

# مطالعه خوردگی در برنزهای باستانی گورستان تول تالش گیلان

سولماز حسینی پناه صومعه سرایی<sup>۱\*</sup>، امید عودباشی<sup>۲</sup>، محمد مرتضوی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان.

<sup>۲</sup> استادیار و عضو هیئت علمی گروه مرمت آثار تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان.

<sup>۳</sup> استادیار و عضو هیئت علمی گروه موزه، دانشگاه هنر اصفهان.

\* نویسنده مسئول: solmaz\_hps@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۷/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۳۰

## چکیده

خوردگی آثار برنزی باستانی حاصل فعالیت‌های فلزگری در طی دوره ساخت و نیز تحولات ناشی از محیط دفن در طول زمان هستند. فرایندهای فیزیکی و شیمیایی به صورت پیچیده و آرام، با گذشت زمان و در نتیجه شرایط محیطی مکان قرارگیری در آثار باستانی رخ می‌دهند. در این مقاله نتایج مطالعه شش شیء فلزی باستانی از مجموعه اشیای گورستان باستانی تول تالش جهت مطالعه خوردگی بر روی آن‌ها ارائه شده است. هدف از این پژوهش لایه‌نگاری خوردگی از نقطه نظر ترکیب شیمیایی و شناسایی ماهیت لایه‌های موجود و محصولات خوردگی تشکیل شده است. به منظور بررسی لایه‌نگاری مقطع عرضی نمونه‌های مورد مطالعه از میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی تفرق انرژی اشعه ایکس (SEM-EDS)، میکروسکوپ نوری (OM) و پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. بر اساس آنالیزهای انجام شده ماهیت شیمیایی پنج شیء مورد مطالعه آلیاژ برنز قلعی (Cu-Sn) با میزان قلع متغیر همراه با مقادیر جزئی سرب، روی، گوگرد، آهن، آرسنیک، آنتیموان، فسفر، کلر و نقره و یک شیء مسی است. دو شکل اصلی در ساختار خوردگی این نمونه‌ها، خوردگی درونی با ساختار سه، دو یا یک لایه‌ای و نبود لایه بیرونی و یا به شکل ساختار دو بخشی خوردگی درونی و بیرونی شناسایی شد. مشاهده اکسیداسیون داخلی و لایه خوردگی غنی از قلع در آلیاژ در نتیجه فرایند مس‌زدایی و تشکیل کربنات‌های قلیایی مس بر روی سطح اصلی از دیگر نتایج این پژوهش است. ساختار یکنواخت خوردگی در نمونه‌های مورد مطالعه با خوردگی نوع اول در برنزهای باستانی مشابه است.

**کلمات کلیدی:** تول تالش، لایه‌نگاری خوردگی، برنزهای باستانی، اکسید قلع، مس‌زدایی، خوردگی نوع اول؛

# Study on the Corrosion in Archaeological Bronzes from the Cemetery of Toul-e Talesh, Gilan

S. Hosseinipناه Someeh Saraei<sup>1\*</sup>, O. Oudbashi<sup>2</sup>, M. Mortazavi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M.A. Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Iran.

<sup>2</sup> Assis. Prof., Department of Conservation of Historic Properties, Art University of Isfahan, Iran.

<sup>3</sup> Assis. Prof., Department of Museum, Art University of Isfahan, Iran.

\* Corresponding Author: solmaz\_hps@yahoo.com

Submission: 2016, 10, 18      Acceptance: 2017, 02, 18

## Abstract

Corrosion of archaeological bronzes may cause due to effect of manufacturing processes, as well as influence of different factors in the burial environment over the time. Physico-chemical processes occur in the archaeological objects in complex and slow processes as a result of environmental conditions. This paper presents the results of an analytical study on six archaeological metal objects from the archaeological collection found in the cemetery of Toul-e-Talesh, Gilan. The aim of study was to identify corrosion stratigraphy based on chemical composition and microscopic appearance of the layers and corrosion products. To study the stratigraphy in the cross-sections of the samples, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), optical microscopy (OM), and X-ray diffraction (XRD) methods were used. Based on the results, the chemical composition of five objects is tin bronze (Cu-Sn) alloy with variable levels of tin and small amounts of lead, zinc, sulfur, iron, arsenic, antimony, phosphorus and silver and one object is made of pure copper. Two main of corrosion stratigraphy were observed in the samples: 1) a one-part internal corrosion structure including one, two or three layered structure without the outer layer, and 2) a two-part structure including internal and external corrosion layers. Presence of the internal and external corrosion layers in objects as well as a tin-rich internal corrosion layer can be related to decuprification phenomenon and re-deposition of copper compounds over the original surface. Basic copper carbonates were found as the main corrosion products in all samples. Uniform structure of the corrosion in the studied samples is comparable with the type I corrosion in archaeological bronzes.

**Keywords:** Toul-e Talesh, Corrosion Stratigraphy, Archaeological bronzes, Tin Oxide, Decuprification, Type I corrosion;

## ۱- مقدمه

برنز به سبب مقاومت بالا در برابر خوردگی در دوران باستان آلیاژی برگزیده در تولید آثار بوده است [۱ و ۲]. بر اساس شواهد باستانی، فلات ایران یکی از سرچشمه‌های متالورژی در جنوب غربی آسیا است [۳]. سابقه فلزگری باستانی در ایران به حدود ۹۰۰۰ سال پیش بازمی‌گردد [۴]. نخستین نشانه‌های تولید برنز در غرب ایران در قبرستان کله نثار لرستان در اواخر هزاره چهارم قبل از میلاد [۴ و ۵] و اولین نمونه‌های فلز کاری در منطقه شمال ایران نیز در آخرین طبقه تپه‌حصار IIIIC و حفاری‌های قبرستان تالش مشاهده شده است [۶]. مطالعات آزمایشگاهی پیرامون خوردگی مس و آثار برنزی برای حداقل ۱۵۰ سال موضوع مطالعاتی است [۷]. تمرکز این مقاله نیز بر روی آثار برنزی باستانی است. خوردگی فلزات در نتیجه فعل و انفعالات مابین ماده و محیط باعث دگرگونی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها می‌گردد [۸]. در این فرایند شیمیایی کاتیون‌ها از فلز مهاجرت می‌کنند و با آنیون‌های موجود تشکیل نمک‌های فلزی داده و منجر به ایجاد لایه‌های خوردگی می‌گردند [۱]. الگوهای سطحی متفاوت مشاهده شده در خوردگی بلندمدت برنرها، وابسته به محیط خورنده (ترکیب شیمیایی، pH، مقاومت شیمیایی و...) و پارامترهای غیرقابل چشم پوشی دیگری مانند دوره‌های تاریخی، تکنیک‌های فلزگری یا حتی نوع و اندازه اثر است [۱-۹]. حفاظت از مجموعه‌های برنزی به سبب ارزش‌های تاریخی، فنی و هنری نهفته در آن‌ها، نیازمند تحقیق در مورد وضعیت اولیه، شناخت شرایط کنونی و ارزیابی میزان تغییر و تحولات آن‌ها نسبت به حالت اولیه است [۱۰]. از مطالعات داخلی صورت گرفته به منظور تحلیل خوردگی اشیای برنزی باستانی می‌توان به شناسایی ماهیت شیمیایی لایه‌های خوردگی برنرهای محوطه باستانی سنگتراشان اشاره نمود. برنرهای این مجموعه دارای خوردگی یکنواخت و سه لایه‌ای در نتیجه وقوع پدیده مس زدایی و اکسیداسیون داخلی به همراه تشکیل لایه غنی از قلع و تشکیل ایزومرهای کربنات قلیایی هستند [۱۱]. مطالعات انجام شده بر روی مجموعه برنزی مدفون در خاک هفت تپه خوزستان نیز به شناسایی مکانیزم خوردگی، بیماری برنز و فرایند مس‌زدایی در برنرهای این مجموعه می‌پردازد [۱۲]. تول گیلان روستایی ییلاقی در غرب دره کرگانرود و بخش غربی گورستان باستانی تول در منطقه تالش در شمال استان گیلان است [۱۳ و ۱۴]. کاوش این گورستان باستانی در سه فصل توسط محمدرضا خلعتبری در فاصله سال‌های ۱۳۸۵-۱۳۸۲، به کشف آثاری از آغازین سده‌های هزاره اول قبل از میلاد، پارت، ساسانی، اسلامی و همچنین اولین کتیبه میخی اورارتویی در طول فعالیت‌های باستان‌شناسی استان

گیلان انجامید [۱۵]. هدف از این مقاله لایه‌نگاری، شناسایی ترکیب شیمیایی و ماهیت محصولات خوردگی موجود و تحلیل چگونگی شکل‌گیری آن‌ها با توجه به داده‌های آزمایشگاهی بر روی تعدادی از نمونه‌های فلزی این مجموعه به منظور کسب اطلاعاتی در رابطه با شرایط دفن و ترکیب فلز یا آلیاژ به کار رفته در ساخت آن‌ها و بررسی حضور احتمالی یون کلر به منظور شناخت و آشکارسازی و حفظ ارزش‌های موجود در آن‌ها است.

## ۲- روش تحقیق

به منظور شناسایی لایه‌های خوردگی، توالی، ساختار شیمیایی و تحلیل چگونگی شکل‌گیری آن‌ها شش شیء از مجموعه آثار فلزی به دست آمده از اولین فصل کاوش محوطه باستانی تول گیلان در سال ۱۳۸۳ که در موزه مردم شناسی رشت نگهداری می‌شد، انتخاب شدند (شکل ۱). مشخصات نمونه‌های مورد مطالعه در جدول ۱ بیان شده است.

برای تهیه مقاطع صیقلی به منظور مطالعه آزمایشگاهی آثار، از لبه‌های آسیب‌دیده آن‌ها در ابعاد بسیار کوچک نمونه‌برداری شد. پس از تثبیت نمونه‌ها در رزین اپوکسی، به منظور دستیابی به سطحی صیقلی اقدام به سمباده‌زنی مقدماتی نمونه‌ها، با کاغذ سنباده با کاهش تدریجی اندازه دانه‌ها آن به ترتیب از ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۰۰، ۶۰۰ تا ۳۰۰۰ و در نهایت صیقل‌دهی مقاطع توسط خمیر الماس با میانگین معمول اندازه دانه‌های الماس ۳، ۱ و ۰/۱ میکرون شد [۱۶]. مشاهده محصولات خوردگی، ریخت‌شناسی لایه‌های خوردگی و مطالعه میکروسکوپی مقاطع صیقلی توسط میکروسکوپ پلاریزان مدل BK-POL/BK-POLR ساخت شرکت Alltion کشور چین انجام گرفت. لایه‌نگاری مقطع نمونه‌ها و آنالیز نیم کمی عنصری لایه‌های خوردگی با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل MIRA 3 ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک مجهز به طیف‌بینی پاشنده انرژی (EDS) مدل RONTEC ساخت کشور آلمان، دارای نرم‌افزار QUANTAX مدل QX2 با ولتاژ ۱۵ kv با الکترون‌های BSE صورت گرفت. از روش آزمایشگاهی XRD برای نمونه TT.1.15 از دستگاه STOE Germany سازمان انرژی اتمی و برای نمونه‌های دیگر از دستگاه XRD واقع در آزمایشگاه کانساران بینالود ساخت کارخانه PHILIPS، مدل PW1800 با لامپ مس به منظور شناسایی محصولات خوردگی و رسوبات حاکی پوشاننده سطح و شرایط خورنده‌ای که منجر به خوردگی این آثار فلزی شده استفاده گردید.

## نتایج و بحث

## ترکیب آلیاژ

برای دستیابی به اطلاعاتی درباره ترکیب شیمیایی نمونه‌های مورد مطالعه نتایج آنالیز EDS در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به میزان wt% ۷۸ تا wt% ۹۱/۲۳ مس و wt% ۱/۲۴ تا wt% ۱۴/۰۳ قلع، نمونه TT.5.15 از مس و سایر آثار مورد مطالعه از آلیاژ دوتایی مس و قلع ساخته شده‌اند و به سبب میزان قلع پایین‌تر از wt% ۱۷ در گروه برنزه‌های

کم قلع قرار می‌گیرند. تنوع مقدار قلع در این پنج اثر، عدم استفاده از فرایند آلیاژسازی کنترل شده به منظور دستیابی به ترکیب برنزی همگن را نشان می‌دهد [۱۷ و ۱۸]. با توجه به نتایج به دست آمده عناصر فرعی شناسایی شده در آثار مورد مطالعه همچون سرب، نقره، ارسنیک، روی و آهن ناخالصی‌های معمول در آثار مسی باستانی پیش از تاریخ هستند و می‌توان گفت در پنج شیء برنزی مورد مطالعه به جز مس و قلع سایر عناصر به شکل تصادفی از فرایند استحصال



شکل ۱- آثار برنزی مورد مطالعه. الف ( TT.5.15، خنجر. ب) TT.2.15، سرنیزه. ج) TT.3.15، تیردان. د) TT.4.15، خنجر. ه) TT.5.15، قلم سرمه. و) TT.6.15، سرنیزه شکسته (نگارندگان).

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های مورد مطالعه (نگارندگان)

شماره ثبت موزه	حداکثر ضخامت (cm)	طول (cm)	وزن (g)	ترتیبات	نوع	شکل ظاهری	نام نمونه
۸۹۴۴	۰/۴۷	۵۶/۵	۴۰۲	فاقد نقش	برنز	خنجر	TT.1.15
۷۱۲۲	۲/۵	۲۲	۱۲۹	فاقد نقش	برنز	سرنیزه	TT.2.15
۹۰۷۳	۰/۹۶	۶۸/۵	۷۸۲	منقوش	برنز	تیردان	TT.3.15
۷۲۰۴	۰/۷۸	۶۵/۵	۷۷۳	فاقد نقش	برنز	خنجر	TT.4.15
-	۰/۳	۴/۶	۲/۱	فاقد نقش	مس	قلم سرمه	TT.5.15
-	۰/۱۲	۱۵/۳	۳۷/۱	فاقد نقش	برنز	سرنیزه شکسته	TT.6.15

یکدست سبز - خاکستری رنگ سطح کلیه آثار، با لایه‌ای از خاک پوشیده شده است. محصولات خوردگی پودری آبی - خاکستری به شکل پراکنده در سطح کلیه نمونه‌ها و داخل ترک‌ها دیده می‌شود. در تمام نمونه‌ها در مناطقی که محصولات خوردگی سبز رنگ از بین رفته‌اند، لایه زیرین قرمز رنگ و در نمونه‌های TT.1.15، TT.5.15، TT.3.15 لایه سیاه رنگی در زیر ترک‌ها علاوه بر دیگر لایه‌ها مشاهده می‌شود. سوراخ‌هایی در نمونه TT.2.15 و ترک‌هایی نیز در سطح کلیه نمونه‌های مورد مطالعه دیده می‌شود (شکل ۲). بررسی لایه‌نگاری مقطع عرضی نمونه‌های گورستان تول تالش با زمینه تاریک و روشن میکروسکوپ نوری OM (شکل ۳ و ۴) و میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به سیستم

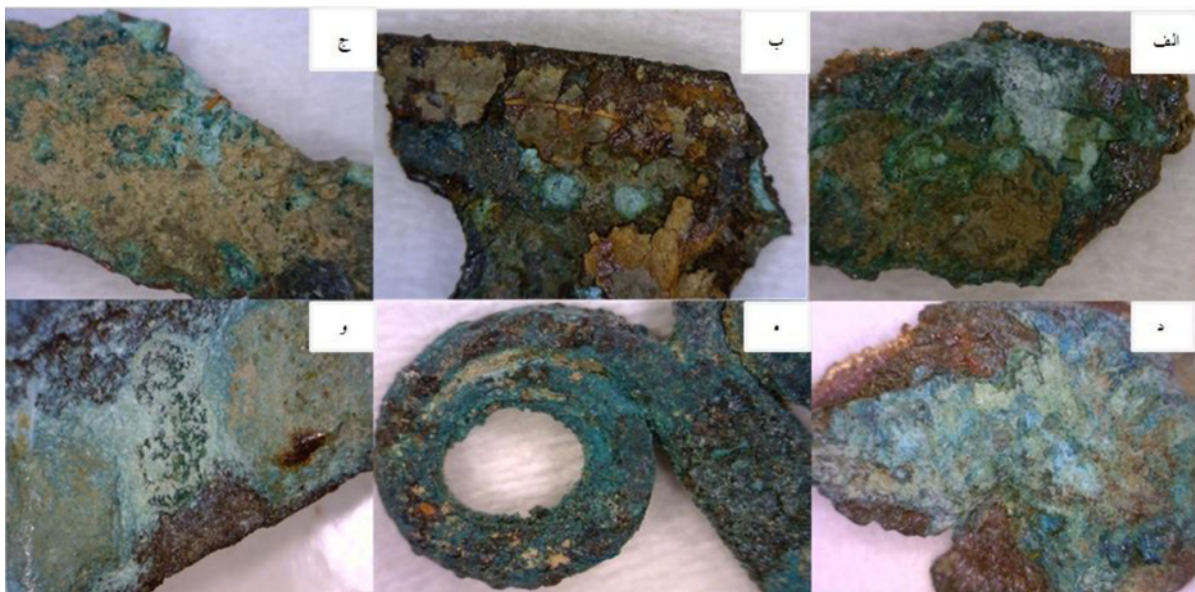
سنگ معدن وارد ترکیب شده‌اند [۱۸]. اکثر نمونه‌های فلزی در طی زمان متحمل فرایند خوردگی در نتیجه اکسید شدن می‌شوند [۷]. حضور O در نمونه‌های مورد مطالعه نیز می‌تواند بیانگر اکسیداسیون و نفوذ خوردگی بین دانه‌های در ساختار آن‌ها باشد. حضور عناصر Al، Si، S، Cl و P در نمونه‌ها به سبب نفوذ آن‌ها از طریق خاک در مدت زمان طولانی دفن در محصولات خوردگی است [۲ - ۱۹].

### مطالعات میکروسکوپی و لایه‌نگاری

بررسی سطح و وضعیت ظاهری نمونه‌های تول تالش با استفاده از میکروسکوپ استریو در بزرگنمایی ۲۰ برابر انجام شد (شکل ۲). محصولات خوردگی نسبتاً قطور سبز تیره تشکیل شده بر روی پاتین

جدول ۲- آنالیز EDS بر روی نمونه‌ها جهت شناسایی ترکیب آلیاژ (درصد وزنی) (نگارندگان)

	O	Si	P	S	Cl	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb	Al
TT.1.15	-	۰/۲۷	۰/۰۹	۰/۳۹	۰/۱۳	۰/۲۵	۸۴/۱۴	۰/۸۸	۰/۸۸	۰/۶۱	۱۰/۲۷	۰/۴۹	۱/۶۱	-
TT.2.15	۱/۷۵	-	۰/۰۳	۰/۱۴	۰/۱۷	۰/۱۳	۸۰/۴۲	۱/۱۱	۰/۴۰	۰/۶۸	۱۴/۰۳	-	۱/۱۴	-
TT.3.15	۴/۸۰	۰/۰۸	-	۰/۱۴	۰/۲۷	۰/۳۷	۷۸/۰۰	۳/۳۲	۰/۷۷	۰/۴۴	۹/۸۶	۰/۷۲	۱/۲۴	-
TT.4.15	۳/۰۵	۰/۲۲	۰/۰۵	۰/۱۵	۰/۲۵	۰/۱۰	۸۰/۶۰	۰/۷۲	۰/۹۰	-	۱۲/۱۴	۰/۴۶	۱/۳۶	-
TT.5.15	۱/۳۸	۰/۳۷	۰/۰۸	۰/۲۲	۰/۲۲	۰/۱۵	۹۱/۲۳	۱/۰۱	۱/۰۳	۰/۵۶	۱/۲۴	۰/۳۵	۲/۱۴	-
TT.6.15	۲/۹۶	۰/۱۸	۰/۰۹	۰/۳۷	۰/۲۲	۰/۲۱	۷۹/۱۲	۰/۷۴	۰/۷۴	-	۱۳/۵۶	۰/۰۰	۱/۵۴	۰/۲۷



شکل ۲- وضعیت ظاهری نمونه‌های تول تالش با استفاده از میکروسکوپ استریو در بزرگنمایی ۲۰ برابر. قشر نازک غیر یکنواختی از رسوبات محیطی و سپس خوردگی‌هایی به رنگ سبز در سطح آثار به چشم می‌خورد. لایه‌ای یکنواخت و به رنگ قرمز - قهوه‌ای در زیر این دو لایه دیده می‌شود. در نمونه‌های TT.1.15، TT.5.15، TT.3.15 علاوه بر این لایه‌ها، لایه سیاه رنگی در زیر ترک‌ها مشاهده می‌شود. سطح و داخل ترک‌های کلیه نمونه‌ها با محصولات خوردگی پودری آبی - خاکستری به شکل پراکنده پوشیده شده است. الف- نمونه TT.1.15، ب- نمونه TT.2.15، ج- نمونه TT.3.15، د- نمونه TT.4.15، ه- نمونه TT.5.15، و- نمونه TT.6.15 (نگارندگان).

قلع هستند. هم‌چنین خوردگی بین دانه‌ای در نمونه‌های TT.1.15، TT.2.15، TT.3.15 و TT.4.15 (شکل ۳ و ۴ و ۵) دیده می‌شود. در تصاویر میکروسکوپ نوری (شکل ۳ و ۴) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی به شیوه BSE (شکل ۵) در نمونه‌های TT.1.15، TT.2.15، TT.3.15 و TT.4.15 شاهد نبود بخش خارجی به دلیل عدم تشکیل یا از بین رفتن این لایه و در نمونه برنزی TT.3.15 و نمونه مسی TT.5.15 هر دو بخش خوردگی داخلی و خارجی دیده می‌شود. ترکیب شیمیایی لایه‌های خوردگی نمونه‌های مورد مطالعه با آنالیز EDS بررسی و با توجه به تفاوت‌های مشاهده شده در تصاویر و وضعیت قرارگیری لایه‌ها در بخش‌های داخلی و خارجی از سطح اصلی فازهای متفاوتی شناسایی شدند. نتایج آنالیز EDS لایه‌های شناسایی شده در جدول ۳ نشان داده شده است. تفاوت مقادیر مس و قلع موجود در این لایه‌ها نسبت به ترکیب اصلی آلیاژ قابل تأمل هستند. با توجه به نتایج آنالیز EDS شاهد تفاوت بارز در مقادیر دو عنصر مس و قلع لایه‌های داخلی خوردگی (A و B) در مقایسه با ترکیب اصلی آلیاژ هستیم. در لایه‌های داخلی خوردگی مقطع نمونه‌های TT.1.15، TT.3.15، TT.4.15 و TT.6.15 همان‌طور که گفته شد در مقایسه با ترکیب اصلی آلیاژ مقدار قلع به شکل قابل توجهی افزایش و میزان مس کاهش یافته است.

مقدار اکسیژن در لایه‌های داخلی خوردگی قابل توجه و بیانگر نفوذ اکسیژن و به تبع آن خوردگی در داخل ساختار نمونه‌ها است. در لایه‌های داخلی کلیه نمونه‌ها مقدار کلر به میزان پایین‌تر از ۲ wt% دیده و دیگر عناصر در مقادیر پایین‌تر از ۳ wt% و به میزان اندک شناسایی شد (جدول ۳). بر اساس نتایج به‌دست آمده توسط آنالیز EDS لایه بیرونی (D) در نمونه برنزی TT.3.15 حاوی مقادیر قابل توجه اکسیژن و ناچیز کلر (پایین‌تر از ۱ wt%) به همراه مقادیر اندک عناصر خاکی است. میزان قلع این لایه کمتر از ترکیب اصلی آلیاژ است که نشان دهنده انحلال انتخابی مس و انحلال جزئی قلع در طی فرایند خوردگی این اثر است [۲-۹]. مقدار بالای اکسیژن مبین فرایند خوردگی است (جدول ۳). سیلیسیم، کلر، فسفر، آلومینیوم، آهن و اکسیژن شناسایی شده در محصولات خوردگی کلیه لایه‌ها سرچشمه گرفته از خاک در مدت زمان تشکیل پاتین است [۱۹]. مقدار بالای اکسیژن در کنار مقادیر قابل توجه مس در لایه‌های داخلی و خارجی خوردگی و قلع در برخی لایه‌های داخلی خوردگی آثار مورد مطالعه بیانگر حضور ترکیبات اکسیدی یا کربناتی مس و ترکیبات اکسیدی قلع است.

آنالیز عنصری SEM-EDS (شکل ۵) به منظور شناسایی لایه‌های خوردگی و ترکیب شیمیایی و محل قرارگیری آن‌ها نسبت به سطح اصلی انجام گرفت. ماهیت قشر خوردگی در نمونه‌های مورد مطالعه به طور کلی نشان‌دهنده وجود ساختار خوردگی مشخص شامل دو بخش داخلی و خارجی است که ممکن است این دو بخش در همه نمونه‌ها تشکیل نشده باشد و در عین حال هر یک از آن‌ها مشتمل بر لایه‌های بیشتری شوند. با توجه به رنگ ظاهری و محل قرارگیری لایه‌ها نسبت به سطح اصلی در مقطع عرضی نمونه‌های مورد مطالعه دو بخش متمایز خوردگی در این تصاویر خود شامل لایه‌های مشخصی شامل موارد زیر می‌شوند (شکل ۳ و ۴ و ۵):

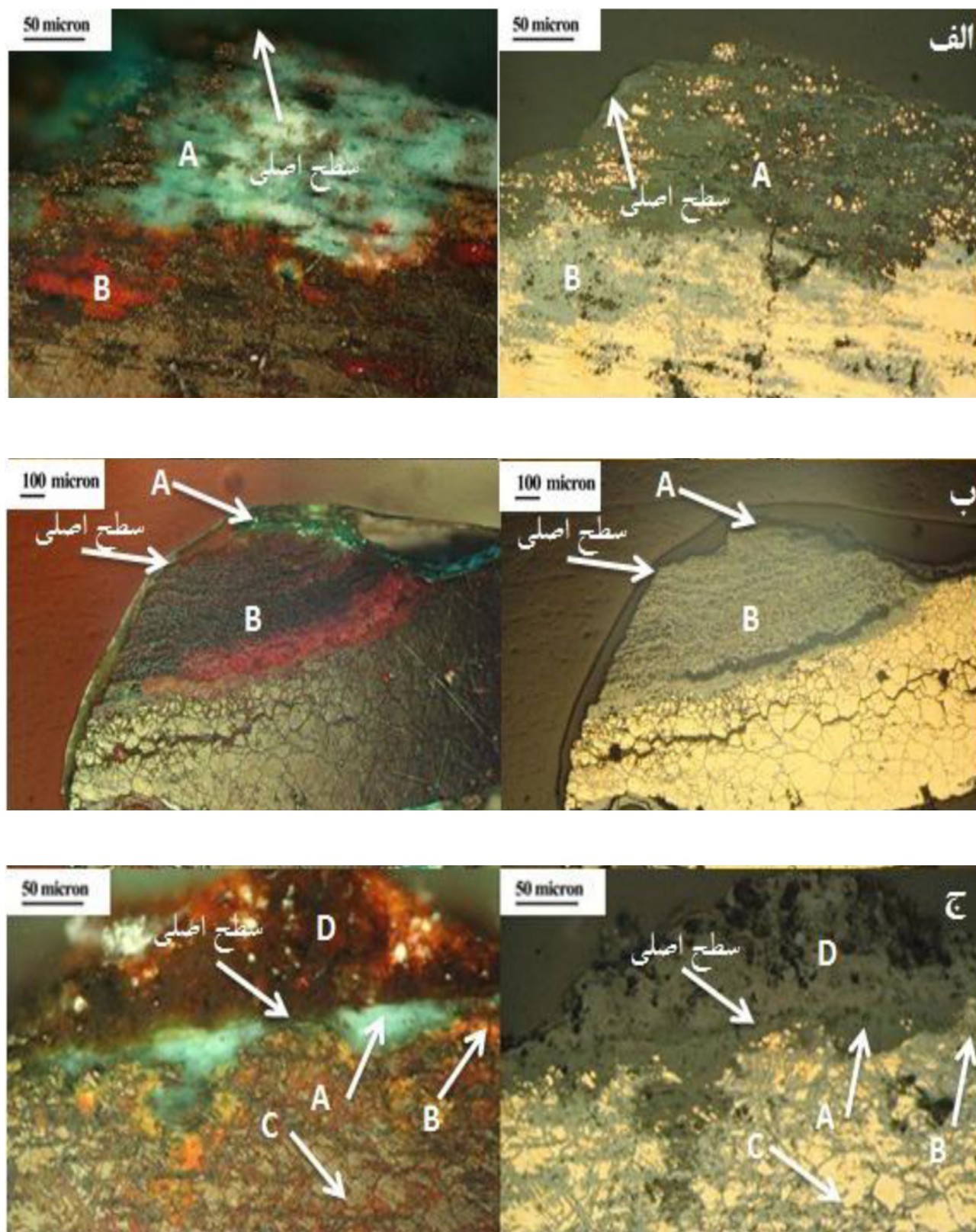
- یک لایه خوردگی بیرونی بر روی سطح اصلی و خارج از ساختار فلزی در تعدادی از نمونه‌ها که در تصاویر زمینه تاریک قرمز یا قهوه‌ای رنگ با ضخامت متفاوت است (لایه D).

- لایه خوردگی مشاهده شده در داخل ساختار فلزی کلیه مقطع عرضی نمونه‌ها با ضخامت متفاوت در بخش‌های مختلف که در اکثر آن‌ها در تصاویر زمینه تاریک سبز رنگ و در تعدادی دیگر قرمز رنگ است (لایه A).

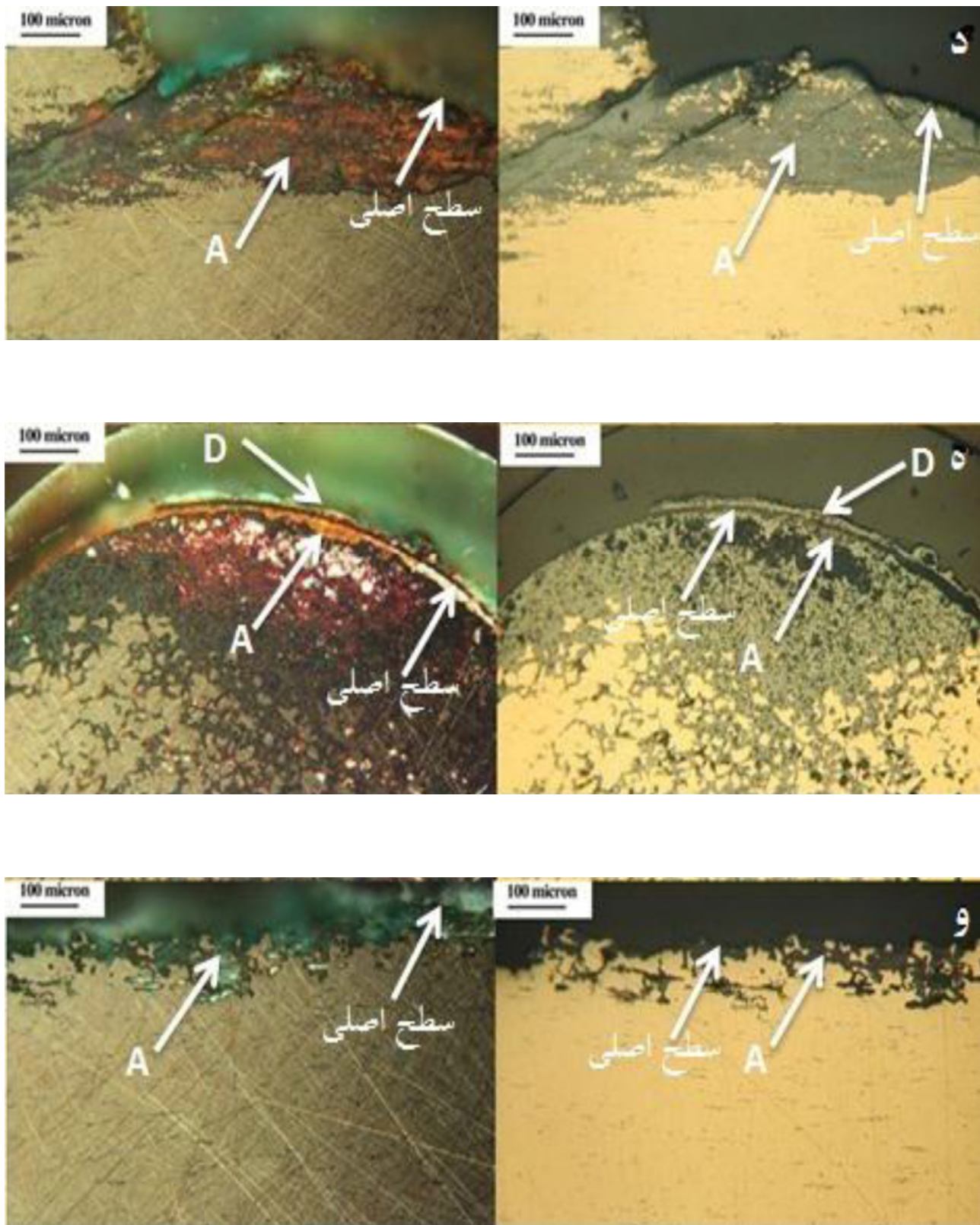
- لایه خوردگی موجود در فصل مشترک آلیاژ و لایه A که به شکل موضعی با ضخامت‌های متفاوت قرمز یا قهوه‌ای رنگ در تصاویر زمینه تاریک در برخی نمونه‌ها مشاهده می‌شود (لایه B).

- خوردگی بین دانه‌ای پراکنده در درون ساختار فلز که در تصاویر زمینه تاریک قرمز رنگ بوده و در حقیقت شکل گسترش یافته لایه B در مرز دانه‌ها و ترک‌ها در مقطع عرضی نمونه‌ها است (لایه C).

با توجه به بررسی لایه‌نگاری مقطع عرضی نمونه‌های گورستان تول تالش بر اساس تصاویر زمینه روشن و تاریک به‌دست آمده با میکروسکوپ نوری (شکل ۳ و ۴) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۵) در کلیه نمونه‌ها باقی‌مانده فلزی همراه با محصولات خوردگی مشاهده گردید و بخش عمده‌ای از ساختار فلزی در زیر لایه‌های خوردگی، سالم باقی مانده است. محدوده سطح اصلی در مقطع عرضی نمونه‌ها مشخص و امکان تمایز آن نسبت به لایه‌های خوردگی داخلی و خارجی وجود دارد. همچنین در این تصاویر به علت عدم یکنواختی فرایند خوردگی در همه قسمت‌های داخلی ساختار نمونه‌ها، میزان نفوذ خوردگی بیشتری در برخی بخش‌های مقاطع عرضی مشاهده می‌شود. نفوذ خوردگی به شکل بین دانه‌ای در داخل ساختار فلزی کلیه نمونه‌ها مشهود است. مناطق روشن در تمامی این تصاویر احتمالاً فازهای غنی از

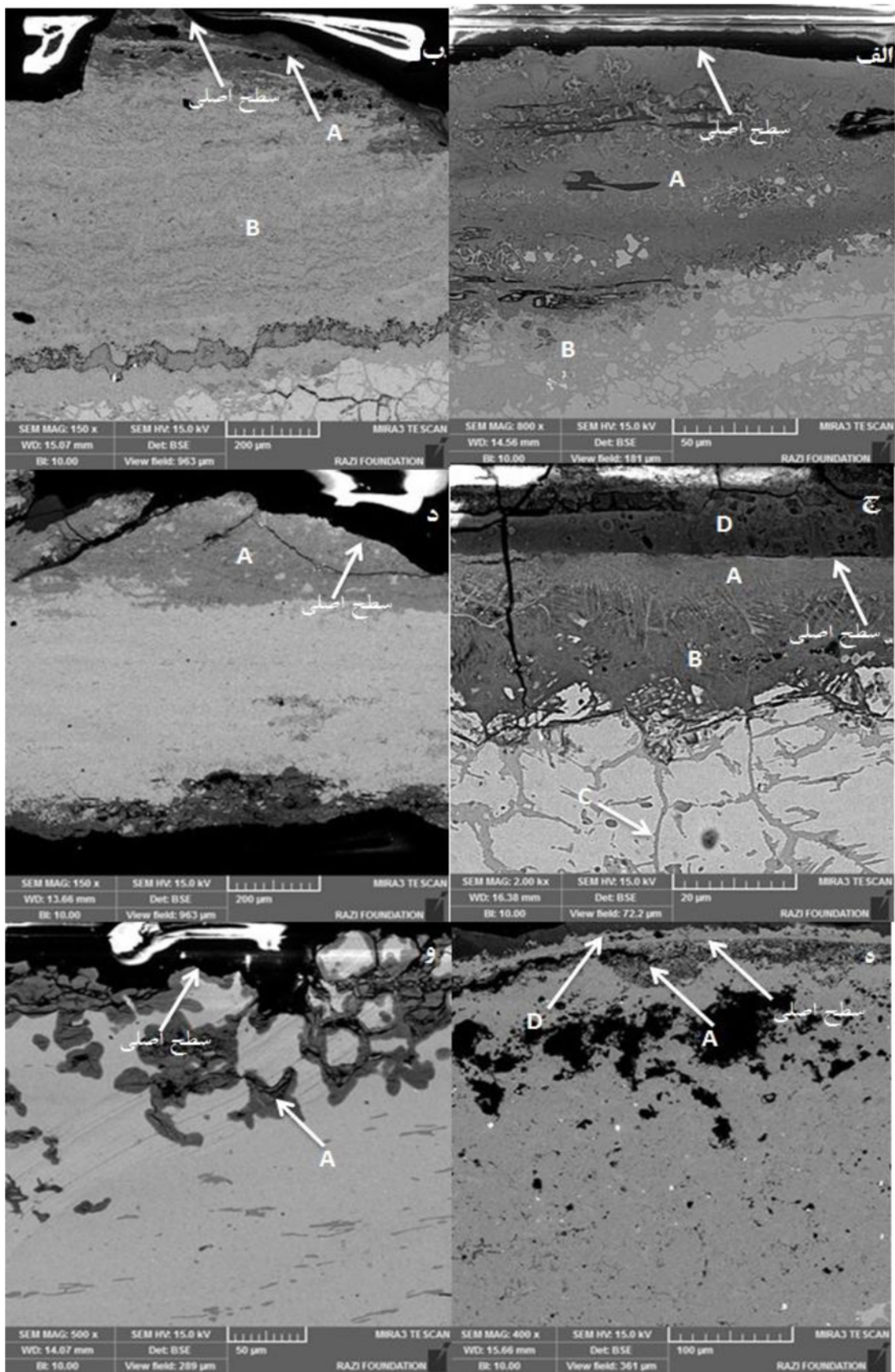


شکل ۳- تصویر میکروسکوپی پلاریزان نمونه‌ها، راست) تصویر میکروسکوپی زمینه روشن، چپ) همان تصویر در حالت زمینه تاریک. الف - نمونه TT.1.15. ب- نمونه TT.2.15. ج- نمونه TT.3.15 (نگارندگان).



شکل ۸- تصویر میکروسکوپی پلاریزان نمونه‌ها، راست) تصویر میکروسکوپی زمینه روشن، چپ) همان تصویر در حالت زمینه تاریک. د- نمونه TT.4.15، ه- نمونه TT.5.15 و - نمونه TT.6.15 (نگارندگان).





شکل ۵- لایه‌نگاری تصاویر SEM- BSE مقاطع تهیه شده از آثار الف- نمونه TT.1.15، ب- نمونه TT.2.15، ج- نمونه TT.3.15، د- نمونه TT.4.15، ه- نمونه TT.5.15، و- نمونه TT.6.15 (نگارندگان).

جدول ۳- نتایج آنالیز EDS لایه‌های خوردگی مقطع نمونه‌های مورد مطالعه بر پایه درصد وزنی (نگارندگان)

شماره نمونه	O	Si	Al	P	S	Cl	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb
TT.1.15-A	۵۱/۷۱	۰/۹۷	-	۲/۴۵	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۸۳	۲۰/۷۳	۱/۲۸	۰/۰۰	-	۲۲/۰۳	۰/۰۰	۰/۰۰
TT.1.15-B	۲۳/۷۸	۰/۱۱	-	۰/۱۴	۰/۰۹	۰/۳۵	۰/۴۵	۴۹/۳۸	۰/۳۸	۰/۳۵	-	۲۳/۹۸	۰/۰۰	۱/۰۰
TT.1.15-C	۲۵/۲۹	۰/۱۸	-	۰/۱۷	۰/۰۸	۰/۲۴	۰/۵۲	۴۳/۸۷	۰/۳۰	۰/۷۴	-	۲۶/۹۴	۰/۰۰	۱/۶۶
TT.2.15-A	۵۰/۸۵	-	-	۰/۰۳	۰/۰۰	۰/۱۰	۰/۱۲	۴۶/۳۹	۰/۶۱	۰/۰۹	-	۰/۷۲	۰/۳۲	۰/۷۸
TT.2.15-B	۲۱/۵۰	-	-	۰/۰۰	۰/۱۶	۰/۶۳	۰/۱۶	۶۶/۵۳	۰/۹۶	۰/۱۲	-	۹/۶۱	۰/۰۰	۰/۳۳
TT.3.15-A	۴۷/۴۵	۱/۷۰	-	۲/۸۹	۰/۰۰	۰/۰۵	۱/۵۸	۱۴/۳۲	۲/۰۸	۰/۴۲	-	۲۸/۲۹	۰/۰۰	۱/۲۳
TT.3.15-B	۴۳/۶۰	۰/۷۲	-	۳/۸۱	۰/۰۹	۰/۴۱	۰/۸۰	۱۸/۲۴	۲/۰۰	۱/۴۱	-	۲۶/۰۶	۰/۰۰	۲/۸۵
TT.3.15-C	۲۰/۶۹	-	-	۰/۰۰	۰/۱۰	۰/۵۷	۰/۶۷	۵۸/۹۸	۱/۱۵	۱/۱۲	-	۱۳/۶۲	۱/۰۹	۲/۰۱
TT.3.15-D	۶۲/۴۷	۱/۴۰	۲/۳۵	۸/۶۰	۰/۱۶	۰/۱۸	۸/۳۰	۹/۳۹	۰/۶۲	۰/۴۰	-	۰/۵۴	۳/۸۲	۱/۲۳
TT.4.15-A	۲۹/۰۰	۰/۴۵	-	۰/۵۴	۰/۱۰	۰/۳۱	۰/۱۱	۴۹/۰۵	۰/۴۵	۰/۳۷	-	۱۸/۳۶	۰/۰۰	۱/۲۷
TT.4.15-C	۲۰/۴۵	۰/۱۸	-	۰/۰۷	۰/۰۹	۰/۳۱	۰/۱۵	۵۹/۳۸	۰/۷۶	۰/۶۸	-	۱۵/۳۶	۰/۶۵	۱/۹۱
TT.5.15-A	۲۱/۳۰	۰/۱۵	-	۰/۱۴	۰/۱۱	۰/۹۷	۰/۱۰	۶۹/۷۶	۰/۸۰	۱/۰۹	-	۳/۵۵	۰/۶۷	۱/۳۶
TT.5.15-D	۴۸/۹۲	۰/۱۷	-	۰/۱۸	۰/۰۶	۰/۲۲	۰/۰۸	۴۷/۹۹	۰/۴۰	۰/۴۹	-	۰/۲۹	۰/۲۵	۰/۹۷
TT.6.15-A	۳۲/۸۲	۰/۳۲	۰/۲۳	۱/۳۲	۰/۰۵	۱/۳۶	۰/۸۱	۱۶/۷۴	۰/۸۵	۰/۳۲	-	۴۴/۰۴	۰/۰۰	۱/۱۴

### شناسایی محصولات خوردگی

نسبتاً قطور سبز تیره رنگ، پوشیده با لایه‌ای از خاک هستیم. محصولات خوردگی پودری آبی - خاکستری رنگ نیز به شکل پراکنده در سطح کلیه نمونه‌ها دیده می‌شود. بر اساس بررسی مقطع عرضی نمونه‌های مورد مطالعه به طور کلی دو شکل اصلی در ساختار خوردگی آن‌ها دیده شد: خوردگی داخلی در نمونه TT.1.15 با ساختار دو لایه‌ای A و B، در نمونه TT.2.15 با ساختار سه لایه‌ای A و B و C، در نمونه TT.3.15 با ساختار دو لایه‌ای A و C و در نمونه TT.6.15 با ساختار یک لایه‌ای A مشاهده می‌شود (شکل ۳ و ۴ و ۵).

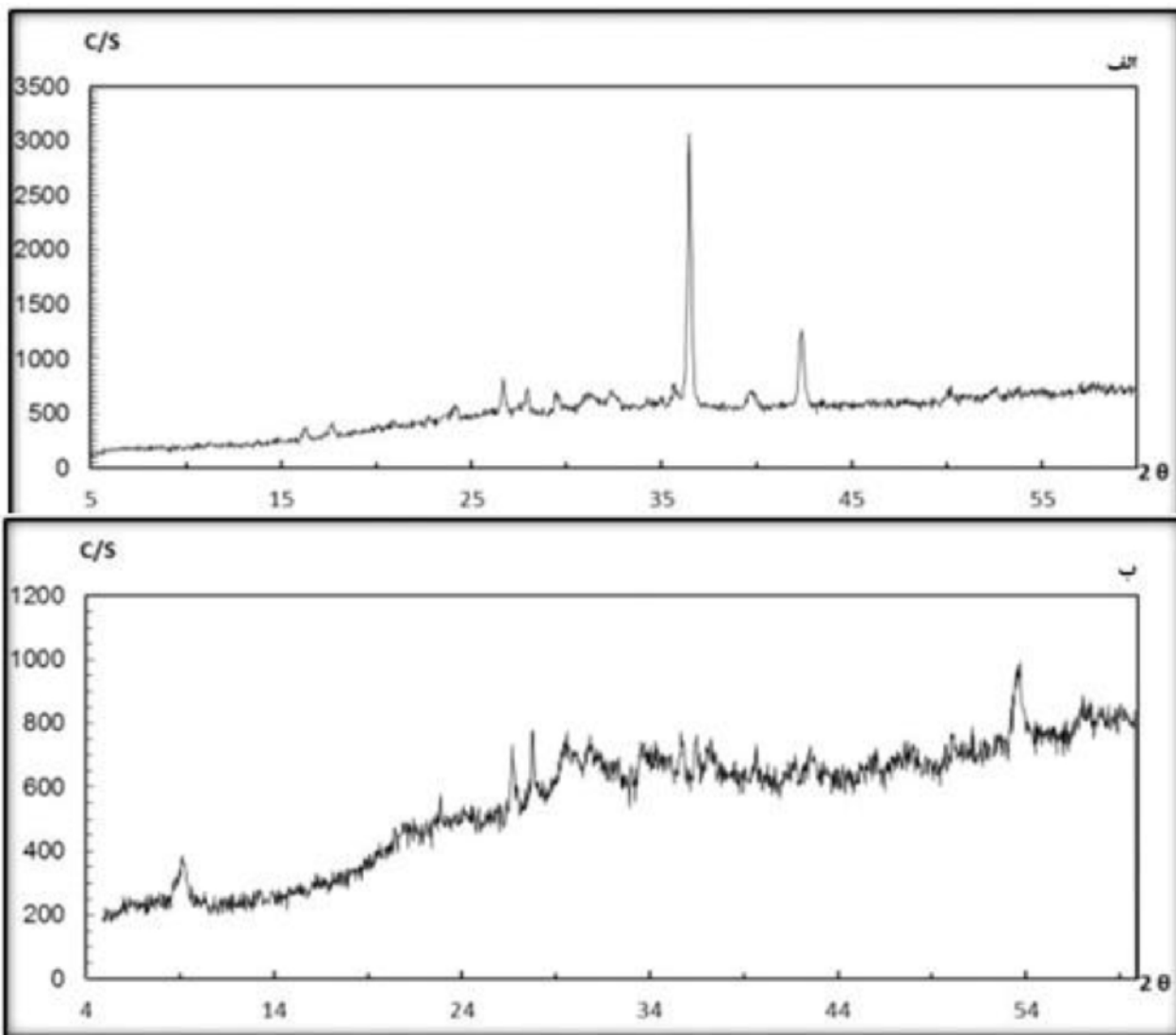
ساختار دو بخشی خوردگی داخلی و خارجی در مقطع عرضی نمونه برنزی TT.3.15 و نمونه مسی TT.5.15 دیده شد. در نمونه TT.3.15 بخش داخلی خوردگی شامل سه لایه درونی A و B و C و بخش خارجی خوردگی تنها شامل لایه بیرونی D است. در نمونه مسی TT.5.15 هر یک از دو بخش خوردگی داخلی و خارجی به ترتیب از یک لایه درونی و بیرونی شامل A و D تشکیل یافته‌اند (شکل ۳ و ۴ و ۵).

با توجه به نتایج آنالیز EDS-SEM مقادیر بالای قلع در لایه‌های داخلی خوردگی مقطع نمونه‌های TT.3.15، TT.3.15، TT.4.15 و TT.6.15 و میزان کمتر آن در مقایسه با ترکیب اصلی آلیاژ در لایه خارجی نشان دهنده انحلال انتخابی مس و انحلال جزئی قلع در طی فرایند خوردگی آثار مورد مطالعه است (جدول ۳). خوردگی بین دانه‌ای

به منظور انجام آنالیز XRD جهت شناسایی محصولات خوردگی و رسوبات خاکی پوشاننده سطح آثار و شناخت شرایط خوردنده، از محصولات خوردگی هر شش اثر تحت مطالعه نمونه‌برداری شد. نمودار XRD برخی نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۶ و نتایج آنالیز XRD در جدول ۴ ارائه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، فازهای اصلی آثار مورد مطالعه جز در نمونه TT.6.15 ترکیبات و کانی‌های مس و خاک و در نمونه TT.6.15 تنها کانی‌های خاک هستند. از اکسیدهای مس، کوپریت در همه نمونه‌ها جز نمونه TT.6.15 و تنوریت تنها در نمونه TT.1.15 شناسایی شدند. از محصولات خوردگی کربناتی مس، مالاکیت در نمونه‌های برنزی TT.1.15 و TT.2.15 و نمونه مسی TT.5.15 و از ایزومرهای تری‌هیدروکسی کلرید مس، پاراناکامیت تنها در نمونه TT.2.15 دیده شده است. از محصولات اکسیدی قلع، کاسیتريت در نمونه‌های TT.1.15 و TT.4.15 شناسایی شد.

### مکانیزم و لایه نگاری خوردگی

در نمونه‌های گورستان باستانی تول تالش با توجه به مشاهدات سطحی صورت گرفته، در برخی مناطق سطح کلیه نمونه‌ها بر روی پاتین یکدست سبز - خاکستری رنگ شاهد لایه‌ای متشکل از محصولات خوردگی

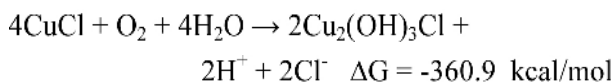


شکل ۶- نمودار XRD برخی نمونه‌های مورد مطالعه. الف - TT.2.15 - ب- TT.4.15. (نگارندگان).

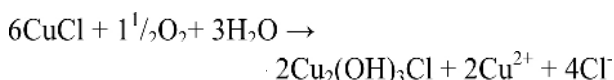
جدول ۴- نتایج آنالیز XRD محصولات خوردگی نمونه‌های مورد مطالعه (نگارندگان)

	کوپریت $Cu_2O$	تنوریت $CuO$	مالاکیت $CuCO_3, Cu(OH)_2$	پاراتاکامیت $Cu_2(OH)_3Cl$	کاسیتريت $SnO_2$	کوارتز $SiO_2$	کلسیت $CaCO_3$	آلیت $NaAlSi_3O_8$
TT.1.15	•	•	•	-	•	•	-	-
TT.2.15	•	-	•	•	-	•	-	•
TT.3.15	•	-	-	-	-	•	-	-
TT.4.15	•	-	-	-	•	•	-	•
TT.5.15	•	-	•	-	-	•	-	-
TT.6.15	-	-	-	-	-	•	•	-

تنوریت باید در محیط‌های متفاوتی یافت شود. اما به دلیل تشکیل در شرایط خاص تحت تأثیر دمای اکسیداسیون و pH بالا کمیاب است [۲۲]. با توجه به شناسایی پاراتا کامیت در محصولات خوردگی نمونه TT.2.15 و حضور مقادیر اندک یون کلر در نمونه‌های مورد مطالعه، احتمال آسیب آثار در نتیجه خوردگی فعال بیماری برنز را نمی‌توان از نظر دور داشت. در بیماری برنز الکترولیت اجازه انتقال آنیون‌هایی مثل  $Cl^-$  و  $O^{2-}$  به سمت داخل و یون‌های مس را به سمت خارج می‌دهد [۲۳]. کلرید مس I (نانتوکیت) در مدت زمان دفن از طریق فعل و انفعالات مابین آنیون کلر ناشی از خاک و فلز مس تشکیل می‌شود [۲۳، ۲۴]. سپس نانتوکیت در مجاورت هوا و رطوبت تبدیل به یکی از تری‌هیدروکسی‌کلریدهای مس مانند پاراتا کامیت در آثار برنزی و دیگر آلیاژهای مس تاریخی می‌شود. واکنش اکسیداسیون و هیدرولیز کلرید مس که با یک انرژی آزاد منفی رخ می‌دهد به شکل زیر است [۲۴، ۲۵]:



واکنش پیشنهادی دیگر به صورت زیر است [۲۴]:



کوارتز شناسایی شده در کلیه نمونه‌ها ناشی از خاک محل دفن است. کلسیت یا کربنات کلسیم  $CaCO_3$  شناسایی شده در نمونه TT.5.15 ناشی از بقایای خاک است و بیانگر غنی بودن لایه بیرونی از یون کربنات است. با این وجود با توجه به عدم شناسایی آن در دیگر آثار نمی‌توان نتیجه گرفت که خاک دفن آهکی بوده است.

لایه خوردگی غنی از قلع مشخصه معمول در آثار برنزی باستانی و مرتبط با اکسیداسیون داخلی آلیاژ است [۲]. حضور اکسید قلع زیر محصولات خوردگی مس ممکن است مرتبط با انحلال انتخابی مس و شسته شدن آن از بافت فلزی در محیط دفن باشد [۲۶].

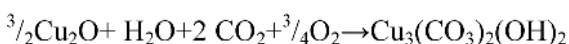
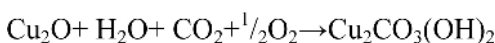
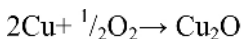
ترکیبات حاوی قلع در لایه‌های خوردگی برنز اساساً به عنوان اکسیدهای هیدراته بی‌شکل در نظر گرفته می‌شوند که این ترکیبات به طور ترمودینامیکی در دامنه وسیعی از pH و فشار پایدار بوده و به شکل لایه روکش عمل کرده و ساختار داخلی فلزی را در برابر حملات خوردگی بیشتر حفاظت می‌کند [۲۶ و ۲۷].

عدم شناسایی محصولات خوردگی مس در آنالیز XRD نمونه TT.6.15 احتمالاً به دلیل اندک بودن میزان نمونه به کار رفته برای شناسایی محصولات خوردگی در این آنالیز است. دو نوع ساختار خوردگی (نوع اول و دوم) در آلیاژهای باستانی مس-قلع یافت شده است. در نوع اول (سطح مسطح و یکنواخت) سطح اصلی مشخص یا با رسوبات حاوی مس و خاک پنهان شده است و شامل رسوب دو لایه به سبب اکسیداسیون داخلی قلع با فرآیند

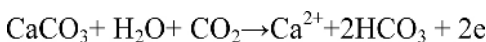
مشاهده شده در برخی نمونه‌ها مرتبط با ویژگی‌های متالورژیکی اثر و شکل گرفته در مدت زمان تولید آن با تکرار چرخه عملیات مکانیکی سرد و گرم و عملیات حرارتی است. این عملیات ترکیبی همراه با ایجاد پدیده تبلور و جدایش ناخالصی‌ها در امتداد مرز دانه‌ها، احتمالاً سبب ضعف مکانیکی و افزایش مقدار خوردگی بین‌دانه‌ای نیز می‌شوند [۸]. بر اساس نتایج آنالیز XRD، محصولات خوردگی شناسایی شده کوپریت، تنوریت، مالاکیت، کاسیت و پاراتا کامیت هستند. مالاکیت، آزوریت و کوپریت از محصولات خوردگی مورد انتظار در آثار باستانی مسی و برنزی هستند [۲۰]. کوپریت به عنوان محصول خوردگی معمول در آثار برنزی مدفون در خاک به شکل لایه نازک یا ضخیمی روی سطح اصلی فلز گسترش یافته و با جلوگیری از ورود یون‌های خطرناک سبب کند شدن فرآیند خوردگی آلیاژ و سرعت اکسیداسیون می‌گردد [۲۱ و ۲۲]. واکنش الکتروشیمیایی اولیه به شکل زیر است [۲۱]:



مشاهده مالاکیت در این آثار مبین وجود یون‌های بی کربنات در محیط است. در محیط‌های حاوی بی کربنات، کوپریت می‌تواند به طور مستقیم به مالاکیت تبدیل شود [۱۰]. تشکیل کربنات‌های قلیایی مس را می‌توان به این شکل توصیف کرد: 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. اگر محیط (محلول خاک) از نظر یون بی کربنات با جو در تعادل باشد، مالاکیت و در محلول‌های خنثی یا اسیدی ضعیف حاوی میزان بالای آنیون بی کربنات  $HCO_3^-$  آزوریت تشکیل می‌شود (شکل ۷). معادله‌های زیر نشان‌دهنده نحوه تشکیل مالاکیت و آزوریت در محیط‌های مختلف است [۱۱]:



وجود کلسیت در خاک می‌تواند موجب تشکیل بی کربنات کلسیم مطابق واکنش زیر گردد [۱۱]:

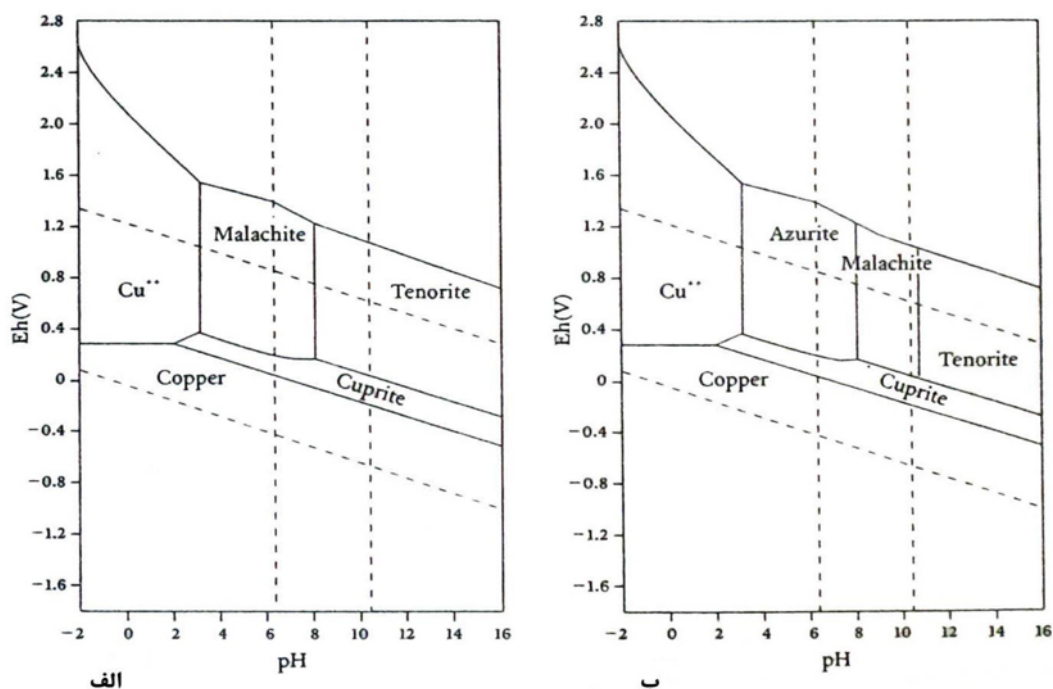


همان‌طور که گفته شد در محصولات خوردگی نمونه TT.1.15 تنوریت مشاهده شد. در اکثر محیط‌ها نخست لایه کوپریت تشکیل می‌شود و در مدت رشد این لایه نقطه‌های کوچک سیاه رنگ تنوریت ظاهر می‌شود و لایه‌ای تیره ایجاد می‌کند. نمودار پوربه (شکل ۷) نشان می‌دهد که

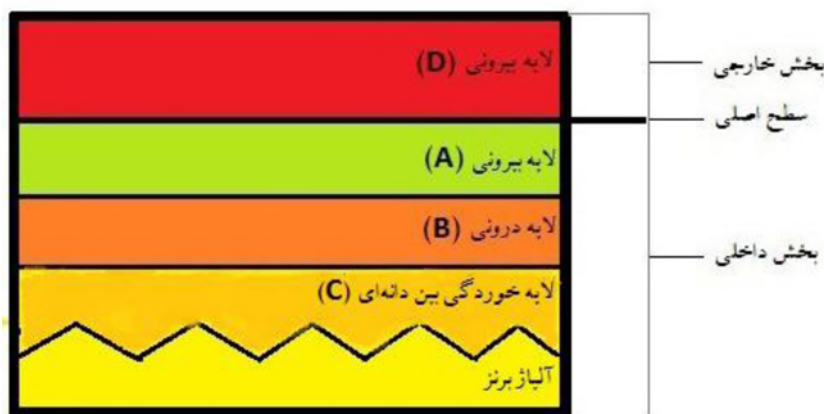
خوردگی به ویژه حضور سطح اصلی در نمونه‌های مورد مطالعه و عدم مشاهده مقادیر قابل توجه یون کلر به عنوان یکی از عوامل خوردگی، ساختار خوردگی در این نمونه‌ها به نوع اول نزدیک‌تر است. طرح کلی شماتیک خوردگی مشاهده شده در نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۸ آورده شده است.

در بخش داخلی خوردگی شکل ۸ مقدار قلع به شکل قابل توجهی افزایش و میزان مس کاهش یافته است. با این حال در بخش خارجی خوردگی میزان قلع کمتر از ترکیب اصلی آلیاژ است. در هر دو بخش داخلی و خارجی خوردگی مقدار کلر ناچیز و سطح اصلی قابل مشاهده است.

انحلال انتخابی مس است؛ و در لایه درونی در تماس با آلیاژ، اکسیژن به عنوان تنها عنصر محیط خورنده مشخص می‌شود. ساختار نوع دوم (سطح زمخت و خشن و درشت دانه) با خوردگی غیریکنواخت سراسری مشخص می‌شود. سطوح خوردگی نوع دوم ناهموار است و بر خلاف ساختار نوع اول، سطح اصلی بدون آسیب نمی‌ماند [۹]. به عبارت دیگر حضور یا عدم حضور سطح اصلی نشان‌دهنده شکل اولیه شیء، معرف وجود یکی از این دو نوع ساختار خوردگی است. در خوردگی نوع اول سطح اصلی قابل رویت بوده یا به شکل خفیف با محصولات خوردگی مس پوشیده شده است [۱۱]. با توجه به تصاویر و نتایج آنالیز لایه‌نگاری



شکل ۷- منحنی Eh-PH برای سیستم  $\text{Cu-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  در غلظت دی اکسید کربن الف) ۴۴ppm، ب) ۴۴۰۰۰ppm [۲۲].



شکل ۸- طرح شماتیک لایه‌های مشاهده شده در ساختار خوردگی نمونه‌های مورد مطالعه. بخش خارجی شامل ترکیبات کربنات قلیایی مس و کوپریت و بخش داخلی شامل لایه غنی از قلع به همراه ترکیبات کربنات قلیایی و اکسیدی مس است. در برخی نمونه‌ها تنها برخی بخش‌ها و لایه‌ها دیده می‌شود (نگارندگان).

## نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آنالیز EDS نمونه‌های مورد مطالعه، اثر TT.5.15 از مس و سایر آثار از آلیاژ دوتایی مس و قلع ساخته شده‌اند. در لایه-نگاری مقطع عرضی نمونه‌های گورستان تول تالش با میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی دو شکل اصلی در ساختار خوردگی این نمونه‌ها دیده شد: (۱) خوردگی داخلی با ساختار سه، دو یا یک لایه‌ای در ساختار فلزی و نبود بخش خوردگی خارجی (۲) ساختار دو بخشی خوردگی داخلی و خارجی در برخی دیگر از آثار. واکنش شیمیایی اکسیدهای مس شناسایی شده در سطح آثار مورد مطالعه با محیط اطراف منجر به تولید کریستال‌های ناشی از خوردگی چون کربنات‌ها و کلریدها شده است. انحلال مس و اکسیداسیون قلع و رشد لایه خوردگی حاوی ترکیبات قلع آمورف همراه با ترکیبات مس در ساختار آلیاژ از دیگر نتایج به‌دست آمده است. با توجه به شناسایی پاراتا کامیت در محصولات خوردگی نمونه TT.2.15، احتمال وقوع بیماری برنز تنها در این اثر قابل تأمل است. حضور اکسید قلع زیر محصولات خوردگی مس ممکن است مرتبط با انحلال انتخابی مس و شسته شدن آن از بافت فلزی همراه با اکسیداسیون قلع و رشد لایه خوردگی حاوی ترکیبات قلع آمورف در طول زمان در محیط دفن باشد. با توجه به مشاهده سطح اصلی در تصاویر میکروسکوپی کلیه نمونه‌ها و نتایج آنالیز لایه‌نگاری خوردگی، ساختار خوردگی در نمونه‌ها به نوع اول نزدیک‌تر است.

## سپاسگزاری

نویسندگان از کمک‌های بی‌دریغ آقایان دکتر ولی جهانی مدیر پژوهشی اداره کل میراث فرهنگی صنایع دستی و گردشگری استان گیلان، محمدرضا خلعتبری عضو هیئت علمی پژوهشگاه میراث فرهنگی و خانم‌ها نسرین قوامی کارشناس و امین اموال فرهنگی تاریخی میراث گیلان و الهام شریفی قدردانی می‌نمایند.

## مراجع

- [1] M. Megahed, Morphology, Technical and treatment study of leaded bronze, Applied on some archaeological statues from Dhamar museum, Yemen, International Journal of Science and Research (IJSR) , Vol. 3, No. 2, 2014, Pp. 2319-7064.
- [2] M. Ghoniem, The characterization of a corroded Egyptian bronze statue and a study of the degradation phenomena, International Journal of Conservation Science, Vol. 2, No. 2, 2011, Pp. 95-108.
- [3] M. Mortazavi, A. Salehi Kakhki, M. Golozar and H. Talai, Preliminary metallurgical investigation of Copper-Based artifacts at Tape Sagzabad in Ghazvin plain, Iran (1500-800 BC), Iranian Journal of Archaeological Studies, Vol. 1, No. 2, 2011, Pp. 49-59.
- [4] C. P. Thornton, The Emergence of Complex Metallurgy on the Iranian Plateau: Escaping the Levantine Paradigm, Journal of World Prehistory, Vol. 22, 2009, Pp. 301-327.
- [5] O. Oudbashi, S. M. Emami and P. Davami, Bronze in archaeological: A review of the archaeometallurgy of Bronze in ancient Iran, Copper Alloys-Early Application and Current Performance-Enhancing Processes, Collini. L. , (Ed)., InTech, Rijeka, 2012, Pp. 153- 178.
- [6] حسن. طلائی، باستان‌شناسی و هنر ایران در هزاره اول قبل از میلاد، انتشارات سمت، تهران، ۱۳۷۴.
- [7] A. Duran, L. k. Herrera, M. C. Jiménez de Haro, J. L. Pérez Rodríguez and A. Justo, Study of degradation processes of metals used in some artworks from the cultural heritage of Andalusia, Spain, Revista De Metalurgia, Vol. 45, No. 4, 2009, Pp. 277- 286.
- [8] E. Angelini, A. Batmaz, t. d. Caro, F. Faraldi, S. Grassini, G. M. Ingo and C. Riccucci, The role of surface analysis in the strategies for conservation of metallic artefacts from the Mediterranean Basin, Surface and Interface Analysis, vol. 46, 2014 , Pp. 763-754.
- [9] L. Robbiola, J. M. Blengino and C. Fiaud, Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu- Sn alloys, Corrosion Science, Vol. 40, No. 12, 1998, Pp. 2083-2111.

- [۱۰] حمیدرضا بخشنده فرد، بررسی آثار تاریخی فلزی در مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ۱۳۸۹.
- [۱۱] امید عودباشی، شناسایی ماهیت شیمیایی لایه‌های خوردگی سطحی در برنزهای باستانی، علوم و مهندسی سطح، شماره ۲۰، ۱۳۹۳، صص ۱۳-۲۹.
- [۱۲] امید عودباشی، پ. دوامی، شناسایی مکانیزم خوردگی آلیاژهای مس باستانی مدفون در محیط خاک در محوطه هفت تپه خوزستان، علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۶، ۱۳۹۴، صص ۳۷-۵۶.
- [۱۳] محمدرضا خلعتبری، مجموعه مقالات دومین همایش فرهنگ و تمدن تالش، پایگاه میراث فرهنگی و گردشگری تالش، ۱۳۸۵.
- [۱۴] محمدرضا خلعتبری، کاوش‌های باستان‌شناسی در محوطه باستانی تالش، تول گیلان، اداره کل میراث فرهنگی استان گیلان با همکاری پژوهشکده باستان‌شناسی، ۱۳۸۳.
- [۱۵] محمدرضا خلعتبری، تحلیلی بر نتایج اولین فصل کاوش محوطه باستانی تول گیلان، دانشکده ادبیات و علوم انسانی دانشگاه تهران، شماره ۱۸۵، ۱۳۸۷، صص ۵۳-۷۶.
- [16] D. A. Scott, *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*, Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1991.
- [17] O. Oudbashi, S. M. Emami, M. Malekzadeh, A. Hassanpour and P. Davami, *Archaeometallurgical studies vessels from Sangtarashan, Luristan, w- Iran, Iranica Antiqua*, Vol. XLVIII, 2013, Pp. 147- 174.
- [۱۸] امید عودباشی، ع. حسن پور، م. ملک‌زاده، مطالعات فلزگری کهن در محوطه سنگتراشان لرستان، هزاره اول پیش از میلاد، مجموعه مقالات همایش بین‌المللی باستان‌شناسان جوان، دانشگاه تهران، ۱۳۹۲، صص ۶۴۴-۶۳۳.
- [19] A. Mata, A. Carneiro, M. M. Neto, L. Proença, M. M. Salta, M. H. Mendonça and I. Fonseca, *Characterisation of five coins from the archaeological heritage of Portugal*, *J Solid State Electrochem*, Vol. 14, 2009, Pp. 495-503.
- [20] D. A. Scott and J. P. Maish, *A Lydian bed of iron, Bronze and copper technical examination of a metallurgical masterpiece*, *Studies in Conservation*, Vol. 55, 2008, Pp. 3-19.
- [21] Q. Fu, P. Jin, X. Ling, S. Zhang, W. Sun and Y. Xia, *Preliminary study of corrosion status on bronzes excavated from Qin dynasty tombs at Xinfeng town in China*, *International Journal of Corrosion*, Vol. 2012, 2012, Pp. 1- 6.
- [22] D. A. Scott, *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorant, Conservation*, Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2002.
- [23] G. M. Ingo, T. D. Caro, C. Riccucci, E. Angelini, S. Grassini, S. Balbi, P. Bernardini, D. Salvi, L. Bousselemi, A. Cilingiroglu, M. Gener, V. K. Gouda, O. Al jarrah, S. Khosroff, Z. Mahdjoub, Z. Al saad, W. El\_ sadeek and P. Wassiliou, *Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean Basin*, *Applied Physics A Materials Science and Processing*, Vol. 83, 2006, Pp. 513-520.
- [۲۴] امید عودباشی، بیماری برنز در آلیاژهای مس باستانی: مکانیزم، حفاظت و درمان، دو فصلنامه مرمت و پژوهش، سال ۵، شماره ۱۰، ۱۳۹۰، صص ۱۴۵-۱۶۰.
- [25] D. A. Scott, *A review of some chemical problems and the role of relative humidity*, *Journal of the American Institute for Conservation JAIC*, Vol. 29, No. 2, 1990, Pp. 193-206.
- [26] O. Oudbashi and S. M. Emami, *A note on the corrosion morphology of some middle Elamite copper alloy artefacts from Haft Tappeh, south-west Iran*, *Studies in Conservation*, Vol. 55, 2010, Pp. 20-25.
- [27] M. L. Young, F. Casadio, J. Marvin, W. T. Chase and D. C. Dunand, *An ancient Chinese bronze fragment re-examined after 50 years: contributions from modern and traditional techniques*, *Archaeometry*, Vol. 52, No. 6, 2010, Pp. 1015-1043.

