



## Original Paper

## Microscopic and Microstructural Study of Arsenic Copper from Spidezh of Bazman



Vahid Pourzarghan<sup>1\*</sup>, Hamidreza Bakhshandefard<sup>2</sup>, Mohammad Heydari<sup>3</sup>

<sup>1</sup> PhD Candidate in Conservation & Restoration of Historical Artifacts, Assistant Professor, Faculty of Applied Arts, Zabol, IRAN

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

<sup>3</sup> Administration of Cultural Heritage of Sistan & Balochestan, Zahedan, IRAN

Received: 09/30/2020

Accepted: 12/21/2020

### Abstract

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

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

\* Corresponding author: vahidpourzarghan@gmail.com

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

## Introduction

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

## Materials and Methods

The objects studied in this come from Spidezh of Bazman cemetery excavation during 2002-2006 seasons which contains objects such as two axes (1-M, 2-A) and one dagger (3-D). A small cross-sectional sample of each object was prepared for instrumental analysis and metallography. The samples were then mounted in epoxy resin. To prepare the samples, they were sanded and polished using 800 to 4000-degree sandpaper. Finally, diamond (1 $\mu$ m) paste was used for the final polishing. The samples were etched in FeCl<sub>3</sub> alcoholic solution and examined under microscope (OM). In order to identify the chemical composition of studied samples, mounted specimens were made by SEM-EDX method in Razi Metallurgy Laboratory of Tehran. This analysis was performed with a scanning electron microscope (SEM) model VEGA II, made by TESCAN Company in the Czech Republic and an X-ray spectrophotometer (EDS) device made in RONTec, Germany with Quntax software model QX2.

## Result and Discussion

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

## Conclusion

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

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



## بررسی‌های میکروسکوپی و ریزساختارشناسی مس آرسنیک

### از منطقه اسپیدژ بزمان

وحید پورزرقان<sup>۱</sup>، حمیدرضا بخشنده فرد<sup>۲\*</sup>، محمد حیدری<sup>۳</sup>

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

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

۳. کارشناس ارشد باستان‌شناسی موزه زاهدان، زاهدان، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۰۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۰۹

### چکیده

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

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

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

پست الکترونیکی: [HR.Bakhshan@aui.ac.ir](mailto:HR.Bakhshan@aui.ac.ir)

## ۱. مقدمه

آلیاژ مس حاوی آرسنیک، نخستین محصول ساخته‌شده بشر در اوایل هزاره ۵ ق.م در فلات ایران است [1]. این آلیاژ در هزاره چهارم و اوایل هزاره سوم ق.م نیز در مرکز اروپا نیز مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین گستردگی این آلیاژ در چندین ناحیه از آمریکا (تقریباً ۸۰۰-۱۴۵۰ م) شامل آند، پرو و سایر نقاط [2] مورد توجه خاص باستان شناسان و تاریخ‌دانان قرار گرفته است.

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

الف) ترکیب مس طبیعی با مواد معدنی آرسنید-مس یا سیلفا سِنایدِهای (Sulfarsenide) مس [6].

ب) ذوب کانه‌های مس غنی از آرسنیک

ج) احیاء سلفا سِنایدِهای مس برشته‌شده از قبیل تنانتیت و انارژیت که منجر به تولید دود اکسید آرسنیک سمی و از دست دادن بخش زیادی از آرسنیک موجود در

سنگ معدن می‌شد [2].

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

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

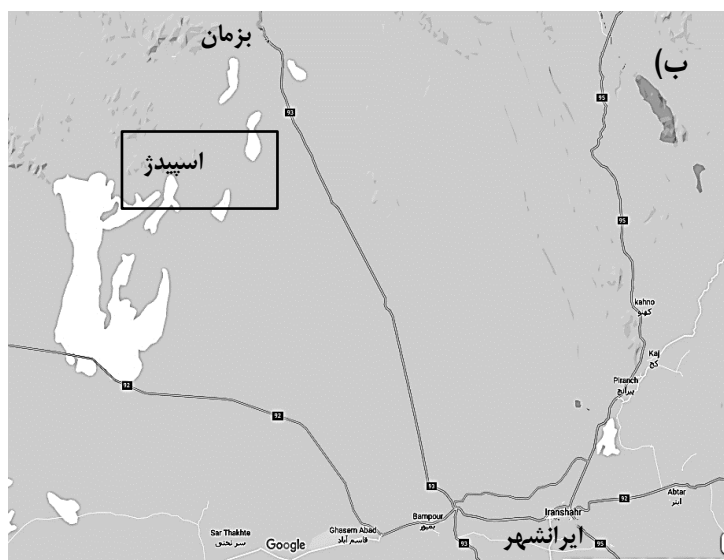
از مهم‌ترین مناطق عصر برنز در فلات ایران، منطقه جنوب شرق است و یکی از مهم‌ترین و راهبردی‌ترین این محوطه‌ها که در شهرستان ایرانشهر واقع شده است، محوطه باستانی اسپیدژ بزمان متعلق به هزاره سوم و دوم ق.م است. در این محوطه که توسط محمد حیدری مورد کاوش قرار گرفته، آثاری از جمله آثار سفالی [11] و فلزی فراوانی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

## معرفی منطقه اسپیدژ بزمان

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

## محوطه اسپیدژ

اسپیدژ یا اسپیدژ (دژ سفید)، نام خود را از قلعه‌ای به همین نام از دوره اسلامی که با سنگ لاشه سفیدرنگ



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

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

و هزاره دوم قبل از میلاد، سطح دانش و فناوری بالایی در زمینه‌های گوناگون داشته‌اند و از رفاه اجتماعی نیز بهره‌مند بوده‌اند [11].

## ۲. مواد و روش آزمایش معرفی نمونه‌های مورد پژوهش

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

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

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

ساخته شده، گرفته و یکی از مهم‌ترین کانون‌ها و مراکز استقرار متعلق به پیش از تاریخ است. این مکان در فاصله ۴۰ کیلومتری جنوب غربی شهر بزمان و ۳ کیلومتری روستای مکسان واقع شده است. فاصله این محوطه تا ایران‌شهر حدود ۱۶۰ کیلومتر است (شکل ۱). گورستان اسپیدژ با حدود ۲۵ هکتار وسعت، دربردارنده آثار دو دوره متمایز دوره اسلامی و پیش از تاریخ است. دوره اسلامی آن شامل بقایای قلعه سنگی، استحکامات سنگ‌چین و قبور است که اغلب در جنوب شرق محوطه واقع شده است. آثار دوره پیش از تاریخ متعلق به دو دوره کوتاه‌تر زمانی هزاره سوم قبل از میلاد، هزاره دوم قبل از میلاد و آغاز عصر آهن است. طی سه فصل حفاری در سال‌های (۱۳۸۱-۱۳۸۲) آثار چشمگیری از گورستان اسپیدژ به دست آمده است که می‌توان به انواع ظروف سفالی، سنگی، پیکرک، انواع مهرهای استامپی، زیورآلات (مهره، سنجاق سر، میل سرمه، آئینه...)، ابزار کشاورزی، انواع سلاح و ... اشاره کرد. این امر در نهایت، ثبت محوطه اسپیدژ به شماره ۶۷۴۵ را در فهرست آثار ملی کشور، به دنبال داشت. با توجه به نتایج کاوش‌های صورت گرفته می‌توان اذعان کرد که ساکنان اولیه اسپیدژ در هزاره سوم



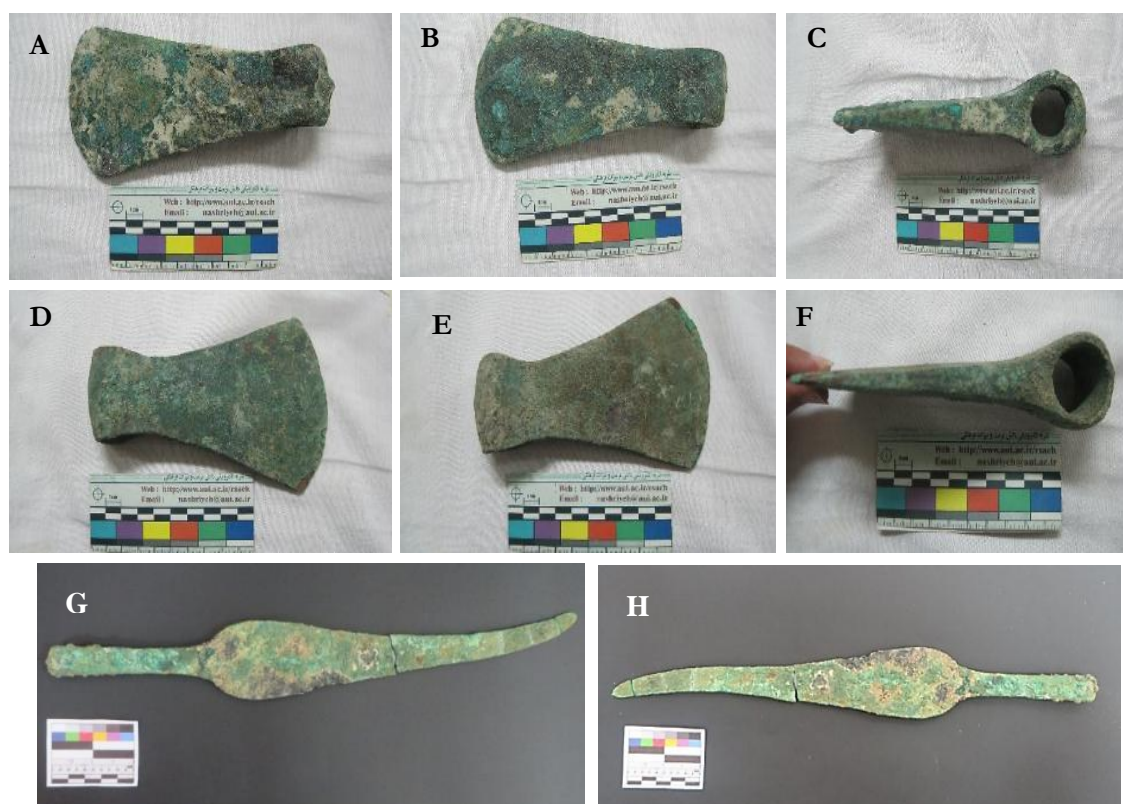
پوشیده شده است. در قسمت هلالی شکل تبر، لب‌پزدگی‌هایی ناشی از کاربرد این تبر وجود دارد. خوردگی‌های قرمز رنگ در بعضی قسمت‌ها به دلیل پزدگی لایه‌های سبز خوردگی، دیده می‌شوند. این اثر مانند اثر بالا در سال ۱۳۸۴ ش. از حفاریات اسپیدژ کشف شده است و هم‌اکنون در مخزن موزه زاهدان نگهداری می‌شود.

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

خوردگی‌های سبز رنگ، خوردگی‌های قرمز رنگی در زیر لایه‌های سبز مشاهده می‌شود. پزدگی‌های کوچکی که در قسمت هلالی و تیز تبر وجود دارد نشان‌دهنده کاربرد این تبر است؛ که به صورت لب‌پزدگی در این قسمت دیده می‌شود. این اثر در سال ۱۳۸۴ توسط محمد حیدری با شماره ۶۶۵۲ ثبت شد و هم‌اکنون در مخزن میراث فرهنگی زاهدان نگهداری می‌شود.

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

همان‌طور که در تصویر دیده می‌شود عرض قسمت هلالی و قطر دهانه این تبر بیشتر از تبر شماره ۱ است. سطح اثر توسط خوردگی‌های سبز رنگ در دو طرف اثر



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

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

انجام شد.

### ۳. نتایج و بحث

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

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

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

### روش آماده‌سازی نمونه‌ها

به منظور بررسی تجزیه دستگاهی و متالوگرافی از هر شیء نمونه‌ای کوچک به صورت مقطع عرضی تهیه شد و سپس نمونه‌ها در اپوکسی رزین مانت شدند. جهت آماده‌سازی، نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌هایی با درجه ۸۰۰ تا ۴۰۰۰، سنباده و پولیش شدند. در نهایت برای پولیش نهایی از خمیر الماس ( $1\mu\text{m}$ ) استفاده شد. جهت انجام بررسی‌های متالوگرافی، نمونه‌ها، با استفاده از محلول الکلی  $\text{FeCl}_3$  حکاکی شدند. جهت بررسی متالوگرافی از نمونه‌ها، از میکروسکوپ نوری (OM) استفاده شد. و سپس بوسیله میکروسکوپ نوری (OM) مورد بررسی قرار گرفتند.

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

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

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

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



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

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

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

در بین تمامی عناصر، عنصر جزئی و کم که به‌صورت منظم در اوایل عصر مس در آثار مسی یافت شده است، آهن است. بالطبع آهن نقش مهمی را در

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

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

Table 2: The most common minerals containing arsenic

اسم	ماده معدنی	فرمول
Sulfides and solfosalts	Arsenopyrite	FeAsS
	Arsenical pyrite	Fe(As,S) <sub>2</sub>
	Cobaltite	CoAsS
	Enargite	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>
	Gersdorffite	NiAsS
Arsenides	Orpiment	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
	Proustite	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>
	Realger	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
	Tennantite	(Cu,Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>
	Domeykite	Cu <sub>3</sub> As
	Löllingite	FeAs <sub>2</sub>
	Nickeline	NiAs
	Rammelsbergite	NiAs <sub>2</sub>
	Safflorite	CoAs <sub>2</sub>
	Sperryite	PtAs <sub>2</sub>
As (III) Oxides	Arsenolite	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Claudite	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Gebhardtite	Pb <sub>8</sub> (As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )OCl <sub>6</sub>
	Leiteite	ZnAs <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Reinerite	Zn <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
As (V) oxides	Trippkeite	CuAs <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Austinite	CaZnAsO <sub>4</sub> OH
	Conichalcite	CaCuAsO <sub>4</sub> OH
	Erythrite	Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O
	Hörensit	Mg <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O
	Juhenbaumite	Ca <sub>5</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH
	Mansfieldite	AlAsO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
	Oliverite	Cu <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> )OH
	Sarmientite	Fe <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> OH.5H <sub>2</sub> O
	Scorodite	FeAsO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O

اسکوردیت (FeAsO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) استفاده شده است [8,20,21,22]. در جدول شماره ۱ فهرست رایج‌ترین مواد معدنی حاوی آرسنیک آورده شده است. در آنالیز نقطه‌ای شیء A2-zonA,B مقدار بالای آنتیموان با میانگین ۲/۷۵٪ مشاهده می‌شود. مقدار این ناخالصی مانند آرسنیک می‌تواند به شدت تحت تأثیر روش‌های پتک‌کاری تغییر کند [10] اگرچه ذوب شدن با احیا مستقیم، نسبت بالایی از این عناصر را که قبلاً تحت عملیات مکانیکی قرار گرفته‌اند، حفظ خواهد کرد [24]. مقدار کلسیم با دامنه تقریباً ۰/۲ تا ۰/۹۲٪ و پتاسیم

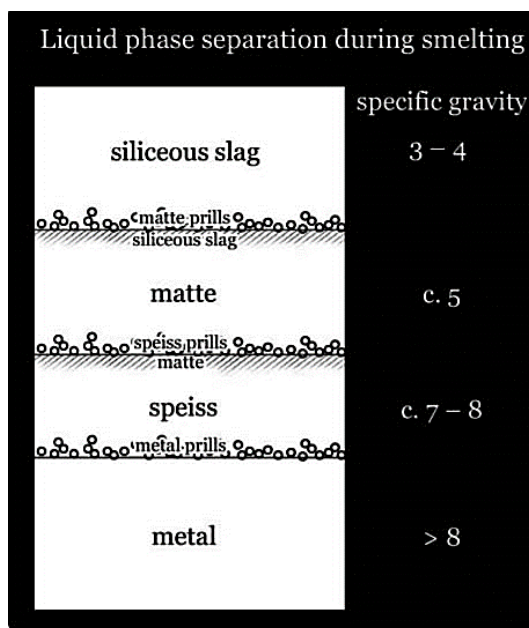
محصولات در شکل شماره ۳ نشان داده شده است [18]. گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از اشپایس آهنی در جنوب شرق ایران و در محوطه شهر سوخته، از هزاره سوم، می‌تواند شاهی بر استفاده از این ماده باشد [5,8,19]. طرح این موضوع که در منطقه جنوب شرق فلات ایران استفاده از اشپایس در تولید مس آرسنیک از اهمیت خاصی برخوردار بوده است، احتمال استفاده از این ماده را در منطقه اسپیدر بزمان برای تولید مس آرسنیک، قوت می‌بخشد. برای تولید اشپایس از ذوب کانسنگ آرسنید آهن مانند آرسنوپریت (FeAsS)، لولینژیت (FeAs<sub>2</sub>) و

matrix شناسایی شده است. این عناصر به‌عنوان گدازآور شارژ بوتله محسوب می‌شوند و در نهایت جذب سرباره می‌شوند [24]. وجود کربن در نمونه D-matrix و در نمونه M1-zon A,B ناشی از ناخالصی‌هایی است که به‌صورت همگن در زمینه نمونه‌ها شناسایی شده‌اند. البته باید خاطرنشان کرد که حضور این ماده در یافته‌های فلزی شهر سوخته نیز شناسایی شده است [5].

### ۱-۳. بررسی‌های ریزساختاری

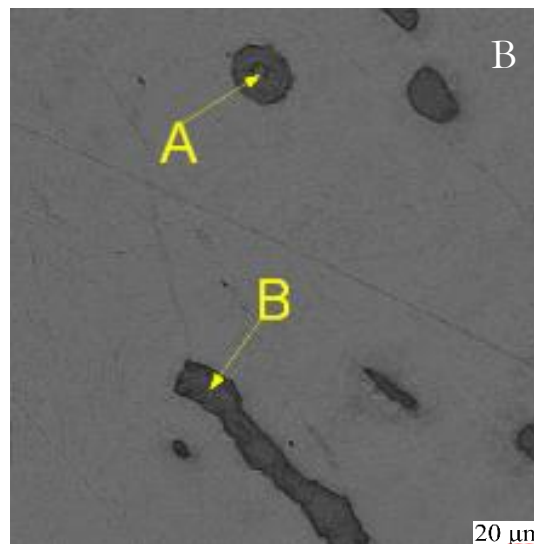
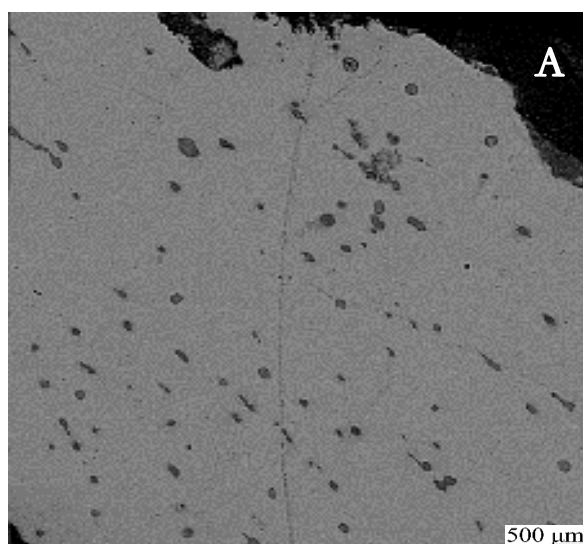
برای بررسی ریزساختارها، نمونه‌های متالوگرافی در زیر SEM-EDS و میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اشکال ۴-۵ B و ۷ (A, B) پتک‌کاری این دو اثر، موجب ایجاد ریزساختار کارشده‌ای در ناخالصی‌های آهن شده است که این ناخالصی‌ها رفته‌رفته باریک و یا به شکل رگه‌هایی در طول شیء مشاهده می‌شوند. البته باید موضوع مهمی را خاطرنشان کرد که بسیاری از ناخالصی‌های موجود در فلزات باستانی در نتیجه کار گرم یا تاب‌کاری بازتبلور نمی‌شوند، بلکه ممکن است به ذرات دیگر خرد یا در طول فرایند پتک‌کاری، پهن‌تر شوند که این فرایند در زمینه دو تبر کاملاً مشهود است. در دو ساختار شکل ۵-۶ حضور زیاد ناخالصی‌ها، با شکل و اندازه متفاوت نشان داده شده است. در مقطع عرضی شکل ۸، B شکل مکعبی در قسمت بالای شیء

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

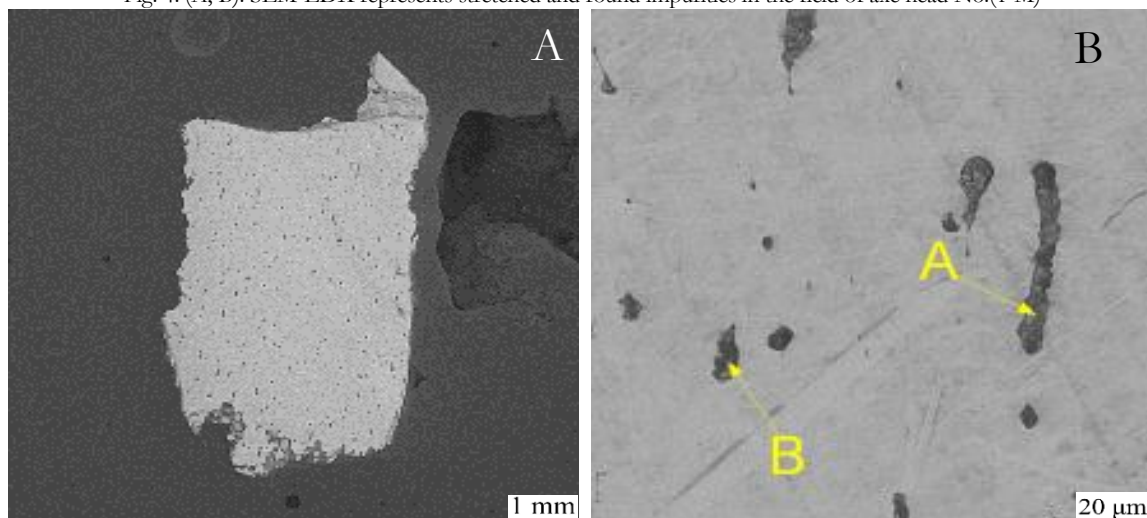


شکل ۳: طرح ساده Keesmann (۱۹۹۱) با توجه به وزن مخصوص ترکیبات، تفکیک جزئی شامل: (۱) سرباره سیلیکاتی (۲) مات غنی از مس (یعنی سولفید آهن) (۳) اشپایس (۴) مس  
Fig. 3: Simple design by keesmann. According to the specific gravity of the compounds, the partial separation includes: 1-Silicate slag 2-Matte, i.e sulfide (Iron) of copper 3- Speiss 4- Copper metal

شناسایی شده‌اند. این مقدار کلسیم و پتاسیم، می‌تواند ناشی از زغال چوب باشد که با درصد ۲/۶۳ در نمونه D-



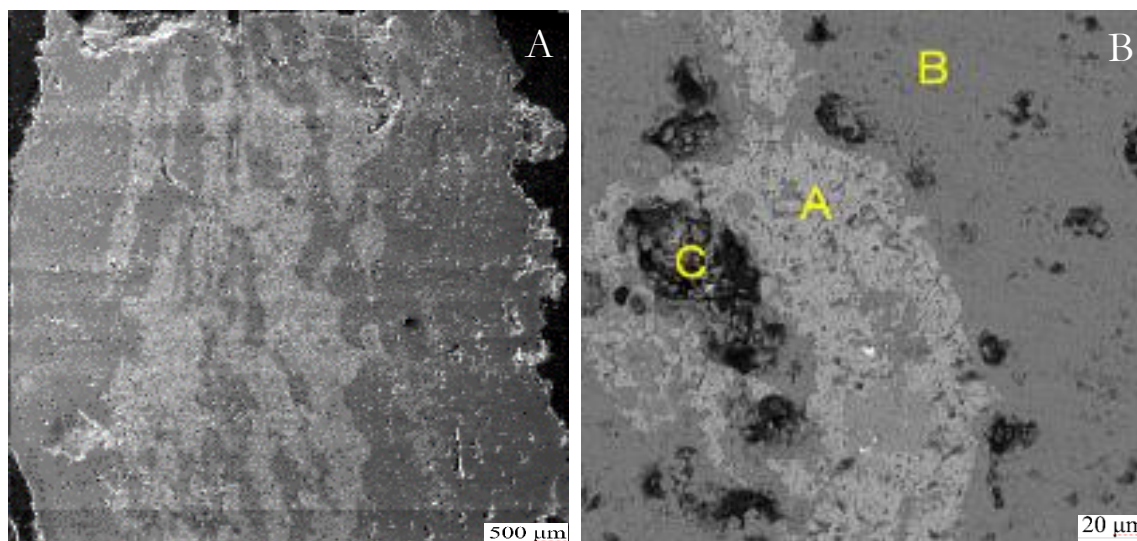
شکل ۴: (A, B) SEM-EDX نشان دهنده ناخالصی‌های کشیده شده و گرد در زمینه سر تبر شماره (1-M)  
Fig. 4: (A, B). SEM-EDX represents stretched and round impurities in the field of axe head No.(1-M)



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

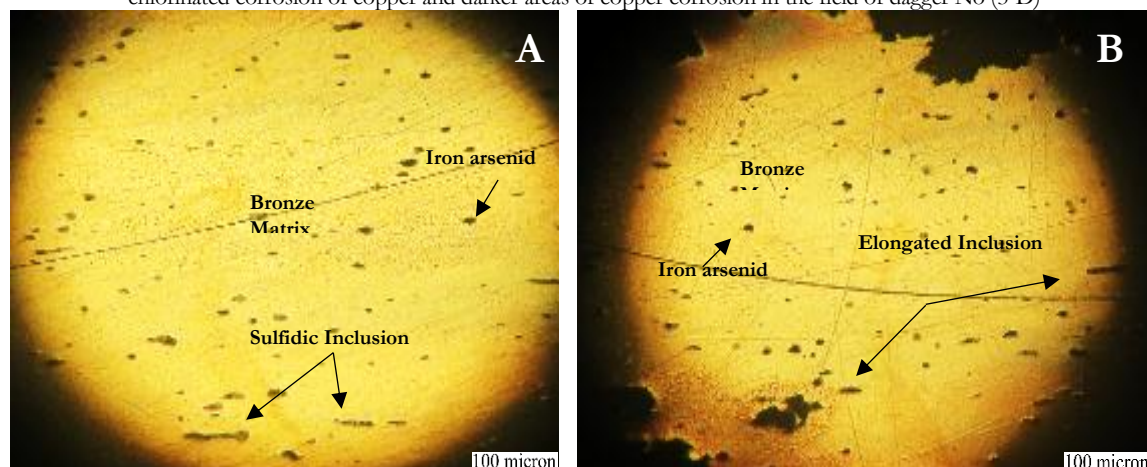
۴/۴ در نمونه‌ها شناسایی شد. وجود ناخالصی سولفور دلیل بر استفاده از کانسنگ مس سولفیدی برای استحال و تولید مس است. استفاده از کانسنگ‌های مس سولفیدی جهت استخراج فلز مس در متالورژی باستان بسیار رایج بوده است [25,26,27] در نهایت، این ناخالصی‌ها به صورت فازی جدا می‌شوند و به دلیل امتزاج‌پذیری پایین، در مس مذاب باقی می‌مانند [28].

دیده می‌شود که با توجه به مقطع مکعبی آن به احتمال زیاد، مربوط به ناخالصی آهن است. ناخالصی‌های دیگر که به صورت کشیده شده در زمینه مس دیده می‌شود با روش SEM-EDS در اشکال B (۴-۵) مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج، نشان می‌دهند که این ناخالصی‌ها دارای ترکیب شیمیایی مس، سولفور، آنتیموان و آهن است. مس به میزان تقریباً ۲۰/۶ تا ۸۸/۵ و سولفور به میزان ۲/۹ تا ٪



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

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



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

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

(شکل ۸) (A,B) که نمونه‌ها در طی یک چرخه با عملیات کار سرد و کار گرم شکل گرفته‌اند. خطوط لغزش در این نمونه‌ها نشان می‌دهند که عملیات پایانی با کار سرد انجام گرفته است. با توجه به اینکه شکل دادن در مس سرد، پدیده‌ای به نام سخت کاری را ایجاد می‌کند و سبب عدم فرم پذیری بیشتر شیء می‌شود، بنابراین، فلزکار باستانی برای فائق آمدن بر چنین مشکلی از درمان گرمایی (باز پخت) جهت برگرداندن کارپذیری بیشتر به شیء استفاده کرده است. باز پخت پس از عملیات کار سرد سبب بهبود و برگرداندن ویژگی‌های مکانیکی برنز می‌شود که دانه‌های باز تبلور یافته با خطوط دوقلویی و خطوط کرنش را ایجاد می‌کند [46] خطوط دوقلویی به صورت صاف و کشیده و خطوط کرنش به صورت پراکنده در شکل ۸ (A, B) نشان دهنده کار سخت بر روی این سر تبرها است.

ساخت و تولید این گونه تبرها، از جمله دو تبر موجود اسپیدژ بزمان در عصر باستان که به صورت ریخته‌گری در قالب‌های ساده‌ای از جنس سنگ یا گل ساخته شده‌اند، بسیار ساده و معمول بوده است. شواهدی وجود دارد که نشان می‌دهد ریخته‌گری این دو تبر ناشی از حضور

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

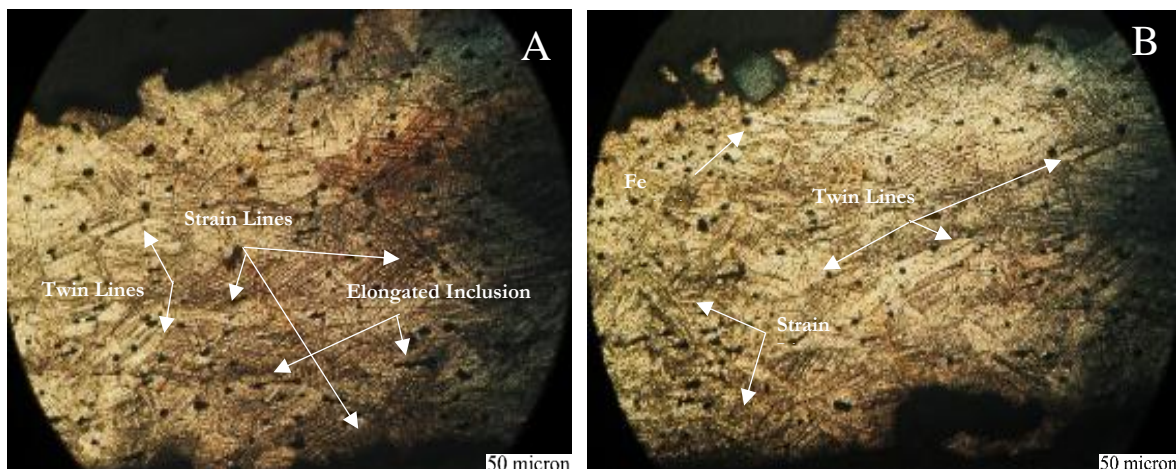
جهت بررسی و مطالعه ریزساختارها و ساخت آلیاژ موردنظر، نمونه‌های آماده شده با محلول اچ  $\text{FeCl}_3$  الکلی حکاکی شدند. بعد از حکاکی، ریزساختارها به صورت فلسی شکل و پیچیده با خطوط کرنش بسیار زیاد مشاهده شدند که نشان دهنده کار سخت بر روی این آثار است.

خطوط دوقلویی به صورت کشیده و پراکنده بر روی یکدیگر قرار گرفته‌اند که نشان از چرخه باز پخت بر این آثار دارد. خطوط کرنش نیز به صورت بسیار زیاد و پراکنده در دانه‌ها دیده می‌شود که نشان دهنده کار سرد زیاد بر این دو نمونه سر تبر است. این ریزساختارها در آلیاژهای مسی و فلزاتی با ساختار FCC بسیار مشهود هستند [29,30]. بررسی متالوگرافی بر نمونه‌ها نشان می‌دهد



عاری از هر نوع ناخالصی باشد و سمت دیگر حاوی مقادیر زیادی آخال‌های اکسیدی و ناخالصی‌های بزرگ

ناخالصی‌هایی است که به سطح‌رویی قالب باز جدایش می‌یابند که ممکن است سبب شود یک‌طرف مقطع کاملاً



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

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

در آلیاژ مس آرسنیک مانند آلیاژ برنز قلعی با پدیده جدایش معکوس مواجه هستیم [30,34]؛ که به سرعت سرد کردن، محدوده انجماد و فاصله کوچک بازوی دندرتی بستگی دارد و سبب ایجاد این پدیده می‌شود. با توجه به عدم تعادلی بودن شرایط ریختگی در عصر باستان و پدیده جدایش دانه‌ای (Segregation)، فشار ایجادشده توسط بخار آرسنیک سبب می‌شود گاز آرسنیک از داخل محلول مذاب توسط فیدرهایی به سمت قالب حرکت کند و با توجه به شرایط سرد شدن محلول مذاب سبب ایجاد فاز  $\gamma$ ،  $Cu_3As$  دومیکت در سطح شود. همچنین ایجاد این فاز می‌تواند به صورت تعمدی و از طریق فرایند [8, 35, 47] Cementation در گاو هورز تپه<sup>۱</sup> [14, 36] و یا به صورت خوردگی تعمدی در سطح ایجاد شود [13, 37, 38].

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

دیگر به شکل سرباره دیده شود [30].

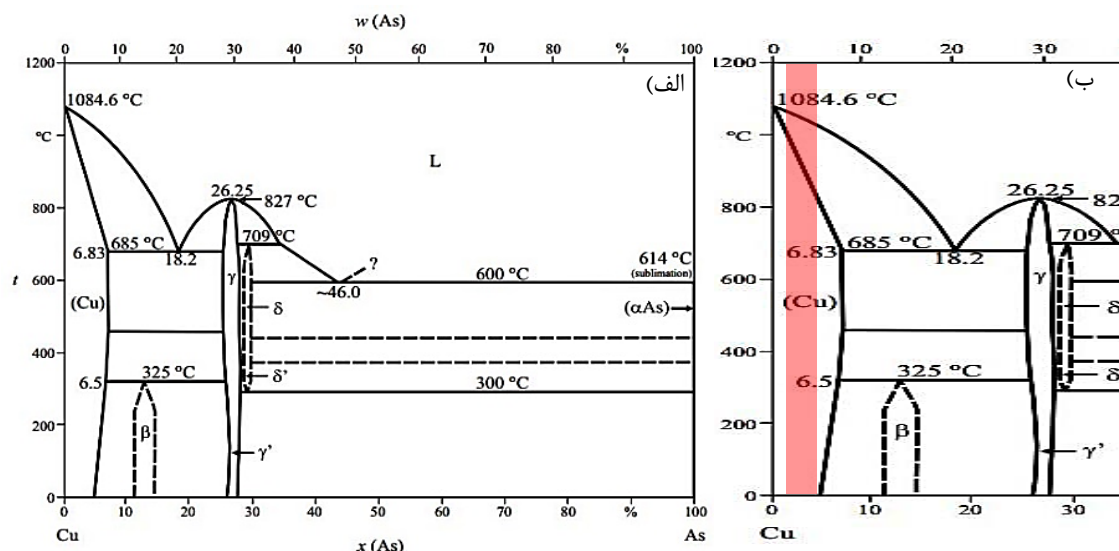
چنانچه در بالا ذکر شد میزان آهن بالا در ناخالصی‌ها می‌تواند به دلیل وجود آهن در کانسنگ‌ها مانند کالکوپریت  $CuFeS_2$  (Chalcopyrite) یا وجود اشپایس در مس باشد. حضور اکسید آهن در این ناخالصی‌ها شاهدهی بر وجود این ادعا است.

در دیاگرام‌های تعادلی دوتایی Cu-As، حدّ حلالیت آرسنیک در مس ۶/۸۳٪ در دمای  $685^\circ C$  (نمودار ۱- الف) است و در دمای پایین‌تر یعنی  $325^\circ C$  این حدّ حلالیت در دمای اتاق به ۶/۵٪ می‌رسد [31]. در این دیاگرام یک ساختار یوتکتیک  $(\beta + \alpha)$  غنی از آرسنیک با ۱۸/۲٪ و دو ترکیب بین فلزی در دمای یوتکتیک  $300^\circ C$  و  $685^\circ C$  مشاهده می‌شود. فاز  $\beta$  غنی از مس با ترکیب  $Cu_8As$ ، به صورت ساختار پریکتیکی در بین دمای  $300^\circ C$  و  $350^\circ C$  شکل می‌گیرد [32]. فاز  $\gamma$ ،  $Cu_3As$  به صورت متجانس در دمای  $827^\circ C$  شکل می‌گیرد و تقریباً مستقل از دما در دامنه ترکیبی بین ۲۵/۵ و ۲۷/۵ آرسنیک وجود دارد. ماده معدنی مذکور که به صورت طبیعی با ترکیب  $Cu_3As$  ایجاد می‌شود، به‌عنوان فاز دومیکت شناخته می‌شود [33].



جدایش معکوس در چنین درصدهای پایین، منجر به سطح نقره‌ای درخشان می‌شود؛ اما اولویت سطح نقره‌ای

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



نمودار ۱-الف) نشان دهنده دیاگرام تعادلی Cu-As در دما و درصدهای مختلف آرسنیک [33] (نمودار ب) نشان دهنده درصد آرسنیک به کاررفته در آثار اسپیدژ بزمان که با نوار قرمز رنگ مشخص شده است.

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

که بر روی آثار اسپیدژ وجود دارد به احتمال زیاد، سبب از بین رفتن ظاهر نقره‌ای این آثار در درازمدت شده است.

#### ۴. نتیجه‌گیری

با توجه به آنالیز SEM-EDS بر روی اشیاء مشخص شد، سر تبرهای مکشوفه از محوطه اسپیدژ از آلیاژ Cu-As-Zn و شیء خنجر از آلیاژ Cu-As به روش ریخته‌گری در قالب ساخته شده‌اند. به دلیل فرار آرسنیک، غلظت این ماده در ریخته‌گری به آسانی قابل کنترل نبوده است و سبب کاهش آرسنیک شده است. همچنین در مراحل فرم‌پذیری بیشتر با عملیات گرمایی (باز پخت) سبب افت بیشتر آرسنیک از محلول جامد شده است؛ اما به هر حال درصد بالای آرسنیک حدود ۵٪ در این اشیاء می‌تواند دلیلی بر روش ذوب هم‌زمان در ساخت این آثار باشد. با توجه به درصد بالای ناخالصی‌های آهن تقریباً ۲-۵٪ در ماتریکس اشیاء تبری، به احتمال زیاد، یکی از عناصر آلیاژ کننده اشپایس بوده است و آهنگر عصر باستان، بر خواص و ویژگی‌های این ماده که می‌تواند سبب پایین آوردن دمای نقطه ذوب آلیاژ شود، اطلاع لازم داشته است و این موضوع می‌تواند خود به عنوان مسئله

در این آثار می‌تواند دلیلی بر ریخته‌گری کنترل شده و ترکیبات عمدی در تولید این پدیده باشد [40, 22, 41, 42]. در نمودار ۱-ب، دامنه آرسنیک در آثار اسپیدژ بزمان بر روی دیاگرام فاز Cu-As با نوار قرمز رنگ نشان داده شده است. مطابق دیاگرام فاز در شرایط ریخته‌گری ممکن است یک‌فاز در طی انجماد آرسنیک ایجاد شود و این فاز، فاز  $\alpha$ -(Cu,As) است که در این آلیاژ وجود دارد. به هر حال در متالوگرافی و تصاویر SEM ساختار یوتکتیکی ( $\beta+\alpha$ ) مشاهده نشده است که حل شدن این ساختار خصوصاً در مقابل حضور ناخالصی‌هایی مانند آنتیموان و قلع در آلیاژ، دشوار است [43] و این مشخص می‌کند که این اشیاء فاقد این نوع ساختار هستند.

به هر حال با توجه به درصد بالای آرسنیک، تقریباً ۵٪، در نمونه‌ها و خوردگی شدید این آثار، در درازمدت به احتمال زیاد، پدیده رسوب بعد از رسوب‌گذاری post-depositional (depositional) ایجاد می‌شود که سبب خواهد شد فاز  $\gamma$  از محلول جامد  $\alpha$  غنی از مس بر روی سطح و یا در مرز دانه‌ها [44] رسوب و ظاهری نقره‌ای در سطح، ایجاد کند [10, 34, 45]؛ اما خوردگی‌های شدیدی

## سپاسگزاری

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

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

## پی‌نوشت

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

## References

- [1] Thornton CP, Lamberg-Karlovsky CC, Liezers M, Young SM. On pins and needles: tracing the evolution of copper-base alloying at Tepe Yahya, Iran, via ICP-MS analysis of common-place items. *Journal of Archaeological Science*. 2002 Dec 1;29(12):1451-60.
- [2] Lechtman H. Arsenic bronze: dirty copper or chosen alloy? A view from the Americas. *Journal of field archaeology*. 1996 Jan 1;23(4):477-514.
- [3] Meier DM. Preliminary archaeometallurgical investigations of Bronze Age metal finds from Shahdad and Tepe Yahya. *Iranian Journal of Archaeological Studies*. 2011 Apr 1;1(2):25-34.
- [4] Kashani P, Sodaei B, YOUSEFI R, Hamivand M. Arsenical Copper production in the Late-chalcolithic period, central plateau, Iran. Case study: Copper-based Artefacts in Meymanatabad. *Interdisciplinaria Archaeologica, Natural Sciences in Archaeology*. 2013:99-103.
- [5] Hauptmann A, Rehren T, Schmitt-Strecker S. Early Bronze Age copper metallurgy at Shahr-i Sokhta (Iran) reconsidered. *Deutsches Bergbau-Museum*; 2003 Jan 29.
- [6] Budd P, Gale D, Pollard AM, Thomas RG, Williams PA. The early development of metallurgy in the British Isles. *Antiquity*. 1992 Sep 1;66(252):677.
- [7] Lechtman H. The manufacture of copper-arsenic alloys in prehistory. *Historical Metallurgy*. 1985;19(1):141-2.
- [8] Thornton CP, Rehren T, Pigott VC. The production of speiss (iron arsenide) during the Early Bronze Age in Iran. *Journal of Archaeological Science*. 2009 Feb 1;36(2):308-16.
- [9] Rehren T, Schneider J, Bartels C. Medieval lead-silver smelting in the Siegerland, West Germany. na; 1999.
- [10] Mödler M, Sabatini B. A Re-evaluation of inverse segregation in prehistoric As-Cu objects. *Journal of Archaeological Science*. 2016 Oct 1;74:60-74.
- [11] Momeni, N. Emami, S. M. A., Karimy, A. M. Technology and comparison of two types of gray and red wares from Espidezh cemetery of Bazman in Baluchistan according to the samples deterioration, Iahan. M.A. thesis. Art university of Isfahan, 2018, pp 9-10
- [12] Pourzarghan, V., Sarhadi-Dadian, H. Hosseini, S. Identifying the Technology of a Bronze Dagger Discovered in Espidezh Region of Bazman in Sistan and Baluchistan, Iran. *Journal of Anthropology and Archaeology* June 2017; 5(1):47-54.
- [13] Northover JP. Properties and use of arsenic-copper alloys. *Old world archaeometallurgy*. 1989:111-8.
- [14] Scott DA. Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation. Getty publications; 2002.
- [15] Craddock PT, Meeks ND. Iron in ancient copper. *Archaeometry*. 1987 Aug; 29(2):187-204.
- [16] Craddock, P. The Composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilisations: The Greeks before the Archaic Period. *Journal of Archaeological Sciences*. (1976) 3, pp93–113.
- [17] Cowell MR. Scientific appendix I: chemical analysis. In *Catalogue of Egyptian antiquities in the British Museum*, VII, tools and weapons, I, axes 1987 (pp. 96-118).

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

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