



بررسی روند تشکیل ترکیبات اکسیدی در آثار برنزی با استناد به مطالعات میکروسکوپی

۸۹

پرستو نعیمی طرئی^۱، شیبیا خدیر^۲

چکیده

به علت سازوکار پیچیده خوردگی آثار برنزی، توضیح ساختار مختلف لایه‌های خوردگی در این آثار تنها در سطوح میکروسکوپی امکان‌پذیر است. زمانی که شیء برنزی خورده می‌شود، معمولاً اکسید مس I، اولین لایه خوردگی بر سطح آثار برنزی [به‌ویژه آثار] مکشوفه از محوطه‌های تاریخی است. لیکن بسته به شرایط محیطی، صورت‌های مختلفی از لایه‌های خوردگی اکسیدی غنی از قلع یا مس شکل می‌گیرد که در میزان مقاومت آثار در برابر خوردگی مؤثر است. شناسایی ترکیبات اکسیدی قلع یا ترکیبی از محصولات قلع - مس با استفاده از شیوه‌های تجزیه دستگامی معمول ساده نیست. با این وجود در پژوهش صورت‌گرفته با استفاده از قابلیت میکروسکوپ نوری در به تصویر کشیدن رنگی محصولات خوردگی با استفاده از نور قطبیده، روند شکل‌گیری اکسیدهای مس و قلع نمونه‌هایی از آثار برنزی مکشوفه از محوطه‌های مختلف ایران بررسی شده و در برخی موارد از شیوه میکروسکوپی روبش الکترون مجهز به سیستم تجزیه عنصری (SEM-EDX) جهت تکمیل روند شناسایی لایه‌های اکسیدی استفاده شده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، شناسایی شواهدی از اختلاف توزیع مس و قلع در ریزساختار حاصل از جدایش‌های ماکروسکوپی و میکروسکوپی، تشکیل محلول جامد مس در کنار مخلوط یوتکتیک مس - اکسید مس در حین مراحل انجماد، وجود آخال‌های اکسیدی مس در ریزساختار فلز، حرکت لایه غنی از قلع از میان لایه اکسیدی مس، شکل‌گیری لایه‌های ساندویچی اکسید مس - اکسید قلع، حل شدن انتخابی قلع در لایه‌های خارجی، پدیده جدایش مس از لایه‌های خوردگی و تغلیظ قلع در مرکز نمونه و در نهایت روند رشد معمول لایه اکسیدی مس و یا تخریب آن تحت شرایط خاص در نمونه آثار برنزی انتخابی با استفاده از تصاویر میکروسکوپی مطالعه شده است. نتایج مذکور تأییدی بر قابلیت شیوه‌های میکروسکوپی در مطالعه لایه‌های اکسیدی آثار برنزی است.

کلیدواژه‌ها: برنز، خوردگی، اکسید مس، اکسید قلع، شیوه‌های میکروسکوپی.

۱. پژوهشگر حفاظت پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی - فرهنگی، p.naeimi@richt.ir

۲. پژوهشگر حفاظت پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی - فرهنگی، s.khadir@richt.ir

مقدمه

بسیاری از عوامل از قبیل ترکیب و ریزساختار برنز، فن ساخت این آثار و عوامل خورنده محیطی می‌تواند بر طبیعت ساختاری و شیمیایی زنگار و رفتار خوردگی آثار برنزی مؤثر باشد. با وجود اهمیت شواهد بصری از تغییرات حاصل از خوردگی، به سبب ساختار پیچیده و ناهمگن آثار برنزی، مدل‌های توضیح ساختار و سازوکارهای تغییر برنز باستانی اساساً در سطوح میکروسکوپی انجام‌پذیر خواهد بود. البته شناسایی ترکیباتی شامل دو عنصر مس و قلع در لایه‌های خوردگی به صورت فاز جداگانه اکسید قلع و مس یا ترکیبی از محصولات اکسیدی قلع - مس با استفاده از تجهیزات دستگاهی موجود ساده نیست.

بر این اساس در مقاله حاضر سعی شده است که با استناد به تصاویر میکروسکوپی نمونه‌هایی از آثار برنزی ایران، روند تشکیل ترکیبات اکسیدی و ترسیب آنها در لایه‌های خوردگی و در زمینه فلزی بررسی و مقایسه شود. بررسی و مطالعه روند فرسایش الکتروشیمیایی آثار فلزی مختلف به دست آمده از حفاری‌های علمی و غیر علمی محوطه‌های تاریخی و آثار خریداری شده از موزه رضا عباسی در سال ۱۳۸۲ آغاز شده و از سال

۱۳۸۵ تاکنون با روندی هدفمند در طرح بلندمدت «بیماری‌شناسی آثار فلزی در ایران» ادامه یافته است. تصاویر میکروسکوپی انتخابی در این تحقیق از مطالعات انجام شده روی آثار برنزی محوطه‌های مختلف در طرح مذکور ارائه شده است.

پیشینه تحقیق

خوردگی مس و آثار برنزی سال‌هاست که موضوع مطالعه محققان این حوزه است. از سال ۱۸۲۶ که مطالعاتی روی یک کلاه خود یافت شده در دریا و تشخیص محصولات اکسیدی قرمز رنگ کوپریت و فلز مس حاصل از روند رسوب مجدد مس صورت گرفت (Scott, 1990:193) تا کنون دانشمندان بسیاری در باره فرآیندهای خوردگی آثار تاریخی مطالعه کرده اند و چگونگی شکل‌گیری کوپریت و اثر آن بر ادامه روند خوردگی، جزئی از نتایج تحقیقات مختلف بوده است. بر اساس این مطالعات، زمانی که شیء برنزی خورده می‌شود، معمولاً اکسید مس I، اولین لایه خوردگی بر سطح آثار برنزی [به‌ویژه آثار] مکشوفه از حفاری‌های زیر خاک است (Scott, 1997). هرچند که در مواردی

جدول ۱. اشیای برنزی انتخابی از طرح بیماری‌شناسی آثار فلزی در ایران برای بررسی میکروسکوپی لایه‌های خوردگی اکسیدی (مأخذ: نگارندگان).

شماره نمونه	نام اثر	محوطه باستانی	نام طرح پژوهشی - سال انجام طرح
۱	قطعه مفرغی	دارستان بم	مطالعات خوردگی آثار فلزی دارستان بم، ۱۳۸۸
۲	خنجر برنزی	تپه حصار دامغان	بیماری‌شناسی آثار فلزی مکشوفه از تپه حصار دامغان، ۱۳۸۹
۳	مهر مشبک	دارستان بم	مطالعات خوردگی آثار فلزی دارستان بم، ۱۳۸۸
۴	قطعه مفرغی	تپه حصار دامغان	بیماری‌شناسی آثار فلزی مکشوفه از تپه حصار دامغان، ۱۳۸۹
۵	قطعه مفرغی	تپه حصار دامغان	بیماری‌شناسی آثار فلزی مکشوفه از تپه حصار دامغان، ۱۳۸۹
۶	دیگچه مفرغی	لرستان	بیماری‌شناسی آثار فلزی گنجینه رشت، ۱۳۸۷
۷	خنجر مفرغی	منسوب به هرمز	مطالعه خنجر منسوب به هرمز، ۱۳۸۸
۸	قطعه مفرغی	زیویه	بیماری‌شناسی آثار فلزی مکشوفه از محوطه زیویه، ۱۳۸۹
۹	قطعه مفرغی شماره ۵۶	سیلک	مطالعات خوردگی آثار فلزی مکشوفه از تپه باستانی سیلک، ۱۳۸۵
۱۰	قطعه مفرغی	سیلک / تپه شمالی	مطالعات خوردگی آثار فلزی مکشوفه از تپه باستانی سیلک، ۱۳۸۵
۱۱	کمر بند برنزی شماره ۷۹۳	موزه رضا عباسی	مطالعات خوردگی آثار پایه مس موزه رضا عباسی، ۱۳۸۲



مقاومت در برابر خوردگی را تحت اثر قرار می‌دهد (Chase, 1995: 99-101). چنین فرایندی در سال ۲۰۱۰ توسط یانگ و همکارانش در مطالعات انجام شده روی برنزهای چینی با دندریته‌های غنی از مس در ماتریسی از مس - قلع و با وجود آخال‌های فلزی سرب ادامه یافته است و نتیجه خوردگی فاز غنی از قلع (۶۷٪ وزنی مس) در $\alpha+\delta$ یوتکتوئید همراه با تشکیل محصولات اکسیدی مس یا قلع یا مخلوطی از آنها در سطح آثار بوده است. حاصل چنین فرایندی باقیمانده فاز غنی از مس (۹۰٪ وزنی مس) خواهد بود که مقاومت بالاتری در شرایط قلیایی و احیا خواهد داشت و فرسایش الکتروشیمیایی این فرایند با کنترل آنیونی و مهاجرت یون‌های کلرید به داخل مرتبط است (Young et al, 2010: 1022). مطالعات مرتبطی هم در این باره در ایران انجام گرفته است. دستیابی به اطلاعاتی از روند فرایند انحلال و خارج شدن مس طی فرایند مس-زدایی و باقی ماندن فاز غنی از قلع در مرکز نمونه در آثار صرم در مطالعات انجام شده در طرح پژوهشی پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی در سال ۱۳۸۶ (نعیمی و دیگران، ۱۳۹۴: ۴-۵) و فرآیند مشابهی در مطالعات انجام شده روی اشیای برنزی هفت تپه خوزستان (عودباشی و دیگران، ۱۳۹۰: ۸۶-۸۷) نتیجه مطالعات مذکور است. علاوه بر موارد مذکور محققانی هم در باره شرایط محیطی مؤثر در تشکیل ترکیبات اکسیدی مس و قلع بررسی‌هایی انجام داده اند که طبق نتایج به دست آمده از این مطالعات، تحت شرایط اکسند، مس خورده می‌شود در حالی که قلع تحت یک لایه پسیو و غیر فعال SnO_2 حفاظت می‌شود (Trentelman et al, 1999). در واقع خوردگی فاز غنی از مس و تشکیل محصولات اکسیدی مس در شرایط اکسند و خوردگی فاز غنی از قلع و تشکیل محصولات اکسیدی قلع در محیط کاهنده کم اکسیژن بیش تر خواهد بود (Scott, 2002: 341-342). بدیهی است نخستین گام و لازمه تجزیه و تحلیل تمامی موارد مذکور، تشخیص ترکیبات اکسیدی مس و

به تشکیل ترکیبات خاص از جمله ترکیب اکسیدی غنی از مس Cu_6O زیر فاز اکسیدی کوپریت اشاره شده است (Balasubramaniam et al, 2004: 196-197). ساختار کوپریت از جهت خوردگی در آلیاژهای مس دارای اهمیت بسیار است. نقص ساختمانی این ترکیب اکسیدی (Cu_{2-x}O) (Chase, 1995: 98) در نحوه مهاجرت یون‌ها در لایه کوپریت به عنوان یک نیمه-رسانا از نوع p، مؤثر بوده و لایه کوپریت با انتقال یک الکترون از یون مس I به یون مس II در اثر مهاجرت از حفره‌های مثبت، هدایت مذکور را انجام می‌دهد (Scott, 2002: 82). با وجود شکل‌گیری لایه اکسیدی مس در شرایط معمول در آثار دفن شده در زیر زمین، این لایه همواره پایدار نیست. با توجه به نمودار پوربه در شرایط مرطوب و در حضور اکسیژن با pH تقریباً خنثی و در غیاب باکتری‌های کاهش‌دهنده سولفات، تشکیل محصول کوپریت از مهم‌ترین واکنش‌های انجام شده است. محیط‌های احیا و اسیدی که باعث حل شدن مس می‌شود از شرایط محدودکننده هستند (McNeil, 1992: 355). در اسیدهای رقیق یون‌های مس I در کوپریت به یون‌های مس II و مس فلزی تبدیل می‌شوند و در صورتی که شیء در مجاورت اتمسفرهای شامل سولفید (در حدود ۱۰۰ ppm یا بالاتر) قرار گیرد، لایه کوپریت تخریب می‌شود (Chase, 1995: 98). علاوه بر موارد مذکور، زنگار برنز باستانی بسته به شرایط محیطی می‌تواند نشان‌دهنده صور مختلفی از حضور لایه‌های خوردگی غنی از قلع باشد (Piccardo et al, 2007: 240-242). رفتار خوردگی این آثار از جمله مطالعات انجام شده توسط محققانی است که به موضوع اثرگذاری این عنصر آلیاژی بر روند و میزان خوردگی علاقه‌مند بوده اند. این موضوع در روند حفاظت اثر دارای اهمیت است. چرا که لایه اکسیدی قلع می‌تواند بر میزان مقاومت در برابر خوردگی مؤثر باشد. افزایش مقاومت در برابر خوردگی برنزهای ریخته‌گری شده با قلع بالا می‌تواند با تشکیل ساختار سوزنی ریز فاز بتا مرتبط باشد. حتی یک تفاوت اندک درصد در قلع، رفتار آلیاژها در

قلع در لایه‌های خوردگی است. شناسایی ترکیبات اکسیدی مس با ساختار بلورین به وسیله روش تفرق پرتو X امکان‌پذیر است در حالی که ترکیبات قلع ساختار کریستالی ضعیف دارد و شناسایی آنها با روش‌های معمول مانند تفرق اشعه X مشکل است. اینکه با استفاده از چه روش‌هایی امکان چنین مطالعاتی فراهم می‌شود موضوعی است که در منابع مختلف به آن اشاره‌هایی شده است از جمله اینکه مطالعات میکروسکوپ نوری با نور قطبیده امکان ارزیابی تشکیل لایه‌های اکسیدی قلع را فراهم می‌کند و روشی مفید در تحلیل فرایندهای خوردگی است که حاصل آن ترسیب ترکیبات اکسیدی مس و قلع است (Piccardo et al, 2007, 242) و از آنجایی که در آثار فلزی تاریخی در بسیاری از موارد ضمن مطالعه لایه‌های خوردگی نیاز به بررسی و مطالعه آخال‌های غیر فلزی هم وجود دارد. لذا این روش برای مطالعه هم‌زمان موارد مذکور در تحلیل‌های مورد نیاز هم مفید است (Scott, 1991: 49). مطالعات پژوهشی متعددی در باره روند فرسایش آثار برنزی در ایران و جهان صورت گرفته است لیکن بررسی روند شکل‌گیری ترکیبات اکسیدی در آثار محوطه‌های مختلف ایران به صورت مقایسه‌ای و با استناد به تصاویر میکروسکوپی تاکنون ارائه نشده است. در این تحقیق سعی شده است که از این زاویه به موضوع خوردگی در این آثار پرداخته شود. ضمن اینکه از نتایج مطالعات سایر محققان این حوزه در تحلیل تصاویر موجود بهره گرفته می‌شود.

روش تحقیق

جهت مطالعه میکروسکوپی نمونه آثار برنزی انتخابی، نمونه‌برداری با استفاده از اهر ظریف جواهرسازی یا دریل کوچک انگشتی RPM (۷۱۲۰۰۰-۱۲) مدل MAHAK و از محل آسیب آثار یا از محصولات خوردگی انجام شده است. برای بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های فلزی از استرئومیکروسکوپ مدل Leika, WildM8 و برای مطالعه سطوح صیقلی فلزی و

لایه‌های اکسیدی تشکیل شده، بعد از مانع نمونه‌های انتخابی در رزین اپوکسی، با استفاده از سنباده‌های مختلف (ورق‌های سیلیسم کاربرد با مش‌های بین ۱۰۰ تا ۲۰۰۰) مراحل آماده‌سازی نمونه انجام گرفته و در نهایت با نمد پولیش و با استفاده از سوسپانسیون الماسه، پولیش نهایی انجام شده و سطح صیقلی نمونه‌ها با میکروسکوپ نوری انعکاسی مدل Olympus, PMG3 مطالعه شده است. به منظور دستیابی به تصاویر فازهای مختلف اکسیدی در برخی نمونه‌ها از تصاویر میکروسکوپ‌های روبش الکترون (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس فرانسه و مدل VEGA-EDX TESCAN مجهز به دستگاه تجزیه عنصری استفاده شده است.

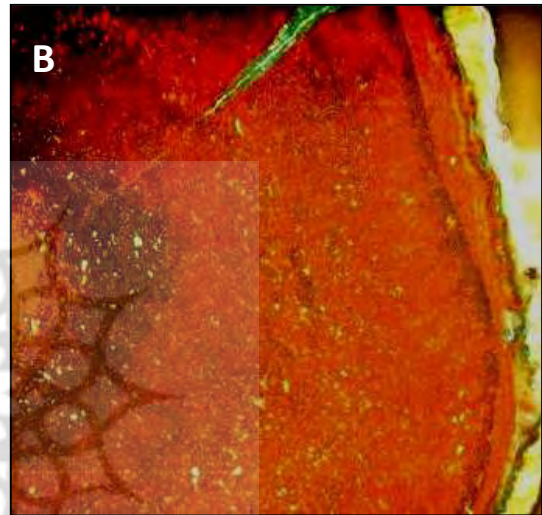
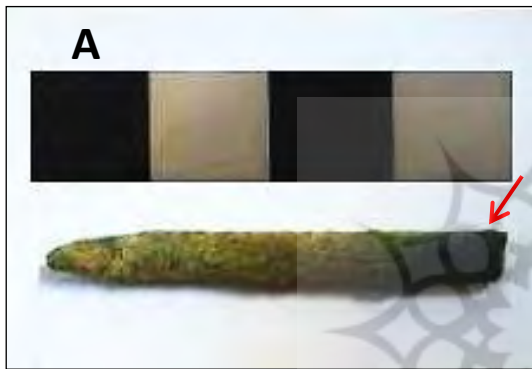
بحث و نتایج

تشکیل لایه اکسید مس I، به منزله اولین لایه اکسیدی معمول، در بسیاری از آثار تاریخی برنزی ایران مشاهده شده است. لیکن شرایط تشکیل ترکیبات اکسیدی در لایه‌های خوردگی آثار برنزی همیشه یکسان نبوده و ریزمحیط‌های اطراف آثار و ترکیب آلیاژی متفاوت در آثار یافت شده از محوطه‌های مختلف باعث شکل‌گیری و رشد اشکال معمول و یا غیر معمولی از ترکیبات اکسیدی در لایه‌های خوردگی می‌شوند.

در مطالعات تصاویر میکروسکوپ نوری پلاریزه از سطح مقطع عرضی نمونه ۱، شاهد قشر ضخیمی از لایه قرمز رنگ کوپریت بر سطح فلز هستیم. در پدیده الکتروشیمیایی خوردگی آثار برنزی در زیرزمین، نمک‌های محلول در خاک به صورت الکترولیت عمل کرده و با مهاجرت یون‌های مس از میان لایه کوپریت به سطح و انتقال آنیون اکسیژن به داخل، خوردگی تسهیل می‌شود. این روندی معمول در خوردگی آثار برنزی یافت شده از زیر خاک است لیکن با ادامه خوردگی این امکان وجود دارد که لایه کوپریت به مقدار بیش‌تر از حد معمول رشد کند و با وجود آنیون‌های موجود در خاک، انحلال و تبدیل معمول محصولات

حالت در صورتی که تبدیل محصولات اولیه اکسیدی مس به محصولات ثانویه مس در تعامل با محیط صورت نگیرد، در نهایت خوردگی کامل مغزه فلزی و باقی ماندن لایه ضخیمی از کوپریت نتیجه روند خوردگی خواهد بود. لیکن با وجود چنین شرایطی شکل کلی اثر حفظ می‌شود. این سازوکار تشکیل زنگار طبیعی در آثار فلزی پایه مس می‌تواند معیاری برای تأیید اصالت آثار باشد (Robbiola et al, 2006: 3).

اولیه اکسیدی به محصولات ثانویه مس به صورت محدودی صورت گیرد (تصویر ۱). این روند می‌تواند با انحلال مس و خارج شدن آن به صورت محصولات اکسیدی مس I و ترسیب آن در مرزخانه‌ها همراه باشد (تصویر ۲). چنین روندی در تصویر میکروسکوپی نوری قطبیده از سطح مقطع نمونه ۲، نشانگر امکان استفاده از میکروسکوپ نوری در بررسی مسیر و چگونگی پیشروی خوردگی با تشکیل محصولات اکسیدی است. در این



تصویر ۱. A: تصویر نمونه ۱؛ B: تصویر میکروسکوپ نوری از رشد بیش از حد لایه کوپریت در نمونه ۱ (مأخذ: نگارندگان، عمران کاراژیان، ۱۳۸۹).



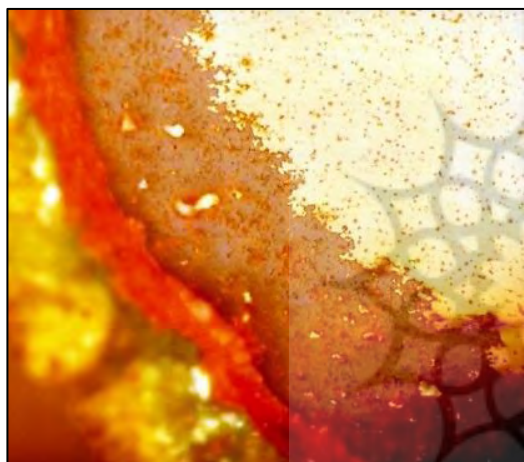
تصویر ۲. A: تصویر نمونه ۲؛ B: تصویر میکروسکوپ نوری از پیشرفت تشکیل ترکیبات اکسیدی مس در مرزخانه‌ها (مأخذ: نگارندگان، ۱۳۸۹).

حجم مولی نسبی طی تبدیل فلز به محصولات اکسیدی مس، ۱/۶۷ است. این عدد نسبت به حجم مولی نسبی سایر محصولات خوردگی مس کوچک است و این یکی از دلایلی است که کوپریت می‌تواند با وجود خوردگی کامل اثر حافظ اطلاعاتی از جزئیات ساختاری و تزیینات موجود در اثر باشد که در تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی قابل مشاهده است (نعیمی و دیگران، ۱۳۹۴).

ترکیبات اکسیدی مس I، کوپریت، تنها در لایه‌های خوردگی آثار برنزی مشاهده نمی‌شود. بلکه در برخی موارد در مطالعه میکروسکوپی برخی از نمونه‌ها (نمونه‌های ۳ و ۴) شاهد ظاهر شدن پراکنده آن داخل زمینه فلزی هستیم.

امتزاج با مس مایع است. در واقع به یکباره عناصر ناخالص مقادیرشان بسیار کم شده و سپس اکسیژن در مس مایع وارد می‌شود. طی سرد شدن، آلیاژ متحمل یک واکنش یوتکتیک^۲ شده و محلول جامد α غنی از مس و اکسید مس Cu_2O تشکیل می‌شود.

بدیهی است بعد از عملیات حرارتی^۳ ساختار یوتکتیک مشخصات خود را از دست می‌دهد و تنها اکسیدها ممکن است به صورت آخال‌هایی ظاهر شوند. این سازوکار تشکیل اکسیدهای مس I پراکنده در ریزساختار نمونه^۴ است که در تصاویر میکروسکوپ نوری پلاریزان مشخص شده است (تصویر ۴).



تصویر ۴. تصویر میکروسکوپ نوری از ترکیبات اکسید مس پراکنده در ریزساختار نمونه^۴ (مأخذ: نگارندگان، ۱۳۸۹).

اثرگذاری میزان اکسیژن در شکل‌گیری اکسیدهای مس در ریز ساختار مس طی روند ریخته‌گری نمونه^۳، از جمله مواردی است که باید مورد توجه قرار گیرد. میزان اکسیژن کم‌تر از ۰/۳۹٪ طی مراحل ریخته‌گری، در برخی شرایط ساختاری دندریتی شامل مس و مخلوط یوتکتیک را باعث می‌شود که معمولاً با ذرات ریز اکسید مس I همراه می‌شود (تصویر ۳).

در ساخت فلزات خالص از سنگ معدن، عناصر ناخالص موجود در سنگ معدن به روش اکسیداسیون کاهش می‌یابد. بیش‌تر این ناخالصی‌ها میل ترکیبی بیش‌تری با اکسیژن نسبت به مس دارند و بنابراین در مس مذاب بیش‌تر از مس با اکسیژن واکنش نشان می‌دهند و اکسیدهای تشکیل‌شده وارد سرباره می‌شود که غیر قابل



تصویر ۳. A: تصویر نمونه^۳; B: تصویر میکروسکوپ نوری از فاز یوتکتیک در زمینه فلزی نمونه^۳ (مأخذ: نگارنده، عمران گاراژیان، ۱۳۸۸)

سفیدرنگ قلع مربوط به اکسید قلع کاستریت^۶ (SnO₂.H₂O) است. ترسیب ترکیبات اکسیدی قلع در لایه‌های خوردگی آثار برنزی محوطه‌های مختلف به دلیل تمایل بیش‌تر قلع نسبت به مس و خارج شدن آن به صورت ترکیبات اکسیدی از جمله مواردی است که به صورت معمول پیش‌بینی می‌شود. در مطالعات صورت‌گرفته، در بسیاری از موارد و از جمله در نمونه^۵ با خوردگی قلع و ترسیب آن به صورت محصولات اکسیدی سفیدرنگ در مرزخانه‌ها مواجه هستیم (تصویر ۵). این روند با توجه به فرایند نفوذ عنصر آلیاژی قلع در شبکه^۷ کریستالی مس و جانشینی آن در ساختار شبکه طی مراحل انجماد قابل توضیح است چراکه عنصر آلیاژی قلع در مرزخانه‌ها نسبت به مس بیش‌تر بوده و تمایل بیش‌تر آن به خوردگی علت مشاهده^۸ ترکیبات اکسیدی قلع در این نواحی است.



تصویر ۵. تصویر میکروسکوپ نوری از ترسیب ترکیبات اکسیدی قلع در مرزخانه‌های نمونه^۵ (مأخذ: نگارندگان، ۱۳۸۹).

در ادامه، این روند همراه با ترسیب ترکیبات اکسیدی مس باعث تغییر رنگ لایه‌های اکسیدی می‌شود. در واقع رنگ محصولات اکسیدی با تغییر نسبت اکسیدی مس و قلع تشکیل‌شده مرتبط است. جایی که نسبت Cu_2O/SnO_2 کاهش می‌یابد رنگ محصولات از قرمز (غنی از مس) به نارنجی و سپس زرد (غنی از قلع) می‌گراید. توضیحی برای این تغییر وجود دارد. حلالیت یون‌های مس به میزان کم در شبکه^۷ اکسید قلع IV با جانشین شدن به جای یون‌های قلع گزارش شده است.

البته حضور کوپریت در زمینه^۹ فلزی همیشه حاصل چنین فرایندی نیست. بسیاری از گلبول‌های سرب در آثار برنزی سرب‌دار می‌توانند با کوپریت جایگزین شود. اکسیداسیون سرب فلزی و مهاجرت ترکیبات تشکیل‌شده به سمت خارج با مهاجرت یون‌های مس I به سمت داخل فضاهای خالی‌شده از سرب و تشکیل کوپریت همراه است. در شرایط احیا امکان ترسیب مس فلزی در این حفرات وجود خواهد داشت (نعیمی، ۱۳۸۴). بررسی چنین روندی با استفاده از تصویر الکترون برگشتی متأثر از عدد اتمی در میکروسکوپ روبش الکترون با سهولت بیش‌تری امکان‌پذیر است.

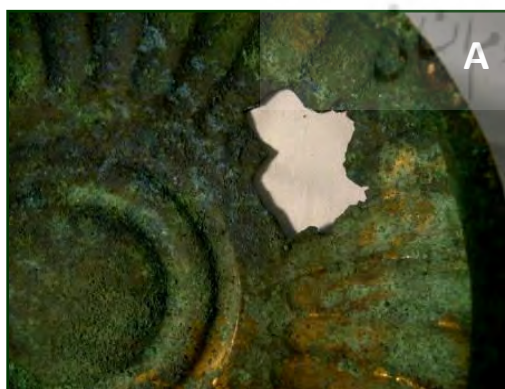
طبق تئوری گتنز^۴ در آثار ساخته‌شده از برنز قلع، با خوردگی فاز غنی از قلع حفره‌های به‌جای‌مانده از خوردگی سرب با مس ترسیب‌شده جایگزین می‌شود که در قسمت‌های نزدیک به سطح اصلی می‌تواند به کوپریت اکسیده شود. در حالی که طبق تئوری چیس^۵ با توجه به پتانسیل احیای استاندارد، تبدیل کوپریت به مس، سرب را به اکسید سرب اکسیده می‌کند. pH سیستم، حضور کلرید و دیگر یون‌هایی که ممکن است بر پتانسیل واکنش مؤثر باشند از عوامل اثرگذار بر این فرآیند هستند (Trentelman, 1999: 177).

ساختار ناهمگن ناشی از جدایش اولیه^۶ قلع در نمونه^۶ از جمله موارد دیگری است که در بررسی لایه‌های خوردگی با استفاده از تصاویر میکروسکوپی با حضور نوارهای رنگی از توزیع خطی بین نارنجی - زرد تیره و رنگ‌های قهوه‌ای نمایان می‌شود (تصویر ۶). در تصاویر میکروسکوپی لایه‌های خوردگی نمونه آثار برنزی، بسته به درجه^{۱۰} خلوص و اندازه^{۱۱} ذرات اکسید مس I، کوپریت در محدوده^{۱۲} رنگی زرد، نارنجی، قرمز تا قهوه‌ای مشاهده می‌شود. اکسیدهای قلع از جمله^{۱۳} ترکیبات اکسیدی هستند که در بسیاری موارد با اکسید مس همراه بوده و بسته به ترکیب شیمیایی به رنگ‌های مختلف مشاهده می‌شوند. اکسید قلع II، قهوه‌ای و در درجه^{۱۴} حرارت بالا ناپایدار بوده و به شکل پایدارتر اکسید قلع IV تبدیل می‌شوند (Piccardo et al, 2007: 249). محصولات

شعاع یونی Sn^{4+} (۰/۷۱ آنگستروم) بسیار نزدیک به شعاع اتمی Cu^{2+} (۰/۷۲ آنگستروم) است. در حالی که در بسیاری از موارد (بیشتر از ۷٪ اتمی مس) کریستال های اکسید مس در شبکه SnO_2 درگیر هستند (Piccardo et al, 2007, 249).

در تصویر میکروسکوپی از سطح مقطع عرضی نمونه ۷ شاهد تصویری مشخص از ترسیب لایه‌ای از ترکیبات مس و قلع هستیم. در بسیاری از موارد خوردگی شدید و متمرکز در برنزهایی که در حقیقت بیش از حد تحت اثر نیروها و تنش‌های متناوب بوده اند می‌تواند به یک ساختار لایه‌ای بینجامد که در تصاویر میکروسکوپ نوری با نور قطبیده به سادگی قابل تشخیص باشد. منشأ این لایه‌ها ممکن است مربوط به فرآیندهای متفاوت موجود حاصل از نفوذ و انتشار داخلی ذرات فلزی و نمک‌های موجود در آب‌های زیرزمینی باشد. این واکنش و یا یک سلسله واکنش‌ها ممکن است رسوباتی از محصولات خوردگی نسبتاً نامحلول از قبیل کوپریت، مالاکیت، تری‌هیدروکسی کلریدهای مس، اکسید قلع^۲ و محصولات دیگر را که ممکن است در لایه‌های حاصل از جدایش و یا لایه‌های نواری شکل مشاهده شوند، تولید کند. برخی از اثرات جدایش، به صورت مستقیم و غیر مستقیم وابسته به جدایشی هستند که در ریزساختارهای دندریته‌های حاصل از ریخته‌گری و یا آلیاژهای چندفازی مشاهده می‌شوند. در ساختار نواری

حاصل ته‌نشست دوره‌ای متأثر از تغییر شرایط محیط (Quaranta et al, 2008: 6-7) و مربوط به سیستم نوسانی هموژن فاز مایع^۸ (Rocca et al, 2007) هر نوار می‌تواند ترکیبی از تعداد بیش‌تری از سیستم‌های نواری ثانویه و کوچک‌تر باشد (Scott, 1985: 49-50). حضور مقادیر کمی ناخالصی اغلب نوارهای مشخص‌تری را ایجاد می‌کند. ممکن است که یک افزایش مشابه از پدیده نواری در آثار برنزی به شدت خورده‌شده مربوط به حضور قلع به عنوان عنصر آلیاژی باشد. به خوبی مشخص شده است که این پدیده غیر معمول خوردگی می‌تواند در برنزها به تشکیل لایه‌هایی شامل درصد بالایی از اکسید قلع منجر شود که حاصل روند جدایش است. در واقع یک توضیح این است که مسلّم فرض کنیم که حفظ و ابقای مس، مربوط به تشکیل یک محلول کلوئیدی از نمک‌های مس و قلع است که سپس با آنیون‌های موجود در محیط دفن اثر واکنش نشان داده و محصولات نسبتاً نامحلول ترسیب می‌شود. شکل آبدار اکسید قلع II یا اکسید قلع IV^۱ می‌تواند به عنوان یک محلول کلوئیدی یا ژل عمل کند (Scott, 1985: 56). تصویر میکروسکوپ نوری از نمونه خنجر منصوب به هرمز (نمونه ۷) شاهدهی بر ترسیب ترکیبات اکسیدی مس و قلع با ساختار لایه‌لایه به سبب سازوکار تشکیل سل - ژل زیر خاک است (تصویر ۷).



تصویر ۶ A: تصویر قسمتی از نمونه ۶ در ناحیه نمونه‌برداری شده؛ B: تصویر میکروسکوپ نوری از توزیع رنگ‌های نارنجی - زرد تیره و قهوه‌ای لایه‌های اکسیدی در نمونه ۶ (مأخذ: نگارندگان، ۱۳۸۷).



تصویر ۷. A: تصویر نمونه ۷؛ B: تصویر میکروسکوپ نوری از ساختار لایه‌ای از اکسیدهای مس و قلع در نمونه ۷ (مأخذ: علی‌میرزایی، نگارندگان، ۱۳۸۸).

۹۷

خواهد بود. حضور نمک‌های آهن III و آلومینیوم در محیط دفن به غنی‌سازی اکسید قلع تشکیل شده کمک می‌کنند (Scott, 2002: 341).

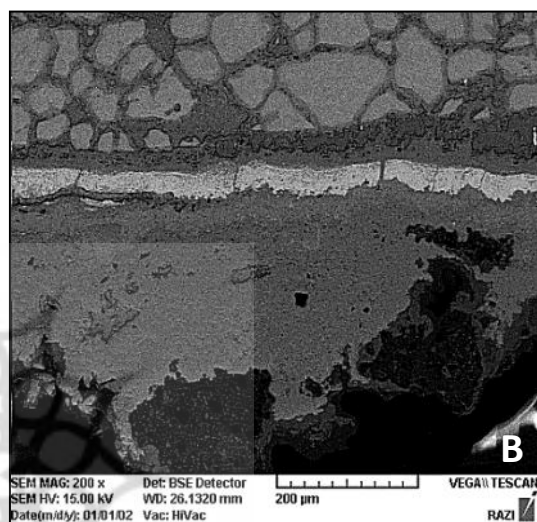
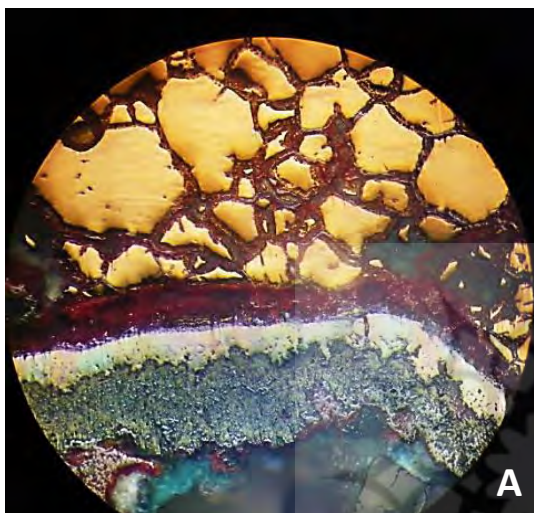
نتیجه چنین فرایندهایی به راحتی در تصاویر میکروسکوپ نوری پلاریزان ظاهر می‌شود. با وجود ساختار کریستالی ضعیف ترکیبات اکسیدی قلع، علاوه بر امکان استفاده از میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ روبش الکترون مجهز به آشکارساز الکترون تفرق برگشتی^۴، برای بررسی و مطالعه محصولات اکسیدی آلیاژهای Cu-Sn در سطح میکروسکوپی مفید و قابل استفاده است. ضمن اینکه امکان تجزیه لایه‌ها و فازهای مختلف محتمل به عنوان ترکیبات اکسیدی قلع با استفاده از سیستم تجزیه عنصری EDX وجود خواهد داشت. در نمونه مقتول‌مانند از محوطه باستانی زیویه (نمونه ۸) با ترکیب آلیاژی ۹۲/۷۵٪ مس و ۷/۲۵٪ قلع، ترسیب لایه اکسیدی قلع ضمن ظاهر شدن در تصاویر میکروسکوپ نوری با نور قطبیده در تصاویر الکترون برگشتی با استفاده از میکروسکوپ روبش الکترون به صورت لایه‌ای سفیدرنگ غنی از قلع مشخص است (تصویر ۸).

بر عکس نمونه‌های پیشین در نمونه‌های ۷ و ۹، شاهد تجمع محصولات اکسیدی قلع در مرکز نمونه هستیم. خوردگی فاز غنی از مس با کنترل کاتیونی^{۱۵} (خوردگی نوع II) با باقی‌مانده فاز غنی از قلع و در نهایت اکسید

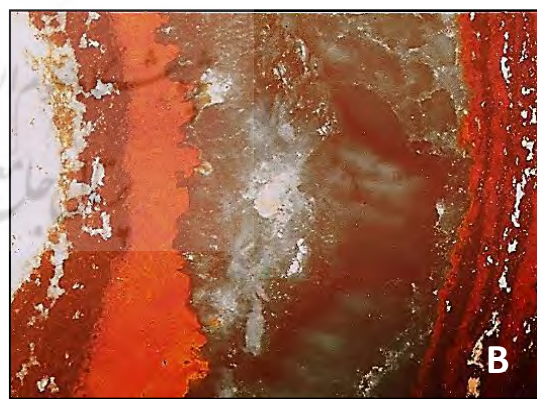
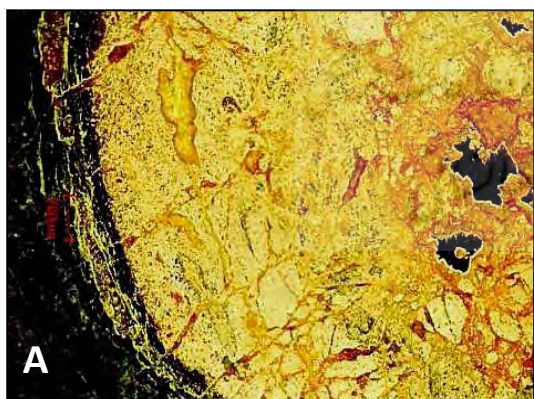
در برخی موارد ترسیب ترکیبات اکسیدی قلع دوره‌ای نبوده و وجود آن در قشر خارجی خوردگی به صورت لایه‌ای مشخص و با سازوکار دیگری صورت می‌گیرد. در چنین شرایطی قلع حل شده به صورت انتخابی از آلیاژ به سمت زمینه‌های خارجی‌تر وارد می‌شود که حاصل زدایش قلع^{۱۱} یا قلع واردنشده در آلیاژ^{۱۲} است (Wadsak et al, 2000: 159). ظاهر شدن یک لایه قلع بر روی سطح، که متفاوت با قلع‌اندود کردن سطوح آلیاژهای مس برای ایجاد ظاهری نقره‌ای است، می‌تواند نتیجه جدایش در طول انجماد برنزهای ریخته‌شده به نام عرق قلع^{۱۳} باشد (Robbiola, 1998: 136). روند خوردگی ساختار فلزی دوفازی و حذف فاز غنی از مس نزدیک سطح و به جای ماندن فاز غنی از قلع و حضور ترکیب آلیاژی واسطه و معمولاً شامل مخلوط یوتکتوئید $\alpha + \delta$ خواهد بود. در حالی که دندریت‌های فاز α غنی از مس به وسیله خوردگی از سطح خارج شده است. در ادامه اکسیداسیون قلع به‌جای‌مانده به تشکیل لایه اکسید قلع هیدراته کاملاً تثبیت شده منجر می‌شود که نسبت به حملات بعدی آب‌های زیرزمینی مقاوم خواهد بود (تصویر ۸). تشکیل این پاتین در محیط دفن، مربوط به اکسیژن و دی‌اکسید کربن حمل شده توسط آب‌های زیرزمینی است. تجزیه مس ناشی از دی‌اکسید کربن آزاد در آب بوده و اگر اکسیژن حضور نداشته باشد، تجزیه حتی در حضور مقادیر بالای دی‌اکسید کربن، آهسته

قلع همراه است. لیکن این نوع خوردگی یک شبکه متخلخل به داخل را ایجاد می‌کند که یون‌ها می‌توانند از ماتریس زمین/آب مهاجرت کنند. نمونه چینی موردی شامل لایه‌هایی مشخص از محصولات خوردگی اکسیدی و کلریدی مس و تجمع اکسید قلع در مرکز نمونه می‌تواند حاصل از جدایش^۶ ماکروسکوپی باشد (تصویر ۹).

در واقع انحلال مس و خارج شدن آن به سمت لایه‌های سطحی^۷ خوردگی باعث می‌شود که شاهد فاز اکسیدی غنی از قلع در مرکز نمونه باشیم. تشخیص چنین روندی با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نوری با نور قطبیده و تصاویر الکترون برگشتی میکروسکوپ روبش الکترون و با استفاده از بررسی چگونگی توزیع عناصر مس و قلع با سیستم SEM-EDX امکان‌پذیر است (نعیمی و دیگران، ۱۳۹۵).

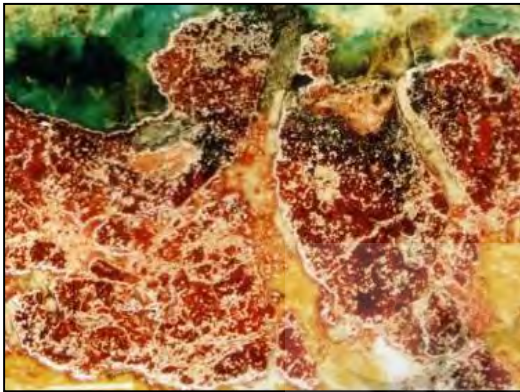


تصویر ۸. A: تصویر میکروسکوپ نوری؛ B: تصویر میکروسکوپ روبش الکترون از لایه اکسیدی قلع در لایه‌های خارجی خوردگی در نمونه ۸ (مأخذ: نگارندگان، ۱۳۸۹).



تصویر ۹. تصویر میکروسکوپ نوری انعکاسی از تجمع قلع در مرکز A: نمونه ۷ (مأخذ: علی میرزایی، نگارندگان، ۱۳۸۸)؛ B: نمونه ۹ (مأخذ: نگارندگان، ۱۳۸۵).

غنی از قلع و تشکیل محصولات سوزنی اکسیدی در نمونه ۱۱ در تصاویر میکروسکوپ نوری مشخص نبوده و جهت اطمینان از تشکیل چنین ترکیباتی ضرورتاً نیاز به مطالعات میکروسکوپی با بزرگنمایی‌های بیش‌تری است. تصاویر الکترون برگشتی در میکروسکوپ روبش الکترون روش مناسبی برای مطالعه چنین نمونه‌هایی است (تصویر ۱۱).

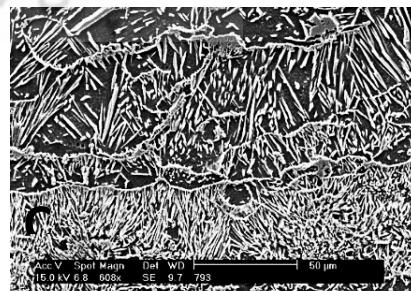


تصویر ۱۰. تصویر حرکت لایه قلع در نمونه ۱۰ (مأخذ: نگارندگان، ۱۳۸۵).

خلاف روند مذکور در آثار برنزی (>۱۰٪ قلع) با خوردگی فاز غنی از قلع δ در فرایند کنترل آنیونی^{۱۸} (خوردگی نوع I) همراه بوده و کانال‌های عمیق خورده‌شده در داخل زمینه α (Oddy, 1982: 122) و در شرایطی مس فلزی ترسیب‌شده حاصل چنین روندی است (Wang et al, 2001: 244).

در شرایط خاص (نمونه ۱۰) تغییر مکان اولیه لایه محصولات غنی از قلع، با حرکت آن به سمت لایه‌های خارجی به علت تغییر شکل موضعی خوردگی نوع اول در ساختار خوردگی نوع دوم مشاهده می‌شود. تشخیص اولیه چنین روندی با تصاویر میکروسکوپ نوری با نور پلاریزان امکان‌پذیر است (تصویر ۱۰).

با وجود موارد فوق، مطابق مطالعات میکروسکوپی انجام‌شده در بررسی روند شکل‌گیری ترکیبات اکسیدی نمونه ۱۱، این امکان هم وجود دارد که خوردگی قلع و خارج شدن آن به صورت محصولات اکسیدی با سازوکاری متفاوت، تغییر رنگ مشخصی را در لایه اکسیدی قرمز رنگ مس ظاهر شده در تصاویر میکروسکوپ نوری پلاریزان ایجاد نکند. خوردگی فاز



تصویر ۱۱. A: تصویر میکروسکوپ نوری؛ B: تصویر میکروسکوپ نوری؛ C: تصویر میکروسکوپ روبش الکترون از لایه اکسیدی قرمز مس در نمونه ۱۱ (مأخذ: نگارندگان، ۱۳۸۲).



نتیجه‌گیری

بررسی فرایندهای صورت‌گرفته در روند تشکیل محصولات اکسیدی مس و قلع در طرح بلندمدت بیماری‌شناسی آثار فلزی در ایران، تفاوت‌هایی را در سازوکار تشکیل این ترکیبات اکسیدی نشان می‌دهد. مهاجرت یون‌های مس از میان لایه کوپریت به سطح و انتقال آنیون اکسیژن به داخل به صورت مستمر و تسهیل خوردگی خصوصاً مرزانه‌ای در نمونه خنجر مکشوفه از تپه‌حصار دامغان (نمونه ۲)، ترسیب محصولات اکسیدی مس و رشد بیش از حد لایه کوپریت قرمز رنگ، با باقی‌مانده مغزه فلزی اندک حاصل از فرایند فرسایش مذکور، در نمونه برنز سرب‌دار مکشوفه از بم (نمونه ۱)، شکل‌گیری واکنش یوتکتیک طی سرد شدن آلیاژ و تشکیل اکسید مس Cu_2O در کنار محلول جامد α غنی از مس تحت اثر میزان اکسیژن طی روند ریخته‌گری و شواهد باقی‌مانده از روند مذکور در تصاویر ریزساختار نمونه مهر مشبک مکشوفه از دارستان بم (نمونه ۳)، باقی ماندن آخال‌های اکسیدی مس در زمینه فلزی با سازوکار مشابه لیکن بعد از عملیات حرارتی در نمونه مکشوفه از تپه‌حصار (نمونه ۴)، تبلور فاز غنی از قلع در آخرین مراحل انجماد در مرزانه‌ها و خوردگی فاز مذکور و ترسیب ترکیبات اکسیدی قلع با شواهدی از بلورهای سفید رنگ در تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ای از تپه‌حصار (نمونه ۵)، تغییر رنگ لایه‌های اکسیدی از قرمز (غنی از مس) به نارنجی و سپس زرد (غنی از قلع) در تصاویر میکروسکوپ نوری به دلیل تغییر نسبت اکسیدی مس و قلع (Cu_2O/SnO_2) در دیگچه مفرغی مکشوفه از لرستان (نمونه ۶)، شواهدی از پدیده نواری شدن لایه-های خوردگی با سازوکار ترسیب ترکیبات اکسیدی مس و قلع به سبب عملکرد شکل آبدار اکسید قلع II یا اکسید قلع IV به عنوان یک محلول کلئیدی یا ژل در تصویر میکروسکوپ نوری از نمونه خنجر منصوب به هرمز (نمونه ۷)، خوردگی ساختار فلزی دوفازی مس - قلع، حذف فاز غنی از مس نزدیک سطح و به جای

ماندن فاز غنی از قلع و اکسیداسیون آن با مدارکی از یک لایه مشخص اکسیدی در تصاویر میکروسکوپی نوری و روبش الکترون نمونه ۸ از محوطه زیویه، خوردگی و انحلال فاز غنی از مس و باقی ماندن فاز غنی از قلع و اکسیداسیون آن در مرکز نمونه‌هایی از هرمز و سیلک (نمونه‌های ۷ و ۹) و حرکت لایه غنی از قلع از میان لایه اکسیدی مس در نمونه اثر برنزی سیلک (نمونه ۱۰) و شواهدی از تشکیل محصولات سوزنی اکسید قلع در میان لایه‌های اکسیدی مس در تصویر روبش الکترون کمر بند مفرغی موزه رضا عباسی (نمونه ۱۱)، سازوکار پیش‌بینی‌شده در خصوص فرایندهای اکسیداسیون در روند خوردگی این آثار با توجه به تصاویر مطالعات میکروسکوپی آثار برنزی به-دست‌آمده از محوطه‌های مختلف در طرح بلندمدت بیماری‌شناسی آثار برنزی در ایران است که خود تأییدی بر قابلیت میکروسکوپ‌های روبش الکترون و به‌خصوص میکروسکوپ نوری پلاریزان در ارائه مستندات مهم در تحلیل سازوکارهای تشکیل محصولات اکسیدی در آثار برنزی است. با توجه به موارد مذکور، در حالی که حضور یا غلظت عناصر آلیاژی خاص ممکن است به عنوان شناساگرهای تعیین قدمت از اهمیت زیادی برخوردار باشند، فرایند شکل‌گیری ترکیبات اکسیدی مس و قلع در آثار برنزی که حاصل برهم‌کنش فیزیکی - شیمیایی بین آلیاژ و محیط هستند در بررسی اصالت آثار برنزی و در تصمیم‌گیری‌های حفاظت‌گران آثار فلزی و انتخاب روش‌های درمان این آثار از اهمیت خاص برخوردار است. تأثیر حفاظتی فیلم اکسیدی تشکیل‌شده روی آثار برنزی که به مخلوطی از اکسیدهای مس و قلع مرتبط است را نباید نادیده گرفت. تشخیص اولیه تشکیل چنین فیلمی و پیش‌بینی سازوکارهای مختلف شکل‌گیری ترکیبات اکسیدی در لایه‌های خوردگی در مراحل اولیه به منظور روشمند کردن مطالعات خوردگی با استفاده از مطالعات میکروسکوپی امکان‌پذیر است.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از استاد ارجمند جناب آقای دکتر رسول وطن دوست حقیقی؛ جناب آقای دکتر کامران احمدی رییس پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی - فرهنگی؛ جناب آقای دکتر رامز وقار، عضو هیئت علمی دانشگاه تهران؛ سرکار خانم نرگس دوستی، کارشناس وقت بخش حفاظت از آثار فلزی؛ سرکار خانم مهشید ایلخانی، کارشناس وقت بخش حفاظت از آثار فلزی پژوهشکده؛ سرکار خانم الهام علی میرزایی در بخش حفاظت از بافته‌ها؛ جناب آقای محمود قاسمی، مسئول بخش فلزنگاری پژوهشکده؛ سرکار خانم احمدی، مدیر وقت موزه رضا عباسی؛ جناب آقای دکتر مختاری، مدیر وقت پروژه نجات بخشی بم؛ جناب آقای دکتر عمران گاراژیان، مسئول هیئت حفاری دارستان بم؛ سرکار خانم لیلا سوداگر، کارشناس مسئول موزه رضا عباسی؛ سرکار خانم ساروخانی، مدیر وقت پایگاه سیلک؛ سرکار خانم قوامی، مدیریت وقت گنجینه رشت؛ جناب آقای احمدی، مدیر وقت موزه ملی کاشان؛ سرکار خانم پریسا گردبگلی، امین اموال موزه رضا عباسی؛ جناب آقای مهندس لاهوتی، مسئول بخش میکروسکوپ الکترونی مرکز تحقیقات کشاورزی و پزشکی هسته‌ای انرژی اتمی؛ و جناب آقای رحمانی، مسئول وقت بخش میکروسکوپ الکترونی مرکز پژوهش متالورژی رازی تشکر و قدردانی می‌کنیم.

پی‌نوشت‌ها

1. pourbaix
2. Eutectic
3. Annealing
4. Gettens
5. Chase
6. Stannic Oxide
7. Stannic Oxide
8. Belousov-Zhabotkinskii
9. Stannic oxide
10. Stannous oxide
11. Destanification
12. Tin de-alloying
13. Tin sweat
14. Backscatter

15. Cationically Controlled
16. Segregation
17. Decuprification phenomenon
18. Anionically controlled

منابع

عودباشی، امید و سیدمحمدامین امامی و پرویز دوامی. (بهار و تابستان ۱۳۹۰). «ریخت‌شناسی خوردگی در برنزهای تاریخی: تحلیل فرایند مس‌زدایی در اشیای برنزی هفت‌تپه خوزستان». در نشریه مرمت آثار و بافت‌های تاریخی فرهنگی، ش ۱، ص ۸۳-۹۳.

نعیمی طرئی، پرستو. (۱۳۸۴). «بررسی علل تشکیل مس فلزی در محصولات خوردگی تعدادی از آثار موزه رضا عباسی». در مجموعه مقالات هفتمین همایش حفاظت و مرمت. به کوشش عبدالرسول وطن‌دوست. تهران: پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، ص ۱۰۷-۱۱۶.

نعیمی طرئی، پرستو و شیبا خدیو. (۱۳۹۵). «بررسی توزیع عناصر راهکاری بر تحلیل فرایندهای خوردگی انتخابی». در مجموعه مقالات دومین همایش علم مواد و حفاظت آثار فرهنگی - تاریخی. تهران: پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، ص ۱۹.

نعیمی طرئی، پرستو و رسول وطن‌دوست حقیقی. (بهار و تابستان ۱۳۹۴). «اهمیت تحلیل لایه های خوردگی در مطالعه فنی آثار فلزی تاریخی». در دوفصلنامه پژوهش باستان‌سنجی، ش ۱، ص ۳-۱۷.

Balasubramaniam, R & T. Laha & A. Srivastava. (2004). "Long term corrosion behaviour of copper in soil: A study of archaeological analogues". in *Materials and Corrosion*, no.55(3), pp.194-202.

Chase, W. T. (1995). "Chinese Bronzes: Casting, Finishing, Patination, and Corrosion". in *Ancient and Historic Metals: Conservation and Technology*.

Scott, D. A., J. Podany, Considine, B (Eds). Getty Conservation Institute. Pp.85-117.

Mcneil, M. B. & B. J. Little. (1992). "Corrosion mechanisms for copper and silver objects in near-surface environments". in *Journal of the American Institute for Conservation*, no.31(3), 7, pp. 355-366.

Oddy, W. A. & N. D. Meeks. (1982). "Unusual phenomena in the corrosion of ancient bronzes". in *Studies in Conservation*, no.27(1), pp.119-124.

Piccardo, P & B. Mille & L. Robbiola. (2007). "Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes". in *Corrosion of metallic heritage artifacts: Investigation, conservation and*



- of ancient and historic metals*. The Getty Conservation Institute publications.
- Scott, D. A. (1997). "Copper compounds in metals and colorants: Oxides and hydroxides". in *Studies in Conservation*, no.42, pp.93-100.
- Scott, David A. (2002). *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*. The Getty Conservation Institute publications.
- Trentelman, K & L. Stodulski & R. Lints, & C. Kim. (1999). "A comparative study of the composition of branches from Eastern Han Dynasty Money Trees". in *Studies in Conservation*, no.44, pp.170-183.
- Turgoose, S. (1989). "Corrosion and structure: Modeling the preservation mechanisms". in *Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in Artifact Studies*, no.8, The United Kingdom Institute for Conservation. pp.30-32.
- Wadsak, M & I. Constantinides & G. Vittiglio & A. Adriaens & K. Janssens & M. Schreiner & F. C. Adams & P. Brunella & M. Wuttmann. (2000). "Multianalytical Study of Patina Formed on Archaeological Metal Objects from Bliesbruck-Reinheim". in *Microchimica Acta*, no.133(1), pp.159-164.
- Wang, Q & J. F. Merkel. (2001). "Studies on the re deposition of copper in Jin bronzes from Tianma-Qucun, Shanxi, China". In *Studies in Conservation*, no.46, pp.242-250.
- Young, M. L & F. Casadio & J. Marvin & W. T. Chase &, D. C. Dunand. (2010). "An ancient Chinese bronze fragment re-examined after 50 years: contributions from modern and traditional techniques". in *Archaeometry*, no.52(6), pp.1015-1043. Doi: 10.1111/j.1475-4754.2009.00512.x
- prediction for long-term behavior*. European Federation of Corrosion Publications. 48, pp.239-262.
- Quaranta, M & I. Sandu. (2008). "Microstratigraphy of copper-based archaeological objects: Description of degradation mechanisms by means of an integrated approach". in *9th International Conference on NDT of Art*, pp.1-8.
- Robbiola, L & R. Portier. (2006). "A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina- environment system". In *Journal of Cultural Heritage*, no.7, pp.1-12.
- Robbiola, L & N. Pereira & K. Thaury & C. Fiaud, & J. P. Labbe. (1998). "Decuprification phenomenon of Cu-Sn alloys in aqueous solution in nearly neutral pH conditions". in *Metal 98, Proceedings of the international conference on metals conservation*, William Mourey & Luc Robbiola (Eds). James & James (Science publications), pp.136-144.
- Rocca, E. & F. Mirambet. (2007). "Corrosion Inhibitors for metallic artifacts temporary protection". in *Corrosion of metallic heritage artifacts: Investigation, conservation and prediction for long-term behavior*, European Federation of Corrosion Publications. No.48, pp.308-334.
- Scott, D. A. (1985). "Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities". In *Studies in Conservation*, no.30. pp.49-57.
- Scott, D. A. (1990). "Bronze disease: A review of some chemical problems and the role of humidity". in *Journal of the American Institute for Conservation*, no.29(2), pp.193-206.
- Scott, D. A. (1991). *Metallography and micro structure*

