

كيمياءية تلف المواد الأثرية

Chemistry of the Archaeological Materials Deterioration

مقدمة

أغلب القطع الأثرية، التي يعثر عليها تكون قد مكثت في بيئتها مدة طويلة قد تصل إلى مائة سنة إلى عدة آلاف من السنين، عادة ما تكون هذه القطع في حالة من التلف، تختلف من قطعة إلى أخرى. واكتشاف اللقى الأثرية غير تالفة يدل على وجود سبب ما وراء ذلك، قد يكون السبب غياب عوامل التلف وأسبابه أو المحفزات له، أو وجود الظروف الملائمة والمناسبة لحفظ هذه اللقى دون تلف. وغياب هذه العوامل أو وجودها أو تعطل نشاطها هو العامل الحاسم في تلف هذه المعثورات طوال فترة وجودها في البيئة التي كانت بها، يضاف إلى ذلك طبيعة المادة الأثرية وتركيبها. فعلى الرغم من أن معدل التلف يكون سريعاً على المادة الأثرية، سواء المدفونة أو المهجورة، إلا أن بعض المواد لها القدرة على تخفيض معدل سرعة التلف إلى ما يقارب الصفر. فإذا لم يحدث ذلك، فإن تركيب المادة الأثرية سيتغير حتى يصل إلى مرحلة التكيف والتوازن مع البيئة المحيطة، إما للبقاء أو التحلل الكامل. وفي كثير من الأحيان، تحتفظ اللقى القادرة على البقاء بالشكل الأصلي لها، وتعرف هذه العملية بالاستبدال والإحلال كاذب الشكل Pseudomorphic، بينما تظل نسبة بسيطة من المواد الأثرية غير متأثرة بعوامل التلف نتيجة لوجودها في مقابر (كرونين ورينسون، ٢٠٠٦م: ٢٥).

وعملية التلف التي تصيب المواد الأثرية بدرجات متفاوتة، تعتمد في الأساس على تفاعلات كيميائية تحدث بين كل من مكونات المادة الأثرية، ومكونات البيئة المحيطة وما بها من أيونات

متلفة. ويختلف معدل هذه التفاعلات ما بين البطء والسرعة، أو الكثرة والقلّة، وتظهر آثارها أو مظاهرها على المادة الأثرية في المدى القريب أو البعيد، مؤدية إلى تغير واضح في مظهرها أو شكلها، وفي تركيبها وخواصها المختلفة. وتختلف هذه العوامل المتلفة المسببة لمثل هذه التفاعلات من بيئة إلى أخرى، فالآثار المدفونة في التربة تتعرض لعوامل تلف تتسبب في حدوث تفاعلات تلف قد تختلف عن تلك الموجودة في بيئة بحرية، أو في بيئة مفتوحة معرضة للهواء والمكونات الغازية المختلفة، وإن اتفقوا جميعاً في وجود عامل أو أكثر من هذه العوامل، أو في تأثيراته. وفي هذا الفصل من الكتاب سيتم دراسة كيمياء العوامل المتلفة للمواد الأثرية المختلفة، والتفاعلات الكيميائية التي تسببها، والمظاهر الناتجة عن هذه التفاعلات على تركيب المادة الأثرية وشكلها.

٣,١ كيمياء تلف المواد الأثرية بفعل الهواء والملوثات الجوية

Chemistry of the Archaeological Materials Deterioration by Air and Pollutants

يشكل الهواء الجوال للأرض، ويحيط بكوكب الأرض إلى ارتفاع ٨٨٠ كيلو متر. ولقد ظل القدماء حتى الربع الأخير من القرن الثامن عشر يعدّون الهواء أحد العناصر الأربعة المكونة للكون، وهي: الماء، والهواء، والتراب، والنار. وكانوا يعدّون الهواء عنصراً مستقلاً بذاته لا مزيجاً من غازات مختلفة كما نعرفه اليوم. وفي سنة ١٧٧٥م أثبت العالم الفرنسي أنطوان لافوازييه (١٧٤٣-١٧٩٤م Antoine Lavoisier) أن الهواء يتكون من أكثر من غاز وأن أحد الغازات المكونة للهواء هو الأكسجين.

ويتكون الهواء من مجموعة من الغازات أهمها غاز النيتروجين وذلك بنسبة ٧٨٪، والأكسجين بنسبة ٢١٪ تقريباً، وغازات أخرى، مثل: ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، والغازات النادرة، مثل: الأرجون (Ar)، والنيون، والهيليوم (He). هذا بخلاف بخار الماء Water vapour الذى يوجد في الهواء الجوي بنسب مختلفة حسب الموقع الجغرافي، ففي درجة الحرارة التي تبلغ $4^{\circ}C$ ، يمكن للهواء أن يحتوي من صفر -٧٪ من بخار الماء، وتختلف هذه النسبة باختلاف الرطوبة. وتتغير تركيبة الهواء أيضاً مع الارتفاع عن مستوى سطح الأرض.

٣,١,١ تأثير الأكسجين في تلف المواد الأثرية

الأكسجين (O₂) من أهم الغازات المكونة للهواء، ولا غنى عنه لحياة الإنسان وكثير من الكائنات على الأرض. وهو جسم غازي ثنائي الذرة يتكون عندما يتفاعل في وجود الضوء خاصة في المناطق الاستوائية، ثم توزعه الرياح على كامل مناطق الكرة الأرضية.

والأكسجين أكثر عناصر الأرض انتشاراً، بالإضافة إلى أنه يشكل خمس الهواء حجماً، فإن ثمانية اتساع وزن الماء أكسجين، كما أن نصف وزن الصخور المكونة لعمق ٨٠٠ متر من قشرة الأرض أكسجين، ومن البديهي أن تتحلل هذه الصخور ليتصاعد منها الأكسجين.

وقد توصل العالم الفرنسي (أنطوان لافوازييه) سنة ١٧٧٥م إلى ضبط الوظائف الأساسية لهذا الجسم الغازي، وهو أول من أطلق عليه اسم (أكسجين) وبيّن أنه يوجد في الهواء، وفي الماء، وفي أغلب المواد العضوية النباتية والحيوانية، وهو ضروري لتنفس الكائنات، كما بيّن أنه هو العامل الأساس لتأكسد المعادن (فيما يعرف بالصدأ) وأنه أساسي في تركيبة الأحماض. كما أن الأكسجين عامل مساعد في عملية الاشتعال، وبصورة أعم، الأكسدة. وإن عملية التنفس ما هي إلا نوع من أنواع الأكسدة، إذا يتأكسد خلالها الكربون في المواد العضوية إلى ثاني أكسيد الكربون.

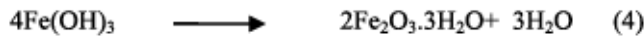
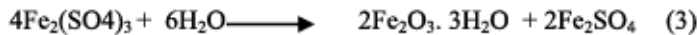
ويوجد الأكسجين كذلك في التربة على شكل غاز، وكميته تتناسب عكسياً مع كمية الماء الموجود في التجاويف والمسام. وتتراوح نسبة الأكسجين من صفر-٢١٪. وهذه المستويات العالية من الأكسجين متوقعة عندما يكون محتوى الماء في المسام منخفضاً، ومسامية التربة عالية، ويحدث هذا عندما تكون جزيئات التربة كبيرة وقريبة من سطح الأرض (كروني وروبنسون، ٢٠٠٦م: ٢٦). ومستوى الأكسجين في المياه مغاير بشكل كبير، ولكنه يكون زائداً عند طبقات مستوى سطح البحر المضطربة، وفي الأعماق حيث يطلق النبات الأكسجين في عملية التمثيل الضوئي، أو في تدفق التيارات الغنية بالأكسجين.

ودور الاكسجين في التلف يتمثل في كونه يعزز العديد من التفاعلات الكيميائية، ويسمح بنمو معظم الكائنات الحية. فله دور كبير في أكسدة المعادن أو الفلزات المعدنية المشكّلة لكثير من القطع الأثرية، ويسبب تعرضها للتآكل والصدأ. وقد يقتصر دوره كعامل مساعد في عملية التآكل أو يمهد لعملية التآكل أو يقوم بعملية التآكل نفسها. ويعدّ الأكسجين عاملاً مؤكسداً، ومن ثمّ يشترك في الكثير من التفاعلات. علاوة على ذلك، فإن وجود الأكسجين أو عدمه هو الذي يسيطر سيطرة تامة على نشاط الكائن الحي، وعليه فدوره رئيس وغير مباشر في عملية تلف المواد الأثرية. ويمكن تفهم كيميائية تأثير غاز الأكسجين في تلف المواد الأثرية المختلفة كما يأتي:

أولاً: تأثير الأكسجين في تلف المواد الأثرية السيليكونية

The Effect of Oxygen on the Silicon Materials

تتأثر الأحجار الأثرية بوجود الأكسجين في الجو المحيط بها، فالأكسجين كمكون أساس من مكونات الهواء، يتسبب في أكسدة بعض المعادن في الأحجار، مثل: البيريت (FeS_2) أو الماركاسيت (FeS_2) إلى كبريتات حديدوز (المعادلة رقم ١)، التي تتحول إلى كبريتات حديدك (كما في المعادلة رقم ٢). تتعرض كبريتات الحديدك للتحلل فيما بعد إلى هيدروكسيد الحديدك (المعادلة رقم ٣). وسلسلة التفاعلات تستمر وتتعرض الهيدروكسيدات الناتجة جزئياً لعملية تميؤ وتتحول إلى ليمونيت ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) (المعادلة رقم ٤).



هذه التفاعلات السابقة تعدّ مثالاً للتحويلات التي يمكن أن تحدث لمعدن واحد، ونتيجة عملية الأكسدة التي تحدث في البداية، هو حدوث عمليات تحلل وتهيؤ يتسبب في تكوّن ونشوء معادن ومركبات جديدة. وطبقاً للمعادلتين (١ و ٣)، فبخلاف مركبات الحديد، يتكون حمض الكبريتيك

(H₂SO₄)، والذي يسبب مزيداً من التفاعلات، ومزيداً من التحلل لكاربونات الكالسيوم نتيجة تفاعله معها. ليتكون في النهاية الجبس (كبريتات الكالسيوم CaSO₄)، ولهذا ففي الأماكن التي يوجد فيها معدن البيريت يعاني الحجر من التحلل. نواتج هذه التفاعلات يمكن ملاحظتها على سطح الحجر في صورة بقع حمراء وصفراء لأكاسيد الحديد حول تجمعات البيريت Pyrite أو الماركاسيت Marcasite (Domasłowski, 2003: 18-19).

وليس للأكسجين تأثير مباشر على الآثار الفخارية والزجاجية، وإنما تأثيره يكون مساعداً في حدوث تفاعلات الأكسدة للملوثات الجوية، وتحولها إلى أمحاض في وجود الرطوبة الجوية.

ثانياً: تأثير الأكسجين في تلف المواد الأثرية المعدنية (الفلزية)

The Effect of Oxygen on the Corrosion of Archaeological Metals

كما هو معروف، فإن جميع المعادن الفلزية تتعرض للأكسدة Oxidation، غير أن استمرار أكسدة هذه المعادن يحدده تركيب طبقة الأكسيد المتكونة على المعدن. ويمكن دراسة التأثير المتلف للأكسجين على المعادن الأثرية المختلفة كما يلي:

الذهب Gold

على الرغم من كون الذهب من الفلزات أو المعادن الخاملة نسبياً، وفي الظروف العادية، وعند درجة حرارة الغرفة، لا تحدث تغيرات ملحوظة على الذهب النقي، فإن الدراسات الحديثة في هذا الموضوع أثارت الشك في الاعتقاد السائد عن الفلزات النبيلة بأنها غير قابلة للصدأ أو التغير، أو أنها غير قابلة للتأثر بالظروف المحيطة بها. فقد أثبتت الدراسات تكوّن طبقة رقيقة من أكسيد الذهب تحمي سطحه من أي هجوم، أو زيادة في التعرض للأكسدة. الذي يحدث أن جزيئات الأكسجين تدمص على سطح الذهب الذي يتغطي بصورة تدريجية بطبقة أحادية من الأكسجين Monooxide layer، وباكتمال ادمصاص* السطح وتغطيته بهذه الطبقة الأحادية من

* الادمصاص Adsorption هو تراكم ذرات أو جزيئات على سطح المادة بواسطة تجاذب كيميائي أو فيزيائي، وهو يختلف عن الامتصاص Absorption الذي يعني توغل وانتشار الذرات أو الجزيئات إلى داخل المادة.

الأكسجين؛ يحدث امتصاص كيميائي بين سطح الذهب والأكسجين، ونفاذ لذرات الأكسجين واتحادها مع ذرات الذهب؛ مما يؤدي إلى تكوّن طبقة سميكة من أكسيد الذهب الثلاثي (Stambolov, 1985: 169).

الفضة Silver

تتكون طبقة الأكسيد على الآثار الفضية نتيجة تغلغل الأكسجين في الفراغات البينية في الخلية المركزية الأوجه Face centered cell، المميّزة لبلورة الفضة، وبالتالي يكون فيلم الأكسيد الناتج مطابقاً للشبكة البنائية للمعدن؛ مما يجعله ذا قدرة عالية على حماية المعدن أسفله (Stambolov, 1985: 156). ويحدث تطوس الفضة أو تلوثها Tarnishing فقط في الجو الرطب، أي في وجود كل من الأكسجين والرطوبة. وباستثناء هذه الحالة من الوقاية أو الحماية، فإن أكسيد الفضة المتكون نتيجة الأكسدة يعدّ ملوثاً للفضة. ففي الجو الرطب يصاحب ادمصاص الأكسجين على سطح الفضة، وادمصاص جزيئات من الماء، وهذا ادمصاص المزدوج يؤدي إلى تكوّن محلول فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2)، يؤدي إلى إحداث عيوب في الشبكة البنائية لطبقة الأكسيد الواقية، المتكونة على سطح الفضة، مما يؤدي إلى اختراق الأيونات المتلفة في الجو المحيط بالفضة وتفاعلها مع سطح الفضة مكونة نواتج متلفة ومشوهة للفضة، مثل: الكبريتيدات، والكلوريدات.

النحاس Copper

يتكوّن نوعان من الأكاسيد على سطح الآثار النحاسية أو المصنوعة من النحاس وسبائكها، أحدهما أكسيد النحاسوز (Cu_2O)، المعروف بالكوبريت Cuprite، الذي يُشكّل طبقة واقية لا يزيد سمكها عن (١٠٠ ميكرومتر). غير أن الزيادة في كل من درجة الحرارة وضغط الأكسجين يؤدي إلى عكس ذلك، كما أن زيادة سمك طبقة الأكسيد يجعلها تنكسر وتصبح مسامية، وتسمح بنفاذ بخار الماء، الذي يعدّ أساسياً لتكوين محلول إلكتروليتي يدعّم تفاعل الصدأ الكهروكيميائي (Sherier et al., 1994: 233). ووجود الأكسجين بوفرة يؤدي إلى تكوّن طبقة رقيقة من أكسيد النحاسيك (CuO)

الأسود المعروف بالتينوريت Tenorite فوق طبقة الأكسيد الأحمر. ومن المعروف أن تكوّن مثل هذه الطبقة يتوقف على درجة تركيز الأكسجين في الوسط المحيط (Stambolov, 1985: 77). ويوفر الهواء الرطب الظروف اللازمة لحدوث تآكل حقيقي يشمل تغير في طبقة الأكسيد عن طريق الملوثات المختلفة؛ لأن أغلب التفاعلات الكيميائية تحدث بمساعدة الرطوبة، والتي تعدّ لازمة لاستمرارها (Agrawal, 1977: 6).

في حالة الآثار البرونزية المدفونة في التربة، يتكون على سطحها طبقة من صدأ أكسيد النحاسوز ورابع أكسيد القصدير بفعل الأكسجين في التربة الذي يؤدي إلى تكوّن مثل هذه الطبقة، ومن المحتمل أن يكون قد تكوّن قبل الدفن.

الرصاص Lead

يتأكسد الرصاص ويتغير لونه عندما تغطيه الأكاسيد، وقد يتعرض لتحلل الكامل في بعض الحالات؛ ويرجع ذلك بسبب الاختلاف في التركيب الشبكي بين أكاسيد الرصاص، والرصاص أسفلها. ومن بين أكاسيد الرصاص العديدة، يتوافق أكسيد الرصاص الثنائي (PbO) ذو اللون الأصفر، الناتج عن أكسدة الرصاص المهش مع زيادة درجة الحرارة، في تركيبه البللوري مع التركيب البللوري للرصاص أسفلها، ومن ثم يحقق الوقاية التي لا تحققها الأكاسيد الأخرى (Stambolov, 1985: 138-139). ومع زيادة تركيز الأكسجين في الوسط المحيط، يتحول أكسيد الرصاص الثنائي (PbO) ذو اللون الأصفر إلى أكسيد الرصاص الرباعي ذي اللون البني (PbO₂). وباتحاد هذين الأكسيدين يتكون مركب منهما يعرف بالـ "مينيوم" (Minium Pb₃O₄) يتميز بلونه الرمادي، وقد تحتوي هذه الطبقة الرمادية على كبريتيد الرصاص أيضاً، أو كبريتات الرصاص الأكثر قتامة (كرونين وروبنسون، ٢٠٠٦م: ٣٠٠).

القصدير Tin

تقاوم الآثار المصنوعة من القصدير الصدأ في الظروف الجوية العادية، ولكنها عندما تُدفن في التربة، وتتعرض لتأثير الرطوبة والأكسجين لمدة طويلة؛ فإن القصدير يتأكسد ويفقد لمعانه، ويكتسب لوناً رمادياً نتيجة تكوّن أكسيد القصدير الثنائي، الذي يتحول إلى أكسيد القصدير الرباعي، وهو مادة

بيضاء، وعند ذلك تفقد الآثار المصنوعة من القصدير ليونها وصلابتها، ويتحول إلى مادة هشة ومتآكلة.

الحديد Iron

يتأثر الحديد بغاز الأكسجين، بشكل كبير، عند التعرض له، وخاصة في وجود الرطوبة. ونتيجة لذلك يتكون على السطح الخارجي للآثار المصنوعة من الحديد؛ طبقة من الصدأ تكون في البداية ذات لون برتقالي، أو أحمر من هيدروكسيدات الحديدوز والحديدديك (شاهين، ١٩٧٨م: ١٧٦). وهيدروكسيد الحديد الناتج يأخذ أشكالاً مختلفة، طبقاً للظروف المتوفرة على سطح الأثر، وهذه الأشكال هي: الجوثيت ($\alpha\text{-FeOOH}$ Goethite)، والأكاجانيت ($\beta\text{-FeOOH}$ Akaganeite)، والليبيدوكروميت ($\gamma\text{-FeOOH}$ Lepidocrocite)، والفيروكسيت ($\delta\text{-FeOOH}$ Feroxyhyte). والعوامل التي تؤثر في تكوّن مثل هذه النواتج على سطح الحديد في مثل هذه الظروف، تشمل معدل الأيون الهيدروجيني (pH value)، ومستوى الأكسجين، ونسبة الرطوبة، ومعدل الأيونات الذائبة الموجودة في الأثر نفسه (Al-Zahrani, 1999: 13).

وعندما تكون الآثار الحديدية على اتصال بالهواء الجاف، يتأكسد الحديد بدرجات متباينة، ومع ذلك يمكن أن تتكوّن على سطحه؛ نتيجة هذه الأكسدة، ثلاثة أنواع من الأكاسيد، هي: (FeO)، (Fe_3O_4)، (Fe_2O_3). (الخرزجي والشريف، ٢٠١٠م: ١٢٦). وتبدأ عملية الأكسدة بتكوّن طبقة متماسكة ومحكمة من أكسيد الحديد الثنائي الويستيت (Wustite FeO)، ومع الزيادة التدريجية للأكسجين تتغير هذه الطبقة من الأكسيد إلى أكسيد الحديد المغناطيسي الماجنتيت (Fe_3O_4)، وأخيراً إلى أكسيد الحديد الثلاثي الهيماتيت (Fe_2O_3).

في الجو الرطب يتعرض أكسيد الحديد الثلاثي للرطوبة ويتحول إلى الليمونيت [$\text{FeO}(\text{OH})$]، الذي يتميز بأنه غير بللوري وغير منتظم، ولا يشكّل حماية للمعدن أسفله. كما يمكن أن توجد هيدروكسيدات الحديد على سطحه مثل الليبيدوكروميت $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ Lepidocrocite ذي اللون البني والجوثيت $\alpha\text{-FeOOH}$ Goethite ذي اللون البني الأحمر. ويصبح صدأ الحديد

أكثر ضراوة في الوسط الغازي، عندما توجد الملوثات، حيث يتعرض للتآكل والتلف الشديد وتتكون على سطحه نواتج صدأ عديدة (الشكل ٢٠).



الشكل (٢٠). أكاسيد ومركبات صدأ مختلفة متكونة على أثر حديدي يعود لعصر ما قبل التاريخ بالمتحف البريطاني بلندن.

ثالثاً: تأثير الأكسجين في تلف المواد العضوية

The Effect of Oxygen on the Deterioration of the Organic Materials

للأكسجين تأثيره غير المباشر في تلف الآثار المصنوعة من مواد عضوية نباتية أو حيوانية، فمن المعروف أن هناك أنواعاً من البكتيريا لا تعيش إلا في وجود الهواء، وخاصة الأكسجين، وهي المعروفة بالبكتيريا الهوائية Aerobic Bacteria. هذه البكتيريا وغيرها من الكائنات الحية الدقيقة لها دورها الكبير في تلف الآثار المصنوعة من مواد عضوية، مثل: الأخشاب، والمخطوطات، والجلود وغيرها.

ويؤدي تحلل المواد العضوية النباتية والحيوانية في التربة إلى زيادة نشاط الكائنات العضوية فيها، ويتطلب هذا النشاط توفر الأكسجين والرطوبة ووسطاً قلوياً أعلى من (pH=5)، إضافة إلى درجة حرارة متوسطة، ونقص أحد هذه العوامل يبطئ أو يوقف عملية التحلل العضوي، أو هذا النشاط الميكروبيولوجي (Dowman, 1970: 33). وفي الظروف الجافة، حيث تقل الرطوبة كما هو الحال في التربة الرملية الجافة، وحيث يقل الأكسجين كما في المواقع المشبعة بالماء؛ فإن الفطريات يمكن ألا تعيش، على الرغم من أن هناك بكتيريا معينة يمكن أن تعيش باختزال الأكسجين من مصادر أخرى. فالبكتيريا المختزلة للكبريت Sulfate reducing bacteria، التي تأخذ الأكسجين من الكبريتات (SO_4^{2-})، وتحولها إلى كبريتيد (S^{2-}) (كرونين وروبنسون، ٢٠٠٦م: ٢٥١).

والتأثير المتلف لهذا النوع من البكتيريا في التربة يمتد تأثيره من المواد العضوية إلى المواد غير العضوية، فوجود مثل هذا النوع في تربة تحتوي على مشغولات معدنية نحاسية تتسبب في تكسية باتينا هذه الآثار بكبريتيد النحاسيك (CuS)، المعروف بالكوفيليت Covellite، الذي يتحول نتيجة عمليات الأكسدة المتعاقبة إلى كبريتات قابلة للذوبان من نوع البروكانتيت [Brochantite $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ ، التي تهاجر في الوسط المحيط لتعرض أجزاء جديدة من المعدن. أما في حالة عدم توفر ظروف الأكسدة، فإن مركبات كبريتيد النحاسيك المعروف بالكوفيليت Covellite (CuS)، وكبريتيد النحاسوز المعروف بالكالكوسيت Chalcocite (Cu_2S)، تظل موجودة ضمن مركبات الصدأ الأخرى، وتتوفر هذه الحالة في المشغولات المعدنية المدفونة في التربة، التي تتوفر فيها المياه الحاملة للكبريت، أو التي توفرها مثل هذه الكائنات الحية الدقيقة (كرونين وروبنسون، ٢٠٠٦م: ٣٢٢).

كما أن الأكسجين في الهواء يؤكسد السليلوز في وجود الضوء، ويتسبب ذلك في إتلاف المنسوجات مما يؤدي إلى ظهور حالات التهالك والضعف خاصة في وجود الأشعة فوق البنفسجية. ويقلل من هذا التلف استبدال الأكسجين في صناديق عرض المنسوجات في المتاحف بغازات عازلة مثل النيتروجين أو الهليوم، كما أن الجوّ الخامل يساعد أيضاً في ثبات الصبغات على المنسوجات. والمنسوجات المصنوعة من ألياف طبيعية غالباً ما تكون ذات سطح خشن مغطى بالشعيرات الكثيفة، لذلك من السهل التصاق الأتربة والمواد الصلبة المعلقة في الهواء بهذه المنسوجات فتملاً المسافات البينية بين الألياف والخيط المغزولة والمبرومة. وتتوقف كمية المواد الملتصقة على طبيعة المنسوجات ودرجة خشونتتها والزخارف البارزة والثنايات فيها. ولا تتسبب هذه المواد العالقة في تشويه شكل ومنظر المنسوجات فحسب بل وتشجع على خلق مراكز للتفاعلات الضارة بالمنسوج (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٣١٦).

٢, ١, ٣ تأثير غاز ثاني أكسيد الكربون في تلف المواد الأثرية

The Effect of Carbon Dioxide on the Deterioration of Silicon Materials

يعدّ ثاني أكسيد الكربون (CO₂) أحد مكونات الغلاف الجوي، ويقوم بدور في تفاعلات تلف المواد الأثرية المختلفة، يتكون هذا الغاز من ذرة كربون مرتبطة بذرتي أكسجين ويرمز

له بالرمز (CO₂). وينتج طبيعياً كنتاج احتراق المواد العضوية، أو كنتاج عن عمليات التخمر، وكنتاج ثانوي للعديد من الصناعات الكيميائية. ولغاز ثاني أكسيد الكربون تأثيره في تلف المواد الأثرية المختلفة.

أولاً: على الأحجار والمواد السيليكونية

ف عندما تتعرض الآثار الحجرية للرطوبة، أو مياه الأمطار، أو المياه الجوفية في وجود غاز ثاني أكسيد الكربون، تنتشع هذه المياه به، ويصبح هذا الماء ذا خطورة بالغة على الأحجار الجيرية، حيث يكون محلولاً ضعيفاً من حمض الكربونيك (H₂CO₃). ولأن هذا الحمض ضعيف فإن تأثيره يأخذ بعض الوقت ليتغلغل خلال مسام الحجر الجيري ويهاجم كربونات الكالسيوم في الطبقات العميقة. ويحدث التحول الكامل للحجر عندما يغمر بهذا المحلول، حيث تتحول كربونات الكالسيوم المكون الأساسى للحجر الجيري (وكذلك كربونات الماغنسيوم) إلى كربونات كالسيوم حمضية، كما في المعادلة:



هذا الملح الحمضي الناتج له قدرة على التحلل بمعدل ١،٦٦ جم/لتر، أكثر مائة مرة من كربونات الكالسيوم. وفي الأجواء الجافة، تتعرض للجفاف لتفقد الماء وتعود مرة ثانية إلى كربونات كالسيوم متعادلة، ولهذا فإن التفاعل أو المعادلة السابقة معادلة استرجاعية. وعملية تحلل كربونات الكالسيوم عملية ليست فيزيائية فقط ولكنها عملية كيميائية. وبخلاف قوة التحلل، فإن الماء المصاحب لهذا المحلول يمكن أن يسبب تأثيرات متلفة بطريقة ميكانيكية، فبعض المعادن، وخاصة معادن الطفلة، تمتص الماء بشدة، وتنتفخ بقوة وتصبح أكثر مرونة أو لزوجة، مما يسبب ضعفاً ميكانيكياً في قوة الحجر الجيري، أو حتى الحجر الرملي الذي يحتوي على هذه المعادن، عند تعرضه لهذا المحلول. وعملية اكتساب الماء وفقدته، وما يترتب عليها من تمدد وانكماش، يؤدي إلى تفتت الحجر وضعف تماسكه (Domasłowski, 2003: 16-17).

ثانياً: على المعادن الأثرية

يتسبب غاز ثاني أكسيد الكربون في تكوّن مركبات الكربونات على الآثار المعدنية المختلفة. فبإدمصاصه من الهواء على الآثار النحاسية أو البرونزية، فإنه يساعد على تكوّن أيونات نحاسيك في صورة كربونات نحاسيك قاعدية، في صورة الملاكيت الأخضر $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ Malachite فقط، أو في صورة الأزوريت الأزرق $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ Azurite أيضاً. وكلاهما ذو ثبات محدود؛ لأنهما يتغيران حسب الأيونات المتوفرة إلى مركبات صدأ أخرى (كرونين وروبنسون، ٢٠٠٦م: ٣١٧). وفي التربة الجيرية، يتسبب ثاني أكسيد الكربون، الموجود فيها بكثرة مع الماء، في إنتاج مركب بيكربونات الكالسيوم (CaHCO_3)، وهو المركب الذي يساعد في حمايتها في هذه التربة. وهذا المركب عند أيون هيدروجيني أعلى من $\text{pH}=8$ يترسب على الأثر المعدني في شكل كربونات كالسيوم (CaCO_3)، وحتى في حالة تغير معدل الأيون الهيدروجيني بعد ذلك إلى المعدل الحامضي، فإن المركب يبدأ في الذوبان بدلاً من مركبات النحاسيك على الآثار النحاسية أو البرونزية المدفونة (Stambolov, 1985: 94).

وفي وجود كربونات قلوية شديدة، مثل ملح النطرون (كربونات، وبيكربونات، وكلوريد الصوديوم)، يتكون الكالكونترونيت $\text{CuNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Chalconatronite، المركب الطباشيري ذو اللون الأزرق المخضر، وعادة ما يوجد هذا المركب الأخير داخل الأواني المعدنية حيث يوجد الأكسجين بنسبة قليلة (Dowman, 1970: 28). وتحلل ثاني أكسيد الكربون في الماء والمصادر الأخرى، يمكن أن يسبب تفاعلاً حمضياً. وعند مستويات من الأس الهيدروجيني (أقل من $\text{pH}=4$)، يصبح الصدأ غير ثابت، وفي حالة تساقطه من على السطح، أو تشتته في السائل، يعرض المعدن تحته للتآكل والصدأ من جديد.

وفي حالة الآثار الحديدية المغمورة في الماء الذي يحتوي على الكربونات، فإنها تُغطى برواسب مسامية من مادة كربونية. وعلى الرغم من أن التآكل أو الصدأ يكون بطيئاً جداً، إلا أنه يستطيع أن يدمر كل المعدن، إذا ما بقي في مثل هذه الظروف مدة طويلة. والكربونات على سطح الحديد تتصرف كعامل واقٍ، وذلك بحفاظتها على القلوية العالية للوسط فوق سطح الحديد، كما

أنها تعوق نفاذ نواتج صدأ الحديد في الوسط المحيط، وبالتالي تمنع تعرض مناطق جديدة من السطح للتآكل والصدأ، ومن ثم تتميز هذه المركبات بالثبات، ولهذا فقد يتم حفظ الأثر الحديدي أسفلها (Stambolov, 1985: 123-124).

ونتيجة التعرض الطويل للحجو، غالباً ما تتكوّن على سطح الآثار المصنوعة من الرصاص، إضافةً إلى الأكاسيد الثنائي والرباعي (PbO and PbO_2)؛ الكربونات القاعدية $[2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2]$ ؛ ونتيجة وجود ثاني أكسيد الكربون والرطوبة الجوية، تتكوّن الكربونات الرمادية؛ يتمتع الرصاص بنوع من الوقاية من التآكل، والمزيد من الأكسدة.

٣, ١, ٣ تأثير غاز النيتروجين في تلف المواد الأثرية

يتفاعل النيتروجين، الذي يوجد بنسبة عالية في الغلاف الجوي، مع أكسجين الهواء مكوناً أكاسيد النيتروجين المختلفة (NO_x). وتأثير مثل هذه الأكاسيد في تلف المواد الأثرية يكون قاسياً في حالة الرطوبة العالية، حيث يتحول في مثل هذه الظروف إلى حمض نيتريك قادر على إتلاف المواد العضوية، وتلف الآثار الحجرية، وتآكل وصدأ المعادن.

٣, ١, ٤ تأثير الملوثات الجوية في تلف المواد الأثرية

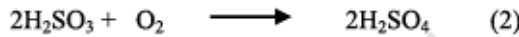
الملوثات الجوية Pollutants الناتجة عن وجود أكاسيد الكبريت، وأكاسيد النيتروجين، وكبريتيد الهيدروجين، وكلوريد الهيدروجين، والجسيمات الصلبة من من الوقود والغبار لها تأثيرها المثلث على المواد الأثرية المختلفة. وتحت تأثير هذه الغازات أو محاليلها في الأجواء الرطبة تحدث تفاعلات الأكسدة، والاختزال، والتميؤ، والتحلل، وجميعها تسبب التحلل البطيء للمواد الأثرية. والمصادر الرئيسية للتلوث الجوي هي: الأدخنة، والغازات الناتجة من احتراق الوقود الصلب (مثل: الفحم)، أو الوقود السائل (مثل: البنزين، والزيت الخام)، إضافة إلى الجو الذي يحتوي على غازات وأبخرة ناتجة عن بعض الصناعات، والغبار الناتج من سحق أو طحن للمواد العضوية والمعدنية، أو من التربة وما تتناقله الرياح. ويمكن فهم كيميائية تأثير الملوثات الجوية في تلف المواد الأثرية كما يلي:

أولاً: تأثير الملوثات الجوية على المواد السيليكونية

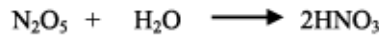
تأثيره على الأحجار Stones

تتعرض الآثار الحجرية في المدن الصناعية للتلف أضعاف ما تتعرض له في المناطق غير الصناعية، أو في المدن الصغيرة التي لم تتلوث بعد. مثل هذه المناطق في تناقص مستمر مع التقدم الحضاري والصناعي الذي يشهده العالم. ويعدّ غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)، المكوّن الشائع للأدخنة والغازات، من الملوثات الضارة بالبيئة بشكل مباشر. وينتج الكبريت ومركباته عن عمليات احتراق الوقود الصلب، وبعض أنواع الوقود السائل كنتاج عن عملية أكسدة. ويمكن القول إن كل طن من الوقود يحترق يمكن أن ينتج ٢٠-٥٠ كجم من غاز ثاني أكسيد الكبريت، منها ١٤-٣٤ كجم تتصاعد في الجو (Domastowski, 2003: 20).

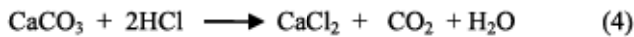
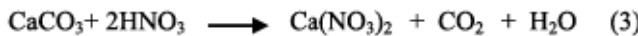
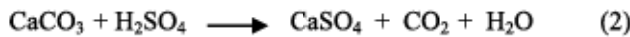
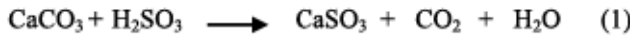
ويمكن ملاحظة التأثير الضار للغازات والأثرية على الأحجار في وجود الرطوبة أو بخار الماء أو الماء. ففي وجود الماء من المطر أو من بخار الماء في الجو، تكوّن هذه الغازات محاليل حمضية معه. حيث يذوب ثاني أكسيد الكبريت مكوناً حمض الكبريتوز H_2SO_3 (كما في المعادلة ١)، الذي يتفاعل مع المعادن المكونة للصخر، مباشرة أو بعد عملية التأكسد، متحولاً إلى حمض كبريتيك (H_2SO_4) (كما في المعادلة ٢).



وكذلك تكون أكاسيد النيتروجين حمض النيتريك كما في المعادلة:



هذه الأحماض تعدّ من الأحماض القوية، التي تسبب تلفاً قوياً حيث تتفاعل بسهولة مع الكربونات وتحللها. وفضلاً عن ذلك، تعدّ الأحجار الجيرية، والأحجار الرملية ذات الربط الجيرية، تكون أكثر عرضة للهشاشة نتيجة التحلل الحمضي:



والمركبات الحديدية الناتجة أكثر ذوباناً من كربونات الكالسيوم، فكبريتات الكالسيوم (CaSO_3) المتكونة من التفاعل الأول أكثر ذوباناً من كربونات الكالسيوم بثلاث مرات، وكبريتات الكالسيوم المتكونة في التفاعل الثاني (CaSO_4)، التي تتبلور في صورة جبس أكثر ذوباناً بمقدار ١٥٠ مرة مقارنة بكربونات الكالسيوم. ونترات الكالسيوم في التفاعل الثالث $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، وكلوريد الكالسيوم في التفاعل الرابع (CaCl_2)، يتميزان بذوبانية عالية ويكونان محاليل ذات تراكيزات عالية (Domasłowski, 2003: 22). والتفاعلات السابقة تستمر على سطح الحجر، وبالتدرج تهاجم الطبقات أعمق منه، ولهذا فإن تأثيرها يختلف عن تأثير حمض الكربونيك (H_2CO_3). ونتيجة الذوبانية المنخفضة للأملاح الكالسيوم الناتجة عن التفاعل الأول والثاني مقارنة بالتفاعل الثالث والرابع، فإن النترات والكلوريدات فقط، يمكن أن تنزح جزئياً بفعل ماء المطر الساقط على سطح الحجر، بينما المتبقى منها يهاجر إلى الحجر في صورة محلول حيث تدخل عملية التحلل. ونتيجة للتفاعل الكبريتي يصبح الحجر أكثر سمكاً، ويتكون على سطحه غطاء من نواتج هذه التفاعلات (Domasłowski, 2003: 22).

أما الأتربة والجسيمات، أو الجزيئات الملوثة الصلبة العالقة في الهواء والتي تتحلل الأدخنة فإنها تتراكم على الأحجار المسامية، وتساعد التفاعلات الكيميائية على أسطح الأحجار، وتسهل أيضاً من التلف الفيزيائي، كما أنها تعدّ مصدراً للأملاح. ويمكن القول إنها تتسبب في تلف الأحجار بصورة مباشرة، أو غير مباشرة؛ ويأتي التأثير المباشر من تراكم السناج والغبار على سطح الحجر مما يساعد على التحلل الحمضي له عند سقوط المطر. وهو لا يتسبب فقط في تكوّن طبقة مشوهة لسطح الحجر، بل إنه يسبب تلف كل من الأحجار المتماسكة غير المسامية والأحجار المسامية. غير أن تراكم مثل هذه المواد الصلبة على الآثار الحجرية يتوقف على سطح الحجر، ونوعية أو شكل الأثر الحجري نفسه. فعادة ما تتراكم هذه الجسيمات بسهولة على الأسطح الخشنة عنه في حالة الأسطح الحجرية ناعمة الملمس. كما تتراكم على الأسطح الرطبة أكثر منها على الأسطح الجافة، حيث تجد المادة اللاصقة ممثلة في هذه الرطوبة التي عند تبخرها تزيد من التصاق هذه الجسيمات بسطح الحجر وحبيباته. أما التأثير غير المباشر فيعدّ أكثر تلفاً، حيث

تسهل تكشف بخار الماء على سطح الحجر، وتذوب هذه المكونات في الماء الناتج وتتحول إلى محاليل تتخلل مسام الحجر، وما فيه من فجوات (Domasłowski, 2003: 24). كما قد تحمل هذه الجسيمات حبيبات حادة من بللورات السيليكا، وتعيش على ما تحمله من جزيئات عضوية آلاف الفطريات والكائنات الحية الدقيقة (نيوي وآخرون، ٢٠٠٥ م: ١٥).

تأثيره على الفخار والزجاج Glass and Pottery

على الرغم من أن عيوب التصنيع في الفخار لها الدور الغالب في تلفه، إلا أن هناك عوامل أخرى لا يمكن إغفالها تقوم بدور مهم في تلف الفخار والسيراميك والزجاج. هذه العوامل يمكن أن نطلق عليها العوامل الفيزيوكيميائية. وهي التي تشترك فيها التأثيرات الفيزيائية والكيميائية مؤدية إلى تلف هذه المواد الأثرية وتدميرها. حيث تتعاون الحرارة الجوية مع التلوث الجوي في إحداث تلف واضح لهذه النوعية من المواد الأثرية. واختلاف معدلات الحرارة يترتب عليه اختلاف في معدلات انكماش وتمدد المكونات المعدنية للأواني الفخارية، التي تتحول بمرور الوقت إلى مكونات منفصلة عن بعضها، وتصبح فاقدة التماسك. أما مكونات التلوث الجوي الغازية والسائلة والصلبة فتحدث أضراراً فيزيوكيميائية خطيرة للمكونات المعدنية التي تدخل في تكوين الأواني الفخارية، حيث تتسبب أحماض غازات التلوث الجوي، مثل: حمض الكبريتيك H_2SO_4 ، وحمض الكربونيك H_2CO_3 ، وحمض النيتريك HNO_3 في تلف مكونات الأواني الفخارية عندما تتفاعل مع معادنها المختلفة، فضلاً عن أن تلك الأحماض تتسبب في تلف الألوان والمواد المزججة التي استخدمت في زخرفة أسطح الأواني الفخارية (عبد الهادي، ١٩٩٧ م: ١٤٢).

ثانياً: تأثير الملوثات الجوية على المعادن الأثرية

The Effect of Pollutants on the Archaeological Metals

للملوثات الجوية تأثير كبير على الآثار المعدنية بما تسببه من تفاعلات كيميائية تؤدي إلى تآكل مباشر للغزات المختلفة. فالآثار الفضية المعرضة للملوثات جوية، مثل: كبريتيد الهيدروجين (H_2S) أو

غيره من أكاسيد الكبريت؛ تؤدي إلى تعرضها لما يُسمى بالتطوس أو التلوث Tarnishing؛ نتيجة تكوّن طبقة من كبريتيد الفضة السوداء غير القابلة للذوبان في الماء. وتفقد الفضة لمعانها إذا استمر تعرضها لمدد طويلة لهذا الغاز، وكذلك تفقد صفاتها المعدنية، وتتحوّل إلى مادة سوداء اللون غير متماسكة تشبه في مظهرها الجلود القديمة (شاهين، ١٩٨٧م: ١٦٥).

تأثيرها على الفضة

تعدّ الفضة Silver من المعادن شديدة الحساسية لغاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S)، حتى عند التركيزات الضعيفة منه. وينتج غاز كبريتيد الهيدروجين من مصانع الكيماويات، ومصافي تكرير البترول، ومصانع إنتاج المنسوجات الصناعية، ومصانع الصلب، ومصانع إنتاج الورق. ولقد ثبت أنه حتى في التركيزات الضعيفة منه، فإنه يتسبب في تعرض الفضة للتصدؤ أو ما يعرف بالتطوس Tarnishing، مكونة طبقة من كبريتيد الفضة (Graedel, 1992: 1965). ويعدّ كبريتيد الفضة (Ag_2S) المركب الغالب على نواتج صدأ الفضة في الأجواء المحتوية على غازات الكبريت، مثل: كبريتيد الهيدروجين، وثاني أكسيد الكبريت، وكبريتيد الكربونيل، وغيرها. وأشدّها تأثيراً هو كبريتيد الهيدروجين. ومع ذلك فإن كبريتيد الفضة، يمكن أن يتكوّن نتيجة اتصال الفضة بثاني أكسيد الكبريت في الجو الرطب، لكن يحدث هذا عندما تكون نسبة تركيز هذا الغاز أعلى مرتين إلى ثلاث مرات من نسبة وجوده المعتادة عند درجة حرارة الغرفة العادية. وعلى عكس كل طبقات الصدأ الرقيقة، فإن نمو طبقة كبريتيد الفضة يزيد مع مرور الوقت.

وعند وجود طبقة سميكة من كبريتيد الفضة، ودرجة حرارة عالية بدرجة كافية، فإن هذه الطبقة تكون في صورة شعيرات دقيقة أو أشكال خيطية رفيعة Whiskers or Filaments. وعادة ما تتكون مثل هذه الأشكال الشعرية في الأماكن التي تتعرض لكبريتيد الهيدروجين. وهي تنمو عملياً بكل مكان على السطح، ولكن بصورة أكبر في المناطق المعرضة لدرجة حرارة أعلى، كما هو الحال في أماكن اللحام، أو الوصل والحواف الخارجية، حيث تشجع درجة الحرارة في هذه المناطق على نشوء هذه الظاهرة (Imrell, 1991: 238). وقد يمثل كبريتيد الفضة طبقة واقية، غير أنّها في الظروف القاسية تفشل في القيام بدورها الواقية في حماية الفضة من الصدأ؛ مما يؤدي إلى استمرار

التآكل والصدأ، حتى يتحول المعدن كله إلى كبريتيد الفضة (كرونين وروبنسون، ٢٠٠٦م: ٣٤٣). وفي الحقيقة، فإن نسبة كبيرة من المشغولات الأثرية الفضية، تتحول تماماً إلى كبريتيد الفضة. والبعض من هذه المشغولات يحتفظ بالقليل من الفلز الأصلي، بينما الأكثرية منها تتكون على سطحها هذه الطبقة الرقيقة من كبريتيد الفضة، التي قد تلمس أو تمحو ما على السطح من تفاصيل وزخارف أو أختام وعلامات.

تأثيرها على النحاس والبرونز

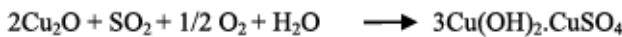
يمكن أن تُهاجم الآثار النحاسية والبرونزية بضراوة في وجود كبريتيد الهيدروجين (H_2S)، أو أية كبريتيدات أخرى، حتى في وجودها بتركيزات ضعيفة. والملح الأساس لتأثير الكبريتيد على النحاس، هو قابليته لتحفيز العيوب التركيبية في طبقة الأكسيد الواقية. ووجود تركيزات عالية من كبريتيد الهيدروجين مثلاً (٥٢ جزء لكل ١٠٠,٠٠٠ جزء) من الهواء، سوف يتسبب في تكوّن كبريتيد النحاسيك الأسود الثابت نسبياً على سطح النحاس. وعلى الرغم من كونه لا يذوب في الماء، إلا أنه يمتص الرطوبة، ومع تعرضه للهواء، يتأكسد إلى كبريتات نحاسيك قاعدية (Stambolov, 1985: 79).

والملوّث الغازي الآخر الأكثر خطورة على الآثار النحاسية، هو ثاني أكسيد الكبريت

SO_2 ، الذي يتكون في الهواء من مصدرين:

- أولهما من الأكسدة الجوية لكبريتيد الهيدروجين H_2S الناتج طبيعياً، وثانيهما من احتراق الوقود المحتوي على الكبريت.

- ثانيهما يسود في أجواء المدن الصناعية (Sherier, et al., 2000: 234). ويقوم بدور رئيس في تآكل النحاس وصدئه، عندما يتفاعل مع النحاس في الجو الرطب، ويكوّن حمض الكبريتيك طبقاً للمعادلة:



وهو يقوم في البداية بدور العامل المساعد، ويكوّن أكسيد النحاسوز، ومع استمرار التفاعل يكوّن البروكانتيت Brochantite، أو كبريتات النحاسيك القاعدية $[3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4]$ ، ذات اللون الأخضر الزمردى، غير القابلة للذوبان في الماء. ويتكوّن أيضاً عن زيادة تركيز التلوث بثاني أكسيد الكبريت في الوسط الغازي كبريتيد النحاسوز الثابت نسبياً من نوع الكالكوسيت Cu_2S Chalcocite، ويكون هو المكون الرئيس للباتنا، إضافة إلى كربونات النحاسيك القاعدية وكلوريد النحاسيك القاعدي، وكذلك كبريتيد النحاسيك من نوع الكوفيلت CuS Covellite (Stambolov, 1985: 81). وعلى الرغم من عدم قابلية الأخير للذوبان في الماء، إلا أنه يمتص بخار الماء بسهولة، وإذا استمر ذلك فإنه قد يتأكسد ليكوّن الكبريتات القاعدية للنحاس المعروفة بالبروكانتيت $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ Brochantite (Fontana, 1986: 353).

والتركيزات العالية من الكلوريدات في الجو، تعدّ عاملاً مهماً أيضاً في تكوّن طبقات الصدأ. فوجود الكلوريد (في صورة كلوريد الهيدروجين) في الوسط الغازي، عندما يكون على اتصال بالنحاس، فإنه مثل ثاني أكسيد الكبريت، يقوم بدور العامل المساعد لإنتاج طبقة من أكسيد النحاسوز كما في المعادلة:



وتكوّن هذه الطبقة من أكسيد النحاسوز يتبعها نمو تدريجي، ويمكن أن تصبح سمكية بسمك يصل إلى (١٠٠ أنجستروم) عند الظروف المنخفضة من تركيز كبريتيد الهيدروجين. وتتكوّن هذه الطبقة من بللورات دقيقة، وتكون مسامية، بعكس الطبقة التي يمكن أن تتكوّن من الأكسجين الجوي المباشر؛ لذلك فإن تغلغل غاز كلوريد الهيدروجين ونفاذيته عند اتصاله بالمعدن لا تجد مقاومة كبيرة. فعند السطح الفاصل بين النحاس وأكسيد النحاسوز $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ، يستمر غاز كلوريد الهيدروجين في تحفيز تكوّن أكسيد النحاسوز، بينما تظهر عند السطح الفاصل بين أكسيد النحاسوز وغاز كلوريد الهيدروجين بللورات خضراء لكلوريد النحاسوز المعروف باسم النانتوكيت Nantokite CuCl (Sherier et al., 2000: 235). وسرعة تكوّن هذه البللورات تتوقف على تركيز غاز كلوريد الهيدروجين، وعلى حالة أكسيد النحاسوز نفسها من حيث سمكها، والعيوب التركيبية في شبكتها البلورية (Stambolov, 1985: 81-82). وإن ميكانيكية تكوّن هذه البللورات من كلوريد

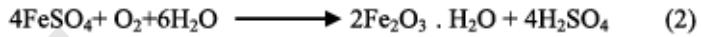
النحاسوز، تبدأ فعلياً مع تحلل السطح الخارجي أو انحلاله لطبقة أكسيد النحاسوز، والذي يسببه التركيز العالي لكلوريد الهيدروجين الضروري لتقليل تركيز الأمس الهيدروجيني إلى (pH=2). مثل هذا الوسط الحمضي يذيب أكسيد النحاسوز أو يخلله، والمحلل الناتج من كلوريد النحاسوز يؤدي إلى رواسب من كلوريد النحاسوز البلوري عندما يزداد معدل تحلله. إن دور كلوريد النحاسوز خلال هذه العملية في وجود الرطوبة هو الدور المنشط الذاتي Auto catalyst. وفي حالة زيادة الرطوبة تتكون طبقة سوداء من أكسيد النحاسيك (CuO)، وطور من كلوريد النحاسيك القاعدي ذي اللون الأخضر لطباشري يُسمى باراتاكاميت $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ Paratacamite في صورة مسحوق غير ملتصق أو متماسك، يمكن أن ينفصل عن السطح (كرونين وروبنسون، ٢٠٠٦م: ٣٢٦).

تأثيرها على الحديد

تتعرض الآثار الحديدية لتآكل أكثر ضراوة في الوسط الغازي عندما توجد الملوثات، مثل غاز ثاني أكسيد الكبريت. ففي وجود هذا الغاز، وعند ارتفاع الرطوبة النسبية إلى (٦٠٪)، تنشأ عملية مميزة تسبب في العديد من الأعشاش البيضاء Whitish nests. وملاحظة هذه الأعشاش بدقة تكشف عن أنها مغطاة في البداية بنواتج الصدأ، التي تجعلها غير مرئية، ثم ما يلبث وجود هذه الأعشاش أن يظهر بظهور الكثير من البثرات على السطح. وعندما يحدث تشوه أو تمزق لهذه البثرات فيما بعد، فإنها تكشف عما تحتها من راسب فاتح اللون. وقد تم التعرف على هذا الراسب وتحديدته، ووجد أنه لكبريتات الحديدوز FeSO_4 وقد يصل سمك هذا الراسب إلى (١مم) بعد سنوات من تعرض الحديد للصدأ (Stambolov, 1985: 119). ويفسر تكوّن هذه الكبريتات كالاتي: يقوم أكسيد الحديد القاعدي بدور القطب السالب بالنسبة للمعدن، ويختزل الأكسجين إلى أيونات قاعدية سالبة، في حين يتحول المعدن إلى أيونات حديدوز موجبة. وتتجه الأيونات السالبة إلى القطب الموجب، وفي طريقها تقابل أيونات الحديدوز الموجبة، وتكوّن أكسيد الحديد القاعدي $\text{FeO}(\text{OH})_2$ ، وبذلك يستهلك المعدن في هذه الخلية الموضعية.

أما أيونات الكبريتات السالبة، الناتجة عن أكسدة ثاني أكسيد الكبريت الموجود في الجو، فإنها تأخذ المسار نفسه، أي تتجه إلى المعدن، حيث تقابل أيونات الحديدوز الموجبة في الطريق،

وتكوّن في النهاية كبريتات الحديدوز المائية ذات اللون الفاتح. وبالرغم من عدم ثباتها، فإنها تعدّ على درجة كبيرة من الخطورة لقابليتها للذوبان، واستقرار عملها كموصل كهربائي، وخاصة أنها موجودة في خلية كهربية موضعية Local galvanic cell. والنتيجة أن تنشط هذه الخلية وتحدث تلفاً أكبر في المعدن، واتساع مساحة البثرة حتى انفجارها. بينما يرى البعض (الخزرجي والشريف، ٢٠١٠م: ١٢٦) أن عملية التآكل في هذه الحالة تمرّ بالمراحل التالية:



واستناداً إلى التفاعل رقم (1)، تتكون أولاً كبريتات الحديد (FeSO_4)، وذلك بتفاعل الحديد مع ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين، ثم تتحول كبريتات الحديد نتيجة التفاعل مع الأكسجين والماء إلى أكسيد الحديد المائي ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، كما في التفاعل رقم (2)، بالتزامن مع تكوين حمض الكبريتيك (H_2SO_4). واستناداً إلى التفاعل رقم (3)، فإن حمض الكبريتيك، بالاشتراك مع أكسجين الهواء، سوف يهاجم الحديد مكوناً كبريتات الحديد، ثم يبدأ التفاعل رقم (2) مرة أخرى، وتستمر دورة التفاعلين: رقم (2) ورقم (3) إلى أن يصبح حامض الكبريتيك لأي سبب من الأسباب عديم الفاعلية.

وآلية التفاعل هذه تبين أن ثاني أكسيد الكبريت يكون فاعلاً في عملية تآكل الحديد فقط بمساهمة الأكسجين. وعلى الرغم من أن كبريتات الحديدوز عادة ما تكون غير ثابتة، وبالتالي فمن الممكن أن تنزج من على سطح الأثر الحديدي، إلا أنها في هذه الحالة، حيث توجد أسفل البثرات؛ تتصرف بصورة مختلفة ويكون وجودها نتيجة لنشوء خلية كهربية موضعية. وسيذيب تغلغل أو نفاذية الماء في هذه البثرات كبريتات الحديدوز؛ مما يحولها إلى محلول موصل كهربائي، ويدعم نشوء خلية كهربية يكون فيها المعدن القطب الموجب (المصعد)، الذي يفقد إلكتروناته، بينما تكون طبقات الصدأ الأخرى هي القطب السالب (المهبط)؛ مما يؤدي إلى مزيد من تآكل المعدن. وقد يكون من نتائج ذلك تكوّن المزيد من كبريتات الحديدوز (Stambolov, 1985: 121). وإذا حدث نقص في الرطوبة، تتكون كبريتات الحديديك القاعدية، التي يتوقع أن توقف التآكل أو الصدأ

ولكن تكوّنه يستغرق وقتاً طويلاً. ويعدّ أيون الكلور من الملوثات الجوية الأخرى ذات الخطورة على الحديد، والتي تسبب تعرضه للصدأ والتآكل، حيث إن تركيزه في الهواء يمثل ٣٠/١ من تركيز ثاني أكسيد الكبريت، ومن هنا كانت الدراسات التي تتناول تأثيره على التلف أو الصدأ قليلة. وعادة ما ينظر إلى أيون الكلور كعامل مساعد في أكسدة الحديد.

والواقع أن وجود الكلور في الوسط الذي يوجد فيه الحديد يجعل المركبات القاعدية للحديد غير ثابتة، ويجعلها مركبات قابلة للذوبان. وكما في حالة ثاني أكسيد الكبريت، وحيث ارتفاع الرطوبة، فإن أيونات الكلوريدات تُمتص على السطح، حيث يمتصها الصدأ الموجود على سطح الحديد. ويكمن تأثيره الضار في هذه الحالة في ثقبه لطبقة الصدأ، وأنه يصير عاملاً محفزاً للتآكل أكثر منه تراكمًا وترسبًا لأملاحه، حيث يساعد على أكسدة الحديد كالتالي:



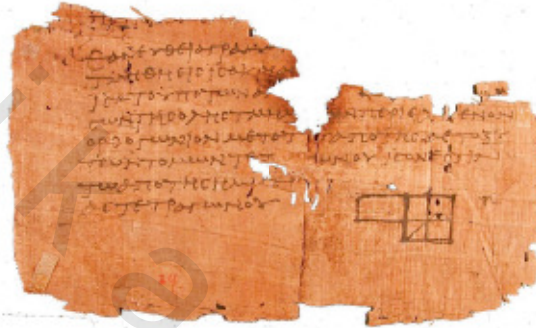
وبما أنه لا توجد مركبات حديد قاعدية ثابتة، فإن تكوين طبقة صدأ الأكسيد القاعدي، هو الغالب دائماً في مثل هذه الحالات. والآثار الحديدية التي تكون بالقرب أو على اتصال بالخشب أو المنتجات الخشبية؛ تميل للصدأ نتيجة التعرض لبخار حمض الخليك، أحياناً حتى في تركيزاته المنخفضة ٥،٠. .جزء من المليون في الهواء، سوف تكفي لمهاجمة معظم المعادن (Stambolov, 1985: 122). وغالباً ما يكون الوسط الغازي من الأوساط التي لا تشكل خطورة كبيرة على الآثار المصنوعة من الرصاص، لكنه يصبح خطراً إذا احتوى على نواتج احتراق الوقود، التي تؤدي إلى مزيد من تلوثه بملوثات متلفة، مثل كبريتيد الهيدروجين وغيره من الملوثات الأخرى.

ثالثاً: تأثير الملوثات الجوية على المواد العضوية الأثرية

The Effect of Pollutants on the Archaeological Organic Materials

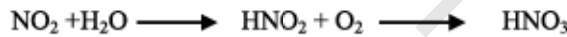
للملوثات الجوية تأثيرها على المواد الأثرية العضوية ومنها المخطوطات، التي تعد من أشد وأسرع المواد تأثراً بها، فغاز ثاني الكبريت يتحول إلى حمض الكبريتيك H_2SO_4 ، حيث يهاجم هذا الحمض من خلال انتشاره في الهواء المكونات المختلفة للمخطوطات الورقية من سليلوز وأصبغ وأحبار، مسبباً ما يعرف بالحموضة. وتتمثل الحموضة في صورة احتراق موضعي، وقد تحدث

الحموضة في المخطوطات والكتب نتيجة لعوامل أخرى بخلاف التلوث الجوي منها أن الحبر الحديدي في كتابات المخطوطات في العصور الوسطى وجد أن به نسبة عالية من حمض الكبريتيك مما يؤدي إلى احتراق أوراق المخطوطات أسفل الكتابة مباشرة، وتنتشر الحموضة خلال الصفحات (الشكل ٢١) (عبد الحميد، ١٩٨٤: ١٨٤).



الشكل (٢١). تأثير الحبر الكربوني والحموضة في تلف واحتراق المخطوطات.

ويتحول غاز أول أو ثاني أكسيد النيتروجين إلى حمض النيتروز (HNO_2) في وجود الرطوبة، الذي يتحول بدوره إلى حمض النيتريك (HNO_3) في وجود الأوكسجين طبقاً للمعادلة:



غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) يتفاعل مع الفلزات التي تكون في صورة عناصر زخرفية لبعض المخطوطات، ويستثنى من ذلك الذهب، مشكلاً بقعاً سوداء على هذه الزخارف. كما أنه يتحول الألوان الزيتية البيضاء إلى ألوان قائمة نتيجة تحولها إلى كبريتيد رصاص (PbS) داكن. أما غاز النشادر NH_3 ، الذي يتكون نتيجة لإفرازات الإنسان، في وجود ثاني أكسيد الكبريت بالهواء يمتصه الورق والمنسوجات والجلود مما يسبب تعرضها للتحلل القلوي Alkaline hydrolysis، ويكون ملح كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ الذي يظهر على شكل ترسبات ملحية في صورة بللورات عديمة اللون على سطح هذه المواد (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٩٥).

والأدخنة من الملوثات الجوية ذات التأثير الضار على المخطوطات الورقية، وهي عبارة عن نواتج الاحتراق غير الكامل لكل مادة، وتأتي خطورتها من سرعة انتشارها وصعوبة التحكم فيها،

حيث تتخلل أوراق المخطوطات، يترسب ما بها من مواد عالقة فوق الصفحات مسببة تبقعها، وتلوثها، وحدوث تفاعلات غير مرغوب فيها مع صفحات المخطوط مما يسبب تلفها. والغبار والأترية تلتصق على المخطوطات وتنتشر بين الصفحات حاملة معها جراثيم الفطريات وبويضات الحشرات التي تمهد بتفشي التلف البيولوجي بالحشرات والعفن بين المخطوطات (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٩٦). بالإضافة إلى احتواء هذه الأترية على آثار من العناصر المعدنية كالحديد الذي يقوم بدور في انتشار البقع الكيميائية الصفراء والبنية على صفحات المخطوط، وذلك بتأكسده عند توفر الرطوبة اللازمة.

وقد تساعد مكونات المخطوطات في التلف الكيميائي لها، فالحرير الحديدي يحتوي على نسبة عالية من حمض الكبريتيك الذي يتكون نتيجة تفاعل كبريتات الحديدوز $Fe_2(SO_4)_3$ المكونة للحرير مع الرطوبة الجوية. ويهاجر هذا الحمض في مادة الورق وينتشر حول الكتابة، وينتج عنه لون أصفر، أو بني غامق، غالباً ما يصاحبه تحلل شديد في الأوراق واحتراق أوراق المخطوطات أسفل الكتابة. واللجنين، الذي عادة ما يكون ضمن مكونات الورق أو كشائبة فيه، يتأكسد بتأثير الضوء منكسراً إلى أحماض أروماتية مثل حمض البنزويك C_6H_5COOH وغيره. وهذه الأحماض تهاجم ألياف السليلوز وتسبب تحللها، وبمرور الوقت يحدث للورق تبقع وتشوه لوني، حيث يتحول الورق إلى اللون البني، ويصبح هشاً بعد أيام قليلة من تعرضه للضوء. وقد يتحول الكلور المستخدم في عملية التبييض إلى حمض الهيدروكلوريك المتلف بفعل الرطوبة الجوية.

أما التأثير الكيميائي للملوثات الجوية على المنسوجات الأثرية فيمكن ملاحظته من تأثير بعض هذه الغازات مثل غاز ثاني أكسيد الكبريت SO_2 ، الذي يعدّ أهم الغازات الحمضية الملوثة للهواء. هذا الغاز يتأكسد في وجود الأوكسجين وبخار الماء إلى حمض الكبريتيك H_2SO_4 خاصة في وجود عنصر الحديد الذي يساعد على إسرار التحول. ولهذا يلاحظ أن أجزاء النسيج الملاصقة للدابيس الحديدية المثبتة للنسيج في اللوحات أو البراويز الخشبية تتعرض للتلف بصورة أكبر من الأجزاء الأخرى لنفس النسيج. وينتج عن تفاعل هذا الحمض مع ألياف النسيج تلف السليلوز المكون له والوهن الضوئي للصبغات في الوسط الحمضي. وعند الوصول إلى معدل أيون هيدروجيني

= 4 (pH) فإن الحموضة تكون كافية لإتلاف أي نوع من المنسوجات بمرور الوقت (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٣١٧).

في حالة الجلود الأثرية، فتنسب الحموضة، الناتجة عن الملوثات الجوية وتحول غاز ثاني أكسيد الكبريت إلى حمض الكبريتيك في الجو الرطب، في تحلل الجلود فيما يعرف بالتحلل الأحمر Red decomposition، حيث تقوم الحموضة بتكسير التشكيلات الجزئية للمواد العضوية في الجلود وتضعف من الخواص الميكانيكية لها (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٨٥). ويعدّ الأكسجين وبخار الماء هما العاملين الهامين في عمليات الأكسدة المباشرة التي تؤدي إلى تلف الجلود، كما أن الأكسجين لازم لبعض عمليات التحلل الفطري التي قد تتعرض لها الجلود (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٩٦).

٣,٢ التأثير الكيميائي في تلف المواد الأثرية بفعل الماء

The Chemical Effect on the Archaeological Materials Damage by Water

٣,٢,١ طبيعة وخواص الماء Nature and properties of water

يعدّ الماء عاملاً أساسياً في عملية التلف والتآكل التي يتعرض لها أغلب المواد الأثرية، وهو عامل محفز ومكوّن أساسي في التفاعلات الكهروكيميائية، التي تؤدي إلى حركة الإلكترونات، مما يساعد في تكون أيونات مشحونة كهربياً تشترك في الكثير من التفاعلات الكيميائية، التي تؤدي إلى تلف المواد الأثرية المختلفة.

يتكون الماء كيميائياً من وحدات دقيقة تسمى الجزيئات Molecules، يتكون كل جزيء من اتحاد ذرتين من غاز الهيدروجين (H_2) مع ذرة واحدة من غاز الأكسجين (O). ويحتوي على مواد أخرى بجانب الهيدروجين والأكسجين، فحتى الماء النقي يحتوي على نسبة ضئيلة جداً من الديوتريوم وهو ذرة هيدروجين تزن أكثر من ذرة الهيدروجين العادي (2H). ويسمى بالماء المتكوّن من اتحاد الديوتريوم مع الأكسجين بأكسيد الديوتريوم أو الماء الثقيل ($2H_2O$ or D_2O) Heavy water. وهو سائل شفاف يشبه الماء العادي في الخواص الفيزيائية والكيميائية، ويتميز عن الماء العادي بفروق بسيطة؛ لأن كتلته أكبر من كتلة الماء العادي ويستعمل كمكطف لطاقة النيوترونات السريعة في المفاعلات الذرية.

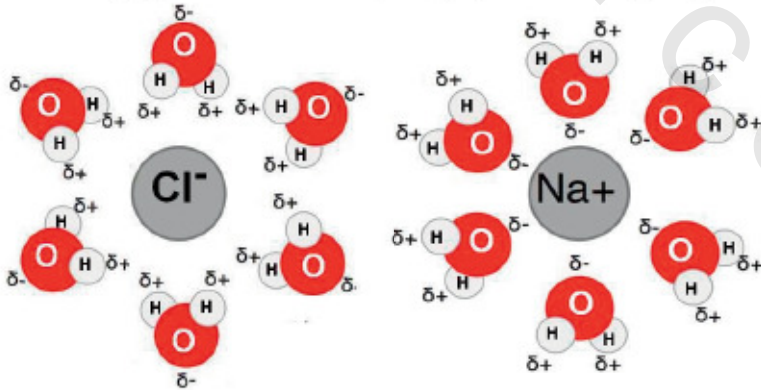
ويغطي الماء سطح الأرض بنسبة تصل إلى ٧٠،٩٪، وينتشر عليها بحالاته المختلفة، السائلة، والصلبة، والغازية. ويوجد الماء على شكل جليد أو ثلج في الحالة الصلبة عندما تكون درجة حرارة الماء أقل من الصفر المتوحي. ويوجد في صورة سائل بلا لون، ولا طعم، ولا رائحة عندما يكون في الحالة السائلة، وهي أكثر حالات شيوفاً الماء، ويوجد الماء على صورته السائلة في درجات الحرارة ما بين الصفر المتوحي، ودرجة الغليان، وهي ١٠٠ درجة مئوية. أما الحالة الغازية فيكون فيها الماء على شكل بخار.

وللماء عدة خصائص أعطته قيمة كبيرة في مجالات الحياة المختلفة، ومنها:

- تميل جزيئاته إلى التصرف كمجموعات مترابطة وليس كجزيئات منفصلة، ولجزيئات الماء شكل متفرع الجوانب، وذلك لأن ذرتي الهيدروجين تبرزان من إحدى نهايتي ذرة الأكسجين. وللنهاية الهيدروجينية في جزيء الماء شحنة كهربائية موجبة، وفي النهاية المقابلة لجزيء الماء شحنة كهربائية سالبة. وترتبط جزيئات الماء ببعضها بسبب تجاذب الشحنات الكهربائية السالبة والموجبة. وترتبط النهاية الموجبة لجزيء الماء بالنهاية السالبة لجزيء آخر بينما ترتبط نهايته الموجبة بالنهاية السالبة لجزيء ثالث.
- يتمدد الماء بارتفاع الحرارة إذا زادت عن ٤°م وينكمش بالبرودة شأنه في ذلك شأن كل السوائل والغازات والأجسام الصلبة، إلا أن الماء يسلك سلوكاً شاذاً تحت درجة ٤°م، حيث يتمدد بدلاً من أن ينكمش وهذا يجعل ثقله النسبي؛ أي كثافته تقل ولا تزيد وبذلك يخف فيرتفع إلى الأعلى. وعندما يتجمد في درجة الصفر المتوحي يكون تجمده فقط على السطح بينما في الأسفل يكون الماء سائلاً في درجة ٤°م وفي ذلك حماية كبيرة للأحياء التي تعيش في الماء.
- الماء مادة مذيية Solvent، يطلق عليه وصف "المذيب العالمي"، ذلك أن أغلب المواد تذوب في الماء، ولكن بدرجات متفاوتة. إذ تحيط جزيئاته بأيونات المذاب موجهة ذرات الهيدروجين نحو الأيون السالب (الكلور في حالة ملح الطعام)، وذرات الأكسجين نحو الأيون الموجب (الصوديوم في حالة ملح الطعام) كما يتضح في الشكل (٢٢). وهذا يعني أنه من الممكن إذابة الكثير من الأملاح والمواد في الماء، ولهذا يستخدم في تنظيف الاتساخات والتراكمت

والرواسب على أسطح المواد الأثرية المختلفة. وتُعدّ مقدرة الماء على إذابة العديد من المواد العضوية وغير العضوية، دون التفاعل معها أو تغيير خصائصه الكيميائية الأساسية، من الخصائص الفريدة التي يتميز بها الماء. هذا على عكس المذيبات العضوية Organic Solvents، التي لا تقدر على إذابة أي مادة دون التفاعل معها. والمواد التي تُعدّ كارهة للماء أو غير مائية Hydrophobic غالباً لا تذوب جيداً في الماء، في حين أن المواد التي تُعدّ محبة للماء أو مائية Hydrophilic، مثل كلوريد الصوديوم (ملح الطعام العادي)، تذوب بشكل جيد فيه. وتحدد قدرة مادة ما على الذوبان في الماء بواسطة ما إذا كانت هذه المادة تستطيع أن تعادل أو تفوق قوى التجاذب القوية التي تولدها جزيئات الماء بين بعضها البعض. وإذا افتقدت المادة القدرة على الذوبان في الماء، فإن جزيئاتها تُكوّن راسب. وهنا بعض خواصه:

- الماء موصل غير جيد للكهرباء، ولكن لوجود مواد ذائبة فيه مثل الأملاح فإنه يصبح الماء موصلاً جيداً للكهرباء.
- يساعد في نقل المواد داخل الخلايا وخارجها وبذلك تتمكن الخلايا من التخلص من فضلاتها، والحصول على حاجتها من مواد مختلفة من محيطها الخارجي.
- حرارته النوعية عالية.
- الماء سائل متعادل كيميائياً، إذ إن درجة الحموضة أو القاعدية فيه هي ٧، وهذا يعني أنه لا يمكن اعتبار الماء مادة حمضية أو قاعدية؛ لأنه مادة متعادلة كيميائياً.



الشكل (٢٢). جزيئات الماء تحيط بأيونات ملح الطعام (كلوريد الصوديوم NaCl) المذاب فيه.

ويمثل الماء المصدر الرئيس للرطوبة ذات التأثير الضار على المواد الأثرية في الأوساط المختلفة التي توجد فيها، وتتعدد مصادر الرطوبة من الماء، غير أن أهميتها وتأثيرها في تلف المواد الأثرية هي: مياه الأمطار والثلوج، المياه تحت السطحية، والماء الناتج عن التكاثف Condensation، مثل الضباب. ويمكن تعريف المطر على أنه الجزء من الرطوبة الذي يصل إلى سطح الأرض في صورته سائلة. وتسقط الأمطار نتيجة لانخفاض درجة حرارة الهواء المحمل ببخار الماء في طبقات الجو العليا، مما يؤدي إلى تكاثف بخار الماء على شكل ذرات مائية صغيرة تتكون منها السحب حتى إذا ما وصلت إلى مناطق شديدة البرودة في الجو بدأت الذرات الصغيرة في التجمع حتى تتكون نقاط كبيرة تبدأ في السقوط نحو الأرض مكونة المطر، وتختلف كمية سقوط الأمطار من مكان إلى آخر.

٣,٢,٢ التأثير الكيميائي في تلف المواد السيليكونية بفعل الرطوبة

أولاً: على الأحجار Stones

يساعد الماء على التلف الكيميائي، والبيولوجي وفي بعض الحالات التلف الفيزيائي للآثار الحجرية. ويمكن أن يؤثر الماء في الحجر بصرف النظر عن مكان وجود هذا الحجر، فلا يتطلب الأمر التعرض المباشر للماء. وتشكل مياه الأمطار عادة خطورة على المباني الأثرية المبنية من الحجر أو الطوب اللين بشكل عام، وذلك لقدرة المياه على الاختراق المباشر من نقاط الضعف الموجودة أحياناً في أجزاء مختلفة من المبنى، كما يمكن أن تتخرق الرطوبة الجدران الخارجية والأسقف المعرضة للمطر الشديد.

وتتلف الأحجار الأثرية تحت تأثير الماء؛ نتيجة عمليات التحلل Dissolution، أو الانتفاخ Swelling، أو النزح Washing away للعناصر أو المعادن المكونة للحجر (Domaslowski, 2003: 10). ويعدّ الماء مذيباً جيداً لبعض أنواع الأحجار أو المعادن المكونة للأحجار، وتأثيره المتلف يمكن أن يزيد مع استمرار وجوده. ففي حالة الأحجار النارية Igneous stones، والأحجار الرملية ذات المادة الرابطة من السيليكا Silicious sandy stones، يكون تأثيره المتلف محدوداً عليها، وذلك بسبب المقاومة العالية للمعادن المكونة لهما، وتماسكهما، ويتوقف تأثير

الماء على السطح فقط. والفلسبار من بين المكونات المعدنية للصخور الذي يكون عرضة للتحلل بسهولة نسبياً. وتحت تأثير الماء وفي وجود كربونات الكالسيوم تتحول معادن الفلسبار إلى الكاولينيت Kaolinite أو السيريسيت Sericite. في حين أن الحجر الجيري Lime stone، والحجر الرملي Sand stone ذا المادة اللاصقة الجيرية، هما الأكثر عرضة للهشاشة بسبب الماء، وعلى الرغم من أن تحلل كربونات الكالسيوم في الماء النقي يكون محدوداً (٠.٠١٥ جم/لتر في الظروف العادية) فإن الماء له قدرة على إزالة كمية كبيرة من هذا المعدن بالتأثير المستمر. ويزيد تحلل كربونات الكالسيوم في محاليل المياه الحاملة للأملاح وخاصة في حالة المياه الموجودة في التربة. ومن المكونات الأخرى التي توجد مع الماء وخاصة في المياه الأرضية، أو ماء المطر، هو غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، الذي يكون محلولاً ضعيفاً من حمض الكربونيك (H_2CO_3). وله القدرة على تحويل كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) (وكربونات الماغنسيوم $MgCO_3$) إلى بيكربونات الكالسيوم $Ca(HCO_3)_2$. وهذا الملح الحمضي الناتج (بيكربونات الكالسيوم) له قدرة على التحلل (١،٦٦ جم/لتر) أعلى مائة مرة من القدرة التحليلية لكربونات الكالسيوم (Domaslowski, 2003: 16). ولهذا فإن الماء المحتوي على ثاني أكسيد الكربون هو الذي يتصرف كمذيب ذي خطورة في تلف الأحجار الجيرية. والكربونات الحمضية هذه تكون ثابتة فقط في المحاليل المائية، ولكنها تتعرض للفتت بعد جفاف الحجر متحولة مرة ثانية إلى كربونات كالسيوم، مما يعني أن المعادلة السابقة هي معادلة استرجاعية. وإن عملية تحلل كربونات الكالسيوم ليست عملية فيزيائية بل هي عملية كيميائية بحتة. وبالإضافة إلى كون الماء يتسبب في انتفاخ معادن الطفلة Clay minerals عند امتصاصها له، فإن له القدرة على إزالة، أو نزع معادن الطفلة المرتبطة برياط ضعيف في الصخر دون حدوث تحلل له. وغالباً ما يحدث هذا على أسطح الآثار الحجرية غير المستوية المليئة بالفجوات والحفر، حيث يتجمع الماء في هذه الأماكن مكوناً أحاديذ مميّزة.

ويكتسب المطر الصفة الحمضية نتيجة تفاعله مع الغازات المكونة للهواء، مثل: أول أكسيد الكبريت (SO)، الذي يتأكسد بفعل أكسجين الهواء في وجود الأشعة فوق البنفسجية الصادرة من الشمس، ويتحول إلى ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) ثم ثالث أكسيد الكبريت (SO_3)، الذي يتحد بعد ذلك مع بخار الماء ليعطي حمضاً قوياً يعرف باسم حمض الكبريتيك (H_2SO_4).

ويبقى حمض الكبريتيك المتكون معلقاً في الهواء على هيئة رذاذ دقيق تتناقله الرياح من مكان لآخر. ويتسبب الماء الذي يحتوي على هذا الحمض في تحليل العديد من معادن السيليكات (المكون الأساس للطوب اللبن)، والكربونات (المكون الأساسي للحجر الجيري) بمعدلات أسرع من الماء الذي يحتوي على حمض الكربونيك (HCO_3) (توراكا، ٢٠٠٣م: ٩٦). ويتفاعل مع كربونات الكالسيوم المكون للحجر الجيري مسبباً تحولها إلى كبريتات كالسيوم ضعيفة وهشة. ويتوقف تأثير الأمطار الحمضية على كمية الأمطار المتساقطة، والفترة الزمنية التي يستغرقها هطول المطر الحمضي، ومستوى حموضة الأمطار والتركيب الكيميائي والمعدني لمواد البناء، ووجود ملوثات أخرى في الهواء.

وتتمثل **الخطورة الكيميائية للمياه تحت السطحية** بالتربة وتذبذب مستواها بين طبقات التربة المختلفة إلى تمدد وانكماش أو إذابة وتحلل لمكونات التربة ومعادنها. وتزداد خطورتها المياه تحت السطحية وما تحويها من محاليل ملحية ضارة، مثل: الكوريدات، والكبريتات، والمواد العضوية الذائبة، التي تدخل في تفاعلات كيميائية مع مكونات أحجار البناء أو المنحوتات الحجرية المدفونة بها، حيث تذيب كثيراً من الصخور الحاوية على كربونات وكبريتات الكالسيوم محدثة فحوات في التربة تسبب انهيار المباني المقامة على تلك التربة أو إذابة المواد البنائية المستخدمة في الأسس والجدران التي تحتوي على المادة الرابطة (كربونات الكالسيوم). (الكفلاوي، ١٩٨٤م: ٢٤٢). أما التأثيرات الكيميائية للماء الناتج عن التكثف فيتمثل في انتشاره داخل مسام الأحجار الرسوبية، ثم إذابته للأملاح القابلة للذوبان سواء في الحجر نفسه، أو في المونات، ويحدث تحريك لمحاليل هذه الأملاح نحو الأسطح الخارجية لتبدأ عملية البخر وبالتالي تبدأ عمليات تزهير وتبلور هذه الأملاح مع استمرار في نمو تلك البلورات (عوض، ٢٠٠٢م: ١٣٠-١٣١).

كما أن مياة **التكاثف** تعمل على انتفاش وانتفاخ حبيبات الطوب اللبن مما يجعلها قادرة على جذب الحبيبات الدقيقة والملوثة من الهواء وتغير لونها، كما أن هجرة الأملاح على مكونات الطوب اللبن يؤدي إلى رفع الرقم الهيدروجيني بتفاعل أملاح الكبريتات-حمض الكبريتيك الذي يتكون نتيجة أكسدة (SO_2) في وجود ثاني أكسيد الكربون (CO_2) (مزارى، ١٩٨٥م: ٣٩).

وفي حالة الصور الجدارية فإن التركيب المسامي لها سوف يساعد في زيادة تعرض هذه النوعية من الآثار على التلف في وجود الرطوبة وتوفر الأملاح. ففي وجود أملاح قابلة للذوبان وفي

وجود الرطوبة، فإن محاليل هذه الأملاح تنجس إلى الأسطح لتتبلور عند الجفاف داخل المسام الموجودة بالحجر أو المونة أو الشيد (علي، ٢٠٠٣: ٨٢). وإذا كانت الفراغات غير كافية في المسام لترسيب الأملاح فإن بللوراتها تولد ضغطاً على الحوائط خاصة في المناطق الضعيفة، مما يؤدي إلى تفتتها أو تفتت طبقة الشيد أو انفصال أجزاء منها وعندما تزداد الرطوبة في الجو المحيط فإن الأملاح المتبلورة يمكن أن تذوب مرة أخرى ثم يعاد تبلورها عند الجفاف فتؤدي إلى زيادة متدرجة في المسامية وتقلل من التحمل الميكانيكي للجدران التي تحمل هذه الصور. وهناك بعض الأملاح تبلور في وجود نسب مختلفة من الماء في جزيئاتها معتمدة على درجة الحرارة والرطوبة النسبية في الجو المحيط فمثلاً حجم جزيء واحد من ملح كبريتات الصوديوم وهو جاف يكون أصغر من حجم جزيء واحد من الملح المشبع بالماء، وبالتالي فإن كمية معينة من الملح المشبع بالماء تملأ حجماً أكبر من حجم نفس الملح الفاقد للماء والاختلاف في الحجمين يصل أو يكون أكبر من ٣٠٠٪ نتيجة لزيادة الملح في الحجم (علي، ٢٠٠٣: ٨٣).

ثانياً: الفخار والزجاج Glass and Pottery

يتضح التأثير المتلف للماء على الفخار في إذابة بعض مكوناته القابلة للذوبان، ويكون التأثير شديداً مع الفخار، أو السيراميك الذي تم حرقه عند درجات الحرارة المنخفضة. ويزداد تأثير الماء أيضاً بما يحمله من غازات مثل ثاني أكسيد الكربون مما يخلق تفاعلاً كيميائياً مع معادن الطفلة المكونة للفخار مكوناً بيكربونات الكالسيوم ذات القابلية العالية للذوبان (Buys, 1993: 27).

وتعدّ المياه الأرضية الموجودة في التربة المدفون بها الأواني الفخارية من أخطر عوامل التلف؛ لأنها تحمل نسبة عالية من الأملاح الذائبة مثل ملح كلوريد الصوديوم NaCl وكبريتات الصوديوم Na₂SO₄ وكربونات الصوديوم Na₂CO₃ وكلها أملاح تتسبب في تفتت المكونات المختلفة للأواني الفخارية. كما أن المياه الأرضية تتسبب في إذابة وتلف المكونات المعدنية التي لم تحترق حرقاً كاملاً (الشكل ٢٣)، الأمر الذي يترتب عليه حدوث أضرار بالغة لتلك الأواني

(عبد الهادي، ١٩٩٧م). كما أن التفاوت في التعرض للماء أو للرطوبة والجفاف يتسبب في فصل طبقات التغطية أو التزجيج من على سطحه (الشكل ٢٤).



الشكل رقم (٢٣). ذوبان بعض مكونات الفخار بفعل الماء في بيئة الدفن.



الشكل (٢٤). آنية من الفخار تعاني من تقشر وضياع لطبقة التغطية السطحية نتيجة تعرضها لتفاوت في الرطوبة والجفاف.

ويتعرض الزجاج لهجوم الرطوبة عندما تكون هناك زيادة من القلوي ونقص من الجير في الخليط المكون له. وإذا كان الزجاج يحتوي على نسبة من الصوديوم والبوتاسيوم تتراوح بين ٢٠-٣٠٪ فإنه سوف يتعرض للإصابة بما يسمى بـ "مرض الزجاج" حيث يطلق الزجاج سائلاً بطريقة ارتشاحية ويبدأ في التهدم.

وفي معظم الزجاج تمثل أكاسيد الصوديوم والبوتاسيوم مواد هيجروسكوبية، ولهذا فإن سطح الزجاج يمتص الرطوبة من الجو. في وجود هذه الرطوبة الممتصة ومع التعرض لثاني أكسيد الكربون يحدث تحول لأكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم أو أكسيد البوتاسيوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم إلى كربونات الصوديوم أو كربونات البوتاسيوم وكلاهما مواد هيجروسكوبية. فعندما تكون الرطوبة النسبية ٤٠٪ أو أكثر (وفي بعض الحالات عندما تكون منخفضة إلى ٢٠٪) تظهر قطرات من الماء على سطح الزجاج. في هذه الحالة، فإن كربونات الصوديوم أو كربونات البوتاسيوم تصبح مادة غير ثابتة وتعرض للنزوح، تاركة شبكة هشة ومسامية من السيليكا. وهذا يجعل الزجاج أكثر عرضة للتصدع والتقشر والتكسر وأكثر حفرًا. وفي بعض الحالات يحدث بالفعل انفصال لطبقات الزجاج عن البدن.

وعندما تتكون قطرات من الماء على السطح يطلق على الزجاج في هذه الحالة مصطلح الزجاج الباكي Weeping glas أو الزجاج المريض Sick glass فإذا وصل الزجاج إلى هذه الحالة كان علامة أو بداية لأول مراحل إصابته بظاهرة التآكل السطحي. وتحدث هجرة مركبات الزجاج القابلة للذوبان في الماء حيث تغسل وتمتزج مع مياه التربة، أما المركبات غير القابلة للذوبان والداخلة في تركيب الزجاج تترسب جميعاً على سطح الزجاج في صورة طبقة رقيقة من هذه الأكاسيد.

وبمرور السنين يزداد عدد الطبقات المعتمدة المتكونة عند سطح الزجاج ويصاب الزجاج أسفلها بالحفر وباستمرار هجرة المكونات القابلة للذوبان من الداخل إلى الخارج يضعف البناء الزجاجي حتى يتحول في بعض الأحيان إلى نواتج تلف.

ونتيجة التشابة بين عمليتي إصابة الزجاج الأثري بظاهرة التآكل السطحي في الأجواء الرطبة، وصدأ المعادن الأثرية في الأجواء الرطبة، من حيث إن كليهما عبارة عن عمليات

فيزيوكيميائية بين الأثر مع الأجواء الرطبة في الوسط المحيط، فإنه في كلتا الحالتين تتكون طبقة أحادية في بادئ الأمر على سطح الزجاج أو المعدن وتكون حامية للأثر، وبالتدرج وبمرور الزمن تنمو هذه الطبقة لتتحول إلى طبقات متعددة يصاب سطح الزجاج أو المعدن أسفلها بالحفر أو التنقير. ونتيجة لأوجه التشابه هذه في العمليتين أُطلق على ظاهرة تآكل الزجاج في الأجواء الرطبة مصطلح "صدأ الزجاج" Glass corrosion تشبيهاً بعملية صدأ وتآكل المعادن في الأجواء الرطبة. يظهر على سطح الزجاج مجموعة من مظاهر التلف المميزة للزجاج القديم ناتجة عن ظاهرة التآكل السطحي (أو صدأ الزجاج). من هذه المظاهر الإعتام، حيث تتكون طبقات معتمة من نواتج التلف على سطح الزجاج عبارة عن أكاسيد معدنية، أو الشوائب الموجودة بالخامات الداخلة في صناعة الزجاج. بينما أسفلها محتفظ بحالته الطبيعية سواءً أكان شفافاً أو معتماً أو ملوناً (الشكل ٢٥).



الشكل (٢٥). آنية زجاجية يتضح على سطحها مظاهر الإعتام الناتجة عن تكون نواتج التلف على سطح الزجاج عبارة عن أكاسيد معدنية، أو الشوائب الموجودة بالخامات الداخلة في صناعة الزجاج.

وعندما تتكون الطبقات الأولى على سطح الزجاج لا يصاب الزجاج معها بالإعتام التام ولكنه يفقد فقط صفاءه ونقاؤه، وعند سقوط الضوء على هذه الطبقة يتحلل الضوء إلى أطيافه الأساسية، وعند تحريك الزجاج تحت الضوء بزوايا معينة تظهر ألوان الطيف أو قوس قزح وتعرف بمصطلح التفرح أو تلاعب الألوان Play of color، وذلك في كل طبقة تتكون على الزجاج. ومع زيادة تكون هذه الطبقات المعتمة على سطح الزجاج، يفقد الزجاج قدرًا كبيرًا من شفافيته ولا ينفذ الضوء خلاله إلا بمقدار معين. وبمرور السنين ومع تراكم عدد أكبر من نواتج الطبقات المعتمة على السطح يصبح نفاذ الضوء من خلال الزجاج شبه مستحيل، ويتحول الزجاج إلى زجاج معتم نتيجة تكون الطبقات المعتمة على السطح.

كما يصاب الزجاج بظاهرة التشرخ نتيجة عدة عوامل أهمها انكماش الطبقة الخارجية للزجاج نتيجة تبخر وإذابة بعض المكونات ونزوحها من أماكنها. ويؤدي هذا الانكماش السريع غير المتوقع إلى العديد من الشروخ.

٣,٢,٣ التأثير الكيميائي في تلف المواد المعدنية (الفلزية) بفعل الرطوبة

الفضة Silver

تتعرض الآثار المعدنية المختلفة للتآكل والصدأ نتيجة التعرض لمعدلات عالية من الرطوبة، وإن أظهر بعضها مقاومة له، فالفضة Silver (Ag) تعدّ من المعادن الثابتة بدرجة كبيرة في المحاليل السائلة في أي من مستويات الأس الهيدروجيني، طالما كانت هذه السوائل خالية من المواد المؤكسدة والمواد الملوثة. وتتعرض الفضة للتلف الشديد في الوسط السائل المحتوي على مواد مؤكسدة، أو مواد عضوية تالفة، أو البكتيريا المختزلة للكبريت، التي تختزل المركبات الكبريتية إلى كبريتيدات في الظروف غير الهوائية Anaerobic، وينتج كبريتيد الهيدروجين كناتج تحول غذائي. وفي مثل هذه الظروف، تتفاعل الفضة مع كبريتيد الهيدروجين، حيث تتكون طبقة من كبريتيد الفضة (Ag₂S) من نوع الأكانثيت Acanthite، أو الأرجنتيت Argentite (Michael et al., 1992: 360)، والأخير هو المركب الأكثر شيوعاً في مثل هذه الأوساط. وفي ماء البحر الذي يحتوي على الأكسجين

بوفرة، فإن ناتج صدأ الفضة الأكثر شيوعاً على الآثار المصنوعة من الفضة وسبائكها، هو بروميد الفضة (AgBr)، وكذلك كميات متنوعة من كلوريد الفضة (AgCl)، كما يمكن أن يوجد أيضاً كبريتيد الفضة (Ag₂S) (North and MacLeod, 1987: 94).

وفي حالة الآثار المصنوعة من سبائك الفضة، التي تحتوي على نسبة معقولة من النحاس، فإن النحاس سوف يتعرض للصدأ والتآكل مكوناً أكسيد نحاسوز (Cu₂O) ذا لون بني محمر، وكربونات نحاسيك خضراء أو زرقاء، وكلوريد نحاسوز (CuCl) ذا لون أخضر فاتح، تغطي أسطح هذه الآثار. كما لا يمكن تجاهل الخلية الكهربية التي تنشأ بين الفلزين (الفضة والنحاس) وتأثيرها في عملية الصدأ والتآكل (Stambolov, 1985: 157).

وفي وجود التربة الغنية بأملاح الكلوريدات والماء، تتكوّن الطبقات السميكة من كلوريد الفضة، التي تلاحظ على الآثار الفضية المستخرجة من مواقع أثرية، وخاصة أن هذا الوسط يسمح بسهولة دخول الهواء والمواد المؤكسدة. وفي الظروف جيدة التهوية، سواء في الوسط السائل أو في التربة الغنية بالأملاح، يشيع في نواتج صدأ الفضة كلوريد الفضة (AgCl) من نوع السيرارجيريت Cerargyrite ذي المظهر الرمادي (الشكل ٢٦)، وبروميد الفضة (AgBr) ذو المظهر البني المعتم المعروف بالبروميريت Bromyrite، إضافةً إلى نسب مختلفة من كبريتيد الفضة (Ag₂S)، أو أكسيد النحاسوز (Cu₂O)، وكبريتيد النحاسوز (Cu₂S) في سبائك الفضة والنحاس (North and MacLeod, 1987: 94). وتختلف نسبة الكلوريد إلى البروميد، ولكن نسبة البروميد تزيد في المشغولات التي يعثر عليها في تربة غنية بالمواد العضوية. وعند المستويات العالية من الصدأ، تتكوّن طبقة سميكة حبيبية وهشة، وأحياناً منتفخة Swollen، وقد يتحول المعدن كله إلى هذه الطبقة السميكة. ففي الظروف السيئة، حيث الرطوبة والبيئة الغنية بأملاح الكلوريد، يمكن أن يحدث تحول كامل للأثر الفضي إلى كلوريد فضة، الذي أحياناً يحتفظ بشكل الأثر، وأحياناً لا يحتفظ بشكله؛ نتيجة الهشاشة والضعف اللذين يُصاب بهما (كرونين وروبنسون، ٢٠٠٦م: ٣٤٥).



الشكل (٢٦). عملات رومانية من الفضة تغطيها طبقة من كلوريد الفضة ذات اللون الرمادي.

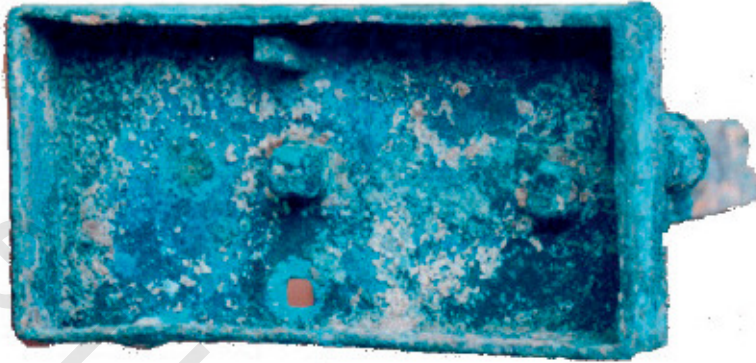
النحاس وسبائكه Copper and its alloys

يمكن أن توجد المشغولات الأثرية النحاسية أو المصنوعة من سبائك النحاس في وسط سائل، كأن تكون غارقة في مياه البحار أو المحيطات المالحة، أو في المياه تحت الأرضية، حيث تكون التربة مشبعة بالمياه، وحاملة للأملاح والأيونات المتلفة الأخرى، وقد يكون الوسط السائل في صورة محاليل تحمل أيونات وأملاحاً بتركيزات مختلفة. ويتوقف معدل التآكل أو الصدأ في هذا الوسط على نوعية السائل الموجود بدايةً من أقل معدل له في الماء النقي، ليصل إلى أعلى معدل له في البحار، والمحيطات، والمياه الملوثة (شلتش وصبيحي، ١٩٨٧م: ٩). كما يعتمد تآكل النحاس وسبائكه الموجودة في وسط سائل على ما يوجد بهذا الوسط من غازات ذائبة وخاصة الأكسجين (O_2) وثنائي أكسيد الكربون (CO_2)، وعلى درجة حامضية أو قلوية هذا الوسط، إضافةً إلى نسبة الأملاح المتوفرة في هذا الوسط ونوعيتها (Fontana, 1986: 378).

وعادةً فإن أول مظاهر تلف، أو تآكل النحاس وسبائكه في الوسط السائل؛ تتمثل في تكوّن فيلم (طبقة رقيقة) من أكسيد النحاسوز نتيجة التفاعل المتبادل بين النحاس الفلزي وغاز الأكسجين الذائب. وزيادة سمك هذا الفيلم تكون على حساب استهلاك المعدن نفسه. ويزيد معدل تفاعل النحاس أو تحلله في الوسط السائل، كلما زاد سمك الفيلم الأكسيدي، ويتوقف هذا على العوامل المساعدة الأخرى، التي يمكن أن تكون في الوسط المحيط، وتساهم في هذا التحلل،

مثل: أيونات الأملاح وغيرها. ووجود ثاني أكسيد الكربون في هذا الوسط كغاز ذائب، يوفر الظروف الحامضية، حيث يكون في صورة حمض كربونيك (H_2CO_3)؛ نتيجة ذوبانه في الماء. وعلى الرغم من أن هذا الحمض يعدّ من الأحماض الضعيفة، إلا أن تحلله يؤدي إلى تكوّن نوعين من الأملاح، وهما: الكربونات، والبيكربونات. ويتداخل ثاني أكسيد الكربون بقوة مع الادمصاص الكيميائي والفيزيائي للأكسجين على سطح أكسيد النحاسوز. والواقع أن الادمصاص السابق للأكسجين على سطح النحاس، يعدّ ضرورياً للادمصاص اللاحق لثاني أكسيد الكربون، أو المصاحب له (Stambolov, 1985: 88).

ولا شك أن وجود الأملاح في الماء له دوره في تآكل المشغولات الأثرية المصنوعة من النحاس وسبائكها، غير أن وجود ثاني أكسيد الكربون، هو العامل المتحكم لمعدل هذا التآكل، وليس الكلوريدات أو الأكسجين الذائب. والحقيقة أن تراكيز ثاني أكسيد الكربون المنخفضة الذائبة في الماء، وتراكيز الأكسجين العالية في وجود الكلوريدات، تعرقل التآكل أو تؤخره، وبالتالي تعمل كموانع للصدأ، وليس كمحفزات أو مسببات له (Stambolov, 1985: 91). وإن تغلغل الكلوريدات ونفاذها خلال طبقة الأكسيد خلال الفجوات والعيوب البلورية بهذه الطبقة، يتوقف غالباً عند الطبقة الداخلية الأكثر تماسكاً. واعتماداً على درجة تركيز الكلوريد، سوف يترسب راسب من كلوريد النحاسيك القاعدي من نوع الأتاكاميت، أو البارتاكاميت ($Cu_2(OH)_3Cl$)، أو كربونات النحاسيك القاعدية من نوع الملاكييت Malachite ($CuCO_3 \cdot 3Cu(OH)_2$)، أو الأزوريت Azurite ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) كما يتضح في الشكل (٢٧)، أو يتكوّن في الحفر أو الفجوات التي توجد في طبقة الأكسيد (كرونين وريبنسون، ٢٠٠٦: ٣٢٥). والنتيجة هو تكوّن خلايا موضعية كهربية تملأ هذه الحفر بنواتج التفاعل التي تنتشر بصورة إشعاعية على السطح (Stambolov, 1985: 91).



الشكل (٢٧). خليط من مركبات صدأ النحاس (كربونات نحاسيك قاعدية من النوعين: الملاكيت الأخضر الترابي والأزوريت الأزرق، وكلوريد نحاسيك قاعدي من نوع الأتاكمت الأخضر الداكن، على قاعدة تمثال بالمتحف المصري بالقاهرة.

وفي حالة الآثار البرونزية المدفونة في التربة الرملية، ذات المسام التي تسمح بحركة الماء والهواء، يتكون على سطحها طبقة من صدأ أكسيد النحاسوز (Cu_2O)، ورابع أكسيد القصدير (SnO_2)، ومن المحتمل أن يكونا قد تكوَّنا قبل الدفن، أو بفعل الأكسجين في التربة الذي يؤدي إلى تكوُّن مثل هذه الطبقة. وفي مثل هذه الظروف من حركة الهواء والماء، فإن خليط الأكسجين، وثاني أكسيد الكربون والماء، سوف يكون المسؤول بصورة رئيسة عن الصدأ. وتحفز الفجوات، أو العيوب في طبقة الأكسيد من نشاط الخلية الموضعية؛ مما يؤدي إلى تجمع كربونات النحاسيك القاعدية، وهي المركب الثابت نسبياً.

الرصاص Lead

يعدّ الرصاص ثابتاً في المحاليل المتعادلة أو القلوية التي تكون غالية من المواد المؤكسدة. وتتكون عليه الأكاسيد والكربونات إذا كان في بيئة بحرية، ولكن المركبات الأكثر شيوعاً في مثل هذه الظروف، هي كلوريد الرصاص ($PbCl_2$)، وكبريتيد الرصاص (PbS) وكبريتاته ($PbSO_4$). ويُعدّ كبريتيد الرصاص هو مكوّن الصدأ الأولي، الذي يتكون على أسطح الرصاص في البيئة البحرية اللاهوائية، بينما يشيع مركب كبريتات الرصاص على الآثار الرصاصية المعرضة لبيئة هوائية (North and MacLeod,)

89: 1987). ويتعرض الرصاص للصدأ الشديد، عندما يكون على اتصال بالأحماض العضوية، وخاصة حمض الخليك (Acetic acid CH_3COOH)، وحمض الفورميك (Formic acid HCOOH) (كرونين وروبنسون، ٢٠٠٦م: ٣٠٣).

القصدير Tin

عادة ما تتكون على القصدير طبقة رقيقة من أكسيد القصدير Tin oxide، نتيجة الأكسدة الجوية؛ وعند تعرضه للغمر في محلول سواء في وسط سائل يحتوي على الكلوريد كما في البيئة البحرية أو في التربة المسامية، التي تحتوي على أملاح، مثل الكبريتات والكلوريدات والنترات؛ تتعرض هذه الآثار للتآكل، حيث تتحول ببطء إلى خليط من أكسيد القصدير الثنائي (SnO)، وأكسيد القصدير الرباعي (SnO_2) في صورة بقع سوداء. والذي يحدث أن طبقة الأكسيد الأولية هذه، نتيجة قلة سمكها؛ تكون مسامية وينفذ من خلالها هذا المحلول الذي يحتوي على الكلوريد، وفي هذه الحالة تنشأ خلية كهربية موضعية، يمثل القطب السالب (المهبط) فيها أماكن هذا الأكسيد، بينما يمثل قاع هذه المسام، حيث يكون السطح الأصلي للمعدن القطب الموجب (المصعد)، وبالتالي يتعرض المعدن للتآكل والتحلل، وكذلك تتحلل طبقة الأكسيد، وتظهر تلك البقع السوداء، المحتوية على أكسيد القصدير الثنائي (SnO)، وأكسيد القصدير الرباعي (SnO_2) (Stambolov, 1985: 151).

وفي مثل هذه البيئات إذا ما تواصل التآكل، تتحول البقع السوداء إلى الحفر وينشأ عنها في بعض المواضع تنوعات بارزة (كرونين وروبنسون، ٢٠٠٦م: ٣١٤). ويمكن أن يوجد ضمن مركبات صدأ القصدير مركب كبريتيد القصدير، حيث تنشط البكتيريا المختزلة للكبريت في البيئات اللاهوائية.

الحديد Iron

يعاني الحديد المغمور في الماء من التلف بدرجة خطيرة، ويتحكم في معدل التآكل وسرعته درجة تركيز الأكسجين في الماء، والمساحة المعرضة، هذا من الناحية النظرية. وفي المياه المتعادلة يكون صدأ

الحديد غير قابل للذوبان، ومع ذلك يكون مسامياً وغير واق. وتمثل مسامه مواقع للقطب الموجب، بينما ما يحيط بها يمثل مواقع للقطب السالب (Stambolov, 1985: 122).

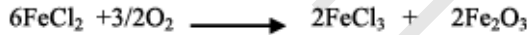
ويعدّ الحديد من المعادن غير النبيلة، استناداً إلى موقعه في السلسلة الكهروكيميائية للمعادن؛ لذلك فهو يعاني من التآكل بواسطة الهيدروجين، والأكسجين على السواء، ويزداد تآكله عنفاً كلما ازدادت حامضية السائل الموجود فيه الأثر الحديدي. حيث يُعدّ الحديد مقاوماً للتآكل إلى حدّ ما في المحاليل أو السوائل القلوية (الخرجي والشريف، ٢٠١٠م: ١٢٦). ومن السهل أن ترى كيف أن منطقتين من الأثر المعدني نفسه، يمكن أن تصبح إحداهما مصعداً (قطباً موجباً) والأخرى مهبطاً (قطباً سالباً) في خلية كهربية، حيث تندفع الإلكترونات من منطقة المصعد إلى منطقة المهبط؛ مما يتسبب في تلف المعدن بتكوّن أيونات موجبة ذائبة على المصعد ناتجة عن تحلله. وتغطي الملايين من هذه الخلايا سطح الأثر المعدني، وتتسبب في أكسدة كثيفة، حيث تستمر حتى يصل الوضع إلى حالة التوازن. وتتوقف عملية التآكل والصدأ عند الوصول إلى حالة التوازن بين الأقطاب، ولكنها يمكن أن تستمر على أماكن أخرى بديلة على السطح، مصعدية ومهبطية، حتى يتأكسد الجزء الأكبر من المعدن. وينتج عن التفاعل المصعدي الأولي، للتآكل الكهروكيميائي للحديد أيونات الحديدوز. وتمثل المرحلة الثانية في أكسدة مركبات الحديدوز إلى الحديدك، وينتج في النهاية مركبات، مثل الماجنتيت المائي المائل للون الأخضر $2Fe_3O_4$ والماجنتيت الأسود Fe_3O_4 (Potter, 1956: 236-237; Evans, 1963: 28-29, 75).

ولأن كمية الأكسجين الذائبة في الماء تقل، مع زيادة العمق عند درجة حرارة ثابتة، فإن صدأ وتآكل الآثار الحديدية المغمورة في ماء البحر على أعماق بعيدة يمكن أن يكون ضعيفاً جداً. وتحلل ثاني أكسيد الكربون في الماء يمكن أن يسبب تفاعلاً حمضياً. وعند مستويات من الأس الهيدروجيني (أقل من pH4)، يصبح الصدأ غير ثابت، وفي حالة تساقطه من على السطح، أو تشتهت في السائل، يعرض المعدن تحته للتآكل والصدأ من جديد. والزيادة في قيمة الأس الهيدروجيني (pH) تقلل من الصدأ، وبالتدرج تسبب حمول الحديد (Stambolov, 1985:123). ولو احتوى الماء على الكربونات، فإن الحديد المغمور فيه سوف يُغطّى برواسب مسامية من مادة كربونية تتصرف كعامل واق، وذلك بمحافظتها على القلوية العالية للوسط فوق سطح الحديد. كما أنّها

تعوق نفاذ نواتج صدأ الحديد في الوسط المحيط، وبالتالي تمنع تعرض مناطق جديدة من السطح للتآكل والصدأ، ولذا يتم حفظ الأثر الحديدي أسفلها (Stambolov, 1985: 123-124). وعلى الرغم من أن التآكل أو الصدأ يكون بطيئاً جداً، إلا أنه من الممكن أن يدمر كل المعدن إذا ما استمرت هذه الظروف مدة طويلة. ويتكون كلوريد الحديدوز في المراحل الأولى لتآكل الحديد في الوسط السائل في البيئة البحرية، حيث ترتفع نسبة أيونات الكلوريد، التي تهاجر في اتجاه موقع المصعد (المعدن) خلال التآكل، وتتحد مع أيونات الحديدوز، التي ينتجها تفاعل المصعد، حيث يخلق بيئة حامضية نتيجة التحلل لأيون الحديدوز Fe^{2+} . وبلورات كلوريد الحديدوز الناتجة، تكون هيجروسكوبية جداً، ولا تتكون إلا إذا تعرض الأثر للجفاف تماماً، كما أن كلوريد الحديدوز يمكن أن يتكون عن طريق اختزال كلوريد الحديديك في المحاليل القلوية. وفي هذه الظروف يتكون هيدروكسيد الحديدوز في صورة راسب أبيض صلب، يصبح أخضر اللون في وجود قليل من الهواء (Al-Zahrani, 1999: 92). وتكوّن كلوريد الحديدوز يتضح من خلال المعادلة التالية: (Al-Zahrani, 1999:6)



والذي بالتالي يتأكسد إلى كلوريد الحديديك وأكسيد حديديك، كما في التفاعل التالي:



وكلا المركبين: كلوريد الحديدوز، وكلوريد الحديديك يتحدان مع الماء ليكونا كلوريدات مائية. وعند التعرض للرطوبة والأكسجين، فإنها تتحلل لتكوّن كلوريد الحديديك، أو هيدروكسيد الحديديك وحمض الهيدروكلوريك. ويؤكسد هذا الحمض ما تبقى من معدن غير صدىء إلى كلوريد الحديدوز، والهيدروجين، أو كلوريد الحديديك والماء. ويوجد في الوسط السائل كلوريد الحديديك فقط عند معدل حموضة عالٍ، أو ما يعادل (pH=1). والقطرات الصفراء من السائل الذي يسمى بالترقرق، عادة ما يفترض أن تكون قطرات من محلول كلوريد الحديديك (Al-Zahrani, 1999: 91). وتكوّن كلوريد الحديديك يمكن أن يكون نتيجة لأكسدة مركبات الحديدوز، بعد استخراج الأثر الحديدي. ويمكن أن تأخذ نواتج الصدأ على الآثار الحديدية أشكالاً متنوعة وحالات مختلفة. ومن المؤلف أن تجد أثراً حديدياً مستخرجاً من تربة مشبعة بالماء، أو بيئة بحرية مغطى بطبقة خارجية

من الصدأ، تتكون من هيدروكسيد الحديد المائي، تعوق إمداد الأكسجين لهيدروكسيد الحديدوز، الذي يتكوّن في فترة وجيزة على سطح المعدن. وتُعرف طبقات الصدأ على هذه النوعية من الآثار بالطبقية أو الصفائحية، أو القشرية (الشكل ٢٨)، وتتكوّن من طبقة داخلية من الماجنتيت الأسود، ثم طبقة من الماجنتيت المائي في صورة طبقة رقيقة، ثم طبقة خارجية من هيدروكسيد الحديد المائي، وعادة ما تكون مختلطة ببقايا رمال أو طفلة من حبيبات التربة التي كانت مدفونة بها (الشكل ٢٩) (Selwyn, 2004: 295).



الشكل (٢٨). مجراف من الحديد تغطي سطحه طبقات قشرية أو صفائحية من نواتج صدأ الحديد.



الشكل (٢٩). آثار حديدية تغطيها بقايا التربة، التي كانت مدفونة بها، مختلطة بنواتج الصدأ.

٣,٢,٤ التأثير الكيميائي في تلف المواد الأثرية العضوية بفعل الرطوبة

يعدّ السليلوز، المكون الرئيس للمواد العضوية، من المواد الهيجروسكوبية أي أن محتواه المائي الداخلي يتغير بتغير الرطوبة المحيطة. وبدراسة طبيعة المواد العضوية وجد أنه لكل مادة محتوى مائي محدد يعطيها الليونة والحيوية التي تظهر بها، وعلى سبيل المثال: المحتوى المائي للورق يكون ٥-٦٪، وللكرتون يصل إلى ١٢٪، وفي الجلود يصل إلى ١٤٪. وتزداد خاصية امتصاص الرطوبة لهذه المواد بارتفاع الرطوبة النسبية للوسط المحيط، وبزيادة جفاف السليلوز تصل رطوبة السليلوز إلى ١٠-١٢٪ وزناً في الجو العادي. وبارتفاع الرطوبة النسبية بالجو المحيط قد ترتفع رطوبة السليلوز إلى ٣٠٪ في الجو الرطب، وبالغمر في الماء تصل إلى ٢٠٠-٣٠٠٪ (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٠٥). وبارتفاع المحتوى المائي الداخلي للمواد العضوية تظهر مجموعة من الأعراض منها اختيار الخواص الميكانيكية للمواد، وقابليتها الشديدة للإصابة بفطريات التحلل. وفي مثل هذه الظروف يسهل ذوبان الغازات الحمضية إن وجدت في الهواء، وبالتالي تحدث عمليات التحلل المائي الحمضي، وعمليات الأكسدة، ويسهل التصاق الأتربة والمعلقات الأخرى في الهواء بالمواد الأثرية مما يسبب تلوثها واتساخ المواد.

ويبدأ استيعاب السليلوز للماء في المناطق غير المتبلورة، وفي المراحل الأولى من هذا الاستيعاب يظهر انتفاخ الألياف وتتغير أبعادها- أما المناطق المتبلورة فإنه لا يبدو واضحاً أن الماء يتخلله، وهذا الاستيعاب إن حدث في المناطق المتبلورة فإنه لا يؤثر على الترتيب البللوري ولا يحدث أي انتفاخ أو أي تغير في شكل الألياف.

وينجذب الماء بشدة إلى مجموعات الهيدروكسيل OH المكونة لجزيء السليلوز، ويكون الاستيعاب الأولي على أسطح الألياف، ويطلق على الماء المرتبط سطحياً بجزيء السليلوز بأنه ماء مقيد أو مربوط، وهذا الماء من الصعب إزاحته أو التخلص منه، وهو ذو كثافة عالية. وبعد أن تصل مرحلة الاستيعاب السطحي إلى أقصى حدٍ يستمر السليلوز في استيعاب الماء متشرباً (بدون أية روابط كيميائية)، ولذلك فإن ماء التشرب يكون حراً بين جزيئات السليلوز. وعند وضع السليلوز في الماء نجد أن كمية التشرب أو امتصاص السليلوز للماء تزيد بصورة كبيرة لتصل إلى

نسبة ٢٠.٠٪ وزناً، وأغلبها يتم بين ألياف السليلوز بالقوى الشعرية. وتعتمد كمية الامتصاص ودرجته على حجم الفراغات بين الألياف وأطوالها، واتساع الفتحات بينها. وهذه الطريقة من الامتصاص تعدّ خارجية أي تحدث خارج ألياف السليلوز، والماء المستوعب بالخاصة الشعرية يحتفظ به في الفتحات أو القنوات بين الألياف (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٠٦).

هناك مناطق في ألياف السليلوز متماسكة بروابط هيدروجينية قوية بين مجموعات الهيدروكسيل، وأخرى غير متماسكة تكون ذات قابلية كبيرة للماء. في هذه المناطق الأخيرة تكون نسبة عالية من مجموعات الهيدروكسيل حرة (غير مشغولة) لتستوعب جزيئات الماء بشدة، لهذا السبب يحدث هذا الاستيعاب في هذه المناطق تدريجياً حتى الوصول إلى مرحلة التشرب، حيث يوجد ماء حرّ بين الجزيئات يساعد على فصل الجزيئات السليلوزية عن بعضها. ونظراً لأن إضافة الماء يتضمن إطلاق طاقة، هذه الطاقة تنشط جزيئات السليلوز لتزيد من حركتها وانفصالها عن بعضها، مما يؤدي إلى تكسير مزيد من الروابط الهيدروجينية وفصل جزيئات أخرى، لتكشف عن مناطق وفسحات جديدة لاستيعاب مزيد من الماء. وخلال تفتح الترطيب السليلوزي يعطي ظاهرة تعرف بالانتفاخ Swelling، أم بالنسبة للمناطق المتماسكة فلا تظهر هذه الظاهرة أو ظهورها يكون محدوداً (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٠٦). ويمكن تفهم التأثير المتلف للرطوبة على مكونات المواد العضوية كالتالي:

المخطوطات Manuscripts

يحدث تحلل مائي لجزيئات السليلوز بالمخطوطات حيث تتحطم الجزيئات الطويلة إلى جزيئات صغيرة ذات وزن جزيء منخفض ويصبح الورق ضعيف، وهش، ويتمزق بمجرد تناوله، وينكسر عند طيه. وقد يساهم الماء مع مكونات المخطوطات في خلق بيئة تلف كيميائي تؤدي إلى تلف شديد للمخطوطات الورقية. فعادة ما تتحول الأحبار الحديدية المتكونة من كبريتات الحديدوز، أو الشبة (كبريتات الألومنيوم والبيوتاسيوم)، التي تستعمل في صناعة الورق، إلى حمض الكبريتيك، وذلك بمساعدة الرطوبة. وكذلك الحال في وجود الرطوبة العالية حيث تتعرض المخطوطات، أو الأوراق، والسجلات المكتوبة للتحلل والأكسدة مما ينتج عنه ضعف وتغير في اللون (كرونين وروبنسون، ٢٠٠٦: ٥٢).

الأخشاب Wood

عند تعرض الخشب لتغيرات كبيرة في الرطوبة النسبية في البيئة المحيطة به، فإنه يتعرض للتمدد والانكماش في اتجاهات متعامدة مع اتجاه الألياف مما يسبب تشققه أو تقوسه أو انفتاله **Warping and cracking** (الشكل ٣٠).

وعندما يبقى الخشب مغموراً في الماء أو تربة رطبة لمدة طويلة فإنه يتآكل بشكل خطير؛ لأن السليلوز المكون للخشب يتعرض للتحلل البيولوجي **Biodeterioration** بتأثير الكائنات الحية الدقيقة **Micro-organisms** المسببة لتعطين أو تعفن وتحلل الخشب.

وعند ترك هذا الخشب ليحجف في الهواء فإن الماء المتغلغل داخل خلاياه ومسامه يتبخر ويؤدي ذلك إلى انكماش كبير، وتقوس، والتواءات، لذلك يجب لف هذه الأخشاب فور العثور عليها بواسطة أكياس نايلون أو بولي إيثيلين لتحفظ رطوبتها وترسل لمعمل الترميم لعلاجها وصيانتها (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٢٧٢).

وتتوقف درجة تلف الخشب المستخرج من التربة الرطبة على طول بقاء الخشب مغموراً في الماء أو مطموراً في التربة الرطبة، وعلى تركيب ومكونات الماء أو التربة ودرجة الحموضة، وكمية ونوع الأملاح الموجودة، ونوع الخشب وطبيعته، وحركة الماء وأنواع الكائنات الدقيقة التي تصيبه.

وتبدأ التغيرات الكيميائية التي تحدث للخشب المغمور في الماء أو المطمور في التربة بإذابة المواد الرابطة داخل الخشب، مثل: السكريات والمواد النشوية، وكذلك المواد الملونة به. كما يؤدي وجود الحموضة في الوسط الرطب إلى تحلل جزئي للسليلوز المكون للجدر الخلوية، وفي الوقت نفسه يحدث نوع من التحلل المائي لللجنين حيث يتحلل اللجنين بشكل أسهل من السليلوز. وقد يحدث للخشب تآكل جدران خلاياه وفقدان خواصه الخشبية، وتكون مواد طينية لزجة في نسيجه مع تراكم مواد تشبه الصمغ على جدران الخلايا من الداخل (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٢٧٤). وهناك حالات يلاحظ فيها احتفاظ الخشب بشكله ظاهرياً مع وجود تحلل بداخله.



الشكل (٣٠). تآكل ألياف الأخشاب وتفتلها نتيجة تعرضها لبيئة شديدة الرطوبة، من أخشاب العلا القديمة، المملكة العربية السعودية.

٣,٣ التأثير الكيميائي للتلف بالحرارة والضوء Chemical Degredation by Heat and Light

٣,٣,١ الحرارة Temperature

للحرارة تأثيراتها التي لا يمكن إغفالها على المواد الأثرية المختلفة، عضوية كانت أو غير عضوية، وإن كان تأثيرها أشد خطورة على المواد العضوية. وتزداد خطورة هذه التأثيرات في حالة تذبذبها بين الارتفاع والانخفاض في معدلها بين الليل والنهار أو الصيف والشتاء.

قد تأتي الحرارة من أشعة الشمس، أو ضوء النهار المباشر، أو من الدفايات الكهربائية، أو التدفئة المركزية الزائدة في أجواء المتاحف، أو لمبات الإضاءة الصناعية المركزة على الأثر، أو القريبة منه أو وجود دفايات أو مواد مشعة بالقرب من الأثر.

وتتمثل التأثيرات المباشرة للحرارة على مواد البناء على الأسطح الخارجية المعرضة لأشعة الشمس المباشرة، حيث تمتص طاقة حرارية وتحتجزها بداخلها نتيجة عجز مواد البناء بصفة عامة عن التوصيل الحراري، وتتخلص من هذه الطاقة عند تعرضها لدرجات منخفضة من الحرارة في حالات

الليل أو الشتاء عند انقطاع المصدر الحراري المتمثل في أشعة الشمس. هذا الأمر يزداد خطورة في الأحجار النارية غير المسامية، مثل: الجرانيت والبازلت، والكثير من الأحجار المتحولة، مثل: الكوراتزيت، في حين يقل نسبياً في الأحجار الرسوبية المسامية، مثل: الحجر الرملي، والحجر الجيري، ومباني الطوب اللبن، إذ تقوم المسام الممتلئة بالهواء في الأحجار الرسوبية وقوالب اللبن بدور مهم في عملية التوصيل الحراري بالانتقال، وتكفل عدم اختزان الحرارة العالية بالطبقات الخارجية، فضلاً عن المرونة العالية التي تتميز بها الطفلة الطينية، وهي المكون الأساس لقوالب الطوب (شاهين، ١٩٩٤م: ١٧٤).

ويتمثل التأثير الحراري على أحجار البناء النارية، والمتحولة، والجيرية في اختيار الترابط بين الحبيبات المعدنية المكونة للطبقات الخارجية من أسطح الأحجار، نتيجة لاختلاف مكوناتها المعدنية في تعاملها الحراري بارتفاع أو انخفاض درجة السطح. ويترتب على ذلك:

- تفكك هذه الحبيبات المعدنية، بفعل التمدد والإنكماش الذي يصاحب الارتفاع والانخفاض في درجة الحرارة، ثم سقوطها بفعل عوامل أخرى كالرياح والعواصف.
- اختيار الترابط بين ملاط الحوائط، وخاصة إذا كان من النوع المصقول والملون قليل المسامية، وبين أسطح الجدران المكشوفة نتيجة لإختزانه لطاقة حرارية عالية.
- تشقق وتفتت الطبقات الخارجية للأسطح المكشوفة من جراء حدوث تحولات طورية للحبيبات المعدنية المكونة لهذه الأسطح للارتفاع الكبير في درجة حرارتها نتيجة لتعرضها لأشعة الشمس المباشرة. ويحدث هذا المظهر من التلف عادة في الأحجار النارية والمتحولة وقوالب الطوب اللبن وفي ملاط الحوائط، وخاصة إذا كان مصنوعاً من الجبس.

ولا يمكن أن يؤثر ارتفاع درجة حرارة الغرفة على التركيب المعدني للمعادن، حيث يتطلب ذلك درجة حرارة أعلى بكثير من درجة حرارة الغرفة وقد لا ينطبق هذا على الحديد الصلب، فقد سجل أن درجة الحرارة ١٠٠°م يمكن أن تغير في التركيب المعدني للأدوات والأسلحة المصنوعة منه (Tylecote and Black, 1980: 89) غير أن مثل هذه الدرجة تبقى مرتفعة عما يمكن أن يوجد في بيئتي العرض والتخزين للأثار المعدنية. ولا تتأثر المعادن بدرجات الحرارة عند معدلاتها العادية، غير أن درجات الحرارة لها تأثيرها المباشر على بعض التفاعلات الكيميائية، وهذا التأثير يكون مضاعفاً

مع ارتفاع درجة الحرارة بمعدل 10°C عن درجة حرارة الغرفة. لذلك فإن تفاعل المعادن مع الأكسجين والملوثات الجوية مثل أكاسيد الكبريت، وكبريتيد الهيدروجين، وغيرها تحدث بصورة أسرع نسبياً في الصيف عنه في الشتاء (Oddy and Bradley, 1993: 232).

وانخفاض درجة الحرارة عن معدلاتها الطبيعية لا يؤثر على معظم المعادن، ولكن هناك استثناء وحيد وهو القصدير، الذي يوجد في صورة قصدير أبيض ثابت فوق درجة حرارة $13,2^{\circ}\text{C}$ ، يمكن أن يتغير إلى القصدير الرمادي غير المتناسك لو انخفضت درجة الحرارة عن هذا المعدل، وتسمى هذه الظاهرة بأفة القصدير Tin pest. فضلاً عن ذلك فإن أي أثر مصنوع من القصدير بالصب أو الطرق عند درجة حرارة الغرفة سوف يتفتت إلى مسحوق لو انخفضت درجة الحرارة عن $13,2^{\circ}\text{C}$. ولكن هذا التحول الشكلي يكون بطيئاً فوق درجة 50°C ، لذلك فإن حالات مرض أو أفة القصدير في المشغولات الأثرية بالمتاحف نادرة الحدوث جداً (Oddy and Bradley, 1993: 234).

وتتميز المعادن بمعامل تمدد حراري عالٍ مما يجعل التذبذبات في درجة الحرارة تؤدي إلى تمدد وانكماش طفيف في أبعاد المعدن. ولا يمثل هذا أهمية كبيرة في معظم الظروف، ولكن في حالة وجود معدنين على اتصال كل منهما ذو معامل تمدد مختلف تماماً عن الآخر فإن بعضاً من الضغط يمكن أن يقع على منطقة الإتصال بينهما بسبب تذبذب درجة الحرارة، مثل هذا يمكن أن يتسبب في فقد التماسك أو الترابط بين المعدن الأصلي والمعادن الأخرى، أو الأحجار الكريمة في أماكن التطعيم نتيجة التمدد والانكماش المتكرر (Oddy and Bradley, 1993: 226).

والتأثيرات الحرارية تكون أكثر إتلافاً للمواد الأثرية العضوية، مثل: المنسوجات، والمخطوطات، والجلود والأخشاب. فتتسبب الحرارة المرتفعة في جفاف العجينة اللاصقة لأغلفة المخطوطات مما يؤدي إلى تفككها، وجفاف الأوراق، والجلود، والبردي وغيرها من مواد الكتابة مما يسبب تشققها لانعدام مرونتها وبالتالي تكسرها وتفتتها. كما أن الحرارة العالية تسرع من التفاعلات المتلفة داخل المواد الأثرية، وعلى سطوحها، مثل:

- تحلل اللجنين في الورق.
- التحلل الحمضي للجلود.

- انتشار الحموضة وتكوينها نتيجة التلوث الجوي بالغازات الحمضية على أسطح المواد الأثرية المختلفة.

وتتعرض الأخشاب الأثرية لحالة من الجفاف عندما تكون عرضة لدرجات عالية من الحرارة. فالأخشاب، التي تحتفظ بمحتوى مائي داخلها أو المستخرجة من بيئة دفن رطبة، تفقد هذا المحتوى المائي وتتعرض للتشقق والالتواء. وفي المنسوجات الأثرية، يكون النسيج الأثري عرضة للتفتت والهشاشة، وفقدان القوة الميكانيكية، والتغير اللوني، نتيجة تعرضه لدرجات حرارة مرتفعة.

٢,٣,٣ الضوء Light

لا شك أن للضوء تأثيراته على المقتنيات الأثرية المختلفة، وفي معظم الأحيان يفوق التأثير الضار للضوء التأثيرات الضارة للحرارة والرطوبة والتلوث الجوي. وأكثر تأثيراته ملاحظة هي التغيرات اللونية التي تحدث للمواد الأثرية، مثل: بهتان الأصباغ والأحبار، وتغير لون الخشب والورنيشات، واللوحات الزيتية، وتفتت الورق والنسيج وغيرها، جميعها تحدث نتيجة التعرض للضوء (Gilroy and Godfrey, 1998:2).

ويصفة عامة فإن معدل التلف يعتمد على:

- درجة حساسية المواد المعرضة للضوء.
- شدة الأشعة.
- مدة التعرض للأشعة.
- المسافة بين مصدر الضوء والمعرضة الساقط عليها الضوء.
- الخواص الضوئية للأشعة من حيث كونها تحتوى على موجات ذات أطوال موجية قصيرة، أو طويلة وذات طاقة عالية أو منخفضة. (Appelbaum, Gilroy, and Godfrey, 1998:3; Appelbaum, 1991:70)

ويقوم ضوء الشمس بدورٍ مهم في أكسدة الملوثات الغازية ومنها غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)، الذي يتحول، في غضون يومين إلى ثلاثة أيام على الأكثر، إلى غاز ثالث أكسيد الكبريت (SO_3). وضوء الشمس وحده يتسبب في أكسدة غاز ثاني أكسيد الكبريت ويحوّله إلى غاز ثالث أكسيد الكبريت بنسبة تتراوح بين ٠،١٪ إلى ٠،٢٪. (عبد الهادي، ١٩٩٧م: ٢٠٤).

وكل أنواع الضوء، سواء الضوء المرئي، أو الأشعة غير المرئية، لها أضرار متفاوتة. وتصل هذه التأثيرات مداها المتلف مع المواد الأثرية العضوية. وأكثر أنواع الأشعة خطورة الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet rays، وهي الأشعة الصادرة من الشمس، ولبات التنجستن والفلورسنت. وكذلك الموجات القصيرة من الضوء المرئي Visible rays الأبيض حتى الضوء الأزرق التي لها تأثير أقل ضرراً، بالإضافة إلى الموجات الطويلة والأشعة تحت الحمراء Infra red. ويتمثل الضرر المباشر للضوء على المخطوطات في:

- اضمحلال واصفرار البردي والأوراق.
- زوال بعض الألوان والأحبار الحساسة للضوء نظراً لعمليات الأكسدة الضوئية (الشكل ٣١)، وهو تلف غير عكسي.
- التحلل المباشر للحنين بتأثير الأشعة فوق البنفسجية، أو تفاعلات الهدم الكيميائية غير المرغوبة الناتجة عن التأثيرات الحرارية للضوء (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٨٠).
- تأثيرات الجفاف ومظاهره المختلفة، مثل: ضعف الورق وتشققه وتقصف وجفاف العجينة اللاصقة لأغلفة المخطوطات مما يؤدي إلى تفككها.



الشكل (٣١). مخطوط عليه كتابة قبطية يعاني من التشقق والاصفرار نتيجة التعرض للضوء والحرارة.

وحتى سنوات عديدة لم يكن يُعتقد أن للضوء الزائد أي تأثير على الآثار المعدنية، ولكن تبين أن طاقة الضوء تحفز التفاعل بين المعادن والغازات الجوية. ففي المتحف البريطاني لوحظ أن عملات الفضة المعرضة قرب النافذة في إحدى قاعات العرض الحديثة، التي لم يمر عليها سوى ثلاثة أشهر، قد تكوّن على أوجهها المعرضة للضوء ناتج صداً أبيض في صورة مسحوق تبين أنه لكلوريد الفضة المتحلل إلى فضة خالصة وكلوريد، والذي يختلف عن كلوريد الفضة المتناسك المتكون على خلفية هذه العملات (Oddy and Bradley, 1993: 22). وتبين من خلال الفحص والتحليل أن السبب المباشر في هذه الحالة ليس في ارتفاع معدلات الرطوبة النسبية، ودرجات الحرارة، ولا التفاعل الكيميائي للعملات مع الملوثات الجوية المنبعثة من المواد المستخدمة في بناء خزانات العرض، وإنما السبب المباشر في ذلك يرجع إلى معدل الإضاءة العالي، حيث تبين أن معدل الضوء المرئي الذي تم قياسه بقاعة العرض في صباح يوم مشمس، كنموذج للعديد من الأيام التي تبعت افتتاح القاعة، وجد أنه ٥٠٠ لوكس، ومعدل الأشعة فوق البنفسجية كان ٥٠ ميكرووات/لومن، بينما كان معدل الضوء الساقط على العملات الفضية التي تعرضت لهذا النوع من التلف ٩٦٠ لوكس و ٧٠ ميكرووات/لومن من الأشعة فوق البنفسجية. وهذا المستوى يعدّ عالياً، وكان بلا شك السبب في

التغيرات الملحوظة حيث تم اختزال كلوريد الفضة بسهولة إلى الفضة المعدنية بواسطة الضوء، وفسر وجود الكلوريد إلى أنه ربما كان ناتجاً عن تحلل المواد البلاستيكية المحتوية على الكلوريد، وهذه البلاستيكات شائعة الاستخدام الآن في الحوائط والأرضيات بالأبنية الحديثة (Oddy and Bradley, 1993: 230- 31).

وقد يتسبب ضوء الشمس في حدوث تلف كيميائي وفيزيائي للأخشاب الأثرية، فعند تعرض الأخشاب الأثرية لضوء الشمس يتحول لون الخشب للاصفرار، وقد يظهر على بعض أنواع الأخشاب ابيضاض، أو غمقان في اللون إلى حد كبير. وهذا التغير اللوني للخشب ناتج عن نفاذ الأشعة فوق البنفسجية الموجودة في ضوء الشمس جزئياً داخل الخشب.

ويتسبب الضوء المباشر الغني بالأشعة فوق البنفسجية، مثل: ضوء الشمس، والفلورسنت، أو الموجات القصيرة من الضوء المرئي، مثل: الضوء الأزرق، أو البنفسجي في سلسلة من التفاعلات المعقدة التي تؤدي في النهاية إلى ضعف ألياف النسيج كما يتضح في الشكل (٣٠)، حيث تسبب الأشعة فوق البنفسجية القوية والمباشرة في تكسير الروابط الكيميائية للجزئيات الكبيرة للسليولوز والبروتينات تكسيراً مباشراً، مما ينتج عنه ضعف في متانة الألياف وقوتها، وتعرف هذه الظاهرة بالتحلل الضوئي Photolysis. أما موجات الضوء الأبيض القصيرة، مثل: الأبيض والبنفسجي، فإنها غير كافية لكسر الروابط ولكنها تحدث نوعاً آخر من التلف يعرف بالوهن الضوئي Photosensitized degradation (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٣١٣).

ولا يتوقف تأثير الضوء على الطول الموجي فحسب بل يرتبط بعوامل أخرى، مثل قوة الإضاءة، ومدة التعرض، ودرجة الحرارة، ونوع الألياف المكونة للنسيج، وكذلك على سمك النسيج وكثافته، وتركيب الهواء المحيط وتجدده، وكذلك على بقايا كيماويات التصنيع في حالة النسيج من صبغات أو مواد ملونة معدنية، أو أحماض أو قلويات، وهكذا تفقد جميع أنواع الألياف قوتها ومتانتها بتعرضها للضوء ولكن بدرجات متفاوتة. كما تتأثر الأصباغ بفعل الضوء فتعرض للبهتان، كما قد تساعد بعض الصبغات على سرعة تلف النسيج بتأثير الضوء حيث تعمل كعامل مساعد وسيط لتوصيل الأكسجين للاتحاد بالسليولوز وبالتالي تحلله بالأكسدة (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٣١٤).



الشكل (٣٢). منسوجات أثرية تعاني من الهشاشة والتفتت، والتغير اللوني نتيجة تعرضها للضوء والحرارة.

وتؤدي الحرارة المصاحبة للضوء إلى جفاف الجلد مما يتسبب في تشققه وانعدام مرونته، كما تسبب الحرارة في التحلل الحمضي للحلود (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٨٢). كما أن للضوء تأثيراً ضاراً على كل مكونات اللوحات الزيتية، فينتج عن الضوء أضرار كبيرة لحوامل الأخشاب، والمنسوجات والأوراق حيث تتعرض للتفتت والهشاشة ويرجع ذلك بصفة رئيسة إلى الدور الفعال للموجات الضوئية في تحلل وتكسير التراكيب الجزيئية للمواد العضوية.

كما يظهر التأثير المتلف للضوء على اللوحات الزيتية في اضمحلال وتغير درجات المواد الملونة المستخدمة في التصوير نتيجة لاصفرار الزيوت الجفافة المستخدمة كوسيط لطبقة الألوان، هذا بالإضافة إلى تأثير الضوء الواضح في اصفرار ودكاسة الراتنجات الطبيعية المستخدمة كورنيشات للوحات الزيتية، مثل: ورنيش الدمار، والمصطكي. ولا تغفل التأثيرات الحرارية المصاحبة للضوء، أو الإضاءة، مما يساعد على تنشيط تفاعلات الهدم الكيميائية، وما ينتج عنها من تأثيرات الجفاف ومظاهره المختلفة (الفاقي، ٢٠٠٤م: ٨٨-٨٩).

وتظهر التأثيرات طويلة الأجل لدرجات الحرارة العالية بشكل ملحوظ، على مواد مثل: الشمع القديم، الذي يلين عند التسخين، ويصبح مشوهاً لرجاً. كما تظهر هذه التأثيرات على الأصماغ، والمقويات، والصور الفوتوغرافية.