نشریه جستارهای باستان‌شناسی ایران پیش از اسلام
جلد ۸/ شماره ۲/ پیاپی ۱۶/ پاییز و زمستان ۱۴۰۲ (۲۴-۴۸)

نوع مقاله : پژوهشی

آنالیز پراش پرتو ایکس XRD و میکروسکوپ الکترونی روبشی EDX قطعات مسی حاصل کاوش‌های باستان‌شناسی تپه قشلاق در عصر مس و سنگ

مهناز شریفی [۱*]، عباس مترجم [۲]

چکیده

تپه قشلاق از تپه‌های ارزشمند منطقه بیجار و کریدوری است که سه حوضه فرهنگی شمال غرب، زاگرس مرکزی و فلات مرکزی ایران را به هم متصل می‌کند. نتایج کاوش‌های باستان‌شناسی منجر به کشف محوطه‌ای از عصر مس و سنگ گردید. از میان انباشت مس و سنگ جدید قشلاق، شواهد فلزگری، بصورت چند قطعه شی مسی بدست آمد که به منظور شناسایی عناصر و ترکیبات آنها مورد آزمایش XRDو EDX قرار گرفت. در این آنالیز از محصولات خوردگی موجود بر روی سطح قطعات فلزی، نمونه‌هایی برداشت شد و توسط دستگاه پراش سنج اشعه ایکس مرکز خدمات آزمایشگاهی دانشگاه شریف و با روش Fluorescence X- Rayبرای شناسایی و تعیین کمی عناصر و ترکیب شیمیایی کلی نمونه‌ها استفاده شده است. در این راستا نمونه‌های فلزی قشلاق مورد تجزیه و تحلیل عنصری قرار گرفتند. آنالیز فلزات در چهار نمونه انجام شد. هدف این مقاله بررسی قطعات مسی برای شناخت تفاوت‌های ساختاری به روش‌های XRD، EDX و ارائه نتایج مطالعات آزمایشگاهی است. تولید اشیای فوق با استفاده از روش قالب‌گیری انجام شده است. نتایج حاصل از آنالیز قطعات حاکی از کاربرد فلز پایه مس با درصد بالا می‌باشند. همچنین عناصر کوپریت (اکسید مس)، سرب و آتاکامیت، پاراتاکامیت (تری هیدروکسی کلریدهای مس) $C1_3 OH/_2 CU/$، آرسنیک، نیکل و نانتوکیت فاز اصلی تشکیل دهنده این فلزات بوده، هر چند که شرایط محیطی باعث آسیب دیدگی قطعات مسی شده است. حضور نقره به صورت فازی کاملا جدا در نمونه، همراه با گوگرد احتمالا ناخالصی‌هایی از سنگ معدن است که حین استخراج وارد نمونه شده است.

واژگان کلیدی: شرق زاگرس مرکزی، کاوش باستان‌شناسی قشلاق، مس و سنگ جدید، بررسی عناصر فلزی، آنالیز EDX و XRD.

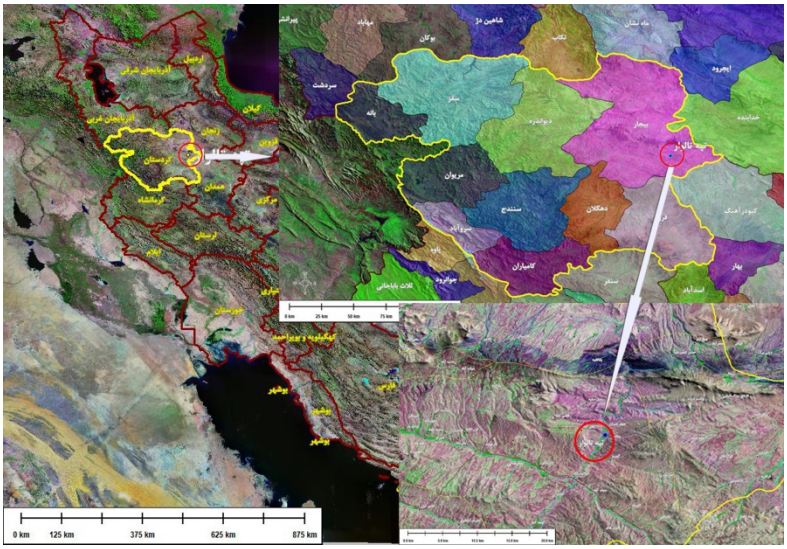
ارجاع: شریفی، مهناز. مترجم، عباس. ۱۴۰۲. آنالیز پراش پرتو ایکس XRD و میکروسکوپ الکترونی روبشی EDX قطعات مسی حاصل کاوش‌های باستان‌شناسی تپه قشلاق در عصر مس و سنگ. نشریه جستارهای باستان‌شناسی ایران پیش از اسلام. ۸ (۲): ۲۴-۴۸.

۱- دانشیار پژوهشکدهٔ باستان شناسی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران.
* نویسنده مسئول: mhsharifi588@yahoo.com
۲- دانشیار گروه باستان شناسی دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۳۰

مقدمه

تپه قشلاق در مرکز دره تالوار بیجار و سمت حاشیه شرقی رودخانه تالوار به فاصله کمی از بستر فعلی بر روی تراس طبیعی مشرف به رودخانه قرار دارد که طی سه فصل، کاوش باستان‌شناسی در این تپه انجام شد و اطلاعات درخور توجه‌ای در خصوص هزاره پنجم ق. م در اختیار قرارداد (شکل ۱). قشلاق توالی بدون وقفه استقرارهای دوران مس و سنگ از فرهنگ دالما و پیزدلی تا گودین VIIرا نشان می‌دهد (Motarjem &Sharifi,2018:83). از منظر باستان‌شناسی منطقه بیجار کردستان ناشناخته بوده و پژوهش‌های اندکی در آن انجام شده است. نتایج اولیه‌ی کاوش‌ها نشان داد که این محوطه یک توالی استقراری بدون وقفه ازدوره‌ی مس و سنگ قدیم تا پایان مس وسنگ جدید در مقایسه با نتایج حاصله از کاوش‌های هم افق در شرق زاگرس مرکزی و حوضه‌ی جنوبی دریاچه‌ی ارومیه را نشان می‌دهد؛ درحالیکه داده‌های باستان‌شناسی حاکی از ارتباطات فرهنگی قشلاق با فرهنگ حاجی فیروز و دالما در حوضه‌ی جنوبی دریاچه‌ی ارومیه و همچنین تأثیراتی از فرهنگ حسونا در شمال میان‌رودان می‌باشد؛ اما سنت‌های فرهنگی خاص خود را دارد، بنابراین برمبنای این داده‌ها می‌توانیم به تعریف جدیدی از نحوه‌ی ارتباطات فرهنگی این مناطق دست یابیم (Sharifi & Motarjem, 2014;2018;2023)، چراکه موقعیت طبیعی این محل به‌خوبی نشان می‌دهد که دره‌ی تالوار به عنوان بخشی از یک گذرگاه طبیعی محسوب می‌شود که ممکن است ارتباطات تجاری و فرهنگی بین این دو منطقه از این مجرا اتفاق افتاده باشد. مواد فرهنگی قشلاق (شریفی،۱۳۹۹) به‌روشنی مشابه داده‌هایی بودند که از کاوش‌های گودین (Young,1969) و سه‌گابی (Young & Levine,1974) در دره‌ی کنگاور و همچنین حاجی فیروز (Voigt, 1983)، دالما (عابدی، شریفی، ۱۴۰۱ ,Hamlin 1975:111;) و تپه صوفیان (شریفی،۱۴۰۲) در شمال غرب ایران به‌دست آمده است. در واقع در وهلهٔ نخست مشابهت سنت سفالی تپهٔ قشلاق با تپهٔ دالما مطرح می‌شود. این شباهت‌ها در طرح‌های تزیینی و فراوانی سفالینه‌های منقوش دیده می‌شوند. همچنین در قشلاق تأثیرات سنّت فرهنگی زاگرس مرکزی را با حضور سفالینه‌های BOB و ROB در دوره مس و سنگ میانی و تأثیرات سنّت سفالینه‌های بین‌النهرین را نیز با حضور سفال‌های شبه سینی‌های حسونایی می‌توان مشاهده کرد (Lloyd, Safar and Braidwood 1945: pl. XIV, Level: 1). بر این مبنا نتایج کاوش نشان داد که از دوره‌ی مس وسنگ قدیم تا پایان مرحله گودین VII که معرف بخشی از دوره‌ی مس وسنگ قدیم/میانی و جدید شرق زاگرس مرکزیست، در این محوطه استقراری بدون وقفه برقرار بوده و نهایتاً در اواخر دوره مس وسنگ جدید همزمان با افق فرهنگی گودینVII ، این زیستگاه بدون هیچ دلیل روشنی متروک گردیده است؛ هر چند پس از آن، تنها برای دو مرحله‌ی بسیار کوتاه در دوره‌ی مفرغ جدید و آهن III برای مدتی استقراری کوتاه مدت در آن شکل گرفت، بنابراین قشلاق برای همیشه متروک گردید و دیگر هیچوقت مورد سکونت مجدد قرار نگرفت. این الگوی استقرار به روشنی حکایت از اهمیت این محوطه برای دوران مس وسنگ به‌ویژه حد فاصل گذر از نوسنگی جدید به فرهنگ مس و سنگ است (Motarjem & Sharifi,2018:83) [1].

در کاوش قشلاق چند قطعه فلز مسی به‌دست آمد. بطور کلی دسترسی به فلز مس و عمل‌آوری آن در دوره مس و سنگ یکی از مهمترین شاخص‌های این دوران به شمار می‌آید که برای اولین بار در این دوره ظهور کرده است. در دوره مس و سنگ ادوات سنگی طی فرایندی تدریجی جای خود را به ابزارهای مسی داد. معادن مس به فراوانی در ساختار زمین‌شناسی فلات ایران بصورت مس آزاد و طبیعی، سنگ‌های معدنی اکسیده و سنگ‌های معدنی سولفوره یافت می‌شوند. عنصر مس به حالت آزاد در توده‌های بزرگ یا به شکل ذرات پراکنده در سنگ‌های آتشفشانی در قشر زمین وجود دارد. کانی‌های گوگرددار و سولفوره مهمترین مواد اولیه مس را تشکیل می‌دهند که فراوان‌ترین ذخایر معدنی مس در فلات ایران است. مسی که در طبیعت به حالت متالیک ظاهر می‌گردد مس بومی یا مس بکر نامیده می‌شود. مس بومی اغلب در بستر رودخانه یا در عمق بسیار اندک و تقریبا در نزدیکی سطح زمین یافت می‌شود (Talaei, 2011 :127). در کاوش‌های باستان‌شناختی تپه قشلاق، چند قطعه فلز از جنس مس، با تکنیک چکش کاری به دست آمد. مقدار فراوان قطعات سنگ مس بصورت سولفات مس یافت گردیده که نشانگر این است که استخراج فلز مس و فن ریخته‌گری در این زیستگاه رواج داشته است. هدف نگارندگان از انجام آنالیز در این پژوهش شناخت آلیاژ فلزات در هزاره پنجم ق. م و بررسی ریز ساختار اشیا و چگونگی ساختار اشیای فلزی است.



شکل ۱- موقعیت قشلاق در نقشه

پیشینه پژوهشی

شهرستان بیجار تا قبل از سال ۱۹۷۱ عملا هیچ کار مستقلی اعم از کاوش و یا بررسی باستان‌شناسی انجام نگرفته بود. در این سال سوئینی با انجام یک بررسی دشت‌های اصلی از حوضه جنوبی شمال غرب تا مرزهای زاگرس مرکزی در همدان را مورد بررسی قرار داد (swiny, 1975).از دیگر پژوهش‌های شهرستان بیجار می‌توان به بررسی سد تالوار (حیدریان، وحدتی نسب،۱۳۸۸)، کاوش‌های باستان‌شناسی تپه رضا آباد توسط محمدی‌فر و کاوش‌های تپه قشلاق که توسط مترجم در همان سال انجام گردید اشاره نمود (مترجم، شریفی ۱۳۹۳،۱۳۹۷)، لایه‌نگاری کلنان (ساعد، ۱۳۹۰) و محوطه شماره ۱۱ تالوار (ولی پور،۱۳۸۹)، از دیگر پژوهش‌های بیجار است. استقرارهای مس و سنگ در شرق زاگرس مرکزی با استفاده از نتایج حاصله از کاوش‌های تپه های سه گابی و گودین روشن گردیده است. کاوش‌های سه گابی توسط موزه سلطنتی اونتاریو به سرپرستی لوین انجام یافت (Levin and Young,1986:17,Henrickson,1983:478,Henrickson,1985:66,McDonald 1979, Young 1969). سفال مس و سنگ قدیم در غرب زاگرس مرکزی در ماهیدشت از حفریات چغاماران و سیاه بید شناسایی شده است ...در بررسی‌های ماهیدشت سفال دالما گزارش شده و دو محوطه چغاماران و سیاه‌بید مورد کاوش قرار گرفته‌اند (Henrickson and Vitali,1987:38).

روش پژوهش

روش گردآوری اطلاعات بر اساس مطالعات کتابخانه‌ای و آزمایشگاهی بود. مطالعات آزمایشگاهی شامل آنالیز XRDآنالیز پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی EDXبه منظور شناسایی ترکیب کلی قطعات فلزی است. این آنالیز می‌تواند با استفاده از انرژی اشعه ایکس منحصر به فرد ساطع شده از نمونه، نوع عنصر و درصد وزنی یا اتمی آنرا تشیص بدهد. آنالیز EDAXتوانایی‌های منحصر به فردی در مقایسه با دیگر روش‌های تعیین عنصری مانند XRFو ICP دارد. این روش می‌تواند عناصر سبکی همانند اکسیژن و کربن و یا هالوژن‌ها را تشخیص دهد. در نتیجه امتیاز بزرگی برای تخمین این عناصر در نمونه‌های به خصوص آلی دارد. آنالیزها بر روی چهار نمونه قطعات مسی حاصل از کاوش باستان‌شناسی قشلاق انجام شد.

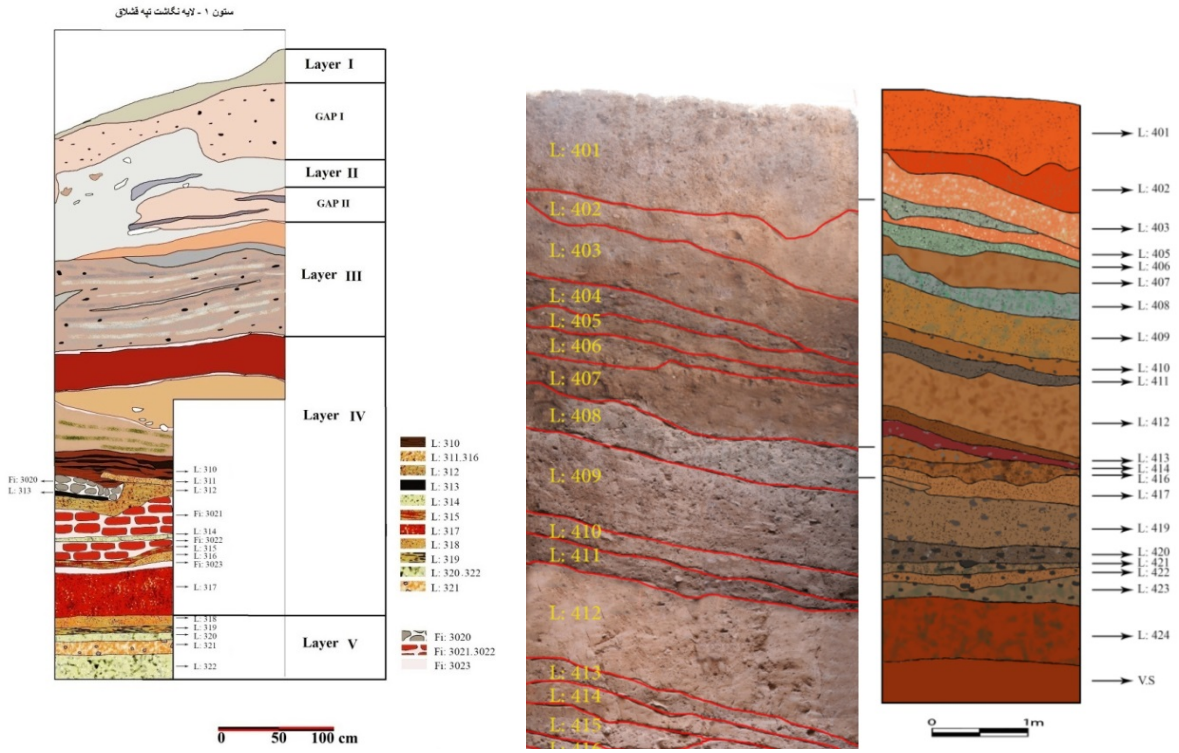
تپه قشلاق

نتایج کاوش در تپه قشلاق منجر به شناسائی محوطه‌ای از دوران مس وسنگ در منطقه مرتفع حدفاصل بین دامنه‌های شرق زاگرس مرکزی و حوضه جنوبی دریاچه ارومیه گردید. در حالی‌که قبلا ارتباطات فرهنگی ساکنان این دو منطقه در مطالعات باستان‌شناسی مطرح شده بود اما هنوز از وجود مکان‌های واسطه‌ای در این میان اطلاعاتی در دست نبود. این منطقه جزو مناطق کمتر شناخته شده است که با مناطق دورتر در ارتباط بوده است. تپه قشلاق محوطه‌ای است واقع درمرکز دره‌ای به همین نام که به صورت یک کریدور طبیعی این دو منطقه را به‌هم وصل می‌کند و داده‌های باستان‌شناسی آن در برهم‌کنش

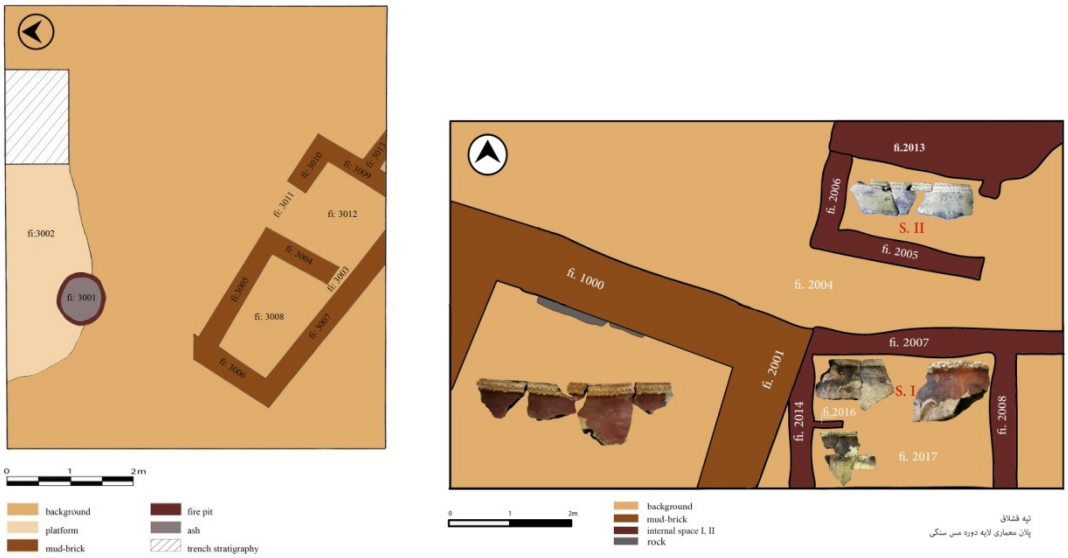
فرهنگی دوره مس وسنگی دو منطقه دیده می‌شود. این منطقه جزو پهنه فرهنگی دالماست. در قشلاق که طی کاوش‌های باستان‌شناسی بیش از ۱۴ متر نهشت از فازهای مختلف دوره مس وسنگی شناسائی شد (شکل ۳-۲)، شامل پنج دوره فرهنگی است که با شاخصه‌های فرهنگ دالما در تحتانی‌ترین نهشت و آثار نوع گودین VII در فوقانی‌ترین نهشت تا اواخر دوره مس وسنگی جدید ظاهر شده است (Motarjem & Sharifi,2014;2018a;b;2023). کاوش‌های باستان‌شناسی این محوطه تداومی کامل از بقایای استقراری این دوران را نشان داد. نتایج بدست آمده از سه فصل کاوش تصویر روشنی از بافت معماری، توالی استقرار و دیگر مواد فرهنگی از دوره مس‌وسنگ با مشخصه فرهنگ دالما و دوره گودین VIIرا نشان می‌دهد (شکل ۴-۵). مطالعه مواد فرهنگی این محوطه ارتباط نزدیک ساکنان این منطقه با ساکنان شرق زاگرس مرکزی در دره‌های کنگاور از یک سو و ارتباط با فرهنگ‌های حوضه دریاچه ارومیه و ساکنان فرهنگ حسونا در شمال میان‌رودان را از سوی دیگر نشان می‌دهد. داده‌های به‌دست آمده از کاوش تپه قشلاق وابستگی بیشتر با فرهنگ‌های شمال غرب ایران (سنت دالما) را بیشتر از زاگرس مرکزی نشان می‌دهد. این امر بدون شک به خاطر موقعیت استراتژیکی این منطقه به علت واقع شدن در یکی از گذرگاه‌های طبیعی است که در طول تاریخ معبر ارتباط بین این دو منطقه با همدیگر بوده است. تا قبل از احداث جاده‌های فعلی، جاده تاریخی همدان- آذربایجان از این محل عبور نموده که خود در یک بستر بسیار کهن‌تر قرار داشته است؛ لذا ما این مکان را به عنوان یک محوطه حایل در بین سه منطقه فلات مرکزی، شمال غرب و غرب ایران می‌شناسیم که داده‌های باستان‌شناسی آن تاثیر و تاثراتی با هر سه منطقه را نشان می‌دهند.



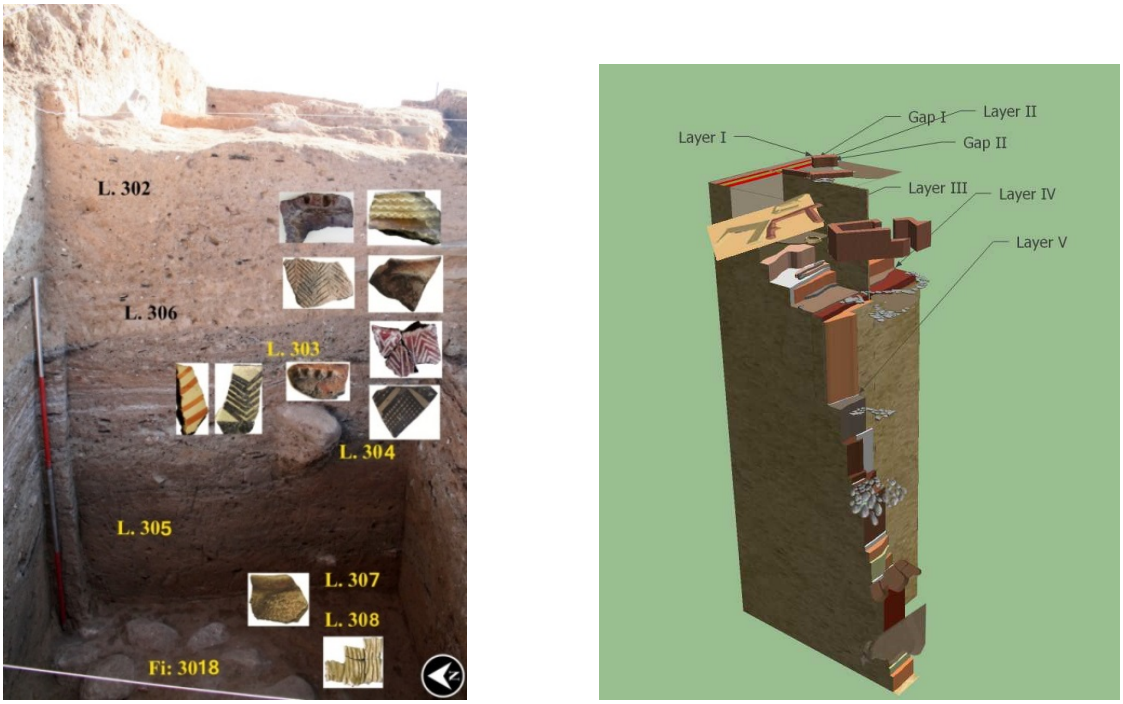
شکل ۲- نمایی از تپه قشلاق و سه بعدی لایه‌های فرهنگی قشلاق



شکل ۳- سکشن ترانشه‌های T.T. A.VI و T.T.C.VI



شکل ۴- بقایای معماری مس‌وسنگ جدید فاز Iو فاز T.T. A.VI،II



شکل ۵- طبقات معماری قشلاق (۱۴ متر ارتفاع) و لایه‌های فرهنگی مس‌وسنگ میانی



شکل ۶- گونه سفال مس‌وسنگ جدید

محوطه	تاریخ ابتدا و انتهای استقرار	معماری	افق سفالین	ویژگی تکنیکی سفالینه ها
حاجی فیروز	۵۰۰۰-۶۰۰۰ ق. م	خشت خام و کف دارای اندود قرمز اجاق-تنور-انبارک-کوره	نوسنگی جدید	نقوش ژئومتریک هندسی-نقش کنده-سینی پوست کنی
دالما	۴۵۰۰ ق. م	چینه با اندودی از گل	مس و سنگ قدیم	سفال منقوش و ایمپرس
قشلاق	۵۵۰۰ ق. م ۵۰۰۰ ق. م ۳۹۰۰ ق. م ۳۸۰۰ ق. م ۳۶۰۰ ق. م	۱-خشت با لایه نازکی از گچ و پی سنگی ۲-مصالح سنگی.	مس و سنگ قدیم-میانه و جدید. مفرغ. III آهن	نقوش هندسی نوع دالما نقوش هندسی نوع پیزدلی و سه گابی-BOB-ROB سفال نوع گودین VII-VI سفال نخودی

پیزدلی	- 3900 4500	گزارش آن منتشر نشده	مس و سنگ میانه	سفال نوع عبید
Mound C سه گابی. فازشهن آباد	۴۲۰۰ ق. م (۴۵۰۰) 5125.5220±22BC)	۲ ساختمان تفکیک شده	مس و سنگ قدیم	
Mound B سه گابی و گودین (فاز طاهرآباد) VIII XYZ ترانشه	۸۰+ ۳۶۷۵ ق. م ۴۶۰۰-۳۸۵۰	دارای چند فاز معماری. مصالح ساختمانی :آجر	مس و سنگ میانه	سفال مونو کروم-بایوکروم-دالما عبید-ایمپرس BOB ROB
گودین VII فاز حسین آباد	۳۷۰۰ و ۳۴۰۰.	چینه با پی سنگی	مس و سنگ جدید	سفالهای ضخیم با پوشش نخودی و تزیینات طنابی زیر لبه-دسته بلند و باریک روی بدنه
گودین VI چشمه نوش	۳۱۰۰-۳۴۰۰ ق. م. فرا مس و سنگ	دیوارها از چینه و آجر		سفال خشن-سفال معمولی
گودین V	دوره اوروک	دیوارهای خشتی و چینه ای		سفال خشن-سفال معمولی کاسه های لبه واریخته

مشخصات محوطه های حوضه جنوب دریاچه ارومیه و زاگرس مرکزی

بررسی و نتایج مطالعات و آزمایشاتEDX /XRD [۳]

کشف فلزات و دست‌یابی به فنون متالورژی آزمایشات از اهمیت ویژه‌ای در مطالعات زمین‌شناسی، معدن و مهندسی علم مواد برخوردار است چرا که با آزمایشات فلزگری از جمله آنالیز EDX و XRD می‌توان برای شناسایی و تعیین کمی عناصر و ترکیب شیمیایی کلی فلزات بهره برد. فن‌اوری فلز به عنوان یکی از مهم‌ترین فرایندهای فرهنگی جوامع بشری است، به طوریکه کشف آهن پدیدآورندۀ بزرگ‌ترین انقلاب صنعتی در تاریخ بشر و مبنای تقسیم بندی دوران پیش ازتاریخ قرار گرفته است (Talaei,2011:548). فلات ایران به دلیل غنی بودن از مواد خام، محل برخی از اولین نوآوری‌ها و فرایندهای متالورژی یا فلزکاری کهن به دلیل غنای فرهنگی به شمار می‌رود (Frame, 2010:1700). طی دهه‌های گذشته ایران به عنوان یکی از مناطق مهم فلزگری دوران پیش از تاریخ مطرح شده، به گونه‌ای که بسیاری از مطالعات آزمایشگاهی و میدانی بر آثار فلزگری به‌دست آمده از کاوش‌های باستان‌شناسی ایران تمرکز یافته است (Thornton, 2009; Helwing, 2013 & Oudbashi et al., 2012). ایران جزو یکی از مناطق مرتفع جنوب غربی آسیا در خط مقدم نوآوری و فن‌آوری از هزاره هفتم تا دوم پ. م بوده است (Thornton, 2009: 301). ارتفاعات ایران با منابع معدنی غنی خود به خوبی به عنوان یکی از نقاط مهم متالورژی اولیه شناخته شده است (Helwing & Pigott, 1999). یکی از مزایای عمده چرخه متالورژی این است که با استفاده از مصنوعات، خواص مادی و فنی فلز را با نیازها و خواسته‌های جامعه تطبیق دهد. این مدل، فرآیند تولید فلز را به تعدادی از مراحل بعدی تقسیم می‌کند، از استخراج اولیه تا ذوب و شکل‌دهی، استفاده و رسوب، دور ریختن یا بازیافت. رویکردهای باستان‌شناسی مبتنی بر فرهنگ مادی هستند و به دلیل ماهیت خود تمایل به تأکید بر داده‌های مادی دارند، با این حال، جایگزینی این داده‌ها در بافت اجتماعی فرآیندی ضروری است که به عملکرد جوامعی که این اشیاء را ساخته و استفاده می‌کنند، برمی‌گردد (Helwing, 2021). دوره مس و سنگ با روش بسیار ابتدایی ذوب مس مشخص می شود (Frame, 2004: 20). ایران به دلیل منابع طبیعی غنی خود که شامل توده‌های بزرگی از سنگ‌های فلزی است، همواره به‌عنوان تامین‌کننده اصلی فلز برای ایالات اولیه میان‌رودان و همسایگان آن مطرح بوده است (Wertime 1964, 1967; Helwing

2021،). بیش از ۹۵ درصد از معادن فلزی کشور براساس شواهد برجامانده از فعالیت‌های معدن‌کاری پیشین، کشف و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. اساس این مطالعات بر پایهٔ شواهدِ باقی مانده از استخراج فلزات، ذوب و استحصال انجام می‌گیرد. کانی‌های مسی و کربنات‌های مس با رِخ نمونه‌ای رگه‌ی، مالاکیتی و آزوریتی بر روی سطح زمین از ابتدا توجه انسان را به خود جلب کرده است (Emami, 2017:99). آنالیزهای EDX /XRD می توانند برای کمک به تفسیر ساختاری نمونه‌ها استفاده شوند (Scott, 1991)، بنابراین جهت شناخت تجزیه عنصری نمونه‌های بدست آمده از آنالیز آزمایشگاهی بهره گرفته می‌شود. منطقهٔ قشلاق نیز به دلیل قرارگرفتن در یکی از مهم‌ترین مناطق معدنی و کانی‌سازی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، لذا اساسی‌ترین پرسش این پژوهش بررسی ترکیبات عنصری، اشیای مکشوفه از تپه قشلاق (اشکال ۸-۷) و چگونگی روش‌های ساخت اشیای فلزی در هزاره پنجم ق. م بوده است؟ پیش از آنالیز آماده‌سازی در نمونه‌های فلزی و بررسی ریزساختار میکروسکوپی انجام شد. در بسیاری از مواد، دانه‌های تشکیل دهنده آنها دارای ابعاد میکروسکوپی هستند و قطری در حدود میکرون دارند و اجزا با استفاده از میکروسکوپ‌ها دیده و بررسی شدند که در ذیل نتیجه آزمایشات و میزان عناصر ذکر گردیده است.



شکل ۷- قطعات مسی مکشوفه از قشلاق، T.T. A.VI



شکل ۸- طرح تک یافته‌های فلزی، T.T.D.IV-Locus:415-Layer:3

آنالیز EDX نمونه ۱ سرپیکان فلزی

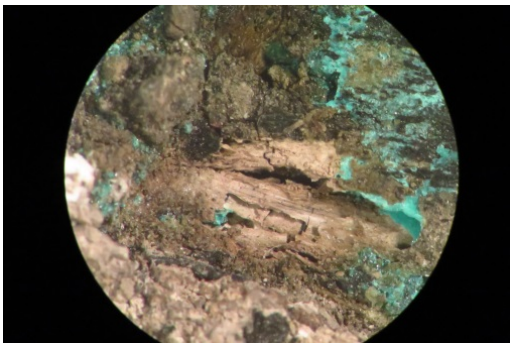
این نمونه بخشی از سرپیکان فلزی است که از لایه‌های مس و سنگ جدید قشلاق طبقه III بدست آمده است (شکل ۹). آزمایش EDX نشان داد که سطح این سرپیکان علاوه بر محصولات رنگی خوردگی با رسوبات نسبتا زیاد خاکی پوشیده شده که از جهت خوردگی‌های زیر رسوبی دارای اهمیت است. در سطح نمونه شواهدی از خوردگی فعال مشاهده می‌شود. شواهد به‌دست آمده از مشاهدات ماکروگرافی از جمله مطالعات میکروسکوپی انجام شده با بزرگ‌نمایی (بین ۵۰X-۶X)، نشان‌دهنده خوردگی شی از نظر رنگ و ریخت‌شناسی اثر است. خوردگی بیشتر در قسمت لبه تیغه باعث آسیب الکتروشیمیایی و به دنبال

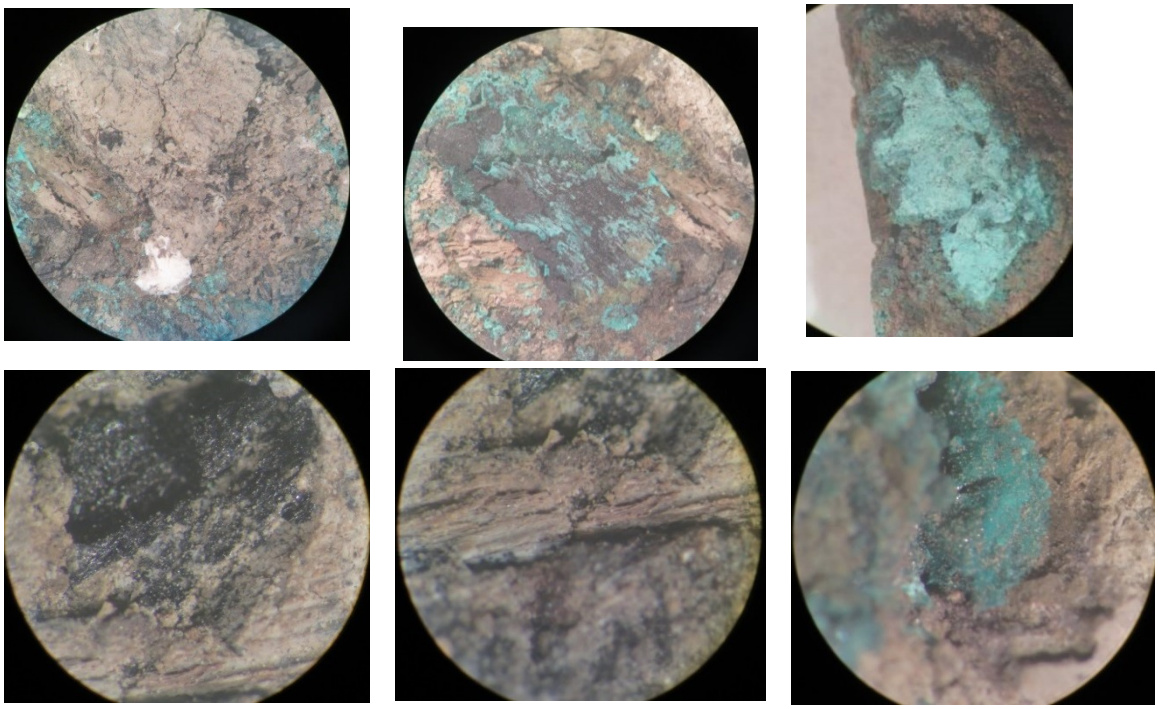
آن آسیب فیزیکی گشته است که این مورد احتمال دارد با کار انجام شده در آن متناسب باشد. جهت بررسی‌های دقیق‌تر مطالعات ساختاری با وجود وسعت خوردگی در نمونه یاد شده، نمونه‌برداری از قسمت مرکزی سرپیکان صورت گرفت و آماده‌سازی نمونه انجام شد (شکل ۱۰). نمونه‌های برداشت شده جهت آنالیز از دو قسمت شی بوده و خوردگی‌های مشابهی را نشان داده است. در آنالیز انجام شده توسط XRD عناصر آتاکامیت، نانتوکیت، کوارتز، کوپریت، بروکانتیت و کلینوآتاکامیت شناسایی شده است (جدول ۲۲ -۱).

آنالیز کلی صورت گرفته توسط آنالیز EDX در سطح نمونه شواهدی از عناصر آلیاژی مشاهده نمی‌شود، ولی فازهایی با درصد بالای سرب به صورت پراکنده در سطح فلز موجود می‌باشد. در تصاویر میکروسکوپ نوری (متالوگرافی) در سطح نمونه حفره‌هایی دیده می‌شود که این حفره‌ها در قسمت‌هایی شامل محصولات اکسید مس است که در تصاویر میکروسکوپ روبش الکترون قابل بررسی و مطالعه است. در آنالیز انجام شده توسط میکروسکوپ روبش الکترون، فازهایی به صورت روشن نشان دهنده اکسید مس می‌باشند (بنگرید به شکل ۱۱ مشخص شده با فلش زرد در تصویر میکروسکوپ الکترونی). در مورد وجود حفره‌های اکسیدی مس می‌توان گفت در ساخت فلزات خالص از سنگ معدن، عناصر ناخالص موجود در سنگ معدن به روش اکسیداسیون کاهش می‌یابد. بیشتر این ناخالصی‌ها میل ترکیبی بیشتری به اکسیژن نسبت به مس دارند. در واقع به یک‌باره عناصر ناخالص مقادیرشان بسیار کم شده و سپس اکسیژن در مس مایع وارد می‌شود. طی سرد شدن، آلیاژ متحمل یک واکنش یوتکتیک شده و محلول جامد α غنی از مس و اکسید مس Cu_2O تشکیل می‌شود. بدیهی است بعد از عملیات حرارتی ساختار یوتکتیک مشخصات خود را از دست می‌دهد و تنها اکسیدها ممکن است به صورت آخال‌هایی ظاهر شوند. این سازوکار تشکیل اکسیدهای مس پراکنده در ریز ساختار این نمونه دیده می‌شود که در تصاویر میکروسکوپ نوری پلاریزان مشخص شده است (شکل ۱۲).

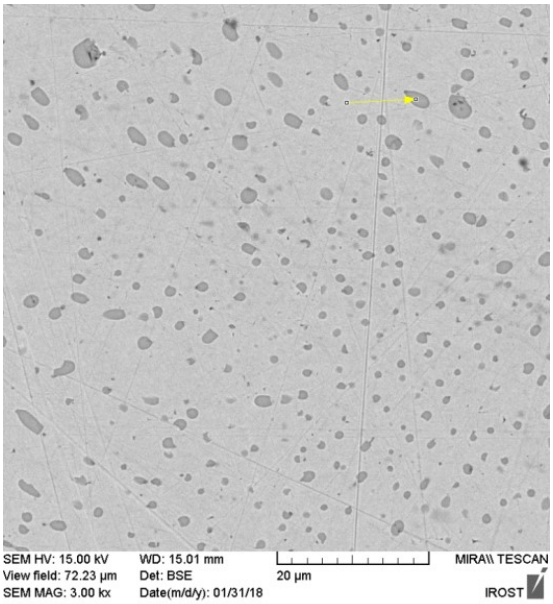


شکل ۹- سرپیکان قبل و پس از پاک‌سازی، T.T. A.VI





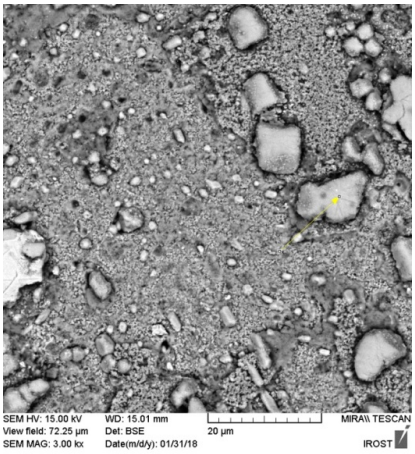
شکل ۱۰- استرئومیکروسکوپ از تنوع محصولات خوردگی مس بر روی سطح قطعه نمونه با بزرگ‌نمایی ۶ برابر



شکل ۱۱- میکروسکوپ روبش الکترون از حفره‌های پرشده از محصولات اکسیدی در زمینه فلزی

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Formula	HConf	Cat#
O	Ka	36.1	5.8838	0.1027	0.0895	17.10	45.03	0.5236		18.14	0.00
Cu	Ka	89.6	1.0271	0.8973	0.7821	82.90	54.97	0.9433		86.09	0.00
				1.0000	0.8716	100.00	100.00				0.00

جدول ۱- آنالیز EDX از ناحیه اکسید مس



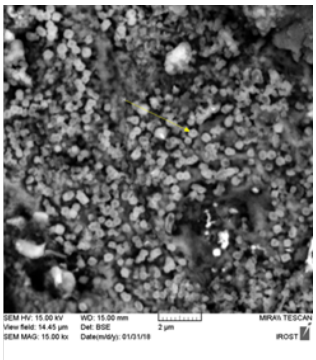


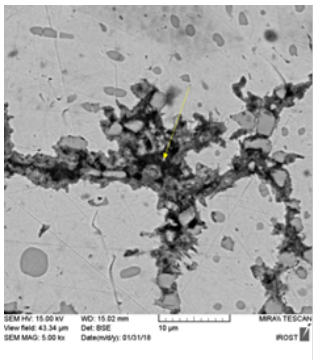
شکل ۱۲- میکروسکوپ نوری انعکاسی با بزرگ‌نمایی ۱۲۵ برابر از نمونه آماده سازی شده قبل از حکاکی سطحی شامل حفرات پر شده از محصولات اکسیدی می‌باشد؛ و تصویر میکروسکوپ روبش الکترونی اکسید مس

جدول ۲- آنالیز نقطه ای EDX از فازهای اکسیدی مس

lt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	HConf	Cat#
O	Ka	37.4	13.2549	0.1048	0.0911	17.38	45.53	0.5243	18.42	0.00
Cu	Ka	90.7	0.8184	0.8952	0.7786	82.62	54.47	0.9424	85.78	0.00
				1.0000	0.8698	100.00	100.00			0.00

به‌منظور تشخیص عناصر اکسیژن و مس، فازهای اکسیدی در چند نقطه از سطح نمونه آنالیز شدند که مشخص گردید درصد آنها تقریبا نزدیک به‌هم می‌باشند. علاوه بر این کوپریت در محصولات سطحی نمونه نیز گزارش شده است. کوپریت یا اکسید مس Cu_2O در شرایط مختلف بر روی آثار تاریخی تشکیل می‌شود. نسبت به درجه خلوص و اندازه ذرات از محدوده رنگی زرد، نارنجی، قرمز تا قهوه‌ای تیره مشاهده می‌شود. کوپریت در اثر اکسیداسیون مس تشکیل می‌شود و در صورتی که شرایط مناسب باشد، می‌تواند نقش لایه محافظ را ایفا نماید. اما در حضور آنیون‌های مهاجم مثل کلرید، کوپریت نمی‌تواند از فلز محافظت نماید. در واقع یون‌های کلرید به عمق لایه کوپریت نفوذ کرده و باعث خوردگی فلز می‌گردند. حضور تری هیدروکسی کلریدهای مس $(Cu_2)_2OH_3Cl$ مانند آتاکامیت و پاراتاکامیت نشانه خوردگی فعال بوده و می‌تواند گاهاً نشانه بیماری و از بین رفتن شی باشد که در این نمونه همراه با کوپریت، آتاکامیت نیز شناسایی شده است (جدول ۵-۴-۳). آتاکامیت معمول‌ترین ایزومر در میان تری هیدروکسی کلریدهای مس در اشیاء باستانی است و به صورت پوشش یکنواخت شبیه دانه‌های شکر با رنگ سبز تیره بر روی اشیاء با پایه مس دیده می‌شود (شکل ۱۳).





شکل ۱۳- تصویر میکروسکوپ روبش الکترونی از محصولات کلریدی و تصویر میکروسکوپ روبش الکترونی

جدول ۳- آنالیز EDX از قسمت‌های کلریدی سطح نمونه

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Formula	Ox%	Pk/Bg
O	Ka	33.9	13.6910	0.1052	0.0838	20.65	46.83	0.4059		0.00	23.53
Cl	Ka	117.7	1.4070	0.1897	0.1512	17.41	17.82	0.8685		0.00	17.46
Cu	Ka	64.6	0.9220	0.7051	0.5621	61.93	35.36	0.9076		0.00	20.25
				1.0000	0.7972	100.00	100.00			0.00	

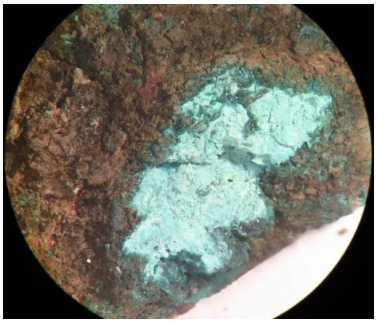
جدول ۴- آنالیز EDX از قسمت‌های کلریدی سطح نمونه

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Formula
O	Ka	15.2	15.1166	0.0418	0.0353	10.81	27.39	0.3268	
Cl	Ka	228.9	2.3352	0.3280	0.2773	31.12	35.58	0.8911	
Cu	Ka	65.0	0.6799	0.6302	0.5329	58.07	37.04	0.9178	
				1.0000	0.8456	100.00	100.00		

جدول ۵- آنالیز EDX

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Formula	Ox%	Cat#
O	Ka	33.4	10.7008	0.1003	0.0790	20.71	46.02	0.3816		0.00	0.00
Cl	Ka	153.6	0.9255	0.2402	0.1892	21.66	21.72	0.8738		0.00	0.00
Cu	Ka	62.3	0.9516	0.6595	0.5197	57.64	32.26	0.9016		0.00	0.00
				1.0000	0.7879	100.00	100.00			0.00	0.00

حضور رطوبت و کلر امکان به وجود آمدن محصولات کلریدی مانند نانتوکیت (کلرور مس یک ظرفیتی) که در این نمونه توسط XRD شناسایی شده را تسهیل می‌کند که هیدرولیز آن باعث تشکیل هیدروکسی کلریدهای مس از جمله پاراتاکامیت (کلرور مس دو ظرفیتی) سبز رنگ می‌گردد و در نهایت بیماری سرپیکان مسی نیز نتیجه نهایی تأثیر آنیون مهاجم کلرید است. این امر باعث ایجاد فشار و تنش فیزیکی در شیء می‌گردد که باعث به‌وجودآمدن ترک و یا قطعه قطعه شدن و گسیختگی است. حضور مقداری محصولات خوردگی شامل کلرید در داخل پاتین یک شیء دلیل بر این نیست که شیء لزوماً به بیماری مبتلا است (شکل ۱۴). اما ممکن است به سادگی مراحل خوردگی کلرید در نواحی مشخص، به صورت موضعی در حال انجام باشد، بنابراین نشست کلرید مس I درداخل مس و یا در داخل پاتین می‌تواند باعث عدم پایداری اساسی شود. از آنجایی که یون‌های کلرید اغلب به وسیله واکنش‌های الکتروشیمیایی به قسمت‌های عمیق‌تر لایه‌های خوردگی رانده می‌شوند، کلریدها ممکن است با کوپریت که در مراحل خوردگی از محصولات تشکیل شده، پوشیده شوند و یا به صورت لایه لایه های ساندویچی مشاهده گردند. نانتوکیت معمولا در شرایطی که کربنات یا قشری از خاک در منطقه خارجی زنگار حضور داشته باشد (مانند این نمونه) یافت می‌شود و یا در داخل لایه کوپریت پنهان می‌شود. این ترکیب ممکن است مشکلات زیادی را در طول زمان برای پایداری اشیاء باستانی ایجاد کند. تشکیل چنین حفراتی با وجود ترکیبات کلریدی باعث از بین رفتن کل مغز فلزی در شی گشته است.



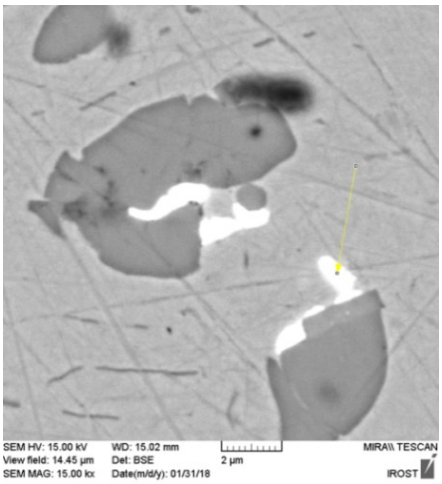
شکل ۱۴- شواهدی از محصولات کلریدی در سطح شیء

از موارد دیگر وجود یون گوگرد در این نمونه هم در محصولات خوردگی و هم در زمینه فلزی است. در اشیای مسی شاهد حضور یکی از عناصر سولفات‌های مس به نام بروکانتیت[۱] با فرمول $Cu_4(OH)_6SO_4$ هیدروکسی سولفات مس II که توسط دستگاه پراش سنج اشعه ایکس گزارش شده، هستیم. بروکانتیت[۲] به عنوان پاتینی پایدار برروی آلیاژهای مس در مجاورت با اتمسفر بوجود می‌آید. ولی حضور این ترکیب که بیشتر در آثار روباز به چشم می‌خورد و می‌تواند مربوط به خاک باشد. مقدار این عنصر با درصد خیلی کم در آنالیز کلی نمونه در بررسی‌های میکروسکوپ روبش الکترون و آنالیزگر EDX گرفته شده از سطح نمونه در فازی همراه با سرب با درصد خیلی کم دیده شده است (جدول ۶).

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	HConf	Cat#
O	Ka	31.4	10.2444	0.0986	0.0795	19.51	45.20	0.4074	20.78	0.00
S	Ka	1.2	0.7710	0.0017	0.0014	0.16	0.19	0.8441	0.22	0.00
Cl	Ka	110.4	0.7710	0.1803	0.1453	16.75	17.51	0.8677	17.33	0.00
Cu	Ka	65.0	0.9238	0.7193	0.5796	63.58	37.10	0.9116	66.46	0.00
				1.0000	0.8058	100.00	100.00			0.00

جدول ۶- آنالیز EDX کلی از سطح نمونه

در بزرگ‌نمایی تصاویر میکروسکوپ الکترونی فازهایی به رنگ روشن دیده می‌شوند که دارای درصد بالایی سرب هستند (جدول ۷). هر کدام از این مواد وجودشان در ساختار فلز می‌تواند دلیل و تاثیر خاص داشته باشد. در تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی از سطح نمونه فازهای سرب همراه با ارسنیک مشاهده می‌شود (شکل ۱۵).



شکل ۱۵- میکروسکوپ الکترون روبشی از فاز روشن حاوی درصد بالای سرب همراه با آرسنیک

جدول ۷- آنالیز EDX

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF
O	Ka	5.4	3.7424	0.0170	0.0144	4.23	21.60	0.3415
Si	Ka	4.5	3.7424	0.0052	0.0045	0.63	1.83	0.7092
Cu	Ka	38.2	0.5849	0.4254	0.3618	31.81	40.92	1.1375
As	La	37.4	3.7424	0.0900	0.0766	14.66	15.99	0.5224
Ag	La	3.1	3.7424	0.0118	0.0101	1.28	0.97	0.7865
Pb	Ma	118.8	3.7424	0.4505	0.3831	47.40	18.70	0.8083
				1.0000	0.8504	100.00	100.00	

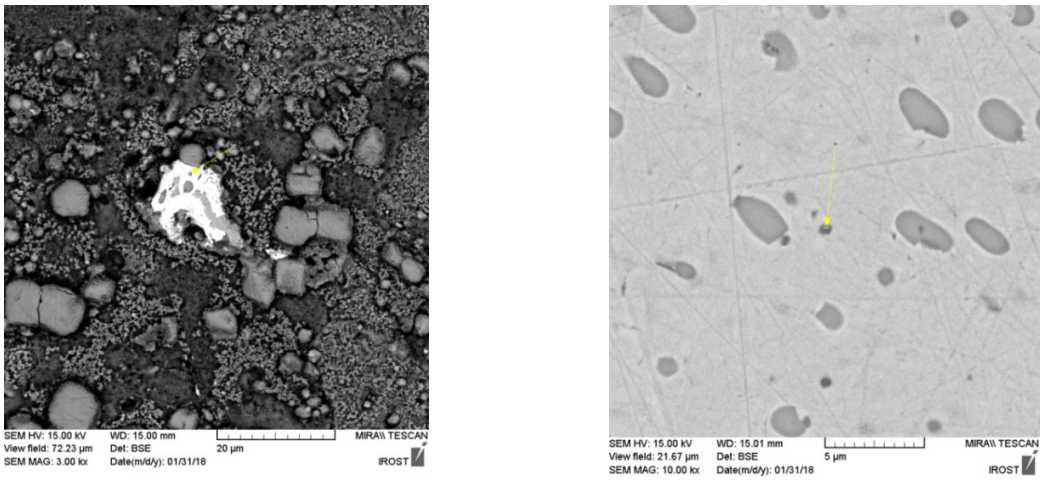
از آنجا که سرب و مس در حالت مایع در هم حل نمی شوند، طی فرایند انجماد در دماهای پایین‌تر سرب شروع به انجماد کرده و چنانچه سرعت انجماد بالا باشد در ساختار نهایی، سرب به صورت دانه‌های پراکنده دیده می شود. آرسنیک نیز در بسیاری از سنگ معدن‌ها وجود دارد. نتیجه حضور ارسنیک در تولید مس با درجه سختی بیشتر موثر واقع می‌گردد که این خاصیت برای ساخت ابزار بسیار ضروری است. همچنین حضور آن به دلیل آنکه سبب روان شدن جریان مذاب می‌گردد، کمکی به امور

ریخته‌گری است. اشیاء مسی که دارای بیش از ۱٪ آرسنیک باشند بیانگر استفاده و آگاهی گذشتگان از سنگ‌های معدنی مس غنی از آرسنیک و یا اختلاط عمدی آرسنیک باسنگ‌های معدنی مس می‌باشد. آرسنیک خالص خاصیت چکش‌خواری مس را در سرما زیاد می‌کند، همچنین خواص مکانیکی و سختی فلز را افزایش می‌دهد.

ذوب مسی که حاوی کمی آرسنیک یا آنتیموان است راحت‌تر بوده و ریخته‌گری آن نیز ازمس خالص سهل‌تر است. حداکثر حلالیت آرسنیک درمس ۸ درصد است و جزئی که در این محدوده حاصل می‌شود محلول جامد نرم وشکل پذیر (می باشد، افزایش آرسنیک در مس موجب خارج شدن فاز کوپریت که در ضمن استخراج مس از سنگ معدن به وجود می‌آید نیز می‌شود. در این مورد اکسید آرسنیک حاصل می‌شود که تبخیر شده و از مذاب جدا خواهد شد. فاز(حاصل از آلیاژهای مس- آرسنیک) همان خواص مکانیکی جزء آلیاژ مس- قلع را داراست.

لازم به ذکر است که در یک نگاه به خصیصه زمین‌شناسی منطقه بیجار درمی یابیم که ازنظرساختاری در منطقه آتشفشانی بیجارتکاب در زمان میوسن بالایی پلیوسن تکاپوی ولکانیسم آغاز شده و سر آغاز این تکاپو بصورت ماگماتیسم نیمه نفوذی بوده و تا به امروز بصورت آتشفشان های نیمه فعال ادامه دارد. این آتشفشان‌ها در امتداد خطی با جهت شمال باختری جنوب خاوری در پهنه سنندج سیرجان قرار گرفته‌اند. فعالیت‌های ژئوترمالی در ارتباط با ولکانیسم جوان منطقه می‌باشد. بخارهایی که از ماگماهای زیرین فرار کرده آرسنیک را وارد سیستم گرمابی نموده سپس، آرسنیک در اثر انتشار طبیعی وارد آب زیرزمینی شده است (Sayareh,2007:3).

فازهای کوچک تیره رنگ در زمینه سر پیکان قشلاق وجود دارند که دارای درصد بالایی نیکل همراه با مس و اکسیژن را نشان می‌دهند. نیکل کاملا در مس محلول و دیاگرام تعادل آن کاملا کلاسیک می‌باشد و آلیاژهای حاصل در هر نسبتی شامل یک فاز است. البته در این نمونه به صورت فازهایی جدا دیده می شوند که احتمال دارد ناشی از ناخالصی باشد. اضافه کردن نیکل به آلیاژ باعث می‌گردد که خواص جالب توجهی پدیدار گردد. مهم‌ترین این خواص تغییر انبساط حرارتی آلیاژ با مقدار نیکل است. وجود نیکل در آلیاژ باعث سختی شده و آلیاژ سختی خود را تا حرارت‌های نسبتاً بالا حفظ می‌کند. در مطالعات انجام شده به وسیله محققین در یک کار آزمایشگاهی شبیه‌سازی شده مشخص شده است که در هنگام ذوب سنگ معدن مس نیکل‌دار، نیکل به مس وارد نمی‌شود مگر اینکه درجه حرارت بیش از ۹۵۰ درجه سانتی گراد باشد. محتمل است که مس از یک سنگ معدنی نیکل‌دار استخراج شده باشد (شکل ۱۶).

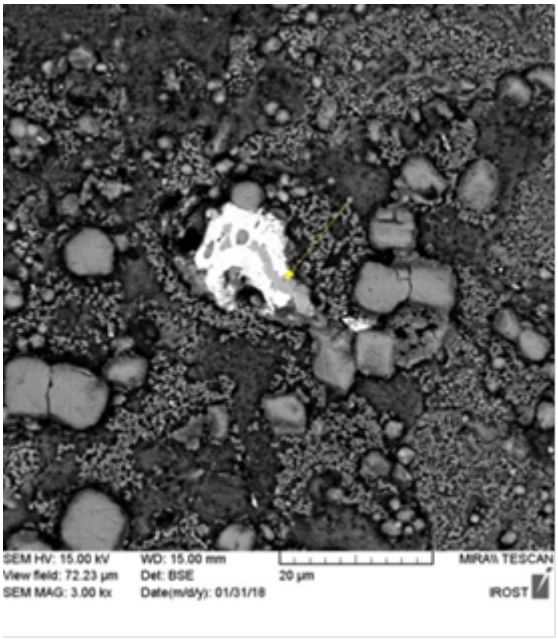


شکل ۱۶ - میکروسکوپ روبش الکترونی و آنالیز نقطه‌ای آن از فازهای تیره رنگ حاوی نیکل

در بررسی سطح نمونه توسط میکروسکوپ روبش الکترونی فازهایی روشن دیده می‌شوند که آنالیز نقطه‌ای آنها توسط آنالیزگر EDX نشان دهنده حضور فاز غنی از نقره می‌باشد (شکل ۱۷). حضور نقره به صورت فازی کاملا جدا در نمونه همراه با گوگرد احتمالا ناخالصی‌هایی از سنگ معدن می باشد که وارد نمونه شده است (جدول ۸).

جدول ۸- آنالیز EDX

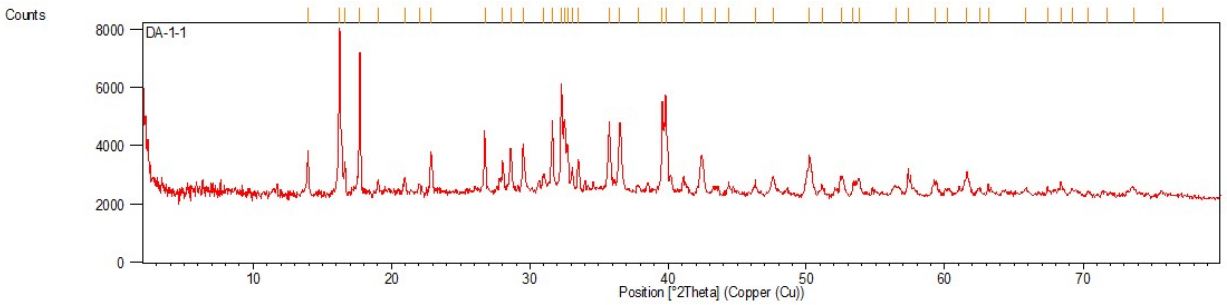
Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF
S	Ka	35.8	1.9515	0.0372	0.0363	3.43	10.13	1.0589
Cl	Ka	14.0	1.9515	0.0161	0.0157	1.44	3.85	1.0859
Cu	Ka	5.8	0.2737	0.0450	0.0439	4.08	6.08	1.0772
Ag	La	335.2	1.9515	0.9016	0.8795	91.05	79.93	0.9659
				1.0000	0.9754	100.00	100.00	



شکل ۱۷- در قسمتهایی به رنگ خاکستری در کنار فازهای غنی از نقره مس به صورت خالص به همراه اندکی اکسیژن تشکیل فاز جدایی را داده است.

آنالیز XRD

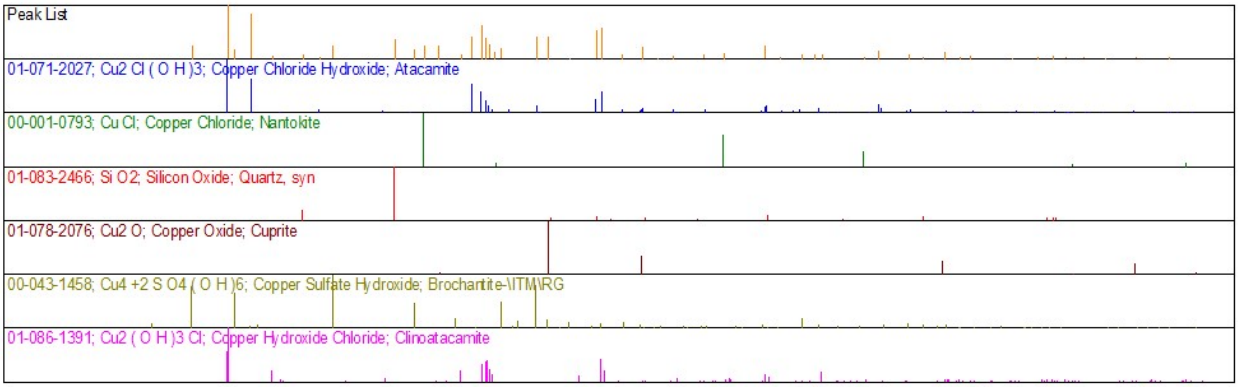
اطلاعات کامل آزمایش XRD مربوط به طیف گیری از نمونه DA-1-1در نمودار ۱ آورده شده است که شامل شرایط طیف گیری به شرح زیر است: طول موج بکار برده شده ترکیبی از K-Alpha1 و K-Alpha2 به ترتیب ۱.۵۴۰۶۰ و ۱.۵۴۴۴۳ آنگسترم بوده که از آند مس بدست می‌آید. محدوده طیف‌گیری از ۲teta برابر دو درجه تا هشتاد درجه بوده که با step size ۰.۰۲۵ گرفته شده است. این طیف گیری در شرایط ۴۰kV و ۳۰mA گرفته شده است. طیف نمونه DA-1-1 در نمودار ۱ آورده شده است.



نمودار ۱ – طیف XRD نمونه DA-1-1

نمودار ۲ نتایج بدست آمده از نرم افزار تخصصی بررسی طیف‌های XRD را نشان می دهد، بررسی این نتایج ترکیبات زیر را برای نمونه DA-1-1بدست می‌دهد. مقدار نسبتا زیادی آتاکامیت Cu2Cl(OH) در کنار مقداری کوپریت (Cu2O) و کوارتز (SiO2) و نانتوکیت (CuCl) و مقدار کمی ترکیبات سولفیدی را نشان می‌دهد (نمودار ۲).

Cu2Cl(OH)+ Cu2O+ SiO2+ CuCl.



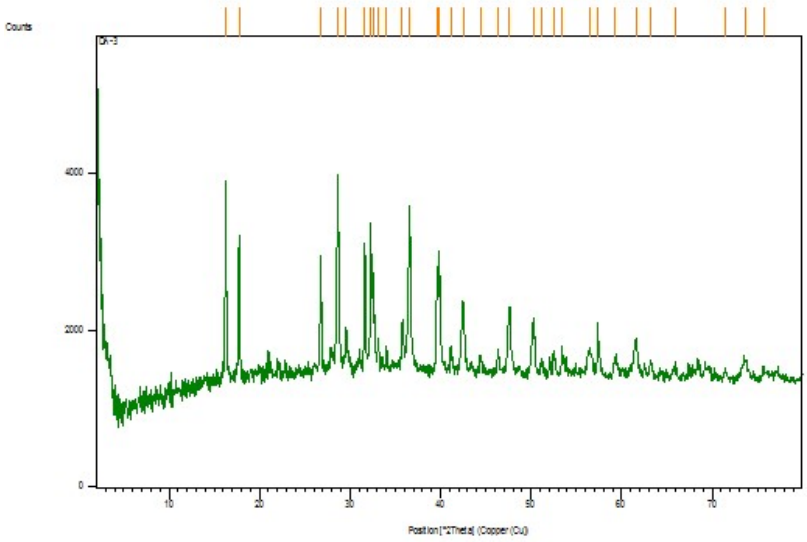
نمودار ۲ – نتایج پیشنهادی ترکیبات نمونه DA-1-1

آنالیز EDX نمونه ۲ / میله مسی

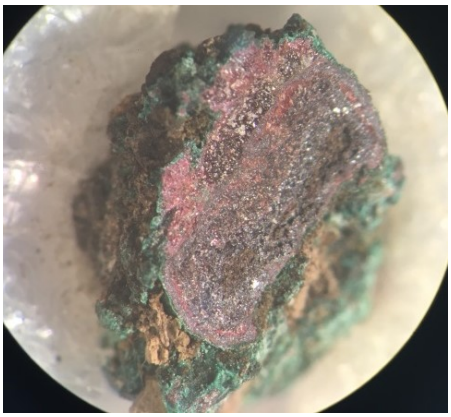
در لایه ۳۰۳، طبقه III قشلاق میله مسی بدست آمد. کوپریت، نانتوکیت و آتاکامیت محصولات خوردگی هستند که توسط دستگاه پراش سنج اشعه ایکس شناسایی شدند (شکل ۱۹- ۱۸). لایه کوپریت لایه سطحی است که فوراً ایجاد می‌شود و زمانی که مراحل خوردگی ادامه وگسترش پیدا می‌کند، یون‌های مس به سمت خارج مهاجرت می‌کنند و سبب رشد لایه کوپریت به مقدار بیشتر از حد معمول می‌شوند که مقدار متفاوتی لایه‌های کوپریت به وجود می‌آید و در نهایت باعث از بین رفتن مغز فلزی شی می‌شود. در نمونه مورد بررسی در تصویر سطح مقطع آن قابل مشاهده است. پیشرفت خوردگی تا اندازه ای است که به طور کامل مغز فلزی از بین رفته است (نمودار ۳).



شکل ۱۸- میله مسی



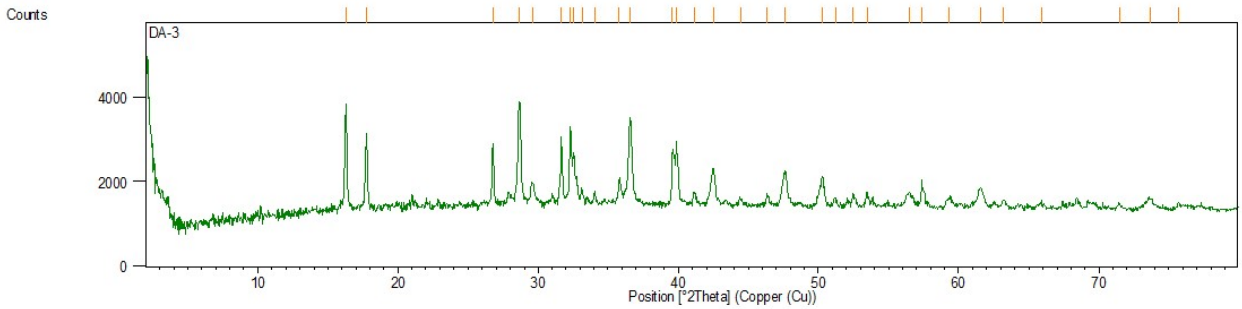
نمودار ۳ – طیف XRD نمونه DA-2



شکل ۱۹- از سطح مقطع نمونه

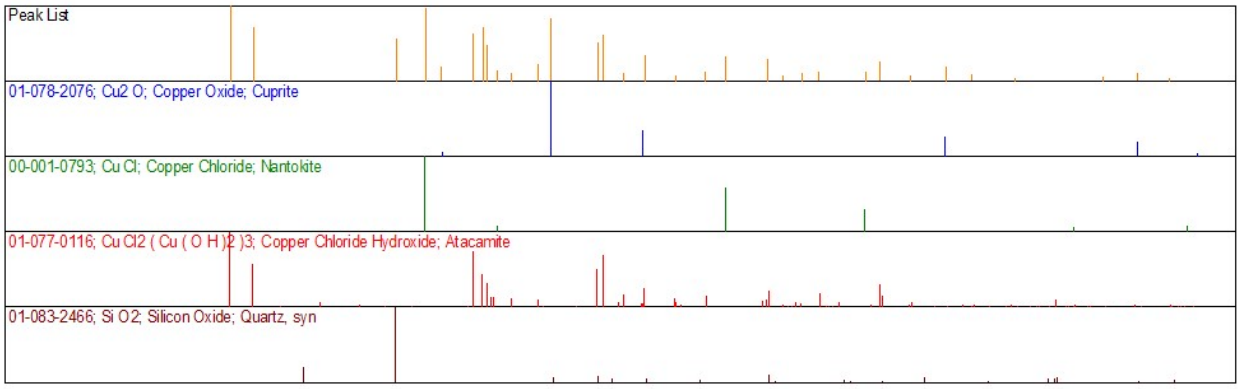
آزمایش XRD: نمونه ۲ - نمونه DA-2 (محصولات خوردگی سبز پررنگ)

اطلاعات کامل مربوط به طیف گیری از نمونه DA-3در پیوست آورده شده است که شامل شرایط طیف گیری به شرح زیر است: طول موج بکار برده شده ترکیبی از K-Alpha1 و K-Alpha2به ترتیب ۱.۵۴۰۶۰ و ۱.۵۴۴۴۳ آنگستروم بوده که از آند مس بدست می‌آید. محدوده طیف‌گیری از ۲teta برابر دو درجه تا هشتاد درجه بوده که با step size ۰.۰۲۵ گرفته شده است. این طیف گیری در شرایط ۴۰kV و ۳۰mA گرفته شده است. طیف نمونه DA-3 در نمودار ۴ آورده شده است.



نمودار ۴ – طیف XRD نمونه DA-2

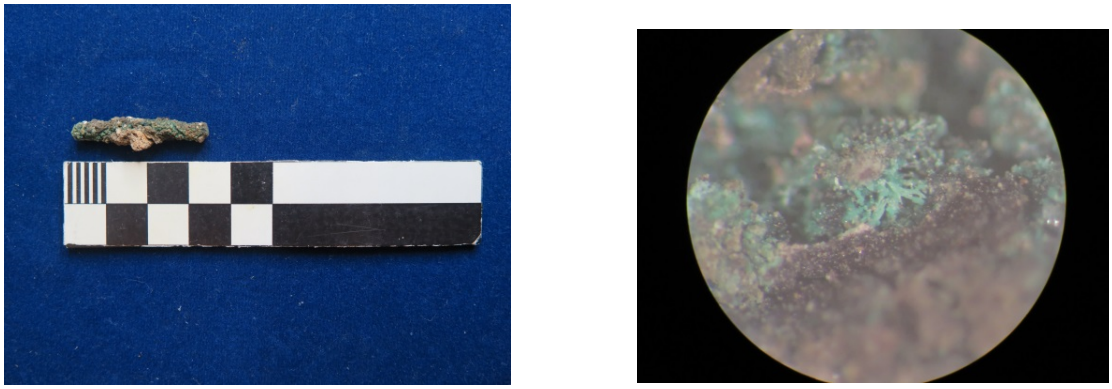
نمودار زیر نتایج بدست آمده از نرم افزار تخصصی بررسی طیف های XRD را نشان می دهد، بررسی این نتایج ترکیبات زیر را برای نمونه DA-3بدست می‌دهد: کوارتز (SiO2)، آتاکامیت (Cu2Cl)OH، کوپریت (Cu2O) و نانتوکیت (CuCl) در کنار مقداری عناصر تریس که در نمودار ۵ آورده شده است.



نمودار ۵- پیشنهادی ترکیبات نمونه DA-2

آنالیز EDX نمونه ۳ / میله کوچک مسی

میله کوچک مسی نیز از لایه‌های مس و سنگ جدید قشلاق بدست آمده است (شکل ۲۱ -۲۰). نتیجه آنالیز نشان داد که در محصولات خوردگی این نمونه مالاکیت گزارش شده است. در صورت وجود یون‌های کربنات در محیط، مالاکیت شکل خواهد گرفت. در محیط‌های حاوی کربنات، کوپریت می‌تواند بطور مستقیم به مالاکیت تبدیل شود. مالاکیت می‌تواند ساختاری لایه‌ای با کوپریت تشکیل دهد. این نمک‌ها بر روی اشیاء فلزی دفن شده در زیر زمین ایجاد پاتین می‌کنند بخصوص در جایی که اولین محصول تشکیل شده بر سطح فلزات مسی و یا آلیاژهای مس کوپریت باشد. مالاکیت با فرمول $CuCO_3Cu(OH)_2$ به رنگ سبز کمرنگ است ... مالاکیت و آزوریت زمانی که آلیاژهای مس در تماس با آب‌های موجود در خاک قرار داشته و یا هنگامی که رطوبت در سطح آلیاژ مس متراکم شود و در تماس با دی اکسید کربن قرار گیرد، شکل می‌گیرند. در صورتی که CO_2 محیط کم باشد و در محیط قلیایی احتمال حضور مالاکیت بیشتر است. همانطور که در تصاویر مشاهده می‌شود استحاله کامل فلز روی داده است و لایه ضخیم اکسید مس تشکیل شده است. برش نمونه و مطالعه مقطع عرضی آن با استفاده از استرئومیکروسکوپ، نابودی کامل فلز را نشان می‌دهد. وسعت لایه اکسیدی کوپریت در مقابل لایه سبزرنگ محصولات ثانویه در تصویر بهتر نمایان است (نمودار ۶).

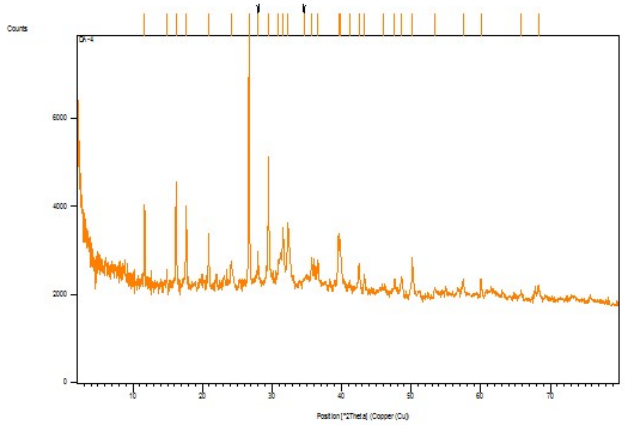


شکل ۲۰- نمونه شماره DA3(محصولات خوردگی سبز پررنگ)

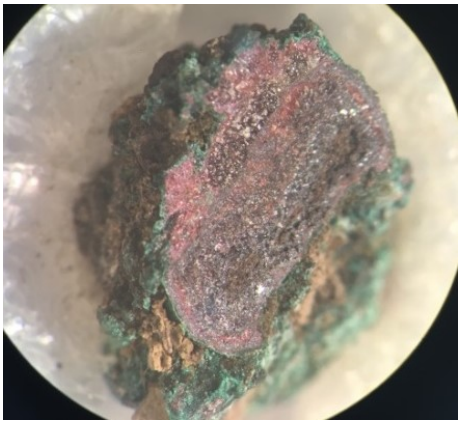
Anchor Scan Parameters

Dataset Name:	DA-3
File name:	E:\XRD test\95-12\1027-9512-0200\DA-4.xrdml
Sample Identification:	DA-4
Comment:	Configuration=Configuration1, Owner=User-1, Creation date=2015-04-21 11:29:23 AM Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Minimum step size 2Theta:0.001; Minimum step size Omega:0.001 Sample stage=Reflection-Transmission Spinner PW3064/60; Minimum step size Phi:0.1 Diffractometer system=XPERT-PRO Measurement program=Faalnazari, Owner=User-1, Creation date=2015-04-21 11:30:46 AM Fine Calibration Offset for 2Theta = 0.605 deg Configuration=Configuration1, Owner=User-1, Creation date=2015-04-21 11:29:23 AM Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Minimum step size 2Theta:0.001; Minimum step size Omega:0.001 Sample stage=Reflection-Transmission Spinner PW3064/60; Minimum step size Phi:0.1 Diffractometer system=XPERT-PRO Measurement program=Faalnazari, Owner=User-1, Creation date=2015-04-21 11:30:46 AM Fine Calibration Offset for 2Theta = 0.605 deg Batch program=Faalnzari, Owner=User-1, Creation date=2015-04-21 11:30:46 AM
Operator:	KEFA Company
Raw Data Origin:	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis:	Gonio
Start Position [°2Th.]:	2.0191
End Position [°2Th.]:	79.9671
Step Size [°2Th.]:	0.0260
Scan Step Time [s]:	37.9950
Scan Type:	Continuous
PSD Mode:	Scanning
PSD Length [°2Th.]:	3.35
Offset [°2Th.]:	0.0000
Divergence Slit Type:	Fixed
Divergence Slit Size [°]:	1.0000
Specimen Length [mm]:	10.00
Measurement Temperature [°C]:	25.00
Anode Material:	Cu
K-Alpha1 [Å]:	1.54060
K-Alpha2 [Å]:	1.54443
K-Beta [Å]:	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio:	0.50000
Generator Settings:	40 mA, 40 kV
Diffractometer Type:	0000000011079535
Diffractometer Number:	0
Goniometer Radius [mm]:	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]:	100.00

Graphics



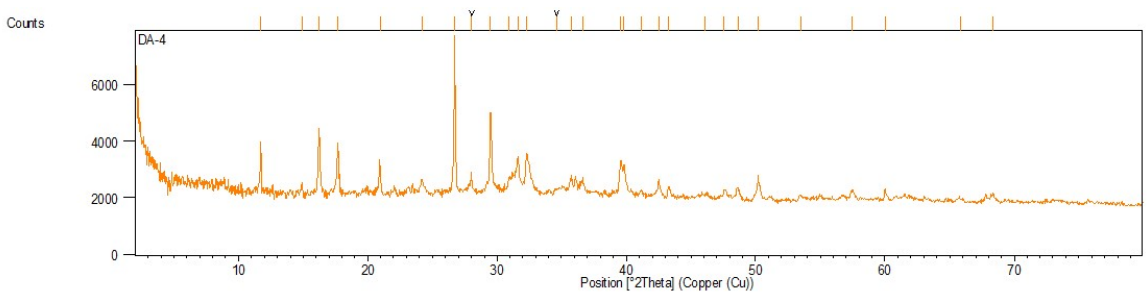
نمودار ۶ – طیف XRD نمونه DA-3



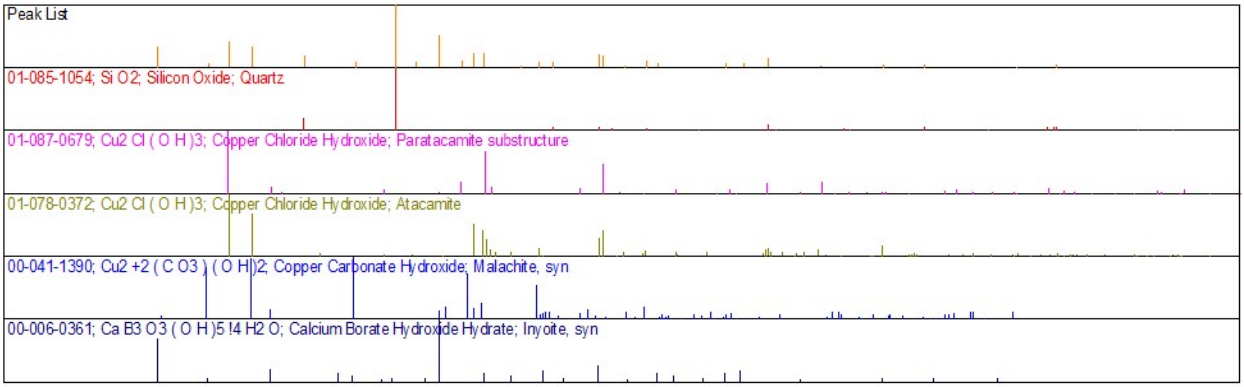
شکل ۲۱- سطح مقطع نمونه

آزمایش XRD نمونه شماره 3 - نمونه DA-3 (محصولات خوردگی سبز تیره)

اطلاعات کامل مربوط به طیف گیری از نمونه DA-3در پیوست آورده شده است که شامل شرایط طیف گیری به شرح زیر می باشد: طول موج بکار برده شده ترکیبی از K-Alpha1 و K-Alpha2به ترتیب ۱.۵۴۰۶۰ و ۱.۵۴۴۴۳ آنگستروم بوده که از آند مس بدست می‌آید. محدوده طیف گیری از ۲teta برابر دو درجه تا هشتاد درجه بوده که با ۰.۰۲۵step size گرفته شده است. این طیف گیری در شرایط ۴۰kV و ۳۰mA گرفته شده است. طیف نمونه DA-3 در نمودار ۷ آورده شده است.



نمودار ۷ – طیف XRD نمونه DA-3



نمودار ۸– نتایج ترکیبات نمونه DA-3

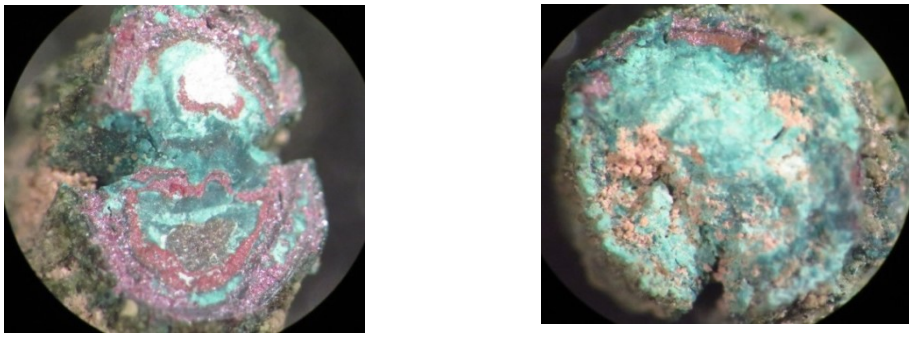
نمودار ۸ نتایج بدست آمده از نرم افزار تخصصی بررسی طیف‌های XRD را نشان می دهد، بررسی این نتایج ترکیبات زیر برای نمونه DA-3قابل دیدن است: مقدار زیادی کوارتز (SiO2) و آتاکامیت (Cu2Cl)OH، در کنار مقدار کمی مالاکیت CO3(OH2) Cu2(CO3) و ماده‌ای نظیر پاراتاکامیت (CU2Cl)OH3(بنگرید به نمودار ۸).

-نمونه ۴ / حلقه مسی

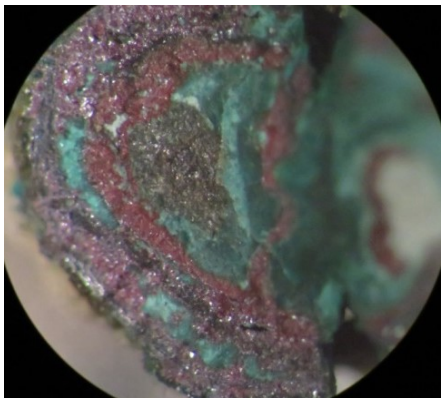
حلقه مسی از لایه مس و سنگ جدید قشلاق بست آمده است. همین‌طور که در تصاویر سطح مقطع نمونه مشاهده می شود به علت پیشرفت خوردگی به طور کامل شی فلزی از بین رفته است و تمام فلز تبدیل به محصولات خوردگی مس شده است. می‌توان در تصویر عمق نفوذ محصولات خوردگی سبز رنگ (احتمالا کلریدی) را در قسمت مرکزی نمونه مشاهده کرد (شکل ۲۴- ۲۳-۲۲).



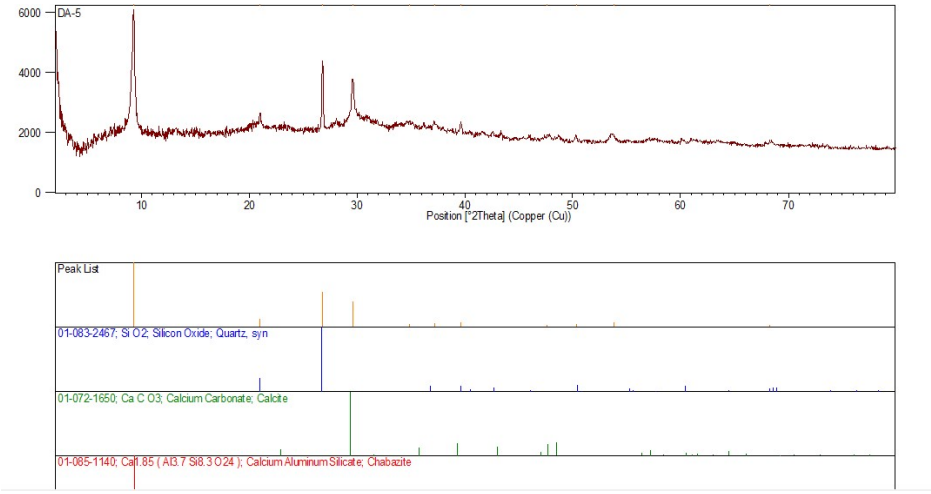
شکل ۲۲ - استرئومیکروسکوپ محصولات خوردگی سطحی با بزرگ‌نمایی ۱۵ برابر



شکل ۲۳- استرئومیکروسکوپ از سطح مقطع نمونه با بزرگ‌نمایی ۱۸ برابر



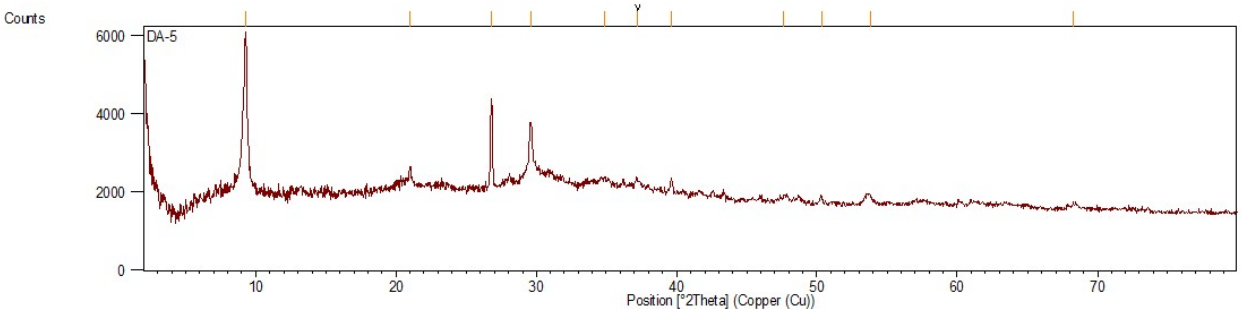
شکل ۲۴ – استرئومیکروسکوپ از سطح مقطع نمونه با بزرگنمایی ۲۵ برابر



نمودار ۹- نتایج ترکیبات نمونه DA-1-2

آزمایش XRDنمونه DA-4(محصولات خوردگی سبز پررنگ)

اطلاعات کامل مربوط به طیف گیری از نمونه DA-4در پیوست آورده شده است که شامل شرایط طیف گیری به شرح زیر می باشد: طول موج بکار برده شده ترکیبی از K-Alpha1 و K-Alpha2به ترتیب ۱.۵۴۰۶۰ و ۱.۵۴۴۴۳ آنگستروم بوده که از آند مس بدست می‌آید. محدوده طیف گیری از ۲teta برابر دو درجه تا هشتاد درجه بوده که با step size ۰.۰۲۵ گرفته شده است. این طیف گیری در شرایط ۴۰kV و ۳۰mA مشخص شده است. طیف نمونه DA-5 در نمودار ۱۰ آورده شده است. ترکیبات زیر را برای نمونه DA-4بدست می‌دهد : مقدار نسبتا زیاد کوارتز (SiO2) و کلسیت (CO3Ca)، در کنار مقدار زیادی از ماده رسی یا تالک نمودار ۱۰- ۹).



نمودار ۱۰– طیف XRD نمونه DA-4

بحث و نتیجه

فلزگری باستانی یکی از فرایندهای بسیار مهم فرهنگی است که از هزاه پنجم ق. م در دامنه‌های شرق زاگرس مرکزی انجام یافته است. تپه قشلاق بیجار از محوطه‌های بسیار مهم و ارزشمند دامنه شرق زاگرس مرکزی است که در ادبیات باستان‌شناسی منطقه شمال غرب و زاگرس مرکزی تاثیر به سزایی داشته است. در جریان کاوش چهار قطعه شی مسی از جمله سرپیکان، میله و حلقه‌های مسی بدست آمد. بر روی نمونه‌ها آنالیز XRD و EDX انجام شد. پراش اشعهٔ ایکس و شناسایی و آنالیز محصولات خوردگی با استفاده از دستگاه XRD انجام شد. هر نمونه، الگوی پراش متفاوتی دارد که با استفاده از آن و به کمک یک مولد پرتوی ایکس تک موجی، اطلاعاتی از کانی‌های موجود در نمونه‌های باستانی را ارائه می‌دهد. سوال این پژوهش، چگونگی عناصر فلزی در نمونه‌های قشلاق بود که در پاسخ به پرسش فوق و بر اساس آنالیز EDXباید اذعان نمود که کانی اصلی تشکیل دهندهٔ قطعات مسی قشلاق عناصر کوپریت (اکسید مس)، سرب، آتاکامیت و پاراتاکامیت (تری هیدروکسی کلریدهای مس$Cu_{2)\ O}H_3Cl$ ، آرسنیک، نیکل و نانتوکیت می‌باشند. نتایج مطالعات بیانگر این مساله بود که فاز اصلی تشکیل دهنده این فلزات مس بوده هر چند که شرایط محیطی باعث آسیب‌دیدگی فراوان قطعات مسی شده است. حضور نقره به صورت فازی کاملا جدا در نمونه همراه با گوگرد احتمالا ناخالصی‌هایی از سنگ معدن می‌باشد که بصورت ناخالصی وارد نمونه شده است. حضور آرسنیک باعث درجه سختی مس شده و چون باعث روان شدن جریان مذاب می‌گردد در ریخته‌گری اهمیت می‌یابد. در نمونه ۱(سرپیکان) نیکل هم یافت شده است که باعث تغییر انبساط حرارتی آلیاژ می‌شود. به‌طور کلی بر اساس آزمایشات EDX /XRD به این نتیجه رسیدیم که عنصر اصلی در فلزات مزبور مس بوده است. در آنالیز XRD حضور شاخص عناصر کوارتز (SiO2)، آتاکامیت (Cu2Cl)(OH، کوپریت (Cu2O) و نانتوکیت (CuCl) شناسایی گردید که با آزمایش EDX همپوشانی داشته است. نتایج آنالیز نمونه‌های حاص از کاوش باستان‌شناسی قشلاق در عصر مس و سنگ جدید، بیانگر استفاده از مس ناخالص در ساخت آن‌هاست و عناصر فلزی دیگر مانند ارسنیک، سرب و روی به میزان زیاد شناسایی شده‌اند. لازم به ذکر است که هیچ سرباره‌ای در حین کاوش بدست نیامد. همچنین نتایج آنالیز نشان داد که نمونه‌ها دارای خوردگی زیادی بوده و به شدت آسیب دیده‌اند. در مجموع فروپاشی جمعیتی محوطهٔ قشلاق در اواخر مس وسنگ جدید همزمان با گودین VII اتفاق افتاده است. احتمالا به دلیل ورود اقوام یانیقی به منطقه آرایش فضایی محوطه‌ها دگرگون شده و اغلب محوطه‌های دورهٔ مس‌وسنگ متروک و زیست‌گاه‌های جدید در مناطق کمربند کوهپایه‌ای به صورت بسیار پراکنده شکل گرفته‌اند.

پی‌نوشت

این ترکیب و بقیه سولفات هیدروکسیدهای هیدراته مس از محصولاتی هستند که در خوردگی‌های فعالی که به حال حاضر نزدیک- Brochantite. 1 تر هستند ایجاد می شوند، بنابراین حضور این ماده می تواند نتیجه واکنش‌های انجام شده بعد از نمونه برداری و قبل از آنالیز نیز باشد.

۲.در اواخر دوره‌ی مس وسنگ جدید قشلاق همزمان با پایان دوره‌ی گودین VII که براساس تاریخ‌گذاری‌های مطلق، افق زمانی حدود 220±4036ق. م و همچنین 3800 ± 280 ق. م. را نشان می‌دهد به یک باره نوعی گسست در تداوم استقراری این برهه‌ی طولانی به وقوع پیوسته که تحت عنوان شکاف بین دوره‌ی III و II از آن یاد شده است که در این بازه زمانی کل دره‌ی تالوار خالی از سکنه می‌گردد. این زمان به نوعی با رواج پیچیدگی‌های اجتماعی-اقتصادی مرتبط است که از نشانه‌های اشکار آن حضور مراکز تجاری وابسته به بازرگانان آغازعیلامی مانند آنچه در دوره‌ی گودین VI/V همزمان با اشغال منطقه توسط اقوام کوراارس است، مطرح می‌گردد. در این زمان با تغییر در الگوهای استقراری نَه در کنار رودخانه تالوار، بلکه در مناطق مرتفع‌تر کوهپایه‌ای نوع جدیدی از استقرار شکل می‌گیرد که بیشترین انطباق با زندگی مبتنی بر کوچ‌نشینی و دام‌داری است (Motarjem &Sharifi,2018:83)، شواهد فرهنگ تازه وارد ساکنان کوراارس در تپه پیرتاج دیده می‌شود (2022 Sharif,2021;) که فاصله کمی با قشلاق دارد.

۳. عمل‌آوری و ساخت ابزار از مس بومی به دو صورت چکش‌کاری سرد cold hammering و چکش‌کاری گرم hot hammering انجام می‌شد. در دوران مس سنگ چکش‌کاری گرم تحولی فنی در فلزگری بود. مهم‌ترین و اساسی‌ترین مرحله در فلزگری با مس هنگامی رخ داد که مردمان ساکن در بعضی از مناطق فلات ایران قابلیت ذوب و ریخته‌گری کانی‌های مس را کشف کردند. با رواج این فن، ریخته‌گری مس بصورت ساده یعنی ریخته‌گری در قالب‌های باز یا قالب‌های تک دریچه‌ای انجام می‌شد (Talaei,2011 :127).

۴. از جناب آقای دکتر کامران احمدی جهت همکاری در ارسال نمونه‌ها و انجام آنالیز قطعات سپاس‌گزاری می‌گردد.

منابع

۱. ساعد موچشی، امیر.۱۳۹۰. گاه‌نگاری نسبی و مطلق تپه کلنان، محوطه‌ای متعلق به دوره مس و سنگ میانه در غرب ایران، نامهٔ باستان‌شناسی. شماره ۱: ۵۶-۳۱.

۲. شریفی، مهناز. ۱۳۹۹. کاوش‌های باستان‌شناسی تپه قشلاق (دامنه شرق زاگرس مرکزی)، انتشارات پژوهشگاه میراث فرهنگی.

۳. شریفی، مهناز. ۱۳۹۹. کاوش‌های باستان‌شناسی تپه صوفیان، پژهشکده باستان‌شناسی، منتشر نشده.

۴. عابدی، اکبر، شریفی، مهناز. ۱۴۰۱. کاوش باستان‌شناسی تپه دالما، گزارش منتشر نشده، پژوهشکده باستان‌شناسی.

۵. .مترجم، عباس، شریفی، مهناز. ۱۳۹۳. تحلیلی بر کارکرد و ماهیت نماد کالاها و پیکرک‌های گلی در دورهٔ مس‌وسنگی تپه قشلاق تالوار، کردستان، پژوهش‌های باستان‌شناسی ایران، شمارهٔ ۷: ۴۶-۲۷.

۶. مترجم، عباس، شریفی، مهناز. ۱۳۹۷. فرایند گذار از سنت‌های فرهنگی نوسنگی جدید به مس وسنگ قدیم در پسکرانه‌های شرق زاگرس مرکزی بر اساس کاوش‌های باستان‌شناسی، شماره ۱۵: ۱۰۱- ۸۳.

۷. وحدتی نسب، حامد، حیدریان، محمود. ۱۳۸۸. گزارش مقدماتی بررسی باستان‌شناسی حوضه آبگیر سد تالوار، پیام باستان‌شناس، شماره ۱۲: ۶۸-۵۳.

۸. ولی پور، حمید رضا. ۱۳۸۵. گزارش مقدماتی فصل اول کاوش باستان‌شناسی تپه شیزر تاکستان، پژوهشکده باستانشناسی.

9. Emami,M.A.,2017. An overview of ancient copper metallurgy (copper archaeometallurgy) in the Halil-Roud region ,Parse,no (9) ,99-111.

10. Frame, Lesley., 2004. Investigations at Tal-i Iblis: Evidence for Copper Smelting During the Chalcolithic Period, Department of Materials Science and Engineering in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Bachelor of Science, Massachusetts Institute of Technology.

11. Frame, Lesley.,2010.“Metallurgical investigations at Godin Tepe, Iran. Part I: the metal finds”, Journal of Archaeological Science 37/7, 2010, pp. 1700-1715.

.Hamlin, C., 1975,“Dalma Tepe, Iran,” Iran(13) , 111–127.

12. Helwing,Barbara.,2021. Patterns of early metallurgy on the Iranian Plateau, from the beginnings to the end of the Bronze Age. pp. 201-229 in: ON SALT, COPPER AND GOLD THE ORIGINS OF EARLY MINING AND METALLURGY IN THE CAUCASUS. Archéologie(s) 5, MOM Editions, edited by Catherine Marro and Thomas Stöllner, DOI: 10.4000/books.momeditions.12567.

13. Helwing,Barbara.,2013. “Early metallurgy in Iran. An innovative region as seen from the inside”, in S. Burmeister, S. Hansen, M. Kunst, N. Müller-Scheessel (dir.), Metal matters. Innovative technologies and social change in Prehistory and Antiquity, Rahden, Leidorf, 105-135.

14. Henrickson, Elizabeth .,1983. Ceramic Styles and cultural Interaction in the Early and Middle chalcolithic of central Zagros. Iran doctoral dissertation .Department of Anthropology University of Toronto University microfilms an Arbor.

15. Henrickson,Elizabeth F.,1985. AN UPDATED CHRONOLOGY OF THE EARLY AND MIDDLE CHALCOLITHIC OF THE CENTRAL ZAGROS HIGHLANDS, WESTERN IRAN', Royal Ontario Museum,Iran,vol XXIII.

16. Henrickson,E.F,Vitali,V.,1987. The Dalma tradition :prehistoric Interregional cultural Integration in Highland western Iran, Paleorient, vol 13,No:2.

17. Levine, Louis,D;Young,C.,1986. A summary of the ceramic assemblages of the central western Zagros from the middle Neolithic to the late third millennium B.C " prehistoric de la MesopotamiaNO, 17 .18 .19 December 1984 CNRS.Paris.

18. Lloyd, S., Safar, F., Braidwood, R.J., 1945. “Tell Hassuna Excavations by the Iraq Government Directorate General ofAntiquities in 1943 and 1944,” *Journal of Near Eastern Studies* 4(4) : 255–289.

19. MC Donald ,Mary.,1979. An Examination of Mid-Holocene settlements patterns in the Central Zagros ,Region of Western Iran.Department of Antropology University of Toronto.

20. Motarjem , Abbas .,Sharifi , Mahnaz .,2014. the cultural development of Chalcolithic era in the East of Central Zagros based on Archeological Excavations in Tape Geshlagh in Bijar ,province Kurdistan, Iranian Journal of Archaeological Studies-Zahedan. Vol(4) , 31-40.

21. Motarjem, Abbas.,Sharifi ,Mahnaz.,2015. An Analysis on the Function and Nature of the Tokens and Clay Figurines from Tappe Qeshlaq of Talvar During the Chalcolithic Period, Pajohesh haye bastanshenasi ,Vol (7) , 27-46.
22. Motarjem ,Abbas.,Sharifi , Mahnaz., 2018. The Cultural Transition from Late Neolithic to Early Chalcolithic in Border Land of Eastern Central Zagros, Pajohesh haye bastanshenasi, Vol (8). 83-102.
23. Oudbashi ,O.,2012. Bronze in archaeology: a review of the archaeometallurgy of bronze in ancient Iran, in: L.Collini (ed.), copper alloys-early applications and current performance-enhancing processes, Rijek, InTech Open Access Publication, 153- 178.
24. Talaei,Hasan., 2011. Iron age in Iran, Samt publication.
25. Thornton, C. P.,2009. The Emergence of complex metallurgy on the Iranian Plateau: escaping the Levantine paradigm, Journal of World Prehistory(22) , 301-327.
26. Sayareh,A., Fanudi, Mohammad., 2007. Land Surveys Environmental science in Qorveh-Bijar area Preliminary report. Organization of Geology and Mineral Exploration.
27. Saed Mucheshi,A.,Esna-Ashari,A.,Sharifi,M.,Motarjem,A., 2023. Sources of Late Chalcolithic obsidian artefacts from Tepe Gheshlagh, Kurdistan province, western Iran, Journal of Archaeological Science: Reports,Vol (47), 103702.
28. Scott, David, A., 1991. Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals, GCI Publications.
29. Sharifi, M; Motarjem,A., 2018. The process of cultural change in the Chalcolithic period in the highlands of Western Iran at Tepe Gheshlagh,Documenta Praehistorica XLV:86-99.
30. Thornton, C. P., 2009. The Emergence of Complex Metallurgy on the Iranian Plateau: Escaping the Levantine Paradigm. Journal of World Prehistory(22) , 301-327.
31- Sharifi, M.,2021. Influence of Kura-Araxes Culture on the Inner Margins of East Central Zagros (Based on Archaeological Research on Chal Tepe Pirtaj, Kurdistan),Pajohesh haye bastanshenasi , Vol (11) : 29-53.
32. Sharifi, M., Omrani,B.,2022. A laboratory analysis of the Kura-Araxes pottery from Tepe Pirtaj using petrography and XRF techniques, ArchaeometryVolume 64, Issue 4, Pages 883-897 doi.org/10.1111/arcm.12751.
33. Voigt, M.M.,1983. Hajji Firuz Tepe, Iran: The Neolithic Settlement. Hasanlu Excavation Reports, vol. 1. Philadelphia: University of Pennsylvania.
34. Swiny, Stewart.,1975. Survey in North West Iran 1971’ East and West .Vol: 25
35. Young, T.C., Levine,L.,1974. Excavation of the Godin Project: Second Progress Report. Occasional Papers No. 26. Art and Archaeology. Toronto: Royal Ontario Museum.
36. Young, T.C., 1969. Excavations at Godin Tepe. First Progress Report. Occasional Papers No. Art and Archaeology. Toronto: Royal Ontario Museum.
37. Wertime,A., 1964. Erratum: Man's First Encounters With Metallurgy, Science ,Vol 146, Issue 3652 p. 1664 ,DOI: 10.1126/science.146.3652.1664.c.