

# مطالعه مکانیزم لایه‌های خوردگی در آثار برنزی مکشوف از گورستان اسپیدژ بزمان

فرح‌انگیز صبحی‌ثانی<sup>۱</sup>، حمیدرضا بخشنده‌فرد<sup>۲\*</sup>، سید محمدامین امامی<sup>۳</sup>

۱ کارشناس ارشد مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، گروه مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۲ دانشیار گروه مرمت آثار تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۳ دانشیار گروه مرمت آثار تاریخی و باستان‌سنجی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران و استاد مدعو در مؤسسه تحقیقات فیزیک کاربردی در باستان‌شناسی و باستان‌سنجی، دانشگاه بوردو، فرانسه

\* نویسنده مسئول: hr.bakhshan@au.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۰۶

## چکیده

اشیاء برنزی در اشکال مختلف، یکی از مهم‌ترین آثاری است که از محوطه‌های عصر مفرغی جنوب شرق ایران به دست آمده است. گورستان اسپیدژ در شهرستان بزمان استان سیستان و بلوچستان یکی از محوطه‌های شاخص در این منطقه محسوب می‌شود که دارای آثار برنزی متنوعی است. بسیاری از این آثار در طول زمان تدفین‌شان در قبور تخریب و تاحدودی از بین رفته‌اند و دچار خوردگی-های مختلفی شده‌اند. از این رو در این پژوهش سعی شده است تا با مطالعه‌ی ۶ قطعه از این آثار برنزی مکشوف به مطالعه‌ی لایه‌نگاری، مکانیزم و ریخت‌شناسی خوردگی در آنها پرداخته شود. در این رابطه از میکروسکوپ نوری (OM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDS) و همچنین از پراش پرتوی ایکس (XRD) به منظور ریخت‌شناسی، لایه‌نگاری و بررسی فرایند مس‌زدایی (انحلال انتخابی مس) استفاده شده است. در نتایج به دست آمده از لایه‌نگاری، ساختار خوردگی بیانگر سه لایه در نمونه‌های دسته اول، پنج لایه در نمونه‌های دسته دوم و چهار لایه در نمونه‌های دسته سوم بوده است با توجه به آنچه به دست آمده است خوردگی نفوذ بالایی در ساختار فلزی داشته و خوردگی فعال در این نمونه‌ها اکسیداسیون مس و قلع را به همراه داشته است که در نتیجه باعث ایجاد فاز غنی از قلع در لایه‌های داخلی شده است. در اشیاء ساخته شده از برنز این ساختار مرتبط با وقوع پدیده‌ی مس‌زدایی یا انحلال انتخابی مس و و نفوذ اکسیژن به داخل ساختار فلزی در رابطه با تشکیل لایه غنی از قلع است. همچنین در یک نمونه در دسته اول (Spd2) این ساختار مرتبط با اکسید شدن مس بوده است زیرا این نمونه از مس نسبتاً خالص ساخته شده است. از این رو نتایج بیانگر فرایند مس‌زدایی است. در نتایج حاکی از شناسایی فازهای خوردگی کوپریت، آتاکامیت و پاراتا کامیت است که بیانگر بیماری برنز در نمونه‌ها بوده و نیز ساختار خوردگی رخ داده در نمونه‌های مورد مطالعه با خوردگی نوع دوم در برنزهای باستانی مرتبط است.

**کلیدواژه:** بیماری برنز، لایه‌نگاری خوردگی، گورستان اسپیدژ بزمان، مس‌زدایی، انحلال انتخابی مس، SEM-EDS، XRD

# A Study of the Corrosion Mechanism in Some Bronze Artifacts found in the Bazman Spidej Cemetery, Southeast Iran

F. Sabouhi Sani<sup>1</sup>, H. Bakhshandeh Fard<sup>2\*</sup>, M. Emami<sup>3</sup>

1. M.A. in Conservation of Cultural Properties, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran

2. Associate Professor, Department of Conservation of Cultural Properties, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran

3. Associate Professor, Department of Archaeometry and Conservation of Cultural Properties, Art University of Isfahan, Iran

IRAN-Professor invite at IRAMAT Institute for Research on Archaeomaterial, University Bordeaux Montaigne, France

\* **Corresponding Author:** hr.bakhshan@aui.ac.ir

**Submission:** 2021, 03, 14 **Acceptance:** 2021, 09, 28

## Abstract

The ancient bronze artifacts (archaeological objects) in various forms are one of the most important artifacts that have been discovered from excavated Bronze Age sites, southeast Iran. various bronze artefacts belonging to Bazman Spidej Cemetery one of the notable archaeological sites, Sistan and Baluchestan, Iran. More of these artifacts have been deteriorated and partially destroyed due to long-term burial environment, suffer from various corrosion occurs on the surface of or inside the bronze artifacts. this research in an attempt to study type and corrosion process, as well as the study of their corrosion stratigraphy of the six discovered bronze artifacts. In this regard, these artefacts have examined to study by analytical methods such as optical microscopy (OM), scanning electron microscopy with coupled energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and also from X-Ray diffraction (XRD) measurements to examine the corrosion stratigraphy and decuprification (selective dissolution of copper) process. The results show effect of corrosion stratigraphy, the corrosion structure indicates three inner layers in two samples and two inner layers in three samples, and also the layer of outer corrosion layer was also detected in all samples in the sample types except one sample (Spd4). In the bronze artifacts, this structure is associated with the occurrence of decuprification (selective dissolution of copper) process. and the infiltration of oxygen into the metal core in linked to the formation mechanism of tin rich layer. Therefore, the results indicate the decuprification process in all samples except one sample (Spd2). The results indicate the identification of three different corrosion phases including Cuprite, atacamite and paratacamite, which indicates bronze disease in the existing samples and also The structure of corrosion occurred in the study samples study Is related to. corrosion II type in bronze artifacts.

**Keywords:** bronze disease, corrosion stratigraphy, Bazman Spidej Cemetery, Selective Dossolution of Copper, XRD, SEM-EDS

## ۱- مقدمه

خوردگی یک فرایند الکتروشیمیایی است که در آن فلز با محیط خود واکنش می‌دهد و یک اکسید یا ترکیب دیگر تشکیل می‌دهد و یکی از مواردی است که طی سال‌ها توجه بسیاری از باستان‌شناسان و حفاظت‌گران آثار تاریخی را به خود جلب کرده است [۱-۲]. تقریباً هر شیء فلزی به‌دست آمده از محوطه‌های باستانی با محصولات خوردگی پوشیده شده و محصولات خوردگی خصوصیات منحصر به فرد آثار فلزی باستانی را که جهت نمایش مطلوب است می‌پوشانند، درحالی‌که از دیدگاه علمی، محصولات خوردگی به اندازه‌ی خود فلز دارای اهمیت بوده [۳] و از آنجایی که این محصولات در انواع مختلف و متفاوت وجود دارند و انواع مختلف خوردگی ممکن است نشانه‌ای از محیط‌های مختلفی که اشیاء در معرض آن قرار گرفته‌اند ارائه دهند، این امکان را فراهم می‌آورند تا به‌طور جدی مورد بررسی علمی قرار گیرند [۴]. شرایط محیطی عامل مهمی در تخریب آثار تاریخی در گذر زمان است و یکی از محیط‌هایی که آثار زیادی را به مدت سال‌ها در خود جای داده و به‌طریق حفاری‌های باستان‌شناسی آثار متعددی از آن یافت شده خاک است [۵]. خوردگی اشیاء فلزی در خاک یک فرایند پیچیده است و به‌طور کلی، خوردگی برنز به ساختار فلزی و ترکیب آن بستگی دارد [۶] و قطعاً بدون مطالعات لازم آسان نیست که بین اثرات آلودگی‌ها و دیگر عوامل مانند ترکیب شیمیایی فلز، خاک، باکتری‌ها و سایر میکروارگانیسم‌ها و غیره کدام را به‌عنوان عامل اصلی خورنده مدنظر قرار داد [۷]. چنانچه در فلزاتی که طولانی مدت در خاک مدفون هستند، محیط دفن باعث می‌شود تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند رطوبت نسبی، درجه حرارت، اسیدیته، ترکیب شیمیایی، مواد معدنی و غیره قرار گیرند که این عوامل باعث ایجاد تغییرات ساختاری در اشیاء می‌شوند همچنین شایع‌ترین مکانیزم خوردگی آلیاژهای مس شامل واکنش‌های انتخابی مس است که یک لایه‌ی اکسید مس را در تماس با سطح فلز تشکیل می‌دهند و سپس طیف گسترده‌ای از محصولات خوردگی بسته به شرایط محیطی ایجاد می‌شوند [۸]. محصولات خوردگی در ابتدا بر روی سطح شیء شکل

می‌گیرند، اما در طول زمان به داخل آلیاژ نفوذ می‌کنند و گاهی نیز لایه‌های ضخیمی از محصولات خوردگی را در سطح فلز ایجاد می‌کنند [۴]. در مجموع میزان خوردگی در بسیاری از اشیاء برنزی به‌دست آمده از محیط خاک، می‌تواند از یک پاتین بسیار نازک تا خوردگی کامل فلز باشد [۹]. در طی سال‌های متوالی پژوهشگران حوزه‌های مختلف از جمله مرمت و حفاظت، فنون مختلفی را به‌منظور مطالعه‌ی ساختار پیچیده‌ی محصولات خوردگی و درک ارتباط آن‌ها با محیط‌های مختلف و چگونگی ریزساختار شیمیایی لایه‌های خوردگی مورد بررسی و به‌کار برده‌اند. در این رابطه پژوهش‌های متفاوتی در زمینه‌ی خوردگی اشیاء برنزی به‌دست آمده از حفاری و محیط خاک انجام شده است، که می‌توان به مطالعه اهمیت تحلیل لایه‌های خوردگی [۳]، مکانیزم خوردگی انکلوژیون‌های مس غیرآلیاژی در برنزهای باستانی [۱۰]، شناسایی محصولات خوردگی اشیاء مسی تپه بازگیر گرگان [۱۱] و نیز مطالعه ریخت‌شناسی خوردگی و مکانیزم‌های تخریب در نمونه‌های هفت تپه خوزستان [۵-۹ و ۱۲] اشاره نمود. همچنین می‌توان در زمینه‌ی مطالعه خوردگی و بیماری برنز [۱۳-۱۴]، خوردگی آثار برنزی سرب‌دار [۱۵]، خوردگی آثار برنزی در رابطه با خاک محیط دفن [۷-۱۶ و ۱۷] و همچنین شناسایی ماهیت خوردگی و ریخت‌شناسی در خوردگی آثار باستانی برنزی [۱۸-۱۹] پژوهش‌های ذکر شده را نام برد.

ازینرو ریخت‌شناسی و شناخت مکانیزم لایه‌های خوردگی آثار برنزی مورد مطالعه از گورستان اسپیدژ بسیار ضروری و دارای اهمیت است، به‌گونه‌ای که می‌تواند پاسخگوی بسیاری از پرسش‌ها و ابهامات بوجود آمده در حوزه مطالعات حفاظت و مرمت منطقه مورد مطالعه باشد که ازجمله مهم‌ترین این پرسش‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود.

۱- مکانیزم و ترکیب شیمیایی لایه‌های خوردگی در نمونه‌های برنزی گورستان اسپیدژ به چه صورت است و تأثیر آن بر ترکیب آلیاژی نمونه‌ها چه بوده است؟

۲- نوع خوردگی و ریخت‌شناسی آثار براساس لایه‌نگاری خوردگی‌ها چگونه است؟

## ۲- گورستان اسپیدژ

به شماره‌ی ۶۷۴۵ در فهرست آثار ملی ایران ثبت گردیده است (شکل

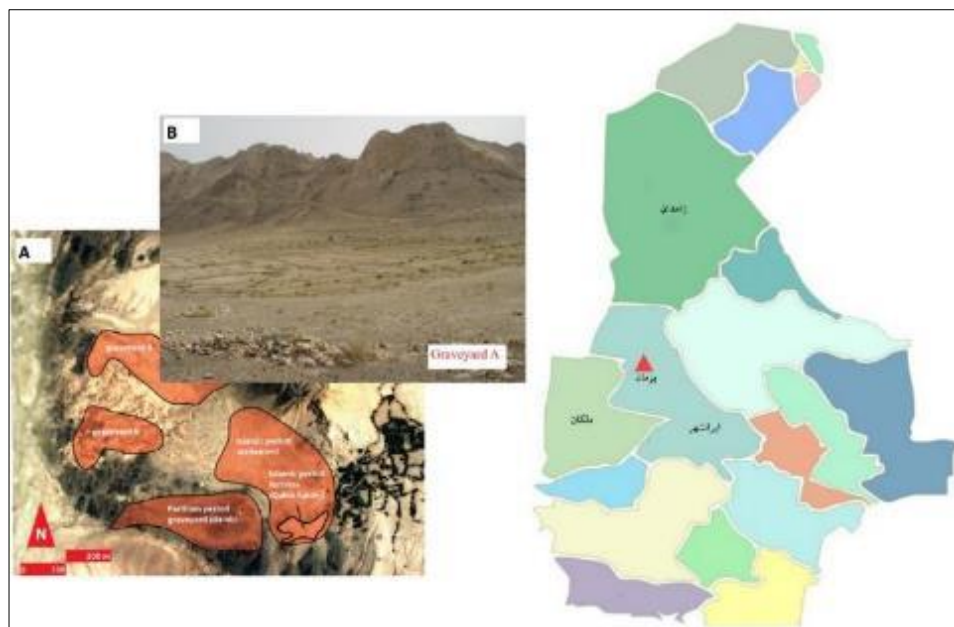
محوطه باستانی اسپیدژ ( $N 27^{\circ}39'14''$ ;  $E 59^{\circ}59'26''$ ) یکی از (۱) [۲۰].

مهم‌ترین و شناخته‌شده‌ترین محوطه‌های عصر مفرغی (۲۸۰۰-۳۲۰۰ ق.م) است که در حاشیه روستای مکسان و در ۴۰ کیلومتری جنوب غرب شهرستان بزمان با مساحتی در حدود ۲۵ هکتار قرار گرفته است. از طرفی دیگر این محوطه در حاشیه شمال شرقی حوضه جازموریان و ۵۵ کیلومتری جنوب آتشفشان بزمان در بالای یک مخروط آبرفتی در نزدیکی محل برخورد دشت سیلاب با کوه واقع شده است. این محوطه شامل آثاری از دوره مفرغ تا دوره اسلامی است. از جمله مهم‌ترین این بخش‌ها می‌توان به دو گورستان از دوره مفرغ، پارتیان و قلع دوره اسلامی معروف به اسپیدژ اشاره نمود که در شکل ۱ مشخص شده است. در حفاری‌های انجام شده که در طی سال‌های ۱۳۸۱، ۱۳۸۲ و ۱۳۸۴ توسط تیم باستان‌شناسی اداره کل میراث فرهنگی استان سیستان و بلوچستان صورت گرفت آثار مختلفی همچون انواع سفال (قرمز، خاکستری و نخودی) ظروف سنگی، مهره‌ها و اشیاء سنگی نیمه‌قیمتی و انواع آثار مفرغی شناسایی و کشف شد. این محوطه در سال ۱۳۸۱

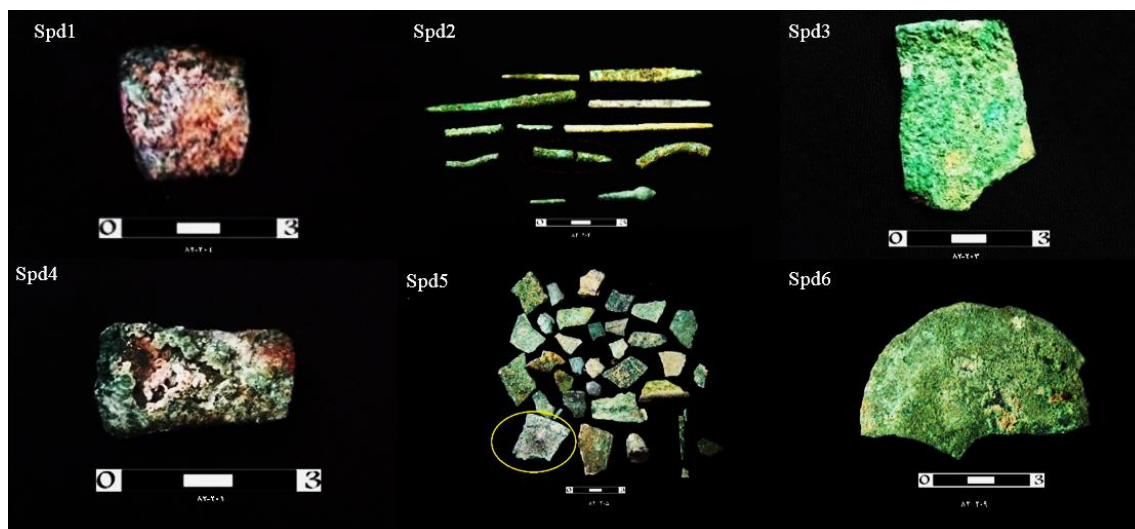
## ۳- مواد و روش‌ها

## ۳-۱- نمونه‌های مورد مطالعه

نمونه‌های مورد مطالعه شامل ۶ قطعه از آثار برنزی و مطالعاتی مکشوف از گورستان اسپیدژ در شهرستان بزمان است که در سال ۱۳۸۱ ه. ش. به دست آمده‌اند. نمونه‌ها شامل قطعات باقی‌مانده از ظروف، خنجر، سنجاق و آیینه هستند. این نمونه‌ها با نام لاتینی متشکل از دو بخش، نام‌گذاری شده‌اند. در این نام‌گذاری بخش نخست مخففی از سه حرف اول لاتین عبارت اسپیدژ یعنی Spd و نیز بخش دوم آن شامل عددی یک رقمی بیانگر شماره‌ی نمونه است. مشخصات این آثار در جدول (۱) به شرح زیر آمده است (شکل ۲-جدول ۱).



شکل ۱- تصویر و موقعیت محوطه و گورستان اسپیدژ بر روی نقشه جغرافیایی، ویرایش و طرح از نویسندگان (تصویر A برگرفته از مقاله [۲۰] است)



شکل ۲- نمونه‌های مورد مطالعه برنزی مکشوف از گورستان اسپیدژ (آرشیو موزه منطقه‌ای جنوب شرق)

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های مورد مطالعه

| کد   | قطعه       | تزیینات  | خوردگی | دوره     | شماره ثبت |
|------|------------|----------|--------|----------|-----------|
| Spd1 | لبه ظرف    | فاقد نقش | دارد   | عصر مفرغ | ۸۲-۲۰۴    |
| Spd2 | سنجاق      | فاقد نقش | دارد   | عصر مفرغ | ۸۲-۲۰۲    |
| Spd3 | لبه ظرف    | فاقد نقش | دارد   | عصر مفرغ | ۸۲-۲۰۳    |
| Spd4 | دسته خنجر  | فاقد نقش | دارد   | عصر مفرغ | ۸۲-۲۰۸    |
| Spd5 | آینه مفرغی | فاقد نقش | دارد   | عصر مفرغ | ۸۲-۲۰۵    |
| Spd6 | آینه مفرغی | فاقد نقش | دارد   | عصر مفرغ | ۸۲-۲۰۹    |

### ۳-۲- روش‌های آزمایشگاهی

به منظور بررسی لایه‌نگاری آثار از میکروسکوپ نوری (OM)، استفاده شده است. نمونه مقاطع در آزمایشگاه متالوگرافی دانشگاه هنر اصفهان تهیه شده است. میکروسکوپ انعکاسی مورد استفاده مدل BK-POL/BK- POLR ساخت کشور چین است. به جهت مطالعه مکانیزم و لایه‌نگاری خوردگی نمونه‌های مورد مطالعه، آماده‌سازی و انجام آنالیزهای آزمایشگاهی، در ابتدا از تمامی نمونه‌های مورد مطالعه مقدار اندکی برای تهیه مقطع صیقلی جهت آزمایش نمونه‌برداری صورت گرفت و پس از آن، نمونه‌های برداشت شده در رزین اپوکسی مانت و با استفاده از سمباده‌های ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ صیقل داده شد و در نهایت

با خمیر الماس ۶، ۳ و ۱ میکرون پولیش داده شدند، تا برای مطالعه ریزساختار و شناخت لایه‌های خوردگی از میکروسکوپ نوری انعکاسی و SEM-EDX استفاده شود. همچنین به منظور بررسی میکروسکوپی از استریو میکروسکوپ پرتابل مدل Dino Lite Plus به جهت بررسی سطوح و لایه‌های خوردگی استفاده شده است. برای مطالعه سطح مقطع نمونه‌ها و شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده لایه‌ها از روش SEM-EDS به صورت آنالیز نقطه‌ای استفاده شده است. این آزمایش در آزمایشگاه SEM مرکز پژوهش متالورژی رازی تهران و با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGAII ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک، به همراه

آنالیز عنصری (SEM-EDS) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی و شناخت لایه‌ها از تصاویر زمینه روشن و تاریک میکروسکوپ نوری و تصاویر (SEM-BSE) در میکروسکوپ الکترونی استفاده شد.

به‌طور کلی لایه‌نگاری خوردگی در نمونه‌های مورد مطالعه بر اساس مطالعات صورت گرفته با میکروسکوپ نوری، دارای سه دسته است:

دسته اول، باقیمانده فلزی در آن‌ها وجود داشته و دارای محصولات خوردگی در سطح بوده است.

دسته دوم، میزان اندکی از بخش فلزی آن‌ها باقی مانده به طوریکه خوردگی نفوذ بالایی در فلز داشته است و بخش اعظم فلز تبدیل به محصولات خوردگی شده است.

دسته سوم، به‌طور کامل خورده شده‌اند و تبدیل به محصولات خوردگی شده‌اند.

دسته اول شامل دو نمونه (Spd2 و Spd5) است که در مقطع عرضی این دو نمونه ساختار فلزی سالم قابل مشاهده است. در تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری (زمینه تاریک) سطح اصلی در مقطع عرضی نمونه‌ها مشخص است که بر این اساس می‌شود حدود شی اولیه را تشخیص داد. در این دو فلز خوردگی مشهود است بخصوص خوردگی حفره‌ای کاملاً مشخص است. ساختار خوردگی در این دو نمونه دارای دو بخش است: بخش داخلی که داخل ساختار فلز به وجود آمده است و بخش خارجی که بر روی سطح اصلی تشکیل شده است. این بخش (خارجی) دارای محصولات خوردگی همراه با مقادیری خاک است.

دسته دوم، در دو نمونه (Spd1 و Spd3) نشان‌دهنده از بین رفتن بخش بزرگی از ساختار فلزی است که نفوذ خوردگی بین دانه‌ای به داخل ساختار فلز را نشان می‌دهد. این قسمت دارای دو بخش است. بخش داخلی، که با نفوذ خوردگی بین دانه‌ای میزان زیادی از فلز خورده شده است. بخش خارجی، دارای خوردگی‌های ایجاد شده بر روی فلز اصلی است.

دسته سوم، شامل دو نمونه (Spd4 و Spd6) است که به‌طور کامل دچار خوردگی شده است و تمامی فلز به محصولات خوردگی تبدیل شده است و محدوده سطح اصلی فلز در یک

دستگاه طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مدل RONTEC ساخت کشور آلمان، با نرم‌افزار QUANTAX مدل QX2 انجام شده است.

همچنین برای شناخت فازهای موجود در محصولات خوردگی از آنالیز کیفی پراش پرتوی ایکس (XRD) به روش پودری استفاده شده است. به این منظور از نمونه‌های مورد مطالعه به مقدار ۱ گرم نمونه‌برداری و برای آزمایشگاه مورد نظر ارسال شده است. این آزمایش با استفاده از دستگاه XRD مدل D8 ADVANCE دارای لامپ CuKa ساخت شرکت Bruker axs کشور آلمان، در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان انجام شده است.

#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- استریو میکروسکوپ پرتابل

وضعیت ظاهری و سطح نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از استریو میکروسکوپ پرتابل مورد مطالعه قرار گرفت با توجه به تصاویر به‌دست آمده می‌توان مشاهده نمود که سطح اشیاء حاوی مقادیری خاک و رسوبات سطحی همراه با خوردگی است که در برخی نمونه‌ها نسبتاً صاف و یکنواخت با سطح نمونه بوده و نیز این محصولات خوردگی به رنگ سبز روشن، سبز تیره و سبز-خاکستری است. در برخی از نمونه‌ها این محصولات به‌صورت برجسته و حجیم مشخص است این محصولات خوردگی به رنگ قرمز-قهوه‌ای، سبز روشن تا تیره و سبز-آبی و آبی روشن و در بعضی نقاط سیاه همراه با خاک پوشانده شده است. (شکل ۳).

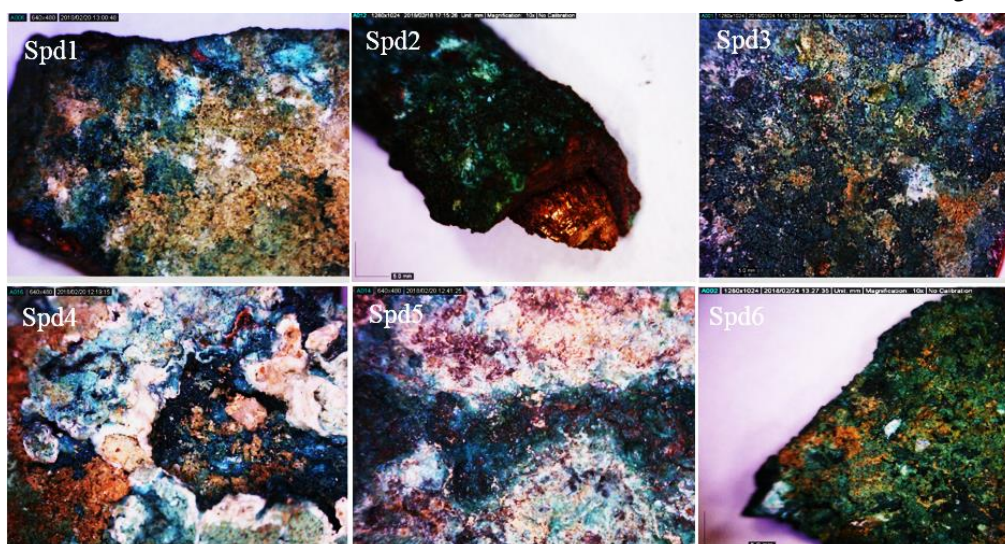
##### ۴-۲- متالوگرافی (OM)

جهت مطالعه نمونه‌ها از میکروسکوپ نوری و الکترونی برای شناخت مکانیزم و لایه‌های خوردگی همچنین ریخت‌شناسی در نمونه‌ها استفاده شد بدین منظور با استفاده از این روش‌ها می‌توان لایه‌های خوردگی تشکیل شده، ضخامت و محل قرارگیری لایه‌ها همچنین ترکیب شیمیایی لایه‌ها را مورد بررسی قرار داد. ازینرو، نمونه‌های مورد مطالعه که سطح آن‌ها پولیش شده است را با میکروسکوپ نوری (OM) و بعد از آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به سیستم

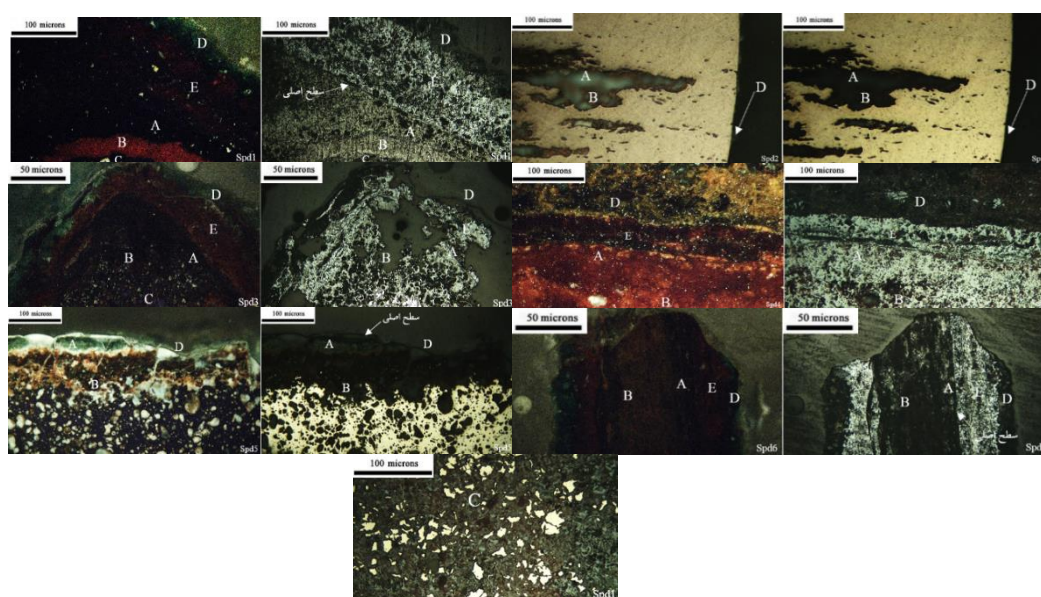


و اطراف آن لایه قرمز رنگ قرار گرفته است. بخش خارجی دارای لایه‌های خوردگی سبز و قرمز رنگ است (شکل ۴).

نمونه احتمال دارد در بین لایه‌ی قرمز رنگ ایجاد شده در ساختار قرار گرفته باشد. می‌توان ساختار خوردگی در این نمونه‌ها را به دو بخش تقسیم نمود: بخش داخلی که به رنگ سیاه و قهوه‌ای قابل مشاهده است



شکل ۳- سطح نمونه‌ها در بررسی محصولات خوردگی با استفاده از استریو میکروسکوپ پرتابل

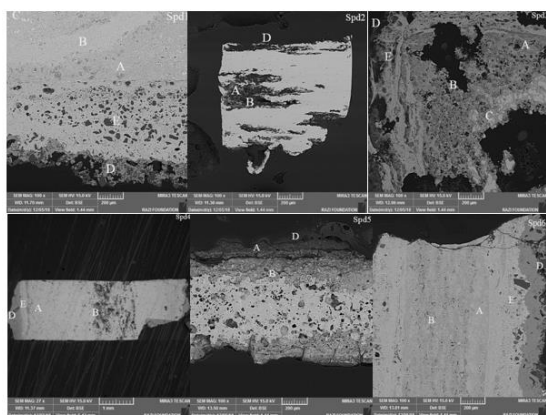


شکل ۴- تصاویر تهیه شده از میکروسکوپ نوری الکترونی، از چپ به راست و از بالا به پایین به ترتیب نمونه‌ها نام‌گذاری شده است. تصاویر سمت راست زمینه روشن و تصاویر سمت چپ زمینه تاریک متعلق به هر سه دسته نمونه‌های مورد مطالعه در مجموع شش نمونه است. با توجه به اینکه در تصاویر بالا در نمونه‌های دسته دوم (نمونه Spd1 و Spd3) لایه C به وضوح مشخص نیست در تصویر آخر با بزرگنمایی  $10\times$  خوردگی بین دانه‌ای در این نمونه‌ها قابل مشاهده است و گویای این نوع خوردگی در هر دوی نمونه‌ها است که با لایه C مشخص شده است. سطح اصلی در برخی از نمونه‌ها قابل مشاهده است که در تصاویر مشخص شده است.

۴-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDS) نتایج آنالیز EDS بر اساس ترکیب آلیاژی استفاده شده در نمونه‌های فلزی مورد مطالعه نشان‌دهنده‌ی استفاده از آلیاژ مفرغ در پنج نمونه با حدود ۸۰ درصد وزنی مس و کمتر از ۱۲ درصد وزنی قلع، میزان مس در نمونه فلزی (Spd2) ۹۵/۰۶ درصد همراه با مقدار کمی اکسیژن شناسایی شده است در واقع این نمونه، از مس آلیاژ نشده نسبتاً خالص ساخته شده است.

جهت بررسی میکروسکوپی و شناخت ترکیب شیمیایی لایه‌های خوردگی موجود در نمونه‌ها از آنالیز SEM-EDS استفاده شده است (جدول ۱). بدین جهت نتایج در ترکیب شیمیایی بر روی اولین لایه‌ی داخلی (لایه A)، دومین لایه‌ی داخلی (لایه B) و سومین لایه داخلی (لایه C) نشان‌دهنده وجود مس، قلع، اکسیژن و کلر به عنوان عناصر اصلی است. لازم به ذکر است که میزان قلع شناسایی شده در نقطه A بیشتر از آن مقداری است که در نقطه B شناسایی شده است عناصر دیگری همچون سرب در ترکیب لایه‌های A و B در بعضی از نمونه‌ها شناسایی شده است و مقدار آن در نمونه‌ها متفاوت بوده بطوریکه میزان سرب در نقاط داخلی B و A به ترتیب برابر ۱۹/۱۹ و ۱۶/۱۹ درصد در نمونه Spd1 و همچنین در نمونه Spd5 میزان آن در نقاط B و A به ترتیب شامل ۱۸/۵۳ و ۴۱/۷۳ درصد است و میزان کلر در لایه‌های A و B در چهار نمونه قابل توجه است و در دیگر نمونه‌ها میزان آن اندک است در این لایه‌ها (A و B) در نمونه Spd2 مقداری سرب و آنتیموان به همراه اکسیژن و مس شناسایی شده است که افزایش اکسیژن و کاهش مس در این نمونه نشان‌دهنده فرایند اکسیداسیون در این لایه‌ها است. میزان آرسنیک در لایه A نسبت به دیگر لایه‌ها در برخی نمونه‌ها به میزان بیشتری شناسایی شده است. ترکیب به دست آمده از لایه C حاوی عناصری همچون مس، قلع اکسیژن و سرب است. همچنین در این لایه در نمونه Spd3 همراه با مس و

اکسیژن میزان کمی قلع، سرب و آرسنیک شناسایی شده است. ترکیب لایه‌های خارجی D و E حاوی عناصری چون، اکسیژن، سیلیس، سرب، آهن و کلر است. در این لایه میزان قابل توجهی آهن در نمونه Spd3 شناسایی شده است و همچنین در همین لایه مقدار ۱۵/۲۳ درصد آلومینیوم و ۶/۶۱ درصد آنتیموان در نمونه Spd6 دیده شده است که این مقدار آلومینیوم در نمونه‌های دیگر در لایه D به میزان کمتری شناسایی شده است و آنتیموان به مقدار اندکی در یک نمونه‌ی دیگر دیده شده است. روی تنها در نمونه Spd5 به میزان ۴/۹۵ در لایه B شناسایی شده است. میزان اکسیژن، سیلیس و کلر در لایه‌های D و E قابل توجه است سیلیس در هر دو لایه خارجی در نمونه اول شناسایی شده است. میزان مس، سرب و قلع در این دو لایه کاهش یافته است (شکل ۵ - جدول ۲).



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی (SEM- BSE) به ترتیب همگی نمونه‌ها از سمت چپ به راست و از بالا به پایین با بزرگنمایی‌های متفاوت و آنالیز از لایه‌های خوردگی موجود در هر سه دسته از نمونه‌های مورد مطالعه



جدول ۲. شناسایی ترکیب شیمیایی بر اساس آنالیز EDS در خوردگی آثار برنزی گورستان اسپیدژ، به روش آنالیز نقطه‌ای (%wt)

| Sample | O     | Al    | Si    | S    | Cl    | Fe    | Ni   | Cu    | Zn   | As   | Sn    | Sb   | Pb    |
|--------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|------|-------|------|-------|
| Spd1A  | ۲۱/۰۷ | ۰/۱۴  | ۰/۷۴  | ۰/۳۷ | ۰/۵۰  | ۰/۹۳  | ۰/۲۳ | ۱۵/۵۳ | ۰/۲۷ | ۰/۹۰ | ۴۰/۲۳ | ۰/۰۰ | ۱۹/۱۹ |
| Spd1B  | ۲۳/۴۴ | ۰/۳۵  | ۰/۸۲  | ۰/۱۴ | ۰/۵۷  | ۰/۵۹  | ۰/۱۲ | ۲۶/۰۴ | ۰/۳۰ | ۱/۲۶ | ۲۹/۹۰ | ۰/۲۸ | ۱۶/۱۹ |
| Spd1C  | ۲۴/۰۱ | ۰/۰۰  | ۰/۰۸  | ۰/۱۸ | ۰/۱۳  | ۰/۳۷  | ۰/۲۶ | ۵۷/۸۴ | ۰/۴۹ | ۰/۰۰ | ۱۲/۰۶ | ۰/۰۰ | ۴/۶۶  |
| Spd1D  | ۵۴/۷۶ | ۰/۴۸  | ۴۰/۷۶ | ۰/۲۱ | ۰/۱۵  | ۰/۳۱  | ۰/۴۹ | ۰/۸۶  | ۰/۸۴ | ۰/۵۱ | ۰/۳۹  | ۰/۲۵ | ۰/۰۰  |
| Spd1E  | ۵۲/۳۸ | ۱/۸۷  | ۳۷/۵۵ | ۰/۰۹ | ۰/۲۳  | ۰/۹۹  | ۰/۴۹ | ۱/۵۶  | ۰/۸۳ | ۱/۸۱ | ۰/۷۴  | ۰/۳۳ | ۱/۱۳  |
| Spd2A  | ۳۹/۰۶ | ۰/۰۶  | ۰/۱۵  | ۰/۰۹ | ۲۱/۱۷ | ۰/۵۴  | ۰/۱۹ | ۲۲/۶۳ | ۰/۳۷ | ۰/۷۱ | ۰/۴۵  | ۶/۰۴ | ۸/۵۳  |
| Spd2B  | ۳۳/۲۳ | ۰/۰۷  | ۰/۰۹  | ۰/۸۴ | ۰/۲۲  | ۰/۱۳  | ۰/۲۳ | ۵۷/۲۵ | ۰/۳۷ | ۰/۶۱ | ۰/۸۱  | ۰/۲۱ | ۵/۹۴  |
| Spd2D  | ۳۶/۴۲ | ۰/۰۰  | ۱۶/۱۲ | ۰/۹۵ | ۰/۱۳  | ۰/۱۸  | ۰/۲۴ | ۴۳/۲۲ | ۱/۰۳ | ۱/۰۱ | ۰/۲۹  | ۰/۰۰ | ۰/۴۱  |
| Spd3A  | ۱۵/۸۲ | ۰/۲۰  | -     | ۰/۳۶ | ۳/۳۳  | ۰/۴۱  | ۰/۵۱ | ۵۱/۰۹ | ۰/۹۷ | ۵/۹۷ | ۱۹/۸۳ | ۰/۰۰ | ۱/۵۱  |
| Spd3B  | ۱۵/۸۹ | ۰/۰۰  | -     | ۰/۰۹ | ۸/۰۳  | ۰/۴۲  | ۰/۷۳ | ۶۴/۸۹ | ۰/۶۳ | ۱/۶۲ | ۷/۳۷  | ۰/۰۰ | ۰/۳۳  |
| Spd3C  | ۱۶/۰۳ | ۰/۱۵  | -     | ۰/۱۷ | ۰/۳۵  | ۰/۱۵  | ۰/۲۲ | ۷۵/۶۰ | ۰/۴۳ | ۱/۶۱ | ۳/۲۸  | ۰/۶۱ | ۱/۴۰  |
| Spd3D  | ۳۷/۳۴ | ۰/۰۷  | ۱۶/۱۶ | ۰/۹۸ | ۰/۴۳  | ۲۴/۰۳ | ۰/۵۴ | ۱۳/۱۵ | ۰/۳۳ | ۵/۰۴ | ۰/۲۱  | ۰/۰۰ | ۱/۷۲  |
| Spd3E  | ۳۳/۶۵ | ۰/۱۶  | ۰/۵۵  | ۰/۱۰ | ۰/۴۱  | ۰/۱۸  | ۰/۱۶ | ۵۹/۵۶ | ۰/۰۰ | ۱/۰۲ | ۲/۲۴  | ۰/۶۹ | ۱/۲۸  |
| Spd4A  | ۴/۳۱  | ۰/۴۹  | ۰/۲۳  | ۶/۰۳ | ۰/۳۰  | ۰/۱۲  | ۰/۱۶ | ۳۱/۴۸ | ۰/۵۲ | ۳/۰۷ | ۴۵/۱۲ | ۱/۴۸ | ۶/۶۸  |
| Spd4B  | ۱۵/۵۸ | ۰/۰۰  | ۰/۰۵  | ۰/۱۱ | ۰/۲۵  | ۰/۷   | ۰/۱۵ | ۷۰/۷۶ | ۰/۸۰ | ۰/۰۰ | ۱۵/۱۱ | ۰/۴۹ | ۰/۳۳  |
| Spd4D  | ۲۲/۹۵ | ۰/۰۰  | ۰/۰۷  | ۰/۴۴ | ۱۴/۸۲ | ۰/۱۰  | ۰/۲۲ | ۵۹/۵۲ | ۰/۴۸ | ۰/۵۱ | ۰/۳۸  | ۰/۵۲ | ۰/۰۰  |
| Spd4E  | ۲۱/۴۴ | ۰/۰۰  | ۰/۰۵  | ۰/۱۲ | ۰/۲۱  | ۰/۱۷  | ۰/۲۱ | ۶۷/۳۷ | ۰/۴۹ | ۰/۰۰ | ۹/۰۱  | ۰/۳۷ | ۰/۵۶  |
| Spd5A  | ۲۲/۸۳ | ۰/۲۶  | ۰/۳۸  | ۰/۳۰ | ۰/۸۹  | ۰/۲۶  | ۰/۱۹ | ۳۴/۷۱ | ۲/۷۴ | ۳/۱۵ | ۱۳/۹۰ | ۱/۸۶ | ۱۸/۵۳ |
| Spd5B  | ۲۳/۵۸ | ۰/۰۰  | ۰/۳۰  | ۰/۴۵ | ۱/۲۸  | ۰/۳۳  | ۰/۳۶ | ۴/۶۵  | ۴/۹۵ | ۲/۰۳ | ۱۸/۴۲ | ۱/۹۲ | ۴۱/۷۳ |
| Spd5D  | ۴۷/۳۶ | ۱/۶۶  | ۱۵/۹۹ | ۰/۳۰ | ۱/۵۲  | ۲/۲۱  | ۰/۱۳ | ۱۸/۰۲ | ۱/۰۳ | ۳/۷۸ | ۰/۸۰  | ۰/۴۰ | ۶/۸۰  |
| Spd6A  | ۳۰/۴۴ | ۰/۲۵  | ۰/۷۵  | ۰/۲۹ | ۴/۲۰  | ۰/۷۱  | ۰/۱۳ | ۱۹/۷۰ | ۰/۴۵ | ۳/۰۷ | ۳۸/۳۷ | ۰/۶۰ | ۱/۰۴  |
| Spd6B  | ۲۸/۵۱ | ۰/۱۵  | ۰/۵۲  | ۰/۳۰ | ۳/۸۳  | ۰/۳۲  | ۰/۱۲ | ۳۱/۷۳ | ۰/۳۷ | ۲/۰۳ | ۳۱/۲۴ | ۰/۰۰ | ۰/۸۸  |
| Spd6D  | ۳۳/۱۵ | ۱۵/۲۳ | ۲۵/۳۰ | ۰/۲۱ | ۱۵/۲۲ | ۰/۰۹  | ۰/۱۰ | ۱/۳۱  | ۰/۴۳ | ۰/۶۸ | ۰/۴۱  | ۶/۶۱ | ۱/۲۶  |
| Spd6E  | ۳۴/۲۴ | ۰/۱۹  | ۰/۷۳  | ۰/۱۹ | ۱/۷۱  | ۰/۶۷  | ۰/۱۳ | ۱۳/۳۸ | ۰/۳۲ | ۲/۱۰ | ۰/۹۷  | ۱/۲۸ | ۱/۲۸  |

## ۴-۴- پراش پرتوی ایکس (XRD)

نتایج آنالیز XRD بر روی محصولات خوردگی در (جدول ۳) ارائه شده است. ترکیب محصولات خوردگی نمونه‌ها شامل کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )، پاراتاکامیت و آتاکامیت ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) است، چنانچه آتاکامیت در نمونه Spd5 شناسایی نشده است. آتاکامیت و پاراتاکامیت ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) از ایزومرهای تری‌هیدروکسی کلرید مس هستند که در محصولات خوردگی آلیاژهای مس باستانی دیده می‌شوند. دیگر فازهای شناسایی شده یعنی کوارتز، آلپیت و کلسیت از کانی‌های شاخص موجود در خاک هستند. فاز کوارتز شناسایی شده در تمامی نمونه‌ها به جز دو نمونه Spd2 و Spd6 شناسایی شده است. همچنین در دو نمونه Spd4 و Spd5 فاز کلسیت شناسایی شده است. وجود کوارتز و کلسیت یا کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ ) در برخی از نمونه‌ها ناشی از بقایای خاک است و بیانگر غنی بودن لایه بیرونی از یون کربنات است. با این وجود با توجه به عدم شناسایی آن در دیگر آثار نمی‌توان نتیجه گرفت که خاک محیط دفن آهکی بوده است. آلپیت در کلیه نمونه‌ها وجود دارد. آلپیت از گروه کانی‌های فلدسپات و جزو پلاژیوکلارها است. میکروکلین جزو دسته آلکالی فلدسپات‌ها و شبیه با ارتوکلارها است. هر دو کانی بیان شده از سری کانی‌های اولیه‌ای هستند که در خاک موجود می‌باشند (جدول ۴).

## ۵- مکانیزم و ریخت‌شناسی خوردگی

سطح تمامی اشیاء دارای محصولات خوردگی است که در برخی نمونه‌ها نسبتاً صاف و یکنواخت با سطح نمونه بوده و نیز این محصولات خوردگی به رنگ سبز روشن، سبز تیره و سبز-خاکستری است. در برخی از نمونه‌ها به صورت برجسته و حجیم مشخص است. این محصولات خوردگی به رنگ قرمز-قهوه‌ای، سبز روشن تا تیره و سبز-آبی و آبی روشن و در بعضی نقاط سیاه همراه با خاک پوشانده شده است. با توجه به آنچه از مطالعات میکروسکوپی نوری و الکترونی

دریافت شد، براین اساس می‌توان در مجموع، ساختار کلی و لایه‌های خوردگی تشکیل شده در نمونه‌های گورستان اسپیدژ را از بیرون به داخل با ساختاری پنج لایه در نمونه‌های دسته اول، ساختار چهار لایه خوردگی در نمونه‌های دسته دوم و ساختار سه لایه خوردگی در نمونه‌های دسته سوم توصیف کرد که طبق این لایه‌نگاری لایه‌ها شامل: لایه (A)، اولین لایه داخلی که معمولاً زیر سطح اصلی قرار گرفته است و به رنگ قهوه‌ای روشن تا تیره است. لایه (B)، دومین لایه داخلی به رنگ قرمز-قهوه‌ای، در این لایه نسبت قلع به مس کمتر از لایه اول است. لایه (C)، سومین لایه داخلی، خوردگی بین‌دانه‌ای پراکنده در داخل ساختار فلز، همانطور که در تصاویر قابل مشاهده است (شکل ۴)، این لایه شکل گسترش یافته لایه B در مرز دانه‌ها و ترک‌ها در مقطع عرضی نمونه‌هاست. این شکل از خوردگی در دو نمونه در قسمت دوم قابل مشاهده هستند. لایه‌های خارجی (D و E) که در لایه (D) خوردگی به صورت یکنواخت خارج از بخش داخلی و بر روی کوپریت تشکیل شده و شامل لایه‌های خوردگی بیرونی با ترکیبات تری‌هیدروکسی کلریدهای مس به همراه ترکیبات خاک است و لایه (E) به رنگ قرمز که در برخی نمونه‌ها بعد از سطح اصلی مشخص شده است. در مراحل بعدی از روش آنالیز دستگاهی SEM-EDS جهت شناخت ماهیت شیمیایی لایه‌های خوردگی در نمونه‌های مورد مطالعه استفاده شد. جدول (۲). لایه‌نگاری خوردگی در نمونه‌های گورستان اسپیدژ حاکی از وجود سه نوع ریخت‌شناسی در نمونه‌های مورد مطالعه بود (شکل ۷).

اولین ریخت‌شناسی مربوط به دو نمونه‌ی قرار گرفته در دسته اول است که دارای دو قسمت از خوردگی است: قسمت داخلی، دارای دو لایه درونی که در زیر سطح تماس فلز به لایه خارجی قرار گرفته است و قسمت دوم شامل بخش خارجی است این بخش دارای یک لایه بیرونی سبز رنگ است.

دومین ریخت‌شناسی مربوط به نمونه‌های دسته دوم که بخش بزرگی از این دو نمونه به واسطه خوردگی بین دانه‌ای از بین رفته و تبدیل به محصولات خوردگی شده است این نمونه‌ها دارای دو قسمت از خوردگی هستند: قسمت داخلی، دارای لایه‌های درونی به همراه خوردگی بین دانه‌ای که با سه لایه در زیر سطح تماس فلز با لایه خارجی مشخص شده‌اند و قسمت خارجی دارای دو لایه بیرونی که به طور معمول بر روی سطح اصلی واقع شده است و به رنگ سبز و قرمز است.

سومین ریخت‌شناسی، مربوط به دسته سوم است در این دو نمونه خوردگی کاملاً به فلز نفوذ کرده و کل نمونه‌ها تبدیل به محصولات خوردگی شده‌اند. ساختار ریخت‌شناسی در این دو نمونه دارای دو قسمت است: قسمت داخلی دارای دو لایه درونی به رنگ قرمز - قهوه‌ای و در برخی نقاط سیاه که این لایه در زیر سطح اصلی قرار گرفته است. قسمت خارجی دارای دو لایه بیرونی سبز و قرمز رنگ است. طرح شماتیک ساختار خودگی در نمونه‌های مورد مطالعه را می‌توان در شکل ۷ مشاهده نمود (شکل ۷).

آنالیز لایه‌های خوردگی در نمونه‌های گورستان اسپیدژ نشان داد که میزان قلع در لایه‌ی A نسبت به آلیاژ افزایش یافته و بالعکس میزان مس کاهش یافته که می‌توان این لایه را غنی از قلع بشمار آورد. باتوجه به نتایج آنالیز EDS در شناسایی ترکیب آلیاژ نسبت مس به قلع قابل توجه است اما این درصد در لایه A کاهش یافته، این اتفاق بیانگر خروج میزان زیادی از مس در این لایه است. مقدار اکسیژن در لایه‌های داخلی خوردگی قابل توجه و نشان‌دهنده‌ی نفوذ اکسیژن و به تبع آن خوردگی در داخل ساختار نمونه‌ها است. نفوذ خوردگی بین دانه‌ای در ساختار فلزی نمونه‌های (دسته دوم) در لایه داخلی C کاملاً مشهود است. خوردگی بین دانه‌ای مشاهده شده می‌تواند با ویژگی‌های ساختاری اثر شکل گرفته و در مدت زمان تولید آن با تکرار چرخه عملیات مکانیکی سرد و گرم و عملیات حرارتی ایجاد شود. این عملیات ترکیبی همراه با ایجاد پدیده تبلور و جدایش ناخالصی‌ها در امتداد مرز دانه‌ها، احتمالاً سبب ضعف مکانیکی و افزایش مقدار خوردگی

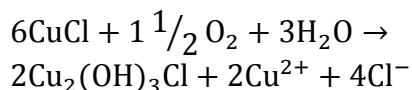
بین دانه‌ای می‌شوند [۲۱]. در نمونه Spd5 خوردگی حفره‌ای قابل مشاهده است. خوردگی حفره‌ای شکل دیگری از حمله شدید موضعی است که به وسیله رشد و گسترش می‌تواند باعث آسیب جدی در اثر شود و این درحالی است که باعث می‌شود سرتاسر اثر دچار خوردگی جزئی شود، این پدیده در نتیجه عملکرد یون‌های کلرید اتفاق می‌افتد، هر چند برومیدها، هیپوکلریت‌ها و برخی نمونه‌های دیگر در این عملکرد نقش دارند. اغلب زمانی اتفاق می‌افتد که آلیاژ در محیط‌هایی با شرایط نوسانات کنترل نشده قرار دارد [۱]. در لایه B نتایج آنالیز EDS بیانگر این است که عناصر اصلی شناسایی شده در این لایه شامل مس، قلع، اکسیژن و در برخی نمونه‌ها سرب، روی، آرسنیک و آنتیموان است و میزان کلر در این لایه در برخی نمونه‌ها بین ۱ تا ۸ درصد متغیر است. افزایش نسبت مس به قلع در این لایه نسبت به لایه A بیشتر است و فرق بین این دو لایه در این است که میزان مس به قلع افزایش یافته است. در ترکیب شیمیایی لایه‌های بیرونی (D و E)، آنالیز EDS نشان می‌دهد که در این لایه‌ها میزان مس کاهش و اکسیژن افزایش یافته است در واقع این لایه‌ها از اکسیژن بیشتر، مس و قلع کمتر تشکیل شده است. همچنین میزان قلع در این لایه کمتر از ترکیب اصلی آلیاژ است که نشان از انحلال انتخابی مس و انحلال جزئی قلع در طی فرایند خوردگی این نمونه‌ها است. وجود اکسیژن در همه نمونه‌ها همراه با میزان زیادی کربن در بعضی از آن‌ها می‌تواند به علت وجود ترکیبات اکسیدی و کربناتی مس در کنار ترکیبات خاک باشد. کلر و سیلیس به میزان قابل توجهی در لایه‌های بیرونی بخصوص لایه D شناسایی شده‌اند و گوگرد کمتر از ۱ درصد شناسایی شده است. میزان آهن تنها در دو نمونه بین ۲ تا ۲۴ درصد متغیر است و روی تنها در نمونه Spd5 وجود دارد، میزان قابل توجهی آرسنیک و سرب در این بخش قابل مشاهده است و آنتیموان در یک نمونه به مقدار شش درصد شناسایی شده است و در مجموع ترکیب این لایه‌ها شامل محصولات خوردگی مس همراه با ترکیبات خاک است. باتوجه به نتایج آنالیزها و میزان بالای قلع در فاز سفید رنگ

(به غیر از نمونه Spd2) احتمال می‌رود این فاز حاوی میزان بالای کاسیتريت ( $\text{SnO}_2$ ) است. تشکیل فاز غنی از قلع (اکسید قلع) در مرکز این آثار را می‌توان به مس‌زدایی یا انحلال انتخابی مس در برنرها نسبت داد [۹] وجود مس و قلع در کنار هم نقش مهمی را در ترکیب لایه‌های درونی ایجاد شده دارد. تغییر ایجاد شده در میزان قلع و مس با افزایش مقدار اکسیژن مشخص است. درصد بالای قلع در لایه قبل از سطح اصلی به دلیل اکسید شدن مس و غنی شدن این لایه از قلع است. در واقع فرایند مس‌زدایی بر اثر انحلال گزینشی یون‌های مس در محیط، باعث شدت افزایش ترکیبات قلع در لایه سطحی می‌شود [۲۲]. به طوری که، غنی شدن قلع در لایه داخلی به حلالیت کم و ثبات بالا در گونه‌های قلع مربوط است [۲۳] که اجازه می‌دهد یون‌های قلع در محل اصلی خود (لایه خوردگی تیره درونی) باقی بماند [۲۴] در مجموع وجود فاز غنی از قلع در لایه اول درونی و ایجاد لایه غنی از قلع در بخش خوردگی داخلی را در آثار برنزی به پدیده‌ی مس‌زدایی یا انحلال انتخابی مس مرتبط می‌دانند [۱۸]. بر این اساس ساختار و ریخت‌شناسی خوردگی در برنرهای باستانی به دو دسته خوردگی نوع اول و خوردگی نوع دوم تقسیم می‌شوند که می‌توان گفت در خوردگی نوع اول سطح اصلی قابل مشاهده بوده، ولی در برخی مواقع با رسوبات پوشیده شده است. خوردگی نوع اول بیشتر در محیط‌هایی دیده می‌شود که میزان خوردندگی کمتری دارند. در خوردگی نوع دوم، لایه پاتین فشرده در این نوع خوردگی به علت انحلال انتخابی آرام مس، خروج آن از سطح شی و در نهایت تبدیل قلع به کاسیتريت و دیگر اکسیدهای قلع به وجود می‌آید. در خوردگی نوع دوم سطح اصلی به علت میزان خوردگی بالا شکل اولیه خود را از دست داده و خوردگی به شکل پاتین ناصاف و زمخت بسیار حجیم بوده و حاوی ترکیب تری‌هیدروکسی کلریدهای مس و مالاکیت بر روی لایه کوپریت است. این پاتین‌ها در شرایطی تشکیل می‌شوند که سرعت خوردگی بالا است و شکل اصلی شی به دلیل تغییر حجم محصولات خوردگی تغییر می‌کند [۲۵]. این نوع خوردگی به صورت سه لایه است و در

محیط‌های حاوی نمک رایج است [۹]. به این ترتیب که خوردگی نوع اول بیشتر در محیط‌هایی دیده می‌شود که میزان خوردندگی کم‌تری دارند.

همچنین باتوجه به نتایج به دست آمده براساس آنالیز XRD مشخص گردید که کوپریت، پاراتا کامیت و آتاکامیت سه نوع محصول خوردگی شناسایی شده در نمونه‌ها بوده است. کوپریت اکسید مس و معمول‌ترین محصول خوردگی مس در محیط‌های مختلف به خصوص خاک است و از ایزومرهای تری‌هیدروکسی کلرید مس است که در واقع اولین لایه‌ای که در تماس با رطوبت یا در زیر خاک به وجود می‌آید است و محصول واکنش مستقیم مس با اکسیژن هوا، اکسیژن حل شده در آب یا مولکول‌های آب است. در پدیده خوردگی آثار برنزی در زیر زمین، با مهاجرت یون‌های مس از میان کوپریت به سطح و انتقال آنیون اکسیژن به داخل، خوردگی تسهیل می‌شود. بنابراین کوپریت می‌تواند به عنوان غشایی برای عبور یون‌ها در طول لایه عمل کند [۲۶]. این لایه می‌تواند باعث انتقال یون‌های مس شود زیرا قابلیت هدایت الکتریکی بالایی دارد. تشکیل شدن این لایه (کوپریت) می‌تواند موجب کاهش سرعت اکسیداسیون مس فلزی قرار گرفته در زیر شود. با گسترش روند خوردگی و مهاجرت یون‌های مس به خارج از فلز، کوپریت بر روی لایه اولیه رشد کرده و ساختاری لایه لایه تشکیل می‌دهد. کوپریت هم بر روی سطح اصلی شی و هم در زیر آن رشد کرده و گسترش می‌یابد و لایه‌ای که مشخص‌کننده سطح اصلی شی است در زیر قشری از کوپریت قرار می‌گیرد.

پاراتاکامیت از تری‌هیدروکسی کلریدهای مس است که در اثر واکنش مس با یون کلر، نانتوکیت (مس I) تشکیل شده و پس از آن نانتوکیت در مجاورت هوا و رطوبت به تری‌هیدروکسی کلریدهای مس از جمله پاراتاکامیت و آتاکامیت تبدیل می‌شود. از معروف‌ترین نمک‌های هیدروکسی کلرید مس می‌توان به آتاکامیت اشاره کرد، این محصول هرگز به عنوان یک لایه پیوسته در سطح فلز وجود ندارد؛ وجود این فاز در آنالیز حاکی از وجود بیماری برنز در اشیاء مورد مطالعه است که در حضور رطوبت و اکسیژن،

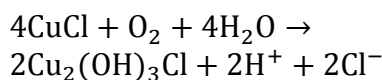


[۲۵]

معادله اول بر اساس انرژی آزاد گیس  $=1510\text{KJmol}^{-1}$   $\Delta G_f$  - اتفاق می‌افتد که حاکی از واکنشی است که از چپ به راست رخ می‌دهد. همانطور انرژی آزاد گیس تشکیل ترکیبات تری‌هیدروکسی کلرید مس منفی است. حاصل این واکنش سریع محصولات پودری و نرمی بوده که به علت حجم بالا فشار زیادی به لایه‌های سطحی وارد کرده و به صورت ترک‌هایی در سرتاسر شئی ایجاد می‌شود [۹-۱۲].

(شکل ۶) منحنی Eh-pH (پوره) در سیستم  $\text{Cu-CO}_2\text{-H}_2$  را در غلظت‌های کلرید ۴۴ ppm و ۴۴۰۰۰ ppm نشان می‌دهد. بر اساس منحنی Eh-pH، فازهای تشکیل شده (منحنی سمت چپ) شامل تری‌هیدروکسی کلریدهای مس و اکسید قلع هستند. همانطور که تشکیل اکسید قلع در زیر لایه‌های اکسیدی و کلریدی مس بیانگر فشار اکسیژن  $(f\text{O}_2)$  و نفوذ اکسیژن به درون لایه‌های داخلی است [۱۲].

نانتوکیت می‌تواند به آن تبدیل شده و باعث خوردگی حفره‌ای کلریدی شود. پاراتا کامیت در بیشتر مواقع به رنگ سبز روشن و پودری شکل است و به‌عنوان لایه ثانویه بر سطح فلز دیده می‌شود [۲۶]. در حقیقت فرایند تشکیل پاتین یا خوردگی در برنزها در محیط‌های طبیعی (مانند خاک) در اصل مرتبط با مس‌زدایی است که با اکسیداسیون داخلی فلز همراه است، در حقیقت نتایج آنالیز XRD نشان‌دهنده وجود خوردگی فعال یا بیماری برنز در نمونه‌ها است. در واقع حضور یون کلرید در محیط قرارگیری شئی موجب تشکیل کلریدمس یک ظرفیتی می‌شود که در عمق لایه‌ی اکسید محافظ حرکت کرده و ایجاد خوردگی و بیماری برنز می‌نماید. بیماری برنز را می‌توان فرایند واکنش مس با یون کلر، تشکیل نانتوکیت و سرانجام تبدیل آن به یکی از تری‌هیدروکسی کلریدهای مس، در مجاورت هوا و رطوبت، در آثار برنزی و نیز در دیگر آلیاژهای مس تاریخی دانست [۲۷]. در رابطه با اکسیداسیون و هیدرولیز نانتوکیت و بروز بیماری برنز واکنش زیر عنوان شده است:



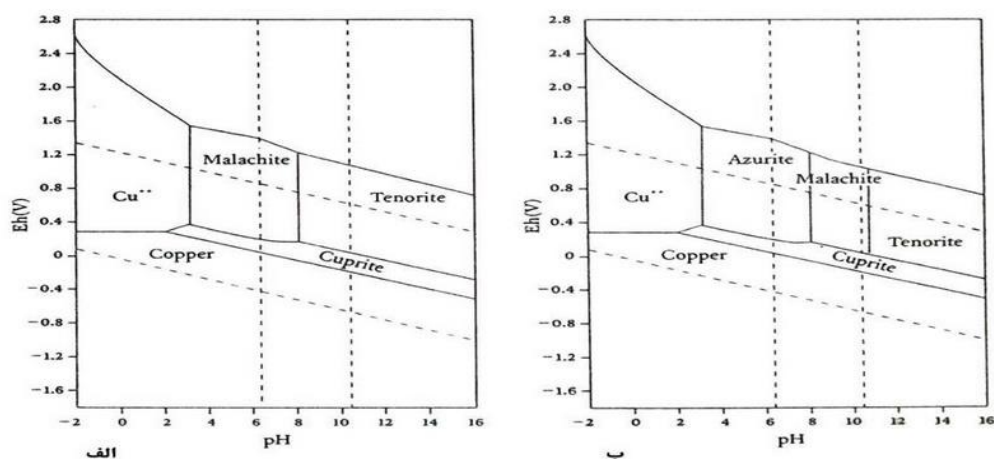
[۲۷]

جدول ۴- شناسایی فازهای اصلی خوردگی به روش XRD

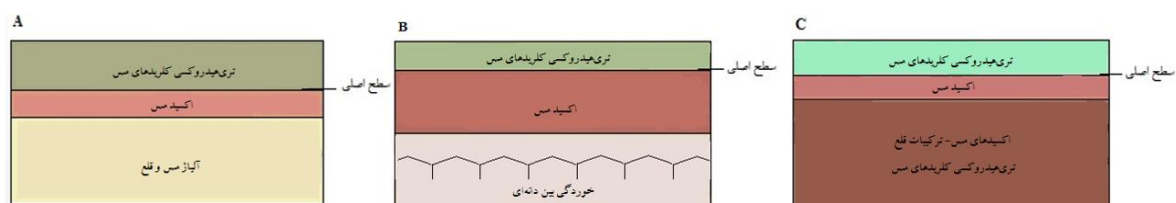
| Sample No.       | Paratacamite                        | Cuprite               | Albite                      | Calcite         | Quartz         | Atacamite                           |
|------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-------------------------------------|
| Spd1             | *                                   | *                     | *                           | -               | *              | *                                   |
| Spd2             | *                                   | *                     | *                           | -               | -              | *                                   |
| Spd3             | *                                   | *                     | *                           | -               | *              | *                                   |
| Spd4             | *                                   | *                     | *                           | *               | *              | *                                   |
| Spd5             | *                                   | *                     | *                           | *               | *              | -                                   |
| Spd6             | *                                   | *                     | *                           | -               | -              | *                                   |
| Chemical formula | $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ | $\text{Cu}_2\text{O}$ | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ | $\text{CaCO}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ |

لایه غنی از قلع در زیر لایه‌های اکسیدمس و ترکیبات مس (II)، در مرکز نمونه‌ها و در لایه میانی به دلیل فرایند انحلال انتخابی مس یا مس‌زدایی در محیط دفن بوده است. وجود این فاز در آنالیز حاکی از وجود بیماری برنز در اشیاء مورد مطالعه است که در حضور رطوبت و اکسیژن، نانتوکیت می‌تواند به آن تبدیل شده و باعث خوردگی حفره‌ای کلریدی شود [۱۳]. در نهایت با توجه به آنچه ذکر شد می‌توان گفت در این نمونه‌ها فرایند مس‌زدایی و تشکیل خوردگی با لایه‌های متفاوت مرتبط با خوردگی نوع دوم بوده است.

براساس نتایج به دست آمده مشخص شد که خوردگی رخ داده در اشیاء مورد مطالعه به علت وجود یون کلر در محیط و وقوع بیماری برنز است. شناسایی ترکیبات کلریدمس در محصولات خوردگی این رخداد را تأیید می‌کند. بیماری برنز یک شکل از خوردگی حفره‌ای است که شامل حضور و ته‌نشست کلریدمس زیر لایه کوپریت است [۲۸]. در واقع بیماری برنز را می‌توان فرایند واکنش مس با یون کلر، تشکیل نانتوکیت و تبدیل آن به یکی از تری‌هیدروکسی کلریدهای مس، در مجاورت هوا و رطوبت، در آثار برنزی و در دیگر آلیاژهای مس تاریخی دانست [۲۷-۲۰]. تشکیل



شکل ۶- نمودار Eh-pH برای سیستم  $\text{Cu-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  در غلظت دی‌اکسید کربن الف) ۴۴ ppm (ب) ۴۴۰۰۰ ppm [۲۷]. منحنی نشان دهنده تشکیل فازهای تری‌هیدروکسی کلریدهای مس، نانتوکیت، کوپریت و کاسیتريت ( $\text{SnO}_2$ )



شکل ۷- طرح شماتیک سه نوع ریخت‌شناسی خوردگی به ترتیب A دسته اول، B دسته دوم و C دسته سوم از نمونه‌های مورد مطالعه گورستان اسپیدژ



## نتیجه‌گیری

باتوجه به مطالعات صورت گرفته بر روی شش نمونه‌ی مطالعاتی فلزی مکشوف از گورستان اسپیدژ که در این مطالعه از روش‌های دستگاهی SEM-EDS و XRD و میکروسکوپ نوری (OM)، با هدف لایه‌نگاری، ریخت‌شناسی و بررسی فرایند مس‌زدایی (انحلال انتخابی مس) استفاده شده است. نتایج در رابطه با لایه‌نگاری حاکی از ساختار خوردگی سه لایه در نمونه‌های دسته اول، خوردگی پنج لایه در نمونه‌های دسته دوم و ساختار خوردگی چهار لایه در نمونه‌های دسته سوم بوده است. در نمونه‌های دسته اول یک نمونه از مس نسبتاً خالص ساخته شده است که فرایند اکسیداسیون در این نمونه رخ داده و فلزات در این دسته تا حدی سالم باقی مانده‌اند که می‌تواند حاکی از روند آهسته خوردگی در این دسته از اشیاء باشد بر خلاف دسته دوم و سوم که خوردگی نفوذ بالایی در ساختار داشته و خوردگی فعال در این نمونه‌ها باعث شده است اکسیداسیون مس و قلع رخ دهد که در نتیجه باعث ایجاد فاز غنی از قلع در لایه‌های داخلی شده است که نشان از وقوع پدیده‌ی مس‌زدایی یا انحلال انتخابی مس و نفوذ اکسیژن به داخل ساختار فلزی بوده است. بدین ترتیب شناسایی فازهای خوردگی کوپریت، آتاکامیت و پاراتا کامیت نشان‌دهنده‌ی قرارگیری اشیاء در محیطی بسیار خورنده حاوی میزان قابل توجهی آنیون کلرید محلول بوده که عامل اصلی بیماری برنز در این آثار است. در واقع طی این رخداد یون کلر با مس واکنش داده و اکسیداسیون رخ داده است که باعث اکسید شدن مس و قلع شده است. بدین ترتیب باتوجه به آنچه به‌لحاظ ریخت‌شناسی مورد بررسی قرار گرفته است در نمونه‌های مورد مطالعه سه نوع ریخت‌شناسی مختلف قابل مشاهده بود که فرق بین آنها می‌تواند در میزان نرخ خوردگی ایجاد شده در آثار باشد، از طرفی در این نمونه‌ها مشخص بودن سطح اصلی در سه نمونه است که متعلق به هر سه دسته می‌باشد و عدم مشاهده سطح اصلی در سه نمونه دیگر به علت میزان خوردگی یا قرار گرفتن در زیر قشری از خوردگی بوده است. بنابراین دارا بودن سطح اصلی در برخی از نمونه‌ها و فقدان آن در دیگر نمونه‌ها می‌تواند حاکی از تفاضل میزان و نرخ خوردگی در این آثار باشد. بدین اساس با توجه به اینکه میزان سرعت و نرخ خوردگی در این آثار بالا بوده می‌توان روند و نوع خوردگی رخ داده در این آثار را با خوردگی نوع دوم در برنزهای باستانی در یک دسته قرار داد.

## سپاس‌گزاری

این مقاله مستخرج از پایان‌نامه کارشناسی ارشد سرکار خانم فرح‌انگیز صبوچی‌ثانی در گروه مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان است، از همین‌رو باید از این دانشگاه بابت تمامی کمک‌های مادی و معنوی‌شان کمال تشکر و قدردانی به‌عمل آید. همچنین از اداره کل میراث فرهنگی استان سیستان و بلوچستان و نیز موزه منطقه‌ای جنوب‌شرق و نیز از تمام کسانی که در به ثمر رساندن این مقاله همیاری نمودند قدردانی می‌شود.

## مراجع

- [1] Rothwell, G. P. (2003). Corrosion phenomena in introduction. *National Physical*.
- [2] Boscher, L. C. (2016). *Reconstructing the arsenical copper production process in early Bronze Age southwest Asia* (Doctoral dissertation, UCL (University College London)).
- [۳] نعیمی‌طرثی، پرستو، وطن‌دوست حقیقی، رسول. (۱۳۹۴). اهمیت تحلیل لایه‌های خوردگی در مطالعه فنی آثار فلزی تاریخی. پژوهش باستان‌سنجی. ۱۱(۱): ۱۷-۳۰.
- [4] McCann, L. I., Trentelman, K., Possley, T., & Golding, B. (1999). Corrosion of ancient Chinese bronze money trees studied by Raman microscopy. *Journal of Raman spectroscopy*, 30(2), 121-132.
- [۵] عودباشی، امید. (۱۳۹۳). شناسایی ماهیت شیمیایی لایه‌های خوردگی سطحی در برنزه‌های باستانی. علوم و مهندسی سطح، ۲۰: ۱۳-۲۹.
- [6] Wang, J., Xu, C., & Lv, G. (2006). Formation processes of CuCl and regenerated Cu crystals on bronze surfaces in neutral and acidic media. *Applied surface science*, 252(18), 6294-6303.
- [7] Tronner, K., Nord, A. G., & Borg, G. C. (1995). Corrosion of archaeological bronze artefacts in acidic soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85(4), 2725-2730.
- [8] Piccardo, P., Mödler, M., Ghiara, G., Campodonico, S., & Bongiorno, V. (2013). Investigation on a "tentacle-like" corrosion feature on Bronze Age tin-bronze objects. *Applied Physics A*, 113(4), 1039-1047.
- [۹] عودباشی، امید. امامی، سید محمدامین. دوامی، پرویز. (۱۳۹۰). ریخت‌شناخت خوردگی در برنزه‌های تاریخی: تحلیل فرایند مس‌زدایی در اشیاء برنزی هفت تپه خوزستان. نشریه مرمت و معماری ایران، ۱ (۱): ۸۳-۹۵.
- [10] Emami, M., Kowald, T., & Trettin, R. (2017). Preliminary archaeometallurgical studies on copper extraction from polymetallic ore sources in Meymand, south central Iranian desert. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 9(7), 1515-1528.
- [۱۱] مصلحی، مرضیه. عبدالله‌خان گرجی، مهناز. نظافتی، نیما. نوکنده، جبرئیل، نوکنده و قربانعلی عباسی. (۱۳۹۳). مطالعات باستان‌سنجی و مرمتی بر روی منتخبی از اشیاء مس-پایه‌ی دوره‌ی مفرغ پایانی از تپه‌ی بازگیر، دشت گرگان. مطالعات باستان‌شناسی، ۶(۱): ۱۱۱-۱۲۸.
- [۱۲] عودباشی، امید. دوامی، پرویز. (۱۳۹۴). شناسایی مکانیزم خوردگی آلیاژهای مس باستانی مدفون در محیط خاک در محوطه هفت تپه خوزستان. فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، ۶ (۵): ۳۷-۵۶.
- [13] Scott, D. A. (1990). Bronze disease: a review of some chemical problems and the role of relative humidity. *Journal of the American Institute for Conservation*, 29(2), 193-206
- [14] Scott, D. A. (1985). Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities. *Studies in Conservation*, 30(2), 49-57.
- [15] Figueiredo, E., Araújo, M. F., Silva, R. J., & Sennamartinez, J. (2007). Corrosion of bronze alloy with some lead content: implications in the archaeometallurgical study of Late Bronze Age metal artefacts from "Fraga dos Corvos" (North Portugal). *METAL07 (ICOM-CC) Proceedings*, Amsterdam, 1, 61-66.
- [16] Reale, R., Plattner, S. H., Guida, G., Sammartino, M. P., & Visco, G. (2012). Ancient coins: cluster analysis applied to find a correlation between corrosion process and burial soil characteristics. *Chemistry Central Journal*, 6(2), 1-9.
- [17] Tylecote, R. F. (1979). The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper. *Journal of Archaeological Science*, 6(4), 345-368.
- [18] Robbiola, L., Blengino, J. M., & Fiaud, C. (1998). Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys. *Corrosion Science*, 40(12), 2083-2111.
- [19] Robbiola, L., & Fiaud, C. (1993). Corrosion structures of long-term burial Cu-Sn alloys: influence of the selective dissolution of copper. *Editions de la Revue de Métallurgie*, (6), 157-162.

- [20] Heydari, M., Desset, F., & Vidale, M. (2019). A Late 4th-Early 3rd Millennium BC Grave at Spidej (Eastern Jazmurian, Iranian Baluchistan). *Iranica Antiqua*, 54, 17-57.
- [21] Angelini, E., Batmaz, A. T. İ. L. L. A., De Caro, T., Faraldi, F., Grassini, S., Ingo, G. M., & Riccucci, C. (2014). The role of surface analysis in the strategies for conservation of metallic artefacts from the Mediterranean Basin. *Surface and Interface Analysis*, 46(10-11), 754-763.
- [22] Robbiola, L., & Portier, R. (2006). A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system. *Journal of Cultural Heritage*, 7(1), 1-12.
- [23] Alberghina, M. F., Barraco, R., Brai, M., Schillaci, T., & Tranchina, L. (2011). Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes. *Spectrochimica acta part b: Atomic spectroscopy*, 66(2), 129-137.
- [24] Mortazavi, M., Kakhki, A. S., & Golozar, M. A. (2015). Tracing Manufacturing Technique in an Archaeological Thin Sheet Tube from Tepe Sagzabad in Qazvin Plain, Iran (1500-800 BC). *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 15(1), 1-9.
- [25] Selwyn, L. S., (2006), *Corrosion of Metal Artifacts in Buried Environments*, ASM Handbook Volume 13C, Corrosion: Environments and Industries.
- [26] Scott, D. A. (1997). Copper compounds in metals and colorants: Oxides and hydroxides. *Studies in conservation*, 42(2), 93-100.
- [27] Scott, D. A. (2002). *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. Getty publications.

[۲۸] پورزرقان، وحید. بخشنده‌فرد، حمیدرضا. وطنخواه، غلام‌رضا. (۱۳۸۸). مروری بر روش‌های

حفاظتی در برابر بیماری برنز. دوفصلنامه تخصصی دانش مرمت و میراث فرهنگی. ۴: ۸۹-۹۰.

