

Tabriz Islamic Art University  
1999

DOI: 10.29252/jra.3.1.47

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

Original Paper

## An Investigation of Glassmaking Industry at Tal-i Malyan Based on PIXE analysis



CrossMark

Zahra Rezaei Farimani<sup>1\*</sup>, Seyed Mehdi Mousavi Kuhpar<sup>2</sup><sup>1</sup>Postgraduate Student, Tarbiat Modares University, Tehran, IRAN<sup>2</sup>Associate Professor, Department of Archaeology, Tarbiat Modares University, Tehran, IRAN

Received: 08/03/2017

Accepted: 13/06/2017

### Abstract

Glass can be defined as an inorganic melted product that has solidified without crystallization. Glass-making industry has an ancient history and background in Iran. In Sasanian period, this industry along with other industries attained a considerable development in manufacturing techniques, designs and decoration methods. Surprisingly, little has been published on the detail of technologies they employed, studies which have been accomplished are restricted to classification and typology of objects and artifacts. Therefore, this research tries to illuminate the unknown parts of this industry by using archaeological sciences and variation of statistical studies. The particle induced X-ray emission spectroscopy (PIXE) is a remarkable tool for the scientific investigation of cultural heritage. Study of glass-making structures in Sasanian period at Tal-i Malyan –considering manufacturing techniques and raw materials– is the main purpose of this research. Tal-i Malyan is located in Baiza district of Fars province in Iran. It lies 43 kilometers west of Persepolis, near the western edge of a large intermountain valley system drained by the Kur River, at an altitude of 1500 meters. Although first occupied in the Jari period (5500 B.C.) or earlier, evidence of later occupation such as Sasanian pottery kiln and coins found in burials, demonstrate Parthian and Sasanian settlements in Malyan. Hence, a group of 26 glass object fragments from Tal-i Malyan were selected as a case study in order to analyze them using PIXE method to determine the raw materials and technological aspects of their production and use. In addition, scanning electron microscopy in combination with energy dispersive X-ray microanalysis (SEM-EDS) images was used to gain a better understanding about the weathering process and decoration details. Applying statistical analysis such as cluster analysis has led to identify two glass recipes, different source of raw materials and different production technologies for manufacture of glass frit. The analytical data suggest that both soda-lime-silicate and potash-lime-silicate were producing in this area. Furthermore, iron and manganese contents show that the furnace temperature was mainly responsible for the development of green, blue and blue-green hues. Also, the presence of glass frits, quartz crystals and milky quartz indicates that the glassmaking manufacturing was a common and domestic industry in Malyan.

**Keywords:** Glass, Sasanian Period, Archaeometry, Tal-i Malyan, PIXE, SEM.

---

\* Corresponding author: [rezaei.rf@gmail.com](mailto:rezaei.rf@gmail.com)



## بررسی صنعت شیشه‌گری در تل ملیان استان فارس

### بر اساس آنالیز PIXE

زهرا رضایی فریمانی<sup>۱\*</sup>، سید مهدی موسوی کوهرپر<sup>۲</sup>

۱. کارشناس ارشد باستان‌شناسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲. دانشیار گروه باستان‌شناسی، دانشکده علوم انسانی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۲۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۱۸

#### چکیده

صنعت شیشه‌گری از سابقه و قدمت دیرینه‌ای در ایران برخوردار است. این صنعت در دوره ساسانی همپا با سایر صنایع به پیشرفت‌های شایان توجهی در فن ساخت و شیوه تزئین دست یافته است. مطالعات پیشین بر روی صنعت شیشه‌گری این دوره درخشان تاریخی تنها محدود به طبقه‌بندی و گونه‌شناسی اشیاء بوده است. شناخت اصولی و فنی از پیشینه صنعت شیشه‌گری در ایران مستلزم مطالعه‌ای همه‌جانبه است که می‌بایست جایگاه علوم جدید و مطالعات آزمایشگاهی در آن لحاظ گردد. هدف نهایی این تحقیق بررسی ساختار صنعت شیشه‌گری در تل ملیان فارس از دوره ساسانی است که در این راستا مواد خام و شیوه‌های تولید در صنعت شیشه‌گری این دوره بر اساس مطالعات آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته و نیز شناخت تفسیری قطعات مورد مطالعه با استفاده از نرم‌افزار SPSS و روش آنالیز خوشه‌ای (Cluster Analysis) امکان دسته‌بندی قطعات را با توجه به درصد عناصر تشکیل‌دهنده و مواد به کار رفته در تولید آن‌ها فراهم نموده است. در راستای تحقق اهداف فوق تعداد ۲۶ نمونه از قطعات شیشه‌ای به‌دست‌آمده از کاوش‌های باستان‌شناختی تل ملیان توسط روش PIXE تجزیه عنصری گردید و تحلیل داده‌های به‌دست‌آمده از این تجزیه توسط مقایسه تطبیقی و تحلیل آماری انجام گرفت که منجر به شناسایی دستور ساخت و نوع منبع مورد استفاده جهت تهیه مواد خام برای ساخت خمیر شیشه شد. همچنین با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تزئینات و هوازدگی و تأثیر مواد تشکیل‌دهنده بر این روند مطالعه گردید.

**واژگان کلیدی:** شیشه، دوره ساسانی، مطالعات باستان‌سنجی، تل ملیان، PIXE، SEM.

\* مسئول مکاتبات: استان مازندران، شهرستان ساری، خیابان فرهنگ، خیابان حافظ، کوچه مریم، ساختمان ۲۸، واحد ۲.

پست الکترونیکی: [rezaei.rf@gmail.com](mailto:rezaei.rf@gmail.com)

© حق نشر متعلق به نویسنده(گان) است و نویسنده تحت مجوز Creative Commons Attribution License به مجله اجازه می‌دهد مقاله چاپ شده را با دیگران به اشتراک بگذارد منوط بر اینکه حقوق مؤلف اثر حفظ و به انتشار اولیه مقاله در این مجله اشاره شود.

## ۱. مقدمه

قدمت صنعت شیشه‌گری با توجه به شواهد موجود باستان‌شناختی در ایران به دوره ایلام بازمی‌گردد [1]. قدیمی‌ترین شیشه به استناد کاوش‌های باستان‌شناختی مربوط به زیگورات چغازنبیل است که در بین سال‌های ۱۲۶۵-۱۳۴۵ ق.م در ۴۰ Km جنوب شرقی شوش در خوزستان توسط اونتاش گال ساخته شده است. تعدادی لوله‌های استوانه‌ای در مجاورت زیگورات چغازنبیل در محل نیایشگاه یافت شده که متعلق به دوره عیلام میانه است. این لوله‌ها دارای نقوش کنده‌کاری شده با طرح‌های کاسی و عیلامی است [2]. صنعت شیشه‌گری در دوره هخامنشیان با تسلط گسترده و یکپارچه آنان بر سرزمین‌های مختلف و آشنا شدن با مراکز مختلف شیشه‌گری مانند سوریه، بین‌النهرین و مصر وارد مرحله جدیدی شد. ظروف شیشه‌ای این دوران بیشتر در کاوش‌های کاخ‌های سلطنتی تخت جمشید به دست آمده و بررسی‌های انجام‌شده بر روی آن آثار نشان داده است که ظروف شیشه‌ای به‌صورت تراش یا قالبی ساخته می‌شده و بسیاری از آن‌ها از نظر شکل قابل مقایسه با ظروف فلزی این دوران هستند. با آغاز قرن اول میلادی روش دم، بزرگ‌ترین تحول تاریخی در شکل‌دهی به شیشه مذاب را ایجاد کرد. در ادامه این تحول، کانون‌های صنعت شیشه‌گری دارای هویت مستقلی شدند و شیشه ایرانی نیز پویا و جدیدی را در شرق بنیان نهاد [1]. در دوره اشکانی با توسعه راه‌ها و ارتباطات و همچنین گسترش تجارت بین ایران و خاور دور پیشرفت چشمگیری در صنعت شیشه‌گری ایران به وجود آمد، به نحوی که می‌توان تأثیر هنر و صنعت شیشه‌گری ایرانی را بر روی آثار مشابه خاور دور بررسی و مقایسه کرد. کاوش‌های باستان‌شناسی بیانگر این نکته است که صنعت شیشه‌گری در دوره ساسانی از نظر کمی و کیفی در اکثر نقاط فلات ایران رشد یافته و شیشه ایرانی بازار خوبی را در خاور دور به دست آورده است [1,2]. در این دوره علاوه بر استفاده از شیوه‌های متنوع در ساخت اشیاء شیشه‌ای مانند تراش، پرداخت و صیقل؛ شیشه‌های نازک عمدتاً از طریق دم آزاد و شیشه‌های ضخیم توسط دم قالبی ساخته می‌شدند. به‌کارگیری این روش در صنعت

شیشه‌گری، هم بر میزان تولید افزود و هم شکل اشیاء را دچار تنوع و تحول کرد. عمده روش‌های استفاده‌شده در تزئین این ظروف عبارت‌اند از: تراش نقوش برجسته، ایجاد نقش با قالب، تزئین نواری و نقوش پرمانند. ویژگی‌های انحصاری شیشه‌های ایرانی از نظر تزئین سبب افزایش تقاضای این آثار در غرب و شرق شد. لازم به ذکر است که با توجه به تعامل و رقابت فرهنگی بین دو امپراتوری ساسانی و روم، شیشه ایرانی نیز رقابت زیادی با محصولات مشابه رومی داشته است [1].

با توجه به وسعت محوطه‌های تاریخی به همراه تعدد داده‌های مطالعاتی و آزمایشگاهی به‌دست‌آمده از این‌گونه مناطق و رویکرد نوین در مطالعات باستان‌شناسی کشور، زمینه‌های لازم برای پرداختن به این موضوع فراهم شده است. مسئله قابل توجه بر اساس تنوع نمونه‌های مختلف ظروف و آثار شیشه‌ای دوره تاریخی در ایران، این است که آیا این صنعت در محوطه‌های موردبررسی، صنعتی بومی و محلی بوده یا تولید آثار شیشه‌ای در این محوطه‌ها تحت تأثیر مراکز دیگر شیشه‌گری آن بوده است؟ آگاهی از محل تهیه و نوع مواد خام مستلزم تجزیه کمی و عنصری این آثار است [3-6]. بنابراین با درک این موضوع و با تکیه بر نتایج پژوهش‌های آزمایشگاهی بر روی صنعت شیشه‌گری در دوران تاریخی، تعداد ۲۶ قطعه شیشه‌ای به‌دست‌آمده از کاوش باستان‌شناختی تل ملیان [7] به دلیل وجود لایه‌نگاری و گاهنگاری مطلق داده‌ها جهت آنالیز عناصر تشکیل‌دهنده با روش آنالیز PIXE انتخاب گردید.

## ۲. پیشینه پژوهش

شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده آثار شیشه‌ای در حوزه جغرافیایی ایران صرف‌نظر از دوره هر شیء کم‌تر مورد توجه بوده است. شاید مهم‌ترین پژوهش صورت گرفته، مربوط به شیشه‌های اشکانی و ساسانی به‌دست‌آمده از شهرهای سلوکیه و وه اردشیر واقع در مرکز عراق باشد [5]. پیش‌تر نیز آنالیز ۶۰ قطعه شیشه‌ای مربوط به دوران تاریخی و پیش از اسلام (اشکانی و ساسانی) به‌دست‌آمده از منطقه بین‌النهرین گزارش شده که شامل قطعاتی از محوطه وه اردشیر است [3]. همچنین هندرسون در کتاب علوم و باستان‌شناسی مواد در فصل مختص به شیشه به

۱۹۷۸م. ویلیام سامنر طی پنج فصل اقدام به کاوش گسترده در محوطه نمود [7,9-11]. بعد از یک وقفه طولانی کار حفاری در محوطه ملیان از سال ۱۳۷۸ ه.ش توسط کامیار عبدی از سر گرفته شد [12].

#### ۴. مواد و روش‌ها

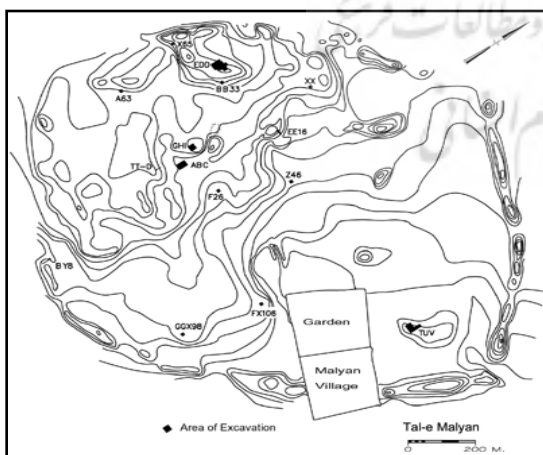
##### ۴-۱. معرفی نمونه‌های مورد مطالعه

نمونه‌های مورد مطالعه در پژوهش حاضر از کاوش‌های سال‌های (۱۳۵۱-۱۳۵۰) ۱۹۷۲-۱۹۷۱ محوطه ملیان به سرپرستی دکتر ویلیام سامنر به دست آمده است که با همکاری موزه ملی ایران برای انجام پژوهش انتخاب گردید. این داده‌ها اکثراً متعلق به کارگاه‌های EE, X-65, 16 است. کوره ساسانی (Sasanian Kiln) یافت شده از کارگاه X-65 است [13] که گاهنگاری مطلق کرن ۱۴ تاریخ ۳۰۰ بعد از میلاد را نشان می‌دهد (جدول ۱ و ۲- Table 1,2) [14]. در این بخش از میان ۴۰ قطعه یافته‌ی شیشه‌ای، تعداد ۲۶ قطعه شاخص جهت طراحی و ترسیم فنی و انجام فعالیت‌های آزمایشگاهی در نظر گرفته شد. تجزیه عنصری با استفاده از روش PIXE توسط دستگاه بخش واندوگراف 3MV سازمان انرژی اتمی صورت گرفت و تصاویر میکروسکوپ الکترونی با استفاده از دستگاه Philips XL300 دانشگاه تربیت مدرس مجهز به سیستم آنالیز انرژی پرتو X انجام گرفت.

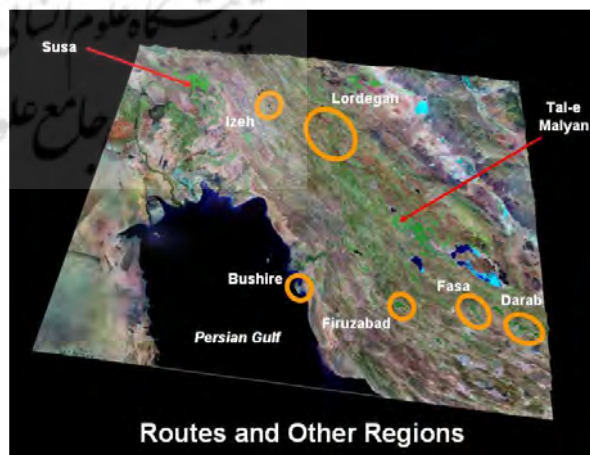
عناصر تشکیل دهنده، مواد خام و روند شکل‌گیری کوره‌های تولید شیشه در دوره‌های مختلف در خاورمیانه اشاره می‌کند [4]. با توجه به گستردگی پژوهش‌های صورت گرفته بر روی صنعت شیشه‌گری باستان در سرزمین‌های هم‌جوار و استفاده از مطالعات آزمایشگاهی بر روی داده‌های باستانی، متأسفانه به‌رغم شکوفایی و غنای صنعت شیشه‌گری و آثار به‌دست‌آمده در ایران باستان و دوران اسلامی، شاهد فقدان مطالعات مشابه در کشورمان هستیم.

##### ۳. معرفی محوطه تل ملیان

تل ملیان در منطقه بیضا در فاصله ۴۶ کیلومتری شمال شهرستان شیراز (استان فارس) در ارتفاعات زاگرس و در حوضه آبریز رودخانه کر واقع شده است (شکل ۱- Fig: 1). قدیمی‌ترین استقرار این محوطه مربوط به دوره جری (۵۵۰۰ ق.م) است. این محوطه دوره‌های بانس (۲۸۰۰-۳۸۰۰ ق.م)، دوره کفتوری (۱۶۰۰-۲۲۰۰ ق.م) و دوره ایلام میانه (۱۰۰۰-۱۳۰۰ ق.م) را در برمی‌گیرد (شکل ۲- Fig: 2). همچنین آثار مربوط به دوره‌های پارت و ساسانی نیز در تدفین‌های مربوط به این دوره یافت شده است [7]. فریدون توللی مدیر وقت اداره باستان‌شناسی فارس برای نخستین بار در سال ۱۳۴۰ ه.ش به کاوش در تل ملیان پرداخت [8]. بعدازآن در بین سال‌های ۱۹۷۱ تا



شکل ۲: توپوگرافی محوطه ملیان [7]  
Fig: 2: Malyan Topography



شکل ۱: تصویر هوایی، جانمایی محوطه ملیان (انشان) در ارتباط با سایر محوطه‌های باستانی منطقه

Fig: 1: Aerial view of Malyan (Anshan) in relation to other ancient sites of the region (www.archatlas.dept.shef.ac.uk)

جدول ۱: گاهنگاری مطلق کربن ۱۴ کوره ساسانی - محوطه ملیان [10]

Table 1: Radiocarbon Dating of Sassanian Kiln, Tal-i-Malyan

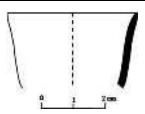

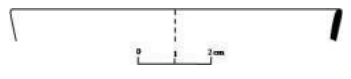


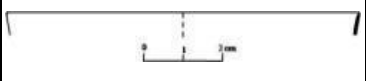

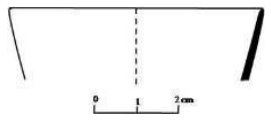


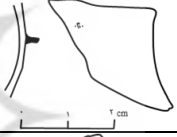

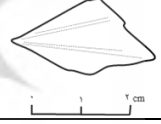

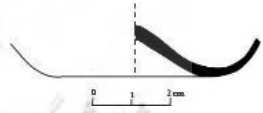

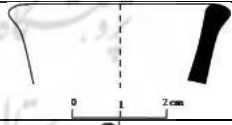

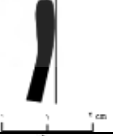

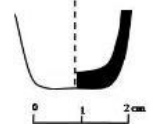

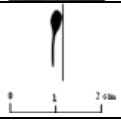


Malyan Radiocarbon and Thermo luminescence Dates, 1971-1975			
Estimated Dates	Radiocarbon or Thermoluminescence Dates	Material Dates	Operation
A.D 300	SASANIAN P2185 1690±50 (PT 359.C A.D 290±150) (PT 359.D A.D 380±150) (PT 359.E A.D 250±175)	Charcoal Kiln Floor Brick from kiln Sherd	X65 X65 X65 X65

جدول ۲: معرفی نمونه‌های شیشه‌ای مورد مطالعه محوطه ملیان

Table 2: The Description of Malyan Analyzed Glass fragments

No.	Type	Munsell Colour	No. of Bubbles	Descriptions	Drawing	Photo
1	base	GLE Y1 7/2	30- medium and large	Black impurities in shape of spots		
2	rim	GLE Y1 8/2	4-large	Black impurities in shape of spots		
3	rim	GLE Y1 7/2	was not observed	-		
4	rim	GLE Y1 7/1 BG	was not observed	-		
5	base	GLE Y1 5/2	was not observed	Black impurities in shape of spots		
6	rim	GLE Y1 7/2	was not observed	-		
7	rim	GLE Y1 7/2	7- large	Black impurities in shape of spots		
8	body	GLE Y1 8N	was not observed	-		
9	base	GLE Y1 7/2	was not observed	-		
10	rim	-	was not observed	-		
11	rim	5Y 7/8	was not observed	-		
12	base	GLE Y1 7/2	was not observed	-		

ادامه جدول در صفحه بعد / cont'd.

No.	Type	Munsell Colour	No. of Bubbles	Descriptions	Drawing	Photo
13	rim	5Y 8/2	was not observed	-		
14	rim	GLE Y1 8N	was not observed			
15	glass frit	GLE Y1 7/2	was not observed			
16	rim	-	was not observed			
17	rim	5Y 7/8	was not observed			
18	crystal	GLE Y1 7/2	was not observed			
19	body	5Y 8/2	was not observed	relief pattern		
20	body	GLE Y1 8N	10-large and many ultrafine bubbles	relief pattern cutting pattern		
21	base	GLE Y1 8N	was not observed	-		
22	rim	GLE Y1 8/2	was not observed	-		
23	rim	GLE Y1 7/2	was not observed	Black impurities in shape of spots		
24	base	GLE Y1 7/2	was not observed	-		
25	rim	5Y 8/2	was not observed	-		
26	crystal	-	was not observed	-		

#### ۴-۲. ساختار شیشه

شیشه یک جامد غیرمتبلور است که برخلاف دیگر مواد مانند فلز، فاقد نظم مشخص در چیدمان اجزاء مولکولی‌اش در مقیاس بزرگ (آمورف) است. این بدان معنی است که اجزاء شیشه فقط در مناطق کوچکی دارای چیدمان منظم هستند [4] و به‌طور کلی شیشه از نظر ساختمان مولکولی در حالت جامد آرایش مولکولی نامنظم دارد. به عبارت دیگر شیشه مایعی است که بسیار سرد شده (مایع ابر سرمایش یافته) [15,16] است، به این معنی که وقتی شیشه سدیم-کلسیم-سیلیکات ساخته شد، از دمایی در حدود  $1100^{\circ}\text{C}$  به‌صورت کاملاً کنترل‌شده باید به دمای سرد شدن برسد (دمای انتقالی). اگر در این زمان اجازه آرام سرد شدن به ماده مذاب داده شود موجب کریستاله شدن شیشه خواهد شد که با ایجاد درجه مناسب تبرید می‌توان از به وجود آمدن این مسئله اجتناب کرد [4].

نوع ترکیب نیز یکی از عوامل مهم و تعیین‌کننده ساختمان کریستال در کانی است، البته در این بین عوامل دیگری مانند دما و فشار نیز تأثیرگذار است [17]. شیشه از مخلوط شدن برخی از اکسیدها تهیه می‌گردد و خواص هر شیشه بستگی به نسبت و مقدار و نوع اکسیدهای سازنده آن دارد. مذاب این اکسیدها، شیشه‌ای منجمد می‌شود؛ زیرا کاتیون‌های این اکسیدها در زمان انجماد به دنبال یکدیگر و به‌صورت شبکه قرار می‌گیرند، به همین علت این مواد را شبکه‌ساز (Network Former) می‌نامند. کاتیون‌هایی نیز به نام تغییردهنده شبکه (Network Modifier) وجود دارند که می‌توانند شبکه‌های ساخته‌شده را از همدیگر جدا نموده و باعث تغییر آن شوند [15] مانند یون‌های  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$  و یون‌های قلیایی خاک مانند  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$  [18]. در اصطلاح ساختاری می‌توان شیشه‌ها را به‌وسیله ارتباط میان شبکه‌سازها و دگرگون‌سازها تعریف و تشریح کرد. شبکه‌سازهایی مانند سیلیکات بخش اعظم شبکه پایه شیشه‌های سیلیسی را تشکیل می‌دهند. تمام گوشه‌های مولکول‌ها به‌صورت یکسان تقسیم نشده بلکه موجب باقی ماندن حفره‌هایی در شبکه سیلیسی می‌شود و این فضایی است که دگرگون‌سازها آن را پر می‌کنند [4]. ترکیبات گسترده‌ای از زیرمجموعه‌های این شبکه‌ها وجود

دارد که به‌صورت مشترک ترکیبات متنوعی را ایجاد می‌کند. تحقیقات اخیر بر روی ساختار شیشه چهار دسته را بر اساس طرح ساختاری شناسایی کرده است [19]. با تشکیل بین ۵۲ تا ۶۵٪ بخش عمده مخلوط اصلی، ماسه یکی از مهم‌ترین اجزا تشکیل‌دهنده شیشه است و کیفیت شیشه تا حدود زیادی به کیفیت ماسه بستگی دارد [20]. عموماً در شیشه‌های باستانی ناخالصی‌هایی نظیر عناصری با منبع قلیائی موجود در خاکستر گیاهان، کانی‌های موجود در ماسه و منیزیم موجود در منابع دولومیتی سنگ‌آهک به‌کاربرده شده در ساخت شیشه نیز به همراه مواد خام، مورد استفاده قرار گرفته است. ترکیباتی نیز به‌منظور ایجاد تغییر در ظاهر شیشه به‌صورت آگاهانه به این ترکیب اضافه می‌شده است: عناصر رنگی (مانند اکسید کبالت  $\text{CoO}$ )، کریستال‌های مات‌کننده (مانند اکسید قلع  $\text{SnO}_2$ )، بی‌رنگ‌کننده‌ها که موجب از بین بردن رنگ می‌شدند (مانند اکسید منگنز  $\text{MnO}$ ) و بهبوددهنده‌ها که خارج شدن حباب هوا از خمیر شیشه می‌شدند (مانند اکسید آنتیموان  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). در اینجا ذکر این نکته ضروری است که حتی اگر شیشه‌گران باستانی با این اکسیدها به‌عنوان یک ترکیب شیمیایی آشنا نبوده‌اند و آن‌ها را به‌عنوان جزئی از ماده به ترکیب شیشه اضافه می‌کردند، با آزمون‌وخطا به شیوه استفاده از این ترکیبات رنگ‌دهنده، مات‌کننده و بی‌رنگ‌کننده دست یافته بودند [4].

#### ۴-۳. آنالیز PIXE

آنالیز PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) یکی از دقیق‌ترین روش‌های آنالیز برای یافتن عناصر کم‌مقدار (trace) است. با این روش می‌توان آنالیز کمی برای عناصر با  $Z > 13$  را تا دقت ppm اندازه‌گیری نمود. آنالیز PIXE بر مبنای تحریک نمونه توسط ذرات باردار (پروتون) شتاب‌گرفته توسط شتاب‌دهنده و آنالیز طیف مشخصه گسیل‌شده از نمونه استوار است [21]. به دلیل غیر مخرب، سریع و حساس بودن روش PIXE، آنالیز مواد تشکیل‌دهنده در نمونه‌های باستانی کمک بسیار زیادی به باستان‌شناسان در فهم دوره و فرهنگ مردم آن عصر خواهد نمود [22,23]. برای جلوگیری از

(frit) و دو قطعه متعلق به کریستال کوارتز بود که در انتها مورد بررسی قرار خواهد گرفت. یک قطعه نیز (شماره ۲۵) به علت آزمایش رسوب و امکان ایجاد اشکال در نتیجه‌گیری حذف شد. با در نظر گرفتن سدیم و کلسیم (دو عنصر اصلی دیگر در ساختمان این نوع شیشه) می‌توان شیشه‌های سدیم-کلسیم-سیلیکات (۱۸ قطعه) این محوطه را به دو دسته تقسیم نمود (شکل ۳-۳ Fig): دسته یکم با درصد بالای سدیم و کلسیم مشخص می‌شوند، این قطعات به‌طور متوسط حاوی ۱۲٪ سدیم (Na<sub>2</sub>O) و ۷٪ کلسیم (CaO) هستند (جدول ۳-۳ Table 3). دسته دوم دارای مشخصه سدیم و کلسیم پایین و به‌طور متوسط حاوی ۵/۳۵٪ سدیم (Na<sub>2</sub>O) و ۴٪ کلسیم (CaO) هستند (جدول ۴-۴ Table 4). به‌جز قطعه شماره ۱۲ دیگر قطعات HMG شیشه‌های با درصد منیزیم Mg بالا [4,25] شامل منیزیم ۹/۵۵-۳/۵٪ و پتاسیم ۲-۶٪ و دارای نسبت MgO/K<sub>2</sub>O بین ۳-۷۴٪ هستند (شکل ۴-۴ Fig). میانگین میزان آلومینیوم در دسته یکم ۷/۳۵٪ و در دسته دوم ۶/۴۰٪ است در شکل ۵ می‌توان دو دسته متفاوت در میزان کلسیم را در شیشه‌های HMG مشاهده نمود. به‌طور کلی آلومینیوم به میزان ۱-۳٪ به‌منظور بهبود مقاومت، دوام و پایداری در برابر خوردگی‌های شیمیایی به شیشه‌های سدیم-کلسیم-سیلیکات اضافه می‌شود. آلومینیوم با مقدار بالاتر از ۷٪ موجب بهبود کارایی خمیر

آسیب به نمونه‌ها در حین آنالیز، از روش آنالیز هسته‌ای استفاده می‌شود. در روش PIXE مقدار بسیار کمی در حد میلی‌گرم از نمونه کافی است. این مقدار در حلال مناسب حل شده و روی قابی مخصوص قرار داده می‌شود سپس در محل مناسب در دستگاه واندوگراف قرار می‌گیرد و توسط پروتون بمباران می‌شود و با تولید اشعه x در انرژی‌های مشخص و استفاده از برنامه معینی که قبلاً در کامپیوتر برنامه‌ریزی شده مانند Axil یا Gupix سطح زیر پیک عناصر تشکیل‌دهنده و در نتیجه مقدار درصد هر یک از عناصر را می‌توان محاسبه کرد [24].

هدف آنالیز، شناسایی یک یا چند جزء از ترکیب سازنده نمونه یا ماده و تعیین مقدار نسبی هر یک از آن‌ها است. فرآیند شناسایی را آنالیز کیفی و تعیین مقدار را آنالیز کمی می‌گویند در بعضی موارد اطلاعات کیفی در مورد حضور یا عدم حضور یک یا چند جزء در نمونه کافی است و در مواردی دیگر اطلاعات کمی موردنظر است. در این پژوهش باریکه پروتون موردنیاز برای تجزیه عنصری، توسط شتاب‌دهنده واندوگراف ۳ MV بخش فیزیک هسته‌ای سازمان انرژی اتمی تولید شده است.

## ۵. تحلیل و تشریح داده‌ها

ترکیب قطعات شیشه‌ای محوطه ملیان در جدول ۵ نشان داده شده است. تعداد ۲۶ قطعه شیشه‌ای از این محوطه مورد آزمایش قرار گرفت که، یک قطعه زائده خمیر شیشه

جدول ۳: محوطه ملیان، نتایج آنالیز PIXE قطعات شیشه‌ای سدیم-کلسیم-سیلیکات، دسته یکم بر اساس درصد وزنی wt%

Table 3: The soda-lime-silica fragments, first group, Malyan Site in in weight percent wt%

samples	Type	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	base	16.37	9.54	8.11	51.50	bd	0.48	3.47	9.16	0.15	bd	0.05	1.17
2	rim	11.33	7.45	6.74	60.08	bd	0.85	4.50	7.67	0.16	bd	0.06	1.16
4	rim	9.39	5.65	6.93	59.27	bd	0.60	3.20	11.67	0.16	bd	0.16	2.97
10	rim	16.30	5.38	4.84	55.80	bd	0.59	4.84	7.81	0.13	0.14	0.16	4.01
13	rim	11.55	6.30	8.76	63.35	bd	0.34	3.25	4.52	0.12	bd	0.40	1.41
14	rim	7.47	4.13	9.71	70.50	bd	bd	2.93	2.62	0.36	bd	0.06	2.22
16	rim	15.23	6.42	5.94	59.36	bd	0.78	2.36	5.98	0.09	bd	0.20	3.64
17	rim	6.55	3.56	8.89	73.22	bd	bd	4.80	0.86	0.24	0.05	0.02	1.81
19	body	16.26	5.19	4.14	60.84	bd	0.81	4.30	7.71	0.07	bd	0.04	0.64
20	body	12.60	7.17	6.81	61.37	bd	0.65	2.39	7.60	0.15	bd	0.05	1.21
22	rim	7	3.46	5.57	67.82	bd	1.05	3.39	10.01	0.14	bd	0.04	1.52
23	rim	7.4	5.85	11.64	63.47	bd	bd	5.73	1.58	0.43	0.07	0.03	3.8



جدول ۴: محوطه ملیان، نتایج آنالیز PIXE قطعات شیشه‌ای سدیم-کلسیم-سیلیکات، دسته دوم بر اساس درصد وزنی wt%  
Table 4: The soda-lime-silica fragments, second group, Malyan Site in in weight percent wt%

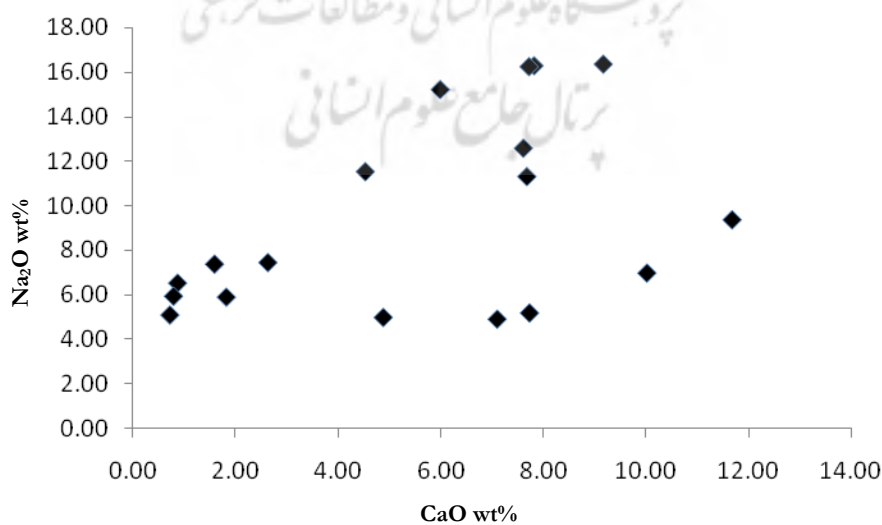
samples	Type	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	rim	5.96	5.54	6.90	75.89	bd	bd	3.24	0.78	0.19	0.02	0.08	1.40
5	base	4.93	4.98	7.40	69.19	bd	bd	3.06	7.09	0.28	bd	0.04	3.03
6	rim	5.12	4.63	8.20	69.94	1.33	0.50	5.63	0.71	0.58	0.02	0.96	2.38
11	rim	5.01	4.74	9.77	70.63	0.36	0.55	2.88	4.87	0.16	0.04	0.03	0.96
12	rim	5.21	bd	1.65	77.55	bd	1.15	2.85	7.72	0.11	bd	0.16	3.60
21	base	5.92	4.28	4.58	80.31	bd	0.14	2.15	1.81	0.11	bd	bd	0.70

دارای منگنز پایین‌تر از ۰/۲٪ است. منگنز جهت کنترل رنگ و بی‌رنگ کردن قطعات شیشه به کار می‌رود. شایان‌ذکر است که دو نمونه دارای درصد بالاتر منگنز (شماره ۶: ۰/۹۶٪ و شماره ۱۳: ۰/۴٪) هستند که به نظر می‌رسد میزان منگنز موجود در این قطعات بیشتر از مقداری است که جهت کنترل رنگ قطعات شیشه‌ای لازم است. به‌جز سه نمونه که دارای نسبت MnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بالاتر از ۰/۱٪ هستند، این نسبت در سایر نمونه‌ها پایین‌تر و بین ۰/۰۶-۰/۰۱٪ است.

با توجه به مطالب فوق، میزان اکسید آهن پایین‌تر از ۲٪ و اکسید منگنز پایین‌تر از ۰/۱٪ (شکل ۶-۶ Fig) بیانگر این موضوع است که در این نمونه‌ها طیف‌های رنگی سبز و سبز-زرد (نمونه‌های شماره ۲۲-۲۱، ۱۹، ۱۷، ۱۱، ۳) بیشتر توسط کنترل دمای کوره ایجاد شده است تا به‌وسیله افزودن اجزا حاوی منگنز برای

شیشه در شکل‌دهی با سرعت‌های بالا می‌شود زیرا افزودن میزان کمی آلومینیوم باعث افزایش بسیار زیاد گران‌روی خمیر شیشه می‌شود [17].

آهن معمولاً با نسبت‌های متفاوت در منابع گوناگون مورد استفاده در صنعت شیشه‌گری وجود دارد، از اکسید آهن (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) به‌عنوان عنصر رنگ‌دهنده نیز استفاده می‌شود، ایجاد رنگ موردنظر با توجه به مهارت شیشه‌گران در استفاده متناسب از عناصر رنگ‌دهنده (مانند آهن و مس) و عناصر بی‌رنگ‌کننده (مانند منیزیم و آنتیموان) ایجاد می‌شود [26-28]. میزان آهن در نمونه‌های موردنظر ۳/۸-۰/۶۴٪ است. با توجه به شکل ۶ نیز می‌توان دو دسته شیشه را با در نظر گرفتن میزان آهن (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) شناسایی کرد. دسته یکم دارای آهن ۱/۸۱-۰/۶۴٪ و دسته دوم دارای آهن ۴/۰۱-۲/۲۲٪ است. اکثر نمونه‌ها در گروه شیشه‌های سدیم-کلسیم-سیلیکات



شکل ۳: میزان درصد اکسید سدیم در مقابل اکسید کلسیم در شیشه‌های سدیم-کلسیم-سیلیکات  
Fig. 3: Na<sub>2</sub>O vs. CaO concentration in soda-lime-silica glasses

۵-۶٪ است. (جدول 6-۶ Table). بنابراین می‌توان این شیشه‌ها را در دسته پتاسیم-کلسیم-سیلیکات طبقه‌بندی کرد.

وجود زائده خمیر شیشه، کریستال کوارتز و یک قطعه کوارتز شیری (شکر سنگ) در میان داده‌ها (شماره‌های ۱۵، ۱۸ و ۲۶) بیانگر وجود فناوری تولید مواد

به دست آوردن اکسید آهن [29]. این مسئله در مورد اکثر نمونه‌ها با نسبت Mn/Fe پایین‌تر از ۰/۱٪ صدق می‌کند [5].

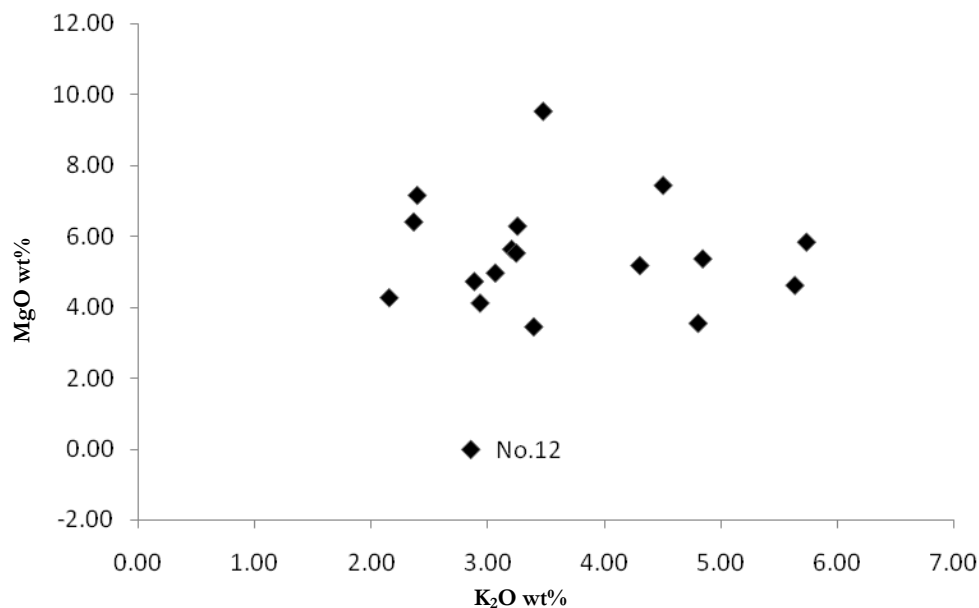
با توجه به جدول ۵ دسته دیگر شیشه‌های محوطه ملیان فاقد سدیم (یا پایین‌تر از حد بازیابی) است. این دسته دارای درصد بالای سیلیس بین ۸۵-۷۵٪ و پتاسیم

جدول ۵: عناصر و ترکیبات موجود در قطعات شیشه‌ای محوطه ملیان با استفاده از آنالیز PIXE بر اساس درصد وزنی wt%

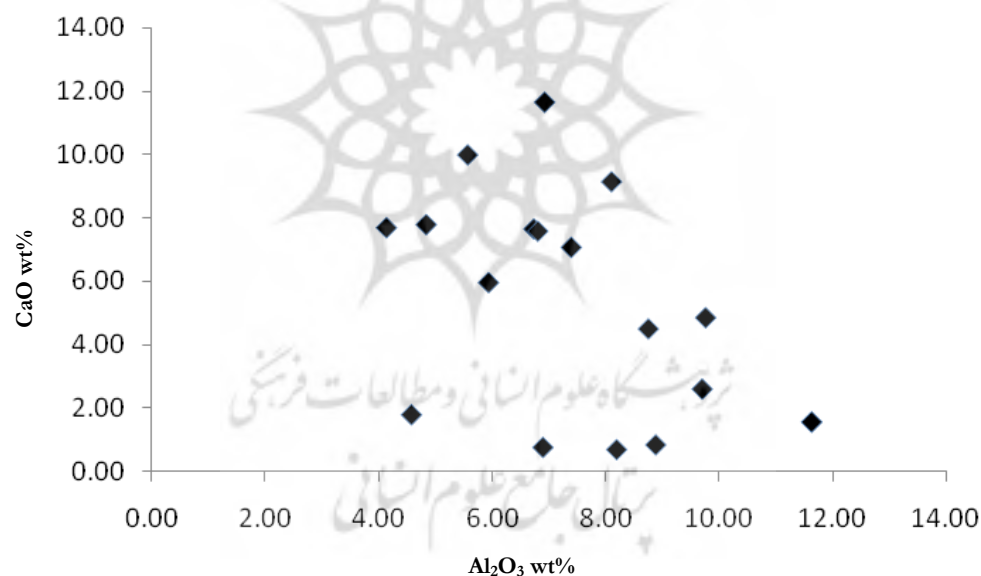
Table 5: The composition of Malvan samples in in weight percent wt%

Samples	Type	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl	CxO <sub>3</sub>
1	base	51.50	0.15	8.11	1.17	0.05	9.54	9.16	16.37	3.47	bd	0.48	bd
2	rim	60.08	0.16	6.74	1.16	0.06	7.45	7.67	11.33	4.50	bd	0.85	bd
3	rim	75.89	0.19	6.90	1.40	0.08	5.54	0.78	5.96	3.24	bd	bd	0.02
4	rim	59.27	0.16	6.93	2.97	0.16	5.65	11.67	9.39	3.20	bd	0.60	bd
5	base	69.19	0.28	7.40	3.03	0.04	4.98	7.09	4.93	3.06	bd	bd	bd
6	rim	69.94	0.58	8.20	2.38	0.96	4.63	0.71	5.12	5.63	1.33	0.50	0.02
7	rim	75.10	0.23	7.09	1.36	0.04	2.56	6.88	bd	5.84	bd	0.90	bd
8	body	84.85	0.30	3.95	1.91	0.36	bd	0.65	bd	5.60	1.70	0.68	bd
9	base	81.29	0.22	6.32	1.61	0.15	1.82	2.66	bd	5.05	0.60	0.28	bd
10	rim	55.80	0.13	4.84	4.01	0.16	5.38	7.81	16.30	4.84	bd	0.59	0.14
11	rim	70.63	0.16	9.77	0.96	0.03	4.74	4.87	5.01	2.88	0.36	0.55	0.04
12	rim	77.55	0.11	1.65	3.60	0.16	bd	7.72	5.21	2.85	bd	1.15	bd
13	rim	63.35	0.12	8.76	1.41	0.40	6.30	4.52	11.55	3.25	bd	0.34	bd
14	rim	70.50	0.36	9.71	2.22	0.06	4.13	2.62	7.47	2.93	bd	bd	bd
15	fit	72.10	0.50	9.7	5.44	0.53	2.30	4.94	bd	4.43	bd	bd	0.06
16	rim	59.36	0.09	5.94	3.64	0.20	6.42	5.98	15.23	2.36	bd	0.78	bd
17	rim	73.22	0.24	8.89	1.81	0.02	3.56	0.86	6.55	4.80	bd	bd	0.05
18	quartz pebble	95.02	0.03	2.04	0.31	bd	1.3	1.04	bd	0.26	bd	bd	bd
19	body	60.84	0.07	4.14	0.64	0.04	5.19	7.71	16.26	4.30	bd	0.81	bd
20	body	61.37	0.15	6.81	1.21	0.05	7.17	7.60	12.60	2.39	bd	0.65	bd
21	base	80.31	0.11	4.58	0.70	bd	4.28	1.81	5.92	2.15	bd	0.14	bd
22	rim	67.82	0.14	5.57	1.52	0.04	3.46	10.01	7	3.39	bd	1.05	bd
23	rim	63.47	0.43	11.64	3.8	0.03	5.85	1.58	7.4	5.73	bd	bd	0.07
24	base	27.43	0.25	3.46	2.36	bd	bd	64.65	bd	1.49	bd	0.36	bd
25	rim	84.28	0.28	5.78	1.55	0.31	1.31	0.47	bd	5.31	0.43	0.28	bd
26	crystal	99.70	bd	bd	bd	bd	bd	bd	bd	0.30	bd	bd	bd

bd (below detect) پایین‌تر از حد بازیابی  
rim بدنه body, کف base, لبه rim



شکل ۴: میزان درصد اکسید منیزیم در مقابل اکسید پتاسیم در شیشه‌های سدیم-کلسیم-سیلیکات  
Fig; 4: MgO vs. K<sub>2</sub>O concentration in soda-lime-silica glasses

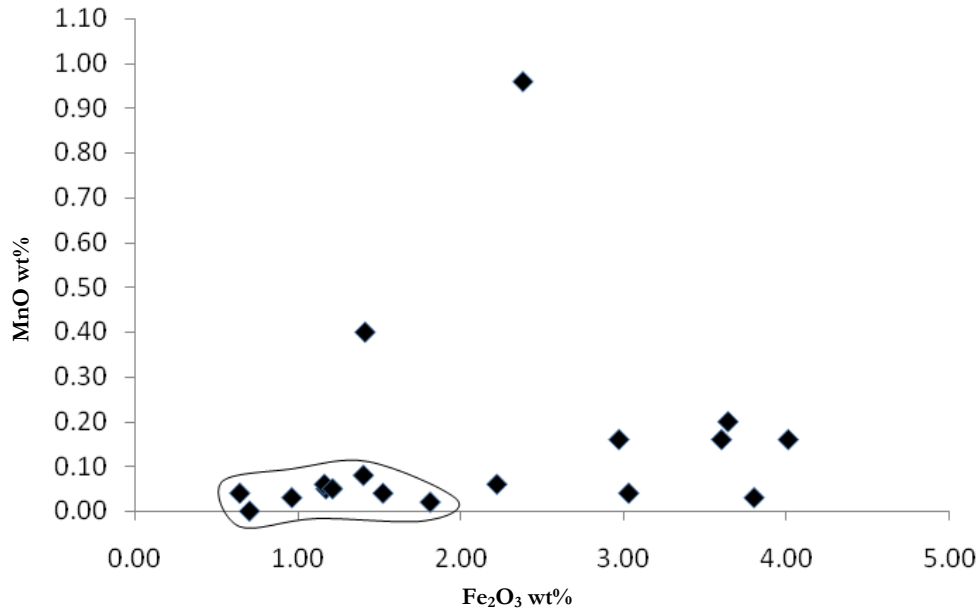


شکل ۵: میزان درصد اکسید کلسیم در مقابل اکسید آلومینیوم در شیشه‌های HMG  
Fig 5: CaO vs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration in HMG glasses

جدول ۶: محوطه ملیان، نتایج آنالیز PIXE قطعات شیشه‌ای پتاسیم-کلسیم-سیلیکات بر اساس درصد وزنی wt%

Table 6: The potash-lime-silica fragments, Malyan Site in weight percent wt%

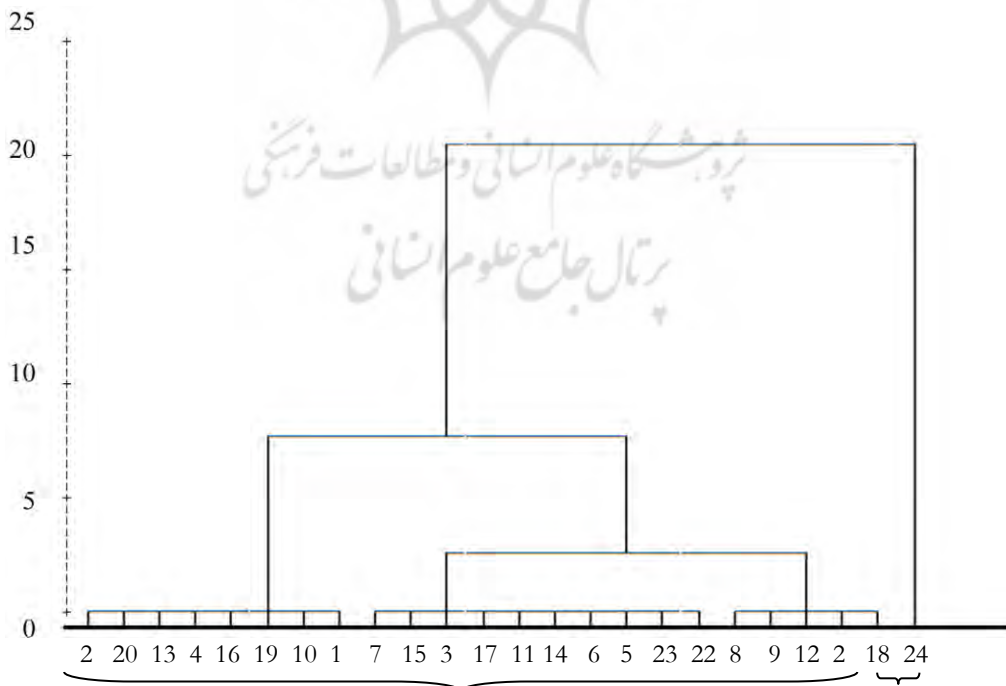
samples	Type	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	rim	bd	2.56	7.09	75.10	bd	0.90	5.84	6.88	0.23	bd	0.04	1.36
8	body	bd	bd	3.95	84.85	1.70	0.68	5.60	0.65	0.30	bd	0.36	1.91
9	base	bd	1.82	6.32	81.29	0.60	0.28	5.05	2.66	0.22	bd	0.15	1.61



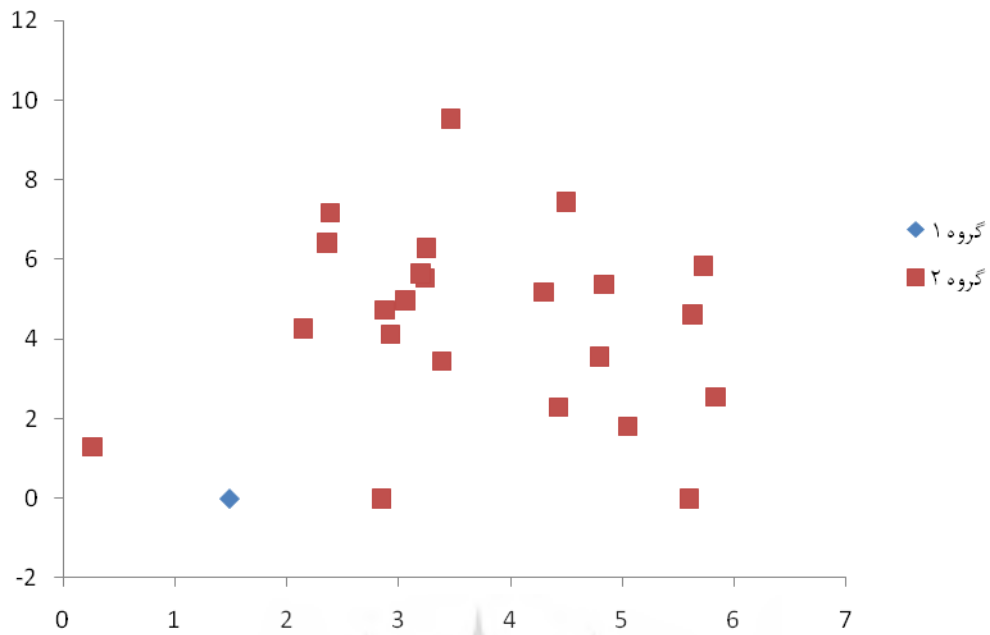
شکل ۶: میزان درصد اکسید منگنز در مقابل اکسید آهن در شیشه‌های سدیم-کلسیم-سیلیکات  
 Fig: 6: MnO vs. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration in soda-lime-silica glasses

و منیزیم (پایین‌تر از حد بازیابی)، همچنین کمترین میزان پتاسیم و سیلیس در میان شیشه‌های این محوطه از ویژگی‌های قطعه شماره ۲۴ است (شکل ۸-۸، Fig: ۸-۸)، این قطعه دارای درصد بالای کلسیم (۶۴/۶۵٪) است.

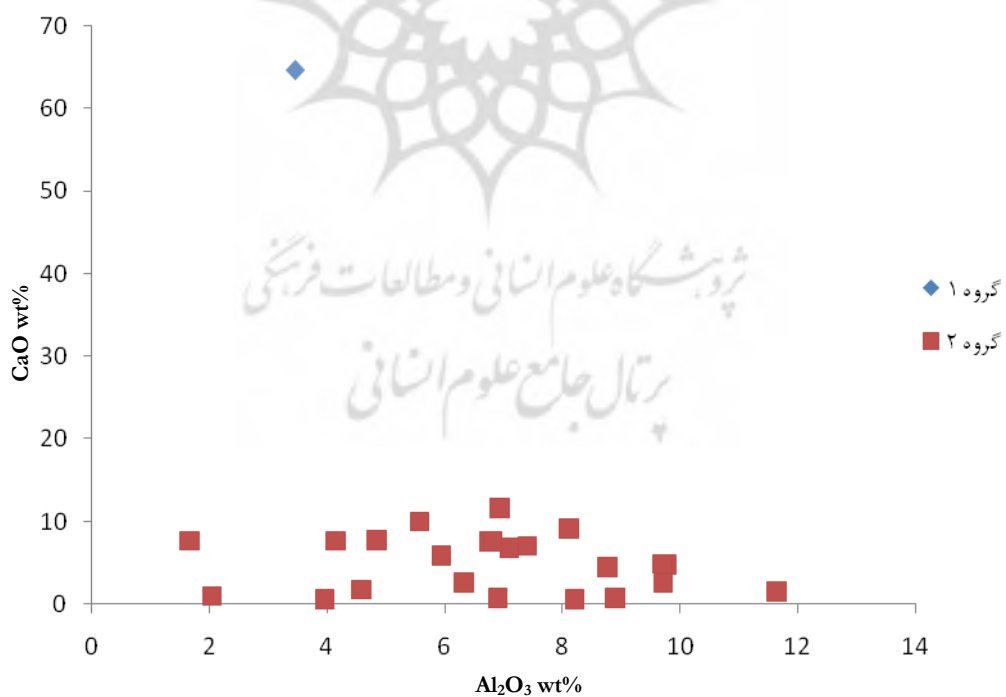
خام و ساخت شیشه در خود محوطه است [30]. نتیجه آنالیز خوشه‌ای محوطه ملیان به صورت یک نمودار درختی (شکل ۷-۷، Fig: ۷-۷) ارائه شده است. با توجه به این نمودار به جز یک نمونه سایر قطعات در یک دسته قرار می‌گیرد. فقدان سدیم



شکل ۷: نمودار درختی با توجه به دسته‌بندی آنالیز خوشه‌ای  
 Fig: 7: Dendrogram from hierarchical Cluster Analysis accounting for all elements and showing identified groups



شکل ۸: میزان درصد اکسید منیزیم در مقابل اکسید پتاسیم با توجه به دسته‌بندی آنالیز خوشه‌ای  
Fig: 8: MgO vs. K<sub>2</sub>O concentration in two groups considering cluster analysis division



شکل ۹: میزان درصد اکسید کلسیم در مقابل اکسید آلومینیوم با توجه به دسته‌بندی آنالیز خوشه‌ای  
Fig: 9: CaO vs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration in two groups considering cluster analysis division

## ۶. نتایج و بحث در یافته‌های تحقیق

شیشه‌گران قدیمی می‌بایست در طول زمان توسط آزمون‌های فناورانه و ابداعات در انتخاب مواد خام مناسب و نیز در کشف و شناسایی زمینه‌ها و شرایط مختلفی که می‌توان مواد خام را به شیشه اضافه کرد، تجربه لازم را کسب کنند. در بعضی موارد اضافه کردن میزان کمی از عناصری که جهت تغییر ظاهر شیشه به کار برده می‌شوند، می‌تواند تغییراتی را نیز در زمینه کار با شیشه ایجاد کند (اهمیت این موضوع در هنگام ساختن ظروف و اشیاء پیچیده مشخص می‌شود). بر اساس مطالب فوق و با توجه به داده‌های به‌دست‌آمده از تجزیه عناصر قطعات شیشه‌ای در محوطه ملیان می‌توان گفت که به‌طور کلی با دو دسته شیشه مواجه هستیم:

### ۶-۱. سدیم-کلسیم-سیلیکات (Soda-Lime-Silica)

این نوع شیشه (Na-rich) پایه سیلیسی دارد و همان‌طور که از نام آن مشخص است اجزا اصلی آن عبارت است از  $CaO$ ،  $Na_2O$ ،  $SiO_2$ ، که با افزودن سودا و گاهی پتاس به سیلیس، دمای ذوب شدن آن را پائین آورده و به حدود  $800-900$  °C می‌رساند. کلسیم و گاهی منیزیم و آلومینیوم را برای افزایش مقاومت شیمیایی شیشه به آن اضافه می‌کنند [18]. در واقع در این نوع شیشه از سودا (Na) به‌عنوان گدازآور (flux) استفاده شده است. با بررسی ترکیبات شیشه در مناطق و دوره‌های مختلف مشخص شده که شیشه‌گران در هر منطقه منابع متفاوتی جهت تهیه سدیم موردنیاز خود داشته‌اند. به‌طور مثال در مصر از ناترون (Natron) (گیاهی که در صحراهای مصر به وفور یافت می‌شود) و درصد بالایی از سدیم دارد، استفاده می‌شده است. اما بررسی‌ها در خاورمیانه و بین‌النهرین (کشورهایی مانند ایران، عراق و سوریه) نشان می‌دهد که در این مناطق از گیاه اشنان برای تهیه سدیم استفاده می‌شده است [31]. در مناطق ذکرشده از خاکستر گیاهان با درصد بالای سدیم (soda-rich) نیز استفاده شده است. گیاهان ساحلی، *Salicorina*، *S kali* و *Soda di Catania* نیز از

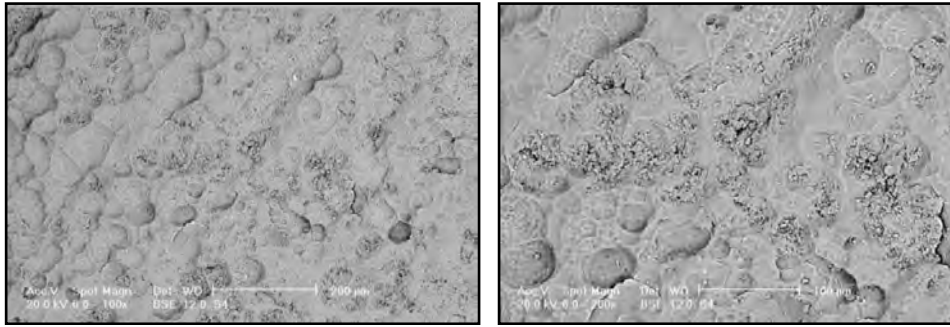
منابع دیگر جهت تهیه سدیم بوده است. کلسیم نیز به‌منظور استحکام‌دهنده شبکه شیشه و پایین آوردن دمای ذوب اضافه می‌شد. باید به این نکته توجه داشت که بدون این عنصر شیشه‌های سدیم-سیلیکات به‌راحتی در آب حل می‌شوند [4].

### ۶-۲. پتاسیم-کلسیم-سیلیکات (Potash-Lime-Silica)

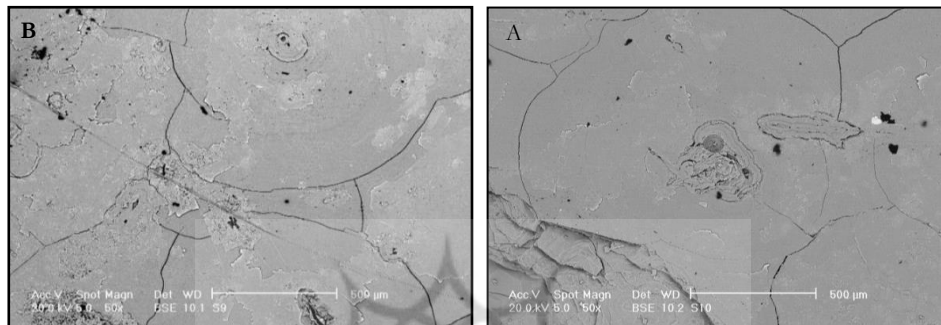
این نوع شیشه نیز پایه سیلیسی دارد و در آن از پتاسیم (K) برای پایین آوردن نقطه ذوب استفاده شده و به همین دلیل دارای درصد بالاتری پتاسیم (K-rich) نسبت به نوع اول است. در این نوع از شیشه‌ها جهت تهیه پتاسیم موردنیاز از خاکستر گیاهان جنگلی و یا درختان استفاده شده است [32].

### ۷. بررسی عکس‌های میکروسکوپ الکترونی

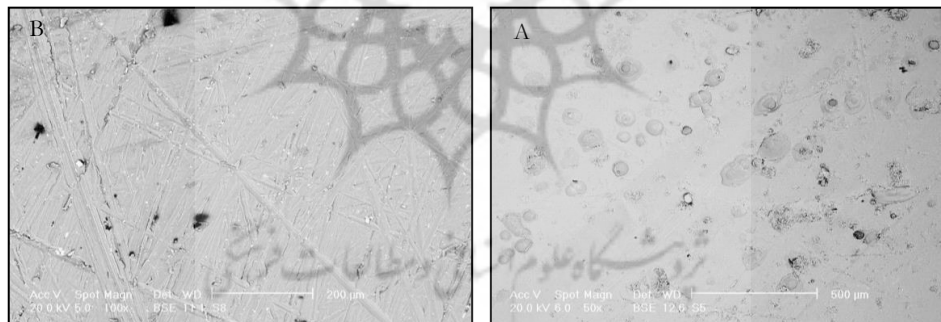
در عکس‌های میکروسکوپ الکترونی می‌توان انواع مختلف دگرگونی نمونه‌های شیشه‌ای را دید. برای مثال شکل شماره ۱۰ که هوازگی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد، دارای میزان سیلیس ( $SiO_2$ ) کمتری  $59/27\%$  است. در مقابل میزان سیلیس نمونه شماره ۷ و ۲۱ (شکل ۱۱-۱۱ Fig) که دارای هوازگی کمتری هستند، به ترتیب دارای  $75/1\%$  و  $80/31\%$  است. به‌جز حفره‌های دایره‌شکلی که در ارتباط نزدیک با حباب‌هاست و می‌تواند نشان‌دهنده پالایش ضعیف شیشه در زمان ذوب باشد (شکل ۱۲A-12A Fig) سطح یکنواخت و محافظت‌شده قطعات شیشه‌ای قابل مشاهده است (شکل ۱۲-12 Fig). برخلاف تصاویر قبل نمونه‌ای با ریزساختارهای خورده شده و ورقه‌ورقه که به‌شدت دگرگون شده است را می‌توان در شکل ۱۰ مشاهده کرد. تراوش یون‌های قلیایی به سطح شیشه یکی از عوامل شناخته‌شده هوازگی در شیشه است. چنین الگوهایی به دلیل برهم‌کنش آب‌های زیرزمینی و اجزا شیمیایی حل‌شده در سطح شیشه است [33] خاصیت اسیدی و قلیایی آب نیز نقش مهمی در فرآیند خوردگی شیشه بازی می‌کند.



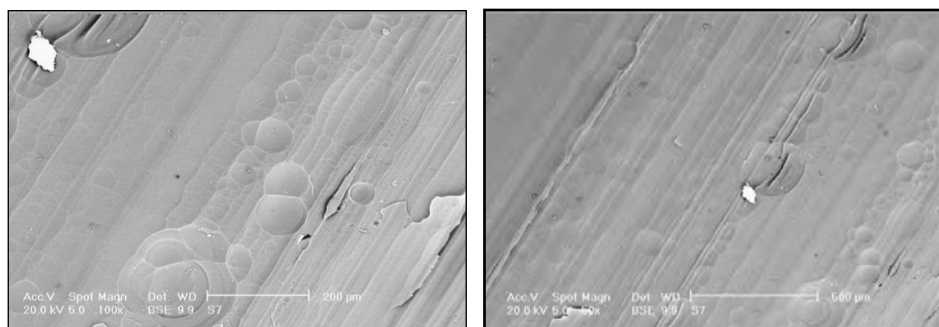
شکل ۱۰: میکروسکوپ الکترونی، نمونه شماره ۴، محوطه ملیان  
Fig; 10: SEM micrographs, sample No. 4, Malyan



شکل ۱۱: میکروسکوپ الکترونی، نمونه شماره ۷ و شماره ۲۱ محوطه ملیان  
Fig; 11: SEM micrographs, sample No. 7 and 21, Malyan



شکل ۱۲: میکروسکوپ الکترونی، نمونه شماره ۲۰ و شماره ۱۰ محوطه ملیان  
Fig; 12: SEM micrographs, sample No. 20 and 10, Malyan



شکل ۱۳: میکروسکوپ الکترونی، نمونه شماره ۱۶، محوطه ملیان  
Fig; 13: SEM micrographs, sample No. 16, Malyan

شد، با در نظر گرفتن عناصر (سدیم و کلسیم) موجود در قطعات شیشه‌ای محوطه ملیان، این نمونه‌ها در دسته‌بندی شیشه‌های سدیم-کلسیم-سیلیکات (۱۸ قطعه) قرار می‌گیرد، در صورتی که عدم بازیابی سدیم در سه نمونه دیگر این محوطه علاوه بر نمایان ساختن دستور ساخت متفاوت، می‌توان آن‌ها را در زیرمجموعه شیشه‌های پتاسیم-کلسیم-سیلیکات قرار داد. تفاوت دیگر در دستور ساخت شیشه‌های این محوطه را می‌توان در میزان منیزیم مشاهده کرد در حالی که شیشه‌های سدیم-کلسیم-سیلیکات محوطه ملیان شیشه‌های HMG هستند، منیزیم بازیابی شده در شیشه‌های پتاسیم-کلسیم-سیلیکات محوطه ملیان در نمونه‌های ۷ و ۹ پایین و در نمونه ۸ بازیابی نشده است. دو تفاوت برجسته‌ای که ذکر شد بیانگر استفاده دو منبع کاملاً متفاوت در ساخت شیشه است، زیرا عناصری مانند منیزیم ( $MgO$ ) از عناصر متداول قلیایی موجود در خاک بوده و به‌طور گسترده در صنعت سفالگری و شیشه‌گری به‌عنوان گدازآور استفاده می‌شود. همچنین منیزیم یکی از موادی است که برای افزایش مقاومت بدنه‌ها به کار می‌رود. شایان‌ذکر است که استفاده از دو دستور ساخت و منبع متفاوت جهت تهیه مواد خام برای ساخت خمیر شیشه نیازمند به کار بردن فنون مختلف در تولید مانند روش تهیه مواد اولیه، تنظیم درجه حرارت و روش ساخت است.

آنالیز قطعات شیشه‌ای، استفاده از عناصر مختلفی جهت رنگ دهی به شیشه را مشخص می‌کند. از جمله این عناصر می‌توان به اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ )، اکسید مس ( $Cu_2O$ )، اکسید کبالت ( $CoO$ ) و اکسید روی ( $ZnO$ ) اشاره کرد، همچنین در تعدادی از نمونه‌ها نیز اکسید منگنز ( $MnO$ ) به‌عنوان بی‌رنگ‌کننده و کاهش‌دهنده تأثیر عناصری مانند آهن به کار برده شده است. مسئله قابل توجه دیگر ایجاد طیف‌های رنگی سبز و سبز-زرد از طریق کنترل دمای کوره است که استفاده از این روش علاوه بر شناخت عناصر رنگ‌دهنده، مستلزم توانایی و آگاهی بالا از چگونگی کنترل دما و حرارت کوره است. در پایان ذکر این نکته ضروری است که تعیین منشأ مواد اولیه و منابع مورداستفاده جهت تأمین گدازورها نیاز به انجام آزمایش‌های دقیق‌تر و

در شکل ۱۳ می‌توان آثار تزئین به‌صورت تراش‌های شیاری و موازی را مشاهده کرد. همچنین سطح این نمونه‌ها دارای دگرگونی‌هایی مانند حفره‌های دایره شکل نیز است که همان‌طور که گفته شد در نتیجه پالایش ضعیف شیشه در زمان ذوب شدن به وجود آمده است [33]. همچنین تزئیناتی مانند تراش‌های خطی و زائده برجسته دیده شده است. در شیوه تراش‌های مدور پس از سرد و سخت شدن ظروف شیشه‌ای، هنرمند به‌وسیله ابزارهایی سخت که معمولاً از جنس سنگ‌های خارا بوده با ساییدن و تراشیدن بدنه‌ی ظروف، نقوشی را بر روی آن ایجاد می‌کرده است.

## ۸. نتیجه‌گیری

ایران در دوره تاریخی یکی از مراکز مهم فرهنگی است که ویژگی‌های هنری آن در صنایع مختلف بر کسی پوشیده نیست. صنعت شیشه‌گری دوره ساسانی هم‌پا با سایر صنایع به پیشرفت‌های شایان توجهی در فن ساخت و شیوه تزئین دست یافت. شناخت اصولی و فنی از پیشینه صنعت شیشه‌گری در ایران مستلزم مطالعه‌ای همه‌جانبه است که می‌بایست جایگاه علوم جدید و مطالعات آزمایشگاهی در آن لحاظ گردد، با توجه به گستردگی پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه در سرزمین‌های هم‌جوار، این پژوهش می‌تواند گامی مؤثر در آغاز مطالعات با نگاهی نو به صنعت شیشه‌گری در ایران باشد. با توجه به گونه‌شناسی صورت گرفته بر روی قطعات شیشه‌ای این محوطه و مشاهده آثار و برآمدگی لوله دم بر روی کف ظرف می‌توان گفت که به‌عکس تصور اولیه مبنی بر استفاده از روش قالبی، اکثر قطعات به‌دست‌آمده از محوطه ملیان با روش دمیدن آزاد تولید شده است. وجود زائده خمیر شیشه، کریستال کوارتز و یک قطعه کوارتز شیری در میان داده‌های محوطه ملیان (شماره‌های ۱۵، ۱۸ و ۲۶) بیانگر وجود فناوری تولید مواد خام و ساخت شیشه در محل است.

با توجه به نتایج آنالیز قطعات شیشه‌ای در محوطه ملیان می‌توان گفت که در این محوطه از دو دستور ساخت و منبع متفاوت جهت تهیه مواد خام برای ایجاد خمیر شیشه‌گری استفاده شده است. همان‌طور که گفته



بخش واندوگراف سازمان انرژی اتمی ایران) و جناب آقای عبدالحمید رضایی (کارشناس دستگاه میکروسکوپ الکترونی دانشگاه تربیت مدرس) به جهت همکاری در آنالیز نمونه‌ها و جناب آقای بهزاد عزتی (کارشناس ارشد مهندسی صنایع دانشگاه تهران) به خاطر تحلیل آماری داده‌ها، کمال سپاس را دارم. همچنین جای دارد از سرکار خانم مهندس فرانک بحرالعلومی که بی‌شک بدون راهنمایی‌های بی‌حد و همیشگی‌شان انجام این پژوهش میسر نبود، سپاسگزاری نمایم.

#### پی‌نوشت‌ها

۱. گدازآور به آن دسته از مواد اولیه‌ای اطلاق می‌شود که در صنعت سرامیک و شیشه برای کاهش نقطه ذوب بدنه یا لعاب مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد در دماهای بالا در هنگام پخت، باعث ایجاد فازهای با نقطه ذوب پایین می‌شوند و در هنگام سرد شدن باعث ایجاد فاز شیشه در بدنه سرامیکی می‌شوند [34].

گسترده‌تر و با استفاده از نمونه‌های بیشتر امکان‌پذیر خواهد بود.

#### سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد نویسنده مسئول مکاتبات با عنوان بررسی و شناخت صنعت شیشه‌گری در تل ملیان بر اساس مطالعات آزمایشگاهی است. در اینجا لازم می‌دانم از کلیه عزیزانی که در مراحل مختلف تهیه این پژوهش همراه و یاورم بودند، به‌ویژه استاد گرامی مرحوم دکتر فرهنگ خادمی ندوشن قدردانی نمایم. همچنین از پروفسور ویلیام سامنر برای کمک‌هایشان در تفسیر داده‌های شیشه‌ای ملیان، جناب آقای سیامک سرلک (سرپرست وقت بخش پیش‌ازتاریخ موزه ملی ایران) به جهت همکاری‌های بی‌دریغشان در تهیه قطعات شیشه‌ای و جناب آقای دکتر محمد لامعی رشتی (رئیس بخش واندوگراف سازمان انرژی اتمی ایران)، سرکار خانم پروین اولیائی (کارشناس

#### References

- [1] Fukai S. Persian glass. Weatherhill; 1977.
- [2] Ghaeini F. The glassware and ceramic museum of Iran. Tehran: Cultural Heritage, Handicrafts and Tourism Organization of Iran; 2004. [in Persian]  
[قائینی فرزانه. موزه آبگینه و سفال‌های ایران. تهران: سازمان میراث فرهنگی، پژوهشگاه، معاونت فرهنگی و آموزش؛ ۱۳۸۳.]
- [3] Brill RH, Stapleton CP. Chemical analyses of early glasses: volume 3: the years 2000–2011, reports, and essays. Corning Museum of Glass; 2012.
- [4] Henderson J. The glass. The science and archaeology of materials: An investigation of inorganic materials 2000:60.
- [5] Mirti P, Pace M, Negro Ponzi M, Aceto M. ICP-MS analysis of glass fragments of Parthian and Sasanian epoch from Seleucia and Veh ardašir (Central Iraq). Archaeometry 2008;50:429–50. doi:https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2007.00344.x.
- [6] Sayre E V, Smith RW. Compositional categories of ancient glass. Science 1961;133: 1824–6. doi:https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1824.
- [7] Sumner W, Reiner E. Excavations at Tall-i Malyan, 1971–72. Iran 1974;12:155–80. doi:https://doi.org/10.2307/4300508.
- [8] Ebrahimi G. Anshan/Anzan: A Historical Investigation. Journal of Iranian studies 2006;9:1–22. [in Persian]  
[ابراهیمی قربانعلی. انشان / انزان: یک جستجوی تاریخی. مجله مطالعات تاریخی. مرکز تحقیقات فرهنگ و زبان‌های ایرانی. دانشگاه شهید باهنر کرمان ۱۳۸۵؛ ۹: ۲۲–۱]
- [9] Carter E, Deaver K. Excavations at Anshan (Tal-i Malyan): the middle elamite period. vol. 2. UPenn Museum of Archaeology; 1996.
- [10] Sumner W, Reiner E. Excavations at Tall-i Malyan, 1971–72. Iran. 1974 Jan 1;12(1):155–80.
- [11] Sumner WM. Early urban life in the land of Anshan: Excavations at Tal-i Malyan in the Highlands of Iran, Malyan Excavation Reports, Volume III 2003.
- [12] Abdi K. The reopening of archaeological activities in Malyan. Journal of Archaeology and History 2001;15:47–72. [in Persian]  
[عبدی کامیار. از سرگیری فعالیت‌های باستان‌شناسی در ملیان. مجله باستان‌شناسی و تاریخ ۱۳۸۰؛ ۱۵: ۴۷–۷۲.]
- [13] Alden JR, Balcer JM. Excavations at Tal-i Malyan. Iran 1978;16:79–92. doi:https://doi.org/10.2307/4299649.
- [14] Sumner WM. Analysis of material from Tal-i Malyan. Tehran: Iranian Archaeological Center; 1975.

- [15] Abbasian M.M. Fundamentals of physical chemistry of non-metallic mineral materials (preparation and production of ceramics-refractory materials of glass, plaster, lime). Tehran: Javedan Kherad; 1991. [in Persian]  
[عباسیان میرمحمد. مبانی شیمی فیزیکی مواد کانی غیرفلزی: تهیه و تولید سرامیک‌ها، مواد نسوز، شیشه، گچ، آهک. تهران: جاودان خرد؛ ۱۳۷۰.]
- [16] Marghussian V. Glass, Structure, Properties Application. Tehran: Iran University of Science & Technology; 2002. [in Persian]  
[مارقوسیان واهاک. شیشه: ساختار، خواص و کاربرد. تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران؛ ۱۳۸۱.]
- [17] Sinton CW. Raw materials for glass and ceramics: sources, processes, and quality control. John Wiley & Sons Inc; 2006.
- [18] Maloney FJT. Glass Industry. Translated by Ramazani Mohamah. Tehran: Mir (Gutenberg); 1987. [in Persian]  
[مالونی فرانسیس جوزف ترنس. صنعت شیشه. ترجمه محمد رضانی. تهران: میر (گوتنبرگ)؛ ۱۳۶۶.]
- [19] Wright AC, Hulme RA, Grimley DI, Sinclair RN, Martin SW, Price DL, et al. The structure of some simple amorphous network solids revisited. Journal of Non-crystalline Solids 1991;129:213–32. doi:https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90098-Q.
- [20] Ransome FL, Burchard EF, Gale HS, White D. Contributions to economic geology (short papers and preliminary reports) 1917: Metals and nonmetals, except fuels. vol. 660. US Government Printing Office; 1918.
- [21] Johansson SAE, Campbell JL, Malmqvist KG. Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE). vol. 133. John Wiley & Sons; 1995.
- [22] Farshi Jalali F. Characterization of obsidian artifacts of Nader Teppe of Aslanduz by PIXE [unpublished MA Thesis]. Tehran University, Field of Archaeology 2005. [in Persian]  
[فرشی جلالی فاطمه. منشأیابی دست ساخته‌های اسیدینی نادرته اصلاندوز بر اساس روش PIXE [منتشر نشده]. پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تهران. دانشکده ادبیات و علوم انسانی. گروه باستان‌شناسی؛ ۱۳۸۴.]
- [23] Lamehi-Rachti M, Farshi Jalali F, Agha-Aligol D, Oliay P, Shokouhi F FFM. Characterization of Iranian obsidian artifacts by PIXE and multivariate statistical analysis. Archaeology 2015;3. [in Persian]  
[لامعی رشتی محمد، فرشی جلالی فاطمه، آقاعلی گل داوود، اولیایی پروین، بحرالعلومی شاپورآبادی فرانک، شکوهی فرح. تعیین منشأ اسیدین‌های به‌دست‌آمده از نادرته اصلاندوز با استفاده از روش پیکسی. دو فصلنامه تخصصی باستان‌شناسی و مطالعات میان‌رشته‌ای ۱۳۸۵؛
- [24] Chao A, Chou W. Reviews of accelerator science and technology. vol. 1. World Scientific; 2008. doi:https://doi.org/10.1142/7037.
- [25] Freestone IC, Stapleton CP. Composition and technology of Islamic enamelled glass of the thirteenth and fourteenth centuries. Gilded Enamelled Glas from Middle East 1998;1:122–8.
- [26] Costagliola P, Baldi G, Cipriani C, Pecchioni E, Buccianti A. Mineralogical and chemical characterisation of the medicean glass mosaic tesserae and mortars of the Grotta del Buontalenti, Giardino di Boboli, Florence, Italy. Journal of Cultural Heritage 2000;1:287–99. doi:https://doi.org/10.1016/S1296-2074(00)01085-2.
- [27] Silvestri A, Molin G, Salviulo G. The colourless glass of Iulia Felix. Journal of Archaeological Science 2008;35:331–41. doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2007.10.014.
- [28] Paynter S. Analyses of colourless Roman glass from Binchester, County Durham. Journal of Archaeological Science 2006;33:1037–57. doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2005.10.024.
- [29] Verità M, Renier A, Zecchin S. Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon. Journal of Cultural Heritage 2002;3:261–71. doi:https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01235-9.
- [30] Zavosh A. Mineralogy in ancient Iran. Tehran: Institute for Humanities and Cultural Studies; 1996. [in Persian]  
[زاوش احمد. کانی‌شناسی در ایران قدیم. تهران: پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی؛ ۱۳۷۵.]
- [31] Tite MS, Shortland A, Maniatis Y, Kavoussanaki D, Harris SA. The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass. Journal of Archaeological Science 2006;33:1284–92. doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.01.004.
- [32] Guerra MF. Elemental analysis of coins and glasses. Applied radiation and isotopes 1995;46:583–8. doi:https://doi.org/10.1016/0969-8043(95)00095-X.
- [33] Garcia-Heras M, Rincón JM, Jimeno A, Villegas MA. Pre-Roman coloured glass beads from the Iberian Peninsula: a chemico-physical characterisation study. Journal of Archaeological Science 2005;32:727–38. doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2004.12.007.
- [34] Matin M. Rahimi A. The technology of whitewares. Tehran: Iran China Clay Company; 1989. [in Persian]  
[متین مهران، رحیمی افسون. تکنولوژی سرامیک‌های ظریف. تهران: شرکت سهامی انتشار؛ ۱۳۹۳.]