جامعة القاهرة
كلية الآثار
قسم ترميم وصيانة الآثار

دراسة تطبيقية ومعملية لعلاج وصيانة الآثار المعدنية باستخدام التقنيات الحديثة ـ تطبيقا على بعض الآثار المختارة

بحـــث

لنيل درجة دكتوراه الفلسفة فى ترميم وصيانة الآثار

إعداد

محمد معتمد مجاهد شعبان

أخصائى ترميم الآثار-المجلس الأعلى للآثار

إشراف

أ .د. / فاطمة محمد حلمى

أستاذ دراسة مواد الآثار وصيانتها
ورئيس قسم ترميم وصيانة الآثار الأسبق
كلية الآثار جامعة القاهرة

أ.د./ أشرف أحمد منصور

أستاذ البوليمرات قسم الكيمياء
كلية العلوم جامعة القاهرة

د./ محمد عبد المقصود عبد الرحيم

مدير عام آثار الوجه البحرى
المجلس الأعلى للآثار

سنة ٢٠٠٥م

Cairo University
Faculty of Archaeology
Conservation Department

Applied and Laboratory Study for Treatment and Conservation Of Metallic Artifacts by Using Recent Technologies Applied On Some Selected Artifacts

A Thesis Submitted for the Fulfillment of Doctor of Philosophy
In Restoration And Conservation Antiquities

Prepared by
Mohamed Moatamid Megahed Chaban
Specialist of Restoration and Conservation of
Antiquities- Supreme Council of Antiquities

Supervised by
Prof. Dr. Fatma Mohamed Helmi
Prof. of Study of Archaeological Materials
And their Conservation
Previous Head of Conservation Dep.
Faculty of Archaealogy Cairo University

Prof. Dr. Ashraf Ahmed Mansour
Prof. of Polymers - Chemistry Dep.,
Faculty of Science
Cairo University

Dr. Mohamed Abdel-Maksoud Abdel-Rehim
General Director
of Antiquities Lower Egypt
Supreme Council of Antiquities

2005

ملخص البحث

لقد كان لعودة أثار سيناء من إسرائيل ، والتى سبق الكشف عنها خلال فترة الاحتلال الإسرائيلى لسيناء منذ عام ١٩٦٧م وحتى عام ١٩٨٢م ، وقع طيب فى نفوس المصريين عامة ونفوس المتخصصين فى حقل الآثار بصفة خاصة .

هذه الآثار هى نتاج سنوات طويلة من أعمال الحفائر والمسح الأثرى التى قامت بها جهات إسرائيلية عديدة أثناء فترة الاحتلال . وقد بلغ عدد المواقع الأثرية التى تمت بها أعمال الحفائر والمسح الأثرى ٥٩ موقعا فى مختلف شبه جزيرة سيناء . وتوجد هذه الآثار محفوظة الآن فى المخزن المتحفى بالقنطرة شرق .

واستكمالا للمهام أنجاه هذا التراث القومى الهام ، فقد قام المجلس الأعلى للآثار بأجراء أعمال الجرد والتسجيل والتوثيق الأثرى والترميم لهذا التراث الضخم. وقد تم اختيار مجموعة من الآثار المعدنية البرونزية غير المسجلة والمعدة للدراسة من آثار سيناء العائدة موضوعا للبحث والدراسة ولأجراء الجانب التطبيقى . ويقوم المنهج العلمى لهذا البحث على تقسيمه إلى ستة فصول محتوياتها العلمية كما يلى :

- **تناول الفصل الأول** الدراسة التاريخية والأثرية لشبه جزيرة سيناء ، من حيث أهميتها من الناحية الاقتصادية والتجارية والعسكرية منذ أقدم العصور ، كما تناولت الدراسة أعمال الحفائر والمسح الأثرى التى تمت خلال القرن الماضى بمنطقة شمال سيناء لتحقيق أماكن الحصون والقلاع ومراكز التموين والإمداد على طول طريق حورس الحربى القديم ، ومنها أعمال الحفائر التى قام بها العالم الفرنسى جان كليدا منذ عام ١٩٠٤م وحتى عام ١٩٢٤م فى منطقة شرق الدلتا وعلى شاطئ البحر المتوسط فى منطقة شمال سيناء ، وكذلك الدراسة التى قام بها العالم الإنجليزى ألن جاردنر عام ١٩٢٠م عن الطريق الحربى القديم بين مصر وفلسطين ، ومن واقع الوثائق المصرية القديمة المتاحة آنذاك وهى (نقش الكرنك وبردية أنستانسى I) . ونشر بحثا مفصلا حاول فيه أن يحدد هذا

الطريق من واقع ما بقى من مناطق أثرية فى منطقة شمال سيناء ، ولكن صادفته صعوبات كثيرة فبقى كثيرا من الأسماء التى ذكرت فى النصين بدون تحقيق . كما تضمنت الدراسة المواقع الأثرية التى تم العمل بها بواسطة البعثات الإسرائيلية من عام ١٩٦٧م وحتى عام ١٩٨٢م والتى أثمرت عن جهد ملموس فى أعمال المسح الأثرى والحفائر ، فضلا عن نتائج الحفر التى أدت إلى اكتشاف الكثير من الآثار المنقولة والتى تنتمى إلى عصور ما قبل التاريخ وحتى العصور الإسلامية . كما تناول الفصل أحدث الإكتشافات الأثرية التى قامت بها بعثات الآثار المصرية والمشتركة منذ عام ١٩٨٤م وحتى عام ٢٠٠٥م ، والتى أسفرت عن العديد من الاكتشافات الأثرية الهامة وخاصة فى منطقة شمال سيناء ، وعلى طريق حورس الحربى القديم ، أمكن من خلالها تحقيق العديد من المواقع الأثرية على الطبيعة ، مثل قلعة ثارو بمنطقة تل حبوة I ، وقلعة سيلا الرومانية بموقع أبو صيفى ، ومنطقة تل البرج والتى تعد المحطة العسكرية الثانية على طريق حورس الحربى بعد قلعة ثارو ، والتى يطلق عليها عرين الأسد طبقا لنقش الكرنك .

- وتناول **الفصل الثانى** دراسة تقنية وخواص للفلزات والسبائك القديمة ، وتضمن الفصل دراسة مفصله للعناصر الأساسية المكونة لسبيكة البرونز وهى النحاس والقصدير والرصاص ، من حيث خاماتها الأساسية والثانوية وأماكن وجودها وطرق استخلاصها من خاماتها المختلفة وخواصها الفيزيائية والكيميائية وبداية معرفة الإنسان للسبائك المعدنية ، وقد بدأت بمعرفته لسبيكة النحاس الزرنيخية ، ولكن هذه السبيكة لم يطل العهد بها وهجرت بعد أن تبين خطورة الزرنيخ على صحة القائمين بالعمل ، وكذلك لندرة الزرنيخ فى الطبيعة وتوصل الإنسان القديم إلى سبيكة البرونز القصديرية ، وكانت السبيكة الأولى تحتوى على ١٠% من وزنها قصديرا ثم تطورت بعد ذلك وتدرج استخدام البرونز من الندرة إلى الشيوع حتى أصبح له السيادة والتفوق . وتضمنت الدراسة أيضا خواص سبيكة البرونز ، حيث وجد أن لون السبيكة وخواصها الميكانيكية ، يتأثر بنسبة القصدير

والمعالجات الحرارية والميكانيكية التى تعرض لهـا ، وقـد أوضـحت الدراسـة هـذه الخواص بالتفصيل . كما شـملت الدراسـة طـرق تشـكيل البرونـز فـى العصـور القديمة وأوضحت طـريقتين أساسـيتين للتشـكيل وهمـا طريقـة الطـرق وطريقـة الصب بنوعيها (الصب المصـمت ، والصـب المفـرغ) ، ثـم تـم دراسـة طـرق وصل وتجميع المعادن قديما لإتمام عمليات التشـكيل المختلفـة . وأخيـرا تـم تنـاول طرق وصل وتجميع المعادن قديما لإتمام عمليـات التشـكيل المختلفـة . وأخيـرا تـم تناول طرق زخرفة المشغولات المعدنية قديما وتطـور هـذه الطـرق حتـى وصـلت إلى درجة عالية من الدقة والإتقـان .

- وتضمن **الفصل الثالث** دراسة لعوامـل ومظـاهر تلـف الآثـار المعدنيـة ، واسـتهلت الدراسة بتعريف عملية صدأ المعادن ، وبالتفريق بـين لفـظ الباتينـا ولفـظ الصـدأ أو التآكل ، ثم تم دراسة تفاعلات الصدأ . وتقسـيم عوامـل التلـف إلـى نـوعين وهـى تفاعلات تتعلق بطبيعة المعدن وأخرى تتعلق بطبيعـة الوسـط المحـيط ، تـم دراسـة كل منها بالتفصيل . كما تم تصـنيف عمليـة الصـدأ حسـب ميكانيكسـة أو المسـلك الذى يسلكه إلى الصدأ الكيميـائى والصـدأ الكهروكيميـائى والصـدأ الكميوحيـوى ، ودراسة كل نوع من هذه الأنـواع بالتفصـيل . وأيضـا تـم تقسـيم الصـدأ حسـب مظهره أو شكله إلى عدة أنواع تم دراسـتها باستفاضـة وهـى الصـدأ المتجـانس أو المتحد والصدأ غير المتجانس أو ما يسـمى بالصـدأ الموضـعى أو المحلـى ، والـذى يتميز بوجوده فى مناطق محـدودة مـن سـطح الأثـر تصـدأ بمعـدل أعلـى مـن المناطق الأخرى . وأخيرا تم تنـاول ظـاهرة مـرض البرونـز ودورة الخطيـر فـى عملية تلف الآثار النحاسية والبرونزية .
- أما **الفصل الرابع** فقـد تنـاول طـرق عـلاج الآثـار المعدنيـة وأسـاليب عرضـها وتخزينها . وقد أستهل الفصـل بدراسـة وافيـة لعمليـات التنظيـف المتبعـة لعـلاج الآثـار البرونزيـة وشـملت (طـرق التنظيـف الميكانيكيـة ، والطـرق الكيميائيـة باستخدام المحاليل الكيميائية بشـقيها الحامضـية والقاعديـة) مـع توضـيح مميـزات وعيوب كل منها حسب نوع الأثـر وحالتـه ونوعيـة مركبـات الصـدأ الموجـودة

على سطحه ، كما تناولت الدراسة طرق علاج مرض البرونز بالتفصيل نظراً لخطورة هذا المرض على الآثار النحاسية والبرونزية ولصعوبة عملية العلاج ، وشملت هذه الطرق (طريقة العلاج بأكسيد الفضة ، وطريقة العلاج بمسحوق الزنك ، والعلاج بمادة الدايثيونيت ، والعلاج بمادة الأسيتونيتريل) .

كما تضمن الفصل أيضا طرق الاختزال المختلفة لعلاج الآثار النحاسية والبرونزية ، وهى عملية يتم من خلالها أعادة الالكترونات التى فقدها الأثر المعدنى نتيجة التفاعلات التى تمت بينه وبين الوسط المحيط به ، وتشمل هذه الطرق (طريقة الاختزال الكهروكيميائى ، طريقة الاختزال الحرارى ، طريقة الاختزال الكهربى ، وطريقة الاختزال بالبلازما الغازية) مع توضيح عيوب ومميزات كل طريقة وأفضل هذه الطرق للعلاج ، حسب حالة الأثر المراد علاجه ، وتضمن الفصل أيضا أساليب عرض وتخزين الآثار المعدنية .

- وشمل **الفصل الخامس** الدراسة التجريبية لحماية الآثار المعدنية من التآكل ، وذلك لإطالة عمرها الزمنى ، حيث تعتبر عملية وقاية الآثار المعدنية من الصدأ من أهم الأهداف التى يصبو إليها المتخصصين فى حقل علاج وصيانة الآثار المعدنية . وتعتبر الدراسة التجريبية هى أفضل الطرق لتقييم كفاءة الموانع التى يمكن تطبيقها لحماية الآثار المعدنية .

تناولت الدراسة طرق حماية الآثار المعدنية باستخدام موانع الصدأ ، وقد تم تصنيف هذه الموانع من حيث تركيبها إلى موانع عضوية وموانع غير عضوية ، ومن حيث ميكانيكية أدائها إلى موانع آنودية وموانع كاثودية وموانع مختلطة ، كذلك أمكن تصنيفها حسب الطور الذى تعمل فيه إلى موانع تعمل فى الطور السائل وموانع تعمل فى الطور البخارى ، وتم دراسة كل نوع بالتفصيل .

كما تناولت الدراسة خواص موانع الصدأ المختارة من حيث تركيبها الكيميائى وخصائصها الفيزيائية وميكانيكية التفاعل ، وتشمل هذه الموانع ستة مواد من عائلات مختلفة ، فمن العائلة الأكريلية ثلاث مواد هى (الباراليويد ب٦٦ ، الباراليويد ب٧٢ ، الباراليويد ب٨٢) . ومن عائلة الترايازول

(مادة البنزوتريازول) ، ومن العائلة الفينيلية (مادة البولى سترين) ، ومن العائلة السليكونية (مادة الأيثيل سليكات) ، وذلك بهدف المقارنة بين مواد عديدة من عائلات مختلفة لاختبار كفاءتها فى العلاج واختيار أكثرها نجاحا وكفاءة ، وبالتالى تكون المقارنة أفضل وأكثر دقة .

وقد تم إجراء التجارب المعملية لتقييم كفاءة الموانع المختارة على أسطح عينات برونزية تم إعدادها لهذا الغرض ، ومعرفة مدى تأثر طبيعة السطح بالموانع المعالجة ، وكذلك تصنيف كل مانع حسب طبيعته وآداءه ، وأيضا معرفة طريقة العلاج المثلى لكل مانع ودرجة كفاءته لحماية الأثر فى ظروف تحتوى على الكلوريدات . وقد تم أجراء عدة اختبارات لهذا الغرض وهى :-

أ- اختبار معجل الصدأ لتقييم كفاءة الموانع على العينات البرونزية ، ويتم إجراء هذا الاختبار بصفة أساسية لتدعيم أسس اختيار أنسب مواد وطرق الحماية تطبيقها على المشغولات الأثرية بأمان . حيث تعطى هذه الاختبارات المعلومات المطلوبة للحد من خطورة عملية الصدأ أو للسيطرة على تأثير الأوساط المحيطة الآكلة . ومن خلال نتائج هذه الاختبارات يمكن تحديد كفاءة المانع ودرجة الحماية التى يوفرها للأسطح النظيفة أو الأسطح الصدأة . وعلى ذلك يتم اختيارها وقبولها فى حقل الصيانة للأسطح المعدنية الأثرية . وقد تم أجراء اختبار معجل الصدأ على ثمان مجموعات من العينات البرونزية ، تم علاج ٦ مجموعات ، كل مجموعة بمانع من الموانع سالفة الذكر ، والمجموعة السابعة تم علاجها ببوليمر مشترك يتكون من مادة البارالويد ب٧٢ + ٠,٥% بنزوتريازول، أما المجموعة الثامنة فقد تركت بدون علاج كمجموعة قياسية ، وقد أوضحت هذه العينات أثناء اختبار معجل الصدأ تغيرات مختلفة قليلة أو كثيرة فى اللون وتكل السطح وشكل الباتينا والوزن . وقد تم تسجيل ورصد هذه التغيرات عن طريق الملاحظة والفحص البصرى والتصوير الفوتوغرافى ، والفحص والتصوير بالميكروسكوب الميتالوجرافى ، والفحص والتصوير بواسطة الميكروسكوب الألكترونى الماسح .

وقد أثبتت تلك التجارب أن أفضل الموانع للبحث والدراسة هى مادة البنزوتريازول ، حيث بلغت درجة المنع ٩٩,٠٦% ، ثم مادة البارالويد ب٨٢ + ٠,٥% بنزوتريازول حيث بلغت درجة المنع ٩٨,٦١% ، يليها مادة البارالويد ب٨٢ حيث وصلت درجة المنع ٩٧,٧٦% ، ، ثم مادة البارالويد ب٧٢ وقد وصلت درجة المنع لها ٩٦,٦٩% ، ثم مادة البارالويد ب٦٦ حيث بلغت درجة المنع لها ٩٥,٦٢% ، أما مادة البولى سترين فقد تراجعت درجة منعها إلى ٩٣,٠٤% ، وجاءت مادة الأيثيل سليكات فى المرتبة الأخيرة ، حيث بلغت درجة المنع لها ٩٠,٥٨% .

كما تم إجراء تقييم لكفاءة الموانع المختارة بالطرق الكهروكيميائية (أختبار الاستقطاب) لمعرفة معدل التآكل لها ودرجة المنع ، وقد تم أختيار ستة مواد وهى التى أثبتت كفاءة أثناء أختبار معجل الصدأ وهى مادة البارالويد ب٨٢ ، والبنزوتريازول ، والبارالويد ب٧٢ ، والبارالويد ب٦٦ ، ومادة البولى سترين ، والبارالويد ب٨٢ + ٠,٥% بنزوتريازول ، وتم تطبيقها على ستة عينات ، وتركت عينة بدون علاج (عينة قياسية) . وقد ثبت من خلال اختبار الأستقطاب أن العينة القياسية (غير المعالجة) وجهت قيمة التآكل إلى قيمة أكثر سالبية ، وتصرفت مادة البارالويد ب٨٢ كمانع كاثودى ، حيث أنها تتحكم فى التفاعلات الكاثودية وتقنن تفاعل الهيدروجين السالب المتصاعد ، وتمنع أختزال الأكسجين وإبطاء انتقال الشحنة خلال الطبقة السطحية ، وهذه الظاهرة تكون مصاحبة بتقليل فى كثافة تيار الصدأ وانخفاض فى معدل التآكل ، وقد أعطت أقصى درجة حماية حيث بلغت درجة منعها ٩٩,٨٥% من خلال مقارنة معدل التآكل السنوى بالمللى متر / سنة أو من خلال مقارنة كثافة تيار التآكل بالميكرو أمبير / سم٢ للعينة القياسية (غير المعالجة) والعينة المعالجة .

بينما تصرفت مادة البنزوتريازول (BTA) عكسيا ، إذ أنها وجهت قيمة جهد التآكل إلى قيم أكثر نبالة (أى أنها تصرفت كمانع آنودى) وتمكنت من منع تحلل الآنود (أكسدة أو تحلل الفلز) ، وهذا يمكن أن يرجع إلى تكون طبقة أكسيد سالبة

من مركب Cu/BTA تتصرف كحاجز فيزيائى يمنع وسط التآكل من الوصول لسطح المعدن ، وتقلل من كثافة تيار الصدأ المتحرر ، وقد بلغت درجة منعها ٩٩,٣٠ % . أما مادة البارالويد ب٦٦ و مادة البارالويد ب٧٢ و مادة البولى سترين فقد تصرفت كموانع كاثودية وقادت جهد التآكل إلى قيم أكثر سالبية . وكانت درجة كفاءة المنع بالنسبة للبارالويد ب٦٦ أفضل من البارالويد ب٧٢ ، حيث بلغت كفائتها ٩٩,٥٨% ، بينما بلغت درجة كفاءة البارالويد ب٧٢ حوالى ٩١,٠٥% ، فى حين ارتفعت درجة كفاءة المنع بالنسبة لمادة البارالويد ب٨٢ + ٠,٥% بنزوتريازول إلى ٩٩,٣٤% ، وتصرفت من حيث الأداء كمانع آنودى ، إذ أنها وجهت جهد التآكل إلى قيمة أكثر نبالة وصاحب ذلك أنخفاض فى كثافة تيار التآكل بالميكرو أمبير/سم٢ ، وأيضا انخفاض فى معدل التآكل السنوى بالملى متر .

- **وتناول الفصل السادس** الدراسة التطبيقية والعملية لعلاج وصيانة الآثار المعدنية المختارة وهى مجموعة من الأثار البرونزية من أثار سيناء العائدة من إسرائيل وتشمل حامل أناء ، ميزان قبانى ، أسورة ، تميمة على هيئة وجه أدمى ، وتميمة على هيئة كوبرا ، ومقبض باب على هيئة طائر ناشر جناحية ، ونصل خنجر ، وهذه المجموعة ترجع إلى العصرين اليونانى والرومانى ، ماعدا نصل الخنجر فيرجع لعصر الدولة الحديثة . بالأضافة إلى خنجر كامل التحول إلى مركبات صدأ من الأكتشافات الأثرية الحديثة بموقع تل حبوة I بمنطقة شمال سيناء ويرجع لعصر الدولة الحديثة ، ومجموعة من العملات تم الكشف عنها بموقع تل أبو صيفى بشمال سيناء وترجع للعصرين اليونانى والرومانى ، وقد تم تقسيم هذا الفصل إلى قسمين :- تضمن القسم الأول الفحوص والتحاليل التى تمت للآثار المعدنية المختارة بواسطة أحدث الأجهزة العلمية لفحص ودراسة الآثار المعدنية المختارة ، لمعرفة مادة الأثر وحالته ومظاهر التلف التى يعانى منها ، ونوعية مركبات الصدأ حتى يتسنى لنا وضع خطة علمية ناجحة للعلاج . وقد تم تصوير الآثار المختارة تصويرا فوتوغرافيا قبل وبعد العلاج ، كما تم تسجيلها تسجيلا علميا دقيقا ، ورسمها أثريا ، كما تم استخدام الميكروسكوب الميتالوجرافى لفحص وتصوير عينات من هذه القطع وكذلك تم فحصها بواسطة الميكروسكوب

الألكترونى الماسح ، بالإضافة إلى استخدام التحليل بواسطة الامتصاص الذرى لمعرفة نوع الأثر وتحديد نوعية الفلزات المكونة لها ، ونسبتها المئوية . كما تم استخدام التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية لمعرفة نوعية مركبات الصدأ المتكونة على أسطح تلك الآثار . ومن خلال هذه الفحوص والتحاليل تم الوصول إلى بعض النتائج الهامة والتى ساعدت فى وضع خطة العلاج والصيانة .

كما تضمن القسم الثانى التطبيق العملى لعلاج وصيانة مجموعة من آثار سيناء العائدة من إسرائيل بالأضافة إلى بعض الأثار المعدنية التى تم الكشف عنها حديثا بواسطة بعثات الحفائر المصرية فى منطقة شمال سيناء ، حيث تم أجراء أعمال العلاج والصيانة لها حسب حالة كل أثر ومادته ونوعية مركبات الصدأ .

فقد تم استخدام طرق التنظيف الكيميائى باستخدام المحاليل الكيميائية بشقيها الحامضى والقاعدى للآثار التى أثبتت نتائج الفحص إنها بحالة جيدة ، ومازالت مادة الأثر قوية ولكن تعلوها طبقة من نواتج الصدأ تشوه مظهرها ، وتمثلت هذه الآثار البرونزية فى مجموعة قيمة من أثار سيناء العائدة من إسرائيل وهى : -

حامل أناء متوسط الحجم ، وميزان قبانى صغير الحجم ، وخلخال على هيئة حلقة شبه دائرية ،وتميمة على هيئة كوبرا ، ومقبض باب على هيئة طائر ناشر جناحيه ، وتميمة على هيئة وجه آدمى ، وكذلك مجموعة من العملات البرونزية وعددها ١٦ عملة وهى من الأكتشافات الأثرية الحديثة ، وترجع للعصرين اليونانى والرومانى .

كما تم استخدام طريقة الاختزال الكهربى لعلاج نصل خنجر من البرونز من آثار العائدة ، يرجع للعصر الحديث ومتحول جزئيا إلى مركبات صدأ .

وأيضا تم استخدام طريقة الاختزال الكهروكيميائى أتبعت بطريقة الاختزال الكهربى لعلاج خنجر كبير الحجم متحول تماما إلى مركبات صدأ ، يرجع لعصر البرونزية الحديثة ، تم الكشف عنه بموقع بتل حبوه I بمنطقة شمال سيناء خلال موسم حفائر عام ٢٠٠٣م . وأخيرا تم عزل مجموعة الآثار البرونزية المختارة بواسطة مادة البارالويد ب٨٢ المذاب فى التولوين بنسبة ٣% ، وفقا للنتائج التى تم الحصول عليها من خلال الدراسة التجريبية لمواد وطرق حماية الآثار المعدنية . ثم تم حفظها فى المخزن المتحفى بالقنطرة شرق .