوثانیه و نرخ تکرار ۳ هرتز استفاده شده است. توسط یک عدسی با فاصله کانونی ۵ سانتی‌متر، پالس‌های با انرژی ۱۲۰ میلی‌ژول بر روی ماده کانونی شد تا دست‌یابی به ماده پلاسمای مورد نظر صورت بگیرد.

در قیاس با روش طیف‌سنجی رامان، که تنها یک دید کلی از ساختار لعاب‌ها در اختیار ما قرار می‌داد؛ طیف‌سنجی LIBS قادر است حتی عناصری که با کمترین میزان غلظت در سطح این مواد حضور دارند را مورد شناسایی و بررسی قرار دهد. اما باید توجه داشت که بررسی طیف‌های حاصل از روش طیف‌سنجی LIBS در مقایسه با روش رامان به مراتب به زمان بیشتری نیاز دارد.

علاوه بر این، اگرچه رامان به صورت کامل یک روش طیف‌سنجی غیرمخرب شناخته می‌شود، اما روش LIBS را تنها با چشم‌پوشی از نیمه‌تخریبی آن می‌توان با این عنوان معرفی کرد. به صورت اختصار ویژگی‌های مهم روش طیف‌سنجی LIBS که آن را برای مطالعه بر روی نمونه‌های مختلف مناسب و ایده‌آل نشان می‌دهد را می‌توان به این صورت معرفی کرد.



شکل ۱. چیدمان شماتیک روش طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزری (LIBS)، (نگارندگان، ۱۳۹۹).

- غیرمخرب یا نیمه‌تخریبی (حائز اهمیت به‌ویژه برای مطالعه برروی نمونه‌های تاریخی و با ارزش).
- حساسیت بالا (قابلیت انجام مطالعه برروی نقطه کوچکی از ماده در ابعاد میکرومتر).
- قابلیت استفاده آنی و بدون نیاز به صرف زمان قابل توجه برای آماده‌سازی نمونه.
- قابلیت تکرارپذیری و اعتمادپذیری بالا در مراحل مختلف مطالعه.
- قابلیت مطالعه برروی طیف وسیعی از مواد فارغ از حالت فیزیکی آن‌ها (جامد، مایع یا گاز) و هم‌چنین رسانا یا نارسانا بودن آن‌ها.
- آستانه شناسایی پایین (قابلیت شناسایی عناصر موجود در ماده حتی با غلظت ناچیز).
- امکان استفاده به‌صورت یک دستگاه قابل حمل (پرتابل) و انجام مطالعات به‌صورت *in Situ*.

معرفی نمونه‌ها

مطالعات صورت‌گرفته در این تحقیق برروی ۷ نمونه لعاب مختلف انجام‌گرفته که تصاویر و بررسی‌های گاهنگاری مقایسه‌ای تطبیقی آن‌ها در جدول ۲، قابل مشاهده است.

نتایج و بحث

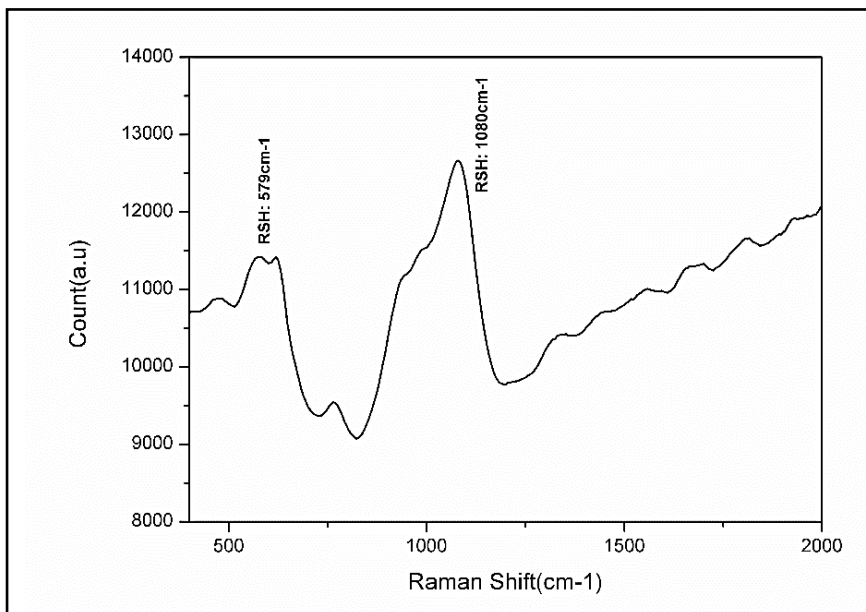
نمونه ۱: طیف رامان به‌دست آمده از این نمونه، شباهت بسیاری به طیف مرجع شیشه یا سلیس دارد. با توجه به این موضوع می‌توان گفت که در ساختار لعاب موجود در این ماده، اکسید مس وجود دارد و به‌همین دلیل نمی‌توان تفاوت ملموسی میان طیف به‌دست آمده از این نمونه و طیف شیشه مشاهده کرد. اصلی‌ترین روش برای مطالعه ساختار این نوع از لعاب‌ها اندازه‌گیری ضریب پلیمریزاسیون (IP^6) است که از تقسیم مساحت طیف موجود در محدوده 500cm^{-1} بر 1000cm^{-1} به‌دست می‌آید. شکل ۲، طیف مربوط به این نمونه را نشان می‌دهد. مطابق با طیف به‌دست آمده از روش طیف‌سنجی رامان، روش LIBS نیز نشان می‌دهد که ساختار لعاب سبز رنگ موجود برروی این نمونه با استفاده از ترکیبات وابسته به عنصر مس به‌دست آمده است. دو قله کوچک اما واضح در طول موج‌های ۳۲۵ و ۳۲۷٫۵ نانومتر حضور اتم‌های مس (Cu) را در ساختار لعاب این ماده تأیید می‌کند (Madkour et al., 2015). علاوه بر این، به‌نظر می‌رسد که برای تهیه این لعاب فیروزه‌ای رنگ از گونه‌های مختلفی از عنصر کروم نیز استفاده شده است. خطوط طیفی موجود در طول موج‌های ۲۶۷٫۷، ۲۸۳٫۵، ۳۵۷٫۸، ۳۵۹٫۳، ۳۶۰٫۵، ۴۲۵٫۴ و ۴۲۷٫۴ نانومتر، همگی مربوط به عنصر کروم هستند و حضور این عنصر در ساختار لعاب این ماده را تأیید می‌کنند. شکل ۳، مربوط به دو بخش از خطوط طیفی LIBS این نمونه است که این خطوط را به‌نمایش می‌گذارد.

جدول ۲. تصاویر و اطلاعات مربوط به ۷ نمونه لعاب مورد بررسی (نگارندگان، ۱۳۹۹).

تصویر نمونه	گاهنگاری مقایسه تطبیقی	کد نمونه	محل کاوش	شماره نمونه
	منبع مقایسه گروبه، ۱۳۸۴: ۲۰، شکل ۱۳	Z:VII 1-015639	ارگ بم گمانه: حصار شرقی	۱
	گروبه، ۱۳۸۴: ۱۲۱، شکل ۱۳۵	Z:XIIhBg-015639	ارگ بم شرقی تکیه	۲
	چوبک، ۱۳۹۱: ۱۱۰، شکل ۳۸؛ گروبه، ۱۳۸۴: ۱۶۶ و ۱۶۷	Z:VII (ناخوانا)	حصار شمالی	۳
	گروبه، ۱۳۸۴: ۱۸۳، ۱۸۴، ۲۴۶ و ۲۴۷؛ قاتینی، ۱۳۸۳: ۲۶، شکل ۱۹۷	Z:Viig.1F- 018413	ارگ بم حاکم نشین	۴
	چوبک، ۱۳۹۱: ۱۰۹، شکل ۳۵، طرح ۲	Z:IVG.8j-007407	ارگ بم برج ۳۲	۵
	آلن، ۱۳۸۳: ۵۶، ۵۸، ۷۰	Z:V.G.4I (ناخوانا)	ارگ بم شمال خانه میر	۶
	چوبک، ۱۳۹۱: ۱۰۹، شکل ۳۶، شکل سمت چپ؛ کیانی، ۱۳۵۷: ۲۰۶ و ۲۰۷	Z:XI.I8D-018415	شرق ساباط	۷

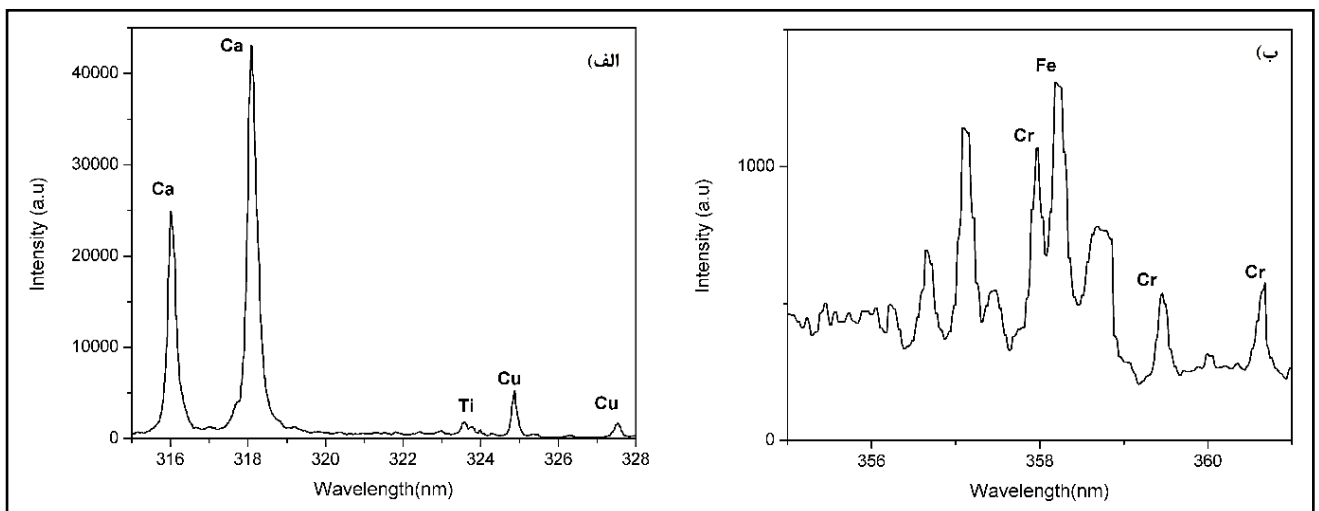
در کنار خطوط مس و کروم، طبق انتظار خطوط مربوط به عناصری نظیر: کلسیم (Ca)، سیلیسیم (Si)، منیزیم (Mg)، آهن (Fe) و آلومینیوم (Al) که به طور ثابت در ساختار عموم سنگ‌ها وجود دارند نیز در طیف به دست آمده از این نمونه قابل مشاهده است. (Yoon et al., 2001). به طور کلی می‌توان رنگ سبز مایل به فیروزه‌ای لعاب این نمونه را به دلیل حضور یون‌های مس و کروم دانست.

نمونه ۲: همان‌طور که گفته شد، در صورت استفاده از اکسید کبالت یا مس برای دست‌یابی به لعاب‌های آبی‌رنگ، تنها می‌توان طیف شیشه را در این نمونه‌ها شاهد بود. طیف به دست آمده از نمونه ۲، عموماً با طیف به دست آمده از شیشه مطابقت دارد و به نظر می‌رسد در تهیه این لعاب و به دست آمدن رنگ آبی در آن از این مواد استفاده شده است. با توجه به این‌که ضریب پلیمریزاسیون رابطه مستقیمی با دمای پخت نمونه‌ها در کوره دارد، کاهش ضریب Ip در قیاس با نمونه



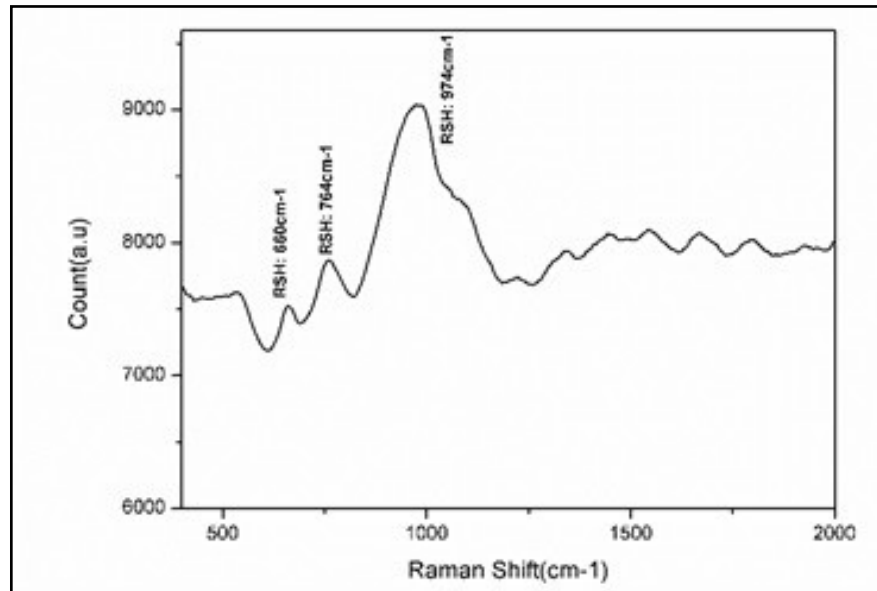
شکل ۲. طیف رامان نمونه ۱، دو قله در محدوده 500 و 1000 cm^{-1} ، طیف به دست آمده را به طیف رامان سلیس شبیه کرده است (نگارندگان، ۱۳۹۹). ◀

شکل ۳. نمایشی از خطوط طیفی: الف) مس و کلسیم، ب) کروم در طیف LIBS نمونه ۱ (نگارندگان، ۱۳۹۹). ▼

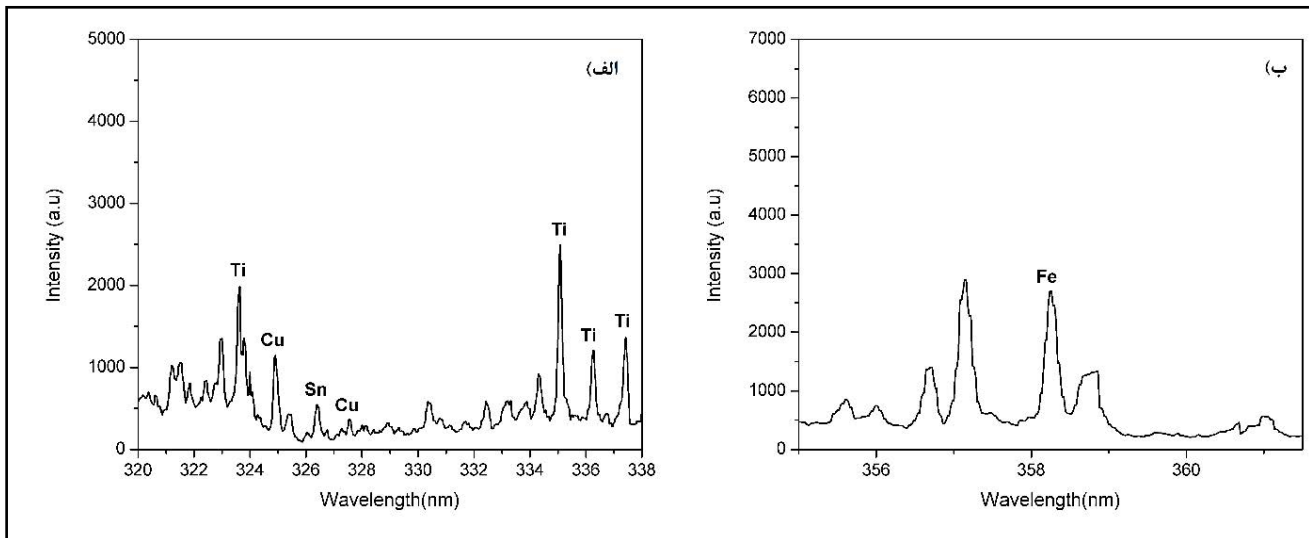


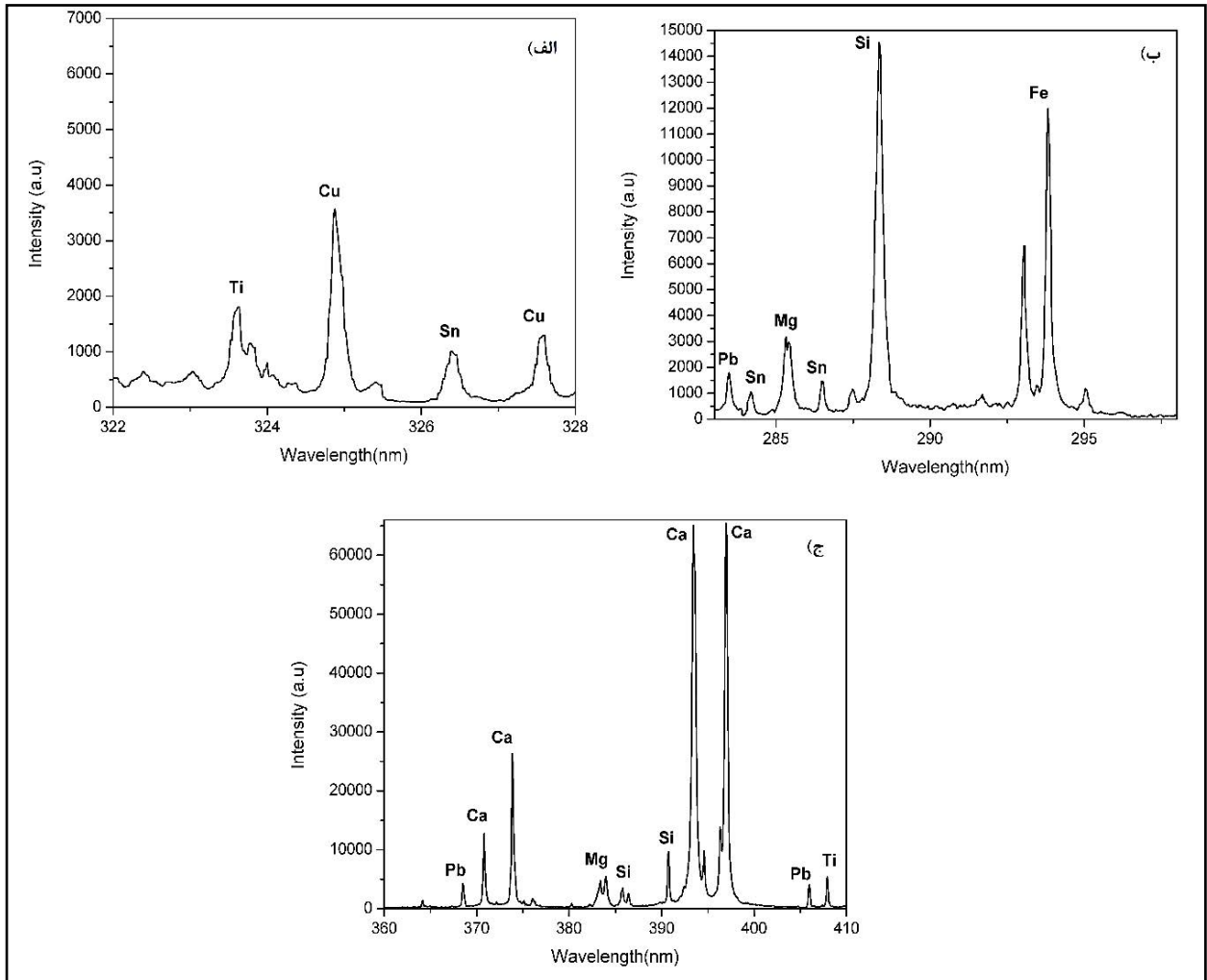
۱، نشان دهنده کمتر بودن دمای پخت این نمونه است. شکل ۴، نمایش دهنده طیف رامان به دست آمده از این نمونه است. طیف LIBS به دست آمده از این نمونه نیز حضور اتم‌های مس برای تهیه لعاب آبی و لاجوردی رنگ را تأیید می‌کند. هم‌چون نمونه ۱، می‌توان دو طیف مشخصه مس در طول موج‌های ۳۲۵ و ۳۲۷٫۵ نانومتر را در طیف نهایی به دست آمده از این نمونه مشاهده کرد. از سوی دیگر، به نظر می‌رسد برخلاف نمونه ۱، نمی‌توان اثری از خطوط تابشی عنصر کروم را یافت. با توجه به این‌که عموماً از کروم برای تهیه لعاب‌های سبزرنگ استفاده می‌شود، یافت نشدن خطوط تابشی این عنصر در این نمونه طبیعی و قابل انتظار بود. شکل ۵، مربوط به دو بخش مختلف از طیف این نمونه است. مشابه با نمونه ۱، می‌توان عناصر دیگری هم‌چون: کلسیم، تیتانیوم، آلومینیوم، منیزیم و سیلیسیم را در تهیه ساختار این ماده شریک دانست (Yoon et al., 2001).

► شکل ۴. طیف رامان نمونه ۲ و نمایش دو باند پهن در محدوده طول موجی ۵۰۰ و 1000cm^{-1} (نگارندگان، ۱۳۹۹).

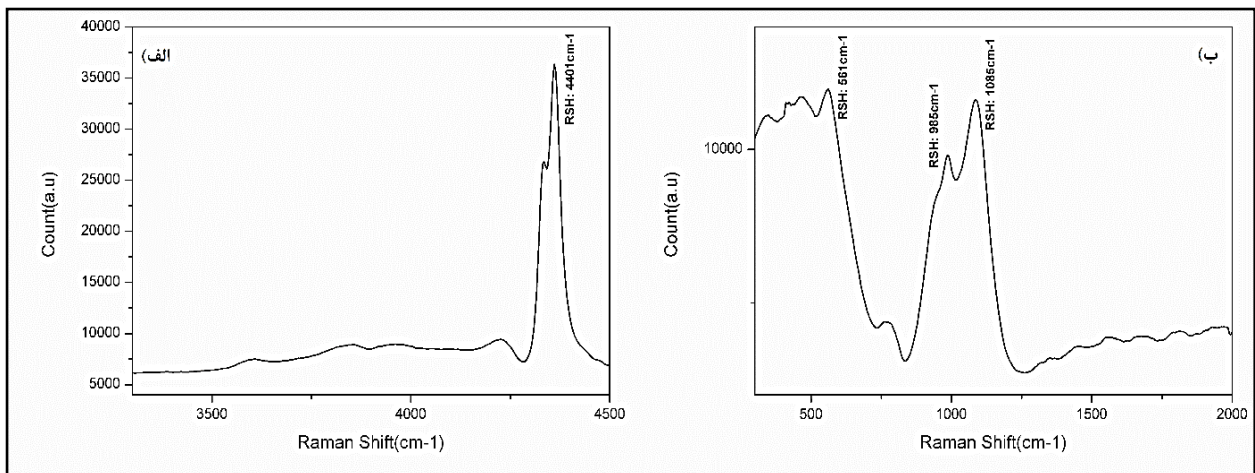


شکل ۵. طیف LIBS لعاب نمونه ۲: الف) نمایش خطوط تابشی مس و تیتانیوم، ب) آهن (نگارندگان، ۱۳۹۹).

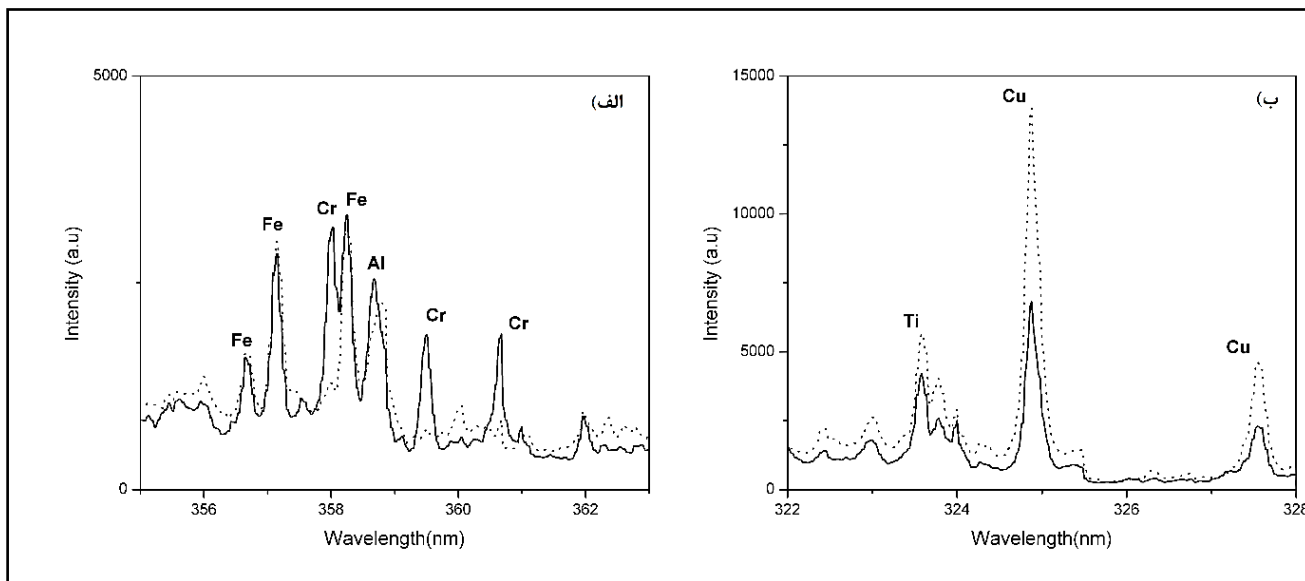




▲ شکل ۶. سه بخش از طیف LIBS به دست آمده از نمونه ۳. نمایش خطوط تابشی: الف) مس، ب) قلع و سیلیسیم، ج) کلسیم، منیزیم، سرب و تیتانیوم (نگارندگان، ۱۳۹۹).

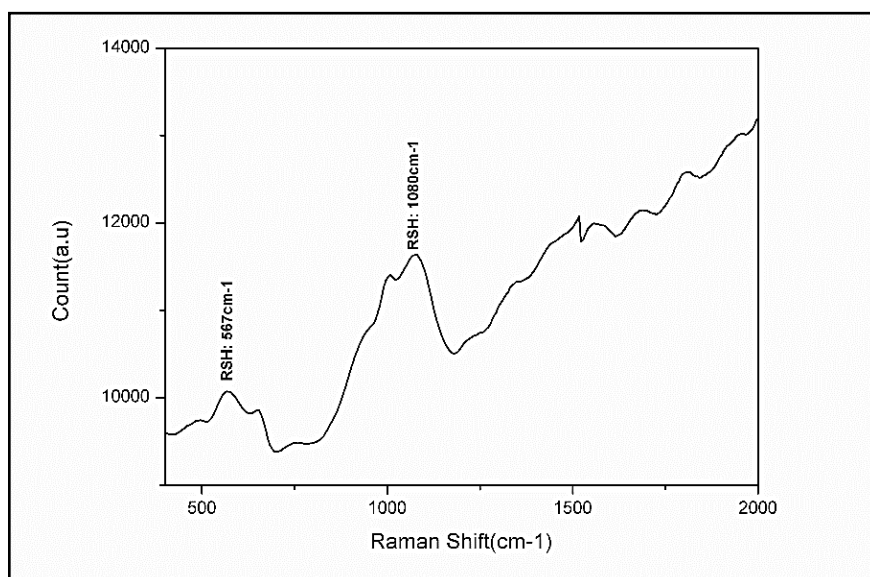


▲ شکل ۷. طیف رامان از دو بخش لعاب نمونه ۴: الف) حضور عنصر کروم در بخش‌های روشن‌تر، ب) ساختار اکسید مس یا اکسید کبالت در بخش‌های تیره‌تر (نگارندگان، ۱۳۹۹).



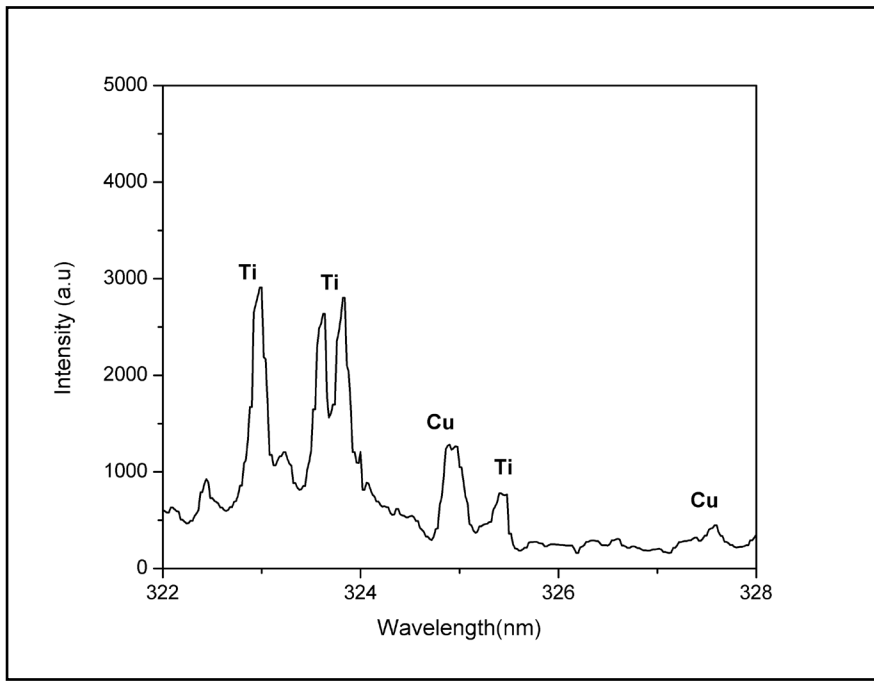
▲ شکل ۸. خطوط تابشی مس، کروم، آهن و آلومینیوم در طیف LIBS لعاب نمونه ۴: الف) بخش‌های عمقی لعاب، ب) بخش‌های سطحی. طیف نشان داده شده با خطوط ممتد مربوط به بخش تیره‌تر لعاب و طیف مشخص شده با نقطه‌چین مربوط به نقاط روشن‌تر است. مشخص است که برخلاف بخش‌های تیره‌تر، در لایه‌های عمقی، بخش‌های روشن‌تر فاقد عنصر کروم هستند (نگارندگان، ۱۳۹۹).

► شکل ۹. نمایشی از طیف رامان نمونه ۵ که نشان‌دهنده دو محدوده طول موجی در بازه‌های ۵۰۰ و ۱۰۰۰ معکوس سانتی‌متر است (نگارندگان، ۱۳۹۹).

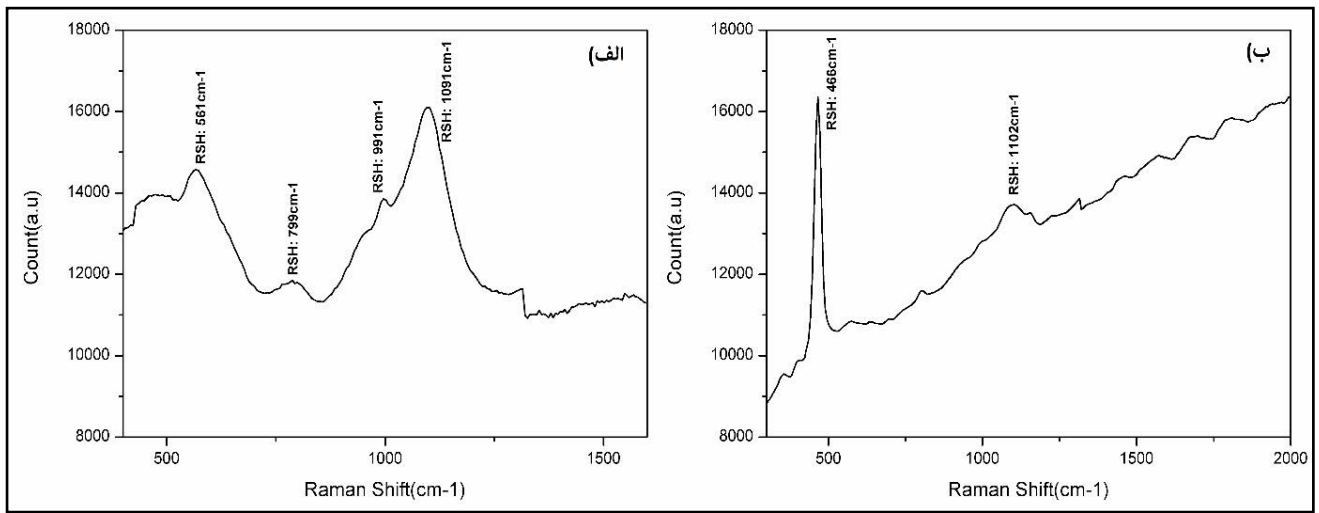


نمونه ۳. طبق انتظار با توجه به رنگ سبز لعاب این نمونه می‌توانیم در طیف رامان به‌دست آمده دو قله طیفی در محدوده طول موجی ۵۰۰ و ۱۰۰۰cm⁻¹ را مشاهده کرد.

طیف LIBS به‌دست آمده از این نمونه نیز حضور عناصری هم‌چون: کلسیم، تیتانیوم، منیزیم و سیلیسیم را در ساختار لعاب این ماده تأیید می‌کند؛ اما هم‌چون نمونه ۱، رنگ سبز این لعاب نیز با استفاده از اکسید مس تهیه شده است، با این تفاوت که در ساختار لعاب این ماده نمی‌توان اثری از حضور عنصر کروم را یافت. علاوه بر این، در بررسی طیف به‌دست آمده مشخص شد که می‌توان مواد دیگری هم‌چون قلع (Sn) و سرب (Pb) را نیز در لعاب این ماده یافت (Khedr et al., 2011: 87-92).



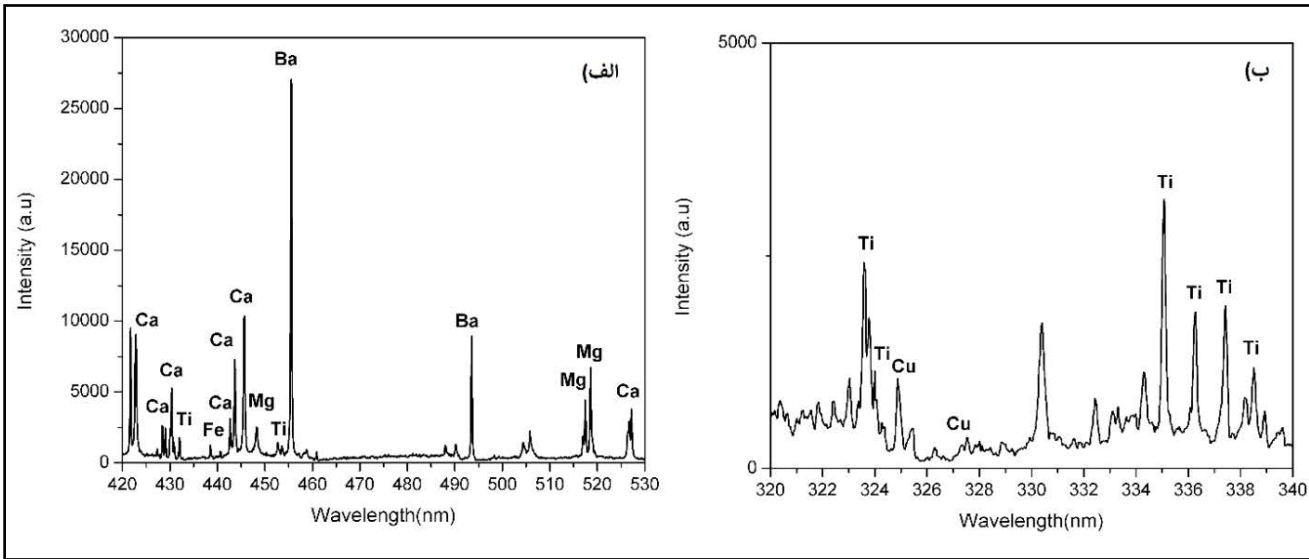
شکل ۱۰. خطوط تابشی مس و تیتانیوم در طیف LIBS نمونه ۵ (نگارندگان، ۱۳۹۹).



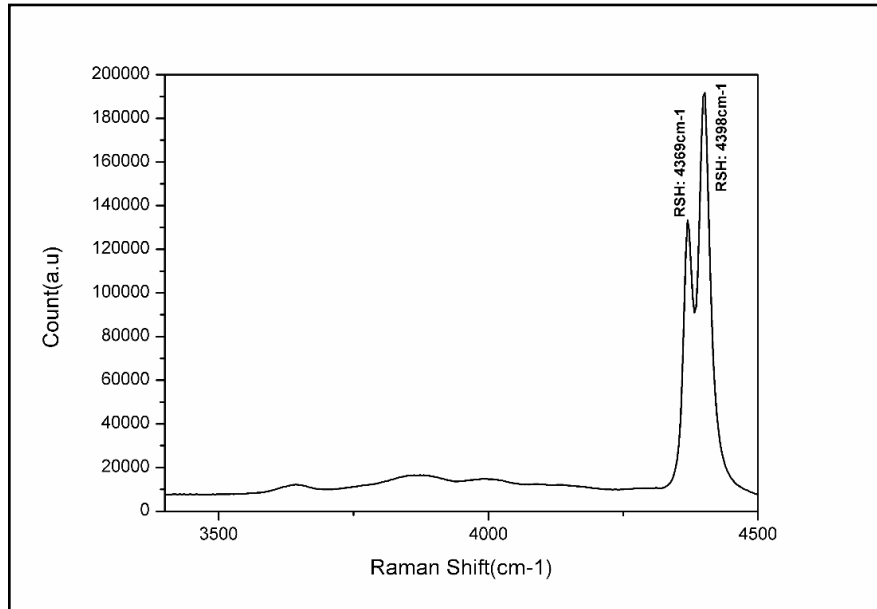
▲ شکل ۱۱. دو طیف رامان از نمونه ۶: الف) مربوط به بخش‌های آبی‌رنگ که نمایشگر طیف‌های سنگ Lapis lazuli است، ب) مربوط به بخش‌های سفیدرنگ که افزایش شدت قله در 500cm⁻¹ و تابش عنصر قلع را نشان می‌دهد (نگارندگان، ۱۳۹۹).

سرب عموماً با هدف کاهش دمای پخت، به لعاب اضافه می‌شود، اما به دلیل سمی بودن، استفاده از آن به ندرت صورت می‌گیرد. اکسید قلع نیز از اوایل قرن نهم میلادی برای کدر کردن لعاب‌ها در سفالینه‌ها و کاشی‌های اسلامی مورد استفاده قرار می‌گرفته است. شکل ۶، از طیف به دست آمده از این نمونه تهیه شده که حضور عناصر مس، قلع و سرب را در ساختار لعاب این نمونه تأیید می‌کند.

نمونه ۴: با توجه به ساختار پیچیده پوشش این نمونه، هرکدام از این بخش‌ها طیف‌های مختلفی اندازه‌گیری شد تا بررسی هرکدام از آن‌ها به صورت مجزا ممکن باشد. طیف رامان به دست آمده از نقاط روشن‌تر و با رنگ فیروزه‌ای نشان می‌دهد که عامل اصلی ایجاد این رنگ در لعاب، کروم است. حضور این ماده در درون لعاب، سبب شده است که رنگ این ماده به سمت سبز میل کند. حضور دو

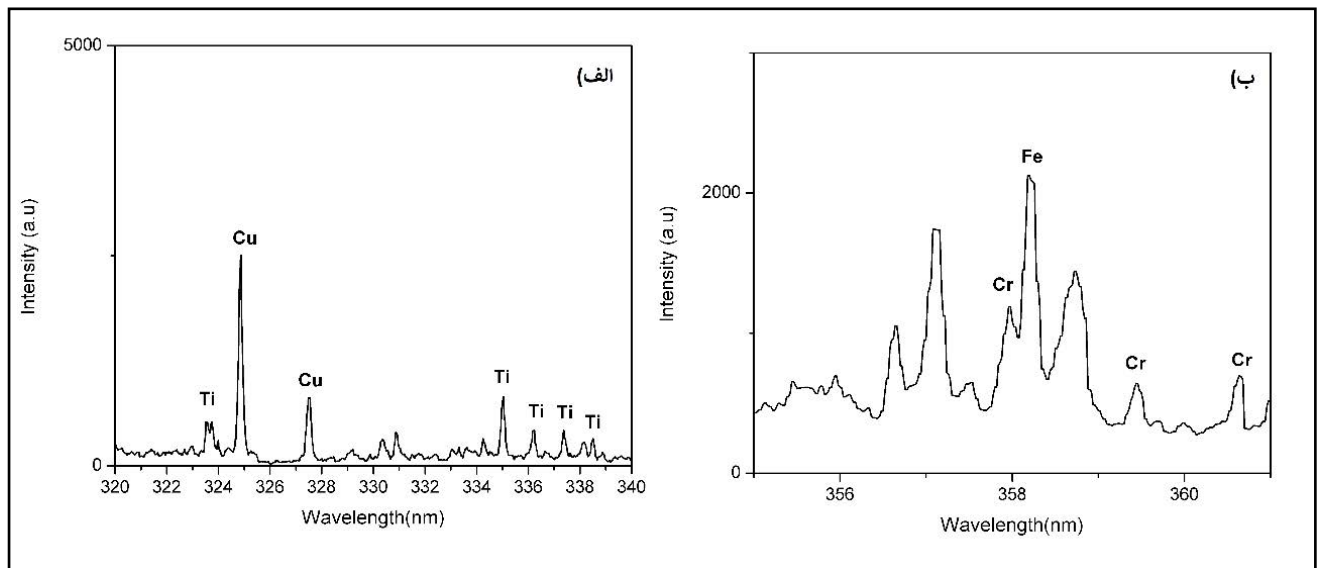


▲ شکل ۱۲. دو بخش از طیف LIBS نمونه ۶. الف) نمایش خطوط کلسیم، باریم و منیزیم در بخش سفید رنگ لعاب. ب) نمایش خطوط مس و تیتانیوم در بخش آبی رنگ لعاب (نگارندگان، ۱۳۹۹).



► شکل ۱۳. طیف رامان نمونه ۷ و نمایش دو قله تابشی در محدوده ۴۳۶۹ و ۴۳۹۸ معکوس سانتی‌متر که نشان‌دهنده حضور عنصر کروم در لعاب این ماده است (نگارندگان، ۱۳۹۹).

پیک Sharp و واضح در ناحیه ۴۳۰۰ تا ۴۵۰۰ معکوس سانتی‌متر و شباهت بسیار زیاد این طیف رامان به طیف سنگ Corundum حضور یون‌های کروم را در این لعاب تأیید می‌کند. شکل ۷، طیف رامان به دست آمده از نواحی روشن‌تر لعاب این نمونه را نشان می‌دهد. پس از بررسی نقاط تیره‌تر که به رنگ آبی میل می‌کند، این نتیجه قابل دریافت است که طیف رامان به دست آمده از این نقاط بیش از هر چیز به طیف به دست آمده از شیشه شباهت دارد. به همین منظور ممکن است در تهیه این بخش لعاب با میزان زیادی از اکسید مس یا اکسید کبالت استفاده شده باشد. علاوه بر این، در طیف به دست آمده از این نقاط اثری از کروم دیده نمی‌شود (شکل ۷). در بررسی طیف‌های LIBS به دست آمده از هر دو بخش نیز مشخص شد که بازهم عنصر مس ساختار لعاب موجود بر روی این ماده را تشکیل داده است. با این وجود، در لایه‌های زیرین بخش‌های با لعاب پُر رنگ‌تر می‌توان



▲ شکل ۱۴. نمایشی از طیف LIBS نمونه ۷: الف) خطوط تابشی مس و تیتانیوم در بخش‌های آبی رنگ لعاب، ب) خطوط تابشی کروم و آهن در بخش‌های عمقی لعاب (نگارنگان، ۱۳۹۹).

اثراتی از عنصر کروم را هم یافت. این درحالی است که تنها طیف‌های حاصل از لایه‌های سطحی بخش‌های با رنگ روشن حضور این عنصر را تأیید می‌کنند. با توجه به این توضیحات به نظر می‌رسد ساختار لعاب در هر دو بخش یکسان است، اما برای ایجاد لعاب‌های تیره‌تر از درصد‌های بیشتری از عنصر مس استفاده شده است. شکل ۸، خطوط تابشی شناسایی شده از عناصر مس و کروم در هر دو بخش از لعاب این نمونه را نشان می‌دهد. بررسی دیگر خطوط تابشی موجود در طیف LIBS به دست آمده از این نمونه مشخص می‌کند که می‌توان عناصر دیگری هم‌چون: کلسیم، آهن، آلومینیوم، منیزیم و سیلیسیم را در تشکیل ساختار لعاب آن شریک دانست.

نمونه ۵: شباهت این نمونه به نمونه ۲، علاوه بر رنگ، به نوع لعاب نیز قابل تعمیم است. طبق انتظارات، طیف رامان مشاهده شده از این نمونه نیز نشان می‌دهد به احتمال فراوان کبالت یا مس سبب شده است؛ لعاب موجود بر روی این نمونه رنگ آبی یا لاجوردی رنگ داشته باشد. این طیف در شکل ۹، قابل مشاهده است. شکل ۱۰ طیف LIBS لعاب موجود بر روی نمونه ۵ را نشان می‌دهد. خطوط شناسایی شده در طول موج‌های ۳۲۴٫۷ و ۳۲۷٫۳ دو خط تابشی عنصر مس هستند و بیانگر حضور این ماده در ساختار لعاب هستند. از طرفی، به نظر می‌رسد مشابه با نمونه ۲، در ساختار لعاب این نمونه نمی‌توان اثری از عنصر کروم یافت. با این وجود، طیف LIBS به دست آمده هم‌چنان حضور عناصری نظیر: سیلیسیم، کلسیم، آلومینیوم، منیزیم، آهن و تیتانیوم را در ساختار لعاب این ماده تأیید می‌کند.

نمونه ۶: شکل ۱۱، نشانگر طیف رامان به دست آمده از نقش‌های آبی رنگ موجود بر روی نمونه ۶ است. مقایسه این طیف به دست آمده با طیف معرفی شده برای سنگ Lapis lazuli نشان می‌دهد که در ساختار لعاب موجود بر روی این نمونه از رنگ‌دانه‌های موجود در این سنگ استفاده شده است. علاوه بر این، حضور دو باند پهن در نواحی طول موجی 466cm^{-1} و 991cm^{-1} هم‌چنان حضور لایه

شیشه‌ای مانند از سیلیس را تأیید می‌کند. تفاوت در میزان شدت طیف‌های تابشی می‌تواند به علت مشابه نبودن محیط آماده‌سازی لعاب و پخت آن رخ داده باشد. سنگ Lapis lazuli یا لاجورد برای اولین بار در قرن ۱۴ م. (هشتم هجری قمری) در نواحی مرکزی ایران یافت شد و برای ایجاد رنگ‌های آبی در لعاب‌های سفالی مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به این موضوع به نظر می‌رسد قدمت نمونه ۶ به سده‌های میانه اسلامی و قرن ۱۴ م. باز می‌گردد (FitzHugh & Floor., 2011). در بررسی طیف رامان به دست آمده از نقاط سفید رنگ این ماده نیز می‌توان گفت که طبق انتظار و مطابق با نتایج به دست آمده از دیگر تحقیقات، تنها با افزایش شدت پیک تابشی در ناحیه 500cm^{-1} در طیف شیشه روبه‌رو هستیم. دلیل اصلی این اتفاق تابش پیک اصلی ماده اکسید قلع به عنوان مهم‌ترین ماده تشکیل‌دهنده لعاب‌های سفید رنگ در این ناحیه است (شکل ۱۱)، (Kock., 2009) LIBS اندازه‌گیری شده برای بخش سفید رنگ این نمونه، خطوط تابشی عناصری هم‌چون: سرب، تیتانیوم، روی (Zn) و باریوم (Ba) مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که از بین این عناصر تنها خطوط تابشی تیتانیوم و باریوم قابل شناسایی هستند. به این ترتیب به نظر می‌رسد ترکیباتی هم‌چون سولفات باریوم و اکسید تیتانیوم برای تهیه این لعاب سفید رنگ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از میان خطوط تابشی شاخص شناسایی شده می‌توان به خطوط با طول موج‌های $493,4$ ، $455,4$ ، $436,1$ ، $553,5$ و $614,3$ نانومتر برای عنصر باریوم و خطوط $323,4$ ، $323,6$ ، $334,9$ ، $336,1$ ، $430,6$ و $453,3$ نانومتر برای تیتانیوم اشاره کرد. شکل ۱۲، بخشی از این خطوط قابل شناسایی را نشان می‌دهد. اما در طیف LIBS اندازه‌گیری شده از بخش‌های همراه با لعاب آبی رنگ از این نمونه نیز می‌توان طبق انتظار خطوط تابشی مس را مشاهده کرد. هم‌چون تعدادی از نمونه‌های پیشین، لعاب آبی رنگ این نمونه نیز با استفاده از اکسید مس ایجاد شده است. خطوط تابشی عنصر مس در طیف به دست آمده از این نمونه در شکل ۱۲، نشان داده شده است. کلسیم، سیلیسم و منیزیم از دیگر عناصری هستند که می‌توان خطوط تابشی آن‌ها را هم در میان طیف‌های به دست آمده یافت.

نمونه ۷: هم‌چون نمونه ۴، به نظر می‌رسد رنگ فیروزه‌ای موجود در این نمونه تاریخی نیز با استفاده از کروم ایجاد شده است. بازهم می‌توان با مشاهده دو پیک بلند در نواحی 430 تا 450 معکوس سانتی‌متر در طیف رامان به دست آمده از وجود کروم در لعاب این نمونه مطمئن شد. شکل ۱۳، طیف به دست آمده از این ناحیه را نمایش می‌دهد. مطابق با روش طیف‌سنجی رامان، طیف به دست آمده از روش LIBS نیز حضور کروم و مس را در ساختار این پوشش تأیید می‌کند؛ درحالی‌که می‌توان خطوط تابشی مس را در سرتاسر بخش‌های آبی رنگ لعاب این نمونه مشاهده کرد؛ خطوط مربوط به عنصر کروم تنها در لایه‌های عمقی قابل شناسایی هستند. علاوه بر این، طیف‌های اندازه‌گیری شده از بخش‌های سفید رنگ، استفاده از قلع (Sn) در هنگام آماده‌سازی و پخت این لعاب را نشان می‌دهند. در لعاب این نمونه نیز می‌توان عناصری هم‌چون: سیلیسم، تیتانیوم، منیزیم و کلسیم را یافت.

با توجه به این‌که خطوط تابشی عنصر سرب (Pb) را نمی‌توان در طیف اندازه‌گیری شده از هر دو بخش این لعاب پیدا کرد، می‌توان ساختار غیرسربی آن را نیز با درصد اطمینان خوبی تأیید کرد. شکل ۱۴، بخش‌هایی از طیف‌های LIBS به‌دست آمده از لعاب این نمونه است.

نتیجه‌گیری

در بررسی سفال‌های کشف‌شده از ارگ تاریخی بزم با استفاده از روش طیف‌سنجی رامان مشخص شد که عموماً برای ایجاد لعاب‌های آبی‌رنگ در پوشش این مواد از اکسید کبالت استفاده شده است. اما در یکی از نمونه‌ها اثراتی از حضور سنگ لاجورد یا Lapis lazuli نیز قابل مشاهده بود. علاوه بر این، درحالی‌که می‌توان اکسید مس را به‌عنوان مهم‌ترین عامل برای ایجاد لعاب‌های سبزرنگ در نمونه‌های بالا معرفی کرد، در بررسی طیف به‌دست آمده از تعدادی نمونه‌ها مشخص شد که یون‌های کروم ساختار اصلی لعاب‌های سبزرنگ آن‌ها را تشکیل می‌دهد؛ علاوه بر این، تأیید شد که در لعاب‌های سفیدرنگ، افزایش ناگهانی باند موجود در ناحیه 500cm^{-1} می‌تواند دلیلی بر حضور اکسید قلع در ساختار لعاب باشد.

هم‌چنین مشخص شد که در بررسی لعاب‌های آبی و سبزرنگ با استفاده از طیف‌سنجی رامان، ساختار شیشه‌ای مانند این مواد و طیف مربوط به آن می‌تواند به‌عنوان یک عامل مزاحم از شناسایی ساختار لعاب‌ها جلوگیری کند. اما در حالت کلی با توجه به مزایای معرفی شده در این گزارش (به‌ویژه سرعت و دقت عمل بالا) و هم‌چنین کاربردهای ویژه‌ای نظیر اندازه‌گیری دمای پخت و تعیین ساختار کلی با استفاده از ضریب پلیمریزاسیون، می‌توان کاربرد روش طیف‌سنجی رامان در بررسی لعاب‌گونه‌های سفالی را بسیار مفید دانست.

بررسی هفت مورد از سفال‌های کشف‌شده از ارگ تاریخی بزم با استفاده از روش طیف‌سنجی فروشکست القایی لیزری نیز نشان داد که عموماً برای تهیه لعاب‌های آبی‌رنگ موجود بر روی این سفال‌ها از ترکیبات وابسته به عنصر مس و به احتمال فراوان از اکسید مس استفاده شده است. شناسایی خطوط تابشی مس در طیف به‌دست آمده از نمونه‌های ۲، ۴، ۵ و ۶ به‌خوبی تأییدکننده و بیانگر این موضوع است. از سوی دیگر، در بررسی نمونه‌های ۱، ۴ و ۷ مشخص شد که لعاب این مواد ضمن این‌که دارای ترکیبات وابسته به مس هستند، با استفاده از ترکیبات تهیه شده از کروم (به احتمال فراوان اکسید کروم) تهیه شده‌اند و کاربرد درصد‌های متفاوتی از این دو ماده در هنگام آماده‌سازی و پخت لعاب سبب شده است که طیف رنگ‌های مختلفی از سبز تا فیروزه‌ای را بر روی این نمونه‌ها شاهد باشیم. اگرچه انتظار می‌رفت در تعدادی از این نمونه‌ها امکان یافتن خطوط تابشی کبالت نیز ممکن باشد، اما در هیچ‌کدام از طیف‌های به‌دست آمده حضور این عنصر و ترکیبات وابسته به آن هم‌چون اکسید کبالت یافت نشد.

در بخش بررسی نمونه‌ها هم‌چنین نشان داده شد که در لعاب‌های سفید رنگ امکان شناسایی عناصری هم‌چون: قلع، باریم و تیتانیوم وجود دارد و این

عناصر مسئولیت ایجاد این رنگ را در لعاب نمونه‌های ۶ و ۷ برعهده دارند. بررسی ساختار لعاب موجود بر روی این ۷ نمونه، هم‌چنین نشان داد که از بین آن‌ها تنها یک مورد دارای لعاب با ماهیت سربی است و خطوط تابشی سرب تنها در نمونه ۳ قابل مشاهده است.

سپاسگزاری

بر خود واجب می‌دانیم، از جناب دکتر اسدالله جودکی عزیز برای جهت رهنمون‌های سازنده ایشان سپاسگزاری نماییم.

پی‌نوشت

1. Raman Spectroscopy
2. Laser Induced Breakdown Spectroscopy
3. Amorphous
4. Takram N1-541
5. Objective Lens
6. Index Polymerization

کتابنامه

- احمدی، نرگس؛ و سجادی‌هزازه، لیلی‌سادات، ۱۳۹۲، «ارگ بم از دوران پیش‌ازتاریخ تا دوره اسلامی برمبنای یافته‌های سفالی آن». در: اولین همایش ملی باستان‌شناسی ایران. دانشگاه هنر بیرجند.
- آلن، جیمز ویلسن، ۱۳۸۳، سفالگری اسلامی. ترجمه: مهناز شایسته‌فر، تهران: انتشارات مؤسسه مطالعات هنر اسلامی.
- توحیدی، فائق، ۱۳۹۴. فن و هنر سفالگری. تهران: سازمان مطالعه و تدوین کتب علوم انسانی دانشگاه‌ها (سمت)
- قدیری، مرجان؛ ترکیه‌های اصفهانی، محمد؛ کاکویی، امیدرضا؛ و فتح‌اللهی، وحید، ۱۳۹۲، «آنالیز عنصری کاشی‌های باستانی به روش PIXE و PIGE». در: اولین همایش ملی باستان‌شناسی ایران. دانشگاه هنر بیرجند.

- Ahmadi, N. & Sajadi Hazave, L. S., 1392, "Bam citadel from prehistoric times to the Islamic period based on its pottery finds". *The first national archeology conference of Iran*. Birjand University of Arts, (In Persian).

- Allen, J. W., 2004, *Pottery of Names*. Translation: Mahnaz Shayest Hefar, Tehran: Asami Art Studies Institute Publications, (In Persian).

- Ghadiri, M.; Turkiha Isfahani, M.; Kakui, O.; Fatollahi, V., 1392, "Elemental analysis of ancient tiles by PIXE and PIGE methods". In: *The First National Archaeological Conference of Iran*. Birjand University of Arts, (In Persian).

- Mishmaštnehi, M. & Holakoei, P., 2015, "Technological study of the gilded haft-rang tiles of the Imamzadih Ismail mausoleum in Qazvin, Iran".

Heritage Science, No. 3, Pp: 15. doi: <https://doi.org/10.1186/s40494-015-0044-3>.

- Colomban, P., 2004, "Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses". *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, No. 79(2), Pp: 167–170.

- Kock, L. D., 2009, *Raman spectroscopic studies of the underglaze pigments of porcelain shards of archaeological origins*, (October).

- Anglos, D., 2001, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Art and Archaeology". *Applied Spectroscopy*, No. 55(6), Pp: 186–205.

- FitzHugh, E. W. & Floor, W. M., 2011, COBALT. Retrieved from <http://www.iranicaonline.org/articles/cobalt-sang-a-lajavard-blue-stone-also-applied-to-lapis-lazuli-and-ultramarine-lajavard-e-kasi-ceramic-blue-la>.

- Colomban, P., (2003). "Lapis lazuli as unexpected blue pigment in Iranian Lajvardina ceramics", *Journal of Raman Spectroscopy*, Volume 34, Issue 6, Pp: 420–423.

- Colomban, P. & Veronique Milande, L. L. B., 2004, *On Site Raman Analysis of Iznik Pottery Glazes and Pigments*. Hal.

- Madkour, F. S.; Imam, H. M.; Elsayed, K. M. & Meheina, G. A., 2015, "Elemental Analysis Study of lazels and Ceramic Bodies from Mamluk and Ottoman Periods in Egypt by Laser-Induced Breakdown ...". *PERIODICO Di MINERALOGIA*, No. 84, (December), Pp: 121-107.

- Demtröder, W., 2008, *Laser Spectroscopy*. Vol. 2: Experimental Techniques. Spectroscopy, 2.

- Tognoni, E.; Cristoforetti, G.; Legnaioli, S. & Palleschi, V., 2010, "Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art". *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, No. 65(1), Pp: 1–14.

- Cremers, D. A., & Radziemski, L. J., 2006, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy

- Miziolek, A. W.; Palleschi, V. & Schecter, I., 2006, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, Pp: 47-99.

- Yoon, Y.; Kim, T.; Yang, M.; Lee, K. & Lee, G., 2001, Quantitative analysis of pottery glaze by laser induced breakdown spectroscopy.

- Khedr, A.; Elnabi, S. H. & Harith, M. A., 2011, "Compositional analysis of Ceramic Glaze by Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Energy Dispersive X-Ray". *The 8th International Conference on Laser Applications*, No. 92, Pp: 87–92. <https://doi.org/10.1063/1.3631815>.

- Tawhidi, F., 1394, *The art of pottery*. Tehran: Study and Editing Organization, University Humanities Textbooks, (In Persian).