پاتین در اشیای برنزی باستانی: منشاء، طبقه‌بندی، نقش و اهمیت آن در حفاظت و مرمت[۱]

معصومه فمی تفرشی[۱]، حمیدرضا بخشنده‌فرد[۲*]، سیدمحمدامین امامی[۳]

hr.bakhshan@aui.ac.ir*

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

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

۳. استاد گروه مرمت آثار و اشیاء فرهنگی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۴/۲۸

تعداد صفحات: ۱۱

شناسه دیجیتال(doi):

فصلنامه علمی- پژوهشی دانش حفاظت و مرمت

شاپای الکترونیکی: ۶۲۱۷-۳۰۶۰

شاپای چاپی: ۶۰۹۳-۲۵۳۸

این نشریه از قوانین Cope پیروی می کند. دسترسی به این مقاله برای همگان آزاد است. هرگونه استفاده غیرتجاری از آن در صورت ارجاع مناسب، مجاز شناخته می شود.

چکیده

در برخورد با آثار برنزی تاریخی، معمولاً با لایه‌ای موسوم به پاتین یا پوسته دیرینگی بر سطح این آثار مواجه می‌شویم. شناخت ماهیت، ساختار و کارکرد این لایه یکی از مسائل اساسی در حوزه حفاظت و مرمت فلزات تاریخی به شمار می‌آید. این پرسش که پاتین چه نقشی در حفاظت، تفسیر تاریخی و تصمیم گیری‌های مرمتی اشیای برنزی ایفا می کند، انگیزه اصلی پژوهش حاضر را برای بررسی و شناخت علمی این پدیده فراهم ساخته است. به‌طور کلی، پاتین در فلزات به‌عنوان پوششی متشکل از ترکیبات شیمیایی متنوعی همچون اکسیدها، کربنات‌ها، سولفیدها و کلریدها تعریف می‌شود که در نتیجه برهم‌کنش طولانی‌مدت فلز با عوامل محیطی و فرساینده شکل می‌گیرد. این لایه، علاوه بر آن‌که از منظر زیباشناختی و تاریخی حائز اهمیت است، در بسیاری از موارد می تواند نقش حفاظتی در برابر ادامه فرایندهای خوردگی ایفا کند؛ هرچند در شرایط خاص ممکن است خود به عاملی مخرب تبدیل شود. در مقاله حاضر، ضمن معرفی مفهوم پاتین و انواع آن در برنزهای تاریخی، به بررسی عوامل مؤثر در تشکیل و تحول این لایه، از جمله شرایط محیطی، ترکیب آلیاژ پرداخته شده است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که مطالعه پاتین می تواند اطلاعات ارزشمندی درباره شرایط محیطی محل نگهداری یا تدفین شیء، تاریخچه دگرسانی‌های سطحی و در برخی موارد اصالت اثر در اختیار پژوهشگران و مرمت گران قرار دهد. هدف نهایی این مقاله، ارائه چارچوبی علمی برای شناخت پاتین و فراهم کردن راهنمایی کاربردی برای مرمت گران در مواجهه آگاهانه و اصولی با این لایه در فرایندهای حفاظتی و مرمتی اشیای برنزی تاریخی است.

واژگان کلیدی: برنز باستانی، پاتین، حفاظت، مرمت

۱. مقدمه

واژه «پاتین» ریشه در زبان ایتالیایی دارد و از آن‌جا به سایر زبان‌های اروپایی راه یافته است. این اصطلاح در دوره‌های مختلف تاریخی معانی و کاربردهای متفاوتی داشته است؛ به‌گونه‌ای که در ابتدا برای اشاره به نوعی روغن یا جلای تیره‌رنگ و براق مورد استفاده در پرداخت کفش به‌کار می‌رفته و در دوره‌ای دیگر، برای توصیف تغییرات ناشی از گذر زمان بر سطح نقاشی‌ها و لایه‌های رنگی آثار هنری به کار گرفته شده است(Weil, n.d.). با این حال، از اواسط قرن هجدهم میلادی و به‌ویژه از سال ۱۷۵۱ میلادی، واژه پاتین به‌طور مشخص در ارتباط با محصولات خوردگی سطحی اشیای برنزی و مسی مورد استفاده قرار گرفت و به تدریج جایگاه ثابتی در ادبیات حفاظت و مرمت فلزات تاریخی یافت.

در مفهوم کلی، پاتین به مجموعه‌ای از تغییرات طبیعی اطلاق می‌شود که در اثر گذر زمان و برهم‌کنش عوامل محیطی با سطح اشیای تاریخی شکل می‌گیرد و منجر به دگرگونی‌های فیزیکی، شیمیایی در ساختار اولیه آن ها می‌شود. این تغییرات حاصل فرایندهای پیچیده‌ای همچون هوازدگی، خوردگی، انباشت ذرات محیطی و تأثیر شرایط دفن یا نگهداری اثر هستند(Selwyn, 2004).

در اشیای ساخته شده از مس و آلیاژهای آن، پاتین یکی از شاخص‌ترین نمودهای

۱-این مقاله برگرفته از پایان‌نامهٔ کارشناسی‌ارشد معصومه فمی تفرشی با عنوان بررسی پاتین بر روی چند اثر تاریخی برنزی و نقش آن در انتخاب شیوه های حفاظت و مرمت ، به راهنمایی حمیدرضا بخشنده‌فرد و مشاورهٔ سیدمحمدامین امامی در دانشگاه هنر اصفهان است.

این فرایندها به‌شمار می‌آید و همواره یکی از چالش‌های اصلی در تصمیم گیری‌های مرمتی محسوب می‌شود.

از نظر ریشه‌شناسی، محتمل‌ترین مبدأ واژه پاتین، کلمه ایتالیایی پاتینا Patena است که به معنای نوعی جلای تیره و درخشان بوده و برای پرداخت کفش مورد استفاده قرار می‌گرفته است (Dent Weil, 1996). این واژه در زبان‌های مختلف اروپایی با اندکی تفاوت به کار رفته است؛ به‌گونه‌ای که در زبان آلمانی Patina، در زبان فرانسوی Patine و در زبان انگلیسی نیز Patina نامیده می‌شود. در زبان لاتین، این واژه به ظرفی اطلاق می‌شده که در آیین عشای ربانی برای نگهداری نان مقدس به کار می‌رفته است (Dent Weil, 2007).

قدیمی‌ترین منابع مکتوب مرتبط با مفهوم پاتین را می‌توان در آثار نویسندگان دوران باستان، از جمله پلوتارک و پلینیِ بزرگ، یافت. پلینی، نویسنده و دانشمند رومی قرن اول میلادی، در اثر خود «دایره‌المعارف تاریخ طبیعی» بارها به پدیده خوردگی مس و همچنین به کاربرد پوشش‌های محافظ بر روی مجسمه‌های برنزی اشاره کرده است. وی از واژگان aerugo و aeruginis برای توصیف پاتین‌های سبزرنگ مس (aes) استفاده می کند و میان آن دو تمایز قائل می‌شود: نوعی پایدار، زیبا و مطلوب که بعدها با عنوان «پاتین نوبل» شناخته شد (aerugo nobilis) و نوعی ناپایدار، نازیبا و مخرب که به‌عنوان «پاتین پست» یا پاتین سمی (aerugo virus) معرفی گردید (Dent Weil, 2007).

در اواخر قرن هفدهم میلادی، واژه پاتین برای نخستین‌بار به‌منظور توصیف تأثیرات زمان بر رنگ و ورنی نقاشی‌ها وارد فرهنگ‌نامه‌ها شد. این کاربرد در لغت‌نامه فیلیپو بالدینوچی که در سال ۱۶۸۱ میلادی در فلورانس منتشر شد، ثبت شد. در این تعریف، پاتین به‌عنوان لایه‌ای تیره‌رنگ و حاصل گذر زمان بر سطح نقاشی‌ها معرفی شده است، بدون آن‌که ارتباط مستقیمی با محصولات خوردگی فلزات داشته باشد (Dent Weil, 1996). با گسترش مطالعات مربوط به آثار فلزی، به‌ویژه در قرن هجدهم، کاربرد این واژه به حوزه فلزات تاریخی نیز تسری یافت و در سال ۱۷۵۱ میلادی در یک دایره‌المعارف فرانسوی برای توصیف لایه‌های خوردگی سطحی اشیای برنزی به کار رفت. براساس لغت‌نامه آکسفورد، نخستین کاربرد ثبت‌شده این واژه در زبان انگلیسی به سال ۱۷۹۷ میلادی بازمی‌گردد.

در تعاریف معاصر، بارچرت (۱۹۸۵) پاتین را هرگونه دگرسانی یا تشکیل پوسته بر سطح مواد مختلف مورد استفاده در آثار هنری می‌داند. کرامباین (۱۹۹۳) نیز پاتین را مجموعه‌ای از مواد و بافت‌های تغییریافته معرفی می کند که بر سطح مواد، به‌ویژه در آثار میراث فرهنگی، در نتیجه گذر زمان، فرسودگی و تأثیرات محیطی و زیستی شکل می‌گیرند. از سوی دیگر، اسکات (۲۰۰۲) میان دو اصطلاح پاتین و خوردگی تمایز قائل می‌شود و پاتین را لایه‌ای نسبتاً صاف و یکنواخت می‌داند که جزئیات سطحی شیء را حفظ می کند، در حالی که خوردگی معمولاً به رسوبات معدنی نامنظم اطلاق می‌شود. با این حال، وی به ابهام موجود میان این دو مفهوم اشاره کرده و بر هم‌پوشانی آن ها در بسیاری از موارد تأکید می کند (Scott, 2002).

در ادبیات معاصر حفاظت و مرمت، پاتین مفهومی چندبعدی دارد و به مجموعه‌ای از اثرات زمان، هوازدگی، خوردگی، انباشت ذرات محیطی و آثار ناشی از کاربرد اشیای تاریخی اشاره می کند که می تواند جنبه‌های مثبت و منفی را به‌طور هم‌زمان در بر گیرد (Dent Weil, 2007). پاتین برنز معمولاً به‌صورت لایه‌ای رنگی، اغلب سبز رنگ، از محصولات خوردگی بر سطح مس و آلیاژهای آن گسترش می‌یابد. این لایه غالباً شامل ترکیباتی نظیر اکسیدهای مس، کربنات‌ها و کلریدهاست و در آلیاژهای برنزی و برنجی، با اکسیدهای قلع و سرب همراه شده و فازهای خوردگی پیچیده‌تری را ایجاد می کند(Saleh, et al., 2025). در نتیجه، پاتین نه‌تنها شاخصی از قدمت و اصالت اثر محسوب می‌شود، بلکه منبعی ارزشمند برای درک شرایط محیطی، تاریخچه دگرسانی‌ها و اتخاذ تصمیم‌های آگاهانه مرمتی به شمار می‌آید (Goffer, 2007).

۲. پیشینه تحقیق

مطالعه پاتین و فرایندهای خوردگی بر روی آثار برنزی و مسی از دیرباز مورد توجه پژوهشگران حوزه باستان‌شناسی، مواد و مرمت قرار داشته است. اسکات (۱۹۹۴) به بررسی پاتین و خوردگی چند شی رومی پرداخت و از روش های SEM، XRD و OM برای تحلیل ساختار و ترکیب پاتین استفاده نمود. نتایج این مطالعه اهمیت بهره‌گیری از روش های تحلیلی چندگانه برای شناسایی خواص فیزیکی و شیمیایی پاتین‌ها را نشان داد (Scott, 1994). در پژوهشی دیگر، هو و همکاران (۲۰۰۷) با استفاده از روش های AES و XPS به مطالعه سطح و پاتین چند اثر برنزی پرداختند و اطلاعات ارزشمندی درخصوص فرایند ساخت و منشأ اصلی برنزها ارائه کردند (Hou et al., 2007). همچنین، رابیولا و همکاران (۱۹۹۸) با بهره‌گیری از SEM، Raman، XRD و IRS مورفولوژی و مکانیزم تشکیل پاتین روی آلیاژهای مس–قلع را مورد بررسی قرار دادند و جزئیات ساختار و رشد لایه‌های پاتینی را شفاف نمودند (Rabiola et al., 1998). اسکوارسیالوپی و همکاران (۲۰۰۲) نیز با تمرکز بر پاتین‌های تشکیل شده روی سطوح برنزها از روش XPS بهره بردند تا تغییرات شیمیایی سطح و ترکیب لایه‌های پاتین را تحلیل کنند (Squarcialupi et al., 2002). به‌طور مشابه، وترز و همکاران (۱۹۹۲) از روش SIMS برای مطالعه آلیاژهای مس عصر برنز استفاده کردند و اطلاعات مفیدی درباره تکنولوژی ساخت و مکانیزم خوردگی فراهم آوردند (Wouters et al., 1992). در مطالعات معاصر، پژوهشگران توجه ویژه‌ای به ویژگی های ساختاری و الکتروشیمیایی پاتین‌های طبیعی دارند. برای نمونه، چیواری و همکاران (۲۰۰۷) با استفاده از روش های تحلیلی متعدد، ویژگی های الکتروشیمیایی و ساختاری پاتین‌های طبیعی بر روی برنزهای موجود در محیط بیرونی را مورد مطالعه قرار دادند (Chiavari et al., 2007). همچنین، مورل و همکاران (۲۰۱۰) از روش های شیمیایی و الکتروشیمیایی برای بررسی مورفولوژی و ویژگی های ساختاری پاتین‌ها بهره بردند و جزئیات ترکیب و رشد لایه‌های پاتین را تحلیل نمودند (Muller et al., 2010). علاوه بر آن، بالتا و همکاران (۲۰۰۹) به مقایسه پاتین‌های مصنوعی و طبیعی روی آثار برنزی پرداختند و از روش های SIMS و XPS برای شناسایی تفاوت های ساختاری و شیمیایی استفاده کردند. این تحقیق نشان داد که ترکیب روش های تحلیلی می تواند شناخت دقیق تری از پوسته دیرینگی، ساختار و مکانیزم خوردگی آثار برنزی تاریخی ارائه دهد (Balta et al., 2009). به طور کلی، مطالعات ذکر شده بیانگر آن است که تحلیل چندجانبه پاتین و خوردگی با استفاده از ترکیبی از روش های میکروسکوپی، الکتروشیمیایی و سطح‌سنجی، به درک بهتر تکنولوژی ساخت، فرایندهای خوردگی و استراتژی‌های مرمتی آثار برنزی تاریخی کمک می کند. اولیورا و همکارانش مطالعه‌ای، بر روی نمونه‌های برنزی در معرض اتمسفر دریایی در ساحل بارا در تیجوکا، ریودوژانیرو قرار گرفتند. آنان از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای شناسایی ترکیب محصولات خوردگی تشکیل شده روی نمونه‌ها استفاده شد. خواص الکتروشیمیایی با استفاده از اندازه‌گیری‌های پتانسیل و امپدانس الکتروشیمیایی تجزیه و تحلیل شدند. نتایج پتانسیل خوردگی، همراه با آنالیز XRD، نشان داد که ماهیت شیمیایی لایه‌های به دست آمده روی سطح نمونه‌های آزمایش میدانی بسیار شبیه به نتایج به دست آمده در آزمایش غوطه‌وری متناوب بود. محصولات اصلی شناسایی شده، کوپریت و آتاکامیت بودند. لایه نازک تشکیل شده در آزمایش

غوطه‌وری کامل عمدتاً از کوپریت با آثار نانتوکیت تشکیل شده بود، که نه در محل و نه در آزمایش‌های متناوب مشاهده نشد. اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی به‌دست‌آمده در نمونه‌های آزمایشگاهی و آزمایش میدانی، تشکیل لایه‌های نازک با ساختار متخلخل را نشان داد (Oliveira et al., 2009). مرتضوی و همکارانش(۱۳۹۶) درباره کاربرد و گستره ی این واژه در حوزه آثار برنزی تاریخی اهمیت و نیز از دیدگاه آسیب‌شناسانه با بررسی و مطالعه منابع مختلف، نقاط ابهام و همچنین اشتراکات موجود در برداشت از این واژه مشخص بحث نموده‌اند. همچنین درباره این واژه در ارتباط با ویژگی های ساختاری و اشکال مختلف خوردگی و نواقص تعاریف بحث شده است (مرتضوی و همکاران ۱۳۹۶). ماسی و همکاران (۲۰۱۷) در پژوهشی به بررسی ویژگی های پاتیناهای مصنوعی برنز تحت شرایط فرسایش شتاب‌یافته پرداختند که شرایط محیطی فضای باز مانند بارش مستقیم و باران اسیدی را شبیه‌سازی می‌کرد. نتایج نشان داد ساختار لایه‌های خوردگی حاصل، مشابه نمونه‌های طبیعی بوده و فرآیندهایی مانند دکاپریفیکیشن (حذف ترجیحی مس و روی) و تشکیل شبکه اکسید قلع در ایجاد ساختار متخلخل نقش دارند. همچنین مشخص شد ترکیب آلیاژ (به‌ویژه میزان قلع) تأثیر مستقیمی بر شدت و الگوی خوردگی دارد.(Masi et al., 2017) کاتلی و همکاران (۲۰۱۸) در پژوهشی به بررسی کاربرد طیف‌سنجی نزدیک مادون قرمز برای شناسایی و تعیین ترکیبات پاتینای آثار برنزی فضای باز پرداختند. نتایج نشان داد این روش می تواند به‌طور مؤثر اجزای آلی و معدنی موجود در پاتینا، از جمله ترکیبات کلروهیدروکسی مس، را حتی در نمونه‌های مخلوط شناسایی کند. همچنین استفاده از این تکنیک به‌عنوان روشی مکمل برای تحلیل وضعیت حفاظتی و مطالعات مرمتی آثار برنزی پیشنهاد شد (Catelli et al., 2018).کوزک و همکاران (۲۰۲۱) در پژوهشی به بررسی حفاظت از سطوح برنزی با پاتینه‌های قهوه‌ای و سبز در برابر شرایط محیطی پرداختند. آن ها دو نوع پوشش مبتنی بر فلوروپلیمر را برای محافظت از برنز و پاتینه‌های مصنوعی آزمایش کردند و نشان دادند که این پوشش‌ها می‌توانند تغییرات ناشی از عوامل خورنده مانند باران‌های اسیدی را کاهش دهند. نتایج نشان داد پوشش فلوروپلیمری معمولی عملکرد بهتری برای برنز بدون پاتینه و پاتینه سولفاتی دارد، در حالی که نوع اصلاح‌شده آن حفاظت مناسبی برای برنز پاتینه قهوه‌ای و سطح برهنه ایجاد می کند (Kosec et al., 2021). ژانگ و همکاران (۲۰۲۲) در پژوهشی به بررسی رفتار خوردگی برنزهای پاتینه‌شده با روش سولفیدی تحت شرایط مختلف پیرشدگی مانند غوطه‌وری مداوم، چرخه‌های تر/خشک و قرارگیری در محیط حاوی گاز NO_2 پرداختند. نتایج نشان داد سطح تازه پاتینه‌شده مقاومت خوردگی پایینی دارد، اما این مقاومت به‌تدریج با گذشت زمان افزایش می‌یابد. همچنین مشخص شد میزان بهبود مقاومت خوردگی به شرایط محیطی وابسته است و بیشترین افزایش در شرایط غوطه‌وری مداوم مشاهده می‌شود (Zhang et al., 2022). گونزالس و همکارانش (۲۰۲۳) مطالعاتی بر روی یک رویکرد پایدار برای ایجاد پاتین، براساس قطبش آندی آلیاژی از مس غوطه‌ور در NaCl + NaHCO3، با استفاده از منحنی‌های قطبش، کرونوآمپرومتری، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، اندازه‌گیری نویز الکتروشیمیایی، پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام داده‌اند. مشخص شد. نتایج کار آنان نشان داد که پتانسیل آندی، چگالی جریان و همچنین ضریب انتشار اکسیژن مرتبط با یک لایه ضخیم‌تر محصول خوردگی را تغییر می‌دهد (González-Parra et al., 2023). کوون و کین در پژوهشی با عنوان «شناسایی میدانی محصولات خوردگی و ارزیابی وضعیت حفاظتی آثار آلیاژهای مسی با استفاده از طیف‌سنج رامان نشان دادند که این روش می تواند به‌طور مؤثر برای شناسایی انواع محصولات خوردگی به‌کار رود. در این مطالعه، طیف‌های استاندارد برای چندین کانی حاصل از خوردگی تهیه و با داده های میکرو–رامان آزمایشگاهی مقایسه شد که نتایج، قابلیت تشخیص دقیق ترکیبات مهمی مانند کلریدهای مس را تأیید کرد. همچنین، نویسندگان بر اهمیت تشخیص زودهنگام این ترکیبات در پیشگیری از تخریب‌های پیش‌رونده مانند بیماری برنز تأکید کردند. یافته‌های آن ها نشان می‌دهد که طیف‌سنج رامان قابل‌حمل ابزاری کارآمد برای ارزیابی وضعیت حفاظتی آثار فلزی در محیط های واقعی و کمک به تصمیم گیری‌های حفاظتی و مرمتی است.(Kwon & Kim, 2025) همچنین بخشنده‌فرد و همکاران بررسی‌های عنصری انجام‌شده بر روی این اشیاء با میزان قلع بالا را انجام داده اند. مطالعات متالوگرافی نیز وجود فازهای β ،α با ساختار مارتنزیتی را آشکار ساخته که از ویژگی های شاخص مفرغ‌های β محسوب می‌شوند. افزون بر این، نتایج پراش پرتو ایکس تشکیل پاتین‌های همچون کوپریت، مالاکیت و کاسیتریت را نشان داده که در نتیجه خوردگی انتخابی فازها پدید آمده‌اند. مجموعه این پژوهش‌ها بر ارتباط مستقیم میان ترکیب آلیاژی، ریزساختار فلز و نحوه شکل‌گیری پاتین تأکید داشته و درک بهتری از فناوری تولید و فرایندهای حفاظت و پایداری این آثار فلزی باستانی فراهم می‌آورد. (Bakhshandehfard et al., 2026).

۳. تأثیر محیط بر روی تشکیل پاتین در اشیاء برنزی

تأثیر کلی محیط بر روی ماهیت پاتین ها از اهمیت خاصی برخوردار است چرا که در بسیاری مواقع، اشیاء برنزی باستانی با محیط خورنده خود به حالت پایدار می رسند، که گاهی منجر به کند شدن یا توقف فرایند خوردگی می شود. عواملی همچون: انتقال یون های مس از آلیاژ به محیط خورنده، نفوذ ترکیبات خاک به لایه های خوردگی و رسوب مس و تشکیل مواد معدنی حاوی مس دارای اهمیت هستند. رابیولا و پورتیر در مطالعات خود، بیان کردند که ضخامت پاتین های برنزی باستانی مرتبط با زمان قرارگیری شی در معرض محیط نیست (Scott, 2002). همچنین رنگ پاتین مستقیماً مربوط به ماهیت محیط خورنده است نه ترکیبات آلیاژ برنز، بنابراین صرفاً رنگ پاتین نمی تواند ملاکی برای تشخیص اصالت اثر باشد (Robbiola & Portier, 2006).

در یک تقسیم بندی کلی می توان محصولات خوردگی براساس محیط قرارگیری آن ها را چنین طبقه بندی نمود:

۱- محصولاتی که در محیط خاک ایجاد می شوند؛
۲- محصولاتی که از قرار گرفتن در معرض اتمسفر حاصل می شوند؛
۳- محصولاتی که در محیط داخلی موزه به وجود می آیند؛
۴- محصولاتی که در شرایط دریایی به وجود می آیند؛
۵- محصولاتی که در محیط آزمایشگاهی برای پاتینه کردن یا مواد رنگی مورد استفاده قرار می گیرند؛

در میان انواع مختلفی که ارائه شد هم پوشانی وجود دارد، چرا که مجموعه ای از شرایط شامل ایجاد محصول یکسان در شرایط دیگر می شود.

۳. ۱. محیط خاک

خوردگی فلزات در خاک ها بستگی به پتانسیل اکسایش(تغییرات سریع به علت وجود مواد آلی، فعالیت های میکروبی، رطوبت و قرارگیری در معرض هوا)، pH و همچنین تاثیر گسترده غلظت نمک و غیره دارد (Selwyn, 2004; Neff et al., 2006; Watkinson & Lewis, 2004). در شرایط زیر خاک دو نوع آسیب در نظر گرفته می شود:

۱- افزایش میزان محصولات خوردگی در اثر خوردگی فلز مانند بیماری برنز و افزایش شدید میزان کوپریت و غیره؛
۲- تجزیه محصولات خوردگی در طول زمان دفن در زیر خاک؛

اولین نوع آسیب وابسته به افزایش محتوای کلرید در خاک است. دومین نوع آسیب یعنی تجزیه محصولات خوردگی دارای دو دلیل احتمالی است؛ پیشرفت ترکیبات پیچیده قابل حل و یا حل شدن مالاکیت و مواد معدنی دیگر که در اسیدها قابل حل است. در بسیاری موارد، این فرایند منجر به از بین رفتن سطح اصلی اثر می‌شود. کولینز[1]، در۱۹۳۴ اظهار داشت که چگونگی محیط دفن فاکتور مهمی در تعیین طبیعت پاتین های باقی مانده است. همچنین گیلمن در مطالعه‌ای شکل گیری پاتین در اشیاء زیر خاک را به اکسیژن و دی‌اکسید کربن حل شده توسط آب های زیرزمینی نسبت می‌دهد. نمک های موجود در محلول های خاکی می‌توانند شکل گیری پاتین و ماهیت خوردگی را تحت تأثیر قرار دهند. انحلال مس و یون های دو ظرفیتی دیگر مرتبط با دی‌اکسیدکربن آزاد موجود در آب بوده و پیشروی این انحلال، وابسته به غلظت دی‌اکسیدکربن در محلول است. اگر این غلظت بالا باشد، به‌عنوان مثال، در خاک های ماسه‌ای گیاخاکی یا پرمنفذ، پاتین به سرعت شکل گرفته و تداوم انحلال مس باعث می‌شود که محصول نهایی، اکسیدقلع خالص باشد. این در حالی است که در خاک های دیگر، نظیر خاک های رسی، اشیاء برنزی با قدمت مشابه، تنها با لایه نازکی از پاتین پوشیده شوند. در خاک های غنی از گیاخاک، با میزان اندک آهک، هیچ‌گونه تأثیر بازدارنده‌ای در تجزیه پاتین و ایجاد سطح اکسید قلع مشاهده نمی‌شود، در حالی که در خاک های حاوی آهک، که محلول های بی کربنات کلسیم است، از تجزیه پاتین جلوگیری می‌شود (Geilmann, 1994). مطالعات آزمایشگاهی انحلال گیلمن نشان داد که نمک های سه ظرفیتی آهن و آلومینیوم اگر در محیط زیر خاک حضور داشته باشند، ممکن است در غنی سازی اکسیدقلع شرکت کنند. گیلمن این گونه شرح می‌دهد:

مس توسط دی‌اکسیدکربن در آب حل شده، به‌طوری‌که در نهایت اکسیدقلع خالص باقی‌مانده است. میزان این تجزیه بستگی به نسبت اکسیژن و دی‌اکسیدکربن در آب های زیرزمینی دارد. اگر در محیط اطراف شی اکسیژن نباشد، حتی در حضور میزان بالای دی‌اکسیدکربن، تجزیه و فروپاشی به‌آهستگی انجام می‌شود. اگر میزان اکسیژن زیاد باشد و دی اکسیدکربن کم، آنگاه شی اکسید شده و با پاتین کربنات پوشیده می‌شود (Geilmann, 1994). اشیاء برنزی مدفون شده در خاک یک قشر کوپریت تشکیل می‌دهند که هم‌جوار فلز بوده و با مالاکیت پوشیده شده‌اند. خوردگی در یک خاک مخصوص غالباً منطبق با ویژگی هایی است که خاک را کم و بیش برای اشیاء مدفون شده خورنده می‌سازند (Scott, 2002). همان‌طور که بیان شد، رابیولا و پورتیر (۲۰۰۶)، رنگ پاتین را نه به ترکیبات آلیاژ بلکه به محیط مربوط می‌دانند. در محیط خاک، رنگ ظاهر شده در پاتین نوبل از حضور ترکیبات خاک تأثیر می‌گیرند. هرچه پاتین ها بیشتر با ترکیبات خاک تلفیق شوند، رنگ پاتین از خاکستری تا سبز تیره، سبز و آبی متغیر خواهد بود. قشر رسوبات خاکی بر روی پاتین، حاوی یون های مس هستند که نشان‌دهنده تغییرات زمین‌شناختی خاک به واسطه وجود مواد فلزی ایجاد شده‌اند. بنابراین انتظار می‌رود در هردو، هم لایه سطحی پاتین های با سطوح یکنواخت و هم قشر رسوبات خاکی شباهت نسبی بین عناصر آن ها وجود داشته باشد (Robbiola & Portier,2006). بنابراین در یک نتیجه گیری کلی محیط خاک علاوه بر این که بر روی ایجاد لایه پاتین و ترکیبات آن نقش دارد، بر روی رنگ و میزان خوردگی نیز موثر است.

۳. ۲. محیط اتمسفری

بررسی های اولیه درخصوص تغییرات نامطلوب در ظاهر مجسمه های برنزی که در معرض فضای باز قرار گرفته بودند، در دهه ۱۸۶۰، توسط مگنوس مطرح شد. این تحقیقات توسط پوسچر[2] و همکارانش ادامه یافت و سال ۱۸۹۲ در لندن، سرآغاز پیشرفت نوشته های علمی پیرامون پاتین به‌عنوان محصول خوردگی موجود بر روی مجسمه های برنزی بود و وجه تمایزی بین پاتین طبیعی و مصنوعی و همچنین پاتین نوبل و پست فراهم‌آورد. علت تغییر در ظاهر مجسمه های برنزی مرتبط به ترکیبات گوگرد بود که در اثر فعالیت های صنعتی آزاد شده و منجر به تشکیل انواع مختلفی از پاتین های سبز رنگ بر روی سطوح برنزی شده بود (Dent Weil,2007/patina.php). در اشیاء برنزی موجود در محیط‌های باز، سریعاً لایه های خوردگی تشکیل می‌شود. ترکیب محصولات خوردگی با شرایط محیطی قابل تغییر است. برای سطوحی که مستقیماً در معرض بارش باران هستند، فرایند خوردگی ادواری قابل پیش‌بینی است. عملکرد ترکیبی انحلال شیمیایی و فروشست متناوب، منجر به از دست رفتن ضخامت برنز، با گذشت زمان می‌شود (Zhou & Ogle, 2018). رشد پاتین بر روی آلیاژهای مسی بستگی به گازهای اتمسفری، گازهای آلاینده، باران، باد، خورشید، دود و همچنین نزدیکی به دریا یا محیط های صنعتی دارند. در دهه های اخیر، افزایش اسیدیته باران منجر به تغییر زیاد ماهیت و ویژگی های پاتین ها شده‌است (FitzGerald et al.,2006). تحلیل های انجام شده توسط گرادل[3] نشان می‌دهد که افزایش غلظت نیترات های جوی یا اسیدهای آلی تأثیر زیادی بر پاتین های مسی نخواهد داشت، این در حالی است که کاهش در غلظت سولفات یا یون های کلرید می‌تواند منجر به کاهش نسبت تشکیل پاتین شود (Graedel, 1987). در مطالعات انجام شده در ۱۹۲۰ توسط ورنان و ویتبای[4] ترکیبات سولفوری اتمسفری را به‌عنوان مهم‌ترین عامل خوردگی سبز تشکیل شده در هوای باز شناختند. این ترکیبات سبز شامل بروکانتیت بر پایه سولفات مس بوده، در مقابل کربنات مس، مالاکیت و آزوریت که بر روی برنزهای مدفون شده یافت می‌شوند که این لایه سبز، پایدار، محافظ، طبیعی و دارای ارزش زیبایی‌شناختی است (Dent Weil,2007/patina.php).

در بررسی های انجام شده توسط ورنان، می‌توان چنین نتیجه گیری نمود که خوردگی در محیط اتمسفر در پنج مرحله پیشرفت می‌نماید:

۱- یک لایه قهوه‌ای رنگ اولیه بر روی سطح تشکیل می‌شود.

۲- پس از چند ماه بلورهای سولفات مس به‌وجود می‌آیند.

۳- رنگ سطح تبدیل به مشکی مات می‌شود.

۴- بعد از چند سال قرارگیری در معرض هوا، سولفات قلیایی با محتوای سولفیدی تشکیل می‌شود.

۵- یک پاتین سبز رنگ بر روی سطح ایجاد می‌شود.

نتایج مطالعات نشان داده مواد دوده‌ای نامحلول و رادیکال های آلی اسیدی در همه پاتین ها شناسایی شده است. بخشی یا همه این دوده‌ها، که از آلودگی موجود در هوا مشتق شده‌اند، دارای مواد خاصی پیوسته با پاتین است. بخش آلی حاوی اگزالات های مس و ترکیبات دیگر کربوکسیل مس است. جهت وزش باد، فاکتور مهمی در شکل گیری پاتین است، سطوحی که در معرض بادهای شدید بودند، پاتین یکدست‌تر و کامل تری تشکیل دادند، سطوحی که در معرض شستشو باران قرار داشتند، دارای پاتین رگه‌ای بوده و اشیایی که در مناطق سقف‌دار بودند، رنگ سیاه یا

1- Collins
2- Puscher
3- Graedel
4- Vernon & Whitby

تیره شدند (Chiavari et al.,2007). اگرچه بسیاری از پاتین‌های موجود بر روی تندیس‌های برنزی در معرض هوا متشکل از لایه نازکی از کوپریت همراه با قشر خوردگی سبز رنگی از سولفات‌های مسی قلیایی هستند، اما بسیاری از مطالعات نشان‌دهنده الگوهای پیچیده‌تری هستند. در قرون اخیر، حضور آلاینده‌های جوی محیط را تغییر داده‌است. قبل از آن، برنزهای موجود درفضای باز، به آهستگی با پاتین کوپریت یا پاتین سبز روشن همراه سولفات و احتمالاً یک ترکیب کربنات پوشیده می‌شوند. با افزایش میزان آلاینده سولفور در مناطق شهری، رنگ پاتین به درجات مختلف سبز تغییر کرد. دود و دوده، سطح برنزها را آلوده‌تر کرده و پوسته مشکی یا قهوه‌ای ایجاد کرد که در حضور مه با pH پایین می‌تواند خوردگی فعال ایجاد نماید، همراه با سطحی رگه‌دار با رنگ سبز روشن که پاتین را بدشکل می‌کند (Scott,2002).

۳. ۳. محیط موزه

محیط موزه برای اشیاء فلزی دارای دامنه‌ای از مواد آلاینده، رطوبت نسبی و مشکلات مربوط به دما است که در زیر خاک این شرایط وجود ندارد. در سال ۱۹۷۷ برینچ مادسن[5] توجهات را معطوف به چگونگی شکل‌گیری سولفید بر روی اشیاء برنزی موجود در موزه‌ها نمود. این لکه‌های سیاه رنگ سولفید مس با ساختار متبلور هنگامی که بزرگ شوند، شبیه به یک فرچه به‌نظر می‌رسند (Brinch Madsen, 1977). لی و همکارانش به این نکته اشاره نمودند که این پدیده، به‌واسطه حمله شیمیایی سولفید هیدروژن یا فرم‌های دیگری از گوگرد کاهش یافته، ایجاد می‌شود. بکلاند[6] و همکارانش در مجموعه‌ای از مقالات پژوهشی بیان داشتند که واکنش بین مس و سولفید هیدروژن به فشار اکسیژن، فشار سولفید هیدروژن و میزان رطوبت نسبی وابسته است (Li et al.,2022). امروزه وجود لکه‌های سیاه رنگ بر روی اشیاء برنزی را به‌علت واکنش شیمیایی بین سولفید هیدروژن و مس می‌دانند، نه به‌علت حمله میکروبی. وجود سولفید می‌تواند در نتیجه آلودگی صنعتی، انتخاب مواد نامناسب در ویترین‌ها، تجزیه میکروبیولوژیک مواد آلی یا حضور سولفیدکربونیل باشد (Hjelm-Hansen,1984).

بریمبل‌کامب[7] در سال ۱۹۹۰ معمول‌ترین آلاینده‌های گازی در موزه‌ها را SO_2، NO_x، O_3، H_2S، CH_3COOH، HCOOH و HCHO، نام می‌برد که همه آن‌ها با آلیاژهای مس، به‌طور مستقیم یا به‌عنوان کاتالیزور، واکنش متقابل انجام می‌دهند. دامنه پیش‌بینی‌شده محصولات خوردگی شامل نیترات‌ها، سولفات‌ها، سولفیدها، اکسیدها، استات‌ها، نمک‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک است (Brimblecombe, 1990). مادسن[8]، ۱۹۷۷و مادسن و جلم هاسن[9]، ۱۹۸۲ نقطه‌های سیاه سولفید مس را به فعالیت میکروبیولوژیکی نسبت دادند. سپس دریافتند که یک قارچ از خانواده کلادوسپوریوم[10] در حضور سولفیدهای مس رشد کرده‌است. اودی و میکس[11]، در سال ۱۹۸۲ در مقاله‌ای پیشنهاد نموده‌اند که وجود نقطه‌های سیاه بر روی اشیاء موزه‌ای می‌تواند به دلیل حضور سولفید هیدروژن، سولفید کربونیل یا آلودگی‌های مشابه در هوا شمرده شود. وقتی مس در معرض آلوده کننده‌های سولفیدی هوا قرار گرفته، به سرعت یک فیلم ضخیم کدر تشکیل می‌دهد. به دنبال آن یک رشد سهمی شکل ایجاد می‌شود. اگر مس ابتدا در معرض هوای خالص قرار گیرد یک فیلم نازک کوپریت تشکیل می‌شود و چنانچه در معرض سولفیدهیدروژن قرار گیرد، کدر نخواهد شد. شناسایی سولفیدها به‌خاطر کریستال ضعیف آن‌ها مشکل است (Scott, 2002).

۴. تقسیم‌بندی پاتین براساس الگوی خوردگی

الگوهای مختلف سطحی نه‌تنها به شرایط محیط خورنده، از جمله ترکیب شیمیایی، pH و سایر عوامل فیزیکوشیمیایی وابسته‌اند، بلکه پارامترهای دیگری همچون دوره‌های تاریخی، تکنیک‌های فلزکاری، و حتی نوع و ابعاد آثار نیز در شکل‌گیری آن‌ها نقش مؤثری ایفا می‌کنند. از آنجا که مهم‌ترین لایه‌های دگرگون‌شده گزارش‌شده برای اشیای برنزی در منابع علمی عمدتاً از ترکیبات حاوی مس تشکیل شده‌اند، فرایند خوردگی برنز اغلب با خوردگی مس خالص مقایسه می‌شود (Knotková & Kreislová, 2007). بر همین اساس، بسیاری از پژوهش‌های انجام‌شده توسط گرادل و همکاران او درباره پاتین‌های مس را می‌توان به‌عنوان مرجع معتبری برای بررسی رفتار خوردگی مس خالص و همچنین آلیاژهای با پایه مس مورد استفاده قرار داد. در مورد آلیاژهای Cu–Sn نشان داده شده است که لایه سطحی معمولاً از نمک‌های مس دوظرفیتی (Cu(II)) مانند مالاکیت در محیط‌های خاکی، بروکانتیت در شرایط جوی، یا آتاکامیت در محیط‌های دریایی تشکیل می‌شود. این لایه به‌وسیله یک لایه اکسید مس قرمز در تماس مستقیم با هسته فلزی پشتیبانی می‌شود، در حالی که قلع به‌صورت گزینشی به سمت محیط بیرونی مهاجرت می‌کند؛ فرایندی که با عنوان قلع‌زدایی یا آلیاژزدایی قلع شناخته می‌شود. افزون بر این، همان‌گونه که چایس و اسوادا اشاره کرده‌اند، هردو نوع پاتین «معمول» (فاقد ترکیبات قلع) و «غیرمعمول» (غنی از قلع) می‌توانند به‌طور هم‌زمان بر روی آثار مشابه مشاهده شوند (Robbiola,Blengino & Fiaud,1998).

می‌توان سه ویژگی عمده بر روی آلیاژهای بر پایه مس، در ارتباط با پاتین طبیعی و خوردگی ایجاد شده، نام برد:

۱- خوردگی بارز بین دانه‌ای که به‌طور کلی در آثاری که حرارت دیده و یا چکش‌کاری شده‌اند، مشاهده می‌شود.

۲- لایه اکسیدمس قرمزرنگ (لایه مشخص کوپریت) که به‌طور مستقیم بر سطح فلز باقی‌مانده است. شکل‌گیری بعضی از محصولات خوردگی بر روی هم گاهی تنها در شرایط طبیعی امکان‌پذیر است. مثلاً در برنزهای مدفون در خاک لایه مالاکیت به‌طور مستقیم بر روی لایه کوپریت مجاور با سطح اصلی فلز تشکیل می‌شود. شکل‌گیری مالاکیت بر روی کوپریت در آزمایشگاه دارای مراحل پیچیده‌ای است. در بررسی متالوگرافی وجود هم‌زمان این دو لایه را نشانه اصالت اثر در نظر می‌گیرند.

۳- لایه ضخیم خوردگی، که با گذر زمان بر ضخامت پاتین افزوده شده و پرمنفذ می‌شود. این لایه ضخیم می‌تواند به‌شکل یک ساختار لایه‌لایه که نشان‌دهنده پدیده دوره‌ای یا لزیگانگ در اشیائی که به‌سختی خورده شده‌اند، باشد (Robbiola & Portier,2006).

براساس نتایج مطالعات شوایزر (۱۹۹۴) بر روی اشیای تاریخی برنزی

5- Brinch Madsen
6- Backlund
7- Brimblecombe
8- Madsen
9- Madsen & Hjelm-Hasen
10- Cladosporium
11- Oddy & Meeks

خورده‌شده تحت شرایط محیطی دفن، دو نوع پاتین شناسایی و معرفی شده است. پاتین‌های تر که دارای سطحی زرد–قهوه‌ای، متراکم و صاف هستند. در مقابل، پاتین‌های خشک شامل لایه‌های ضخیم سبز–آبی به‌هم‌پیوسته‌اند که گاه با دانه‌های کوارتز همراه می‌شوند. این پاتین‌ها به‌عنوان ترکیبی متنوع از مالاکیت، آنتلریت و پوسنجانکیت شناخته شده‌اند. پوسنجانکیت معمولاً همراه با آنتلریت، بروکانتیت و محصولات خوردگی اتمسفری مشاهده می‌شود. در بررسی‌های وی، سه دسته اشیاء شامل ۱) اشیایی با پوسته سولفیدی؛ ۲) اشیایی با هردو پوسته کربنات و سولفید؛ ۳) اشیایی با پوسته کربنات و سولفات پاتین بر روی اشیای برنزی شناسایی شد. سولفیدها که محصولات اولیه خوردگی محسوب می‌شوند، تحت شرایط بی‌هوازی در خاک‌های غنی از مواد آلی و در حضور باکتری‌های احیاءکننده سولفات تشکیل می‌گردند. اشیایی که دارای لایه خوردگی سولفیدی هستند، معمولاً توسط لایه‌ای کربناته پوشیده می‌شوند که نشان‌دهنده بقایای انتقال از شرایط احیایی است. پوسته‌های کربنات و سولفات در خاک‌های در تماس با هوا و در نتیجه اکسیداسیون اولیه سولفیدها رشد می کنند (Scott, 2002) براین اساس می‌توان نتیجه گرفت که رابطه نزدیکی میان ترکیب پاتین‌ها و محیطی که در آن شکل گرفته‌اند وجود دارد. از منظر شکلی و ساختاری، به‌طور کلی می‌توان دو نوع پاتین را بر روی اشیای مسی و برنزی تشخیص داد: پاتین نوع اول یا «پاتین نوبل» و پاتین نوع دوم یا «پاتین پست». این دو نوع پاتین نه‌تنها از نظر ترکیب شیمیایی و ریزساختار، بلکه از لحاظ میزان پایداری و نقش حفاظتی نیز با یکدیگر تفاوت دارند. پاتین نوبل معمولاً به‌صورت لایه‌ای نسبتاً پایدار، یکنواخت و چسبنده ظاهر می‌شود و می تواند نقش محافظی در برابر ادامه فرایندهای خوردگی ایفا کند. در مقابل، پاتین پست اغلب ناپایدار، ناهمگن و مخرب است و می تواند منجر به تشدید تخریب فلز شود. تشخیص صحیح این دو نوع پاتین، نقش اساسی در انتخاب رویکرد مناسب مرمتی و جلوگیری از مداخلات نادرست دارد. در مطالعات الگوهای خوردگی، مهم ترین ویژگی‌ها شامل رنگ، ظاهر و میزان حفظ اندازه اصلی شیء است. بر این اساس، خوردگی‌ها به‌طور کلی در دو رده طبقه‌بندی می‌شوند؛ بسته به این که مرز سطح اصلی اثر هنوز قابل مشاهده باشد یا خیر. در رده نخست (نوع ۱ یا سطوح یکنواخت)، شکل اولیه اثر دست‌نخورده باقی مانده است. در رده دوم (نوع ۲ یا سطوح غیر یکنواخت یا در حال رشد)، سطح اصلی آسیب دیده و امکان ردیابی آن وجود ندارد (Dillmann et al., 2013).

۴. ۱. پاتین نوع ۱ (سطوح یکنواخت)

این لایه‌های سطحی دارای خاصیت محافظتی بوده و در رنگ‌های مختلفی از سبز تا سبز تیره، خاکستری تیره و در برخی موارد خاکستری براق مشاهده می‌شوند. این سطوح معمولاً ظاهری صیقلی و براق دارند و به دلیل جلوه زیباشناختی، در منابع علمی با عنوان «پاتین‌های اصیل» شناخته می‌شوند.

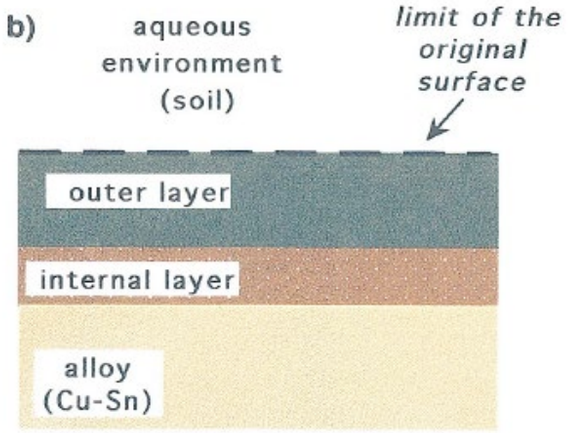
۴. ۲. پاتین نوع ۲ (سطوح غیر یکنواخت)

این سطوح نه‌تنها نتیجه خوردگی موضعی هستند، بلکه در اثر حملات گسترده و به دلیل میزان بالای انحلال نیز به‌وجود می‌آیند. به‌طور متناقض، در هردو حالت، ترکیب مشابه و توزیع نسبتاً یکنواخت عناصر شیمیایی در ساختار خوردگی مشاهده می‌شود. مهم‌ترین ویژگی این نوع پاتین، حضور مقدار قابل‌توجهی کلرید در ناحیه میانی لایه داخلی/ آلیاژ است. سطوح نوع ۲ ناهموار بوده و رنگ آن ها قرمز، قهوه‌ای یا غالباً سبز است. این ساختار به دو حالت تقسیم می‌شود:

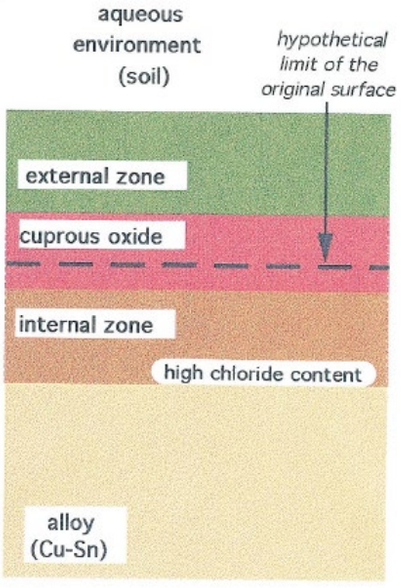
الف) بخش هایی که وجود رسوبات خوردگی صدفی‌شکل و پوسته‌های خاکی باعث پنهان شدن سطح اصلی شده است.

ب) نواحی که در آن ها سطح اصلی اثر در نتیجه ایجاد حفره‌ها یا صفحات لایه‌لایه، به‌طور کامل تخریب شده است.

همان‌گونه که اشاره شد، این پاتین‌ها براساس وجود یا عدم وجود سطح اصلی (لایه نشانگر) به دو نوع طبقه‌بندی می‌شوند. در نوع اول، سطح اصلی قابل مشاهده است (شکل ۱)، در حالی که در نوع دوم، سطح اصلی اثر از بین رفته است (شکل ۲).



شکل۱. طرح شماتیک لایه ها در پاتین نوع(۱)(Robbiola & etal,1998)
Figure 1. Schematic diagram of the layers in type (1) patina (Robbiola & etal,1998)

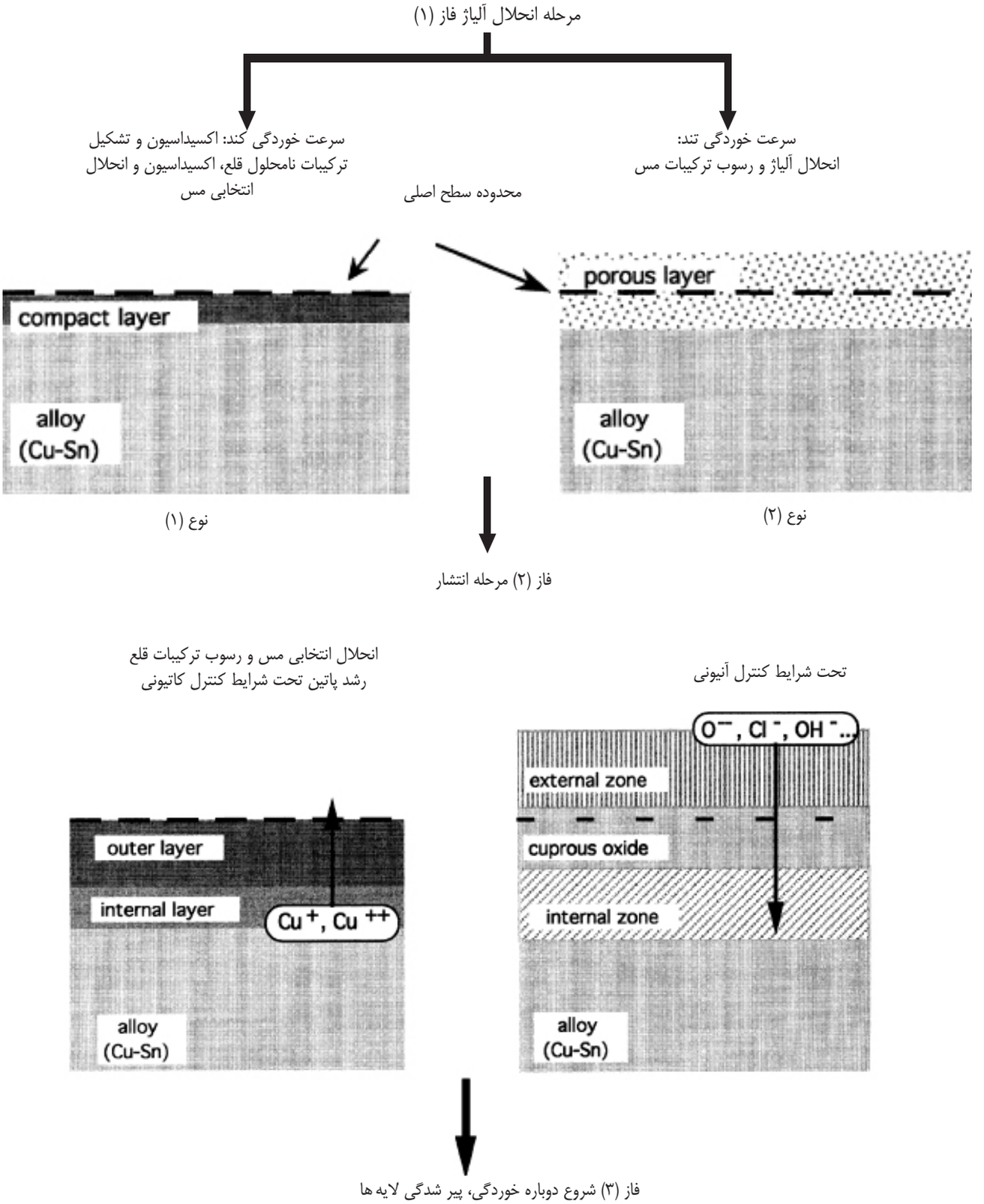


شکل۲. طرح شماتیک لایه ها در پاتین نوع(۲)(Robbiola & etal,1998)
Figure 2. Schematic diagram of the layers in type (2) patina (Robbiola & etal,1998)

۵. نحوه شکل گیری لایه های خوردگی بر روی آلیاژهای Cu-Sn

رابیولا و همکارانش، یک چهارچوب کلی برای استنباط چگونگی شکل گیری ساختارهای خوردگی پیشنهاد کرده‌اند تا بر مبنای آن بتوان از نظر کیفی، بسیاری از ویژگی های یافت شده بر روی برنزهایی که در معرض محیط طبیعی قرار گرفته‌اند را شرح نمود. مدل خوردگی پیشنهاد شده آنان به سه مرحله تقسیم بندی شده‌است که عبارتند از:

۱- مرحله اولیه انحلال آلیاژ که منجر به تشکیل لایه های محافظ یا لایه های سطحی غیر محافظ می شود.



شکل۳ . طرح شماتیک رشد پاتین بر روی آلیاژهای مس–قلع (Robbiola,1998)
Figure 3. Schematic diagram of patina growth on copper-tin alloys (Robbiola, 1998)

۲- مرحله انتشار؛ با گذشت زمان، نسبت خوردگی کاهش یافته و نزدیک به صفر می‌رسد، سپس رسوبات خوردگی به حداکثر ضخامت خود می‌رسند.
۳- از سرگیری خوردگی(مرحله۳). (شکل۳).
مرحله اولیه فرایند خوردگی شامل از بین رفتن سطح آلیاژ پس از دفن شدن آن در زیر خاک است. علی‌رغم این حقیقت که ممکن است زمان خوردگی شی پیش از زمان دفن آن باشد. بسته به میزان سرعت و یکنواختی فرسایش، اکسیداسیون آلیاژ منجر به تشکیل لایه‌های سطحی مختلف می‌شود. نسبت اندک انحلال مس و قلع باعث ایجاد یک لایه سطحی محافظ می‌شود که امکان تشکیل لایه‌ای غنی از قلع را همراه با انحلال گزینشی مس فراهم می‌آورد. این در حالی است که هنگامی که نسبت انحلال قلع و مس زیاد باشد، هیچ لایه محافظتی تشکیل نخواهد شد. در این مورد آخر، به علت غلظت زیاد یون‌های مس در محیط خورنده، رسوب محصولات خوردگی مس به سرعت و بدون اثر بازدارندگی قوی انجام گرفته و امکان پیشرفت ساختار پاتین نوع ۲ را فراهم می‌آورد (Robbiola,Blengino&Fiaud,1998).

۶. ارتباط بین آلیاژ و پاتین در اشیاء برنزی

پاتین را نمی‌توان مستقل از ویژگی‌های آلیاژ و محیط اطراف آن در نظر گرفت، چرا که تشکیل پاتین، نتیجه برهم کنش‌های فیزیکی-شیمیایی بین آن‌هاست. مستقل از ترکیبات آلیاژی، پاتین اشیاء برنزی دارای شباهت‌های ساختاری زیادی نظیر وجود لایه‌های غنی از قلع هستند. مرحله تشکیل پاتین‌های برنز در محیط‌های طبیعی اساساً به پدیده مس‌زدایی، انحلال انتخابی مس، در ارتباط با اکسیداسیون داخلی آلیاژها مربوط می‌شود. در مورد پاتین‌های نوبل وجود ارتباط بین آلیاژ و پاتین کاملاً قابل تعریف است. در واقع اطلاعات مهمی از آلیاژ مانند ساختار دندریتی در برنزهای ریخته‌گری شده در پاتین می‌تواند دیده شود. همچنین اطلاعاتی در ارتباط با نحوه ساخت و استفاده از اثر را در این قشر می‌توان یافت. هنگامی که سطح اصلی پاتین نوع ۱ فسیلی می‌شود، اطلاعات لازم مربوط به ماهیت آلیاژ، تولید و کاربرد اشیاء غالباً حفظ می‌شود. فرایند مس‌زدایی بر اثر انحلال گزینشی یون‌های مس در محیط، باعث افزایش شدید ترکیبات قلع در لایه سطحی می‌شود (Robbiola & Portier, 2006).

۶. ۱. محصولات خوردگی در اشیاء برنزی

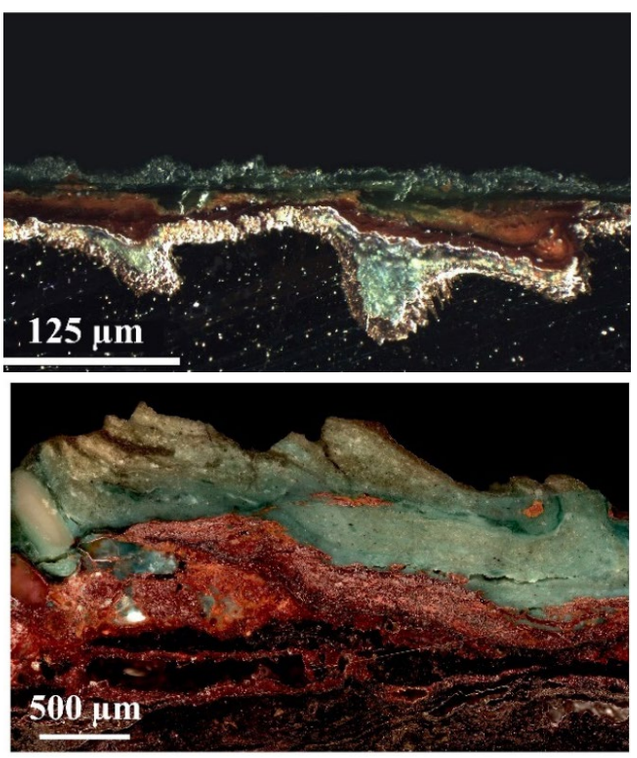
در اشیای برنزی، همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، بسته به شرایط و محیط قرارگیری، محصولات خوردگی متنوعی می‌توانند تشکیل شوند. این محصولات به‌طور کلی در پنج گروه اکسیدها و هیدروکسیدها، کربنات‌ها، سولفات‌ها، فسفات‌ها و نیترات‌ها، سولفیدها و کلریدها طبقه‌بندی می‌شوند که هریک ویژگی‌ها و شرایط تشکیل خاص خود را دارند.

۶. ۲. اکسیدها و هیدروکسیدها

کوپریت یکی از مهم‌ترین محصولات خوردگی مس و برنز است که نام آن از واژه لاتین Cuprom به معنای مس گرفته شده و با فرمول شیمیایی Cu_2O شناخته می‌شود. کوپریت قادر است جزئیات مهم سطح اصلی شیء را به‌عنوان لایه نشانگر حفظ کند. این ترکیب می‌تواند در اثر قرارگیری برنز در معرض رطوبت، کدر شدن شیء در زمان استفاده یا در طول دوره مدفون بودن تشکیل شود. در اغلب اشیای برنزی، کوپریت نخستین لایه خوردگی است که مستقیماً سطح فلز پایه را می‌پوشاند و پاتین آن معمولاً در زیر بقایای مالاکیت مشاهده می‌شود (Scott, 2002). تنوریت یا ملاکونیت، کانی دیگری از گروه اکسیدهای مس است که نام آن به افتخار زیست‌شناس ناپلی «تنور» انتخاب شده و واژه ملاکونیت در زبان یونانی به معنای گردوغبار سیاه است. این ترکیب با فرمول CuO زمانی تشکیل می‌شود که مس به‌آهستگی در هوا حرارت ببیند. حضور تنوریت به‌عنوان جزء اصلی یک پاتین می‌تواند نشان‌دهنده آن باشد که شیء پیش از مدفون شدن یا در طول آن در معرض حرارت قرار داشته است. اسپرتینیت ($Cu(OH)_2$)، که یک هیدروکسید مس محسوب می‌شود، به‌ندرت به‌عنوان یک فاز معدنی پایدار مشاهده می‌گردد و عموماً ترکیبی ناپایدار و محصولی میانی در فرایند خوردگی است. مک‌لود (۱۹۹۱) این ترکیب را به‌عنوان محصول خوردگی دریایی آلیاژهای مس در یک کشتی غرق‌شده شناسایی کرده است (Scott, 2002).

۶. ۳. کربنات‌ها

مالاکیت ($CuCO_3.Cu(OH)_2$) یکی از رایج‌ترین محصولات خوردگی در اشیای برنزی مدفون است. این کانی نام خود را از واژه یونانی malache، به معنای گیاه سبز، گرفته است. مالاکیت معمولاً نخستین محصول خوردگی است که در مجاورت لایه کوپریت تشکیل می‌شود و رشد یکنواخت آن می‌تواند پاتینی زیبا و پایدار بر سطح اشیای برنزی ایجاد کند. براساس مطالعات تجزیه‌ای و متالوگرافی، وجود مالاکیت نشانه‌ای معتبر از اصالت اثر به‌شمار می‌رود (Scott, 2002). آزوریت ($Cu_3(CO)_2(OH)_2$)، که نام آن از واژه فرانسوی «آزور» به معنای آبی آسمانی گرفته شده، اغلب همراه با مالاکیت دیده می‌شود.



شکل۴. کوپریت تشکیل شده که توسط ترکیبات خوردگی سبز مالاکیت همراه با بقایای خاک پوشانده شده است (نگارندگان)
Figure 4. Formed cuprite covered by malachite green corrosion compounds along with soil residues (authors)

گتنز (۱۹۶۳) بیان می کند که هردو ترکیب زمانی شکل می‌گیرند که آلیاژهای مس در تماس با آب‌های زیرزمینی یا آب حاصل از میعان سطحیِ غنی از دی‌اکسید کربن قرار گیرند. آزوریت نسبت به مالاکیت پایداریِ کمتری دارد و ممکن است در حضور رطوبت و به دلیل کاهش دی‌اکسید کربن به مالاکیت تبدیل شود. کالکوناترونیت ($Na_2Cu(CO_3).3H_2O$) نیز از دیگر کربنات‌های مس است که به‌گفته گتنز و فروندل، یا در نتیجه واکنش نمک‌های مس موجود در محصولات خوردگی اشیای مدفون، یا بر اثر واکنش مستقیم آلیاژ مس با کربنات‌های سدیم موجود در خاک تشکیل می‌شود (Horie & Vint, 1981).

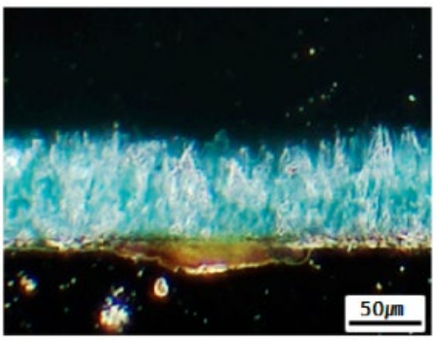


شکل۵. کالکوناترونیت از دیگر کربنات‌های مس است که در نتیجه واکنش نمک‌های مس موجود در محصولات خوردگی اشیای مدفون، یا بر اثر واکنش مستقیم آلیاژ مس با کربنات‌های سدیم موجود حاصل می‌شود (نگارندگان)

Figure 5. Calconatronite is another copper carbonate that results from the reaction of copper salts present in the corrosion products of buried objects, or from the direct reaction of copper alloy with existing sodium carbonates (Authors)

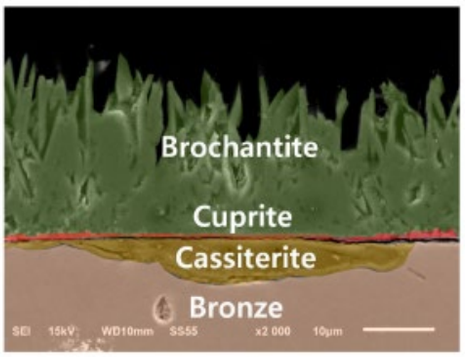
۶. ۴. سولفات‌ها

بروکانتیت ($Cu_4SO_4(OH)_6$) پایدارترین و متداول‌ترین محصول خوردگی آلیاژهای مس در شرایط اتمسفری به‌شمار می‌رود. آنتلریت ($Cu_3SO_4(OH)_4$) نیز به‌عنوان یک محصول تبدیلی در پاتین اشیای مسی که برای مدت طولانی در شرایط اسیدی قرار داشته‌اند شناخته می‌شود و به‌عنوان شاخصی برای pH پایین محیط مطرح است. ورنان (۱۹۹۳) به تشکیل این ترکیب بر روی پوشش‌های مسی در معرض شرایط اسیدی به‌مدت سی سال اشاره می کند.



شکل۶. پاتین سولفید: تصویر میکروسکوپی (میدان تاریک) (نگارندگان)

Figure 6. Sulfide patina: microscopic image (dark field) (Authors)



شکل۶. پاتین سولفید: نمودار شماتیک لایه به لایه (نگارندگان)

Figure 6. Sulfide patina: layer-by-layer schematic diagram. (Authors)

از دیگر ترکیبات این گروه می‌توان به بوتانیت($CuSO_4.3H_2O$) اشاره کرد. پوسنجاکیت ($Cu_4(SO_4)(OH)_6•(H_2O)$)، که از نظر ساختاری مشابه بروکانتیت منوکلینیک است، به‌ندرت به‌عنوان یک ترکیب رایج پاتین گزارش شده و تنها در تعداد محدودی از مطالعات مربوط به محیط های مدفون شناسایی شده است.

۶. ۵. فسفات‌ها و نیترات‌ها

فسفات‌های مس معمولاً به‌عنوان محصولات خوردگی در محیط های خاص، به‌ویژه در مجاورت استخوان‌های مدفون و در شرایط اقلیمی خشک مشاهده می‌شوند. لیبتنیت ($Cu_2(PO_4)(OH)$) نمونه‌ای از این ترکیبات است. کانی تاگیلیت ($Cu_2PO_4(OH).H_2O$) و سمپلیت ($NaCaCu_5(PO_4)_3Cl.5H_2O$) نیز در این گروه قرار می‌گیرند. شیمی خوردگی نشان می‌دهد که سمپلیت عمدتاً در محیط های خشک و خاک‌هایی با غلظت بالای نمک‌های محلول تشکیل می‌شود و حضور یون‌هایی نظیر سدیم، کلرید و فسفات در آب‌های زیرزمینی می تواند به تشکیل آن منجر شود (Zhang et al., 2024). زاپاتالیت ($Cu_3Al_4(PO_4)_3(OH)_3.4H_2O$) که یک فسفات مس–آلومینیوم است، از نظر حضور آلومینیوم در ساختار خود قابل توجه است؛ زیرا آلیاژهای مسِ باستانی معمولاً فاقد آلومینیوم بوده‌اند. از این‌رو وجود این عنصر احتمالاً ناشی از آلودگی‌های واردشده به سطح شیء است (Scott, 2002).

۶. ۶. سولفیدها

کالکوسیت(Cu_2S) که نام آن از واژه یونانی Chalcos به معنای مس گرفته شده، به‌ندرت به‌عنوان پاتین در محیط های بازِ و در اثر خوردگی اتمسفری مشاهده می‌شود، زیرا سولفیدهای مس معمولاً پس از تشکیل به سولفات‌های اولیه اکسید می‌شوند. کوولیت(CuS)، که با نام مس نیلی نیز شناخته می‌شود، نام خود را از کانی‌شناس ایتالیایی «کوولی» گرفته است. جورلیت ($Cu_{1.76}S$ یا $Cu_{31}S_{16}$) نیز از دیگر سولفیدهای گزارش‌شده در اشیای برنزی است.

۶. ۷. کلریدها

نانتوکیت(CuCl)، که یک کلرید مس یک‌ظرفیتی است، می تواند به‌صورت غیرفعال باقی بماند تا زمانی که در تماس با رطوبت و اکسیژن قرار گیرد و در نتیجه بیماری برنز ایجاد شود (Li et al., 2025). این ترکیب معمولاً در زیر لایه‌های کربناته یا در نواحی بیرونی قشر خاک پاتین یافت می‌شود و گاهی در پوسته کوپریت پنهان است یا هنگام پاک سازی مکانیکی آشکار

می‌شود. آتاکامیت ($Cu,Zn)_2(OH)_3Cl$) رایج‌ترین هیدروکسی‌کلرید مس است که دارای ساختار بلوری ارتورومبیک است پاراتاکامیت و کلینوآتاکامیت ($(Cu,Zn)_2(OH)_3Cl$)) نیز اغلب به‌صورت لایه‌ای سبز روشن و پودری بر سطح پاتین یا در تاول‌های ناشی از دگرسانی نانتوکیت مشاهده می‌شوند. (Scott, 2002)



شکل۷. شکل خوردگی کلریدی روی کاسه‌ای از جنس آلیاژ مس(نگارندگان)
Figure7. Chloride color pattern on a copper alloy bowl.(by Authors).

۷. نتیجه‌گیری

بررسی‌های انجام‌شده در این پژوهش نشان می‌دهد که تشکیل پاتین بر روی اشیای برنزی فرایندی پیچیده و چندعاملی است که تحت تأثیر هم‌زمان ویژگی‌های ذاتی آلیاژ و شرایط محیطی پیرامون آن شکل می‌گیرد. نوع آلیاژ، نسبت عناصر تشکیل‌دهنده، ریزساختار فلز، شرایط فیزیکی و شیمیایی محیط قرارگیری، میزان رطوبت، وجود یون‌های مهاجم و نوع تماس با خاک یا اتمسفر، همگی در شکل‌گیری، ترکیب و تکامل پاتین نقش تعیین‌کننده‌ای دارند. از این‌رو، پاتین نه‌تنها به‌عنوان محصول خوردگی، بلکه به‌مثابه سندی تاریخی از شرایط زیست‌محیطی و مسیر دگرسانی شیء در طول زمان قابل تفسیر است. در فرایند شناسایی و مطالعه پاتین، توجه هم‌زمان به ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری آن امری ضروری است. ویژگی‌های فیزیکی همچون رنگ، بافت، یکنواختی یا ناهمگنی سطح، نخستین نشانه‌های قابل مشاهده از نوع و وضعیت پاتین را در اختیار پژوهشگر قرار می‌دهند. در کنار آن، بررسی ویژگی‌های شیمیایی شامل شناسایی ترکیبات معدنی، عناصر موجود و رفتار شیمیایی پاتین، امکان تحلیل دقیق‌تر شرایط خورنده و مسیر واکنش‌های خوردگی را فراهم می‌سازد. از سوی دیگر، مطالعه ویژگی‌های ساختاری، از جمله تعداد و توالی لایه‌ها (دولایه‌ای یا سه‌لایه‌ای بودن پاتین)، اطلاعات ارزشمندی درباره مراحل مختلف خوردگی و تحول سطح فلز ارائه می‌دهد. براساس نتایج حاصل، پاتین‌های تشکیل‌شده بر روی اشیای برنزی را می‌توان به‌طور کلی بر مبنای وجود یا عدم وجود سطح اصلی فلز (لایه نشانگر) به دو نوع اصلی طبقه‌بندی کرد. پاتین نوع اول که با عنوان «پاتین نوبل» شناخته می‌شود، حالتی است که در آن سطح اصلی شیء همچنان قابل مشاهده بوده یا صرفاً توسط رسوباتِ حاوی مس و قشرهای خاکی پوشانده شده است. این نوع پاتین معمولاً دارای ویژگی‌های محافظتی است و به‌صورت لایه‌ای نسبتاً پایدار عمل می‌کند که می‌تواند از پیشرفت بیشتر خوردگی جلوگیری نماید. ویژگی شاخص این پاتین، وجود لایه‌ای سطحی غنی از قلع است که در نتیجه انحلال انتخابی مس ایجاد شده و اغلب با ترکیبات شیمیایی محیط خورنده نظیر کربنات‌ها، سیلیکات‌ها و سولفات‌ها همراه است. در مقابل، پاتین نوع دوم یا «پاتین پست» زمانی شکل می‌گیرد که سطح اصلی فلز در اثر خوردگی شدید، از جمله خوردگی حفره‌ای، شکافی یا لایه‌ای، تخریب شده و دچار تغییر شکل اساسی می‌شود. در این حالت، پاتین ایجاد شده ضخیم‌تر، پیچیده‌تر و ناپایدارتر از پاتین نوع اول است و نه‌تنها نقش محافظتی ندارد، بلکه می‌تواند به تشدید فرایند تخریب فلز نیز منجر شود. تشخیص این نوع پاتین اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا هرگونه مداخله نادرست مرمتی در چنین شرایطی می‌تواند آسیب‌های جبران‌ناپذیری به اثر وارد سازد. در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که مهم‌ترین پدیده حاکم بر خوردگی و تشکیل پاتین در اشیای برنزی، انحلال انتخابی مس یا همان «مس‌زدایی» است. این فرایند، که منجر به تغییر ترکیب شیمیایی لایه‌های سطحی و غنی‌شدن نسبی قلع می‌شود، نقش کلیدی در تعیین نوع پاتین و میزان پایداری آن ایفا می‌کند. درک صحیح این مکانیسم، مبنایی اساسی برای تفسیر وضعیت خوردگی و تصمیم‌گیری‌های مرمتی فراهم می‌آورد. اهمیت شناسایی و درک پاتین در مرحله حفاظت و مرمت اشیای برنزی، امری انکارناپذیر است. هرگونه بی‌دقتی یا مداخله ناآگاهانه در این مرحله می‌تواند به تخریب لایه‌های پاتین منجر شده و اطلاعات ارزشمند تاریخی، فنی و محیطی نهفته در این قشر را از بین ببرد. از این‌رو، شناخت دقیق نوع پاتین، ترکیب و ساختار آن، مرمت‌گر را در انتخاب روش‌های مناسب حفاظت، پاک‌سازی و تثبیت یاری می‌دهد و از اعمال مداخلات نادرست جلوگیری می‌کند. در نهایت، می‌توان گفت که پاتین نه‌تنها بخشی از فرایند خوردگی، بلکه عنصری کلیدی در فهم تاریخچه، اصالت و حفاظت پایدار اشیای برنزی محسوب می‌شود.

منابع/Reference

Balta, I. Z., Pederzoli, S., Iacob, E., & Bersani, M. (2009). Dynamic secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy on artistic bronze and copper artificial patinas. *Applied Surface Science, 255*(12), 6378-6385.

Bakhshandehfard, Hamidreza,. Mohammadi, Soraya,. Oudbashi,Omid. (2026). Patina Formation and Corrosion Processes in Sefidruy Beta Bronze Artifacts From the Rasht Archaeology Museum, Iran, *Archaeometry* DOI: 10.1111/arcm.70087.

Brimblecombe, P. (1990). *The effects of air pollution on the built environment.* London: Imperial College Press.

Brinch Madsen, H. (1977). *Schwarze Fleckbildung auf Bronzen* [Black spots on bronzes]. *In Archaeologische Bronzen. Antike Kunst – moderne Technik* (pp. 104–110). Staatliche Museen Preussischer Kulturbesitz.

Catelli, E., Sciutto, G., Prati, S., & Mazzeo, R. (2018). Characterization of outdoor bronze monument patinas: The potentialities of near-infrared spectroscopic analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 24825–24838. https://doi.org/10.1007/s11356-018-2513-5.

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

Knotková, D., & Kreislová, K. (2007). Atmospheric Corrosion And Conservation Of Copper And Bronze. *WIT Transactions on State-of-the-art in Science and Engineering, 28*.

Kwon H, Kim L. On-Site Identification of Corrosion Products and Evaluation of the Conservation Status of Copper Alloy Artworks Using a Portable Raman Spectrometer. *Materials (Basel)*. 2025 Feb 20;18(5):924. doi: 10.3390/ma18050924. PMID: 40077149; PMCID: PMC11901308.

Li, X., Lu, Y., Wei, Q., Wang, H., & Xie, J. (2022). Influence of relative humidity and oxygen concentration on corrosion behaviour of copper in H_2S-containing liquid petroleum gas. Metals, 12(12), 2015. https://doi.org/10.3390/met12122015.

Li, H., Zhang, Z., Guo, H., Ren, C., Liu, C., & Xiang, L. (2025). Recent progress on corrosion behavior, mechanism, and protection strategies of bronze artefacts. *Heritage*, 8(8), 340. https://doi.org/10.3390/heritage8080340

Mortazavi Mohammad, Salehikakhki Ahmad, Gol-Azar Mohammad Ali, Talaei Hassan. (2017). Corrosion, Patina and the Original Surface: A Look at the Concept of Patin as an Ambiguous but Frequently Used Terms in Historical Bronze Works, Its Different Values and Conservation Principles. *Knowledge of Conservation and Restoration*.; 1 (2): 1-11.

مرتضوی محمد، صالحی‌کاخکی احمد، گلعذار محمدعلی، طلایی حسن. خوردگی، پاتین و سطح اصلی: نگاهی به مفهوم پاتین به عنوان واژه‌ای مبهم اما پرکاربرد در آثار برنزی تاریخی، ارزش های مختلف آن و اصول حفاظت. دانش حفاظت و مرمت. ۱۳۹۶; ۱ (۲) :۱-۱۱.

Masi, G., Esvan, J., Josse, C., Robbiola, L., et al. (2017). Characterisation of typical patinas simulating bronze corrosion in outdoor conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 199, 376–389. *https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.046*

Muller, J., Lorang, G., Leroy, E., Laik, B., & Guillot, I. (2010). Electrochemically synthesised bronze patina: characterisation and application to the cultural heritage. *Corrosion engineering, science and technology*, 45(5), 322-326.

Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., & Beranger, G. (2006). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Characterisation of the corrosion system. *Corrosion Science*, 47(2), 515–535.

Oliveira , F.J.R. de, D.C.B. Lago, L.F. Senna, L.R.M. de Miranda, E. D'Elia. (2009). Study of patina formation on bronze specimens, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 115, Issues 2–3, 761-770, ISSN 0254-0584, https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.02.035.

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

52(27), 7760-7769.

Dent Weil p.,(1996). *A Review of the History and practice of patination.Historical and philosophical issues in conservation of cultural Heritage.* Edited by Stanley Price N.,JR. Talley M.K., Melucco A.

Dent Weil P.,(2007). Technical art history and Archeometry, Patina: Historical scientific and practical conservation. Revista Brasiliei de Arqueometria, *Restaura Conserva*, Vol.1, No.2:060-066.

Dillmann, P., Watkinson, D., Angelini, E., & Adriaens, A. (Eds.). (2013). *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*. Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9780857099261

FitzGerald, K. P., Nairn, J., Skennerton, G., & Atrens, A. (2006). Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper. *Corrosion Science, 48*(10), 2480–2509. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.09.011

Geilmann, H. (1994). An examination of the patina and corrosion morphology of some Roman bronzes. *Journal of the American Institute for Conservation,* 33(1), 1–19.
https://cool.culturalheritage.org/jaic/articles/jaic33-01-001.htm

Goffer Z., (2007). *Archaeological chemistry,* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

González-Parra, R., Covelo, A., Barba, A., & Hernández, M. (2023). Electrochemical Polarization as a Sustainable Method for the Formation of Bronze Patina Layers on a Quaternary Copper Alloy: Insight into Patina Morphology and Corrosion Behaviour. *Sustainability, 15*(3), 1899. https://doi.org/10.3390/su15031899

Graedel, T. E. (1987). Copper patinas formed in the atmosphere II. A qualitative assessment of mechanisms. *Corrosion Science*, 27(7), 721–740.

Hjelm-Hansen N., (1984).Cleaning and stabilization of solphid-corroded bronzes. *Studies in Conservation* 29:17-20.

Horie C.V., Vint J.A., (1982).Chalconatronite: A By-product of conservation. *Studies in Conservation* 27: 185-186.

Hou, S., Li, Y., Xie, M., De Beer, T. R., Baeyens, W. R., Hu, S., & Ouyang, J. (2007). Investigation of patinas formed on Chinese bronzes using modern multianalytical techniques. Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, *interfaces and thin films*, 39(9), 775-782.

Kosec, T., Novak, Ž., Švara Fabjan, E., Ropret, P., & others. (2021). Corrosion protection of brown and green patinated bronze. *Progress in Organic Coatings*, 161, 106510. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106510.

Robbiola L., Portier R.,(2006).A global approach to authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system. *Journal of cultural Heritage* 7: 1-12.

Saleh, Saleh M. El-Badry, Abd El-Hakim A. Abdel-karim, Amal M. (2025). Evaluation of the corrosion resistance of bronze patina or/and protective coating on the surface of the archaeological coins. *Scientific Report* 15, 2361). https://doi.org/10.1038/s41598-025-85290-x.

Scott, D. A. (1994). An Examination of the Patina and Corrosion Morphology of some Roman Bronzes · D. Scott · Published 1994 · Art, Materials Science · *Journal of The American Institute*. Vol.33 No.1 :1-23

Scott, D. A. ,(2002). *Copper and Bronze in Art*. The Getty Conservation Institue.

Selwyn, L. (2004). *Metals and corrosion: A handbook for the conservation professional*. Canadian Conservation Institute.

Squarcialupi, M. C., Bernardini, G. P., Faso, V., Atrei, A., & Rovida, G. (2002). Characterisation by XPS of the corrosion patina formed on bronze surfaces. *Journal of Cultural Heritage*, 3(3), 199-204.

Watkinson, D., & Lewis, M. (2004). Desiccated storage of chloride-contaminated archaeological iron objects. Studies in Conservation, 49(4), 241–252.

Weil, P. D. (2004). *Patina from the historical-artistic point of view.* In J. H. Townsend, K. Eremin, & A. Adriaens (Eds.), Metal 2004: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation (pp. 25–37). James & James (Science Publishers).

Wouters, H. J., Butaye, L. A., & Adams, F. C. (1992). Application of SIMS in patina studies on Bronze Age copper alloys. Fresenius› *journal of analytical chemistry,* 342.

Zhang, X., Li, Y., Wang, J., & Chen, H. (2022). The effect of corrosion conditions on aging of artificial patina on three bronzes. *Coatings*, 12(7), 936. https://doi.org/10.3390/coatings12070936.

Zhang, L., Yang, C., & Guo, Y. (2024). Corrosion and protection of Chinese bronze relics: A review. *Heritage, 7(?)*, Article number or page range. https://doi.org/10.3390/heritage

Zhou, P., & Ogle, K. (2018). The corrosion of copper and copper alloys. In K. Wandelt (Ed.), *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier*. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13429-8

the type of patina, its composition, and structure helps the restorer choose appropriate methods of protection, cleaning, and stabilization, and prevents improper interventions.

Contribution of authors

M.F.T prepared the draft of the article and H.R.B conducted the critical review, reading, and editing of the manuscript.

Conflict of interest

The authors declare no conflicts of interest.

Access to materials and data

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

Initially, it referred to a dark, glossy polish used for shoe finishing and was later applied to describe the effects of time on the surfaces of paintings. In general, patina refers to a set of natural physical and chemical alterations formed over time through interactions between historical objects and their environment. In copper and its alloys, patina represents one of the most significant manifestations of surface alteration and plays a crucial role in conservation decision-making. Although some scholars distinguish between patina and corrosion, these concepts often overlap in practice.

Materials and Methods

The environment plays a decisive role in the formation, composition, color, and stability of patinas on bronze objects. In many cases, ancient bronze artifacts reach a relatively stable condition through long-term interaction with their corrosive environment, which may slow down or even halt corrosion processes. Key factors include the migration of copper ions from the alloy into the surrounding environment, the penetration of soil components into corrosion layers, and the redeposition of copper as secondary minerals. Corrosion products can be broadly classified according to their formation environment into soil, atmospheric, museum, marine, and laboratory-induced patinas, with significant overlap between these categories. In soil environments, corrosion behavior is influenced by pH, moisture, microbial activity, salt concentration, and the availability of oxygen and dissolved carbon dioxide. In porous, CO_2-rich soils, enhanced copper dissolution may result in the enrichment of tin oxide layers, whereas in clay-rich or calcareous soils, thinner and more stable patinas tend to form. In atmospheric conditions, airborne pollutants particularly sulfur compounds are the main agents responsible for the development of green sulfate-based patinas. Factors such as acid rain, wind direction, and surface exposure significantly affect corrosion patterns. Within museum environments, gaseous pollutants including hydrogen sulfide, sulfur dioxide, and organic acids, combined with relative humidity, lead to the formation of black copper sulfide spots on bronze surfaces. Overall, environmental conditions directly influence not only patina composition and color but also corrosion intensity and conservation-related interpretations of bronze artifacts.

Results, & Discussion

Classification of patina based on corrosion pattern: Different surface patterns depend not only on the conditions of the corrosive environment, including chemical composition, pH, and other physicochemical factors, but also on other parameters such as historical periods, metalworking techniques, and even the type and dimensions of the works. Three main characteristics can be mentioned on copper-based alloys, in relation to natural patina and induced corrosion:

1- Prominent intergranular corrosion, which is generally observed in works that have been heated or hammered.

2- A red copper oxide layer (a distinct cuprite layer) that remains directly on the metal surface. The formation of some corrosion products on top of each other is sometimes only possible under natural conditions. For example, in bronzes buried in soil, a malachite layer forms directly on the cuprite layer adjacent to the original metal surface. 3- A thick layer of corrosion, which increases the thickness of the patina over time and becomes porous. This thick layer can be in the form of a layered structure that indicates the periodic phenomenon or lasing in objects that have been severely corroded. Two types of patina have been identified and described. Wet patinas have a yellow-brown, dense, and smooth surface. In contrast, dry patinas consist of thick, interconnected blue-green layers, sometimes accompanied by quartz grains. These patinas are known to be a diverse mixture of malachite, antlerite, and posenjankite. Corrosions are generally classified into two categories, depending on whether the original surface boundary of the effect is still visible. In the first category (type 1 or uniform surfaces), the original shape of the effect remains intact. In the second category the original surface is damaged and cannot be traced. Patina cannot be considered independent of the properties of the alloy and its surrounding environment, because patina formation is the result of physicochemical interactions between them. Corrosion products in bronze objects are generally classified into five groups: oxides and hydroxides, carbonates, sulfates, phosphates and nitrates, sulfides, and chlorides, each with its own characteristics and formation conditions. Oxides and Hydroxides. Cuprite is one of the most important corrosion products of copper and bronze chemical formula Cu_2O. Sulfates, including brucanthite, are the most stable and common corrosion products of copper alloys under atmospheric conditionsLibetnite is an example of such compounds. The minerals tagilite and semplite also fall into this group.

Conclusion

Studies have shown that patina formation on bronze objects is a multifactorial process that is influenced by time, the inherent properties of the alloy, and environmental conditions. The type of alloy, the ratio of constituent elements, the microstructure of the metal, the physical and chemical conditions of the environment, the amount of humidity, the presence of aggressive ions, and the type of contact with soil or atmosphere all play a decisive role in the formation, composition, and evolution of the patina. Based on the results obtained, patinas formed on bronze objects can be broadly classified into two main types based on the presence or absence of the original metal surface (the indicator layer). Accurate knowledge of

Patina in ancient bronze objects: its origin, classification, role and importance in conservation and restoration

Masoomeh Fami Tafreshi [1], Hamidreza Bakhshandehfard[*2], Mohammadamin Emami[3]

hr.bakhshan@aui.ac.ir[*]

1. Masters degree in Restoration of Historical and Cultural Objects, Department of Restoration of Objects, Faculty of Conservation and Restoration, Isfahan University of Art, Isfahan, Iran

2. Associate Professor, Department of Restoration of Cultural Objects and Works, Faculty of Conservation and Restoration, Isfahan University of Art, Isfahan, Iran

3. Professor, Department of Restoration of Cultural Objects and Works, Faculty of Conservation and Restoration, Isfahan University of Art, Isfahan, Iran

Received: 2026.2.3

Accepted: 2026.8.1

doi:

Knowledge of Conservation and Restoration

pISSN: 2538-6093 eISSN: 3060-6217

This journal adheres to COPE guidelines. Access to this article is free for all. Any non-commercial use of it is permitted, provided appropriate attribution is given.

When dealing with historical bronze artifacts, we usually encounter a layer called patina on the surface of these artifacts. Understanding the nature, structure, and function of this layer is one of the fundamental issues in the field of conservation and restoration of historical metals In general, patina in metals is defined as a coating consisting of various chemical compounds such as oxides, carbonates, sulfides, and chlorides, which forms as a result of the long-term interaction of the metal with environmental and corrosive factors. The question of what role patina plays in the conservation, historical interpretation, and restoration decisions of bronze objects has provided the main motivation for the present study to investigate and scientifically understand this phenomenon. In this article, while introducing the concept of patina and its types in historical bronzes, we examine the factors affecting the formation and evolution of this layer, including environmental conditions and alloy composition.

Keywords: Ancient bronze, patina, conservation, restoration

Introduction

The term patina has its roots in the Italian language and has acquired different meanings throughout history. Initially, it referred to a dark, glossy polish used for shoe finishing and was later applied to describe the effects of time on the surfaces of paintings. From the mid-eighteenth century onward, the term became specifically associated with surface corrosion products on copper and bronze objects and gained a fixed position in the literature of metal conservation. In general, patina refers to a set of natural physical and chemical alterations formed over time through interactions between historical objects and their environment. In copper and its alloys, patina represents one of the most significant manifestations of surface alteration and plays a crucial role in conservation decision-making. Although some scholars distinguish between patina and corrosion, these concepts often overlap in practice. Today, bronze patina is regarded not only as an indicator of age and authenticity but also as a valuable source of information for reconstructing environmental conditions, alteration histories, and for guiding informed conservation and restoration strategies. The term patina has its roots in the Italian language and has acquired different meanings throughout history.