

اهمیت تحلیل لایه‌های خوردگی در مطالعه فنی آثار فلزی تاریخی

پرستو نعیمی طرئی^{۱*}؛ رسول وطن‌دوست حقیقی^۲

^۱ محقق حفاظت پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی - فرهنگی، ایران

^۲ عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد هنر و معماری تهران، ایران

چکیده

در مطالعه آثار فلزی تاریخی، لایه‌های خوردگی چگال به دلیل ارزش‌های فنی نهفته در آن‌ها از اهمیت خاص برخوردارند. در مقاله ذیل با هدف تأکید بر امکان دستیابی به شواهد مؤثر در روند تحلیل مطالعات ریزساختار و رفتار خوردگی آثار، با استناد به مطالعات خوردگی پیشین انجام شده با استفاده از میکروسکوپ‌های نوری (PLM) و الکترون روبشی (SEM) و روش‌های تجزیه EDX و XRD، روی نمونه آثار فلزی مکشوفه از محوطه‌های صرم، مارلیک، گوهر تپه، بهم، زیویه، قلی درویش، لرستان و لفورک، به شواهدی چون ریزساختار فسیلی باقیمانده از دانه‌بندی در حلقه مکشوفه از صرم، مغزه‌بندی در بیکرک مارلیک، ساختار فریتی پرلیتی در دسته خنجر فولادی زیویه، توزیع آخال سرب در قطعه مکشوفه از بهم، جهت‌گیری آخال‌ها در پیکان برنزی گوهر تپه، شیب کربن در بازوبند فولادی لرستان، ترسیب دوره‌ای در کلاه‌خود اورارتو، برگشت لایه قلع در کمر بند منسوب به لرستان، تبلور نمک در قطعه مطالعاتی قلی درویش و تصویر الیاف پشم در سگک مکشوفه از لفورک، مستندات مؤثری در تحلیل فرایند ساخت و رفتار خوردگی این آثار هستند. لذا مطالعه لایه‌های خوردگی در ایجاد رویکرد علمی حفاظت آثار اهمیت داشته و قبل از هرگونه مداخله‌ای باید چارچوبی صحیح برای بررسی فرآیندهای خوردگی تعریف شود.

واژگان کلیدی: فلزات باستانی، لایه‌های خوردگی، سطح اصلی، ساختار فسیلی.

* نویسنده مسئول: تهران، میدان اما خمینی، خیابان امام خمینی، ابتدای خیابان ۳۰ تیر، روبروی موزه ملی ایران باستان، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار

تاریخی - فرهنگی کد پستی: ۱۱۳۶۹۱۳۴۳۱

پست الکترونیکی: p.naeimi@au.ac.ir

۱- مقدمه

تقریباً هر شیء فلزی مکشوفه از محوطه‌های باستانی با محصولات خوردگی پوشیده شده است. در بسیاری موارد از نظر باستان‌شناسان و موزه‌داران، محصولات خوردگی خصوصیات منحصر به فرد آثار فلزی باستانی را که جهت نمایش مطلوب است می‌پوشانند. در حالی که از دیدگاه علمی، محصولات خوردگی می‌توانند به اندازه خود فلز دارای اهمیت بوده و موضع‌نگاری اصلی و اولیه فلزی را که جایگزین آن‌ها شده‌اند را حفظ کنند. مطالعه شواهد ساختاری ثبت شده در لایه‌های خوردگی می‌تواند پاسخگوی بسیاری از سؤالات موجود باشد. فهم رفتار آثار آهنی و تحلیل سازوکار خوردگی بعد از حفاری با بررسی اطلاعات حاصل از مطالعه ساختاری لایه‌های خوردگی چگال^۱ (DPL) (Vega et al., 2007: 92) امکان‌پذیر است.

در همین راستا در خصوص زنگار برنز باستانی، بررسی وجود یا عدم وجود سطح اصلی (OS)^۲ به مثابه‌ی نگاه‌دارنده شکل اصلی اثر (Piccardo et al., 2007: 240) با توجه به مدارک احتمالی موجود در آن، در تصمیم‌گیری‌های حفاظتی بعدی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در کشورهای پیشرفته در امر حفاظت از آثار فلزی، هیچ مداخله‌ای بدون توجه به سطح اصلی و حفظ اطلاعاتی که می‌توانند بازیافت شوند صورت نمی‌گیرد (Degrigny, 2007: 1). تحلیل فرآیندهای خوردگی با توجه به عوامل مؤثر در فرآیند فرسایش آثار در محل امکان‌پذیر است (Soerensen and Gregory, 1998). هم‌چنین، لایه‌های خوردگی در کاهش نرخ خوردگی آثار فلزی تأثیر داشته (Bartuli et al., 1999: 252-245) و باعث افزایش و یا کاهش بازدهی روش‌های درمان در فرآیندهای حفاظت آثار می‌گردد (Rocca & Mirambet, 2007: 308).

علاوه بر موارد مذکور، تصاویری از مواد آلی چون ساختار آوندی چوب، الیاف گیاهی یا حیوانی به کار رفته در ساختار بافته‌ها و سلول‌های پوست در تماس با فلزات در لایه‌های خوردگی مشاهده می‌شوند (Edwards, 1989: 3) و یا باقی‌مانده‌هایی از این مواد در ساختار

خوردگی حفظ می‌شوند (Watkins et al., 1998).

اما امکان استخراج اطلاعات وسیع‌تری از قشر خوردگی آثار فلزی تاریخی برای مطالعه محققین حوزه‌های مختلف باستان‌شناسی، حفاظت آثار و سایر علوم وابسته وجود دارد.

طرح طولانی مدت بیماری شناسی آثار فلزی در ایران با بررسی و مطالعه روند خوردگی آثار پایه مس متعلق به موزه رضا عباسی در سال ۱۳۸۲ آغاز شده و از سال ۱۳۸۵ تاکنون در پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی به هدف مطالعه روند فرسایش آثار فلزی موزه‌ها و مجموعه‌های ایران صورت گرفته است. در طرح مذکور آثار فلزی مختلف به دست آمده از حفاری‌های علمی و غیرعلمی محوطه‌های تاریخی و آثار خریداری شده از مجموعه‌های خصوصی با توجه به شواهد ظاهری آثار و محیط نگهداری آن‌ها و با استناد به اطلاعات موجود در دفاتر اموالی موزه مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. بر این اساس با توجه به هدف اصلی این مقاله مبنی بر معرفی شواهد باقیمانده در لایه‌های خوردگی مؤثر در روند تحلیل رفتار خوردگی، فن ساخت و ریز محیط‌های بستر کشف اثر، نمونه‌هایی از شواهد موجود در لایه‌های خوردگی آثار مطالعه شده در طرح مذکور، به صورت تصویر میکروسکوپی نوری و یا روبش الکترون با تحلیلی علمی از فرایندهای مرتبط با تصاویر با استناد به منابع علمی موجود ارائه می‌گردد.

۱-۱ روش تحقیق

از بین آثار فلزی مطالعه شده در طرح طولانی مدت مذکور، برای معرفی شواهد موجود در لایه‌های خوردگی آثار، یازده شیء فلزی متعلق به محوطه‌ها و موزه‌های مختلف انتخاب شده است (جدول ۱).

جهت مطالعه لایه‌های خوردگی آثار تاریخی فلزی محوطه‌های مختلف، نمونه‌برداری با استفاده از اره ظرف جواهرسازی یا دریل کوچک انگشتی (۱۲۰۰۰RPM-MAHAK) مدل و ترجیحاً از محل آسیب آثار یا از محصولات خوردگی در کمترین حد ممکن انجام شده است. شناسایی رسوبات سطحی و محصولات خوردگی

جدول ۱: یازده شیء فلزی انتخابی از طرح بیماری شناسی آثار فلزی در ایران برای معرفی شواهد موجود در لایه‌های خوردگی

شماره نمونه	نام اثر	نام موزه، مجموعه یا محوطه	دوره تاریخی اثر	نام طرح پژوهشی - سال انجام طرح
۱	حلقه برنزی	تپه باستانی صرم-خانه زند استان قم	عصر آهن	بیماری شناسی آثار فلزی مکشوفه از صرم، ۱۳۸۶
۲	کمر بند برنزی به شماره اموالی ۷۹۳	موزه رضا عباسی	منسوب به لرستان	مطالعات خوردگی آثار پایه مس موزه رضا عباسی-۱۳۸۲
۳	کلاه خود مفرغی اورارتو به شماره اموالی ۷۰۴	موزه رضا عباسی	سده هشتم ق.م.	مطالعات خوردگی آثار پایه مس موزه رضا عباسی-۱۳۸۲
۴	پیکرک برنز سربدار	مارلیک، متعلق به گنجینه رشت	هزاره اول ق.م.	بیماری شناسی آثار فلزی گنجینه رشت-۱۳۸۶
۵	پیکان برنزی	گوهرتپه	هزاره اول ق.م.	طرح پژوهشی مطالعات خوردگی در آثار فلزی مکشوفه از گوهر تپه، ۱۳۸۵
۶	مقتول برنز سربدار	دارستان بزم	هزاره اول ق.م.	مطالعات خوردگی آثار فلزی دارستان بزم، ۱۳۸۸-۱۳۸۷
۷	پیکرک برنزی گاو کوهان‌دار به شماره اموالی ۷۱۸	موزه رضا عباسی	احتمالاً هخامنشی	مطالعات خوردگی آثار پایه مس موزه رضا عباسی-۱۳۸۲
۸	دسته خنجر دوفلزی (آهن-مفرغ)	محوطه زیویه	اوایل عصر آهن	مطالعات موردی، ۱۳۹۳
۹	بازوبند فولادی	موزه رضا عباسی	منسوب به لرستان	مطالعه فنی یک مجموعه سلاح و ادوات جنگ متعلق به موزه رضا عباسی-۱۳۸۴
۱۰	قطعه مفرغی	قلی درویش	عصر آهن	مطالعات خوردگی آثار فلزی مکشوفه از قلی درویش-۱۳۸۶
۱۱	سگک برنزی با نقش شتر دوکوهانه	لفورک سوادکوه	عصر آهن ۵۵۰-۱۵۰۰ ق.م.	مطالعات خوردگی و حفاظت اثر - ۱۳۸۸

با نمد پولیش و با استفاده از سوسپانسیون الماسه، پولیش نهایی داده شده و سطح صیقلی نمونه‌ها با میکروسکوپ نوری انعکاسی مدل Olympus, PMG3 مطالعه شده است.

به منظور دستیابی به تصاویری با بزرگنمایی بیشتر، مطالعه و تجزیه فازها و آخال‌های فلزی و غیرفلزی موجود در لایه‌های خوردگی به منظور ارائه تحلیل فرایندهای صورت گرفته از میکروسکوپ‌های روبش الکترون (SEM-EDX) مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس فرانسه (مرکز پزشکی هسته‌ای و تحقیقات کشاورزی انرژی اتمی و دانشگاه تربیت مدرس) و مدل VEGA-TESCAN مجهز به دستگاه تجزیه عنصری EDX (مرکز پژوهش متالورژی رازی) استفاده شده است. برای مطالعه نمونه‌های انتخابی با میکروسکوپ روبش الکترون از پوشش طلا در سطح برخی از نمونه‌ها استفاده شده است.

به منظور شناسایی کاتیون‌ها و آنیون‌ها در تحلیل‌های ارائه شده با استفاده از روش شیمیایی تر و یا با استفاده از تجزیه پراش سنج پرتو X (XRD) مدل SEIFERT T2T صورت گرفته است. برای انجام این آزمایش، نمونه‌های محصولات خوردگی در هاون عقیق به صورت پودر بسیار ریز درآمده و سپس مطالعه شده است. برای بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های فلزی به منظور استخراج شواهد ظاهری از بقایای مواد آلی و یا تخمین پدیده‌های احتمالی خوردگی از استرئومیکروسکوپ مدل Leika, WildM8 و جهت مطالعه سطوح صیقلی فلزی به منظور ارزیابی شواهد مرتبط با فن ساخت و یا تصاویر ریزساختار موجود در لایه‌های خوردگی بعد از مانع نمونه‌های انتخابی در رزین اپوکسی، با استفاده از سنباده‌های مختلف (ورق‌های سیلیسیم کارباید با مش‌های بین ۱۰۰ تا ۲۰۰۰) مراحل آماده‌سازی نمونه انجام گرفته و در نهایت

۲- بحث و تحلیل

یکی از موضوعات مهم در مطالعه آثار فلزی باستانی، ریخت‌شناسی و مطالعه رفتار خوردگی آثار با توجه به ترکیب و ساختار فلز مورد استفاده و شرایط محیط دفن است. زنگار برنز باستانی اطلاعات مهمی در مطالعه فرایندهای خوردگی مرتبط با محیط در اختیار ما قرار می‌دهد که در رابطه با آثار مطالعه شده در طرح بیماری شناسی آثار فلزی در ایران نیز مطرح بوده که به مواردی از آن در ذیل اشاره شده است:

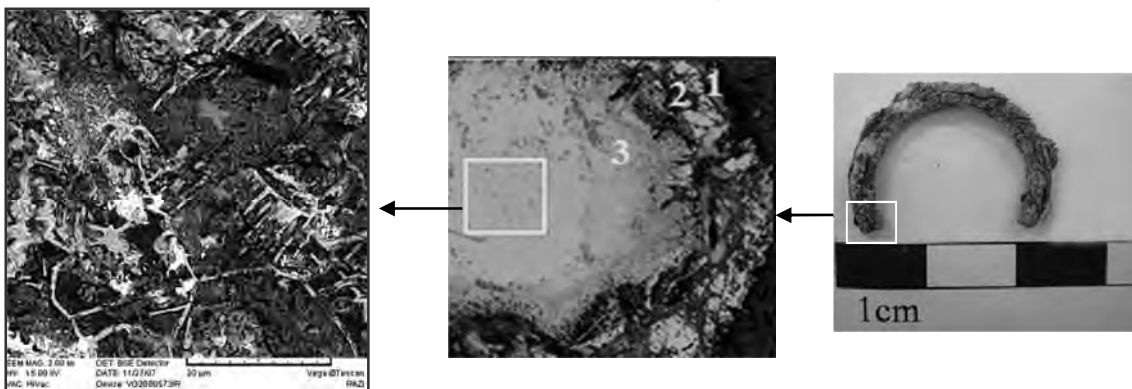
در بسیاری از آثار مطالعه شده در طرح مذکور لایه خارجی محصولات خوردگی، شامل ترکیبات قلع و مس III آبدار و یک لایه زیرین شامل اکسیدهای مس و قلع با نسبت مس/قلع کمتر از لایه خارجی بوده است و در برخی موارد این ساختار سه لایه بوده و شامل ترکیبات مس II^۳ در قسمت خارجی، لایه‌ی کوپریت (Cu₂O) در زیر لایه فوقانی مذکور و در نهایت یک لایه داخلی از اکسیدهای مس / قلع است. چنین ساختاری در آثار برنزی امری طبیعی بوده و در منابع مختلف به آن اشاره شده است (Piccardo *et al.*, 2007: 240-242). ساختار سه لایه بر اساس مهاجرت مس به قسمت‌های خارجی قابل توضیح است. و در نمونه‌هایی از آثار برنزی ایران پیش‌تر گزارش شده است (Oudbashi *et al.*, 2013). اما همین روند ممکن است با ثبت شواهد ریزساختار در لایه‌های خوردگی همراه باشد. در مطالعات خوردگی انجام شده، روی نمونه حلقه برنزی مطالعاتی متعلق به عصر آهن، مکشوفه از تپه باستانی صرم که ساختار

خوردگی سه لایه را نشان داده است، جدایش مس^۴ در مرزدهانه‌ها و در امتداد خطوط لغزش^۵ و دوقلویی‌های حرارتی^۶ باعث آشکار شدن ریزساختار اصلی برنز به صورت فسیل در لایه خوردگی داخلی شده است (تصویر ۱).

این لایه (لایه ۳- شکل ۱) غنی از اکسید قلع کستریت^۷ (SnO₂) بوده و از آنجایی که ترکیب مذکور حلالیت کمی، نسبت به محصولات خوردگی مس دارد (Turgoose, 1989: 31)، آنچه شاهد هستیم حفظ جزئیات ریزساختار اصلی فلز در این فاز است.

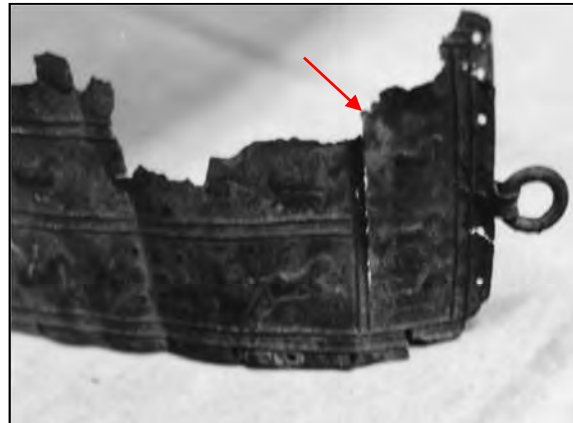
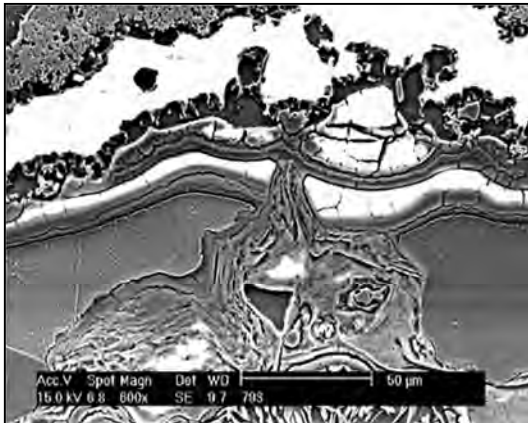
خطوط لغزش و دوقلویی باقیمانده در لایه‌های خوردگی نمونه مذکور بازگوکننده انجام کار سرد یا گرم انجام شده بعد از عملیات حرارتی در نمونه ریخته شده است و با توجه به عدم وجود مغزه فلزی در بسیاری از آثار مکشوفه از صرم به دلیل خاک پرنمک محوطه در تحلیل فرایند ساخت آثار این محوطه مفید بوده است. با وجود تمایل به باقی ماندن ترکیب اکسید قلع کستریت در موقعیت اصلی آن، امکان حرکت فاز خوردگی غنی از قلع به سمت لایه‌های بیرونی خوردگی وجود دارد.

در تصاویر میکروسکوپی یک کمر بند مفرغی (منسوب به لرستان) به شماره اموالی ۷۹۳ متعلق به موزه رضا عباسی شاهد حرکت فاز غنی از قلع به سمت لایه‌های خارجی هستیم (تصویر ۲) این روند که متأثر از تغییر شرایط ریز اقلیمی زیر خاک است، به ندرت در لایه‌های خوردگی آثار برنزی مشاهده می‌شود.



تصویر ۱: تصویر میکروسکوپ نوری از سه لایه (وسط)، تصویر SEM از شواهد ریزساختار در لایه ۳ (چپ) در نمونه ۱

(طرح پژوهشی بیماری شناسی آثار فلزی مکشوفه از صرم، نگارنده، ۱۳۸۶)

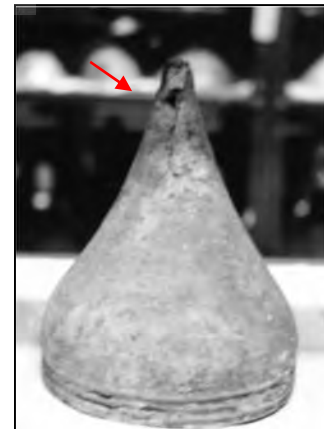
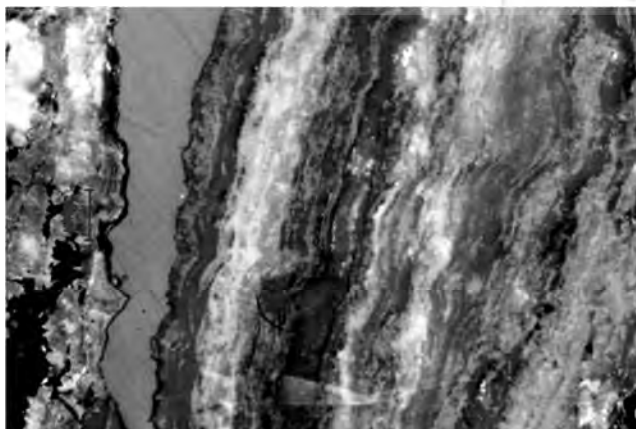


تصویر ۲: تصویر SEM از حرکت لایه غنی از قلع به سمت خارج در نمونه ۲ (مطالعات موردی، نگارنده، ۱۳۸۲)

شده از نتایج تجزیه پراش سنج پرتو X (XRD) محصولات خوردگی، اشاره به بالا بودن غلظت دی اکسید کربن (۴۴۰۰ ppm و بالاتر) در خاک دفن داشته که می‌تواند با شرایط بیولوژیکی زیر خاک مرتبط باشد. آزوریت به ندرت بر روی شیء تشکیل یک پاتین منسجم می‌دهد. لیکن زمانی که رطوبت در سطح آلیاژهای مس متراکم شده و در تماس با غلظت بالایی از دی‌اکسید کربن قرار می‌گیرد، تشکیل می‌شود. این ترکیب نسبت به مالاکیت ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) به‌عنوان محصول خوردگی سبز رنگ معمول در شرایطی با دی‌اکسید کربن پایین‌تر (۴۴ ppm)، ناپایدار بوده و این امکان وجود دارد که در تماس با رطوبت با از دست دادن دی‌اکسید کربن به ترکیبات دیگر تجزیه شود. این تبدیل با افزایش دما و شرایط قلیایی تسریع می‌شود (Scott, 2002: 112-113).

تشکیل لایه‌های متناوب از کوپریت قرمز و محصولات ثانویه کربنات‌ها و کلریدهای بازی مس II که اولین بار توسط ارگان (Organ) توضیح داده شد (Oddy and Meeks, 1982: 119) یا ترسیب لایه‌ای مشابه از اکسید مس - اکسید قلع (Quaranta and Sandu, 2008: 6-7) نمونه‌ای دیگر از حالات غیر معمول در روند خوردگی آثار برنزی است.

ساختار لایه‌لایه ساندویچی از کوپریت و کربنات‌های بازی مس در قشر خوردگی نمونه کلاه خود مفرغی اوراتو (سده هشتم ق.م.) متعلق به موزه رضا عباسی (تصویر ۳) مشاهده شده است. این ساختار ضمن اینکه شاهدهی بر سیستم نوسانی فاز مایع^۱ در محیط دفن این اثر بوده، به دلیل ترسیب آزوریت ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) کربنات بازی آبی‌رنگ گزارش



تصویر ۳: تصویر میکروسکوپ نوری انعکاسی از ساختار لایه‌لایه از کوپریت و کربنات‌های بازی مس آزوریت در نمونه ۳

(مطالعات موردی، نگارنده، ۱۳۸۲)

شده‌اند می‌تواند حاوی اطلاعات با ارزشی از آخال‌های غیرفلزی^{۱۱} (تصویر ۵) و فلزی (تصویر ۶) و چگونگی توزیع آن‌ها هم باشد. خوردگی ممکن است در طول آخال‌های سرباره^{۱۲} یا ناخالصی‌های فلزی ادامه یابد.

در طرح مطالعات خوردگی آثار فلزی مکشوفه از گوهر تپه، باقیمانده آخال‌های غیرفلزی در لایه کوپریت، در لبه یک پیکان مفرغی متعلق به هزاره اول ق.م. مشاهده شده است. جهت‌گیری این ناخالصی‌ها در محصولات خوردگی نشان‌دهنده انجام کار جهت‌دار طی فرایند ساخت است.

پراکندگی فاز سرب در لایه‌های خوردگی بسیاری از آثار برنزی مطالعاتی مکشوفه از دارستان بم و از جمله یک قطعه مطالعاتی از این محوطه (تصویر ۶)، شاهدی از توزیع آخال‌های فلزی در لایه‌های کوپریت آثار برنزی است. سرب گزارش شده در نتیجه تجزیه عنصری به روش EDX از آخال‌های مذکور، حاکی از وجود ناخالصی سرب در ترکیب آلیاژ برنز این اثر است. به دلیل تشکیل لایه ضخیمی از کوپریت در بسیاری از آثار این مجموعه، پراکندگی فاز سرب در لایه کوپریت متناسب با چگونگی توزیع آن زمینه فلز باقیمانده بوده است (تصویر ۶).

بررسی نسبت ایزوتوپی ($^{13}C/^{12}C$ و $^{18}O/^{16}O$) در مالاکیت موجود در محصولات خوردگی آثار برنزی نشان داده است که این نسبت‌ها در محیط‌های مختلف

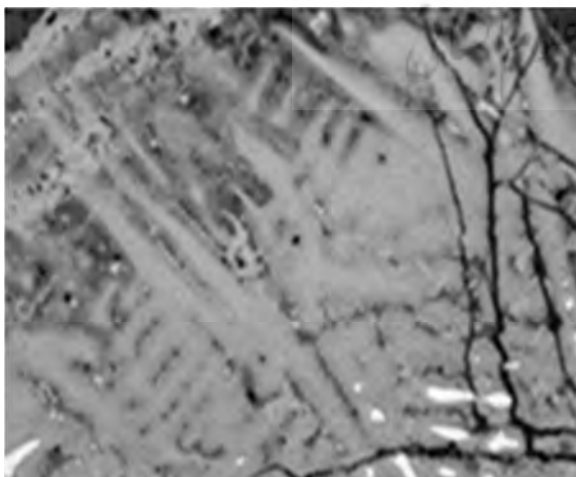
علاوه بر موارد مذکور، ساختار لایه‌لایه از ترکیبات اکسیدی و کربناتی مس، به دلیل تأثیر آن در کاهش نرخ خوردگی اثر، از نگاه حفاظت‌گر به‌مثابه‌ی یک پاتین محافظ قبل از هرگونه مداخله‌ای دارای اهمیت است.

علی‌رغم چنین موارد غیرمعمولی، زمانی که شیء برنزی خورده می‌شود تشکیل کوپریت به‌مانند لایه نگه‌دارنده اطلاعات اثر، از مهم‌ترین و معمول‌ترین واکنش‌های خوردگی است. بنابراین علی‌رغم عدم وجود باقیمانده‌ای از مغزه‌ی فلزی، امکان مطالعه تکنیک ساخت اثر با توجه به شواهد ریزساختار باقیمانده در لایه کوپریت امکان‌پذیر است.

در مطالعات خوردگی پیکرک برنز سرب‌دار مکشوفه از چراغلی تپه (مارلیک) متعلق به هزاره اول ق.م. در طرح بیماری‌شناسی آثار فلزی گنجینه رشت، شواهدی از ساختار دندریتی در لایه کوپریت مشاهده شده است که حاکی از جدایش میکروسکوپی^۹ یا به عبارتی مغزه‌بندی^{۱۰} در مرحله انجماد این اثر برنزی است (تصویر ۴).

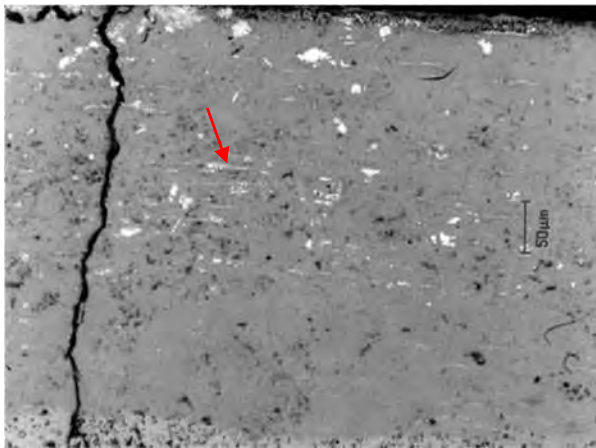
درواقع اغلب رابطه مهمی بین رشد لایه کوپریت و جهت‌گیری سوبسترای فلزی در آلیاژهای مس وجود دارد (Scott, 1997: 93-94) این روند کمک می‌کند که این لایه جزئیات ساختاری از زمینه اصلی فلز را در خود نگه دارد.

لایه کوپریت در آثار فلزی که به‌صورت کامل خورده

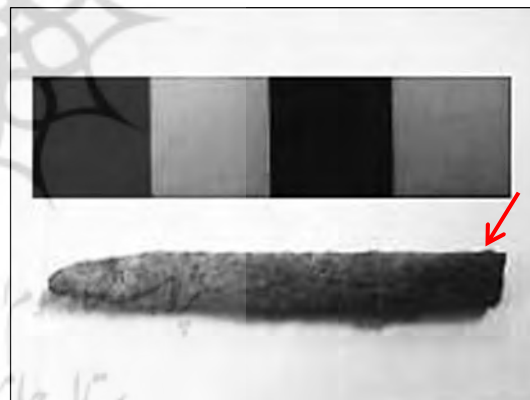
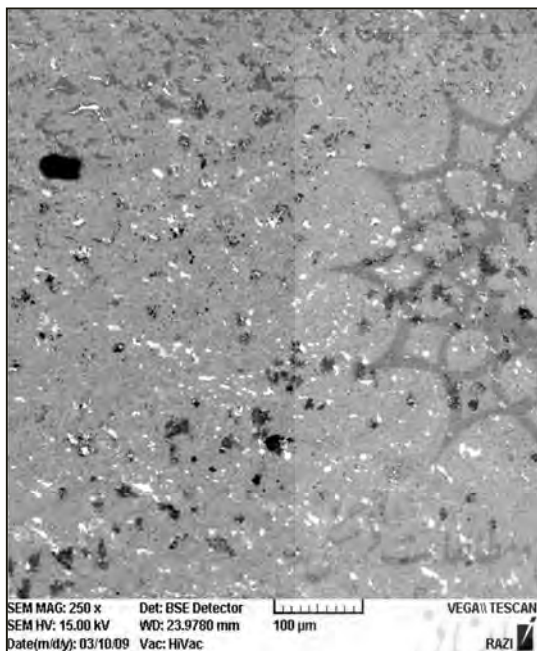


تصویر ۴: تصویر میکروسکوپ نوری انعکاسی با نور معمولی از مغزه بندی ثبت شده در لایه کوپریت محصولات خوردگی نمونه ۴

(مطالعات موردی، نگارنده - شهره بیروتی، ۱۳۸۶)



تصویر ۵: تصویر میکروسکوپ نوری از ناخالصی‌های جهت‌دار در نمونه ۵ (برداشت نمونه از خوردگی‌های لبه اثر) (طرح پژوهشی خوردگی در آثار فلزی، نگارنده- مهناز بهاری، ۱۳۸۵)



تصویر ۶: تصویر SEM از توزیع فاز سفیدرنگ سرب در لایه اکسیدی نمونه ۶ (گزارش مطالعات خوردگی آثار فلزی دارستان بهم، نگارنده-عمران گاراژیان، ۱۳۸۸-۱۳۸۷)

ایزوتوپی سرب بین سنگ معدن، فلز و محصولات خوردگی مشاهده می‌شود (Snoek *et al.*, 1999: 421-). بنابراین استفاده از پوسته خوردگی برای مطالعات منشأیابی و باستان‌سنجی دارای اهمیت است. لیکن حفظ اطلاعات مذکور در لایه کوپریت بستگی به تراکم این لایه اکسیدی دارد که به ترکیب آلیاژ بستگی داشته و در بسیاری از موارد مشاهده شده است ساختارهای تک فازی (تا حدود ۶٪ قلع) رشد لایه ضخیمی از کوپریت را

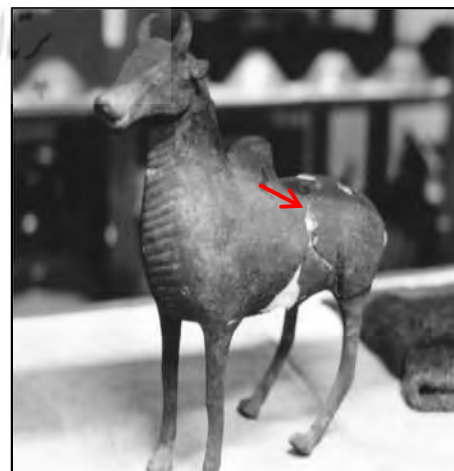
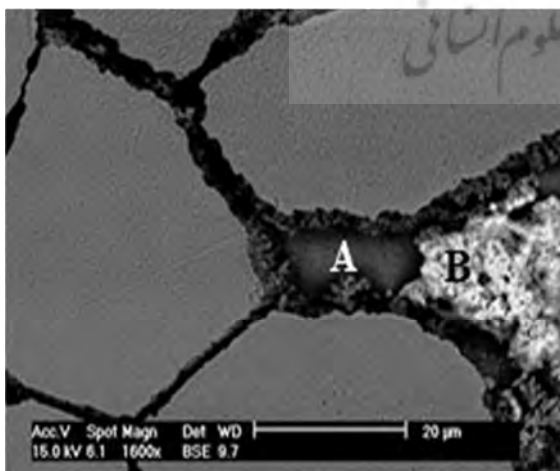
متفاوت بوده و بنابراین پتانسیل بررسی منبع و منشأ این ترکیبات با مطالعه محصولات خوردگی وجود دارد (Turgoose, 1989: 31). فاز سرب توزیع شده در لایه کوپریت آثار برنزی هم می‌تواند جایگزین مطالعات ایزوتوپی مغزه فلزی جهت بررسی منشأ و معادن تأمین کننده منابع اولیه تولید این آثار شوند. مطالعات نشان داده است که زمانی که مس از سنگ معدن غنی از سرب استخراج شده باشد مطابقت زیادی در ترکیب

یک محیط بی‌هوازی در زیر خاک تدفین، سازوکاری است که با توجه به نتایج تجزیه عنصری EDX از فاز تیره‌رنگ سولفید مس در مرزخانه‌های ریزساختار این اثر پیش‌بینی شده است.

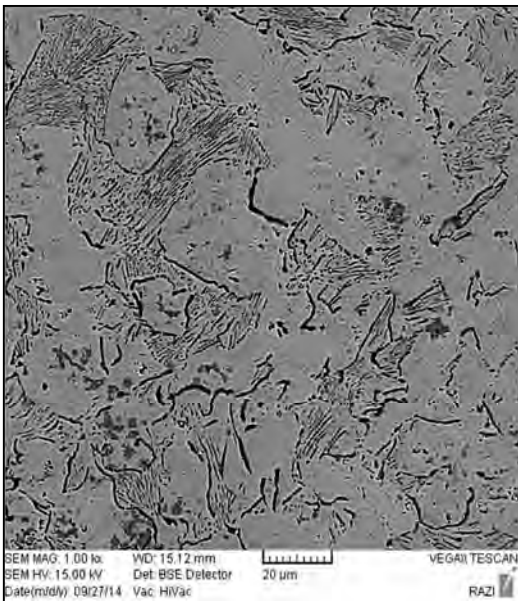
وجود مس فلزی در لایه‌های خوردگی می‌تواند ناشی از محیط احیاء یا محیط‌های بی‌هوازی در خاک اطراف شیء و یا به دلیل وجود مواد آلی اکسید شونده در محیط دفن اثر^{۱۵} بوده و یا حاصل تأثیر مواد مورد استفاده در مرمت‌های قبلی در آثار موزه‌ای باشد (Wang and Merkel, 2001). بنابراین پدیده‌های احتمالی در پاتین آثار فلزی به تغییرات فیزیکی و شیمیایی در خرد اقلیم^{۱۶} کوچک اطراف شیء بستگی دارد و شناسایی سازوکار آن‌ها در محصولات خوردگی جهت مطالعه شرایط محیط دفن و یا بررسی شرایط مرمت اثر در گذشته قبل از مداخلات احتمالی دارای اهمیت زیادی است. علاوه بر موارد مذکور، محیط کلریدی و شرایط اسیدی خاک اطراف اثر که باعث حل شدن مس می‌شود هم از شرایط محدودکننده برای تشکیل کوپریت هستند (Mcneil and Little, 1992: 355) گسیختگی لایه اکسید مس و یا عدم تشکیل این لایه در ساختار خوردگی بسیاری از آثار پایه مس مکشوفه از محوطه‌های خشک و پرنمک چون تپه‌های باستانی سیلک، صرم و آثار مکشوفه از قلعه تاریخی هرمز در طرح پژوهشی انجام‌شده نتیجه چنین شرایط محدودکننده برای تشکیل کوپریت است.

نشان می‌دهند که تراکم کمی داشته و فیلم چسبنده و مقاوم در برابر خوردگی بر روی آلیاژی با میزان قلع بالاتر شکل گیرد (Chase, 1995: 99). علاوه بر این کوپریت در شرایط مرطوب و در حضور اکسیژن، با pH تقریباً خنثی و در غیاب باکتری‌های کاهش‌دهنده سولفات تشکیل می‌شود و محیط‌های احیا از شرایط محدودکننده هستند (Mcneil and Little, 1992: 355).

در این راستا ترسیب مس فلزی بین محصولات خوردگی از پدیده‌هایی است که امکان مشاهده آن در لایه‌های خوردگی آثار پایه مس وجود دارد. در مطالعات خوردگی آثار برنزی متعلق به موزه رضا عباسی در طرح پژوهشی مذکور تجزیه محصولات خوردگی یک پیکرک برنزی گاو کوهان‌دار (احتمالاً متعلق به دوره هخامنشی) از این مجموعه، به روش پراش‌سنج اشعه X، ترکیبات کوپریت، اسمیت سونیت^{۱۳} ($ZnCO_3$) و فدلریت^{۱۴} ($Pb_3Cl_4(OH)_2$) همراه با مس فلزی را نشان داده است. فاز مس فلزی ترسیب شده در ریزساختار این پیکرک، در تصاویر SEM از نمونه مذکور هم مشاهده شده (فاز A در تصویر ۷) و تجزیه EDX انجام‌شده از این فاز هم مس خالص را نشان داده است. خوردگی فاز سرب به‌کار رفته در ریزساختار برنز سرب‌دار این اثر و خارج شدن آن به‌صورت محصول خوردگی فدلریت (فاز B-تصویر) و احیای کوپریت و جانشین شدن مس فلزی به‌جای سرب خارج شده طی



تصویر ۷: تصویر SEM از رسوب مجدد مس فلزی در سوبسترای فلزی نمونه ۷ (مطالعات موردی، نگارنده، ۱۳۸۲)

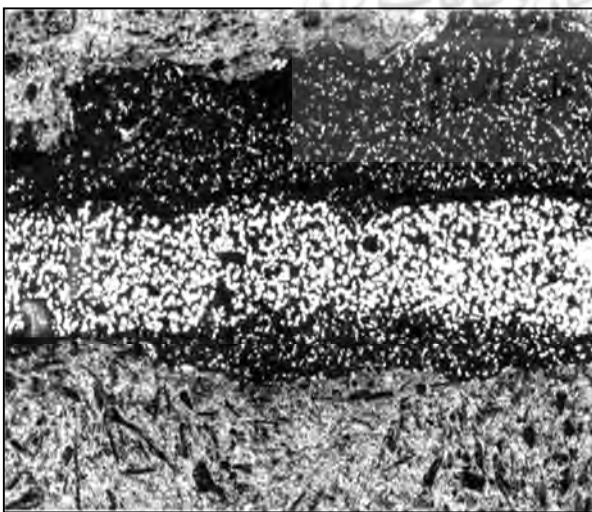


تصویر ۸: تصویر SEM از شواهد ساختار فریتی-پرلیتی در لایه اکسیدی نمونه ۸ (مطالعات موردی، نگارنده، ۱۳۹۳)

ریزساختار آثار آهنی باشد. نمونه شواهدی از این نوع، در فاز اکسیدی مگنتیت در قسمت آهنی دسته خنجر مطالعاتی دوفلزی (آهن - مفرغ) متعلق به اوایل عصر آهن مکشوفه از محوطه زیویه مشاهده شده است (تصویر ۹).

تصویر فوق نشان‌دهنده استفاده از فولادی با میزان کربن زیر ۰/۸٪ با ساختار فریتی-پرلیتی در ساخت این اثر است.

نتیجه‌ی خوردگی بسیاری از آثار فلزی مطالعه شده از چنین محوطه‌هایی، باقی‌مانده‌هایی از دانه‌های فلزی واحد پراکنده در لایه‌های خوردگی کلریدی تنها مدارک موجود از ساختار کریستالی اصلی و روشن‌کننده شیوه ساخت اثر است. مدارک ساختاری ثبت‌شده در لایه‌های خوردگی تنها به آلیاژهای مس محدود نمی‌شود. اکسید آهن مگنتیت (Fe_3O_4) در لایه‌های خوردگی آثار آهنی، لایه اکسیدی متراکمی است که می‌تواند حافظ شواهد



تصویر ۹: تصویر میکروسکوپ نوری انعکاسی از شیب کربن در نمونه ۹ (طرح پژوهشی مطالعه فنی یک مجموعه سلاح و ادوات جنگ متعلق به موزه رضا عباسی، نگارنده، ۱۳۸۴)

لایه نمک متبلور شده در یک قطعه مطالعاتی برنزی متعلق به عصر آهن، حاکی از چنین تغییرات رطوبتی است (تصویر ۱۰). تجزیه این لایه به روش EDX تبلور نمک کلرید سدیم را بین لایه کوپریت نشان داده است. علاوه بر موارد مذکور، قطعاتی از مواد معدنی یا آلی می‌توانند در لایه‌های خوردگی آثار فلزی باقی بمانند. نمونه سرباره فلزی باقی‌مانده از مرحله ذوب و استحصال مس در قشر خوردگی یک گوی برنزی مکشوفه از گوهرتپه (متعلق به هزاره اول ق.م.) نمونه‌ای از ترکیبات معدنی محبوس شده در لایه‌های خوردگی است (تصویر ۱۱).

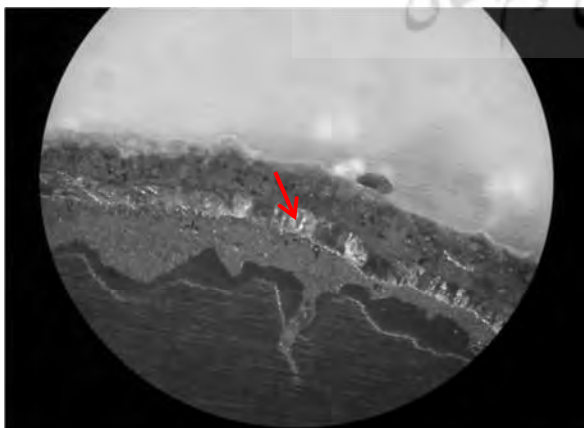
بسیاری از مواد آلی به‌کار رفته در ساخت اثر می‌توانند توسط محصولات خوردگی حفظ شوند. باقیمانده‌هایی از آثار آلی متصل به فلز در غلاف شمشیرها و یا چوب به‌کار رفته در ساخت دسته خنجرها از جمله مواردی است که باقیمانده‌هایی از آن‌ها و یا تصاویر آن‌ها به‌مثابه‌ی مدارکی با ارزش در پاتین آثار برنزی حفظ می‌شود. این مورد به‌خصوص در آثار برنزی به دلیل محدودیت فعالیت میکروارگانیسم‌ها در محصولات خوردگی مس، بیشتر است.

لایه‌های خوردگی آثار فلزی ممکن است حاوی آثاری از گیاهان زمان خود باشند، که اطلاعات آن برای محققین گیاه باستان‌شناس دارای اهمیت بسیاری است. پوسته‌ی سفیره‌ی حشرات و یا نمونه‌هایی از حشرات بالغ و قسمت‌هایی از پوست بدن نیز ممکن است روی آثار

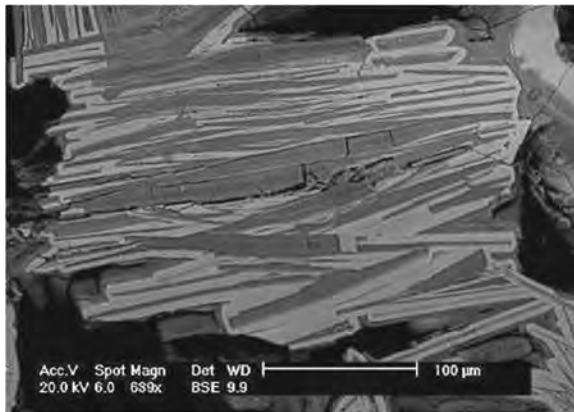
علاوه بر مورد مذکور این احتمال دارد که در ساخت آثار آهنی، آهنگری یک هسته و توده‌ی کربنی شده ناهمگن، منجر به تشکیل ساختاری نواری شکل شود که در آن سطوحی با کربن زیاد در کنار مناطق بدون کربن قرار گیرند.

علاوه بر این می‌توان تغییرات ساختاری مشخصی را حین حرارت دادن یک شیء آهنی در حالت احیا در تماس با کربن ایجاد نمود. این مورد یک شیب کربن از سطوح خارجی به داخل ایجاد می‌کند و اغلب باعث بهبود خواص اثر می‌شود. در این حالت کربن از محیط اطراف به داخل سطح فولاد در دمای حدود ۸۵۰ تا ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد نفوذ کرده و بعد از انجام عملیات آب دادن با ایجاد فاز سخت مارتنزیت باعث افزایش سختی سطح می‌شود. اما بی‌دقتی آهنگر می‌تواند باعث حذف کربن از سطح به‌وسیله‌ی اکسیداسیون شود و بنابراین شیب کربن را معکوس نماید (Scott, 1989). در طرح پژوهشی مطالعات خوردگی یک مجموعه سلاح و ادوات جنگ متعلق به موزه رضا عباسی، تصاویر میکروسکوپی یک بازوبند فولادی منسوب به لرستان، شیب کربن در محصولات اکسیدی اثر را نشان می‌دهد (تصویر ۹).

علاوه بر امکان ارزیابی شرایط محیط تدفین با توجه به نوع محصولات خوردگی تشکیل شده، لایه‌های خوردگی می‌تواند دربرگیرنده شواهدی از تغییر شرایط محیط دفن اثر طی یک دوره رطوبت و خشکی باشد. در مطالعات خوردگی آثار برنزی مکشوفه از قلی درویش،



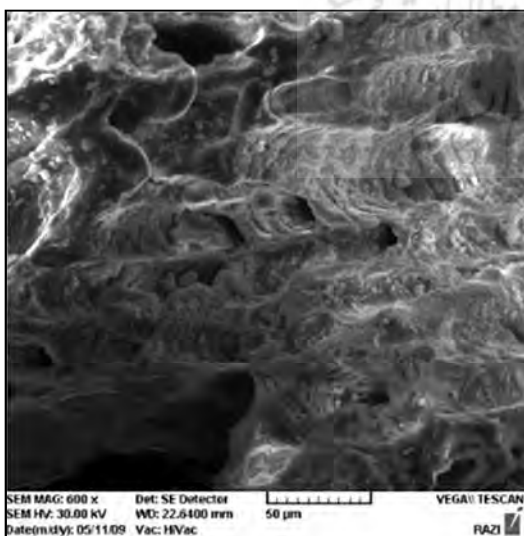
تصویر ۱۰. تصویر استریو میکروسکوپ از لایه نمک متبلور شده طی یک دوره خشکی بعد از دوره رطوبت در نمونه ۱۰ (مطالعات خوردگی آثار فلزی مکشوفه از قلی درویش، نگارنده-۱۳۸۶)



تصویر ۱۱: تصویر SEM از نمونه سرباره حیس شده در لایه‌های خوردگی نمونه ۱۱ (طرح پژوهشی خوردگی در آثار فلزی، نگارنده، ۱۳۸۵)

کوپریت برای آلیاژهای مس)، ترکیبات محیطی و یا ترکیبات کم‌مقدار از فلز اصلی باشد. با توجه به موارد فوق، بررسی لایه‌های خوردگی برای شناسایی این نشانه‌ها و چگونگی توزیع آن‌ها قبل از هرگونه اقدام به پاکسازی، لازم و ضروری است. متأسفانه آثار فلزی اغلب بدون در نظر گرفتن سیاست‌های حفاظتی بعد از حفاری بازیافت می‌شوند. ضروری است چارچوبی برای مطالعه فرآیندهای خوردگی در محل محوطه‌ها مشخص شود که تمامی عوامل وابسته به فرسایش و خوردگی در آن لحاظ گردد. در این راستا یک خط مشی صحیح لازم است تا با در نظر گرفتن اطلاعات منتقل شده از

فلزی تدفین شده ثبت شود. علاوه بر موارد مذکور، قرار گرفتن یک اثر فلزی در کنار الیاف گیاهی یا حیوانی یک بافته تاریخی این امکان را ایجاد می‌کند که باقیمانده‌هایی از این مواد آلی و یا تصاویر آن‌ها در لایه‌های خوردگی فلز حفظ شوند. ساختار فلس مانند در تصویر میکروسکوپ روبش الکترون از محصولات خوردگی سطحی یک سگک برنزی مکشوفه از محوطه لفورک سوادکوه، شاهدی بر تماس اثر با یک بافته پشمی است که در زمان تدفین کنار اثر بوده است و تصویر آن در محصولات خوردگی ثبت شده است (تصویر ۱۲).



تصویر ۱۲: تصویر SEM از شکل فلس مانند بافته پشمی ثبت شده در محصولات خوردگی نمونه ۱۲ (مطالعات موردی نگارنده، ۱۳۸۸)

حفظ قطعاتی از تابوت و یا پوشش مورد استفاده برای تدفین در لایه‌های خوردگی ممکن است تنها مدرک حضور آن‌ها باشد. امکان مشاهده استخوان‌های چسبیده به آثار فلزی، باقی‌مانده‌های شاخ و پشم حیوانات نیز به صورت باقی‌مانده‌های ناچیز از مواد آلی حفظ شده در مواد معدنی (MPO) وجود دارد. تمامی موارد مذکور نشان‌دهنده این مهم است که محصولات خوردگی از دیدگاه علمی و وسعت و تنوع داده‌هایی که در اختیار پژوهشگران می‌گذارند به اندازه خود فلز دارای اهمیت بوده و دربرگیرنده‌ی اطلاعات با ارزش بسیاری است.

نشانه‌هایی وجود دارد که موقعیت سطح اصلی را مشخص می‌کند. این نشانه‌ها ممکن است لایه‌های خوردگی خاص (معمولاً مگنتیت برای آلیاژهای آهن و

کارشناسان هیئت حفاری و متخصصین حفاظت و علوم مرتبط نه تنها پاسخگوی تمامی نیازهای حفاظت از آثار باشد بلکه اهداف و اولویت‌های مختلفی که محققین در برنامه‌ی بعد از حفاری مدنظر دارند را تحقق بخشید. عدم انتخاب یک خط مشی حفاظتی مناسب بدون مطالعه و سنجش شرایط موجود باعث می‌شود که آثار باستانی شده به‌عنوان یک منبع اطلاعاتی، ارزش کمی داشته باشند. در بسیاری از موارد اطمینان بیش‌ازحد و بدون بررسی به روش انتخابی حفاظتی خصوصاً در محل حفاری، آسیب‌های جدی را در طول پاکسازی مکانیکی و شیمیایی نامناسب به آثار فلزی تحمیل می‌کند.

اهمیت لایه‌های خوردگی برای آثار فلزی به حدی است که به‌کارگیری یک سیستم‌حفاظت‌کننده و انتخاب یک درمان ضدخوردگی باید بر پایه ارزیابی حضور و یا عدم حضور محصولات خوردگی روی سطح باشد که می‌تواند ظرفیت درمان را کاهش و یا افزایش دهد. مدیریت حفاظت از آثار فلزی از طریق شناخت دقیق آثار و تحلیل فرایند فرسایش صورت گرفته قبل از درمان، کنترل و پیش رفتار آثار فلزی در طول فرایند درمان و فراهم آوردن شرایط نگهداری و نمایش صحیح و پیش آثار بعد از درمان تضمین‌کننده حفظ تمامی اطلاعات ارزشمند ثبت‌شده در آثار است و مرمطگران باید با مشارکت سایر متخصصین مرتبط جهت انتخاب روش درمان مناسب، فهم محدودیت‌های درمانی موجود و بهبود آن‌ها بکوشند.

۳- نتیجه‌گیری

پدیده جدایش مس و ساختار فسیلی باقیمانده از ریزساختار فلز، شکل و چگونگی توزیع آخال‌های فلزی و غیرفلزی در محصولات خوردگی آثار برنزی و مطابقت آن با زمینه فلزی، شواهدی از جدایش‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی در لایه‌های خوردگی آثار پایه مس، ساختار لایه‌لایه ساندویچی از محصولات خوردگی تحت تأثیر ریز اقلیم‌های محل دفن اثر، مستندات ساختاری چون نوارهای لغزش و دوقلویی احتمالی در تک‌دانه‌های باقیمانده از زمینه فلزی، شواهدی از تغییر محصولات خوردگی و ترسیب مجدد فلز متأثر از تغییرات ریز اقلیمی

زیر خاک، مدارکی از فرآیندهای خاص در روند خوردگی چون جدایش مس و برگشت لایه غنی از قلع در آثار برنزی و مدارکی از ریزساختار فریتی-پرلیتی، چگونگی توزیع فاز کاربید آهن (Fe_3C) در لایه مگنتیت و هماهنگی آن با زمینه فلزی و شیب کربن در قشر خوردگی آثار فولادی ازجمله شواهدی است که در لایه‌های خوردگی آثار فلزی مطالعه شده در طرح بلندمدت بیماری شناسی آثار فلزی در ایران مشاهده شده است. چنین شواهدی ضمن اینکه می‌تواند تکمیل‌کننده اطلاعات به‌دست‌آمده از ریزساختار و فن ساخت اثر باشد بازگوکننده روند تأثیر ریز اقلیم‌های موجود و تغییرات آن در طول زمان دفن است و این مهم تحلیل شواهد ثبت‌شده در لایه‌های خوردگی را در مطالعه فنی آثار فلزی قبل از هرگونه مداخله تأکید می‌کند. بر این اساس ضروری است، آثار فلزی در روند مدیریت حفاظت به‌منظور انتقال کامل اطلاعات به نسل آینده در حین پاکسازی تحقیقی برای آشکارسازی، ثبت جزئیات و حفظ شواهد احتمالی موجود در مواد معدنی لایه‌های خوردگی مورد بررسی دقیق قرار گیرند.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از جناب آقای دکتر رامز وقار، عضو هیأت علمی دانشگاه تهران، سرکار خانم شیبا خدیر و سرکار خانم نرگس دوستی ثانی کارشناسان محترم گروه حفاظت از آثار فلزی پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی، جناب آقای محمود قاسمی کارشناس بخش فلزنگاری پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی، همکاران بخش شناخت مواد پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی، جناب آقای دکتر عمران گاراژیان، جناب آقای سیامک سرلک، سرکار خانم شهره بیروتی، سرکار خانم مهناز بهاری، مسئولین و همکاران محترم وقت موزه ملی و موزه رضا عباسی و سایر موزه‌ها و مجموعه‌ها در مراکز استانی سازمان میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری و مسئولین محترم وقت پایگاه‌های سیلک و بم، جهت مساعدت‌ها و زحمات بی‌دریغشان تشکر و قدردانی می‌شود.

9. Microscopic segregation

10. Coring

11. Inclusion

12. Smithsonite

13. Smithsonite

14. Fiedlerite

۱۵. خاک غنی از مواد آلی شامل بقایای گیاهی می‌توانند

چنین خواصی را نشان دهند.

16. Micro Environment

17. Mineral-Preserved Organic

پی‌نوشت‌ها

1. Dense product layers

2. Original Surface

۳. با توجه به ترکیبات خاک محوطه این ترکیبات می‌تواند شامل کلریدها، کربنات‌ها، فسفات‌ها و سایر ترکیبات مشابه باشد.

4. Decuprification

5. Slip lines

6. Twin lines

7. Cassiterite

8. Belousov-Zhabotkinskii

منابع

Bartuli, C., Cigna, R., Fumei, O. (1999). Prediction of durability for outdoor exposed bronzes: Estimation of the corrosivity of the atmospheric environment of the Capitoline Hill in Rome. *Studies in Conservation*. 44. 245-252.

Chase, W.T. (1995). Chinese Bronzes: Casting, Finishing, Patination, and Corrosion. In *Ancient and Historic Metals: Conservation and Technology*. Scott, D.A., J. Podany, J., Considine, B. (eds). Getty Conservation Institute. 85-117.

Degrigny, C. (2007). Examination and conservation of historical and archaeological metal artifacts: a European overview. In: *Corrosion of metallic heritage artifacts: investigation, Conservation and prediction for long-term behavior*, P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo and H. Matthiesen (eds.), European Federation of Corrosion Publications, 1-17.

Edwards, G. (1989). Guidelines for dealing with material from sites where organic remains have been preserved by metal corrosion products. *Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in Artifact Studies*. 8. The United Kingdom Institute for Conservation. 3-7.

Mcneil, M.B., Little, B.J. (1992). Corrosion mechanisms for copper and silver objects in near-surface environments. *Journal of the American Institute for Conservation*, 31(3), 7, 355-366.

Oddy, W.A., Meeks, N.D. (1982). Unusual

phenomena in the corrosion of ancient bronzes. *Studies in Conservation*, 27(1), 119-124.

Oudbashi, O., Emami, S.M., Ahmadi, H. & Davami, P. (2013), Micro-stratigraphical investigation on corrosion layers in ancient Bronze artefacts by Scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry and optical microscopy. *Heritage Science*, 1(21) doi:10.1186/2050-7445-1-21.

Piccardo, P., Mille, B., Robbiola, L. (2007). Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes. *Corrosion of metallic heritage artifacts: Investigation, conservation and prediction for long-term behavior*. European Federation of Corrosion Publications. 48, 239-262.

Quaranta, M., Sandu, I. (2008). Micro-stratigraphy of copper-based archaeological objects: Description of degradation mechanisms by means of an integrated approach. *9th International Conference on NDT of Art*, 1-8.

Rocca, E., Mirambet, F. (2007). Corrosion Inhibitors for metallic artifacts temporary protection. *Corrosion of metallic heritage artifacts: Investigation, conservation and prediction for long-term behavior*, European Federation of Corrosion Publications. 48. 308-334.

Scott, B. (1989). The retrieval of technological information from corrosion products on early wrought iron artifacts. *Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in*

- Artifact Studies*. 8. 8-14.
- Scott, D.A. (1997). Copper compounds in metals and colorants: Oxides and hydroxides. *Studies in Conservation*, 42, 93-100.
- Scott, David A. (2002). *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*. The Getty Conservation Institute. 352-392.
- Scott, D.A., (1985). Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities. *Studies in Conservation*. 30. 49-57.
- Snoek, W., Plimer, W. I. R., Reeves, S. (1999). Application of Pb isotope geochemistry to the study of the corrosion products of archaeological artifacts to constrain provenance. *Journal of Geochemical Exploration*, 66(1-2). 421-425.
- Soerensen, B., Gregory, D. (1998). In situ preservation of artifacts in Nydam Mose. *Metal98. Proceeding of the International conference on Metals Conservation*. 94-99.
- Turgoose, S. (1989). Corrosion and structure: Modeling the preservation mechanisms. *Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in Artifact Studies*. 8. The United Kingdom Institute for Conservation. 30-32.
- Vega, E., Dillmann, P., Berger, P. (2007). Species transport in the corrosion products of ferrous archaeological analogues: contribution to the modelling of long term iron corrosion mechanisms. In *Corrosion of metallic heritage artifacts: Investigation, conservation and prediction for long-term behavior*, P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo & H. Matthiesen (eds.), European Federation of Corrosion Publications, 92-108.
- Wang, Q., Merkel, J. F. (2001). Studies on the redeposition of copper in Jin bronzes from Tianma - Qucun, Shanxi, China. *Studies in Conservation*, 46, 242-250.
- Watkins, S.C., Shearman, F.N., Haith, C. (1998). Conservation of metal artifacts from an Anglo-Saxon cemetery at Buckland, Kent, England. *Metal 98. Proceeding of the international conference on Metals Conservation*. 15-21.

پڑوہہ باستان سنجی
پرتال جامع علوم انسانی