

## شناخت فناوری ساخت و مطالعه مکانیسم خوردگی

### نمونه‌های فلزی باستانی تپه قلاچی

#### چکیده:

ماننایی اقوامی بودند که در هزاره اول پیش از میلاد در نواحی شمال غربی ایران زندگی می‌کردند. محوطه قلاچی بر اساس کشفیات انجام شده از محوطه‌های ماننایی در قرن هشتم و هفتم قبل از میلاد است. در این محوطه کاوش‌های غیر مجاز بسیاری صورت گرفته بود و پس از آن کاوش‌های سیستماتیک توسط اسماعیل یغمایی و بهمن کارگر در این منطقه صورت گرفت. تعداد ۹ قطعه فلزی حاصل از این محوطه طی کاوش‌های سال‌های ۱۳۸۱ تا ۱۳۸۳ به سرپرستی بهمن کارگر مربوط به هزاره اول قبل از میلاد برای مطالعه انتخاب شده است که شامل دو گروه است. در گروه اول یک دستبند و یک تکه شی فلزی و در گروه دوم نیز هفت تکه شی فلزی وجود دارد. هدف این مقاله شناسایی دقیق آن‌ها از نظر ساختاری و فن‌شناسی و چگونگی ساخت و شناخت نوع و فرایند خوردگی و محصولات خوردگی آن‌ها است. این یافته‌ها، با توجه به موقعیت جغرافیایی و دوره‌ی زمانی (هزاره‌ی اول پیش از میلاد)، اهمیت فراوانی در بازسازی روندهای تکنولوژی، فرهنگی و اجتماعی جوامع عصر آهن در منطقه دارند. پرسش پژوهش شامل (۱) روش ساخت از نظر ساختار و ساختمان چیست؟ (۲) محصولات خوردگی در این نمونه‌ها چیست و پایداری آن‌ها چگونه است؟ (۳) روند خوردگی و فرایند اثرگذار محیطی بر این آثار چگونه است؟ به این منظور بررسی‌های میکروسکوپی و آنالیز دستگاهی SEM-EDX، XRD و متالوگرافی انجام شد. مطالعات ریزساختاری و SEM-EDX نشان داد، کار سرد، گرم و تابکاری بر روی نمونه‌ها انجام شده است. نتایج به دست آمده از آنالیز XRD فازهای خوردگی نمونه‌ها شامل مالاکیت، نانتوکیت، کوپریت، بروکانتیت و پیپایت شناسایی شد. برای این منظور از بررسی‌های میکروسکوپی و آنالیز تکنیک ابزاری SEM-EDX و متالوگرافی استفاده شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که تمام قطعات اشیاء به جز دو نمونه از آلیاژ برنز و دو نمونه از مس ساخته شده اند. به‌طور کلی می‌توان گفت مطالعات SEM-EDX انجام شده در بررسی ساختار و نحوه ساخت نمونه‌ها نشان دهنده شباهت آن‌هاست.

**کلید واژگان:** قلاچی، فن‌شناسی، خوردگی، SEM-EDX، XRD

**بیان مسئله** یکی از درخشان‌ترین تمدن‌های شمال غرب ایران در هزاره اول قبل میلاد مربوط تمدن ماننا است. پیش از تشکیل پادشاهی ماد، در شمال غرب و غرب ایران حکومت‌های محلی شکل گرفته بودند که در آن میان ماننا از اقتدار، وسعت، فرهنگ و سابقه برجسته‌تری برخوردار بود. این حکومت در هزاره یکم پیش از میلاد شکل گرفته و بیش از ۳۰۰ سال به حیات خود ادامه داده است. براساس متون آشوری، ماننا سیستم حکومتی پادشاهی بوده است. در محدوده جغرافیایی و زمانی ماننا تاکنون محوطه‌های مهم قلاچی، زیویه، زندان سلیمان، کول تاریکه و حسنلو کاوش شده است. محوطه قلاچی در ۸ کیلومتری شمال شرقی شهرستان بوکان، استان آذربایجان غربی واقع شده است؛ این محوطه معرف یک طبقه استقرار از ماننایی در حدود سال‌های ۶۰۰-۸۰۰ پ.م. است. مطابق کتیبه یافت‌شده، قلاچی همان زیرتو یا ایزیرتو پایتخت حکومت ماننا است (ملازاده، ۱۳۸۸: ۵۳-۴۵). آثار ارزشمند مکشوفه از این محوطه علی‌رغم یغما رفتن بخش مهمی از آن‌ها گواه اهمیت این محوطه است و داده‌های باستان‌شناسی تقویت‌کننده این نظریه است. پس از کاوش‌های غیر مجاز گسترده در این منطقه، در سال ۱۳۶۴، کاوش نجات‌بخشی به سرپرستی احسان یغمایی انجام گرفت (یغمایی، ۱۴۰۲). متأسفانه حفاری‌های باستان‌شناختی، پس از او به مدت چندین سال متوقف شد تا آنکه در سال ۱۳۷۸ به سرپرستی بهمن کارگر آغاز تا سال ۱۳۸۵ نیز ادامه یافت، اما نتایج کاوش تنها در یک مقاله کوتاه (کارگر، ۱۳۸۳، صص ۲۲۹-۲۴۵) منتشر شده است. در کاوش‌های محوطه قلاچی مجموعه‌ای ساختمانی نسبتاً وسیع مشتمل بر دروازه ورودی، حیاط سنگفرش، تالار ستون‌دار، اتاق‌هایی در یک جانب تالار، صفه‌سازی‌ها کشف و خاکبرداری گردید. شالوده این بناها از لاشه سنگ‌ها، ملات گل و دیوارهای خشتی بزرگ و قابل مقایسه با انواع زیویه، ساخته شده بودند.

**اهداف و ضرورت پژوهش:** نمونه‌ها از این تپه بین سال‌های ۱۳۸۱ تا ۱۳۸۳ به سرپرستی بهمن کارگر به دست آمده‌اند و مربوط به هزاره اول پ.م هستند که شامل دو گروه کلی هستند: گروه نخست، یک النگوی برنزی سالم و یک قطعه شی شکسته از جنس برنز را در بر می‌گیرد؛ در حالی که گروه دوم متشکل از هفت قطعه شی فلزی متنوع است که از نظر شکل، اندازه، میزان خوردگی و نوع آلیاژ تفاوت‌هایی با یکدیگر دارند. این اشیاء می‌توانند نماینده‌ی طیفی از کاربردهای مختلف، از زینتی تا ابزاری یا آیینی، در میان ماننا باشند. هدف این مقاله شناسایی دقیق آثار مورد مطالعه از نظر فن‌شناسی و شناخت محصولات خوردگی است. این یافته‌ها، با توجه به موقعیت جغرافیایی و دوره‌ی زمانی (هزاره‌ی اول پیش از میلاد)، اهمیت فراوانی در بازسازی روندهای تکنولوژی، فرهنگی و اجتماعی جوامع عصر آهن در منطقه دارند. مطالعه‌ی این آثار از دو جنبه‌ی اصلی، تحلیل فناوری ساخت و ترکیب فلزات به کار رفته و بررسی الگوهای خوردگی و تغییرات ساختاری ناشی از گذر زمان و شرایط تدفین دارای اهمیت است. از منظر ضرورت پژوهش، شناسایی ترکیب آلیاژها و فناوری ساخت این اشیاء می‌تواند اطلاعات ارزشمندی درباره سطح دانش فنی، منابع در دسترس و سبک‌های تولید در فرهنگ ماننا به دست دهد. برای مثال، بررسی نسبت قلع به مس در آلیاژهای برنزی،

می‌تواند به ما نشان دهد که آیا تولیدکنندگان محلی دارای دانش کنترل خواص مکانیکی فلزات بوده‌اند یا نه. همچنین، تشخیص حضور عناصر ناخالصی یا آلیاژی مانند آرسنیک، سرب، آهن یا نیکل، می‌تواند به بازسازی شبکه‌های تجاری، منبع‌یابی مواد اولیه و همچنین تأثیرات فرهنگی متقابل بین ماننا و همسایگان آن‌ها مانند اورارتو، آشور یا اقوام قفقاز یاری رساند. از سوی دیگر، مطالعه‌ی مکانیسم‌های خوردگی و فرایندهای تخریب در این نمونه‌ها، نه تنها در درک بهتر از شرایط تدفین و تغییرات پس از دفن مفید است، بلکه می‌تواند در طراحی روش‌های مناسب برای حفاظت و نگهداری آن‌ها نیز مؤثر واقع شود. تحلیل فازهای معدنی ناشی از خوردگی، نظیر مالاکیت، کوپریت، یا تنوریت، از طریق روش‌هایی مانند XRD و SEM-EDS می‌تواند به شناسایی دقیق نوع و شدت خوردگی کمک کرده و الگوی اضمحلال تدریجی فلزات در خاک‌های منطقه را نشان دهد. در نهایت، چنین مطالعاتی فراتر از بررسی صرف اشیاء منفرد عمل می‌کنند و در ترکیب با سایر داده‌های باستان‌شناسی، می‌توانند به تدوین تصویری روشن‌تر از جایگاه صنعت فلزگری در ساختار اقتصادی و فرهنگی ماننا و سیر تحول آن در شمال غرب ایران یاری رسانند. این موضوع به‌ویژه در پرتو کمبود منابع مکتوب از دوره‌ی ماننایی و اهمیت بالای داده‌های مادی، ضرورت چنین پژوهش‌هایی را دوچندان می‌کند.

**پرسش پژوهش:** در این پژوهش ۹ نمونه کشف‌شده، مورد بررسی‌های فن‌شناسانه و آسیب‌شناسانه با هدف شناخت شیوه ساخت و آسیب‌های وارده قرار گرفت. پرسش پژوهش شامل (۱) روش ساخت از نظر ساختار و ساختمان چیست؟ (۲) محصولات خوردگی در این نمونه‌ها چیست و پایداری آن‌ها چگونه است؟ (۳) روند خوردگی و فرایند اثرگذار محیطی بر این آثار چگونه است؟

**پیشینه تحقیق:** مطالعات باستان‌شناسی و تاریخی مربوط به دولت ماننا و محوطه‌های مرتبط با آن در شمال غرب ایران، از دهه ۱۹۶۰ میلادی مورد توجه پژوهشگران بین‌المللی و ایرانی قرار گرفته است. دایسون در سال‌های ۱۹۶۳ و ۱۹۶۵ میلادی با مشارکت در کاوش‌های محوطه‌های مهمی چون حسنلو و زیویه، مطالعات گسترده‌ای در زمینه ساختار فرهنگی، باستان‌شناختی و آثار مکشوفه این مناطق انجام داده و مقالات متعددی منتشر کرده است (Dyson, 1965: 193-217). در همین راستا در سال ۱۹۸۸ ماسکارالا (Muscarella, 1988: 105-109) نیز به معرفی محوطه‌های اورارتویی و نواحی شمال غرب ایران پرداخت. در میان پژوهشگران ایرانی، بهزادی در پژوهشی جامع به بررسی ساختار اقتصادی، اجتماعی و دولت ماننا، ارتباط آن با دیگر حکومت‌های هم‌دوره، همچنین مباحثی چون زبان، دین، هنر و برخی اشیاء مکشوفه از محوطه‌های ماننایی پرداخت (بهزادی، ۱۳۷۲: ۱۰۴۳-۱۰۶۰). حسن‌زاده نیز به تحلیل بقایای معماری این حوزه فرهنگی پرداخته و جنبه‌های مختلف تاریخی و هنری را بررسی کرده است. وی به تحلیل تاریخ سیاسی، تقسیمات داخلی، خط، زبان و هنر ماننایی نیز پرداخته و نتایج قابل‌توجهی ارائه کرده است (حسن‌زاده، ۱۳۸۵: ۴۸-۵۶). ملک‌زاده با تمرکز بر شکل‌گیری اقوام ماد و ماننا در شمال غرب ایران، به بررسی ساختارهای سیاسی و جغرافیای تاریخی این ناحیه پرداخته است (ملک‌زاده ۱۳۸۸: ۴۱-۴۴). از دیگر پژوهش‌های قابل توجه، می‌توان به مطالعات ملازاده اشاره

کرد که دولت ماننا را از کهن‌ترین ساختارهای سیاسی در غرب و شمال‌غرب ایران دانسته و به بررسی تاریخ فرهنگی، نژاد، زبان، خط، ساختارهای حکومتی، اقتصادی و ایالات مختلف آن پرداخته است (ملازاده ۱۳۸۸: ۴۵-۵۳). او در این پژوهش، محوطه قلاچی را به‌عنوان پایتخت دولت ماننا معرفی کرده است. قدرت‌آبادی و همکارانش (۱۳۹۰: ۹۳-۹۹) در پژوهشی در مورد محوطه قاپلانتو، به بررسی وضعیت جغرافیایی، باستان‌شناسی، دوره‌های تاریخی و اشیای مکشوفه آن پرداختند. در این میان، یک سند مهم، سنگ‌نبشته‌ای با کتیبه آرامی موسوم به «استل بوکان» است که در حفاری‌های سال‌های ۲۰۰۴-۱۹۹۹ کشف شد و در آن به نام قلاچی به عنوان پایتخت ماننایی اشاره شده است. با وجود این پیشینه نسبتاً گسترده، مطالعات مرتبط با تکنولوژی فلزکاری در محوطه‌های ماننایی، به‌ویژه در قلاچی، بسیار محدود بوده و تاکنون پژوهش تخصصی مستقلی در این زمینه منتشر نشده است. با این حال، چند پژوهش فنی و باستان‌سنجی پیرامون اشیای آهنی کشف‌شده از بوکان انجام شده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به مقاله‌ی بهادری و احمدی (۱۳۷۹) اشاره کرد که در مجله *بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران* منتشر شده و به بررسی علمی و آزمایشگاهی پدیده‌های خوردگی در اشیای آهنی مکشوفه از حفاری‌های بوکان پرداخته است. در این مطالعه، با استفاده از روش‌های فازی و میکروسکوپی، ساختار خوردگی‌های سطحی و عمقی اشیاء مورد تحلیل قرار گرفته و فازهایی چون گوئیت، لپیدوکروسیت و مگنتیت شناسایی شده‌اند. پژوهشگران هم‌چنین اثرات محیط خاک، رطوبت و ترکیبات اسیدی را در تخریب تدریجی ساختار فلزی تحلیل کرده‌اند که یافته‌های آن می‌تواند به بازسازی شرایط دفن و فهم بهتر روندهای پوسیدگی کمک کند (بهادری و احمدی، ۱۳۷۹: ۱۱۷-۱۲۵). در مقاله‌ای دیگر، سوداگر (۱۳۸۵) در نشریه *موزه‌ها* به شناسایی و بررسی فنی برخی آثار فلزی کشف‌شده از منطقه بوکان پرداخته است. تمرکز این پژوهش بر ویژگی‌های ساخت، آلیاژهای به‌کاررفته، روش‌های تولید و گاه تزئین یا ترکیب قطعات فلزی بوده است. این مقاله با ارائه توصیف‌هایی دقیق از ساختار فنی اشیاء، بر لزوم مطالعات میان‌رشته‌ای در حوزه فلزکاری تاریخی تأکید دارد (سوداگر، ۱۳۸۵: ۵۷-۶۲). هم‌چنین، مقاله‌ی وطن‌دوست و بهادری (۱۳۷۷) که در مجموعه مقالات *پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی - فرهنگی* منتشر شده، به مطالعه ساختاری و آسیب‌شناختی چند شیء آهنی مکشوفه از حفاری‌های قلاچی بوکان اختصاص دارد. در این پژوهش، الگوهای خوردگی لایه‌ای، پوسته‌ای و مرز دانه‌ای در سطح و مقطع فلزات مورد بررسی قرار گرفته‌اند و نویسندگان با تحلیل این آسیب‌ها، به نقش عوامل خاک، ترکیبات کلریدی و سولفیدی در تسریع تخریب فلزات اشاره کرده‌اند. هم‌چنین در پایان مقاله پیشنهادهایی برای پایدارسازی و حفاظت بهتر این نوع اشیاء ارائه شده است (وطن‌دوست و بهادری، ۱۳۷۷: ۴۶-۵۱). مقاله‌ی دیگر از حسن‌زاده با عنوان *نگاهی باستان‌شناختی به پادشاهی ماننا* که در سال ۲۰۲۲ منتشر شد، یکی از جامع‌ترین و روزآمدترین تحلیل‌ها درباره ساختار و ویژگی‌های فرهنگی و فضایی دولت ماننا به‌شمار می‌رود (Hassanzadeh, 2022). این مقاله برای نخستین بار تلاشی جدی در راستای ارائه تصویری باستان‌شناختی از پادشاهی ماننا انجام داده است؛ تصویری که تا پیش از این، عمدتاً از خلال متون آشوری و در مواردی نادر، از

طریق کتیبه‌های اورارتویی شناخته می‌شد. نویسنده با تکیه بر داده‌های باستان‌شناسی حاصل از کاوش‌ها و بررسی‌های میدانی پنج دهه اخیر از جمله پروژه‌هایی که خود نیز در آن مشارکت داشته در پی آن است تا تصویری منسجم‌تر و علمی‌تر از فرهنگ مادی ماننا ترسیم کند. قلمرو اصلی این پادشاهی در ناحیه‌ای میان جنوب دریاچه ارومیه و شمال دریاچه زریبار (زریوار)، در رشته‌کوه‌های زاگرس غربی قرار داشته و دوران شکوفایی آن از قرن نهم تا ششم پیش از میلاد را در بر می‌گیرد. برخلاف سنت غالب در مطالعات تاریخی که بر منابع مکتوب استوار بوده‌اند، این مقاله رویکردی باستان‌شناختی اتخاذ کرده و تلاش دارد با تمرکز بر شواهد میدانی، از اتکای صرف به متون فاصله بگیرد. نویسنده، بر پایه تحلیل داده‌ها، مجموعه‌ای از شاخصه‌های مادی و معماری را برای شناسایی محوطه‌های منتسب به فرهنگ ماننا معرفی می‌کند. این شاخصه‌ها شامل: تالارهای ستون‌دار، کف‌های برجسته، پی‌های سنگی، دیوارهای خشتی تزئین‌شده، استفاده از آجرهای لعاب‌دار یا آجری در نما، ظروف لعاب‌دار و تزیین‌شده و نیز اشیای عاجی می‌شوند. هرچند ممکن است همه این عناصر در یک محوطه به‌طور هم‌زمان یافت نشوند، اما حضور چند عنصر از این فهرست می‌تواند احتمال انتساب محوطه به فرهنگ ماننایی را افزایش دهد. مقاله همچنین به نقش و جایگاه ماننا در تعاملات منطقه‌ای اشاره می‌کند. ماننا در برهه‌هایی از تاریخ، در نقش یک قدرت میانی و منطقه حائل میان امپراتوری آشور و دیگر پادشاهی‌های زاگرس ظاهر شده است. این مجاورت جغرافیایی و ارتباط سیاسی، نقشی مؤثر در رشد اقتصادی و سیاسی ماننا و نیز در شکل‌گیری فرهنگ مادی آن ایفا کرده است. نویسنده ابراز امیدواری می‌کند که با طرح این معیارها و مرور ساختارها و داده‌های فرهنگی موجود، زمینه برای شکل‌گیری گفتمانی تازه و علمی میان باستان‌شناسان درباره ماهیت فرهنگ ماننایی فراهم شود. همچنین تلاش شده است تا با بررسی گاه‌شناسی داده‌ها، تمایزی روشن میان مراحل آغازین فرهنگ ماننا و دوره‌ای که این پادشاهی در ساختار مادها ادغام شده است، قائل شود. این مقاله را می‌توان یکی از منابع کلیدی در بازخوانی جایگاه تمدنی ماننا در زاگرس شمالی دانست.

## روش تحقیق

**مواد:** تعداد ۹ نمونه مطالعاتی از تپه قلاچی به دست‌آمده‌اند که در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. (شکل ۱-الف تا خ).



پ

نمونه M-B-1: به وزن ۴ گرم و ضخامت ۵ میلی‌متر. طول حدود ۵ سانتی‌متر، خوردگی فعال کلر



ب

نمونه M-A-4: به وزن ۲/۷ گرم و ضخامت ۰/۷ میلی‌متر قطر آن در بزرگترین قسمت ۳/۹ و در کوچک‌ترین قسمت ۱/۴ سانتی‌متر



الف

نمونه M-A-1: حلقه‌ای به قطر ۶/۵ سانتی‌متر. بیشترین ضخامت ۰/۵ و کمترین ضخامت ۰/۲۳ سانتی‌متر. وزن ۲۴۰ گرم



ج

نمونه M-B-4: تکه ورقه‌ای کوچک به وزن ۰/۹ گرم با ضخامت آن ۰/۵ میلی‌متر و طول نمونه ۱/۹ و عرض آن ۱/۵ سانتی‌متر، خوردگی‌های سیاه، سبز پررنگ، سبز کم‌رنگ، قهوه‌ای و آبی



ث

نمونه M-B-3: نمونه برنزی به وزن ۲/۴ گرم و ضخامت ۰/۷ میلی‌متر طول نمونه ۳/۳ و عرض آن ۱/۷ سانتی‌متر، خوردگی‌هایی به رنگ‌های سبز، آبی، قهوه‌ای، سیاه و نارنجی



ت

نمونه M-B-2: به وزن ۲/۳ گرم و ضخامت ۰/۵ میلی‌متر با تکه ورقه‌ای کوچک چسبیده، خوردگی‌هایی به رنگ آبی، سبز، قهوه‌ای و سیاه. طول ۳/۵ و عرض آن ۲ سانتی‌متر



خ

نمونه M-B-7: به وزن ۰/۶ گرم با ضخامت ۱/۲ میلی‌متر، طول آن ۱/۶ و عرض ۱/۳ سانتی‌متر، خوردگی‌های سبز کم‌رنگ پودری، سبز پررنگ و قهوه‌ای



ح

نمونه M-B-6: به وزن ۰/۸ گرم ضخامت آن ۱ میلی‌متر و طول آن ۲/۱ و عرض ۱ سانتی‌متر، خوردگی‌های سبز کم‌رنگ پودری شکل، سفید و قهوه‌ای



چ

نمونه M-B-5: ضخامت ۱/۱ میلی‌متر، وزن نمونه ۰/۸ گرم، طول ۲ و عرض آن ۱ سانتی‌متر است. خوردگی‌های سبز کم‌رنگ، سبز پررنگ، قهوه‌ای، سفید و سیاه رنگ

شکل ۱. (الف تا خ)، تعداد ۹ تکه نمونه‌ی به دست آمده از تپه قلاچی

## روش‌ها:

در پژوهش حاضر، برای دستیابی به شناخت بهتر درباره ویژگی‌های فنی و آسیب‌شناسانه آثار به‌دست آمده از این محوطه از روش‌های میکروسکوپ نوری، ریزساختارشناسی، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDS) برای شناخت ترکیب و ساختار نمونه‌ها و شیوه ساخت و نیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای شناسایی لایه‌های خوردگی، استفاده شده است.

## بررسی میکروسکوپی نوری

میکروسکوپی نوری، روشی سریع برای شناسایی طیف وسیعی از مواد، شامل کانی‌ها، سفال‌ها، یاف، مو و رنگ و مطالعه سطوح خوردگی در فلزات است و به‌وسیله این روش محصولات خوردگی، سطوح فلزات، آسیب‌های سطحی و رسوبات بررسی می‌شود

(استوارت، ۱۳۹۳: ۷۹-۸۳).

## ریزساختارشناسی

روشی برای شناسایی مواد از جمله فلزات است. سطوح فلزات با استفاده از روش میکروسکوپ انعکاسی مطالعه می‌شوند که با استفاده از یک معرف شیمیایی اچ شده تا ریزساختار آشکار گردد. اطلاعاتی که از طریق ریزساختارشناسی قابل دست‌یابی است، شامل فرایندهای اساسی مانند ریخته‌گری، درجه حرارتی که در حین ساخت آثار یا بعد از آن وارد شده، ترکیب آلیاژها و همچنین این روش جهت مطالعه خوردگی نیز مناسب است و امکان بررسی خوردگی را فراهم می‌سازد (Scott, 1991:70-72). پس از آماده سازی نمونه‌ها مانع، سایش و اچ کردن\* از میکروسکوپ متالوگرافی در دانشگاه هنر اصفهان به مارک OGAWA SEIKI CO.LTD و مدل MR-11 استفاده شد.

### میکروسکوپ الکترونی روبشی

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تصویر با استفاده از الکترون‌ها به جای انرژی نور ایجاد می‌کند. این میکروسکوپ تصویری سیاه و سفید تولید می‌کند که توسط میدان مغناطیسی از بالا یک پرتو بسیار باریک از الکترون‌ها و توسط لنزها متمرکز شده و به نمونه تابانده می‌شود (Frahm, E. 2014: 6487-6495). همچنین می‌تواند با طیف‌سنجی انرژی پراکنده اشعه ایکس (EDS) برای انجام آنالیز عنصری نمونه‌ها اطلاعات مفیدی در مورد ماهیت فلزات، روش ساخت و ترکیب شیمیایی آماده سازد (جعفری و همکاران، ۱۳۹۶: ۱۳۱-۱۴۷). این آزمون در بنیاد علوم کاربردی رازی توسط میکروسکوپ الکترونی مجهز به طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN انجام شد.

### طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس

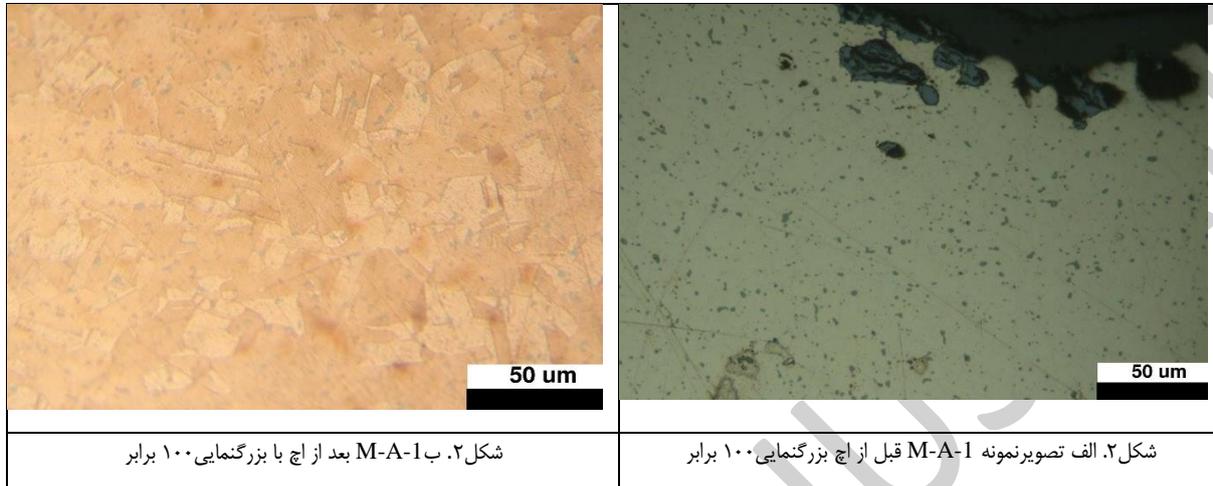
برای بررسی ترکیبات شیمیایی و ساختارهای کریستالی در نمونه جامد از پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده می‌شود. این روش به طور گسترده‌ای برای شناسایی فازی محصولات خوردگی می‌توان بهره برد. نمونه به صورت پودر یا بالک در مرکز یک پراش‌سنج چهار دایره‌ای قرار می‌گیرد که وسیله‌ای است برای چرخاندن نمونه و آشکارسازی الگوی پراش قابل ثبت باشد. شعاع تک‌رنگ اشعه ایکس به نمونه تابیده، به آن برخورد کرده و مقداری از آن بازتاب می‌شود. شدت شعاع‌های پخش شده توسط آشکارساز ثبت می‌گردد. موقعیت زاویه‌ای به صورت  $2\theta$  اندازه‌گیری و پردازنده همزمان با حرکت آشکارساز نمودار شدت شعاع پراکنش را به صورت تابعی از زاویه پراش رسم می‌کند که هر الگو مختص ماده مورد بررسی بوده و با مقایسه آن با بانک داده‌های الگوهای پراش، امکان شناسایی ماده فراهم می‌شود (استوارت، ۱۳۹۳: ۷۹-۸۳). این آنالیز در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان توسط دستگاه BRUKER ساخت کشور آلمان به مدل D8 ADVANCE انجام شد.

### یافته‌ها، بحث و تحلیل:

### مشاهدات میکروسکوپی و ریزساختارشناسی

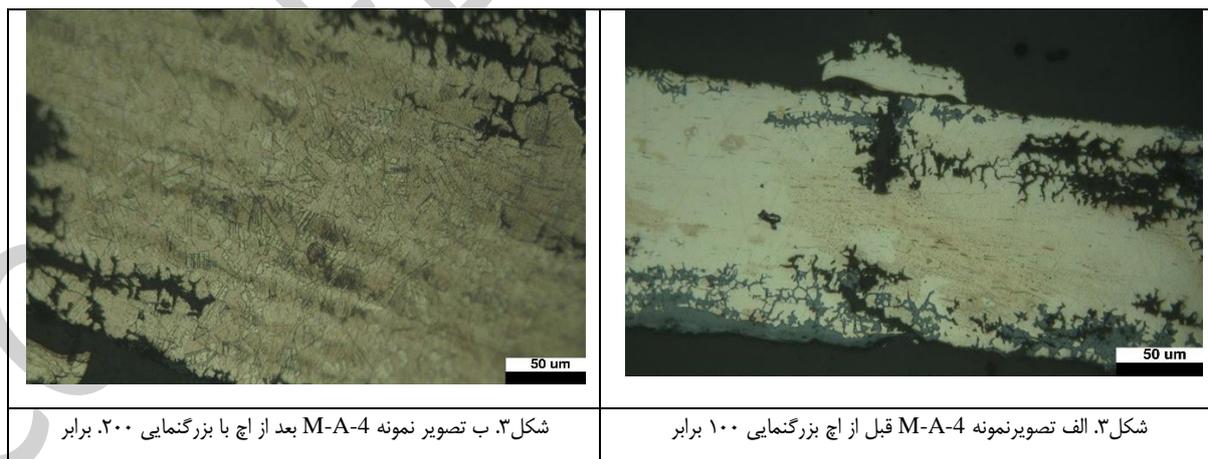
\* محلول از ۱۲۰ میلی لیتر اتانول، ۳۰ میلی لیتر اسید هیدروکلریک و ۱۰ گرم کلرید آهن III

**نمونه M-A-1:** در شکل (۲-الف) قبل از اچ. زمینه زرد رنگ و جلای فلزی ماتریس کاملاً مشهود است. درون ماتریس فلزی چند فاز به رنگ‌های مختلف و فاز آبی-خاکستری از آخال‌های سولفیدی و خوردگی‌های میان‌دانه‌ای دیده می‌شود (ر.ج به آنالیز (SEM-EDX)).



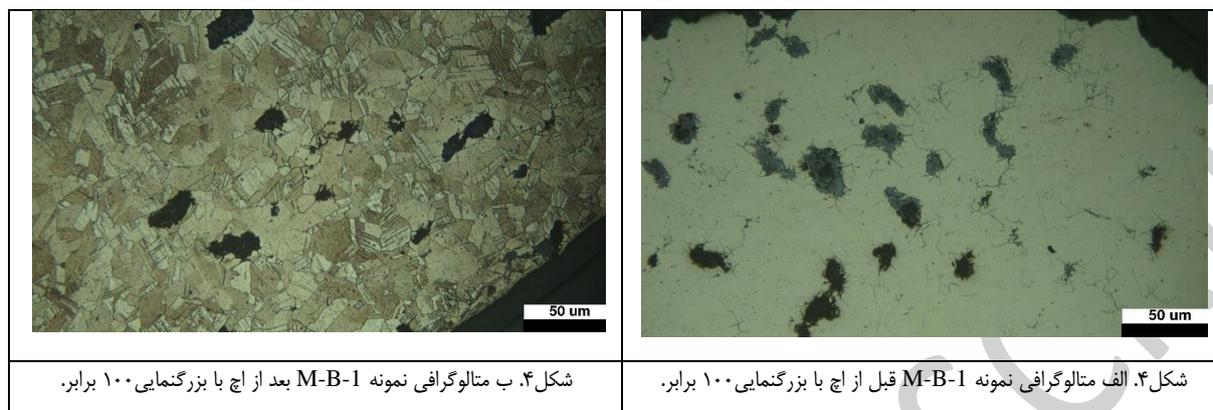
در ریزساختار نمونه بعد از اچ (شکل ۲-ب) دانه‌های باز تبلور یافته و بلورهای دوقلوبی به وضوح مشاهده شد. خطوط دوقلوبی در برخی از قسمت‌ها به صورت خمیده وجود دارند و می‌توان گفت نمونه تحت چند مرحله کار و تابکاری قرار گرفته است و با توجه به خطوط دوقلوبی، آخرین مرحله ساخت شیء تابکاری بوده است (Scott, D.A. 1991:5-6).

**نمونه M-A-4:** در شکل ۳-الف زمینه زرد رنگ و جلای فلزی در ماتریس نمونه کاملاً مشخص و درون آن آخال‌های سولفیدی به رنگ آبی-خاکستری به صورت طولی کشیده شده‌اند. فازهای خاکستری و سیاه‌رنگ شامل خوردگی‌های میان‌دانه‌ای و مرزدانه‌ای است. خوردگی‌های مرزدانه‌ای به حدی پیشرفت کرده‌اند که دانه‌بندی ریز نمونه در قسمت‌هایی کاملاً قابل مشاهده است.



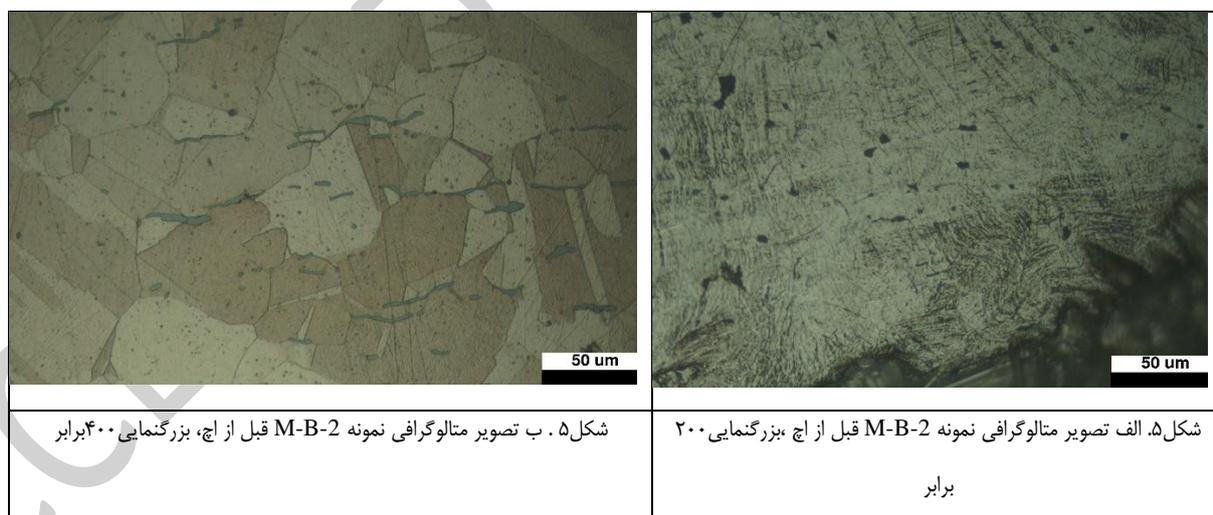
در شکل ۳-ب ریزساختار نمونه M-A-4 بعد از اچ، دانه‌هایی متبلور شده به همراه دوقلوبی و خطوط کرنش بسیار زیاد دیده می‌شود. خطوط دوقلوبی دچار شکستگی‌ها و خمیدگی‌های بسیار شده و نمونه تحت چرخه‌ای متناوب از کار قرار گرفته و می‌توان گفت، آخرین مرحله کار انجام شده روی شیء، کار سرد بوده است (Oudbashi and Davami, 2014:7-10).

**نمونه M-B-1:** در شکل ۴- الف قبل از اچ فازهایی به رنگ‌های سیاه و خاکستری و هم‌چنین خوردگی‌ها مرزدانه‌ای و میان‌دانه‌ای دیده می‌شوند؛ خوردگی‌ها به حدی پیشرفت کرده‌اند که خطوط دوقلویی و کرنش در برخی دانه‌ها کاملاً مشخص است.



در شکل ۴-ب در ریزساختار بعد از اچ دانه‌های متبلور شده‌ای به همراه دوقلویی و خطوط کرنش در دانه‌ها دیده می‌شود که نشانه چند مرحله عملیات و تابکاری است. وجود خطوط کرنش در روی بلورها نشان‌دهنده این است که آخرین مرحله کار انجام گرفته بر شیء، کار سرد بوده است. دانه‌بندی متفاوت نشان از عملیات با شدت متفاوت در قسمت‌های مختلف است.

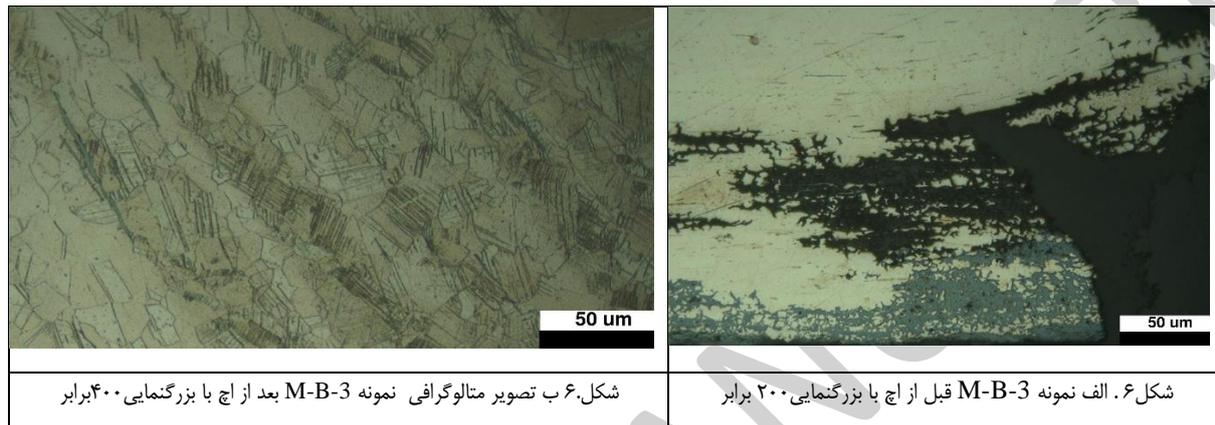
**نمونه M-B-2:** در شکل ۵- الف قبل از اچ ماتریس زرد رنگ فلزی کاملاً هویداست. آخال‌های سولفیدی به صورت کشیده قرار دارند. هم‌چنین خوردگی‌های سیاه رنگ میان‌دانه‌ای بسیار زیاد کاملاً مشهود است. ماتریس دارای تخلخل‌های ریز بسیار است. در فلزاتی که ریخته‌گری شده‌اند، تخلخل و حفره‌هایی مشاهده می‌شود که می‌تواند نتیجه گازهای حل شده در مذاب و یا حفره‌های بین دندریتی که طی انجماد پر نشده باشد (Scott, D.A. 1991:5-6).



در شکل ۵-ب، ریزساختار نمونه بعد از اچ دانه‌های باز تبلور یافته و بسیار درشت و خطوط دوقلویی دیده می‌شود، با توجه به وجود خطوط دوقلویی می‌توان نتیجه گرفت که آخرین مرحله کار صورت گرفته روی شیء تابکاری بوده است. وجود آخال‌های کشیده حاکی از چرخه‌ای متناوب از کار روی شیء صورت گرفته است. شکستگی خطوط دوقلویی نیز موید همین موضوع است. عملیات

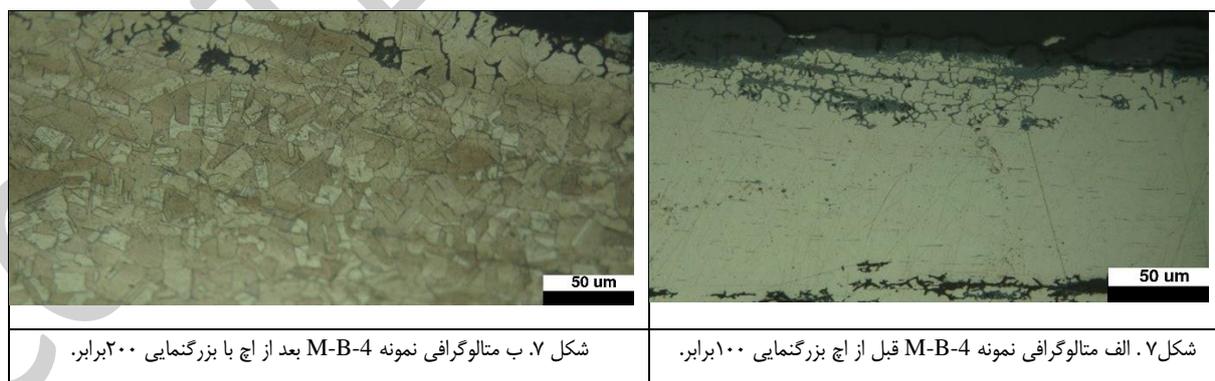
حرارتی انجام گرفته روی شیء به مدت زمان طولانی در دمای بالایی بوده است، بنابراین دانه ها کاملاً درشت شده است (Scott 1991:7).

**نمونه M-B-3:** در شکل ۶-الف ماتریس زمینه به رنگ زرد بوده و جلای فلزی آلیاژ و فازهایی به رنگ های آبی خاکستری، سیاه و خاکستری دیده می شود. با توجه به آنالیز SEM-EDX آخال های کاملاً کشیده در طول ماتریس سولفیدی است. همچنین خوردگی های میان دانه ای و مرزدانه ای و تخلخل های بسیار ریز به شکل گرد دیده می شوند.



ریزساختار نمونه در شکل ۶-ب بعد از اچ شامل دانه های باز تبلور یافته به همراه خطوط دوقلویی و خطوط کرنش است. وجود خطوط کرنش حاکی از عملیات مکانیکی به عنوان مرحله پایانی شکل دهی است و به این معنی است که در پایان تابکاری صورت نگرفته است. خطوط دوقلویی خمیده و شکسته به همراه وجود دانه بندی بسیار ریز و آخال های کشیده نشان دهنده تعداد دفعات چرخه کار زیاد است.

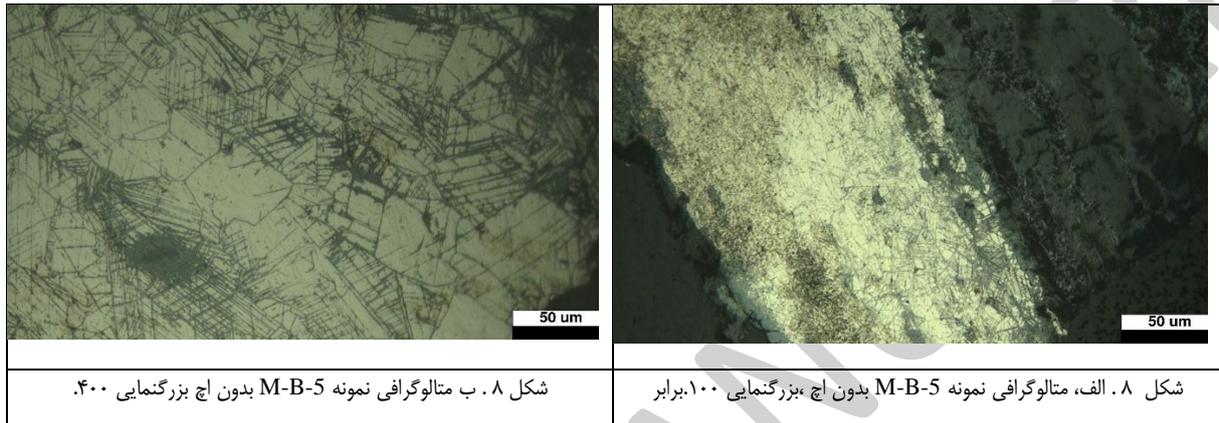
**نمونه M-B-4:** شکل ۷-الف قبل از اچ حاکی از حضور یک ماتریس فلزی به همراه فازهای خاکستری و سیاه رنگ، خوردگی های میان دانه ای و خوردگی های مرزدانه ای به علاوه فازهای آبی خاکستری متعلق به آخال های کاملاً کشیده سولفیدی است.



در ریزساختار نمونه بعد از اچ (شکل ۷ الف) دانه های متبلور شده به همراه خطوط دوقلویی و خطوط کرنش به وضوح دیده می شوند. خطوط دوقلویی در بعضی از قسمت ها به صورت شکسته یا خمیده شکل گرفته اند. خطوط کرنش در دانه بندی ها دیده می شود و می تواند نشان دهنده انجام عملیات مکانیکی به عنوان مرحله پایانی شکل دهی در قطعه باشد، بدین معنی که در پایان، بر روی قطعه

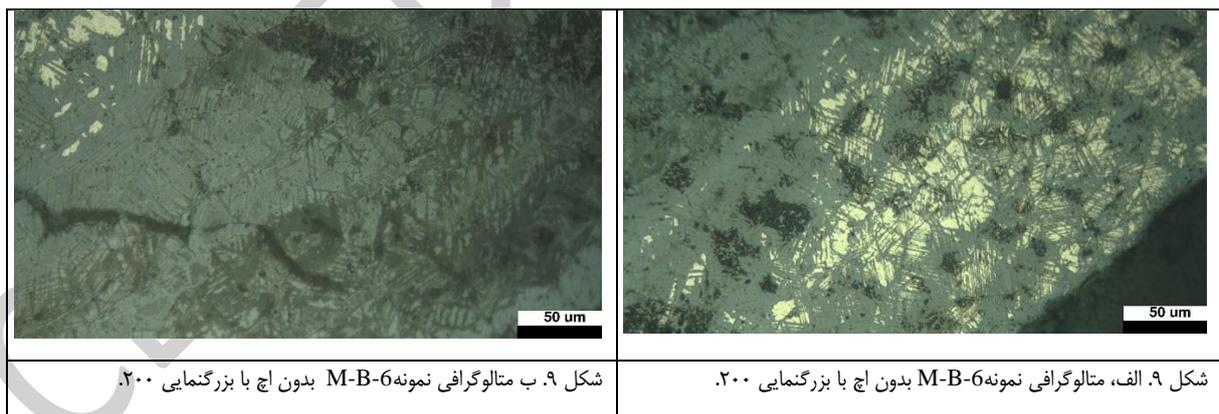
تابکاری انجام نشده و یا ممکن است، تابکاری انجام شده، در مرحله پایانی اندک بوده باشد؛ بنابراین میزان کمی خطوط کرنش در دانه‌ها دیده می‌شود (Scott, D.A. 1991:5-6).

**نمونه M-B-5:** در شکل ۸-الف و ب، نمونه دچار خوردگی‌های زیاد میان‌دانه‌ای و مرزدانه‌ای در تمام قسمت‌ها شده است. حجم زیاد خوردگی‌ها باعث شده که خطوط کرنش، دوقلویی و دانه‌بندی ریز نمونه کاملاً مشخص شود و در واقع، اچ طبیعی شده‌است؛ به این ترتیب نیاز به اچ کردن نبود.



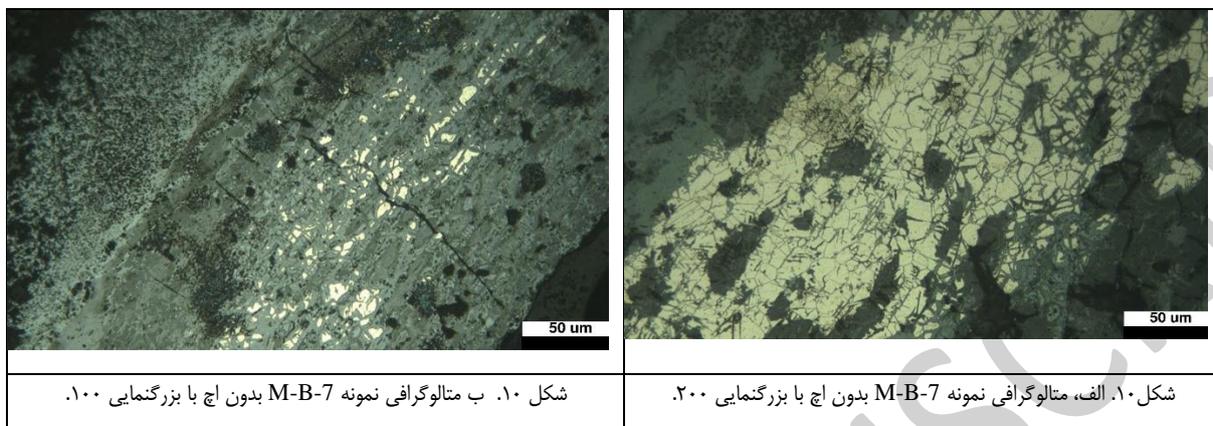
شکل ۸-ب با بزرگنمایی بالاتر، ساختار دانه‌ها بهتر نمایش داده است. وجود خطوط کرنش به صورت گسترده موید آن است که آخرین مرحله شکل‌دهی شیء عملیات مکانیکی (چکش کاری) بوده است.

**نمونه M-B-6:** در مقطع عرضی (شکل ۹ الف و ب) فازهایی به رنگ‌های زرد، خاکستری و سیاه وجود دارند. فرایندهای خوردگی باعث اچ طبیعی در ریزساختار شده‌اند.



فاز رنگ زرد نمونه، اثری از باقیمانده دانه‌بندی در ماتریس فلزی است که هنوز دچار خوردگی نشده است، خوردگی‌های بسیار زیاد باعث نمایان شدن مرزدانه‌ها شده است. ردی از خطوط کرنش دیده می‌شود که می‌تواند نشان‌دهنده انجام عملیات مکانیکی (چکش کاری) به‌عنوان آخرین مرحله انجام‌شده روی شیء باشد. شکل ۹ ب از خوردگی‌ها نیز نشان‌دهنده ریزساختار نمونه است. در این تصویر دانه‌بندی‌ها و مرزدانه‌ها و ترک‌های ناشی از خوردگی به وضوح قابل مشاهده است.

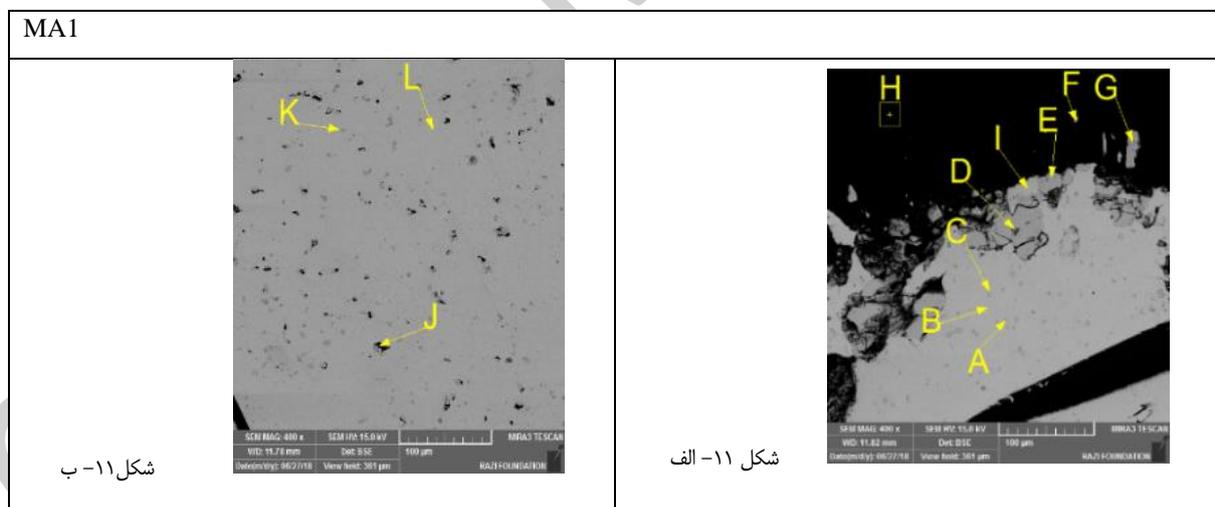
**نمونه M-B-7:** در این نمونه نیز مانند دو نمونه قبلی (M-B-5 و M-B-6) خوردگی به صورت گسترده در ریزساختار شیء دیده می‌شود. خوردگی سبب ایجاد اچ طبیعی در ریزساختار شده است. ( شکل ۱۰ الف و ب).



در قسمت‌هایی می‌توان خوردگی‌های میان‌دانه‌ای و مرزدانه‌ای مشاهده کرد. در تصویر رنگ‌های خاکستری و سیاه و دانه‌بندی‌های آلیاژ فلزی به رنگ زرد و عوارض سطحی ایجاد شده توسط خوردگی‌ها و ریزترک‌هایی دیده می‌شود.

### میکروسکوپ الکترونی روبشی

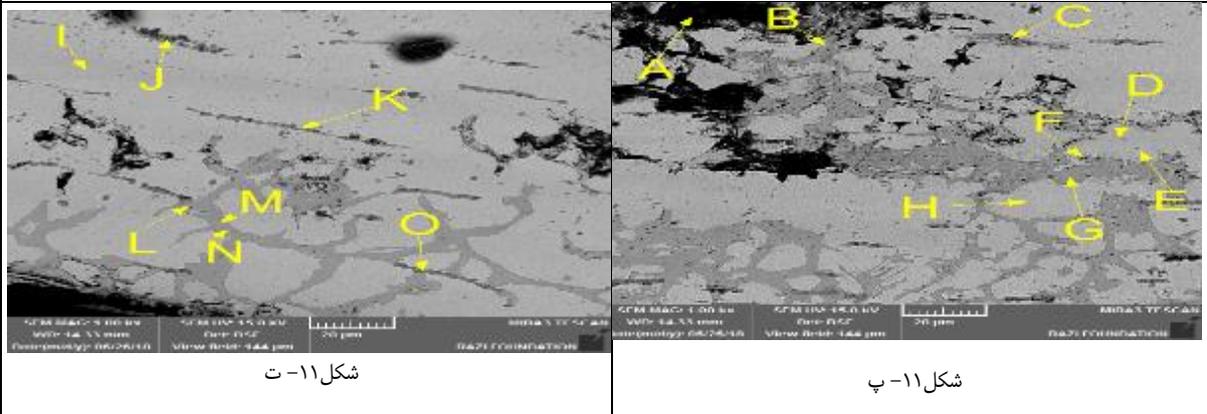
به منظور شناسایی عناصر موجود در هر نقطه به صورت نیمه کمی از روش SEM-EDX استفاده شده که وضعیت نمونه‌ها را از نظر خوردگی مشخص کرد.



جدول ۱-۱ نتایج آنالیز عنصری بر روی نمونه بر اساس درصد وزنی. منبع: نگارندگان

M-A-1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
S	1.40	1.87	17.69	1.50	1.87	0.97	4.58	0.90	2.47	10.40	20.01	1.99	0.00
C								72.79					
Cu	96.82	95.84	80.01	84.56	82.69	80.64	76.75	0.61	95.90	86.77	76.81	95.62	45.00
Zn	0.47	0.63	0.60	0.67	0.50	0.45	0.46	0.51	0.49	0.54	0.54	0.65	1.01
Sn	1.31	1.18	0.85	0.52	0.69	0.77	1.57	0.34	0.99	1.18	0.92	0.76	1.34
Pb		0.48			0.00	0.75	2.46	0.00	0.00			0.68	52.23
Fe			0.84	0.14	0.12	0.15	0.13	0.20	0.15	0.78	1.72	0.29	0.42
O				12.61	14.11	14.49	12.44	24.47					
Cl						1.78	1.60	0.18		0.32			

MA4

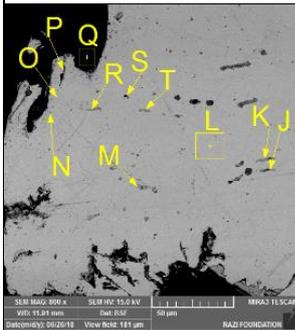


شکل ۱۱-ت

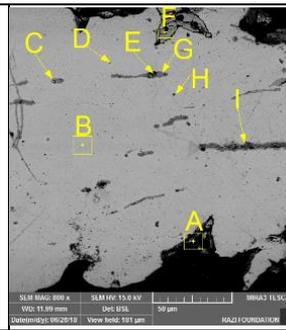
شکل ۱۱-پ



MB2



شکل ۱۱-ح

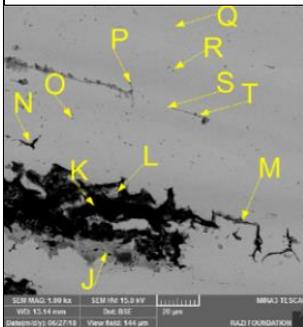


شکل ۱۱-چ

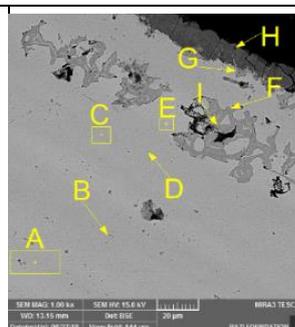
جدول ۴-۱ نتایج آنالیز عنصری بر اساس درصد وزنی. منبع: نگارندگان

M-B-2	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
C	57.29			42.50	51.07									35.84	16.02	54.67	29.21
O	14.09		8.47		4.73	12.41		23.16		22.09							
S	1.41	0.63	9.60	1.13	4.15	0.94	18.04	1.41	12.85	6.22	19.33	0.40	19.92	1.13	1.25	0.60	0.68
Fe								43.95	0.21	43.12	0.22	0.11	0.13	0.08	0.07	0.11	0.24
CU	25.85	93.59	74.18	54.76	37.05	84.23	80.09	28.30	85.26	27.06	78.62	95.09	78.41	61.08	80.33	43.88	68.98
Zn	0.20	0.71	0.31	0.39	0.18	0.52	0.37	0.38	0.69	0.34	0.82	0.73	0.50	0.54	0.53	0.33	0.63
Mn	1.17	2.62	2.19	1.21	0.84	1.89	1.49	0.76	0.98	1.17	1.00	1.39	1.05	0.86	1.37	0.42	0.26
Pb	0.00	2.45	5.25	0.00	1.99	0.00		2.04		0.00		2.29		0.46	0.43	0.00	0.00

MB3



شکل ۱۱-د

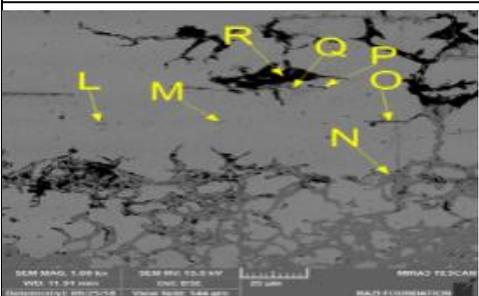
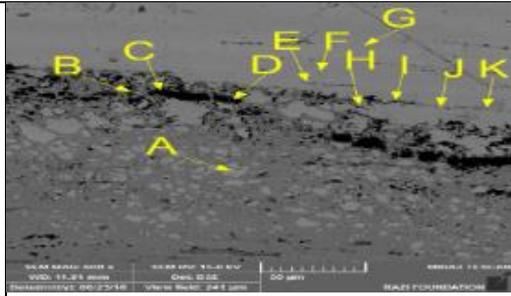


شکل ۱۱-خ

جدول ۵-۱ نتایج آنالیز عنصری بر اساس درصد وزنی. منبع: نگارندگان

MB3	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
C				47.07							64.50			52.04		55.50		44.72		
O						15.85	17.36	34.95	13.68	16.93	13.50									
S	0.67	10.95	0.62	1.18	0.18	0.43	0.28	0.37	5.42	0.84	0.41	1.02	17.25	0.37	10.34	1.50	1.34	0.20	1.39	18.19
Si							1.45													
Cl							1.86	0.60		0.73	0.87	0.86	1.04	0.03	0.23	0.23	0.31	0.18	0.36	0.41
Fe															3.39	0.12	0.13	0.13	0.23	1.23
Cu	85.41	83.42	88.10	55.52	84.45	73.45	71.88	36.86	47.57	68.54	16.00	86.87	76.40	42.92	79.78	55.15	86.42	49.42	84.11	77.41
Zn	0.89	0.62	0.62	0.62	0.65	0.62	0.75	0.47	0.52	0.75	0.60	0.67	0.62	0.46	0.61	0.39	0.39	0.41	0.54	0.47
Sn	12.51	5.01	9.14	5.61	12.05	8.65	6.91	23.69	27.65	10.60	4.02	9.54	2.68	4.29	5.67	4.23	11.42	4.13	10.85	2.28
Pb	0.55		1.52	0.00	2.66	1.00	1.37	1.62	5.36	1.81	0.50	1.64		0.00		2.87	0.00	0.81	2.53	

MB4

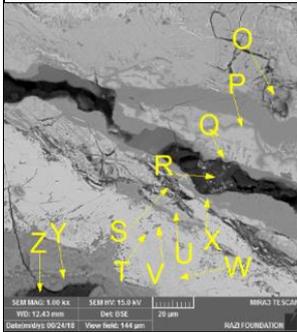



شکل ۱۱-۱

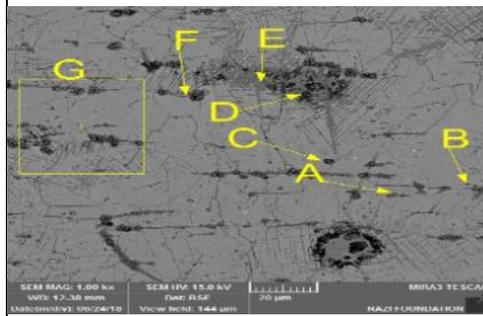
جدول ۱-۶ نتایج آنالیز عنصری بر اساس درصد وزنی. منبع: نگارندگان

MB-4	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
Si	0.44	0.45	0.00	0.03														
S	0.63	2.13	0.00	0.06	13.24	1.28	1.31	0.86	3.15	12.61	15.10	5.74	13.18	1.96	8.40	1.05	8.69	0.81
C			45.73	56.75		47.33	29.88											37.13
O			1.34	4.61				16.36						16.50	10.50			7.42
Ca			0.08	0.06														
Cl				0.34				0.78	0.65									
Fe													2.22	0.34				
Cu	84.61	80.34	51.61	37.40	81.75	45.16	61.04	63.56	74.25	80.57	79.93	84.94	79.42	62.50	83.46	56.42	84.41	29.50
Zn	0.44	0.79	0.68	0.26		0.39	0.35	0.44	0.55	0.74	0.85	0.81	0.48	0.37	0.50	0.28	0.62	0.33
Sn	11.85	15.99	0.56	0.48	3.01	5.43	3.66	17.34	22.00	6.05	4.14	8.52	4.71	18.52	7.64	30.71	6.08	24.79
Pb	2.03	0.00	0.00	0.00		0.41	1.75	0.69	0.60					0.00		1.34		0.00

MB5



شکل ۱۱- ز



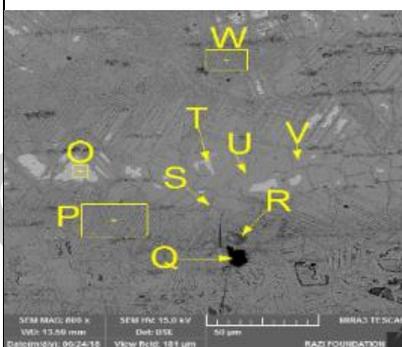
شکل ۱۱- ز

جدول ۷-۱ نتایج آنالیز عنصری بر اساس درصد وزنی. منبع: نگارندگان

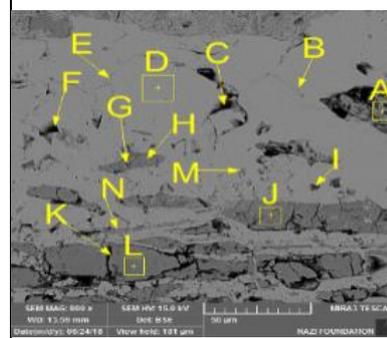
MB-5	A	Al	B	Bl	C	Cl	D	Dl	E	El	F	F1	G	H	I	J
C		24.07		28.04											29.85	
O		20.34	9.71	18.87	10.32	13.85	16.46	12.04	23.08					13.46	15.43	36.52
S	16.04	0.51		0.41	2.34		1.19		0.37	19.08	15.16	0.00	0.78	0.22	0.30	0.31
P	0.13	1.56	1.89	1.83	0.39		0.93		1.07		0.27		0.40	0.75	2.34	6.28
Si	0.00	1.56	0.45	0.91	0.27	0.29	0.38	0.05	0.35		0.11		0.24	0.19	1.55	1.09
Fe		0.28		0.31			1.01		0.95							
K																
Ca		1.23		1.22	2.02		0.00		0.00							
Cl		0.27		0.22												
Cu	79.34	8.78	63.50	12.93	77.26	84.43	48.36	86.61	33.07	76.67	77.36	0.00	80.23	81.25	3.53	13.12
Zn	0.30	0.37	0.54	0.44	0.67	0.64	0.55	0.84	0.33	0.86	0.74	0.00	0.52	0.57	0.48	0.46
Sn	3.99	40.83	20.28	34.83	3.18	0.79	29.02	0.46	33.81	3.39	6.56	0.00	16.10	1.90	35.09	39.39
Pb			3.44		3.33		2.11		2.93				1.75	2.07	1.49	2.64

	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
C			68.99		33.26			36.43	31.18							73.63
O	18.13	36.38	10.03		16.60	36.11	32.31	9.63	22.57	23.47	34.88	27.38	13.70	43.50	33.23	16.14
S	0.19	0.38	3.39	1.60	0.24	0.21	0.42	0.61	1.85	1.35	1.09	2.19		0.42	0.42	0.16
P	0.93	6.63	0.47	1.30	4.88	1.83	2.03	0.50	0.82	4.99	4.14	1.25		1.16	13.70	2.65
Si	0.34	1.27	0.19	0.44	0.62	0.64	0.97	0.14	0.29	0.60	0.96	0.07	0.68	0.51	0.20	0.07
Fe										0.17	0.52	0.11	0.13		0.13	0.21
K																1.48
Ca									0.35	1.40		0.11		0.40	4.88	0.25
Cl										1.95		3.28			4.57	0.16
Cu	75.85	10.07	13.88	70.23	12.23	38.26	33.28	11.05	35.88	65.21	22.03	62.64	83.98	39.13	38.56	5.30
Zn	0.63	0.42	0.65	0.42	0.41	0.36	0.50	20.01	0.33	0.55	0.43	0.58	0.61	0.43	0.60	1.03
Sn	2.64	42.10	2.59	34.30	30.15	21.14	29.07	0.78	6.74	0.32	34.40	0.54	0.91	12.52	0.24	0.39
Pb	1.90	2.75	0.00	1.81	1.62	1.43	1.42	0.83	0.00		1.55			1.93		

MB6



شکل ۱۱- ش



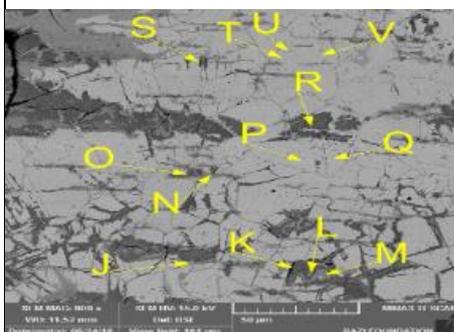
شکل ۱۱- س

جدول ۸-۱ نتایج آنالیز عنصری بر اساس درصد وزنی. منبع: نگارندگان

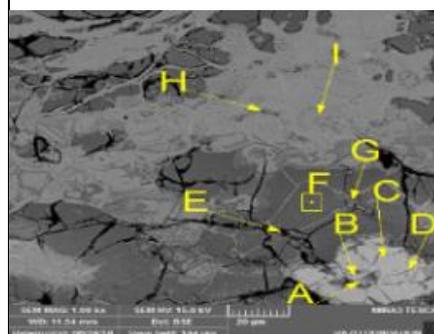
MB-6	A	Al	B	B1	C	C1	D	D1	E	E1	F	G	H	I	J	K
C					67.18						66.49	24.41				
O	32.73		10.94		6.29			40.70		46.82	5.36	25.37	38.47	11.53	37.02	34.22
S	0.64	0.10	0.00	14.45	0.02	0.81	0.23	0.36	0.25	0.36	0.11	2.32	0.35	0.00	0.49	0.55
Si	1.33	0.40	0.08	0.48	0.00	0.74	0.55	10.96	0.51	6.15	0.07	1.26	1.11	0.22	1.72	0.95
P	4.06	0.54	1.29	0.99	0.18	1.82	0.70	1.10	0.76	9.89	0.30	3.59	6.35	1.18	5.43	5.86
Ca										5.39						
Cu	11.65	79.00	84.30	72.52	6.23	59.58	93.88	41.31	99.22	29.86	26.78	14.36	11.54	83.25	12.53	13.80
Zn	0.22	0.50	0.72	0.62	0.10	0.74	0.49	0.36	0.61	0.40	0.35	0.34	0.42	0.54	0.37	0.59
Sn	46.82	17.26	1.21	11.14	0.02	16.32	1.36	3.59	1.93	1.16	0.24	28.34	37.54	1.33	39.51	42.29
Bh	2.05	2.21	1.46		0.00		2.80	1.61	2.72	1.97	0.30	0.00	4.22	1.93	3.31	1.75

MB-6	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
C						39.35				39.00	21.54				
O	39.44	14.04			23.43	12.79	21.52	28.30		11.23	15.91	24.26		23.57	14.44
S	0.31	0.00	17.96	1.83	0.97	0.35	0.78	0.32	0.18	0.06	0.80	0.30	17.63	0.51	10.02
Si	1.15	0.18			0.88	0.80	2.06	1.14	0.39	0.17	0.26	0.94		1.08	0.82
P	6.50	1.17					2.68	1.51	0.66	0.32	0.30	1.21		1.24	1.12
Ca															
Cu	11.66	81.63	82.04	81.91	48.52	12.16	18.29	29.98	81.64	37.79	43.87	43.81	76.16	46.88	61.20
Zn	0.43	0.57		0.46	0.69	0.60	0.39	0.49	0.58	0.31	0.30	0.39		0.51	0.47
Sn	37.87	0.82		15.81	23.75	32.39	50.52	35.93	13.84	8.71	13.28	26.53	6.21	24.43	12.05
Bh	2.64	1.58		0.00	1.77	1.55	1.96	2.32	2.71	1.41	1.73	2.55		1.79	0.00

MB7



شکل ۱۱-  
ض



شکل ۱۱-ص

جدول ۹-۱ نتایج آنالیز عنصری بر اساس درصد وزنی. منبع: نگارندگان

M-B-7	A	A1	B	B1	C	C1	D	D1	E	E1	F	G	H	I	J	K
C									35.36							
O		32.63		35.03	17.60		18.80	26.47	20.97		37.36					34.48
S	14.31	0.25	0.70	0.32	0.10	0.33	0.40	0.10	2.14	0.00	0.30	21.66	11.56	0.00	17.81	0.22
Si	0.37	1.93	0.22	2.45	0.67	0.92	0.15	2.26	0.60	0.48	1.36	0.37	0.73	0.47	0.32	1.02
P		3.57		1.99		1.60		0.99	2.90	0.42	5.81	0.59	1.04	1.68	0.63	7.10
Cl										6.33						
Cu	78.76	12.53	82.43	8.77	55.83	81.27	53.18	35.63	15.45	13.28	8.45	73.76	65.11	92.55	77.82	12.05
Zn	0.70	0.60	0.52	0.49	0.61	0.47	0.53	0.33	0.32	0.33	0.33	0.60	0.66	0.42	0.56	0.46
Sn	5.86	46.69	14.26	46.07	23.74	12.12	26.33	31.08	29.23	6.03	43.75	3.01	20.85	1.96	2.85	41.77
Pb		1.30	1.88	2.88	1.43	3.29	0.22	3.14	0.00	73.20	2.62			2.92		2.39

M-B-7	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
C															
O	27.76	23.64	5.33	27.03				20.18		10.11					
S	0.74	0.37	16.23	0.62	0.74	0.56	0.65	0.82	0.60	0.44	0.73	0.66	0.38	0.31	0.14
Si	1.36	1.92	0.17	0.79	0.34	0.18	2.13	0.54	0.29	0.12	0.21	0.51	1.25	0.23	0.16
P	3.12	0.73	0.34	5.11	0.40	0.20	9.15	4.95	0.35	0.29	0.36	0.34	0.66	0.30	0.37
Cl															
Cu	31.15	43.15	75.86	25.42	79.43	79.86	21.45	34.71	81.24	67.15	81.42	79.71	64.70	82.20	82.08
Zn	0.34	0.36	0.65	0.43	0.74	0.73	0.56	0.51	0.44	0.51	0.47	0.52	0.55	0.46	0.52
Sn	33.58	27.05	1.63	38.35	16.32	16.51	60.98	35.59	14.69	19.16	15.29	16.31	30.29	14.76	15.06
Pb	1.97	2.78		1.86	2.04	1.96	3.98	2.69	2.38	2.22	1.52	2.14	2.18	1.73	1.66

شکل ۱۱. الف-ض) نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و آنالیز عنصری به کمک EDS نمونه‌های مورد مطالعه بر اساس درصد وزنی

**نمونه M-A-1:** آخال‌ها، خوردگی‌ها، گویچه‌های سربی، تخلخل‌ها و ترک‌ها در شکل (۱۱-الف وب) مشاهده می‌شوند. تصاویر BSE از نمونه نمایانگر طیف تنالیت‌های خاکستری و سیاه و سفید است (شکل ۱۱-الف-ب). اسکن EDX ترکیبات قسمت‌های مختلف نمونه را مشخص کرده است. (جدول ۱-۱). در این نمونه آنالیز نقاط A، B، I و L نشان‌دهنده ماتریس فلزی از مس است. درصد قلع در نمونه‌ها بسیار پایین است و تنها مقادیر ناچیزی از آن مشاهده شده که احتمالاً منشأ آن، وجود طبیعی در سنگ معدن اولیه بوده است. همچنین آنالیز نقاط A، B، I و L نشان‌دهنده میزان بالای مس، با درصدهایی بسیار نزدیک به یکدیگر است. در این نقاط، مقادیر جزئی از عناصر روی و سرب نیز دیده شده که می‌توان آن‌ها را به ناخالصی‌های طبیعی در سنگ معدن نسبت داد. تحلیل نقاط C، J و K که مربوط به آخال‌های خاکستری تیره‌رنگ هستند، حضور دو عنصر اصلی مس و گوگرد را مشخص می‌سازد. این ترکیب نشان‌دهنده‌ی استفاده از سنگ معدن‌های سولفیدی مس در فرایند استخراج است. (شکل ۱۱-ب). در نقاط سیاه‌رنگ D، E، F و G نیز درصد قابل توجهی از مس همراه با مقادیر قابل توجهی از اکسیژن دیده می‌شود. کاهش نسبی میزان مس و افزایش اکسیژن در این نواحی می‌تواند نشانه‌ای از فرایند خوردگی باشد. همچنین در نقاط F و G حضور کلر نیز تأیید شده که به احتمال زیاد ناشی از تأثیرات محیط دفن و نقش آن در گسترش خوردگی است. در این نقاط، مقادیر بسیار اندکی از عناصر دیگر مانند روی، قلع، سرب و آهن نیز شناسایی شده‌اند که احتمالاً منشأ آن‌ها نیز به سنگ معدن اولیه بازمی‌گردد.

**نمونه 4-A-M:** شکل‌های (۱۱-پ و ت) شامل ترک‌های ریز ناشی از خوردگی و همچنین آخال‌ها دیده می‌شود. بر اساس نتایج آنالیز EDX، عناصر اصلی در نقاط A و F شامل مقادیر بالای کربن، اکسیژن، مس و قلع هستند. میزان زیاد کربن همراه با کاهش چشمگیر مس و نیز حضور اکسیژن در این نواحی، می‌تواند نشانه‌ای از فرایند خوردگی فعال در این بخش‌ها باشد. همچنین، عناصر آهن، روی، سولفور و فسفر نیز با درصدهای اندک شناسایی شدند؛ به نظر می‌رسد آهن، روی و سولفور به‌عنوان ناخالصی‌هایی از سنگ معدن اولیه وارد ترکیب شده‌اند، در حالی که فسفر احتمالاً از محیط دفن جذب نمونه شده است. در نقاط D، H و I ترکیب شیمیایی حاکی از یک ماتریس فلزی برنزی است. درصد بالای مس همراه با میزان قابل توجهی قلع در این نقاط، نشان‌دهنده‌ی ماهیت مفرغی آلیاژ است. در نقطه D مقداری از اکسیژن نیز شناسایی شد که می‌تواند به شروع خوردگی یا تغییرات سطحی مرتبط باشد. عناصر سرب، آهن و روی نیز در این نقاط، هرچند به‌صورت جزئی، وجود داشته‌اند که منشأ آن‌ها احتمالاً به ناخالصی‌های موجود در سنگ معدن بازمی‌گردد. آنالیز نقاط B، E، G، M، N و P نیز ترکیبی مشابه ارائه می‌دهد، اما با تفاوت‌هایی در درصد عناصر. در این نواحی، کاهش میزان مس در کنار افزایش درصد اکسیژن و قلع، به‌خوبی نشان‌دهنده‌ی تأثیر خوردگی است. همچنین، عناصر سرب، آهن، روی و سولفور در این نقاط نیز به مقدار ناچیز شناسایی شده‌اند که می‌توان آن‌ها را به ناخالصی‌های اولیه یا ورود مواد خارجی در حین فرایند استحصال نسبت داد. ترکیب شیمیایی نقطه L نیز با این نقاط مشابه است، با این تفاوت که درصد قلع در این ناحیه نسبتاً پایین‌تر است. مقدار بالای مس همراه با اکسیژن، نشانه‌ای از خوردگی سطحی در این ناحیه نیز به‌شمار می‌رود. در نقاط خاکستری‌رنگ C، J، K و O حضور چشمگیر سولفور در کنار مقادیر بالای مس مشاهده شده است. این ترکیب احتمالاً ناشی از آخال‌های سولفیدی باقی‌مانده از سنگ معدن اولیه یا محصول استحصال ناقص است که در طی فرایند شکل‌دهی، به صورت کشیده در ساختار باقی مانده‌اند (Rostoker, et al., 1989: 69-87).

**نمونه 1-B-M:** ترک‌ها و خوردگی مرزخانه‌ای و همچنین خطوط کرنش در کنار خط ترک‌های خوردگی در ماتریس فلزی دیده می‌شود شکل‌های ۱۱-ت و ۱۱-ج. آنالیز نقاط سیاه‌رنگ A، B، N و O (جدول ۱-۳) نشان‌دهنده یکسان بودن ترکیب این نقاط است. در بررسی نقاط مورد مطالعه، عناصر اصلی شامل کربن، مس و قلع بودند. درصد بالای کربن در این نقاط، همراه با کاهش قابل توجه میزان مس، به‌ویژه در برخی نمونه‌ها، بیانگر تخریب ماتریس فلزی بر اثر خوردگی است. در بیشتر این نواحی، اکسیژن تنها به‌صورت جزئی و در نقاط A، B و O مشاهده شد. افزون بر این، عناصر دیگری هم‌چون کلر، سولفور، روی و سرب نیز با مقادیر اندک شناسایی شدند که می‌توان آن‌ها را به ناخالصی‌های با منشأ سنگ معدن یا فرایندهای متالورژیکی نسبت داد. در نقاط C، G، H، I، J و L نیز ترکیب عناصر نسبتاً یکنواخت بود. افزایش میزان اکسیژن و قلع، در کنار کاهش مس، نشان‌دهنده‌ی

فرایند خوردگی پیشرفته در این نواحی است. این الگو می‌تواند ناشی از انحلال انتخابی مس و مهاجرت آن به محیط اطراف، همراه با پایداری نسبی قلع در محیط دفن و در نتیجه افزایش نسبی غلظت آن در ساختار آلیاژ باشد (Robbiola et al., 1998). (2083-2111) در نقطه C مقدار نسبتاً بالایی از سرب شناسایی شد، و همچنین، مقادیر جزئی از کلر، سولفور و روی در تمامی این نقاط دیده شد که به احتمال زیاد با منشأ اولیه سنگ معدن یا مراحل استحصال فلز مرتبط است. نقاط D و M بازتاب‌دهنده‌ی ماتریس اصلی فلزی نمونه هستند، با میزان بالایی از مس و قلع که ترکیب شاخص مفرغ را تشکیل می‌دهند. در مقابل، نقاط F و K حاوی درصد قابل توجهی سولفور و مس هستند که بیانگر حضور آخال‌های سولفیدی در ساختار آلیاژ است. وجود مقدار اندکی قلع در این نواحی، ممکن است به آنالیز از مرز مشترک بین آخال و زمینه فلزی مربوط باشد. در آنالیز نقطه P، نقره به‌عنوان عنصر غالب شناسایی شد که احتمالاً به‌صورت ناخالصی از سنگ معدن اولیه باقی مانده است. در نهایت، نقطه Q با درصد بالای سرب و نیز مقادیر قابل توجهی قلع و مس، به‌عنوان یک گویچه‌ی سربی شناسایی شد که می‌تواند نتیجه‌ی جدایش موضعی در حین سرد شدن آلیاژ یا به‌جا مانده از فرایند ذوب باشد (Scott, 1991:23-24).

**نمونه M-B-2:** در شکل‌های ۱۱-چ و ۱۱-ح خوردگی و تخلخل‌های بسیار همراه با آخال‌های کشیده دیده می‌شود. بررسی آنالیز نقطه‌ای از نواحی سیاه‌رنگ شامل نقاط A, D, E, N, O, P, Q نشان‌دهنده‌ی درصد بالای کربن و کاهش محسوس مس در این نواحی است؛ این الگو به‌وضوح بیانگر وقوع خوردگی در این بخش‌هاست. در برخی از این نقاط، از جمله A و E اکسیژن نیز به‌صورت قابل توجه مشاهده شد که مؤید نقش فرایندهای اکسیداسیون در تخریب ماتریس فلزی است. در مقابل، نقاط B و L مربوط به نواحی با ماتریس خاکستری روشن هستند و نشان می‌دهند که ساختار این نواحی عمدتاً از مس با خلوص بالا تشکیل شده است. مقادیر بسیار اندکی از قلع نیز در این نقاط شناسایی شد که به‌خوبی نشان می‌دهد آلیاژ استفاده‌شده در این نواحی از نوع برنز کم‌قلع است. نقاط G, I, K و M که دارای آخال‌های خاکستری تیره‌اند، حضور هم‌زمان مقادیر بالای سولفور و مس را نشان می‌دهند. این ترکیب عنصری نشان‌دهنده ماهیت سولفیدی این آخال‌هاست که احتمالاً به‌دلیل استحصال ناقص از سنگ معدن در ساختار باقی مانده‌اند. در نقاط H و J ترکیبی از آهن، اکسیژن و مس مشاهده شد که بیانگر خوردگی پیشرفته در ساختاری با منشأ آهنی است. به‌ویژه حضور بالای آهن در کنار اکسیژن و کاهش مس، احتمال انتقال یون‌ها در محیط دفن را افزایش می‌دهد. همچنین در نقطه C، ترکیب اکسیژن، سولفور، مس و سرب، به‌نوعی از آخال پیچیده حاوی باقی‌مانده‌های سنگ معدن اشاره دارد. نقطه F نیز با حضور اکسیژن و مس، نمونه‌ای از خوردگی اکسیدی مس را نشان می‌دهد که در آن، سطح فلزی تحت تأثیر مستقیم واکنش‌های اکسایش قرار گرفته است. این داده‌ها به‌طور کلی حاکی از تنوع در ساختارهای خوردگی و آخال‌های معدنی موجود در نمونه هستند، که به‌واسطه‌ی شرایط دفن، نوع سنگ معدن اولیه و شیوه‌ی استحصال فلز به وجود آمده‌اند. (جدول ۱-۴).

### نمونه M-B-3:

در شکل‌های ۱۱-خ و ۱۱-د، خوردگی بسیار پیشرفت کرده و هم‌چنین آخال‌ها دیده می‌شود. نتایج آنالیز نقاط A، C، E، L، Q و S نشان‌دهنده حضور مس و قلع به‌عنوان عناصر غالب در ترکیب هستند، که به‌وضوح نشان‌دهنده ماهیت برنزی نمونه است. مقادیر مس در این نواحی بالا و قلع در بازه‌ای متوسط قرار دارد که ترکیب رایج در بسیاری از آلیاژهای برنز تاریخی است. هم‌چنین، عناصر جزئی نظیر سولفور، روی و سرب نیز در این نقاط شناسایی شده‌اند. منشأ این عناصر احتمالاً به ناخالصی‌های طبیعی در سنگ معدن اولیه بازمی‌گردد یا اینکه طی فرایند استحصال فلز وارد ماتریس فلزی شده‌اند. نقاط B، M و T که به‌صورت آخال‌های خاکستری تیره و کشیده ظاهر شده‌اند، دارای درصدهای قابل توجهی از سولفور و مس هستند. این ترکیب عنصری، مشخصه‌ی آخال‌های سولفیدی است و نشان می‌دهد که بخشی از سنگ معدن سولفیدی به‌صورت کامل در فرایند استحصال به فلز آزاد تبدیل نشده و به شکل اولیه خود در ساختار باقی مانده است (Scott, 2002: 145-164). در این نواحی، قلع و روی نیز با مقادیر کم حضور دارند که می‌تواند ناشی از ترکیب اولیه سنگ معدن یا پایداری این عناصر در فازهای مختلف باشد. در آنالیز نقاط D، K، N، P و R، حضور هم‌زمان مقادیر قابل توجهی کربن و کاهش چشمگیر در میزان مس و قلع، شاخصه‌ی نواحی دچار خوردگی است. این نواحی احتمالاً تحت تأثیر محیط دفن، دچار دگرگونی‌های شیمیایی شده‌اند که به خروج نسبی فلزات اصلی از ساختار انجامیده است. نقاط G، F، H و J نیز الگوی مشابهی را نشان می‌دهند؛ در این نواحی، با افزایش قابل توجه میزان اکسیژن و کاهش غلظت مس، در کنار افزایش نسبی قلع، می‌توان فرایند فروشست مس و غنی‌شدن نسبی قلع در ساختار را طی زمان و در نتیجه‌ی فعل و انفعالات محیط دفن در نظر گرفت. این پدیده پیش‌تر نیز در مطالعات خوردگی برنزهای باستانی گزارش شده است. در نقطه‌ی M ترکیبی از مس، قلع و مقدار بالایی از سولفور شناسایی شده است که به احتمال زیاد بازتاب‌دهنده‌ی حضور آخال‌های سولفیدی در آلیاژ است. هم‌چنین عنصر آهن نیز در نقاط P، Q، R، S و T شناسایی شده است. اگر میزان آهن در این نواحی بالاتر می‌بود، می‌شد احتمال وجود سنگ معدن کالکوپیریتی ( $\text{CuFeS}_2$ ) را به‌عنوان منبع اولیه فلز مطرح کرد. با این حال، حضور آهن در مقادیر پایین، به‌عنوان ناخالصی باقیمانده از سنگ معدن در ساختار آلیاژ قابل توجیه است (بخشنده‌فرد، ۱۳۸۹: ۱۵۱).

**نمونه M-B-4:** در شکل‌های ۱۱-ذ و ۱۱-ر ریزساختار دارای خوردگی مرزخانه‌ای، ریزترک‌ها و تخلخل‌های ریزی است. در آنالیز نقاط A، B و I، حضور مس و قلع با مقادیر بالا تأیید شد؛ ترکیبی که مشخصه‌ی آلیاژ برنز است. این یافته، برنزی بودن نمونه را به‌روشنی نشان می‌دهد. در کنار این دو عنصر اصلی، مقادیر اندکی از سولفور، روی و سرب نیز شناسایی شد که می‌توان آن‌ها را به‌عنوان ناخالصی‌های با منشأ سنگ معدن یا فرایند استحصال در نظر گرفت. در مقابل، آنالیز نقاط C، D، F، G و R حاکی از

مقادیر بالای کربن و کاهش قابل توجه مس است؛ الگویی که با پدیده‌ی خوردگی سازگار است. در نقاط F، G و R، قلع نیز با درصد‌های قابل توجه حضور دارد، اما در نقاط C و D میزان قلع بسیار پایین و در حد ناچیز است. همچنین عناصر دیگری همچون کلسیم، کلر، سولفور، سیلیسیم و سرب نیز در این دو نقطه با مقادیر اندک شناسایی شده‌اند. از آن‌جا که کلسیم، کلر و سیلیسیم معمولاً منشأ معدنی دارند، احتمالاً این عناصر از محیط دفن وارد ساختار فلزی شده‌اند. نقاط E، J، K، L، M، O و Q ترکیبی از مس، قلع و سولفور را نشان می‌دهند که بیانگر وجود آخال‌های سولفیدی در زمینه‌ی فلزی است. درصد بالای مس همراه با مقادیر متوسط سولفور و قلع در این نقاط، به‌ویژه در کنار مقادیر ناچیز روی (زیر ۱٪)، نشان‌دهنده‌ی ساختار آلیاژی با خلوص بالا اما همراه با ناخالصی‌های باقی‌مانده از مرحله استحصال است. در نقاط H، N و P نیز حضور قابل توجه اکسیژن، در کنار کاهش مس و افزایش نسبی قلع، بیانگر وقوع خوردگی اکسیدی و فرایند انحلال انتخابی مس است؛ پدیده‌ای که در اثر تماس طولانی‌مدت با محیط دفن و در حضور عوامل خوردنده‌ای چون کلر رخ داده است. حضور کلر در این نقاط احتمالاً نقش مهمی در تسریع تخریب ساختار فلزی داشته است. به‌طور کلی، داده‌های جدول ۱-۶ نشان‌دهنده‌ی تنوع در نوع و شدت خوردگی، و نیز شواهدی از باقی‌ماندن آخال‌های معدنی یا تأثیرات محیط دفن بر ترکیب شیمیایی نمونه هستند.

**نمونه M-B-5:** شکل‌های ۱۱-ز و ۱۱-ژ در سطح وسیعی خوردگی‌ها و ریزترک‌هایی دیده می‌شود. آنالیز نقاط A، E1 و F نشان‌دهنده حضور آخال‌های تیره‌رنگ غنی از سولفور و مس است. این نقاط به هسته‌های سولفید مس مربوط‌اند که در نتیجه فرایند ذوب به‌طور کامل به فلز مس تبدیل نشده‌اند و به شکل ترکیبات اولیه معدنی در ساختار آلیاژ باقی مانده‌اند. به‌عبارتی، این پدیده ناشی از ناکامل بودن فرایند احیای سولفیدهای مس در کوره‌های باستانی است. در این نقاط هم‌چنین مقادیر قابل توجهی قلع مشاهده شده که بیانگر استفاده از آلیاژ مفرغ در ترکیب کلی است. عناصر دیگری مانند روی، سیلیسیم و فسفر نیز به‌صورت جزئی در این ترکیب‌ها شناسایی شده‌اند. نقاطی چون A1، B1، I، M، O، R، S و Z ترکیبی نسبتاً مشابه با یکدیگر دارند. در این نقاط کاهش چشمگیر میزان مس نسبت به زمینه فلزی اصلی، همراه با افزایش کربن، اکسیژن و در بسیاری از موارد قلع، قابل مشاهده است. این ویژگی‌ها نشان‌دهنده تغییرات ناشی از فرایندهای خوردگی طولانی‌مدت در محیط دفن هستند. از جمله این فرایندها می‌توان به انحلال انتخابی مس و مهاجرت آن به بیرون از ساختار، و در مقابل، افزایش نسبی درصد قلع و تثبیت آن به شکل ترکیبات اکسیدی یا قلع خالص اشاره کرد؛ پدیده‌ای که در ادبیات تخصصی به‌عنوان «غنی‌شدگی ثانویه قلع» شناخته می‌شود (Robbiola et al., 1998). هم‌چنین حضور عناصر فرعی مانند سرب، روی، فسفر، سولفور و سیلیسیم در این نواحی، بیانگر منشأ معدنی اولیه و ناخالصی‌های فلز مادر است. در نقطه Y نیز طیف متنوعی از عناصر شناسایی شده که از جمله می‌توان به اکسیژن، فسفر، کلسیم، کلر و مس اشاره کرد. به نظر می‌رسد برخی از این عناصر، به‌ویژه فسفر و کلسیم، در نتیجه تأثیرپذیری از

ترکیبات خاک و فرایندهای شیمیایی محیط دفن وارد ساختار شئی شده‌اند. وجود کلر در این نقطه نیز می‌تواند دلیلی بر تسریع خوردگی در سطح شئی باشد که در نهایت منجر به زوال ساختاری آن می‌شود (Selwyn, L. S., 2006:306-322).

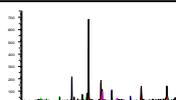
**نمونه M-B-6:** خوردگی‌ها ریزترک‌ها، خطوط کرنش و آخال‌ها نمایان است. در آنالیز نقاط Y و W, S, R, P, L, K, J, H, A (شکل‌های ۱۱-س و ۱۱-ش). عناصر اکسیژن، مس و قلع شناسایی شد. (جدول ۱-۸). حضور چشمگیر اکسیژن همراه با کاهش محسوس میزان مس و افزایش نسبی قلع در برخی نواحی سطحی، نشان‌دهنده وقوع فرایندهای خوردگی و اکسیداسیون در آلیاژ است. در نقاطی مانند A1، C1، O و T ترکیب عناصر اصلی شامل مس و قلع، مؤید آن است که آلیاژ مورد نظر از نوع برنز قلع‌دار بوده است. در مقابل، در نقاطی همچون B1، N و X شناسایی هم‌زمان مقادیر بالای گوگرد و مس حاکی از وجود آخال‌های سولفیدی در ساختار فلز است که احتمالاً در نتیجه احیای ناقص سنگ‌های معدنی سولفیددار در مراحل ذوب و ریخته‌گری پدید آمده‌اند. این آخال‌ها از جمله ویژگی‌های متداول در اشیای فلزی باستانی محسوب می‌شوند و می‌توانند اطلاعات ارزشمندی درباره روش‌های تولید و منابع معدنی مورد استفاده ارائه دهند.

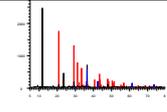
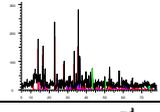
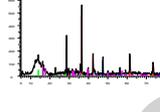
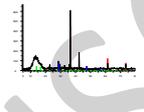
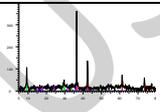
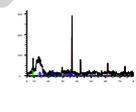
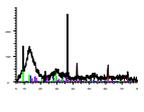
**نمونه M-B-7:** در شکل‌های ۱۱-ص و ۱۱-ض نواحی خوردگی همراه با ریزترک‌های بسیار مشاهده می‌شود. نقاط H, G, A و J آخال‌های سولفید مس خاکستری هستند. در برخی نقاط، میزان قابل توجهی سولفور و مس شناسایی شد که نشان‌دهنده حضور آخال‌های سولفیدی در ساختار نمونه است. همچنین در نقاط متعددی مانند A1، B1، C, D, F, D1, K, L, M, O, S و U عناصر اکسیژن، مس و قلع مشاهده شد. افزایش اکسیژن همراه با کاهش محسوس میزان مس و افزایش نسبی قلع، نشانه‌ای آشکار از فرایندهای خوردگی و اکسیداسیون در این نواحی است. در نقاط دیگری مانند B, C1, P, Q, R, T, V, W, X, Y و Z نیز حضور مس و قلع تأیید شده که بیانگر ساختار آلیاژی نمونه به‌عنوان برنز است.

### طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس

نتایج به دست آمده از محصولات خوردگی نمونه‌های مورد بحث در جدول (۲) آورده شده‌اند. از آن جایی که محصولات خوردگی نمونه M-A-1 برداشته شده بود، امکان شناسایی آن، میسر نشد.

جدول ۲ نتایج XRD از محصولات خوردگی نمونه‌های مورد مطالعه

نمونه ترکیب	ظرف	کوپریت	تئوریت	مالاکیت	نانوکیت	بروکانتیت	ژنپس	پیتیت
M-A-4		+	-	-	+	+	-	-

-	+	-	-	-	-	+		M-B-1
-	-	+	-	+	-	+		M-B-2
-	-	+	+	-	-	+		M-B-3
-	-	+	+	-	-	+		M-B-4
+	-	+	-	+	-	+		M-B-5
+	-	+	-	+	-	+		M-B-6
+	-	+	-	+	-	+		M-B-7

در نمونه M-A-4 فازهای شناسایی شده، کوپریت، ناتوکیت، بروکانتیت شناسایی شد. در نمونه M-B-1 آنالیز محصولات خوردگی و رسوبات محیطی فازهای کوپریت و ژیس و نمونه M-B-2 فازهای بروکانتیت، کوپریت و مالاکیت شناسایی و در نمونه‌های M-B-3 و M-B-4 فازهای خوردگی، کوپریت، ناتوکیت، بروکانتیت بودند. در نمونه‌های M-B-5 و M-B-6 و M-B-7 فازهای کوپریت، بروکانتیت، پیپایت و مالاکیت بوده‌اند. کوپریت اکسید مس به رنگ قرمز تیره تا رنگ نارنجی قرمز و اولین محصول خوردگی است که به صورت لایه‌ای نازک روی سطح فلز تشکیل شده و سرعت اکسیداسیون را کاهش می‌دهد ناتوکیت فاز کلرید مس است که وجود آن می‌تواند نشانه بیماری برنز در شیء باشد (بخشنده فرد، ۱۳۸۹ : ۱۶۳). مالاکیت محصول خوردگی در برنزه‌های به دست آمده از محیط‌های زیرخاکی شناخته می‌شود (Scott, 2002:102-108). بروکانتیت محصول سبز رنگ و پایدار خوردگی در آلیاژهای مس در محیط‌های باز است. محدودیت‌های انجام روش برای شناسایی کمی عناصر در نمونه‌های M-B-5, M-B-6, M-B-7 وجود داشت؛ زیرا این نمونه‌ها به شدت دچار خوردگی شده بودند. نتایج آنالیز SEM-EDX و متالوگرافی هم موید این موضوع است.

## فلزگری قلاچی

تا امروز سه مطالعه مستقل به شناسایی و بررسی آثار فلزی به دست آمده از محوطه قلاچی پرداخته شده است. پژوهش بهادری بر نمونه‌های آهنی، پژوهش سوداگر بر مجموعه‌ای از اشیای مفرغی و آهنی، و پژوهش حاضر بر تعدادی از اشیای مفرغی انجام شد. جمع‌بندی نتایج این سه پژوهش، تصویری چندبعدی از فنون فلزگری در قلاچی ارائه می‌دهد که از یک سو گویای مهارت بالای صنعتگران در کار با آلیاژهای مختلف و از سوی دیگر نشان‌دهنده محدودیت‌ها، خطاها یا تفاوت در داده‌ها و تحلیل‌هاست.

## آهن‌های قلاچی

مطالعات انجام‌شده بر روی نمونه‌های فلزی قلاچی نشان می‌دهد که آهن کاری این محوطه در سطح بالایی از فناوری قرار داشته است. بررسی شش نمونه آهنی توسط بهادری با روش SEM-EDS آشکار ساخت که این اشیا عمدتاً از آهن کار شده با درصد بسیار بالای آهن (۳/۹۹-۸/۹۹٪) و مقدار اندکی کربن ساخته شده‌اند. در این نمونه‌ها تنها مقادیر بسیار جزئی از عناصری همچون سیلیس، فسفر، گوگرد، نیکل، آنتیموان و کلر شناسایی شد که بیانگر فعالیت کارگاهی در تولید آهن نسبتاً خالص با ناخالصی‌های محدود است. در مقابل، سوداگر با به‌کارگیری روش ICP-MS بر روی چند نمونه آهنی، درصد آهن را در گستره‌ای اندکی متفاوت (۷۱/۹۹ تا ۸۴/۹۹٪) گزارش کرد. در این بررسی نیز عناصر جزئی مشابهی همچون سیلیس، فسفر، گوگرد و کلر مشاهده شد، با این تفاوت که حضور تیتانیوم و مقادیر متفاوتی از آنتیموان نیز گزارش گردید. این نتایج در عین هم‌خوانی کلی با داده‌های بهادری، اختلافاتی در سطح ناخالصی‌ها و عناصر جزئی نشان می‌دهد. پژوهش حاضر گرچه تمرکز اصلی خود را بر مفرغ‌ها نهاده است، اما داده‌های خوردگی به‌دست‌آمده از برخی نمونه‌های آهنی و مفرغی حاکی از آن است که حضور عناصری مانند سولفور و کلر نه تنها به ترکیب فلز بلکه به شرایط تدفین و احتمالاً به حلقه‌های مختلف زنجیره تولید فلز مرتبط بوده است.

## مفرغ‌های قلاچی

سوداگر طیف وسیعی از اشیای مفرغی شامل افسار اسب، دستبند، صفحه مفرغی، گل‌میخ‌ها و میله‌ها را بررسی کرده است. تحلیل شیمیایی نشان داد که بیشتر نمونه‌ها دارای ترکیب مس (۹۱-۹۸٪) و قلع (۴-۱۵٪) هستند و در بسیاری از موارد ناخالصی‌هایی مانند سرب، آرسنیک، آنتیموان و نیکل نیز شناسایی شد. روش‌های ساخت این اشیا شامل ریخته‌گری و چکش‌کاری بوده و آسیب‌های مرزدانه‌ای، خوردگی‌های سطحی و رسوبات سبز رنگ (مالاکیت و کلورهای مس) در آن‌ها مشاهده گردیده است. پژوهش حاضر با به‌کارگیری آنالیز SEM-EDS بر روی هفت نمونه مفرغی نشان داد که این اشیا اساساً از برنز قلع‌دار ساخته شده‌اند (مس ۷۹-۹۶٪، قلع ۴-۲۲٪). در برخی نمونه‌ها حضور آخال‌های سولفیدی مس حاکی از آن است که فرایند ذوب کامل نبوده و بخشی از سولفیدهای مس به فلز تبدیل نشده است. همچنین شواهدی از خوردگی انتخابی، شامل انحلال مس و غنی‌شدگی ثانویه قلع، در بسیاری از نمونه‌ها دیده شد که با الگوهای شناخته‌شده خوردگی مفرغ همخوانی دارد. ترکیب نتایج این دو مطالعه نشان می‌دهد که فلزگری مفرغی در قلاچی شامل استفاده از آلیاژهای مس-قلع با درصد متغیر قلع، به کارگیری روش‌های ریخته‌گری و چکش‌کاری، و مواجهه با فرایندهای پسادفنی و خوردگی انتخابی بوده است. این یافته‌ها امکان درک دقیق‌تر فناوری متالورژی و ویژگی‌های تغییرات پسادفنی اشیای مفرغی را فراهم می‌آورد.

## آسیب‌ها و خوردگی‌ها

در زمینه خوردگی، یافته‌های مطالعات مختلف نشان‌دهنده جنبه‌های متفاوتی از تغییرات پس از دفن اشیای فلزی قلاچی است. پژوهش بهادری به طور مستقیم بر خوردگی تمرکز نکرده است، اما حضور مقادیر اندک کلر و گوگرد در برخی نمونه‌ها می‌تواند نشانه‌ای از فرایندهای تخریبی باشد. سوداگر خوردگی‌های سطحی سبز رنگ، شامل مالاکیت، آتاکامیت و کلورهای مس، و همچنین خوردگی مرزدانه‌ای را در بسیاری از نمونه‌های مفرغی گزارش کرده است؛ علاوه بر آن، ذرات خاک چسبیده

و لایه‌های پاتین تیره‌رنگ نیز در برخی اشیا مشاهده شد. پژوهش حاضر با تحلیل ریزساختاری، نشانه‌های آشکار خوردگی انتخابی، خطوط کرنش، ریزترک‌ها و حضور فازهای سولفیدی در ماتریس فلزی را شناسایی کرد. کاهش شدید مس و غنی‌شدگی نسبی قلع در نواحی خوردگی نیز تأییدکننده این فرایند است و نشان می‌دهد که تغییرات پسادفنی تا حد زیادی تحت تأثیر ترکیب آلیاژ و محیط تدفین رخ داده است. در جدول ۳ مقایسه‌ای بین پژوهش‌های انجام شده در باره فلزگری قلاچی به صورت خلاصه ارائه شده است.

جدول ۳ مقایسه‌ای بین نتایج پژوهش‌ها درباره فلزگری قلاچی

حوزه / پژوهش	بهداری (نمونه‌های آهنی)	سوداگر (مفرغ و آهن)	پژوهش حاضر (مفرغ‌ها)
آهن‌ها	آهن کارشده با خلوص بالا (۹۹-۹۹.۸٪)؛ کربن اندک؛ ناخالصی‌های جزئی سیلیسیم، فسفر، گوگرد، نیکل، آنتیموان و کلر	آهن خالص (۹۹-۹۹.۸٪)، با ناخالصی‌های بیشتر کلر، مس، گوگرد، نیکل، فسفر، آنتیموان	داده‌های مستقیم اندک؛ شواهد غیرمستقیم از حضور سولفور و کلر
مفرغ‌ها	بررسی نشده	مس (۹۱-۹۸٪) + قلع (۴-۱۵٪)، ناخالصی‌ها: Sb, Pb, As, Ni؛ روش‌های ریخته‌گری و چکش کاری	مس (۷۹-۹۶٪) + قلع (۴-۲۲٪)؛ حضور آخال‌های سولفیدی؛ شواهد خوردگی انتخابی و غنی‌شدگی قلع
آسیب‌ها و خوردگی‌ها	اشاره غیرمستقیم (کلر و گوگرد اندک)	خوردگی سطحی سبز، پاتین تیره، خوردگی مرزخانه‌ای	خوردگی انتخابی، ریزترک‌ها، انحلال انتخابی مس، آخال‌های سولفیدی
اهمیت فناوری	نشان‌دهنده مهارت در تولید آهن کارشده با خلوص بالا	گستره وسیع اشیا برنزی با فناوری‌های متنوع ساخت	شناخت دقیق‌تر فرایندهای متالورژیکی (ذوب ناقص، حضور سولفیدها)

برآیند سه مطالعه نشان می‌دهد که فلزگری در قلاچی، چه در حوزه آهن و چه در حوزه مفرغ، از سطح فناوری بالایی برخوردار بوده است. داده‌های بهادری کیفیت چشمگیر تولید آهن کارشده را آشکار می‌سازد؛ یافته‌های سوداگر تنوع ترکیب و روش‌های ساخت مفرغ‌ها را نشان می‌دهد؛ پژوهش حاضر با تحلیل دقیق‌تر ساختار متالورژی و الگوهای خوردگی، جزئیات بیشتری از فناوری تولید و تغییرات پسادفنی را روشن می‌کند. با این حال، تفاوت‌ها و گاه تعارض‌های موجود در داده‌ها برای مثال در گزارش گستره عناصر جزئی یا در تفسیر شدت خوردگی بیانگر آن است که هنوز نیاز به مطالعات تکمیلی، به‌ویژه با رویکرد تلفیقی میان داده‌های تحلیلی و متالورژی، وجود دارد. در مجموع، این سه پژوهش در کنار یکدیگر تصویری نسبتاً جامع از فنون فلزگری قلاچی ارائه می‌کنند. پژوهش بهادری بر کیفیت بالای آهن کاری تمرکز دارد، سوداگر به تنوع ترکیب و روش‌های تولید اشیا مفرغی و آهنی پرداخته است و پژوهش حاضر با بررسی ریزساختار و فرایندهای خوردگی، جزئیات بیشتری درباره فناوری ساخت و تحولات پسادفنی در اختیار می‌گذارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فلزگری قلاچی، هم در زمینه کار با آهن خالص و هم در تولید آلیاژهای برنز قلع‌دار، در سطحی پیشرفته قرار داشته است. با وجود این، اختلاف‌ها در گزارش ناخالصی‌ها و شدت خوردگی‌ها نشان می‌دهد که دستیابی به یک تصویر واحد و نهایی از فناوری فلزکاری این محوطه، نیازمند پژوهش‌های تکمیلی و مقایسه‌ای بیشتر است.

## نتیجه‌گیری

مطالعه فن‌شناسی و ریزساختار نمونه‌های فلزی به‌دست‌آمده از تپه قلاچی، تصویری نسبتاً روشن از فناوری ساخت اشیای فلزی در دوره فرهنگ ماننایی ارائه می‌دهد. ترکیب آلیاژی غالب در این مجموعه، برنز با درصدهای متغیر قلع است که نشان‌دهنده آگاهی فلزکاران از خواص مکانیکی و ریختگی این آلیاژ بوده است. تنها دو نمونه دارای ترکیب مس خالص بودند و باقی آثار از آلیاژهای برنزی و مفرغ قلع‌دار ساخته شده‌اند. این ترکیب‌ها احتمالاً به صورت عمدی انتخاب شده‌اند تا ویژگی‌هایی چون سختی، دوام و مقاومت به خوردگی را تقویت کنند. نمونه M-A-1 نشان‌دهنده کاربرد فناوری ساخت متکی بر چرخه‌های متوالی تابکاری و کار سرد است، که در نهایت ساختاری با قابلیت شکل‌پذیری بالا ایجاد کرده است. این روش، افزایش استحکام ناشی از کار سختی را با بازگرداندن چکش‌خواری در اثر تابکاری ترکیب کرده و نشان‌دهنده درک تکنیکی از رفتار فلز در دماهای مختلف است. نمونه M-A-4 نیز از جنس مفرغ است و شواهدی از عملیات حرارتی محدود و خوردگی سطحی دارد. نمونه M-B-1، علاوه بر ریزساختار دارای ترک‌ها و خوردگی بین‌دانه‌ای، با کاهش محسوس میزان مس و افزایش نسبی قلع همراه است؛ این وضعیت می‌تواند نتیجه‌ی خوردگی دوفازی انتخابی باشد که در آن فاز مس-غنی در مقایسه با فاز قلع-غنی زودتر دچار انحلال شده است. وجود آخال‌های کشیده و خطوط کرنش برجای‌مانده، بیانگر چرخه‌های متعدد کار مکانیکی و عملیات حرارتی در طی ساخت بوده و مرحله نهایی نیز احتمالاً تابکاری بوده است تا از شکنندگی ناشی از کار زیاد جلوگیری شود. در نمونه M-B-3 نیز بافتی بسیار ریزدانه و حضور خطوط دوقلویی خمیده و شکسته مشاهده شد که نشان‌دهنده کار مکانیکی شدید در مراحل پایانی شکل‌دهی است. این نمونه، از منظر ریزساختار، پیچیده‌ترین تاریخچه‌ی کار و حرارت را دارد. آخال‌های کشیده‌ی مشاهده‌شده نیز از کار مداوم بر روی فلز حکایت دارند. در نمونه M-B-4، با وجود اجرای عملیات مکانیکی در پایان فرایند ساخت، میزان کرنش در دانه‌ها محدود است که ممکن است به دلیل انجام تابکاری نرم پس از شکل‌دهی یا کار مکانیکی ملایم باشد. این داده‌ها نشان می‌دهند که فلزکار از ابزارهایی برای کنترل سختی و انعطاف‌پذیری قطعه بهره برده است. نمونه M-B-5 یکی از موارد شاخص خوردگی پیشرفته در مجموعه است. این نمونه که از مفرغ قلع‌دار ساخته شده، دچار خوردگی شدید انتخابی و انحلال ترجیحی فاز مس شده است. در نتیجه، بافتی متخلخل و پوسته‌پوسته پدید آمده که اچ شدن طبیعی ناشی از تخریب ساختاری فلز را سبب شده است. در نمونه M-B-6 نیز خوردگی پیشرفته‌ای همراه با آخال‌های سولفیدی مس مشاهده شد. این آخال‌ها احتمالاً منشأ کانی‌شناختی داشته و در فرایند ذوب اولیه از سنگ معدن وارد فلز شده‌اند. حضور آن‌ها، در کنار خوردگی شدید، به تخریب ساختار و شکل‌گیری بافت‌های غیر یکنواخت و شکننده انجامیده است. در نمونه M-B-7، با اینکه فلز پایه برنزی است، اما خوردگی به شدت ساختار آن را متأثر کرده است، به طوری که ویژگی‌های ریزساختاری اصلی آن تا حدی مخدوش شده‌اند. نتایج آنالیز فازی به روش پراش اشعه ایکس نیز وجود محصولات خوردگی متعدد را تأیید می‌کند. فازهایی چون کوپریت، بروکانتیت، نانتوکیت، مالاکیت، ژپیس و پِیپایت در

نمونه‌ها شناسایی شدند که نشان‌دهنده شرایط محیطی متفاوت و ترکیبات متنوع خوردگی هستند. وجود فاز نانتوکیت نیز مؤید تأثیر یون‌های کلر در فرایند خوردگی است و احتمالاً نشان‌دهنده شرایط محیطی مرطوب یا مدفون بودن در خاک‌های شور است. به طور کلی، داده‌های فن‌شناسی و خوردگی‌شناسی به‌دست‌آمده از این مجموعه، حاکی از آن است که صنعت فلزکاری ماننایی دارای دانش نسبتاً پیشرفته‌ای از کنترل خواص مکانیکی و متالورژیکی فلزات از طریق تنظیم ترکیب آلیاژی، عملیات حرارتی و کار مکانیکی بوده است. تکرار چرخه‌های کار و تابکاری، کنترل دمای ساخت، و انتخاب ترکیبات مناسب، همگی گواهی بر درک عمیق فلزکاران از رفتار آلیاژها و مهارت عملی آن‌ها در شکل‌دهی ابزارها و اشیای فلزی است.

## کتابنامه:

بخشنده فرد، حمیدرضا، (۱۳۸۹). بررسی آثار تاریخی فلزی در مرمت. اصفهان. اصفهان، دانشگاه هنر اصفهان، نوبت اول.

بهداری، رویا، (۱۳۷۷). «بررسی خوردگی اشیاء آهنی و مطالعه چند شیء آهنی مکشوفه از کاوش بوکان»، مجموعه مقالات پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی و فرهنگی (۱)، تدوین دکتر رسول وطن دوست، تهران، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی و فرهنگی، سازمان میراث فرهنگی کشور: ۴۶-۵۱. <https://www.gisoom.com/book/1131927//>

بهداری، رویا، و احمدی، سید حمید، (۱۳۷۹) «بررسی خوردگی اشیاء آهنی کشف شده از حفاری بوکان»، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران مقاله ۲، دوره ۸، شماره ۲ - شماره پیاپی ۱۷، مهر ۱۳۷۹، صفحه ۱۱۷-۱۲۵. ([ijcm.ir](http://ijcm.ir))

بهبزادی، رقیه، (۱۳۷۱). «قوم های کم شناخته کهن: ماناها». چیستا - شماره ۸۹ و ۹۰ صفحه - از ۱۰۴۳ تا ۱۰۶۰. [نورمگز \(noormags.ir\)](http://noormags.ir)

جعفری، علیرضا، عودباشی، امید و عابدینی عراقی، مهدی. (۱۳۹۶). مطالعات میکروسکوپی بر روی اشیاء آهنی باستانی به دست آمده از کاوش های باستان شناسی شمال ایران پژوهش های باستان شناسی ایران، ۱۳۱-۱۴۷ (۱۵)

Doi:10.22084/nbsh.2017.13218.1579

حسن زاده، یوسف، (۱۳۸۵). «تحلیل آماری بقایای معماری محوطه مانایی قلاچی بوکان». پژوهش های باستان شناسی و مطالعات میان رشته ای شماره ۳ (۹) صفحه از ۴۸ تا ۵۶ <https://www.noormags.ir/view/fa/articlepage/>

<http://noors/88Vca>

سوداگر، لیلا، (۱۳۷۴). «سناسائی و مطالعه فنی آثار فلزی بدست آمده از حفاری منطقه بوکان» پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان.

قدرت آبادی، صدیقه، و یوسف حسن زاده، (۱۳۸۸). «فایلاتو؛ محوطه ای کم شناخته در مرکز سرزمین مانا» نشریه باستان پژوهی بهار شماره ۷. [Magiran](http://Magiran)

کارگر، بهمن، «قلاچی: ایزیرتو یک مرکز مانایی سطح IB»، به کوشش آذرنوش، مسعود، (۱۳۸۴)، مجموعه مقالات همایش حوزه شمال غرب، تهران: سازمان میراث فرهنگی و گردشگری. پژوهشکده باستان شناسی، ۲۲۹-۲۴۵. [jarcs](http://jarcs).

ملازاده، کاظم، (۱۳۸۸). «پادشاهی مانا: نگاهی به ساختارهای فرهنگی، اجتماعی و سیاسی مانا بر اساس دانش باستان شناسی جغرافیای تاریخی»، نشریه باستان پژوهی؛ ۷: ۴۵-۵۳. [Magiran](http://Magiran)

ملکزاده، مهرداد، «پادشاهی مانا، دوره ماد و تاریخ ایران باستان»، (۱۳۸۸)، نشریه باستان پژوهی ص  
پیاپی ۷. <https://www.magiran.com/volume/63080>.

مولازاده، کاظم؛ ۱۳۹۱، «مانا و جایگاه آن در باستان‌شناسی و آموزش آن»، مجموعه مقالاتی درباره ۸۰ سال باستان‌شناسی ایران  
(جلد ۲۱)؛ (نوشته حسن‌زاده، یوسف، میری، سیما) پارینه با همکاری موزه ملی ایران؛ نوبت اول  
<https://www.gisoom.com/book/1874055/>

یغمایی، اسماعیل، (۱۴۰۲)، تاثیر فرهنگ آشوری بر مانناییان: بر پایه‌ی کاوش‌های باستان‌شناسی در تپه‌ی قلاچی - بوکانی،  
انتشارات دادکین.

## References

Craddock, P., (1995). *Early Metal Mining and Production*, Smithsonian Institution Press, Washington D. C.

Dyson Jr, R. H. (1965). Problems of Protohistoric Iran as seen from Hasanlu. *Journal of Near Eastern Studies*, 24(3): 193-217. <https://www.researchgate.net/publication/338124048>

Frahm, E. (2014). *Scanning Electron Microscopy (SEM): Applications in Archaeology*. In: Smith, C. (eds) *Encyclopedia of Global Archaeology*. Springer, New York, NY. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0465-2\\_341](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0465-2_341).

“An Archaeological View to the Mannaean Kingdom”, *AsiAnA* Hassanzadeh, Youssef., 2022 (*Asia Anteriore Antica: Journal of Ancient Near Eastern Cultures*), Vol. 4: 13-46. Doi: 10.36253/asiana-1746.

Muscarella, O. W, (1988). *Bronze and iron: ancient Near Eastern artifacts in the Metropolitan Museum of Art*. Metropolitan Museum of Art.

Omid Oudbashi, Parviz Davami, (2014). Metallography and microstructure interpretation of some archaeological tin bronze vessels from Iran, *Materials Characterization*, Volume 97, ,Pages 74-

82,ISSN1044803DOI:<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.09.007>.(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580314002824>).

Robbiola, J. M. Blengino and C. Fiaud, (1998). "Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu- Sn alloys", *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 12, 1998 : 2083-2111. DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00096-1

Rostoker, W., Pigott, V. C. and Dvorak, J., (1989). *Investigating historical metal works in restoration. Direct Reduction to Copper metal by Oxide Sulphide Mineral Interaction*", *Archaeomaterials*, Vol. 3: 69-87.

Scott, D. A. (1991). *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals* (No. 77). Los Angeles, CA: The Getty Conservation Institute.

Scott, D. A., (2002). *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants and Conservation*, Getty Conservation Institute Publications, Los Angeles.

Selwyn, L. S., (2006). *Corrosion of Metal Artifacts in Buried Environments*, ASM Handbook Volume 13C, Corrosion: Environments and Industries : 306-322.

Stewart, Barbara; (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*, Wiley, 2007, 0470012811, 9780470012819