

Analysis of the Decuprification Process in the Corrosion Behavior of a Bronze Dagger

Fatemeh Alamirzaei ¹, Parasto Naeimi Taraei ^{*2}

1. Ph.D. in Conservation and Restoration, Expert at the Research Institute for Cultural Heritage and Tourism, Tehran, Iran.

2. Ph.D. in Conservation and Restoration, Researcher in the Field of Metal Artifacts.

Abstract

The study of corrosion mechanisms in ancient bronze artifacts, particularly those from the salty and humid region of Hormuz, is crucial due to severe corrosion. This article examines a bronze dagger attributed to excavations in Hormuz to analyze its corrosion behavior influenced by the environment. Techniques such as X-ray imaging, stereomicroscopy, X-ray diffraction (XRD), polarized light microscopy (PLM), and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) were employed. Results show that most of the dagger has transformed into corrosion products, including copper and tin oxides, as well as basic chloride compounds like atacamite and paratacamite, forming a three-layered corrosion structure. The corrosion mechanism involves selective dissolution of copper, its migration to outer layers, and the concentration of tin oxide compounds in the central regions, accompanied by chloride ion penetration. This process has preserved patterns of grain structure and thermal twinning in the inner oxide layers, with periodic deposition of copper and tin oxides indicating the formation of a colloidal solution of copper and tin salts beneath the soil (Scott, 2002; Robbiola et al., 1998).

Keywords: Corrosion, tin bronze, historic Hormuz Castle, selective copper dissolution, copper oxide, tin oxide.



**Knowledge of
Conservation and
Restoration**

Vol.7, Issue.3,
Serial_No.21, 2024

<https://kcr.richt.ir>

Pages: 17 to 38

Corresponding Author

Parasto Naeimi Taraei

Ph.D. in Conservation and
Restoration, Researcher in the
Field of Metal Artifacts.

Email

pnaiey@yahoo.com

Introduction

Tin bronze, a widely used alloy, is of interest to researchers studying corrosion and conservation of metal artifacts. The corrosion of these alloys, due to its complexity, is often studied to determine conservation strategies. Studies have shown that corrosion products of bronze artifacts vary depending on the corrosive environment and structural characteristics (Scott, 1985; Ingo et al., 2006). In humid and salty environments, surface layers of copper(II) salts form as secondary products. The corrosion of tin bronzes is often associated with decuprification, involving the dissolution of copper and migration of copper ions outward, leaving tin behind in the inner regions. This phenomenon leads to internal oxidation and stabilization of the bronze structure over time (Robbiola et al., 1998).

Materials and Methods

The island of Hormuz, with its hot and humid climate, provides an ideal environment for studying bronze corrosion. A bronze dagger from Hormuz excavations was examined using X-ray imaging, stereomicroscopy, XRD, PLM, and SEM-EDX. Samples of corrosion products were analyzed using wet chemistry and XRD. The microstructure was studied using optical and scanning electron microscopy (Varjavand, 1975; Karimi, 1994).

Results and Discussion

The results revealed that most of the dagger had transformed into corrosion products, including

copper and tin oxides, and basic chloride compounds. The corrosion layers consisted of copper(I) and tin(IV) oxides, forming a layered, sandwich-like structure. The selective dissolution of copper and its migration to outer layers, along with the concentration of tin oxide compounds in the central regions, was the primary corrosion mechanism. Chloride anions from the salty soil of Hormuz accelerated the corrosion process (Scott, 2002; Dillmann et al., 2007). Patterns of grain structure and thermal twinning were preserved in the inner oxide layers, indicating thermal and mechanical processing during the dagger's manufacture (Robbiola et al., 1998).

Conclusion

The study of the bronze dagger attributed to the historic Hormuz Castle revealed that most of the artifact had transformed into corrosion products. The corrosion mechanism involved the selective dissolution of copper, its migration to outer layers, and the concentration of tin oxide compounds in the central regions. The penetration of chloride anions from the salty soil of Hormuz accelerated the corrosion process and facilitated the formation of layered copper and tin oxide compounds. This study highlights the significant role of environmental conditions in Hormuz, particularly humidity and salt, in the corrosion of bronze artifacts and underscores the need for specialized conservation measures to prevent further deterioration (Scott, 2002; Robbiola et al., 1998).

Acknowledgments

We extend our gratitude to Dr. Rasoul Vatandoost Haghighi, Mr. Mahmoud Ghasemi, Head of the Metallography Section, and Ms. Rahimi, Head of the X-ray Radiography Section at the Research Institute for Cultural Heritage and Tourism (RICHT), for their invaluable support.

Authors' Contributions: The first author was responsible for conceptualization, methodology, and data collection, while the second author handled comparative studies and final editing.

Conflict of Interest: None.

Support: This article is derived from the research project conducted during the undergraduate studies of the first author, under the supervision of Dr. Parasto Naeimi at the Islamic Azad University, Central Tehran Branch.

Data Availability: The raw data of this study are available to the authors and can be accessed upon request through correspondence.

تحلیل فرایند مس‌زدایی در رفتار خوردگی خنجر مفرغی

فاطمه علمبرزایی^۱، پرستو نعیمی طرئی^{۲*}

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

۲. دکترای حفاظت و مرمت، پژوهشگر حوزه آثار فلزی.

چکیده

مطالعه سازوکار خوردگی برنز باستانی و از جمله آثار برنزی مکشوفه از منطقه پرنمک و مرطوب هرمز به دلیل خوردگی شدید از اهمیت خاص برخوردار است. بر این اساس در این مقاله یک خنجر مفرغی منسوب به حفاری‌های منطقه هرمز احتمالاً مربوط به هزاره اول قبل از میلاد، جهت مطالعه رفتار خوردگی متأثر از شرایط محیط مورد مطالعه قرار گرفته است. در این راستا برای ارزیابی باقی‌مانده مغزه فلزی از روش تصویربرداری اشعه X، به‌منظور ریخت‌شناسی سطح اثر از استرئومیکروسکوپ، برای شناسایی محصولات خوردگی آن از شیمی تر و روش‌های دستگاهی پراش‌سنج پرتوایکس (XRD) و برای مطالعه ریزساختار از میکروسکوپ نوری پلاریزان (PLM) استفاده شده است. تکمیل مطالعات میکروسکوپی به‌منظور مطالعه لایه‌های خوردگی و بررسی چگونگی توزیع عناصر با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی مجهز به سیستم تجزیه عنصری (SEM-EDX) صورت گرفته است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد بخش اعظم خنجر به محصولات خوردگی اکسیدی مس، قلع و کلریدهای بازی آتاکامیت و پاراتاکامیت در یک ساختار سه لایه خوردگی نوع دوم تبدیل شده است. سازوکار خوردگی خنجر مورد نظر انحلال انتخابی مس، خارج شدن آن به لایه‌های خارجی و تغلیظ ترکیبات اکسیدی قلع در قسمت‌های مرکزی نمونه بوده که با نفوذ آنیون‌های کلرید به لایه‌های خوردگی داخلی همراه شده است. پدیده مذکور باعث باقی ماندن طرح‌واره‌ای از دانه‌بندی و دوقلویی‌های حرارتی در لایه‌های خوردگی اکسیدی داخلی شده، ضمن اینکه ته‌نشست‌های دوره‌ای ترکیبات اکسیدی مس و قلع به‌صورت ساختار لایه‌ای به تشکیل یک محلول کلوئیدی از نمک‌های مس و قلع در زیر خاک اشاره دارد.

واژگان کلیدی: خوردگی، برنز قلع‌دار، قلعه تاریخی هرمز، انحلال انتخابی مس، اکسید مس، اکسید قلع.



فصل‌نامه دانش حفاظت و مرمت

سال هفتم، شماره ۳

شماره پیاپی ۲۱، پاییز ۱۴۰۳

<https://kcr.richt.ir>

صفحات: ۱۷ تا ۳۸

نویسنده مسئول

پرستو نعیمی طرئی

دکترای حفاظت و مرمت، پژوهشگر حوزه

آثار فلزی.

رایانامه

pnaemy@yahoo.com

مقدمه

برنز قلع‌دار به‌عنوان یکی از آلیاژهای پرکاربرد، مورد علاقه بسیاری از محققین خوردگی و حفاظت آثار فلزی است و به‌دلیل پیچیدگی سازوکار خوردگی در بسیاری از موارد رفتار خوردگی آن‌ها به‌منظور تعیین ختم‌های حفاظتی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. از آن جمله مطالعاتی است که در رابطه با برهم‌کنش بین آثار فلزی و مواد و ترکیبات موجود در خاکی که در آن تدفین شده‌اند، انجام گرفته است (Scott, 1985; Ingo et al., 2006). در واقع، محصولات خوردگی آثار برنزی بسته به محیط خورنده و تأثیر ویژگی‌های ساختاری اثر، اغلب متفاوت و پیچیده هستند. در آثار برنزی بسته به شرایط محیط دفن و ریزمحیط‌های موجود، لایه‌های سطحی از نمک‌های (Cu II) به‌عنوان محصولات ثانویه مس بر روی لایه‌های اکسیدی مجاور بر سطح فلز تشکیل می‌شود. لیکن زنگارهای برنز اغلب با دو نوع ساختار خوردگی بر اساس وجود یا عدم وجود سطح اصلی شیء شناخته می‌شوند. نتایج بسیاری از مطالعات برای برنزهای قلع‌دار با پدیده مس‌زدایی^۱ مرتبط است که شامل انحلال مس و مهاجرت یون‌های مس به‌سوی خارج و باقی ماندن قلع و در ادامه اکسیداسیون قلع موجود در قسمت‌های داخلی‌تر است. در واقع این پدیده در درازمدت با اکسیداسیون داخلی و به‌عبارتی با تغییر ساختار برنز برای رسیدن به حالت پایدار همراه است (Robbiola et al., 1998).

اولین توصیف از خوردگی روی مصنوعات قدیمی پایه مس یعنی برنز قلع‌دار (آلیاژ مس-قلع) با کمک تجزیه عناصر و بررسی ریزساختار آن‌ها به قرن ۱۹ باز می‌گردد (Figueiredo et al., 2010) و حداقل ۱۷۰ سال موضوع مطالعه محققین این حوزه بوده است (Ingo et al., 2006). شناسایی ترکیب زنگارهای طبیعی آلیاژهای مس-قلع برنز باستانی، ریخت‌شناسی و سازوکار تشکیل آن‌ها دلالت بر دو نوع خوردگی دارد (Robbiola et al., 1998; Chiavari et al., 2007). نوع اول شامل دو لایه بوده، یک لایه خارجی دربردارنده قلع و مس هیدراته شده و دیگری لایه داخلی‌تر و با نسبت قلع/مس پایین‌تر از لایه خارجی که دربردارنده

ترکیبات اکسیدی است؛ و نوع دوم شامل یک ساختار بسیار پیچیده و ضخیم‌تر از نوع اول و دارای سه لایه است که در آن یک لایه خارجی حاوی ترکیبات مس دو ظرفیتی، لایه دوم اکسید مس یک ظرفیتی و یک لایه داخلی با افزایش مقدار قلع دیده می‌شود (Souissi et al., 2007). این نوع خوردگی ناشی از پدیده مس‌زدایی است و با اکسیداسیون داخلی آلیاژ ارتباط دارد (Dillmann et al., 2007). ویژگی‌های لایه‌های خوردگی این آلیاژها مطابق با مدل خوردگی معمول برنز با تشکیل ترکیبات اکسیدی و محصولات خوردگی ثانویه مس قابل تحلیل است (Constantinids et al., 2002). این رفتار خوردگی در بسیاری از سکه‌های رومی با تخلیه مس در لایه‌های داخلی همراه با خوردگی‌های انتخابی جزیره‌های سربی و شکل‌گیری پیرومورفیت^۲ گزارش شده است (Ingo et al., 2006) و البته پیرومورفیت حاصل برهم‌کنش آثار با کلر و فسفر موجود در خاک تدفین‌کننده و کلر عاملی مؤثر بر خوردگی و تخلیه مس در این‌گونه آثار است (Scott, 2002). در مطالعه‌ی یک صفحه^۳ برنزی یافت‌شده در یک ویلای رومی نزدیک منطقه شارون^۴، فرانسه هم لایه‌های خوردگی با کاهش میزان مس در لایه‌های داخلی به سبب پدیده‌ی مس‌زدایی همراه بوده است. ضمن اینکه در همین اثر ترکیب فسفات سرب، هیدروکسی پیرومورفیت^۵ و سولفات سرب^۶، Anglesite، حاصل برهم‌کنش بین آلیاژ فلزی و مواد موجود در خاک هم گزارش شده است (Remazeilles & Conforto, 2008). البته مطالعه پدیده‌های خوردگی آثار فلزی باستانی موضوع بسیار پیچیده‌ای است. این فرایند علاوه بر اینکه به محیط و نوع خاکی که شیء در آن مدفون بوده بستگی دارد، به بسیاری از عواملی چون ترکیب شیمیایی و روش ساخت آثار هم مرتبط است. فرایند خوردگی برنز اغلب مرتبط با شیمی مس است، اگرچه اخیراً به‌طور فزاینده‌ای بر نقش آلیاژ نیز در این فرایند تأکید شده است (Robbiola et al., 1998; Figueiredo et al., 2007; De Ryck et al., 2004). سرب نقشی مهم در مکانیسم خوردگی آثار پایه مس دارد، گوچه‌های سرب پراکنده در زمینه برنز تاریخی

مواد و روش‌ها

جزیره هرمز با وسعت ۴۱ کیلومتر مربع، در ۱۸ کیلومتری شهر بندرعباس قرار دارد. بعضی از آثار به‌جای مانده در استان که هر کدام مربوط به دوره‌ای از تاریخ دیرپا و پرفراز و نشیب این خطه است، منعکس‌کننده قدمت، دیرینگی و شکوفایی تمدن این منطقه است. مدارک و نوشته‌های تاریخی بنیاد نخستین شهر را در هرمز به دوران اردشیر ساسانی نسبت می‌دهند. پس از آن در آغاز اسلام و بعد در سده هفتم هجری، هرمز رونق بسیار می‌یابد. قلعه پرتغالی‌ها هم که در سال ۱۵۰۷ میلادی در ضلع شمالی جزیره هرمز در ساحل دریا و به فرمان "آلفونسو آلبرکرک" دربانورد پرتغالی در جزیره قشم احداث شد (Varjavand, 1975)، نمایانگر مهم‌ترین یادبود تاریخی در جزیره هرمز است. پیشینه کاوش در منطقه هرمز شامل کاوش انجام‌شده به سرپرستی حسین بختیاری در سال‌های ۱۳۵۵-۱۳۵۶ شمسی است که عمده‌ترین یافته‌های آن‌ها در این فصل کوره‌های سفالگری در بخش صنعتی و مرتفع جزیره و بقایای معماری خانه‌های مسکونی و مذهبی بوده است. در کاوش سال ۱۳۷۲ شمسی به سرپرستی فاطمه کریمی در محل قلعه تاریخی هرمز، بقایای فرهنگی از سده‌های متأخر دوره اسلامی به‌دست آمده است (Karimi, 1994). خنجر مورد مطالعه در این مقاله همراه با مجموعه قطعات مطالعاتی برنزی به‌دست آمده از این کاوش در جزیره هرمز بوده است. با توجه به اینکه تاریخ و محل دقیق کشف این خنجر مشخص نیست- اگرچه موضوع پژوهش شناسایی این ویژگی‌ها از اثر نیست- ولی نگارندگان تلاش کردند که با انجام مطالعاتی تطبیقی با نمونه‌های مشابه، بازه زمانی مربوط به این اثر را تخمین بزنند. در بررسی نمونه خنجرهای مفرغی به‌دست آمده از کاوش‌های مختلف می‌توان گفت که تقریباً اغلب این آثار مربوط به اواخر عصر برنز متأخر و عصر آهن اول (حدود ۱۵۰۰ تا ۱۲۰۰ ق. م) در ایران هستند. از جمله این خنجرهای مفرغی می‌توان به یافته‌های پرکار و تزیین‌شده حاصل از کاوش‌های لرستان (Muscarella, 1988; Overlaet, 2003)، خنجرهای تیغه بلند با دسته‌های ساده تپه حسنلو (Muscarella,

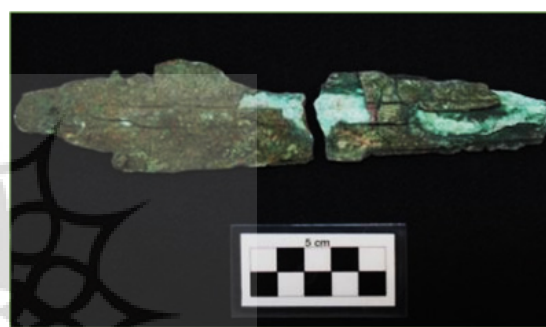
Ingo et al., 2006) محل آغاز خوردگی‌ها هستند (Constantinides et al., 2001) و در برخی موارد میزان سرب در لایه‌های خوردگی تا چهار برابر میزان آن در زمینه فلزی (Bulk) افزایش نشان می‌دهد (Figueiredo et al., 2007). همان‌طور که تغلیظ قلع هم مرتبط با خوردگی عنصر آلیاژی قلع و پایداری بالای گونه‌های قلع در برنز بوده و البته مرتبط با فرایند مس‌زدایی در برنز باستانی است (Hassairi et al., 2007). با وجود نیاز به شناسایی ترکیبات آلیاژی اثر و بررسی ریزساختار، پدیده‌های مختلف فرایند خوردگی و شکل‌گیری لایه‌های خوردگی را بدون ارتباط با محیط دفن آثار و آگاهی از شرایط شیمیایی مهاجم خاک نمی‌توان تحلیل کرد (Silva et al., 2008; Robbiola et al., 2001). در رابطه با سلاح‌های سرد برنزی در ایران هم مطالعاتی توسط محققین علاقمند به موضوع انجام شده است. از جمله مطالعات فنی خنجرهای مفرغی می‌توان به خنجر به‌دست آمده از محوطه اسپیدژ در منطقه‌ی بازمان در سیستان و بلوچستان است که به نقل از نویسنده مقاله از آلیاژ مس-آرسنیک و به شیوه ریخته‌گری ساخته‌شده و ترکیبات کلریدی در کنار اکسیدهای مس، عمده محصولات حاصل از روند خوردگی در آن بوده است (Pourzarghan et al., 2017)؛ مطالعه دو خنجر مفرغی مربوط به محوطه باستانی گروی که تمرکز این مطالعه بر روی شناسایی عناصر و ترکیبات سازنده آلیاژ (مس و قلع با میزان سرب بسیار کم) و شیوه ساخت (ریخته‌گری و چکش‌کاری سرد) بوده است (Bakhshandefard and Taheri bajan, 2017)؛ و پژوهش دیگری که به‌طور کلی به مطالعه فرایند خوردگی و روند تشکیل ترکیبات اکسیدی در نمونه‌های آثار برنزی پرداخته است (Naeemi and Khadir, 2017)، اشاره کرد که البته هیچ‌کدام از نظر شرایط محیط دفن شباهتی با خنجر مورد مطالعه در این مقاله ندارند. از این رو، این مطالعه با هدف بررسی دقیق روند خوردگی یک خنجر برنزی منسوب به کاوش‌های جزیره هرمز و تحلیل سازوکار خوردگی متأثر از خصوصیات ریزساختار و شرایط محیط دفن آنکه می‌تواند این مطالعه را از مطالعات فنی دیگر در مورد این گروه از آثار متمایز کند، صورت گرفته است.



شکل ۲. تصاویر خنجرهای مفرغی متعلق به عصر آهن اول، به ترتیب از راست به چپ، به‌دست‌آمده از کاوش‌های کلاردشت، مارلیک، لرستان و هفت‌تپه (Casanova & Vallet, 2019).

Figure 2. Images of bronze daggers dating back to the Iron Age I, from right to left, obtained from excavations in Kalardasht, Marlik, Lorestan, and Haft Tappeh (Casanova & Vallet, 2019).

(Dyson, 1964; 2006)، خنجرهای مفرغی مارلیک با کیفیت ساخت بالا و تزئینات هنری منحصر به فرد (Negahban, 1996; Negahban, 1989)، خنجرهای مفرغی تپه حصار و تپه سلیک، دارای تیغه‌های کوتاه و دسته‌های ساده که بیشتر کاربردی بوده و تزئینات کمتری دارند (Ghirshman, 1938; Majidzade, 1997) و خنجرهای مفرغی اسپیدژ در استان سیستان و بلوچستان با تیغه‌های بلند و دسته‌های تزئینی با نقوش هندسی نشان‌دهنده تأثیرات فرهنگی بین‌النهرین و هند اشاره کرد (Pourzarghan et al., 2017).



شکل ۱. تصویر خنجر مفرغی، دارای محصولات خوردگی سبزرنگ در لایه‌های جدا شده.

Figure 1. Image of a bronze dagger, with green corrosion products in the separated layers.

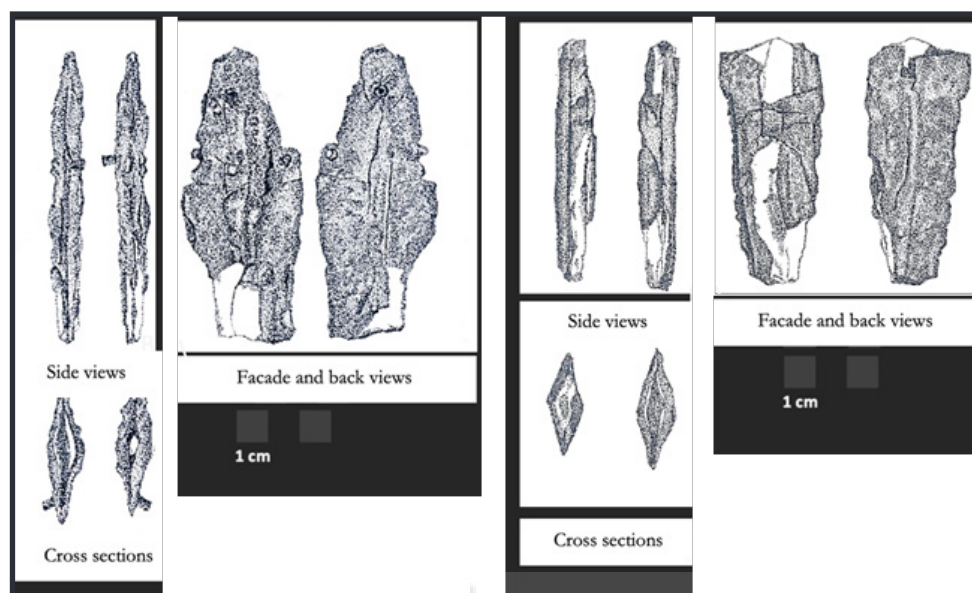
منسوب به این مجموعه دانسته‌اند و اطمینان از چنین نسبتی و دوره تاریخی آن نیاز به مطالعات تطبیقی و فنی با نمونه‌های دیگر از این مجموعه دارد. اگر چه مورد مذکور هدف این تحقیق نبوده، اما نتایج مطالعه رفتار خوردگی می‌تواند زمینه‌ساز بررسی‌ها لازم در راستای تعیین اصالت اثر باشد.

روش پژوهش

در تحقیق حاضر، ابتدا بررسی وضعیت کلی شیء و ارزیابی میزان خوردگی آن با استفاده از روش پرتونگاری اشعه ایکس با دستگاه مدل Radioflex 100GSB ساخت شرکت Rigaku ژاپن انجام شد. همچنین به‌منظور شناسایی محصولات خوردگی

معرفی نمونه مورد مطالعه

خنجر مذکور به دو قطعه‌ی اصلی شکسته شده است. قسمت بزرگ که دسته خنجر را تشکیل می‌دهد، دارای وزنی معادل ۸۷/۷ گرم و قسمت دیگر با ابعاد کوچک‌تر معادل ۵۶/۱ گرم بوده و یک شیار باریک در قسمت وسط روی سرتاسر خنجر دیده می‌شود. شواهد ظاهری از روند خوردگی شدید در مقطع عرضی و برجستگی‌هایی تاول مانند در سطوح طولی قطعات خنجر مشاهده می‌شود. متأسفانه هیچ‌گونه اطلاعات ثبت شده‌ای در خصوص دوره تاریخی اثر، محل و شرایط کاوش آن موجود نیست؛ بنابراین شیء مذکور را تنها به دلیل همراه بودن با مجموعه نمونه‌های مطالعاتی برنزی یافت شده از کاوش‌های جزیره هرمز،



شکل ۳. طرح مقاطع طولی و عرضی از خنجر مفرغی.

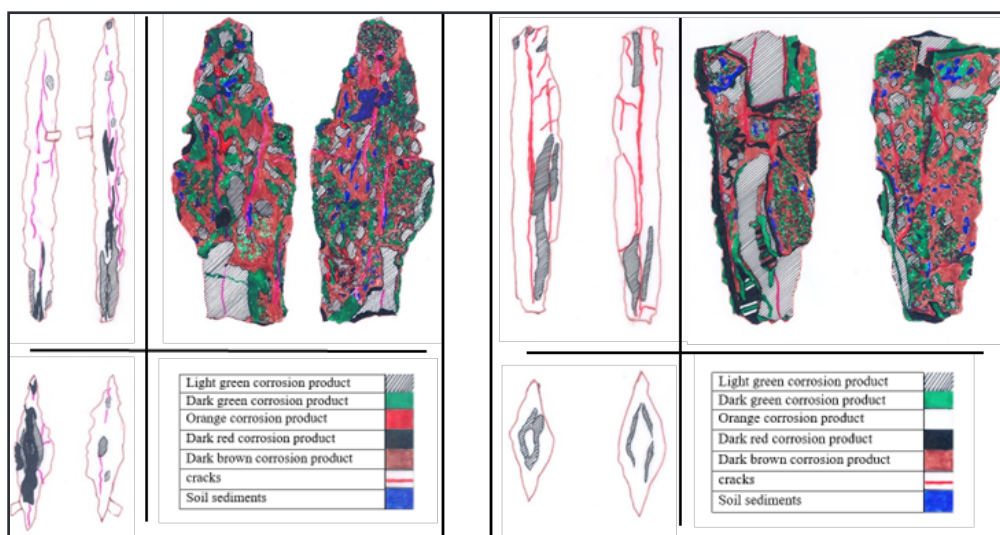
Figure 3. Schematic of Longitudinal and Cross-Sections of the Bronze Dagger.

نتایج و بحث در یافته‌ها

در بررسی‌های با چشم غیرمسلح خنجر، محصولات خوردگی اکسیدی قرمز رنگ مس با محدوده‌ی رنگی نارنجی تا قرمز قهوه‌ای در برخی قسمت‌های اثر مشاهده شد. قسمت اعظم سطح شیء با محصولات خوردگی ثانویه‌ی سبز رنگ با تنوع رنگی سبز تیره، سبز-قهوه‌ای و سبز خیلی روشن پوشیده شده است. وجود ترک‌های زیاد طولی و عرضی ایجاد شده در لایه‌های خوردگی باعث ریزش لایه‌های خوردگی در محل ترک‌های طولی و ظاهر شدن محصولات خوردگی سبز کم‌رنگ پودری در لایه‌های زیرین شده است. این مشاهدات در آسیب‌نگاری شکل ۴ منعکس شده است.

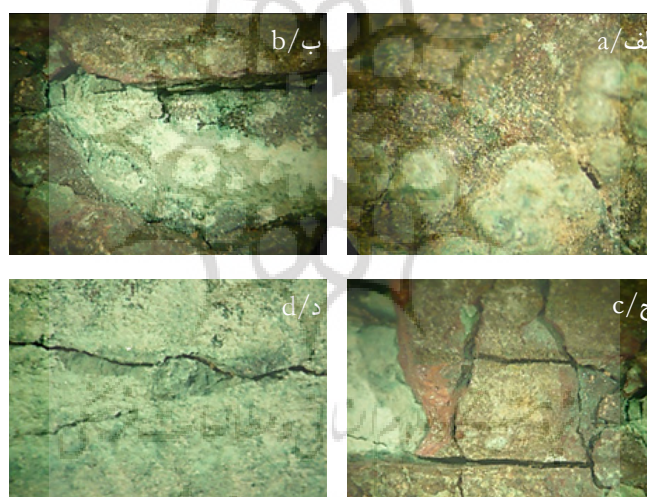
در تصاویر استرئومیکروسکوپ (شکل ۵) محصولات سبز کم‌رنگ پودری در میان لایه‌های خوردگی (شکل ۴. ب) با شواهدی کورک مانند سطحی (شکل ۵. الف) مشاهده شده است. ترک‌های ایجادشده در لایه‌های خوردگی در تصاویر مذکور به‌صورت واضح‌تری نمایان هستند (شکل ۵. ج و د).

شیء، ابتدا نمونه‌برداری صورت گرفت و ضمن انجام آزمایش‌های شیمی‌تر برای شناسایی کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود، محصولات خوردگی توسط دستگاه پراش‌سنگ پرتوایکس (XRD) مدل X'Pert PRO MPD ساخت کمپانی PANalytical کشور هلند هم مورد تجزیه قرار گرفت. در راستای انجام مطالعات ریز ساختارشناسی، ابتدا قطعه کوچکی از خنجر با استفاده از ابزار ظریف جواهرسازی برداشته شد و پس از ثابت کردن آن در رزین دو جزئی اپوکسی، با سنباده‌های مش ۲۰۰-۲۰۰۰ آماده‌سازی شد. در نهایت پس از پولیش نمونه با استفاده از نمد پولیش و سوسپانسیون الماسه، مطالعات میکروسکوپی سطح مقطع نمونه ابتدا با استفاده از استرئومیکروسکوپ مدل Leica, WildM8 و سپس با استفاده از میکروسکوپ نوری Olympus مدل PMG3 انجام گرفت. در ادامه جهت تحلیل روند خوردگی مطالعات تکمیلی لایه‌های خوردگی در سطح مقطع نمونه و بررسی چگونگی توزیع عناصر تشکیل‌دهنده لایه‌های مذکور از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM Tescan) مدل VEGA مجهز به سیستم تجزیه عنصری (EDX) بهره گرفته شد.



شکل ۴. تصویری از آسیب نگاری خنجر.

Figure 4. Image of the Dagger's Condition Assessment.



شکل ۵. تصویر استرئومیکروسکوپ (X 40) از الف: کورک‌های موجود در سطح اثر؛ ب) محصولات پودری سبزرنگ مابین لایه‌های خوردگی؛ ج: ترک‌های موجود در لایه‌های اکسیدی قرمز رنگ؛ و د: ترک‌های ایجادشده در لایه‌های خوردگی سبز رنگ.

Figure 5. Stereomicroscope Image (X 40) of: a) Pits on the Surface of the Artifact; b) Green Powdery Products . Between Corrosion Layers; c) Cracks in the Red Oxide Layers; and d) Cracks Formed in the Green Corrosion Layers.

مانده است. اگرچه به دلیل شدت خوردگی، احتمال اینکه توده مذکور، لایه‌ای متراکم و ضخیم اکسیدی باشد هم دور از انتظار نیست؛ اما این مورد قطعی است که قطعه کوچک‌تر در ناحیه نوک خنجر و قسمت‌های کناری در سرتاسر قطعات باقی‌مانده فاقد

پرتونگاری اشعه ایکس (X-RAY)

با بررسی تصاویر پرتونگاری اشعه ایکس از شیء (شکل ۶)، به نظر می‌رسد که اندکی مغزه فلزی در قسمت میانی تیغه مرکزی قطعه بزرگ‌تر باقی



شکل ۶. عکس رادیوگرافی از اثر با انرژی 90 kV و شدت 5 mA در زمان ۵ دقیقه.

Figure 6. Radiographic Image of the Artifact at 90 kV Energy and 5 mA Intensity for 5 Minutes.

خطوط لغزش و دوقلویی گرمایی به صورت برگردان از ریزساختار در لایه خوردگی به جای مانده است که مشخص کننده انجام عملیات مکانیکی چکش کاری بعد از تبلور مجدد، حاصل از عملیات حرارتی در زمان ساخت خنجر بوده و با توجه به سازوکار خوردگی، شواهدی از آن در لایه های اکسیدی داخلی باقی مانده است.

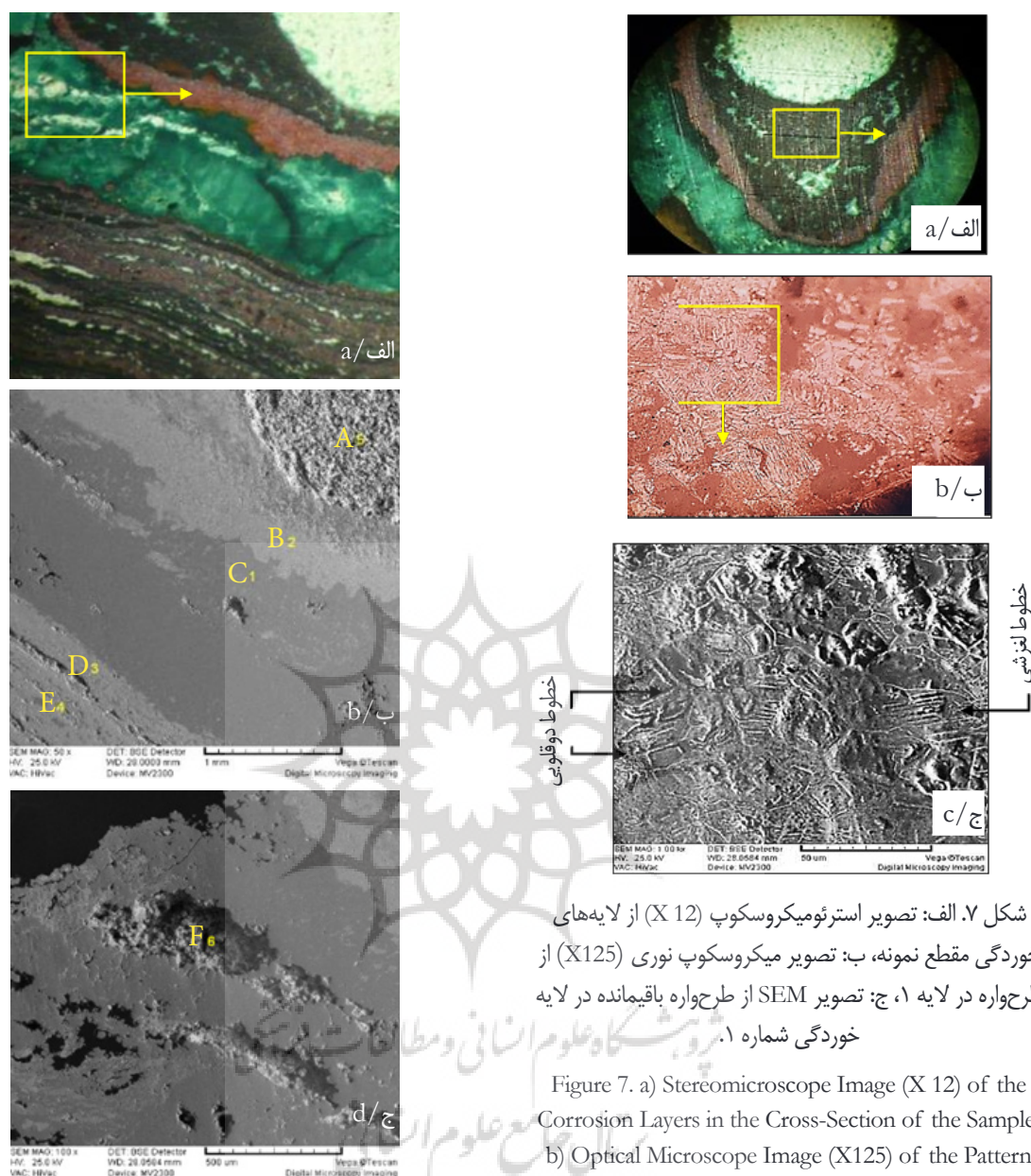
قسمت مرکزی نمونه در تصویر استرنومیکروسکوپ (شکل ۷. الف) وجود محصولات سبز روشن را نشان می دهد که تا لایه ۲ همان تصویر ادامه دارد. با توجه به نتایج آزمایش های شیمی تر مینی بر وجود قلع و آنیون کلرید در محصولات خوردگی نمونه مذکور، نخستین فرضیه تشکیل اکسیدهای قلع و واکنش های ناشی از نفوذ و تأثیر الکترولیت کلریدی تا زمینه فلز و تشکیل محصولات کلریدی مس بین ترکیبات اکسیدی بود. عدم وجود ترکیبات اکسیدی قرمز رنگ کوپریت در قسمت مرکزی، موجب شد که فرضیه پدیده انحلال مس و خارج شدن آن به سمت لایه های خارجی هم مطرح شود، در حالی که باقی مانده ترکیبات اکسیدی قلع، نتیجه این فرایند است. این شواهد بیانگر نوعی فرایند خوردگی خاص در مصنوعات برنزی مس-قلع باستان شناسی است که اغلب با حفظ ویژگی های ریزساختاری آلیاژ در لایه های اکسیدی همراه می شود (Scott, 2002). این ساختار در لایه های خوردگی آثار برنزی پیشتر هم توسط محققین مختلف مورد اشاره قرار گرفته است (Robbiola et al., 1997).

مغزه فلزی بوده و به صورت کلی تمام و یا بخش اعظم اثر به محصولات خوردگی تبدیل شده است. ترک خوردگی های زیادی در تصاویر پرتونگاری اشعه X مشاهده می شود که تعدادی از آن ها با تصویر آسیب نگاری حاصل از بررسی چشم غیر مسلح مطابقت داشته و نشان می دهند که ترک ها تنها محدود به لایه های سطحی نبوده و عمیق هستند.

مطالعات میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM)

شواهد اولیه نشان می دهد که ایجاد برخی از ترک ها و یا تشدید پیشرفت آن ها می تواند ناشی از تنش های وارده طی شکل گیری لایه های خوردگی و دوره های رطوبت و خشکی باشد که زمینه را برای تسریع فرایند خوردگی نیز فراهم کرده است. با توجه به بررسی های اولیه صورت گرفته با استفاده از استرنومیکروسکوپ (شکل ۷. الف)، وجود لایه های خوردگی مختلف از قسمت مرکزی نمونه تا لایه های خارجی نشان دهنده روند خوردگی پیشرفته در این اثر است.

در مطالعات میکروسکوپ نوری نمونه برداشت شده از اثر، به دلیل استحاله کامل، باقیمانده مغزه فلزی مشاهده نشد. لیکن طرحواره ای از ریزساختار فلز مورد استفاده در ساخت خنجر در قسمت های مرکزی سطح مقطع نمونه دیده می شود (شکل ۷. ب). بر همین اساس مطالعه دقیق تری از این قسمت از اثر با بزرگنمایی بیشتر و با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی صورت گرفت که تصویر آن در شکل ۷. ج، فرضیه مطرح شده را تأیید کرد. طرحواره ای از



شکل ۷. الف: تصویر استرئومیکروسکوپ (X 12) از لایه‌های خوردگی مقطع نمونه، ب: تصویر میکروسکوپ نوری (X125) از طرح‌واره در لایه ۱، ج: تصویر SEM از طرح‌واره باقیمانده در لایه خوردگی شماره ۱.

Figure 7. a) Stereomicroscope Image (X 12) of the Corrosion Layers in the Cross-Section of the Sample; b) Optical Microscope Image (X125) of the Pattern in Layer 1; c) SEM Image of the Remaining Pattern in Corrosion Layer No. 1.

شکل ۸. الف: تصویر استرئومیکروسکوپ (X 25) از لایه‌های خوردگی در مقطع عرضی نمونه، ب: تصویر الکترون برگشتی (SEM) از لایه‌های خوردگی از داخل به سمت خارج نمونه، ج: تصویر الکترون برگشتی (SEM) قسمتی از لایه C.

Figure 8. a) Stereomicroscope Image (X 25) of the Corrosion Layers in the Cross-Section of the نمونه; b) Backscattered Electron Image (SEM) of the Corrosion Layers from the Interior to the Exterior of the Sample; c) Backscattered Electron Image (SEM) of a Section of Layer C.

برای بررسی فرضیه مطرح شده، مطالعات دقیق‌تری با استفاده از توانایی سیستم تجزیه عنصری EDX همراه با میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) برای تجزیه لایه‌های مختلف و بررسی چگونگی توزیع عناصر در سطوح میکروسکوپی صورت گرفته است. میکروسکوپ الکترون روبشی از جمله روش‌های مطالعه سطح بوده

که در بررسی و مطالعه آثار هنری و باستانی بسیار معمول است و تهیه تصویر همزمان با امکان تجزیه فازهای مختلف، نقطه قوت آن در مطالعات ریزساختار و خوردگی آثار فلزی است. بر این اساس طبق مطالعه اولیه صورت گرفته با استرئومیکروسکوپ (شکل ۸. الف)، از قسمت زمینه به سمت خارجی ترین قسمت نمونه، لایه های خوردگی با رنگ های مختلف تصویربرداری شده است و بر همین اساس در گام بعدی، مطالعه بیشتری در رابطه با عناصر موجود در لایه های مختلف بر اساس قابلیت سیستم SEM-EDX صورت گرفته است (شکل ۸. ب و ج).

تجزیه عنصری قسمت های مختلف لایه های خوردگی از مرکز نمونه به سمت خارج در جدول ۱ نشان می دهد که قسمت مرکزی نمونه (لایه A در شکل ۸. ب) شامل مقادیر زیادی قلع است، در حالی که بیشترین ترکیب موجود در لایه B در همان شکل را، اکسیدهای مس تشکیل می دهند.

جدول ۱. نتایج آنالیز EDX از لایه های خوردگی شکل ۵.

Table 1. Results of EDX Analysis of the Corrosion Layers in Figure 5.

Corrosion layer	Cu%	Sn%	Cl%	O%
A	4.48	49.84	-	45.68
B	86.61	-	1.54	11.85
C	57.93	-	17.59	22.50
D	86.68	-	2.05	11.27
E	63.48	10.15	-	26.37
F	11.66	35.29	5.22	47.83

در شرایط معمول، زمانی که شیء برنزی خورده می شود، اولین لایه خوردگی که بر روی سطح شیء دیده می شود، اکسید مس I، است (Scott, 1997). در این روند خوردگی، نقص ساختمانی ترکیب اکسیدی مذکور (Chase, 1995) $(Cu_{2-x}O)$ در نحوه مهاجرت یون ها در لایه کوپریت مؤثر بوده (Scott, 2002) و در شرایط معمول ضخامت لایه کوپریت با تسهیل

شرایط خوردگی افزایش می یابد. لیکن بر اساس نتایج به دست آمده از تجزیه ناحیه A در قسمت مرکزی نمونه به نظر می رسد که نخستین لایه از داخل به خارج نمونه را اکسیدهای قلع تشکیل داده اند که می تواند انحراف از شرایط معمول را در روند خوردگی نمونه مذکور یادآور شود. البته زنگار برنز باستانی بسته به شرایط محیطی می تواند نشان دهنده صور مختلفی از حضور لایه های خوردگی غنی از قلع باشد (Piccardo et al., 2007). به عنوان مثال خوردگی فاز غنی از قلع (۶۷ درصد وزنی مس) در $\delta + \alpha$ یوتکتوید همراه با تشکیل محصولات اکسیدی مس یا قلع یا مخلوطی از آنها نتیجه مطالعاتی است که یانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ در بررسی برنزه های چینی با دندریت های غنی از مس در ماتریسی از مس-قلع منتشر کردند و حاصل چنین فرایندی باقیمانده فاز غنی از مس (۹۰ درصد وزنی مس) و سازوکار الکتروشیمیایی پیش بینی شده برای این فرایند و کنترل آنیونی با مهاجرت یون های کلرید به داخل بوده است (Young et al., 2010). البته در رابطه با خوردگی مس و قلع و تشکیل محصولات اکسیدی از این دو عنصر، توضیحی کلی هم وجود دارد که تحت شرایط اکسند، مس خورده می شود در حالی که قلع تحت یک لایه غیرفعال SnO_2 حفاظت می شود (Trentelman et al., 1999). در واقع خوردگی فاز غنی از مس و تشکیل محصولات اکسیدی مس در شرایط اکسند و خوردگی فاز غنی از قلع و تشکیل محصولات اکسیدی قلع در محیط کاهنده کم اکسیژن بیشتر خواهد بود (Scott, 2002). بر این اساس ضمن کسب اطلاعات بیشتر از لایه های دیگر خوردگی، مشخص شده در شکل ۸ می توان تحلیلی بر انحراف از حالت معمول در روند خوردگی نمونه مذکور هم ارائه کرد. طبق نتایج تجزیه لایه های خوردگی در جدول ۱، عمده ترکیبات لایه C را ترکیبات کلریدی در کنار محصولات اکسیدی مس تشکیل می دهند. یون های کلرید اغلب به وسیله واکنش های الکتروشیمیایی به قسمت های عمیق تر لایه های خوردگی و به سمت زمینه فلزی برنز رانده می شوند و در این رابطه توضیحی وجود دارد. انتقال کلرید باعث تغییراتی در تعادل انرژی داخلی می شود، به صورتی که اگر مواد حامل Cl^- دارای انرژی داخلی

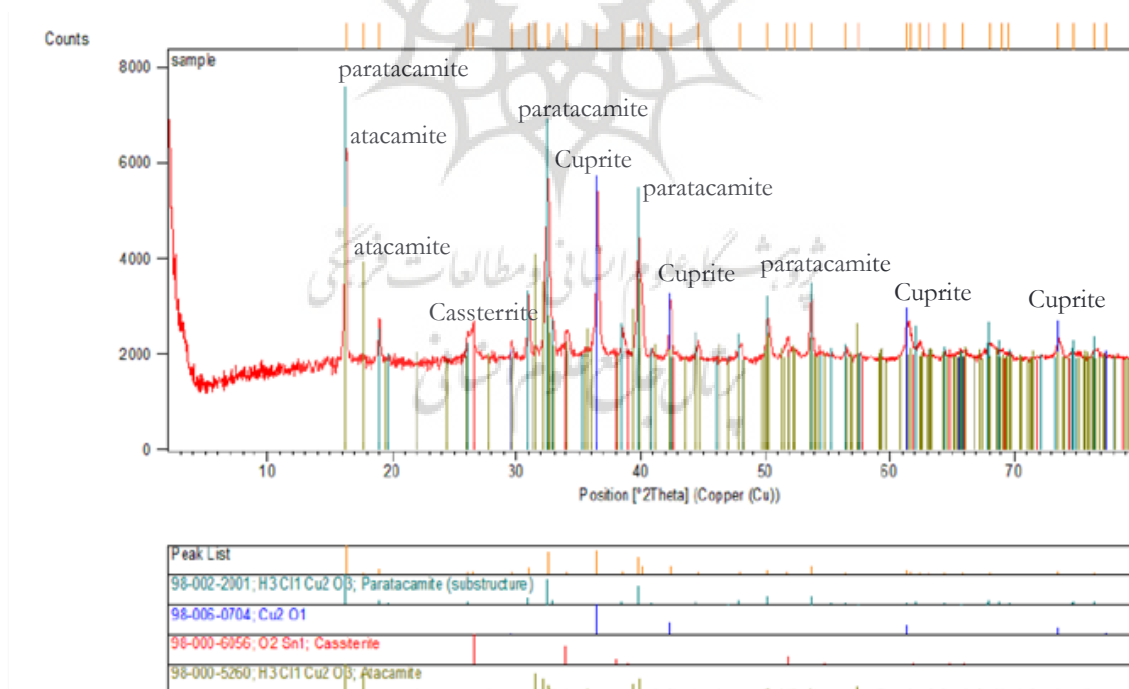
محسوب می‌شود. بر این اساس روند خوردگی شدید صورت گرفته در خنجر، در شرایط محیط پر نمک و مرطوب این منطقه و نتایج به‌دست آمده از تجزیه پراش‌سنج پرتو X محصولات خوردگی مبنی بر تشکیل کلریدهای بازی آتاکامیت و پاراتاکامیت در کنار ترکیبات اکسیدی مس (کوپریت) و قلع (کاستریت (SnO_2)) در شکل ۹ با توضیحات مذکور مطابقت نشان می‌دهد.

نتایج تجزیه عنصری لایه‌های D و E در جدول ۱ نشان می‌دهد که ترکیبات قرمز قهوه‌ای اکسیدمس (I) در لایه‌های خوردگی بیرونی هم مشاهده می‌شوند. لیکن حضور ترکیبات اکسیدی قلع ته‌نشین شده بین لایه‌های مذکور از موارد مهم دیگری است که با توجه به شکل ۹، به پدیده ساندویچی شدن محصولات خوردگی^۷ به‌صورت ساختار لایه‌لایه از اکسیدهای مس و قلع در نمونه موردنظر اشاره دارد.

کمتری از کوپریت یا فلز باشند، می‌تواند خود را حتی بین دانه‌های فلز ریخته‌گری شده به داخل انتقال دهند (Chase et al., 1995).

پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD)

قابلیت حرکت یون‌های کلرید از میان لایه‌های اکسیدی به سمت داخل، زمینه را برای آغاز چرخه کلرید در روند خوردگی و پیشرفت سریع خوردگی تا انحلال کامل فلز فراهم می‌آورد و این سازوکار خوردگی در آثار مکشوفه از محوطه‌هایی با خاک پرکلرید خصوصاً در نواحی مرطوب ایران چون منطقه هرمز قابل پیش‌بینی است. منطقه مذکور دارای اقلیم گرم و مرطوب است و میزان رطوبت در نواحی ساحلی در تابستان بسیار بالا بوده و حتی به ۱۰۰ درصد نیز می‌رسد. از نگاهی دیگر جزیره هرمز طی میلیون‌ها سال از دریا خارج شده و گنبد نمکی موجود در آن از جمله پدیده‌های منحصربه‌فرد در علم زمین‌شناسی



شکل ۹. طیف XRD (با شدت جریان 40 mA و ولتاژ 40 kV) از محصولات خوردگی خنجر.

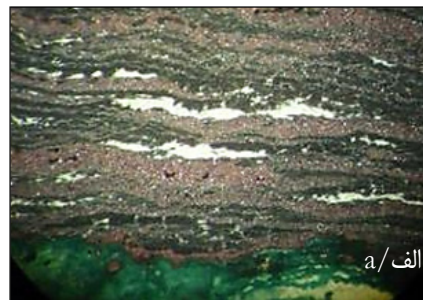
Figure 9. XRD Spectrum (at 40 mA Current and 40 kV Voltage) of the Corrosion Products of the Dagger.

بود. به عبارتی شکل آبدار اکسید قلع 9 II و یا اکسید قلع 10 IV می‌توانند به عنوان یک محلول کلئیدی یا ژل عمل کنند (Scott, 1985). البته اکسیدهای قلع می‌توانند به دو صورت ترکیبات قهوه‌ای تیره اکسید قلع (II) و ترکیبات سفیدرنگ اکسید قلع (IV) رسوب کنند. لیکن نتایج تجزیه‌های صورت گرفته نشان‌دهنده تهنشست ترکیبات کاسیتريت به همراه انحلال مقدار کم یون Cu^{2+} در شبکه اکسید قلع (IV) است که به دلیل جانشینی در محل یون‌های قلع در شبکه اکسیدی قابل توضیح است (Dillmann et al, 2007).

با وجود توانایی میکروسکوپ الکترون روبشی برای تجزیه نقطه‌ای از فازهای مختلف در پدیده‌های انتخابی خوردگی متأثر از فن ساخت اثر و تغییر شرایط محیط، اسکن خطی عناصر اصلی و بررسی چگونگی توزیع آن‌ها در یک سطح مشخص با استفاده از شیوه SEM-EDX می‌تواند اطلاعات زیادی را در رابطه با سازوکار خوردگی در آثار فلزی تاریخی منتقل کند. استفاده از قابلیت این سیستم به وسیله اسکن و رسم نقشه عناصر مختلف با تحلیل چگونگی توزیع عناصر قابل انجام است. بر این اساس مطالعه دقیق‌تری برای بررسی چگونگی توزیع عناصر مس و قلع به منظور تأیید فرضیه‌های پیش‌بینی شده از انحلال مس و خارج شدن آن به لایه‌های خارجی و رسوب‌گذاری ترکیبات اکسیدی مس و قلع در لایه‌های خارجی به صورت ساندویچی انجام شده است و در این مسیر به چگونگی توزیع آنیون کلرید برای تحلیل سازوکار خوردگی اثر هم توجه شده است (شکل ۱۱).

تجمع و افزایش غلظت قلع در قسمت مرکزی نمونه و به عکس کاهش غلظت مس در این قسمت، در نقشه پراکندگی عناصر مختلف شکل ۱۱ مشاهده شده که سازوکار انحلال انتخابی مس و حرکت آن به سمت لایه‌های خارجی پیش‌بینی شده را تأیید می‌کند.

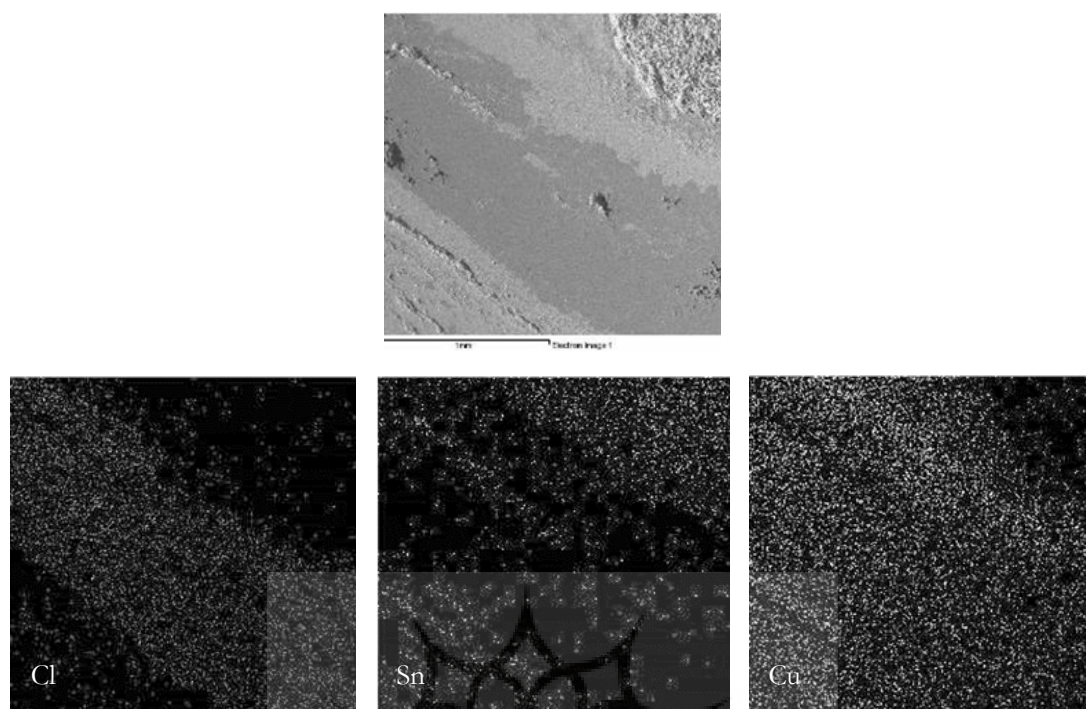
با توجه به نتایج به دست آمده از اسکن خطی عناصر مس (با رنگ زرد)، قلع (با رنگ سبز) و کلرید (با رنگ قرمز) از قسمت مرکزی نمونه به سمت لایه‌های خارجی مذکور، در شکل ۱۲ به شکل محسوسی با کاهش مس در ناحیه مرکزی A (شکل ۸، ب) و تغلیظ قلع در این ناحیه مواجه هستیم و این به



شکل ۱۰. الف: تصویر استرئو میکروسکوپ (X50)؛ و ب: تصویر میکروسکوپ نوری (X5/12) از ساختار لایه لایه ساندویچی از اکسیدهای مس و قلع (مطابق لایه‌های D و E در شکل ۵، ب).

Figure 10. a) Stereomicroscope Image (X50); and b) Optical Microscope Image (X5/12) of the Sandwich-Layered Structure of Copper and Tin Oxides (Corresponding to Layers D and E in Figure 5b.)

ته‌نشست دوره‌ای ترکیبات اکسیدی مس و قلع با ساختار لایه لایه قویاً متأثر از تغییر شرایط محیط (Quaranta & Sandu, 2008) و مربوط به سیستم نوسانی همگن فاز مایع^۸ (Rocca & Mirambet, 2007) بوده و با سازوکار تشکیل سل-ژل زیر خاک مرتبط است. در واقع پدیده نواری در آثار برنزی می‌تواند مربوط به حضور قلع به عنوان عنصر آلیاژی باشد و این پدیده غیرمعمول خوردگی می‌تواند در برنرها منجر به تشکیل لایه‌هایی شامل درصد بالایی از اکسید قلع گردد که حاصل روند جدایش است. تشکیل یک محلول کلئیدی از نمک‌های مس و قلع چنین روندی را در زیر خاک باعث می‌شود که حاصل آن با توجه به نوع آنیون‌های موجود در محیط دفن اثر، تهنشست دوره‌ای محصولات نسبتاً نامحلول خواهد



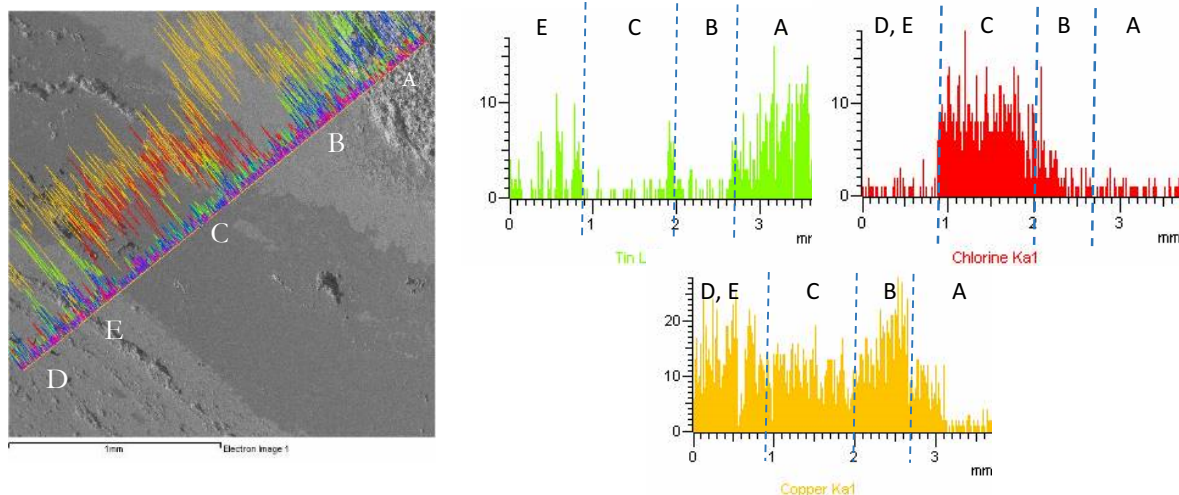
شکل ۱۱. نقشه‌های پراکندگی عناصر مس، قلع و کلر در شکل الکترون برگشتی نمونه.

Figure 11. Elemental Distribution Maps of Copper, Tin, and Chlorine in the Backscattered Electron Image of the Sample.

معمول خوردگی در آثار برنزی تدفین شده در محیط کلریدی است. لیکن حضور کلرید در لایه‌های داخلی خوردگی و تجمع آن در لایه C (شکل ۸، ب) نتیجه مهاجرت پیش‌بینی شده برای یون‌های کلرید از محیط پر نمک و مرطوب خاک منطقه هرمز از میان لایه اکسیدی مس به قسمت‌های داخلی (در لایه C و به سمت لایه B طبق شکل ۱۲) است که بر روند خوردگی آثار برنزی تحت سازوکار مس‌زدایی با کمک حملات آنیون‌های کلریدی محیط تأکید می‌نماید. ضمن اینکه نتایج اسکن خطی عناصر مس و خصوصاً قلع در لایه‌های خارجی D و E با نتایج تجزیه دو فاز مذکور در جدول ۱ مطابقت داشته و به‌وضوح سازوکار تهنشست دوره‌ای ترکیبات قلع را در میان لایه‌های اکسیدی مس I نشان می‌دهد.

به‌صورت کلی در توضیح سازوکار خوردگی در خنجر موردنظر، زنگارهای طبیعی در برنزهای باستانی

تخلیه مس از قسمت‌های داخلی که با نفوذ آنیون کلرید به لایه‌های داخلی همراه شده، اشاره دارد. بر طبق تجزیه خطی صورت‌گرفته با وجودی که بیشترین تجمع محصولات کلریدی در لایه C از همان تصویر است، اما وجود کلرید در اسکن تمامی لایه‌ها و از جمله در مرکز نمونه (لایه A) هم مشاهده می‌شود. در نتایج تجزیه لایه A در جدول ۱، به‌دلیل آنالیز نقطه‌ای انجام‌شده، کلریدی گزارش نشده و به‌دلیل توزیع اندک آن در این لایه (مرکزی)، در نقشه توزیع عناصر شکل ۱۲ هم قابل ردیابی نیست. لیکن با توجه به رنگ سبز بسیار کم‌رنگ در تصویر استرئومیکروسکوپ (شکل ۸، الف) وجود کلرید محتمل است که با نتایج مطالعات صورت گرفته در شکل ۱۲ نیز مطابقت نشان می‌دهد. در فرایند واکنش مس با یون کلر، تشکیل نانتوکیت و سرانجام تبدیل آن به یکی از تری‌هیدروکسی کلریدهای مس، در مجاورت هوا و رطوبت در آلیاژهای مس تاریخی از پدیده‌های



شکل ۱۲. اسکن خطی عناصر مس، قلع و کبر در سطح مقطع نمونه از قسمت مرکزی به سمت لایه‌های خارجی نمونه.

Figure 12. Line Scan of Copper, Tin, and Chlorine Elements in the Cross-Section of the Sample from the Central Region to the Outer Layers.

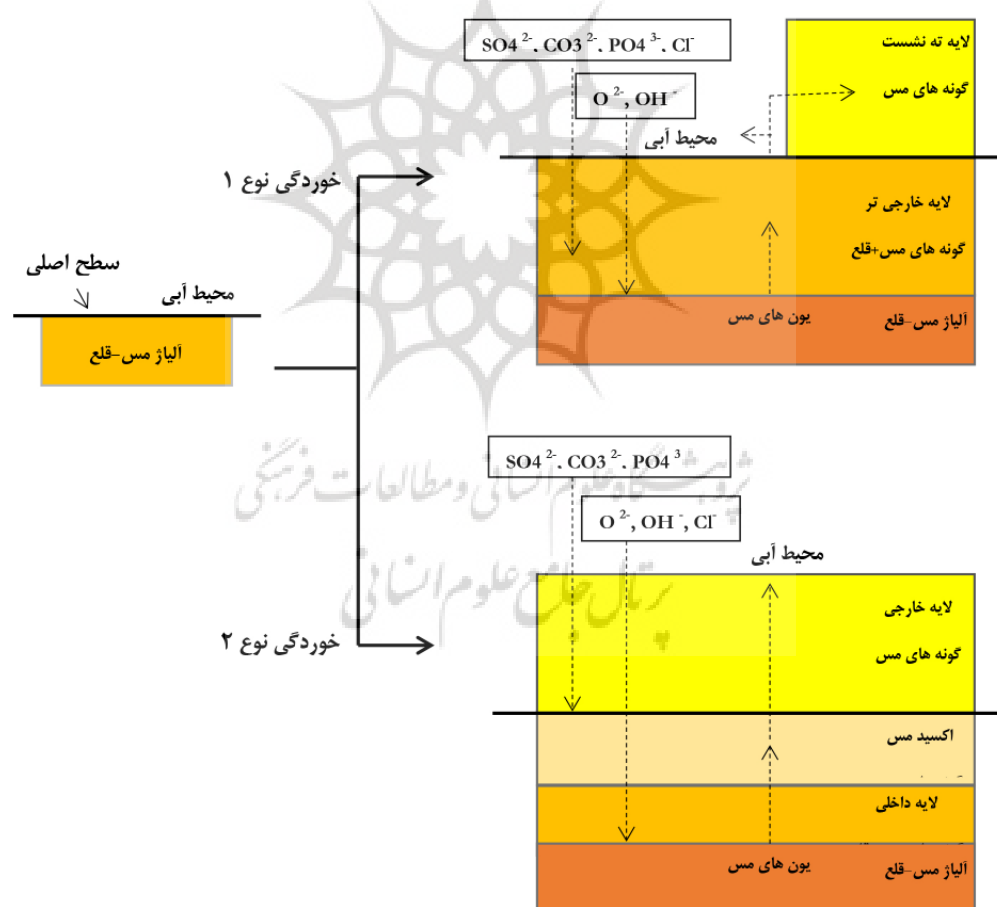
قسمت‌های مختلفی از یک اثر (Figueiredo et al., 2010) با توجه به ریزمحیط‌های اطراف، در شرایط پرنمک خاک در محیط مرطوب مشاهده شود (Robbiola et al., 1998). انحلال انتخابی مس ساختار خوردگی نوع دوم در خنجر مذکور به لایه‌های خوردگی غنی از ترکیبات قلع در لایه‌های داخلی منجر شده است. در شرایط معمول خوردگی خصوصاً در خوردگی نوع اول، وجود یک لایه اکسید قلع می‌تواند سرعت انحلال مس را در مقایسه با مس خالص کند و بر روند و نرخ خوردگی تأثیرگذار باشد (Mabile et al., 2003). لیکن با توجه به این واقعیت که خوردگی واکنش الکتروشیمیایی فلز با محیط است، نرخ انحلال مس در خنجر موردنظر مربوط به نوع خوردگی محیط بوده و بنابراین باوجود شرایط خوردگی شدید متأثر از آنیون‌های مهاجم در محیطی مرطوب، انحلال مس افزایش یافته و با تخلیه آن از نواحی داخلی، نسبت قلع به مس در زنگار داخلی افزایش یافته است. در واقع این ساختار، این عقیده را که اکسیدهای قلع در موقعیت اولیه‌شان باقی می‌مانند و از میان لایه‌های خوردگی نفوذ نمی‌کنند، تأیید می‌کند. قلع از نظر تمایل به خوردگی، فعال‌تر از مس بوده اما ترکیبات قلع مانند کاسیتريت و اشکال

(آلیاژهای Cu-Sn) اغلب بر پایه دو نوع ساختار خوردگی مشاهده می‌شوند (Robbiola et al., 1998). در خوردگی نوع اول، لایه بیرونی دربردارنده ترکیبات قلع و مس (II) آبدار و یا ترکیبات هیدروکسید مطابق با طبیعت محیط خورنده بوده و لایه دوم یا لایه داخلی دربردارنده مقدار کمتر قلع نسبت به لایه خارجی و شامل اکسیدها و هیدروکسید مس است. خوردگی نوع دوم که سازوکار خوردگی خنجر موردنظر در تحقیق حاضر بوده است، مرتبط با حملات بسیار شدید آنیون مهاجم کلرید محیط بوده که اغلب با ایجاد خف‌های خوردگی و سطحی خشن همراه است (Figueiredo et al., 2010) و مطابق شکل شماتیک ۱۳، دارای ساختاری سه‌لایه است. لایه اول در بخش خارجی بسته به آنیون‌های محیط اطراف اثر در محیط دفن، شامل ترکیبات مس (II) یا به عبارتی محصولات ثانویه مس است. لایه دوم یا لایه میانی لایه اکسید مس (I) و لایه سوم یا لایه داخلی شامل اکسیدهای قلع و مس بوده و ترکیبات قلع به‌عنوان یک عامل ساختاری ثابت از زنگار در قسمت‌های داخلی مشاهده می‌شوند (Dillmann et al., 2007).

البته هر دو نوع خوردگی می‌تواند همزمان در

در یک ساختار خوردگی سه لایه طبق خوردگی نوع ۲ در شکل ۱۲ شده است. با توجه به این نوع خوردگی، نفوذ کلرید از میان لایه‌های خوردگی اکسیدی مس و لایه داخلی‌تر از گونه‌های اکسیدی مس - قلع به زمینه فلزی امکان‌پذیر بوده و این مورد با روند خوردگی خنجر مذکور کاملاً مطابقت نشان می‌دهد. نفوذ کلرید به سمت زمینه فلزی با ایجاد چرخه کلریدی، انحلال کامل مغزه فلزی را در بیشتر قسمت‌های خنجر باعث شده است. چرخه کلریدی معمولاً با تشکیل نانتوکیت به‌عنوان نخستین و معمول‌ترین ترکیب کلریدی در روند خوردگی فعال برنز در خاک غنی از کلرید همراه بوده و در طول روند خوردگی این ترکیب می‌تواند تبدیل به یکی از

هیدراته شده آن از نظر شیمیایی بی‌اثر و دارای پایداری بالا در دامنه pH بزرگ هستند، این موضوع دلیل عدم انحلال کاسیتريت و فرم‌های هیدراته شده آن در مقایسه با ترکیبات مس و باقی ماندن این عنصر در محل را توضیح می‌دهد (Figueiredoa et al., 2010). خروج انتخابی اکسیدهای مس به سمت لایه‌های خارجی خنجر خصوصاً از محل مرز دانه‌ها و نقاط دارای نقص ساختار آغاز شده و تغلیظ ترکیبات اکسیدی قلع در این قسمت‌ها باعث ظاهر شدن طرح‌واره‌ای فسیل مانند از ریزساختار اصلی در این قسمت‌ها شده است. وجود کلرید در خاک منطقه باعث تسهیل روند خوردگی و تشکیل کلریدهای بازی مس (آتاکامیت و پاراتا کامیت) در کنار ترکیبات اکسیدی مس و قلع



شکل ۱۳. طرح شماتیک دو نوع اصلی خوردگی در برنز باستانی (Dillmann et al., 2007).

Figure 13. Schematic Diagram of the Two Main Types of Corrosion in Ancient Bronze (Dillmann et al., 2007).

زیرزمینی، محلولی با فعالیت بالاتر یون‌های مس و کلرید را در داخل حفره‌ها فراهم آورده که محیط‌هایی مناسب برای شکل‌گیری مخلوطی از محصولات پاراتاکامیت و آتاکامیت بوده است. تشکیل ترکیبات مذکور و تنش‌های ناشی از چرخه مرطوب و خشک شدن به‌عنوان میان‌برهایی برای تماس موضعی الکترولیت و تسهیل روند خوردگی عمل کرده است.

نتیجه‌گیری و پیشنهادات

مطالعات صورت گرفته در رابطه با روند خوردگی خنجر مفرغی انتخابی منسوب به قلعه تاریخی هرمز نشان می‌دهد که طبق تصویربرداری‌های انجام‌شده با اشعه ایکس، بخش اعظم خنجر موردنظر به محصولات خوردگی تبدیل شده است، این اثر دارای پاتین ناهموار با لایه‌های متورق در لایه‌های خوردگی خصوصاً لایه‌های سطحی بوده و روند خوردگی تحت تأثیر انتشار آنیون‌های کلریدی از خاک منطقه به داخل لایه‌های خوردگی و به سمت زمینه فلز باعث شکل‌گیری لایه‌های اکسیدی مس و قلع و کلریدهای بازی آتاکامیت و پاراتاکامیت در یک ساختار سه لایه از نوع دوم خوردگی برنز باستانی شده است. سازوکار خوردگی در خنجر موردنظر انحلال انتخابی مس و خارج شدن آن به لایه‌های خارجی بوده که با تغلیظ ترکیبات اکسیدی قلع در قسمت‌های مرکزی همراه بوده است و در این روند نفوذ آنیون‌های مهاجم کلریدی، موجود در خاک پر نمک منطقه هرمز، زمینه را برای تسریع روند خوردگی اثر فراهم آورده است. پدیده مس‌زدایی، باعث باقی ماندن طرح‌واره‌ای از دانه‌بندی و دوقلویی‌های حرارتی حاصل از عملیات حرارتی و خطوط لغزش حاصل از عملیات نهایی چکش‌کاری در حین مراحل ساخت اثر، در لایه‌های خوردگی اکسیدی داخلی شده است. علاوه بر این در روند خوردگی صورت‌گرفته تشکیل ترکیبات اکسیدی قلع و ایجاد شرایط سل-ژل محیط دفن اثر شرایط را برای ترسیب دوره‌ای از ترکیبات اکسیدی قلع و مس به‌صورت لایه‌لایه و با ساختار ساندویچی فراهم کرده است.

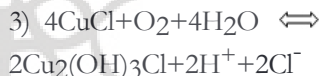
در مواجهه با آثاری از این قبیل با شرایط محیطی

تری‌هیدروکسی کلریدهای مس شود که باعث ایجاد فشار و تنش فیزیکی در شیء و ایجاد ترک و یا قطعه قطعه شدن و گسیختگی می‌شود. چنین روندی با تشکیل محصولاتی پودر مانند به رنگ سبز روشن مشخص می‌شود که با شواهد رؤیت شده در خنجر مذکور مشابَهت نشان می‌دهد.

در واقع در خنجر مذکور می‌توان شکل‌گیری یک چرخه خوردگی را در محیط اکسند زیر خاک با هیدرولیز کلریدهای مس اولیه طبق واکنش (۱) را در نظر گرفت که در این صورت اسید هیدروکلریک ایجاد شده از این واکنش باعث تولید کلریدهای مس I بیشتری مطابق واکنش (۲) می‌شود.



لیکن زمانی که خنجر در مجاورت هوا قرار گرفته، کلرید مس I در جهت تشکیل یکی از تری‌هیدروکسی کلریدهای مس طبق واکنش (۳)، پیش رفته است.



با وجود آتاکامیت و پاراتاکامیت در محصولات خوردگی خنجر مذکور، باید توضیح داد بلوری‌شدن تری‌هیدروکسی کلریدهای مس به‌وسیله یک سری عوامل از جمله نسبت هیدروکسیل به کلرید و غلظت یون‌های کمپلکس کلرید مس II در محلول متأثر می‌شود (Scott, 2002). برای تشکیل آتاکامیت غلظت بالاتری از یون‌های مس و کلرید در سطح فلز مورد نیاز است و بنابراین با توجه به خاک پر کلرید منطقه هرمز، منطقی است که خوردگی در محیطی پر نمک انجام‌شده و محلول در سطح فلز تغلیظ و خشک‌شده و شرایط برای شکل‌گیری آتاکامیت فراهم شده است، ضمن اینکه با وجود ترکیبات پودری سبز کم‌رنگ در زیر لایه‌های اکسیدی پیش‌بینی می‌شود تفاوت‌هایی در پتانسیل الکتروودی روی سطح فلز باعث ایجاد خوردگی‌های حفره‌ای در طول روند خوردگی شده و این حفره‌های آندی برای حفظ تعادل بار با به داخل کشیدن یون‌های کلرید حاصل از آب‌های

6. $PbSO_4$.
7. Liesegang.
8. Pit.

منابع / Reference

Bakhshandeh Fard, H., & Taheri Bajgan, S. (2017). Technology and damage assessment of two bronze daggers from the second millennium BCE belonging to the Gravi archaeological site. *Journal of Conservation and Restoration Science*, 1, 53-65.

[بخشنده فرد، حمیدرضا؛ طاهری بجگان، صدیقه. (۱۳۹۶). فن شناسی و آسیب شناسی دو خنجر مفرغی از هزاره دوم قبل از میلاد متعلق به محوطه باستانی گروی. نشریه دانش حفاظت و مرمت. شماره ۱. ص ۵۳-۶۵].

Casanova, M., & Vallet, R. (2019). The Iranian Plateau during the Bronze Age. *Development of*.

Chase, W. T. (1994). Chinese bronzes: casting, finishing, patination and corrosion. *Ancient and historic metals: conservation and scientific research*, 85-117.

Chiavari, C., Rahmouni, K., Takenouti, H., Joiret, S., Vermaut, P., & Robbiola, L. (2007). Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments. *Electrochimica acta*, 52(27), 7760-7769.

Constantinides, I., Adriaens, A., & Adams, F. (2002). Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials. *Applied surface science*, 189(1-2), 90-101.

Constantinides, I., Gritsch, M., Adriaens, A., Hutter, H., & Adams, F. (2001). Microstructural characterization of five simulated archaeological copper alloys using light microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis and secondary ion mass spectrometry.

کشف مشابه، در موردی که نمونه مطالعاتی بوده و ارزش نمایشی نداشته باشد، مطالعه فنی آن‌ها می‌تواند به گسترش دایره اطلاعات مربوط به روش ساخت و عمده محصولات حاصل از روند خوردگی مدفون در چنین محیط‌هایی کمک کند؛ و در مواردی که شیء دارای ارزش نمایشی باشد، بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه و به‌عنوان یک اقدام پیش‌گیرانه برای متوقف کردن ادامه روند خوردگی، پیشنهاد می‌شود که در اولین قدم چرخه خشک و تر شدن اثر متوقف شود و محیط نگهداری آن به‌صورت مداوم پایش شود.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از جناب آقای مهندس محمود قاسمی مسئول وقت بخش فلزننگاری و سرکار خانم رحیمی مسئول بخش پرتونگاری اشعه ایکس پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی کمال تشکر و قدردانی را داریم.

تضاد منافع: ندارد.

مشارکت نویسندگان: نویسنده اول در بخش‌های مفهوم‌پردازی، روش‌شناسی و جمع‌آوری داده‌ها نقش داشت، در حالی که نویسنده دوم مسئولیت مطالعات تطبیقی و ویرایش نهایی را بر عهده داشت.

حامیان مادی و معنوی: این مقاله مستخرج از طرح تحقیقاتی دوره کارشناسی ارشد نویسنده اول مقاله است که با راهنمایی خانم دکتر پرستو نعیمی در دانشگاه آزاد اسلامی تهران مرکز به انجام رسیده است.

دسترسی به داده‌ها: داده‌های خام این پژوهش در اختیار نویسندگان است و با مکاتبات قابل دسترسی است.

پی‌نوشت‌ها

1. Decertification.
2. Pyromorfite.
3. Disc.
4. Gallo- Roman villa near Charron.
5. Hydroxy pyromorphite.

Analytica chimica acta, 440(2), 189-198.

De Figueiredo, E. M. S. (2010). A study on metallurgy and corrosion of ancient copper-based artefacts from the Portuguese territory (Doctoral dissertation, Universidade NOVA de Lisboa (Portugal)).

De Ryck, I., Van Biezen, E., Leyssens, K., Adriaens, A., Storme, P., & Adams, F. (2004). Study of tin corrosion: the influence of alloying elements. *Journal of Cultural Heritage*, 5(2), 189-195.

Dillmann, P., Béranger, G., Piccardo, P., & Matthiessen, H. (2014). Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction of long-term behavior (Vol. 48). Elsevier.

Dyson, R. H. (1964). Excavations at Hasanlu, Iran. University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology.

Figueiredo, E., Valério, P., Araújo, M. F., & Senna-Martinez, J. C. (2007). Micro-EDXRF surface analyses of a bronze spear head: Lead content in metal and corrosion layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 580(1), 725-727.

Figueiredo, E., Valério, P., Araújo, M. F., & Senna-Martinez, J. C. (2007). Micro-EDXRF surface analyses of a bronze spear head: Lead content in metal and corrosion layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 580(1), 725-727.

Ghirshman, R. (1938). Fouilles de Sialk, près de Kashan, 1933, 1934, 1937. Paris: Paul Geuthner.

Hassairi, H., Bousselmi, L., Triki, E., & Ingo, G. M. (2007). Assessment of the interphase behaviour of two bronze alloys in archaeological

soil. *Materials and Corrosion*, 58(2), 121-128.

InGO, G. M., De Caro, T., Riccucci, C., & Khosroff, S. (2006). Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys. *Applied Physics A*, 83, 581-588.

Ingo, G. M., de Caro, T., Riccucci, C., Angelini, E. M. M. A., Grassini, S., Balbi, S., ... & Vassiliou, P. (2006). Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean basin. *Applied Physics A*, 83, 513-520.

Ingo, G. M., de Caro, T., Riccucci, C., Angelini, E. M. M. A., Grassini, S., Balbi, S., ... & Vassiliou, P. (2006). Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean basin. *Applied Physics A*, 83, 513-520.

Karimi, F. (1994). Excavations on Hormuz Island. *Journal of Cultural Heritage*, No. 12. [In Persian].

[کریمی، فاطمه. (۱۳۷۳). کاوش در جزیره هرمز، مجله میراث فرهنگی شماره ۱۲، تابستان و پاییز].

Mabille, I., Bertrand, A., Sutter, E. M. M., & Fiaud, C. (2003). Mechanism of dissolution of a Cu-13Sn alloy in low aggressive conditions. *Corrosion Science*, 45(5), 855-866.

Majidzadeh, Y. (1997). Tepe Sialk Kashan: Report of Archaeological Excavations. Tehran: Cultural Heritage Publications. [In Persian].

[مجیدزاده، یوسف. (۱۳۷۶). تپه سلیک کاشان: گزارش کاوش‌های باستان‌شناسی. تهران: انتشارات میراث فرهنگی].

Muscarella, O. W. (1988). *Bronze and Iron: Ancient Near Eastern Artifacts in the Metropolitan Museum of Art*. New York: Metropolitan Museum of Art.

Muscarella, O. W. (2006). The Excavation of Hasanlu: An Archaeological Evaluation. Bulletin of the American Schools of Oriental Research.

Naeimi Tarai, P., & Khodair, S. (2017). Investigation of the formation process of oxide compounds in bronze artifacts based on microscopic studies. Journal of Conservation and Restoration Science, 1, 89–102.

[نعیمی طرئی، پرستو؛ خدیر، شیبا. (۱۳۹۶). بررسی روند تشکیل ترکیبات اکسیدی در آثار برنزی با استناد به مطالعات میکروسکوپی، نشریه دانش حفاظت و مرمت. ۱(۱) ۸۹ تا ۱۰۲].

Negahban, E. O. (1996). Marlik: The Complete Excavation Report. University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology.

Overlaet, B. (2003). The Early Iron Age in the Pusht-i Kuh, Luristan. Leuven: Peeters Publishers.

Piccardo, P., Mille, B., & Robbiola, L. (2007). Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes. In Corrosion of metallic heritage artefacts (pp. 239-262). Woodhead publishing.

Pourzarghan, V., Sarhadi-Dadian, H. H., & Hosseini, S. (2017). Identifying the Technology of a Bronze Dagger Discovered in Espidezh Region of Bazman in Sistan and Baluchestan, Iran. Journal of Anthropology and Archaeology, 5(1), 47-54.

Pourzarghan, V., Sarhadi-Dadian, H. H., & Hosseini, S. (2017). S. Identifying the Technology of a Bronze Dagger Discovered in Espidezh Region of Bazman in Sistan and Baluchestan, Iran. Journal of Anthropology and Archaeology June, 5(1), 47-54.

Quaranta, M., & Sandu, I. (2008, May). Micro-stratigraphy of copper-based archaeological objects: description of degradation mechanisms by means of an integrated approach. In 9th

International Conference on NDT of Art, Jerusalem, Israel (pp. 1-8).

Rémazeilles, C., & Conforto, E. (2008). A Buried Roman Bronze Inkwell-Chemical Interactions with Agricultural Fertilizers. Studies in conservation, 53(2), 110-117.

Robbiola, L., & Hurtel, L. P. (1995, September). Standard nature of the passive layers of buried archaeological bronze-The example of two Roman half-length portraits. In METAL 95: international conference on metals conservation (pp. 109-117). James and James Science Publisher, London.

Robbiola, L., Blengino, J. M., & Fiaud, C. (1998). Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys. Corrosion Science, 40(12), 2083-2111.

Robbiola, L., Vilbert, D., Lejars, T., Bourgarit, D., & Mille, B. (2001). Characterization of a buried archaeological bronze from the Celtic tomb n 1002 of La Fosse Cotheret (Roissy-en-France). In Metal 2001: proceedings of the international conference on metals conservation, Santiago, Chile, 2-6 April 2001 (pp. 237-242).

Rocca, E., & Mirambet, F. (2007). Corrosion inhibitors for metallic artefacts: temporary protection. In Corrosion of Metallic Heritage Artefacts (pp. 308-334). Woodhead Publishing.

Schmidt, E. F. (1937). Excavations at Tepe Hissar, Damghan. Philadelphia: University of Pennsylvania Press.

Scott, D. A. (1985). Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities. Studies in Conservation, 30(2), 49-57.

Scott, D. A. (1985). Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities. Studies in Conservation, 30(2), 49-57.

Scott, D. A. (1997). Copper compounds in metals and colorants: oxides and hydroxides. *Studies in Conservation*, 42(2), 93-100.

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

Silva, R. J. C., Figueiredo, E., Araújo, M. F., Pereira, F., & Braz Fernandes, F. M. (2008, September). Microstructure interpretation of copper and bronze archaeological artefacts from Portugal. In *Materials Science Forum* (Vol. 587, pp. 365-369). Trans Tech Publications Ltd.

Souissi, N., Sidot, E., Bousselmi, L., Triki, E., & Robbiola, L. (2007). Corrosion behaviour of Cu-10Sn bronze in aerated NaCl aqueous media—electrochemical investigation. *Corrosion Science*, 49(8), 3333-3347.

Tala'i, H. (1983). The Bronze Age in Iran: A Review of Tepe Hissar. *Iran*, 21, 131-146.

Trentelman, K., Stodulski, L., Lints, R., & Kim, C. (1999). A comparative study of the composition and corrosion of branches from Eastern Han dynasty money trees. *Studies in conservation*, 44(3), 170-183.

Tylecote, R. F. (1979). The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper. *Journal of Archaeological Science*, 6(4), 345-368.

Varjavand, P. (1975). The Architecture of the Historic Hormuz Castle and Its Construction Period. *Journal of Iranian Architectural Culture*. [In Persian].

[ورجاوند، پرویز. (۱۳۵۴). معماری قلعه تاریخی هرمز و زمان بنای آن، مجله فرهنگ معماری ایران.].

Young, m. L., Casadio, f., Marvin, j., Chase, w. T., & Dunand, d. C. (2010). An ancient Chinese

bronze fragment re-examined after 50 years: contributions from modern and traditional techniques. *Archaeometry*, 52(6), 1015-1043.

Negahban, E. O. (1989). A Review of Fifty Years of Archaeology in Iran. Tehran: Scientific and Cultural Publications. [In Persian].

[نگهبان، عزت الله. (۱۳۶۸). مروری بر پنجاه سال باستانشناسی ایران. تهران: انتشارات علمی و فرهنگی.].