



## Original Paper

## Experimental and microscopic studies of some copper alloy objects from the *Biregan* Archeological site of *Kouhrang*, Second millennium BC



Fatemeh Khodabakhshi<sup>1</sup>, Hamid-Reza Bakhshandefard<sup>2\*</sup>, Davoud Agha-Aligol<sup>3</sup>

<sup>1</sup> MA in Conservation of Cultural and Historical Artifacts, Art University of Isfahan, IRAN

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Conservation of Cultural and Historical Artifacts, Art University of Isfahan, IRAN

<sup>3</sup> Nuclear Science and Technology Research Institute, Physics and Accelerators Research School, Van de Graff Laboratory, Tehran, IRAN

Received: 12/04/2019

Accepted: 27/08/2019

### Abstract

Exploring the Biregan is part of the rescue stage of the ancient sites behind the dam and Kouhrang third tunnel. Several exploration stages have been conducted in this area, that excavated in 2012 by Ahmed Azadi, an archaeologist at the Archeological Institute, and one of the ancient sites in the region is named KR385, attributed to the late Bronze Age and Early Iron Age. Archaeological investigations in this region were began in 2007 and during which Tens of ancient sites and numerous historical objects were discovered. The enclosure KR385 in the region of Biregan in the Kouhrang city of Chaharmahal and Bakhtiari province was identified in the third season of the archaeological survey of Kouhrang city in 2010, and a number of metallic and clay works were obtained from graves no 1 and 2. The metalwork obtained from this ancient site from ancient archaeological and metallurgical point of view is an interesting example. In this paper, five metallic objects of copper - alloy included pendants in the form of bird, pendants and stamped stamps in the form of headdresses, decorative pendants, arrowhead and pins are investigated. In this study, experimental tests and instrumental analyzes including radiography, metallography, SEM-EDS, Micro-PIXE were used to determine the type of alloy, chemical composition and manufacturing technique of objects. The alloy composition of the objects obtained according to the elemental analysis showed that the main elements in the KR-1, KR-2, KR-4 and KR-5 samples include copper and tin (tin with different percentages), and the main elements of the KR-3 sample contains copper and arsenic, which represents the construction of these objects from bronze and arsenic copper. According to the results of the analysis of inclusions and phases, the main elements of dark gray phases, i.e., points A, include copper and sulfur, and significant amounts of lead, especially in KR-1, KR-2, and KR-5 samples, followed by oxygen has it. Other elements with a low percentage (between 1 and 3%) are identified at these points. The result is that these points A are sulfide inclusions. the main elements black dots (points B), are copper, oxygen, sulfur and tin. Due to the high oxygen content, these points are copper oxide. Regarding to the micrograph in as polished samples, in some places the pseudo-structure of the dendrites was seen in black, this type of structure is known as a trace-structure or ghost-structure that in patina layer many of ancient bronzes are in the form of dendrites or corrosion grains has been seen. The dendritic structure and  $\alpha + \delta$  eutectic in KR-1 and KR-2 samples, and the presence of strain lines, grains crystallized and

\* Corresponding author: [hr.bakhsham@aui.ac.i](mailto:hr.bakhsham@aui.ac.i)

the twin lines in KR-3 and KR-4 samples showed that the formation of the objects of this ancient site of operations Metalworking including casting and hammering are used. Radiographic results show that these objects lack decorative and attach, and the absence of the connection represents an integrated construction. The X-ray radiography of the studied objects shows no evidence of joining or welding of different parts on them.

**Keywords:** Biregan of Kouhrang, Tin bronze, Arsenical copper, Metallography, Hammering, Casting

---



## مطالعات آزمایشگاهی و میکروسکوپی برخی اشیاء از جنس آلیاژ

### مس مکشوفه از محوطه بیرگان کوه‌رنگ، هزاره دوم قبل از میلاد

فاطمه خدابخشی<sup>۱</sup>، حمیدرضا بخشنده فرد<sup>۲\*</sup>، داوود آقا علی گل<sup>۳</sup>

۱. دانش‌آموخته ارشد مرمت اشیاء تاریخی و فرهنگی دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۲. استادیار گروه مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۳. آزمایشگاه وندوگراف، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۰۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۲۳

#### چکیده

محوطه KR385 در منطقه بیرگان در شهرستان کوه‌رنگ استان چهارمحال و بختیاری در سومین فصل بررسی باستان‌شناختی شهرستان کوه‌رنگ در سال ۱۳۸۹ شناسایی شد و تعدادی آثار فلزی و سفالی از گورهای شماره ۱ و ۲ این محوطه به دست آمد. آثار فلزی به دست آمده از این محوطه باستانی از نظر باستان‌شناسی و فلزگری کهن، نمونه‌های جالب‌توجهی هستند. مطالعات تطبیقی باستان‌شناسی انجام شده نشان داد که، محوطه‌های باستانی KR385 مربوط به هزاره دوم قبل از میلاد است. در این مقاله پنج شیء فلزی مکشوفه از این محوطه مورد مطالعات آزمایشگاهی قرار گرفته است. به منظور شناخت نوع آلیاژ، ترکیب شیمیایی آلیاژها و فنون ساخت اشیاء از مطالعات میکروسکوپی و روش‌های دستگاهی شامل رادیوگرافی با اشعه ایکس، متالوگرافی، SEM-EDS و Micro-PIXE استفاده شد. نتایج این مطالعات نشان می‌دهد که اشیای به دست آمده از آلیاژ برنز (Cu-Sn) با درصد متفاوت قلع یا اشیاء ساخته شده از Cu-As مس آرسنیک هستند. بررسی ریزساختاری اشیاء بیانگر آن است که در شکل‌دهی آثار این محوطه باستانی از عملیات فلزگری شامل چکش‌کاری و ریخته‌گری استفاده شده است.

**واژگان کلیدی:** محوطه بیرگان کوه‌رنگ، برنز قلع، آلیاژ مس-آرسنیک، متالوگرافی، چکش‌کاری، ریخته‌گری

\*مسئول مکاتبات: خیابان حکیم نظامی، روبروی خیابان خاقانی، دانشگاه هنر اصفهان

پست الکترونیکی: [hr.bakhshan@aui.ac.ir](mailto:hr.bakhshan@aui.ac.ir)

© حق نشر متعلق به نویسنده(گان) است و نویسنده تحت مجوز Creative Commons Attribution License به مجله اجازه می‌دهد مقاله چاپ شده

را با دیگران به اشتراک بگذارد منوط بر اینکه حقوق مؤلف اثر حفظ و به انتشار اولیه مقاله در این مجله اشاره شود.

## ۱. مقدمه

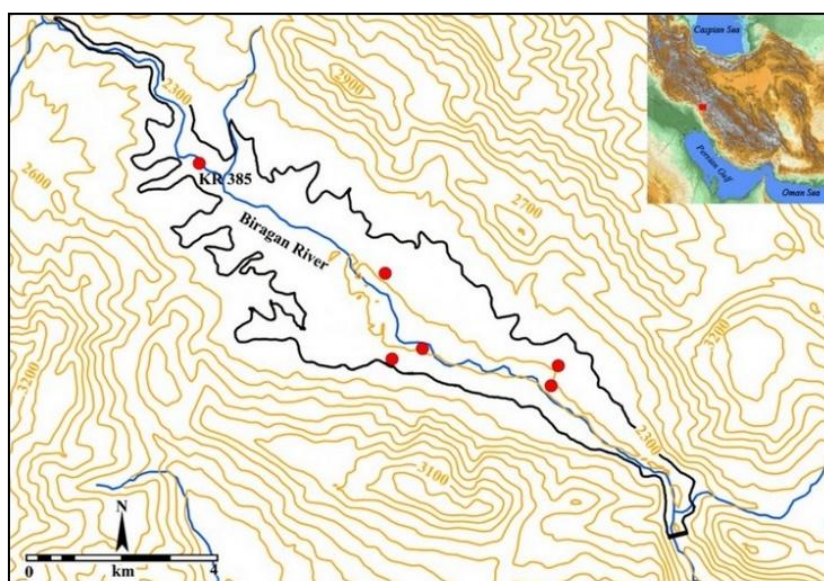
کاوش در بیرگان، بخشی از پروژه نجات بخشی محوطه‌های باستانی پشت سد و تونل سوم کوه‌رنگ محسوب می‌شود. بررسی‌های باستان‌شناختی در این منطقه از سال ۱۳۸۶ آغاز شده و در طی آن، ده‌ها محوطه باستانی و تعداد زیادی اشیاء تاریخی کشف شده است [1]. محوطه‌های باستانی منطقه بیرگان کوه‌رنگ از نظر گاه‌نگاری، طیف گوناگونی را در برمی‌گیرد؛ از گورستان‌های قاجاریه و پهلوی گرفته تا محوطه‌های استقرار عصر نوسنگی. در این منطقه چندین مرحله کاوش صورت گرفته است و نام یکی از محوطه‌های باستانی آن KR385 است که منسوب به هزاره دوم قبل از میلاد است. تاریخ‌گذاری این محوطه بر اساس مطالعه تطبیقی اشیاء کشف شده از این محوطه با مناطق هم‌جوار هم‌عصر (مثل خوزستان، لرستان و ...) انجام شده است [2]. در کاوش‌های صورت گرفته در این منطقه، تدفین انسانی و حیوانی، آثار سفالی، فلزی شامل اشیاء مفرغی و آهنی به‌دست آمده است که می‌توان آن‌ها را قسمتی از منابع اطلاعاتی اولیه به‌دست آمده از یک محوطه باستان‌شناسی به حساب آورد [3]. از این محوطه تنها شش شیء از آلیاژ مس به‌دست آمده است که از لحاظ تاریخی، فرهنگی و فرم و شکل نمونه‌های جالب توجه و باارزشی هستند که با ظرافت خاصی ساخته شده‌اند. فناوری تولید و استفاده از آلیاژهای مس به‌منظور ساخت اشیاء مختلف با کاربرد متفاوت از ویژگی‌های فلزگری عصر آهن در نقاط مختلف ایران است. آثار مکشوفه از محوطه بیرگان یکی از مجموعه‌های شاخص فلزگری عصر آهن است.

از آنجایی که مطالعات انجام گرفته در این منطقه و آثار مکشوفه بیشتر در قالب گزارش‌های حفاری است و بررسی‌ها و پژوهش‌های انجام یافته در این منطقه بیشتر مشمول پژوهش‌های باستان‌شناسی با هدف بررسی ارزش و غنای مواد فرهنگی و تاریخی این منطقه بوده است و تاکنون مطالعه تخصصی ساختاری، فن شناسی به‌صورت مستقل و با استفاده از روش‌های دستگاهی و آرمایشگاهی بر روی اشیاء مکشوفه فلزی به‌دست آمده

از این منطقه صورت نگرفته است، اهمیت این محوطه و مطالعه و حفاظت از آثار باستانی آن را دوچندان می‌کند. بر این اساس هدف این مقاله شناخت آلیاژهای فلزی و تکنیک فلزکاری هزاره دوم قبل از میلاد در این منطقه است که در آن با بررسی و مطالعه دقیق فن‌شناسانه به شناخت مواد تشکیل دهنده و شیوه ساخت اشیاء پرداخته شده است، به این منظور از روش متالوگرافی، SEM-EDS، micro-PIXE و رادیوگرافی استفاده شده است. با توجه به اینکه اشیاء مورد مطالعه کوچک بوده و نمونه‌برداری از آن‌ها مشکل بود سعی شده است تا حد امکان از روش‌های غیرتخریبی برای مطالعه این اشیاء استفاده شود.

## ۲. منطقه بیرگان و محوطه KR385

بیرگان در فاصله ۲۰ کیلومتری چلگرد مرکز شهرستان کوه‌رنگ واقع شده است [1]. این منطقه از نظر مختصات جغرافیایی بین مدار ۳۲ درجه و ۱۵ دقیقه تا ۳۲ درجه و ۲۰ دقیقه عرض شمالی و ۵۰ درجه و ۱۲ دقیقه تا ۵۰ درجه و ۲۰ دقیقه طول شرقی قرار گرفته است [4]. منطقه بیرگان، جزء مناطق اصلی بیلاقی عشایر بختیاری است. زندگی یکجانشینی در سال ۱۳۱۲ شکل گرفته است و تا قبل از آن تمامی استقرارها از نوع کوچ‌نشینی بوده است [5]. از طرفی اکثر محوطه‌های باستانی شناسایی شده در منطقه آبیگری سد کوه‌رنگ از نوع کوچ‌نشینی است [6]. باوجود این امروزه دره‌ی رودخانه‌ی بیرگان یکی از پرتراکم‌ترین نواحی منطقه از نظر وجود ماندگاه‌های باستانی کوچ‌نشینی در منطقه‌ی کوه‌رنگ است [7]. محوطه‌ی KR385 در سومین فصل بررسی باستان‌شناختی شهرستان کوه‌رنگ در سال ۱۳۸۹ توسط احمد آزادی، باستان‌شناس پژوهشکده‌ی باستان‌شناسی، حفاری شد. این محوطه توسط تیم بررسی کننده با نام گورهای سنگ‌چین بیرگان ۱ نیز نامیده شده است. هدف اصلی این پژوهش به دست آوردن بیشترین اطلاعات ممکن از ماهیت این محوطه و بررسی فنی آثار مورد کاوش قبل از آب‌گیری سد کوه‌رنگ و غرق شدن آن‌ها بوده است. محوطه



شکل ۱: نقشه منطقه مخزن سد کوهرنگ و محوطه‌های کاوش شده در فصل سوم [4]

Fig. 1: Map of the Kouhrang dam reservoir area and drilling sites in the third chapter

پیکان و سنجاق بوده که همگی از گور شماره‌ی ۱ (لوکوس ۳۰۸، محتویات چاله گور) به‌دست آمده‌اند. هم‌چنین یک قطعه آویز تزئینی از گور شماره‌ی ۲ (لوکوس ۳۱۱، محتویات چاله گور) یافت شد. افزون‌بر آن، یک قطعه مهره‌ی مفرغی کوچک از لوکوس ۳۰۸ (گور شماره‌ی ۱) به‌دست آمده است. سه قطعه از اشیاء به‌دست آمده از جنس آهن بوده که همگی مربوط به گور شماره ۱ و لوکوس ۳۰۸ هستند. این اشیاء شامل سنجاق، سنجاق به همراه زنجیر و سرپیکان بوده که در وضعیت اکسیدشده به‌دست آمده‌اند [8].

### ۳. پیشینه پژوهش

مطالعات انجام‌شده در محوطه بیرگان کوهرنگ محدود به مطالعات باستان‌شناختی است [۹، ۸، ۶، ۵، ۴، ۱]. در زمینه فن‌شناسی مطالعات داخلی و خارجی متعددی انجام‌شده است. این مطالعات که بر روی اشیاء فلزی متفاوت از آلیاژ مس با روش‌های مختلف صورت گرفته است، نتایج متفاوتی را در برداشته است. مطالعات انجام‌شده بر روی سنجاق‌های میله‌ای حاصل از کاوش‌های منطقه چپاسبز غربی لرستان و مطالعات دیگر که در گورستان عصر آهن باباجیلان پیشکوه لرستان انجام شد، نشان‌دهنده ساخت اشیاء از آلیاژ برنز با

KR385 در دهستان بیرگان، روی یکی از پایین‌ترین کوهپایه‌های شرقی زردکوه به نام مازه جوو سرد و ۲/۸ کیلومتری شمال غرب روستای بیدامین شهریار روی خط مستقیم واقع شده است [7]. رود بیرگان در فاصله حدود ۵۰ متری شمال محوطه با جهت تقریبی غربی - شرقی جریان دارد (شکل ۱).

بر اساس کاوش‌های صورت گرفته در محوطه KR385 دو گور باستانی (گور شماره ۱ و ۲) شناسایی شده است که علاوه بر تدفین انسانی و حیوانی، ظروف سفالی هم در آن مشاهده شده است. حاصل کاوش از این دو گور، ظروف و سفال‌هایی با سبک و سیاق یکسان است که در مقابل نیم‌تنه‌ی فوقانی و مقابل زانوهای خم‌شده قرار گرفته بودند. از این دو تدفین، افزون بر ظروف سفالی، اشیاء فلزی به همراه مهره‌های سنگی به‌دست آمده که تمامی این اشیاء به‌جز یک آویز مفرغی از گور شماره ۱ یافت شده است. نمونه‌های این محوطه مربوط به هزاره دوم قبل از میلاد است [2, 8]. اشیاء فلزی به‌دست آمده از لحاظ جنس، شامل دو گروه اشیاء مفرغی و آهنی است که خود نیز دارای تقسیم‌بندی ریزتر بر اساس نوع و کاربری شیء است. شش عدد از اشیاء به‌دست آمده از جنس مفرغ بوده که شامل: آویز به شکل پرنده، آویز و مهر استامپی به شکل سرگوزن، سر

درصد های مختلف قلع و مس خالص است که در ساخت آن‌ها از عملیات پیوسته چکش کاری و تابکاری استفاده شده است [10,11]. در یکی دیگر از این تحقیقات، برخی از جنبه های کاربردی عملیات حرارتی مورد استفاده در تولید اشیاء مسی و آلیاژ مس-قلع تاریخی و باستانی مورد بررسی قرار گرفته است که استفاده از تابکاری و کار سرد را برای اشیای مسی، برنجی و مفرغی نشان داده است و به این نتیجه رسیده اند که کار سرد برنزه های قلع بالا مانع شکل گیری فاز ترد بین فلزی شده و قابلیت کارایی آن را بهبود بخشیده است [12]. مطالعات انجام شده بر روی اشیاء مسی تپه سگزآباد دشت قزوین شواهدی از ادامه استفاده از مس خالص و آلیاژ مس-آرسنیک در کنار آلیاژ مس-قلع در فلات ایران در اوایل عصر آهن را نشان داده است [13].

در یکی دیگر از این بررسی ها که بر روی ترکیب شیمیایی تعدادی از اشیاء محوطه عصر آهن مارلیک انجام شده است، تولید مفرغ با درصد های متفاوت قلع در نمونه های مختلف مشاهده شده است که دلیل آن را استفاده از روش های فراوری و آلیاژ سازی غیر کنترلی، مانند فراوری توأم سنگ معدن های مس و قلع یا سماتنه کردن بیان نمودند [14]. طبق مطالعاتی که بر روی اشیاء فلزی تپه بازگیرگران صورت گرفت، مشخص شد که آثار مورد بررسی آلیاژ Cu-AS بوده که با ریخته گری ساخته شده اند [15]. یداللهی و همکاران نیز نوع آلیاژ، ترکیب شیمیایی و تکنیک ساخت النگوهای به دست آمده از کورگان هشت جعفرآباد مربوط به عصر آهن II را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که آلیاژ به کاررفته مفرغ بوده و ریزساختار آن ها بیانگر فرایندی پیوسته از چکش کاری و تابکاری بوده که رادیوگرافی نیز چکش کاری این آثار را ثابت کرده است [16]. حاصل مطالعات یآوری و همکاران بر روی سه شیء آلیاژی عصر مفرغ مکشوفه از بخش جنوبی حوضه هلیل رود جیرفت، حاکی از ساخت اشیاء به وسیله چکش کاری سرد و گرم از آلیاژ Cu-As و مس تقریباً خالص حاوی مقادیر جزئی عناصر دیگر بود. گونه شناسی این اشیاء و مشابهت فنی و ساختاری آن ها، ارتباط بین محوطه های باستانی

منطقه ی جنوب خاوری ایران را با یکدیگر و همچنین با سایر مراکز باستانی در فلات ایران و مناطق همجوار قابل تحلیل بیان نمودند [17]. فیگوریدو و همکارانش به منظور شناخت ترکیب مواد و تکنولوژی ساخت گل میخ های فلزی مربوط به اواخر عصر برنز، استفاده از برنز دوتایی در اواخر عصر برنز در این منطقه و ارتباط تکنولوژی ساخت جدید که منتج از فعل و انفعالات محیط باستانی بود را تأیید کردند [18]. مرور مطالب بالا نشان می دهد که علیرغم اینکه مطالعات پراکنده ای در خصوص آثار فلزی محوطه های باستانی هم جوار صورت گرفته ولی در زمینه آثار این محوطه باستانی مطالعات کمی صورت گرفته و غالب آن ها در زمینه مطالعات باستان شناختی است که اهمیت انجام این پژوهش را چندین برابر می کند.

#### ۴. مواد و روش پژوهش

نمونه های مورد بررسی در این پژوهش شامل پنج شیء فلزی هستند که از محوطه KR385 منطقه بیرگان کوهرنک به دست آمده اند. شیء شماره ۱، آویز مفرغی به شکل پرنده با کد KR-1 که طول آن ۳/۳ cm و حداکثر ضخامت آن ۱ cm است. این آویز به شکل پرنده انتزاعی بوده و از وضعیت ظاهری سالمی برخوردار است. شیء شماره ۲، آویز و مهر استامپی با کد KR-2 به شکل سرگوزن بوده و کف آن شامل یک مهر استامپی است که طرح آن به شکل گل چهار پر است. طول آن ۲/۷ cm و حداکثر ضخامت آن ۰/۶ cm است. شیء شماره ۳، سر پیکان مفرغی با کد KR-3 که طول آن ۴/۸ cm و حداکثر ضخامت آن ۰/۳ cm است. این سر پیکان از دو قسمت زبانه و تیغه تشکیل شده است که در وسط تیغه سر پیکان یک برآمدگی دیده می شود. شیء شماره ۴، سنجاق با کد KR-4 که طول آن ۶/۹ cm و حداکثر ضخامت در شیء ۰/۳ cm است. این سنجاق که از دو قسمت تشکیل شده است شامل سر سنجاق که گرد بوده و قسمت دوم شامل میله عمودی است. در قسمت وسط این سنجاق خمیدگی نیز دیده می شود. شیء شماره ۵، قطعه آویز تزئینی با کد KR-5 تقریباً به شکل ماهی که از دو ورقه نازک متقارن تشکیل شده است که



شکل ۲: اشیاء فلزی مورد مطالعه، از راست به چپ و از بالا به پایین: نمونه KR-1، KR-2، KR-3، KR-4 و KR-5  
Fig. 2: Metal objects studied, from right to left and from top to bottom: samples KR-1, KR-2, KR-3, KR-4 and KR-5

بر روی هم قرار گرفته‌اند و اتصال قسمت نوک شیء با زمان و قرارگیری در محیط دفن از هم جدا شده است (شکل ۲).

با نظر به منحصربه‌فرد بودن این آثار از نظر ویژگی‌هایی نظیر فرم، شکل و کوچک بودن آن‌ها، سعی شد که این آثار بدون نمونه‌برداری و به روش نیمه‌تخریبی مورد مطالعه قرار گرفته که به منظور حفاظت اشیاء از رطوبت و عوامل آسیب‌رسان و تشدیدکننده خوردگی و همچنین استحکام بخشی به منظور جلوگیری از آسیب به پاتین نوبل یا نجیب<sup>۱</sup>، نمونه‌ها به وسیله قلم‌مو، با لایه‌نازکی از پارالوئید ۳٪ پوشانده شدند. سپس قالب مانت را آماده نموده و ترکیب سیلیکون آماده شده را داخل آن ریخته و پس از آن هر شیء در یک قالب حاوی مایع سیلیکون قرار داده شد. پس از آن که سیلیکون سفت شد، نمونه‌ها را از داخل قالب مانت خارج ساخته و سپس به منظور ثابت کردن نمونه‌ها از رزین اپوکسی استفاده شد. پس از ۲۴ ساعت، نمونه‌ها از داخل قالب‌های مانت بیرون آورده شد و برای تهیه مقطع متالوگرافی آماده شدند. استفاده از سیلیکون به این دلیل بود که بعد از انجام آنالیزهای کمی و کیفی لازم بتوان نمونه را به راحتی و بدون کوچک‌ترین آسیبی از داخل رزین جدا نمود. پس از تثبیت نمونه‌ها در سیلیکون و سپس در

رزین اپوکسی برای تهیه مقاطع صیقلی، به منظور دستیابی به سطح صیقلی به سنباده‌زنی مقدماتی نمونه‌ها با کاغذ دارای دانه‌بندی از درشت به ریز به ترتیب ۲۴۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ و در نهایت صیقل‌دهی مقاطع توسط پنبه آغشته به خمیر الماسه با اندازه دانه‌های الماس ۶، ۳، ۱، ۰/۲۵ میکرون انجام شد. در این پژوهش به منظور شناسایی فنون به کاررفته در ساخت نمونه‌ها و همچنین شناسایی ریزساختار با SEM مطالعه شد. شناخت ریزساختار نمونه فلزی قبل و بعد از حکاکی با این روش در بزرگنمایی‌های بالا امکان‌پذیر می‌شود [19,20,21]. از نمونه‌ها قبل از اچ با بزرگنمایی‌های مختلف تصاویری گرفته شد، سپس جهت مشاهده ریزساختار نمونه‌ها و شناسایی روش ساخت و شکل‌دهی آن‌ها، نمونه‌ها با استفاده از محلول کلرید آهن III الکلی حکاکی شدند [21]. از میکروسکوپ SEM برای مشاهده ریزساختار در بزرگنمایی‌های مختلف و آنالیز شیمیایی فازهای موجود در ریزساختار نمونه‌ها استفاده شد [22]. برای این منظور از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، مدل MIRA III، ساخت شرکت TESCAN، جمهوری چک، مجهز به دستگاه طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس (EDS) مدل SAMx ساخت کشور فرانسه جهت آنالیز استفاده شد.

به منظور تشخیص عناصر تشکیل دهنده ی آلیاژ و تعیین مقدار نسبی آن ها، از روش میکروپیکسی (طیف سنجی نشر پرتو ایکس القائی با باریکه پروتون میکرونی)<sup>۲</sup> استفاده شد. در این روش آنالیز، نمونه مورد بررسی تحت تابش ریز باریکه پروتونی قرار می گیرد. در اثر برخورد پروتون با اتم های هدف، پرتو X مشخصه ای از عناصر تشکیل دهنده گسیل می شود که انرژی پرتو X، نوع عنصر حاضر در نمونه و شدت پرتوهای X با انرژی مشخص، غلظت عنصر در نمونه را مشخص می کند. مزیت عمده روش micro-PIXE دقت در حد ppm، غیر تخریبی بودن آن، عنصری بودن آن و امکان انجام بررسی ها در اتمسفر معمولی و یا گاز هلیوم روی نمونه های بزرگ و شکننده است [23]. در این پژوهش از باریکه پروتون با انرژی ۲/۵ MeV و با شدتی در حدود ۵۰-۱۰۰ pA که توسط شتاب دهنده واندوگراف ۳MV آزمایشگاه واندوگراف پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای تولید می شود، استفاده شد. قطر باریکه ی پروتون در این آزمایش در حدود ۱۰ میکرون تنظیم شده است. برای آشکارسازی اشعه X (Micro-PIXE) از آشکارساز Si(Li) با توان تفکیک ۱۵۰ eV، که در زاویه ی ۱۳۵ درجه نسبت به پرتوهای پروتون فرودی قرار گرفته، برای اندازه گیری کمی و کیفی عناصر موجود در نمونه ها استفاده شد. طیف های به دست آمده برای به دست آوردن ترکیب عنصری نمونه ها با استفاده از نرم افزار GUPIXWIN پردازش شدند. به دلیل محدودیت ابعادی قسمت صیقل شده برخی از نمونه ها (از جمله کوچک بودن اندازه اثر، فرم و خاص بودن آن ها از لحاظ پاتین)، این آنالیز روی بخش های صیقل یافته نمونه های KR-3 و KR-4 و KR-5 و در نمونه های KR-1 و KR-2 فقط بخش های صیقل نشده (پاتین) مورد آزمایش قرار گرفت. در ادامه از رادیوگرافی اشعه ایکس برای تعیین ضخامت نسبی نواحی مختلف اشیاء، آگاهی از وجود اتصال و تزئینات و تعیین فناوری ساخت اشیاء استفاده شد [24]. رادیوگرافی روش غیر تخریبی است که متناسب با ضخامت، چگالی و عدد اتمی عناصر، مقداری از پرتو X را جذب و مقداری از آن را عبور می دهد ضمن

اینکه مواد در جذب و عبور پرتوها رفتار متفاوتی از خود نشان می دهند [25]. این آنالیز با استفاده از دستگاه رادیوگرافی مدل ۶۳۰ میلی آمپر شیماتزو و تریکسل فرانسه، در بیمارستان آیت الله کاشانی اصفهان انجام شد.

## ۵. نتایج و بحث

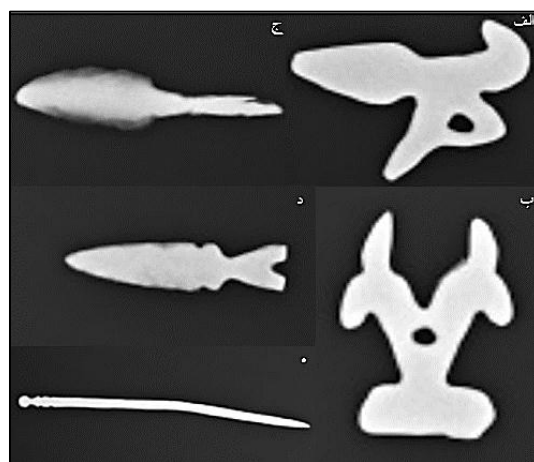
### ۵-۱. مطالعات رادیوگرافی

عکس برداری با پرتو ایکس یا رادیوگرافی، توانایی درک ویژگی های درونی شیء را در اختیار حفاظتگران و مرمتگران قرار می دهد [26]. بدین منظور رادیوگرافی در شرایط کاری ۶۰ mA/s، شدت جریان ۱۰۰ mA و ولتاژ ۵۰ kV انجام شد. بر اساس تصاویر به دست آمده اشیای مورد مطالعه فاقد تزئین بوده و اتصالی در آن ها مشاهده نشد که این امر نشانگر یکپارچه بودن یا ساخت این اشیاء به صورت یک تکه است. با توجه به تصاویر همه آثار دارای مغز فلزی و بدون ترک یا ریز ترک بوده و روشن بودن تصاویر و عدم وجود تیرگی در آن ها به دلیل خوردگی بسیار کم در آثار مورد مطالعه است. با توجه به رنگ روشن در تصاویر می توان گفت که ضخامت و چگالی این اشیاء بالا بوده و فقط در شی KR-3 (سر پیکان)، تیرگی های لبه مشهود است که ناشی از چگالی کم ماده در این قسمت است (شکل ۳).

تصویر حاصل از پرتونگاری اشعه ی ایکس شامل نقاط تیره و روشن است که اختلاف میزان عبور اشعه ی ایکس از نقاط متفاوت این اشیاء را نشان می دهد. اختلاف میزان عبور پرتو ایکس متناسب با چگالی موجود در هر قسمت است. در نتیجه نواحی با چگالی بیشتر، قدرت جذب بیشتری دارند و به رنگ روشن تر دیده می شوند و نواحی با چگالی کمتر، تیره تر ظاهر می شوند. اختلاف چگالی که منجر به ایجاد نواحی روشن و تیره می شود در این اشیاء کم است که دلیل آن ضخامت یکسان در بیشتر این اشیاء است و تنها در لبه های کناری و انتهای دسته سر پیکان اختلاف بیشتر دیده می شود که دلیل آن خوردگی شدید در این قسمت ها است. دلیل دیگر آن می تواند چکش کاری غیر یکنواخت این شی باشد، به این ترتیب که قسمت هایی که بیشتر چکش کاری

می‌تواند به دلیل مجاورت اشیای آهنی در کنار اشیای مورد مطالعه در محل دفن باشد. درواقع حضور آهن در ساختار خوردگی این دو شی به دلیل یون آهن وارد شده از محیط اطراف اشیاء و از خاک محصور با شیء است. عناصر دیگر به صورت جزئی شناسایی شدند که احتمالاً می‌توانند از فرایند استحصال سنگ معدن وارد ترکیب آلیاژ شده باشند [۲۵، ۲۷، ۲۸]. در نمونه KR-3 بخش صیقل شده که مربوط به مغز فلزی شی است ۹۶/۰۸٪ مس و ۱/۷۵٪ آرسنیک به عنوان عناصر اصلی مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به عنوان آلیاژ مس-آرسنیک مورد توجه قرار داد. وجود حدود ۱/۵٪ As در آنالیز مقطع فلزی می‌تواند مربوط به وجود آرسنیک همراه با مس در رگه‌های سنگ معدن باشد که غیرمعمول نیز به نظر نمی‌رسد. تأثیر آرسنیک بر خواص مس در ترکیب آلیاژی در غلظت‌های پایین چشمگیر نیست. معمولاً در بسیاری از آلیاژهای مس باستانی در فلات ایران آرسنیک مشاهده شده است. آلیاژ مس-آرسنیک را می‌توان اولین آلیاژ استفاده شده در ایران دانست که تقریباً از اواخر هزاره پنجم ق.م مشاهده شده است [29].

لکتمن (1996) آلیاژ مس آرسنیک را به سه دسته تقسیم‌بندی کرده است: مس آرسنیک (کمتر از تقریباً ۱/۰٪ آرسنیک)، برنز آرسنیک با آرسنیک کم (حدود ۱/۰ تا ۵ wt٪ آرسنیک) و برنز آرسنیک (۵/۰ تا حدود ۷ wt٪ آرسنیک) که درواقع غلظت آرسنیک را در آلیاژهای مس-آرسنیک در مفهوم عام بیان می‌کند [30]. آرسنیک یک ناخالصی است که حذف آن از مس مذاب در فرایند فراوری متالورژی مشکل است [31]. مس آرسنیک ریخته‌گری شده حاوی مقادیر آرسنیک بیشتری (۳ تا ۵ wt٪) نسبت به اشیاء مس آرسنیک کار شده هستند. این ممکن است به خاطر انجام کار روی



شکل ۳: تصویر رادیوگرافی نمونه‌های الف (KR-1)، ب (KR-2)، ج (KR-3)، د (KR-4)، ه (KR-5). مشخصات: ۶۰ میلی‌آمپر بر ثانیه، شدت جریان ۱۰۰ میلی‌آمپر و ولتاژ ۵۰ کیلوولت

Fig. 3: Radiographic image of samples: a) KR-1, b) KR-2, c) KR-3, d) KR-4, E: KR-5. 50KV, 100mA, 60 mA/s

## ۵-۲. ترکیب شیمیایی اشیاء

به منظور آگاهی از ترکیب شیمیایی اشیاء مورد مطالعه و اندازه‌گیری درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهنده آن‌ها از روش micro-PIXE استفاده شد. نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌ها برحسب درصد وزنی در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به جدول شماره ۱ نمونه‌های KR-1 و KR-2 به ترتیب دارای ۳۶/۵۵ wt٪ و ۳۹/۴۳ wt٪ مس و ۵۵/۸۴ wt٪ و ۴۸/۶۲ wt٪ قلع هستند. در این دو نمونه تنها بخش صیقل نشده (پاتین) مورد آنالیز قرار گرفته است. آنالیز پاتین درصد بالای اکسید قلع به جای مانده حاصل از انحلال مس را در سطح نشان می‌دهد که البته با درصد عناصر زمینه اصلی متفاوت است ولی نتیجه هر دو نشان‌دهنده برنز قلع دار است. به‌طور کلی ترکیب این دو نمونه مس و قلع بوده که همان برنز یا مفرغ است. حضور نسبتاً بالای آهن در نتایج آنالیز این دو نمونه

جدول ۱: نتایج آنالیز micro-PIXE نمونه‌ها (Wt%)

Table 1: Results of micro-PIXE analysis of samples in term (Wt%)

Element	Cu	Sn	As	Pb	Fe	P	Ag	S	Cl	Si	Zn	Al
KR-1(unpolished)	36.55	55.84	0.13	0.39	2.63	0.68	0.27	0.35	0.33	3.24	0.22	0.36
KR-2(unpolished)	39.43	48.62	0.25	0.00	6.15	1.05	0.00	0.15	0.35	3.14	0.34	0.52
KR-3(polished)	96.08	0.00	1.75	0.00	0.24	0.00	0.00	1.08	0.08	0.53	0.24	0.00
KR-4(polished)	82.02	14.62	0.00	0.00	0.3	0.58	0.2	0.16	0.16	1.59	0.37	0.00
KR-5(polished)	87.38	9.36	0.31	0.29	0.12	0.66	0.11	0.21	0.06	1.2	0.3	0.00

شیء باشد که آرسنیک آن از بین رفته باشد [32]. درواقع آرسنیک بالا باعث محدود شدن شکل پذیری برنرها می شود و لذا برنرهایی که آرسنیک زیادی دارند از طریق ریخته گری استحصال می شوند.

نمونه های KR-4 و KR-5 به ترتیب شامل ۸۲/۰۲ و ۸۷/۳۸٪ مس به عنوان عنصر اصلی و ۱۴/۶۲ و ۹/۳۶ قلع به عنوان عنصر آلیاژی، عناصر اصلی این نمونه ها را تشکیل می دهند. به طور کلی در میان پنج شیء مورد بررسی، چهار نمونه با توجه به میزان مس و قلع از آلیاژ دوتایی مس و قلع ساخته شده اند. در علم متالورژی، برنرها بر اساس میزان قلع به دو گروه اصلی تقسیم می شوند و بر اساس آن فازهای فلزی و بین فلزی متفاوتی ظهور می کند. این دو گروه شامل برنرهای پر قلع و برنرهای کم قلع هستند. برنرهای کم قلع با محتوا پایین تر از ۱۷ wt% و برنرهای پر قلع با میزان ۱۷ تا ۳۵ wt% قلع شناخته شده اند [33]. بر این اساس نمونه های KR-4 و KR-5 در دسته برنرهای کم قلع قرار دارند. اما با توجه به اینکه در دو نمونه KR-1 و KR-2 فقط پاتین مورد آنالیز قرار گرفته نمی توان به طور دقیق گفت که این دو، جز کدام دسته از برنرهای قلعی هستند. حضور بالای قلع در بخش پولیش نشده که باعث ایجاد پاتین براق و یکنواخت شده نشان دهنده ی پدیده ی انحلال (حل شویی) مس و غنی شدن سطح از قلع است. در اصل ایجاد قشر غنی از قلع در ساختار خوردگی درونی آثار برنزی را می توان به پدیده ی مس زدایی آن ها نسبت داد که به واسطه انحلال انتخابی آرام مس و خروج آن از سطح اشیاء و تبدیل قلع به کاسیتريت و دیگر اکسیدهای قلع به وجود می آید [34,35].

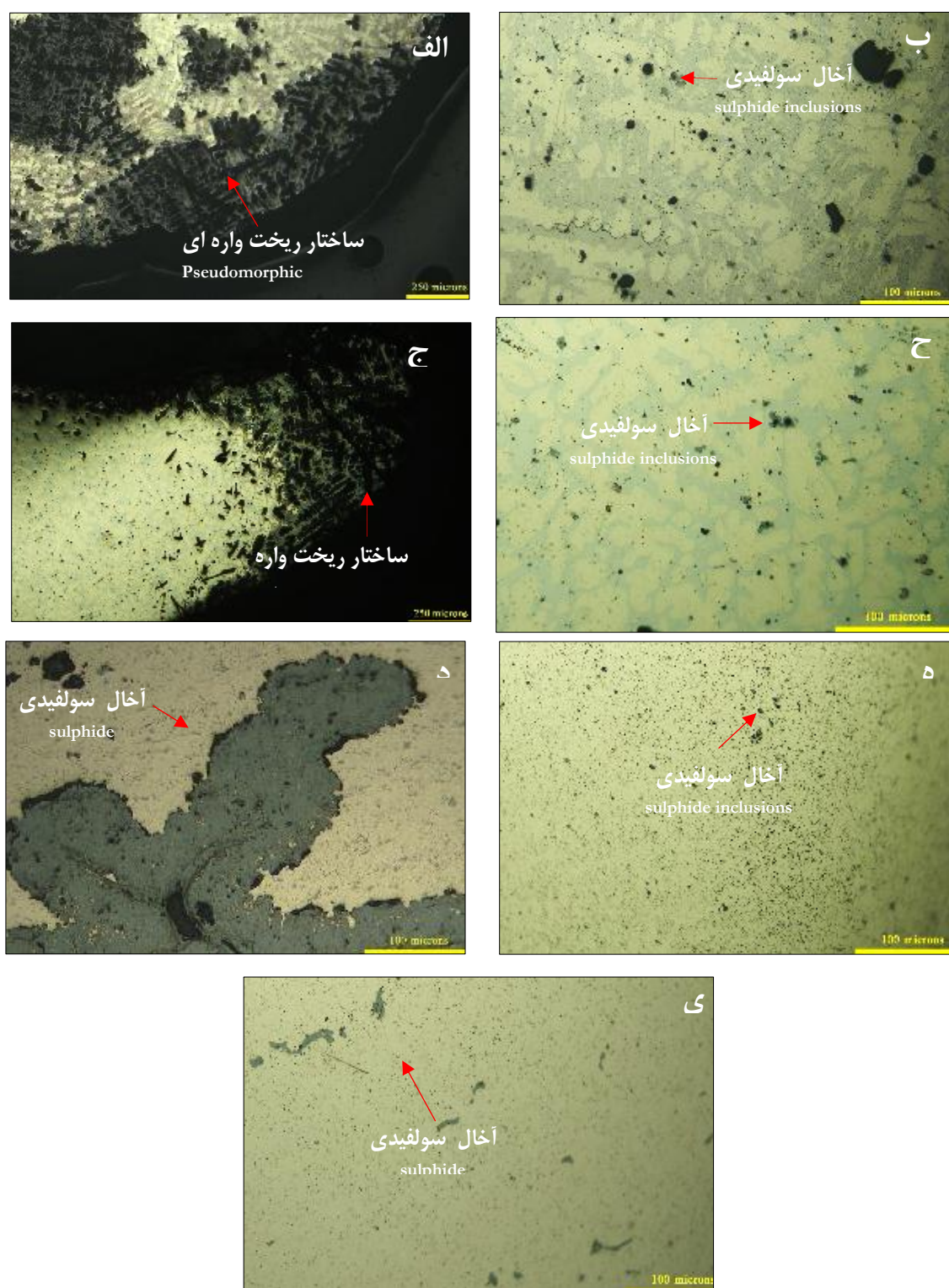
### ۳-۵. متالوگرافی

با استفاده از میکروسکوپ نوری، مقاطع حکاکی نشده ی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. در تصاویر متالوگرافی اشیاء KR-1 و KR-2 قبل از حکاکی به خوبی دندریتهای حاصل از ریخته گری در زمینه روشن دیده می شود. آخال های به رنگ خاکستری در کل سطح

زمینه پراکنده اند. حفره های سیاه رنگ در کل سطح نمونه دیده می شود. در برخی نقاط به خصوص لبه های نمونه که خوردگی بیشتر وجود دارد نیز شبه ساختارهای دندریته به رنگ سیاه دیده می شود (شکل ۴-الف تا ج). در بعضی از لایه های خوردگی می توان جزئیات ساختاری مرتبط با ریزساختار فلزی خورده شده در طول زمان دفن را مشاهده نمود. این نوع ساختار به ساختار رد یا ساختار ریخت واره ای معروف است که در لایه پاتین بسیاری از برنرهای باستانی به شکل دندریته ها یا دانه های خورده شده دیده شده است. در این حالت فلز به محصولات خوردگی تبدیل می شود اما ساختار متالورژیکی اولیه را در خود حفظ می نماید [36,37]. این پدیده این گونه توصیف می شود که هنگامی که برنر خورده می شود، قلع فوراً به شکل اکسید رسوب می کند و به همین علت ساختار دندریته با واکنش جایگزینی حفظ می شود [38]. این نوع ساختار خوردگی تنها در داخل ساختار شیء خورده شده و زیر سطح اصلی آن قابل مشاهده است و در محصولات خوردگی که به دلیل فرایند انحلال و رسوب مجدد بر سطح رویی شیء ایجاد می شوند، قابل مشاهده نیست [27].

در متالوگرافی نمونه های KR-3، KR-4 و KR-5 تصویر نمونه قبل از حکاکی در زمینه ی روشن نشان دهنده ی ماتریس طلایی رنگ است. آخال های به رنگ خاکستری در کل سطح زمینه پراکنده اند. در نمونه KR-3 آخال های کشیده در امتداد طولی که در ریزساختار مشاهده می شود، دلیل دیگری از چکش کاری در فرایند تولید این شیء است [39]. حفره های سیاه رنگ به میزان اندک در بخش هایی از سطح نمونه ها دیده می شود که مربوط به خوردگی است (شکل ۴-د، ه، ی).

تصویر نمونه های KR1 و KR2 بعد از حکاکی نشان دهنده ساختار دندریته است که شامل دندریتهای مغزه دار شده بوده که حاکی از ساخت این دو شیء با استفاده از روش ریخته گری است. علاوه بر فاز آلفای دندریته، ساختار یوتکتوئید  $\alpha + \delta$  (محلول جامد غنی قلع در مس و مس،  $\delta$ : محصول بین فلزی با ترکیب ثابت،  $Cu_{31}Sn_8$ ) نیز وجود دارد (شکل ۵-الف و ب).



شکل ۴: ریزساختار میکروسکوپ نوری نمونه‌ها قبل از حکاکی. الف و ب: نمونه KR-1، ج و ح: نمونه KR-2 شامل آخال‌های سولفیدی و ساختار ریختگی، د: نمونه KR-3، ه: نمونه KR-4، ی: نمونه KR-5 شامل آخال‌های سولفیدی

Fig. 4: optical microscopy micrograph of the samples before etching. A and B: sample KR-1, C and H: sample KR-2 containing sulphide inclusions and Ghost Structure, D: sample KR-3, KR-4, KR-5 sample including sulphide inclusions

رشد دندریتی عملاً شکلی از جدایش است که ممکن است در حین فرایند ریخته‌گری رخ دهد. پدیده جدایش اغلب در فلزات ناخالص یا آلیاژها رخ می‌دهد زیرا یکی از اجزا تشکیل‌دهنده در آلیاژ فلز معمولاً نقطه ذوب پایین‌تری از دیگری دارد. در آلیاژ مس و قلع، مس در  $1083^{\circ}\text{C}$  و قلع در  $232^{\circ}\text{C}$  ذوب می‌شود. بخش مرکزی بازوهای دندریتی غنی‌تر از مس خواهد بود زیرا حین سرد شدن از حالت مذاب ابتدا مس انجماد پیدا می‌کند، درحالی‌که بخش‌های بیرونی بازوها غنی‌تر از قلع خواهد بود. نتیجه این است که خیز؟ ترکیبی از منطقه داخلی‌تر بازوهای دندریتی به سطح خارجی‌تر آن وجود دارد. مغزه دار شدن پدیده‌ای است که در ریخته‌گری برنز، آلیاژهای Cu-As رخ می‌دهد [40].

در نمونه KR3، KR-4 و KR-5 ریزساختار نمونه‌ها پس از حکاکی به‌خوبی دانه‌های باز تبلور یافته و خطوط دوقلویی را نشان می‌دهد که بیانگر استفاده از روش چکش‌کاری گرم و یا چکش‌کاری سرد به همراه تابکاری بعدی در ساخت این اشیاء است [41] (شکل ۵-ج، د، و). با توجه به وجود خطوط لغزش در نمونه KR-3، می‌توان گفت که عملیات مکانیکی مرحله پایانی شکل‌دهی این شی بوده است؛ بدین معنی که در پایان عملیات بر روی قطعه، تابکاری انجام نشده است [21]. البته میزان کم تابکاری در مرحله پایانی هم می‌تواند عامل باقی ماندن مقداری از خطوط لغزش در دانه‌ها باشد. در فلزاتی که بر روی آن‌ها کار سنگین انجام شود، لغزش صفحات بلوری می‌تواند در بلورهای مشخص به ایجاد یک سری از حرکت‌های موازی منجر شود که در نواحی حکاکی شده به شکل تعدادی خطوط باریک در بعضی از دانه‌ها دیده می‌شود؛ این خطوط «نوارهای لغزش» یا «خطوط لغزش» نامیده می‌شوند. با توجه به اینکه در برخی نمونه‌ها خطوط لغزش در دانه‌ها به‌خوبی آشکار هستند، می‌توان دریافت که پس از آخرین مرحله انجام کار سرد، بر روی قطعه مجدداً تابکاری صورت نگرفته است [11].

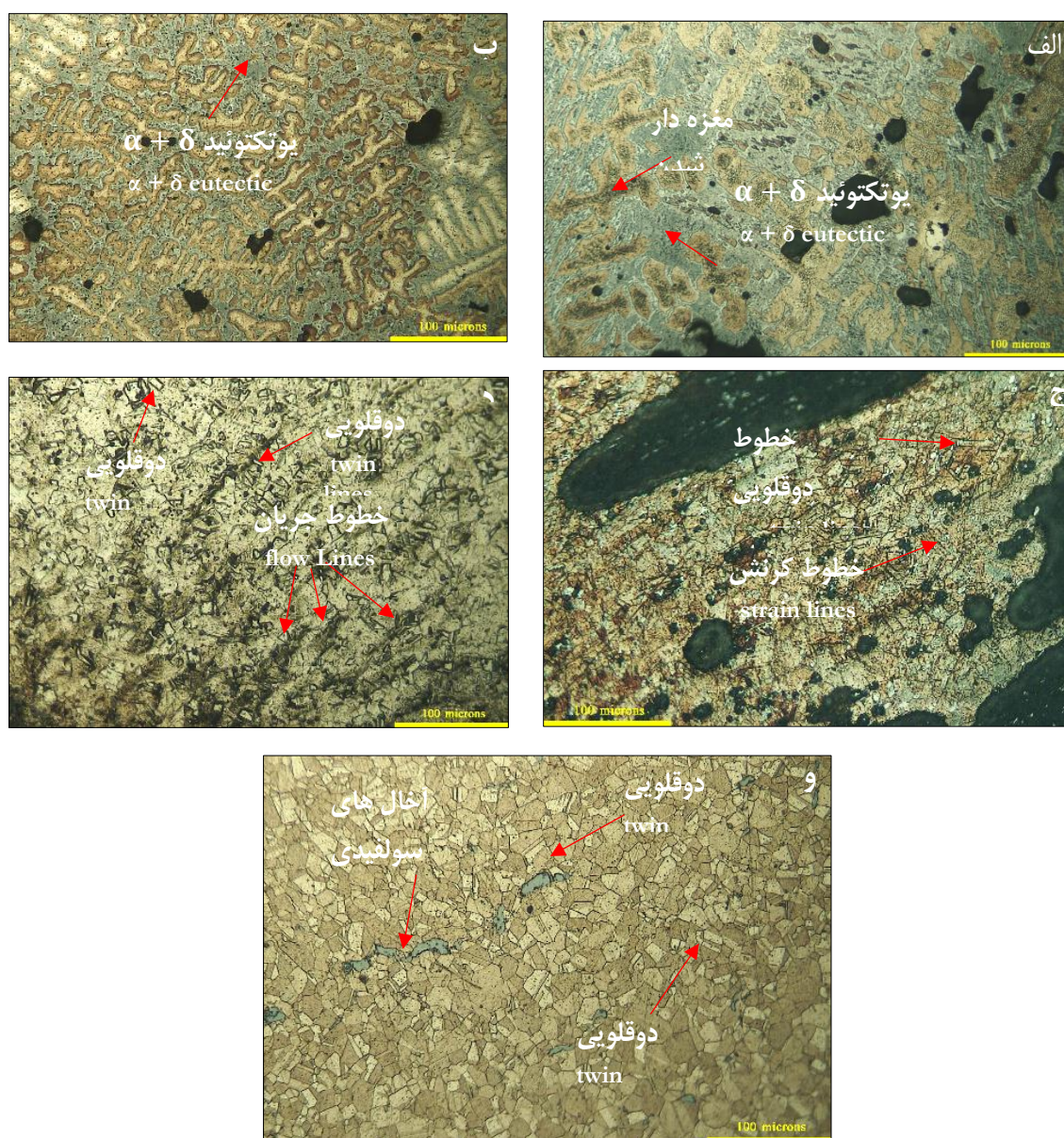
در ریزساختار نمونه KR-4 وجود باندهای دوقلویی صاف و عدم وجود خطوط کرنش نشان‌دهنده تابکاری

نهایی آن به‌منظور خارج شدن تنش‌های ناشی از کار سرد در ساختار شی است [21, 41]. مغزه دار شدن اولیه دندریتی به شکل شبه ساختار در زمینه فلزی دیده می‌شود که اصطلاحاً به آن‌ها خطوط سیلان یا جریانی می‌گویند [42]. این پدیده درواقع به دلیل عدم انجام تابکاری کافی برای از بین بردن مغزه دار شدن اولیه است. در حقیقت، ابتدا شیء یا قطعه ریخته‌گری شده و در آن ساختار مغزه دار شده به وجود آمده است (همان ساختار دندریتی)، سپس جهت شکل‌دهی اثر، عملیات کار مکانیکی و تابکاری بر روی آن انجام شده اما میزان آن برای رفع مغزه دار شدن کافی نبوده است برای همین ریزساختار روی هم افتاده شامل دانه‌های کار شده و باز تبلور یافته همراه با بقایای خطوط جریان کشیده باقی‌مانده از ساختار مغزه دار شده اولیه دیده می‌شوند. در ریزساختار نمونه KR-5 با توجه به عدم وجود خطوط لغزش می‌توان گفت که آخرین مرحله فرآوری آن تابکاری بوده است. آخال‌های سولفیدی اچ نشده و تغییر نیافته در ریزساختار به‌صورت کشیده به رنگ خاکستری در زمینه فلزی قابل مشاهده است (شکل ۵-و).

#### ۴-۵. آنالیز ناخالصی‌ها

مقاطع حکاکی نشده‌ی نمونه‌های مورد مطالعه برای تشخیص فازهای مختلف موجود در این مقاطع و ترکیب شیمیایی این فازها، ابتدا توسط الکترون‌های برگشتی<sup>۴</sup> (BSE) مشاهده و سپس با استفاده از سیستم آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس (EDS) این میکروسکوپ، ترکیب شیمیایی و فازهای مختلف آن، تعیین شد. در تصاویر SEM-BSE نمونه‌ها، فازها و ناخالصی‌ها شامل تنالیت‌های تیره و خاکستری به‌صورت پراکنده در زمینه فلزی مشاهده می‌شوند (شکل ۶) که به‌منظور شناسایی ترکیب شیمیایی آن‌ها از آنالیز EDS استفاده شد. نتایج آنالیز شیمیایی این ذرات ناخالصی در جدول ۲ ارائه شده است.

با توجه به نتایج آنالیز، عناصر اصلی فازهای خاکستری تیره یا همان نقاط A، شامل مس و گوگرد و مقدار قابل توجهی سرب به‌خصوص در نمونه‌های KR-1، KR-2، KR-5 بوده و پس‌از آن اکسیژن قرار دارد. عناصر

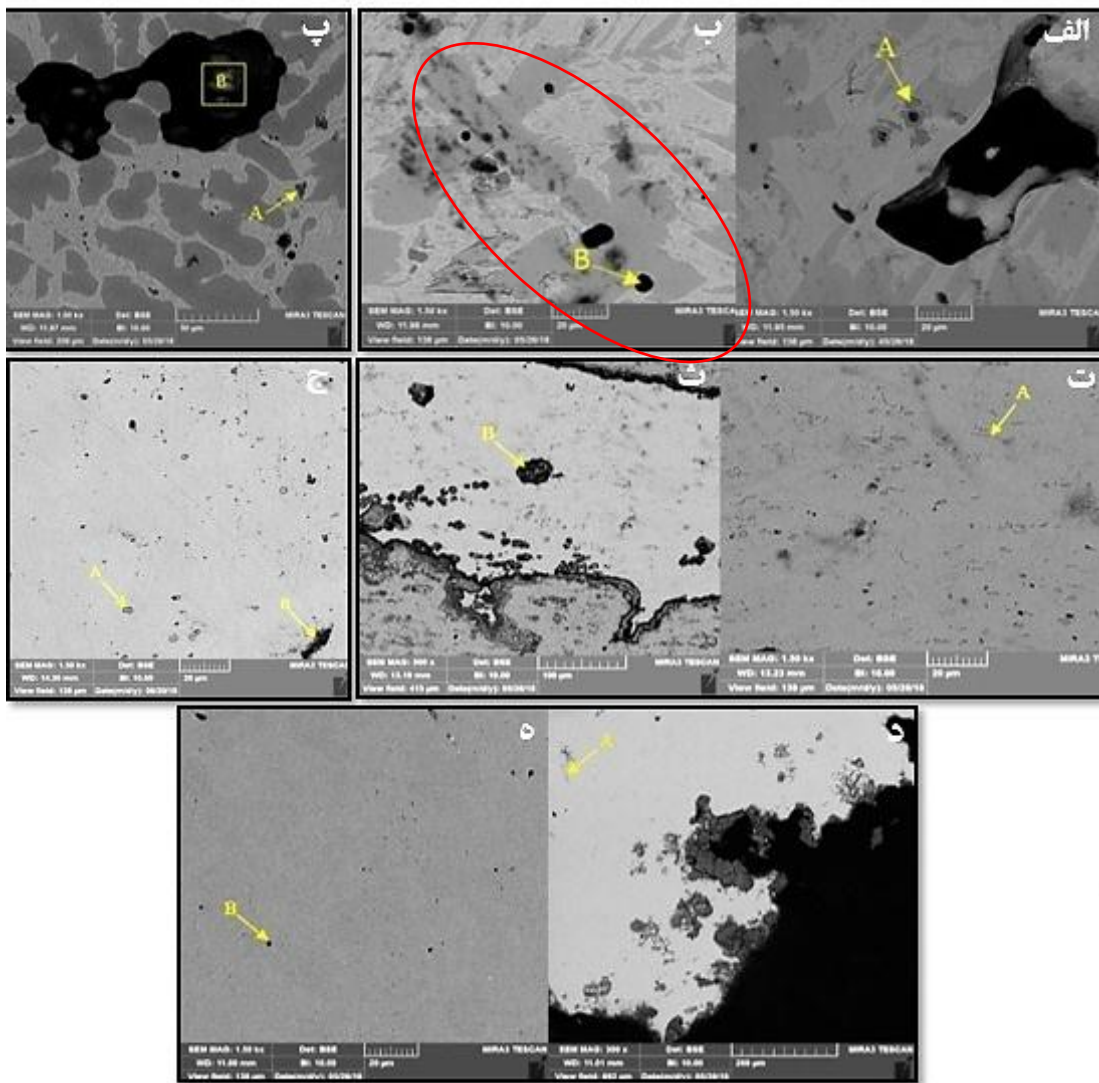


شکل ۵: ریزساختار میکروسکوپ نوری نمونه‌ها پس از حکاکی. الف) KR-1، ب) KR-2 (ساختار یوتکتوئید  $\alpha + \delta$ )، ج) KR-3، ح) KR-4، و) KR-5 (دانه‌های باز تبلور یافته و خطوط دوقلوایی).

Fig. 5: Optical microscopy micrograph of samples after etching. a) Sample KR-1; b) sample KR-2 ( $\alpha + \delta$  eutectic structure); c) sample KR-3; d) sample KR-4; sample KR-5 (grains crystallized and the twin lines)

طی فرایند ذوب، به مس فلزی تبدیل نمی‌شود و به‌صورت آخال‌های کوچک در ساختار آلیاژ باقی می‌مانند [44]. در آخال‌های سیاه‌رنگ (نقاط B) عناصر اصلی شامل مس، اکسیژن، گوگرد و قلع است. با توجه به میزان بالای اکسیژن به نظر می‌رسد که این نقاط اکسید مس باشند. در نمونه KR-1 اکسیژن، قلع و گوگرد و پس‌از آن مس و آهن و آلومینیوم عناصر اصلی این نقطه

دیگر با درصد کم (بین ۱ تا ۳ درصد) در این نقاط شناسایی شده است که می‌توان نتیجه گرفت نقاط A آخال‌های سولفیدی هستند. درواقع می‌توان گفت که آخال‌های خاکستری تیره‌رنگ موجود در ریزساختار این اشیا بقایای سولفید مس تشکیل‌دهنده‌ی سنگ معدن هستند که در فرایند استحصال مس در ساختار فلز باقی‌مانده‌اند [27,43]. درواقع، برخی سولفیدهای مس در



شکل ۶: ریزساختار SEM-BSE از آخال‌های موجود در نمونه‌های مورد مطالعه. A و B ذرات ناخالصی متفاوتی که ترکیب شیمیایی آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. نمونه‌ها از راست به چپ و از بالا به پایین به ترتیب شامل: نمونه KR-1 (الف و ب)، نمونه KR-2 (پ)، نمونه KR-3 (ت و ث)، نمونه KR-4 (ج)، نمونه KR-5 (د و ه)

Fig. 6: SEM-BSE micrograph of inclusions in the studied samples. A and B are different impurity particles whose chemical composition is presented in Table 2 The samples from right to left and top to bottom, respectively: KR-1 (A and B), KR-2 (C), KR-3 (T and E, KR-4 (C), KR- 5 (d and e)

جدول ۲: نتایج آنالیز SEM-EDS آخال‌های اشیای فلزی مورد مطالعه بر پایه درصد وزنی  
Table 2: Results of SEM-EDS analysis of inclusions in studied samples (wt%)

Element	O	Al	S	Cl	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Bi
KR1-A	13.8	3.64	29.78	2.48	0.38	27.83	0.00	2.42	3.14	1.48	20.72	0.00
KR1-B	25.13	8.75	13.72	4.84	9.98	9.71	0.00	5.94	15.24	2.14	0.29	4.26
KR2-A	5.79	2.73	29.54	2.30	1.04	30.19	0.00	1.94	2.49	1.44	22.54	0.00
KR2-B	18.29	4.09	12.25	2.32	0.00	44.82	0.85	3.29	6.79	1.20	6.10	0.00
KR3-A	9.07	5.35	12.57	3.61	0.69	45.65	0.00	7.74	3.36	2.15	6.51	3.00
KR3-B	31.83	5.56	8.00	3.59	0.11	37.47	0.00	4.44	3.14	1.77	1.07	3.02
KR4-A	4.99	2.42	21.08	1.25	0.69	57.51	0.00	1.85	2.11	0.79	5.85	1.46
KR4-B	9.27	5.76	2.26	2.25	0.19	66.82	0.00	4.81	5.96	0.79	0.00	1.89
KR5-A	6.18	3.27	29.67	2.26	0.00	30.73	0.00	2.32	2.32	1.40	21.85	0.00
KR5-B	27.20	3.05	2.49	2.10	37.24	17.91	0.00	2.53	4.44	1.09	0.00	1.95

را تشکیل داده‌اند. بر این اساس، احتمالاً این ناخالصی‌ها اکسید قلع همراه با میزان قابل‌توجهی گوگرد بوده چراکه این آخال‌ها بر روی دندریتی قرار دارد که به دلیل اکسیدشدن مس، درصد قلع آن افزایش یافته است. عناصر اصلی در نقطه B نمونه KR-2 شامل مس، گوگرد، اکسیژن و پس از آن قلع و سرب است که احتمالاً ترکیب این آخال‌ها، سولفید مس اکسیدشده همراه با سرب بوده و قلع نیز مربوط به زمینه فلزی است که به آنالیز این فاز وارد شده است. در آخال B نمونه KR-5، به ترتیب آهن، اکسیژن و مس بالاترین درصد را دارند که احتمالاً ترکیبات اکسید مس و آهن است.

### ۵-۵. ترکیب شیمیایی لایه‌های خوردگی

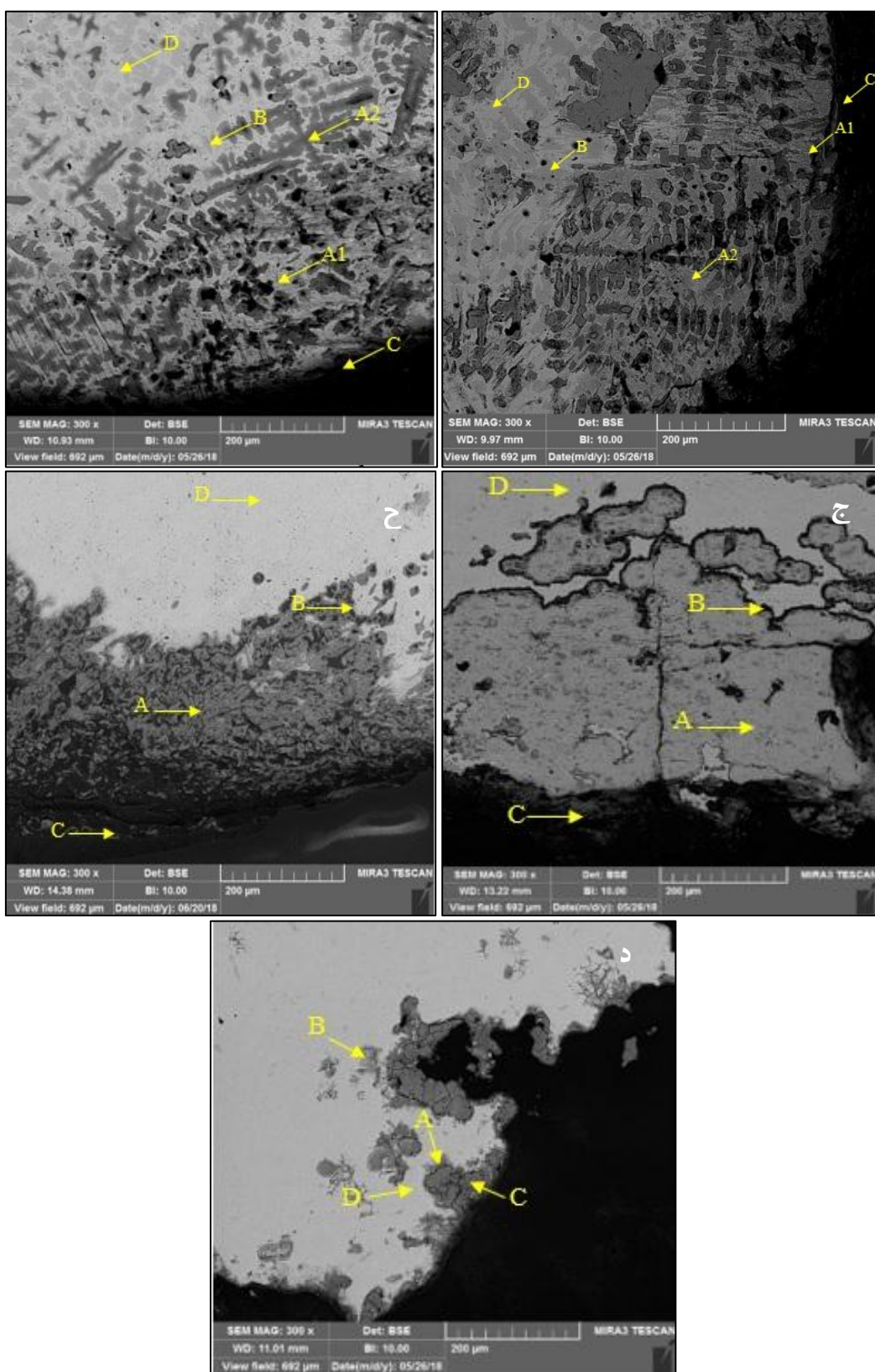
لایه‌های خوردگی تشکیل‌دهنده بخش‌های داخلی و خارجی اشیاء مورد مطالعه از نقطه نظر ترکیب شیمیایی و شناخت ماهیت آن‌ها با استفاده از SEM-EDS مورد آنالیز قرار گرفتند. در این نمونه‌ها نقاط با توجه به تغییر رنگ از تیره به روشن از نظر درصد عناصر مورد آنالیز شیمیایی قرار گرفته است (شکل ۷ و جدول ۳).

نتایج آنالیز نقاط A، B و D (ترکیب آلیاژ) مربوط به ترکیب شیمیایی لایه‌های درونی زیر سطح اصلی اشیاء و نقطه C مربوط به لایه بیرونی اشیاء که روی سطح اصلی آن‌ها قرار دارد. ترتیب لایه‌های خوردگی در این نمونه‌ها تقریباً مشابه است و فقط در نمونه KR-3 ساختار متفاوتی را نشان داده است. در لایه‌های خوردگی بخش درونی نمونه‌های KR-1، KR-2، KR-4، KR-5، میزان قلع بالا بوده که نشان‌دهنده‌ی ساخت شی از آلیاژ برنز است. در نقاط آنالیز شده میزان اکسیژن در بخش خارجی قابل توجه است که این امر نشان‌دهنده این است که ترکیب لایه‌های درونی خوردگی در اشیاء مورد مطالعه حاوی ترکیبات اکسیدی مس و قلع است اما درصد آن در لایه C که لایه بیرونی روی سطح اصلی است بالاتر است.

میزان کلر در نمونه‌ها کم و بین ۱ تا ۶ درصد متغیر است که حاصل از خاک محل دفن اشیاء بوده و در نمونه KR-3 درصد آن افزایش بیشتری داشته است. عناصر دیگر مانند آهن، آلومینیوم، گوگرد، آنتیموان و بیسموت نیز

در همه نمونه‌ها با درصد کم وجود دارد. آهن و روی در نمونه KR-1 به میزان قابل توجه و در لایه A و C شناسایی شده است. وجود آهن احتمالاً مربوط به مجاورت این شی با اشیاء آهنی مدفون در خاک بوده است. آرسنیک نیز در همه نمونه شناسایی شده است اما میزان آن در نمونه KR-3 بالا بوده که حاکی از این است که ترکیب سازنده KR-3 آلیاژ Cu-As است. در همه نمونه‌ها به جز KR-3، مس و قلع نقش اصلی را در ترکیب لایه‌های درونی تشکیل‌دهنده ایفا می‌کند. مقدار قلع در لایه‌های خوردگی داخلی نسبت به ترکیب آلیاژ، افزایش یافته و مس نسبت به ترکیب آلیاژ کاهش یافته است. به‌طور کلی در این نمونه‌ها به‌خوبی تغییر میزان قلع و مس با افزایش درصد اکسیژن قابل مشاهده است. مقایسه لایه‌های خوردگی نسبت به ترکیب آلیاژ نشان‌دهنده‌ی این است که در برخی لایه‌های خوردگی میزان اکسیژن و قلع افزایش و درصد مس کاهش یافته است. درصد بالای قلع در لایه زیر سطح اصلی (B) به دلیل اکسید شدن مس و غنی شدن این لایه از قلع است.

در پاتین نوع اول یا نجیب، بین ترکیب آلیاژ و پاتین ایجاد شده بر سطح شی، ارتباط قوی وجود دارد. در حقیقت در این نوع پاتین اطلاعات مهمی درباره آلیاژهای برنزی ریخته‌گری شده مانند ساختار دندریتی دیده می‌شود. همچنین اطلاعاتی در ارتباط با روش ساخت و استفاده از اثر را در این قشر می‌توان یافت [45]. به عبارت دیگر، غنی شدن قلع در لایه داخلی می‌تواند به حلالیت کم و ثبات بالا در گونه‌های قلع مربوط باشد [46]، که اجازه می‌دهد یون‌های قلع در محل اصلی خود (لایه خوردگی تیره درونی) باقی بماند [47]. در نمونه KR-3 میزان اکسیژن و کلر نسبت به نمونه‌های دیگر کمی بالاتر بوده و خوردگی‌ها به صورت لایه‌های مجزا دیده می‌شوند. در لایه A میزان اکسیژن و آرسنیک نسبت به زمینه اصلی (D) افزایش و درصد مس کاهش یافته است اما در لایه بعدی یعنی B که به رنگ سیاه است میزان اکسیژن افزایش بیشتر و درصد آرسنیک و مس کاهش یافته است. لایه C که بیرونی‌ترین لایه و روی سطح اصلی شیء قرار گرفته است شامل ترکیبات اکسید مس بوده که افزایش



شکل ۷: تصویر SEM-BSE از نمونه‌ها و لایه‌های آنالیز شده، به ترتیب از راست به چپ و از بالا به پایین عبارت‌اند از: نمونه KR-1 (الف)، نمونه KR-2 (ب)، نمونه KR-3 (ج)، نمونه KR-4 (ح)، نمونه KR-5 (د)

Fig. 7: SEM-BSE micrograph of analyzed samples and layers. The samples from right to left and top to bottom, are respectively: KR-1(a), KR-2(b), KR-3(c), KR-4(d), KR-5(e)

جدول ۳: نتایج آنالیز EDS لایه‌های خوردگی نمونه‌های مورد مطالعه محوطه بیرگان بر پایه درصد وزنی  
Table 3: Results of SEM-EDS analysis of corrosion layers in Biregan Kouhrang studied samples (wt%)

Element	O	Al	S	Cl	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Bi
KR1-A1	2.01	0.04	0.00	0.00	47.38	32.12	5.41	0.04	12.73	0.27	0.00	0.00
KR1-A2	5.94	0.00	0.52	1.32	4.05	5.21	0.00	0.00	81.29	0.98	0.00	0.78
KR1-B	15.20	2.65	2.69	3.70	0.00	51.74	0.00	1.30	20.32	1.95	0.00	0.45
KR1-C	16.32	0.18	0.00	0.13	27.11	45.97	9.27	0.24	0.45	0.18	0.00	0.15
KR1-D	2.81	1.03	3.46	1.47	0.00	59.85	0.00	1.02	28.94	1.29	0.00	0.13
KR2-A1	15.20	1.06	1.95	1.93	0.07	26.79	0.00	1.71	48.34	1.37	0.00	1.85
KR2-A2	36.28	1.24	2.41	2.13	0.00	4.23	0.00	2.71	48.94	0.82	0.00	1.23
KR2-B	9.01	1.31	3.18	3.28	0.00	42.24	0.00	3.44	35.12	1.34	0.00	1.08
KR2-C	74.95	1.81	4.29	2.71	0.19	6.04	0.37	2.49	5.57	1.38	0.00	0.20
KR2-D	5.77	1.53	3.38	4.60	0.00	59.87	0.00	1.46	20.40	1.98	0.00	1.01
KR3-A	32.18	2.07	4.72	3.37	0.00	46.57	0.00	5.64	2.78	1.82	0.00	0.85
KR3-B	44.51	1.60	5.38	5.49	0.52	31.57	0.00	4.42	3.30	1.90	0.00	1.31
KR3-C	38.73	3.35	5.50	4.01	0.00	37.70	0.00	6.69	2.61	0.65	0.00	0.76
KR3-D	29.03	1.68	6.00	6.26	0.12	46.69	0.00	4.18	1.59	1.73	0.85	1.87
KR4-A	40.37	3.92	2.05	1.68	0.11	32.16	0.00	2.76	16.26	0.26	0.00	0.43
KR4-B	30.36	2.69	3.61	2.14	0.06	45.83	0.00	3.57	10.30	0.36	0.00	1.08
KR4-C	47.20	2.12	4.06	2.03	0.00	28.21	0.00	0.01	16.11	0.15	0.00	0.11
KR4-D	3.05	1.02	2.88	2.80	0.00	79.06	0.00	2.38	6.42	0.72	0.00	1.67
KR5-A	27.89	2.95	2.92	2.90	0.00	28.45	0.00	0.53	33.32	0.32	0.00	0.72
KR5-B	15.59	1.88	3.55	3.17	0.04	54.60	0.00	1.44	17.09	1.84	0.00	0.80
KR5-C	35.92	2.93	3.04	2.28	0.19	19.75	0.00	2.91	30.56	1.08	0.00	1.34
KR5-D	11.95	2.07	3.76	3.97	0.05	58.72	0.00	1.25	16.15	1.81	0.00	0.32

با درصد کمتر بوده که نشان‌دهنده این است که نقطه B مربوط به اکسید مس است. با توجه به نتایج ترکیب شیمیایی لایه‌های خوردگی، در لایه A میزان اکسیژن، قلع در نمونه‌های برنزی و آرسنیک در نمونه مس آرسنیک نسبت به ترکیب آلیاژ افزایش یافته است و به تبع آن میزان مس کاهش یافته است. لایه B درونی‌ترین لایه قبل از لایه A است که میزان قلع در این لایه کمتر از لایه A است اما میزان مس آن بیشتر است. در لایه خوردگی بیرونی سطح (روی سطح شی) میزان اکسیژن افزایش بیشتری را نسبت به دو لایه درونی نشان می‌دهد ولی میزان مس و قلع آن کمتر است. به‌طور کلی فرایند خوردگی رخ داده در نمونه‌های برنزی و آرسنیک ناشی از پدیده مس زدایی یا انحلال انتخابی مس بوده و منجر به غنی شدن پاتین از قلع و آرسنیک شده است.

تصاویر متالوگرافی نمونه‌های KR-1 و KR-2 نشان‌دهنده ساختار دندritی است که شامل دندریتهای مغزه دار بوده حاکی از ساخت این اشیاء با استفاده از روش ریخته‌گری است. ریزساختار نمونه‌های KR-3، KR-4 و KR-5 به‌خوبی دانه‌های باز تبلور یافته و خطوط

اکسیژن و آرسنیک و کاهش مس را نشان می‌دهد که بیانگر اکسیداسیون در این لایه است. درواقع در این نمونه نیز انحلال انتخابی مس و افزایش میزان آرسنیک در سطح اتفاق افتاده است.

## ۶. نتیجه‌گیری

نتایج مطالعات آثار فلزی محوطه بیرگان، نشان‌دهنده‌ی استفاده از آلیاژ دوجزئی مس و قلع در نمونه‌های KR-1، KR-2، KR-4، KR-5 و مس- آرسنیک در نمونه KR-3 است و عناصر فلزی دیگر در حد جزئی شناسایی شدند. تصاویر حاصل از رادیوگرافی نشان داد که اشیاء مورد مطالعه بدون تزئین و اتصال بوده و به‌غیر از نمونه KR3 (سر پیکان) که چگالی متفاوتی را در نقاط مختلف نشان داد بقیه اشیاء تغییرات چگالی نشان ندادند. با توجه به نتایج آنالیز، عناصر اصلی فازهای خاکستری تیره، شامل مس و گوگرد و مقدار قابل‌توجهی سرب به‌خصوص در نمونه‌های KR-1، KR-2، KR-5 بوده و حاوی اکسیژن نیز است که می‌توان نتیجه گرفت این نقاط آخال‌های سولفیدی هستند. در آخال‌های سیاه‌رنگ عناصر اصلی شامل مس، اکسیژن همراه با عناصر دیگر

دوقلوبی را نشان می‌دهد که بیانگر استفاده از روش چکش کاری گرم و یا چکش کاری سرد به همراه تابکاری در ساخت این اشیاء است.

## سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از آقای احمد آزادی باستان‌شناس محوطه بیرگان، خانم پیمان پرنک، امین اموال اداره میراث فرهنگی و گردشگری استان چهارمحال و بختیاری و تمامی کسانی که در به ثمر رسیدن این کار تحقیقی کمک نمودند، کمال تشکر را دارند. مقاله

## پی‌نوشت‌ها

1. Noble Patina
2. Micro-PIXE= Proton Induced X-ray Emission spectroscopy in micron scale
3. Leaching
4. Backscattered Electron

## References

- [1] Esmacili Jelodar ME, Preliminary report of the explore salvage of the trench D10 of the area1 in the dam and third tunnel Kouhrang in Chaharmahal O Bakhtiari (first part) borehole; 2013: 1-41. [in Persian]  
[اسماعیلی جلودار محمداسماعیل. گزارش مقدماتی کاوش نجات بخشی ترانشه D10 محوطه کارخانه ۱ در محدوده سد و تونل سوم کوهرنگ در چهارمحال و بختیاری (بخش اول) گمانه؛ ۱۳۹۱: ۱-۴۱.]
- [2] Azadi A. A Late Bronze/Early Iron nomadic site(KR385) in Bakhtiari Highlands,south-west Iran..Antiquity, project Gallery.Available at://antiquity.ac.uk/projgall/azadi 347,2015.
- [3] Bertholon R. Archaeological Metal Artefacts and Conservation Issues: Longterm Corrosion Studies, In Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation,Conservation and Prediction for Long-Term Behaviour. ed. P. Dillmann, G. 32 (2007). [doi.org/10.1201/9781439824054.ch3]
- [4] Esmacili Jelodar ME, Zolghadr S, an analysis data the explore in the Achaemenid Nomadic site of Shahriyari II, Biregan Kouhrang Bakhtiyarei. Archaeological Researches of Iran; 2014: 85-88. [in Persian]  
[اسماعیلی جلودار محمداسماعیل، ذوالقدر سعید. تحلیل داده های کاوش در محوطه‌ی کوچ‌نشینی شهریار ی II از دوره‌ی هخامنشی در منطقه‌ی بیرگان کوهرنگ
- [5] Esmacili Jelodar ME, Hibtian F. Anthropology report on the Dam reservoir and the third tunnel of Kouhrang, Tehran; 2008: 13-40-70-74-101-407. [in Persian]  
[اسماعیلی جلودار محمداسماعیل، هیبتیان فیروزه. گزارش مردم شناسی محدوده مخزن سد و تونل سوم کوهرنگ، تهران؛ ۱۳۸۷: ۱۳-۴۰-۷۰-۷۴-۱۰۱-۴۰۷]
- [6] Kourosh R, Archaeological report of Kouhrang County, central district, first season. Tehran: Archive of The Archaeological Research Institute; 2007 (unpublished). [in Persian]  
[روستایی کوروش. گزارش بررسی باستان‌شناختی شهرستان کوهرنگ، بخش مرکزی، فصل نخست. تهران: آرشیو پژوهشکده باستان‌شناسی؛ ۱۳۸۶: ۳۰-۱۹۵ (منتشر نشده).]
- [7] Kourosh R, Archaeological report of Kouhrang County, Central District, third season. Tehran: Archive of The Archaeological Research Institute; 2010 (unpublished). [in Persian]  
[روستایی کوروش. گزارش بررسی باستان‌شناختی شهرستان کوهرنگ، بخش مرکزی، فصل سوم. تهران: آرشیو پژوهشکده باستان‌شناسی، ۱۳۸۹ (منتشر نشده).]
- [8] Azadi A. Report of second season the explores salvage of the dam and three

- tunnel Kouhrang in; 2013: 1-41. [in Persian]
- [آزادی احمد. گزارش فصل دوم کاوش‌های نجات بخشی سد و تونل سوم کوهرنگ؛ ۱۳۹۲.]
- [9] Kourosh R, A Morphological typology of the ancient sites in Kouhrang area. Archaeological Researches of Iran, no. 9, fifth Ed; 2015: 27-44. [in Persian]
- [روستایی کوروش. گونه‌شناسی محوطه‌های باستانی منطقه‌ی کوهرنگ بختیاری. پژوهش‌های باستان‌شناسی ایران ۱۳۹۴، ۹(۵): ۲۷-۴۴.]
- [10] Safaie ghalati M, Bakhshandefard HR, Hessari M. An Investigation of the structure and construction method of copper alloys Pins excavated from the West Chia Sabz, Lorestan Province. Archaeological Researches of Iran; Summer 2018, No. 17. [in Persian]
- [صفایی قلاتی مهشید، بخشنده فرد حمیدرضا، حصاری مرتضی. شناسایی ساختاری و نحوه‌ی ساخت سنجاق‌های میله‌ای آلیاژ مسی منطقه چپاسبزغربی استان لرستان، پژوهش‌های باستان‌شناسی ایران. شماره ۱۷؛ ۱۳۹۷.]
- [11] Oudbashi O, Hasanpour A. Laboratory studies on the alloy and microstructure of bronze objects Iron Age site Babajilan Lorestan, Archaeological Studies, spring and summer 2016, 8(1): 133-149. [in Persian]
- [عودباشی امید، حسن‌پور عطا. مطالعات آزمایشگاهی بر روی آلیاژ و ریزساختار اشیاء برنزی محوطه عصر آهن باباجیلان لرستان، مطالعات باستان‌شناسی ۱۳۹۵، ۸(۱): ۱۳۳-۱۴۹.]
- [12] Oudbashi O. Some aspects of heat treatment in ancient and historic copper alloy artefacts; 2011.
- [13] Mortazavi M, Salehi Kakhki A, Golozar M, Talai H. Preliminary metallurgical investigation o Copper-Based Artifacts at Tepe Sagzabade in Qazvin Plain, Iran (1500-800BC) 2011.
- [14] Oudbashi O, Hessari M, Ahmadi H, Hesari M. Investigation on the bronze metallurgy of Tepe Marlik, Gilan. Archaeological Researches of Iran; 2015 107-121. [in Persian]
- [عودباشی امید، حصاری مرتضی، احمدی حسین. مطالعه فرایند تولید مفرغ در اشیاء محوطه عصر آهن مارلیک گیلان. پژوهش‌های باستان‌شناسی ایران؛ ۱۳۹۴: ۱۰۷-۱۲۱.]
- [15] Mosleh M, AbdullahKhan Georgy M, Nazifi N, Nokade G, Abbasi Gh. Ancient studies on a selection of copper-base objects of late bronze age period from the Bazgir Tepe, Gorgan plain, Archeological Studies 2014, 6(1): 111-124. [in Persian]
- [مصلح مرضیه، عبدالله خان گرجی مهناز، نظافتی نیما، نوکنده جبرئیل، عباسی قربانعلی. مطالعات باستان‌سنجی و مرمتی بر روی منتخبی از اشیاء مس-پایه دوره مفرغ پایانی از تپه بازگیر، دشت گرگان، مطالعات باستان‌شناسی ۱۳۹۳، ۶(۱): ۱۱۱ و ۱۲۴.]
- [16] Yadollahi A, Bakhshandefard HR, Iravani Ghadim F. The Study of Alloy and Manufacturing Techniques of Bangles of Eurasian Nomadic Tribes: Case Study, Bangles Discovered from Jafarabad's Kurgan No 8, Archeological Studies 2016, 8(1): 192 - 204. [in Persian]
- [یداللهی عاطفه، بخشنده فرد حمیدرضا، ایروانی فرشید. مطالعه‌ی آلیاژ و روش ساخت النگوهای اقوام مهاجر اوراسیا؛ نمونه موردی، النگوهای به‌دست‌آمده از کورگان هشت جعفرآباد، مطالعات باستان‌شناسی ۱۳۹۵، ۸(۱): ۱۹۲-۲۰۳.]
- [17] Yavari F, Abbas Nejad Sestsity R, Mortazavi M, Alidadi Soleimani N. Metallographic study, ICP-OES, SEM-EDS Three objects of alloying of the Bronze Age from the southern part of the Hali Rood Basin, Jiroft Archaeological Researches of Iran, 2016, No. 1: 67. [in Persian]
- [یآوری فاطمه، عباس‌نژاد سرستی رحمت، مرتضوی محمد، علیدادی سلیمانی نادر. بررسی متالوگرافی، SEM-EDS، ICP-OES سه شی آلیاژی عصر مفرغ مکشوفه از بخش جنوبی حوضه هلیل رود، جیرفت، پژوهش‌های باستان‌شناسی ایران، بهار و تابستان ۱۳۹۵، شماره ۱: ۶۷.]
- [18] Figueiredo E, Araújo M, Silva R, Senna-Martinez J, Vaz J. Characterisation of Late Bronze Age large size shield nails by EDXRF, micro-EDXRF and X-ray digital radiography. Applied Radiation and Isotopes 2011, 69(9), p.1205-1211. [doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.04.027]

- [19] Norton JT. Metallography and the Study of Art Objects. In Application of Science in the Examination of Works of Art. Ed. W. J. Young. 13-19. Boston: Museum of Fine Arts 1967.
- [20] Smith CS. The interpretation of microstructures of metallic artifacts. In application of science in the examination of Works of Art. Ed. W. J. Young. 20-52. Boston: Museum of Fine Arts 1967.
- [21] Scott DA. Metallography and microstructure of ancient and historic metals. 1991; p. 7-8.
- [22] Stuart B. Analytical techniques in materials conservation. John Wiley & Sons 2007. [doi.org/10.1002/9780470060520]
- [23] Stuart B. Analytical techniques in materials conservation. (Tran: Bagherzadeh). Tabriz: Islamic Art University, 2014. [in Persian]
- [استوارت باربارا. روش‌های تجزیه مواد در مرمت و حفاظت آثار تاریخی. (ترجمه: باقرزاده کثیری مسعود). تبریز: دانشگاه هنر اسلامی؛ ۱۳۹۳: ۱۳۱-۱۳۲]
- [24] Bakhshandefard HR. Investigation the metalwork historical in restoration. Publication: Isfahan Art University, first edition; 2010.
- [بخشنده فرد حمیدرضا. بررسی آثار تاریخی فلزی در مرمت. انتشارت: دانشگاه هنر اصفهان، چاپ اول. ۱۳۸۹]
- [26] Lang p. "Methods and devices for quantitative analysis of x-ray images." U.S. Patent No. 6(2005),904,123. 7 Jun.
- [25] Artioli G. Scientific methods and cultural heritage: an introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science. Oxford University Press. Oxford University press 2010. [doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199548262.003.0001]
- [27] Oudbashi O. Chemical analysis and microstructure studies on a number of metal objects in the Haft Tape area of Khuzestan. Archaeological and Art History of the Ancient East, 2013. [in Persian]
- [عودباشی امید. آنالیز شیمیایی و مطالعات ریزساختاری بر روی تعدادی از اشیای فلزی محوطه هفت تپه خوزستان. نشریه باستان‌شناسی و تاریخ هنر شرق باستان، ۱۳۹۲]
- [28] Chiavari C, Degli Esposito M, Garagnani GL, Martini C, & Ospitali F. Ancient metallurgy at Sumhuram (Sultanate of Oman): technical aspects of raised inscriptions on South Arabian bronzes. Archaeometry, 53(3) 2011; 528-546. [doi.org/10.1111/j.1475-4754.2010.00541.x]
- [29] Oudbashi O, Emami SM, Davami P. Bronze in Archaeology: A Review of the Archaeometallurgy of bronze in Ancient Iran. In Copper alloys—early applications and current performance-enhancing processes. ed. L. Collin. 153-178. Rijeka: In Tech 2012. [doi.org/10.5772/32687]
- [30] Lechtman H. Arsenic bronze: dirty copper or chosen alloy? A view from the Americas. Journal of Field Archaeology 1996, 23(4): 477-514. [doi.org/10.1179/009346996791973774]
- [31] Garbacz-Klempka AKN. Copper and Arsenical Copper During Eneolithic in Metallographic and Mechanical Properties Examination. Archives of Foundry Engineering 2015, p.15.
- [32] Pike AW. Appendix: Analysis of Caucasian metalwork—the use of antimonial, arsenical and tin bronze in the Late Bronze Age. Ancient Caucasian and related materials in the British Museum. British Museum Occasional Paper 2003: 87-92.
- [33] Hoseiny Panah Someeh Saraee S. Investigation of corrosion processes and propose conservation plan for archaeological bronze finds from Toul-e Talesh, Gilan. M.A. Thesis. Art University of Isfahan, 2016. [in Persian]
- [حسینی پناه صومعه‌سرای سولماز. مطالعات آسیب‌شناسی و ارائه طرح حفاظت مجموعه آثار برنزی به‌دست‌آمده از حفاری تول تالش گیلان. پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته مرمت آثار تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان؛ ۱۳۹۴]
- [34] Robbiola L, Blengion J, and Fiaud C. (1998). Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys. Corrosion Science 40(12). [doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00096-1]

- [35] Selwyn LS. Corrosion of Metal Artifacts in Buried Environments. In ASM. 2006. Handbook Volume 13C, Corrosion: Environments and Industries. ASM International: 306-322. [doi.org/10.31399/asm.hb.v13c.a0004142]
- [36] Scott DA. Periodic Corrosion Phenomena in Bronze Antiquities, Studies in Conservation. 1985. 30: 49-57. [doi.org/10.1179/sic.1985.30.2.49]
- [37] Sandu I, Quaranta M, Bejinariu C, Sandu IG, Luca D, Sandu AV. Study on the specific effects of corrosion processes on ancient bronze artefacts, The Annals of "Dunarea De Jos" University of Galati, Fiscile IX., Metallurgy and Material Science 2007;1: 64-73.
- [38] Oddy WA, Meeks ND. Unusual phenomena in the corrosion of ancient bronzes, In Science and Technology in the Service of Conservation. IIC Washington Congress. ed. N. S. Brommelle and G. Thomson. 119-124, London: IIC1982. [doi.org/10.1179/sic.1982.27.Supplement-1.119]
- [39] Fleming SJ. "The Archaeometallurgy of War Kabud, Western Iran", Iranica Antiqua XLI 2006: p. 47-57. [doi.org/10.2143/IA.41.0.2004759]
- [40] Scott DA. Metallography and microstructure of ancient and historic metals, Tran by Oudbashi and Shekofteh. Isfahan: University Jahad Publications, first ed; 2016: 33-34. [in Persian]  
[اسکات دیوید. متالوگرافی و ریزساختار در فلزات باستانی و تاریخی. (ترجمه: عودباشی امید و شکفته عاطفه). اصفهان: انتشارات جهاد دانشگاهی، ۱۳۹۵: ۳۳-۳۴]
- [41] Frame I. Metallurgical Investigations at Godin Tepe, Iran, Part I: The Metal Finds, Journal of Archaeological Science 2010. 37, 1700-1715. [doi.org/10.1016/j.jas.2010.01.030]
- [42] Mortazavi M, Golozar MA. Metallurgical evaluation of ancient necklace beads from Bistoun Kermanshah. The third joint conference of the Society of Metallurgy Engineers and the Scientific Society of Cast Iron in Iran, 2005. [in Persian]  
[مرتضوی محمد، گل‌آزار محمدعلی. ارزیابی متالورژیکی مهره‌های گردنبند باستانی به‌دست‌آمده از بیستون، کرمانشاه. سومین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و انجمن علمی ریخته‌گران ایران، ۱۳۸۴]
- [43] Bachmann HG. The identification of slags from archaeological sites, Occasional Publications 6, London, UCL, Institute of Archaeology 1982.
- [44] Valério PS. Bronze production in southwestern Iberian Peninsula: the late bronze age metallurgical workshop from Entre Águas 5 (Portugal). Journal of Archaeological Science 2013, 40(1): 439-451. [doi.org/10.1016/j.jas.2012.07.020]
- [45] Robbiola I, Portier R. A global Approach to the authentication of Ancient Bronzes based on the characterization of the Alloy-Patina-Environment System. Journal of Cultural Heritage 7. (2006). [doi.org/10.1016/j.culher.2005.11.001]
- [46] Alberghina, M.F., R. Barraco, M. Brai, T. Schillaci, and L. Tranchina. Integrated Analytical Methodologies for the Study of Corrosion Processes in Archaeological Bronzes. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2011, 66( 2): 129-137. [doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.010]
- [47] Mortazavi, M., A.S. Kakhki, M.A. Golozar, and H. Talai. (2015). Tracing manufacturing technique in an archaeological thin sheet tube from Tepe Sagzabad in Qazvin plain, Iran (1500-800 bc). Mediterranean Archaeology & Archaeometry, 15(2).