



Identification of Corrosion Mechanism and Preventive Conservation Approach in Archaeological Iron Objects from “Pahlooj” Site, Savadkouh, Mazandaran

Alireza Jafari*¹, Omid Oudbashi²

1. MA in Conservation, Faculty of Conservation of Cultural and Historical Properties, Art University of Isfahan, Isfahan, Central Iran
2. Assistant Professor, Department of Cultural and Historical Properties, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran

Vol. 2, No. 1, Spring 2019

Received: 2018/10/1

Accepted: 2019/01/16

DOI:



Abstract

Characterization of chemical and microscopic features of corrosion layers covering archaeological iron objects is an important subject to understand conservation conditions of the archaeological metals and to help conservators for decision-making for long term preservation of archaeological objects. There are many archaeological iron objects in museum collections that are discovered from different archaeological excavations. Iran is one of the important regions in ancient metallurgy and many metallic objects and collections have been found from archaeological sites from different periods of this region. In this paper, an analytical study was established and undertaken on the corrosion layers and products on some archaeological iron objects to identify corrosion morphology and mechanism occurred during the long term burial time. The iron objects are discovered from archaeological excavation from “Pahlooj” a Sasanian cemetery in Savadkouh region, Mazandaran, northern Iran. The iron objects are now maintained in Kolbadi museum of Sari, the capital of Mazandaran province. The corrosion morphology and mechanism were observed and examined in these iron objects by optical microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), X-ray radiography as well as X-ray Diffraction (XRD) analytical methods. The results showed that a thin corrosion crust has been formed on the surface of the metal. The corrosion crust observed in the samples presents a multiple layer structure that may be formed due to changes occurred during burial time as well as post-excavation conditions. The main corrosion products are consisting of different iron oxides and hydroxides. In fact, the corrosion morphology and mechanism of the iron objects of Pahlooj archaeological sites is due to long-term burial in a moderately corrosive soil environment. The aim of identifying deterioration process is to propose preventive conservation matter and provide proper situation prior and during excavation. Providing proper situations for storing samples after excavation need to obtain a situation with low amount of oxygen and humidity. One of the methods in this matter is to use moisture absorbers.

Keywords: Northern Iran, Archaeological iron, Iron age, Corrosion, Preventive conservation



شناسایی و مطالعه مکانیزم خوردگی و راهکار حفاظت پیشگیرانه از اشیای آهنی به دست آمده از محوطه پهلوج سوادکوه مازندران

علیرضا جعفری^{۱*}، امید عودباشی^۲

۱. کارشناس ارشد مرمت اشیا، گروه آموزشی حفاظت و مرمت، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران
۲. استادیار، گروه آموزشی حفاظت و مرمت، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۸

چکیده

شناسایی ویژگی‌های شیمیایی و میکروسکوپی لایه‌های خوردگی اشیای آهنی باستانی موضوع مهمی برای درک شرایط حفاظتی مجموعه‌های آهنی حفاری شده است. این مسئله در فراهم کردن سیاست‌های حفاظتی، به حفاظت طولانی مدت از آثار باستانی کمک می‌کند. در بسیاری از مجموعه‌های سراسر دنیا تعداد زیادی از اشیای آهنی به دست آمده از حفاری‌های مختلف وجود دارد. ایران در تاریخ باستانی متالورژی یکی از مناطق مهم است و بسیاری از مجموعه‌های فلزی متعلق به دوران مختلف از محوطه‌های باستانی ایرانی به دست آمده است. در این مقاله لایه‌ها و محصولات خوردگی تعدادی از اشیای آهنی بررسی شده تا مکانیزم خوردگی در آثار مشخص شود. اشیای آهنی از محوطه باستانی پهلوج در شمال ایران به دست آمده که احتمالاً به اواخر دوره ساسانی مربوط است. اشیای به دست آمده از این کاوش هم‌اکنون در موزه کلبادی ساری نگهداری می‌شود. ریخت‌شناسی و مکانیزم خوردگی اشیا با میکروسکوپ نوری (OM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDS)، رادیوگرافی (X-Ray) و پراش پرتو ایکس (XRD) آزمایش شد و نتایج نشان می‌دهد لایه نازک خوردگی روی سطح اشیا را پوشانده است. قشر خوردگی سطح اشیا نشان‌دهنده ساختار چندلایه است که می‌تواند ناشی از تغییر شرایط تدفین در زمان دفن و تغییرات پس از حفاری باشد. محصولات خوردگی اصلی شامل اکسیدها و هیدروکسیدهای متفاوت آهن است و ریخت‌شناسی و مکانیزم خوردگی در اشیای مطالعه شده، نشان‌دهنده مدت زمان طولانی تدفین در خاک نسبتاً خورنده است. هدف از شناسایی روند فرسایش، طرح موضوع حفاظت پیشگیرانه و ایجاد شرایط حفاظتی مناسب در حفاری است. ایجاد شرایط محیطی مناسب برای نگهداری نمونه‌ها پس از حفاری مستلزم محیطی با میزان رطوبت و اکسیژن کم است. استفاده از مواد جاذب رطوبت یکی از ابزارهای کاربردی در کاهش رطوبت است.

واژه‌های کلیدی: شمال ایران، آهن باستانی، دوره ساسانی، خوردگی، حفاظت پیشگیرانه

مقدمه

خوردگی را می‌توان فرایند انهدام فلز در زمان قرارگیری در معرض محیط فعالی مثل خاک دانست (فونتانو، ۱۳۷۳: ۶). در عمل کلیه محیط‌ها خورنده هستند؛ اما قدرت خوردگی آنها متفاوت است (همان: ۷). یکی از محیط‌هایی که معمولاً فلزات، به‌ویژه فلزات باستانی در آن قرار می‌گیرند، خاک است. خاک محیط متخلخلی است که از طریق فرایندهای هوازدگی در سطح زمین به وجود می‌آید (Sparks, 2003. Sposito, 1989). در سال‌های اخیر مطالعه فرایند تخریب در اشیای آهنی باستانی موضوع بسیاری از پژوهش‌ها در عرصه‌های مختلف علوم بوده است. پژوهشگران برای شناسایی و بررسی ماهیت محصولات خوردگی از روش‌های آزمایشگاهی و آنالیزهای دستگاهی از قبیل میکرو پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی میکرو رامان استفاده می‌کنند (Neff, et al., 2006. Pingitore, et al., 2015. Dillmann, et al., 2007).

اشیای فلزی بخش مهمی از بقایای باستان‌شناسی را تشکیل می‌دهند و بیانگر فناوری انسان در طول تاریخ در عرصه متالورژی هستند. حفاظت از اشیای فلزی نیازمند شناخت مکانیزم خوردگی در آنها است و پژوهش در این زمینه نقش مهمی در شناخت تغییرات این اشیاء دارد (Bernard and Joiret, 2009). آثار ساخته‌شده از آهن را می‌توان از بزرگ‌ترین گروه‌های آثار فلزی به‌دست‌آمده از حفاری‌های باستان‌شناسی در جهان دانست. استفاده از آهن در ایران به حدود ۱۴۵۰ تا ۱۸۰۰ پیش از میلاد (سایت باستانی Geoy، دوره D) باز می‌گردد (Pigott, 1989. Thornton, 2009). یکی از محیط‌هایی که در طول قرن‌ها اشیای بی‌شماری را در خود جای داده و در پی کاوش‌های باستان‌شناسی آثار زیادی از آن به دست آمده، محیط خاک است. شاید بتوان گفت کمتر حفاری باستان‌شناسانه‌ای هست که اشیای فلزی از آن به دست نیامده باشد. بسیاری از آثار آهنی یافت‌شده از محیط خاک به‌دلیل ماهیت ساختاری آهن از نظر خوردگی در شرایط نامناسبی به سر می‌برند؛ به‌شدت خورده شده و تعدادی کاملاً به محصولات خوردگی تبدیل شده‌اند. این امر موجب ایجاد شکل‌های متنوعی از خوردگی در آهن باستانی

شده که موضوع قابل‌توجهی در مطالعه خوردگی و مکانیزم آن در اشیای آهنی مدفون در خاک برای دانشمندان علوم مختلف و به‌ویژه مرمطگران آثار تاریخی است. خوردگی اشیای آهنی در خاک شرایط متفاوتی را به نمایش می‌گذارد؛ ممکن است در مدت‌زمان دفن، هسته فلزی کاملاً از بین برود و به محصولات خوردگی تبدیل شود، یا اینکه لایه خوردگی نازک یا گسترده شود، قطور و با خاک پوشیده شود و حالتی حجیم‌تر از شکل اولیه به خود بگیرد. این تفاوت‌ها تا حد زیادی به محیط قرارگیری و خوردگی شیء بستگی دارد (Bertholon, 2007). بسیاری از اشیای آهنی باستانی با لایه‌ای ضخیم از محصولات خوردگی همراه با لایه‌هایی پودری‌شکل به رنگ‌های زرد و قرمز تا قهوه‌ای و خاکستری پوشیده شده‌اند. این لایه‌نگاری معمولاً در اشیایی قابل‌مشاهده است که از محیط خاک با خوردگی نسبتاً بالا به دست آمده باشند (Scott and Eggert, 2009: 97). اشیاء در محیط زیر خاک تحت تأثیر شرایطی با رطوبت نسبی بالا و میزان اکسیژن کم قرار دارند، اما پس از حفاری شیء در شرایط محیطی جدید با میزان رطوبت نسبی پایین و اکسیژن بالا قرار خواهد گرفت. تحقیقات انجام‌شده درباره خوردگی فلزات در خاک و پس از حفاری، نشان از تغییر محصولات خوردگی می‌دهد. اشیای آهنی باستانی معمولاً با ساختاری لایه‌لایه از محصولات خوردگی پوشانده شده است. لایه بیرونی ترکیبی از محصولات خوردگی آهن (یعنی اکسی‌هیدروکسیدهای آهن III عموماً گوتتیت) و رسوبات محیطی است. در زیر این بخش، لایه دیگری از محصولات خوردگی آهنی در شرایط اکسیداسیونی پایین‌تر وجود دارد که معمولاً مگنتیت است و در سطح بالای فلز اصلی قرار دارد (Selwyn, 2004).

هدف این مقاله، مطالعه و لایه‌نگاری ماهیت محصولات خوردگی بر تعدادی از اشیای آهنی مدفون‌شده در درازمدت در محیط خاک است که در سال ۱۳۸۷ از حفاری‌های باستان‌شناسی محوطه باستانی پهلوج سوادکوه در شمال ایران متعلق به اواخر دوره ساسانی به دست آمده است. با توجه به نتایج مطالعات آزمایشگاهی بر نمونه‌های ذکرشده، به ریخت‌شناسی و شناخت روند شکل‌گیری لایه‌های خوردگی در آهن‌های مورد مطالعه پرداخته شد.





براساس آنالیزهای دستگاهی و آزمایشگاهی نظیر میکروسکوپ نوری (OM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDS)، رادیوگرافی (X-Ray) و پراش پرتو ایکس (XRD) مشاهدات بررسی شدند. بدین ترتیب با در نظر گرفتن نتایج مطالعات آزمایشگاهی، می‌توان مکانیزم شکل‌گیری لایه‌های خوردگی در آشیای آهنی را شناسایی و بررسی کرد.

معرفی محوطه باستانی

شهرستان سوادکوه در مرکز استان مازندران با مساحت ۲۰۷۸ کیلومتر مربع و در بین عرض جغرافیایی ۴۹ دقیقه و ۳۵ درجه تا ۲۳ دقیقه و ۳۶ درجه نیمکره شمالی و بین طول جغرافیایی ۳۹ دقیقه و ۵۲ درجه تا ۱۴ دقیقه و ۵۳ درجه نیمکره شرقی واقع شده است (عابدینی‌عراقی، ۱۳۸۷: ۱). این شهرستان به چهار شهر شیرگاه، زیرآب، پل سفید و آلاشت تقسیم می‌شود. دهستان لفور در ۳۰ کیلومتری جنوب غربی شهر شیرگاه قرار گرفته و ۲۹ روستا دارد که از این تعداد، ۱۰ روستا به دلیل احداث سد البرز خالی از سکنه و تخلیه شده‌اند (تصویر ۱ و ۲). این منطقه در کوهپایه‌های شمالی و پوشیده از جنگل البرز مرکزی قرار گرفته است و ارتفاع آن از سطح دریا بین ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ متر است و تمام روستاهای منطقه لفور در حاشیه سه رودخانه آذررود، کارسنگ‌رود و گالش‌رود (اسکلیم‌رود) شکل گرفته‌اند (تصویر ۱) (همان: ۲). گورستان پهلوج در سال ۱۳۸۷ در طرح نجات‌بخشی به‌منظور احداث سد البرز از سوی اداره کل میراث

فرهنگی، صنایع‌دستی و گردشگری استان مازندران و به سرپرستی مهدی عابدینی‌عراقی کاوش و حفاری شد (تصویر ۲) (همان: ۱۴). این گورستان در شرق روستای میرارکلا و مشرف بر رودخانه اسکلیم‌رود و در مختصات جغرافیایی ۵۱/۶، ۱۳، ۳۶: شمالی ۶۶/۴ و ۵۲، ۴۷ شرقی و ارتفاع ۳۰۰ متری از سطح دریا قرار گرفته است. در مجموع دو ترانشه به ابعاد ۵×۵ متر و یک ترانشه به ابعاد ۱۰×۱۰ متر در این گورستان ایجاد شد که در آنها ۱۱ گور پیدا شد که براساس نظریات و یافته‌های سرپرست کاوش متعلق به اواخر دوره ساسانی هستند و از نظر سنت‌های تدفین و انسان‌شناسی اواخر دوران تاریخی بسیار حائز اهمیت‌اند. آثار آهنی به‌دست‌آمده از این کاوش در گور و در کنار استخوان‌های اجساد کشف شده است. از کاوش این محوطه آثاری به دست آمده است؛ همچون تیغه و میخ‌های آهنی، سنگ مسطح، بست و دستبند مفرغی (که روی آن بقایای پارچه‌ای مشاهده شد)، مهره‌هایی از جنس فیروزه، مهره تزئینی از جنس مروارید (در اثر گذر زمان و رطوبت خاک بسیار آسیب‌پذیر شده و به صورت لایه‌لایه درآمده است)، مهره شیشه‌ای (در کنار استخوان ترقوه که احتمالاً به‌عنوان گردن‌آویز استفاده می‌شده است)، مهره گلی، ظروف سفالی (شکستگی عمده ظرف سفالی)، استخوان حیوان، دندان گراز، بقایای خاکستر و زغال، قطعات شکسته یک شیء نقره‌ای و یک قاشق نقره‌ای، اجساد انسان و آجر. دیواره یکی از گورها نیز سنگچین با ملاط گِل است (تصویر ۳) (همان: ۱۶).



تصویر ۱. تصویر هوایی از سد البرز، موقعیت محوطه لفور پس از آبگیری سد (www.Googlemap.com)



تصویر ۲. نمای نزدیک سد البرز (نگارنده)



تصویر ۳. برخی از اشیای به دست آمده از محیط تدفین محوطه پهلوج (عابدینی، ۱۳۸۷)

در اشیای فلزی مدفون شده در خاک، پیشرفت خوردگی اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، بسیار پیچیده است. خوردگی ممکن است تا جایی ادامه یابد که شیء آهنی به طور کامل خورده شود و مغز فلزی آن باقی نماند. این اشیا در زمان حفاری شکننده می شوند (عودباشی، ۱۳۹۲؛ Scott, 2009).

اشیای آهنی باستانی معمولاً با ساختار لایه لایه ای از محصولات خوردگی پوشیده شده اند. لایه بیرونی ترکیبی از محصولات خوردگی آهن (یعنی اکسی هیدروکسیدهای III عموماً گوئتیت) و رسوبات محیطی است. در زیر این بخش، لایه دیگری از محصولات خوردگی آهنی در شرایط اکسیداسیونی پایین تر که معمولاً مگنتیت است، وجود دارد که در سطح بالای فلز اصلی قرار می گیرد (Selwyn, 2004). گوئتیت در محیطهایی که pH آن در دامنه وسیعی

پیشینه پژوهش

عوامل مختلفی در خوردگی اشیای آهنی مدفون شده در خاک مؤثر هستند که در کنار هم باعث تخریب اشیای آهنی خواهند شد. خوردگی در محیط خاک بسیار پیچیده است و همه عوامل به طور مستقیم و غیرمستقیم، باعث خوردگی اشیای آهنی خواهند شد. از جمله این عوامل می توان به میزان اکسیژن، رطوبت، اسیدیته خاک، غلظت نمک های محلول، هدایت الکتریکی و ... اشاره کرد (Scott, 2009). هنگامی که آهن در خاک مدفون می شود، بلافاصله دو سطح آندی و کاتدی روی شیء ایجاد می شود. یون های آهن از نواحی آندی جدا شده و تحت تأثیر واکنش های بیشتری قرار می گیرند. این مساله به رطوبت، pH و میزان اکسیژن موجود در خاک بستگی دارد (همان).



از ۴-۱۱ پایدار است، علاوه بر pH محیط دفن این اشیاء، رطوبت و میزان اکسیژن موجود در محیط، به گونه‌ای بوده که امکان تشکیل مگنتیت و هماتیت فراهم شود. برای تشکیل مگنتیت، رطوبت پایین و اکسیژن بالا لازم است. همچنین بخشی از هماتیت ممکن است پس از حفاری و با تغییر شرایط محیطی تشکیل شده باشد (عودباشی، ۱۳۹۲؛ Selwyn, 2004; Scott, 2009: 52).

در طول زمان خوردگی اشیای آهنی تاریخی، دامنه وسیعی از اکسیدهای آهن تشکیل می‌شود که عبارت است از: گوئیت مگنتیت، آکسانیت و غیره که تشکیل هرکدام از آنها به pH محلول‌های خاک و پتانسیل‌های اکسایش و کاهش بستگی دارد (Scott, 2009). با کشف آثار و قرارگیری آنها در شرایط محیطی جدید ممکن است محصولات خوردگی که در شرایط محیطی دفن، پایدار بوده است، در شرایط جدید پایدار نباشد و به محصولات جدید خوردگی تبدیل شود (Selwyn, 2004). بسیاری از محصولات خوردگی اشیای آهنی تاریخی، پس از حفاری شکل می‌گیرند. این محصولات کربنات‌ها و سولفیدهای آهن هستند که از جمله آنها می‌توان به سیدریت ($FeCO_3$) یا سولفیدهایی مانند پیریت (FeS_2) اشاره کرد (Scott, 2009). به‌دنبال تغییر شرایط، در محیط‌های حاوی یون کلر، محلول‌های اسیدی $FeCl_2$ با نمک‌های دیگر موجود در محیط انباشته شده و باعث ترک برداشتن لایه خوردگی می‌شوند و در نتیجه دسترسی اکسیژن به سطح فلز اصلی میسر خواهد شد. همچنین خشک شدن سریع اشیای آهنی حفاری‌شده، می‌تواند باعث شکل‌گیری بلورهای زردرنگ $FeCl_2$ شود (Selwyn, 2004). اگرچه مگنتیت در محیط‌هایی با میزان اکسیژن محدود مانند فضاهای زیر خاک تشکیل می‌شود، اما در شرایط اتمسفری نیز تبدیل گوئیت به مگنتیت

امکان‌پذیر است که باعث افزایش مقاومت خوردگی در فلز می‌شود. گفتنی است این واکنش در صورت نبود یون‌های کلریدی در لایه‌های محصولات خوردگی صورت می‌گیرد. علاوه بر آن، روی اشیای آهنی حفاری‌شده، به‌علت خشک‌شدن آنها در شرایط اتمسفری، امکان تشکیل هماتیت وجود دارد (Chenglu, 2011).

یکی دیگر از دلایل آسیب‌های پس از حفاری، تشکیل اسید هیدروکلریدریک است. شکل‌گیری محصولات خوردگی جدید مانند اکسی‌هیدروکسیدهای آهن در میان لایه‌های سطحی باعث ایجاد فشار و ترک می‌شود. حجم مولی اکسی‌هیدروکسیدهای آهن، حدوداً سه برابر بیشتر از حجم مولی آهن است. در غلظت‌های یونی CI پایین، ژوئیت و لپیدوکروسیت و در غلظت‌های بالای آن، آکسانیت تشکیل می‌شود (Selwyn, 2004). تشکیل هر یک از محصولات ذکر شده پس از حفاری نیز به نحوه برخورد با آثار، محصولات خوردگی تشکیل شده روی آنها و شرایط حاکم پس از حفاری بستگی دارد.

روش پژوهش

معرفی نمونه‌ها: برای شناسایی و مطالعه لایه‌های خوردگی و بررسی روند فرسایش در اشیای آهنی مدفون در خاک، سه شیء آهنی به‌دست‌آمده از حفاری باستان‌شناسی محوطه پهلوج سوادکوه مازندران بررسی شدند. نمونه‌ها شامل دو میخ (PA-7، PC-7) و تکه‌هایی از تیغه (PAC-7) هستند که به‌صورت شکسته و خرد شده باقی مانده‌اند (جدول ۱) (تصویر ۴). محوطه پهلوج از نظر باستان‌شناسی متعلق به دوره ساسانی است.

جدول ۱. مشخصات نمونه‌ها

کد شیء	مشخصات حفاری اشیاء	کاربرد شیء	وزن نمونه (گرم)	اندازه شیء cm	دوره شیء	عمق ترانشه (سانتی‌متر)	سال حفاری	مکان نگهداری اشیاء	دیگر اطلاعات
PA-7	ترانشه A7 گور ۴	میخ	۸/۰۸	۶/۸×۱/۱	ساسانی	-	۱۳۸۷	مخزن موزه کلبادی ساری	تدفینی همراه جسد دارای مغز فلزی

کد شیء	مشخصات حفاری اشیا	کاربرد شیء	وزن نمونه (گرم)	اندازه شیء cm	دوره شیء	عمق ترانشه (سانتی متر)	سال حفاری	مکان نگهداری اشیا	دیگر اطلاعات
PC-7	ترانشه C7 گور ۲	میخ	۵/۵۴	۷×۱/۱	ساسانی	۲۰۰	۱۳۸۷	مخزن موزه کلبادی ساری	تدفینی همراه جسد دارای مغز فلزی
PAC-7	ترانشه AC7 گور ۵ شیء ۱	تیغه	۱۷/۸۵	۸/۵×۲/۱	ساسانی	۱۴۵	۱۳۸۷	مخزن موزه کلبادی ساری	تدفینی همراه جسد دارای مغز فلزی



تصویر ۴. نمونه‌های به‌دست‌آمده از محوطه پهلوج (نگارنده)

روش‌های آزمایشگاهی

ماهیت نمونه‌ها (تراکم، وجود یا نبود مغز فلزی، مطالعه در زمینه خوردگی) در دانشگاه هنر اصفهان به‌وسیله آنالیز رادیوگرافی (X-Ray) مدل ۰۵۱۴۴۰۰۱ با قدرت ۰/۶ KVA و همچنین حداکثر ولتاژ ۸۰ KV تعیین شد. برای مطالعات آزمایشگاهی و شناسایی ترکیب و توالی لایه‌ها و ریزساختار خوردگی از روش‌های آنالیز دستگاهی و میکروسکوپی استفاده شد. برای این منظور از هر شیء قطعه‌ای به‌عنوان نمونه انتخاب شد. بعد از جداکردن نمونه به‌وسیله تیغه، رزین اپوکسی (نسبت هاردنر به رزین ۱ به ۳) ساخته شد. ظرف مخصوص ساخت نمونه مانت را آغشته به گلیسیرین کرده و نمونه را به‌وسیله چسب سیانواکریلات ثابت قرار داده و سپس رزین آماده‌شده را روی نمونه ریخته و به‌مدت ۴۸ تا ۷۲ ساعت کنار گذاشته تا رزین به‌خوبی محکم شود. نمونه مانت‌شده با سمباده‌های شماره ۱۸۰، ۲۴۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ (سخت به

نرم) پولیش داده شد. سپس برای یک‌دست ساختن، با خمیر الماس (۳، ۱، ۰/۵) سایب شد. پس از این مراحل، برای مشاهده و بررسی لایه‌های خوردگی، نمونه آماده تصویربرداری است. وضعیت سطحی و ظاهری نمونه‌ها با میکروسکوپ استریو مدل 3E-ZSM-1001 ساخت شرکت صنایع اپتیک اصفهان (صایران) و ریزساختار و لایه‌های خوردگی با میکروسکوپ نوری پلاریزان مدل Bk-Ppl/Bk-Polr ساخت شرکت ALLTION کشور چین در دانشگاه هنر اصفهان مطالعه شد. آنالیز شیمیایی لایه‌ها با روش میکروسکوپی الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 ساخت شرکت TE-SCAN کشور جمهوری چک، مجهز به دستگاه الکتروفوتومتر تفرق اشعه ایکس مدل SAMx ساخت کشور فرانسه در بنیاد علوم کاربردی رازی انجام شد. برای شناسایی فازهای تشکیل‌دهنده محصولات خوردگی از آنالیز کیفی پراش پرتو ایکس استفاده شد.



نمونه‌های پودر با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8 ADVANCE ساخت شرکت BRUKER آلمان در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان تحلیل شدند.

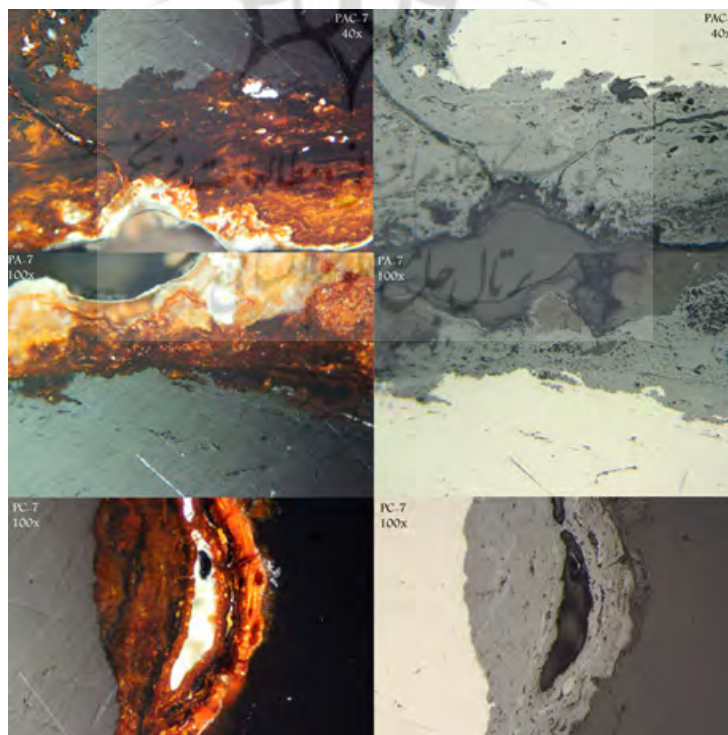
یافته‌ها

مطالعات میکروسکوپی و لایه‌نگاری

لایه‌نگاری محصولات خوردگی در نمونه‌های مانده‌شده به‌وسیله میکروسکوپ نوری نشان‌دهنده وجود ساختار خوردگی لایه‌ای است. این لایه عموماً در تماس و در واکنش با اکسیژن محیط به‌صورت متخلخل و غیریکنواخت به رنگ‌های نارنجی و قرمز مایل به قهوه‌ای دیده می‌شود. براساس تصاویر میکروسکوپ نوری (تصویر ۵)، لایه‌های محصولات خوردگی سطح با رنگ روشن‌تر و بافت متخلخل‌تر روی لایه‌های تیره خوردگی داخلی قرار گرفته‌اند. در قسمت‌هایی از نمونه آهنی، حفره‌های نارنجی‌رنگ روی محصولات خوردگی ایجاد شده که بر اثر آن حفره‌هایی در فصل مشترک لایه خوردگی و فلز نمونه پیدا شده و نفوذ خوردگی به درون فلز به‌صورت رگه‌ای صورت گرفته است (تصویر ۵، نمونه‌های PA-7، PC-7). لایه‌نگاری

محصولات خوردگی در نمونه‌ها نشان‌دهنده وجود ساختار خوردگی لایه‌ای است. لایه داخلی خوردگی به رنگ قرمز و قرمز قهوه‌ای دیده شده که کل سطح فلز را پوشانده است. این لایه‌ها در نمونه‌ها ضخامت متفاوتی دارند. در زمینه سیاه‌وسفید میکروسکوپ لایه‌های محصولات خوردگی سطح با رنگ روشن‌تری روی لایه‌های داخلی تیره خوردگی قرار گرفته‌اند و بسیار سست هستند و به‌مرور زمان دچار ریختگی می‌شوند. در زمینه رنگی میکروسکوپ لایه‌های داخلی خوردگی نسبت به لایه بیرونی روشن‌تر دیده می‌شوند. به این ترتیب در اغلب نمونه‌های حاوی مغز فلزی، سه لایه تشکیل شده است:

- لایه بیرونی حاوی محصولات خوردگی غیرمنسجم و پودری به‌همراه رسوبات محیطی
- لایه سطحی منسجم به رنگ قرمز متمایل به قهوه‌ای و نارنجی که کل سطح نمونه‌ها را پوشانده است.
- لایه موجود در فصل مشترک فلز و لایه سطحی که شکل خوردگی‌های آن متراکم و بین‌دانه‌ای است.



تصویر ۵. لایه‌نگاری محصولات خوردگی به‌وسیله میکروسکوپ نوری

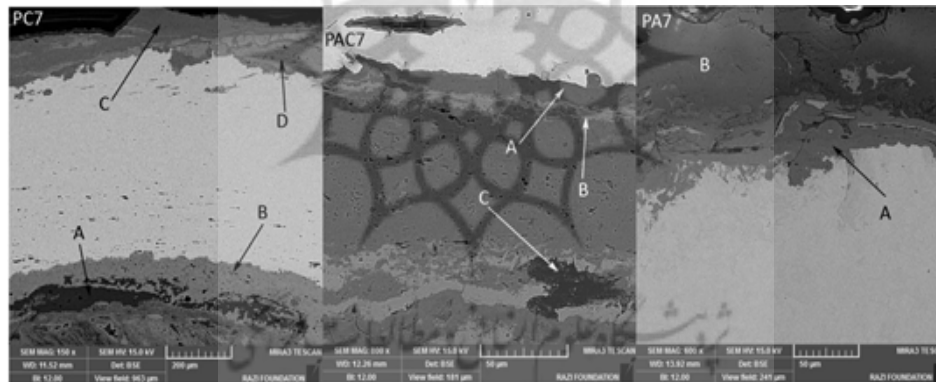
آنالیز شیمیایی به روش میکروسکوپی الکترونی روبشی

برای شناسایی ترکیب شیمیایی لایه‌های خوردگی مشاهده‌شده در مقطع عرضی نمونه‌ها، لایه‌های خوردگی موجود در هر نمونه با استفاده از روش

میکروسکوپی الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس آنالیز شدند. نتایج آنالیز براساس درصد وزنی (wt%) در جدول ۲ ارائه شده است. بر این اساس، روی لایه‌های خوردگی نمونه‌ها آنالیز تفرق اشعه ایکس انجام شد (تصویر ۶).

جدول ۲. درصد وزنی (wt%) عناصر موجود محصولات خوردگی

	C	O	Fe	Mg	Al	Si	Ca	Mn
PA7-A	-	۴۴/۵۳	۴۲/۷۸	۰/۴۱	۰/۲۶	۲/۰۱	۰/۵۵	۰/۲۱
PA7-B	۲۰/۳۷	۵۵/۸۲	۰/۳۳	۰/۴۶	۰/۲۷	۰/۲۷	۲۱/۹	۰/۲۴
PAC7-A	-	۵۱/۹۵	۴۷/۰۶	۰/۰۷	۰	۰/۳۴	۰/۲	۰/۲۹
PAC7-B	-	۴۶/۰۶	۵۶/۲۱	۰	۰/۱۵	۰/۱۴	۰/۱۱	۰/۱۹
PAC7-C	۱۶/۸۱	۵۱/۸۲	۴/۸۵	۰/۰۷	۰/۰۸	۰/۱۹	۲۵/۷۴	۰/۱۷
PC7-A	۲۵/۶۷	۵۴/۲۳	۰/۲۷	۰/۰۹	۰/۰۴	۰	۱۸/۶۶	۰/۲۱
PC7-B	-	۴۳/۲۸	۵۶/۳۹	۰	۰	۰/۰۷	۰	۰/۱۶
PC7-C	-	۴۲/۴۱	۵۷/۲۳	۰/۷	۰	۰	۰/۰۸	۰/۱۳
PC7-D	-	۵۳/۹۳	۴۴/۵	۰/۱۵	۰/۰۸	۰/۷۳	۰/۱۴	۰/۲



تصویر ۶. تصاویر SEM-BSE از لایه‌های خوردگی

خوردگی هر سه نمونه (PAC7-C, PA7-B, PC7-A) میزان نسبتاً زیادی کربن به همراه کلسیم وجود دارد. در تصاویر EDS نقاط تیره‌تر حاوی اکسیژن بیشتری نسبت به نقاط روشن است. به‌طور کلی حضور هر یک از فازهای خوردگی روی سطح اشیای آهنی تاریخی، نشان‌دهنده شرایط محیطی محل دفن اشیاء و نحوه تشکیل این فازها است.

شناسایی محصولات خوردگی

برای شناسایی ترکیب محصولات خوردگی، از لایه‌های خوردگی سه نمونه پودر تهیه و آنالیز XRD می‌شود.

براساس نتایج آنالیز میکروسکوپی الکترونی روبشی، لایه‌های خوردگی مشاهده‌شده در نمونه‌های محوطه پهلوج نشان می‌دهد که تفاوت اصلی در نوع و میزان عناصر موجود در لایه‌های خوردگی است. نتایج نشان می‌دهد در لایه‌های داخلی و سطحی، آهن و اکسیژن نقش اصلی را در ترکیب ایفا می‌کنند. اما در لایه خارجی خوردگی که با رسوبات محیطی ترکیب شده است، عناصر کربن، کلسیم، اکسیژن و آهن مشاهده می‌شود. همچنین در این لایه‌ها عناصر دیگری مانند منگنز، سیلیسیم، آلومینیوم و منیزیم به مقادیر مختلف شناسایی شده است. در لایه خارجی محصولات





و کلسیت به‌عنوان رسوبات محیطی به‌همراه محصولات خوردگی شناسایی شدند. فقط نمونه PC-7 بدون کوارتز است (جدول ۳).

نتایج آنالیز در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج آنالیز XRD نشان داد محصولات خوردگی شناسایی شده در نمونه‌های محوطه پهلوج شامل هماتیت^۱، گوئیت^۲، لپیدوکروسیت^۳ و آکگانیته^۴ هستند. همچنین کوارتز

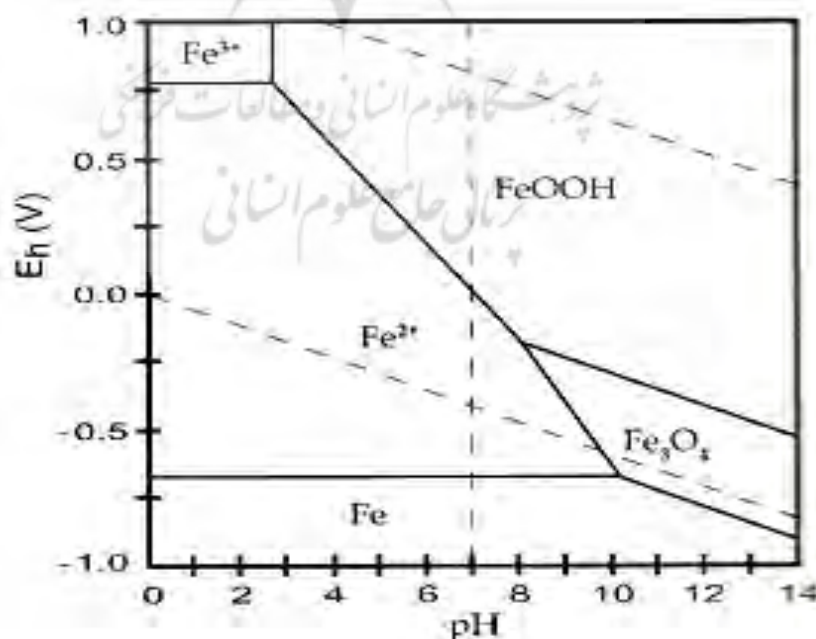
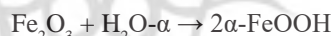
جدول ۳. فازهای شناسایی شده در آنالیز XRD

	Goethite FeO(OH)	Lepidocrocite FeO(OH)	Hematite Fe ₂ O ₃	Akaganeite β-Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	Quartz SiO ₂	Calcite CaCO ₃
PA-7	●	●	●	●	●	●
PAC-7	●	●	●	●	●	●
PC-7	●	●	●	●	-	●

به‌طور معمول در نواحی غیرفعال اشیای آهنی یافت می‌شود (فرمول ۱). گوئیت در مقایسه با هماتیت پایداری کمتری دارد، از طریق اکسایش محیطی آهن و هیدرولیز ترکیبات مایع یا جامد به وجود می‌آید و در محیط‌های با دامنه pH ۴-۱۱ پایدار است (تصویر ۷). علاوه بر pH محیط دفن این اشیاء، رطوبت و میزان اکسیژن موجود در محیط به گونه‌ای است که امکان تشکیل مگنتیت و هماتیت فراهم می‌شود (Narain, 2009. Selwyn, 2004. Scott and Eggert, 2009).

گوئیت از محصولات خوردگی مهم اشیای آهنی است که در دامنه وسیعی از شرایط محیطی در محصولات خوردگی سطوح تازه‌خورده شده یا مصنوعاتی که در نهایت تبدیل به این محصولات می‌شوند به چشم می‌آید (Scott and Eggert, 2009). گوئیت یکی از مهم‌ترین سنگ‌های معدنی و رنگ‌دانه‌های آهنی است؛ به‌طور گسترده‌ای در طبیعت پراکنده است و معمولاً به رنگ زرد - قهوه‌ای یافت می‌شود. گوئیت از جمله اکسی هیدروکسیدهای پایدار آهن III است که

(فرمول ۱) (Scott and Eggert, 2009, 49)

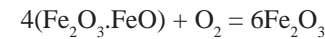


تصویر ۷. نمودار پوربه pH و Eh (Scott and Eggert, 2009)



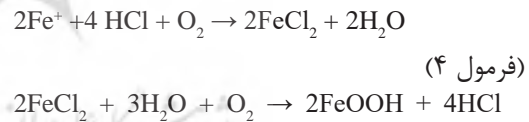
به‌سادگی به آن تبدیل می‌شود. لپیدوکروسیت معمولاً در ابتدا تشکیل می‌شود اما تبدیل به گوئیتیت می‌شود که از نظر ترمودینامیک بسیار پایدار است. به‌عنوان محصول خوردگی آهن و همچنین واسطهٔ برخی از فرایندها، که در نهایت به هماتیت منجر می‌شود، در طیف گسترده‌ای از محیط‌ها پایدار است (بخشنده‌فرد، ۱۳۸۹. احمدی، ۱۳۷۶. Selwyn, 2009. Narain, 2009. Scott and Eggert, 2009. Gilberg and Seeley, 1981). در طول زمان خوردگی اشیای آهنی تاریخی، دامنهٔ وسیعی از اکسیدهای آهن تشکیل می‌شود که عبارت است از: گوئیتیت، مگنتیت، هماتیت، آکاگانیت، لپیدوکروسیت و غیره که تشکیل هر کدام از آنها به pH محلول‌های خاک و پتانسیل‌های اکسایش و کاهش بستگی دارد (Scott and Eggert, 2009). اشیای آهنی تاریخی که سالیان سال در محیط زیر خاک مدفون بوده‌اند، با توجه به شرایط محیطی (محیط تدفین در خاک، رطوبت نسبی بالا و میزان اکسیژن کم) که شیء تحت تأثیر آن قرار دارد، دچار خوردگی می‌شوند. شیء پس از حفاری در شرایط محیطی جدیدی قرار می‌گیرد و محصولات خوردگی که در شرایط محیطی دفن پایدار بوده‌اند، در شرایط جدید پایدار نیستند و به محصولات جدید خوردگی تبدیل می‌شوند (تصویر ۸) (Selwyn, 2004. Scott and Eggert, 2009). دلیل آسیب فیزیکی، شکل‌گیری محصولات خوردگی جدید مثل اکسی‌هیدروکسیدهای آهن در میان لایه‌های سطحی است که باعث ایجاد فشار و ترک می‌شود. در غلظت‌های یونی پایین Cl^- ، گوئیتیت و لپیدوکروسیت و در غلظت‌های بالای آن، آکاگانیت تشکیل می‌شود (Selwyn, 2004).

هماتیت با نام اکسید فریک گاما شناخته می‌شود (فرهنگ، ۱۳۸۲). معمولاً در اشیای آهنی تاریخی و روی آهن‌های مدفون در زیر خاک مشاهده می‌شود که در معرض اکسیداسیون بالا بوده‌اند (فرمول ۲) (Scott and Eggert, 2009).

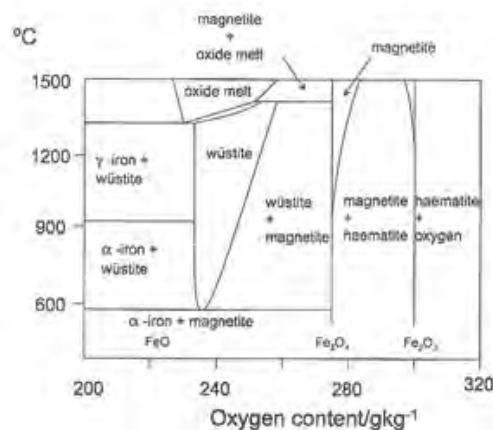


هماتیت ممکن است پس از حفاری و با تغییر شرایط محیطی تشکیل شده باشد (Scott, 2004. Selwyn, 2009). (and Eggert, 2009)

آکاگانیت مادهٔ معدنی کمیابی در طبیعت و شکل دیگری از اکسی‌هیدروکسیدهای فریک است که می‌تواند در محیط‌های غنی از کلرید تشکیل شود. گونه‌ای کم‌استحکام که در اضمحلال و فروپاشی اشیای بعد از استخراج نقش بسیار مهمی دارد. آکاگانیت در ترکیبات خوردگی موجود بر ساختارهای آهن دفن شده یافت می‌شود. حضور آکاگانیت معمولاً بر خوردگی فعال دلالت دارد و اینکه هیدرولیز اکسی‌کلرید آهن می‌تواند ماده‌ای تولید کند (یعنی آکاگانیت) تا به‌صورت فعالانه‌ای خوردگی را پیش ببرد (فرمول ۳ و ۴) (احمدی، ۱۳۷۶. Scott and Narain, 2009. Eggert, 2009. Argo, 1981. Turgoose, 1982).



لپیدوکروسیت محصول متداول خوردگی‌های زمینی است و طی واکنش با یون‌های فرو به شکل مگنتیت درمی‌آید. لپیدوکروسیت نارنجی مایل به قرمز روشن است، نسبت به گوئیتیت پایداری کمتری دارد و



تصویر ۸. نمودار فازی محصولات خوردگی براساس میزان اکسیژن و دما (Scott and Eggert, 2009)



درحقیقت وجود هماتیت بیانگر تغییر ماهیت خوردگی پس از حفاری است. به‌مرور زمان و بر اثر تماس شیء با اکسیژن بیشتر محیط (با توجه به تصویر ۸) مگنتیت جای خود را به هماتیت می‌دهد. بر این اساس، ساختار و لایه‌های خوردگی تشکیل شده در نمونه‌های محوطه پهلوج را می‌توان به این صورت توصیف کرد که خوردگی پس از حفاری به‌علت بی‌توجهی و حفاظت نکردن، و همین‌طور قرارگیری در محیط نامناسب (نبود تهویه، میزان دمای مناسب و رطوبت)، به‌صورت تغییر در ماهیت محصولات خوردگی ادامه یافته است. مشاهدات سطحی نمونه‌های مطالعه‌شده در محوطه‌های پهلوج بیان می‌کند که سطح نمونه‌ها حاوی محصولات خوردگی غیرکنواخت و ناهموار با رنگ‌های نارنجی، زرد، قرمز مایل به قهوه‌ای، قهوه‌ای و خاکستری است که بعضی از قسمت‌های سطح به‌همراه رسوبات محیطی سفید و قهوه‌ای پوشیده شده است. مطالعه مقطع عرضی نمونه‌ها نشان می‌دهد این لایه‌ها یک‌دست و صاف نیستند و ساختار لایه‌لایه‌ای دارند که لایه خارجی به شکلی ناهموار و با ضخامت نسبتاً بیشتر و متخلخل روی لایه‌های دیگر و ساختار فلزی شکل گرفته و سطح کل قطعه فلزی را پوشانده است. این لایه در سراسر نمونه ضخامت متفاوتی دارد. در زیر لایه خارجی خوردگی، لایه‌ای با ضخامت و شکل‌های متفاوت با رنگی تیره‌تر از لایه خارجی دیده می‌شود. نتایج آنالیز SEM-EDS بر لایه‌های خوردگی نمونه‌های آهنی محوطه پهلوج نشان‌دهنده تغییر میزان عنصر آهن است. در لایه‌های سطحی و خارجی، اکسیژن جایگزین آهن می‌شود. نسبت اکسیژن به آهن در لایه‌های خوردگی داخلی تقریباً برابر است، اما میزان اکسیژن در لایه‌های خارجی خوردگی افزایش می‌یابد و میزان آهن کاهش پیدا می‌کند که به‌علت جلوگیری لایه‌های خارجی از ورود اکسیژن به لایه‌های داخلی امری عادی است و باعث افزایش تخلخل در لایه‌های خارجی می‌شود.

بحث و نتیجه‌گیری

برای مطالعه لایه‌های خوردگی در آهن‌های باستانی مدفون در خاک، سه نمونه از اشیای آهنی محوطه پهلوج مازندران تحلیل شیمیایی و بررسی میکروسکوپی شدند. نتایج حاصل از مطالعات میکروسکوپی و تصاویر

تهیه‌شده به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان‌دهنده تغییر ساختار و عناصر سازنده لایه‌های محصولات خوردگی است. با توجه به میزان اکسیژن محیط و شرایط محیطی تدفین اشیاء و نوع و میزان عناصر تشکیل‌دهنده، ساختار محصولات خوردگی متفاوت است. در لایه خارجی خوردگی، به‌علت تماس مستقیم و بیشتر با اکسیژن محیط، فرایند خوردگی شدیدتر است و آهن موجود در ساختار از بین رفته و ترکیبات خوردگی با تخلخل بیشتری ایجاد شده است. همچنین مقایسه سطح محصولات خوردگی مغز فلزی آنها نشان‌دهنده کاهش تخلخل و افزایش میزان آهن در ترکیبات است. ایجاد ترک یا حفره در ساختار باعث نفوذ اکسیژن به لایه داخلی محصولات خوردگی می‌شود، به این ترتیب در تصاویر SEM-EDS لایه داخلی محصولات خوردگی نمونه PAC-7 تیره و متخلخل‌تر نشان داده می‌شود.

نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نشان‌دهنده ماهیت ترکیبات خوردگی است. به‌طور کلی در تمام نمونه‌ها، گوئتیت، هماتیت، آکسانیت و لپیدوکروسیت به‌عنوان محصولات خوردگی شناسایی شدند. گوئتیت از محصولات خوردگی مهم اشیای آهنی است که در دامنه وسیعی از شرایط محیطی در محصولات خوردگی سطوح تازه‌خورده شده یا مصنوعاتی دیده می‌شود که در نهایت به این محصولات تبدیل خواهند شد (Scott and Eggert, 2009). هماتیت در اشیای آهنی تاریخی معمولاً روی آهن‌های مدفون در زیر خاک مشاهده می‌شود که در معرض اکسیداسیون بالا بوده‌اند. همچنین هماتیت ممکن است پس از حفاری و با تغییر شرایط محیطی روی سطح نمونه‌ها تشکیل شده باشد. گوئتیت از جمله اکسی‌هیدروکسیدهای پایدار آهن III است که به‌طور معمول در نواحی غیرفعال در اشیای آهنی یافت می‌شود. گوئتیت از طریق اکسایش محیطی آهن و هیدرولیز ترکیبات مایع یا جامد به‌وجودآمده در pH بیشتر از ۴ به دست می‌آید که نشان‌دهنده محیط قلیایی دفن است. به‌علت پایدار نبودن، اغلب عقیده دارند فرایند تشکیل آکسانیت مربوط به پس از حفاری است؛ یعنی زمانی که اکسایش در مجاورت هوا بسیار سریع انجام می‌شود. لپیدوکروسیت محصول متداول خوردگی‌های زمینی است که معمولاً در ابتدا تشکیل

شده اما تبدیل به گوئیتیت می‌شود.

بخشی از محصولات خوردگی پس از حفاری و با توجه به شرایط محیطی و نگهداری نامناسب به وجود آمده‌اند. لذا حفاظت پس از حفاری و نگهداری در مخزن موزه اهمیت بسیار دارد تا شاید بتوان آثار آهنی باستان‌شناسی را بهتر حفظ کرد. شناخت مکانیزم تشکیل لایه‌ها و ماهیت فیزیکی-شیمیایی لایه‌های سطحی موجود در آهن‌های باستانی به درک بهتر دلایل و شرایط تشکیل لایه‌های خوردگی و همین‌طور ارائه راهکار برای کاهش آسیب‌های احتمالی به وجود آمده پس از حفاری یاری می‌رساند. با شناخت عوامل محیطی آسیب‌رسان و کنترل رطوبت و دمای محیط و همچنین حمل‌ونقل مناسب اشیاء می‌توان تا حدود بسیاری از بروز آسیب جلوگیری کرد. حفاظت از اشیاء آهنی باستانی از جمله اقداماتی است که باید در محل حفاری جدی گرفته شود. برای برطرف ساختن نیازهای حفاظتی، زمانی باید برنامه‌ریزی شود که طرح حفاری ریخته می‌شود. استحکام بخشی فیزیکی یا شیمیایی آثار در صورت نیاز در زمان جابه‌جایی آنها لازم است. باید آن را با باندپیچی مقاوم‌تر ساخت و اجازه داد که رطوبت آهن به تدریج از بین برود و خشک شود. آب و اکسیژن از عوامل مهم ایجاد ضایعه در آهن هستند؛ بنابراین هرگز نباید آثار آهنی را شست. نباید اشیاء آهنی باستانی را بیهوده جابه‌جا کرد و در صورت لزوم این کار با احتیاط انجام شود. از لحظه‌ای که شیء پس از حفاری در معرض هوا قرار می‌گیرد پایش‌های پوسیدگی آن آغاز می‌شود. برای جلوگیری از خوردگی اشیاء آهنی باستانی، باید آنها را پس از حفاری به‌مرور (به‌گونه‌ای که به شیء شوک وارد نشود) خشک کرد تا با محیط نگهداری به تعادل برسند. برای خشک کردن در حد مطلوب، باید به میزان وزن آهن موجود در هر جعبه از سیلیکاژل استفاده شود و میزان رطوبت نسبی (RH) جعبه نگهداری مرتب کنترل شود. توصیه می‌شود جعبه یا محفظه‌های سر بسته از جنس پلی‌اتیلن و چفت‌دار باشند. برای حمل‌ونقل، نباید اشیاء را آنقدر محکم بسته‌بندی کرد که به آنها فشار بیاید و نباید آنقدر شل باشند که در جعبه این‌سو و آن‌سو بغلتند. باید از نمایش اشیاء درمان‌نشده در موزه اجتناب شود و در صورت نیاز به نمایش، در ویتترین‌هایی مشابه به

جعبه نگهداری و انبار قرار بگیرند و به‌صورت مداوم بازبینی شوند.

سیاسگزاری

از تمام عزیزانی که ما را در انجام این پژوهش یاری کردند، تشکر و قدردانی می‌کنیم.

تعارض منافع

سهم تمام نویسندگان در این مطالعه یکسان است و هیچ‌گونه تضاد منافی وجود ندارد.

پی‌نوشت‌ها

1. Hematite
2. Goethite
3. Lepidocrocite
4. Akaganeite

فهرست منابع

احمدی، حسین. (۱۳۷۶). فرایندهای فرسایش آثار تاریخی آهنی و شیوه‌های پیشگیری و تیمار. پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد مرمت آثار، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان.

استنلی‌پرایس، نیکلاس. (۱۳۷۷). حفاظت و مرمت در کاوش‌های باستان‌شناسی. ترجمه سیدمحسن موسوی. تهران: دانشگاه هنر.

بخشنده‌فرد، حمیدرضا. (۱۳۸۹). بررسی آثار تاریخی فلزی در مرمت. اصفهان: دانشگاه هنر اصفهان.

عابدینی‌عراقی، مهدی. (۱۳۸۷). فصل دوم مطالعات باستان‌شناسی محوطه سد البرز لفور شهرستان سوادکوه. مازندران: سازمان میراث فرهنگی و صنایع‌دستی و گردشگری.

استوارت‌برادی، جورج و کلوزر، هنری آر. (۱۳۸۲). فرهنگ مواد. ترجمه پرویز فرهنگ. تهران: جامعه ریخته‌گران ایران.

فونتانو، مارس. جی. (۱۳۷۳). مهندسی خوردگی. ترجمه احمد ساعتچی. اصفهان: جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی اصفهان.

Argo, J. (1981). On the nature of 'ferrous' corrosion products on marine iron. *Studies in conservation*, 26(1).

Bertholon, R. (2007). *Archaeological Metal*



- Pingitore, G., Cerchiara, T., Chidichimo, G., Castriota, M., Gattuso, C., & Marino, D. (2015). Structural characterization of corrosion product layers on archaeological iron artifacts from Vigna Nuova, Crotona (Italy). *Journal of Cultural Heritage*, 16(3), 372- 376.
- Rehren, T., Belgya, T., Jambon, A., Káli, G., Kasztovszky, Z., Kis, Z., ... & Pigott, V. C. (2013). 5,000 years old Egyptian iron beads made from hammered meteoritic iron. *Journal of Archaeological Science*, 40(12), 4785 - 4792.
- Scott, D. A., & Eggert, G. (2009). *Iron and Steel in Art: Corrosion. Colorants, Conservation*. London: Archetype Publication.
- Selwyn, L. (2004). Overview of Archaeological Iron: Corrosion Problem, Key Affecting Treatment, and Gaps in Current Knowledge, Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation.
- Sparks, D.L, (2003), *Environmental Soil Chemistry*, 2nd Edition, Cambridge: Academic Press.
- Sposito, G, (1989), *The Chemistry of Soil*, Oxford: Oxford University Press.
- Thornton, C. P. (2009). The emergence of complex metallurgy on the Iranian Plateau: escaping the Levantine paradigm. *Journal of World Prehistory*, 22(3), 301 - 327.
- Turgoose, S. (1982). The nature of surviving iron objects. *In Conservation of Iron (Maritime Monographs and Reports No. 53)*, 1 - 7.
- Artefacts and Conservation Issue: Long-term Corrosion Studies, *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long-term Behavior*, P. Dillmann, G. Beranger, P.Piccardo and H.Mathiesen (Eds.), Cambridge: Woodhead Publishing.
- Dillmann P, G. Béranger, P. Piccardo, H. Mathiesen. 2007. *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction of Long Term Behavior*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- Gilberg, M. R., & Seeley, N. J. (1981). The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products: a critical review. *Studies in conservation*, 26(2), 50 - 56.
- Bernard, M. C., & Joiret, S. (2009). Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage. *Electrochimica Acta*, 54(22), 5199 - 5205.
- Narain, S., & Jain, K. K. (2009). *Iron artifacts: history, metallurgy, corrosion and conservation*. Agam Kala Prakashan.
- Neff, D., Dillmann, P., Descostes, M., & Beranger, G. (2006). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations. *Corrosion Science*, 48(10), 2947 - 2970.
- Pigott, V. C. (1989). The emergence of iron use at Hasanlu. *Expedition*, 31(2), 67.

