Journal of Research on Archaeometry 2024; 10 (1); 13-32

Journal of Reserarch on Archaeometry

DOI: http://dx.doi.org/10.61186/jra.10.1.375

Original Paper Open Access

A Technical Study on Manufacturing Technique and Corrosion Inspection of Bronze Age Metal Artifacts Excavated from Shahr-e Sukhteh Cemetery

Hamidreza Bakhshandehfard[1], Hosna Rabiei[2]

1 Associate Professor, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran

2 M.A in Conservation of Historical Object, Faculty of conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran

Received: 2023/10/27 Accepted: 2024/02/1

Abstract

There are remains of an ancient city-state at a valuable site from the Bronze Age in Shahr-e Sukhteh, in, 56 km from Zabul in Sistan Baluchistan province. In the excavations of the cemetery of this area, which was carried out under the supervision of SeyedSajjadi in Shahr-e Sukhte base, metal artifacts were found. During excavations, 13 metal samples were obtained from one of the graves, four of which were examined and studied in this research. The goals of this research include the study and investigation of the manufacturing methods, microstructure, and composite elements, as well as identifying the corrosion process and investigating the presence of active corrosion on the obtained artifacts. For this purpose, Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD), Metallography, Radiography, were used. Arsenic was detected in the results, along with zinc and lead. It can be inferred that, based on the elemental composition, the studied samples are relatively similar and probably originated from the same source. However, due to relatively high corrosion, this conclusion cannot be confirmed with certainty. The microstructural examination showed fine grain size and signs of hammering and annealing. Additionally, pathological investigations revealed holes and inclusions, and corrosion products such as Cuprite, Malachite, Paratacamite, and Atacamite were identified using XRD.

Keywords:

Bronze age, Shahr-e Sukhteh Cemetery, Corrosion, Metallography, SEM-EDS

* Corresponding Author: bakhshan@aui.ac.ir

©2024 by the Authours.This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license)
https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0

پژوهه باستان‌سنجی ۱۴۰۳؛ ۱۰(۱): ۳۲-۱۳

پژوهه باستان‌سنجی

DOI: http://dx.doi.org/10.61186/jra.10.1.375

دانشگاه هنر اسلامی تبریز ۱۳۷۸

مقاله پژوهشی

مطالعه فنی پیرامون نحوه ساخت و بازرسی خوردگی اشیاء فلزی عصر مفرغ مربوط به کاوش‌های گورستان شهر سوخته

حمیدرضا بخشنده‌فرد[۱]، حسنا ربیعی[۲]

۱. دانشیار گروه مرمت آثار و اشیاء فرهنگی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۲. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد رشته مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۲

چکیده

بقایای دولت شهری با ستانی در محوطه‌ای باارزش از عصر مفرغ در شهر سوخته در ۵۶ کیلومتری زابل در ا ستان سیستان و بلوچستان وجود دارد. در کاوش‌های گور ستان محوطه شهر سوخته از یکی از گورهای حفاری شده در ضلع جنوبی محوطه ۱۳ قطعه نمونه‌ی فلزی به د ست آمده که تعداد چهار قطعه نمونه از آن در این پژوهش مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. اهداف این پژوهش، شامل مطالعه و بررسی روش ساخت، ریز ساختارنگاری و بر ر سی عنا صر متشکله، هم‌چنین شنا سایی فرایند خوردگی و بر ر سی وجود خوردگی فعال آثار به د ست آمده ا ست. بدین منظور از روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDS) ریزساختارنگاری، رادیوگرافی و پراش پرتو ایکس(XRD) استفاده شده است. در نتایج به دست آمده، میزان متنابهی عنصر ارسنیک شناسایی شد؛ که نشان داد نمونه‌های مورد نظر، آلیاژ مس ارسنیکی است. هم‌چنین عناصر روی و سرب نیز شناسایی شد. می‌توان گفت با توجه به میزان عناصر شناسایی شده، نمونه‌های مورد مطالعه نسبتاً مشابه بوده و احتمالاً، منابع استحصال آن‌ها یکسان است؛ لیکن با توجه به خوردگی نسبتاً زیاد به قطعیت نمی‌توان به این نتیجه رسید. بررسی ریزساختاری نشان داد، روش ساخت در نمونه‌های مورد مطالعه مشابه یکدیگرند. اندازه دانه‌بندی ریز بوده و نشانه‌هایی از عملیات چکش‌کاری و تابکاری متناوب زیادی بر روی نمونه انجام گرفته است، مشاهده شد. هم‌چنین در بررسی‌های آسیب‌شناسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی و متالوگرافی حفره‌ها و آخال‌ها و خوردگی بیرونی و داخلی در نمونه‌ها، مشاهده شده که محصولات خوردگی کوپریت، مالاکیت و تری‌هیدروکسی‌کلریدهای شامل پاراتاکامیت و آتاکامیت در آنالیز XRD شناسایی شد.

واژگان کلیدی: عصر مفرغ، گورستان شهر سوخته، خوردگی، متالوگرافی، SEM-EDS،XRD.

*مسئول مکاتبات: bakhshan@aui.ac.ir

©2024 by the Authours.This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license)
https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0

۱. مقدمه

کاربرد آلیاژهای مس در پاره‌ای مناطق عصر مفرغ فلات ایران به ویژه منطقه جنوب شرقی مورد توجه بوده است. شناسایی و بررسی معادن فلز و نیز مراکز ذوب در جنوب شرق ایران، دانسته‌های ارزنده‌ای در زمینه بهره‌برداری از منابع معدنی و فرایند استحصال فلز از سنگ معدن را مشخص می‌کند. استان سیستان و بلوچستان در جنوب شرقی ایران قرار دارد که از شمال با خراسان جنوبی، از غرب با استان کرمان، از جنوب با دریای عمان و از شرق به کشور افغانستان منتهی می‌شود. شهر سوخته در فاصله تقریباً پنجاه کیلومتری زابل در سیستان و بلوچستان و در کناره مسیر زابل به زاهدان قرار دارد (Seyedsajjadi, 2019, p. 1-478). این شهر به سال ۳۲۰۰ قبل از میلاد تأسیس شده و مردم آن در چهار برهه زمانی، سال‌های ۳۲۰۰ تا ۱۸۰۰ قبل از میلاد در آن سکنی داشتند. به سال ۱۳۵۷ خورشیدی هیئتی مرکب از باستان‌شناسان ایرانی به سرپرستی سید منصور سیدسجادی، بررسی‌های مقدماتی و گمانه‌زنی‌هایی در محوطه شهر سوخته انجام داده‌اند (Seyedsajjadi, 2015, p. 37-103). مجدداً از سال ۱۳۷۶ به بعد، کاوش‌های علمی باستان‌شناختی در این شهر انجام شده است. بررسی‌های باستان‌شناسی در گورستان شهر سوخته و حفاری بیش از چهارصد و پنجاه گور، نشان داد هر گور به تنهایی حاوی یافته‌ها و اطلاعات منحصربه‌فردی در زمینه‌های گوناگون است. منظور در اینجا داده‌های مربوط به مواد باستانی به دست آمده از درون ظروف قبرهاست. در اغلب گورها بیشتر مواد غذایی پیدا شده است. تعداد و تنوع این اشیاء بستگی به شخصیت و طبقه اجتماعی فرد دفن شده، داشته است. در برخی از قبرهایی که مربوط به متمولین است، مقدار زیادی مواد غذایی و اشیای فلزی دیده شده است. از میان آن‌ها، ۱۶۱۵ تدفین، از نوع سردابه‌ای است که در فصل چهارم کاوش در شهر سوخته به دست آمده است. در میان اشیای یافت شده در گورها، وسایل شخصی افراد مانند وسایل کار و یا آرایش نیز دیده شده است. تعداد زیادی مهره‌های سنگی نیز در بین اشیاء وجود دارد (Seyedsajjadi, 2015, p. 37-103). در کاوش‌های باستان‌شناسی به سرپرستی دکتر سیدمنصور سیدسجادی آثار ارزنده‌ای به دست آمده است. آثار مورد بررسی در این مقاله از نقطه نظر جنسیت و از حیث باستان‌شناسی قابل توجه هستند. شناخت روش ساخت، ترکیب فلز و آلیاژ به‌کار رفته در ساخت آثار با توجه به شرایط خاص منطقه، اهمیت آن در این محوطه و هم‌چنین تأثیرات عوامل آسیب‌رسان گوناگون محیطی اطلاعات ارزشمند بسیار مهمی خواهد داشت. هم‌چنین بررسی و درک از شناخت چگونگی روند خوردگی آثار حائز اهمیت است؛ مهم‌ترین آن تأثیر وارده بر آثار خوردگی است که در محیط‌های مختلف، نتایج متفاوتی خواهد داشت و شناخت محصولات خوردگی در این آثار می‌تواند درک بهتری از شرایط دفن ارائه دهد. اهداف تحقیق در پژوهش پیش رو، شناخت فنی و تکنولوژی آثار به دست آمده و شناسایی عناصر متشکله، هم‌چنین بررسی خوردگی و لایه نگاری محصولات خوردگی و دلیل بروز آسیب‌ها با توجه به محیط دفن آثار، شناخت فرایند خوردگی با استفاده از روش های آزمایشگاهی و آنالیز مواد فلزی بر پایه تحلیل‌های فنی به بررسی روش ساخت و فرایند ایجاد محصولات خوردگی در آثار به دست آمده از محوطه باستانی شهر سوخته پرداخته است.

۲. پیشینه پژوهش

گروهی از باستان‌شناسان، معتقدند آلیاژ مفرغ نخستین بار در هنگام ذوب سنگ معدن‌ها، به طور اتفاقی شناخته شد. این مرحله را نمی‌توان به عنوان دست‌یابی بشر به تهیه آلیاژ محسوب کرد. در مرحله‌ی آلیاژگری، فلزگر کهن، آگاهانه و در چارچوب یک فرایند فنی شناخته شده از فلزات و شبه فلزات نظیر قلع، آنتیموان، نیکل، روی و ارسنیک در ساخت برنز قلعی، برنز ارسنیک‌دار یا بعضاً برنج استفاده نموده است و ویژگی‌های دوام، استحکام، افزایش چکش‌خواری و برخی از دیگر خواص مکانیکی و شیمیایی را در آن، ارتقاء داده است. کوشش فلزگران عصر مفرغ در تولید این آلیاژها، در محوطه‌های باستانی آسیای جنوب باختری و از جمله فلات ایران، به ویژه منطقه‌ی جنوب شرق مشاهده شده است (Majidzadeh, 1989). در منطقه جنوب شرق مطالعات و بررسی

هایی با رویکرد باستان‌شناسی انجام شده است. از جمله پژوهش‌های تاریخی و باستان‌شناسی می‌توان به گزارش‌های سرپوسی سایکس که نخستین بار درباره فرهنگ‌های جنوب شرق ایران انتشار داده، اشاره کرد. وی سیاحی انگلیسی بود که در ابتدای دهه قرن بیستم میلادی حاصل مشاهدات خود در اطراف شهر امروزی کرمان و در حاشیه جنوب غربی دشت لوت را منتشر نمود. فعالیت‌های باستان‌شناسی روشمند سراورل استاین در ۱۹۳۰ میلادی در منطقه، منجر به شناسایی محوطه‌های باستانی، از جمله شهر سوخته شد. از جمله آن‌ها، هیئت‌های ایتالیایی به سرپرستی ماریتزیوتوزی در شهر سوخته و هیئت‌های باستان‌شناسی در شرق ایران که در سال ۱۹۶۰ به مطالعات در این زمینه پرداختند؛ که بین سال‌های ۱۹۶۷ تا ۱۹۶۸ میلادی به نتایج خیره‌کننده و غیرمنتظره‌ای رسیدند. نتایج کار آن‌ها نشان داد در سده‌های اولیه هزاره سوم پیش از میلاد جوامع روستایی به موازات تمدن میان‌رودان در سراسر ایران با آهنگ رشدی بالا به سمت شهرنشینی گام برداشت (Majidzadeh, 1989). هم‌چنین بر اساس نظر مجیدزاده کشفیات باستان‌شناسی اخیر در حوزه هلیل‌رود، جیرفت منجر به شناسایی و کشف برخی شواهد فلزکاری و اشیای فلزی شده است (Majidzadeh, 2017, p. 31-52). بر اساس تحقیقات انجام‌شده محوطه‌هایی همچون تل‌ابلیس، تپه‌یحیی، شهداد و شهر سوخته، مدارک متنوع و مطلوبی از فلزکاری کهن گردآوری شده است. امروزه مطالعات در این زمینه نشان داده است که در عصر مفرغ آلیاژهای متنوعی تولید و مورد استفاده قرار گرفته‌اند؛ اما غالباً در میان آن‌ها، آلیاژ مرکب از مس و ارسنیک است. در واقع اغلب مفرغ‌های شهداد، مس ارسنیکی هستند (Majidzadeh, 2017, p. 31-52; Vatandost, 1988, p. 98-110)؛ و می‌تواند بر دانش بشر در زمینه‌ی فلزکاری کهن منطقه جنوب شرق ایران بیفزاید. شهر سوخته در حوضه هلیل‌رود، مربوط به هزاره‌های دوم و سوم قبل از میلاد و از مهم‌ترین نواحی برای تولید مس ارسنیکی، در شرق کشور است. بررسی‌های باستان‌شناسی، زمین‌شناسی و معدن‌شناسی نشان داده است که کانسارهای متنوع فلزی، به ویژه مس، در این منطقه به فراوانی وجود دارند و شواهد معدن‌کاری کهن و محل‌های انباشت سرباره‌های ناشی از استحصال فلز از کانسنگ در این منطقه وجود دارد (Alidadi Soleiman, 2008, p. 28-22). از جمله پژوهش‌های مرتبط با اشیاء تاریخی به دست آمده از محوطه‌های جنوب شرق، می‌توان به مطالعات پورزرقان و همکارانش بر تعدادی از اشیاء فلزی به دست آمده از گورستان اسپیدژ که در پژوهشی جهت شناسایی ترکیبات مسِ ارسنیکی و خصوصیات آن‌ها، بررسی‌های فنی انجام داده‌اند، اشاره داشت. در این راستا از روش دستگاهی میکروسکوپ الکترونی‌روبشی برای شناسایی ریزساختار زمینه فلزی و ترکیب شیمیایی عناصر استفاده شده است و هم‌چنین بررسی‌های درباره تکنیک ساخت و شناسایی فازی محصولات خوردگی انجام شده است. نتایج به دست آمده از بررسی‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی‌روبشی نشان داده، برخی اشیاء در این پژوهش از آلیاژ مس- روی- ارسنیک و برخی دیگر از آلیاژ مس-ارسنیک به روش ریخته‌گری در قالب ساخته شده‌اند؛ و از جمله آلیاژهای برنز ارسنیک‌دار هستند. نتایج کار آن‌ها درصد یکنواخت و بالای ارسنیک ۵٪ در این آثار را نشان داد و فرایند ساخت این آلیاژها را به روش ذوب هم‌زمان (Co-smelting) گزارش داده‌اند (Pourzarghan et al., 2019, p. 75-89). مطالعات و بررسی‌هایی نیز در پایان‌نامه دکتری پورزرقان درباره محوطه‌های اسپیدژ بزمان و شهر سوخته، تحت عنوان تحلیل مکانیزم خوردگی آثار مس- ارسنیکی مکشوفه از محوطه‌های اسپیدژ بزمان و شهر سوخته و بررسی شرایط پایداری در راستای حفاظت از این آثار انجام شده است. در این پژوهش جهت بررسی رفتار خوردگی مس ارسنیکی، در محیط‌های حاوی سدیم کلرید و هم‌چنین تشکیل و رفتار پاتین بر روی این آلیاژها با درصدهای مشابه به آلیاژهای باستانی (Cu-0.2As تا Cu-2.5As)، در محیط‌های کلریدی با غلظت‌های مختلف، با آلیاژهای باستانی اسپیدژ بزمان و شهر سوخته توسط روش‌های الکتروشیمیایی، ولتامتری روبش خطی (LSV) جهت بررسی نرخ خوردگی، چگالی جریان خوردگی پرداخته شده است (Pourzarghan, 2021). هم‌چنین صبوحی و همکارانش به منظور شناخت فناوری فلزکاری کهن در محوطه باستانی اسپیدژ در استان سیستان بلوچستان و بررسی روند خوردگی و مطالعه لایه‌های خوردگی در محیط دفن، بررسی‌هایی را انجام داده‌اند. آن‌ها تعداد شش عدد از این آثار را بر پایه تحلیل‌های فلزشناسی، آنالیز و مطالعه نموده‌اند. برای این منظور از شیوه‌های رادیوگرافی، میکروسکوپ

الکترونی، ریزساختارنگاری و هم‌چنین از پراش پرتو ایکس برای مطالعه و شناسایی فازی در خاک و محصولات خوردگی و از فلورسانس پرتو ایکس برای بررسی ترکیب عنصری استفاده شده است. ترکیب شیمیایی و متالوگرافی نمونه‌های مورد بحث حاکی از حضور ترکیباتی از مس- ارسنیک و مس- قلع است و روش ساخت آن ریخته‌گری و چکش‌کاری سرد بوده است (Sabohisani, et al., 2021, p. 33-49). یاوری و همکاران در اشـیای به دست آمده از حفـاران غیرمجـاز از منطقـه‌ی میـل فرهـاد در جنـوب خـاوری دشـت جیرفـت، یـک سـنجاق و دو میلـه مفرغـی انتخـاب و مطالعـه نموده‌اند. نگارنـدگان بـا اسـتفاده از روش متالوگرافی، روش سـاخت این اشیاء را چکـش‌کاری سـرد و چکـش‌کاری گـرم، تشـخیص داده‌انـد. عناصـر موجـود در ایـن اشـیاء، بـا اسـتفاده از روش‌هـای SEM-EDS و ICP-OES بررسی شده است. ترکیـب اصلـی ایـن سـه آلیـاژ شامل سـنجاق و یکـی از میله‌هـا، از نـوع آلیـاژِ مـس ارسـنیکی و میلـه دیگـر، از مـس تقریبـاً خالـص گزارش شده است. آنتیمـوان، روی، قلـع، سـرب، استرانسـیم، آهـن و نقـره دیگـر عناصـر در آن‌هـا شناسایی شده است (Yavari et al., 2015, p. 67-82). از دیگر کارهای علمی که مشابهت‌هایی از نظر روش کار و چگونگی آن با پژوهش حاضر دارد، می‌توان به شناخت آثار از نقطه نظر ریخت‌شناسی و سازوکار خوردگی در برنزهای باستانی توسط عودباشی اشاره کرد. وی اظهار داشته محیط دفن اشیاء یکی از جمله عوامل تأثیرگذار در روند خوردگی است و گاهی دیده شده تفاوت‌هایی در ویژگی‌های ظاهری خوردگی در اشیاء یک مجموعه دیده می‌شود. وی تفاوت شکل‌گیری را به عوامل مختلفی نظیر تفاوت محتوای خاک، میزان یون کلرید، میزان رطوبت و آب در محیط، نوع آلیاژ در ساخت، میزان عناصر آلیاژکننده و شیوه‌های شکل‌دهی بیان نموده است (Oudbashi, 2013) . هم‌چنین وی کار دیگری با هدف شناخت ماهیت شیمیایی لایه‌های محصولات خوردگی و بررسی مورفولوژی در برنزهای باستانی و شکل‌گیری پاتین در برنزها در محیط‌های طبیعی و اکسیداسیون داخلی مس غنی از قلع انجام داده است (Oudbashi, 2013, p. 13-29). در پژوهشی دیگر، صفایی و همکاران بر روی آثار برنزی به دست آمده از محوطه چیاسبزغربی با هدف شناسایی روش ساخت و محصولات خوردگی انجام شده است. نتایج حاصل به کمک بررسی آنالیز عنصری و رادیوگرافی و هم‌چنین بررسی متالوگرافی نشان داد، این سنجاق‌ها به کمک روش‌های پیوسته گرمایی- مکانیکی ساخته شده که ترکیبات کوپریت، مالاکیت و آتاکامیت در آنالیز پراش پرتو ایکس شناسایی شده است (Safai Qalatai, 2015). پژوهش دیگری توسط حسینی‌پناه و همکارانش به کمک روش‌های دستگاهی بر روی یک مجموعه از آثار برنزی با هدف لایه‌نگاری و شناخت محصولات خوردگی انجام شده است. در این پژوهش بر روی اشیاء به دست آمده ساختار خوردگی نمونه به دو شکل اصلی خوردگی درونی با ساختار سه، دو و یک لایه‌ای که نبود لایه بیرونی شناسایی شده است (Hosseini Panah SomeSaraei et al., 2015, p. 69). توسط خدابخشی و همکاران، پژوهشی با هدف شناخت ماهیت پاتین آثار به دست آمده از حفاری محوطه بیرگان کوهرنگ صورت گرفت. محققان در مطالعه اخیر با هدف لایه‌نگاری و شناسایی محصولات خوردگی این آثار را به دو گروه اصلی آلیاژ برنز قلعی (با درصد متفاوت قلع) و مس ارسنیکی طبقه‌بندی نموده‌اند. نتایج پراش پرتو ایکس در نمونه‌های مذکور نشان داد، محصولات خوردگی عمده در آن‌ها کوپریت، مالاکیت و دو نمونه آتاکامیت است که خوردگی در اغلب این اشیاء از نوع اول بوده و پاتینی یک‌دست و براق داشته و میزان خوردگی در آن‌ها اندک است (Khodabakhshi et al., 2018, p. 167-149)؛ بنابراین با توجه به اهمیت منطقه یادشده از جنبه باستان‌شناسی و پیچیدگی‌ها و تنوع روش ساخت و پرداخت آثار و هم‌چنین گوناگونی فرایندهای خوردگی و محصولات تشکیل شده بر سطح اشیاء و نیاز به اطلاعات پژوهشی بیشتر در این محوطه، ضرورت انجام مطالعات دستگاهی و دقیق برای روشن شدن ابهامات و شناخت هرچه بهتر آثار در زمینه فن‌شناسی و آسیب‌شناسی، ضروری به نظر می‌رسد.

۳. مواد و روش‌ها

۱-۳. آماده‌سازی نمونه

در نمونه‌برداری برای آنالیز عنصری و هم‌چنین محصولات خوردگی اشیاء مورد مطالعه از اره جواهرسازی استفاده شد. سپس نمونه‌ها برای مطالعات عنصری و متالوگرافی با رزین و سخت‌کننده (هاردنر) اپوکسی مانت شد. هم‌چنین به کمک بیستوری نمونه‌برداری از محصولات خوردگی سطح اشیاء، به شکل پودر جهت آنالیز فازی انجام شد.

مواد فرهنگی: آثار به دست آمده از حفاری گورستان شهر سوخته توسط تیم باستان‌شناسی به سرپرستی دکتر سیدسجادی، در پایگاه شهر سوخته نگه‌داری شده و بر اساس ظاهر جنس آن‌ها از مس یا آلیاژ مس است. با توجه به هدف ساختارشناسی، مطالعه نحوه‌ی ساخت، شناخت فرایند خوردگی و لایه‌نگاری محصولات و دلایل بروز آسیب‌ها با توجه به محیط دفن آثار محوطه شهر سوخته تعداد چهار قطعه نمونه (BM4,BM3,BM2,BM1) به دست آمده از یکی از گورهای حفاری شده در ضلع جنوبی شهر سوخته از ۱۳ قطعه نمونه مطالعاتی از کاوش محوطه مذکور انتخاب و جهت مطالعات آزمایشگاهی، مشاهدات میکروسکوپی و متالوگرافی، رادیوگرافی، میکروسکوپ الکترونی‌روبشی، پراش پرتوایکس مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱).

شکل ۱: نمایی از اشیاء کاوش شده و قطعه نمونه‌های انتخاب شده از شهر سوخته

۲-۳. رادیوگرافی

رادیوگرافی پرتو ایکس، روشی راهگشا و غیرمخرب برای مطالعه فنی آثار فلزی است؛ که در آن، اثر مورد نظر تحت تابش پرتو ایکس قرار می‌گیرد. پرتو ایکس، طول موج کوتاه‌تری نسبت به نور مرئی و فرابنفش دارد و در نتیجه، توانایی مناسبی برای نفوذ به درون اجسام دارد. پرتو ایکس، بسته به ترکیب یک ماده توسط آن جذب شده و یا از آن می‌گذرد. دستگاه رادیوگرافی معمولاً برای بررسی آثار فلزی از رادیوگرافی جهت تشخیص تزیینات به‌ویژه زیر محصولات خوردگی و نیز بررسی وضعیت محصولات خوردگی استفاده می‌شود. هم‌چنین برای آگاهی از نحوه اتصال قطعات و نیز ردیابی شیوه ساخت نیز استفاده می‌شود؛ که به حفاظت‌گران آثار امکان انتخاب بهترین شیوه برای پاکسازی را می‌دهد (Long, 2016). نمونه ها در آزمایشگاه رادیوگرافی دانشکده حفاظت و مرمت دانشگاه هنر اصفهان، با دستگاه مدل جیلاردونی ساخت ایتالیا انجام شد.

۳-۳. مشاهدات میکروسکوپی

از میکروسکوپ نوری برای بررسی با بزرگ‌نمایی مناسب استفاده می‌شود. در این آزمون، جهت بررسی وضعیت نمونه‌های مورد مطالعه، از لوپ دیجیتال مدل Dino-Lite AM3013T در دانشگاه هنر اصفهان، استفاده شد.

٤-۳. متالوگرافی

شیوه‌ای مناسب برای مطالعه خوردگی در فلزات که امکان بررسی منشأ خوردگی و محصولات خوردگی را فراهم می‌سازد (Stuart, 2007). هدف از متالوگرافی بررسی توزیع دانه‌ها، دانه‌بندی مرزدانه‌ها و فازهای تشکیل‌دهنده‌ی فلز است. هم چنین کسب اطلاعات مفید در زمینه شناخت روش ساخت و شیوه شکل‌دهی است. در این روش از محلول الکلی فریک کلرید، برای اچ نمونه‌ها استفاده شد و سپس به کمک میکروسکوپ نوری پلاریزان، نتایج مشاهدات بررسی و ثبت شد. آزمون مذکور توسط میکروسکوپ متالوگرافی معکوس BMM-201 کمپانی BEL ساخت کشور چین مجهز به دوربین TUCSEN در آزمایشگاه متالوگرافی در دانشگاه صنعتی کرمانشاه انجام شد.

۵-۳. میکروسکوپ الکترونی روبشی با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDS[1])

میکروسکوپ الکترونی‌روبشی از روش‌های تصویربرداری بر مبنای پرتوهای الکترونی است که در آن با به‌کارگیری شعاعی از الکترون‌ها قابلیت بزرگنمایی بیش از ۱۰۰۰۰۰ برابر و تصاویر سه بعدی با جزئیات کامل از پرتوهای الکترونی به جای نور در تشکیل تصویر استفاده می‌شود. پرتوهای الکترونی نسبت به نور، طول موج بسیار کوچک‌تری دارند؛ ضمن اینکه این طول موج با افزایش سرعت الکترون‌ها کاهش هم پیدا می‌کند؛ که می‌تواند به کمک EDS امکان آنالیز عنصری را میسر سازد. روشی است که می‌تواند اطلاعات با ارزشی درباره ریزساختار فلزات ارائه دهد و هم‌چنین برای بررسی محصولات خوردگی به کار می‌رود (Romdor et al.,1997). در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ساخت TE-SCAN مدل MIRA3 که مجهز به شناساگر تصاویر الکترون برگشتی و سیستم آنالیز عنصری EDS در آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی بنیاد علوم رازی استفاده شد.

٦-۳. پراش پرتوایکس (XRD [2])

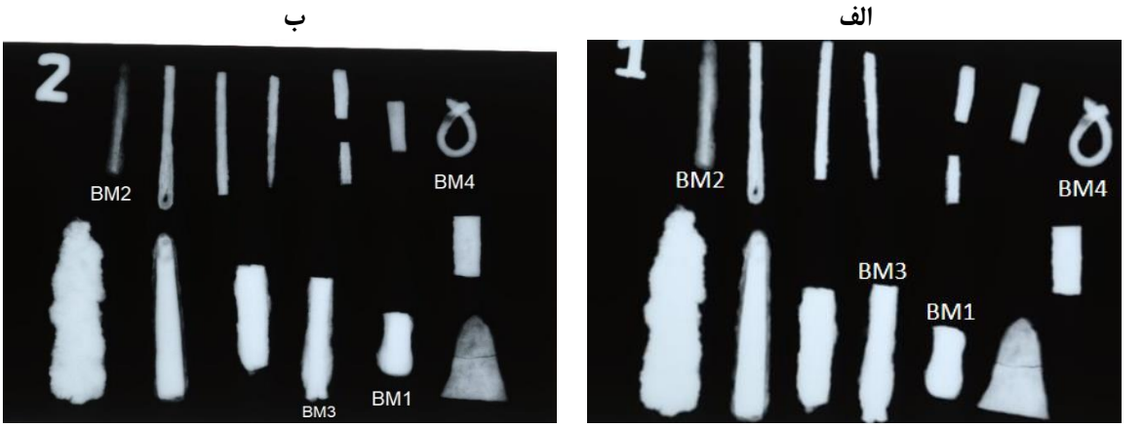
در اثر برخورد پرتو ایکس به کریستال‌ها که در آن‌ها اتم‌ها با نظم مشخص قرارگرفته‌اند، پدیده پراش حاصل می‌شود. در حالی که پرتو ایکس در برخورد با مواد آمورف، پراکنده می‌شود. الگوی پراش پرتو ایکس، همانند اثر انگشت برای آن ماده است و این الگو امکان شناسایی ترکیبات موجود را فراهم می‌سازد. پرکاربردترین روش اجرای XRD، شیوه پودر است. پراش پرتو ایکس روشی است برای تعیین آرایش اتم‌ها که در یک نمونه جامد استفاده می‌شود. از این روش می‌توان برای شناسایی فازی محصولات خوردگی فلز که برای شناساندن ماهیت فاز و کانی تشکیل‌دهنده ترکیب خاک بهره برد (Tronner et al., 1995, p. 2725-2730). به همین منظور برای آنالیز نمونه‌های فلزی در این پژوهش از دستگاه XRD با مارک تجاری Equniox 3000 ساخت شرکت Inel در کشور ایرلند، در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه رازی کرمانشاه استفاده شد.

٤. نتایج و یافته‌ها

در اینجا به مشاهدات بصری و نتایج و بحث حاصل از آزمایش‌های دستگاهی ذکرشده، شامل رادیوگرافی، مشاهدات میکروسکوپی، متالوگرافی، میکروسکوپ الکترونی‌روبشی، پراش پرتو ایکس، پرداخته شده است.

۱-٤. رادیوگرافی

برای مطالعه ساختار و میزان چگالی اشیاء فلزی مورد بحث با اختلاف پتانسیل ۶۰ کیلوولت و شدت جریان ۴ میلی‌آمپر به مدت زمان ۵۵ ثانیه در فاصله ۷۰ سانتی‌متری و با تغییر دادن اختلاف پتانسیل به ۷۰ کیلوولت و زمان ۶۰ ثانیه تحت تأثیر پرتو ایکس قرار داده شدند (شکل).



شکل ۲: رادیوگرافی از نمونه‌ها: (الف) اختلاف پتانسیل ۶۰ کیلوولت، شدت جریان ۴ میلی‌آمپر، مدت زمان ۵۵ ثانیه، فاصله ۷۰ سانتی متر. (ب) اختلاف پتانسیل ۷۰ کیلوولت، ۴ میلی آمپر، مدت زمان ۶۰ ثانیه، فاصله ۷۰ سانتی متر

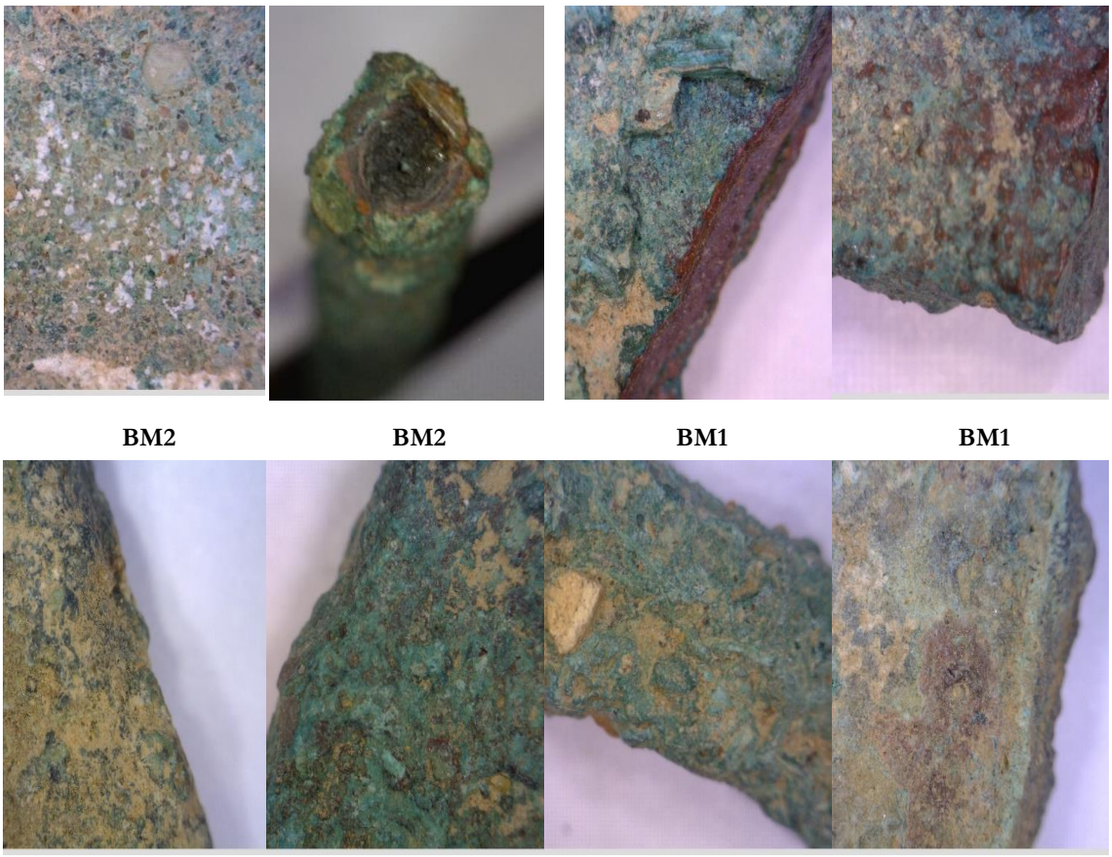
نتایج نشان داد، نواحی با چگالی و ضخامت بیشتر، روشن‌تر و نواحی کم‌چگال، به رنگ تیره دیده می‌شود. لایه خوردگی به صورت تنالیته رنگی متنوعی از رنگ خاکستری تیره تا روشن با توجه به تراکم آن دیده شد و تخلخل یا منافذ به صورت نواحی سیاه قابل تشخیص است. وقتی شدت انرژی کم و ضخامت زیاد باشد، همه قسمت‌ها به صورت روشن‌تر مشاهده می‌شود، زیرا پرتو ایکس توان نفوذ به عمق لایه‌ها ندارد. در تصاویر دو اختلاف پتانسیل با دو زمان متفاوت بر روی اشیاء به‌کار رفته است. در (شکل ۲) می‌توان خوردگی‌ها و هم‌چنین ترک‌های ایجاد شده در نمونه‌ها را مشاهده نمود. در برخی اشیاء با کاهش ضخامت و چگالی فلز، جذب پرتو کمتر می‌شود؛ مانند نمونه‌های شکل ۲- ب در قطعه ردیف (پایین- راست) و نیز در نمونه ردیف (بالا- چپ). همان طوری که مشاهده می‌شود، وضعیت مغز فلزی و خوردگی‌ها نسبت به سایر نمونه‌ها از شرایط ناپایدارتری برخوردار است؛ در صورتی‌که در نمونه BM1 میزان خوردگی کمتر است و مغز فلزی چگال‌تر و ضخیم‌تری در آن مشاهده می‌شود. هم‌چنین در نمونه BM2 شدت خوردگی بیشتر و در نمونه BM3 به نسبت خوردگی کمتر است. در نمونه BM4 کاهش چگالی در بخشی بیشتر از سایر قسمت‌ها دیده می‌شود و خوردگی موضعی در این اثر قابل تشخیص است.

۲-٤. مشاهدات میکروسکوپی

مشاهدات میکروسکوپی در محصولات خوردگی مس با تنالیته‌های متنوع سبز از روشن تا تیره و آبی و قرمز در سطح نمونه ها را نشان می‌دهد. هم‌چنین در این شکل‌ها رسوبات سطحی نیز بر روی نمونه‌ها قابل مشاهده است (شکل ۳).

شکل ۳: رسوبات سطحی، خوردگی نمونه‌ها به رنگ سبز روشن، سبز تیره، آبی و قرمز قهوه‌ای در سطح اصلی

با مشاهدات به‌وسیله لوپ دیجیتال لایه‌های خوردگی و رسوبات از داخل به بیرون به این ترتیب دیده می‌شود. لایه نخست مغز فلزی به رنگ طلایی است که زیرقشرهایی از محصولات خوردگی پنهان است. دومین لایه، سطح اصلی اثر است که این سطح بین مغز فلزی و محصولات خوردگی است. لایه سوم به رنگ قرمز- قهوه‌ای و سیاه و لایه چهارم با تنالیته‌های متنوعی از رنگ‌های سبزِ روشن، سبزِ تیره، سبز-آبی و آبی دیده می‌شود (شکل ۴).

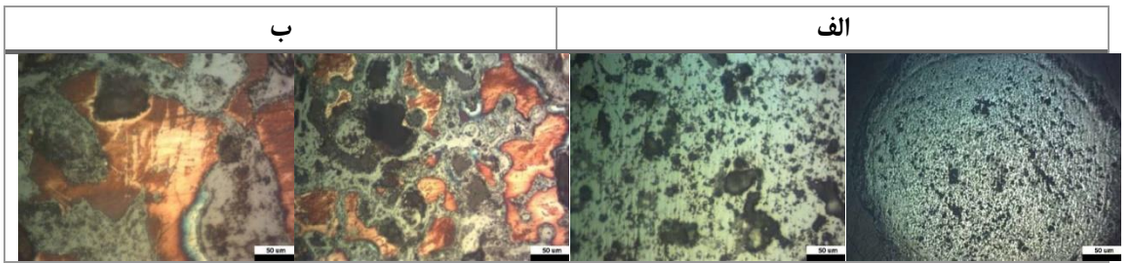


شکل ۴: مشاهده میکروسکوپی نمونه‌ها لایه‌های کوپریت و نانتوکیت، مالاکیت و رسوبات محیطی

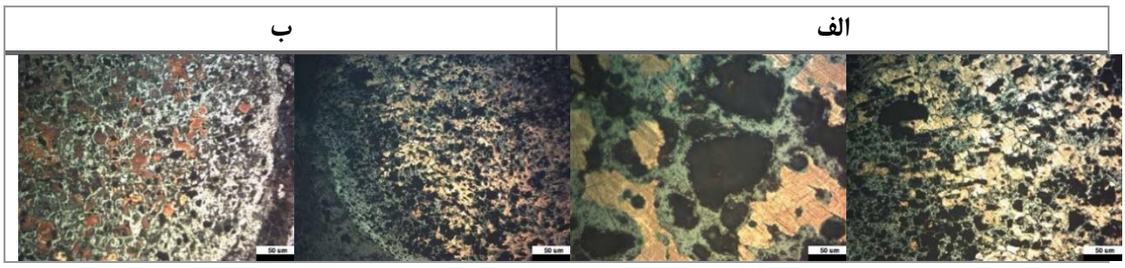
هم‌چنین لایه‌ای به رنگ سبز روشن و پودری نیز در سرتاسر نمونه‌ها پراکنده دیده می‌شود. ضخامت‌لایه آبی، سبزآبی، سبزِ تیره که بیشتر سطح را پوشانده متفاوت است. آخرین لایه، قشر رسوبات محیطی است که نسبت به سایر بخش‌های ذکر شده نازک‌تر است. در برخی با لایه سبز و آبی ترکیب شده تنالیته‌های رنگی مختلفی ایجاد کرده است. رنگ غالب سبز-آبی به همراه خوردگی‌های پودری شکل به رنگ سبز روشن است که از جنس مالاکیت و سبز روشن پودری شکل خوردگی کلریدی است و برای اطمینان از این موضوع از روش XRD استفاده شد که صحت آن تأیید شد (رجوع شود به شناسایی محصولات خوردگی با استفاده از روش XRD).

۳-٤. متالوگرافی

قبل از اچ کردن، با مشاهده مقاطع نمونه‌های موردنظر، آثار خوردگی زیادی دیده شده، میزان کمی مغز فلزی باقی‌مانده دیده می‌شد. همان طور که ذکر شد، خوردگی مرزدانه‌ای گسترده به وضوح دیده می‌شود و هم‌چنین خطوط لغزش ناشی از مراحل ساخت، نیز مشهود است (شکل ۵) و (شکل ۶).



شکل ۵: (الف) نمونه BM1 خلل فرج، محصولات خوردگی، آخال‌های سربی؛ (ب) نمونه BM2 حفره‌ها و خلل فرج، خوردگی مرزدانه‌ای، نواحی به رنگ نارنجی حاوی اکسیدهای مس

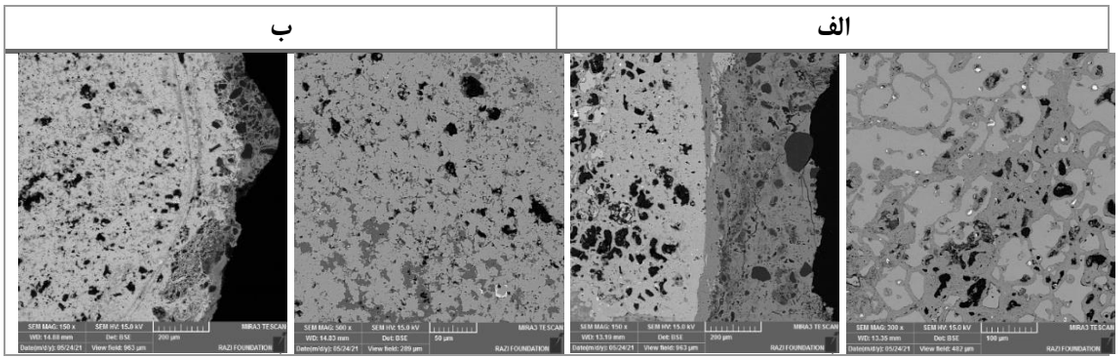


شکل ۶: (الف) نمونه BM3 خلل فرج، مشاهده محصولات خوردگی، آخال‌های سربی؛ (ب) نمونه BM4 دانه‌بندی ریز غنی از مس اطراف آن با خوردگی احاطه شده، تابکاری شده است به همراه کار سرد خطوط کرنش نشان‌دهنده کار سرد و دانه‌های ریز نشان‌دهنده سریع سرد شدن

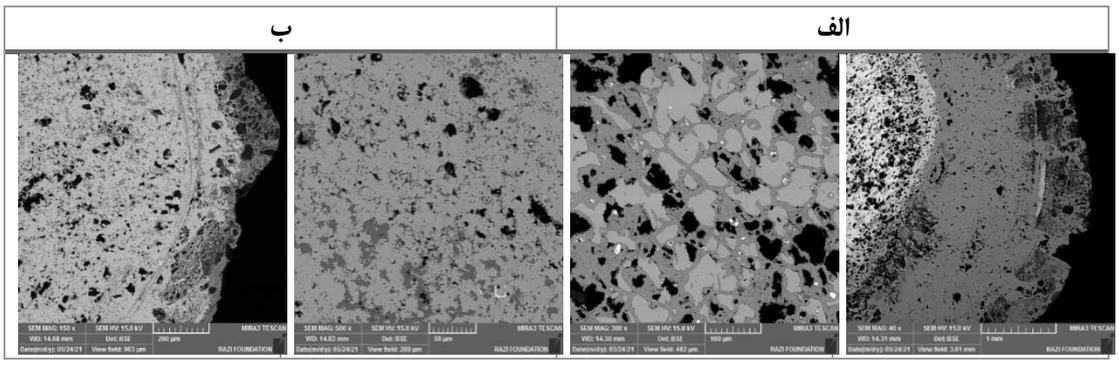
خوردگی به صورت سراسری به صورت طیفی از رنگ‌های گوناگون در ساختار دیده شد. وجود آخال‌ها و گویچه‌های سرب قابل رؤیت است. در تصاویر نواحی نارنجی غنی از مس به روشنی مشاهده می‌شود. بررسی ریزساختاری پس از اچ نشان دهنده عملیات چکش‌کاری در نمونه‌هاست. دانه‌بندی ریز بیانگر سریع سرد شدن و یا نتیجه عملیات چکش‌کاری و تابکاری متناوب زیادی باشد که روی نمونه انجام گرفته است (Scott. 1991). در ضمن در برخی نواحی خطوط کرنش دیده می شود.

٤-٤. میکروسکوپ الکترونی‌روبشی

بررسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آشکارساز EDS با بزرگنمایی‌های متفاوت انجام شد. در نمونه‌های زیر رنگ خاکستری با تنالیته مختلف از تیره تا روشن دیده شد. هم‌چنین در کلیه نمونه‌ها محصولات خوردگی، سطح اصلی، محصولات خوردگی ثانویه و بر روی این لایه، کانی‌های خاک از جمله سیلیس دیده شد (شکل ۷) و (شکل ۸).

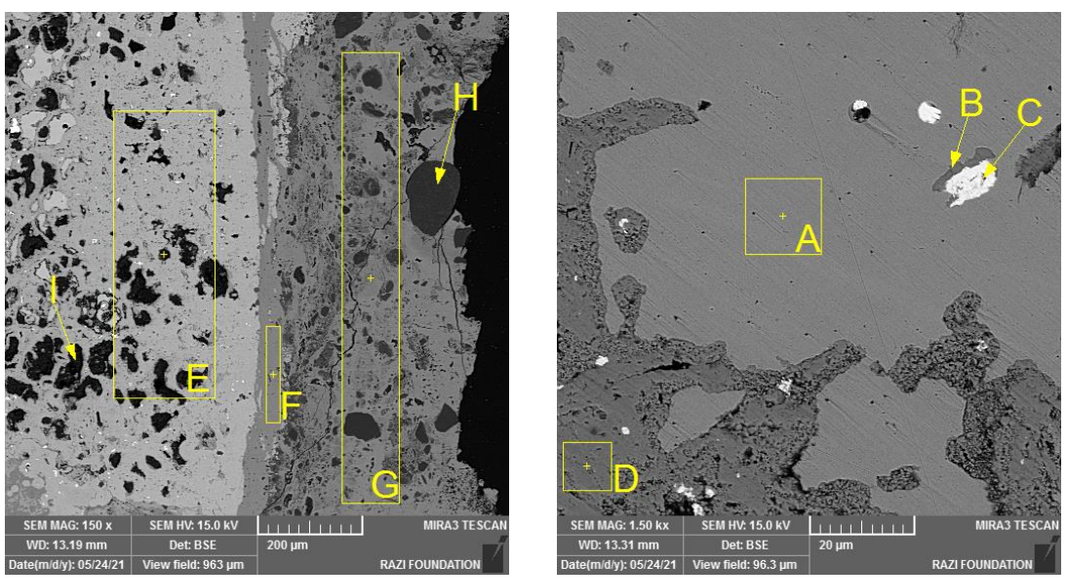


شکل ۷: (الف) نمونه BM1 مشاهده ریزساختار، دانه‌بندی، محصولات خوردگی، سطح اصلی در نمونه و هم‌چنین مشاهده کانی سیلیس با رنگ خاکستری تیره و مشاهده حفره‌ها همراه با گویچه‌های سربی؛ (ب) نمونه‌ی BM2 کانی‌های خاک از جمله سیلیس به رنگ خاکستری تیره محصولات خوردگی ثانویه، سطح اصلی، ریزدانه‌ها



شکل ۸: (راست) نمونه BM3 مشاهده خوردگی و دانه‌بندی و وجود حفره‌ها و هم‌چنین گویچه‌های سربی؛ (چپ) BM4 محصولات خوردگی ثانویه، حفره‌ها، کانی‌های خاک از جمله سیلیس با رنگ خاکستری تیره

بررسی نمونه‌های مورد نظر با میکروسکوپ الکترونی مجهز به شناساگر تصاویر الکترون برگشتی و سیستم آنالیز عنصری EDS انجام شد. تصاویر نشان داد، در فرایند خوردگی ابتدا شکل، محتوا و جزئیات سطح بر اثر فعل و انفعالات دچار تغییرات شده و سطحی ناهمگون از مواد معدنی خاک بر سطح اصلی نشسته است. هم‌چنین تاول‌های کلرید مس (با توجه به آزمایش‌های پراش پرتو ایکس) زیر این ناحیه تشکیل شده است. افزون بر پدیده خوردگی، وجود مغز فلزی و سطح اصلی، دانه‌بندی، مرزدانه‌ها و ترک‌های بین‌دانه‌ای، آخال‌های خاکستریِ تیره و گویچه‌های سربی نیز مشاهده می‌شود. در آنالیز BULK نمونه‌ها (جدول ۱) آلیاژی از مس با میزانی اندک از ارسنیک، سرب و روی دیده شد.



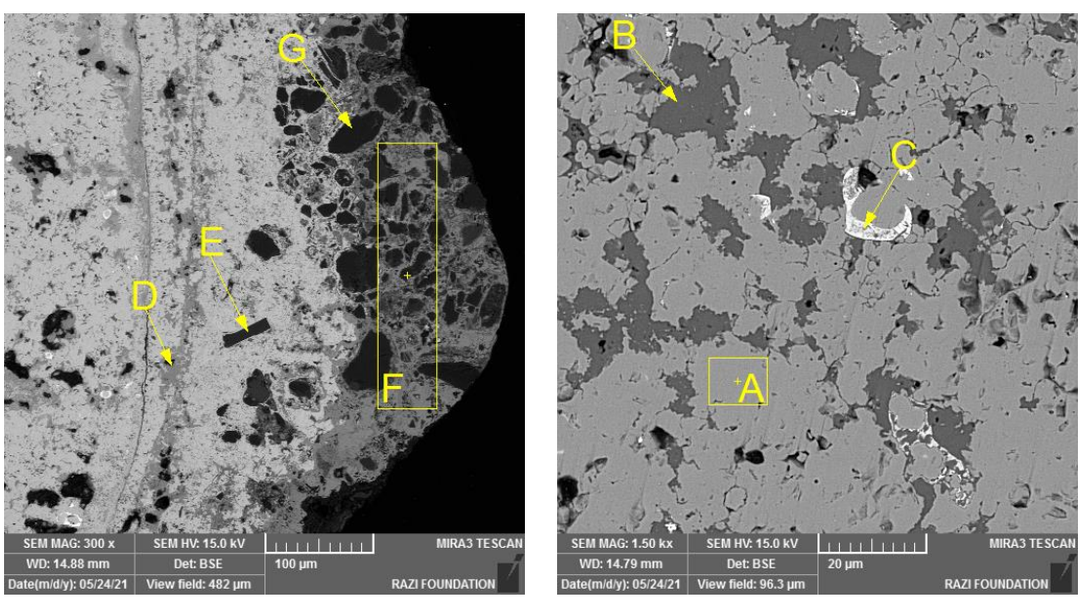
شکل ۹: ریزساختار ماتریس آنالیز شده از نمونه BM1 با آنالیز SEM-EDS

نتایج آنالیز در نمونه BM1 نشان می‌دهد، نواحی A,B,C مغز فلزی اثر هستند که در نقطه A با بالاترین میزان ۹۶/۰۱ درصد مس و ۲/۴۹ درصد ارسنیک دیده می‌شود (جدول ۱).

جدول ۱: اطلاعات آنالیز نقاط آنالیز توده (بالک) .Wt٪ نمونه‌ی BM1

	Cu	Pb	Zn	Si	S	As	O	Cl	Al	Fe	K	C	Ca
A	96.01	0.00	0.64	0.24	0.36	2.49	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B	54.99	1.18	0.82	0.21	0.76	24.62	16.93	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	7.18	63.16	0.25	0.27	0.40	15.44	12.81	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
D	80.67	1.25	0.89	0.09	0.07	0.18	15.13	1.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
E	79.03	1.25	0.78	0.00	0.00	0.27	16.27	0.79	1.62	0.00	0.00	0.00	0.00
F	51.97	1.57	0.57	0.08	0.09	0.53	29.03	16.10	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
G	34.43	1.83	0.34	4.95	0.06	6.50	36.69	10.32	1.79	0.45	0.61	0.00	2.03
H	0.62	0.00	0.38	33.84	0.00	1.02	57.34	0.00	4.64	0.74	1.43	0.00	0.00
I	4.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	19.61	0.24	12.82	0.77	0.00	62.49	0.00
BULK	82.47	1.49	0.36	0.12	0.09	1.24	12.60	1.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

نقاط B و C با بالاترین میزان درصد ارسنیک در مغز فلزی به ترتیب ۲۴/۶۲ درصد و ۱۵/۴۴ درصد و در نقطه C، ۶۳/۱۶ در صد بالای سرب که می‌توان گفت این فاز گویچه سربی است. محصولات خوردگی در زیر ناحیه سطح اصلی در نقاط E, I قرار گرفته است. در نقطه E عناصر مس با میزان ۷۹/۰۳ درصد، سرب۱/۲۵ درصد و اکسیژن حدود ۱۶/۲۷ درصد است که نشان از فرایند خوردگی مس دارد. نقطه I به رنگ تیره حاوی میزان ۶۲/۴۹ درصد کربن،۱۹/۶۱ درصد اکسیژن و ۴/۰۶ درصد مس است (شکل ۹). محصولات خوردگی ثانویه که در بالای محصول خوردگی اولیه تشکیل شده است، در نقطه F قرار گرفته دارد. در نقاط G وH این دو ناحیه مشتمل بر محصولات خوردگی ثانویه بوده و در این نواحی به ترتیب ۳۶/۶۹ درصد و ۳۴/۴۳ و ۰/۶۲ درصد عنصر مس و میزان ۲۹/۰۳، ۳۶/۶۹ و ۵۷/۳۴ درصد اکسیژن است که نشان‌دهنده افزایش اکسیژن و کاهش میزان عنصر مس در اثر خوردگی است. نظر به یافته‌ها، کلر با بیشترین مقدار در ناحیه سطح اصلی نمونه یا همان ناحیه F با ۱۶/۱۰ درصد دیده می‌شود (Figueiredo et al., 2007, p. 61-66).

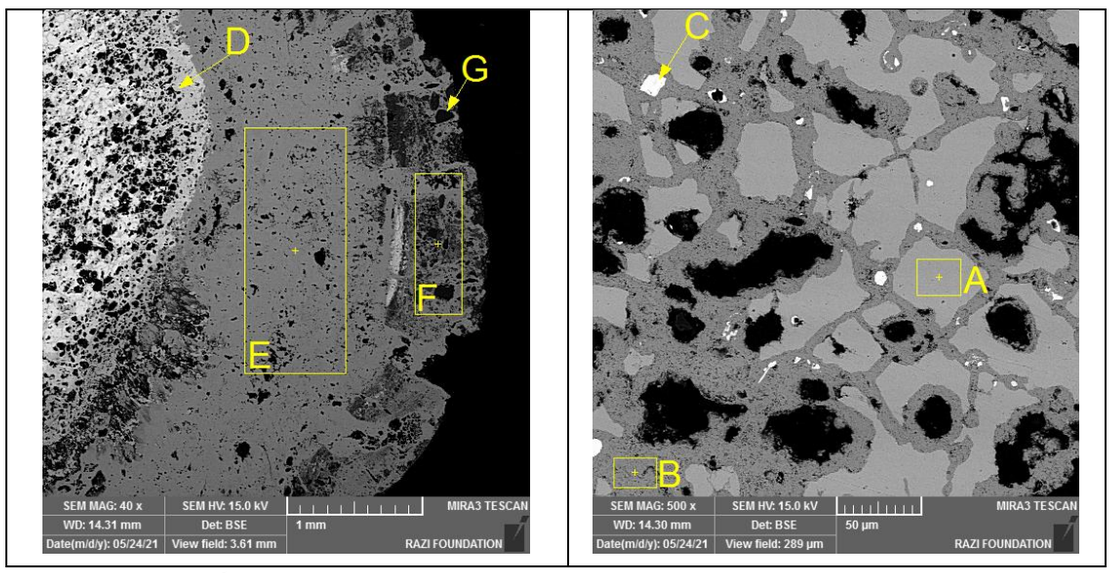


شکل ۱۰: نمونه‌ی BM2 با SEM-EDS با آشکارساز BSE ساختار ماتریس فلزی و نقاط آنالیز شده است.

بررسی انجام شده این نواحی در نمونه BM2 نشان می‌دهد، میزان عنصر اکسیژن بین ۱۵/۰۵ تا ۵۸/۹۴ درصد است. این میزان دلیل بر خوردگی در این ناحیه‌هاست. بالاترین میزان عنصر مس در نواحی A, B, D به ترتیب ۸۳/۹۹، ۵۱/۶۵ و ۵۱/۸۴ درصد است. (جدول ۲). هم‌چنین مقدار ۵۲/۲۹ درصد سرب دیده شد (شکل ۱۰)؛ که مربوط به حضور گویچه‌های سرب در این ناحیه است (Piccardo et al ., 2013, p. 1039-1047). عنصر ارسنیک در ناحیه C با میزان قابل توجه ۱۱/۷۵ درصد دیده شد. عنصر کلر با بالاترین میزان در نواحی B، D و F به ترتیب ۱۵/۱۱، ۱۴/۷۱ و ۶/۶۹ درصد در نمونه BM2 دیده شد. محصولات خوردگی ثانویه در سه ناحیه E، F و G است. عنصر سیلیس با بیشترین مقدار۳۹/۹۰ درصد در ناحیه G و عناصر آلومینیوم، آهن، منیزیم با مقدار بسیار ناچیز شناسایی شدند (جدول ۲).

جدول۲: اطلاعات آنالیز نمونه‌ی نقطه‌ای و توده (بالک) BM2 برحسب Wt. ٪

	Cu	Pb	Zn	As	Si	S	O	Cl	Al	K	Mg	Ca	Fe
A	83.99	0.00	0.65	0.00	0.05	0.15	15.05	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B	51.65	2.31	0.54	0.55	0.15	0.00	29.69	15.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	15.20	52.29	0.44	11.75	0.17	0.00	15.78	4.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
D	51.84	2.19	0.52	1.12	0.10	0.24	29.29	14.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
E	1.36	0.00	0.34	0.84	25.67	0.37	49.82	0.30	9.37	11.92	0.00	0.00	0.00
F	25.41	0.00	0.48	1.19	13.64	0.45	42.87	6.69	1.57	4.12	0.83	1.74	1.01
G	1.16	0.00	0.00	0.00	39.90	0.00	58.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BULK	74.12	1.18	0.91	0.20	0.06	0.10	18.31	3.21	1.91	0.00	0.00	0.00	0.00



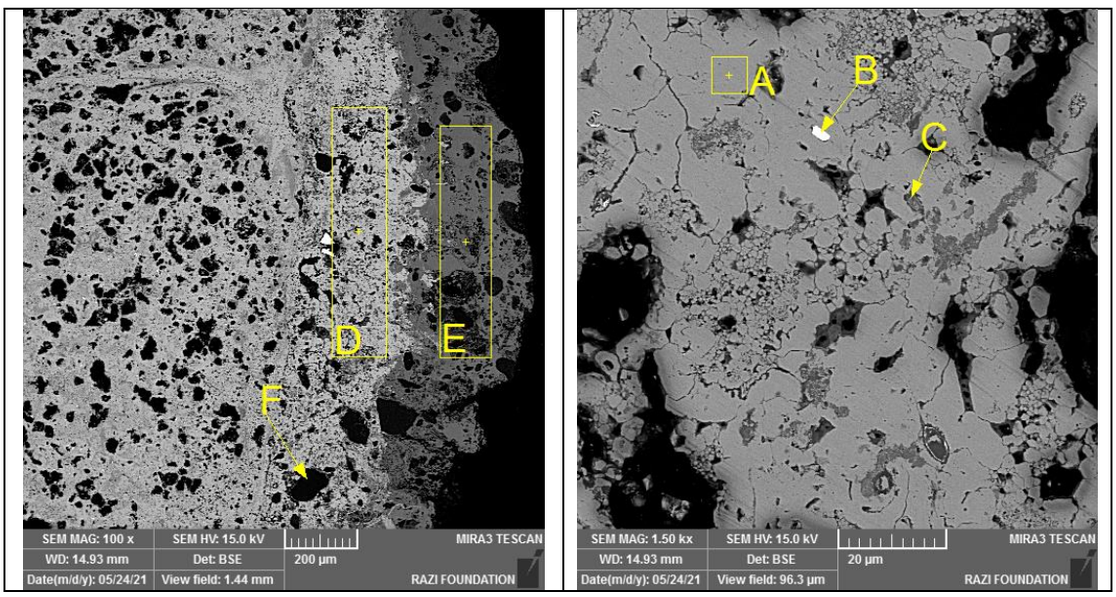
شکل ۱۱: نمونه‌ی BM3 با SEM-EDS با تصویر BSE ریزساختار فلزی، محصولات خوردگی و آنالیز نقاط

جدول۳: نمونه‌ی BM3 اطلاعات آنالیز نقطه‌ای و توده برحسب Wt.٪

	Cu	Pb	Zn	Si	S	O	As	Al	Ca	Cl	Fe	K
A	95.70	0.00	0.88	0.33	0.26	0.00	2.59	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00
B	95.99	0.00	0.74	0.30	0.39	0.00	1.21	0.00	0.00	1.38	0.00	0.00
C	4.76	69.36	0.23	0.19	0.00	10.93	0.00	0.00	0.00	1.98	0.00	0.00
D	75.74	1.42	0.70	0.04	0.00	16.95	2.60	0.53	1.00	1.02	0.00	0.00
E	53.55	0.00	0.50	0.09	0.24	28.58	0.40	0.52	0.00	16.12	0.00	0.00
F	39.05	0.00	0.56	5.13	0.17	35.88	2.81	2.13	2.42	10.64	0.44	0.48
G	0.00	0.00	0.00	40.21	0.00	59.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BULK	78.41	2.25	0.83	0.29	0.10	12.82	1.06	3.23	0.00	1.00	0.00	0.00

در بررسی نمونه‌ی BM3 نواحی A و B به ترتیب با ۹۵/۷۰ و ۹۵/۹۹ درصد عنصر مس و میزان ارسنیک ۲/۵۹ و ۱/۲۱ درصد دیده شد. در این نواحی میزان حضور کلر به ترتیب با ۰/۲۴ درصد و ۱/۳۸ درصد (جدول ۳). حضور میزان قابل توجه عنصر اکسیژن در سایر ناحیه‌ها به دلیل فرایند خوردگی است. گویچه سربی به جهت میزان بالای سرب در نقطه‌ی C مشاهده می‌شود. کلر در تمامی نقاط کم و بیش وجود دارد که بیشترین میزان در نقطه E و F به ترتیب۱۶/۱۲ و ۱۰/۶۴ درصد است. هم‌چنین حضور سیلیس در تمام نمونه هست که بیشترین میزان در ناحیه محصولات خوردگی ثانویه با ۴۰/۲۱ درصد است. در ناحیه محصولات خوردگی ثانویه عناصری چون آهن، آلومینیم و کلسیم دیده شد (شکل ۱۱). با توجه به اینکه اکسیژن در همه نواحی به میزان نسبتاً بالا است، می‌توان گفت نشانی از خوردگی مس است (Piccardo et al., 2013, p. 1039-1047). بیشترین میزان ارسنیک در نقطه B با درصد۱۴/۶۴ دیده شده که در این نقطه ۶۶/۵۵ درصد سرب با فازی به رنگ روشن دیده می‌شود که نشان‌دهنده گویچه سرب است. مس با ۶۸/۵۷ درصد، سرب با ۹۸/ ، روی با ۰/۷۱ درصد و ارسنیک با ۲/۷۹ درصد در ناحیه D دیده شد. هم‌چنین عناصر سیلیس به ترتیب ۴/۰۶ و۲۵/۱۶ درصد، آلومینیم ۰/۵۵ و ۱۱/۴۴ درصد، آهن ۰/۵۳ و ۰/۰۹ درصد در نقاط E و F دیده شد.

نتایج بررسی‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی در نمونه‌ی BM4،SEM-EDS با آشکارساز BSE ساختار فلز و محصولات و آنالیز نقاط نشان می‌دهد بالاترین میزان معادل ۸۱/۹۰ درصد مس در ناحیه A و پس از آن در ناحیه D با ۶۸/۵۷ درصد است (شکل ۱۲).



شکل ۱۲: نمونه‌ی BM4،SEM-EDS با آشکارساز BSE ریزساختار فلز و محصولات و آنالیز نقاط

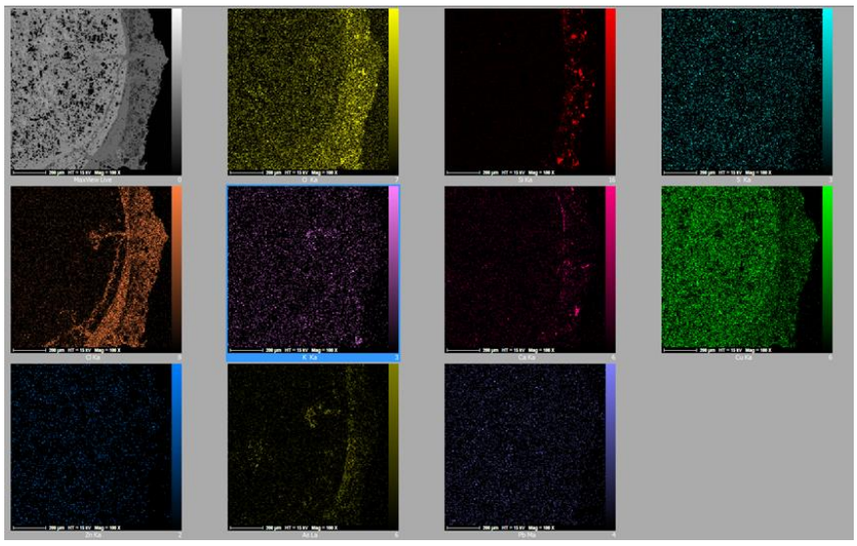
هم‌چنین گویچه سربی در ناحیه B با میزان ۶۵/۵۵ درصد سرب و عنصر ارسنیک با ۱۴/۶۴ درصد سرب دیده شد. کلر نیز در نواحی E به ترتیب با میزان۱۰/۲۳ درصد و در ناحیه C با ۸/۴۷ درصد وجود دارد. مقدار قابل توجه از اکسیژن نیز در ناحیه‌های F،C,E به ترتیب با ۵۲/۰۴ درصد، E با۳۵/۷۰ درصد و C با ۶۶/ ۵۷ مشاهده شد که این حضور نسبتاً بالای اکسیژن نشانه‌ای از خوردگی مس است (Mortazavi et al ., 2011, p. 49-59). (جدول۴) اطلاعات و آنالیز نقاط برحسب درصد وزنی را نشان می‌دهد، عنصر سیلیس در ناحیه E به میزان ۲۵/۱۶ درصد مشاهده شد.

جدول ۴: نمونه‌ی BM4 یافته‌ها، آنالیز نقاط توده‌ای برحسب درصد وزنی

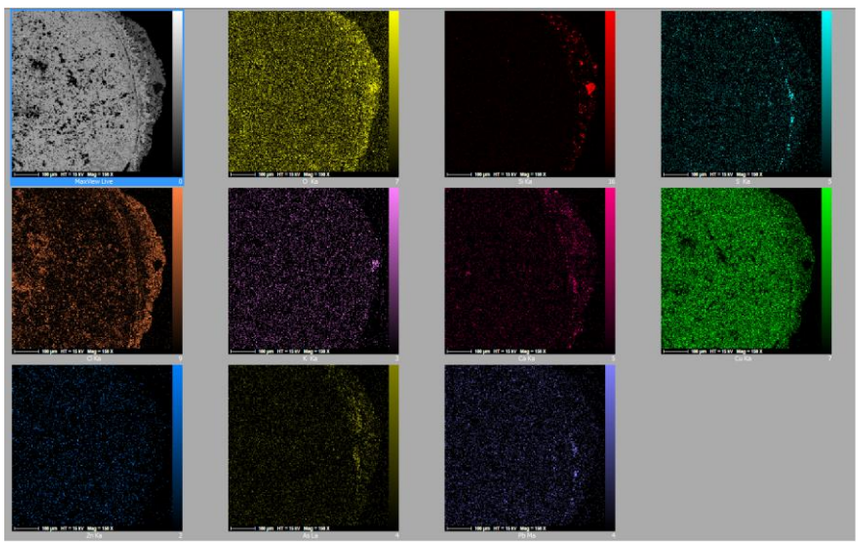
	Cu	Pb	Zn	As	Si	S	Cl	Al	Ca	O	K	Fe
A	81.90	0.00	0.79	0.65	0.25	0.31	0.57	0.00	0.00	15.52	0.00	0.00
B	8.15	66.55	0.47	14.64	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	10.10	0.00	0.00
C	31.14	0.72	0.30	1.71	0.00	0.0	8.47	0.00	0.00	57.66	0.00	0.00
D	68.57	0.98	0.71	2.79	1.52	0.15	1.76	1.13	1.54	20.86	0.00	0.00
E	37.67	2.02	0.43	4.06	4.06	0.19	10.23	1.76	2.81	35.70	0.55	0.53
F	0.55	0.00	0.28	0.57	25.16	0.32	0.29	9.17	0.09	52.04	11.44	0.09
BULK	72.32	1.00	0.93	0.40	0.24	0.20	2.39	3.78	0.00	18.73	0.00	0.00

۵-٤. نتایج شناسایی و اندازه‌گیری فراوانی و نقشه توزیع عناصر SEM-MAP

آنالیز تصاویر نشان‌دهنده نقشه توزیع عناصر و نیز شناسایی و اندازه‌گیری فراوانی عناصر در نمونه‌های مورد بحث استفاده شد (شکل ۱۳) و (شکل ۱۴).



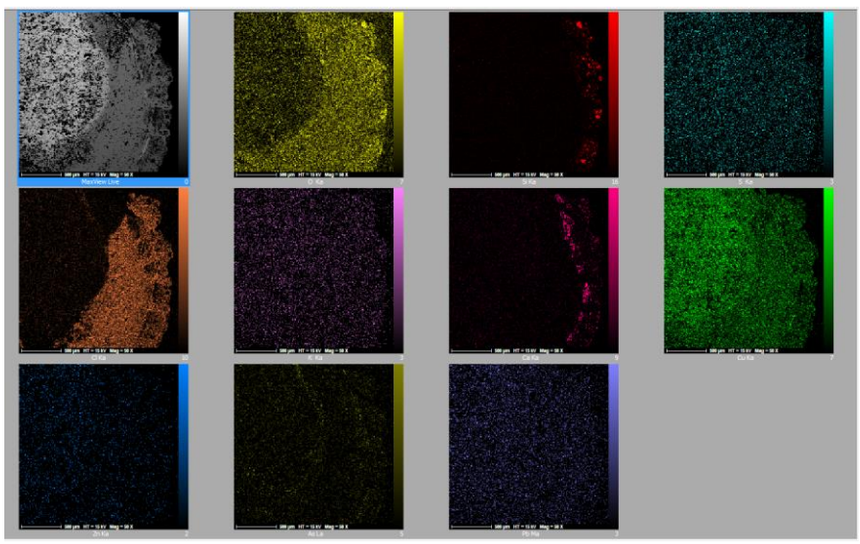
شکل ۱۳: SEM-MAP نقشه پراکندگی مس و سایر عناصر در نمونه‌ی BM1



شکل ۱۴: SEM-MAP نقشه پراکندگی مس و سایر عناصر در نمونه‌ی BM2.

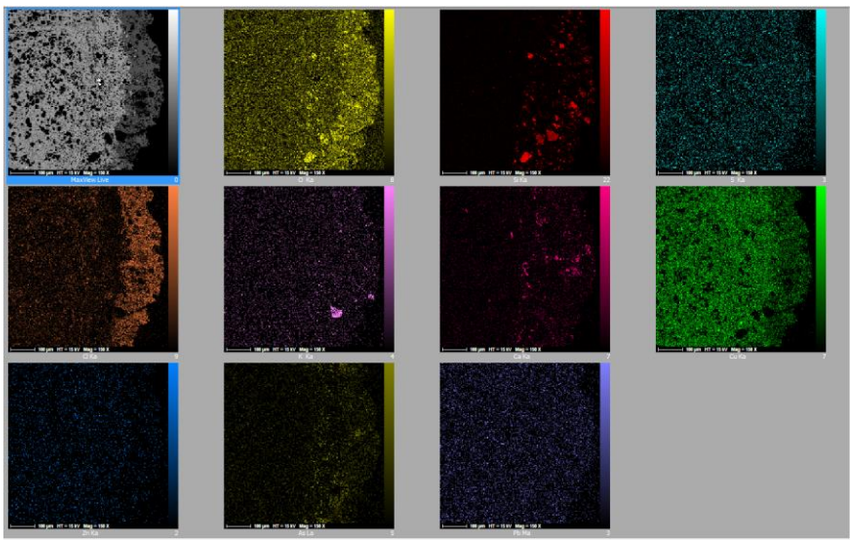
نقشه پراکندگی مس و تجمع سایر عناصر در نمونه‌ی BM1 نشان می‌دهد، مس به جز در حفره‌ها پراکنش یکسانی در سراسر نمونه مورد بحث دارد (شکل ۱۳). هم‌چنین پراکنش عناصر سرب، روی و سولفور تقریباً یکنواخت بوده و میزان آن برای عنصر ارسنیک بر روی سطح اصلی و قسمت داخلی نمونه خوردگی‌ها و مغز فلزی، بیشتر است. اکسیژن و کلر در ناحیه خوردگی‌های اولیه، نسبت به خوردگی‌های ثانویه تجمع بیشتری دارد و بر روی محصولات خوردگی عمدتاً عنصر سیلیس به صورت تمرکز یافته‌تری قرار دارد؛ در حالی که عنصر کلسیم به صورت پراکنده دیده می‌شود.

در (شکل ۱۴) SEM-MAP نقشه پراکندگی مس و تجمع سایر عناصر در نمونه‌ی BM2 دیده می‌شود. می‌توان پراکندگی یکنواخت مس در این نمونه و توزیعی یکنواخت از مس را مشاهده کرد. هم‌چنین عناصر اکسیژن و کلر در محصولات خوردگی ثانویه و کانی‌های خاک در قسمت بیرونی نمونه را نشان می‌دهد و سیلیس نیز، قسمت اصلی آن است. خوردگی های ثانویه با حضور اکسیژن در مس به صورت یکنواخت دیده می‌شوند و مستقل از حفرات در تمامی سطح نمونه پراکنده شده‌اند. اکسیژن و کلر نیز مانند مس به صورت یکنواخت پخش شده است. از سوی دیگر، عناصر سرب و روی نیز به طور نسبی توزیع شده‌اند.



شکل ۱۵: SEM-MAP نقشه پراکندگی مس و سایر عناصر در نمونه‌ی BM3. نشان دهنده پراکندگی به طور یکنواخت مس و تجمع اکسیژن و کلر در قسمت محصولات خوردگی ثانویه و کانی خاک حاوی سیلیس در قسمت بیرونی نمونه قرار دارند که سیلیس بخش عمده آن است.

نقشه پراکندگی مس و تجمع سایر عناصر در نمونه‌ی BM3 نشان دهنده پراکندگی یکنواخت مس در نمونه‌ی تاریخی و تجمع عناصر اکسیژن و کلر در لایه محصولات خوردگی ثانویه و کانی‌های خاک که سیلیس بخش عمده آن را تشکیل می‌دهد (شکل ۱۵). محصولات خوردگی ثانویه با حضور اکسیژن در مس به صورت یکنواخت دیده می‌شود و به غیر از حفره‌ها در کل سطح نمونه پراکنده است. اکسیژن و کلر نیز همانند مس پراکنش یکنواختی دارد. از طرفی عناصر سرب و روی نیز نسبتاً یکنواخت پراکندگی دارد. ارسنیک و سولفور در این نمونه بر روی سطح اصلی تجمع نموده است؛کلسیم و سیلیس نیز دیده شد. در (شکل۱۶) SEM-MAP نقشه پراکندگی مس و تجمع سایر عناصر در نمونه‌ی BM4، نشان دهنده پراکندگی یکنواخت مس (به جز در حفره‌ها) است. هم‌چنین سیلیس در بخش‌های اطراف کانی خاک شناسایی شد. همانند سایر نمونه‌ها پراکندگی مس در نمونه به شکل یکنواخت مشاهده می‌شود. عناصری چون روی، سرب، ارسنیک و سولفور پراکنشی نسبتاً یکنواختی در سطح دارند. توزیع بالایی از عناصر کلر و اکسیژن در خوردگی‌های ثانویه دیده می شود. به طور کلی باید ذکر کرد در سه نمونه، عناصر سیلیس و کلسیم در خوردگی‌های ثانویه به میزان قابل توجهی وجود دارد.



شکل ۱۶: SEM-MAP نقشه پراکندگی مس و سایر عناصر در نمونه‌ی BM4. نشان دهنده پراکندگی مس به صورت یکنواخت به جز حفره‌ها، وجود سیلیس در قسمت اطراف کانی خاک

اکسیژن همانند مس پراکنش همسانی دارد در بین حفره‌ها عناصر سیلیس و کلسیم وجود دارد که مقدار سیلیس بیشتر است. سولفور، روی، ارسنیک، سرب به صورت تقریباً یکنواخت توزیع شده است. پراکنش عنصر کلر در تمام نقاط دیده می شود؛ لیکن بیشترین تمرکز را در خوردگی‌های ثانویه می‌توان دید.

٦-٤. پراش پرتو ایکس

همان طور که پیش‌تر ذکر شد، از پراش پرتو ایکس برای شناسایی محصولات خوردگی و تعیین فازها استفاده شد. با توجه به محدودیت‌های آزمایشگاهی، محصولات خوردگی دو نمونه‌ی MB1 و MB2 از چهار نمونه (امکان نمونه‌برداری از دو اثر دیگر میسر نبود.) آنالیز شد (جدول ۵).

جدول ۵: شناسایی فازی محصولات خوردگی با آنالیز XRD

فرمول	Quartz	Cuprite	Calcite	Malachite	Atacamite	Laihunite	Paratacamite
Lines	Black	Red	Violet	Blue(dark)	Green	Blue(light)	Yellow
MB1	+	+	+	+	-	+	+
MB2	+	+	+	+	+	-	-

بر اساس این روش در هر دو نمونه، کوارتز، کوپریت، مالاکیت و کلسیت شناسایی گردید. در نمونه MB1 پاراتاکامیت، لیهونیت یا لای‌هونیت ($Fe_2+Fe_3+2(SiO_4)_2$) و MB2 آتاکامیت یافت شد. کلسیت و کوارتز ناشی از وجود رسوبات خاکی است. این کانی مات، به رنگ سیاه با وزن مخصوص ۳/۹۲ است. این کانی در یک رسوب آهن دگرگونی همراه با فایالیت، هیپراستن، کوارتز، مگنتیت و غیره وجود دارد. این ماده معدنی اولین بار از سنگ معدن مگنتیت استان لیائونینگ چین توصیف شد. کانی از سیلیکات‌آهن از دسته معدنی‌های غیراستیکومتری از نوع الوین است. خاک‌های حاوی الوین دی-اکسیدکربن را از محیط اطراف جدا می‌کند (Fasihnikoutalab et al., 2015). کوپریت به عنوان نخستین لایه در شرایط قلیایی بر سطح آلیاژهای مس تشکیل می‌شود. اکسیدمس (I) از رنگ قرمز قهوه‌ای تا نارنجی روشن و زرد دیده می‌شود. در واقع تغییر رنگ آن بستگی به مقدار ناخالصی‌های آن است که به‌صورت زرد- نارنجی تا قرمز- قهوه‌ای ظاهر می‌شود.

این ترکیب دارای سختی ۳/۵-۴ موس و در آب نامحلول است. زمانی که فلز با گازهای محیط واکنش کند، سبب ایجاد لایه‌ی اکسیدی بر سطح می‌شود و از آنجایی که ساختار این لایه به صورت یک شبکه حاوی یون‌های مس (II) است؛ سبب از دست دادن الکترون شده و در واقع هر الکترون از دست داده یک بار الکتریکی مثبت را در ساختار شبکه ایجاد می کند. این ساختار در مبحث خوردگی بسیار حائز اهمیت است؛ زیرا لایه کوپریت اجازه می‌دهد به صورت هدایت الکتریکی انجام شود. حال این رخداد با انتقال الکترون از یون مس (I) به یون مس (II) و هدایت یونی همراه بوده و تبادل از بخش های خالی شبکه به لحاظ خروج مس از بین لایه‌های سطحی آغاز و اکسیداسیون رخ می‌دهد. در این صورت شرایطی برای فرایند خوردگی فراهم می‌شود؛ زیرا یون‌های کلر و اکسیژن به راحتی از مغز فلزی به سطح اصلی در حال جابه‌جایی است. البته در برخی آثار، لایه کوپریت نقش محافظتی داشته و بسیار خوب حفظ شده و شی را آسیب‌ناپذیر می‌کند (Bakhshandefard, 2010). در محیط‌های زیرخاک کوپریت و مالاکیت هر دو ممکن است پدیدار شوند. کربنات‌های بازی مس مانند مالاکیت عموماً بر روی لایه کوپریت به صورت محصول خوردگی همگون و بی‌شکل به وجود می‌آید. مالاکیت را می‌توان یکی از مواد تشکیل‌دهنده برخی از پاتین‌های آثار برنزی دانست. نتایج به دست آمده و حضور ترکیبات آتاکامیت و پاراتاکامیت مبین خوردگی فعال و بیماری برنز در این دو نمونه بود. ترکیبات کلریدی شامل کلریدهای بازی مس در پاتین مواد فرهنگی از جنس مس یا آلیاژ مس (برنز) با رطوبت هوا ترکیب و خوردگی‌های پیشرفته و خورنده‌ای به دلیل حضور کلریدمس (I) یا همان نانتوکیت ایجاد می‌شود. نانتوکیت نمک معدنی است که به صورت گرد در طبیعت یا به صورت کریستال تتراهیدرال دیده می‌شود. فرم آن به صورت مکعبی خود همگرا و به صورت رنگ سبز روشن است و سختی آن برحسب موس ۲/۵ است که سبب بروز بیماری برنز شده و خوردگی فلز را فراهم می‌نماید. آتاکامیت معمول ترین و معروف‌ترین نمک هیدروکسی‌کلریدمس است. رنگ آن از سبز تیره تا سبز زمردی و شکل آن به‌صورت اورتومبیک است. دارای سختی ۳/۵-۳ موس است (Scott, 2002). پاراتاکامیت لایه ثانویه که بر روی سطح آثار برنزی دیده می‌شود و به صورت پودری به رنگ سبز روشن است. در بین تری هیدروکسی‌کلریدها، پیوند هیدروژنی در پاراتاکامیت مستحکم‌تر و نتیجتاً پایدارتر از بقیه است (Fasihnikoutalab et al., 2015). چنانچه عامل اصلی بیماری برنز یعنی همان نانتوکیت (CuCl) در محیط حضور داشته ولی آب و رطوبت نسبی بالایی در محیط نباشد، شرایط نسبتاً پایدار است و اگر آب یا رطوبت در محیط وارد شود، به سرعت فعال شده و بیماری برنز بروز می‌کند.

۵. نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از آزمون‌های انجام شده بر نمونه‌های به دست آمده از محوطه شهر سوخته، بیانگر استفاده از آلیاژ بر پایه مس است. در یافته‌ها، میزان متنابهی عنصر ارسنیک دیده شد که می‌تواند مبین وجود آلیاژ مس- ارسنیک در نمونه‌های مذکور باشد (مشخصاً در آنالیزهای نیمه‌کمی EDS از نقاط به دست آمده از نمونه‌ها). هم‌چنین عناصر روی و سرب نیز شناسایی شد که با توجه به میزان عناصر مس در چهار نمونه مورد بررسی و نیز عنصر سرب (جداول ۱ تا ۴) و میزان ارسنیک در آنالیز نقطه‌ای می‌توان چنین استنباط کرد که تقریباً عناصر مورد بحث از میزان نسبتاً مشابهی تبعیت می‌کنند و شاید بتوان گفت منابع استحصال آن‌ها یکسان بوده است؛ لیکن با توجه به خوردگی نسبتاً زیاد نمونه‌های مورد مطالعه به قطعیت نمی‌توان به این نتیجه رسید. در ضمن در بررسی و مطالعه ریزساختار نمونه‌ها، اندازه دانه‌بندی ریز است که نتیجه عملیات چکش‌کاری و تابکاری متناوب زیادیست که روی نمونه انجام گرفته است و روش ساخت در نمونه‌های مورد مطالعه مشابه یکدیگرند. هم‌چنین در نمونه‌ها حفره‌ها و آخال‌ها دیده شد. در آنالیز SEM گویچه‌های سربی، اکسید ارسنیک و سیلیس مشاهده شد. این آنالیز وجود پراکنش مس را به طور یکنواخت شناسایی نمود. از طرفی وجود کلر و اکسیژن در آنالیز ردیابی شد. در پراش پرتو ایکس وجود مالاکیت، کوپریت و تری‌هیدروکسی کلریدهای پاراتاکامیت و آتاکامیت شناسایی شد. حضور کلریدمس (I) در تماس با آب و رطوبت تری هیدروکسی‌کلرید مس را تولید که این فرایند خوردگی

با محیط دفن نمونه‌ها ارتباط مستقیم دارد و سبب آسیب و خوردگی در آثار مذکور شده است. در نتیجه با نظر به مشاهدات بصری و نتایج آزمون XRD می‌توان گفت لایه پاتین سبز مالاکیت؛ لایه‌های قرمز – قهوه‌ای کوپریت و لایه سبز روشن پودری از کلریدهای مس است. هم‌چنین در نتایج آنالیزهای ذکر شده نیز کلسیت و کوارتز مشاهده شد؛ ترکیباتی که ناشی از رسوبات مواد معدنی خاک در مجاورت با نمونه‌ها هستند. با توجه به وجود ترکیبات تری‌هیدروکسی‌کلرید پاراتاکامیت و آتاکامیت به میزان قابل‌توجه می‌توان بیان کرد، نمونه‌های ذکر شده دارای خوردگی فعال هستند. نتایج آنالیز SEM نشان داد، نمونه‌ها دارای خوردگی بیرونی و داخلی است که بخش داخلی خود به قسمت بیرونی و درونی و قسمت‌های بیرونی متشکل از مالاکیت و بخش خوردگی درونی از اکسید مس (کوپریت) تشکیل‌شده است. خوردگی بیرونی روی سطح اصلی قرارگرفته و بر روی این لایه، لایه‌ای از رسوبات محیطی شامل سیلیس و کلسیت قراردارد.

سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی ارشد نویسنده دوم با عنوان «مطالعه نحوه ساخت و فرایند خوردگی و ارائه راهکارهای حفاظت و مرمت بر روی اشیاء فلزی عصر مفرغ مربوط به حفاری گورستان شهر سوخته استان سیستان و بلوچستان» به راهنمایی نویسنده اول و مشاوره سیدمنصور سیدسجادی در دانشگاه هنر اصفهان است.

مشارکت نویسندگان

در مقاله حاضر هر دو نویسنده از سهم مشارکت یکسان برخوردار هستند.

پی‌نوشت‌ها

1. Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive Spectroscopy
2. X-ray diffraction

فهرست منابع

Alidadi Soleimani, N. (2008). "An Introduction to the Natural Geography and Environment of the Halil Basin", Collection of Articles of the First International Conference on the Civilization of the Halil Basin, by: Youssef Majidzadeh, Cultural Heritage Organization, Industrial Industries Tea and Tourism of Kerman Province, Kerman, first edition, pp. 28-22. [in Persian]

Bakhshandefard, Hamidreza. (2010). Investigating Historical Metal Works in Conservation. Isfahan: Art University of Isfahan. [in Persian]

Fasihnikoutalab, M. H., Westgate, Huat B. B., Asadi, A., Ball, Richard J., & Nahazanan, H. (2015). New Insights into Potential Capacity of Olivine in Ground Improvement, Electronic Journal of Geotechnical Engineering.

Figueiredo, E., Araújo, M. F., Silva, R. J., & Sennamartinez, J. (2007). Corrosion of bronze alloy with some lead content: implications in the archaeometallurgical study of Late Bronze Age metal artefacts from "Fraga dos Corvos" (North Portugal). METAL 07 (ICOM-CC) Proceedings, Amsterdam, 1, 61-66.

Hosseini Panah SomeSaraei, S., Oudbashi, O., & Mortazavi M. (2015). Corrosion study in Ancient Bronzes of *Tol Talesh* cemetery, Gilan. Journal of Corrosion Science and Engineering, Year 6, Number 3 (21 consecutive, Fall 2015), p. 69. [in Persian]

Khodabakhshi, F., Bakshandehfard, H., & Agha Ali, D. G. (2018). Experimental and microscopic studies of some copper alloy objects from the Biregan Archeological site of Kouhrang, Second millennium BC, Journal of Research on Archaeometry, 5(2), pp. 167-149. http://dx.doi.org/10.29252/jra.5.2.149 [in Persian]

Long, J. A. (2017). Radiography of cultural works, translated by Fereshte Rahimi. Research Institute of Cultural Heritage, Crafts and Tourism. [in Persian]

Majidzadeh, Y. The Bronze Age in Ancient Transoxiana. (1989). Second Issue. Third year, archeology and history journal. [in Persian]

Majidzadeh, Y. (2017). "Helil Basin Archeology Project: A Legendary Discovery", First Collection of Articles of the International Conference on Hillil Basin Civilization, by: Youssef Majidzadeh, Organization of Cultural Heritage, Handicrafts and Tourism e, Kerman, first edition, pp. 31-52. [in Persian]

Mortazavi, M., Salehi Kakhki, A., Golozar, M. A., & Talai, H., (2011). Preliminary metallurgical investigation of copper-based artifacts at Tepe Sagzabad in Qazvin Plain, Iran (1500-800 BC), Iranian Journal of Archaeological Studies, 1 (2): 49-59.

Oudbashi, O. (2013). Corrosion Morphology Analysis and Protective Conditions in Bronze Collections obtained from Excavation, Focusing on the Metal-Environment-Corrosion System. Isfahan: PhD thesis on Conservation of historical Objects, Art University of Isfahan, Faculty of Conservation and Restoration. [in Persian]

Oudbashi, O. (2013). Characterization of Chemical Nature of Surface Corrosion Layers in Archaeological Bronzes. Surface Science and Engineering. pp. 13-29. [in Persian]

Piccardo, P., Mödlinger, M., Ghiara, G., Campodonico, S., & Bongiorno, V. (2013). Investigation on a "tentacle-like" corrosion feature on Bronze Age tin-bronze objects. Applied Physics A, 113(4), 1039-1047. https://doi.org/10.1007/s00339-013-7732-1

Pourzarghan, V., Bakshandehfard, H., & Heydari, M. (2019). Microscopic and microstructural investigations of arsenical copper from Spidej Bazman region. Journal of Research on Archaeometry, 6(2), 75-89. https://doi.org/10.52547/jra.6.2.75 [in Persian]

Pourzarghan, V. (2021). Analyzing the corrosion mechanism of copper-arsenic artefacts exposed from Spidej Bazman and hahr-e Sukhteh sites and examining the stability conditions in order to conservation of these artefacts. Isfahan: PhD thesis on Conservation of historical Objects, Art University of Isfahan, Faculty of Conservation and Restoration. [in Persian]

Romdor, P., & Strunz, H. (1997). Klockmanns Iehrbuch der mineralogy.15 Aufl. Stuttgart, Ferdinand Enke-Verlag.

Sabohisani, F., Bakhshandehfard, H., & Emami, S. M. A. (2021). Studying the Mechanism of Corrosion Layers in Bronze Artifacts Discovered from Spidej Bazman Cemetery, Journal of Corrosion Science and Engineering. pp. 33-49. [in Persian]

Safai Qalati, M. (2015). Structural Identification and Manufacturing Method of Copper alloy Pins in *Chia sabz west* Area of Lorestan Province. (Supervisor: Bakhsandehfard. Hamidreza. Consultan: Hesari, Morteza), Master's Thesis in Conservation of historical Objects, Art University of Isfahan: Faculty of Conservation and Restoration. [in Persian]

Scott, D. A. (1991). Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute in association with Archetype Books.

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

Seyedsajjadi, S. M. (2019). Eight discourses about the archeology and history of Sistan and Baluchistan, Publisher: Paul Firouze affiliated with Parsin Water Institute. [in Persian]

Seyedsajjadi, S. M., & Moradi, H. (2015). Exploring Workshops No. 26 and 28 of Shahr Sukhteh, Athar Journal (74). pp. 37-103 [in Persian]

Stuart, B. (2007). Analytical techniques in materials Conservations. England: John Cviley an sons Ltd. https://doi.org/10.1002/9780470060520

Tronner, K., Nord, A. G., & Borg, G. C. (1995). Corrosion of archaeological bronze artefacts in acidic soil. Water, Air, and Soil Pollution, 85(4), 2725-2730. https://doi.org/10.1007/BF01186246

Vatandost, R. (1988) "Restoration, Conservation and Technical study of a number of metal objects of Arjan's treasure", Athar, Cultural Heritage Organization of the country, No. 15 and 16, pp. 98-110. [in Persian]

Yavari, F., Abbas Nejad Sarsti, R., Mortazavi, M., & Alidadi Soleimani, N. (2016). A Metallographic, ICP- OES and SEM- EDS Examination on Three Bronze Age Alloys from Southern Part of

Halil-Rud Region, Jiroft, Iran. *Archaeological Research of Iran*, *6*(10), 67-82. doi: 10.22084/nbsh.2016.1547 [in Persian]

بخشنده‌فرد، حمیدرضا. (۱۳۸۹). بررسی آثار تاریخی فلزی در مرمت. اصفهان: دانشگاه هنر اصفهان.

پورزرقان، وحید. (۱۴۰۰). تحلیل مکانیزم خوردگی آثار مس–ارسنیکی مکشوفه از محوطه‌های اسپیدژ بزمان و شهر سوخته و بررسی شرایط پایداری در راستای حفاظت از این آثار (استادان راهنما: بخشنده‌فرد. حمیدرضا.، امامی، سید امین)، اصفهان: رساله دکتری مرمت اشیا، دانشگاه هنر اصفهان، دانشکده مرمت.

پورزرقان، وحید؛ بخشنده‌فرد، حمیدرضا و حیدری، محمد. (۱۳۹۹). بررسی‌های میکروسکوپی و ریزساختارشناسی مس ارسنیکی از منطقه اسپیدژ بزمان. پژوهه باستان‌سنجی، ۶(۲)، ۷۵–۸۹.

حسینی پناه صومعه سرایی، سولماز؛ عودباشی، امید و مرتضوی، محمد. (۱۳۹۵). مطالعه خوردگی در برنزهای باستانی گورستان تول تالش گیلان. مجله علوم و مهندسی خوردگی، سال ششم شماره ۳ (پیاپی ۲۱، پاییز ۱۳۹۵)، ص ۶۹.

خدابخشی، فاطمه؛ بخشنده‌فرد، حمیدرضا و آقاعلی، داوود گل. (۱۳۹۸). مطالعات آزمایشگاهی و میکروسکوپی برخی اشیاء از جنس آلیاژ مس مکشوفه از محوطه بیرگان کوهرنگ، هزاره دوم قبل از میلاد. نشریه پژوهه باستان سنجی، سال پنجم شماره ۲ (پیاپی ۱۰، پاییز و زمستان ۱۳۹۸)، صص ۱۴۹ –۱۶۷.

سیدسجادی، سیدمنصور و مرادی، حسین. (۱۳۹۵). کاوش در کارگاه‌های شماره ۲۶ و ۲۸ شهر سوخته، فصلنامه اثر. (۷۴) ۱۳۹۵. ص ۳۷– ۱۰۳.

سیدسجادی، سیدمنصور. (۱۳۹۹). هشت گفتار درباره باستان‌شناسی و تاریخ سیستان و بلوچستان، ناشر: پل فیروزه وابسته به موسسه آبی پارسین.

صبوحی‌ثانی، فرح انگیز؛ بخشنده فرد، حمیدرضا و امامی، سید محمدامین. (۱۴۰۰). مطالعه مکانیزم لایه‌های خوردگی در آثار برنزی مکشوف از گورستان اسپیدژ بزمان، مجله علوم و مهندسی خوردگی ص ۳۳–۴۹.

صفایی‌قلایی، مهشید. (۱۳۹۴). شناسایی ساختاری و نحوه‌ی ساخت سنجاق‌های میله‌ای آلیاژ مسی منطقه چیاسبزغربی استان لرستان. (بخشنده‌فرد. حمیدرضا: استاد راهنما حصاری، مرتضی: استاد مشاور)، پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مرمت اشیا، دانشگاه هنر اصفهان: دانشکده مرمت.

علیدادی سلیمانی، نادر. (۱۳۸۷). «مقدمه‌ای بر جغرافیای طبیعی و محیط زیست حوضه‌ی هلیل»، مجموعه مقالات نخستین همایش بین‌المللی تمدن حوزه‌ی هلیل، به کوشش: یوسف مجیدزاده، سازمان میراث‌فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری استان کرمان، کرمان، چاپ اول، صص ۲۸ –۲۲.

عودباشی، امید. (۱۳۹۲). تحلیل ریخت‌شناسی خوردگی و شرایط حفاظتی در مجموعه‌های برنزی به دست آمده از حفاری با تمرکز بر سیستم فلز– محیط–خوردگی. اصفهان: رساله دکتری مرمت اشیا، دانشگاه هنر اصفهان، دانشکده مرمت.

عودباشی، امید. (۱۳۹۳). شناسایی ماهیت شیمیایی لایه‌های خوردگی سطحی در برنزهای باستانی. علوم و مهندسی سطح. ص ۱۳– ۲۹.

لانگ، جانت اندرو. (۱۳۹۶). رادیوگرافی آثار فرهنگی، ترجمه فرشته رحیمی. پژوهشگاه میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری.

مجیدزاده، یوسف. (۱۳۶۸). دوران مفرغ در ماوراءالنهر باستان. شماره دوم. سال سوم، نشریه باستان‌شناسی و تاریخ.

مجیدزاده، یوسف. (۱۳۸۷). «پروژه باستان‌شناختی حوضه‌ی هلیل: کشفی افسانه‌ای»، مجموعه مقالات نخستین همایش بین‌المللی تمدن حوضه هلیل، به کوشش: یوسف مجیدزاده، سازمان میراث‌فرهنگی، صنایع‌دستی و گردشگری استان کرمان، کرمان، چاپ اول، صص ۵۲ –۳۱.

وطندوست، رسول. (۱۳۶۷). «مرمت، حفاظت و مطالعه فنی تعدادی از اشیاء فلزی گنجینه ارجان»، اثر، سازمان میراث فرهنگی کشور، شماره ۱۵ و۱۶ صص.۱۱۰–۹۸.

یاوری، فاطمه؛ عباس‌نژاد سرستی، رحمت؛ مرتضوی، محمد و علیدادی سلیمانی، نادر. (۱۳۹۵). بررسی متالوگرافی، ICP-OES و SEM-EDS سه شئ آلیاژیِ عصر مفرغ مکشوف از بخش جنوبی حوضه‌ی هلیل رود، جیرفت. پژوهش‌های باستان‌شناسی ایران (نامه باستان‌شناسی)، ۶(۱۰)، ۶۷–۸۲.