ournal of Research on Archaeometry, 2021; 7 (1): 145-165

Journal of Research on Archaeometry

DOI: 10.29252/jra.7.1.145 URL: https://jra-tabriziau.ir/

Original Paper

Investigation and presentation of the geochemical model of silver-based metal objects from the Elamite period (Study samples of silver objects in the collection, Jobji, Kalmakareh, Arjan)

Massoud Darabi*

Ph.D. student of Isfahan University of Arts, Isfahan, IRAN

Received: 23/05/2021 **Accepted: 21/05/2021**

Abstract

During the '60s and '80s, three valuable Elamite collections of Arjan, Kalmakareh, and Jobji were accidentally discovered in the west and southwest region of Iran. The quantity and value of their metal objects indicate the glory of the Elam era in Iran. This paper examines the data obtained from the geochemical study of silver alloys from the mentioned collections. In this paper, 23 silver samples from the collections have been analyzed by portable XRF method to test the alloy and to answer the two major research questions. Investigation of the data revealed that the presence of the Platinum group elements (PGE) Platinum-Group Elements can be classified as a geochemical model of these objects. Also, the presence of the element iridium could be determined as their chemical fingerprint. Based on these findings, it can be said that the primary ore of the objects of these three collections was supplied from a single geographical area.

Keywords: Metal objects based on silver, geochemical, Kalmakareh, Jobji, Arjan, Elamite period

Introduction

The Elamite period has been considered as a political and cultural unit after the period of the Assyrian attacks. Evidence of this claim is the discoveries related to this period in Jobji, Arjan, and Kalmakareh. Jobji and Arjan objects have been discovered by the Cultural Heritage Organization but Kalmakareh objects were found and confiscated by smugglers [1].

This has put the authenticity of the objects in this collection under a shadow of professional speculations to this day. The proposed approach for examining these three sets is the authentication method based on the assessment of alloys, metalworking technology, and fabrication and microstructures. This paper achieves one of the aims of this approach in presenting the data obtained from the geochemical study of the composition of silver objects of the Elamite period derived from the information obtained from the objects of these three regions. Based on this approach, this paper examines the alloy and answers two basic questions related to this area:First of all, will the combination of alloy and of these three regions make it possible to present a geochemical model of Elamite silver from these regions?Secondly, can finding a geochemical model of silver objects discovered from the Elamite period help to classify the data and identify the chemical fingerprints of these objects?

*Corresponding Author: mm_darabi@yahooo.com

Copyright© 2021, the Authors | This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial .terms

Material and method

Case study

The Elamite tomb of Arjan was discovered 250 km Southeast of Shush. According to reports, there are only two silver objects, a silver straw, and a vase, in the Arjan collection. Kalmakareh Cave is located 13 km Northwest of Poldakhtar city of Lorestan [27] Findings of pottery and other cultural materials on the surface of cave halls confirm the existence of the New Elamite period in the 6th century BC [29-30]. Nazaratizadeh has studied all the objects of the Kalmakareh treasure located in the Fala-Ol-Aflak castle, and a number of objects of this treasure in the National Museum. According to her studies, the objects of this treasure can be classified into the categories of bowls, animal rhytons, trays, vases, and jewelry [34]. Elamite, Achaemenid, and Parthian pottery have been observed on the surface of the Jobji site discovered in 2007. Of the hundreds of objects discovered in this valuable treasure, 29 were silver objects (Fig 3). From these three collections, a total of 23 objects were provided for analysis by this project, which is presented in Table 1 of the information of these objects.

Method

Analytical approaches with the aim of quantifying chemical elements are the first and probably most practical applications of XRF analysis in the study of metal artifacts [36] [37] [40]. Because the objects were mostly intact and it was impossible to sample the objects, it was decided to use the portable XRF method for analysis. Since portable XRF provides spot-based elemental analysis, and the chemical composition of ancient and historical artifacts is heterogeneous, this type of analysis must be taken from several spots and then obtain an average from the results. In this study, the analysis was performed at three points of each sample and the presented results are the final average. Samples were tested in this method in a completely non-destructive manner without carbon or gold coating. The conditions for performing XRF fluorescence spectroscopy test are manual X-ray of Niton XL3tGOLDD + 950 model from Thermo Scientific Company and the results are semi-quantitative-semi-qualitative.

Results

Out of 23 analyzed objects, 13 objects belong to the Jobji collection, 9 objects belong to Kalmakareh and 1 object belongs to the Arjan collection. The analysis results of each group of samples are presented in Tables 2, 3, and 4.

Discussion

Of the 13 objects analyzed from Jobji all, except for one sample with a value of 88.72%, contain from 93.04% to 97.3% silver. The amount of gold in these samples ranges from 0.334% to 1.75%. It seems that the gold in the samples has originated from ore. And we also suspect that the three samples with the gold make up of 1.16%, 1.45%, and 1.75% suggest the possibility of added gold to the alloy, or that silver has been extracted from cerussite [19-54-59]. In these samples, the amount of copper varies from 0.35% to 8.71%. It could be possible that the addition of copper was intentional and was used to make an alloy. Lead (Pb) is visible in all samples with a frequency of 0.036% to 1.59%. Iridium (Ir) was observed in 12 samples with a frequency of 0.09% to 0.793%. Palladium (Pd) was also present in 9 of the studied samples from 0.011% to 0.023%.

From the analysis of 9 objects of Kalmakareh, except for one sample, there is silver from 93.18% to 97.66%. The amount of gold in these samples is from 0.373% to 0.573%. The amount of copper varies from 1.37% to 9.66%. Lead (Pb) is visible in all samples with a frequency of 0.197% to 0.281%. Among the 9 samples studied, all 9 samples contained iridium (Ir) with a frequency of 0.011% to 0.183%. Palladium (Pd) was also present in 2 of the studied samples from 0.014% to 0.024%.

In the analysis of the Arjan vase, there is 96.64% silver and 0.378% gold. The amount of copper in this object is 1.51% and it suggests that it was not as much copper used for the production of alloy and is actually one of the impurities of the original metal. In this object, some elements of the platinum group such as Pd with 0.03%, Rh with 0.011%, and Ir with 0.34% are visible. In this

work, the traces of platinum group elements can be seen in its geochemical model.
This amount of lead, in the studied samples, is the remains of the molding process. Indium and cadmium usually come from lead ore deposits and can be a clue to the connection of objects in this collection with other objects in this period.

Conclusion

Examining the results of object analysis of these three regions leads us to examine and focus on the amount of platinum group elements in these collections. Metals of platinum group elements include 6 metallic elements (Pt), (Pd), (Ru), (Rh), (Ir), and (Os) and they are all intermediate metals.
Considering the above data will be helpful in reaching the answers to the two questions raised in this article. In response to the first question: Based on the obtained data, it seems that the presence of Platinum group trace elements as a geochemical model can be expectable for silver objects of the Neo-Elamite period in these three collections of Iran.In fact, the presence of the rare elements in all three categories of objects studied confirms the fact, that the origin and geographical area of the ore of the three groups of objects can be the same.
In answer to the second question, it can be said that since the element iridium is a rare element that is not normally dispersed in all mineral samples and is present in all 23 objects analyzed from all collections, the presence of this element in silver samples from The Elamite period in these three collections can be introduced as the chemical fingerprint of these objects.

پژوهه باستان‌سنجی ۱۴۰۰؛ ۷(۱): ۱۴۵-۱۶۵

پژوهه باستان‌سنجی

DOI: 10.29252/jra.7.1.145 URL: http://jra-tabriziau.ir/

مقاله پژوهشی

بررسی و ارائهٔ مدل ژئوشیمیایی اشیاء فلزی بر پایهٔ نقره از دورهٔ عیلام (نمونهٔ مطالعاتی اشیاء نقره‌ای مجموعه، جوبجی، کلماکره، ارجان)

مسعود دارابی[۱]*

۱. دانشجوی دکتری حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۰۲ **تاریخ پذیرش:** ۱۴۰۰/۰۵/۳۰

چکیده

در طول دهه‌های ۶۰ تا ۸۰ شمسی سه مجموعه ارزشمند عیلامیِ ارجان، کلماکره و جوبجی در غرب و جنوب غرب ایران کشف شد. کشف اتفاقی این مجموعه‌ها، تعداد و ارزش اشیاء فلزی آن‌ها حکایت از دوران پرشکوه عیلام در ایران دارد. هم‌دوره بودن آثار این مجموعه‌ها موجب شد تا برای پاسخ به پرسش‌های پیش‌آمده، این سه مجموعه به‌طور روشمند موردبررسی قرار گیرند. رویکرد پیشنهادی برای بررسی این سه مجموعه رویکرد اصالت‌سنجی بر اساس آلیاژ– تکنولوژی فلزگری و ساخت– و ریزساختارها است. این مقاله یکی از اهداف این رویکرد، در زمینه بررسی داده‌های حاصل از مطالعه ژئوشیمیاییِ آلیاژِ اشیاء نقره‌ای این سه مجموعه را محقق می‌نماید. در این مقاله ۲۳ نمونه نقره‌ای از سه مجموعه مذکور با روش XRF پرتابل برای بررسی آلیاژ و پاسخ به دو سؤال اساسی آنالیز شدند: سؤال اول این‌که آیا مطالعه ترکیب آلیاژ و میزان ناخالصی‌های اشیاء فلزی بر پایه نقره از دوره عیلام مربوط به این سه منطقه، امکان ارائه یک مدل ژئوشیمیایی را میسر خواهد نمود؟ و سؤال دوم، آیا تهیه مدل ژئوشیمی از اشیاء نقره‌ای مکشوفه از دوره عیلام می‌تواند در تعیین منشأ معدنی و اثرانگشت شیمیایی این اشیاء کمک نماید؟ بررسی داده‌ها مشخص نمود که وجود عناصری از گروه پلاتین یا PGE (Platinum-Group Elements) می‌تواند به‌عنوان مدل ژنوشیمیایی این اشیاء و وجود عنصر ایریدیم به عنوان اثر انگشت شیمیایی آنها معرفی گردد. بر اساس این یافته‌ها می‌توان گفت سنگ معدن اولیه اشیاء این سه مجموعه از یک محدوده جغرافیایی تهیه شده است.

واژگان کلیدی: اشیاء فلزی بر پایهٔ نقره، ژئوشیمیایی، کلماکره، جوبجی، ارجان، دوره عیلام

* نویسندهٔ مسئول مکاتبات: اصفهان، خیابان حکیم نظامی، چهارراه خاقانی، دانشگاه هنر اصفهان ، دانشکده حفاظت و مرمت، صندوق پستی۱۷۴۴.
پست الکترونیکی: mm_ darabi @ yahoo.com

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

در غرب و جنوب ایران در طول سه دههٔ گذشته سه گنجینهٔ بزرگ از دورهٔ عیلامی کشف شد که تاریخ و باستان‌شناسی این دوره را تحت تأثیر قرار داد. بدون هیچ تردیدی دورهٔ عیلام به عنوان یک واحد سیاسی و یک فرهنگ پس از دورهٔ حملات آشور مورد توجه قرار گرفته و به فرمان‌روایی خود ادامه داده است و حتی ویرانگری‌های فاجعه‌آمیز میانهٔ سال‌های ۶۴۰ پیش از میلاد نیز نتوانسته پادشاهی عیلام را حتی موقتاً از بین ببرد. شاهد این ادعا کشفیات مربوط به این دوره در جوبجی، ارجان و کلماکره است. ارزش و تعداد این دفینه‌ها و کیفیت بسیاری از اشیاء این مجموعه‌ها در تعارض شدید با این مفهوم است که دورهٔ پسین نئو عیلامی دوره‌ای رو به انحطاط بوده است. این سه مجموعهٔ متعلق به دورهٔ عیلام نه در یک کاوش علمی بلکه در یک فرایند اتفاقی کشف و ضبط شده‌اند. در دو سایت جوبجی و ارجان پس از کشف، بلافاصله سازمان میراث فرهنگی حضور به هم رساند و سایر مراحل زیر نظر این سازمان صورت گرفت. ولی در مجموعهٔ کلماکره این سازمان تنها در ضبط اشیاء از دست متهمین حضور داشته و باستان‌شناسان پس از دو فصل کاوش در غار کلماکره هیچ شئی از این غار به‌دست نیاورده‌اند [1]. این امر اصالت اشیاء این مجموعه را تا امروز در هاله‌ای از پرسش‌های تخصصی قرار داده است. ایدهٔ اولیه از آنجا شکل گرفت که شاید بررسی ومطالعهٔ مجموعه‌های ارجان و جوبجی و مقایسهٔ آن‌ها با مجموعهٔ کلماکره بتواند شواهد مستدلی در ردّ یا تعیین اصالت این اشیاء ارائه کند.

مجموعه‌های فلزی به دست آمده از محیط‌های باستانی معمولاً ازنقطه نظر تکنولوژی فلزگری و ساخت نوع و مقدار عناصر تشکیل دهندهٔ آلیاژ و ناخالصی‌ها، تکنیک ساخت و خوردگی‌هایشان مشابهت‌های نسبتاً زیادی با یکدیگر دارند [2,3]. این شباهت‌ها از یک سو و اهمیت مجموعه‌های باستان‌شناسی نقره‌ای به عنوان شواهد و مدارک تاریخی و تکنولوژیک ازسوی دیگر، نیاز به اتخاذ رویکردی یکپارچه و منسجم جهت اصالت‌سنجی را بیش از پیش آشکار می‌سازد. به طور کلی تعیین اصالت (اصالت سنجی) فلزات باستانی هنوز هم یک چالش علمی مهم است که هم به متدلوژی محکم و هم معیارهای مربوط نیازمند است [4]. رویکرد پیشنهادی برای بررسی این سه مجموعه، رویکرد اصالت‌سنجی بر اساس آلیاژ– تکنولوژِی فلزگری و ساخت – ریزساختارها است. این مقاله یکی از اهداف این رویکرد در زمینهٔ ارائهٔ داده‌های حاصل از بررسی ژئوشیمیایی ِترکیبات اشیاء نقره‌ای دورهٔ عیلام در محدودهٔ اطلاعات به‌دست آمده از اشیاء این سه منطقه را محقق می‌کند. بر پایهٔ این رویکرد، در این مقاله بررسی آلیاژ و پاسخ به دو سئوال اساسی مربوط به این حوزه مد نظر قرار دارد: ابتدا اینکه آیا ترکیب آلیاژ و میزان مواد آلیاژ کننده نقره‌های این سه منطقه امکان ارائهٔ یک مدل ژئوشیمیایی از نقره‌های دورهٔ عیلام بر پایه مطالعات این سه مجموعه، ارائه خواهد کرد ؟ و دوم این که آیا تهیهٔ مدل ژئوشیمی از اشیاء نقره‌ای مکشوفه از دورهٔ عیلام می‌تواند جهت طبقه‌بندی داده‌ها و شناسایی اثر انگشت شیمیایی این اشیاء کمک کند ؟

واژهٔ ژئوشیمی برای اولین بار توسط یک دانشمند سوئیسی به نام Schonben در سال ۱۸۳۸ میلادی مطرح شد. این واژه از ترکیب زمین‌شناسی و شیمی تشکیل شده است. ژئوشیمی علمی است که با شیمی زمین و اجزاء تشکیل دهندهٔ آن سر و کار دارد. این علم به توزیع و مهاجرت عناصر شیمیائی در درون زمین و در ابعاد زمان و مکان می پردازد. کلارک در کتاب داده های ژئوشیمی (The Data Of Geochemistry) خود می‌گوید هر سنگ را می‌توان یک سیستم شیمیایی به حساب آورد که تغییرات شیمیایی در آن به‌وسیلهٔ عوامل مختلف صورت می‌پذیرد. این چنین تغییری مستلزم در هم ریختن تعادل است و در نهایت به تشکیل سیستم جدید منجر می‌شود که به نوبهٔ خود تحت شرایط جدید پایدار است

[5]. در حقیقت قلمرو علم ژئوشیمی مطالعهٔ این تغییرات در داخل یک سیستم ژئوشیمیائی است. علم ژئوشیمی از یک دامنهٔ وسیع برخوردار است. در ژئوشیمی متغیرهای متفاوتی در نظر گرفته می‌شود و از دیدگاه‌های مختلف و متفاوتی چون ژئوشیمی اتمسفر، ژئوشیمی ترمودینامیک، ژئوشیمی ایزوتوپی، ژئوشیمی دریا، ژئوشیمی عناصر کمیاب و ژئوشیمی خاک می‌توان به این علم نگاه کرد. رویکرد ما در این مقاله، ژئوشیمی عناصر کمیاب است. متداول‌ترین روش‌های تجزیه‌ای که در ژئوشیمی کاربرد دارد را به اختصار می‌توان XRF , INAA , ICPMS ,ICP, AAS ,IDMS نام برد اما عوامل متعددی در انتخاب روش دخیل هستند [6].

هر چند ارزش هنری– تاریخی– علمی و اقتصادی اشیاء این مجموعه محدودیت‌های زیادی در زمینهٔ نمونه‌برداری و اتخاذ روش‌های آنالیز برای پژوهش به همراه داشته است. اما تلاش شده است تا بدون آسیب رساندن به اشیاء مذکور و تحت دستورالعمل‌های وزارت میراث فرهنگی، گردشگری و صنایع دستی کشور، آزمایش‌ها و مطالعات بر روی نمونه‌هایی از این مجموعه‌ها که در اختیار این پروژه قرار داده شد، انجام گیرد. این مقاله در مطالعات آلیاژ با تمرکز بر داده‌های مطالعات ژئوشیمیایی قصد دارد اثر انگشت اشیاء فلزی بر پایهٔ نقره از دو مجموعهٔ اصیل از دورهٔ عیلام، جوبجی و ارجان را با اثر انگشت اشیاء فلزی مجموعهٔ کلماکره به عنوان سه مجموعهٔ متعلق به یک دوره مقایسه کند و علاوه بر آن مدل ژئوشیمیایی اشیاء فلزی بر پایهٔ نقرهٔ متعلق به دورهٔ عیلام مربوط به این سه منطقه را نیز ارائه کند.

۲. پیشینهٔ پژوهش

نقره و طلا به عنوان فلزات بومی در طبیعت وجود دارند. با این حال، آن‌ها اولین فلزاتی نیستند که مورد استفاده و تولید قرار گرفته‌اند، اگرچه بدیهی است که از ابتدای استفاده بسیار مورد استقبال قرار گرفته‌اند و معمولاً به عنوان اقلام معتبر که نشان دهندهٔ وضعیت اجتماعی صاحب آن‌ها است، در نظر گرفته می‌شوند [7]. نقره در طول تاریخ همواره به عنوان فلزی مهم در تولید اشیاء آیینی و تزیینی کاربرد داشته و استحصال و استفاده از آن در ایران در تولید اشیاء متنوع به حدود هزاره چهارم ق.م بازمی‌گردد [8]. به همین دلیل، اشیاء نقره‌ای باستانی را می‌توان موضوعاتی جالب توجه در مطالعات مختلف در زمینه‌هایی مانند باستان‌سنجی، متالورژی باستانی و حفاظت از آثار تاریخی دانست. در راستای این مطالعات اصالت‌سنجی اشیاء نقره‌ای جایگاه ویژه‌ای دارد. از اولین گام‌های مطالعاتی مقارن با پیشرفت تکنولوژی و علوم دستگاهی، آنالیز اشیاء نقره‌ای و شناسایی عناصر تشکیل دهندهٔ آن همیشه مد نظر بوده‌است [9,10,11,12,13]. با توجه به چرخهٔ تولید فلز، مهمترین حوزه‌های پژوهشی در آرکئومتالورژی، تشخیص و تعیین منشأ سنگ‌های معدنی (مرحله استخراج از معدن) بازسازی تکنولوژی‌های ذوب و مرحله توضیح تکنیک ساخت آثار فلزی (مرحلهٔ متالورژی) و بازسازی مرحلهٔ استحصال فلز در زندگی فیزیکی آن و اطلاعاتی از گزارش‌های باستان‌شناسی و حفاظتی از شیء (مرحله زندگی هنری یا کاربردی شیء) است. بررسی اشیاء تاریخی فلزی از نقطه نظر باستان‌شناسی، ترکیب آلیاژ، جنبه‌های متالورژیکی، محیط و تأثیرات آن و جنبه‌های خوردگی از مواردی بوده که در طول قرن گذشته مورد توجه متخصصان علوم مختلف بوده است.

روش استحصال از معادن نقره در قدیم با معادن امروزی تفاوت فاحشی داشته است. از این رو چون فلزات نادر دیگری در سنگ معدن باقی می‌مانند، این عناصر می‌توانند به ما کمک کنند تا به منشأ جغرافیای معادن پی ببریم. به غیر از مس و آلیاژهای مس، هیچ تلاش جدی برای تعیین منشأ نقره با تجزیه و تحلیل عناصر کمیاب انجام نشده است. اگرچه نقرهٔ باستانی اغلب با تجزیه و تحلیل فعال‌سازی نوترونی (NAA) مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گرفت، اما این تلاش‌ها عمدتاً به سکه‌ها

محدود می‌شد (به عنوان مثال [11]) و اغلب به دنبال منشأ نقره نبوده بلکه به دنبال ترکیب آلیاژ، به ویژه میزان نقره بوده است [7].

استفاده از ویژگی‌های معدنی و شیمیایی توسط گردوس بر روی فلز نقرهٔ عصر ساسانی انجام شد [11]. سپس کونتوس بر روی سکّه‌های چهار درهمی اسکندر تحقیقات خود را انجام داد و سعی کرد با کمک عنصربیسموت (Bi) به شناسایی معادن استفاده شده در زمان اسکندر بپردازد [14]. آنالیز عنصری سکه‌های نقره‌ای قدیمی، همواره مورد توجه محققان بوده است. اولین محققی که سکه‌های نقره‌ای ایرانی قبل از اسلام را به طور گسترده مطالعه کرده، *کلی* شیمیدان بزرگ آمریکایی است که سکّه‌های ارد دوم را مورد مطالعه قرار داده است [13]. وی در پژوهش‌های خود به معادن مورد استفاده برای ذوب نقره، اشاره می‌کند. هوگس نیز اشیاء نقره‌ای ساسانی را با اشیاء نقره‌ای رومی مورد مطالعه قرار داده است [15]. تحقیقات دیگری نیز بر روی سکه‌های نقره‌ای دوره‌های مختلف ساسانی، اشکانی و ایلخانی صورت گرفته است [16,17,18]. به عنوان مثال خادمی و همکارانش با استفاده از روش آنالیز XRF به مطالعهٔ ترکیبات شیمیایی سکه‌های نقره‌ای دوران اشکانی و شناسایی معادن و کارگاه‌های مورد استفاده در ضرب سکه‌ها پرداخته و نتیجه گرفته‌اند که نسبت طلا به نقره در نتیجهٔ آنالیز، معرف خوبی برای فناوری استخراج سنگ معدن نقره است؛ همچنین این نسبت، می‌تواند به عنوان شناسایی معادن نقره مورد استفاده قرار گیرد [18]. سودایی و همکارانش نیز در مورد آنالیز سکه‌های نقره ساسانی به روش XRF و همچنین آنالیز سکه‌های اشکانی به روش پیکسی پژوهش‌هایی انجام داده‌اند [19]. دیگر محقّق ایرانی حاجی ولی است که با دستگاه PIXE سکّه‌های نقره‌ای ساسانی را مورد مطالعه قرار داده است [20]. از طرفی تجزیه و تحلیل عناصر کمیاب نقرهٔ باستان با روش (NAA) و با هدف گروه‌بندی اشیاء با توجه به ترکیب عناصر کمیاب و ارتباط دادن چنین گروه‌هایی با اطلاعات تاریخ هنری انجام شد. تلاش برای تعیین منبع زمین‌شناسی نقره بی‌نتیجه ماند تا این که یک رویکرد جدید برای منشأیابی نقره باستانی در Max PlanckInstitut für Kernphysik در هایدلبرگ معرفی شد. هالدلبرگ جایی است که بررسی‌های میدانی سرب و نقره در دریای اژه با عناصر کمیاب و تجزیه و تحلیل ایزوتوپ سرب سکه‌های نقره باستانی ادغام شد [7]. آنچه مسلم است این است که مطالعهٔ آنالیز اشیاء فلزی بر پایهٔ نقره (سکه یا اشیاء) به‌خصوص در قالب گروه و دسته‌های تعریف شده، بستر مناسبی را برای تجزیه و تحلیل داده‌ها و دریافت اطلاعات در زمینه‌های فوق الذکر، فراهم خواهد آورد. اما برای تعیین اصالت شاید بتوان گفت تعیین مدل ژئوشیمیایی و آنالیز نمونه‌ها در کنار سایر مطالعات (که در رویکرد مطالعاتی تعیین اصالت اشیاء فلزی به آن اشاره شد) نقش اساسی در این فرایند خواهد داشت.

۳. معرفی محوطه‌ها

۳ -۱. محوطه باستانی ارجان

محل کشف مجموعهٔ ارجان در حدود ده کیلومتری شمال بهبهان در حاشیهٔ رودخانهٔ مارون و شمال شهر قدیم ارجان واقع شده است. این محل در شهریور ۱۳۱۰ شمسی به شمارهٔ ۴۴ توسط یک هیئت باستان‌شناسی ایرانی به سرپرستی دکتر نگهبان در فهرست آثار باستانی به ثبت رسیده است [22,21]. ارجان، آرامگاهی از دورهٔ عیلام است که در حدود ۲۵۰ کیلومتری جنوب شرقی شوش واقع شده است. کشف آرامگاه ارجان با کیفیتی از مجموعه اشیاء بسیار نفیس، بعد از آثار زیویه و مارلیک از نظر ارزش موزه‌ای بسیار در قرن اخیر بی‌سابقه بوده است. درون آرامگاه، تابوتی فلزی به شکل وان حمام که یک سر آن گرد و سر دیگر آن مربعی شکل بود، با یک جفت

دستگیره در انتهای هر سمت، وجود داشت. اشیاء مکشوفهٔ تدفینی مفرغی، سیمین و زرین در بیرون و درون تابوت برنزی قرار داشتند (عکس ۳). آرامگاه ارجان فضایی به شکل مکعب مستطیل به طول ۲/۳ متر و پهنایی در حدود یک متر با دیوارهایی از سنگ لاشه دارد که از درون با اندود گچ، سفید شده و سقف آن با چند تخته سنگ پوشانده شده است. بیرون مقبره در هر طرف با توده‌های گستردهٔ خشت احاطه شده و راه ورود به مقبره از جبههٔ شرقی امکان‌پذیر بوده است. این مقبره در کنار رودخانهٔ مارون قرار دارد [22]. بر اساس گزارش توحیدی در این محوطه حلقهٔ طلایی، دکمه‌های طلایی، میله و گلدان نقره‌ای، آتشدان، کوزه و سینی محدب و چند ظرف مفرغی (ظرف قیفی شکل با کف مسطح، ظرف به شکل لیوان دوجداره، و ظروف به شکل لیوان با دهانه باز به تعداد دَه عدد) خنجر مفرغی با نگین‌های مرصّع و بست طلائی و چند قطعه پارچه به‌دست آمده است. توحیدی در گزارش خود این اشیاء را به دو دستهٔ داخل و خارج از آرامگاه تقسیم کرده است. به گزارش وی حلقهٔ طلایی، خنجر و دکمه‌های طلائی در داخل تابوت و آتشدان و ظروف مفرغی و گلدان نقره‌ای و به‌احتمال‌زیاد، میلهٔ نقره‌ای خارج از تابوت بوده‌اند. بر روی حلقهٔ تشریفاتی بزرگ طلائی که از درون تابوت به دست آمده، کتیبه‌ای با مضمون« کیدین – هوتران پسر کورلوش» نوشته شده بود. اکنون عموم محققان به طور اجماع تاریخ گور را به اواخر سدهٔ هفتم و یا اوایل سدهٔ ششم ق.م (یعنی معاصر با اشیاء گنجینه کلماکره و متون ارگ شوش) نسبت می‌دهند [23,24].

آرامگاه ارجان در آغاز، با استناد به نام کیتین هوتران که به خطا پسر زیل لیپ ایشنا خوانده شد و به سدهٔ ۱۳ ق.م نسبت داده شد [۲۱]. سپس والا در قرائت جدید، آن را پسر کورلوش خواند و تاریخ آن را بین سال های ۶۴۰ تا ۵۳۹ ق.م پیشنهاد کرد [25]. اینک بر پایهٔ آخرین مدارک باستان‌شناختی و زبان‌شناختی که فرانسوا والا را تأیید می‌کند، تاریخ‌گذاری آرامگاه ارجان و آرامگاه خشتی شهر شاهی ۲ با لایهٔ هفت شوش هم زمان و مربوط به دورهٔ عیلام نو مرحله ۳ ب (۵۸۵ تا ۵۳۹ پ.م) در نظر گرفته شده‌اند [24]. به تازگی خاویر الوارز– مون نیز که بر روی مجموعهٔ ارجان مطالعه کرده در پایان نامهٔ دکتری خود تاریخ ۶۰۰ تا ۵۵۰ ق.م (پایان سده ۷ تا نیمه نخست سده ۶ ق.م) را برای آن پیشنهاد کرده و این مجموعه را فرصتی مغتنم برای ارزیابی نظریه‌های پیشین دربارهٔ ادامه سنت‌های عیلامی و ظهور شاهنشاهی پارس دانسته است [26].

۱-۱-۳. اشیاء نقره‌ای ارجان

بر اساس گزارش‌ها تنها دو شیء نقره‌ای در مجموعهٔ ارجان موجود است. یک میلهٔ نقره‌ای و یک گلدان یا کوزه با ارتفاع ۱۲سانتی‌متر و قطر دهانهٔ ۷/۳ سانتی-متر که از خارج تابوت کشف شده است. کاوشگران ارجان میلهٔ سیمین را نی نوش معرفی کرده‌اند و گویا موری نیز چنین پیشنهادی داده است. این میله یا لولهٔ سیمین، ۴۵ سانتی‌متر درازا و ۶ میلی‌متر قطر دارد و سر آن مخروطی است و به علت شکستگی، آشکار نیست که باز یا بسته بوده است، اما سوراخ‌های ریزی در دور بخش زیرین این مخروط وجود دارد که ممکن است مایع از طریق آن‌ها وارد دهان می شده است [21].

شکل ۱: اشیاء نقره‌ای ارجان. سمت راست نی نوش ارجان [20]
Fig. 1: Arjan silver objects. Right: Arjan straw [20]

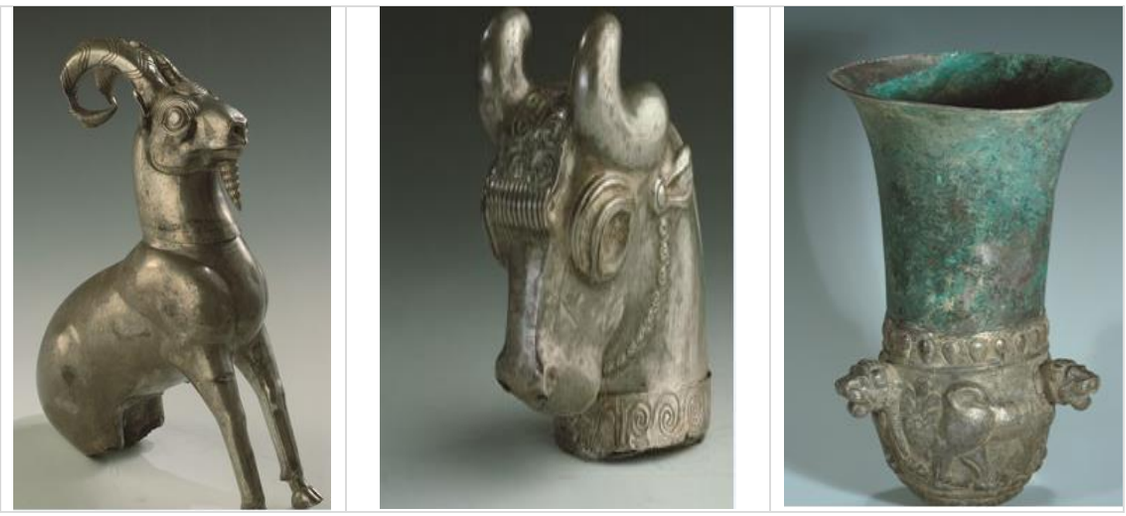
۳- ۲. محوطه باستانی کلماکره

غار کَلماکَره در فاصلهٔ حدود ۱۳ کیلومتری شمال غرب شهر پلدختر لرستان و در شمال شرقی روستای دره باغ بر روی دامنه ارتفاعات جنوبی کوه ملـه قرار دارد. فضای درونی غار از چهار سالن با ارتفاع‌های متفاوت تشکیل شده و ارتفاع درون آن حداقل یک و حداکثر ۱۵ متر است [27]. به نظر می‌رسد غار کلماکره در سازندهای آهکی کرتاسه شکل گرفته و باید آن را از نوع غارهای سازند آهکی به شمار آورد [28]. به اختصار می‌توان گفت که در بخشی از دورهٔ مس و سنگ جدید و حتی عصر مفرغ میانه، درون غار به شکل محدودی اشغال شده است. علاوه بر این، سایر یافته‌های سفالی و سایر مواد فرهنگی بر سطح سالن‌های غار، وجود تاریخ سده ششم پیش از میلاد و دوره عیلامی نو را تأیید می‌کند [29,30]. در پائیز ۱۳۶۸ خورشیدی یک شکارچی محلی به غار شگفت‌انگیز کلماکره برخورد کرد [31]. به دنبال کشف غار گزارشاتی به‌دست آمد که منجر به کشف و ضبط غیر مترقبهٔ مجموعه‌ای ارزشمند از اشیاء تاریخی و فرهنگی از وابستگان شکارچی شد.

۱-۲-۳. اشیاء نقره‌ای کلماکره

اولین اشیاء ضبط شده منسوب به کلماکره عبارت بودند از: ماسک طلائی از چهرهٔ انسان (شماره اموال ۸۴)، سه عدد گوش کوچک حیوان از جنس نقره (شماره اموال ۸۲)، سه عدد گوش بزرگ حیوان از جنس نقره (به شماره ۸۳) دو عدد میله فلزی منحنی (به شماره ۲۷۴) سه قطعه شمش نقره. این گنجینه شامل۲۳۰ الی ۵۰۰ قطعه از جمله صد کاسه نقره، گلدان و آبخوری است. حداقل ۲۰ قطعه نقره از پیکرک حیوانات، تعدادی مجسمه، چندین ماسک طلا و قطعات نقره‌ای دیگری به خصوص وسایل خانگی و تعداد اندکی نیز اقلام طلائی وجود دارد [32]. بر این اساس شاهان ساماتی، که از کتیبه‌های موجود بر اشیاء منسوب به غارکلماکره شناخته شده‌اند، به‌احتمال‌زیاد، قلمرو قبایلی کوچکی را در جنوب لرستان فرمانروایی می‌کردند. منطقه‌ای که ممکن است تحت کنترل مستقیم شاهان ایلامی در تمام دورهٔ نئو ایلامی بوده باشد [33].

شکل ۲: تعدادی از اشیاء نقره‌ای کلماکره – مجموعه قلعه فلک الافلاک – میراث فرهنگی لرستان.
Fig. 2: some of silver objects of Kalmakreh - Qala-e-Falak-ol-Aflak Collection - Lorestan Cultural Heritage



ادامه شکل ۲: تعدادی از اشیاء نقره‌ای کلماکره – مجموعه قلعه فلک الافلاک – میراث فرهنگی لرستان.
Fig. 2: some of silver objects of Kalmakreh - Qala-e-Falak-ol-Aflak Collection - Lorestan Cultural Heritage

نظارتی‌زاده در پایان‌نامهٔ فوق لیسانس خود برای تمامی اشیاء این گنجینهٔ موجود در قلعهٔ فلک الافلاک و تعدادی از اشیاء این گنجینه در موزه ملی، شناسنامه تهیه کرده است. بر اساس مطالعات وی اشیاء این گنجینه را می‌توان به کاسه‌های دهان باز با برجستگی‌های لانه زنبوری، کاسه‌های دهان باز نقره‌ای با برجستگی‌های لبه‌دار به شکل غنچه گل لوتوس، کاسه‌های دهان باز نقره‌ای مزیین به گل نیلوفر برجسته، کاسه‌های دهان باز نقره‌ای کوچک، ریتون نقره‌ای گاو نشسته، ریتون نقره‌ای منتهی به سر شیر و تلفیقی با کل (بز کوهی)، ساغر با نقش شیرهای سه بعدی، ریتون‌های حیوانی، مشربه‌های نقره‌ای لوله‌دار مزیّن به سر گاو، دوری یا سینی نقره-ای، بشقاب کوچک نقره‌ای به شکل زیر پیاله، گلدان-های دهان گشاد بزرگ، گلدان‌های دهان گشاد متوسط، گلدان‌های دهان باز با نقوش برجسته در بدنه، تنگ نقره‌ای با گردن بلند، لگنچه دهان گشاد، کاسه دهان باز با تزیینات طلاکوب، کاسه دهان باز با بدنهٔ محدب، ریتون کله قوچی، ریتون بز نشسته طلا کوب، زیورآلات دسته‌بندی کرد. تعداد کل اشیاء مطالعه شده توسط وی در این پژوهش ۹۸ عدد بوده است [34]. اما با احتساب سایر اشیاء این مجموعه در موزه ملی، موزه میهو، موزه لوور، گنجینه شخصی محبوبیان و.... تعداد اشیاء این مجموعه بسیار بیش از این محسوب می‌شود. بر اساس مطالعات و خوانش کتیبه‌های اشیاء، این گنجینه متعلق به دورهٔ عیلام و خاندان سمتی‌ها است. درشکل ۲ تعدادی از اشیاء نقره‌ای شاخص این مجموعه دیده می‌شود.

۳-۳. مجموعه جوبجی

در سال ۱۳۸۶ شمسی در زمان انجام کارهای عمرانی در جنوب شرقی رامهرمز یک آرامگاه سلطنتی کشف شد. این مکان در یک کیلومتری روستای جوبجی و مشرف به کنارهٔ رودخانه اعلی ساخته شده است. در سطح این محوطه سفال‌های عیلامی، هخامنشی و اشکانی مشاهده شده است. در مقبرهٔ جوبجی دو تابوت شبیه به تابوت ارجان همراه با بقایای جسد دو زن پیدا شده است. در این مقبره تعداد زیادی اشیاء تزیینی و اسباب تدفین ازجنس طلا، نقره و برنز به چشم می‌خورد. از جمله اشیاء یافت شده می‌توان به تعدادی ظروف نقره‌ای و مفرغی، آتشدان‌های مفرغی با پایهٔ حیوانی، ظروف و زیورآلات زرین مزین به سنگ‌های گرانبها، نمونه‌هایی از ظروف سفالی، یک خنجر با دسته مرصع و اشیاء متفرقه فراوان همچون اشیاء استخوانی وحتی قیری وآهنی اشاره کرد [35].

۱-۳-۳.اشیاء نقره‌ای جوبجی

آرمان شیشه‌گر درکتاب آرامگاه دو بانوی عیلامی، تصاویر اشیاء این مجموعه را ارائه کرده است. در میان صدها شیء کشف شده در این گنجینهٔ ارزشمند، تعداد ۲۹ شیء نقره‌ای وجود داشته است. از این تعداد ۲۱ عدد النگوی سیمین و روکش نقره‌ای دسته مفرغی یک خنجر آهنین، یک عدد کتری، یک ظرف آیینی بسیار زیبا و ارزشمند با پیکرک الهه، یک دیگچه، یک قوری کوچک، کاسه، پیاله و یک جام یا ساغر وجود داشته است[1]. شکل ۳ مجموعه اشیاء نقره‌ای این گنجینه را نمایش می دهد.

شکل ۳: اشیاء نقره‌ای جوبجی رامهرمز – [35]
Fig. 3: Jobji Ramhormoz silver objects - [35]

آثار به‌دست آمده از آرامگاه جوبجی، ارجان و غارکلماکره می‌تواند تأییدکنندهٔ این مهم باشد که تمدن عیلام در این برههٔ زمانی بسیار قدرتمند و با نفوذ بوده است. تعداد زیاد اشیاء ارزشمند این گنجینه-ها به‌خصوص اشیاء فلزی و به ویژه اشیاء فلزی بر پایه نقره امکان مطالعه دربارهٔ منشأ آن‌ها را ممکن می‌سازد. وجود شباهت و نزدیکی، در سیستم مشخص ژئوشیمیایی تشکیل شده در اشیاء فلزی بر پایه نقره می‌تواند برای مقایسهٔ این سیستم در یک شیء اصیل از یک دوره و یک شیء منسوبِ به آن دوره، به عنوان پایگاه داده‌ها مورد استفاده قرار گیرد. به نظر می‌رسد می‌توان با آنالیز اشیاء نقره‌ای سه مجموعهٔ مذکور، مدل ژئوشیمیایی اشیاء نقره‌ای دوره عیلام، متعلق به ایران را در محدوده داده‌های این سه منطقه استخراج کرد. در این بررسی دوفرضیه برای ما متصوّراست: فرضیه اول اینکه ترکیب آلیاژ اشیاء در این سه منطقه از نظر عناصر اصلی، جزئی و عناصر کمیاب می‌تواند شباهت‌های قابل دسته‌بندی و قابل مقایسه داشته باشد. فرضیه دوم اینکه مدل ژئوشیمیایی در این سه منطقه بر اساس شباهت‌های اشیاء می‌تواند مدل مشخصی باشد.

٤. مواد و روش ها

۱-٤. مطالعات آزمایشگاهی

با توجه به تنوع آثار موجود فلزی در این مجموعه‌ها انتظار می‌رود دامنه آماری مناسبی از هر مجموعه دراختیار قرار گیرد. اما باید اذعان داشت، سلامت فیزیکیِ تعداد زیادی از اشیاء این مجموعه‌ها، امتناع موزه‌ها از در اختیار گذاشتن نمونه‌های سالم برای مطالعه و آنالیز را کاملاً قابل درک می‌کند. بنابراین، به منظور پیشبرد مرحلهٔ نمونه‌برداری، از موزه‌هایِ مالکِ این مجموعه‌ها درخواست شد تا از میان نمونه-های آسیب دیده که دارای قطعات کوچک قابل برداشت هستند، نمونه‌هایی را در اختیار این پروژه قرار دهند. با انتخاب روش XRF پرتابل برای مطالعات آنالیزی (به اقتضاء شرایط مذکور) و با انتقال دستگاه

به موزهٔ مربوطه، ترتیبی اتخاذ شد تا اشیاء کوچکی که امکان قرار گرفتن در دستگاه XRF پرتابل را دارند، نیز مطالعه شوند. رویکردهای تحلیلی با هدف تعیین کمّی عناصر شیمیایی اولین و به‌احتمال‌زیاد، کاربردی‌ترین روش‌های تجزیه و تحلیل XRF در مطالعهٔ آثار باستانی فلز هستند [36]. بنابراین، با عنایت به توضیحات فوق در مجموع، تعداد ۲۳ شیء یا خرده شیء برای آنالیز در اختیار این پروژه قرار گرفت. در جدول۱ اطلاعات این اشیاء ارائه شده است.

جدول ۱: نمونه‌های آنالیزشده از هر سه کلکسیون
Table 1: analyzed samples from all three collections

XRF	Collection name	sample
*	Kalmakreh - Lorestan	36
*	Kalmakareh - Lorestan	39
*	Kalmakareh - Lorestan	50
*	Kalmakareh - National Museum	C
*	Kalmakareh - National Museum	D
*	Kalmakareh - National Museum	F
*	Kalmakareh - National Museum	M
*	Kalmakareh - National Museum	N
*	Kalmakareh - National Museum	O
*	Jobji	2960
*	Jobji	2911
*	Jobji	2918
*	Jobji	2919
*	Jobji	2920
*	Jobji	2921
*	Jobji	2922
*	Jobji	2923
*	Jobji	2924
*	Jobji	2925
*	Jobji	2926
*	Jobji	2936
*	Jobji	2899
*	Arjan	2982

۲-٤. روش

واقعیتی وجود دارد و آن این است که گاهی نمونه-برداری از مواد باستانی برای اهداف آنالیز ممکن است سخت‌ترین مرحلهٔ فرایند آنالیز باشد [۳۷]. امروزه دامنهٔ وسیعی از تکنیک‌های دستگاهی برای مشخص کردن و دسته‌بندی مواد در دسترس هستند [38]. در حقیقت انتخاب مناسب‌ترین تکنیک برای یک آنالیز خاص توسط تعدادی از مشخصه‌ها که مهمترین آن-ها، طبیعت ماده‌ای که می‌خواهد آنالیز شود، اندازهٔ نمونه موجود، مقدار دقت مورد نیاز و تعداد نمونه‌های موجود و سرعتی که نتایج لازم هستند، صورت می-گیرد. هر چند بیشتر مواقع برای آنالیز کردن یک نمونهٔ خاص، اولویت‌ها باید قبل از اینکه آنالیز انجام

شود مشخص شوند [39]. روشXRF یک فن بسیار معمول برای تجزیهٔ اشیاء فلزی باستانی است [40]. برای بیش از پنجاه سال، فلورسانس اشعه ایکس (XRF) یکی از موفق‌ترین تکنیک‌هایی است که برای تجزیه و تحلیل عنصری مواد فرهنگی استفاده می‌شود. برای مطالعهٔ مواد فرهنگی، ماهیت غیر مخرب XRF یک ویژگی آن بود که بسیار مورد استقبال قرار می‌گرفت. با این حال، فقط می‌توان از آن برای اجسامی استفاده کرد که به اندازهٔ کافی کوچک هستند و در اتاق اندازه‌گیری قرار می‌گیرند و می‌توانند به آزمایشگاه آورده شوند [37]. مزیت‌های عمدهٔ این روش، غیرتجربی بودن آن و تجزیهٔ همزمان طیف وسیعی از عناصر، همراه با زمان سریع تجزیه و همین‌طور اندازه‌گیری چندین نمونه به طور همزمان است. از آنجا که اشیاء فلزی بر پایهٔ نقره در مجموعه کلماکره، ارجان و جوبجی اکثراً سالم بودند و نمونه‌برداری از شیء ممکن نبود، تصمیم گرفته شد از روشXRF پرتابل برای انجام آنالیزها استفاده شود. هر چند در میان اشیاء منسوب به کلماکره در موزه ایران باستان و قلعه فلک الافلاک اشیاء شکسته و خرده اشیائی وجود داشت که امکان نمونه‌برداری و انجام آنالیز به سایر روش‌ها را میسر می‌کرد اما برای وحدت رویه و امکان مدلیزاسیون ازروش XRF پرتابل استفاده شد. پس از انتخاب تعداد ۲۳ نمونه، به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی، نمونه‌های فلزی بر پایهٔ نقره آنالیز شد. از آنجایی که XRF پرتابل به صورت نقطه محل، آنالیزعنصری انجام می‌هد و ترکیب شیمیایی مصنوعات باستانی و تاریخی غیرهمگن هستند، بنابراین این نوع آنالیز باید از چندین محل گرفته شود و سپس میانگینی از آن‌ها ارائه شود. در این پژوهش نیز، آنالیز در سه نقطه از هر نمونه صورت گرفته و نتایج ارائه شده میانگین آنالیز این سه نقطه است. نمونه‌ها در این روش به صورت کاملاً غیر تخریبی و بدون پوشش کربن و یا طلا مورد آزمایش قرارگرفتند. شرایط انجام آزمایش XRF طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس دستی مدل Niton XL3tGOLDD+950 ازکمپانی Thermo Scientific است و نتایج به صورت نیمه کمّی _ نیمه کیفی ارائه شده است.

۳-٤. نتایج آنالیز نمونه‌ها

اشیاء نقره‌ای دنیای باستان اغلب توسط قال‌گذاری از گالن (pbS) نقره‌دار تولید می‌شوند. تولید نقره از طریق قال‌گذاری یک فرایند دو مرحله‌ای است. در مرحلهٔ اول، کانسنگ نقره‌دار تحت شرایط احیایی و با حرارت بالا ذوب می‌شود تا اطمینان حاصل شود که تمام نقرهٔ موجود، احیا و توسط سرب جذب شده است. در این مرحله، نقره وارد سرب می‌شود و تقریباً چیزی از آن در سرباره باقی نمی‌ماند. این سرب هنوز شامل طلا، نقره، مس، روی، ارسینک، بیسموت، آنتیموان و تلوریوم است. مرحلهٔ دوم یک اکسیداسیون انتخابی از همهٔ فلزات به جز فلزات نجیب (بی اثر) ترک کننده نقره و طلا (در صورت وجود) بعد از آن است [41]. بیشتر ناخالصی‌ها در سرباره‌ای که خود هم معمولاً تا ۰/۰۳۰ سرب دارد، تجمع می‌کنند. در واقع در عهدکهن تلاشی برای افزایش بازده سرب نمی‌شد. تا زمانی‌که مقداری سرب فلزی شکل می‌گرفت این سرب تمام نقره را جذب می‌کرد و این هدف اصلی عملیات بود. تا پیش از دورهٔ یونان باستان تقریباً استفاده‌ای برای سرب فلزی وجود نداشت و از این رو پایین نگه داشتن بازده سرب به منظور صرفه‌جویی در مصرف سوخت برای انجام مرحلهٔ بعدی قال‌گذاری، مطلوب صنعتگران بود. بخشی از سرب نیز توسط تبخیر از دست می‌رفت. سرب تا حدود۹۰۰°c، که دمایی بالای نقطهٔ ذوب لیتارژ (۸۸۶°C) است حرارت داده می‌شود تا اطمینان حاصل شود که لیتارژ به حالت مایع درآمده و هیچ فلز مذابی را به دام نخواهد انداخت. در پایان این فرایند، به‌خاطر نقطهٔ ذوب بالاتر نقره (۹۶۰°C) حرارت لازم تا ۱۰۰۰°C بالا می‌رود. سرب به طور ترجیحی اکسیده می‌شود تا لیتارژی را که اکسیدهای اغلب فلزات دیگر را جذب می‌کند، شکل دهد [42].

آنتیموان و آرسنیک در مرحلهٔ اولیهٔ فرایند قال‌گذاری اکسیده و تبخیر می‌شوند. بنابراین اولین لیتارژ شکل گرفته ممکن است غنی از آنتیموان، آرسنیک و قلع باشد. مس به آهستگی ولی بسیار قبل از پایان قال-گذاری اکسیده می‌شود. جداسازی بیسموت مشکل است و بخش قابل توجهی از آن ممکن است در شیء ساخته شده، باقی بماند [43]. می‌توان بیسموت را به عنوان یکی از عناصر کلیدی در شناسایی سنگ معدن اصلی در نظر بگیریم [44,14]. سرب به طور مداوم اکسیده می‌شود که این فرایند محتوای نقرهٔ آن را افزایش می‌دهد. در پایان، نقرهٔ باقیمانده بسته به اینکه تا چه حد قال‌گذاری شده باشد ممکن است شامل چندین درصد سرب باشد. استفاده از این تکنیک برای به‌دست آوردن نقره در دنیای باستان بسیار راهگشا بوده است. به طور کلی کمبود نقره در مقایسه با مواد معدنی حاوی نقره، عمدتاً سنگ معدن سرب، و توسعهٔ قال‌گذاری سرب منجر به تبدیل آن به منبع اصلی نقره در دوران باستان شد [45,46]. استفاده از این روش در تولید نقره سبب شده است نقره‌ای با خلوص بالاتر از ۹۵ در صد به دست آید. هر چند این نقره معمولاً حاوی مقادیر کم تا جزئی از طلا، مس، سرب و بیسموت، و مقدار بسیار جزئی آنتیموان، آرسنیک، تلوریوم، روی و نیکل است [47,45]. به طور کلی طلا، مس، سرب و محتویات بیسموت زیر یک درصد وزنی برای هر عنصر گزارش شده است. میزان مس و سرب در آثار به پایان رسیده و سکه ها بالاتراست و همچنین وجود قلع و یا روی بالاتر از ۰/۱ درصد وزنی نشان می‌دهد آلیاژی عمدی درست شده است [45,47]. این عناصر کمیاب (تریس المنت ها) راهنمای تشکیل گروه‌های الگو در مطالعات ژئوشیمیایی خواهد بود.

در روش استحصال از معادن نقره در قدیم با معادن امروزی تفاوت فاحشی وجود داشته است از این روی چون فلزات نادر دیگری در سنگ معدن باقی می‌مانند و با اکسیژن ترکیب نمی‌شوند، این عناصر می‌توانند به ما کمک کنند تا به منشأ جغرافیای معادن پی ببریم. در حقیقت روشی که در فرایند پیموده شده از سنگ معدن تا ذوب و استخراج فلز به عنوان ماده اولیه ساخت یک شئ نقره‌ای در دوران باستان طی می‌شده است، موجب می‌شده تا در کنار عنصر اصلی، عناصر کم مقداری هم به این محصول وارد شوند. امروزه شناسایی آلیاژ و آنالیز آن به شکل یک مهندسی معکوس به پژوهشگران در بازشناسی روند مسیر طی شده از سنگ معدن تا شیء تاریخی کمک می‌کند. از این جهت است که تجزیهٔ عنصری اشیاء نقره‌ای باستانی می‌تواند اطلاعاتی را در مورد سنگ معدنی که برای تولید نقره مورد استفاده قرار گرفته، موقعیت سنگ معدن، فلز کاری باستانی جهت استخراج سنگ معدن و مسیری که برای تهیهٔ این اشیاء طی شده است، به ما بدهد [48]. عناصری مانند Bi، Pb، As، Au، Sb، Fe، Pt نیز می‌توانند به عنوان ناخالصی یا به عنوان یک جزء گانگ سنگ معدن اولیه در نظر گرفته شوند [49,50]، زیرا در دوران قدیم نمی‌توانستند آن‌ها را به راحتی از جزء اصلی جدا کنند [51,52,53,14]. اگرچه انتظار می‌رود که مقدار کمی از این عناصر در ترکیب اشیاء نقره‌ای تاریخی شناسایی شوند، اما می‌توان آن‌ها را برای تعیین سنگ معدن مورد استفاده برای تهیهٔ نقرهٔ فلزی نیز مورد استفاده قرار داد. چنانچه ذکر شد عناصر pt و Sb، مانند دیگر عناصر کمیاب، در زمان-های قدیم قابل تفکیک نبودند و می‌توان از آن‌ها به عنوان اثر انگشت برای شناسایی منبع سنگ معدن استفاده کرد [54,55,56].

از بین عناصر فقط طلا جزء ناخالصی‌ها نیست و مقدار آن نسبت به نقره در طول قال‌گذاری و تصفیه و تهیهٔ آلیاژ تغییر نمی‌کند. Au یک فلز نجیب است و در طی فرایند ذوب یا کوپلاسیون حذف نمی‌شود، بدین معنی که می‌توان از آن به عنوان اثر انگشت برای استخراج سنگ معدن استفاده کرد [14,57,58]. اگر نقره از سروسیت ساخته شده باشد، مقدار Au باقی مانده ممکن است ۰/۲ و ۱/۵ درصد وزنی در فلز باشد [19,54,59]. مقدار طلا در نقره مشخص‌کنندهٔ سنگ

معدنی است که برای تهیهٔ نقره بـه کـار رفتـه اسـت. تغیرات مقدار طلا نسبت به نقره از یک سنگ معـدن به مراتب کمتر از این تغیرات در سـنگ معـدن‌هـایی اسـت کـه منـابع آن‌هـا از نقـاط مختلـف جغرافیـایی هستند. مس را همیشه عمداً اضافه می‌کنند در حالی‌که روی، قلع وآرسنیک می‌توانند به عنوان ناخالصـی‌های مس در نقره وارد می شوند. آهـن و کبالـت بـه طور ناهمگون در نقره پراکنده هستند [6,48]. به علت پیچیدگی مراحل تولیـد و تهیـهٔ آلیـاژ نقـره، تعبیـر و تفسیر نتایج حاصـل از تجزیـه عنصـری کـار چنـدان آسانی نیست. مقدار ناخالصی روی و قلع موجود مـی‌تواند اطلاعات بیشتری را در مـورد محـل جغرافیـایی آلیاژ نقره _ مس بدهد. باید متذکر شد که این عناصر همانند طـلا نیسـتند کـه بتواننـد بـه تنهـایی عامـل مشخصه‌ای برای دسته‌بندی اشیاء باشد ولی می‌توانند در تصمیم‌گیری در این مورد که یـک شـیء بایـد بـا اشیاء دیگر دسته‌بندی شود یا خیر به‌خصوص هنگامی که مقدار طلای شیء با اشـیاء مـورد مقایسـه مشـابه باشد، مؤثر باشند [6,48].

جدول ۲: نتایج ترکیب شیمیایی نمونه‌های کلماکره بر حسب درصد وزنی

Table 2: Chemical composition of Kalmakareh samples in W%

Sample	Au	Ag	Pd	Rh	Ru	Ir	Cd	Ni	Fe	Zn	In	Sn	Cu	TI	Pb
39	0.41	89.24	-	-	-	0.14	-	0	0.11	0.01	-	0	9.66	0	0.26
36	0.39	93.18	-	-	-	0.10	-	0.05	0.06	0.09	-	-	5.72	0.166	0.21
50	0.53	96.11	-	-	-	0.18	-	-	-	-	-	-	2.70	-	0.43
C	0.42	96.01	0.06	0	0	0.05	0	0	0.95	0	0	0	3.33	0	0.06
D	0.37	97.43	0.16	0	0	0.09	0	0	0.25	0	0	0	1.45	0.21	0.16
F	0.48	96.94	0.19	0	0	0.16	0	0	0.08	0	0	0	2.12	0	0.19
M	0.44	97.66	0.21	0	0	0.12	0	0	0.18	0	0	0	1.37	0	0.21
N	0.45	96.98	0.24	0	0	0.09	0	0	0.21	0	0	0	2.02	0	0.24
O	0.45	93.18	0.28	0	0	0.11	0	0	0.21			0	5.72	0.22	0.28

جدول ۳: نتایج ترکیب شیمیایی نمونه ها ی جوبجی بر حسب درصد وزنی
Table 2: Chemical composition of jobji samples in W%

Sample	Au	Ag	Pd	Rh	Ru	Ir	Cd	Ni	Fe	Zn	In	Sn	Cu	TI	Pb
2926	1.16	96.57	0	0	0	0.44	0	0	0.19	0.038	0	0	0.788	0.257	0.562
2918	0.698	95.09	0	0	0	0.093	0	0	0.112	0.093	0	0	3.34	0.507	0.036
2936	0.334	97.87	0.029	0.018	0.003	0.253	0.036	0	0.058	0.031	0.032	0	0.371	0.426	0.206
2919	0.899	96.29	0.029	0.011	0.003	0.567	0.025	0	0.196	0.096	0	0	0.951	0.49	0.387
2924	0.565	94.05	0.025	0.015	0	0.086	0	0	0.353	0.231	0.026	0	3.89	0.679	0.045
2920	0.788	97.3	0.032	0.013	0.004	0.372	0.027	0	0.059	0.077	0.026	0	0.35	0.615	0.328
2925	0.491	88.72	0.047	0.023	0.023	0.09	0.037	0	0.518	0.156	0.044	0.657	8.71	0.423	0.043
2923	1.75	96.39	0	0	0	0.305	0	0	0.115	0.048	0	0	0.627	0.491	0.23
2922	0.919	96.05	0.028	0.011	0.003	0.672	0.028	0	0.076	0.069	0.024	0	0.451	0.84	0.572
2921	0.918	97.07	0	0	0	0.209	0	0	0.015	0	0	0	1.33	0	0.138
2899	0.138	98.33	0.045	0.014	0.004	0	0.031	0	0.159	0.027	0.034	0.511	7.21	0.371	0.071
2911	1.45	93.04	0.019	0	0	0.793	0.02	0	0.185	0.074	0	0	1.93	0.875	1.59
2960	0.552	97.06	0	0	0	0.089	0	0	0.517	0	0	0	1.5	0/193	0.08

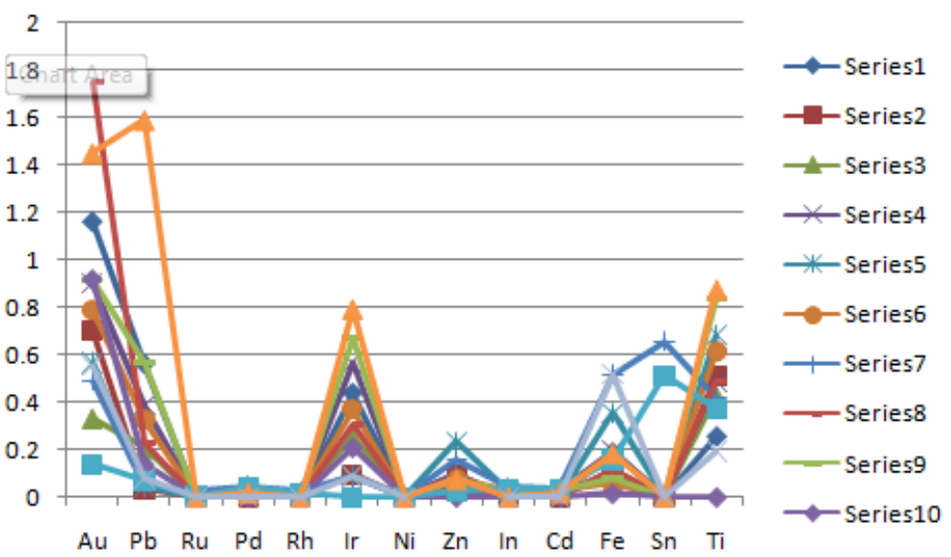
جدول ۴: نتایج ترکیب شیمیایی نمونه ارجان بر حسب درصد وزنی
Table 2: Chemical composition of Argan sample in W%

Sample	Au	Ag	Pd	Rh	Ru	Ir	Cd	Ni	Fe	Zn	In	Sn	Cu	TI	Pb
2982	0.378	96.64	0.03	0.011	0	0.34	0	0	0.09	0	0	0.527	1.51	0.302	0

۵. بحث

در مجموع، سیزده نمونه اشیاء نقره‌ای جوبجی تحت آنالیز XRF پرتابل قرار گرفته‌اند. نقره در این اشیاء به جز یک نمونه با میزان ۸۸/۷۲ در سایر نمونه‌ها از ۹۳/۰ تا ۹۷/۳ وجود دارد. بر اساس نتایج حاصل از این آنالیزها میزان طلا در این نمونه‌ها از ۰/۳۳۴ تا ۱/۷۵ است. در این میان، به نظر می‌رسد در تعداد نُه نمونه با طلای ۰/۳۳۴ تا ۰/۹۱۹ که کمتر از ۱٪ است، طلا از سنگ معدن همراه اثر بوده است و در سه نمونه با طلای۱/۱۶، ۱/۴۵و ۱/۷۵ احتمال افزودن طلا به آلیاژ متصوّر است یا اینکه نقره از سنگ سروسیت استخراج شده است [19,54,59]. در این نمونه‌ها میزان مس از ۰/۳۵ تا۸/۷۱ متغیر است. به نظر می‌رسد افزودن مس به صورت عمدی و برای ساخت آلیاژ مطرح بوده است. در هیچ یک از نمونه-های مطالعه شدهٔ این مجموعه (Ni) مشاهده نشده و تنها در دو نمونه(Sn) گزارش شده است. عنصر سرب (Pb) در همهٔ نمونه‌ها با فراوانی از ۰/۰۳۶ تا ۱/۵۹ قابل رؤیت است. این میزان سرب، سرب باقیمانده از پروسهٔ قال‌گذاری است. در هفت نمونه از اشیاء این مجموعه می‌توان مقادیری از کادمیوم (Cd) مشاهده کرد. ایندیوم وکادمیوم معمولاً از کانسار سرب آمده‌اند و می‌توانند سرنخی برای ارتباط اشیاء این مجموعه با اشیاء دیگر در این دوره باشند.

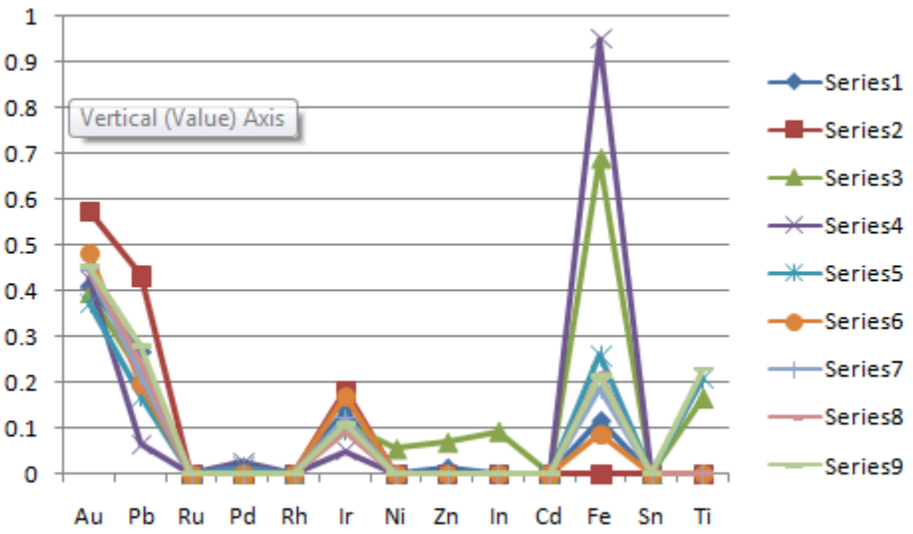
در ترسیم نمودار ژئوشیمیایی تریس المنت‌ها (عناصر کمیاب) در نمونه‌های جوبجی، ملاحظه می‌شود که در چهار نمونه از اشیاء مطالعه شده در این مجموعه، روتینیوم (Ru) به میزان۰/۰۰۳ تا ۰/۰۲۳ گزارش شده است. همچنین در هفت نمونه رودیوم (Rh) از ۰/۰۱۱ تا ۰/۰۲۲ و در شش نمونه ایندیوم (In) ۰/۰۲۶ تا ۰/۰۴۴ درصد وزنی نمونه متغیر بوده است. از میان سیزده نمونهٔ مطالعه شده در دوازده نمونه ایریدیوم (Ir) با فراوانی ۰/۰۹ تا ۰/۷۹۳مشاهده شده است. پالادیوم (Pd) نیز در نُه نمونه از نمونه‌های مطالعه شده از ۰/۰۱۱ تا ۰/۰۲۳ وجود داشته است. لازم به ذکر است عناصر Ir , Pd, Rh, Ru به عنوان عناصر گروه پلاتین یا (PGEs) بوده و از جمله عناصر کمیاب هستند. اگر بخواهیم اشیاء مجموعهٔ جوبجی را از نظر ژئوشیمی عناصر کمیاب بررسی کنیم می‌توان گفت در همه اشیاء این مجموعه حداقل یکی از عناصر کمیاب گروه پلاتین موجود است.



شکل ۴: نمودار توزیع فراوانی تریس المنت‌ها در نمونه‌های جوبجی

Fig. 4: Frequency distribution diagram of trace elements in Jobji samples

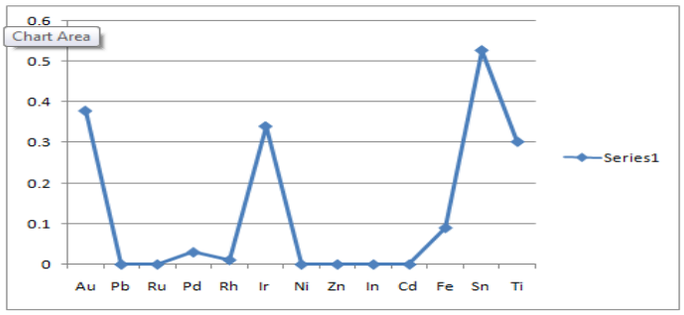
در مجموع نُه نمونه اشیاء نقره‌ای کلماکره تحت آنالیز XRF پرتابل قرار گرفته‌اند. نقره در این اشیاء به جز یک نمونه با میزان ۸۹/۲۴ در سایر نمونه‌ها از ۹۳/۱۸ تا ۹۷/۶۶ وجود دارد. بر اساس نتایج حاصل از این آنالیزها میزان طلا در این نمونه‌ها از ۰/۳۳ تا۰/۵۷۳ است. به‌احتمال‌زیاد، طلا در این نمونه‌ها از سنگ معدن همراه اثر بوده است. در نمونه‌های کلماکره میزان مس از ۱/۳۷ تا ۹/۶۶ متغیر است. در شیء شمارهٔ ۳۹ مس حدود ۱۰ درصد جالب توجه است. تنها در یکی از نمونه‌های مطالعه شده این مجموعه (Ni) به میزان ۰/۰۵۵ مشاهده شده و در هیچ نمونه‌ای (Sn)گزارش نشده است. عنصر سرب (Pb) در همه نمونه‌ها با فراوانی از۰/۱۹۷ تا۰/۲۸۱ قابل رؤیت است. این میزان سرب، سرب باقیمانده از پروسهٔ قال‌گذاری است. از میان نُه نمونهٔ مطالعه شده، همهٔ نُه نمونه دارای ایریدیوم (Ir) با فراوانی ۰/۰۱ تا ۰/۱۸۳ مشاهده شده است. پالادیوم (Pd) نیز در دو نمونه از نمونه‌های مطالعه شده از ۰/۰۱۴ تا ۰/۰۲۴ وجود داشته است. لازم به ذکر است عناصر Ir و Pd به عنوان عناصر گروه پلاتین یا (PGEs) محسوب می‌شوند و از جمله عناصر کمیاب هستند. اگر بخواهیم اشیاء مجموعهٔ کلماکره را از نظر ژئوشیمی عناصر کمیاب بررسی کنیم می‌توان گفت در همهٔ اشیاء این مجموعه حداقل یکی از عناصر گروه پلاتین موجود به نظر می‌رسد و این عنصر در اشیاء مطالعه شده به طور عموم ایریدیوم است.



شکل ۵: نمودار توزیع فراوانی تریس المنت‌ها در نمونه‌های کلماکره

Fig. 5: Frequency distribution diagram of trace elements in Kahmakareh samples

از میان دو شیء نقره‌ای مجموعهٔ ارجان، تنها امکان آنالیز یک شیء داده شد. این شیء یک گلدان نقره‌ای است با میزان ۹۶/۶۴ درصد وزنی نقره و ۰/۳۷۸ طلا که احتمالاً از سنگ معدن همراه این اثر بوده است. میزان مس این اثر ۱/۵۱ است و به نظر می‌رسد در حد مس آلیاژ ساز نیست و جز ناخالصی‌های فلز اصلی محسوب می‌شود. در این اثر نیز بعضی از عناصر گروه پلاتین مانند Pd با ۰/۰۳ ، Rh با ۰/۰۱۱ و Ir با ۰/۳۴ قابل رؤیت هستند. در این اثر نیز می‌توان رد پای عناصر گروه پلاتین را در مدل ژئوشیمی آن ملاحظه کرد.



شکل ۵: نمودار توزیع فراوانی تریس المنت‌ها در نمونه ارجان

Fig. 4: Frequency distribution diagram of trace elements in Argan sample

به طور کلی این نظر وجود دارد که تجزیه و تحلیل علمی اشیاء فلزی باستان‌شناسی نه تنها سهم ارزشمندی در تحقیقات باستان‌شناسی دارد، بلکه برای توصیف صحیح مواد باستان‌شناسی در سطح پایه ضروری است. همچنین می‌توان از آنالیزها برای طبقه‌بندی اشیاء فلزی با توجه به ترکیب آن‌ها استفاده کرد. این طبقه‌بندی را می‌توان با گروه‌های گونه‌شناسی مقایسه و در صورت همخوانی، می‌توان محصولات یک کارگاه خاص را شناسایی کرد [7]. سخت‌ترین و دشوارترین سئوال مربوط به منشأ فلز است، به ویژه در مناطقی که هیچ کانسار سنگ فلزی مشخص نیست. پیشنهاد شده است که فقط می‌توان نوع سنگ مورد استفاده برای ذوب اولیه را تشخیص داد [60,61]. مطالعات منشأیابی فلزات علاوه بر تعیین اصالت، به ویژه برای ارزیابی مجدد فرضیه‌های مربوط به تماس‌ها و روابط مناطق و فرهنگ‌های مختلف بر اساس مواد حفاری شده و توزیع آن‌ها، مهم هستند [7].

٦. نتیجه‌گیری

بررسی نتایج آنالیز اشیاء این سه منطقه ما را به بررسی و دقت در میزان عناصر گروه پلاتین در این مجموعه‌ها رهنمون می‌شود. فلزات عناصر گروه پلاتین شامل شش عنصر فلزی پلاتین، پالادیوم، رودیوم، روتنیوم، ایریدیوم و اوسمیوم می‌شود وهمگی آن‌ها از فلزات واسطه هستند. این فلزات، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و معمولاً ذخایر معدنی مشابهی دارند، در محیط‌های زمین‌شناسی مشابه یافت می‌شوند و تا حدودی خاصیت جانشینی با یکدیگر را دارند. البته فلزات عناصر گروه پلاتین را می‌توان با توجه به رفتار آن‌ها در سامانه‌های زمین‌شناسی به دو زیرگروه؛ گروه ایریدیوم شامل اوسمیوم، ایریدیوم و روتنیوم و گروه پالادیم شامل پلاتین، پالادیم و رودیم تقسیم کرد. این عناصر از نظر ژئوشیمیایی دارای خواص سیدروفیل و کالکوفیل هستند که به شدت در فازهای سولفیدی تجمع می‌یابند و در بلورهای کرومیت و زمینهٔ سیلیکاته به میزان کمتری متمرکز می‌شوند [62]. این عناصر که در سیر تکاملی و شکل‌گیری کرهٔ زمین در سنگ‌های مافیک و اولترامافیک تمرکز می‌یابند، در طول فرایندهای دگرگونی، دیاژنز، دگرسانی و هوازدگی تحرک‌ناپذیر هستند و کمتر تحت تأثیر قرار می‌گیرند. از این رو، مهمترین محیط زمین‌شناسی برای پی جویی و اکتشاف عناصر گروه پلاتین سنگ‌های مافیک و اولترامافیک هستند [63].

بررسی داده‌های فوق در رسیدن به پاسخ به دو سئوال مطرح شده در این مقاله راهگشا خواهد بود. در پاسخ به این سئوال که آیا مطالعهٔ ترکیب آلیاژ و میزان ناخالصی‌های اشیاء فلزی بر پایهٔ نقره از دورهٔ عیلام مربوط به این سه منطقه، امکان ارائه یک مدل ژئو شیمیایی را میسر خواهد کرد؟ می‌توان بیان داشت بر پایهٔ داده‌های حاصل از آنالیز تعداد ۲۳ شیء از اشیاء فلزی بر پایه نقره از دوره عیلام از سه مجموعه (جوبجی، کلماکره و ارجان) به نظر می‌رسد وجود عناصر کمیاب گروه پلاتین به عنوان مدل ژئوشیمیایی اشیاء فلزی بر پایه نقره از دورهٔ نئو عیلام

در این سه مجموعه از ایران قابل انتظار است. در حقیقت، وجود عناصر کمیاب این گروه در هرسه دسته اشیاء مطالعه شده (جوبجی،کلماکره و ارجان) مؤید این نکته است که منشأ و محدودهٔ جغرافیایی سنگ معدن اشیاء این سه مجموعه می‌تواند یکسان باشد و در پاسخ به سئوال دوم که آیا تهیهٔ مدل ژئوشیمی از اشیاء نقره‌ای مکشوفه از دوره عیلام می‌تواند در تعیین منشأ معدنی و اثر انگشت شیمیایی این اشیاء کمک کند ؟ می‌توان گفت از آنجا که عنصر ایریدم عنصر کمیابی است که به طور معمول در همه نمونه‌های معدنی پراکنده نیست و در همهٔ ۲۳ شیء آنالیز شده از هر سه مجموعه وجود دارد، حضور این عنصر در نمونه‌های فلزی بر پایه نقره از دوره عیلام در این سه مجموعه می‌تواند به عنوان اثر انگشت شیمیایی این اشیاء معرفی شود.

نیاز به توضیح نیست که اگر نمونه‌برداری از تعداد بیشتری از اشیاء این سه مجموعه امکان‌پذیر بود واگر امکان آنالیز با روش‌های دقیق‌تری چون ICP-MSوجود می‌داشت، قطعاً به دقت عمل و قطعیت بیشتری در تحلیل داده‌ها می‌انجامید، اما بنا به اقتضای شرایط نمونه‌برداری از مجموعه‌ها وشرایط آزمایشگاهی موجود، این مقاله سعی در دست یافتن به بیشترین وصحیح‌ترین داده‌ها در حد امکان داشته است. به نظر می‌رسد بتوان در آینده با مطالعات مشترک میان رشته‌ای و استفاده از دانش تخصصی زمین‌شناسی در کشور، منشأ معدنی احتمالی سنگ معدن‌های اولیه مورد استفاده برای این اشیاء را شناسایی و مطالعات مربوطه را یک گام به جلو هدایت کرد.

سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از رساله دکتری نویسنده با عنوان: اصالت سنجی اشیاء فلزی بر پایه نقره از دوره عیلام با تمرکز بر سیستم آلیاژ – تکنولوژِی فلزگری و ساخت –ریزساختارها (نمونه مطالعاتی اشیاء نقره ایی مجموعه کلماکره لرستان، جوبجی ، ارجان) به راهنمایی اقای دکتر سید محمد امین امامی در دانشگاه هنر اصفهان است. نویسنده از هدایت و راهنمایی های دکتر امامی بسیار سپاسگزاراست. آنالیزهای صورت گرفته در این مقاله توسط خانم مهندس فرح‌السادات مدنی انجام شده است. مراتب سپاس و تشکر خود را از ایشان و آقای دکتر رحمانی، ریاست پژوهشکده حفاظت و مرمت اعلام می‌دارم. همچنین نویسنده از جناب آقای نصیری، امین اموال موزه ملی و جناب آقای پورزرین، امین اموال موزه لرستان به واسطهٔ همکاری مستمر در دسترسی به اشیاء جوبجی، ارجان و کلماکره سپاسگزاری می‌نماید. نویسنده از آقای دکتر نظافتی نیز به خاطر مشاوره‌های ایشان سپاسگزار است.

پی نوشت ها

۱. تعداد ۱۰ عدد از این النگوها از سوی موزه ملی برای آنالیز در اختیارگذاشته شده است.

References

[1] Motamedi N. Activity report of the first season of exploring Kolmakreh cave. Unpublished Lorestan Cultural Heritage Documentation Center.1992. [in Persian]
[معتمدی، نصرت الله. گزارش فعالیت فصل اول کاوش غار کلماکره. منتشر نشده مرکز اسناد میراث فرهنگی لرستان. ۱۳۷۱.]

[2] Robbiola L, Blengino JM, Fiaud C. Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys. Corrosion Science. 1998 Dec 1;40(12):2083-111.

[3] Robbiola L, Fiaud C. Corrosion structures of long-term burial Cu-Sn alloys: influence of the selective dissolution of copper. Editions de la Revue de Métallurgie. 1993(6):157-62.

[4] Robbiola L, 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. 2006 Jan 1;7(1):1-2.

[5] Clarke FW. The data of geochemistry. US Government Printing Office; 1920

[6] Rollinson H. Using geochemical data. Evaluation, presentation, interpretation. 1993;1

[7] Pernicka E. Provenance determination of archaeological metal objects. InArchaeometallurgy in global perspective 2014 (pp. 239-268). Springer, New York, NY.

[8] Helwing B. Silver in the early state societies of Greater Mesopotamia. Metals of Power–Early Gold and Silver. 2014:411-21.

[9] Meyers, P. Z . Major and Trace Elements in Sasanian Silver. Archaeological Chemistry, Advances in Chemistry Series, 138, American Chemical , 22-23.1975.

[10] Smith CS. The interpretation of microstructures of metallic artifacts. InApplication of science in examination of works of art. Proceedings of the seminar: September 7-16, 1965, conducted by the Research Laboratory, Museum of Fine Arts, Boston, Massachusetts 1965 Sep 7 (pp. 20-52).

[11] Gordus AA. Quantitative non-destructive neutron activation analysis of silver in coins.

[12] Cope LH. The metallurgical examination of a debased silver coin of Maximinus Daza issued by Constantine I. Archaeometry. 1973 Jul;15(2):221-8.

[13] Caley ER. Chemical composition of Parthian, coins.

[14] Kallithrakas-Kontos N, Katsanos AA, Touratsoglou J. Trace element analysis of Alexander the Great's silver tetradrachms minted in Macedonia. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2000 Nov 1;171(3):342-9.

[15] Hughes MJ, Hall JA. X-ray fluorescence analysis of late Roman and Sassanian silver plate. Journal of Archaeological science. 1979 Dec 1;6(4):321-44.

[16] Hajivaliei M, Mohammadifar Y, Ghiyasi K, Jaleh B, Lamehi-Rachti M, Oliaiy P. Application of PIXE to study ancient Iranian silver coins. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2008 Apr 1;266(8):1578-82.

[17] Khak PM, Kouhpar MK, Hajivaliei M, Khademi F. Elemental Analyses on Ilkhanid period coins by pixe: a case study on King Ghazan Silver coins. Mediterranean Archaeology and Archaeometry. 2013 Jan 1;13(2):83-8.

[18] Nadoshan F, Farahi B, Nayeb M. Recognition of Metal Sources Used for Extracting Silver for Minting Parthian Coins in the Medes Province using the PIXE Method. Archaeological Studies (Faculty of Literature and Humanities, University of Tehran).2011. [in Persian]

[خادمی ندوشن فرهنگ، نایب پور محمد، سودایی بیتا. شناسایی منابع فلزی استحصال نقره برای ضرب سکه‌های اشکانی در استان ماد بزرگ با روش PIXE. مطالعات باستان‌شناسی (دانشکده ادبیات و علوم انسانی دانشگاه تهران). ۱۳۹۰ .]

[19] Sodaei B, Hajivaliei M, Khademi Nadooshan F. Possible sources for extraction of silver by comparison of Parthian and Sasanian coins in Mede Satraps. Mediterranean Archaeology and Archaeometry. 2013 Jan 1;13(1):161-70.

[20] Hajivaliei M, Mohammadifar Y, Ghiyasi K, Jaleh B, Lamehi-Rachti M, Oliaiy P. Application of PIXE to study ancient Iranian silver coins. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2008 Apr 1;266(8):1578-82.

[21] Tohidi F, Khalilian A. Arjan-Behbahan tomb objects review report. Quarterly Asar. 1982: 3(7, 8, 9). [in Persian]

[توحیدی، فائق، خلیلیان، علی محمد. گزارش بررسی اشیاء آرامگاه ارجان–بهبهان. ۱۳۶۱: فصلنامه اثر. ۳ (۷ و ۸ و ۹).]

[22] Vatandoust A. Restoration, protection and technical study of a number of metal objects in Arjan treasure. Quarterly Asar. 1988(15,16). [in Persian]

لرستان. منتشر نشده. ۱۳۸۶.]

[31] Ghazanfari H. Kolmakar Cave, Journal of Works: No. 21.1992. [in Persian]
[غضنفری ، حسین. غار کلماکَرّ ، مجله اثر(۲۱): ۱۳۷۱.]

[32] Keys, David 1994 "to ancient treasure chest", in: *The Independent*, 1 Feb.1994

[33] Boucharlat R. «Persians, Medes and Elamites, Acculturation in the Neo-Elamite Period», in: GB Lanfranchi, M. Roaf, R. Rollinger, eds., Continuity of Empire (?) Assyria, Media, Persia. Padova, Sargon Editrice e Libreria, 2003, pp. 181-231. (History of the Ancient Near East/Monographs–V). Abstracta Iranica. Revue bibliographique pour le domaine irano-aryen. 2005 May 15(Volume 26).

[34] Nezarati Zadeh M. Technical and pathological study of silver objects attributed to Kalmakreh Cave, Lorestan, Master Thesis, Tehran University of Arts (Isfahan Campus), unpublished.2009. [in Persian]
[نظارتی‌زاده، منصوره. بررسی فنی و آسیب‌شناسی اشیاء نقره‌ای منسوب به غار کلماکره لرستان، پایان-نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه هنر تهران (پردیس اصفهان)، منتشر نشده. ۱۳۸۸.]

[35] Shishegar A. Tomb of the Two Elamite Princesses of the House of King Shutur-Nahunte Son of Indada. Tehran: Cultural Heritage, Handcrafts and Tourism Organization. 2015. [in Persian]

[36] Gigante GE, Ridolfi S, Ricciardi P, Colapietro M. Quantitative analysis of ancient metal artefacts by means of portable energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometers: a critical review. Cultural heritage conservation and environmental impact assessment by non-destructive testing and micro-analysis. 2004 Aug 15:9-18.

[37] Wilson V. Research methods: sampling. Evidence Based Library and Information Practice. 2016 Mar 4;11(1 (S)):69-71.

[38] Herrmann B. Modern analytical Methods in Art and Archaeology. Chemical Analysis, Series Volume 155.

[39] Goffer, Z . Archaeological Chemistry. Second Edition. Hoboken, New Jersey: .

[وطن دوست، رسول، مرمت، حفاظت و مطالعه فنی تعدادی از اشیاء فلزی گنجینه ارجان، مجله اثر، ۱۳۶۷ (۱۵و۱۶): ۷۲-۱۱۶.]

[23] Henkelman WF. The other gods who are: studies in Elamite-Iranian acculturation based on the Persepolis fortification texts. Nederlands Instituut voor het Nabije Oosten; 2008

[24] Potts DT. The archaeology of Elam: formation and transformation of an ancient Iranian state. Cambridge University Press; 2016.

[25] VALLAT F. Kidin-Hutran et l'époque néo-élamite. Akkadica Bruxelles. 1984(37):1-7.

[26] Álvarez-Mon J. Imago Mundi: Cosmological and ideological aspects of the Arjan bowl. Iranica antiqua. 2005 Apr;39(0):203-37.

[27] Ghazanfari, H, Farzin A. Lorestan through history. Cultural Heritage Organization Publications, First Edition, Tehran.1993. [in Persian]
[غضنفری، حسین و علیرضا فرزین. رستان در گذر تاریخ . انتشارات سازمان میراث فرهنگی، چاپ اول، تهران.۱۳۷۲.]

[28] MoradI J. Preliminary Geological Report of Kalmakreh Cave ", Lorestan Cultural Heritage Documentation Center. Unpublished.2007. [in Persian]
[مرادی، جلال.گزارش مقدماتی زمین شناسی غار کلماکره، مرکز اسناد میراث فرهنگی لرستان. منتشر نشده.۱۳۸۶.]

[29] Parviz A. Kolmakreh Cave Registration Proposal, National Registration Number, Cultural Heritage Documentation Center. Unpublished. 2003. [in Persian]
[پرویز، احمد. پیشنهاد ثبت غار کلماکره، شماره ثبت ملی، مرکزاسناد میراث فرهنگی. منتشر نشده.۱۳۸۲]

[30] Mosavi M. Identification and survey report of Kalmakreh Poldakhtar Cave in Khorramabad, Lorestan Cultural Heritage Documentation Center. Unpublished. [in Persian]
[موسوی، سیدمحمود. گزارش شناسائی و بررسی غار کلماکّره پلدختر خرم آباد، مرکز اسناد میراث فرهنگی

Published by John Wiley & Sons.2007.

[40] Hackens, T. H. X-Ray Fluorescence Spectroscopy Applied to Archaeology, Vol. 1,. PACT Rixensart.1997.

[41] Craddock PT. Early metal mining and production. 1995 May.

[42] Hezarkhani, Z. M.-t.. Archaeometallurgical Researches in Central Iran.ARCHäologischeMitteilungenaus Iran und Turan.2005.

[43] Pernicka E, Bachmann HG. Archäometallurgische Untersuchungen zur antiken Silbergewinnung in Laurion. na; 1983.

[44] Pernicka E, Eibner C, Öztunalı O, Wagner GA. Early Bronze Age metallurgy in the north-east Aegean. InTroia and the Troad 2003 (pp. 143-172). Springer, Berlin, Heidelberg.

[45] Gale NH, Stos-Gale ZA. Ancient Egyptian Silver. The Journal of Egyptian Archaeology. 1981 Aug;67(1):103-15.

[46] Gowland W. VI. —Silver in Roman and Earlier Times: I. Pre-historic and Proto-historic Times. Archaeologia. 1920; 69:121-60.

[47] McKerrell, H. a. Some analyses of Anglo-Saxon and associated Oriental silver coinage. In (. E.T. Hall and D.M. Metcalf, Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage (pp. 195-209). London, U.K: Royal Numismatic iSociety.1972.

[48] Rahimi F. Lead isotopic detection in silverware of Qoli Qaleh Cave, Proceedings of the Sixth Conference on the Preservation and Restoration of Historical-Cultural Monuments.2003. [in Persian]
[رحیمی، فرشته، ردیابی ایزوتوپی سرب در ظروف نقره‌ای غار قوری قلعه، مجموعه مقالات ششمین همایش حفاظت و مرمت آثار تاریخی – فرهنگی، ۱۳۸۲.]

[49] [49] Guerra MF, Radtke M, Reiche I, Riesemeier H, Strub E. Analysis of trace elements in gold alloys by SR-XRF at high energy at the BAMline. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2008 May 1;266(10):2334-8.

[50] Guerra MF. Elemental analysis of coins and glasses. Applied radiation and isotopes. 1995 Jun 1;46(6-7):583-8.

[51] Wanhill RJ. Embrittlement of ancient silver. Journal of failure analysis and prevention. 2005 Feb;5(1):41-54.

[52] Vasilescu A, Constantinescu B, Stan D, Radtke M, Reinholz U, Buzanich G, Ceccato D. Studies on ancient silver metallurgy using SR XRF and micro-PIXE. Radiation physics and chemistry. 2015 Dec 1; 117:26-34.

[53] Guerra MF. Analysis of archaeological metals. The place of XRF and PIXE in the determination of technology and provenance. X-Ray Spectrometry: An International Journal. 1998 Mar;27(2):73-80.

[54] Meyers P. Production of silver in antiquity: ore types identified based upon elemental compositions of ancient silver artifacts. InPatterns and process: A festschrift in honor of Dr. Edward V. Sayre 2003 (pp. 271-288).

[55] Bacharach JL, Gordus AA. The purity of Sasanian silver coins: an introduction. Journal of the American oriental society. 1972 Apr 1:280-3.

[56] Aydın M. Authenticity of Roman imperial age silver coins using non-destructive archaeometric techniques.

[57] Grün R, Stringer CB. Electron spin resonance dating and the evolution of modern humans. Archaeometry. 1991 Aug;33(2):153-99.

[58] Constantinescu B, Bugoi R, Oberlander-Tarnoveanu E, Parvan K. Some considerations on X-ray fluorescence use in museum measurements-the case of Medieval silver coins. Romanian Reports in Physics. 2005 Jul 1;57(4):1021.

[59] Sodaei B, Masjedi Khak P, Khazaie M. A study of Sasanian silver coins employing the XRF technique. Interdisciplinaria archaeological Natural Sciences in Archaeology. 2013;4(2):211-5.

[60] Friedman AM, Conway M, Kastner M, Milsted J, Metta D, Fields PR, Olsen E. Copper artifacts: correlation with source types of copper ores. Science. 1966 Jun 10;152(3728):1504-6.

Mahrokh. Geochemistryand evaluating the abundance of platinum, palladiumand Gold elementsin chromite minerals of pyroxenitesfrom Darvazeh-Chenar in Neyriz area. Fifth Iranian Economic Geology Conference. 11 and 12 September 2013. [in Persian]
[مرضیه بازآمد، حسن میرنژاد، علی رستمی و ماهرخ امین‌زاده. بررسی ژئوشیمی و ارزیابی فراوانی عناصر پلاتینیوم، پالادیوم و طلا درکانی‌های کرومیت موجود در پیروکسنیت‌های دروازه چنار منطقه نیریز. پنجمین همایش زمین‌شناسی اقتصادی ایران. ۲۰ و۲۱ شهریور۱۳۹۲.]

[61] [61] Budd P, Gale D, Pollard AM, Thomas RG, Williams PA. The early development of metallurgy in the British Isles. Antiquity. 1992 Sep;66(252):677-86.
[62] Proenza J., Gervilla F., Melgarejo J. C., Bodinier J.-L,Al-rich and Cr-rich chromitites
from the ayari- Baracoa ophiolitic belt (Eastern Cuba) as the consequence of interaction
between volatile-rich melts and peridotites in suprasubduction mantle. Econ. Geol. v. 94.1994.
[63] Bazamad, Marziyeh*, Mirnrjad, Hassan,Rostami, AliandAminzadeh