



دانشگاه تبریز
۱۳۸۸

DOI: 10.52547/jra.9.2.381

پژوهه
باستان‌سنجی

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



مقاله پژوهشی

بررسی و مطالعه شیشه‌های ساسانی به دست آمده در شهر تاریخی سیمره با رویکرد باستان‌سنجی و اندازه‌گیری ترکیبات عنصری با استفاده از روش میکروپیکسی

داود آقاعلی گل^{۱*}، بهزاد فریادیان^۲، محمود مرادی^۳

۱. پژوهشگر پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، آزمایشگاه واندوگراف، تهران، ایران

۲. دکتری باستان‌شناسی، پژوهشکده باستان‌شناسی میراث فرهنگی و گردشگری، ایلام، ایران

۳. کارشناس پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، آزمایشگاه واندوگراف، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۰۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۰۱

چکیده

در این طرح پژوهشی ۳۸ نمونه از قطعات شیشه‌ای به دست آمده در شهر تاریخی سیمره که دوره تاریخی آنها به دوره ساسانی برمی‌گردد، با استفاده از روش میکروپیکسی آنالیز و ترکیبات عنصری آنها اندازه‌گیری شده است. هدف از انجام این طرح پژوهشی این است که با استفاده از اندازه‌گیری ترکیبات عنصری شیشه‌ها، پاسخ مناسبی به سؤالات مطرح در این زمینه ارائه شود. اولین سؤال اساسی این است که برای ساخت مصنوعات شیشه‌ای شهر تاریخی سیمره از چه مواد اولیه‌ای استفاده شده است. همچنین تعیین مواد گدازآور استفاده شده در این شیشه‌ها دارای اهمیت ویژه‌ای است، زیرا مشخص کردن نوع ماده گدازآور، می‌تواند نقش تعیین‌کننده‌ای در بررسی و مطالعه تولیدات بومی و فرایند تجارت و نقل‌وانتقالات مواد اولیه شیشه داشته باشد. پرسش دیگر در این زمینه، بررسی تنوع منابع سیلیس و ماده گدازآور استفاده شده در فرایند ساخت است. همچنین، مشخص کردن مواد رنگ‌زا و رنگ‌بر استفاده شده در این نمونه‌ها یکی دیگر از اهداف این پژوهش است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، تمام شیشه‌های آنالیز شده از محوطه شهر تاریخی سیمره در گروه شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک طبقه‌بندی می‌شوند و بر اساس درصد وزنی اکسید منیزیم و اکسید پتاسیم موجود در این شیشه‌ها که مقدار آن بیشتر از ۲/۵ درصد وزنی است، مشخص می‌شود که در ساخت آنها از خاکستر گیاهان به عنوان ماده گدازآور استفاده شده است. همچنین نتایج ترکیبات عنصری این شیشه‌ها نشان می‌دهد که بر اساس مواد اولیه استفاده شده در ساخت، شیشه‌های این محوطه به دو گروه عمده تقسیم‌بندی می‌شوند که هریک از این دو گروه با مواد اولیه متفاوتی تولید شده‌اند.

واژگان کلیدی: شیشه‌های ساسانی، سیمره، آنالیز عنصری، میکروپیکسی.

* نویسنده مسئول مکاتبات: daghaaligol@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

کاوش‌های باستان‌شناسی نشان می‌دهد که صنعت شیشه‌گری در دوره ساسانی از نظر کمی و کیفی در فلات ایران رشد چشمگیری داشته است. در این دوره علاوه بر استفاده از شیوه‌های متنوع در ساخت اشیاء شیشه‌ای مانند تراش، پرداخت و صیقل، برای ساخت شیشه‌های نازک از روش دمیدن آزاد و برای شیشه‌های ضخیم از دمیدن قالبی استفاده شده است (Fukai & Takahashi, 1977). بررسی‌های آزمایشگاهی بر روی مصنوعات شیشه‌ای، نشان می‌دهد بین مواد اولیه استفاده شده در شیشه‌های باستانی، محل ساخت و دوره تاریخی تولید شیشه، ارتباط مستقیم و معنی‌داری وجود دارد (Rehren & Freestone, 2015). از طرف دیگر، مطالعات آزمایشگاهی نشان داده است که ترکیب تشکیل‌دهنده شیشه به‌طور مستقیم نشان‌دهنده مواد اولیه استفاده شده در ساخت و همچنین تکنیک‌های فنی است که در ساخت آن به‌کار رفته است (Julian Henderson, 2013; Schibille, 2022; Schibille, Gratuze, Ollivier, & Blondeau, 2019). بنابراین، اندازه‌گیری ترکیبات عنصری شیشه و تحلیل نتایج آن می‌تواند شواهدی از نوع مواد اولیه مورد استفاده در ساخت را ارائه دهد. همچنین، بررسی علل وجود هر عنصر در ترکیب عنصری مصنوعات شیشه‌ای می‌تواند از نقطه‌نظر فنی مانند افزوده شدن ناخالصی‌ها به صورت آگاهانه (بر اساس تجربه) و یا ناآگاهانه (به صورت تصادفی) و همچنین بررسی تکنیک ساخت، اطلاعات ارزشمندی ارائه دهد (Degryse & Shortland, 2020). علاوه بر این، مقایسه ترکیبات عنصری شیشه‌های به دست آمده از محوطه‌های باستانی و تاریخی مختلف در جهان می‌تواند وجود ارتباطات اقتصادی و فرهنگی و تجاری را دوره‌های مختلف تاریخی نمایان سازد (Rosenow, Phelps, Meek, & Freestone, 2018).

با توجه به اهمیت اندازه‌گیری ترکیبات عنصری شیشه‌های تاریخی، در این پژوهش برای اولین بار قطعات شیشه‌ای به دست آمده از کاوش‌های باستان‌شناسی شهر تاریخی سیمره در استان ایلام که دوره تاریخی آنها به دوره ساسانی برمی‌گردد، معرفی و آنالیز عنصری این نمونه‌ها با استفاده از روش میکروپیکسی انجام شده است. مهمترین موضوعاتی که در این پژوهش به آنها پرداخته شده عبارت است از:

۱- بررسی مهمترین چالش‌هایی که در آنالیز عنصری شیشه‌های تاریخی با آن مواجه هستیم و راه‌کارهای غلبه و حل این چالش‌ها. ۲- شناسایی مواد اولیه استفاده شده در آثار شیشه‌ای سیمره و بررسی اینکه از مواد اولیه محلی ساخته شده‌اند یا این نمونه‌ها از مناطق دیگری وارد شده‌اند؟ ۳- آیا در شیشه‌های این محوطه از مواد گدازآور معدنی (ناترون) استفاده شده یا از خاکستر گیاهان به عنوان گدازآور استفاده شده است؟ ۴- برای مواد رنگ‌زا و رنگ‌بر از چه مواد و عناصری استفاده شده است؟ آیا این مواد رنگ‌زا و رنگ‌بر به صورت عمدی به ترکیبات شیشه اضافه شده است یا وجود این مواد از ناخالصی‌های موجود در ماده اولیه سیلیس ناشی می‌شود؟ ۵- آیا از مواد اولیه یکسانی در ساخت نمونه‌ها استفاده شده یا اینکه مواد اولیه متفاوتی در ساخت این شیشه‌ها به‌کار رفته است؟

۲. پیشینه مطالعات آزمایشگاهی بر روی شیشه‌های ساسانی

بررسی کتب و مقالات چاپ شده نشان می‌دهد که پژوهش‌های آزمایشگاهی و اندازه‌گیری ترکیبات عنصری شیشه‌های دوره ساسانی بسیار محدود است. اولین آنالیزهایی که از شیشه‌های دوره ساسانی گزارش شده است، مربوط به تحقیقات روبرت، اچ. بریل است که در آن تعدادی از شیشه‌های به دست آمده در چند محوطه باستانی دوره ساسانی مانند تیسفون و چُکه (Choche) در عراق را گزارش کرده است (Brill, 1999). همچنین یکی دیگر از کارهای آزمایشگاهی مفصل در مورد شیشه‌های ساسانی توسط میرتی و همکارانش انجام شده است. آنها ۸۹ نمونه از قطعات شیشه‌ای به دست آمده از کاوش‌های باستان‌شناسی در محوطه سلوکیه و وه‌اردشیر در عراق امروزی را با روش ICP-MS مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند. نتایج آزمایشات آنها نشان داده است که غالب شیشه‌های این محوطه از نوع سیلیس-سودا-آهک هستند و در

ساخت آنها از خاکستر گیاهان به عنوان مواد گدازآور استفاده شده است (Mirti, Pace, Malandrino, & Ponzi, 2009; Mirti, Pace, Negro Ponzi, & Aceto, 2008). یکی دیگر از پژوهش‌های انجام شده بر روی شیشه‌های ساسانی، مطالعه آزمایشگاهی تعدادی از مصنوعات شیشه‌ای دوره ساسانی به دست آمده در ایران است. در این پژوهش شیشه‌های ساسانی به دست آمده از محوطه گنبد جهانگیر و تپه گوریه در استان ایلام با استفاده از روش میکروپیکسی بررسی شده‌اند (Agha-Aligol, Sodaei, Khosravi, & Karimi, 2019). تغییرات گسترده عناصر اصلی تشکیل‌دهنده شیشه‌های این دو محوطه نشان می‌دهد که برای تأمین مواد اولیه سیلیس و گدازآور در این نمونه‌ها از منابع اولیه مختلفی استفاده شده است. همچنین مقایسه نتایج این دو محوطه با نتایج وهاردشیر نشان می‌دهد که مواد اولیه استفاده شده در گنبد جهانگیر و تپه گوریه با مواد اولیه شیشه‌های ساسانی به دست آمده در عراق کاملاً متفاوت هستند. همچنین سیمپسون در سال ۲۰۱۵ در مقاله‌ای به‌طور مبسوط تولید و گردش شیشه در دوره ساسانی را تشریح کرده است (Simpson, 2015).

۳. موقعیت جغرافیایی محوطه سیمره

شهر تاریخی سیمره در موقعیت جغرافیایی ۳۳،۱۲۸۴۲۳۱ و ۴۷،۳۶۶۷۴۹۰ قرار دارد. این شهر تاریخی یکی از محوطه‌های باستانی استان ایلام است که در حاشیه شرقی دره‌شهر قرار دارد که در (شکل ۱) موقعیت جغرافیایی آن در ایران و دیگر محوطه‌های دوره ساسانی مانند تیسفون در عراق امروزی نشان داده شده است. در سال ۱۳۸۸ اولین فصل جدید کاوش‌های باستان‌شناسی در سیمره منجر به کشف یک بازارچه (کاروانسرای درون‌شهری) گردیده، همچنین در سال ۱۳۹۵ گمانه‌های دیگری در این محوطه تاریخی حفر و کاوش‌ها ادامه پیدا کرده است (Faryadian, 2010; Faryadian, 2016). تنها یکی از گمانه‌ها که به ابعاد ۲×۲ متر در میان محوطه شهر تاریخی سیمره مکان‌یابی شده و تا عمق ۳۱۰ سانتیمتری از سطح گمانه نیز کاوش شده است، منجر به شناسایی ۹ لایه طبیعی و طبیعی-فرهنگی گردیده است که بیشترین میزان سفال، استخوان، شیشه و دیگر مواد فرهنگی در لایه سه این گمانه که در عمق ۹۰ سانتیمتری قرار دارد، به دست آمده است.



شکل ۱: موقعیت جغرافیایی محوطه تاریخی سیمره در ایران و محوطه ساسانی تیسفون در عراق

۴. معرفی یافته‌های شیشه‌ای سیمره

نمونه‌های آنالیز شده در این پژوهش حاصل کاوش‌های باستان‌شناسی است که در سال ۱۳۹۵ توسط دکتر فریادیان در شهر تاریخی سیمره انجام شده است. در گمانه‌های ایجاد شده تعداد قابل توجهی قطعات شیشه به دست آمده است. قطعات به دست آمده غالباً مربوط به قسمت‌های مختلفی از ظروف شیشه‌ای مانند لبه، بدنه اصلی و کف ظروف هستند که مشخصات ظاهری نمونه‌های آنالیز شده مانند رنگ و شکل نمونه‌ها از نظر ریخت‌شناسی در (جدول ۱) آمده است. همچنین تصاویر تعدادی از نمونه‌های آنالیز شده در (شکل ۲) نشان داده شده است. نمونه‌های مورد پژوهش به گونه‌ای انتخاب شده است تا از پراکندگی نسبتاً خوبی از نظر فرم‌شناسی و شکل ظاهری برخوردار باشند.

۵. روش و شرایط آنالیز میکروپیکسی

آنالیز عنصری به روش میکروپیکسی به دلیل غیرمخرب بودن و نیز سریع و بس عنصری بودن، یکی از روش‌های متداول در تحلیل عنصری نمونه‌های تاریخی است. میکروپیکسی (micro-PIXE) یا «گسیل پرتو X» در اثر برانگیختگی با باریکه میکرونی پروتون «روش بسیار توانمندی برای آنالیز عنصری آثار تاریخی است. در این روش آنالیز، در اثر برخورد ذرات پرانرژی مانند پروتون با اتم‌های عناصر تشکیل‌دهنده نمونه مورد بررسی، پرتوهای X مشخصه‌ای گسیل می‌شود که انرژی این پرتوهای X، نوع عناصر موجود در نمونه و تعداد پرتوهای X با انرژی معین، درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهنده نمونه را مشخص می‌کند (Demortier, 2005; Sven & Johansson, 1988). در این پژوهش با توجه به مطالعاتی بودن نمونه‌های مورد بررسی، نمونه‌هایی با ابعاد چند میلی‌متر از کلیه مصنوعات شیشه‌ای مورد بررسی تهیه شده و آنالیز نمونه‌ها از سطح مقطع آنها انجام گرفته است. همچنین برای انجام آنالیز میکروپیکسی از باریکه پروتون با انرژی ۲/۲ MeV و با شدتی در حدود ۲۰-۵۰ pA که توسط شتاب‌دهنده واندوگراف ۳ MV آزمایشگاه واندوگراف پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای تولید می‌شود، استفاده شده است. قطر باریکه پروتون در این آزمایش‌ها کمتر از ۱۰



شکل ۲: تصاویر تعدادی از نمونه‌های آنالیز شده از محوطه تاریخی سیمره که با کد اختصاص داده شده در حین آنالیز مشخص شده‌اند.

میکرومتر بوده است. برای آشکارسازی اشعه X از آشکارساز Si(Li) که در زاویه ۱۳۵ درجه نسبت به باریکه پروتون فرودی قرار گرفته و دارای قدرت تفکیک ۱۵۰eV است، استفاده شده است. همچنین در این آزمایش‌ها از سیستم میکرو باریکه و جمع‌آوری داده که توسط شرکت آکسفورد ساخته شده، استفاده شده است (Grime & Watt, 1988; Oliyai, Agha-Aligol, & Shokouhi, & Lamehi-Rachti, 2009). برای محاسبه درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهنده نمونه‌ها نیز از نرم‌افزار گوپیکس تحت ویندوز (GUPIXWIN) استفاده شده است (Campbell, Boyd, Grassi, Bonnick, & Maxwell, 2010). برای اندازه‌گیری میزان خطا در درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهنده نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش، نمونه استاندارد شیشه تهیه شده از موزه کورنینگ نیویورک، تحت شرایط یکسان با نمونه‌های اصلی آنالیز شده است. با توجه به ترکیبات عنصری نمونه‌های آنالیز شده در این پژوهش، نمونه استاندارد شیشه با کد A، آنالیز و نتایج آن با مقدار گزارش شده توسط آزمایشگاه مرجع مقایسه شده است (Agha-Aligol, Mousavinia, & Fathollahi, 2022; Brill, 1999).

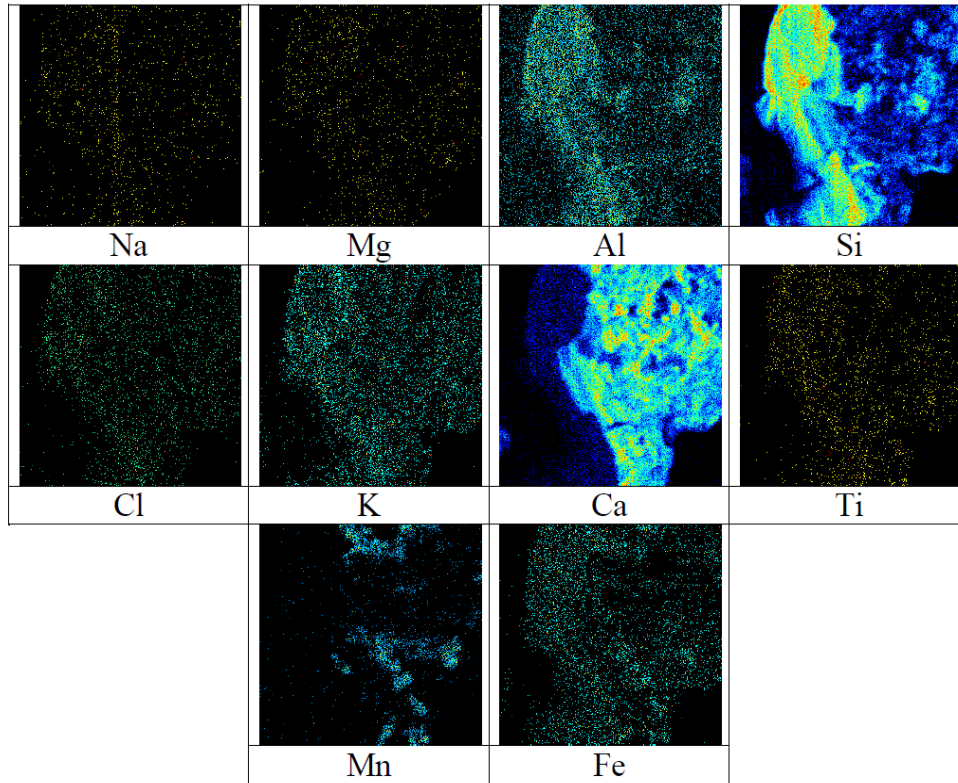
۶. نتایج و بررسی

۶-۱. چالش‌های اندازه‌گیری ترکیبات عنصری شیشه‌های تاریخی

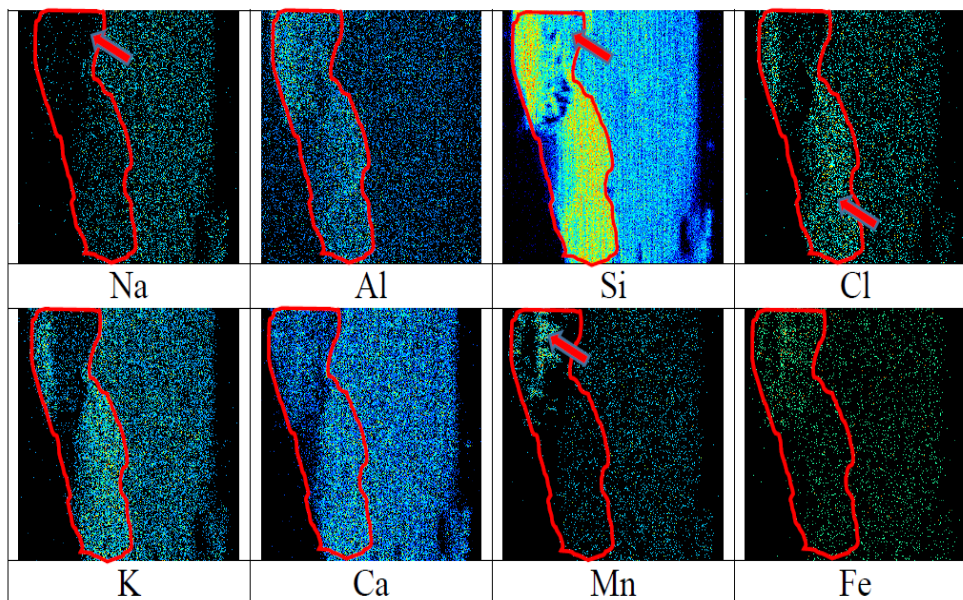
یکی از مسائل مهم و چالش‌هایی که در اندازه‌گیری دقیق و صحیح درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهنده شیشه‌های قدیمی با آن روبرو هستیم، وجود محصولات خوردگی و همچنین ایجاد لایه تهی از سدیم در سطح شیشه‌های تاریخی است (Silvestri, Molin, & Salviulo, 2005; Vilarigues et al., 2011; Weber, Strivay, Martinot, & Garnir, 2002). وجود این لایه‌های سطحی بر روی شیشه‌های قدیمی، در صورت آنالیز نمونه‌ها از سطح نمونه‌ها، باعث اندازه‌گیری غیرواقعی ترکیبات عنصری شیشه‌های تاریخی، به‌ویژه عناصر سبک مانند سدیم و منیزیم که نقش مهمی در مطالعه و طبقه‌بندی شیشه‌های قدیمی دارند، می‌شود. در این پژوهش برای بررسی این چالش‌ها با استفاده از نقشه‌های توزیع عنصری، ابتدا برخی از نمونه‌های محوطه تاریخی سیمره از سطح خارجی نمونه‌ها آنالیز شده است. در (شکل ۳) نقشه‌های توزیع عنصری به دست آمده برای عناصر مختلف در یکی از نمونه‌های آنالیز شده از سیمره که از سطح خارجی نمونه آنالیز شده است، به عنوان یک مثال نوعی ارائه شده است. همان‌طور که در این تصویر مشخص است بخش خارجی نمونه که با محیط اطراف نمونه تماس داشته است دارای توزیع عنصری کاملاً ناهمگن است که این ناهمگنی در عناصری مانند آلومینیم، سیلیسیم، کلسیم و منگنز کاملاً مشهود است؛ بنابراین این ناهمگنی باعث می‌شود تا نتایج به دست آمده از آنالیز سطحی را نتوان به کل نمونه تعمیم داد. همچنین در آنالیز سطحی نمونه‌ها، به دلیل تهی شدن عناصر قلیایی از سطح نمونه، اندازه‌گیری مقدار درصد وزنی عناصری مانند سدیم به میزان قابل توجهی کمتر از میزان واقعی اندازه‌گیری می‌شود.

در صورتی که نمونه‌هایی با ابعاد چند میلی‌متر که از اشیاء شیشه‌ای مورد بررسی تهیه شده‌اند از سطح مقطع نمونه با روش میکروپیکسی آنالیز شوند، می‌تواند مشکل ناهمگنی سطحی و تهی‌شدگی سدیم در لایه سطحی برطرف شود. در این روش با استفاده از نقشه توزیع عنصری با قدرت تفکیک چند میکرومتر، این امکان فراهم می‌شود تا طیف بخشی از نمونه که عاری از هرگونه خوردگی و نمایانگر ترکیب اصلی نمونه مورد بررسی است، برای محاسبه درصد وزنی عناصر استخراج شود. در (شکل ۴) نقشه توزیع عنصری عناصر موجود در یکی از نمونه‌های سیمره (نمونه ارائه شده در شکل ۳) که با استفاده از آنالیز میکروپیکسی از سطح مقطع نمونه، به دست آمده است را نشان می‌دهد. در این شکل ناحیه مشخص شده با خط قرمز، ناحیه سطحی نمونه که دچار خوردگی و تهی‌شدگی سدیم است را در تصاویر توزیع عنصری مشخص کرده است. برخی از محصولات خوردگی مانند تجمع عنصر منگنز در سطح و یا تهی‌شدگی سدیم با استفاده از فلش‌های قرمز رنگ در (شکل ۴) نشان داده شده است. ناحیه خارج از منحنی قرمز رنگ که توزیع عنصری همگنی دارد ناحیه‌ای است که می‌تواند ترکیب واقعی شیشه را مشخص کند و در این ناحیه شاهد هیچ‌گونه خوردگی و ناهمگنی تصاویر توزیع عنصری نیستیم.

بنابراین در این پژوهش برای اندازه‌گیری دقیق و صحیح ترکیبات اشیاء شیشه‌ای مورد بررسی از تمام این اشیاء، نمونه‌هایی با ابعاد چند میلی‌متر تهیه شده و آنالیز میکروپیکسی از سطح مقطع آنها بر روی آنها انجام گرفته است. سپس با استفاده از توزیع عنصری به دست آمده برای عناصر، طیف بخشی از ناحیه آنالیز که عاری از هرگونه خوردگی و نمایانگر ترکیب اصلی نمونه مورد بررسی است، برای محاسبه و استخراج درصد وزنی عناصر انتخاب شده است.



شکل ۳: نقشه توزیع عنصری عناصر موجود در یکی از نمونه‌های محوطه تاریخی سیمره از سطح نمونه در ابعاد $2/5 \times 2/5$ میلی‌متر مربع



شکل ۴: نقشه توزیع عنصری به دست آمده از عناصر موجود در یکی از نمونه‌های سیمره (نمونه ارائه شده در شکل ۳) با استفاده از آنالیز میکروپیکسی از سطح مقطع نمونه. ابعاد ناحیه آنالیز و اسکن بر روی نمونه حدود $2/5 \times 2/5$ میلی‌متر مربع است.

۶-۲. ترکیبات عنصری نمونه‌های آنالیز شده

در این طرح پژوهشی با استفاده از روش میکروپیکسی، ۳۸ نمونه از قطعات شیشه‌ای محوطه باستانی سیمره آنالیز شده است. عناصری که در این نمونه‌های آنالیز شده اندازه‌گیری شده‌اند شامل: اکسید سدیم (Na_2O)، اکسید منیزیم (MgO)، اکسید آلومینیوم (Al_2O_3)، اکسید سیلیسیم (SiO_2)، اکسید فسفر (P_2O_5)، اکسید گوگرد (SO_3)، کلر (Cl)، اکسید پتاسیم (K_2O)، اکسید کلسیم (CaO)، اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید منگنز (MnO) و اکسید آهن (Fe_2O_3) هستند. همچنین اکسید کروم (Cr_2O_3)، اکسید مس (Cu_2O)، اکسید روی (ZnO)، اکسید نیکل (NO)، اکسید استرانسیم (SrO) و اکسید سرب (PbO) نیز در برخی از نمونه‌های آنالیز شده از این محوطه به مقدار بسیار کمی وجود دارند. درصد وزنی این عناصر برای تمام نمونه‌های آنالیز شده از این محوطه در (جدول ۱) ارائه شده است.

با توجه به (جدول ۱) مشاهده می‌شود که ترکیبات عمده تشکیل‌دهنده شیشه‌های سیمره، اکسید سیلیسیم با درصد وزنی $57/99-70/08$ ، اکسید سدیم با درصد وزنی $12/76-17/02$ و اکسید کلسیم با درصد وزنی $3/12-6/90$ است؛ بنابراین بر اساس این مقادیر می‌توان نتیجه گرفت که تمام شیشه‌های آنالیز شده از این محوطه از نوع شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک هستند. از طرفی همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود. در این نمونه‌ها درصد وزنی اکسید منیزیم در بازه $2/62-6/78$ و درصد وزنی اکسید پتاسیم بین $2/10-3/93$ تغییر می‌کند؛ بنابراین با توجه به اینکه درصد وزنی این دو عنصر در نمونه‌های آنالیز شده بیشتر از $2/5$ درصد است. این شیشه‌ها از نوع شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک هستند که منبع تأمین اکسید سدیم (سودا) که به عنوان گدازآور در فرایند ساخت شیشه‌ها استفاده شده، از خاکستر حاصل از گیاهان رشد یافته در خاک‌های شور بوده است (Sayre & Smith, 1961).

۶-۳. ترکیبات شیشه‌ای تاریخی

بررسی‌های آزمایشگاهی بر روی انواع شیشه‌های تاریخی که از دوره‌های مختلف تاریخی در سرتاسر جهان به دست آمده‌اند، نشان می‌دهد که مهم‌ترین مواد گدازآور که به منظور کاهش نقطه ذوب سیلیس در صنعت شیشه‌گری مورد استفاده قرار می‌گرفته است شامل اکسید سدیم، اکسید پتاسیم، اکسید سرب و یا ترکیب این مواد به صورت اکسید سدیم-اکسید پتاسیم، اکسید سدیم-اکسید سرب و اکسید پتاسیم-اکسید سرب بوده است. البته لازم است اشاره شود که هر یک از این مواد گدازآور تقریباً در یک دوره زمانی مشخص و همچنین در یک جغرافیای خاصی استفاده می‌شده است (Julian Henderson, 2013; Rehren & Freestone, 2015). بر اساس نوع ماده گدازآور، مشخص شده است که چهار نوع از شیشه‌های تاریخی، فراوانی بیشتری نسبت به بقیه شیشه‌ها دارند. شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک ساخته شده از خاکستر گیاهان که درصد وزنی اکسید منیزیم در آنها بیشتر از $2/5$ درصد وزنی است، بیشترین فراوانی و بیشترین پراکنش را در سرتاسر جهان دارند. ساخت این نوع شیشه‌ها یک بار در بازه زمانی 2500 ق.م تا 800 ق.م در خاورمیانه و میان‌رودان در کشورهایی مانند مصر، سوریه، ایران و عراق و همچنین در غالب کشورهای اروپایی مانند ایتالیا، یونان و انگلیس رایج بوده است. همچنین استفاده از خاکستر گیاهان بعد از سال‌های 800 میلادی یک بار دیگر به شدت رواج داشته است و در این دوره اکثر شیشه‌های دوره اسلامی در کشورهای آسیای مرکزی و حوزه مدیترانه با استفاده از این گدازآور تولید شده است (Degryse & Shortland, 2020; Rehren & Freestone, 2015). نوع دیگری از شیشه‌های تاریخی، شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک که در آنها درصد وزنی اکسید منیزیم کمتر از $1/5$ درصد وزنی است و به آنها شیشه‌های ناترونی (natron glasses) گفته می‌شود (Sayre & Smith, 1961). این نوع از شیشه‌ها از نظر فراوانی در رتبه بعدی قرار دارند و ساخت این نوع شیشه‌ها در بازه زمانی 800 ق.م تا 800 میلادی در محدوده شرق دریای مدیترانه و کشورهایی مانند مصر، سوریه، فلسطین و لبنان امروزی تولید می‌شده است (Rehren & Freestone, 2015). طبقه‌بندی این دو نوع شیشه، اولین بار توسط سیر (Sayre) و اسمیت (Smith) پیشنهاد شده است و هنوز هم اعتبار خود

را حفظ کرده است (Sayre & Smith, 1961). علاوه بر این دو نوع شیشه که در بالا اشاره شد، نوع دیگری از شیشه‌ها، شیشه‌های پتاسی هستند که درصد وزنی اکسید پتاسیم در آنها بالا است. در تهیه گدازآور این نوع از شیشه‌ها، به جای استفاده از خاکستر گیاهان، از خاکستر درختان جنگلی استفاده شده است (Liu, Li, & Gan, 2015). تولید این نوع از شیشه‌ها در بازه زمانی ۸۰۰ تا ۱۷۰۰ میلادی که دسترسی به ماده معدنی ناترون در مصر دچار چالش شده بود، در اروپا رایج بوده است (Julian Henderson, 2013; JANSSENS, 2013). نوع دیگری از شیشه‌های تاریخی که درصد وزنی سرب در آنها بالا است شیشه‌های سربی هستند که فراوانی این شیشه‌ها نسبتاً کم بوده است. استفاده از سرب در مصنوعات شیشه‌ای و همچنین صنعت سفال‌گری مانند لعاب در بازه زمانی ۱۰۰۰ تا ۱۴۰۰ میلادی در سرتاسر اروپا، میان‌رودان و خاورمیانه گزارش شده است. همچنین در بررسی‌های آزمایشگاهی، نوع ویژه‌ای از شیشه‌های سربی یافت شده که همراه با عنصر باریم است و به آن شیشه‌های سیلیکا-سرب-باریم گفته می‌شود که خاستگاه اصلی این نوع شیشه‌ها کشور چین است و غالباً در بازه زمانی ۷۰۰ ق.م تا ۲۰۰ میلادی تولید شده‌اند (Dong, Li, & Liu, 2015; Qin et al., 2016).

۶-۴. مواد گدازآور در نمونه‌های مورد مطالعه

به‌طور کلی، مهمترین عناصری که غالباً از طریق ماده گدازآور وارد ترکیبات شیشه می‌شوند و می‌توان بر اساس آنها اطلاعات مهمی در مورد تنوع مواد گدازآور استفاده شده در شیشه به دست آورد، شامل سدیم، پتاسیم، سرب، منیزیم، فسفر، بور، کلر و گوگرد است. در این بخش به دنبال پاسخ به این سؤال هستیم که آیا در شیشه‌های به دست آمده از سیمره منابع سودای استفاده شده دارای تنوع بوده و یا از ماده اولیه یکسانی استفاده شده است؟ برای بررسی و تعیین نوع شیشه و همچنین به دست آوردن اطلاعات در مورد وجود تنوع و گوناگونی در مواد گدازآور، از نمودارهای دوبعدی که در آنها تغییرات عناصر اصلی تشکیل‌دهنده ماده گدازآور در آنها رسم شده، استفاده می‌شود. در (شکل ۵a)، درصد وزنی اکسید منیزیم برحسب اکسید پتاسیم برای نمونه‌های آنالیز شده از سیمره رسم شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود درصد وزنی اکسید منیزیم در تمام نمونه‌های آنالیز شده تقریباً بیشتر از ۲/۵ درصد است و مقدار آن در بازه ۶/۷۸-۲/۶۲ درصد تغییر می‌کند. همچنین مقدار اکسید پتاسیم در تمام نمونه‌های آنالیز شده بیشتر از ۲ درصد است و مقدار آن در بازه ۳/۹۳-۲/۱۰ درصد تغییر می‌کند؛ بنابراین، بر اساس درصد وزنی اکسید منیزیم و اکسید پتاسیم موجود در شیشه‌ها همان‌طور که در (شکل ۵a) مشخص شده است، تمام شیشه‌های آنالیز شده از سیمره، در گروه شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک ساخته شده با استفاده از خاکستر گیاهان قرار می‌گیرند و در این نمونه‌های آنالیز شده، شیشه‌های ناترونی مشاهده نمی‌شود. همچنین کاملاً مشخص است که تغییرات درصد وزنی اکسید منیزیم در نمونه‌های آنالیز شده بسیار گسترده است و می‌توان دو گروه تقریباً متمایز در شیشه‌های آنالیز شده از سیمره شناسایی کرد.

اما با توجه به تغییرات درصد وزنی اکسید منیزیم و اکسید کلسیم، همان‌طور که در (شکل ۵b) مشخص شده است، دو گروه شناخته شده کاملاً از یکدیگر متمایز و قابل تفکیک هستند و هر کدام نیز به دو زیرگروه مستقل از هم تقسیم‌بندی می‌شوند؛ بنابراین تغییرات این دو اکسید برای شناسایی تفاوت و تمایز گدازآورهای استفاده شده در شیشه‌های آنالیز شده از این محوطه، بسیار مفید و قابل استفاده است. همان‌طور که در (شکل ۵b) مشخص است تعداد قابل توجهی از شیشه‌های آنالیز شده از سیمره در گروه ۱ قرار می‌گیرند که در این مقاله با G1 نام‌گذاری شده است. البته همان‌طور که مشخص است این گروه به دو زیرگروه جدا از هم با کدهای G1-A و G1-B تقسیم شده‌اند. مقدار اکسید منیزیم در گروه G1-A بین ۳/۵ تا ۵/۰ و در گروه G1-B بین ۲/۵ تا ۳/۵ درصد تغییر می‌کند، در صورتی که مقدار اکسید کلسیم در نمونه‌های این دو زیرگروه بین ۵/۵ تا ۷/۰ درصد تغییر می‌کند. گروه دوم شناسایی شده که در این مقاله با G2 نام‌گذاری شده است نیز شامل دو زیرگروه است. در گروه G2-A، مقدار اکسید منیزیم بین ۰/۵ تا ۷ درصد و مقدار اکسید

کلسیم بین ۳/۵ تا ۵ درصد تغییر می‌کند. همچنین در گروه G2-B، مقدار اکسید منیزیم بین ۳/۵ تا ۴/۵ درصد و مقدار اکسید کلسیم بین ۰/۳ تا ۵ درصد تغییر می‌کند. نکته مهمی که در مورد این شیشه‌ها باید به آن اشاره کرد و در (شکل ۵b) نیز مشاهده می‌شود، درصد وزنی اکسید منیزیم موجود در این نمونه‌ها است. پژوهشگران بر اساس مطالعات آزمایشگاهی و اندازه‌گیری ترکیبات عنصری که تاکنون بر روی شیشه‌های دوره ساسانی انجام شده به این نتیجه رسیده‌اند که یکی از مهمترین مشخصه‌های شیشه‌های دوره ساسانی بالا بودن درصد وزنی اکسید منیزیم در این شیشه‌ها است (Brill, 1999; Mirti et al., 2009; Mirti et al., 2008). نتایج به دست آمده در این پژوهش نیز نشان می‌دهد میزان اکسید منیزیم در این شیشه‌ها غالباً بیشتر از ۳/۵ درصد است که این مقدار حدی با خطچین آبی رنگ مشخص شده است. همچنین مشخص است که درصد وزنی منیزیم در این نمونه‌ها غالباً از درصد وزنی اکسید پتاسیم بیشتر است که یکی دیگر از شاخص‌های شیشه‌های ساسانی است (Ganio, Gulmini, Latruwe, Vanhaecke, & Degryse, 2013; Mirti et al., 2009; Mirti et al., 2008).

در (شکل 5c)، بر اساس تغییرات درصد وزنی اکسید سدیم برحسب اکسید کلسیم، تفاوت نمونه‌های گروه اول به‌طور واضح مشخص نیست؛ اما برای نمونه‌های گروه دوم می‌توان دو زیرگروه را مشاهده کرد. باید اشاره شود که ماده اولیه تأمین آهک (اکسید کلسیم) در شیشه‌های تولید شده با استفاده از خاکستر گیاهان که نقش استحکام‌بخشی در شیشه را ایفا می‌کند، همان خاکستری است که به عنوان تأمین‌کننده ماده گدازآور استفاده می‌شود (Schibille, 2022)؛ بنابراین تفاوت معنی‌داری در مقدار اکسید منیزیم، اکسید کلسیم و اکسید سدیم اندازه‌گیری شده در نمونه‌های این محوطه وجود دارد. از تغییرات گسترده درصد وزنی عناصر مربوط به گدازآور چند نکته مهم در مورد شیشه‌های این محوطه می‌توان استنتاج کرد. اگرچه این نمونه‌ها از یک محوطه به دست آمده است، اما کاملاً مشخص است که در ساخت این شیشه از مواد اولیه کاملاً متفاوتی به عنوان گدازآور استفاده شده است. ترکیبات عنصری مختلف گدازآورها به نوع گیاه استفاده شده در تهیه خاکستر و همچنین خاکی که گیاه در آن رشد کرده بستگی دارد (Schibille, 2022; N. Schibille, J. W. Lankton, & B. Gratuzze, 2022). مشابه چنین تغییراتی در مواد مورد استفاده در شیشه‌های ساسانی آنالیز شده از محوطه تاریخی و هاردشیر در عراق (Mirti et al., 2009; Mirti et al., 2008) و همچنین نمونه‌های ساسانی آنالیز شده از گنبد جهانگیر و تپه گوریه در استان ایلام در ایران نیز گزارش شده است (Mirti et al., 2009).

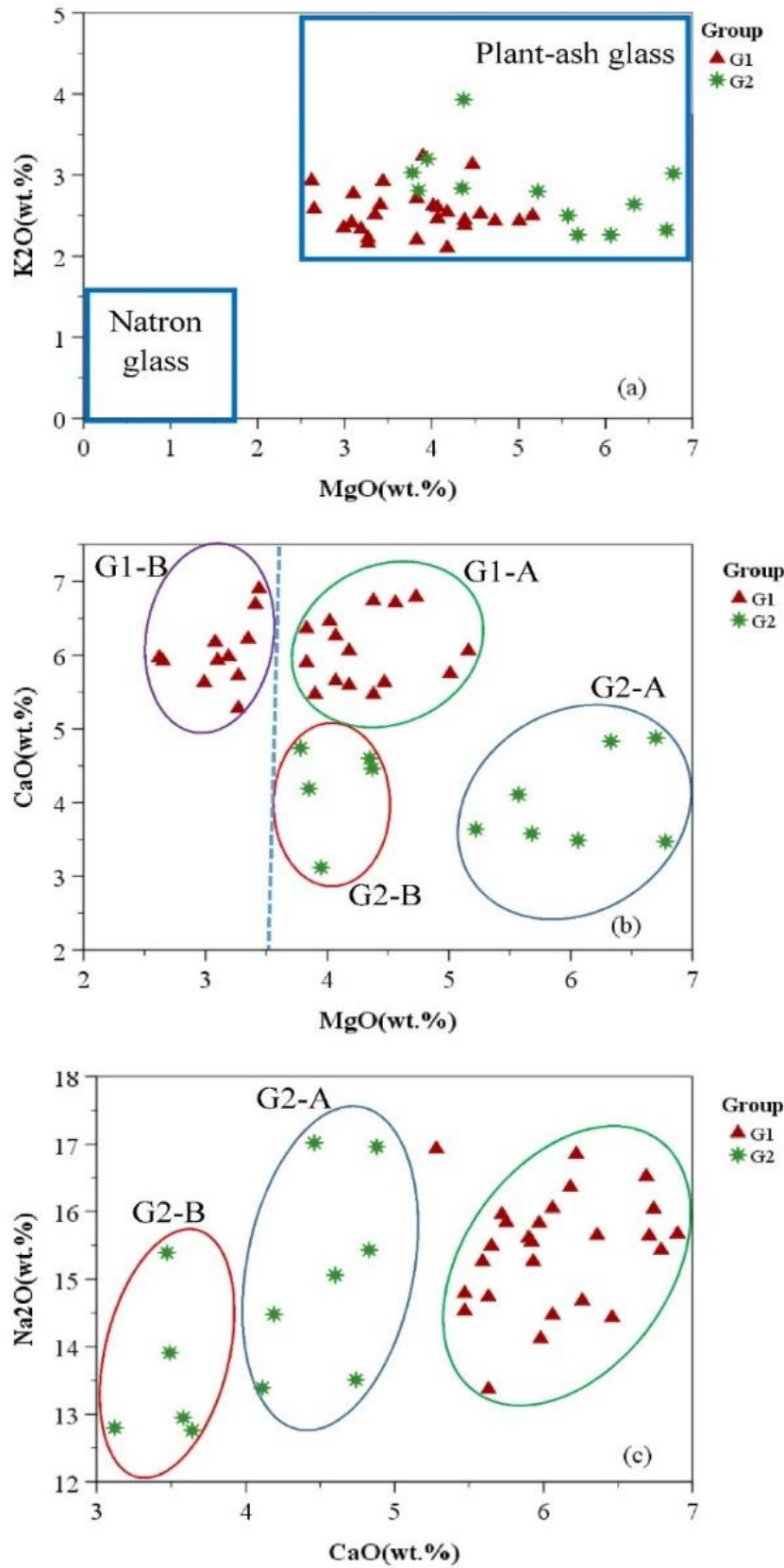
۶-۵. بررسی تغییرات سیلیس و مواد استحکام‌بخش

مواد تثبیت‌کننده یکی دیگر از ترکیبات اصلی شیشه است که به منظور افزایش استحکام بیشتر شیشه و جلوگیری از انحلال آن در آب، اضافه می‌شده است. یکی از رایج‌ترین مواد تثبیت‌کننده در ساخت شیشه‌های تاریخی اکسید کلسیم بوده است که منبع اصلی تأمین این ماده، خاکستر گیاهان، کانی‌های معدنی خالص کربنات کلسیم و یا صدف‌های دریایی بوده است؛ اما با توجه به اینکه اکسید کلسیم، یکی از ناخالصی‌هایی است که در خاکستر گیاهان به مقدار زیادی وجود داشته است؛ بنابراین در شیشه‌های نوع سیلیکا-سودا - آهک ساخته شده از خاکستر گیاهان، منبع تأمین اکسید کلسیم همان خاکستر گیاهان بوده که نقش گدازآور را نیز داشته است. بر این اساس در شیشه‌های نوع سیلیکا-سودا-آهک تهیه شده از خاکستر گیاهان، نحوه تغییرات اکسید کلسیم می‌تواند اطلاعات ارزشمندی در مورد تنوع و تغییرات ماده گدازآور استفاده شده در شیشه‌ها را فراهم کند. با توجه به توضیحات ارائه شده، برای طبقه‌بندی شیشه‌های به دست آمده در محوطه سیمره و بررسی تنوع مواد اولیه استفاده شده برای استحکام‌بخشی شیشه و مواد شبکه‌ساز اصلی (اکسید سیلیسیم) در (شکل ۶) همبستگی بین اکسید کلسیم و عناصر ناشی از اکسید سیلیسیم را بررسی می‌کنیم؛ بنابراین در (شکل ۶) نحوه تغییرات اکسید کلسیم برحسب اکسید آلومینیم، اکسید سیلیسیم و اکسید آهن رسم شده است. در این شکل‌ها به‌طور کاملاً واضح، طبقه‌بندی و گروه‌بندی که در مورد این نمونه‌ها مشاهده شده بود، دوباره تأیید می‌شود. همان‌طور که (شکل ۶a) مشخص است در گروه اول شناسایی شده، میزان اکسید کلسیم بین ۷-۵/۲ درصد تغییر می‌کند؛

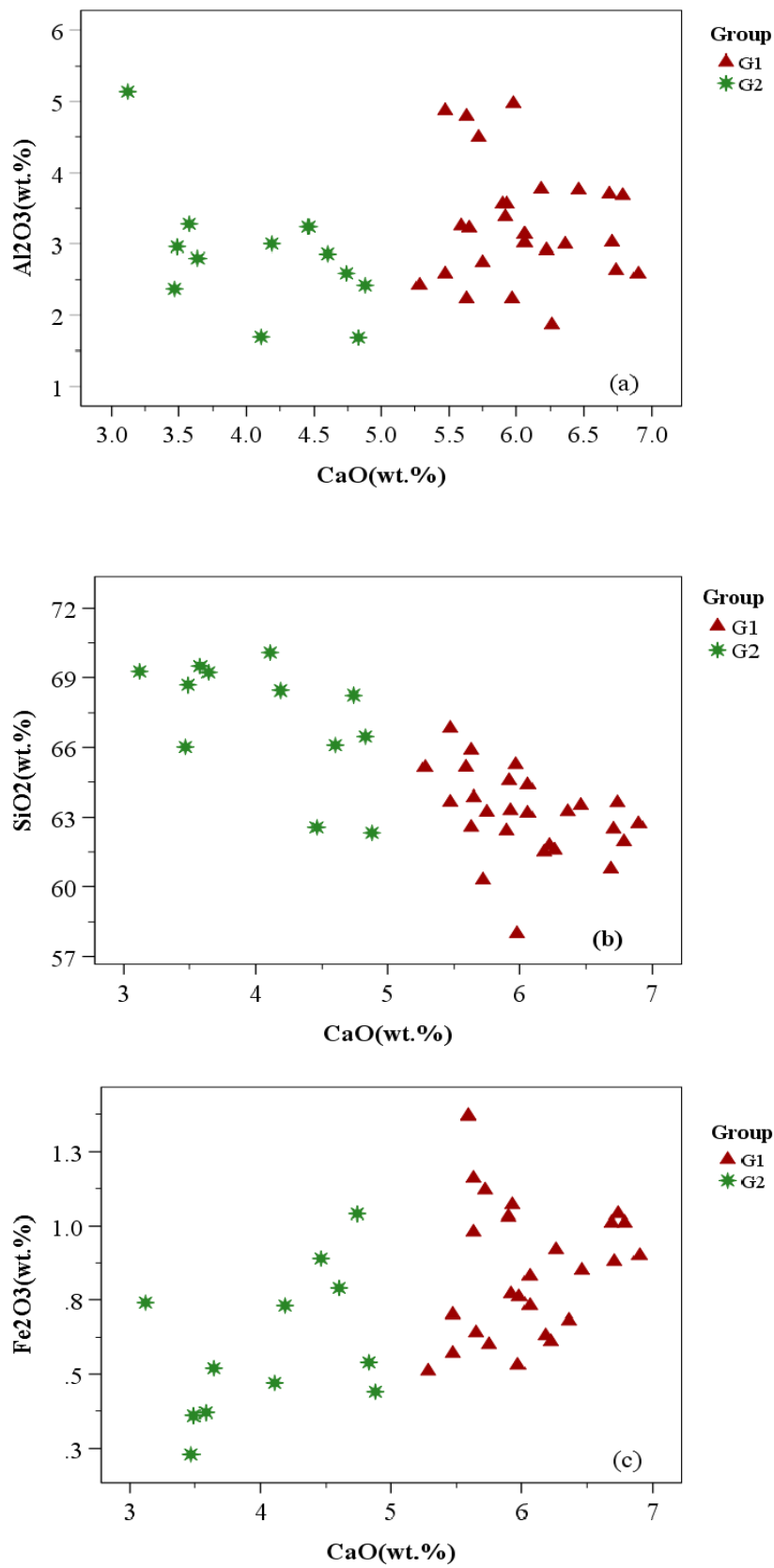
اما در گروه دوم مقدار اکسید کلسیم در محدوده ۵-۳/۵ درصد وزنی تغییر می‌کند. همچنین در این شکل مشخص است که مقدار اکسید آلومینیم در گروه اول بین ۵/۵-۱/۵ درصد و در گروه دوم بین ۳/۵-۱/۵ درصد تغییر می‌کند؛ اما لازم است اشاره شود که مقدار اکسید کلسیم که در شیشه‌های گروه اول اندازه‌گیری شده، در شیشه‌های تولید شده از خاکستر گیاهان تقریباً در تمام دوران اسلامی و ساسانی مشاهده شده است؛ اما بررسی‌ها نشان می‌دهد که مقدار اکسید کلسیم در گروه دوم چندان رایج نبوده است. لازم به ذکر است که افزایش بیش از حد اکسید کلسیم نیز در شیشه‌سازی مطلوب نبوده است. شاهد عینی این عبارت بر اساس یافته‌های باستان‌شناسی کاملاً تأیید شده است. در پژوهش‌های باستان‌شناسی انجام شده در حوزه مدیترانه، مقدار قابل توجهی از ماده اولیه شیشه در مقیاس چندین تن به دست آمده است که بدون اینکه استفاده شود، رها شده است (F.I.Fresston, 2006). نتایج بررسی‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که میزان اکسید کلسیم در این ماده اولیه که آماده استفاده بوده، بیش از ۱۰ درصد وزنی است و علت اصلی برای استفاده نشدن این ماده آماده شده درصد وزنی بیشتر از حد اکسید کلسیم ذکر شده است.

جدول ۱: مشخصات ظاهری و مقادیر عناصر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های آنالیز شده از سیمره به صورت اکسید و برحسب درصد وزنی (nd=not detected, L=Light, D= Dark)

Sample	Color	Form	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CaO	ZnO	SnO	NiO	PbO
S1	Green	bottom	13.39	5.57	1.69	70.08	0.59	0.20	0.41	2.50	4.11	0.09	nd	0.06	0.47	nd	nd	nd	nd	nd
S2	Green	neck	15.64	4.56	3.02	62.49	0.95	0.36	0.59	2.52	6.71	0.14	0.05	1.28	0.88	nd	0.02	nd	nd	0.12
S3	Green	bottom	15.61	3.83	3.56	62.41	0.67	0.31	0.70	2.20	5.90	0.21	0.02	2.86	1.03	nd	nd	0.10	nd	nd
S4	Green	edge	17.02	4.37	3.24	62.57	0.97	0.40	0.69	3.93	4.46	0.08	nd	0.86	0.89	nd	nd	nd	nd	nd
S5	L.green	body	12.95	5.68	3.28	69.49	0.99	0.51	0.37	2.26	3.58	0.08	0.02	0.04	0.37	nd	nd	nd	nd	nd
S6	L.green	body	12.76	5.22	2.80	69.22	1.14	0.34	0.37	2.80	3.64	0.07	0.04	0.60	0.52	0.01	nd	nd	nd	nd
S7	L.green	body	15.39	6.78	2.37	66.02	0.73	0.22	0.50	3.02	3.47	0.05	0.02	0.08	0.23	nd	nd	nd	nd	nd
S8	L.green	body	16.96	6.70	2.42	62.33	0.66	0.43	0.47	2.32	4.88	0.10	nd	0.04	0.44	nd	nd	nd	nd	nd
S9	D.green	body	16.36	3.08	3.77	61.50	0.79	0.40	0.53	2.41	6.18	0.09	nd	2.58	0.63	nd	nd	nd	nd	nd
S10	L.green	body	14.68	4.07	1.86	61.58	0.44	0.37	0.55	2.60	6.26	0.14	nd	3.12	0.92	nd	nd	nd	nd	nd
S11	L.green	body	13.91	6.06	2.96	68.68	1.09	0.39	0.37	2.26	3.49	0.07	0.04	0.04	0.36	nd	nd	nd	nd	nd
S12	L.green	edge	15.43	6.33	1.68	66.47	0.45	0.53	0.39	2.64	4.83	0.12	nd	0.17	0.54	nd	nd	nd	nd	nd
S13	L.green	body	15.83	2.62	2.23	65.25	0.73	0.44	0.65	2.93	5.97	0.14	0.03	2.13	0.53	nd	nd	nd	nd	nd
S14	L.green	body	15.26	4.18	3.25	65.14	0.54	0.12	0.65	2.10	5.59	0.19	0.03	0.29	1.37	nd	nd	nd	nd	nd
S15	L.green	body	15.67	3.44	2.58	62.72	0.51	0.30	0.65	2.92	6.90	0.13	nd	3.14	0.90	nd	nd	0.90	nd	nd
S16	L.green	body	16.85	3.35	2.91	61.78	0.64	0.49	0.56	2.51	6.22	0.12	0.03	2.43	0.61	0.00	0.00	nd	nd	nd
S17	L.green	body	16.04	4.38	2.63	63.64	0.55	0.34	0.48	2.44	6.74	0.15	0.03	1.04	1.04	0.00	0.02	nd	nd	nd
S20	L.green	bottom	15.55	2.65	3.38	64.56	0.93	0.35	0.60	2.58	5.92	0.12	nd	2.39	0.77	nd	nd	nd	0.02	nd
S21	L.green	bottom	14.47	4.18	3.13	64.37	1.05	0.29	0.53	2.54	6.06	0.12	0.05	1.92	0.83	0.02	nd	nd	nd	nd
S22	L.green	bottom	15.65	3.83	2.99	63.25	1.03	0.32	0.59	2.71	6.36	0.13	0.05	2.07	0.68	nd	nd	nd	nd	nd
S23	D.green	unknown	13.51	3.78	2.59	68.25	1.17	0.18	0.60	3.03	4.74	0.14	0.04	0.27	1.04	nd	nd	nd	nd	nd
S24	D.green	bottom	14.74	4.47	2.23	65.88	1.00	0.32	0.57	3.13	5.63	0.12	0.03	0.10	0.98	nd	nd	0.95	nd	nd
S25	D.green	unknown	14.79	3.90	2.58	66.83	1.06	0.26	0.71	3.23	5.47	0.10	0.04	0.09	0.57	nd	0.02	nd	nd	nd
S26	Green	bottom	16.52	3.41	3.70	60.76	0.78	0.32	0.58	2.63	6.69	0.14	0.05	2.96	1.01	nd	nd	nd	0.03	nd
S27	L.green	neck	15.43	4.73	3.68	61.94	0.72	0.26	0.57	2.43	6.79	0.11	nd	2.19	1.01	nd	nd	nd	nd	nd
S28	Green	bottom	15.06	4.35	2.86	66.10	0.98	0.21	0.51	2.84	4.60	0.12	0.03	1.00	0.79	0.02	0.04	nd	nd	nd
S29	Green	edge	14.48	3.85	3.00	68.45	1.21	0.08	0.59	2.81	4.19	0.10	0.05	0.21	0.73	nd	nd	nd	nd	nd
S30	Green	handle	15.84	5.01	2.74	63.22	1.22	0.37	0.60	2.43	5.75	0.11	0.06	0.96	0.60	nd	nd	nd	0.02	0.20
S31	Green	edge	16.05	5.16	3.01	63.18	1.01	0.21	0.54	2.50	6.06	0.08	0.06	1.02	0.73	nd	nd	nd	nd	0.12
S32	L.green	bottom	15.26	3.10	3.56	63.29	0.80	0.27	0.61	2.77	5.93	0.14	nd	2.87	1.07	0.02	nd	nd	nd	nd
S33	L.green	bottom	16.93	5.27	2.42	65.13	1.21	0.33	0.63	2.22	5.28	0.09	0.04	1.59	0.51	nd	nd	nd	nd	nd
S34	D.green	bottom	14.43	4.02	3.76	63.52	0.46	0.13	0.55	2.62	6.46	0.13	0.06	1.55	0.85	nd	nd	nd	nd	nd
S35	L.green	edge	13.37	2.99	4.79	62.57	0.52	0.32	0.48	2.35	5.63	0.17	0.03	3.10	1.16	nd	nd	nd	nd	nd
S37	L.green	edge	14.53	4.38	4.87	63.66	0.48	0.31	0.48	2.38	5.47	0.11	0.02	2.11	0.70	0.02	nd	nd	nd	nd
S38	L.green	edge	15.49	4.07	3.22	63.85	0.30	0.22	0.52	2.46	5.65	0.12	nd	2.13	0.64	nd	nd	nd	nd	nd
S39	L.green	edge	15.96	3.27	4.49	60.28	0.38	0.27	0.48	2.16	5.72	0.17	nd	2.69	1.12	nd	nd	nd	nd	nd
S40	L.green	unknown	14.12	3.19	4.97	57.99	0.14	0.46	0.45	2.33	5.98	0.09	0.02	2.93	0.76	nd	nd	nd	nd	nd
S41	L.green	edge	12.80	3.95	5.14	69.26	0.25	nd	0.51	3.20	3.12	0.10	0.02	0.27	0.74	nd	nd	nd	nd	nd



شکل ۵: (a) تغییرات درصد وزنی اکسید منیزیم برحسب اکسید پتاسیم، (b) تغییرات درصد وزنی اکسید منیزیم برحسب اکسید کلسیم، (c) تغییرات درصد وزنی اکسید کلسیم برحسب اکسید سدیم در تمام نمونه‌های آنالیز شده از محوطه باستانی سیمه



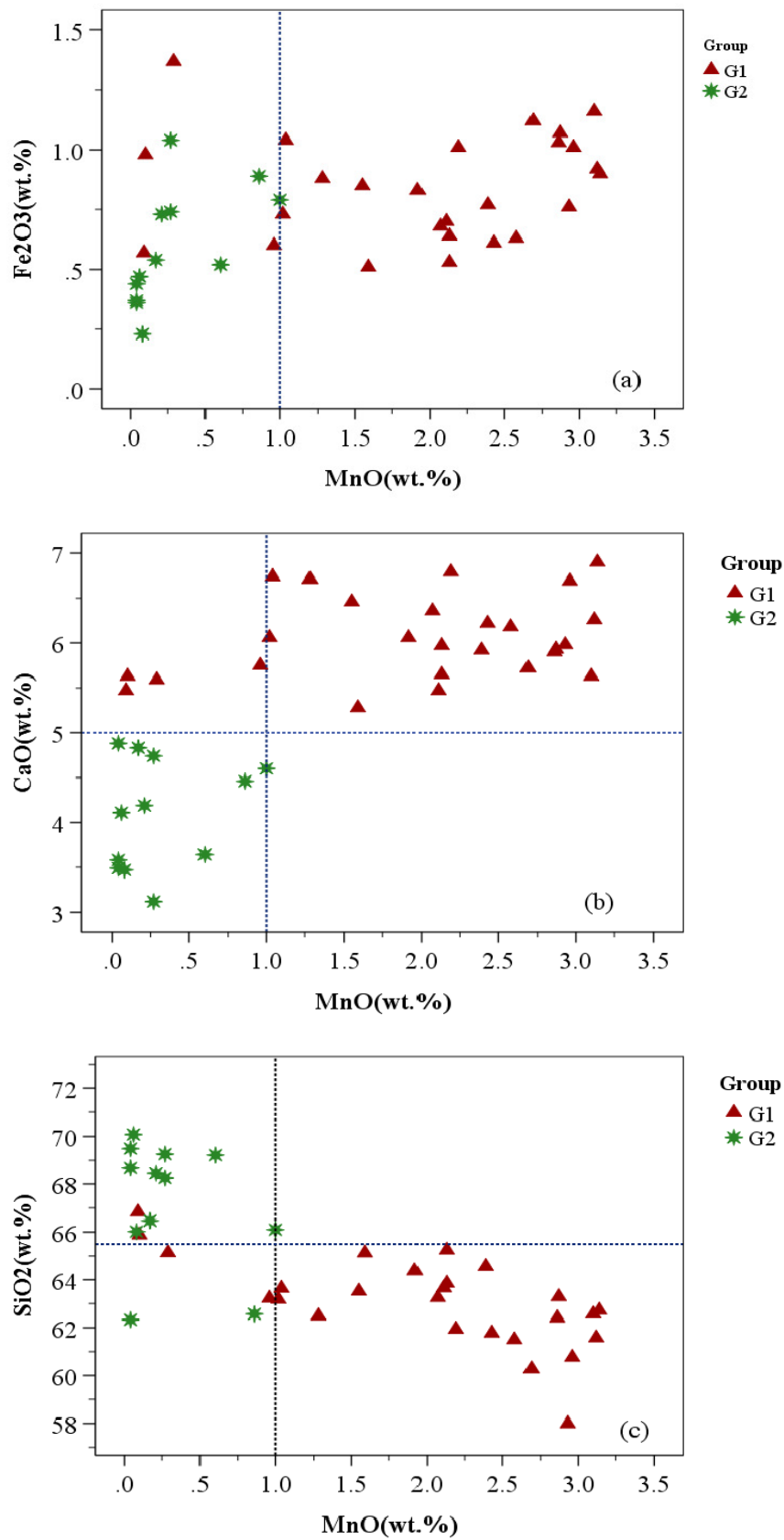
شکل ۶: (a) تغییرات اکسید کلسیم برحسب اکسید آلومینیم، (b) تغییرات اکسید کلسیم برحسب اکسید سیلیسیم، (c) تغییرات اکسید کلسیم برحسب اکسید آهن در نمونه‌های آنالیز شده از سیمره

در (شکل ۶b) و (شکل ۶c) نیز بر اساس تغییرات اکسید سیلیسیم و اکسید آهن برحسب اکسید کلسیم دو گروه کاملاً مجزا در شیشه‌های آنالیز شده مشاهده می‌شود. همان‌طور که در (شکل ۶b) مشخص است در گروه اول مقدار اکسید سیلیسیم ۶۶-۶۰ درصد و در گروه دوم ۷۱-۶۱ درصد است که نشان می‌دهد مقدار اکسید سیلیسیم در گروه اول کمتر از گروه دوم است. همچنین بین اکسید کلسیم و اکسید سیلیسیم یک رابطه خطی منفی مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد که این دو اکسید به صورت مستقل به ترکیب شیشه اضافه شده است و افزایش یکی از اکسیدها باعث کاهش اکسید دیگر شده است.

۶-۶. بررسی مواد رنگ‌بر و رنگ‌زا

در بررسی شیشه‌های به دست آمده از محوطه مورد مطالعه، شاهد طیف رنگی سبز از سبز روشن تا سبز تیره در شیشه‌های به دست آمده بودیم. با توجه به جدول ترکیبات عنصری نمونه‌های آنالیز شده، مشخص است که اکسید آهن تنها اکسیدی است که می‌تواند بیشترین نقش را به عنوان مواد رنگ‌زا و عامل ایجاد رنگ سبز در این نمونه‌ها ایفا کند. همچنین اکسید منگنز نیز تنها عنصری است که در این نمونه‌ها می‌تواند نقش بی‌رنگ‌کننده و رنگ‌بر را داشته باشد (Henderson, McLoughlin, & McPhail, 2004)؛ اما اکسید آهن و اکسید منگنز در زمان تهیه شیشه ممکن است به صورت عمدی یا غیرعمد وارد ترکیبات شیشه شود. در صورت غیرعمدی بودن، این دو اکسید می‌توانند به صورت ناخالصی از ماده اولیه سیلیس وارد فرایند ساخت می‌شوند. بر این اساس نحوه تغییرات و میزان درصد وزنی اکسید آهن برحسب اکسید منگنز می‌تواند اطلاعات مفیدی در مورد آگاهانه (عمدی) یا ناآگاهانه (غیرعمدی) افزوده شدن مواد رنگ‌زا و رنگ‌بر در فرایند ساخت فراهم کند.

در (شکل ۷a) تغییرات اکسید آهن برحسب اکسید منگنز برای نمونه‌های آنالیز شده از سیمره رسم شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، بر اساس تغییرات میزان اکسید آهن برحسب اکسید منگنز، نمونه‌های آنالیز شده از این محوطه باز هم کاملاً از یکدیگر قابل تفکیک هستند. گروه اول شامل نمونه‌هایی هستند که در آنها مقدار اکسید منگنز بین ۳/۵-۰/۱ درصد و اکسید آهن نیز بین ۱/۲۵-۰/۰۵ درصد تغییر می‌کند. از طرفی گروه دوم شامل نمونه‌هایی هستند که میزان اکسید منگنز این نمونه‌ها کمتر از ۱ درصد و غالباً کمتر از ۰/۵ درصد و میزان اکسید آهن نیز تقریباً مانند گروه اول بین ۱/۰۲-۰/۲۵ درصد تغییر می‌کند؛ اما معمولاً در صورتی که اکسید منگنز از ناخالصی موجود در سیلیس و غیرعمد وارد فرایند ساخت شیشه شده باشد، مقدار این اکسید در نمونه‌ها باید کمتر از حدود ۰/۰۳ درصد باشد (Gliozzo, Lepri, Saguì, & Turbanti Memmi, 2017)؛ بنابراین با توجه به (شکل ۷a) مشخص است که در نمونه‌های گروه اول، فرایند افزوده شدن مواد بی‌رنگ‌کننده به صورت کاملاً آگاهانه (عمدی) انجام شده است؛ اما در این گروه مشاهده می‌شود که اکسید آهن تنها به عنوان عامل رنگ‌زا عمل می‌کند و این ماده رنگ‌زا با توجه به مقدار آن از ناخالصی موجود در سیلیس ناشی می‌شود و مقدار آن نیز خارج از کنترل بوده است؛ اما در نمونه‌های گروه دوم اکسید منگنز و اکسید آهن هر دو به صورت غیرعمد در فرایند ساخت وارد شده‌اند؛ بنابراین با توجه به تغییرات این دو اکسید می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌های گروه اول با تکنولوژی و کنترل‌پذیری بیشتری نسبت به نمونه‌های گروه اول ساخته شده‌اند. همچنین برای بررسی بیشتر تفاوت بین این شیشه‌ها، ارتباط بین ماده‌گذار آور و سیلیس موجود در نمونه‌ها را با ماده بی‌رنگ‌کننده بررسی می‌کنیم. در (شکل ۷b) و (شکل ۷c) تغییرات اکسید کلسیم و اکسید سیلیسیم برحسب تغییرات اکسید منگنز نشان داده شده است. همان‌طور که در این دو شکل دیده می‌شود، شیشه‌های آنالیز شده از سیمره بر اساس نوع ماده اولیه مورد استفاده و همچنین تکنولوژی ساخت به کار رفته در تولید به دو گروه کاملاً جدا از هم تقسیم شده‌اند که این تفکیک‌پذیری و تفاوت در این دو شکل نیز بسیار واضح و آشکار است.



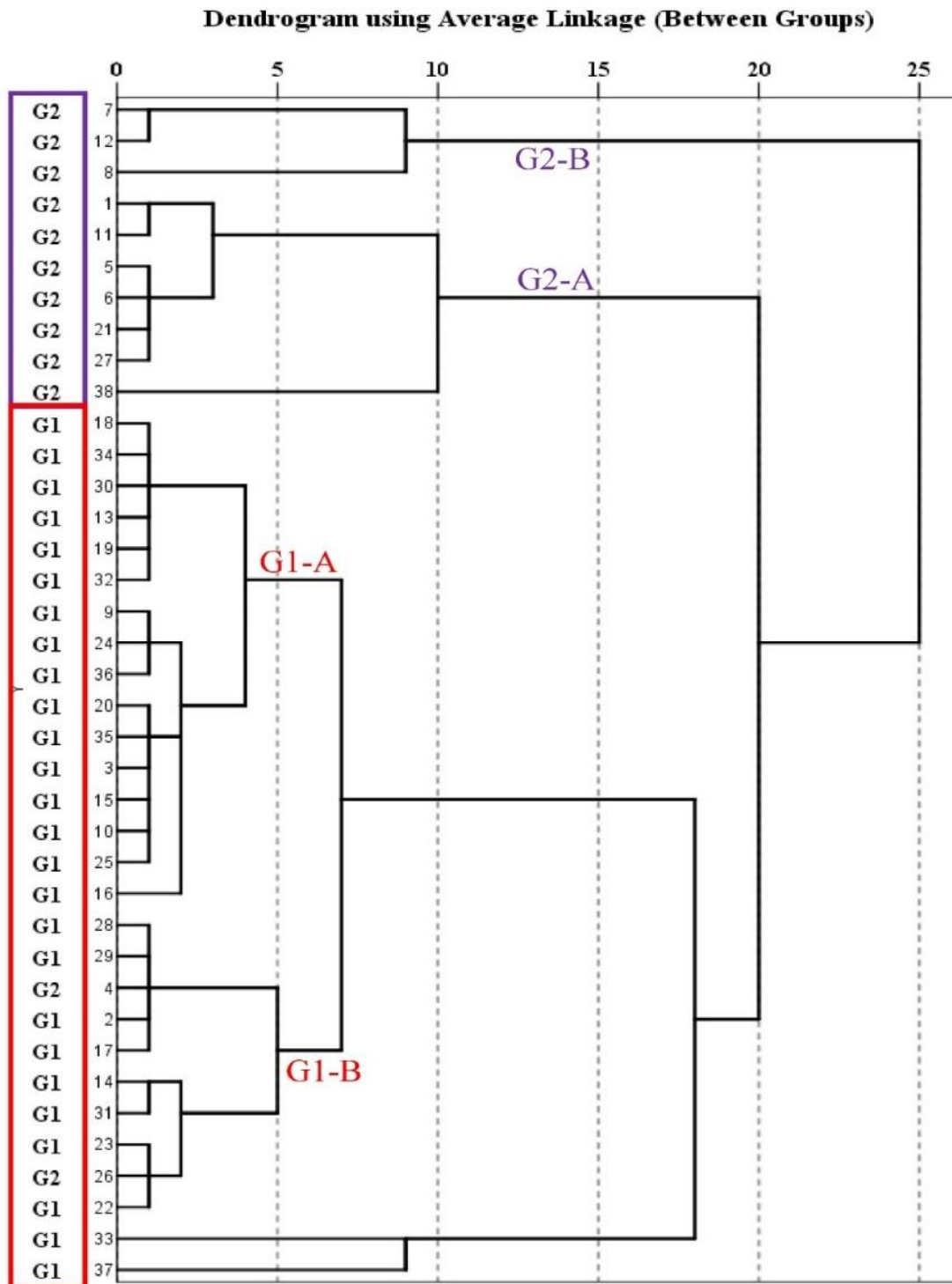
تغییرات اکسید منگنز برحسب اکسید آهن (a) شکل ۷: سیلیسیم در نمونه‌های آنالیز شده از سیمره

۷. طبقه‌بندی مصنوعات شیشه‌ای سیمره با استفاده از آنالیز آماری

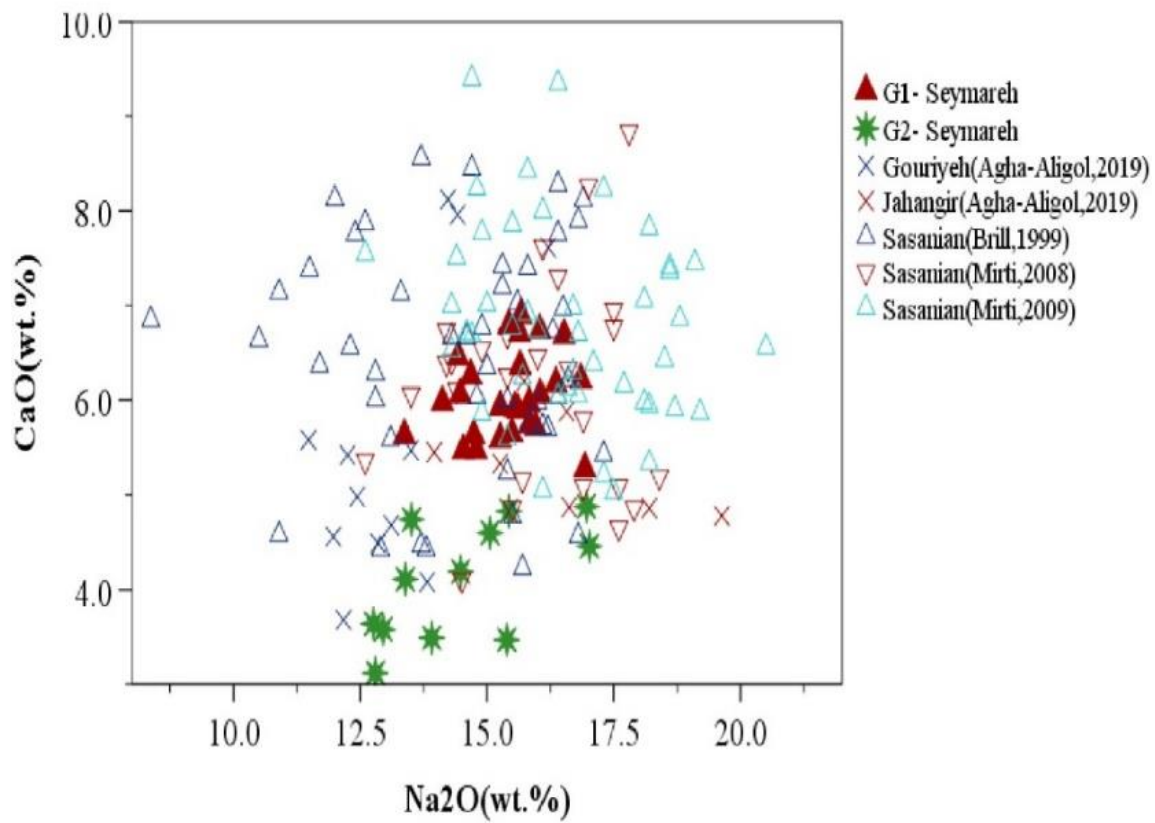
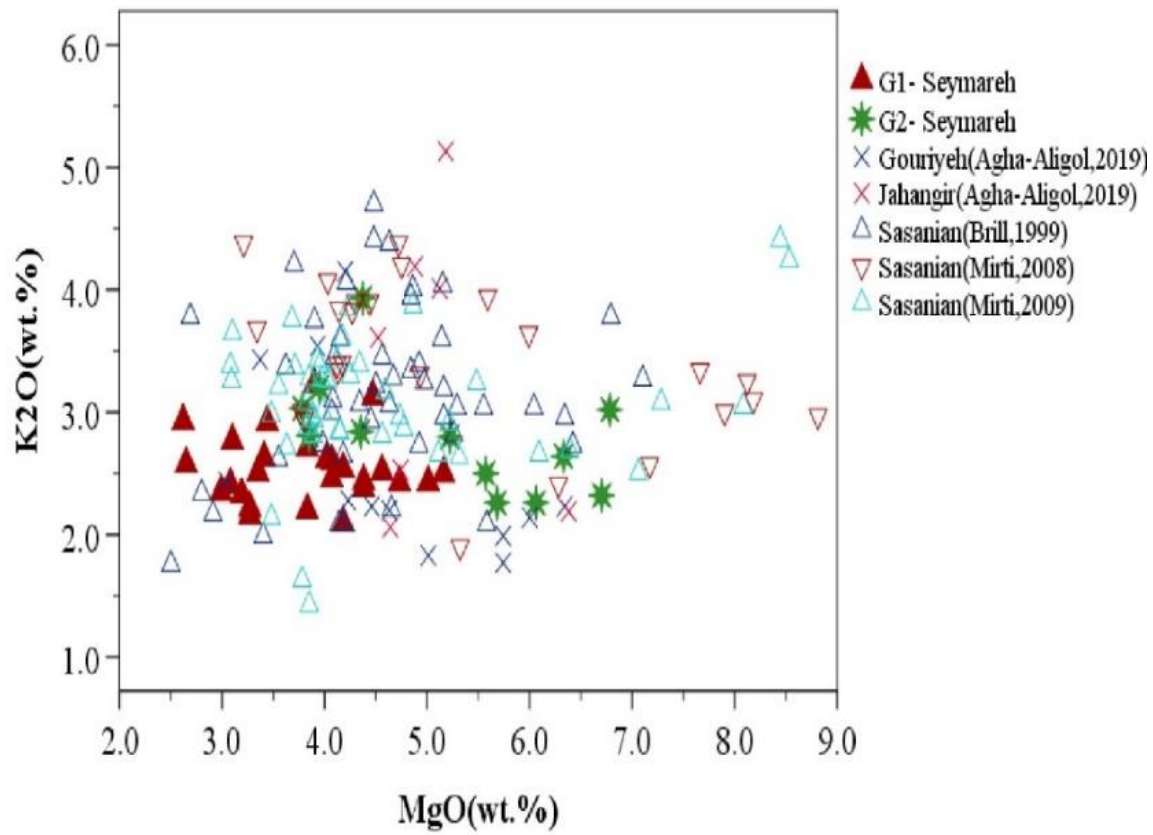
برای بررسی بیشتر در مورد تفاوت‌های موجود در نوع مواد اولیه استفاده شده در شیشه‌ها، می‌توان درصد وزنی عناصر موجود (در نمونه‌های آنالیز شده را که با روش میکروپیکسی به دست آمده است) را با استفاده از روش‌های آماری مناسب تحلیل و بررسی کرد (Raof, Raiygni, & Agha-Aligol, 2022; Schibille, Lankton, & Gratuze, 2022). این بررسی بر اساس این فرض اساسی استوار است که در هر گروه شناسایی شده، از منابع و مواد اولیه سیلیس یا گداز‌آور متفاوتی در ساخت نمونه‌ها استفاده شده است که ترکیبات عنصری در هر گروه شناسایی شده تقریباً باید یکسان باشد و این ترکیبات می‌تواند به عنوان شاخصی برای متمایز کردن آن گروه در نظر گرفته شود. یکی از مهمترین روش‌های آماری که در بررسی شیشه‌های تاریخی و سفال‌ها از آن استفاده می‌شود آنالیز خوشه‌ای (Hierarchical Cluster Analysis=HCA) است (Phelps, Simpson, & Freestone, 2018). این روش کاربرد فراوانی در طبقه‌بندی و گروه‌بندی نمونه‌های باستانی و تاریخی دارد. در این روش آماری بر اساس میزان شباهت‌های موجود در نمونه‌های مورد بررسی، نمونه‌ها در گروه‌های مختلفی در یک نمودار درختی نمایش داده می‌شوند که نمونه‌های مشابه، در یک گروه و نزدیک به یکدیگر قرار می‌گیرند. همان‌گونه که در (شکل ۸) دیده می‌شود، بر اساس آنالیز آماری شیشه‌های محوطه سیمره در چند گروه جداگانه قرار گرفته‌اند که این گروه‌ها در این شکل نام‌گذاری شده است. وجود این گروه‌های مجزا برای شیشه‌های به دست آمده در محوطه سیمره ناشی از تفاوت در ترکیب عنصری این شیشه‌ها است و نشان‌دهنده متفاوت بودن منابع اولیه استفاده شده (گداز‌آور و سیلیس) در ساخت آنها است. نتایج به دست آمده بر اساس تحلیل آماری عناصر ارائه شده در (جدول ۱) هست که با نتایج ارائه شده در نمودارهای دو بعدی که در بخش‌های قبل ارائه و بررسی شد کاملاً مطابقت و سازگاری دارد.

۸. مقایسه با نواحی دیگر ساسانی

همان‌طور که اشاره شد، اخیراً تعدادی از مصنوعات شیشه‌ای دوره ساسانی از محوطه گنبد جهانگیر و تپه گوریه در استان ایلام با استفاده از روش میکروپیکسی بررسی شده‌اند و نتایج آن گزارش شده است (Agha-Aligol et al., 2019; Sodaei, Aligol, & Khosravi, 2023). همچنین نتایج تعدادی دیگری از نمونه‌های شیشه‌ای دوره ساسانی از میان‌رودان که از محوطه‌های ساسانی مانند وه‌ادشیر در عراق به دست آمده، گزارش شده است (Mirti et al., 2009; Mirti et al., 2008)؛ بنابراین در این بخش نتایج آنالیز شیشه‌های ساسانی که تاکنون از دیگر محوطه‌های ساسانی در ایران و عراق قرار دارند و از نظر جغرافیایی و تاریخی به نمونه‌های سیمره نزدیک هستند، مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در (شکل ۹) مشخص است نتایج به دست آمده از نمونه‌های آنالیز شده از محوطه‌های ساسانی واقع در عراق و همچنین گنبد جهانگیر و تپه گوریه در ایران با نمونه‌های سیمره کاملاً هم‌خوانی و تطابق دارند؛ بنابراین می‌توان مشاهده کرد که شیشه‌های به دست آمده از سیمره با نتایج به دست آمده از مناطق دیگر دوره ساسانی از عراق قابل مقایسه است. این نتایج نشان می‌دهد که شیشه‌های محوطه‌های مختلف در دوره ساسانی از منابع سودا و سیلیسی که به صورت بومی و منطقه‌ای در منطقه بین‌النهرین تولید می‌شده است، ساخته شده‌اند و نشانه‌های برجسته‌ای از واردات مواد اولیه برای ساخت شیشه‌های این محوطه به چشم نمی‌خورد.



شکل ۸: طبقه‌بندی و جدا شدن نمونه‌های آنالیز شده از سیمره بر اساس ترکیبات عنصری با استفاده از آنالیز خوشه‌ای نتایج میکروپیکسی که در یک نمودار درختی نشان داده شده است.



شکل ۹: (a) تغییرات درصد وزنی اکسید منیزیم برحسب اکسید پتاسیم، (b) تغییرات درصد وزنی اکسید سدیم برحسب اکسید کلسیم در نمونه‌های آنالیز شده از محوطه باستانی سیمره و مقایسه آن با نمونه‌های آنالیز شده از گنبد جهانگیر و تپه گوریه و نمونه‌های ساسانی آنالیز شده از عراق

۹. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ابتدا چالش‌هایی که در آنالیز عنصر شیشه‌های تاریخی با آن مواجه هستیم را با استفاده از نقشه‌های توزیع عنصری به دست آمده از برخی نمونه‌های محوطه تاریخی سیمره بررسی کرده و مشخص شد که برای اندازه‌گیری دقیق و صحیح ترکیبات عنصری نمونه‌های شیشه، اندازه‌گیری‌ها حتماً باید از سطح مقطع تهیه شده از نمونه‌ها انجام شود تا تهی شدن سطح از عناصری مانند سدیم خطای زیادی در آنالیز عنصری نمونه‌ها ایجاد نکند. همچنین ما به دنبال پاسخگویی به سؤالات اساسی در مورد فرایند ساخت مصنوعات شیشه‌ای محوطه باستانی سیمره در استان ایلام بودیم. نتایج به دست آمده با استفاده از روش آنالیز میکروپیکسی نشان داد که با اندازه‌گیری دقیق ترکیبات عنصری مصنوعات شیشه‌ای قادر هستیم به سؤالات اساسی مطرح در زمینه شیشه‌های تاریخی پاسخ مناسبی دهیم. بر اساس اندازه‌گیری ترکیبات عنصری شیشه‌های سیمره می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تمام شیشه‌های یافت شده در محوطه سیمره از نوع شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک است که منبع تأمین گدازآور آن خاکستر حاصل از گیاهان رشد یافته در خاک‌های شور بوده است. همچنین بر اساس شناسایی گروه‌های مختلف، می‌توان مشاهده کرد که در ساخت شیشه‌های این محوطه از گدازآورهای متفاوتی استفاده شده است. با توجه به اینکه علت اصلی تغییرات عناصر موجود در خاکستر می‌تواند به نوع گیاه مورد استفاده در تهیه خاکستر مرتبط باشد، این تغییرات می‌تواند نشان‌دهنده این موضوع باشد که در شیشه‌های این محوطه از گیاهان مختلفی در تهیه خاکستر استفاده شده است. علاوه بر این، ترکیبات عنصری این نمونه‌ها نشان می‌دهد که اکسید آهن می‌تواند بیشترین نقش را به عنوان مواد رنگ‌زا در این شیشه‌ها ایفا کند. اکسید منگنز نیز تنها عنصری است که در این نمونه‌ها می‌تواند نقش بی‌رنگ‌کننده و رنگ‌بر را داشته باشد. تغییرات درصد وزنی اکسید آهن برحسب اکسید منگنز نشان داد که اطلاعات مفیدی در مورد آگاهانه (عمدی) یا ناآگاهانه (غیرعمدی) افزوده شدن مواد رنگ‌زا و رنگ‌بر در فرایند ساخت این نمونه‌ها نیز به دست آمد.

۱۰. مشارکت نویسندگان

داود آقاعلی‌گل: مفهوم‌سازی، مدیریت داده‌ها، تحقیق و بررسی، روش‌شناسی، مدیریت پروژه، نرم‌افزار، نوشتن پیش‌نویس اصلی، بررسی و ویرایش؛ بهزاد فریادیان: تهیه نمونه، نوشتن پیش‌نویس اصلی، بررسی و ویرایش؛ محمود مرادی: روش‌شناسی، آنالیز نمونه‌ها.

References

- Agha-Aligol, D., Mousavinia, M., & Fathollahi, V. (2022). Micro-PIXE analysis of early Islamic (10th–11th century AD) glass vessels from the Tape-Bahram historical site in Ray, Iran. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 15(1), 1. doi: 10.1007/s12520-022-01701-4.
- Agha-Aligol, D., Sodaei, B., Khosravi, L., & Karimi, M. (2019). Investigation and Study of Glass Artifacts of the Sassanid Period; Case Study: Jahangir Dome and Guriyeh Glasses in Ilam Province using Micro-PIXE Technique. *Journal of Research on Archaeometry*, 5(2), 47-70. [in Persian]
- آقاعلی‌گل، داود، سودایی، بیتا، خسروی، لیلا، کریمی، مینا. (۱۳۹۸). بررسی و مطالعه مصنوعات شیشه‌ای دوره ساسانی؛ نمونه مطالعاتی: شیشه‌های محوطه گنبد جهانگیر و (تپه) گوریه در استان ایلام با استفاده از روش میکروپیکسی، پژوهش باستان‌سنجی ۵، (۲)، ۴۷-۷۰.
- Brill, R. H. (1999). *Chemical analyses of early glasses: Vols I and II*, Corning Museum of Glass, New York.
- Campbell, J. L., Boyd, N. I., Grassi, N., Bonnicksen, P., & Maxwell, J. A. (2010). The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 268(20), 3356-3363. doi:https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.07.012

- Degryse, P., & Shortland, A. J. (2020). Interpreting elements and isotopes in glass: A review. *Archaeometry*, 62(S1), 117-133. doi:https://doi.org/10.1111/arcm.12531
- Demortier, G. (2005). Ion Beam Techniques for the Non-destructive Analysis of Archaeological Materials. In M. Uda, G. Demortier, & I. Nakai (Eds.), *X-rays for Archaeology* (pp. 67-100). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Dong, J. Q., Li, Q. H., & Liu, S. (2015). The native development of ancient Chinese glassmaking: a case study on some early lead-barium-silicate glasses using a portable XRF spectrometer. *X-Ray Spectrometry*, 44(6), 458-467. doi:doi:10.1002/xrs.2651
- F.I.Fresston. (2006). *Geomaterials in Cultural Heritage*.
- Faryadian, B. (2010). Report of the first new chapter of archeological excavation in Seymareh. Retrieved from Archive of Ilam Cultural Heritage. [in Persian]
- فریادیان، بهزاد. (۱۳۸۹). گزارش نخستین فصل جدید کاوش باستان‌شناسی شهر سیمره، آرشیو پژوهشگاه باستان‌شناسی کشور.
- Faryadian, B. (2016). Report of Geoarchaeological research in Seymareh historical site of Dareshahr. Retrieved from Archive of Ilam Cultural Heritage. [in Persian]
- فریادیان، بهزاد. (۱۳۹۵). گمانه‌زنی به منظور تحلیل پالئوژئومورفولوژی منطقه سیمره و ارتباط آن با توسعه مدنیت، آرشیو پژوهشگاه باستان‌شناسی.
- Fukai, S., & Takahashi, B. (1977). *Persian Glass: Weatherhill/Tankosha*.
- Ganio, M., Gulmini, M., Latruwe, K., Vanhaecke, F., & Degryse, P. (2013). Sasanian glass from Veh Ardašir investigated by strontium and neodymium isotopic analysis. *Journal of Archaeological Science*, 40(12), 4264-4270. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2013.06.018
- Gliozzo, E., Lepri, B., Sagui, L., & Turbanti Memmi, I. (2017). Colourless glass from the Palatine and Esquiline hills in Rome (Italy). New data on antimony- and manganese-decoloured glass in the Roman period. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 9(2), 165-180. doi:10.1007/s12520-015-0264-1
- Grime, G. W., & Watt, F. (1988). Focusing protons and light ions to micron and submicron dimensions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 30(3), 227-234. doi:https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90002-X
- Henderson, J. (2013). *Ancient Glass: An Interdisciplinary Exploration*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Henderson, J., McLoughlin, S. D., & McPhail, D. S. (2004). Radical changes in Islamic glass technology: evidence for conservatism and experimentation with new glass recipes from early and middle Islamic Raqqa, Syria. *Archaeometry*, 46(3), 439-468. doi:10.1111/j.1475-4754.2004.00167.x
- Janssens, K. (2013). *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*: John Wiley & Sons, Ltd., Publication.
- Liu, S., Li, Q., & Gan, F. (2015). Chemical Analyses of Potash-Lime Silicate Glass Artifacts from the Warring States Period in China. *Spectroscopy Letters*, 48(4), 302-309. doi:10.1080/00387010.2014.886595
- Mirti, P., Pace, M., Malandrino, M., & Ponzi, M. N. (2009). Sasanian glass from Veh Ardašir: new evidences by ICP-MS analysis. *Journal of Archaeological Science*, 36(4), 1061-1069. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2008.12.008
- Mirti, P., Pace, M., Negro Ponzi, M. M., & Aceto, M. (2008). ICP-MS analysis of glass fragments of Parthian and Sasanian epoch from Seleucia and Veh ardašir (central Iraq). *Archaeometry*, 50(3), 429-450. doi:10.1111/j.1475-4754.2007.00344.x
- Oliaiy, P., Agha-Aligol, D., Shokouhi, F., & Lamehi-Rachti, M. (2009). Analysis of Iranian postage stamps belonging to the Qajar dynasty (18th-20th century's) by micro-PIXE. *X-Ray Spectrometry*, 38(6), 479-486. doi:doi:10.1002/xrs.1202
- Phelps, M., Simpson, S. J., & Freestone, I. (2018). The early Islamic glass from Sir Bani Yas, UAE.
- Qin, Y., Wang, Y., Chen, X., Li, H., Xu, Y., & Li, X. (2016). The research of burning ancient Chinese lead-barium glass by using mineral raw materials. *Journal of Cultural Heritage*, 21, 796-801. doi:https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.04.003

- Raof, S., Raiygan, E., & Agha-Aligol, D. (2022). Classification and provenance study of pottery obtained from the historical site of Kohneh-Gorab Amlash using micro-PIXE technique. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. doi:10.1007/s10967-022-08590-w
- Rehren, T., & Freestone, I. C. (2015). Ancient glass: from kaleidoscope to crystal ball. *Journal of Archaeological Science*, 56, 233-241. doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2015.02.021
- Rosenow, D., Phelps, M., Meek, A., & Freestone, I. (2018). *Things that Travelled: Mediterranean Glass in the First Millennium AD*: UCL Press.
- Sayre, E. V., & Smith, R. W. (1961). Compositional Categories of Ancient Glass. *Science*, 133(3467), 1824-1826.
- Schibille, N. (2022). *Islamic Glass in the Making: Chronological and Geographical Dimensions*.
- Schibille, N., Gratuze, B., Ollivier, E., & Blondeau, É. (2019). Chronology of early Islamic glass compositions from Egypt. *Journal of Archaeological Science*, 104, 10-18. doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2019.02.001
- Schibille, N., Lankton, J., & Gratuze, B. (2022). Compositions of early Islamic glass along the Iranian Silk Road. *Geochemistry*, 125903. doi:10.1016/j.chemer.2022.125903
- Schibille, N., Lankton, J. W., & Gratuze, B. (2022). Compositions of early Islamic glass along the Iranian Silk Road. *Geochemistry*, 125903. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemer.2022.125903
- Silvestri, A., Molin, G., & Salviulo, G. (2005). Archaeological glass alteration products in marine and land-based environments: morphological, chemical and microtextural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(16), 1338-1349. doi:https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.03.013
- Simpson, S. J. (2015). Sasanian Glassware from Mesopotamia, Gilan, and the Caucasus. *Journal of Glass Studies*, 57, 77-96.
- Sodaei, B., Aligol, D. A., & Khosravi, L. (2023). Manufacturing Technology and Usage of Glass Fragments in Jahangir Dome and Goriye, Sasanid Sites in Western Iran. *Near Eastern Archaeology*, 86(2), 132-148. doi:10.1086/724783
- Sven A. E., & Johansson, J. L. C. (1988). *PIXE: a novel technique for elemental analysis*: Wiley.
- Vilarigues, M., Redol, P., Machado, A., Rodrigues, P. A., Alves, L. C., & da Silva, R. C. (2011). Corrosion of 15th and early 16th century stained glass from the monastery of Batalha studied with external ion beam. *Materials Characterization*, 62(2), 211-217. doi:https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.12.001
- Weber, G., Strivay, D., Martinot, L., & Garnir, H. P. (2002). Use of PIXE-PIGE under variable incident angle for ancient glass corrosion measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 189(1), 350-357. doi:https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)01085-0