



## ریخت‌شناخت خوردگی در برنزهای تاریخی: تحلیل فرآیند مس‌زدایی در اشیاء برنزی هفت تپه خوزستان

امید عودباشی\* سید محمدامین امامی\*\* پرویز دوامی\*\*\*

### چکیده

اشیاء فلزی تاریخی و فرهنگی به مرور زمان در اثر عوامل مختلف محیطی، از طریق مکانیزم‌های مختلف تخریب می‌شوند. عوامل گوناگون مانند ترکیب شیمیایی آلیاژ، ریزساختار و نیز عوامل خورنده فعال در محیط دفن آنها در دراز مدت بر ترکیب شیمیایی و ساختار طبیعی پاتین شکل گرفته بر روی آنها موثر است. خوردگی به شکل‌های گوناگون در اشیاء فلزی رخ می‌دهد و به تشکیل انواع خوردگی از دید ریخت‌شناسی می‌انجامد. یکی از بارزترین مکانیزم‌های خوردگی در اشیاء تاریخی برنزی، مس‌زدایی یا انحلال انتخابی مس است که موجب شکل‌گیری ریخت‌شناسی‌های متفاوتی از خوردگی - بر حسب خوردگی محیط و سرعت خوردگی - در برنزهای تاریخی می‌شود.

در این مقاله تعدادی از اشیاء برنزی متعلق به محوطه باستانی هفت تپه خوزستان، برای بررسی فرآیند مس‌زدایی (انحلال انتخابی مس) با استفاده از روش آنالیز XRD و SEM-EDS مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج به دست آمده، بیانگر تاثیر فرآیند مس‌زدایی در تشکیل نوع خاصی از ریخت‌شناسی خوردگی در نمونه‌های هفت تپه و نیز رخ دادن خوردگی نوع دوم مرتبط با اشیاء برنزی در این نمونه‌ها است.

**کلید واژه‌ها:** ریخت‌شناسی خوردگی، برنزهای تاریخی، مس‌زدایی، هفت تپه، بیماری برنز، اکسید قلع

o.oudbashi@aui.ac.ir

emami@chemie.uni-siegen.de

pdavami@razi-center.net

\* دانشجوی دکتری مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان.

\*\* استادیار و عضو هیأت علمی دانشگاه هنر اصفهان.

\*\*\* استاد و عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی شریف.

## مقدمه

شرایط محیط دفن دراز مدت و نیز خوردگی اشیاء برنزی مدفون در خاک، پدیده‌های جالب توجهی را بروز می‌دهند: برنز می‌تواند در طول زمان دفن کاملاً تغییر یافته و به محصولات خوردگی تبدیل شود، یا با یک لایه خوردگی گسترده و قطور همراه کانی‌های خاک پوشیده شده و حالتی حجیم‌تر از اول به خود بگیرد در حالیکه مقدار قابل توجهی از فلز آن باقی می‌ماند، یا اینکه با لایه نازک، براق و زیبایی از پاتین پوشیده شود. این تفاوت‌ها تا حد زیادی به محیط خاک و خوردگی آن بستگی دارد (Selwyn, 2006; Scott, 2002). میزان خوردگی در بسیاری از برنزه‌های به دست آمده از محیط خاک، می‌تواند از یک پاتین بسیار نازک تا خوردگی کامل فلز باشد. ترکیبات مس (I) (مانند کوپریت، نانتوکیت) در سطح فلز تشکیل شده و محصولات مس (II) (مانند تنوریت، مالاکیت، آتاکامیت) بر روی ترکیبات مس (I) به وجود می‌آیند. ترکیب شیمیایی محصولات مس (II) به آنیون‌های موجود در محیط خاک و غلظت آنها بستگی دارد (Selwyn, 2006; Cushing, 1967).

در سال‌های گذشته توجه خاصی به بررسی ریخت‌شناسی خوردگی در اشیاء فلزی و به ویژه اشیاء برنزی شده و مقالات و گزارش‌های متعددی در زمینه انواع ریخت‌شناسی خوردگی و عوامل موثر بر شکل‌گیری آنها منتشر شده است؛ مانند بررسی حضور ناخالصی‌های مس آلیاژ نشده با قلع (UCI) در برنزه‌های تاریخی (Bosi et al, 2002)، مطالعه خوردگی در برنزه‌های پرقلع سربی<sup>۲</sup> رومی (Ingo et al, 2002) و آثار دیگر رومی (Ingo et al, 2006)، بررسی بر روی نمونه‌های برنزی کشف شده از محوطه زیر آب در استرالیا (MacLeod, 1994)، مطالعه خوردگی در اشیاء برنزی چینی با استفاده از روش

میکروسکوپی رامان<sup>۳</sup> (McCann et al, 1999) و یا مشاهده الگوهای دندریتی (شکل ریخت‌واره‌ای<sup>۴</sup>) در محصولات خوردگی برنزه‌های تاریخی (Oddy et al, 1982). از سوی دیگر باید به مطالعات لوک روبیولا و همکارانش در زمینه شناخت انواع ریخت‌شناسی عمومی در خوردگی برنزه‌های تاریخی در حفاری‌ها اشاره کرد (Piccardo et al, 2007; Robbiola et al, 1993; Robbiola et al, 1993). یکی از نمونه‌های ویژه ریخت‌شناسی خوردگی در برنزه‌های تاریخی به دست آمده از محیط خاک را می‌توان در مجموعه اشیاء برنزی موزه هفت تپه یافت. این اشیاء بین سالهای ۱۳۴۴ تا ۱۳۵۷ توسط گروه باستان‌شناسی به سرپرستی دکتر عزت‌ا... نگهبان از محوطه باستانی هفت‌تپه خوزستان (حدود ۱۴۰۰ ق.م) کشف شده‌اند (نگهبان، ۱۳۷۲). تعداد زیادی از اشیاء این مجموعه بطور کامل خورده شده و به محصولات خوردگی تبدیل شده‌اند (تصویر ۱). مقطع شکسته این اشیاء، ساختاری چند لایه را نمایش می‌دهد که لایه مرکزی آن متشکل از یک فاز سفید خاکستری بوده و با لایه‌های مختلفی از محصولات خوردگی قرمز، سیاه و سبز، با ساختاری لایه لایه احاطه شده است (تصویر ۲). پیدایش ساختار لایه‌ای و پیچیده محصولات خوردگی به همراه وجود یک فاز سفید رنگ در مرکز اشیاء، می‌تواند به دلیل رخ دادن یک مکانیزم خاص از خوردگی در این آثار فلزی باشد. ریخت‌شناسی خوردگی در آثار برنزی هفت تپه پیش از این مورد مطالعه قرار گرفته بوده است (Oudbashi et al, 2010). در این مقاله سعی شده در کنار نتایج به دست آمده از مطالعات پیشین، با استفاده از بررسی لایه‌های مختلف خوردگی از دید اندازه‌گیری کمی، به نتایج کامل‌تری در مقایسه با گذشته دست یافت.



تصویر ۲. مقطع یکی دیگر از نمونه‌ها. ساختار لایه‌ای و فاز روشن قرار گرفته در مرکز مقطع به خوبی قابل مشاهده است.



تصویر ۱. یکی از نمونه‌های برنزی مورد مطالعه. شیء کاملاً به محصولات خوردگی تبدیل شده و ترک خورده است.



## مواد و روش تحقیق

برای مطالعه ریخت‌شناسی خوردگی در برنزهای مجموعه هفت‌تپه، ۵ قطعه از آثار فلزی مطالعاتی این مجموعه که حاوی ساختار و ریخت‌شناسی خوردگی مذکور بودند، مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفتند. نمونه‌ها جهت شناسایی فازهای موجود در محصولات خوردگی، مورد آنالیز کیفی XRD قرار گرفتند. آنالیزها با استفاده از دستگاه XRD مدل D8 ADVANCE، دارای لامپ CuK $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ Å، ساخت شرکت Bruker axs آلمان، و در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان انجام شد.

بررسی سطح مقطع نمونه‌ها و شناسایی عناصر تشکیل دهنده لایه‌ها با روش SEM-EDS و بصورت آنالیز نقطه‌ای انجام شد. کار در آزمایشگاه SEM مرکز پژوهش متالورژی رازی تهران و با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGAII، ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک، به همراه دستگاه اسپکتروفتومتر تفرق اشعه ایکس (EDS) مدل RONTEC ساخت آلمان، با نرم‌افزار QUANTAX مدل QX2 انجام شد.

## نتایج

نتایج آنالیز XRD در (جدول ۱) ارائه شده است. ترکیب محصولات خوردگی نمونه‌ها شامل کوپریت (Cu<sub>2</sub>O)، تنوریت (CuO)، آتاکامیت و پاراتاکامیت (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl) در تمامی نمونه‌ها است. در کنار آن کاسیتريت (SnO<sub>2</sub>) در چهار نمونه دیده می‌شود. نانتوکیت (CuCl) نیز در یک نمونه شناسایی شده است. وجود کوارتز (SiO<sub>2</sub>) در سه نمونه می‌تواند به دلیل قرارگیری اشیاء در خاک در طول بیش از سه هزار سال باشد.

نتایج آنالیز SEM-EDS بر روی لایه‌های مختلف مقطع نمونه‌ها نیز، بیانگر تفاوت ترکیب شیمیایی لایه‌ها است (جدول ۲). معمولاً لایه داخلی (A) غنی از قلع بوده و

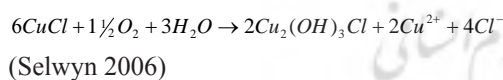
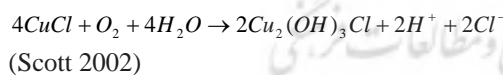
نسبت Sn/Cu در آن نسبت به دیگر لایه‌ها بالاتر است. البته تنها در نمونه HT-50، این نسبت در لایه داخلی قابل دیدن نیست و در لایه سوم (C) نیز، نسبت قلع به مس چشمگیر است. از سوی دیگر، کلر تقریباً در همه لایه‌ها دیده می‌شود.

## بحث

### بیماری برنز

نتایج آنالیز XRD نشان دهنده وجود خوردگی فعال یا بیماری برنز در نمونه‌هاست. بیماری برنز یا خوردگی فعال اشیاء ساخته شده از آلیاژهای مس در متون تخصصی اینگونه تعریف شده است: "فرآیند اندرکنش مواد حاوی کلرید در پاتین برنز، با رطوبت و هوا" (Giovannelli et al 2010; Scott 1990) و یا "فرسایش پیشرونده آلیاژهای مس باستانی به دلیل حضور کلرید مس (I) (نانتوکیت) در مجاورت سطح فلز باقیمانده" (Scott 2002). بیماری برنز را می‌توان فرآیند واکنش مس با یون کلر، تشکیل نانتوکیت و سرانجام تبدیل آن به یکی از تری‌هیدروکسی‌کلریدهای مس، در مجاورت هوا و رطوبت، در آثار برنزی و نیز در دیگر آلیاژهای مس تاریخی داشت (Scott 2002; Martens et al 2003; Scott 2002; Selwyn 2006; Casaletto et al 2006).

برای اکسیداسیون و هیدرولیز نانتوکیت و وقوع بیماری برنز دو واکنش زیر ارائه شده‌اند:



محصولات واکنش تری‌هیدروکسی‌کلریدهای مس و یون‌های محلول هستند. همزمان فرآیند خوردگی با واکنش بین یون کلر (یا اسید کلریدریک) و مس فلزی باقیمانده و

جدول ۱- نتایج آنالیز XRD نمونه‌ها.

نمونه	کوپریت	تنوریت	آتاکامیت	پاراتاکامیت	نانتوکیت	کاسیتريت	کوارتز
HT-33	■	■	■	■	—	■	■
HT-41	■	■	■	■	—	■	—
HT-48	■	■	■	■	—	■	■
HT-49	■	■	■	■	—	—	■
HT-50	■	■	■	■	■	■	—

### مسن‌زدایی

نتایج آنالیز SEM-EDS بر روی لایه‌های مختلف مقطع نمونه‌ها، نشان می‌دهد که لایه داخلی (A) غنی از قلع بوده و نسبت Sn/Cu در آن در مقایسه با دیگر لایه‌ها بالاتر است. البته تنها در نمونه HT-50 این نسبت در لایه داخلی چشمگیر نیست و در لایه سوم (C) نیز نسبت قلع

تشکیل کلرید مس (I) (نانتوکیت) ادامه می‌یابد. با توجه به واکنش‌های بالا، نانتوکیت در حضور اکسیژن و آب، به تری‌هیدروکسی کلریدهای مس تبدیل می‌شود. این فرآیند در حضور رطوبت و اکسیژن، تا تبدیل تمامی مس فلزی به تری‌هیدروکسی کلریدهای مس ادامه خواهد یافت (Scott 1990; Scott 2000; Scott 2002).

جدول ۲- مقطع عرضی، تصویر SEM-BSE مقاطع و نتایج آنالیز SEM-EDS لایه‌های مختلف نمونه‌ها (% wt).

Mg	Al	Si	S	O	Cl	Pb	Sn	Cu		
-	-	4.02	1.33	0.45	2.32	7.15	76.03	8.72	A	 HT-33 
-	-	-	-	1.56	3.39	1.63	12.03	81.39	B	
-	-	-	-	12.8	24.55	-	0.19	62.47	C	
-	-	5.30	8.85	2.11	18.28	-	19.03	46.43	D	
-	10.72	4.62	0.66	6.35	6.82	6.53	54.5	9.81	A	 HT-41 
-	-	-	-	0.68	5.2	9.38	13.4	71.34	B	
-	-	-	-	1.57	0.47	-	20.05	77.91	C	
-	-	5.40	-	0.65	3.03	-	7.08	83.84	D	
-	-	4.32	-	8.19	9.29	6.71	66.14	5.36	A	 HT-48 
-	-	-	0.74	3.43	14.56	0.28	26.42	54.57	B	
-	-	-	-	0.55	4.33	10.75	20.99	63.38	C	
-	-	-	-	30.08	22.62	-	6.57	40.73	D	
8.99	-	7.92	4.50	3.44	4.77	-	51.47	18.92	A	 HT-49 
-	-	4.64	0.91	1.22	6.62	6.25	23.61	56.75	B	
-	-	-	-	33.35	18.5	-	2.67	45.48	C	
-	-	4.39	0.48	1.88	6.47	4.91	38.45	43.42	D	
-	-	0.09	-	89.51	-	-	-	10.41	E	
-	-	-	-	2.63	21.53	-	11.16	64.68	A	 HT-50 
-	-	-	-	1.55	23.9	-	1.21	73.33	B	
-	-	5.71	-	3.33	20.82	-	40.91	29.23	C	
-	-	-	-	34.76	32.16	-	4.05	29.03	D	
-	-	3.31	-	0.14	4.82	-	16.08	75.64	E	



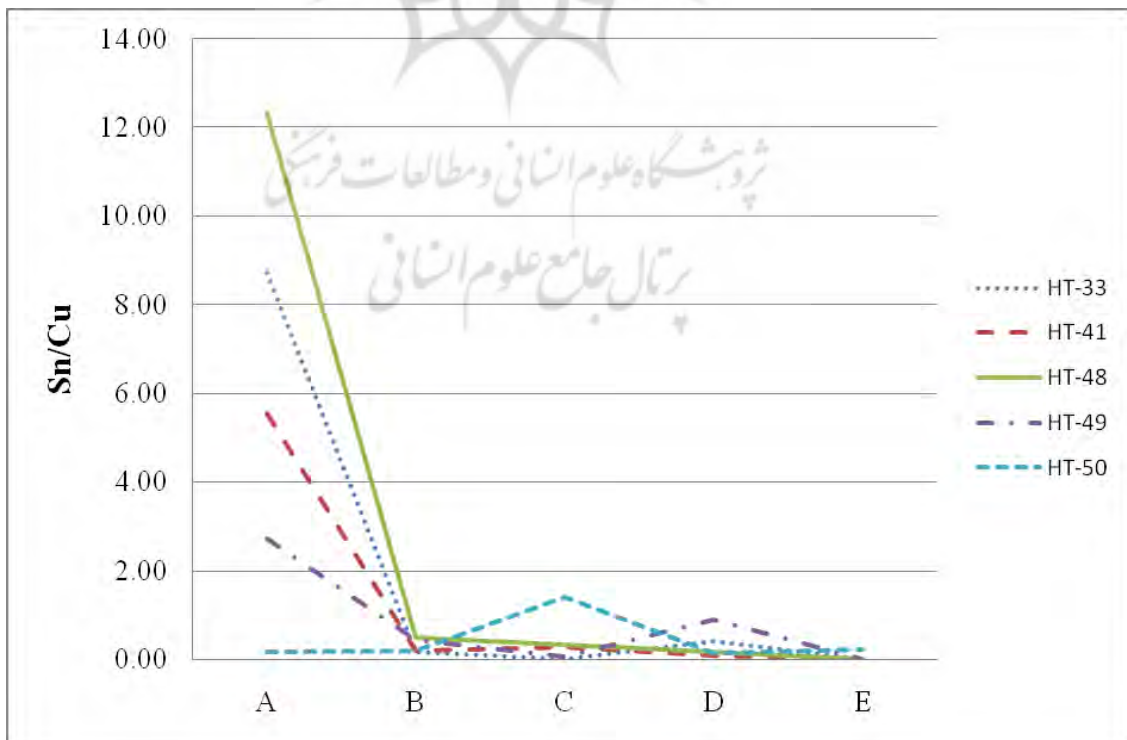
بیشتر نمونه‌ها دیده می‌شود. میزان سیلیسیوم در نمونه‌ها نسبتاً بالاست؛ اما با توجه به وجود ترک‌های زیاد و ژرف در ساختار نمونه‌ها، احتمال نفوذ فازهای حاوی Si به لایه‌های درونی اشیاء محتمل به نظر می‌رسد. از سوی دیگر وجود گوگرد در ترکیب می‌تواند حاصل بقایای آخال‌هایی باشد که از فرآیند استحصال فلز از سنگ معدن‌های سولفیدی در بافت فلز اولیه باقی مانده‌اند (Bachmann, 1982).

با توجه به نتایج آنالیزها و میزان بالای قلع در فاز سفید رنگ (به غیر از نمونه HT-50)، به نظر می‌رسد این فاز حاوی میزان بالای کاسیتريت ( $\text{SnO}_2$ ) است. تشکیل فاز غنی از قلع (اکسید قلع) در مرکز این آثار را می‌توان به مس‌زدایی یا انحلال انتخابی مس در برنزه‌ها نسبت داد. نتایج تحقیقات جدید درباره خوردگی برنزه‌های تاریخی نشان می‌دهد که فرآیند تشکیل پاتین یا خوردگی در برنزه‌ها در محیط‌های طبیعی (مانند خاک) در اصل مرتبط با حل‌شویی مس یا مس‌زدایی یا همان انحلال انتخابی مس است که با اکسیداسیون داخلی فلز همراه است (Robbiola et al, 1993; Robbiola et al, 1998; Robbiola et al, 2006; Piccardo et al, 2007). بر این اساس، ساختار و ریخت‌شناسی خوردگی در برنزه‌های تاریخی را به دو گروه تقسیم می‌کنند که بر حضور یا نبود سطح اصلی - که نشان دهنده شکل اولیه شیء در زمان ساخت است -

به مس چشمگیر است. از سوی دیگر، کلر تقریباً در همه لایه‌ها دیده می‌شود.

نسبت قلع به مس (Sn/Cu) بر اساس تفاوت میزان قلع در لایه‌های مختلف، محاسبه شد و نتایج آن در (تصویر ۳) دیده می‌شود. از نمودار می‌توان دریافت که در نمونه‌های HT-33 تا HT-49، نسبت قلع به مس تنها در لایه A (لایه مرکزی) بسیار بالا بوده و بیش از ۱ است (۲/۷۲ تا ۱۲/۳۳). در بقیه لایه‌ها این نسبت کمتر از ۱ است. همان گونه که گفته شد، تنها نمونه HT-50 دارای لایه‌بندی متفاوت، از دید نسبت Sn/Cu است. در این نمونه، نسبت قلع به مس در لایه C بالاتر از دیگر لایه‌هاست و در بقیه لایه‌ها نسبت مزبور کمتر از ۱ است. در حقیقت لایه C از نقطه نظر ترکیب و نسبت Sn/Cu، مشابه لایه A در چهار نمونه دیگر است.

بطور کلی با توجه به تصاویر مقاطع و نتایج آنالیز SEM-EDS، می‌توان گفت لایه‌های سفید حاوی قلع بالا، لایه‌های قرمز و سیاه رنگ حاوی مس بالا و کلر کم، و لایه‌های سبز رنگ دارای کلر نسبتاً بیشتر از لایه‌های دیگر هستند. میزان قلع در لایه‌های مختلف - به جز لایه سفید رنگ - کمتر از میزان آن در لایه سفید مرکزی است. سرب نیز در بعضی لایه‌ها با میزان پایین تری نسبت به دیگر عناصر اندازه‌گیری شده است. اکسیژن نیز در ترکیب



تصویر ۳. نمودار نسبت Sn/Cu در لایه‌های مختلف نمونه‌ها برحسب نتایج حاصله از آنالیز SEM-EDS.

به دلیل تشکیل محصولات خوردگی، تغییر می‌کند (Selwyn, 2006; Sandu et al, 2007). این نوع خوردگی را می‌توان با یک مدل سه لایه‌ای توصیف کرد (تصویر ۴) (Piccardo et al, 2007).

نوع اول که به ماهیت استاندارد پاتین برنز یا پاتین نوبل نیز شناخته شده است، خواص حفاظتی قابل ملاحظه‌ای در برابر ادامه روند خوردگی داشته و معمولاً از ۱۰ تا ۱۰۰ میکرومتر ضخامت دارد. نوع دوم که نمایانگر سطوح ضخیم است، در گذشته پاتین بد خوانده شده است (Robbiola et al, 1998; Piccardo et al, 2007). خوردگی نوع اول بیشتر در محیط‌هایی دیده می‌شود که میزان خوردگی کمتری دارند؛ در حالی که نوع دوم در محیط‌های خورنده‌تر، مانند محیط‌های حاوی نمک رایج است (Mabille et al, 2003).

از نتایج آنالیزها بر می‌آید که خوردگی رخ داده در اشیاء هفت تپه، به دلیل حضور یون کلر در محیط و وقوع بیماری برنز است. شناسایی ترکیبات کلرید مس در محصولات خوردگی نیز این فرآیند را تایید می‌کند. از سوی دیگر، لایه غنی از قلع نیز در زیر لایه‌های اکسید مس و ترکیبات مس (II) تشکیل شده است. تشکیل لایه غنی از قلع در مرکز نمونه‌ها (همچنین در لایه میانی نمونه HT-50) به دلیل فرآیند انحلال انتخابی مس یا مس‌زدایی در محیط دفن زیر خاک بوده است (Robbiola et al 1994; Robbiola et al 1993).

استوار است. این تقسیم‌بندی به شکل امروزی اولین بار توسط لوک روبیولا در ابتدای دهه ۱۹۹۰ مطرح شد (Robbiola et al, 1993). این دو گونه ساختار یا سطح خوردگی، ابتدا به سطح یکنواخت و سطح خورده شده ضخیم (Robbiola et al, 1993) و سپس به خوردگی نوع اول و دوم معروف شدند (Robbiola et al, 1998).

در خوردگی نوع اول، سطح اصلی قابل دیدن بوده، با به شکلی خفیف با رسوبات حاوی مس پوشیده شده است. لایه پاتین فشرده در این نوع خوردگی بوسیله انحلال انتخابی آرام مس، خروج آن از سطح شیء و سرانجام تبدیل قلع به کاسیتريت و دیگر اکسیدهای قلع بوجود می‌آید (Selwyn 2006; Sandu et al 2007). در این نوع از خوردگی، معمولاً دو لایه متمایز وجود دارد (تصویر ۴) (Piccardo et al 2007; Robbiola et al 1997; Robbiola et al 1994).

در خوردگی نوع دوم که سطح اصلی در آن به دلیل حملات شدید خوردگی، نابود شده یا شکل اولیه را از دست داده است (پیدایش حفره‌ها، ترک‌ها و لایه‌ای شدن)، ساختار پیچیده‌تر و ضخیم‌تری دیده می‌شود. پاتین ناصاف و زمخت در برنزه‌ها معمولاً بسیار ضخیم بوده و حاوی ترکیبی از تری‌هیدروکسی‌کلریدهای مس و مالاکیت بر روی لایه کوپریت است. این پاتین‌ها در شرایطی تشکیل می‌شوند که سرعت خوردگی بالا است و شکل اصلی شیء، معمولاً به دلیل تغییر حجم چشمگیر

(الف)

خوردگی نوع اول

(ب)

خوردگی نوع دوم

۱	Sn بالا، Cu پایین، ... O، Si، P، Al	شکل و ضخامت نامنظم
۲	اکسیدها، هیدروکسیدها Cu بیشتر از لایه بیرونی	
۳	فلز (مس و قلع)	

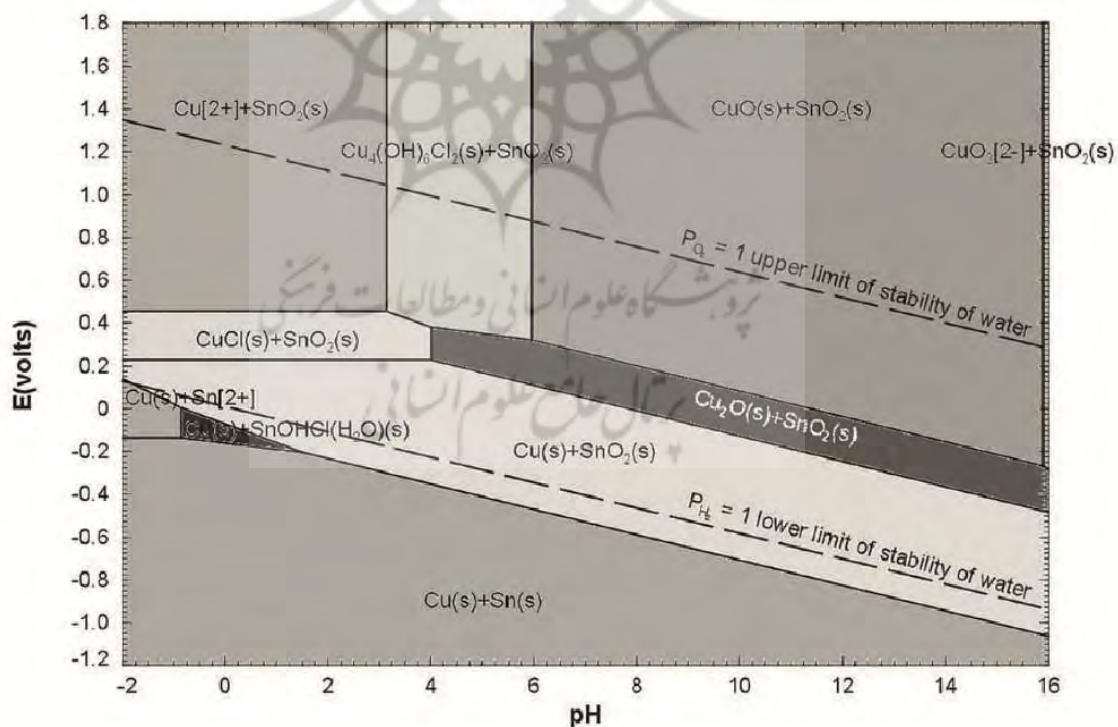
۱	ناحیه حاوی ترکیبات مس (II)	رنگ‌های متفاوت
۲	لایه قرمز (اکسید مس)	
۳	Sn بالا، Cu پایین، عناصر خاک	
۴	فلز (مس و قلع)	

تصویر ۴. طرح شماتیک لایه‌های خوردگی در پاتین برنزه‌های تاریخی (به ترتیب از لایه بیرونی به لایه داخلی): (الف) خوردگی نوع اول یا یکنواخت که شامل ۱- لایه غنی از قلع، ۲- لایه اکسیدی مس، ۳- ساختار اصلی آلیاژ است. (ب) خوردگی نوع دوم یا ضخیم که شامل: ۱- لایه ترکیبات مس، ۲- لایه اکسید مس، ۳- لایه غنی از قلع، ۴- ساختار اصلی آلیاژ است. تشکیل لایه غنی از قلع در هر دو نوع ساختار به دلیل انحلال انتخابی مس است (Piccardo et al 2007) با اندکی تغییر).

در مورد نمونه HT-50 نیز لایه C از دید ترکیب و نسبت قلع به مس با لایه‌های داخلی (A) در نمونه‌های دیگر شباهت زیادی دارد. با توجه به الگوی ارائه شده در (تصویر ۴) و مقطع نمونه در جدول ۲ می‌توان گفت که این نمونه نیز دستخوش فرآیند مس‌زدایی شده و میزان و شدت خوردگی در آن، موجب تشکیل الگوی خوردگی لایه‌ای، مشابه خوردگی نوع دوم گردیده است. البته دلیل وجود لایه‌های غنی از مس با نسبت Sn/Cu کمتر از ۱ در لایه‌های زیرین، نیازمند بررسی‌های بیشتر و آزمایش بر روی نمونه‌های بیشتر است.

با توجه به مطالب گفته شده در بالا می‌توان گفت خوردگی رخ داده در این اشیاء تحت مطالعه، از نوع دوم بوده و مقاطع نمونه‌ها نیز نشان می‌دهد که سطح اصلی یا اولیه در نمونه‌ها از بین رفته و قابل تشخیص نیست. در حقیقت سرعت بالای خوردگی و انحلال انتخابی مس در محیط حاوی کلر، موجب تشکیل ساختاری لایه‌ای با تمرکز ترکیبات غنی از قلع در زیر محصولات انحلال/ته‌نشست مس شده است.

اکسید قلع از دید ترمودینامیکی در دامنه گسترده‌ای از pH پایدار است (Chase et al, 2007; Robbiola et al, 1994). بر اساس منحنی Eh-pH در سیستم Cu-Sn-Cl-H<sub>2</sub>O در (در 298.15°K، log<sub>10</sub> m(Cl<sup>-</sup>) = -2 (355 ppm) • log<sub>10</sub> m برای دیگر مواد آبی برابر با ۱) (تصویر ۵)، فازهای محتمل قابل تشکیل در یک محیط با pH اسیدی (pH < 7) و محدوده پایداری آب در زیر سطح خاک (نیمه سمت چپ منحنی) شامل تری‌هیدروکسی کلریدهای مس، نانتوکیت، اکسیدهای مس و اکسید قلع هستند. به خصوص تشکیل اکسید قلع در زیر لایه‌های اکسیدی و کلریدی مس نیز بیانگر میزان کم فشار اکسیژن (O<sub>f</sub>2) و نفوذ نسبی اکسیژن به درون لایه‌های داخلی شئی است (Chase et al, 2007). بر اساس تصویر ۵، فازهای تشکیل شده در نمونه‌های تحت بررسی، مشابه فازهای پیش‌بینی شده در منحنی Eh-pH در سیستم Cu-Sn-Cl-H<sub>2</sub>O و بر اساس شرایط ذکر شده هستند. البته باید غلظت یون کلر در محیط خاک محوطه هفت تپه اندازه‌گیری شود تا امکان شبیه‌سازی دقیق شرایط محیط خاک بر اساس منحنی Eh-pH فراهم گردد.



تصویر ۵. منحنی Eh-pH برای سیستم Cu-Sn-Cl-H<sub>2</sub>O در (298.15°K، log<sub>10</sub> m(Cl<sup>-</sup>) = -2 (355 ppm) • log<sub>10</sub> m برای دیگر مواد آبی برابر با ۱ است. منحنی نشان دهنده تشکیل فازهای تری‌هیدروکسی کلرید مس، نانتوکیت، کوپریت و کاسیتريت (SnO<sub>2</sub>) در محیطی اسیدی و محدوده پایداری آب در کنار یکدیگر است (Chase et al 2007).



## نواری شدن

یکی دیگر از جنبه‌های خوردگی دیده شده در این نمونه‌ها، وجود ساختار لایه‌ای در هر یک از محصولات خوردگی است.

همان گونه که در تصویرهای ۶ و ۷ دیده می‌شود، لایه‌های حاوی کوپریت (قرمز رنگ) و تری‌هیدروکسی کلرید مس (سبز رنگ) دارای ساختاری لایه لایه هستند که با تفاوت تنالیته رنگی، به خوبی قابل دیدن است. این پدیده را می‌توان با پدیده نواری شدن در اشیاء برنزی مقایسه کرد.

منشاء نواری شدن می‌تواند به دلیل وقوع فرآیندهای مختلف در نتیجه تاثیر متقابل اجزاء فلزی و نمک‌های موجود در آب (رطوبت) خاک باشد که باعث ایجاد رسوب محصولات خوردگی نسبتاً نامحلول، مانند کوپریت، مالاکیت، تری‌هیدروکسی کلریدهای مس، اکسید قلع و دیگر محصولات موجود در لایه‌های جدا شده یا نواری می‌شود. واکنش‌های فاز مایع-جامد می‌توانند به سیستم‌های دوره‌ای ناهمگنی منجر شوند که اغلب به پدیده لیزگانگ معروف است. لایه‌های محصولات خوردگی تشکیل شده در طول فرآیندهای زمانی شیمیایی، که در سیستم‌های آبی-جامد ناهمگن، با تشکیل متوالی محصولات با ریخت‌شناسی خاص رخ می‌دهند نیز، به نام "حلقه‌های لیزگانگ" معروفند (Sandu et al, 2008). در

برخی موارد، هر نوار از تعداد زیادی سیستم با نوارهای کوچکتر یا ثانویه تشکیل شده است. نوارهای بزرگ یا ساختارهای قطورتر را می‌توان بر پایه توصیفات لیزگانگ به عنوان ساختارهای اولیه دانست؛ در حالی که نوارهای باریکتر در زمره ساختارهای ثانویه شمرده می‌شوند (Scott, 1985; Sandu et al, 2008).

در تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها (تصویرهای ۶ و ۷) می‌توان دید که محصولات خوردگی، به صورت ساختارهای لایه‌ای متشکل از محصولات مختلف خوردگی آثار برنزی، مانند کوپریت، تری‌هیدروکسی کلرید مس، و همچنین فازهای غنی از قلع در زیر این لایه‌ها شکل گرفته‌اند. از سوی دیگر ساختارهای اولیه و ثانویه به صورت نوارهای پهن حاوی یک فاز (اولیه) که خود متشکل از نوارهای باریکتر حاوی همان فاز (ثانویه) هستند، آشکارا دیده می‌شوند. از این شواهد بر می‌آید که حالت نواری شکل گرفته در این نمونه‌ها را می‌توان با ریخت‌شناسی موسوم به حلقه‌های لیزگانگ مرتبط دانست. از سوی دیگر خوردگی در نمونه‌های برنزی هفت تپه، بیانگر میزان خوردگی بالای محیط خاک در این محوطه بوده و فرآیند مس‌زدایی و میزان انحلال و ته‌نشست دوباره محصولات خوردگی مس در سطح نمونه‌ها نیز می‌تواند در شکل‌گیری ساختار نواری (حلقه‌های لیزگانگ) موثر باشد.



تصویر ۷. ریزساختار نمونه HT-50. ساختار لایه لایه در فاز کوپریت و تری‌هیدروکسی کلرید مس به خوبی قابل دیدن است. بزرگنمایی ۵۰ برابر.



تصویر ۶. ریزساختار نمونه HT-41. ساختار لایه لایه در فاز کوپریت به خوبی قابل دیدن است. بزرگنمایی ۵۰ برابر.





## نتیجه‌گیری

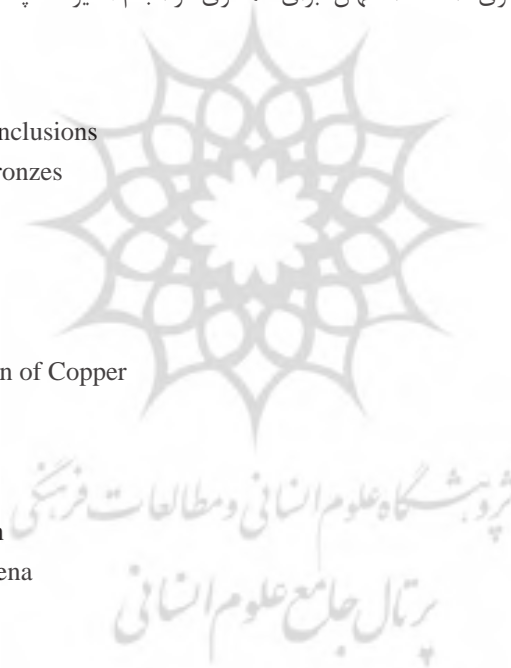
نتایج آزمایش‌ها بر روی تعدادی از اشیاء برنزی محوطه تاریخی هفت تپه خوزستان نشان دهنده وقوع بیماری برنز (خوردگی فعال مس در حضور کلر)، مس‌زدایی (انحلال انتخابی مس) و همچنین نواری شدن (حلقه‌های لیزگانگ) در این گونه آثار است. حضور فاز غنی از قلع در مرکز این اشیاء فلزی، به دلیل انحلال مس در محیط غنی از کلر (بیماری برنز) و رفتن آن به سطح خارجی فلز، و سرانجام ته‌نشست آن در سطح، به شکل ترکیبات اکسیدی و کلریدی مس است. این فرآیند احتمالاً به صورت دوره‌ای رخ می‌دهد و موجب تشکیل ساختاری لایه‌ای در محصولات خوردگی شده است. وجود ترک در ساختار لایه‌های سطحی نیز می‌تواند به دلیل نرخ خوردگی بالا و افزایش حجم قطعه تشکیل دهنده شیء، در اثر تبدیل فلز به محصولات خوردگی باشد. با توجه به نتایج می‌توان گفت ریخت‌شناسی خوردگی در این اشیاء از نوع دوم بوده که دلیل آن، مس‌زدایی یا انحلال انتخابی مس در شرایط  $fO_2$  پایین در محیط خاک است.

## تقدیر و تشکر

از مهندس بهنام رحمانی، مسئول آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی مرکز پژوهش متالورژی رازی و نیز مهندس مهدی کمالی مسئول سابق دستگاه XRD آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان، برای همکاری در انجام آنالیزها سپاسگزاریم.

## پی‌نوشت

- 1 - Unalloyed Copper Inclusions
- 2 - High-Tin Leaded Bronzes
- 3 - Raman Microscopy
- 4 - Pseudomorphic
- 5 - Bronze Disease
- 6 - Decuprification
- 7 - Selective Dissolution of Copper
- 8 - Leaching
- 9 - Noble Patina
- 10- Vile Patina
- 11- Fugacity of Oxygen
- 12- Liesegang Phenomena
- 13- Liesegang Rings



## منابع

- نگهبان، ع.، (۱۳۷۲)، حفاری‌های هفت تپه دشت خوزستان، تهران، انتشارات سازمان میراث فرهنگی کشور.
- Bachmann, H. G., (1982), *The identification of slags from archaeological sites*, Occasional Publications, No. 6, Institute of Archaeology, UCL, London.
- Bosi, C., Garagnani, G. L., Imbeni, V., Martini, C., Mazzeo, R., Poli, G., (2002), *Unalloyed Copper Inclusions in Ancient Bronze Artefacts*, Journal of Materials Science, Vol. 37, pp: 4285-4298.
- Casaletto, M. P., De Caro, T., Ingo, G. M., Riccucci, C., (2006), *Production of Reference "Ancient" Cu-Based Alloys and Their Accelerated Degradation Methods*, Applied Physics A: materials Science and Processing, Vol. 83, pp: 617-622.
- Chase, W. T., Notis, M., Pelton, A. D., (2007), *New Eh-pH (Pourbaix) diagrams of the copper-tin*



- system, in METAL 07, ICOM-CC Metals Working Group Triennial Conference, 17–21 September, Rijksmuseum Amsterdam, ed. R. van Langh, I. Joosten and B. Ankersmit, International Council of Museum, Amsterdam, pp: 15–21.
- Cushing, D., (1967), *Principles of Corrosion Applicable to Ancient Metals and Methods of Identifying corrosion Products*, Application of Science in the Examination of Works of Art, Boston, pp: 53-65.
  - Giovannelli, G., D’Urzo, L., Maggiulli, G., Natali, S., Pagliara, C., Sgura, I., Bozzini, B., (2010), *Cathodic Chloride Extraction Treatment of a Late Bronze-Age Artifact Affected by Bronze Disease in Room-Temperature Ionic-Liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (EMI-TFSI)*, Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 14, pp: 479-494.
  - Ingo, G. M., De Caro, T., Riccucci, C., Khosroff, S., (2006), *Uncommon Corrosion Phenomena of Archaeological Bronze Alloys*, Applied Physics A: Materials Science & Processing, Vol. 83, pp: 581-588.
  - Ingo, G. M., Angelini, E., Bultrini, G., Calliari, I., Dabala, M., de Caro, T., (2002), Study of long-term corrosion layers grown on high-tin leaded bronzes by means of the combined use of GDOES and SEM + EDS, Surface and Interface Analysis, Vol. 34, pp: 337–342.
  - Mabilie, I., Bertrand, A., Sutter, E. M. M., Fiaud, C., (2003), *Mechanism of dissolution of a Cu-13Sn alloy in low aggressive conditions*”, Corrosion Science, Vol. 45, pp: 855-866.
  - McCann, L. I., Trentelman, K., Possley, T., Golding, B., (1999), *Corrosion of Ancient Chinese Bronze Money Trees Studied by Raman Microscopy*, Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 30, pp: 121-132.
  - MacLeod, I. D., (1994), *Conservation of Corroded Metals: A Study of Ships’ Fastenings from the Wreck of HMS Sirius (1790)*, in Ancient and Historic Metals: Conservation and Scientific Research, ed. D. A. Scott, J. Podany and B. B. Considine, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, pp: 265-278.
  - Martens, W., Frost, R. L., Williams, P. A., (2003), *Raman and Infrared Spectroscopic Study of the Basic Copper Chloride Minerals—Implications for the Study of the Copper and Brass Corrosion and “Bronze Disease”*, Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen, Vol. 178, pp: 197–215.
  - Oddy, W. A., Meeks, N. D., (1982), *Unusual phenomena in the corrosion of ancient bronzes*, in Science and Technology in the Service of Conservation, eds. N.S. Brommelle and G. Thomson, IIC Washington Congress, pp: 119-124.
  - Oudbashi, O., Emami, S. M., (2010), *A note on the corrosion morphology of some Middle Elamite copper alloy artefacts from Haft Tappeh, southwest Iran*, Studies in Conservation, Vol. 55, pp: 20-25.
  - Piccardo, P., Mille B., Robbiola, L., (2007), *Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes*, In Corrosion of Metallic Heritage Artefacts, Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour, European Federation of Corrosion Publications, No. 48, Edited by P. Dillmann, G. Beranger, P. Piccardo and H. Matthiesen, Woodhead Publishing Limited, pp: 239-262.
  - Robbiola, L., Portier, R., (2006), *A global Approach to the authentication of Ancient Bronzes based on the characterization of the Alloy-Patina-Environment System*, Journal of Cultural Heritage, Vol. 7, pp: 1-12.
  - Robbiola, L., Blengino, J. M., Fiaud, C., (1998), *Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys*, Corrosion Science, Vol. 40, pp: 2083-2111.
  - Robbiola, L., Hurtel, L. P., (1997), *Standard Nature of the Passive layers of Buried Archaeological bronze: The Example of Two Roman Half-Length Portraits*, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Metal 95, Semur en Auxois, 25-28 September 1995, James & James, London, pp: 109-117.
  - Robbiola, L., Fiaud, C., Harch, A., (1994), *Characterization of passive layers of bronze patinas (Cu-Sn alloys) in relation with tin content of the alloy*, in Modifications of Passive Films, Proceedings of European Symposium, Paris, European Federation of Corrosion Publication, No. 12, 15–17 February



- 1993, The Institute of Materials, London, pp: 150–154.
- Robbiola, L., Fiaud, C., (1993), *Corrosion structures of long-term burial Cu-Sn alloys: influence of the selective dissolution of copper*, Editions de la Revue de Métallurgie, Vol. 6, pp: 157-162.
  - Sandu, I., Ursulescu, N., Sandu, I. G., Bounegru, O., Sandu, I. C. A., Alexandru, A., (2008), *Pedological Stratification Effect of Corrosion and Contamination Products on Byzantine Bronze Artefacts*, Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 43, pp: 256-266.
  - Sandu, I., Quaranta, M., Bejinariu, C., Sandu, I. G., Luca, D., Sandu, A. V., (2007), *Study on the Specific Effects of Corrosion Processes on Ancient Bronze Artefacts*, The Annals of “Dunarea De Jos” University of Galati, Fiscicle IX., Metallurgy and Material Science, Vol. 1, pp: 64-73.
  - Scott, D. A., (2002), *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants and Conservation*, Los Angeles, Getty Conservation Institute Publications.
  - Scott, D. A., (2000), *A review of Copper Chlorides and Related Salts in Bronze Corrosion and as Painting Pigments*, Studies in Conservation, Vol. 45, pp: 39-53.
  - Scott, D. A., (1990), *Bronze disease: A review of some chemical problems and the role of relative humidity*, JAIC, Vol. 29, pp: 193-206.
  - Scott, D. A., (1985), *Periodic Corrosion Phenomena in Bronze Antiquities*, Studies in Conservation, Vol. 30, pp: 49-57.
  - Selwyn, L. S., (2006), *Corrosion of Metal Artifacts in Buried Environments*, ASM Handbook Volume 13C, Corrosion: Environments and Industries, pp: 306-322.



## Corrosion Morphology in Ancient Bronzes- A Study on Decuprification in Bronze Artefacts from Haft Tappeh, Khuzestan, Iran

Omid Oudbashi\* S. Mohammadamin Emami\*\* Parviz Davami\*\*\*

### Abstract

The Ancient and Historic metallic artefacts have deteriorated due to various environmental factors by different mechanisms over time. Factors such as alloy compositions, microstructure and corrosivity of long-term burial environment influence chemical composition as well as structure of natural patina formed on metal artefacts. Corrosion occurs in metals in different forms and cause different types of corrosion morphology. One of the obvious corrosion mechanisms in bronze artefacts is decuprification or selective dissolution of copper which cause the formation of different corrosion morphologies in ancient copper-tin alloys based on corrosivity of burial environment and corrosion rate.

In this paper, some aspects of investigations carried out on selective dissolution of copper in ancient bronzes have been studied. Besides, some bronze artefacts belonging to Haft Tappeh historic site, Khuzestan, Iran, have examined to study decuprification (selective dissolution of copper) process by analytical methods such as SEM-EDS and XRD. The results show effect of decuprification on formation of specific corrosion morphology in these samples.

**Keywords:** Corrosion Morphology, Ancient Bronzes, Decuprification, Haft Tappeh, Bronze Disease, Cassiterite

---

\* PhD Student in Conservation, Art University of Isfahan

\*\* Assistant Professor, Art University of Isfahan

\*\*\* Professor, Sharif University of Technology