Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

پژوهه باستان‌سنجی ۱۴۰۲؛ ۹(۱)؛ ۱۶۷-۱۹۶

پژوهه باستان‌سنجی

DOI: 10.66224/jra.9.1.332

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

مقاله مروری

# مروری بر استحصال و ویژگی‌های آلیاژهای مس– آرسنیکی در دنیای باستان (مقاله مروری)

**وحید پورزرقان [۱*]، سیدمحمدامین امامی [۲]، حمیدرضا بخشنده‌فرد [۳]**

۱. دانش‌آموخته دکتری تخصصی حفاظت و مرمت، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۲. استاد، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

۳. دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۱۰

## چکیده

بی‌شک یکی از مهمترین عناصر آلیاژکننده در دنیای باستان، عنصر آرسنیک است که نقش مهمی در دست‌ساخته‌های آلیاژهای اوایل عصر برنز را ایفا کرده است. آلیاژهای مس آرسنیکی و برنزهای آرسنیکی بی‌تردید به‌عنوان یک آلیاژ ساخته‌شده دست بشر از جایگاه ویژه‌ای در بین باستان‌شناسان و محققان فلزگری کهن برخوردار است. آرسنیک به‌عنوان یک عنصر آلوده‌کننده و ناخالصی در تمام محیط به‌صورت پراکنده وجود دارد و فلزگر باستان با توجه به معایب و مضرات این عنصر برای اهداف آیینی و کاربردی، در تولید آلیاژ مس آرسنیکی استفاده کرده است. آرسنیک به‌عنوان یک عنصر چالش‌برانگیز در ساخت این آثار و همچنین ویژگی‌های خاصی که در سطح این آثار ایجاد می‌نماید، ظاهر می‌گردد که از مهمترین ویژگی این عنصر در ریخته‌گری، ایجاد جدایش معکوس در سطح این آثار است که ایجاد پدیده عرق آرسنیک در این آلیاژها می‌نماید. مواد معدنی اولیه مورد استفاده در ساخت این آلیاژها اولوینیت $Cu_2(AsO_4)(OH)$ یا کیلنوتیس $Cu_3(AsO_4)(OH)$، سولفور آرسنید آهن FeAsS و انارژیت $Cu_3AsS_4$ هستند که یا به‌صورت احیاء مستقیم یا به روش ذوب همزمان Co-Smelting مورد استحصال قرار گرفته‌اند و یا اینکه آرسنیک به‌صورت آگاهانه از طریق Speiss، در تولید آلیاژ مس آرسنیکی در هزاره سوم مورد استفاده قرار گرفته است. از استحصال این فلزات چندین محصول دیگر همراه با ذوب همزمان که شامل مات Matt، اشپایس Speiss و سرباره Slag است، ایجاد می‌شوند. هدف اصلی این مقاله با توجه به اهمیت موضوع آلیاژهای مس آرسنیکی در حوزه باستان‌شناسی و بررسی‌های فلزگری کهن، ارائه یک بررسی جامع در مورد روش‌های استحصال، ویژگی‌های فیزیکی این آلیاژها و نقش آرسنیک و تأثیر آن به‌عنوان عنصر آلیاژی در شکل‌گیری سطح نقره‌ای و همچنین محصولات جانبی دیگر به‌عنوان موضوعی پراهمیت در بررسی آلیاژهای اوایل عصر برنز پرداخته شده است.

**واژگان کلیدی:** آلیاژهای مس–آرسنیکی، عرق آرسنیک، مات، اشپایس، سرباره، فلزگری کهن

* نویسندهٔ مسئول مکاتبات: اصفهان، دانشگاه هنر، دانشکده‌ی حفاظت و مرمت.

پست الکترونیکی: Vahidpourzarghan@gmail.com

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

## ۱. مقدمه

استفاده از مس دست‌کم به ده هزار سال ق.م برمی‌گردد. نخستین شواهد برای استخراج این فلز از رسوب‌های مس طبیعی از محوطه‌ی Cagonu tepesi در جنوب شرقی ترکیه است که به شکل مهره‌هایی از مالاکیت و مس طبیعی یافت شده است. همچنین در هزاره ۹ تا ۷ ق.م در تپه علی کوش در غرب ایران نیز چنین مهره‌هایی کشف شده است [1]. آلیاژهای مس و آرسنیک و برنزهای آرسنیکی، در سرتاسر خاور نزدیک و اروپا از اوایل هزاره چهارم ق.م تا اواخر عصر برنز تولید و استفاده شده است [2]. در آمریکا، برنزهای آرسنیکی نخست در ناحیه آند [3] Andean در جنوب آمریکا توسعه یافت [4-5].

برنزهای آرسنیکی در پایان هزاره ۴ و در اوایل هزاره سوم ق.م عموماً با غلظت بالای ۵ درصد آرسنیک مورد استفاده قرار گرفته است و این در حالی است که برنزهای قلعی در طی میانه هزاره سوم ق.م معرفی شده‌اند. هوسلر معتقد است که آرسنوپریت منبع اصلی آرسنیک در غرب مکزیک برای تولید گسترده برنز آرسنیکی از ۱۲۰۰ ق.م تا استیلای اروپا بود. با توجه به آزمایش‌های انجام‌شده، برخی از زنگ‌های ساخته‌شده در غرب مکزیک، حاوی ۱۳ درصد وزنی آرسنیک بوده است و حتی در برخی درصد آرسنیک بین ۲۲ تا ۲۳ درصد وزنی شناسایی شده است [6]. به‌هرحال نخستین ماده خام استفاده شده برای ذوب مس بدون شک از طریق رسوبات مس اکسیدی تهیه شده است [7].

شواهدی از ذوب مس به شکل سرباره‌های اولیه در محوطه‌های آناتولی مانند چاتال‌هیوک پیدا شده است که به هزاره ششم ق.م می‌رسد. ذوب ناخودآگاه یا تصادفی کانه‌های مس با آرسنیک در نخستین مدل‌های اولیه از آلیاژهای مس–آرسنیکی با رنگ طلایی و ویژگی‌های سخت‌کنندگی خوبی حاصل شده است. شواهدی از این سرباره‌ها نیز در اریسمان [8] و تپه حصار [9] به‌صورت چندین تن از اشپایس که در تولید آلیاژهای آرسنیکی مورد استفاده قرار گرفته، مشاهده می‌شود.

یکی از مهمترین ناحیه‌های ایدئال برای تولید مس آرسنیکی، کشور ایران است که شامل ذوب سنگ‌های معدنی پیچیده سولفور آرسنید است [10]. مهمترین محل تولید مس آرسنیکی و برنز آرسنیکی در جنوب شرق ایران، شامل تمدن هلیل‌رود [11]، اسپیدژ بزمان[16-12] و شهر سوخته [13, 17] مربوط به هزاره سوم ق.م است.

در آناتولی، ایران، عمان و قبرس بیشتر رسوبات مس شامل کانه‌های سولفیدی است که مس از این کان‌سنگ‌های سولفیدی استحصال شده است، این کان‌سنگ‌ها در ابتدا تحت شرایط اتمسفری، جهت تولید مس و سولفور دی‌اکسید برشته شده است. در صورت کامل نشدن، مرحله ابتدایی، ترکیب ناخالصی از مس و سولفید مس ایجاد می‌شود که به‌عنوان مات شناخته می‌شود. مات باید کاملاً با اکسیدها برشته شود و به‌وسیله کربن برای تولید بیشتر یا کمتر مس خالص کاهش یابد [19-18].

هدف از این مقاله بررسی فرایند تولید آلیاژهای مس–آرسنیکی، بررسی شرایط ترمودینامیکی و فازی این آلیاژ، ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و تأثیر آرسنیک از طریق روش‌های مختلف در ایجاد سطوح نقره‌ای در فلزگری کهن و همچنین محصولات جانبی تولیدشده، است.

## ۲. ویژگی‌های شیمیایی آرسنیک

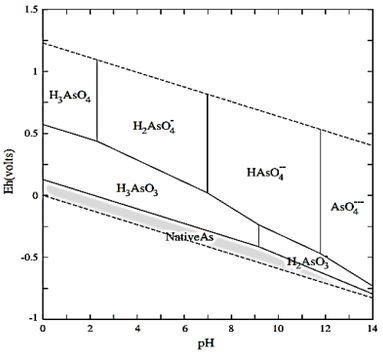
آرسنیک با علامت شیمیایی As، جزء نیمه فلزات در جدول تناوبی قرار دارد. جایگاه این عناصر در جدول تناوبی بین فلزات و نافلزات قرار دارد. مقدار این عنصر در پوسته زمین، کم است (Emsley As= 1.8ppm)[20].

پیکره‌بندی الکترونی آرسنیک به‌صورت $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$ است که باعث ایجاد افزایش الکترون و اوربیتال‌های پرنشده می‌شود [21].

ظرفیت آرسنیک به حالت‌های مختلف اکسیداسیون که متشکل از ۳– (آرسین)، ۰ (آرسنیک)، ۳+ (آرسنیت) و ۵+ (آرسنات) است، وجود دارد. شکل ساختاری $As^{3+}$ شامل سه پیوند هرمی و یک جفت الکترون به‌عنوان بازوی چهارم وجهی است. در محلول آبی، آرسنیت با ساختار هرمی، شامل سه لیگاند اکسیژن و جفت الکترون تنها را حفظ می‌کند. آرسنیک پنج ظرفیتی، چهاروجهی منتظم است که به لیگاندهای اکسیژن پیوند خورده است و در نتیجه، آنیون آرسنات $(AsO_4)^{3-}$ پایدار را ایجاد می‌کند. آرسنیک معمولاً به‌عنوان اکسی آنیون‌های معدنی آرسنیت $(As^{3+})$ یا آرسنات

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

($As^{5+}$) یافت می‌شوند [22]. ترکیبات آرسنیک می‌تواند به‌صورت گونه‌های آلی یا معدنی، وجود داشته باشد و به‌طور معمول گونه‌های آرسنیک محلول معدنی، سمی‌تر از ترکیبات آرسنیک آلی محلول هستند [23]. گونه‌های غالب را در مرزهای خط آب، در سیستم $As\text{-}H_2O$ در دمای ۲۵ °C و در فشار ۱bar نشان داده شده است. در یک محیط اکسنده‌تر آرسنات به‌طور کلی، شکل غالب آرسنیک است که در (شکل ۱) قابل مشاهده است.




شکل ۱: دیاگرام Eh-pH برای سیستم As-O-H در ۲۵℃ و فشار 1Bar. ΣAs در M -106 تنظیم شده است.

Fig. 1: Eh-pH diagram for As-O-H system at 25°C and 1 Bar pressure. ΣAs is set at M10-6.

آرسنیک پنج ظرفیتی به شکل $H_3AsO_4$ در pH پایین، ۲ است. همچنین $H_3AsO_4$ به‌صورت $H_2AsO_4^-$، $H_2AsO_4^{2-}$ و $AsO_4^{3-}$ در مقادیر pH، بالاتر از ۲ تجزیه می‌شود. آرسنیت به‌صورت $H_3AsO_3$ در pH=۹ ظاهر می‌شود. $H_3AsO_3$ در pH بالای ۹ به‌صورت $HAsO_3^{2-}$، $AsO_3^{3-}$ و $HAsO_3^{2-}$ تجزیه می‌شود. آرسنیت و آرسنات هر دو در آب محلول هستند. بااین‌حال آرسنیت سمی‌تر از آرسنات است [24-25].

آرسنات تمایل بیشتری نسبت به آرسنیت برای رسوب خارج از محلول با افزودن کاتیون فلزی دارد. رسوبات فلزهای آرسنات به‌صورت کلی از فرم $Mn(AsO_4)_m.H_2O$ پیروی می‌کند [26].

پایداری رسوبات به کاتیون مورد استفاده برای تشکیل رسوب و شرایطی که در آن رسوب نگهداری می‌شود به دما و پتانسیل اکسایش، کاهش (Eh) بستگی دارد [27]. تحرک آرسنیک به غلظت آرسنیک و سایر گونه‌های موجود (مانند کاتیون‌های فلزی، خاک رس و ...) pH و Eh بستگی دارد [28]. ازاین‌رو آرسنیک به‌دلیل سمیت آن در محدوده وسیعی از pH و Eh بسیار نگران‌کننده است. سمیت آرسنیک بین حالت‌های اکسیداسیون آرسنیک، متفاوت بیان شده است، یعنی آرسین سمی‌تر از آرسنیت و آرسنیت سمی‌تر از آرسنات است [29].

## ۳. ترکیبات آرسنیک با دیگر عناصر

سولفید آرسنیک به‌نام انارژیت $Cu_3AsS_4$ یک کانی راهنما، حاوی رسوبات کم مس در آهن است [30]. عناصر آرسنیک، آنتیموان و بیسموت عناصری با گرایش کالکوفیل و مقداری سیدروفیل هستند. میل ترکیبی آرسنیک با مواد معدنی سولفیدی بیشتر است اما به‌هرحال میزان کمی از آرسنیک می‌تواند در ترکیبات بین فلزی، نیز قرار گیرند [30]. آرسنیک به‌عنوان یک محصول جانبی، اغلب در مس و سنگ آهن وجود دارد. همچنین آرسنیک میل ترکیبی زیادی به کبالت و نیکل از خود نشان می‌دهد که به سنگ معدن، خصوصاً رگه‌های گرمابی مرتبط است. آرسنوپریت به‌عنوان حامل طلا، قابل توجه است و عمدتاً طلا به‌صورت ناخالصی کوچکی در آرسنوپریت وجود دارد. آرسنیک طبیعی ممکن است حاوی آنتیموان باشد و جامد SbAs را تشکیل دهد [31]. آرسنیدهای مس شامل آلگودنیت، دومیکیت و ویتینیت هستند. طلا و نقره اغلب به آرسنید و همچنین آرسنیدهای سولفیدی متصل هستند. Ni-As نیکولیت (Nicclite) نسبتاً نادر است. تناتیت فهلور یکی از رایج‌ترین سنگ معدن آرسنیک، در کنار آرسنوپریت و انارژیت است؛ مانند تتراهیدریت آنتیموان- فهلور که اغلب دارای ۲ درصد وزنی نقره است [32]. اکسیداسیون سوپرژنی آرسنوپریت یا مواد معدنی غنی از آرسنیک در ارتباط با مس (فاهلور، انارژیت) می‌تواند منجر به ایجاد مس آرسنات‌های سبزرنگ شود. آرسنات‌های سبزرنگ در گوسان‌ها و پوشش‌های شسته‌شده رخ می‌دهند و به‌آسانی می‌تواند با مس خالص اشتباه گرفته شود. تعداد زیادی از آرسنات‌ها با طیف گسترده‌ای از فلزات دیگر مانند (Pb, Cu, Fe, Zn, Ni, Co) ترکیب می‌شوند. جدایش آهن آرسنیک در هیدروکسید آهن می‌تواند منجر به تجمع آرسنیک بر روی سطح و یا در آب زیرزمینی شود [33].

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

آرسنیک تحت شرایط اکسیدکننده، اکسیدها (هیدروکسی) آهن، حلالیت آرسنیک را کنترل می‌کنند. آرسنیک‌ها در نزدیک سطح متمرکز می‌شوند [30].

بیشترین حلالیت آرسنیک در مس برابر با ۷/۹۶ درصد وزنی آرسنیک در دمای ۶۸۵ °C است و بعد از آن حلالیت کاهش می‌یابد. در این مرحله با کاهش دما، آرسنیک اضافه‌شده به‌طور قابل توجهی دمای کریستالیزاسیون را کاهش می‌دهد [30].

در (جدول ۱)، مهمترین ترکیبات آرسنیک با دیگر عناصر آورده شده است. از مهمترین ترکیبات فلز مس با آرسنیک شامل: آرسنوپریت FeAsS، انارژیت $Cu_3AsS_4$، دومیکیت $Cu_3As$ و تریپکیت $CuAs_2O_4$ است. شبه‌فلز آرسنیک با دیگر عناصر ترکیباتی ایجاد می‌کند که تاکنون تحقیقی در این زمینه انجام نشده است.

جدول ۱: رایج‌ترین مواد معدنی حاوی آرسنیک [34].

Table 1: The most common minerals Containing Arsenic [34]

| 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 | $FeAsO_4.2H_2O$ |

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

## ٤. استخراج فلزات آرسنیکی

فلزگران برای استفاده از مس–آرسنیکی به‌عنوان یک ماده در ساخت یک شی، نیاز به استخراج آن از کان‌سنگ اولیه داشته‌اند؛ بنابراین استخراج و استحصال آلیاژ مس–آرسنیکی از طریق ذوب احیا مستقیم یا ذوب هم‌زمان (توام) که شامل مراحل زیر است، انجام می‌شود:

### ٤-١. روش احیا مستقیم

ذوب به روش احیا مستقیم در یک بوته یا کوره ساده انجام

واکنش (۴-۱)

درصورتی‌که مواد معدنی فلزی در کانسنگ آرسنات مس، یعنی Olivenite,$Cu_2(AsO_4)(OH)$ روی کانسنگ سولفور آرسنید مس Enargite, $Cu_3AsS_4$ تشکیل شود.

واکنش (۴-۲)

بیشتر کانه‌های حاوی آرسنیک دنیا، سولفیدی هستند. برای مثال کانه سولفور آرسنید مس مانند، انارژیت Enargite. کانه سولفور آرسنید آهن FeAsS, arsenopyrite در ناحیه آند، Andase هرچند ازنظر فراوانی دارای میزان کمی از آرسنیک است اما به‌هرحال دارای عنصر آرسنیک هستند. کانه‌های سولفیدی نمی‌توانند از طریق مونواکسید کربن احیا شوند. این واقعیت دلیل بر آن شده است که بسیاری از

برشته‌کردن (۴-۳)

ذوب مستقیم (۴-۴)

شده است، برای به‌دست آوردن مس فلزی، استفاده از مواد معدنی اکسیدی آن، مناسب است که در این شرایط، محیط ذوب باید شامل محیط احیاکننده باشد؛ و این شرایط از طریق احتراق جزئی به‌وسیله زغال چوب که ایجاد مونوکسید کربن CO می‌کند، تهیه می‌شود. مونوکسید کربن با اکسیژن در مواد معدنی کانسنگ ترکیب می‌شود و کانه به ترکیبات فلزی آن احیا می‌شود. معادله‌های (۱-۴ و ۴-۲) مثال‌هایی از واکنش ذوب مستقیم در مجاورت کوره یا بوته است[35-36].

$$CuCO_3 + CO \xrightarrow{\text{گرما}} Cu + 2CO_2\uparrow$$

کربنات مس — مونوکسید کربن — مس فلزی — گاز

ذوب به روش احیا مستقیم از کانه اکسیدی، آلیاژی از مس و آرسنیک که دو ترکیب فلزی از مواد معدنی هستند ایجاد می‌شود که واکنش آن به‌صورت زیر است.

$$CuAsO_4 + 4CO \xrightarrow{\text{گرما}} Cu, As + 4CO_2\uparrow$$

آرسنات مس — آلیاژ مس - آرسنیکی

محقق‌ها [37-40] پیشنهاد کردند که آهنگرهای اولیه تنها انتخاب در دسترس برای استخراج فلز از کانه‌های سولفیدی، استفاده از روش دو- مرحله‌ای به شرح زیر است.

۱-برشته‌کردن.

۲-به دنبال برشته‌کردن از طریق ذوب مستقیم، کانه اکسیدی و کانه سولفید تولید شده که دارای واکنش‌های (۴-۴، ۴-۳) است.

$$CuS + 11/2\ O_2 \xrightarrow{\text{گرما}} CuO + SO_2\uparrow$$

سولفید مس — اکسیژن — اکسید مس — گاز

$$CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2\uparrow$$

اکسید مس — فلز مس

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

با توجه به آزمایش‌های صورت گرفته توسط لخمن نشان داده شد درصورتی‌که کان‌سنگ یک سولفور آرسنید، شامل مس و آرسنیک باشد. واکنش محصولات متفاوت به محض برشته‌شدن، مطابق واکنش‌های (۴–۵، ۴–۶) انجام می‌شود.

برشته‌کردن (۴–۵)

$$8CuAsS + 22\,½\,O_2 \xrightarrow{\text{گرما}} 6CuAsO_4 + 2CuO + As_2O_3\uparrow + 8SO_2\uparrow$$

گاز بخار اکسید مس آرسنات مس

ذوب مستقیم (۴–۶)

$$CuAsO_4 + 4CO \longrightarrow Cu, As + 4CO_2\uparrow$$

آرسنات مس آلیاژ مس- آرسنیکی

گاز کربن دی‌اکسید مطابق با واکنش (۴–۶) نیز از محیط خارج می‌گردد.

## ۲.٤. استخراج فلزات به روش ذوب همزمان (Co-smelting)

با توجه به اینکه سولفور موجود به‌عنوان سولفید در مواد معدنی فلزی متعلق به کانه‌های اولیه، می‌تواند، کانه اکسید مس را به مس فلزی در ذوب هم‌زمان احیا کند [41]. شرایط ترمودینامیکی که تحت استخراج مس از اکسیدهایش صورت می‌گیرد، می‌تواند با سولفور به‌عنوان یک عامل احیاکننده بررسی شود. ازاین‌رو زغال چوب نمی‌تواند به‌عنوان سوخت موردنیاز ذوب محسوب شود، زیرا هم مس و هم آرسنیک در طی برشته‌شدن، اکسید می‌شوند که در ابتدا به فرم آرسنات مس و تری اکسید آرسنیوس $As_2O_3$ که به‌صورت دود یا بخار سفید هستند از محیط خارج می‌شوند. مطابق با واکنش (۴–۵) در ذوب مستقیم آلیاژ Cu-As تولید می‌شود که منجر به ایجاد مونواکسیدکربن که غیر ضروری است، می‌شود. در ذوب هم‌زمان اکسید و کانه‌های سولفید با هم مخلوط می‌شوند و در کوره یا بوته آهنگری شارژ می‌شوند.

## ۳.٤. ذوب هم‌زمان کانه‌های اکسید مس با مس یا آهن سولفور آرسنید

در واکنش سولفور از طریق واکنش (۴–۷) اکسیده‌شده و به‌عنوان یک عامل احیاکننده، به‌صورت گاز از محیط خارج می‌شود. زمانی‌که محتوای شارژ یک کانه سولفور آرسنید از مس یا آهن باشد، حذف مرحله برشته‌کردن به شدت باعث کاهش، اکسیداسیون آرسنیک به بخار $As_2S_3$ می‌شود. واکنش (۴–۸).

ذوب مس با انارژیت (۴–۷)

$$8CuCO_3 + Cu_3AsS_4 \xrightarrow{\text{گرما}} Cu, As + 4SO_2\uparrow + 8CO_2\uparrow$$

کربنات انارژی آلیاژمس–آرسنیک گاز مونوکسید کربن

ذوب مس با آرسنوپریت (۴–۸)

$$3CuCO_3 + FeAsS \xrightarrow{\text{گرما}} Cu, As + FeO + SO_2\uparrow + 3CO_2\uparrow$$

آرسنوپریت اکسید

## ۵. محصولات به‌دست‌آمده از ذوب هم‌زمان

چندین محصول دیگر ممکن است از ذوب هم‌زمان همراه فلز یا آلیاژ باشد، ایجاد شود که به غلظت گوگرد و آهن در شارژ بستگی دارد. این محصولات شامل موارد زیر است.

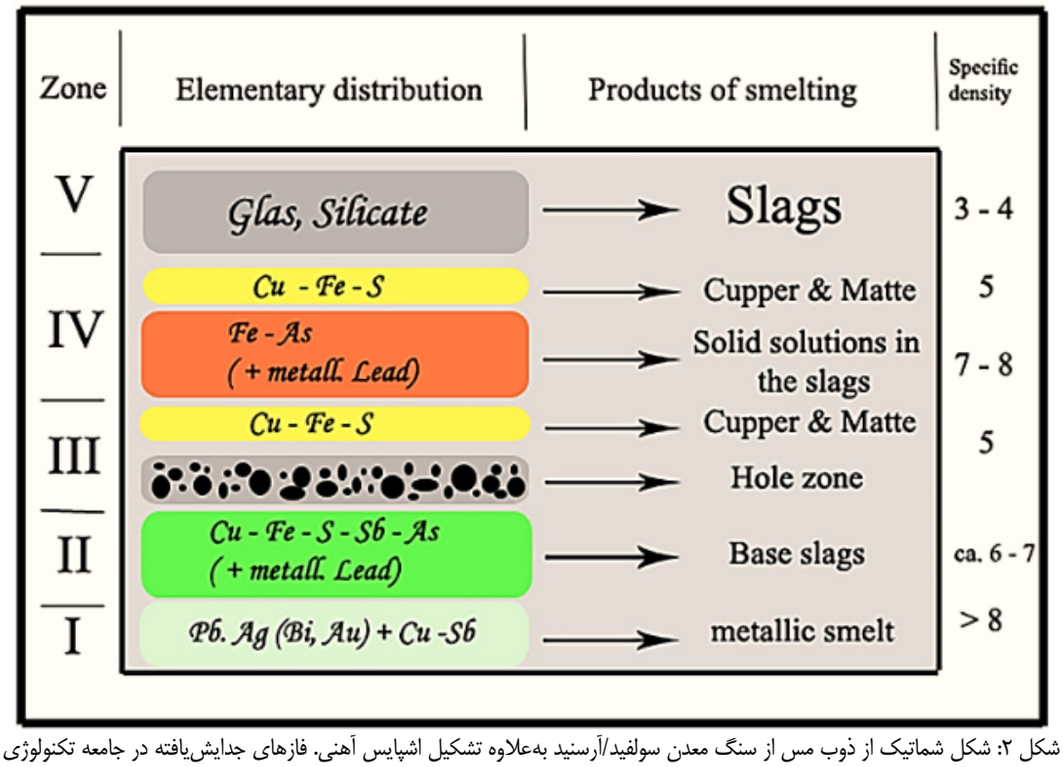
۱– مات (Matt): سولفیدهای مس یا مس و آهن (به‌عنوان مثال: $CuS, Cu_2S, Cu_5FeS_4$).

۲– اشپایس (Speiss): آرسنیدهای مس و آهن.

۳– سرباره (Slag): زمانی که سیلیس $SiO_2$ کافی در سنگ‌های معدن با اکسید آهن (FeO) موجود باشد،

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

به‌صورت فایلیت با ترکیب ($Fe_2SiO_4$) که تا حدی به‌صورت آمورف است ایجاد می‌شود. به‌جز لایه نیمه بلوری در نزدیکی مات که حاوی فایلیت و به‌صورت کشیده است؛ که قسمت بین بخش‌های آمورف و کریستالی به‌وضوح مشخص است که اجزاء ریز و کروی شکل فلزی و نیمه فلزی مواد به‌صورت پراکنده در آن رخ می‌دهد [30]. نحوه توزیع و موقعیت این عناصر در (شکل ۲) آورده شده است.




شکل ۲: شکل شماتیک از ذوب مس از سنگ معدن سولفید/آرسنید به‌علاوه تشکیل اشپایس آهنی. فازهای جدایش‌یافته در جامعه تکنولوژی باستان بر اساس وزن مخصوص‌شان [42,15].

Fig. 2: Schematic diagram of copper smelting from sulphide/arsenide ores with the formation of ferric sprite. Separated phases in ancient technological society based on their specific gravity [42,15].

### ۵-۱. مات (Matt)

کلمه مات، مخلوط مذاب سولفیدی فلزات سنگین، ترجیحاً آن‌هایی که از مس، آهن و سرب که از سرباره سیلیسی در طی فرایند ذوب جدا شده‌اند را توصیف می‌کند [43]. مات‌ها، گاهی، حاوی مقداری اکسید هستند. سرباره‌های سیلیسی و سولفیدی فقط در حد بسیار محدود قابل اختلاط هستند. سولفیدها چگالی بیشتری نسبت به سرباره سیلیسی پیرامون که با آن تولید شدند را دارد. چگالی سرباره حدود $gr/cm^3$ ۴-۵ است. چگالی مات (مس)، حدود $gr/cm^3$ ۵/۴-۸/۸ و حتی بالاتر با محتوای سرب است. بر این اساس و در حالت ایدئال یک جدایش گرانشی بین دو حالت مایع وجود دارد که کزمن جدایی سرباره و مات را توضیح داده است (شکل ۱) [44]. سولفیدهای مس ممکن است حاوی مواد مختلفی از فلزات دیگر باشند درصورتی‌که میل به ترکیب با گوگرد را دارند. این فلزات شامل آهن، آرسنیک، آنتیموان، نیکل، کبالت و روی است. علاوه بر این مات می‌تواند حاوی طلا و نقره باشد. در بیشترین مقدار آرسینک یا آنتیموان، جداسازی اشپایس رایج است. مات مس یا مات آهن-مس یا مات سرب، محصولات واسطه‌ای، در استخراج مس یا نقره از سنگ معدن سولفیدی یا سولفاته هستند (جدول ۲). یکی از مزایای اصلی ذوب برای مات، مایع‌سازی و جداسازی سریع آن حتی قبل از تشکیل یک سرباره سیلیسی است. نقطه ذوب سولفیدها نسبتاً کم است و این امر به جداسازی بهتر مات از سرباره کمک می‌کند.

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

جدول ۲: فازهای سولفیدی در مات‌ها در سرباره‌های فلزگری کهن و مدرن [47-45].
Table 2: Sulphide phases in mattes in archaeometallurgical and modern slags [45-47].

| فارسی | اسم فاز لاتین | فرمول شیمیایی | Cu(wt%) | Fe (wt%) | Other (wt%) |
|---|---|---|---|---|---|
| برونیت | Bornite | Cu5FeS4 | ۶۳/۳ | ۱۱/۱ | – |
| ایدایت | Idaite | Cu3FeS4 | ۵۰/۹ | ۱۴/۹ | – |
| کالکوسیت، دیجنیت | Chalcocite, digenite | Cu9+xS5 | ۸۰ | – | – |
| کالکوپریت | Chalcopyrite | CuFeS4 | ۳۴/۶ | ۳۰/۴ | – |
| کالکوپیروتین (ایزوکوبانیت) | Chalcopyrrhotine (Isocubanite) | CuFe2S3 | ۲۳/۴ | ۴۱/۲ | – |
| کوولیت | Covellite | CuS | ۶۶/۵ | – | – |
| کوبانیت | Cubanite | CuFe2S3 | ۲۳/۴ | ۴۱/۲ | – |
| کوپروستسبیت | Cuprostibite | Cu2Sb | ۵۱/۱ | – | ۴۸/۹(Sb) |
| گالنیت | Galenite | PbS | – | – | ۸۶/۶ (Pb) |
| کوتکیت | Koutekite | Cu5As2 | ۶۸ | – | – |
| پیروتیت | Pyrrhotite | Fe1-xS | ۴/۵ ≥ | ۶۰/۴ | – |
| اسفالریت، وورتزیت | Sphalerite, wurzite | ZnS | – | ۱۴/۷ | ۵۱/۶ (Zn) |
| تالناخیتی | Talnakhite | Cu9Fe8S16 | ۳۷/۲ | ۲۱/۸ | ۷/۶ (Ni) |

از محصولات تشکیل‌شده چه در بوته و چه در کوره ذوب فلزات، شامل سرباره، مات، اشپایس و فلز است. بااین‌حال، با توجه به بررسی‌های لخمن، مات کوره و بوته ازلحاظ شیمیایی دارای دو جنبه متفاوت‌اند. مات کوره دارای ترکیب کالکوسیت $Cu_2S$ هستند، این درحالی‌است که مات کوره‌ای دارای ترکیب برونیت $Cu_5FeS_4$، با ۶ درصد وزنی آهن است که به‌عنوان کمک‌ذوب عمل می‌نماید. جنبه دوم ازنظر فیزیکی، مات‌های بوته، دارای لایه‌های مجزا و منسجمی هستند. مات کالکوسیتی معمولاً تمایل به توزیع همگنی در سرتاسر دانه‌ها یا پوسته اطراف فلز را دارد، اما در مات کوره‌ای، مات‌های بورنیت به‌صورت لایه‌ای کاملاً جداشده در بالای توده فلز دیده می‌شوند. در ترکیب مات و به‌ویژه نسبت آهن به مس، میزان اکسیژن موجود می‌تواند جهت اکسیداسیون آهن خارج از مات، نقش قابل توجهی را ایفا کند که نشان می‌دهد اکسیژن، در تعادل آهن به مگنتیت در سرباره آهن – اشباع از سیلیکات و در مقایسه کلی، می‌توان گفت، حلالیت اکسیژن در مات بوته، نسبت به مات کوره کمتر است. البته در آزمایش انجام شده توسط ساندمن [48] نشان می‌دهد که نه‌تنها اکسیژن نقش مهمی را ایفا می‌کند، بلکه دما نیز تأثیر بسیار مهمی در تشکیل برونیت Bronite دارد. با توجه به سطوح اکسیژن، برونیت در دمای کم پایدارتر است. ازاین‌رو احتمال می‌رود که سرعت خنک شدن کوره، کمتر از سرعت خنک شدن بوته باشد.

### ۵-۱-۱. مس مات (مس رشته‌ای Filament Copper)

مس خالص تنها در مات برونیت که از ذوب کوره به دست آمده است، یا در داخل خرج و فروج و یا در شکاف‌هایی داخل مات که به‌صورت رشته‌ای رشد کرده و یا به‌عنوان یک نوار در مرز مشترک مات و آلیاژ فلزی است، ظاهر می‌شوند. شکاف امتزاج‌پذیری در سیستم Cu-Fe-S این تأثیر را توضیح می‌دهد. در این بررسی توسط تیدمن، مس

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

خالص از مذاب با ترکیب تقریبی $(Cu_2S)_2FeS$ تقریباً ۶۲ درصد وزنی مس که این مذاب به برونیت و رسوب‌های مس به‌صورت «مس مویرگی» یا «مس رشته‌ای» تجزیه می‌شود، نشان داده شده است. تیدمن این واکنش را به‌صورت واکنش (۵-۱) شرح می‌دهد [49-50].

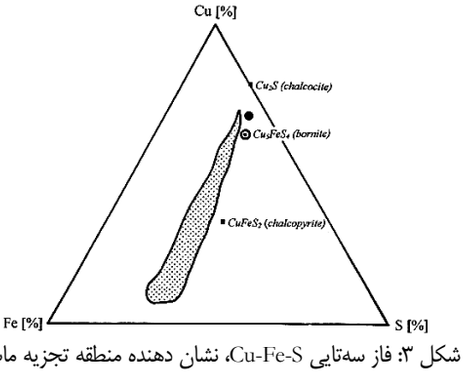
$$4(Cu_2S)_2FeS \rightarrow 2(Cu_2S)_3Fe_2S_3 + 4\,Cu \qquad \text{واکنش (۵-۱)}$$

در واکنش (۵-۱) مذاب باید غنی از $Cu_2S$ باشد تا واکنش انجام شود، در غیر این صورت $Cu_2S$ تا حدی به‌صورت واکنش‌های (۵-۲ و ۵-۳) انجام می‌شود [50].

$$Cu_5FeS_4 \rightarrow 2Cu_2S.\ CuS.\ FeS \qquad \text{واکنش (۵-۲)}$$

$$Cu_2S \rightarrow CuS + Cu \qquad \text{واکنش (۵-۳)}$$

حداکثر رسوب مس در محلول مذاب، تقریباً ۶۲ درصد است. در این ترکیب ۱۵/۷ تا ۲۵ درصد وزنی، مذاب به‌صورت مس رشته‌ای رسوب می‌کند که دمای واکنش بین $185^{\circ}C$ و $548^{\circ}C$ است [49] که با توجه به (شکل ۳) محصولات مات ایجادشده در آزمایش‌های تیدمن به‌صورت نقطه‌ای سیاه نزدیک به قسمت بالایی شکاف امتزاج‌پذیر قرار دارد. گوشه‌ای از شکاف امتزاج‌پذیری که در آن رسوب مس از مذاب بیشتر است.




شکل ۳: فاز سه‌تایی Cu-Fe-S، نشان دهنده منطقه تجزیه مات و رسوب مس برای دماهای بین $185^{\circ}C$ و $548^{\circ}C$. علایم ● نشان دهنده مات و ⁘ نشان دهنده، شکاف امتزاج‌پذیری: ناحیه تجزیه مات و رسوب مس [49].

Fig. 3: Ternary phase diagram for the system Cu–Fe–S, indicating the region of matte decomposition and copper precipitation for temperatures between 180°C and 548°C, Symbols ● indicates Matt and ⁘ indicates miscibility gap: area of opaque breakdown and copper deposition [49].

## ۵-۲. اشپایس (Speiss)

کلمه اشپایس شامل، ترکیبات فلزی سنگین آهن، مس، نیکل و کبالت با مقادیر عمده‌ای از آرسنیک و آنتیموان را توصیف می‌کند؛ که آن‌ها را آرسنیدها یا آنتیمونیدها می‌نامند. اشپایس و مات سولفیدی، تنها به‌صورت مقدار کمی در یکدیگر حل می‌شوند که شکاف امتزاج‌پذیر زیادی بین آن‌ها وجود دارد (شکل ۳). مات تنها چند درصد از این نیمه فلزات را شامل می‌شود. درحالی‌که اشپایس تنها شامل چند درصد گوگرد است. از نقطه‌نظر متالورژیکی، اشپایس یک محصول ناخواسته است که محصول نقره- سرب و مس را تشکیل می‌دهد [30].

### ۵-۲-۱. تشکیل اشپایس

اشپایس محصول فرعی ناخواسته، مس مذاب است که عمدتاً شامل طیف گسترده‌ای از آرسنیدها و آنتی‌مونیدها هستند. با توجه به آزمایش‌های انجام‌شده توسط لخمن و کلین، مات می‌تواند آرسنیک را حل کند، اما حلالیت آرسنیک در مات کاهش می‌یابد که با افزایش محتوای مس این کمبود جبران می‌شود و باعث تشکیل فازهای اشپایس در داخل مات می‌شود. تشکیل اشپایس بیشتر به غلظت آهن در سیستم بستگی دارد، زیرا آهن میل ترکیبی بیشتری برای ترکیب‌شدن با آرسنیک نسبت به مس دارد [50]. اشپایس به‌صورت محدودی می‌تواند در مات توزیع شود. درصورتی‌که اشپایس بیشتر از محدوده حد حلالیت حل شود، وارد آلیاژ می‌شود [51]. اشپایس ماده‌ای است که ازنظر ظاهری شبیه به فلز است. اگرچه این ماده شکننده است و غیر از ریخته‌گری قابل کار نیست و از آن به‌عنوان یک محصول زائد و دورریختنی یاد می‌شود [36]. وقوع اشپایس باعث کاهش شدید فلز در هنگام ذوب مس می‌شود. در مورد استحصال فلزات دیگر، وقوع اشپایس، در مورد ذوب سرب، به‌عنوان مرحله مقدماتی در تولید نقره، مضر تلقی می‌شود؛ زیرا مقدار زیادی از فلز نقره را، به‌جای فلز سرب در اشپایس به دام انداخته که ممکن است توسط کوپلاسیون از یکدیگر جدا شوند [52]. اشپایس‌های غنی از سرب و مس در مراکز اروپای غربی و اوایل عصر کالکولوتیک تولید شده است [53-54]، گاهی اشپایس

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

به‌صورت شمش در اواخر عصر برنز استفاده شده است. احتمالاً از اشپایس برای استخراج بیشتر مس، نقره و سرب که در آن به دام افتاده‌اند استفاده شده است.

### ۵-۲-۲. سرباره اشپایس (Speiss Slag)

ترنتون معتقد است که در حال حاضر هیچ آلیاژی شناخته نشده است که به این روش ساخته شده باشد، در عوض ممکن است به‌عنوان یک جزء آلیاژی، در تولید مس آرسنیکدار استفاده شده باشد. برای این کار می‌توان اشپایس غنی از آرسنیک را با مس در یک بوته تحت شرایط اکسیدکننده ذوب کرد (مات مس) که در این فرآیند آهن از طریق سرباره حذف خواهد شد. اگرچه مقداری آرسنیک در این فرایند به‌عنوان دود $As_2O_3$ از بین می‌رود، اما به‌هرحال به‌اندازه کافی با مس ترکیب می‌شود که این مقدار از آرسنیک برای تولید مس آرسنیکدار مناسب است [55]. از طرف دیگر فلزکار می‌تواند از نقطه‌جوش کم آرسنیک (۶۱۴°C) برای انتقال آرسنیک از اشپایس به سطح آثار پایه مسی در یک بوته سربسته تحت شرایط کاهشی از طریق فرایندی با عنوان سمنت‌سازی استفاده نماید. چنین شیوه نقره‌سازی با استفاده از آرسنیک، از هزاره سوم ق.م در آثاری مانند گاو هورزوتپه [56] مشاهده شده است. حدس دیگر در مورد اشپایس و آهن آرسنیکدار این است که به‌آسانی ذوب می‌شوند و ممکن است به‌عنوان یک فلز ریخته‌گری مورد استفاده قرار گیرد.

در بررسی‌های متالورژی کهن (Archaeometallurgy) دو نوع اشپایس وجود دارد که در این حوزه مورد توجه قرار گرفته است. نخست اشپایس آهنی که معمولاً مخلوطی از آهن آرسنیکدار و آرسنیدهای آهن است و نوع دوم اشپایس پایه فلزی که معمولاً مخلوطی از مس، نیکل، آهن و یا نقره است و به‌عنوان آرسنیدها و آنتیمونیدها اغلب با مقداری گوگرد و سرب همراه هستند [30]. ازنظر سطح ماده، اشپایس به ترکیبات بین فلزی متشکل از فلزات و عناصر اصلی گروه پنجم جدول تناوبی، یعنی Bi, N, P,As, Sb اشاره دارد. در عمل تنها آرسنیک، آنیم وان و فسفر به‌عنوان جزء آلیاژی در آهن اولیه نقش مهمی را ایفا می‌کنند و گاهی نیز در ذوب سرب براساس مواد معدنی، فسفر ظاهر می‌گردد.

هم آرسنیک و هم آنیموان به‌عنوان عناصر آلیاژی مس استفاده می‌شود و زنجیره‌ای بین مس آرسنیکی و آنیموانی وجود دارد (تمام آرسنیک و آنتیموان در محلول جامد در فاز مس α قرار دارد). برنزهای آنتیموانی و آرسنیکی (شامل محلول جامد α با برخی ترکیبات بین فلزی دیگر) و اشپایس مناسب (حاوی فاز α محلول جامد یا بدون آن) است. در مورد سرب باید گفت که سرب یک فلز واسطه نیست و نمی‌تواند ترکیب فلزی بین آرسنیک و آنتیموان را تشکیل دهد و نمی‌تواند بخشی از اشپایس باشد، اما به دلیل ارتباط ژیوشیمیایی سرب با بسیاری از سنگ‌های معدنی فلزات پایه و نقطه ذوب کم سرب، اغلب در هنگام تشکیل، همراه با فاز اشپایس دیده می‌شود.

اشپایس پایه فلزی از بسیاری از محوطه‌های تاریخی و پیش‌ازتاریخ، به‌ویژه هنگام ذوب سنگ‌های معدنی مس یا سرب غنی از آرسنیک یا آنتیموان به دست آمده است [57-59].

گزارش‌های زیادی از تولید اشپایس آهنی از خاور نزدیک و آسیای میانه منتشر شده است. در اوایل عصر برنز از هزاره سوم ق.م در شهر سوخته، در جنوب شرق ایران [60-61]، احتمالاً در اسپیدژ بزمان در شهرستان ایرانشهر [13-16] در پروس–کاتسامباس Poros-Katsambas در اوایل عصر برنز در شمال کرت، در کارگاه‌های جریکو (اردن) [62] در بوگازکوی Boğazköy مربوط به هزاره ۲ ق.م در مرکز ترکیه [63]، قطعاتی در کارگاه کامید ال–لوز Kamid el-Loz در لبنان [64] در کارگاه تریز (Triyns) یونان [65-66] و همچنین در یک بافت رومی– یونانی در کیترا Kythera این ماده تولید شده است [67]. همچنین اشپایس‌های غنی از سرب و مس در مرکز اروپای غربی در اوایل عصر کالکلوتیک تولید شده است [53, 68]. گاهی اشپایس پایه فلزی به‌صورت شمش در اواخر عصر برنز [69-71] و در روم باستان دادوستد شده است [72-74] که احتمالاً از این ماده برای استخراج بیشتر مس، سرب و یا نقره که در اشپایس به دام افتاده بودند استفاده می‌کردند. در قرون‌وسطی، اشپایس به‌صورت یک ماده ناخواسته بوده است [74-76]. به‌هرحال اشپایس، محصولی مهم در هزاره اول تا سوم ق.م بوده است. حتی در کشتی غرق‌شده در دریای

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

بالتیک اشپایس غنی از مس و نیکل دیده‌شده که اهمیت این محصول را در عصر برنز برجسته کرده است [9].

اشپایس شاید از ذوب سنگ‌های آرسنید مانند آرسنوپریت (FeAsS)، لولنگیت Löllingite ($FeAs_2$) یا اسکورودیت ($FeAsO_4.2H_2O$) و سپس به‌عنوان فلز برای ریخته‌گری استفاده شده است یا برای تولید مس آرسنیکی به‌عنوان جز آلیاژی استفاده شده است. در اینجا لولنگیت دارای ترکیب با ۲۷ درصد آهن و ۷۳ درصد وزنی آرسنیک است؛ بنابراین می‌توان گفت که اشپایس یک محصول متالورژیک است و نه یک ماده معدنی.

همچنین باید اشاره کرد که بسیاری از آثار مکشوفِ مربوط به هزاره ۳ و ۴ ق. م، مانند نهال میشمار (Nahal Mishmar) در لیوانت، ارسلان تپه در آناتولی و شنگویت (Shengavite) در قفقاز، دارای حداکثر ۲۵ درصد وزنی آرسنیک هستند و احتمالاً این آثار از اشپایس ساخته شده‌اند [77-79] .

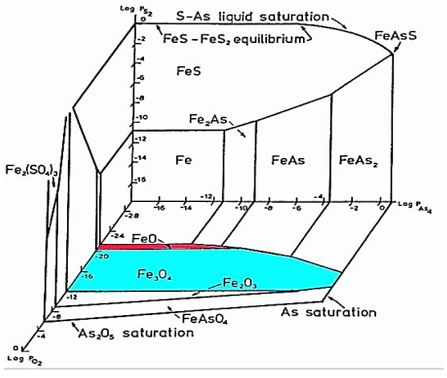
تحت شرایط تعادلی هم مس- آرسنیکی و هم مس – آنتیموانی، فازهای بین فلزی خالص با حدود ۳۰ درصد وزنی به‌عنوان فازهای $Cu_3Sb$ و $Cu_3As$ شناخته شده است؛ بنابراین آلیاژهای دارای بیش از ۲۰ درصد وزنی آرسنیک و یا آنتیموان را می‌توان به‌عنوان هم‌مرز اشپایس پایه فلزی تعریف کرد [30].

دمای ذوب این آلیاژ با ۱۵ تا ۲۰ درصد آرسنیک نسبتاً پایین است و یک یوتکتیک دوتایی برای مس و آرسنیک، مس و آنتیموان که هر کدام در دمای کمتر از ۷۰۰°C ذوب می‌شوند، وجود دارد. همچنین وجود سرب می‌تواند دمای ذوب را بسیار کم کند و در نتیجه محدوده انجماد برای آلیاژهایی نزدیک به یوتکتیک را افزایش دهد. این ویژگی احتمالاً باعث شده است تا آلیاژهای غنی از اشپایس را برای ریخته‌گری‌های پیچیده و دشوار مناسب نماید.

## ۵-۳. سرباره

سرباره‌ها، تفاله‌های سیلیکاته ناشی از فرآیند ذوب هستند که به‌صورت یک سیلیکات مذاب و یا به‌صورت مخلوطی از چند سیلیکات دیده می‌شوند که دارای بافت شیشه‌ای هستند. در شرایط خاص ترکیب سرباره‌ها شامل ترکیبی از اکسیدها، فسفات‌ها، برات‌ها، سولفیدها، کاربیدها و فلزهایی به‌صورت طبیعی است. ازاین‌رو، ترکیب شیمیایی سرباره‌ها به‌صورت دامنه‌ای خاص و پیچیده از ترکیبات مختلف، در شرایط خاص ترمودینامیکی است. در بسیاری از موارد بخش‌هایی از دیواره‌های ذوب کوره و یا ماسه‌سنگ‌های حرارت دیده نیز جزئی از سرباره‌ها رده‌بندی می‌شوند که در حقیقت این نوع رده‌بندی تمایز با تعریف علمی سرباره پیدا می‌کند. بخش‌هایی از قسمت‌های کوره ذوب و ماسه‌سنگ‌های کف کوره، جزء دسته‌بندی سرباره‌ها تلقی نمی‌شوند. این بخش‌ها و قطعات کوره می‌تواند اطلاعات بسیار زیادی در مورد پخت و در بعضی موارد میزان درجه حرارت را در عملیات ذوب مشخص نماید. با توجه به شرایط استحصال و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، این سرباره‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند که شامل ۱- سرباره‌های متالورژیک (Metallurgical Slags) و ۲- سرباره‌های غیر متالورژیک (Non-Metallurgical-Technological Slags). [80-81] هستند.

ازنظر تئوری، سرباره‌های غنی از آهن، می‌تواند از آرسنات‌های ذوب آهن، مانند اسکورودیت در طول هوازدگی آرسنوپریت شکل گیرد. این مسئله با حضور منظم مگنتیت در این سرباره‌ها سازگار خواهد بود. برای تولید اشپایس از چنین کانی‌هایی کاملاً اکسیدشده در شرایط اکسایش و کاهش، گستره‌ای از پایداری مگنتیت و ووستیت مطابق با (شکل ۴) وجود دارد. این نمودار ناحیه‌های پایداری، گوگرد، آرسنیک و اکسیژن را به‌طور هم‌زمان نشان می‌دهد.




شکل ۴: موقعیت حوزه‌های پایداری فازهای مختلف در سیستم Fe-As-O-S در ۹۷۳ درجه کلوین در فشارهای جزئی مختلف اکسیژن، گوگرد و آرسنیک. اقتباس شده از چاکرابورتی و لینچ [82].

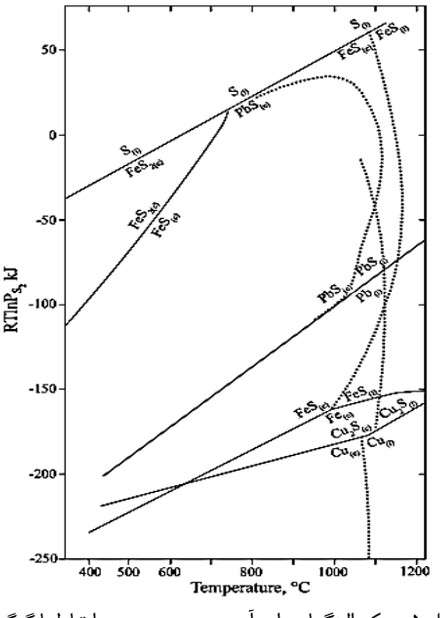
Fig. 4: The position of stability domains of different phases in the Fe-As-O-S system at 973 °K at different partial pressures of oxygen, sulfur and arsenic. Adapted from Chakraborty and Lynch [82].

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

سرباره‌ها از نظر رنگ ظاهری به سه دسته تقسیم می‌شوند که شامل سرباره خاکستری، سیاه و قهوه‌ای رنگ است[83-84]. با توجه به سرباره‌های خاکستری‌رنگ به‌دست‌آمده از منطقه اریسمان که از نظر ماکروسکوپی متراکم و به‌صورت لکه‌های سبزرنگ اکسید مس در سطح بیرون و گاهی اوقات الگوی جریان معمولی در سرباره‌ها دیده می‌شود. سرباره‌های خاکستری‌رنگ به‌دست‌آمده از اریسمان، نشان از ذوب سنگ معدن مس در تولید مس آرسنیکی را تائید می‌کند. وجود ووستیت FeO در سرباره خاکستری نشان از شرایط احیاکننده‌تری در ذوب است. همچنین، وجود ناخالصی‌های سولفیدی در این سرباره می‌تواند ناشی از حضور مقداری سولفور در شارژ بوته باشد. سرباره‌های قهوه‌ای‌رنگ نیز می‌تواند دلیل بر وجود عناصر دیگری مانند دیواره‌های ذوب کوره یا ریفرکتوری باشد و نشان می‌دهد که از سرباره‌های خاکستری‌رنگ متخلخل‌تر و ناهمگن‌تر هستند. در بررسی سیستم Fe-As همه ساختار اشپایس بین دمای ۸۲۵ °C تا ۱۰۰۰ °C با فازهای متفاوت که به میزان آرسنیک یا آهن و شرایط اتمسفری کوره بستگی دارد ایجاد می‌شود [85]. در بررسی‌های ترنتون، تفاوت اصلی سرباره قهوه‌ای و خاکستری، مقدار اکسید آهن و آهک کم است و در سرباره قهوه‌ای فاقد مس گزارش شده است؛ اما میانگین محتوای اکسید آرسنیک در سرباره‌های قهوه‌ای تقریباً ۱۰ برابر بیشتر از سرباره خاکستری است. ناخالصی‌های فلزی در سرباره‌های قهوه‌ای همگی به‌صورت ترکیبات آهن–آرسنیک و یا سولفید هستند [144-145]. ترنتون معتقد است پریل‌هایی که در سرباره‌ها به دام افتاده‌اند، محدوده‌ای از ترکیبات $Fe_2As$ تا $FeAs_2$ است. مات و اشپایس از طریق اختلال‌ناپذیری متقابل و چگالی متفاوت در حالت مایع، بعد از انجماد به‌وسیله عملیات مکانیکی از یکدیگر جدا می‌شوند [30].

گزارش‌های مختلف در سیستم Fe-As و اکسید Fe-As ذکر شده است که تحت شرایط کاهش Fe تا دمای ذوب خودش پایدار است، درحالی‌که در اتمسفر غنی از $CO_2$ به FeO و بخار آرسنیک و مونوکسید کربن واکنش می‌دهند.

نمودارهای الینگهام برای واکنش‌پذیری فلزات مختلف با گوگرد نشان می‌دهد که در سیستم حاوی مس، آهن و گوگرد در کوره معمولی در دمای بالا، مس تمایل بیشتری برای ترکیب با گوگرد نسبت به آهن از خود نشان می‌دهد (شکل ۵) [86]. در حقیقت در ذوب مس، گوگرد تمایل بیشتری به جذب مس نسبت به آهن دارد، بنابراین گرمای تشکیل FeS بیشتر از $Cu_2S$ است. بر این اساس واکنش $2CuO+FeS = Cu_2S+FeO$ واکنش در جهت تولید بیشتر $Cu_2S$ و از چپ به راست خواهد بود [87] در مقابل در سیستمی با هر دو فلز و عنصر اکسیژن، آهن به‌صورت قوی‌تری با اکسیژن پیوند برقرار می‌کند؛ بنابراین در یک سیستم حاوی فلزات و عناصری مانند گوگرد، اکسیژن و آهن، اکسید آهن را تولید می‌کند و از این‌رو جذب سرباره مذاب می‌شود، درحالی‌که مس ترجیحاً به‌عنوان یک فاز مذاب جداگانه با گوگرد پیوند می‌دهد تا مات را تولید کند [88].




شکل ۵: سبک الینگهام برای آهن، مس و سرب در ارتباط با گوگرد. باز ترسیم شده [86] نشان می‌دهد که در دماهای بالاتر از حدود ۶۵۰ °C خط واکنش Cu2S - Cu در فشارهای جزئی کمتر است گوگرد از خط FeS - Fe، نشان می‌دهد که مس در مقایسه با آهن ترجیحاً با گوگرد واکنش می‌دهد.

Fig. 5: Ellingham style diagram for iron, copper and lead in relation to sulphur. Redrawn [86] The graph shows that at temperatures above about 650°C, the reaction line Cu2S - Cu is lower at partial pressures of sulfur than the FeS - Fe line, indicating that Cu compared to Fe It reacts preferentially with sulfur.

## ٦. تشکیل فازهای تشکیل شونده با توجه به دیاگرام تعادلی فازی مس– آرسنیک

مس و آرسنیک در حالت جامد تا حدودی در یکدیگر محلول هستند. در دمای یوتکتیک یعنی در دمای ۶۸۵ ℃ ۶/۸۳

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

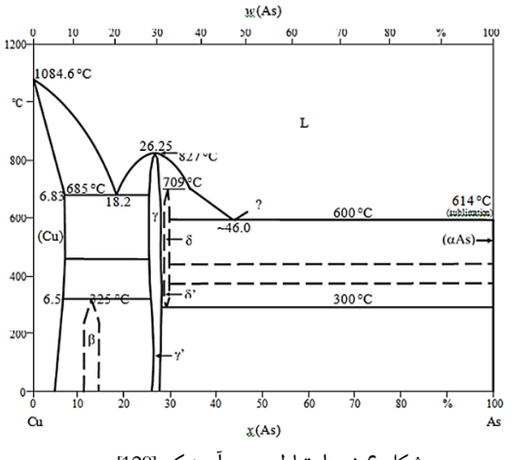
درصد (Wt=7.8%) آرسنیک در مس حل می‌شود. در دمای پایین‌تر، حلالیت به ۶/۵ درصد (Wt=6.9%) در دمای اتاق کاهش می‌یابد [89]. بخشی از مس خالص در نمودار تعادل فازی نشان می‌دهد. یک یوتکتیک ۱۸/۲ درصد، (Wt=21%) آرسنیک و دو ترکیب بین فلزی مس غنی از فاز$\beta$ و فاز Cu3As به‌صورت پرتکتیکی در بین دمای بین $^{\circ}$C ۳۰۰ تا $^{\circ}$C ۳۵۰ شکل می‌گیرد [90].

فاز$\gamma$ ، $Cu_3As$ به‌صورت متجانس در دمای $^{\circ}$C ۸۲۷ شکل می‌گیرد و تقریباً مستقل از دما و در دامنه ترکیبی بین ۲۵/۵ و ۲۷/۵ آرسنیک وجود دارد. مواد معدنی مذکور به‌صورت طبیعی ترکیب $Cu_3As$ که به‌عنوان دومیکیت شناخته می‌شود، ایجاد می‌کند [91]. در آزمایش‌های نورث‌آور یوتکتیک $Cu_3As$ بدون شرایط تعادلی در مس شامل ۳ درصد آرسنیک یافته‌شده‌است [92]. همچنین بُود، پیدایش نخستین فاز $\gamma$ در حدود ۲ درصد آرسنیک را ثبت کرد که این فاز قبلاً در آلیاژهای شامل ۱ درصد آرسنیک نیز مشاهده–شده‌است [93].

مشکل دیگر در ریخته‌گری آلیاژهای مس–آرسنیکی گرایش به جدایش دانه‌ای است. دیاگرام تعادل فازی مس–آرسنیک در (شکل ۶) نشان می‌دهد که انجماد در طی فاصله زمانی زیادی رخ می‌دهد. قبلاً اشاره شد درصورتی‌که شرایط بدون تعادل باشد، رشد ریزساختارها اغلب به‌صورت دندریتی است. در این مورد جدایش دانه‌ای یا هسته‌دار شدن در مرکز دندریت‌ها دارای ترکیب غنی از مس مذاب با نقطه ذوب بالاتر شکل گرفته است؛ درحالی‌که مس در ناحیه‌ی بین دندریت‌های بیشتر حاوی ترکیب با نقطه ذوب کمتری است.

دیاگرام فازی Cu-As، توسط اسکینر (Skinner) و لوچه (Luce) در سال ۱۹۷۱ پیشنهاد داده شد که شامل هم‌آرسنیدهای $\alpha$-domeykite و $\beta$-domeykite به‌عنوان فازهای مینرالی دمای پایین فرض شده است. $Cu_3As$ و $Cu_{2.7}As$ به ترتیب با فرمول $\alpha$-domeykite و $\beta$-domeykite. مطابق با دیاگرام مینرالی، پایداری بالای مینرال خالص $\alpha$-domeykite در فشار ۱ اتمسفر باید نزدیک به $^{\circ}$C ۹۰ باشد (دمای پایین‌تر نسبت به آنچه قبلاً گزارش شده است). مطابق دیاگرام فازی (شکل ۶) آرسنیدهای بین فلزی احتمالاً در دمای پایین روی می‌دهند. این فازها به‌عنوان فاز $\beta$ و فاز $\gamma$ در این دیاگرام فازی مشخص شده است. فاز $\beta$ از نظر استوکیومتری بین $Cu_6As$ و $Cu_9As$ و به‌وسیله یک واکنش پریتکتیک در حدود دمای $^{\circ}$C ۳۲۵ ایجاد شده است. فاز شیمیایی $Cu_6As$ با نماد پیرسون hp2 و گروه فضایی P6/mmc [94] است. فاز $\gamma$ با فرمول شیمیایی نزدیک به $Cu_3As$، در ساختار هگزاگونال متبلور شده و با علامت پیرسون hp24 و گروه فضای $\bar{P}3\ Cl$ [95] نشان داده شده است. این آرسنیدهای بین فلزی از فرایندهای ریخته‌گری آلیاژ Cu-As به دست آمده است [96]. فرم دمای بالا برای $Cu_3As$ با ساختار هگزاگونال با علامت پیرسون Ph8 و گروه فضایی P63/mmc گزارش شده است. مطابق بررسی‌های سابرامین و لوچ (Subraminns and Laue) این تنها گزارشی از فرم دومیکیت دمای بالا بوده است؛ بنابراین این فاز در دمای بالا تائید نشده است و در بررسی‌های بعدی در سیستم Cu-As و با نادیده گرفتن فاز $\beta$ در دمای اتاق، فاز مس می‌تواند تقریباً wt% ۶ آرسنیک را در دمای اتاق بدون رسوب آرسنید فاز $\gamma$ در خود حل کند.

$\alpha$-domeykite دارای ساختار مکعبی و در گروه فضایی $I\bar{4}3d$ تعریف شده‌است که این مینرال در گرمای $^{\circ}$C ۲۲۵ به $\beta$-domeykite و algodonite تجزیه شده‌است. از نقطه نظر کریستالوگرافی، مینرال $\beta$-domeykite دومیکیت ساختگی نامیده می‌شود. باتوجه به داده‌های مینرالوژی، رایج‌ترین پدیده طبیعی، شکل $Cu_3As$ را به‌عنوان مینرال ($\alpha$-domeykite یا $\beta$-domykite) درنظر گرفته‌اند[97-98].




شکل ۶: نمودار تعادلی مس آرسنیک [129].

Fig. 6: Copper-arsenic equilibrium diagram [129].

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

## ۷. وجود آرسنیک در پاتین

جیملا–مایر (Giumlia-Mair)، میکس (Meeks) و مودلینگر (Modlinger) معتقدند که عنصر آرسنیک در پاتین‌های اشیاء، بیشتر جهت زیبایی اشیاء بکار گرفته شده‌اند و اغلب شامل میزان کمی طلا، آرسنیک یا فلزهای دیگر هستند که در تشکیل جلای نقره‌ایی [99]، طلایی و سیاه‌رنگ استفاده شده است [100] .

کرادوک (Craddock) و جمیلا–مایر بر این عقیده‌اند که بر روی برنزهای مصر باستان که به‌عنوان هسم–کم hsm-km مشهورند، پاتین سیاه وجود دارد که در ترکیب آنها حدوداً ۴ درصد طلا، ۱ درصد آرسنیک و ۱ درصد نقره وجود دارد. با این حال جمیلا–مایر، پاتین‌های تیره و درخشان را بر روی آثار مصری فاقد طلا می‌داند؛ اما نسبتاً میزان کمی از آرسنیک، قلع، آهن و سرب در این نوع پاتین‌ها وجود دارد [100].

یکی از اولین نشریه‌هایی که کار آزمایش روی شاکادو Shakudo ژاپنی را توصیف کرد، مجله اُنو مربوط به تاریخ ۱۹۲۹ م است؛ که مشخص کرده است حدود ۵ درصد طلا با مس ایجاد پاتین سیاه می‌کند. آنالیزهای آزمایشگاهی نیز نشان می‌دهد که عناصر آلیاژکننده با درصدهای کم متفاوت، مانند آرسنیک یا آنتیموان می‌توانند در رنگ پاتین تأثیر داشته باشند. تأثیرات کم طلا، نقره، آرسنیک، آهن و قلع اضافه‌شده به مس را روی رنگ سطحی آلیاژ بعد از تولید پاتین‌های مختلف مورد بررسی قرار دادند [101].

## ۸. ایجاد پوشش نقره‌ای در آلیاژهای مس– آرسنیک

### ۸–۱. جدایش معکوس (Invers Segregation)

جدایش یا سگریگیشن (Segregation) به جداسازی مواد تشکیل‌دهنده در یک آلیاژ یا مناطقی با ترکیب شیمیایی مختلف در آن آلیاژ، گفته می‌شود [102]. به‌عبارت دیگر، عدم یکنواختی توزیع عناصر آلیاژی در ساختمان فلزی را جدایش می‌نامند.

زمانی که یک آلیاژ ریخته‌گری شروع به انجماد می‌کند، بسته به دما، ضخامت قالب و ماده، عنصرهای در محلول مایع توزیع مجدد، خودشان می‌توانند منجر به ایجاد جدایش ماکرو و میکرو شوند.

از این فرایند در طی جدایش معکوس می‌تواند منجر به ایجاد سطح نقره‌ای، روی آلیاژ Cu-As شود. در طی فرآیند انجماد، جدایش معکوس می‌تواند وقتی باقیمانده ماده مذاب در مجاری بین‌دانه‌ای به بیرون نیرو وارد می‌کند، روی دهد. انقباض حرارتی، نیروی محرکه اصلی است که منجر به ایجاد این پدیده‌ها می‌شود [103].

در دیاگرام تعادلی مس– آرسنیک نشان می‌دهد که زمینه روشن بین‌دندریتی، باید نقطه پایین یوتکتیک از ترکیب دومیکیت و فاز $\gamma$ باشد که موجب جدایش نرمال و مغزه‌دارشدن در طی ریخته‌گری شده است.

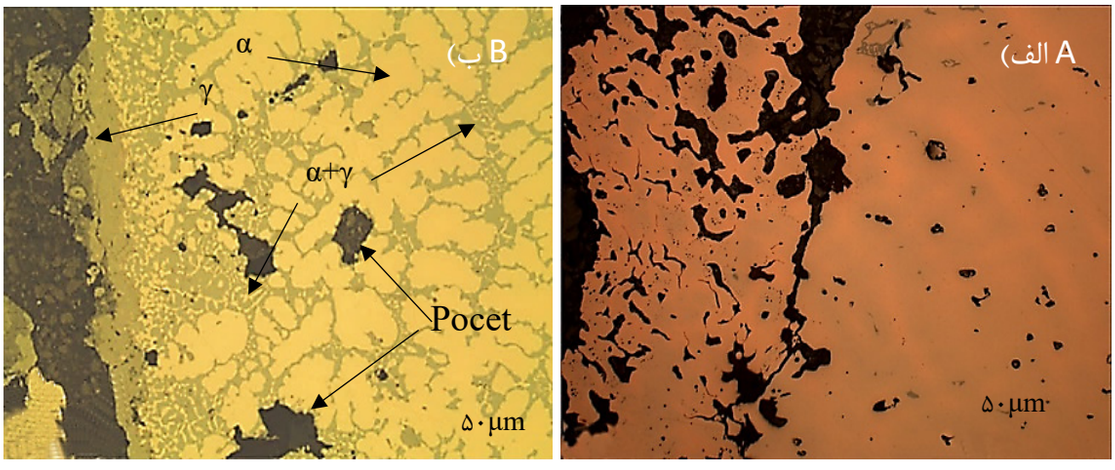
در طول انجماد، هنگامی‌که آلیاژ Cu-As در تماس با قالب است، از داخل محلول ریخته شده در قالب، محلول با آرسنیک بالاتر، به سمت بیرون رانده می‌شود. تغییر گازهای محلول که در طی فرایند جامدسازی آزاد می‌شوند، نیز به افزایش فشار داخلی کمک خواهد کرد و باعث می‌شوند یوتکتیک ($\alpha+\gamma$) غنی از آرسنیک به‌همراه فیدرهای بین‌دندریتی به سطح فشار وارد نمایند؛ که در نتیجه این شرایط، غلظت آرسنیک به‌طور قابل توجهی از بقیه ریخته‌گری در نزدیکی سطح بیشتر مشاهده خواهد شد (شکل ۷).

در مورد عرق آرسنیک، جدایش معکوس در غلظت‌های بسیار پایین از آرسنیک نسبت به برنزهای قلعی روی می‌دهد [106]. احتمالاً به‌دلیل فشار بخار بالای آرسنیک در آلیاژ مذاب است. به‌اندازه ۲ درصد آرسنیک در مس برای تأمین ساختار یوتکتیک کافی است و ازاین‌رو امکان تعریق وجود دارد [107].

در این فرایند هر چه محتوای آرسنیک بیشتر باشد می‌توان عرق بیشتری و در نتیجه لایه سطحی گسترده‌تر و ضخیم‌تری بر روی سطح ایجاد کند. عرق آرسنیک یک ریزساختار یوتکتیک شامل محلول جامد $\alpha$ و ترکیب $\gamma$ یعنی ($\alpha+\gamma$) شامل ۲۹/۶ درصد آرسنیک است. جدایش معکوس (پدیده هراش) در آلیاژهای مس– آرسنیکی، با انجماد آلیاژ، Cu-As، در فشار بالاتر، غلظت محلول آرسنیک باعث

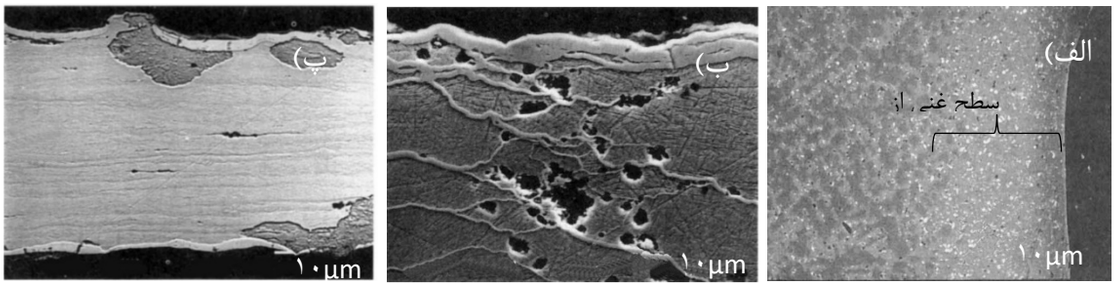
[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

حرکت به سمت قالب ریخته‌گری می‌شود. فیدرهای بین-دندریتی یوتکتیک (α+γ) غنی از آرسنیک که باعث فشار به سطح می‌شود، به‌صورت چشمگیری منجر به غلظت‌های از آرسینک بیشتر در نزدیکی سطح، نسبت به بقیه ریخته‌گری می‌شوند. لایه سطحی یوتکتیک (α+γ)، به محض اینکه شی بازپخت شود تغییر شکل می‌دهد (شکل ۷-الف) و به‌آسانی به محلول جامد α غنی از آرسنیک تبدیل می‌شود [108-109]. در بررسی‌های مودلینگر، آرسنیک با ۵ درصد وزنی در هنگام بازپخت به‌صورت پاکت‌هایی در زیر سطح آلیاژ ظاهر می‌شوند (شکل ۷-ب) و با افزایش غلظت آرسنیک باعث می‌شود این پاکت‌ها در سطح ظاهر شوند و یا موجب جداشدن بخشی از آلیاژ از شیء می‌شوند [104]. ازاین‌رو در دنیای باستان، فلزگر توانایی ایجاد سطح نقره‌ای را بر روی اشیاء کامل را داشته است، ازاین‌رو در برخی از این اشیاء مانند برخی از سکه‌های کارتاژین Carthaginian حاوی آرسنیک بین ۳/۱ تا ۱۲/۲ درصد دیده شده است (شکل ۸).




شکل ۷: الف) ساختار برنز آرسنیکی بعد از نیم ساعت در اثر بخار آرسنیک، شکاف و یا پاکت هایی ایجاد شده است [104].
ب) وجود فازهای α و فاز γ در سطح و ساختار یوتکتیک پاکت‌های ایجاد شده (α+γ) [105].

Fig. 7: A) The structure of arsenic bronze after half an hour of annealing. In the effect of arsenic radiation, gaps or pockets have been created [104]. B) The presence of α and γ phases on the surface, created pockets and the presence of eutectic (α+γ) [105].




شکل ۸: الف) سکه کارتاژین با محتوای آرسنیک ۱/۳ تا ۱۲/۲ درصد آرسنیک [110]، ب) تیغه Quimperle فرانسه، لایه مرکب فاز γ گسترده بر روی تیغه [111] ، پ) تیغه Los millares اسپانیا و فاز γ پوشیده شده در سطح و رسوب آرسینک به‌صورت رشته‌ایی در ساختار فلز [112].

Fig. 8: A) Carthaginian coin with arsenic content of 1.3 to 12.2٪ arsenic [110], B) French Quimperle blade, γ-phase compound layer spread on the blade. [111], C) Los millares blade of Spain and γ phase covered on the surface and arsenic deposition in the form of filaments in the metal structure [112].

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

به‌هرحال ساختار دندریتی α با ناحیه‌های ضخیم‌تر، روی سطح این سکه‌ها (کارتاژین) و فیدرهای بین‌دندریتی از بدنه فلز، آشکارا ماهیت ریخته‌گری شده، جدایش معکوس را در سطح این سکه‌ها نشان می‌دهد [113]. همچنین در اثر دیگری بر روی سطح تیغه‌ایی از کوویپم‌پرل، Quimperle فرانسه، ساخته شده از آلیاژ مس –آرسنیک، یک لایه مرکب گسترده γ روی سطح تیغه دیده شده است [112-111]. همچنین در اثر دیگری از اوایل عصر برنز در تیغه از لوس میلارس، Los millares اسپانیا، فاز γ دیده شده است که به نظر می‌رسد که در مورد تیغه لوس میلارس، لایه ترکیبی نقره‌ایی احتمالاً نتیجه عرق آرسنیک که به شدت کار شده بوده و هنوز شواهدی از چکش‌کاری را حفظ کرده است، دیده می‌شود. در مورد تیغه لوس میلارس بعید است که یک سطح کاری عمده به‌وسیله فرایند سمانتاسیون انجام شود، چنانچه برای گاو نر هورزتپه بکار رفته فرایند سمانتاسیون بکار رفته است، رشته‌های ضخیم ترکیب γ در بدنه فلزی ناشی از رسوب پس از دفن است که به‌صورت دویده شده در مرزدانه‌ها، در طول زمان دفن رسوب ایجاد کرده است (شکل ۸). اگرچه ساختار آلفا+دومیکیت ($Cu_3As$)+α مکعب هرگز در آلیاژهای مس آرسنیکی توسط ریخته‌گری شناسایی نشده است (فرایند مذاب). اطلاعات این مینرال نشان می‌دهد که ساختار مکعب می‌تواند فرم پایدار دومیکیت در سیستم Cu-As در دمای اتاق باشد [98, 114]. در ساختارهای SEM دو نوع ساختار خاکستری نشان داده شده است که یکی شامل رشته‌های نازک‌تر و دوم دارای رسوبات یا رشته‌های ضخیم‌تر است.

دو نوع مورفولوژی اساسی برای آرسنیدها وجود دارد که بستگی به ضخامتشان دارد. این نوع ترکیبات رشته‌ای به سختی با دگرگونی (تبدیل) یوتکتیک ارتباط دارند؛ زیرا آن‌ها ساختار دوفازی را نشان نمی‌دهند. بااین‌حال، رسوبات رشته‌ای آرسنید ضخیم‌تر مربوط به ریخته‌گری غیرتعادلی است؛ مانند ریزجدایش‌های رشته‌ای که عملیات حرارتی بازپخت قادر به از بین بردن بیشتر آن نبوده است. رسوبات رشته‌ای آرسنید نازک‌تر می‌تواند در اطراف مرزدانه‌های جوانه‌زده شده، مشاهده شود. بازپخت تبلور مجدد، تنها پس از فرایند ترمودینامیکی رخ می‌دهد؛ بنابراین، هنگامی که رسوبات رشته‌ایی آرسنید پس از ریخته‌گری ایجاد شود، می‌تواند تنها با تحول حالت جامد تفسیر شود. در نتیجه، این نوع رسوبات آرسنید این ایده را تقویت می‌کند که زمان طولانی‌مدت در محیط دفن باعث رسوب آرسنید مس در مرزدانه‌های فاز مس شده است که می‌تواند دلیل بر جدایش آرسنیک از محلول جامد فوق اشباع‌شده در دمای پایین باشد.

### ۸-۲. سمانتاسیون (Cementation)

یکی دیگر از ویژگی‌های آلیاژهای مس–آرسنیکی ایجاد لایه سمانتاسیون در سطح شی است که در برنزهای به‌دست‌آمده از مصر باستان و آناتولی قابل مشاهده است. در اوایل دهه ۱۹۷۰ میلادی بر روی سطح برنز گاو نر به‌دست‌آمده از محوطه آناتولی از هورزتپه Horoztepe در ترکیه امروزی که حاوی لایه غنی از آرسنیک بود، یافت شد که مربوط به ۲۱۰۰ ق.م است. چنین پوششی در سطح، پرسشی را مطرح می‌کند که آیا این لایه مربوط به ویژگی سطح اصلی بوده و یا به‌صورت جداگانه در تمام سطح به‌کاررفته است [56] . اسمیت معتقد است که این پیکره فاقد آرسنیک بوده است و اینکه آرسنیک به‌عنوان یک پاتین یا پوشش‌دهنده باید به آن افزوده شده باشد. به هرحال احیای چنین تکنولوژی چشمگیری از ساخت یک پاتین مس– آرسنیکی که مربوط به ۵ هزار سال پیش در آناتولی ترکیه توسعه‌یافته، مشکل است. اسمیت به این نتیجه رسیده است بعید است که آلیاژ مس– آرسنیکی در حالت مذاب به‌کاررفته باش؛ زیرا ریزساختارها هیچ علامتی مبنی بر وجود فاز یوتکتیک آلفا+ دومیکیت ($Cu_3As$)+α را نشان نمی‌دهند. در نتیجه بکار بردن آن در حالت مذاب غیرممکن است. اخیراً بیله یک روش متفاوت را پیشنهاد می‌کند که نشان می‌دهد این‌چنین گاو برنزی در ۴ تا ۵ قسمت ریخته‌شده که در ریخته‌گری این آلیاژ از آرسنیک استفاده شده است. بیله یافت که نیم‌شقه از این گاو به‌وسیله مس آرسنیکی ریخته شده است درحالی‌که پاهای جلو از برنز قلع سربی ساخته شده است. آنالیز ایکس‌آردی XRD از پهلوی گاو فاز مس– آرسنیک ویتنی‌یایت Whitneyite و دومیکیت Domeykite را نشان می‌دهد و پیشنهادشده که به دلیل جدایش سطحی از آرسنیک است (شکل ۹).

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

تفسیری برای حضور فاز دومیکیت جدایش معکوس روی سطح ریخته‌گری، احتمالاً جوابگوی پوشش دهندگی در این مورد است زیرا در طول روند ریخته‌گری بعضی از مؤلفه‌ها با نقطه ذوب پایین‌تر، مانند فاز غنی از آرسنیک می‌تواند به سطح بیرونی قالب انتقال یابد. پوشش‌های آرسنیکی بر روی بعضی از برنزهای مصری یافت شده است اما تابه‌حال هیچ شواهد متالوگرافی منتشر نشده است. در محوطه‌های تاریخی دیگر نیز ظاهراً برای ایجاد پوشش نقره‌ای از فاز γ استفاده شده است که در این مورد مودلینگر معتقد است که در شهر سوخته مربوط به هزاره سوم ق.م این سطح نقره‌ای احتمالاً با بکار بردن اشپایس جهت سمانتاسیون سطح بر روی آثار کامل شده، استفاده شده است [104]، یا اینکه ترونتون معتقد است برای دادن پوشش نقره‌ای فلز مس را در پودر آرسنیک قرار داده‌اند [9]. تاکنون چنین موردی، به دلیل وجود خوردگی بسیار شدید آثار م س–آرسنیکی در این محوطه گزارش نشده است [13].

### ۸-۳. خوردگی تعمدی (Intentional corrosion/ Copper depletion)

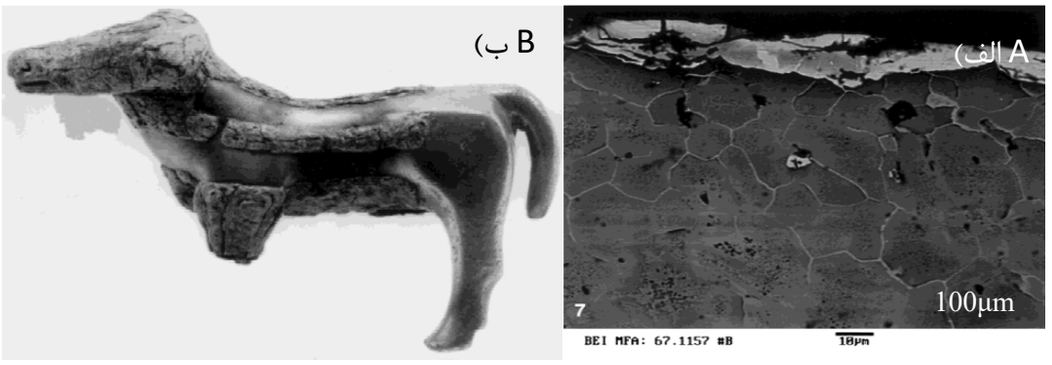
از دیگر آسیب‌های آثار مس–آرسنیکی، ایجاد خوردگی تعمدی یا به عبارتی کاهش مس در سطح است که وجود محلول جامد α غنی از آرسنیک در سطح است. در این نوع آسیب که جزئی از موارد تزئینی جهت ایجاد سطح نقره‌ای در سطح مورد استفاده قرار گرفته است. بعد از ریخته‌گری، آلیاژ مس آرسنیکی (با ترکیب ۴ تا ۸ درصد وزنی آرسنیک) را در محلول سدیم کلرید، به مدت تقریباً دو روز قرار می‌دهند که نهایتاً سطح نقره‌ای‌رنگی بر روی اثر ظاهر می‌شود که ایجاد فاز γ می‌نماید [115]؛ اما تابه‌حال اثری با این نوع تزیین سطحی ناشی از خوردگی مورد شناسایی قرار نگرفته است [104]؛ اما با توجه به آنالیزها (SEM-EDX) و بررسی‌های صورت گرفته، از گوشواره به‌دست‌آمده از جعفرآباد گرگان (J-A-2010-35 [116]، ظاهراً این نوع تزئین بر روی این گوشواره در اثر خوردگی تعمدی در سطح ایجاد شده است (شکل ۱۰) [13].

### ۸-٤. رسوب پس از رسوب‌گذاری (Post-depositional precipitation of γ-phase)

فاز γ دومیکیت، می‌تواند هم در سطح و هم در مرزدانه‌ها رسوب کند [56,117,118,120]. این فاز حتی می‌تواند در دمای اتاق در بین مرزدانه‌ها، در آلیاژهایی با میزان آرسنیک بالا که به‌شدت بر روی آن‌ها کارشده و همگن‌شده‌اند، نیز ایجاد شود [108,109,122]. بااین‌حال [119] اتفاق مشابهی از رشته‌های ترکیب γ را در تیغه‌های از موندسه Mondese استرالیا را ثبت شده است و معتقد است که فاز γ بین‌دانه‌ای از محلول جامد غنی از آرسنیک در طول زمان دفن، رسوب کرده است. در سوزن مس–آرسنیکی به‌دست‌آمده از پرو [121] یک نوع متفاوت از این نوع رسوب مشاهده شده است. این رسوب، آلگادونیت alogodonite شامل ($Cu_3As$) ۱۲ درصد آرسنیک) در مرزدانه‌ها مشاهده می‌شود و تصور می‌شود که به صورت الکتروشیمیایی رسوب ایجاد شده است که این رسوب مشابه با رسوب مجدد در برنز خورده شده است [113,123].

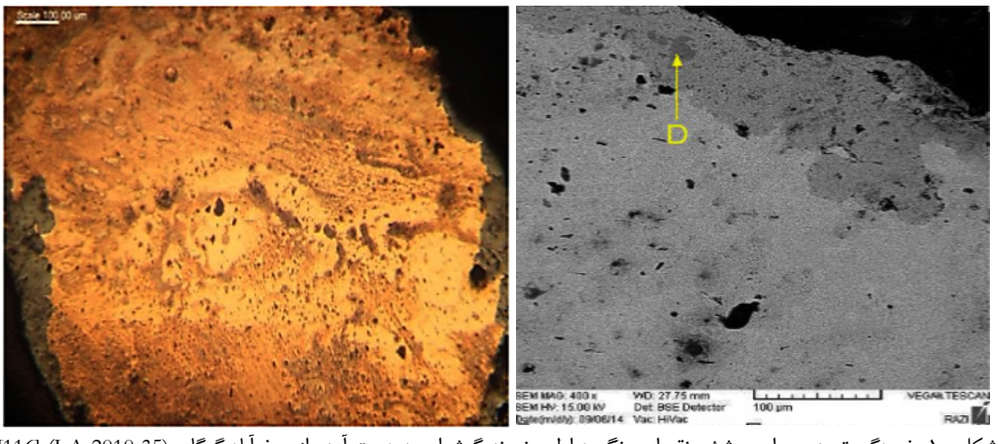
تکه‌ای مس طبیعی از انارک، ایران، نشان می‌دهد، با مرزدانه‌های غنی‌شده از ۳/۵ درصد آرسنیک که به‌صورت رگه ظاهر می‌شود. این پدیده متفاوت گرایش طبیعی آرسنیک به غنی شدن یا رسوب دادن در مرز مشترک را نشان می‌دهد. این رسوبات حتی پس از خوردگی بسیار شدید آلیاژهای مس– آرسنیکی در خوردگی‌های بین‌دانه‌ای و شکستگی‌ها، در آلیاژهای کاملاً خورده شده، از محوطه‌های شهر سوخته و اسپیدژ بزمان با توجه به آنالیزهای میکروسکوپ نوری و آنالیز SEM-EDX نیز به‌صورت رشته‌ای سبزرنگ که حاوی تجمع آرسنیک است، دیده می‌شود [13].

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026




شکل ۹: الف) تصویر SEM از گاو هورزتپه که وجود فاز γ به‌صورت گسترده در سطح نشان‌دهنده‌ی پوشش سمانتاسیون در سطح این اثر است. ب) گاو به دست آمده از هورز تپه.

Fig. 9- A) SEM image of Horztepe bull, the presence of γ phase widely on the surface indicates the cementation coating on the surface of this effect. B) bull obtained from Horz Tepe.




شکل ۱۰: خوردگی تعمدی برای پوشش نقره‌ای رنگ دراولین نمونه گوشواره به دست آمده از جعفرآباد گرگان (J-A-2010-35) [116]

Fig. 10: Intentional corrosion for silver coating in the first earring sample obtained from Jafarabad, Gorgan (J-A-2010-35) [116]

## ۹. ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی برنز آرسنیکی

فلزگران اولیه کشف کردند، با اضافه کردن آرسنیک، قلع، روی یا سرب به مس، به‌طور چشمگیری باعث تغییر در رنگ فلز و همچنین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خواهند شد و هر نوع از این آلیاژها، با توجه به روش ریخته‌گری درجه خوردگی را تغییر می‌دهند [100].

### ۹-۱. سخت‌کاری

سخت‌کاری در دماهای بالا و در زیر دمای تبلور مجدد دوباره انجام می‌شود. تغییر شکل دادن باعث جذب انرژی در طی کار سرد می‌شود که از طریق تبلور مجدد این انرژی آزاد خواهد شد. مطابق با گزارش‌ها [124] آلیاژهای مس با حدود ۱۸ درصد آرسنیک نشان می‌دهد که سخت‌کاری در دمای ۶۰۰ ℃ تا ۵۰۰ بسیار شکل‌پذیر هستند. برنزهای آرسنیکی که با گرما لوله و چکش‌کاری شده‌اند در دمای ۶۲۵ ℃ به‌شدت شکل‌پذیر هستند. آلیاژهایی با محتوای ۱۳ درصد آرسنیک حالت پلاستیک و چکش‌خواری دارند که به‌صورت ترک‌هایی در لبه‌ها اشیاء باقی خواهند ماند [125].

یکی از مشکلات در سخت‌کاری آلیاژهای مس–آرسنیکی در هوا، یعنی در شرایط اکسیداسیون می‌تواند باعث از دست رفتن آرسنیک شود؛ و محتوای آرسنیک داخلی از ۸/۷ درصد به ۷/۳ درصد کاهش دهد [113].

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

مطابق با مشاهده‌های نورس‌آور، شواهد کمی جهت کار سختی آلیاژهای مس–آرسنیکی پیش‌ازتاریخ وجود دارد. در متالوگرافی این آثار ناخالصی‌های کشیده شده نمی‌توانند به‌عنوان شواهدی برای این کار محسوب شوند زیرا هم سولفیدها و اکسیدها در کار سرد تغییرپذیر هستند [126].

## ۹-۲. کار سرد

افزایش سختی‌پذیری کاری، یعنی تأثیر کار سرد، یکی از قابل توجه‌ترین ویژگی‌های آلیاژهای مس– آرسنیکی است. کار سرد، تغییر فلز در زیر دمای تبلور مجدد دوباره است. با انجام کار سرد شکل نهایی مورد نظر حاصل می‌شود و فلز در یک‌زمان مقاوم می‌شود. مقاومت یا کار سختی در نتیجه افزایش تعداد نابجایی‌ها است. زمانی که فشار بکار رفته افزایش یابد بازده مقاومت، نابجایی‌ها در فلز شروع به لغزش می‌کنند. اثرهای این حرکت می‌تواند در بخش متالوگرافی همان‌طور که خطوط لغزش نامیده می‌شوند، دیده شود. افزایش بیشتر فشار به‌کاررفته منجر به شکستگی دانه‌ها می‌شود؛ که در بررسی‌های متالوگرافی به‌صورت تغییر شکل و ساختار فیبری شکل مشاهده می‌شوند. این نابجایی‌ها متقابلاً در مرز دانه‌ها و ناخالصی‌ها بر روی یکدیگر افتاده و در درجه معینی از تغییر شکل، حرکت نابجایی‌ها مانع از تغییر شکل بیشتر خواهد شد؛ که در نتیجه منجر به افزایش مقاومت ماده می‌شود که به‌عنوان کار سختی شناخته می‌شود. درصورتی‌که ماده بیشتر تغییر پیدا کند، ساختار آن از طریق شکستن تخریب خواهد شد. بوهن معتقد است که سخت‌شدگی تنها به‌عنوان تأثیر کار سرد است [127] که در مقایسه با دیگر محققان مانند بُود و اُتاوی معتقدند که آلیاژ با محتوای ۲ درصد آرسنیک به‌طور چشمگیری شکننده است [128-129].

## ۹-۳. بازپخت

با توجه به آنچه در بالا در مورد کار سرد گفته شد، کار سرد باعث افزایش تعداد نابجایی‌ها در ماده می‌شود. درصورتی‌که حرکت نابجایی‌ها، مانع از تغییر شکل شود، ترک‌ها شکل می‌گیرند و ماده شکننده خواهد شد. درصورتی‌که ماده نیاز به تغییر شکل بیشتر باشد، اثر کار سختی باید حذف شود و شکل‌پذیری به ماده برگردد. تابکاری در دمای معمولی منجر به حذف فشارهای باقیمانده ناشی از کار سرد می‌شود. هسته‌دار شدن دانه‌های جدید را تبلور مجدد نامیده می‌شود. با توجه به اینکه بیشتر نابجایی‌ها از طریق این مرحله حذف شده‌اند، ماده تبلوریافته از استحکام پایینی برخوردار است. آلیاژهای متبلور شده در دماهای بالاتر نسبت به فلزات خالص به‌دلیل حذف شدن عناصر در محلول جامد یا دیگر فازها مانع حرکت نابجایی‌ها می‌شوند. مس خالص در دمای ۲۰۰°C تا ۲۷۰ دوباره متبلور می‌شود درحالی‌که در مس آرسنیکی این امر در دامنه دمایی ۳۰۰°C تا ۴۰۰ اتفاق می‌افتد [129].

بود معتقد است که حتی بعد از تابکاری در دمای ۶۸۲ ℃، نمونه مس با میزان ۶/۰۶ آرسنیک از طریق جدایش دانه‌ای در ریخته‌گری، دندریت‌های نسبتاً غنی از مس واپیچیده‌شده با جزایری از فاز دومیکیت $Cu_3As$ به‌صورت پراکنده ایجاد خواهد شد. او همچنین نشان داد که تبلور مجدد در ناحیه‌های غنی از مس در دمای پایین ۳۰۰°C اتفاق می‌افتد؛ اما تبلور مجدد کامل، زیر دمای تقریباً ۶۰۰ °C در میکرو ساختارها ظاهر نمی‌شوند. در بررسی‌های متالوگرافی برای تبلور مجدد، دانه‌های هم‌محور و به‌جای دانه‌های تغییر شکل داده شده، دانه‌های کشیده شده مشخص شده است [129-130].

دانه‌های متبلور شده درصورتی‌که دارای ابعاد کوچک و میزان تغییرات زیاد باشد، ایجاد می‌شوند. زمان بازپخت کوتاه، دماهای پایین‌تر و فازهای ثانویه از رشد دانه‌ها جلوگیری می‌کنند. در بررسی‌های متالوگرافی، مخصوصاً زمانی که مس در شبکه FCC تابکاری شده، خطوط دوقلویی‌ها می‌تواند به‌عنوان شاهدی برای تبلور مجدد باشند. شاهد دیگر، برای تبلور مجدد، کاهش استحکام و سختی متعلق به ماده تابکاری شده است که از طریق اندازه‌گیری سختی می‌تواند تعیین شود [129].

## ۱۰. ویژگی‌های مکانیکی

هانسون و ماریت Hanson and Marryat بر این عقیده هستند که مس حاوی ۱ درصد آرسنیک، باعث افزایش سختی برنیل Brnill نمی‌شوند [131] . همچنین برای مس

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

با محتوای ۲ درصد آرسنیک سختی به HV ۵۳ اندازه‌گیری شده است که تنها کمی بیشتر از سختی مس یعنی، سختی HV۵۰ است. افزایش عمده سختی با حدود ۷ درصد آرسنیک ثبت شده است. بالای ۸ درصد آرسنیک، باعث شکننده‌شدن، آلیاژ خواهد شد. ازاین‌رو نتایج نشان می‌دهد که تا محدوده حلالیت جامد، محلول جامد مس با آرسنیک سخت می‌شود که قابل توجه نیست [54, 126]. بود همچنین مشاهده کرده است که آهسته سرد شدن محلول مذاب در قالب‌های ماسه‌ای، موضوعی مهم برای سخت شدن محلول نسبت به ریخته‌گری در قالب‌های فلزی است. همچنین یافته‌های بود نشان می‌دهد که سرد کردن قالب‌های ماسه‌ای به تعادل نزدیک‌تر خواهد بود، بنابراین قسمت زیاد آرسنیک در محلول جامد قابل پیش‌بینی خواهد بود [5].

یافته‌های هانسون و مریت نشان می‌دهد که اندازه کریستال آرسنیک در ریخته‌گری که منجر به افزایش مقاومت کششی خواهد شد، کاهش می‌یابد؛ و این به دلیل اینکه افزایش مقاومت کششی همراه با کاهش اندازه دانه‌ها خواهد بود. میزان ۱ درصد آرسنیک در تشکیل محلول جامد، اندکی افزایش مقاومت کششی نشان خواهد داد، درحالی‌که شکل‌پذیری بی‌تأثیر می‌شود [131].

لخمن Lechtman در بررسی‌هایش نشان می‌دهد که آلیاژهای مس–آرسنیکی لوله شده ضخامتشان به ۷۰ و ۵۰ کاهش خواهد یافت که با افزایش میزان آرسنیک و درجه کاری، شکل‌پذیری و استحکام کششی آلیاژ افزایش می‌یابد [54,129,125].

آلیاژهای مس، تقریباً با ۴ تا ۵ درصد آرسنیک دامنه بهینه ترکیب، برحسب کار سرد و کار سخت است. نتایج نورس‌آور Northover نشان می‌دهد که اکثر اشیای قدیمی مس آرسنیکی دارای میزان آرسنیک کمتر از ۴ تا ۵ درصد هستند [92,122]. وجود ۸ درصد آرسنیک نیز در آثار به‌دست‌آمده از اسپیدژ بزمان باعث شکست در ساختار فلز شده است [15]. از تأثیر مهم آرسنیک در مس، موجب افزایش ریز سختی در طول کار سرد می‌شود. معادله (۱) ارتباط بین ریز سختی و میزان آرسنیک نشان داده شده است. $HVCu=26y+74$ که y، Wt٪ آرسنیک در ماده است [132-134].

## ۱۱. ویژگی‌های کاری

آرسنیک به‌عنوان یک بازدارنده خوردگی بین‌دانه‌ای، نیز می‌تواند از طریق توزیع مساوی آرسنیک در محلول جامد، نقش مهمی را داشته باشد [132-133]. ذوب سنگ‌های معدنی حاوی آرسنیک و کار بر روی مس آرسنیکی می‌تواند منجر به تبخیر زیاد اکسید آرسنیک ($As_2O_3$) شود و دقیقاً مشخص نیست که آیا فلزگر عصر برنز از تبخیر گاز آرسنیک اطلاع داشته است یا نه. به‌هرحال سلیمچانوف با اطمینان توضیح می‌دهد که در طی ذوب مس و مواد معدنی آرسنیکی نه‌تنها فلزگر، بلکه تمام موجودات زنده اطراف آن از بین رفته‌اند [135]؛ بنابراین چارلس بر این باور است که استفاده از مس آرسنیکی برای یک دوره ۳۰۰ تا ۴۰۰ ساله به‌نوعی کنترل و توسعه یافته است. به‌منظور کنترل این خطر یقیناً فلزگر قدیمی به مشخصه بوی شبیه، سیر توجه داشته است که نتیجه بخار اکسید آرسنیک است. کرختی یا سستی شدید مزمن آرسنیک با التهاب عصبی–آرسنیکی همراه بوده است که منجر به فلج همیشگی شده و می‌تواند در درازمدت لنگیدن فلزگران اسطوره‌های قدیمی را شرح دهد [136].

دلایل دیگر جایگزینی آلیاژهای مس–آرسنیکی می‌تواند به‌دلیل کنترل روند فلزگری و تولید باشد. در مقایسه برنزهای آرسنیکی ذوب شده از کانسنگ‌های مربوطه، برنزهای قلعی از طریق اضافه کردن قلع به مس مذاب راحت‌تر کنترل می‌شوند. برنزهای قلعی وابستگی بیشتری بین ترکیب، رنگ و ویژگی‌های مکانیکی نسبت به مس آرسنیکی و فلزهای فهلور از خود نشان می‌دهند [137].

با توجه به وجود آرسنیک در آلیاژ و چالش‌پذیر بودن مقدار آرسنیک اضافه‌شده به آلیاژ، عمدی و غیر عمد بودن این عنصر به دست‌ساخته‌های حاوی این عنصر مطرح است. چند فرضیه در خصوص کشف آلیاژها از ذوب غیرعمدی از کانه‌های حاوی آرسنیک تا آلیاژهای عمدی با آرسنیک طبیعی وجود دارد [138] که بر اساس اضافه شدن مقدار آرسنیک موجود در آلیاژ، تعمدی یا غیر تعمدی بودن این عنصر مطرح است، چنانکه رایتر

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

پیشنهاد کرد که آلیاژهای مسی حاوی بیشتر از ۱ درصد آرسنیک محصولاتی هستند که آگاهانه ساخته شده‌اند [139].

گاهی تهیه نخستین آلیاژها، به‌عنوان نوعی جادوگری تفسیر شده است [140]. همچنین پیشنهاد می‌شود که کانه‌های مس کربناتی، یا اکسیدی مانند مالاکیت بهتر با مواد معدنی آرسنیکدار مانند الوینیت، Olivenite مخلوط و ذوب می‌شوند [141]. غلظت عناصر فرار، مانند آرسنیک، آنتیموان و روی بستگی به روش تشویه کانی دارد. میزان آرسنیک نهایی در فلز تمام‌شده، بیشتر به دمای ذوب وابسته است [142].

## ۱۲. تأثیر آرسنیک بر مس

چنانکه زویسکر Zwicker گزارش کرده است، افزایش ۰/۵ درصد آرسنیک به مس، می‌تواند از ایجاد خلل و فرج حتی زمانی که ریخته‌گری تحت شرایط اکسیداسیون باشد، جلوگیری کند [143]. بااین‌حال ماریت و هنسون گزارش کرده‌اند ریخته‌گری با آلیاژهای مس حاوی تقریباً ۱ درصد آرسنیک مشکل است. با افزایش میزان اکسیژن این مشکل به‌اندازه زیادی از بین می‌رود. کمی نقص در ریخته‌گری، تأثیر شدیدی بر ویژگی‌های کاری فلز ندارد هرچند این امر می‌تواند در ویژگی‌های مکانیکی آن مؤثر باشد [131]. بود و اُتاوی Budd and Ottaway نشان دادند که آلیاژهای مس با آرسنیک بالای ۱۱/۷ درصد در قالب شنی متخلخل شده است [128]. ریخت‌شناسی این خلل و فرج به شکل کروی و نیمه کروی، نشانه مهمی برای خروج گاز آرسنیک از این حفرها، است [5]. مکرل و تلیکت یک افت ۱ درصد آرسنیک را بعد از ۲ ساعت ذوب و سرد کردن برای آلیاژ با ۹/۷ درصد آرسنیک مشاهده کرده‌اند. این در حالی است که در یک شرایط اتمسفر، بدون اکسیداسیون، اثری از افت آرسنیک مشاهده نشده است [113] . بود و اُتاوی ثبت کردند که ذوب و آلیاژ کردن تحت زغال چوب منتج به شرایط احیاکنندگی زیاد می‌شود که در این شرایط هیچ شاهدی از افت آرسنیک یافت نشده است. در بررسی‌های این محققان، آلیاژهایی، با محتوای ۸/۰۱ و ۱۱/۷ درصد آرسنیک، انجماد با تغییر بخار سفید اکسید آرسنیک همراه بوده است [107].

## ۱۳. نتیجه‌گیری

از مهم‌ترین آلیاژهای اوایل عصر باستان، آلیاژهای مس آرسنیکی است. با توجه به اهمیت این آلیاژ در بررسی‌های فلزگری کهن و باستان‌شناسی، آثار ساخته‌شده و محصولات جانبی این آلیاژ از جایگاه وِیژه‌ای برخوردار است؛ اما با توجه به سمی‌بودن این عنصر و خطرهای ناشی از آن، باعث اختلال‌های عصبی و یا فلج‌شدگی بر روی آهنگر باستان شده است و به‌مرورزمان باعث جایگزین شدن عنصر قلع در آلیاژ برنز شده است. استخراج و استحصال فلزهای مس آرسنیکی، با دو روش احیاء مستقیم و روش ذوب هم‌زمان صورت گرفته است؛ که در روش ذوب احیاء مستقیم از کانه اکسیدی، آلیاژی از مس و آرسنیک که در ترکیب فلزی با هم هستند، ایجاد می‌شود؛ اما با توجه به اینکه بیشتر کان‌سنگ‌های اولیه، کانه‌های سولفیدی هستند، فلزگران از دو روش یعنی، روش برشته‌کردن و ذوب مستقیم که باعث احیاء فلز می‌شود، استفاده کرده‌اند. در روش برشته‌کردن، کانه اکسیدی تولیدشده و سولفور به‌صورت دی‌اکسید گوگرد از ترکیب خارج شده و سپس با ذوب مستقیم، احیاء فلز مس و آرسنیک صورت گرفته است؛ که محصولات جانبی دیگر مانند مات، سرباره و اشپایس از تولید این آلیاژها به دست آمده است. از مهم‌ترین وِیژگی آلیاژهای مس آرسنیکی، ایجاد پدیده جدایش معکوس در هنگام ریخته‌گری است که به‌دلیل فشار بالای گاز $As_2O_3$، موجب ایجاد لایه یا پوششی از فاز گسترده $\gamma$ یا دومیکیت، در سطح این آلیاژها شده است، اما با توجه به بررسی‌های انجام‌شده و آگاهی فلزگران از مضرات وجود گاز آرسنیک، احتمالاً فلزگر باستان با آگاهی اقدام به ایجاد پوشش نقره‌ای بر روی سطح این آثار نموده است. به‌هرحال در دنیای صنعتی و مدرنیزه امروز، وجود آرسنیک را به مقدار بسیار ناچیز در حد ppm را نوعی عنصر آلوده‌کننده برای مس می‌دانند. به‌هرحال در دنیای باستان با توجه به مسائل آئینی و کاربردی، ظاهر نقره‌ای برای اشیای فلزی از اهمیت و جایگاه خاصی برخوردار بوده است. روش‌های ایجاد سطح

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

نقره‌ای با استفاده از ۱–جدایش معکوس، ۲– سمانتاسیون ۳–خوردگی تعمدی، ۴–رسوب پس از رسوب‌گذاری انجام شده است. این روش‌ها اگرچه باعث آسیب‌هایی به این آلیاژها شده است اما به‌هرحال با توجه به جنبه زیباشناختی و مبانی حفاظتی، تابه‌حال کمتر مورد توجه قرار گرفته است. به‌هرحال، وجود آلیاژهای آرسنیکی در عصر باستان از جایگاه ویژه‌ای برخوردار هستند هم ازنظر اهمیت و محتوای آرسنیک در زمان ساخت (تعمدی یا غیر تعمدی اضافه شدن آن) به این آثار و هم ازنظر قرارگیری آلیاژهای آرسنیکی در طول محیط دفن که باعث خارج شدن این عنصر از آلیاژ شده است، از موضوع‌های چالش‌برانگیز در حوزه حفاظتی و فلزگری کهن بوده است. از مهم‌ترین ویژگی آلیاژهای مس آرسنیکی، در محیط دفن، رسوب آرسنیک در مرزدانه‌ها است که به‌صورت دیویده شده در زمینه این آثار دیده می‌شود. وجود این نوع رشته‌های آرسنیکی باعث، هویت و اصالت بیشتر این آثار شده است. این رسوبات حتی در آلیاژهایی که در محیط دفن به‌شدت دچار خوردگی شده‌اند، مانند آلیاژهای مس آرسنیکی شهر سوخته و اسپیدژ بزمان دیده شده است.

## References

[1] Tylecote R.F. A History of Metallurgy, second ed, The Institute of Materials, London, Materials, London, 1992. 1-9.

[2] Heskel, D. & Lamberg-Karlovsky, C. C. An alternative sequence for the development of metallurgy: Tepe Yahya, Iran. In (T. Wertime & J. Muhly, Eds) The Coming of the Age of Iron. New Haven: Yale University Press, (1980) pp. 229–266.

[3] Lechtman H. Tradition and styles in central Andean metalworking. In: Maddin R (ed) The beginnings of the use of metals and alloys, Cambridge, MA, (1988). pp 344–378.

[4] Budd, P. Haggerty, R. Pollard, A. Scaife, B. and Thomas, R. Rethinking the quest for provenance. Antiquity, (1996). 70:168–174.

[5] Budd, P. A metallographic investigation of Eneolithic arsenical copper. PhD thesis, University of Bradford, Dep. of Archaeological Science, Bradford. (1991).

[6] Hosler, DThe Sounds and Colors of Power. London: The MIT Press, (1994). p. 310.

[7] Rappjr G, Determining the origins of sulfide smelting, in: A. Hauptmann, Pernicka. E, Wagner. G.A. (Eds.), Old World Archaeometallurgy, Proceedings of the International Symposium "Old World Archaeometallurgy" Heidelberg, Dt. Bergbau-Museum, Bochum,

[8] 1987, pp. 107–110 (1989).

[9] Rehren, Thilo. Boscher, Loïc. Pernicka, Ernst. Large scale smelting of speiss and arsenical copper at Early Bronze Age Arisman, Iran. Journal of Archaeological Science. (2012). 39. 1717-1727.

[10] Thornton, C.P. Rehren, Th. Pigott, V.C. The production of speiss (iron arsenide) during the Early Bronze Age in Iran. Journal of Archaeological Science, (2009). 36. 308–316.

[11] Rostoker, W., Pigott, V. C. & Dvorak, J. R. Direct reduction to copper metal by oxide-sulfide mineral interaction. Archaeomaterials (1989). 3, 69–87.

[12] Meier, David Mathias Philip. Preliminary Archaeometallurgical Investigations of Bronze Age Metal Finds from Shahdad and Tepe Yahya Iranian journal of archaeological studies. (2011). 1: 2.

[13] Pourzarghan, Vahid. Sarhadi-Dadian, Hossein. Hosseini, Samine. Identifying the Technology of a Bronze Dagger Discovered in Espidezh Region of Bazman in Sistan and Baluchestan, Iran. Journal of Anthropology and Archaeology. 2017. Vol. 5, No. 1, pp. 47-55[In Persian].

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

in South East Cultural Museum of Iran. M.A. Thesis. Art University of Isfahan. 2019. [In Persain].

[فرنگیس صبوحی ثانی، شناسایی خوردگی و تکنیک ساخت اشیاء فلزی بدست آمده از عصر برنز از گورستان اسپیدژ در موزه میراث جنوب شرق ایران، رساله کارشناسی ارشد، ۲۰۱۹، دانشگاه هنر اصفهان]

[18] Hauptmann, A., Rehren, Th., & Schmitt-Strecker, S. Early BronzeAge copper metallurgy at Shahr-i Sokhta (Iran), reconsidered. In Th. Stöllner, G. Koerlin, G. Steffens & J. Cierny (Eds.), Man and Mining—Mensch und Bergbau. Studies in Honour of Gerd Weisgerber. (2003). pp. 197–213) (Der Anschnitt, Beiheft 16). Bochum: Deutsches Bergbau-Museum.

[19] Potts DT. Mesopotamian civilization. The material foundations. Cornell University Press. (1997).

[20] [Muhly JD. Copper and tin: the distribution of mineral resources and the nature of the metals trade in the Bronze Age. The Connecticut Academy of Arts and Sciences, New Haven. (1973).

[21] [21] Emsley J. The elements, 2nd edn. Oxford University Press, Oxford. (1991).

[22] O'Day, P.A. Chemistry and mineralogy of arsenic. Elements 2 (2), 77–83.Okereke, A., Stevens, S.E., 1991. Kinetics of Iron oxidation by Thiobacillus ferrooxidans.Appl. Environ. Microbiol, 2006 57 (4), 1052–1056.

[23] Gallegos-Garcia, M., Ramírez-Muñiz, K., Song, S. Arsenic removal from water byadsorption using iron oxide minerals as adsorbents: a review. Miner. Process. Ext. Metall. Rev., 2012. 33 (5), 301–315.

[24] Mandal, B.K., Suzuki, K.T. Arsenic round the world: a review. Talanta., 2002. 58 (1),201–235.

[25] Yang, B., Zhang, G.L., Deng, W., Ma, J. Review of arsenic pollution and treatment progress in nonferrous metallurgy industry. Adv. Mater. Res. 2013. 634, 3239–3243.

[وحید پور زرقان، حسین سرحدی دادیان، ثمینه حسینی. شناسایی فن خنجر برنزی مکشوفه از ناحیه اسپیدژ بزمان واقع در سیستان و بلوچستان. ایران. مجله انسان‌شناسی و باستان‌شناسی، ۲۰۱۷، ۵ (۱)، ۴۷–۵۵]

[14] Pourzarghan, Vahid. Analysis of corrosion mechanism of arsenic-copperdiscovered of Spidej region of Bazman and Shahr-i-Sokhta areas in line with conservation of these objects. PhD Thesis, Art University of Isfahan. 2022. [In Persian].

[وحید پور زرقان، تحلیل سازوکار خوردگی مس–آرسنیکی به دست آمده از محوطه اسپیدژ بزمان و شهر سوخته در راستای پایداری این آثار، رساله دکتری، ۲۰۲۲، دانشگاه هنر اصفهان]

[15] Pourzarghan, Vahid. Bakhshandefard, Hamidreza. Heydari, Mohammad. Microscopic amd Microstructural Study of Arsenic Copper from Spidej Bazamn. Journal of Research on Archaeometry. 2020 6 (2):75–89. DOI: 10.52547/jra.6.2.75. URL: http://jra-tabriziau.ir[In Persian].

[وحید پور زرقان، حمیدرضا بخشنده‌فرد، محمد حیدری، مطالعات میکروسکوپی و ریزساختاری مس آرسنیکی از محوطه اسپیدژ بزمان، پژوهه باستان‌سنجی، ۲۰۲۰، ۶(۲)، ۸۹–۷۵]

[16] Emami, Mohammadamin. Dardeniz, Gonca. Vallcorba, Oriol. Pourzarghan. Vahid. Tayyari, Javad. Towards a deeper understanding of the third millennium BC Iranian metallurgy: Use of synchrotron light for characterizing arsenic-bearing minerals in metal objects from Espidej. Surf Interface Anal. 2022. 1–15. John Wiley & Sons, Ltd [In Persian].

[محمد امامی، گونکا داردنیز، اریول والکوربا، وحید پور زرقان، جواد طیاری، درک عمیق از متالورژی هزاره سوم ق.م استفاده از نور سینکورتون برای ویژگی‌های مواد معدنی خاوی آرسنیک در اشیاء فلزی بدست آمده از اسپیدژ بزمان، تحلیل فصل مشترک سطح، ۲۰۲۲، جان وایلی، ۱–۱۵]

[17] Sabouhi Sani. Farahangiz. Corrosion recognition and study technique and provides a soloution for the Bronze Age espidezh cemetery metal objects

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

[26] Panagiotaras, Dionisios. Papoulis, Dimitrios and Elias Stathatos. Geochemistry of Arsenic and Toxic Response. 2015. DOI: 10.1201/b18734-6. https://www.researchgate.net/publication/283005429.
[27] Ritcey, G.M., Tailings management in gold plants. Hydrometallurgy. 2005. 78 (1), 3–20.
[28] Riveros, P.A., Dutrizac, J.E., Spencer, P. Arsenic disposal practices in the metallurgical industry. Can. Metall. Q. 2001. 40 (4), 395–420.
[29] Bissen, M., Frimmel, F.H., Arsenic-a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation,mobility. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 2003a 31 (1), 9–18.
[30] Vaughan, D.J. Arsenic. Elements., 2006 2, 71–75.
[31] Hauptmann, Andreas. Archaeometallurgy –Materials Science Aspects. Springer. 2019. https://doi.org/10.1007/978-3-030-50367-3.
[32] Ramdohr P, Strunz H. Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Enke Verlag, Stuttgart. (1978).
[33] Quiring H. Die Metallischen Rohstoffe, ihre Lagerungsverhältnisse und ihre wirtschaftliche Bedeutung 8: Arsen. Enke, Stuttgart. (1946).
[34] Tretner A. Sorptions- und Redoxprozesse von Arsen an oxidischen Oberflächen. Experimentelle Untersuchungen. PhD-diss, Univers Heidelberg. (2002).
[35] Nazari, Amir Mohammad. Radzinski, Rebecca. Ghahreman, Ahmad. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic. Hydrometallurgy. 2017. 174 258–281.
[36] Tylecote, R.F. A History of Metallurgy Second edition. London. 1992.
[37] Lechtman, Heather. Klein, Sabine. The Production of Copper–Arsenic Alloys (Arsenic Bronze) by Cosmelting: Modern Experiment, Ancient Practice. Journal of Archaeological Science (1999) 26, 497–526.
[38] Charles, J. A. The coming of copper and copper-base alloys and iron: a metallurgical sequence. In (T. A. Wertime & J. D. Muhly, Eds) The Coming of the Age of Iron. New Haven, CT: Yale University Press. (1980) pp. 151–181.
[39] Tylecote, R. F. Summary of results of experimental work on early copper smelting. In (W. A. Oddy, Ed.) Aspects of Early Metallurgy. London: British Museum. (1980b), pp. 5–12.
[40] Zwicker, U., Greiner, H., Hofmann, K.-H. & Reithinger, M. Smelting, refining, and alloying of copper and copper alloys in crucible furnaces during prehistoric up to Roman times. In (P. T. Craddock & M. J. Hughes, Eds) Furnaces and Smelting Technology in Antiquity. London: British Museum. (1985) pp. 103–115.
[41] Rapp Jr., G. Determining the origins of sulfide smelting. In (A. Hauptmann, E. Pernicka & G. A. Wagner, Eds) Old World Archaeometallurgy. Bochum: Selbstverlag des Deutschen Bergbau-Museums, (1989) pp. 107–110.
[42] Rostoker, W., Pigott, V. C. & Dvorak, J. R. Direct reduction to copper metal by oxide-sulfide mineral interaction. Archaeomaterials. (1989). 3, 69–87.
[43] Keesmann I, Bachmann H, Hauptmann A. Klassifikation eisenreicher Schlacken nach dem Phasenbestand. Fortschritte der Mineralogie. 1984. 62:114-116.
[44] Tafel V. Lehrbuch der Metallhüttenkunde 2 (Wismut, Blei, Zinn, Antimon, Zink, Quecksilber, Nickel, Aluminium). Hirzel, Leipzig. (1929).
[45] Keesmann, I., Rio Tinto: Die Technik der Silbergewinnung zu Beginn des Mittelalters, in: Conference papers, Archeologie, Sou's theme "Argent, plomb et cuivre dans l'histoire". CNRS, Villeurbanne, 1991. pp. 1–13.
[46] Ettler V, Johan Z, Selmi Wallisova M, Mihaljevič M, Šebek O. Slag

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

remains from the Na Slupi site (Prague, Czech Republic): evidence for early medieval non-ferrous metal smelting. J Archaeol Sci. (2015) 53:72–83.

[47] Hauptmann A.5000 Jahre Kupfer in Oman 1: die Entwicklung der Kupfermetallurgie vom 3. Jahrtausend bis zur Neuzeit Der Anschnitt Beih 4. (1985).

[48] Westner K, Klein S, Gassmann G. Roman to medieval precious and base metal smelting near Ulpiana (Kosovo): evidence for complex multistage extraction of silver. In: Körlin G, Prange M, Stöllner T, Yalçn Ü (eds) From bright ores to shiny metals, Festschrift a Hauptmann. Der Anschnitt Beih, (2016). Vol 29, pp 205–218.

[49] Sundman, B., Jansson, B. & Anderson, J.-O. The ThermoCalc data base system. Calphad 9, (1985). 153–190

[50] Tafel, V. Lehrbuch der Metallhu¨ttenkunde. Bd. 1 Leipzig: S. Hirzel Verlagsbuchhandlung.

[51] Tiedemann, H. Die Haarkupferbildung im Kupferstein. Metall und Erz. (1926). 23, 200–210

[52] Kassianidou, V., 1998. Was silver actually recovered from speiss in antiquity? In: Rehren, Th., Hauptmann, A., Muhly, J.D. (Eds.), Metallurgica Antiqua. Der Anschnitt, Beiheft 8. Deutsches Bergbau-Museum, Bochum, (1951). pp. 69-76.

[53] [Craddock PT. Dto., 3. The origins and early use of Brass. J Archaeol Sci 3:93–113.

[54] Müller R, Rehren T, Rovira S (2004) Almizaraque and the early copper metallurgy of southeastern Spain: new data. Madrider Mitt. (1978). 45:33–56.

[55] Keesmann I, Moreno Onorato A. Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur frühen Technologie von Kupfer und Kupfer-Arsen-bronze. In: Hauptmann A, Pernika E, Rehren T, Yalç {n Ü (eds) The beginnings of metallurgy, Der Anschnitt Beih, (1999). vol 9, pp 317–332.

[56] Lechtman H. Arsenic bronze: dirty copper or chosen alloy? A view from the Americas. J Field Archaeol. (1996) 23(4):477–514.

[57] Zwicker, U., Natural copper-arsenic alloy and smelted arsenic bronzes in early metal production. In: Mohen, J.-P., Eluere, C. (Eds.), Decouverte du Metal. Picard,Paris, 1991. pp. 331–340.

[58] Smith, C.S., An examination of the arsenic-rich coating on a bronze bull from Horoztepe. In: Young, W.J. (Ed.), Application of Science in the Examination of Works of Art. Boston Museum of Fine Arts, Boston, 1973. pp. 96–102.

[59] Bachmann, H.-G., The Identification of Slags from Archaeological Sites. Institute of Archaeology, London. Occasional Publication. 1982. No. 6.

[60] Keesmann, I. Eisen in antiken Schlacken des su¨ dwestiberischen SulphiderzGu¨ rtels. Pallas. 1999 50, 339–360.

[61] Rehren, Th., Schneider, J., Bartels, Ch., Medieval lead-silver smelting in theSiegerland, West Germany. Historical Metallurgy. 1999. 33, 73–84.

[62] Doonan, R., Day, P., Dimpoulou-Rethemiotaki, N., Lame excuses for emerging complexity in Early Bronze Age Crete: the metallurgical finds from Poros Katsambas and their context. In: Day, P., Doonan, R. (Eds.), Metallurgy in the Early Bronze Age Aegean. Oxbow Books, Oxford, 2007. pp. 98–122.

[63] Hauptmann, A., Rehren, Th., Schmitt-Strecker, S., Early Bronze Age copper metallurgy at Shahr-i Sokhta (Iran), reconsidered. In: Sto¨llner, T., Koerlin, G., Steffens, G., Cierny, J. (Eds.), Man and Mining/Mensch und Bergbau. Studies in Honour of Gerd Weisgerber: Der Anschnitt, Beiheft 16. Deutsches BergbauMuseum, Bochum, 2003. pp. 197–213.

[64] Khalil, L., Bachmann, H.-G., Evidence of copper smelting in Bronze Age Jericho. Historical Metallurgy. 1981. 15, 103–106.

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

[65] Muhly, J.D., Maddin, R., Stech, T., O¨ zgen, E., Iron in Anatolia and the nature of the Hittite iron industry. Anatolian Studies. 1985. 35, 67–84.
[66] Frisch, B., Mansfeld, G., Thiele, W.-R., Kamid el-Loz 6. Die Werksta¨tten der spa¨tbronzezeitlichen Pala¨ste. Dr. Rudolf Habelt GMBH, Bonn. 1985.
[67] Kilian, K., 1983. Ausgrabungen in Tiryns. Bericht zu den Grabungen. Archa¨ologischer Anzeiger 3, 1981 294–328.
[68] Waldbaum, J.C., The coming of iron in the eastern Mediterranean: Thirty years of archaeological and technological research. In: Pigott, V.C. (Ed.), The Archaeometallurgy of the Asian Old World. University Museum Monograph 89. The University Museum, University of Pennsylvania, Philadelphia, 1999. pp. 27–57.
[69] Broodbank, C., Rehren, Th., Zianni, A., Scientific analysis of metal objects and metallurgical remains from Kastri, Kythera. Annuals of the British School in Athens. 2007. 102, 221–240.
[70] Mu¨ ller, R., Rehren, Th., Rovira, S., Almizaraque and the early copper metallurgy of southeast Spain: New data. Madrider Mitteilungen. 2004. 45, 33–56.
[71] Paulin, A., Orel, N.T. Metallurgical examinations in the archaeometallurgical projects of the National Museum of Slovenia. Materiali in Tehnologije, 2003. 37 (5), 251–259. Paulin, A., Spaic, S., Spruk, S., Heath, D.J., Trampuz-Orel, N., Speiss from Late Bronze Age. Erzmetall. 1999. 52 (11), 615–622.
[72] Paulin, A., Spaic, S., Heath, D.J., Trampuz-Orel, N., Analysis of Late Bronze Age Speiss. Bulletin of the Metals Museum. 2000. 32, 29–41.
[73] Tylecote, R.F., The Early History of Metallurgy in Europe. Longman, New York. 1987.
[74] Craddock, P.T., Freestone, I.C., Hunt Ortiz, M., Recovery of silver from speiss at Rio Tinto (SW Spain). IAMS Newsletter. 1987. 10/11, 8–11.
[75] Goldenberg, G., Archa¨ometallurgische Untersuchungen zur Entwicklung des Metallhu¨ ttenwesens im Schwarzwald. Blei, Silber- und Kupfergewinnung von der Fru¨ hgeschichte bis zum 19. Jahrhundert. In: Goldenberg, G., Otto, J., Steuer, H. (Eds.), Archa¨ometallurgische Untersuchungen zum Metall-hu¨ ttenwesen im Schwarzwald. Thorbecke Verlag, Sigmaringen, 1996. pp. 9–275.
[76] Rehren, Th., Schneider, J., Bartels, Ch., Medieval lead-silver smelting in the Siegerland, West Germany. Historical Metallurgy. 1999.33, 73–84.
[77] Boscher, L. A Reconstruction of Early Bronze Age Arsenical Copper Production at Arisman on the Iranian Plateau. Unpublished MSc thesis, UCL Institute of Archaeology, London. 2010.
[78] Tadmor, M., Kedem, D., Begemann, F., Hauptmann, A., Pernicka, E., SchmittStrecker, S., The Nahal Mishmar hoard from the Judean Desert: technology, composition, and provenance. Atiqot. 1995. 27, 95–148.
[79] Palmieri, A.M., Frangipane, M., Hauptmann, A., Hess, K., Early metallurgy at Arslantepe during the Late Chalcolithic and the Early Bronze Age IA-IB periods. In: Hauptmann, A., Pernicka, E., Rehren, Th., Yalcin, U¨. (Eds.), The Beginnings of Metallurgy. Der Anschnitt, Beiheft 9. Deutsches Bergbau-Museum, Bochum, 1999. pp. 141–149.
[80] Meliksetian, K., Pernicka, E., Badaylan, R., Avetissyan, P., Geochemical characterization of Armenian Early Bronze Age metal artefacts and their relation to copper ores. In: Archaeometallurgy in Europe. Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, 2003. pp. 597-606.
[81] Bachmann, H.G, "The identification of slags fron archaeological sites",

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

Monograph Series on Alloy Phase Diagrams, (1994a) pages 43–52. The Materials Information Soci- ety, Materials Park. Ohio.

[93] Hanson, D. and Marryat, C. Investigation of the effects of impurities on copper. Part III – The effect of arsenic on copper. Journal of the Institute of Metals, (1927). 37:121–148.

[94] Northover, J.P. Properties and use of arsenic-copper alloys. In Old World Archaeometallurgy, Proceedings of the International Symposium, Heidelburg 1987 (eds A. Hauptman, E. Pernicka, and G.A. Wagner) Selbstverlag des Deuschen Bergbau-Museums, Bochum, (1989). pp. 111-118.

[95] Budd, P. Eneolithic arsenical copper: heat treatment and the metallo-graphic interpretation of manufacturing processes. In Proceedings of the Inter- national Symposium on Archaeomatry, Heidelberg 1990, pages 35–44, Basel. Birkhäuser Verlag.

[96] [Naud, J. & Priest, P. Contributions to the study of the copper-arsenic system. Mater Res Bull, (1972). 783–792 (in French).

[97] Bengough, G.D. & Hill, B.P. The properties and constitution of copper-arsenic alloys. J Inst Met. (1910). 3, 34–71.

[98] Skinner, B.J. & Luce, F.D. Stabilities and compositions of α-domeykite and algodonite. Econ Geol. (1971). 66, 133–139.

[99] Heyding, R.D. & Despault, G.J.G. The copper/arsenic system and the copper arsenide minerals. Can J Chem. (1960). 38(12), 2477–2481.

[100] Pereira, Filipa. Silva, Rui J. C. Monge Soares, António M. Araújo, Maria F. Oliveira, Maria J. Martins, Rui M. S. and Schell, Norberth. Effects of Long-Term Aging in Arsenical Copper Alloys Microsc. Microanal. 2015. 21, 1413–1419. doi:10.1017/S1431927615015263.

[101] Giumlia-Mair, Alessandra. Investigation of a Copper-based Hoard from the Megalithic Site of al-

Institute of Archaeology London. Occasional Publication, (1982). No.6

[۸۲] [امامی، سید محمدامین، اهمیت مطالعات مینرالوژیک بر روی سرباره‌های ذوب قدیمی در پاراژنز کانی‌های فلزی. کنفرانس مهندسی معدن ایران ۱۳۸۳.]

[83] Chakraborti, N., Lynch, D.C. Thermodynamics of roasting arsenopyrite. Metallurgical Tansactions B., 1983. 14B, 239-251.

[84] Radivojević, Miljana. Rehren, Thilo. Paint It Black: The Rise of Metallurgy in the Balkans. J Archaeol Method Theory. 2015. DOI 10.1007/s10816-014-9238-3.

[85] Radivojević, Miljana. Archaeometallurgy of the Vinča culture: a case study of the site of Belovode in eastern Serbia. Historical Metallurgy. 2013. 47(1). 13–32.

[86] [86] Raghavan, V., Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys Part 2: Ternary Systems Containing Iron and Sulphur. Indian Institute of Metals, Calcutta. 1988.

[87] Willis, G.M., Toguri, J.M., Yazawa's diagram. The AusIMM Metallurgical Society. 2009.Special Paper., 1-8.

[88] Emami, Mohammadamin. Kowald, Torsten. Trettin, Reinhard. Preliminary archaeometallurgical studies on copper extraction from polymetallic ore sources in Meymand, south central Iranian desert. Archaeol Anthropol. 2015. Sci DOI 10.1007/s12520-016-0319-y [In Persian].

[۸۹] [محمد امین امامی، تورستن کوالد، رین هارد تریتن، مطالعه مقدماتی فلزگری در استخراج مس از منابع کان سنگ چند فلزی در میمند، ناحیه جنوب مرکزی ایران، باستان‌شناسی علوم انسانی]

[90] Craddock, P.T. Early Metal Mining and Production. Smithsonian Institution, Washington D.C, 1995.

[91] Dies, K. Kupfer und kupferlegierungen in der technik. Springer, Berlin, Heidelberg, New York. 1967

[92] Subramanian, P. R. and Laughlin, D. E. As-Cu (Arsenic-Copper). In Subramanian, P. R., editor, Phase diagrams of binary copper alloys,

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

Midamman, Yemen: An Interdisciplinary Approach. Journal of Archaeological Science.2002 29,195-209. doi:10.1006/jasc.2001.0686, available online at http://www.idealibrary.com on.

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

[103] Giumlia-Mair, A., and M. Lehr. Patinating black bronzes: Texts and tests. In Proceedings of the Fourth International Conference on the Beginning of the Use on Metals and Alloys, 1998 103-8. Tokyo: Japan Institute of Metals.

[104] ASM Handbook Volume 17. Nondestructive Evaluation and Quality Control. ASM Intentional, 1992.

[105] Boeira, A., Ferreira, I.L., Garcia, A., Alloy composition and metal/mold heat transfer efficiency affecting inverse segregation and porosity of as-cast AleCu alloys. Mater. 2009. Des. 30, 2090e2098. http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2008.08.

[106] Mödlinger M. and Sabatini B. A Re-evaluation of inverse segregation in prehistoric As-Cu objects. Journal of Archaeological Science, 2016 74, pp 60-74.

[107] Mödlinger, Marianne. Cziegler, Andreas. Schnideritsch, Holger. Sabatini, Benjamin. Archaeological Arsenical Bronzes and Equilibrium in the As-Cu System. Metallurgical and Materials Transactions. 2017. DOI: 10.1007/s11663-018-1322-8 https://www.researchgate.net/publication/326312521.

[108] Mödlinger1, Marianne. Calderon, Raquel de Oro. Haubner, Roland. Arsenic loss during metallurgical processing of arsenical bronze. Archaeological and Anthropological Sciences. 2018. DOI: 10.1007/s12520-017-0534-1 https://www.researchgate.net/publication/319199072.

[109] Budd, P. and Ottaway, B. The properties of arsenical copper alloys: im- plications for the development of Eneolithic metallurgy. In Budd, P., Chapman, (1991).

[110] Meeks, N. Patination phenomena on Roman and Chinese high-tin bronze mirrors and other artefacts. In Metal Plating and Patination, ed. S. LaNiece and P. Craddock, 1993a 63-84. Oxford: Butterworth-Heinemann. Meeks, N. Surface characterization of tinned bronze, high-tin bronze, tinned iron and arsenical bronze. In Metal Plating and Patination, ed. S. LaNiece and P. Craddock, 1993b. pp 247- 75. Oxford: Butterworth-Heinemann.

[111] La Niece, S., and Carradice, I. White copper: The arsenical coinage of the Libyan revolt 241-238 BC. Journal of the Historical Metallurgy Society, (1989). 23(1), 9-16.

[112] Briard, J., and Mohen, J-P. Le tumulus de la forêt de Cannoit a Quimperle (Finistère). Antiquities Nationales, (1974), 6, 46-60.

[113] Hook, D.R., Freestone, I.C., Meeks, N.D., Craddock, P.T., and Moreno Onorato, A The early production of Copper Alloys in SouthEast Spain. In Archaeometry 90 (eds E. Pernika, and G.A. Wagner) Proceedings of the Archaeometry Conference, Heidelberg 1990, Birkhäuser Verlag, Basel, (1991). pp. 65-76.

[114] McKerrell, H. and Tylecote, R. F. The working of copper-arsenic al loys in the Early Bronze Age and the effect of the determination of provenance. Proceedings of the Prehistoric Society, (1972) (38):209–218.

[115] Meeks ND. Surface characterization of tin bronze, tinned iron and arsenical bronze. In: La Niece S, Craddock P (eds) Metal plating and Patination. Cultural, technical and historical developments. Butterworth Heinemann, (1993). pp 247–275.

[116] Ryndina, N., The potential of metallography in investigations of early objects made of copper and

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

copper-based alloys. Hist. Metall. 2009. 43/1, 1-18.

[117] Yadolahi Hafshejani, Atefe. Technology and Cause of deterioration investigation of some bronze ornamentation were found in Kurgan's excavations of jafarabad and interpretation a conservation and restoration plan. M.A. Thesis. Art University of Isfahan.2015.

[۱۱۸] [عاطفه ید الهی هفشه جانی، فن‌شناسی و بررسی دلیل تخریب و بعضی از تزینات برنزی یافته شده از جعفرآباد گرگان و تحلیل نقشه حفاظت و مرمت، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه هنر اصفهان، ۲۰۱۵]

[119] Ravich, I.G., Ryndina, N.V., Early copper-arsenic alloys and the problems of their use in the Bronze Age of the North Caucasus. Bull. Metals Mus. 1995. 23, 1-18.

[120] [120] Budd, P., Gale, D., Pollard, A.M., Thomas, R.G., Williams, P.A., The early development of metallurgy in the British Isles. Antiquity. 1992. 66, 677-686.

[121] Budd, P.D. Determination of the Manufacturing Processes of Early Prehistoric Arsenical Copper Artefacts by Microstructural Analysis Based on a Reevaluation of the Mechanical Prop. 1991b

[122] Rovira, S., Gomez, R.P., Las primeras etapas metalúrgicas en la peninsula Iberica. Estudios metalogra ficos (Madrid). 2003.

[123] Smith CS. An examination of the arsenic-rich coating on a Bronze Age bull from Horoztepe. In: Young WJ (ed) Applicat Sc Examin arts, (1973). pp 96–102.

[124] Northover P. Properties and use of arsenic-copper alloys. In: Hauptmann A, Pernicka E, Wagner GA (eds) Old World Archaeometallurgy. Proc Internat. (1989).

[125] Pereira, F., Silva, R.J.C., Monge Soares, A.M., Araújo, M.F., The role of arsenic in Chalcolithic copper artefacts e insights from Vila Nova de Sao Pedro (Portugal). ~ J. Archaeol. Sci. 2013. 40, 2045-2056. http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2012.12.015

[126] Ravich, I.G., Ryndina, N.V. Early copper-arsenic alloys and the problems of their use in the Bronze Age of the North Caucasus. Bull. Metals Mus, 1995 23, 1e18.

[127] Lechtman, H. Arsenic bronze: Dirty copper or chosen alloy? A view from the Americas. Journal of Field Archaeology, (1996). 23(4):477–514.

[128] Northover, P. Exotic alloys in antiquity. In Rehren, T., Hauptmann, A., and Muhly, J. D., editors, Metallurgia Antiqua, Der Anschnitt: (1998). Beiheft 8, pages 113–121. Deutsches Bergbaumuseum Bochum, Bochum.

[129] Böhne, C Zur Frage der Härtung von Kupferwaffen und Geräten. Technische Beiträge zur Archäologie, (1965). 2:126–130.

[130] Budd P, Ottaway BS. The properties of arsenical copper alloys: implications for the development of eneolithic metallurgy. In: Budd P, Chapman B, Jackson C, Janaway R, Ottaway BS (eds). (1991).

[131] Bosk M. Material properties of copper alloys containing arsenic, antimony, and bismuth. The material of Early Bronze A. (2003).

[132] Budd, P. Enolithic arsenical copper: heat treatment and metallographic interpretation of manufacutering processes. In proceeding of the international symposium on archaeometry, Heidelberg 1990, 35-44-Basel. Birkhäuser verlag.

[133] Hanson, D. Marryat, C. Investigation of the effects of impurities on copper. Part III- the effect of arsenic on the copper. journal of institute of metals. 1927. 37, 121-148.

[134] Scott. D. A. Metallography and microstructure of ancient and historic metals. Gettyconservation inst. J. Paul Getty Museum. Malibu. Calif. 1991.

[135] Scott, David A. Schwab, Roland. Metallography in Archaeology and Art. Springer Nature Switzerland. 2019. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11265-3.

[ DOI: 10.66224/jra.9.1.332 ]
Downloaded from jra-tabriziau.ir at 20:11 +0330 on Monday November 2nd 2026

[136] Scott. D.A. Ancient Metals: Microstructure and Metallurgy Vol I. Principles and Practice. Conservation cience Press. 2010.

[137] Selimchanov, I. R Arsenical copper in H.H. Coghlan's works and investigations in the laboratory of the Institute of History at the Academie of Sciences at Azerbijan SSR. Historical Metallurgy, (1982). 16(2):50–57.

[138] Charles, J. A. Early arsenical bronzes – a metallurgical view. American Journal of Archaeology, (1967). (1):21–26.

[139] Askeland, D. R. The science and engineering of materials. PWS Publishing Company, Boston. (1994).

[140] Pernicka, E. Gewinnung und Verbretung der metalle in pärhistorischer Zeit. Jahrbuch des Römish-Germanchen Nationalmuseum Mainz. 1990. 21-129.

[141] Witter, W. Neues zu den Barrenring-Hortfunden im Vorlande der Ost-alpen. Prähistorische Zeitschrift, (1953). 34/35:179–190.

[142] Spiridonov, A. A. Kupfer in der Geschichte der Menschheit. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. (1986).

[143] Ottaway, B. Prähistorische Archäometallurgie. Verlag Marie L. Leidorf, Espelkamp. (1994).

[144] Pollard, A. M., Thomas, R. G., and Willianm, P. Some experiments concerning smelting of arsenical copper. In Budd, P., Chapman, B., Jackson, C., Janaway, R., and Ottaway, B., editors, Archaeological Sciences 1989, Oxford. Oxbow Books.

[145] Zwicker, U. Natural copper-arsenic alloysand smeltedarsenic bronzes in early metal production. In Mohen, J.-P., editor, Découverte du métal, volume 2 of Millénaires, (1991). Pages 331–340. Picard, Paris.

[146] Thornton C. The chalcolithic and early Bronze Age metallurgy of Tepe Hissar, Northeast Iran: a challenge to the "Levantine paradigm". PhD-diss Univers of Philadelphia. (2009b).

[147] Thornton C. The emergence of complex metallurgy on the Iranian plateau: escaping the Levantine paradigm. J World Prehist. (2009a). 22:301–327.