



## Technological and Corrosion Studies of Bronze Objects Excavated in Bam World Heritage Site

Narges Doosti Sani<sup>1\*</sup>, Mahshid Ilkhani<sup>1</sup>, Shaiba Khadir<sup>1</sup>, Afshin Ebrahimi<sup>1,2</sup>

1. Conservator, Research Center for Conservation of Cultural Relics (RCCCR), Iran
2. Faculty Member, (RCCCR), Bam World Heritage Site, Bam, Iran

Vol. 2, No. 1, Spring 2019

Received: 2018/11/23

Accepted: 2019/02/14

DOI:



### Abstract

The study of metal works of Bam citadel (Arg-e-Bam) is underway to study the pathology of metalworks in Iran. The aim of this project is to study and investigate the corrosion mechanisms of metal objects. Various metallic works including iron, silver and copper alloys have been gained from the area of Arg-e-Bam. The research is focused on a number of bronze works of this historical site. The studies have been done using Microscopic and Macroscopic methods including metallography, wet chemistry, X-ray diffraction spectroscopy (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). According to dendritic structure of these objects, the results show that most of them have been made in casting method and corrosion products are including Cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), Azurite ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), Brochantite ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ), Cassiterite ( $\text{SnO}$ ) and the chloride compounds like Atacamite ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ), Paratacamite ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ), Nantokite ( $\text{CuCl}$ ) and Melanothallite ( $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ). The noticeable point is that there are inclusions containing iron and sulfur in all specimens that represent the using of sulfide ore in copper extraction process.

**Keywords:** Ancient bronzes, Bam, Pathology, Corrosion, Technical studies.

Copyright © 2019, Knowledge of Conservation and Restoration. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-noncommercial 4.0. International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited

Corresponding Author:

Narges Doosti Sani, Conservator, Research Center for Conservation of Cultural Relics (RCCCR), Iran, Email: n.doosti@richt.ir



## مطالعات فنی و خوردگی تعدادی از آثار برنزی مکشوفه در محوطه میراث جهانی بم

نرگس دوستی ثانی<sup>۱\*</sup>، مهشید ایلخانی<sup>۱</sup>، شیبا خدیر<sup>۱</sup>، افشین ابراهیمی<sup>۱ و ۲</sup>

۱. پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی، تهران، ایران

۲. پایگاه میراث جهانی بم، بم، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۵

### چکیده

مطالعه آثار فلزی محوطه آرگ بم همسو با طرح بیماری‌شناسی آثار فلزی در ایران انجام گرفته که هدف آن بررسی، مطالعه و آسیب‌شناسی آثار فلزی در ایران است. از محوطه آرگ بم آثار فلزی مختلفی از جمله آهن، نقره و آلیاژهای مس به دست آمده است. در پژوهش حاضر بر تعدادی از آثار برنزی تمرکز شده است. مطالعات انجام‌شده از روش‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی شامل متالوگرافی، شیمی تر، تفرق اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده کرده است. نتایج حاکی از آن است که با توجه به ساختار دندریتی، اغلب این آثار به روش ریخته‌گری ساخته شده‌اند. طبق نتایج پراش سنج پرتو ایکس (XRD)، محصولات خوردگی شامل کوپریت (اکسید مس)، آزوریت (کربنات مس)، بروکانتیت (سولفات مس)، کاسیتريت (اکسید قلع) و ترکیبات کلریدی آتاکامیت، پاراتا کامیت، نانتوکیت و ملانوتالیت ( $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ) هستند. نکته قابل توجه آن است که وجود فاز حاوی آهن و گوگرد در تمام نمونه‌ها نشان‌دهنده استفاده از سنگ معدن‌های سولفیدی در استخراج مس است.

**واژه‌های کلیدی:** برنزه‌های تاریخی، بم، آسیب‌شناسی، خوردگی، فن‌شناسی

## مقدمه

ارگ بم در گوشه شمال شرقی شهر بم قرار دارد و نشانه‌های زندگی از شش هزار سال پیش در محوطه آن به دست آمده است (URL:1). البته فرم معماری قلعه به شکل ارگ حداقل به دوره هخامنشی برمی‌گردد و آنچه در حال حاضر مشاهده می‌شود، عموماً بناهای به‌جامانده از دوران اسلامی است. ارگ بم تا اواسط قرن ۱۳ هجری قمری مسکونی بوده است. از آن پس به دلیل فراهم شدن امنیت نسبی در منطقه و فرسودگی بافت معماری و همچنین شکل‌گیری شهر فعلی بم، ارگ آرام آرام متروک می‌شود (URL:1). در سال ۱۳۴۵، ارگ بم با شماره ۵۱۹ در فهرست میراث ملی به ثبت رسید (URL:1). در زلزله سال ۱۳۸۲ بخش عمده‌ای از ارگ بم تخریب شد. در جریان آواربرداری و ساماندهی محوطه تعداد زیادی آثار سفالین و فلزی کشف و به پایگاه میراث جهانی ارگ بم منتقل شد.

این مقاله حاصل نتایج بخشی از طرح بیماری‌شناسی آثار فلزی در ایران (به شماره ۳۲۰/۱۰۵۰) است. این طرح به منظور بررسی، مطالعه، آسیب‌شناسی و تهیه مجموعه اطلاعاتی در خصوص آثار فلزی موزه‌ها و محوطه‌های تاریخی کشور، در بخش حفاظت آثار فلزی پژوهشکده حفاظت و مرمت، از سال ۱۳۸۵ شروع شده است و نتایج آن به طبقه‌بندی آثار فلزی، آسیب‌های آنها و همچنین تعیین اولویت‌های حفاظتی در مجموعه‌ها و موزه‌ها کمک خواهد کرد.

مجموعه آثار مورد بررسی عمدتاً از جنس آهن، مس و نقره هستند که از محوطه ارگ بم و زیر آوار و تعدادی نیز از ترانشه‌های محوطه ارگ بم و حصار آن به دست آمده‌اند. متأسفانه دوره تاریخی بیشتر این آثار مشخص نیست؛ اما به گفته کارشناسان ارگ، اکثراً مربوط به دوره اسلامی هستند.

در مجموع آثار بررسی شده را از لحاظ آسیب می‌توان به دو گروه تقسیم‌بندی کرد:

۱. آثاری که دارای خوردگی و آسیب مختصر هستند و امکان نمونه‌برداری از آنها وجود ندارد. اکثر اشیای به‌نمایش درآمده (به‌جز چند مورد) در ساختمان پایگاه از این دسته هستند.
۲. آثاری که دارای خوردگی نسبتاً شدید هستند و لایه‌های خوردگی متعددی روی آنها دیده

می‌شود؛ به‌طوری که در برخی نمونه‌ها به نظر می‌رسد مغز فلزی به‌طور کامل از بین رفته است. نمونه‌های مطالعاتی که در ارگ و در بخش بانک سفال نگهداری می‌شوند، اغلب از این دسته هستند.

## روش پژوهش

پس از بررسی ماکروسکوپی و میکروسکوپی آثار، ۱۰ قطعه (آلیاژهای مس) برای مطالعه بیشتر و انجام آزمایش‌های مربوط به خوردگی انتخاب شدند (جدول ۱). برای مطالعه سطح مقطع فلزات، به کمک دستگاه برش از بخش فلزی آثار، نمونه‌های کوچکی برداشته شد. نمونه‌ها در رزین اپوکسی مانت و پس از پرداخت با سمباده، با پودر آلومینا پولیش شدند. برای مطالعه لایه‌های خوردگی و فازهای فلزی، نمونه‌ها با میکروسکوپ متالوگرافی (Olympus مدل PMG 3) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مدل VEGA// TESCAN ساخت کشور چک) جفت شده با طیفسنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) (مدل Rontec Quantax) بررسی شدند. از محصولات خوردگی نیز به کمک اسکالپل نمونه‌برداری شد. بررسی‌ها از طریق شیمی تر و تفرق پرتو ایکس (XRD) (نوع پودری مدل T2T متعلق به شرکت SIEFERT و در شدت جریان ۳۰ mA و ولتاژ ۴۰ kV) صورت گرفت.



جدول ۱. نمونه‌های بررسی شده (مأخذ: نگارندگان)



۰۰۲۲۷۳  
کد نمونه:  
BM2, BC1



۰۲۰۵۹۵  
کد نمونه:  
BC5, BC6



۰۱۵۱۷۹  
کد نمونه:  
BM8, BC22



۰۲۰۵۹۷  
کد نمونه:  
BM7, BC8, BC9



۰۰۶۵۰۷  
کد نمونه:  
BM10, BC24



۰۱۶۲۹۰  
کد نمونه:  
BM5, BC4



۰۰۲۴۴۰  
کد نمونه:  
BM9, BC23



۰۰۱۴۱۶  
کد نمونه:  
BM1



۰۲۰۵۹۶  
کد نمونه:  
BM6, BC7



۰۰۴۵۹۶  
کد نمونه:  
BM11, BC25



## یافته‌ها و بحث ساختار فلزی

آنالیز کلی فلزات نشان‌دهنده آلیاژ مس و قلع با میزان قلع از ۰/۱۷ تا ۹/۷۱ درصد است. میزان سرب در تمام نمونه‌ها زیر یک درصد و فقط در یک مورد ۴/۰۷ درصد گزارش شده است. میزان آرسنیک در سه نمونه بیش از یک درصد و در نمونه BM5 بالای ۳ درصد است (جدول ۲).

آرسنیک نقش مهمی در فلزگری مس ایفا کرده است. این عنصر در صورت اضافه‌شدن به مس همچون

یک اکسیژن‌زدا عمل می‌کند و فرایند ریخته‌گری را بهبود می‌بخشد، فلز را سخت می‌کند و بر رنگ مس تأثیر می‌گذارد. شواهد نشان می‌دهد منابع مس موجود در حاشیه کویر مرکزی ایران حاوی ترکیبات آرسنیک هستند. فلزگران دوران باستان از ذخایر مس حاوی آرسنیک برای ذوب‌کردن و ریخته‌گری استفاده می‌کردند و در نتیجه آن یک آلیاژ تصادفی (آلیاژ مس آرسنیک) تولید می‌کردند؛ از سوی دیگر ذوب مس آزاد همراه با ترکیبات آرسنیک در بوته می‌توانست موجب این امر شود (عودباشی و همکاران، ۱۳۹۴: ۱۱۶).

جدول ۲. نتایج آنالیز EDX نمونه‌های فلزی (مأخذ: نگارندگان)

کد نمونه	عناصر (درصد وزنی)						
	S	As	Zi	Pb	Fe	Sn	Cu
BM8	۰	۱/۲۸	۰/۴۰	۰/۰۱	۰/۸۱	۹/۷۱	۸۷/۷۹
BM6	۰/۱۶	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۳۴	۵/۵۹	۹۳/۸۶
BM5	۱/۲۴	۳/۰۸	۰/۲۷	۰/۲۴	۰/۲۱	۰/۱۷	۹۴/۷۹
BM7	۰/۲۹	۰/۱۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۳۵	۴/۲۴	۹۵/۰۰
BM9	۰/۲۸	۱/۰۰	۰/۱۶	۰/۵۵	۰/۷۲	۱/۵۸	۹۵/۷۱
BM2	۰/۰۶	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۵۴	۰	۰/۱۷	۹۹/۱۹
BM1	۰/۳۴	۰/۸۳	۰/۰۱	۰/۹۷	۰/۸۱	۱/۱۵	۹۵/۹۰
BM10	-	-	-	-	-	-	-
BM11	۰/۲۷	۱/۸۳	۱/۰۵	۴/۰۷	۰	۵/۶۷	۸۷/۱۲

می‌شود (تصویر ۱).

مس در پوسته زمین به صورت کانی‌های سولفیدی چون کالکوپریت ( $CuFeS_2$ )، بورنیت ( $Cu_3FeS_4$ )، کالکوسیت ( $Cu_2S$ ) و همچنین کانی‌های اکسیدی وجود دارد. سولفیدها به راحتی تحت عملیات هیدرومتالورژیکی قرار نمی‌گیرند؛ بنابراین بزرگ‌ترین بخش استخراج از طریق روش‌های پیرومتالورژی (آتشی) با کانی پرعیار شده مس انجام می‌شود (بیسواس، ۱۳۷۱: ۶).

به دلیل پیچیدگی روش‌های فلوتاسیون و نیاز به دمای بالاتر در کوره، استخراج مس از سنگ‌های سولفیدی، نسبت به استخراج از سنگ‌های اکسیدی، به فناوری پیشرفته‌تری نیاز داشته است. به طور کلی در دوران باستان با توجه به محدودیت‌های مختلف در زمینه دستیابی به شرایط استحصال مستقیم و ذوب سنگ معدن، فرایند استخراج مس از سنگ‌های معدن

آنالیز فاز زمینه در تمام نمونه‌ها (با استفاده از روش EDX) نشان‌دهنده وجود مس (از ۹۲/۲۲ تا ۹۹/۹۹ درصد) و قلع (از ۰/۰۱ تا ۷/۷۸ درصد) است. تنها استثنا نمونه BM10 است که مقدار قلع آن در فاز زمینه ۱۷ درصد گزارش شده است. متأسفانه ترکیب کلی این نمونه مشخص نیست، اما با توجه به میزان قلع بالا در فاز زمینه می‌توان احتمال داد مقدار قلع در آلیاژ نسبت به سایر نمونه‌ها بسیار بالاتر است.

در نمونه‌های BM8، BM5، BM9، BM10، BM1، BM6 و در تصویر متالوگرافی و میکروسکوپ روبش الکترون ناخالصی‌هایی مشاهده می‌شود که بعضاً حالت کشیدگی پیدا کرده‌اند. آنالیز این نقاط مقدار نسبتاً زیاد سولفور (بین ۱۴ تا ۲۵ درصد) و آهن (بین ۴ تا ۱۰ درصد) را در کنار مس نشان می‌دهد که احتمالاً به سنگ معدنی‌ای که مس از آن استخراج شده مربوط

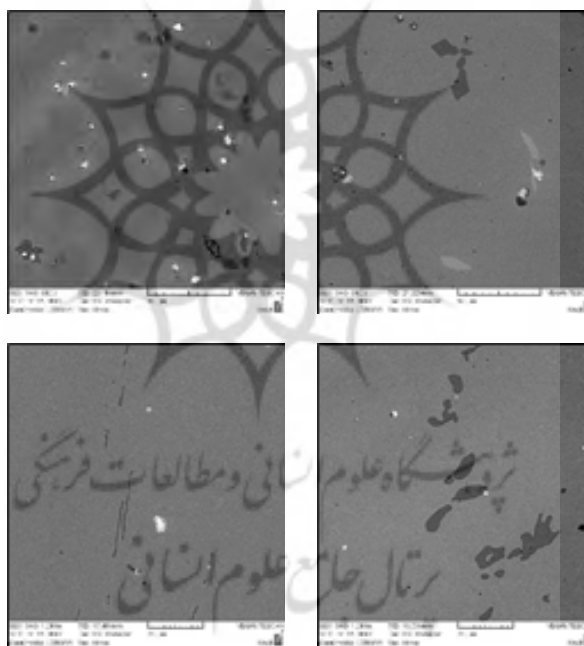


سولفیدی به دو روش انجام می‌شده است: استحصال مات که طی آن با حرارت‌دهی در دمای پایین و محیط حاوی اکسیژن سنگ معدن سولفیدی به اکسیدی تبدیل می‌شده است و استحصال توأمان سنگ معدن سولفیدی با سنگ معدن اکسیدی مس (عودباشی و همکاران، ۱۳۹۳: ۱۰۷).

در جریان استخراج مس از سنگ‌های سولفیدی معمولاً در مرحله تبدیل، آهن و گوگرد از مات جدا می‌شوند. به دلیل پایین بودن دمای کوره یا نبود هوای کافی در کوره، این عناصر در مس باقی می‌مانند. در نتیجه اکسایش مات مذاب به طور کامل انجام نمی‌شود یا به دلیل پایین بودن دمای کوره سرباره کاملاً مذاب و سیال نمی‌شد و قسمتی از سرباره با مات مخلوط می‌شده است. احتمال تشکیل منیتیت جامد ( $Fe_3O_4$ ) که شرایط چسبنده‌ای ایجاد می‌کند و

مانع جدا شدن مات از سرباره می‌شود نیز دور از ذهن نیست. خارج‌نشدن کامل گازهای درون کوره از جمله دی‌اکسید سولفور نیز می‌تواند از دلایل حضور سولفور در مس باشد (Mei, et al, 2009: 84).

در تصاویر میکروسکوپ روبش الکترون از مقطع فلزی نمونه‌های BM8، BM6، BM7 و BM1 فاز سفیدرنگی دیده می‌شود (تصویر ۱). آنالیز این نقاط با EDX مقدار قابل توجهی سرب در حدود ۶۰ تا ۷۵ درصد را در کنار مس - قلع نشان می‌دهد. از آنجا که مس و سرب در حالت جامد تقریباً در هم نامحلول‌اند، سرب در ساختار آلیاژهای مس معمولاً به صورت گلبول‌های پراکنده دیده می‌شود (Scott, 1991: 27). افزودن سرب به آلیاژهای مس باعث نرمی و چکش‌خواری بیشتر می‌شود.



تصویر ۱. تصاویر SEM از گلبول‌های سفیدرنگ سرب از راست به چپ نمونه‌های BM8، BM6، BM7 و BM1 (فازهای تیره‌رنگ ناخالصی‌های سولفیدی است) (مأخذ: نگارندگان)

در تصاویر گرفته‌شده با میکروسکوپ روبش الکترون از سطح مقطع نمونه BM6 (بدون اچ کردن نمونه) شاخه‌های دندریتی دیده می‌شود (تصویر ۲). هنگامی که سرعت سرد کردن مذاب بالا است، فرصت کافی برای نفوذ و یکنواخت شدن فازهای تشکیل‌شده وجود ندارد. در نتیجه دانه‌های اولیه به صورت شاخه‌ای (دندریتی) در جهات بلوری خاص شروع به رشد می‌کنند. بخش مرکزی دندریت‌ها از فلزی تشکیل

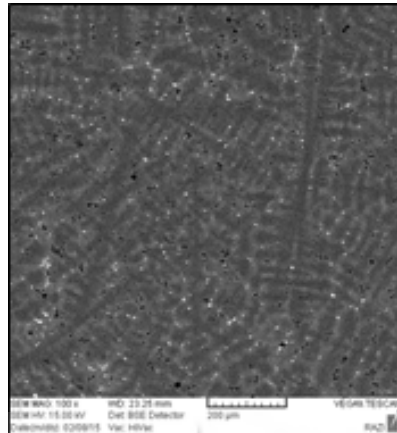
به‌طور کلی در تصاویر SEM گرفته‌شده از سطح نمونه‌ها (تصاویر ۱ و ۲) سه فاز اصلی قابل مشاهده است: ۱. فاز زمینه حاوی مقادیر بالای مس و اندکی قلع (بین ۱ تا ۳ درصد)؛ ۲. فاز غنی از قلع به رنگ خاکستری؛ ۳. فاز تیره‌رنگ به شکل پراکنده حاوی گوگرد و آهن. در نمونه‌های BM1، BM6، BM7 و BM8 گلبول‌های سفیدرنگ حاوی سرب نیز در زمینه فلزی وجود دارد.



فازهای ناخالصی به یکسو کشیده شده‌اند. کشیدگی جهت‌دار ناخالصی‌ها نشان‌دهنده انجام کار سرد روی قطعه است (تصویر ۳).

شده که در ابتدا انجماد یافته است و نقطه ذوب بالاتری دارد. فضای بین دندریت‌ها با مؤلفه‌ای از آلیاژ که نقطه ذوب پایین‌تری دارد پر می‌شود (هنربخش، ۱۳۸۵: ۲۶۳).

در نمونه‌های BM1، BM10، BM9، BM5 و BM7



تصویر ۲. ساختار دندریتی در تصویر SEM نمونه BM6 (مأخذ: نگارندگان)



تصویر ۳. تصویر میکروسکوپ متالوگرافی از ناخالصی‌های کشیده‌شده. بالا راست به چپ: BM1، BM10، BM9، پایین راست: BM5، پایین چپ: BM7 (مأخذ: نگارندگان)

## خوردگی

سال‌هاست محصولات خوردگی آثار فلزی برای تعیین استراتژی‌های حفاظتی و بهبود شیوه‌های مرمت بررسی می‌شوند. عوامل بسیاری از جمله ترکیب و ریزساختار برنرها و خصوصیات محیط خورنده (بستر دفن) می‌تواند ماهیت ساختاری و شیمیایی پاتین را تحت‌تأثیر قرار دهد. سطح آثار بررسی‌شده عمدتاً از محصولات خوردگی و آلودگی‌های سطحی و لایه‌های پراکنده خاک پوشیده شده است. طبق نتایج

به‌دست‌آمده از آزمون‌های شبیه‌سازی خوردگی آثار برنزی باستانی، ترکیب خاک می‌تواند نقشی کلیدی در مورفولوژی و رشد پاتین در آلیاژهای مسی ایفا کند (Angelini, et al, 2007: 216).

گاه در دو طرف قطعه، محصولات خوردگی متفاوتی از نظر شکل و ریخت خوردگی دیده می‌شود. مثلاً در شیء شماره ۱۴۱۶ یک سمت پاتین یک‌دست سبز تیره و در سمت دیگر پاتین به‌همراه محصولات خوردگی سبز روشن پودری‌شکل است و یا در شیء

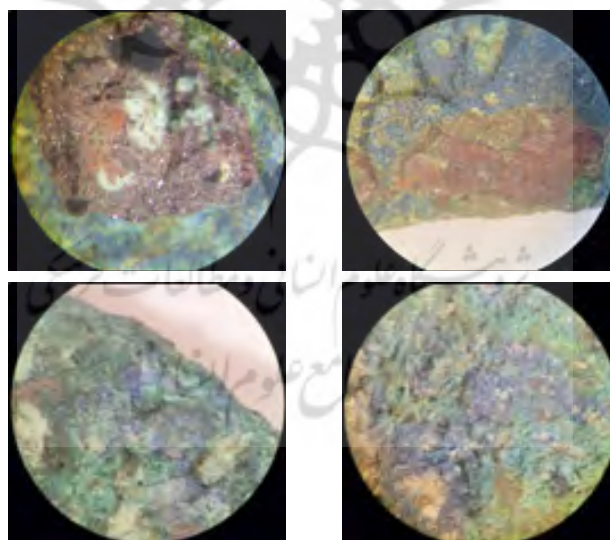
شماره ۲۰۵۹۷ در یک سمت محصولات سبز و در سمت دیگر محصولات سبزآبی وجود دارند (تصویر ۴). این امر نشان‌دهنده تفاوت محیط و احتمالاً ترکیب خاک در دو سمت اثر است.



تصویر ۴. تفاوت رنگ محصولات خوردگی در دو طرف خنجر شماره ۲۰۵۹۷ (مأخذ: نگارندگان)

حتی در میان یک لایه خاک احتمال بروز شرایط متفاوت خوردگی در اثر اختلاف غلظت عناصر خورنده و میزان نفوذ اکسیژن وجود دارد. پیل‌های اختلاف دما اکسیژن در زیر خاک می‌توانند به صورت موضعی عمل کنند. نواحی دارای کمبود اکسیژن آند شده و سایر نواحی کاتد می‌شوند و شرایط مطلوب‌تری برای خوردگی فراهم می‌شود. آشفته‌گی چینه‌شناسی یک سایت می‌تواند باعث شود برخی آثار در سطح یکسان بسیار خوب حفظ شوند؛ در حالی که اشیایی که فقط یک متر با آن فاصله دارند، در شرایط بسیار بدی باشند. فقط با انجام آزمایش‌های بسیار دقیق روی یافته‌ها و محیط یک سایت مشخص می‌توان دریافت چرا محیط‌ها و محصولات خوردگی مختلف از لحاظ میزان محافظت از فلز، متفاوت عمل می‌کنند (Scott, 2002: 39).

به‌طور کلی در آثار بررسی‌شده، لایه‌های مختلف خوردگی با رنگ‌های قرمز، نارنجی، سبز و آبی قابل مشاهده است (تصاویر ۵ و ۶).

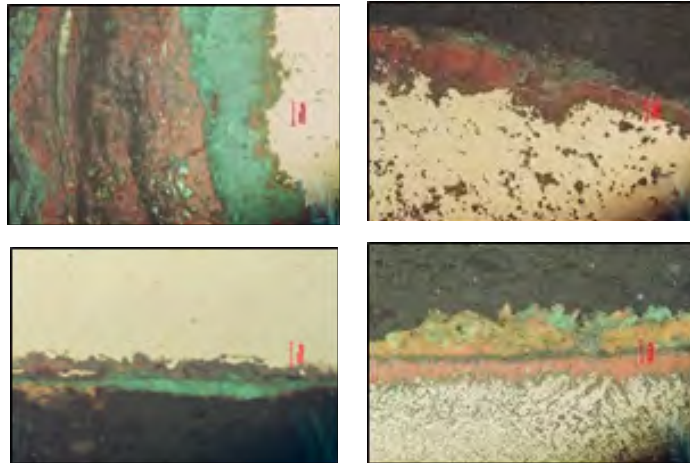


تصویر ۵. تصاویر لوپ از محصولات خوردگی ارغوانی و آبی‌رنگ در نمونه‌های ۱۵۱۷۹ و ۲۰۵۹۷ و ۲۲۴۰ و ۱۶۲۹۰ (مأخذ: نگارندگان)

از جمله BM5، BM6، BM7 و BM8 در فاصله بین محصولات قرمز رنگ و فلز بدنه، محصولاتی به رنگ سبز کم‌رنگ دیده می‌شود. ضخامت لایه‌های خوردگی در نمونه‌ها متفاوت است و از الگوی خاصی (در این مجموعه) پیروی نمی‌کند.

همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپ متالوگرافی دیده می‌شود (تصویر ۶)، لایه قرمز رنگ نزدیک‌ترین لایه به فلز است. پس از آن محصولات خوردگی سبز یا آبی و در خارجی‌ترین لایه، رسوبات خاکی گاهی با محصولات خوردگی مخلوط است. در چند نمونه





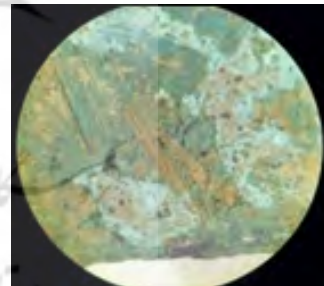
تصویر ۶. تصاویر متالوگرافی از لایه‌های مختلف خوردگی. بالا از راست به چپ: نمونه BM2، BM8 و BM11 و پایین: نمونه BM10 (مأخذ: نگارندگان)

نمونه‌های انتخابی، از محصولات خوردگی حاوی کلرید، کربنات و دو نمونه BC6 و BC8 حاوی سولفات بودند.

طبق نتایج آنالیز XRD ترکیبات شناسایی شده در نمونه‌های برداشته شده از محصولات خوردگی شامل کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )، آزوریت (کربنات مس)، بروکانتیت (سولفات مس)، کاسیتريت (اکسید قلع) و ترکیبات کلریدی آتاکامیت، پاراتا کامیت، نانتوکیت، ملانوتالیت ( $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ) هستند (جدول ۳). برای اختصار طیف‌های XRD آورده نشده‌اند.

هنگامی که شیء مسی یا برنزی در خاک دفن می‌شود، رفتار خوردگی آن به عوامل متفاوتی بستگی دارد، مانند ترکیب آلیاژ، اسیدیته خاک (pH)، پتانسیل اکسیداسیون یا احیای محیط (خاک‌های پراکسیژن و خشک (ماسه‌ای) یا خاک‌های بی‌هوازی مرطوب غنی از مواد آلی)، کاتیون‌ها و آنیون‌های حاضر در خاک (Schweizer, 2007: 42).

در شیء ۶۵۰۷ در لایه محصولات خوردگی شواهدی از مواد آلی دیده می‌شود (تصویر ۷). تحت شرایط خاص خوردگی، موادی مثل منسوجات، چوب، زغال و... می‌توانند همراه با محصولات خوردگی مس به سطح متصل شوند یا تا اندازه‌ای از طریق آنها جایگزین شوند. موارد متعددی از ثبت جزئیات مواد آلی در لایه محصولات خوردگی مس گزارش شده است. البته اثبات این موضوع به آزمایش‌های خاص و بررسی دقیق‌تر نیاز دارد.



تصویر ۷. تصویر لوپ از الیاف موجود در محصولات خوردگی شیء ۶۵۰۷ (مأخذ: نگارندگان)

طبق نتایج حاصل از آزمایش‌های شیمی‌تری، تمام

جدول ۳. نتایج آنالیز XRD (مأخذ: نگارندگان)

شماره اثر	شماره نمونه	نتایج XRD
۰۰۲۲۷۳	BC1	آتاکامیت ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ )، کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )
۰۱۶۲۹۰	BC4	ملانوتالیت ( $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ )، کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )
۰۲۰۵۹۵	BC5	کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )، نانتوکیت ( $\text{CuCl}$ )
	BC6	کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )، پاراتا کامیت
۰۲۰۵۹۶	BC7	آتاکامیت ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ )، کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )، پاراتا کامیت

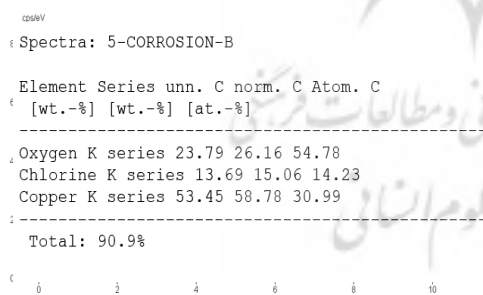


شماره اثر	شماره نمونه	نتایج XRD
۰۲۰۵۹۷	BC8	آتاکامیت ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ )، کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )
	BC9	کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )، آزوریت
۰۱۵۱۷۹	BC22	کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )، آتاکامیت ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ )
۰۰۲۴۴۰	BC23	آتاکامیت ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ )، کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )، بروکانتیت ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ )
۰۰۶۵۰۷	BC24	آتاکامیت ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ )، کاسیتريت ( $\text{SnO}_2$ )
۰۰۴۵۹۶	BC25	آتاکامیت ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ )، کوپریت ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

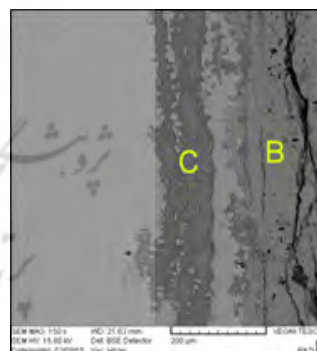
فلز و خوردگی جذب می‌کند. تحت شرایط کم اکسیژن (احیا) و اسیدی، یون‌های مس I و یون‌های کلرید به شکل نانتوکیت  $\text{CuCl}$  در مجاورت سطح فلز و حتی بین یا زیر لایه کوپریت و زیر لایه خارجی نمک‌های مس II رسوب می‌کنند (Selwyn, 2004: 65). مادامی که نانتوکیت از طریق لایه‌های خارجی خوردگی از محیط اطراف جدا شده باشد، واکنش نخواهد داشت. اما اگر مواد محافظ بیرونی که نانتوکیت را پوشانده‌اند آسیب ببینند، ترک بردارند یا برداشته شوند، نانتوکیت در معرض محیط اطراف قرار می‌گیرد و می‌تواند با رطوبت هوا واکنش نشان دهد و هیدروکسی کلریدهای مس (آتاکامیت یا پاراتاکامیت) را تولید کند (Selwyn, 2004: 66).

تجزیه لایه خوردگی سطح نمونه‌ها با EDX مقادیر جالب توجه اکسیژن را در کنار مس نشان می‌دهد. طبق نتایج XRD این محصولات که در تصاویر لوپ (تصویر ۵) و میکروسکوپ متالوگرافی (تصویر ۶) به رنگ قرمز دیده می‌شوند، اکسید مس I یا کوپریت هستند (تصاویر ۸ و ۹).

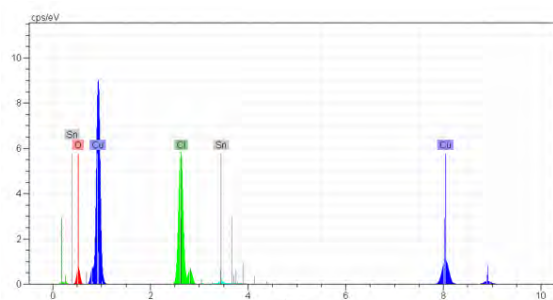
آنالیز EDX لایه‌های داخلی نمونه‌ها (که در تصاویر متالوگرافی به رنگ سبز روشن بود) نشان‌دهنده ترکیبات کلریدی است و با نتایج آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) (آتاکامیت یا پاراتاکامیت) مطابقت دارد (تصاویر ۸ و ۱۰). زمانی که آلیاژهای مس مدفون در معرض کلریدها قرار می‌گیرد، مس در حال خورده شدن، یون‌های کلرید را از محیط اطراف به سمت مرز میان



تصویر ۹. نتایج آنالیز EDX لایه محصولات خوردگی B (مأخذ: نگارندگان)



تصویر ۸. تصویر SEM از سطح مقطع لایه‌های محصولات خوردگی نمونه BM9 (مأخذ: نگارندگان)



تصویر ۱۰. نتایج آنالیز EDX لایه محصولات خوردگی C (مأخذ: نگارندگان)

تشکیل پاتین و ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی آن می‌تواند تحت تأثیر خواص متالورژیکی و ترکیب شیمیایی آلیاژ و خصوصیات بافت (محیط اطراف) باشد که گاه به تشکیل محصولات خوردگی غیرمعمول منجر می‌شود (Mezzi, et al, 2013: 1122).

در نمونه شماره BC4 ترکیب کلریدی ملانوتالیت  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  (طبق نتایج XRD) دیده شده است. علاوه بر نانتوکیت، ملانوتالیت و برخی دیگر از هیدروکسی کلریدهای مس هم می‌توانند واکنش‌های مربوط به بیماری برنز را ایجاد کنند (McNeil, et al, 1992: 360).

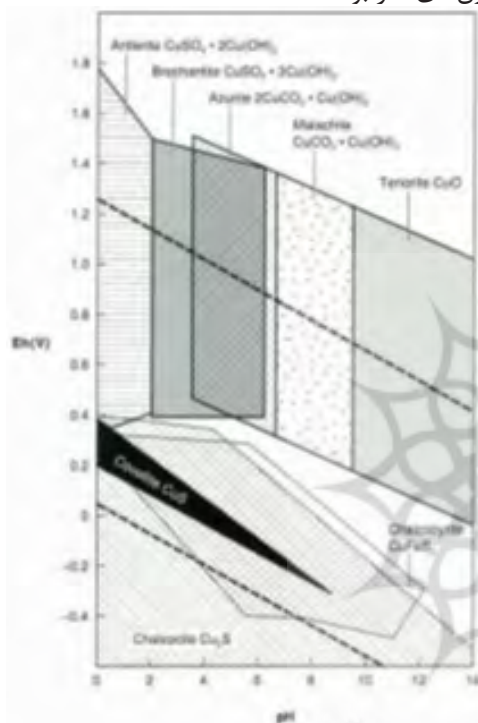
ترکیب سولفات مس (بروکانتیت) فقط در یک نمونه (BC23) گزارش شد. سولفات‌های بازی مس می‌توانند روی آلیاژهای مسی در محیط‌های زیر خاک تشکیل شوند اما حضورشان در خوردگی اتمسفری شایع‌تر است (Scott, 2002: 165).

محصولات خوردگی آبی‌رنگ (لاجوردی) در بسیاری از نمونه‌ها مشاهده شد. البته به دلیل محدودیت در نمونه‌برداری برای انجام آنالیز XRD تنها از یک شیء محصولات خوردگی آبی‌رنگ برداشته شد که طبق نتایج آزریت گزارش شده اما احتمال وجود این ترکیب در نمونه‌های دیگر دور از انتظار نیست؛ چراکه طبق نتایج شیمی تر محصولات خوردگی حاوی کربنات هستند اما در نتایج به دست آمده از آنالیز نمونه‌های سبزرنگ به روش XRD مالاکیت گزارش نشده است.

محصولات خوردگی که در حضور مس، آب و دی‌اکسید کربن شکل می‌گیرد، عبارت است از: تنوریت  $\text{CuO}$ ، کوپریت  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، مالاکیت  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  و آزریت  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ . اینکه کدام یک تشکیل شوند، بستگی به اسیدیته محیط و پتانسیل اکسیداسیون احیای (Eh) آن دارد. طبق مطالعات پوربه هر سیستم آبی<sup>۲</sup> را می‌توان به چهار منطقه تقسیم کرد: اکسنده و اسیدی، اکسنده و قلیایی، کاهنده و اسیدی، کاهنده و قلیایی (Schweizer, 2007: 42).

محدوده‌های پایداری محصولات خوردگی مس در دیاگرامی در تصویر ۱۱ نشان داده شده است. می‌توان دید که شرایط اکسنده و کمی قلیایی (اسیدیته ۷-۹) برای تشکیل مالاکیت مناسب است، در حالی که آزریت در شرایط اکسنده و کمی اسیدی (اسیدیته

۴-۷) پایدار است. بروکانتیت هم در شرایط اکسنده و اسیدی (اسیدیته ۶-۲) پایدار است. بنابراین با توجه به اینکه در آثار بررسی شده مالاکیت یافت نشده و کربنات حداقل در یک نمونه از نوع آزریت بوده است، همچنین بروکانتیت در یک نمونه حضور داشته، می‌توان احتمال داد محیط دفن این دسته از آثار دارای خاک اسیدی بوده است. همچنین با توجه به حضور ترکیبات کلریدی در تمام نمونه‌ها، محیط دفن حاوی آنیون‌های کلر بوده است.



تصویر ۱۱. محدوده‌های پایداری محصولات خوردگی شناسایی شده روی آثار برنزی (Schweizer, 2007: 45)

کاسیتريت ( $\text{SnO}_2$ ) فقط در شیء ۰۰۶۵۰۷ دیده شد. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، میزان قلع این نمونه (BM10) نسبت به دیگر نمونه‌ها بیشتر است. در تصویر متالوگرافی (تصویر ۶) نیز لایه‌های خوردگی ضخامت بسیار کمتری از نمونه‌های دیگر دارند. اکسیدهای قلع نقش مهمی در مقاومت خوردگی برنز ایفا کرده و به‌عنوان عامل متعادل‌کننده ساختار پاتین عمل می‌کنند (Piccardo, et al, 2007: 259).

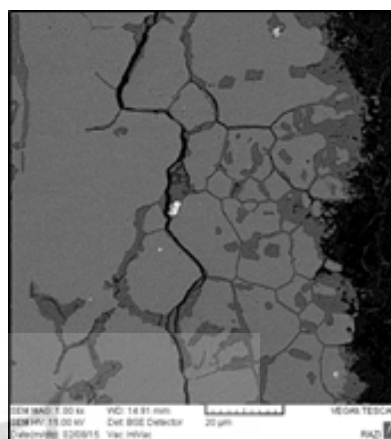
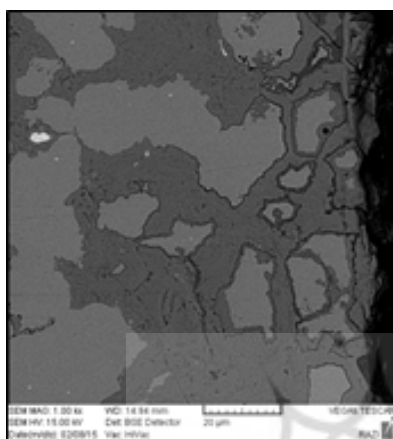
در تصاویر متالوگرافی نمونه BM1 در زمینه فلزی دانه‌بندی یا شاخه‌های دندردستی دیده نمی‌شود اما الگوی خوردگی به شکل مرزدانه‌ای است (تصویر ۱۲).





در مرز بین دانه‌ها تجمع می‌کنند. در نتیجه هنگامی که فلز در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد، مرز دانه‌ها که ترکیب ناپایدارتری نسبت به فاز غنی از مس دارد، زودتر خورده می‌شود.

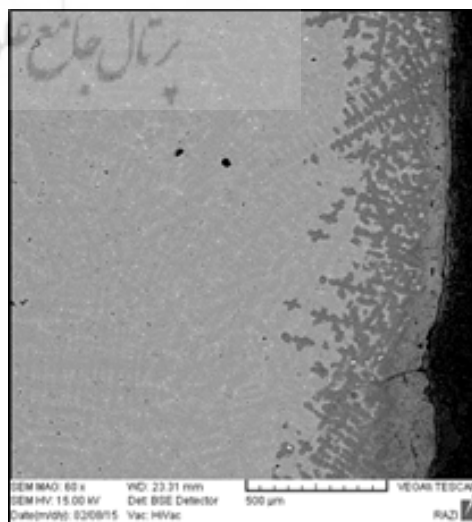
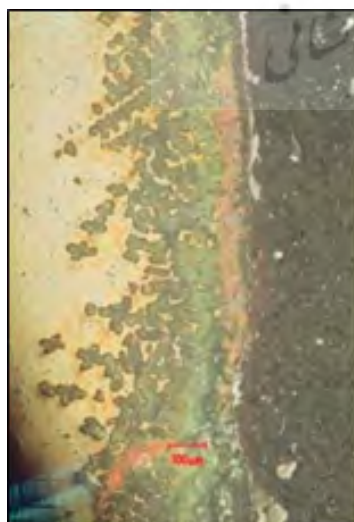
هنگامی که یک آلیاژ دو فازی به آهستگی سرد شود، ساختار حاصل دانه‌هایی از فاز آلفا (غنی از مس) خواهد بود که با نوارهای نازکی از فاز بتا (غنی از قلع) احاطه شده است (Scott, 1991: 14). ناخالصی‌ها نیز



تصویر ۱۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از خوردگی مرزدانه‌ای در نمونه BM1 (مأخذ: نگارندگان)

(در اینجا قلع)، غنی می‌شوند (ریبعی، ۱۳۸۵: ۵۵). طبق جدول سری گالوانیکی، قلع در کنار مس زودتر خورده می‌شود. همان‌طور که در تصاویر مشخص است، فضای بین دندریت‌ها خورده شده و شاخه‌های اصلی دندریت بدون آسیب باقی مانده است. در واقع در این نمونه، خوردگی فلز ساختار دندریتی دارد و از روی الگوی تخریب می‌توان به شواهد فن‌شناسی دست یافت.

در نمونه BM6 خوردگی طبق الگوی دندریتی پیش رفته است (تصویر ۱۳). همان‌طور که گفته شد فضای بین دندریت‌ها در نمونه‌های مورد بحث قلع زیادی دارد. شاخه‌های کریستال‌ها که در ابتدای انجماد شروع به رشد می‌کنند، معمولاً نسبت به عنصری که نقطه ذوب بالاتری دارد (در اینجا مس) غنی‌تر هستند. قشرهای بیرونی کریستال‌ها و فضای بین دندریت‌ها با مؤلفه‌ای از آلیاژ که دارای نقطه ذوب پایین‌تری است



تصویر ۱۳. خوردگی فاز غنی از قلع در نمونه BM6 (مأخذ: نگارندگان)



لایه‌های خوردگی می‌توان با آزمایش خاک محیط دفن با اطمینان بیشتر توضیح داد؛ به‌ویژه در مواردی که احتمال تبدیل محصولات خوردگی در اثر تغییر شرایط محیط یا نحوه استفاده از اثر در گذشته مورد تردید است. در واقع هرچه اطلاعات درباره اثر و محیطی که در آن قرار داشته بیشتر باشد، بهتر می‌توان روند تغییر و تخریب آن را توضیح داد و به ایجاد الگویی برای پیش‌بینی رفتار اثر در آینده و در شرایط متفاوت نزدیک شد.

### سپاسگزاری

با تشکر از همکاران پژوهشکده حفاظت و مرمت جناب آقای قاسمی (بخش متالوگرافی)، سرکار خانم بهادری و سرکار خانم حاجیان (بخش XRD)، سرکار خانم نعیمی (مسئول بخش فلز) و همکاران پایگاه میراث جهانی ارگ بم.

### تضاد منافع

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

### پی‌نوشت‌ها

1. Melanothallite
2. Aqueous

### فهرست منابع

- بیسواس، اک و داوونپورت، وج. (۱۳۷۱). فنون استخراج مس. ترجمه حسین فرجی. تهران: مرکز نشر دانشگاهی.
- ربیعی، افسانه. (۱۳۸۵). آزمایشگاه متالوگرافی. چ چهارم. تهران: جزیل.
- عوبدباشی، امید؛ حصاری، مرتضی و احمدی، حسین. (۱۳۹۴). مطالعه فرایند تولید مفرغ در اشیای محوطه عصر آهن مارلیک گیلان. پژوهش‌های باستان‌شناسی ایران، دوره ۵، شماره ۹، ص ۱۰۷-۱۲۴.
- عوبدباشی، امید؛ امامی، سیدمحمدامین؛ احمدی، حسین و دوامی، پرویز. (۱۳۹۳). فلزگری کهن و استحصال مس در محوطه باستانی هفت تپه خوزستان، هزاره دوم قبل از میلاد. مهندسی متالورژی و مواد، سال ۲۵، شماره ۲، ص ۹۹-۱۱۲.

به‌دلیل نبود اطلاعات درباره محل کشف آثار و دسترسی نداشتن به نمونه‌هایی از خاک محیط دفن، نمی‌توان به ارتباط دقیق بین فرایند خوردگی و محیط دفن، یا تغییر و تبدیل‌های محصولات خوردگی دست یافت.

### نتیجه‌گیری

با وجود گستردگی محل کشف آثار، تفاوت چندانی در ترکیب محصولات خوردگی شناسایی شده در این آثار دیده نمی‌شود. به‌جز یک مورد که حاوی سولفات مس بود، بقیه نمونه‌ها شامل ترکیبات اکسیدی، کربناتی و کلریدی بودند.

در چند شیء بررسی شده (از جمله یک خنجر)، تفاوت رسوب ایجادشده در دو طرف سطح شیء قابل توجه است که به تفاوت در ترکیب شیمیایی خاک اطراف شیء مربوط می‌شود.

وجود آخال‌های سولفید آهن و مس در زمینه فلزی اکثر نمونه‌ها نشان‌دهنده استفاده از سنگ معدن‌های سولفیدی در استخراج مس است. باقی‌ماندن این عناصر در محصول نهایی می‌تواند نشان‌دهنده نقص در کوره و عملیات استخراج مس باشد. با انجام آزمایش‌های دقیق تر روی عناصر ریزمقدار و شناسایی و بررسی دقیق بقایای کوره‌های اطراف محوطه ارگ، می‌توان درباره احتمال استفاده از محصول یک کوره یا کارگاه مشابه اظهار نظر کرد.

با توجه به تصاویر متالوگرافی از سطح مقطع‌های فلزی و وجود ساختارهای دندریتی و دانه‌بندی، اغلب این آثار به روش ریخته‌گری ساخته شده‌اند. وجود ناخالصی‌هایی که در جهت خاص کشیده شده‌اند، گواه انجام کار سرد روی قطعه است.

حضور ترکیبات کلریدی؛ به‌ویژه هیدروکسی کلریدهای بازی مس در تمام نمونه‌های بررسی شده، نیاز به مراقبت ویژه از این مجموعه را یادآور می‌شود. پایش دوره‌ای آثار، کنترل و پایش شرایط محیطی می‌تواند گامی مؤثر در حفظ این مجموعه باشد.

نتایج این تحقیق لزوم بررسی محیط دفن و خاک اطراف شیء را برای نتیجه‌گیری بهتر درباره روند خوردگی و نحوه شکل‌گیری ترکیبات مختلف یادآور می‌شود؛ چراکه حضور بسیاری از ترکیبات را در

archaeological bronzes. *Corrosion of metallic heritage artefacts* (pp. 239 - 262). Cambridge: Woodhead Publishing.

Schweizer, F. (1994). Bronze objects from lake sites: from patina to " biography". *Ancient and historic metals: conservation and scientific research: proceedings of a symposium organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute*, November 1991 (pp. 33 - 50).

Scott, D. A., Podany, J., & Considine, B. B. (Eds.). (1994). *Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research*. Getty Publications.

Scott, D. A. (2002). *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. Getty publications.

Selwyn, Lyndsie. (2004). *Metals and Corrosion, A Handbook for the Conservation Professional*. Canada: Canadian Conservation Institute.

URL1:=<http://omurpaygah.ichto.ir/Default.4aApx?tabid=4679&language=fa-IR> (access date: 4201619/02/)

هنریخش رثوف، عباس؛ شهسوارى، حجت‌الله و زارع، ابوالفضل. (۱۳۸۵). مبانی متالورژی فیزیکی و علم مواد. تهران: جهاد دانشگاهی صنعتی امیرکبیر.

Angelini, E., Rosalbino, F., Grassin, S., Ingo, G. M., & De Caro, T. (2007). Simulation of corrosion processes of buried archaeological bronze artefacts. In *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts* (pp. 203 - 218). Woodhead Publishing.

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), 355 - 366.

Mei, Jianjun; Rehren, Thilo. (2009). *Metallurgy and Civilisation*. London: Archetype publication.

Mezzi, A., De Caro, T., Riccucci, C., Faraldi, F., Veroli, C., & Caschera, D. (2013). Unusual surface degradation products grown on archaeological bronze artefacts. *Applied Physics A*, 113(4), 1121 - 1128.

Piccardo, P., Mille, B., & Robbiola, L. (2007). Tin and copper oxides in corroded

