

مطالعات آزمایشگاهی و شناسایی فرآیند تولید در آثار شیشه‌ای مکشوفه از مجموعه معماری دست‌کند ارزانفود – همدان

نوع مقاله: علمی پژوهشی

امید عودباشی^{۱*}، اسماعیل همتی ازندریانی^۲، علی خاکسار^۳

^۱ دانشیار، گروه مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، ایران

^۲ استادیار، گروه باستان‌شناسی، دانشکده هنر و معماری، دانشگاه بوعلی سینا، ایران

^۳ کارشناس ارشد، اداره کل میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری استان همدان، ایران

* o.oudbashi@au.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ مرداد ۱۳۹۸

پذیرش: ۷ اردیبهشت ۱۳۹۹

کلید واژه:

معماری دست‌کند؛ ارزانفود؛ همدان؛ شیشه سودا-آهکی.

چکیده:

مطالعه فناوری تولید آثار شیشه‌ای در دوران باستان یکی از موضوعات جالب توجه در حوزه علوم باستان‌شناسی است. هدف از این پژوهش مطالعه و شناسایی ماهیت شیمیایی و فناوری تولید در آثار شیشه‌ای تاریخی مکشوفه از مجموعه معماری دست‌کند ارزانفود در نزدیکی شهر همدان است. این اشیاء شامل بقایای شکسته ظروف شیشه‌ای، قطعات شکسته النگوی شیشه‌ای و یک قطعه توده شیشه‌ای بدون شکل مشخص هستند. به منظور شناسایی فناوری تولید شیشه در نمونه‌های مکشوفه از محوطه ارزانفود، ۱۲ نمونه از قطعات شکسته ظروف و النگوها و همچنین یک توده بی‌شکل مورد مطالعات آزمایشگاهی قرار گرفتند. این نمونه‌ها متعلق به دوره‌های ایلخانی و ساسانی هستند. نمونه‌ها به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی شامل عناصر اصلی، فرعی و کمیاب به روش آنالیز پلاسمای جفت شده القایی طیف‌سنجی جرمی (ICP-MS) و جهت شناسایی ویژگی‌های ریزساختاری به روش میکروسکوپی الکترونی روبشی مجهز به آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDS) مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج بیانگر استفاده از شیشه سودا-آهکی (شیشه آهک-سودا-سیلیکا خاکستر گیاهی) در تولید نمونه‌های شیشه مکشوفه از محوطه ارزانفود است. تنها در نمونه توده شیشه‌ای بدون شکل ترکیبی کاملاً متفاوت دیده می‌شود که شامل میزان متفاوتی از اجزاء اصلی و فرعی موجود در ترکیب در مقایسه با دیگر نمونه‌های آنالیز شده است. ریزساختار نمونه‌ها نیز شامل دو دسته کاملاً یکنواخت و حاوی فازهای غنی از سرب و قلع است. حضور این فازها بیانگر استفاده از ترکیبات سرب و قلع به عنوان اپک‌کننده در این نمونه‌ها است.

۱- مقدمه

تولید شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در حقیقت تولید

شیشه را می‌توان یکی از پیشرفت‌های مهم تکنولوژی دنیای

آثار ساخته شده از شیشه در دوران باستان به‌طور گسترده



در حوزه استفاده از علوم در باستان‌شناسی (باستان‌سنجی) مورد توجه نبوده است.

اگرچه بر روی آثار شیشه‌ای دوره‌های مختلف از دوره ایلام تا دوران اسلامی مطالعات آزمایشگاهی انجام شده است اما تعداد مطالعات آزمایشگاهی انجام شده بر روی آثار شیشه‌ای باستانی ایران چندان چشمگیر نیست. از قدیمی‌ترین آثار شیشه‌ای آنالیز شده می‌توان به نتیجه آنالیز دو نمونه لوله‌های شیشه‌ای سیاه و سفید مکشوفه از محوطه زیگورات چغازنبیل (ایلام میانه، نیمه دوم هزاره دوم ق.م)، قطعات موزاییک و میله‌های شیشه‌ای محوطه مارلیک (عصر آهن I، اواخر هزاره دوم ق.م) و آثار شیشه‌ای محوطه حسنلو (عصر آهن II، هزاره اول ق.م) و تعدادی از اشیاء شیشه‌ای مکشوفه از محوطه هخامنشی تخت جمشید (۵۵۰ تا ۳۳۰ ق.م) اشاره نمود [۵]. نکته مهم در مورد آنالیز این نمونه‌ها که در موزه شیشه کورنینگ (Corning Museum of Glass) نگهداری می‌شوند این است که تعداد کمی از نمونه‌های شیشه‌ای متعلق به این محوطه‌ها در مقایسه با نمونه‌های مطالعه شده از دیگر نواحی خاور نزدیک آنالیز شده‌اند (به‌غیر از نمونه‌های حسنلو، ۴۲ نمونه) و نتایج حاصل از این مطالعات تنها مرجع موجود در زمینه ترکیب شیشه‌های باستانی پیش از میلاد مسیح در ایران است. البته نتایج آنالیز نمونه‌های دیگری از حسنلو نیز در گزارشی مجزا منتشر شده است [۶].

در عین حال مطالعات انجام شده بر روی شیشه‌های دوره‌های اشکانی (قرن سوم ق.م تا قرن سوم م.) و ساسانی (قرن سوم م. تا قرن هفتم م.) از تنوع و گستردگی بیشتری برخوردار است. البته باید خاطر نشان نمود که بسیاری از

باستان قلمداد نمود. تولید آثار شیشه‌ای در ایران نیز سابقه‌ای طولانی داشته و به عنوان یکی از فنون مهم دوران باستان مورد توجه پژوهشگران و دانشمندان حوزه مطالعات مواد باستانی قرار گرفته است. در دهه‌های اخیر، توجه نسبتاً زیادی به مطالعات باستان‌سنجی در خصوص شناسایی روش‌های تولید شیشه و ساخت اشیاء شیشه‌ای در ایران معطوف شده است اگرچه بیشتر این مطالعات در خارج از ایران صورت گرفته‌اند اما نتایج این مطالعات اطلاعات نسبتاً دقیقی در زمینه تولید شیشه‌های باستانی، در دوران پیش از اسلام و اسلامی در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد. تولید شیشه و ساخت اشیاء شیشه‌ای یکی از فنون و هنرهای بوده که قدمتی طولانی در ناحیه فلات ایران دارد. بر اساس شواهد موجود، قدیمی‌ترین نمونه‌های تولید شیشه یا خمیر شیشه در ایران متعلق به اواسط هزاره دوم ق.م هستند. یکی از کهن‌ترین نمونه‌های آثار شیشه‌ای در کاوش‌های محوطه چغازنبیل یافت شده است که شامل لوله‌های شیشه‌ای با رنگ سفید و سبز-سیاه است که احتمالاً به عنوان قاب تزئینی مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند [۱]. تکنولوژی تولید شیشه و ساخت اشیاء متنوع تزئینی پس از آن نیز در طول تاریخ ایران زمین مورد توجه بوده است. برای مثال می‌توان به ساخت اشیاء و ظروف متنوع در دوره‌های اشکانی و ساسانی و نیز اشیاء متنوع تزئینی و هنری در دوره اسلامی اشاره نمود. نمونه‌های بسیاری از اشیاء متنوع شیشه‌ای در کاوش‌های باستان‌شناسی دوران تاریخی - به خصوص دوره‌های اشکانی و ساسانی - به دست آمده است [۲، ۳، ۴]. با اینحال، تکنولوژی تولید شیشه در ایران پیش از اسلام هیچگاه بطور خاص به عنوان یک موضوع جهت پژوهش



نمونه های آنالیز شده متعلق به محوطه‌هایی هستند که در عراق امروزی قرار دارند. برای مثال می‌توان به مطالعات انجام شده بر روی شیشه‌های ساسانی مکشوفه از وه اردشیر و سلوکیه در عراق اشاره نمود [۷-۱۰]. همچنین نتایج منتشر شده از آنالیز شیشه‌های ساسانی موجود در موزه شیشه کورنینگ نیز از اهمیت خاصی برخوردار هستند [۵، ۱۱، ۱۲] به این دلیل تعداد نسبتاً زیادی از آثار متعلق به محوطه‌های مختلف دوران ساسانی در این مجموعه آنالیز شده‌اند و نتایج آنها منتشر شده است. همچنین بخشی از نتایج منتشر شده از اشیاء مجموعه موزه کورنینگ متعلق به آثار شیشه‌های دوران اسلامی ایران است که از محوطه‌هایی مانند نیشابور و سیراف به دست آمده‌اند [۵]. نتایج مطالعات آزمایشگاهی مختلف بر روی آثار شیشه‌ای دوره ساسانی و اسلامی ایران نشان داده است که بیشتر نمونه‌های آنالیز شده، از شیشه سودا-آهکی (Soda-lime glass) ساخته شده‌اند. آثار شیشه‌ای دوره ساسانی را می‌توان یک دوره ثبات در فناوری تولید شیشه در دنیای باستان دانست. این امر به دلیل مشابهت ترکیب و ماهیت فناوری منجر به تولید آثار شیشه‌ای در مدت حدود ۴۰۰ سال در دوران ساسانی است که احتمالاً شامل استفاده از خاکستر گیاهان صحرائی در کنار ماسه کوارتزیتی بوده است. از سوی دیگر ترکیب شیشه‌های اسلامی مطالعه شده از محوطه‌هایی مانند سیراف، نیشابور و تخت سلیمان (متعلق به دوران اسلامی) نیز بیانگر مشابهت کلی ترکیب شیشه‌های اسلامی و شیشه‌های ساسانی در ایران است اگرچه تفاوت‌هایی در ترکیب شیمیایی آنها به صورت جزئی دیده می‌شود [۵، ۷، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲].

از سوی دیگر بخش عمده‌ای از اشیاء شیشه‌ای آنالیز شده از دوران ساسانی متعلق به محوطه‌های کاوش شده در ناحیه عراق امروزی هستند. ترکیب شیمیایی اشیاء شیشه‌ای آنالیز شده دوره ساسانی شامل محوطه‌های تیسفون، کوخه، تل ام جیرین، جزایات، تلول ام قمیمی، وه اردشیر و نیز تعدادی اشیاء پراکنده با منشا نامشخص، نشان دهنده تولید شیشه سودا-آهکی در دوران ساسانی در عراق امروزی است [۵، ۷، ۱۲]. ترکیب این شیشه‌ها عمدتاً حاوی میزان قابل توجه CaO و Na_2O در کنار SiO_2 به عنوان ماده اصلی تشکیل دهنده ترکیب شیشه است. بر اساس یک تقسیم‌بندی قدیمی [۱۳]، شیشه‌های سودا-آهکی باستانی بر اساس میزان K_2O و MgO به شیشه‌های سودا-آهکی غنی از منیزیم یا HMG (حاوی بیش از ۱/۵ درصد وزنی MgO) و شیشه‌های سودا-آهکی کم منیزیم یا LMG (حاوی کمتر از ۱/۵ درصد وزنی MgO) تقسیم بندی می‌شوند. شیشه‌های سودا-آهکی دوران ساسانی و اسلامی آنالیز شده از ایران و عراق با توجه به میزان این دو جزء (K_2O و MgO) غنی از MgO (HMG) هستند که می‌تواند بیانگر استفاده از منابع خاکستر گیاهی در تولید این اشیاء باشد [۱۴، ۱۵].

معماری دست‌کند گونه‌ی خاصی از معماری بومی است که در نقاط مختلف سرزمین پهناور ایران قابل مشاهده است. این نوع معماری نیازی به هیچ نوع مصالح ساختمانی ندارد و از زدودن توده‌های صخره‌ای فضا تولید می‌شود. در ایران گونه‌های متفاوتی از معماری دست‌کند شناسایی شده که گاهی در دل صخره‌ها یا کوهستان‌ها ایجاد شده و گاهی در دل زمین به صورت فضاهای دست‌کند ایجاد شده‌اند. با



ریزساختاری به منظور مطالعه شیوه تولید شیشه در آثار مکشوفه از محوطه ارزانفود همدان است. در همین راستا یک پژوهش آزمایشگاهی طراحی و اجرا شده است تا با استفاده از دانش نوین و کاربرد روش‌های آزمایشگاهی مرسوم و متداول در پژوهش‌های باستان‌سنجی بتوان به سوالات موجود در زمینه فناوری تولید شیشه در دوران باستان در ایران پاسخ داد. گسترش این نوع از مطالعات در ایران می‌تواند به توسعه دانش در زمینه فناوری تولید شیشه در ایران منجر شود.

۲- روش‌شناسی پژوهش

۲-۱- نمونه‌های مورد مطالعه

تعداد آثار شیشه‌ای مکشوفه از محوطه، مجموعاً شامل ۱۳ قطعه شیء شیشه‌ای یا ماده شیشه‌ای است. این اشیاء شامل بقایای شکسته ۵ ظرف شیشه‌ای، ۷ قطعه شکسته الگوی شیشه‌ای و یک قطعه توده شیشه‌ای بدون شکل مشخص (توده شیشه‌ای بی‌شکل) هستند. بر اساس شواهد باستان‌شناسی، بافت و محل کشف نمونه‌های مورد مطالعه، تاریخ این آثار مربوط به دوره‌های احتمالاً تاریخی (اشکانی-ساسانی) و دوره اسلامی (ایلخانی) است که از کاوش‌های فصل چهارم (سال ۱۳۹۳) در این محوطه به دست آمده‌اند [۱۹]. بر این اساس، ۲ نمونه الگو احتمالاً مربوط به اواخر دوره اشکانی و یا اوایل دوره ساسانی، و نمونه‌های ظروف و دیگر الگوها و نیز توده بی‌شکل به دوره ایلخانی نسبت داده شده است. دلیل عدم وجود آثار متنوع و مختلف شیشه‌ای و نیز عدم کشف تعداد زیاد اشیاء سفالی و فلزی از این محوطه می‌تواند به دلیل استفاده در

توجه به شرایط خاص و محدودیت مطالعاتی که در مورد مجموعه آثار معماری دست‌کند به ویژه دست‌کندهای زیرزمینی وجود دارد سبب شده تا این آثار بیشتر از دیدگاه معماری مورد بررسی قرار گیرد و به جنبه‌ی باستان‌شناسانه و همچنین فنی آثار مکشوفه از آنها به طور شایسته پرداخته نشود. از نمونه‌های جالب توجه معماری دست‌کند ایران می‌توان به مجموعه آثار معماری دست‌کند زیرزمینی ارزانفود همدان اشاره کرد که در سال ۱۳۸۹ بر اثر فعالیت اکتشاف معدنی به صورت اتفاقی کشف شد. این محوطه در ۳۰ کیلومتری جنوب شرق شهر همدان و به فاصله ۲ کیلومتری جنوب روستای ارزانفود واقع گردیده است. این قسمت از استان همدان منطقه‌ای است کوهستانی و کوه‌های واقع در آن در تقسیم بندی کوه‌های ایران جزو رشته کوه‌های غربی و مرکزی کشور است که جهت آنها مانند کوه‌های مرکزی از شمال غربی به جنوب شرقی است. مجموعه آثار معماری دست‌کند در فاصله ۲ کیلومتری جنوب غربی روستای ارزانفود واقع شده که از غرب به کوه‌های کلاه قاضی و سوق بلاغ، از جنوب به کوه‌های قره‌داغ و از شرق به روستای توکمه‌داش محدود می‌شود و در ارتفاع حدوداً ۲۳۳۰ متر از سطح آب‌های آزاد قرار دارد [۲۰-۱۶].

در کنار معماری و یافته‌های متنوع مشکوفه از این محوطه، از یافته‌های ارزشمند و خاص کاوش در مجموعه معماری دست‌کند ارزانفود می‌توان به داده‌های شیشه‌ای در اشکال مختلف (و البته تعداد محدود) اشاره نمود که با انجام مطالعات آزمایشگاهی بر روی آنها می‌توان به نتایج قابل ملاحظه‌ای در خصوص فناوری تولید شیشه در ایران دست یافت. هدف از این پژوهش شناسایی ماهیت شیمیایی و



مورد نیاز در این پژوهش بود. اشیاء مورد مطالعه شامل ۴ نمونه قطعات ظرف شکسته (نمونه‌های AF-01 تا AF-04)، هفت نمونه قطعات النگوی شیشه‌ای (نمونه‌های AF-06 تا AF-12) و یک نمونه توده شیشه‌ای بی‌شکل (نمونه AF-13) هستند (شکل ۱). مشخصات اشیاء (نمونه‌های مطالعاتی) در جدول ۱ ارائه شده است.

دوره‌های مختلف و همچنین پاک‌سازی‌های انجام شده در آغاز استفاده در دوره‌های بعدی باشد. به منظور مطالعه ماهیت شیمیایی آثار شیشه‌ای به دست آمده از محوطه ارزانفود همدان، ۱۲ شیء مختلف از اشیاء مطالعاتی ساخته شده از شیشه انتخاب شدند. عدم انتخاب یکی از اشیاء مکشوفه از محوطه میزان کم آن برای انجام آنالیزهای



شکل ۱- اشیاء شیشه‌ای مورد مطالعه از محوطه ارزانفود، این اشیاء شامل چهار نمونه از ظرف، هفت قطعه از النگوهای شیشه‌ای و یک نمونه توده بی‌شکل شیشه‌ای (نمونه AF-13) است.



جدول ۱- مشخصات نمونه‌های شیشه مورد مطالعه در این پژوهش

| کد نمونه | نوع شیء | مشخصات ظاهری | دوره زمانی |
|----------|---------------|---|---------------|
| AF-01 | بخشی از ظرف | سبز روشن همراه با لایه خوردگی | ایلخانی |
| AF-02 | بخشی از ظرف | سبز روشن همراه با لایه خوردگی | ایلخانی |
| AF-03 | بخشی از ظرف | سبز روشن همراه با لایه خوردگی | ایلخانی |
| AF-04 | بخشی از ظرف | سبز روشن همراه با لایه خوردگی | ایلخانی |
| AF-06 | بخشی از النگو | بنفش همراه با لایه ضخیم خوردگی | ایلخانی |
| AF-07 | بخشی از النگو | آبی تیره (بنفش) همراه با لایه نازک خوردگی طلایی | ایلخانی |
| AF-08 | بخشی از النگو | سبز همراه با لایه نازک خوردگی طلایی | اشکانی-ساسانی |
| AF-09 | بخشی از النگو | سبز همراه با لایه ضخیم خوردگی | ایلخانی |
| AF-10 | بخشی از النگو | سبز همراه با لایه نازک خوردگی طلایی | ایلخانی |
| AF-11 | بخشی از النگو | فیروزه‌ای مات همراه با لایه نازک خوردگی | ایلخانی |
| AF-12 | بخشی از النگو | آبی همراه با لایه نازک خوردگی | اشکانی-ساسانی |
| AF-13 | توده بی شکل | سبز تیره همراه با لایه نازک خوردگی | ایلخانی |

۲-۲- مطالعات آزمایشگاهی

یکی از دستگاه‌های تجزیه شیمیایی مورد استفاده در مطالعه مواد معدنی، دستگاه تجزیه ICP-MS است که با استفاده از یک طیف سنج جرمی اقدام به شناسایی و اندازه‌گیری عناصر در ترکیب می‌نماید [۲۱]. در این مطالعه جهت شناسایی دقیق ترکیب نمونه‌ها و میزان عناصر مختلف موجود در آن‌ها (اجزاء اصلی، فرعی و کمیاب موجود در ترکیب نمونه‌ها) از این روش استفاده شد. این آزمایش در شرکت مطالعات مواد معدنی زرآرما تهران با استفاده از دستگاه ICP-MS مدل HP 4500 انجام شد. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز ICP-MS، مقدار حدود ۰/۵ گرم نمونه ماده شیشه‌ای جدا شده از هر شیء ابتدا از لایه‌های خوردگی و آلودگی سطحی پاکسازی شده و سپس

در محلول چهار اسید شامل اسیدهای هیدروفلوئوریک (HF)، پرکلریک (HClO₄)، نیتریک (HNO₃) و هیدروکلریک (HCl) حل شد [۲۱، ۲۲]. جهت مطالعه ریزساختار نمونه‌ها و شناسایی فازهای موجود در آن و عناصر تشکیل‌دهنده آن‌ها بصورت آنالیز نقطه‌ای از روش میکروسکوپی الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی تفرق انرژی اشعه ایکس (SEM-EDS) استفاده شد. به همین منظور از بخش کوچکی از هر قطعه یک تکه کوچک جدا شده و از آن مقطع صیقلی تهیه شد. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور انجام مطالعات میکروسکوپی، تکه‌های جدا شده از هر نمونه درون رزین اپوکسی دو جزیی مانده شده و سپس با استفاده از کاغذ سنباده (از شماره پایین با بالا) ساییده شدند. پس از آن،



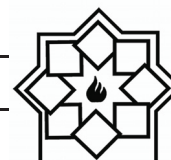
جهت حصول سطح نسبتاً صاف، نمونه‌های مانده شده بوسیله پارچه پولیش و خمیر الماس ۳ و ۱ میکرون پرداخت شدند. مقاطع صیقلی آماده شده نمونه‌ها ابتدا با استفاده از پوشش نازک طلا پوشش داده شده و سپس با استفاده از میکروسکوپی الکترونی روبشی مطالعه شدند. این بررسی ریزساختاری در آزمایشگاه SEM آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل Quanta 450 FEG ساخت شرکت FEI با آشکارساز BSE مدل OcaneElite ساخت شرکت EDAX به همراه دستگاه طیفسنجی تفرق انرژی اشعه ایکس (EDS) ساخت شرکت EDAX انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ترکیب شیمیایی شیشه‌ها

نتایج آنالیز ICP-MS شامل اجزاء (عناصر) اصلی و فرعی موجود در ترکیب نمونه‌ها به صورت اکسیدی در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس نتایج می‌توان دریافت که ترکیب ۱۱ نمونه ظروف و الگوهای شیشه‌ای با یکدیگر مشابهت داشته و SiO_2 ، Na_2O ، CaO ، K_2O ، MgO و Al_2O_3 به ترتیب اجزاء اصلی تشکیل دهنده ترکیب نمونه‌ها هستند. تنها در نمونه شماره AF-13 اجزاء اصلی تشکیل دهنده ترکیب با دیگر نمونه‌ها تفاوت آشکاری دارد و به خصوص میزان Al_2O_3 ، Fe_2O_3 ، ZnO و PbO در این نمونه آشکارا با نمونه‌های دیگر

تفاوت دارد. با توجه به میزان سدیم و کلسیم در ترکیب نمونه‌ها (به جز نمونه AF-13) می‌توان بیان نمود که اشیاء مورد مطالعه از شیشه سودا-آهکی (شیشه قلیا) ساخته شده‌اند. این ترکیب شیمیایی در آثار شیشه‌ای ناحیه خاور نزدیک در دوران ساسانی و پیش از آن معمول بوده است [۵، ۷، ۱۲]. نتایج مطالعات مختلف بر روی آثار شیشه‌ای دوره ساسانی نشان داده که بیشتر نمونه‌های آنالیز شده، شیشه سودا-آهکی (قلیا) هستند. آثار شیشه‌ای دوره ساسانی را می‌توان یک دوره ثبات در فناوری تولید شیشه در دوران باستان دانست. این امر به دلیل مشابهت ترکیب و ماهیت فناوری منجر به تولید آثار شیشه‌ای در مدت حدود ۴۰۰ سال در دوران ساسانی شده است که احتمالاً شامل استفاده از خاکستر گیاهان صحرایی در کنار ماسه کوارتزیتی بوده است [۱۲]. از سوی دیگر، نتایج مطالعات نشان می‌دهد که ترکیب نمونه‌های آنالیز شده محوطه ارزانفود با شیشه‌های آنالیز شده از دوره اسلامی نیز مشابهت زیادی دارد [۵، ۱۲]. می‌توان بیان نمود که نمونه‌های ظروف و الگوهای شیشه‌ای دوره‌های ایلخانی و ساسانی (۱۱ نمونه) از شیشه خاکستر سودا-آهکی (شیشه آهک-سودا-سیلیکا خاکستر گیاهی) ساخته شده‌اند. تنها در نمونه توده شیشه‌ای (AF-13) ترکیبی کاملاً متفاوت دیده می‌شود که می‌توان بر اساس ترکیب شیمیایی نمونه و میزان بالای برخی اجزاء در ترکیب آن، این نمونه را به عنوان شیشه پتاس تلقی نمود [۲۳، ۲۴].



جدول ۲- ترکیب اجزاء اصلی نمونه‌های آنالیز شده بصورت اکسید برپایه درصد وزنی

| | AF-01 | AF-02 | AF-03 | AF-04 | AF-06 | AF-07 | AF-08 | AF-09 | AF-10 | AF-11 | AF-12 | AF-13 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 65.73 | 67.08 | 66.83 | 66.69 | 58.7 | 67.1 | 64.29 | 59.6 | 66.72 | 65.57 | 62.06 | 55.28 |
| Na ₂ O | 15.26 | 15.18 | 15.13 | 15.43 | 19.71 | 16.43 | 15.78 | 18.98 | 17.88 | 12.01 | 17.15 | 0.62 |
| CaO | 6.76 | 6.78 | 6.79 | 6.87 | 6.49 | 6.44 | 6.75 | 6.21 | 6.04 | 7.25 | 7.21 | 8.49 |
| K ₂ O | 4.18 | 3.2 | 2.29 | 3.49 | 6.2 | 4.33 | 3.3 | 5.76 | 3.49 | 3.32 | 6.04 | 3.58 |
| MgO | 3.42 | 3.42 | 3.4 | 3.45 | 3.79 | 2.51 | 3.02 | 3.38 | 2.36 | 1.99 | 3.82 | 1.21 |
| Al ₂ O ₃ | 1.75 | 1.81 | 1.78 | 1.82 | 2.6 | 2.08 | 3.03 | 2.6 | 1.17 | 1.72 | 1.61 | 8.07 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.75 | 0.74 | 0.74 | 0.74 | 0.91 | 0.94 | 1.44 | 0.87 | 1.44 | 0.84 | 1.13 | 10.73 |
| MnO | 0.41 | 0.41 | 0.41 | 0.41 | 0.14 | 0.1 | 1.36 | 0.11 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.48 |
| SO ₃ | 0.53 | 0.52 | 0.52 | 0.53 | 0.42 | 0.8 | 0.34 | 0.42 | 0.42 | 0.4 | 0.38 | 0.05 |
| P ₂ O ₅ | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.29 | 0.42 | 0.36 | 0.27 | 0.37 | 0.35 | 0.35 | 0.48 |
| PbO | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.62 | 0.01 | 0.11 | 1.78 | 0.02 | 6.03 | 0.03 | 6.92 |
| TiO ₂ | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.11 | 0.11 | 0.09 | 0.1 | 0.02 | 0.06 | 0.12 | 0.42 |
| SrO | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.04 | 0.06 | 0.07 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.14 |
| BaO | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.92 |
| ZnO | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3.99 |

توجه این است که این دو جزء به مقدار کم در خاکستر گیاهی وجود دارند و با توجه به اینکه میزان آلومینا (Al₂O₃) در نمونه‌ها نسبت به میزان اکسید آهن چشمگیر است این امر می‌تواند به دلیل میزان بالای آن در منابع استفاده شده جهت تامین سیلیس (SiO₂) یا وجود آن در خاکستر گیاهی استفاده شده و همچنین استفاده از منابع متنوع در تولید دو گروه اشیاء مورد مطالعه (از نظر گونه) باشد [۲۷، ۲۵].

نمودار پراکندگی Na₂O در برابر CaO نیز در شکل ۲ نمایش داده شده است. با توجه به نمودار می‌توان دریافت که میزان اکسید کلسیم در نمونه‌ها بسیار مشابه است و اکسید سدیم (سودا) در نمونه‌های النگو به شدت متغیر است در حالیکه در نمونه‌های ظرف شباهت بسیار زیادی در ترکیب بر اساس این دو جزء دیده می‌شود. با توجه به نسبت

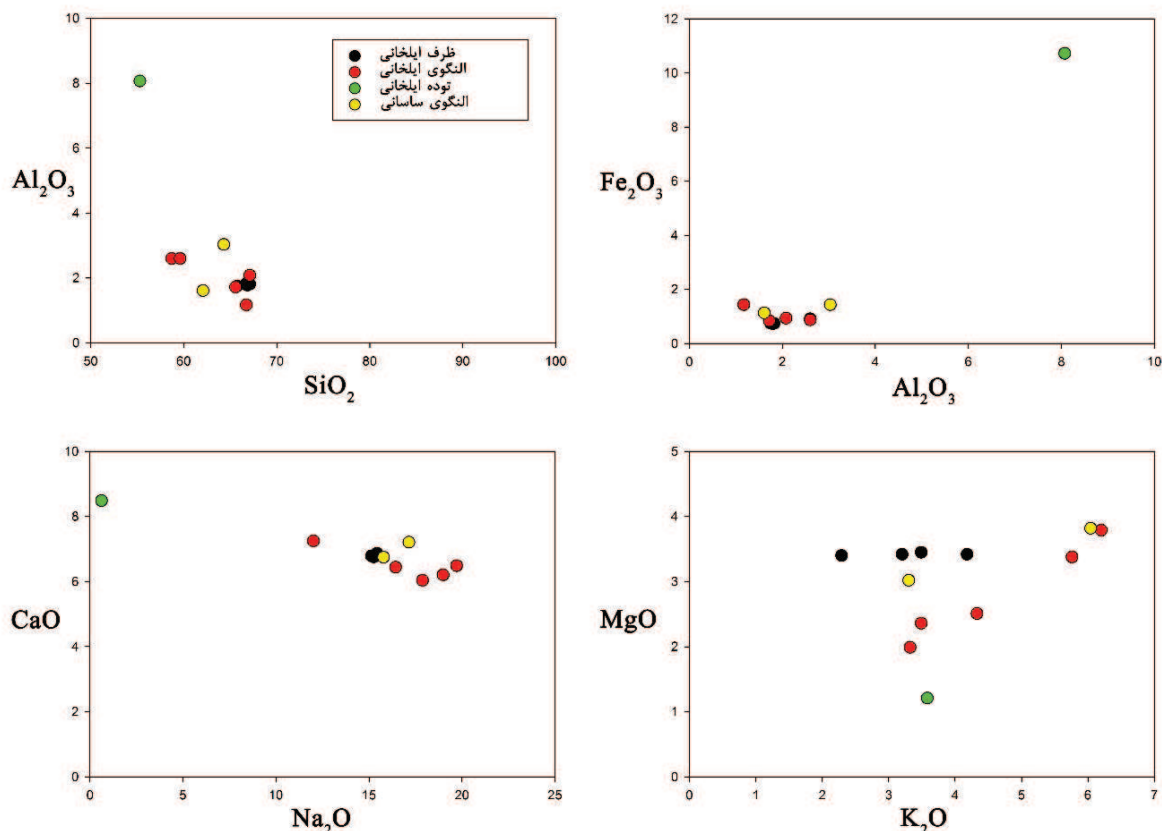
شکل ۲ چهار نمودار پراکندگی دوجزیی نشان دهنده رابطه اجزاء مختلف ترکیب نمونه‌های مورد مطالعه را نمایش می‌دهد. این اجزاء شامل هفت اکسید اصلی و فرعی شناسایی شده در ترکیب نمونه‌ها است. نمودار SiO₂ در برابر Al₂O₃ نشان می‌دهد که ۱۱ نمونه اشیاء ترکیبی تقریباً مشابه دارند و در عین حال رابطه مشخصی بین میزان این دو جزء ترکیب در نمونه‌ها دیده نمی‌شود اگر چه به نظر می‌رسد با کاهش میزان SiO₂ تا حدی میزان Al₂O₃ در نمونه‌های النگو (ساسانی و ایلخانی) افزایش می‌یابد. نمودار Al₂O₃ در برابر Fe₂O₃ نیز نشان دهنده این است که با افزایش میزان Al₂O₃ تغییر مشخصی در میزان Fe₂O₃ در نمونه‌های النگو مشاهده نمی‌شود. البته باید اشاره نمود که ترکیب نمونه‌های ظرف از نظر میزان این دو جزء بسیار مشابه است. نکته جالب



به دلیل استفاده از ناترون معدنی به عنوان گدازآور قلیایی باشد [۱۵، ۲۹]. از سوی دیگر، رابطه مشخصی بین میزان MgO و K_2O در ترکیب نمونه‌های ظرف آنالیز شده دیده نمی‌شود در حالیکه با افزایش میزان K_2O در نمونه‌های النگو، مقدار MgO نیز افزایش می‌یابد (به خصوص در نمونه‌های النگوی دوره ایلخانی) که نشان دهنده رابطه مستقیم این دو جزء در ترکیب نمونه‌های النگو است. حضور این دو اکسید در ترکیب شیشه‌ها می‌تواند به دلیل افزودن تعدمی هر یک از آنها به ترکیب و یا وجود آنها در منبع سیلیس استفاده شده جهت تولید شیشه باشد [۲۵، ۲۷].

CaO به Na_2O (و همچنین میزان K_2O اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها) می‌توان بیان نمود که ۱۱ نمونه آنالیز شده اشیاء متعلق به دو دوره ساسانی و ایلخانی از شیشه سودایی با میزان بالای اکسید کلسیم ساخته شده‌اند [۲۵، ۲۸].

بر اساس میزان اکسید منیزیم اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها می‌توان دریافت که شیشه‌های آنالیز شده از نوع شیشه‌های پر منیزیم (HMG) هستند. وجود میزان بالای دو اکسید K_2O و MgO در ترکیب شیشه‌های خاکستر گیاهی موضوعی معمول است [۱۵، ۲۵]. در حقیقت میزان کم این دو اکسید در شیشه‌های باستانی کم منیزیم (شیشه‌های LMG) می‌تواند



شکل ۲- نمودارهای نسبت SiO_2 در برابر Al_2O_3 ، Al_2O_3 در برابر Fe_2O_3 ، Na_2O در برابر CaO و K_2O در برابر MgO در نمونه‌های شیشه محوطه ارزانفود. شباهت ترکیب شیمیایی در نمونه‌ها (به جز نمونه توده شیشه‌ای، AF-13) و به خصوص در چهار نمونه ظرف دوره ایلخانی به خوبی قابل مشاهده است.



در مجموع می‌توان گفت که سه گروه ظروف دوره ایلخانی، الگوهای دوره ایلخانی و الگوهای دوره ساسانی (برخلاف نمونه توده شیشه‌ای AF-13)، ترکیبی نسبتاً مشابه دارند و فناوری تولید و ساخت شیشه از نقطه نظر مواد اولیه در این نمونه‌ها نسبتاً مشابه است اگرچه برخی اجزاء احتمالاً به دلیل افزودن عمدی به ترکیب مواد اولیه، مقدار متفاوتی را در نمونه‌های مورد آزمایش نمایش می‌دهند. با این وجود تفاوت آشکاری در ترکیب نمونه‌های ظرف و الگو در شیشه‌های محوطه ارزانفود مشاهده نمی‌شود، این امر به خصوص در ظروف مورد آزمایش به شکل قابل توجهی مشاهده می‌شود.

۳-۲- عناصر فرعی و کمیاب

پیش از این، برخی عناصر فرعی بصورت اکسید در جدول ۲ ارائه شده‌اند. این اجزاء شامل Fe_2O_3 ، PbO ، P_2O_5 ، MnO ، TiO_2 و SrO ، BaO ، SO_3 هستند. برخی از این اکسیدها در بعضی از نمونه‌ها به عنوان جزء اصلی شناسایی شده‌اند مانند اکسید آهن و اکسید سرب (نمونه AF-13). حضور میزان قابل توجه سرب در ترکیب دو نمونه (AF-09 و AF-11) می‌تواند بیانگر تفاوت جزئی در فناوری تولید این دو نمونه و تولید آنها با استفاده از موادی متفاوت با دیگر نمونه‌ها باشد که در ادامه در مورد آن توضیح داده خواهد شد.

جدول ۳ عناصر کمیاب شناسایی شده در ترکیب نمونه‌ها با استفاده از روش ICP-MS را نشان می‌دهد. عناصری مانند آرسنیک، کبالت، مس، قلع و روی به میزان قابل توجهی در برخی نمونه‌ها شناسایی شده‌اند (بیش از ۱۰۰ ppm). دیگر عناصر شامل ۳۸ عنصر به میزان کمتر از ۱۰۰ ppm شناسایی شده‌اند. میزان روی در نمونه AF-13 قابل توجه

است و به عنوان عنصر اصلی شناسایی شده است (جدول ۲) اما میزان روی در دیگر نمونه‌ها بسیار کم بوده (جدول ۳) و بر اساس ppm گزارش شده است.

حضور عناصر فرعی و کمیاب مختلف در ترکیب شیشه‌های باستانی می‌تواند دو دلیل اصلی داشته باشد [۲۹، ۳۰]:

- حضور این عناصر به میزان کم در منبع مورد استفاده برای تامین سیلیس (مانند ماسه)

- استفاده از این عناصر به عنوان رنگ‌زا (یا رنگ زدا) در ترکیب شیشه بصورت مستقیم یا غیرمستقیم

نکته جالب توجه وجود میزان بسیار کم کلیه عناصر در نمونه‌های ظرف آنالیز شده است. درحقیقت میزان عناصر فلزی ذکر شده تنها در برخی نمونه‌های الگو مقدار قابل توجهی را به خود اختصاص داده‌اند مانند آرسنیک در نمونه‌های AF-10 و AF-12، مس در نمونه‌های AF-08 و AF-11، کبالت در نمونه‌های AF-10 و AF-12 و قلع در AF-06، AF-09 و AF-11. میزان اندازه‌گیری شده عناصر کمیاب به خوبی نشان می‌دهد که ترکیب نمونه‌های ظرف بسیار با یکدیگر مشابه است در حالیکه در الگوهای شیشه‌ای ساسانی و ایلخانی تفاوت آشکاری هم در میزان عناصر اصلی و فرعی و هم در میزان عناصر کمیاب وجود دارد.

۳-۳- اجزاء رنگ‌ساز در ترکیب شیشه‌ها

بر اساس مشاهدات اولیه، رنگ اصلی شیشه در نمونه‌های ظرف دوره ایلخانی سبز روشن است در حالیکه در نمونه های الگو و توده شیشه‌ای رنگ سبز یا آبی (بنفش) مشاهده شده است. تنها در یک نمونه الگو (نمونه AF-12)، رنگ فیروزه‌ای مات مشاهده شده است. رنگ نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.



جدول ۳- میزان عناصر کمیاب در نمونه‌های آنالیز شده بر پایه ppm.

| | Li | Be | Sc | V | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | As | Se | Rb | Y | Zr | Nb | Mo | Ag | Cd | Cs | La | Ce | Pr |
|-------|------|------|-------|--------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|-----|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|
| AF-01 | 4 | - | 0.8 | 15 | 35 | 6.8 | 25 | 75 | 41 | 3.7 | 8.62 | 7 | 3.1 | 41 | 1.8 | 1.1 | 1.3 | 0.1 | 0.6 | 4 | 12 | 0.23 |
| AF-02 | 4 | - | 1 | 15 | 33 | 6.6 | 24 | 62 | 54 | 3.9 | 5.45 | 5 | 3.2 | 41 | 1.8 | 1.1 | 1.6 | - | 0.6 | 4 | 12 | 0.23 |
| AF-03 | 4 | - | 1.2 | 15 | 36 | 6.9 | 21 | 58 | 45 | 3.5 | 1.76 | 3 | 3.1 | 43 | 2 | 1 | 1.7 | - | 0.6 | 4 | 13 | 0.19 |
| AF-04 | 5 | - | 1.1 | 15 | 42 | 6.8 | 22 | 70 | 43 | 4 | 6.4 | 5 | 3.2 | 35 | 1.7 | 1 | 1.1 | - | 0.6 | 4 | 12 | 0.19 |
| AF-06 | 14 | 0.8 | - | 16 | 21 | 9.2 | 10 | 296 | 81 | 22.6 | 14.44 | 15 | 5.1 | 108 | 4.4 | 1 | 4 | 0.5 | 1.4 | 8 | 19 | - |
| AF-07 | 11 | - | 1 | 15 | 31 | 19.1 | 13 | 65 | 50 | 7.1 | 3.89 | 7 | 6.3 | 33 | 1.7 | 1 | 1.2 | - | 0.6 | 8 | 18 | 0.97 |
| AF-08 | 23 | - | 1.6 | 21 | 29 | 16.5 | 15 | 668 | 144 | 20.4 | 6.3 | 11 | 5.2 | 32 | 2.9 | 1.4 | 4.8 | 0.1 | 1 | 6 | 16 | 0.55 |
| AF-09 | 13 | - | 0.9 | 15 | 20 | 8.2 | 7 | 201 | 56 | 56.8 | 2.54 | 16 | 4.8 | 62 | 2.7 | 0.7 | 12.3 | 0.3 | 0.9 | 7 | 17 | 0.34 |
| AF-10 | 23 | - | 0.5 | 12 | 30 | 557.5 | 15 | 61 | 55 | 390.2 | 1.68 | 3 | 2 | 19 | 2.3 | 0.8 | 1.3 | 1.2 | 0.6 | 3 | 9 | - |
| AF-11 | 5 | - | 1.1 | 14 | 63 | 38.3 | 22 | 8365 | 168 | 36.6 | - | 7 | 3.7 | 57 | 1.3 | - | 11.5 | 0.1 | 0.6 | 5 | 14 | 0.4 |
| AF-12 | 5 | - | - | 14 | 22 | 503.8 | 14 | 277 | 81 | 445.8 | 23.23 | 12 | 5.6 | 112 | 3.7 | 0.7 | 1.9 | 1.2 | 1 | 9 | 20 | - |
| AF-13 | 45 | 2.1 | 6.6 | 129 | 56 | 25.9 | 20 | 246 | - | 84.2 | 9.2 | 71 | 20 | 90 | 4.2 | 20.5 | 3.3 | 0.7 | 4.2 | 23 | 42 | 3.75 |
| | Nd | Sm | In | Sn | Sb | Te | Gd | Tb | Dy | Eu | Er | Tm | Yb | Lu | Hf | Ta | W | Tl | Bi | Th | U | |
| AF-01 | 1.9 | 0.42 | - | 11 | 0.6 | 0.64 | 0.87 | 0.17 | 0.73 | - | 0.51 | 0.16 | - | - | 0.62 | 0.3 | - | - | - | 1.25 | 0.5 | |
| AF-02 | 2.1 | 0.4 | - | 14.3 | 0.6 | 1.01 | 0.89 | 0.17 | 0.77 | - | 0.52 | 0.15 | - | 0.1 | 0.74 | 0.29 | - | - | - | 1.35 | 0.5 | |
| AF-03 | 1.8 | 0.37 | - | 10.7 | 0.5 | 0.68 | 0.87 | 0.17 | 0.76 | - | 0.53 | 0.16 | - | 0.1 | 0.56 | 0.42 | - | - | - | 1.33 | 0.65 | |
| AF-04 | 2 | 0.35 | - | 10.6 | 0.6 | 1.41 | 0.85 | 0.17 | 0.72 | - | 0.53 | 0.15 | - | 0.1 | 0.55 | 0.36 | - | - | - | 1.3 | 0.6 | |
| AF-06 | 1.1 | - | 7.83 | 3211.2 | 7.5 | 1.43 | 1.58 | 0.31 | 1.13 | - | 0.85 | 0.32 | 0.1 | 0.2 | 3.4 | 0.9 | 2.6 | 0.11 | 0.6 | 2.32 | 0.8 | |
| AF-07 | 5.2 | 1.12 | - | 17.1 | 1.2 | 0.88 | 1.35 | 0.26 | 1.26 | 0.2 | 0.87 | 0.2 | 0.2 | 0.15 | 0.60 | 0.29 | 0 | - | - | 2.18 | 0.8 | |
| AF-08 | 3.2 | 0.82 | 0.58 | 223.9 | 3.3 | 0.98 | 1.11 | 0.22 | 1.07 | 0.22 | 0.71 | 0.19 | - | 0.13 | 1.14 | 0.53 | 1.4 | - | 0.1 | 2.3 | 0.5 | |
| AF-09 | 2.9 | 0.54 | 18.1 | 5248.5 | 10.3 | 1.42 | 1.24 | 0.24 | 0.99 | - | 0.71 | 0.21 | - | 0.14 | 1.57 | 0.49 | 1.7 | 0.27 | 3 | 2.22 | 0.7 | |
| AF-10 | - | 0 | - | 76.2 | 2.8 | 0.87 | 0.73 | 0.14 | 0.56 | - | 0.38 | 0.16 | - | - | 0.93 | 0.43 | - | - | - | 0.85 | 0.37 | |
| AF-11 | 2.5 | 0.41 | 34.65 | 9501.4 | 16 | 1.89 | 0.96 | 0.18 | 0.83 | - | 0.58 | 0.16 | - | 0.11 | 1.38 | 0.28 | - | 0.75 | 2.9 | 1.41 | 0.6 | |
| AF-12 | 2.1 | 0.13 | - | 131.6 | 1.2 | 1.19 | 1.62 | 0.3 | 1.21 | - | 0.92 | 0.32 | 0.2 | 0.21 | 1.57 | 0.71 | 1.2 | - | 1 | 2.28 | 0.8 | |
| AF-13 | 15.4 | 7.03 | 1.52 | 34.5 | 647.2 | 0.44 | 3.01 | 0.61 | 3.65 | 3.47 | 2.5 | 0.4 | 3.4 | 0.34 | 2.59 | 0.52 | 1.1 | 0.9 | 0.2 | 6.56 | 4.1 | |

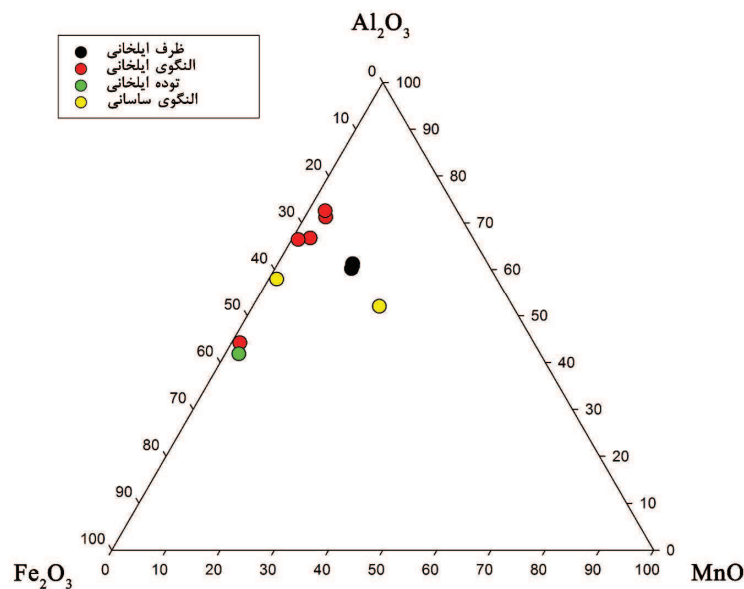


یک نمونه حدود ppm ۸۳۰۰ (۰/۸ درصد) شناسایی شده است. کروم نیز به میزان بسیار کم در کلیه نمونه‌ها شناسایی شده است (کمتر از ppm ۶۳).

شکل ۳ نمودار پراکندگی سه وجهی Fe_2O_3 ، MnO و Al_2O_3 را بر اساس مقادیر نرمال شده نمایش می‌دهد [۳۳، ۳۴]. با توجه به نمودار می‌توان دریافت که آهن نسبت به منگنز نقش مهم تری در ایجاد رنگ در شیشه‌های مورد مطالعه دارد و تنها در نمونه‌های ظرف و یک نمونه از الگوها مقدار منگنز تا حدی قابل توجه است که در هر صورت نشان دهنده نقش مهم این عنصر در ترکیب رنگ اشیاء نیست. نکته جالب توجه این است که برخی مواقع منگنز حتی در میزان قابل توجه به عنوان رنگ زدا در ترکیب شیشه‌های تاریخی عمل می‌کند [۳۵] که این می‌تواند بیانگر دلیل میزان قابل توجه منگنز در نمونه‌های ظرف با رنگ سبز روشن نسبت به نمونه‌های تیره‌تر (سبز و آبی) الگو باشد.

رنگ شیشه به شدت بستگی به حضور عناصر فلزی واسطه در ترکیب شیمیایی شیشه دارد. این عناصر می‌توانند موجب ایجاد رنگ‌های مختلف در شیشه‌های نیمه شفاف باستانی شوند (عناصری مانند کروم، منگنز، آهن، کبالت یا مس). البته عوامل دیگری مانند شرایط اتمسفر کوره، حضور اپک کننده‌های کریستالی (مانند اکسید قلع) و دمای استفاده شده برای تولید ماده اولیه شیشه و چرخه تغییرات آن نیز می‌تواند بر روی رنگ محصول نهایی تاثیر بگذارد [۲۵، ۳۱، ۳۲].

همانگونه که ذکر شد عناصر مختلف موجب ایجاد رنگ‌های متفاوت در شیشه می‌شوند، وجود میزان کم کبالت موجب تشکیل رنگ آبی تیره، کروم موجب ایجاد رنگ زرد و یا مس موجب ایجاد رنگ قرمز قهوه‌ای در شیشه می‌شود [32]. میزان کبالت اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها بسیار کم بوده و تنها در دو نمونه حدود ppm ۵۰۰ شناسایی شده است. میزان مس نیز در نمونه‌های مختلف متغیر بوده و در



شکل ۳- نمودار سه‌وجهی Fe_2O_3 ، Al_2O_3 ، MnO بر اساس نتایج آنالیز نمونه‌های محوطه ارزانفود. نمودار به خوبی نشان می‌دهد که ماده رنگساز اصلی در ترکیب نمونه‌ها آهن است و تفاوت رنگ بین نمونه‌های ظرف و الگو به دلیل حضور میزان بالای MnO در ترکیب نیست.

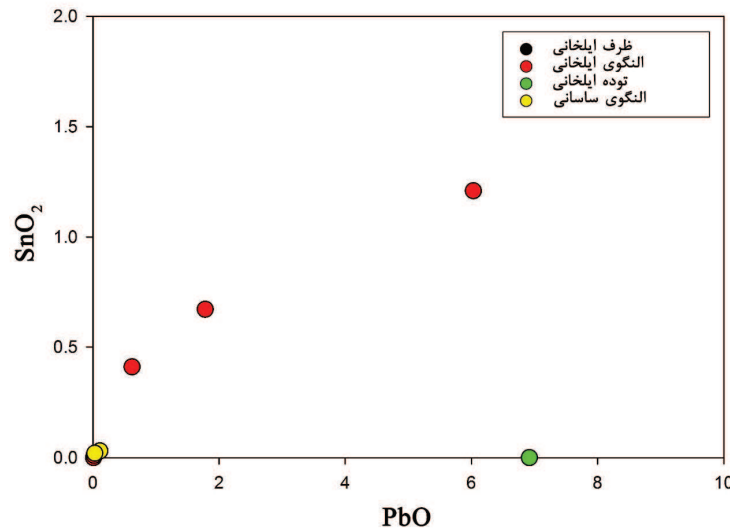


به طور کلی میزان اکسید منگنز کمتر از ۰/۶ درصد می تواند به دلیل حضور آن در ترکیب ماسه استفاده شده به عنوان ماده اصلی تولید شیشه باشد که بصورت ناخالصی در ترکیب شیشه مشاهده خواهد شد. بر این اساس تنها در یک نمونه الگو MnO بیش از این مقدار مشاهده شده است که ممکن است به دلیل افزودن عمدی آن جهت تولید رنگ به مذاب شیشه باشد [۳۳، ۳۴]. البته حضور میزان بیشتر آهن در ترکیب شیشه خود می تواند موجب ایجاد رنگ تیره (ظاهر سیاه) در شیشه گردد [۳۳]. با توجه به نسبت کمتر Fe_2O_3 در نمونه های ظرف در مقایسه با نمونه های الگو و توده شیشه ای، ظاهر تیره قابل مشاهده در این اشیاء می تواند به دلیل حضور آهن به میزان بیشتر از نمونه های ظرف باشد. در نهایت می توان گفت که ماده اصلی رنگ ساز در نمونه های مورد مطالعه آهن است اگرچه دستیابی به اطلاعات دقیق تر نیازمند تحلیل نتایج مطالعات میکروسکوپی در ادامه خواهد بود.

از سوی دیگر، همانگونه که ذکر شد میزان کبالت در دو نمونه AF-10 و AF-12 بیش از دیگر نمونه ها و بیش از ۵۰۰ ppm اندازه گیری شده است. حضور کبالت در ترکیب شیشه ها (حتی به میزان جزئی) می تواند موجب ایجاد رنگ آبی در شیشه شود. بر این اساس می توان وجود رنگ آبی در نمونه AF-12 را به دلیل حضور میزان کم کبالت (احتمالاً ترکیبات کبالت) در ساختار این نمونه دانست. با این وجود رنگ سبز نمونه AF-10 بیشتر تحت تاثیر وجود میزان نسبتاً بیشتر آهن در این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه حاوی میزان قابل توجه کبالت (AF-12) است.

میزان برخی عناصر کمیاب در ترکیب نمونه ها می توانند جالب توجه باشند. نمونه AF-11 (النگوی فیروزه ای مات) میزان قابل توجهی از اکسید سرب را در خود دارد (۶/۰۳ درصد). از سوی دیگر، میزان قلع نیز در این نمونه بیش از ۹۰۰۰ ppm شناسایی شده است. نمونه AF-09 نیز حاوی میزان قابل توجه اکسید سرب و قلع است (۱/۷۸ درصد و ۵۲۴۸ ppm به ترتیب). حضور سرب در ترکیب اشیاء شیشه ای تاریخی ایران موضوعی نادر است و بیشتر اشیاء شیشه ای مطالعه شده متعلق به دوران تاریخی و اسلامی حاوی میزان بسیار کم سرب هستند. تنها در برخی موارد در شرق دور (همزمان با اشیاء آنالیز شده در این پژوهش) شاهد حضور میزان قابل توجه سرب در شیشه های رنگی مات (اپک) و شیشه های بدون رنگ هستیم [۱۴]. از سوی دیگر، ترکیبات قلع (مانند اکسید قلع) نیز به عنوان اپک کننده در ترکیب شیشه های تاریخی استفاده شده اند [۳۱].

شکل ۴ نمودار پراکندگی اکسید سرب در برابر اکسید قلع را در نمونه های مورد مطالعه نشان می دهد. نمودار به خوبی نشان می دهد که در نمونه های ظرف ایلخانی و الگوهای دوره ساسانی این دو اکسید نقش مشخصی در ترکیب نمونه ها ایفا نمی کنند اما در نمونه های النگوی ایلخانی (سه نمونه) میزان این دو عنصر قابل توجه بوده و رابطه مستقیم بین این دو جزء در ترکیب دیده می شود. نمونه توده شیشه ای (AF-13) نیز هیچ رابطه ای با دیگر نمونه ها ندارد. ترکیبات سرب و قلع به عنوان اپک کننده در ترکیب شیشه های باستانی مورد استفاده قرار گرفته اند [۲۵، ۳۱].



شکل ۴- نمودار پراکندگی PbO در برابر SnO₂ در نمونه‌های آنالیز شده. رابطه میزان اکسید سرب و اکسید قلع در ۳ نمونه النگوی دوره ایلخانی به خوبی قابل مشاهده است که می‌تواند بیانگر استفاده از ترکیب سرب و قلع به عنوان اپک‌کننده در این نمونه‌ها باشد. با اینحال، احتمال استفاده از این ترکیبات به عنوان اپک‌کننده در دیگر نمونه‌ها دیده نمی‌شود.

۳-۴- مشاهدات میکروسکوپی

مطالعه مقطع عرضی نمونه‌ها با استفاده از FE-SEM نشان‌دهنده تفاوت در گروه‌های مختلف نمونه‌های شیشه تحت مطالعه از نقطه نظر ریزساختاری است. ریزساختار نمونه‌های ظروف ایلخانی (AF-01 تا AF-04) شامل ماتریس شیشه‌ای حاوی فازهای بسیار ریز روشن یا تیره (در مقایسه با زمینه خاکستری در تصاویر SEM-BSE) همراه با تعداد زیادی حفره‌های کشیده (حباب) در ساختار شیشه است (شکل ۵). آنالیز فازهای موجود در ماتریس شیشه‌ای این اشیاء در جدول ۴ ارائه شده است.

فاز A در نمونه AF-02 ترکیبی مشابه با زمینه شیشه‌ای دارد. از سوی دیگر نقطه B موجود در نمونه AF-03 به نظر می‌رسد که حفره‌ای است که با رزین پر شده است و دیواره اطراف آن به دلیل خوردگی تاحدی تغییر ماهیت داده است

ترکیباتی مانند آنتیموانات سرب ($Pb_2Sb_2O_7$) و اکسید قلع (SnO_2) و اکسید سرب-قلع ($Pb_2Sn_2O_7$) در کنار ترکیبات دیگر به عنوان اپک‌کننده در شیشه‌های باستانی مشاهده شده‌اند [۲۵، ۳۶، ۳۷]. با توجه به رابطه بین قلع و سرب در نمونه‌های النگوی ایلخانی، احتمالاً ترکیب‌های حاوی سرب و قلع (اکسید سرب-قلع) به عنوان اپک‌کننده در این نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استفاده از اکسید قلع و استانات سرب (اکسید سرب-قلع) از قرون اولیه پس از میلاد به عنوان اپک‌کننده در تولید آثار شیشه‌ای مشاهده شده است [۳۸]. با توجه به میزان بسیار کم آنتی‌موان شناسایی شده در نمونه‌های اشیاء شیشه‌ای، احتمال استفاده از ترکیبات آنتیموانات مانند آنتیموانات کلسیم یا سرب بعید به نظر می‌رسد [۲۵، ۳۱]. با این وجود، شناسایی ماده اپک‌کننده استفاده شده در نمونه‌ها، پس از مطالعات میکروسکوپی به خوبی مشخص خواهد شد.

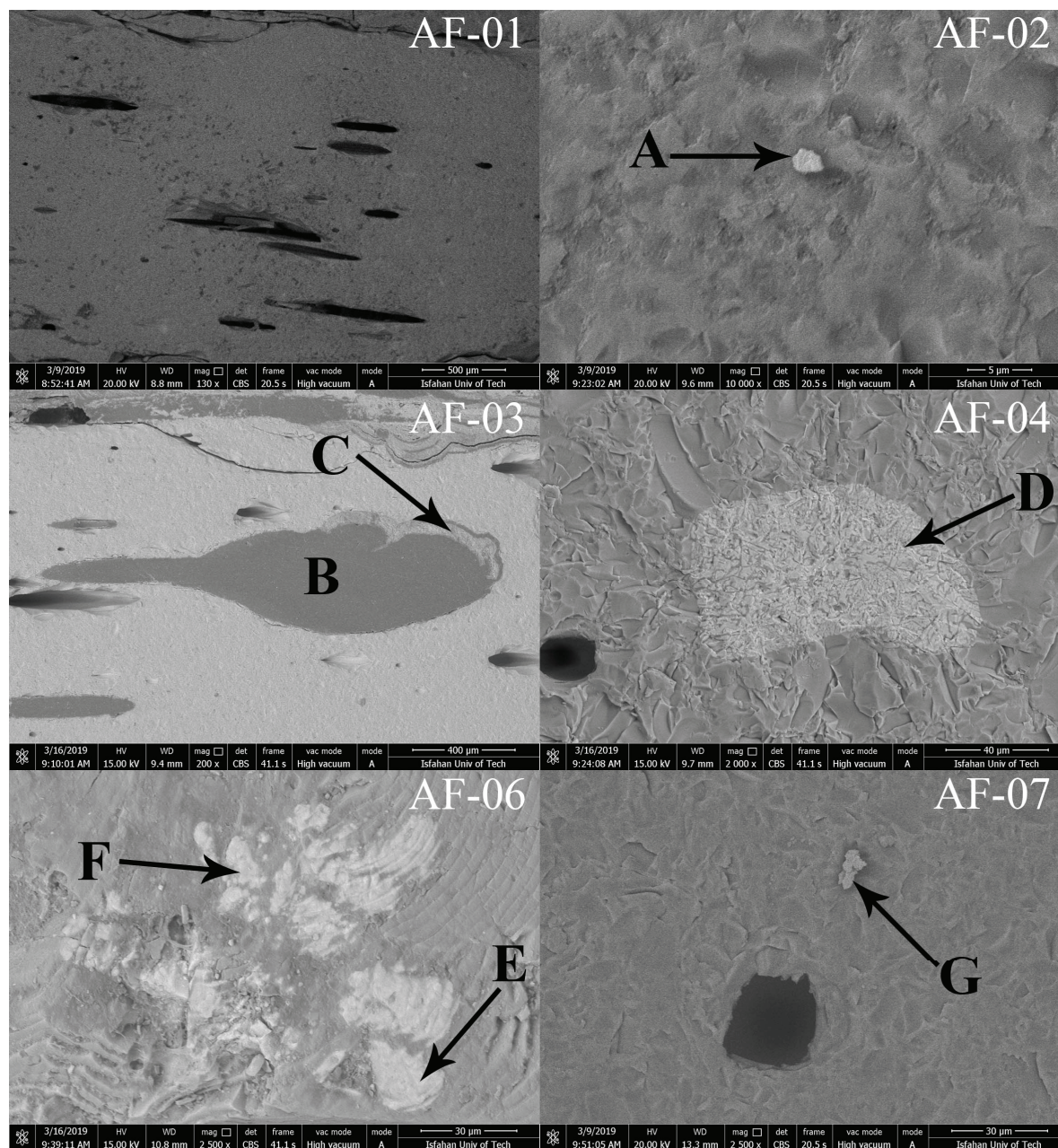
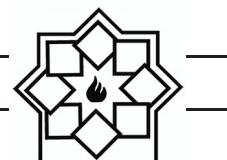


ریزساختار زمینه شیشه‌ای برخی نمونه‌ها متمرکز شده‌اند. از سوی دیگر، نمونه‌های الگو ریزساختارهای متفاوت‌تری را نمایش می‌دهند و حاوی فازهای نسبتاً متنوعی هستند. برای مثال فازهای روشن متعددی در ریزساختار نمونه‌های AF-06، AF-09 و AF-11 مشاهده می‌شود در حالی که ریزساختار نمونه‌های AF-07، AF-08، AF-10 و AF-12 شامل زمینه یکنواخت شیشه‌ای بدون حضور فازهای روشن قابل مشاهده در تصاویر SEM-BSE است (شکل ۵ و ۶). نتایج آنالیز فازهای روشن ذکر شده نشان می‌دهد که این فازها حاوی میزان قابل توجه سرب (آنالیزهای E و F در نمونه AF-06) و قلع (آنالیزهای H، J و K در نمونه‌های AF-09 و AF-11) هستند (جدول ۴).

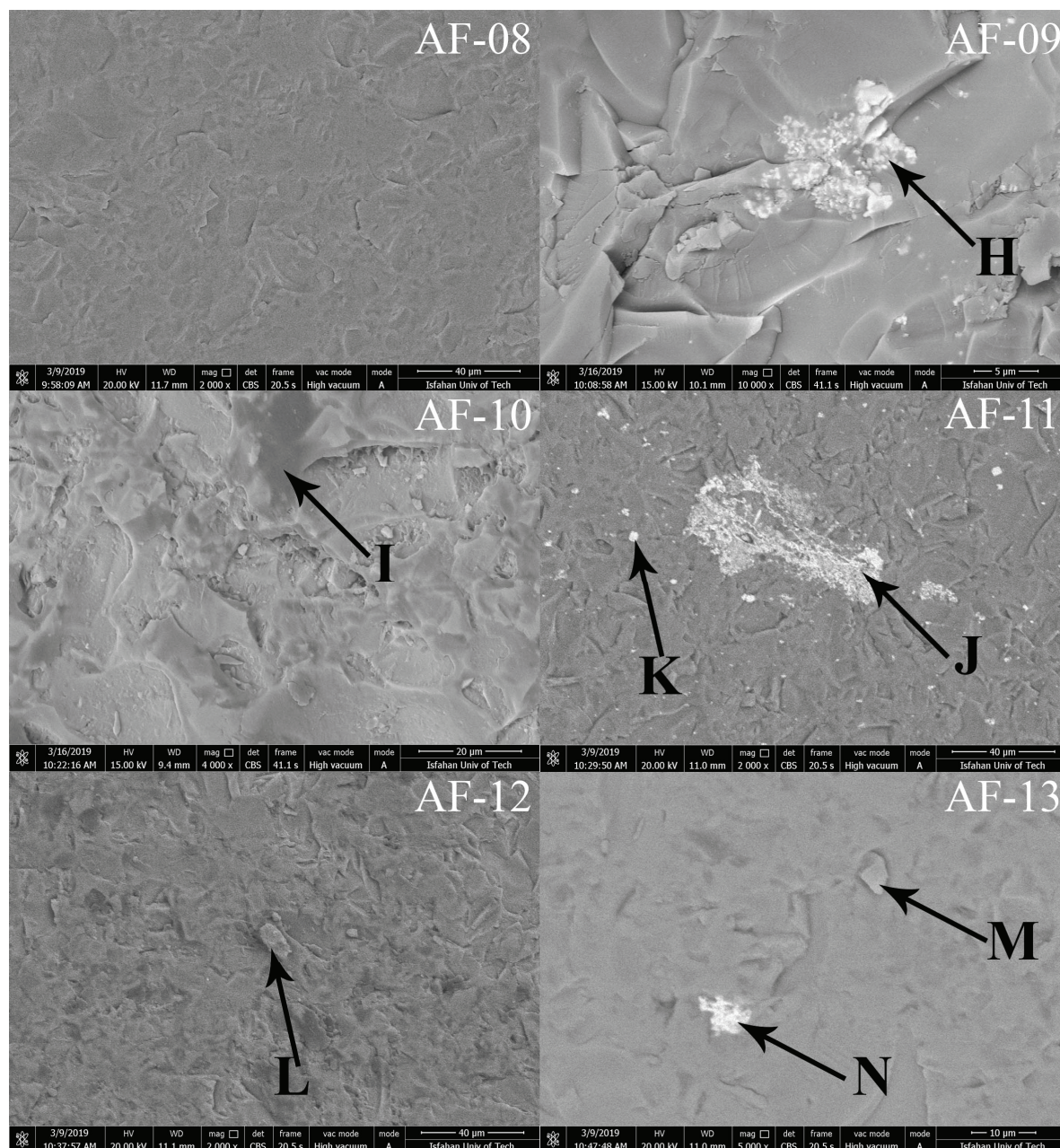
(آنالیز C). فاز روشن مشاهده شده در نمونه AF-04 نیز حاوی میزان بالای کروم است (آنالیز D). حضور فاز غنی از کروم در ترکیب این نمونه جالب توجه است زیرا میزان کروم در ترکیب کلیه نمونه‌ها بسیار کم (جدول ۳) است. حضور کروم می‌تواند به عنوان ناخالصی از کانی‌های سیلیکاتی موجود در ماسه استفاده شده جهت تولید شیشه به ترکیب شیشه وارد شده باشد [۳۱]. در مجموع ریزساختار نمونه‌های ظرف (AF-01 تا AF-04) تا حد زیادی مشابه بوده و می‌توان گفت که ساختاری نسبتاً یکنواخت دارند. فازهای حاوی عناصر رنگی بیشتر به نظر می‌رسد که تمرکز عناصر رنگ ساز در ساختار شیشه‌ای زمینه هستند که به صورت ذرات بلوری ریز در چند ناحیه بسیار کوچک در

جدول ۴- نتایج آنالیز SEM-EDS فازهای مشاهده شده در تصاویر SEM-BSE نمونه‌های شیشه برحسب درصد وزنی.

| | C | O | Si | Na | Mg | Al | K | Ca | Mn | Fe | P | Pb | Sn | Co | Cr |
|---|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|
| A | - | 34.12 | 41.18 | 11.36 | 2.75 | 2.11 | 2.36 | 6.12 | - | - | - | - | - | - | - |
| B | 67.79 | 23.95 | 8.25 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| C | 28.84 | 35.80 | 30.00 | - | - | 2.68 | - | 2.68 | - | - | - | - | - | - | - |
| D | 6.98 | 17.56 | 6.47 | 2.03 | 5.17 | - | - | - | - | 3.45 | - | - | - | 0.01 | 58.32 |
| E | - | 25.69 | 25.53 | - | - | 4.46 | - | 8.12 | 17.87 | - | - | 18.33 | - | - | - |
| F | - | 22.83 | 22.64 | - | - | 3.92 | - | 7.81 | 22.70 | - | - | 20.09 | - | - | - |
| G | - | 35.73 | 26.51 | 9.68 | 3.00 | 5.44 | 2.90 | 7.77 | - | 2.08 | 6.90 | - | - | - | - |
| H | - | - | 2.79 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 97.21 | - | - |
| I | 47.17 | 10.07 | 26.90 | 7.14 | 1.11 | 0.98 | 1.99 | 4.65 | - | - | - | - | - | - | - |
| J | 3.89 | 8.11 | 2.15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 85.85 | - | - |
| K | - | - | 8.67 | 6.87 | - | - | - | - | - | - | - | - | 84.47 | - | - |
| L | 14.69 | 36.04 | 20.81 | 7.90 | 3.86 | 3.86 | 1.72 | 7.79 | - | 3.33 | - | - | - | - | - |
| M | - | 28.64 | 21.61 | 3.71 | 1.83 | 5.88 | 1.71 | 7.71 | - | 6.80 | - | 22.10 | - | - | - |
| N | 8.20 | - | - | - | - | - | - | - | - | 2.28 | - | 89.53 | - | - | - |



شکل ۵- تصاویر SEM-BSE از مقطع شش نمونه اشیاء شیشه‌ای مطالعه شده در این پژوهش، ریزساختار نمونه‌های ظروف شامل زمینه شیشه‌ای همراه با حفره‌های کشیده است که در برخی موارد با رزین مانت پر شده‌اند. فازهای روشن حاوی میزان بالای سرب و منگنز در ساختار نمونه AF-06 (النگوی شیشه‌ای) و فاز روشن غنی از کروم در ریزساختار نمونه AF-04 (بدنه ظرف) مشاهده می‌شوند.



شکل ۶- تصاویر SEM-BSE از مقطع صیقلی شش نمونه دیگر، شامل پنج الگوی شیشه‌ای و یک توده بی‌شکل شیشه‌ای. ریزساختار الگوها در برخی نمونه‌ها (AF-09 و AF-11) حاوی فازهای روشن غنی از سرب و غنی از قلع است. سه نمونه الگوی شیشه‌ای دیگر ریزساختاری مشابه و یکنواخت دارند (AF-08، AF-10 و AF-12). حضور فازهای غنی از سرب در توده بی‌شکل شیشه‌ای (AF-13) نیز قابل مشاهده است.

AF-09 و AF-11 قابل ملاحظه بوده و بیش از دیگر نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است. همانگونه که پیش از این ذکر

بر اساس نتایج آنالیز ICP-MS نیز میزان سرب در نمونه‌های AF-09 و AF-11 و همچنین قلع در نمونه‌های AF-06،



بی‌شکل شیشه‌ای (نمونه AF-13)، دیگر نمونه‌ها همگی از شیشه سودا آهکی با میزان قابل‌توجه CaO و Na_2O ساخته شده‌اند. استفاده از این نوع شیشه‌ها و این ترکیب در بسیاری از شیشه‌های آنالیز شده متعلق به دوران تاریخی و اسلامی در ایران و نواحی اطراف ایران (مانند عراق امروزی) مشاهده شده است. در حقیقت، به نظر می‌رسد که فناوری اصلی تولید شیشه در ناحیه فرهنگی ایران باستان در دوران تاریخی و اسلامی بیشتر شامل تولید شیشه‌های سودا-آهکی بوده است. از سوی دیگر، بر اساس ترکیب شیمیایی و همچنین رنگ ظاهری نمونه‌ها، آهن و منگنز به عنوان ماده رنگ‌ساز در نمونه‌های محوطه ارزانفود استفاده شده‌اند. ریزساختار نمونه‌های محوطه ارزانفود را می‌توان به دو گروه کلی تقسیم بندی نمود:

- نمونه‌هایی که ریزساختار تقریباً همگن همراه با حفره‌های (حباب‌های) متعدد دارند.
- نمونه‌هایی که حاوی فازهای متعدد و بسیار ریز قلع و سرب هستند.

حضور ترکیبات قلع و سرب در ریزساختار شیشه‌ها را می‌توان به دلیل استفاده از آنها به عنوان اپک‌کننده در ترکیب شیشه دانست. در مجموع می‌توان بیان نمود که فناوری تولید شیشه‌های محوطه ارزانفود یک فناوری معمول در تولید شیشه در دوران استفاده و زندگی در این محوطه زیرزمینی بوده است که تاحدی نشان دهنده بخشی از فن شیشه‌سازی در دوران تاریخی و بیشتر در دوران ایلخانی است. با توجه به تعداد محدود نمونه‌های آنالیز شده، نیاز به توسعه مطالعات آزمایشگاهی در خصوص فناوری تولید شیشه در دوان تاریخی و نیز دوران اسلامی در ایران ضروری به نظر می‌رسد.

شد، میزان بالای این عناصر می‌تواند به دلیل استفاده از ترکیبات قلع و سرب به عنوان اپک‌کننده در تولید این اشیاء باشد [۳۶]. ریزساختار دیگر نمونه‌های الیگو حاوی فازهای خاصی نیست و بیشتر شاهد یک ساختار یکنواخت همراه با حفره‌های خالی یا پر شده با رزین هستیم (مانند آنالیز I در نمونه AF-10). حضور میزان بالای منگنز در کنار سرب در ترکیب فازهای روشن موجود در نمونه AF-06 نیز جالب توجه است. حضور منگنز می‌تواند موجب ایجاد رنگ بنفش در شیشه شود همانگونه که در این نمونه و همچنین شیء AF-08 قابل مشاهده است. البته میزان بسیار کم این عنصر نیز موجب ایجاد رنگ بنفش در شیشه می‌شود [۳۹]. همانگونه که پیش از این ذکر شد، ماهیت ظاهری و ترکیب شیمیایی نمونه AF-13 متفاوت با دیگر نمونه‌های آنالیز شده است. ریزساختار این نمونه نیز حاوی فازهای غنی از سرب است (آنالیزهای M و N). این موضوع با میزان قابل توجه سرب اندازه‌گیری شده در ترکیب شیمیایی این نمونه مطابقت دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش مطالعات آزمایشگاهی به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های ریزساختاری تعدادی از اشیاء شیشه‌ای مکشوفه از محوطه ارزانفود استان همدان انجام شد. این اشیاء شامل چهار قطعه ظرف شکسته شیشه‌ای، هفت قطعه شکسته حلقه یا الیگو شیشه‌ای و یک توده بی‌شکل بود. بر اساس شواهد باستان‌شناسی، دو مورد از اشیاء مطالعه شده احتمالاً متعلق به دوره تاریخی (اشکانی-ساسانی) و ده مورد دیگر متعلق به دوان اسلامی (ایلخانی) هستند. نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌ها نشان داد که به غیر از توده



- [۳] س. ج. سیمپسون، "بررسی کلی شیشه‌های ساسانی"، مترجم: قاسمی، پ.، شیراز، سیوند، ۱۳۹۴.
- [4] S. J. Simpson, "Sasanian Glassware from Mesopotamia, Gilan, and the Caucasus", *Journal of Glass Studies*, Vol. 57, pp. 77-96, 2015.
- [5] R. H. Brill, "Chemical analyses of early glasses", Vols. I and II, Corning Museum of Glass, New York, 1999.
- [6] C. P. Stapleton, *Glass and Glaze Analysis and Technology from Hasanlu, Period IVB*, in "Peoples and Crafts in Period IVB at Hasanlu, Iran", M. de Schauensee (Ed.), Published by: University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology, University of Pennsylvania Press, pp. 87-102, 2011.
- [7] M. Ganió, M. Gulmini, K. Latruwe, F. Vanhaecke, P. Degryse, "Sasanian glass from Veh Ardasir investigated by strontium and neodymium isotopic analysis", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 40, 4264-4270, 2013.
- [8] M. Gulmini, M. Pace, G. Ivaldi, M. M. Negro Ponzi, P. Mirti, "Morphological and chemical characterization of weathering products on buried Sasanian glass from

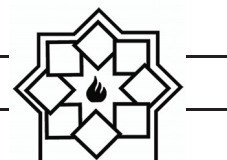
همچنین شناخت بهتر فناوری تولید شیشه در ایران باستان نیازمند استفاده از روش‌های آزمایشگاهی متنوع در کنار روش‌های استفاده شده در این مطالعه به منظور شناخت منابع استفاده شده جهت تولید اشیاء شیشه‌ای باستانی در دوره‌های مختلف و رابطه بین محوطه‌ها و نواحی مختلف ایران در زمینه فناوری و تجارت شیشه در دنیای باستان است. از سوی دیگر با توجه به وجود شواهد فناوری آذرین و همچنین وجود منابع طبیعی حاوی مواد خام مورد نیاز جهت تولید شیشه در مجاورت این محوطه و مجموعه، امکان توسعه مطالعات آزمایشگاهی بر روی مواد اولیه و شیوه تولید آثار شیشه‌ای و دیگر مواد معدنی غیرفلزی در آینده وجود دارد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از آقایان دکتر امیرحسین کریمی و دکتر محمودرضا ثقفی از دانشگاه هنر اصفهان، آقای دکتر یعقوب محمدی‌فر از دانشگاه بوعلی سینا و آقای دکتر مسعود باقرزاده کثیری از دانشگاه هنر اسلامی تبریز جهت ارائه راهکارها و پیشنهادات سپاسگزاری نمایند. این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی شماره ۹۵۶/۴ است که تحت حمایت معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه هنر اصفهان انجام شده است.

مراجع

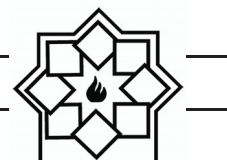
- [1] R. Ghirshman, "Tchoga Zanbil (Dur-Untash) I. La ziggurat", MDAFI 39, Paris, 1966.
- [۲] م. ر. نعمتی، ع. صدرایی، "بررسی شیوه‌های تدفین دوره اشکانی در گورستان ولیبران دماوند"، مطالعات باستان‌شناسی، شماره ۲، ۱۰۳-۱۲۱، ۱۳۹۱.



- geochemical perspective, In "Geomaterials in Cultural Heritage", Maggetti, M. and Messiga, B. (Eds.) Geological Society, London, Special Publications, Vol. 257, pp. 201-216, 2006.
- [15] J. Henderson, S. D. McLoughlin, D. S. McPhail, Radical changes in Islamic glass technology: evidence for conservatism and experimentation with new glass recipes from Early and Middle Islamic Raqqa, Syria, *Archaeometry*, Vol. 46, pp. 439-468, 2004.
- [۱۶] ع. خاکسار، "فصل اول پژوهش‌های باستان‌شناختی در مجموعه معماری دست‌کند زیرزمینی ارزانفود همدان"، آرشیو اداره کل میراث فرهنگی استان همدان، ۱۳۸۹ (منتشر نشده).
- [۱۷] ع. خاکسار، "دومین فصل از پژوهش‌های باستان‌شناختی مجموعه دست‌کند زیرزمینی ارزانفود"، آرشیو اداره کل میراث فرهنگی استان همدان، ۱۳۹۰ (منتشر نشده).
- [۱۸] ع. خاکسار، "سومین فصل از پژوهش‌های باستان‌شناختی مجموعه دست‌کند زیرزمینی ارزانفود"، آرشیو اداره کل میراث فرهنگی استان همدان، ۱۳۹۱ (منتشر نشده).
- [۱۹] ع. خاکسار، "چهارمین فصل از پژوهش‌های باستان‌شناختی مجموعه دست‌کند زیرزمینی ارزانفود"، آرشیو اداره کل میراث فرهنگی استان central Iraq", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355, 1613-1621, 2009.
- [9] P. Mirti, M. Pace, M. Malandrino, M.M. Negro Ponzi, "Sasanian glass from Veh Ardashir: new evidences by ICP-MS analysis", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 36, 1061-1069, 2009.
- [10] P. Mirti, M. Pace, M. M. Negro Ponzi, M. Aceto, "ICP-MS Analysis of Glass Fragments of Parthian and Sasanian Epoch from Seleucia and Veh Ardašīr (Central Iraq)", *Archaeometry*, Vol. 50, 429-450, 2008.
- [11] R. H. Brill, C. P. Stapleton, "Chemical analyses of early glasses", Vol. III, Corning Museum of Glass, New York, 2012.
- [12] R. H. Brill, "Chemical Analyses of Some Sasanian Glasses from Iraq, in "Sasanian and Post-Sasanian Glass in the Corning Museum of Glass", by D. Whitehouse, Corning Museum of Glass, Corning, New York, 2005.
- [13] E. V., Sayre, R. W. Smith, "Compositional Categories of Ancient Glass", *Science*, Vol. 133, pp. 1824-1826, 1961.
- [14] I. Freestone, Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a



- Interdisciplinary Exploration”, Cambridge University Press, Cambridge, 2013.
- [26] J. Henderson, “Medieval and post-medieval glass finewares from Lincoln: An investigation of the relationships between technology, chemical compositions, typology and value”, *The Archaeological Journal*, Vol. 162, pp. 256–322, 2006.
- [27] M. Verità, Venetian Soda Glass, in “Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass”, Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, pp. 515-536, 2013.
- [28] K. Janssens, Electron Microscopy, in Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass, Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, pp. 130-154, 2013.
- [29] A. Blomme, P. Degryse, E. Dotsika, D. Ignatiadou, A. Longinelli, A. Silvestri, “Provenance of polychrome and colourless 8th-4th century BC glass from Pieria, Greece: A chemical and isotopic approach”, *Journal of Archaeological Science*, Vol. 78, 134-146, 2017.
- [30] D. Brems, P. Degryse, Trace Element Analysis in Provenancing Roman Glass-همدان، ۱۳۹۳ (منتشر نشده).
- [۲۰] ا. همتی از ندریانی، ع. خاکسار، "نگاهی به پژوهش‌های باستان‌شناختی مجموعه معماری دست‌کند زیرزمینی ارزانفود همدان"، همایش بین‌المللی باستان‌شناسان جوان، به کوشش حسین عزیزی خرائقی، رضا ناصری و مرتضی خانی‌پور، ۱۳۹۲، ۵۰۰-۴۸۹.
- [21] M. Pollard, C. Batt, B. Stern, S. M. M. Young, “Analytical Chemistry in Archaeology”, Cambridge University Press, New York, 2006.
- [22] P. J. Potts, “A Handbook of Silicate Rock Analysis”, Springer, New York, 1987.
- [23] S. Cagno, L. Favaretto, M. Mendera, A. Izmer, F. Vanhaecke, K. Janssens, “Evidence of early medieval soda ash glass in the archaeological site of San Genesio (Tuscany)”, *Journal of Archaeological Science*, Vol. 39, pp. 1540-1552, 2012.
- [24] B. Gratuze, Provenance Analysis of Glass Artefacts, in “Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass”, Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, pp. 311-344, 2013.
- [25] J. Henderson, “Ancient Glass: An



- silicate glass melts”, *Glass Science and Technology*, Vol. 69, pp. 269-277, 1996.
- [36] C. Moretti, S. Hreglich, "Raw Materials, Recipes and Procedures Used for Glass Making, in “Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass”, Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, pp. 23-47, 2013.
- [37] C. N. Duckworth, J. Henderson, F. J. M. Rutten, K. Nikita, “Opacifiers in Late Bronze Age glasses: the use of ToF-SIMS to identify raw ingredients and production techniques”, *Journal of Archaeological Science*, Vol. 39, pp. 2143-2152, 2012.
- [38] M. Tite, T. Pradell, A. Shortland, “Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the Late Iron Age onwards: A reassessment”, *Archaeometry*, Vol. 50, pp. 67-84, 2008.
- [39] I. Biron, M-H. Chopinet, 2013, Colouring, Decolouring and Opacifying of Glass, in “Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass”, Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, pp. 49-65, 2013.
- Making, *Archaeometry*, Vol. 56 pp. 116-136, 2013.
- [31] J. Henderson, “The Science and Archaeology of Materials: An Investigation of Inorganic Materials”, Routledge, London, 2000.
- [32] A. M. Pollard, C. Heron, “Archaeological Chemistry”, Second Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
- [33] S. Cagno, P. Cosyns, K. Nys, K. Janssens, Black-Appearing Roman Glass, in “Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass”, Janssens, K. H. A. (Ed.), John Wiley & Sons, West Sussex, Vol., pp. 369-385, 2013.
- [34] V. Van der Linden, P. Cosyns, O. Schalm, S. Cagno, K. Nys, K. Janssens, A. Nowak, B. Wagner, E. Bulska, “Deeply coloured and black glass in the northern provinces of the Roman empire: Differences and similarities in chemical composition before and after AD 150”, *Archaeometry*, Vol. 51, pp. 822-844, 2009.
- [35] H. D. Schreiber, L. J. Peters, J. W. Beckman, C. W. Schreiber, “Redox chemistry of iron-manganese and iron-chromium interactions in soda lime