Journal of Research on Archaeometry, 2020; 6 (2):75–89

Journal of Research on Archaeometry

DOI: 10.52547/jra.6.2.75 URL: http://jra-tabriziau.ir/

Original Paper

Microscopic and Microstructural Study of Arsenic Copper from Spidezh of Bazman

Vahid Pourzarghan[1]*, Hamidreza Bakhshandefard[2], Mohammad Heydari[3]

[1] *PhD Candidate in Conservation & Restoration of Historical Artifacts, Assistant Professor, Faculty of Applied Arts, Zabol, IRAN*

[2] *Assistant Professor, Department of Conservation of Cultural and Historical Artifacts, Art University of Isfahan, IRAN*

[3] *Administration of Cultural Heritage of Sistan & Balochestan, Zahedan, IRAN*

Received: 09/30/2020 **Accepted: 12/21/2020**

Abstract

Undoubtedly, one of the most important man-made objects in history is copper objects and their alloys, and in this regard, according to the available evidence, its oldest alloy, as copper-arsenic, has an important role in history. The existence of these works in various sites, especially in southeastern Iran since the Early Bronze Age, confirms this claim. One of the most significant strategic sites is located in the southeastern of Iran, is Spidezh. It is one of the most important settlement centers belonging to the third and second millennium BC, which is located 40 km southwest of Bazman. The site is located 3 km from Makhsan village and about 160 km from Iranshahr. Significant artifacts were brought to light from Spidezh cemetery such as stamps, ornaments (beads, pins, kohl holder pin, mirrors), agricultural tools, different types of weapons, etc. Spidezh registered under the number 6745 in the list of national monuments of Iran. In this study, a number of metal objects in Spidezh cemetery were examined to identify copper-arsenic compounds and the properties of this alloy. To study these objects, the SEM-EDS method was used to identify the microstructure of the metal matrix and the chemical composition of the elements, as well as the metallographic method to study the fabrication technique and phases studies. SEM-EDX analysis shows that some objects are made of Cu-As-Zn alloy and others are made of Cu-As alloy by casting and are considered as arsenic-containing bronze alloys. Arsenic acts as an excellent oxidant element in metal, reducing the porosity of the alloy and significantly increasing its hardness. Deliberate addition of low levels of arsenic can act as a dioxin in the samples. Also, the presence of sulfide in the impurities of these objects can be due to the use of sulfide ores. The amount of calcium and potassium in the EDS spot analysis of the inclusions indicates that this amount of elements is owing to coal fuel. These elements are considered as flux charge melt and eventually absorb the slag. The SEM images suggest that the impurities in the whole matrix of the metal in a point and elongated from can be the reason for the presence of unrefined copper with spiess in the process of making these works. This discarded waste contains sulfide, arsenide and iron-like compounds. The uniform and high percentage of 5% arsenic in these works shows that the manufacturing process of these alloys has been done by Co-Smelting method. Metallographic studies show that the physical operation on these works was a repetition of a cycle of cold work and annealing (irradiation) to further shape these works.

Keywords: Ancient metalworking, Arsenic copper, Co-smelting, Chance metallurgy, Spidezh of Bazman, Cu-As

* Corresponding author: vahidpourzarghan@gmail.com

Copyright© 2020, the Authors | This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any - medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution NonCommercial .terms

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2020-03-13]

[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]

[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

Introduction

Copper alloy containing arsenic is a product of man-made production in the early 5th millennium BC [1]. There are many sites in the Iranian plateau from the Early Bronze Age that have been studied. areas are Tappeh Yahya, Shahdad and Meymantabad (25 km southeast of Tehran) could be consider as typical site in this regard. The alloys obtained from these site have been analyzed using ICP-MS and PIXE to show that they are arsenical alloy [2,6]. One of the most important and strategic sites on the Iranian plateau, which is located in the southeastern region of Iranshahr (Fig. 1, A-B), is the Spidezh of Bazman, dating back to third and second millennium BC [12]. The main purpose of this study is to investigate the microstructure and fabrication of metal artifacts discovered from Spidezh.

Materials and Methods

The objects studied in this come from Spidezh of Bazman cemetery excavation during 2002-2006 seasons which contains objects such as two axes (1-M, 2-A) and one dagger (3-D). A small cross-sectional sample of each object was prepared for instrumental analysis and metallography. The samples were then mounted in epoxy resin. To prepare the samples, they were sanded and polished using 800 to 4000-degree sandpaper. Finally, diamond (1µm) paste was used for the final polishing. The samples were etched in $FeCl_3$ alcoholic solution and examined under microscope (OM). In order to identify the chemical composition of studied samples, mounted specimens were made by SEM-EDX method in Razi Metallurgy Laboratory of Tehran. This analysis was performed with a scanning electron microscope (SEM) model VEGA II, made by TESCAN Company in the Czech Republic and an X-ray spectrophotometer (EDS) device made in RONTEC, Germany with Quntax software model QX_2.

Result and Discussion

The results of SEM-EDS analysis on dagger (3-D) and two other analyses (2-A, 1-M) from Spidezh are shown in (table-1). These articles are made with copper base and with a high percentage of 5% arsenic by Co-Smelting method. The element copper in these works varies from 88.5 to 72.75% and arsenic from 1.6 to 4.6% in sample matrix. The 2% arsenic content in the samples can cause discoloration of the surface, creating a silver surface [2]. Low level of arsenic can play a role in dioxide of these artifacts. The element zinc in two axes varies from 1.25 to 3.20%. This percentage of zinc can be due to presence of zinc-containing ores such as smithsonite ($ZnCO_3$), sphalerite (ZnS) and rosasite (Cu,Zn)2CO3(OH)2 [14] in the observed objects. The main composition of these two axes is Cu-As-Zn. Also, the high percentage of 2 to 7.5% of iron in the samples of axes (table-1) is most likely due to the presence of completely refined copper. Identifying this percentage of iron in a point can be the reason for using spiess to produce spiess from smelting iron ore such as arsenopyrite (FeAsS), lölligite ($FeAsS_2$) and scorodite ($FeAsO_4.2H_2O$) [8,20,21,22]. In the image of SEM from the Axe (1-M) in image 4 (B), the stretched veins of iron impurities along the object are the result of hammering in this work, it is possible that these iron impurity particles could be crushed or widened during the hammering, which is quite evident in figure 4, 5(B). The dagger (3-D) has no sound metal. Metallographic images of axes after etching with $FeCl_3$ alcohol solution, microstructure are observed in a complex and scaly from with many strain lines, which is due to the hard work on these works. Metallographic examination of figure -8 (A, B) shows that the samples were formed during a cycle with hot and cold work operations and the slip lines in these samples show that the final operation was done with cold work. The twin lines are also smooth and elongated and scattered in the metallographic images 8 (A, B) due to the hard work on these samples. According to figure -1 (B) the phase diagram under casting conditions. One phase may occur during arsenic solidification, which is phase α-(Cu-As), which is present in the two axes.

Conclusion

According to the SEM-EDS analysis carried out on the objects, it was determined that the axes discovered from Spidezh were made of alloy Cu-As-Zn and the dagger objects were made of alloy Cu-As by casting in the mold. Due to the high volatility of arsenic, the concentration of this material in casting has not been easily controlled and has reduced arsenic. Also in higher formability stage with heat treatment (Annealing) has caused more arsenic drop from solid solution. Another

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]

[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

feature of arsenic is that it has been used as an alloy component with copper to produce copper containing arsenic.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2028-03-13]

[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]

[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

پژوهه باستان‌سنجی ۱۳۹۹؛ ۶(۲): ۷۵-۸۹

پژوهه باستان‌سنجی

DOI: 10.52547/jra.6.2.75

URL: http://jra-tabriziau.ir/

مقاله پژوهشی

بررسی‌های میکروسکوپی و ریزساختارشناسی مس آرسنیکی از منطقه اسپیدژ بزمان

وحید پورزرقان[۱]، حمیدرضا بخشنده فرد[۲*]، محمد حیدری[۳]

۱. دانشجوی دکتری مرمت دانشگاه هنر اصفهان، عضو هیئت‌علمی دانشگاه زابل، زابل، ایران

۲. استادیار و عضو هیئت‌علمی دانشکدهٔ مرمت دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۳. کارشناس ارشد باستان‌شناسی موزهٔ زاهدان، زاهدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۰۱

چکیده

یکی از مهم‌ترین دست‌ساخته‌های بشر در طول تاریخ بی‌شک، اشیاء مسی و آلیاژهای آن است و از این میان، بر اساس شواهد موجود، قدیمی‌ترین آلیاژ آن، به‌عنوان مس-آرسنیکی نقش مهمی را در تاریخ داشته است. حضور این آثار فلزی، در محوطه‌های مختلف و به‌خصوص در جنوب شرق ایران، از اوایل عصر برنز شواهدی بر این ادعا است. یکی از مهم‌ترین این محوطه‌های راهبردی که در جنوب شرقی ایران واقع‌شده و مربوط به هزاره‌های دوم و سوم قبل از میلاد است، محوطهٔ اسپیدژ است. در این تحقیق، تعدادی از اشیاء فلزی گورستان اسپیدژ جهت شناسایی ترکیبات مس-آرسنیکی و خصوصیات این آلیاژ موردبررسی قرار گرفتند. جهت مطالعه بر این اشیاء از روش دستگاهی SEM-EDS برای شناسایی ریزساختار زمینه فلزی و ترکیب شیمیایی عناصر و همچنین از روش فلزنگاری جهت بررسی تکنیک ساخت و مطالعات فازی استفاده شد. آنالیز دستگاهی SEM-EDS نشان می‌دهد برخی اشیاء از آلیاژ Cu-As-Zn و برخی دیگر از آلیاژ Cu-As به روش ریخته‌گری در قالب ساخته‌شده‌اند و جزو آلیاژهای برنزهای آرسنیک‌دار محسوب می‌شوند. تصاویر SEM حاکی از این است که ناخالصی‌های حاضر در تمام زمینه فلز به‌صورت نقطه‌ای و کشیده می‌تواند دلیل بر وجود مس تصفیه نشده به همراه اِشپایس Speiss در فرایند ساخت این آثار باشد. همچنین درصد یکنواخت و بالای آرسنیک ۵٪ در این آثار نشان می‌دهد که فرایند ساخت این آلیاژها به روش ذوب هم‌زمان (Co-Smelting) انجام‌شده است. بررسی‌های فلز نگاری نشان می‌دهد که عملیات فیزیکی بر روی این آثار تکرار دوره‌ای از کار سرد و باز پخت (تاب‌کاری) جهت شکل‌پذیر کردن بیشتر این آثار بوده است.

کلمات کلیدی: فلزگری قدیمی، مس آرسنیکی، ذوب مشترک، متالورژی اتفاقی، اسپیدژ بزمان، Cu-As

* نویسنده مسئول مکاتبات: اصفهان، خیابان حکیم نظامی، چهارراه خاقانی، دانشگاه هنر اصفهان، دفتر روابط علمی و بین‌المللی، صندوق پستی ۱۷۴۴

پست الکترونیکی: HR.Bakhshan@aui.ac.ir

حق نشر متعلق به نویسنده(گان) است و نویسنده تحت مجوز Creative Commons Attribution License به مجله اجازه می‌دهد مقاله چاپ شده را با دیگران به اشتراک بگذارد منوط بر اینکه حقوق مؤلف اثر حفظ و به انتشار اولیه مقاله در این مجله اشاره شود.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]

[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]

[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

۱. مقدمه

آلیاژ مس حاوی آرسنیک، نخستین محصول ساخته‌شدهٔ بشر در اوایل هزارهٔ ۵ ق.م در فلات ایران است [1]. این آلیاژ در هزارهٔ چهارم و اوایل هزارهٔ سوم ق.م نیز در مرکز اروپا نیز مورداستفاده قرارگرفته است. همچنین گستردگی این آلیاژ در چندین ناحیه از آمریکا (تقریباً ۸۰۰–۱۴۵۰ م) شامل آند، پرو و سایر نقاط [2] موردتوجه خاص باستان شناسان و تاریخ‌دانان قرارگرفته است.

در فلات ایران سایت‌های زیادی از اوایل عصر برنز Early Bronze Ageوجود دارند که مورد بررسی قرارگرفته‌اند. یکی از مهم‌ترین این محوطه‌ها، محوطهٔ تپه یحیی و شهداد در کرمان است. نتایج EDXRF در بررسی اولیه و مطالعات آرکئومتالورژی بر یافته‌های این محوطه‌ها نشان از درصد بالای آرسنیک ۶/۵ دارند [3]. در بررسی دیگر که بر روی ۱۰۵ عدد پین و سنجاق‌های به‌دست‌آمده از تپه یحیی (۵۵۰۰–۴۵۰۰ ق.م) با روش آنالیز ICP-MS انجام شد، درصد آرسنیک در محدودهٔ بین ۰/۰۲۵– ۶/۸ درصد شناسایی شد [1]. همچنین داده‌های حاصل از تولید مس آرسنیکی در اواخر دورهٔ کالکولتیک در فلات مرکزی ایران، در محوطهٔ میمنت آباد واقع در ۲۵ کیلومتری جنوب شرق تهران با روش PIXE موردبررسی قرار گرفت و نتایج این تحقیق، میانگین آرسنیک ۱/۷۰ را در محل شناسایی کرد [4]. از سایت‌های دیگر اوایل عصر برنز در جنوب شرق ایران، محوطهٔ شهر سوخته است. نتایج مطالعات متالورژی بر پایهٔ مس در اوایل عصر برنز در شهر سوخته (۲۷۰۰–۲۵۰۰ ق.م) درصد آرسنیک ۰/۳– ۵/۸ را توسط روش ASS شناسایی کرد [5]. این آلیاژها با توجه به مقدار متغیر آرسنیک در نمونه‌ها، می‌توانند به یکی از روش‌های زیر ساخته شوند:

الف) ترکیب مس طبیعی با مواد معدنی آرسنید–مس یا سِلفا سِنایدهای (Sulfarsenide) مس [6].

ب) ذوب کانه‌های مس غنی از آرسنیک

ج) احیاء سلفا سنایدهای مس برشته‌شده از قبیل تنانتیت و انارژیت که منجر به تولید دود اکسید آرسنیک سمی و از دست دادن بخش زیادی از آرسنیک موجود در سنگ معدن می‌شد [2].

د) ذوب هم‌زمان کانه‌های سولفیدی و اکسیدی از قبیل مالاکیت، کالکوپیریت و آرسنوپیریت [7].

ه) ذوب اشپایس‌ها (آرسنیدهای آهن) و مس [8,9,10].

از مهم‌ترین مناطق عصر برنز در فلات ایران، منطقهٔ جنوب شرق است و یکی از مهم‌ترین و راهبردی‌ترین این محوطه‌ها که در شهرستان ایرانشهر واقع‌شده است، محوطهٔ باستانی اسپیدژ بزمان متعلق به هزارهٔ سوم و دوم ق.م است. در این محوطه که توسط محمد حیدری مورد کاوش قرارگرفته، آثاری ازجمله آثار سفالی [11] و فلزی فراوانی به‌دست‌آمده است. آثار مس حاوی آرسنیک از مهم‌ترین آلیاژهای فلزی این محوطه است [12]. بررسی دیگری بر روی آلیاژهای این منطقه، جهت شناخت ترکیب شیمیایی و روش ساخت آن‌ها انجام‌نشده است. با توجه به مهجور ماندن محوطه‌های باستانی جنوب شرق ایران و در دسترس نبودن اطلاعات کافی از متالورژی و ساخت آثار فلزی این منطقه، هدف اصلی این پژوهش، بررسی ریزساختار و ساخت آثار فلزی مکشوفه از اسپیدژ بزمان است.

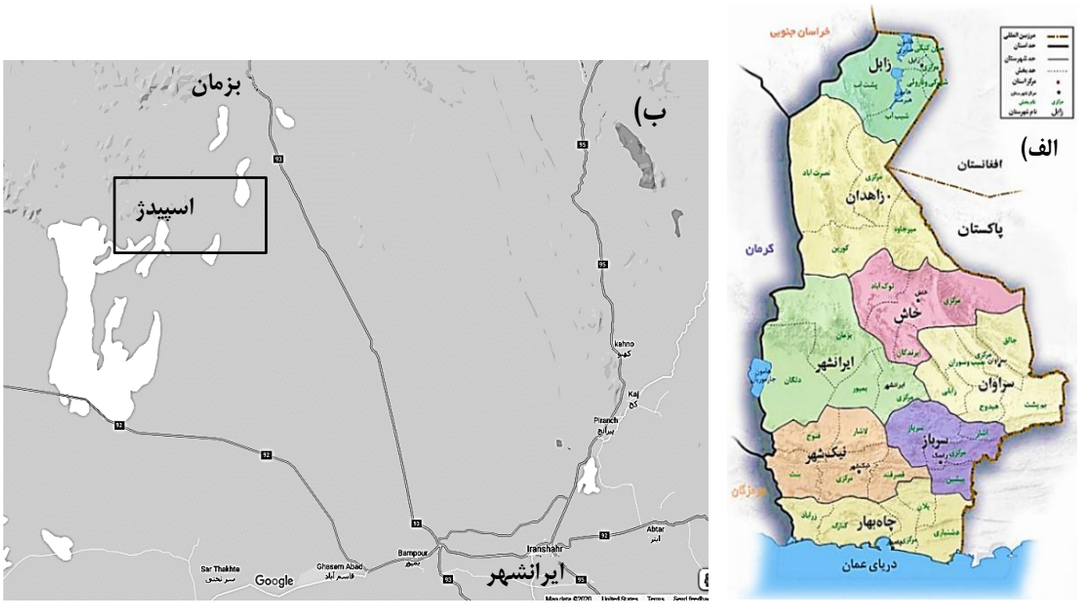
معرفی منطقهٔ اسپیدژ بزمان

بخش بزمان یکی از بخش‌های چهارگانه (مرکزی، بمپور، بزمان و دلگان) شهرستان ایرانشهر است که در فاصلهٔ ۲۵ کیلومتری غرب این شهرستان قرار دارد. شهری نوپا و بسیار کوچک که در دامنهٔ آن مسافتی به طول ۸۵ کیلومتری را دشتی وسیع، هموار و بدون هیچ عارضهٔ طبیعی (کوه و تپه) فراگرفته است و بلافاصله در محلی که رشته‌کوه‌های عظیم بزمان از امتداد غرب به شرق کشیده شده‌اند، شهر کوچک بزمان در دامنهٔ جنوبی آن ظاهر می‌شود. حدفاصل شهر بزمان تا نخلستان‌های اسپیدژ حدود ۴۳ کیلومتر است [11].

محوطهٔ اسپیدژ

اسپیدز یا اسپیدژ (دژ سفید)، نام خود را از قلعه‌ای به همین نام از دورهٔ اسلامی که با سنگ لاشهٔ سفیدرنگ

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]



شکل ۱: الف: موقعیت شهرستان ایرانشهر در جنوب شهرستان سیستان و بلوچستان ب: ماهواره‌ای از موقعیت گورستان اسپیدژ مربوط به هزارهٔ دوم و سوم ق.م

Fig. 1: A: Location of Iranshahr in the south of Sistan and Baluchestan. B: Satellite image of the Spidej cemetery related to the second and third millennium BC

ساخته‌شده، گرفته و یکی از مهم‌ترین کانون‌ها و مراکز استقرار متعلق به‌پیش‌ازتاریخ است. این مکان در فاصلهٔ ۴۰ کیلومتری جنوب غربی شهر بزمان و ۳ کیلومتری روستای مکسان واقع‌شده است. فاصلهٔ این محوطه تا ایرانشهر حدود ۱۶۰ کیلومتر است (شکل ۱). گورستان اسپیدژ با حدود ۲۵ هکتار وسعت، دربردارندهٔ آثار دو دورهٔ متمایز دورهٔ اسلامی و پیش‌ازتاریخ است. دورهٔ اسلامی آن شامل بقایای قلعه سنگی، استحکامات سنگ‌چین و قبور است که اغلب در جنوب شرق محوطه واقع‌شده است. آثار دورهٔ پیش‌ازتاریخ متعلق به دو دورهٔ کوتاه‌تر زمانی هزارهٔ سوم قبل از میلاد، هزارهٔ دوم قبل از میلاد و آغاز عصر آهن است. طی سه فصل حفاری در سال‌های (۱۳۸۱–۱۳۸۲– ۱۳۸۴) آثار چشمگیری از گورستان اسپیدژ به‌دست‌آمده است که می‌توان به انواع ظروف سفالی، سنگی، پیکَرَک، انواع مُهرهای استامپی، زیورآلات (مهره، سنجاق‌سر، میل سرمه، آیینه...)، ابزار کشاورزی، انواع سلاح و ... اشاره کرد. این امر درنهایت، ثبت محوطهٔ اسپیدژ به شمارهٔ ۶۷۴۵ را در فهرست آثار ملی کشور، به دنبال داشت. با توجه به نتایج کاوش‌های صورت گرفته می‌توان اذعان کرد که ساکنان اولیهٔ اسپیدژ در هزارهٔ سوم و هزارهٔ دوم قبل از میلاد، سطح دانش و فنّاوری بالایی درزمینه‌های گوناگون داشته‌اند و از رفاه اجتماعی نیز بهره‌مند بوده‌اند [11].

۲. مواد و روش آزمایش

معرفی نمونه‌های موردپژوهش

اشیاء موردبررسی در این پژوهش، حاصل بررسی‌های کاوش از گورستان اسپیدژ بزمان در سال ۱۳۸۱–۱۳۸۴ ش. و شامل دو عدد سرتبر (1-M, 2-A) و یک عدد خنجر (3-D) است.

سرتبر شمارهٔ (1-M) با وزن ۶۴۱ gr دارای بزرگ‌ترین عرض ۷ cm، بزرگ‌ترین طول ۱۴/۷۳ cm و بزرگ‌ترین قطر ۲/۱ cm و اندازهٔ قطر حفره ۱/۹ cm است. این اثر، پوشیده از محصولات خوردگی سبزرنگ است که تمام سطح آن را پوشانده است. محصولات خوردگی در این شیء به‌صورت تاول‌های بازشده، حجیم و دارای رنگ سبز و قرمز در سطح اثر دیده می‌شود (شکل ۲ A, B, C).

وجود لایه‌های گِل نیز در بعضی از نقاط این اثر دیده می‌شود. در بعضی از قسمت‌ها به دلیل ضربه و پریدگی

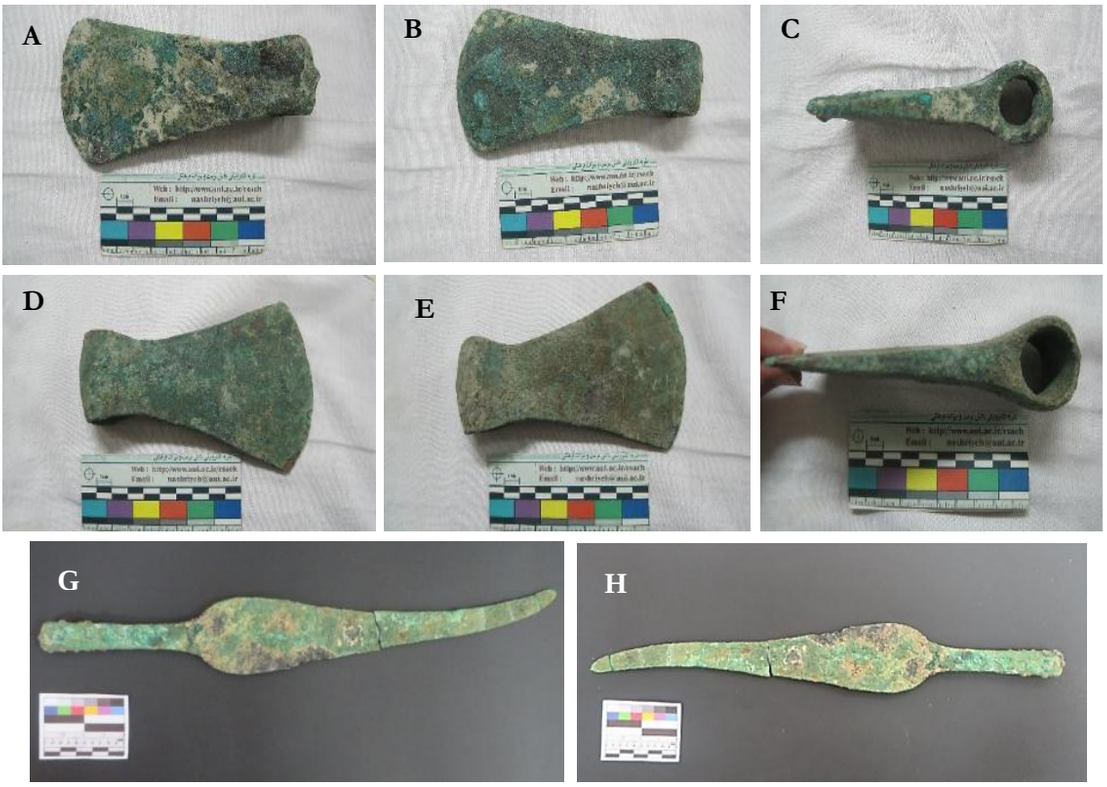
[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-13]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

خوردگی‌های سبزرنگ، خوردگی‌های قرمزرنگی در زیر لایه‌های سبز مشاهده می‌شود. پریدگی‌های کوچکی که در قسمت هلالی و تیز تبر وجود دارد نشان‌دهندهٔ کاربرد این تبر است؛ که به‌صورت لب‌پریدگی در این قسمت دیده می‌شود. این اثر در سال ۱۳۸۴ توسط محمد حیدری با شمارهٔ ۶۶۵۲ ثبت شد و هم‌اکنون در مخزن میراث فرهنگی زاهدان نگهداری می‌شود.

سرتبر شمارهٔ (2-A) با وزن ۷۳۳ gr دارای بزرگ‌ترین عرض ۱۲ cm بزرگ‌ترین طول ۱۳/۸cm و بزرگ‌ترین قطر ۳/۶ cm است که با شمارهٔ ۱۲۵/۵۷ به ثبت رسیده است (شکل ۲ C, D, E).

همان‌طور که در تصویر دیده می‌شود عرض قسمت هلالی و قطر دهانهٔ این تبر بیشتر از تبر شمارهٔ ۱ است. سطح اثر توسط خوردگی‌های سبزرنگ در دو طرف اثر پوشیده شده است. در قسمت هلالی شکل تبر، لب‌پریدگی‌هایی ناشی از کاربرد این تبر وجود دارد. خوردگی‌های قرمزرنگ در بعضی قسمت‌ها به دلیل پریدگی لایه‌های سبزِ خوردگی، دیده می‌شوند. این اثر مانند اثر بالا در سال ۱۳۸۴ ش. از حفاریات اسپیدژ کشف‌شده است و هم‌اکنون در مخزن موزهٔ زاهدان نگهداری می‌شود.

خنجر شمارهٔ (3-D) از عمق ۱۸۵ cm از تدفین شمارهٔ ۱۰۱ از گورستان A واقع در بخش مرکزی اسپیدژ در سال ۱۳۸۱ ش. کشف شد. این خنجر به طول ۳۲ cm بیشترین عرض ۴/۳ cm و وزن اولیه ۱۲۱/۴۳gr است و دو ناحیهٔ شکستگی در نوک و تیغه دارد (شکل ۲ G, H)، خوردگی‌های سبزرنگ کل اثر را پوشانده است و در بعضی از قسمت‌ها، گل‌ولای محیط دفن بر اثر باقیمانده



شکل ۲: سرتبر شمارهٔ (1-M) (A, B, C).با خوردگی‌های سبز رنگ، تاول‌ها و گل‌و لای ناشی از محیط دفن در سطح اثر. سرتبر شماره (2-A) (D, E, F) اثر پوشیده از خوردگی با لب پریدگی در قسمت هلالی تبر. خنجر شماره (3-D)(G, H) با خوردگی سبز و سیاه رنگ، آلودگی های سطحی با تیغه شکسته شده

Fig. 2: Axe head (1-M)(A, B, C). with green corrosion, blisters and mud from the burial environment on the work surface. Axe head No (2-A) (D, E, F) effect covered with corrosion which chipped in the crescent part of the axe. Dagger No (3-D) (G-H) with green and black corrosion, surface contamination with broken blade

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-13]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

است. در قسمت دسته، آسیب‌هایی به‌صورت ترک‌های عرضی در لایهٔ خوردگی مشاهده می‌شود. خوردگی‌های سیاه و زغالی‌رنگ در دو طرف تیغه دیده می‌شوند. این اثر نیز هم‌اکنون در مخزن موزهٔ زاهدان نگهداری می‌شود و قدمت آن به هزارهٔ سوم قبل از میلاد برمی‌گردد.

روش آماده‌سازی نمونه‌ها

به‌منظور بررسی تجزیهٔ دستگاهی و متالوگرافی از هر شیء نمونه‌ای کوچک به‌صورت مقطع عرضی تهیه شد و سپس نمونه‌ها در اپوکسی رزین مانت شدند. جهت آماده‌سازی، نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌هایی با درجهٔ ۸۰۰ تا ۴۰۰۰، سنباده و پولیش شدند. در نهایت برای پولیش نهایی از خمیر الماس (۱μm) استفاده شد. جهت انجام بررسی‌های متالوگرافی، نمونه‌ها، با استفاده از محلول الکلی $FeCl_3$ حکاکی شدند. جهت بررسی متالوگرافی از نمونه‌ها، از میکروسکوپ نوری (OM) استفاده شد. و سپس بوسیله میکرسکوپ نوری (OM) مورد بررسی قرار گرفتند.

جهت شناسایی ترکیب شیمیایی آثار برنزی موردپژوهش از نمونه‌های مانت شده و با روش دستگاهی SEM-EDS آنالیز انجام شد. این آزمایش در آزمایشگاه متالورژی رازی تهران با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGAII، ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک، به همراه دستگاه اسپکتروفتومتر تفرق اشعه ایکس (EDS) ساخت آلمان مدل RONTEC، با نرم‌افزار QUNTAX مدل QX2 انجام شد.

۳. نتایج و بحث

روش SEM-EDS به‌کاررفته، یک آنالیز نیمه کمّی است که جهت شناسایی عناصر شیمیایی و نوع آلیاژها در اشیاء موردپژوهش به‌کار رفته است. نتایج آنالیزهای EDS -SEM بر روی یک خنجر (3-D) و دو تبر (1-M و 2-A) از محوطه اسپیدژ بزمان در جدول ۱ آورده شده است. مطابق آنچه در جدول-۱ دیده می‌شود، این آثار بر پایهٔ مس و با درصد بالای ۵٪ آرسنیک ساخته‌شده‌اند. عنصر اصلی این آثار مس (Cu) و آرسنیک (As) است. بسته به سطح آرسنیک موردنظر در آلیاژ، می‌توان آن را مس آرسنیک‌دار یا برنز آرسنیکی در نظر گرفت. این نام‌گذاری بر اساس مقدار آرسنیک در مس انجام می‌شود؛ که لتمن، آرسنیک پایین را آلیاژ مس آرسنیک دار (≈0.1% - ≈0.5% As) و برنز آرسنیک‌دار را با محتوای آرسنیک (≈0.5% - ≈7% As) نام‌گذاری کرده است [2]. از طرف دیگر اصطلاح مس آرسنیک‌دار را برای مس‌هایی با محتوای 0.5%> وزنی آرسنیک به کار می‌برند و به مس‌هایی با 0.5 ≥ وزنی آرسنیک، برنز آرسنیک‌دار گفته می‌شود. درصد آرسنیک در این تعریف بر اساس رسانندگی مس تعریف‌شده است [10].

عنصر مس در این آثار تقریباً از ۸۸/۵ تا ۷۲/۷۵ و آرسنیک از ۱/۶ تا ۴/۶۰ درزمینهٔ نمونه‌ها متغیر است. محتوای آرسنیک تا حدود ۲٪ می‌تواند سبب تغییر رنگ در سطح شود یعنی سطح را نقره‌ای کند. در مقاله‌ای، از

جدول ۱: نتایج آنالیز SEM-EDX از سه شیء برنزی مس آرسنیکی به‌دست آمده از گورستان اسپیدژ (wt%)

Table 1: Results of analysis SEM-EDX of three Copper arsenic-containing artifacts obtained from Spidej cemetery

Sample	O	C	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn	As	Sb	Si	S	Ag
1-M_1-Zon **A**	20.36	-	8.05	2.45	0.51	4.99	33.48	3.22	3.57	–	–	–	–
1-M_1-Zon **B**	26.79	-	3.31	2.27	–	7.36	20.57	–	0.07	–	0.99	2.89	–
1-M_1-Matrix	–	-	–	–	–	–	88.49	3.20	4.10	–	–	–	–
2-A_2-Zon **A**	16.77	-	10.65	–	0.18	1.72	33.28	–	0.07	2.65	–	4.14	–
2-A_2-Zon **B**	12.18	-	9.93	0.31	–	1.97	30.26	–	0.02	2.81	–	4.42	–
2-A_2-Matrix	–	-	–	–	–	–	82.13	1.25	4.60	–	–	–	0.24
3-D-Matrix	12.55	2.63	8.72	-	-	-	72.75	-	1.59	-	-	-	-
3-D-Zone **A**	10.34	-	5.11	-	-	-	82.56	-	-	-	-	-	-
3-D-Zone **B**	15.62	1.90	15.78	-	0.92	-	62.37	-	5.38	-	-	-	-
3-D-Zone **C**	14.11	13.51	7.97	-	-	-	41.15	-	2.79	-	1.27	-	-

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

این پدیده با لفظ مس کثیف یاد شده است که از همین موضوع مشتق می‌شود [2]. حضور خوردگی بر سطح این آثار، احتمال تشکیل چنین لایه‌ای را از بین می‌برد.

البته آرسنیک به‌عنوان یک عنصر دی‌اکسیدان عالی در فلز عمل می‌کند که سبب کاهش تخلخل آلیاژ می‌شود و سختی آن را به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد. در آثار موردپژوهش، مقدار پایین آرسنیک می‌تواند نقش دی‌اکسیدان در نمونه‌ها را داشته باشد [13].

در آنالیز سرتبر ۱ (M1-Matrix) علاوه بر عناصر اصلی مس و آرسنیک، عنصر روی با حدود ۳/۲ درصد شناسایی‌شده است. با توجه به آنالیزهای صورت گرفته بر روی مجموعه‌ای از آثار به‌دست‌آمده در منطقه تپه یحیی و با توجه به داده‌های دستگاه ICP-MS حداکثر روی به‌کار رفته بین ۰/۰۲۵ تا ۶/۸ درصد متغیر بوده است. درصورتی‌که در آنالیز داده‌های موردپژوهش، درصد روی در سر تبرها از ۱/۲۵ تا ۳/۲۲ متغیر است. این درصد از روی به‌احتمال‌زیاد می‌تواند دلیل بر حضور کانه‌های حاوی روی مانند (($ZnCO_3$) Smithsonite و Sphalerite (ZnS)) یا [14] (Rosasite $(Cu,Zn)_2CO_3(OH)_2$) در شیء مورد نظر باشد. استفاده از آلیاژ برنج در تپه یحیی به‌عنوان نخستین خواستگاه این آلیاژ در ایران شناسایی‌شده است [1]. تبرهای شمارهٔ (1-M و 2-A) دارای سه عنصر Cu-As-Zn هستند. اگرچه روی، سبب خوردگی انتخابی در آلیاژ برنج می‌شود [14]این عنصر می‌تواند با درصدهای بالا ۱۷ تا ۲۰ درصد، رنگ زرد طلایی ایجاد کند که برای اهداف و کاربری‌های آیینی می‌تواند مهم باشد [1]. با توجه به شکل ۷، متالوگرافی از نمونه، نشان از مغز فلزی سالم در این دو اثر دارد. اکسیژن در ترکیب شیء خنجری، دال بر خوردگی زیاد و حتی فاقد مغز بودن این اثر نسبت به تبرها است و حضور سولفید نیز در ناخالصی‌های تبر (1-M و 2-A) می‌تواند ناشی از استفاده از کانسنگ‌های سولفیددار فلزی که در مطالب بالا ذکر شد، باشد.

در بین تمامی عناصر، عنصر جزئی و کم که به‌صورت منظم در اوایل عصر مس در آثار مسی یافت شده است، آهن است. بالطبع آهن نقش مهمی را در فرایند ذوب دارد. این عنصر در اوایل عصر مس تقریباً ۰/۰۵٪ در همه‌جا یکسان بوده و سطح متوسط آن ۰/۳٪ معمولی گزارش‌شده است [15]. مقایسهٔ آرسنیک نسبت به آهن به‌عنوان راهی برای به دست آوردن نشانه‌ای بهتر از منشأ آرسنیک توصیه‌شده است. درصدهای بالای ۲ تا ۷/۵ این عنصر، در نمونه تبرهای موجود (M1-zonA,B و A2 zonA,B) به احتمال زیاد، دلیلی بر وجود مس کاملاً تصفیه نشده است [16,17]. از طرف دیگر وجود ناخالصی‌های آهن به‌صورت پراکنده در نمونه تبر شمارهٔ (M1-zonA,B وA2 zonA,B)؛ که به‌صورت نقطه‌ای آنالیز شده به‌احتمال‌زیاد، می‌تواند دلیل بر استفاده از اشپایس باشد که با درصدهای بالای ۵-۷/۴٪ در نمونهٔ M1-zonA,B و ۱/۷ تا ۲ در نمونهٔ A2 ZonA,B شناسایی‌شده است. اشپایس در حقیقت ترکیبات سولفیدی و آرسنیدی و شبه فلزات آهن و ماده‌ای با ظاهر فلزی و بسیار شکننده است که بر روی آن عملیات مکانیکی و ریخته‌گری خاصی را نمی‌توان انجام داد و به‌عنوان یک مادهٔ زائد دور ریخته می‌شود. دو نوع اشپایس در آرکئومتالورژی، موردتوجه قرارگرفته است [8] اشپایس آهنی اغلب ترکیبی از آهن آرسنیکی و آرسنیدهای آهن است، درحالی‌که اشپایس پایه فلزی اغلب مخلوط پیچیده‌ای از مس، نیکل، آهن یا نقره به‌عنوان آرسنیدها یا آنتی مونیدها است که بیشتر، همراه با مقداری سولفور یا سرب یافت می‌شود. در بحث مواد، اشپایس به ترکیبات بین فلزی متشکل از فلزات گذار و عناصر گروه پنجم اصلی جدول تناوبی به عناصر، N، P، As، Sb و Bi اشاره دارد. در عمل تنها آرسنیک و آنتیموان به‌طور منظم در اشپایس متالورژی ظاهر می‌شوند. هم آنتیموان و هم آرسنیک به‌عنوان عناصر آلیاژی برای مس استفاده‌شده‌اند و یک رابطهٔ پیوسته بین مس آنتیموان/ آرسنیک (آرسنیک و آنتیموان در محلول جامد در فاز مس آلفا قرار خواهند گرفت) و برای برنزهای آرسنیکی و آنتیموانی (شامل محلول جامد آلفا همراه با برخی از ترکیبات بین فلزی) و اشپایس واقعی (خاص) (حاوی مقدار فاز آلفای محلول جامد یا فاقد آن) برقرار است. تصویر ساده‌ای از موقعیت این ماده و تفکیک بر اساس وزن مخصوص

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

جدول ۲: رایج‌ترین مواد معدنی حاوی آرسنیک [23].

Table 2: The most common minerals containing arsenic

اسم	ماده معدنی	فرمول
Sulfides and solfosalts	Arsenopyrite	FeAsS
	Arsenical pyrite	$Fe(As,S)_2$
	Cobaltite	CoAsS
	Enargite	Cu_3AsS_4
	Gersdorffite	NiAsS
	Orpiment	As_2S_3
	Proustite	Ag_3AsS_3
	Realger	As_4S_4
	Tennantite	$(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$
Arsenides	Domeykite	Cu_3As
	Löllingite	$FeAs_2$
	Nickeline	NiAs
	Rammelsbergite	$NiAs_2$
	Safflorite	$CoAs_2$
	Sperrylite	$PtAs_2$
As (III) Oxides	Arsenolite	As_2O_3
	Claudite	As_2O_3
	Gebhardite	$Pb_8(As_2O_5)OCl_6$
	Leiteite	$ZnAs_2O_4$
	Reinerite	$Zn_3(AsO_3)_2$
	Trippkeite	$CuAs_2O_4$
As (V) oxides	Austinite	$CaZnAsO_4OH$
	Conichalcite	$CaCuAsO_4OH$
	Erythrite	$Co_3(AsO_4)_2.8H_2O$
	Hörensite	$Mg_3(AsO_4)_2.8H_2O$
	Juhenbaumite	$Ca_5(AsO_4)_3OH$
	Mansfieldite	$AlAsO_4.2H_2O$
	Oliverite	$Cu_2(AsO_4)OH$
	Sarmientite	$Fe_2AsO_4SO_4OH.5H_2O$
	Scorodite	$FeAsO_4.2H_2O$

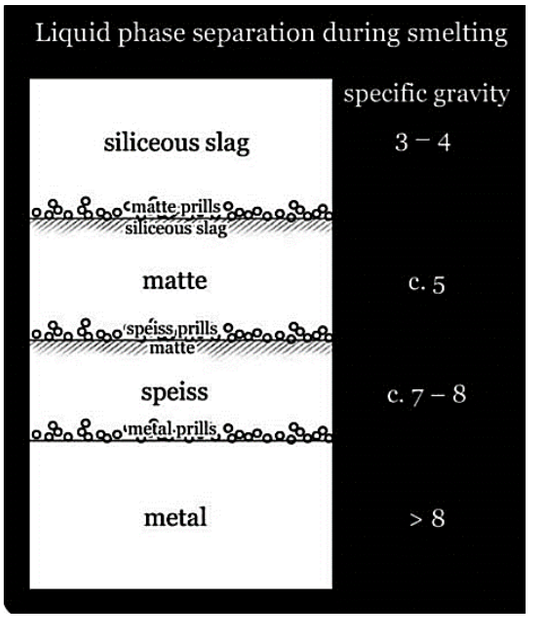
محصولات در شکل شمارهٔ ۳ نشان داده‌شده است [18]. گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از اشپایس آهنی در جنوب شرق ایران و در محوطهٔ شهر سوخته، از هزارهٔ سوم، می‌تواند شاهدی بر استفاده از این ماده باشد [5,8,19]. طرح این موضوع که در منطقهٔ جنوب شرق فلات ایران استفاده از اشپایس در تولید مس آرسنیکی از اهمیت خاصی برخوردار بوده است، احتمال استفاده از این ماده را در منطقهٔ اسپیدژ بزمان برای تولید مس آرسنیکی، قوّت می‌بخشد. برای تولید اشپایس از ذوب کانسنگ آرسنید آهن مانند آرسنوپریت (FeAsS)، لولینژییت ($FeAs_2$) و اسکوردیت ($FeAsO_4.H_2O$) استفاده‌شده است [8,20,21,2,22]. در جدول شمارهٔ ۱ فهرست رایج‌ترین مواد معدنیِ حاوی آرسنیک آورده شده است.

در آنالیز نقطه‌ای شیء A2-zonA,B مقدار بالای آنتیموان با میانگین ۲/۷۵٪ مشاهده می‌شود. مقدار این ناخالصی مانند آرسنیک می‌تواند به‌شدت تحت تأثیر روش‌های پتک‌کاری تغییر کند [10] اگرچه ذوب شدن با احیا مستقیم، نسبت بالایی از این عناصر را که قبلاً تحت عملیات مکانیکی قرارگرفته‌اند، حفظ خواهد کرد [24].

مقدار کلسیم با دامنهٔ تقریباً ۰/۲ تا ۰/۹۲٪ و پتاسیم

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

از دامنهٔ ۰/۳ تا ۲/۴۵٪ به‌صورت آنالیز نقطه‌ای در آخال‌هایی که شاید بخشی از سرباره باشند،



شکل ۳: طرح ساده Keesmann (۱۹۹۱) با توجه به وزن مخصوص ترکیبات، تفکیک جزئی شامل: ۱) سرباره سلیکاتی ۲) مات غنی از مس (یعنی سولفید (آهن) مس) ۳) اشپایس ۴) مس

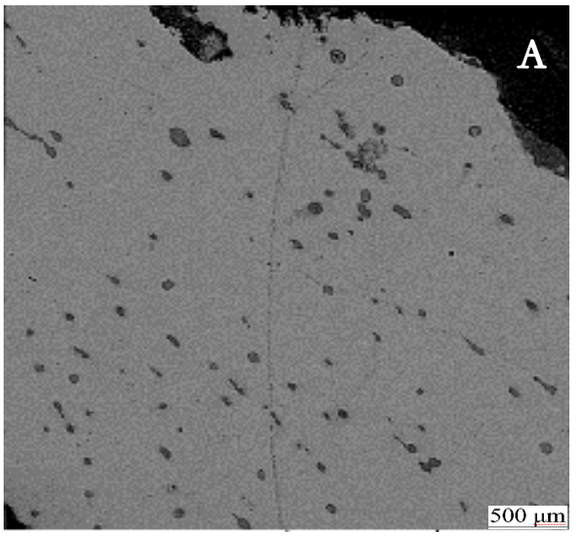
Fig. 3: Simple design by keesmann. According to the specific gravity of the compounds, the partial separation includes: 1-Silicate slag 2-Matte, i.e sulfide (Iron) of copper 3- Speiss 4- Copper metal

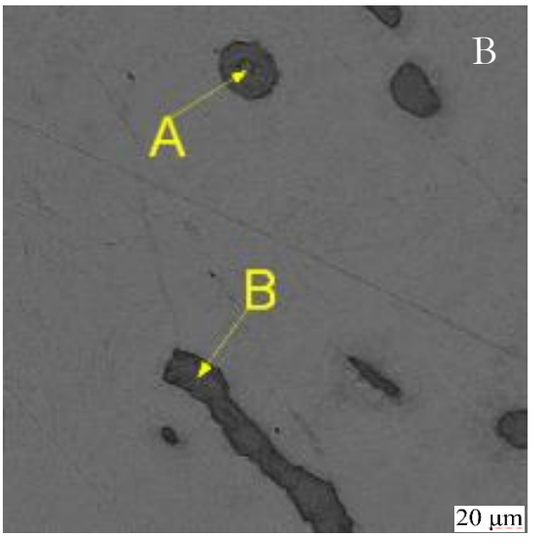
شناسایی‌شده‌اند. این مقدار کلسیم و پتاسیم، می‌تواند ناشی از زغال چوب باشد که با درصد ۲/۶۳ در نمونه D-matrix شناسایی‌شده است. این عناصر به‌عنوان گدازآور شارژ بوته محسوب می‌شوند و درنهایت جذب سرباره می‌شوند [24]. وجود کربن در نمونهٔ D-matrix و در نمونهٔ M1-zon A,B ناشی از ناخالصی‌هایی است که به‌صورت همگن درزمینهٔ نمونه‌ها شناسایی‌شده‌اند. البته باید خاطرنشان کرد که حضور این ماده در یافته‌های فلزی شهر سوخته نیز شناسایی‌شده است [5].

۳-۱. بررسی‌های ریزساختاری

برای بررسی ریزساختارها، نمونه‌های متالوگرافی در زیر SEM-EDS و میکروسکوپ نوری موردبررسی قرار گرفت. با توجه به اشکال ۴-۵ B و ۷ (A, B) پتک‌کاری این دو اثر، موجب ایجاد ریزساختار کارشده‌ای در ناخالصی‌های آهن شده است که این ناخالصی‌ها رفته‌رفته باریک و یا به شکل رگه‌هایی در طول شیء مشاهده می‌شوند. البته باید موضوع مهمی را خاطرنشان کرد که بسیاری از ناخالصی‌های موجود در فلزات باستانی درنتیجهٔ کار گرم یا تاب‌کاری بازتبلور نمی‌شوند، بلکه ممکن است به ذرات دیگر خُرد یا در طول فرایند پتک‌کاری، پهن‌تر شوند که این فرایند در زمینهٔ دو تبر کاملاً مشهود است.

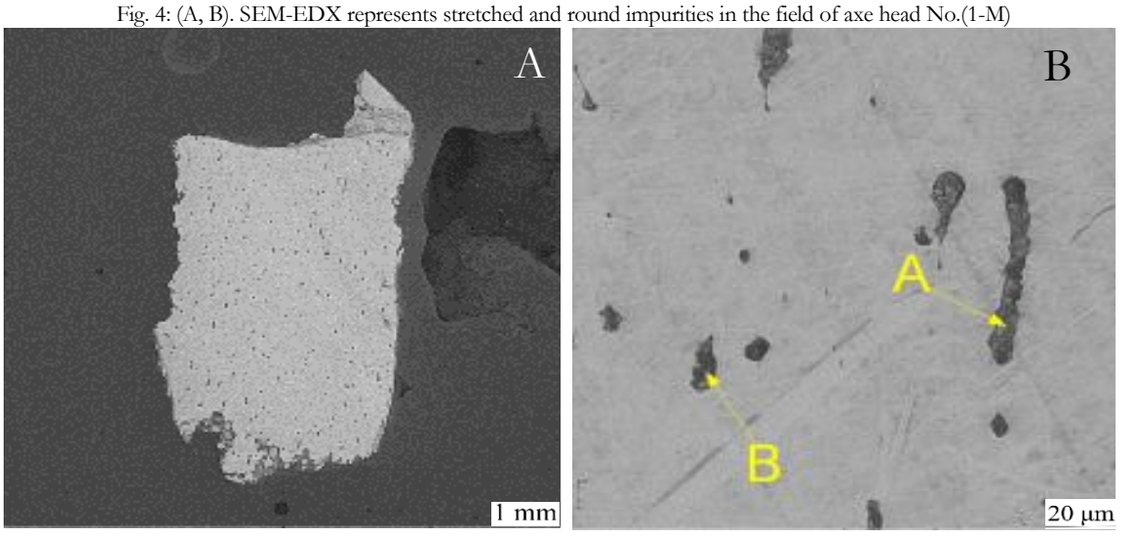
در دو ساختار شکل ۵-۶، حضور زیاد ناخالصی‌ها، با شکل و اندازهٔ متفاوت نشان داده‌شده است. در مقطع عرضی شکل ۸، B شکل مکعبی در قسمت بالای شیء





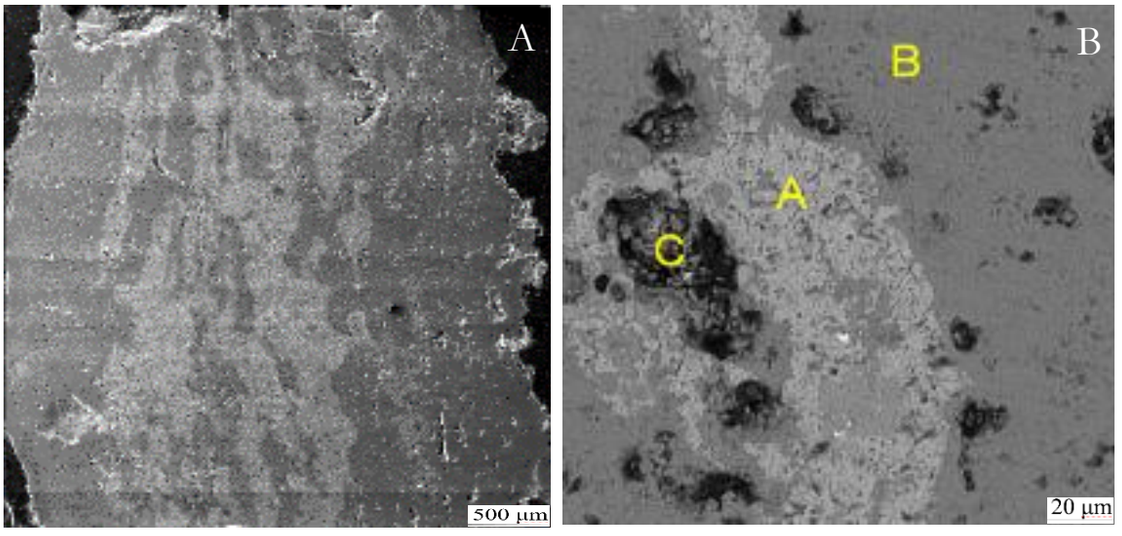
[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2028-03-13]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

شکل ۴: (A B): SEM-EDX نشان دهندۀ ناخالصی‌های کشیده شده و گرد در زمینۀ سر تبر شماره (1-M)
Fig. 4: (A, B). SEM-EDX represents stretched and round impurities in the field of axe head No.(1-M)



شکل ۵: (A, B): SEM-EDX نشان دهنده ناخالصی‌های کشیده شده و گرد در زمینه سر تبر شماره (2-A)
5: (A, B). SEM-EDX Reperesents elongated and rounded impurities in the head No. (2-A) Matrix. Fig

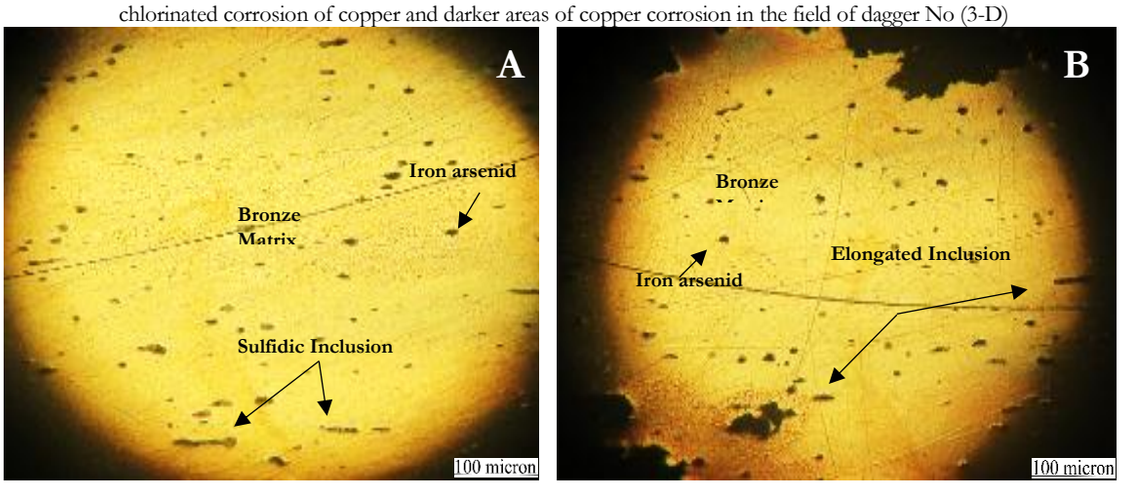
دیده می‌شود که با توجه به مقطع مکعبی آن به‌احتمال‌زیاد، مربوط به ناخالصی آهن است. ناخالصی‌های دیگر که به‌صورت کشیده شده درزمینۀ مس دیده می‌شود با روش SEM- EDS در اشکال B (۴-۵) مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج، نشان می‌دهند که این ناخالصی‌ها دارای ترکیب شیمیایی مس، سولفور، آنتیموان و آهن است. مس به میزان تقریباً ۲۰/۶ تا٪ ۸۸/۵ و سولفور به میزان ۲/۹ تا ٪ ۴/۴ در نمونه‌ها شناسایی شد. وجود ناخالصی سولفور دلیل بر استفاده از کانسنگ مس سولفیدی برای استحال و تولید مس است. استفاده از کانسنگ‌های مس سولفیدی جهت استخراج فلز مس در متالورژی باستان بسیار رایج بوده است [25,26,27] در نهایت، این ناخالصی‌ها به‌صورت فازی جدا می‌شوند و به دلیل امتزاج‌پذیری پایین، در مس مذاب باقی می‌مانند [28].



شکل ۶: (A, B) : SEM-EDX نشان دهنده ناخالصی‌ها و حفرات نامنظم و وجود فاز خاکستری روشن ناشی از خوردگی‌های کلریدی مس و ناحیه‌های تیره‌تر خوردگی‌های مس در زمینه خنجر شماره (3-D)

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-13]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

Fig. 6: (A, B): SEM-EDX show incolosiobns and irregular cavities and the presence of a light gray phase caused by chlorinated corrosion of copper and darker areas of copper corrosion in the field of dagger No (3-D)



شکل ۷: ریز ساختار تبر (1-M) در شکل A و تبر (2-A) در شکل B قبل از حکاکی: شامل ناخالصی‌های کشیدهٔ سولفید مس و آرسنید آهن در زمینه برنز

Fig. 7: microstructure of axe (1-M) in figure A and Axe (2-A) in Figure Bbefore etching: including elongated impuritie of copper sulfide and iron arsenide in the bronze field

در نمونه‌های متالوگرافی قبل از حکاکی، تخلخل‌های زیاد سیاه‌رنگ به‌صورت پراکنده و کشیده درزمینهٔ فلزی دیده می‌شود. این نقطه‌های سیاه‌رنگ و کشیده در شکل ۷–۸ (A, B) مشخص‌شده‌اند. قسمت بالا و پایین سمت چپ نمونه‌های اکسیده شده، به رنگ سیاه‌رنگ در شکل۷، B مشخص است. این آخال‌ها در تصویر SEM نیز به‌صورت همگن و پراکنده در نمونهٔ سر تبرهای (1-M و 2-A) مشخص‌شده است (شکل ۴–۵).

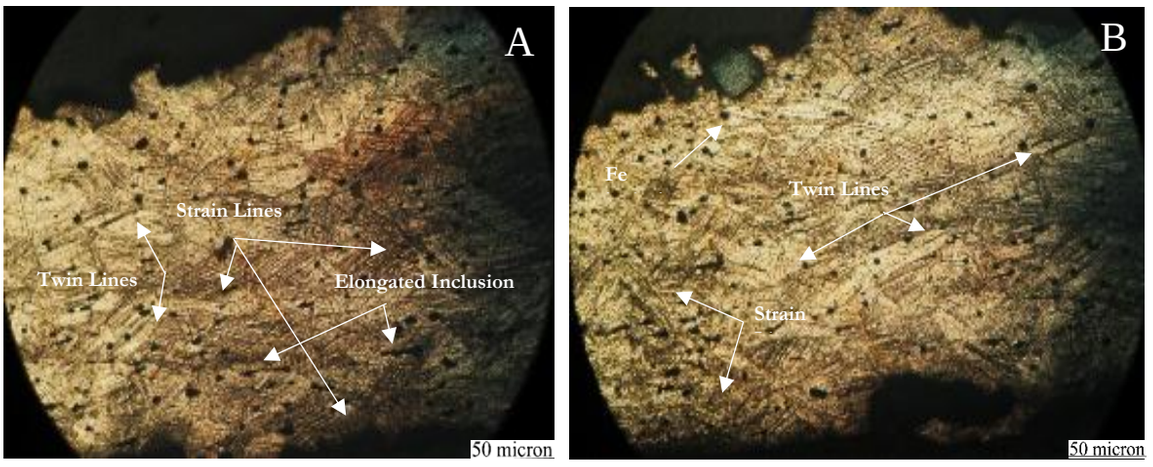
جهت بررسی و مطالعهٔ ریزساختارها و ساخت آلیاژ موردنظر، نمونه‌های آماده‌شده با محلول اچ $FeCl_3$ الکلی حکاکی شدند. بعد از حکاکی، ریزساختارها به‌صورت فلسی شکل و پیچیده با خطوط کرنش بسیار زیاد مشاهده شدند که نشان‌دهندهٔ کار سخت بر روی این آثار است.

خطوط دوقلویی به‌صورت کشیده و پراکنده بر روی یکدیگر قرارگرفته‌اند که نشان از چرخهٔ باز پخت بر این آثار دارد. خطوط کرنش نیز به‌صورت بسیار زیاد و پراکنده در دانه‌ها دیده می‌شود که نشان‌دهندهٔ کار سرد زیاد بر این دو نمونه سر تبر است. این ریزساختارها در آلیاژهای مسی و فلزاتی با ساختار FCC بسیار مشهود هستند [29,30]. بررسی متالوگرافی بر نمونه‌ها نشان می‌دهد (شکل ۸) (A,B) که نمونه‌ها در طی یک چرخه با عملیات کار سرد و کار گرم شکل‌گرفته‌اند. خطوط لغزش در این نمونه‌ها نشان می‌دهند که عملیات پایانی با کار سرد انجام‌گرفته است. با توجه به اینکه شکل دادن در مس سرد، پدیده‌ای به نام سخت‌کاری را ایجاد می‌کند و سبب عدم فرم پذیری بیشتر شیء می‌شود، بنابراین، فلزکار باستانی برای فائق آمدن بر چنین مشکلی از درمان گرمایی (باز پخت) جهت برگرداندن کارپذیری بیشتر به شیء استفاده کرده است. باز پخت پس از عملیات کار سرد سبب بهبود و برگرداندن ویژگی‌های مکانیکی برنز می‌شود که دانه‌های بازتبلور یافته با خطوط دوقلویی و خطوط کرنش را ایجاد می‌کند [46] خطوط دوقلویی به‌صورت صاف و کشیده و خطوط کرنش به‌صورت پراکنده در شکل ۸ (A, B) نشان‌دهندهٔ کار سخت بر روی این سر تبرها است.

ساخت و تولید این‌گونه تبرها، ازجمله دو تبر موجود اسپیدژ بزمان در عصر باستان که به‌صورت ریخته‌گری در قالب‌های ساده‌ای از جنس سنگ یا گل ساخته‌شده‌اند، بسیار ساده و معمول بوده است. شواهدی وجود دارد که نشان می‌دهد ریخته‌گری این دو تبر ناشی از حضور

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2028-03-13]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

ناخالصی‌هایی است که به سطح‌رویی قالب باز جدایش می‌یابند که ممکن است سبب شود یک‌طرف مقطع کاملاً عاری از هر نوع ناخالصی باشد و سمت دیگر حاوی مقادیر زیادی آخال‌های اکسیدی و ناخالصی‌های بزرگ



شکل ۸: ریز ساختارهای تبر (1-M) و (2-A) بعد از حکاکی درمحلول $FeCl_3$ الکلی. درتبر شمار (1-M) شکل A و سرتبر شماره (2-A) در شکل B دانه‌های برنز متبلور و کار شده با دوقلویی و خطوط کرنش.

Fig. 8: Microstructures of axe (1-M) and (2-A) after etching in alcoholic solution $FeCl_3$. In the image of axe No.(1-M) image A and in the image of axe No.(2-A) in image B. Crystallized and worked bronze grains with twins and strain lines

دیگر به شکل سرباره دیده شود [30].

چنانچه در بالا ذکر شد میزان آهن بالا در ناخالصی‌ها می‌تواند به دلیل وجود آهن در کانسنگ‌ها مانند کالکوپریت $CuFeS_2$ (Chalcopyrite) یا وجود اشپایس در مس باشد. حضور اکسید آهن در این ناخالصی‌ها شاهدی بر وجود این ادعا است.

در دیاگرام‌های تعادلی دوتایی Cu-As، حدّ حلالیت آرسنیک در مس ۶/۸۳٪ در دمای $^{\circ}C$ ۶۸۵ (نمودار ۱- الف) است و در دمای پایین‌تر یعنی $^{\circ}C$ ۳۲۵ این حدّ حلالیت در دمای اتاق به ۶/۵٪ می‌رسد [31]. در این دیاگرام یک ساختار یوتکتیک ($\beta+\alpha$) غنی از آرسنیک با ۱۸/۲٪ و دو ترکیب بین فلزی در دمای یوتکتیک $^{\circ}C$ ۶۸۵ مشاهده می‌شود. فاز β غنی از مس با ترکیب Cu_8As، به‌صورت ساختار پریتکتیکی در بین دمای ۳۰۰ و $^{\circ}C$ ۳۵۰ شکل می‌گیرد [32]. فازγ، Cu_3As به‌صورت متجانس در دمای $^{\circ}C$ ۸۲۷ شکل می‌گیرد و تقریباً مستقل از دما در دامنهٔ ترکیبی بین ۲۵/۵ و ۲۷/۵ آرسنیک وجود دارد. مادهٔ معدنی مذکور که به‌صورت طبیعی با ترکیب Cu_3As ایجاد می‌شود، به‌عنوان فاز دومیکیت شناخته می‌شود [33].

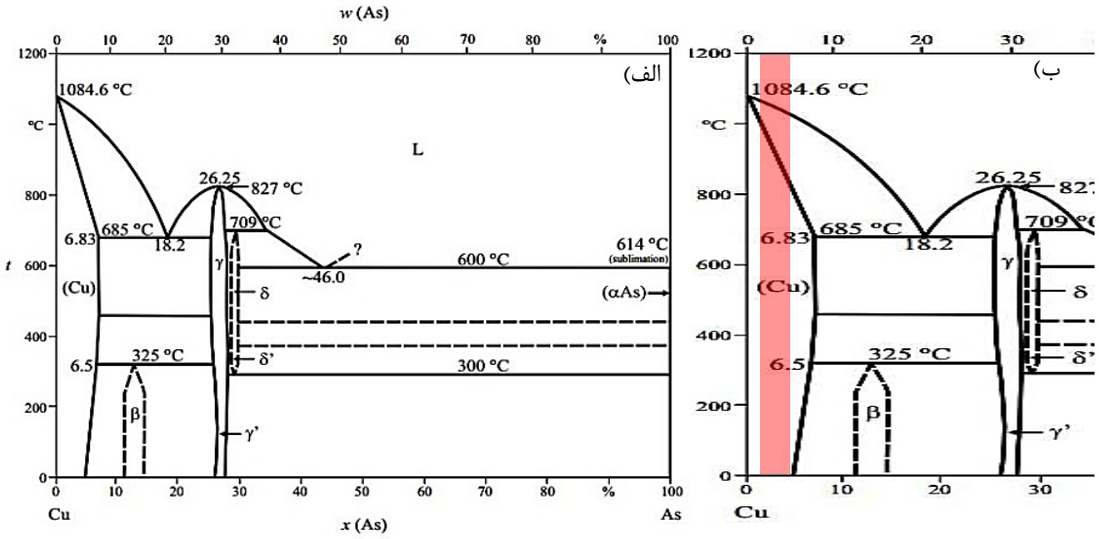
در آلیاژ مس آرسنیکی مانند آلیاژ برنز قلعی با پدیدهٔ جدایش معکوس مواجه هستیم [30,34]؛ که به سرعت سرد کردن، محدودهٔ انجماد و فاصله کوچک بازوی دندریتی بستگی دارد و سبب ایجاد این پدیده می‌شود.

با توجه به عدم تعادلی بودن شرایط ریختگی در عصر باستان و پدیدهٔ جدایش دانه‌ای (Segregation)، فشار ایجادشده توسط بخار آرسنیک سبب می‌شود گاز آرسنیک از داخل محلول مذاب توسط فیدرهایی به سمت قالب حرکت کند و با توجه به شرایط سرد شدن محلول مذاب سبب ایجاد فاز γ, (Cu_3As) دومیکیت در سطح شود. همچنین ایجاد این فاز می‌تواند به‌صورت تعمدّی و از طریق فرایند Cementation [8, 35, 47] در گاو هورز تپه[1] [14, 36]و یا به‌صورت خوردگی تعمدّی در سطح ایجاد شود [13, 37, 38].

اما چنانچه در بالا ذکر شد با توجه به اینکه اشیاء مس حاوی آرسنیک در عصر باستان به‌صورت غیر تعادلی ریخته شده‌اند فاز γ با درصدهای مختلفی از آرسنیک ایجادشده است. نورت آور، ساختار یوتکتیک را در شرایط غیر تعادلی Cu_3As بالاتر از ۲٪ آرسنیک گزارش کرده است [13, 34]. همچنین بود، پیدایش نخستین فاز γ در

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

حدود ۲٪ تا ۱٪ آرسنیک را، مشاهده کرده است [39]. این حالت در دیاگرام‌های فازی ۱-الف نشان داده نشده است.



نمودار-۱.الف) نشان دهندهٔ دیاگرام تعادلی Cu-As در دما و درصدهای مختلف آرسنیک [33]. نمودار ب) نشان دهندهٔ درصد آرسنیک به‌کاررفته در آثار اسپیدژ بزمان که با نوار قرمزرنگ مشخص شده است.

Fig. 1: A: shows the equilibrium diagram of Cu-As at different temperatures and weight percentages of arsenic. Figure-1, B: indicates the weight percentage used in Spidej of Bazman artifacts, which is marked with a red bar

جدایش معکوس در چنین درصدهای پایین، منجر به سطح نقره‌ای درخشان می‌شود؛ اما اولویت سطح نقره‌ای در این آثار می‌تواند دلیلی بر ریخته‌گری کنترل‌شده و ترکیبات عمدی در تولید این پدیده باشد [40, 22, 41, 42].

در نمودار -۱ ب. دامنهٔ آرسنیک در آثار اسپیدژ بزمان بر روی دیاگرام فازی Cu-As با نوار قرمزرنگ نشان داده‌شده است. مطابق دیاگرام فازی در شرایط ریخته‌گری ممکن است یک‌فاز در طی انجماد آرسنیکی ایجاد شود و این فاز، فاز α-(Cu,As) است که در این آلیاژ وجود دارد. به‌هرحال در متالوگرافی و تصاویر SEM ساختار یوتکتیکی (β+α) مشاهده نشده است که حل شدن این ساختار خصوصاً در مقابل حضور ناخالصی‌هایی مانند آنتیموان و قلع در آلیاژ، دشوار است [43] و این مشخص می‌کند که این اشیا فاقد این نوع ساختار هستند.

به‌هرحال با توجه به درصد بالای آرسنیک، تقریباً ۵٪ ، در نمونه‌ها و خوردگی شدید این آثار، در درازمدت به‌احتمال‌زیاد، پدیدهٔ رسوب بعد از رسوب‌گذاری post-precipitation (depositional) ایجاد می‌شود که سبب خواهد شد فاز γ از محلول جامد α غنی از مس بر روی سطح و یا در مرز دانه‌ها [44] رسوب و ظاهری نقره‌ای در سطح، ایجاد کند [10,34,45]؛ اما خوردگی‌های شدیدی که بر روی آثار اسپیدژ وجود دارد به‌احتمال‌زیاد، سبب از بین رفتن ظاهر نقره‌ای این آثار در درازمدت شده است.

٤. نتیجه‌گیری

با توجه به آنالیز SEM-EDS بر روی اشیاء مشخص شد، سر تبرهای مکشوفه از محوطهٔ اسپیدژ از آلیاژ Cu-As-Zn و شیء خنجر از آلیاژ Cu-As به روش ریخته‌گری در قالب ساخته‌شده‌اند. به دلیل فراریّت بالای آرسنیک، غلظت این ماده در ریخته‌گری به‌آسانی قابل‌کنترل نبوده است و سبب کاهش آرسنیک شده است. همچنین در مراحل فرم پذیری بیشتر با عملیات گرمایی (باز پخت) سبب افت بیشتر آرسنیک از محلول جامد شده است؛ اما به‌هرحال درصد بالای آرسنیک حدود ۵٪ در این اشیاء می‌تواند دلیلی بر روش ذوب هم‌زمان در ساخت این آثار باشد. با توجه به درصد بالای ناخالصی‌های آهن تقریباً ۲-۵-۷٪ در ماتریکس اشیاء تبری، به‌احتمال زیاد، یکی از عناصر آلیاژ کننده اشپایس بوده است و آهنگر عصر باستان، بر خواص و ویژگی‌های این ماده که می‌تواند سبب پایین آوردن دمای نقطه ذوب آلیاژ شود، اطلاع لازم داشته است و این موضوع می‌تواند خود به‌عنوان مسئلهٔ

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2020-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

مهمی جهت تأمین انرژی سوخت در این محوطه باشد. از ویژگی دیگر این ماده این است که از آن به‌عنوان یک جزء آلیاژی همراه با مس، برای تولید مس حاوی آرسنیک استفاده‌شده است.

پی‌نوشت

۱. فرایندی که در مجسمه گاو به‌دست‌آمده از هورز تپه آناتولی (۴۰۰۰ ق.م) ایجاد شده است.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از جناب دکتر سید محمدامین امامی، دانشیار و عضو هیئت‌علمی دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان برای کمک و راهنمایی‌شان در پیشبرد این پژوهش سپاسگزاری می‌نمایند. همچنین از داوران ناشناس مقاله، کمال تشکر ابراز می‌گردد.

References

[1] Thornton CP, Lamberg-Karlovsky CC, Liezers M, Young SM. On pins and needles: tracing the evolution of copper-base alloying at Tepe Yahya, Iran, via ICP-MS analysis of common-place items. Journal of Archaeological Science. 2002 Dec 1;29(12):1451-60.

[2] Lechtman H. Arsenic bronze: dirty copper or chosen alloy? A view from the Americas. Journal of field archaeology. 1996 Jan 1;23(4):477-514.

[3] Meier DM. Preliminary archaeometallurgical investigations of Bronze Age metal finds from Shahdad and Tepe Yahya. Iranian Journal of Archaeological Studies. 2011 Apr 1;1(2):25-34.

[4] Kashani P, Sodaei B, YOUSEFI R, Hamivand M. Arsenical Copper production in the Late-chalcolithic period, central plateau, Iran. Case study: Copper-based Artefacts in Meymanatabad. Interdisciplinaria Archaeologica, Natural Sciences in Archaeology. 2013:99-103.

[5] Hauptmann A, Rehren T, Schmitt-Strecker S. Early Bronze Age copper metallurgy at Shahr-i Sokhta (Iran) reconsidered. Deutsches Bergbau-Museum; 2003 Jan 29.

[6] Budd P, Gale D, Pollard AM, Thomas RG, Williams PA. The early development of metallurgy in the British Isles. Antiquity. 1992 Sep 1;66(252):677.

[7] Lechtman H. The manufacture of copper-arsenic alloys in prehistory. Historical Metallurgy. 1985;19(1):141-2.

[8] Thornton CP, Rehren T, Pigott VC. The production of speiss (iron arsenide) during the Early Bronze Age in Iran. Journal of Archaeological Science. 2009 Feb 1;36(2):308-16.

[9] Rehren T, Schneider J, Bartels C. Medieval lead-silver smelting in the Siegerland, West Germany. na; 1999.

[10] Mödlinger M, Sabatini B. A Re-evaluation of inverse segregation in prehistoric As-Cu objects. Journal of Archaeological Science. 2016 Oct 1;74:60-74.

[11] Momeni, N. Emami, S. M. A., Karimy, A. M. Technology and comparsion of two types of gray and red wares from Espidezh cemetery of Bazman in Baluchistan according to the samples deterioration, Iahan. M.A. thesis. Art university of Isfahan, 2018.pp 9-10

[12] Pourzarghan, V., Sarhadi-Dadian, H. Hosseini, S. Identifying the Technology of a Bronze Dagger Discovered in Espidezh Region of Bazman in Sistan and Baluchestan, Iran. Journal of Anthropology and Archaeology June 2017; 5(1):47-54.

[13] Northover JP. Properties and use of arsenic-copper alloys. Old world archaeometallurgy. 1989:111-8.

[14] Scott DA. Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation. Getty publications; 2002.

[15] Craddock PT, Meeks ND. Iron in ancient copper. Archaeometry. 1987 Aug; 29(2):187-204.

[16] Craddock, P. The Composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilisations: The Greeks before the Archaic Period. Journal of Archaeological Sciences. (1976) 3, pp93–113.

[17] Cowell MR. Scientific appendix I: chemical analysis. InCatalogue of Egyptian antiquities in the British Museum, VII, tools and weapons, I, axes 1987 (pp. 96-118).

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

[18] Keesmann I, Onorato AM. Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur frühen Technologie von Kupfern und Kupfer-Arsen-Bronze. na; 1999.
[19] Doonan RC, Day PM, Dimopoulou-Rethemiotaki N. Lame excuses for emerging complexity in Early Bronze Age Crete: the metallurgical finds from Poros Katsambas and their context. Metallurgy in the early bronze age aegean. 2007:98-122.
[20] Merkel JF, Shimada I, Swann CP, Doonan R. Pre-Hispanic copper alloy production at Batan Grande, Peru: interpretation of the analytical data for ore samples. InArchaeometry of pre-Columbian sites and artifacts: proceedings of a symposium organized by the UCLA Institute of Archaeology and the Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, March 23-27, 1992 1994 Oct 27 (pp. 199-227).
[21] Petersen, Ulrich. Geological Framework of Andean Mineral Resources. In George E. Ericksen, Maria Theresa Cafias P., and John A. Reinemund, eds., Geology of the Andes and Its Relation to Hydrocarbon and Mineral Resources. CircumPacific Council for Energy and Mineral Resources, Earth Science Series 11. Houston: Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, 1989: 213-232.
[22] Rostocker W, Dvorak JR. Some experiments with co-smelting to copper alloys. Archeomaterials. 1991;5(1):5-20.
[23] Nazari AM, Radzinski R, Ghahreman A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic. Hydrometallurgy. 2017 Dec 1;174:258-81.
[24] Tylecote RF, Ghaznavi HA, Boydell PJ. Partitioning of trace elements between the ores, fluxes, slags and metal during the smelting of copper. Journal of Archaeological Science. 1977 Dec 1;4(4):305-33.
[25] Coghlan HH. Notes on the prehistoric metallurgy of copper and bronze in the Old World.
[26] Bachmann HG. The identification of slags from archaeological sites. Routledge; 2016 Jun 16.
[27]Hauptmann A. The investigation of archaeometallurgical slag. InArchaeometallurgy in Global Perspective 2014 (pp. 91-105). Springer, New York, NY.
[28] Valério P, Soares AM, Araújo MF, Silva RJ, Porfírio E, Serra M. Arsenical copper and bronze in Middle Bronze Age burial sites of southern Portugal: the first bronzes in Southwestern Iberia. Journal of Archaeological Science. 2014 Feb 1;42:68-80.
[29] Figueiredo E, Araújo MF, Silva RJ, Senna-martinez J. Corrosion of bronze alloy with some lead content: implications in the archaeometallurgical study of Late Bronze Age metal artefacts from "Fraga dos Corvos"(North Portugal). METAL07 (ICOM-CC) Proceedings, Amsterdam. 2007;1:61-6.
[30] Scott DA. Metallography and microstructure in ancient and historic metals. Getty publications; 1992 Jan 2.
[31] Dies K. Herstellungsverfahren von Kupfer und Kupferlegierungen (Ausgewählte Abschnitte). InKupfer und Kupferlegierungen in der Technik 1967 (pp. 67-100). Springer, Berlin, Heidelberg.
[32] Subramanian, P.R, Laughlin, D.E, As-Cu (Arsenic copper). In Subramanian, P.R,.editor, phase diagrams. 1994: 43-52. The materials information Society, Materials Park. Ohio.
[33] Junk M. Material properties of copper alloys containing arsenic, antimony, and bismuth.
[34] Meeks N. Surface characterization of tinned bronze, high-tin bronze, tinned iron and arsenical bronze. InMetal plating and patination 1993 Jan 1 (pp. 247-275). Butterworth-Heinemann.
[35] Eaton ER, McKerrell H. Near Eastern alloying and some textual evidence for the early use of arsenical copper. World Archaeology. 1976 Oct 1;8(2):169-91.
[36] Ogilvie RE. A Few Examples of Electron Microanalysis of Art Objects at the Boston Museum of Fine Arts. Microscopy and Microanalysis. 2001 Mar;7(2):193-199.
[37] Budd P. A metallographic investigation of Eneolithic arsenical copper artefacts from Mondsee, Austria. Historical metallurgy. 1991;25(2):99-108.
[38] Budd, P.D, determination of the manufacturing processes of early prehistoric arsenical copper artefacts by

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2028-03-13]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]

microstructural analysis based on Re-evaluation of mechanical properties of copper -Arsenic alloys (unpublished phd, university of Bradford). 1991b.
[39] Budd P. Eneolithic arsenical copper: heat treatment and the metallographic interpretation of manufacturing processes. Archaeometry. 1991;90:35-44.
[40] Lechtman H. The manufacture of copper-arsenic alloys in prehistory. Historical Metallurgy. 1985;19(1):141-2.
[41] Pollard AM, Thomas RG, Williams PA. Some experiments concerning the smelting of arsenical copper. Archaeological Sciences. 1989 Sep:169-74.
[42] Giumlia-Mair A, Keall EJ, Shugar AN, Stock S. Investigation of a copper-based hoard from the Megalithic site of al-Midamman, Yemen: an interdisciplinary approach. Journal of Archaeological Science. 2002 Feb 1;29(2):195-209.
[43] La Niece S, Carradice I. White copper: the arsenical coinage of the Libyan revolt 241-238 BC. Historical metallurgy. 1989;23(1):9-15.
[44] Pereira F, Silva RJ, Soares AM, Araújo MF, Oliveira MJ, Martins RM, Schell N. Effects of long-term aging in arsenical copper alloys. Microscopy and Microanalysis. 2015 Dec 1;21(6):1413.
[45] Emami, S.M.A, Jafari, J. Archaemetallugical studies on corrosion behavior of Cu-As alloys from LAMA (2nd millennium BC), Iran In: Arzarello, Marta. Djindjian, François. Oosterbeek, Luiz. (Eds) - UISPP Journal The Journal of the International Union of Prehistoric and Protohistoric Sciences. 2019. Vol 2-1: pp24-32.
[46] Figueiredo E, Senna-Martinez JC, Silva RJ, Araújo MF. Orientalizing artifacts from Fraga dos Corvos rock shelter in North Portugal. Materials and Manufacturing Processes. 2009 Jul 24;24(9):949-54.
[47] Smith CS. An examination of the arsenic-rich coating on a bronze bull from Horoztepe. InApplication of science in examination of works of art-proceedings of the seminar: June 15-19, 1970, conducted by the research laboratory, Museum of Fine Arts, Boston, Massachussetts 1973 (pp. 96-102).

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-13]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.8.4]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.75]