

مروری بر مکانیزم خوردگی برنزهای باستانی در محیط خاک: از پاتین نوبل تا خوردگی فعال

امید عودباشی

عضو هیئت علمی گروه مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان

* نویسنده مسئول: o.oudbashi@au.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۱۷

چکیده

در این مقاله به مروری بر مکانیزم خوردگی در برنزهای باستانی مدفون در خاک پرداخته شده است. اشیاء برنزی باستانی به دلیل قرارگیری در محیطهای دفن مختلف با شرایط و ویژگیهای متفاوت، مکانیزمهای خوردگی متفاوتی را به نمایش می گذارند که در اثر آن، ریخت شناسیهای خوردگی نسبتاً متنوعی نیز در برنزهای باستانی قابل مشاهده هستند. شاخص ترین انواع خوردگی در برنزهای باستانی مدفون در خاک، وقوع خوردگی یکنواخت با تشکیل پاتین نوبل و محصولات خوردگی اکسیدی و کربناتهای قلیایی مس و همچنین وقوع خوردگی فعال یا بیماری برنز به دلیل تاثیر یون کلرید بر مس و تشکیل کلریدهای قلیایی مس است. از سوی دیگر، محیطهای مختلف موجب ایجاد ریخت شناسیهای متفاوتی در اشیاء برنزی می شوند که شاخص ترین آنها به خوردگی نوع اول و دوم مشهور هستند و تحت تاثیر میزان یون کلرید محلول در محیط خاک شکل می گیرند. از سوی دیگر، خوردگی تحت تاثیر فعالیت های میکروبی نیز یکی از انواع خوردگی است که در محیطهای خاک غیرهوازی در برنزهای باستانی رخ می دهد و نتیجه آن تشکیل محصولات خوردگی سولفید مس است. به منظور توضیح دقیق مکانیزمهای خوردگی در برنزهای باستانی، مثالهایی از نتایج مطالعات انجام شده بر روی اشیاء برنزی باستانی متعلق به محوطه های باستانی ایران نیز ارائه شده اند.

کلمات کلیدی: برنزهای باستانی، ریخت شناسی خوردگی، پاتین نوبل، بیماری برنز، محیط دفن؛

A Review on Corrosion Mechanism of Archaeological Bronzes in Soil: from Noble Patina to Active Corrosion

O. Oudbashi

Department of Conservation of Cultural and Historical Properties, Art University of Isfahan

* Corresponding Author: o.oudbashi@au.ac.ir

Submission: 2018, 08, 25 Acceptance: 2019, 02, 06

Abstract

This paper presents a review on corrosion mechanisms in archaeological bronzes buried in soil. The archaeological bronze objects show different corrosion mechanisms due to placing in different burial environments with various conditions and characteristics, by which various corrosion morphologies are observed in these objects. The main corrosion events in archaeological bronzes are occurrence of uniform corrosion with formation of noble patina and corrosion products such as oxides and basic carbonates of copper on the surface, and also active corrosion or bronze disease due to influence of chloride ions on copper and formation of basic copper chlorides. Furthermore, different environments lead to formation of different morphologies in archaeological bronzes that are called as type I and type II corrosion morphologies, which form under effecting of chloride ions amount in the soil environment. On the other hand, microbially influenced corrosion occurs in archaeological bronzes buried in anaerobic soils leading to formation of copper sulphide products. In order to explain these corrosion mechanisms in archaeological bronzes, some examples of studies on archaeological bronze objects from Iran are presented here.

Keywords: Archaeological Bronzes, Corrosion Morphology, Noble Patina, Bronze Disease, Burial Environment;

۱ - مقدمه

فلزات موادی ناپایدار هستند که با محیط اطراف واکنش داده و به ترکیبات پایدارتر - از نقطه نظر ترمودینامیکی - تبدیل می‌شوند. این ترکیبات محصولات جامد نامحلول و یا محلول هستند [۱]. مکانیزم خوردگی فلزات بازگشت آنها به شرایط پایدارتر و تبدیل به ترکیباتی پایدارتر است که معمولاً مشابه با کانی‌های فلزی موجود در طبیعت هستند [۲]. همچنین خوردگی را می‌توان به اختصار جابه‌جایی سطح مشترک بین فاز^۱ قلمداد نمود، و شیمی آن مرتبط با سیستم‌های ناهمگن است که در آنها انرژی پتانسیل به صورت منطقه‌ای آزاد شده و تبدیل به انرژی جنبشی می‌شود و از این رو رفتار ماده در این سیستم با استفاده از سینتیک^۲ خوردگی تعریف می‌شود. رویدادهایی که در خوردگی رخ می‌دهند را می‌توان به عنوان یک سیستم مرزی تصور نمود که در آن ماده فلزی جامد توسط یک مایع یا گاز که بر آن موثر است، مورد حمله قرار گرفته یا برهم کنش می‌دهد. پدیده خوردگی جابه‌جایی سطح مشترک است و سطوح مشترک بین فازهای آن چیزی است که پاتین یا قشر خوردگی را بر روی سطح فلزات ایجاد می‌کند [۳].

مطالعه اشیاء برنزی باستانی از نقطه نظرهای متنوع مانند باستان‌شناسی، فلزگری کهن، خوردگی و تاثیر محیطهای دفن^۳ مختلف بر آنها همواره مورد توجه متخصصان علوم مختلف بوده است [۴]. در این میان مطالعه و شناخت پدیده‌های خوردگی در اشیاء برنزی جهت حفاظت و نگهداری آنها در طول سالیان گذشته همواره مورد توجه بوده و تحقیقات متعددی بر روی این موضوع در سراسر دنیا و بر روی آثار یافت شده از فرهنگ‌ها و تمدن‌های مختلف انجام شده است.

اشیاء برنزی باستانی ممکن است از کاوش محیطهای مختلفی مانند خاک، دریا، آب شیرین یا محیط باتلاقی به دست آیند و مکانیزم خوردگی رخ داده در این اشیاء در طول قرن‌ها و هزاره‌ها می‌تواند به عوامل متنوعی مرتبط باشد. عوامل مختلفی در وقوع خوردگی در فلزات موثرند، عوامل درونی مانند ماهیت شیمیایی فلز / آلیاژ، فرایند و تکنیک ساخت، و عوامل بیرونی مانند ماهیت فیزیکی - شیمیایی محیط قرارگیری فلز / آلیاژ [۵-۷].

در پژوهش‌های مختلف انجام شده بر روی خوردگی برنزه‌های باستانی عوامل متعددی معرفی شده‌اند که در ماهیت و ریخت‌شناسی خوردگی در برنزه‌های باستانی نقش دارند. عواملی مانند میزان رطوبت محیط دفن (سطحی و زیرزمینی)، میزان نفوذ و فشار اکسیژن (هواگیری)^۴، pH، ترکیب شیمیایی محیط دفن،

کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در محیط دفن، توزیع دانه‌بندی خاک، پتانسیل خاک، مقاومت^۵ یا هدایت الکتریکی^۶ خاک، دما، عمق قرارگیری شیء، فعالیت‌های بیولوژیک و عوامل متعدد دیگر بر پایه نتایج مطالعات موردی یا عمومی به عنوان عوامل مهم اثرگذار بر خوردگی فلزات در محیط خاک معرفی شده‌اند [۵، ۱۷-۸]. اینکه شیء برنزی باستانی در چه محیطی قرار گرفته باشد، موضوعی مهم است زیرا پدیده‌های خوردگی مشاهده شده در اشیاء بسیار وابسته به ماهیت و شرایط محیط دفن طولانی مدت هستند. از سوی دیگر، ویژگی‌های متالورژیکی اشیاء نیز به عنوان عوامل موثر بر مکانیزم خوردگی در برنزه‌های باستانی معرفی شده‌اند. عواملی مانند ترکیب شیمیایی، ریزساختار، شیوه ساخت و شکل دهی و تزئینات سطحی اشیاء نیز ممکن است بر روند خوردگی، سرعت خوردگی و ماهیت محصولات خوردگی شکل گرفته در زمان دفن تاثیر بگذارند [۲۲-۱۸].

در این مقاله، به معرفی مکانیزم و ریخت‌شناسی خوردگی در برنزه‌های باستانی به دست آمده از محیط‌های مختلف دفن (خاک) و مطالعات انجام شده در این زمینه پرداخته می‌شود. هدف از این مقاله مروری جامع بر نتایج مطالعات انجام شده بر خوردگی در برنزه‌های باستانی به منظور تبیین مکانیزم خوردگی در این نوع از اشیاء باستانی است.

۲ - خوردگی و محیط دفن

همانگونه که ذکر شد، اشیاء فلزی تاریخی و فرهنگی ممکن است از محیطهای متنوعی به دست آیند یا در طول زمان در محیطهای مختلفی قرار گیرند. این محیطها شامل دو دسته اصلی هستند: محیط دفن و هوای آزاد [۳].

محیط دفن به محیطی اطلاق می‌شود که اشیاء در طول زمان طولانی به دور از هوای آزاد در آن رها شده باشند مانند خاک یا دریا [۲۳]. معمولاً اشیاء باستانی به دلیل رها شدن پس از دوره استفاده یا تخریب فضاهای معماری یا غرق شدن وسایل نقلیه دریایی برای مدت زمانی طولانی در این محیط قرار می‌گیرند. روند کشف و مشاهده این اشیاء شامل کاوش علمی باستان‌شناسی (یا کاوش غیرعلمی و یا غیرمجاز) و نیز بیرون آوردن اشیاء از زیر آب (برای مثال باستان‌شناسی زیر آب) است. عملیات کاوش می‌تواند موجب ایجاد شرایط جدید برای اشیاء مدفون و تغییر در مکانیزمهای خوردگی به دلیل قرارگیری در محیط جدید شود [۲۴].

از سوی دیگر بسیاری از اشیاء تاریخی و فرهنگی (شامل اشیاء باستانی) ممکن است در محیط باز یا هوای آزاد قرار گیرند. برای

با واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی فلز با اجزاء مختلف موجود در آب دریا است که البته تحت تأثیر عوامل مکانیکی مانند موج‌ها و ته نشست‌ها نیز قرار دارد. البته تأثیر عوامل بیولوژیک در خوردگی فلزات باستانی در آب دریا نیز حائز اهمیت است [۲۸].

۳ - خوردگی برنزه‌های باستانی در خاک

خوردگی اشیاء برنزی در محیط خاک پدیده‌های جالب توجهی را به نمایش می‌گذارد: ممکن است در طول زمان دفن به طور کامل خورده شده و به ترکیبات فلزی تبدیل شوند، یا با لایه خوردگی ضخیم همراه با خاک پوشیده شده و حالتی حجیم‌تر از شکل اولیه به خود بگیرند در حالی که مقدار قابل توجهی از ساختار فلزی در زیر خوردگی باقی مانده است و یا با لایه‌ای نازک، براق و زیبا به نام پاتین^۲ پوشیده شوند. این پدیده‌ها به شدت به خوردگی محیط خاک وابسته هستند [۳]. شدت و دامنه خوردگی در بسیاری از برنزه‌های به دست آمده از محیط خاک حالتی بین پاتین نازک و خوردگی کامل است. معمولاً ترکیبات مس I (برای مثال، کوپریت^۳ (Cu_2O) یا نانتوکیت^۴ (CuCl)) در سطح فلز و داخل ساختار آن تشکیل شده و ترکیبات مس II (برای مثال، مالاکیت^۵ $(\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3)$ یا آتاکامیت^۶ $(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$) بر روی محصولات اولیه به وجود می‌آیند. ترکیب شیمیایی محصولات خوردگی مس II به شدت بستگی به آنیون‌های محیط خاک و غلظت آنها دارد اگرچه حضور آنیون‌هایی مانند سولفید یا کلرید در تشکیل محصولات خوردگی مس I نیز نقش دارند [۱]. در مجموع، مکانیزم خوردگی برنزه‌های باستانی در محیط خاک، موضوعی پیچیده است و مکانیزم‌ها و عوامل مختلفی در آن نقش دارند.

۳ - ۱ - خوردگی کربناتی

آب زیرزمینی به عنوان واسطه‌ای جهت انتقال دی‌اکسید کربن و یون‌هایی مانند کلرید و سولفید عمل می‌کند که قابلیت واکنش با مس و آلیاژهای آن را دارند. در محیط‌های خاک غیرخورنده حاوی میزان بسیار کم یون کلرید، مکانیزم خوردگی معمولاً شامل اکسیداسیون سطحی و داخلی همراه با ته نشست ترکیبات کربناتی مس بر روی سطح است [۲۹، ۳۰ و ۳۱]. تغییرات ابتدایی سطح برنز تا حدی بیش از کدرشدگی^۷ سطحی ایجاد شده به دلیل اکسیداسیون اجزاء آلیاژ (مس و قلع) است. البته حتی اگر واکنش‌های اکسیداسیون و انحلال ایجاد شده در آب زیرزمینی حاوی اسید کربنیک بالا (میزان بالای دی‌اکسید کربن محلول در آب) به‌طور گسترده در ساختار برنز پیش روند، یکپارچگی و

مثال مجسمه‌ها و اشیاء تزئینی زیادی در سراسر دنیا برای مدت طولانی در هوای آزاد قرار گرفته اند یا اشیاء به دست آمده از کاوش‌های باستان‌شناسی در محیط موزه های مختلف دنیا به نمایش درآمده یا در انبار نگهداری می‌شوند [۳، ۲۵ و ۲۶]. ماهیت خوردگی رخ داده در اشیاء فلزی قرار گرفته در هوای آزاد بسیار متفاوت با اشیاء باستانی است و موضوع این مقاله نیست.

معمولاً اشیاء باستانی زمانی طولانی در محیط دفن قرار می‌گیرند و این امر موجب می‌شود تا شناخت روند و مکانیزم خوردگی از ابتدا در آنها قابل مطالعه نباشد. معمولاً اشیاء باستانی پس از گذشت مدت زمان زیادی کشف می‌شوند و شرایط آنها پس از کشف بیانگر نتیجه مکانیزم خوردگی است که تحلیل و مدل‌سازی واکنش‌های خوردگی را مشکل می‌کند. البته مطالعه نمونه‌های جدید و پایش دقیق آنها می‌تواند موجب درک بهتر از خوردگی فلزات باستانی در مراحل اولیه آن گردد [۲۷].

یکی از محیط‌هایی که معمولاً فلزات باستانی - به خصوص برنزه‌های باستانی - ممکن است برای زمان طولانی در آن رها شوند، خاک است. از نقطه نظر خوردگی در اشیاء باستانی، خاک یک محیط دفن است. خوردگی فلزات در محیط‌های مدفون از سریع تا ناچیز، بسته به فلز و شرایط محیط، متغیر است. مکانیزم‌های خوردگی فلزات در خاک بسیار پیچیده بوده و توسط آلاینده‌های محیطی، مواد باستانی دیگر، میکروارگانیسم‌های موجود در خاک، پوشش گیاهی، استفاده از زمین، شیمی خاک، فیزیک خاک و حضور یا عدم حضور آب و هوا تحت تأثیر قرار می‌گیرند [۱]. بطور کلی خوردگی در خاک از نوع خوردگی آبی^۱ و مکانیزم کلی آن الکتروشیمیایی است اما شرایط در خاک ممکن است بسته به ماهیت خاک و عمق قرارگیری اشیاء از حالت اتمسفری تا کاملاً اشباع از آب تغییر کند. این شرایط بستگی به بافت خاک و میزان آب و رطوبت موجود در خاک دارد [۷].

محیط آب نیز به عنوان یک محیط دفن در زمینه خوردگی اشیاء فلزی باستانی مورد توجه قرار می‌گیرد. اشیاء بسیاری از این محیط کشف شده‌اند. این محیط می‌تواند شامل آب شیرین و یا آب دریا باشد. ماهیت خوردگی فلزات باستانی در این محیط بسیار با محیط خاک متفاوت است. یکی از ویژگی‌های این محیط دفن عدم حضور میزان زیاد اکسیژن است که موجب می‌شود تا مکانیزم خوردگی موجب تشکیل ترکیب‌هایی متفاوت شود. محیط آب دریا محیطی پیچیده حاوی آب، نمک‌های معدنی، گازهای محلول، باکتری‌ها و ارگانیسم‌های زنده است. با توجه به پیچیدگی این محیط، آب دریا از نظر شیمیایی محیطی فعال و در عین حال از نظر بیولوژیک فعال است. خوردگی آب دریا مرتبط

1-Aqueous Corrosion

3-Cuprite

5-Malachite

7-Tarnishing

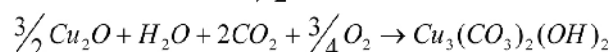
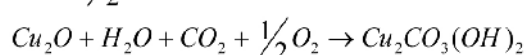
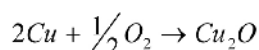
2-Patina

4-Nantokite

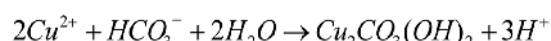
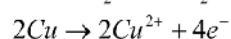
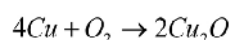
6-Atacamite

مالاکیت معمولاً بر روی سطح کوپریت شکل گرفته بر روی آثار ساخته شده از آلیاژهای مس تشکیل می‌شود [۳، ۲۵، ۳۹ و ۴۰]. آزوریت نیز به‌عنوان محصول خوردگی در بعضی از اشیاء برنزی و مسی قرار گرفته در محیط خاک مشاهده شده است (شکل ۱). با اینحال مشاهده آن در ترکیب خوردگی آثار برنزی نسبت به مالاکیت بسیار نادر است [۳].

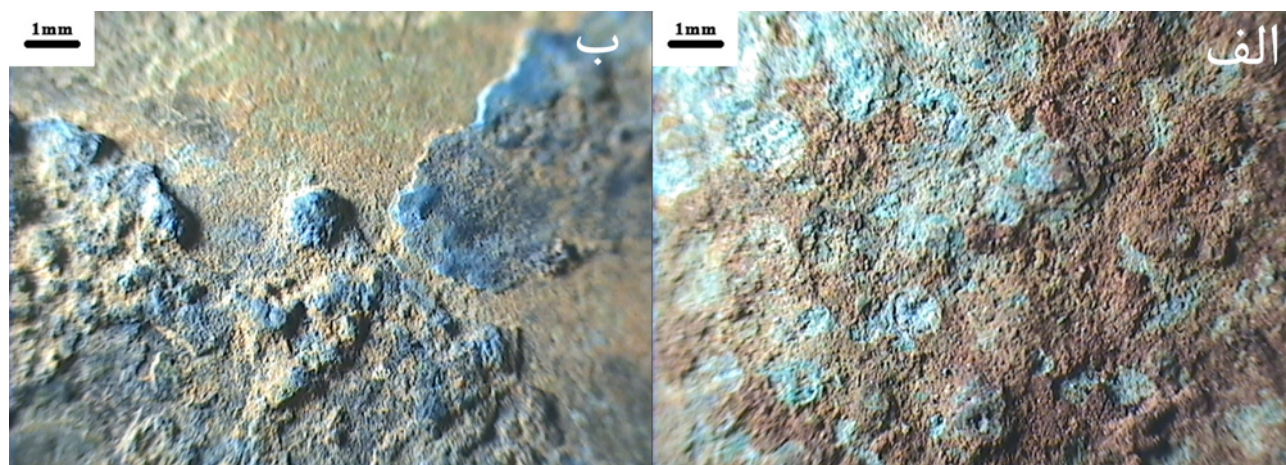
مالاکیت و آزوریت به‌عنوان محصول خوردگی زمانی که مس در تماس با آب خاک یا آب ایجاد شده به‌وسیله تراکم سطحی حاوی دی‌اکسید کربن باشد، تشکیل می‌شود. آزوریت ناپایدارتر از مالاکیت است و ممکن است با افزایش رطوبت و از دست دادن CO_2 (کاهش CO_2 در محیط خاک) به مالاکیت تبدیل شود. در حقیقت تشکیل مالاکیت بیشتر در حضور رطوبت زیاد و تشکیل آزوریت در شرایط خشک رخ می‌دهد [۴۱ و ۴۲]. تشکیل کربنات‌های قلیایی مس را می‌توان به این شکل توصیف نمود: ابتدا واکنش اکسیداسیون مس در محیط خاک موجب تشکیل لایه اکسید مس (کوپریت) می‌شود. در حضور آب و دی‌اکسید کربن، کوپریت در حین اکسیداسیون تبدیل به کربنات قلیایی مس (مالاکیت یا آزوریت) می‌گردد [۴۲]. اگر محیط (محلول خاک) از نظر یون کربنات با جو در تعادل باشد، مالاکیت تشکیل می‌شود. امکان تبدیل مستقیم کوپریت به مالاکیت (یا آزوریت) وجود دارد [۴۳]. معادله‌های زیر نشان‌دهنده نحوه تشکیل مالاکیت و آزوریت در محیط‌های مختلف است [۴۲]:



شکل اصلی شیء حفظ خواهد شد [۳۲]. در بسیاری از آلیاژهای مس باستانی (به خصوص برنزه‌های باستانی) خورده شده در محیط خاک با pH قلیایی، یک لایه کم ضخامت اکسیدی تیره رنگ (احتمالاً شامل کوپریت و اکسید قلع IV) در مجاورت فلز تشکیل شده که معمولاً با لایه‌ای از مالاکیت سبز رنگ پوشیده شده است [۱ و ۳۳]. کوپریت (Cu_2O) معمولترین محصول خوردگی در آلیاژهای مختلف مس است که در محیط‌های مختلف مانند خاک، هوای آزاد و همچنین زیر آب به عنوان اولین محصول واکنش مس با محیط تشکیل می‌شود و در بسیاری از اشیاء برنزی باستانی نیز به عنوان یکی از محصولات تشکیل دهنده لایه خوردگی سطحی شناسایی شده است [۱، ۳، ۳۴، ۳۵ و ۳۶]. مالاکیت حاصل واکنش مس با گاز CO_2 یا یون‌های کربنات/بی کربنات حل شده در آب زیرزمینی است [۳۷]. واکنش‌های زیر برای نمایش مکانیزم تشکیل کوپریت و مالاکیت ارائه شده‌اند [۳۷ و ۳۸]:



رشد یکنواخت مالاکیت بر روی برنزه‌ها موجب ایجاد پاتینی سبز رنگ بر روی سطح شیء می‌شود. ایزومر دیگر مالاکیت، آزوریت^۱ به ندرت بر روی برنزه‌های باستانی دیده می‌شود و ممکن است به شکل وصله‌های جداگانه آبی رنگی در کنار مالاکیت دیده شود [۱ و ۳۳]. مالاکیت و آزوریت از گروه کربنات‌های قلیایی مس هستند و به‌عنوان محصولات خوردگی در اشیاء مختلف ساخته شده از آلیاژهای مس دیده شده‌اند. مالاکیت یکی از معمول‌ترین محصولات خوردگی در اشیاء برنزی دفن شده در خاک است.

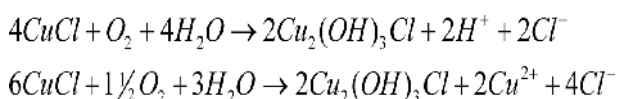


شکل ۱- سطح دو نمونه از برنزه‌های باستانی متعلق به محوطه سنگتراشان لرستان در بزرگنمایی پایین نشان‌دهنده تشکیل لایه‌های خوردگی کربناتی قلیایی مس بر روی سطح اصلی.

هوا و رطوبت است [۳]. در تعریف بیماری برنز یا خوردگی فعال اشیاء ساخته شده از آلیاژهای مس اینگونه آمده است: مکانیزم برهمکنش مواد حاوی کلرید در پاتین برنز با رطوبت و هوا [۴۶ و ۴۷]،

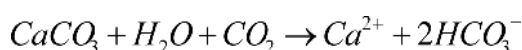
فرسایش پیشرونده آلیاژهای مس باستانی به دلیل حضور کلرید مس I (نانتوکیت) در مجاورت سطح فلز باقیمانده [۳].

در حقیقت بیماری برنز در بسیاری مواقع جهت توصیف ظهور لایه‌ها، لکه‌ها و نقاط پودری سبز روشن بر روی آلیاژهای مس باستانی استفاده می‌شود [۱]. نانتوکیت در صورت عدم تماس با هوا بدون تغییر باقی می‌ماند اما در صورت ترک خوردن محصولات خوردگی در اثر خشک شدن یا ضربه، برداشتن آنها در عملیات مرمت و یا به هر دلیل دیگری، نانتوکیت با رطوبت و اکسیژن واکنش می‌دهد که موجب تشکیل ترکیبات تری‌هیدروکسی کلرید مس سبز رنگ می‌شود [۱، ۵۰، ۴۸]. این ترکیب بسته به شرایط تشکیل دارای ایزومرهای مختلفی شامل آتاکامیت، پاراتا کامیت^۴، کلینوآتاکامیت^۵ و بوتالاکیت^۶ است [۳، ۵۰ و ۵۱]. دو معادله زیر جهت اکسیداسیون و هیدرولیز نانتوکیت، تشکیل هیدروکسی کلریدهای مس و وقوع بیماری برنز ارائه شده‌اند [۳، ۵۲ و ۵۳]:

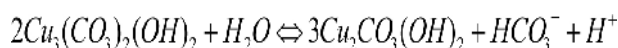


محصولات واکنش تری‌هیدروکسی کلرید مس و یون‌های محلول هستند که تولید اسید هیدروکلریک با کلرید مس II می‌نمایند. هر دو این ترکیبات موجب ادامه روند بیماری برنز در باقیمانده ساختار فلزی می‌شوند (شکل ۲). ترکیبات معمول تری‌هیدروکسی کلرید مس در خوردگی آلیاژهای مس باستانی، آتاکامیت و پاراتا کامیت (با فرمول عمومی $Cu_2(OH)_3Cl$) هستند. بوتالاکیت و کلینوآتاکامیت دیگر ترکیبات تری‌هیدروکسی کلرید مس هستند که به ندرت در لایه‌های خوردگی اشیاء باستانی (و حتی در طبیعت) دیده می‌شوند [۵۴ و ۵۰]. بوتالاکیت به دلیل ناپایدار بودن پس از تشکیل به سرعت به دیگر ایزومرهای تری‌هیدروکسی کلرید مس - آتاکامیت یا پاراتا کامیت - بازتبلور می‌یابد. پاراتا کامیت پایدارترین شکل از این ترکیب است [۵۴]. جدول ۱ ترکیبات معمول کلرید مس مشاهده شده به عنوان محصولات خوردگی در برنزه‌های تاریخی و مشخصات آنها را نمایش می‌دهد.

آزوریت در محلول‌های خنثی یا اسیدی ضعیف حاوی میزان بالای آنیون بی‌کربنات (HCO_3^-) تشکیل می‌شود. در حقیقت وجود آزوریت بیانگر این مطلب است که فعالیت‌های کربناتی در محیط دفن شدید بوده است که می‌تواند به دلیل فرایند انحلال و یا تحت تاثیر تجزیه بیولوژیک افزایش یابد. این کانی در آب و در جایی که میزان کربنات به وسیله تعادل با هوا کنترل می‌شود، نسبت به مالاکیت ناپایدارتر است [۴۴]. در حقیقت وجود آزوریت بیانگر این مطلب است که شیء برنزی در حضور افزایش فعالیت آنیون بی‌کربنات و در محیطی با pH پایین‌تر قرار داشته است [۳۷]. محلول موجود در خاک می‌تواند تحت شرایطی غنی از آنیون بی‌کربنات شود که به دلیل غلظت قابل ملاحظه بی‌کربنات کلسیم ($Ca(HCO_3)_2$) در آن است. در حقیقت وجود کانی کلسیت در محیط خاک می‌تواند موجب تشکیل بی‌کربنات کلسیم گردد [۴۵]:

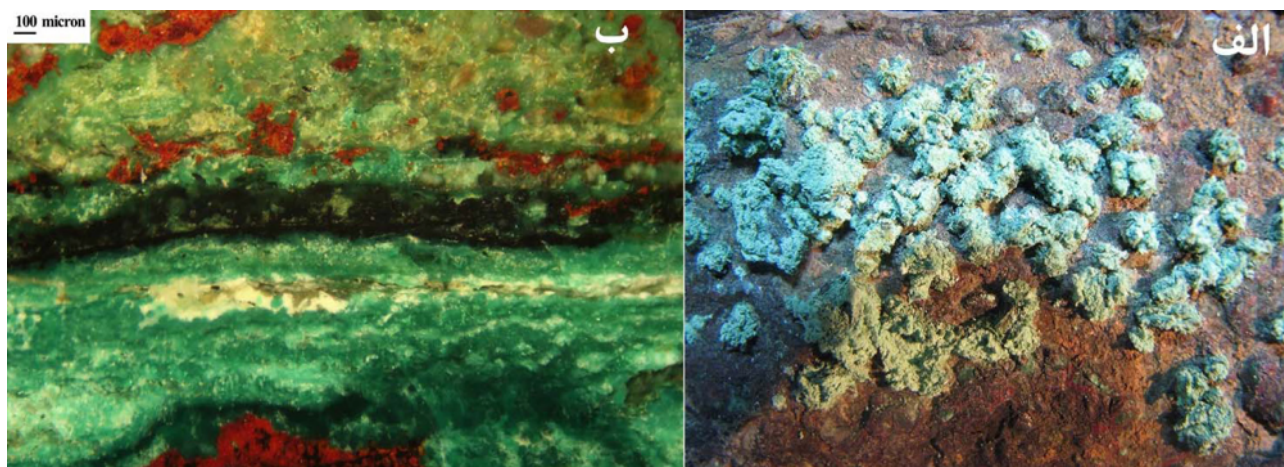


در مجموع به مرور زمان احتمال تبدیل آزوریت به مالاکیت در حضور آب وجود دارد [۴۵، ۳]:



۳ - ۲ - خوردگی کلریدی (خوردگی فعال)

حضور یون کلرید در محیط دفن شیء موجب تشکیل کلرید مس I می‌شود. یون کلرید در عمق لایه اکسید محافظ تشکیل شده بر سطح شیء حرکت کرده و با ترکیب با مس، لایه روشن مومی شکلی تشکیل می‌دهد. در حقیقت، اولین محصول واکنش مس با کلرید، نانتوکیت یا کلرید مس I است. نانتوکیت به رنگ سبز روشن یا سبز - خاکستری دیده شده و همانگونه که ذکر شد، حالت مومی دارد. نانتوکیت در مکان‌هایی مانند سطح بین کوپریت و فلز، حفره‌های پوشیده شده در زیر سطح اصلی^۱، بر روی لایه کوپریت موجود بر سطح فلز که توسط ترکیبات مس II پوشیده شده و یا در میان بافت فلزی شیء دیده می‌شود [۴۶]. اشیاء برنزی باستانی ممکن است پس از حفاری به واسطه تغییرات محیط دچار خوردگی شوند. خوردگی پس از حفاری در برنزه‌های باستانی زمانی رخ می‌دهد که در زمان دفن مس با کلرید واکنش داده و پس از حفاری در معرض هوای مرطوب قرار گیرد. به این پدیده بیماری برنز^۲ می‌گویند [۱]. بیماری برنز مکانیزم واکنش مس با کلرید، تشکیل نانتوکیت و تبدیل آن به یکی از تری‌هیدروکسی کلریدهای مس^۳ در مجاورت



شکل ۲ - الف، تشکیل خوردگی‌های پودری شکل کلرید قلیایی مس بر روی یک شیء برنزی باستانی پس از قرارگیری در محیط با رطوبت نسبی بالا، ب، مقطع عرضی یک شیء برنزی کاملاً خورده شده به دلیل خوردگی فعال شامل لایه‌های اکسیدی و کلریدی مس.

جدول ۱ - ترکیبات کلرید مس معمول در برنزه‌های باستانی و مشخصات آنها [۳].

نام	فرمول شیمیایی	سیستم تبلور	رنگ	سختی (موس)
نانتوکیت	Nantokite	CuCl	کوبیک	سبز روشن
آتاکامیت	Atacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	ارتورومبیک	سبز روشن
پاراتاکامیت	Paratacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	رومبوهدرال	سبز روشن
بوتالاکیت	Botallackite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	مونوکلینیک	سبز - آبی روشن
کلینوآتاکامیت	Clinoatacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	مونوکلینیک	سبز روشن

به بیماری برنز بین ۴۲ تا ۴۶ درصد است. رسیدن به رطوبت نسبی زیر ۳۹ درصد مطلوب است اما در بیشتر موزه‌ها و انبارها امکانات کافی جهت دسترسی به این سطح از رطوبت نسبی وجود ندارد. در عین حال نباید اجازه داده شود تا رطوبت از ۵۵ درصد بالاتر رود چون واکنش‌های مرتبط با نانتوکیت بسیار سریع شده و با کم کردن رطوبت نسبی مجدداً متوقف نخواهد شد [۳ و ۴۶].

۳-۳- خوردگی تحت تاثیر فعالیت‌های میکروبی^۱ (MIC) در خاک

معمولاً خوردگی در محیط خاک مرتبط با شرایط هوازی (در حضور اکسیژن) بوده و مکانیزم خوردگی و محصولات تشکیل شده در آلیاژهای مس، شامل ترکیبات متنوع پایدار در محیط‌های حاوی اکسیژن هستند. با اینحال، در صورت عدم حضور اکسیژن در خاک (به هر دلیل) مکانیزم خوردگی به سوی ایجاد محصولات پایدار در محیط بدون اکسیژن پیش می‌رود [۵۷ - ۵۵]. وجود باکتری‌های احیاء کننده سولفات^۲ (SRB) در محیط خاک و عدم

در آزمایشگاه در شرایط دسترسی به هوا و اکسیژن، کلرید مس II تمایل به واکنش جهت تولید یکی از تری‌هیدروکسی کلریدهای مس دارد. کوپریت تحت این شرایط تشکیل نمی‌شود. البته زمانی که کلرید مس I روی کاغذ جاذب رطوبت قرار گیرد، به آرامی به آتاکامیت تبدیل می‌شود. تبلور آتاکامیت بسیار آرام‌تر از پاراتاکامیت است. جهت تشکیل پاراتاکامیت نسبت به دیگر ایزومرها میزان بیشتری از مس و یون‌های کلرید در سطح فلز مورد نیاز است [۵۰]. همانطور که ذکر شد، وجود رطوبت و اکسیژن در محیط به همراه یون کلرید موجب ادامه روند واکنش بیماری برنز می‌گردد. نتایج مطالعات مختلف نشان می‌دهد که رطوبت نسبی کمتر از ۳۹ درصد باعث پایداری کامل نانتوکیت می‌شود. مقدار RH بحرانی برای نانتوکیت در هوا و در کنار فلز بالاتر از ۴۶ درصد است. در رطوبت نسبی بین ۴۲ تا ۴۶ درصد هیچ تغییر قابل مشاهده‌ای در نانتوکیت رخ نمی‌دهد. در عین حال زمانی که رطوبت نسبی به ۷۰ درصد می‌رسد سرعت واکنش بالا می‌رود. در این صورت رطوبت نسبی مناسب جهت انبار یا نمایش اشیاء مبتلا

موجب ایجاد خوردگی حفره‌ای و همچنین محصولات خوردگی سولفید مس در کنار ترکیبات سولفات مس در سطح اشیاء برنزی باستانی می‌شود [۶۳ و ۶۵].

۴ - مکانیزم و ریخت‌شناسی خوردگی در برنزه‌های باستانی

نتایج تحقیقات جدید در مورد خوردگی برنز نشان می‌دهد که مکانیزم تشکیل پاتین یا خوردگی در برنزه‌ها در محیط‌های طبیعی (مانند خاک یا آب) در اصل مرتبط با حل‌شویی^۳ مس یا مس‌زدایی^۴ یا همان انحلال انتخابی مس^۵ است که با اکسیداسیون داخلی فلز همراه است [۶۸ - ۶۶]. بر این اساس ریخت‌شناسی خوردگی در برنزه‌های باستانی را به دو گروه تقسیم‌بندی کرده‌اند که بر حضور یا عدم حضور سطح اصلی نشان دهنده شکل اولیه شیء استوار است. این تقسیم‌بندی به شکل امروزی اولین بار دهه ۱۹۹۰ مطرح شد [۶۸ و ۶۹]. این دو نوع ساختار ابتدا به سطح یکنواخت^۶ و زمخت^۷ [۶۸] و سپس به خوردگی نوع اول و دوم [۱۳] معروف شدند (شکل ۳).

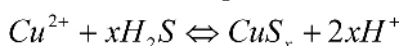
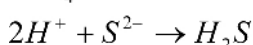
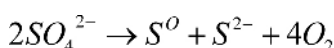
در خوردگی نوع اول سطح اصلی قابل رویت بوده یا به شکلی خفیف به وسیله رسوبات حاوی مس پوشیده شده است. لایه پاتین فشرده در این نوع خوردگی به وسیله انحلال انتخابی آرام مس و خروج آن از سطح شیء و تبدیل قلع به کاسیتريت و دیگر اکسیدهای قلع بوجود می‌آید [۱ و ۲۱]. در این نوع از خوردگی معمولاً دو لایه متمایز در زیر سطح اصلی وجود دارد [۶۶ و ۷۰]:

- لایه بیرونی حاوی محصولات قلع و ترکیبات هیدراته و/یا هیدروکسید مس II که ماهیت محیط خورنده در شکل‌گیری ترکیب شیمیایی آنها نقش دارد.

- لایه داخلی با نسبت Sn/Cu پایین‌تر از لایه رویی و در اصل حاوی ترکیبات اکسید و هیدروکسید مس. در خوردگی نوع دوم که سطح اصلی در آن به دلیل حملات شدید خوردگی نابود شده یا شکل اولیه را از دست داده (مانند حفره‌ها، ترک‌ها و لایه‌ای شدن)، ساختار پیچیده‌تر و ضخیم‌تری دیده می‌شود. این ساختار در برنزه‌ها معمولاً بسیار ضخیم بوده و حاوی ترکیبی از هیدروکسی کلریدهای 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 قابل ملاحظه بواسطه تشکیل محصولات خوردگی، تغییر می‌نماید [۱ و ۲۱].

این نوع خوردگی را می‌توان با یک مدل سه لایه‌ای توصیف نمود [۶۶]:

حضور اکسیژن موجب تشکیل ترکیبات سولفید مس به عنوان محصولات خوردگی در سطح اشیاء برنزی می‌شود. خاک، رسوبات ته دریا و آب دریا محل زندگی این نوع از باکتری‌ها هستند. این باکتری‌ها با احیاء سولفات موجود در محیط به سولفید، اکسیژن حاصل از واکنش را مصرف می‌کنند. معادله‌های زیر بیانگر مکانیزم احیاء سولفات توسط باکتری‌ها و خوردگی مس در این شرایط است [۳]:



همانگونه که ذکر شد، باکتری‌ها اکسیژن محیط را برای فعالیت خود مصرف می‌کنند. محصول اصلی فعالیت باکتری‌ها سولفید هیدروژن (H_2S) است. حاصل واکنش مس و سولفید هیدروژن، ترکیبات سولفید مس است [۲]. در حقیقت، وجود یون سولفید در سطح فلز و واکنش آن با مس موجب تشکیل لایه خوردگی حاوی ترکیبات کالکوسیت^۱ (Cu_2S)، کوولیت^۲ (CuS) و دیگر ترکیبات سولفید مس می‌شود. این لایه خاصیت محافظ ندارد [۴۱، ۵۸ و ۵۹]. با اینحال، تشکیل ترکیبات سولفیدی در محیط خاک معمول نیست و وجود آنها در اشیاء برنزی می‌تواند نشانه دفن آنها در خاک‌های باتلاقی و مرداب‌های بدون اکسیژن یا قرارگیری در اعماق آب دریا باشد [۶۲ - ۶۰]. با توجه به عدم حضور اکسیژن در سطح، احتمال تشکیل ترکیبات اکسیدی و حاوی اکسیژن مانند اکسیدهای مس و قلع و همچنین ترکیبات دیگر ذکر شده در صفحات قبل محتمل نخواهد بود. البته باید خاطر نشان نمود که امکان اکسیداسیون محصولات خوردگی سولفیدی در طول زمان و در حضور رطوبت و تبدیل آنها به ترکیبات سولفات مس در برنزه‌های باستانی وجود دارد [۶۳]. با این حال، ترکیبات سولفات مس، محصولات خوردگی معمول مشاهده شده در برنزه‌های مدفون در محیط خاک نیستند و بیشتر در برنزه‌های قرار گرفته در محیط باز شهری (هوای آزاد) مشاهده شده‌اند [۶۴]. برخی باکتری‌های احیا کننده سولفات می‌توانند در محیط‌های خاک هوازی و نزدیک سطح نیز فعالیت کنند (مانند *Acidithiobacilli* sp) و موجب تولید یون سولفید و H_2S و خوردگی در سطح آلیاژهای مس شوند. نکته جالب توجه دیگر، تولید اسید سولفوریک به عنوان محصول ثانویه فعالیت‌های برخی باکتری‌ها (مانند *Desulfobrevia* sp) در محیط‌های خاک هوازی با pH اسیدی تا کمی قلیایی است که

1-Chalcocite

3-Leaching

5-Selective Dissolution of Copper

7-Coarse Surface

2-Covellite

4-Decuprification

6-Uniform Surface

مشابه با خوردگی نوع دوم است اگرچه نمونه‌هایی از خوردگی نوع اول نیز در اشیاء محوطه هفت تپه مشاهده شده است [۲۷، ۷۳، ۷۶ - ۷۴ و ۷۲]. از سوی دیگر، مطالعات آزمایشگاهی انجام شده بر روی برنزه‌های باستانی مکشوفه از شمال ایران متعلق به هزاره اول ق.م نیز بیانگر شکل‌گیری خوردگی نوع اول در این برنزه‌ها است که به دلیل قرارگیری اشیاء برنزی در طول زمان دفن در محیطی با خورندگی کم و میزان کم یون کلرید است. در حقیقت، این اشیاء به دلیل ویژگی‌های محیط دفن (خاک) یک لایه پاتین نوبل داخلی غنی از قلع همراه با لایه‌های خوردگی بسیار نازک بیرونی دارند که موجب ایجاد ظاهری یکنواخت و براق در سطح اشیاء برنزی می‌شود [۷۷].

شکل ۴ طرح شماتیک ریخت‌شناسی خوردگی مشاهده شده در اشیاء دو محوطه سنگتراشان و هفت تپه را نمایش می‌دهد. شکل ۴-الف، نشان‌دهنده مقطع عرضی یکی از اشیاء محوطه سنگتراشان و طرح خطی لایه نگاری خوردگی مشاهده شده در اشیاء این محوطه است. همانگونه که در تصویر مشخص است، لایه‌های خوردگی اشیاء محوطه سنگتراشان، خوردگی نوع اول را به نمایش می‌گذارند. نکته جالب توجه مشاهده این نوع از لایه نگاری و ریخت‌شناسی خوردگی در اشیاء برنزی شمال ایران شامل محوطه تول تالش گیلان است [۷۷].

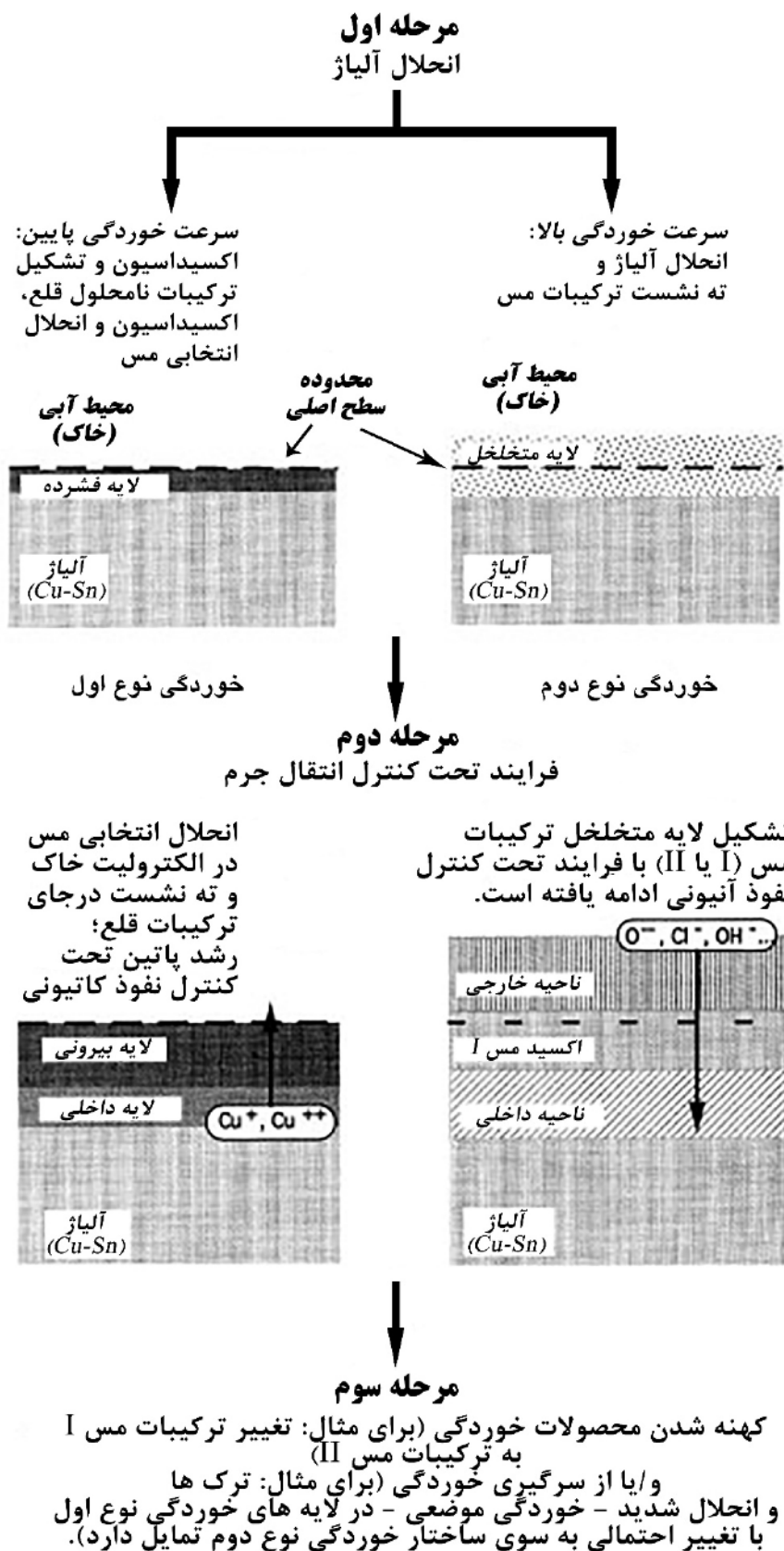
از سوی دیگر، شکل‌های ۴-ب تا ۴-د نشان‌دهنده لایه‌نگاری خوردگی متنوع در اشیاء محوطه هفت تپه خوزستان هستند. با توجه به طرح شماتیک لایه نگاری خوردگی در اشیاء برنزی محوطه هفت تپه می‌توان بیان نمود که در شکل ۴-ب، ریخت‌شناسی خوردگی تا حدی مشابه با خوردگی نوع اول است اما در شکل‌های ۴-ج و ۴-د، شکل‌گیری خوردگی نوع دوم به خوبی قابل مشاهده است. در ریخت‌شناسی خوردگی ارائه شده در شکل ۴-ب، سطح اصلی به وضوح قابل مشاهده است که نشان دهنده حفظ شدن آن در زمان وقوع خوردگی است. از سوی دیگر، ساختار دو لایه ایجاد شده در بخش داخلی خوردگی نیز بسیار مشابه با ساختار دو لایه موجود در خوردگی نوع اول است. بر این اساس می‌توان بیان نمود که این نوع از خوردگی رخ داده در اشیاء برنزی محوطه هفت تپه خوزستان (شکل ۴-ب) را می‌توان به عنوان خوردگی نوع اول قلمداد نمود. وقوع هر دو نوع خوردگی در اشیاء محوطه هفت تپه (البته با اندکی انحراف از خوردگی نوع اول) می‌تواند به دلیل تفاوت غلظت یون کلرید در نواحی مختلف محوطه هفت تپه باشد که نتایج آنالیز خاک محوطه نیز بیانگر این مطلب است [۷۲].

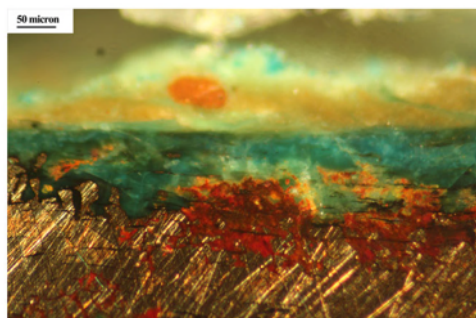
- لایه حاوی ترکیبات مس در بخش بیرونی (ترکیبات مس (II))
 - لایه اکسید مس (I) زیرین

- لایه داخلی که اثر ساختار فلزی اصلی را آشکار نموده و با کاهش انتخابی مس به دلیل مس‌زدایی و غنی شدن از میزان Cl در فصل مشترک آلیاژ - خوردگی مشخص می‌شود.

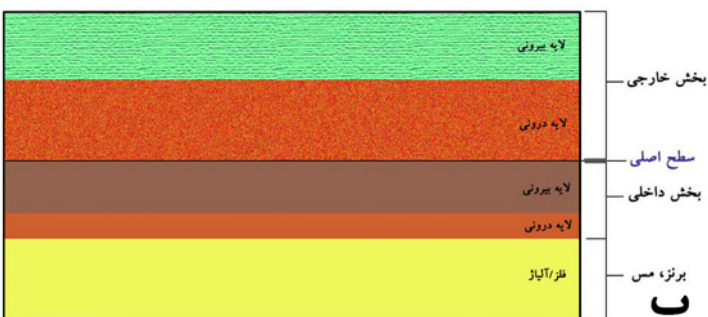
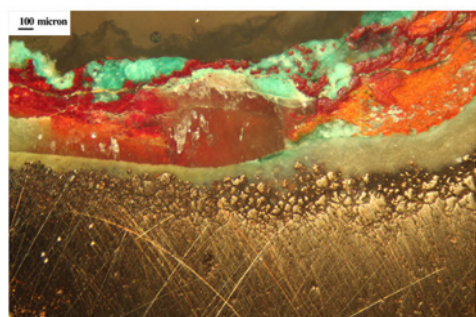
نوع اول به‌عنوان ماهیت استاندارد^۱ پاتین برنز یا پاتین نوبل نیز معرفی شده است و خواص حفاظتی قابل ملاحظه‌ای دارد. این پاتین با لایه روین ضخیم هم‌تراز است (معمولاً از ۱۰ تا ۱۰۰ میکرومتر). نوع دوم که سطوح زمخت را نمایش می‌دهد مشابه با پاتین بد^۲ معرفی شده در گذشته است [۱۳ و ۶۶]. هر دو نوع ساختار خوردگی را می‌توان در یک شیء مشاهده نمود که می‌تواند از ناحیه‌ای تا ناحیه دیگر تغییر کند. البته انحرافات از این مدل‌ها را می‌توان در نمونه‌های باستانی مشاهده نمود [۶۶]. خوردگی نوع اول در محیط‌های با خورندگی کمتر دیده می‌شود در حالی که نوع دوم در محیط‌های خورنده‌تر مانند محیط‌های حاوی نمک خورنده مانند کلریدهای محلول معمول است [۷۱].

مطالعات انجام شده بر روی خوردگی در تعدادی از برنزه‌های باستانی به دست آمده از دو محوطه باستانی مختلف در ایران نشان‌دهنده تفاوت در ریخت‌شناسی خوردگی تحت تاثیر خورندگی خاک و حضور یا عدم حضور یون کلرید در محیط خاک است. بر اساس نتایج مطالعات آزمایشگاهی بر روی مکانیزم و ریخت‌شناسی خوردگی در اشیاء برنزی محوطه‌های سنگتراشان در غرب ایران (هزاره اول ق.م) و هفت تپه در جنوب غرب ایران (هزاره دوم ق.م)، برنزه‌های محوطه سنگتراشان به دلیل قرارگیری طولانی مدت در محیط خاک عاری از میزان قابل توجه یون کلرید محلول، خوردگی نوع اول را نمایش می‌دهند. لایه نگاری خوردگی در اشیاء این محوطه به خوبی نشان‌دهنده نفوذ خوردگی به میزان بسیار کم در ساختار فلز و تشکیل لایه پاتین نوبل و فشرده غنی از قلع در سطح اشیاء است (لایه داخلی زیر سطح اصلی) در حالیکه لایه خوردگی بیرونی شامل ایزومرهای کربنات‌های قلیایی مس، مالاکیت و آزوریت، است که ساختاری متخلخل و پودری شکل دارد [۲۷، ۲۹، ۳۰ و ۷۲]. از سوی دیگر، مکانیزم خوردگی طولانی مدت اشیاء محوطه باستانی هفت تپه خوزستان به دلیل قرارگیری این اشیاء در محیط خاک غنی از یون کلرید محلول، کاملاً با اشیاء محوطه سنگتراشان متفاوت است و شامل اکسیدهای مس (کوپریت و تنوریت) و کلریدهای قلیایی مس (آتاکامیت و پاراتا کامیت) همراه با کاسیتريت یا اکسید قلع IV است. ریخت‌شناسی خوردگی در اشیاء محوطه هفت تپه نیز در بسیاری موارد

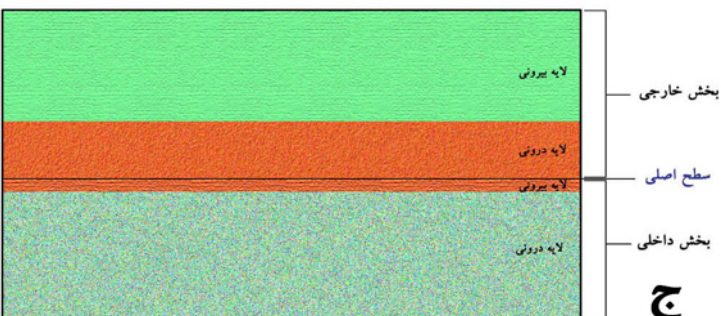
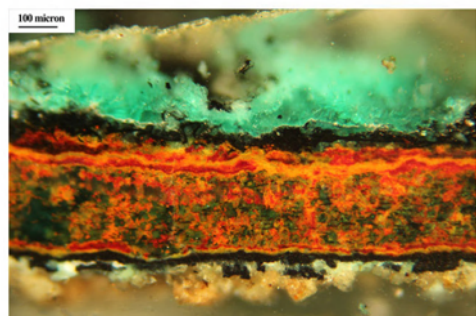




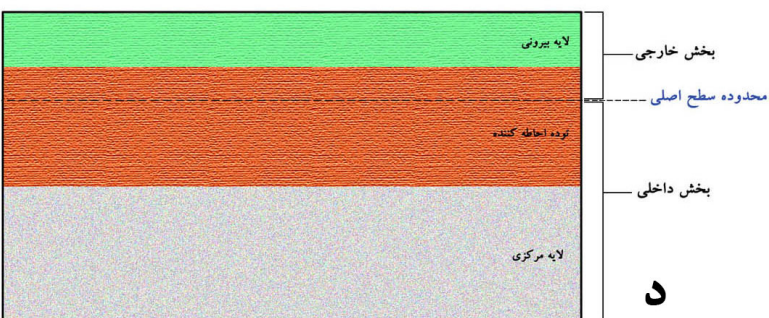
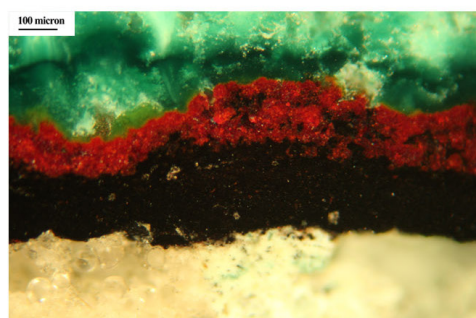
الف



ب



ج



د

شکل ۴ - طرح شماتیک لایه نگاری و ریخت شناسی خوردگی در اشیاء برنزی باستانی ایران، الف - لایه نگاری خوردگی اشیاء محوطه سنگتراشان (مشابه با اشیاء محوطه تول تالش گیلان)، ب، ج و د - لایه نگاری‌های مختلف خوردگی مشاهده شده در اشیاء برنزی محوطه هفت تپه خوزستان. لایه‌های تشکیل شده در اشیاء این دو محوطه به خوبی خوردگی نوع اول (ب) و خوردگی نوع دوم (ج و د) را نمایش می‌دهند.

نوع دیگری از تقسیم‌بندی خوردگی در برنزه‌های باستانی بر پایه مهاجرت یونی توسط رویولا [۷۸] با بررسی بر روی برنزه‌های پرقلع پیشنهاد شده است و بر پایه آن رویدادهای خوردگی به دو گروه زیر تقسیم می‌شوند:

- خوردگی تحت کنترل کاتیونی

- خوردگی تحت کنترل آنیونی

در کنترل کاتیونی، نفوذ کاتیون‌ها به سوی سطح سرعت فرایند را کنترل می‌کند، که عموماً آرام و کند است. این فرایند موجب تشکیل لایه‌های خوردگی فشرده نگهدارنده شکل اصلی شیء می‌شود. لایه‌های ضخیم‌تر به خصوص ترکیبات مس II در بیرون سطح تشکیل می‌شوند. تحت کنترل آنیونی، فرایند به سوی تغییر حجم بیشتر در فصل مشترک خوردگی پیش می‌رود، نتیجه لایه‌های خوردگی کم انسجام‌تر و ضخیم‌تر بوده و شکل اصلی شیء از بین می‌رود [۹ و ۷۸]. در منابع توصیف کننده این نوع از دسته بندی خوردگی، خوردگی تحت کنترل کاتیونی به عنوان خوردگی نوع اول و خوردگی تحت کنترل کاتیونی به عنوان خوردگی نوع دوم نامگذاری شده است. خوردگی نوع اول یا خروج فاز غنی از قلع جهت تشکیل محصولات خوردگی اکسید قلع یا مخلوط کوپریت و اکسید قلع در سطح (بعضی مواقع مالاکیت و آزوریت) و رها کردن فاز آلفای آلایژ به شکل سالم است. این نوع از خوردگی با لایه کوپریت و وجود یون کلرید همراه است. خوردگی نوع دوم با حضور لایه صافی از اکسید قلع شناخته می‌شود که معروف به پاتین آبی^۱ (براق) است. در این نوع خوردگی فاز آلفا حل (خورده) شده و فاز دلتا سالم باقی می‌ماند. این نوع خوردگی با کنترل کاتیونی مرتبط بوده و به برنزه‌های پایدار و زیبا منجر می‌شود [۹]. نکته جالب توجه این است که خوردگی نوع اول ذکر شده در این دسته‌بندی (خوردگی تحت کنترل کاتیونی) از نظر مکانیزم و ریخت شناسی کاملاً مشابه با خوردگی نوع دوم معرفی شده توسط رویولا و همکاران و خوردگی نوع دوم (خوردگی تحت کنترل آنیونی) کاملاً مشابه با خوردگی نوع اول توصیف شده توسط ایشان است [۱۳]. بر این اساس می‌توان بیان نمود که خوردگی تحت کنترل کاتیونی منتج به تشکیل پاتین نوبل می‌شود در حالیکه خوردگی تحت کنترل آنیونی منجر به تشکیل ساختار خوردگی چند لایه یا همان پاتین زمخت در برنزه‌های باستانی می‌شود.

در سال‌های اخیر نوع دیگری از تقسیم‌بندی خوردگی در برنزه‌های باستانی ارائه شده است [۲۱ و ۷۹]. بر این اساس، در اشیاء برنزی باستانی (جدای از حضور یا غیاب باقیمانده فلزی یا نوع محوطه باستانی) سه نوع محصولات در پاتین باستانی دیده می‌شود:

- آنهایی که از فرایندهای خوردگی ایجاد می‌شوند.
- آنهایی که از فرایندهای بر پایه اسید نشات می‌گیرند و در حین هیدرولیز و تبادل یونی آشکار می‌گردند.
- آنهایی که از فرایندهای آلوده کننده نشات می‌گیرند (مانند نفوذ، جدایش، ته‌نشست و ...).

این محصولات در مراحل مختلفی تشکیل می‌شوند که مشخصه انواع خاص پاتین هستند [۲۱]. اکسیدها یا سولفیدها که در زمان استفاده تشکیل می‌شوند، پاتین اولیه^۲ را تشکیل می‌دهند، هیدروکسی هالوژنیدها، اکسی هیدروکسیدها، کربنات‌ها، سولفات‌ها، فسفات‌ها و ... منتج شده در دوره آخر بهره‌برداری (قبل از رها شدن) و در اولین مرحله دوره قرارگیری در خاک، به عنوان پاتین ثانویه^۳ شناخته می‌شوند، در نهایت آنهایی که از فرایندهای فیزیکی مانند نفوذ - جدایش - باز تبلور - ته‌نشست - کانی شدن منتج می‌شوند، پاتین آلودگی^۴ را تشکیل می‌دهند [۲۱ و ۷۹].

بر اساس این طبقه‌بندی به نظر می‌رسد که لایه‌های خوردگی مشاهده شده در برنزه‌های باستانی دو محوطه هفت تپه و سنگتراشان شامل پاتین ثانویه و پاتین آلودگی باشند زیرا بر اساس موارد ذکر شده پیش از این، لایه‌های خوردگی سطحی تشکیل شده در محدوده سطح اصلی را می‌توان به عنوان پاتین ثانویه در نظر گرفت که شامل محصولات اکسیدی مانند کوپریت، تنوریت و ترکیبات اکسید قلع هستند. از سوی دیگر، ترکیباتی مانند کلریدهای قلیایی مس (در اشیاء محوطه هفت تپه) و کربنات‌های قلیایی مس (در اشیاء محوطه سنگتراشان) را می‌توان به عنوان محصولات یا پاتین ثانویه و همچنین پاتین آلودگی مورد توجه قرار داد. بر این اساس، باید خاطر نشان نمود که این تقسیم‌بندی به خوبی نمی‌تواند بیانگر فرایند تشکیل پاتین در برنزه‌های باستانی باشد زیرا بسیاری از محصولات ذکر شده ممکن است در زمان استفاده از اشیاء نیز تشکیل شوند، برای مثال اکسیداسیون اجزاء آلایژ شامل مس و قلع می‌تواند به دلیل قرارگیری اشیاء در محیط‌های باز (هوای آزاد) نیز تشکیل شوند و همچنین ترکیبات کربناتی یا کلریدی مس نیز هم به عنوان پاتین ثانویه و هم به عنوان پاتین آلودگی در زمان رها شدن و دوره طولانی مدت دفن در خاک تشکیل می‌شوند.

در بعضی از لایه‌های خوردگی می‌توان جزییات ساختاری مرتبط با ریزساختار فلزی خورده شده در طول زمان دفن را مشاهده نمود. این نوع ساختار که به ساختار رد^۵ یا ساختار ریخت‌واره‌ای^۶ معروف است در لایه پاتین بسیاری از برنزه‌های باستانی به شکل دندریت‌ها یا دانه‌های خورده شده دیده شده است. در این حالت فلز به محصولات خوردگی تبدیل شده است اما ساختار متالورژیکی اولیه

1-Water Patina

3-Secondary Patina

5-Ghost Structure

2-Primary Patina

4-Contamination Patina

6-Pseudomorphic Structure

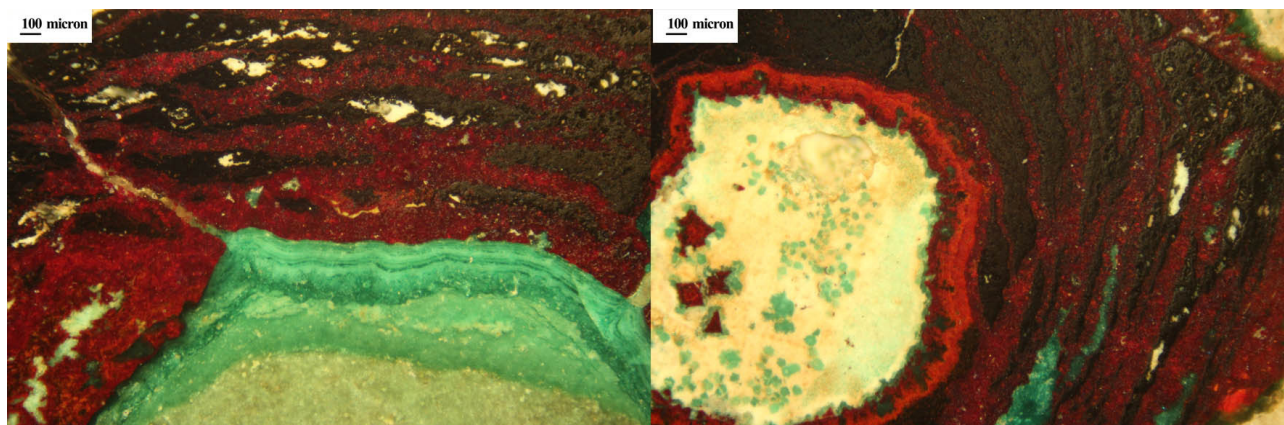
زیرزمینی خاک باشد که باعث ایجاد رسوب محصولات خوردگی نسبتاً نامحلول مانند کوپریت، مالاکیت، تری‌هیدروکسی کلریدهای مس، اکسید قلع IV (احتمالاً کاسیتريت) و دیگر محصولات موجود در لایه‌های جدا شده یا نواری شده می‌شود. در سیستم‌های در نوسان^۳ همگن فاز مایع واکنش‌های بلوسوف - ژابوتینسکی^۴ رخ می‌دهد. واکنش‌های فاز مایع - جامد می‌توانند به سیستم‌های دوره‌ای ناهمگنی منجر شوند که اغلب به پدیده لیزگانگ^۵ معروف است. در پدیده لیزگانگ محصولات واکنش در نتیجه ته‌نشست متناوب (ریتمیک) رسوب نامحلول، تشکیل ساختارهای نواری می‌دهند که به حلقه‌های لیزگانگ معروف هستند. در بعضی موارد هر نوار از تعداد زیادی سیستم‌های با باند (نوار) کوچکتر یا ثانویه تشکیل شده است. نوارهای بزرگ یا ساختارهای ضخیم‌تر را می‌توان بر پایه توصیفات لیزگانگ به عنوان ساختارهای اولیه معرفی نمود در حالیکه نوارهای باریکتر به عنوان ساختارهای ثانویه مطرح می‌شوند [۷۸، ۸۰ و ۸۲].

شکل ۵ وقوع پدیده لیزگانگ و نواری شدن را در لایه‌های خوردگی کوپریت و کلریدهای قلیایی مس در دو نمونه از اشیاء برنزی محوطه هفت تپه نمایش می‌دهد. بر اساس مطالعات انجام شده، ریخت‌شناسی خوردگی مشاهده شده در این نمونه‌ها شامل وقوع شدید انحلال انتخابی مس همراه با اکسیداسیون قلع در مرکز نمونه همراه با وقوع نواری شدن در ترکیبات مس تشکیل شده در بخش خارجی ساختار اشیاء شامل کوپریت و کلریدهای قلیایی مس است [۷۵ و ۷۶]. ریخت‌شناسی خوردگی مشاهده شده در این نمونه‌ها از نقطه نشر لایه نگاری مشابه با ریخت‌شناسی ارائه شده در شکل ۴ - د است. پدیده لیزگانگ در برنزه‌های باستانی مختلفی مشاهده شده است که تحت تاثیر محیط خاک خورنده حاوی یون کلرید بوده‌اند و خوردگی نوع دوم در آنها رخ داده است مانند برخی نمونه‌های محوطه هفت تپه و همچنین اشیاء برنزی مکشوفه از برخی محوطه‌های شرق اروپا [۸۳].

را در خود حفظ نموده است [۲۱ و ۸۰]. این پدیده اینگونه توصیف شده است که زمانی که برنز حل می‌شود (خورده می‌شود)، قلع فوراً به شکل اکسید رسوب می‌دهد و به همین دلیل ساختار دندردینی فلز به دلیل واکنش جایگزینی حفظ می‌شود [۸۱]. با این وصف، این نوع ساختار خوردگی تنها در داخل ساختار شیء خورده شده و زیر سطح اصلی آن قابل مشاهده است و در محصولات خوردگی که به دلیل فرایند انحلال و رسوب مجدد بر سطح رویی شیء ایجاد شده‌اند، قابل مشاهده نیست.

در بعضی از لایه‌های خوردگی می‌توان جریبات ساختاری مرتبط با ریزساختار فلزی خورده شده در طول زمان دفن را مشاهده نمود. این نوع ساختار که معروف به ساختار رد یا ساختار ریخت‌واره‌ای معروف است در لایه پاتین بسیاری از برنزه‌های باستانی به شکل دندردیت‌ها یا دانه‌های خورده شده دیده شده است. در این حالت فلز به محصولات خوردگی تبدیل شده است اما ساختار متالورژیکی اولیه را در خود حفظ نموده است [۲۱ و ۸۰]. این پدیده اینگونه توصیف شده است که زمانی که برنز حل می‌شود (خورده می‌شود)، قلع فوراً به شکل اکسید رسوب می‌دهد و به همین دلیل ساختار دندردینی فلز به دلیل واکنش جایگزینی حفظ می‌شود [۸۱]. با این وصف، این نوع ساختار خوردگی تنها در داخل ساختار شیء خورده شده و زیر سطح اصلی آن قابل مشاهده است و در محصولات خوردگی که به دلیل فرایند انحلال و رسوب مجدد بر سطح رویی شیء ایجاد شده‌اند، قابل مشاهده نیست.

نواری شدن یکی دیگر از جنبه‌های خوردگی است که در برنزه‌های باستانی مشاهده شده است. پژوهشگران وقوع پدیده نواری شدن را به نوسانات فصلی دما، باران، شرایط خاک و دیگر عوامل محیطی نسبت می‌دهند [۸۰]. این متغیرها دوره خوردگی را تحت تاثیر قرار می‌دهند اما منشاء نواری شدن ممکن است به دلیل وقوع فرایندهای مختلف در نتیجه نفوذ متقابل^۲ اجزاء فلزی و نمک‌های موجود در آب

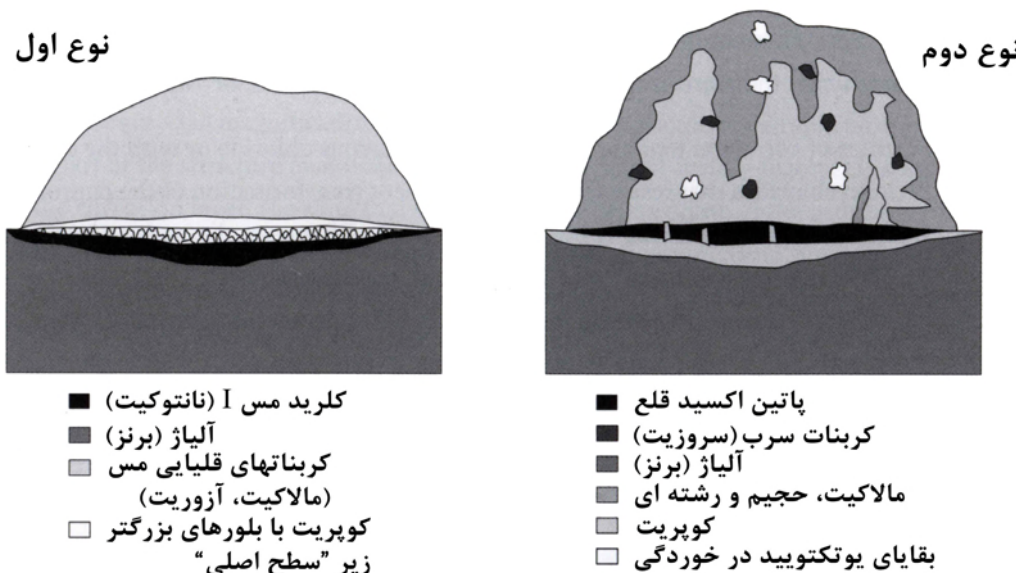


شکل ۵ - پدیده لیزگانگ و وقوع خوردگی نواری در لایه‌های خوردگی اکسیدی و کلریدی مس در دو نمونه از اشیاء محوطه هفت تپه خوزستان، ساختار داخلی سفید رنگ تشکیل شده در مرکز نمونه‌ها، حاصل فرایند مس زدایی و تشکیل فاز اکسید قلع IV درون ساختار شیء است. محدوده سطح اصلی کاملاً در این نمونه‌ها نامشخص است.

قلع هستند. بقایای فازهای بین فلزی (یوتکتوید آلفا+دلتا) می‌تواند در این تاول‌ها دیده شود. لایه اکسید قلع موجود در تاول‌های نوع دوم احتمالاً هیدراته است و در طول دفن ممکن است تا حدی دهیدراته شود. ترک خوردن این لایه می‌تواند باعث تبدیل مس به کوپریت، عبور مس حل شده از بین پاتین اکسید قلع و انتقال آن به خارج از شیء شود. ناحیه غنی از قلع فاز یوتکتوید در تاول حفظ شده و نواحی غنی از مس به کوپریت تبدیل می‌شوند [۳]. سرب نیز اگر در آلیاژ وجود داشته باشد، می‌تواند به بیرون از فلز و داخل تاول رفته و به کربنات سرب (سروزیت) تبدیل شود [۳ و ۸۴]. شکل ۶ طرح شماتیک دو نوع تاول مشاهده شده در خوردگی برنزه‌های باستانی را نمایش می‌دهد.

یکی دیگر از انواع ریخت شناسی خوردگی مشاهده شده در برنزه‌های باستانی، تاول‌های خوردگی^۱ یا خوردگی زگیلی^۲ است که در سطح بسیاری از آثار برنزی باستانی مشاهده شده است. به‌طور کلی دو نوع خوردگی تاولی یا زگیلی وجود دارد [۳ و ۸۴]:
 - تاول‌هایی که مرتبط با بیماری برنز و تشکیل نانتوکیت یا تری‌هیدروکسی‌کلریدهای مس حاصل از تغییر نانتوکیت هستند. این نوع از تاول‌های خوردگی به تاول‌های نوع اول معروف شده اند. کلرید مس عموماً در فصل مشترک بین لایه پاتین و کف تاول یا زگیل وجود دارد.

- تاول‌های دارای محصولات خوردگی مالاکیت و کوپریت و بدون حضور یون کلرید در ساختار آنها که به تاول‌های نوع دوم معروف هستند. این تاول‌ها مرتبط با پاتین‌های نوبل غنی از اکسید



شکل ۶ - طرح شماتیک تاول‌های خوردگی در برنزه‌های باستانی [۳].

نتیجه‌گیری

مکانیزم و ریخت شناسی خوردگی در برنزه‌های باستانی موضوعی است که در طول سالیان گذشته به صورت گسترده مورد مطالعه و آزمایش قرار گرفته است. در این مقاله سعی شده است تا با استفاده از نتایج مطالعات انجام شده بر روی خوردگی برنزه‌های باستانی در محیط خاک و همچنین ارائه مثال‌هایی از اشیاء برنزی ایران، مکانیزم و ریخت شناسی خوردگی در برنزه‌های باستانی مورد تحلیل قرار گیرد. با توجه به نتایج متنوع ارائه شده در منابع مختلف، به خوبی می‌توان دریافت که محیط قرارگیری اشیاء در طولانی مدت (محیط خاک) عامل اصلی و مهم در شکل‌گیری لایه‌های خوردگی و وقوع مکانیزم‌های خوردگی نسبتاً متنوع معرفی شده در برنزه‌های باستانی است. بر اساس نتایج مطالعات انجام شده بر روی برنزه‌های باستانی، دو شکل اصلی خوردگی در برنزه‌های مدفون شده در محیط خاک قابل مشاهده هستند که شامل (۱) خوردگی نوع اول، خوردگی تحت کنترل آنیونی یا پاتین نوبل و (۲) خوردگی نوع دوم، خوردگی تحت کنترل آنیونی یا پاتین بد است. در حقیقت، حضور یون کلرید و میزان آن در محیط دفن (خاک) را می‌توان عامل اصلی و مهم شکل‌گیری ریخت شناسی‌های معرفی شده

در منابع مختلف دانست. در حضور میزان قابل توجه یون کلرید در محیط خاک خوردگی‌هایی مانند خوردگی نوع دوم، خوردگی فعال یا بیماری برنز و تاول‌های مرتبط با آن و خوردگی تحت کنترل آنیونی تشکیل می‌شود. این نوع خوردگی به شدت تحت تاثیر واکنش مس با یون کلرید و نتیجه آن تشکیل اکسید مس و محصولات خوردگی کلریدی مس مانند تری‌هیدروکسی کلریدهای مس است. این واکنش منجر می‌شود تا امکان تشکیل محصولات محلولی مانند کربنات‌های قلیایی مس یا دیگر محصولات خوردگی غیرفعال فراهم نشود. از سوی دیگر، در حضور آنیون‌های دیگر مانند کربنات / بی کربنات (و عدم حضور میزان قابل توجه یون کلرید در خاک) خوردگی نوع اول، خوردگی کربناتی و تاول‌های مرتبط با آن و خوردگی تحت کنترل کاتیونی رخ می‌دهد. این نوع از خوردگی با شکل‌گیری پاتین نوبل همراه است و سطح اصلی در آن حفظ شده و بخش عمده‌ای از ساختار فلزی نیز به خوبی در زیر آن به صورت تغییر نیافته باقی می‌ماند. در کنار ریخت‌شناسی‌ها و مکانیزم‌های اصلی خوردگی در برنزه‌های باستانی، تاثیر حضور دیگر آنیون‌های خورنده و نیز خوردگی تحت تاثیر فعالیت‌های میکروبی در محیط خاک نیز معرفی شده‌اند اما در محیط خاک هوازی و نزدیک به سطح، خوردگی‌های معمول شامل تشکیل پاتین نوبل حاصل از اکسیداسیون داخلی اجزا آلیاژ و فرایند انحلال / ته‌نشست مس و پاتین بد حاصل از خوردگی فعال و تشکیل ساختار خوردگی حجیم و چندلایه اکسیدی - کلریدی همراه با اکسیداسیون اجزاء آلیاژ شامل مس و قلع هستند.

مراجع

- [1] Selwyn, L. S. 2006. Corrosion of Metal Artifacts in Buried Environments. In ASM Handbook Volume 13C, Corrosion: Environments and Industries. ASM International: 306-322.
- [2] Quaranta, M. 2009. On the degradation mechanisms under the influence of pedological factors through the study of archeological bronze patina. PhD diss., University of Bologna.
- [3] Scott, D. A. 2002. Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants and Conservation. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- [4] Xu, C., and J. Wang. 2003. Investigation of the Chemical and Electrochemical Behaviour of Mass Transfer at an Archaeological Bronze/Soil Interface, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 50 (5): 326-333.
- [5] Roberge, P. R. 2008. Corrosion Engineering: Principles and Practice. New York: McGraw-Hill.
- [6] Roberge, P. R. 2000. Handbook of Corrosion Engineering. New York: Mac-Graw Hill.
- [7] Shreir, L. L., R. A. Jarman, and G. T. Burstein. 2000. Corrosion, Vol. 1: Metal/Environment Reactions. 3rd Edition. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- [8] Angelini, E., F. Rosalbino, S. Grassini, G. M. Ingo, and T. De Caro. 2007. Simulation of Corrosion Processes of Buried Archaeological Bronze Artefacts. In *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour*. ed. P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo and H. Matthiesen, 203-218. European Federation of Corrosion Publication 48, Cambridge: Woodhead Publishing.
- [9] Chase, W. T. 1994. Chinese bronzes: casting, finishing, patination and corrosion, In *Ancient and Historic Metals: Conservation and Scientific Research*. ed. D. A. Scott, J. Podany and B. B. Considine. 85-118. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- [10] Hassairi, H., L. Bousselmi, and E. Triki. 2010. Bronze Degradation Processes in Simulating Archaeological Soil Media. *Journal of Solid State Electrochemistry* 14 (3): 393-401.

- [11] Nord, A. G., E. Mattsson, and K. Tronner. 2005a. Factors Influencing the Long-term Corrosion of Bronze Artefacts in Soil, *Protection of Metals* 41 (4): 309-316.
- [12] Nord, A. G., K. Tronner, E. Mattsson, G. C. Borg, and I. Ullén. 2005b. Environmental Threats to Buried Archaeological Remains, *Ambio* 34 (3): 256-262.
- [13] Robbiola, L., J. M. Blengino, and C. Fiaud. 1998. Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys. *Corrosion Science* 40 (12): 2083-2111.
- [14] Schweizer, F. 1994. Bronze Objects from Lake Sites: From Patina to "Biography". In *Ancient And Historic Metals: Conservation and Scientific Research*. ed. D. A. Scott, J. Podany, B. B. Considine. 33-50. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- [15] Gerwin, W., and R. Baumhauer. 2000. Effect of soil parameters on the corrosion of archaeological metal finds, *Geoderma* 96: 63-80.
- [16] Wagner, D. H. J., M. Kropp, W. R. Fischer, and H. Kars. 1998. A Systematic Approach to the Evaluation of the Corrosion Load of Archaeological Metal Objects. *Metal* 98, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation. Draguignan-Figanieres. 27-29 May 1998. ed. W. Mourey and L. Robbiola. 80-86. London: James & James.
- [17] Wagner, D., F. Dakoronia, C. Ferguson, W. R. Fischer, C. Hills, H. Kars, and R. Meijers. 1997. "Soil Archive" Classification in Terms of Impacts of Conservability of Archaeological Heritage. In *Metal* 95, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation. Semur en Auxois, 25-28 Sept. 1995. ed. I. D. MacLeod, S. L. Pennec and L. Robbiola. 21-26. London: James & James.
- [18] Chiavari, C., M. Degli Esposti, G. L. Garagnani, C. Martini, D. Prandstraller, and T. Trocchi. 2007. Bronze Archaeological Finds from the Villanovan Necropolis of Orto Granara (BO): Study of Manufacturing Technologies and Evaluation of the Conservation State, *La Metallurgia Italiana*. 43-52. Maggio 2007.
- [19] Ingo, G. M., E. Angelini, T. De Caro, G. Bultrini, and I. Calliari. 2004. Combined use of GDOES, SEM+EDS, XRD and OM for the microchemical study of the corrosion products on archaeological bronzes, *Applied Physics A: materials Science and Processing* 79: 199-203.
- [20] Ingo, G. M., E. Angelini, G. Bultrini, I. Calliari, M. Dabala, and T. De Caro. 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* 34: 337-342.
- [21] Sandu, I., M. Quaranta, C. Bejinariu, I. G. Sandu, D. Luca, and A. V. Sandu. 2007. Study on the Specific Effects of Corrosion Precesses on Ancient Bronze Artefacts, *The Annals of "Dunarea De Jos" University of Galati, Fiscicle IX., Metallurgy and Material Science* 1: 64-73.
- [22] 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: 345-368.
- [23] Xu, J., Wei, Y., Jia, H., Xiao, L., Gong, D., 2017, A new perspective on studying burial environment before archaeological excavation: analyzing bacterial community distribution by high-throughput sequencing, *Scientific Reports*, 7: 1-9.

- [24] Bertholon, R. 2007. Archaeological Metal Artefacts and Conservation Issues: Long-term Corrosion Studies, In Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour. ed. P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo and H. Matthiesen. 31-40. European Federation of Corrosion Publication 48, Cambridge: Woodhead Publishing.
- [25] Selwyn, L. S. 2004. Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional. Ottawa: Canadian Conservation Institute.
- [26] Podany, J., 2006, Corrosion of Metal Artifacts and Works of Art in Museum and Collection Environments, In ASM Handbook Volume 13C, Corrosion: Environments and Industries. ASM International: 279-288.
- [۲۷] عودباشی، ا.، ۱۳۹۲، تحلیل ریخت‌شناسی خوردگی و شرایط حفاظتی در مجموعه‌های برنزی به دست آمده از حفاری با تمرکز بر سیستم فلز - محیط - خوردگی، پایان نامه دکتری مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان.
- [28] Memet, J. B. 2007. The Corrosion of Metallic Artefacts in Seawater: Descriptive Analysis, In Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour. ed. P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo and H. Matthiesen. 152-169. European Federation of Corrosion Publication 48, Cambridge: Woodhead Publishing.
- [۲۹] عودباشی، ا.، ۱۳۹۳، شناسایی ماهیت شیمیایی لایه‌های خوردگی سطحی در برنزه‌های باستانی، علوم و مهندسی سطح، شماره ۲۰: ۱۳-۲۸.
- [30] Oudbashi, O., A. Hasanpour, and P. Davami. 2016. Investigation on corrosion stratigraphy and morphology in some Iron Age bronze alloys vessels by OM, XRD and SEM-EDS methods, Applied Physics A, 122:262.
- [31] Hassairi, H., L. Bousselmi, E. Triki, and G. M. Ingo. 2007. Assessment of the interphase behaviour of two bronze alloys in archaeological soil, Materials and Corrosion, 58: 121-128.
- [32] Swann C. P., S. J. Fleming, and M. Jaksic. 1992. Recent applications of PIXE spectrometry in archaeology: I. Characterization of bronzes with special consideration of the influence of corrosion processes on data reliability, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 64: 499-504.
- [33] Wadsak, M., I. Constantinides, G. Vittiglio, A. Adriaens, K. Janssens, M. Schreiner, F. C. Adams, P. Brunella, and M. Wuttman. 2000. Multianalytical Study of Patina Formed on Archaeological Metal Objects from Bliesbruck-Reinheim. Microchimica Acta 133: 159-164.
- [34] Fan, X., I. C. Freestone. 2017. Occurrence of phosphatic corrosion products on bronze swords of the Warring States period buried at Lijiaba site in Chongqing, China, Heritage Science, 5: 48.
- [35] Cosano, D., D. Esquivel, L. D. Mateos, F., Quesada, C., Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz. 2018. Spectroscopic analysis of corrosion products in a bronze cauldron from the Late Iberian Iron Age, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 205: 489-496.
- [36] Griesser, M., W. Kockelmann, K. Hradil, R. Traum, 2016. New insights into the manufacturing technique and corrosion of high leaded antique bronze coins, Microchemical Journal, 126: 181-193.
- [37] Vink, B. W. 1986. Stability Relations of Malachite and Azurite. Mineralogical Magazine 50: 41-47.

- [38] He, L., J. Liang, X. Zhao, and B. Jiang. 2011. Corrosion behavior and morphological features of archeological bronze coins from ancient China, *Microchemical Journal* 99: 203-212.
- [39] Novakovic, J., O. Papadopoulou, P. Vassiliou, E. Filippaki, and Y. Bassiakos. 2009. Plasma reduction of bronze corrosion developed under long-term artificial ageing, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395: 2235-2244.
- [40] Nienhuis, J., L. Robbiola, R. Giuliani, I. Joosten, H. Huisman, B. van Os, and J. Sietsma. 2016. Curly Malachite on Archaeological Bronze: A Systematic Study of the Shape and Phenomenological Approach of its Formation Mechanism, *e-PreservationScience Journal (e-PS)*, 13: 23-32, www.morana-rtd.com/e-preservation-science/TOC.html
- [41] Fernandes, R. 2009. Study on Roman and Merovingian copper alloyed artefacts- In soil corrosion processes and recycling practices. M.Sc. Thesis. (O-variant). Vrije Universiteit Amsterdam.
- [42] Luo, W., R. Jin, Y. Qin, F. Huang, and C. Wang. 2010. Analysis of the Corrosion Products of the Ancient Bronzes Excavated from Qiaojiayuan Tombs. *Applied Physics Research* 2 (2): 156-169.
- [43] McCann, L. I., K. Trentelman, T. Possley, and B. Golding. 1999. Corrosion of Ancient Chinese Bronze Money Trees Studied by Raman Microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 30: 121-132.
- [44] McNeil, M. B., and B. J. Little. 1992. Corrosion Mechanisms for Copper and Silver Objects in Near-Surface Environments, *JAIC* 31 (3): 355-366.
- [45] Franke, W. A., and M. Mircea. 2005. Plutarch's Report on the Blue Patina of Bronze Statues at Delphi: A Scientific Explanation. *JAIC* 44 (2): 103-116.
- [46] Scott, D. A. 1990. Bronze disease: A review of some chemical problems and the role of relative humidity, *JAIC* 29: 193-206.
- [47] Giovannelli, G., L. D'Urzo, G. Maggiulli, S. Natali, C. Pagliara, I. Sgura, B. Bozzini. 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* 14: 479-494.
- [48] Casaletto, M. P., T. De Caro, G. M. Ingo, and C. Riccucci. 2006. Production of Reference "Ancient" Cu-Based Alloys and Their Accelerated Degradation Methods, *Applied Physics A: materials Science and Processing* 83: 617-622.
- [49] Grayburn, R., M. Dowsett, M. Hand, P. J. Sabbe, P. Thompson, A. Adriaens. 2015. Tracking the progression of bronze disease – A synchrotron X-ray diffraction study of nantokite hydrolysis, *Corrosion Science*, 91: 220-223.
- [50] Scott, D. A. 2000. A review of copper chlorides and related salts in bronze corrosion and as painting pigments, *Studies in Conservation* 45: 39-53.
- [51] Martens, W., R. L. Frost, and P. A. Williams. 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* 178 (2): 197-215.
- [52] Papadopoulou, O., J. Novakovic, P. Vassiliou, E. Filippaki, and Y. Bassiakos. 2013. Chemical corrosion by chlorides on ancient-like bronzes and treatment by hydrogen glow discharge plasma, *Applied Physics A*, 113(4): 981-988.

- [53] Papapelekanos, A. 2010. The Critical RH for the Appearance of "Bronze Disease" in Chloride Contaminated Copper and Copper Alloy Artefacts, *E-Conservation Magazine* 13: 43-52.
- [54] Pollard, A. M., R. G. Thomas, and P. A. Williams. 1989. Synthesis and Stabilities of the Basic Copper (II) Chlorides Atacamite, Paratacamite and Botallackite, *Mineralogical Magazine* 53: 557-563.
- [55] Piccardo, P., M. Mödler, G. Ghiara, S. Campodonico, and V. Bongiorno. 2013. Investigation on a "tentacle-like" corrosion feature on Bronze Age tin-bronze objects, *Applied Physics A*, 113(4): 1039-1047.
- [56] Sánchez del Junco, A., D. A. Moreno, C. Ranninger, J. J. Ortega-Calvo, and C. Sáiz-Jiménez. 1992. Microbial induced corrosion of metallic antiquities and works of art: a critical review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 29: 367-375.
- [57] Ghiara, G., C. Grande, S. Ferrando, and P. Piccardo. 2018. The Influence of *Pseudomonas fluorescens* on Corrosion Products of Archaeological Tin-Bronze Analogues, *JOM*, 70: 181-185.
- [58] McNeil, M. B., and B. J. Little. 1999. The Use of Mineralogical Data in Interpretation of Long-term Corrosion Processes: Sulfiding Reaction, *JAIC* 38 (2): 186-199.
- [59] McNeil, M. B., J. M. Jones, and B. J. Little. 1991. Production of Sulfide Minerals by Sulfate-Reducing Bacteria during Microbiologically Influenced Corrosion of Copper, *Corrosion* 47 (9): 674-677.
- [60] Ingo, G. M., T. De Caro, C. Riccucci, and S. Khosroff. 2006. Uncommon Corrosion Phenomena of Archaeological Bronze Alloys. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 83: 581-588.
- [61] Abu-Baker, A. 2008. Investigating the corrosion and microstructure of five copper-based archaeological artefacts from Tell el-Ajjul. *AICCM Bulletin* (31): 87-96.
- [62] Abdel-Kareem, O., A. Al-Zahrani, and A. Al-Sadoun. 2016. Authentication and Conservation of Marine Archaeological Coins Excavated from Underwater of the Red Sea, Saudi Arabia, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 16: 107-118.
- [63] Muros, V., and D. A. Scott, 2018. The occurrence of brochantite on archaeological bronzes: a case study from Lofkënd, Albania, *Studies in Conservation*, 63: 113-125.
- [64] FitzGerald, K. P., J. Nairn, G., Skennerton, and A. Atrens. 2006. Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper, *Corrosion Science*, 48: 2480-2509.
- [65] Ghiara, G., L. Repetto, and P. Piccardo. 2019. The Effect of *Pseudomonas fluorescens* on the Corrosion Morphology of Archaeological Tin Bronze Analogues, *JOM*, 71: 779-783.
- [66] Piccardo, P., B. Mille, and L. Robbiola. 2007. Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes. In *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour*. ed. P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo and H. Matthiesen, 239-262. European Federation of Corrosion Publication 48, Cambridge: Woodhead Publishing.
- [67] Robbiola, L., and R. Portier. 2006. A global Approach to the authentication of Ancient Bronzes based on the characterization of the Alloy-Patina-Environment System. *Journal of Cultural Heritage* 7: 1-12.
- [68] Robbiola, L., and C. Fiaud. 1993. Corrosion structures of long-term burial Cu-Sn alloys: influence of the selective dissolution of copper, *Editions de la Revue de Métallurgie* 6: 157-162.
- [69] Robbiola, L., C. Fiaud, and A. Harch. 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*. 15-17 Feb. 1993, Paris. European Federation of Corrosion Publication, No. 12. ed. P. Marcus, B. Baroux and M. Keddam. 150-154. London: The Institute of Materials.

- [70] Robbiola, L., L. P. Hurltel. 1997. Standard nature of the passive layers of buried archaeological bronze-the example of two Roman half-length portraits, in: I. MacLeod, S. Pennec, L. Robbiola (Eds.), Metal 95. 109-117. James and James Science Publ., London.
- [71] Mabilie, I., A. Bertrand, E. M. M. Sutter, and C. Fiaud. 2003. Mechanism of dissolution of a Cu-13Sn alloy in low aggressive conditions, Corrosion Science 45: 855-866.
- [72] Oudbashi, O. 2018. A methodological approach to estimate soil corrosivity for archaeological copper alloy artefacts, Heritage Science, 6(2): 1-15.
- [۷۳] عودباشی، ا.، دوامی، پ.، ۱۳۹۴، شناسایی مکانیزم خوردگی آلیاژهای مس باستانی مدفون در محیط خاک در محوطه هفت تپه خوزستان، علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۶، سال پنجم: ۵۶ - ۳۷.
- [74] Oudbashi, O. 2015. Multianalytical study of corrosion layers in some archaeological copper alloy artefacts, Surface and Interface Analysis, 47: 1133-1147.
- [75] Oudbashi, O., S. M. Emami, H. Ahmadi, and P. Davami. 2013. Micro-Stratigraphical Investigation on Corrosion Layers in Ancient Bronze Artefacts by Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive Spectrometry and Optical Microscopy, Heritage Science, 1: 1-10.
- [76] Oudbashi, O., and S. M. Emami. 2010. A note on the corrosion morphology of some middle Elamite copper alloy artefacts from Haft Tappeh, south-west Iran, Studies in Conservation, 55: 20-25.
- [۷۷] حسینی پناه صومعه سرایی، س.، عودباشی، ا.، مرتضوی، م.، ۱۳۹۵، مطالعه خوردگی در برنزهای باستانی گورستان تول تالش گیلان، علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۱، سال ششم: ۶۹-۸۳.
- [78] Robbiola, L. 1990. CARACTERISATION DE L'ALTERATION DE BRONZES ARCHEOLOGIQUES ENFOUIS A PARTIR D'UN CORPUS D'OBJETS DE L'AGE DU BRONZE. MECANISMES DE CORROSION. Matériaux, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- [79] Sandu, I., N. Ursulescu, I. G. Sandu, O. Bounegru, I. C. A. Sandu, and A. Alexandru. 2008. Pedological Stratification Effect of Corrosion and Contamination Products on Byzantine Bronze Artefacts, Corrosion Engineering, Science and Technology 43 (3): 256-266.
- [80] Scott, D. A. 1985. Periodic Corrosion Phenomena in Bronze Antiquities, Studies in Conservation 30: 49-57.
- [81] Oddy, W. A., and N. D. Meeks. 1982. Unusual phenomena in the corrosion of ancient bronzes, In Science and Technology in the Service of Conservation. IIC Washington Congress. ed. N. S. Brommelle and G. Thomson. 119-124, London: IIC.
- [82] Scott, D. A. 2005. Fractal Forms and the Deterioration of Artefacts, Studies in Conservation 50 (3): 179-189.
- [83] Sandu, I., O. Mircea, A. V. Sandu, V. Vasilache, I. G. Sandu. 2014. Study of the Liesegang Chemical Effects in Antique Bronze Artefacts During Their Stay Within an Archaeological Site, Revista de Chimie, 65: 314- 319.
- [84] Scott, D. A. 1994. An Examination of the Patina and Corrosion Morphology of Some Roman Bronzes, JAIC 33: 1-23.