

مطالعه فرایند تولید مفرغ در اشیاء محوطه‌ی عصر آهن مارلیک گیلان

امید عودباشی

استادیار گروه مرمت آثار تاریخی دانشگاه هنر اصفهان

مرتضی حصاری

استادیار گروه باستان‌شناسی دانشگاه هنر اصفهان

mhesari@au.ac.ir

حسین احمدی

دانشیار گروه مرمت آثار تاریخی دانشگاه هنر اصفهان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۵/۰۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۰۱
(از ص ۱۰۷ تا ۱۲۴)

چکیده

فناوری تولید و استفاده از مفرغ جهت ساخت اشیاء متنوع آیینی و کاربردی از ویژگی‌های فلزگری عصر آهن در نقاط مختلف ایران است. یافته‌های مفرغی محوطه مارلیک را می‌توان یکی از مجموعه‌های مهم فلزگری مفرغ در عصر آهن ایران دانست. می‌توان گفت که مجموعه فلزات به‌دست آمده از کاوش‌های این محوطه باستانی از لحاظ دوره، منطقه و محتوای تاریخی یکی از یافته‌های مهم باستان‌شناسی در بیش از ۸۰ سال مطالعات علمی باستان‌شناسی در ایران هستند که نیاز به مطالعه‌ی دقیق ساختار و ترکیب اجزاء تشکیل‌دهنده‌ی آن‌ها از دیدگاه فلزگری باستانی جهت شناخت هر چه بهتر این آثار مهم از نظر دوره، ضروری به نظر می‌رسد. در این مقاله، نتایج مطالعات آزمایشگاهی بر روی ترکیب شیمیایی تعدادی از اشیاء محوطه عصر آهن مارلیک ارائه شده است. تعداد ۲۵ نمونه از اشیاء مفرغی مارلیک با استفاده از روش ICP-MS آنالیز شده و نتایج آن‌ها با آنالیزهای انجام‌شده بر روی تعدادی دیگر از اشیاء مارلیک در گذشته مقایسه شده است. نتایج بیانگر تولید مفرغ با میزان قلع متفاوت در نمونه‌های مختلف است. وجود میزان قلع متفاوت در نمونه‌های مختلف می‌تواند به‌دلیل استفاده از روش‌های استحصال و آلیاژسازی غیرکنترلی، مانند استحصال توأم سنگ‌معدن‌های مس و قلع یا سماتته کردن، باشد. درعین‌حال، نمونه‌های آنالیز شده در این پژوهش از نظر میزان عناصر دیگر، مانند آرسنیک و سرب، با نمونه‌های آنالیز شده پیشین تفاوت‌هایی را نشان می‌دهند. مقایسه ترکیب نمونه‌ها از نظر میزان عناصر فرعی بر اساس نسبت آرسنیک به آنتی‌موان و نقره به نیکل نیز تفاوت‌هایی را در برخی نمونه‌ها به نمایش می‌گذارد.

کلیدواژگان: مارلیک، فلزگری کهن، مفرغ، آلیاژسازی، استحصال توأم، ICP-MS.

مقدمه

محوطه و گورستان مارلیک در غرب نوار ساحلی دریای خزر و در استان گیلان قرار دارد. محوطه مارلیک (یا چراغ‌علی تپه) گیلان یکی از مهم‌ترین محوطه‌های باستان‌شناسی عصر آهن I (نیمه‌ی دوم هزاره دوم ق.م.) ایران است (نگهبان، ۱۳۷۸؛ Abdi 2010; Haerinck 1988). این محوطه حدود ۵۰ سال قبل مورد کاوش و مطالعات باستان‌شناسی قرار گرفت. شاخص‌ترین اشیاء یافت شده از این محوطه، مجموعه اشیای فلزی شامل اشیای طلایی، نقره‌ای و مفرغی است (نگهبان، ۱۳۷۸؛ Negahban 1989; 1983; 1981). آثار فلزی به‌دست‌آمده از محوطه‌ی باستانی مارلیک از دیدگاه مبحث فناوری فلزگری و مطالعات تکنیک ساخت آثار فلزی تاریخی، نمونه‌های جالب‌توجه و خاصی هستند. اشیاء فلزی به‌دست‌آمده از حفاری‌های این محوطه یکی از معدود مجموعه‌های متعلق به نیمه دوم هزاره دوم و اوایل هزاره اول ق.م. در ایران (عصر آهن I) هستند که در یک حفاری علمی به‌دست آمده‌اند. نیاز به مطالعه دقیق ساختار و ترکیب اجزاء تشکیل‌دهنده آن‌ها از دیدگاه فلزگری باستانی جهت شناخت هر چه بهتر این آثار منحصر‌به‌فرد، از اهمیت خاصی برخوردار است. ویژگی اشیاء ساخته‌شده از آلیاژ مس محوطه مارلیک را می‌توان به‌دلیل اهمیت محوطه مارلیک به‌عنوان یک مجموعه مهم از آثار فلزی شاخص و متنوع، توجه کم به آثار ساخته‌شده از مس و آلیاژهای آن در این محوطه، کمبود اطلاعات در زمینه فلزگری هزاره دوم و اول ق.م. در ناحیه شمال ایران و وجود تعداد مناسب این گروه از اشیاء جهت انجام یک مطالعه نسبتاً گسترده در این زمینه دانست. در زمینه‌ی مطالعات فلزگری در شمال ایران، نتایج متنوع و گسترده‌ای منتشر نشده است، هرچند نتایجی از مطالعات در زمینه فلزگری در نواحی دیلمان و مارلیک در سال‌های دور انتشار یافته است (Tylecote 1972; Vatandoust-Haghighi 1977; Egami et al. 1965; Egami et al. 1966; Fukai et al. 1971; Sono et al. 1968). به‌طور کلی مطالعه در زمینه فلزگری در فلات ایران بیشتر در نواحی مرکز، جنوب و غرب ایران موردتوجه بوده است که می‌تواند تا حدی به‌دلیل وجود منابع نسبتاً گسترده به‌خصوص در نواحی مرکزی فلات ایران باشد. یکی از گزارش‌های منتشرشده در مورد آزمایش بر روی تعدادی از اشیاء محوطه مارلیک توسط «تیلکوت»^۲ انجام شده که شامل آنالیز پنج قطعه فلزی است. این اشیاء شامل یک دسته خنجر مفرغی با تیغه آهنی، یک سرنیزه آهنی، یک تیغه یا میخ آهنی، نوار باریک ساخته‌شده از آلیاژ مس و یک سرپیکان ساخته‌شده از مفرغ است (Tylecote 1972). دیگر مطالعه‌ی گسترده در این زمینه، بر روی نمونه‌های محوطه مارلیک انجام شده که بیانگر استفاده از مس ارسنیک و مفرغ (برنز قلعی) در تولید اشیاء فلزی است (Vatandoust-Haghighi 1977).

نتایج مطالعات انجام شده بر روی نمونه‌های محوطه‌ی مارلیک و محوطه‌های ناحیه دیلمان، نشان‌دهنده استفاده از مس ارسنیک و مس نسبتاً خالص در کنار مفرغ در اواخر هزاره دوم ق.م. و اوایل هزاره اول ق.م. است. میانگین میزان قلع در نمونه‌های مفرغی (به‌خصوص در محوطه مارلیک) بین ۵ تا ۷ درصد گزارش شده

1. Archaeometallurgy.

2. Tylekote

است. باین‌حال، نمونه‌هایی حاوی بیش از ۱۰ درصد قلع نیز شناسایی شده است، مانند تیغه شمشیر با حدود ۱۲ درصد قلع و چکش دو سر حاوی حدود ۱۳/۵ درصد قلع (Pigott 1990; Moorey 1982; Vatandoust-Haghighi 1977)؛ باین‌وجود، همان‌گونه که پیش‌ازین ذکر شد، مطالعات انجام شده بر روی فلزگری عصر آهن (به‌خصوص عصر آهن I شامل نیمه هزاره‌ی دوم و اوایل هزاره‌ی اول ق.م.) در ناحیه گیلان محدود به مطالعات انجام شده توسط باستان‌شناسان ژاپنی و نیز مطالعات صورت گرفته بر روی تعدادی از نمونه‌های محوطه مارلیک است که بخشی از آن‌ها نیز در زمینه فلزگری آهن و ساخت اشیاء با این فلز است.

در این مقاله، به نتایج مطالعات آزمایشگاهی جهت شناسایی ترکیب آلیاژ در تعدادی از اشیاء مفرغی محوطه مارلیک پرداخته شده است. این اشیاء شامل تعدادی از نمونه‌های مفرغی مطالعاتی هستند که از حفاری‌های دهه ۱۳۴۰ ه.ش. به سرپرستی عزت‌ا... نگهبان به‌دست‌آمده و در موزه ملی ایران نگهداری می‌شوند. هدف اصلی مقاله، شناسایی ترکیب شیمیایی آلیاژ به‌کار رفته در نمونه‌های مورد مطالعه و بحث درباره‌ی شیوه‌های آلیاژسازی مفرغ در محوطه مارلیک است؛ درعین‌حال، سعی شده است تا نتایج پژوهش حاضر با نتایج حاصل از پژوهش‌های آزمایشگاهی پیشین بر روی اشیاء مفرغی محوطه مارلیک مورد مقایسه قرار گیرند.

روش پژوهش

به‌منظور مطالعه و شناسایی ترکیب شیمیایی اشیاء فلزی به‌دست‌آمده از محوطه‌ی مارلیک، یک پژوهش آزمایشگاهی با استفاده از روش آنالیز دستگاهی طراحی شد. سعی شد تا با توجه به موضوع و محدودیت‌های آن، مانند عدم امکان نمونه‌برداری از اشیاء مختلف و محدود بودن روش‌های آنالیز قابل دسترسی، کمیت مناسبی از اشیاء مطالعاتی انتخاب شده و درعین‌حال، روش مورداستفاده پاسخ‌گوی سوالات طرح‌شده در این پژوهش باشد. مطالعات، شامل شناسایی ترکیب شیمیایی آلیاژ استفاده شده در ساخت اشیاء و میزان عناصر مختلف اصلی، فرعی و کم‌یاب موجود در ترکیب به‌منظور شناسایی روش تولید آلیاژ و مقایسه ترکیب در نمونه‌های مختلف است.

جهت انجام مطالعات فلزگری و شناسایی ترکیب شیمیایی اشیاء فلزی محوطه مارلیک، تعداد ۲۵ نمونه از اشیاء فلزی کشف شده از این محوطه انتخاب شدند. این اشیاء بخشی از اشیایی هستند که در حال حاضر در موزه ملی ایران نگهداری می‌شوند. جهت نام‌گذاری نمونه‌ها از یک نام سه جزیی استفاده شد. بدین شکل که بخش اول با حرف M به معنای مارلیک و بخش دوم با شماره ثبت اشیاء در موزه نام‌گذاری شد. در برخی موارد هر دو یا سه شیء با یک شماره در موزه ثبت شده‌اند؛ به همین دلیل، بخش سوم نام با یک عدد از ۱ تا ۳ مشخص شد که نشان می‌داد که شیء مورد مطالعه کدام‌یک از اشیاء ثبت شده در ذیل یک شماره است. برای مثال، نام دو شیء ثبت‌شده در موزه با شماره ۷۵، به ترتیب M-75/1 و M-75/2 انتخاب شدند. از سوی دیگر، شماره‌ی کارگاه محل کشف اشیاء نیز براساس اطلاعات ثبت اشیاء در موزه ملی ایران موجود است. درمجموع، اشیاء شامل ۱۰ نمونه ادوات و ابزار جنگ که بیشتر قطعات شکسته تیغه خنجر یا شمشیر را شامل می‌شوند، ۵ نمونه قطعات شکسته از صفحه‌های ساده یا تزیین‌دار، ۷ نمونه

از بخش‌های مختلف ظرف، مانند لبه یا بدنه و ۳ شیء با کاربرد تقریباً نامشخص است؛ البته اشیاء با کاربرد نامشخص در دو مورد شبیه به بخشی از یک تیغه خنجر تزئینی (نمونه‌های شماره M-275/1 و M-289/2) و در یک مورد مشابه با یک سرگرز کوچک یا شیء مشابه با آن (نمونه شماره M-291/2) هستند. مشخصات کلیه نمونه‌ها، شامل نام نمونه، شماره کارگاه محل کشف در محوطه، شماره ثبت نمونه در موزه ملی ایران، مشخصات ظاهری شامل شکل و کارکرد نمونه‌های مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. براساس اطلاعات ارائه شده در جدول ۱، شماره کارگاه محل کشف کلیه نمونه‌ها مشخص شده است؛ از سوی دیگر، بسیاری از نمونه‌های از داخل گروه‌های متنوع محوطه به‌دست آمده‌اند که شماره‌ی گور براساس اطلاعات ارائه شده توسط نگهبان در جدول ۱ ارائه شده است (نگهبان، ۱۳۷۸). در برخی موارد نمونه‌ها از درون گور کشف نشده‌اند که تنها شماره کارگاه محل کشف در جدول ۱ آمده است. شکل ۱ نیز، تصویر ۲۵ نمونه مورد مطالعه از محوطه مارلیک را نمایش می‌دهد.



در این مطالعه، جهت شناسایی دقیق ترکیب نمونه‌ها و میزان عناصر مختلف موجود در آن‌ها از روش آنالیز طیف‌سنجی جرمی توسط پلاسما جفت شده القایی (ICP-MS) در آزمایشگاه ICP شرکت «مطالعات مواد معدنی زرآزما» در تهران استفاده شد. دقت اندازه‌گیری در روش ICP تا حد ppb (قسمت در بیلیون یا میلیارد) می‌رسد. یکی از دستگاه‌های تجزیه شیمیایی از گروه ICP، دستگاه تجزیه ICP-MS است که با استفاده از یک طیف‌سنج جرمی اقدام به شناسایی و اندازه‌گیری عناصر در ترکیب می‌نماید (Pollard et al. 2006). این آزمایش با استفاده از دستگاه ICP-MS مدل HP 4500 انجام شد. به‌منظور آماده‌سازی نمونه‌ها جهت انجام آنالیز کمی با روش ICP-MS، مقدار ۰/۵ گرم نمونه از هر یک از اشیاء با استفاده

▲ شکل ۱: اشیاء فلزی مورد مطالعه در این پژوهش متعلق به محوطه مارلیک. (شماره هر شیء در کنار آن نوشته شده است). (نگارندگان، ۱۳۹۴).

1. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ردیف	شماره شیء	نوع و کاربرد شیء	شماره ترانسه حفاری	شماره گور در محوطه
۱	M-72/1	صفحه مدور تزیین شده	-	-
۲	M-75/1	تیغه خنجر	XXII H	۴۵
۳	M-75/2	تیغه خنجر	XXII H	۴۵
۴	M-79/1	صفحه تزیین شده	VI B+	۲
۵	M-82/1	تیغه خنجر	VI B+	۲
۶	M-82/2	لبه ظرف	VI B+	۲
۷	M-85/1	سرنیزه	III D	-
۸	M-86/1	صفحه مدور تزیین شده	VIII A+	۴
۹	M-275/1	تیغه تزیینی	VI B+	۲
۱۰	M-275/2	کف ظرف	VI B+	۲
۱۱	M-276/1	سرنیزه	XVIII M	-
۱۲	M-279/1	تیغه خنجر	XIV C	۱۷
۱۳	M-282/1	تیغه خنجر	XVI F	۲۵
۱۴	M-284/1	تیغه خنجر	XXII K	۴۹
۱۵	M-284/2	انتهای سلاح	XXII K	۴۹
۱۶	M-288/2	صفحه مدور	XVIII G	-
۱۷	M-289/1	لبه ظرف	XIV D	۱۸
۱۸	M-289/2	تیغه تزیینی	XIV D	۱۸
۱۹	M-290/1	بدنه ظرف	VIII D	۵
۲۰	M-290/2	صفحه تزیین شده	VIII D	۵
۲۱	M-291/1	لبه ظرف	XXI N	-
۲۲	M-291/2	کاربرد نامشخص	XXI N	۴۴
۲۳	M-331/1	بدنه ظرف	XVII D	۲
۲۴	M-331/2	تیغه خنجر	XVII D	۲
۲۵	M-332/1	بدنه ظرف	XIX K	۴۱

▲ جدول ۱: مشخصات نمونه‌های مفرغی مورد مطالعه در این پژوهش متعلق به محوطه مارلیک (نگارندگان، ۱۳۹۴).

از ااره جواهرسازی پاک شده، سپس محصولات خوردگی سطحی آن‌ها با استفاده از تیغ جراحی، به‌طور کامل از سطح نمونه‌ها پاک شده و سپس هر نمونه در محلول تیزاب سلطانی حل شد.

نتایج و بحث

براساس نتایج آنالیز (جدول ۲)، می‌توان دریافت که عناصر اصلی موجود در ترکیب آلیاژ شامل مس و قلع هستند. مس در تمامی نمونه‌ها بیشترین بخش ترکیب را دربر گرفته است. میزان مس در نمونه‌ها بین ۸۸/۱۲ تا ۹۵/۳۴ درصد وزنی متغیر است. از سوی دیگر، میزان قلع در ۲۵ نمونه آنالیز شده بین ۴ تا ۱۰/۸۳ درصد

	Ag	Al	As	Bi	Ca	Co	Cu	Fe	Li	Mg	Ni	P	Pb	S	Sb	Sn	Zn
M-72/1	0.07	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	90.21	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.17	0.01	9.37	0.11
M-75/1	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	91.35	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.10	0.00	8.26	0.11
M-75/2	0.01	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00	88.18	0.29	0.00	0.00	0.08	0.02	0.06	0.12	0.02	10.58	0.12
M-79/1	0.15	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	94.60	0.22	0.00	0.00	0.03	0.00	0.17	0.35	0.03	4.24	0.13
M-82/1	0.08	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	95.34	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.29	0.01	4.00	0.11
M-82/2	0.16	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	92.72	0.07	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.00	6.92	0.11
M-85/1	0.10	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	92.51	0.07	0.00	0.00	0.02	0.00	0.31	0.14	0.03	6.72	0.12
M-86/1	0.10	0.00	0.12	0.00	0.01	0.00	93.44	0.07	0.00	0.00	0.01	0.05	0.13	0.34	0.02	5.66	0.12
M-275/1	0.07	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	93.81	0.04	0.00	0.00	0.03	0.05	0.18	0.23	0.06	5.43	0.12
M-275/2	0.17	0.01	0.00	0.00	0.11	0.00	94.60	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.05	0.01	4.95	0.12
M-276/1	0.18	0.01	0.09	0.01	0.01	0.00	94.51	0.07	0.00	0.00	0.07	0.03	0.12	0.26	0.02	4.60	0.13
M-279/1	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	91.29	0.01	0.00	0.00	0.00	0.09	1.11	0.04	0.01	7.08	0.12
M-282/1	0.08	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	92.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.02	0.00	7.26	0.12
M-284/1	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	93.31	0.05	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.15	0.01	6.31	0.12
M-284/2	0.07	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	93.20	0.06	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.11	0.01	6.31	0.12
M-288/2	0.12	0.00	0.11	0.00	0.03	0.00	90.31	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.74	0.07	0.01	8.40	0.12
M-289/1	0.05	0.00	0.12	0.00	0.01	0.00	93.77	0.05	0.00	0.00	0.05	0.00	0.03	0.02	0.01	5.85	0.11
M-289/2	0.07	0.00	0.49	0.01	0.00	0.00	90.16	0.06	0.00	0.00	0.03	0.00	0.12	0.12	0.03	8.86	0.11
M-290/1	0.04	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	91.08	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	8.71	0.12
M-290/2	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	90.56	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	9.26	0.12
M-291/1	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	92.38	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	7.43	0.11
M-291/2	0.09	0.00	0.33	0.00	0.00	0.01	88.12	0.28	0.01	0.00	0.03	0.00	0.07	0.13	0.01	10.83	0.12
M-331/1	0.12	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	90.50	0.11	0.00	0.00	0.01	0.00	0.21	0.24	0.02	8.61	0.12
M-331/2	0.12	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	91.68	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.05	7.88	0.11
M-332/1	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	91.50	0.08	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	8.31	0.12

اندازه‌گیری شده است. عناصر دیگر مانند روی (Zn)، نقره (Ag)، گوگرد (S) و آهن (Fe) تقریباً در تمامی نمونه‌ها، به‌عنوان عناصر فرعی کم‌تر از ۱ درصد در ترکیب شناسایی شده‌اند. سرب (Pb) و آرسنیک (As) نیز در بیشتر نمونه‌ها، به‌عنوان عناصر فرعی در ترکیب دیده می‌شوند. نیکل (Ni)، فسفر (P)، کلسیم (Ca) و آنتی‌مون (Sb) نیز در ترکیب برخی نمونه‌ها به‌عنوان عناصر فرعی و در برخی نیز به‌عنوان عناصر کمیاب اندازه‌گیری شده‌اند. نکته جالب توجه مشابهت میزان روی در همه‌ی نمونه‌ها است به شکلی که روی بین حدود ۰/۱۱ تا ۰/۱۳ درصد در تمامی نمونه‌ها شناسایی شده است. دیگر عناصر شناسایی شده هرچند یا مانند مس و قلع به‌عنوان عناصر اصلی تشکیل‌دهنده ترکیب یا مانند سرب و آرسنیک به‌عنوان عناصر فرعی شناسایی شده‌اند، اما میزان آن‌ها در نمونه‌های مختلف تا حدی متفاوت است و نمی‌توان مشابهت‌های مشخصی براساس میزان هر یک از عناصر (به‌غیر از روی) در ترکیب نمونه‌ها مشاهده نمود.

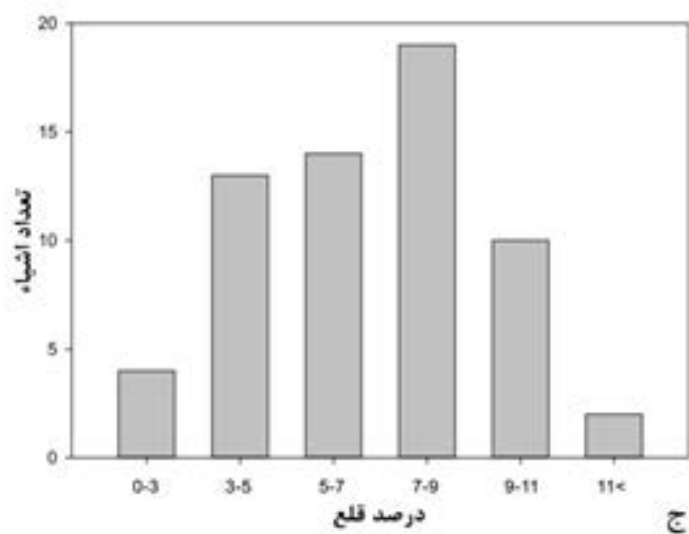
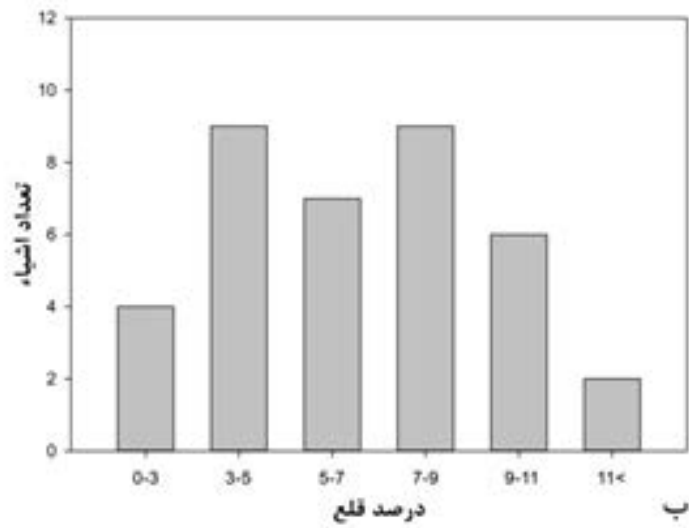
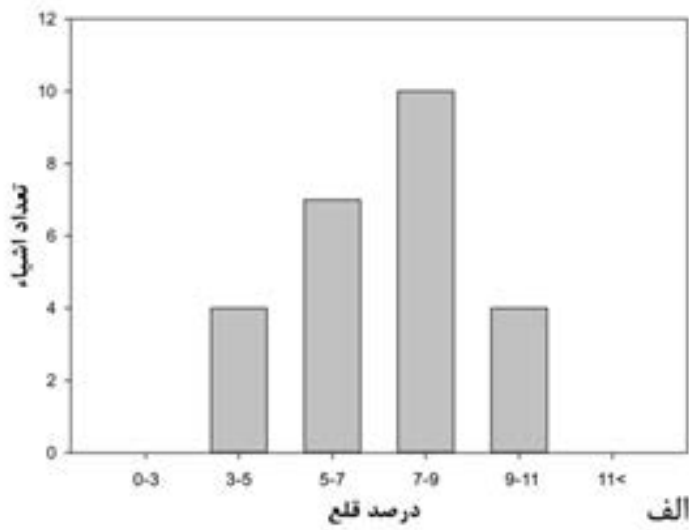
همان‌گونه که پیش‌از این ذکر شد، تعدادی از اشیاء مفرغی محوطه مارلیک در گذشته مورد مطالعات آزمایشگاهی قرار گرفته‌اند (Vatandoust-Haghighi, 1977; Tylecote, 1972). مطالعات انجام شده توسط وطن‌دوست-حقیقی، امکان ایجاد مقایسه بین نتایج فعلی و نتایج آزمایش‌های پیشین را فراهم می‌سازد. اشیاء مطالعه

▲ جدول ۲: نتایج آنالیز ۲۵ نمونه از اشیاء محوطه مارلیک با استفاده از روش ICP-MS بر پایه درصد وزنی (نگارندگان، ۱۳۹۴).

نوع شیء	Ag	As	Bi	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
سرتبر	0.021	1.17	0.01	0.00	95.33	0.12	0.086	0.073	0.014	3.26	0.00
سرتبر	0.02	0.076	0.022	0.00	90.06	0.094	0.00	0.092	1.45	8.18	0.00
سرتبر	0.038	2.64	0.026	0.00	90.00	0.047	0.021	0.023	0.24	6.92	0.00
چکش	0.07	0.70	0.00	0.00	84.72	0.068	0.00	0.76	0.16	13.50	0.00
سرگز	0.012	0.50	0.03	0.051	90.27	0.087	0.041	0.13	0.067	8.50	0.00
سرنیزه	0.045	0.27	0.00	0.052	95.72	0.12	0.038	0.25	0.00	3.50	0.00
سرنیزه	0.13	0.13	0.00	0.00	96.00	0.11	0.015	0.18	0.00	3.49	0.00
سرنیزه	0.95	0.26	0.0108	0.00	93.96	0.038	0.022	0.40	0.025	5.23	0.00
سرنیزه	0.108	0.095	0.019	0.00	87.42	0.045	0.00	2.23	0.035	9.98	0.01
سرنیزه	0.29	0.06	0.00	0.00	90.80	0.12	0.029	0.82	0.17	7.70	0.027
سرنیزه	0.12	0.029	0.03	0.00	92.42	0.39	0.00	0.029	0.00	7.00	0.00
سرنیزه	0.13	0.00	0.036	0.00	89.33	0.108	0.00	0.081	0.028	10.31	0.00
سرنیزه	0.11	0.00	0.025	0.00	89.42	0.062	0.00	0.063	0.058	10.23	0.014
سرنیزه	0.081	0.00	0.02	0.00	89.41	0.049	0.013	0.16	0.042	10.21	0.015
سرنیزه	0.21	0.00	0.018	0.00	87.66	0.076	0.00	0.31	0.045	11.68	0.041
سرنیزه	0.00	0.065	0.012	0.00	98.56	0.86	0.00	0.01	0.00	0.065	0.00
سرنیزه	0.017	0.00	0.018	0.00	92.35	0.058	0.00	0.16	0.00	7.23	0.00
سرنیزه	0.061	0.00	0.00	0.00	93.74	0.082	0.037	0.14	0.077	5.86	0.00
سرنیزه	0.032	0.26	0.013	0.00	91.60	0.086	0.021	0.15	0.013	7.80	0.00
خنجر	0.059	0.046	0.00	0.00	94.49	0.15	0.015	1.056	0.018	4.16	0.00
شمشیر	0.11	1.28	0.00	0.00	90.76	0.00	0.021	0.064	0.00	7.60	0.00
شمشیر	0.042	0.068	0.00	0.00	92.20	0.17	0.019	0.055	0.00	7.41	0.00
تیغه خنجر	0.15	0.69	0.00	0.00	88.75	0.13	0.00	1.17	0.056	9.10	0.00
تیغه خنجر	0.056	0.00	0.025	0.00	89.30	0.044	0.00	1.11	0.00	9.47	0.00
تیغه شمشیر	0.19	0.68	0.00	0.00	93.56	0.055	0.039	1.75	0.00	3.70	0.00
سریپکان	0.12	0.12	0.00	0.00	93.50	0.34	0.00	0.17	0.00	5.72	0.00
سریپکان	0.042	0.10	0.015	0.00	94.25	0.15	0.017	0.11	0.00	5.32	0.00
سریپکان	0.016	0.00	0.022	0.00	97.20	0.118	0.013	0.12	0.10	2.36	0.00
سریپکان	0.10	0.064	0.00	0.00	97.10	0.077	0.014	0.12	0.046	2.50	0.00
سریپکان	0.036	0.10	0.00	0.00	94.88	0.12	0.018	0.096	0.036	4.71	0.00
سریپکان	0.04	0.15	0.00	0.00	96.25	0.108	0.032	0.10	0.04	3.27	0.00
سریپکان	0.041	0.00	0.00	0.00	94.80	0.12	0.02	0.10	0.00	4.91	0.00
مجسمه انسان	0.029	0.94	0.019	0.00	95.44	0.11	0.01	0.19	0.38	2.86	0.00
مجسمه حیوان	0.082	0.14	0.00	0.00	91.32	0.043	0.022	0.33	0.00	8.04	0.00
سنج	0.13	0.18	0.012	0.00	95.15	0.21	0.00	0.052	0.016	4.24	0.00
حلقه	0.067	0.063	0.01	0.00	92.66	0.092	0.01	0.17	0.019	6.92	0.00
حلقه	0.038	1.16	0.00	0.00	93.00	0.10	0.00	0.11	0.012	5.50	0.014

▲ جدول ۳: نتایج آنالیز بر روی تعدادی از اشیاء محوطه‌ی مارلیک بر پایه درصد وزنی (Vatandoust-Haghighi, 1977).

شده در پژوهش ذکر شده، شامل ۳۷ شیء متشکل از ۱۴ سرنیزه، ۶ خنجر و شمشیر، ۷ سریپکان، ۳ سرتبر، یک سرگز، یک چکش و نیز دو مجسمه، دو حلقه و یک سنج است. نتایج آنالیز شیمیایی ۳۷ نمونه‌ی محوطه‌ی مارلیک در جدول ۳ ارائه شده است. میزان قلع در نمونه‌های آنالیز شده بین ۲/۳۶ تا ۱۳/۵ درصد متغیر است. در یک نمونه نیز میزان قلع تنها ۰/۰۶۵ درصد شناسایی شده است. سرب نیز در اکثر نمونه‌ها به‌عنوان عنصر فرعی شناسایی شده و تنها در ۵ نمونه میزان آن از یک



شکل ۲: نمودار ستونی نشان دهنده‌ی تنوع میزان قلع در نمونه‌های مختلف. الف) نمونه‌های آنالیز شده در پژوهش حاضر، ب) نمونه‌های آنالیز شده توسط وطن‌دوست-حقیقی (1977)، ج) تنوع میزان قلع در کلیه نمونه‌ها. براساس نمودارها، بیشترین میزان قلع اندازه‌گیری شده در نمونه‌های هر دو گروه بین ۷ تا ۹ درصد وزنی است (نگارندگان، ۱۳۹۴) ◀

درصد بیشتر بوده است. آرسنیک نیز در ۴ نمونه به‌عنوان عنصر اصلی (بیش از یک درصد) شناسایی شده است. در واقع چهار نمونه حاوی آرسنیک از آلیاژهای مفرغ با میزان آرسنیک نسبتاً زیاد (حداکثر ۲/۶۴ درصد) تولید شده‌اند (جدول ۳). با توجه به نتایج، به‌خوبی می‌توان دریافت که در مقایسه با اشیایی که پیش از این مورد آنالیز قرار گرفته‌اند، شباهت‌های زیادی بین ترکیب نمونه‌های آنالیز شده در این پژوهش و نمونه‌های پیشین وجود دارد. هرچند وجود برخی تفاوت‌ها، مانند میزان قابل توجه آرسنیک در چهار نمونه و نیز وجود یک نمونه ساخته شده از مس نسبتاً خالص نشان‌دهنده تنوع موجود در نمونه‌های پیشین است. با این وجود، شباهت‌های زیادی از جمله در تنوع ترکیب اصلی آلیاژ (میزان قلع) و نیز مقدار کم عناصر دیگر، مانند سرب، آرسنیک، روی، نقره و ... در ترکیب نمونه‌ها وجود دارد.

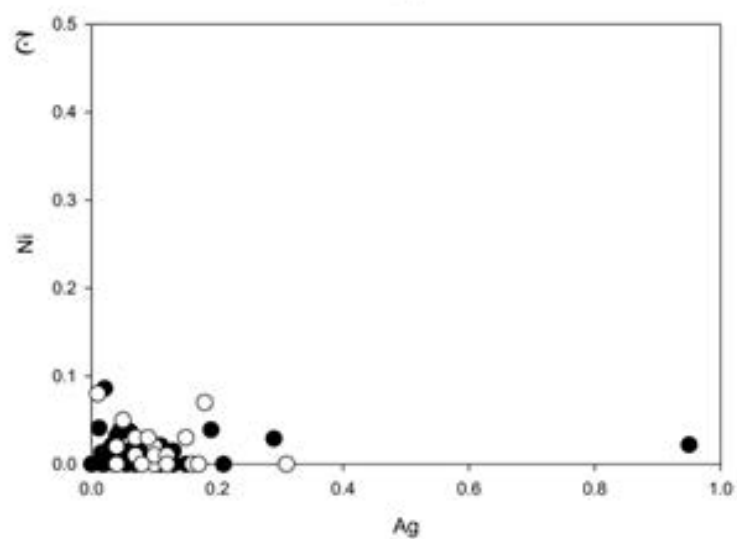
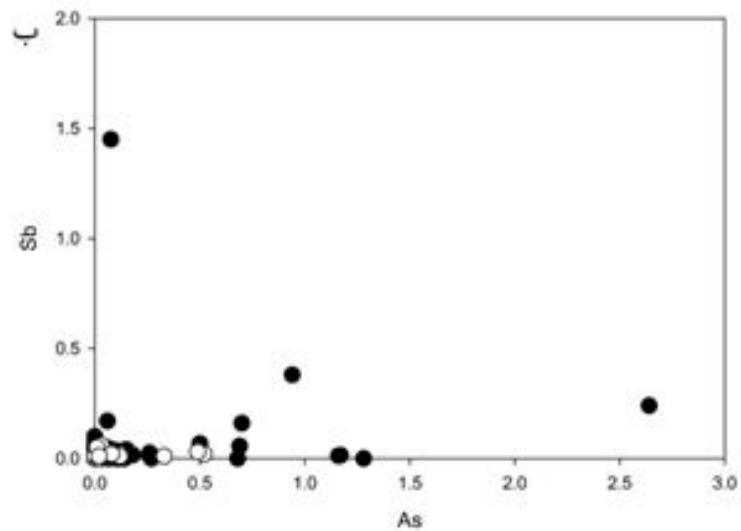
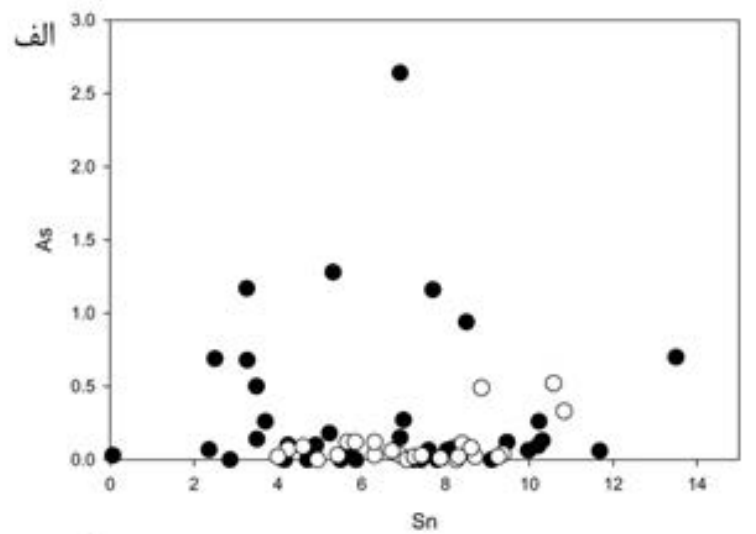
شکل ۲، پراکندگی اشیاء بر اساس میزان قلع در نمونه‌های آنالیز شده توسط وطن‌دوست-حقیقی (۱۹۷۷) و پژوهش حاضر را نشان می‌دهد. بر این اساس، ترکیب آلیاژ مفرغ در نمونه‌های مارلیک از تنوع قابل ملاحظه‌ای برخوردار است. نمونه‌های آنالیز شده پیش از این تنوع بیشتری از میزان قلع در ترکیب مفرغ را نمایش می‌دهند (شکل ۲-ب)؛ درحالی‌که نمونه‌های آنالیز شده در پژوهش حاضر تا حدی از تنوع کم‌تری برخوردار هستند (شکل ۲-الف). تعداد اشیاء در هر بازه از میزان قلع به ترتیب، شامل: ۴ نمونه در صفر تا ۳ درصد، ۱۳ نمونه در ۳ تا ۵ درصد، ۱۴ نمونه در ۵ تا ۷ درصد، ۱۹ نمونه در ۷ تا ۹ درصد، ۱۰ نمونه در ۹ تا ۱۱ درصد و ۲ نمونه حاوی بیش از ۱۱ درصد قلع است. با توجه به تنوع ترکیب آلیاژ در کلیه نمونه‌های مفرغی، هیچ‌گونه الگوی خاصی در آلیاژسازی مفرغ و استفاده از میزان مشخص قلع و مس جهت ساخت اشیاء محوطه مارلیک انجام نشده است. عدم مشابهت در میزان قلع موجود در ترکیب مفرغ‌های پیش از تاریخ (به‌خصوص عصر آهن)، در مفرغ‌های کشف شده از نواحی مختلفی از ایران، مانند مفرغ‌های لرستان (هزاره‌ی اول ق.م.) نیز مشاهده شده است (Oudbashi et al., 2013; Oudbashi et al., 2014; Fleming et al., 2005; Fleming et al., 2006).

از سوی دیگر، عدم وجود میزان قابل توجه آرسنیک در اشیاء مفرغی محوطه‌ی مارلیک نیز جالب توجه است. شکل ۳-الف منحنی پراکندگی نسبت قلع به آرسنیک در نمونه‌های محوطه مارلیک را نمایش می‌دهد. با توجه به شکل ۳-الف می‌توان به‌خوبی دریافت که اکثر نمونه‌های مفرغی مارلیک از آلیاژ مس و قلع ساخته شده‌اند و آرسنیک تنها به‌عنوان عنصر فرعی در ترکیب بیشتر نمونه‌ها شناسایی شده است؛ از سوی دیگر، میزان قابل توجه آرسنیک (بیش از یک درصد) تنها در تعداد معدودی از نمونه‌های آنالیز شده توسط وطن‌دوست-حقیقی (۱۹۷۷) گزارش شده است. براساس مطالعات انجام شده بر روی اشیاء فلزی پیش از تاریخ در نواحی مختلف ایران، بسیاری از اشیاء مسی پیش از تاریخ حاوی میزان قابل توجهی از آرسنیک بوده‌اند. از اولین مراحل استحصال فلز در فلات ایران (و حتی در بعضی اشیاء ساخته شده از مس آزاد)، آرسنیک نقش مهمی در فلزگری مس ایفا کرده است، این عنصر در صورت اضافه شدن به مس به‌عنوان یک اکسیژن‌زدا عمل کرده و فرایند ریخته‌گری را بهبود می‌بخشد، فلز را سخت می‌کند و بر رنگ

مس تأثیر می‌گذارد (Thornton, 2009). بسیاری از اشیاء اولیه ساخته‌شده از مس (دوره‌ی مس و سنگ، هزاره پنجم و چهارم ق.م.) دارای مقدار قابل توجهی آرسنیک بوده‌اند و شاید بتوان گفت که اولین تلاش‌ها در زمینه آلیاژسازی در پیش از تاریخ، تولید آلیاژ مس آرسنیک بوده است (Thornton 2010؛ طلائی، ۱۳۸۷). باین وجود بسیاری از مفرغ‌های باستانی مطالعه شده در ایران، حاوی میزان قابل توجه آرسنیک نیستند؛ برای مثال، مطالعات انجام شده بر روی مفرغ‌های عصر آهن غرب ایران (مفرغ‌های لرستان) نشان می‌دهد که آرسنیک در بسیاری از نمونه‌های موجود به‌عنوان عنصر فرعی یا کم‌یاب شناسایی شده است (Fleming et al., 2005; Fleming et al., 2006; Oudbashi et al., 2013). عدم وجود میزان قابل توجه آرسنیک در بسیاری از اشیاء مفرغی عصر آهن شمال (مانند مارلیک) و غرب (لرستان) ایران می‌تواند به دلیل عدم استفاده از منابع مس حاوی آرسنیک در این دوره و این نواحی باشد. شواهد نشان داده است که منابع مس موجود در حاشیه کویر مرکزی ایران حاوی ترکیبات آرسنیک هستند. فلزگران دوران باستان از ذخایر مس حاوی آرسنیک جهت ذوب و ریخته‌گری استفاده کرده و در نتیجه آن یک آلیاژ تصادفی (آلیاژ مس آرسنیک) تولید می‌کرده‌اند؛ از سوی دیگر، ذوب مس آزاد همراه با ترکیبات آرسنیدی در بوته، می‌توانسته موجب این امر گردد (Pigott 2004). ناحیه انارک در مرکز ایران را می‌توان یکی از منابع بسیار مهم حاوی مس آزاد و نیز مس دارای آرسنیک دانست. ناحیه‌ی کوهستانی تال مسی و مسکنی به دلیل وجود آرسنیدهای مس، از اهمیت خاصی برخوردار هستند؛ مانند آگودونیت^۱ (Cu₆₋₇As)، انارجیت^۲ (Cu₃AsS₄) و دومایکیت^۳ (Pigott 2004; Thornton et al. 2002). یکی دیگر از نواحی مهم از نظر میزان آرسنیک، ناحیه تکنار در نزدیکی محوطه باستانی تپه حصار دامغان است. با توجه به وجود شواهد فلزگری و استحصال مس در تپه حصار، این ذخیره احتمالاً جهت تأمین مواد اولیه در این ناحیه مورد استفاده قرار می‌گرفته است (Pigott et al. 1982). براساس مطالعات، استفاده از منابع مس حاوی میزان بالای آرسنیک بیشتر در دوره‌ی مس و سنگ و عصر مفرغ در نواحی مرکزی ایران متداول بوده است (Oudbashi et al. 2012; Thornton 2009) و احتمال استفاده از این منابع در تولید اشیاء مفرغی در محوطه‌ی عصر آهن مارلیک با توجه به عدم وجود آرسنیک به میزان قابل توجه در بسیاری از اشیاء این محوطه بعید به نظر می‌رسد. در حقیقت، آرسنیک نقش مهمی در متالورژی اشیاء مفرغی محوطه مارلیک نداشته و حضور میزان نسبتاً قابل توجه آن تنها در یک نمونه می‌تواند به دلیل استفاده از منابع مس متفاوت در تولید این شیء (سرتبر) یا محل متفاوت تولید آن باشد.

شکل ۳-ب، نمودار پراکندگی نسبت آرسنیک به آنتی‌مون را در مفرغ‌های محوطه مارلیک نمایش می‌دهد. شکل ۳-ب، نشان می‌دهد که نمونه‌های آنالیز شده در این پژوهش از تنوع نسبتاً کمی برخوردار هستند، درحالی‌که نمونه‌های آنالیز شده در گذشته دارای تنوع زیادی در نسبت As به Sb در ترکیب خود هستند که می‌تواند به دلیل وجود نمونه‌های حاوی آرسنیک بالا در این نمونه‌ها باشد؛

1. Algodonite
2. Enargite
3. Domeykite



● نمونه‌های وطن‌دوست-حقیقی (۱۹۷۷)

○ نمونه‌های پژوهش حاضر

► شکل ۳: نمودار پراکندگی عناصر مختلف در نمونه‌های دو گروه. الف) نمودار پراکندگی قلع در برابر آرسنیک، ب) آرسنیک در برابر آنتی‌مون و ج) نقره در برابر نیکل. میزان آرسنیک در برخی نمونه‌ها قابل توجه است که موجب شده تا تفاوت‌هایی در ترکیب برخی اشیاء نسبت به اکثریت آن‌ها مشاهده گردد (نگارندگان، ۱۳۹۴).

در عین حال، رابطه دقیقی بین میزان آرسنیک و آنتی‌موان در تعدادی از نمونه‌های مطالعه پیشین وجود ندارد. با این وجود نمونه‌های آنالیز شده در این مطالعه با برخی از نمونه‌های مطالعه پیشین مشابهت دارند و در نمودار ۳-ب، در یک ناحیه مشخص قرار گرفته‌اند. نمودار پراکندگی ارائه شده در شکل ۳-ج، نشان‌دهنده نسبت نقره به نیکل در ترکیب نمونه‌های دو گروه اشیاء آنالیز شده است. در این نمودار، تنوع نمونه‌ها بسیار کم‌تر بوده و ترکیب اشیاء هر دو گروه مشابهت زیادی را نمایش می‌دهد، هرچند تفاوت جزئی در میزان نقره در چند نمونه تا حدی مشخص است. با این حال، تنوع نسبت نقره در برابر نیکل در مقایسه با آرسنیک در برابر آنتی‌موان بسیار کم‌تر است. با توجه به میزان نقره و نیکل در نمونه‌ها می‌توان گفت که کلیه نمونه‌های آنالیز شده پژوهش‌های حاضر و پیشین، احتمالاً دارای منشاء مشابهی هستند؛ اما وجود تنوع در نسبت آرسنیک به آنتی‌موان حصول یقین در مورد وجود منشاء مشابه در این اشیاء را تا حدی مشکل می‌سازد. البته باید خاطر نشان نمود که تعداد اشیایی که در نسبت متفاوتی از آرسنیک و آنتی‌موان را در مقایسه با دیگر اشیاء به نمایش می‌گذارند، کم است و این خود می‌تواند بیانگر منشاء متفاوت این نمونه‌ها نسبت به دیگر اشیاء مطالعه شده باشد. در عین حال، میزان بالای آرسنیک در تعدادی از نمونه‌های مطالعه پیشین (Vatandoust-Haghighi 1977) می‌تواند به دلیل استفاده از سنگ معدن متفاوت حاوی آرسنیک و افزودن عمدی آرسنیک به ترکیب آلیاژ باشد. به همین دلیل نسبت آرسنیک به آنتی‌موان در این نمونه‌ها با دیگر نمونه‌های آنالیز شده مطابقت ندارد. نکته جالب توجه عدم شناسایی آرسنیک در نمونه‌های مطالعه شده در پژوهش حاضر است که البته با توجه به تعداد کم نمونه‌های حاوی آرسنیک در پژوهش پیشین (۴ نمونه)، امری طبیعی به نظر می‌رسد.

با توجه به نتایج آنالیزهای عنصری بر روی اشیاء مفرغی محوطه‌ی عصر آهن مارلیک می‌توان دریافت که فناوری تولید مفرغ در این محوطه، فناوری اصلی ساخت اشیاء آلیاژ مس بوده است. این اشیاء از مفرغ با میزان قلع متفاوت ساخته شده و دیگر عناصر فلزی تنها به میزان کم و در حد فرعی یا کم‌یاب در ترکیب اندازه‌گیری شدند. تفاوت در میزان قلع در نمونه‌های مختلف نکته مهمی است که در اشیاء مفرغی مارلیک به خوبی آشکار است. این تفاوت می‌تواند به دلیل استفاده از روش‌های غیرقابل کنترل در تولید آلیاژ مفرغ باشد. در حقیقت، فلزگران کهن نمی‌توانسته‌اند میزان مشخصی از مس و قلع را در هر بار آلیاژسازی مخلوط کرده و آلیاژی یکسان از نظر ترکیب در همه مواقع تولید نمایند. برای تولید آلیاژ مفرغ در دوران باستان پنج روش ذیل را می‌توان مدنظر قرار داد (Pigott et al. 2003; Coghlan 1975; Valério et al. 2013; Murillo-Barroso et al. 2010; Nezafati 2010; Oudbashi et al. 2014; Figueiredo et al. 2006).

۱. ذوب مخلوطی از مس و قلع فلزی همراه با هم.
۲. اضافه کردن کانی کاسیتیریت به مس مذاب که به سماتنه کردن^۱ معروف است.
۳. استحصال یک سنگ معدن حاوی ترکیب مس و قلع طبیعی.

1. Cementation.

۴. استحصال مخلوطی از کانه مس همراه با کاسیتريت (استحصال توأم).

۵. بازیابی قطعات فلزی شکسته.

در روش ۱، با اضافه کردن قلع فلزی به مس فلزی به شکل شمش و ذوب آن‌ها با یکدیگر، قلع نیز مانند آرسنیک به‌عنوان یک اکسیژن‌زدا عمل می‌کند و نیز روانی فلز مذاب را جهت ریخته‌گری بالا می‌برد. در عین حال، اضافه کردن ۵٪ قلع نقطه ذوب مس را به 1050°C کاهش می‌دهد، ۱۰٪ به 1005°C و ۱۵٪ به 960°C کاهش می‌دهد (Pigott et al. 2003). روش شماره ۱، محتمل به نظر نمی‌رسد، به دلیل این‌که در زمان کشف و استفاده از مفرغ در دوران پیش از تاریخ، انسان هنوز به روش استحصال قلع از سنگ معدن آن دست نیافته بود (Coghlan, 1975)؛ هرچند شواهدی از تولید قلع فلزی در اواخر عصر مفرغ در ناحیه مدیترانه دیده شده است (Muhly 1985; Pulak 2000; Hauptmann et al. 2002). روش شماره ۲، کاملاً عملی به نظر می‌رسد. این روش اضافه کردن و احیاء کاسیتريت در مس مذاب در دمای 1200°C است و زمانی موفقیت‌آمیز است که در بوتله ذوب ذغال وجود داشته باشد. این امر باعث می‌شود که شرایط احیاء جهت کاسیتريت در زیر ذغال به وجود آید (Pigott et al. 2003). روش ۳ نیز در فلزگری دوران باستان مشاهده شده است. بعضی باستان‌شناسان کانی استانتیت^۲ ($\text{Cu}_2\text{SnFeS}_4$) یا پیریت قلع را به‌عنوان منبعی جهت ساخت مفرغ معرفی کرده‌اند. با توجه به نیاز به فرایند پیچیده جهت استحصال فلز از این کانی، امکان استحصال قلع و تولید قلع فلزی از آن به‌تنهایی توسط مردم دنیای باستان بسیار غیرمحتمل به نظر می‌رسد (Coghlan 1975). با این حال، نمونه‌هایی از استحصال مستقیم این کانی جهت تولید مفرغ در پیش از تاریخ ایران (عصر مفرغ) نیز مشاهده شده است (Nezafati, 2006). اضافه کردن سنگ معدن قلع به سنگ معدن مس و استحصال آن‌ها در کنار هم می‌تواند دمای عملیات را تا 200°C پایین‌تر از دمای اولیه بیاورد و این باعث می‌شود تا زمان حرارت‌دهی نیز کاهش یابد. به استحصال سنگ معدن‌های دو فلز (در اینجا مس و قلع) با یکدیگر جهت ساخت آلیاژ (مفرغ) استحصال توأم^۳ می‌گویند (Pigott et al. 2003). این فرایند، احتمالاً در ساخت اولین نمونه‌های مفرغ مکشوف در ناحیه لرستان نیز مورد استفاده قرار گرفته است (Thornton 2009; Pigott et al. 2004; Fleming 2005; Nezafati et al. 2006; Oudbashi et al. 2014). استفاده از روش بازیابی و ذوب قطعات شکسته مفرغی (احتمالاً قطعات وارداتی از نقاط دیگر) نیز می‌تواند به‌عنوان روش ۵، جهت تولید مفرغ در این ناحیه مورد توجه قرار گیرد. با این وجود، مفرغ تولید شده از این روش، معمولاً حاوی میزان بسیار کمی قلع است؛ زیرا اکسیداسیون ترجیحی قلع در فرایند ذوب موجب تولید مفرغ‌هایی با میزان قلع بسیار کم یا حتی اشیاء مسی حاوی قلع به‌عنوان ناخالصی می‌گردد (Valério et al. 2010; Figueiredo et al. 2010).

نتیجه حاصل از روش‌های ۲ تا ۴ اشیاء مفرغی با میزان قلع متفاوت است. در حقیقت، در هر بار تولید آلیاژ در بوتله (یا حتی کوره) آلیاژ مفرغ حاصله میزان قلعی متفاوت با دفعات دیگر آلیاژسازی داشته است؛ البته باید خاطر نشان نمود

1. Recycling.
2. Stannite
3. Co-Smelting

که استفاده از قطعات شکسته مفرغ برای تولید اشیاء جدید نیز می‌توانسته منجر به این موضوع شود، اما با توجه به تشابه ترکیبی اشیاء از نظر عناصر فرعی و کم‌یاب و نیز میزان قابل توجه اشیاء مفرغی کشف شده از محوطه مارلیک می‌توان این فرض را که صرفاً از بازیابی اشیاء شکسته در تولید اشیاء جدید مفرغی استفاده شده است، رد نمود. عدم وجود میزان قابل توجه عناصر فلزی دیگر، مانند آرسنیک و سرب می‌تواند به دلیل عدم وجود آن‌ها به میزان قابل ملاحظه در ترکیب سنگ معدن اولیه و نیز عدم افزودن آن‌ها به شکل عمدی به آلیاژ باشد.

با توجه به کمبود مطالعات گسترده بر روی اشیاء مفرغی عصر آهن در شمال ایران، نمی‌توان یک رابطه دقیق و مشخص در فلزگری عصر آهن این منطقه ایجاد نمود و نیاز به مطالعات فلزگری در این ناحیه در آینده ضروری به نظر می‌رسد. با این حال، مطالعات محدود انجام شده بر روی اشیاء مفرغی عصر آهن شمال ایران، مانند محوطه سگزآباد دشت قزوین (Mortazavi et al. 2011) و نمونه‌هایی از الگوهای محوطه حسنلو آذربایجان (Vander Voort 2009) نیز نشان‌دهنده استفاده از مفرغ با میزان قلع متنوع و نیز میزان کم دیگر عناصر آلیاژی در تولید اشیاء مختلف است. متأسفانه، به دلیل عدم وجود نتایج انتشار یافته از مطالعات هیأت باستان‌شناسی دانشگاه توکیو در منطقه دیلمان (Egami et al. 1965; 1966; Fukai et al. 1971; Sono et al. 1968)، اطلاع دقیق از نتایج آزمایش‌های آن‌ها بر روی اشیاء مفرغی عصر آهن محوطه‌های مورد مطالعه در دسترس نیست؛ با این حال، براساس مدارک موجود، بخش قابل توجهی از اشیاء مورد مطالعه توسط هیأت ژاپنی از آلیاژ مفرغ ساخته شده‌اند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مطالعات فلزگری بر روی اشیاء آلیاژ مس محوطه‌ی عصر آهن مارلیک در شمال ایران جهت شناسایی ماهیت آلیاژ به کار رفته در تولید اشیاء، شناخت ترکیب نمونه‌ها از نظر عناصر اصلی و فرعی و نیز مقایسه نتایج این پژوهش با پژوهش‌های انجام شده در این زمینه انجام گرفت. ترکیب شیمیایی نمونه‌ها، شامل آلیاژ دوجزیبی مس و قلع (مفرغ یا برنز قلعی) بوده و عنصر دیگری به‌عنوان ماده‌ی آلیاژساز عمدی به ترکیب اضافه نشده است. میزان قلع بین حدود ۴ تا ۱۱ درصد است و میزان آن در نمونه‌ها، به‌وضوح متغیر بوده و الگوی مشابهی را نمایش نمی‌دهد؛ براساس نتایج آزمایش، می‌توان به‌خوبی دریافت که جهت تولید اشیاء مفرغی کشف شده در محوطه‌ی عصر آهن مارلیک از روش‌های آلیاژسازی غیر کنترلی، مانند استحصال توأم سنگ معدن‌های مس و قلع و یا سماتنه کردن استفاده شده است. تولید آلیاژ مفرغ با میزان قلع متنوع در بسیاری از مجموعه‌های اشیاء مفرغی پیش از تاریخ ایران (مانند نمونه‌های شمال غرب و غرب ایران) مشاهده شده است. به‌خصوص، این موضوع در بسیاری از مفرغ‌های عصر آهن ایران، مانند مفرغ‌های لرستان دیده شده است. نتایج مطالعات بر روی اشیاء مکشوف از محوطه‌های عصر آهن ایران، نشان می‌دهد که هیچ الگوی مشخصی جهت ترکیب آلیاژ و نسبت مس به قلع در اشیاء مفرغی این دوره وجود ندارد؛ البته روش‌هایی مانند استفاده از سنگ معدن حاوی مس و قلع نیز امری

محتمل به نظر می‌رسد، گرچه شناسایی دقیق‌تر فرایند تولید مفرغ در عصر آهن نیازمند مطالعه‌ی گسترده بر روی فرایندهای معدن‌کاری و نیز مطالعات آزمایشگاهی بر روی منشاء‌یابی مواد اولیه به‌کار رفته است.

نتایج آزمایش‌هایی که پیش از این در دهه‌ی ۱۹۷۰ م. بر روی تعدادی از اشیاء مفرغی محوطه مارلیک انجام شده نیز نشان‌دهنده‌ی روند استفاده از مفرغ با میزان متنوع قلع در تولید اشیاء مختلف است. مقایسه نتایج پژوهش حاضر با نتایج پیشین نشان می‌دهد که آن‌ها در برخی موارد میزان آرسنیک در نمونه‌های آنالیز شده در گذشته قابل توجه است؛ درحالی‌که مقدار آرسنیک در هیچ‌یک از نمونه‌های مطالعه حاضر قابل توجه نیست. در حقیقت، استفاده از مس آرسنیک در عصر آهن ایران، موضوعی مرسوم نبوده و به‌جای آن از مفرغ (برنز قلعی) جهت تولید اشیاء آیینی استفاده شده است که این موضوع را می‌توان در اشیاء دیگر عصر آهن، مانند مفرغ‌های لرستان نیز مشاهده نمود. در حقیقت، استفاده از مس آرسنیک در بسیاری از نواحی ایران در عصر آهن کنار گذاشته شده است.

دیگر عناصر موجود در ترکیب آلیاژ، شامل: روی، فسفر، آرسنیک، آهن و سرب، میزانی کم‌تر از یک درصد را دربر می‌گیرند و این میزان به‌خوبی بیانگر این مطلب است که این عناصر به‌عمد به ترکیب آلیاژ افزوده نشده‌اند، بلکه تنها ناخالصی‌هایی هستند که در طول فرایند استحصال سنگ معدن اولیه جهت حصول فلز / آلیاژ وارد ترکیب شده‌اند. مقایسه بین نسبت آرسنیک به آنتی‌مون در ترکیب نمونه‌های فعلی نیز نشان می‌دهد که در برخی موارد بین نمونه‌ها رابطه مشخصی وجود دارد؛ درحالی‌که نسبت نقره به نیکل در بیشتر نمونه‌ها مشابه است. این موضوع، می‌تواند نشان دهد که بسیاری از اشیاء آنالیز شده، احتمالاً دارای منشاء مشابه از نظر مواد اولیه مورد استفاده هستند؛ اگرچه اثبات این موضوع نیازمند انجام مطالعات آزمایشگاهی منشاء‌یابی، مانند آنالیزهای ایزوتوپی است.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله، از جناب آقای دکتر محمدرضا کارگر، رئیس پیشین موزه ملی ایران؛ آقای دکتر محمد مرتضوی، عضو هیأت علمی دانشگاه هنر اصفهان و خانم عاطفه شکفته، دانشجوی دکتری مرمت اشیاء دانشگاه هنر اصفهان برای کمک‌ها و راهنمایی‌هایشان در پیش‌برد این پژوهش سپاسگزارند.

کتابنامه

- طلائی، حسن، ۱۳۸۷، عصر مفرغ ایران، انتشارات سمت، تهران، چاپ دوم.
- نگهبان، عزت‌الله، ۱۳۷۸، حفاری‌های مارلیک، انتشارات پژوهشگاه سازمان میراث فرهنگی کشور، تهران.

- Abdi, K., 2010, Marlik, in Encyclopaedia Iranica Online, Last Updated: March 15, 2010, <http://www.iranicaonline.org/articles/marlik>.
- Coghlan, H. H., 1975, Notes on the Prehistoric Metallurgy of Copper and Bronze in the Old World, Oxford: Occasional Paper on Technology 4, 2nd Ed.

- Egami N., Fukai, S., Sono, T., 1965, Dailaman I, The Excavation at Ghalekuti and Lasulkan, 1960, Tokyo University Iraq-Iran Archaeological Expedition, Report 6, Tokyo.
- Egami N., Fukai, S., Masuda, S., 1966, Dailaman II, The Excavations at Noruzmahale and Khoramrud, 1960, Th, e Tokyo University Iraq-Iran Archaeological Expedition, Report 7, Tokyo.
- Figueiredo E, Silva RJC, Senna-Martinez SC, Araújo MF, Fernandes FMB, Inês Vaz JL (2010) Smelting and recycling evidences from the Late Bronze Age habitat site of Baiões (Viseu, Portugal). *Journal of Archaeological Science* 37:1623-1634.
- Fleming, S. J., V. C. Pigott, C. P. Swann, S. K. Nash, E. Haerinck, and B. Overlaet, 2006, The Archaeometallurgy of War Kabud, Western Iran. *Iranica Antiqua* XLI: 31-57.
- Fleming, S. J., V. C. Pigott, C. P. Swann, and S. K. Nash, 2005, Bronze in Luristan: Preliminary Analytical Evidence from Copper/bronze Artifacts Excavated by the Belgian Mission in Iran. *Iranica Antiqua* XL: 35-64.
- Fukai S., Ikeda, J., 1971, Dailaman IV. The Excavation at Ghalekuti II and I, 1964, Tokyo University Iraq-Iran Archaeological Expedition, Report 12, Tokyo.
- Haerinck, E., 1988, The Iron Age in Guilan: proposal for a Chronology, in *Bronzeworking Centres of Western Asia, c. 1000-539 B.C.*, ed. J. Curtis, London, Kegan Paul International, pp. 63-78.
- Hauptmann A, Maddin R, Prange M (2002) On the Structure and Composition of Copper and Tin Ingots Excavated from the Shipwreck of Uluburun, *Bulletin of the American Schools of Oriental Research* 328:1-30.
- Moorey, P. R. S., 1982, Archaeology and Pre-Achaemenid Metalworking in Iran: A Fifteen Year Retrospective. *Iran* 20:81-101.
- Mortazavi M, Salehi Kakhki A, Golozar MA, Talái H (2011) Preliminary Metallurgical Investigation of Copper-Based Artifacts at Tepe Sagzabad in Qazvin Plain, Iran (1500-800 BC). *Iranian Journal of Archaeological Studies* 1:49-59.
- Muhly J. D., 1985, Sources of tin and the beginnings of bronze metallurgy, *American Journal of Archaeology*, 89, pp: 275-291.
- Murillo-Barroso M, Pryce TO, Bellina B, Martínón-Torres M (2010) Khao Sam Kaeo- An Archaeometallurgical Crossroads for Trans-asiatic Technological Traditions, *Journal of Archaeological Science* 37:1761-72.
- Negahban, E. O., 1995, Deylaman (District), In *Encyclopedia Iranica*, Yarshater E. (ed.), Vol. VII, Fasc. 4, pp. (337), Routledge & kegan Paul, London and New York.
- Negahban, E. O., 1989, Pendants from Marlik, *Iranica Antiqua* 24, 175-198.
- Negahban, E. O., 1983, Metal Vessels from Marlik (Prahistorische Bronzefunde), Abteilung II, Band 3, Munchen.
- Negahban, E. O., 1981, Maceheads from Marlik, *American Journal of Archaeology*, 85/4, 367-378.
- Nezafati N (2006) Au-Sn-W-Cu-Mineralization in the Astaneh-Sarband Area, West Central Iran, including a comparison of the ores with

ancient bronze artifacts from Western Asia, PhD Dissertation, Der Geowissenschaftlichen Fakultät, Der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Germany.

- Nezafati N, Pernicka E, Momenzadeh M (2006) Ancient tin: Old question and a new answer. *Antiquity* 80:308.

- Oudbashi, O., Davami, P., 2014, Metallography and microstructure interpretation of some archaeological tin bronze vessels from Iran, *Materials Characterization*, 97, pp: 74–82.

- Oudbashi, O., S. M. Emami, M. Malekzadeh, A. Hassanpour, and P. Davami, 2013, Archaeometallurgical Studies on the Bronze Vessels from "Sangtarashan", Luristan, W-Iran, *Iranica Antiqua XLVIII*: 147-174.

- Oudbashi O, Emami SM, Davami P., 2012, Bronze in Archaeology: A Review of the Archaeometallurgy of Bronze in Ancient Iran. In: Collini L, editor. *Copper Alloys-Early Applications and Current Performance-Enhancing Processes*, Rijeka: InTech Open Access Publication, 153- 178.

- Pigott, V. C., 2004, On the Importance of Iran in the Study of Pre-historic Copper-Base Metallurgy, In *Persia's Ancient Splendour, Mining, Handicraft and Archaeology*, Stöllner T., Slotta R. & Vatandoust A. (eds.), pp. (28-43), Deutsches Bergbau- Museum, Bochum.

- Pigott, V. C., 1990, Bronze; in Pre-Islamic Iran, In *Encyclopedia Iranica*, Yarshater E. (ed.), Vol. IV, Fasc. 5, pp. (457-471), Routledge & Kegan Paul, London and New York.

- Pigott, V. C., H. C. Rogers, and S. K. Nash, 2003, Archaeometallurgical investigations at Tal-e Malyan: The evidence for tin-bronze in the Kaftari phase, In *Yeki Bud, Yeki Nabud: Essays on the archaeology of Iran in honor of William M. Sumner*. ed. N. F. Miller and K. Abdi. Philadelphia: University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology, 161-175.

- Pigott, V. C., Howard, S. M. and S. M. Epstein, 1982, Pyrotechnology and Culture Change at Bronze Age Tepe Hisar (Iran), In *Early Pyrotechnology, The Evolution of the First Fire- Using Industries*, Wertime, T. A. and S. A. Wertime, (Eds.), Washington D. C., 215-236.

- Pollard, M., Batt, C., Stern, B., Young, S. M. M., 2006, *Analytical Chemistry in Archaeology*, Cambridge University Press, New York.

- Pulak C (2000) The Copper and Tin Ingots from the Late Bronze Age Shipwreck at Uluburun, In: Yalchin U (ed), *Anatolian Metal I*, *Der Anschnitt* 13, Deutsches Bergbau-Museum, Bochum, pp 137-157.

- Sono, T., Fukai, S., 1968, Dailaman III, The Excavations at Hassani Mahale and Chlekuti, 1964, The Tokyo University Iraq-Iran Archaeological Expedition, Report 8, Tokyo.

- Thornton, C. P., 2010, The rise of Arsenical Copper in Southeastern Iran, *Iranica Antiqua*, XLV, pp: 31-50.

- Thornton, C. P., 2009, The Emergence of Complex Metallurgy on the Iranian Plateau: Escaping the Levantine Paradigm, *Journal of World Prehistory* 22: 301-327.

- Thornton, C. P., Lamberg-Karlovsky, C. C., Liezers, M., Young, S. M. M., 2002, On Pins and Needles: Tracing the Evolution of Copper-base Alloying at Tepe Yahya, Iran, via ICP-MS Analysis of Common-place Items.

Journal of Archaeological Science 29: 1451-1460.

- Tylekote, R. F., 1972, A Metallurgical Examination of Some Objects from Marlik, Iran, Bulletin of the Historical Metallurgy Group, 6.

- Valério P, Monge Soares AM, Silva RJC, Araújo MF, Rebelo P, Neto N. Santos R, Fontes T (2013) Bronze Production in Southwestern Iberian Peninsula: the Late Bronze Age metallurgical workshop from Entre Águas 5 (Portugal). Journal of Archaeological Science 40:439-51.

- Valério P, Silva RJC, Monge Soares AM, Araújo MF, Fernandes FMB, Silva AC, Berrocal-Rangel L, (2010) Technological continuity in Early Iron Age bronze metallurgy at the South-Western Iberian Peninsula- a sight from Castro dos Ratinhos, Journal of Archaeological Science 37:1811-1819.

- Vander Voort GF (2009) Metallographic Examination of Bronze Bracelets from Hasanlu. Microscopy and Microanalysis 15:1516-1517,

- Vatandoost-Haghighi, A. R., 1977, Aspects of Prehistoric Iranian Copper and Bronze Technology, Ph.D. dissertation, Institute of Archaeology, London.

on other bronze objects from Marlik. Based on the comparative studies, the variable tin amount was observed in all analysed samples; further, Arsenic has detected as a major element in some previously analysed samples while the recent results showed that Arsenic is a minor/trace element in the composition of bronze objects. Also, the composition on the previous and new analysed objects was compared on the basis of some trace element contents and some differences which were observed in the composition of objects especially because of their arsenic content. These differences may be due to using different metal resources to produce some objects of Marlik or these objects may be manufactured in another place with a partially different technology and imported to Marlik as votive objects.

Keywords: Marlik, Archaeo-Metallurgy, Bronze, Tin, Co-Smelting, Minor Elements, ICP-MS.

PAZHOHESH-HA-YE
BASTANSHENASI IRAN
Archaeological Researches of Iran
Journal of Department of Archaeology
Faculty of Art and Architecture
Bu-Ali Sina University

Investigation on the Bronze Metallurgy of Tepe Marlik, Gilan

Omid Oudbashi

Assistant Professor, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan

Morteza Hessari

Assistant Professor in Department of Archaeology, Art University of Isfahan
mhessari@au.ac.ir

Hosein Ahmadi

Assistant Professor, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan

Received: 2015/07/26 - Accepted: 2015/07/26

Abstract

The emergence of copper production on Iranian Plateau goes back to about 7th Millennium B.C. This technology was continued till late 4th/early 3rd millennium B.C. when the bronze (copper-tin alloy) was raised as a new product to make different objects and was developed during the Bronze Age. The bronze production was the main archaeo-metallurgical activity even in the Iron Age of Iranian Plateau. Many bronze objects were discovered during different archaeological excavations from various Iron Age sites of Iran. Archaeological excavations at Marlik graveyard, Northern Iran was carried out by late E.O. Negahban in 1961-62 lead to reveal some important archaeological remains from Iron Age I and II. The metal collection of Marlik including various gold, silver and bronze artefacts is consisting of one of the significant metal finds from prehistoric Iran. Many of these objects are produced by tin bronze alloy and study on bronze technology of Marlik metal collection may lead to identify bronze technology during the Iron Age. This paper constitutes an analytical investigation on some bronze alloy from Marlik which are preserved in the National Museum of Iran now. Chemical composition of 25 artefacts is determined to reveal the metallurgical processes in Northern Iran by the 2nd/1st millennium BC. Analytical studies were carried out using ICP-MS quantitative method; The results proved that the samples have been manufactured with a binary copper-tin alloy with a variable tin content from 4 to 11 percents in weight. Other elements such as, As, Ni, Pb, Zn and Sb are detected as minor/trace amounts. Variable tin content which may relate to application of an uncontrolled procedure of bronze alloy production (i.e. co-smelting or cementation). On the other hand, the results were compared with the results of previously performed analytical studies