

مطالعه ترکیب شیمیایی نمونه شیشه‌های به دست آمده از محوطه تاریخی سیروان، استان ایلام

نوع مقاله: علمی پژوهشی

محمدجواد خانزادی^۱، سمیه نوغانی^{۲*}، اکبر شریفی‌نیا^۳

^۱ کارشناس ارشد باستان‌شناسی، مدیر پایگاه میراث فرهنگی محوطه تاریخی سیروان، ایلام
^۲ استادیار، گروه مرمت اشیاء تاریخی - فرهنگی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر، تهران
^۳ دکترای باستان‌شناسی

*s.noghani@art.ac.ir

چکیده:

محوطه تاریخی سیروان در روستای سراب‌کلان شهرستان سیروان، در حوزه شمالی استان ایلام واقع شده و براساس نظر کارشناسان و با توجه به آثار به دست آمده از آن، متعلق به دوران ساسانی و اوایل اسلامی است. این پژوهش با هدف بررسی و مطالعه ترکیب شیمیایی قطعات شیشه‌ای به دست آمده از مطالعات باستان‌شناسی جهت تعیین عرصه و حریم این محوطه، بر روی تعداد ۱۰ نمونه مطالعاتی (عمدتاً شامل قطعاتی از بدنه ظرف) با استفاده از روش آنالیز فلوتورسانس پرتو ایکس (XRF) انجام شده است. تحلیل و بررسی نتایج آنالیزها نشان می‌دهد این آثار از گروه شیشه‌های قلیایی (سیلیسی - سودا - آهنی) بوده و با توجه به نسبت مقادیر عناصر قلیایی آن‌ها، از خاکستر گیاهی در ترکیب مواد اولیه جهت تولید این شیشه‌ها استفاده شده است. میانگین درصد وزنی سیلیسیم اکسید ۶۰/۹۷٪ بوده و با توجه به مقادیر اکسیدهای آلومینیوم و آهن، منابع سیلیسی با خلوص کم در تولید این شیشه‌ها به کار برده شده است. مشاهده پراکندگی نسبی در مقادیر عناصر تشکیل‌دهنده شبکه شیشه‌های مورد مطالعه و به طور کلی عدم مشاهده روابط معنادار بین عناصر، فرضیه تنوع و تفاوت در منابع اولیه، زمان و یا مکان تولید را تقویت می‌کند. همچنین مطالعه تطبیقی نمونه‌های محوطه تاریخی سیروان با نتایج آنالیز آثار شیشه‌ای متعلق به نزدیک‌ترین محوطه‌های تاریخی به این محوطه (تپه گوریه و گنبد جهانگیر)، بیانگر تفاوت در مقادیر عناصر تشکیل‌دهنده آن‌ها بوده که می‌تواند ناشی از تفاوت مواد اولیه، تکنیک و یا زمان ساخت باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ دی ۱۳۹۹

پذیرش: ۲۲ فروردین ۱۴۰۰

صفحه ۱ تا صفحه ۲۱

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

محوطه تاریخی سیروان، شیشه‌های تاریخی، شیشه‌های سودا-آهنی، آنالیز عنصری.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.13.6

:DOR

خاور نزدیک و در مناطق شمال بین‌النهرین (سوریه) و مصر باز می‌گردد [۱] و بر اساس شواهد موجود، اولین نمونه‌های تولید شیشه یا خمیر شیشه در ایران متعلق به هزاره دوم ق.م

۱- مقدمه

قدیمی‌ترین نشانه‌های استفاده از شیشه به هزاره سوم ق.م در



(محوطه چغازنبیل) است [۲]. صنعت ساخت اشیاء شیشه‌ای در ایران پیش از اسلام رونق داشته و برای مثال شواهدی از آن را می‌توان در نمونه‌های ظروف شیشه‌ای به دست آمده از تپه‌های حسنلو و مارلیک (که به صورت ظروف شیشه‌ای با تکنیک موزائیک بوده‌اند) و با این احتمال که محل تولید آن‌ها در بابل (بین‌النهرین) بوده است [۳] و همچنین قطعات به دست آمده از کاخ‌های سلطنتی تخت جمشید در دوره هخامنشی [۴]، آثار کشف شده از منطقه گیلان و کاخ شائور از دوره اشکانی [۵-۶] و نمونه‌های بسیاری از تولید شیشه از دوره ساسانی در مرکز و جنوب عراق و جنوب قفقاز [۷] و محدوده فلات ایران چون قلعه دختر فیروزآباد، تخت سلیمان، تورنگ تپه و قصر ابونصر، تپه یحیی، شوش، همدان و ... [۲، ۷، ۸] اشاره کرد. با توجه به اشیاء شیشه‌ای به دست آمده از ری، جرجان، نیشابور، سیراف و البته سایر نقاط در گستره سرزمین‌های تمدن اسلامی در قرون اولیه هجری [۹-۱۴] فن‌آوری تولید شیشه با استفاده از اختلاط دانش و صنعت تمدن‌های اشکانی، ساسانی و امپراتوری بیزانس، توسعه یافته است [۱۵]. مطالعه شیوه ساخت شیشه‌های باستانی یعنی شناخت اصول و فنون لازم در تهیه آن‌ها، نیازمند مطالعات گسترده‌تر و استفاده از علوم جدید و مطالعات آزمایشگاهی است. نتایج اینگونه مطالعات نشان داده است که آگاهی از ترکیب عنصری مصنوعات شیشه‌ای تاریخی، کاربرد بسیاری در بررسی فن ساخت، تعیین و شناسایی مواد اولیه و عناصر رنگ‌زای مورد استفاده در ساخت، بررسی تجارت و نقل و انتقالات مواد اولیه و یا محصولات، تخمین زمان ساخت [۱۶] و همچنین منشایابی دارد.

در دهه‌های اخیر مطالعات بسیاری در رابطه با اندازه‌گیری

مقادیر عناصر موجود در مصنوعات شیشه‌ای با روش‌های مختلف فلوئورسانس پرتو ایکس (XRF)، آنالیز پلاسمای جفت‌شده القایی همراه با طیف‌سنجی جرمی (ICP-MS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDS) و گسیل پرتو ایکس بر اثر تابش پروتون (PIXE) انجام گرفته است که براساس نتایج آن‌ها مشخص شده مواد تشکیل‌دهنده شیشه و مصنوعات شیشه‌ای به چهار دسته عمده شامل ۱: مواد پایه که ماده اصلی تمام اشیاء شیشه‌ای است، ۲: مواد کمک ذوب (گدازآور)، ۳: مواد تثبیت‌کننده، ۴: مواد رنگ‌زدا (سفیدکننده) و رنگزا تقسیم می‌شوند [۱۶]. تحقیق بر روی شیشه‌های باستانی دوران ساسانی و قرون اولیه اسلامی در ایران به طور موردی و با رویکردهای متفاوت (استفاده از روش‌های آنالیز مختلف با هدف شناسایی مواد اولیه، تکنولوژی تولید، منشایابی)، امروزه مورد توجه بسیاری از محققین و پژوهشگران است. برای مثال، نتایج پژوهش‌ها نشان داده است که ترکیب شیشه‌های اسلامی مطالعه شده از محوطه‌هایی مانند سیراف، نیشابور، تخت سلیمان بیانگر مشابهت کلی ترکیب شیشه‌های اسلامی و دوران ساسانی با اندک تفاوت‌هایی جزئی در ترکیب شیمیایی آن‌ها و نیز نشان‌دهنده استفاده از منابع خاکستر گیاهی در تولید این اشیاء است [۱۷-۱۹، ۹، ۲] همچنین آنالیز عنصری شیشه‌های ساسانی محوطه تل ملیان استان فارس نشان‌دهنده تولید شیشه‌ها در محل و دو دستور ساخت و منبع متفاوت جهت تهیه مواد خام برای ایجاد خمیر شیشه و نیز شناسایی عناصر مختلف جهت رنگزایی در قطعات شیشه مورد مطالعه بوده است [۴]. نتایج آنالیز عنصری شیشه‌های



که این آثار در مناطق مختلف همگی از نوع شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهکی است و از خاکستر گیاهان به عنوان مواد گدازآور استفاده شده و میزان پتاسیم اکسید و منیزیم اکسید در نمونه‌های ایرانی نسبت به نمونه‌های سوریه، فلسطین و عراق بیش‌تر است [۱۷].

مطالعه هدفمند شیشه‌های تاریخی می‌تواند به شناخت مواد خام اولیه مورد استفاده در تولید، همچنین تکنیک و روش ساخت آن‌ها منجر شود و در صورت انجام مطالعات تطبیقی، به تعیین منشاء و خاستگاه زمانی و مکانی این دسته از آثار بیانجامد. این پژوهش با هدف شناسایی، بررسی و تحلیل ترکیب شیمیایی نمونه‌های شیشه‌ای به دست آمده از محوطه تاریخی سیروان به عنوان اولین گام در راستای انجام مطالعات روشمند بر روی اشیاء به دست آمده از این محوطه تاریخی، با استفاده از آنالیز عنصری و تحلیل آماری داده‌ها، انجام شده است.

۲- روش‌شناسی پژوهش

۲-۱- موقعیت جغرافیایی شهرستان و محوطه تاریخی سیروان

شهرستان سیروان از نظر موقعیت جغرافیایی به طور تقریبی بین ۴۷ درجه و ۳ دقیقه تا ۴۶ درجه و ۱۵ دقیقه طول شرقی و ۳۳ درجه و ۵۲ دقیقه تا ۳۴ درجه و ۲۳ دقیقه عرض شمالی قرار دارد [۲۵] (شکل ۱). محوطه تاریخی سیروان در روستای سراب کلان در دهستان زنگوان بخش کارزان شهرستان سیروان واقع شده است. این روستا در طول جغرافیایی ۴۶ درجه و ۳۳ دقیقه و ۳۹ ثانیه و در عرض ۳۳ درجه و ۴۶ دقیقه و ۳۹ ثانیه واقع شده و از جانب شمال محدود به روستای نثار

ساسانی به دست آمده از محوطه گنبد جهانگیر و تپه گوریه در استان ایلام، نشان‌دهنده طبقه‌بندی این نمونه‌ها در نوع سیلیکا-سودا-آهک یا اصطلاحاً شیشه‌های سودا-آهکی و استفاده از خاکستر گیاهان به عنوان مواد اولیه تهیه سودا و نیز شناسایی عناصر رنگزا و رنگ‌زدا (Decolorizer) در نمونه‌ها بوده است [۱]. مطالعه آزمایشگاهی قطعات شیشه‌ای متعلق به دوران ساسانی و ایلخانی از مجموعه معماری دستکند ارزانفود استان همدان نیز بیانگر استفاده از ترکیب سودا-آهکی (شیشه آهک-سودا-سیلیکا با استفاده از خاکستر گیاهی) در تولید نمونه‌های مورد مطالعه بوده است [۲]. آنالیز شیشه‌های اشکانی و ساسانی به دست آمده از شهرهای سلوکیه و وه اردشیر واقع در عراق نیز نشان‌دهنده ترکیب سودا-آهکی نمونه‌های ساسانی و استفاده از خاکستر گیاهان به عنوان مواد گدازآور در نمونه‌ها است [۲۰]. از دیگر پژوهش‌های مربوط به دوره ساسانی می‌توان به اشارات هندرسون به عناصر تشکیل‌دهنده، مواد خام و روند شکل‌گیری کوره‌های تولید شیشه در دوره‌های مختلف خاورمیانه در کتاب علوم و باستان‌شناسی مواد [۲۱] و یا اشارات سیمپسون در مقاله بررسی کلی شیشه‌های ساسانی [۷]، مطالعه شیشه‌های تدفینی ساسانی در مرکز عراق [۲۲] و یا آنالیز شیشه‌های ساسانی وه اردشیر [۲۳] و همچنین گزارش‌های ارائه شده در خصوص آنالیز نمونه‌های کشف شده از برخی سایت‌های ساسانی (برای مثال شوش و تیسفون) و اسلامی (نیشابور، سیراف، و ...) در کتاب «آنالیزهای شیمیایی شیشه‌های اولیه» روبرت بریل [۲۴] اشاره کرد. در مجموع نتایج نمونه‌های مطالعه شده از اشیاء شیشه‌ای ایران که قدمت آن‌ها به اوایل اسلام و پیش از آن بر می‌گردد، نشان می‌دهد



برجای مانده که فهم درست نوع پلان و ساختار شهری این منطقه را با مشکل مواجه کرده است. تنها در بخش‌هایی از همین روستا می‌توان برخی شواهد معماری را به صورت مجموعه‌ای کوچک و البته تخریب شده مشاهده کرد. به نظر می‌رسد ساختار معماری شهر تاریخی سیروان با توجه به موقعیت طبیعی منطقه و بر اساس اصول شهرسازی ساسانیان ساخته شده است [۲۷].

مله ماران، از سمت جنوب به کوه سیوان، از سمت غرب به حسن گاوداری و از طرف شرق به گوراب سفلی محدود و ارتفاع آن از سطح دریا در حدود ۹۷۰ متر است [۲۶] با استناد به یافته‌های باستان‌شناسی مانند سفال و آثار معماری، محوطه تاریخی سیروان مربوط به دوران ساسانی و قرون نخستین اسلامی شناسایی شده است [۲۷].

متأسفانه امروزه به علت ساخت و سازهای روستایی، شواهد معماری پراکنده‌ای از شهر تاریخی سیروان به صورت دیوارها، طاق‌ها و پی‌های ساختمانی مابین خانه‌های روستایی



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی شهرستان و تصاویری از محوطه تاریخی سیروان [۲۷].



۲-۲- معرفی نمونه‌های مورد مطالعه و روش آنالیز

در پژوهش حاضر، تعداد ۱۰ نمونه از قطعات شیشه‌ای به دست آمده از مطالعات باستان‌شناسی جهت تعیین حریم و عرصه محوطه تاریخی سیروان [۲۸] برای نخستین بار مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته‌اند. مشخصات این نمونه‌ها به همراه تصاویر و طرح ترسیمی آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، بیش‌تر نمونه‌ها مربوط به قسمت بدنه ظروف شیشه‌ای است و تنها یک مورد مربوط به لبه (نمونه S.6) و ۲ مورد از آن‌ها مربوط به کف است (نمونه‌های شماره S.5, S.8). بیش‌تر نمونه‌های مورد مطالعه به رنگ سبز بوده، ۲ مورد شفاف (نمونه‌های شماره S.8, S.10) در نمونه S.8 در قسمت مرکزی تمرکز رنگ سبز مشاهده می‌شود) و ۱ نمونه نیز به رنگ آبی (نمونه S.4) است. به لحاظ تزئین نیز، بجز نمونه شماره S.2، با تزئینات تراش به صورت مربعی شکل، دیگر نمونه‌ها ساده و بدون تزئین هستند.

تزئین تراش مربع شکل نمونه شماره ۱ محوطه تاریخی سیروان قابل مقایسه با تزئینات تراش مربع شکل ظروف شیشه‌ای محوطه‌های ساسانی و ارکا، قصر ابونصر و محوطه تورنگ تپه است [۷]. این نمونه‌ها در آزمایشگاه بنیاد علوم کاربردی رازی با روش فلورسانس اشعه ایکس XRF (مدل ADVANTXP و نرم‌افزار Uniquant، ARL، Company) مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج به صورت درصد اکسیدی و نیمه کمی گزارش شده است. آنالیز XRF، روشی در دسترس، مقرون به صرفه، سریع، حساس و با قدرت شناسایی قابل قبول، همراه با امکان شناسایی طیف گسترده‌ای از عناصر، با قابلیت شناسایی ترکیب عنصری هر ماده به صورت کیفی و کمی،

مقدار کم نمونه مورد نیاز (با توجه به محدودیت نمونه‌های تاریخی در نمونه‌برداری)، خطای کم، سرعت و سهولت روش آماده‌سازی نمونه‌هاست و به کالیبراسیون روزانه نیاز ندارد. بنابراین برای آغاز مطالعات در رابطه با نمونه‌های سیروان این روش انتخاب شد. وزن استاندارد برای تهیه قرص نمونه‌ها، ۵ گرم است اما با توجه به محدودیت نمونه‌برداری در آثار تاریخی، به طور میانگین مقدار ۲/۱۱ گرم از هر نمونه جهت انجام آنالیز استفاده شده است (میانگین وزن قطعات حدود ۳ گرم بوده است). مراحل آماده‌سازی به صورت تهیه پودر یکنواخت از نمونه در هاون چینی (به صورت دستی و به منظور جلوگیری از آلودگی نمونه) و استفاده از نشاسته ذرت و اسیدبوریک (جهت ایجاد چسبندگی) در ساخت قرص نمونه است. عناصر بور، کربن و هیدروژن مربوط به ترکیبات نشاسته و اسید بوریک در نتایج آنالیز XRF خطا ایجاد نمی‌کنند. روش آنالیز XRF یکی از روش‌های مرسوم در شناسایی و آنالیز عنصری شیشه‌های تاریخی است [۲۹-۳۰] و در مقایسه با روش‌هایی مانند گسیل پرتو ایکس بر اثر تابش پروتون (PIXE)، داده‌های آن اعتبارسنجی شده و مورد تایید است [۳۱].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌ها

نتایج آنالیز XRF نمونه‌ها در جدول شماره ۲ ارائه شده است. در این جدول، عناصر براساس نقش آن‌ها در ساختار شیشه‌های تاریخی در چهار گروه عناصر شبکه‌ساز اصلی، کمک ذوب‌ها، عناصر فلزی و عناصر نافلز موجود در نمونه‌ها، طبقه‌بندی شده‌اند.



جدول ۱- معرفی نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش

شماره	کد نمونه	تصاویر	طرح	شکل - تزیینات	رنگ	اندازه (میلی‌متر)
۱	S.2			قسمتی از بدنه - تراشیده مربعی - شکل	سبز	بلندا: ۲۱ پهنا: ۲۱/۱ قطر: ۲
۲	S.4			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	آبی	بلندا: ۱۶ پهنا: ۲۶ قطر: ۵/۵
۳	S.5			قسمتی از کف و بدنه - تزیین کنده	سبز	بلندا: ۲۳ پهنا: ۱۳ قطر: ۲ (در قسمت کف: ۳)
۴	S.6			لبه - تزیین کنده شیاری و موج	سبز	بلندا: ۲۱ پهنا: ۴۴ قطر: ۲
۵	S.8			کف - بدون تزیین	شفاف مایل به سبز - بدون تزیین	بلندا: ۲۹ پهنا: ۱۸ قطر: ۱/۱
۶	S.10			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	شفاف	بلندا: ۳۳/۲ پهنا: ۱۹ قطر: ۱
۷	S.11			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	ترکیب سفید-سبز	بلندا: ۳۶/۱ پهنا: ۲۹ قطر: ۴
۸	S.12			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	سبز	بلندا: ۲۷ پهنا: ۲۵ قطر: ۱-۲
۹	S.13			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	سبز - خاکستری	بلندا: ۲۱ پهنا: ۱۰ قطر: ۴-۶
۱۰	S.16			قسمتی از بدنه - بدون تزیین	سبز	بلندا: ۲۲ پهنا: ۸/۱ قطر: ۱



جدول ۲- مقادیر عناصر شناسایی شده در نمونه‌ها براساس آنالیز XRF

نمونه‌ها	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	BaO	TiO ₂	MnO ₂
S.2	63.80	4.60	4.30	10.00	9.00	1.80	4.50	n.d	0.30	0.60
S.4	55.80	1.70	5.90	11.40	9.60	3.60	2.10	0.20	0.20	2.70
S.5	64.50	3.60	4.90	11.60	8.90	2.50	2.60	n.d	0.36	0.10
S.6	63.60	4.60	1.70	11.70	12.20	3.30	1.20	n.d	0.10	1.10
S.8	56.40	3.20	1.90	12.30	10.70	2.20	4.50	0.30	0.22	7.30
S.10	62.60	3.10	1.10	10.80	10.90	4.60	4.30	0.20	0.13	1.40
S.11	56.70	4.30	4.00	14.70	10.20	3.50	3.70	0.30	0.30	1.40
S.12	63.60	4.20	2.80	11.80	10.80	3.10	2.50	n.d	0.30	0.27
S.13	65.40	1.90	1.20	9.80	9.30	4.50	3.90	n.d	0.19	2.80
S.16	57.30	5.30	3.90	14.50	10.70	2.70	3.20	0.20	0.40	0.40
Average	60.97	3.65	3.17	11.89	10.23	3.18	3.25	0.24	0.25	1.807
Variance	15.100	1.40	2.78	2.707	1.07	0.85	1.26	0.003	0.009	4.61
	CuO	Cr ₂ O ₃	NiO	PbO	ZnO	Co ₃ O ₄	SrO	Cl	SO ₃	P ₂ O ₅
S.2	n.d	0.07	0.04	0.02	0.03	n.d	0.10	0.30	0.30	0.2
S.4	1.20	0.00	0.10	n.d	0.70	0.5	0.10	0.70	3.20	<0.01
S.5	n.d	0.04	n.d	0.01	n.d	n.d	0.20	0.60	0.10	<0.01
S.6	n.d	0.03	0.02	n.d	0.05	n.d	0.20	0.20	<0.01	<0.01
S.8	0.01	0.03	0.02	n.d	0.02	n.d	0.40	0.20	0.30	<0.01
S.10	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	n.d	0.20	0.40	0.20	<0.01
S.11	n.d	0.06	0.03	0.01	0.01	n.d	0.29	0.30	0.20	<0.01
S.12	n.d	0.04	0.02	n.d	0.01	n.d	n.d	0.40	0.10	<0.01
S.13	0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	n.d	0.20	0.50	0.20	<0.01
S.16	0.01	0.08	0.03	0.01	0.03	n.d	0.24	0.80	0.20	<0.01
Average	0.252	0.041	0.31	0.032	0.1	-	0.21	0.44	0.53	-
Variance	0.281	0.0006	0.0008	0.0012	0.051	-	1.40	0.04	1.005	-

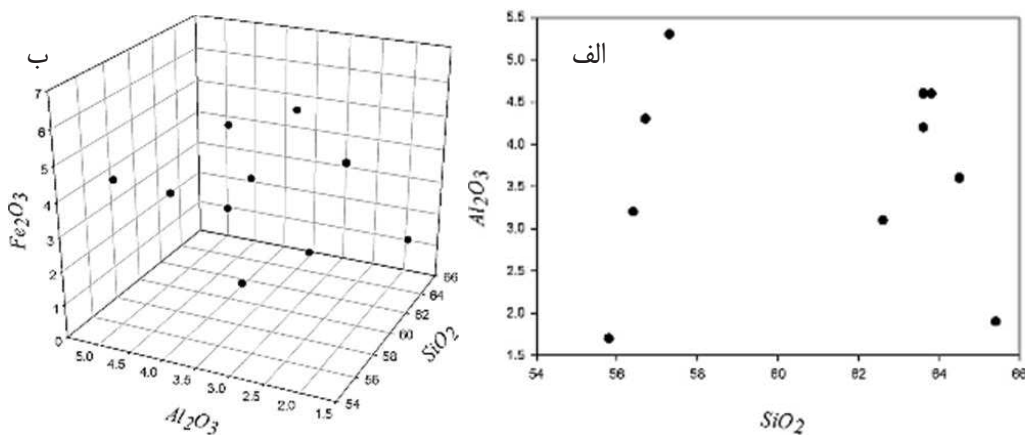
مورد استفاده در صنایع شیشه، بر خلوص بیش از ۹۹٪ سیلیسیم اکسید اشاره دارد. عناصری مانند آلومینیوم، آهن، کلسیم، منیزیم، منگنز، مس، کبالت، کروم، نیکل و تیتانیوم به عنوان ناخالصی همراه با منابع سیلیس در تولید شیشه (مانند شن و ماسه) و با مقادیر جزئی اما متفاوت (با توجه به منبع تهیه آن‌ها) حضور دارند [۳۳]. اکسیدهای آلومینیوم، آهن، پتاسیم، سدیم، کلسیم، منیزیم بیش‌ترین و مهم‌ترین ناخالصی‌های سیلیس محسوب می‌شوند [۳۴]. جهت بررسی منبع سیلیس، این فرض در نظر گرفته می‌شود که نمونه‌های

سیلیسیم اکسید، با میانگین وزنی ۶۰/۹۷٪ شبکه‌ساز اصلی در ترکیب مواد اولیه این نمونه‌ها است. سیلیس به عنوان عمده‌ترین ماده تشکیل‌دهنده شیشه در شیشه‌های سودا-آهکی، معمولاً بین ۶۰ تا ۷۵ درصد وزنی از ترکیب شیمیایی شیشه‌های تاریخی را تشکیل داده و برای تهیه آن از شن و ماسه و یا کواتز استفاده می‌شده است [۱]؛ در مقایسه با شیشه‌های معاصر با مصارفی چون شیشه‌ی پنجره‌ها و همچنین ظروف شیشه‌ای، که درصد SiO₂ به طور میانگین حدود ۷۳٪ است [۳۲] و آنالیز شیمیایی برخی از انواع شن



درصد ناخالصی آلومینیوم باید کمتر از ۲٪ باشد [۱] که تنها در دو نمونه S.4 و S.13، درصد آلومینیوم اکسید کمتر از این میزان است. بنابراین در رابطه با منشاء سیلیس در این نمونه‌ها، واریانس بالای سیلیسیم اکسید و تفاوت مقادیر آلومینیوم و آهن می‌تواند ناشی از منابع مختلف تهیه مواد اولیه، روش آماده‌سازی و فرآوری مواد خام، زمان و یا مکان متفاوت تولید باشد. واریانس مقادیر CaO ، Na_2O ، K_2O ، MgO و BaO به ترتیب ۲/۷۰۷، ۱/۰۷، ۱/۲۶، ۰/۸۵، و ۰/۰۳ است. کم‌ترین پراکندگی در باریم‌اکسید دیده می‌شود و با توجه به میانگین آن (۰/۲۴ درصد وزنی) این اکسید به صورت ناخالصی در ترکیب مواد اولیه حضور داشته است. بین سایر این ترکیبات هیچ نوع همبستگی و ارتباط معناداری مشاهده نمی‌شود. کلسیم‌اکسید با میانگین ۱۱/۸۶ درصد وزنی و تغییرات بین ۹/۸ تا ۱۴/۷ درصد، احتمالاً به صورت عمدی به مواد اولیه اضافه شده است و با توجه به واریانس آن، فرمول یکنواختی در اندازه مقدار اضافه شده به ترکیب اولیه دیده نمی‌شود.

تولید شده از یک منبع سیلیسی، معمولاً در عناصری که وجود آن‌ها در شیشه ناشی از منشاء سیلیس است (مانند آلومینیوم)، دارای ترکیبات تقریباً مشابهی هستند [۱]. در نمونه‌های مورد مطالعه، بین مقادیر سیلیسیم اکسید، آهن اکسید و آلومینیوم اکسید، هیچ رابطه معناداری مشاهده نمی‌شود (سطح معناداری: $p\text{-value} > 0.05$). نمودار پراکندگی مقادیر این سه اکسید در نمونه‌های مورد مطالعه، در شکل ۲ ارائه شده است. همانطور که در این نمودارها مشاهده می‌شود، پراکندگی نمونه‌ها بسیار زیاد بوده و الگوی مشخصی بین آن‌ها مشاهده نمی‌شود. بنابراین با توجه به واریانس زیاد مقادیر سیلیسیم اکسید ($\text{Var}(\text{Wt}\%_{\text{SiO}_2}) = 15.100$) منابع اولیه تهیه سیلیس و یا درصد مواد اضافه شده در ترکیب مواد اولیه در نمونه‌های مورد مطالعه، متنوع و متفاوت بوده است. همچنین با توجه به میانگین اکسیدهای آهن و آلومینیوم موجود در نمونه‌ها و سایر عناصر مانند نیکل، کروم، مس، استرانسیم، سرب و روی، منبع سیلیسی مورد استفاده احتمالاً از یک منبع تهیه نشده و از خلوص بالایی برخوردار نبوده، چرا که در صورت استفاده از منابع معدنی سیلیس مانند کوارتز،



شکل ۲- نمودار پراکندگی نسبت $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (الف) و $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ب) در نمونه‌های مورد مطالعه بر حسب درصد وزنی (Wt%).



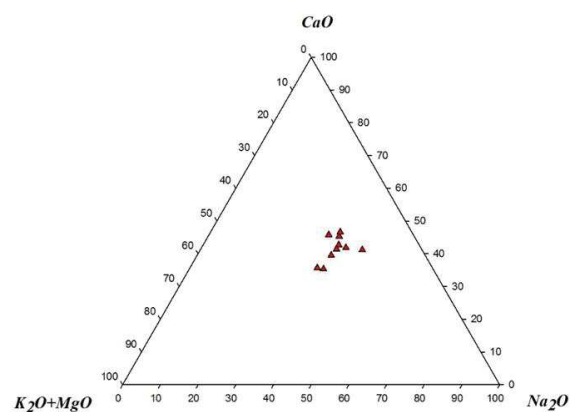
اکسیدها منشاء دولومیتی ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ندارند، در صورتی که از منشا دولومیتی استفاده شده باشد، نسبت عناصر کلسیم و منیزیم تقریباً ۱:۱ خواهد بود [۳۵].

به منظور بررسی منشاء احتمالی معدنی و استفاده از سنگ‌های کربناته در تهیه مواد اولیه این اشیاء، مقادیر این عناصر با درصد آن‌ها در نمونه‌های کبیرکوه، تاق‌دیس پیون و چاه دانان - a از سنگ‌های کربناته سازند ایلام [۳۶] مقایسه شد (لازم به ذکر است که مطالعات کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی در استان ایلام نسبتاً محدود بوده و بیش‌تر مرتبط با مناطق نفتی منطقه است. بنابراین در این پژوهش و برای انجام مطالعات تطبیقی اولیه، از نتایج آنالیزهای شیمیایی منتشر شده در رابطه با سنگ‌های این محدوده جغرافیایی استفاده شده است). میانگین نسبت کلسیم اکسید به منیزیم اکسید در سنگ‌های این سه ناحیه از سازند ایلام اختلاف فاحشی با میانگین نسبت این دو ترکیب در این شیشه‌ها دارد. بنابراین اگر فرض بر آن باشد که این شیشه‌ها در محوطه جغرافیایی سازند ایلام ساخته شده باشند، از منابع معدنی (سنگ‌های کربناته) جهت تهیه گدازورها در مواد اولیه استفاده نشده است. در شکل ۴ موقعیت نسبی نمونه‌های مورد مطالعه و ترکیب سنگ‌های کربناته سازند ایلام در نمودار CaO-MgO مشاهده می‌شود.

میانگین نسبت Na:Cl در این نمونه‌ها $29/33$ و با انحراف معیار $16/47$ است، در نتیجه از نمک سدیم کلرید نیز در ترکیب مواد اولیه استفاده نشده و منشاء کلر احتمالاً حضور در ترکیب مواد اولیه و یا خاک محیط قرارگیری نمونه‌هاست. بین مقادیر MgO و K_2O نیز همبستگی‌ای مشاهده نمی‌شود. میانگین مقادیر MgO ، $3/18\%$ است (تنها در دو نمونه S.2 و S.8 درصد

در رابطه با ترکیبات استفاده شده به عنوان گدازآور و همچنین پایدارکننده‌های شبکه، ترکیبات قلیایی سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم و باریوم شناسایی شده‌اند. در این عناصر نیز روابط معناداری بین مقادیر درصد وزنی آن‌ها مشاهده نمی‌شود.

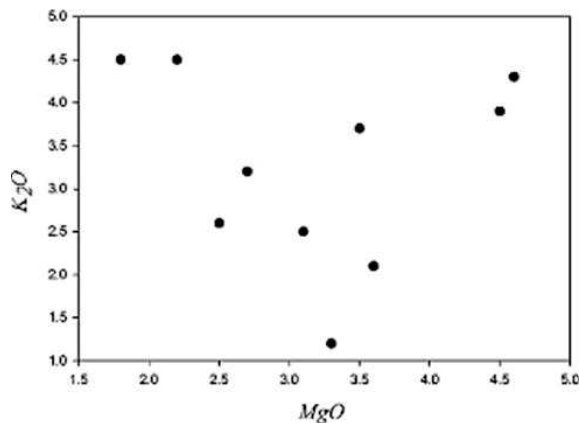
در شکل ۳ نمودار سه‌تایی $\text{CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O+MgO}$ ارائه شده است. در مقایسه پراکندگی نمونه‌ها بین سه اکسید کلسیم، سدیم و پتاسیم، نیز مشخصاً حوزه قرارگیری این نمونه‌ها به سمت $\text{CaO-Na}_2\text{O}$ متمایل است. با توجه به درصد وزنی عناصر، سدیم و کلسیم بیش‌ترین جزء را به خود اختصاص داده و از سویی دیگر میانگین درصد وزنی سرب شناسایی شده $0/32\%$ است، بنابراین این شیشه‌ها از نوع سودا-آهکی (شیشه‌های قلیایی) طبقه‌بندی می‌شوند و در مجموع درصد وزنی کلسیم با میانگین $11/86\%$ بیش از سدیم بوده (با میانگین $10/23\%$) و حضور کلسیم می‌تواند بر پایداری شبکه شیشه در پدیده‌هایی مانند تبادل یون و آسیب شیشه، موثرتر واقع شود [۳۵].



شکل ۳- موقعیت قرارگیری در نمودار سه‌تایی

$\text{Na}_2\text{O-CaO-K}_2\text{O+MgO}$ در نمونه‌های مورد مطالعه.

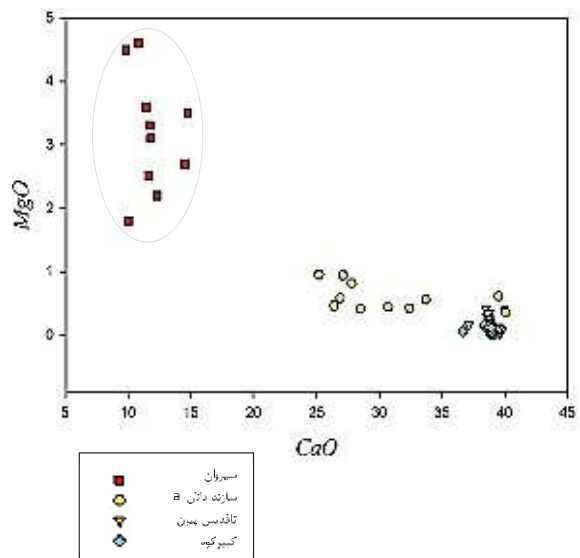
میانگین نسبت CaO:MgO ، $4/04$ است و بنابراین این



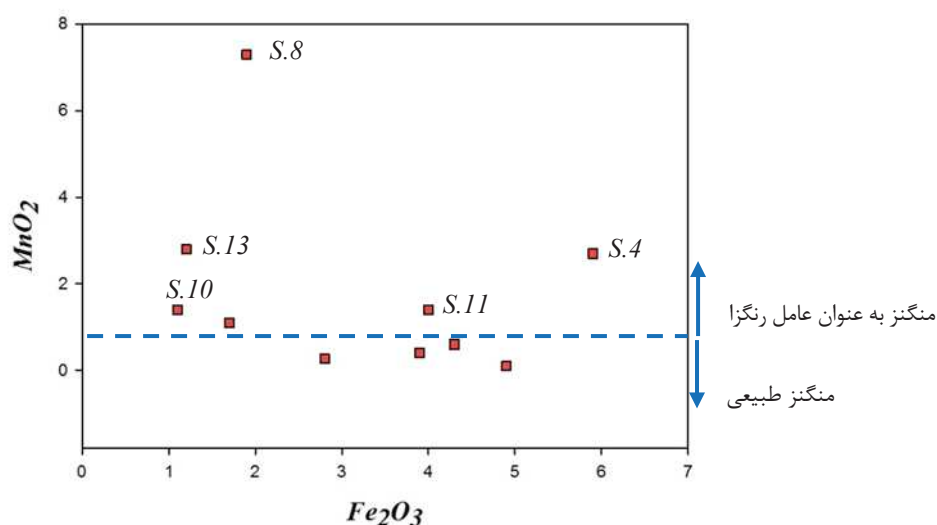
شکل ۵- نسبت درصد زنی (Wt%) منیزیم اکسید به کلسیم اکسید در نمونه‌های مورد مطالعه.

کبالت تنها در نمونه S.4 شناسایی شده که رنگ آبی این نمونه گواه حضور کبالت است. به جز نمونه‌های S.4 و S.10، سایر نمونه‌ها تنالیت سبز رنگ دارند. معمولاً اکسید آهن به عنوان عامل تهرنگ سبز در شیشه‌های تاریخی شناخته می‌شود [۳۵]. اکسیدهای آهن و منگنز در تمامی نمونه‌ها شناسایی شده‌اند. براساس نظر هلمانس و همکاران [۳۷] اگر بیش از یک درصد وزنی MnO در ترکیب باشد، منگنز به عنوان عامل رنگ‌زدا عمل می‌کند. در نمونه‌های S.4، S.8، S.10، S.11 و S.13 درصد وزنی منگنز اکسید بیش از ۱ درصد است (شکل ۶). نمونه S.4 آبی رنگ بوده (به دلیل وجود کبالت)، نمونه S.8 شفاف است و البته در مرکز آن رنگ سبز مشاهده می‌شود که به نظر می‌رسد ناشی از تجمع ذرات آهن باشد. نمونه S.10 نیز شفاف بوده، در این نمونه مقدار آهن ۱/۱ و منگنز ۱/۴ درصد وزنی است. در نمونه S.11 نیز قسمت‌هایی با رنگ سبز دیده می‌شود. نمونه S.13 تنالیت سبز - خاکستری دارد و به نظر می‌رسد این رنگ ناشی از محصولات فرسایش شیشه باشد.

منیزیم از ۲/۵٪ کم‌تر است) و پراکندگی کمی نسبت به هم نشان می‌دهند (واریانس: ۰/۸۵)، بنابراین نمونه‌های مورد مطالعه در گروه با منیزیم بالا (High Magnesium Glass: HMG) قرار می‌گیرند. طبق تحقیقات پیشین [۳۵] منشاء مواد گدازآور با درصد منیزیم بالاتر از ۲/۵ درصد از منابع گیاهی است و از خاکستر گیاهان در ترکیب مواد اولیه استفاده شده است. برای بررسی عناصر رنگ‌زا و یا رنگ‌زدا در ترکیب این نمونه‌ها، حضور آهن، منگنز، کبالت، و کروم، مورد بررسی قرار می‌گیرند. البته ذکر این نکته ضروری است که رنگ برخی ترکیبات کاملاً به خصوصیات قلبایی‌های موجود در شیشه بستگی دارد [۳۵]. در شکل ۵ موقعیت قرارگیری نمونه‌ها در نمودار MgO - K₂O، نشان داده شده است.



شکل ۴- موقعیت قرارگیری نمونه‌های شیشه سیروان نسبت به نمونه سنگ‌های کربناته کبیرکوه، تاقدیس پیون و چاه دانان - a در سازند ایلام [۳۰] بر اساس درصد وزنی CaO- MgO (Wt%) در نمودار



شکل ۶- نمودار نسبت Fe_2O_3 - MnO_2 در نمونه های مورد مطالعه.

و تپه گوریه ایلام [۱] برابر با ۰/۶۵ و ۰/۳۰، تل ملیان فارس [۴] برابر با ۲/۱۳ و ۱/۱۷، و بندر سیراف هرمزگان [۱۷] برابر با ۱/۰۲ و ۰/۵۷ است. نمونه های سیروان به طور مشخص پراکندگی بیش تری در مقدار یون آهن نشان می دهند (شکل ۷). شاید بتوان اینگونه فرض کرد که در نمونه هایی با حدود یک درصد وزنی آهن اکسید، این یون به صورت ناخالصی و همراه با سایر ترکیبات در شیشه حضور دارد. در نمونه های شماره S.2، S.4، S.5، S.11، S.12 و S.16 مقدار شناسایی شده آهن اکسید بیش از ۲ درصد است. احتمال دارد در این نمونه ها، آهن به صورت آگاهانه به ترکیب مواد اولیه اضافه شده باشد.

به جز S.4، در سایر نمونه ها کروم با میانگین ۰/۰۴۱٪ و واریانس ۰/۰۰۰۶ حضور دارد. به نظر می رسد کروم اکسید نیز به صورت ناخالصی همراه با ترکیب مواد اولیه سیلیسی، همراه بوده و حضور کروم و آهن، عامل ایجاد رنگ سبز در این شیشه ها است. البته باید به خاطر داشت که درصد هر یک از

به حضور یون آهن در شیشه های تاریخی هم به عنوان ناخالصی و هم به عنوان عامل رنگزا اشاره شده است. منشا حضور آهن می تواند به عنوان ناخالصی همراه با ماده سیلیسی، و یا کانی های حاوی آهن مانند سنگ های معدنی آهن [مثلا هماتیت: Fe_2O_3 ، کرومیت ($FeO.Cr_2O_3$)، اپیدوت ($Ca_2(A1,Fe)_3SiO_4.3OH$) [۲۵] باشد، البته با توجه به منابع موجود در هر منطقه. همچنین در ترکیب خاکستر گیاهی مورد استفاده به عنوان گدازآور نیز یون های آهن حضور دارند؛ برای مثال به طور میانگین حدود ۰/۵۶ درصد وزنی FeO در خاکستر گیاهانی که احتمالاً به عنوان گدازآور در تولید شیشه های تاریخی استفاده شده اند، گزارش شده است [۳۸]. میانگین و انحراف معیار آهن اکسید در ده نمونه مورد مطالعه، به ترتیب ۳/۱۷ و ۱/۶۷ است. این شاخص ها برای بخشی از جدیدترین نمونه های گزارش شده شیشه های متعلق به دوران ساسانی و اوایل اسلامی در موزه ملی [۹] برابر با ۱/۰۷ و ۰/۴۸، ارزانفود همدان [۲] برابر با ۰/۹۶ و ۰/۲۶، گنبد جهانگیر

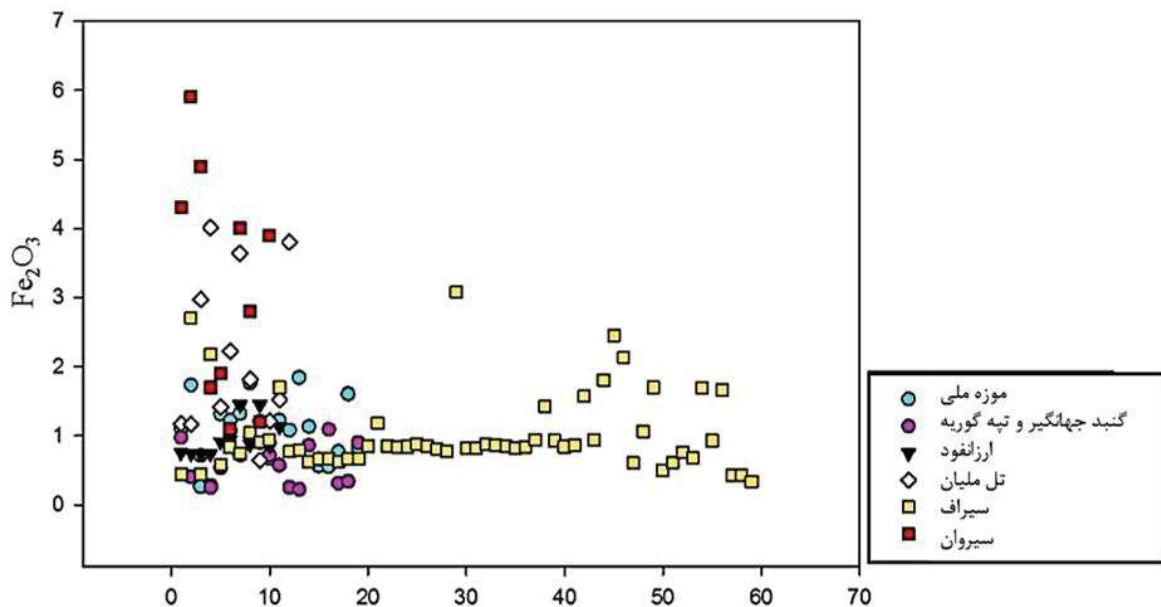


آماری مقادیر شناسایی شده این عناصر در آنالیزهای عنصری مانند فلوتورسانس پرتو ایکس (XRF)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، گسیل پرتو ایکس بر اثر تابش پروتون (PIXE)، آنالیز پلاسمای جفت‌شده القایی همراه با طیف‌سنجی جرمی (ICP-MS) و آنالیز پلاسمای جفت‌شده القایی همراه با طیف‌سنجی نشر اتمی (ICP-AES)، در رابطه با منشاء احتمالی و یا تخمین مواد اولیه، فرضیه‌هایی را تعریف نمود. علاوه بر آنالیز شیمیایی، بررسی ایزوتوپ‌های عنصری مانند استرانسیوم نیز می‌تواند در این راستا مورد استفاده قرار گیرد. با مقایسه مقادیر استرانسیوم موجود در نمونه‌ها نسبت به درصد استرانسیوم شناسایی شده در نمونه‌های سنگ سازند ایلام [۳۶] پراکندگی زیادی دیده می‌شود. واریانس مقادیر استرانسیوم نیز در شیشه‌ها ۱/۴۰ و در نمونه‌های سنگ ۰/۰۱۲ است (شکل ۸-ب).

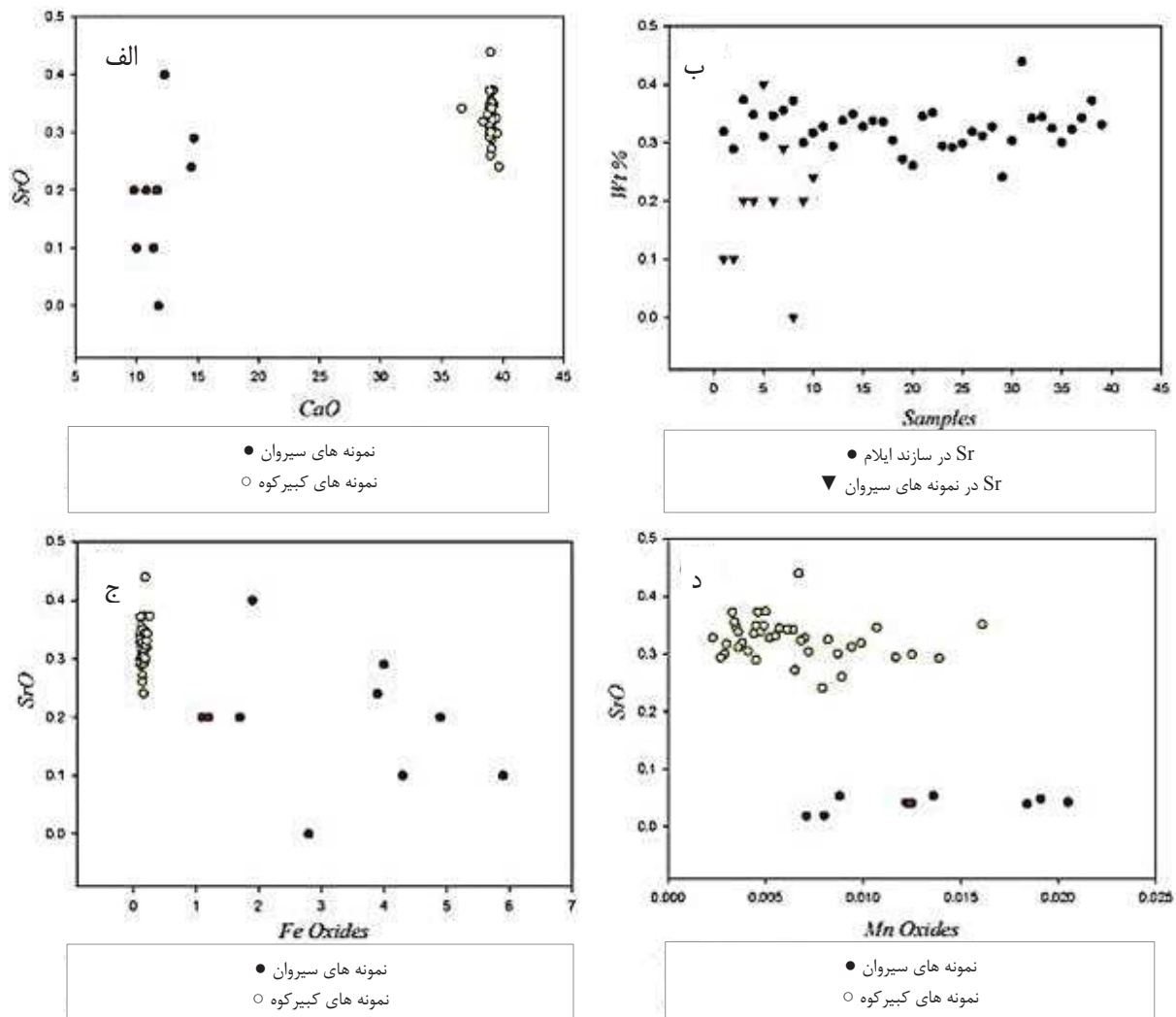
مواد اولیه، دمای پخت و اتمسفر کوره، بر تنالیته رنگی ایجاد شده تاثیرگذار خواهند بود [۳۵] و بنابراین طیفی از رنگ سبز با فام‌ها و تنالیته‌های متفاوت مشاهده می‌شود.

۳-۲- بررسی منشاء احتمالی مواد اولیه نمونه‌ها

جهت بررسی منشاء برای سرامیک‌ها و شیشه‌های تاریخی، مطالعات گسترده کانی‌شناسی و بررسی ژئوشیمی خاک مناطق مورد نظر، ضرورت دارد. در رابطه با شیشه‌های تاریخی که بعضاً از خاکستر گیاهی نیز در آن‌ها استفاده می‌شده، تعیین نوع گیاه به کار برده شده بسیار دشوار است. با توجه به شناسایی عناصر اصلی و شبکه‌ساز در شیشه و ترکیبات گدازآور، ماهیت کلی ساختار آن مشخص می‌شود و می‌توان با بررسی عناصر جزئی و کمیاب در ترکیب آن‌ها، مانند تیتانیوم، استرانسیوم، نیکل، منگنز، نسبت منیزیم و پتاسیم، نسبت سدیم، کلسیم و منیزیم، با استفاده از تحلیل



شکل ۷- نمودار مقایسه درصد آهن‌اکسید در نمونه‌های سیروان با نمونه‌های چند سایت مختلف [۱، ۲، ۴، ۹، ۱۷].



شکل ۸- مقایسه نسبت مقادیر استرانسیوم به کلسیم اکسید (الف)، نمونه سنگ‌های کربناته سازند ایلام (ب)، اکسیدهای آهن (ج) و اکسیدهای منگنز (د) براساس درصد وزنی (ص٪ wt). داده‌های مربوط به سنگ‌های کربناته سازند ایلام از [۳۶] برداشت شده است.

و منگنز 0.063% با واریانس 0.0000103 است، در این شیشه‌ها، آهن، میانگین $3/17$ و واریانس $2/780$ داشته و منگنز میانگین $1/807$ و واریانس $4/61$ دارد. در نتیجه اگر علت حضور این عناصر در شیشه‌های مورد مطالعه ناشی از مواد اولیه معدنی باشد، احتمالاً پراکندگی کم‌تری باید مشاهده شود. بنابراین پراکندگی مقادیر به ویژه در مورد منگنز، تفاوت منشاء اولیه این نمونه‌ها را بیش از پیش آشکار می‌کند و به

بین مقادیر استرانسیوم با آلومینیوم اکسید و سیلیسیم اکسید ارتباط معناداری مشاهده نشد. همچنین بین درصد وزنی استرانسیوم در نمونه‌های مطالعه با نمونه‌های سنگ کربناته سازند ایلام، نسبت به کلسیم اکسید (شکل ۸-الف)، آهن اکسید (شکل ۸-ج) و منگنز اکسید (شکل ۸-د)، همبستگی مشاهده نشده، درحالی‌که میانگین آهن در نمونه‌های سنگ 0.1611% با واریانس 0.0013 ،



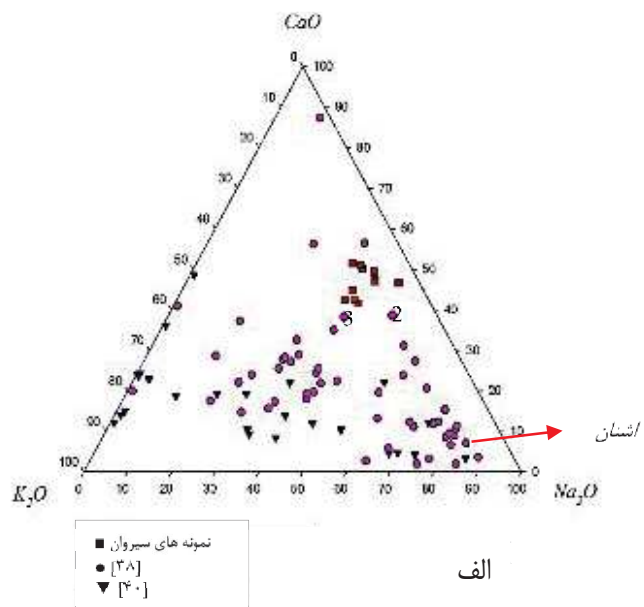
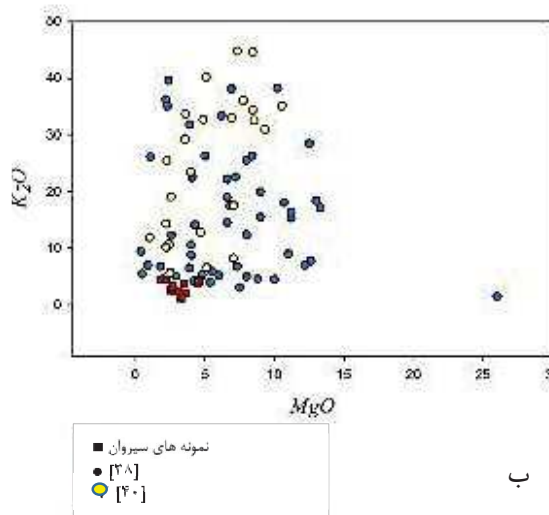
فرایند تولید شیشه و همچنین شرایط ذوب و حرارت‌دهی [۴۰]، نیز بر میزان نفوذ عناصر به شبکه شیشه موثر خواهد بود.

به منظور بررسی گونه‌های گیاهی که احتمالاً در فرایند تولید این نمونه‌ها نقش داشته‌اند، نتایج درصد وزنی کلسیم اکسید، سدیم اکسید و پتاسیم اکسید نمونه‌های مورد مطالعه با نتایج آنالیز خاکستر گیاهانی که در پژوهش‌های پیشین و مرتبط با منطقه خاورمیانه انجام گرفته‌اند [۳۸-۴۰] مقایسه شد (شکل ۹-الف).

ترکیب این سه عنصر با سه نمونه از مقاله [۳۸] نزدیک‌تر است که با شماره‌های ۱، ۲ و ۳ بر روی نمودار مشخص شده است. شماره ۱ متعلق به گیاه علف شور (Salsola)، شماره ۲، گیاه علف شور گونه Salsola Kali با عنوان فارسی نمک خاردار یا گلدان شیشه‌ای خاردار و شماره ۳ مربوط به Ash Lump (Chinan) است.

دلیل اختلاف قابل توجه نسبت این مقادیر در نمونه‌های شیشه، حضور استرانسیوم نیز در این نمونه‌ها بیش‌تر متأثر از منشاء گیاهی است.

در رابطه با منشاء و خاکستر گیاهان استفاده شده در تولید شیشه در ایران مطالعه روشمندی انجام نشده است. در گیاهان ۱۴ عنصر ضروری در دو گروه عناصر پرمصرف (N, P, K, S, Ca, Mg) و عناصر کم مصرف (Mn, Fe, Cl, B, Zn, Cu, Ni, Mo) وجود دارند. تمامی غذاهای گیاهی، سطوح مختلفی از این عناصر را دارا هستند. این عناصر با توجه به توانایی‌های ژنتیکی و شرایط محیط رشد گیاه، همچنین درصد مواد آلی موجود در خاک، و سیستم مولکولی درگیر در جذب عناصر معدنی و البته غلظت این عناصر در خاک، در گیاه جذب می‌شوند [۳۹]. علاوه بر گونه‌های گیاهی مختلف، و شرایط و محیط رشد متفاوت، شیوه سوزاندن و پالایش خاکستر گیاهی برای استفاده در



شکل ۹- نمودار سه‌تایی $Na_2O-CaO-K_2O$ و موقعیت قرارگیری نمونه‌ها نسبت به درصد وزنی این ترکیبات در خاکستر گیاهان قلیایی (ب). مقادیر اکسیدهای کلسیم، سدیم، منیزیم و پتاسیم خاکستر گیاهان از [۳۸-۴۰] برداشت شده است.



خاکستر گیاهان در پژوهش‌های انجام شده [۳۸-۴۰] در موقعیت نزدیکی نسبت به هم قرار می‌گیرند؛ بنابراین احتمالاً از منابع گیاهی محلی استفاده شده است که همانطور که پیش از این نیز اشاره شد، به انجام مطالعات گسترده‌تری در این زمینه نیاز است.

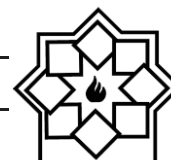
۳-۳- بررسی تطبیقی نتایج آنالیز نمونه‌های مورد مطالعه با دو محوطه ساسانی گنبد جهانگیر و تپه گوریه

در ادامه نمونه شیشه‌های این پژوهش با نتایج آنالیز شیمیایی ۱۹ نمونه شیشه از دو محوطه تاریخی گنبد جهانگیر و (تپه) گوریه در استان ایلام متعلق به دوره ساسانی که با استفاده از روش میکروویکیسی انجام شده، مقایسه شدند [۱]. نتایج آنالیز شیمیایی این دو محوطه تاریخی، تنها نتایج منتشر شده از آثار شیشه‌ای در نزدیک‌ترین منطقه جغرافیایی به سایت سیروان است (شکل ۱۱).

از لحاظ نقشه پوشش گیاهی استان ایلام، در دشت‌های سیلابی اطراف رودخانه دوبرج (دهلران)، خاک‌هایی با شوری متوسط تا نسبتاً زیاد وجود دارد که غالباً دارای گیاهان و درختچه‌های مقاوم به شوری است [۴۱] اما این نکته را نیز نباید از نظر دور داشت که گیاهی مانند علف شور در مناطق غیر شور و کم باران نیز می‌تواند کاشته شود [۴۲]. بنابراین نیاز است تا در رابطه با گیاهان شورپسند و یا گیاهانی که به عنوان منابع تامین‌کننده عناصر قلیایی در شیشه‌های تاریخی استفاده شده‌اند، در این منطقه مطالعات بیش‌تری صورت گیرد تا امکان مقایسه و بررسی نتایج فراهم شود. در نمودار شکل ۹-الف، موقعیت ترکیب شیمیایی خاکستر گیاه اشنان ایران مشخص شده است؛ به نظر می‌رسد در اشنان نسبت مقادیر سدیم اکسید بیشتر از کلسیم اکسید است. مقایسه نسبت $MgO:K_2O$ نیز در شکل ۹-ب ارائه شده است. در مجموع می‌توان اظهار داشت اگر چه نمونه‌های مورد مطالعه از نظر درصد عناصر تشکیل دهنده آن‌ها نسبت به یکدیگر متفاوت بوده و پراکندگی دارند، اما در مقایسه با درصد گداز‌آورها در



شکل ۱۰- موقعیت جغرافیایی محوطه تاریخی سیروان و محوطه‌های گوریه و گنبد جهانگیر (منبع: Google Earth)

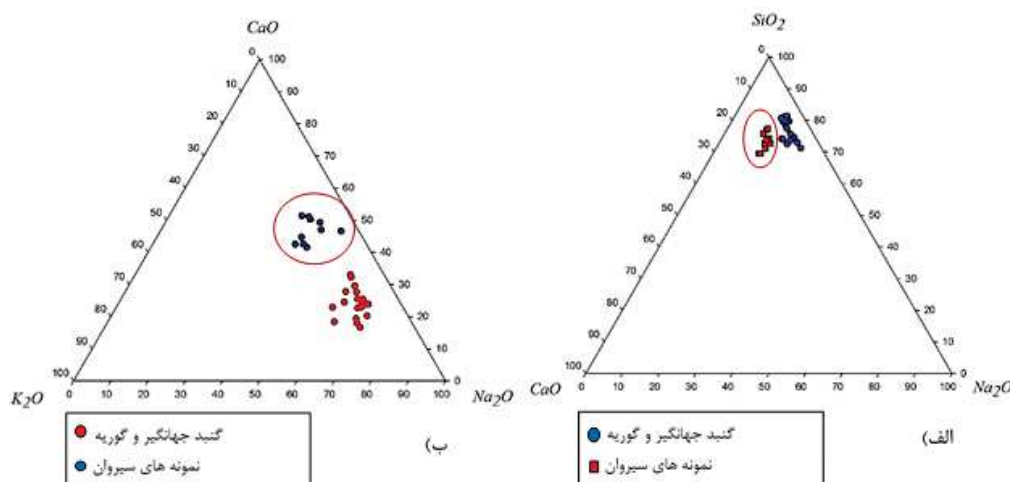


دیگر نکات توجه، تفاوت مقادیر CaO در این نمونه‌هاست که درصد وزنی کلسیم‌اکسید در نمونه‌های سیروان به طور میانگین تقریباً دو برابر نمونه‌های جهانگیر و گوریه دیده می‌شود. در شیشه‌های گوریه و جهانگیر درصد وزنی سدیم‌اکسید بیش‌تر بوده و پراکندگی بیش‌تری نیز دارد. نسبت MgO:K₂O نیز در این سه سایت با یکدیگر متفاوت و در سیروان پراکندگی بیش‌تر است. همه نمونه‌ها از نوع سیلیس-سودا-آهکی هستند اما مشخصاً آثار به دست آمده از سایت سیروان در گروهی مجزا و با درصد کلسیم‌اکسید بیش‌تر قرار دارند، و در نمونه‌های گوریه و جهانگیر، سدیم غالب است و این تفاوت در نمودار سه‌تایی اکسیدهای Na₂O-CaO-K₂O کاملاً آشکار است.

نتیجه مقایسه آماری آنالیز شیمیایی شیشه‌های به دست آمده از محوطه‌های تاریخی سیروان، گنبد جهانگیر و تپه گوریه در جدول ۳ ارائه شده است. بررسی و مقایسه نتایج این سه سایت حاکی از تفاوت نمونه‌های سیروان در درصد مقادیر SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃، همچنین موقعیت قرارگیری نمونه‌ها در نمودارهای SiO₂-Na₂O-CaO (شکل ۱۱-الف)، و Na₂O-CaO-K₂O (شکل ۱۱-ب) است. میانگین درصد SiO₂ در شیشه‌های گنبد جهانگیر و تپه گوریه بیش‌تر و درصد وزنی اکسیدهای آلومینیوم و آهن کم‌تر است و این نکته شاید به دلیل خلوص بیش‌تر منابع سیلیس باشد. در گوریه و جهانگیر، مقدار MnO₂ کم‌تر از یک درصد وزنی است و بنابراین به صورت طبیعی در ترکیب مواد اولیه حضور داشته است. از

جدول ۳- مقایسه میانگین و انحراف معیار مقادیر عناصر شناسایی شده در نمونه‌های سیروان، گنبد جهانگیر و تپه گوریه

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO ₂
میانگین درصد وزنی در نمونه‌های گوریه و جهانگیر	66.36	3.088	5.47	4.85	2.83	14.44	0.65	0.18
انحراف معیار درصد وزنی در نمونه‌های گوریه و جهانگیر	3.69	0.62	1.24	0.92	0.99	2.24	0.29	0.19
میانگین درصد وزنی در نمونه‌های سیروان	60.97	3.65	11.86	3.18	3.25	10.23	3.17	1.81
انحراف معیار درصد وزنی در نمونه‌های سیروان	3.88	1.18	1.64	0.92	1.12	1.035	1.67	2.15



شکل ۱۱- نمودارهای مقایسه نمونه‌های سیروان نسبت به دو محوطه تاریخی گوریه و گنبد جهانگیر (براساس نتایج ارائه شده در [۱])، بر حسب درصد وزنی.

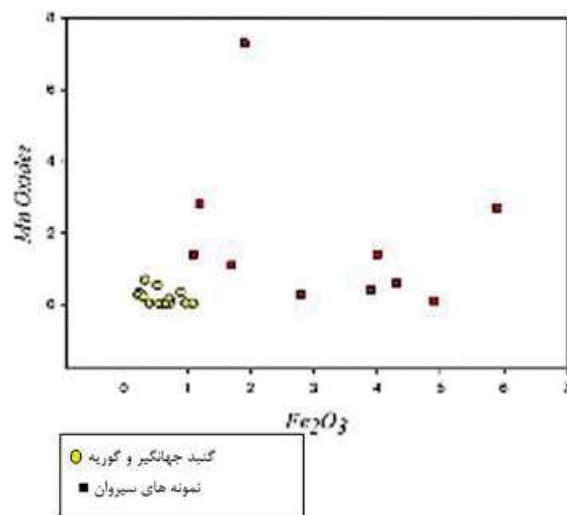


گروه شیشه‌های سیلیسی - سودا - آهنی (شیشه‌های قلیایی) طبقه‌بندی شده و با توجه به نسبت $MgO:K_2O$ ، از خاکستر گیاهی برای تهیه مواد گدازآور در تولید آن‌ها استفاده شده است. مقایسه مقادیر اکسیدهای کلسیم، سدیم، پتاسیم، منیزیم و باریم این نمونه‌ها با نتایج ارائه شده در پژوهش‌های پیشین در رابطه با سنگ‌های کربناته سازند ایلام، موید استفاده از خاکستر گیاهی است. با توجه به بالا بودن شاخص پراکندگی هر یک از ترکیبات شناسایی شده در نمونه‌ها و عدم مشاهده رابطه معنادار بین آن‌ها، می‌توان نتیجه گرفت از منابع متنوعی برای آماده‌سازی مواد اولیه استفاده شده که می‌تواند ناشی از تولید در کارگاه‌های مختلف، تفاوت زمان و یا مکان تولید، و یا روش فرآوری و آماده‌سازی مواد اولیه باشد.

مطالعه تطبیقی درصد وزنی عناصر قلیایی در خاکستر نمونه‌های گیاهی آزمایش شده در پژوهش‌های پیشین بررسی فن‌آوری تولید شیشه در خاورمیانه با نمونه‌های سیروان، نشان می‌دهد این نمونه‌ها از نظر نسبت اکسیدهای سدیم، کلسیم، پتاسیم، به گونه‌های گیاهی مانند علف شور (Salsola) نزدیک هستند. البته لازم به ذکر است که ترکیب و درصد مقادیر عناصر معدنی در گیاهان، به شرایط محیط رشد بستگی داشته و حتی گونه‌های مشابه در شرایط متفاوت، می‌تواند رفتار متفاوتی در جذب عناصر داشته باشند. بنابراین برای ارزیابی مواد اولیه مورد استفاده در تولید این نمونه‌ها به پژوهش‌های گسترده‌تری نیاز است.

مقایسه مقادیر عناصر شناسایی شده در نمونه‌های سیروان با اشیاء شیشه‌ای متعلق به دو محوطه گوریه و گنبد جهانگیر، حاکی از آن است که مواد اولیه تولید شیشه در گوریه و گنبد جهانگیر یکنواختی بیش‌تری داشته و همچنین درصد سدیم

در رابطه با درصد اکسیدهای آهن و منگنز نیز همانطور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، نمونه‌های گوریه و گنبد جهانگیر در موقعیت نسبتاً مشابهی نسبت به هم قرار دارند اما در نمونه‌های سیروان کاملاً تفاوت وجود دارد. بنابراین به نظر می‌رسد در تهیه مواد اولیه نمونه‌های گوریه و گنبد جهانگیر، توجه بیش‌تری به خلوص منابع سیلیسی شده است. درصد منیزیم اکسید نمونه‌های سیروان به طور میانگین $3/18$ درصد وزنی است. با استناد به یکی از مشخصه‌های شیشه‌های دوره ساسانی که میزان MgO در آن‌ها بالاتر از $3/5\%$ است [۱]، این نکته می‌تواند به عنوان موضوعی جهت پژوهش‌های آتی و بررسی دوره تاریخی این نمونه‌ها مورد توجه قرار گیرد.



شکل ۱۲ - نمودار مقایسه درصد وزنی اکسیدهای آهن و منگنز در نمونه‌های سیروان و دو محوطه گوریه و گنبد جهانگیر (براساس نتایج ارائه شده در [۱]).

۴- نتیجه‌گیری

بررسی نتایج آنالیز XRF اشیاء شیشه‌ای به دست آمده از محوطه تاریخی سیروان نشان می‌دهد که این نمونه‌ها در



ساسانی"، تهران: شاپیکان، ۱۳۹۴.

- [9]. N. Salehvand, D. Agha-Aligol, A. Shishegar, M. Lamehi Rachti, "The study of chemical composition of Persian glass vessels of the early Islamic centuries (10th–11th centuries AD) by micro-PIXE; Case Study: Islamic collection in the National Museum of Iran", *Journal of Archaeological Science: Reports*, 29, 102034, 2020.
- [10]. N. Kato, I. Nakai, Y. Shindo, "Change in chemical composition of early Islamic glass excavated in Raya, Sinai Peninsula, Egypt: on-site analyses using a portable X-ray fluorescence spectrometer", *Journal of Archaeological Science* 36, pp.1698–1707, 2009.
- [11]. J. Henderson, "Archaeological and Scientific Evidence for the Production of Early Islamic Glass in al-Raqqah, Syria", *Journal of the Council for British Research in the Levant* Volume 31(1), pp. 225-240, 1999.
- [12]. E. Fergadiotou, "Glass production and trade in the Early Islamic Persian Gulf", PhD thesis, University of Nottingham, <http://eprints.nottingham.ac.uk/id/eprint/60280>, 2020.
- [13]. M. Matin, M. Tite, O. Watson, "On the Origins of Tin-Opacified Ceramic Glazes: New Evidence from Early Islamic Egypt, the Levant, Mesopotamia, Iran, and Central Asia", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 97, pp. 42-66, 2018.
- [14]. J. Henderson, J. Evans, Y. Barkoudah, "The roots of provenance: glass, plants and isotopes in the Islamic Middle East", *ANTIQUITY* 83, pp. 414-429, 2009.
- [۱۵]. ج. صدیقیان، ج. فرهنگند، ع. روشن ضمیر، ر. احمدی، "صنعت شیشه‌گری ایران در صدراسلام"، فصلنامه علمی تخصصی باستان‌شناسی ایران، ۱ (۱)، ۴۴-۵۹، ۱۳۹۰.
- [۱۶]. د. آقاعلی گل، م. جعفری‌زاده، م. مرادی، "میکروپیکسی: روشی توانمند در بررسی و تعیین مواد اولیه مصنوعات شیشه‌ای کاخ شائور (شوش)"، پژوهش باستان‌سنجی، ۴(۱)، ۴۷-۶۵، ۱۳۹۷.
- [17]. C. M. Swan, T. Rehren, J. Lankton, B. Gratuze, R. H. Brill, "Compositional observations for Islamic Glass from Sirāf, Iran, in the Corning Museum of Glass collection", *Journal of Archaeological Science Reports*, 16, pp.102–116, 2017.

اکسید در آن‌ها بیش‌تر است. در هر سه محوطه، تکنیک تولید شیشه‌های قلیایی (سیلیسی-سودا-آهکی) وجود داشته و از خاکستر گیاهی برای استفاده شده است (با توجه به نسبت اکسیدهای سدیم-کلسیم-پتاسیم). براساس میزان پراکندگی مقادیر عناصر در نمونه‌های سیروان، احتمالاً در مواد اولیه (مراحل و روش‌های آماده‌سازی و فرآوری مواد)، مکان و یا زمان تولید، تنوع و تفاوت بیشتری وجود داشته است.

مراجع

- [۱]. د. آقاعلی گل، ب. سودایی، ل. خسروی، م. کریمی، "بررسی و مطالعه مصنوعات شیشه‌ای دوره ساسانی؛ نمونه مطالعاتی: شیشه‌های محوطه گنبد جهانگیر و (تپه) گوریه در استان ایلام با استفاده از روش میکروپیکسی"، پژوهش باستان‌سنجی، ۵ (۲)، ۴۷-۷۰، ۱۳۹۸.
- [۲]. ا. عودباشی، ا. همتی ازندریانی، ع. خاکسار، "مطالعات آزمایشگاهی و شناسایی فرآیند تولید در آثار شیشه‌ای مکشوفه از مجموعه دست‌کند ارزانفود-همدان"، فصلنامه علم و مهندسی سرامیک، ۹ (۲)، ۴۳-۶۴، ۱۳۹۹.
- [3]. M. Marcus, "The Mosaic Glass Vessels from Hasanlu, Iran: A study in large-scale stylistic trait distribution", *The Art Bulletin*, Vol. 73 (4), pp. 536-560, 1991.
- [۴]. ز. رضایی فریمانی، م. موسوی کوهپیر، "بررسی صنعت شیشه‌گیری در تل ملیان استان فارس بر اساس آنالیز PIXE"، پژوهش باستان‌سنجی، ۳ (۱)، ۴۷-۶۳، ۱۳۹۶.
- [۵]. ی. محمدی‌فر، "باستان‌شناسی و هنر اشکانی"، تهران: سمت، ۱۳۸۷.
- [۶]. م. جعفری‌زاده، آ. شیشه‌گر، "بررسی آثار شیشه‌ای اشکانی کاخ شائور"، فصلنامه مطالعات باستان‌شناسی، ۱۱ (۱)، ۳۵-۵۴، ۱۳۹۸.
- [۷]. س. ج. سیمپسون، "بررسی کلی شیشه ساسانی"، ترجمه؛ پارسا قاسمی، شیراز: سیوند، ۱۳۹۴.
- [۸]. ی. محمدی‌فر، ف. امینی، "باستان‌شناسی و هنر



- [29]. G. Cox, A. Pollard, "X-Ray Fluorescence Analysis of Ancient Glass: The Importance of Sample Preparation", *Archaeometry*, 19(1), pp. 45-54, 1977.
- [30]. S. Ichikawa, T. Matsumoto, T. Nakamura, "X-ray fluorescence determination using glass bead samples and synthetic calibration standards for reliable routine analyses of ancient pottery", *Analytical Methods*, 8(22), pp. 4452-4465, 2016.
- [31]. Sokaras, D., Karydas, A., Oikonomou, A., Zacharias, N., Beltsios, K., Kantarelou, V. (2009). Combined elemental analysis of ancient glass beads by means of ion beam, portable XRF, and EPMA techniques. *Analytical and bioanalytical chemistry*
- [32]. <https://www.britannica.com/topic/glass-properties-composition-and-industrial-production-234890>, Retrieved: 2/19/2021.
- I. J. McLaws, "Uses and specification of silica sand, Research Council of Alberta", Edmonton: Alberta, 1971.
- [33]. M. Khalifa, M. Hajji, H. Ezzaoula, "An efficient method combining thermal annealing and acid leaching for impurities removal from silica intended for photovoltaic application", *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 36(6), pp. 1097-1101, 2013.
- [34]. J. Henderson, "The Raw Materials of Early Glass Production", *Oxford J. of Archaeology*, 4 (3), pp. 177-190, 1985.
- [۳۵]. ف. شوشتریان، م. ح. آدابی، ع. صادقی، م. حسینی‌برزی، م. لطف‌پور، "کانی‌شناسی اولیه سازند ایلام بر اساس داده های ژئوشیمیایی در برش نمونه، تاق‌دیس پیون و مقطع تحت‌الارضی دانان-ا"، پژوهش‌های چینه‌نگاری و رسوب‌شناسی، ۲۷ (۴۴)، ۶۸-۳۹، ۱۳۹۰.
- [36]. K. Hellemans, S. Cagno, L. Bogana, K. Janssens, M. Mendera, "LA-ICP-MS labels early medieval Tuscan finds from Siena and Donoratico as late natron glass", *Journal of Archaeological Science: Reports*, Vol. 23, pp. 844-853, 2019.
- [37]. M. S. Tite, A. Shortland, Y. Maniatis, D. Kavoussanaki, S. A. Harris, "The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass", *Journal of Archaeological Science*, Vol. 33 (9), pp. 1284-1292, 2006.
- [۳۸]. ف. بابایی، ح. عسکری، ع. ملکی، ح. چهارسوقی امین، "غربالگری و ارزیابی اثرپذیری محیطی تجمع عناصر
- [18]. R. H. Brill, C.P. Stapleton, "Chemical analyses of early glasses", volume 3, New York: Corning Museum of Glass, 1999.
- [19]. S. P. Koob, N. A. R. Van Giffen, J. J. Kunicki-Goldfinger, R. H. Brill, "Caring for glass collections: the importance of maintaining environmental controls", *Studies in Conservation*, Vol. 63, pp. 146-150, 2018.
- [20]. P. Mirti, M. Pace, M. Negro Ponzi, M. Aceto, "ICP-MS analysis of glass fragments of Parthian and Sasanian epoch from Seleucia and Veh-Ardašir (Central Iraq)", *Archaeometry*, 50, pp.429-50, 2008.
- [21]. J. Henderson, "The science and archaeology of materials: An investigation of inorganic materials", Routledge, 2000.
- [22]. M. Gulmini, M. Pace, G. Ivaldi, M. Negro Ponzi, P. Mirti, "Morphological and chemical characterization of weathering products on buried Sasanian glass from central Iraq", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, pp.1613-1621, 2009.
- [23]. M. Ganio, M. Gulmini, K. Latruwe, F. Vanhaecke, P. Degryse. "Sasanian glass from Veh-Ardašir investigated by strontium and neodymium isotopic analysis", *Journal of Archaeological Science*, 40(12), pp. 4264-4270, 2013.
- [24]. R. H. Brill, "Chemical Analyses of Early Glasses", Vol. 1-2, New York: Corning Museum of Glass, 1999.
- [۲۵]. س. رنگین، "ارزیابی تأثیر عوامل محیطی و اقتصادی-اجتماعی بر روند تخریب جنگل‌ها در استان ایلام (مطالعه موردی: سیروان- شیروان چرداول)", دانشگاه ایلام. دانشکده کشاورزی، ۱۳۹۴.
- [۲۶]. ن. رمضانپایی، "بررسی قابلیت‌ها و موانع توسعه گردشگری روستاهای هدف گردشگری (مطالعه موردی: سراب‌کلان، زنجیره علیا و سنگ سفید استان ایلام)", پایان نامه دوره کارشناسی ارشد، رشته مدیریت جهانگردی. موسسه آموزش عالی باختر ایلام، ۱۳۹۵.
- [۲۷]. ی. یوسفوند، "بررسی باستان‌شناختی شهرهای صدر اسلام در استان ایلام"، دانشگاه محقق اردبیلی. دانشکده ادبیات و علوم انسانی، ۱۳۸۹.
- [۲۸]. م. ج. خانزادی، "گمانه‌زنی به منظور مطالعات زمین باستان‌شناسی محوطه تاریخی سیروان، پایگاه پژوهشی شهر تاریخی سیروان"، ۱۳۹۸ (گزارش منتشر نشده).



آهن، روی، مس و منگنز در دانه نخود"، نویافته‌های نوین کشاورزی، سال ۴ (۱)، ۱۳-۲۶، ۱۳۸۸.

[39]. Y. Barkoudah, J. Henderson, "Plant Ashes from Syria and the Manufacture of Ancient Glass: Ethnographic and Scientific Aspects", *Journal of Glass Studies*, Vol. 48, pp. 297-321. 2006.

[۴۰]. مهندسین مشاور شرق‌آیند، "مطالعات خاکشناسی و پوشش گیاهی، سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی استان ایلام"، برنامه آمایش استان ایلام، ۱۳۹۷.

[۴۱]. ا. مقدس، "گیاهان مرتعی مورد استفاده شتر"، انتشارات معاونت امور دام وزارت جهاد کشاورزی، ۱۳۸۲.

Study of Chemical Composition of Glass Samples Belongs to Sirvan Historical Site, Ilam Province

Mohammad Javad Khanzadi¹, Somayeh Noghani^{2*}, Akbar Sharifinia³

¹ M.A in Archaeology, The Head of Sirvan Historical Heritage Site, Ilam

² Assistant Professor, Faculty of Conservation and Restoration, University of Art, Tehran

³ PhD in Archaeology

* s.noghani@art.ac.ir

Abstract: Sirvan historical site is located in Sarāb Kalān village in the northern area of Ilam province and according to experts and remains, belongs to Sasanian and Early-Islamic periods. The purpose of this research was to investigate the chemical compound of 10 glass fragments (mainly including parts of the body of the vessel) obtained from archaeological studies done for determining the domain and realm of this area, using XRF analytical method. Analysis and review of the results show that these samples have been classified in the group of alkaline glass (silica - soda - lime) and according to the ratio of their alkaline elements, plant ash has been used in the composition of raw materials to produce these glasses. The average weight percentage of silicon oxide is 60.97% and due to the amounts of aluminum and iron oxides, different sources of silica with low purity have been used in the production of these glasses. Observing variation in amounts of elements in glass lattice and lack of correlation between elements in general, strengthens the hypothesis of diversity and alteration in primary sources, time and/or the place of production. Also, a comparative study between these samples with the analytical results of glass artifacts belonging to the closest historical sites to Sirvan (Gouryeh and Jahangir Dome), indicates differences in the amount of their constituent elements, which may be due to differences in raw materials, techniques or manufacturing time.

Keywords: Sirvan Historical Site, Historical Glass, Soda-Lime Glasses, Elemental Analysis.